高力 Al 合金の時効による内部摩擦の変化について*

堀 田 一 二 三** 岩 間 義 郎***

Hifumi Hotta and Yoshiroh Iwama: The Internal Friction of Aluminum Alloys and the Age Hardening. The variation with temperature of the internal friction of aluminum alloys was studied by torsion pendulum method. In temperature ranges, 40°C to 150°C and 200°C to 280°C, the decrement of solution treated alloys exhibited a first peak and a second peak. The height of the two peaks varied with aging conditions, components of the alloying element and grain sizes of the specimen. An explanation of such a behavior on age-hardening processes was developed. In the first peak, the initial increase of the decrement with temperature was attributed to the thermally activated motion of dislocation lines, and the subsequent decrease to the suppression of the dislocation motion by a formation of Guinier-Preston zone. The second peak was attributed to variation of the grain-boundary relaxation due to a precipitation of θ' (or S') compound at the boundaries.

(Received May 17, 1961)

I. 緒 言

金属内に存在する転位は、外力にともなうそれらの粘性運動によって、金属の内部摩擦に寄与すると考えられている。温度が上昇すると一般に転位は動きやすくなるので、上述の寄与は増加するが、その程度は転位の数と易動度とに依存し、とくに後者は空孔や不純物原子の状態によってもかなり変化してくることが期待される。鉄の歪時効における内部摩擦の変化⁽¹⁾はその著しい例であるが、そのほか合金の時効析出の際にも析出物の応力場が転位を固着するといわれているので⁽²⁾、上述したような転位に依存する部分の内部摩擦が低下するであろう。本論文では時硬性 Al 合金について、この種の内部摩擦の変化を検討した。

Al 合金の時効析出現象は X 線的、電顕的観察あるいは比熱、電気抵抗、硬さなどの測定を通じてこれまで非常に詳しく検討されてきたが⁽³⁾、内部摩擦による研究は比較的少く、その解釈も完全には一致していない。すなわち、Entwistle⁽⁴⁾は Al-Cu-Mg-Si 合金において、時効にともなう一つの内部摩擦ピークを認めている。このピークは溶質濃度の多いものほど高いことを観察し、ピークを示す

状態は析出のためにおこる atomic migration の時期に対応している。また広根ら⁽⁵⁾は Al-Cu 合金において 200°C 時効で認められた内部摩擦のピークを、時効の進行にともなう、その中に含まれる転位の易動度が適当な値になるためであると説明している。これらの実験はいずれも恒温時効における測定結果であるが、本系合金では内部摩擦の昇温時効中の測定が時効にともなう転位の挙動を考察する上に必要と思われる。何となれば、従来の研究者たちは比熱などの昇温測定によつて Al 系 2 元あるいは 3 元合金の析出現象を詳細にしらべ、温度上昇とともに時効が進行して G.P. zone の生成と再溶解、つづいておこる θ' , θ 相の析出の様相を明らかにしているからである。したがって、これらの結果と内部摩擦の昇温測定結果とを対照することによつて、時効の進行につれて転位の動き易さがいかに変化するかについて、多くの知見が得られるであろうと期待される。

そこで、著者らは高純度 Al 合金と市販 Duralmin について、昇温時効にともなう内部摩擦測定をおこない、内部摩擦と析出過程との関連について検討した。

II. 試 料 と 実 験 方 法

まず高純度 Al に Cu, Mg, Mn を逐次添加した合金試料について実験し、これらの結果によつて、溶質原子の種類と量とが内部摩擦-温度曲線にいかに影響するかをしらべた。ついで、さらに添加合金元素ならびに不純物元素の種類の多い各種市販 Duralmin についても検討を進めた。

1. 試 料 の 調 製

高純度 Al (99.997%)、これに Cu をそれぞれ 2, 4% 添加

** 名古屋市工業研究所 (Nagoya Municipal Industrial Research Institute, Nagoya)

*** 名古屋大学工学部応用物理教室 (Department Applied Physics, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

* 1960 年 4 月本会東京大会に発表

- (1) 堀田, 岩間: 1961 年 4 月本会東京大会に発表
- (2) N. F. Mott and F. R. N. Nabarro: *Report of Conference of Solid*, (1948), 1; A. H. Cottrell: 同上報告, 30.
- (3) H. K. Hardy, T. J. Heal: *Progress in Metal Physics*, 5 (1954), 143.
- (4) K. M. Entwistle: *J. Inst. Metals*, 82 (1953-54), 249.

- (5) 広根, 国富, 佐藤: 本誌, 17 (1953), 540.

したもの、およびこの Al-Cu 合金に Mg 0.5%, Mn 0.1% を単独あるいは複合添加した合金試料をアルミナるつぼ中

あることが明らかにせられている。なお図には示すことができなかったが、この内部摩擦も約 300°C で一つのピーク

Table 1 Chemical composition.

Specimens	Composition, wt %							Ref.
	Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Zn	Cr	
Pure Aluminum								99.997 % Al
Al-2.0 Cu alloy	1.93							Laboratory-made
Al-4.0 Cu alloy	3.74							〃
Al-Cu-Mg alloy	3.60	0.54						〃
Duralmin 17 S(a)	3.36	0.49	0.01	tr	0.08			〃
〃 (b)	3.06	0.54	0.42	0.19	0.28			Commercial, Alcoa 17 S
〃 (c)	4.17	0.55	0.50	0.40	0.39			〃
Duralmin 24 S	4.72	1.56	0.61	0.17	0.27			Commercial, Alcoa 24 S
Duralmin 75 S	1.90	2.26	0.04	0.13	0.30	5.42	0.27	Commercial, Alcoa 75 S

で大気中溶解、金型鑄造し、鍛造、引抜加工によって 0.7 mmφ 線材として実験に供した。また市販 Duralmin 試料としては Alcoa 17 S, 24 S, 75 S に相当する 2.5 mmφ 市販線材を引抜加工して 0.7 mmφ の線材とした。それらの化学組成を Table 1 に示す。これらの試料はいずれも 505°C 1 hr 溶体化処理後水焼入した（ただし 75 S のみは 450°C 1 hr 処理）。なおあらかじめ溶体化処理時間についての検討を行なった結果、1 hr 保持によつてほぼ完全に溶体化されることが確かめられた。

2. 測定方法

内部摩擦の測定には Kê⁽⁶⁾ の方法を用いた。すなわち、長さ 26.5 cm の上記線材を懸吊線とした振り振子法によつて振動数 0.7~0.9 cps で、真空中（ $\sim 10^{-3}$ mmHg）、2°C/min の加熱速度で昇温しつつ内部摩擦を測定した。焼入後測定開始までに約 20 min を要した。この場合の振り振子に対応する試料の最大剪断歪は約 3×10^{-5} であり、また試料の軸方向に負荷される引張応力は約 150 g/mm² であった。

III. 実験結果とその考察

溶体化処理された Al 合金の内部摩擦を温度に対してプロットすると、たとえば Fig. 2 に示されるように、一般に二つのピーク、すなわち 40~150°C の低温にあらわれる第 1 のピークと、200°C 以上の第 2 のピークとが認められる。以下、これら第 1、第 2 のピークが添加合金元素または不純物元素、昇温実験前の予備時効などによつてどのように影響されるかを、単純な合金系および複雑な時効析出を示す合金系について実験した結果を述べ、それについて考察を行なう。

1. 高純度 Al およびその合金の内部摩擦について

Fig. 1 は高純度 Al に Cu をそれぞれ 0, 1.93, 3.74% 添加した試料の内部摩擦-温度曲線である。この図はとくに縦軸の内部摩擦の目盛をちぢめてえがいてある。純 Al 試料の内部摩擦は 120°C 付近から急上昇を示す。この急上昇は従来の研究⁽⁶⁾によつて、粒界粘性にもとづく内部摩擦で

を示す。単結晶試料では勿論このピークは存在しないが、以下の実験では多結晶試料を用いているので、高温側で粒

Fig. 1 Internal friction-temperature curves for pure Al specimen and Al-1.93 % Cu, Al-3.74 % Cu alloys, solution treated at 505°C, 1 hr.

界粘性ピークが back ground として存在していることを記憶すべきである。さらに、粒界粘性ピーク温度はその結晶粒の大きさによつてかなり移動することも知られているので、この back ground は試料結晶粒度により、あるいは粒界析出などによつて温度的に移動することも考慮する必要がある。

純 Al に Cu 1.93% を添加した試料では、粒界粘性ピークに重なりつて 270°C 付近に明らかなピークが認められる。さらに Cu 添加量を増した Al-3.74% Cu 合金試料では、このピークの他に約 150°C に一つの極大が観察される。これら二つのピークの様相は縦軸の目盛を拡大して画いた Fig. 2 で顕著に認められる。とくに Mg (0.54%) を添加した Al-Cu-Mg 3 元合金試料では第 1 ピークが低温側に移行し、第 2 のピークが粒界粘性による内部摩擦の back ground と重なり合わないで独立のピークとして現われるので、前にも述べたように、時効途次の二つのピークが明瞭に認められる。

つぎに、これらの内部摩擦-温度曲線の挙動と時効組織

(6) Ting Sui Kê: Phys. Rev., 71 (1947), 533; 78 (1950), 420.

とを対照するために、まず Al-3.74 % Cu 合金試料について予め種々の温度に時効処理した場合の顕微鏡組織を観察

Fig.2 Internal friction-temperature curves for solution-treated Al-3.74 % Cu alloy and Al-3.60 % Cu-0.54 % Mg alloy.

した。50°, 100°, 120°, 160°C の各温度に 15 min 時効した試料では僅かにピットの量が増加するのみであるのに対して、200°C 15 min では θ' 相と思われる化合物が析出しはじめ、240~260°C ではさらに進行し、300°C 15 min ではほぼ完了した。また硬度ならびに示差電気抵抗測定をも行なった結果⁽⁷⁾、これらの組織変化は Al-Cu 合金の時効に関する従来の報告⁽³⁾と一致して、本試料でも 100~150°C を中心に G.P. zone の形成、200~260°C を中心に θ' 相の析出、300°C 以上で θ' の θ 相への変化がおこることが確かめられた。したがって、内部摩擦-温度曲線上の二つのピークはそれぞれ G.P. zone の形成および θ' 相の析出と結びついているように思われる。なお、Al-Cu-Mg 合金では Al-Cu 合金と比べて時効析出相の構造がやや異なり、また常温時効が促進されることが報告されているが、Fig.1 の内部摩擦-温度曲線にもこれに対応する挙動が見られた。

2. Duralmin 17S の時効と内部摩擦について

前述のごとく内部摩擦-温度曲線の第1,2のピークが時効にともなう G.P. zone の生成、 θ' 相の析出と関連するとすれば、昇温測定前には予め時効処理して、これらの析出を進めさせた状態の試料では、昇温内部摩擦曲線、とくにそれぞれのピークの様相はかなり変化してくるであろう。以下、市販 Duralmin 17S(b) について、種々の予備時効処理による第1,2ピークの変化を測定した結果を述べる。

溶体化処理したままの市販 Duralmin 17S(b) の内部摩擦-温度曲線では、Fig.3 中の1点鎖線で示されているように、40~150°C の温度範囲をもつ平坦な第1ピークと、220°C 付近の第2ピークが観察される。本試料の第1ピー

クは前述 Al-Cu-Mg 試料のそれと異なつて、台地状の形を示し、あたかもいくつかのピークの重畳であるように見え

Fig.3 Internal friction temperature curves for Duralmin 17S(b)-specimens, pre-aged during various hours at room temperature after solution treatment.

る。この原因は市販合金に含まれる Mn, Si などの不純物にあるかとも想像せられるが、その詳細はここではふれない。

Fig.3 には溶体化 17S(b) 試料を予め種々の時間常温時効したものの昇温内部摩擦曲線が併記せられている。これらを比較すればただちにわかるように、常温時効によつてはとくに第1ピークのみが著しく変化する。すなわち最初の 20 hr の時効によつて 40°C 付近からの内部摩擦の上昇は消え、約 120°C の鋭いピークのみとなり、以後時効時間とともに、この鋭いピークは徐々に高温側に移行し、かつ高さを減ずる。これらは常温時効では G.P. zone の形成のみが進行することに対応している。つぎに Fig.4 中1

Fig.4 Internal friction temperature curves for Duralmin 17S(b)-specimens, pre-aged during various hours at 160°C after solution treatment.

点鎖線は焼入れたままの試料についての 160°C までの加熱-冷却サイクルにおける測定結果である。第1ピークはこ

(7) 堀田, 岩間, 大江: 昭和36年 5月本会東海支部大会に発表

の温度までの加熱によつて全く消失する。また同図中に併記した 160°C 3 hr および 18 hr 予備時効処理試料の結果か

Fig.5 Internal friction-temperature curves for Duralmin 17 S(b)-specimens, aged during various hours at 190°C.

らわかるように、160°C 時効では第1ピークは完全に消失し、第2ピークも時効時間とともに僅かに小さくなる。さらに高い時効温度、すなわち 190°C で予備時効した試料の結果は Fig.5 に示されている。この温度で時効したものはやはり第1ピークは消失しているが、第2ピークもまた次第に減少して、95 hr 時効処理した試料ではほとんど認められなくなる。ところで、190°C に長時間時効すれば、G. P. zone の再溶解とそれにつづいて θ' 相(あるいは S' 相)の析出がおこるから、この場合の第2ピークは化合物 θ' 相(あるいは S' 相)の析出に対応すると考えられる。さらに興味深いことは、190°C 時効の処理時間とともに、第2ピークの消失のほかには粒界内部摩擦に基づく曲線の急上昇部分が次第に低温側へ移行することである。このことは結晶粒が細くなつたと同じ効果に相当するが、これについては次節で考察する。

3. 内部摩擦ピークの考察

前節までの実験結果から、二つのピークはそれぞれ G. P. zone の形成(広義の析出)および θ' 相の析出に関連していると考えられ、それらの析出の初期段階に内部摩擦の増加が認められる。しかしながら、いずれの場合にも粒界内部摩擦などによる複雑な back ground があることを考慮して検討を進める必要がある。以下両ピークについて考察する。

(1) 第1ピーク

合金試料で焼入などによつて導入せられた転位ならびに空孔は低温では内部摩擦に対してあまり寄与しないが、温度上昇とともに易動度を増し、その粘性運動によつて内部摩擦を増加させる。Fig.6 の曲線 (a) はこの増加と引続いておこる粒界内部摩擦による急上昇を示すもので、これが焼入試料の back ground と考えられる。一方、徐冷して析出を完了した試料では転位は一部消滅し、あるいは析出

物によつて固着されるので、上述のような転位からの寄与は少なくなり、曲線 (b) のごとく粒界内部摩擦のみを含む

Fig.6 Schematic illustration of the 1st peak on internal friction temperature curve of Duralmin alloy; (a) quenched non-agehardenable specimen, (b) annealed specimen, and (c) quenched Duralmin specimen.

の形成初期の clustering によつて再び固着され、(a) 曲線から (b) 曲線へと内部摩擦が低下するからである。かつ G. P. zone の形成過程は試料の純度、時効処理の種類などによつて温度的に異なるので、第1ピークもそれに応じて変化することが期待される。

(2) 第2ピーク

実験結果によれば第2ピークは θ' 相の析出と結びついている事は明らかであるが、これは粒界内部摩擦に基づく曲線の上昇部と重畳して存在するので、まず back ground としての粒界内部摩擦を論ずる必要がある。Kê によれば (6)、粒界内部摩擦ピークは粗粒になるにしたがつて高温側に平行移動する。これは模型的に Fig.7 の曲線 (a) → (b) → (c) への移行で示される。勿論、単結晶では (d) 曲線のよ

Fig.7 Schematic illustration of the 2nd peak on internal friction temperature curve of Duralmin alloy; (a) small-grained, (b) medium-grained, (c) large-grained, (d) mono-crystal and (e) polycrystalline specimens.

うに粒界内部摩擦は全く存在しない。 θ' 相の析出が粒界に優先的におこるとすれば、 θ' 相の析出初期には粒界の一部はあたかも癒着されたようになると考えられる。いま、出

発状態の多結晶試料が曲線 (b) の程度の粒界内部摩擦を示すものとするれば、 θ' 相の粒界析出が開始すると上述の理由によつて、それよりも粗粒の内部摩擦曲線 (c) への移行がおこる。もし、全粒界で同時に完全癒着がおこるとすれば、これは単結晶の (d) 曲線に近づくであろうが、このようなことは実際にはありえないと思われる。いずれにせよ上のような理由によつて、 θ' 相の析出の過程に一時的に第 2 ピークが現われると推察せられる。しかし、 θ' 相の析出が完了すれば、析出相による新しい粒界が生じ、試料全体としては出発状態よりもさらに細粒となり、(a) 曲線のような粒界内部摩擦を示すようになる。これは Fig. 5 の 190°C 長時間時効後の結果と一致する。

以上の見解と異なつて、これらのピークがそれぞれの析出相とマトリックスとの間の応力に伴う原子拡散によるという考え方⁽⁸⁾もある。そのいずれが妥当であるかに関して決定的な結論を下すに至らなかったが、少なくとも溶質量と第 2 ピークとの関係についてわれわれの結果 Fig. 1 を矛盾なく説明するには、後者の考え方では困難のようである。

4. 各種 Duralmin の 内部 摩擦 について

添加元素あるいは不純物元素によつて本系合金の析出過程はかなり複雑となることが知られているので、つぎに複雑な時効析出を示す各種 Duralmin について同様の実験を行なつた。Fig. 8 は製造履歴を異にする 3 種の Duralmin 17 S 試料 (a), (b) および (c) についての測定結果である。その組成は Table 1 に示すごとく、僅かづつ変化しており、また結晶粒度も異なっている (粒度番号は (a): 2, (b): 6, (c): 6)。これらの第 1 ピークは (a), (b) 試料では比較的明瞭に現われるが、(c) では僅かである。これらは試料によつて G.P. zone の形成の過程が変化していることに対応するものと思われる。一方、第 2 ピークは結晶粒度の差異によつて back ground が著しく影響をうけるので、その全

Fig. 8 Internal friction-temperature curves for solution-treated Duralmin specimens which are slightly different in grain size and chemical composition.

般の様相がかなり異なつてくる。また同じ程度の結晶粒度の (b), (c) 試料でも、組成の僅かの差に対し、内部摩擦-温

Fig. 9 Internal friction-temperature curves for solution-treated Duralmin 17 S, 24 S and 75 S.

度曲線は著しく異なることから、それらの間で S' 化合物の析出状況もかなり変化しているものと推測される。

Fig. 9 は市販 Duralmin 試料 24 S, 75 S についての内部摩擦曲線を 17 S のそれ (Fig. 8, (b) 曲線) と比較図示した。24 S の第 1 ピークは他の試料に比べて高いが、第 2 ピークはほとんど現われない。一方、75 S は 120°C 付近を中心にした一つのピークを現わすのみである。以上の結果から、これら 2 種類の時効析出過程は 17 S のそれとは異なっていることが想像される。とくに、75 S 合金ではかなり低温から $MgZn_2$ の析出がおこり⁽⁹⁾、150°C の時効処理でほとんど析出を完了することが知られているが、その内部摩擦曲線もこの変化に対応しているようである。

IV. 総 括

高力 Al 合金の昇温内部摩擦を測定してつぎの結果を得た。

(1) 溶体化処理した時硬性 Al 合金の内部摩擦-温度曲線には 300°C までに 40~150°C の第 1 ピークと 200~280°C の第 2 ピークの二つのピークが現われる。(2) Duralmin 17 S の時効処理による実験から、第 1 ピークは 160°C の時効により消失し、第 2 ピークは 190°C の時効によつて θ' 相の析出終了の段階に至れば、遂には消失し粒界内部摩擦のみとなる。(3) 第 1 ピークは G.P. zone の形成と、第 2 ピークは θ' 相 (あるいは S' 相) の析出とそれぞれ関連している。(4) 焼入によつて導入された転位は温度上昇とともに易動度をますが、G.P. zone の形成によつて再び固着せられ、かつこれが原因となつて第 1 ピークを招来すると考えられる。(5) 第 2 ピークは、 θ' あるいは S' 相などの遷移化合物相が粒界に析出する際に、一旦粒界が癒着せられて、

(8) T. Mura, I. Tamura and J.O. Britan: J. Appl. Phys., 32 (1961), 92.

(9) E.H. Dix: Trans. ASM, 42 (1950), 1057.

粒界内部摩擦に変化を生ずることによるものとして説明せられる。(6) 添加元素または不純物元素の種類および量によつて、これらピークの様相は大巾に変化する。これは析出の過程が異なるためであると推論せられ、とくに第 2 ピ

ークについては結晶粒度の影響も大きい。

終りに本実験にあたり終始御指導を賜つた名大武田修三教授に対し衷心より感謝の意を表します。