研究ノート

Al-Cu 合金の低温時効におよぼす Sn 添加の効果

木村 宏*

Effects of tin addition on the low temperature aging in
aluminum-copper alloys

KIMURA Hiroshi*

1. 序 論

Al-Cu 合金の低温時効が Sn 添加によつていちじるしくおくれる現象は、Silcock¹⁾によつて最初に示唆され、さらに定量的な実験結果にもとづいて木村と橋口²⁾によつて提案されたいわゆる空孔モデルによつて理解されて来た。最近鈴木ら^{3,4)}は、Sn 添加による時効のおくれは、焼入温度における Cu の固溶量が減少するためであつて、空孔モデルは正しくないという見解を発表した。ある量以上の Sn 添加によつて高温での Cu 固溶量が減少するという点はさらに追試を要しようが、ここでは一応これを認めた上で、鈴木らの実験結果からでは空孔モデルを否定することはできないことを示し、Sn 添加の効果の正しい理解のために一つの見解を述べる。

2. Cu 固溶量の減少による時効のおくれとは何か

鈴木らは時効曲線を示すのに、縦軸に電気抵抗変化の絶対量 $\Delta\rho$ をとつている^{3,4)}。一般に、ある物性をもつて時効過程を示し、濃度の異なる合金の時効速度をくらべる時には、その時効によつておこる物性値の全変化量をもつて規格化した値を用いなければならない。この場合も $\Delta\rho$ でなく $\Delta\rho/\Delta\rho_0$ を縦軸にとるべきである。 $\Delta\rho_0$ は電気抵抗の最大値であるが、鈴木らはそれを求めているので、それにかえて焼入時の過飽和 Cu 量で規格化を行なうと、鈴木らの求めた Al-4% Cu と Al-3% Cu の 2 元合金の時効曲線はほぼ一致する。規格化された時効曲線がほぼ一致するという事実は、Cu 固溶量が減少すると時効速度がおそくなるというのはみかけにすぎないことを示すものである。したがつて、鈴木らが、Cu 量が少ないほど時効速度がおそくると表現したのは不適当であり、彼らの立場は、Sn を添加しても Al-Cu 合金の低温時効速度は空孔モデルから期待されるような本

質的なおくれを示さないということであろう。

一方、木村らが空孔モデルを提唱したのは次の 3 つの実験結果にもとづいている。

(1) 0.025 wt% の Sn を含む 3 元合金の時効初速度の活性化エネルギーは 0.7 eV であり、2 元合金のその 0.5 eV よりも大きい。この差は、(Sn 原子と空孔との結合エネルギー B_2) - (Cu 原子と空孔との結合エネルギー B_1) と考えてよい²⁾。

(2) 焼入温度、時効温度を等しくした場合の、2 元合金と 3 元合金の時効初速度の比を求め、これから $B_2 - B_1$ を評価すると約 0.3 eV になつた²⁾。

(3) Al-Cu 合金⁵⁾、Al-Sn 合金⁶⁾ について独立に B_1 、 B_2 を求めたところ、 $\Delta B = B_2 - B_1 = 0.2$ eV ($B_1 = 0.2$ eV, $B_2 = 0.4$ eV) となつた**。

3 元合金の時効の活性化エネルギーが 2 元合金のそれよりも大きいということは、Sn 添加によつて低温時効速度が本質的におくれたことを意味する。2 元合金では、1.7 wt%, 4 wt% Cu と濃度を変えても、直接時効でも復元後の再時効でも、活性化エネルギーは 0.5 eV なのである³⁾。

すなわち、2 元合金では Cu 量が減少してみかけの時効速度がおそくなくてもその活性化エネルギーは変化しないが、Sn 添加でおくれる場合には活性化エネルギーが変化するのである。これは鈴木らの考え方では説明のできない点である。

以上、鈴木らは Sn 添加の効果はみかけの時効速度をおくらせるだけで本質的なものではないとしているのに対し、木村らは本質的な効果があるとしていると要約できよう。

3. Sn 添加量の少ない場合に効果の小さいこと

鈴木らは、Al-3% Cu 合金に 0.003 at % までの Sn

* 東北大学金属材料研究所 (仙台市) Research Institute for Iron, Steel and other Metals, Tohoku University (Sendai).

を添加したときには、空孔モデルによれば時効速度は2元合金のその 10^{-4} にまで低下するはずなのに、実際には時効のおくれは全くなかったと報告している³⁾。しかし、鈴木らが行なつた計算には重大な誤りがある。彼らは3元合金中のCu-V対(Vは空孔を示す)の濃度を計算するのにPerryの式⁹⁾を用いているが、この式はSn量がV量に比して圧倒的に大きい場合にのみ成立する式である。鈴木らの条件はSn量が 3×10^{-5} 以下のところであり、空孔形成エネルギーを0.72 eVとすれば凍結された空孔量も 3×10^{-5} の程度であるから、Sn量の方がV量よりも小さい場合なのである。Perryの式もしくはそれと同じ仮定にたつSrinivasanらの式¹⁰⁾をこの場合に用いるとは許されない。Sn量が全V量より小さい場合には、たとえ B_2 が大きくてすべてのSn原子がVを1個ずつとらえているとしても、Sn-V対の量はSn量に等しく、Cu原子の拡散に寄与し得るVの量は(全V量-Sn量)に減少するにすぎない。たとえばSn量を 10^{-5} 、全V量を 3×10^{-5} とすれば、3元合金の時効速度はどんなにおくれても2元合金のその66%以下になることはない。実際にはすべてのSn原子がつねにVをとらえているわけではないから、Sn添加の効果はもつと弱いものになる。したがって 3×10^{-5} 以下のSnを添加して時効のおくれがほとんどなかったからといって、空孔モデルを否定することはできない。また、Sn量とV量の大小関係によつてSn添加の効果を別々に評価すれば、Sn量が増すにつれて時効のおくれが順次大きくなるという鈴木らの結果を空孔モデルによって理解することもできる⁹⁾。

4. 焼入中に形成されるクラスターに対する補正

木村らは時効速度をあらわすのに電気抵抗増加の初速度を用いている^{2,9)}。これはこの量がCu原子の移動度に比例するものと考えられ、物理的に意味をもつと考えたからである。この初速度はクラスターの大きさが0という状態に対応するものでなければならないが、このことは少なくとも2元合金を溶体化処理温度から焼入れた場合には実現され得ない。焼入途中でクラスターが形成されるからである。そこで低温時効の測定が終わつたのちに、 $200^\circ\text{C} \times 6 \text{ min}$ の復元処理をしてから焼入れてその時の電気抵抗 R_R を求め、一次時効の曲線を R_R にまで外挿した。復元後の再時効の速度はひじようにおそいので、2回目の焼入中のクラスター形成は無視できるもの

としている。これに対して鈴木らは、時効曲線を比較するのはこの種の補正をする必要はないし、補正するにしても復元法では正しい補正はできないとしている⁴⁾。

鈴木らは2元合金および種々の量のSnを含む3元合金について $200^\circ\text{C} \times 6 \text{ min}$ の復元処理を行ない、 $R_1 - R_R$ (R_1 は焼入直後の電気抵抗)は、Sn量にほとんど依存しないことを見出した。さらに彼らは復元組織の電子顕微鏡観察を行ない2元合金およびSnの少ない合金においては $R_1 - R_R$ (復元による電気抵抗の減少)の主原因は溶体化処理温度からの焼入中に形成されたクラスターの消滅であり、Sn量の多い合金においては復元中の析出物形成が主原因であるとした。 $R_1 - R_R$ の値はSn量にほとんど依存しなくてもその内容は異なるのである。時効曲線を外挿すべき抵抗値は、クラスターは消滅しているが析出物はまだできていないという状態に対応すべきもので、これを R_0 とすると、2元合金では $R_R \simeq R_0$ とみなしてよいが、Snを含むものでは $R_0 > R_R$ となりSn量が多くなるほど R_0 は R_1 に近くなると考えなければならない。すなわち、2元合金およびSnを含んだいくつもの合金で実測された時効曲線がほぼ一致した場合でも $R_1 - R_0$ の値がすべて等しいとはかぎらないことになる。したがって外挿を行なつたあとの時効曲線はたがいに一致せず、Snの少ないものほど時効が速くなる。**Fig. 1**で実線が実測された部分、点線が外挿された部分である。 R_0 の値がA, Bで異なれば外挿後は**Fig. 2**に示すように2つの時効曲線は一致しなくなる。鈴木らは、実測された時効曲線がたがいに一致する以上 R_0 (もしくは $R_1 - R_0$)の値も等しいはずであるから、外挿によつて時効曲線がたがいにずれることはないとしているが、Sn量が変われば R_0 も変わる可能性がある以上、鈴木らの考え方はかならずしも正しくない。ここで実験的な証明なしに R_0 が等しいとすることは、Sn添加は時効速度に本質的なおくれを生じさせないということを前提としているわけで、まさに結論の先取りである。一方、空孔モデルのようにSn添加によつて本質的な時効のおくれがおこると考えれば、焼入中のクラスター形成はSnが多いほど少なくなり、 R_0 が変わり、実測された時効曲線が一致する場合でも異なる R_0 に外挿するから、補正後の時効曲線はたがいにずれることになる。これもこの補正の問題だけをとりあげれば、結論の先取りとも言えようが、Sn量が変われば R_0 も変わるということは鈴木らも実験的に示したことであり、さらに前述の

** これらの研究を行なつた当時は、Al中の空孔の形成エネルギーとして0.76 eVを用いた。しかし最近のより精密な測定によると、0.72 eVとするのが適当である⁷⁾。形成エネルギーが小さくなれば、 ΔB の値はほとんど変わるまいが、 B_1, B_2 は小さくなる。すると、(1), (2)の結論を導くのにあたつて用いた近似が成立しなくなるおそれを生ずる。その上文獻2にはじやつかんの誤りがある。そこでこの誤りを正し、小さい B_1 に対して適用できる式を用いて解析をやり直した。その結果、(1), (2)の結論は変わらないことがわかつた⁹⁾。

ように、この前提を支持する結果が独立に得られているのである。

鈴木らはさらに、実測された時効曲線は焼入中に形成されたクラスターを含むものであるから、これを外挿しても正しい時効初速度は得られないとしている。これは、かりに理想的な焼入れができて R_0 の状態から時効を行なったとすれば、その時効曲線は R_1 以後は実測の時効曲線と一致しないということと解される。この点は実験でたしかめることはできないが、著者は、焼入操作のわずかのちがいで実測の時効曲線がかなりちがった場合でも、すなわち焼入中のクラスター形成の程度がかなりちがっても、復元し外挿して求めた初速度の値はクラスター形成の程度に系統的には依存せず、解析に十分たえる範囲でばらついていることを認めている。いいかえれば、実験全体の精度から考えると復元による外挿は十分信頼できる近似法なのである。また、鈴木らの示したように復元中に粒界への析出がおこつても、析出した Cu 量の全 Cu 量に対する割合は小さなものであろう。復元中の析出のために R_R が R_0 といちじるしく異なつてしまふとは思えない。なお $200^\circ\text{C} \times 6 \text{ min}$ という復元条件は、2 元合金では 200°C で 10 分程度復元しても電気抵抗はそれ以上減少しない。すなわち粒界に析出がおこつてもそれが急速に成長することはないことを確かめてきたものである。現在外挿法にかわるより正確な補正法がなく、しかも補正を行なわない時効曲線は明らかに正しくないことがわかつて以上、復元法によつて少しでも真実に近づく努力をするのが当然である。

3 元合金では復元中の析出の効果が大きく、復元法による補正は不可能である。したがつて、実測のままの時効曲線から求めた初速度の値は決して正確とは言えない。しかし焼入中のクラスター形成はわずかであり、補正しないことによる誤差は、2 元合金の場合のように大

きさの程度を変えるほどのものではないであろう。この程度の差でも 2 元合金と 3 元合金の初速度の比から ΔB を評価する場合にはある程度の誤差を生じようが、初速度から時効の活性化エネルギーを求める場合には、初速度の絶対値でなくその温度依存性が問題になるので、 ΔB に入る誤差は少なくなる。

5. 現象のより正しい理解のために

今まで述べたことで、鈴木らの論理では空孔モデルを否定することはできないことがわかつた。鈴木らの考え方は、彼らの実験結果に関する限りは一貫した矛盾のない説明を与えるが、そのことでこの考え方が唯一の正しいものであるとは言えない。空孔モデルは、 R_0 の値の不正確さなど問題はあるが、こまかい数値まではともかくとして、半定量的には鈴木らの結果と矛盾はしないし、鈴木らの結果以外の実験事実も説明できる。しかしこのことも鈴木らの主張する Sn 添加による Cu 固溶量の減少という可能性まで否定するものではない。もしも Sn 添加によつて高温での Cu 固溶量が減少すれば、みかけ上は時効速度はかならず減少する。このみかけのおくれを補正したあとになお本質的なおくれのこのはずで、これに対しては空孔モデルがもつとも重要な機構として働いているのであろう。空孔モデルと鈴木らの考えとは決して相容れないものではなく、むしろ相補うべき性質のものである。この点が Sn 添加の効果を正しく理解する上に大切なことと思われる。もちろん著者は、Sn 添加による低温時効の本質的なおくれに対しては空孔モデルがもつとも重要な機構であると考えているが、より直接的な方法で空孔モデルの妥当性の立証されることを期待している。単に、Al-Cu 2 元合金と Al-Cu-Sn 3 元合金の 0°C での時効曲線を比較するというやり方では、この問題に対するはつきりした解答でないであろうことは、本論文にのべたところから明らかであると思う。

Fig. 1 Extrapolation of two identical aging curves to different values of R_0 . Solid line is the actually measured curve. (Two curves coincide with each other). Broken line is the extrapolated part.

Fig. 2 Corrected two aging curves derived from curves in Fig. 1.

参 考 文 献

- 1) J. M. Silcock: *Phil. Mag.*, **8** (1959), 1187.
- 2) H. Kimura and R. R. Hasiguti; *Acta Met.*, **9** (1961), 1076.
- 3) 鈴木, 菅野, 福永: *軽金属* **22** (1972), 576
- 4) 菅野, 鈴木, 福永: *軽金属* **23** (1973), 120
- 5) H. Kimura, A. Kimura and R. R. Hasiguti, *Acta Met.*, **10** (1962), 607.
- 6) H. Kimura and R. R. Hasiguti: *J. Phys. Soc. Japan*, **18** (1963), Suppl. III, 73.
- 7) 紀: 私言
- 8) H. Kimura: to be published.
- 9) A. J. Perry and K. M. Entwistle: *J. Inst. Metals*, **96** (1968), 344.
- 10) N. K. Srinivasan and V. Ramachandran: *Scripta Met.*, **4** (1970), 617.