Al-Cu-Mg 合金の時効過程

堀内 良* 箕西站 秀*

Ryo Horiuchi and Yasuhide Minonishi : Ageing Process of Al-Cu-Mg Alloy.

The ageing process of a binary Al-Cu and ternary Al-Cu-Mg alloys was investigated by the resistometric method. The characteristics of the process in the ternary alloys are summarized as follows :

(1) In ternary alloys with Cu : Mg atomic ratio of 1 : 1, G.P.B. zones are formed with higher density but at lower rate of growth than G.P.(1) zones in a binary Al-Cu alloy. G.P.B. zones are thermally more stable than G.P.(1) zones.

(2) The activation energy of pre-precipitation in a binary Al-Cu and ternary Al-Cu-Mg alloys was determined to be 0.60 ± 0.05 eV and 0.67 ± 0.05 eV, respectively. Hence the formation of G.P. zones is thought to be controlled by the enhanced diffusion of solute atoms by the quenched-in vacancies in ternary alloys as well as in a binary alloy.

(3) On the specimens quenched from 520°C and aged at room temperature, dislocation loops of an average diameter of about 1000 Å were observed by electron microscopy and their density was $10^{14}/\text{cc}$. The growth of loops occurred for the first 6 hr when aged at 30°C but no further growth was observed. Concentration of quenched-in vacancies necessary for forming these loops were estimated to be 4×10^{-4} .

(4) In ternary alloys the rate of zone growth increased with ageing time at room temperature, whereas it decreased monotonically in a binary Al-Cu alloy.

(Received May 19, 1970)

I. 緒 言

Al-Cu-Mg 系合金は、超ジュラルミンの基本組成で、焼入れした過飽和固溶体は、S 化合物 (Al_2CuMg) の析出過程として、常温時効で大きな硬化を示すことは良く知られている。本系合金については、Hardy⁽¹⁾ の硬さ試験による系統的な研究および Silcock⁽²⁾, Gerold⁽³⁾ 等の X 線による pre-precipitation を含む析出相の構造に関する研究等があり、その時効過程は、次の如きものと考えられている。Cu と Mg を原子%で 1 : 1 に含む Al-S 擬 2 元系合金では、

過飽和固溶体 $\rightarrow$ G.P.B. $\rightarrow$ G.P.B. [2] $\rightarrow$ S' $\rightarrow$ S

なる過程を取り、また Cu を過剰に含むような合金では、3 元系合金に特有な上記のような過程と Al-Cu 2 元系合金における

過飽和固溶体 $\rightarrow$ G.P. [1] $\rightarrow$ θ'' $\rightarrow$ θ' $\rightarrow$ θ

の過程も同時に起こるものとされている。

Al をベースとする時効硬化型の実用合金は、Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg 系のような 3 元系を基本としているにもかかわらず、これまでの時効過程の基礎的研究は主として 2 元系に集中され、第 3 元素が添加された場合も、微量添加の影響として、2 元系の枠内で考察が深められて来た⁽⁴⁾。したがって、3 元系合金の時効過程における kinetics

* 東京大学宇宙航空研究所 (Institute of Space and Aeronautical Science, University of Tokyo, Tokyo)

- (1) H.K. Hardy : J. Inst. Metals, **83** (1954-55), 17.
- (2) J.M. Silcock : J. Inst. Metals, **89** (1960-61), 203.
- (3) V. Gerold and H. Haberkorn : Z. Metallk., **50** (1959), 568.
- (4) 例えば H. Kimura and R.R. Hashiguti : Acta Met., **9** (1961), 1076.

の詳細や、焼入れ空孔の役割を考えるような研究は未だほとんど行なわれていない。

本報では電気抵抗測定を中心に、硬さ測定、電顕観察を併用して、Al-Cu-Mg 3 元系合金の時効過程を Al-Cu 2 元系合金の場合と対比し、その特徴を明らかにすることを目的とした。

II. 実験方法

試料は Al (99.99%), Mg (99.99%) および高純度母合金 (Al-40% Cu) を用いて、大気中で溶製した。合金の分析組成は Table 1 に示す通りで、原子%で Cu : Mg がほぼ 1 : 1 で濃度の異なるもの 3 種 (合金番号 2, 3, 4 で、番号は Cu の重量%にはほぼ対応している) と Cu を重量%で 4% とし、これに Mg を 0, 0.05, 0.25% 添加したもの (合金番号 40, 41, 42) の計 6 種類である。合金は約 4 kg のピレットに鋳造後、均熱処理を行なって熱間押出しにより 13 mm ϕ の丸棒とし、0.5 mm ϕ 芯線引きを行なって電気抵抗測定用試

Table 1 Chemical compositions of alloys used

Elements	Cu		Mg		Si	Fe
	wt%	at%	wt%	at%	wt%	wt%
Alloy						
2	2.1	0.90	0.72	0.81	0.01	0.005
3	3.2	1.4	1.1	1.3	0.01	0.006
4	4.2	1.8	1.4	1.6	0.01	0.005
40	4.3	1.9	0.001	0.001	0.01	0.005
41	4.3	1.9	0.05	0.056	0.01	0.006
42	4.3	1.9	0.23	0.26	0.01	0.005

† Silcock による、文献(2)

料とした。抵抗測定は通常の直流電位差計により液体窒素中で行なった。試料はあらかじめ石英の枠にセットし、堅型電気炉で溶体化処理した後、自然落下させて 0°C、10% 塩水中に焼入れた。焼入後、アルコールで脱水洗浄して、液体窒素に入れる迄に要する時間は 6 秒であった。

硬度測定の試料は、40×10 mm の矩形断面に押し出し、冷間圧延により 2 mm の板としたものを用いた。硬さは Vickers 硬度計で、荷重 5 kg、荷重時間 45 sec として測定した。

電顕観察には 0.1 mm 厚の板をメチルアルコール-エチレンジクロール-過塩素酸 (6:3:1) 溶液又は酢酸-磷酸-硝酸-水 (4:3:2:1) 溶液中で、窓あけ法により薄膜とした。

時効処理には、300°C まではシリコン油浴、300°C 以上では塩浴を用いた。浴は攪拌して、±1°C の範囲内で温度制御した。

III. 実験結果および考察

1. 等時時効

焼入れ後、20°C より 520°C 迄 20°C 間隔の各温度で 5 分間の等時時効を行なった時の電気抵抗変化を Fig. 1 に

Fig. 1 Isochronal ageing curves for a binary Al-Cu and ternary Al-Cu-Mg alloys of various compositions
40: Al-4.3 wt% Cu, 42: Al-4.3 wt% Cu-0.23 wt% Mg, 4: Al-4.2 wt% Cu-1.4 wt% Mg, 3: Al-3.2 wt% Cu-1.1 wt% Mg, 2: Al-2.1 wt% Cu-0.72 wt% Mg. The first two were quenched into ice brine from 550°C and the rest from 520°C. All the specimens were then aged for 5 min isochronally at each temperature

示した。図中、縦軸は焼入れ直後の抵抗値 (R_0) に対する時効後の抵抗変化の比 $\Delta R/R_0 (= \Delta \rho/\rho_0)$ である。溶体化処理温度は、Al-Cu 2 元系合金 40 および少量の Mg を含む合金 42 については 550°C、Cu/Mg=1 の合金 2, 3, 4 については 520°C である。合金 41 の測定結果は Al-Cu 2 元系合金とほぼ同様のため、図では省略した。

時効硬化性合金、特に Al 合金にあっては、G.P. zone の形成に伴って一般に電気抵抗の上昇が見られるが⁽⁵⁾、本研究で用いたすべての合金について、Fig. 1 に見るように低温域で同様な現象が見られた。各温度範囲で起こる抵抗変化を 2 元系合金 40 について見ると、140°C 迄は zone の形成と成長、140°~240°C は zone の復元、240°~360°C は θ'' および θ' の析出、360°~440°C は θ' の matrix 中への再固溶と θ の析出、440°C 以上は θ の溶解度曲線に沿った再固溶の各過程に対応しているものと思われる。これに対し、少量の Mg を含む合金 42 では、低温で形成された G.P. zone の復元の過程が、Al-Cu 2 元系合金程には、明瞭ではない。さらに、Al-Cu 2 元系合金 40 と少量の Mg を含む合金 42 に対する曲線を比較すると、 θ' の析出に対応する急激な抵抗減少が 2 元系合金では 320°C を中心にして起こっているのに対して、Mg が添加されると 260°C を中心にして起こっている。このことは Mg の添加により θ' の析出が容易になることを示している。

Cu と Mg を原子 % で 1:1 に含む合金 2, 3, 4 では、低温温度範囲での G.P. zone の形成による電気抵抗変化が、2 元系合金 40 に比較して非常に大きいことが一つの特徴である。又、この場合、低温で形成された G.P. zone の復元による抵抗の減少と S' の析出による抵抗の減少とが重なり合ってしまうため、両者の区別がしがたくなる。

Fig. 1 を純 2 元系に対する Mg の添加という観点から見ると、その効果はほぼ次のように要約できる。

(1) Mg の添加によって 20°C 付近の低温での電気抵抗変化が小さくなり、これに対応して、電気抵抗変化が極大に達する温度が高温側にずれ、zone の成長速度が 2 元系合金の場合よりも遅くなることを示している。

(2) Mg の添加により抵抗変化の極大値が大きくなる。この場合、特に Cu と Mg を原子 % で 1:1 に含む合金 2, 3, 4 では純 2 元系合金の 4~7 倍にも達する。

(3) 純 2 元系合金では、G.P. zone の復元と析出の過程が明瞭に分離しているが、Mg の添加によってこれら両過程の分離が不明瞭になる。これは Al-S 擬 2 元系合金 2, 3, 4 では、純 2 元系合金における G.P. (I) zone よりも熱的に安定な zone (G.P. B.) を形成するためであり、また、少量の Mg を含む合金 42 では、このほかに、Mg の添加により θ' の析出が容易になるためと解釈できる。

(5) A. Kelly and R. B. Nicholson: *Progress in Materials Science*, Ed. by B. Chalmers, Pergamon Press, 10 (1963), 149.

2. 等温時効

(1) 40°, 140° および 200°C 時効における電気抵抗変化

Fig.1 で見たように、各温度範囲に応じて、それぞれ特有な時効の過程が存在する。G.P. zone の形成過程として 40°C、中間相の析出過程として 200°C およびこれらの中間的な温度として 140°C を代表的な時効温度として選んだ時の等温時効曲線を Fig.2, 3, 4 に示した。合金 3 はその合金濃度が 4 と 2 との中間に位することから両者の中間的な傾向を示すにすぎないため、以下では、その測定結果を省略した。

Fig.2 は 40°C 時効の場合で、Al-Zn, Al-Ag 合金等でも通常よく見られるように、電気抵抗は zone の形成および成長に伴って増加し、極大値を取って減少する。この場合、Mg を含む 3 元系合金では、時効初期の抵抗変化は純 2 元系合金に比較して小さく、G.P. zone の形成が 2 元系合金に比して遅れているが、時効が進むにつれて、その変化量は大きくなり、極大値はいずれの合金も純 2 元系合金の場合よりも大きい。したがって、電気抵抗が zone の内部構造には依存せず、zone の数と大きさでまじり、極大値が Mott⁽⁶⁾ のようにある critical size に対応するとすれば、

Fig.2 Fractional change in resistivity (i.e. the ratio of change in resistance to the as-quenched value) vs. log time isotherms at 40°C

Fig.3 Fractional change in resistivity vs. log time isotherms at 140°C

Fig.4 Fractional change in resistivity vs. log time isotherms at 200°C

ば、zone の密度は 3 元系合金の方が著しく高くなり、zone の成長はやや遅くなることになる。

Fig.3 は 140°C 時効の場合で、2 元系合金 40 では、電気抵抗はもはや増加せず、時効後 30 秒で既に焼入れ直後の値よりも低下している。これは、焼入れ途中に形成された cluster が、140°C に達する迄の時間およびその温度に保持されている間に、小さいものは消滅し、比較的大きなものが優先的に成長する結果と思われる。

少量の Mg を含む合金 42 では、最初の 30 秒間で電気抵抗はやや増加するが、後減少するだけで、この場合も 40°C 時効の時のようには極大に達しない。

Al-S 擬 2 元系合金 2, 4 では、抵抗は最初の 30 秒間で、それぞれ 12, 18% 増加するが、以後 1000 分間は大きな変化を示さなかった。

したがって、2 元系合金では、zone はこの温度で大きさを増して行くが、3 元系合金では、時効の初期に急速に形成された zone は、大きさも密度もほとんど変えないで、ほぼ安定な形でかなりの時間存在しうることになる。

Fig.4 に 200°C 時効の結果を示した。合金 2, 4 では、200°C という高温にもかかわらず zone の形成に起因すると思われるかなり大きな抵抗の増加が、時効初期に認められる。その後、過飽和度に応じて、30~100 分間程度ほとんど変化を示さないが、時効が進むにつれて、S' 相の析出と共に、合金 4 では 100 分後、合金 2 では 500 分後位から抵抗は急激に減少しはじめる。2 元系合金 40 では、最初、焼入れの途中に形成された cluster の消滅に対応すると思われる抵抗の減少を示した後は、ほとんど変化せず、1000 分程の後に θ' の析出に伴うと考えられる急激な減少を示す。少量の Mg を添加した合金 42 では、この場合、抵抗が急激に低下しはじめる迄の時間が 2 元系合金におけるよ

(6) N.F.Mott : J.Inst.Metals, 60 (1937), 267.

りも短縮せられ、Fig.1 でも見たように、Mg の添加により析出の促進されることが分かる。

(2) 140°, 200°C 時効における硬度変化と電顕観察

時効過程を硬さ測定で見ると Fig.5, 6 に示した通りである。140°C 時効の場合は、Fig.5 に示したごとく、いずれの合金も 10^4 分の測定時間内では、最高硬さに達しなかった。合金 40 では、最初硬さはやや上昇するが、後 20 分間位は変化せず、その後時間の対数に対して直線的に上昇する。

Fig.5 Hardness vs. log time curves for alloys aged at 140°C

Fig.6 Hardness vs. log time curves for alloys aged at 200°C

合金 42 では、最初の 5 分間での硬さの上昇は合金 40 に比較してかなり大きく、後の硬さ変化の勾配が小さいことを除くと、合金 40 と同様な変化をたどる。また合金 4, 2 では、Fig.3 での電気抵抗の変化に対応して、硬さは最初の 5 分間で著しく上昇し、後徐々に直線的に硬化する。これらのことは Mg の添加によって、高い密度の zone が形成されるが、その成長は遅くなることに対応しているものと思われる。

200°C 時効の場合は、Fig.6 に示したように、すべての合金は通常析出の過程でよく見られるごとく、ほとんど硬さ変化のない incubation period をへて硬化し、最大硬さを通して軟化する。この場合、合金 40, 42 では、最初の 5 分間で硬さは低下するが、合金 2, 4 では、G.P.(1) zone よ

りも熱的に安定な G.P.B. zone の形成により逆に上昇する。これらの事実および硬さの上昇はじめる時刻等は、Fig.4 の電気抵抗の結果とよく対応している。特に合金 40 と合金 42 を比較すると、Mg を含む方が早く硬化し、Fig.4 と同様、Mg の添加により θ' の析出が容易になるためと思われる。Photo.1 に Al-S 擬 2 元系合金 2 を 200°C で 6 時間 (ほぼ最高硬度に相当する) 時効した場合の透過電顕写真の一例を示した。転位ループ上への棒状析出物 (S') の優先析出が見られる。

Photo.1 Transmission electron micrograph of S' precipitates in an Al-2.1 wt% Cu-0.72 wt% Mg alloy quenched from 520°C and aged at 200°C for 6 hr

(3) 低温時効の活性化エネルギー

40°C で時効した場合、時効時間と共に電気抵抗は増加し、極大値を取って減少することを見た (Fig.2)。このように電気抵抗が時間と共に増加する温度範囲 (20~100°C) で時効した時の時効曲線を Fig.7, 8, 9 に示した。

Fig.7 は合金 40, Fig.8 は合金 42, Fig.9 は合金 4 に関するものである。いずれの合金にあっても、時効温度の上昇に伴って電気抵抗変化の極大値は小さくなっている。この種の等温時効曲線から時効の活性化エネルギーを求める方法として、電気抵抗変化の極大値が Mott⁽⁶⁾ の critical size に対応するものと考え、極大値に達するに要する時間を時効温度の逆数に対してプロットすることがよく行なわれる。

Fig.7 Isothermal ageing curves for Alloy 40 (Al-4.3 wt% Cu) quenched from 550°C into ice brine and aged at indicated temperatures

Fig. 8 Isothermal ageing curves for Alloy 42 (Al-4.3 wt% Cu-0.23 wt% Mg) quenched from 550°C into ice brine and aged at indicated temperatures

Fig. 9 Isothermal ageing curves for Alloy 4 (Al-4.2 wt% Cu-1.4 wt% Mg). The specimens were quenched into ice brine from 520°C and then aged at temperatures indicated

この場合、極大値の大きさが時効温度により変化するの意、極大値に達する迄に溶質原子の行なう jump 数が一定であるかどうかという点の吟味はあまり行なわれないうである。また、電気抵抗の極大値をめやすにして求めた活性化エネルギーがどの程度の時間範囲にわたって有効であるかといった点も明確でない。本報ではこれらの事を考慮して次のように取り扱った。

zone の形成は 2 元系合金でも、3 元系合金でも、焼入空孔による溶質原子の拡散により律速されているものと考えられる。空孔を媒介とするときの溶質原子の拡散係数 (D_s) は、近似的には溶質原子に隣合っている空孔濃度 (C_v) と溶質原子 - 空孔の対が移動するための 1 秒当りの jump 回数 (ν_s) の積に比例すると考えられるから

$$D_s = D_0 \cdot C_v \cdot \nu_s$$

但し、ここでは D_0 を定数と考える。

焼入れ後、時効時間と共に C_v は減少するから D_s もまた減少する。このような D_s を含む拡散の方程式を厳密に解くのは困難であるため、ここでは次のように考える。

t 時間内に溶質原子の動き得る平均距離 (L_s) は次式で与えられる。

$$L_s = \sqrt{6 D_s t} = \sqrt{6 D_0 C_v \nu_s t}$$

したがって、この時間内に zone に集められる溶質原子の数 (n) は、溶質原子濃度 (C_s) および原子の直径 (b) を使って次のように表わせる。

$$n = C_s (L_s/b)^3 = C_s (6 D_0 C_v \nu_s t/b^2)^{3/2}$$

n の時間的な変化は C_s と C_v の両者の時間的な変化に大きく依存しているが、時効の初期で、各々の zone がそれぞれ独立に成長しているような時間範囲を考えて、 C_s も C_v もある平均的な濃度でおきかえ得るものと仮定する。この時、 n は $\nu_s t$ だけの函数として表わせることになる。

zone の形成に伴う電気抵抗変化については、Mott の critical size のモデルによる理論計算⁽⁷⁾⁽⁸⁾ がいくつかなされており、実験的にも、それが zone の大きさと関係していることが確かめられている⁽⁹⁾。

電気抵抗が、zone の形成による matrix 中の溶質原子濃度の低下による寄与も含めて、zone の大きさだけできまると仮定すると、zone の形成に伴う電気抵抗変化 ($\Delta\rho$)

Fig. 10 Normalized resistivity change (i.e. change in resistivity normalized by the maximum) vs. normalized time scale. The respective curves shown in Fig. 7, 8, 9 were superposed by multiplying the time by the appropriate scaling factor f indicated

(7) R. Labush : phys. stat. sol., **3** (1963), 1661.

(8) A. J. Hillel : Acta Met., **18** (1970), 253.

(9) H. Herman, J. B. Cohen and M. E. Fine : Acta Met., **11** (1963), 43; M. Murakami, O. Kawano and Y. Murakami : Acta Met., **17** (1969), 29.

は, zone 内の溶質原子数 (n) の関数として表わされることになる. すなわち

$$\Delta\rho = F(n) = G(\nu_s t)$$

したがって, zone 形成に伴う電気抵抗変化は $\nu_s t$ を変数にとると温度によらず一定の関数で表わされるものと考えられる. したがって, また, 各々の zone による電気抵抗への寄与が加算的であると考え, Fig.7, 8, 9 における電気抵抗変化の極大値の時効温度による変化が, zone の数の変化によるものと仮定すると, Fig.7, 8, 9 の時効曲線を各々の極大値で規格化し, 適当な時間軸に対してプロットすると, すべての曲線を 1 本の曲線に重ね合わせることができるものと考えられる. この試みを実験値に適用してみた結果をその時に用いた尺度因子 (f) と共に Fig.10 に示した.

極大値にいたる迄の抵抗変化は, それぞれの合金について, 予期以上に精度で 1 本の曲線によって示される. また, この重ね合わせの際にとった時間軸の尺度因子 f を絶対温度の逆数に対してプロットすると, Fig.11 に示したごとく, ほぼ直線で近似することができる. この直線の勾配から, 電気抵抗の極大値にいたる迄の平均的な活性化エネルギーとして, 各合金について次のような値を得た.

合金 40: $E=0.60\pm0.05$ eV, 合金 42: $E=0.75\pm0.05$ eV, 合金 4: $E=0.67\pm0.05$ eV

Fig.11 Logarithm of the time scaling factor f shown in Fig.10 plotted against the reciprocal of the absolute ageing temperature

(4) いわゆる slow reaction について

合金 40, 42 では, Fig.10 に示したように電気抵抗変化の極大値をすぎると, 各温度での時効曲線は 1 本の曲線に重ね合わせることができなかった. この理由としては, 電気抵抗の極大値をすぎると熱活性化過程の変わることが考えられる. そこで, 試みに, Fig.10 で電気抵抗の極大値を

すぎた部分の曲線群を極大値以前の場合と同様にして, 1 本の曲線に重ね合わせ, その時に用いた時間軸の尺度因子を $1/T$ プロットすると, その時の活性化エネルギーとして 1.0 eV を得た. これは slow reaction の活性化エネルギーとして知られている値⁽¹⁰⁾に等しい. したがって Fig.10 の合金 40, 42 に関する電気抵抗変化の極大値後の結果は, 極大値をすぎると, zone 形成の熱活性化過程の変化することが一つの原因と考えられる.

一方, Al-S 擬 2 元系合金 4 では, 極大値を取った後, 電気抵抗がほとんど変化しないため, 極大値以後の曲線もよく重なり合っている. しかしながら, 極大値をすぎても抵抗がほとんど変化しないということ自体が 2 元系合金の挙動と著しくことなっている. これが電気抵抗変化にのみ見られる特異な現象であるのか, また, そうでないとするば何に起因するものであるかを検討するため, 硬さ測定および透過電顕観察を行なった. 硬さ測定の結果は Fig.12

Fig.12 Hardness curves for Alloy 4 (Al-4.2 wt% Cu-1.4 wt% Mg) aged at indicated temperatures

に示した通りで電気抵抗変化とよく対応している事がわかる. 電顕観察によると, 時効に伴って転位ループが形成され, 時間の経過と共にループの直径の増大して行くのが見られた. また他にヘリカル転位も観察された. 30°C 時効の場合を例にとると, 6 時間位迄はループの成長が見られたが, その後 1 月以内ではほとんど変化が見られなかった. 30°C で 6 時間時効した時の平均ループ密度および平均ループ半径は, それぞれ, 合金 4 では $5 \times 10^{13}/\text{cm}^3$, 1000 Å, 合金 2 では $2 \times 10^{14}/\text{cm}^3$, 400 Å であった. したがって, これらの転位ループを形成するのに要する空孔濃度 (C_v) は, いずれの合金においても $C_v \approx 3 \sim 4 \times 10^{-4}$ となる. 合金 4 を 30°C で時効した時の電顕写真の一例を Photo.2 に示した. このことから, 30°C, 数時間の時効によりほとんどの過飽和空孔が大きな転位ループを作って消滅すると考えられ, 電気抵抗が極大値を取った後ほとんど変化しないのは, このことが一つの原因であると考えられる. すなわち, Al-4 wt% Cu 合金では, 時効による転位ループの形成

(10) J. Okamoto and H. Kimura: Mater. Sci. Eng., 4 (1969), 39.

が電顕で確認された例は一例のみである⁽¹¹⁾。木村等⁽¹⁰⁾はこの合金における slow reaction が電顕で認められないような微小な転位ループの線張力又は空孔集合体の表面張力と平衡している空孔濃度により律速されていると考えている。このような考え方をすれば Photo.2 のように大きく成長したループは空孔の擬平衡濃度を増加させる効果は持ち得ないから、Al-Cu-Mg 擬 2 元系合金では、微小な転位ループと平衡して存在している空孔濃度に律速された slow reaction は存在しないものと考えてよい。

Photo.2 Transmission electron micrograph of dislocation loops in an Al-4.2 wt% Cu-1.4 wt% Mg alloy quenched from 520°C and aged for 3 weeks at 30°C. Average loop diameter : 2000 Å, average density : $5 \times 10^{13}/\text{cc}$

(5) 2 元系と 3 元系におけるその他の相違

時効曲線の合金系による相違は他にも認められる。Fig. 13 は Fig.2 の初期部分を時間軸を等間隔目盛に取りなおして示したものである。合金 40 では、最初、電気抵抗は急速に上昇するが、後、変化速度は急速に低下する。少

Fig.13 Initial part of the isothermal ageing curves at 40°C shown in Fig.2 plotted against linear time scale

(11) J.B.M.Nuyten : Acta Met., 15 (1967), 1765.

量の Mg を含む合金 42 では純 2 元系合金ほどには、時効時間と共に抵抗変化速度が低下しない。さらに Al-S 擬 2 元系合金 4, 2 では直線的な抵抗増加を長時間続け、Al-Cu 2 元系合金とは zone の形成の kinetics がいちじるしく異なっている。この様子をさらに明瞭に示すため合金 4 に関する時効曲線の時間による微分曲線を Fig.14 に示した。

Fig.14 Time derivative of the isothermal ageing curves for Alloy 4 (Al-4.2 wt% Cu-1.4 wt% Mg) shown in Fig.9

40°C 時効の場合、抵抗変化速度は、最初、純 2 元系合金におけると同様に減少するが、時効が進むにつれて再び増加し、極大値を取って減少する。時効温度の上昇と共に、この極大値に達するに要する時間は短縮され、ついには、40°C 時効等における最初の抵抗増加速度の減少に対応する部分が見られなくなる。一般に、時効硬化性 Al 合金の G.P. zone 形成に伴う物理量 (例えば、硬度、電気抵抗、比熱等) の変化速度は、時効の最初における値が最大で、時間と共に単調に減少する⁽¹²⁾。したがって抵抗変化速度が最初減少するが、再び増加する Fig.14 の結果は Al-S 擬 2 元系合金の一つの特徴といえることができる。このことは、また、zone の形成速度が空孔濃度のみに依存しないことを意味するもので、この機構や理由についてはこの種の実験で明らかにすることはできないが、3 元系合金の zone 形成には 2 元系と異なった複雑さが介在していることになる。この種の時効時間と共に時効速度が増加するような異常さは、復元後の再時効の過程でさらに顕著に認められた。これは、Al-4 wt% Cu 合金で Herman 等⁽¹³⁾が同じく復元後の再時効過程で認めている現象と同じものと考えられるが、これについては別報で報告する。

IV. 総 括

超ジュラルミンの基本組成である Al-Cu-Mg 3 元系合金の時効過程を、主として kinetics の面から、Al-Cu 2 元系

(12) W.DeSorbo, H.N.Treafitis and D.Turnbull : Acta Met., 6 (1958), 401.

(13) H.Herman and M.E.Fine : Trans.Met.Soc.AIME, 224 (1962), 503.

合金の場合と比較しながら検討した。

3 元系合金の時効過程の主な特徴は次のごとくであった。

(1) Cu と Mg を原子%で 1:1 に含む Al-Cu-Mg 系合金で形成される G.P.B. zone は, Al-Cu 2 元系合金における G.P. (1) zone に比較して密度がいちじるしく高く, 成長速度は遅いが, 熱的に安定である。

(2) Al-Cu 2 元系合金に Mg を添加するにつれて, 中間相の析出が促進される。

(3) zone 形成の活性化エネルギーは, 2 元系合金で 0.60 ± 0.05 eV, 3 元系合金では 0.67 ± 0.05 eV であった。したがって, 3 元系合金における zone 形成も焼入空孔の助けをかりた溶質原子の拡散に支配されているものと考えられる。

(4) 3 元系合金での zone 形成に伴う電気抵抗の変化は,

2 元系合金におけるように, 極大値をとった後急速に減少するような変化を示さず, 極大値に達した後はほとんど変化しない。

(5) 520°C より焼入れし, 常温時効した試料を電顕で観察すると, 直径 $1000 \text{ \AA}$ 程度の高密度の転位ループが観察される。このループは 30°C 時効の場合, 6 時間迄は成長するがその後 1 ヶ月時効しても変化しない。この転位ループから計算した焼入空孔濃度は 4×10^{-4} であった。

(6) 焼入空孔の消滅が大きな転位ループを形成することに対応して, 3 元系合金では Al-Cu 2 元系合金で認められる slow reaction の過程が存在しない。

(7) 常温時効における 3 元系合金の zone 形成に伴う抵抗変化速度は, 2 元系合金のように単調減少とはならず, 時間の経過と共に増加する場合もあり, 複雑な機構の介在を予想させる。