研究ノート

Al-Si 希薄合金の初期時効*

金谷 輝人**・中川 恵友***

Initial stage of aging in dilute Al-Si alloys*

Teruto KANADANI** and Keiyu NAKAGAWA***

1. 緒 言

Al-Si 合金の時効過程については、Rosenbaum らの研究¹⁾をはじめとして、これまでに多くの研究者により種々研究されている。その結果、この合金では Al-Zn, Al-Cu 合金等の場合とは異なり、GP ゾーンは形成されず、ダイヤモンド構造の Si 相のみが形成されると考えられている。また、273 K 付近の温度での前時効の際に、高温での本時効における Si 相析出の核になりうるような空孔集合体²⁾あるいは空孔を含む Si 原子クラスタ³⁾の形成等が指摘されている。これらの研究は、1 mass% Si (以下、%は mass%) 以上の濃度の合金を用いることが多く、しかも最終的に 473 K 付近の比較的高い温度での時効過程について調べられている。1% Si 以下の低濃度の合金については、Takamura⁴⁾および Kittaka⁵⁾により検討されており、Si 原子クラスタの存在が指摘された。

本研究では、0.3% 程度以下の Si を含む希薄 Al-Si 合金について、273 K 付近の温度での初期時効を、主に電気比抵抗の測定により検討した。

2. 実験方法

使用した合金は 99.99% Al と 99.999% Si の両純金属を、空气中で溶解・铸造して作成した配合成分 Al-0.1 および 0.3% Si のものである。試料の作製方法、形状、寸法等は既報^{6),7)}の通りである。なお、硬度測定用試料は歪焼鈍法により、結晶粒を直径約 5mm に粗大化させ用いた。試料は、各焼入れ温度 (T_Q) に 3.6 ks 保持した後、氷水中へ急冷し、各時効温度 (T_A) に種々の時間保持した。

電気比抵抗 (ρ) の測定は、通常の 4 端子法により行った。測定温度は 77 K で、ダミー試料を用いて補正した。また、微小硬度計を用いて、結晶粒界から充分離れた結晶中央部での時効硬化を調べた。測定荷重は 0.49

N であり、3.6 ks 以上の時効時間 (t_A) については各 8 回の測定の平均値と標準偏差を求め、2.4 ks 以下の t_A については 1~4 回の測定の平均値のみを求めた。さらに、透過電顕による時効組織の観察を行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 は、Al-0.3% Si 合金を種々の T_Q から焼入れ後、273 K で時効したときの電気比抵抗変化を示す。 $T_Q = 723$ K の場合、 ρ は最初少し増加し、その後単調に減少するのに対して、 $T_Q \leq 693$ K の曲線にはいずれも ρ の極大が認められる。この極大に達するまでの時間は、 T_Q が高いほど短いことから、 $T_Q = 723$ K の場合にも 20 s 以内の短時間の時効で極大が現れるものと思われる。なお、図は省略するが、Al-0.1% Si 合金の時効曲線にも ρ の極大が認められた。

Fig. 2 は、Al-0.3% Si 合金を 673 K より焼入れ後、233~293 K の範囲の温度で時効したときの ρ の変化である。いずれの曲線も ρ の極大を示すが、極大に達するまでの時間は、 T_A が高いほど短い。また、焼入れ直後から極大までの ρ の増加量は、 T_A が低いほど大きい。Fig. 3 は、Al-0.3% Si 合金を 673 K より焼入れ後、293

Fig. 1 Electrical resistivity changes during aging at 273 K for an Al-0.3 mass% Si alloy quenched from various temperatures.

* 日本金属学会第111回大会 (平成 4 年 10 月) にて一部発表。

** 岡山理科大学工学部 (岡山市)。Faculty of Engineering, Okayama University of Science (Okayama-shi, Okayama)。

*** 岡山理科大学大学院 (岡山市)。Graduate School, Okayama University of Science (Okayama-shi, Okayama)。

受理日: 平成 8 年 1 月 6 日

Fig. 2 Electrical resistivity changes during aging at various temperatures for an Al-0.3 mass%Si alloy quenched from 673 K.

K で時効した場合の時効硬化曲線を示す。硬度は t_A とともにわずかに増加している。また、673 K 付近の温度より焼入れ後、273 K で 50 ks 時効した Al-0.3%Si 合金試料について透過電顕観察を行った結果、この程度の t_A では Si 相の形成は認められなかった。Fig. 1~Fig. 3 の結果は、Al-Zn 合金等で GP ゾーンが形成される場合の ρ および硬度の変化の傾向^{9,11)}とよく一致する。しかし、これらの変化量はかなり小さいので不純物元素の何らかの集合体の形成、成長に起因する可能性も考えられる。そこでこの点を検討するために、99.999%Al と 99.999%Si の両純金属より作成した Al-0.3%Si 合金について $T_A = 273 \text{ K}$ および 323 K での ρ の時効曲線を求めた結果、Fig. 4 に示すように両合金とも各曲線はほぼ一致しており、273 K 時効の場合には極大が認められる。

ところで Al-Zn 合金等で GP ゾーンの溶解度限以上の温度では、溶質原子クラスタもしくは溶質原子濃度の場所的ゆらぎが形成されることが指摘されている^{9,10)}。このような場合の充分時効後の ρ の値は T_Q によらず、 T_A によって決まった一定値となるが、Al-Si 合金の場合、上述のように ρ は T_Q によってかなり異なった値となっている。以上の結果は、Al-Si 希薄合金の初期時効の際に GP ゾーンあるいは Al-Zn 合金等の場合とは異なる何らかの溶質原子クラスタが形成されていることを示すものと解釈できる。しかし、この初期時効生成物の実態を明らかにするためには、高分解能電顕観察等による微細組織の詳細な検討あるいは最近の紀の指摘¹⁰⁾にもあるように、用いるアルミニウムの純度は 99.999% ではまだ不十分で、99.9999% を用いた検討も必要かと思われる。

4. 結 言

0.3%以下の Si を含む希薄 Al-Si 合金について、主として電気抵抗の測定により初期時効過程を検討した結

Fig. 3 Micro Vickers hardness change during aging at 293 K for an Al-0.3 mass%Si alloy quenched from 673 K.

Fig. 4 Electrical resistivity changes during aging at 273 or 323 K for the Al-0.3 mass%Si alloys made of 99.999%Al and 99.99%Al. The specimens were quenched from 673 K.

果、等温時効曲線に極大が認められることおよびわずかに時効硬化することがわかった。これは、この合金の低温時効の際に GP ゾーンあるいは何らかの溶質原子クラスタが形成されることを示すと考えられる。

終わりに、電子顕微鏡の使用について種々便宜いただいた岡山理科大学総合機器センターに深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) H. S. Rosenbaum and D. Turnbull: Acta Met., 6 (1958), 653.
- 2) E. Ozawa and H. Kimura: Acta Meta., 18 (1970), 995.
- 3) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 伊藤吾朗, 糸井一博: 日本金属学会誌, 46 (1982), 78.
- 4) J. Takamura: Lattice Defects in Quenched Metals, ed. R. M. Cotterill, Academic Press (New York), (1965), 521.
- 5) T. Kittaka: J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A-II, 32 (1968), 51.
- 6) 太田陸奥雄, 山田広志, 金谷輝人, 榊原 精, 山田益男: 軽金属, 33 (1983), 212.
- 7) 太田陸奥雄, 金谷輝人, 榊原 精: 日本金属学会誌, 47 (1983), 375.
- 8) H. Terauchi, N. Sakamoto, K. Osamura and Y. Murakami: Trans. JIM, 16 (1975), 379.
- 9) 太田陸奥雄, 金谷輝人, 前田裕宣: 日本金属学会誌, 40 (1976), 1199.
- 10) 紀 隆雄: まてりあ, 34 (1995), 245.