

## Al-4% Cu合金の応力下時効

Aging of Al-4% Cu Alloy under uniaxial Stress

長田 和雄\*・梅津 清\*・西川 精一\*

Kazuo NAGATA, Kiyoshi UMEZU and Seiichi NISHIKAWA

## 1. ま え が き

合金中に析出物を形成させてその機械的強度を増加させる研究は、従来から時効硬化と呼ばれ広く実用化されている。この時に現れる析出物はその形、母相との方位関係などその合金系によって異なっているのが一般的である。原則的には、その析出反応は起こり易い方向に進行するものであり、母相との原子的結び付きにできるだけ無理のない状態で析出物は現れてくる。したがって極めて等方的な結晶中で、しかも外部条件が3次的に一樣な場の中ならば球状の析出形態を取ること期待できようが、一般には母相は弾性的にも異方性であり、形成される析出物は母相と異なった固有の結晶構造を持つことが多く、溶質原子と溶媒原子の大きさには差があり、析出物中の溶質濃度は母相のそれと異なるなどの理由によって、その形や方位関係はなかなか予断を許さない。ある場合は球に近い回転楕円体の形で現れ、またある場合は立方形、板状、針状などと種々の形態をとる。またその形は成長の過程に次第に変化する可能性も十分に考えられる。このような析出物がある一定方向に並べて析出させることができたならば、その材料の諸性質に特異な異方性を与えることができる可能性がある。このような考え方は、形状異方性をもった単磁区構造の強磁性析出物を特定方向に並べることによって、特異な磁気異方性を持つ析出型強磁性材料などに応用されている。この場合はいわゆる磁場冷却といわれる熱処理によって、析出物を一方向に並べるを行っている。また一方向凝固によって晶出相を特定方向に並べた材料が、有望な耐熱材料として実用化段階に近いことを聞いている。これらと同一指向で固体合金中での一方向析出によって合金材料の機能化を考え、有限の資源を有効に利用して材料の節約に結びつけるのが本研究の最終目的である。その基礎実験の1つとして、析出型アルミニウム合金の典型的な系と考えられているAl-4% Cu合金を選んだ。その板状析出物を一方向に並べる目的で、一軸方向の応力下での単結晶の時効を行い、その析出様式の変化および形態を電子顕微鏡によって観察を行った。

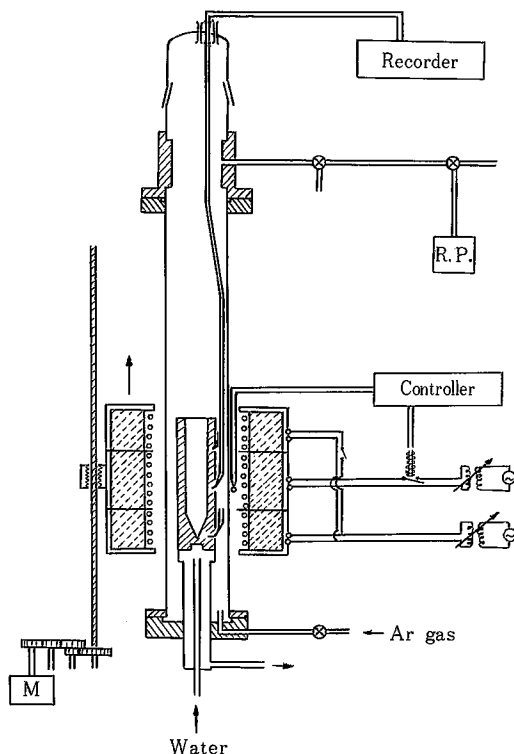
## 2. 試料調製法

単結晶作製法には種々の方法が提唱されているが、歪

\*東京大学生産技術研究所 第4部

み焼鈍法では均質な単結晶は得られるが、この実験条件を満足するような大きさと方位関係が得がたい。また凝固法では大きさと方位関係を満足させることはできるが、Cuの偏析は避けられない。幾つかの実験に失敗の後最終的には一方向凝固法により単結晶を作った。次にその作製法の概略を述べる。

99.99% Alと99.9% Cuを用いてまずAl-31.7% Cuの共晶組成に近い母合金を溶製し、これを用いてAl-4% Cu合金を高純グラファイトるつぼを用いて調製した。この際高温溶湯中へのガス吸収をできるだけ抑えんと共に铸造前の脱ガスを十分に行った。次に内径18mmφの金型に鑄込み一方向凝固用グラファイトるつぼに隙間なく収まるような形状に旋盤で切削し、これを図1に示したような一方向凝固炉を用いて単結晶にした。この炉は第1部片岡助手のものを借用した。



第1図 一方向凝固装置

単結晶はデンドライト状に成長するが、その優先成長方位は純アルミニウムの場合と同様に  $\langle 001 \rangle$  である。デンドライトアーム間隔は合金の均質化処理に重要な役割を果たすものであって、均質化のためにはできるだけアーム間隔が小さい方がよい。このアーム間隔を決定するものは温度勾配  $G$  と凝固速度  $R$  の比  $G/R$  であるが、一般にこの値が大きくなるほどアーム間隔も増加する。アーム間隔が小さく単結晶の得易い条件が理想的であるが、本実験では  $G/R = 4.17$  で試料を作製した。温度勾配  $G$ 、凝固速度  $R$  の測定に用いた測温チャートの一例を図2に示した。実際の凝固挙動には固液界面のごく近傍での温度勾配が重要であるが、本実験では便宜的に図2に示される各測温点①、②、③の間の平均温度勾配を測定することとした。また凝固速度は各測温点が共晶温度  $548^\circ\text{C}$  を通過する時間から計算した。

凝固ままの組織はSE像により写真1に示した。写真中にはEPMAによるCu濃度の分布を示してあるが、デンドライトアーム間には最高共晶組成に近い  $35.2\% \text{Cu}$  の所と  $5.44\% \text{Cu}$  の所があり、デンドライト中心部は  $1.66\% \text{Cu}$  と低濃度を示している。これにより凝固ままの結晶中には、共晶を含む極めて大きい偏析の存在していることがわかる。

この偏析を除去するため  $530^\circ\text{C} \times 350 \text{ h}$  の均質化焼鈍を行ったが、その場合のSE像とEPMAによるCu濃度分布を写真2に示した。極めて均一な濃度分布を示し、 $4.07\% \text{Cu}$  という値を示しているが、化学分析の結果は  $3.9\%$  であった。

以上の結果得られた均一組成の単結晶の結晶方位をラウエ写真により測定し、図3に示すような長手方向が  $[001]$  方向、板面が  $(100)$  面になるようにマルチワイヤカッターを用いて  $0.5 \text{ mm}$  厚の短冊状試料を平行に切り出した。ワイヤカッターの切断による加工層の厚さは約  $30 \mu$  と考えられているが、焼鈍により加工層が多結晶化する事実は認められなかった。また切り出した試料方位の再確認をラウエ法で行ったが、その立方体方位からのずれは  $2^\circ$  以内にあることが判明した。

3. 実験方法

さて Al-Cu 合金過飽和固溶体からの初期析出物はいわゆる  $G\text{-Pzone}$  や  $\theta''$  の名で知られている。これらの擬安定相は Al-Cu 合金の強化に最も関係が深く、溶質



写真1 凝固組織のSE像およびCu線分析結果

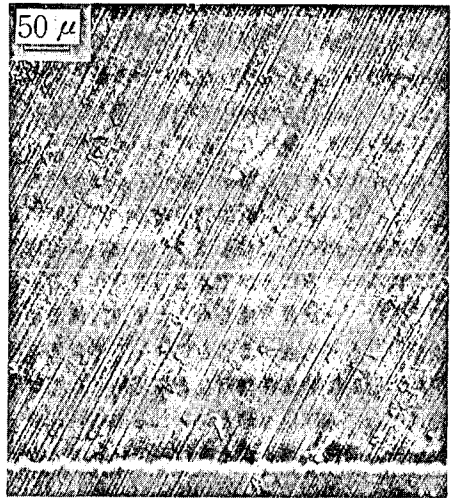
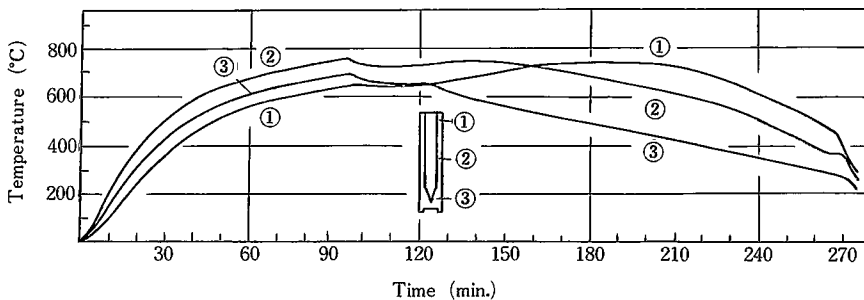
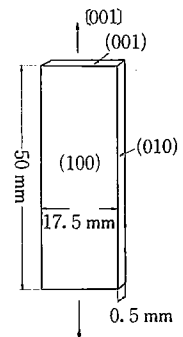


写真2 均質化焼鈍後のSE像およびCu線分析結果



第2図 一方向凝固炉測温記録の一例



第3図 試料寸法および結晶方位

原子 Cu のみよりなる単原子層あるいは数原子層の母相に整合な板状析出物であると一般に認知されている。その板状析出物の板面は  $\{100\}_A$  に平行であるから、析出時に特別な拘束条件がないかぎりには図3に示した試料板面に平行および垂直でいずれも長手方向に平行な2面、すなわち(100)および(010)と、板面に垂直で長手方向にも垂直な(001)の合計3個の等価な面上に現れるはずである。

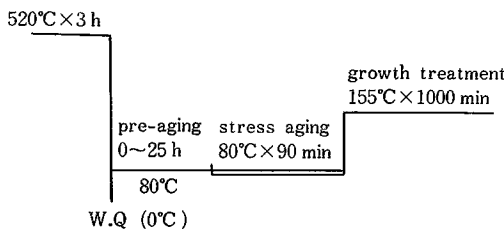
板状析出物を形成する幾つかの合金系において、応力場での析出に優先析出方位の現れることが知られている。

Fe-N<sup>12)</sup>, Ti-H<sup>13)</sup>, Zr-H<sup>4,5)</sup> ではいずれも引張応力場に垂直な板状析出物が優先形成される。また Al-Cu 合金では一部に異論はあるが<sup>6)</sup>, 引張応力に平行な板状析出物が優先的に形成されるという報告がある<sup>7)</sup>。

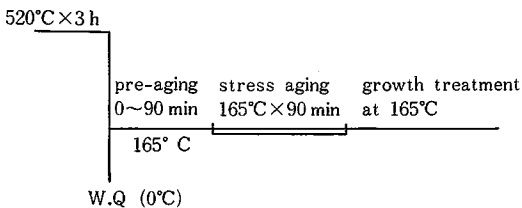
Al-Cu 系においては Al の原子半径に対し Cu の原子半径は約 10.5%ほど小さい。したがって Cu 原子の板状析出物周辺ではその板面に垂直方向にかなり大きい整合圧縮歪が存在するものと考えられている。今図3に示したような試料の軸方向、すなわち [001] 方向に引張応力を負荷するとすれば、これと直交する [100] および [010] 方向にはそれぞれの 1/3 の圧縮応力が発生する。したがって負荷応力緩和の方向に板状析出物が形成されるとすると、(001)面上の析出は押えられ、(100)および(010)面上の析出は促進されることになる。もし [001] 方向に圧縮応力が負荷されれば上と逆の関係になることはいうまでもない。もちろん抑制および促進の程度は応力の大きさに左右されるものと考えられる。

図4に示すような各種熱処理を試料に施し応力下での析出の様子を観察した。負荷応力は時効中にクリーブを起こさぬ範囲の低いレベルで選ぶべきであり、本実験では静的な引張試験の結果を参考として 6.5 kg/mm<sup>2</sup> の引張応力を負荷した。従来の研究<sup>7)</sup> の 73.5 MPa の圧縮応

a)



b)



第4図 熱処理条件

力よりは約 10 MPa ほど低い値である。しかし時効中のクリープの観点よりこの応力レベルについてはもう少し今後検討の必要があるものと考えている。6.5 kg/mm<sup>2</sup> の応力は溶体化ままの Al-4% Cu 合金を 80°C で、静的引張試験を行った場合の 0.2% 耐力値の約 50% である (ただし多結晶試料)。

## 4 実験結果

### 4.1 80°C 時効

80°C の時効では析出相は G-P zone である。この G-P zone の析出段階における負荷応力の影響を調査した。一般にこの段階での G-P zone は小さすぎて高倍率の電顕でもその方位形態は捕えにくい。したがって図4に示したように 155°C 付近での成長処理を行ってから観察した。155°C 加熱で G-P zone の復元が考えられるが、本実験の電気低抗変化での確認では復元量は極めてわずかであることが示されているので、大部分の G-P zone はそのまま成長して  $\theta''$  に移行するものと考えた。

80°C × 90 min の無負荷および応力時効を行い、155°C × 1000 min の成長処理を行った試料の明視野像および制限回折像をそれぞれ写真3および4に示した。図3に示した試料の方位関係に従って述べると、試料面(100)上の板状析出物は観察されにくいので現れていないため、無負荷時効では(010)および(001)上の2つの析出物が観察されているのに対して、負荷時効では(010)上の1つのみである。

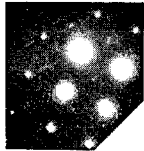
80°C × 10 min の無負荷の予備時効を行って G-P zone を等価な3つの  $\{100\}$  面上に析出させておいて、さらに 80°C × 90 min の負荷時効を行い 155°C で  $\theta''$  に成長させた場合を写真5に示した。この場合も負荷の影響は明瞭に示されている。これは予備時効で準備された G-P zone の負荷時効下での優先成長を意味している。ところが予備時効時間が長くなり 3 h あるいは 25 h となると負荷時効の影響は現れず 2 方向の析出物が現れるようになる。3 h の予備時効の結果を写真6に示した。またこの 80°C 時効の場合の結果を予備時効時間と優先成長度の関係にまとめたのが図5である。図中  $N_{\perp}$  は応力軸に垂直な板状析出物の数、 $N_{\parallel}$  はそれに平行な析出物の数である。 $N_{\perp}/N_{\parallel}$  が 0 の場合は最も優先成長度の高い場合であり、1 の場合が優先成長のない場合に相当する。

### 4.2 165°C 時効

この場合の析出相は最初は G-P zone が多いと考えられるが、時効中に  $\theta''$  が混在してくるものと思われる。その量的関係の正確なチェックは現在のところ困難である。しかし結果的には 80°C 時効の場合と同様に、予備時効時間が短いと負荷時効の影響は現れるが、長くなると優先成長は消失する。消失する予備時効時間も 80°C 時効の場合より短くなる。写真7に 165°C × 10 min の予備



80°C×90 min free aging  
+155°C×1000 min



80°C×90 min stress aging  
+155°C×1000 min

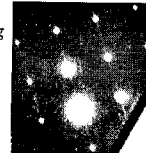


写真3 80°C無負荷時効後155°C成長処理を加えたあとの組織

写真4 80°C応力時効後155°C成長処理を加えたあとの組織



80°C×10 min free aging  
+80°C×90 min stress //  
+155°C×1000 min



写真5 予備時効80°C×10分の影響



80°C×3 hr free aging  
+80°C×90 min stress //  
+155°C×1000 min

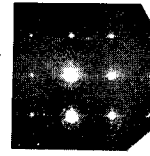


写真6 予備時効80°C×3時間の影響

時効後同じ温度で90 min 負荷時効を行い、最後に同じ温度で31 h 成長処理を行った結果を示した。2つの方向の析出物を認めるが1つが優先している形跡が残っている。

以上の実験によって Al-Cu 系における初期析出物G

- P zone および  $\theta''$  はその板面に垂直な引張応力下では成長し難く、圧縮応力下ではし易いという傾向は確認されたものとする。(本研究結果は1部昭和54年軽金属学会秋期大会で発表された)

終わりに本研究を進めるにあたり、多大のご協力をい

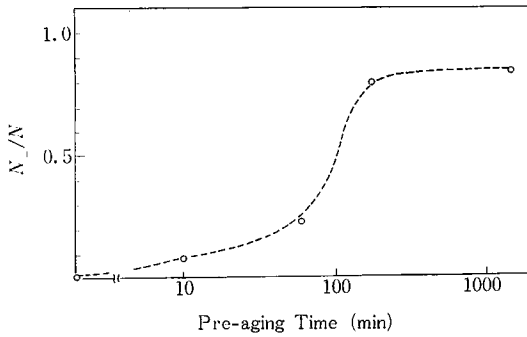


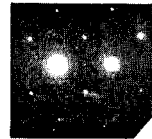
図5 80℃予備時効時間と成長処理後の一方向優先度との関係

ただいた当時大学院生岡部進氏，および当研究所本間研究室の片岡邦郎助手に心から感謝いたします。

(1979年12月27日受理)

参考文献

- 1) Y. Nakada, W. C. Leslie and T. P. Churay: Trans ASM, **60** (1967) 223
- 2) Y. Tanaka, A. Sato and T. Mori: Acta Met., **26** (1978) 529
- 3) M. R. Louthan Jr.: Trans. TMS-AIME, **227** (1963) 1166
- 4) M. R. Louthan Jr. and C. L. Angermann: TMS-AIME, **236** (1966) 221
- 5) D. G. Westlake: Trans. TMS-AIME, **236** (1966) 1229
- 6) W. F. Hosford and S. P. Agrawal: Met. Trans., **6** (1975) 487
- 7) T. Eto, A. Sato and T. Mori: Acta Met., **26** (1978) 499



165℃×10 min free aging  
+165℃×90 min stress  
+165℃×31 hr

写真7 予備時効165℃×10分の影響

正誤表 (2月号)

頁	段	行	種別	正	誤
79	右	↑6	本文	agrees	agree_
83	中央		図面の配置	図4と図5を交換する (ただし、図面の説明文は動かさない)	