Al-9 at% Mg 合金の時効特性におよぼす微量添加元素の影響*

馬 場 義 雄**

Yoshio Baba : Effect of Small Amounts of Additional Elements on Aging Characteristics of an Al-9 at% Mg Alloy. Effects of 0.1 at% Cr, Zr, Fe, V, Ag, Be, Cd, In, Si, Ge, Sn and 0.01~0.5 at% Cu on aging characteristics of an Al-9 at% Mg alloy have been studied by measurements of electrical resistivity and hardness and electron microscope observations.

The rate of clustering in Al-9 at% Mg alloy is remarkably decreased by the addition of more than 0.03 at% Cu. In the Cu-bearing alloys two kinds of cluster exist : the one is composed of Mg and Al atoms, and the other includes Cu atoms. The latter exists even above 100°C, in which the former is easily dissolved.

Transition elements such as Cr, Zr, Fe and V retard slightly the clustering, but accelerate precipitation at higher temperatures.

The effects of Ag, Be, Cd and In on aging kinetics are also similar to the case of those transition elements, except that these elements prevent the formation of precipitate-free zones and produce a finer dispersion of precipitates.

It seems that Si, Ge and Sn do not have the trace-element effect on the clustering and the precipitation in Al-9 at% Mg alloy.

(Received December 1, 1971)

I. 緒 言

Al 合金の時効特性が微量添加元素の影響でかなり変化することはよく知られている。そして、Al 合金の時効におよぼす添加元素の影響について非常に数多くの研究がなされてきた⁽¹⁾⁽²⁾。しかしながら、最近に至るまでも Al-Mg 合金に関しては、Ag 添加の効果^{(3)~(6)}を除いて、あまり興味ある報告が得られていない。Ag 添加は、100°~250°C で Al-Mg 合金を時効する際、その過飽和固溶体の分解を促進し、そしてかなりの硬度増加をもたらす。最近、Al-10 wt% Mg 合金の時効におよぼす Cd と Ag 添加の影響に関する論文⁽⁷⁾によると、その析出過程が Cd と Ag の同時添加により著しく促進されることが見出されている。

Al-Mg 合金の時効におよぼす添加元素の影響について

** 住友軽金属工業株式会社 研究部 (Research Laboratory of the Sumitomo Light Metal Industry Ltd., Nagoya)

* Trans. JIM, **13**(1972), 76 に掲載 ; Al-Mg 系合金の時効と応力腐食に関する研究(第1報)

(1) A. Kelly and R.B. Nicholson : *Progress Mat. Science*, B. Chalmers, Editor, Pergamon Press, Vol. 10 (1963), p. 289.

(2) 藤川, 平野, 馬場 : 金属学会会報, **7**(1968), 494.

(3) I.J. Polmear and K.R. Sargent : *Nature*, **200**(1963), 669.

(4) Y. Murakami, O. Kawano and H. Tamura : *Trans. JIM*, **5**(1964), 147.

の研究が他の時効性合金と比較して少ない理由としては、多分、この2元合金の時効硬化特性が劣っていることによるものと思われる⁽⁸⁾。しかしながら、このような研究は、5 at% Mg 以上の Al-Mg 合金における粒界アタックと析出の様子にある種の密接な関連があるところから⁽⁸⁾⁽⁹⁾、耐応力腐食の観点から実用上非常に重要である。

そこで、本実験は Al-9 at% Mg 合金の時効と析出におよぼす微量添加元素の影響を研究するために行なった。

II. 実験方法

本実験に使用した基合金は Al-9 at% Mg 合金で、これに 0.1 at% の Cr, Zr, Fe, V, Ag, Be, Cd, In, Si, Ge, Sn および 0.01~0.5 at% の Cu が添加された。使用地金は 99.99% Al, 99.9% Mg および他の高純度金属である。試料の化学組成を **Table 1** に示す。

合金を 450°C で 24 hr の均質加熱後 380°C で 6 mm 厚さまで熱間圧延し、その後 2 mm 厚さまで冷間圧延した。

(5) J.H. Auld : *Acta Met.*, **16**(1968), 97.

(6) 井藤, 松浦, 渡辺 : 金属学会誌, **33**(1969), 1227.

(7) F.J. Kievits and A.J. Zuithoff : *5. Internationale Leichtmetalltagung Leoben*, (1968), p. 179 Dusseldorf : Aluminium-Verlag Gmb H.

(8) E.C.W. Perryman and G.B. Brook : *J. Inst. Metals*, **79**(1951), 19.

(9) P. Brenner and W. Roth : *J. Inst. Metals*, **74**(1948), 159.

Table 1 Chemical compositions of additional elements to Al-9 at% Mg alloys*

Additional element (at%)	Chemical analysis	
	(wt%)	(at%)
None	—	—
Cr 0.1	0.19	0.10
Zr 0.1	0.29	0.09
Fe 0.1	0.21	0.10
V 0.1	0.20	0.11
Ag 0.1	0.43	0.11
Be 0.1	0.04	0.12
Cd 0.1	0.51	0.12
In 0.1	0.44	0.10
Si 0.1	0.10	0.10
Ge 0.1	0.29	0.11
Sn 0.1	0.39	0.09
Cu 0.01	0.02	0.01
Cu 0.03	0.06	0.03
Cu 0.05	0.13	0.05
Cu 0.1	0.26	0.11
Cu 0.3	0.70	0.30
Cu 0.5	1.2	0.51

* Mg 8.4±0.1 wt%

この板からビッカース測定試片として5 mm 幅×20 mm 長さのもの、電気抵抗測定用に1.2 mm 直径×200 mm 長さの線を作成した。

各試片を400°および450°Cで3 hr 溶体化処理後氷水中に焼入れた。ある場合には、450°Cからの焼入れを130°Cの油浴で30 sec 中断した。時効は-25°Cのエチルアルコールおよび130~200°Cの油浴で行なった。

時効処理直後3 sec 以内に試片を液体窒素に移し、電位差計法で電気抵抗測定を行なった。硬度測定は時効処理後できるだけ早く室温(約20°C)空気中で行なった。通常の方法で薄膜を作成し、電顕観察を行なった。

III. 実験結果

Fig.1に400°Cから焼入れたAl-9 at% Mg合金の-25°Cでの等温時効におよぼす添加元素の影響を示す。基合金において、抵抗は時効中増加するが、急降下をともなう抵抗ピーク(クラスターの臨界サイズ)はみられない。この

Fig.1 Effect of additional elements on the isothermal aging at -25°C for Al-9 at% Mg alloy quenched from 400°C

Mg原子のクラスタリングによる抵抗増加⁽¹⁰⁾の速度は0.1 at% Cr, Be, Cd, Ag, In およびとくに0.03 at%以上のCu添加によりかなり減少する。

Fig.2に450°Cから焼入れたAl-9 at% Mg合金の-25°Cでの等温時効におよぼす焼入れ中断効果および代表的添加元素の影響を示す。基合金および0.1 at% Ag, Be含有合金においては、初期時効中の抵抗増加の速度が、450°Cからの焼入れを130°Cで30 sec 中断することにより著しく減少する。0.1 at% Cuの添加は450°Cから焼入れしてもその初期時効を制止する。

Al-Mg合金のクラスターは温度を上げると容易に分解固溶するので、約100°Cで抵抗の減少が観察されることはよく知られている⁽¹⁰⁾。Fig.3に400°Cから焼入れたAl-9 at% Mg合金の130°Cでの等温時効におよぼす添加元素の影響を示す。0.05 at%以上のCuを含む合金を除く大部分の合金において、時効により抵抗は減少するが、その減少速度は0.1 at% Cr, In, Be, AgあるいはCdの添加により小さくなる。0.05 at%以上のCuを含む合金においては、抵抗は初期のわずかな降下後時効とともに増加する。この抵抗の増加は450°Cから焼入れた試片において

Fig.2 Effects of quench-interruption and typical additional elements on the isothermal aging at -25°C for Al-9 at% Mg alloy quenched from 450°C

Fig.3 Effect of some additional elements on the isothermal aging at 130°C for Al-9 at% Mg alloy quenched from 400°C

(10) C.Panseri, T.Federighi and S.Ceresare : Trans. Met.Soc.AIME, **227** (1963), 1122.

より明瞭に観察される。Fig. 4 に 450°C から焼入れた Al-9 at% Mg 合金の 130°C での等温時効におよぼす焼入中断効果と代表的添加元素の影響を示す。0.1 at% Cu 含有合金の抵抗は時効とともに増加し、急降下をとまなう抵抗ピークが存在する。一方、基合金および 0.1 at% Ag, Be 含有合金では単調に抵抗が減少する。前者の抵抗増加速度および後者の減少速度いずれも焼入れ中断により著しく低下する。Fig. 5 に 450°C から焼入れた Al-9 at% Mg-0.1 at% Cu 合金の各温度での等温時効曲線を示す。一見して、最大抵抗に到達するまでの時間および抵抗の最大増加量が時効温度の低下とともに増加するのが明らかである。これらの結果から、Al-9 at% Mg-0.1 at% Cu 合金のクラスタリングの見かけ活性化エネルギーは $E_m = 0.9 \pm 0.1$ eV と推定される。

つぎに、高温における析出挙動を電気抵抗と硬度測定により検討した。Fig. 6 に 400°C から焼入れた Al-9 at% Mg 合金の 130°C での長期等温時効におよぼす添加元素の影響

を示す。約 100 hr の長い潜伏期間後突然抵抗が減少する。この抵抗の減少すなわち結晶粒内での β' および β (Mg_2Al_3) の析出⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ は 0.1 at% の Cr, V, Fe, Ag の添加により促進されるが、0.1 at% Sn では促進されない。逆に 0.1 at% Cu の添加により遅らされるようである。Fig. 7 に 400°C から焼入れた Al-9 at% Mg 合金の 130°C での時効硬化におよぼす添加元素の影響を示す。時効硬化の速度は 0.1 at% の Cr, Zr, Ag, Be の添加により増加するが、0.1 at% の Cu 添加によりわずかに減少する。Fig. 8 に 400°C あるいは 450°C から焼入れた Al-9 at% Mg 合金の 200°C での時効硬化におよぼす添加元素の影響を示す。0.1 at% Ag, Be の添加は硬化速度のみならず時効硬化の量をも増大する。Ag 含有合金の硬化量はなおさらに 450°C からの焼入によっても増大する。0.1 at% の Cr, Zr の添加は硬化速度を増すが、時効硬化の量を増大することはない。

Fig. 4 Effects of quench-interruption and typical additional elements on the isothermal aging at 130°C for Al-9 at% Mg alloy quenched from 450°C

Fig. 5 Isothermal aging curves at various temperatures for Al-9 at% Mg-0.1 at% Cu alloy quenched from 450°C

Fig. 6 Effect of some additional elements on the prolonged isothermal aging at 130°C for Al-9 at% Mg alloy quenched from 400°C

Fig. 7 Effect of some additional elements on the age-hardening at 130°C for Al-9 at% Mg alloy quenched from 400°C

- (11) A.H.Geisler, C.S.Barrett and R.F.Mehl: Trans. AIME, **152**(1943), 201.
- (12) M.Feller-Kniepmeier, K.Detert and L.Thomas: Z.Metallk., **55**(1964), 83.

Fig. 8 Effect of some additional elements on the age-hardening at 200°C for Al-9 at% Mg alloy quenched from 400°C or 450°C

IV. 考 察

以上の実験結果から Al-9 at% Mg 合金のクラスタリング速度が 0.03 at% 以上の Cu 添加により著しく減少することが明らかになった。この発見に対してつぎの三つの説明が試みられよう。

(1) Cu 原子は、Mg 原子および空孔と直接相互作用をもたないが、凍結空孔濃度の減少をもたらす sinks の増大により、そのクラスタリングを遅くする。

(2) Cu 原子は、Mg 原子とは直接相互作用をもたないが、空孔との大きな結合エネルギーにより Mg 原子に結合する空孔濃度を減少することによって、そのクラスタリングを遅くする。

(3) Cu 原子は、Mg 原子および空孔と直接相互作用をもち、Mg, Cu 原子およびかなりの量の空孔を含むもう一つのクラスターを形成することによって、そのクラスタリングを遅くする。

Table 2 に示した結晶粒度測定結果および電顕観察より、0.3 at% 以下の Cu が Al-9 at% Mg 合金において転位、亜粒界、粒界などの空孔の有効な sinks を増すとは結論づけられない。一方、Cu 原子が Mg 原子-空孔間の結合エネルギーよりも大きな結合エネルギーをもつことはほとんど期待できない⁽¹³⁾。したがって、Al-9 at% Mg-Cu 合金の

Table 2 Grain size of Al-9 at% Mg alloys containing additional elements. Wire specimens solution-treated at 400°C

Additions (at%)	Grain size (mm)	Additions (at%)	Grain size (mm)
None	0.1~0.2	Si 0.1	0.1~0.2
Cr 0.1	0.02	Ge 0.1	0.1~0.2
Zr 0.1	0.03	Sn 0.1	0.1~0.2
Fe 0.1	0.05	Cu 0.01	0.1~0.2
V 0.1	0.04	Cu 0.03	0.1~0.2
Ag 0.1	0.1~0.2	Cu 0.05	0.1~0.2
Be 0.1	0.1~0.2	Cu 0.1	0.1~0.2
Cd 0.1	0.1~0.2	Cu 0.3	0.10
In 0.1	0.1~0.2	Cu 0.5	0.05

クラスタリング速度は大部分、Mg, Cu 原子、空孔間の相互作用により律速されると結論するのがもっとも妥当と思われる。この点を確認するために、450°C から焼入れした Al-9 at% Mg 合金の等時焼鈍におよぼす Cu と二、三の添

Fig. 9 Effect of Cu and some additional elements on the isochronal annealing for Al-9 at% Mg alloy quenched from 450°C

Photo. 1 Microstructures of wire specimens for Al-9 at% Mg and the alloys containing 0.1 at% Cu or Be water-quenched from 400°C and aged at 130°C for 30 days (× 400)
(a) None, (b) Cu 0.1 at%, (c) Be 0.1 at%

(13) J. Takamura : *Physical Metallurgy*, R. W. Cahn, Editor, North-holland Publish, Co., (1965), p. 681.

Photo.2 Thin foil electron microstructures of Al-9at% Mg and the alloys containing 0.1at% Cu or Be aged at 130°C for 30 days after the water-quenching from 400°C ($\times 4000$)
(a) None, (b) Cu0.1at%, (c) Be0.1at%

Photo.3 Thin foil electron microstructures of Al-9at% Mg and the alloys containing 0.1at% Cu or Be aged at 130°C for 30 days after the direct-quenching from 400°C ($\times 4000$)
(a) None, (b) Cu0.1at%, (c) Be0.1at%

加元素の影響について調査し、その結果を **Fig.9** に示した。基合金および 0.1at% Cr, Ag, Be 含有合金には最初の抵抗ピークしかないが、0.05at% Cu 含有合金では二つの抵抗ピークが観察される。この第2の抵抗ピークは 0.1at% Cu 添加によりかなり増大し、最初の抵抗ピークよりも高くなる。したがって、この第2の抵抗ピークは Cu 原子を含むクラスターによるものと推察される。これはまた、約 0.1at% Cu を含む Al-Mg-Cu 合金の平衡状態図⁽¹⁴⁾ において β 相以外に T 相 (Al_6CuMg_4) が存在することによ

ても暗示される。Cu 原子を含むクラスターは 100°C 以上でも存在し、その低温における易動度は比較的小さい。もし、この種のクラスターがかなりの量の空孔を含むならば、Al-Mg 合金のクラスタリング速度は Cu の添加により減少する。Cu の作用についてのこの説が証明されるにはより一層の実験が必要であろう。

Cr, Zr, Fe, V などの遷移元素ならびに Ag, Be, Cd, In もまた Mg 原子のクラスタリングをわずかに遅くするが、高温における β' あるいは β の析出を促進する。この場合、析出による時効硬化量は後者の元素によって増大するが、遷移元素によっては増大しない。その理由を明らかにするために、線および板試片の組織観察を行なった。Photo.1

(14) H.Hanemann und A.Schrader : *Ternäre Legierungen des Aluminiums*, Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf, (1952), p.73.

に Al-9 at% Mg および 0.1 at% Cu, Be 含有合金線の 400°C 水焼入れ後 130°C×30 day 時効後の顕微鏡組織を示す。

Photo. 2 および **Photo. 3** に同一合金の 400°C から水焼入れあるいは直接焼入れ後 130°C×30 day 時効後の薄膜電顕組織を示す。基合金では、粒内の多くの析出物の分布以外に粒界に沿って precipitate-free zones が認められる。析出物の分布は直接焼入れにより非常に不均一になり、数も少なくなる。Cu 含有合金においては、析出物分布は少し粗いようであるが、直接焼入れによりほとんど影響を受けない。Be 含有合金の析出物は基合金よりも細かく、分散もより均一で、これが時効硬化の著しい増大 (Fig. 7) につながっている。この合金の組織では、precipitate-free zones および直接焼入れの効果も認められない。同様な組織が 0.1 at% Ag, Cd, In を含む合金において観察された。以上の結果は、Be, Ag, Cd および In の諸元素は溶質原子-空孔対あるいはそのクラスターとして存在し、Al-9 at% Mg 合金の β' 析出物の異種核中心として作用することを暗示している。

一方、**Photo. 4** の Al-9 at% Mg-0.1 at% Cr 合金の薄膜電顕組織からは、焼入温度でも安定な Cr 系の微細な不溶性化合物が空孔の有孔な sinks としてのみならず粒内で不整合析出物 (incoherent precipitates) の主な核形成場として作用することが推察される。したがって、Al-9 at% Mg

合金の時効におよぼす Cr, Zr, Fe および V などの遷移元素の影響は、転位、亜粒界、粒界およびその界面が凍結空孔濃度を減少する sinks として作用したり、不整合析出物の優先核形成場として作用する不溶性化合物などの格子欠陥の増大によりうまく説明できる。

最後に IV A 族元素とくに Si の添加の影響を考察してみる。Fig. 10 に 450°C から焼入れした Al-1.5 at% Mg, Al-5 at% Mg および Al-9 at% Mg 合金の等時焼鈍におよぼす 0.1 at% Si の影響を示す。5 at% Mg 以上を含む Al-Mg 合金のクラスタリングおよび析出は 0.1 at% Si の添加によって影響を受けないようである。これは Si と Mg 原子が強い結合エネルギーを持ち、Al-Mg 合金中で Si-Mg 対を形成して Si の微量元素効果を失うことにより説明される。この場合、Si-Mg 対の形成による Mg 量の減少は 5 at% 以上の大量の Mg 量に比べれば無視しえよう。一方 0.1 at% Si を含む Al-1.5 at% Mg 合金は、その抵抗曲線で約 100°C の小さなピークならびに 200°C を越えて急激な低下がそれぞれ Mg-Si 対のクラスタリングと Mg_2Si の析出を示すところから⁽¹⁵⁾、結果的には、Si が微量添加元素の効果をもつ合金としてよりもむしろ 3 元時効硬化型合金とみなすべきである。したがって、上記の結果 Fig. 1, Fig. 6 および Fig. 10 から、高 Mg の Al-Mg 合金の時効は、空孔との結合エネルギーが大きいゆえに⁽¹³⁾、その顕著な微量

Photo. 4 Thin foil electron microstructures of Al-9 at% Mg-0.1 at% Cr alloy (a) water-quenched from 400°C and (b) aged at 130°C for 7 days. Note the insoluble Cr-rich compounds in as-quenched state

Fig. 10 Effect of 0.1 at% Si on the isochronal annealing for Al-1.5 at% Mg, Al-5 at% Mg and Al-9 at% Mg alloys quenched from 450°C

(15) C. Panseri and T. Federighi : J. Inst. Metals, 94 (1966), 99.

元素効果が期待されるにもかかわらず、微量の Si, Ge および Sn によって影響されないと結論される。

V. 結 論

実験の結果、Al-9at% Mg 合金の時効特性が 0.1at% Cr, Zr, Fe, V, Ag, Be, Cd, In およびとくに 0.03at% 以上の Cu 添加により影響されるが、0.1at% の Si, Ge および Sn によっては影響されないことが明らかになった。

Cu 含有合金においては、溶質原子のクラスタリングが

0°C 以下で非常にゆっくり起こり、また、2 種類のクラスターが存在する。一つは Mg と Al 原子からなり、他は Cu 原子を含むものである。この後者のクラスターは、前者が簡単に分解固溶する 100°C 以上においても存在する。

Cr, Zr, Fe および V などの遷移元素は、クラスタリングを少し遅らせるが、高温における析出を促進する。Ag, Be, Cd および In の影響も、これらの元素が precipitate-free zones の形成を防止し、析出物のより微細な分布をもたらす以外は、遷移元素の場合に似ている。