Al-4.2 wt % Cu 合金の時効に及ぼす Mn の影響について*

松尾 茂**・平田 俊也**

Effect of manganese on aging behaviour in Al-4.2 wt % Cu alloy

UDC 669.715'3'74 : 621.785.7

MATSUO Shigeru** and HIRATA Toshiya**

The effect of manganese addition up to 0.5 wt% on the aging behaviour of an Al-4.2 wt% Cu alloy was re-examined. The solubility of manganese in the ternary alloy at the solution treatment temperature was about 0.3 wt%, without loss of copper in solution. With further addition of manganese, a gradual decrease of copper in solution resulted. The initial rate of room temperature aging observed by electrical resistivity measurements was not materially affected by the amount of manganese. However, retardation of age hardening occurred with increase of manganese content, and in an alloy containing 0.5 wt% manganese no effective hardening occurred during a few weeks.

Within the temperature range of artificial aging at which hardening occurred in two stages, the peak hardness of the ternary alloys was virtually unaffected by the amount of manganese and it was higher than that obtained for the binary alloy with the same copper content, though in alloys with higher manganese content, the retardation of hardening was apparent at the initial stage of aging at all temperatures. As raising the aging temperature to where hardening occurred in a single stage, the peak hardness decreased gradually followed by a marked drop. The higher the manganese content, the lower was the peak hardness. In alloys containing lower manganese content, the age hardening effect was remarkable at 180 ~ 200°C in comparison with the binary alloy of the same copper content.

(Received November 18, 1974)

1. 緒 言

実用アルミニウム合金には多くの場合少量の Mn が添加されており、その添加効果については種々報告されている。Al-Cu 系合金の時効挙動に及ぼす Mn の影響についても、これまでじやつかんの報告がなされている。

楠本ら¹⁾は、1 w/o 程度までの Mn は Al-2 w/oCu 合金の時効速度にはほとんど影響を与えないとしている。太田²⁾は、低温時効の初期速度を主体に検討して、Mn の添加は Al-Cu 合金のそれには見るべき影響を与えないと述べ、Mn 原子と原子空孔との間の結合エネルギーにも言及した。なお、この結合エネルギーに関しては Al-Mn 2 元合金を用いて行なつた実験もある^{3),4)}。

Finkら⁵⁾によれば、0.25 w/o までの Mn は Al-Cu 合金の時効に実質的影響を与えないが、0.5 w/o 以上になると時効硬化性を減少させる。Chitty⁶⁾は、Mn を 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 w/o 添加した Al-3 w/oCu および Al-4.5

w/oCu 合金の室温、130 および 190°C における時効現象を調べた。それによれば、いずれの場合も Mn 量の増加とともに時効硬化の遅滞が認められ、また、人工時効による最高硬さは、4.5 w/oCu 合金の 190°C 時効の場合を除き、Mn の添加量が固溶限以内の場合には増加し、固溶限以上になると減少していく。4.5 w/oCu 合金の 190°C 時効における最高硬さは Mn 量の増加とともに一方的に減少すると報告している。Ghate ら⁷⁾は、Chitty の使用した合金と同一組成の合金について、130°C、120h 時効後の抗張力と伸びを測定し、それらが Mn 量の多い合金でより大きいと述べている。

馬場⁸⁾は、Al-4.5w/oCu の時効に及ぼす種々の元素の添加効果を検討し、Mn については Zr や Cr と同様焼入れ温度で不溶性化合物として微細に分布しているとき、溶質原子の集合を遅らせ時効硬化を低下させると報告している。また、松尾⁹⁾は前に Al-4 w/oCu-0.5 w/oMn 合金の 2 段時効現象について報告し、100 ~ 120

* 日本金属学会第65回大会にて発表した。

** 金属材料技術研究所 (東京都)。National Research Institute for Metals (Tokyo)。

℃における予備時効がその後の人工時効過程に顕著な影響を与え、かつ、その影響の形が人工時効の温度によって変化することを明らかにして、Mn の添加効果が必ずしも単純なものではないことを示唆した。

このように、比較的重要な元素の一つである Mn の Al-Cu合金の時効に及ぼす影響は、人工時効温度の高低によって異なるものと推測されるが、従来の報告では選択された Mn 添加量および時効温度の間隔が粗く、まだ整理された形で把握されていないように思われる。本実験は、Al-4.2 w/oCu 合金の時効に及ぼす Mn の影響について、現象面からより詳細な情報を得るために行なったものである。

2. 試料ならびに実験方法

試料は99.99%純度の Al, 無酸素銅, Al-10w/oMn 母合金を使用して作製した。るつぼは高アルミナ質のものをを用い、溶解は電気炉を使用し大気中で行なった。作製した合金の組成を **Table 1** に示す。鑄塊は 530℃, 100h の均熱処理後、冷間加工と熱処理を繰返して所定の板および線材とした。

硬さは厚さ 1 mm の板材から作った試料を用い、ビッカース硬度計 (荷重 5 kg) で測定し、電気抵抗は 1 mmφ × 280 mm の線材について、ダブルブリッジを使用し液体窒素温度で測定した。同一組成、同一時効温度に関し、3 箇以上の試験片について測定を行ない、それらの平均値をもつて結果とした。組織は電顕により直接観察した。その他、0.25 mmφ の線についてデバイ写真、都合のよい方位を持つ粗大結晶粒 (厚さ 0.5 mm) を用いてラウエ写真を撮影した。

上記の試験に使用した試験片は、いずれも 530℃, 45 min の溶体化処理後氷水中に焼入れた。時効処理には、2000 min 程度までは油浴、それ以上長時間にわたる場合には抵抗炉を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 合金元素の固溶量について

Table 1 Chemical composition of the alloys used (wt%).

No.	Alloy	Cu	Mn	Fe	Si	Al
0	Al-Cu	4.23	—	0.008	0.002	bal
1	Al-Cu-Mn	4.21	0.10	0.013	0.005	"
2	"	4.13	0.18	nd	nd	"
3	"	4.22	0.31	nd	0.008	"
4	"	4.18	0.39	0.021	nd	"
5	"	4.15	0.51	nd	0.004	"

nd: not determined

本実験における Mn の最大添加量 0.5 w/o および主合金元素 Cu の量 4.2 w/o は、単独では溶体化温度で Al 中に十分固溶されるが、状態図¹⁰⁾の示すように同時添加の場合には、それぞれの固溶限は相互に影響をうける。固溶 Cu 量に変化があれば時効挙動にその影響が現われることが考えられるので、まず、合金元素の固溶量について検討した。

Fig. 1 は焼入れ直後の試料の電気抵抗値と Mn 添加量の関係を示す。値は各試料それぞれ 5 ~ 6 本について得られたものの平均である。Fig. 1 からわかるように、用いた試料の焼入れ直後の電気抵抗は、Mn 添加量が 0.3 w/o に達するまではほぼ直線的に増加し、以後ほぼ一定値を示す。したがって、Al-4.2 w/oCu 合金の 530℃における Mn の固溶限は約 0.3 w/o と考えられる。Al の電気抵抗に及ぼす固溶状態の Mn の影響については、2.94¹¹⁾および 3.35 $\mu\Omega \cdot \text{cm} / 1 \text{ w/o Mn}$ ¹²⁾ (図の点線) の報告があるが、本実験の結果は後者に近い。一方、Al の電気抵抗に及ぼす固溶状態の Cu の影響は 0.344 $\mu\Omega \cdot \text{cm} / 1 \text{ w/o Cu}$ ¹¹⁾ とされており、Mn に比較すれば約 1 桁小さい。Fig. 1 では 0.3 w/o Mn 以上を含む試料の電気抵抗はほぼ一定であり、Cu の固溶量の変化については言及できない。

そこで、Cu の固溶量を見積もるために、デバイ法により各試料の格子常数を測定した。Al の格子常数は、固溶状態の Cu および Mn の 1 w/o 当たり、それぞれ -0.0022 および -0.0033 Å 変化する¹³⁾。両者が共存する場合、双方の効果は単純に加算できると仮定して、得られ

Fig. 1 Effect of manganese content on electrical resistivity for as-quenched Al-4.2wt%Cu alloy specimens. Broken line shows a change in resistivity expected from a value, 3.35 $\mu\Omega \cdot \text{cm} / 1 \text{ wt} \% \text{ Mn}$ in solution, reported by Hofmann¹²⁾.

Table 2 Resistivity decrease occurred by long time aging at 170°C and amount of copper which can produce the corresponding change in resistivity.

No.	aging time (days)	resistivity decrease ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	amount of Cu* (wt %)
0	171	1.235	3.59
1	189	1.243	3.61
2	176	1.237	3.60
3	132	1.231	3.58
4	150	1.207	3.51
5	189	1.135	3.30

* It is assumed that the whole decrease in resistivity can be attributed to the precipitation of copper, since the precipitation of manganese seems to be negligibly small under the present conditions. The contribution of the alloying elements out of solution is also neglected.

た格子常数の値から Cu の固溶量を求めた結果, 0.5 w/o Mn 合金で約 3.7 w/o, 0.4 w/o Mn 合金で約 4.0 w/o, 他は Table 1 に近い値が得られた。

Polesya ら¹⁴⁾は Mn を 2 w/o 程度まで含有する Al-Cu 合金の強制固溶体の分解過程を調べ, Mn の析出は 300°C 以上の高温でなければ検知できないと報告している。したがって, 本実験に用いた試料を 200°C 以下の温度で長時間時効した後の電気抵抗の変化量から, 前記の固溶 Cu 量の推定値の妥当性を間接的に検討することが可能と思われる。Table 2 は各試料を 170°C で長時間時効した場合の電気抵抗の変化量とそれに相当する析出 Cu 量を示す。析出 Cu 量は Mn 0.3 w/o まではほとんど変化なく, 0.4, 0.5 w/o と順次減少している。低 Mn 濃度側の値と分析値との差は 0.6 w/o である。長時間時効後の残留固溶 Cu 量は Mn 濃度によつてじやつかんの差はあるであろうが, そう大きな差があるとは考えられない。この値をほぼ同一とすれば, 0.5 w/o Mn 合金の焼入れ時の固溶 Cu 量は約 3.9 w/o となり前述の値にかなり近

い。固溶元素の他に析出状態の元素も電気抵抗にじやつかんの影響を与えるが¹¹⁾, その程度は小さく, 現段階では考慮してもあまり意味がない。

3.2 室温時効

各試料を 530°C から焼入れ, その後 20~25°C の室温に放置した場合の硬さの変化を Fig. 2 に示す。Mn 添加量の増加とともに初期の硬化は遅れる。0.5 w/o Mn 合金では, 数週間にわたつて実質的な硬化はみられない。

Fig. 3 は, 上記の室温時効に伴う電気抵抗の変化を, 焼入れ時の値を基準として示したものである*。いずれの場合にも時効の初期に電気抵抗の増加が起こる。2 元合金では, 他にも報告されているように¹⁵⁾, 約 100 min で極大を示しその後減少していく。Mn を添加した合金では, 極大に到達するまでの時間がじやつかん長くなり, 減少過程は長時間側へずれてくる。この減少速度は Mn 添加量の増加とともに小さくなり, 0.5 w/o Mn 合金では極大値に達した後かなり長い間ほぼその値を保持する。

時効初期における電気抵抗の増加の過程は, Mn 添加量による影響をほとんどうけていない。この点に関しては, 低温における 5 min 程度までの初期時効の速度が Mn 添加によつて影響されないとする太田²⁾の報告と一致する。低温時効の初期に電気抵抗が増加し, 極大値を経て減少していく現象は, 多くの時効性 Al 合金で認められている。極大の出現に対しては種々の考え方が提案されているが, 一般に G. P. ゾーンあるいは集合体がある臨界の寸法にまで成長した段階で, 伝導電子の散乱にもっとも大きな影響を与える^{16), 17)}と考えられている。

したがって Fig. 3 の結果から, Mn は Al-Cu 合金の室温時効の際の G. P. ゾーンの形成にはほとんど影響を与えないが, その後の成長を遅滞させるものと思われる。0.5 w/o Mn 合金では, 電気抵抗が極大に達して以後ほぼ一定値を保持している間, Fig. 2 に示すように硬化は起こっていない。これは, 生成された G. P. ゾーンの

Fig. 2 Age hardening curves at room temperature.

Fig. 3 Change in electrical resistivity on aging at room temperature.

* Fig. 1 からわかるように固溶状態の Mn は Al の電気抵抗を大きく増加させる。一方, Mn の析出はここでは考慮しなくてよい。したがって, 本報告では変化の比率, $\Delta\rho/\rho_i$ でなく変化量, $\Delta\rho_i$ を用いた。

成長が抑制され、それらが強度に寄与する状態にまでは到達していないことを意味する。

Lomer の式¹⁸⁾をもとにして求められた Mn 原子と原子空孔との結合エネルギーの実験的見積もり値は小さく^{21, 22, 4)}、また、Mn 0.5 w/o までの添加では、3.1項で述べたように固溶 Cu 量の著しい減少はないので、Fig. 3 の時効の初期に関しては特筆すべきことはない。しかし、後期のいわゆる slow reaction¹⁹⁾²⁰⁾に相当する領域では、電気抵抗の減少過程が Mn 添加量とともに遅滞してくる。この現象は溶体化温度で単一相と推定される低 Mn 濃度合金においても認められ、抵抗の減少は長期間にわたって続く。したがって、この現象には、Mn 原子と過剰空孔がなんらかの形で関与しているものと考えられる。

Lutts²¹⁾および Gould²²⁾は、低温での比較的遅い G. P. ゾーン形成の過程で、焼入れに伴われた過剰空孔の一部が G. P. ゾーンにかなり強く捕獲されている可能性を示した。また、Holmes²³⁾は Al-Cu-Cd 合金で Cu/Cd/空孔集合体の存在を仮定した。本系合金の場合、それらの考え方は参考にはなるが、機構に関連する実験的情報が得られておらず、詳細には触れることができない。

高 Mn 濃度合金の場合には、馬場⁸⁾の指摘のように不溶性化合物の存在による空孔消滅箇所の増加も遅滞の一つの原因として挙げられよう。

3.3 120~150°Cにおける時効

この温度範囲では、Fig. 4 に例示するように、Al-Cu 2 元合金の場合と同様に、VPN-log t 曲線で 2 段階の硬化を示す。^{*}この 1 段階目および 2 段階目の硬化領域ならびに過時効領域で、単結晶を用いて撮影したラウエ図形を Photo 1 (a), (b) および (c) に示す。それぞれの段階におけるラウエ図形は Mn 含有量によらず同一であつた。X 線は (001) 面に垂直に入射した。(a) では {311} 回折点からのストリークがみられ、(b) ではストリークは消え、代わりに弱い回折点が現われている。過時効状態の (c) では別

Fig. 4 Age hardening curves at 120°C.

の回折点が認められる。これらは、Silcock ら²⁴⁾が Al-Cu 2 元合金について得た図形とまったく同じである。

3.1項で本実験における時効条件下では Mn の析出は起こっていないと推定した。したがって、Photo 1 の結果から、Al-Cu-Mn 合金の時効析出の基本的過程は、Al-Cu 2 元合金におけるそれと同じであり、Silcock ら²⁴⁾D の解釈にしたがつて、Fig. 4 の 1 段階目を G. P. ゾーン I、2 段階目を G. P. ゾーン II または θ'' 主体の析出による硬化過程と考えることができよう。

Fig. 4 からわかるように、Mn 含有量とともに 1 段階目の初期の硬化が遅れる。この間電気抵抗は Fig. 5 のような変化を示すから、G. P. ゾーン I の成長が Mn 添加によって遅滞していることがわかる。しかし、この温度範囲では、2 段階目の硬化過程に対する Mn 量の影響はほとんどみられない。ただ、150°C 時効の場合、0.5 w/o

Photo 1 Laue patterns taken from single crystal specimens aged at 120°C; (a) the first stage of hardening, (b) the second stage of hardening and (c) the stage of over aging.

^{*} VPN-log t 曲線の形状のみからの“2段階”については批判もある²⁵⁾。

Mn 合金の最高硬さが低下する。これは **Photo 2** に示すように部分的な粗大析出物の出現によるものと思われる⁸⁾。点状の球状のものは不溶性化合物であろう。

3.3 160~220°Cにおける時効

この温度範囲では硬化は1段で起こる。**Fig. 6(a)**および**(b)**はそれぞれ180および200°Cにおける硬化曲線を示す。Mn 量の増加とともに初期の硬化は遅れてくる。180°Cでは0.3 w/o Mn 合金の最高硬さが低下し、0.5 w/o Mn 合金のそれは著しく低下する。低 Mn 濃度合金の硬化段階に相当する処理をうけた単結晶試料から得られたラウエ図形は **Photo 1 (b)** と同種であった。したがって、その硬化は主として G. P. ゾーン II または θ' の析出によるものと考えられる。一方、0.5 w/o Mn 合金の場合には **Photo 1 (c)** と同種のラウエ図形が得られ、ここでは θ' 相主体の析出が起こっているものと解釈される。

200°Cでは、いずれの合金においても最高硬さが低下してくる。その低下の程度は Mn 含有量が多いほど大きい。この温度では最高硬さに到達するまでの時間が、0.1 および 0.2 w/o Mn 合金と 0.3 および 0.5 w/o Mn 合金の場合とで異なっており、これら 2 組の合金で主体となる析出物の種類が異なっていることを示す²⁴⁾。

時効温度が220°Cになると、最高硬さはいずれも Hv 80~90 となり大差はなくなる。このように、160~200°Cの温度範囲では、Mn 含有量の多いものほどより低い時効

温度から最高硬さの低下が起こり始める。電気抵抗の変化に対する Mn 含有量の影響は、この温度範囲では時効初期を除きあまり顕著ではない。

3.4 最高硬さ、時効温度および Mn 含有量の関係

Fig. 7 に最高硬さ、時効温度および Mn 含有量の間の関係を示す。比較のため、同じ溶体化温度から焼入れた 3.5, 4.0 および 4.5 w/o Cu を含有する 2 元合金についての Silcock ら²⁴⁾の結果を点線で示した。本実験で用いた Al-4.23 w/o Cu 2 元合金で得られた値は、Silcock らの 4.0 と 4.5 w/o Cu 合金についての結果のほぼ中間に位置する。

3.1項で各合金の有効 Cu 固溶量を推定したが、それらの値を参考として **Fig. 7** をみると以下のことがわかる。(1) 0.1 および 0.2 w/o Mn 合金では、120~200°Cの温度範囲で同一固溶 Cu 量を含有する 2 元合金より硬化能が大きく、とくに 180°C 近傍でその傾向が著しい。(2) 0.3 w/o Mn 合金では 120~180°C、また、0.5 w/o Mn 合金では 120~160°Cの温度範囲で同じ固溶 Cu 量を含有する 2 元合金よりも硬化能が大きいが、それらの温度範囲を越えると、合金の硬化能は相当する 2 元合金におけるそれとほぼ同等か、あるいは、むしろ小さくなる傾向を示す。

Fe を添加した Al-Cu 合金の各時効温度における最高硬さは、Fe 添加による Cu の固溶度の減少に応じて、同じ固溶 Cu 量を含有する 2 元合金について得られた値に近いところまで低下するから⁶⁾、固溶 Cu 量の減少のみで一応の説明がなされう。それに対して Mn 添加の場合には、既述の実験結果からわかるように、硬化が 2 段階で起こる比較的低い人工時効の温度範囲では、Mn 含

Fig. 5 Change in electrical resistivity on aging at 120°C.

Photo 2 Microstructure of Al-4.2wt%Cu-0.5wt%Mn alloy aged to peak hardness at 150°C.

Fig. 6 Age hardening curves at 180 and 200°C.

Fig. 7 Peak hardness values for the alloys aged at temperatures indicated. Broken lines show the results obtained by Silcock et al.²⁴⁾ for binary alloys.

有量の増加とともに硬化の遅滞が起こるにもかかわらず、最高硬さは Mn 含有量によらずほぼ一定で、その値は相当する 2 元合金におけるそれよりも高いことが特徴であり、この点は単なる固溶 Cu 量の減少では説明できない。Mn を含有する Al-Cu 合金におけるこの特徴は、2 元合金と比較して、組織的には微細な G. P. ゾーン II または θ'' 相がより均一に分布していることを意味しており、そのような析出状態は、特定の合金においては通常、時効温度が低く過飽和度が大きい場合に得られる。

析出核の生成および成長の速度は、古典論的には変態潜熱の放出量、母相と新相との界面の状態、整合の程度、母相および新相中の原子の拡散、母相および新相中に存在する格子欠陥の種類と濃度などに依存する。同一時効温度に置いた焼入れ直後の Mn を含有する Al-Cu 合金と 2 元合金とを比較して、単なる過飽和度の大きな違いを想定することはできない。一方、固溶 Cu 量の減少を伴わないと推定される 0 ~ 0.3 w/o Mn の範囲内で、Fig. 7 に示すような Mn 濃度依存が認められるから、時効生成物に第 3 元素が含まれることによって、前記の諸因子のいくつかにある程度の変化がもたらされたものと考えられる。しかし、中間的な時効生成物を対象とした場合のそれら諸因子の変化に関する確実な情報は、現在のところほとんど得られておらず、Mn の作用について詳細な推察をなす段階にいたっていない。

4. 総 括

Al-4.2 w/o Cu 合金の時効挙動に及ぼす Mn 添加の影響を時効温度の観点から検討し以下の結果を得た。

この合金においては、Mn は約 0.3 w/o まで固溶する。それ以上の Mn を添加したものでは固溶 Cu 量がじやつかん減少する。電気抵抗変化からみた常温における初期

の時効速度は、0.5 w/o Mn までの範囲内で Mn 含有量にはほとんど左右されない。しかし、時効硬化は Mn 含有量の増加とともに遅滞してくる。この遅滞現象は人工時効の温度においても例外なく認められる。

硬化が二段階に起こる時効温度範囲での最高硬さは Mn 含有量にかかわらずほぼ一定で、相当する 2 元合金におけるそれより高い。硬化が一段で起こる比較的高い時効温度では、温度の上昇とともに最高硬さは徐々に低くなり、ある温度範囲で急激に低下するが、その温度範囲は Mn 含有量の多いものほど低い。Mn 含有量の少ない合金では、2 元合金に比較して 180 ~ 200°C における硬化能が大きい。

参 考 文 献

- 1) 楠本, 太田: 日本金属学会誌, **17** (1953), 561.
- 2) 太田: 日本金属学会誌, **27** (1963), 197; Trans. JIM, **6** (1965), 4.
- 3) A. Ferrari, P. Forini and F. Gatto: Acta Met., **15** (1967), 1073.
- 4) K. R. Garr: Acta Met., **15** (1967), 1250.
- 5) W. L. Fink, D. W. Smith and L. A. Willey: Trans. AIME, **128** (1938), 223.
- 6) A. Chitty: J. Inst. Metals, **86** (1957-58), 65.
- 7) V. B. Ghate and D. R. F. West: Metallurgia, **63** (1961), 269.
- 8) 馬場: 住友軽金属技報: **10** (1969), 91.
- 9) 松尾: 軽金属, **20** (1970), 295.
- 10) 渡辺, 佐藤: 軽金属, **19** (1969), 499.
- 11) R. Van Horn: Aluminum Vol. I, p. 174, ASM, Ohio, (1967).
- 12) W. Hofmann: Z. Metallk., **41** (1950), 477.
- 13) R. Von Horn: Aluminum Vol. I, p. 399, ASM, Ohio, (1967).
- 14) A. F. Polesya and V. V. Kovalenko: Phys. Met. and Metallog., **25** (1968), No. 3, 103.
- 15) T. Federighi: Lattice Defects in Quenched Metals, p. 217, Academic Press, N. Y. (1965).
- 16) N. F. Mott: J. Inst. Metals, **60** (1937), 267.
- 17) P. Wilkes: Acta. Met., **16** (1968), 153.
- 18) W. M. Lomer: Inst. of Metals, Monograph and Report Series, No. 23, p. 85, London (1958).
- 19) W. De Sorbo, H. N. Treafits and D. Turnbull: Acta Met., **6** (1958), 401.
- 20) D. Turnbull and R. L. Cormia: Acta Met., **8** (1960), 747.
- 21) A. Lutts: Acta Met., **9** (1961), 577.
- 22) R. W. Gould and V. Gerold: Acta Met., **12** (1964), 954.
- 23) E. Holmes and B. Noble: J. Inst. Metals, **95** (1967), 106.
- 24) J. M. Silcock, T. J. Heal and H. K. Hardy: J. Inst. Metals, **82** (1953-54), 239.
- 25) 菅野, 鈴木, 糸井: 軽金属, **24** (1974), 193.