

Al合金の析出前駆過程

東北大学工学部 金属材料工学科 平野賢一
同 大学院 佐藤哲朗

1. 序

いくつかのAl合金では低温時効の初期過程において、独自の結晶構造を持たず、母相に整合な溶質原子の集合体が形成されることが知られており、これをGPゾーンと呼んでいる。GPゾーンはその後の時効析出過程に大きな影響を与え材料の強度を高めるための支配的因子となるため工業的に重要であり、また学問的にも核生成理論や相分解機構を解明する上で興味深い問題を含んでいる。

このGPゾーンは大きさ数10Åと極めて微小であるため、従来の実験手段、例えば電子顕微鏡やX線回折ではその大きさや分布に関する情報が得られるだけで、形状や化学組成に関するより詳細な情報は得られなかった。GPゾーンに関するこれらのすべての情報を得るためには、原子レベルの分解能を持つフィールド・イオン顕微鏡(FIM)、およびこれに質量分析器を付け加えて個々の原子の同定を可能としたアトム・プローブ・フィールド・イオン顕微鏡(AP-FIM)が最も適している。我々は種々のAl合金のGPゾーンをFIMおよびAP-FIMによって研究しつつある。ここではAl-Ag合金およびAl-Cu合金中のGPゾーンのFIM観察およびAl-Cu合金のGPゾーンのAP-FIM分析結果について報告する。

2. Al-Ag合金のGPゾーンのFIM観察

Al-Ag合金中のGPゾーンには、170°C以下の温度で時効した場合に形成される η -GPゾーンと、170°C以上の温度で時効した場合に形成される ϵ -GPゾーンの2種類があることが知られている。

Geroldら[1]のX線回折による研究によると、いずれのGPゾーンの形状も球状であり、 η -GPゾーンでは内部のAg原子とAl原子が規則的に配列しているが、 ϵ -GPゾーンでは不規則に配列しているという結果が得られている。一方、Cohenら[2]のX線散漫散乱強度の定量的測定の解析によると、いずれのGPゾーンでも内部の原子は不規則に配列しており、 η -GPゾーンは $\{111\}$ 面で囲まれた正八面体であるが、 ϵ -GPゾーンは球状であるという結果が得られている。

これらのGPゾーンは大きさが20~100Åと微細であるため、従来の電子顕微鏡ではこれらの形状を明瞭に観察することはできなかった。そこでFIMにより種々の条件で時効したAl-5.0at% Ag合金中のGPゾーンを観察した。

図1は130°Cで930min時効した合金中に観察されたGPゾーンのFIM像である。GPゾーンを(002)面に近い面で切断した断面を示している。この断面は円形ではなく、正方形

または長方形に近く、その辺は $\langle 011 \rangle$ 方向を向いている。このFIM像はGPゾーンの形状が $\{111\}$ 面で囲まれた正八面体であると考えた場合の (002) 面での断面形状と一致している。つまり 170°C 以下の温度で時効した場合に形成される η -GPゾーンの形状は、 $\{111\}$ 面に囲まれた正八面体に近いことがわかった。

図.2は 190°C で 100min 時効した合金中に観察されたGPゾーンのFIM像である。試料に加える電圧を高めにし電界蒸発を法発にしたため、露出時間 1sec に2~3原子層が電界蒸発している。つまりGPゾーンの平均的な形状を観察していることになる。またこの時、コントラストがより明瞭になりGPゾーンと母相との界面がはっきりと観察される。ここでは大きなGPゾーンの断面は球状であることがわかるが、小さなGPゾーンの断面は多辺形に近い様に観察されその形状は多面体であることが予想される。

以上のようにFIM観察の結果、Al-Ag合金中のGPゾーンの構造についてはCohenらの説に近い結論が得られたが、Cohenらの説のように η -GPゾーンが正八面体で、 ϵ -GPゾーンが球状であるというようには簡単に分類できないようである。またGPゾーン中の原子が規則的に配列しているか否かの判別は、今日のFIM観察では結論が得られなかった。

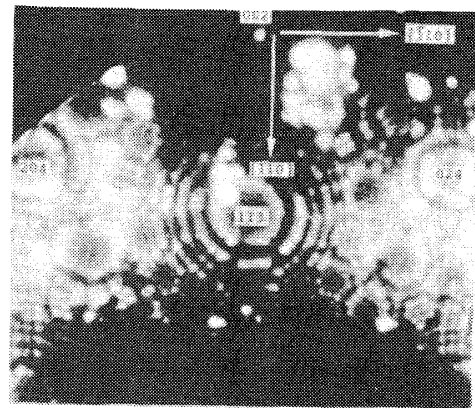


図.1. 130°C , 930min 時効した
Al-5.0at%Ag合金中の
GPゾーンのFIM像.



図.2 190°C , 100min 時効した
試料中のGPゾーンの
FIM像.

3. Al-Cu合金のGPゾーンのFIM観察およびAP-FIM分析.

Al-Cu合金中のGPゾーンの構造については古くから多くの研究がなされており、様々なGPゾーンのモデルが提案されている。そのうち最も広く受け入れられているのが、Gerold[3]のモデルであらう。これは、母相の $\{100\}$ 面上にCu原子が100%の濃度で集合した、母相に整合な単層の板状クラスターであるというモデルである。これに対し多層GPゾーンのモデルも提案されている。[例えば[4]] 最近Auvrayら[5]はX線散漫散乱強度を定量的に解析し、GPゾーンには広く受け入れられてきた単層GPゾーンとCuリッチ層が数層におよんでいる多層GPゾーンとが共存していると報告している。高分解能電子顕微鏡による観察では多層GPゾーンを観察したという報告[6]がある一方で、単層GPゾーンしか観察されないという報告[7]がある。またFIMによる観察でも、多層GPゾーンを観察したという報告[8]と、GPゾーンは単層であるという報告[9]とがある。前者においては得られた

像の分解能が十分ではなく、また後者においては明瞭な像が得られたものの、十分多数のGPゾーンを観察しているとは言えず、両者ともその結論には疑問が残る。そこでFIMにより、Al-1.7at%Cu合金中に低温時効によって形成されたGPゾーンを詳細に観察した[10]。

図3は室温で760h時効した試料のFIM像である。(022)面を正確に1原子面ずつ電界蒸発させながら、GPゾーンの断面を観察している。第1,3,5,7および9層ではGPゾーンの断面は $[01\bar{1}]$ 方向の1列の原子列として、第2,4,6,8および10層では2列の原子列として観察される。 $[01\bar{1}]$ は(022)面と(100)面との晶帯軸であるから、このGPゾーンは(100)面に平行なGPゾーンである。

図4(a)は(100)面に平行な原子層の厚みを持ったGPゾーンが(022)面上で観察される場合の模式図である。Cu原子はAl原子よりも電界蒸発強度が大きいため、(022)テラスのAl原子が電界蒸発した後もCu原子は優先的に保持されてテラス上で突出し原子列として観察される。この図より原子層の厚みをもったGPゾーンを(022)面で観察していくと、1原子層、2原子層の厚みの断面が交互に観察されることになる。つまり図3は、(100)面に平行な原子層の厚さのGPゾーンを観察したものであると解釈できる。

多層GPゾーンが(001)面に平行である場合には、(022)面を電界蒸発させながら観察してもGPゾーンの断面は常に一定の厚さをもって観察される。この例を示したのが図5である。これは100℃で5h時効した試料のFIM像で、(022)面を正確に1原子面ずつ電界蒸発させながらGPゾーンの断面を観察している。GPゾーンの厚みは常に一定であり、特に図5(b)ではこのGPゾーンは明らかに2原子層の厚さをもっていることがわかる。

ここでは単層GPゾーンの例は示さなかったが、Al-Cu合金中のGPゾーンには単層のもの

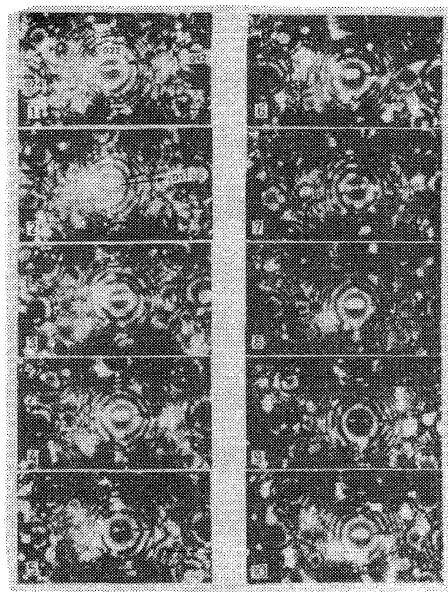


図3 室温で760h時効したAl-1.7at%Cu合金中のGPゾーンのFIM像。

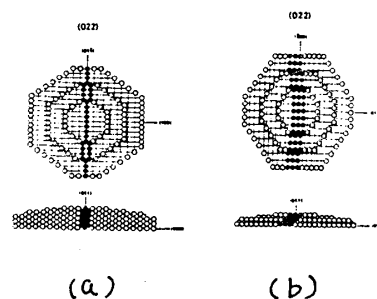
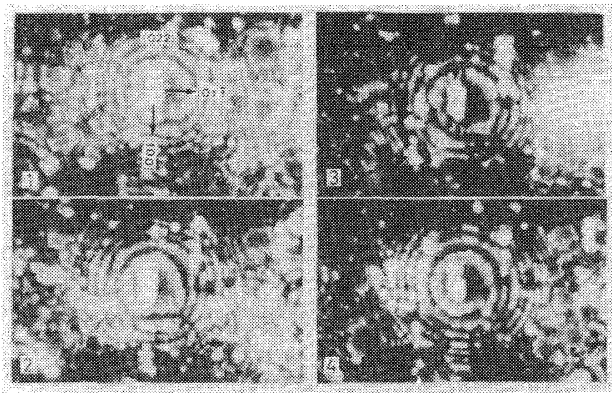


図4 GPゾーンの模式図
(a) (100)面に平行なGPゾーン
(b) (001)面に平行なGPゾーン



と多層のものがあり、それらが共存しているということがFIM観察により示された。

さらにAP-FIMによりAl-Cu合金中のGPゾーンの組成を分析した。

分析方法は試料表面に現れたGPゾーン中の原子をイオンとして飛行させ、検出器に到着するまでの飛行時間を測定することによって原子の種類を同定するというものである。

図6に分析結果を示す。GPゾーンの厚さ方向に分析をした。検出されたイオンは各原子面に分けられ、各原子面ごとにCu濃度が求められる。

その結果を図7に示す。こゝより、分析したGPゾーンは4原子層の厚さを持ち、その平均Cu濃度は27at%であった。他にもいくつかのGPゾーンについてこのような分析をした結果、Al-Cu合金中のGPゾーンのCu濃度は約35at%であるという結論を得た[11]。

以上のようにAl-Cu合金中のGPゾーンには単層のものと多層のものとが共存していること、およびGPゾーンの組成は広く受け入れられているGeroldのモデルより低く、約35at%Cuであることが、FIM観察およびAP-FIM分析より示された。

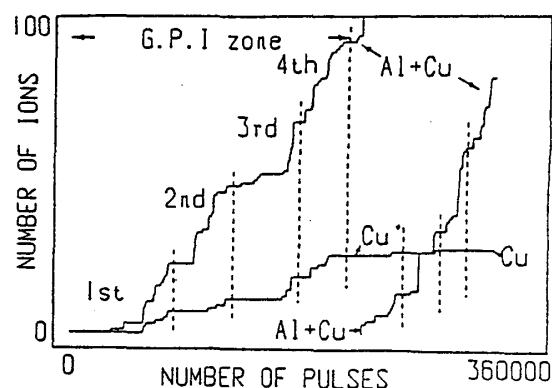


図6 AP-FIMによる分析結果。

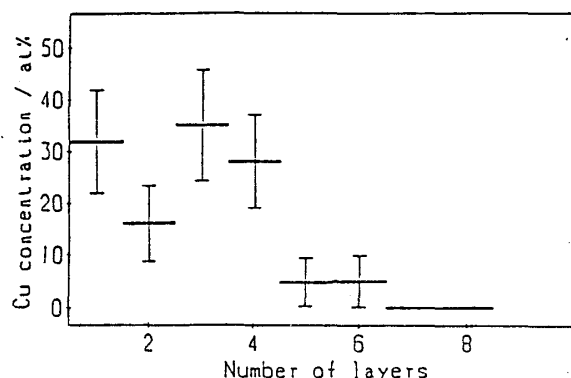


図7 Al-Cu合金のGPゾーンのCu濃度。

参考文献

- (1) H.Auer and V.Gerold:Z.Metallk.,56(1965),240.
- (2) J.E.Gragg and J.B.Cohen:Acta Met.,19(1971),507.
- (3) V.Gerold:Z.Metallk.,45(1954),599.
- (4) D.R.James and G.L.Liedl:Acta Crystallogr.,18(1965),678.
- (5) X.Auvray,P.Georgopoulos and J.B.Cohen:Acta Met.,29(1981),1061.
- (6) T.Sato and T.Takahashi:Trans JIM,24(1983),386.
- (7) H.Yoshida,H.Hashimoto,Y.Yokota and N.Ajika:Trans JIM,24(1983),378.
- (8) T.Abe,K.Miyazaki and K.Hirano:Acta Met.,30(1982),357.
- (9) T.Mori,M.Wada,H.Kita,R.Umemori,S.Horie,A.Sato and O.Nishikawa:
Jap.J.Appl.Phys.,22(1983),L203.
- (10) K.Hono,T.Satoh and K.Hirano:Phil.Mag.,in press.
- (11) K.Hono,T.Hashizume,Y.Hasegawa,K.Hirano and T.Sakurai:
to be published in Scripta Met.