Al-20%Ag 合金における復元

—アルミニウム合金における G.P. ゾーンの成長と復元 (第2報)—

広瀬 洋一*・浅野 和彦**・平野 賢一***

Reversion in aluminum-20% silver alloy.

—Growth and reversion of G.P. zones in aluminum alloys (2nd report)—

UDC 669.715'22 : 621.785.6.7

HIROSE Yoichi*, ASANO Kazuhiko** and HIRANO Kenichi***

The mechanism of reversion in Al-20%Ag alloy aged at 70° or 130°C for different periods was investigated by measurements of electric resistivity and proof stress.

The resistivity of aged alloys was increased to the maximum, and then, decreased. While, the proof stress was only linearly decreased. The degree of reversion was satisfactorily explained in terms of the metastable miscibility gap given by Baur and Gerold.

The diffusion processes during the reversion was analyzed in reference to the metastable miscibility gap. It was shown that the reversion was due to the transition from η into ε zone, not due to the solution of G.P. zones. The activation energy of the diffusion of Ag during the reversion was determined to be 29.0 kcal/mol by considering changes in the matrix concentration and the zone size depending upon the reversion temperature according to the metastable miscibility gap. The value was in remarkable agreement with the activation energy of diffusion of Ag in Al and Al-Ag alloy, or 29.0 and 28.9 kcal/mol, respectively. Therefore, it was concluded that the rate controlling step in the reversion of Al-20% Ag alloy was the diffusion of Ag in Al-Ag solid solution.

(Received Sept. 14, 1970)

1. はじめに

前報¹⁾において、Al-Ag 合金における G.P. ゾーンの生成および成長が Baur と Gerold²⁾ が提唱した準安定状態図に従うことを報告し、この合金においては ε および η の二種類の G.P. ゾーンが存在することを確認した。その際、低濃度領域における ε - η 遷移温度 $T_{\varepsilon-\eta}$ が Baur らの予想よりも著しく高いことが示された。Al-Ag 合金における G.P. ゾーンの復元が準安定状態図によつて支配されるかどうかはまだわかっていない。本研究では種々の時効条件下で成長せしめた G.P. ゾーンの復元挙動を調べその機構を準安定状態図と関連づけたが、合金組成によつてそれが顕著に異なることを見出した。本報は Al-20%Ag 合金の復元機構についてまず報告する。

低温時効硬化した Al-Ag 合金の硬度が二相領域の高温にもちきたされた場合にほとんど完全に焼入れ時のレベルまで低下することは以前から知られている³⁾。Al-Cu 合金の場合にはこれが G.P. ゾーンの固溶消滅によることが X 線的に確められている。しかし、Guinier⁴⁾によれば Al-Ag 合金では復元に伴つて G.P. ゾーンは消滅せず、むしろ成長する。後に Gerold とその共同研究者⁵⁻⁶⁾は X 線小角散乱、電気抵抗および硬度測定の結果に基づいて Al-Ag 合金の復元が、規則的原子配列をもつてから不規則配列の ε への変態過程であることを明らかにした。Hirano⁷⁾は広い組成範囲の Al-Ag 合金の熱力学的測定と計算とから、Al-Ag 合金において ε は時効硬化に関与せず、復元が ε - η の変態であることを確認した。

一方、Beton と Rollason⁸⁾ は Al-7.93~36.7%Ag 合金

* 昭和電工株式会社 (埼玉県秩父郡) Showa Denko K.K. (Chichibu Saitama)

** 株式会社神戸製鋼所中央研究所 (神戸市) Central Research Laboratories, Kobe Steel Ltd. (Kobe)

*** 東北大学工学部 (仙台市) Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku Univ. (Sendai)

を、125℃にて66時間時効後、種々の温度で復元処理した後の、復元量対温度の關係に2つの不連続点が現われることを示し、低温および高温における不連続がそれぞれG.P.ゾーンおよび積層欠陥の消滅によると考えた。これに対して Kelly と Nicholson⁹⁾ は Beton らが指摘している温度領域では積層欠陥は存在しないという電顕観察の結果をもつてこれに反論した。

運動論的な面からG.P.ゾーンの復元機構を明らかにしようとした研究はまだなされていない。Ohta¹⁰⁾はAl-20%Ag合金におけるG.P.ゾーンの復元に伴って大きな電気抵抗変化を観察した。BorchersとThym¹¹⁾も同様な変化を認めた。BorchersらはさらにAl-AgおよびAl-Ag-Cu合金におけるG.P.ゾーンの復元の運動論が時効温度によって異なることを示した。たとえばAl-20%Ag合金の復元のための活性化エネルギーが、100℃で時効した後では1 eV、室温で時効した後では0.6 eVであることが示されている。これらの研究者はG.P.ゾーンの復元の機構についてはとくに言及していない。

以上のようにAl-Ag合金における復元がG.P.ゾーンの消滅によるのかあるいは変態によるのか明らかでない。本研究は復元を運動論的に調べてその機構をさらに一層明らかにする目的で行なったものである。

2. 実験方法

Al-20%Ag合金は高純度素材より溶製した。化学分析の結果、Ag含量は19.5%であつた。試料の作製および引張試験ならびに電気抵抗測定の方法は前報¹⁾のとおりでである。

合金試料は540℃にて1時間溶体化処理後、0℃の水に焼入れた。試料はすべて焼入れ後、10秒以内に液体窒素に浸漬した。なお、各時効処理ごとに復元実験に必要な試料全体を同時に焼入れ、時効して熱処理のバラツキを極力防止した。時効および復元のための熱処理はシリコン油浴(70~160℃)または硝酸塩浴(170~240℃)中に行ない、浴はすべて激しくかくはんした。

Fig. 1 Strength-reversion curves of Al-20%Ag alloy aged at 130°C for 2 days, reversion temperature is indicated in the figure.

3. 実験結果

3.1 引張試験

130℃にて2日間時効したAl-20%Ag合金を160~240℃の各温度で復元処理した場合の0.2%耐力の変化をFig. 1に示す。いずれの場合も耐力ははじめ減少し、極小を経て再び上昇する。耐力の最大低下量は復元温度が高いほど大きい、最低耐力値に達するまでの時間 t_m は逆に短くなる。170℃以上の復元では耐力は焼入れ直後のレベル(矢印)より低くなる。またたとえば190℃での復元の場合、耐力値は15.8 kg/mm²まで低下した後増加するがこれは前報¹⁾で示したように、焼入れ後直ちに190℃で時効した場合と全く同様である。

Fig. 2は復元による最大耐力変化量、 $\Delta\sigma_{max}$ 、と復元温度、 T_R 、との關係を示す。 $T_R=170^\circ\text{C}$ を境として $\Delta\sigma_{max}$ が急激に増大している。 $T_R\geq 170^\circ\text{C}$ では耐力変化量は T_R によらずほぼ一定値を保つ。Betonら⁸⁾によれば、Al-20%Agを125℃で66時間時効した後の復元に伴う最大硬度変化、 ΔH_{max} はFig. 2に示すような T_R 依存性をもつ。Betonらは170℃と220℃に不連続があるととしてこの曲線を解釈したが耐力変化には明瞭な不連続は認められない。Betonらの解釈はかなり、人為的であるように思われる。第1に、220℃前後における ΔH_{max} の差は2~3であるが、実際の硬度のバラツキは5程度みこまれることが普通であつて、とくに不連続とみなす必要はない。第2にBetonら自身の測定結果によればこの不連続は7.93, 29.2および36.7%Agを含む合金では認められていない。それゆえ、 ΔH_{max} の変化は $\Delta\sigma_{max}$ と同様に T_R とともにはじめ増大してある温度以上で飽和すると解釈すべきであると考えられる。このような挙動はAl-Cu合金においても認められた¹²⁾。

3.2 電気抵抗測定

3.2.1 130℃で時効した試料の復元

耐力変化の場合と同様、130℃にて2日間時効したAl-20%Ag合金を170~220℃の各温度で復元処理した場合

Fig. 2 Maximum strength decrement vs reversion temperature relation of Al-20%Ag alloy aged at 130°C for 2 days.

の電気抵抗変化を **Fig. 3** に示す。縦軸は時効直後の値 R_0 に対する変化量 ΔR_t の百分率で示してある。いずれの温度においても電気抵抗は著しく増加し、極大を経た後減少する。復元による最大電気抵抗増加量、 $\Delta R_{\max}$ は T_R が高いほど大きく、反対に電気抵抗極大に達するまでの時間、 t_m は短くなる。 t_m は耐力がほぼ最低値になるまでの時間に等しい。

なお、焼入れ直後の電気抵抗値は **Fig. 3** のスケールでは96であり、220°Cの復元処理においてもその半分程度しか電気抵抗は変化しない。

電気抵抗復元曲線の形状は時効条件によつてじやつかん異なる。**Fig. 4** は130°Cにて1~864時間時効したAl-20%Ag合金の190°Cにおける電気抵抗復元曲線を比較したものである。時効時間が長くなるにつれて電気抵抗の極大値は小さくなり、それに達するまでの時間は長くなる。864時間時効した合金の復元曲線は他のものとじやつかん異なっているが、これは前報に示したように、この時効段階ですでに γ' 相が析出していることによると考えられる。また時効時間が長くなるにつれて、電気抵抗のピークは緩慢になり、480および864時間時効した合金の場合は電気抵抗は最大値に達した後、ほぼ一定値を保ち、 γ' 相の析出によると考えられる急激な減少に対する潜伏期に相当する部分が現われる。

Fig. 3 Resistivity-reversion curves of Al-20%Ag alloy aged at 130°C for 2 days.

Fig. 4 Effects of ageing time at 130°C on resistivity-reversion curves at 190°C.

Fig. 4 には比較のため、190°Cにおける時効曲線も示してある。時効の早い段階（120時間以前）では電気抵抗は極大を経た後、漸近的に時効曲線に近づき、最終的には一致する。しかし復元曲線においては γ' 相析出のための急激な抵抗減少に先立つ小さな極大は認められない。

3.2.2 70°Cで時効した試料の復元

Fig. 5 および **Fig. 6** は70°Cにてそれぞれ22日および120日間時効したAl-20%Ag合金の電気抵抗復元曲線を示す。復元曲線の形状、最大復元量と抵抗最大までの時間の復元温度依存性等は130°Cで時効した試料のものとほぼ同様であつた。ただし後に示すように、電気抵抗極大に達するまでの時間 t_m は時効時間が長いほど長い。

一方、70°Cにて168~2880時間時効した後、190°Cで復元処理した場合の電気抵抗変化は **Fig. 7** に示したように、時効時間によつて、130°Cで時効した場合ほど大きな変化はない。またいずれの場合も復元後期では復元曲線はその温度での時効曲線にほぼ一致する。

3.2.3 電気抵抗の極大について

Fig. 5 Resistivity-reversion curves of Al-20%Ag alloy aged at 70°C for 22 days.

Fig. 6 Resistivity-reversion curves of Al-20%Ag alloy aged at 70°C for 120 days.

すでに示したように、復元に伴い電気抵抗ははじめ増加し、極大を経て減少する。ここで最大抵抗増量量、 $\Delta R_{\max}$ について考える。**Fig. 8**は130℃または70℃で時効した Al-20%Ag 合金における $\Delta R_{\max}$ と復元温度 T_R の関係を示す。 $\Delta R_{\max}$ は T_R とともに増大するが70℃で時効した合金の場合にみられるように、160~170℃における増加が著しい。これは復元による耐力変化の傾向とよく一致する(**Fig. 2**)。また $\Delta R_{\max}$ は T_R が一定であれば時効温度および時効時間によらず、 T_R によって決まることがわかる。これらのことは Al-20%Ag 合金の復元が Baur と Gerold²⁾の準安定状態図に支配されることを強く示唆している。

一方、 t_m は時効時間に依存する。**Fig. 9**は $\Delta R_{\max}$ と t_m を130℃における時効時間に対してプロットしたものである。 $\Delta R_{\max}$ ははじめ増加するが後飽和してほぼ一定値をとるが、 t_m の対数は時効時間の対数に比例して増加する。その傾きは130℃時効においては0.57, 70℃時効においては0.53であった。

ところで前報¹⁾で示したように、Al-20%Ag 合金におけるG.P.ゾーンは時効初期を除けば次式に従って成長する：

$$R_t^3 - R_0^3 = \alpha t \quad (1)$$

ここで R_t および R_0 はそれぞれ時間 t および t_0 でのゾーン半径、 α は合金および温度によって定まる定数である。G.P.ゾーンの復元が溶質原子の拡散に律速されるとすれば、その拡散距離は第一近似ではG.P.ゾーンの半径に比例する(詳細は後述)。したがって、 β を比例定数として、

$$\sqrt{2Dt_m} = \beta R_t \quad (2)$$

が成立つ。(1)および(2)式から R_t を消去すれば次式がえられる(ただし $R_0 \approx 0$ と仮定)：

$$\log t_m = -\frac{2}{3} \log t + \text{const} \quad (3)$$

すなわち t_m の対数を時効時間の対数に対してプロット

Fig. 7 Effects of ageing time at 70°C on resistivity-reversion curves at 190°C.

すれば直線がえられ、その傾きは $\frac{2}{3}$ に等しい。一方、Baur と Gerold²⁾は(1)式に対して R_t^4 が時効時間に比例して増加することを示しているが、この場合には直線の傾きは $\frac{1}{2}$ となる。それゆえ、 $\log t_m$ と時効時間の対数との直線の傾きは0.5~0.7の間にあり、本実験の結果と一致している。すなわち、G.P.ゾーンの復元が溶質原子の拡散に律速され、復元に要する時間がゾーンの大きさによって決まることがわかる。しかし、実際の復元時の拡散は T_R による母相濃度とそれに伴うゾーン半径の変化をも考慮せねばならない。つぎにこれについて検討する。

4. 考 察

G.P. ゾーンの復元が ε - η 変態であつても、ゾーンの固溶消滅であつても、それに伴つて母相濃度が変化しなければならないから、それは溶質原子の拡散によって支配されると予想される。Heumann と Böhmer¹³⁾によれば Al-0~30at%Ag 合金における Ag の拡散のための活性化エネルギーは組成によらず一定であり、その値は28.9 kcal/molである。それゆえ、復元のための活性化エネルギーは、時効後に何らかの理由で過剰な空孔が残存していない限り、この値に等しいと考えられる。

Fig. 8 Maximum resistivity increment vs reversion temperature relation of Al-20%Ag alloy aged at 130°C or 70°C.

Fig. 9 Relation between reversion time and ageing time at 130°C.

Table 1 Data used for calculation of the diffusion coefficients of Ag during reversion.

Temp. (°C)	m'_1 (at%)	m'_2 (at%)	K (sec. ⁻¹)	R'_1 (Å)	R'_2 (Å)	t_m (sec.)	D (cm ² /sec.)
170	43.0	0.73	1.25×10^4	79.4	159.8	800	1.6×10^{-15}
180	41.0	0.74	2.21×10^4	65.1	129.6	250	3.4×10^{-15}
190	39.0	0.75	4.00×10^4	63.4	123.6	120	6.4×10^{-15}
200	37.6	0.76	7.00×10^4	61.9	119.5	60	1.1×10^{-14}
210	36.5	0.78	1.65×10^5	64.9	123.9	30	2.6×10^{-14}
220	35.2	0.79	2.90×10^5	63.5	120.0	15	4.8×10^{-14}

ここでまずみかけの活性化エネルギーを求めてみる。

Fig. 10 は電気抵抗が極大に達するまでの時間の対数と T_R の逆数の関係を示す。130°C で 2 日間時効した合金においては単一の直線がえられ、その傾きからみかけの活性化エネルギーとして 32.4 kcal/mol がえられた。70°C で時効した合金の場合、160~170°C を境として異なる 2 つのアーレニウスの関係が存在することが見出された。これは時効および復元曲線から明らかにされたように、160~170°C を境として G.P. ゾーンの状態が ϵ から η に変化することによると考えられる。高温部の直線の傾きから求めたみかけの活性化エネルギーは、70°C にて 120 および 22 日時効した合金に対してそれぞれ 31.1 および 29.7 kcal/mol であった。一方、耐力変化 (**Fig. 2**) からクロス・カット法で求めた場合の活性化エネルギーは 32.6 kcal/mol であった。このようにしてえられた復元のためのみかけの活性化エネルギーは Al-Ag 合金中の Ag 拡散のための活性化エネルギーよりも 0.8~2.9 kcal/mol 大きい。

しかし、これらの結果は Al-Ag 系における G.P. ゾーンの準安定状態図が Baur ら²⁾ の提案したような形状であるならば、復元温度による母相濃度の変化を考慮して補正する必要がある。Gerold ら³⁾ によれば Al-Ag 合金においては Ag 濃度が m_1 で半径が R_1 の球状 G.P. ゾーンが、

Ag 濃度 m_2 で半径が R_2 の球殻状の母相に囲まれている。復元温度におけるこれらの値をそれぞれ m'_1 , R'_1 , m'_2 および R'_2 とする。復元の前後において平均溶質濃度は変化しないから次式が成立つ：

$$\frac{m'_1 R_1^3 + m'_2 (R_2^3 - R_1^3)}{R_2^3} = m_0 \quad (4)$$

ただし、Al と Ag の原子半径の差を無視した。また m_0 は平均濃度であり、Al-20%Ag 合金では $m_0 = 5.9$ (原子パーセント) である。(4)式を変形すれば

$$R'_2 = \left(\frac{m'_1 - m'_2}{5.9 - m'_2} \right)^{1/3} \cdot R'_1 \quad (5)$$

一方、Gerold ら³⁾ によれば R'_1 は次式で与えられる：

$$R'_1 = \left(\frac{m_1}{m'_1} \right)^{1/3} \cdot R_1 + \frac{K}{4R_1^3} \cdot \Delta t \quad (6)$$

ただし K は G.P. ゾーン成長のための速度定数、 Δt は復元処理時間であり、今の場合 t_m に等しいと仮定する。(6)式を(5)式に代入すれば復元における Ag 原子の拡散距離 R'_2 が求まる。 m_1 , m' , m_2 , m'_2 および K の値は、Gerold ら³⁾ の結果から内挿して求めた。Al-20%Ag 合金を 130°C で 2 日間時効した場合、 $R_1 = 42\text{Å}$, $m_1 = 55.0$ であるので、これを用いて計算した結果を **Table 1** に示す。復元時の Ag の拡散係数は次式で求められる：

$$\sqrt{2D't_m} = R'_2 \quad (7)$$

これによって求めた D は **Table 1** の最後に示した。

Fig. 11 は $\ln D$ と $1/T_R$ の関係を示す。これから求めた復元のための活性化エネルギーは 29.0 kcal/mol であり、Al-Ag 合金中の Ag の拡散のそれと著しくよく一致し、Al-Ag 合金の復元が準安定状態図に従う可能性が強いことを暗示している。

一方、復元が G.P. ゾーンの溶解過程である場合、Ag の拡散距離 d は R'_2 に無関係であるとするれば、(4)式に対応して次式が成立つ：

$$\frac{m_1 R_1^3 + m_2 (d^3 - R_1^3)}{d^3} = 5.9 \quad (8)$$

前と同様、 $R_1 = 42$, $m_1 = 55.0$, $m_2 = 0.54$ を代入すれば $d = 91.2\text{Å}$ がえられる。したがって

$$\sqrt{2D't_m} = 91.2 \quad (9)$$

(9)式によって求めた D' の値を **Fig. 11** に示す。この場合、 D' は t_m の逆数に比例するから D' の温度依存性が

Fig. 10 Relation between $\ln t_m$ and $1/T_R$, showing apparent activation energy of reversion.

Fig. 11 Temperature dependence of diffusion coefficient of Ag in Al-Ag alloy during reversion, showing true activation energy of reversion to be 29.0 kcal/mol.

ら求めた活性化エネルギーは t_m の温度依存性 (Fig. 10) から求めた値 (32.4 kcal/mol) と変わらない。

Fig. 11 には Anand と Agarwala¹⁴⁾ および Heumann と Böhmer¹³⁾ による Al または Al-Ag 合金中の Ag の拡散係数の外挿値も示してある。(7)式から求めた D は後者と、(9)式から求めた D' は前者とほとんど完全に一致する。したがって、復元過程の拡散の解析に関する限り、復元が準安定状態図に従がつてゾーンの大きさ、組成および母相濃度の変化によるのかまたはゾーンの固溶消滅によるのかを断定することはできない。しかし、時効および復元に伴う耐力および電気抵抗変化が準安定状態図に従がつていること、(9)式から求めた復元の活性化エネルギーが Al-Ag 合金中の Ag の拡散のそれよりも大きいことなどから考えれば Al-20%Ag 合金の復元が、Baur と Gerold²⁾ の準安定状態図に従がうと結論してもよいと思われる。

5. 結 論

70℃または130℃にて種々の時間時効した Al-20%Ag 合金の復元挙動を引張り試験および電気抵抗測定によって調べ、その機構を検討した。えられた結果は以下のとおりである。

(1)130℃にて時効硬化した Al-20%Ag 合金を160℃以上に加熱すると耐力は減少するが、最大の耐力減少量は

170℃を境として顕著な相異を示す。これは復元が η - ϵ の変態によるとして解釈できる。

(2)70℃または130℃で時効した Al-20%Ag 合金の復元に際して電気抵抗ははじめ増加し、極大を経て減少する。電気抵抗の最大増加量と復元温度の関係は耐力変化の場合と同様であり、170℃を境として ϵ - η 変態が生じると考えられる。

(3)電気抵抗の最大値に達するまでの時間は時効時間が長いほど長い。これは復元時における拡散距離が時効時間とともに増加することによる。

(4)Al-20%Ag 合金の復元は準安定状態図に従がつた ϵ - η 変態過程であり、Ag 原子の拡散によつて律速される。復元に伴う母相濃度およびゾーンの大きさの変化を考慮して求めた復元時の拡散係数から決定した活性化エネルギーは 29.0kcal/mol であり、Al-Ag 合金中の Ag の拡散のそれに等しい。

本研究の一部は軽金属奨学会助成金によつて行なつた。記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 広瀬, 浅野, 平野, 軽金属, **20**(1970)589
- 2) R. Baur and V. Gerold, Acta Met., **10** (1962) 637
- 3) W. Köster and F. Braumann, Z. Metallk., **43** (1952) 193
- 4) A. Guinier, Z. Metallk., **43** (1952) 217
- 5) R. Baur and V. Gerold, Z. Metallk., **52** (1961) 671
- 6) H. Auer and V. Gerold, Z. Metallk., **56**(1965) 240
- 7) K. Hirano, Trans. JIM, **10** (1969) 132
- 8) R. H. Beton and E. C. Rollason, J. Inst. Metals, **86** (1957-58) 85
- 9) A. Kelly and R. B. Nicholson, Progress in Materials Science, Vol. 10, Pergamon Press, 1961, p. 149
- 10) M. Ohta, Trans. JIM, **5**(1964)174
- 11) H. Borchers and G. Thym, Z. Metallk., **60** (1969) 303
- 12) 浅野, 平野, 日本金属学会誌, 投稿中
- 13) Th. Heumann and H. Böhmer, J. Phys. Chem. Solids, **29** (1968) 237
- 14) M. S. Anand and R. P. Agarwala, Trans. AIME, **239** (1967) 1848