

アルミニウム合金の析出過程の研究 (第三報)

X線小角散乱により推定される Al-Ag 合金の
粒子サイズ分布について

市村 稔*, 今村 守*, 山口 秀夫**

(1973年9月6日受理)

Study of the Precipitation Process of Aluminium Alloys (Part III)

On the Distribution of Particle Size for the Al-Ag
Alloy estimated by the method of Small Angle
Scattering of X-ray

Minoru ICHIMURA, Mamoru IMABAYASHI
and Hideo YAMAGUCHI

Abstract:— The distribution curves of particle size have been obtained for G.P. zones and γ' intermediate phase precipitated in the quench ageing of the Al-14.85 at % Ag alloy by means of the small angle scattering of X-ray, and the following conclusions have been obtained.

(1) The half width of the distribution curve of particle size (W_h) has been determined on the assumption of the log normal distribution function by the analysis of the scattering profile. W_h has increased with the precipitation of G.P. zone and γ' phase. From the suddenly decreasing or plateau stage of W_h which corresponds to the precipitation of γ' phase, it may be seemed that W_h decreases temporary by the disappearance of small particles of G.P. zones while W_h begins to increase by the precipitation of γ' phase. A plateau stage of W_h has also shown in the ageing process between G. P. zones, especially the change from γ' zone to ϵ zone, and therefore a rearrangement of the distribution for zone size will be taken place with the change from γ' zone to ϵ zone.

(2) The profile factor (f_p) has been derived from the analysis of the profile of scattering intensity. The relation between the profile factor (f_p) and the half width (W_h) showed qualitatively a reciprocal proportion, therefore this

* 茨城大学工学部金属工学科 (日立市中成沢町)

** 芝浦工業大学金属工学科

new profile factor (f_p) developed by us appears to be very effective for the estimation of the qualitative distribution of particle size.

1. 結 言

Al-Ag 合金における G.P. ゾーンの大きさ、形状そしてその構造等については電子顕微鏡、電子線回折によっても研究されており種々の合金において G.P. ゾーンの性格および特徴がかなり明らかにされてきたが、とくに G.P. ゾーンのような寸法の小さい粒子の場合には X 線小角散乱法 (small angle scattering of X-ray, 以下 SAS と略称する。)はその定量的測定において非常に有効である。¹⁾

著者らはこれまで SAS ならびに硬度測定によって Al-Ag 合金の焼入時効過程における G.P. ゾーンと γ' 中間相の析出挙動を追求し三種の G.P. ゾーンと γ' 中間相との関連、G.P. ゾーンの metastable miscibility gap 等について検討し報告してきた。^{2), 3)}

本報ではこれに続いて本合金の析出粒子サイズの分布に注目し、SAS 測定をもとにして析出粒子のサイズ分布曲線を求めるとともに、サイズ分布に関連するプロフィール因子 f_p を導入して粒子サイズ分布が時効進行につれてどのように変化するかという点について考察した結果を報告する。

通常、SAS プロファイルの解析によって求められる粒子サイズとしてギニエ近似¹⁾にもとづく球状粒子半径 R_s が用いられるが、この R_s も粒子が球状である場合の平均の粒子半径^{4), 5)}であって実際の粒子サイズはある種の分布を示すことがよく知られている。

アルミニウム合金の G.P. ゾーンの粒子サイズ分布に関する報告は最近 Harkness⁴⁾らおよび河野⁵⁾らによって Ag 濃度の低い Al-Ag 合金について透過電子顕微鏡観察と SAS を併用して行なわれており、実際の G.P. ゾーンのサイズ分布が対数正規分布曲線にもとづいて比較的よく説明されることを示した。しかしながら、他の合金系および Al-Ag 合金においても Ag 濃度の高い試料についてのこの種の研究および報告は現在のところ皆無の状態である。

このような粒子サイズ分布の決定と時効途中のサイズ分布の変化についての検討によって G.P. ゾーンを中心とした Al-Ag 合金の析出過程の解釈はより正確になりより定量化されるものである。また、従来おこなわれていない比較的高い Ag 濃度を有する Al-Ag 合金における粒子サイズ分布の決定と時効中のサイズ分布の変化については Ag 濃度の低い Al-Ag 合金の場合との関連ならびに SAS パラメーターおよび硬度変化との対応などの点においてとくに興味深く且つ重要なものである。さらに、主として SAS 強度プロフィールの尾部の解析にもとづいて粒子のサイズ分布に密接な関連を有するプロフィール因子 f_p を導出し、これが対数正規分布にもとづく、サイズ分布曲線の半価巾 W_h とどのような対応を示すかという点についても検討する。

2. 理論

2-1 SAS プロファイルの解析

SAS 曲線のプロフィールに影響を与える因子としては、①粒子の平均サイズ、②粒子の平均形状、③粒子サイズの分布、④粒子形状の分布、⑤粒子の方位関係そして⑥粒子間距離の関係等が考えられる。これらの因子のうち①についてはギニエ近似にもとづく球状粒子半径 R_s 、漸近近似にもとづくポロッド半径 R^* があげられる。今、ギニエ近似の成り立つ角度範囲内に S_R という適当な角度位置を考えることにする。ここで、 $S \equiv 2\theta/\lambda$ 、 2θ は散乱角、 λ は X 線の波長である。②～④の因子は主としてプロフィール尾部 (すなわち $s > s_R$) に影響を与えるものである。⑤の因子は Al-Cu 合金の板状 G.P. ゾーン等に関して問題となるもので本合金のような球状の G.P. ゾーンの場合にはその影響を無視してもよいと思われる。また、⑥の因子については $s < s_R$ で示されるような主として小さい角度範囲でとくに強い影響をおよぼすことが知られている。したがってサイズ分布が関係している $s > s_R$ で示されるような主として大きい角度範囲でのプロフィールの解析にあたって問題となるのは s_R の決定であるがその実験的決定方法についてはあとで詳しく述べる。

ところで、 $s > s_R$ における散乱プロフィールを議論するためにプロフィール因子 f_p を次式のように定義する。

$$f_p = \{E^*(2s_R)/E(2s_R)\} \quad (1)$$

ここで、 $E^*(2s_R)$ はギニエ近似が成立するとした場合の角度 $2s_R$ における散乱強度であり $E(2s_R)$ は角度 $2s_R$ における実測散乱曲線上の強度である。したがって当然のことながら、 $2s_R$ がギニエ近似の成立する角度範囲内であれば $f_p = 1$ となり、実測曲線がギニエ近似曲線からずれるにたがって f_p は 1 よりはなれて小さな値を示すことになる。(多くの場合 $E^*(2s_R) < E(2s_R)$ すなわち $f_p < 1$ となる。) このようなプロフィール尾部におけるギニエ近似からのずれの原因としては粒子サイズ分布の広がり¹⁾と粒子形状の非球状化の二つが考えられ、この二つの影響が重なっているために多くの場合両者の区別を一つのプロフィールの解析によって行なうことは困難であるといわれている^{1), 5)}。しかしながら、本合金の G.P. ゾーンの形状は球状であることがすでに確かめられているので本実験では f_p の減少は主として粒子サイズ分布の広がりによると考えることにする。

2-2. ポロッド半径 R^*

漸近近似はギニエ近似の成立する角度範囲より大きい角度範囲、すなわちプロフィールの尾部で成立し、その時 1 個の粒子による規格化された散乱強度関数 $j_p(s)$ は粒子が表面積 S_p の明瞭な界面を有する場合に次式で示される¹⁾。

$$j_p(s) = (S_p/32\pi^2 V_p^2 s^3 \tau_0) \quad (2)$$

ここで、 V_p は粒子の体積、 τ_0 は l/λ に等しく、 $2l$ は線状コリメーションの長さ、 A は試料とカウンタースリット間の距離である¹⁾。(2) 式が成立する場合の粒子半径をポロッド半径 R^* といひそれは次式で与えられる。

$$R^* = \{3/8\pi(1-c)\} \cdot \left\{ \int_0^\infty sE(s)ds/s_0^3 E(s_0) \right\} \quad (3)$$

ここで、 c は粒子の体積分率、 $\int_0^\infty sE(s)ds$ は前報で述べた積分強度 Q' ^{2), 3)} である。なお、

$s_0^3 E(s_0)$ の求め方については $s^3 E(s)$ を s に対してプロットした時, (2) 式が成り立つ角度範囲で $s^3 E(s)$ の角度依存性がなくなり水平部分が現われるのでそのような角度範囲内で小さな s を s_0 としまたその時の強度を $E(s_0)$ として $s_0^3 E(s_0)$ を求めた。

2-3. 対数正規分布にもとづく粒子サイズ分布の決定

合金中の G.P. ゾーンのような析出粒子は均一なサイズを有するものではなく, 一般的にはある種の分布を示すものと考えられる。したがって R_s および R^* などの SAS パラメーターも長さの単位をもつ一つのサイズパラメーターにすぎない。

粒子のサイズ分布については最近 Harkness⁴⁾ らによって対数正規分布関数 (log normal distribution function)

$$F(R) = (1/\sqrt{2\pi}) R \ln \sigma \exp [-(1/2)\{(\ln \mu - \ln R)/\ln \sigma\}^2] \quad (4)$$

を用いて検討されている。ここで, $F(R)$ は半径 R を有する粒子数の全粒子数に対する分率, μ は半径 R の相乗平均, $\ln \sigma$ は標準偏差である。これらのパラメーター μ および σ は対数正規分布のモーメント方程式を使って SAS パラメーター R_s および R^* によってつぎのようにして求められる。まず, n 次のモーメント方程式は

$$\langle R^n \rangle = \exp\{n \ln \mu + (n^2/2) \ln^2 \sigma\} \quad (5)$$

である。一方, Baur⁶⁾ らによると X 線的に求められる R_s および R^* のサイズパラメーターは

$$R_s = \{\langle R^7 \rangle / \langle R^5 \rangle\}^{1/2}, \quad R^* = \langle R^3 \rangle / \langle R^2 \rangle \quad (6)$$

となる。(5), (6) 式から

$$R_s = \exp\{\ln \mu + 6 \ln^2 \sigma\} \quad (7)$$

$$R^* = \exp\{\ln \mu + (5/2) \ln^2 \sigma\} \quad (8)$$

これを解いて

$$\ln \mu = \ln R_s - (6/3.5) \ln(R_s/R^*) \quad (9)$$

$$\ln^2 \sigma = (1/3.5) \ln(R_s/R^*) \quad (10)$$

を得る。したがって, R_s と R^* をそれぞれ SAS プロファイルから求め (9), (10) 式より μ と σ を求めて, (4) 式により $F(R)$ と R との関係すなわちサイズ分布曲線を決定することができる。

3. 実験方法

実験に用いた試料は前報^{2),3)}で用いたものと同じである。粒子サイズ分布は最も高い Ag 濃度の Al-14.85 at% Ag 合金について求めた。その他試料作製, 試料寸法, 溶体化処理, 時効処理, SAS および硬度測定等の実験方法はすべて前報同様であるので省略する。

4. 実験結果および考察

4-1. ボロッド半径とサイズ分布曲線

(3) 式を用いて R^* を求める時, まず粒子の体積分率 G を知らなければならない。³⁾ 前報で Q_0' の変化から G.P. ゾーン内外の Ag 濃度 (m_1, m_2) を決定したが, この m_1, m_2 および平均 Ag 濃度 m_A から次式のこうかん関係 (lever relation) により G が求ま

る。これを C_0 とする。

$$C = (m_A - m_2) / (m_1 - m_2) \equiv C_0$$

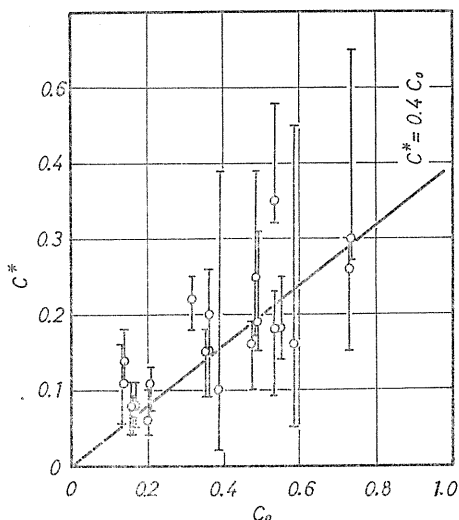


Fig. 1 Relation between measured volume fraction (C^*) and volume fraction (C_0) calculated from m_1 and m_2 which were obtained in 2nd report²⁾

対応する C^* の値 (C^* の平均値に近い) を示すものである。バラツキはあるけれども両者の間には $C^* = 0.4C_0$ の比例関係が存在するようにみうけられる。実測された体積分率 C^* の平均値は C_0 より小さく C_0 の40%でしかないということは、相分離の程度が40% ($p = 0.4$) であることを意味している。時効のごく初期を除いて相分離は100% ($p = 1$) であるとする従来の報告との比較のためにも $p = 0.4$ の正否については今後さらに検討されなければならない。いずれにしてもこのような背景の下に最も確からしい体積分率としては、現在のところ、実験的な C^* の平均値としての $0.4C_0$ の値を採用せざるを得ない。本実験では $0.4C_0$ を (3) 式の C に代入して R^* を計算した。なお、若干問題はあるが時効中粒子の体積分率は一定値 ($0.4C_0$) を保つと仮定した。このようにして求められた R^* と前報^{2), 3)} で求めた R_0 とから (9), (10) 式を用い (4) 式にもとづいて計算した $F(R)$ を R に対してプロットして求められたサイズ分布曲線を Fig. 2 に示す。いづれの温度においてもサイズ分布曲線は時効の進行とともに R の大きい方向にずれ分布曲線の最大値は減少する傾向を示す。サイズ分布曲線の時効時間に対する変化を比較検討するために、 $F(R)$ が最大値となる時のピーク半径 R_p とサイズ分布の広がり^{2), 3)} の程度を示す分布曲線のピークの半価巾 W_h とを求め各温度において時効時間に対してプロットした結果を Fig. 3 の (a), (b) に示す。図示されるように各温度における R_p の変北は前報で示した SAS パラメーターおよび H_V の変化によく対応し G. P. ゾーン成長と γ' 中間相析出の二段階に分かれる。これに対して W_h も R_p の変化に対応して変化するが二段階の接続部分で W_h に極小部または水平部が見られる。 W_h の変化に極小部が現われる場合、粒子のサイズ分布が一時的に急激に狭くなることを意味しており、このことは G. P. ゾーンの消滅と γ'

(11)

この C_0 は母相からの相分離が完全であるとした時 ($p = 1$, ただし p は相分離の程度を表わす分率) の粒子の体積分率を示していると考えられる。相分離が不完全である場合 ($p < 1$) には相分離を行なった領域内における粒子の体積分率であると解釈してもよい。

一方、SAS パラメーターの一つとしての粒子の体積分率 C^* の各時効温度における変化については、すでに前報³⁾ の Fig. 1 (a)~(c) で示したように時効時間とともに増大し、 γ' 中間相の析出に対応して減少するような傾向を示す。

各温度における C_0 と C^* との関係を知るために両者をプロットした結果を Fig. 1 に示す。同図中 I 印は C^* の変化の範囲を示し、○印は各時効温度における G. P. ゾーンが準安定に存在する時期に

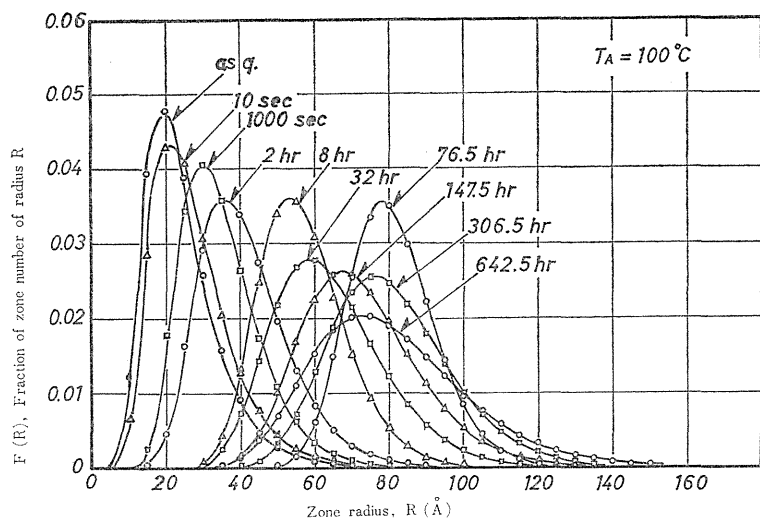


Fig. 2-(a) Evolution of the distribution of size for G. P. zones in the Al-14.85 at% Ag alloy aged at 100°C

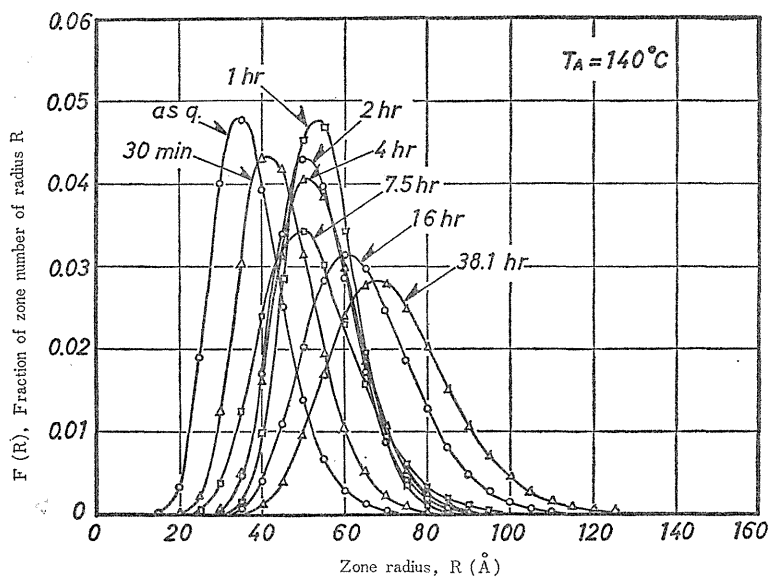


Fig. 2-(b) Evolution of the distribution of size for G. P. zones in the Al-14.85 at% Ag alloy aged at 140°C

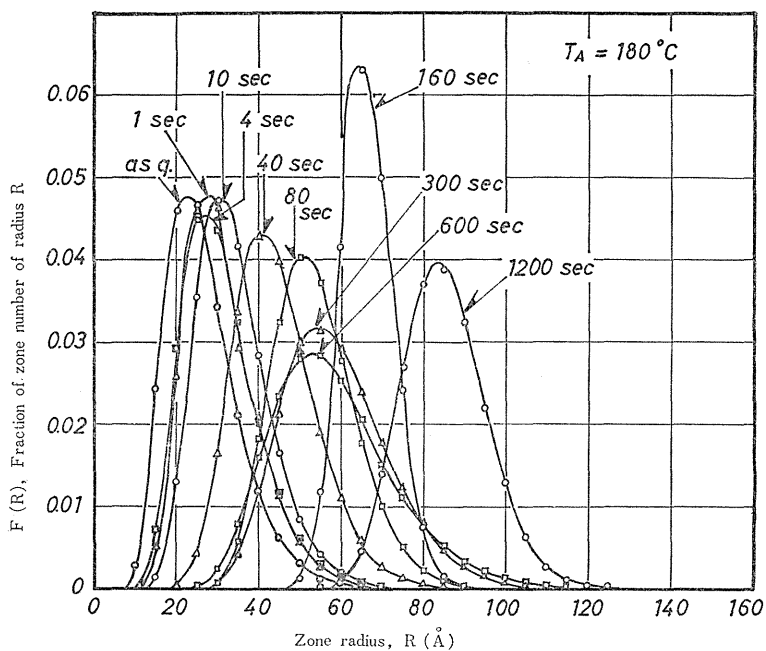


Fig. 2-(c) Evolution of the distribution of size for G. P. zones in the Al-14.85 at% Ag alloy aged at 180°C

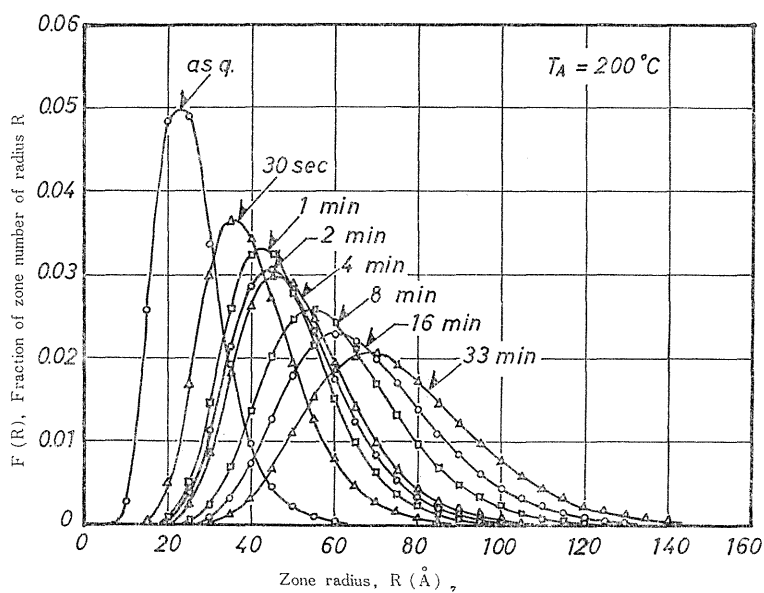


Fig.2(d) Evolution of the distribution of size for G. P. zones in the Al-14.85 at% Ag alloy aged at 200°C

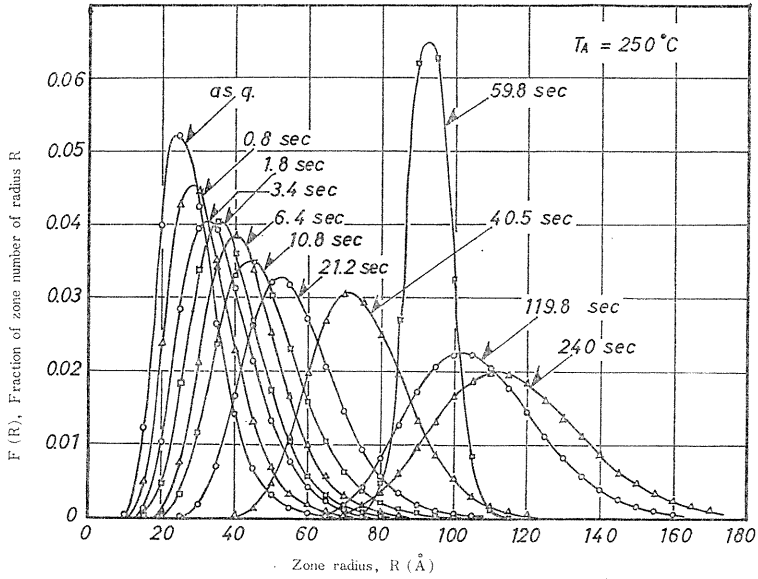


Fig. 2-(e) Evolution of the distribution of size for G. P. zones in the Al-14.85 at% Ag alloy aged at 250°C

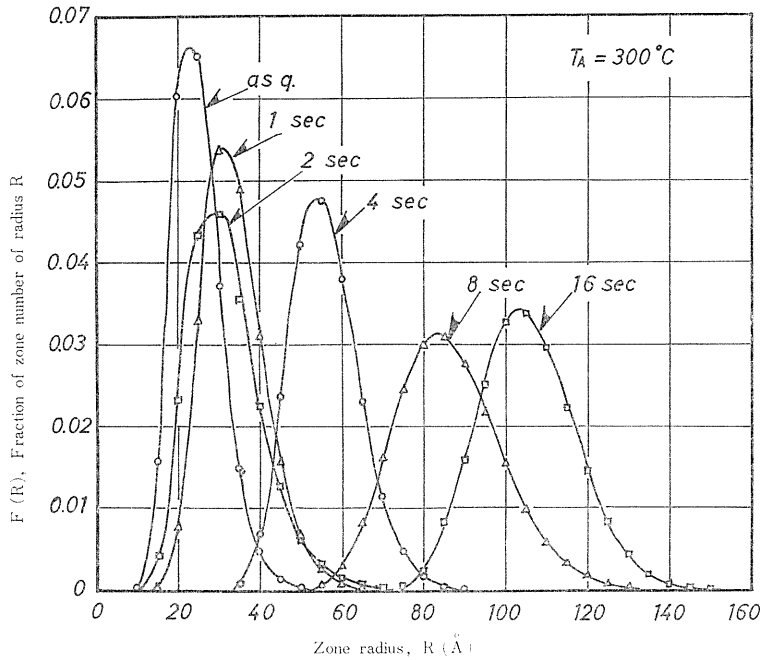


Fig. 2-(f) Evolution of distribution of size for G. P. zones in the Al-14.85 at% Ag alloy aged at 300°C

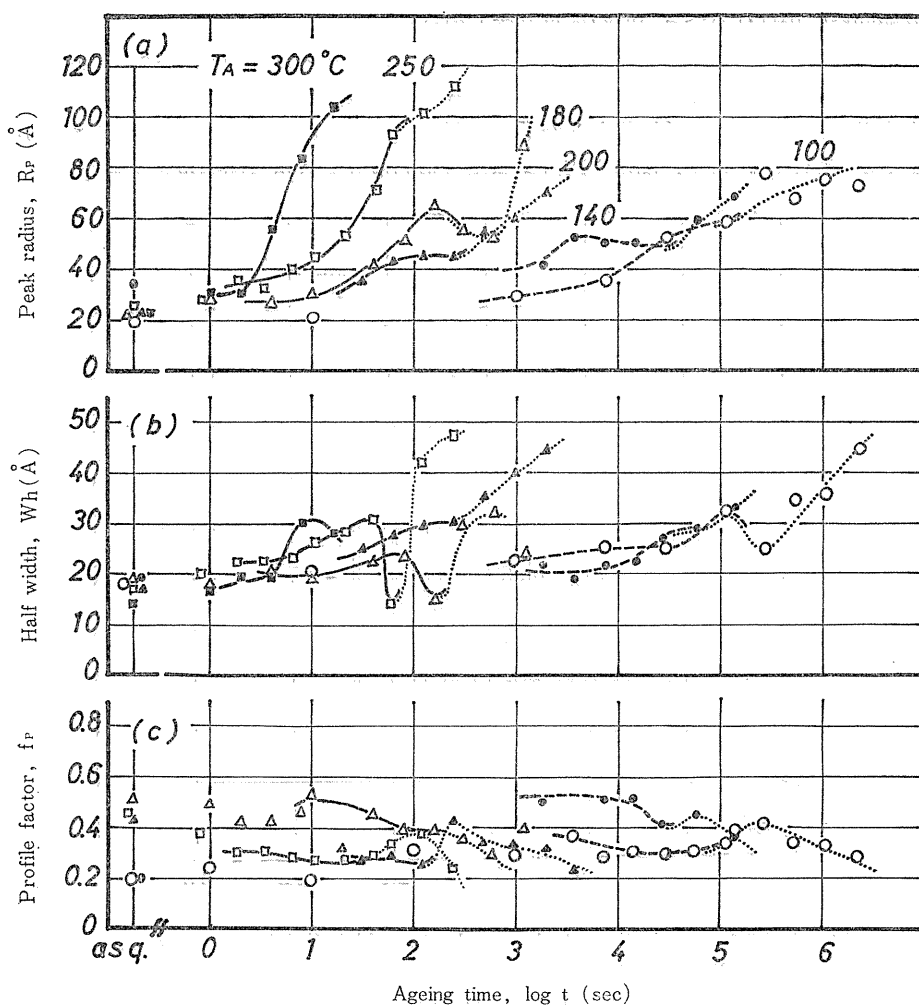


Fig. 3 Changes in peak radius (R_p)(a), half width (W_h)(b), and profile factor (f_p)(c) during quench ageing at 100, 140, 180, 200, 250 and 300°C for Al-14.85 at% Ag alloy

中間相の析出の過程が重なった結果であるとして理解される。すなわち、サイズ分布の広い G.P. ゾーンが溶解消滅することによって、サイズ分布が一時的に狭くなり η' 中間相の析出によって再びサイズ分布が広がるものと考えられる。

また、G.P. ゾーン同士の変化 ($\eta' \rightarrow \eta$ または $\eta' \rightarrow \epsilon$) においてもとくに $\eta' \rightarrow \epsilon$ への変化に対応して W_h の変化に水平部がみられることから、この場合にも η' から ϵ への変化に対応したゾーンサイズ分布の再配列が行なわれているように思われる。

4-2. プロフィール因子 f_p

プロフィール因子 f_p は粒子のサイズ分布と密接に関連するものとして SAS プロフィールの尾部の解析から (1) 式を用いて求められるが、この時、問題はギニエ近似の成立する

角度範囲内に選ばれるべき s_R の決定方法である。

河野ら⁵⁾は s_R と $(1/R_s)$ との間に比例関係を仮定し、サイズ分布因子 $V_s = E(s_R)/E(2s_R)$ を導出し、 V_s の減少が W_h の増大に対応することを定性的に示した。

本実験において s_R と $(1/R_s)$ との間の関係を調べるために両者のプロットを行なった結果を Fig. 4 に示す。図中 ○印はギニエ近似の成立する角度範囲を示すものであり、

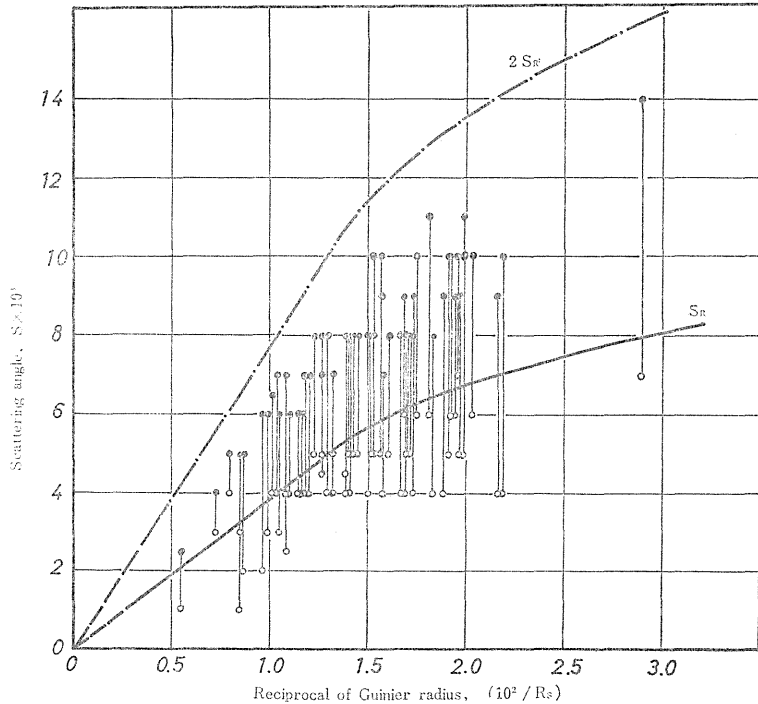


Fig. 4 The region of scattering angle to which Guinier's approximation is applicable as a function of reciprocal of Guinier radius ($1/R_s$)
Solid curve and chained curve represent the characteristic scattering angle s_R and $2s_R$ respectively.

ギニエ近似が成立しはじめる角度 (○印) にできるだけ近いところで s_R を求めると、それは図中実線の曲線のようになる。図から明らかなように、 R_s が大きい場合には河野らの主張と同じく s_R と $(1/R_s)$ との間に比例関係が認められるが、 R_s が小さい場合には両者の間の比例関係は成立しなくなるようである。一方、これに対応して $2s_R$ は図中一点鎖線の曲線で示される。この場合、 $2s_R$ はギニエ近似の成立しないような角度範囲にある。

本実験で導出したプロフィール因子 f_p は、河野らのサイズ分布因子、 V と基本的には同様の性格をもつもので粒子サイズ分布の広がりに対応してともに減少するものである。しかしながら、前述のように s_R と $(1/R_s)$ との間に比例関係が成立しない点を考慮するならば、本実験で導いたプロフィール因子 f_p の方がより妥当な因子であると思われる。

一方、 f_p と W_h との間に定量的な密接な関係はないが、定性的にはサイズ分布の広がりに対応するプロフィール尾部でのギニエ近似からのずれとして関連するものである。各温

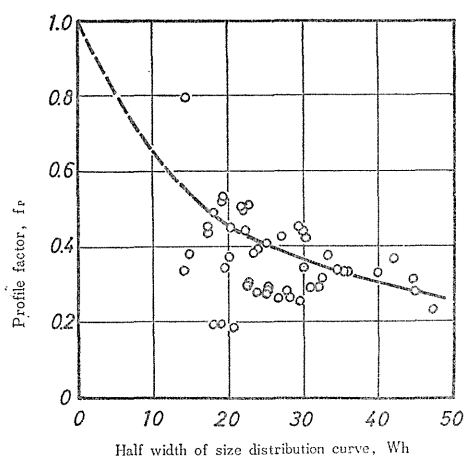


Fig. 5 Profile factor (f_p) as a function of half width of size distribution curve (W_h) obtained by log normal distribution analysis for Al-14.85 at% Ag alloy aged at 100, 140, 180, 200, 250 and 300°C

度において (1) 式によって求められた f_p の時効時間に対する変化を Fig. 3 の (c) に示した。 f_p の変化は W_h の変化によく対応し定性的には両者は反比例の関係を有するようによくみうけられる。 f_p と W_h との関係の関係をさらにはっきりさせるために両者のプロットを行なった結果を Fig. 5 に示す。図示されるように f_p は W_h の増加にしたがって減少し、予想通り f_p と W_h は定性的には反比例の関係を示した。以上の結果はプロフィール因子 f_p が粒子のサイズ分布の程度を定性的且つ簡単に予想する場合に非常に有効な因子であることを意味している。

5. 結論

Al-14.85 at% Ag 合金の焼入時効における G.P. ゾーンならびに γ' 中間相の析

出粒子のサイズ分布について X 線小角散乱測定にもとづいて考察しつぎの結論を得た。

① 対数正規分布を仮定して求められたサイズ分布曲線の半幅巾 W_h は G.P. ゾーンならびに γ' 中間相の析出に対応して増加したが、 γ' 中間相の出現時には W_h に極小部あるいは水平部がみられることから、この時広いサイズ分布を有する G.P. ゾーンが溶解消滅して一時的にサイズ分布が狭くなり、ほぼ同時に析出する γ' 中間相の成長によってふたたびサイズ分布が広がるものと考えられる。なお G.P. ゾーン同士の変化、とくに γ ゾーンから ϵ ゾーンへの変化において W_h の水平部がみられることからこれに対応したゾーンサイズ分布の再配列が行なわれているように思われる。

② X 線小角散乱強度のプロファイル尾部の解析からサイズ分布に関連するプロフィール因子 f_p を導き、これがサイズ分布曲線の半幅巾 W_h と定性的には反比例の関係を有することを見出した。また、新しいプロフィール因子 f_p は粒子のサイズ分布の定性的な実験的考察に対して非常に有効であると思われる。

参 考 文 献

- 1) V. Gerold; Small angle X-ray scattering, Gordon & Breach (1965) 277.
- 2) 山口, 市村; 茨城大学工学部研究集報, **19** (1971) 133.
- 3) 市村, 今林, 山口; 茨城大学工学部研究集報, **21** (1973) 171.
- 4) S. D. Harkness, R. W. Gould and J. J. Hren; Phil. Mag., **19** (1969) 115.
- 5) 河野, 劉, 村上; 日本金属学会誌, **35** (1971) 1182.
- 6) R. Baur and V. Gerold; Acta Met., **12** (1964) 1449.