Al-Ag 合金のいわゆる Grain Boundary Reaction について*

渡 邊 亮 治** 幸 田 成 康***

Ryoji Watanabe and Shigeyasu Koda: A Study of the Grain Boundary Reaction of Al-Ag Alloys. The grain boundary reaction phenomena were studied microscopically on Al-Ag alloys containing 15, 20, 25 and 30 % Ag respectively, which were aged at 160°, 250°, 300°, 350° and 400° after quenching from the temperature of uniform solid solution. The rate of the growth of nodules of the grain boundary reaction was obtained from the estimation of the measured area of the total nodules, and the characteristics of the reaction were investigated. The results obtained are as follows:-(1) The grain boundary reaction is observed in all alloys we prepared. (2) As the content of Ag increases, the reaction increases (Fig. 1~Fig. 5). (3) All the matrix of alloys is not completely exchanged by the nodules of the reaction. (4) The total area exchanged by the nodules which is represented by the fraction of the reacted area to the initial one, changes with the temperature of aging, and it rises to the maximum value at a certain intermediate temperature (Fig. 6). That is, when the temperature of aging is too high, the reaction does not occur. (5) Coldworking accelerates the reaction (Fig. 1~Fig. 5). (6) The nodules of the reaction which contain perpendicularly oriented platelets of precipitate to the boundary grow anomalously large (Photo. 2, 4). (7) The lattice orientation of the nodules which is obtained from the orientation of platelets in them, is the same as the orientation of the adjacent grain bounded by a straight line (Photo. 7). (8) Some regions like the nodules of the reaction are also observed within the interior of grains after the aging proceeds (Photo. 8, 9). (9) Then we conclude that the nuclear formation of the reaction is a type of recrystallization which is nucleated by the effect of adjacent grain, but the driving force of the nodules is the energy dissipation with the growth of the particles of precipitate. So the $\gamma' \rightarrow \gamma$ transformation of the particles of the precipitate is not always accompanied only by the grain boundary reaction as Geisler has stated.

(Received December 8, 1955)

I. 緒 言

焼入後高温時効を行つた時効性合金にはしばしばその粒界から鋸状の pearlite に似た析出 (Photo. 1) を示すものがあり、これを “heterogeneous precipitation” または “discontinuous precipitation” と呼んでいる⁽¹⁾。Geisler⁽¹⁾⁽³⁾ はこれを焼入れ歪や析出の歪によつて起る一種の再結晶であると考え “grain boundary recrystallization reaction” または単に “grain boundary reaction”, あるいはこの変化の特色が平衡相析出物を含む lamellar nodule をつくることから “nodular reaction” とも呼んでいる。また最近 Turubnil⁽²⁾らは “cellular precipitat-

ion” と呼んでいる。grain boundary reaction についての報告の多くは、直接これを研究目的としたものというよ

りも、他の目的で行つた研究中での観察が多い。したがつて、その性状および機構についてはいまだ不明の點が多く残されている。

Al-Ag 系については、はじめ Geisler⁽³⁾が光學顯微鏡で観察し、時効の経過と共にすでに中間相 γ' を含む粒内のマトリックスを結晶粒界に出来た平衡相 γ を含む小さい nodule がくつ

×80×3/5
Photo. 1 Aged 160 hr
at 160°.
(30 % Ag, stretched
5 %)

て成長し、ついに全域が nodule でおきかはること、またこれによつてのみ $\gamma' \rightarrow \gamma$ の変化が完了するとした。また三

** 北海道學藝大學函館分校 ***北海道大學工學部

* 1955 年 10 月本會金澤大會に發表

(1) 輯録したものに下記がある。

R. F. Mehl & L. K. Jetter, *Age Hardening of Metals*, A. S. M., 1940, P. 342; A. H. Geisler, *Phase Transformations in Solids*, 1951, p. 387

(2) D. Turnbull, H. N. Treafis, *Acta Met.*, **3**(1955), 43.

(3) A. H. Geisler, C. S. Barrett, R. F. Mehl, *Met. Tech.*, (1943), T. P. 1557.

島氏⁽⁴⁾は微小硬度計によつて nodule の硬度変化を測定し、粒内硬度との比較を行つた。さきに著者の一人⁽⁵⁾は電子顕微鏡によつて nodule を観察し、その析出物の方位の解析から nodule は結晶粒の方位のくいちがいの大きい粒界にあらわれやすく、しかも粒界に新たな方位の核形成を伴う普通の再結晶ではなく、隣接する結晶粒を核とする再結晶現象によつて生ずることを明らかにした。今回はこれに引續き、光學顕微鏡によつて nodule の成長速度を測定すると共に、光學顕微鏡による観察を行つて、Geisler の説を吟味した。

II. 試料および実験方法

1. 試料と處理

實驗に供した試料は住友化學 KK の高純度アルミニウム地金 (99.99%) に純銀地金を、Ag 15, 20, 25, 30% を目標に添加熔鑄し、10 mm 角の金型に鑄込み、鍛造および壓延によつて厚さ 1.5 mm の板にしたもので、試片形状は 70 mm×7 mm の短冊型にした。その試片を 550° で 5 hr

Table 1 Samples prepared for estimation of the rate of growth of grain boundary reaction.

Nominal composition (Chemical composition)	Mark	Cold working by tension
20 (17.93%)	20 A 20 B 20 C	0 % 2.5 % 5 %
30 (30.54%)	30 A 30 B 30 C	0 % 2.5 % 5 %

2. 組織現出法

試片の顯微鏡組織を出すには電解研磨によつた。電解液は無水アルコール對過塩素酸の比が 5:1、電圧は 10V。研磨された試片はそのまゝで組織を現出するので、特に腐蝕の必要はない。

3. 成長速度測定法

この實驗では同一粒界から個々に發生した nodule はやがて併合し相互の區別がつかなくなるので、成長速度を個々のものについては測定することは出来ない。よつて加工の不均一性を考慮して試片の中央部に任意に數點をえらび、その部分の顯微鏡寫眞をとり (倍率はフィルム上で 14.2 倍) これを擴大して planimeter で nodule の總面積を測り、全視野に對する比を、各時効時間に對して求めた。なお測定の際、試片の表面と内部との核生成の差、および電解研磨 (腐蝕) によるその後の成長への障害の有無につき豫め實驗を行つたが、殆んど影響を認めなかつた。この實驗に供した試片の grain size は約 1120 (n/cm^2) であつた。

(4) 三島, 本誌, 18(1954), 165.

(5) 幸田, 竹山, 北大工學部彙報, 第 7 號 (1952), 250

III. 實驗結果

1. 成長速度の測定結果

Table 2 および Fig. 1~6 に示してある。圖および顯

Table 2 Reacted fraction versus time at 160° of No. 30 alloys.

Time(hr) sample	40	80	160
30 A	—	0.09	—
30 B	—	0.26	—
30 C	0.26	0.48	0.60

微鏡觀察の結果から、一般に Ag 濃度の大きいものは變化の開始が早く、成長もまた速いことが判る。焼入後の加工の影響は明らかに加工度大なるものほど

變化が早く起り、その後の成長速度も大きいことが判る。時効温度の影響は加工度の等しいものについては、時効温度の上昇に伴つて變化の開始はすみやかであり、成長速度も次第に大きくなつていく。しかし

Fig. 1 Fraction reacted versus time at 300° of No. 20 alloys.

Fig. 2 Fraction reacted versus time at 350° of No. 20 alloys.

Fig. 3 Fraction reacted versus time at 300° of No. 30 alloys.

Fig. 4 Fraction reacted versus time at 350° of No. 30 alloys.

Fig. 5 Fraction reacted versus time at 400° of No. 30 alloys.

nodule の最終 fraction の値 (どの位の割合まで nodule でおきかわるか) は 300° までは次第に増加するに對し、300° 以上では反對に減少してくることが判る。これは 30 A について各時効温度で約 80 hr 時効したものの fraction を示す Fig. 6 について一層明白となる。このことは No.

20 についても同様で 160°, 400° で時効した No. 20 では nodule の面積はきわめてわずかであつて測定出来ないほ

Fig. 6 Fraction reacted versus temperature of 80 hr ageing of 30 A alloys.

どであるのが、300°, 350° 130 hr 時効ではそれぞれ 6%, 2% となる。

一般に nodule は時効時間と共に成長しその面積を増大するが、段々成長がおそくな

り、相當時間後には成長が停る。したがつていずれの場合にも試片全體が nodule によつておき代るようなことはなかつた。この實驗では 300° で時効した No. 30 C の 18% が最大であつた。もちろんこの fraction % は試片の grain size にもより grain が非常に細かい時は大きくなることが考えられ、したがつて試片全體が nodule によつておき代ることもあり得ると思うが、反對に grain が大き

い場合には成長速度が大きくても fraction は仲々大きくならないことは注意さるべきである。實際二三の比較的小さい grain のものについて行つた實驗でも同様の結果を得ており、逆に特に粗大化したもので

×440×3/5
Photo. 4 Aged 243 hr at 300°. (25 % Ag, stretched 5 %)

はnoduleの数が少くfractionは極めて小さくなつた。いずれにしても試片全部が必ずしも nodule によつておき代るものではないことは確かである。

2. 顯微鏡による nodule の形態觀察の結果

nodule の advancing, boundary は時効温度の上昇につれて次第に凹凸を減ずるよ

うに思われる。また 160° で初めには light phenomena としてあらわれる。

nodule 内の析出物は粒界ではやゝ大きく次第にある方向のものが巨大になつてゆく。巨大な析出物の方位は一方向および2方向で、粒界とは直角に出るものが多いが (Photo. 3, 7) 他に三方向 (Photo. 2, 3) のもの、粒界とは平行をなすものおよび nodule の兩側に出るもの (Photo. 6) も觀察された。巨大な析出物はほとんど直線状

に平行に並んでいるが、中には必ずしも平行ではなくいく分彎曲しているものも觀察される (Photo. 4, 5)。またしばしば boundary reaction と類似のものが粒内に觀察され、(Photo. 8, 9) この中では異常に成長した析出物が一方または二方向に並んでいるのが認められた。なおこれは焼入後加工したものに著しく見られるが、何等加工しない

×260×3/5
Photo. 2 Aged 81 hr at 300°. (25 % Ag, stretched 5 %)

Photo. 3 Same as Photo. 2

×260×3/5
Photo. 5 Aged 280 hr at 250°. (30 % Ag, no stretched)

Photo. 6 Same as Photo. 5.

×260×3/5
Photo. 7 Aged 128 hr at 400°. (30 % Ag, stretched 5 %)

Photo. 8 Same as Photo. 5.

×260×3/5
Photo. 9 Aged 128 hr at 350°. (30 % Ag, stretched 2.5 %)

ものにもあらわれることがある。恐らくこれは焼入歪、または加工歪の集中したところから起つた析出を伴つた再結晶現象であろう。nodule 内の析出物の方位については前述のように著者の一人⁽⁶⁾がすでに報告したけれども、この實驗でも隣接粒内の方位と一致していることが再確認された (Photo. 7)。

400° で時効したものでは No. 20, No. 30 共に粒内の析出物は Photo. 10, 11 のような様相を呈してくる。すなわ

ち共に nodule の数が少く、成長もわずかでかつ粒内の析出物は球状化してきている。なお各 grain によつて變化

×80×3/5
Photo. 10 Aged 128 hr
at 400°.
(20 % Ag, stretched
2.5 %)

×80×3/5
Photo. 11 Same as
Photo. 7

に遲速のあることも認められる。また nodule 内の析出物がいく分彎曲しているのは安定な析出物の一部分にすでに凝集が起つているためであろう。

VI. 考 察

grain boundary reaction によつて生じた nodule は、そこに存在する大きい板状析出物の方位より判断して、隣接した結晶粒 (成長の起らない方の側) の方位と同じことが、本実験によつて再確認された。これは加工したアルミニウムを焼鈍した時に Beck⁽⁶⁾が観察した粒界移動(strain induced grain boundary migration) の場合と全く同じ関係であるから、本実験の Al-Ag 合金もその場合と同じく、粒界に接した部分の歪エネルギーの差を driving force とし、隣接結晶粒を再結晶核として歪の大きい方の粒内に發達してゆく一種の再結晶現象と見做される。たゞいまの場合は、こうした一種の再結晶現象である粒界移動が、過飽和固溶體において行われる點に特色がある。このことは本來擴散速變の大きい粒界が、すでに小さい析出物のある粒内を進行することになるため、丁度オーステナイトより

パーライトが形成される時と同じ機構で、そこに大きい平板状析出物が形成されることになる。その際の析出に伴うエネルギー變化も大きい析出物の出た状態の方が安定なので、このエネルギー變化も、粒界移動(再結晶)の driving force として作用するであろう。否むしろ nodule 形成の初期を除き、この方がいわゆる grain boundary reaction の nodule の成長に大きい作用をしていると推察される。その理由は顯微鏡的觀察によれば、平板状析出物の方位が粒界に直角に近いものほど nodule の發達が著しいことと、また粒内析出物が相當發達すれば ($\gamma' \rightarrow \gamma$ といふように) nodule の成長が停止することからそう考えられる。

V. 結 論

焼入後高温時効を行つた 15~30 % Ag を含む Al-Ag 合金に見られる grain boundary reaction の nodule の成長速度の測定、および光學顯微鏡による觀察を行つた結果次の諸點が明瞭になつた。

- (1) boundary reaction の nodule は鋸状にあらわれるが、Ag 含量の多いものほど成長が著しい。
- (2) これと類似の現象は時効後期において粒内にも屢々あらわれ、特に焼入後加工したものは著しい。
- (3) nodule の成長速度は 300° までは漸次増大するが、それ以上では次第に減少してくる。
- (4) 焼入後加工したものは時効初期に成長を促進させるが、後期においてはあまり大きな影響はない。
- (5) 成長速度は結晶粒の大小に支配されるが、試片全面が成長部分によつておき代るとは限らない。したがつて Geisler が時効の際の析出のうち $\gamma' \rightarrow \gamma$ の變化が粒界反應を起すことによつてのみ起り得るとしたのは訂正されなければならない。

終りに高純度アルミニウムを提供下つた住友化學株式會社およびこの實驗の遂行を熱心に援助された佐々木勲君に感謝を致します。なおこの研究の費用の一部は文部省科學研究助成補助金よりの支辨によるものである。

(6) P. A. Beck & P. R. Sperry, J. Appl. Phys., **21** (1953), 150.