研究報告

Al-2.0%Cu-1.1%Mg 合金の時効析出過程*

趙 顕麒**・藤川 辰一郎***・平野 賢一***

Precipitation process in Al-2.0%Cu-1.1%Mg alloy*

UDC 669.715'3'721:621.785.7

CHO Hyun Kee**, FUJIKAWA Shin-ichiro*** and HIRANO Ken-ichi***

Transmission electron microscopy and measurements of hardness and electrical resistivity were carried out on the alloy aged at various temperatures 40 to 300°C. This alloy follows a similar course of precipitation as common Al-Cu-Mg alloys. The pre-precipitation zones G.P.B. are considerably formable in the early stage of aging at temperatures below 200°C. The forming rate of the G.P.B. zones increases with concentration of the solutes in the alloys having a same ratio of Cu: Mg. High density of dislocation loops and helices are found in the stages of the G.P.B. zones formation at 120°C or below. The S' phase precipitates and grows in the distorted lath form at aging temperatures above 120°C forming corrugated composite sheets and chevron markings as in the common Al-Cu-Mg alloys. The S phase precipitates and grows in the lath form at elevated temperatures above 250°C. The growth rate of it is considerably lowered in the prolonged aging at 250°C for more than 10⁴ min.

(Received November 22, 1976)

1. 結 言

Al-Cu-Mg系合金の時効析出過程については、硬度測定による Hardy¹⁾ の時効特性に関する研究、および Beton²⁾ の復元に関する研究を中心とし、X線解析による Gerold³⁾ および Silcock⁴⁾ の析出相の構造に関する研究、そして Vietz⁵⁾ および Wilson—派^{6)~8)} の添加元素の影響に関する研究などがあるが、それらによれば、(α+S) の2相領域合金の析出過程は次のようになると考えられる。

α過飽和固溶体 → G.P.B. → S' → S

しかしながら、この析出過程とは異なった研究結果を報告している研究者⁹⁾ もあり、またその過程上のおおの析出相の時効挙動にも不明な点が多い。電顕観察による Rhodes⁹⁾ の研究結果によれば、ある時効条件では中間相 S' が G.P.B. ゾーンよりも早期に形成されていることがあるということである。これは析出過程に関して一つの大きな問題点を与えるものであるが、その後これに関する研究は全く報告されていない。また、そ

他の時効挙動においても不明な点が多く含まれている。それは G.P.B. ゾーンの粗大化、分布状況、復元過程、S' 相との相互関係、および S' 相の析出温度の範囲とその成長機構などである。このように、不明な点が多く残されている主要な理由としては、本合金系における G.P.B. ゾーンの寸法が、直径 10~20Å、長さ 40~50Å 程度であり、その形状がシリンダ形であるため透過電顕観察が容易でないことが挙げられる。現在までに Wilson¹⁰⁾、Rhodes⁹⁾ および鈴木¹¹⁾ のみが透過電顕による G.P.B. ゾーンの観察に成功しているにすぎない。特に、Cu および Mg の合計濃度が約 3 wt% 以下の低濃度合金の時効析出挙動に関しては、このような問題はほとんど研究されていない。

本研究では Cu/Mg の比が S 相化合物のそれに近い 2.0 wt% Cu および 1.1 wt% Mg を含む (α+S) の2相領域の合金で、2024合金などに比べ比較的低濃度の合金を 40~300°C の広い温度範囲で時効して、電気抵抗および硬度変化の測定と透過電子顕微鏡による組織の観察によって時効析出挙動を詳しく調べた。

* 日本金属学会第78回春期大会 (51-4) にて一部発表した。

** 慶北大学工学部 (大韓民国, 大邱市)。Department of Metallurgy, Kyung Pook National University (Korea, Taegu).

*** 東北大学工学部 (仙台市)。Faculty of Engineering, Tohoku University (Sendai).

2. 実験方法

試料合金*は、99.999 wt% Al, 99.99 wt% Cu および 99.9 wt% Mg を素材として、アルミナ・ルツポにて溶解し、予熱した 20 mm ϕ ×250 mm の金型に鋳込んで作製した。鋳塊の表面を 2 mm 削除し、480℃ にて 7 日間の均質化焼なましを行なった後、圧延により厚さ 2 mm と 0.1 mm の板状試料、および冷間スウェジングならびに線引により直径 0.5 mm の線状試料を作製した。板状試料は硬度測定および電顕観察用とし、そして線状試料は電気抵抗測定用とした。すべての試料は 520℃ にて溶体化処理をし、氷水中への急冷により過飽和固溶体とした後、所定の時効処理を行なった。160℃ 以下での時効は $\pm 1^\circ\text{C}$ の精度で調節された油浴中で、200℃ 以上での時効は $\pm 3^\circ\text{C}$ の精度で調節された塩浴中で行なった。

硬度測定はヴィッカース微小硬度計によつて、200 g の荷重を15秒間作用させて行なった。電気抵抗測定は、所定の熱処理を経て氷水中に急冷した長さ 280 mm の試料を 0℃ に保持したメチル・アルコールおよびアセトンに浸漬し、脱水洗浄した後、ただちに液体窒素中に保持して通常の電位差計法によつて行なった。焼入れ後、脱水洗浄して液体窒素中に入れるまでに要した時間は 5 秒以内であつた。測定した電気抵抗値から、 $\Delta P = P_0 \cdot \Delta R / R_0$ の関係式によつて比抵抗の変化値 (ΔP) を計算した。ただし、 P_0 は焼入れ直後の比抵抗値、 ΔR は時効に伴う電気抵抗の変化値、 R_0 は焼入れ直後の電気抵抗値である。電子顕微鏡による組織観察は、所定の時効処理後、Bollman 法により薄膜を作製し、加速電圧 200 kV の透過電子顕微鏡 (JEM-200 B) を用いて行なった。薄膜試料を得るための電解研磨は 70℃ の Lenoirs の電解液 (磷酸一硫酸—クロム酸溶液) 中に行なった。

3. 実験結果

3.1 電気抵抗測定

本合金系における G. P. B. ゾーンの時効挙動は緒言で示したとおり、電顕の直接観察による追求が困難であるため、電気抵抗の変化を測定し、速度論的に追究してみたことにした。Fig. 1 および Fig. 2 は 520℃ から焼入れした後、40~300℃ の温度範囲で時効した試料の比抵抗の変化値、 ΔP の時効曲線を示したものである。Fig. 1 に示されているように、120℃ 以下で時効した場合には時効時間とともに ΔP は増加し、極大値を経た後、ゆるやかに減少している。極大値までの時効段階における ΔP の増加は、40℃ 時効の場合に比べ 70℃ 時効の場合は大きくなるが、120℃ 時効の場合は逆に小さくなる。極大値

に到達した後の ΔP の減少率は時効温度の上昇とともに増加するが、極大値および極大に到達するまでの時効時間は時効温度の上昇とともに減少している。

Fig. 2 において、160℃ および 200℃ 時効の場合、 ΔP はわずかに増加して極大値に達した後、かなり速い速度で減少している。その減少速度は 120℃ 以下のそれらに比べ著しく速くなつており、120℃ 以下での時効における ΔP のゆるやかな減少は G. P. B. ゾーンの成長によるもの、160℃ 以上での時効における減少は S' 相の析出・成長によるものと推定される。250℃ 以上で時効した場合には、 ΔP は常に負の値であり、時効時間の増加とともに単調に減少し、約 10^3 min 以上の時効時間になるとその減少速度は減少して、時効温度による ΔP の差は次第に少なくなり、約 10^4 min 以上の時効時間からはほぼ一定値に飽和する傾向を示している。

Fig. 3 は、Fig. 1 および Fig. 2 に示した 200℃ 以下における時効曲線群をそれぞれについて極大値 (ΔP_m) およびそれに到達する時効時間 (t_m) によつて規格化し

Fig. 1 Isothermal aging curves of resistivity changes for specimen quenched into iced water from 520°C and aged at different temperatures.

Fig. 2 Isothermal aging curves of resistivity changes for specimen quenched into iced water from 520°C and aged at different temperatures.

* 0.001% Si および 0.005% Fe を不純物として含んでいる Al-2.0wt% Cu-1.1wt% Mg 合金である。

てプロットしたものである。規格化された各曲線群は、同一の曲線に重ね合わせることができ、これらの時効温度および時効時間の範囲では、時効過程がほぼ同一であることを示しているようである。

3.2 硬度測定

Fig. 4 は40, 70および120°Cにおける時効硬化曲線を示したものである。いずれの時効温度においても硬度は短時間のうちに急激に増加した後、かなり長時間続くプラトーに到達している。このプラトーまでの時効における硬さの増加は、いずれも40°C時効の場合よりは大きいが、70°C時効の場合が120°C時効の場合よりもより大きくなる。40°Cおよび70°Cの時効ではプラトー後に二次的な硬度増加の傾向が見られるが、120°Cの場合にはそのような変化はほとんど見られない。

Fig. 5 は160, 200, 250および300°Cにて時効した場合の時効硬化曲線を示すものである。これらの場合は低温領域での時効と異なり、プラトーは現われず、比較的はつきりした極大が現われる。極大値までの硬度増加は時効温度が高いほど減少しているが、極大値到達後の硬度減少はいずれの場合においてもわずかである。また、そ

Fig. 3 Resistivity-time curves plotted in normalized form with respect both to the time to reach the maximum and the maximum increase in resistivity.

Fig. 4 Hardness curves for specimen quenched into iced water from 520°C and aged at different temperatures.

の極大値および極大に到達する時効時間は、時効温度の上昇とともに減少している。

3.3 電子顕微鏡組織観察

まず、電気抵抗および硬度の測定結果から G. P. B. ゾーンの形成が著しいことが示唆された時効条件、すなわち、70°Cにて200 min および120°Cにて100 min時効した試料について電顕観察を行なった。**Photo 1(a)** は70°Cにて200 min 時効した試料の電顕観察結果の一例を示したものであるが、この場合には平均直径約1300Åの転位ループが約 $9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ の高密度で均一に分布しているのが観察されるだけで、G. P. B. ゾーンの形成を確認することはできなかった。**Photo 1(b)** は120°Cにて100

Fig. 5 Hardness curves for specimen quenched into iced water from 520°C and aged at different temperatures.

Photo 1 Transmission electron micrographs of the dislocations in Al-2.0wt%Cu-1.1wt%Mg alloy aged at (a) 70°C for 200 minutes and (b) 120°C for 100 minutes.

min 時効した試料の電顕観察結果の一例であるが、この場合には転位ループはほとんどみられず、分布および形状が不均一な転位が生じている。

次は、電気抵抗および硬さの測定値からS'相の生成およびその成長が盛んに行なわれていると考えられた 120℃にて20 day および160℃にて10 day 時効した場合の電顕観察結果の例をそれぞれ **Photo 2 (a)** および **(b)** に示す。Photo 2(a)は小さな S' 相がマトリックス中に数多く分布していることを示し、少なくとも120℃では S' 相が析出することを示している。Photo 2 (b)は S' がマトリックスの{210}面の転位線上に析出し、 $\langle 100 \rangle$ 方向にラス状に成長しているのを示す。

Photo 3 はS'相の一つの特徴的な成長模様であるS'析出物の波形状合成シート (corrugated composite sheet) を示す。Photo 3(a)は200℃にて3 day 時効した試料の電顕組織であるが、転位はほとんど消滅したマトリックス中に多数のS'相が波形状に合成され、成長しているのを示している。Photo 3(b)は200℃にて10 day 時効した試料の電顕組織であるが、波形状に大きく合成されたS'相のシート上に数多くの山形状紋 (chevron marking) が形成している。

Photo 4 は260℃にて5 day 時効した場合の電顕観察の一例を示したものである。S平衡析出相がラス状に大きく成長しているが、S'相のラス状に比べ長さ方向により大きく成長しているのがみられる。

Photo 2 Transmission electron micrographs of S' precipitates in Al-2.0wt%Cu-1.1wt%Mg alloy aged at (a) 120°C for 20 days and (b) 160°C for 10 days.

Photo 3 Transmission electron micrographs of (a) the corrugated composite sheets of S' phase and (b) the chevron markings on S' precipitates of specimen aged at (a) 200°C for 3 days and (b) 10 days.

Photo 4 Transmission electron micrograph of S precipitates in Al-2.0wt%Cu-1.1wt%Mg alloy aged at 260°C for 5 days.

4. 考 察

4.1 G. P. B. ゾーンによる時効挙動について

時効初期における電気抵抗および硬さの増加速度は、G. P. B. ゾーンの形成速度によつて律速されるが^{11,12)}、硬さの場合は、G. P. B. ゾーンと S'相が析出し、混在組織を生じた場合に極大値を示すという報告がなされており、時効温度によつては極大値以前の時効段階でもゾーンに加えてS'相が析出して硬度変化に影響を及ぼすことが知られている⁴⁾。電気抵抗の場合は、その増加速度は

ゾーンの形成速度のみによつて律速されるものと考えられる。すなわち、電気抵抗の増加はゾーンの内部構造には依存せず、ゾーンの数と大きさで決められ、極大値に到達するものとすれば^{13),14)}、その極大値に対応するゾーンの数および大きさと、それに到達するまでの時効時間との関係から G. P. B. ゾーンによる時効挙動を速度論的に調べることができる。したがつて、本合金においても G. P. B. ゾーンの形成に及ぼす溶質濃度の影響を調べるため、溶質原子の重量比が Cu/Mg $\approx$ 2 である本合金とほぼ同じ比率の各種濃度合金の極大値についての他研究者による実験結果^{4),6),15)}とを比較して検討することにする。

Fig. 6 は Cu/Mg の重量比が約 2 である各種濃度合金の電気抵抗および硬度の極大値 ($\Delta\rho_m$ および H_m) を溶質濃度に対してプロットしたものである。両者とも溶質濃度の増加とともに極大値も増加することを示し、硬度の場合は Cu/Mg $\approx$ 2.2 合金における Hardy¹⁾の結果とも一致している。各実験条件の差の影響を無視すれば、これらの直線の勾配から溶質原子濃度 1 at% 当りの電気抵抗および硬度変化への寄与を求めることができ、電気抵抗に対しては $0.16 \mu\Omega\text{-cm/at\%}$ 、硬度に対しては $40 \text{ Hv/at\%}$ なる値をそれぞれ得た。したがつて、Cu/Mg の比が同一の場合、本合金における G. P. B. ゾーンの形成は溶質濃度に大きく依存することを認めることができる。

Fig. 7 は極大値に到達するまでの時効時間 (以下 t_m と略称する) を溶質濃度に対してプロットしたものである。これによると、電気抵抗の場合は、溶質濃度の増加とともに t_m は減少しており、低濃度ほど t_m は長くなることが判るが、硬度の場合はその変化が不規則的で溶質濃度への依存性を認めることができなくなつた。この理由は、S'相が極大値以前の時効段階でも析出し、極大

Fig. 6 Correlation between the solute concentration and the maximum increase in hardness and resistivity of the Al-Cu-Mg alloys with Cu: Mg weight ratio of 2: 1, aged at 190°C (hardness) and 50°C (resistivity).

Fig. 7 Correlation between the solute concentration and the time to reach the maximum in hardness and resistivity of Al-Cu-Mg alloys with Cu: Mg weight ratio of 2: 1, aged at 190°C (hardness) and 50°C (resistivity).

値の変化に大きく影響を与えているためと考えられる。

次に極大値以後での電気抵抗の減少と G. P. B. ゾーン挙動との関係について考察する。Fig. 1 および Fig. 2 に示されている時効曲線によると、200°C 以下における各時効温度による ΔP の減少率は、120°C の場合と 160°C の場合との間には著しく大きな差を生じているが、120°C 以下の各時効温度間の差および 160°C 以上の各時効温度間の差はわずかであり、120°C 以下の場合と 160°C 以上の場合とを分けて考えることができる。さて ΔP の平均減少率*は、120°C 以下の場合には約 $8.7 \times 10^{-6} \mu\Omega\text{-cm/min}$ であるのに対し、160°C 以上の場合には約 $3.2 \times 10^{-5} \mu\Omega\text{-cm/min}$ であり約 3.7 倍程度の差を生じている。この相異は同一析出物の時効挙動の差に起因するものとは考えられず、異なつた析出物の時効挙動によるものと考えられたので、これを確かめるために 120°C 以下での時効の場合の ΔP の減少率が最も大きい試料 (120°C $\times$ 10 day 時効) について電顕観察を行なつたが S' 析出相は全く存在しないことがわかつた。一方、Photo 2 (a) に示したとおり、120°C にて 20 day 時効した試料についての電顕観察からは、S' 相の析出を認めることができた。この結果から、120°C 以下の時効での ΔP の減少は G. P. B. ゾーンの成長によるものであることが認められた。これに対して 160°C 以上での時効による ΔP の減少は Photo 2 (b) で明らかなように少なくとも 10^8 min の時効以後の後期段階では中間相 S' の析出によるものであることが明らかである。

4.2 S' 相および S 相による時効挙動について

本合金系における S' 相による時効挙動については

* $\Delta\rho$ の平均減少率は次式 $(\Delta\rho_m - \Delta\rho_e)/(t_e - t_m)$ によつて求めた。ただし $\Delta\rho_m$, t_m は $\Delta\rho$ の最大値およびその時の時効時間であり、 $\Delta\rho_e$ は最終の比抵抗変化値、 t_e は $\Delta\rho_e$ となるときの時効時間を示す。

Wilson一派¹⁰⁾および鈴木ら¹¹⁾により, またS相の時効挙動についてはSenら¹⁶⁾によつて電顕観察による研究がなされているが, 溶質原子濃度が3 wt%以下の低濃度合金についてはほとんど研究がなされていない。Photo 2, Photo 3 および Photo 4 に示されているように, 低濃度である本合金においてもS'およびS相が数多く析出・成長してはいるが, Photo 3 にみられたS'相の波形状合成シートおよびS'析出物上の山形状紋が本合金において特に多く観察されたので考察の焦点をこれらに置くことにする。

Wilsonら¹⁰⁾によると, S'相の波形状合成シートは{110}合成面上の{210}面に析出するS'相によつて形成するものと報告されている。{120}面には(210)と(120)および(2 $\bar{1}$ 0)と($\bar{1}$ 20)の二対の面が存在し, どの対の面にS'相が析出し, 波形状の合成シートを形成するのかは, S'相のマトリックスとのくいちがいベクトルと転位のバグース・ベクトルとの相互関係, および転位の線張力などによつて決められるものである。本合金系においては, 転位のバグース・ベクトルと, S'相とマトリックスとのくいちがいベクトルとが平行の時, くいちがい歪が最低値になるという結果がNicholson一派^{17)~19)}によつて得られている。この条件を満足する面は(2 $\bar{1}$ 0)および($\bar{1}$ 20)面ではなく, (210)および(120)面であることが明らかになっている。このようにして形成されるS'相の波形状合成シートは時効挙動にかなり大きな影響を及ぼすものと考えられ, 今後の詳しい研究が望まれる。

S相は, 260℃にて5 day 時効した場合のPhoto 4によると平均長さ約0.9 μ まで成長しているが, Fig. 2に示しているように250℃以上での時効の末期(約10⁴ min以後)において電気抵抗の減少が飽和する傾向があることからS相の成長がそれ以上大きくは行なわれないことがわかる。

5. 結 論

2.0 wt%Cu および1.1 wt%Mgを含むAl-Cu-Mg系合金における時効析出過程を40~300℃の広い温度範囲で時効し, 硬度および電気抵抗の測定, ならびに電顕観察によつて調べ, 次のような結果を得た。

(1) 本合金における時効析出過程は, 本合金よりも溶質量の多い2024合金などのそれと同様である。この場合G.P.B. ゾーンは200℃以下での時効でさかんに形成されるが, その形成速度は, Cu/Mgの比が同一の場合には溶質原子濃度の増加とともに増加する傾向がある。そして120℃以下のG.P.B. ゾーンが形成する時効段階に

においてもかなり高い密度の転位ループおよびヘリカル転位が生じる。

(2) S'相は120℃での時効で析出するが, その下限温度がより長時間時効することによりいくぶん低くなる傾向がある。また低濃度である本合金においても2024合金などの場合と同様に波形状の合成シートおよび合成されたS'析出物上に山形状紋が数多く形成される。

(3) S相は250℃以上の時効でラス状に形成し, 時効時間とともにS'相に比べ長さ方向の成長が顕著となる。約10⁴ min 時効後からはその成長速度は大きく減少する。

本研究の一部は軽金属奨学会研究助成金によつて行なわれた。記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) H. K. Hardy: J. Inst. Metals, **83** (1954-1955), 17.
- 2) R. H. Beton and E. C. Rollason: *ibid.*, **86** (1957-58), 77.
- 3) V. Gerold and H. Haberkon: Z. Metallk., **50** (5959), 568.
- 4) J. M. Silcock: J. Inst. Metals, **89** (1960-1961), 203.
- 5) J. T. Vietz and I. J. Polmear: *ibid.*, **94** (1966), 410.
- 6) R. N. Wilson and P. J. E. Forsyth: *ibid.*, **94** (1966), 8.
- 7) R. N. Wilson, D. M. Moor and P. J. E. Forsyth: *ibid.*, **95** (1967), 177.
- 8) R. N. Wilson: *ibid.*, **97** (1969), 80.
- 9) C. J. Rhodes and G. Garmong: Met. Trans. **3** (1972), 1861.
- 10) R. N. Wilson and P. G. Patridge: Acta Met. **13** (1965), 1321.
- 11) 鈴木, 菅野, 荒木, 糸井: 軽金属, **25** (1975), 467.
- 12) P. M. Kelly and J. Nutting: J. Inst. Metals, **87** (1958-59), 385.
- 13) 堀内, 箕西: 日本金属学会誌, **34** (1970), 936.
- 14) N. F. Mott: J. Inst. Metals, **60** (1937), 267.
- 15) 鈴木, 菅野, 荒木: 軽金属, **25** (1975), 141.
- 16) N. Sen and D. R. F. West: J. Inst. Metals, **97** (1969), 87.
- 17) A. Kelly and R. B. Nicholson: Progr. Mat. Sci., **10** (1963), 151.
- 18) G. C. Weatherly and R. B. Nicholson: Prog. Rep. on M.O.A. No. PD/29/025 (1963).
- 19) G. C. Weatherly and R. B. Nicholson: Phil. Mag. **17** (1968), 80.