急冷凝固した Al-4 mass% Cu-Cr 合金の時効現象*

鈴木 寿**・伊藤 吾朗**・小山 克己***

Aging phenomena of rapidly solidified Al-4mass%Cu-Cr alloys*

UDC : 669.715'3'26-14:621.785.7

Hisashi SUZUKI**, Goroh ITOH**
and Katsumi KOYAMA***

The Al-4mass%Cu-(0~4.5)mass%Cr alloys were prepared by chill-casting, and their heat-resisting properties were examined. The amount of solute Cr quenched in Al-4%Cu alloy was about 1.5% at maximum. Resistance to over-aging was markedly increased with increasing amount of solute Cr, when the alloys were subjected to usual heat-treatments: that is, homogenization at 793K after chill-casting, water-quenching, aging at 473K and subsequent over-aging at 623K. This phenomenon would mainly be attributed to the fact that θ' formed during pre-aging became very stable both in the amount and the size, as the amount of solute Cr increased. The chill-cast Al-4%Cu-2%Cr alloy was thought to be superior to commercial heat-resisting 2219 alloy. The over-aged structures of Cr contained alloys were in detail discussed, in comparison with those of Mn contained alloys.

(Received December 5, 1983)

1. 緒 言

著者らの既報の結果^{1),2)}によると、急冷凝固（チル・キャスト）法によつて Mn を強制固溶させた Al-4 mass %Cu-(0~4)mass%Mn 合金は、高 Mn 合金ほど過時効処理時に Mn を含む中間相(T')が高密度に生じ、しかも T' が粗大化しにくいために、過時効軟化が抑えられることが分つた。すなわち高 Mn 合金ほど耐熱性が優れると判断された。

ところで T' の粗大化が抑えられたのは Mn 原子のアルミニウム中での拡散係数 (D_{Mn}) が小さいためと考えられた^{1),2)}ので、Mn よりも拡散係数が小さい Cr (D_{Cr} は D_{Mn} の約 1/100)³⁾に着目すると、Al-Cu-Cr 合金は興味ある性質を示すと思われた。これに関連し、最近耐熱性アルミニウム合金が核融合炉の炉壁材料として注目されつつある⁴⁾が、残留放射能⁵⁾の点からは Mn, Ni, Fe などを添加した現用の耐熱性アルミニウム合金よりも Cr 添加合金の方が好都合と思われる。以上により、ここでは Cr を強制固溶させた Al-4 mass%Cu-(0~4.5) mass%Cr 合金の耐熱性を基礎的に調べることにし、過

時効段階における時効現象を主として検討した。いうまでもなく、このような研究はまだ見られていない。

2. 試料および実験方法

高純度素材を用いて Al-4mass%Cu-(0~4.5)mass%Cr 合金を大気中で溶解し、30×60×160 mm の金型に鑄造した。各鑄塊の分析値は Table 1 に示す通りである。次にこれら鑄塊を再溶解し、溶湯を 1173K に保持した後、銅鑄型（型温、273K）にチル・キャスト¹⁾して 1.5 mm 厚の板状試片を得た。この試片を 793K で 0.6 ks 均質化処理、水焼入れ後、473K で時効し、続いて 623K で過時効処理を行い、これに伴う硬さ (Hv, 荷重 4.9N) および組織変化を追求した。得られた結果を既報^{1),2)}の Al-Cu-Mn 合金の結果と比較し、Cr と Mn の差についても、明確にしようとした。

3. 実験結果および考察

Photo 1 はチル・キャスト試片の光顕組織であるが、いずれの合金にも α 相がデンドライト状に生じ、最終凝固部であるデンドライト・セル境界には他相を生じてい

* 日本金属学会第93回秋期大会 (58-10) にて発表した。

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

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

Table 1 Chemical composition of specimens. (mass%)

Alloys	Cu	Cr
0%Cr	3.85	—
1%Cr	3.93	0.81
2%Cr	3.86	1.86
4.5%Cr	3.69	4.54

Photo 1 Optical micrographs of Al-4%Cu-(0~4.5)%Cr alloy specimens, chill-cast in a copper mold with 1.5 mm thickness.

る。2%Cr以上の合金には、黒色に食刻される粗大化合物が生じており、その量は高Cr合金ほど多くなる。**Table 2**はX線回折により各試片に生じた化合物を同定した結果である。これより最終凝固部に生じた他相は準安定相（構造不明、 X_1 と呼称）または安定相 θ (CuAl_2)であり、黒色の粗大相は準安定相（構造不明、 X_2 と呼称）または CrAl_7 であることが分った。次に試片の比抵抗および母相の格子定数を測定し、母相中へのCr固溶量を見積った^{6),7)}結果*, 1%Cr合金では添加Cr量の約100%が、2%Cr合金では約77%が母相中に固溶すると見なされた (Cu固溶量はいずれも添加量の45%)。しかし4.5%Cr合金では約16%となり、固溶量が減少した (Cu固溶量, 約14%)。これは主として CrAl_7 が生成するためと思われた。よつて以下の研究は2%Cr合金を主対象に行うこととした (比較試料は2%Mn合金)が、Mn添加合金では最大約4%Mnの強制固溶が可能であった¹⁾ことを考えると、CrとMnとではかなり事情が異なっている。

次に**Fig. 1**には2%Cr合金について、鑄造状態および793Kで0.6ks焼鈍 (均質化) 後のCuおよびCr濃度の分布をデンドライト・セル境界からの距離の関係で

Table 2 Compounds appearing in chill-cast specimens, determined by X-ray diffraction method. Refer to Photo 1.

Alloys	Compound
0%Cr	metastable phase (X_1)
1%Cr	$X_1 + \theta$
2%Cr	$X_1 + \theta + \text{metastable phase } (X_2)$
4.5%Cr	$\theta + \text{CrAl}_7 + X_2$

Fig. 1 Results of EDXS point analyses on 2%Cr alloy specimens of as chill-cast and homogenized (at 793 K for 0.6 ks) states, as a function of distance from a cell boundary.

示した (EDXS 分析による)。鑄造状態でCrはほぼ均一に分布するが、Cuはセル境界の近傍に著しく偏析している。しかし793Kで0.6ksの焼鈍を行うと、Cu濃度はセル境界以外ではほぼ均一となるが、Crはセル境界上に偏析するようになる。2%Cr合金の均質化焼鈍後のセル境界付近のTEM組織を**Photo 2**に示す (2%Mn合金の組織を併示)が、いずれの合金にもセル境界上に析出相が見られる。しかし2%Cr合金の方がその寸法は小さく、析出量も少ない。Photo 2には析出相の電子線回折図も示したが、これによれば2%Cr合金に生じる析出相は、2%Mn合金に生じる析出相 (T相: $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{Al}_{20}$)¹⁾と類似の構造を有することが分る。他の方位から電子線を入射させた場合も同様の結果が得られた。Al-Cu-Cr系合金においては状態図的には3元化合物が存在しないとされる⁸⁾が、上記結果と**Fig. 1**の結果より、2%Cr合金に生じた析出相は $\text{Cu}_2\text{Cr}_3\text{Al}_{20}$ に近いものとなる (以下 $\text{Cu}_2\text{Cr}_3\text{Al}_{20}$ と仮称)。そうするとCr添加合金の方が析出量が少なかったため、母相中のCu, Cr固溶量はMn添加合金のCu, Mn固溶量よりも多いことになる。2%Cr合金をX線回折によつて調べたところ、鑄造状態で生じていた X_1 , X_2 , θ はすべて消失

* Al-CuおよびAl-Cr 2元合金についての固溶量と格子定数⁹⁾、固溶量と比抵抗⁷⁾の関係をを用い、3元合金においては格子定数も比抵抗も、2種の溶質濃度に対する値の単純和になると仮定して求めた。この結果は**Photo 1**や**Table 2**の結果と矛盾しない。

Photo 2 Transmission electron micrograph of 2%Cr alloy specimen chill-cast and then homogenized as above. Micrograph of Al-4%Cu-2%Mn alloy (chill-cast and then homogenized) is referred to. Corresponding selected area diffraction patterns are also shown.

Fig. 2 Hardness vs. aging time curves of (0~4.5)%Cr alloy specimens, homogenized, quenched into iced-water and then aged at 473 K. Curve of 2%Mn alloy¹⁾ is referred to.

し、 $\text{Cu}_2\text{Cr}_3\text{Al}_{20}$ 相のみが検出された。

各試片を793Kで0.6ks均質化処理、水焼入れの後、473Kで等温時効した時の硬さ変化を **Fig. 2** に示す。Cr 量とともに焼入れ直後の硬さは高くなるが、4.5%Crと2%Cr合金の値は大差がない。各合金とも約60ksの時効により最高硬さに達し、その値は2%Cr合金で最も優れる。ここで2%Cr合金と比較試料の2%Mn合金との差は、均質化直後の母相中の溶質濃度差（既述）に基づくと思われる。

Fig. 2 において最高硬さを示した2%Cr合金について473K、60ks時効時のTEM組織および回折図を **Photo 3** に示した。2%Cr合金もAl-Cu2元合金と同様、板状中間相 θ' の析出により硬化することが分る。Cr添加合金は473Kの時効温度で平衡状態図的には($\alpha + \theta + \text{CrAl}_7$)の3相合金となる⁸⁾が、時効により CrAl_7 またはこれに対応する中間相は生じず、 θ' のみを生じた(析

Photo 3 Bright field image and corresponding diffraction pattern of 2%Cr alloy specimen aged at 473 K for 60 ks.

出相は均質化時に生じた $\text{Cu}_2\text{Cr}_3\text{Al}_{20}$ と θ' の2種)。理由はMn添加合金¹⁾と同様、Cr原子の拡散が著しく遅い⁹⁾ことによると思われる。

次に473Kで60ks時効した0~2%Cr合金を623Kで過時効処理した時の硬さ変化を調べた。結果を実用2219合金や2%Mn合金のそれ¹⁾とともに **Fig. 3** に示すが、高Cr合金ほど過時効軟化が抑えられている。そして2%Crでは、過時効後期(>6ks)において2219合金よりも軟化しにくいことが明らかであり、優れた耐熱性を示すと思われる。2%Cr合金を2%Mn合金と比べると、過時効初期(<6ks)では2%Cr合金の方が高硬度となるが、後期ではほぼ同程度の硬さとなる。これに対し548Kで過時効した場合は全体的に軟化速度は遅くなり、600ksの過時効により623K、6ksの場合と同程度の硬さとなつた。すなわち常に2%Cr合金の方が高硬度となつたので、2%Cr合金の耐熱性は2%Mn合金よりもやや優れると思われる。

Photo 4 には各合金を623Kで600ks過時効処理した時の組織を示す。0%Cr合金では θ' が消失して粗大な θ のみの組織となり、Cr添加合金では θ' (電子線回折により確認)が残存し、その寸法は **Photo 3** に示した θ' と同程度に小さい。またCr添加合金ではこれら θ' や均質化時に生じた粗大相($\text{Cu}_2\text{Cr}_3\text{Al}_{20}$, 矢印)以外に微細な板状相の析出が認められ、その密度はCr量とともに増加する。したがってCr添加により軟化が抑制された(**Fig. 3**)のは、 θ' が粗大化せずに、かなり多量に残留したのが主な原因であり、この他、母相中に依然多くのCr原子が固溶している*こと、および新たに微細な板状相が析出したことなどが関係していると思われる。Mn添加合金では多量に微細な $\text{T}'(\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{Al}_{20}$ の中間相²⁾⁾が析出し、これによって軟化が抑えられると解せられた¹⁾ので、Cr添加合金は、軟化抑制機構が明らかに

* 比抵抗測定結果によると、2%Cr合金では上記の過時効処理後、約1.2%のCrが母相中に残留すると推定された。Al-4%Cu合金へのCrの固溶量は623Kで0.3%以下である⁸⁾。

Mn 添加合金のそれと異なっている。

次に Photo 4 の Cr 添加合金に見られた微細板状相について EDXS 分析および電子線回折を行った結果の例を Fig. 4 に示した。この他この析出相について種々検討を加えたが、これによると Mn 添加合金に生じた T' と、構造その他が類似する Al-Cu-C 3 元化合物 ($\text{Cu}_2\text{Cr}_3\text{Al}_{20}$ 対応の低次中間相) であることが分った。よって結果を以下に簡単に述べると、まず構造は斜方晶で $a=0.333\text{ nm}$, $b=1.26\text{ nm}$, $c=1.21\text{ nm}$ (Mn 添加合金ではそれぞれ 0.339 , 1.24 , 1.20 nm)；母相との方位関係は Mn 添加合金と同様で、 $(100)_{\text{precipitate}} // (100)_{\text{Al}}$, $[010]_{\text{precipitate}} // [010]_{\text{Al}}$ ；さらに析出サイトおよび析出形態については、これも Mn 添加合金と同様で、 θ' の周辺

Fig. 3 Hardness vs. aging time curves obtained by over-aging at 623 K. Specimens, aged at first at 473 K for 60 ks and then over-aged. Curves of 2% Mn and 2219 alloys¹⁾, referred to.

部に不均一析出し、したがって $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$ 方向に連なつて見える、などが主な結果となる。異なる点は、Cr 添加合金の場合は微細相の析出時期が、Mn 添加合金の T' の場合に比べて著しく遅れることであり、析出時期はそれぞれ 600 ks, 0.6 ks であった。

さて Cr 添加合金では過時効処理時に θ' が粗大化しにくく、 θ' が長期にわたって残留したことについて考える。Mn を少量 (約 0.3%) 添加した合金においても、無添加合金に比べれば、 θ' が安定化することはよく知られている^{9),10)}が、その現象は θ' /母相間の界面に Mn 原子が吸着し、オストワルド成長の駆動力を低下させるため¹¹⁾とか、 θ' 中に組み込まれた Mn 原子が θ' の外部に拡散しにくいため¹⁰⁾などとして説明されてきている。したがって Cr 添加合金の場合も上記のいずれかの機構によつて θ' が安定化されたと思われる。しかしこの場合、 θ' が著しく長期にわたって安定化された理由はいくつか分らない。D_{Cr} と D_{Mn} の差がどのようにそれに影響しているかについてもよく分らない。今後検討が必要である。前述の 2 つの機構のいずれをとつても界面に Cr や Mn が濃化されることになるが、そうすれば、やがて界面にそつて既述の微細板状相を生じるのは当然のこととなる。

4. 結 論

チル・キャストした Al-4 mass% Cu-Cr 合金について、その耐熱性の評価を行う目的で、主として過時効段階における時効現象を調べ、以下の諸結果を得た。

(1) Al-4 % Cu 合金中に強制固溶される Cr 量は最大約 1.5% と見積もられた。鋳造後 793 K で 0.6 ks の均質化処理を行うと、鋳造時に生じる Cu の偏析を緩和するこ

Photo 4 TEM structures of (0~2)%Cr alloy specimens over-aged at 623 K for 600 ks.

Fig. 4 Results of EDXS analysis and selected area diffraction on a fine precipitate appearing in the over-aged 2%Cr alloy specimen. Refer to Photo 4.

とができた。そしてこの処理中 Cr の析出量はわずかであった。

(2) 均質化後473Kで時効すると、Cr 添加合金は Al-Cu 2 元合金と同様に θ' の析出により硬化する。このとき 0 ~ 4.5% の Cr 量の範囲内で、2 % Cr 添加合金が最も高硬度を示した。

(3) 473K で 60 ks 時効後、623K で過時効処理を行った結果、2 % Cr 添加合金において最も軟化が抑えられ、その程度は 2219 合金よりも著しく大となつた。そして過時効処理後の硬さは 2 % Mn 添加合金 (チル・キャスト) と同程度またはそれ以上となつた。Cr 添加合金において軟化が抑えられる原因は、 θ' が長期にわたつて多量に残存し、しかもそれが粗大化しないことに主因があると思われた。過時効処理の後期には、 θ' の界面にそつて Al-Cu-Cr 3 元系の中間相が微細に析出した。

(4) Cr 添加合金と Mn 添加合金とを比較すると、強制固溶量は Cr の場合の方が少なくなるが、それでも 2219 合金などに比べると、優れた耐熱性を示すとみなされた。この他、Cr 添加合金と Mn 添加合金との過時効組織の異同についても、これを明確にすることができた。

参 考 文 献

- 1) 鈴木, 伊藤, 小山: 日本金属学会誌, **47** (1983), 873.
- 2) 鈴木, 伊藤, 小山: 軽金属, **34** (1954), 227.
- 3) 平野: 軽金属, **29** (1979), 249.
- 4) 村上ら: アルミニウム, (1983), No. 629, 21.
- 5) F. J. Kedves, H. Hondrós and L. Gergely: *Solid State Commun.* **11** (1972), 1067.
- 6) W. B. Pearson: *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, (1958), 322.
- 7) 長村, 中村: 軽金属, **33** (1983), 55.
- 8) L. F. Mondolfo: *Aluminum Alloys*, Butterworths, (1976), 480.
- 9) V. Willig and M. von Heimendahl: *Z. Metallk.*, **70** (1979), 674.
- 10) 菅野, 鈴木, 叶野: 軽金属, **30** (1980), 684.
- 11) M. von Heimendahl and V. Willig: *Scripta Metall.*, **11** (1977), 875.