

## 8. 展伸用アルミニウム合金 (3) 一時効析出ー

Al-Cu 2 元系 (2000 系合金) に代表される時効硬化型アルミニウム合金では, 時効中に $\alpha$ -Al 母相から微細な溶質クラスタ, GP ゾーン (GP zone), 準安定相 (metastable phase) などが形成され, 最終的に平衡相に変化する. これは, 平衡状態図に基づいた母相から平衡相が直接核生成・成長する機構 (第 3 回及び第 4 回講義の内容) とは異なる. ここでは, Al-Cu 2 元系合金を用いて, その時効析出過程とその機構を熱力学的に説明することを試みる.

### 8.1 時効析出過程

図 8.1 に Al-Cu 合金の 130°C 時効に伴う硬さの変化を示す. 溶体化処理された Al-Cu 合金の硬さは時効時間増加に伴って硬さは増加する. その硬さの増加は Cu 濃度が増加するほど顕著であるが, 3wt%以上のものはおよそ 30 日において最大値を示したのち, 減少する. この硬さの最大値を示す要因は GP ゾーン及び $\theta''$ 相 (GP(2) ゾーン) の形成であり, その後の $\theta'$  相形成によって軟化することがわかる. なお, GP ゾーンの GP は, 本合金における筋状の X 線回折斑点を発見した Guinier 博士と Preston 博士の名前に由来する.

図 8.2 に, Al-4wt%Cu 合金の時効後の組織の透過型電子顕微鏡像を示す. 150 °C/0.5 h 時効後及び 150 °C/3.5 h 時効において{100}面に沿った長さ数十 nm の板状析出物 (GP ゾーン及び $\theta''$ 相) が均一に分散している (図 8.2 (a,b)). この析出物が材料の高強度化に寄与している. さらに時効すると, 長さ数百 nm の板状析出物 ( $\theta'$  相) が認められる (図 8.2 (c,d)).  $\theta'$  相の形成に伴って,  $\alpha$ -Al 母相中の析出密度が減少するため, 硬さは減少する. その後長時間時効すると, 平衡相である  $Al_2Cu$ - $\theta$ 相に変化する. その析出密度は更に低下する. 図 8.3 に, GP ゾーンと $\theta''$ 相 (GP(2)ゾーン) の高分解能電子顕微鏡像と原子構造の模式図を示す. GP ゾーンは Cu の 1 原子層の円板状の形態を持つ (図 8.3 (c)) ため, 基本的には溶質原子の集合体であり, 母相と完全整合である. また,  $\theta''$ 相は Al の 3 原子層を Cu の 2 原子層で挟む構造を持つ (図 8.3 (d)). 両者とも, {100}面上に整合析出している.

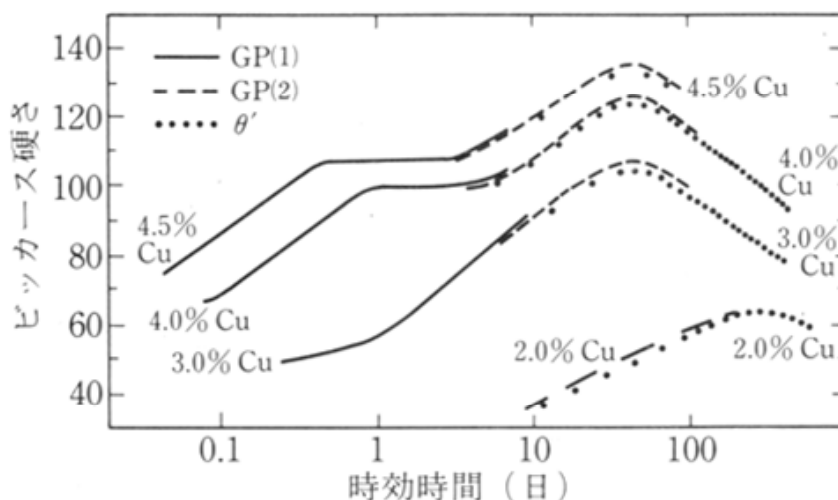


図 8.1 Al-Cu 合金の 130°C 時効に伴う硬さの変化とその機構 [1]

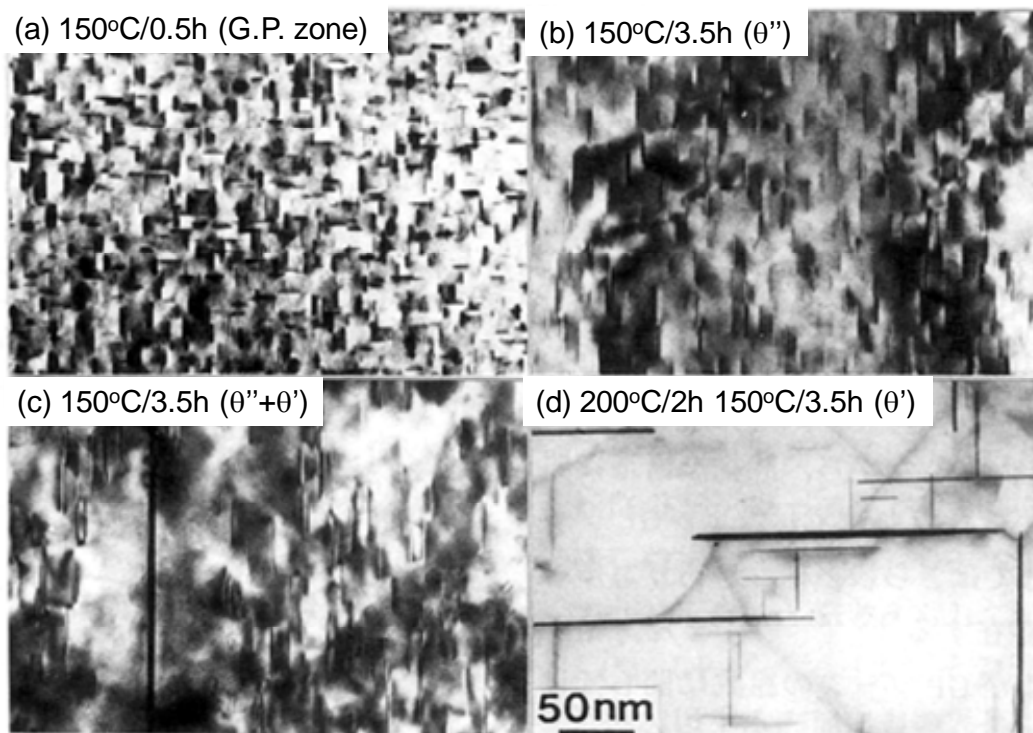


図 8.2 Al-4wt%Cu 合金の時効後の組織の透過型電子顕微鏡像 [1]

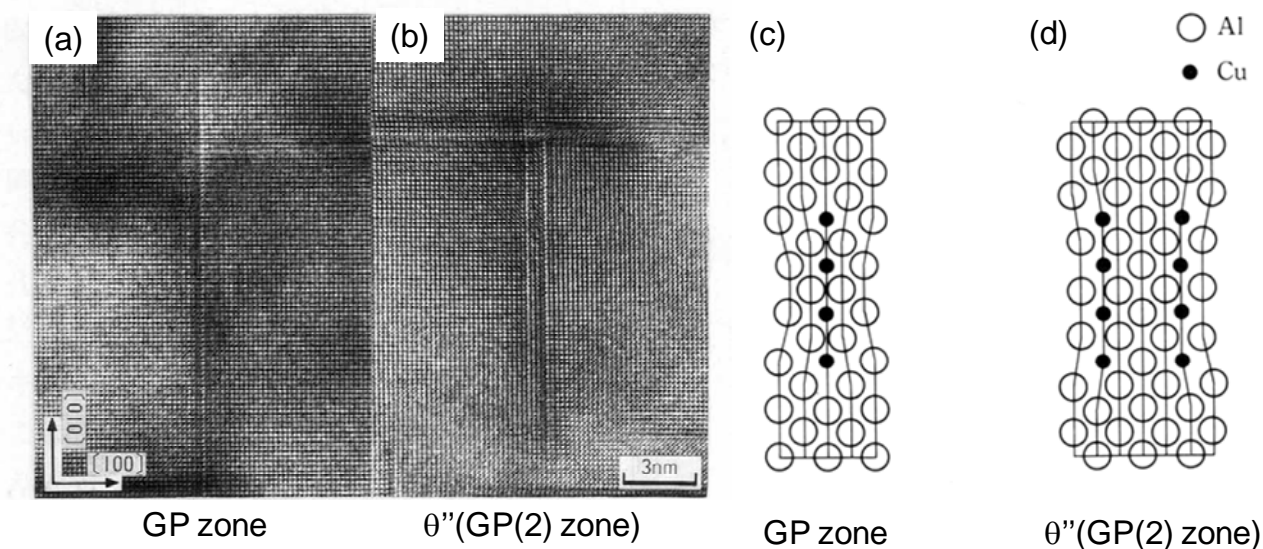


図 8.3 Al-4wt%Cu 合金の GP ゾーンと $\theta''$ 相 (GP(2)ゾーン) の高分解能電子顕微鏡像と原子構造の模式図 [1]

図 8.4 に、 $\alpha$ -Al (fcc) 母相と析出相 ( $\theta''$ 相,  $\theta'$  相及び $\theta$ 相) の結晶構造の模式図を示す.  $\theta'$  相は  $\text{Al}_2\text{Cu}$  の  $c$  軸の長い正方晶であり,  $\{100\}$ 面上に半整合で析出する. また,  $\theta$ 相は  $\text{Al}_2\text{Cu}$  の  $c$  軸の短い正方晶であり,  $\alpha$ -Al (fcc) 母相との界面は非整合である. そのため, 析出物は塊状の形態を示す.

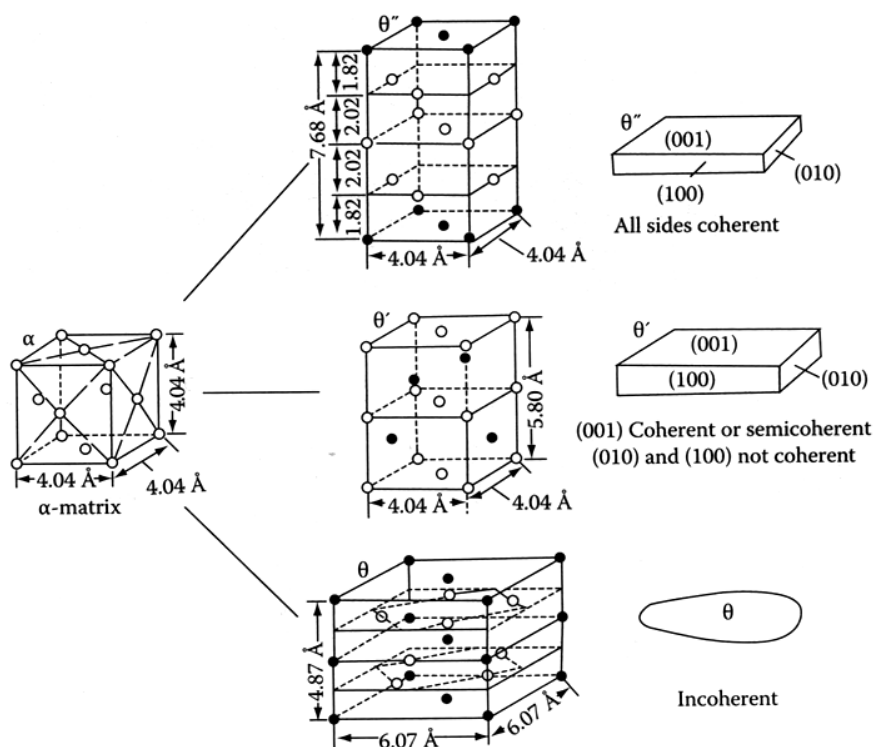


図 8.4  $\alpha$ -Al (fcc) 母相と析出相 ( $\theta''$ 相,  $\theta'$  相及び $\theta$ 相) の結晶構造の模式図 [2]

## 8.2 熱力学を基にした非平衡相の析出

GP ゾーンなど非平衡相（準安定相）の析出は，平衡相の析出同様，熱力学を基に考えることができる．その詳細を以下に示す．

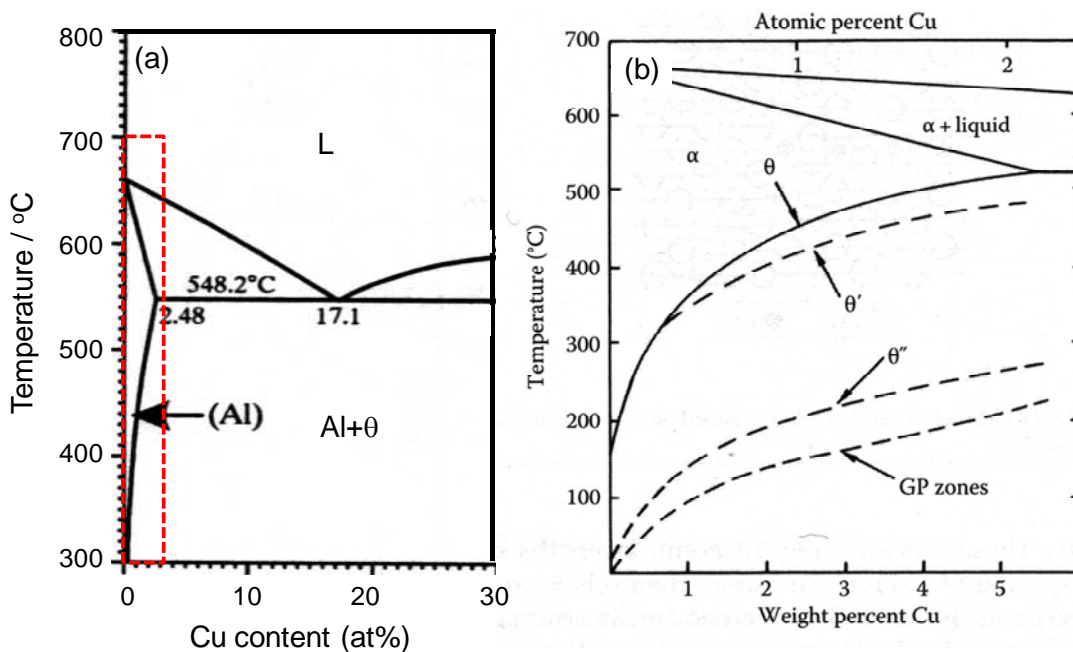
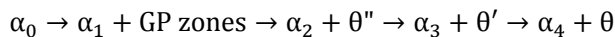


図 8.5 (a) Al-Cu 2 元系状態図 [3]と(b) 非平衡相の溶解度曲線を示した状態図 [2]

図 8.5 に、(a) Al-Cu 2 元系状態図 [3]と(b) 非平衡相の溶解度曲線を示した状態図 [2]を示す。また図 8.6 に、Al-Cu 2 元系における $\alpha$ 母相と各析出相 (GP ゾーン,  $\theta''$ 相,  $\theta'$  相及び $\theta$ 相) の組成-自由エネルギー曲線[2]を示す。このとき、溶体化処理された合金の $\alpha$ -Al 相 (図 8.6 における $\alpha_0$ : 過飽和な Cu を含む  $\alpha$ -Al 母相) の時効による析出過程に伴う相変化は以下ようになる。



過飽和な Cu を固溶した $\alpha$ 相は $\alpha_1$ と GP ゾーンに分解する。この分解の駆動力は  $G_0$  に対応する。GP ゾーンは原子 1 層の構造であるため、 $\alpha$ 母相と同じ fcc 構造とみなし、Al-rich の $\alpha$ 母相 ( $\alpha_1$ ) と Cu-rich の $\alpha$ 相 (GP ゾーン) に分解したと考える。その後、 $\text{Al}_2\text{Cu}$  の組成を有する $\theta''$ 相とより Al-rich 側の $\alpha$ 相 ( $\alpha_2$ ) 相に分解する。 $\alpha$ -Al 母相はより Al-rich になるため、 $\theta''$ 相の体積率 (析出密度) は増大すると考えられる。その駆動力は  $G_1$  に対応する。同様に、 $G_3, G_4$  の駆動力によって、平衡相である $\theta$ 相の生成に到達する。

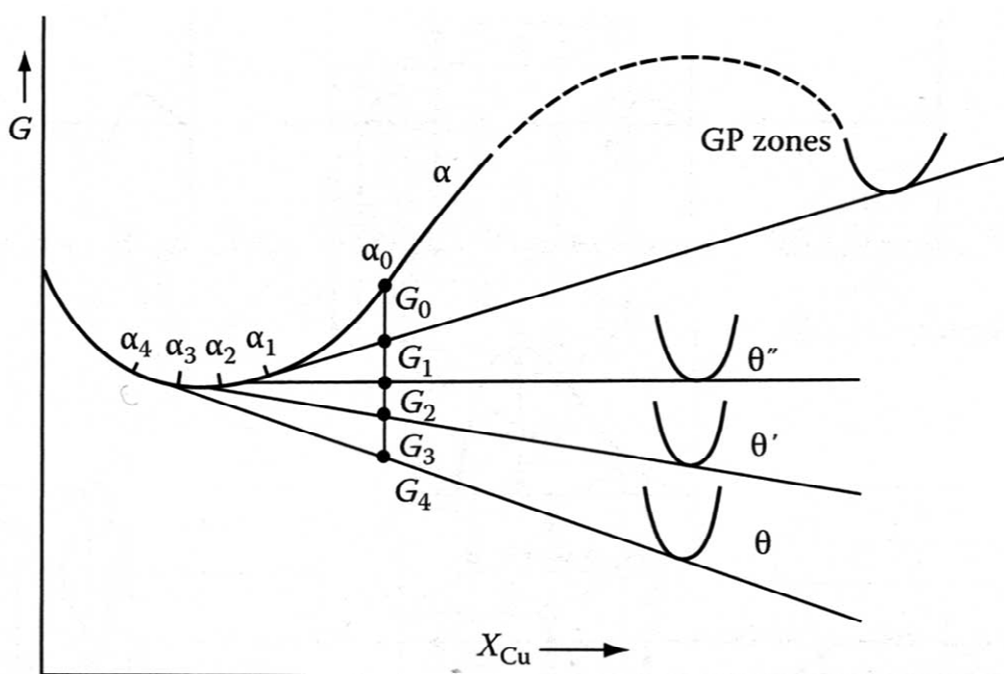


図 8.6 Al-Cu 2 元系における $\alpha$ 母相と各析出相の組成-自由エネルギー曲線[2]

以上のような組成-自由エネルギー曲線による相の分解を理解し、各相 (GP ゾーン,  $\theta''$ 相,  $\theta'$  相及び $\theta$ 相) の析出を速度論的 (第 4 回講義資料参照) に解釈した図を、図 8.7 に示す。このように、非平衡相の溶解度曲線がわかれば、模式的な恒温変態線図を描くことができる。

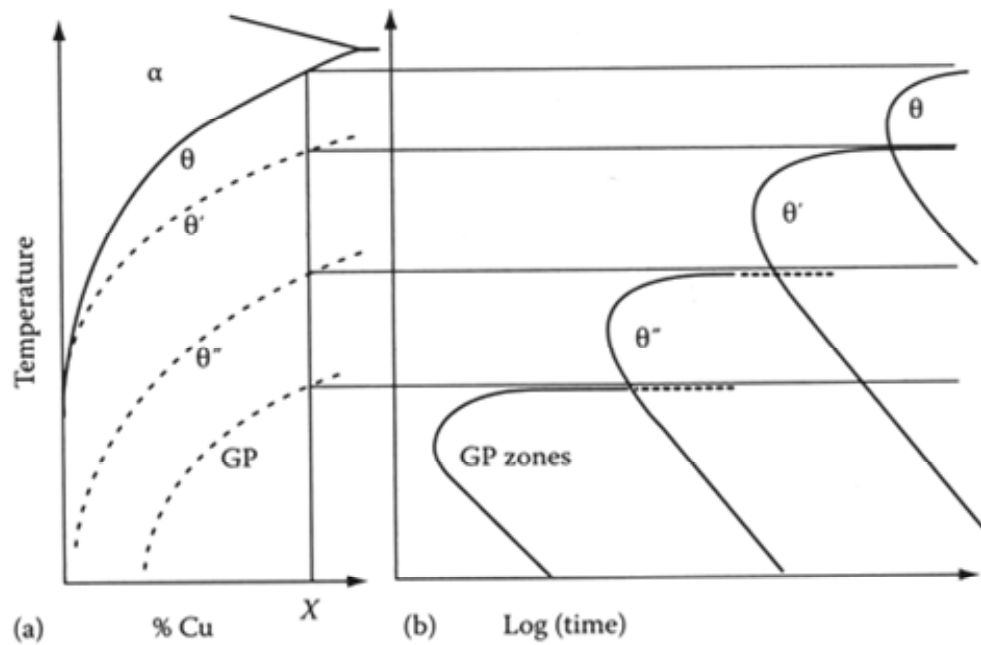


図 8.7 Al-Cu<sub>2</sub> 元系における各相の溶解度曲線と TTT 図 [2]

### 参考図書

- [1] アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会 (1991).
- [2] Phase Transformations in Metals and Alloys 3<sup>rd</sup> edition, David A. Porter, Kenneth E. Easterling and Mohamed Y. Sherif, CRC Press (2009).
- [3] Phase diagrams for Binary Alloys, Hiroaki Okamoto, ASM International (2000).
- [4] アルミニウム合金の強度, 小林俊郎, 内田老鶴圃 (2001).
- [5] 非鉄材料 - 講座・現代の金属学 材料編 5 -, 日本金属学会 (1987).