

液体急冷されたAl-Ag合金の時効挙動

Study on Precipitation in Al-Ag Alloys Quenched from the Liquid State

山口浩一*・西川精一*

Koichi YAMAGUCHI and Seiichi NISHIKAWA

1. はじめに

液体状態より高速急冷された金属および合金の研究が非晶質合金を代表例にして近年非常に脚光を浴びてきた。従来の研究結果によれば¹⁾、液体急冷法は準安定状態を得るために使われ、この方法によって求められた状態は物理的、化学的、金属学的に興味ある性質を示している。たとえば、超伝導遷移温度の上昇、磁気的特性の向上、全率固溶状態の達成、固溶限の拡大、準安定相の形成、非晶質相の形成などが期待される。

析出合金の時効性を調べるには、まず初めに1相領域から相分解する2相領域に急冷することにより過飽和固溶体を得なければならない。急冷途中で起こる溶質原子のclusteringは急冷速度が有限である以上本質的に避けられない。実際にスピノーダル分解を起こす合金では通常の固体急冷操作($\sim 3 \times 10^4$ degree/sec)により分解を阻止することができないことが認められている^{2),3)}。

液体急冷法によればclusteringを最小限に抑えることができ、スピノーダル分解理論の出発点とされている均一固溶体からの分解のkineticsが解明される⁴⁾⁻⁷⁾。しかし、この方法によって作成された試料は数 μm くらいの非常に細かい結晶粒から成り、またその内には多くの結晶欠陥が観察される^{4),5)}。したがって急冷凝固した合金材料の時効挙動は過飽和な固溶原子や組織構造の乱れなどが相互に作用し合って複雑な挙動を示すものと予想される。

本研究では急冷速度を速くすることによって溶質原子のclusteringを抑える効果があるものとの期待のもとに液体急冷法を用いた。得られた試料の時効挙動をX線小角散乱とX線広角散乱の測定および透過電子顕微鏡観察により調べた。

2. 実験方法

用いた実験試料はAl-5.7 at % AgとAl-2.4 at % Ag合金であった。作成方法は前報⁸⁾と同じである。試料の

*東京大学生産技術研究所 第4部

液体急冷を対ピストン法⁹⁾により行った。100 mg くらいに切り出した球状試料を高真空中で高周波浮遊溶解後、鏡面に仕上げられた銀板の間にはさんで急冷し、直ちに液体窒素中に移した。この装置の急冷速度は $10^5 \sim 10^6$ degree/secと推定されている。急冷試料の形状は直径20 mm、厚さ50~100 μm の円盤状薄片であった。また通常の固体急冷法によったものと比較するため、厚さ30 μm のフォイル状の試料を縦型電気炉中で溶体化処理後塩水水中に急冷した。

X線小角散乱の測定にはKratky-Uスリットを用い、Cu K α 線によりfix-time法で行った。試料を低温装置に取り付け、このとき不必要な試料の温度上昇を極力避けるようにした。X線広角散乱の測定にはX線小角散乱を測定した試料を用いて、ディフラクトメータによりシンチレーションカウンタを使用して試料のX線回折を測定した。急冷試料を電解研磨により薄膜に作成した後、透過電子顕微鏡により組織観察を行った。

3. 実験結果および考察

(1) X線小角散乱

Fig. 1にはAl-5.7% Ag合金について、対ピストン液体急冷直後と323 Kで30分間時効したときの散乱曲線を示した。これと比較するため通常の固体急冷法、すなわち773 Kより258 Kの塩水水中に急冷したときの直後と、それを323 Kで30分間時効したものを示した。固体急冷法(Solid Quenching, S. Q.法)では $6.0^\circ(2\theta)$ 以上の高角度側まで散乱が広がり、時効すると $2.0^\circ(2\theta)$ 付近で極大を持つ散乱曲線を示した。これはG. P.ゾーンが試料中に均一に分散しているときの特徴的なX線小角散乱である。ギニエ半径は直後の5 Åから323 Kで30分間時効により7.5 Åに変化した。これに対して対ピストン液体急冷法(Liquid Quenching, L. Q.法)では図から明らかなようにS. Q.法で見られた極大をとる散乱曲線は得られなかった。低角度側で大きな散乱強度を与えており、時効しても全体のプロファイルはほとんど変化しなかった。図中の純アルミニウムによる散乱曲

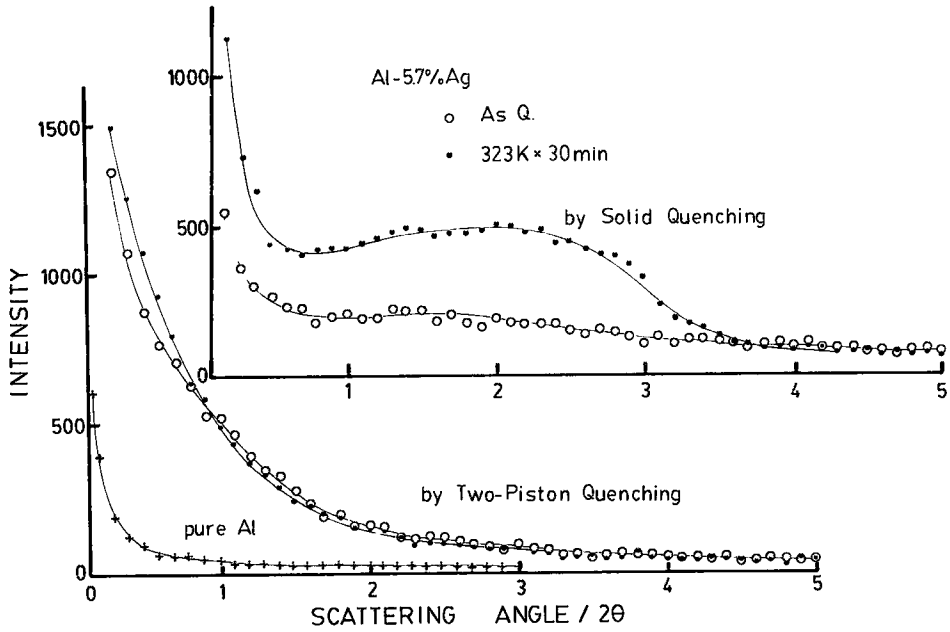


Fig. 1 Comparison of small angle X-ray scattering curves between solid quenching and liquid quenching in Al-5.7 at% Ag alloy

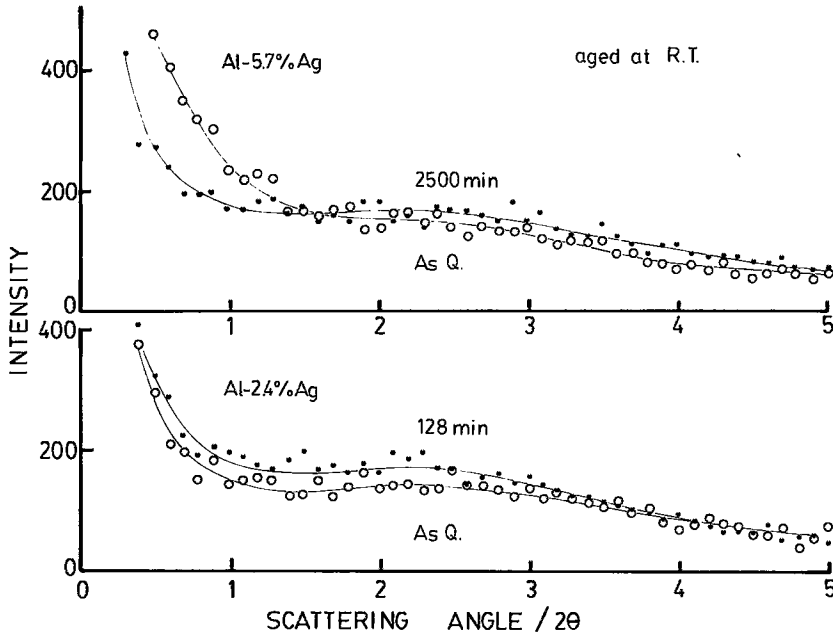


Fig. 2 Changes of small angle X-ray scattering curves in liquid quenched Al-2.4 at% Ag and Al-5.7% Ag alloys aged at room temperature

線と比べると散乱強度は全体として高く、Ag原子がG.P.ゾーンまたは中間相の γ 相の状態で析出分散していることが予想される。冷却面の温度は室温であったので、急冷後液体室素中に移す間にこれらが生じたと考えられる。しかし、S.Q.法で得られた試料では時効すること

によりG.P.ゾーンが大きくなれば、X線小角散乱の極大は低角度側に移る。このとき生じたG.P.ゾーンは均一核形成のため、その大きさは非常にそろっていて、ギニエ近似はよく成立することが知られている。一方L.Q.法で得られた試料ではギニエ近似は成立せず、ギニエ

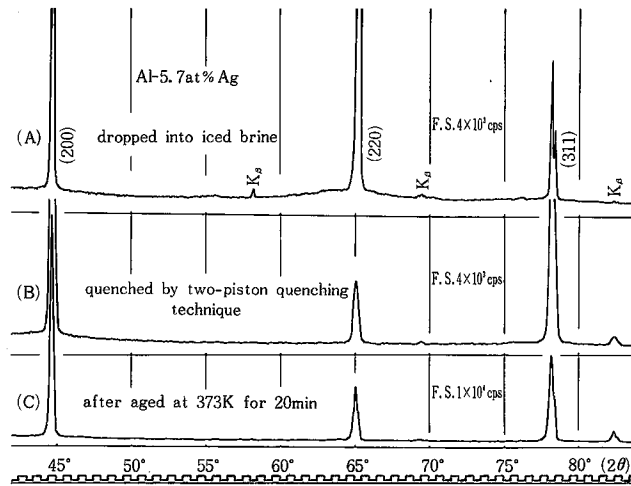


Fig. 3 Comparison of X-ray diffraction patterns between solid quenching and liquid quenching in Al-5.7 at % Ag alloy

・プロットしても直線部分は認められなかった。かりに曲線の接線の勾配よりギニエ半径を算出すると直後で 20 Å, 323 K で 30 分間時効後は 25 Å の大きさとなった。L. Q. 試料と S. Q. 試料の散乱曲線のプロファイルには極めて大きな相異点があるので、前者においてただ単に Ag 原子が大きな G. P. ゾーンとして析出している状態と解釈することできない。

Fig. 2 は Al - 5.7 % Ag, Al - 2.4 % Ag 合金の室温での時効の影響を示したものである。Fig. 1 の結果と散乱曲線のプロファイルが多少異なるのは、冷却面の状態により試料の急冷される状態が微妙に異なることによると考えられるが、この場合でも同様に低角度側において大きな散乱強度を与えている。5.7 % 合金の場合室温で 2500 分間時効すると低角度で散乱強度が減少した。このような現象は S. Q. 試料の時効過程には観察されない。またこの試料を 373 K で 1 時間以上時効してもプロファイルの変化はあまり見られなかった。

(2) X線広角散乱

試料の X 線回折の測定を室温で行った。低温装置を使用しなかった理由は、室温における時効により X 線小角散乱プロファイルの変化が現れなかったからである。5.7 % 合金の結果を Fig. 3 に示した。S. Q. 試料 A では G. P. ゾーンの存在により、主回折ピークのまわりに散漫散乱が見られ、(220) ピークにおいてはそれが顕著に観察される。これに対して L. Q. 試料 B では散漫散乱は見られない。このことは X 線小角散乱に極大を示さなかった結果と一致する。試料 C は試料 B を 373 K で 20 分間時効したもので、両者を比較すると主回折ピークの半価幅は小さくなりピークはシャープになった。その原因は次の

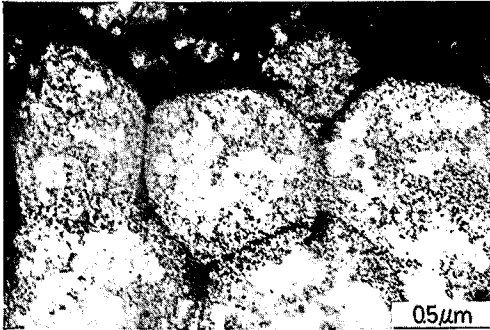
場合が考えられる。液体急冷することにより結晶が微細粒になったり、用いられた対ピストン法が溶けた液滴を二つの鏡面仕上げした銀板で高速にはさみこむ方法であるので凝固後も多少塑性変形が加えられ歪みが導入された恐れがある。したがって、試料 C では結晶粒の粗大化あるいは歪みの緩和が起きたと考えられる。試料 A, B, C とも中間相の γ' 相 (hcp) に当たるピークは存在しなかった。また試料 B において回折ピークの強度比から集合組織となっていることが考えられる。

(3) 組織観察

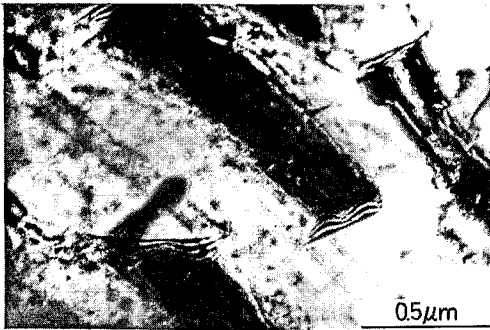
Photo. 1-(a) は 2.4 % 合金を対ピストン法により液体急冷したときの組織で、大きさが $1 \mu\text{m}$ 以下の網目構造をしている。黒い部分で囲まれた領域はお互いに小傾角の粒界を持っており、冷却面から垂直に成長した柱状晶である。粒内には球状の細かい G. P. ゾーンが見える。Photo. 1-(b) は同じ合金で得られた組織でこの場合には転位がタングリングした形をしている。この試料を 373 K で 20 分間時効した組織が Photo. 1-(c) である。結晶粒界は明瞭となり、粒の大きさは $5 \mu\text{m}$ と成長し再結晶したと考えられる。この変化は X 線回折の変化を裏付けるものである。

(5) まとめ

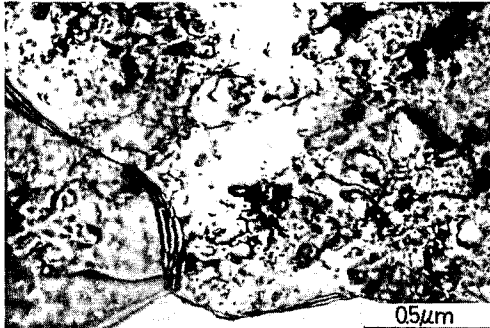
本研究において液体急冷法を利用する目的は、合金の過飽和固溶体の分解初期段階における挙動が不明となっている原因の一つである急冷中の溶質原子の clustering を抑えた系を調べることにあった。Rundman と Hilliard³⁾ は X 線小角散乱法によって Al-22at%Zn 合金を検討し、338 K 時効初期における X 線散乱強度の変化を測定することにより Cahn のスピノーダル理論¹⁰⁾ を実証し



(a) small crystalline structure



(b) tangled dislocations



(c) recrystallization of (a) or (b) during aging for 20 minutes at 373 K

Photo. 1 Transmission electron micrographs of liquid quenched Al-2.4 at % Ag alloy

た.ところが,この実験に対して優先的に成長する β_m が時効により小さくなったり,分解による変化の飽和が早く来てしまうなどの問題点があった.このような実験上の混迷は急冷中に生じた相分解が大きな要因であるとされている¹¹⁾.この合金系について Agarl と Herman⁷⁾は液体急冷法(Gun法)を用いて実験を行っている.彼らのX線小角散乱の結果は時効によって散乱曲線の極大の位置はぜんぜん変わらず,一つのcross-over-pointを示してスピノーダル理論と非常によく一致する散乱曲線の変化であるが,前報の結果¹²⁾を見ると,この合金は溶

質濃度が高いため過飽和固溶体の分解速度は室温付近でも速く,まして338 K時効の場合に上述のような散乱曲線の変化を得ることはできなかった.また単純な相分解のみの時効現象をとらえるには液体急冷法は有効な手段とは言えない側面を持っている.しかし,ピストン法よりも歪みの導入され方が少ないGun法やRoll法を用いて実験を行い,高速急冷の効果を再検討する必要があると思われる.

S. Q.法によれば過飽和固溶体の中には過剰のvacancyが凍結され,これが時効に大きな役割を果たしていることはよく知られている³⁾.今回のX線小角散乱,X線広角散乱および組織観察の結果と他の報告^{4),5)}を見る限り,結晶粒が微細化されたり,結晶内に転位などの格子欠陥が導入される場合が少なくない.これらの場所で過剰のvacancyは急速に消滅すると考えられるので,母相中には溶質原子の拡散を助ける過剰のvacancyが少なくなり室温における変化がおさえられると考えられる.したがって,急冷凝固した合金の時効挙動は溶質原子のclusteringが抑えられた均一な過飽和固溶体の相分解という単純なものではなく,組織構造の乱れなどの影響の強い複雑な過程をとる可能性がある結論される.

4. 謝 辞

本研究をするにあたり,井野助教授,七尾助手および長田助手に有益な助言をいただき深く感謝する.

(1980年5月7日受理)

参 考 文 献

- 1) P. Duwez, Trans ASM, 60 (1967) 607
- 2) M. Hillert, M. Cohen and B. L. Averbach, Acta Met., 9 (1961) 53
- 3) K. B. Rundman and J. E. Hilliard, Acta Met., 15 (1967) 1025
- 4) M. Morinaga et al, J. Mater. Sci., 9 (1974) 1385
- 5) R. Roberge and H. Herman, J. Mater. Sci., 8 (1973) 1482
- 6) H. Kähkönen, Met. Trans., 3 (1972) 739
- 7) S. Agarwal and H. Herman, Scripta Met., 7 (1973) 503
- 8) 山口, 長田, 西川, 生産研究, 30 (1978) 169
- 9) 井野, 大屋, 川野, 七屋, 並木, 吉岡, 生産研究, 28 (1975) 503
- 10) J. W. Cahn, Acta Met., 9 (1961) 795
- 11) B. Ditchek and L. H. Schwartz, Ann. Rev. Mater. Sci., 9 (1979) 219
- 12) 山口, 西川, 生産研究, 30 (1978) 229
- 13) K. Yamaguchi et al, Proc. 5th Int. Conf. Positron Annihilation (Japan 1979)