Al-4%Cu および Al-4%Cu-0.062%Sn 合金における スロー・リアクション段階の時効組織*

鈴木 寿**・菅野 幹宏**・伊藤 吾朗***

Aging structures at the stage of slow reaction in
Al-4%Cu and Al-4%Cu-0.062%Sn alloys*

UDC 669.715'3'6:621.785.7

Hisashi SUZUKI**, Motohiro KANNO** and Goroh ITOH***

Secondary defect and G.P. zone structures of Al-4%Cu binary and Al-4%Cu-0.062%Sn ternary alloys were investigated at the stage of their slow reaction by means of high resolution transmission electron microscopy. The alloys were solution-treated at 560°C, quenched and aged at 50°C for the time up to 10⁴ min. Dislocation loops of about 100 nmφ are coarsely distributed in binary alloy during the period of slow reaction opposing to the theory by Turnbull et al. Secondary defects probably containing tin atoms and vacancies are finely formed in ternary alloy. The slow reaction in ternary alloy may be caused by such defects.

(Received September 11, 1979)

1. 緒 言

アルミニウム合金を低温時効すると、時効初期にいわゆるファースト・リアクションと呼ばれ電気抵抗などが速く変化する時効段階を生じ¹⁾、合金系によつては引き続き抵抗などの変化の遅いスロー・リアクション（以下SRと略記）の段階を生じる^{1),2)}が、このSR段階においても比抵抗などの変化速度はなおかなり速い。SRは長期間にわたつて進行する（室温で1ヶ月以上¹⁾）が、この段階でも過剰空孔が一部残っていると考えられてきている。

SRと過剰空孔との関係については、従来とも諸説があり、Girifalcoら³⁾は溶質原子と空孔との高い結合エネルギーのために、焼入れ過剰空孔が急速に消滅しないことが原因となりSRを生じるとし、Federighiら⁴⁾はグリーンあるいは溶質クラスタに吸収された焼入れ過剰空孔がやがて放出されるためにSRが現われるとした。これより先Turnbullら^{2),5)}はSR段階での溶質拡散の活性化エネルギーを求め、2次欠陥としての微小な転位ループあるいはボイド（約4 nmφ）が時効後期に生じれば、SRはうまく説明できるとした。これを受けてOkamotoら⁶⁾は活性化エネルギーの求め方に検討を加え、時効後期に

4 nmφ程度の微小ループが10¹⁷cm⁻³程度に密に生じれば、Al-Cu合金のSRは合理的に説明できるとした[†]。SRの機構には他説⁷⁾もあるが、Al-Cu系合金では上記の“微小ループ説”がなかなか可能性が高いように思われる。

† SR段階でのCu原子の拡散の活性化エネルギーと通常の場合（約1.3 eV）との差を ΔE 、 C_v をSR段階での空孔濃度、 C_v^0 を熱平衡空孔濃度、 T を時効温度、 r を生じるループの半径、 γ をループの線張力 $\equiv (Gb)$ 、 δ^3 を原子容とすると、

$$C_v = C_v^0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad \Delta E = \frac{\gamma\delta^3}{r}$$

の関係を導く。Turnbullら⁵⁾、Okamotoら⁶⁾は $\Delta E \approx 0.3$ eVと測定し、その時のループ半径を上式（Okamotoらはこれとはやや異なる式を用いた）から求めて約2 nmとしている。この場合 C_v はループの極近傍における擬平衡な空孔濃度を表わしているため、ループ密度はかなり大きくなければならない。Okamotoら⁶⁾は40°C、1 minの時効で空孔はほとんどループに吸収され、擬平衡状態（すなわちSR段階）に達するとし、この条件下での空孔の平均移動距離 $\sqrt{D_v t}$ がループの平均間隔に相当すると考え、SR段階におけるループ密度を上述のように試算した。

* 軽金属学会第56回春期大会（54-5）にて発表した。

** 東京大学工学部（東京都）。Faculty of Engineering, University of Tokyo (Tokyo).

*** 東京大学大学院（東京都）。Graduate School, University of Tokyo (Tokyo).

Fig. 1 Specific electric resistivity change ($\Delta\rho$) vs. aging time curves of Al-4%Cu binary and Al-4%Cu-0.062%Sn ternary alloys. Specimens were solution-treated at 560°C, quenched into iced water and aged isothermally at 50°C. Resistivity measurement was made at -196°C.

Fig. 2 $\Delta\rho$ vs. aging time curves of binary and ternary alloys corresponding to Fig. 1.

しかし本説はまだ組織的に検証されていない。よつてここでは Al-4%Cu 2 元合金を対象に, SR 段階で果たしてそのような微小ループを生じているかどうかを検討することにした。最近は微小ループ説が出された当時とは異なり, 電子顕微鏡の分解能が上昇して, 2 nm ϕ 程度までのループは検出できるからである。また Al-Cu 合金に微量の Sn を添加した 3 元合金についても同様な検討を行なった。

2. 試料および実験方法

高純度素材を用いて既報⁸⁾と同様の方法により, Al-4%Cu 2 元合金および Al-4%Cu-0.062%Sn 3 元合金の板状試料 (2.5 mm 厚) を作った。これらから引抜により比抵抗測定用の線材 (1.0 mm ϕ) および冷延により透過電子顕微鏡組織観察用の板材 (試片寸法は 0.2 mm 厚 $\times$ 3 mm ϕ) を作った。電気抵抗測定は試料線材をスポット

溶接し, 4 端子法により液体窒素中で行ない, 一方組織観察用薄膜は前述の円板を熱処理後電解研磨して作った。いずれの試料も 560°C, 1 hr の溶体化処理後, 0°C の氷水中に焼入れし, その後 50°C で時効した。SR は自然時効の場合に論じられることが多いが, ここでは組織観察が容易になるようにと考え 50°C で時効した。50°C における熱平衡空孔濃度による溶質の拡散距離は, 10⁴min 時効の場合でも, 約 0.1 nm であるので, 50°C の時効では熱平衡空孔による溶質移動の寄与は無視できる。したがってこのことを考慮し, まず比抵抗測定による時効曲線を求め, 次に各 SR 段階で時効組織 (転位ループなどの 2 次欠陥組織および G.P. ゾーン組織) を高分解能電子顕微鏡 (H-700) を用いて詳しく調べた。

3. 実験結果

Fig. 1 には 2 元, 3 元合金につき, 50°C 等温時効時の比抵抗変化曲線を示す。時間軸は時効速度がわかりやすくなるように, 対数目盛でなく普通目盛で示した。これによると 2 元合金は, 5 min 前後で抵抗が極大となり, 抵抗の平均変化速度は Fig. 1 では必ずしも明瞭でないが, 0 ~ 0.2 min に比べて 0.5 ~ 1 min ではその 1/10 以下となる。3 元合金の変化速度は約 10 min 以降で明瞭に遅くなっている。SR の開始時期を明確に規定することは困難であるが, 従来の報告¹⁾によれば Fig. 1 において 2 元合金では 1 min 以降, 3 元合金では 10 min 以降は一応 SR 段階にあるとしてよいと思われる。次に 10⁴ min までの時効曲線を時間軸を対数目盛にして示したのが **Fig. 2** である。これによると 2 元合金の比抵抗は, 極大値を経た後減少するが, その比抵抗の変化速度は時効時間とともに遅くなる。3 元合金の抵抗は 5 $\times$ 10³ min 付近まで上昇し続けるが, やはりその変化速度は時効時間とともに遅くなる。両合金の時効曲線の特徴は上述の通りであるが, 両合金とも 10⁴ min という長時間時効後も比抵抗の変化が明瞭であり, したがって 10⁴ min 程度までは少なくとも両合金は SR 段階にあり, 過剰空孔の寄与によつて溶質が移動しているとしてよいであろう。このように考えて以下の研究を行なった。

Photo 1 には従来の報告^{9), 10)} に対応させて上記 SR 段階の比較の後期 (10³ ~ 10⁴ min) における G.P. ゾーン組織を, 2 元, 3 元合金について示す。この場合溶体化温度は 560°C としているが, 520°C 溶体化後の時効組織^{9), 10)} と同様に, 両合金とも G.P. ゾーンは時効時間とともに成長し, 3 元では微細なゾーンと粗大ゾーンの混相 (5 $\times$ 10³ min 以降で明瞭) となり, 平均ゾーン寸法は 2 元より小さく, 粗大ゾーンには黒点 (Sn リッチ相¹¹⁾, 以下 Sn [p] とする) が付帯する¹⁰⁾ (矢印)。G.P. ゾーンの成長の様子を 2 元合金について図示したのが **Fig. 3** であ

る。 $t_A=10^3 \sim 5 \times 10^3 \text{ min}$ と $5 \times 10^3 \sim 10^4 \text{ min}$ での平均ゾーン直径 $\bar{d}$ の変化は後者の方が大きい、これは短時間時効ではゾーン寸法が小さいために、 $\bar{d}$ が正確に計測できなかったからであろう。したがって $5 \times 10^3 \sim 10^4 \text{ min}$ におけるゾーンの成長に注目し、この場合の溶質の拡散係数 D_{Cu} を見積もることにする。Fig. 4 の模式図に示すように、ゾーンの周囲の Cu 原子がゾーンに拡散することによりゾーンが成長するとし、また G.P. ゾーンは紙面に垂直な円板で、1 原子層の Cu から成ると仮定し、 D_{Cu} を概算すると約 $10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ という値が得られ、この値は熱平衡値の約 10^3 倍であった（空孔濃度は約 10^{-7} ）*。3 元合金ではこの段階でもまだ微細なゾーンが多いので全体の D_{Cu} の見積もりは困難であったが、粗大ゾーンの成長に着目して D_{Cu} を求めると、2 元よりも大きな値が得られた。

次に 2 次欠陥組織を調べ、これを 2 元合金について Photo 2 に示した。この場合時効時間は従来の報告と比較対応させるため $10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ min}$ という SR 段階のやや後期を対象とした。これによると 10^3 min で約 $100 \text{ nm}\phi$ の粗大ループが密度約 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ で存在することがわかる。Photo 2 ではループの平均径が 10^3 min で最大になっているように見受けられるが、同一熱処理でも試料が異なった場合、例えば 10^3 min では $100 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}\phi$ 程度の平均径のばらつきがあり、ループ径が時効時間とともにどのように変化するかは、本研究の範囲内ではよくわからなかった。なお Lifshitz-Wagner の式を転位ループの成長に適用してみると、平均 $100 \text{ nm}\phi$ のループの 10^4 min 後の径の増加はわずか 10^{-5} nm と計算された。次いで高倍率の組織観察も行なったが、Photo 3 に示す通

* Fig. 4 に示した拡散領域の体積 V は、

$$V = \pi x \left(\frac{4}{3} x^2 + \pi r x + 2r^2 \right) \quad (1)$$

で表わされる。ここに $x = \sqrt{Dt}$, r は G.P. ゾーン半径である。いまこの領域内の Cu 原子はすべてゾーンの成長に寄与し、Cu 濃度 C は一様であるとすれば、

$$\frac{VC}{a^3/4} = \frac{\pi(r_2^2 - r_1^2)}{a^2/2} \quad (2)$$

ここに r_1, r_2 はそれぞれ成長前・後のゾーン半径、 a は格子定数である。次に(1)、(2)式から V を消去した式において $r = r_1 = 1.4 \times 10^{-7} \text{ cm}$, $r_2 = 1.95 \times 10^{-7} \text{ cm}$, $a = 4.04 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $C = 1.65 \times 10^{-2}$ ($t_A = 5 \times 10^3 \text{ min}$ の析出量を Fig. 3 の $\bar{d}$ と ρ から見積もり、これを合金濃度 1.74 at% から差し引いたもの) を代入すると、 $x = 1.6 \times 10^{-7} \text{ cm}$ となり、これから $D_{Cu} = 8.5 \times 10^{-20} \approx 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ が得られる。一方高温での不純物拡散のデータ¹⁶⁾を用いて計算すると、 50°C では $D_{Cu} \approx 10^{-22} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ となる。他方熱平衡空孔濃度 ($E_f = 0.7 \text{ eV}$) は約 10^{-10} である。

Fig. 3 Histograms of G.P. zone diameter of binary alloy aged at 50°C . Average zone diameter ($\bar{d}$) and zone density (ρ) for each aging time are referred to in the figure.

Fig. 4 Schematic diagram showing growth of G.P. zones through diffusion of Cu atoms, where D , diffusivity of Cu atom and t , aging time.

り、粗大ループ間に微小ループが存在していないことが確められた。この結果は観察時の回折条件を変化させても、時効時間 ($10^2 \sim 10^4 \text{ min}$) を変化させても同じであった。したがって Al-4%Cu 2 元合金の SR を $4 \text{ nm}\phi$ 程度の微小ループの存在によって説明しようとする立場は疑問となる。

Photo 4 には、ゾーンのコントラストを消した場合の 3 元合金の組織を示したが、これによると 10^3 min 時効後に約 $10 \text{ nm}\phi$ の黒いコントラストが見られ、時効時間が 10^4 min となると、その密度はやや上昇した。なお 10^4 min の時点で、黒点(矢印)からループを生じていることがわかる。このような現象は 200°C 時効の場合にも認められている¹²⁾。ここで上記の黒点は、ゾーンに付帯する

Photo 1 Transmission electron micrographs of binary and ternary alloys aged at 50°C for indicated times. The growth of G.P. zones is clearly observed during the period of slow reaction.

黒点と同様に Sn[p] と考えられるものであるが、この黒点からループを生じていることは Sn[p] 中に空孔が含まれていることを示唆している¹²⁾。すなわち黒点は単なる Sn[p] ではなく、空孔をも含む一種の 2 次欠陥であると考えられる。**Photo 5** には 3 元合金に生じるこの種の 2 次欠陥組織を高倍率で示した。これによると 10³min の時点で約 4 nmφ の微小な 2 次欠陥が高密度 (約 $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$) に生じ、これは 10⁴min 時効でかなり粗大化し (密度は約 $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$)、それと共に Photo 4 に示したようなループの発生が見られる*。したがって 3 元合金の SR 段階は 2 元合金と異なり、このような微小 2 次欠陥の存在により生じる可能性がある。

4. 考 察

以上をまとめると、Al-4%Cu 2 元および Al-4%Cu-0.062%Sn 3 元合金を 560°C で溶体化の後焼入れし、50°C で時効すると、約 10²~10⁴min の間に SR 段階があると考えられた。そして、①この段階で両合金とも G.P. ゾーンが成長し、 D_{Cu} は熱平衡値よりも著しく大きくなった。10³min 以降の G.P. ゾーンの成長速度を 2 元と 3 元

* Photo 4, 5 では、ループの歪コントラストを大としているが、黒点寸法が非常に小さいこともあつて既報¹²⁾のように明瞭に黒点とループとを判別することはできなかった。

Photo 2 Electron micrographs of binary alloy aged at 50°C for indicated times, showing dislocation loop structures.

とで比べると、3元合金の粗大ゾーンの成長速度は2元より速かった。②2元合金ではSR段階で100 nmφ以上の転位ループが存在したので、それら2次欠陥によってはSR段階の説明ができないと思われた。③3元合金ではSR段階で約4 nmφの微小な2次欠陥が高密度に存在したので、これによってSR段階を生じた可能性がある、などが主な結果である。

そこでこれらについて考察したいが、はじめに4%Cu系合金にSR段階が存在することについては、従来の諸報告^{5),6)}に照らしてとくに問題はないであろう。2元合金の D_{Cu} を $5 \times 10^3 \sim 10^4$ minの時間に対して求めた結果は、熱平衡空孔濃度の場合に比べ約 10^3 倍となったが、

Photo 3 Electron micrographs of binary alloy aged at 50°C for 10^4 min with low and high magnification. No small secondary defect is observed.

Photo 4 Electron micrographs of ternary alloy aged at 50°C for indicated times.

この値はSRの活性化エネルギー(70°C, 120 minの時効で1.0 eV)^{5),6)}から得られる値の約1/100であった。SR

Photo 5 Electron micrographs with high magnification corresponding to Photo 4.

Fig. 5 Schematic "flow diagram" for vacancy pump model. (by H. Herman)

段階でも初期と後期では活性化エネルギーは変化するはずであるし、活性化エネルギーの測定値や D_{Cu} の計算値にも多少の誤差の入ることを考えると、両者の差はそれほど問題にはならないであろう。

さて①の結果の後半については便宜上後で考察することにし、まず②の結果を考える。Hall¹³⁾は既述の Okamoto らの結果に基づき、Al-3.85%Cu 合金の焼入れ状態の組織を観察し、そこに black dot defect (BDD) と称する $1.5 \sim 8.0 \text{ nm}\phi$ の黒点を見出し、この BDD が SR 段階で有効に作用するとした。しかし本研究では勿論のこと既報¹⁴⁾の Al-Cu 合金の 2 次欠陥組織の研究においても、また他の研究者によってもそのような黒点は未だ知られていない。試料が薄いために熱処理過程で変形し、その結果導入された転位バンドやこれに空孔が捉えられた組織を BDD としている恐れがある。実際に BDD は (111) 面上に並んでおり、その分布は著しく不均一である。他方彼らは SR 段階における 2 次欠陥組織を詳しく調べていない (70°C , 10^3 min 時効後の組織例

によると、粗大な転位ループとヘリカル転位のみがみられる)ので、SR と BDD との関係がうまく結びついていないように思われる。

したがって 2 元合金の SR は転位ループの立場からは勿論、BDD の立場からも説明できない。そこで Fig. 5 に示した Herman^{3), 15)}の空孔ポンプモデルを考えてみると、(i)最近の結果¹⁶⁾では溶質原子と空孔との結合エネルギーは非常に低い (Cu/V で $0.00 \pm 0.12 \text{ eV}$)、(ii)このモデルによると、Okamoto らの指摘のように溶質の拡散の活性化エネルギーは、ファースト・リアクション段階 ($0.5 \sim 0.6 \text{ eV}$) と SR 段階 (約 1.0 eV) とで等しくなるはずであるなどの問題がないではない。そこで、Federighi⁴⁾が Al-Mg-Si 合金などを例として示した既述のモデルに従えば、Al-Cu 合金では Al-Mg-Si 合金と異なつて、粗大なループを生じてしまうので、ゾーンがどの程度空孔を吸収するかが疑問になる。そこで Photo 6 には、 50°C で 10^2 min 時効後 150°C , 200°C で 30 sec アップ・クエンチした時の 2 次欠陥組織を示した。これによるとアップ・クエンチにより微小ループまたはボイドが検出されるようなことはなく、既存のループだけが観察される。すなわちこの結果はゾーン中に空孔がほとんど含まれていないことを示すようである (計算によると既存のループ中に吸収された空孔量は約 10^{-4})。したがって、この説によつても Al-4%Cu 合金の SR はうまく説明できなかった。しかし Photo 6 を見ると、マトリックス中には極微細な θ'' 相 (150°C では G.P. (1) ゾーンであろう) が観察され、これら θ'' 相が空孔を捉えている可能性もある。またアップ・クエンチ時に空孔がゾーンから放出されたとしても、その量が少ないためにループを形成するに至らなかったとも考えられる。さらには高濃度の Al-4%Cu 合金は、低濃度の Al-(1~2)%Cu 合金よりもループを生じにくい¹⁷⁾ことがわかっている。したがってこのような事柄を考えると、Federighi らの説は単純に否定できないようにも思われ、2 元合金の機構についてはさらに検討を要する。

次に③の結果であるが、3 元合金の SR 段階についても、2 元と同様上述のような多くの機構が考えられる。しかし 3 元合金には Sn を含む微細な 2 次欠陥が高密度に生じる (既述)。したがって 3 元合金ではこのような 2 次欠陥が原因となり、SR が進行するとしてもよからう。2 元合金の機構は明らかではないが、3 元合金では上述の機構が 2 元合金の機構に重畳されている可能性がある。この考えに従うと、SR 段階で 3 元のゾーン成長速度が 2 元よりも速くなるという①の事実がうまく説明できる。また一般に比較的低温の時効後期に、3 元合金の時効速度が 2 元より大となる事実⁸⁾も同様に理解できるようになる。

Photo 6 Electron micrographs of binary alloy aged at 50°C for 100 min and subsequently up-quenched at indicated temperatures for 30 sec.

5. 結 論

Al-4%Cu 2元および Al-4%Cu-0.062%Sn 3元合金を50°Cで時効し、生じるスロー・リアクション (SR) 段階でのゾーン組織、2次欠陥組織などを詳しく調べ、以下の結果を得た。

1) 2元合金には、SR 段階で100 nmφ 以上の粗大な転位ループのみがみられ、4 nmφ 程度の微小な2次欠陥は認められなかった。それゆえ高密度・微小な転位ループの存在によつて、SR 段階を説明しようとする説は疑問に思われた。

2) 3元合金では Snや空孔を含む微小な2次欠陥(いわゆる Sn リッチ相)を高密度に生じるので、SR 段階はこの微小な2次欠陥により生じる可能性があると思われた。

3) SR 段階における G.P. ゾーンの成長速度は、2元も3元も熱平衡空孔濃度の場合よりも大となつた(2元で約 10^3 倍)。そして3元のゾーンの方が2元よりも成長速度が大きくなつたが、これは2)に記した微小な2次欠陥の存在により説明できるのではないかと思われた。

参 考 文 献

1) 例えば A. Kelly and R. B. Nicholson: *Progress*

- in *Materials Science*, Vol 10. (1963), p. 148.
- 2) D. Turnbull, H. S. Rosenbaum and H. N. Treafitis: *Acta Met.*, **8** (1960), 277.
- 3) L. A. Girifalco and H. Herman: *Acta Met.*, **13** (1965), 583.
- 4) T. Federighi and G. Thomas: *Phil. Mag.*, **7** (1962), 127.
- 5) D. Turnbull and R. L. Cormia: *Acta Met.*, **8** (1960), 747.
- 6) J. Okamoto and H. Kimura: *Mater. Sci. Eng.*, **4** (1969), 39.
- 7) 例えば S. Kritzinger, R. S. Dobson and R. E. Smallman: *Phil. Mag.*, **16** (1967), 217.
- 8) 鈴木, 菅野, 坂野: 軽金属, **26** (1976), 242.
- 9) 例えば 小島, 高橋, 美浜, 安藤: 軽金属, **26** (1976), 594.
- 10) 鈴木, 菅野: 軽金属, **29** (1979), 168.
- 11) 菅野, 鈴木, 叶野: 軽金属, **29** (1979), 223.
- 12) 菅野, 鈴木, 叶野: 軽金属, **30** (1980), 154.
- 13) E. L. Hall and J. B. V. Sand: *Met. Trans.*, **5** (1974), 987.
- 14) 鈴木, 菅野, 荒木 坂野: 軽金属, **25** (1975), 384.
- 15) H. Herman: *Met. Trans.*, **2** (1971), 13.
- 16) 例えば R. W. Balluffi and P. S. Ho: *Diffusion* (Ed. by H. I. Aaronson), *ASM* (1973), p. 83.
- 17) 鈴木, 菅野, 伊藤: 軽金属, **30** (1980), 3.