

## Al-Ag合金の初期時効の研究

Early Stage of Decomposition in Al-Ag Alloy

山口 浩一\*・長田 和雄\*・西川 精一\*  
Koichi YAMAGUCHI, Kazuo NAGATA and Seiichi NISHIKAWA

## 1. はじめに

Al-Ag合金のG.P.ゾーンに関して、電顕、X線などの測定手段により、多くの報告<sup>1)~5)</sup>がある。これらの研究に用いられた合金の濃度や時効温度は、共に高く、そのほとんどは、G.P.ゾーンの形成後の成長段階を観察するだけで、その形成段階については未解決な点を多く残している。その主な原因として、焼入れ中に起こる分解と焼き入れてから測定開始までに起こる分解を抑えることができなかつたことにあると思われる。

近年、液体状態から高速急冷する種々の方法が考えられた。Herman<sup>6)</sup>、村上<sup>7)</sup>、Käpkkönen<sup>8)</sup>らは、前者の分解を阻止しようとする高速急冷法を用い、時効過程を調べた。しかし、この方法を用いることにより冷却速度は速くなるが、反面、格子欠陥の存在や、結晶粒の微細化など複雑な要因が導入され、その時効過程を追求することには問題点が多い。従って、われわれは、この方法を用いず、特に、後者の分解、すなわち、焼き入れてから測定開始までに起こる分解を可能な限り阻止するために実験方法を改良した。従来の研究を見ると、X線小角散

乱法により正確に低温時効過程を捕えた研究は、あまり見られない。本報においては、主にAl-9.0 wt% Ag合金について低温時効の初期過程をX線小角散乱法を用いて調べた実験およびその解析結果を述べる。

## 2. 実験試料および方法

本実験に用いた試料は、99.999% Ag, 99.99% Alの地金を高純度黒鉛ルツボを用い、Ar気流中で高周波電気溶解した。X線小角散乱測定には、厚さ30 μmのシートを用いた。500°C × 100分溶体化処理後、-50°CのCaCl<sub>2</sub>水溶液中に、スプリングにより強制落下焼き入れをした。この焼き入れ試料を直ちに、-50°Cのアルコールで洗浄し、液体窒素中に移した。そして、低温カメラへのセットは、市販の装置を改良した結果、-50°Cから-100°Cぐらいの温度で短時間に完了できる。従って焼き入れてからセットするまでの間、試料はいつも-50°C以下に完全に保持されたことになる。装置の改良の細部をFig. 1に示した。時効は、アルコール浴中で行い、時効温度は25°C, 0°C, -15°Cである。X線源として、回転対陰極式X線発生装置(最大加速電圧、

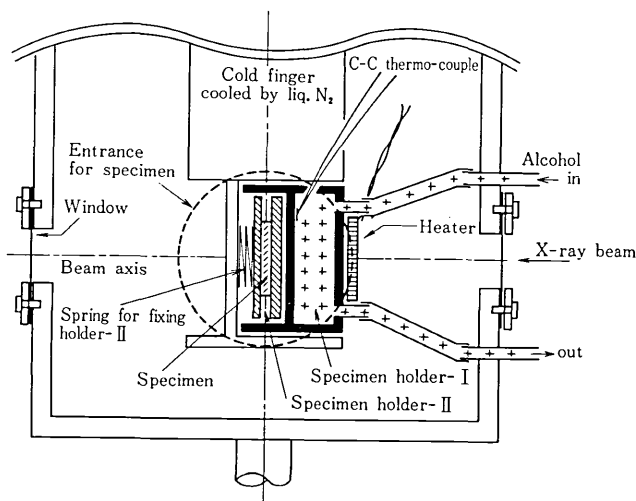


Fig. 1 A section of cold stage of improved device for small angle X-ray scattering measurement

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

電流; 60 kv, 100 mA) により, Ni フィルターを用いて Cu-K $\alpha$  線により測定した. なお小角散乱強度の測定は, Kratky 型 U スリットを使用し, ステップ幅 0.02° で Fix-Time 法により行った.

3. 実験結果および考察

(1) 予備実験 Baur と Gerold<sup>2)</sup>は, Al-6 at % Ag 合金を 140°C で時効で行い, Fig. 2 のような結果を与えている. 彼らと同じ条件で実験をした結果を図中に示した. ギニエ半径は時効に伴い増加するのに対し, 積分強度は最初から一定である. この結果は, G.P. ゾーン

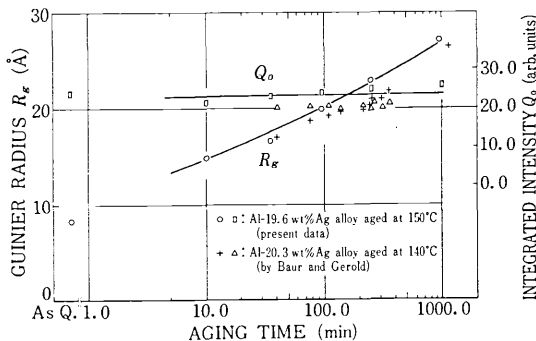


Fig. 2 A plot illustrating the change in Guinier radius  $R_g$ , and the constancy of integrated intensity  $Q_0$  for Al-Ag alloy

の粗大化過程だけを測定したにすぎないと考えられる. われわれの実験を進めるにあたって, 焼入れ試料が室温に放置される時間の影響を調べ, その結果を Fig. 3に示

した. 図より, 室温放置時間の僅かな差により, 小角散乱曲線が大きく変化することが理解できる. (e)は, 装置改良後の状態である. これを出発点として, 0°C 付近の時効の初期過程を調べた.

(2) 時効に伴う積分強度の変化 Fig. 4 (a), (b), (c)に 25°C, 0°C, -15°C の各時効についての結果を示した. 積分強度は, いずれにおいても増加していることがわかる. その間ギニエ半径は, わずかではあるが, 増大している. そして, 強度が一定になると共にギニエ半径の増大も一時止まる傾向にある.

(3) ポロド近似<sup>9)</sup>の適用 ポロド近似は, 析出粒が, 明瞭な濃度界面をもっているときに, 成立する. 従って近似の成立状態を調べるにより析出粒の濃度界面状態を予想できる. Fig. 5には, 一例として, -15°C時効の結果を示した. 積分強度が増加している間には, 成立しなくて, 一定になると成立する傾向を示している.

ところで, 過飽和固溶体の分解方法に, 核形成成長型とスピノーダル分解型が考えられている. 本実験の初期段階では, 積分強度の増加段階が認められ, その時, 析出粒の濃度界面は不明瞭な状態である結果を示している. このことより, スピノーダル分解を起こしている可能性が高い.

(4) Cahnの理論<sup>10)</sup>の適用 スピノーダル分解を起こしていると, Cahnの理論より期待される散乱強度と時効時間との関係<sup>11)</sup>は, 次のように与えられる.

$$j(\beta, t) = j(\beta, 0) \exp [2R(\beta) \cdot t]$$

式中の  $R(\beta)$  は, 波数  $\beta$  の濃度波の振幅拡大係数で,  $\beta = 0$  と  $\beta = \beta_c$  でゼロになり,  $\beta = \beta_m$  で極大を示す.

Fig. 6に 25°C 時効における散乱強度の自然対数を時効

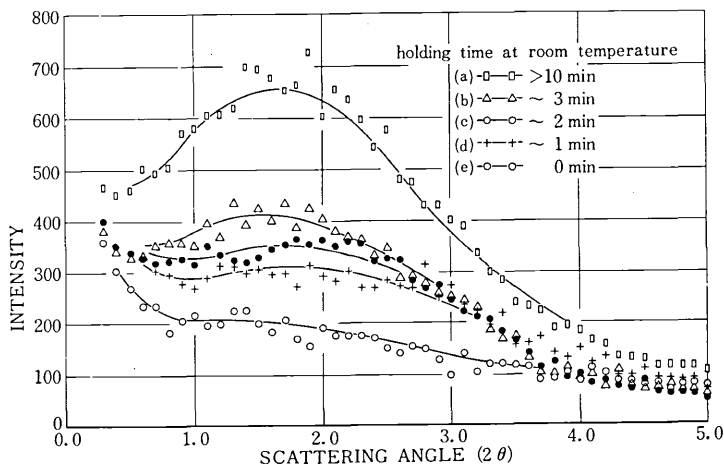


Fig. 3 The effect of holding at room temperature before measurement for Al-19.6 wt % Ag alloy as quenched

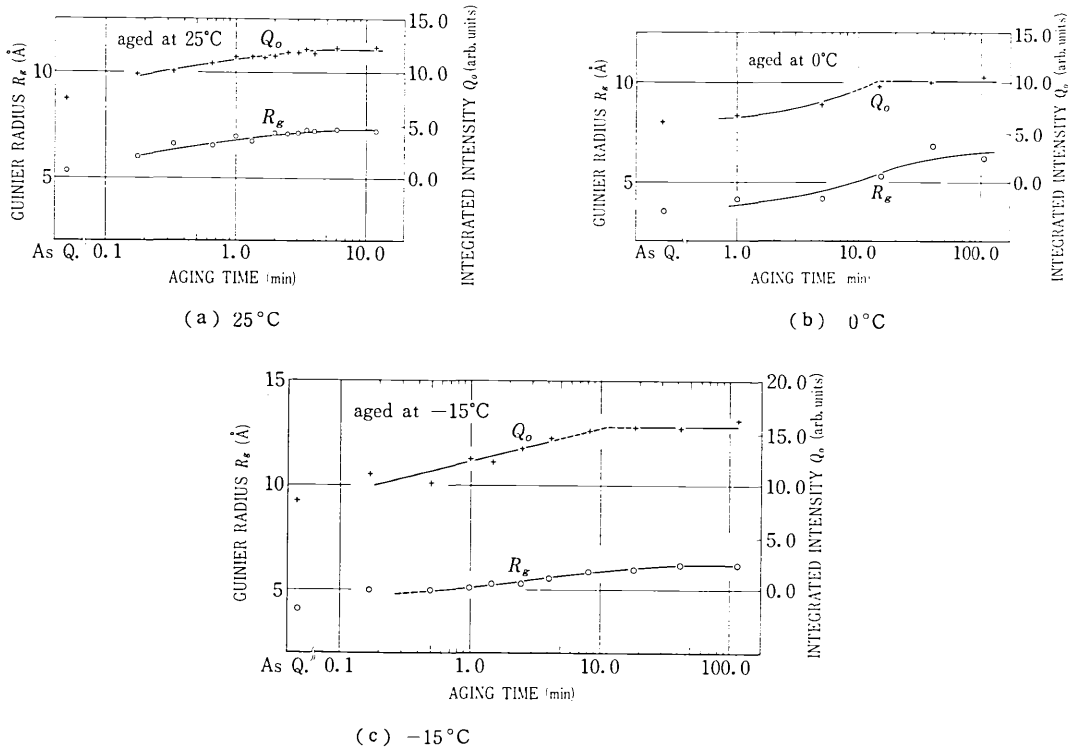


Fig. 4 Changes of integrated intensity  $Q_0$ , and Guinier radius  $R_g$  during aging for Al-9.0 wt% Ag alloy

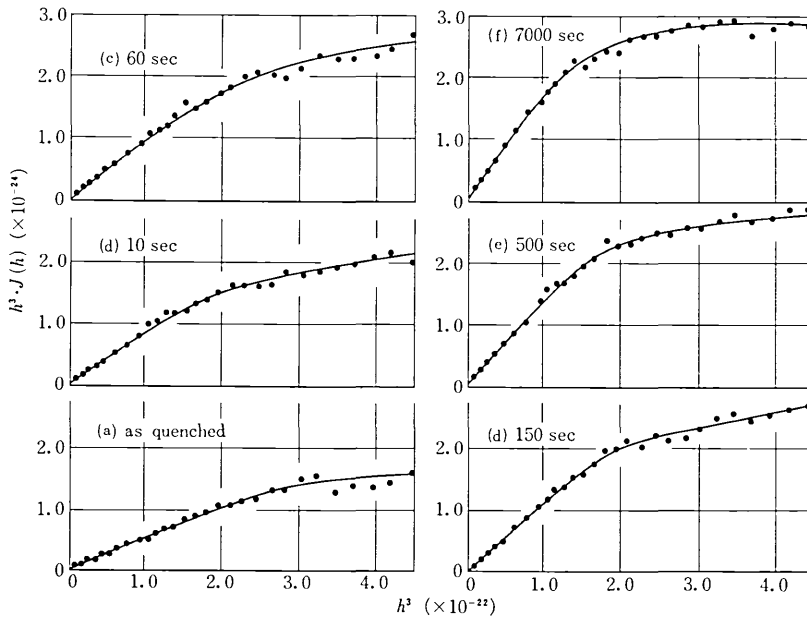


Fig. 5 The variation of  $h^3 \cdot J(h)$  as a function of  $h^3$  for Al-9.0 wt% Ag alloy aged at -15°C

研究速報

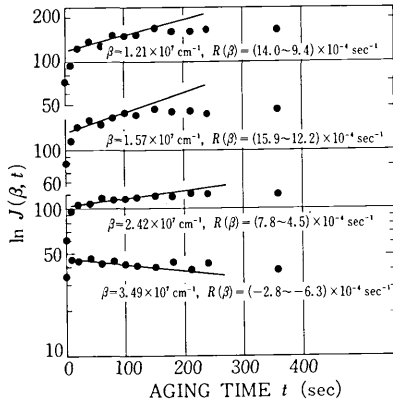


Fig. 6 Change of the scattering intensities measured at given wavenumbers for Al-9.0 wt% Ag alloy aged at 25°C

時間に対しプロットした。積分強度が増加している2期間は直線関係があり、この直線の勾配より  $R(\beta)$  を求めた。Fig. 7 に各々の温度より得られた  $R(\beta)$  を  $\beta$  に対してプロットした。優先的に成長する濃度  $\beta_m$  と臨界の濃度波  $\beta_c$  が認められる。村上ら<sup>12)</sup>は、Al-Zn 合金に関して時効温度が高くなると、 $R(\beta)$  の極大値は増大する結果を示しているが、われわれの結果は逆の傾向を示した。これは、スピノーダル分解の場合も分解速度が過飽和度と溶質原子の mobility の二つに左右される、いわゆるC曲線的と考えるならば、村上らの結果は、C曲線の nose より高温領域、われわれの結果は、nose より低温領域で求めたものと考えられるかもしれない。

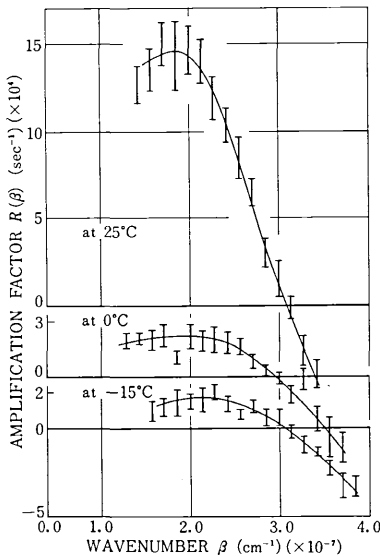


Fig. 7  $R(\beta)$  vs  $\beta$  plots of Al-9.0 wt% Ag alloy aged at -15°C, 0°C, and 25°C

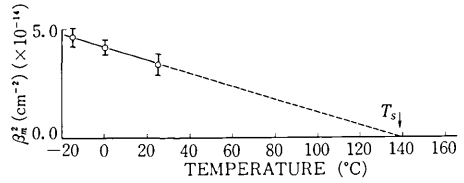


Fig. 8 Temperature dependence of  $\beta_m^2$  for Al-9.0 wt% Ag alloy

また、 $\beta_m^2$  に温度依存性<sup>13)</sup>があることより、スピノーダル温度  $T_s$  を決定することができる。Fig. 7 より、 $\beta_m$  を求め、各時効温度について Fig. 8 のようにプロットした。温度依存性より直線をゼロに外挿して、スピノーダル温度を求めると、ほぼ 140°C という値を得た。

ところで、Cahn のスピノーダル分解理論の不備を補って、Cook<sup>14)</sup> や Langer<sup>15)</sup> らが補正式を出しているが、このことについては、次の報告で議論する。

4. まとめ

Al-9.0 wt% Ag 合金について低温時効を行い、次の結果を得た。① 25°C, 0°C, -15°C 時効の初期段階において積分強度の増加段階が観察され、また、ポロド近似もこの段階では成立しなかった。② 各時効温度について振幅拡大係数  $R(\beta)$  が求まり、 $\beta_m, \beta_c$  が得られた。そして、本合金のスピノーダル温度は、約 140°C 付近に存在すると推定された。③ 以上より、本合金の低温時効の初期過程に Cahn のスピノーダル理論を適用することができた。

5. 謝 辞

本研究をするにあたり、井野助教授、七尾助手および研究室の皆様が有益な助言をいただき深く感謝する。

(1978年2月28日受理)

参 考 文 献

- 1) C.V. Walker and A.Guivier, Acta Met., 1 (1953) 568
- 2) R. Baur and V. Gerold, Acta Met., 10 (1962) 637
- 3) ibid, Acta Met., 12 (1964) 1449
- 4) S. P. Harkness et al, Phil. Mag., 19 (1969) 15
- 5) E. J. Freiss et al, Acta Met., 9 (1961) 250
- 6) R. Roberge and H. Herman, J. Materials Sci., 8 (1973) 1482
- 7) Y. Murakami et al, J. Materials Sci., 9 (1974) 1385
- 8) H. A. Kähkönen, An. Acad. Fenn. AVI 399
- 9) G. Porod, Kolloid Z., 124 (1951) 83
- 10) J. Cahn, Acta Met., 9 (1961) 795
- 11) K. B. Rundman and J. E. Hilliard, Acta Met., 15 (1967) 1025
- 12) M. Murakami et al, Acta Met., 17 (1969) 1517
- 13) J. Cahn, Trans. Soc. AIME, 242 (1968) 166
- 14) H. E. Cook, Acta Met., 18 (1970) 297
- 15) J. S. Langer, Acta Met., 21 (1973) 649