

アルミニウム合金の析出過程の研究(第一報)  
Al-Ag 合金の析出過程について

山口 秀 夫\*, 市 村 稔\*

(1971年9月10日受理)

**The Study on the Precipitation Process of  
Aluminium Alloy (1st Report)**

The Precipitation Process of Al-Ag Alloy

Hideo YAMAGUCHI and Minoru ICHIMURA

**Abstract;** — The precipitation process in Al-4 at%Ag, Al-10 at%Ag and Al-15 at%Ag alloy were studied by the X-ray small angle scattering measurements and the hardness tests.

The  $\gamma'$  zone is formed in as-quenched state and remains during the natural ageing.

In the ageing at 140°C, the  $\gamma'$  zone is converted into  $\eta$  zone followed by the formation of the  $\gamma'$  phase.

In the ageing at 200°C and 300°C, the  $\gamma'$  zone is converted into the  $\epsilon$  zone followed by the formation of the  $\gamma'$  phase.

In the ageing at 140°C, 200°C and 300°C, the spherical zone radius ( $R_s$ ) and the interparticle distance ( $D$ ) always increases and the zone number per unit volume ( $N_p$ ) always decreases with the ageing time, but the change of the hardness is very complicated, and shows two peaks. The final peak is based on the precipitation of the  $\gamma'$  phase. The other peak of 140°C ageing is based on the  $\eta$  zone formation and those of 200°C and 300°C aging is on the  $\epsilon$  zone.

The minimum of the hardness on the ageing at 200°C and 300°C is seemed to be based on the dissolution of the  $\gamma'$  zone when the  $\epsilon$  zone is still not formed.

---

1. 結 言

時効性 Al 合金における析出過程については、物理冶金的あるいは、合金材料的立場からこれまで多数の報告が出されている。<sup>1),2)</sup>すなわち G. P. zone, 中間相, 安定相の組成, 構

\* 茨城大学工学部金属工学科

造, マトリックスとの方位関係, これらの生成物が安定に存在する温度-濃度範囲, および, 生成物間の相互の関係などについて, 主として電気抵抗, 比熱, X線, および電子顕微鏡等を用いて調査検討されてきた。

このような微視的立場の研究において, X線小角散乱(X-ray small angle scattering, 以後SASと略す。<sup>3)~5)</sup>)の測定は, 特に析出初期過程の追求に対する最も有効な方法の一つである。

我々は, 工業的にも重要な Al 合金の時効析出現象に関心を持ち, その析出機構をより明らかにするための第一歩として, X線的に研究のしやすい Al-Ag 合金の析出過程における G. P. zone および, 中間相 ( $\gamma'$ ) の生成-成長過程, これら生成物間の関連, さらに G. P. zone の状態図ともいべき miscibility gap と析出過程との間の関係等についての明確な解釈のために, より多くのデータを提供することを一つの目的として SAS ならびに硬度測定により, Al-Ag 合金の焼入-等温時効過程を追求して得られた結果について報告する。

## 2. SAS の解析に用いられる数式<sup>3)</sup>

### ① Guinier の近似式

1ケの粒子からの平均散乱強度関数,  $j_p(s)$  に関する近似式として Guinier により次の様に提示されている。

$$E(s) = K_1 \cdot j_p(s) = K_1 (\sqrt{3\pi}/4\pi R_g \tau_0) \exp(-4\pi^2 R_g^2 s^2/3) \dots\dots\dots(1)$$

ただし,  $E(s)$ ; 測定散乱強度,  $\tau_0 = l/\lambda$  ( $2l$ ; 線状コリメーターの長さ,  $A$ ; 試料とカウンタースリット間の距離  $\lambda$ ; 入射 X 線の波長)  $s = 2\theta/\lambda$  ( $2\theta$ ; 散乱角)  $K_1$ ; 測定条件により決まる定数である。  $R_g$  は慣性半径とよばれるものであり, 半径  $R_s$  の球状粒子に対しては

$$R_g^2 = (3/5)R_s^2 \dots\dots\dots(2)$$

となる。なお,  $R_g$  は (1) 式にもとずき  $\log E$  対  $s^2$  のプロットの直線部分の傾きから求められる。

### ② Porod の近似式

$j_p(s)$  の別の近似式として Porod により提示されたもので, 粒子が表面積,  $S_p$  の明瞭な界面を有する時, 比較的大きな角度範囲で成立する。

$$E(s) = K_2 \cdot j_p(s) = K_2 \cdot S_p / (32\pi^2 V_p^2 s^3 \tau_0) \dots\dots\dots(3)$$

ただし,  $K_2$ ; 測定条件によって決まる定数,  $V_p$ ; 1ケの粒子体積。

### ③ 積分強度に比例する値, $Q'_0$

$$Q'_0 = \int_0^\infty s \cdot E(s) ds = \int_0^{s_0} s E(s) ds + s_0^2 \cdot E(s_0) \dots\dots\dots(4)$$

ただし,  $s_0$  は SAS 曲線の tail 範囲における  $s$  である。(3.参照)

### ④ 粒子の体積分率, $C^*$

$$C^* = [\int s(E^*(s) - E(s)) ds] / [\int s \cdot E^*(s) ds] \dots\dots\dots(5)$$

ただし,  $E(s)^*$  は粒子間の干渉を無視した時 Guinier 近似により求められた散乱強度関数である。

⑤ 粒子間距離,  $D$

$$D = s_m^{-1} \dots\dots\dots(6)$$

ただし,  $s_m$  は散乱曲線のピーク角度 ( $2\theta$ ) を  $\lambda$  で除したものである。

⑥ 粒子数,  $N_p$

単位長さあたり存在する粒子数を  $D^{-1}$  ケとすると, 単位体積あたりの粒子数,  $N_p$  は次式で表わされる。

$$N_p = D^{-3} \dots\dots\dots(7)$$

3. 実験方法

Table. 1 に示す 3 種の合金は, 99.99wt% の Al インゴットおよび 99.999wt% の粒状 Ag を黒鉛ルッポ中で高周波真空溶解炉 (真空度  $4 \times 10^{-4}$  mmHg により  $750^\circ\text{C}$  で溶解し 10分保持後, 黒鉛鑄形に鑄込んで  $10^6 \times 60^l$  の鑄塊を得た。鑄塊は,  $\text{N}_2$  ガス中で  $550^\circ\text{C} \times 70\text{hr}$  の均質焼鈍後, 冷間圧延と中間焼鈍とをくりかえして, 板状の SAS 用試料 ( $0.1^t \times 10^w \times 30^l$ ) と, 硬度用試料 ( $1.0^t \times 10^w \times 30^l$ ) とを作製した。

Table 1 Chemical analysis of specimens

No.	specimen Alloy	Chemical analysis	
		at % Ag	wt % Ag
1	Al-4 at % Ag	4.18	14.86
2	Al-10 at % Ag	9.87	30.53
3	Al-15 at % Ag	14.85	40.61

SAS 測定は, 理学電機製の X 線発生装置, 小角散乱装置, 電子管式自動計数記録装置を用い, X 線源として Ni フィルターを通した線状の Cu  $K\alpha$  線を用いた。散乱 X 線をシンチレーションカウンターにより検出し, その強度はデカトロンにより, 直接表示させると同時に, チャート上に自動記録させる。X 線管電圧, 電流はそれぞれ 30kV, 20mA。カウンターのスキヤニングスピードは,  $4'/\text{min}$  で  $+2^\circ \sim 0^\circ$  まで測定し, チャートスピードは 10mm/min で記録させた。なお, SAS 測定は室温で行ない, 一回の測定に約30

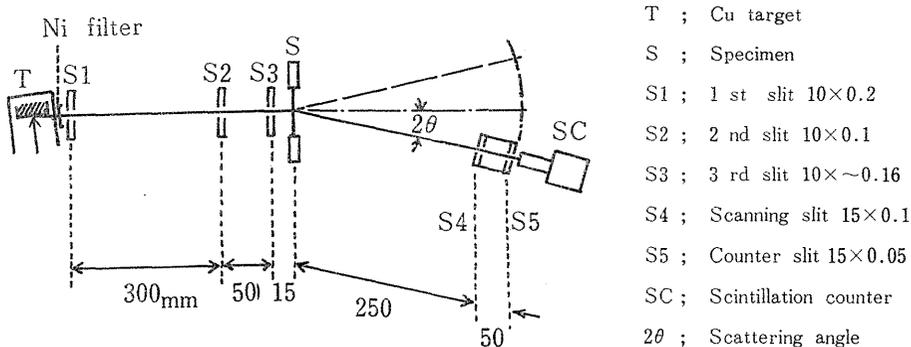


Fig. 1 Slit system for line collimation

分を要した。又、バックグラウンド強度としては同一寸法の純 Al を焼鈍したものを用い、その強度を実測強度から差引いた。しかし、このバックグラウンド強度の差引き方については、更に検討する必要がある。SAS のスリット系を Fig. 1 に示す。

硬度測定は明石製作所製の微小硬度計を用い、荷重 50gr で行った。

全ての試料の溶体化処理はタテ型電気炉により、純 Ar ガス中で  $550^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$  加熱後室温の水に急冷して行った。

$140^{\circ}\text{C}$  および  $200^{\circ}\text{C}$  時効はシリコン油浴により  $300^{\circ}\text{C}$  時効は硝酸塩浴により行った。

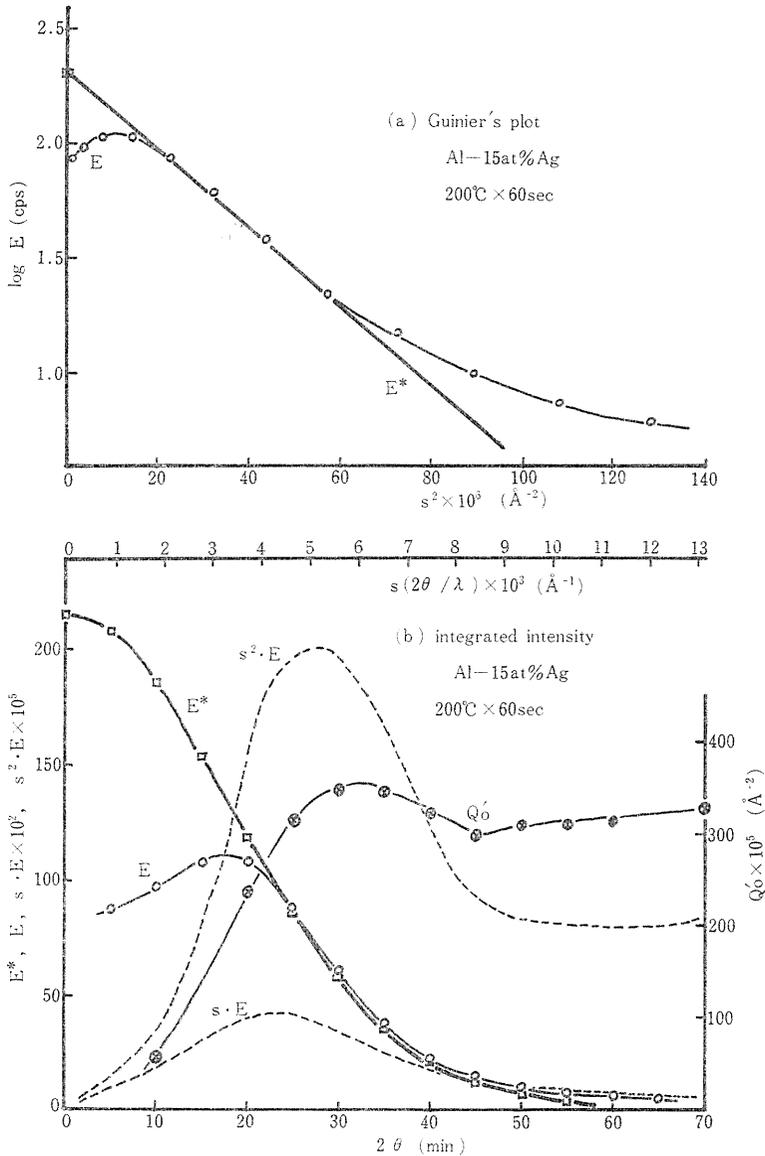


Fig. 2 (a) The Guinier's plot, (b) The determination of the integrated intensity, for an example. (Al-15 at%Ag,  $200^{\circ}\text{C} \times 60\text{sec}$ )

Fig. 2 に測定散乱曲線の解析によって粒子半径 ( $R_g$ ) と積分強度に比例する値 ( $Q'_0$ ) を求める手順を示す。ここでは、一例として Al-15at%Ag 合金,  $200^\circ\text{C} \times 60\text{sec}$  時効における散乱曲線を解析した場合を示す。(a) は (1) 式に基いて  $\log E$  対  $s^2$  をプロットしたもので直線部分 ( $E^*$ ) の傾きから  $R_g$  が求まり (2) 式により  $R_g$  が求まる。(b) は  $Q'_0$  の求め方を示す。散乱角 ( $2\theta$  又は  $s$ ) の関数として  $E^*$ ,  $E$ ,  $s \cdot E$ ,  $s^2 \cdot E$  を示す。 $Q'_0$  は (4) 式の右辺第1項の積分項 ( $s \cdot E$  曲線を  $s_0$  まで積分したもの) と第2項 ( $s_0$  における  $s^2 \cdot E$ ) の和で表わされる。 $s_0$  を種々の角度にとった時,  $Q'_0$  は、一般に、図に示される様に極小値を示す。本実験では、この極小値を正しい  $Q'_0$  として選んだ。

#### 4. 実験結果

実測散乱曲線を Fig. 3~5 に示す。(a) は室温時効, (b) は  $140^\circ\text{C}$ , (c) は  $200^\circ\text{C}$ , (d) は  $300^\circ\text{C}$  時効の場合を示す。室温時効の場合、散乱曲線のプロファイルはほとんど変わらないが、それ以外の場合、時効時間の進行と共に、ピーク高さが増大し、ピーク位置は低角度測へ移動する。

Fig. 6~8 に散乱曲線の解析による時効パラメーターと硬度の時効による変化を示す。

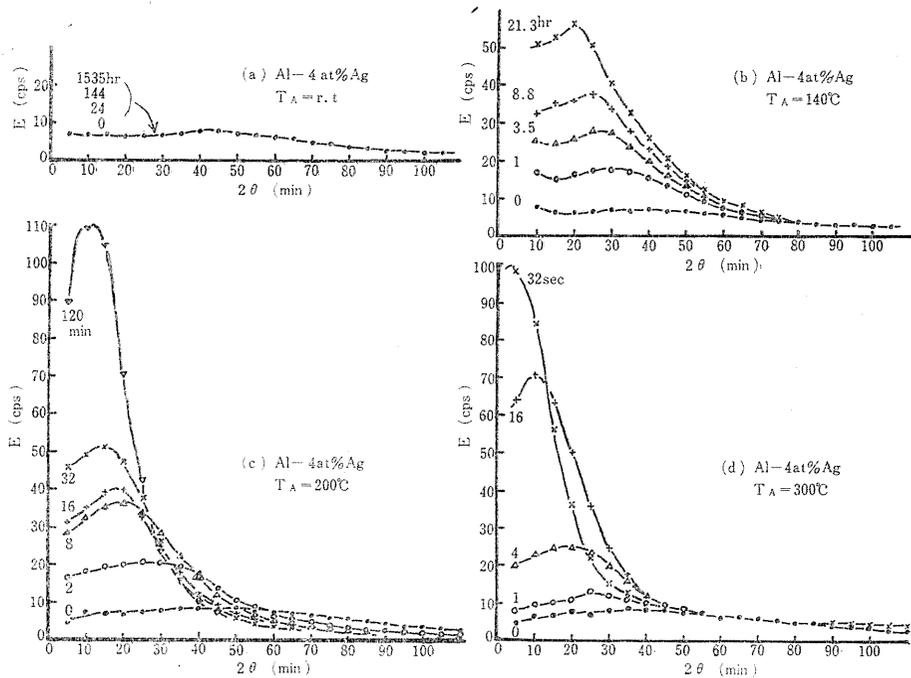


Fig. 3 (a)~(d) The scattering curves of Al-4 at%Ag alloy.

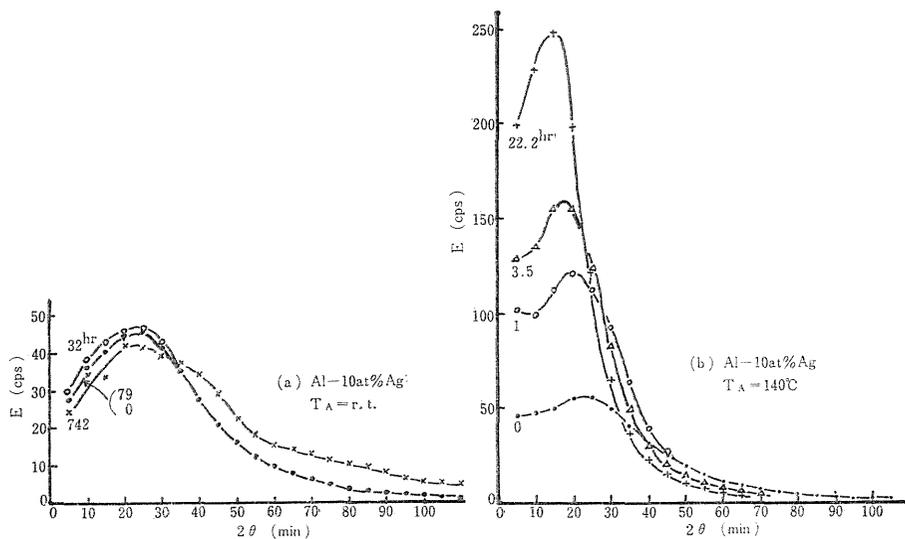


Fig. 4 (a), (b) The scattering curves of Al-10 at%Ag alloy.

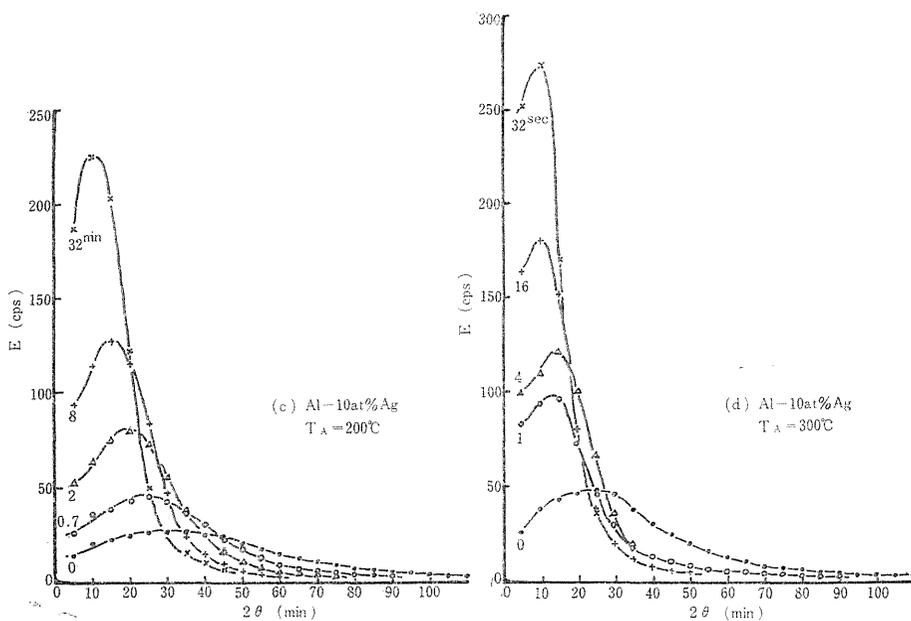


Fig. 4 (c), (d) The scattering curves of Al-10 at%Ag alloy.

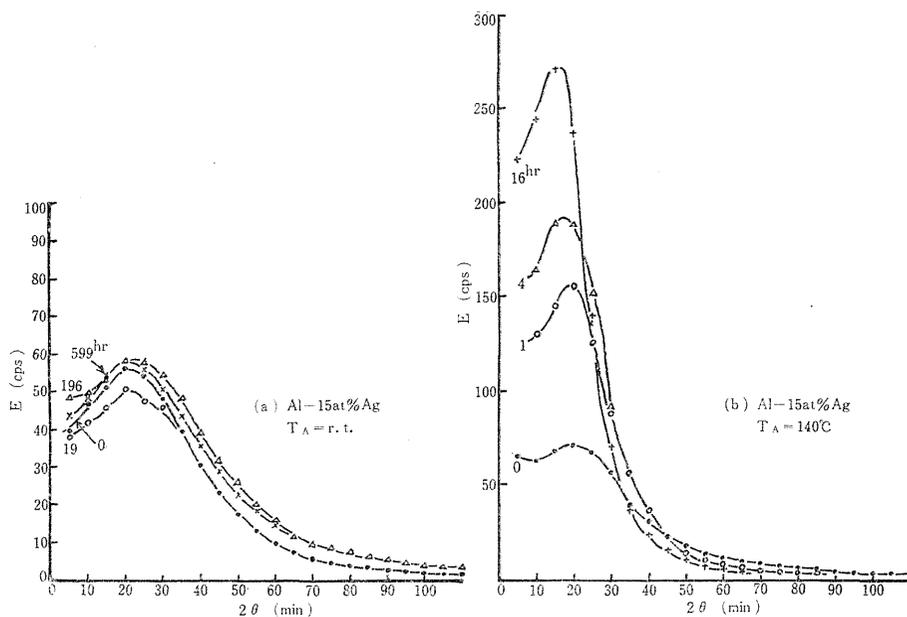


Fig. 5 (a), (b) The scattering curves of Al-15 at%Ag alloy.

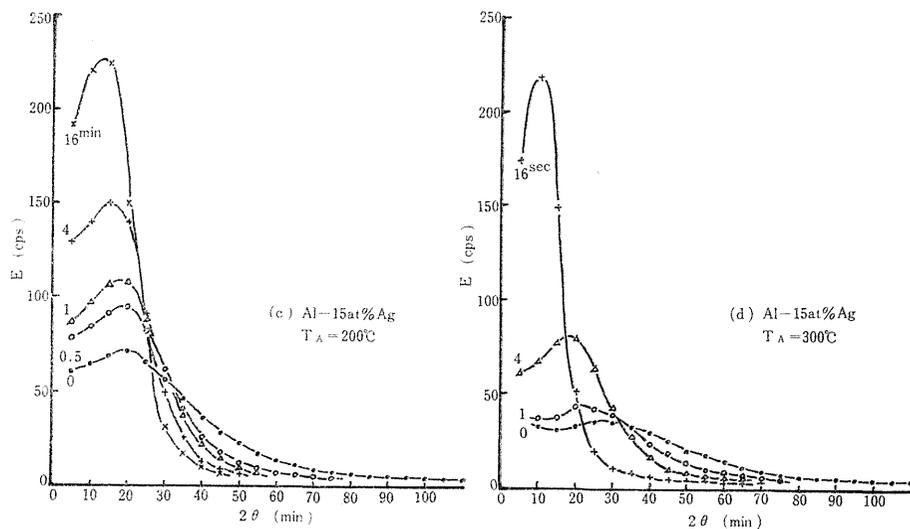


Fig. 5 (c), (d) The scattering curves of Al-15 at%Ag alloy.

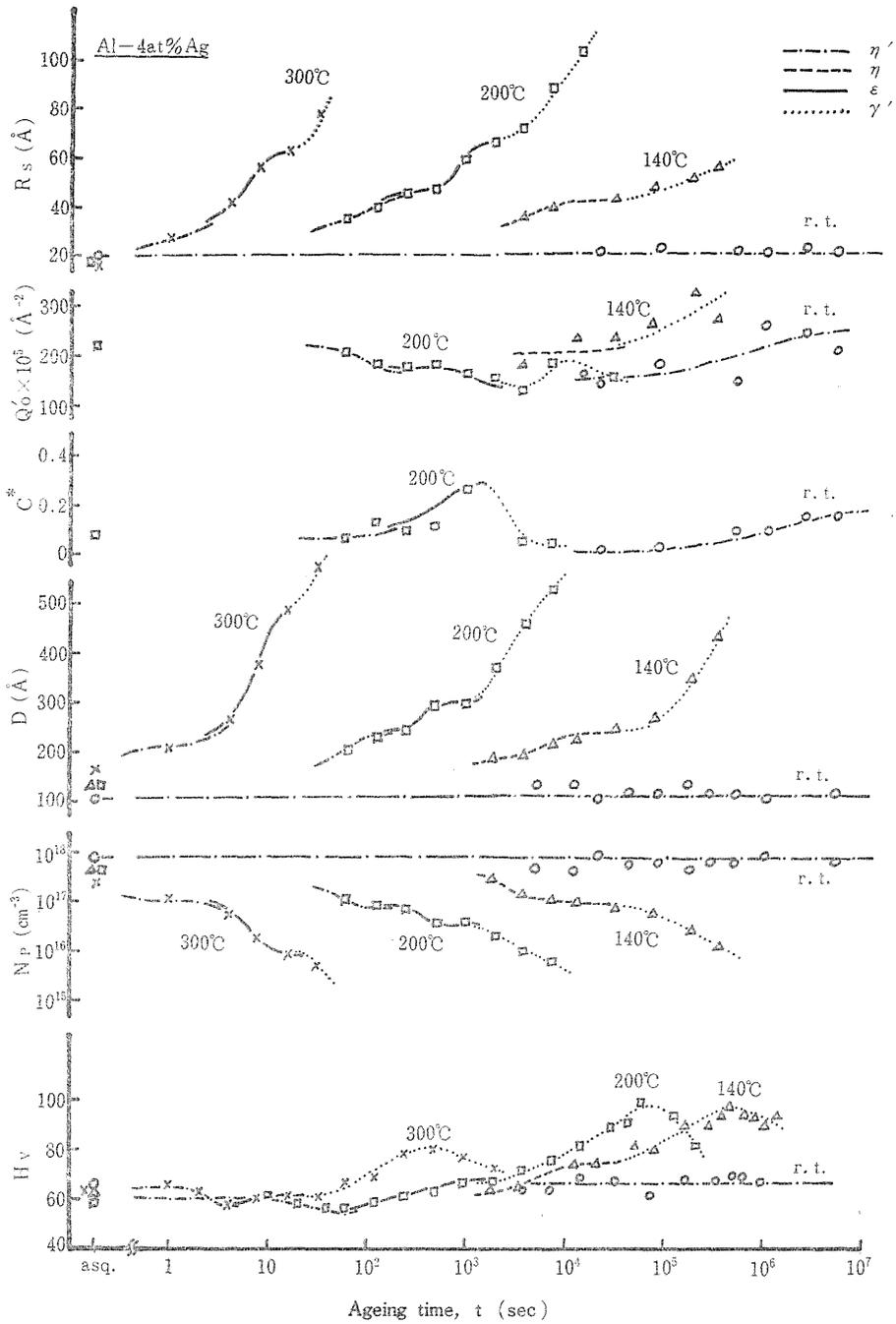


Fig. 6 The change of the ageing parameters in Al-4 at%Ag alloy.

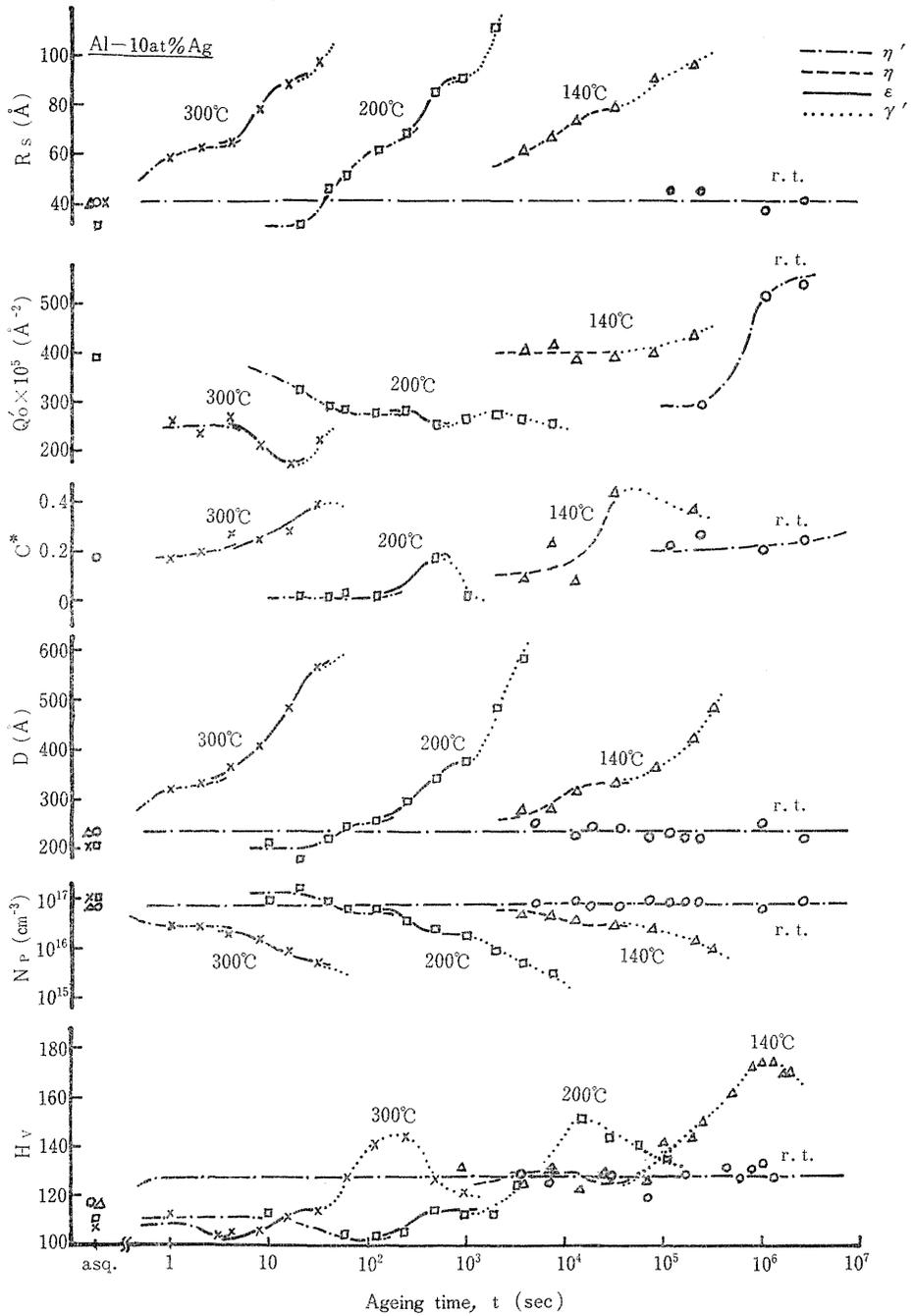


Fig. 7 The change of the ageing parameters in Al-10 at%Ag alloy.

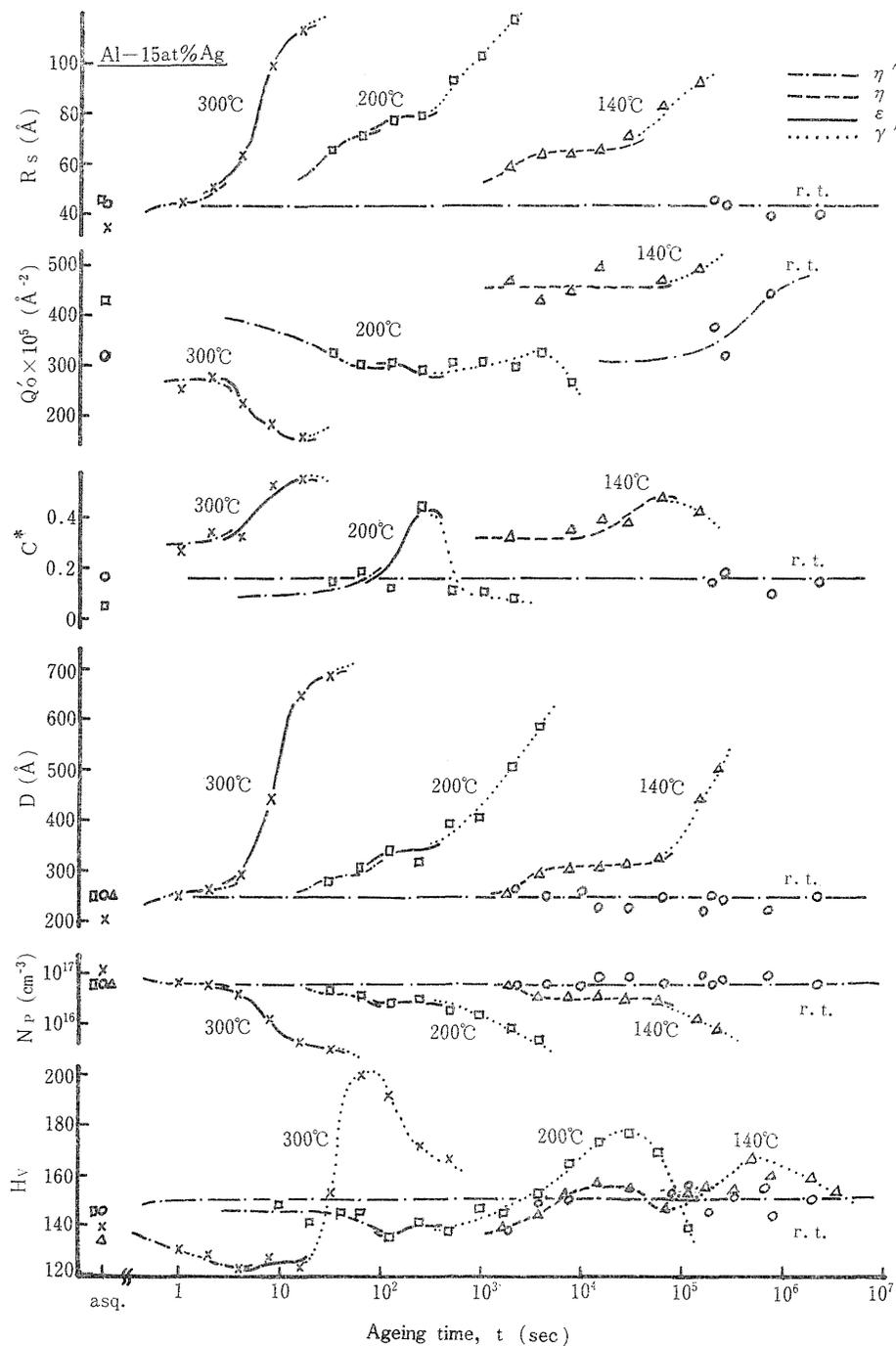


Fig. 8 The change of the ageing parameters in Al-15 at%Ag alloy.

5. 考察および結論

従来の X 線的解析,<sup>6)~8),14),15)</sup> 硬度測定,<sup>9)</sup> 中間相( $\gamma'$ ) の析出<sup>9)~13)</sup> 等の結果と本実験の結果とを合わせ考えて, 次の様に結論づけることができる。

焼入直後は, いずれも  $\eta'$  の状態である。

すべてのパラメーターの変化をみた時, 室温時効における  $R_s$ ,  $D$ ,  $N_p$  および  $H_V$  は, 時効時間にかかわらず終始一定値を保つが, その他のものは全部変化する。

140°C, 200°C および 300°C 時効において,  $R_s$  および  $D$  は時効時間とともに, かならず増加し,  $N_p$  はかならず減少する。

室温時効の場合は,  $\eta'$  zone は変化しない。

140°C 時効の場合は,  $\eta'$  zone が  $\eta$  zone に変わり。続いて  $\gamma'$  が析出する。

200°C および 300°C 時効の場合は,  $\eta'$  zone が  $\epsilon$  zone に変わり, 続いて  $\gamma'$  が析出する。

200°C および 300°C 時効においては,  $\epsilon$  の形成にともない,  $Q_0'$  は減少し  $C^*$  は増加する。その理由は次の様に説明される。一般に zone の体積分率に関して次の関係がある。

$$\text{volume fraction of zone} = (m_A - m_2) / (m_1 - m_2)$$

ただし,  $m_1$  は zone 内部の Ag 濃度,  $m_2$  は matrix 中の Ag 濃度,  $m_A$  はその合金の平均の Ag 濃度である。 $\eta'$  が  $\epsilon$  へ変わる時は,  $m_2$  の増加に比べて  $m_1$  の減少が大きいため, 体積分率は増加するはずである。(Fig. 9 参照) 他方, 積分強度に関して次の関係がある。

$$\text{積分強度} \propto (m_1 - m_A)(m_A - m_2)$$

前と同様の理由により,  $\eta'$  が  $\epsilon$  へ変わる時, 積分強度は減少するはずである。すなわち, 実測の結果は以上の理論的考察と一致している。しかし 140°C および室温時効の場合の zone の体積分率と積分強度との挙動に関して説明しがたい。

次に,  $\gamma'$  が析出しはじめると,  $Q_0'$  が増加し,  $C^*$  が減少する現象が観測された。これは,  $\gamma'$  の析出において, いずれの場合も粒子内外の Ag 濃度の相対変化が  $\eta'$  から  $\epsilon$  の変化の場合と逆になるために, 前の場合とは反対に, 体積分率は減少し積分強度は増加するとして説明される。なお,  $\gamma'$  の析出が進行した時, 積分強度が再び減少することは,  $\gamma'$  の粒子が粗大化し, その中で特に大きなものによる散乱が非常に低角度に移

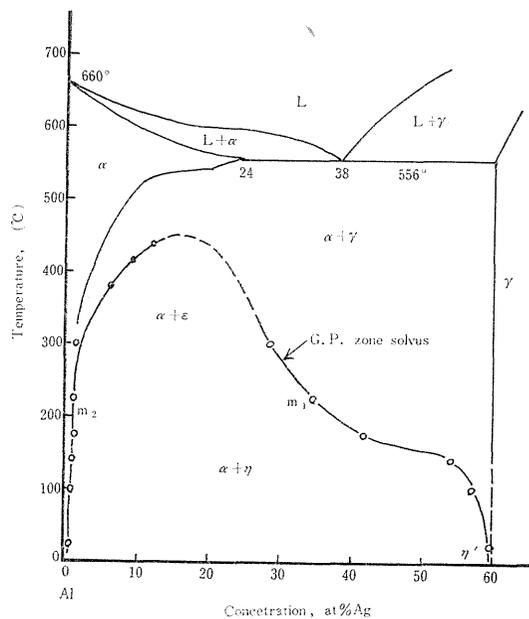


Fig. 9 Equilibrium diagram of Al-Ag and the meta stable miscibility gap given by Baur et al.<sup>6)</sup>

るためであろうと思われる。

硬度の変化は非常に複雑であり、2つの極大を示す。最終の極大は $\gamma'$ の析出に基くものであり、他の極大は、140°Cの場合は $\eta$  zone, 200°C および 300°C の場合は $\varepsilon$  zoneの形成に基くものである。

200°C および 300°C 時効における硬度の極小は、 $\varepsilon$  zone が形成される以前に $\eta'$  zone が溶解することによるものと思われる。

#### 参 考 文 献

- 1) A. Guinier; Solid State Physics, V. 9 (1959) 293~398
- 2) H. K. Hardy and T. J. Heal; Progress in Metal Physics-b, V. 5 (1954) 143~278
- 3) V. Gerold; Small angle X-ray scattering, Gordon & Breach, (1965) 277~317
- 4) 河野; 軽金属, V20. (1970) 145~155
- 5) 河野; 日本金属学会会報, V6. (1967) 519~525
- 6) R. Baur and V. Gerold; Acta Met., V. 10 (1962) 637~645
- 7) H. Auer and V. Gerold; Z. Metallkde., V. 56 (1965) 240~248
- 8) V. Gerold, H. Auer and W. Merz; Advances in X-ray Analysis, V. 7 (1963) 1~13
- 9) W. Köster and F. Braumann; Z. Metallkde., V. 43 (1952) 193~201
- 10) W. Köster, H. Steinert and J. Scherb; Z. Metallkde., V. 43 (1952) 202~207
- 11) 広瀬, 浅野, 平野; 軽金属, V. 20 (1970) 589~594
- 12) 広瀬, 浅野, 平野; 軽金属, V. 20 (1970) 595~600
- 13) C. B. Walker and A. Guinier; Acta Met., V. 1 (1953) 568~577
- 14) R. Baur and V. Gerold; Z. Metallkde., V. 52 (1961) 671~676
- 15) S. D. Harkness, R. W. Gould and J. J. Hren; Phil. Mag., V. 19 (1969) 115~128