

急冷凝固した過共晶 Al-Mn 過飽和固溶体の析出

大橋 照男・市川 理衛

金属工学教室

(1967年9月11日受理)

Precipitation from Super Saturated Al-Mn Solid Solutions Solidified Rapidly with Hyper-Eutectic Composition

Teruo OHASHI and Riei ICHIKAWA

Department of Metallurgical Engineering

(Received September 11, 1967)

The precipitation from the super saturated Al-Mn solid solutions obtained by rapid solidification was studied by means of isothermal differential dilatation measurements. Applying a Johnson-Mehl equation type on these experimental results, the process of precipitation from the super saturated solid solutions was kinetically analyzed. The results obtained were as follows:

(1) It was found that there was a "transition" temperature in precipitation from the super saturated solid solutions, i. e. the transition temperature existed between $400^{\circ}\sim 450^{\circ}\text{C}$ in cases of Al-3wt%Mn binary and Al-3wt%Mn-2wt%Zn ternary alloys, and $450^{\circ}\sim 500^{\circ}\text{C}$ in cases of Al-3wt%Mn-2wt%Cu and Al-3wt%Mn-0.5wt%Si ternary alloys.

(2) Activation energies for precipitation of Al_6Mn were computed to be 1.1, 1.5, 1.4 and ~ 1.7 eV for the Al-3wt%Mn, Al-3wt%Mn-2wt%Zn, Al-3wt%Mn-0.5wt%Si and Al-3wt%Mn-2wt%Cu alloys, respectively.

1. 緒 言

過共晶 Al-Mn 合金を溶融状態より急冷凝固することにより過飽和固溶体が生成されることは G. Falkenhagen, W. Hofmann¹⁾ により示され, また大日向, 畑, 山路²⁾, N. I. Varich, K. Ye. Kolensnichenko³⁾, L. M. Burov, N. I. Varich⁴⁾ 等によってこの過飽和固溶体の分解にともなう機械的, 物理的諸性質の変化について研究された例がある。それらの結果によればこの固溶体の特徴としてかなり高温度まで過飽和状態を維持することが挙げられ, 例えば各温度で2時間加熱したとき 400°C 以上で, その格子定数は安定相のそれに戻り始める⁴⁾。著者等のこれまでの研究結果⁵⁾によると溶湯より約 $800^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ の冷却速度で Mn が約3wt%までは Al に固溶し, さらに Ag, Cu, Mg, Si, Zn 等の元素を添加することにより, より低い冷却速度でもこのような過飽和固

溶体が得られることがわかった。本報ではこのような第三元素の添加による過飽和固溶体の高温 ($300\sim\text{max}$, 600°C) における析出過程について, 等温示差膨張測定により速度論的に検討することを目的とした。

2. 実験方法

試料は99.7%の工業用純アルミニウムと電解マンガより作った約20wt%Mnの母合金と, 添加元素として一級試薬の Zn, Cu, および 13wt%Si のシルミンを用いて, Al-3wt%Mn 二元合金, および Al-3wt%Mn-2wt%Cu, 0.5wt%Si, 2wt%Zn 三元金の配合組成とした。なお第三添加元素の添加量は一定の冷却速度のもとで, これらの組成 (原子百分率ではいずれも約 1.5at% で最も Mn が過飽和に固溶されることが出来る⁵⁾。

以上の組成に配合して 800°C で溶解後 Fig. 1 に示す

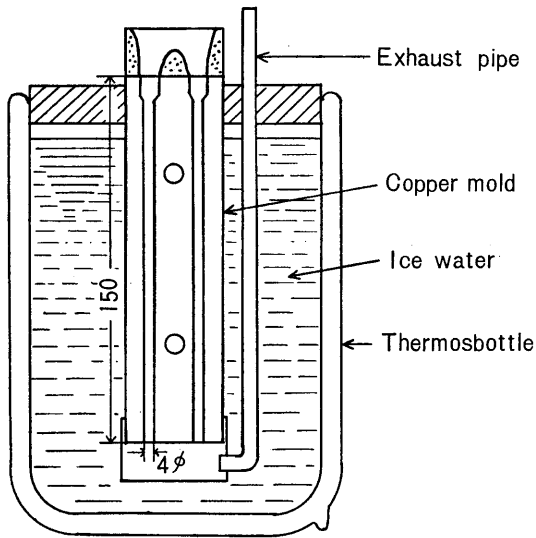


Fig. 1 Apparatus used to prepare specimens.

法の 0°C に保持した銅製金型に同温度より鑄込み急冷させた。また既報⁵⁾の結果からこれらの試料はすべて Mn を過飽和に固溶していると見做してよい。急冷して作った試料の大きさは 4φ×14mm でこれより長さ 65.00±0.05mm に切断したものを示差膨脹測定用試料とした。等温時効温度は各合金試料に対して 300°~500°C (Al-3wt%Mn に対しては 600°C まで) まで、50°C おきに選び、最大 1000 時間までにおける試料の長さの変化を求めた。これに使用した標準棒は試料と同寸法の十分焼鈍された工業用純アルミニウムである。

3. 結 果

Fig. 2a, 2b に示差膨脹計によって得られた等温時効による試料の長さの時間的变化を示す。Al-3wt%Mn 二元合金と Al-3wt%Mn-2wt%Zn 三元合金では一定の潜伏期間後膨脹が生じているが、Fig. 2b の(a), (b) に示す Al-3wt%Mn-2wt%Cu, 0.5wt%Si 三元合金では 300°C

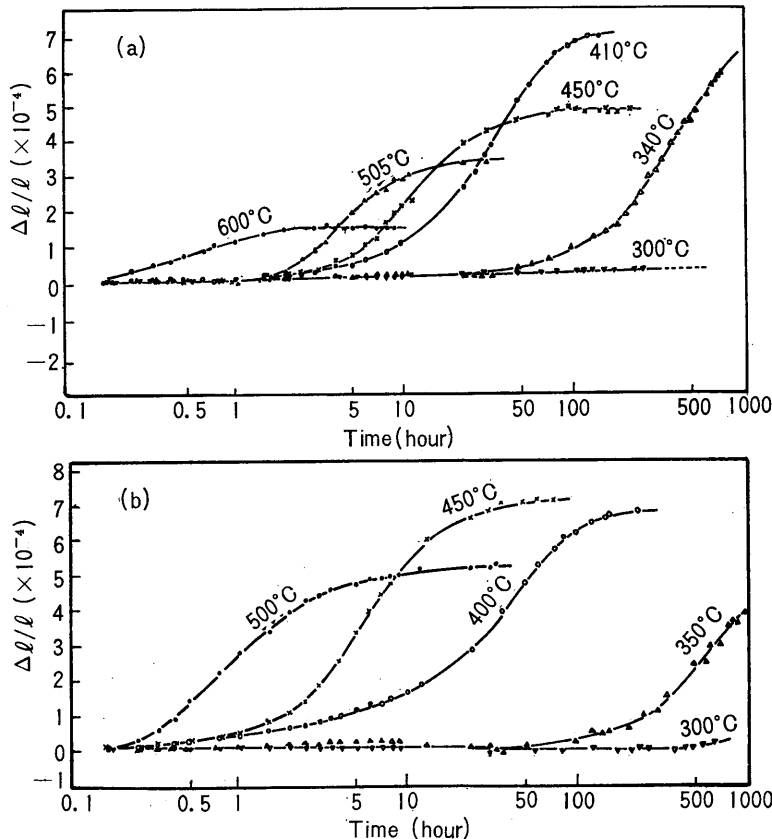


Fig. 2a Isothermal dilatation curves for Al-3wt%Mn(a) and Al-3wt%Mn-2wt%Zn(b) alloys.

で膨脹→収縮, 350°, 400°, 450°C で収縮→膨脹, 500°C で膨脹のみと変化を示す。これらの時効曲線の中, Al-3wt%Mn 二元合金, Al-3wt%Mn-2wt%Zn 三元合金の膨脹と, Al-3wt%Mn-2wt%Cu, 0.5wt%Si 三元合金の時効後期の膨脹は過飽和固溶体から Al₆Mn の析出に対応し, Cu, Si を含む三元系合金の場合の時効初期の膨脹→収縮 (300°Cにおいて) と収縮のみの段階は

同じく 過飽和固溶体からの Al-Mn-Cu, Al-Mn-Si の三元化合物の析出に対応することがこれらの三元状態図^{6) 7) 8) 9)} から推測される¹⁰⁾。

4. 考 察

Fig. 2a, 2b に示された時効曲線について時効後期の Al₆Mn の析出の段階における速度論的解析は次のよう

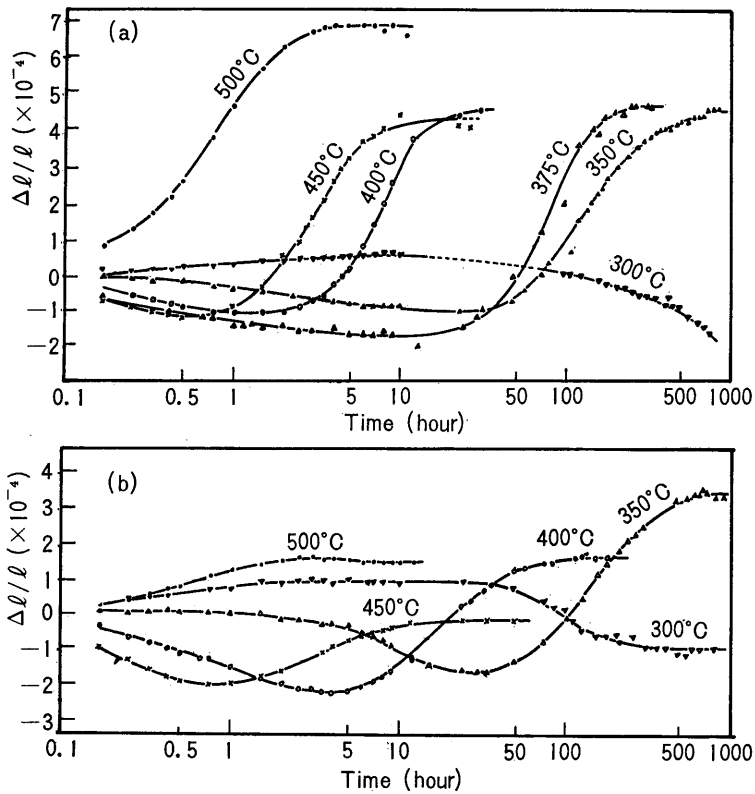


Fig.2b Isothermal dilatation curves for Al-3wt%Mn-2wt%Cu(a) and Al-3wt%Mn-0.5wt%Si(b) alloys.

な仮定を用いて行なった。Fig. 3 に示すように各温度で Al_6Mn の析出が完了したと考えられる最大膨張量を l_e とし、同じ温度で t 時間経過した時の膨張量を l_t とし、また膨張は Al_6Mn の析出した量に比例するものとすれば、 t 時間後に Al_6Mn に変態した分率 X_t は

$$X_t = \frac{l_t}{l_e}$$

で表わすことが出来る。このような方法は時効初期の膨張→収縮の変化にも適応されるが、この段階では長さの変化が小さく変態分率を求めるさいの誤差が大きくな

るため不可能であった。

一般に等温時効において均一過飽和固溶体より一定の数の第二相の核が互いに干渉し合うことなく成長する場合のその変態速度は

$$\frac{dX_t}{dt} = f(t) \quad (1)$$

で表わされる。 $f(t)$ は時間 t のある関数である。しかし析出の進行にともない隣接する析出物との衝突および母相中の溶質濃度の減少を考慮すれば、変態速度は小さくなることが予想され、これはまだ変態しない量 $(1 - X_t)$ に比例するとして(1)式は次のように改められる。

$$\frac{dX_t}{dt} = (1 - X_t)f(t) \quad (2)$$

これを解いて

$$X_t = 1 - \exp\left[-\int_0^t f(t) dt\right] \quad (2')$$

時間 t の関数 $f(t)$ は析出物の成長が溶質の拡散によって支配され、またこのとき変態速度が析出物の形状に依存することから物理的モデルを考察することによって求められ^{11) 12) 13) 14)}、次式のような一般的な形で(2')式は表わされることが出来、これは W. A. Johnson, R. F. Mehl¹⁵⁾ がオーステナイトからのパーライトの生成の場合に求めた速度式と同形である：

$$X = 1 - \exp\left[-(t/\tau)^m\right] \quad (3)$$

ここで τ は時間軸上の位置を決める定数で初期の溶質濃度、および温度に依存する。 m は析出物の形状によって

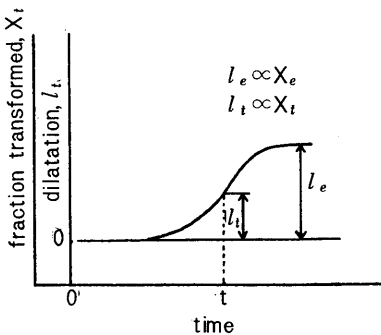


Fig.3 Schematic representation of fraction transformed (X_t) and dilatation (l) vs: annealing time.

Table1. Calculated numerical values of parameters in a Johnson-Mehl type equation. Note that the values in parentheses refer to $X_t > 0.6$

Alloy	Al-3wt%Mn		Al-3wt%Mn-2wt%Zn		Al-3wt%Mn-2wt%Cu		Al-3wt%Mn-0.5wt%Si	
	m	τ (hr)	m	τ (hr)	m	τ (hr)	m	τ (hr)
350 (340)*	1.2 (1.2)	535 (535)	—	—	2.2 (0.8)	150 (170)	2.2 (1.2)	160 (185)
400 (410)*	1.3 (1.3)	40.0 (40.0)	1.0 (1.0)	41.8 (41.8)	2.6 (1.4)	8.8 (8.0)	1.9 (1.0)	23.7 (22.8)
450	2.1 (1.2)	12.5 (16.0)	1.6 (1.0)	6.8 (7.6)	2.7 (1.6)	3.6 (4.4)	1.9 (1.1)	4.3 (4.6)
500 (505)*	2.6 (1.3)	4.8 (5.5)	2.3 (1.0)?	0.86 (1.50)?	1.2 (1.2)	0.90 (0.90)	1.8 (1.8)	1.2 (1.2)
600	1.2 (1.2)	0.8 (0.7)	—	—	—	—	—	—

* : Be available for Al-3wt%Mn alloys*

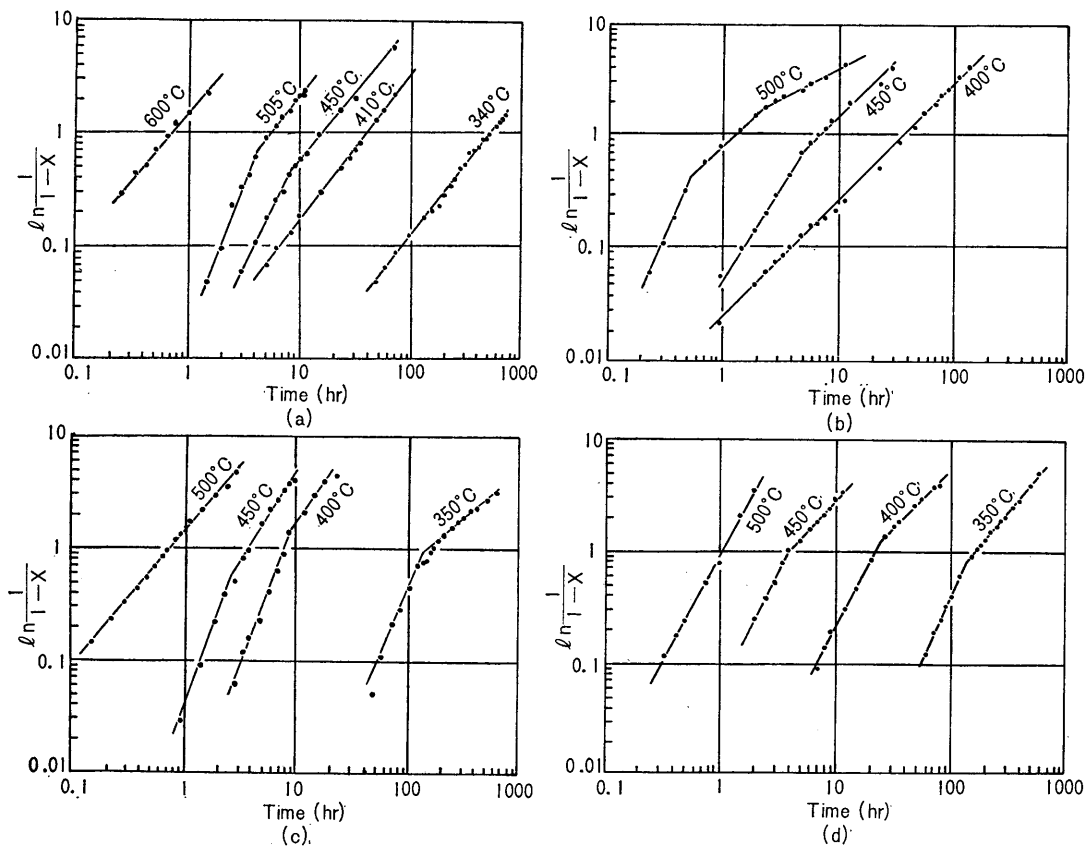


Fig.4 Graphs of $\ln 1/(1-X_t)$ vs. t for a Johnson-Mehl type equation: (a) for Al-3wt%Mn, (b) Al-3wt% Mn-2wt%Zn, (c) for Al-3wt%Mn-2wt% Cu, and (d) for Al-3wt%Mn-0.5wt%Si alloys, respectively.

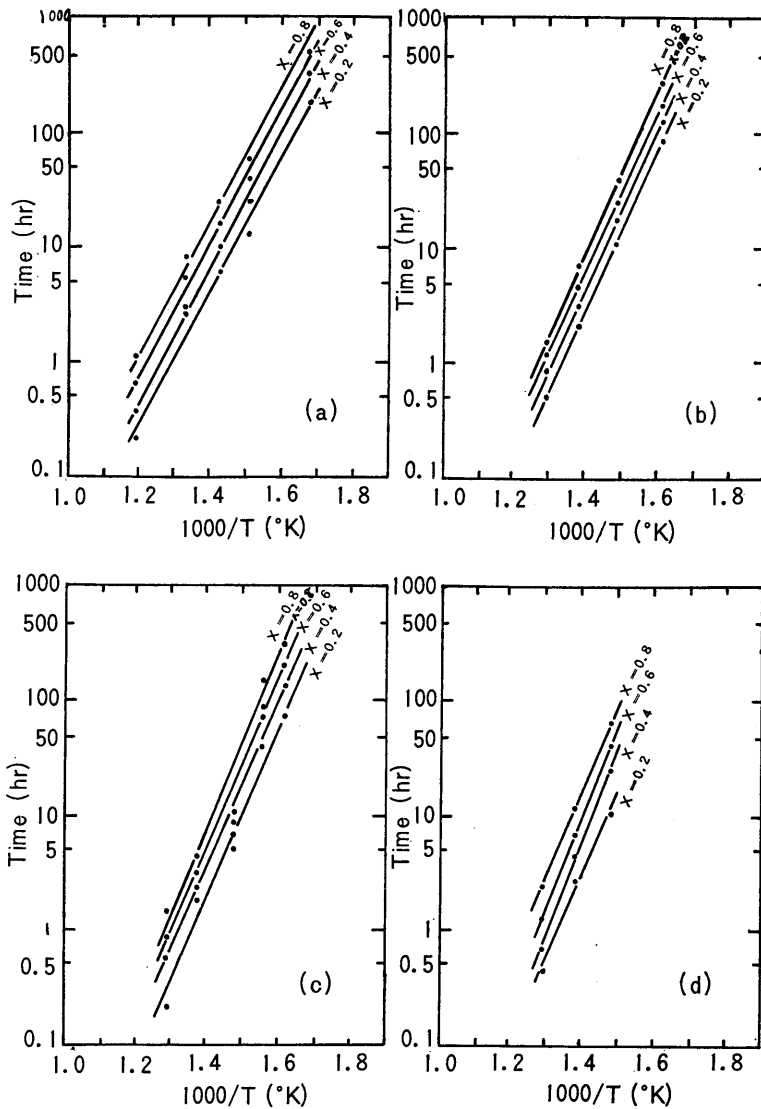


Fig.5 Relation between time to attain to the indicated fraction transformed and reciprocal absolute temperature : (a) for Al-3wt%Mn, (b) for Al-3wt%Mn-0.5 wt%Si, (c) for Al-3wt%Mn-2wt%Cu and (d) for Al-3wt%Mn-2wt%Zn alloys, respectively.

決る定数であり、種々の析出物の形状に対する m の値は次のようになることが示されている^{12) 13) 14) 16)} : 一定数の球状の析出物が拡散によって成長する場合 $m=3/2$, 界面反応のみにより成長する場合 $m=3$, 針状の析出物が中心軸方向に拡散によって成長する場合 $m=1$, 円板状の析出物が拡散によって経方向に成長する場合 $m=2$. さらに厚さ方向にも成長する場合 $m=5/2$, とそれぞれ与えられる。また転位線への析出に対しては $m=1$ となる¹⁶⁾

(3) 式を次のように改め

$$1-X_i = \exp(-t/\tau)^m$$

両辺の対数を2回とれば

$$\log \ln \frac{1}{1-X_i} = m \log t - m \log \tau \quad (4)$$

従って $\ln \frac{1}{(1-X_i)}$ と $\log t$ は m をその勾配とする直線関係を与える。

(4) 式に従って Fig.2a, 2b に示された Al_6Mn の析出について図示すれば Fig. 4 のようになる。 τ は $\ln 1/(1-X_i)=1$, 即ち $X_i=0.632$ なるときの時間で与えられ, Al-3wt%Mn 合金の場合最小 0.7時間から最大 535時間となる。 m および τ の値を各合金系に対して求めた結果を Table I に示す。

Fig. 4 に示した結果から, Al-3wt%Mn 二元合金 (Fig. 4 (a)) および Al-3wt%Mn-2wt%Zn 三元合金

(Fig. 4 (b)) については 400°C 以下の低温域で、Al-3wt%Mn-2wt%Cu (Fig. 4 (c)) および Al-3wt%Mn-0.5wt%Si 三元合金 (Fig. 4 (d)) については 500° 以上の高温域において析出過程の全体に渡って(4)式を満足しているが、この外の温度では $X_i \sim 0.6$ ($t > r$) を境にして二段階から三段階に直線の勾配は変わり、析出過程の全体を一つの速度式で表わすことは出来ない。この原因としては析出物の形状の変化、各析出物の成長にともなう衝突等が考えられる。

各合金について求めた m の値を比較してみると、Al-3wt%Mn 二元合金 (Fig. 4 (a)) の場合、340°, 410°C で平均 $m \sim 1.25$, 450°C で $X_i < 0.6$ ($t > r$) のとき $m \sim 1.25$, 600°C で $m \sim 1.2$ となり、505°C と 450°C の析出の初期を除いて m は各温度誤差内で一致し同一の過程を経るものと推測される。また Al-3wt%Mn-2wt%Zn 三元合金 (Fig. 4 (b)) においても同じく、400°C および $X_i > 0.6$ ($t > r$) のときの 450°C と 500°C で $m \sim 1$ となり、Al-3wt%Mn と Al-3wt%Mn-2wt%Zn 合金には 400°~450°C の間に析出過程の“転移”点とも云うべき温度が存在する共通した変化がみられる。

一方 Al-3wt%Mn 度 wt%Cu (Fig. 4 (c)), 0.5wt%Si-2 (Fig. 4 (d)) 三元合金の場合、前者では 350°, 400°, 450°C で $X_i > 0.6$ ($t < r$) のとき $m \sim 2.5$, $X_i > 0.6$ ($t > r$) のとき (但し 350°C の場合を除けば) $m \sim 1.4$ ($\sim 3/2$) となり、また後者では 350°, 400°, 450°C で $X_i < 0.6$ ($t < r$) のとき $m \sim 2$, $X_i > 0.6$ ($t > r$) のとき $m \sim 1$ となり、500°C では前者 (Fig. 4 (c)) の場合 $m \sim 1.2$, 後者 (Fig. 4 (d)) の場合 $m \sim 1.8$ となり勾配は X_i に関係なく一定である。このような m の変化は前述の Al-3wt%Mn 二元合金と Al-3wt%Mn-2wt%Zn 三元合金の場合の比較と同様に、450~500°C の間に析出過程の“転移”点のような温度が存在すると考えられる。これについては Fig. 2 b (a), (b) において認められるように 500°C では両者とも時効初期の収縮は認められず膨張のみとなっていることから、この温度を境にして析出物の種類が変わることがその一因として考えられる。

以上の析出過程を実際にレプリカ法によって電子顕微鏡で観察した結果¹⁰⁾ とを対応づけることを試みたが、析出物のある断面を常に観察しているため、Al-3wt%Mn-0.5wt%Si 三元合金の場合を除いて m の値と電子顕微鏡による析出物の形状との明瞭な一致は得られなかった。また急冷凝固されたこれらの過飽和固溶体にみられる樹枝状晶の界面に晶出した安定相の化合物が m の値に影響を与えることも無視することが出来ないと思われる。

Fig. 5 は各供試合金について Al₆Mn の析出の割合がある一定値までに到達するのに必要な時間 t とそのときの絶対温度の逆数の関係を示す。これらより各合金の

Al₆Mn の析出に対する活性化エネルギーを求めると

$$\text{Al-3wt\%Mn} : 1.1\text{eV}$$

$$\text{Al-3wt\%Mn-2wt\%Zn} : 1.5\text{eV}$$

$$\text{Al-3wt\%Mn-0.5wt\%Si} : 1.4\text{eV}$$

$$\text{Al-3wt\%Mn-2wt\%Cu} : \sim 1.7\text{eV}$$

となりいずれも三元系の方が高くなっている。ここで Al 中での Mn および第三元素の拡散の活性化エネルギーの大きさは、Cu (1.4eV)¹⁷⁾ > Si (1.3eV)¹⁸⁾ > Zn (1.2eV)¹⁹⁾ Mn (1.2eV)²⁰⁾ の順であり、本実験より求められた Al₆Mn の析出のための活性化エネルギーの大きさの順と大体一致していることから、主として溶質原子の過剰な空孔等を媒介としない拡散によって析出が進行すると考えられる。

4. 結 論

溶解状態より急冷凝固して得られる過共晶組成の Al-3wt%Mn, および第三元素の添加によりさらに固溶されやすくなった三元系 Al-3wt%Mn-Metal, 過飽和固溶体の時効にともなう伸びの変化を示差膨張計により測定し、これに Johnson-Mehltype の式を適用してこれらの過飽和固溶体の析出について速度論的に検討した結果は次のようである。

1) 実験に供された 4 種の合金試料の析出過程は速度曲線の形から 2 つに大別されることが出来る。それらは Al-3wt%Mn 二元および Al-3wt%Mn-2wt%Zn 三元合金の場合と、Al-3wt%Mn-2wt%Cu および Al-3wt%Mn-0.5wt%Si 三元合金の場合とであり、前者では 400°~450 °C の間に、後者では 450°~500°C の間に析出過程の“転移”点とも云うべき温度が存在する。

2) 等温示差膨張曲線より求められた Al₆Mn の析出に対する活性化エネルギーは Al-3wt%Mn : 1.1eV, Al-3wt%Mn-2wt%Zn : 1.5eV, Al-3wt%Mn-0.5wt%Si : 1.4eV, Al-3wt%Mn-2wt%Cu : $\sim 1.7\text{eV}$ となった。

最後に実験に使用した工業用純アルミニウムは日本軽金属株式会社より御提供を頂いたこと、および文部省科学研究費、軽金属奨学会より研究資金の援助を得たことを記し謝辞とします。

- 1) G. Falkenhagen u. W. Hofmann, Z. Metallkd., **43**, 69(1952).
- 2) 大日向, 火田, 山路, 日本金属学会誌, **17**, 496(1953).
- 3) N. I. Varich and K. Ye/. Kolensnichenko, Izv. vyssh. ucheb. zaved. Tsvetn. met., **4**, 133(1960).
- 4) L. M. Burov and N. I. Varich, Phys., Met. Metallog., **16**, 33(1963).
- 5) 市川, 大橋, 軽金属, **16**, 304(1966).
- 6) H. Hanemann u. A. Schrader, "Ternäre Legierungen des Aluminiums" p. 81, Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1952).

- 7) W. Hofmann, Z. Metallkd., 41, 477(1950).8)
- 8) H. Phillips, J. Inst. Met., 69, 275(1942)
- 9) H. Bückle, Aluminium Archiv., 13, 1(1938)
- 10) 市川, 大橋, 軽金属投稿中
- 11) C. Zener, J. Appl. Phys., 20, 950(1949).
- 12) C. A. Wert, ibid. 20, 943(1949).
- 13) J. Burke, Phil. Mag., 5, 176(1960); "The Kinetics of Phase Transformations in Metals," p. 189, Pergamon Press, Oxford (1965).
- 14) M. E. Fine, "Phase Transformations in Condensed Systems," p. 53, 62, Macmillan Co., N. Y. (1964).
- 15) W. A. Johnson and R. F. Mehl, Trans. AIME, 135 416 (1939).
- 16) F. S. Ham, J. Appl. Phys., 30, 1518 (1959).
- 17) R. M. Brick and A. Phillips, Trans. AIME, 124, 331 (1937).
- 18) A. Beerwald, Z. Elektrochemie, 45, 789 (1937).
- 19) J. E. Millard, B. L. Averbach and M. Cohen, Acta Met., 7, 86 (1959).
- 20) T. S. Lundy and J. F. Murdock, J. Appl. Phys., 33, 1671 (1962).