Al-3.8%Cu 合金の時効硬化に及ぼす焼入れ 温度の影響

飛田 守孝*・上村 邦男**
高岡 忠司***・太田 陸奥雄*

The Influence of quenching temperature on age hardening of Al-3.8% Cu alloy

UDC 669.715'3:621.785.7

HIDA Moritaka*, UEMURA Kunio**
TAKAOKA Tadashi*** and OHTA Mutsuo*

Vicker's hardness tests were made on the view point of the formative conditions of G.P. Zones (G.P. 1), θ'' zones (G.P. 2) and θ' phase. Quench hardening caused by θ'' zones and G.P. zones is found at quenching temperatures from 300° to 500°C. The θ'' zones are easily formed at the quenching temperature below the solubility limit (490°C). The first step age hardening of this alloy at 140°C is attributed to θ'' zones and not to G.P. zones. Those zones are completely reversed at 200°C (solubility limit of G.P. zones $T_{G.P.} = 190^\circ\text{C}$ for this alloy). The second step hardening at 140°C is due to θ' phase being formed independently of θ'' zones in the solution. The θ' phase is formed more rapidly at 200°C in the supersaturated solid solution in which zones have been already formed than in the solid solution yet free from the zones.

(Received September 27, 1976)

1. 緒 言

Al-Cu 合金の時効硬化現象に関する研究は、Hardy や Silcock ら¹⁾ および Beton²⁾ らによつて系統的に進められて以来多くの報告がなされてきた。析出過程における準安定生成物の構造と硬さとの対応については、今もつて Silcock らの研究が基礎となつており、正しいものとして受け入れられているようである。しかし彼等がラウエ写真において G.P. 1 ゾーンによるとしている $\{311\}_\alpha$ スポット近傍から $\langle 100 \rangle_\alpha$ 方向への線状のストリークは θ'' (D.P. 2) ゾーンの初期のものによるストリークであり、判定にあやまりがあつたようである (小角部のストリークによつては G.P. 1 ゾーンと θ'' ゾーンを区別することは不可能である)。G.P. ゾーン (G.P. 1) による $\{311\}_\alpha$ スポットから $\langle 100 \rangle_\alpha$ 方向へのストリークは極めて弱い矢じり状のものとして観察されるのである³⁾。また焼入れ後 G.P. 1 ゾーン形成上限温度 ($T_{G.P.}$) 直上で短時間焼鈍し、過剰空孔量を減少させてから時効すると、時効過程は θ'' ゾーンの形成から始まることもわかつた³⁾。そこ

で本研究は、焼入れ条件を変えて過剰空孔量を制御した場合の時効硬化現象と準安定相の析出過程との関係を調べようとするものである。復元現象は上述の関係を究明する上で有益な手掛りを与えるものとなつたので、復元実験の結果も報告する。

2. 実験方法

試料の作成：本実験に使用した試料は Al-3.82 wt% Cu 合金である。まず 99.996% Al と 99.99% Cu を高純アルミナ製ルツボにて空气中溶製し、金型に鋳込んで 15 mmφ のインゴットとした。次いでインゴットを 450°C で均質化処理した後、330°C での熱間鍛造により厚さ 3 mm 程度の板材にする。これをさらに厚さ 1.5 mm の板材に冷間圧延した。これを 90×25 mm² の大きさに切断しバフ研磨まで仕上げて試料とした。熱処理後、硬度を測定する前に試料を研磨する必要はなかつた。

試料の熱処理と硬度測定：試料の溶体化および焼入れには管状電気炉を用い、炉中に設置したアルミニウム製ブロックに試料を密着させて試料の均熱化を図つた。通

* 岡山大学工学部 (岡山市)。School of Engineering, Okayama University (Okayama).

** 森鉄工所 (岡山県)。Mori Machinery Co. Ltd. (Okayama Pref.).

*** 吉田工業 (富山県)。Yoshida Kogyo K.K. (Toyama Pref.).

常の焼入れは 0°C 水中に行ない、そこで10秒間保った。焼入れ中段処理には塩浴を使用し、時効には oil bath を用意した。硬度の測定には明石製ビッカース硬度計を使用し、測定荷重を 5 kg とした。1回の測定は5箇所とし、その平均値を測定値 (H_V) とした。急冷後の硬度は 10°C 前後の室温で測定されたが、測定(所要時間4~5分)中の硬度の上昇は系統的にはなく、測定誤差内にあつた。ただし急冷後測定開始までの30~40秒間の硬度変化については不明である。

3. 実験結果

3.1 急冷硬化の焼入れ温度依存性

溶体化処理後、3種の方法で焼入れした場合の焼入れ直後の硬度を **Fig. 1** に示した。図中の曲線Aは焼入れ温度 ($T_Q = 500^{\circ}\text{C}$) より一旦焼入れ中段処理温度 ($T_{Q'}$) へ焼入れ、1分間保持後 0°C の水中へ急冷した場合を示す。堀ら⁴⁾の電気抵抗の実験から推察して、 $T_{Q'}$ での保持時間が数分程度では比抵抗の変化はほとんど認められない。したがって硬度への寄与はないとみなせる。 $T_{Q'} = 250^{\circ}\text{C}$ を越えると、急冷中にできるゾーンによって急冷直後の硬度 (H_V) は増加する。 $T_{Q'} = 200^{\circ}\text{C}$ の場合(この合金の $T_{G.P.}$ は 190°C である³⁾)の $H_V \approx 53$ は過飽和固溶体強度とみなすことができる。この値を硬度の基準値 (H_V^0) として図中に破線で示した。曲線Bは $T_{Q'}$ まで炉中冷却 ($400^{\circ}\text{C} \pm 100^{\circ}\text{C}$ の範囲で冷却速度は $\approx 4^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 後 0°C へ急冷した場合であり、曲線Aにほぼ平行して低値を示す。これは、電顕観察によれば³⁾、 θ 相の粒界への析出による母相濃度の減少によるものである。曲線Cは $T_{Q'}$ まで徐冷した後 200°C に急冷し、そこで1分間保持し

Fig. 1 Relation between quench hardening and quenching temperature. The specimens were kept for one min at the quenching temperature $T_{Q'}$. Quenching: (→), Slow cooling: (~~~~)

た場合の硬度変化を示す。図よりわかるように基準値よりわずかに低い値を示している。曲線BとCの差は急冷効果を示し、硬度に寄与するゾーンの形成は試料温度が $T_{G.P.}$ を通過後の降下中に形成されていることがわかる。曲線Aと基準線との差を焼入れ硬化とみなす。

3.2 140°C 時効硬化曲線

3.2.1 焼入れ中段処理をしない場合

溶体化処理後 0°C 水中へ焼入れし、それを直接 140°C で時効したもの、いったん 200°C で20秒、1, 5, 10分焼鈍したのち時効した結果を **Fig. 2** に示す。おのおのの曲線は全体として2段硬化の特徴を呈している。直接 140°C で時効したものの硬度は $H_V = 64$ から 60 ($H_V^0 = 53$ に比べ硬い) へ時効の初期に軟化し、時効時間 $t_A = 30$

Fig. 2 The effects of the short time annealing at 200°C on the age hardening at 140°C . The quenching was directly carried out from 500°C to 0°C .

分経過後急に硬化し始める。それに対して200℃でいったん焼鈍したものは、時効初期($t_A < 60$ 分)において硬度はほとんど変化せず一定となり、その後硬度が急に増加し始める。後者の硬度は、およそ1,000分以後において、前者の硬度より高くなる。

3.2.2 焼入れ中段処理をする場合

溶体化温度より、焼入れ中段処理温度 $T_Q' = 200^\circ$, 250° , 300° , 350° , 450° , 475°C へ急冷し、その温度で5分間保持してから0℃水中へ急冷し、引き続き140℃で時効した。その結果得られた硬化曲線を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 には500℃より直接0℃水中へ急冷した結果も併せて示した。 $T_Q' = 200^\circ$ と 250°C の場合、時効時間 $t_A = 20$ 分間までの時効初期においては硬化は認められず、“潜伏期”があるようである。 $T_Q' = 300^\circ\text{C}$ 以上 475°C までは T_Q' が高くなるほど、時効初期の硬化速度が高くなっている。そして潜伏期が認められない。しかし、さらに $T_Q' = T_Q = 500^\circ\text{C}$ になると、前節で説明したように硬度は時効初期に減少する。 $T_Q' = 500^\circ\text{C}$ と 475°C 以下とは急冷中に形成されるゾーンに違いのあることを示唆しているようである。このことについては4節で後

Fig. 3 The effects of the step quenching on the age hardening and the resistivity changes at 140°C . The intermediate quenching temperature (T_Q') range was 200°C to 475°C . Direct quenching: (—+—).

Fig. 4 The effects of the step quenching on the age hardening at 200°C and at 300°C . Direct quenching: (—□—) and (—+—).

述する。時効硬化曲線 (Fig. 3 参照) はいずれも不明瞭ながら 2 段階の硬化を示しており、電気抵抗測定結果とよく対応している。 $T_Q' = 300^\circ\text{C}$ の場合は比抵抗 (ρ) の変化は時効の初期から減少を示して潜伏期間がなく、 $T_Q' = 200^\circ\text{C}$ の場合と相違が認められる。

3.3 200°C 時効硬化曲線

溶体化処理後、 $T_Q' = 200^\circ, 250^\circ, 300^\circ$ および 450°C へ焼入れ、この温度に 5 分間保持した後、 0°C 水中へ焼入れる。引き続き $T_A = 200^\circ\text{C}$ で時効した結果を Fig. 4 に示す。 300°C で時効した場合についても図中に示した。 $T_A = 300^\circ\text{C}$ では 5 分間 (焼入れ中段時間を含めれば 10 分間) の時効で H_V がわずかに増加している。 $T_Q' = 200^\circ, 250^\circ\text{C}$ の場合、 200°C 時効で両者はほとんど同じ挙動を示し、最大硬化に達するまでの時間 (t_M) はおよそ 4000 分である。これに比べ $T_Q' = 300^\circ, 450^\circ\text{C}$ および $T_Q = 500^\circ\text{C}$ へと焼入れ中段処理温度が高くなると、 t_M は短くなる。このことが主に急冷によって導入される過剰空孔量によるものか、焼入れ中段処理温度 (T_Q') に保持する間に形成される θ' 相かそれとも急冷中に形成されるゾーンによるものであるのか興味のあるところである。 $T_Q = 500^\circ\text{C}$ の場合、 200°C の時効でいったん H_V^β まで復元する。いったん H_V が減少することに関しては、 140°C の時効のときにも認められる挙動であつたが、 $T_A = 140^\circ\text{C}$ のときには H_V は H_V^β まで低下しない。

3.4 復元現象に及ぼす時効時間の影響

溶体化処理後 0°C 水中へ焼入れ、いったん 200°C で 1 分間保つた後、 $T_A = 140^\circ\text{C}$ で 16, 256, 8200, 32400 分時効した (Fig. 2 において矢印で示す) 4 種類の試料を復元温度 $T_R = 200^\circ\text{C}$ で復元させた。これらの結果を

Fig. 5 に示す。時効時間 $t_A = 16$ 分の試料では、 $t_R = 20$ 分までは硬度の増加は認められない。 $t_A = 256$ 分の試料は、いったん H_V^β まで減少した後、硬度の増加を示し始め、 $t_A = 16$ 分の場合と同じく最高硬度を経て減少していく。 $t_A = 8200$ および 32400 分の場合は、共に類似した挙動を示し、硬度は途中プラトー部を経て、 H_V は 2 段階に減少する。プラトー部までの硬度の減少量は両者ともに Fig. 2 における第 2 段目の硬化が始まるまでの硬化量 $\Delta H \approx 30$ に等しい。このことはゾーンの安定性を考える上で重要なことである。また 250 分時効された試料 (時効硬化を示している) の方が 16 分時効された試料 (時効硬化していない) より H_V の極大値が高く、 t_M が短い ($(t_M)_{250} \approx 400$ 分, $(t_M)_{16} \approx 800$ 分) が、このことは凍結されている過剰空孔量では説明できない現象である。 200°C 時効化曲線は、いずれも過時効となる時期には、重なるようになる。

時効前の焼入れを 0°C に直接行わず、 $T_Q' = 250^\circ\text{C}$ に焼入れ中段処理をした場合 (保持時間 5 分) の復元の挙動は全体として直接 0°C へ焼入れした場合と同じであつたが、次の点で著しい相違が認められた。すなわち復元前の時効時間が 250 分の場合、 $(t_M)_{250} \approx 400$ 分で変化がないのに、16 分時効では $(t_M)_{16} \approx 4000$ 分となり (Fig. 5 中、 $\times$ 印)、 0°C に直接焼入れした場合の $(t_M)_{16} \approx 800$ 分 (Fig. 5, $\circ$ 印) に比べ、著しく遅れることである。両者の $(t_M)_{16}$ の差異は焼入れ方法の違い (これは急冷中にゾーン形成の履歴があつたかどうかの違い) 以外にその原因は求められない。また 250°C に 5 分保持して 200°C で時効したものは、 0°C へ直接急冷したものを 300°C で時効した時の最高硬度にしか達しない。(Fig. 4 参照)

Fig. 5 The effects of the aging time at 140°C on the reversion curves. Aging time: ($\uparrow$) in Fig. 2

4. 考 察

4.1 焼入れ中に形成されるゾーンとその時効硬化への影響

従来、Al-Cu 合金に対する時効硬化の研究では、焼入れ温度 510°~540°C から水中に焼入れた試料に時効処理を施すことが行われてきた。この種の焼入れ方法によつては、急冷中にすでにゾーンが形成されていることが電気抵抗測定の実験によつて認められている³⁾。Fig. 1 に示したように硬度測定によつて急冷中に形成されるゾーンによつて硬化が起きる。もちろん硬度に寄与するのはゾーンのみでなく、焼入れによつて導入される点欠陥やその集合体も考えられる⁶⁾ が、これらによる硬化への寄与は小さいものと推定される。焼鈍された多結晶アルミニウムの極限強度 8 kg/mm² (その時の歪を ≈30%) が焼鈍された単結晶の変形強度⁵⁾ (ひずみ 30%) のおよそ 10 倍あるので、急冷されたアルミニウム単結晶の強度を単純に 10 倍 (結晶粒度による硬化係数として) すると、多結晶のそれは 10 kg/mm² 程度となる。極限強度がビッカース硬度に対応し、かつ Al-Cu 合金においてもアルミニウムと同様に急冷効果があるとすれば、急冷硬化量は高々 2 kg/mm² ($\Delta H_V \approx 2$) 程度である。

急冷中に形成されるゾーンが G.P. ゾーンか θ'' ゾーンであるかを判定することは X 線や電子線回析によつても技術的に困難であろう。しかし、焼入れ条件が与える時効硬化曲線への影響の仕方は、急冷中に形成されるゾーンの種類によつて変化するはずであるから、逆に時効硬化曲線への焼入れ条件の影響が分れば、急冷中に形成されるゾーンの判別も可能となりうるはずである。そのためには、まずゾーン (G.P. (I) ゾーンおよび θ'' ゾーン) の形成されていない過飽和固溶体の状態^{3), 6)} から時効する場合の時効過程を明らかにしておく必要がある。500°C から焼入れ、まず急冷中に形成されたゾーンを 200°C ($> T_{G.P.}$) で復元させ、次いで 140°C で時効すると、G.P. ゾーンは形成されずに 60~100 分の潜伏期間を経て固溶体から直接 θ'' ゾーンが形成される³⁾。また急冷後 200°C で時効をすれば、固溶体から直接 θ' 相の形成が認められる^{3), 7)}。このことを考慮して時効硬化曲線を検討してみると、Fig. 2 からわかるように、時効初期においては H_V の変化はなく、 θ'' ゾーンが形成され始めると、“第 1 段目の硬化”に対応して急に硬度が増加しはじめることが明らかである。これに対して 500°C からい水中に急冷したものを直接 140°C で時効する場合は、硬度が減少してから硬度が急に増加する。初期のこの H_V の減少は、急冷中 140°C 以下で形成された G.P. ゾーンの消滅によるものとみなされる。しかし第 1 段目の硬化は前者の硬化曲線より短時間の時効で始まっている。こ

の原因としては、過剰空孔が多いこと、 H_V まで低下していないことより急冷中にも θ'' ゾーンが形成される頻度もいくらかあり、この θ'' ゾーンが第 1 段目の硬化を早めたこと等が考えられる。後者の理由の妥当性は、 $T_Q' = 475^\circ\text{C}$ の場合に典型的に現われているように (Fig. 3 参照)、475°C からの焼入れ中に形成される主なゾーンは第 1 段目の硬化を促すもの、すなわち θ'' ゾーンであると見なさざるをえないことによる。急冷中に形成されるものがほとんど G.P. (I) ゾーンであるためには、ある焼入れ温度 (この合金では 500°C) 以上から急冷しなければならない。G.P. (I) ゾーンが急冷中に形成されるための条件が過剰空孔量によるのか溶解度 (この合金では ≈490°C) を境にして固溶体中の濃度ゆらぎのモードに違いが生ずるためなのかは今後の研究にまたねばならない。以上述べたように空孔量の少ない過飽和固溶体から θ'' ゾーンが直接形成される時効処理によつて、第 1 段目の著しい硬化は θ'' ゾーンによるものであり、従来言われてきた G.P. (I) ゾーンによる硬化とするのは、140°C 近傍の時効では、正しくないようである。高橋らの報告⁸⁾ でも、著しい硬度増加が生ずるようになるのは G.P. (I) ゾーン形成反応が終わり、 θ'' ゾーン形成が始まる (比抵抗曲線において平坦部がおわる) 時期に対応している。

200°C で時効を続けると θ' 相が直接過飽和固溶体から形成されて硬度は増加する。140°C 時効では、 θ' 相は時効時間 1000 分前後から始まる第 2 段目の硬化に寄与している。このことは X 線ラウエ法によつて、線状のストリークが θ' 相の逆格子点となるところから生ずるようになることと良い一致を示す³⁾。鈴木ら⁹⁾ は Al-4% Cu 合金を急冷し、200°C で時効すると、 θ'' ゾーンが形成されるとしているが、Al-4% Cu 合金では 200°C なる温度は $T_{G.P.}$ (過剰空孔量が少ない状態では、 $T_{\theta''}$ と見なしでよい。200°C の時効では、20 秒もたてば過剰空孔はほとんど消滅すると推定される) にひつかかつていたものと考えられ、Al-3.8% Cu 合金では 190°C 時効⁹⁾ の現象に対応している。

4.2 復元現象について

復元の実験はゾーンの熱的安定性をみきわめる上で極めて有益である。従来から復元現象で知られている実験事実は復元温度が一定ならば、時効時間が長いほど復元による硬度の低下率は少なくなる^{8), 9)}。この現象を理解するためには、復元前の時効段階を A) 第 1 段目の硬化が終わるまで (本実験では ≈700 分以前) と B) 第 2 段目の硬化 (θ'' による) が起きはじめて以後の時効段階とに区別する必要がある。A) の段階では時効時間と共に θ'' ゾーンの成長は進み、140°C 時効によつて $H_V = 85$ 近傍まで硬化する。この段階では復元温度 $T_R = 200^\circ\text{C}$ で θ'' ゾーンは完全に復元する。しかしながら B) の段階に

入った状態を $T_R = 200^\circ\text{C}$ で復元させても、 θ' 相が核形成されていて完全な復元は不可能となる。復元するのは時効初期に形成された θ'' ゾーンのみである。また Fig. 5 からわかるように $t_A = 8200$ 分と 32000 分の場合、プラトーまでの復元量は同じであることより、時効中 θ' 相の形成・成長においても θ'' ゾーンは比較的安定で θ' 相に容易に移行することはないようである。しかし θ' 相を析出し、母相の Cu 濃度が低下し θ 相を形成しはじめると θ'' ゾーンは存在することができなくなると考えられる。また浅野⁹⁾ らによると時効時間が長くなると、ゾーンが安定化してくるため、完全復元温度 T_R は上昇するとしている。しかしながら、この T_R の上昇は、時効過程がすでに B) の段階に入っており、完全な復元を得るためには形成された小さい θ' 相も溶解しなければならぬためと見なす方が妥当であろう。

5. 結 論

Al-3.8%Cu 合金を用いて時効硬化現象に寄与する G. P. ゾーン (G.P. 1), θ'' ゾーン (G.P. 2) および θ' 相の役割を焼入れ条件によつて分離し、新しい知見を得た。

1) 焼入れ温度を高くしていくと、 $T_Q' > 250^\circ\text{C}$ で、焼入れ中に形成されるゾーンによつて急冷硬化が生ずる。 $T_Q' \leq 475^\circ\text{C}$ では、形成されるゾーンは θ'' ゾーンである。 $T_Q > 500^\circ\text{C}$ では主に G. P. ゾーンが形成される。

2) 焼入れ中に形成されるゾーンを 200°C で復元させた後に 140°C で時効とすると、60分ほどの潜伏期間を経て、第 1 段目の硬度の増加が始まる。この硬度増加は θ'' ゾーンによるものである。G. P. ゾーンによる硬度の増加は、 $T_A = 140^\circ\text{C}$ では、ほとんど認められない。

3) 140°C の時効における第 2 段目の硬化は θ' 相によるものである。

4) 復元の実験によると、時効が進んでも θ'' ゾーンによる硬度増加量 ($\Delta H \approx 30$) は低下しない。 θ'' ゾーンの形成によつて Cu 原子の過飽和度がある値以下になると θ' 相の形成が始まるようになるが、 θ' 相の形成によつても θ'' ゾーンはかなり安定のようである。

5) ゾーン形成の履歴をもつた合金は、そうでないものに比べ、 200°C での θ' 相の形成が容易である。

参 考 文 献

- 1) H. K. Hardy: J. Inst. Metals, **79** (1951), 321.
J. M. Silcock, H. K. Hardy and T. J. Heal: J. Inst. Metals, **82** (1953 ~ 54), 239.
- 2) R. Beton and E. C. Rollason: J. Inst. Metals, **86** (1957 ~ 58), 77.
- 3) 飛田, 山田, 太田: 日本金属学会誌, **40** (1976), 888.
- 4) 堀, 平野: 日本金属学会誌, **37** (1973), 142.
- 5) R. Maddin and A. H. Cottrell: Phil. Mag., **46** (1955), 735.
- 6) 飛田, 寺内, 松森, 太田: 日本金属学会大会 (1976年 4 月) 予稿集 p. 79.
- 7) 廣内, 劉, 村上: 日本金属学会誌, **37** (1973), 1120.
- 8) 高橋, 小島, 美浜, 安藤: 日本金属学会誌, **38** (1974), 545.
- 9) 鈴木, 菅野, 荒木, 坂野: 軽金属, **25** (1975), 422.
- 10) L. F. Mondolfo: Met. Soc. AIME, **215** (1959), 283.
- 11) 浅野, 平野: 日本金属学会誌, **35** (1971), 364.