研究報告

Al-Ag 合金における G.P. ゾーンの成長機構

—アルミニウム合金における G.P. ゾーンの成長と復元(第1報)—

広瀬 洋一*・浅野 和彦**・平野 賢一***

Mechanism of growth of G.P. zones in aluminum-silver alloys.

—Growth and reversion of G.P. zones in aluminum alloys. (1st report)—

UDC 669.715'22 : 621.785.6.7

HIROSE Yoichi*, ASANO Kazuhiko** and HIRANO Kenichi***

The mechanism of growth of G.P. zones in Al-20% Ag, Al-5% Ag, and Al-5 % Ag-0.04% Sn alloys was examined by electric resistivity measurements and tensile tests.

The existence of two kinds of G.P. zones, ϵ and η , was confirmed in these alloys, and their ageing characteristics were satisfactorily explained in terms of the metastable miscibility gap given by Baur and Gerold. However, it was shown that the ϵ - η transition temperature in low silver concentration was much higher than the value expected from the metastable miscibility gap.

It was found that ϵ was made coarser according to the Ostwald ripening mechanism in later stages of ageing. The activation energy of growth of ϵ was determined to be 21.7 kcal/mol.

Tin retarded the clustering during quenching and in the earliest stages of ageing, but accelerated the G.P. zone development in the next stages. After prolonged ageing, the effects of tin on the growth of ϵ were very little.

Effects of the quenched-in vacancies in later stages of ageing were also discussed.

(Received Sept. 14, 1970)

1. はじめに

多くのアルミニウム合金の時効析出の初期段階において G.P. ゾーンが出現することはよく知られた事実ではあるが、その生成および復元を決定するところの熱力学的条件についてはほとんど解明されていない。Al-Ag 合金系においては高温からの急冷中に著しく急速に Ag 原子のクラスタリングが進行することが X 線¹⁾、電気抵抗²⁾ および熱測定³⁾ の結果から確認されている。Borelius³⁾ は熱測定の結果と簡単な仮定を用いて Al-Ag 系の自由エネルギー/濃度曲線に対する表式を導びき、この系が全組成範囲にわたって f.c.c. 構造をとるとすればこの自由エネルギー/濃度曲線が変曲しており、共通接線の接点に対応した Ag 濃度のクラスターが急冷中に生成示ることを示した。そして彼はこのクラスターを ϵ と名づけた。急冷速度が大きい場合、まだ十分に発達していな

い ϵ が生成されることがあり、 ϵ' とよばれる。Borelius ら⁴⁾ はこの結果に基づいて ϵ の存在領域を決定した。

一方、Hillert, Averbach および Cohen⁵⁾ は EMF 測定結果に従がつて自由エネルギー/濃度曲線を求めたが、それは Borelius らの仮定に問題点があることを示しており、また Hillert らの結果から決定される ϵ の存在領域は Borelius らのそれと著しく異なっている。

急冷した Al-Ag 合金を時効した場合、 ϵ または ϵ' と異なるもう一種のクラスターが生成され、これが低温時効硬化をもたらすことが Borelius ら⁴⁾ によつて明らかにされている。Borelius らはこれを η と名づけた。したがつて Al-Ag 合金において G.P. ゾーンとよばれているものは ϵ' 、 ϵ および η と名づけられる三つの状態において形成されているゾーンに他ならない。

ところで Guinier¹⁾ は低温時効硬化した Al-Ag 合金を復元処理した場合、G.P. ゾーンに起因する X 線回折効果

* 昭和電工株式会社 (埼玉県秩父郡) Showa Denko K.K. (Chichibu Saitama)

** 株式会社神戸製鋼所中央研究所 (神戸市) Centrol Research Laboratories, Kobe Steel Ltd. (Kobe)

*** 東北大学工学部 (仙台市) Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tohoku Univ. (Sendai)

Table 1 Chemical analysis of specimens.

Alloy	(wt%)			
	Ag	Sn	Fe	Si
Al-20%Ag	19.54	—	0.002	0.005
Al-5%Ag	4.95	—	0.002	0.004
Al-5%Ag-0.04%Sn	5.01	0.038	0.002	0.004

が消失することなく、反対にゾーンが成長するとみなすべき証拠をえた。後に Baur と Gerold⁶⁾ は X 線小角散乱の積分強度の測定から Al-Ag 合金において実際に ϵ および η 状態の G.P. ゾーンが存在することを示し、復元現象が η から ϵ への変態過程であることを明らかにした。そして η および ϵ の存在領域を示す準安定状態図を決定した。これを Fig. 1 に示す。それによれば、175℃以下では G.P. ゾーンは η 状態にあり、約 55at%Ag を含んでいる。一方、それ以上の温度において G.P. ゾーンは ϵ 状態にあり、約 30at%Ag を含んでいる。

Hirano⁷⁾ は 0.25~9.7at%Ag を含む Al-Ag 合金に関する比熱測定の結果に基づいて ϵ および η 状態の G.P. ゾーンが存在することを確認し、G.P. ゾーンと平衡する Ag 濃度に関する限り従来の研究結果の一致はかなり良いが、 ϵ の存在領域についての不一致が大きいことを示した。

本研究は以上の観点から、Al-Ag 合金における G.P. ゾーンの成長および復元挙動と準安定状態図との関係を明らかにしようとするものであり、本報はその第 1 報としてゾーンの成長過程を電気抵抗および引張り試験によって調べた結果について報告する。なお、一般にアルミニウム合金の時効析出に大きな影響をおよぼすと考えられる Sn を微量添加した Al-Ag 合金における G.P. ゾーンの成長と復元についても同様な研究を行なったのであわせて報告する。

Fig. 1 Metastable miscibility gap of Al-Ag system showing existence of two kinds of G.P. zones, ϵ and η .⁶⁾ Equilibrium phase diagram is referred to Hirano and Takagi is also shown.⁸⁾

2. 実験方法

Al-20wt%Ag, Al-5wt%Ag および Al-5wt%Ag-0.04 wt %Sn 合金は、99.99%Al, 99.99%Ag および 99.999%Sn をアルミナルツボ中にて大気溶解し、予熱した金型に鑄造して作製した。溶解の際には 1 : 1 の比に混合した NaCl+KCl をフラックスとして用いた。合金の化学分析の結果を Table 1 に示す。鑄塊は 540℃にて 9 日間焼鈍した後、冷間スエージと中間焼鈍をくりかえしながら 3 mmφ の線材とし、最終的に 0.45mmφ (電気抵抗測定用) および 1 mmφ (引張り試験用) の線とした。

引張り試験はインストロン型試験機を用い、ゲージ長さ 50mm, クロス・ヘッド・スピード 1 mm/min にて室温にて行なった。

電気抵抗の測定は通常の方法により液体窒素温度で行なつた。液体窒素の温度変動に伴う電気抵抗の変化はダミー試料によつて補正した。

合金試料は 540℃にて 1 時間溶体処理後、0℃の水に焼入れた。試料はすべて焼入れ後、10秒後に液体窒素に浸漬した。時効処理はシリコン油浴 (40~160℃) または硝酸塩浴 (170~230℃) 中に行なつた。

3. 実験結果

3.1 引張り試験

Baur と Gerold⁶⁾ が X 線小角散乱の絶対強度測定によつて決定した準安定状態図によれば、 η - ϵ 遷移温度、 $T_{\eta-\epsilon}$ は約 175℃であり、それ以下では η が、またそれ以上では ϵ が安定である。この準安定状態図と時効硬化の関連を調べるために 130℃ ($< T_{\eta-\epsilon}$) および 190℃ ($> T_{\eta-\epsilon}$) における 0.2%耐力の変化を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。130℃時効では耐力は約 100 秒の潜伏期を経た後わずかに増加し、一たんほぼ一定値を保つが、約 10³ 秒付近から再び急激に増加する。この挙動は Köster ら⁹⁾ の硬度測定の結果とよく一致し、第一段目の耐力増加は η の形成、第二段目の耐力増加は γ' 相の析出によると考えられる。参考のために 4%伸びにおける加工硬化率、 $d\sigma/de$ も示してあるが、これは 130℃時効では単調にゆるやかに増加するだけである。

一方、190℃時効では耐力ははじめ急激に減少し、約 2×10^3 秒の潜伏期の後、著しく増加する。しかし、加工硬化率は耐力とは対照的に、時効初期に急激に増加している。時効初期における耐力減少に対応する硬度変化は報告されていない。これは硬度が耐力のみならず加工硬化率にも依存し、しかも Fig. 2 に示すように、190℃時効においては両者が逆の変化をすることによって考えられる。このような挙動は Al-4%Cu 合金を 200℃にて時効した場合にも観察された¹⁰⁾。

ところで Auer と Gerold¹¹⁾ によれば, Al-20%Ag 合金では焼入れ直後に既に半径が10~20Åのクラスターが形成されているが, それは η' と呼ばれ, η あるいは ε とは区別されている*. 190°Cでの時効における時効初期の耐力と加工硬化率の変化は η' の ε への遷移によると考えられる。その根拠として, 焼入れ温度を480°Cとした場合, 焼入れ直後の耐力値は, 190°Cにおける時効の潜伏期間中の値, 16 kg/mm², に等しく, 荷重-伸び曲線もそのときのものに近づくという事実があげられる。これは焼入れ温度が低い場合, 凍結される空孔濃度が減少し, 焼入れ中の η' のクラスタリングが抑制される結果, 耐力が ε のそれに近づくことによると考えられる。

Fig. 3 は Al-5%Ag 合金および Al-5%Ag-0.04%Sn 合金を190°Cにて時効した場合の耐力変化を示す。Al-20%Ag 合金とは異なり, 両合金とも耐力は時効初期に減少せず, 単調に増加するだけである。すでに述べたように, ε は時効硬化に関与しないから, 190°C, すなわち Gerold らが決定した $T_{\eta-\varepsilon}$ より高温で時効した場合, 硬化は専ら η' 相の析出によつてのみ進行すると予想され

Fig. 2 Age-hardening curves of Al-20% Ag alloy at 190°C ($>T_{\eta-\varepsilon}$) or 130°C ($<T_{\eta-\varepsilon}$). Note the distinct shape of curves at these temperatures.

Fig. 3 Age-hardening curves of Al-5% Ag and Al-5%Ag-0.04%Sn alloys at 190°C.

るにもかかわらず二段階の時効硬化が認められた。一方, Hirano⁷⁾ は190°Cで時効した Al-5%Ag 合金の比熱測定において η' に起因する熱効果と観察している。これらのことから判断して Al-5%Ag および Al-5%Ag-0.04%Sn 合金の190°C時効における一段目の硬化は η' , 二段目の硬化は η' 相の形成によると考えられる。したがってまたこれらの合金における $T_{\eta-\eta'}$ は Baur ら⁹⁾ がX線的に決定したものよりは高いことが結論される。これは Hirano⁷⁾ の熱測定の結果と一致する。

3.2 電気抵抗測定

540°C から焼入れた後, 130°C~210°C の各温度で時効した Al-20%Ag 合金の電気抵抗変化, $\Delta R_t/R_0$ を **Fig. 4** に示す。ただし $R_0(=5.28 \mu\Omega \cdot \text{cm})$ は焼入れ直後の抵抗値, $\Delta R_t = R_t - R_0$ は時間 t および 0 における抵抗値の差である。**Fig. 4** から明らかなように, 電気抵抗はいずれの場合もゆるやかなS字を描いて減少する。電気抵抗は長時間時効後に一定値に近づく傾向を示すが, その前に一たん小さな極大を経てから急激に減少する。この電気抵抗の極大は η' 相の析出に伴うものであることが示されており¹²⁾, それが現われる時間はX線法によつて決定された η' 相の析出の潜伏期とよく一致する。

Al-5%Ag および Al-5%Ag-0.04%Sn 合金を 70, 130 および 190°C にて時効した場合の電気抵抗変化を **Fig. 5** に示す。ただしこの場合には Sn の影響をみるために電気抵抗は絶対値で示してある。Al-5%Ag 合金を70°Cで時効した場合, 抵抗値は10秒以内に急激に減少するがその後約 10^4 秒まで誤差の範囲内でまったく変化しない。Al-5%Ag-0.04%Sn 合金では時効初期の抵抗減少は比較的ゆるやかであり, その後も連続的に減少し続ける。そして約 4×10^3 秒以後は Al-5%Ag 合金の抵抗値よりも小さくなる。同様な抵抗変化は130°Cおよび190°Cにおける時効でも認められた。このことは Sn が Al-Ag 合金におけるG.P.ゾーンの形成を促進しており, Al-Cu 合金

Fig. 4 Resistivity-ageing curves of Al-20%Ag alloy at 130, 160, 190 and 210°C.

* Borelius らは焼入れ直後のクラスターが ε と本質的に同一であると考えているが, その後の研究によれば必ずしも ε とは同一の状態とはいえないようである。

における Sn の挙動とじやつかん異なっている。

4. 結果の解析と考察

4.1 G.P. ゾーンの成長機構について

Al-Ag 合金の G.P. ゾーンの状態が Gerold ら⁶⁾の準安定状態図によつて支配されるとすれば、G.P. ゾーン内部およびゾーンと準安定平衡にある母相中の Ag 濃度、 m_1 および m_2 は時効温度によつて定まり、時効によつてその値に達した後はゾーンの体積分率が一定となるはずである。このような条件の下ではゾーンはその全表面積（したがつて全表面自由エネルギー）の減少を駆動力として成長することが理論的に示されている（オストワルド成長）¹⁸⁾。この場合、球状析出物の粗大化が溶質原子の拡散によつて律速されるとすれば次式が成立つ：

$$r_t^3 - r_0^3 = \frac{8D_s \cdot m_1 \cdot V_z^2 \cdot \sigma}{9RT} \cdot t = \beta \frac{m_1 D_s}{T} \cdot t \quad (1)$$

ここで r_t および r_0 は時間 t および 0 での析出物の半径、 D_s は溶質原子の拡散係数、 V_z はゾーンのモル体積、 σ は比界面自由エネルギー、 R は気体定数、 T は時効温度 (°K)、 $\beta = V_z^2 \sigma / R$ は合金によつて定まる定数である。

一方、Al-Ag 合金の G.P. ゾーンの成長に伴う電気抵抗変化、 $\Delta \rho_t$ について Gerold ら¹⁹⁾は次式が成立つことを

示している：

$$\begin{aligned} \Delta \rho_t &= K[(m_0 - m_2)/(m_1 - m_2)] \cdot r_t \\ &= K \cdot f_z / r_t \end{aligned} \quad (2)$$

ここで K は定数、 m_0 は平均 Ag 濃度、 f_z は G.P. ゾーンの体積分率を示す。

(1) および (2) 式より r_t を消去すれば次式がえられる：

$$\begin{aligned} \Delta \rho_t &= K \cdot f_z (r_0^3 + \beta m_1 D_s \cdot t / T)^{-1/3} \\ &= \Delta \rho_0 (1 + bt)^{-1/3} \end{aligned} \quad (3)$$

ただし、

$$b \equiv \beta m_1 D_s / T r_0^3 \quad (4)$$

$$\Delta \rho_0 \equiv K \cdot f_z / r_0$$

したがつて

$$(\Delta \rho_0 - \Delta \rho_t) / \Delta \rho_0 = 1 - (1 + bt)^{-1/3} \quad (5)$$

さらに、(5) 式の左辺は焼入れ直後の電気抵抗値を基準にして考えれば

$$(\Delta \rho_0 - \Delta \rho_t) / \Delta \rho_0 = \Delta R_t / \Delta R_\infty \quad (6)$$

とおける。ここで ΔR_t および ΔR_∞ は時効時間 t および $t = \infty$ における抵抗値と焼入れ直後のそれとの差である。(5) および (6) 式より

$$\Delta R_t / \Delta R_\infty = 1 - (1 + bt)^{-1/3} \quad (7)$$

$$\therefore \log \{ [\Delta R_\infty / (\Delta R_\infty - \Delta R_t)]^3 - 1 \}$$

$$= \log b + \log t \quad (8)$$

Fig. 4 に示した時効曲線を (8) 式にしたがつて再プロットした結果を Fig. 6 に示す。いずれの場合も時効初期に直線からのずれが認められるが、190°C 以上ではかなり広い時効時間にわたつて (8) 式が成立つことがわかる。

ところで (4) 式を変形すれば、

$$b / m_1 T = \beta D_s / r_0 \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \therefore \ln(b / m_1 T) &= \ln \beta / r_0 + \ln D_s \\ &= \ln [\text{const}] - Q_d / RT \end{aligned} \quad (10)$$

がえられるから、左辺を $1/T$ に対してプロットすれば直線がえられ、その傾きから G.P. ゾーンの成長のための活性化エネルギー Q_d が求められる。Table 2 に Baur ら⁶⁾の準安定状態図から読みとつた m_1 の値および Fig. 6 から求めた b の値を示す。また Fig. 7 に $\ln(b / m_1 T)$ を時効温度の逆数に対してプロットした結果を示す。Al-20% Ag 合金における T_{n-e} と考えられる 175°C を境にして 2

Table 2 Data for determining activation energy for growth of ϵ in Al-20% Ag alloy.

T_A (°C)	b (cm ³ /sec)	m_1 (at fr)	$b / T_A \cdot m_1$
130	7.1×10^{-8}	6.8×10^{-3}	2.58×10^{-3}
160	1.5×10^{-2}	7.9×10^{-3}	4.84×10^{-3}
180	2.5×10^{-2}	8.7×10^{-3}	6.45×10^{-3}
190	6.1×10^{-2}	9.1×10^{-3}	1.45×10^{-2}
210	1.2×10^{-1}	9.9×10^{-3}	2.56×10^{-2}
230	3.9×10^{-1}	1.1×10^{-2}	2.17×10^{-2}

Fig. 5 Resistivity-ageing curves of Al-5%Ag and Al-5%Ag-0.04%Sn alloys at 70, 130 and 190°C

Fig. 6 Kinetic analysis of resistivity ageing curves of Al-20%Ag alloy, showing Ostwald ripening mechanism in later stages of ageing.

つの直線部分がえられた。高温側の直線部分から求めた ε の成長のための活性化エネルギーは 21.7 kcal/mol であった。一方、低温側の直線部分からは 7.0 kcal/mol という小さい活性化エネルギーがえられた。 η の成長のための活性化エネルギーが小さい原因は 175°C 以下において m_1 と m_2 とが急激に減少することに関係があるものと思われるが、詳細な点については明らかにできなかった。

Table 3 は Al-Ag 合金の析出時効における諸反応および拡散に関して現在までにえられている活性化エネルギーの値を示す。いわゆる slow reaction の段階における ε または η の成長の活性化エネルギーは 21-29 kcal/mol の範囲にあるが各研究者間での一致は必ずしもよくない。Al-20%Ag 合金での slow reaction に対しては 22.5~24 kcal/mol の値がえられているが、これらの値は反応速度に対する Ag の固溶度の影響を考慮してえたものではない。Al-Ag 合金の G.P. ゾーンの成長が準安定状態図に支配されるならば、時効温度による m_1 の変化は無視することはできない。たとえば、G.P. ゾーンの成長が(1)式に従うとして活性化エネルギーを求める場合、(10)式からわかるように、それに対して m_1 が影響する。影響の程度は時

効温度が高いほど大きい。本研究の場合、180~230°C の範囲で m_1 の温度依存性から生じる活性化エネルギーの補正は 2.3 kcal/mol (0.1 eV) に相当する。Borelius ら⁴⁾ および Baur ら¹⁴⁾ の結果に対しても同程度の補正が必要であるものとすれば、Al-20%Ag 合金の slow reaction の活性化エネルギーはそれぞれ 22.2 および 20.2 kcal/mol となって本研究の結果とほぼ完全に一致する。

このようにして求められた G.P. ゾーン成長の活性化エネルギーはいずれの場合も Al-Ag 合金中の Ag の拡散のそれより小さい。Okamoto と Kimura¹⁵⁾ は Al-Cu 合金において同様の挙動を見出し、これが slow reaction の過程においても過剰空孔が存在していることによると考えた。そして、空孔は、凍結空孔から生成された転位ループの線張力と平衡した分だけ過剰に存在するという機構が最も可能性が高いことを示した。Kimura らによれば、転位ループと空孔の相互作用エネルギーが ΔE (eV) であるとすればループの半径 (A) と ΔE はつぎの関係がある：

$$\Delta E = 5.2/r \quad (11)$$

ここで ΔE は拡散と slow reaction の活性化エネルギーの差に等しいと仮定する。Al-Ag 合金中の Ag の拡散の活性化エネルギーは 29 kcal/mole (1.27 eV), slow reaction のそれは 21.7 kcal/mole (0.93 eV) であるゆえ、(11)式より $r=15A$ となる。すなわち、約 15 A の半径の転位ループが存在し、その線張力と平衡して過剰空孔が存在していれば、 ε の成長は 21.7 kcal/mol の活性化エネルギーをもつて進行することが可能である。

以上の考察から、Al-Ag 合金における G.P. ゾーンの粗大化がオストワルド成長の速度式に従う、その場合の Ag の拡散は転位ループの線張力によつてもたらされる過剰空孔によつて促進されることが結論できる。

4.2 G.P. ゾーンの成長におよぼす Sn の影響

Al-5%Ag 合金における電気抵抗変化におよぼす Sn

Fig. 7 Relation between b/m_1T and reciprocals of absolute ageing temperatures.

Table 3 Activation energies for reactions in Al-Ag alloy system.

Reaction	Composition (at% Ag)	Activation Energy (kcal/mol)	Workers	Ref.
Fast Reaction	1.3~8.5	11.5~13.5	Turnbull, Rosenbaum & Treafis	20
Slow Reaction	0.6~10	24	Borelius	3
Warm Hardening	2.6~13	26 ~30	Köster & Braumann	9
" "	2.6~18	22 ~29.5	Köster & Sperner	21
Growth of ε , η and γ'	0.5~30	20.8~27.5	Borelius & Larrson	4
" "	0.5~2.5	25.5~29.2	Borelius & Larrson	4
Growth of ε and η	6~9	22.5	Baur & Gerold	6
Diffusion of Ag in Al	—	29.5	Anand & Agarwala	22
Diffusion of Ag in Al-Ag	0~9.3	29.0	Heumann & Böhmer	23
Interdiffusion	0.4~8.2	28.7~38.2	Heumann & Dittrich	24
Coarsening of ε and η	5.9	21.7	This Work	

の影響を要約すると次のようになる。

- (1) Sn は焼入れ直後の抵抗値を高める ($0.06\mu\Omega\text{cm}$)。
- (2) 70°C 時効においては Sn は時効初期の抵抗の減少速度を低下せしめるが、後期の段階では逆に高める。
- (3) いずれの時効温度でも長時間時効後、Sn の影響はしだいに小さくなる。

これらの挙動はつぎのように説明できる。多くのアルミニウム合金では G.P. ゾーンの生成に伴い電気抵抗は一たん増加し、極大を経た後減少する。Al-Zn 合金においては焼入れ温度が高い場合、焼入れ中にクラスタリングがかなりの程度進行し、焼入れ直後の抵抗も高い¹⁶⁾。この傾向は Al-Ag 合金ではさらに顕著である。そして Al-Ag 合金においては抵抗の極大における変化量はたかだか $0.024\mu\Omega\text{cm}$ であり¹⁷⁾、Al-5%Ag および Al-5%Ag-0.04%Sn 合金の焼入れ直後の値の差、 $0.06\mu\Omega\text{cm}$ よりも小さい。このことから、(1)の結果は Sn が焼入れ中のクラスタリングを抑制していると判断される。これは Al-Cu 合金において Sn が G.P. ゾーンの生成を抑制することと同じであろう¹⁸⁾。すなわち、Al-Ag 合金における焼入れ中のクラスタリングおよび 70°C での時効初期におけるクラスタリングに対する Sn の挙動は Al-Cu 合金の場合と同様である。しかし(2)の事実はある条件下では微量の Sn が G.P. ゾーンの成長を促進することを意味している。同様な例は Al-Zn 合金に微量の Mg を添加した場合に認められている¹⁹⁾。この場合、時効の後期で G.P. ゾーンの成長が促進されるのは時効中に Mg に捕えられていた空孔が解放され、Zn の拡散が促進されるためと解釈されている。Al-Ag 合金における Sn の挙動も本質的にこれと同様であると考えられる。

長時間時効後では Sn に捕えられていた空孔がしだいに減少し、Zn の拡散は平衡濃度の空孔を媒介として進行する。そのため時効後期では Sn の影響は無視できるようになると考えられる。

5. 結 論

Al-20%Ag, Al-5%Ag および Al-5%Ag-0.04%Sn 合金における G.P. ゾーンの成長機構を電気抵抗測定および引張り試験によつて調べた結果がえられた。

(1) Al-Ag 合金には 2 種類の G.P. ゾーンが存在し、それらの時効挙動は Baur と Gerold が決定した準安定状態図に従う。しかし、 ε - η 遷移温度は Baur らの予想よりも著しく高温にある。

(2) G.P. ゾーンは時効初期段階を除いて、オストワルド成長機構に従つて粗大化する。

(3) ε の粗大化のための活性化エネルギーに対して、準安定状態図によつて与えられる母相濃度が無視できない影響をもち、これを補正してえられた ε の粗大化のための

活性化エネルギーは 21.7 kcal/mol であった。

(4) Sn は、Al-Zn 合金中の Mg と同様、焼入れ中または時効のごく初期においてクラスタリングの速度を減少せしめるがその後は G.P. ゾーンの成長を促進する。時効後期においては Sn の効果はほとんど無視できるようになる。これは Sn がはじめは空孔を捕獲するが後にこれを解放するとして解釈できる。

本研究の一部は軽金属奨学会助成金によつて行なわれた。記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) A. Guinier, Z. Metallk., **43** (1952) 217
- 2) W. Köster, H. Steinert and J. Scherb, Z. Metallk., **43** (1952) 202
- 3) G. Borelius, *Defects in Crystalline Solids*, The physical Society, London, 1955, p. 169
- 4) G. Borelius and L. E. Larsson, Ark. Fys., **11** (1956) 137, **21** (1962), 213
- 5) M. Hillert, B. L. Averbach and M. Cohen, Acta Met. **4** (1956) 31
- 6) R. Baur and V. Gerold, Acta Met., **10** (1962) 637
- 7) K. Hirano, Trans. JIM **10** (1969) 132
- 8) K. Hirano and Y. Takagi, J. Phys. Soc. Japan, **9** (1954) 730
- 9) W. Köster and F. Braumann, Z. Metallk., **43** (1952) 193
- 10) 浅野, 平野, 日本金属学会誌, 投稿中
- 11) H. Auer and V. Gerold, Z. Metallk., **56** (1965) 240
- 12) K. Hirano and H. Sakai, J. Phys. Soc. Japan, **10** (1955) 23
- 13) C. Wagner, Z. Elektrochem., **65** (1961) 581
- 14) R. Baur and V. Gerold, Z. Metallk., **52** (1961) 671
- 15) J. Okamoto and H. Kimura, Mater. Sci. Eng., **4** (1969) 39
- 16) H. Herman, J. B. Cohen and M. E. Fine, Acta Met., **11** (1963) 43
- 17) T. Federighi and L. Passari, Acta Met., **2** (1959) 422
- 18) H. Kimura and R. R. Hasiguti, Acta Met., **9** (1961) 1076
- 19) A. J. Perry, J. Phys. Soc. Japan, **21** (1966) 549, Acta Met., **14** (1966) 1143
- 20) D. Turnbull, H. S. Rosenbaum and H. N. Treafis, Acta Met., **8** (1960) 277
- 21) W. Köster and F. Sperner, Z. Metallk., **44** (1953) 217
- 22) M. S. Anand and R. P. Agarwala, Trans. AIME, **239** (1967) 1848
- 23) Th. Heumann and H. Böhmer, J. Phys. Chem. Solids, **29** (1968) 237
- 24) Th. Heumann and S. Dittrich, Z. Elektrochem., **61** (1957) 1138