Al-Cu および Al-Cu-Mg 合金の時効に及ぼす 溶体化雰囲気中の水蒸気の影響

菅野 幹宏*・糸井 一博*

The effect of water vapor in the solution-treating atmosphere
on the aging phenomena of Al-Cu and Al-Cu-Mg alloys

Motohiro KANNO* and Kazuhiro ITOI*

Specimens of Al-4%Cu and Al-4%Cu-1.6%Mg alloys were solution-treated at 500°C in a salt bath, or in an air furnace filled with water vapor generated at 100°C. After the solution-treatment followed by quenching, they were aged at temperatures ranging from 50 to 200°C and then subjected to electrical resistivity measurements and TEM observations. The aging rate of the Al-Cu alloy specimens solution-treated in water vapor was higher at 150–200°C and lower at 50°C than that of specimens solution-treated in salt. These phenomena were explicable based on the difference of secondary defect structures; coarse dislocation loops were formed in the case of salt and fine voids, in the case of water vapor. In contrast to this, no difference in the aging behavior was observed in Al-Cu-Mg alloy between two solution-treating conditions, because secondary defects were commonly coarse dislocation loops in both cases. It was suggested that hydrogen formed by the decomposition of water vapor would stabilize void structure and that the interaction between hydrogen and magnesium atoms might reduce the above stabilizing effect.

Keywords: water vapor, secondary defect, dislocation loop, void, hydrogen, aging phenomenon

(Received April 14, 1986)

1. 緒 言

時効性アルミニウム合金の溶体化処理には、一般に空気炉または塩浴炉が用いられているが、梅雨時に空気炉を用いる場合あるいは焼入浴から水蒸気が炉内に侵入する場合などのように炉内の雰囲気が悪くなると、ブリスト形成や高温酸化などの問題を生じることがあるとされる^{1),2)}。これらはいずれも水蒸気が分解して生じた水素の作用によると考えられているが、溶体化時に試料中に侵入した水素は、焼入後の時効現象にも影響を与えるものと思われる。今林ら³⁾によると、Al-Ag および Al-Cu 合金ではアルゴン中で溶体化処理した試料と100°Cの飽和水蒸気を含む雰囲気中で溶体化処理した試料とでは、時効時の比抵抗変化が異なるとされる。しかし析出組織などは示されておらず、時効現象に及ぼす水素の影響はまだ明確になっていない。そこで本研究ではこの点について検討したが、水素はアルミニウム合金中の二次欠陥組織に影響を与える可能性がある⁴⁾ので、合金の二次欠

陥組織に注目しながら、時効現象に及ぼす溶体化雰囲気中の水蒸気の影響を明らかにしようとした。

2. 試料および実験方法

試料としては、従来の研究において二次欠陥として転位ループが認められている Al-4%Cu⁵⁾ および Al-4%Cu-1.6%Mg 合金⁶⁾ の2種類を用いた。これら合金は、純度99.99%のアルミニウム地金と純度99.9%のマグネシウム地金および予め作製した Al-33%Cu 母合金を使用して大気中で溶製した。30×60×200 mm の寸法の鋳塊を470°Cで24 hr均質化処理し、面削後、熱間圧延、冷間圧延により0.2 mmの板状試料とした。その他、冷延途中の圧延板から2×2 mmの断面を有する角材を切り出し、冷間引き抜きによつて1 mmφの線材も作つた。

溶体化処理温度・時間は両合金ともに500°C・1 hrとしたが、まず予備実験として種々の条件で溶体化処理を行つた。すなわち空気炉を用いてアルゴンガス中の溶体化処理、20°Cまたは100°Cの飽和水蒸気を空気炉に流し

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

ながらの溶体化および塩浴中の溶体化処理を行つた。各種の溶体化処理を行つた試料について水焼入後時効挙動を調べたところ、アルゴンガス中と塩浴中溶体化の場合の時効挙動がほぼ同様となること、溶体化雰囲気によって時効挙動が変化する場合、塩浴、20°C水蒸気、100°C水蒸気の順に時効速度が変化することがわかつた。しかし三者の間の差はそれほど大きくなかつたので、本報では時効挙動の差がより明瞭となるように、塩浴中溶体化（以下ソルトと略記）と100°C水蒸気（以下水蒸気と略記）の両者の結果を比較して示すことにした。溶体化処理水焼入後、50°C、150°Cの油浴および200°Cの塩浴を用いて等温時効を行い、板材はTEMによる時効組織観察に、線材は電気抵抗測定（液体素子中、四端子法）にそれぞれ供した。

3. 実験結果

Fig. 1 には、Al-4%Cu 合金を50~200°Cの各温度で時効した場合の比抵抗変化を示した。これによると、いずれの時効温度でも時効初期にはソルトと水蒸気の時効挙動に差がみられないが、時効の進行と共に差を生じるようになることがわかる。すなわち50°C時効の後期には、ソルトの方が水蒸気より時効が速いが、逆に150°C、200°Cの時効後期には水蒸気の方がソルトより時効が速くなつた。Fig. 2 には、Al-Cu-Mg 合金における比抵抗変化を示したが、この場合にはいずれの時効温度においてもソルトと水蒸気の間で、時効挙動に差は見られなかつた。

そこでAl-Cu 合金において溶体化雰囲気によって時効挙動が変化した原因を明らかにするため、組織観察を

Fig. 1 Electrical resistivity change ($\Delta\rho$) vs. aging time curves of Al-4%Cu alloy. Specimens were solution-treated at 500°C for 1 hr in a salt bath (indicated as Salt) or in an air furnace filled with water vapor generated at 100°C (indicated as W.V.), quenched and subsequently aged at temperatures ranging from 50 to 200°C.

Fig. 2 The $\Delta\rho$ vs. aging time curves of Al-4%Cu-1.6%Mg alloy (refer to Fig. 1).

行つた。便宜上高温時効の結果から述べるが、Fig. 3 には200°C、1 min および 1000 min の時効組織を示した。Fig. 1 の比抵抗変化においてソルトと水蒸気の間で差が明瞭となる 1000 min 時効組織を見ると、両者ともに中間相 θ' を生じている。しかしソルトに比べ水蒸気の方が中間相 θ' の寸法がやや小さく、分布密度は大となっている。この結果に基づけば、Fig. 1 において水蒸気の方が200°C時効後期の比抵抗変化が速かつたのは、 θ' がより密に生じその析出量が多いためと判断される。ところで既報³⁾によれば、Al-Cu 合金をアルゴン中で溶体化処理・水焼入後、200°C時効した場合、 θ' は二次欠陥の転位ループ上に主として析出することがわかつている。よつて上記の θ' 組織の相違は、二次欠陥組織の相違に

Fig. 3 TEM structures of Al-4%Cu alloy aged at 200°C. Solution-treating conditions were indicated. Aging time: (a) 1 min, (b) 1000 min.

基づくのではないかと考えられる。そこで200°C, 1 minの組織を見ると, ソルトでは転位ループが認められるのに対し, 水蒸気ではループは存在せず, 極めて微細な点状組織がみられた(等厚干渉縞などのところで鮮明に観察される)。

Fig. 4には水蒸気の場合の200°C, 1 min 時効組織を拡大して示したが, 上記の“微小な点”は多角形の形状を有することがわかる。回折条件を種々変化させて観察した結果, この多角形の形状のものは, 過剰空孔の集合体のボイド⁴⁾と判断された。Fig. 4は電子線の入射方向を母相の[110]に平行とした場合の結果であり, ボイドの稜と母相との方位関係は, **Fig. 5** (a)に示す通りである。電子線の入射方向を[100], [111]などとして観察した結果を基に, ボイドの形態を模式的に示したのが, Fig. 5bであるが, ボイドは{111}面から成る八面体の頂点近くが{100}で切られた形状を有している。

さて**Fig. 6**は水蒸気の場合について, 200°C, 1 min~100 minの時効組織を改めて示したものであるが, 1 minおよび10 minの各高倍組織(a, b)において, ボイド上に板状 θ' (矢印)が生じ, 時効時間と共に成長している(なおFig. 4のボイドにも θ' を生じているが, このボイド上に生じた θ' は電子線に平行でないため, ぼんやりと影のようにはか見えていない)。また10 min, 100 min 時効の各低倍組織(c, d)に示されるよう

Fig. 4 TEM structures with high magnifications of Al-Cu alloy solution-treated in water vapor and aged at 200°C for 1 min. Refer to Fig. 3. Foil orientation, [110].

Fig. 5 (a) The key diagram of orientation relationship of the void shown in Fig. 4, (b) a schematic drawing of the void.

Fig. 6 TEM structures of Al-4%Cu alloy solution-treated in water vapor and aged at 200°C. Aging time: (a) 1 min, (b) and (c) 10 min, (d) 100 min. (a) and (b), high magnification; (c) and (d), low magnification. Precipitates of θ' formed on voids were shown by the arrows. Foil orientation: (a) [110], (b) [100].

に, ボイド上に生じた θ' はソルトの場合のループ上の θ' より高密度に分布することがわかる。以上より, 200°Cの時効速度は水蒸気の場合の方がソルトの場合よりも速くなる理由が明確となつた。ここで150°C時効組織は略したが, 水蒸気の場合には二次欠陥はやはりボイドとなり, 析出組織はボイド上に生じた θ' と均一に生じた θ'' との共存組織となつた。念のため水蒸気とソルトの場合の析出組織を比べてみると, 水蒸気の場合の θ' の方がソルトの場合のループ上に生じた θ' より密であり, 水蒸気の場合の方が θ' の析出が促進されることが確かめられた(なお θ'' は水蒸気の場合の方がやや小さいようであつた)。

次に, Al-Cu合金の50°C時効組織を調べたが, Fig. 1でソルトと水蒸気との差が明瞭となる1000 min時効組織の例を**Fig. 7**に示した。高倍組織の(b)を見ると, ソルトの方がGPゾーンの寸法は大となつており, Fig. 1で比抵抗の減少はソルトの方が速かつたこととよく対応する。低倍組織(a)において, ソルトでは転位ループがみられるが, 水蒸気ではループもボイドもみられない。しかし水蒸気の高倍組織では非常に微細なボイド(矢印)がGPゾーンと共に観察されるので, 時効挙動の相違はの場合も二次欠陥の相違に基づくと考えられた(後述)。

念のため, ソルトと水蒸気との間で時効挙動に差を生じなかつたAl-Cu-Mg合金についても200°C時効組織を調べ, これを**Fig. 8**に示した。(a)の1 min時効組織に

Fig. 7 TEM structures of Al-4%Cu alloy aged at 50°C for 1000 min. (a) low magnification, (b) high magnification.

Fig. 8 TEM structures of Al-4%Cu-1.6%Mg alloy aged at 200°C. Aging time: (a) 1 min, (b) 1000 min.

みられるように、ソルト、水蒸気のいずれにおいても二次欠陥は既報のアルゴンの場合と同様転位ループであり、微小ボイドは生じなかった。そして(b)の1000 min 時効組織にみられるように、中間相 S' の析出組織もソルトと水蒸気とで全く同様となつた。高倍で観察すると母相中に見られる GPB ゾーンについても、両者の間でとくに差はみとめられなかった。

4. 考 察

本研究により、Al-Cu 合金では塩浴中溶体化（ソルト）と100°C飽和水蒸気を含む大気中溶体化（水蒸気）

との間で時効挙動が変化し、150~200°Cの時効後期では水蒸気の方がソルトより時効が速く、50°C時効後期では逆にソルトの方が時効が速くなること、一方 Al-Cu-Mg 合金では時効温度によらずソルトと水蒸気の間で差を生じないことが示された。組織観察の結果、Al-Cu 合金の高温時効において水蒸気の方が時効が速くなるのは、 θ' の不均一析出サイトとなる二次欠陥の密度が大となるためであることが明らかとなつた。50°C時効の場合も時効速度の差は二次欠陥組織の相違に基づくと考えられた。他方 Al-Cu-Mg 合金の場合には溶体化雰囲気によらず転位ループが等しく形成されたために、時効挙動に差異を生じなかったことが確かめられた。以下これらについて考察する。

まず Al-Cu 合金において、二次欠陥が水蒸気の場合にループではなくすべてボイドとなつたのは、水蒸気が分解されて生じた水素が試料中に侵入し、ボイドを安定化させたため^{4),7)}と考えられる*。二次欠陥の核生成と水素との関係について詳しいことは不明であるが、Clarebrough ら⁷⁾は、ボイドがつぶれて円板状のキャビティを生じた場合にそれが転位ループになるとし、水素などの不純物はボイドがつぶれるのを抑制することにより、二次欠陥としてボイドを発達させると考えている。いずれにしろそのようにして Al-Cu 合金において高密度のボイドを生じると、 θ' の不均一析出サイトがソルトの場合よりも増加するので、水蒸気の場合の方が高温時効が速くなるのは当然のこととなる**。なお、ボイドの表面がすべて{111}ではなく{100}も観察された (Fig. 5) が、同様な現象は Ag や Cu におけるボイドについても見られており、その原因としては水素などのガス不純物によつて{100}の表面エネルギーが低下するから⁷⁾と考えられている。

次に、50°C時効において二次欠陥として高密・微細なボイドを生じる水蒸気の方が、粗大・低密な転位ループを生じるソルトの場合より時効が遅くなり、G.P. ゾーンの成長がより抑えられたことについて考える。これは高密ボイドを生じる場合の方が過剰空孔のシンクがより近く、過剰空孔がより速く消滅するため、結果的に G.P. ゾーンの成長がより抑えられたとしてよいであろう。これは Al-Cu 合金に微量の Sn を添加すると二次欠陥が転位ループから高密・微細な“黒点”へと変化し、G.P. ゾーンの成長が抑えられた⁸⁾のと同様な現象と考え

* 本研究では水素量の測定は行つてないが、今林ら³⁾によれば、100°C水蒸気中530°Cの溶体化処理を行つた場合の水素量は1.3~1.9 cm³/kg とされる。

** 時効速度の定量的論議のためには、ボイド組織の試料深さ方向の変化も問題になると思われるが、ここではとくに調べなかった。既出の各組織はいずれも 0.2 mm 厚板の中心部付近のものである。

られる。しかしながら、50°Cで約1000 min以上時効したいいわゆる slow reaction の段階においては、二次欠陥の寸法の小さいボイドを含む場合の方が時効は速くなつてよさそうである⁹⁾が、Fig. 1 ではそうならなかつた。これは微小ボイドが水素の存在により安定化されて、原子空孔を放出しにくくなっていることを示唆するが、詳しくはわからない。

さて Al-Cu-Mg 合金においては、ソルト、水蒸気のいずれの場合も二次欠陥は転位ループとなつたので、両者間で時効挙動が相違しないのは当然である。しかし水蒸気の場合に Al-Cu 合金とは異なりボイドを生じなかつたことは興味深い。この原因は、Mg が固溶していると水素が試料中に侵入しないのか、侵入したとしてもボイドの安定化作用を呈さないかのいずれかにあると思われる。ここで、アルミニウム合金では溶質 Mg が存在すると溶解時の吸蔵水素量は大幅に増加するとされる⁹⁾ので、上記の原因として前者は考えにくい。よつて後者が残されることになるが、水素は Mg 原子との親和力が強いとされる¹⁰⁾で、試料中に侵入した水素は固溶 Mg 原子または G.P.B. ゾーン (Mg 原子を含む) に捕獲されて微小ボイドまで十分拡散できずに、ボイドの安定化作用を呈さなかつたものと思われる。近年、Al-Zn-Mg 系合金の SCC に関連して、腐食反応によつて生じた水素と Mg 原子との相互作用が論じられている¹¹⁾が、アルミニウム合金中の水素と Mg 原子との関係については、今後さらに検討を要しよう。いずれにしても、両合金の組織観察の結果によれば、水素は個々の析出相の核生成成長に直接影響を与えるのではなく、二次欠陥組織の変化を通して析出組織に影響を与えたものと判断された。

最後に、溶体化雰囲気中の水蒸気量がやや少ない場合について付言すると、20°C飽和水蒸気の場合には二次欠陥はボイドとループの共存となつた。厳密には雰囲気中の水蒸気量と侵入水素量との関係を定量的に押えて論議すべきであるが、本研究ではそこまで行なわなかつた。しかし、梅雨時その他雰囲気が悪い溶体化処理の場合に水素が侵入し時効に影響することは確かであろう。とすると、本実験で対象とした時効現象以外への影響についても検討する必要があるようである。

5. 結 言

Al-Cu および Al-Cu-Mg 合金について時効に及ぼす溶体化雰囲気の影響を調べるため、雰囲気を変化させて溶体化処理・急冷後、50~200°Cの温度域で時効し、抵抗測定。TEM 組織観察を行つて以下の諸結果を得

た。

(1) Al-Cu 合金では、塩浴中溶体化 (“ソルト”) と 100°C飽和水蒸気中の溶体化 (“水蒸気”) とで時効挙動が異なり、150~200°Cでは水蒸気の方がソルトより時効が速くなるのに対し、50°Cでは水蒸気の方が時効が遅くなつた。他方 Al-Cu-Mg 合金では、時効温度によらず溶体化雰囲気によつて差を生じなかつた。

(2) Al-Cu 合金の150~200°Cにおいて水蒸気の方が時効が速くなつたのは、水蒸気の場合の二次欠陥がソルトの場合の転位ループより高密度に分布する微小ボイドであり、その結果、二次欠陥上に生じる θ' の分布密度がより大となつたことに基づくことが明らかとなつた。50°C時効の場合も、二次欠陥組織の相違に基づいて時効挙動に差を生じたと考えられた。

(3) Al-Cu-Mg 合金で雰囲気によつて時効挙動に差を生じなかつたのは、水蒸気でもソルトの場合と同様な転位ループ組織となり、G.P.B. ゾーン、S' の形成挙動に差を生じなかつたためであることが確かめられた。

(4) Al-Cu 合金において水蒸気の場合の二次欠陥がボイドとなるのは、水蒸気が分解して生じる水素が試料中に侵入してボイドの安定化に寄与するためと考えられた。また Al-Cu-Mg 合金で水蒸気の場合にループが形成されるのは、恐らく Mg と水素原子の間に相互作用が働き、水素がボイドの安定化作用を呈さなくなることに基づくと考えられた。

参 考 文 献

- 1) 例えば H. Y. Hunsicker: *Aluminum*, (ed. K. R. Horn), Amer. Soc. for Metals, (1967), 10.
- 2) 例えば小野木桂: アルミニウムの熱処理, 軽金属協会, (1983), 27.
- 3) 今林 守, 市村 稔, 岡田亮二: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1982), 270.
- 4) 例えば吉田 鎔: 格子欠陥と金属の機械的性質, 日本金属学会, (1967), 132.
- 5) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 荒木一郎, 糸井一博: 軽金属, 25 (1975), 467.
- 6) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 荒木一郎: 軽金属, 26 (1976), 606.
- 7) L. M. Clarebrough, P. Humble and M. H. Loretto: *Acta Met.*, 15 (1967), 1007.
- 8) 例えば鈴木 寿, 菅野幹宏, 伊藤吾朗: 軽金属, 30 (1980), 183.
- 9) 例えば西 成基, 品田与志栄, 黒淵達史: 軽金属, 24 (1974), 89.
- 10) 例えば, D. L. Douglass: *Hydrides for Energy Storage*, (ed. A. F. Adresen and A. J. Maeland), Pergamon Press, (1978), 151.
- 11) 例えば, 村上陽太郎: 軽金属, 31 (1981), 748.