急冷凝固した Al-Cu 合金の組織と相分解

神尾 彰彦*・手塚 裕康*・里 達雄*

Than Trong Long**・高橋 恒夫*

The structure and decomposition of Al-Cu alloys rapidly quenched from the liquid state

UDC: 669.715'3: 548.52: 621.785.7

Akihiko KAMIO*, Hiroyasu TEZUKA*, Tatsuo SATO*

Than Trong Long** and Tsuneo TAKAHASHI*

Ribbon specimens of Al-4 to 33 mass%Cu alloys were prepared by single roller and twin roller techniques. The solid solubility of Cu in Al is extended up to about 20 mass%. The eutectic alloy solidified at the cooling rates of about $10^5 \sim 10^6$ K/s consequently has lamellar, degenerate, banded and fine periodic structure. The diffraction pattern of the fine periodic structure is identical to that of GP(2) zone in Al-Cu system, but the distribution of the Cu-rich layers is quite different from that of the conventional GP(2) zone. The rapidly solidified Al-4 mass%Cu solid solution decomposes in the identical sequence to the bulk material quenched from the solid state. The former requires, however, longer precipitation time for GP zones than the latter. A fine periodic structure precipitates in the alloys of higher Cu concentration in the early stage of decomposition. The decomposition behavior of rapidly quenched ribbons depends greatly on the heating rate to aging temperature.

Keywords: rapid solidification, Al-Cu alloys, solidification structure, decomposition behavior, fine periodic structure.

(Received September 5, 1984)

1. 緒 言

Al-Cu 合金において平衡状態では Cu の Al 中への最大固溶限は 5.7 mass% (821K) であるが、ガン法、スプラットクーリング法などの急冷凝固法によつて共晶組成 (33 mass%) まで Cu の固溶度が拡大されたことが報告されている^{1)~4)}。また急冷凝固法は従来行われてきたバルク材の固体焼入れ法では不可能な高密度の格子欠陥の凍結を可能にした。凍結された格子欠陥の密度が速い冷却速度の場合、合金元素の影響をほとんど受けず、焼入れ温度に大きく依存することが報告されている^{5), 6)}。

Al-Cu 合金において固体焼入れ法による過飽和固溶体の相分解過程は α 固溶体 $\rightarrow$ GP(1) $\rightarrow$ GP(2) $\rightarrow \theta'$ 相 $\rightarrow \theta$ 相である。また初期の析出相は合金の組成および時効条件によつて異なることが報告されている⁷⁾。一方 Thomas および Whelan⁸⁾ は Al-4 mass%Cu 合金を電解研磨して作製した薄膜試料を電顕の加熱ステージを用いて連続加熱、観察した結果、析出した θ' 相および θ 相

が従来の固体焼入れ法のバルク材の場合と異なつた形態を示し、空孔が薄膜試料の表面へ拡散することに伴い表面で析出したものと報告した。しかしバルクの状態であらかじめ θ' 相を析出させた後薄膜の状態で電顕の加熱ステージを用いて連続加熱した場合は、析出 θ 相の形態およびマトリックスとの方位関係は従来のバルクの場合と同様であることが報告されている⁹⁾。

本研究では冷却速度が $\sim 10^6$ K/s と推定されている単ロール法および双ロール法により液体状態から急冷凝固した Al-Cu 合金の凝固組織および強制固溶体の相分解過程、析出相の形態および成長挙動を調べ、従来の固体焼入れ法によるバルク材の場合と比較、検討する。また析出挙動に及ぼす薄膜の影響についても調べる。

2. 実験方法

純度 99.99% アルミニウムと 99.9% 銅から 4, 10, 15, 20, 25 および 33 mass%Cu 組成の Al-Cu 合金試料を溶製した。急冷凝固試料は単ロール法および双ロール法で作製

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

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

した。単ロール法ではロール径 250 mm, 双ロール法ではロール径 90 mm とし, ロール材として炭素鋼および純銅を用いた。ロールの回転数は約 4,000 rpm であった。ロール上の電気炉内に保持した高純度のアルミナ管内で約 5 g の合金をそれぞれの合金の液相線より 150 K 高い温度で溶解した。射出ノズルの径は 0.5 mm とした。

得られた固溶体の格子定数の測定は $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて X 線 Debye-Scherrer 法で行い, 格子定数は Nelson-Riley 外挿法で求めた。

透過型電子顕微鏡による組織観察は, 双ロール法のリボンではジェットポリッシュ法で作製した薄膜にて行い, 単ロール法のリボンでは試料の薄い部分をそのまま直接観察した。相分解挙動はオイルバス中で 423~573 K の等温時効および電顕の加熱ステージを用いて 423 K で連続加熱を行って, 電顕観察した。さらにオイルバス中で予備時効し, その後電顕内の加熱ステージで連続加熱し, 直接観察も行った。微細構造の観察には JEM200CX 高分解能電子顕微鏡を用いた。急冷凝固したリボンの合金組成は EDXS 法で組成分析した。

3. 実験結果および考察

3.1 急冷凝固組織

凝固組織と冷却速度との関係を調べるため種々の試験条件でリボンを作製した。本実験では, 双ロール法で作製したリボンの幅は約 5~10 mm, 厚さは約 80 μm で, 単ロール法で作製したリボンの幅は約 1 mm, 厚さは約 30 μm であった。単ロール法で作製したリボンの自由表面には凹凸が生じ, リボン全体が多孔質であるため部分的に電子線が透過可能で, 直接電顕観察ができる。Table 1 に急冷凝固したリボンの EDXS による組成分析結果を示す。いずれの急冷凝固したリボンにおいても Cu 濃度は目標の組成になっている。

単ロール法により急冷凝固した Al-4 mass%Cu 合金の電顕組織を Fig. 1 に示す。リボン全体が完全な α 単

Fig. 1 Electron micrograph of Al-4 mass%Cu ribbon. A thinnest, B thinner and C thicker region.

相の過飽和固溶体である。位置によりリボンの厚さが異なり, A, B および C の順に膜厚が厚くなっていて, 各位置の Cu 濃度はそれぞれ 3.8, 4.0, 3.8 mass% であった。また Fig. 2 に示す Al-33 mass%Cu 合金においても, 冷却速度の異なる (a), (c), (d) の全体の Cu 濃度は EDXS の面分析の結果, それぞれ 33.1, 32.8, 32.9 mass% で, 急冷凝固したリボンの Cu 濃度の膜厚および冷却速度による変化はほとんど見られなかった。

Al-33 mass%Cu 合金リボンの急冷凝固組織を Fig. 2 (a)~(e) に示す。冷却速度は (a) から (e) の順に速くなる。(a) は双ロール法により比較的遅い冷却速度で得られた $\alpha(\text{Al})$ -CuAl₂ のラメラ組織を示し, ラメラ間隔は約 50 nm である。ラメラ間隔は本実験の単ロール法での速い冷却速度で約 15 nm, 双ロール法の遅い冷却速度で約 60 nm であった。Burden ら¹⁰⁾ のラメラ間隔と冷却速度の関係を用いて評価すると, これらの試料の冷却速度は $10^6 \sim 10^5$ K/s と推定された。(b) はラメラ組織を示した試料の薄い部分で観察された組織である。冷却速度が速くなるに伴い規則的ラメラ組織から不規則な degenerate 組織⁴⁾ へ変わることが示される。Ramachandrarao ら³⁾ が報告した結果と同様に, 冷却速度が速くなるに伴って第二相の成長が抑制され, degenerate 組織が形成されると考えられる。冷却速度がさらに速くなると (c) および (d) に示すように微細な θ 相が分散したバンド状の組織が形成される。(c) では θ 相が形成しているバンドの幅は約 400 nm, α 相のバンド幅は約 200 nm, θ 相の大きさは約 20 nm であった。冷却速度が速くなるに伴い (d) のように α 相バンドの幅が広がり, θ 相の大きさが微細になる。さらに冷却速度が速くなるとバンドがなくなり, (e) に示すように低倍率では均一な固溶体として観察される。しかしながらこのような領域を高分解能電子顕微鏡で観察すると (f) に示すように, すでに微細な相分解

Table 1 Cu concentration in electron transparent regions of the ribbons determined by means of EDXS

Nominal composition (mass%)	Cu concentration (mass%)
Al-4Cu	4.0
Al-10Cu	9.8
Al-15Cu	15.8
Al-20Cu	18.2
Al-25Cu	25.8
Al-33Cu	32.9

Fig. 2 Electron micrographs of Al-33 mass%Cu ribbons. (a) Lamellar structure, (b) Degenerate structure, (c) and (d) Banded structure, (e) Fine periodic structure and (f) High magnification of (e).

組織が形成されている。(f)に見られる微細組織はすでに著者らが報告しているように¹¹⁾, fcc 構造の[100]方向に0.8 nm 間隔の周期を持ち、三次元的に広がっている。周期およびこれに対応する電子回折パターン($\frac{1}{2}00$, 100, $\frac{3}{2}00$ に extra spots)は、従来のAl-Cu 合金バルク試料で知られているGP(2) ゾーンと極めて類似している。しかし、これらの周期性が長範囲にわたっていること、また格子像観察からCu リッチ層がGP(2) ゾーンとは異なることなどを考慮すると、この微細構造は従来のGP(2) ゾーンとは異なる準安定構造であるため、著者らは微細周期構造と名づけた。この微細周期構造は液体状態から急凝固した後の冷却過程で形成したものと考えられる。

Cu 25 mass%以下の亜共晶組成の合金においてはラメラ組織は観察されなかった。**Fig. 3** (a)~(c)はAl-25 mass%Cu 合金の代表的な急凝固組織を示す。冷却速度の遅い領域においては(a)に示すように α 相のセル状組織が観察された。セルの大きさは200~400 nm 程度で、セル壁は薄い膜状の θ 相によって構成されている。冷却速度が速くなると(b)に示すようにセル壁が局部的に分断された形態となる。冷却速度の増大に伴い共晶組成の場合と同様に(c)に示すように θ 相が分散したバンド状

組織が形成された。さらに冷却速度が速くなると θ 相の形成が抑えられ、 α 相マトリックス内に微細周期構造が観察された。

単ロール法で得られた20 mass%Cu 以下の組成の合金においては、透過電子顕微鏡で直接観察できる領域ではすべて单相の α 固溶体が得られた。

3.2 急凝固した過飽和 α 固溶体の格子定数

X線のDebye-Scherrer法により測定した急凝固固りボンの α 固溶体の格子定数とCu濃度との関係を**Fig. 4**に示す。Cu濃度が高くなると高角度側の回折線の幅が

Fig. 4 The lattice parameter of rapidly solidified Al-Cu alloys as a function of Cu content.

Fig. 3 Electron micrographs of Al-25 mass%Cu ribbons. (a) Cellular structure, (b) Degenerate cellular structure and (c) Banded structure.

広がる傾向がある。これは微小領域における θ 相の形成に伴う α 固溶体中の Cu 濃度の変化によるものと考えられる。×印は固体焼入れ法による Al-5.7 mass%Cu 固溶体の格子定数を示す¹²⁾。破線は Vegard の法則に基づいて計算した格子定数と組成との関係を示す。Cu 濃度の増加とともに格子定数が小さくなっているが、10 mass%Cu 以上の組成では計算値より高い値を示している。これは電子線が透過する領域においては単相の α 固溶体が得られたが、リボンの厚い部分においては冷却時に θ 相が晶出したため α 相中の Cu 濃度が低下したことによると考えられる。

3.3 相分解挙動

急冷凝固した Al-4 mass%Cu 合金のリボンを 423 K のオイルバス中で種々の時間時効したときの相分解過程を Fig. 5 に示す。1.8 ks の時効時間ではまだ相分解が認められなかったが、3.6 ks の時効で微細な GP(1) ゾーンが低密度で析出した。時効時間の増加に伴い、12.6 ks で見られるように GP(1) ゾーンが次第に成長し、析出密度も増加した。18.0 ks 以上の時効時間では、GP(1)、GP(2)、 θ' 相および θ 相の 4 相混在組織が観察された。

固体焼入れ法によるバルク材の α 固溶体の 423 K における相分解過程を Fig. 6 に示す。1.8 および 12.6 ks の時効時間では GP(1) ゾーンが高密度に析出した。18.0 および 36.0 ks においては成長した GP(2) ゾーンが観察され、そして 36.0 ks では θ' 相がわずかに不均一に析出した。

急冷凝固した Al-4 mass%Cu 合金のリボンおよびバ

ルク試料の 423 K および 473 K における相分解過程を比較して Table 2 に示す。急冷凝固リボンでは GP(1) ゾーンの析出が遅く、 θ' 相および θ 相の析出が早い。また時効温度が高くなると高次の析出が短時間で進行するようになる。この析出速度の差については次の 2 つのことが考えられる。(1)急冷凝固リボンには転位ループが多く観察される。これらの転位ループの形成に伴い空孔量が減少するため GP ゾーンの析出が遅れる。しかしこれらの転位ループの形成は θ' 相および θ 相の析出サイトを与え、 θ' 相および θ 相の析出に対しては逆に促進効果となると考えられる。(2)このような薄膜の試料においては、時効中に空孔が試料表面へ拡散することによって空孔量が減少するため GP ゾーンの析出が遅れ、 θ' 相および θ 相が表面で析出しやすくなると考えられる。

このことについてさらに明らかにするため、急冷凝固したリボンを電顕の加熱ステージを用いて 423 K で連続加熱を行って観察した。その結果を Fig. 7 に示す。なお、この場合 423 K までの加熱速度は 0.13 K/s でオイルバスで加熱した場合より著しく遅い。0.6 ks の時効時間で粒界および粒内に θ 相が析出し、時効時間の経過に伴い次第に粗大化したが、GP ゾーンの析出は認められなかった。Fig. 7 に示すように θ 相が弱いコントラストを示し、また母相中の contours が θ 相を透過して観察されたことからこの θ 相は表面に析出したものと考えられる²⁾。本実験において、析出した θ 相の c 軸は試料面に垂直となつている。 θ 相と母相との方位関係は $(001)_\theta // (001)_M$, $[110]_\theta // [100]_M$ となることが最も多か

Fig. 5 Bright field micrographs and diffraction patterns of Al-4 mass%Cu ribbons aged at 423 K (Heating rate 1.3 K/s). (a) 3.6 ks, (b) 12.6 ks, (c) 18.0 ks and (d) 36.0 ks.

Fig. 6 Bright field micrographs and diffraction patterns of Al-4 mass%Cu bulk material aged at 423 K (Heating rate 1.3 K/s). (a) 1.8 ks, (b) 12.6 ks, (c) 18.0 ks and (d) 36.0 ks.

Table 2 Decomposition sequence of Al-4 mass% Cu ribbon and bulk specimens aged at 423 and 473 K for various times, (Heating rate 1.3 K/s)

Specimen	Time (ks)	0.6	1.2	1.8	3.6	7.2	12.6	18.0	36.0	86.4	172.8
Ribbon	423	α	α	α	GP(1)	GP(1)	GP(1)	GP(1) GP(2)	GP(1) GP(2) θ' θ	—	—
Bulk		—	—	GP(1)	—	—	GP(1)	GP(2)	—	GP(2)	GP(2)
Ribbon	473	α	GP(2) θ'	θ' θ	—	—	—	—	—	—	—
Bulk		GP(2)	GP(2)	GP(2) θ'	θ'	—	—	—	—	—	—

つた。このように急冷凝固した薄いリボンではオイルバスで速い昇温速度で加熱した場合は GP ゾーンが析出したが、電顕の加熱ステージを用いて遅い昇温速度で加熱した場合は、GP ゾーンは析出せず直接 θ 相が析出した。これは上述した(2)の効果が大きいため、薄いリボンにおいては、昇温速度が遅く加熱時間がそれだけ長い場合は、空孔が試料表面へ拡散して消滅するためマトリックス中の空孔量が減り、GP ゾーンの析出が遅滞すること、また、同時に空孔と対になって拡散した Cu 原子により、試料表面では θ 相がそれだけ析出しやすくなったことによるものと考えられる。

Al-4 mass%Cu リボンをオイルバス中での速い昇温速

度で 423 K、7.2 ks の予備時効を行い、あらかじめ GP(1) ゾーンを析出させた後、電顕の加熱ステージを用いて、423 K で連続加熱し、直接観察した結果を Fig. 8 に示す。電顕内の加熱時間の経過に伴い GP(1) ゾーンが次第に成長するが、新しいゾーンの形成が見られなかった。また θ 相の析出が認められたが密度が非常に低い。この結果から、急冷凝固した薄膜のリボンを時効温度まで急速に加熱した場合は、423 K では最初に GP(1) ゾーンが析出し、時効時間の経過に伴い GP(1) ゾーンの密度が次第に増加する。一方、急速に加熱し GP(1) ゾーンをあらかじめある程度の密度で析出させた後、遅い速度で再加熱すると、その後の時効時間の経

Fig. 7 In situ hot stage electron micrographs of Al-4 mass%Cu ribbon aged at 423 K (Heating rate 0.13 K/s). (a) A.Q., (b) 0.6 ks, (c) 1.2 ks, (d) 1.8 ks, (e) 3.6 ks and (f) 7.2 ks. Foil surface (001), A: 200_M , B: 310_θ , C: 200_θ , D: 110_θ .

Fig. 8 In situ hot stage electron micrographs of Al-4 mass%Cu ribbon aged at 423 K (Heating rate 0.13 K/s). (a) 423 K, 7.2 ks pre-aging (Heating rate 1.3 K/s), (b) 0.6 ks, (c) 1.2 ks, (d) 1.8 ks, (e) 3.6 ks and (f) 7.2 ks. A: 200_M , B: 310_θ .

過においては既存の GP(1) ゾーンの成長が優先し、密度の増加が見られない。

急冷凝固した Al-4~20 mass%Cu 合金を 373~573 K で 0.6 ks 時効したリボンの相分解過程を Table 3 に示す。Al-4 mass%Cu 合金において、0.6 ks の時効時間では、573 K まで全く相分解が認められない。しかし Al-10 mass% および 20 mass%Cu 合金においては、423 K の時効で、Fig. 9 に示すように、回折パターンは従来の GP(2) ゾーンと類似しているが、その構造が異なる微細周期構造を形成する。この微細周期構造の析出挙動については今後さらに検討する。また、Cu 濃度の増加に伴い 0.6 ks で相分解を開始する温度は低温側に移行する。573 K の高温時効においては、中間相の析出が見ら

Table 3 Decomposition sequence of Al-Cu ribbons aged at various temperatures for 0.6 ks. (Heating rate 1.3 K/s)

Temp. (K)	373	423	473	573
Alloys				
Al-4 mass% Cu	α	α	α	α
Al-10 mass% Cu	α	FPS*	FPS* θ'	θ
Al-20 mass% Cu	α	FPS*	θ' θ	θ

*Fine Periodic Structure

Fig. 9 Electron micrographs of (a) Al-10 mass%Cu and (b) Al-20 mass%Cu ribbons aged at 423 K for 0.6 ks showing fine periodic structures.

れず、直接 θ 相が析出した。

4. 結 言

Al-4~33 mass%Cu 合金を単ロールおよび双ロールの急冷凝固法により液体状態から急冷凝固したリボンの凝固組織および強制固溶体の相分解過程を調べた結果次の事柄が明らかとなった。

(1) 単ロールの急冷凝固法により、Cu 20 mass%までの組成において均一な過飽和 α 固溶体の領域が得られた。

(2) 共晶組成の合金において、冷却速度の増加に伴って α (Al)-CuAl₂ ラメラ状共晶組織、degenerate 組織、 θ 相が分散したバンド状組織、微細周期構造となる。ラメラ間隔から冷却速度は $10^5 \sim 10^6$ K/s と推定された。

(3) 亜共晶組成の合金においては、ラメラ状共晶組織は観察されない。Cu 25 mass%組成の合金では、冷却速度の増加とともに α 相のセル状組織、 θ 相が分散したバンド状組織、微細周期構造となる。

(4) 急冷凝固した Al-Cu 合金のリボンの焼もどしに伴う相分解過程は、Cu 4 mass% 組成では GP(1) $\rightarrow$ GP(2) $\rightarrow \theta'$ 相 $\rightarrow \theta$ 相であり、バルク材の固体焼入れの場合と同様である。一方 Cu 10 mass%以上の組成では初期の析出物は従来の GP ゾーンとは異なつた微細周期構造となる。また急冷凝固した薄膜のリボンにおいては、時効温度までの昇温速度がその後の相分解過程に著

しく影響を及ぼす。

(5) 急冷凝固した Al-4 mass%Cu 合金において、時効温度 423 K までの昇温速度が 1.3 K/s では、バルク材の固体焼入れの場合と比較して GP(1) ゾーンの析出が遅く、 θ' 相および θ 相の析出が早い。また 0.13 K/s の遅い昇温速度では、急冷凝固したリボンにおいては GP ゾーンおよび中間相の析出が見られず、 θ 相が表面に直接析出した。これは薄膜リボンにおいては、加熱中に空隙が表面で消滅しやすいことおよび薄膜表面で θ 相が核生成しやすいことによる効果が大いものと考えられる。

(6) Cu の強制固溶量の増加に伴い相分解の時期が早くなり、Cu 10 mass%以上の組成では 423 K、0.6 ks で微細周期構造が形成される。また 573 K の高い時効温度では GP ゾーンおよび中間相の析出が見られなくなり、 θ 相が直接析出する。

本実験の一部は(財)軽金属奨学会教育研究資金によつたことを付記し、感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) H. A. Davies and J. B. Hull: *Scripta Met.*, **6** (1972), 241.
- 2) M. G. Scott and J. A. Leak: *Acta Met.*, **23** (1975), 503.
- 3) P. Ramachandrarao, M. Laridjani and R. W. Cahn: *Z. Metalk.*, **63** (1972), 43.
- 4) D. B. Williams and J. W. Edington: *J. Mat. Sci.*, **11**, 1976, 2149.
- 5) John A. Wert: *Acta Met.*, **28** (1980), 1361.
- 6) G. Thomas and R. H. Willens: *Acta Met.*, **12** (1964), 191.
- 7) J. M. Silcock, T. J. Heal and H. K. Hardy: *J. Inst. Met.*, **82** (1954), 239.
- 8) G. Thomas and M. J. Whelan: *Phil. Mag.*, **6** (1961), 1103.
- 9) C. Laird and Aaronson: *Acta Met.*, **14** (1966), 171.
- 10) M. H. Burden and H. Jones: *J. Inst. Met.*, **98** (1970), 249.
- 11) 里 達雄, Than Trong Long, 手塚裕康, 神尾彰彦, 高橋恒夫: 日本金属学会誌, **48** (1984), 748.
- 12) 藤永保夫, 長倉繁磨, 桶谷繁雄: 日本金属学会誌, **32** (1968), 1210.