研究論文

Al-6%Zn 合金のセレーシヨンの出現に及ぼす
熱処理条件の影響*

金谷 輝人**・吉岡 和樹***・田代 勤**

Effect of heat-treatment condition on the occurrence
of serrations in an Al-6 mass%Zn alloy*

Teruto KANADANI**, Kazuki YOSHIOKA*** and Tsutomu TASHIRO**

The effect of heat-treatment conditions on occurrence of serration in an Al-6 mass%Zn alloy was investigated. The specimen was aged for each time within 2600 ks mainly at 293 K after water-quenching from temperatures (T_Q) ranging from 473 K to 853 K, and then tensile-tested at room temperature (293 K). The lower the T_Q was and the shorter the aging time was, the more easily the serration occurred. As a result, in the case of $T_Q=473$ K, the serration occurred even after aging for a long time such as 2600 ks, while in the case of $T_Q=773$ K, the serration did not occur independent of aging conditions. Also, the serration occurred when specimens were furnace-cooled from 773 K to room temperature. From these results and those obtained by means of electrical resistivity measurements, it is considered that the serration in this alloy occurs when small GP zones such as Guinier radius under 1 nm or some solute clusters are formed.

Keywords: serrated yielding, Al-Zn alloy, GP zone, quenching temperature, solute atom

(Received July 15, 1996)

1. 緒 言

Al-Zn 合金の時効現象についてはこれまでもよく調べられており、時効に伴う機械的性質の変化についても数多くの研究がある。この合金の引張変形挙動に関する従来の研究において、応力 (σ)–歪 (ϵ) 曲線に鋸歯状の降伏が出現する場合がいくつか報告されている。吉岡らは、4%Zn 以下のような低濃度合金でかつ773 K のような高温から焼入れた場合にのみセレーシヨンの出現するとしており、このセレーシヨンの出現は、急冷によって凍結された空孔が室温での時効中に集合して形成する二次格子欠陥のうち、Frank セッサイル転位ループが運動する転位との相互作用により形成されたスーパー・ジョグによると解釈している¹⁾。これは、鋸歯状降伏が固溶溶質原子と転位との相互作用によるとするいわゆる Portevin-Le Chatelier 効果²⁾とは異なる見解である。その後、斎藤らは、この合金の不連続変形が溶質原子と転位との相互作用によると考えて、炉中冷却した Al-5~10 mass%Zn 合金について不連続変形のパラメータ m と β の値を決定している³⁾。また、最近 Pink らは、Al-10 mass%Zn 合金についての X 線小角散乱法による実験結果により、この合金のセレーシヨンの出現が整合析出物

の生成に起因するとしている⁴⁾。

一方、この合金と同様に時効の際に球状 GP ゾーンが形成される Al-Ag 合金中のセレーシヨンのについては、GP ゾーン等の溶質原子クラスタによるとする説が提唱されており⁵⁾、ある範囲のサイズの GP ゾーンが形成される場合にセレーシヨンは出現するようである^{6),7)}。

以上の各研究においては、熱処理条件、特に時効条件とセレーシヨンの出現との関係について系統的にはほとんど調べられていない。Al-Zn 系合金のセレーシヨンの出現の機構をより明瞭なものとするためには、熱処理条件とセレーシヨンの関係についての詳細研究がぜひ必要と考えられる。そこで本研究では、従来セレーシヨンの出現があまり明瞭ではなかった Al-6 mass%Zn 合金について、焼入れ温度および時効時間を種々変えて室温付近の温度で時効した場合の σ - ϵ 曲線を求め、セレーシヨンの有無と熱処理条件との関係を明らかにした。

2. 試料および実験方法

使用した合金は、99.996%Al および99.999%Zn の両純金属を、高アルミナるつぼ中にて空気中で溶解・ casting して作った配合組成 Al-6%Zn (以下、%は mass%) のものである。得られた $\phi 15$ mm、長さ約150 mm の鋳塊

* 軽金属学会第87回秋期大会 (平成6年11月) にて一部発表。

** 岡山理科大学工学部(岡山市)。Faculty of Engineering, Okayama University of Science (Okayama-shi, Okayama)。

*** 岡山理科大学大学院 (岡山市) [現在: 新日本造機株式会社 (呉市)]。Graduate School, Okayama University of Science (Okayama-shi, Okayama) [Present: Shinnihonzoki Co., Ltd. (Kure-shi, Hiroshima)]。

は、723 K で180 ks 均一化焼なましし、皮むき後723 K で熱間鍛造を繰返して厚さ約5 mmの板とした。その後は適当に723 K の中間焼なましを行いながら、冷間圧延により厚さ約1.1 mm および0.7 mm の薄板にした。この板から、既報^{6)~8)}のような形状・寸法の各測定用試料を作製した。

焼入れは、853 K で3.6 ks の溶体化処理を施した各試料を823~473 K の範囲の各焼入れ温度（以下、 T_Q と略記）に3.6 ks 保持した後、氷水中へ急冷することにより行った。時効は、273または293 K の時効温度（以下、 T_A と略記）に保持したエタノール浴中に試料を種々の時間浸すことにより行った。 T_A の精度は ± 0.5 K 以内であった。なお、各試料の平均結晶粒径は、823 K での溶体化処理を施したことによりよく揃っており、いずれも約150 μm 程度の大きさであった。

熱処理後の各試料についてインストロン材料試験機4505を用いて主に歪速度 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で室温（293 K）で引張試験し、 σ - ϵ 曲線を求めた。また、時効過程の検討のために電気抵抗の測定も行った。これらの測定方法の詳細は、既報^{6)~8)}の通りである。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 は、焼入れ直後でのセレーシヨンの有無を調べた結果の一部であり、773 K または473 K より焼入れた試料についての σ - ϵ 曲線を示す。 $T_Q=773$ K の場合、曲線は全体的に滑らかに変化しており、鋸歯状降伏したがってセレーシヨンの出現は認められない。これに対して $T_Q=473$ K の場合、約1%歪からほぼ応力の最大となる18.5%歪までの広い歪範囲でセレーシヨンが認めら

Fig. 1 Stress (σ)-strain (ϵ) curves of the specimens water-quenched from 773 K or 473 K and subsequently tensile-tested at room temperature at a strain rate of $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

れる。

以上の結果および他の T_Q についても同様の実験を行い、セレーシヨンの出現の有無、0.2%耐力と T_Q との関係について調べた結果をまとめたものが Fig. 2 である。図中の黒印はセレーシヨンの出現が認められた場合を示す。この図からは $T_Q \leq 673$ K でセレーシヨンが認められる。吉岡らによれば、Al-Zn 合金における鋸歯状降伏は、773 K 付近のような高い T_Q からの焼入れの結果生じる二次格子欠陥と転位との作用による¹⁾と解釈されていた。二次格子欠陥は、673 K 以下のような比較的低い T_Q から焼入れた場合には、ほとんど認められない¹⁾とされているが、523 K あるいは473 K 焼入れという非常に低い T_Q からの焼入れにおいてもセレーシヨンは生じており、上記の解釈は Fig. 2 の結果を説明できない。また、0.2%耐力は T_Q が高くなるにつれて増大しており、セレーシヨンの出現する場合の方が出現しない場合よりもその値が小さいことがわかる。次に、セレーシヨンの認められた T_Q の場合について時効時間（以下、 t_A と略記）を種々変化させてセレーシヨン出現の有無を検討した。Fig. 3 は、573 または473 K から焼入れ後293 K で時効したときの結果を示す。 $T_Q=573$ K の場合、 t_A が短いときにはセレーシヨンが認められるが、10.8 ks 以上時効すると認められなくなる。 $T_Q=473$ K の場合には $t_A=2600$ ks のような長時間の時効後でもセレーシヨンが認められた。ただし、 t_A が長くなると Fig. 4 に示すように、セレーシヨンの開始歪 (ϵ_c) が増大するなどセレーシヨンの程度は小さくなっている。また、0.2%耐力は、いずれの T_Q についてもセレーシヨンの認められる場合の方が認められない場合よりも小さくなっている。なお、773 K 以上の高い T_Q の場合には、 t_A が長くなっても焼入れ直後と同様にセレーシヨン

Fig. 2 Effect of T_Q on the occurrence of serration and 0.2% proof stress ($\sigma_{0.2}$) in the as-quenched specimen. Solid and open circles indicate that serration occurred and did not occur, respectively.

Fig. 3 Effect of aging time (t_A) on the occurrence of serration and $\sigma_{0.2}$ in the specimen aged at 293 K after quenching from 573 K or 473 K. Solid and open symbols indicate the same as in Fig. 2.

Fig. 4 Relation between critical strain (ϵ_c) where the serration starts and t_A for the specimen aged at 293 K after quenching from 473 K.

の出現は認められなかったが、図は省略する。

Fig. 5 は、種々の T_Q より焼入れ後、293 K で時効したときの電気比抵抗による等温時効曲線を示す。図中の黒印は、セレーシヨンの出現が認められた場合を表す。 $T_Q \leq 673$ K の場合の各曲線は、GP ゾーンが形成されるときに特有な比抵抗 ρ の極大を示している。 $T_Q = 773$ K の場合、焼入れによる凍結空孔濃度が非常に高いために時効速度が速くなり、焼入れの途中あるいは20 s 以内の時効時間で ρ は極大に到達したと考えられる。273 K で時効した場合についてもこれと同様の傾向を示す結果となったが、図は省略する。Fig. 5 から明らかなように、この合金においてセレーシヨンの出現が認められるのは、時効の初期、特に ρ の極大に達するぐらいまでの時効段階に限られていることがわかる。X 線小角散乱強度の測定による時効過程の研究によれば、 ρ の極大に対応する時効段階で形成されている GP ゾーンのギニエ半径は 1 nm 程度である^{8),9)}。Fig. 5 の結果は、固溶している溶質原子の数が t_A の増加とともにしだいに減

Fig. 5 Variation of isothermal aging curve in electrical resistivity of the specimen aged at 293 K after quenching from various temperatures. Solid and open symbols indicate the same as in Fig. 2.

Fig. 6 Stress-strain curve for the specimen furnace-cooled from 773 K to room temperature.

少し、その結果溶質原子と転位との相互作用である P-L 効果がしだいに弱められ、 ρ の極大付近の時効段階で消滅したと解釈できそうである。ところで、 $T_Q = 773$ K のような高温から焼入れた場合にはセレーシヨンの出現が認められなかったのに対して、焼入れした場合より固溶溶質濃度が低いと考えられる室温まで炉中冷却した場合には、Fig. 6 に示すように σ - ϵ 曲線にセレーシヨンがかなり明瞭に認められる。この結果は、上記の解釈では説明しにくいように思われる。

以上の結果より、この合金のセレーシヨンの出現は、ギニエ半径が 1 nm 程度以下の球状 GP ゾーンあるいは何らかの溶質原子クラスタ^{10),11)}の生成と関係があるように思われるが、セレーシヨンの出現機構を明らかにするためには、変形時の微細構造変化や熱処理に伴う固溶溶質原子濃度の変化等について今後さらに検討を要すると考えられる。さらに、Al-Mg 合金のセレーシヨンの出現の池野らの研究¹²⁾で見られるように、引張試験温度や歪速度はセレーシヨンの出現に大きく影響する。し

たがって、これらの条件を種々変えた場合の時効とセレーシヨンとの関係についても検討すべきであろう。

4. 結 言

853~473 K の範囲の種々の温度から焼入れ後、室温付近の温度で時効した Al-6%Zn 合金中のセレーシヨン出現の有無と熱処理条件との関係について調べた結果、以下の諸点が明らかになった。

- (1) $T_Q \geq 773$ K のような高温から焼入れた場合には、セレーシヨンの出現は認められない。
- (2) $T_Q \leq 673$ の場合には、いずれの T_Q でもセレーシヨンの出現は認められるが、 T_Q が低くなるほどより長時間の時効後でもセレーシヨンが認められる。ただし、セレーシヨンが出現するのは、いずれの場合も比抵抗 ρ が極大に達するまでの比較的初期の時効段階に限られる。
- (3) 炉冷した場合にもセレーシヨンの出現は認められる。
- (4) (1)~(3)より、この合金中のセレーシヨンは、ギニエ半径が 1 nm 程度以下の小さな球状 GP ゾーンあるいは溶質原子クラスタが生成するような熱処理条件下で出

現すると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 吉岡正三, 中山 豊, 細川智生: 軽金属, **20** (1970), 509.
- 2) A. H. Cottrell: Phil. Mag., **44** (1953), 829.
- 3) 斎藤勝男, 細井吉一, 日景武夫: 日本金属学会誌, **49** (1985), 507.
- 4) E. Pink and J. Krol: Acta Metall., **43** (1995), 2351.
- 5) R. Onodera, H. Era, T. Ishibashi and M. Shimizu: Acta Metall., **31** (1983), 1589.
- 6) T. Kanadani and A. Umada: Phys. Stat. Sol. (a), **148** (1995), K23.
- 7) T. Kanadani and A. Umada: Phys. Stat. Sol. (a), **151** (1995), K29.
- 8) 太田陸奥雄, 金谷輝人, 榊原 精: 日本金属学会誌, **47** (1983), 375.
- 9) K. Osamura, Y. Hiraoka and Y. Murakami: Phil. Mag., **28** (1973), 809.
- 10) H. Terauchi, N. Sakamoto, K. Osamura and Y. Murakami: Trans. JIM, **16** (1975), 379.
- 11) 太田陸奥雄, 金谷輝人, 前田裕宣: 日本金属学会誌, **40** (1976), 1199.
- 12) 池野 進, 渡辺徹也, 多々静夫: 日本金属学会誌, **47** (1983), 231.