

低濃度 Al-Ag 合金の時効硬化

金 谷 輝 人

岡山理科大学工学部機械工学科

(1991年 9 月30日 受理)

1. 緒 言

Al-2 元合金の時効については、これまで数多くの研究が行われている。しかし、これらの研究の多くが 10 mass% 以上の比較的濃度の高い合金についてであり、硬化の原因となる GP ゾーンの形成・成長等の変化が急速に起こるため、初期の変化は余り詳細には検討されていない。また、これらの研究において熱処理を施す段階の試料の厚さは、実験方法によってかなり大きく異なっている。たとえば X 線小角散乱実験の場合には 0.1 mm 程度、硬度測定の場合には 1 mm あるいはそれ以上であろう。

先に著者ら¹⁾は、種々の温度から焼入れ後、室温で時効した Al-Zn 合金についての硬度測定による研究から、この合金においては余り高くない焼入れ温度の場合の室温時効後の Vickers 硬度は、結晶粒の場所により異なることを見出した。この結果は、転位等の結晶内部の空孔消滅場所 (sink) のほかに、結晶表面が有効な sink として作用し、時効に寄与する空孔の数が時効中に減少することにより、結晶粒界の近傍、試料表面においては GP ゾーンが充分成長しないことによると解釈された。これは厚さの薄い (100 μm) 試料では、より厚い (200 μm) ものよりも、同条件の熱処理のもとで、GP ゾーンの析出量が少ない^{2),3)} という実験結果により支持されている。これらの研究は Al-Zn 合金についてであるが、上記の解釈が合理的であるなら、他の時効性合金についても同様な結果が得られることは充分期待できる。

Al-Ag 合金は典型的な時効硬化性合金の一つであり、Al-Zn 合金の場合と同様に時効の初期に球状 GP ゾーンが形成されることが知られている^{4),5)}。この研究では、できるだけ硬化の初期過程を調べれるように 1 mass% 程度の低濃度 Al-Ag 合金を用い、時効硬化に及ぼす試料表面および結晶粒界の影響について微小硬度測定および電気抵抗測定により検討した結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 試 料

使用した合金は 99.996 %Al および 99.999 %Ag の純金属を高アルミナるつぼ中にて、空气中で溶解して作成した、配合成分 Al-1 および 1.5 mass%Ag のものである。得られた

15 mm ϕ 、長さ150 mm のインゴット (ingot) は723 K で180 ks 均一化焼鈍し、皮むき後723 K で厚さ 5 mm の板まで熱間鍛造し、さらに723 K の中間焼鈍を行いながら冷間圧延により1.1 mm および0.5 mm 厚のストリップ (strip) にした。これら各厚さのストリップよりそれぞれ硬度測定用および電気抵抗測定用試料を作製した。各測定用の試料の形状、寸法等は既報^{6),7)}の通りである。なお、硬度測定用試料は、歪焼鈍法による結晶粒をさしわたし 5 mm 程度に粗大化させてから用いた。

2.2 熱 処 理

溶体化処理は773 K で既報⁷⁾のようなアルミニウム・ブロックの割れ目に試料を取り付け、3.6 ks 保持した後、各焼入れ温度 (以下、 T_Q と略記) まで炉中冷却し、 T_Q で3.6 ks 保持した。

溶体化処理後は氷水中へ試料を手で素早く移す操作により焼入れを行った。ただし、電気抵抗測定の場合には、試料を氷水中から直ちに液体窒素中へ移した。

時効処理はエチルアルコール浴中で行った。温度の精度は ± 0.5 K であった。

試料の表面層を除去するために、電解研磨を行った。電解研磨液は過塩素酸アルコール (過塩素酸：エチルアルコール = 1：4) を用い、電圧20 V、電流密度500 A/m²で276 K で研磨した。

2.3 硬 度 測 定

硬度は、マイクロビッカース硬度計および超微小硬度測定装置により0.05~0.49 N の範囲の荷重で室温で測定した。測定場所は粒界上、粒界近傍 (粒界より約80 μ m の所)、結晶中央部を区別した。各部分での測定回数は、時効の初期段階 (~ 3 ks) では3回、その後は8回であった。充分時効後の表面からの深さによる硬度の変化を知るため、電解研磨による表面層を除去した後の硬度測定を行った。

2.4 電 気 抵 抗 測 定

電気抵抗の測定は通常の4端子法で、横河製自動抵抗測定機 (Type 3802—64) で測定した。測定温度は77 K で、ダミー (dummy) を用いて補正した。

3. 実験結果および考察

Figs. 1 ~ 4 は、Al-1 mass%Ag 合金を種々の温度 (T_Q) から焼入れ後、293 K で時効した時の等温時効硬化曲線であり、各時効時間についての測定の平均値と標準偏差を示している。結晶各部での硬化速度は、いずれも T_Q が高いほど大きい。これは、 T_Q が高いほど、時効開始時の空孔濃度が高いことによると考えられる。 $T_Q = 723$ K の場合 (Fig. 1)、粒界 (G. B.) および G. B. 近傍での時効硬化は、時効の初期段階では G. B. から充分離れた場所 (以後、結晶中央部と呼ぶ) にくらべてすこしゆっくりしているが、その後まもなく同じ硬度値に到達する。 $T_Q = 673$ K の場合、結晶中央部および G. B. 近傍における硬化の傾向は $T_Q = 723$ K の場合と同様であるが、G. B. では長時間時効後でも結晶中央部

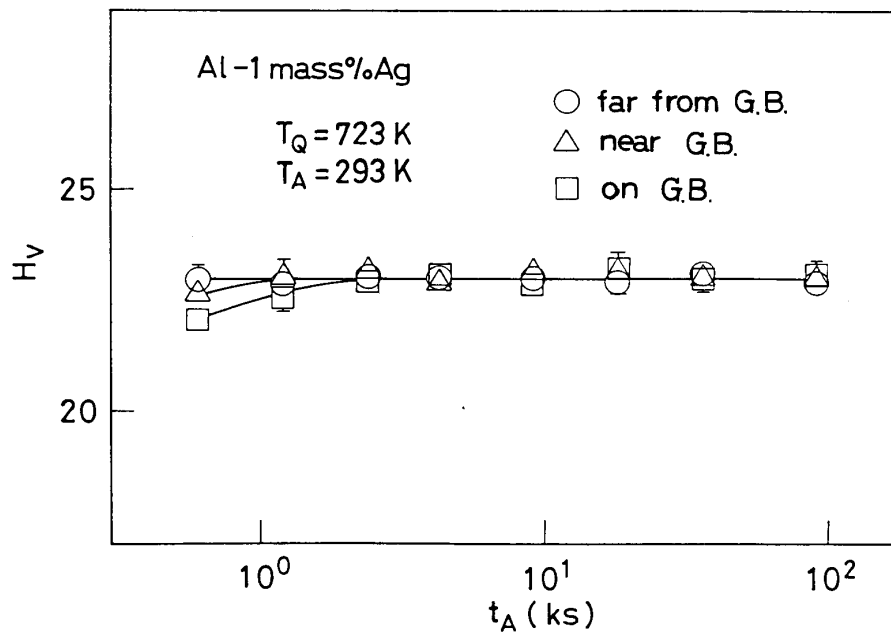


Fig. 1 Variation of age hardening curve with the distance from grain boundary (G. B.) when the Al-1 mass%Ag alloy was aged at 293 K after quenching from 723 K. Distance from G. B. ; □ 0 μm (on the G. B.), △ about 80 μm , ○ about 300 μm .

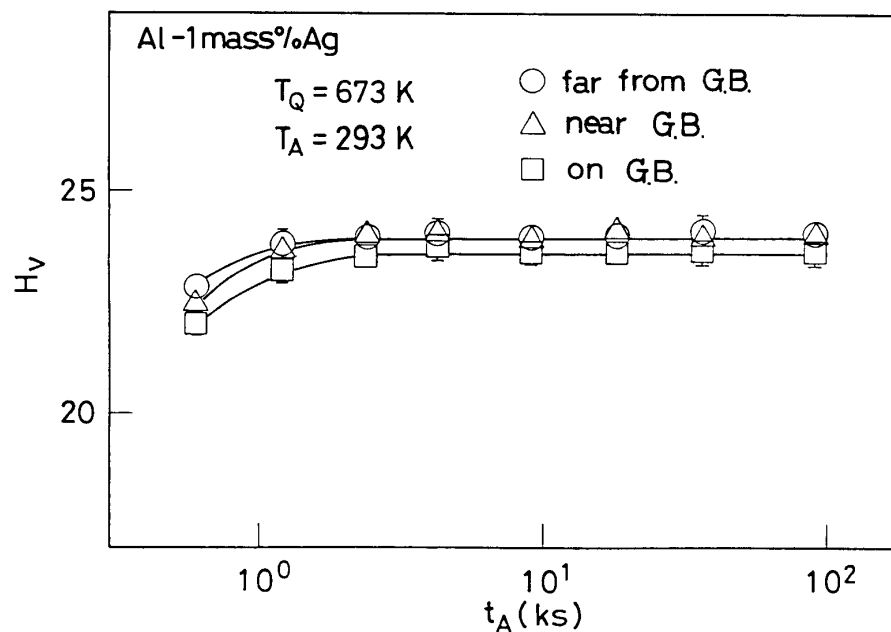


Fig. 2 Variation of age hardening curve with the distance from grain boundary (G. B.) when the Al-1 mass%Ag alloy was aged at 293 K after quenching from 673 K. Distance from G. B. ; □ 0 μm (on the G. B.), △ about 80 μm , ○ about 300 μm .

より軟らかいままである。 $T_Q \leq 623\text{ K}$ の場合、G. B. および G. B. 近傍での硬度値は、時効過程全体を通じて結晶中央部よりも低いままである。Al-1.5 mass%Ag 合金についてもこれとほぼ同様の傾向の結果を得たが、図は省略する。この合金の室温時効硬化は、空孔

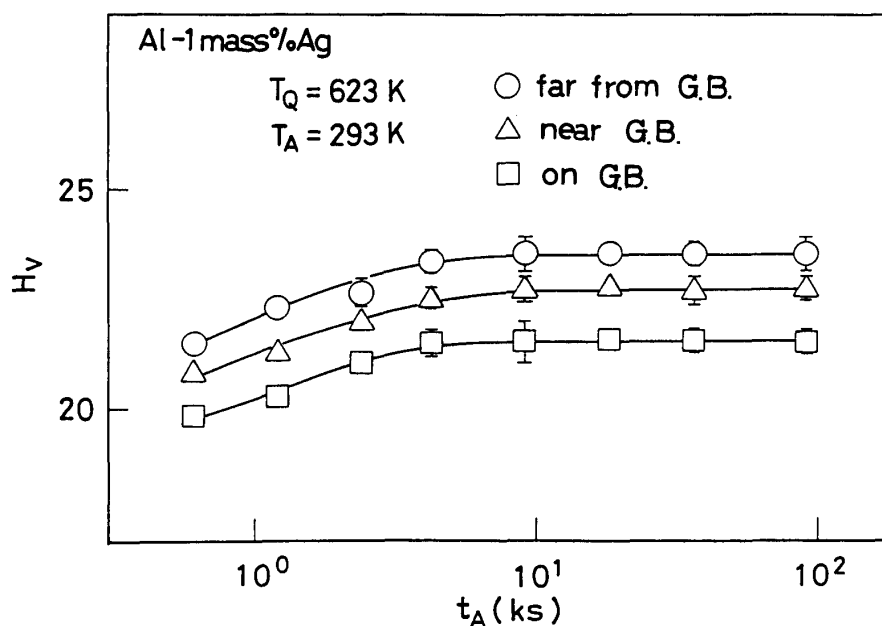


Fig. 3 Variation of age hardening curve with the distance from grain boundary (G. B.) when the Al-1 mass%Ag alloy was aged at 293 K after quenching from 623 K. Distance from G. B. ; □ 0 μm (on the G. B.), △ about 80 μm , ○ about 300 μm .

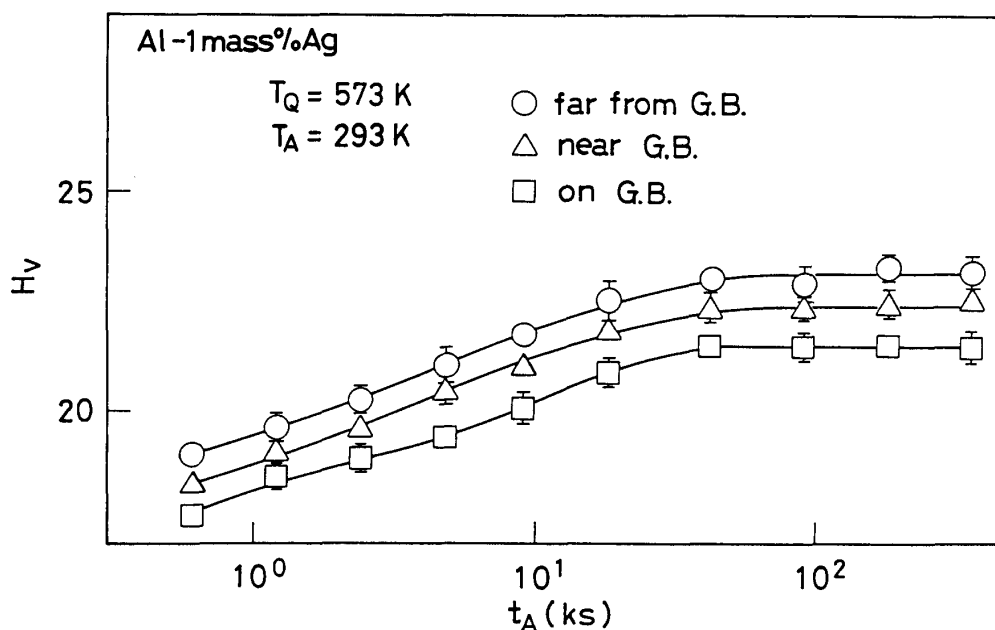


Fig. 4 Variation of age hardening curve with the distance from grain boundary (G. B.) when the Al-1 mass%Ag alloy was aged at 293 K after quenching from 573 K. Distance from G. B. ; □ 0 μm (on the G. B.), △ about 80 μm , ○ about 300 μm .

機構による拡散により Ag 原子が集合し、球状 GP ゾーンが形成・成長することによってされている⁸⁾。Fig. 1 の結果は、この合金でも Al-Zn 合金の場合と同様に結晶粒界が空孔 sink として有効に作用することを示唆している。焼入れによる凍結過剰空孔は時効の際に、

G. B. の近傍では G. B. からある程度以上離れた場所に比べてより早く減少する。従って、G. B. の近傍における GP ゾーンの形成は、時効開始時の焼入れ空孔濃度に依存して、多かれ少なかれ抑制される。すなわち、低い焼入れ空孔濃度の場合（低い T_Q ），G. B. 近傍の時効硬化は遅滞するだけでなく、一定の硬度値に到達する前に停止してしまうのに対して、高い焼入れ空孔濃度の場合（高い T_Q ），硬化は単に遅滞するだけである。

G. B. および表面の sink としての作用について更に検討するため、充分時効後の (Figs. 1 ~ 4 における硬度の最後の測定に対応する) 試料の表面層を研磨により数 $10\ \mu\text{m}$ ずつ除去し、試料内部の硬度を測定した。得られた結果を Figs. 5 ~ 8 に示す。 $T_Q = 723\ \text{K}$ の場合、硬度値は表面からの深さによらず一致し、試料全体に渡って硬化は一様である。他方、 $T_Q \leq 623\ \text{K}$ の場合、試料内部での結晶各部の硬度値は、研磨前の試料表面での同じ場所での値よりも高い。試料内部よりも表面付近の方が硬化の程度が低いのは、表面が空孔 sink として作用することによると考えられる。表面付近でのこのような現象は、酸化等による Ag 原子の枯渇によるとも考えられる。Ag の反応あるいは拡散が原因であるとするれば、その効果は T_Q が高いほど顕著なはずである。しかし、Figs. 5 ~ 8 の結果はこれと逆の傾向である。

$T_Q \leq 623\ \text{K}$ の場合に、G. B. 上で充分な硬化を得るためには表面層を $50\ \mu\text{m}$ 除去しなければならないのに対して、G. B. から $80\ \mu\text{m}$ 以上離れた場所では $\sim 25\ \mu\text{m}$ 除去するだけでよいという結果は、再度、空孔 sink としての G. B. の効果を示しているように思える。

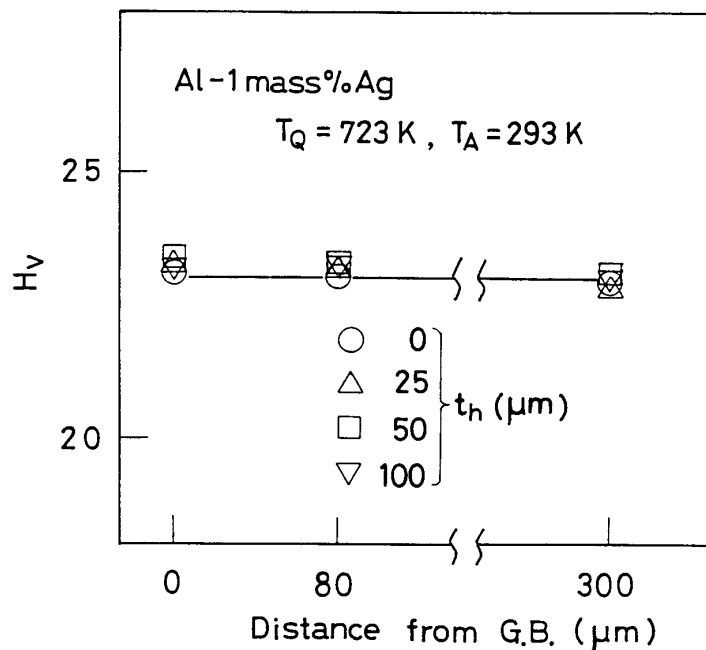


Fig. 5 Variation of age hardening with the distance from surface and from grain boundary (G. B.) when the Al-1 mass%Ag alloy was aged fully at 293 K after quenching from 723 K. Distance from the surface : \circ 0 μm (original surface), \triangle 25 μm , \square 50 μm , ∇ 100 μm .

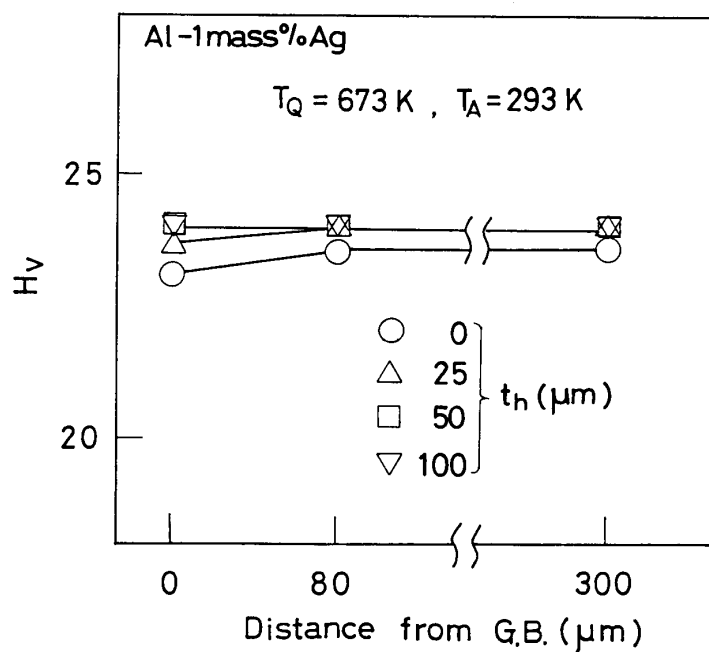


Fig. 6 Variation of age hardening with the distance from surface and from grain boundary (G. B.) when the Al-1 mass%Ag alloy was aged fully at 293 K after quenching from 673 K. Distance from the surface : ○ 0 μm (original surface), △ 25 μm , □ 50 μm , ▽ 100 μm .

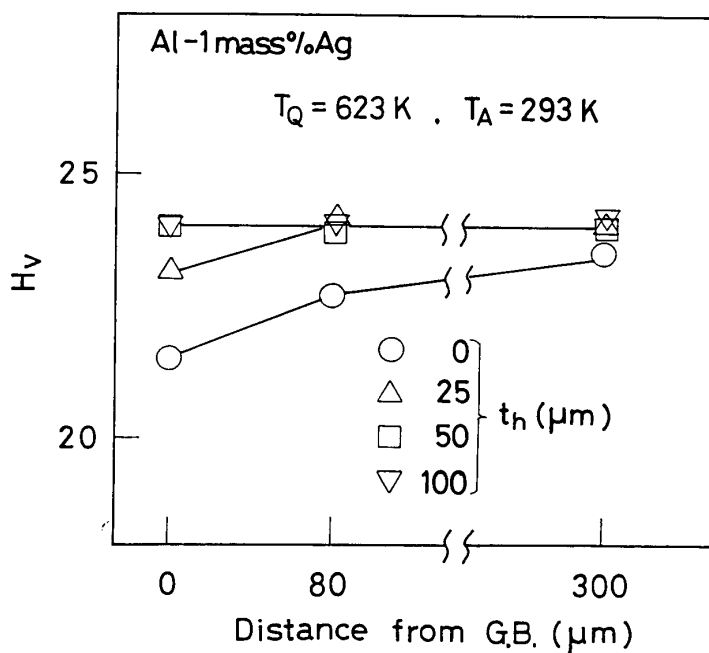


Fig. 7 Variation of age hardening with the distance from surface and from grain boundary (G. B.) when the Al-1 mass%Ag alloy was aged fully at 293 K after quenching from 623 K. Distance from the surface : ○ 0 μm (original surface), △ 25 μm , □ 50 μm , ▽ 100 μm .

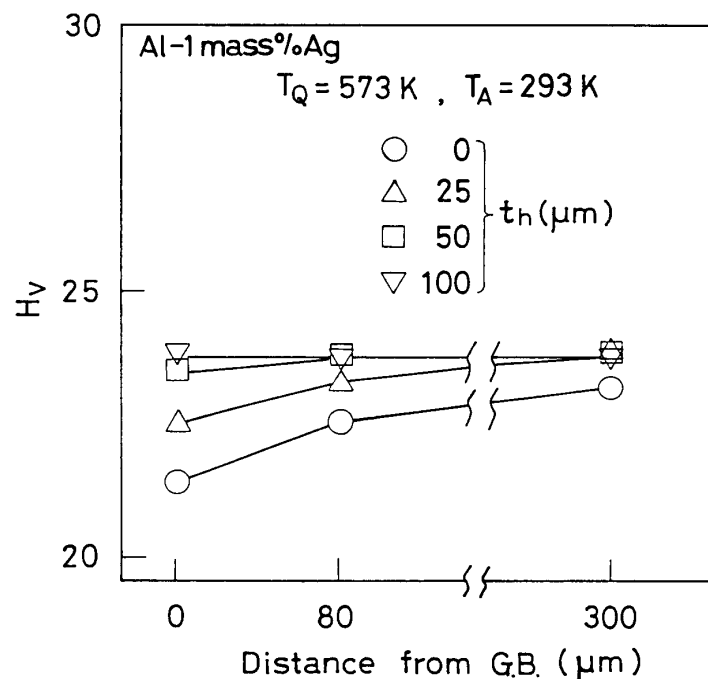


Fig. 8 Variation of age hardening with the distance from surface and from grain boundary (G. B.) when the Al-1 mass%Ag alloy was aged fully at 293 K after quenching from 573 K. Distance from the surface : ○ 0 μm (original surface), △ 25 μm, □ 50 μm, ▽ 100 μm.

しかしながら、もし G. B. それ自体が空孔に対する sink であるなら、G. B. での硬度値は無析出物帯 (PFZ) の場合と同様に、試料表面からの深さによらず G. B. から充分離れた領域での硬度値よりも常に小さいはずである。実際には、表面から 50 μm 以上の深さの所では結晶各部の硬度値は一致する。これは、G. B. の sink としての空孔吸収能力が表面の能力と比べてかなり小さく、むしろ表面へ空孔を逃がす効率的な経路になっていると考える方が合理的であろう。

空孔濃度の時効過程におよぼす影響を調べるために、Al-1 mass%Ag 合金について T_Q を種々変えた場合の $T_A = 273$ K での電気比抵抗の等温時効曲線を求めた結果を Fig. 9 に示す。なお、試料寸法による誤差を避けるために、これらの曲線は同一試料を繰返し使用して求めた。すべての曲線は GP ゾーン形成に特有の典型的な特徴を示している。すなわち、最初増加し、極大を経た後減少し、その後擬平衡な抵抗値におちつく。低い T_Q の場合には、GP ゾーンの成長は、 $T_Q = 623$ K の場合に得られる充分時効した状態に達するまえの途中で停止したままであると考えられる。この結果は、焼入れによる過剰空孔濃度がある程度以上小さくなると、時効過程が遅滞するだけでなく、未時効状態のままで事実上停止することを示している。Figs. 1 ~ 4 の硬度測定により調べられた表面層の時効硬化の場合にも、これと同様のことが生じ得ると考えられる。

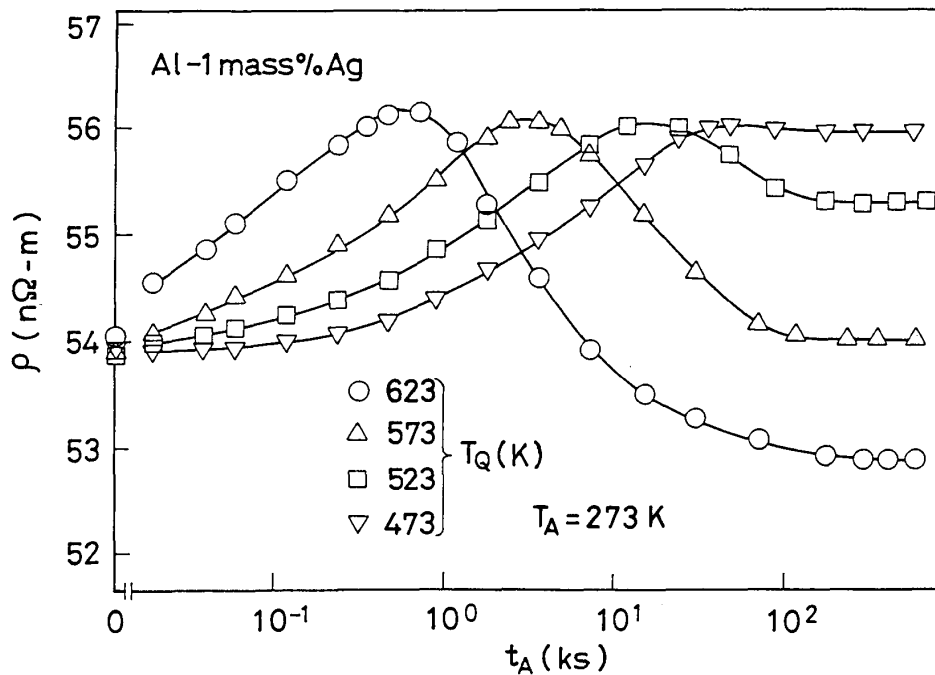


Fig. 9 Isothermal aging curves in resistivity of the Al-1 mass%Ag alloy at 273 K after quenching from various temperatures (T_Q).

4. 結 言

種々の温度から焼入れ後の Al-1 および 1.5 mass%Ag 合金の時効硬化におよぼす試料表面および結晶粒界の影響について、微小硬度測定および電気比抵抗測定により調べた結果、次の結論を得た。

- (1) Al-Zn 合金の場合と同様に、この合金中でも試料各部の時効硬化は一樣ではなく、結晶の場所によって異なる。
- (2) 試料表面は空孔 sink として有効に作用する。
- (3) 結晶粒界での時効硬化の深さ依存性から判断して、粒界は有効な空孔 sink とするよりもむしろ空孔移動のための容易経路であると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 太田陸奥雄, 山田廣志, 金谷輝人, 榊原 精, 山田益男: 軽金属, **33** (1983) 212.
- 2) 太田陸奥雄, 金谷輝人, 山田益男, 榊原 精: 日本金属学会誌 **50** (1986) 887.
- 3) 山田益男, 金谷輝人, 榊原 精, 太田陸奥雄: 日本金属学会誌 **51** (1987) 804.
- 4) C. B. Walker and A. Guinier: Acta Met., **1** (1953) 568.
- 5) R. Bauer and V. Gerold: Acta Met., **10** (1962) 637.
- 6) 太田陸奥雄, 榊原 精, 金谷輝人, 山田益男: 日本金属学会誌, **51** (1987) 810.
- 7) 太田陸奥雄: 日本金属学会誌, **27** (1963) 140.
- 8) H. K. Hardy and T. J. Heal: Progress in Metal Physics, Pergamon Press, **5** (1954) 143.

Age Hardening in Low-Concentrated Al-Ag Alloys

Teruto KANADANI

Department of Mechanical Engineering,

Okayama University of Science,

1-1 Ridaicho, Okayama 700 Japan

(Received September 30, 1991)

Dependence of age hardening of low-concentrated Al-Ag alloys on the distance from grain boundary and surface of specimen was studied by microhardness test and resistometry. The Vickers hardness number depended on the location of indentation in the grain of the specimen aged after quenching. Surface layer was less hardened than the interior when quenching temperature was low. Less hardened region was found also near the grain boundary. These results may be explained in terms of the effect of surface and grain boundary as sinks and easy paths, respectively, for vacancy migration.