Ag に 富 む Ag-Al 合 金 の 時 効 析 出*

長 浜 勝 介** 平 野 賢 一***

Katsusuke Nagahama and Ken-ichi Hirano : Precipitation in Ag-rich Ag-Al Alloys. Precipitation in Ag-rich Ag-Al alloys was studied by means of hardness, electrical resistivity and X-ray diffraction measurements and optical microscopy. The results are summarized as follows :

(1) In electrolytically polished Ag-5.7 wt% Al and Ag-6.5 wt% Al alloys just after quenching from 550°C into iced water, many thin striations were observed. But such striations were not observed in Ag-3.0 wt% Al, Ag-5.0 wt% Al and Ag-7.7 wt% Al alloys. Mechanical polishing of the former two alloys after quenching increased the number of the striations. In the latter three alloys the striations also appeared when they were mechanically polished after quenching. The formation of the striations was found to correspond to the appearance of the *cph* diffractions of X-ray.

(2) In Ag-5.7 wt% Al alloy which was quenched and aged at 230°C, fresh striations which were thinner than those in as-quenched alloys were observed. The fresh striations are considered to be a metastable *cph* ζ' phase. As the ageing proceeded, the equilibrium μ phase precipitated on these striations and in the grain boundaries.

(3) In Ag-5.7 wt% Al alloy, from the beginning of ageing at 300° or 400°C, growth of the equilibrium μ phase from the grain boundaries in to the grain as well as on the striations was observed. With growth of the μ phase the remaining striations disappeared gradually.

(4) Both the precipitations of the ζ' and μ phases brought about an increase in hardness and electrical resistivity.

(Received May 22, 1968)

I. 緒 言

Al に富む Al-Ag 合金の時効析出過程においては GP ゾーン、中間相 γ' および平衡相 γ が生成し、さらに γ' は積層欠陥に核生成すること、 γ の析出は粒界反応型であることなどが知られている。しかし、Ag 側 α 固溶体からの時効析出については大日方⁽¹⁾による状態図の研究以外にはなされていない。しかし Ag 側固溶体では鈴木効果の存在が報告され⁽²⁾、また Al と Ag の原子半径はほとんど等しいので、Ag 側合金の時効析出を Al 側合金のそれと比較することはきわめて興味深い。本論文では電気抵抗、硬さ、X線回折の測定、および光学顕微鏡観察の結果を報告する⁽³⁾。

** 東北大学工学研究科；現在、株式会社日本軽金属総合研究所 (Graduate School, Tohoku University, Sendai; now, Nippon Light Metal Research Laboratory, Kambara)

*** 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai) .

* 1967 年 10 月本会札幌大会にて発表

II. 実 験 方 法

99.99% 純度の Ag および Al を活性炭素を被覆剤として大気中で溶解し、金型へ鋳込んで Table 1 に示す組成

Table 1 Composition of the specimen

Alloy	Al (wt%)
A 3	3.0
A 5	5.0
A 6	5.7
A 7	6.5
A 8	7.7

の合金を作製した。冷間鍛造の後、真空焼鈍によつて均一化した。試料は直径 1 cm、高さ 1 cm の円柱と、直径 0.4 mm の線とした。線試料は電気抵抗測定に用い、他のすべての実験は円柱試料で行なつた。電気抵抗は直流電位差計を用

(1) M.Hagiya and I.Obinata : Anniversary Volume, Sci.Rep.Tohoku Imp.Univ.Ser.I, (1936), 715.

(2) M.E.Fine and A.A.Henderickson : Trans. AIME, 221 (1961), 107.

(3) 透過電顕観察の結果について後報の予定である。

いて測定し、硬さの測定は微小硬度計(荷重 1000 g)で行ない、各試料につき六ヶ所の測定を行なつて平均値をとつた。X線回折は Cu-K α 線によるものをディフラクトメーターによつて測定した。組織観察のための腐食液は無水クロム酸の水溶液に硫酸を数滴加えたものを用いた。電解研磨液はエチル・アルコール(70) + 過塩素酸(20) + グリセリン(10)である。

III. 実 験 結 果

1. 電 気 抵 抗

Fig.1 は A 6 試料の電気抵抗 - 温度曲線である。電気抵抗の変化量は焼入直後の値に対する百分率で示してある。

Fig.1 Resistivity vs. temperature curve of Ag-5.7 wt% Al alloy

Fig.2 Isothermal ageing curve of Ag-5.7 wt% Al alloy quenched from 550°C and aged at several temperatures

この結果は大日方⁽¹⁾によるものとよく一致している。

Fig.2 は A 6 合金を 550°C から水焼入れした後、種々の温度で時効したとき、それぞれの時効温度で測定した電気抵抗の変化を示す。**Fig.3** は Fig.2 の結果より求めた等時時効曲線であり、短時間の時効では 230°C および 360°C 付近で抵抗の増加速度が速いが、長時間の時効ではこれらのピークは一つに合体するようである。これより 230°C 付近で準安定相が生成することが推測できる。

2. 組織観察および X 線回折

(1) 焼入れ直後

A 6 合金を 550°C から水焼入れ後、電解研磨したときの

Fig.3 Isothermal ageing curve of Ag-5.7 wt% Al alloy quenched from 550°C

組織を **Photo.1** (a) に示す。大きな焼鈍双晶とともに細かい striation が多数見られる。この試料では fcc に属する回折線のみが得られた。この試料を焼入れ後、エメリー紙で磨いた後バフ研磨すると、**Photo.1** (b) のように striation が非常に増加する。この場合には fcc の回折線以外に cph の回折線が得られ、striation が cph の構造を有していることがわかった。しかし同じ試料を約 100 μ の厚さに薄くしたものを焼入れた後電解研磨すると striation はほとんど見られないことがわかった。薄い試料は厚いものにくらべて焼入れ歪が小さい。したがってバルク試料に生じた striation は焼入れ歪に関連しているものと考えられる。A 3, A 5 および A 8 試料を水焼入れた後、電解研磨したものでは striation はほとんど見られなかつた。その一例を **Photo.1** (c) に示す。550°C で $\alpha + \gamma$ の 2 相共存領域にある A 7 試料を焼入れた場合には **Photo.1** (d) のように striation が見られた。いずれの合金においても焼入れ後、エメリー紙で磨き、さらにバフ研磨を行なつたものには striation が見られた。**Photo.1** (e) はその一例で A 5 試料においてエメリー紙によるキズに沿つて細かい striation が現われている。

(2) 低温時効

A 6 試料を焼入れた後、電気抵抗の等時時効曲線に現われた低温側のピークに対応する 230°C で時効すると striation が増加した。**Photo.2** (a) は 130 時間時効したもので striation は焼入れ直後より細かく密になつている。またこの試料では粒界や striation の部分にわずかながら平衡相と思われる析出物が観察された。**Photo.2** (b) は A 6 試料を 500 時間時効したものであるが、striation が太くなつてい

る。1000 時間時効すると β -Mn 構造に属する回折線が現われ、粒界や striation に析出した相は平衡相 (μ 相) であ

(3) 高温時効

A6 合金を 550°C から水焼入れした後、電気抵抗の等時

A6

A6

A5

A7

A5

Photo.1 Microstructure of as-quenched alloys

- (a) Ag-5.7 wt% Al alloy quenched from 550°C and electrolytically polished ($\times 100$)
- (b) Ag-5.7 wt% Al alloy quenched from 550°C and cold-worked with mechanical polishing ($\times 400$)
- (c) Ag-5.0 wt% Al alloy quenched from 550°C and electrolytically polished ($\times 400$)
- (d) Ag-6.5 wt% Al alloy quenched from 550°C and electrolytically polished ($\times 550$)
- (e) Ag-5.0 wt% Al alloy quenched from 550°C and cold-worked with mechanical polishing ($\times 400$)

Photo.2 Microstructure of Ag-5.7 wt% Al alloy quenched from 550°C and aged at 230°C

(a) 130 hr ($\times 400$) (b) 500 hr ($\times 400$)

ることがわかった。A7 試料を 230°C で 500 時間時効した場合にもやはり striation が太くなるのが観察された。A3, A5 および A8 合金では 230°C で 500 時間時効しても striation は形成されなかつた。

時効曲線の高温側ピークに対応する 400°C で時効すると μ 相の粒界析出が観察される。

Photo.3 (a) は 3 時間時効したものである。粒界析出物は粒内に向かつて带状に互いに平行に成長する。Photo.3 (b) は 3 (a) と同じ処理をしたものであるが、striation の部分にも μ 相が析出していることがわかる。この析出物が μ 相であることは X 線回折によつて確かめられた。Photo.3 (c) および 3 (d) では A6 合金の 400°C での長時間の時効によつて析出物が成長し、striation が消滅してゆくことが示されている。Photo.3 (d) は平衡状態に近いものであり、徐冷試料についての Photo.3 (e) (550°C より室温まで約 1 ヶ月間で徐冷) とよく似ている。Photo.3 (e) では striation は全く見られない。**Photo.4** (a) は A6 合金を焼入れ後エメリー紙で研磨して表面に加工を与えてから、400°C にて 2 時間時効したものである。加工せずに 400°C で時効した場合の Photo.3 (a) および (b) と比較してわかるように、平衡相の析出は粒界においてのみであり、粒内には striation だけがみられる。Photo.4 (b) は 5 時間時効したもので、striation 部分での析出が多く見られ、230°C 時効の Photo.2 (b) とよく似ている。

低温時効で生じた striation が高温で復元して消えるか、あるいは高温でも存在し得るかどうかを調べるため、230°C で 100 時間時効して striation を細かく生成させた A6 合金を 400°C に加熱した。短時間では Photo.4 (a) とほとんど同じように粒界では平衡相、粒内では striation のみがみられる。低温時効

で生じた striation は高温でただちに消滅するものでないことがわかった。Photo.4 (c) は 400°C で 5 時間保持したもので、これは Photo.4 (b) とよく似ている。なお、striation は平衡相の生成とともに次第に消滅してゆくことがわかった。

3. 硬 さ の 測 定

Fig.4 は A6 試料を 550°C から水焼入れした後の時効

IV. 考 察

Photo.3 (a)~(d) Microstructure of Ag-5.7 wt% Al alloy quenched from 550°C and aged at 400°C (a) 3 hr ($\times 100$); (b) 3 hr ($\times 400$); (c) 24 hr ($\times 400$); (d) 368 hr ($\times 400$); (e) Microstructure of Ag-5.7 wt% Al alloy slowly cooled from 550°C to room temperature ($\times 550$)

焼入れ後の加工および時効によつて striation が生成することは本合金についてはこれまでに報告されていない。しかし、きわめて類似した状態図をもつ Cu-Si 合金については本研究の結果とよく似た現象が報告されており^{(4)~(7)}, striation が *cph* 構造を有することも確かめられている。

合金の組成による striation の生成の有無は Cu-Si 合金について Hoffman ら⁽⁸⁾ が提唱した準安定状態図を本合金にも適用することによつて説明できる。Fig.5 において 450°C 以上での $\alpha/\alpha+\zeta$ および $\alpha+\zeta/\zeta$ の相境界線を低温まで外挿すると点線で示すように低温での ($\alpha+\zeta$) の 2 相共存準安定領域が得られ

Photo.4 (a) and (b) Microstructure of Ag-5.7 wt% Al alloy quenched from 550°C and aged at 400°C, after cold-worked with mechanical polishing (a) 2 hr ($\times 400$); (b) 5 hr ($\times 400$); (c) Microstructure of Ag-5.7 wt% Al alloy quenched from 550°C and aged 5 hr at 400°C, after aged 100 hr at 230°C ($\times 550$)

硬化を示す。200°C 以下の低温時効ではほとんど硬化しないことがわかつた。230°C 時効では約 20 時間後に硬化しはじめる。Photo.2(a) で示したように 230°C では約 100 時間まではほとんど striation のみが見られるゆえ、この硬化は striation によるものと考えられる。しかし 500 時間では Photo.2(b) で示したように μ 相が析出するので、この段階の硬化は μ 相によるものと考えられる。290°, 350°C および 400°C での時効硬化は組織観察からわかるように μ 相によるものと考えられる。

る。striationが生じた A6 および A7 合金の組成はいずれもこの領域内に入っているが、striationが見られなかつた A3, A5 および A8 合金はこの領域に入っていない。した

- (4) C.S.Smith : Trans.AIME, **137**, (1940), 312.
- (5) C.S.Barrett : Trans.AIME, **188** (1950), 123.
- (6) G.A.Dreyer and D.H.Polonis : Trans.AIME, **221** (1961), 1074.
- (7) M.B.Kasen, R.Taggart and D.H.Polonis : Can. Met.Quart., **4** (1965), 269.
- (8) W. Hoffman, J. Ziegler and H. Hanemann : Z. Metallk., **42** (1952), 55.

がつて、A6 および A7 合金は過飽和状態において、 μ 相が析出する以前に ζ 相の析出のために好都合な条件が与え

Fig.4 Hardness vs. ageing time curve of Ag-5.7 wt% Al alloy quenched from 550°C and aged at several temperatures

Fig.5 Stable and metastable phase diagram of Ag-Al alloy showing the relation between alloy composition and appearance of the striations

られれば、 $\alpha + \zeta$ の 2 相共存準安定状態になるだろう。これらの合金では積層欠陥エネルギー γ が低く、たとえば A6 合金では $\gamma = 1.5 \text{ Gb} \times 10^{-3} \text{ erg/cm}^2$ であり⁽²⁾、積層欠陥密度は $\alpha = 85 \times 10^{-3}$ である⁽⁹⁾。これは *fcc* 結晶の (111) 面の約 12 枚に 1 枚の割で積層欠陥を含む面が存在することを意味する。したがって、高温から焼入れた場合、焼入れ歪によつて完全転位が分解して積層欠陥が導入されやすい。しかもこれらの合金は上に述べたように ζ 相を析出して準安定状態になる傾向が強いので、積層欠陥は *cph* 構造の ζ 相の核となるであろう。加工すれば積層欠陥は、さらに多量に生成され、 ζ 相の核の数が増えるので striation の数

が増える。これらの合金を焼入れ後、230°C で時効すると細かい striation が生成してゆくことが示されたが、400°C の時効では焼入れ直後に存在していた striation のみが見られ、新たに細かい striation が生成されることはなく、ただちに平衡相 (μ 相) の析出が起こることが示された。これについては Fig.5 に関連して Fig.6 のような自由エネ

Fig.6 Free energy vs. composition curve (schematic) for α -, μ - and ζ -phase of Ag-Al alloy

ルギー温度曲線を想定して説明することができる。200°C 付近では (b) のように合金の組成は α - μ 共通接線の接点 A と α - ζ 共通接線の接点 B の両方よりも高濃度側に位置しているので *cph* 構造を有する ζ 相が準安定的に形成できる。A6 合金中に焼入れ歪によつて *cph* 構造を有する積層欠陥が豊富に形成され、時効によつて過飽和な母相から溶質原子がこれらの部分に拡散してくると、これらは安定化され ζ 相に似た準安定相、すなわち ζ' 相とも呼ぶべきものになると考えられる。Photo.2(a) はこのような状態であろう。200°C 近傍で長時間時効した場合には ζ' 相がさらに安定化し β -Mn 構造の μ 相へと変化する。Photo.2(b) はこの状態であろう。高温の 400°C では Fig.6(a) で示すように A6 合金の組成は接点 A と B の間に位置するので ζ' 相の形成は期待されず、過飽和母相から μ 相が直接析出することになる。しかし、400°C での時効以前の処理の間に形成された striation のあるものは μ 相の核となり得ることがわかった。 μ 相の成長によつて母相中の溶質濃度が減少すると多くの striation は不安定となつて次第に消滅する。

電気抵抗の等時時効曲線にみられる二つのピークのうちの低温側のものは ζ' 相、高温側のものは μ 相によるものと考えられる。長時間経過すると最終的には μ 相のみが析出した状態になるのでピークは一つになる。本合金が通常の

(9) L. Delehouzee and A. Deruyttere : Acta Met., 15 (1967), 727.

析出型合金と異なる点は平衡相の析出によつて電気抵抗が増加することである。A6 合金の平衡状態図における位置をみるとわかるように、平衡析出物と母相の体積は大体、1:1 の割合であるため、電気抵抗には母相のみでなく析出相の性質が大きく効いているものと思われる。しかも μ 相はダイヤモンド構造に近い β -Mn 構造を有するのでその電気抵抗は高いと考えられ、しかもそれが粒界中や粒内を横切つて大きく析出しているため、これによる電気抵抗の増加が溶質原子の減少による母相の抵抗減少に打ち勝つて、全体としての電気抵抗が増加するものと考えられる。

V. 結 論

(1) Ag-5.7 wt% Al および Ag-6.5 wt% Al 合金を高温から焼入れて電解研磨した試料では striation が観察された。Ag-3.0 wt% Al, Al-5.0 wt% Al および Ag-7.7 wt% Al 合金ではこのような striation は見られなかつた。

(2) 焼入れ後、エメリー紙で研磨して表面を加工すると、Ag-5.7 wt% Al および Ag-6.5 wt% Al 合金では striation が増加し、また Ag-3.0 wt% Al, Ag-5.0 wt% Al および Ag-7.7 wt% Al 合金にも striation が見られた。Ag-7.7 wt% Al 合金以外の面心立方合金ではこのような striation の出現に伴つて *cph* 構造に対応する X 線回折線が現われた。Ag-7.7 wt% Al 合金 (*cph*- ζ 相合金) に生じた striation が他の合金のように特定の結晶構造を有するものか、

あるいは変形双晶であるのか、判別することができなかつた。

(3) Ag-5.7 wt% Al 合金を焼入れた後、230°C で時効すると非常に細かい striation が形成する。これは *cph* 構造を有しており、 ζ' 相とでも呼ぶべき準定相と考えられる。さらにこの温度で時効を続けると粒界中および striation 部分に平衡相 μ の析出が起こるのが認められた。

(4) Ag-5.7 wt% Al 合金を 300°あるいは 400°C で時効すると ζ' 相の形成はなく、ただちに μ 相が粒界から粒内へ向かつて成長してゆく。この μ 相は striation 上にも形成される。しかし μ 相の成長とともに残つている striation が次第に消滅してゆくことがわかつた。

(5) 平衡相 μ の析出はどの温度でもまず粒界に起こり、また粒内では striation 部分で起こる。すなわち μ 相は均一析出せず常に不均一析出することが明らかになつた。

(6) ζ' および μ 相の析出によつて電気抵抗および硬さが増加した。

(7) 以上のように本合金での ζ' および μ 相の時効析出過程は Al 側 Al-Ag 合金での γ' および γ 相のそれとかなり似た点がある。しかし本合金では GP ゾーン形成の兆候は認められなかつた。

最後に、本研究の実験の一部を担当された吉田隆幸氏(現在、愛知製鋼株式会社)に謝意を表す。なお本研究の一部は文部省科学研究費による総合研究の分担研究として行なつたものであり、研究代表者幸田成康教授に深く感謝する。