



# 入門講座

平衡状態図の活用 -7

## アルミニウム合金の状態図と時効析出現象への適用

Phase Diagrams of Aluminum Alloys and their Application to Precipitation Phenomena

廣澤 渉一 横浜国立大学大学院 工学研究院 教授  
 Shoichi Hirosawa

### 1 はじめに

1906年にドイツのWilmが発見した時効硬化現象(図1)<sup>1)</sup>は、後にジュラルミンと名付けられるAl-4.2% Cu (-0.5% Mg)合金を高温から室温の水に焼入れ、そのまま2日間放置したことで見出された。現在であれば、この熱処理が図2のAl-Cu合金状態図中に矢印で示したプロセス(すなわち、溶体化処理、焼入れ、自然時効)に対応することは周知の事実であるが、本来ならばもっと硬さが小さいはずの本合金が、思いがけず硬化されていることに気づいた世紀の大発見であった。その後の研究で、この硬化がGuinier-Preston (GP) ゾーン<sup>2)</sup>の形成によるものであり、さらに室温よりも高い温度で時効(人工時効)すると、 $\theta'$ 相などの中間相も析出して硬化が促進され

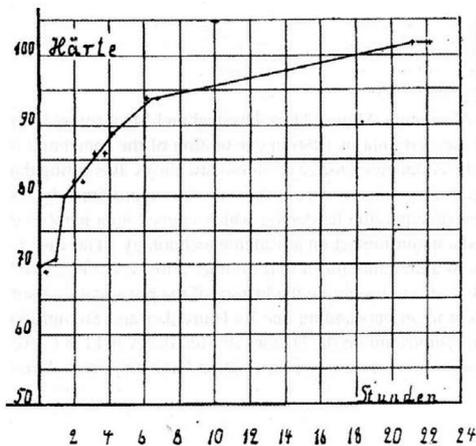


図1 Wilmによって発見された時効硬化現象<sup>1)</sup> 縦軸は硬さ、横軸は時間(日数)を示す

ることが明らかになった<sup>2,3)</sup>。本稿では、アルミニウム合金の強化法の一つである析出強化の事例を紹介し、安定相に至る前に形成する各種準安定相の形成過程や熱的安定性を考える上で重要となる、平衡ならびに準安定状態図の活用法について解説する。

### 2 Al-Cu合金の状態図

Al-Cu合金のAlリッチ側の平衡状態図は、図2に示した典型的な共晶型となっており、Al母相にCuが固溶した $\alpha$ 相とCuAl<sub>2</sub>の化学量論組成で表される $\theta$ 相が平衡する。 $\alpha$ 相中のCuの最大固溶量は共晶温度548°Cで5.65%であり、そのためこれ以下のCu濃度をもつ合金であれば、高温での熱処理(例えば、共晶融解の生じない520-530°C程度での溶体化処理)によって、非平衡共晶相の消失ならびに $\alpha$ 单相化を図ることが

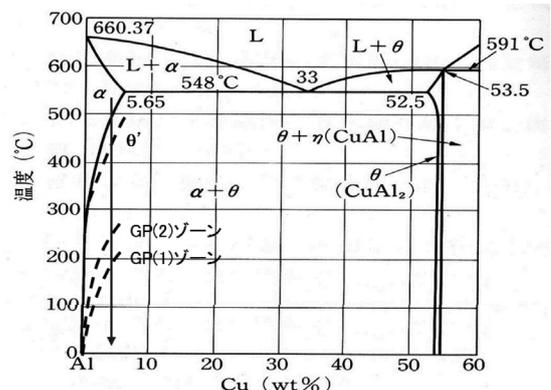


図2 Al-Cu合金平衡状態図(実線)<sup>2)</sup> 準安定状態図<sup>4)</sup>も点線で示す

できる。

一方、図2の破線で示したAl-Cu合金の準安定状態図<sup>4)</sup>も、低温ほどCuの固溶量が低下する時効析出型となっており、高温からの焼入れによって得られた過飽和固溶体から、Cu原子が徐々に排斥(析出)することが示唆される。図3に、Al-(2.0-4.5) % Cu合金を130℃または190℃で時効した際の硬

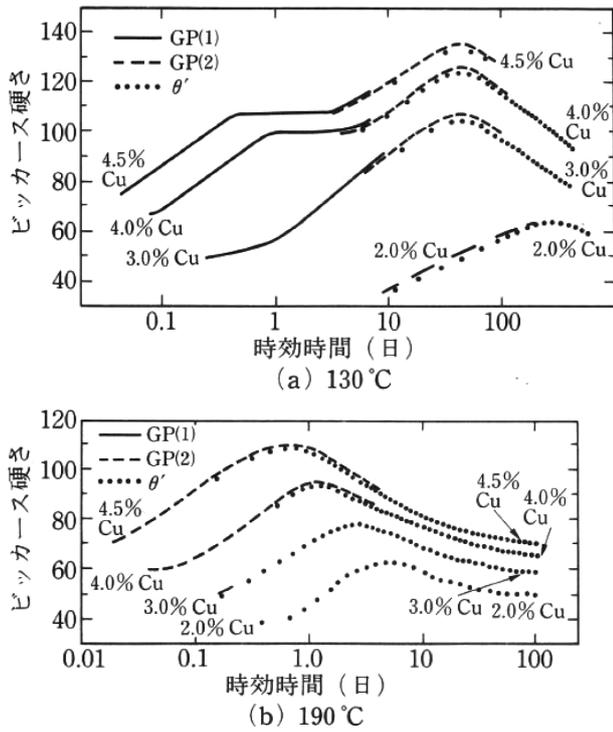
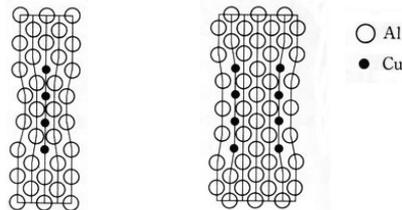
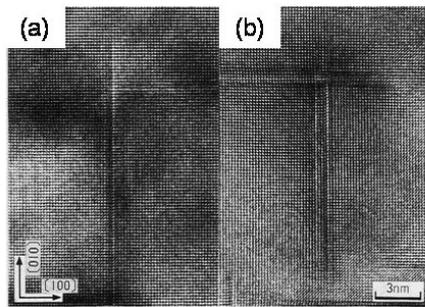


図3 Al-Cu合金の (a) 130℃および (b) 190℃時効に伴う硬さ変化と出現する析出相<sup>5)</sup>



さ変化を示す<sup>5)</sup>。Wilmの行った自然時効の場合(図1)と同様に、時効時間が増加するにつれて顕著に硬さが増加し、例えばAl-4.0% Cu合金を130℃で時効すると、本合金の相分解過程

過飽和固溶体→GP (1) ゾーン→GP (2) ゾーン→θ'→θ ……(1)

の進展に伴って、ピーク硬さでHV128にも達する高強度となることがわかる。ここで、GP (1) ゾーンおよびGP (2) ゾーンとは、母相と整合にCu原子が1層、または間に母相の{200}<sub>α</sub>面を3層はさんでCu原子が2層集合した構造であり、一方θ'相は、CuAl<sub>2</sub>の化学量論組成をもって{100}<sub>α</sub>面上に板状に析出する中間相である(図4)<sup>3)</sup>。そのため、図5に示した各相の時間-温度-相変態(Time-Temperature-Transformation: TTT)線図<sup>6)</sup>を参照することで、いつ、どの相が析出するかを事前に

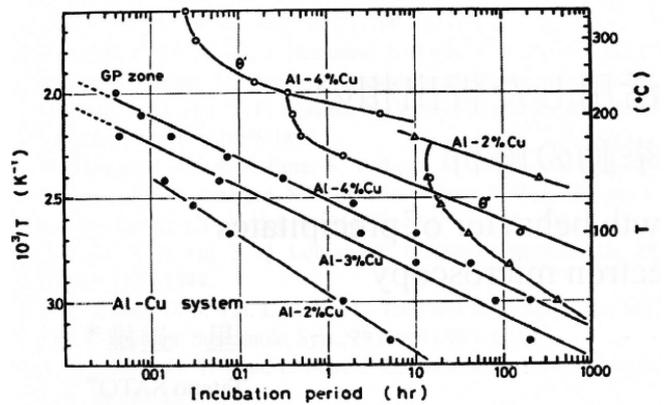


図5 Al-Cu合金のGPゾーンおよびθ'相の析出開始時間を表わすTTT線図<sup>6)</sup>

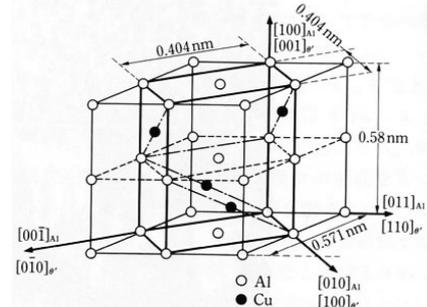
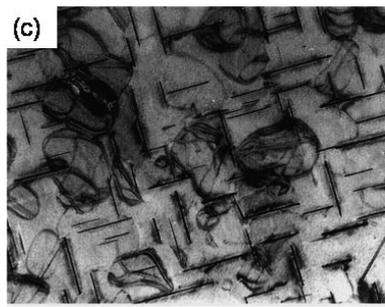


図4 Al-Cu合金の (a) GP (1) ゾーン、(b) GP (2) ゾーンおよび (c) θ'相の透過電顕組織と典型的な構造モデル<sup>3)</sup>

知ることができ、時効処理による析出強化を最大化する最適なCu濃度や時効温度を選択することが可能となる。

### 3 Al-Cu-Mg合金の状態図

前述したジュラルミンを含め、Al-Cu合金にMgを添加すると共晶温度が次第に低温化し、 $L \rightarrow \alpha + \theta + S$ で表される三元共晶組成33.1% Cu、6% Mgで508°Cにまで融点が低下する(図6(a))<sup>7)</sup>。そのため、500°C程度の共晶融解が生じない温度での溶体化処理、焼入れによって、図6(c)に示した $\alpha$ 単相域内のCuおよびMg濃度をもつ過飽和固溶体が得られ、その後の時効処理で準安定相が析出、時効硬化現象を発現するようになる。図6(d)に示した $\alpha$ 単相域の3次元表示からもわかるように、Al-Cu-Mg合金平衡状態図も時効析出型となっており、準安定状態図の報告はないものの、合金のCu/Mg比(重量比)によって2つの相分解過程が単独または同時に進行することが知られている。すなわち、Cu/Mg>8では式(1)で示した $\theta$ 相への反応のみが起こり、一方Cu/Mg<1.5では

過飽和固溶体 $\rightarrow$ GPB(1)ゾーン $\rightarrow$ GPB(2)ゾーン $\rightarrow$ S' $\rightarrow$ S  
 .....(2)

の反応のみが生じる<sup>2)</sup>。そして1.5<Cu/Mg<8では、 $\alpha + \theta + S$ 三相平衡に向かって式(1)、式(2)の競合析出が起こり、析出相の量比もCu/Mg比によって変化する。ここでGPBゾー

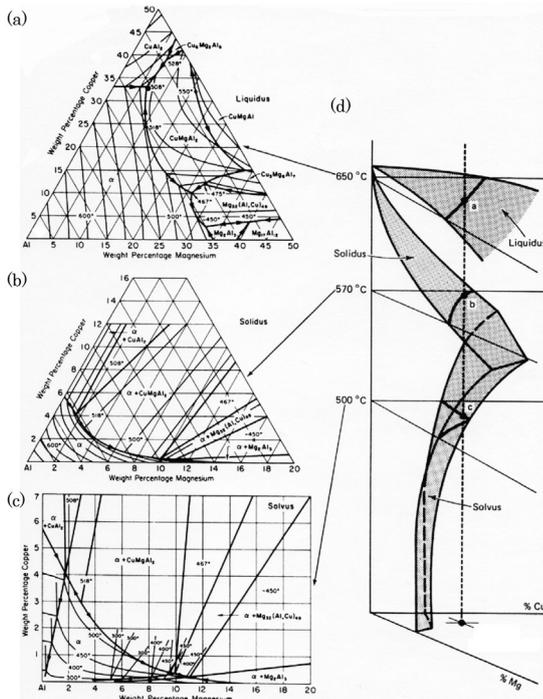


図6 Al-Cu-Mg合金平衡状態図(a)液相線、(b,c)溶解度線、(d) $\alpha$ 単相域の3次元表示<sup>7)</sup>

ンとは、本合金の研究者であるBagaryatskyの名を冠した<100> $\alpha$ 方向に伸びた棒状析出物であり、初めはCuおよびMg原子がランダムに(GPB(1)ゾーン)、その後ある程度規則性をもって(GPB(2)ゾーン)配列した内部構造をもつとされている<sup>8)</sup>。一方S'相およびS相は、CuMgAl<sub>2</sub>の化学量論組成をもって母相の{200} $\alpha$ 面上を<100> $\alpha$ 方向にラス状に成長する中間相ならびに安定相であり、ともに転位や結晶粒界などの格子欠陥上に不均一核生成することが知られている<sup>2,3)</sup>。

図7に、Al-3.0% Mg-1.0% Cu合金を170°Cで時効した際の硬さ変化を示す<sup>9)</sup>。わずか120秒程度の熱処理で焼入れままの硬さが急速に増加し(初期急速硬化)、その後ほぼ一定の硬さを示した後に(プラトー段階)、ピーク硬さに達する(第二硬化段階)。この初期急速硬化は、ピーク硬さまでの全硬化量の~50%にも達しており、従来の解釈では微細なGPBゾーンの形成によるものとされていた<sup>10)</sup>。しかしながら、プラトー段階に対応する透過電顕組織(図8(a))には、いかなる析出物のコントラストも観察されず、また対応する回折パターンにもストリークやスポットが現れないため、現在で

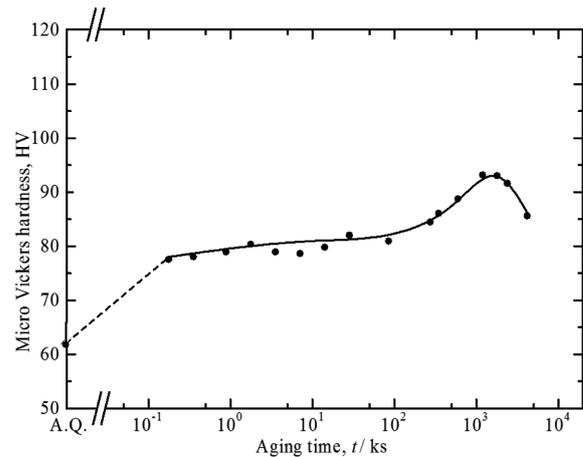


図7 Al-3.0% Mg-1.0% Cu合金の170°Cにおける時効硬化曲線<sup>9)</sup>

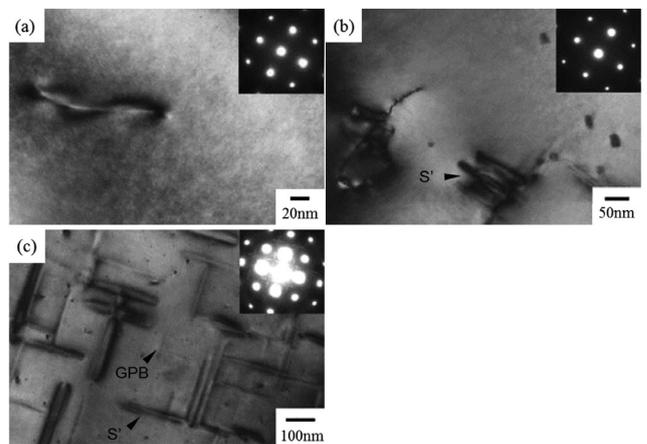


図8 Al-3.0% Mg-1.0% Cu合金を170°Cで(a) 3.6ks, (b) 345.6ks, (c) 1210ks時効した際の透過電顕組織<sup>9)</sup>

はナノクラスタによる強化の可能性が考えられている（一方、図8 (b), (c) より、第二硬化段階は転位上に不均一析出するラス状S'相ならびに粒内のGPBゾーンによって引き起こされることが確かめられる）。図9は、3次元アトムプローブ (Three-Dimensional Atom Probe : 3DAP) 分析によって得られたMgおよびCu原子の分散状態を表わすアトムマップである。クラスタ解析<sup>11)</sup>によって、ナノクラスタを構成する溶質原子と、母相中に固溶している溶質原子を区別したところ、焼入れまま (図9 (a) 下段) ではほとんど検出できなかったナノクラスタが、プラトー段階では高密度に形成し (図9 (b) 下段)、透過電顕では観察できないようなナノスケールの組織変化が生じていることが明らかになった。そのため、GPBゾーンやS'相などの準安定相のみならず、その前駆段階として形成するナノクラスタについても、析出強化を担う微細構造として十分な理解が必要である。

## 4 Al-Li合金の状態図

時効硬化型アルミニウム合金の強度を飛躍的に向上させるためには、サブミクロンオーダーの超微細粒内に、ナノスケールの析出物を高密度に分散させることが肝要である<sup>12)</sup>。巨大ひずみ加工のひとつである高圧ねじり (High-Pressure Torsion : HPT) 加工は、静水圧下で高圧を負荷しながらせん断加工を繰り返すことで、形状不変のまま試料に大量のひずみを付与することができ、大角粒界で囲まれた超微細粒組織を容易に作製することができる。

図10に、A2091Al-Li-Cu (Al-2.09% Li-1.99% Cu-1.55% Mg-0.12% Zr) 合金無加工材およびHPT材を100℃または190℃で時効した際の硬さ変化を示す<sup>13,14)</sup>。時効処理前の硬さを比較すると、HPT材は無加工材よりもHV160程度硬化しており、HPT加工によって結晶粒微細化強化や転位強化が図られたこ

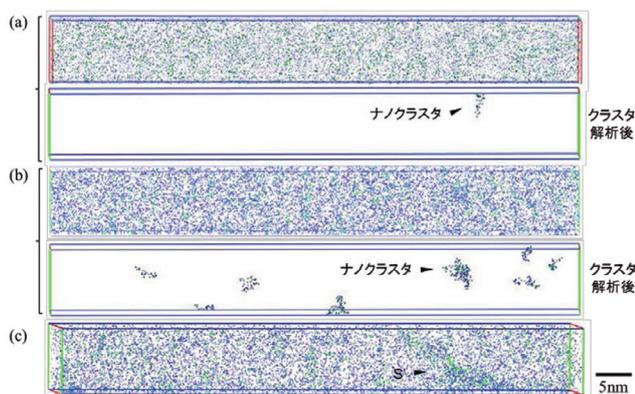


図9 Al-3.0% Mg-1.0% Cu合金の (a) 焼入れまま、および170℃で (b) 3.6ks、(c) 86.4ks時効した際の3DAPマップ<sup>9)</sup>。Mg原子を青点、Cu原子を緑点として示しており、見やすさのためにAl原子は表示していない

とがわかる。さらに時効処理後は、高温の190℃時効HPT材でのみ硬さが減少したが、他の試料では時効時間の増加とともに顕著に硬さが増加した。特に、100℃で2419ks時効したHPT材の硬さはHV290にも達し、アルミニウム合金展伸材として極めて高強度な材料を創製することに成功した<sup>13,14)</sup>。

図11に、無加工材およびHPT材を100℃で2419ksまたは190℃で36ks時効した際の透過電顕組織を示す<sup>13,14)</sup>。暗視野像および回折パターンより、190℃時効HPT材 (図11 (c)) では結晶粒界上に安定相 $\delta$ -AlLiが粗大に析出するのに対して、100℃時効では数百nm程度の超微細粒をもつHPT材であっても、無加工材と同様に粒内に微細な中間相 $\delta'$ -Al<sub>3</sub>Liが析出することが明らかになった (図11 (a,b))。

これらの実験結果は、他の合金元素による $\alpha + \delta'$ 相境界への影響が小さいと仮定すると、Al-Li二元合金に特有な相変態挙動の違いで説明することができる。すなわち、本研究で用いた試料のLi濃度は2.09% (7.9at%)であり、Al-Li合金準安定状態図 (図12<sup>14)</sup>) 中に破線で示した $\delta'$ 相の整合スピノーダル線を境に190℃は核生成・成長領域、100℃は (コングルエントオーダーリング<sup>15)</sup>後の)スピノーダル分解領域に対応する。そのため、同じ $\delta'$ 相が析出する場合でも、100℃時効ではスピノーダル分解によるLi原子の局所的な濃縮および $\delta'$ 相への連続的な遷移が生じ、多量の結晶粒界を含むHPT材であっても、粒界析出の抑制ならびに粒内析出の促進が図られたものと考えられる。つまり、超微細粒をもつ時効硬化型合金は、スピノーダル分解が生じる合金組成や時効温度で作り込むこ

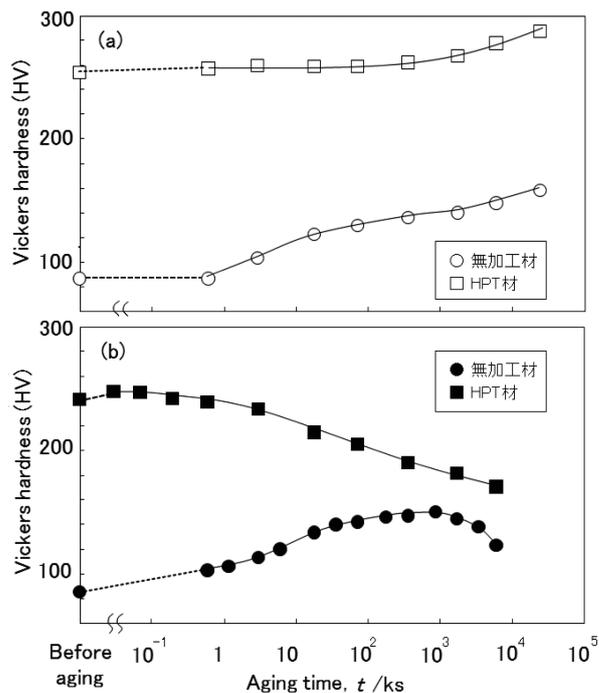


図10 A2091Al-Li-Cu合金無加工材およびHPT材を (a) 100℃および (b) 190℃で時効した際の硬さ変化<sup>13,14)</sup>

とで結晶粒微細化強化と析出強化を並立でき、結晶粒径が数十 $\mu\text{m}$ の無加工材では顕在化しなかった、粒界析出による粒内での析出量の低減(図11(c))ならびにそれに伴う時効硬化(図10(b))を回避することが可能となる<sup>14)</sup>。

## 5 Al-Mg合金の状態図

前述した合金設計指導原理の妥当性は、同様にスピノード分解が生じると報告されているAl-Mg合金でも確かめられる。図13に、Al-13.4% (14.7at%) Mg合金無加工材およびHPT材を70°Cで時効した際の硬さ変化を示す<sup>14)</sup>。図14に示したAl-Mg合金準安定状態図<sup>16)</sup>より、本合金のMg濃度ならびに時効条件はGPゾーン( $\beta''$ -Al<sub>3</sub>Mg相と呼ばれることもある)の整合スピノード線よりも下方にあることが確かめられ、その結果超微細粒組織を有するHPT材であっても顕著な時効硬

化を示すようになる。特に、HV295の到達硬さはA2091合金HPT材を上回る高強度であり、透過電顕では変調構造と呼ばれるひずみコントラストしか観察されない時効段階における、Mg原子の分散状態に関する知見が求められていた。

図15(a)に、Al-13.4% Mg合金無加工材を70°Cで1555ks時効した際のMg原子のアトムマップを示す<sup>17)</sup>。13.4% (14.7at%) Mgという高濃度のために、Mg原子の存在位置に関する情報を引き出すことはできないが、代わりに等濃度曲面表示(図15(b))によって、Mg原子が不均一に分散していることが示唆される。検出されたMgイオンの分析面内における頻度分布図(図15(c))が、(001)<sub>a</sub>標準ステレオ投影図に合致することから、図15(b)の選択ボックス内の濃度プロファイル(図15(d))の長手方向が[001]<sub>a</sub>に平行であることがわかり、弾性的にソフトなために濃度ゆらぎの発達が最も顕著な<100><sub>a</sub>方向に沿った分析がなされたことが確かめられる。図15(d)の濃度プロファイルおよび対応する自己相関関数(文献17のFig.7)より、[001]<sub>a</sub>方向に沿ってMg濃

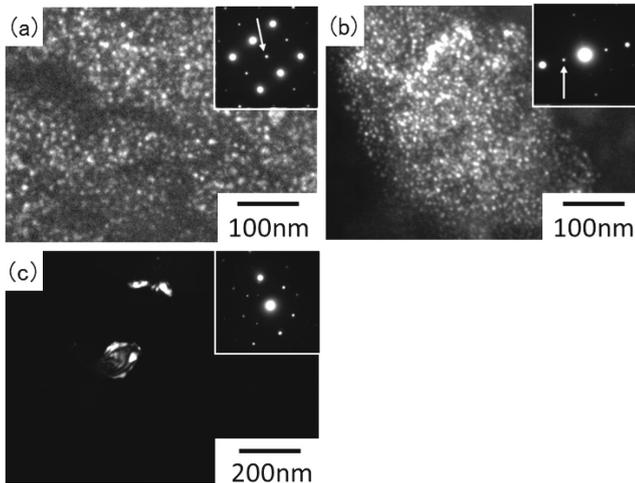


図11 A2091Al-Li-Cu合金(a)無加工材および(b, c)HPT材を(a, b)100°Cで2419ksまたは(c)190°Cで36ks時効した際の透過電顕組織(暗視野像)<sup>13,14)</sup>

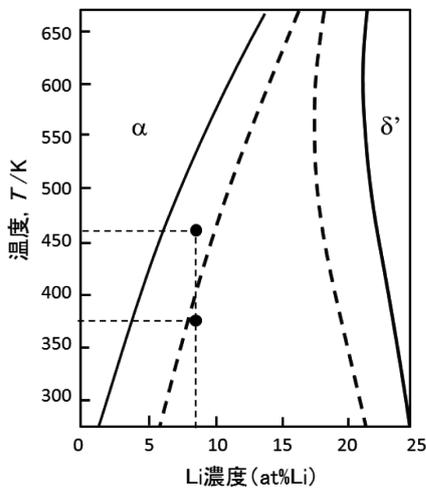


図12 Al-Li合金準安定状態図<sup>14)</sup>と本研究で用いた合金のLi濃度ならびに時効条件

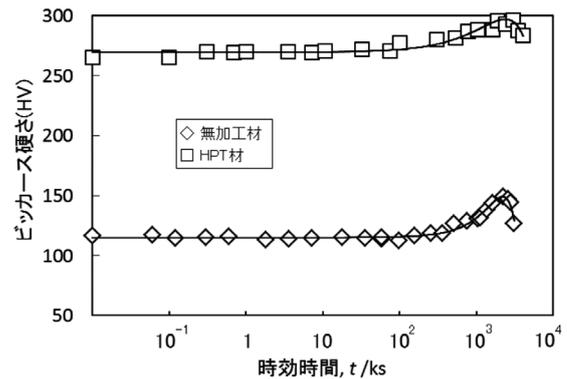


図13 Al-13.4% (14.7at%) Mg合金無加工材およびHPT材を70°Cで時効した際の硬さ変化<sup>14)</sup>

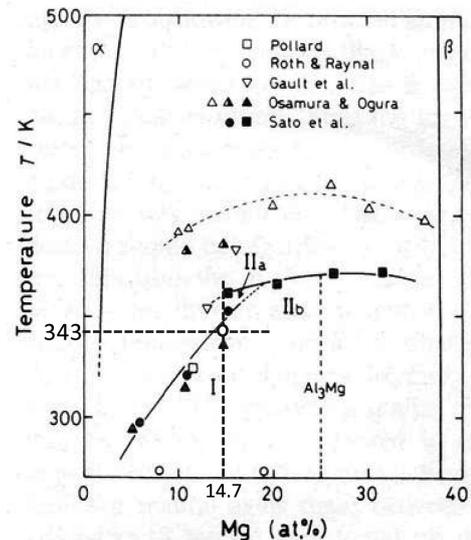


図14 Al-Mg合金準安定状態図<sup>16)</sup>と本研究で用いた合金のMg濃度ならびに時効条件

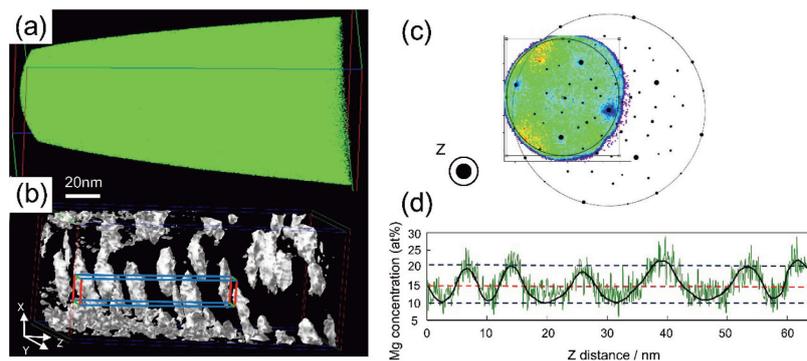


図15 Al-13.4% (14.7at%) 合金無加工材を70°Cで1555ks時効した際のMg原子の原子マップ(a)と18.0at% Mgにおける等濃度曲面表示(b)。検出イオンの分析面内における頻度分布図(c)から、(b)の選択ボックス内の濃度プロファイル(d)の長手方向が[001]<sub>0</sub>に平行であることがわかる<sup>17)</sup>

度が波長 $12.8 \pm 0.1 \text{ nm}$ 、振幅 $5.2 \pm 0.7 \text{ at\% Mg}$ で増減していることが示され、このようなスピノーダル分解による濃度ゆらぎが、本合金の強度増加の主因となっていることが明らかになった。なお、アルミニウム合金中のスピノーダル分解組織の定量評価は本研究<sup>17)</sup>が世界初である。

## 6 終わりに

本稿では、時効析出型の状態図をもつ4種類のアルミニウム合金に関して、①工業的にも行われている熱処理プロセスと状態図で示される相領域の関係、②時効時間の増加に伴う相分解過程ならびに機械的強度(硬さ)の変化、③合金組成や時効温度を最適化して析出強化を最大化する方策などを中心に解説を行なった。アルミニウム合金は、環境・エネルギー、リサイクルの観点からも今後積極的な利用拡大が見込まれており、巨大ひずみ加工によって時効硬化型合金の結晶粒微細化強化と析出強化を並立させた新規材料の開発も進められている<sup>14)</sup>。その際、従来から知られているGPゾーンや中間相などの準安定相だけでなく、その前駆段階として形成する溶質原子のナノクラスターや濃度ゆらぎについても十分な理解が必要であり、状態図との関連性の解明も求められている。計算材料学を用いた熱力学的アプローチ<sup>18)</sup>も含め、これまで報告のない準安定状態図を整備することが、加工熱処理による組織制御ならびに特性改善へのブレイクスルーになるものと期待される。

### 参考文献

- 1) A. Wilm : Metallurgie, 8 (1911), 223.
- 2) 里達雄, 神尾彰彦, 北岡山治 : アルミニウムの組織と性質IV-3節Al-Cu系合金, 軽金属学会, (1991), 192.
- 3) 廣澤渉一 : 軽金属, 61 (2011) 7, 341.
- 4) G. Lorimer : Precipitation Processes in Solids, ed. by

K.C. Russell and H.I. Aaronson, The Metallurgical Society of AIME (American Inst. of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers), (1978), 87.

- 5) J.M. Silcock, T.J. Heal and H.K. Hardy : J. Inst. Met., 82 (1953-54), 239.
- 6) 里達雄 : 軽金属, 64 (2014) 5, 211.
- 7) C.R. Brooks : Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys, American Society for Metals, (1982), 95.
- 8) J.M. Silcock : J. Inst. Met., 89 (1960-1961), 203.
- 9) 廣澤渉一, 大村知也, 里達雄, 鈴木義和 : 軽金属, 56 (2006) 11, 673.
- 10) A.M. Zahra, C.Y. Zahra, C. Alfonso and A. Charai : Scr. Mater., 39 (1998) 11, 1553.
- 11) D. Vaumousse, A. Cerezo and P.J. Warren : Ultramicroscopy, 95 (2003), 215.
- 12) 廣澤渉一, 濱岡巧, 堀田善治, 李昇原, 松田健二, 寺田大将 : ふえらむ, 17 (2012) 11, 769.
- 13) S. Hirosawa, T. Hamaoka, Z. Horita, S. Lee, K. Matsuda and D. Terada : Metall. Mater. Trans. A, 44 (2013), 3921.
- 14) 廣澤渉一, 唐永鵬, 堀田善治, 松田健二, 李昇原, 寺田大将 : まてりあ, 55 (2016) 2, 45.
- 15) A.G. Khachaturyan, T.F. Lindsey and J.W. Morris, Jr. : Metall. Trans. A, 19 (1988), 249.
- 16) T. Sato and A. Kamio : Mat. Sci. Eng. A, 146 (1991), 161.
- 17) Y. Tang, W. Goto, S. Hirosawa, Z. Horita, S. Lee, K. Matsuda and D. Terada : Acta Mater., 131 (2017), 57.
- 18) 古後翔佑, 岩岡秀明, 廣澤渉一 : 軽金属, 67 (2017) 5, 173.

(2018年12月25日受付)