Al-4%Cu 合金における復元現象

浅野 和彦* 平野 賢一**

Kazuhiko Asano and Ken-ichi Hirano: Reversion Phenomena in an Aluminium-4% Copper Alloy. Reversion characteristics in an aluminium-4% copper alloy has been investigated by means of electrical resistivity measurement and tensile tests. Electric resistivity is decreased by the reversion heat-treatments if it is higher than the value of the as-quenched specimen before reversion, and *vice versa*. The strength, on the other hand, is decreased monotonically by the treatments. It has been concluded that the resolution of the G.P. zones is responsible for these changes.

It has been found that the minimum temperature, T_{GP} , is necessary for complete reversion and that the longer is the ageing time and the higher is the ageing temperature, the higher is T_{GP} . These characteristics are successfully explained in terms of the stability of the G.P. zones. It can be also shown that rather complicated reversion phenomena in the literatures are fully interpreted by considering the change in the stability of the G.P. zones with the ageing time and temperature. It has been found that the possible highest ageing temperature to form the G.P. zones is as high as 275°C.

The diffusion processes during the reversion have been discussed and it has been shown that the reversion is rate-controlled by the diffusion of copper atoms in the matrix. The activation energy of the reversion after the excess vacancies are annealed-out has been determined to be about 30 kcal/mol.

(Received December 3, 1970)

I. 緒 言

復元現象は G.P. ゾーンの主要な特性の一つである熱力学的安定性と密接に関連した現象であり、いわゆる低温時効と高温時効とが互いに独立な過程であって、G.P. ゾーンが必ずしも析出相の核として生成されるものでないことを示す有力な証拠であると考えられている⁽¹⁾。G.P. ゾーンの復元の機構に関して従来から、析出核生成の場合と同様の、臨界核説と準安定状態図説とが主張されているが、詳細な研究は少ないようである。著者ら⁽²⁾は Al-20% Ag 合金の復元挙動を電気抵抗測定および引張り試験によって調べ、それが後者の説によって十分に説明できることを示した。本研究は同様な実験を Al-4% Cu 合金について行なったものであるが、この合金の復元挙動は Al-20% Ag 合金の場合と若干異なった特長を示すことが確かめられた。

ところで、Gayler⁽³⁾は G.P. ゾーンが X 線的に発見される以前に、室温で時効硬化した Al-4% Cu 合金が復元現象を示すことを見出したが、この挙動はその後多くの実験によって確認されている^{(4)~(6)}。後に Gerold⁽⁷⁾は X 線観察によって Al-Cu 合金における復元が G.P. ゾーンの消滅によってひきおこされる現象であることを明らかにした。

復元のための熱力学的条件について詳細なことはわかっていないが、Meijering⁽⁸⁾は Al に対する Cu の溶解熱の実測値を用いて G.P. ゾーンの自由エネルギーに対する表式を導き、ゾーンが準安定に存在できる上限温度(復元温度)を決定した。それによれば、Al-4% Cu 合金における G.P. ゾーンの復元温度は約 390°C であり、通常復元が観察される温度、200°C、に比べて著しく高い。しかし、Hirano ら⁽⁹⁾は熱測定の結果に基づいて、G.P. ゾーンの安定性が時効条件に依存し、270°C で時効した Al-4% Cu 合金において生成される G.P. ゾーンは 360°C までは完全には復元しないことを示している。一方、Baur⁽¹⁰⁾は G.P. ゾーンの準安定平衡条件を半理論的に導出し、G.P. ゾーンが存在領域を決定した。それによれば、G.P. ゾーンが存在領域はその大きさに依存する。しかし無限に大きい G.P. ゾーンに対する復元温度でさえも約 220°C であり、Meijering の結果とは著しく異なっている。

Beton と Rollason⁽¹¹⁾は室温で 10 日間時効した Al-1.5~4.5% Cu 合金を種々の温度で復元処理した場合、組成によって定まるある温度以上でのみはじめて完全な復元が観察されることを示し、その温度(時効条件には依存しないと考えている)が復元温度であるとして G.P. ゾーンの準安定

* 東北大学大学院，現在：神戸製鋼所中央研究所 (Graduate Student, Tohoku University, Sendai. Present address: Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., Kobe)

** 東北大学工学部 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

(1) A. Guinier: *Solid State Physics*, vol. 9, p. 294, Academic Press, (1959).

(2) 広瀬，浅野，平野：軽金属，**20**(1970)，589.

(3) M. V. L. Gayler: *J. Inst. Metals*, **28**(1922)，213.

(4) W. Köster and K. Kam: *Z. Metallk.*, **30**(1938)，320.

(5) W. Köster and F. Braumann: *Z. Metallk.*, **43**(1952)，193.

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

(7) V. Gerold: *Z. Metallk.*, **45**(1954)，593.

(8) J. L. Meijering: *Rev. Mét.*, **49**(1952)，906.

(9) H. Iwasaki and K. Hirano: *Trans. JIM*, **5**(1964)，162.

(10) R. Baur: *Z. Metallk.*, **57**(1966)，275.

(11) R. Beton and E. C. Rollason: *J. Inst. Metals*, **86**(1957~58)，77.

状態図を決定した。それによれば Al-4% Cu 合金では G.P. ゾーンは 180°C までしか存在できないはずであり、これは Meijering⁽⁸⁾ および Baur⁽¹⁰⁾ の予想のいずれとも著しく異なっている。また Mondolfo⁽¹²⁾ は Al-4% Cu 合金の復元に伴う硬度の低下量は、復元処理の温度が一定であれば、時効時間が長いほど小さくなることを示した。そして、室温にて 5×10^8 時間以上時効した Al-4% Cu 合金は 170°C において全く復元しないと推論している。Mondolfo⁽¹²⁾ はこれを、室温時効中に G.P. ゾーンが θ' 相に転移するためであると解釈している。Prakash と Nijihawan⁽¹³⁾ は Mondolfo と同様な実験を行ない、室温にて約 40000 時間時効した Al-4% Cu 合金の硬度は、170°C で復元処理した場合にはたしかに完全な復元は示さないが、200°C で復元処理した場合には完全に復元することを見出した。彼らはこの事実と、Al-4% Cu 合金を室温で時効した場合に、25000 時間後でも G.P. ゾーン以外の時効生成物が X 線的に検出できないという Hardy ら⁽¹⁴⁾ の結果とに基づいて、Mondolfo⁽¹²⁾ の説に反論している。そして彼らは室温時効硬化に対して G.P. ゾーン以外に凍結空孔から生成された転位ループが寄与しているとし、170°C における復元では G.P. ゾーンが消滅し、また 200°C での復元では転位ループが消滅するという立場で復元量の時効時間依存性を解釈している。しかしながら、以上のような考え方には多くの実験事実と一致しない点がある。これについては後に詳しく検討する。いずれにせよ Al-Cu 合金の G.P. ゾーンの復元挙動およびそれを支配すると考えられる準安定状態図について、確定的なこととはほとんどわかっていないといえる。

復元の速度論的挙動についても不明な点が多い。最近、Shimizu と Kimura⁽¹⁵⁾ は Al-4% Cu 合金を 70°C にて 1000 分時効した後、140°~180°C の各温度で復元処理した場合の電気抵抗の変化を速度論的に解析し、復元のための活性化エネルギーが 1eV であることを示したが、これは Al 中の Cu の拡散のための活性化エネルギー (1.3 eV) より小さい。Shimizu ら⁽¹⁵⁾ はこれを、復元においても凍結空孔の一部が Cu 原子の拡散を促進しているためであると考えた。その場合に空孔が過剰に存続するための方法としてはいくつかの可能性が考えられるが、その中でとくに 2 次欠陥として生成している転位ループの線張力と平衡した分だけ余分な空孔が母相中に存在しているという形式が最も有力であることが示された。しかしながら、凍結空孔がほとんど完全に焼鈍消滅するのに十分な時間だけ時効を行なった後の復元の速度論的研究は全く行なわれていない。

以上のように、G.P. ゾーンの復元については熱力学的な面のみならず速度論的にも問題が多く残されている。本研究は G.P. ゾーンの安定性を考慮しながら、Al-4% Cu 合金の復元挙動を調べ、その機構を明らかにすることを目的として行なったものである。

II. 実験方法

Al-4.0 wt% Cu 合金は 99.99% Al と 99.999% Cu を黒鉛ルツボ中にて大気溶解し、金型に鋳造して作製した。鋳塊は 540°C にて 7 日間均一化焼鈍後、冷間スエージと 500°C での中間焼鈍をくりかえしながら、最終的に直径 1 mm (引張り試験用) または 0.45 mm (電気抵抗測定用) の線とした。線材試料は 540°C で 30 分溶体化処理後、0°C の水中に投入焼入れて、5 秒後に液体窒素に浸漬した。時効および復元のための熱処理はシリコン油浴 (40°~160°C) または硝酸塩浴 (170°~280°C) 中で行ない、浴はいずれも激しく攪拌した。

電気抵抗は 2 台の直流電位差計を用いた通常の方法により液体窒素中で測定した。液体窒素の温度変動に伴う抵抗変化はダミー試料を用いて補正した。

引張り試験は室温で行なった。用いたゲージ長さは 50 mm、クロス・ヘッド・スピードは 1 mm/min であった。

III. 実験結果

1. 時効特性

復元処理前の時効状態を知るために、はじめに電気抵抗および 0.2% 耐力による時効曲線を求めた。Fig. 1 は 40°, 130° および 190°C にて時効した場合の電気抵抗変化を示す。ただし電気抵抗は焼入れ直後の値に対する変化率 (%) で示してある。40°C で時効する場合、抵抗ははじめ増加し、約 13 分後に極大に達した後減少する。一方、190°C で時効する場合抵抗はごく短時間内に一たん減少した後、2000 秒まで、実験誤差の範囲内で一定値を保つ。時効初期の急速な抵抗減少に対応して強度も減少する (Fig. 2)。これらのことからこの減少は焼入れ中に生成された小さなクラ

Fig. 1 Resistivity ageing curves of Al-4% Cu alloy at 40°, 130° and 190°C

- (12) L.F. Mondolfo : Trans. Met. Soc. AIME, **215** (1959), 283.
- (13) V. Prakash and R.B. Nijihawan : J. Inst. Metals, **94** (1966), 180.
- (14) H.K. Hardy and T.J. Heal : *Progress in Metal Physics*, vol. 5, p. 143, Pergamon Press, (1955).
- (15) H. Shimizu and H. Kimura : Mater. Sci. Eng., **5** (1969~70), 127.

Fig. 2 Strength ageing curves of Al-4% Cu alloy at 130° and 200°C. Hardness ageing curve obtained by Silcock et al. is also shown for comparison

スターが復元消滅することによると考えられる。2000 秒以後の大きな抵抗減少は θ'' 相の生成に起因すると考えられる。130°C で時効した場合には時効初期の急激な減少はほとんど認められず、抵抗は単調に減少するだけである。

Fig. 2 は 130°C および 200°C で時効した場合の強度 (0.2 % 耐力) の変化を示す。参考のため、Hardy ら⁽¹⁶⁾による硬度の時効曲線も示してある。強度は硬度とは対象的にごく短時間で著しく急速に上昇する。その後、5~100 時間にわたってはほぼ一定値をとり、後再び増大する。強度の最初の上昇は凍結空孔の助けをかりた急速なクラスタリングの結果によると考えられる。100 時間以後の強度の大きな上昇は θ'' 相の生成によることがわかる。200°C で時効した場合強度は最初の 5 秒まで減少し、その後はほぼ一定値をとる。これは 190°C で時効した場合の電気抵抗の急激な減少に対応するものであり、焼入れ中に生成したクラスタの消滅によると考えられる。したがって、200°C にて 5 秒間熱処理した場合には合金はほぼ完全に一樣な固溶体状態になっていると考えられるので、以後、この時の強度 (8 kg/mm²) を完全復元時の強度レベルとして参照することにする。

2. 復元特性

40°C にて 15 分および 130°C にて 22 時間時効した合金について復元実験を行なった。さらに、復元と G.P. ゾーンの安定性の関係を検討するために、130°C で 10 および 100 時間または 160°C で 10 時間時効した試料の復元に伴う強度の変化も調べた。

(1) 電気抵抗測定

40°C にて 15 分および 130°C にて 22 時間時効した Al-4 % Cu 合金をそれぞれ 100°~160°C および 160°~280°C の

各温度で復元処理した場合の電気抵抗復元曲線の一部を Fig. 3 に示す。40°C で時効した後の復元処理において、電気抵抗は単調に減少する。長時間後、電気抵抗は復元処理温度 T_R によらず一定の値に近づく。焼入れ直後の電気抵抗値は Fig. 3 において約 -10% のレベルにあり、復元によってこのレベルをこえて電気抵抗が減少する。したがって、この復元曲線のうちの段階まで実際の G.P. ゾーンの復元に対応するかはわからないが、長時間側に到達される一定の電気抵抗レベルが完全に復元した状態、すなわち、均一な固溶体に対応していると考えられる。焼入れ後と復元後の電気抵抗の値は一致していないが、この差はすでに示したように、焼入れ中に生成されるクラスタに起因すると考えられる。これは引張り試験の結果からも確かめられた。

130°C で時効した後の復元による電気抵抗変化は Fig. 3 に示したように、はじめ増加し、極大を経て減少する。極大における電気抵抗の増加量は T_R が高いほど大きく、逆に極大に達するまでの時間 (t_m) は短くなる。しかし、40°C で時効した場合と同様、復元によって電気抵抗は焼入れ直後のレベルにはもどらない (焼入れ直後の電気抵抗値は Fig. 3 のスケールでは約 +11% のところにある)。なお 220°~280°C における電気抵抗の最大増加高には大きな差はなかった。

Fig. 3 Resistivity reversion curves of Al-4% Cu alloy aged (a) for 22 hr at 130°C and (b) for 15 min at 40°C

(2) 引張り試験

復元に伴う諸性質の変化のうち最も顕著なものの一つに合金の強度 (硬度) の変化がある。Fig. 4 は 130°C にて 22 時間時効後、160°~280°C にて復元処理した場合の強度変化を示す。いずれの場合も強度 (0.2% 耐力) は単調に減少する。各温度でさらに長時間時効すれば強度は再び増加することが確かめられた。強度の低下量は T_R が高いほど大き

(16) J.M.Silcock, H.K.Hardy and T.J.Heal: J.Inst. Metals, 82 (1953~54), 239.

く、また最低値に達するまでの時間(t_m)は著しく短くなる。この挙動は電気抵抗変化とよく一致している。復元によって到達する最低強度値は、 $T_R \geq 200^\circ\text{C}$ では焼入れ直後の値よりも低く、とくに T_R が 220°C 以上では完全復元時の値 (8 kg/mm^2) まで低下することがわかる。Fig. 5 は復元による強度の最大低下量, $\Delta\sigma$, と T_R との関係を示す。 $\Delta\sigma$ は T_R とともにはじめ増加するが $T_R = 220^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ ではほぼ一定となり、完全な復元が起こるためにある臨界の T_R が必要であることがわかる。

Fig. 4 Strength reversion curves of Al-4% Cu alloy aged at 130°C for 22 hr

Fig. 5 A typical example of $\Delta\sigma$ vs T_R relation

(3) 復元のための活性化エネルギー

Al-Cu 合金においては G.P. ゾーンの生成に伴う電気抵抗変化が次式に従うことが知られている⁽¹⁷⁾。

$$(1/\rho_0) \cdot d\rho_t/dt = a/(b+t) \quad (1)$$

ただし、 ρ_0 および ρ_t は焼入れ直後および時効時間 t における電気抵抗値である。 a および b は温度によって定まる定数であり、 a/b は電気抵抗変化の初速度を表わし、次式で与えられる。

$$a/b = A \exp(-Q_F/kT_A) \quad (2)$$

ここで、 A は定数、 Q_F は G.P. ゾーン生成のための活性化エネルギー、 T_A は時効温度、 k は Boltzmann 定数である。

(1) 式から、

$$\rho_0 \cdot dt/d\rho_t = (b/a) + t/a \quad (3)$$

が得られるから、左辺を t に対してプロットすれば直線が得られ、 $t=0$ における縦軸の切欠から、逆初速度 b/a が求まる。さらに、(2) 式から、 $\ln b/a$ を T_A に対して描けばその傾きから Q_F を求めることができる。

Fig. 6 は 40°C で時効した合金の電気抵抗の復元曲線 (Fig. 3(b)) に (3) 式を適用 (この場合には (2) 式の T_A および Q_F はそれぞれ復元処理温度 T_R および復元の活性化エネルギー Q で置きかえる) した結果の一部であるが、復元の場合にも (1) 式が成立つことがわかる。ただし、復元の後期の段階では復元曲線は (1) 式を満足しないことが確かめられた。Fig. 6 から求めた b/a を $1/T_R$ に対してプロットした結果、Fig. 7 に示すような直線が得られ、その傾きから復

Fig. 6 Typical examples of $dt/d\Delta\rho$ vs reversion time of Al-4% Cu alloy aged at 40°C for 15 min

Fig. 7 Arrhenius plot of the reciprocal of the initial rate of resistivity change during reversion of Al-4% Cu alloy aged at 40°C for 15 min, the activation energy being determined to be 13.6 kcal/mol

(17) D. Turnbull, H.S. Rosenbaum and H.N. Treafis: Acta Met., 8(1960), 277.

元のためのみかけの活性化エネルギー $Q_R = 13.6 \text{ kcal/mol}$ が得られた。なお 130°C で時効した合金の復元曲線は復元の初期においても (1) 式に従わず、この方法によつては活性化エネルギーを求めることができなかった。

次に引張り試験の結果に基づいて復元の活性化エネルギーを求めてみる。Fig. 4 に示したような復元の際の強度の変化は Johnson-Mehl の式

$$1-x = \exp(-Kt^n) \quad (4)$$

で表わすことができる。(4) 式を変形すれば、

$$\log \ln[1/(1-x)] = \log K + n \log t \quad (5)$$

ここで $x = \Delta\sigma(t)/\Delta\sigma$ は強度の復元率、 $(\Delta\sigma(t))$ は復元時間 t までに低下した強度量、 K は速度定数、 n は定数である。Fig. 4 を (5) 式に従って再プロットした結果を Fig. 8 に示す。 $T_R = 180^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$ に対する強度の復元曲線は Johnson-Mehl の速度式に従うことがわかる。(4) 式中の速度定数 K の対数を $1/T_R$ に対してプロットした結果を Fig. 9 に示す

Fig. 8 Johnson-Mehl plot of the strength reversion curves of Al-4% Cu alloy aged at 130°C for 22 hr

Fig. 9 Arrhenius plot of the rate constant K in the Johnson-Mehl equation, the activation energy being determined to be 28.8 kcal/mol

が、両者は直線関係を示す。この直線の傾きから求めた活性化エネルギーは 28.8 kcal/mol であった。

IV. 考 察

1. G.P. ゾーンの安定性と復元

復元による強度の変化は 130°C にて 10 および 100 時間時効した合金についてもほぼ Fig. 4 の場合と同様であったが、強度の最大減少量 $\Delta\sigma$ は時効時間によって著しく異なる。Fig. 10(a) は 130°C で 10, 22 および 100 時間時効後、 $160^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ の各温度で復元処理した Al-4% Cu 合金の復元率 (最大強度低下量, $\Delta\sigma_{\max}$, に対する $\Delta\sigma$ の比) と復元処理温度 T_R との関係を示す。ただし、 $\Delta\sigma_{\max}$ は時効後の強度値と完全復元時の強度値 (すなわち、焼入れ後、 200°C で 5 秒間加熱したときの値、Fig. 2) との差である。Fig. 10 からわかるように時効温度が一定であっても、時効時間によって、また T_R によって復元率が著しく異なる。例えば

Fig. 10 (a) Relation between $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{\max}$ and reversion temperature in Al-4% Cu alloy aged at 130°C for 10, 22 and 100 hr, respectively. (b) Ageing time dependence of T_{GP} on ageing at 130°C

Al-4% Cu 合金を 130°C にて 10 時間時効した場合、 200°C で完全復元が観察されるが、22 および 100 時間時効した合金では 220°C 以上ではじめて完全な復元が認められる。このことは復元現象が、時効温度、時効時間および復元処理温度を指定しないかぎり、一義的に記述できないことを意味する。そして時効温度が一定であれば、各時効時間に対して、完全復元のための臨界温度、 T_{GP} が存在することがわかる。Fig. 10(b) は、 130°C 時効に対する T_{GP} と時効時間の関係を示す。 T_{GP} は時効時間とともにはじめ増大し、約 25 時間以降はほぼ一定値 (T_c) を示す。 T_c はその時効温度で生成される G.P. ゾーンが存在し得る最上限温度を表

わすと考えられる。このような関係は Hirano と Iwasaki⁽⁹⁾ が Al-4% Cu 合金の比熱測定によって決定した T_M と時効時間との関係とよく一致しており†, G.P. ゾーンの復元がその安定性によって支配されることが結論できる。

T_M が時効温度に依存するという事実⁽⁹⁾ から判断して T_c もまた時効温度の関数であると考えられる。すでに示したように, 130°C 時効に対する T_c は約 220°C である。一方, 160°C で 10 時間時効した合金の強度は, 220°C では完全には復元しないが 240°C では完全に復元することが確かめられ, 160°C 時効に対する T_c は 220°C と 240°C の間にある。Mondolfo⁽¹²⁾ および Prakash ら⁽¹³⁾ によれば, 室温で長時間時効した Al-4% Cu 合金の硬度は 170°C では完全には復元しないが, 190°C では完全に復元する。すなわち, この場合の T_c は 170°C と 190°C の間にあることがわかる。これらの関係を図示すれば Fig. 11 のようになる。 T_c は時効温度に対してほぼ直線関係を有する。この直線は $T_c = T_A$ と約 275°C で一致する。このことは Al-4% Cu 合金における G.P. ゾーンは, 少なくとも 275°C までは存在できることを意味している。

Fig. 11 Ageing temperature dependence of T_c

以上のような G.P. ゾーンの安定性を考慮すれば, Al-Cu 合金における復元に関する種々の観察結果は次のように説明できる: (i) まず Beton と Rollason⁽¹¹⁾ が室温で 10 日間時効した Al-1.5~4.5% Cu 合金の T_{GP} をもって G.P. ゾーンの固溶線温度とみなしたことは, T_{GP} が時効条件に大きく依存する故正しくない。例えば彼らの結果によれば Al-4% Cu 合金の G.P. ゾーンの固溶線温度は 180°C であるが, 130°C で 10 時間時効(この段階では G.P. ゾーン以外の時効生成物は存在しないことが X 線的に確かめられている⁽¹⁰⁾) した合金においてさえ, 180°C では時効硬化量の 70% 程度しか復元しないことが, Fig. 10 からわかる。Beton らが決定した準安定状態図は単に室温で 10 日間時効した段階での G.P. ゾーンにのみ適用できるにすぎない。G.P. ゾーンの準安定状態図は Fig. 11 に示した T_c の最高温度

† 時効して G.P. ゾーンを生成せしめた合金を一定速度で加熱して比熱を測定すると G.P. ゾーンの復元が起こり, それに伴い吸熱ピークを生じる。そのピーク温度 T_M はゾーンの安定性の尺度とみなされる。

(交点に対応する温度) と Cu 濃度との関係から決定されるべきものである。(ii) 一方, Mondolfo⁽¹²⁾ の観察, すなわち復元に伴う硬度の変化量が時効時間とともに減少するという事実は次のように解釈できる。Hirano ら⁽⁹⁾ によれば G.P. ゾーンの安定性は時効時間とともに上昇するから復元処理温度を一定とすれば, 復元量は時効時間が長くなるにつれて小さくなる。したがって Mondolfo が用いた温度(170°C) 以上で復元処理すれば完全復元が認められるはずである。実さいに Prakash ら⁽¹³⁾ は室温時効した Al-4% Cu 合金の硬度は, 170°C では完全に復元しないが 190°C では完全に復元することを示している。なお, 室温時効における T_{GP} の変化は求められていないが, T_{GP} の時効時間による変化が, いわゆる“slow reaction”の活性化エネルギーで決定される速さでおこると仮定すると, T_{GP} が一定値に達するまでの時間 t_c は次式によって計算できる。

$$\ln t_c = -\frac{E}{k} (1/T - 1/T') + \ln t'_c \quad (6)$$

ただし, E は slow reaction の活性化エネルギー (1 eV), k は Boltzmann 定数, T および T' は時効温度, t'_c は時効温度 T' における t_c の値である。 $T=303^\circ\text{K}$, $T'=403^\circ\text{K}$ (130°C) とすれば $t'_c=25$ 時間 (Fig. 10(b) 参照) ゆえ,

$$t_c = 1.8 \times 10^6 \text{ 時間}$$

となる。(iii) Prakash らは復元による硬度変化に対して G.P. ゾーンの他に転位ループの寄与があると考えている。しかし一般にアルミニウム合金における転位ループの硬度への寄与(これは純 Al における急冷硬化に対応すると考えられる)は無視できる程度であり, 170°C と 190°C とで観察された大きな硬度差(ピッカース硬さで約 10)を説明することは困難である。この差は安定性の上昇に伴って, 復元する G.P. ゾーンの量的な変化が起こるとして理解できる。

なお, Mondolfo は時効時間による復元量の減少が, G.P. ゾーンの析出相への連続的の転移の結果であると考えているが, これは Prakash らの結果によって否定され, G.P. ゾーンは析出相と独立な存在であると考えられることができる。

2. 復元の機構について

本研究の結果求められた復元の活性化エネルギーの値を, Al-4% Cu 合金における析出時効の諸反応および Al-Cu 系における拡散のそれとともに Table 1 に示す。40°C

Table 1 Activation energy in Al-Cu system

Reaction	Activation energy (eV)	Ref.
Slow reaction	0.5~1.0	(17)
Fast reaction	0.5	(17)
Reversion	1 ($T_A = 70^\circ\text{C}$) 0.6 ($T_A = 40^\circ\text{C}$) 1.3 ($T_A = 130^\circ\text{C}$)	(15) This work This work
Diffusion	1.3 1.3	(18) (19)

にて 15 分時効した状態では焼入れによって凍結された空孔が何らかの形で残存していると考えられる。したがって復元時の Cu 原子の拡散はこの空孔によって著しく促進され、空孔-Cu 原子複合体の移動が復元を律速することが予想される。Table 1 からわかるように、この場合の活性化エネルギーは fast reaction のそれとよく一致している。Kimura ら⁽¹⁵⁾は 70°C にて 1000 分時効した Al-4% Cu 合金において実さいに過剰空孔が復元に寄与し、したがって活性化エネルギーは復元のどの段階で求めるかによってその値が異なることを明らかにした。そして初速度から求めた活性化エネルギーが、クロス・カット法によって 0.6 および 0.8% だけ電気抵抗が変化する段階で求めた値より小さいことを示した。Fig. 3 に示した結果の場合、40°C 時効後の復元において初速度から求めた活性化エネルギーは 0.58 eV (Table 1) であるが、10% 抵抗減少の段階でクロス・カット法によって計算した値は 0.84 eV であった。すなわち、時効後に過剰空孔が残存している場合の復元は空孔量によって支配され、その活性化エネルギーは復元の各段階によって異なることがわかる。

一方、130°C で 22 時間時効した状態においては、過剰空孔の大部分が消滅してしまっていると考えられ、したがって復元における Cu 原子の拡散は平衡濃度の空孔によって進行すると予想される。Table 1 の値を比較すれば、実さいにこの場合の復元の活性化エネルギーが Al-Cu 系における拡散のそれにはほぼ等しいことがわかる。拡散が平衡濃度の空孔によって起こっていることは次のようにして拡散係数を求めることによって証明することができる。

Fig. 12 に示すように半径が R で一原子層の厚さの G.P. ゾーン(100% Cu を含むとする⁽⁷⁾)が Cu 濃度が C の母相中において、復元によって完全にゾーンが消失するために、回転楕円体の領域に Cu 原子が拡散しなければならないとする。平均 Cu 濃度(原子分率)を C_0 とすれば次式が成立つ。

Fig. 12 Diffusion field of Cu during reversion

$$\frac{3}{2} \left(\frac{R}{r_z} \right)^2 + \left(\frac{a^2 b^2}{r_M^3} - \frac{3}{2} \frac{R^2 r_z}{r_M^3} \right) C = C_0 \quad (7)$$

ここで r_z および r_M はそれぞれゾーン内および母相中での平均原子半径、 a および b は回転楕円体の軸 (Fig. 12 参照) である。今、 r_z および r_M がそれぞれ純 Cu および純 Al の原子半径に等しく、また $C \approx 0$ とする。Hardy ら⁽¹⁶⁾によれば、130°C で 22 時間時効した場合には $R = 50 \text{ \AA}$ ゆえ $r_M = 2.80 \text{ \AA}$, $r_z = 2.55 \text{ \AA}$, $C_0 = 0.017$ (4 wt% Cu に相当) を代入すれば

$$a^2 b = \frac{3}{2} \cdot \frac{\left(\frac{R}{r_z} \right)^2 - \left[\left(\frac{R}{r_z} \right)^2 - \frac{R^2 r_z}{r_M^3} \right] C_0}{\frac{C_0}{r_M^3}} = 7.4 \times 10^5 \text{ \AA}^3 \quad (8)$$

が得られる。 $(a^2 b)^{1/3}$ が拡散距離に等しいとすれば次式によって拡散係数 D を求めることができる。

$$2\sqrt{D t_m} = (7.4 \times 10^5)^{1/3} \quad (9)$$

t_m は Fig. 4 において強度が最低値に達するまでの時間である。(9)式から求めた D の温度依存性を Fig. 13 に示す。Fig. 13 には Al 中の Cu の自己拡散係数⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾も比較のために示した。復元のための拡散係数が Al 中の Cu の拡散係数とほとんど完全に一致し、G.P. ゾーンの復元が平衡濃度の空孔を媒介とした Cu 原子の拡散によって律速されることがわかる。

Fig. 13 Arrhenius plot of the diffusion coefficient of Cu atoms during reversion

V. 結 論

40°C または 130°C にて時効した Al-4% Cu 合金の復元挙動を電気抵抗測定および引張り試験によって調べ、以下の結論を得た。

(18) 藤川, 平野: 軽金属, 20(1970), 267.

(19) M.S. Anand, S.P. Murarka and R.P. Agarwala: J. Appl. Phys., 36(1965), 3860.

(1) 復元に伴い電気抵抗は、もし時効後に焼入れ直後より高いレベルにあれば減少し、逆に低いレベルにあれば増加する。一方、強度は単調に減少する。これらはいずれも G.P. ゾーンの固溶消滅によってもたらされる。

(2) G.P. ゾーンが完全に復元消滅する臨界の温度, T_{GP} , が存在する。 T_{GP} は時効時間が長いほど高いが十分長時間時効すれば時効温度に特有な一定値に達する。これは G.P. ゾーンの安定性によって決まる。

(3) T_{GP} の時効温度依存性から、Al-4% Cu 合金においては、275°C 以下ならば G.P. ゾーンが生成され得ることがわかった。

(4) G.P. ゾーンの復元は、Cu の拡散によって律速され

るが、それに対して過剰空孔が大きな影響をもつ。過剰空孔の消滅後の復元の活性化エネルギーは約 30 kcal/mol であった。

(5) G.P. ゾーンの安定性を考慮すれば従来の多くの結果をよく説明できる。

本研究の結果に関して木村 宏教授(東北大学金属材料研究所)に有益な示唆を戴いた。記して深謝の意を表する。また、秋山憲昭氏(現在神戸製鋼所)には実験の一部を手伝って戴いたことを感謝する。

本研究の一部は軽金属奨学会助成金によって行なわれた。