



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Al-4wt.% Cu合金のクリープについて
Author(s)	石井, 邦宜; Ishii, Kuniyoshi; 松浦, 圭助 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 48, 245-253
Issue Date	1968-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40880
Type	departmental bulletin paper
File Information	48_245-254.pdf



Al-4 wt. % Cu 合金のクリープについて

石井 邦 宜*

松 浦 圭 助*

西 成 基**

(昭和43年1月16日受理)

On the Creep of Al-4 wt. % Cu Alloy

Kuniyoshi ISHII*

Keisuke MATSUURA*

Seiki NISHI**

(Received January 16, 1968)

Abstract

The creep behaviour of Al-4 wt. % Cu alloy was investigated by a high temperature microscope with a tensile apparatus in a temperature range from 200 to 300°C.

Despite the large instantaneous strain, the as-quenched alloy showed a considerably smaller steady-state creep rate than the aged alloy. In the alloy aged to contain intermediate precipitates, θ' , the specimen surface showed fine wavy features with the progress of the creep while no slip bands were visible. The behaviour of alloy containing the equilibrium precipitates, θ , was similar to that of pure Al in slip pattern and creep rate.

The steady-state creep rate of all specimens obeyed Dorn's equation, $\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-Q/RT)$. The activation energy of creep, Q , was 8-16 Kcal/mol and the value of n , 8.0 for as-quenched alloy, $Q=16$ Kcal/mol and $n=6.8$ for the alloy containing θ' precipitates, and $Q=15-32$ Kcal/mol and $n=5.8$ for the alloy containing θ precipitates. The values of n for each alloy were always independent of the creep temperature.

1. 緒 論

Al-Cu 合金で Cu を 0.1~5 wt. % 添加した場合のクリープの実験報告はかなりの研究者によってなされている。たとえば Dorn とその共同研究者は Cu 稀薄合金^{1),2)} および 2~4 wt. % Cu 合金³⁾ で θ 安定相を有するもののクリープの活性化エネルギーを求めているし, Nutting

* 冶金工学科

* Department of Metallurgical Engineering

** 名古屋大学工学部金属工学科

** Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Nagoya University

たち⁴⁾は Al-4 wt. % Cu 合金を 240°C で時効させたものをクリープ変形させ、電子顕微鏡による直接観察を行ない、組織との関係を調べている。また、Ishida たち⁵⁾はこの合金の析出物が粒界流動にどのように影響しているかを調べ報告している。しかしまだ Cu 過飽和固溶体や θ' 中間相を有する合金についての報告はあまり見うけられない。本実験は Al-4 wt. % Cu 合金に種々の熱処理を施し、 α 過飽和固溶体、 θ' 中間相を析出させた合金、 θ 安定相を析出させた合金の3種の異なった組織の合金を作り、クリープ試験を行なった結果について報告する。

クリープを現象論的、理論的に取り扱う場合、定温、定応力下での変形量の時間依存性、すなわち、クリープ曲線を対称とするのがもっとも簡明である。引張クリープ曲線の数式的表現は Andrade の研究以後種々あるが、一般的にはクリープ歪量 ϵ の時間変化としての歪速度 $d\epsilon/dt = \dot{\epsilon}$ は、応力 σ 、温度 T および結晶の微視的構造 S_i の函数として

$$\frac{d\epsilon}{dt} = f(\sigma, T, S_i) \exp\left\{-\frac{Q(\sigma, T, S_i)}{kT}\right\} \quad (1)$$

で与えられる⁶⁾。ここに Q はクリープ変形の素過程の活性化エネルギー、 k は Boltzman 定数、 S_i は変形中に変化する種々の格子欠陥の配列および密度を表す因子である。いままで、クリープに関する理論と実験結果を比較検討する場合には、その時間法則とそれの応力、歪あるいは温度に対する依存性を問題とする手法がとられてきた。しかしこの時間法則は扱う材料の状態に非常に敏感であって、ともすれば両者の間に厳密な対応をつけることは困難である。そこで最近はこのほかにクリープの活性化エネルギーを検討し、そのクリープを支配する機構を解明しようとする試みがなされている。この場合活性化エネルギーは

$$Q = -k \frac{\partial \log (d\epsilon/dt)}{\partial (1/T)} \quad (2)$$

で定義する⁶⁾。本実験で扱う Al-4 wt. % Cu 合金は、熱処理によって異なった組織が得られるため、組織の変化による活性化エネルギーの相異などからクリープの機構を解明する手がかりを得ようと試みたものである。

2. 実験方法

Al-4 wt. % Cu 合金は高純度の Al と Cu (共に 99.99%) を溶解し、インゴットに鋳込み、これを焼鈍を行ないつつ圧延し、最後には冷間圧延して厚さ 1 mm の板材とした。この板材からクリープ試験片を切り出し、熱処理を施してクリープ試験に供した。Al-4 wt. % Cu 合金の時効現象および機械的性質に関する研究は非常に多い。この合金は 540°C 近辺に加熱して保持すれば、Cu 原子は Al 中に固溶する。これを室温に急冷すると、Cu が過飽和の α 固溶体を得られる。次いで種々の温度でこれを焼き戻せば、Cu 原子は様々の形で凝集する。すなわち、120°C 付近の温度では G-P (1) または (2) 層、165°C~240°C では θ' 中間相、それ以上の温度では θ 安定相となる。この θ' 中間相は組成上は CuAl_2 に近く θ 安定相に似ているが、まだ

Table 1. Summary of Heat Treated Al-4 wt. % Cu Alloy

	As-quenched	Aged	Over-aged
Heat treatment	300°C×0.5 hr— 540°C×2 hr A. Q.	240°C×24 hr A. Q.	360°C×50 hr A. Q.
Structure	α (supersaturated)	α and θ' (platelet)	α and θ (rod-like)
Tensile strength	15 kg/mm ²	20 kg/mm ²	10 kg/mm ²
Elongation	12%	9%	22%
Grain size	4.3 μ m	5.0 μ m	6.2 μ m

Al 母相との間に整合関係を維持している。常温における機械的強度は、G-P (2) 層あるいは θ' 中間相を有する合金が両相の割合、分布によっても異なるが、比較的大きい。G-P 層を有するもののクリープ試験は、G-P 層が非常に不安定であるため割愛し、 α 過飽和固溶体、 θ' 中間相および θ 安定相を持つ 3 種の合金について試験をした。この 3 種の合金の熱処理方法、組織上の特徴、常温における引張強度などを Table 1 に掲げた。クリープ試験温度は、定温クリープの場合は 200°C、250°C、300°C の 3 種、段階昇温クリープの場合は 175°C から 300°C まで 25°C 間隔で行なった。負荷応力は常温での最高強度の 50% を目安としてその近辺のものを選んだ。すなわち、過飽和固溶体と θ' 相を有するものでは 6~12 kg/mm²、 θ 安定相では 3~5.6 kg/mm² とした。

クリープ試験は、定荷重方式の引張装置を持つ国産の高温顕微鏡を用い、刻々の試験片の変形量をダイヤルゲージで読み取ると共に、組織の変化を観察した。加熱は Pt コイル抵抗体を用いて試験片上部から行ない、測温は試験片下面 (検鏡面側) に装着した P.R. 線で行なった。試験片の大きさは試験機の負荷能力から決まり、平行部幅 4 mm、厚さ 0.5 mm の板状のものとし、平行部長さを 25 mm とした。この試験片を使用した結果平行部以外には負荷の影響が見られず、また破断部位も良好であったので以後の試験にはこれを採用した。試験片は加工したのち所定の熱処理を行ない、最終的には電解研磨によって鏡面に仕上げた。負荷は鉛製重錘を使用して荷重の調整を行なった。荷重は 1 個の動滑車を経てワイヤーによって試験片に伝えられる。なお、試験機各部での摩擦抵抗および真空中での加熱試験による大気圧の影響を測定した結果、試験片にかかる真の荷重は見掛けの荷重より 1.05 kg 少ないことがわかったので以下これを補正した。測定は加熱炉内に試験片をセットし、次いで炉内を 2×10^{-4} mmHg 程度に排気してから加熱を始め、所定の温度に達してのち負荷をかけた。

3. 実験結果および考察

3.1 定温定荷重クリープ

Fig. 1 にクリープ曲線の例を示す。クリープ曲線は、クリープ歪の小さなものと、大きなものに大別でき、前者は低温または低応力のときに見られ、遷移クリープ領域が大で定常クリ

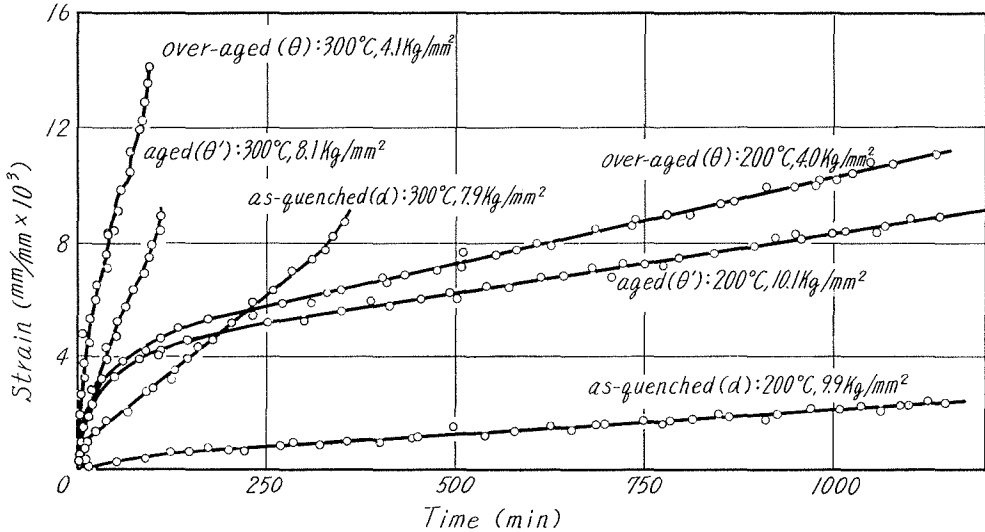


Fig. 1. Typical creep curves of Al-4 wt. % Cu alloy.

ープ歪速度が小である。後者は高温または高応力のものに顕著で、遷移、定常、加速のクリープの三段階が短時間のうちにはっきり見られる。 α 過飽和固溶体では、負荷直後の伸びが大であるにもかかわらず、遷移クリープ領域が小さく、その歪量も少ない。過飽和固溶体の常温における機械的性質から想像されるのとは逆に耐クリープ性がすぐれている。この過飽和固溶体のクリープでは、通常の加工硬化、回復現象のほか、時効現象および、それによる母相の硬化などがからみ合って大変複雑である。遷移クリープ領域での歪が小さいのは、試験温度までに試片を加熱する間に G-P 層あるいは微細な θ' 相が析出していて、これが負荷直後に生じた大量の転位を捕獲して、回復を遅らせるためであろう。電子顕微鏡観察でも明らかであるが、クリープ過程にも Cu 原子は微細な θ' 相となって凝集し続け、母相を強化すると共に、動きうる転位を固着し、その結果、歪量が小さくなる。また、定常クリープにおける定常状態は非常に不安定で温度に敏感であり、その事は、クリープ試験中の 2~3°C 以内の温度の変動によって歪速度が大きく変化する事からもわかる。この試料を高温顕微鏡で観察していると、負荷と同時に結晶粒内に多量の粗大すべり線が発生するのが見られる。クリープ過程では、すべり線や結晶粒形にはきわだった変化が見られず、主な変化は結晶粒界の鮮明化(太くなる)と三重点における fold 形成であった。破断は完全な粒界破断であった。破断点付近では、後述するように、 θ' 相を含む合金と似た組織を示していた。

θ' 中間相を時効処理によって析出分散させた合金では、過飽和固溶体に比べ、遷移クリープ領域が広く、その歪量も大である。 θ' 相は CuAl_2 に近い組成をもつ準安定相で、これは母相との間に一部整合関係を有していて、時効温度の上昇と共に不整合な θ 安定相が析出してくる。この θ' 相の {100} 面は Al 母相の {100} 面と平行になっている。電子顕微鏡による直接観察では、厚さ 0.1 μ 、幅 1 μ 程度の板状の θ' 析出相が見られた。析出物の間隔は、0.5~1 μ

程度であり、この合金の結晶内部はちょうど大きさ 1μ 位の θ' 析出相の格子で区切られたような様相になっている。したがってこの合金は Al 母相が強化されている上に、変形に寄与する転位はその析出物に囲まれた狭い範囲でしか自由に動けず、それ以上動く場合には、周りに転位ループを残すか、交叉すべりをして逃げるか、あるいは析出相を切って通過せねばならぬから、著しく強化される。したがって高応力で変形した場合はこの析出相を切る反応が変形の律速段階ともなり得るが、クリープのように比較的応力で変形が進む場合は、どうしてもその狭い範囲内における多重すべりが重要となってくる。この合金の θ' 相は過飽和固溶体の加熱中に生じた微細な θ' 相よりもかなり大きいので、クリープ中における歪量も大きくなっている。高温顕微鏡による観察でも過飽和固溶体と異なり、クリープ初期ではすべり線は全く見られず、わずかに定常クリープの後期から短い波状の迂り線が粒界の三重点近傍から fold とは別に生ずるのが見られる程度であった。その頃になると粒内でも肌荒れ(析出物の分布に対応した微細な凹凸を呈する)が顕著になる。これはすべりが析出物の狭い範囲内に限定され、その中で転位の増殖、脱出が行なわれているためであると解釈される。この合金の破壊の様子は過飽和固溶体と同じく粒界で起っている。

θ 安定相を含む合金では、 θ 安定相が θ' 相と異なり短い棒状であって、また Al 母相との間に歪も存在しないために、それ程母相の強化に役立たず、析出物間隔も広いので、その性質は純 Al に近くなる。そのため、転位はかなり自由に動き得るので θ' 相よりもクリープ歪量が

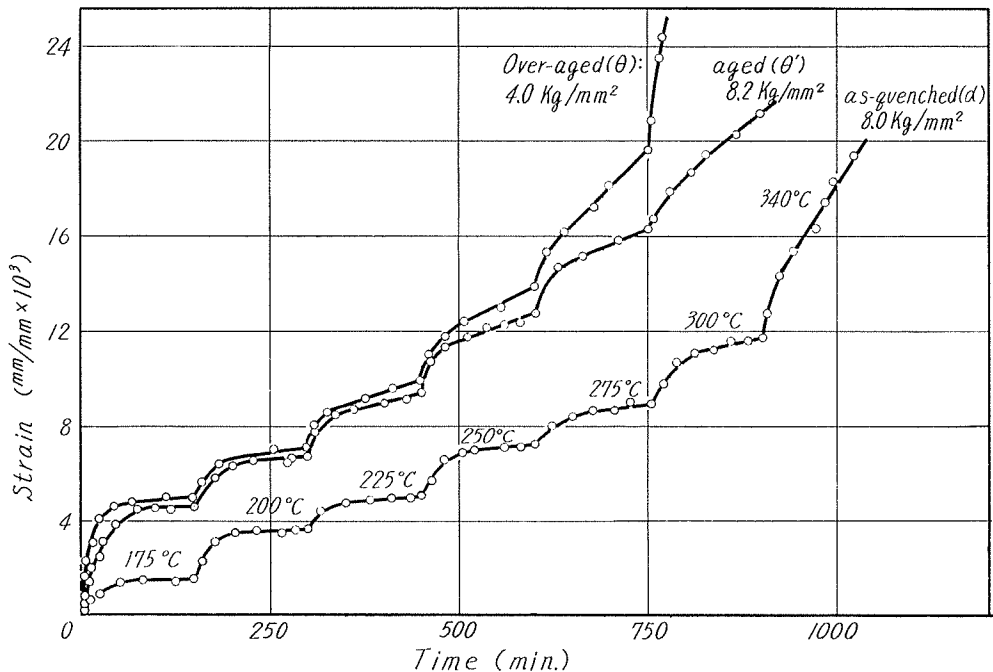


Fig. 2. Creep curves with increasing temperature during creep in Al-4 wt. % Cu alloy.

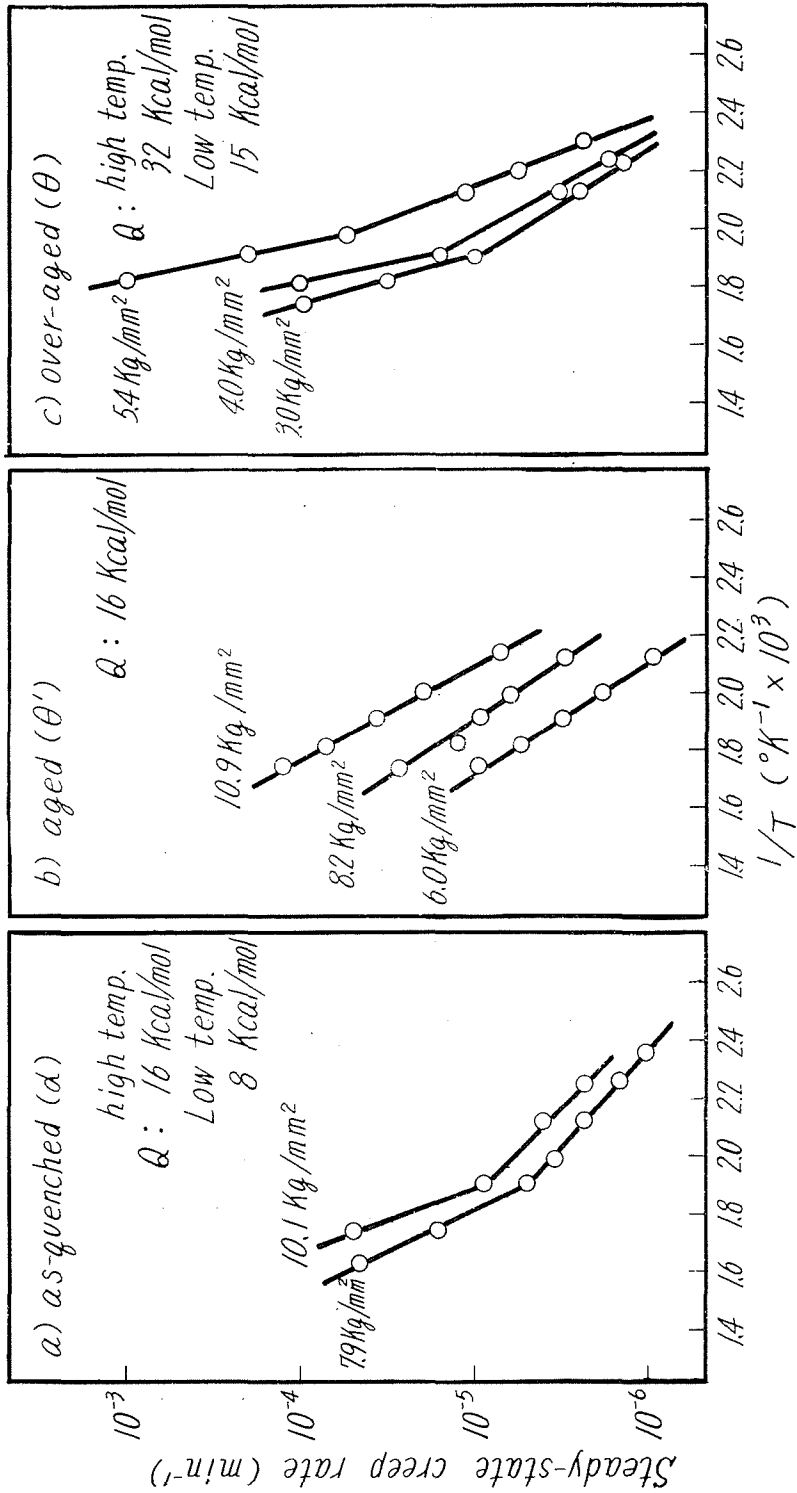


Fig. 3. Temperature dependence of the steady-state creep rate in Al-4 wt.% Cu alloy

大きくなる。この合金ではクリープ初期から波状のすべり線が観察される。変形後期になっても肌荒れなどは見られない。しかし破壊は粒界で起っている。

3.2 定荷重段階昇温クリープ

定常クリープの温度依存性を調べるため負荷応力を一定に保ち、クリープ温度を 25°C づつ上昇せしめ、各温度で 150 分間クリープさせ、各温度での定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}$ を求めた。その一例を Fig. 2 に示す。試験温度をより高い温度に設定するときには負荷をはずすが、その時回復が起る。新しい温度になったとき、また荷重をかけるが、改めて遷移クリープの領域を経て定常状態が設定される。そのとき定常クリープ速度は増加するが個々の値は定温、定荷重の場合とほぼ同一であった。各温度における定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}$ を Arrhenius の式にしたがってプロットしたものが Fig. 3 である。この勾配から定常クリープの活性化エネルギーを求めた。

その結果、過飽和固溶体では、 250°C を境としては高温側では 16 Kcal/mol で、低温側では 8 Kcal/mol である。また θ' 中間相を含む合金では全試験温度域にわたって 16 Kcal/mol と一定である。一方 θ 安定相を含む合金では、同じく 250°C を境として高温側では 32 Kcal/mol、低温側では 15 Kcal/mol であった。

定常クリープ中に起る回復過程は刃状転位の上昇運動とラセン転位の交叉すべりである。Dorn たち⁷⁾ は純 Al のクリープの活性化エネルギー Q を 77°K から 850°K までの広い範囲にわたって求めている。それによれば、定常クリープ領域の現われる高温のクリープでは、前述の熱的活性化過程に相当する二つの段階が存在し、 $-10\sim 100^{\circ}\text{C}$ では Q は約 28 Kcal/mol であって、交叉すべりが回復過程であるとし、また、 230°C 以上では Q は約 36 Kcal/mol であり、この値は Al の自己拡散の活性化エネルギー $Q_d=33$ Kcal/mol とほぼ等しいために転位の上昇運動がその過程であるとしている。そしてこの二段階の間の温度では両者の中間の活性化エネルギーを得ている。本実験の試験温度範囲は低温側が、ちょうどこの中間段階にかかるため、その活性化エネルギーは一定の値をとらず複雑化することが予想されていた。本実験の中で純 Al に最もその性質に近い θ 安定相をもつ合金では、低温側における活性化エネルギーが低いことを除けば、Dorn ら⁶⁾ の研究にほぼ一致すると云える。Dorn らの純 Al の研究で交叉すべりの活性化エネルギーが高いのはクリープ応力が本実験より低いためで、本実験のような高い応力では交叉すべりの活性化エネルギーも下り、Seeger⁸⁾ の交叉すべりの理論から我々が計算した Al の場合の活性化エネルギーは約 18 Kcal/mol であり、これは本実験値とほぼ等しく、 250°C 以下の温度における律速過程は交叉すべりであると考えられる。

θ' 中間相を持つ合金では前述したごとく、転位の動きうる範囲が狭いので、その回復過程も刃状転位の上昇運動とラセン転位の交叉すべりが交互に起っているようなことも考えられる。この応力では理論的な交叉すべりの活性化エネルギーも 16 Kcal/mol 位に下ってくる。現在の実験値もこの値と一致しており、律速過程が交叉すべりである可能性が強い。しかし θ' 相と母相は部分的な整合関係を残しているため、その界面には、いわゆる界面転位なども存在す

る。これは θ' 中間相の段階から θ 安定相の段階への移行につれて変化してゆくが、このとき界面では空孔の活動が活発になると思われる。そのため界面付近では、すべり転位のジョグでの空孔の生成エネルギーは低められ、極端な場合は空孔の移動エネルギーだけが刃状転位の上昇運動を支配することも起り得る。この場合上昇運動の活性化エネルギーは Al の場合 10 Kcal/mol 程度まで下る。このように考えると θ' 相のような特殊な第 2 相を有する合金では、純 Al のように、単一の過程が律速段階になるとは思われず、交叉すべりと上昇運動が関与して見掛上単一の活性化エネルギーを示しているのかもしれない。過飽和固溶体でも、そのクリープ中に時効現象が生じていることを考えると、単純には論ぜられないが、この合金の高温側では、その活性化エネルギーが θ' 相を含む合金のそれと一致することからみても同一の機構が支配しているように思われる。

3.3 定常クリープ速度の応力依存性

定常クリープ速度とそのときの試験応力を両対数グラフにプロットしたのが Fig. 4 である。この勾配から応力指数を求めてみると不安定相ほど大きく、過飽和固溶体では $n=8$ 、 θ' 中間相を有する合金で 6.8、 θ 安定相では 5.8 であった。また応力指数は温度に無関係であった。この値は Ansell ら⁹⁾ が、球状のアルミナを Al 中に分散させた SAP 合金で求めた値よりも大きい。定常クリープ速度はその温度依存性、応力依存性から次のように表示できる。

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (3)$$

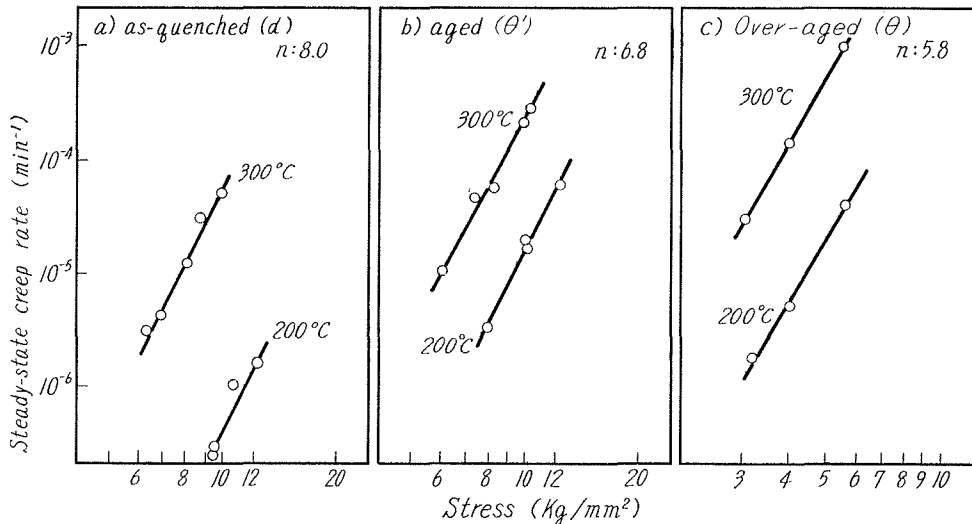


Fig. 4. Stress dependence of the steady-state creep rate in Al-4 wt. % Cu alloy.

4. 結 論

Al-4% Cu 合金に熱処理を施し、過飽和固溶体、 θ' 中間相を有するもの、 θ 安定相を含むものの3種の合金を作り、そのクリープ試験を行なった。

クリープ歪は過飽和固溶体がもっとも小さく、一方 θ 安定相を含むものはもっとも大きくクリープ中の挙動は純 Al のそれに類似していた。 θ' 中間相を含むものではすべり線が観察されず、ただ析出物の分布に対応した微細な肌荒れ模様を呈するのが見られた。

定常クリープ速度は Dorn の式に従うが、その活性化エネルギーは合金の時効状態によって異なる。過飽和固溶体では約 250°C 以上の高温側で 16 Kcal/mol、それより低温側では 8 Kcal/mol であり、 θ' 中間相を含む合金では温度に無関係に 16 Kcal/mol、 θ 安定相を含む合金では 230~250°C 以上の高温側で 32 Kcal/mol、それより低温側で 15 Kcal/mol であった。応力指数はそれぞれ 8, 6.8, 5.8 であった。

参 考 文 献

- 1) Sherby, O. D. and Dorn, J. E.: Trans. AIME., 194 (1952), p. 959.
- 2) Orr, D. L., Sherby, O. D. and Dorn, J. E.: Trans. ASM., 46 (1954), p. 113.
- 3) Giedt, W. H., Sherby, O. D. and Dorn, J. E.: Trans. ASME., 77 (1955), p. 57.
- 4) Pollard, G. and Nutting, L.: J. Inst. Metals., 93 (1964-1965), p. 464.
- 5) Ishida Yoichi, Mullendore, Arthur W. and Graff, L.: Trans. AIME, 230 (1964), p. 1454.
- 6) 日本金属学会強度委員会編: 金属材料の強度と破壊 (昭 39), p. 513, 丸善
- 7) Sherby, O. D., Lytton, J. L. and Dorn, J. E.: Acta Met., 5 (1957), p. 219.
- 8) Seeger, A.: Theorie der Gitterfehlstellen, Handbuch der Physik, VII, Teil 1 (1955), p. 610.
- 9) Ansell, G. S. and Weertman, J.: Trans. AIME., 215 (1959), p. 838.