日本金属学会誌 第 47 巻 第 10 号 (1983) 873-878

急冷凝固した Al-4 mass%Cu-Mn 合金の時効現象*

鈴木 寿** 伊藤 吾朗** 小山 克己***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 10 (1983), pp. 873-878

Aging Phenomena of Rapidly Solidified Al-4 mass%Cu-Mn Alloys

Hisashi Suzuki**, Goroh Itoh** and Katsumi Koyama***

A basic study has been made on the heat-resistance of chill-cast Al-4 mass%Cu-(0-6) mass%Mn alloys, by examining hardness and structural changes mainly at an over-aged state. The cooling rate during solidification was estimated at about $10^3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, and nearly all of Mn atoms seemed to dissolve in the supersaturated solid solution for chill-cast specimens containing Mn up to 4%. It was revealed that softening due to over-aging became markedly suppressed as Mn content increases for specimens pre-treated (homogenized at 793 K for 0.6 ks, water-quenched, aged at 473 K for 60 ks) and then subjected to the over-aging treatment at 623 K. This was attributed to the fact that the number of ternary precipitates formed during over-aging increases with increasing Mn content, and that these precipitates did not easily coarsen due to the low diffusivity of Mn atoms. Alloys containing Mn more than 2% were considered to show superior heat-resistance to that of 2219 alloy. Aging at 473 K for 60 ks without homogenization was a more effective pre-treatment for suppression of softening in high Mn alloys.

(Received May 19, 1983)

Keywords : aluminum-copper-manganese alloys, chill-cast alloys, rapidly solidified alloys, precipitation hardening, precipitate structure, over-aging, softening, heat-resistance

I. 緒 言

Al-6.3 mass%Cu 合金に少量の Mn, Zr, V を添加した 2219 合金は, 固溶 Mn の作用により, 中間相 θ' の成長・粗大化が抑えられるために優れた耐熱性を示すことが分かっている⁽¹⁾⁽²⁾. ところで 3 mass%Cu 以上の Al-Cu-Mn 合金では, 溶体化温度 (約 793 K) における Mn の固溶限は約 0.3 mass% と少量であるが, 凝固時の冷却速度を約 $10^3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ と速くすると, ほぼ 5 mass% の Mn が強制固溶されるといわれる⁽³⁾. したがって急冷凝固法により, 高 Mn の Al-Cu-Mn 合金を調整すれば, 現用の 2219 合金よりも耐熱性の優れる合金が得られ, 工業的にも意義があると思われるが, この点に関しては詳しい報文は見当たらない. よって本研究では, Mn を強制固溶させた Al-Cu-Mn 合金の耐熱性を基礎的に調べる目的で, チル・キャスト法により溶製した Al-4 mass%Cu-(0~6) mass%Mn 合金の主として過時効段階における時効現象を詳しく調べた.

II. 試料および実験方法

高純度素材を用いて Al-4 mass%Cu-(0~6) mass%Mn 合金を大気中で溶解し, $30 \times 60 \times 160 \text{ mm}^3$ の金型に casting

した. 各铸塊 (普通铸塊) の分析値は Table 1 に示す通りで, その組成点を Al-Cu-Mn 3 元状態図⁽⁴⁾中にプロットしたのが Fig. 1 である. 次にこれら铸塊を再溶解し, 溶湯を 1123 K に保持した後, 型温 273 K の銅铸型⁽⁵⁾にチル・キャストして, 1.5, 3.0, 6.0 mm 厚の板状試片を得た.

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%).

Alloys	Cu	Mn
0%Mn	3.85	—
1%Mn	4.01	0.97
2%Mn	4.03	1.85
4%Mn	3.70	3.83
6%Mn	3.92	5.75

普通铸塊およびチル・キャスト試片について, まず光顕組織観察, X線回折による母相の格子定数測定および晶出相の同定, その他 EPMA 分析などを行った. 次にチル・キャスト試片を 793 K で 0.6 ks 均質化処理し, 水焼入れの後, 473 K の等温時効に伴う硬さ (Hv, 荷重 4.9 N) 変化を調べた. 続いて 473 K で 60 ks の時効試片を 623 K で過時効処理し, これに伴う硬さおよび組織変化を詳しく検討

** 東京大学工学部金属材料学科 (Department of Metallurgy and Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

*** 東京大学大学院生 (Graduate Student, The University of Tokyo, Tokyo)

* 1983 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

Fig.1 Aluminum corner of isothermal cross-section of Al-Cu-Mn phase diagram⁽⁴⁾ at 793 K. Specimen compositions are shown in the figure.

した。さらに試片の均質化処理または時効処理を略した場合、それら変化がどのようになるかについても調べ、Mnを強制固溶させた Al-4 mass% Cu-Mn 合金の耐熱性に関する基礎的知見を得ようとした。

III. 実験結果

始めに铸造組織を調べ、Fig. 2 に 4%Mn 合金の例を示した。(a)~(c)はチル・キャスト試片の組織であり、(d)は普通鋳塊組織である。1.5 mm 厚試片では、 α 相がデンドライト状に生じ、第 2 相は最終凝固部にわずかに認められるが、試片厚の増加とともに、針状ないし矩形状の化合物が初晶として生じるようになる。そしてこれら化合物およびデンドライト・セルの寸法は試片厚とともに増加する。すなわち厚肉試片ほど凝固時の冷却速度が遅くなっていることが明らかであり、デンドライト・セル寸法から 1.5 mm 厚試片の冷却速度を見積もる⁽⁶⁾と、それは約 $10^3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ となる。1.5 mm 厚試片に生じた第 2 相を X 線回折により調べたところ、第 2 相は $\theta (\text{CuAl}_2)$, $T (\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{Al}_{20})$, MnAl_6 のいずれでもなかった。これよりこの場合の第 2 相は準安定相(後述)と考えられた。厚さが 3.0 mm 以上になると普通鋳塊の場合も同様、 MnAl_6 と θ が検出されたが、平衡相 T は見られなかった。SEM 観察と化合物の EDXS 分析によると、 MnAl_6 は初晶として生じ、 θ は最終凝固部に生じることが分かった。

以上により、以下 1.5 mm 厚試片に注目して研究を進めた。Fig. 3 には母相の格子定数と Mn 添加量 (mol%) との関係を示した。Mn 量が 2 mol% (4 mass%) までは Mn 量とともに格子定数が直線的に減少し、それ以上ではその減少が緩やかとなる。そこで Cu 固溶量と格子定数との関係⁽⁷⁾から、0%Mn 合金の母相中における Cu 固溶量を見積もると、それは添加量 (4%) の 48% となった。次にこの Cu 固溶量が Mn 量に依存しないと、Mn 固溶量と格子

Fig.2 Optical micrographs of Al-4%Cu-4%Mn alloy specimens with the indicated thickness. (a)–(c), cast in a copper mold; (d), cast in an iron mold.

Fig.3 Lattice parameters of α -matrix affected by Mn contents. Specimen thickness is 1.5 mm.

定数の関係⁽⁸⁾⁽⁹⁾から (1~6) %Mn 合金における Mn 固溶量を見積もると、4%Mn 合金までは添加量の約 97% が、6%Mn 合金ではその 77% が母相中に固溶することが分かった。このようなことは、1.5 mm 厚試片の凝固時の冷却速度が約 $10^3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ であったことから、従来の報告⁽³⁾に照らしてほぼ合理的と考えられた。

Fig. 4 にはチル・キャスト状態および 793 K で各時間焼鈍(均質化)後の 4%Mn 合金を、EPMA により線分析した結果を示す。未焼鈍状態では Cu 濃度の分布が極めて不均一であるが、0.6 ks の焼鈍によりそれはほぼ均一化する[†]。

† この結果によると、既述の晶出準安定相は Cu を多量に含む化合物(構造不明)であり、793 K、0.6 ks の焼鈍により分解することが示唆される。上記の焼鈍後に X 線回折を行ったが、準安定相は検出されず、代わって少量の T 相を生じることが確かめられた。

60 ks の長時間焼鈍を行うと Cu, Mn の濃度変動がともに大きくなり、両者のピーク位置が一致するようになる。これは、光顕組織観察と X 線回折の結果から、粗大な T 相の析出によることが確かめられた。T 相の析出量は Fig.1 から予想されるように高 Mn 合金ほど多くなった。

Mn 量を異にする各試片を 793 K で 0.6 ks の均質化処理、水焼入れの後、473 K で等温時効した時の硬さ変化を Fig.5 に示す。Mn 量とともに焼入れ直後の硬さは高くなるが、時効硬化性が低下し、6%Mn 合金ではほとんど硬化しない。これは高 Mn 合金ほど均質化処理時の T 相の析出量が多くなり、その分だけ Cu 固溶量が減少したためと思われる(この場合時効により生じる析出相は後で述べるように、T や T 対応の中間相ではなく θ' である)。4% 以下の低 Mn 合金は 60 ks の時効で最高硬さに達し、その後軟化するが、Mn 添加合金は過時効軟化しにくいことが明らかである。

Fig.4 Results of EPMA line analyses on 4%Mn alloy specimen homogenized at 793 K for the indicated times.

Fig.5 Hardness vs. aging time curves for (0-6)%Mn alloy specimens, homogenized at 793 K for 0.6 ks, quenched into iced-water and then aged at 473 K.

Fig.5 において最高硬さを示した各合金の TEM 組織を Fig.6 に示した。いずれの合金にも $\{100\}_{Al}$ 上に板状相(薄膜を傾斜することにより確認)が認められ、Mn 添加合金では、均質化処理時に生じた粗大な T 相が観察される。1%Mn 合金の組織は 2%Mn 合金のそれとほぼ同様であったので略した。板状相の回折図形の例を 0%Mn, 4%Mn 合金について Fig.7 に示すが、0%Mn 合金では θ' , θ'' が、4%Mn 合金では θ' が生じている。他の Mn 添加合金においても θ' が認められた。これは Fig.1 の平衡状態図からは理解できない現象であるが、473 K 時効時の Mn 原子の拡散が極めて遅い(後述)ために、T または T 対応の中間相を生じず、あたかも Al-Cu 2 元合金と同様の挙動を示したと思われる。なおこの場合は、時効初期にいずれの合金にも転位ループが認められなかったため、 θ' は転位線上に不均一析出したとしてよい⁽¹⁰⁾。

次に 473 K で 60 ks 時効した (0~6)%Mn 合金を 623 K で過時効処理し、これに伴う硬さ変化を調べ Fig.8 を得た。図には比較のため、T6 処理(808 K で 3.6 ks 溶体化

Fig.6 Transmission electron micrographs of (0-6)%Mn alloy specimens aged at 473 K for 60 ks. Foil orientation is $[001]$.

Fig.7 Selected area diffraction patterns of 0% and 4%Mn alloy specimens, corresponding to Fig.6.

処理後、水焼入れし、463 K で 130 ks 時効) を経た 2219 合金 (6.5 mass%Cu-0.3 mass%Mn) の結果を併示した。高 Mn 合金ほど過時効軟化が抑えられるが、その程度は 4%Mn と 6%Mn 合金とではほとんど変わらない。また時効時間が 6 ks 以上では、(2~6)%Mn 合金の方が 2219 合金よりも高硬度となり、本合金の方が耐熱性がより優れることが示唆される。

そこで過時効処理による組織変化を調べた。0.6 ks の過時効処理では、0%Mn 合金において θ'' の復元が認められたが、それ以外の合金ではとくに組織変化は認められなかった。Fig. 9 には (0~4)%Mn 合金を 60 ks 過時効した時の組織を示す。0%Mn 合金では θ' が見られず、粗大な θ のみの組織となるが、(1~4)%Mn 合金では均質化時に生じた粗大な T 相以外に微細な析出相が生じている。この相の密度は Mn 量の増加とともに高くなるので、Fig. 8 において高 Mn 合金ほど過時効しにくかったのは、この相の析出によると思われた。ここでこの相は、電子線回折によると θ' や θ または T 相と明瞭に異なったので、おそらく T 対応の中間相と思われた。以下この相を T' 相と呼ぶことにするが、2%Mn, 4%Mn 合金における T' 相の分布は、Fig. 6 に示した過時効前の θ' の分布と類似しており、過

時効時間を 600 ks と長くしても、それはほとんど変化しなかった。このように T' の分布が変化しにくかった結果は Fig. 8 とよく対応する。

次に過時効前の均質化、時効処理のうちいずれか一方ま

Fig. 9 Electron micrographs of (0-4)%Mn alloy specimens over-aged at 623 K for 60 ks.

Fig. 8 Hardness vs. aging time curves during over-aging treatment at 623 K, for specimens aged at 473 K for 60 ks and then step-aged at 623 K. Curve for 2219 alloy T6-treated is referred to.

Fig. 10 Hardness vs. aging time curves during over-aging treatment for 4%Mn alloy specimens. Pre-treatment conditions before over-aging are shown.

(a) Cast $\rightarrow$ Aged $\rightarrow$ 623K (b) Cast $\rightarrow$ 623K (c) Cast $\rightarrow$ Homogenized $\rightarrow$ 623K

Fig. 11 Electron micrographs of specimens aged at 623 K for 60 ks. Refer to Fig. 10.

たは両方を略した場合の過時効 (623 K) 挙動を調べ、Fig. 10 に 4%Mn 合金の例を示した。図には均質化、時効の双方を行った時の結果 (Fig. 8) も破線で示した。これによると時効を行った場合の方が高硬度となり、均質化を行うと時効時間とともに硬さが低下し、これを行わないと 6 ks 以降で硬さが上昇することが分かる。そして時効のみを行った時に最も高硬度となる。

そこで Fig. 10 の各試片について 60 ks 過時効後の TEM 組織を Fig. 11 に示す。(a) と (b) を比較すると、T' の分布密度は時効処理を行うことにより増加することが分かる。(c) と Fig. 9 (4%Mn) を比較しても同様となっている。ここで (a), (b) の場合、写真ではよく分からないが、T' はデンドライト・セル境界に集中して生じ、セル内部にはほとんど見られなかった。これは、既述の Cu の偏析によると思われるが、セル内部において、Mn 原子がなお固溶状態にあることを示唆する。

IV. 考 察

本研究によると、まず 1.5 mm 厚のチル・キャスト試片では、約 4% までの添加 Mn が強制固溶され、一方 Cu は偏析しその固溶量が低下したが、その偏析は均質化により緩和されることが示された。そこで 1.5 mm 厚試片を均質化処理後、473 K で 60 ks の時効を行い、過時効処理 (623 K) したところ、高 Mn 合金ほど析出相の分布が高密度・微細に保たれ、軟化しにくいことが明らかになった。さらに過時効前の均質化、時効処理の影響を検討した結果、473 K、60 ks の時効が過時効軟化を抑えるのに最も有効であることなどが分かった。

そこで以下これらの諸結果について考察するが、1.5 mm 厚試片 (冷却速度、約 $10^3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$) で約 4% までの Mn が強制固溶した事実は、市川らの結果⁽³⁾とはほぼ一致するものであり、既述のように、とくに問題はないと思う。Al-Cu-Mn 系では本結果と同様 Cu が偏析することが知られている⁽³⁾が、均質化によって偏析が緩和された理由については次のように考えられる。Fig. 1 によれば、例えば 4%Mn 合金は 793 K で ($\alpha + \text{T}$) 2 相合金であるので、均質化により T 相を多量に析出すべきであるが、Fig. 6, Fig. 9 によると T 相の密度は低く、その析出量は少ない。これは以下に述べるように Mn 原子の拡散が遅いためとしてよく、したがって主として Cu 原子が拡散・移動し、上記偏析が緩和されたと考えられた。

Table 2 には Cu, Mn 原子の不純物拡散データ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾をもとに、拡散係数 (D) および拡散距離 ($\sqrt{Dt}$, t は時間) を各熱処理条件の場合について示した。793 K、0.6 ks の均質化処理時の Cu の $\sqrt{Dt}$ は、Fig. 2 に示したデンドライト・セル寸法 (約 $5 \mu\text{m}$) より大となるが、Mn の $\sqrt{Dt}$ はその 1/20 程度となる。低温になると Mn 原子の D は著しく減少し、473 K、60 ks では Mn の $\sqrt{Dt}$ は 1 原子間隔以下となることが分かる。

次に過時効抑制効果が Mn 量とともに著しくなったのは、一応予想通りであったが、本結果は Al-Cu 系合金の耐熱性向上につながる重要な知見となろう。ところで固溶 Mn による過時効抑制効果は、既報⁽²⁾の結果によると、固溶 Mn が θ' の成長を抑制するためであった。しかし本研究では過時効状態での組織は T' 主体の組織となり (Fig. 9 参照)、主として T' 相が微細に分散することにより過時効軟化が抑えられた。ここで T' が微細分散するのは、固溶 Mn 量の増加により T' の核生成が容易となったためであり、T' がほとんど粗大化しなかったのは、いうまでもなく T' 中に拡散の遅い Mn が含まれるためとしてよい。

さて Mn 量が (4~6)% の場合、軟化挙動がほとんど同様となったのは、4%Mn 以上では Mn が十分に強制固溶されないこと (Fig. 3) と、均質化処理時の粗大 T 相の析出量が高 Mn 合金ほど増加し、母相中の Mn 濃度が低下し、結局 (4~6)% Mn 合金の場合、固溶 Mn 量がほぼ同量になるためではないかと思われた。したがって多量の Mn を添加する場合は、凝固時の冷却速度を高め、さらには均質化を略して時効すると好結果が得られるであろう。事実、均質化処理の省略を検討した結果は、4%Mn 合金の場合であったが、その通りとなっていた。

ところで均質化の有無にかかわらず、473 K で 60 ks の時効により T' が微細化された事実 (Fig. 9, Fig. 11)、および 2%Mn、4%Mn 合金における T' の分布が過時効処理前の θ' の分布に類似した結果 (Fig. 6, Fig. 9) は、T' が θ' と何らかの関係をもって析出したこと⁽²⁾を示唆するが、ここではこれ以上詳しいことは分からなかった。今後検討の予定である。

V. 結 論

Mn を強制固溶させた Al-4 mass%Cu-Mn 合金の耐熱性を基礎的に調べる目的で、1.5 mm 厚のチル・キャスト試片 (凝固時の冷却速度、約 $10^3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$) の主として過時効

Table 2 Diffusion coefficient (D) and diffusion distance ($\sqrt{Dt}$, t : time) of Cu and Mn atoms in aluminum under the indicated heat-treatment conditions, calculated from impurity diffusion data⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.

Element	473 K, 60 ks		623 K, 60 ks		793 K, 0.6 ks	
	$D/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\sqrt{Dt}/\mu\text{m}$	$D/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\sqrt{Dt}/\mu\text{m}$	$D/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\sqrt{Dt}/\mu\text{m}$
Cu	1.83×10^{-19}	1.05×10^{-1}	4.09×10^{-16}	4.96	7.53×10^{-14}	6.75
Mn	3.35×10^{-26}	4.48×10^{-5}	2.12×10^{-20}	3.57×10^{-2}	1.37×10^{-16}	2.86×10^{-1}

段階における時効現象を詳しく検討した。その結果、まず 793 K で 0.6 ks の均質化処理、473 K で 60 ks の時効を経て 623 K で過時効処理したところ、高 Mn 合金ほど高密度に 3 元系の析出相を生じ、この相の成長が著しく遅れるため、結果的に過時効軟化は Mn 量の増加とともに著しく抑制されることが明らかとなった。また Mn 量が 2% 以上の合金では、T6 処理を経た 2219 合金よりも軟化しにくいことが示された。さらに高 Mn 合金について過時効前の熱処理の影響を調べた結果、473 K で 60 ks の時効が軟化抑制に最も有効となった。

文 献

- (1) V. Willig and M. Von Heimendahl : Z. Metallk., **70** (1979), 674.
- (2) 菅野幹宏, 鈴木 寿, 叶野 治: 軽金属, **30** (1980), 684.
- (3) 市川理衛, 大橋照男: 軽金属, **16** (1966), 25.
- (4) M. K. B. Day and H. W. L. Phillips : J. Inst. Metals, **74** (1947~48), 33.
- (5) 間瀬 博, 中山 豊: 軽金属, **32** (1982), 458.
- (6) H. Matyja, B. C. Giessen and N. J. Grant : J. Inst. Metals, **96** (1968), 30.
- (7) H. J. Axon and W. Hume-Rothery : Proc. Roy. Soc., **A193** (1948), 1.
- (8) W. Hofmann : Abhandl. Braunschweig, Wiss. Ges., **1** (1949), 83.
- (9) G. Falkenhagen and W. Hofmann : Z. Metallk., **43** (1952), 69.
- (10) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 叶野 治: 軽金属, **32** (1982), 26.
- (11) M. S. Anand, S. P. Murarka and R. P. Agarwala : J. Appl. Phys., **36** (1975), 3860.
- (12) G. M. Hood and R. J. Schultz : Phil. Mag., **23** (1971), 1479.