研究論文

Al-2.5%Cu 合金の時効硬化と析出挙動に
及ぼす Sc 添加の影響

中山 勝*・美浦 康宏**

Effect of Sc addition on the age-hardening and
precipitation behavior of Al-2.5 mass%Cu alloy

Masaru NAKAYAMA* and Yasuhiro MIURA**

Age-hardening and precipitation behavior of an Al-2.5 mass%Cu-0.23 mass%Sc alloy were investigated by means of hardness test and TEM observation. The effect of scandium on the age-hardening behavior of the Al-Cu alloy is most remarkable at the aging temperature of 573 K. Precipitates formed at 573 and 623 K in the Al-Cu-Sc alloy are the θ' -Al₂Cu and Al₃Sc phases. They precipitate independently in the matrix without any apparent interactions for the heterogeneous precipitation.

Keywords: Al-Cu-Sc alloy, age-hardening, heterogeneous precipitation, Al₃Sc, transmission electron microscopy

(Received October 23, 1995)

1. 緒 言

Sc を少量添加したアルミニウム合金は、時効処理によって著しく硬化することが報告されている^{1)~5)}。著者らも Al に Sc を 0.23 mass% (以下 mass% は % とする) 添加した合金において、523 K から 623 K までの時効処理で著しく硬さが上昇することを認めている^{6), 7)}。

Sc の Al への固溶度は非常に小さい (928 K で最大 0.35%⁸⁾) が、この合金系での時効硬化は、マトリックスに整合で格子定数がわずかに異なる L1₂ 型規則相である平衡相 Al₃Sc ($a=0.410$ nm⁹⁾) が球状かつ微細に析出するためとされている。この Sc を二元系アルミニウム合金への第三添加元素として利用すれば、第二および第三添加元素の相乗効果によって、さらに高強度の時効硬化型アルミニウム合金が得られることが期待される。

従来のアルミニウム合金の時効硬化挙動への Sc 添加の影響についての報告は全般的に少なく、Al-Cu 系³⁾、Al-Mg 系⁴⁾および Al-Li 系⁵⁾において例が見られる。いずれの合金系においても、少量の Sc の添加で降伏応力や硬さの上昇が見られる。とくに Al-Cu 系合金は代表的な時効硬化型アルミニウム合金の一つであり、この合金への Sc の添加によって高強度が得られ、重元素である Cu の添加量を減少させることができれば、合金の軽量化が可能になる。Kharacterova ら³⁾は急速凝固によって Sc を最大約 0.5% まで強制固溶させた Al-0.72~4.40%Cu-Sc 三元合金についての時効硬化挙動を検討

し、473~623 K の時効で硬化が著しいことを認めている。この場合、二元系の析出物の θ' -Al₂Cu と Al₃Sc が硬化に寄与していることが報告されている。しかしながら、この報告ではそれぞれの析出物の硬化に対する寄与ならびに不均一析出に関する析出物間の相互作用等については検討されていない。

本研究では、Al-2.5%Cu-0.23%Sc 三元合金と Al-2.8%Cu 二元合金を用い、Al-Cu 合金の時効硬化特性ならびに時効析出過程に及ぼす Sc の影響を硬さ測定および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果に基づいて検討した。

2. 実験方法

市販のアルミニウムインゴット (99.99%)、純 Sc チップ (99.9%) および Al-40%Cu 母合金インゴット (Cu 38.00, Si<0.20, Fe<0.30, Zn<0.05%) からプラズマーク炉およびシリコニット電気炉を用いて、Al-2.8%Cu および Al-2.5%Cu-0.23%Sc (以後それぞれ、Al-Cu 二元合金および Al-Cu-Sc 三元合金と呼ぶ) の 2 種類の合金インゴットを溶製した。また、比較のため Al-0.23%Sc 合金 (以後同様に Al-Sc 二元合金と呼ぶ) も溶製した。次いで、これらのインゴットを 673~733 K の熱間圧延によって 2 mm 厚の板にし、これから時効用試料を切出した。溶体化および時効処理に際し、試料の酸化防止のため、試料をバイレックスガラス管中に Ar ガス封入した。Ar ガス封入後、Al-Cu-Sc 三元およ

* 久留米工業高等専門学校 (久留米市)。Kurume National College of Technology (Kurume-shi, Fukuoka)。

** 九州大学工学部 (福岡市)。Faculty of Engineering, Kyushu University (Fukuoka-shi, Fukuoka)。

び Al-Sc 二元合金については 873 K, Al-Cu 二元合金については 823 K で各々 21.6 ks 溶体化の後水中に焼入れた。時効は 423~673 K の温度で行い, 時効時間を $0.3 \sim 6 \times 10^3$ ks とし, その後水中に焼入れた。時効処理後, 試料をビッカース硬さ測定および TEM 観察に供した。使用した TEM は日立 600AB 型で, 加速電圧は 100 kV で行った。薄膜試料の電解研磨に際しては硝酸 25% アルコール溶液を使用し, ツインジェット電解研磨装置にて, 液温 243 K, 30 mA の条件で行った。また, 一部の試料については分析電子顕微鏡を用い, 析出物およびその周囲の Sc 濃度を調査した。分析電顕に使用した TEM は日本電子製の JEM-200CX で, 加速電圧 200 kV, 分析は Kevex 社の Kevex7000 の X 線マイクロアナライザーで行った。

3. 実験結果および考察

3.1 時効硬化曲線

Fig. 1 に Al-Sc 二元合金および Al-Cu-Sc 三元合金の 423 K から 673 K まで 50 K ごとに温度を変えて時効処理して得られた時効硬化曲線を示す。まず Al-Cu 二元合金 (図中黒丸) についてみると, 423 K から 673 K へと時効温度が上昇するにつれて, 時効硬化曲線は全般的に低硬度側へと移行し, 硬さがピーク値に到達する時間は短時間側へと移行している。573 K 以上ではピーク値を過ぎた過時効段階での硬さはかなり低下し, 焼入れ直後の硬さより低くなっている。また, 673 K 時効では両合金とも硬さは時効時間の経過とともに低下の傾向があり, 時効処理による硬化は認められないようである。

一方, Al-Cu-Sc 三元合金では, 423 K と 473 K での時効硬化曲線は Al-Cu 二元合金のそれとほとんど変わらない。523 K では Al-Cu 二元合金と異なり, 時間の経過とともに硬さは上昇し, 各時間での硬さの差は大きくなっている。時効時間 10^3 ks での硬さは Al-Cu 二元合金では HV 約 30 であるのに対し, Al-Cu-Sc 三元合金では HV 約 80 とかなり高い。573 K では硬さのピーク値はさらに上昇し, HV で約 90 を示す。また, ピーク値に到達する時間はさらに短時間側に移行し, 約 6 ks (100 min) である。過時効段階に入っても時間の経過に伴う硬さの低下は非常に緩やかである。573 K の場合には, Fig. 1(d) 中に Al-Sc 二元合金の結果 (ロ印) も示している。Al-Sc 二元合金ではピーク硬さの到達時間は Al-Cu-Sc 三元合金よりかなり長時間側の約 50 ks にある。この場合も Al-Cu-Sc 三元合金の場合と同様, 過時効段階に入っても硬さの低下は非常に緩やかである。この硬さの緩やかな低下は Al_3Sc の成長速度が非常に小さいこと²⁾に起因している。623 K 時効では, ピーク硬さに到達する時間は短時間側に移動し, 約 3 ks である。ピー

Fig. 1 Age-hardening curves of Al-Cu-Sc, Al-Cu and Al-Sc alloys aged at: (a) 423 K, (b) 473 K, (c) 523 K, (d) 573 K, (e) 623 K and (f) 673 K.

ク硬さそのものは 573 K の場合より低く HV 約 60 で, 時効硬化曲線の形は Al-Cu 二元合金のそれとほぼ同じで, 硬さ軸に沿って硬化曲線が上へ約 10 移動している。また, 673 K 時効では両二元合金とも時効時間の経過に伴う硬さの変化はほぼ同一の硬化曲線上にあり, 時間の経過とともに低下し, 析出硬化は認められない。これは, 後述の時効析出物の TEM 観察結果から推定すると, 二元系析出物の θ' - Al_2Cu (以後 θ' と呼ぶ) と Al_3Sc の析出量の減少とこれら析出物, とくに θ' の時効中における顕著な成長粗大化によるものである。

以上のように Al-Cu 二元合金の時効硬化に対する Sc 添加の効果は 573 K でもっとも顕著である。Al-Cu 二元合金で HV90 程度の硬さを得るには, 423 K で 10^3 ks を必要とする。Al-Cu-Sc 三元合金で Sc の効果を顕著に出すためには, 時効温度をさらに高くする必要があるが, より短時間で高い硬さが得られる。このようにごく少量の添加で Al-Cu 二元合金を強化することができるので, Sc はアルミニウム合金の時効硬化に対して非常に有効な合金元素であると言える。

3.2 時効過程における組織変化

Fig. 2 は 573 K で時効した Al-Cu-Sc 三元合金の亜時効 (1.2 ks), ピーク時効 (6 ks), 過時効 (60 ks および 600 ks) 過程での TEM 組織の明視野像 (BF 像) を示したものである。これらの組織はすべてマトリックスの

Fig. 2 TEM images of Al-Cu-Sc alloy aged at 573 K. Aging time is: (a) 1.2 ks, (b) 6 ks, (c) 60 ks and (d) 600 ks. The incident beam is parallel to the $[100]$ direction of the matrix.

$[100]$ の方向から見たものである。亜時効段階では互いに直角をなす棒状の組織が認められる。この組織はマトリックスと $(100)_m \parallel (100)_p$, $[010]_m \parallel [100]_p$ なる結晶学的方位関係をもつ Al-Cu 二元系の板状の θ' である。添字の m と p はそれぞれマトリックスと析出粒子を表す。 θ' の数密度は時効時間の経過とともに増大している。過時効段階では、マトリックス中に等方弾性歪み場を示すコントラストが出現しているのが認められる (Fig. 2c)。これはマトリックスと整合で、格子定数がわずかに大きな球状の $L1_2$ - Al_3Sc 相の析出によるものである。Fig. 2d に示すように、 Al_3Sc は長時間の時効後でも成長はしているものの、その粒子直径は 10 nm で、非常に細かく均一に分布し、Fig. 3 に示す電子回折像からマトリックスとは依然整合性を保っていることが認められる。この非常に微細な析出物の一様な分布が、573 K での Al-Sc 二元合金および Al-Cu-Sc 三元合金の過時効段階における緩やかな硬さの低下をもたらしている。

Fig. 2 において、 θ' は時効初期で認められるのに対し (2a), Al_3Sc 相はピーク時効状態でも認められない (2b)。著者らは Al-Sc 二元合金について、亜時効段階で Al_3Sc の析出によると見られる著しい硬さの上昇にもかかわらず、通常のエンド像および電子回折像においては Al_3Sc の析出を認めることができなかった⁷⁾。これは、

Al_3Sc 粒子が非常に細かく、その析出量が 0.5 vol% 程度と少ないことによるものであると結論した。623 K 時効では、Fig. 4 に示すように、ピーク時効で θ' のほかに Al_3Sc 相が認められる。これは、時効温度の上昇に伴う Al_3Sc 粒子の成長粗大化に起因する。

Fig. 2(d) を詳細に観察すると、図中に矢印で示す θ' の周囲に Al_3Sc が存在しない部分がある。これは、恐らく Al_3Sc 中の Sc が θ' 中に溶解して形成された Al_3Sc の無析出帯 (PFZ) であろう。同様な PFZ は他の合金系でも見られる。例えば、Al-Cu-Li-Zr 合金においては、 β' - Al_3Zr (以後 β' と呼ぶ) や θ' の周りの δ' - Al_3Li (以後 δ' と呼ぶ) の欠乏による PFZ が観察されている¹⁰⁾。これは δ' 中の Li が β' や θ' 中に溶解することによって形成されるものと解釈されている。本研究においては分析電子顕微鏡 EDX 法によって θ' 中の Sc の有無を調査したが、その存在を確認することはできなかった。この結果は θ' 中へ Sc が固溶するとしてもその固溶量はきわめて少ないことを示唆している。

TEM 観察結果から 573 K 以上の時効では二元系の θ' と Al_3Sc が析出し、三元系の析出物は観察されなかった。Al-Cu-Sc 三元系平衡状態図^{11), 12)} の等温切断図から、本組成合金の 573 K の平衡組織は α 固溶体と三元系の W 相 ($Al_{5.4-8}Cu_{6.6-4}Sc$, $a=0.855$ nm, $c=0.505$ nm) か

Fig. 3 Selected area diffraction pattern from Al-Cu-Sc alloy aged at 573 K for 600 ks. This is the pattern from the same area of the TEM image shown in Fig. 2(d). The incident beam is parallel to the $[100]$ direction of the matrix.

らなっていると推察される。しかしながら、本実験においては長時間時効後でも W 相の析出は認められていない。Kharakterova らは $\alpha + \text{Al}_3\text{Sc} + \text{W}$ が平衡組織となる組成範囲の Al-Cu-Sc 三元合金の時効に関する研究³⁾において、本研究と同様に Al-Cu 系と Al-Sc 系の二元系の析出物は認められるが、W 相は認められなかったと報告している。この理由として、彼らは時効過程においてまず Cu を含む相（ここでは θ' ）が析出し、それによって固溶体中の Cu が枯渇し、W 相が形成されるに十分な Cu 原子が存在しなくなる可能性を指摘している。しかし、その機構の詳細は現時点では不明である。

3.3 θ' と Al_3Sc の析出過程における相互作用

本合金では時効中に θ' と Al_3Sc が析出する。このような複数の析出物が生じるような合金系では、一方の析出物が他の析出物の不均一析出サイトとして働く場合が多い。アルミニウム合金での不均一析出に関しては多くの報告がある。Al-Cu 系合金では Sn を少量添加した合金で、時効初期に析出した β -Sn 上に θ' が析出し¹³⁾、

Al-Cu-Li-Zr 合金では β' 上に θ' 、あるいは δ' が優先析出したとの報告がある^{14),15)}。また、Zr が少量添加された Al-Li 二元合金において β' の周りに δ' が析出した例もある¹⁶⁾。また、同系合金で2段時効を行った際にも、1段時効で析出した β' の周りに2段時効中に δ' が析出したという報告もなされている¹⁷⁾。

Li_2 型の球状析出物上への θ' 粒子の不均一核生成の例として、 Al_3Zr 粒子上への θ' の不均一析出が観察されており、整合界面上には整合界面、非整合界面には非整合界面が接するような不均一核生成が生じることが指摘されている¹⁵⁾。一方、 θ' 上へ整合析出物が不均一析出する例として、2090 合金における θ' 上への δ' の析出・成長が報告されている¹⁸⁾。

本実験の条件では θ' あるいは Al_3Sc のいずれか一方が析出すれば、その析出物とマトリックスとの界面が他方の不均一核生成サイトとなる可能性がある。実際には時効による θ' 上への Al_3Sc 、あるいは Al_3Sc 上への θ' の不均一析出は確認できなかったが、Fig. 5 に示すように未溶解の Al_3Sc 上へ θ' が不均一核生成した例が観察された。Fig. 5 において、球状の Al_3Sc に接して板状の θ' がマトリックスの $\langle 100 \rangle$ 方向に伸びている。

整合析出物による自由エネルギー変化 (ΔG_s) は次式のように表される¹⁹⁾。

$$\Delta G_s = 4\mu\delta^2 V + \gamma_{a/p}S \quad (1)$$

ここで、 μ はマトリックスの剛性率、 δ はマトリックスと析出物とのミスフィット、 V は析出物の体積、 $\gamma_{a/p}$ はマトリックスと析出物間の界面エネルギー、 S はその界面の面積である。すなわち右辺第一項は整合歪みエネルギー、第二項は界面エネルギーを表す。 θ' と Al_3Sc が関与する場合、整合界面での不均一核生成に対して界面エネルギーの影響は歪みエネルギーに比べて小さいと考えられるので、不均一析出の難易は主としてミスフィット δ によって支配される。

板状 θ' 相は広い面、すなわち (001) 面において球状 Al_3Sc 相と整合である。 α/θ' 界面の δ は小さく、+0 に

Fig. 4 TEM image and selected area diffraction pattern of Al-Cu-Sc alloy aged at 623 K for 3 ks. The incident beam is parallel to the $[100]$ direction of the matrix.

Fig. 5 TEM image showing the heterogeneous precipitation of the θ' on the Al_3Sc particle which existed before aging in the Al-Cu-Sc alloy aged at 573 K for 1.2 ks. The incident beam is parallel to the $[100]$ direction of the matrix.

近い²⁰⁾。 $\alpha/\text{Al}_3\text{Sc}$ 界面の δ は+0.015である²⁰⁾。したがって、 $\alpha/\text{Al}_3\text{Sc}$ 界面の方が α/θ' 界面よりも歪みエネルギーが大きい。これより Al_3Sc 上への θ' の析出の可能性は、 θ' 上への Al_3Sc の析出の可能性に比べて高いことが示唆される。

以上 Al_3Sc と θ' の不均一析出に関する検討を行ってきた。その結果、本研究で用いたAl-Cu-Sc三元合金においては時効中に Al_3Sc と θ' の二元系化合物がそれぞれ独立に析出し、両者間の相互作用は無視し得るほど小さいことが明らかになった。このことからAl-Cu-Sc三元合金の時効硬化はAl-Cu合金の時効硬化とAl-Sc合金のそれとの単純加算によって表されることが予想される。Fig. 1(d)に示した二元および三元合金の時効硬化曲線からこの予想がほぼ正しいことがわかる。

4. 結 言

Al-2.8%Cu合金およびAl-2.5%Cu-0.23%Sc合金の時効硬化ならびに析出挙動を調査し、Al-Cu二元合金の時効に及ぼすScの影響を検討した。得られた結果は次のとおりである。

(1) 時効温度473 KまではAl-Cu-Sc三元合金とAl-Cu二元合金の時効硬化曲線の形状はほとんど変わらず、573 K以上でSc添加の影響が著しくなる。Al-Cu-Sc三元合金は573 K-6 ksの時効で最高硬さを示し、硬さの上昇に対するSc添加の影響は573 K時効でもっとも著しい。

(2) Al-Cu-Sc三元合金の時効において、本研究の時

効条件の範囲では Al_3Sc と θ' - Al_2Cu の二元系析出物がそれぞれ独立に析出し、析出物間の明らかな相互作用は認められない。

終わりに、試料の作製にあたっては福岡アルミ工業(株)、また分析電顕による元素分析に際しましては九州三井アルミニウム(株)の協力を得た。両社に感謝の意を表します。なお、本研究は(株)軽金属奨学会の援助によって行われたものである。

参 考 文 献

- 1) N. Blake and M. A. Hopkins: J. Mater. Sci., **20** (1985), 2861.
- 2) 佐野直幸, 曹 亨鎬, 平野賢一, 桜井利夫: 軽金属, **39** (1989), 4441.
- 3) M. L. Kharakterova, D. G. Eskin and L. S. Toropova: Acta metall. mater., **42** (1994), 2285.
- 4) M. E. Drits, S. G. Pavlenko, L. S. Toropova, Yu. G. Bykov and L. B. Ber: Sov. Phys. Dokl., **26** (1981), 344.
- 5) 佐治重典, 中村浩一, 堀 茂徳: 軽金属学会, 第78回春期大会講演概要 (1990), 87.
- 6) Y. Miura, M. Nakayama and A. Furuta: Proc. The 7th JIM Inter. Symp. on Aspects of High Temperature Deformation and Fracture in Crystalline Materials, Ed. by Y. Hosoi et al., Nagoya, (1993), 255.
- 7) 中山 勝, 古田 明, 美浦康宏: 日本金属学会誌, **59** (1995), 487.
- 8) S. Fujikawa, M. Sugaya, H. Takei and K. Hirano: J. the Less-Common Metals, **63** (1979), 87.
- 9) P. Villars and L. D. Calvert: Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American Society for Metals, Metals Park, OH, (1985).
- 10) M. H. Tosten, A. K. Vasudevan and P. R. Howell: Metall. Trans., **19A** (1988), 51.
- 11) M. L. Kharakterova: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Met., (1991), No. 4, 180.
- 12) L. S. Toropova, M. L. Kharakterova and D. G. Eskin: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Met., (1992), No. 3, 180.
- 13) 菅野幹宏, 鈴木 寿: 軽金属, **29** (1979), 672.
- 14) J. M. Galbraith, M. H. Tosten and P. R. Howell: J. Mater. Sci., **22** (1987), 27.
- 15) 菅野幹宏, 歐 炳隆: 軽金属, **40** (1990), 672.
- 16) 里 達雄, 高橋恒夫: 研究部会報告書, No. 21 「Al-Li合金」, 軽金属学会, (1989), 84.
- 17) 王 海波, 古川 稔, 根本 実: 軽金属, **25** (1975), 27.
- 18) M. H. Tosten: 博士学位論文, Pennsylvania State University, (1988), 60.
- 19) D. A. Porter and K. E. Easterling: Phase Transformations in Metals and Alloys, Van Nostrand Reinhold (UK) Co. Ltd., England, (1987), 110.
- 20) 軽金属学会40周年記念事業実行委員会編: アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会, (1991), 326.