Al-Cu 合金における G.P. ゾーンの生成限界温度について*

里 達雄**・小島 陽***・高橋 恒夫***

On the limit-temperature for G.P. zone formation in Al-Cu alloy*

UDC 669.715'3 : 621.785.7

SATO Tatsuo**, KOJIMA Yo*** and TAKAHASHI Tsuneo***

This work on the Al-1 to 4%Cu alloys was made mainly by means of electric resistivity and hardness measurements. All the alloys have a region in which electric resistivity is unchanged on the resistivity-aging time curves (flat-region). The electric resistivity in this region (flat-value, ρ_{flat}) depends on aging temperature. This can be explained as; ρ_{flat} = contribution of solute concentration, ρ_M + contribution of G.P. zone, $\rho_{\text{G.P.}}$. Alloys with various solute concentrations have peculiar constant flat-values above certain temperatures, which are considered to be the limit-temperature for G.P. zone formation (T_{limit}) and are respectively 90°C for 1%Cu, 150°C for 2%Cu, 220°C for 3%Cu and 270°C for 4%Cu alloys.

(Received June 2, 1977)

1. 緒 言

Al-Cu 系合金の時効析出過程については、従来より析出過程の速度論、析出物の構造およびその熱力学的安定性について多くの研究がなされ、いわゆる G.P. ゾーン、中間相の挙動について多くの知見が得られている¹⁾。

本系合金では中間相 θ' の形成段階で強度が最も高くなり、この中間相は G.P. ゾーンといかなる関係をもつて形成されるかについて多大の関心がかたれている。たとえば、Lorimer と Nicholson²⁾ は、G.P. ゾーンは中間相の析出核として作用するとする考えを提案し、また Nuyten³⁾、Kimura ら^{4),5)} は、二次格子欠陥が中間相の核生成サイトであるとしている。合金の強化には中間相をいかに、より均一で微細に分散させるかが問題となるが、中間相の核生成の mode は複雑、多様であつて、いまだ不明な点が多い。

G.P. ゾーンと中間相の核生成の関連性を知る上で、G.P. ゾーンの復元挙動およびその生成限界温度等に関する知見をうることは重要であり、以前著者らは、Al-4%Cu 合金について G.P. ゾーンの生成限界温度がほぼ 270°C 近傍であることを明らかにし、これとの関連において復元挙動が理解可能であることを示した⁶⁾。この生

成限界温度については、Hirano ら⁷⁾、村上ら⁸⁾ および太田ら⁹⁾ の報告があるが、著者らは電気比抵抗曲線に現われる flat 領域の比抵抗値すなわち flat 値と時効温度の関係より、生成限界温度を求めて報告した。

本研究では、まず Al-Cu 合金の時効時における比抵抗の flat 値について新たな考察を行ない、ついで生成限界温度をこの flat 値によつて求めることの妥当性を、Cu 含有量の異なる合金について検討した。

2. 試料作成および実験方法

試料は、Al-1~4wt%Cu 合金の 4 種類とし、純度 99.99% のアルミニウムおよび 99.9% の電気銅を用いて溶製した。試料の分析結果を **Table 1** に示す。

試料作成用スラブは 530°C にて 48 hr 均質化処理後、

Table 1 Chemical composition of specimens (wt%)

Alloy	Cu	Si	Fe	Al
1	0.92	<0.01	<0.01	bal.
2	1.92	<0.05	<0.05	bal.
3	2.73	<0.01	<0.01	bal.
4	3.99	<0.01	<0.01	bal.

* 軽金属学会第52回春期大会 (52-5) にて発表した。

** 東京工業大学大学院 (東京都)。Graduate School of Tokyo Institute of Technology (Tokyo)。

*** 東京工業大学 (東京都)。Tokyo Institute of Technology (Tokyo)。

熱間および冷間圧延を経て板材とし、硬度測定はこの板材から $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1.2\text{ mm}^t$ に切り出した後、表面を電解研摩した試料を用い、電気比抵抗測定は線引きした $1.0\text{ mm}^\phi \times 300\text{ mm}$ の線を用いて行なった。硬さはマイクロビカース試験機によつて荷重 200 g で、室温にて測定した。比抵抗は電位差法により液体窒素中で測定した。

熱処理としては、 520°C , 2 hr 溶体化処理後、室温の水中に焼入れし、その後所定の温度に制御した油浴中にて時効処理を行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 Al-2%Cu および 4%Cu 合金の時効に伴う比抵抗・硬さ変化

Al-2%Cu および Al-4%Cu 合金を 520°C , 2 hr 溶体化処理後水焼入れし、種々の温度で時効した際の比抵抗変化を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。図から明らかなように、各時効曲線とも比抵抗値がいったん減少後、その値がほとんど変化しない flat の領域が存在するという特徴がある。flat 領域は、X線および電顕観察の結果、主として G.P. ゾーン組織である^{6), 10), 11)}ことから、この領域では G.P. ゾーンが準安定状態で存在しているものと考えられる。

さらに両合金についての硬さ変化を、Fig. 3 に示す。 2% および $4\%\text{Cu}$ 合金とも、比抵抗曲線の flat 領域にほぼ対応して硬さがほとんど変化しない領域が存在している。このように、Al-2%Cu および Al-4%Cu 合金とも比抵抗曲線、硬さ曲線にそれぞれ flat 領域が現われ、またそこでの比抵抗値および硬さは時効温度に依存して変化している。先に著者ら⁶⁾は Al-4%Cu 合金について、比抵抗の flat 値が時効温度とともに高くなるのは、G.P. ゾーンの生成量が高温ほど少なくなり、その結果、マトリックスの Cu 濃度が大きくなるためであると解釈した。

ところが Fig. 1 によれば、Al-2%Cu 合金では flat 値は高温ほど低くなり、4%Cu 合金とは全く逆の傾向になっている。このことから、 $2\%\text{Cu}$ と $4\%\text{Cu}$ 含有量では flat 領域における析出過程が一見異なるように考えられる。そこでこの差異を検討するため、4%Cu 合金を 100°C より低い $80, 60$ および 40°C にて時効し、比抵抗を求めたところ、flat 値は温度が低いほど逆に高くなり、 $2\%\text{Cu}$ 合金と同様の傾向を示した (Fig. 4 参照)。したがって、 $2\%\text{Cu}$ と $4\%\text{Cu}$ 合金における flat 領域は異なる析出段階に対応しているのではなく、flat 値の大きさは実は溶質濃度および時効温度との関連で変化する。そこで次に、flat 値とこれらとの関係についてさらに詳細に検討した。

Fig. 1 Variation of electric resistivity with aging time of Al-2%Cu alloy quenched from 520°C and aged at $40 \sim 180^\circ\text{C}$.

Fig. 2 Variation of electric resistivity with aging time of Al-4%Cu alloy quenched from 520°C and aged at $100 \sim 240^\circ\text{C}$.

Fig. 3 Variation of hardness with aging time of Al-2%Cu and Al-4%Cu alloys.

3.2 flat 値と時効温度の関係

前述の $2\%\text{Cu}$, $4\%\text{Cu}$ 合金のほか、 $1\%\text{Cu}$, $3\%\text{Cu}$ 合金についても同様の時効曲線を求め、合計 4 種類の合金に対して比抵抗の flat 値と時効温度の関係を求めた結果を、Fig. 4 に示す。

Fig. 4 は横軸に時効温度、縦軸に比抵抗の flat 値をと

Fig. 4 Relation between flat-value in electric resistivity curve, ρ_{flat} , and aging temperature of Al-1~4%Cu alloys.

Fig. 5 Relation between flat-value in hardness curve and aging temperature of Al-1~4%Cu alloys.

り、各溶質濃度について両者の関係を示してある。Fig. 4 から次の二つのことがわかる。すなわち第一は、溶質濃度が高い Fig. 4 (a), (b) の場合は約80°Cを境にしてそれより高温側時効では温度とともに flat 値が高くなり、他方それより低温側時効では温度とともに逆に低くなり、低溶質濃度の Fig. 4 (c), (d) の場合と同様の傾向を示すことである。第二は、4種類のどの合金も flat 値が高温側のある温度（図中矢印の温度）以上でそれぞれ異なる一定値をとることである。

以上は比抵抗についての結果であるが、後者のことについては同様のことが硬さ曲線からも得られる。Fig. 5 に、時効温度に対する flat 領域の硬さ（Fig. 3 の矢印の値）をプロットしたものを示す。各溶質濃度の合金とも高温ほど flat 領域の硬さは低くなり、ついにはある温度（比抵抗における温度とほぼ対応した温度）以上で一定の値となつている。比抵抗および硬さの flat 値がある温度以上で一定の値となるのは、その温度以上ではクラスターやG.P.ゾーン等が形成されず、マトリックスが均一固溶体状態にあるためであることは、X線・電顕観察結果からわかり^{6), 8)} このことについては後に考察を行な

Fig. 6 Illustrating an explanation of the relation between flat-value, ρ_{flat} , and aging temperature. In these figures:

ρ_M : resistivity due to solute concentration in matrix

$\rho_{G.P.}$: resistivity due to G.P. zone

ρ_h, ρ'_h : resistivity at homogeneous solid solution state

The relation $\rho_{\text{flat}} = \rho_M + \rho_{G.P.}$ is represented here.

う。

さて比抵抗の flat 値は、マトリックスの溶質濃度およびG.P. ゾーンの生成量等に依存して決まるものと考えられるが、Fig. 4 に示されるような flat 値と時効温度との関係は、Fig. 6 に示すような模式図を用いるとよく説明ができる。Fig. 6 は、2%Cu および4%Cu 合金について両者の関係を説明しようとしたものであり、Fig. 4 (a), (c) の実験結果は、Fig. 6 (c), (c') にそれぞれ模式的に示してある。前述したように、2%Cu と4%Cu 合金では曲線の形が異なり、前者は温度とともに単調に減少する曲線であるのに対し、後者はいつたん最低となつてから再び増加する曲線となつている。今ここで、 ρ_{flat} がマトリックスの溶質濃度に起因する比抵抗 ρ_M (ρ_M は溶質濃度に比例して大きくなると考えられる) と、G.P. ゾーンの寄与による比抵抗 $\rho_{G.P.}$ ($\rho_{G.P.}$ はG.P.ゾーンの大きさ・密度・形状等の関数であり、村上¹²⁾によれば、ゾーン1個あたりの電気抵抗への寄与はゾーンサイズが大きくなるに従い、急激に増加するとしている。他方、ゾーン密度が減少すれば抵抗への寄与は小さくなる) との和になるものと考ええる。すなわち、 $\rho_{\text{flat}} = \rho_M + \rho_{G.P.}$ という関係が考えられる*。まず ρ_M については、準安定的にG.P.ゾーンと平衡しているマトリックスの溶質濃度は温度とともに増大するものと考えられるの

* 厳密には格子振動、転位密度、結晶粒界等の寄与もある。

で、この ρ_M は温度とともに Fig. 6 (a), (a') のように変化するであろう。図中の ρ_h, ρ'_h は均一固溶体状態に対応した比抵抗値を表わしたものであつて、Fig. 6 (a), (a') の曲線は同じものを用いてある。一方、 $\rho_{G.P.}$ については、ゾーンの生成量が温度とともに減少するから¹³⁾、Fig. 6 (b), (b') のように温度とともに減少するであろう*。そこで、 $\rho_{flat} = \rho_M + \rho_{G.P.}$ という関係に従つて、Fig. 6 (a), (b) および (a'), (b') のグラフをそれぞれ合成すると、Fig. 6 (c), (c') が得られる。したがつて以上のように考えれば、Fig. 4 に示される実験結果を溶質濃度が異なつていてもうまく説明できる。

このように、マトリックスの溶質濃度および G.P. ゾーンの生成量に依存して flat 値が変化することが定性的に説明されたわけであるが、さらにこの妥当性を確かめるため、flat 値の大きさが G.P. ゾーンの生成量を変えたときどのように変化するかを調べた。ここでは G.P. ゾーンの生成量を変えるため焼入れ温度を変えて比抵抗を求めた結果を、Fig. 7 に示す。これは Al-4%Cu 合金を、焼入れ温度、 T_q を 520°C、560°C の 2 種類として水焼入れし、続いて 100°C で時効した場合である。両者とも比抵抗値は同様の変化をしており flat 領域が存在している。しかし、flat 値の大きさそのものには著しい差があり、560°C から焼入れた場合の方が大きくなっている。このことは前述した flat 値に対する解釈に従えば、次のように説明される。すなわち、焼入れ温度が高いと凍結空孔量が多くなり、その結果 G.P. ゾーンがより高密度に生成され¹³⁾ $\rho_{G.P.}$ が大きくなり、 ρ_M が減少するにもかかわらず ρ_{flat} が大きくなったものと説明できる。また、他の時効温度 60、180°C の場合も同様の傾向であり、 $T_q = 520^\circ\text{C}$ と $T_q = 560^\circ\text{C}$ では flat 値が異なり、 $T_q = 560^\circ\text{C}$ の場合の方が大きくなっている。このように

Fig. 7 Variation of electric resistivity with aging time of Al-4%Cu alloy quenched from 520°C and 560°C, and subsequently aged at 100°C.

* $\rho_{G.P.}$ が 0 となる温度は Fig. 4 で flat 値が一定となる図中の矢印の温度に対応している。

T_q が変われば ρ_{flat} は著しく変化し、これは合金の組織が T_q に依存して大きく変化することに対応したものである。また、 T_q が変われば ρ_{flat} が著しく変化することから、 T_q により ρ_{flat} -時効温度曲線 (Fig. 4) の形は変わり、たとえば、Al-4%Cu 合金では $T_q = 560^\circ\text{C}$ の場合、Fig. 4 (c), (d) と同様に時効温度とともに減少する曲線となる。

3.3 G.P. ゾーンの生成限界温度について

さて、Fig. 4 および Fig. 5 の説明部分で既述したように、どの溶質濃度の合金も比抵抗および硬さの flat 値がある温度以上でそれぞれある一定値をとる。このことは Al-4%Cu 合金の場合についてすでに報告した⁶⁾ように、その温度以上では G.P. ゾーンが生成されず、均一固溶体状態になるためである。したがつてその温度は、G.P. ゾーンの生成限界温度 (T_{limit}) であると考えられ、各溶質濃度に対してその温度をプロットして曲線で結ぶと G.P. ゾーンの生成限界温度線 (T_{limit} 線) が得られる (1% Cu: $\sim 90^\circ\text{C}$, 2% Cu: $\sim 150^\circ\text{C}$, 3% Cu: $\sim 220^\circ\text{C}$, 4% Cu: $\sim 270^\circ\text{C}$)。これを Fig. 8 に示す。この図で、 T_{limit} 線より下側の領域では G.P. ゾーンおよび中間相の形成が可能であり、上側の領域では中間のみが形成される。 T_{limit} 線より下側の領域の時効条件に対しては、G.P. ゾーンおよび中間相の両者の形成が可能であり、いわば両者は競合成長の関係にあるものと考えられる。しかしながら、X線や電顕観察結果^{6), 10), 14)}によれば中間相の形成はより長時間側であることから、G.P. ゾーンの方が中間相に比べ、はるかに優先的に生成するものと思われる。したがつたとえば Al-4%Cu 合金を 100°C で時効した場合、初期には G.P. ゾーンが生成されてマトリックスの溶質濃度は徐々に減少し、その溶質濃度が Fig. 8

Fig. 8 Dependence of the limit-temperature for G.P. zone formation, T_{limit} , on Cu concentration in Al-Cu system.

Fig. 9 Variation of electric resistivity with aging time of Al-1~4%Cu alloys quenched from 520°C and aged at 100°C.

の T_{limit} 線に到達した際 flat 領域が現われるものと考え*。

このような考え方に基つけば、たとえば溶質濃度が異なる合金を同一温度で時効したとき、どの合金がよりはやく flat 領域に達するののかということについても容易に理解することができる。実際、1~4%Cu 合金を100°Cにて等温時効したときの比抵抗変化の様子を Fig. 9 に示す。Fig. 9 では、横軸に時効時間、縦軸に ρ_h (均一固溶体状態の比抵抗値) に対する変化率をとって示してあり、これによれば、Cu 濃度が低い合金ほど flat 領域に達する時間 (図中の矢印で示す時間) が短いことがわかる。これは100°C時効の場合、 T_{limit} 線に達する時間が Cu 濃度が低い合金ほど短いためである、として説明できる。

また、flat 領域に続く θ'' 相形成による減少の時間も Cu 濃度の低い方がはやくなっている。ただし、1%Cu 合金では長時間になっているが、これは θ'' ではなく θ' 相の形成によるものである。flat 値のレベル (均一固溶体状態が0のレベルに対応) についてみると、3%Cu および 4%Cu 合金ではマイナスで 2%Cu 合金ではプラスとなっているが、これらはいずれも時効温度が高くなれば 0 のレベルに接近してくる。また、焼入れ温度が異なれば flat 値のレベルも異なってくる。

4. 結 言

Al-1, 2, 3 および 4%Cu 合金について、主として電気

比抵抗測定、硬度測定によつて時効過程を調べ、G.P. ゾーンの生成限界温度を求めた。得られた結果は以下のとおりである。

(1) どの溶質濃度の合金も、時効に伴う比抵抗変化曲線に flat の領域がそれぞれ存在する。また、硬さ曲線にも比抵抗曲線にほぼ対応して flat の領域が現われる。

(2) flat 領域の比抵抗値すなわち flat 値の時効温度依存性は、どの溶質濃度の合金も、マトリックスの溶質濃度の寄与 ρ_M と、G.P. ゾーンの寄与 $\rho_{G.P.}$ によるものとしてうまく説明できる。

(3) したがつてこのことから、比抵抗および硬さの flat 値と時効温度との関係を用いて、各溶質濃度に対する G.P. ゾーン生成限界温度 (T_{limit}) を決定した。すなわち、Al-1, 2, 3 および 4%Cu 合金に対してそれぞれ ~90°C, ~150°C, ~220°C および ~270°C が求められた。またこれらの生成限界温度から、G.P. ゾーンおよび中間相が形成可能な時効条件、中間相のみが形成される時効条件が推測できる。

終わりに、本研究の遂行において研究費の一部は軽金属奨学金の援助によるものであることを付記するとともに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) A. Kelly and R. B. Nicholson: Progress in Materials Science, **10** (1961), 151.
- 2) G. W. Lorimer and R. B. Nicholson: The mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids, Inst. Metals Monograph, No. 33, (1969).
- 3) J. B. M. Nuyten: Acta Met., **15** (1967), 1765.
- 4) E. Ozawa and H. Kimura: Acta Met., **18** (1970), 995.
- 5) A. Suzuki and H. Kimura: Mater. Sci. Eng., **6** (1970), 384.
- 6) 高橋, 小島, 里: 軽金属, **27** (1977), 3.
- 7) H. Iwasaki and K. Hirano: Trans. JIM, **5** (1964), 162.
- 8) 広内, 劉, 村上: 日本金属学会誌, **37** (1972), 1120.
- 9) 飛田, 山田, 太田: 日本金属学会誌, **40** (1976), 888.
- 10) 鈴木, 菅野, 坂野: 軽金属, **26** (1976), 242.
- 11) 高橋, 小島, 沖, 美浜, 安藤: 軽金属, **26** (1976), 587.
- 12) 平岡, 長村: 日本金属学会誌, **38** (1974), 669.
- 13) 著者ら: 未発表.
- 14) 鈴木, 菅野, 坂野: 軽金属, **26** (1976), 600.
- 15) 中村, 松本, 楠井, 古川, 高村: 日本金属学会第79回秋期大会概要 (1976), 177.
- 16) 中村, 松本, 古川, 高村: 軽金属学会第52回春期大会概要 (1977), 38.

* 実際、高村ら^{15), 16)} が核磁気共鳴法によつて調べたマトリックスの溶質濃度変化にも、110, 135°C時効でそれぞれ flat 部が現われ、このときの Cu 濃度は 110°C: 0.56 at% (1.3 wt%), 135°C: 0.68 at% (1.6 wt%) となっている。これは本実験結果とかなり一致している。ただ、160°Cでは一致せず、今後検討の余地がある。