



Title	高濃度Al-Mg合金の時効に関する研究
Author(s)	樽井, 敏三; Tarui, Toshimi; 渡辺, 勝也 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 110, 89-98
Issue Date	1982-09-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41743
Type	departmental bulletin paper
File Information	110_89-98.pdf



高濃度 Al-Mg 合金の時効に関する研究

樽井敏三* 渡辺勝也
(昭和 57 年 6 月 15 日受理)

A Study in Age-hardening of High Concentration Al-Mg Alloys

Toshimi TARUI and Katsuya WATANABE
(Received June 15, 1982)

Abstract

It has been reported that Al-Mg alloys show no remarkable age-hardening due to instability of the G. P. zone at ambient temperatures. From recent research, however, it seems that the solubility temperature of the G. P. zone in alloys with high magnesium concentrations is higher than room temperature.

The solid solubility temperatures were determined in this study from aging curves of electric resistance for Al alloys with 9 at%, 12 at%, and 15 at% Mg are 65°, 85°, and 90°C. Age-hardening phenomena was clearly observed for alloys with higher magnesium concentrations, but the maximum value for the hardness appeared at lower temperatures than that could be expected from the large size difference between the two atoms. This can be explained by ordered structure and the spherical shape of the G. P. zone. The proposed mechanisms for the precipitation of the G. P. zone consider a spinodal decomposition at lower temperatures and nucleation and growth at higher temperatures.

1. 緒 言

多くの時効性合金では時効初期に溶質原子の集合体すなわち G. P. ゾーンが生成することが知られている。過飽和固溶体から G. P. ゾーンが生成する機構には大別して核生成-成長機構とスピノーダル分解機構がある。一方 G. P. ゾーンに特有な現象である復元とも関連してその準安定溶解度線が合金によっては求められている。また G. P. ゾーンが中間相の析出核として作用するか否かは 2 段時効および無析出帯形成等の現象と関連して重要ではあるがまだ不明な点が多い。

さて、Al-Mg 合金の時効については比較的古くから Perryman⁽¹⁾ Dahl と Detert⁽²⁾ などによって調べられ、Al-Mg 合金は固溶度が温度低下で減少するので析出硬化を期待できるが、Al-Cu や Al-Zn-Mg などの典型的時効硬化合金と異なり顕著な時効硬化を示さないと報告⁽³⁾⁻⁽⁶⁾ されている。

* 金属工学科大学院学生, 現在新日鐵株式会社
金属工学科 金属工学第四講座

その理由として Al-Mg 合金では G. P. ゾーンが室温付近で不安定であり、また中間相の β' や安定相 β (Mg_2Al_3) は大きな unit cell を持つためその核生成が困難であるから⁽⁷⁾とされている。 β' や β の構造等についてはかなり明確にされてはいる^{(8),(9)}が、Al と Mg の原子散乱因子が近接しているので X 線や電子線によって G. P. ゾーンの構造の知見を得るのが困難なこともあってその析出挙動の研究はおくれていると言える。最近村上⁽¹⁰⁾らが比抵抗測定により、Nozato ら⁽¹¹⁾が比熱測定により、また Gault らが⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾超音波による弾性率測定によって Al-Mg 合金の G. P. ゾーンの準安定溶解度線を求めているが、それらの結果にはかなり差があり、また G. P. ゾーンの生成機構やその構造についても統一的な見解はないと言える現状である。

本報告では Al-9, 12, 15 at% Mg 合金を用い、主として比抵抗の測定と組織観察から G. P. ゾーンの溶解温度、生成機構、構造等について得られた知見についてのべる。

2. 実験方法

2.1 試料

本実験では Al-9, 12, 15 at% Mg と比較的高マグネシウム濃度の合金を用いた。99.99% Al と 99.9% Mg をマグネシアルツボ中でアルゴン雰囲気中で溶解し 760°C でヘキサクロロエタンで脱ガス処理したのち 200°C に予熱した 30 mm ϕ × 120 mm の金型にグラスウールを通して鑄造した。次いで 450°C、48 時間塩浴 ($KNO_3 : NaNO_3 = 1 : 1$ モル比) 中で均質化してから表面層を切削除去し、10 mm 厚さのディスクに切り出した。このディスクを冷間圧延と中間焼鈍 (400°C、30 分、塩浴中) を繰り返して以下の各測定に適する厚さまで圧延した。

比抵抗測定用試料の寸法は 150 mm × 2 mm × 0.15 mm であり、硬度測定用試料は 10 mm × 10 mm × 0.5 mm で測定面 (圧延面) はエメリー紙と電解研磨 (15% 過塩素酸アルコール液を使用) で仕上げた。

電子顕微鏡用薄膜は 0.5 mm 厚さの試料を熱処理した後、10% 過塩素酸アルコール溶液でジェット電解研磨し、次いで 15% 過塩素酸アルコール溶液で電解研磨して作製した。

2.2 熱処理、測定法

電顕用と硬度用試料の溶体化処理は 450°C の塩浴中で 2 時間行った。なお電顕観察は 100 kV と 200 kV で行ない、硬度はマイクロビッカース硬度計 (荷重 100 g) で測定した。比抵抗測定用試料は 450°C 1 時間の歪取焼鈍を行ってから比抵抗測定用端子を溶着して塩浴中で 450°C 1 時間の溶体化処理を行った。焼入れ液はすべての場合 -15°C の食塩水とした。時効処理は 0°C と 15°C の場合はエタノール中で行ない、それ以上の温度は油浴中で行った。比抵抗測定は四端子電位差法により液体窒素中に試料を浸漬して行った。

3. 実験結果

3.1 時効過程

上記の 3 種の Al-Mg 合金の等温時効に伴う比抵抗の変化を Fig. 1 (A), (B), (C) に示した。 ρ_0 は溶体化処理後、食塩水に焼入れ、そこで約 5 秒保持して直ちに液体窒素に浸漬したときの抵抗値である。Fig. 1 (A) に見られるように Al-9% Mg 合金の抵抗の時効過程の変化は小さくほぼ $\pm 0.5\%$ 以内であるが、時効温度に依存した変化をする。すなわち 0°C の時効では時間と共に抵抗は徐々に上昇している。15°C、28°C、40°C では同様に抵抗は時間と共に増加するが、時効温度が高い程抵抗の上昇は小さい。50°C 以上の時効では逆に抵抗は時効時間と共に徐々に低下するが、時効温度

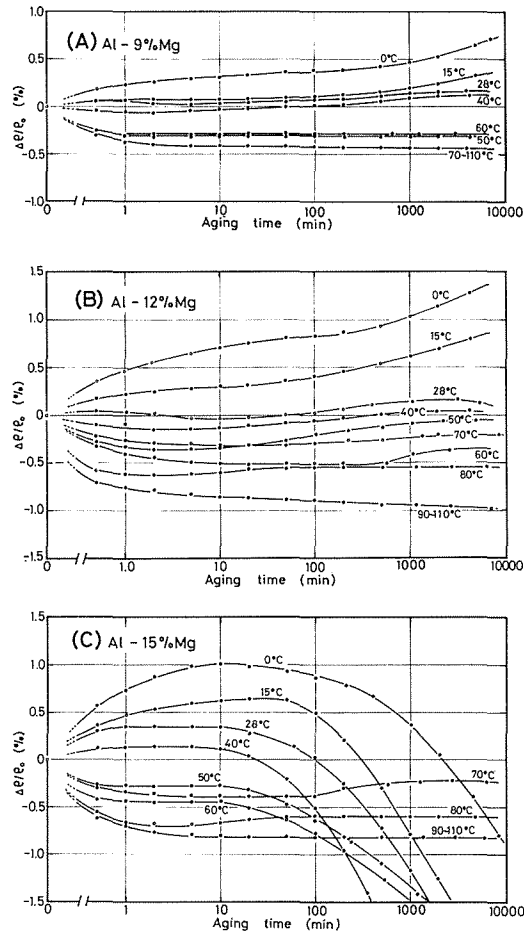


Fig. 1 Aging curves of electric resistance.

が70°Cから110°Cでは抵抗の時効曲線は殆ど一致している。この合金の抵抗の時効曲線は単調な上昇あるいは下降であって、極大値に達して以後低下する一般に見られる時効曲線は10,000分以内では見られない。

Al-12% Mgの場合はFig. 1(B)に見られるように9% Mgの場合と傾向は似ているが、変化率はやや大きくなっている。また40°Cから80°Cの間の時効温度では抵抗は時効初期に減少したのち徐々に上昇している。

Al-15% Mgの場合をFig. 1(C)に示したが、溶質濃度が高いので抵抗の変化は最も顕著である。0°C時効では初期に抵抗は上昇し約10分で最大値に達し以後ゆるやかに下降する。一般に時効初期の段階で抵抗が増加し極大に達して後低下することがG. P. ゾーン生成の証拠として取扱われている⁽¹⁵⁾が、0°Cでの曲線はその傾向と良く一致している。時効温度が15°Cから40°Cにかけては0°Cと殆ど同様の傾向を示すが、高温程変化率は小さくまた早く低抵抗は減少し始める。Al-15% Mgの時効曲線の極大は各種の時効硬化性合金と異なり非常になだらかである。これは恐らくAl-Mg合金のG. P. ゾーンの特異性に基くものである。時効温度が50°Cと60°Cでは初期に若干の抵抗減少があり、以後抵抗変化が停止した後再び減少する。このような低抵抗の停滞はAl-Cu⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾Al-Zn⁽¹⁸⁾でも報告されている。70°C以上ではおおよそ12% Mgの場合に等しい。

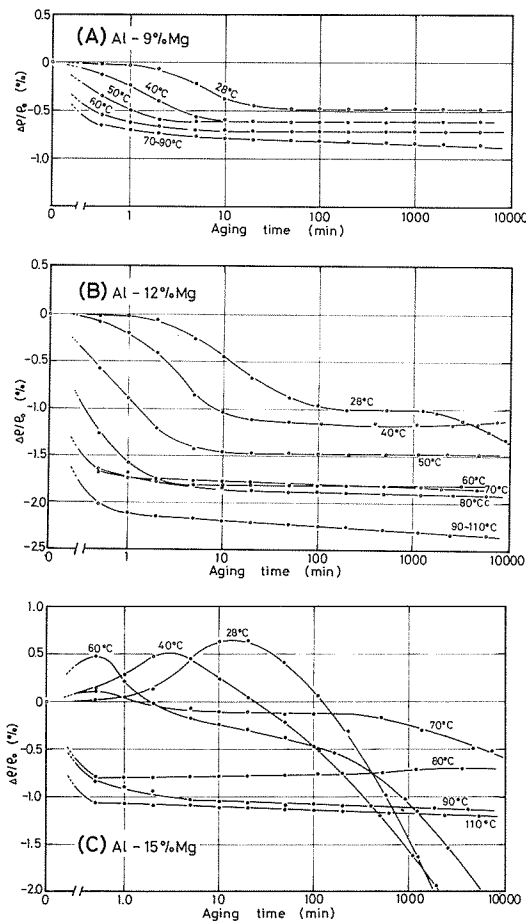


Fig. 2 Reversion curves of electric resistance.

3. 2 復元処理

溶体化処理, 焼入れ後 0°C で 1500 分時効を行ってから直ちに 28°C から 110°C への復元を行った。Fig. 2 (A) は Al-9% Mg 合金で復元を行った場合であって, 0°C 時効で形成された G.P. ゾーンないしクラスターが復元開始期は速やかに, その後はゆっくりマトックスに溶解すると思われる。Fig. 2 (B) は Al-12% Mg 合金について同様の処理を行った場合であって, 曲線の傾向は 9% Mg の場合と同じである。 28°C で復元した場合には後期に G. P. ゾーンが形成されていると解される抵抗の減少が見られる。

Fig. 2 (C) は Al-15% Mg 合金を復元処理した場合である。本合金の場合にも恐らく時効温度 0°C から各復元温度にした場合にゾーンの溶解による抵抗の減少があるであろうが, その温度での生成に到る過程も重畳する。このため 28°C ないし 70°C 復元では極大が現われると考えられる。 80°C 以上の温度に復元した場合には直接その温度で時効した場合と殆ど同じ経時変化を示している。Fig. 2 中の ρ_0 は 0°C 1500 分時効したときの抵抗である。

3. 3 電子顕微鏡観察

時効および復元の過程での抵抗変化からみて G. P. ゾーンの挙動の追求には 15% Mg の場合がより容易であると考えられたので電子顕微鏡による組織観察は主としてこの合金について行った。

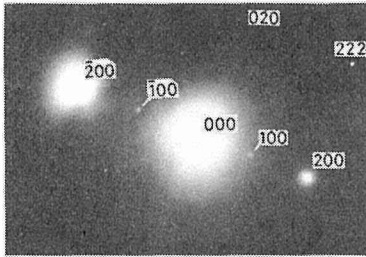


Photo. 1 Diffraction pattern of Al-15% Mg alloy after aging at room temperature for 2 h. Diffraction spots from ordered G. P. zone is shown.

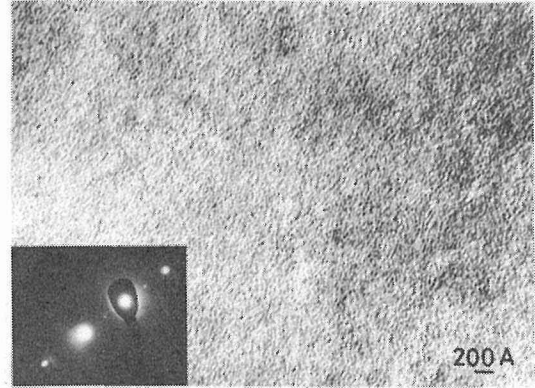


Photo. 2 Microstructure and diffraction pattern of Al-15% Mg alloy after aging at room temperature for 1500 h.

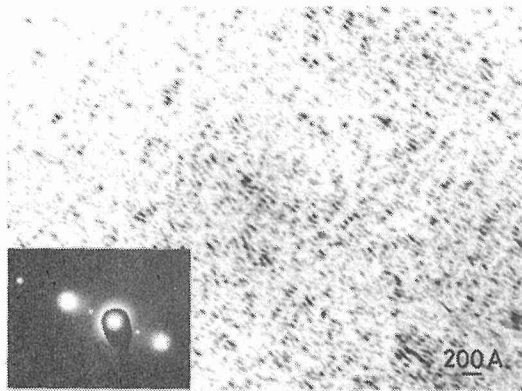


Photo. 3 Microstructure and diffraction pattern of Al-15% Mg alloy after aging at 40°C for 850 h.

Photo. 1 は室温時効を 2 時間行った場合の試料の電子線回折像で、明瞭な規則格子反射が存在する。Al-Mg 合金の G. P. ゾーンは規則構造をとることが知られており、この規則格子回折は G. P. ゾーンを示すものと解釈される。Photo. 2 は室温で 1500 時間時効した 15% Mg 合金の組織で、約 50 Å の大きさの G. P. ゾーンに由来するひずみ場が分散しており、また規則格子反射も存在する。40°C、850 時間時効では Photo. 3 に見られるように G. P. ゾーンは直径が 150 Å 程度に成長し、1350 時間時効では更に成長していた。以上の 40°C までの範囲では電気抵抗の時効曲線が極大をつくる変化をした (Fig. 1 (C))。また 50°C、60°C 時効では極大を示さず抵抗は 10~100 分時効あたりから低下したが、この 2 つの場合にも規則構造による回折点が見られる。Fig. 1 (C) で見られるように 70°C 時効では 100 分以降の時効で抵抗はやや上昇した。Photo. 4 に示す如く規則構造の回折点は 70°C 時効の場合は短時間時効 (約 100 分以内と推定) で観察され、抵抗の時効曲線が下降を示さない温度ではそれは見られなかった。Panseri⁽¹⁹⁾ らは比抵抗の等温時効曲線に極大が生ずることが G. P. ゾーン生成に対応するものとして、極大を生じなくなる温度をもって G. P. ゾーンの溶解温度と考えたが、それによれば本実験の 50°C、60°C では G. P. ゾーンはできないことになる。

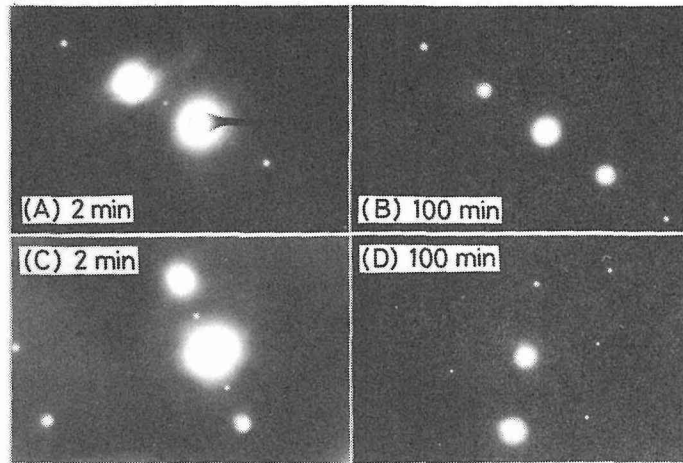


Photo. 4 Diffraction spots obtained from aged Al-15% Mg alloys.

- (A) Aged at 70°C for 2 min.
 (B) Aged at 70°C for 100 h.
 (C) Aged at 0°C for 1500 min and then at 70°C for 2 min.
 (D) Aged at 0°C for 1500 min and then at 70°C for 100 h.

しかしこの温度では明らかに G. P. ゾーンの規則構造による回折点が見られ、短時間時効であれば 70°C でも見られる (Photo. 4 (A))。また、復元処理の場合にはその初期に規則構造が見られるが (Photo. 4 (C)) 数 10 分復元までは抵抗は殆ど一定であり規則構造の回折は見られない (Photo. 4 (D))。但し数 100 ないし数 1000 時間復元では抵抗が減少するので、この条件では G. P. ゾーンの再生成が行われた可能性はある。

3. 4 硬度の変化

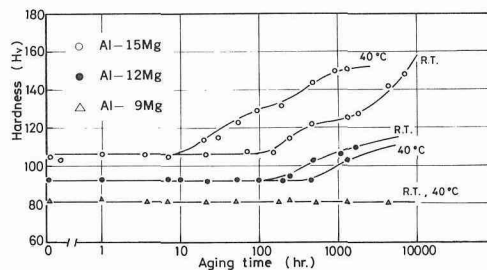


Fig. 3 Aging curves of hardness.

従来 Al-Mg 合金は時効によっては殆ど硬化しないとされていた。本研究でも Al-9% Mg 合金を時効した場合には硬化しなかったが、Fig. 3 に示す如く、マグネシウム濃度を増加すると時効硬化し、特に Al-15 Mg 合金では 50% 以上硬度は上昇する。

4. 考 察

4. 1 G. P. ゾーンの準安定溶解度線

時効硬化型合金の G. P. ゾーンの準安定溶解度線の決定は実用上からも意義が大きいため各種の

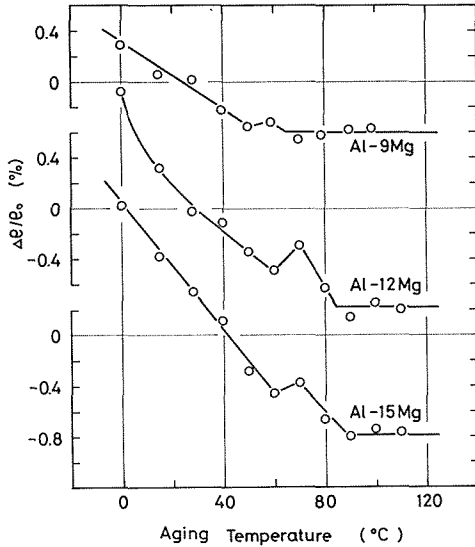


Fig. 4 Relation between electric resistance and aging temperature.

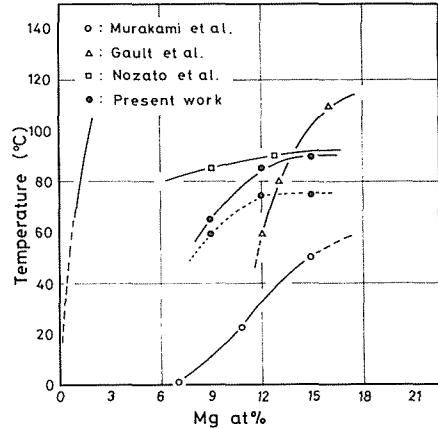


Fig. 5 Quasi-solvus of G. P. zone.

方法によって測定が行われているが、標準的決定法はない。Fig. 1 (A)~(C)で見られるように時効温度が高温になるとほとんど抵抗が一定になることに注目し、高橋ら⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾が Al-Cu や Al-Zn 合金で求めた G. P. ゾーン溶解温度の決定法を参考にした。すなわち高橋らによると Al-Cu, Al-Zn 合金では比抵抗の時効曲線にほとんど変化のない停滞時間域があり、その停滞に対応して X 線の積分強度や硬度の変化も停滞し、それは G. P. ゾーンの総生成量が不変であり、従って溶質濃度も不変な状態と考え、またある時効温度以上で平坦になるのは、その温度以上ではゾーンの生成がないからであるとしている。本研究においても抵抗が時効時間に対して平坦になる温度を G. P. ゾーンの生成限界温度とした。Fig. 1 の抵抗が時効時間に対して平坦な変化を示すときの $\Delta\rho/\rho_0$ を求め、その時効温度との関係を示すと Fig. 4 になる。Fig. 4 ではいずれの場合も比較的高温の時効では $\Delta\rho/\rho_0$ は温度によらず一定である。この温度の最低を G. P. ゾーンの溶解温度として他の研究結果と共に Fig. 5 に示した。この結果は比熱測定法による Nozato らの結果とは割合良く一致しているが、しかし 9% Mg の場合はおそらくゾーンの総量が少ないために両測定とも誤差が大きくなり一致しなくなっている。G. P. ゾーンの生成・溶解の反応や中間相のそれ等は相互に重複されることが考えられ、そのみを取り出すことが困難であり、またこれらの反応は温度の変化速度にも左右されるのでその時々合金の内部構造への追従性の良い抵抗測定法に利がある。Galt ら⁽¹²⁾の結果は弾性率を超音波で測定して求めたものであり、村上ら⁽¹⁰⁾の結果は復元処理から求めたものであるが懸隔は大きい。

4. 2 G, P. ゾーンの生成機構

Fig. 4 では $\Delta\rho/\rho_0$ が温度上昇に対して単純に減少し一定値に暫近するのではなく、例えば Al-9 Mg では約 60°C に小さな極大を持つ変化をしている。一般に電気抵抗はフォノン散乱による抵抗 ρ_0 、溶質原子による抵抗 ρ_M 、および G. P. ゾーンによる抵抗 ρ_{GP} の和として与えられるから、⁽²⁰⁾時効曲線が抵抗が変化せず停滞している時の抵抗を ρ_{flat} とすれば次のように表わせる。

$$\rho_{\text{flat}} = \rho_0 + \rho_M + \rho_{GP}$$

本測定では常に液体窒素温度で測定しており、 ρ_0 は一定と見なせるので ρ_{flat} は ρ_M と ρ_{GP} に依存す

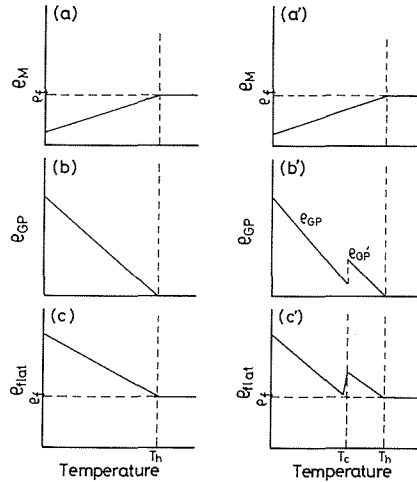


Fig. 6 Schematic representation of electric resistance for aged alloy.

ρ_M : resistivity due to solute concentration in matrix

ρ_{GP} : resistivity due to G. P. zone

ρ_{flat} : resistivity at homogeneous solid solution state

$$\rho_{flat} = \rho_M + \rho_{GP}$$

るとしてよいであろう。 ρ_M は G. P. ゾーンと準平衡にあるマトリックスの溶質濃度に起因するが、この溶質濃度は温度と共に一般的には増加するので Fig. 6(a) のように ρ_M は模式的に変化するであろう。一方 G. P. ゾーンの生成量は温度上昇と共に減少するから ρ_{GP} は Fig. 6(b) の如くなるであろう。従って ρ_{flat} は(a)と(b)の和として Fig. 6(c) のようになる。若し生成する G. P. ゾーンが温度によって抵抗に異なる寄与をすれば Fig. 6(b) に示す ρ_{GP}' を持つ G. P. ゾーンを仮想できる。よって(a)と(b)の和の ρ_{flat} は(c) のようになるであろう。生成する G. P. ゾーンは Fig. 6(c) の T_c 以下ではスピノーダル分解で、 T_c から T_h の間では核生成-成長によるのではないかと想像されるが現状では確証にとほしく、Cahn ら⁽²¹⁾ の詳細な熱力学的考察や中性子回折等の実験的検討が必要である。

4. 3 G. P. ゾーンの構造、形状と析出過程

G. P. ゾーンの構造は CuAu (Ll₀) 型の規則構造 (Bernole⁽²²⁾ ら)、あるいは Cu₃Au (Ll₂) 型の規則構造 (Dauger⁽²³⁾⁽²⁴⁾ ら) とする報告等がある。本研究での種々の試料面に対する電子回折像について検討した結果、後者すなわち Ll₂ 型の規則構造をとる Cu₃Au 構造とするのが妥当のように思われる。

一般に G. P. ゾーンの形状に対しては溶媒原子と溶質原子の寸法差から生ずるひずみエネルギーで説明されており析出物体積が一定のときには球状、針状、板状の順にひずみエネルギーは小さくなるとされている。本系合金の場合、Al の原子半径は 1.431 Å, Mg では 1.598 Å であり割合半径差が大きいのでその G. P. ゾーンは板状をなすだろうことが予想されるが、電顕観察では球状のひずみ場しか観察されなかった。これは異種原子が最隣接位置を相互に占めるように規則化することによりひずみエネルギーの緩和が行われるためであろう。

Nozato ら⁽¹¹⁾ は比熱測定から Al-12.5% Mg 合金は 50°C 以下で過飽和固溶体 $\rightarrow \delta'' \rightarrow \delta' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ の時効過程をたどると推論している。 δ'' は一次元あるいは二次元の短範囲規則度をもつ粒子であり、

δ' は長範囲規則度の比較的成長した球状粒子である。 δ'' は合金の電気抵抗を上昇させ、 δ' になると抵抗は下ることを推定している。しかし本研究で用いた Al-12% Mg の 50°C 以下での抵抗の時効時間依存からは Fig. 1 で見られるように、抵抗増加は 0°C と 15°C 時効でのみ観察されたにすぎず Nozato らの予想を確認することはできなかった。しかし電顕による規則格子の観察が室温の場合長時間時効後に可能であったこととは関連があるかもしれない。

G. P. ゾーンの復元は Gayler⁽²⁵⁾ 以来研究されてはいるが、析出過程でよくわかっている Al-Cu 合金でさえもその復元については研究者によって不一致が多い現状である。従って Al-Mg 合金については極めて定性的な考察に止まらざるを得ない。Al-15% Mg 合金の復元では (Fig. 2 (c)), 28~70°C で復元初期に抵抗上昇が見られ、これは 0°C, 1500 分時効で形成した G. P. ゾーンの大部分が消滅することによるであろう。抵抗が極大になり以後低下するのはその温度で新たなゾーンの生成・成長が重複することによると推測される。直接時効と復元を比較すると抵抗が両者で最も大きく相違するのは 70°C の場合である。このことから既述の 70°C 時効を境に G. P. ゾーンの生成機構が変わることが示唆される。

より低濃度の Al-9, 12% Mg 合金では 0°C, 1500 分時効でも抵抗は上昇しているの、この段階で復元処理しても抵抗変化は極大を示さない。よって復元挙動は不明瞭である。しかし Al-12% Mg を 28°C に復元した場合 (Fig. 2 (B)) には直接時効 (Fig. 1 (B)) とは幾分異なり低抵抗の減少に停滞期がある。これは 0°C で形成された G. P. ゾーンが復元初期に充分溶解せず残留して、それが核となって新たな G. P. ゾーンの生成、成長が促進される為と考えられる。

従来から Al-Mg 合金でヘリカル転位が見られるのは 8% Mg 程度までとされているが、本実験でも Al-9% Mg の場合のみヘリカル転位が観察された。また Bardeen-Herring タイプの転位ループは今回のどの合金についても析出物が介在物と見られる粒子を中心として広がっておりこれも従来の報告⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾ と同じであった。これらの転位ループへの G. P. ゾーンの優先析出は本実験では認められなかった。これは G. P. ゾーン核生成には活性化エネルギーをほとんど必要としないからであると考えられる。

5. 結 論

- (1) Al-9, 12, 15 at % Mg 合金の G. P. ゾーンの生成限界温度はそれぞれ 65°C, 85°C, 90°C である。
- (2) 生成する G. P. ゾーンは Cu_3Au (Ll_2) タイプの規則構造をもつ Al_3Mg と推測され、またその形状は球形である。
- (3) Al-9, 12, 15 at % Mg 合金ではそれぞれ 60°C, 70°C, 70°C の時効温度を堺として低温ではスピノーダル分解、高温側では核生成-成長の機構により G. P. ゾーンが形成されると考えられる。
- (4) 高濃度マグネシウムの場合には時効によって本系合金も相当硬化する。
- (6) 転位線上への G. P. ゾーンの優先的核生成は行われない。

参 考 文 献

- (1) E. C. W. Perryman and G. B. Brook: J. Inst. Metals, **79**, 19 (1951)
- (2) O. Dahl and K. Detert: Z. Metallk., **46**, 94 (1955)
- (3) H. Cordier and K. Detert: Z. Metallk., **52**, 321 (1961)
- (4) C. Panseri, T. Federighi and S. Ceresara: Trans. Met. Soc. AIME, **227**, 1122 (1963)

- (5) K. Detert and L. Thomas: *Acta Met.*, **12**, 431(1964)
- (6) W. A. Pollard: *J. Inst. Metals*, **93**, 339(1964-65)
- (7) M. Conserva and M. Leoni: *Met. Trans.*, **6A**, 189(1975)
- (8) 森永卓一, 高橋恒夫: *軽金属*, **13**, 23 (1963)
- (9) M. Feller-Kniepmeier, K. Detert and L. Thomas: *Z. Metallk.*, **55**, 83 (1964)
- (10) 長村光造, 小倉哲造, 村上陽太郎: *軽金属学会講演概要*, 89 (1980, 春期)
- (11) R. Nozato and S. Ishihara: *Trans. JIM*, **21**, 60 (1980)
- (12) C. Gault, A. Dauger and P. Boch: *Acta Met.*, **28**, 60 (1980)
- (13) C. Gault, A. Dauger and P. Boch: *Phys. Stat. Sol.*, **43** (a), 625(1977)
- (14) *ibid.*: *ibid.*, **31**(a), 179 (1975)
- (15) 村上陽太郎: *日本金属学会会報*, **16**, 570 (1977)
- (16) 高橋恒夫, 小島 陽, 里達雄: *軽金属*, **27**, 3 (1977)
- (17) 同上: 同上, **27**, 488 (1977)
- (18) 同上: *日本金属学会誌* **42**, 702 (1978)
- (19) C. Panseri and T. Federighi: *Acta Met.*, **8**, 217 (1960)
- (20) 平岡裕, 長村光造, 村上陽太郎: *日本金属学会誌*, **38**, 669 (1974)
- (21) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958)
- (22) M. Bernole, M. Graf and P. Guyot: *Phil. Mag.*, **28**, 771 (1973)
- (23) A. Dauger, E. K. Boudili and M. Roth: *Scripta Met.*, **10**, 1119 (1976)
- (24) *ibid.*: *Acta Met.*, **22**, 733 (1974)
- (20) M. V. L. Gayler: *J. Inst. Metals*, **28**, 213 (1922)
- (26) K. H. Westmacott, R. S. Barnes and R. E. Smallman: *Phil. Mag.*, **7**, 1585 (1962)
- (27) J. D. Embury and R. B. Nicholson: *Acta Met.*, **11**, 347 (1963)
- (28) A. Eikum and G. Thomas: *Acta Met.*, **12**, 537 (1964)