研究報告

アルミニウム合金の等温時効曲線に
関する考察*

菅野 幹宏** 鈴木 寿** 糸井 一博**

Some considerations on isothermal aging curves of
aluminum alloys*

UDC 669.715:621.785.7

KANNO Motohiro**, SUZUKI Hisashi** and ITOI Kazuhiro**

Isothermal aging curves of various aluminum alloys have been often plotted against logarithm of aging time. However, the discussion on the shape and slope of these curves is usually done without taking serious considerations on the time scale. In this paper, some significant differences between the logarithmic and the linear plotting were discussed. The results obtained were as follows:

(1) Even in the situation where the aging occurs monotonously with an increasing rate, which itself decreases as the aging proceeds, the aging curve can take a complicated form when the logarithmic time scale is adopted; it can have an incubation period, abrupt acceleration, a two stage change, etc, depending on the increasing rate.

(2) It has been found that if most of the aging curves, reported previously, are replotted in the linear time scale, the shapes of these curves become very simple, and the complicated features seen in the logarithmic expression disappear.

(3) It is proposed, therefore, that the various previous considerations on the shape of the aging curve in the logarithmic expression should be reexamined.

(Received December 28, 1973)

1. 緒 言

時効硬化型アルミニウム合金の研究といえば、ここ何年かの間ほとんどが格子欠陥論の立場からなされ、それぞれ興味ある諸結果が報告され、時効曲線の形状変化についてもその物理的意味がしばしば論議されてきた。ところでその場合時効曲線の描記法を見ると、長時間時効に対しては $\log t$ (時効時間) プロットが便利であるため、得られる曲線を対象に形状変化の物理的意味が多くの報文で述べられてきてしまった。時間軸が $\log t$ か t であるかについては十分の注意が必要と思われるが、従来の報文ではこれがあまり考慮されておらず、問題を含む記述などが見受けられるようである。

そこで本報ではそのような $\log t$ プロットの時効曲線の形状から何を言いうるのかを詳しく考察し、関係記述

の不十分な点を明らかにしたいと考えた。

2. 方 法

ここでは特に実験は行なわず、まず $\log t$ プロット曲線のもつ意味を考えるため、 $\log t$ プロット曲線と t プロット曲線の形状比較に関するじやつかんの数学的検討を行なつた。その後この結果をふまえ、Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Zn-Mg などの合金において知られている時効曲線の形状を $\log t$ プロットと t プロットの両側から考察し、その本質的相違を明らかにし、また従来の関係論文から具体的な例を引用し、それを検討した。これより $\log t$ プロット曲線の特異性を無視してその形状変化を直接的に物理的变化に結びつけることの危険性を示すことにした。

* 軽金属学会第45回秋期大会 (48-11)にて発表した。

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

3. 考 察

Fig. 1 は模式的な $\log t$ プロットの時効曲線例で曲線 A はいわゆる潜伏期を経た後上昇しその後減少するという単純な一段変化曲線である。これに対し曲線 B は I における急激な上昇の後、II のプラトーを経て III で再び急激な上昇があり後減少するいわゆる 2 段変化曲線である。このような曲線形状の定義ははじめ Al-Cu 合金の硬化曲線についてなされた¹⁾。これを **Fig. 2** に示す。この後間もなく本硬化曲線と析出相との関係づけが **Fig. 3** のような形で行なわれ²⁾、上記合金の曲線形状に意味があると考えられるようになった。ところが他の合金系においても時効曲線がこのような形状となる場合が多く、その場合は 1 段目あるいは 2 段目の急激な変化を Al-Cu 合金の例にならつてただちに内部構造の変化に基づくと思われてきたようである³⁾。組織的検定を行わずに $\log t$ プロット曲線におけるこの種の変化をただちに物理的变化と直結させてよいのであろうか。この点をまず 1 段変化の A 型曲線について考えてみよう。

Fig. 4 はよく知られた諸関数 $X = f(t)$ を $\log t$ でプロットした場合の模式図である。いずれの曲線にも変化

Fig. 1 Schematic drawing of isothermal aging curves expressed in the using logarithmic time scale.

Fig. 2 The definition and terminology of aging curves by Hardy.¹⁾

のゆるやかないゆる潜伏期がみられ、後に急激に上昇する。しかし $X = f(t)$ を t プロットすればもちろんのことこのような潜伏期と曲線の急上昇は生じない。すなわち **Fig. 4** の変化は $\log t$ プロットによる短時間側の拡大と長時間側の縮小に帰因する。これをわかりやすく示せば、

$$dx/d(\log t) = t \cdot dx/dt \quad (1)$$

であるから $\log t$ プロットの場合、 $X = f(t)$ の増加率 (または減少率) dX/dt が単調減少の場合であつても、 t が著しく大の領域では増加率 (減少率) $dX/d(\log t)$ は初期の値に比べ急増 (急減) する場合を生じる。そのような場合 **Fig. 4** (b, c, d) にも見られるように増加率単調減少の増加関数 (または減少率単調減少の減少関数) の $\log t$ プロット曲線には、 t プロット曲線には認められない見かけ上の急激な上昇 (低下) が現われることになる。実際に Al-Cu 合金をはじめとする各種合金において見かけ上潜伏期と急激な変化を示す $\log t$ プロットの一段変化曲線を t プロットすると、それらはすべて時効初期に変化量が最大となる単調増加 (減少) 曲線となつた。これまでこのような $\log t$ プロット曲線の見かけ上の変化をとらえて、長時間の潜伏期の後突然諸性質が変化する。そしてこの変化は中間相、安定相の析出によるとしていたようであるが^{4), 5)}、この記述は明らかに妥当でない。

Fig. 3 Structures at 130°C in relation to hardness vs. aging time curves of Al-Cu alloys, by Silcock et al.²⁾

Fig. 4 Schematic drawing of curves expressed semilogarithmically for some increasing functions.

つぎに時効曲線の2段変化については、次式

$$d^2X/d(\log t)^2 = t \cdot (t \cdot d^2x/dX^2 + dX/dX) \quad (2)$$

より $X=f(t)$ が前記同様増加率単調減少の増加関数 ($dX/dt > 0, d^2X/dt^2 < 0$) であっても、 $t, d^2X/dt^2, dX/dt$ の値いかんによつては $d^2X/d(\log t)^2 = 0$ も起こりうる。したがってそのような場合は、 $X=f(t)$ を t プロットした曲線に変曲点が見られなくても、 $\log t$ プロット曲線にはそれが現われる。しかも $d^2X/d(\log t)^2 = 0$ を満足する t の値は一般に1つとは限らず、複数となり、そのような場合には $\log t$ プロット曲線に多数の変曲点が出現する。また $X=f(t)$ がたとえば $X = \sqrt{t}, {}^3\sqrt{t}, {}^4\sqrt{t}$ などの諸関数から合成されている場合を考えると、Fig. 4 から見てその $\log t$ プロット曲線には複数の段を生じることが理解できる。以上により従来しばしば問題にされてきた $\log t$ プロット曲線の形状変化、たとえば2段硬化などはすべて $\log t$ プロットに基づく見かけ上の所産とも考えられる。

ここで以下2, 3の具体例を挙げて考察したい。2段硬化曲線は Al-Cu 合金において最も著名であるが、他の合金についても報告されている⁶⁾。また Al-Cu-Mg 合金では3段硬化曲線の報告^{7), 8)}もある。しかしながらこれら $\log t$ プロットの時効曲線を著者らが t プロットしなると、曲線の変化速度は初期に最大となり単純な増加を示し、後減少するという単純な硬化曲線となり、そのような段は認められなかった。さらに2段硬化するとされる Al-Cu 合金の $\log t$ プロットの時効曲線の中には3, 4段変化のように見える曲線も存在し^{*}、各時効段階で析出相の同定を行なつた結果⁹⁾ (Fig. 3 を参照)を見ると複数の相が共存する場合がある。したがって Al-Cu 合金に限定しても第1段硬化が G. P. [I] ゾーンにより、第2段硬化が G. P. [II] ゾーンによるとする見解は、かつて Hardy ら¹¹⁾ が提唱したものではあつたが、一般性があると考えられない。まして他の合金系において Al-Cu 合金の類推から2段硬化を意味づけるのは、もはや時効現象の誤認に近い。

さて、比抵抗変化曲線の形状についても理解しにくい考察がかなり多い。たとえば微量の Mg を含む Al-Zn-Mg 合金の低温時効遅滞の機構の検討¹⁰⁾に際し、Al-Zn 合金では $\log t$ プロットの比抵抗曲線が1段変化するのに対し、微量の Mg を含む合金では2段変化が現われることに注目して次のように考察する。Mg を含む合金に

生じた初期の段は Zn, Mg を含む3元のゾーン形成によつて生じるとし、さらにこのゾーンが焼入過剰空孔を捕獲するため Zn リッチゾーンの形成がおくれ、2段変化すなわち低温時効遅滞を生じたと考察する。しかしゾーン形成に伴う比抵抗変化は焼入直後に増加速度が最大であり、時効の進行と共に時効速度を低下するのが普通であること¹¹⁾を考えると、上記のように見かけ上の時効曲線の形状変化をただちに異種ゾーンの形成に結びつけるのはいきすぎであろう。事実、上述の曲線を著者らが t プロットしてみると Al-Zn-Mg 合金の比抵抗曲線は、Al-Zn 2元合金より変化速度はやや小さいものの、2元合金の場合と同様いわゆる fast および slow reaction をもつ通常の形状となつた。なお付言すれば本合金の低温時効遅滞機構は、3元ゾーンとかいわゆる Vacancy Trapping 説^{12), 13)}とは関係のないことがすでに明らかにされている¹⁴⁾。上述の例も $\log t$ プロット曲線における見かけ上の変化**を直接内部の物理的变化と結びつけた妥当性を欠く例である。

また最近 Al-Zn-Mg 合金について、 $\log t$ プロットの比抵抗変化曲線に生じる停留 (Fig. 1 のプラトーに当たる) に注目しこれを熱処理条件との関係 G. P. で、ゾーン、中間相の形成に関連するとする報文¹⁵⁾もある。この見かけの停留も比抵抗の変化速度が適当であつたため (2)式参照) $\log t$ プロットによつて生じただけであり、 t プロット曲線には出現するはずはない。

さてすでに述べたように $\log t$ プロットの時効曲線にはほとんどの場合潜伏期がみられるようである。Hardy⁹⁾は Al-Cu 合金においてこのような見かけの潜伏期と時効温度 (絶対温度, T_A) の逆数との関係から Fig. 5 に示すような C 曲線を描き、低温部の C 曲線は G. P. [I] ゾーン、高温部のそれは G. P. [II] ゾーンによつて生じるとした。また彼は Al-Cu-Mg 合金においても同様な解析を行なつた⁸⁾が、この場合は時効曲線が見かけ上3段変化をするにもかかわらず、結果的にはいわゆる C 曲線を得ることに失敗し、直線を描いてしまった。その後 Polmear^{16), 17)}は Al-Zn-Mg 系合金の種々の時効温度における硬化曲線を基に、Hardy 同様潜伏期と $1/T_A$ の関係から Fig. 6 に示すような2つのノーズを有する C 曲線を描き、その交叉する温度をもつてこの系合金の G. P. 相固溶限度***とした。しかし原論文をよく見るとすでに報告¹⁸⁾したように潜伏期のとり方そのものに無理があ

* 見方によつては2段時効とされる曲線が3段または4段変化にも見え、その他高温時効で1段変化とされる曲線にも2, 3段変化に見えるものがある^{11), 9)}。

** Kelly ら¹¹⁾は Al-Zn 合金を例にその比抵抗変化を $\log t$ プロットすると、Sigmoidal 型となり通常の t プロットとは形状が異なることに留意するが、その検討はしていない。

*** この値は著者らが ($\alpha+T$) 型 Al-Zn-Mg 合金において比抵抗によつて定められたもの¹⁸⁾よりも30~35°C 高く信頼性に乏しいと考えられる。

Fig. 5 Temperature/incubation value relationships for Al-Cu alloys, by Hardy.⁹⁾

り問題がある。またくり返し述べるように、いわゆる潜伏期はこの場合をも含めて $\log t$ プロットの所産であり、したがってそのような見かけ上の潜伏期と $1/T_d$ の関係から C 曲線を求めたり、さらには G. P. ゾーンの固溶度を定めることなどは、上記の例と同様意味がない。

一般に相変態、そして析出現象の場合にも潜伏期が存在すると考えられてきているが、著者らが検討した限りでは見かけのもの以外に真の潜伏期 (t プロットでも生じる) と思われるものは観察されないように思われる。この点については今後核生成論との関連で検討を要しよう。

以上 $\log t$ プロットの時効曲線の形状について種々検討してきたが、当初の予想通り、1 段変化における潜伏期およびその後の急激な上昇、2 段変化などは $\log t$ プロットによるみかけ上のものであり、 t プロットではすべて単純な曲線となることが確かめられた。したがってこのような 2 段変化を組織検討を行わずに、物理的意味があるかのように考察してきた従来の関係記述はほとんど意味を失い、反省の必要があろう。

3. 結 論

アルミニウム合金の等温時効曲線の形状について $\log t$ プロット曲線と t プロット曲線との比較検討を行ない、つぎの諸結果を得た。

(1) 増加率単調減少の単調増加関数を $\log t$ プロットするといわゆる潜伏期、急激な上昇などが出現する場合があります (t プロットではみられない)、また変化率に依存して、1 段以上の多段曲線となりうることをまず示した。

(2) 実際に Al-Cu 合金を初めとする多くのアルミニウム合金系における $\log t$ プロット曲線を t プロットし直し

Fig. 6 Temperature/incubation value relationships for Al-Zn-Mg alloys, by Polmear.¹⁰⁾

てみると、それらはすべて単純な形状となり、潜伏期は現われず、1 段、2 段あるいはそれ以上の多段曲線となることのないことを確かめた。

(3) したがって、これまでこのような $\log t$ プロット曲線の形状変化をとらえて、たとえば 2 段変化を析出相と直接関係づけたり、溶質/原子空孔間の相互作用を論じたり、潜伏期と時効温度の逆数との関係から C 曲線を論じるなどがなされてきたが、それらは物理的意味に欠けるものであることを指摘した。

参 考 文 献

- 1) H. K. Hardy: J. Inst. Metals, **79** (1951), 321.
- 2) J. M. Silcock, T. J. Heal and H. K. Hardy: J. Inst. Metals, **82** (1953 ~ 54), 239.
- 3) たとえば松尾: 軽金属, **20** (1970), 205.
- 4) たとえば堀内, 箕西: 日本金属学会誌, **34** (1970), 936.
- 5) たとえば馬場: 日本金属学会誌, **36** (1972), 335.
- 6) たとえば麻田, 山本: 軽金属, **21** (1971), 168.
- 7) M. Cohen: Trans. A. I. M. E., **133** (1939), 95.
- 8) H. K. Hardy: J. Inst. Metals, **83** (1954 ~ 55), 17.
- 9) H. K. Hardy: J. Inst. Metals, **82** (1953 ~ 54), 236.
- 10) M. Ohta and F. Hashimoto: J. Phys. Soc. Japan, **19** (1964), 1337.
- 11) たとえば A. Kelly and R. B. Nicholson: Progress in Materials Science, **10** (1961), 149,

Pergamon press.

- 12) H. Kimura and R. R. Hasiguti: *Acta Met.*, **9** (1961), 1076.
- 13) A. J. Perry: *Acta Met.*, **12** (1964), 270.
- 14) 鈴木, 菅野, 福永: *軽金属*, **22** (1972), 286.
- 15) 添田, 近崎: *日本金属学会誌*, **37** (1973), 658.
- 16) I. J. Polmear: *J. Inst. Metals*, **86** (1957 ~ 58), 113.
- 17) I. J. Polmear: *J. Inst. Metals*, **87** (1958~59), 24.
- 18) 鈴木, 菅野, 浅見: *軽金属*, **22** (1972), 269.