



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Cu4%を含むAl合金の時効に関する研究：第二報. 析出物の電子顕微鏡による観察
Author(s)	幸田, 成康; Koda, Shigeyasu; 竹山, 太郎 他
Citation	北海道大學工學部彙報, 5, 176-183
Issue Date	1951-11-15
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40474">https://hdl.handle.net/2115/40474</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_176-183.pdf



# Cu 4%を含む Al 合金の時効に関する研究

第二報 析出物の電子顕微鏡による観察

幸 田 成 康

竹 山 太 郎

(昭和25年10月28日)

## On the Ageing of an Aluminium Alloy Containing 4 % of Copper.

Part. II. Electron Microscopic Studies of Precipitates.

Shigeyasu KODA

Taro TAKEYAMA

This report contains some results of electron microscopic studies on precipitates which were precipitated from the super-saturated solid solution of an *Al-Cu* alloy containing 3.88% of *Cu*.

The samples were heated at 530° for 10 hrs, then quenched into water and aged at 250° and 350° for various periods.

Then the samples were polished electrolytically and anodic oxidized by the saturated ammonium phosphate solution. After oxidizing, their oxide films were scratched 1 mm square, stripped from the base metal by the solution of mercuric chloride, and washed by distilled water and 4% *HCl* solution. After washing, they were settled on sample holders and observed by the electron microscope. Photographs obtained were shown from Photo 1 ~ 18. Their criteria were shown in Fig 1 ~ 3.

We observed next characteristics on precipitates.

1) When we aged at 250° or 350° for short period after quenching, precipitates formed on the (100) planes of matrix and were plate-like shapes. But in very rare cases we could observe a few precipitates which formed on the (110) or (111) plane.

2) As the ageing time increases, the size of precipitates grow larger, but the number of them decreases. For the alloy aged at 250° for 30 min, the size is 0.2~0.3 $\mu$ . But, for the alloy aged at 250° for 21 days, the length of plate of precipitates is 1~1.4 $\mu$  and the thickness is 20~30 $m\mu$ .

3) When the alloy aged at 350°, the precipitation is faster than that of aged at 250°. And in the alloy aged at 350° for 1 day, generally we could see granular precipitates which are not orientated to the matrix. But, in rare cases, we could see very long rod-like precipitates in that alloy too. These granular precipitates may be particles of  $\theta$  phase, we supposed. (received at 28th Oct, 1950)

## I 緒 言

銅數%を含有するアルミニウム合金は温度に依り銅の溶解度を異にし、高温では完全な固溶體となるが、常温では殆んど銅を固溶しない。この様な合金を 530° 位で焼鈍後焼入れると高温の固溶體状態が常温迄持來される。この状態は不安定な過飽和固溶體なので銅が  $Cu Al_2$  の形で析出した安定状態へ移行する傾向を内在する。その爲め時間と共に銅原子の移動集合が起り所謂時効現象を起す。この現象は焼戻温度を高くすると更に助長せられて安定状態への移行即ち析出を早める。この析出の過程に就いては第一報<sup>(1)</sup>にも述べた如く既に多くの研究者によつて考察され次の如き経過が考へられている。

1. 過飽和固溶體
2. 銅原子の移動
3. 銅原子の局部的集合。所謂中間相出現の準備状態  $\theta''$  即ち Preston-Guinier 領域の形成。
4. 一定の結晶形を有する中間相  $\theta'$  の出現
5. 安定相  $Cu Al_2$  相  $\theta$  への變化。

本報告はアルミニウム銅合金につきかゝる析出過程を電子顯微鏡で觀察したものである。この種の研究には1942年以來 Mahl & Pawlek,<sup>(2)</sup> Geisler & Keller,<sup>(3)</sup> Castaing & Guinier,<sup>(4)(5)</sup>

Table 1<sup>(6)</sup>

Alloy system	Difference of atomic radius	Shape of P-G Zone	Precipitate $\theta'$	Common planes	Difference of lattice parameters at common plane.
Al-Ag	+ 0.7%	Sphere	$Al_2 Ag$	(0001) $\leftrightarrow$ (111)	0.7%
Al-Zn	+ 3 %	Sphere	Zn	(0001) $\leftrightarrow$ (111)	7 %
Al-Cu	-11 %	Plate	$Al_2 Cu$	(100)	—
Cu-Be	- 20 %	Plate	$Cu-B$	(100) $\leftrightarrow$ (100)	5 %

等の報告があるがいずれも極めて簡単なものである。著者等は電子顯微鏡により析出の舉動に

1) 幸田, 諸住, 關川; 本誌.

2) H. Mahl and F. Pawlek; Z. Metallkunde, (1942), 34, 232.

3) A. H. Geisler and F. Keller; Trans. AIME., 171, (1947), 192—212.

4) R. Castaing; Comptes, rendus, 228, (1949), 1341—1343.

5) R. Castaing and A. Guinier; Comptes rendus, 229, (1949), 1146—1148.

6) 鈴木 平; 日本金屬學會第3分科會報告(1950), Preston Guinier Zone について

對し更に詳細なる研究を企劃しているのであるが、この方面のデータの少い今日一應今迄の結果を述べることも無駄ではないと考へて報告する次第である。

猶X線其他により觀察されたアルミニウム合金の析出に關するデータ中本論に必要なものを Tab. 1 に示す。

## II 試料

試料は高純度アルミニウムと電気銅を用い作つた第一報と全く同じ  $0.5 \times 10 \times 50$  mm の板である。試料分析値は  $Cu 3.88\%$ 。

電子顯微鏡試料はこれを  $530^\circ 10$  hrs. 加熱固溶體化した後水中に焼入れ  $250^\circ$  及び  $350^\circ$  に色々の時間焼戻處理を行つたものである。従つて本試料の大部分は第一報<sup>(1)</sup>で分るように普通光學顯微鏡で見る時は大體線條組織を示す場合に相當する。實際下述する電解研磨を行つた場合屢々線條組織が見られることがある。

## III 電子顯微鏡試料作成法

上記熱處理した試料表面を電解研磨して平らな鏡面光澤を有する様に仕上げる。研磨液には、無水醋酸  $(CH_3CO)_2O$ ・過鹽素酸  $HClO_4$  7:2 の混合溶液を用いた。研磨面は充分に洗滌して研磨液を洗い去ることが大切である。次に試料表面を陽極酸化法で酸化被膜を作る。即ち試料の合金板を陽極とし、同面積のアルミニウム板を陰極とし、飽和磷酸アンモン溶液中で端子電壓 18 V 1~1.5 分電解し約  $30m\mu$  位の厚さの被膜をつける。酸化終つた試料は水洗乾燥した後表面に  $1 \times 1$  mm 位の碁盤目の傷をつけ、之を昇汞  $(HgCl_2)$  の飽和溶液に入れて酸化被膜を母體金屬から剝離する。試料板上の酸化膜は數十秒たつと薄い鱗片狀の四角な酸化膜となつて剝離され溶液中に浮遊して来る。此の膜を蒸溜水に移して洗滌し次に 4%  $HCl$  溶液に移し、膜に附着している殘留金屬を溶解し再びよく蒸溜水で洗滌し、電子顯微鏡試料支持台の孔の上に擲い上げ乾燥固定して觀察に供する。

## IV 電子顯微鏡寫眞の解釋の基礎

平滑な電解研磨面上に作つた酸化被膜は均一な厚さのものと考へられる。透過電子線で組織の見えるのは先ず第一アルミニウム固溶地の酸化膜と析出物の酸化膜とで電子線の吸收散亂が異なることに起因すると考へられるが、更に析出物の發達した段階に於ては表面の電解研磨によつて同時に析出物の部分が電解腐蝕の影響を受けること及び固溶體地の酸化膜中の析出物は母體金屬よりの剝離洗滌中溶解し去る場合があること等<sup>\*</sup>によつて試料に凹凸を生じ析出物と固溶體地との黒化度の差を一層顯著にすることが考へられる。

次にこのことをもう少し具體的に考へて見よう。

Fig 1 a は平滑に研磨された試料表面に作つた酸化被膜の斷面圖を示すとす。黒い部

\* 陽極酸化の時の析出物と地の酸化速度の差による影響もこれに加わる。(1951年8月附記)

分は析出物である。かゝる酸化被膜を剝離し洗滌する際 Fig 1 b の如く析出物が溶解しその位置大きさが正しく空所として残る場合は、陽晝の黒化度は Fig 1 c の如く析出物の所が明るくなつて現われることになる。之は後の寫眞で見られる如く時効初期の段階に良く見られる状態である。時効が進み析出物が或程度大きく發達すると、電解研磨の際析出物は同時に選擇腐蝕の影響を受け金属表面は析出相の部分が凹んだ形となる。Fig 2, Fig 3 は其の状態を示したもので、Fig 2 は析出物が試料表面と垂直に析出した場合、Fig 3 は析出物が試料表面と或角度をなして析出している場合を示したものである。Fig 2 a, Fig 3 a は此の様な表面に酸化被膜を作つた状態を示す。

次にこの酸化膜を剝離するのであるが、その際 Fig 2 b, Fig 3 c の如く析出物が空所となる場合と

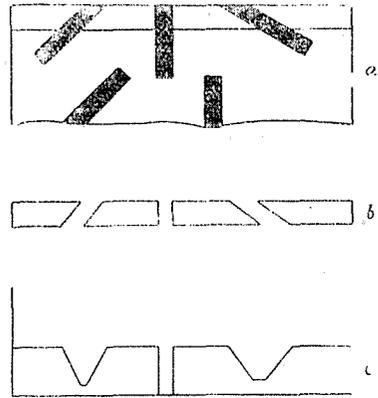


Fig. 1 Model of oxide replica.  
(a) Cross-section of the sample. After anodic oxidation.  
(b) Oxide film.  
(c) Election image (Positive)

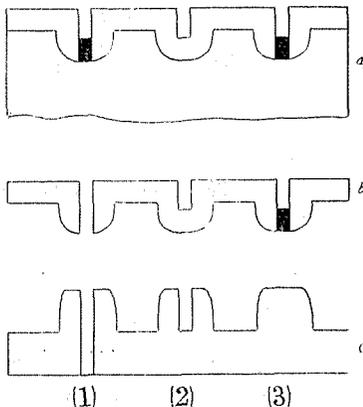


Fig. 2 Model of oxide replica. (a)  
(b) and (c) are the same above mentioned.

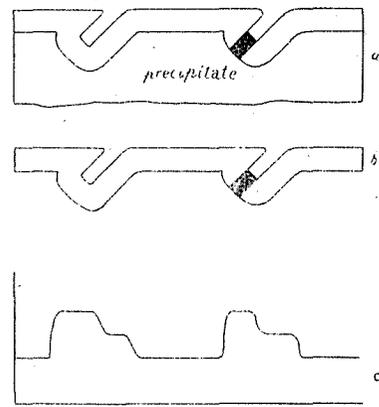


Fig. 3 Model of oxide replica  
(b) and (c) are the Same above mentioned

溶解してしまう場合と、残存する場合とが考へられる。それに應じて像の黒化度は酸化膜の傾斜部分、平坦な部分及析出物の抜けた場合と残存する場合とで電子線の透過が異なるから Fig 2 c の如く現れる。即ち Fig 2 (1) は析出物が酸化膜から抜けた場合で陽晝では黒くくま取つて中は明るくなつている。Fig 2 (2) は (1) 同様くま取つているが中は固溶體地と同じ黒化度を示す。(3) は析出物の酸化膜に残つた場合で析出物の所が眞黒に現れる。Fig 3 は析出物が傾いている場合のもので黒化度は段をなして現れる。以上は勿論典型的な場合の模型であつて、實際の寫眞に

は混合し合った複雑なものもあらはれる故, 以上を基礎に夫々の場合について判断する必要がある。

## V 電子顕微鏡による観察

以下代表的な寫眞について焼戻温度を一定として焼戻時間を變化して行つた時の析出物の舉動を見よう。

Photo 1 は  $530^{\circ}$  より焼入した試料を  $250^{\circ}$  で 30 分焼戻處理をなしたものである。析出初期の状態では析出物は白くあらはれ、母體金屬の (100) 面に正しく配列している。(100) 面なることは下述する stereographic projection から分る。析出物の大きさは大體  $0.2 \sim 0.3\mu$  の大きさを示している。

Photo 2, Photo 3 は共に  $250^{\circ}$  で 2 時間焼戻處理を行つた試料であるが、發達した析出と共に初期の析出が認められる。Photo 2 に於ては 3 方向の析出の内一方向の析出が特に顯著であるが他の二つは未だ初期の段階にあつて極めて小さい。

Photo 3 に於ても析出は充分發達していない。これは試料面が (100) 面になつている。析出物の大きさは大體  $0.4 \sim 1\mu$  のものが多く觀察される。

Photo 4, Photo 5 は  $250^{\circ}$  で 4 時間焼戻處理を行つたもので、 $0.5 \sim 1\mu$  の大きさの析出物が全面に現れている。Photo 5 は特に結晶粒界を示したもので、此の附近には析出が少いことが注目される。粒界の上部は試料面が (100) 面である爲め直交する析出粒子が見られ、下部は三方向の傾きをなした粒子の析出が認められる。

Photo 6, Photo 7 は  $250^{\circ}$  で 8 時間焼戻處理を行つた試料である。

Photo 8 は  $250^{\circ}$  で 22 時間焼戻處理を行つた試料である。共に析出物は大きく成長している。

Photo 9, Photo 10 は  $250^{\circ}$  で 70 時間焼戻し處理を行つたもの

Photo 11, Photo 12, Photo 13 は  $250^{\circ}$  で 21 日焼戻處理を行つたものである。

析出物は焼戻時間の増加と共に大きく發達して行く様子が觀察される。21 日の時効では約  $1 \sim 1.4\mu$  の大きさに迄成長している。いずれも板狀の析出物が母體金屬品の (100) 面に規則正しく配列している様子がわかる。

Photo 14 は  $350^{\circ}$  で 16 分焼戻處理を行つた試料である。既に  $0.5 \sim 0.7\mu$  の析出が認められる。

Photo 15 は  $350^{\circ}$  で 3 時間焼戻處理を行つた試料である。

Photo 16, Photo 17 は  $350^{\circ}$  で 24 時間焼戻處理を行つた試料で此の場合析出物は凝集して粒狀となり不規則な配列を示しているのがわかる

Photo 18 は同じく  $350^{\circ}$  で 24 時間焼戻處理の場合であるが、これは板狀析出物が異狀に發達してをり  $4 \sim 5\mu$  の大きさになつている。これが安定相  $CuAl_2$  即ち  $\theta$  相であることは配列

\* 焼入直後や低温度時効の場合については追つて發表する。(1951年8月追記)

の不規則性・粒状化より見て間違いないであろう。

## VI 析出物の定量的考察

以上熟処理時間と共に變化して行く析出物の形状について觀察して見たのであるが、次に析出物が母體固溶體のどのような面に出るかその他の定量的な事柄について考察しよう。

先ず析出物が母體金屬結晶の如何なる面に板狀に析出しているかについては、Photo 15 の如き寫眞より見れば板狀析出物は Table 1 の X 線結果の豫想の如く (100) 面に板狀にうすく出ていることは一見して分るが、3 方向に析出物が見える時でもこれが面にうすく出ていることは次の如き stereographic projection を利用すると確認出来る。

先ず析出物は母體金屬結晶の (100) 面にうすく板狀に析出しているものとする。従つて寫眞で 3 方向に線狀に見える析出物の方向は (100) 面を試料表面で切つた切口を示すと假定する。この假定のもとに試料表面を表示する基圓を描き寫眞に現れた析出物の方向 ((100) と假定したもの) に對して垂直な直徑を引く。

例へば Fig 4 は Photo 2 の stereographic projection を示したものである。基圓は試料面を表示する。次に Photo 2 の析出物の 3 方向即ち aa bb cc 方向に對して垂直な直徑 a'a' b'b' c'c' を描記する。この描記された直徑は夫々の線狀に見える析出物が板狀であるとした時とり得る總ての面方向の極點の軌跡である。次に透明な紙の上に描記されてある (100) の總ての極點の標準投影を上述の透寫紙及び Wulf's net と互に重ね合せ、これ等の 3 枚の紙の中央をピンで止める。次に 3 枚の紙を互に廻轉し合つて標準投影の各極點が net の N-S 軸の周りに同一角度だけ廻轉されることによつて夫々透寫紙に描かれてある直徑の一つに一致する相対的な位置をさがす。これが出来れば、(100) 面という假定が正しいことになり、か様にして得られた極點 A B C は試料面上に現れた板狀析出物の板面の極點を示す。従つて角 Aa' Bb' Cc' はそれぞれ aa bb cc 方向の板狀析出物が試料表面となす角度になる。Fig. 5, Fig 6, Fig 7, Fig 8 は夫々 Photo 9, Photo 10, Photo 12, Photo 14 の stereographic projection を示したものである。

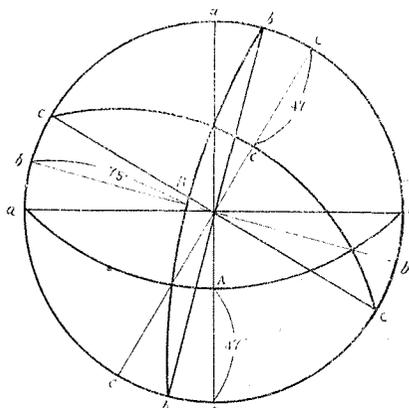


Fig. 4 Stereographic projection of the sample shown in Photo. 2.

いずれも (100) 面に析出するとしてすべて説明される。従つて當然第一報にあつた線條組織との關係は、同報告 Fig 13 の如き關係にあることは確實である。即ち線條組織なるものは、迂り面たる (111) 面のところどころより (100) 面に薄く發達した析出物の集合を線條と認めていと考へられる。但し第一報 Fig. 13 で考へたように一直線上に並んだ析出物を認め得

なかつたのは、電子顕微鏡的には辻り面が群をなして密集しその結果極めて広い幅を有する爲め辻り帯の群の中の一局部を観察することになる爲めと思う。

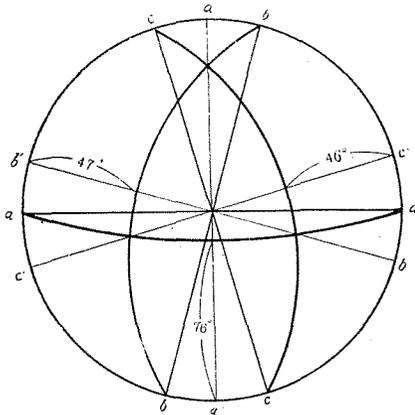


Fig. 5. Stereographic projection of the sample shown in Photo 9.

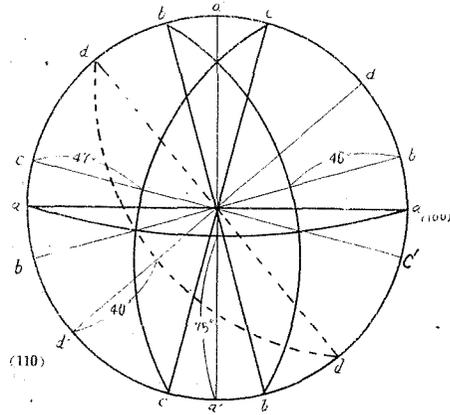


Fig. 6. Stereographic projection of the sample shown in Photo 10.

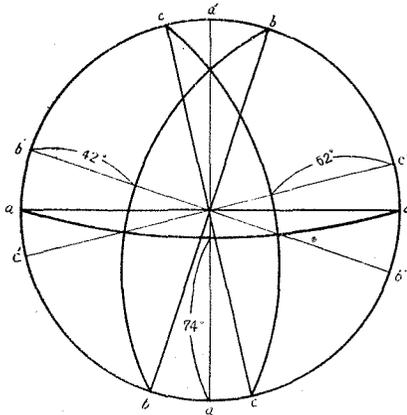


Fig. 7. Stereographic projection of the sample shown in Photo 10.

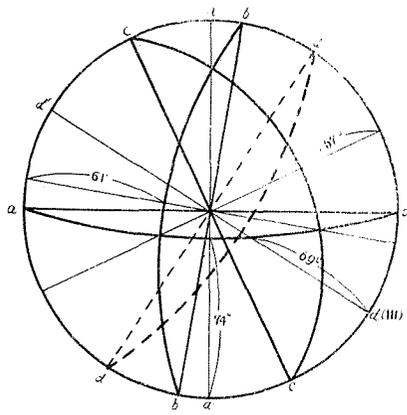


Fig. 8. Stereographic projection of the sample shown in Photo 14.

以上の如く析出物は(100)面に板状であることが分つたが、稀には photo 10, photo 14 の如く析出物が  $dd$  方向に見える場合もあつた。これに対しても方向を調べた結果 Fig 6, Fig 8 に示す如く夫々析出物が(110)面及び(111)面に試料表面と 40 度及び 69° 度の角をなしてうすく出たとして説明されることが分つた。

この様にして板状析出物の試料表面に対する傾斜が分ると傾いた時の見掛けの厚さから次の様にして析出物の厚さを導びくことが出来る。

Fig 9 で析出物の見掛の厚さを  $x$  とすると

$$x = e \cot a + \varepsilon \operatorname{cosec} a$$

析出物の電子顕微鏡による観察 第二報

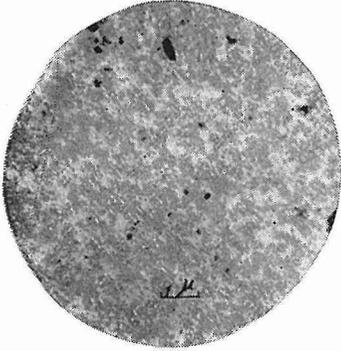


Photo 1  
Heat treated for 10 hours at 530°C, quenched in water at room temperature (15°C), and aged 30 minutes at 250°C.

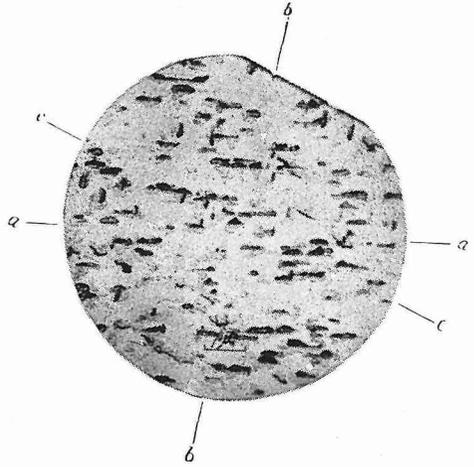


Photo 2  
Aged 2 hours at 250°C.

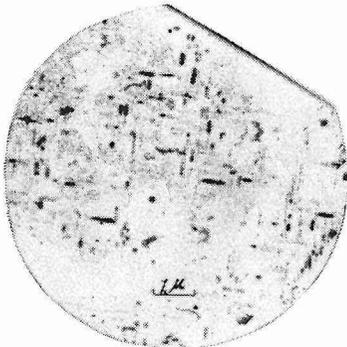


Photo 3  
Aged 2 hours at 250°C.

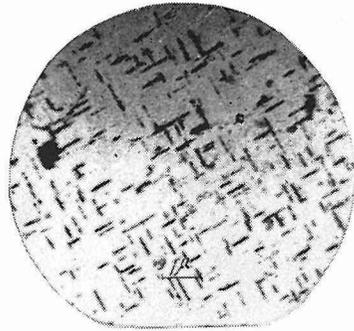


Photo 4  
Aged 4 hours at 250°C.

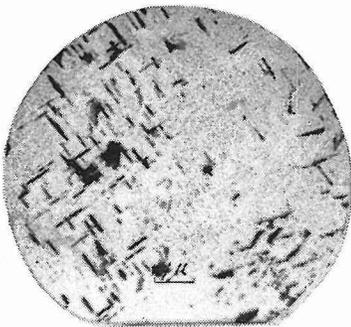


Photo 5  
Aged 4 hours at 250°C.

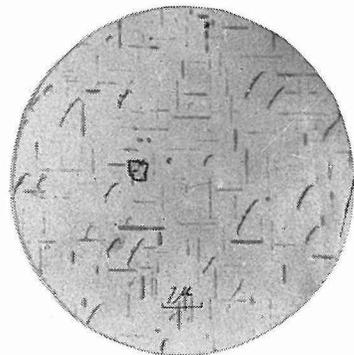


Photo 6  
Aged 8 hours at 250°C.

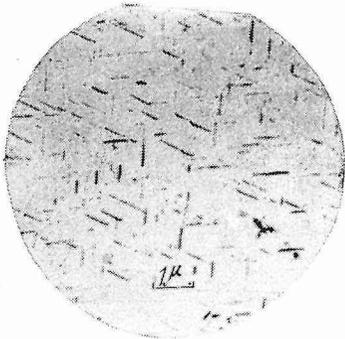


Photo 7 Heat treated for 10 hours at 530°C, quenched in water at room temperature (15°C), and aged 8 hours at 250°C.

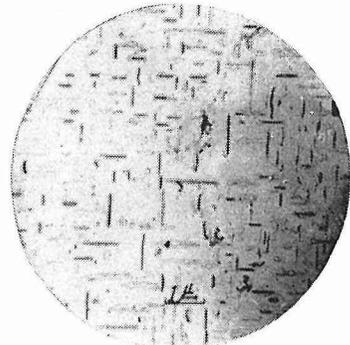


Photo 8 Aged 22 hours at 250°C.

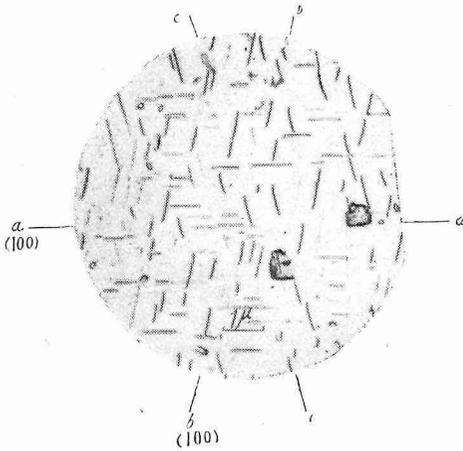


Photo 9 Aged 70 hours at 250°C.

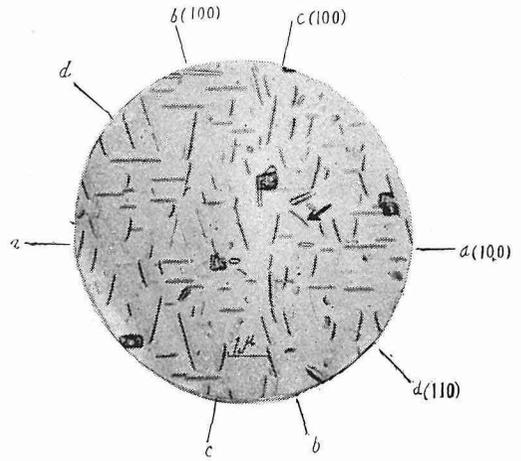


Photo 10 Aged 70 hours, at 250°C.

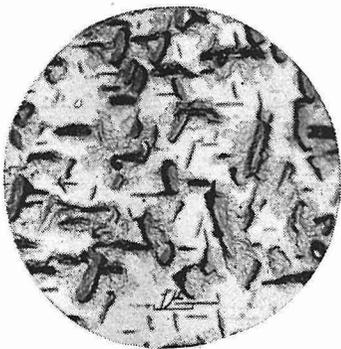


Photo 11 Aged 21 days at 250°C.

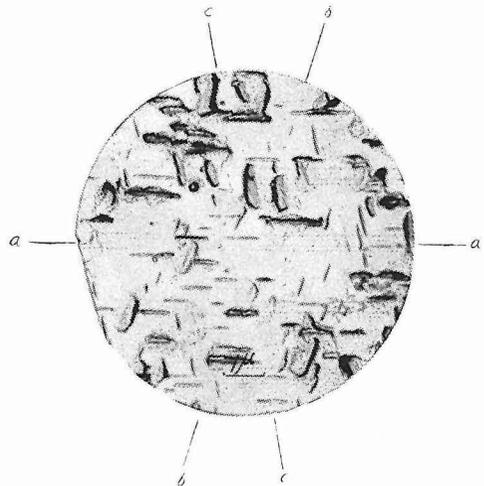


Photo 12 Aged 21 days at 250°C.

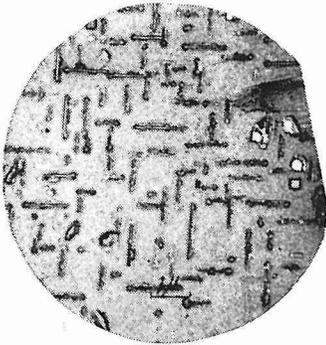


Photo 13

Heat treated for 10 hours at 530°C quenched in water at room temperature (15°C), and aged 21 days at 250°C.

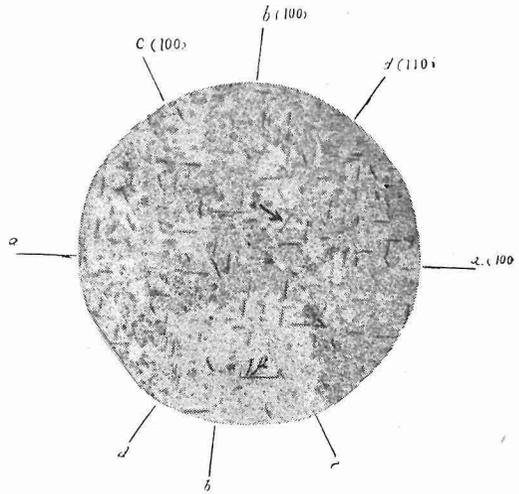


Photo 14

Heat treated for 10 hours at 530°C, quenched in water at room temperature (15°C), and aged 16 minutes at 350°C.

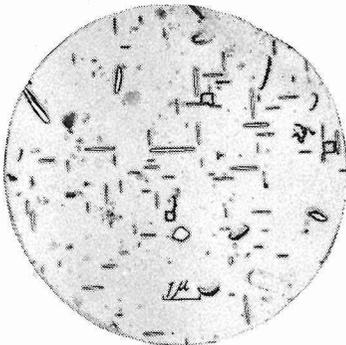


Photo 15

Aged 3 hours at 350°C.

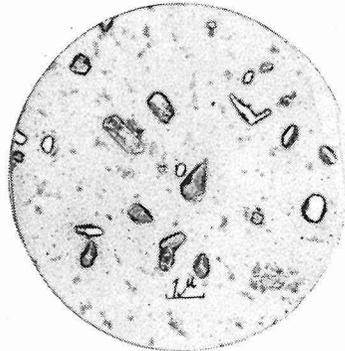


Photo 16

Aged 1 day at 350°C.

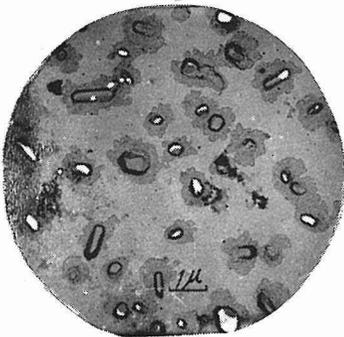


Photo 17

Aged 1 day at 350°C.

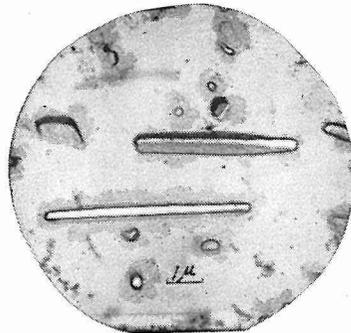


Photo 18

Aged 1 day at 350°C.

であらはされる。 $e$  は膜の厚さ約  $30m\mu$ 。 $\alpha$  は析出物と表面とのなす角。 $\epsilon$  は析出物の厚さとする。

これから計算すると  $250^\circ$  で  $2hrs.$  時効した Photo.

2 の場合、析出物の厚さは約  $100 \text{ \AA}$  位になる。

## VII 結 論

以上電子顕微鏡で観察した結果を次に総合する。

1)  $250^\circ$  及短時間の  $350^\circ$  の熱処理で析出する析出物は、母體金屬結晶の (100) 面にうすい板状に析出することを確認した。但し極めて稀に例外として (110) (111) 面にうすい析出物を認めた。

2) 析出物は時効が進むにつれて次第に大きく発達して行く。 $250^\circ$  30分の焼戻では  $0.2 \sim 0.3\mu$  の大きさのものが、21日の時効では長さ  $1 \sim 1.4\mu$ 、厚さ  $20 \sim 30m\mu$  の板状の析出物となることを認めた。なお析出粒子の数は漸次減少して行くことを認めた。

3)  $350^\circ$  で焼戻処理を行つた試料では析出の経過が早く、1日の時効で方向性は失はれ凝集して大體粒状の析出物に變化してをり、場所によつては棒状の析出物も認められた。それに反し  $250^\circ$  の焼戻処理では21日の時効に於ても析出物は板状で (100) 面に規則正しく配列していることを認めた。

最後にこゝではこの板状析出粒子が  $\theta'$  相か  $\theta$  相かは何等決定されていない。しかし Fig

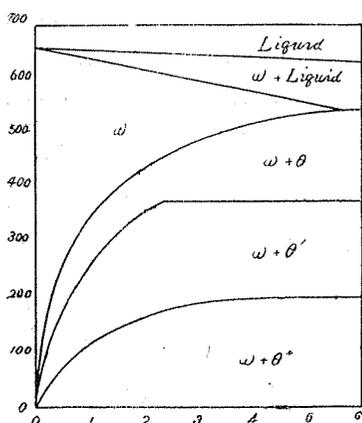


Fig. 10. Constitutional diagram of dilute Al-Cu alloy. (Borelius, Andersson & Gullderg)

10 の Borelius<sup>(7)</sup> の状態圖から見ると、 $250^\circ$  の時はすべて  $\theta'$  相であると思はれる。 $350^\circ$  の時も  $\theta'$  相であるが、これは  $\theta$  相との限界に近い事より見て、時効初めは  $\theta'$  相で終りには  $\theta$  相であると思はれる。殊に粒状の時は方向性がないから安定化合物  $CuAl_2$  ( $\theta$ ) であらうと思う。之については今後研究を進めて行くつもりである。

本研究は HU4 型日立磁界型電子顕微鏡により撮影したものである。實驗に御協力下さつた北大電子顕微鏡室高橋昭一郎氏、日高泰子氏及桑島弘道氏に厚く御禮申上げる。なお本研究は文部省科學研究費によつたことを附記する。(本報告が完成してより印刷が手間取つたため今では一年以上も古いものになつた。その爲め

技術的にも内容的にも多少物足りない點もあるが、一應このまゝ發表する。)(1951年8月附記)

(7) G. Borelius, J. Anderson and K. Gullderg: Ingeniörsvetenskapsakademiens, Handlingar Nr. 169 (1943)