研究論文

Al-2 mass%Cu 合金の時効と復元に及ぼす 試料表面, 粒界, 2 次欠陥の影響

榊原 精*・金谷 輝人**

山田 益男*・太田陸奥雄*

Effects of specimen surfaces, grain boundaries and secondary
defects on aging and reversion of Al-2 mass%Cu alloy

Akira SAKAKIBARA*, Teruto KANADANI**

Masuo YAMADA* and Mutsuo OHTA*

Variation of hardness with position in the grain was measured during aging and reversion of Al-2 mass%Cu alloy. Age-hardening was suppressed in the surface layer relative to the interior of the specimen aged at 273 K after quenching from 823 K. Rate of reversion was faster in the surface layer than in the interior when the age-hardened specimen was annealed below 403 K where few secondary defects should decay. When the specimen aged after quenching from high temperature was annealed at 403 K, the surface layer and the interior softened nearly at the same rate. Those softenings appeared also in the regions near grain boundary.

Keywords: surface, grain boundary, secondary defect, vacancy sink, vacancy source

(Received April 13, 1988)

1. 緒 言

Al 合金の時効硬化と復元については古くより知られ、種々の研究が行われている。著者らは、焼入れ後の Al-Zn 合金中での時効硬化が、試料を構成する個々の結晶の内部で一様ではなく、結晶の場所によって異なっていることを見いだした¹⁾。これは試料表面および結晶粒界が空孔の有効なシンクとして作用するため、時効の進行中に表面、粒界で空孔が消滅し、これらの近傍の領域で GP ゾーンの析出がより早く停止したことによると考えられた。これは厚さの薄い (100 μm) 試料では、より厚い (200 μm) ものよりは、同条件の熱処理のもとで、GP ゾーンの析出量が少ないという実験結果^{2),3)}とも一致している。

一方、時効硬化した Al-Zn 合金の復元の際、初期には試料表面から軟化が始まり、結晶内部の軟化はやや遅れることが認められた⁴⁾。これは、試料表面が空孔のソ

ースとして有効に働き、そこから供給される空孔により、表面近傍での GP ゾーンの再溶解が早く進行することを示している。また、転位ループが多数形成されるような十分高い温度から焼入れた場合には、時効した後ループが消滅する温度で復元すると、ループが空孔の供給源として働き、結晶内部の軟化の早さが表面近傍と同程度になる⁵⁾。

これらの結果は主として Al-Zn 合金について調べられたものであるが、試料表面、結晶粒界、2 次欠陥が空孔のシンクおよびソースとして作用するとする解釈が妥当であるならば、Al-Zn 合金以外の合金系に対しても同様の結果が得られるはずである。Al-Cu 合金についても、時効硬化後の比較的低い温度からの等時焼鈍による復元において表面の軟化が内部より早いことを示唆する結果が得られている⁴⁾。また、Al-Cu 合金を転位ループが消滅するような温度で焼鈍したとき、ループから供給される空孔により復元が促進されることが、清水ら⁶⁾

* 岡山大学工学部 (岡山市)。Faculty of Engineering, Okayama University (Okayama-shi, Okayama).

** 岡山理科大学工学部 (岡山市)。Faculty of Engineering, Okayama University of Science (Okayama-shi, Okayama).

により報告されている。本報告においては、板状 GP ゾーンを生成する Al-Cu 合金について、時効硬化および復元による軟化が結晶の場所によって変化する様子を、微小硬度測定によって調べた結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

使用した合金は99.996%Al および99.99%Cu の純金属を用い、高アルミナるつぼ中で、空気中で溶解して作った、配合成分 Al-2 mass%Cu のものである。得られた15 mmφ、長さ約150 mm のインゴットは753 K で108 ks 均一化焼鈍し、皮むき後753 K で厚さ5 mm の板まで熱間鍛造し、さらに753 K の中間焼鈍を行いながら冷間圧延により1.1 mm 厚のストリップにした。このストリップから7 mm×60 mm の板を切り出し、ひずみ焼鈍法により結晶粒をさしわたし5 mm 程度に粗大化させて硬度測定用試料とした。

焼入れは所定の焼入れ温度に保持したアルミブロックの割れ目に試料をいれ、焼入れ温度に3.6 ks 保持した後、手で引き出し、氷水中に入れる既報の方法⁷⁾で行った。時効処理はエチルアルコール浴中で行い、復元処理はエチルアルコール浴又はシリコン油浴中で行った。温度の精度は±0.5 K であった。

試料の表面層を除去するために、電解研磨を行った。電解研磨液は過塩素酸アルコール (過塩素酸:エチルアルコール=1:4) を用い、電圧20 V 電流密度500 A/m² で276 K で研磨した。

2.2 硬度測定

硬度はマイクロビッカース硬度計により、荷重0.245 N から2.94 N ままで、室温で測定した。時効硬化した Al-Zn 合金の場合¹⁾、同一試料中の異なる結晶粒においても硬度の違いはなく、圧子を落とす面の方位に依存する異方性は認められなかった。本実験の対象である Al-Cu 合金について同一時効処理後の硬度を20個の結晶粒について調べた結果、結晶によって硬度値が異なり、その平均値 HV=50 に対して最大値と最小値の差は5程度になることがわかった。さらに、同一結晶面上においても、測定表面の法線を軸として試料を回転し、圧痕の対角線の方向が結晶面上で変わると、硬度値が変わることが認められた。たとえば、Fig. 1 は773 K から焼入れ、293 K で180 ks 時効した試料中の1つの結晶粒について測定したものであるが、適当な方向を基準にして試料を回転したとき、およそ90°の周期で、硬度値が変化している。このようなビッカース硬度の変化は、ビッカース圧子が4回対称であることと Al-Cu 合金の変形抵抗の異方性に起因する。この異方性の原因の詳細については現在検討中であるが、本研究では、1つの試料の時効お

Fig. 1 Variation of HV on a grain as the specimen was rotated around the axis normal to the surface. Specimen aged at 293 K for 180 ks after quenching from 773 K; load at 0.49 N.

よび復元中の一連の硬度測定において、同一結晶粒上で常に圧痕の対角線が平行になるようにして測定値を求めた。これらにより結晶方向、圧痕の向きの影響は避けることができ、本研究の目的には十分であると考えられる。このようにした場合硬度値の測定誤差を±0.5以内 に抑えることができた。

種々の荷重を用いて硬度を測定する場合、その一連の実験の最初と最後に同一荷重で測定を行い、室温に保持された間に硬度の変化が認められず、時効が進行していないことを確かめた。

3. 実験結果

Fig. 2 は試料を823 K から焼入れ、293 K で時効したときの時効時間に対する硬度の変化を示したもので、結晶粒界から約70 μm 離れた粒界近傍と粒界から150 μm 以上離れた場所*について調べた。図中4.8 ks 以上の時効時間については各6回以上の測定の平均値と標準偏差

Fig. 2 Isothermal aging curves at 293 K of the specimen quenched from 823 K. HV measured at the positions distant from the grain boundary (○) and near the grain boundary (△).

* 本論文では、試料表面上で結晶粒界から150 μm 以上離れた領域を中央部と呼び、試料表面から50 μm 以上、結晶粒界から150 μm 以上離れた領域を中心部と呼ぶことにする。

を示してあり、0.6~2.4 ksの時効時間については1~4回の測定の前平均値のみを示した。粒界近傍、中央部の両領域とも時効の進行と共に硬度は上昇し、粒界近傍は中央部よりも硬化が小さく、飽和値も小さい。

試料表面の時効硬化に及ぼす影響を調べるために、180 ksの時効の後に中央部の硬度を種々の荷重を用いて測定した結果がFig. 3の○印で示されている。0.49 N以上の荷重に対する硬度値は一定であるが、0.245 Nでは値は小さい。このような荷重依存性は、一様に硬化した中心部と硬化の程度が小さい表面層の存在を示している。すなわち、荷重が小さいときには圧痕は浅く、軟らかい表面層の影響が強く現れ硬度値が低いが、荷重が大きくなるにつれて、一様に硬化した中心部の影響が表面層のそれに優先し、荷重による差が認められなくなると考えられる。表面層25 μm を電解研磨した後、再び種々の荷重を用いて硬度を調べると(△)、すべての荷重で研磨前より硬度値は上昇しているが、0.245 Nでの値は0.49 N以上での値より小さく、軟らかい表面層がまだ残っていることがわかる。この表面層は次でみられるように荷重0.49 N以上での硬度値にほとんど影響していないが、これは残っている表面層が薄いためと考えられる。さらに25 μm 除去すると(□)、すべての荷重で硬度値は一定となり軟らかい層の存在は認められなくなる。この硬度値が中心部の一様に硬化した領域の硬さと考えられる。

Fig. 4はFig. 3で表面層50 μm を電解研磨により除去し、一様に硬化した中心部を露出させた同一試料に対して、10 Kごとに各温度で0.6 ks保持した後種々の荷重を用いて硬度を測定し、順次温度を上げ測定を行う等時焼鈍の結果の一部である。313 Kですでに荷重0.245 Nでの硬度値は低下を始め、表面層から軟化が始まったことを示している。353 K~363 Kでは、荷重0.49 Nでの

Fig. 3 Variation of the load dependence of HV of the specimen aged at 293 K for 180 ks after quenching from 823 K, as the surface layer of 0 μm (○), 25 μm (△), 50 μm (□) in thickness was removed by electro-polishing.

Fig. 4 Variation of load dependence of HV during isochronal annealing of the specimen aged at 293 K for 180 ks after quenching from 823 K and electro-polished.

硬度値も著しく低下し、表面から始まった軟化がより深く進行していることが認められる。またこの温度では、0.98 N以上の荷重で一定値を示す硬度値が低下し始め、中心部においても軟化が進行していることがわかる。さらに温度が上昇すると、すべての荷重に渡って硬度値は減少し、中心部と表面層の硬度の差はだんだん小さくなる。

焼入れ、時効中に形成された2次欠陥が復元に及ぼす影響を調べるために、2次欠陥が少数しか形成されない723 K焼入れ後時効した試料と、2次欠陥が多数形成される823 Kおよび873 K焼入れ後時効した試料の、403 Kでの等温焼鈍中の硬度変化を調べた。Fig. 5(a)は723 K焼入れ後273 Kで600 ks時効、(b)は823 K焼入れ後273 Kで420 ks時効、(c)は873 K焼入れ後273 Kで600 ks時効した試料を、それぞれ表面層50 μm を除去した後403 Kで焼鈍したときの、粒界近傍と中央部の硬度の時間変化を示す。(a)では焼鈍時間36 ksまで中央部より粒界近傍の方が軟化の程度が大きいが、(b)では60 sで双方の硬度値は一致するようになり、(c)では測定の最初から差が認められない。

Fig. 6は前図と同じ403 Kでの等温焼鈍中の、結晶中央部の硬度を種々の荷重を用いて測定した結果である。焼入れ温度が低い(a)では、焼鈍の初期からかなり長時間にわたって、小さい荷重での硬度値が小さく、表面層に比較して中心部の軟化が遅れて進行していることを示している。焼入れ温度が高い(b)では、焼鈍時間20 secで荷重0.245 Nでの硬度値が0.49 N以上の硬度値よりやや小さいが、ほぼ荷重によらず一定の硬度値を示している。さらに焼入れ温度が高い(c)の場合復元の最初から荷重依存性が認められない。これは表面から中心部まで一様な硬度であることに相当し、中心部の軟化も表面層

(a) 723 K

(b) 823 K

(c) 873 K

Fig. 5 Variation of the isothermal annealing curves of the aged specimen with the position of hardness measurement: ○ distant from the grain boundary, △ near the grain boundary. The specimens aged enough at 273 K after quenching from (a) 723 K, (b) 823 K and (c) 873 K, respectively.

(a) 723 K

(b) 823 K

(c) 873 K

Fig. 6 Variation of load dependence of HV with isothermal annealing time at 403 K. The specimens aged enough at 273 K after quenching from (a) 723 K, (b) 823 K and (c) 873 K, respectively.

と同程度の速さで復元が進行していることを示している。

4. 考 察

Al-Cu 合金の室温時効による硬化が、板状のGP[1]ゾーンの生成によるものであることはよく知られている。Fig. 2の結果は、GP[1]ゾーンの形成が、粒界近傍では中央部より遅れ、十分硬化することなく途中で停止していることを示している。この結果は、Al-Zn 合金の場合と同様、粒界近傍における凍結空孔濃度が時効中に著しく減少するため、GP[1]ゾーンの成長が抑制されたと考えられる。なお、Al-12 mass%Zn 合金の場合、焼入れ温度が723 K 以上のときには硬度の飽和値は粒界近傍と中央部で一致していた¹⁾が、本合金の場合焼入れ温度が823 K と高いにもかかわらず、粒界近傍の硬度が常に中央部より低い。Al-12 mass%Zn 合金の場合飽和値に達するのに要する時間は約3 ks であるのに対し、本合金では硬化の速度が遅く、硬度の飽和値に至る時間が約48 ks と長い。焼入れ温度が高くても粒界近傍ではGP[1]ゾーンが十分成長する前に空孔が枯渇し、硬化が途中で停止したと考えられる。

時効硬化した試料中央部の表面に中心部より軟らかい層が存在することを示したのがFig. 3の結果である。Al-Zn 合金についての結果^{1)~3)}とも一致しており、試料表面が空孔のシンクとして作用し、表面付近の空孔濃度が中心部より低下したため、GP[1]ゾーンの成長が十分進まなかったと考えられる。

表面が空孔のシンクとして有効に作用しているとする、前述の粒界近傍における空孔濃度の著しい減少の原因として、粒界がそれ自身シンクとして作用するためか、それとも単に表面シンクへ空孔が拡散する際の容易経路として作用するためか明瞭でない。Fig. 7は823 Kより焼入れ293 Kで180 ks時効した試料の粒界近傍と結晶中央部の硬度を、表面から25 μm ずつ研磨除去していきながら測定した結果である。粒界近傍の硬さは25 μm 表面層を除去した段階ではまだ中央部より軟らかいが、50 μm 除去すると中央部との差は認められなくなる。これは粒界の効果が表面からの深さに依存していることを示しており、粒界が独自のシンクとして作用するよりは、むしろ表面への容易拡散経路として大きく寄与していることを示している結果であろうと思われる。

時効硬化した試料の復元に及ぼす試料表面の影響を調べたのがFig. 4である。ここで等時焼鈍温度は、主に、この濃度の合金のGP[1]ゾーンのソルバス温度とされている393 K⁸⁾より低い。このような温度範囲での焼鈍ではGP[1]ゾーンは再溶解するだけでなく、消え残ったGP[1]ゾーンは粗大化することも考えられる。しか

Fig. 7 Variation of position dependence of HV of the aged specimen as the surface layer of 0 μm (○), 25 μm (△), 50 μm (□) in thickness was removed by electro-polishing.

し温度の上昇により溶質の過飽和度は減少するので、その温度で存在できるGP[1]ゾーンの総量は減少するはずである。GP[1]ゾーンの析出量、サイズ分布等と硬度との関係は正確には知られていないが、Fig. 4の焼鈍温度の上昇に伴う硬度の低下は、GP[1]ゾーンの再溶解による析出量の減少とはほぼ対応していると考えてよいであろう。また、本研究においては、等時焼鈍前には同一の硬度値を示し時効状態が同じと考えられる試料を復元したときの、試料各部の相対的な硬度の違いを調べるのであるから、GP[1]ゾーンの析出量、サイズ分布等と硬度との正確な関係が知られていなくても支障はないであろう。なお、この温度領域と焼鈍時間では焼鈍中にGP[2]ゾーンは生成していないと考えられる⁹⁾。

復元の際のGP[1]ゾーンの再溶解の速度およびそれに伴うサイズ分布の変化の速度等は、空孔の濃度に依存する。Fig. 4の焼鈍前の状態では、293 Kでの時効時間が180 ksとかなり長いから、試料中の空孔濃度は時効温度での平衡濃度に近くなっていると考えられる。したがって復元処理を行う場合、温度の上昇につれて空孔が種々のソースで形成され、復元に寄与することが予想される。空孔のソースとしては試料表面、結晶粒界、転位などが考えられる。Fig. 4では、温度の上昇につれて、最初表面層から軟化が始まり、次第に中心部も軟化するが、表面層の方が軟化の程度が常に大きい。この結果は、試料表面が空孔のソースとして活発に作用し、表面近傍の領域でGP[1]ゾーンの再溶解が中心部より先に始まり、速く進行していると解釈できる。一様な硬度を示す中心部においても、表面層よりは遅いが軟化が進行するのは、結晶中の転位がソースとなって空孔を供給したためであろう。

Fig. 5(a)の結果は、焼入れ温度が低い場合、復元の初期には粒界近傍の軟化が中央部より早く進行している

ことを示している。粒界が空孔のソースとして働き、復元を促進したと考えることもできるが、表面をソースとして形成された空孔が粒界拡散によって速やかに内部に移動し、粒界近傍では中央部より深くまで空孔濃度が増加したとも考えられ、どちらとも決められない。

723 K から焼入れ 273 K で 420 ks 時効硬化した試料を 403 K で等温焼鈍した Fig. 6(a) では、中心部の軟化は表面層より遅れて進行する。ところが 823 K から焼入れて時効した試料では、Fig. 6(b) に見られるように、焼鈍の最初期以外は、中心部と表面層の硬度は一致しており、さらに焼入れ温度を高く 873 K とした Fig. 6(c) の場合は、最初から中心部と表面層の硬度は一致している。(a) の場合は、Fig. 4 の場合と同様表面が空孔のソースとして有効に作用した結果と考えられるが、(b) (c) では、きわめて活発な空孔のソースが中心部に存在していることを示唆している。823 K 又は 873 K から焼入れ、時効したときに多数形成される 2 次欠陥が 403 K の焼鈍によって分解消滅することによって空孔が多数供給されたと考えられる⁶⁾。Fig. 5(b), (c) で焼入れ温度が高くなると復元の早期から結晶中央部の軟化が粒界近傍と一致するようになるのも同じ理由によると考えられる。823 K 焼入れの場合に最初中心部より表面層 (Fig. 6), 中央部より粒界近傍 (Fig. 5) の方がやや軟化が速い原因については、873 K 焼入れの場合に比較して 2 次欠陥のサイズが大きく、数が少ないことなどが考えられるが、詳細は明らかでない。Fig. 4 で、823 K 焼入れで多数の 2 次欠陥を含むにもかかわらず、中心部の復元軟化が表面層より遅いのは、焼鈍温度が低いために 2 次欠陥の分解が緩やかなためと考えられる。

5. 結 言

結晶粒を粗大化させた、厚さ約 1 mm の Al-2 mass% Cu 合金試料の時効中および復元中の、結晶の場所による硬度の違いを調べ、次の結論を得た。

(1) 823 K から焼入れ、293 K で時効した試料において、表面層は中心部より軟らかい。これは試料表面が凍結過剰空孔のシンクとして作用し、その近傍での空孔濃

度が早く減少し、GP[1]ゾーンの形成が抑制されたことによると考えられる。

(2) 時効硬化した試料を 2 次欠陥の消滅が起こらない条件で復元するときには、表面層は中心部より早く軟化する。これは試料表面が空孔のソースとして有効に働いて、表面近傍における空孔濃度が中心部より高くなることによると考えられる。

(3) 823 K 又は 873 K から焼入れ、時効硬化した試料を 403 K で焼鈍すると、中心部も表面層とほぼ同じ早さで軟化する。これは高い温度からの焼入れと時効により導入された 2 次欠陥が焼鈍温度で消滅することにより、多数の空孔が供給されたことによると考えられる。

(4) 粒界近傍では結晶中央部より時効硬化は抑制され、復元軟化は促進される。粒界は空孔の容易な拡散経路として作用するので、粒界自身が空孔のシンクおよびソースとして作用するかどうかは明らかでない。

(5) 以上の結論は Al-Zn 合金の場合の時効硬化と復元に及ぼす試料表面、粒界、2 次欠陥の影響を示す結果と一致する。

最後に本研究の遂行に協力して下さった山根達久氏、篠倉隆之氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 太田, 山田, 金谷, 榊原, 山田: 軽金属, **33** (1983), 212.
- 2) 太田, 金谷, 山田, 榊原: 日本金属学会誌, **50** (1986), 887.
- 3) 山田, 金谷, 榊原, 太田: 日本金属学会誌, **51** (1987), 804.
- 4) 太田, 榊原, 金谷, 山田: 日本金属学会誌, **51** (1987), 810.
- 5) 太田, 榊原, 金谷, 山田: 日本金属学会第101回大会講演概要 (1987), 401.
- 6) H. Shimizu and H. Kimura: *Mat. Sci. Eng.*, **5** (1969-70), 127.
- 7) 太田: 日本金属学会誌, **27** (1963), 197.
- 8) R. H. Beton and E. C. Rollason: *J. Inst. Metals*, **86** (1957-58), 77.
- 9) J. M. Silcock, T. J. Heal and H. K. Hardy: *J. Inst. Metals*, **82** (1953-54), 239.