

Al-Cu-Mg系合金の時効挙動に及ぼす 銅, マグネシウム添加量と焼入れ速度の影響*

鈴木 太一**, 八太 秀周***, 吉田 英雄****

Effects of Copper and Magnesium Contents and the Quenching Rate on Artificial Age Hardening Behavior of Al-Cu-Mg Alloys*

Taichi Suzuki**, Hidenori Hatta*** and Hideo Yoshida****

The effect of the copper and magnesium contents and quenching rate during quenching on the artificial age hardening behavior of Al-Cu-Mg alloys was investigated. For the higher copper-containing specimens as conventional 2000 series aluminum alloys, like 2024, precipitation of the stable phases increased as the quenching rate decreased under the as-quenched conditions. The maximum hardness after the artificial aging of air cooled (AC) specimens was much lower than that of the water quenched (WQ) specimens. On the other hand, for the lower copper-containing specimens, coarse precipitation did not increase even in the case of the AC specimens. The age hardening behaviors of the WQ and AC specimens were very similar such that the maximum hardness and aging rate were almost the same. Many parts of the fine precipitates that increased the hardness were thought to be the GPB zone or fine S' phase for the WQ specimens and relatively coarse S' phase for the AC specimens. From the calculated CCT diagrams, the lower copper-containing specimens could maintain the copper and magnesium in the solid solution state during air cooling, so they could be quenched at a rather slower quenching rate like air cooling.

Keywords: Al-Cu-Mg alloy; quenching rate; artificial age hardening; precipitation; CCT diagrams;

1. 緒言

主要添加元素として銅やマグネシウムを含有する2000系アルミニウム合金 (Al-Cu-Mg系合金) は代表的な熱処理型合金の一つである。この合金系は時効析出により高い強度が得られることから輸送機材料や構造部品などに広く用いられている。ただし熱処理型合金のうち特に2000系や銅添加量の多い7000系合金は一般に焼入れ感受性が高く、焼入れ時の冷却が不十分であると溶体化処理後の冷却時に固溶した溶質元素の粗大析出が進行し、母相中の固溶量が減少して時効硬化能が低下する。このため時効処理後に十分な強度を得るには焼入れ時の析出を抑制することが必要であり、多く

の熱処理型合金では、実用的には溶体化処理直後に水冷で焼入れするなどの手法がとられている。しかしこのような焼入れは工業的に大規模な処理設備が必要となるため、熱処理型合金の焼入れ感受性を低く抑えることができれば、すなわち水冷での焼入れを不要にできれば、より簡便な工程での生産が可能になると期待される。2000系合金においては、これまで主要添加元素に加えマンガン、クロム、ジルコニウムなどの微量元素量を調整することで焼入れ感受性を低くする検討はいくつか例があるものの、主要添加元素である銅やマグネシウム添加量、特に2024アルミニウム合金等の一般的な2000系合金に比べ銅、マグネシウム添加量が少ない場合の焼入れ感受性に関する検討はあまり見られな

* 本稿の主要部分は、軽金属, 68 (2018), 333-338に掲載

The main part of this paper has been published in the Journal of Japan Institute of Light Metals, 68 (2018), 333-338.

** 株式会社UACJ R&Dセンター 第四開発部

Development Department IV, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** R&D center (North America), UACJ North America, Inc., Dr. Eng.

**** 超々ジュラルミン研究所 (元株式会社UACJ R&Dセンター), 博士 (工学)

ESD Laboratory, Dr. Eng. (Former UACJ Corporation, Research & Development Division)

い。また時効特性に関する研究の多くは焼入れ時に水冷等冷却速度の大きな手法を用いており、水冷よりも冷却速度が小さい場合に注目した報告例は少ない^{1)~3)}。

そこで今回銅、マグネシウム添加量を変化させ、さらに焼入れ時の冷却を水冷(WQ)、空冷(AC)、炉冷(FC)の条件にて実施し、Al-Cu-Mg系合金の焼入れ感受性に及ぼす銅、マグネシウム添加量と焼入れ速度の影響について調査を行った。

2. 実験方法

供試材として銅、マグネシウム添加量を銅：1.0～4.0mass% (以下%と表記)の範囲、またマグネシウムは0.5%及び1.5%とした6種類の合金を作製した。供試材成分をTable 1に示す。なお供試材のうち4.0Cu-1.5Mgは2024に相当する成分である。これらの合金成分を有する直径90 mmのピレットを半連続鋳造法により鋳造し、470℃で8 hの均質化処理を施した後、誘導加熱炉にて500℃に約5 minで昇温し、35 mmw×3 mmtの形状へ熱間押出加工を行った。この時押出速度は5 m/minとした。

上記で作製した押出材に対し、大気炉にて500℃で1 hの溶体化処理を施し、その後水冷、空冷、炉冷にて室温まで冷却した。各条件の冷却速度をTable 2に示す。冷却後はただちに熱処理用オープンを用いて190℃にて人工時効処理を施した。

冷却中の析出状態を調査するため、溶体化処理後冷却ままの供試材断面組織を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察した。また時効挙動を調査するため、供試材は人工時効処理中に所定の時間にて取り出し、その時点での硬さおよび導電率を測定した。人工時効処理後の供試材は析出相の同定を行うため、透過型電子顕微鏡(TEM)観察および示差走査熱量分析(DSC)を実施した。

Table 1 Chemical composition of the specimens (mass%).

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
1.0Cu-0.5Mg	0.07	0.15	0.96	0.62	0.47	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.
1.0Cu-1.5Mg	0.07	0.14	0.98	0.62	1.43	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.
2.0Cu-0.5Mg	0.07	0.15	1.94	0.62	0.48	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.
2.0Cu-1.5Mg	0.07	0.15	1.99	0.61	1.47	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.
4.0Cu-0.5Mg	0.07	0.14	3.85	0.61	0.47	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.
4.0Cu-1.5Mg	0.07	0.14	3.95	0.61	1.46	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.

Table 2 Quenching rate of each quenching method.

Quenching method	Quenching rate (°C/s)
Water quenching (WQ)	approx. 30
Air cooling (AC)	1
Furnace cooling (FC)	0.008

3. 実験結果

3.1 断面SEM観察結果

SEMによる断面組織観察結果をFig.1に示す。図中には溶体化処理後冷却ままの導電率も併せて示した。

1.0Cu-0.5Mgや1.0Cu-1.5Mg、2.0Cu-0.5Mg、2.0Cu-1.5Mgでは冷却速度による析出状況の差は小さく、冷却速度が小さい炉冷の場合でも粗大な析出物はわずかしら観察されなかった。また導電率の変化も小さく、特に水冷と空冷を比較するとその差は数%程度であった。

一方で4.0Cu-0.5Mgや4.0Cu-1.5Mgでは水冷、空冷、炉冷と冷却速度が遅くなるにつれて粒界析出物や粗大な安定相が多く観察された。また導電率の変化も大きく、特に炉冷では水冷に比べ導電率の値で10%IACS (International Annealed Copper Standard) 以上の値の差を示した。

3.2 硬さ測定結果

人工時効処理中の硬さ測定結果をFig.2に示す。まず冷却ままの硬さの値は、いずれも空冷>水冷>炉冷の順に大きくなる傾向が見られた。

時効処理時間の増加とともに硬さの値も大きくなるが、1.0Cu-0.5Mg、1.0Cu-1.5Mg、2.0Cu-0.5Mg、2.0Cu-1.5Mgでは水冷と空冷でほぼ同様に二段階の時効硬化挙動を示した。またピーク時効時の硬さについては水冷と空冷で同等か空冷の方がやや大きい値であり、焼入れ後の冷却速度による差は小さい結果となった。なおピーク時効までの時間は1.0Cu-0.5Mg、1.0Cu-1.5Mgでは70 h～100 h付近、また2.0Cu-0.5Mg、2.0Cu-1.5Mgでは20～50 h付近であり、いずれも水冷材に比べ空冷材の方で時効速度が遅くなる傾向が見られた。

一方従来2000系合金程度の銅を含有する合金では、4.0Cu-0.5Mgで水冷と空冷で良く似た時効挙動を示すものの、ピーク時効時の硬さは空冷の方が明確に小さい値となった。また4.0Cu-1.5Mgは水冷材では従来2024と同様の時効挙動を示していたが、空冷材では時効の初期から硬さがあまり変化せず、ピーク時効時の値で硬さに20以上の差が出る結果となり、溶体化処理後に空冷で冷却したことによる時効硬化能の大きな低下が認められた。なおピーク時効までの時間はいずれも水冷材が20 h程度であったのに対し空冷材は5～10 h程度であり、その後は硬さが大きく低下していることから、空冷材では過時効側に移行するまでの時間が短くなる結果となった。

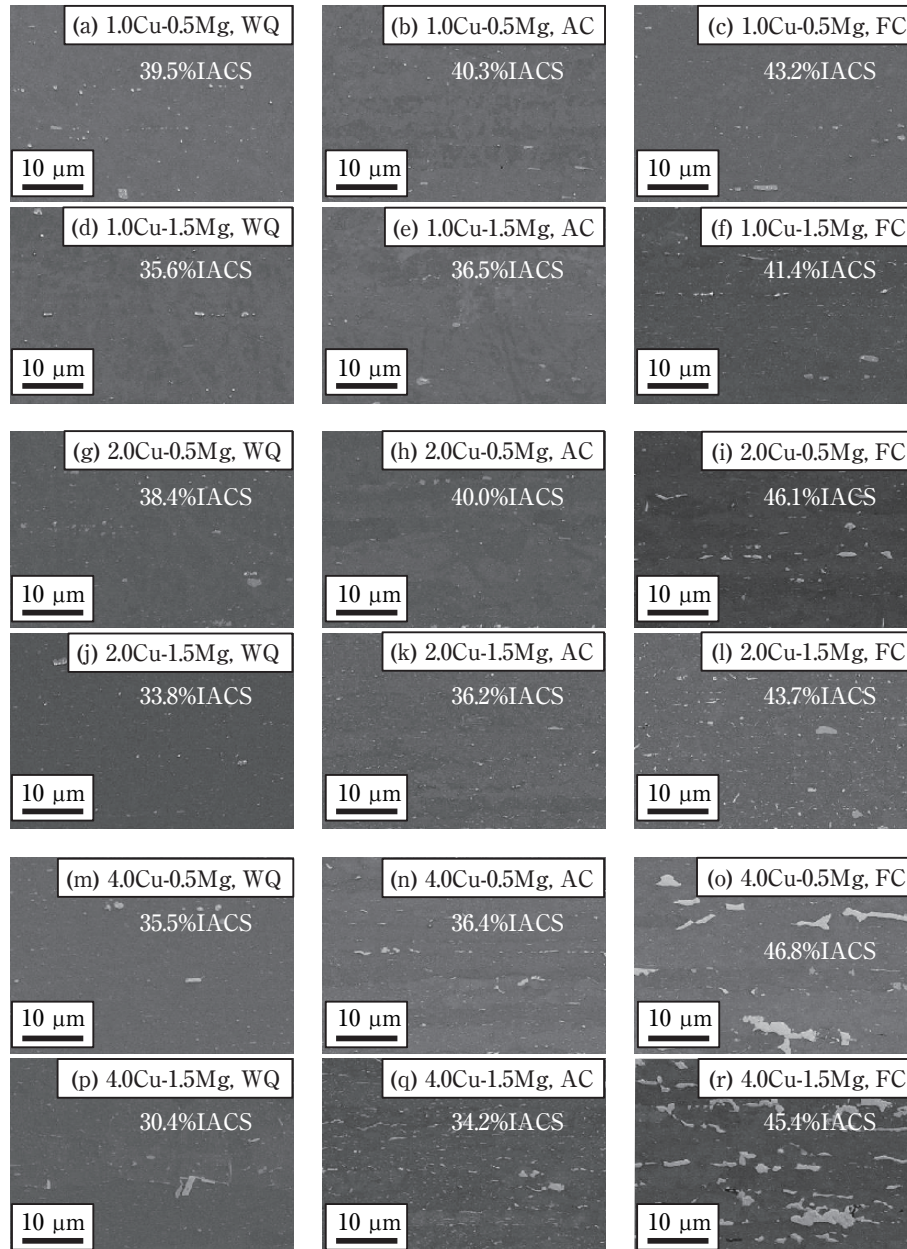


Fig. 1 SEM images of specimens under the as-quenched conditions. The electrical conductivity of the conditions is indicated in the second line in upper right of each image.

炉冷材についてはいずれの合金でも冷却ままだから硬さがほとんど変化しておらず、時効処理による硬さの上昇は認められなかった。

3.3 導電率測定結果

人工時効処理中の導電率測定結果を **Fig.3** に示す。冷却ままの導電率は前述の通り水冷<空冷<炉冷と冷却速度が小さくなるにつれて大きな値を示した。水冷、空冷材ではいずれの供試材も人工時効とともに導電率は上昇する傾向が見られ、特に添加した銅の量が多いほど導電率の変化が大きい結果となった。なお炉冷材では時効による硬さの上昇は認められなかったものの、

時効が進むとともにわずかに導電率も上昇する結果となった。

3.4 TEM 観察結果

各供試材のうち水冷材と空冷材のみについて、析出物を TEM により観察した結果を **Fig.4** に示す。いずれの供試材も水冷材では点状または微細な棒状の GPB ゾーンや長さ 0.2 μm 程度の微細なラス状の S' 相が観察されるが、空冷材ではそれらは減少し、比較的粗大なラス状の S' 相が多く観察された。なお 1.0Cu-0.5Mg, 2.0Cu-0.5Mg, 4.0Cu-0.5Mg の水冷材では転位ループや転位ループ上への S' 相の析出が観察された^{4),5)}。

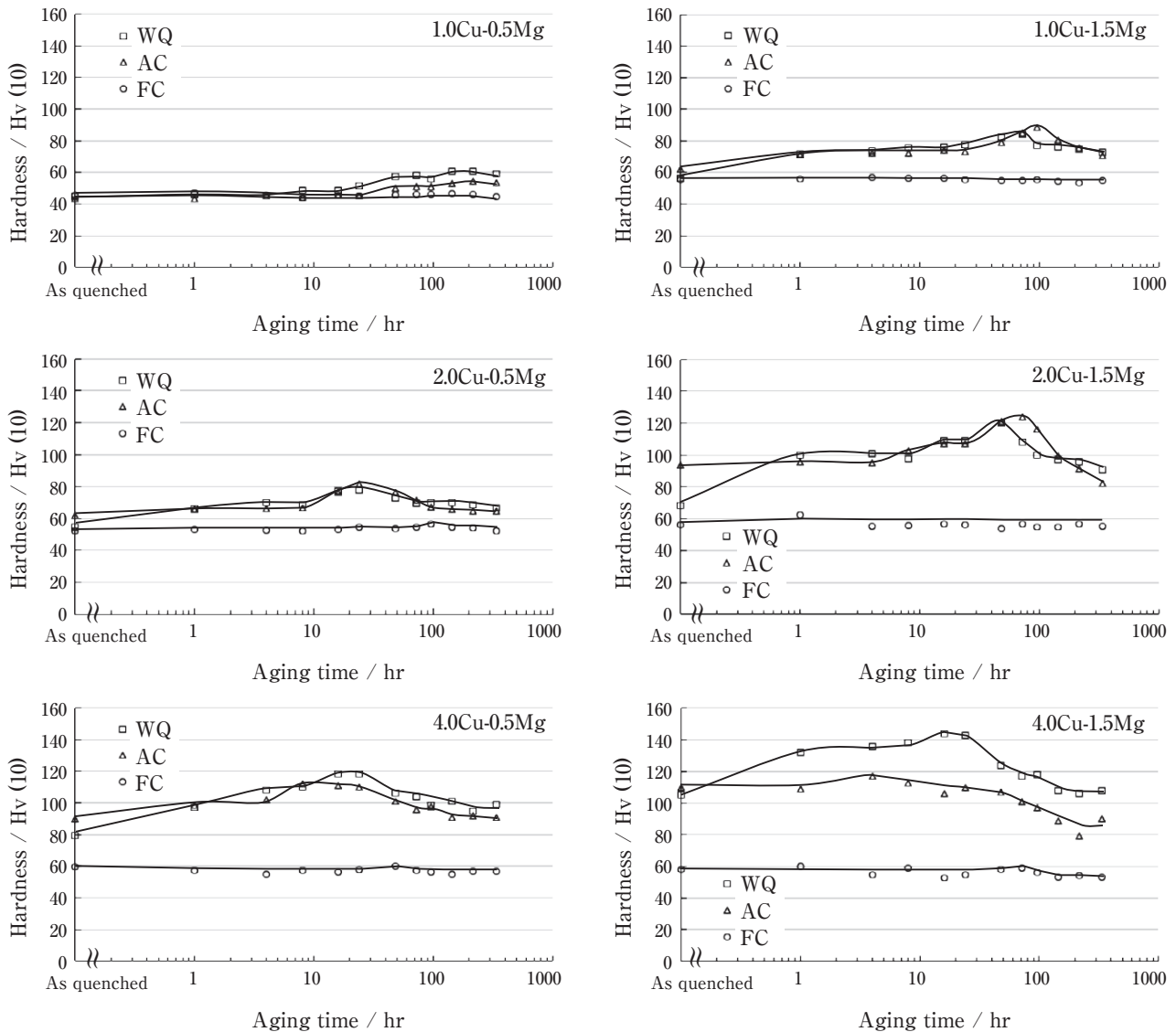


Fig. 2 Vickers hardness after the artificial aging at 190°C .

3.5 DSC分析結果

DSC分析の結果をFig.5に示す。図中には推定される各析出相の吸熱，発熱ピークをI～VIで示した。まずいずれの供試材とも220℃～250℃付近でGPゾーンまたはGPBゾーンの分解に伴う吸熱ピークが認められた^{6),7)}。水冷材と空冷材を比較すると，全体として水冷材の方が吸熱量が多くなる傾向が見られたが，1.0Cu-0.5Mg，1.0Cu-1.5Mg，2.0Cu-0.5Mgでは水冷材と空冷材で大きな差は認められなかった。2.0Cu-1.5Mg空冷材では水冷材の半分程度の吸熱量であった。一方4.0Cu-0.5Mg，4.0Cu-1.5Mgでは空冷材の吸熱量は水冷材の半分未満と大きく低下する結果となった。これはTEM観察にて水冷材でGPBゾーンが多く観察された結果と一致するものであった。またS', S, θ' , θ 各相の析出(それぞれピークIIまたはIV)に関しては，300℃～350℃付近の温度域におけるピーク高さに注目した場合4.0Cu-0.5Mgでは後述するように θ' 相もしくは

θ 相の析出に伴う発熱ピーク⁸⁾が，それ以外の合金ではS'相もしくはS相の析出に伴う発熱ピークが認められるが，その発熱量は空冷材の方が小さい結果となり，特に銅を2%以上含有する合金で顕著であった。

4. 考察

4.1 各供試材の析出相

前述の通り，DSC分析の結果より合金成分により異なる発熱・吸熱ピークが認められた。ここで，各供試材成分における析出相を整理する。

銅とマグネシウムを含有する2000系合金における時効析出過程は

- ① $a \rightarrow GP(1) \rightarrow GP(2) \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$
- ② $a \rightarrow GPB \rightarrow S' \rightarrow S$

の二つの反応に分類される。合金組成の比，すなわち含有する銅とマグネシウムの重量比(Cu/Mg)により

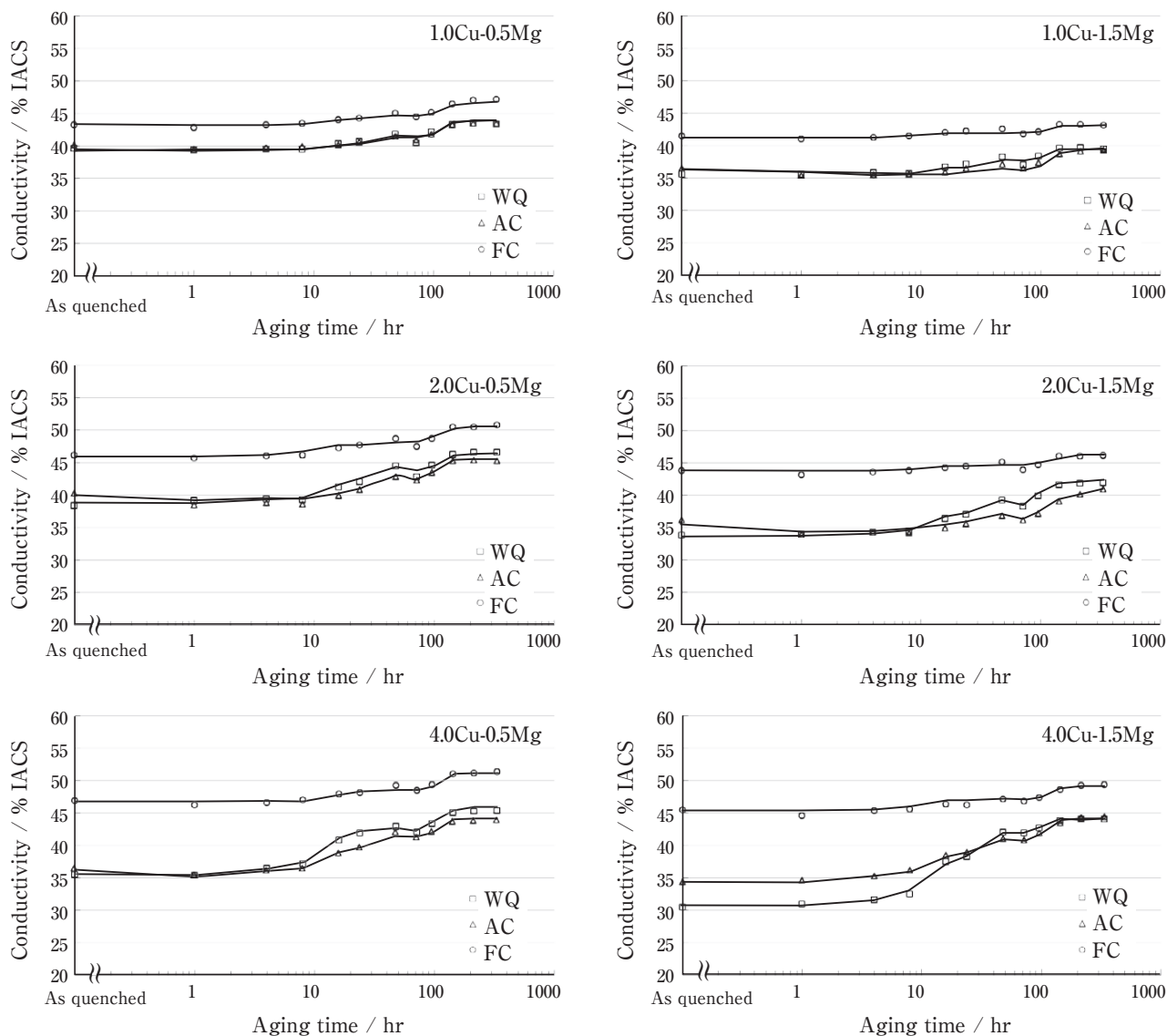


Fig. 3 Electrical conductivity after the artificial aging at 190°C.

時効析出過程は異なり、 $\text{Cu/Mg} > 8$ では①の反応が、 $4 < \text{Cu/Mg} < 8$ では①と②の反応の両方が、 $1.5 < \text{Cu/Mg} < 4$ では②の反応が進行すると考えられている⁹⁾。なお $\text{Cu/Mg} < 1.5$ の場合にも、Al-Mg-Cu合金での検討結果¹⁰⁾から②の反応が進行すると考えられる。上記より、今回の供試材成分においては4.0Cu-0.5Mgで①の反応が、2.0Cu-0.5Mgで①と②の反応が、その他の供試材では②の反応が主に進行すると考えられた。

4.2 溶体化処理後冷却中の析出

SEM観察の結果、銅添加量が1.0～2.0%と2017や2024などの従来2000系合金よりも少ないものでは冷却速度による粗大析出の差は小さかったが、銅添加量が2017や2024と同程度である4.0Cu-0.5Mgや4.0Cu-1.5Mgでは、水冷よりも冷却速度が小さい場合に粗大な安定相の析出が進行していた。

溶体化処理後冷却中の析出について考察を行うため、

JMatProを用いて各供試材のCCT線図を作製した。その結果をFig.6に示す。なお今回作製したCCT線図においてはGPゾーンとGPBゾーンは計算ソフトの仕様上区別されていない。

CCT線図より、まず銅及びマグネシウムの添加量とともに少ない1.0Cu-0.5Mg、2.0Cu-0.5Mgでは炉冷の場合を除き冷却中にS相や θ 相等の安定相の析出ノーズを通過しない。このため冷却中の粗大析出量が少なかったと考えられた。ただしS'相や θ' 相等の準安定相については冷却中に析出ノーズ付近を通過するため、実際には時効硬化能を低下させない程度にこれらの相の析出が進行していると考えられる。

一方これらに対しマグネシウム量を増加させた1.0Cu-1.5Mgや2.0Cu-1.5Mgあるいは4.0Cu-0.5Mg、4.0Cu-1.5Mgでは、同様に炉冷の場合を除き安定相の析出ノーズ自体は通過しないものの、S'相や θ' 相、GPB等準安定相の析出ノーズやその付近を通過する。特に

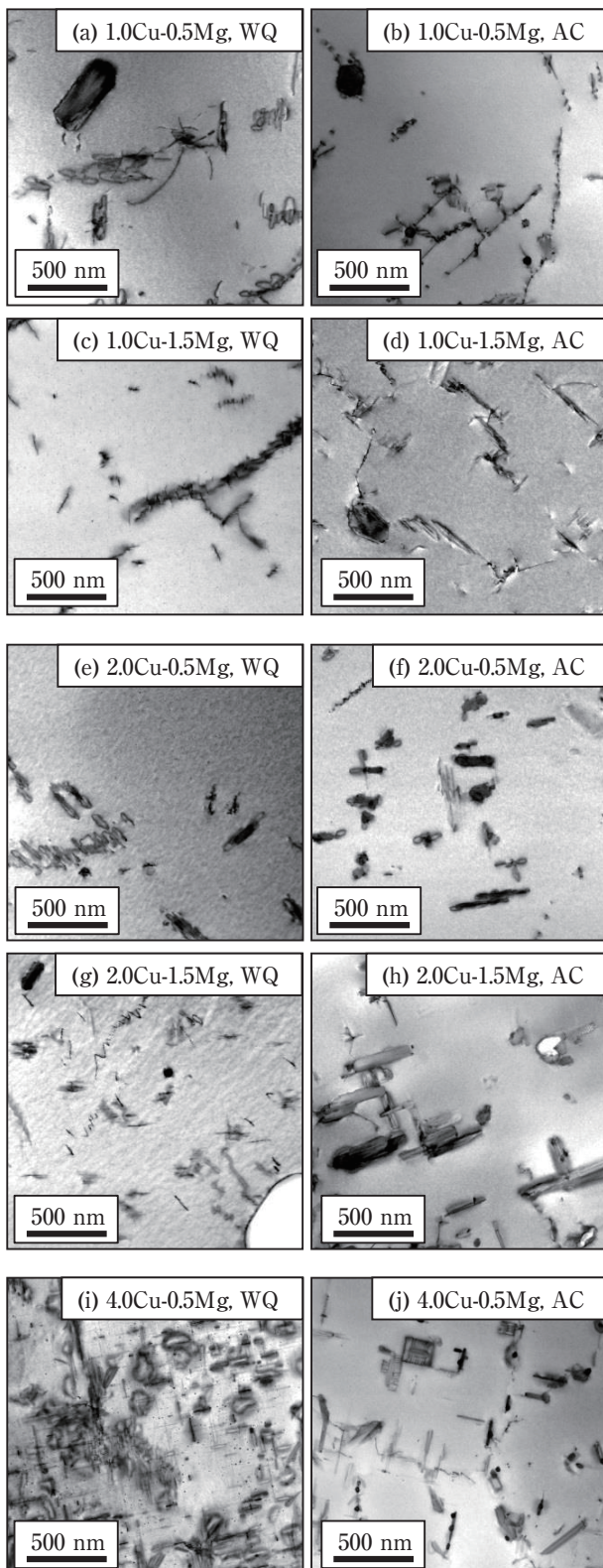


Fig. 4 TEM images of (100), aged at 190°C for 8 h.

2024に相当する4.0Cu-1.5Mgでは空冷の場合には安定相の析出ノーズ付近を通過する。このため、実際にはSEM観察の結果のように水冷、空冷、炉冷と冷却速度が遅くなるにつれて安定相が粗大に析出したものと考えられた。

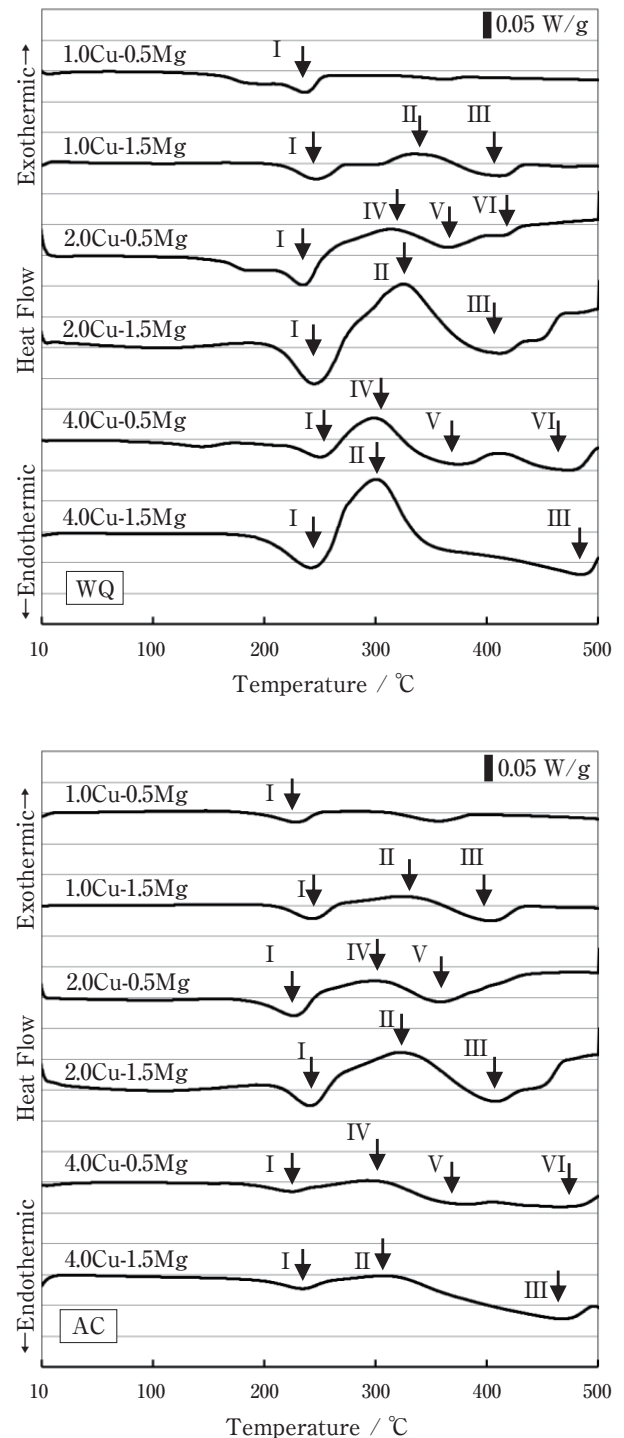


Fig.5 DSC analysis, aged at 190°C for 8 h. I: GP(GPB) dissolution, II: S'(S) formation, III: S'(S) dissolution, IV: θ' (θ) formation, V: θ' dissolution, VI: θ dissolution.

4.3 溶体化処理後の冷却速度が異なる場合の時効挙動

これまでの結果を踏まえ、溶体化処理後の冷却速度が異なる場合の時効挙動について考察を行った。まず4.0Cu-0.5Mgや4.0Cu-1.5Mgのように銅が2024などと同

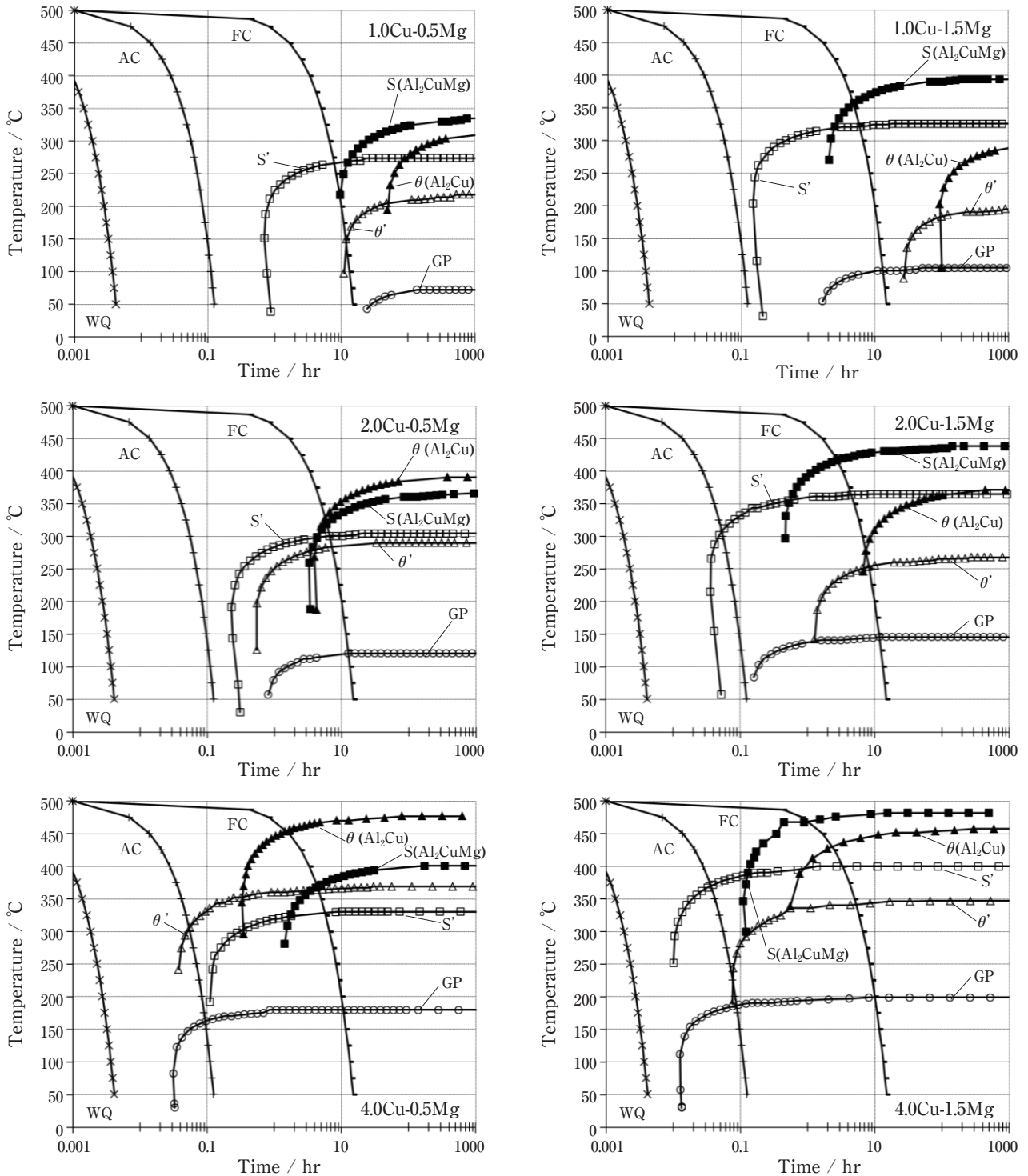


Fig.6 CCT diagrams calculated by JMatPro.

程度含まれる場合には、空冷程度の冷却速度では安定相であるS相や θ 相、また準安定相であるS'相や θ' 相の粗大な析出が進行すると考えられる。なお冷却ままの硬さを比較してみると空冷の方が大きい値を示すことから、時効初期においては冷却中に析出した準安定相は硬さの上昇にわずかに寄与していると考えられる。ただしその後の時効挙動としては4.0Cu-1.5Mgで

顕著なように安定相の粗大析出により母相中の溶質元素が消費されており、かつ上記準安定相の粗大化が進行するため、その後時効処理を施した際の時効硬化能が水冷の場合と比べて大きく低下する。

一方でその他供試材のように2024などよりも銅添加量が少ない場合には、空冷程度の冷却速度でも安定相の粗大析出が進行しにくい。またS'や θ' 等の準安定相

析出ノーズ付近を通過するため、これらの相の析出は進行するものの、溶質元素の量が比較的少ないため冷却中には粗大化しにくいと考えられた。特に2.0Cu-1.5Mgではその後時効処理を施すことで、TEM観察およびDSC分析の結果より水冷ではGPBゾーンの析出を生じ、また空冷では冷却中にS'相の析出を生じてGPBゾーンの生成が抑制され時効初期の時効速度が遅くなっているため、主としてS'相の析出が進行し硬さが上昇していくと考えられる。しかしながら冷却中の粗大析出による溶質元素の消費が抑制され固溶量の低下が少ないことから、空冷材でも水冷材とほぼ同様の時効挙動を示したものと考えられる。なおピーク時効時の硬さは特に1.0Cu-1.5Mg、2.0Cu-0.5Mg及び2.0Cu-1.5Mgで水冷材よりも空冷材の方がわずかに高い結果となった。これは前述の通り冷却中に析出した準安定相が粗大化しておらず、強度向上に寄与するS'相の数密度が空冷材の方が多かったためであると考えられる。

4.4 焼入れ感受性の比較

以上の結果より銅添加量が2%程度と2024などよりも少ない場合には、溶体化処理後の冷却速度が空冷程度であっても冷却中の粗大析出を抑制でき、焼入れ感受性が低くなると考えられた。このように焼入れ感受性が低い熱処理型合金では、例えば押出材であれば押出直後に水冷するダイクエンチ押出だけでなく、空冷しただけであっても正式焼入れ材と同等程度もしくは近い強度を確保できると考えられた。

そこで2.0Cu-0.5Mg、2.0Cu-1.5Mg、4.0Cu-0.5Mg及び4.0Cu-1.5Mgについて①熱間押出後に空冷で室温まで冷却後500℃で溶体化処理し水冷焼入れ（正式焼入れ）、②500℃で熱間押出後ダイクエンチで室温まで冷却、③

熱間押出後空冷で室温まで冷却、を行い190℃で24 hの人工時効処理を施し、機械的性質を比較した（Fig.7, Table 3）。なお強度の差を比較するため各冷却手法で得られた供試材の引張強さについて、正式焼入れ材の強度を分母にとり、正式焼入れ材との強度の差を分子として、これを百分率に換算した強度低下率を求めた。

その結果、4.0Cu-0.5Mgや4.0Cu-1.5Mgのように2024程度の銅添加量では正式焼入れしたもの以外では強度が低下し、特に4.0Cu-1.5Mgの押出後空冷まま材では正式焼入れ材と比べ30%近い強度低下率を示した。一方で2.0Cu-0.5Mgや2.0Cu-1.5Mgでは押出後ダイクエンチ材であれば正式焼入れ材と同等程度の強度であり、また押出後空冷ままでも10%以下の強度低下率に止まり、熱間押出後の冷却速度が空冷程度であっても焼き入れが可能であることが確認された。

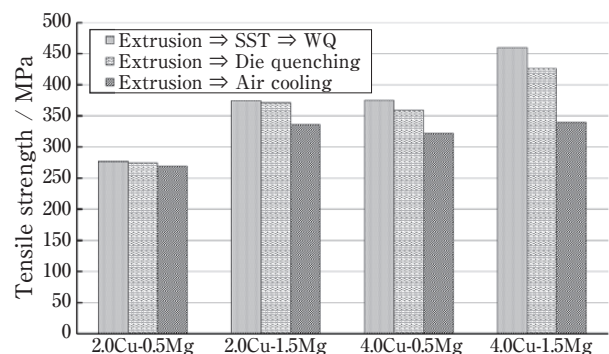


Fig.7 Mechanical properties of the specimens. Each specimen was quenched in (1) WQ after SST at 500℃, (2) Die quenching just after extrusion, (3) Air cooling after extrusion, followed by the artificial aging at 190℃ for 24 h.

Table 3 Mechanical properties of the specimens after each quenching followed by the artificial aging at 190℃ for 24 h. TS: Tensile Strength, YS: Yield Strength, EL: Elongation.

Alloy	Quenching method	TS	YS	EL	TS decrease ratio vs WQ (%)
		MPa	MPa	%	
2.0Cu-0.5Mg	Extrusion => SST => Water quenching (WQ)	278	187	18	-
2.0Cu-1.5Mg		375	271	17	-
4.0Cu-0.5Mg		376	283	14	-
4.0Cu-1.5Mg		461	379	12	-
2.0Cu-0.5Mg	Extrusion => Die quenching	276	192	17	1
2.0Cu-1.5Mg		372	273	16	1
4.0Cu-0.5Mg		360	271	15	4
4.0Cu-1.5Mg		427	347	12	7
2.0Cu-0.5Mg	Extrusion => Air cooling	270	192	17	3
2.0Cu-1.5Mg		337	217	17	10
4.0Cu-0.5Mg		323	225	15	14
4.0Cu-1.5Mg		341	231	13	26

5. 結言

Al-Cu-Mg系合金において主要添加元素である銅、マグネシウム添加量および溶体処理後の冷却速度を変化させ、これらが焼入れ感受性に及ぼす影響を調査し、以下の結論を得た。

(1) 焼入れ後冷却ままの断面組織観察より、銅添加量が1.0%～2.0%と2024などの従来の2000系アルミニウム合金よりも少ない場合には冷却速度による析出状況の差は小さく、冷却速度の大小によらず粗大な析出物はわずかしら観察されなかった。

一方で2024などと同程度の銅を含む場合には水冷、空冷、炉冷と冷却速度が遅くなるにつれて粗大な安定相や粒界析出物が多く観察された。

(2) 焼入れ後190℃にて人工時効処理を施し硬さを測定した結果、銅添加量が2.0%以下では水冷と空冷ではほぼ同様の時効挙動を示し、またピーク時効時の硬さについては水冷と空冷で同等か空冷の方がやや大きい値であり、焼入れ後の冷却速度による差は小さい結果となった。

一方で銅添加量が4.0%の場合にはピーク時効時の硬さは空冷の方が明確に小さい値となり、溶体化処理後に空冷で冷却したことによる時効硬化能の大きな低下が認められた。

炉冷材についてはいずれの合金でも冷却ままから硬さがほとんど変化しておらず、時効処理による硬さの上昇は認められなかった。

(3) TEM観察およびDSC分析の結果、いずれの供試材も水冷材では点状または微細な棒状のGPBゾーンが多く認められたが、空冷材ではそれらは減少し、代わりにラス状の比較的粗大なS'相の析出が観察された。

(4) CCT線図より銅添加量が2024などと同程度含まれる場合には、空冷程度の冷却速度では安定相であるS相や θ 相また準安定相であるS'相や θ' 相の粗大な析出が進行したため、時効処理を施した際の時効硬化能が水冷の場合と比べて大き

く低下したと考えられた。

一方で銅添加量が2%以下と少ない場合には、空冷程度の冷却速度でも安定相の粗大析出が進行しにくいため時効硬化能が低下せず、焼入れが可能であったと考えられた。

参考文献

- 鈴木 壽, 伊藤吾朗: 軽金属, **36** (1986), 157-161.
- 菅野幹宏, 鈴木 壽, 糸井一博: 軽金属, **36** (1986), 616-621.
- 河野紀雄, 佐久間孝, 室町繁雄, 渡辺久藤: 軽金属, **38** (1988), 172-176.
- J. M. Silcock: Journal of the Institute of Metals, **89** (1960), 203-210.
- J. M. Silcock, T. J. Heal and H. K. Hardy: Journal of Institute of Metals, **82** (1953), 239-248.
- N. Gao, L. Davin, S. Wang, A. Cerezo and M.J. Starink: Materials Science Forum, **396-402** (2002), 923-928.
- M. J. Starink, N. Gao, L. Davin, J. Yan and A. Cerezo: Philosophical Magazine, **85** (2005), 1395-1417.
- M. J. Starink and P. van Mourik: Materials Science and Engineering, **A156** (1992), 183-194.
- 里達雄, 北岡山治, 神尾彰彦: 軽金属, **38** (1988), 558-578.
- 里達雄: 軽金属, **56** (2006), 592-601.



鈴木 太一 (Taichi Suzuki)

(株)UACJ R&Dセンター 第四開発部



八太 秀周 (Hidenori Hatta)

R&D center (North America),
UACJ North America, Inc., 博士(工学)



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)

超タジュラルミン研究所, 博士(工学)
(元株式会社UACJ R&Dセンター)