($\alpha + T$) 型 Al-Zn-Mg 合金の低温時効と組成との関係についての 主として電気抵抗測定による研究

鈴木 寿*・浅見 重則*・菅野 幹宏*

Relation between low temperature ageing processes and
compositions of ($\alpha + T$) type Al-Zn-Mg alloys
(Mainly, Studies on measurements of electric resistivity)

UDC 669.715'5'721 : 621.785.6.7

SUZUKI Hisashi*, ASAMI Shigenori* and KANNO Motohiro*

The relation between the ageing processes at low temperatures and compositions of two-phase ($\alpha + T$) Al-Zn-Mg alloys were studied at 0~51 °C mainly by electric resistivity measurements and also by hardness measurements and transmission electron microscopy. Ten sorts of alloys, having different total amounts of solutes and different Zn/Mg ratios were prepared for specimens. Such factors as quenching and ageing temperatures and quenching rate were different in each specimen.

Principal results obtained were as follows:

(1) The initial ageing rate increased with increasing total amount of solutes, and it also increased with increasing Zn/Mg ratio among the specimens of the same content of (Zn+Mg) at.%. On the other hand, the slow reaction rate was lower for the specimens of higher Zn/Mg ratio. The binding energy between a vacancy and a Mg atom was supposed to be less than as expected.

(2) In each specimen, the quenching temperature had little effect on the initial ageing rate, but the slow reaction rate was lower with the rise of quenching temperature.

(3) Air cooling from the quenching temperature resulted in only the mere decrease of the initial ageing rate in every specimen as compared with the normal quenching. However, the rate in the latter stage remarkably increased. It was confirmed that precipitates were formed during the air cooling in every specimen, and their quantity was larger in the specimens of higher Zn/Mg ratios and higher contents of (Zn+Mg).

(4) The ageing behavior of these alloys would be explained as follows.

Assuming that the interaction between two solutes is negligibly little, the diffusivity of Zn atoms is very greater than that of Mg atoms. Therefore, the migration of Zn atoms leading to the formation of clusters (rich in Zn) had effects on the process of initial ageing, particularly in the alloys rich in Zn. However, the migration of Mg had effects on the process of the latter ageing. It is out of question that the supersaturation of alloys had effects on the ageing process.

(Received July 21, 1971)

* 東京大学工学部 (東京都) Faculty of Engineering, University of Tokyo (Tokyo)

1. 緒言

Al-Zn-Mg 合金は最も高力なアルミニウム合金として知られてきているが、たとえば組成、熱処理、添加元素などとの関連でさらに強度を高めようとすると応力腐食割れ感受性が增大する¹⁾という大きな問題を今もかかえている。もちろん関係研究も多いが、この点の解決にはかなりの年月を要するであろう。

ここではこのような事実を念頭におき、問題解決に対する基本的なアプローチとして、三元合金のまず低温時効過程と組成との関係を詳しく調べることにした。Al-Zn-Mg 合金の時効過程に関する研究は最近非常に多く、Al-Zn 合金の時効過程におよぼす微量 Mg 添加の影響²⁻⁶⁾、少量以上の Mg 添加の影響⁷⁻⁹⁾、Al-Zn-Mg 合金のそれにおよぼす溶体化処理温度の影響⁹⁻¹³⁾、復元処理の影響^{9,12)}などが調べられ、多くの現象が明らかとなってきた。しかしこれらの研究では、いずれも共通に供試試料が比較的狭い組成範囲に限定されているため、また Mg が概して少量のために、実用合金の基となる (α +T) 型三元合金の時効過程と合金組成との関係は現在も十分にわかっていないと思われる。溶接構造用合金において Zn/Mg 比を考慮したもの¹⁴⁾があるが、これには時効過程の検討がない。よつてここでは比較的高濃度の (α +T) 型三元合金に着目し、系統的に合金組成を変化させた場合、低温時効挙動が組成によつてどのように変化するかを、主として電気抵抗測定により調べた。しかし抵抗測定のみでは従来の結果がそうであるように抽象的にならざるをえないので、ここではできるだけ電顕組織との対応という点に意を払つて研究を進めた。

2. 試料および実験方法

試料としては、(α +T) 型合金を計 10 種類溶製した。

Fig. 1 Chemical compositions of specimens shown in 100°C isothermal section of Al-Zn-Mg equilibrium phase diagram by Fink et al.¹⁵⁾ Specimen numbers, indicated.

Fig. 1^{*1} はこれら試料の原子組成位置を Fink ら¹⁵⁾の低温断面状態図中に示したものである。図からわかるように、試料 1, 4, 9, 10 と 3, 5, 8 および 2, 6, 7 はそれぞれ Zn/Mg 原子濃度比がほぼ一定となるように、試料 1, 3, 6 および 2, 5, 9 はそれぞれ Zn および Mg 濃度がほぼ一定となるように、また試料 2, 3, 4 および 7, 8, 9 は (Zn+Mg) 濃度がそれぞれほぼ一定となるように試料の組成を設定した。

溶解は高純度アルミナルツボを用い電気炉で行なつた。使用地金は 99.996% Al (<0.001% Fe, <0.002% Si, <0.001% Cu), 99.995% Zn, 99.9% Mg であつた。

鋳造後、均熱処理、熱延・冷延をへて作つた 0.1~1.0 mm 厚の各試料を堅型電気炉でアルゴン中 470°C×1 hr 溶体化処理後、自然落下させて 0°C 水焼入れし、直ちに液体窒素中に保存し、しかる後に各温度に保つた油浴に投じて時効した。水焼入れ後、液体窒素に入れるまでの時間は約 3 sec であつた。以上の熱処理以外に溶体化処理温度 (Ts) を変化させたり、空冷などの処理もその都度行なつた。

各試料につき等温時効に伴う比抵抗および硬度変化を測定し、あわせて透過電顕による組織観察を行なつた。抵抗測定には普通のダブルブリッジを用いたが、このときの試片形状は 0.2×3.0×100 mm³ の短冊状とし、電圧端子間距離は 50 mm とした。0~51°C の温度範囲で 200 min まで等温時効を行なつたが、この場合試験片の温度上昇によるロスタイムを減少させ、かつとくに初期の時効過程を正確に捕えるために、各時効温度 (T_A) で連続測定を行なつた。したがつて結果は各 T_A における比抵抗変化 $\Delta\rho$ と焼入れ時の比抵抗値 ρ_q との比 $\Delta\rho/\rho_q$ で示した。 ρ_q の求め方は別記する^{*2}。

硬度測定には 1 mm 厚の板材を用い、焼入れ後および時効後のマイクロ H_V (荷重 500 g) を室温で測定した。5 点測定に要した時間は約 5 min. であつた。

透過電顕 (日本電子製, 150 kV) 組織観察用には 0.1 mm 厚の試片を用い、種々の熱処理を行なつたものに対し、室温で普通の方法 (過塩素酸 1, エチルアルコール 5 の溶液中, 電圧 7 V) により薄膜を作つた。薄膜作製および組織観察に要した最短時間は約 25 min. であつた。薄膜は常時液体窒素中に保存した。

3. 実験結果および考察

各試料につき各条件下で時効曲線を求めたが、便宜上時効の初期部分と後期部分とに分けて以下に結果および考察を述べることにする。

*1 Al-Zn-Mg 系平衡状態図には種々のものがあるが、ここでは Fink ら¹⁵⁾のものが正しいとして試料の組成を定めた。試料 1, 2, 3, ……10 の Zn, Mg の wt.% はそれぞれ (4.09, 1.22), (3.37, 2.17), (4.27, 1.85), (5.12, 1.45), (4.98, 2.12), (4.18, 2.90), (4.63, 3.10), (5.96, 2.66), (7.00, 2.13), (8.24, 2.47) である。

3.1 初期時効

0℃, 23℃, 51℃で等温時効を行なつてえられた $\Delta\rho/\rho_0$ の変化をそれぞれ **Fig. 2 (a, b, c)**^{*3} に示す。これによると 0℃以外の時効では、いずれの試料にも明瞭な fast および slow reaction がみられ、0℃時効では 200 min. 経過後も前者が完了しないようである。

時効の初期すなわち fast reaction に注目して、23℃時効における初期時効速度^{*4} と (Zn+Mg) 原子量との関係を Zn/Mg 比をパラメータとして **Fig. 3** に、さらに Zn, Mg のどちらか一方を一定量とし、他方を変化させたときの初期時効速度の変化を **Fig. 4** に示す。なお 0℃, 51℃時効の場合もこれらと全く同様な傾向を示したので図を略した。これら **Fig. 3** および **4** から、初期時効速度 (または $\Delta\rho/\rho_0$) と試料組成との間には、(1) Zn/Mg 比一定 (試料 1, 4, 9, 10 と 3, 5, 8 および 2, 6, 7) の場合には (Zn+Mg) 溶質量が多いほど、(2) (Zn+Mg) 溶質量一定 (試料 2, 3, 4 および 7, 8, 9) の場合には Zn/Mg 比が大きいほど、すなわち Zn が多いほど、(3) Mg 量一定 (試料 2, 5, 9) の場合には Zn 量が多いほど、(4) Zn 量一定 (試料 1, 3, 6) の場合には Mg 量が多いほど、それぞれ初期速度または $\Delta\rho/\rho_0$ は大 (ただし (4) では (1)~(3) と比べて変化の程度は小) となる関係にあることが明らかである。したがって上記のような場合ほど、それぞれ G.P. 相の生成速度および密度が大きくなると思われる¹⁸⁾。 **Fig. 5** に **Fig. 2 (c)** と対応させて 51℃時効の場合の硬度変化を試料 1, 2, 6, 7, 9 について例示するが、これからも上記(1)~(4)の現象が裏づけられる。このうち(4)の現象はすでに Polmear,⁷⁾ 箕西⁹⁾ によつて示されている。ところで上記の諸現象のうち(1), (3), (4)は、一応溶質の固溶量 (あるいは過飽和度) の影響として説明できそうである。一方現象(2)に注目する

と、この場合溶質の過飽和度は一定^{*5} である。このように過飽和度一定でも Zn 量大なるものほど初期速度が大となる現象は非常に興味深いので、この現象に注目して以下に考察を行なうことにした。

本合金の初期時効に対しては、Zn-空孔対 (V-Zn) と Mg-空孔対 (V-Mg) の2種の対が相互作用をおよぼしながら移動する、あるいはそれらがある種の複合体を形成して移動する⁹⁾、その他2種の対がそれぞれ個々に移動するなど、溶質移動の型式として種々のものが考えられるが、まだ定説はないようである。ところで Al-Zn-Ag 合金¹⁹⁾、Al-Cu-Ag 合金²⁰⁾ などにおいては、それぞれの溶質に対応する2種のクラスタが時効初期に生成されることが知られている。そこで、いま本系合金中での Zn と Mg との拡散において相互作用がないと仮定し、各溶質の拡散係数を求めてみた。すなわち低温 (23℃) 平衡状態における Al 中の Zn および Mg の拡散係数 (D_{Zn}^{eq}) を各二元合金における高温 (300~500℃) 値²¹⁾ の外挿から求めると、それぞれ $D_{Zn}^{eq} = 9 \times 10^{-21}$ cm²/sec $D_{Mg}^{eq} = 7 \times 10^{-22}$ cm²/sec となる。そこで溶体化時の空孔対がロスなく焼入れられるとし、過剰空孔対を含む場合の各 D_s^{sress} (23℃における) を求めると、

$$D_{Zn}^{sress} = D_{Zn}^{eq} \times \{(C_{V-Zn}/C_{Zn})_{470^\circ\text{C}} / (C_{V-Zn}/C_{Zn})_{23^\circ\text{C}}\} \\ = 4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec} \dots \dots \dots (1)$$

$$D_{Mg}^{sress} = D_{Mg}^{eq} \times \{(C_{V-Mg}/C_{Mg})_{470^\circ\text{C}} / (C_{V-Mg}/C_{Mg})_{23^\circ\text{C}}\} \\ = 3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sec} \dots \dots \dots (2)$$

をうる^{*6}。G.P. 相間の平均距離を 100Å 程度と仮定して、 $t = x^2/D$ なる関係から 23℃において Zn および Mg が G.P. 相へ拡散するのに要する時間を求めると、それぞれ $t_{Zn} \approx 30 \text{ sec}$, $t_{Mg} \approx 60 \text{ min.}$ となり、どの試料でも Zn の方がはるかに動きやすいことになる。したがって時効初期では Zn クラスタが生じやすく、(Zn+Mg) 量

^{*2} 時効温度における ρ_Q は一般に $d\rho/dt = 1/(a+bt)^{1/2} \dots \dots (1)'$, あるいは $d\rho/dt = 1/(a+bt+ct^2)^{1/2} \dots \dots (2)'$ なる実験式を用いて求められているが、本実験においては(1)'式は必ずしも十分に満足されないようであつた。また(2)'式から ρ_Q を求める手順はかなり複雑なので、ここでは $\rho = A+BT$ なる関係¹⁷⁾ を用いて以下のように ρ_Q を求めた。すなわち溶体化処理前に 1 mmφ の純 Al リード線を試料に圧接し、焼入れ後液体窒素温度 (T_N) に試料を保つままさらに Al 線に Cu 線を接続し、 T_N における比抵抗 ρ_{QN} をまず求める。つぎに T_A で各時間時効し、時間の経過とともに T_A での比抵抗 ρ_{1A} , ρ_{2A} , $\dots$ に対応する T_N での値 ρ_{1N} , ρ_{2N} , $\dots$ を求めると、上式中の B は本実験における時効条件ではほとんど不変であることがわかったので、このようにしてまず B を求め、この B と ρ_{QN} とからつぎに A を求めた。そうするとこの A, B を用いることにより各温度における ρ_Q が求まる。したがって各試料につき ρ_Q が求まり、直ちに $\Delta\rho$ が求められる。このようにしてえた ρ_Q を用いてデータを整理すると、(2)'式より求まる ρ_Q を使用する場合より $\Delta\rho/\rho_0$ はわずかに大きくなるが、時効曲線の試料間の差異は両方の場合で全く同様な傾向を示した。

^{*3} 各合金の抵抗測定は、時効開始後 5 min. までは 30 sec, その後 10 min. までは 1 min., 20 min. までは 3 min. それ以後は 5 min. ごとに行なつたが、ここでは各測定点の記載を略した。

^{*4} 最初の抵抗測定は時効開始後の 30 sec.~1 min. において行なつたが、時効後 10 min. までの各時間における時効速度の試料間の相違は全く同様な傾向を示したので、以後初期時効速度は信頼できる最短の時間、約 1.5 min. における値で示すことにした。

^{*5} 三元系合金の過飽和度の定義は二元系のように明確でない。一方本系合金の低温断面状態図中溶中質の α 相への固溶限はかなり小さい¹³⁾ ので、(Zn+Mg) 量一定の場合をここでは便宜的に溶質の過飽和度一定と表現した。

一定の試料間でも Zn 濃度の高い試料ほどクラスタの成長が速やか、したがって時効速度も大となつて、前記の現象(2)はうまく説明できる。この点 Naess²⁵⁾は Al-2.6at. %Zn-2.3 at.%Mg 合金について、matrix の格子定数の

精密測定から初期クラスは Zn リッチ・クラスタであるとしている。すでに示しているように本系合金における溶質の移動には種々の型が考えられるが、初期時効においては Zn と Mg とが別々に移動し、主として Zn クラ

Fig. 2 Resistivity ($\Delta\rho/\rho_0$)-time curves in various specimens, solution-treated at 470°C for 1 hr., quenched in ice-water, then aged at 0°C -(a), at 23°C -(b), (and at 51°C -(c)) ρ_0 specific electric resistivity at aging temperature after quenching; $\Delta\rho$, change of resistivity at aging temperature.

Fig. 3 Effects of Zn/Mg ratios and total amounts of alloying elements on initial rate of aging (time, 1.5 min.). Full and broken lines show cases of nearly constant ratio of Zn/Mg and nearly constant amount of (Zn+Mg), respectively.

Fig. 4 Effects of Zn or Mg content on initial rate of aging (time, 1.5 min.). Full and broken lines show cases of nearly constant Mg and Zn contents, respectively.

*6 C_{Zn} , C_{Mg} はそれぞれ Zn, Mg 溶質の濃度, C_{V-Zn} , C_{V-Mg} はそれぞれ Zn-空孔対, Mg-空孔対の濃度である。 C_{V-Zn} および C_{V-Mg} は、空孔形成の自由エネルギーを $E_f = 0.75 \text{ eV}^{22)}$, Zn または Mg と空孔との結合エネルギーをそれぞれ $B_{Zn} = 0.1 \text{ eV}$, $B_{Mg} = 0.2 \text{ eV}$, さらに自由空孔および各空孔対の形成エントロピーはいずれも 0 とし Lomer の式²³⁾より計算。なお B_{Zn} の値としては $0.06 \sim 0.18 \text{ eV}^{24)}$, B_{Mg} については $0.09 \sim 0.54 \text{ eV}^{11)}$ の値がえられているが、ここでは B_{Zn} としてはほぼ平均の値を、 B_{Mg} としては後に述べるような理由から小さめの値を採用。

スタの生成により初期時効が進行すると考えると現象の説明が容易と思われた。このように考えると、現象(1), (3)に対しては、前記のように過飽和度の影響もあろうが、これらの場合 Zn 量大なる試料ほど初期速度が大となつていたので、むしろ Zn の移動速度の大きいことが強く影響していると思われる。

Fig. 5 Hardness-time curves in each specimen. (a)-hardness, (b)-hardness changes. The same specimens as in Fig. 2 (c).

なお上記 D_s^{excess} を求めるにあたっては、通常考えられているように溶質は $V-S$ 対のみによつて移動するとしたわけであるが、自由空孔 (V^f) に注目すると、その濃度 (C_{V^f}) はいずれの試料においても C_{V-Zn} とほぼ同様である*7) ので無視できないと思われる。すなわち V^f の存在は $V-S$ 対の濃度を一時的にでも高める⁵⁾ と考えられるので、その結果時効初期では D_s^{excess} がさらに大きくなるとと思われる。

そこで V^f についての情報をえるため、つぎに焼入れ直後(約20℃)での室温放置時間は結果的に約25 min.)の各試料の電顕組織を調べた。**Photo. 1** に示す例からもわかるように、(Zn+Mg) 量の等しい試料間(2と4および7と9)では、いずれも Zn/Mg 比の大きい試料ほど転位ループはわずかに多い傾向にあつた。 C_{V^f} はこれら試料間で等しいはずであるから、これは Mg 量の多い試料ほど Mg による自由空孔拘束効果がわずかに大きくなることを示すと思われる。しかしこのように Mg が多量の合金において転位ループを生じていることは、 $V-Mg$ の結合エネルギーが一般にいわれるよりはかなり小さいことを暗示する。上記の組織から焼入れ直後では、

Photo. 1 Transmission electron micrographs of each specimen of as quenched from 470°C. It takes necessarily about 25 min. for preparation of thin foils.

*7) たとえば試料5について470℃での各空孔濃度を求めると、 $C_{V^f} = 3.4 \times 10^{-6}$, $C_{V-Zn} = 9.9 \times 10^{-6}$, $C_{V-Mg} = 5.4 \times 10^{-5}$ である。これら C_{V^f} と C_{V-Zn} のオーダーは他の試料においても変わらない。

V^J の一部は Mg に拘束され、一部は二次欠陥の形成に消費され、結局有効な C_V^J は相当に減じているものと思われた。また試みに V^J がすべて $V-Mg$ 対の形成に寄与すると仮定し、(2) 式の C_{V-Mg} を $(C_{V-Mg} + C_V^J)$ とおきかえてみてもやはり $D_{Zn}^{excess} \gg D_{Mg}^{excess}$ となることは明らかである。したがって V^J の存在は D_s^{excess} の大小に影響せず、 Zn の移動速度は Mg のそれより大きいことになる。

つぎに初期時効の活性化エネルギーを検討した。一般に比抵抗の増加速度の式¹⁶⁾

$$\frac{1}{\rho_Q} \left(\frac{d\Delta\rho}{dt} \right) = \frac{1}{\rho(a+bt)} \quad \dots\dots\dots(3)$$

において、 a/b は 5~10 sec 程度²⁶⁾と小さいから、

$$\frac{1}{\rho_Q} \left(\frac{d\Delta\rho}{dt} \right) \propto \frac{1}{t} \propto D$$

と書ける。いま E_m^s を溶質移動のエネルギーとし、 T_s を

Fig. 6 Resistivity-time curves in various specimens, solution-treated at 530°C, quenched, and aged at 23°C.

Fig. 7 Effects of solution-treatment temperatures on initial rate of aging (time, 1.5 min.) in each specimen. Aging temperature, 23°C.

一定とすれば、

$$D_{t=0} \propto \exp \left(-\frac{E_m^s}{kT_A} \right) \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$\therefore \frac{1}{\rho_Q} \left(\frac{d\Delta\rho}{dt} \right)_{t=0} \propto \frac{1}{a} \propto \exp \left(-\frac{E_m^s}{kT_A} \right) \quad \dots\dots\dots(4)'$$

したがって $1/a$ の対数と $1/T_A$ との関係から E_m^s が求められるはずである。本研究においては既述のごとく(3)式は十分に満たされなかつたが、しいて(4)'式を用いて E_m^s を求めると、いずれの試料も $E_m^s \simeq 0.45 \sim 0.55$ eVであつた。すでに述べたように本系合金では時効初期に主として Zn が移動するとすると、これらの値は $Al-Zn$ 二元合金における E_m^{Zn} 値 (0.39 eV²⁷⁾, 0.43 eV²⁸⁾) と一致してよいと思われる。しかし実際はこれよりやや高めの値であつた。この原因は Zn 移動に対して Mg が何らかの作用をおよぼし、 E_m^{Zn} を上昇させたためであると思われるが、詳しくは判らない。いずれにせよ初期時効において純粋に Zn のみが移動するとは考えにくいから、すでに述べた Zn クラスタは N_{aess} ²⁵⁾ がいつているように、 Zn リッチ・クラスタと考えるのがよからう。

以上まとめると、 $(\alpha+T)$ 型 $Al-Zn-Mg$ 合金の初期時効は、主として Zn の拡散する過程と考えることにより合理的に説明できると思われた。

つぎに T_s を変化させ、 $T_A = 23^\circ C$ とした場合の抵抗変化を求めた。低成分側の 5 種の試料につき $T_s = 530^\circ C$ の結果例を **Fig. 6** に示す。また種々の T_s と初期時効速度との関係を **Fig. 7** に示す。この種の実験から試料 10 の $T_s = 405^\circ C$ を例外 (溶体化不十分) とすると、いずれの試料も (a) 初期時効速度は T_s によらずほぼ一定であり、(b) その後は時間とともに $\Delta\rho/\rho_Q$ が T_s 大なるほどやや低下する (たとえば **Fig. 2. (b)** と **Fig. 6** とを時効時間 50~100 min で比較) ことがわかつた。ここに(a)は $Al-Zn$ 合金^{5,28)}, $Al-Cu$ 合金²⁹⁾ などとは異なる現象である。

そこでこの原因について考える。 T_s 大なるほど $V-Zn$ 対濃度は大、したがって D_{Zn}^{excess} は大となるので、どの試料についても比抵抗の増加速度 ($d\Delta\rho/dt$) は大きくなつてよいと思われる。しかし ρ_Q は焼入れ過程におけるクラスタ形成が主な原因となり、 T_s 大なるほど大となることが知られている^{9,12)}。したがって上記(a)の現象は、 $1/\rho_Q$ の減少と $d\Delta\rho/dt$ の増加とが相殺し、時効速度が T_s に依存しなくなつたとして一応理解できさうである。(b)の現象については、 T_s 大なるほど ① ρ_Q が増加すること、②焼入れ過程でのクラスタ形成量が大となるため結果的にその後の時効量 $\Delta\rho$ が減じる、の 2 つが原因と考えられる。

Photo. 2 は T_s を変化させた場合の焼入れ組織の例

$T_s = 405^\circ\text{C}$ $T_s = 508^\circ\text{C}$

Photo. 2 Transmission electron micrographs of specimen No. 7 of as quenched state as a function of solution-treatment temperatures.

である。これによると T_s が高いほど焼入れ歪によつて転位密度が高くなるばかりでなく、ヘリックスの巻が大きくなり、ヘリックスが切れて生じたループや普通のループもみられる。したがつて上記 (a) の現象に対しては、 V' が二次欠陥の形成に消費され、有効自由空孔量が減少したことも原因の一つと考えられる。

つぎに 470°C から 150°C まで平均冷却速度 $110^\circ\text{C}/\text{min}$. で空冷後水焼入れし、その後 23°C 時効を行なつて **Fig. 8** をえた。これを **Fig. 2 (b)** と比較すると、いずれの試料も水焼入れ材に比べて初期時効が遅滞している。この現象は他組成の Al-Zn-Mg 合金についても知られており^{9,30)}、原因は Al-Cu 合金などと同様に過剰空孔の減少によると一応考えられる。ところで **Fig. 9** は空冷材と水冷材との初期時効速度比を合計溶質量ならびに Zn/Mg 比との関係で示したものであるが、これによると溶質量多く、かつ Zn/Mg 比の大きい試料ほど初期速度が遅滞することがわかる。そこで各試料の空冷処理後の組織を調べ **Photo. 3** をえた。これによると低成分かつ Zn/Mg 比の小さい試料 1, 2 でも粒界付近にわずかに

析出物が認められるが、その他の試料では粒界にはもちろん、局部的ではあつたが粒内にも、空冷時にみられない T 相が析出することが示される。析出相の量と大きさは遅滞の著しい試料ほど大きい傾向にあつた。したがつて上記の現象は溶質の過飽和度の減少に密接な関係があると思われた。なお **Fig. 8** における試料 10 の異状は、Zn 溶質量とともに全溶質量が多いため、空冷時の析出がとくに多かつたことに原因があろう。一般に冷却速度を低下させたり、2 段焼入れなどの操作により初期時

Fig. 8 Resistivity-time curves in various specimens. Specimens, air-cooled from 470°C to 150°C , then water quenched, and finally aged at 23°C .

Fig. 9 Decrease in initial rate of aging due to quench-interruption (air-cooling), as a function of Zn/Mg ratios and total amounts of alloying elements. Solution-treated at 470°C . Aged at 23°C .

効速度が遅滞する現象は、広く過剰空孔の減少のみで説明されてきている。しかし本実験程度の空冷速度によっても冷却過程中に析出相を生じる事実は注目すべきであり、各系合金についても検討を要すると思われた。

3.2 後期時効

つぎに時効の後期すなわち slow reaction について調べた。水焼入れ後、23°C時効の場合 (Fig. 2 (b)) について、時効時間 180 min. における時効速度と溶質量、Zn/Mg 比との関係を Fig. 10 に示した。これによると、同一 (Zn+Mg) 量の試料を比べる場合、低成分側の試料間では組成による差異が顕著でないが、高成分側の試料間では Zn/Mg 比が小なるほど後期の速度が大きい。51°C時効の場合も同様の傾向を示した。

そこで上記の現象を考察する。slow reaction の機構としては、従来 (i) 多量の空孔を含むクラスタがアメーバのような運動をする³¹⁾、(ii) 過剰空孔の消滅過程で生じ

た二次欠陥から空孔が供給される^{27,32)}、(iii) G.P. 相中に捕えられた空孔が放出される^{33,34)}、(iv) Mg または Mg を含む複合体に拘束された空孔が放出される^{4,5)}、(v) Zn-Mg-V のごとき複合体が移動する^{3,35)}、(vi) その他試料表面に酸化物を生じるために過剰空孔が消滅しにくい³⁶⁾、などを原因とする各説があるが、このうち (ii)~(v) の機構はとくに可能性が高いようである。しかし室温 80 min. および 5 hrs. 時効後の組織を試料 7 について示すと Photo. 4 のとおりであり、短時間時効の場合よりも二次欠陥の量、大きさが増加することが明らかである。したがって本測定時間程度の slow reaction の機構としては (ii) は考えにくい。また上記の現象は G.P. 相の密度の大きい試料ほど後期時効速度は遅いことを示し、したがって (iii) も考えにくい。よつてこの場合は—応 (iv), (v) の機構に関係しそうである。

ところで時効後期の G.P. 相の組成は MgZn_2 または

Photo. 3 Transmission electron micrographs of each specimen as air-cooled from 470°C showing the precipitate during cooling which increased with increasing Zn content of specimens.

Mg_3Zn_5 とされており^{37,38)}、一方初期のクラスタを前述のように Zn リッチ・クラスタとみなすならば、いずれの試料においても初期 G.P. 相の成長に対しては、やがて Mg 原子が拡散供給されなければならない。slow reaction をこのような過程と考え、Mg の多い試料ほど後期速度が大きくなるとして上記の現象は説明できそうである。このように考えると、Al-Zn-Mg 合金の後期時効過程は主として Mg の移動する過程となり、初期時効過程を主として Zn の移動過程と考えた前述の結果と裏表となる。これは本系合金の時効過程の説明としてはやや新奇の感があり、定量的には今後検討を要するが、ここではこのような考え方をとにかくも提起しておきたい。

T_s を変化させた場合、 T_s 大なるほど後期の速度が

Fig. 10 Effects of Zn/Mg ratios and total amounts of alloying elements on rate of slow reaction (time, 180 min.).

全体的に遅れるが、この原因についてはこの場合も ρ_0 などの変化を考えると理解できよう。

空冷処理の場合、すでに述べたように初期速度は全般的に遅くなるが、時効が進むとその遅れをとり戻す(180 min. 後では水冷材よりも速度大)。これは空冷時に Mg に拘束された V' も含めての V -Mg 対の増加に原因がありそうであるが、詳しくはわからない。もちろんのこと後期速度の大小は試料 $7 > 8 > 9$ の順であつた。

低成分 Al-Zn-Mg 合金の強度は焼入れ速度 $> 15^\circ\text{C}/\text{min.}$ ならば焼入れ速度に依存しない³⁰⁾といわれるが、上記の結果によるとこれは疑わしい。本合金の焼入れ感受性は、低濃度合金の場合でも組成比との関係で再び検討の余地があろう。析出を生じている以上、最終到達強度が急冷の場合と同様になるとは一般に考えにくいからである。

4. 結 論

約 1.4~3.6at.%Zn, 約 1.4~3.5at.%Mg を含む($\alpha + T$)型 Al-Zn-Mg 三元合金の $0 \sim 51^\circ\text{C}$ 時効過程を、組成および組織との関連で調べ、およそ以下の諸結果をえた。

(1) 普通焼入れの場合、(a) 初期時効速度は、同一 Zn/Mg 比の試料では合計溶質量が多いほど、同一合計溶質量では Zn/Mg 比が大きいほど、同一 Mg 量では Zn が多いほど、同一 Zn 量では Mg が多いほど速やかとなる。(b) 後期速度は、高成分の試料では Zn/Mg 比の小さなものほど大となる。(c) いずれの試料も、焼入れ状態で著しい欠陥組織を示し、Mg と空孔との結合エネルギーはかなり小さいと思われた。

(2) 溶体化処理温度(T_s)を変化させると、各試料とも初期時効速度は T_s によつてほとんど変わらないが、同一試料については T_s が高いほど後期速度が遅れる。

(3) 焼入れ速度を遅くすると、初期時効速度は普通の焼入れ時に時効速度が大となる試料ほど遅滞し、後期速

(a)

(b)

Photo. 4 Transmission electron micrographs of specimen No. 7. (a), aged at room temperature for 80 min.; (b), for 5 hrs.

度は Mg 量の多い試料ほど大（普通焼入れの場合より大）となる。また初期速度が遅滞する試料ほど焼入れ状態でより多くの析出相を生じる。

(4) 本合金の時効現象はつぎのように考えるとわかりやすいと思われた。合金中で Zn と Mg 溶質間にはほとんど相互作用がないとすると、 $D_{Zn} \gg D_{Mg}$ となるので、Zn 濃度の高い試料ほど焼入れまたは時効初期の過程では、Zn リッチ・クラスタが生成・成長しやすくなり、これが初期時効を支配する。一方後期では、逆に Mg 溶質の移動が時効に寄与する。以上のような考え方であるが、もちろんこれには溶質の過飽和度も考慮する必要がある。詳細は今後検討したい。

参 考 文 献

- 1) A. Kelley and R. B. Nicholson: Progress in Metals Science, Vol. 10, Pergamon Press, (1961), 151.
- 2) C. Panseri and T. Federighi: Acta Met., **11** (1963), 575.
- 3) G. Bartsch: Acta Met., **12** (1964), 270.
- 4) R. W. Gould and V. Gerold: Acta Met., **12** (1964), 954.
- 5) A. J. Perrey: Acta Met., **14** (1966), 1143.
- 6) 馬場: 日本金属学会誌 **31** (1967), 279.
- 7) I. J. Polmear: J. Inst. Metals, **86** (1957-58), 113.
- 8) N. Ryum, B. Haegland and T. Lindtveit: Z. Metallkde, **58** (1967), 28.
- 9) 箕西: 学位論文, (1970).
- 10) J. L. Taylor: J. Inst. Metals, **92** (1963-64), 301.
- 11) J. D. Embury and R. B. Nicholson: Acta Met., **13** (1965), 403.
- 12) Y. Murakami, S. Komatsu and K. Nagata: Mem. Fac. Engg. Kyoto Univ., **29** (1967), 161.
- 13) N. Ryum: Acta Met., **16** (1968), 327.
- 14) R. Develay et M. Croutzeilles: Rev. Met., **59** (1962), 349.
- 15) W. L. Fink and L. A. Willey: Metals Handbook, 1948 Ed., American Society for Metals, (1948), 1247.
- 16) W. Desorbo, H. N. Treafis and D. Turnbull: Acta Met., **6** (1958), 401.
- 17) 近角・橋口編: 物質の電氣的性質, 朝倉書店, (1969), 7.
- 18) N. F. Mott: J. Inst. Metals, **60** (1937), 267.
- 19) Y. Murakami, O. Kawano et al: Act. Met., **17** (1969), 29.
- 20) 玉村, 浅野, 平野, 三島: 軽金属 **20** (1970), 36.
- 21) Kent. R. Van Horn: Aluminium Vol. 1, American Society for Metals, (1967), 118.
- 22) R. O. Simmons and R. W. Balluffi: Rhys. Rev., **117** (1960), 52.
- 23) W. M. Lomer: Vacancies and Other Point Defects in Metals and Alloys, The Institute of Metals, (1958), 83.
- 24) 橋口編: 金属物理学, 朝倉書店, (1970), 285.
- 25) S. E. Næss: Scripta Met., **3** (1969), 179.
- 26) A. J. Perry and K. M. Entwistle: J. Inst. Metals, **96** (1968), 344.
- 27) D. Turnbull, H. S. Rosenbaum and H. N. Treafis: Acta Met., **8** (1960), 277.
- 28) C. Panseri and T. Federighi: Acta Met., **8** (1960), 217.
- 29) H. Kimura, A. Kimura and R. R. Hashiguti: Acta Met., **10** (1962), 607.
- 30) たとえば, 馬場: 日本金属学会誌, **31** (1967), 910.
- 31) E. W. Hart: Acta Met., **6** (1958), 553.
- 32) J. Okamoto and H. Kimura: Mat. Sci. Engg., **4** (1969), 39.
- 33) T. Federighi and G. Thomas: Phil. Mag., **7** (1962), 127.
- 34) L. A. Girifalco and Herman: Acta Met., **13** (1965), 583.
- 35) P. S. Rudman, P. A. Flynn and B. L. Averbach: J. Appl. Phys., **24** (1953), 365.
- 36) J. E. Harris and B. C. Masters: Phil. Mag., **13** (1966), 963.
- 37) H. Schmalzried und V. Gerold: Z. Metallkde, **49** (1958), 291.
- 38) V. Gerold und H. Haberkorn: Z. Metallkde, **50** (1959), 568.