

アルミニウム合金の析出過程の研究 (第二報)

Al-Ag 合金の G. P. ゾーンについて

市村 稔*, 今林 守*, 山口 秀夫**

(1973年9月6日受理)

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

On the G. P. zones in the Al-Ag Alloys

Minoru ICHIMURA, Mamoru IMABAYASHI and Hideo YAMAGUCHI

Abstract: — The precipitation process of the aluminium alloys containing 4.18, 9.87 and 14.85 at % silver was studied by the small angle scattering of X-ray and by the micro Vickers hardness measurements. The sheet specimens of these alloys were quenched from 550°C to room temperatures and aged at 100, 180 and 250°C. According to the changes in both the small angle scattering parameters and hardness, the following conclusions were obtained.

The η' zone is already formed in as-quenched state.

The change of hardness indicates two stage hardening, i. e. the double peak which corresponds to the formation of G. P. zones and γ' phase. The minimum of the hardness on the early period of the ageing at 180 and 250°C is seemed to be based on the partial dissolution of the η' zone while the ϵ zone is still not formed.

The integrated intensity is not constant during ageing but changes intricately.

The silver concentrations inside and outside of the particle (m_1 and m_2) are calculated from the integrated intensity which corresponds to the metastable stage of G. P. zones for a given ageing temperatures. The metastable miscibility gap is obtained from these m_1 and m_2 . It is narrower than the Gerold's one.

1. 緒 言

工業的に重要なアルミニウム合金の析出機構をより明らかにするための第一歩として、Al-Ag 合金の析出過程における G. P. ゾーンと中間相 (γ') の挙動を X 線小角散乱 (small

* 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

angle scattering of X-ray, 以下 SAS と略称する) ならびに硬度測定によって追求して得られた結果について前報²⁾で報告した。

本報ではこれに続いて Al-Ag 合金の時効過程における G. P. ゾーンの析出挙動に注目し SAS とマイクロビッカース硬度測定によって 100, 180 および 250°C における焼入時効過程を追求して前報を補足するとともに G. P. ゾーンの状態図ともいべき metastable miscibility gap (以下 gap と略称する) を SAS 測定によって決定して従来³⁾の結果と比較検討する。

アルミニウム合金における G. P. ゾーン^{3)~5)}の gap^{6)~9)}に関する従来¹⁰⁾の報告は極めて少なく、これまでに Gerold らによって Al-Zn と Al-Ag 合金について SAS 測定により求められているにすぎない。また、gap の低濃度側については電気抵抗、硬度、熱測定などの手段により通常溶解度限として求めることが可能であるが gap の高濃度側については SAS による方法が最も有力であると考えられる。

一方、gap は G. P. ゾーン¹¹⁾の存在領域を示すものであり、G. P. ゾーン¹¹⁾の復元現象とも密接に関連している。このような見地から SAS による gap の決定は本合金の析出過程を理解する上で最も重要であると思われる。

2. 実験方法

実験に用いた三種類の Al-Ag 合金の組成を Table 1 に示す。これらは 99.99 wt% のアルミニウムインゴットおよび 99.999 wt% の粒状銀を使って溶製した。試料寸法は SAS 用が 0.1' × 10^m × 30', 硬度用が 1' × 10^m × 30' である。溶体化処理は横型電気炉により窒素ガス雰囲気中で 550°C × 30min 加熱後室温の水に急冷して行なった。100, 180 および 250°C 時効はいずれも ±1°C に制御されたシリコンオイルバス中²⁾で行なった。

Table 1 Chemical compositions of the specimens

| No | at% | wt% |
|----|-------|-------|
| 1 | 4.18 | 14.85 |
| 2 | 9.87 | 30.53 |
| 3 | 14.85 | 40.61 |

SAS 測定は前報同様理学電機製装置を用い室温で行なった。X 線源は Cu-Kα 線を用い管電圧、電流はそれぞれ 30KV, 20mA である。試料による散乱 X 線はシンチレーションカウンター(スキッピングスピード; 4'/min)により検出してチャート上に自動記録させた。(チャートスピード; 5 mm/min)バックグラウンド強度は試料と同一寸法の純アルミニウムをよく焼鈍したものを²⁾用いて測定し、その強度を実測強度から差引いた。

その他 SAS の測定条件および硬度測定方法はすべて前報同様である。

3. SAS パラメーター

入射 X 線と検出器窓の形が線状であるような線状コリメーションの場合には実測される X 線強度、 $E(s)$ ¹⁾、はつぎのように与えられる。

$$E(s) = (I_0/A^2) nqt \exp(-\mu t) E_0 J(s) \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 $s = (2 \sin \theta / \lambda) \approx 2\theta / \lambda$, 2θ は散乱角 (ラジアン), λ は使用 X 線の波長, I_0 はトムソン因子 ($7.9 \times 10^{-26} \text{cm}^2$), A は試料とカウンタースリット間の距離, n は単位体積当りの原子数 (V_a^{-1}), q はカウンタースリットの面積, t は試料の厚さ, μ は試料の線吸収

係数, E_0 は入射 X 線強度, $J(s)$ は散乱関数である。粒子のサイズ分布を無視すれば $J(s)$ はつぎのように表わされる。

$$J(s) = CV_a V_p (\Delta\rho)^2 j_p(s) [1 - \Phi(s)] \dots \dots \dots (2)$$

$$\equiv J^*(s) [1 - \Phi(s)]$$

ここに, C は粒子の体積分率, V_a は原子容 (atomic volume), V_p は粒子 1 個の体積, $\Delta\rho$ は粒子内外の平均電子密度の差, $j_p(s)$ は粒子 1 個の散乱強度関数, $\Phi(s)$ は粒子間干渉関数であり $s=0$ で最大値をもち $s \rightarrow \infty$ でゼロに近づく関数である。 $J^*(s)$ は $\Phi(s)$ が無視される時の散乱関数である。 $\Phi(s)$ は粒子がランダムに分布している希薄系においては無視できる。この場合(2)式の右辺で $j_p(s)$ は角度依存性をもつただ一つの関数である。 $j_p(s)$ に関する Guinier の近似式はつぎのようである。

$$j_p(s) = (\sqrt{3\pi}/4\pi R_g \tau_0) \exp[-(4\pi^2 R_g^2/3)s^2] \dots \dots \dots (3)$$

ここに, $\tau_0 = l/\lambda l$ ($2l$ は線状コリメーターの長さである), R_g は慣性半径と呼ばれるものであり半径, R_s , の球状粒子の場合にはつぎの関係にある。

$$R_g^2 = 3R_s^2/5 \dots \dots \dots (4)$$

なお, R_g は(1)~(3)式にもとづいて $\log E(s)$ 対 s^2 のプロットの直線部分の傾きから求められる。

一方, 粒子が表面積, S_p , の明瞭な界面を有する場合は次式のようなポロッド近似式が成立する。

$$j_p(s) = (S_p/32\pi^2 V_p^2 \tau_0 s^3) \dots \dots \dots (5)$$

つぎに積分強度, Q_0 , は次式で表わされる。

$$Q_0 = 4\pi\tau_0 \int sJ(s) ds \dots \dots \dots (6)$$

$$Q_0 \propto \int sE(s) ds = Q_0' \dots \dots \dots (7)$$

ここに, Q_0' は Q_0 に比例する因子であり, 以後 Q_0' も積分強度と呼ぶことにする。実測された散乱曲線の積分において特に問題となるのは高角度範囲であるが, この点は(5)式を使ってつぎのように処理される。

$$Q_0' = \int sE(s) ds = \int_0^{s_0} sE(s) ds + \int_{s_0}^{\infty} sE(s) ds \doteq \int_0^{s_0} sE(s) ds + s_0^2 E(s_0) \dots (8)$$

ここに, s_0 はポロッド近似が成り立つような SAS 曲線の tail 部分の角度である。もしもゾーン内外での平均原子容が等しいならば, Q_0 はゾーンの体積分率, C , およびゾーン内外の Ag 濃度 (m_1, m_2) との間につぎの関係を有する。

$$Q_0 = C(1-C)(\Delta\rho)^2 V_a \dots \dots \dots (9)$$

$$Q_0 = \rho(m_1 - m_A)(m_A - m_2)(\Delta Z)^2 / V_a \dots \dots \dots (10)$$

ここに, m_A は合金の平均 Ag 濃度, ΔZ は溶媒 (Al) と溶質 (Ag) との間の原子番号の差, ρ は相分離の程度を示す分率である。

また, 粒子間距離 (D) と散乱曲線のピーク角度 ($2\theta_p$) との間にはつぎの関係がある。

$$D = (2\theta_p)^{-1} \dots \dots \dots (11)$$

粒子の体積分率, C^* , は次式によって与えられる。¹⁾

$$C^* = 1 - \left[\int sE(s)ds / \int sE^*(s)ds \right] \dots\dots\dots (12)$$

ここに, $E^*(s)$ は $\Phi(s)$ を無視した時にギニエ近似により求められる散乱強度である。
(2)式参照)

4. 実験結果

実測散乱曲線には小角度範囲にピークが生じるが, このピーク角度以上での散乱強度の減少部分を近似したギニエの式から平均球状粒子半径 (R_s) が求まる。(3), (4)式参照) また, ピーク角度の逆数から粒子間距離 (D) が求まる。(11)式参照) さらに, 実測散乱曲線の積分とギニエ近似をもとに積分強度 (Q_0'), 粒子の体積分率 (C^*) 等が求まる。(3), (12)式参照)

Fig. 1 は3種類の Al-Ag 合金の 100, 180 および 250°C 焼入時効における SAS パラメーター (R_s, Q_0', C^* および D) と硬度 (H_V) 変化を示したものである。前報同様, 従来の結果を合せ考えて各時効温度における析出順序を図中に曲線の種類を変えて示した。まず, 焼入直後は η' ゾーンが存在し, 100°C 時効では η' ゾーンが η ゾーン(鎖線, ----) に変わり続いて γ' 中間相(点線, ····) が析出する。また, 180°C および 250°C 時効では η' ゾーンが ε ゾーン(実線, ——) に変わり続いて γ' 中間相が析出する。SAS パラメーターの中で R_s と D については G. P. ゾーン形成段階と γ' 中間相形成段階の二つに大別される傾向を示した。また, Q_0' と C^* については必ずしも完全ではないが傾向としては前報同様であり γ' 中間相の出現に対応して大きく変化する傾向を示した。一方, H_V の変化については R_s と D の変化によく対応して G. P. ゾーンと γ' 中間相の二つの形成段階から成りいわゆる double peak を示した。なお, 時効初期における硬度の極小は 180 および 250°C 時効にみられるが, これは前報の 200 および 300°C 時効における説明と同様, ε ゾーン形成以前の η' ゾーンの溶解によるものと考えられる。これと時を同じくして Q_0' および C^* の減少がみられる場合があることも考慮すれば上の説明は容易に理解される。

5. 考察

Al-Ag 合金においては焼入直後にすでに Ag 原子の集合体としての G. P. ゾーンが存在することは古くから知られており, それは前述のように η' ゾーンと呼ばれている。

Fig. 1 に示したように焼入直後における SAS パラメーターおよび H_V の値は Ag 濃度によって変化し Ag 濃度が高くなると η' ゾーンの量も多くなり, それに対応したパラメーターの変化が期待できる。この様子を Fig. 2 に示す。全てのパラメーターが Ag 濃度の増加とともに増大している。すなわち, Ag 濃度が高くなる程, 粒子間距離が増大する(粒子数は減少する)にもかかわらず硬度が上昇することの原因は Ag 濃度の増加にともなう G. P. ゾーンの体積分率の増加 (Q_0' の増加) であると思われる。

Fig. 3 は Q_0' と時効温度との間の関係を前報の結果と合せて示したものであり, Q_0' の変化の範囲を I 印で示してある。図中●印は焼入直後の値であり, また○印はそれぞれの時効温度における G. P. ゾーン (η または ε) が準安定に存在する時期に対応する Q_0'

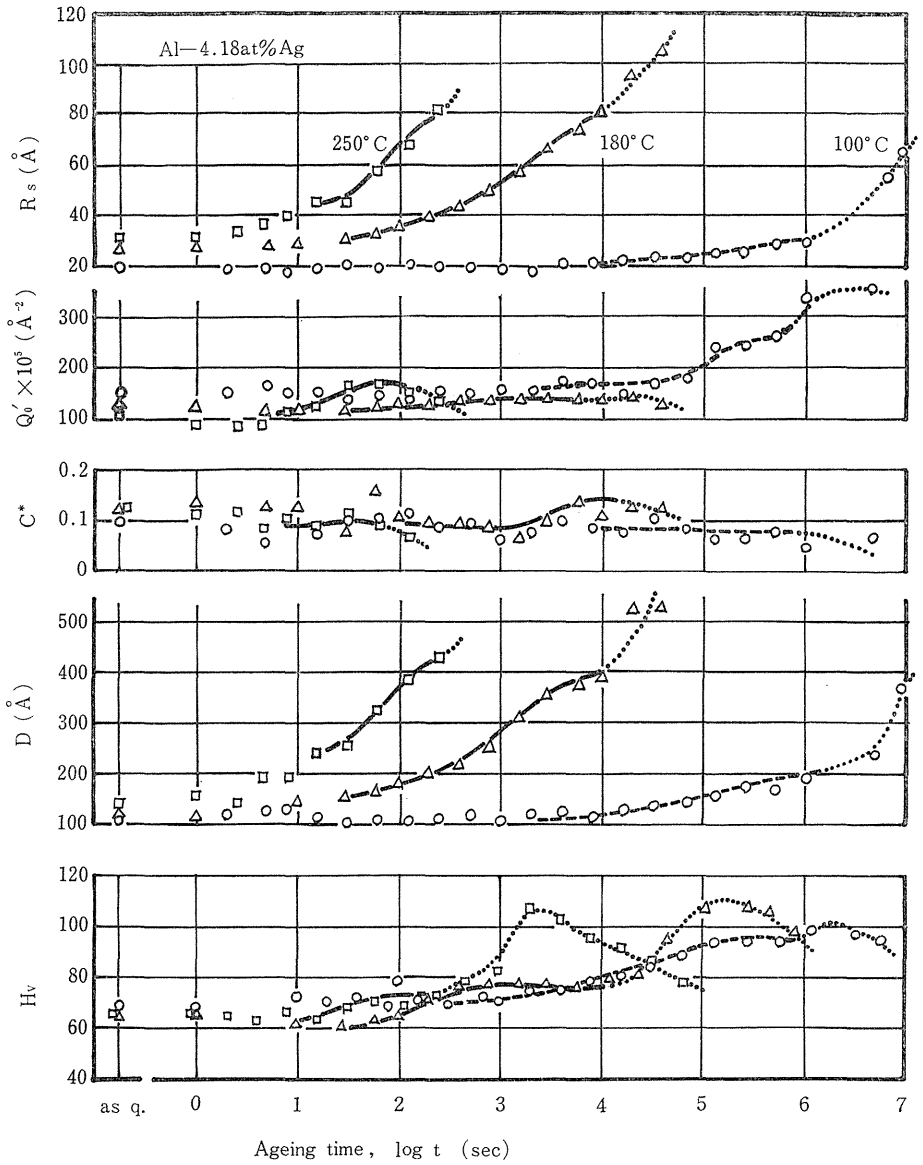


Fig. 1--(a) Changes in SAS parameters and hardness during ageing at 100, 180 and 250°C for Al-4.18 at % Ag alloy.

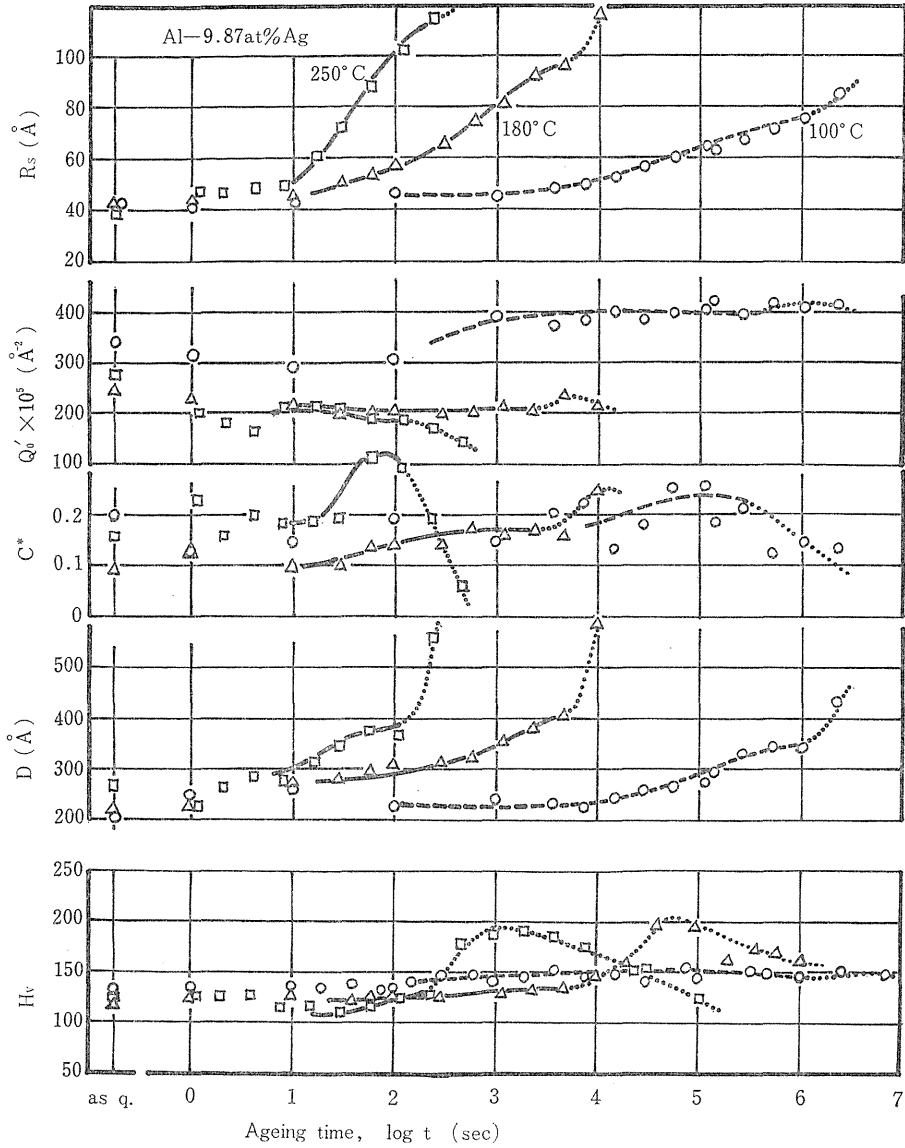


Fig. 1-(b) Changes in SAS parameters and hardness during ageing at 100, 180 and 250°C for Al-9.87 at % Ag alloy.

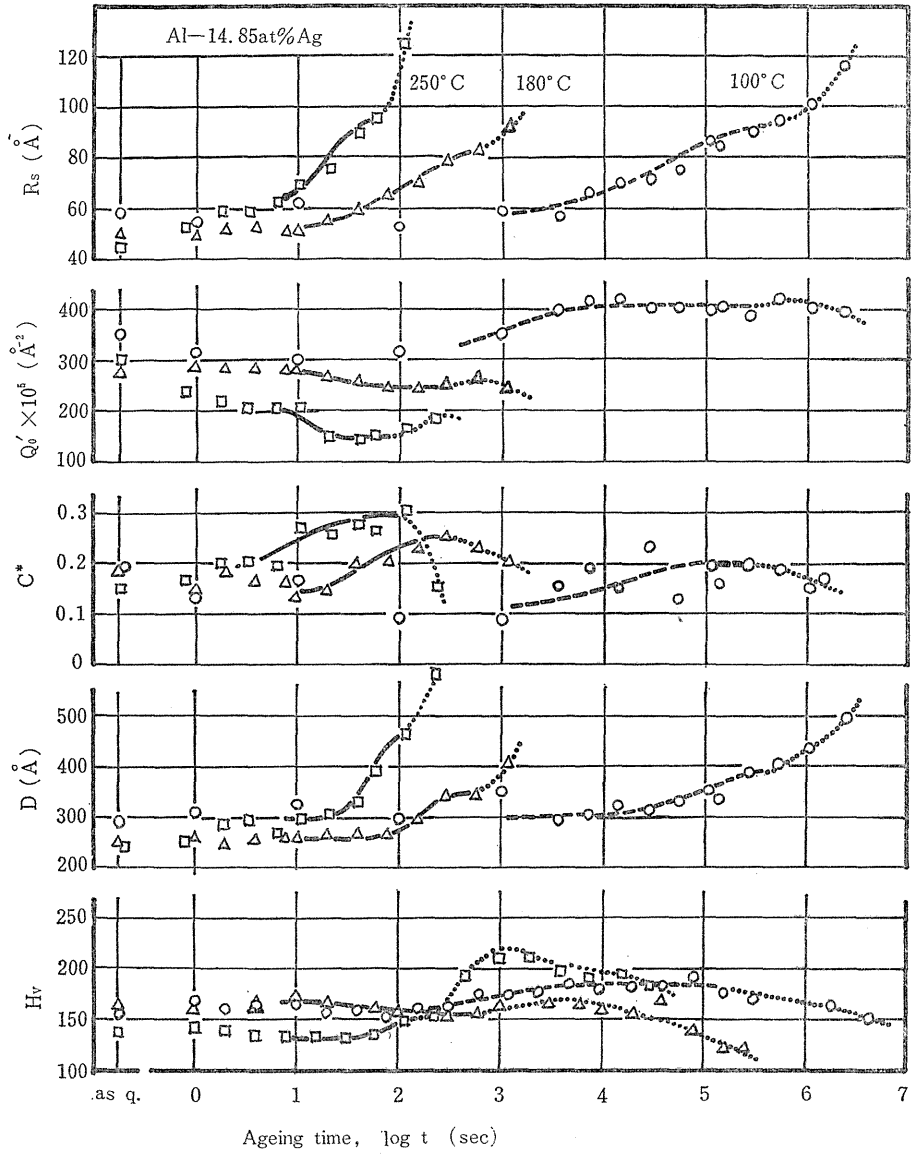


Fig. 1-(c) Changes in SAS parameters and hardness during ageing at 100, 180 and 250°C for Al-14.85 at % Ag alloy.

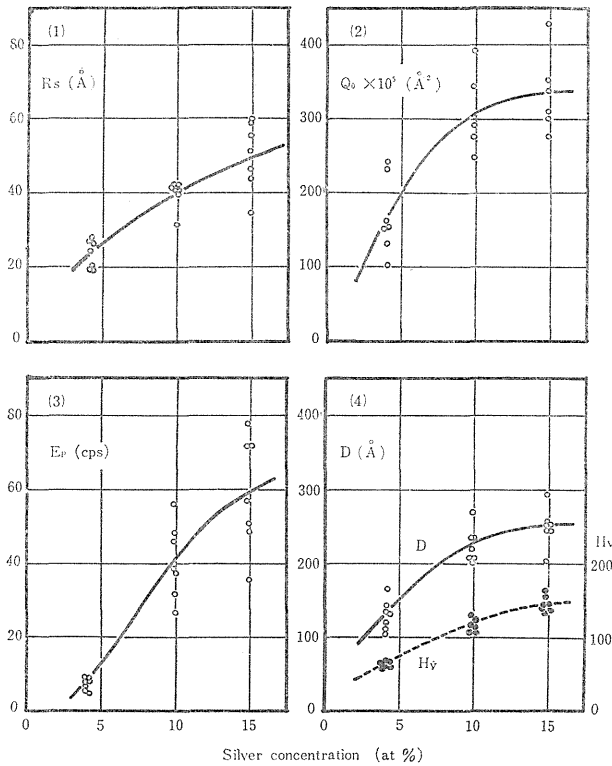


Fig. 2 Increases in spherical zone radius (1), integrated intensity (2), peak intensity (3), interparticle distance and hardness (4) with the silver concentration, in as-quenched state

あるように思われる。一方、本合金のようにすでに焼入直後に G.P. ゾーンが存在しそれが時効温度によって他の G.P. ゾーン (η または ϵ) へと変化し、さらにその後 γ' 中間相が現われるという複雑な析出過程において G.P. ゾーン相互または析出物 (γ' 中間相) との接続時期において前者の消滅と後者の出現がオーバーラップすると思われる。したがってこのような析出過程において析出粒子の体積分率 (粒子内外の Ag 濃度) 変化が生じるのは必然であり、それに対応して Q_0' が複雑に変化するのはいずれも当然であるといわざるをえない。したがって、最も確からしい Q_0' の値としては前述のようにその温度で G.P. ゾーンが準安定に存在する時期に対応する Q_0' の値 (Fig. 3 の○印) を取らなければならない。Fig. 3 において○印をもとにして引いた実線の曲線が Q_0' の温度依存性を示す曲線である。 Q_0' は三合金においていずれの場合も 170~200°C で急激な減少を示しており、この温度域を境にして G.P. ゾーンの gap の大きな変化が期待される。

本合金における G.P. ゾーンの析出が gap によって支配されるならば、ある時効温度における m_1 および m_2 は平均 Ag 濃度が変わっても同一であるから、三種類の Ag 濃度の試料の Q_0' の値が求められれば (7) および (10) 式を用いて m_1 と m_2 を含んだ連立一次方程式を解くことによって m_1 と m_2 を計算することができる。この時、最も重要なのは (10) 式の p で示される相分離の程度であり、ここでは各時効温度において p は一

の値を示している。 Q_0' は Fig. 1 に示したようにある時効温度において一定値を保つものではなく時効の進行とともに極めて複雑に変化する。^{4),6),12),13)}

Gerold^{4),6)}ら および河野^{12),13)}らは Al-Zn および Al-Ag 合金における積分強度は時効のごく初期を除いて一定値を示すことを報告しているが、本実験の結果は彼らの結果と異なったものである。Fig. 1 に示すように Q_0' の時効中の変化が他の SAS パラメーターおよび H_v の変化と非常に良く対応すること、また従来^{4),6),12),13)}の結果において積分強度の値が大きくバラついており、一つの時効温度における時効時間のとり方が粗いこと等を合せ考えるならば、従来一定であるとみなされていた積分強度は細かくみれば複雑な変化をしていると考えた方がより妥当で

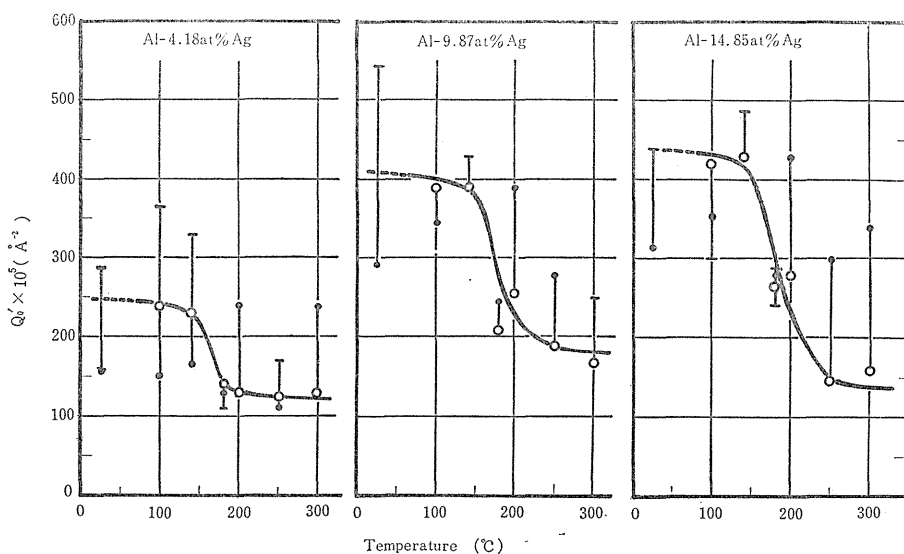


Fig. 3 The measured integrated intensity as a function of ageing temperature for three alloys. The range of change in Q_0' is showing as a mark, I. ● points are the values in as-quenched state. ○ points correspond to the values for the metastable stage in presence of G.P. zones for given ageing temperature.

定であると仮定して定数項に入れることにした。このようにして求められた m_1 および m_2 の値を各温度に対してプロットすると G.P. ゾーンの gap が求められる。これを Al-Ag

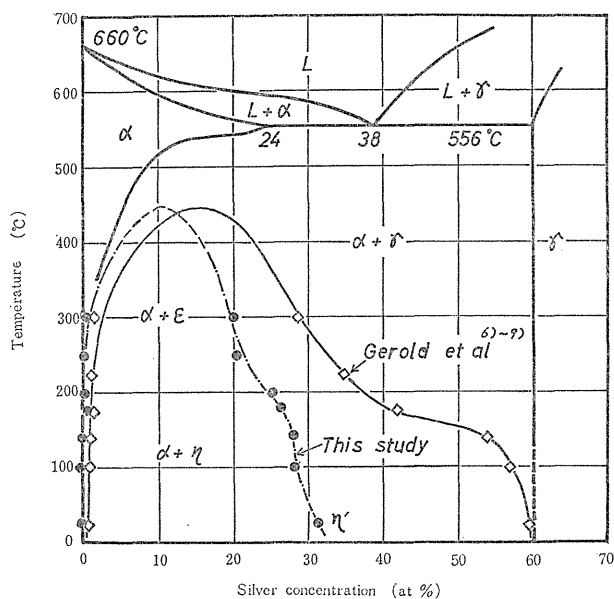


Fig. 4 Metastable miscibility gap and equilibrium phase diagram in the Al-Ag system.

系の状態図と合わせて Fig. 4 中に●印で示した。なお、参考のために Gerold らによる gap を◇印で同図中に示した。図からわかるように本実験の gap は Gerold らのそれを factor 2 程度低濃度側へずらした形になっており両者は一致しない。このような m_1 の絶対値の違いについては現在のところ必ずしも充分明らかでなく、今後この点についてさらに進んだ検討を行なう必要があると思われる。しかしながら 170~200°C で m_1 が急変する傾向はよく一致しており、この現象は Fig. 3 における Q_0' の 170~200°C での

急減現象に対応するものである。

6. 結 論

Ag 濃度の異なる三種の Al-Ag 合金を 100, 180 および 250°C で時効した時の SAS パラメーターと硬度の変化を考察してつぎの結論を得た。

- (1) 焼入直後すでに η' ゾーンが存在する。
- (2) 硬度変化はすべて G.P. ゾーンと γ' 中間相にもとづく二段硬化 (いわゆる double peak) を示す。
- (3) 180 および 250°C 時効初期の硬度の極小は ϵ ゾーンの形成以前の η' ゾーンの溶解によるものと思われる。
- (4) 積分強度 (Q_0') の値は時効中一定ではなく複雑に変化する。
- (5) それぞれの時効温度における G.P. ゾーンが準安定に存在する時期に対応する Q_0' の値から G.P. ゾーンの内外での Ag 濃度 (m_1, m_2) を求め Al-Ag 合金における G.P. ゾーンの metastable miscibility gap を決定した。本実験で求められた m_1, m_2 の絶対値は Gerold らのその約半分となったが, metastable miscibility gap の形は Gerold らのそれとよく似ている。

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) V. Gerold and W. Schweizer; Z. Metallkde, **52** (1961) 76.
- 4) V. Gerold; Physica Status Solidi, **1** (1961) 37.
- 5) M. Murakami, O. Kawano and Y. Murakami; J. Inst. Metals, **99** (1971) 160.
- 6) R. Baur and V. Gerold; Acta Met., **10** (1962) 637.
- 7) R. Baur and V. Gerold; Z. Metallkde, **52** (1961) 671.
- 8) V. Gerold, H. Auer and W. Merz; Advances in X-ray analysis, **7** (1963) 1.
- 9) H. Auer and V. Gerold; Z. Metallkde, **55** (1965) 240.
- 10) K. Hirano; Trans. JIM, **10** (1969) 132.
- 11) 広瀬, 浅野, 平野; 軽金属, **20** (1970) 589, 595.
- 12) 村上, 菊池, 河野, 村上; 日本金属学会誌, **36** (1972) 525.
- 13) 河野, 劉, 村上; 日本金属学会誌, **35** (1971) 1182.