Al-Zn 系合金の過冷 β 固溶体における析出現象について*

森永 卓一** 高橋 恒夫***

On the phenomena of precipitation in super cooled β phase
of aluminium-zinc system*

(UDC 621.785.6.7:669.715.5)

MORINAGA Takuichi** TAKAHASHI Thuneo***

When the supersaturated solid solution " β " of Al-Zn alloy is quenched from the rang above eutectoid line, the precipitation goes on at room temperature. The percipitation rate gets slow down, however, when small amount of magnesium or cadmium is added to the alloy.

Experiments have been made to study on the precipitation process by means of measuring temperature, specific heat, electric resistance and thermal expansion. For the experiments, zinc alloys with 5~65% aluminium (every 5%) and znic alloy with 21% aluminium and 0.01~0.03% magnesium have been used as specimens.

From the above-mentioned experiments, it was found out that the rapid precipitation which is seen in the supersaturated solid solution " β " of Al-Zn alloy is probably due to the existance of vacant latices and magnesium, when added, decreases or extinguishes the vacant latices.

It was also found out that small amount of magnesium probably promotes the formation of G-P Zone at room temperature.

(Received Apr.25, 1960)

1. は し が き

Al-Zn系 β 固溶体は共析変態点以上の温度から急冷しても常温で析出が進行してしまうが、これに Mg, Cd などを少量添加することにより析出速度を遅延させることができる^{1~5)}。

この β 固溶体における析出過程について大日方博士³⁾は結晶学的立場より準安定の中間相の存在を認めず、よく物理的諸性質の変化を説明している。また加藤氏⁵⁾は Zn-Al-Mg 三元状態図から推測して微量の Mg の添加が焼戻しに際して強さおよび硬さを高める原因として金属間化合物 θ (Mg_2Zn_{11}) を硬化要素とする析出硬化を考えた。一方この合金系の析出を理論的に取扱うために、Borelius⁶⁾⁷⁾は共析温度以上での β 固溶体の溶解度曲線より "Spinodal curve" を求めており、Garwood および Hopkings⁸⁾は T-T-T 曲線を求め動力学的な考察を行なっている。

以上のように Al-Zn 系合金の過冷 β 固溶体の析出に

ついて多くの研究はあるが、著者らは 5~65%Al を含む Al-Zn 合金および 21%Al をふくむ合金に微量 Mg を添加した合金について、発熱温度および比熱測定、電気抵抗ならびに熱膨張などの測定を行ない、室温および昇温析出現象を研究し、その析出機構についての一考察をした。

2. 試料の作成および実験方法

2.1 試料の作成

実験に用いた地金は再電解亜鉛 (99.99%以上) と再電解アルミニウム (99.99%以上) を用い、マグネシウムは 99.9%以上の地金を使用した。合金は上質黒鉛ルツボ中で融解した。そして電気抵抗測定用試料としては 5 mm ϕ 金型に、また熱的測定用としては 15 mm ϕ 金型に鑄込んだ。

融解、鑄造した試料の配合成分は Al-Zn 系二元合金では Al 5% から 65% まで 5% おきの 13 種類と Al 21% に Mg を 0.01 および 0.03% 添加した合計 15 種類である。

* 昭和25年9月 日本金属学会で一部発表

** 東京工業大学 工博 Prof. Tokyo Institute of Technology, Dr. Eng.

*** 東京工業大学 Tokyo Institute of Technology.

これらの試料はすべて 380°C で 2 day 焼なまし、これを 250°C の共析点以下の温度まで徐冷して、再び 4 day 焼なましを行なつて均一化したものを平衡状態試料とした。

2.2 実験方法

実験としては発熱反応温度測定、比熱測定、電気抵抗ならびに熱膨張測定を行なつた。

析出初期に共析組成近傍の合金では発熱反応がみれるがこの温度を正確に測定するためにポテンシオメーターで起電力を読んで温度測定を行なつた。この温度測定に用いた試料は直径 $15\text{mm}\phi$ 、高さ 20mm の円壩状でありこの一部に直径 2mm の孔をあけ約 $0.1\text{mm}\phi$ の銅—コンスタンタン熱電対を挿入して測定した。このように温度測定を行なうと析出時間と発熱温度をかなり正確に測定できる。

比熱測定は長崎—高木式の熱量計⁹⁾を用い、試料は析出初期の発熱反応温度を測定したものと同じのものであつて、加熱速度は熱異常変化のない際は $2^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ である。熱膨張測定も比熱測定に用いた試料と同一のもので加熱速度も異常変化のない際は $2^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ で行なつた。電気抵抗測定は直径 5mm 、長さ 120mm の試料で約 1Amp の電流を流し電位差法によつた。

3. 実験結果およびその考察

3.1 常温析出現象

Fig.1 は Al 含有量を変えた場合の Zn—Al 合金を 365°C より 0°C の水中に急冷して直ちにポテンシオメーターによる熱起電力測定により発熱温度を求めた曲線である。なお、この際の室温は約 26°C であつた。**Fig.2** は 365°C より急冷した試料の常温析出中における電気比抵抗値であつて、実際の電気比抵抗値を図示すると重なつてしまうので目盛をずらして示してあるが、その変化量および析出時間は明らかにわかる。**Fig.3** はこれをさらに長時間の常温析出中の抵抗値測定結果である。

Fig.1 の熱的变化をみると、共析点以下の亜共析合金においてはその発熱の最高温度に達する時間、すなわち

析出速度の最大と考えられる時間に達するまでは約 $2\sim 3\text{min.}$ であつて Al 量が $10\sim 21\%$ とかわつてもほぼ同一時間であり、Al 含有量が多くなつて共析合金に近づくほど発熱による温度上昇が大きくなり、 $21\%\text{Al}$ の共析合金ではこの温度上昇は 100°C にも達している(室温 26°C)。さらに Al 含有量の多い超共析合金である $25\%\text{Al}$ 合金では最高温度に達する所要時間は $8\sim 9\text{min.}$ と遅れ、その温度も $21\%\text{Al}$ 合金よりも低くなつてくる。これが $30\%\text{Al}$ 合金となるとわずかな発熱しか認められず最高温度に達するのに 15min. を要している。 $40\%\text{Al}$ 以上では析出がさらに遅くなり、発熱現象は認められない。電気抵抗測定から析出現象を検討すると、**Fig.2** からわかるように、比抵抗値の最高に達する時間は **Fig.1** の最高温度に達する時間とほぼ一致している。以上のような熱

Fig.2 Change of electrical resistance during precipitation at room temperature.

Fig.3 Change of electrical resistance during room temperature aging.

Fig.1 Change of temperature during precipitation at room temperature (at 26°C).

的および電気抵抗測定からみると、共析組成までの亜共析合金では、ほぼ同一時間たつところで析出速度の最大があらわれ、超共析合金では Al 濃度が大きくなるにしたがつて変化が遅れていることなどから、これは β 相の分解に基因することは明らかである。なお Fig. 3 の電気抵抗測定結果は約 7 day までであるが、実験は 25 day まで行なつた。この結果によると測定精度以内ではほぼ抵抗値は一定となり、これを昇温焼もどしてみると焼もどし試料と同一の曲線で、特に異常は認められず、安定状態に復帰している。

つぎに 21% Al の共析合金における焼入れ温度と析出速度との関係について実験を行なつた。この実験は共析温度以上の種々の温度に保持して後その温度より 0°C の一定温度の水中に急冷して発熱現象をしらべた。焼入れ温度を変えても発熱現象は Fig. 1 の 21% Al 合金を 365°C から急冷した場合と同一傾向であつて、この結果を Fig. 4 (a) に図示した。この曲線からわかるように焼入れ温度を上げて行くと最高温度に達する時間は長くなる。すなわち析出速度は焼入れ温度を上げると遅滞するという現象が認められた。また析出速度が小さくなつていふことをさらに明らかにするために上記の発熱現象測定を行なつて焼入れ後 2 hr 経過してから、これを加熱し

Fig. 4 Effect of quenching temperature on the rate of precipitation and the retained thermal energy value.

- Rate of precipitation in terms of required time to get maximum temperature after quenching.
- Retained thermal energy after two hours natural aging.

Fig. 5 Specific heat change during slow heating.

未分解 β を安定化する間にどのくらいの熱エネルギーを放出するかを測定した。Fig. 5 (b) は 360°C から焼入れした 21% Al-Zn を 2 hr 常温に放置した後昇温加熱した際の比熱曲線であり、他の焼入れ温度の場合でもほぼ同様の曲線となる。Fig. 5 (a) は焼なまし試料の比熱曲線であつて焼入れ試料はすべて 180°C 以上で安定状態にもどつていふことがわかる。Fig. 4 (b) に比熱測定から求めた発熱エネルギーと、焼入れ温度との関係を示した。

Fig. 4 (a) および (b) より焼入れ温度も高くすると析出初期の析出速度が遅滞することがわかる。なおこの常温析出における発熱現象は 21% Al-Zn 合金に 0.01 および 0.03% Mg を添加した試料ではみとめられないことは以前の報告と同一である。ここで微量の Mg あるいは Cd が常温析出を遅滞させる原因を考えよう。Ellwood¹⁰⁾ は Al-Zn 系合金で Al 65% 以上の Al-Zn 合金について空位格子 (vacancy) の数を実験的に求め、25 at% で約 2% の空位格子が存在することを報告している。従つて前述の焼入れ温度により析出速度が変わることなどから Al 含有量の少ない共析点近傍の合金でも空位格子が存在し、これが常温析出を促進するものと思われる。そしてこの合金に微量 Mg あるいは Cd を添加すると空位格子が減少またはなくなり析出が抑制されるのではないかと考える。さらに Mg を添加したような場合に加藤氏の考えているような三元化合物が生成されるのではなかろうか。

3.2 昇温焼戻し析出現象

3.2.1 Mg を添加しない場合

Fig. 6 は Fig. 2 に示したと同様焼入れ後 2 hr 常温析出を行なわせた後、ただちに昇温焼戻しを行なつた場合の電気抵抗値の変化を示す。この図も測定値をそのまま図示するとわかりにくくなつてしまうので目盛をずらして示してある。またすべての試料について常温までの冷却曲線をも求めたがここには示してない。この曲線より常温析出させた後の未分解 β より安定状態への移行の状況がわかる。初期析出を常温で行なつた後の昇温加熱に際しての熱変化は Fig. 5 に示したように、常温析出速度が大きいような試料では未析出部分が少なくなり熱変化を測定できるが、Al 含有量が多くて常温析出の遅れている試料では発熱量が大きくなり測定が困難になつてくる。

35% Al では 80°C 以上になると急激な発熱を示し、それ以後は十分な測定ができないが、45% Al では 140°C 付近に発熱の極少が認められ、析出は急激でないことがわかる。

上述のような昇温の際の電気抵抗ならびに熱測定から昇温の際の析出の速度の大きい温度を求めるために、電気比抵抗値の温度係数の極少値および発熱の最大値を示

す温度を求めた。この温度を Al-Zn 状態図とともに **Fig. 7 (a)** に示した昇温焼戻しにより平衡状態に達する温度を **Fig. 7 (b)** に示す。これからわかるように共析点の合金が平衡状態に達する際には最大析出速度になるような温度が最低とはなっていないことがわかる。この結果は **Fig. 8** に示す Spinodal curve⁷⁾ や G-P Zone などの範囲を考える場合の一資料になると考える。

3.2.2 共析合金に微量 Mg を添加した場合

21%Al合金に0.01% および 0.03%Mgを添加した試料を365°Cより焼入れし昇温焼戻し中の比熱、電気抵抗および熱膨張変化を測定した。

21% Al 合金に0.03% Mg を加えた合金の電気抵抗変化を **Fig. 9** に、熱膨張変化を **Fig. 10** に、また比熱

の変化を **Fig. 11 (c)** に示す。0.01% Mg 合金もこれらとはほぼ同様の曲線を示す。これら電気抵抗、熱膨張、比熱の測定より、微量 Mg を添加した際に焼入れ昇温焼戻しを行なうと、ほぼ100°C近くまでに第1段の変化があり、次いで140°Cぐらいまで第2段、180°Cまで第3段の変化が認められた。この第1段の変化は熱膨張においてはわずかな膨張をおこし、熱変化では吸熱変化が認められる。続いて第2段の変化に当たる 135°C~140°C 近くまでは熱膨張、電気抵抗ともに急激な変化はないが、熱的にはこの間では発熱現象となる。さらに温度を上げると急激な発熱を生じ、熱膨張、電気抵抗とともに減少して180°Cで最小値となる。それ以上の温度では完全に安定状態となり析出は完了してしまふ。この第1段

Fig. 6 The electrical resistance change during aging caused by heating.

Fig. 7 The equilibrium diagram of Al-Zn system.

Fig. 8 Two phase boundaries calculated spinodal curve and supposed upper limit of the Guinier-Preston aggregates in the system Al-Zn. (by G. Borelius)

Fig. 9 Electrical resistance and its thermal coefficient changes during aging caused by heating.

および第2段にわたる変化をさらに究明するため365°Cから焼入れ後1度100°C, 30min. の焼戻しを行ない、次いで再び加熱して比熱曲線を求めたのが Fig. 11 (d) である。これを Fig. 11 (c) の焼入れしたままの試料の場合と比較すると第1段の100°C近くまであつた吸熱はほとんど認められず90~95°Cからわずかな発熱がおこる。しかしこの発熱は非常に徐々であつて135°C近くより再び急激な変化となる。この際第2段における発熱量は Fig. 11 (c), Fig. 11 (d) を比較してもわかるように焼入れしたままのものよりもすくなくなっている。

以上のように加熱過程中に吸熱現象がみられるのは、Al-Cu 合金の常温時効または低温時効 (130°C以下) において G-P Zone が生成されていてこれを焼戻した際に認められる現象と同様であり、従つて100°C, 30min. の焼戻しにより、常温で生成されていた G-P Zone が Matrix 中に再分散されてしまうので、これを再び加熱しても吸熱現象はあらわれなくなつたものとする。すなわち微量 Mg の添加により常温析出を抑制するかわり G-P Zone に生成することが考えられる。また第2段変化の100~140°Cにおける変化は加藤氏の強調している θ 相の析出と考えれば一応説明がつく、しかし一方この測定における加熱速度が2°/min. ぐらいなので Al-Cu における θ' 相のような中間相をへて次の析出まで進行しているとも考えられる。いずれにして G-P Zone を生成していると考えられる物質が何んであるか、また第2段の変化は化合物の析出か中間相の析出であるかは、第三元素としての Mg の他に Cd などを添加し

てみたり、さらにX線の証明をしたりすることが必要であり、今後さらに検討すべき点であると思う。

4. む す び

5~65%Al-Zn 二元系合金および21%Al-Zn にMgを微量添加した合金について常温析出および昇温焼戻し析出現象を調べた。その結果次のようなことが明らかとなつた。

1. Al-Zn 合金を共析温度より急冷すると常温で析出が進行するが Al の濃度により析出速度に非常に差異がある。

2. 焼入れ温度を高めると常温における析出はわずかに遅滞する。これは、空位格子の生成と関係があると考えられる。

3. 昇温焼戻し析出の際の最大析出速度を有する温度および安定状態に達する温度は共析点のときが最低とはならない。

4. 共析合金に微量 Mg を添加すると常温析出を抑制され、G-P Zone が生成されるようになる。

終りに臨み、本実験の遂行に種々御便宜を計つて下さつた高木豊先生に深く感謝致します。

Fig. 10 Dilatation and change of co-efficient of linear expansion during aging caused by heating.

Fig. 11 Change of specific heat during heating.

参 考 文 献

- 1) D. Hanson and M. Geyler; J. Inst. Metals 27 (1922) 267.
- 2) 今井, 萩谷: 鉄と鋼 20(1934)718; 22(1936)37.
- 3) 大日方, 萩谷, 市村: 鉄と鋼 22(1936)622.
- 4) 森永: 日本金属学会誌 5 (1941) 49.
- 5) 加藤: 今井教授記念論文集 (1958) 115.
- 6) G. Borelius; J. Inst. Metals (T. A. I. M. M. E)

- 3(1951) 477.
- 7) G. Borelius and L. E. Larrson; Arkiv. Metal Astron. Fysik. (1) 35A(1948)13.
- 8) R. D. Garwood and A. D. Hopkins: J. Inst.

Metals 1952~53 Vol. 81, 107.

- 9) 長崎, 高木: 応用物理 17 (1948).
- 10) E. C. Ellwood; J. Inst. Metals 1951~52 Vol. 80 217.

海 外 文 献 紹 介 (2)

ALLUMINUM AND ITS ALLOYS

3) 分 析

- * Use of 8-hydroxyquinoline for the fluorimeter determination of aluminum in steel. Rensselaer Polytechnic Institute. 1950. 33p.
- * Analysis of degassing 90 aluminum-10 magnesium alloys. U. S. Naval Ordnance Test Station. 1949. 32p.
- * Spectrographic analysis of aluminum powder, atomized, type C. class D. U. S. Naval Powder Factory. 1953. 15p.
- * Measurement of gas in aluminum melts. U. S. Frankford Arsenal. 1949. 34p.
- * Development of composite spectrophotometric procedure for the analysis of low-alloy steels and of aluminum and its alloys. University of Texas. 1952. 68p.
- * Recommended methods of the Panel on Method of Analysis. (Aluminum determination, etc.) U. S. Ordnance Dept. Metallurgical Advisory Committee on Titanium. 1955. 73p.
- * Composite spectrophotometric procedure for the analysis of low-alloy steels and of aluminum alloys. U. S. Air Force. Wright Air Development Center. Material Lab. 1955. 41p.
- * Polarographic determination of gallium in aluminum alloys. U. S. Air Force. Wright Air Development Center. Material Lab. 1956. 19p.
- * Spectrographic determination of lithium in aluminum metal. Gt. Brit. Atomic Energy Research Establishment. 1955. 7p. (AERE C/R196)
- * X-ray spectroscopy of solids. (Aluminum, argon, copper, zirconium, etc.) Ohio State University Research Foundation. 1956. 75p.

* Gravimetric determination of aluminum in titanium alloys. U. S. Arsenal, Watertown. 1955. 14p.

* Photometric determination of small amounts of aluminum in steel using 8-hydroxyquinoline. U. S. Arsenal, Watertown. 1955. 18p.

4) 異 方 性

* Experimental and theoretical investigation of the anisotropy of 3S aluminum alloy sheet in the plastic range. U. S. NACA. 1954. 45p. (NACA TN 3248)

5) 棒

- * Fatigue crack propagation in severely notched bars. (2024-T4 aluminum alloy extruded round rods). U. S. NACA. 1956. 31p.
- * Static strength of cross-grain 7075-T6 aluminum-alloy extruded bar containing fatigue cracks. 1957. 25p. (NACA TN 3994)

6) ビーム, アングル

- * Calculation and measurement normal modes of vibration of an aluminum-alloy box beam with and without large discontinuities. U. S. NACA. 1953. 40p. (NACA TN 2884)
- * Effect of prestraining on the strength of aluminum alloy struts. Gt. Brit. Royal Aircraft Establishment. 1949. 13p.
- * Investigation of short column formulae as applied to aluminum angles. Rensselaer Polytechnic Institute. 1949. 46p.
- * Experimental investigation of the pure-bending strength of 75S-T6 aluminum-alloy multiweb with formed-channel webs. U. S. NACA. 1954. 30p. (NACA TN 3082)
- * Fatigue-crack propagation in aluminum-alloy boxbeams. U. S. NACA. 1956. 33p. (NACA TN 3856)