Al-Zn 合金の G.P. zone 形成におよぼす Ag または Cu 添加の影響*

馬 場 義 雄**

Yoshio Baba : Influence of Addition of Ag or Cu on the Formation of G.P. zone in Al-Zn Alloy. The influence of additions of 0.01 at% to 0.5 at% Ag or Cu to Al-2.5 at% Zn alloy on the pre-precipitation or clustering phenomena has been investigated mainly by means of resistivity measurements at the liquid nitrogen temperature.

The results are as follows:

(1) The number of spherical G.P. zones by Zn atoms or the density of the "clusters" increases by the addition of Ag. This influence is clearly observed for Ag more than 0.03 at% and could be attributed to the effect of clustering of Ag atoms immediately after quenching from the solution temperature or partial clustering formed during quenching.

(2) By the addition of Ag the rate of clustering is increased on aging above -20°C , but decreased at the temperature below -30°C . This effect is explained in terms of the activation energy for the migration of Ag atoms which is larger than that of Zn atoms and the participation of Ag atoms in the clustering of Zn atoms.

(3) The addition of Cu also increases a little the number of G. P. zones, but decreases the rate of clustering of Zn atoms at aging temperatures $20^{\circ}\sim -30^{\circ}\text{C}$. This effect is clearly observed for Cu more than 0.2 at%, but not for Cu less than 0.1 at%. This may be mainly due to a little larger binding energy between Cu atom and vacancy than that between Zn atom and vacancy, although the clustering of Cu atoms themselves and the interaction between Cu clusters and Zn atoms must also be taken into consideration.

(Received March 7, 1966)

I. 緒 言

Al-Zn 合金は低温時効で Zn 原子が移動し球状の G.P. zone を形成することが知られており、凍結空孔との相互作用に関連しては Federighi⁽¹⁾ により最もよく研究されている。著者はこの系合金が実用合金としての Al-Zn-Mg 系合金の基礎をなし、また時効現象を理解するに適した合金であるのに着目し、第 3 元素を含む Al-Zn 系合金の G.P. zone 形成現象について検討を行なっている。これまでの研究⁽²⁾⁽³⁾において、Fe, Cr, Mn, Zr などの元素あるいは Si などはいずれも Zn 原子と直接相互作用を持たないが、G.P. zone の形成速度を遅くすることを見出し、これらの機構として、前者のグループは転位密度の増大および結晶粒微細化による粒界面積の増大などにより凍結空孔の sinks density を増すからであり、後者すなわち Si は Zn よりも空孔との結合エネルギーが大きいことにより解釈できると考えた。

さて本研究では Al に対して高温で比較的大きな固溶限を持ち、しかもそれ自身低温で G.P. zone を形成する元素

である Ag および Cu を添加した場合に、Zn 原子の G.P. zone 形成が如何なる影響を受けるかを明らかにすることを目的とした。従来の研究として Bartsch⁽⁴⁾ による Al-10 wt% Zn 合金に対する Cu の影響および太田、橋本⁽⁵⁾ による Cu, Ag の影響の研究などがあり、いずれも添加量が 0.05 at% 以下と比較的少なく、その結果は前者が若干影響あり、後者ではほとんど影響が認められないと報告されている。また最近 Federighi⁽¹⁾ により Cu 0.1 wt% (0.04 at%) の添加が検討され、その影響は誤差範囲内であると報告されている。

II. 実 験 方 法

実験合金は Al-2.5 at% (6 wt%) Zn 合金を基礎として、これに Ag および Cu をそれぞれ単独に 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2 および 0.5 at% 添加したもので、分析結果を Table 1 に示す。また比較試料として 2, 3 の Al-Ag および Al-Cu 2 元合金も作成した。

実験試料は 99.998% Al, 99.999% Zn, 99.99% Ag および 99.99% Cu 地金を使用し、上記配合で鍛造した小型鋳塊 (30×200×200 mm) から 450°C で 48 hr の予備加熱後 420°C の熱間圧延および冷間圧延により作成した 2 mm 厚板を使用した。硬度測定は $2\times 5\times 20$ mm の試験片、電気抵抗測定は $1.2\text{ mm}\phi\times 400$ mm の線を用い、いずれも焼入

** 住友軽金属工業株式会社 研究部 (Research Laboratory of the Sumitomo Light Metal Industry Ltd., Nagoya)

* 1965 年 10 月本会福岡大会に発表

(1) T. Federighi: *Lattice Defects in Quenched Metals*, R.M.J. Cotterill et al, Editors, Academic Press, New York, (1965), 217.

(2) 馬場: 本誌, **29** (1965), 1075.

(3) 馬場: 本誌, **29** (1965), 1177.

(4) G. Bartsch: *Aluminium*, **40** (1964), 176.

(5) 太田, 橋本: 本誌, **29** (1965), 93.

処理・時効前に冷間加工の影響を取り除くために 500°C で 2 hr 加熱し水冷後室温に 3 日以上放置の予備処理を行な

Table 1 Chemical compositions of Al-2.5 at% (6.0 wt%) Zn alloys.

Addition (at%)	Compositions (wt%)					
		Zn	Fe	Si	Cu	Ag
None	—	6.00	0.001	0.002	0.001	—
Ag	0.01	6.07	0.001	0.002	0.001	0.03
	0.03	6.12	0.001	0.002	0.001	0.11
	0.05	6.10	0.001	0.002	0.001	0.18
	0.10	6.18	0.001	0.002	0.001	0.37
	0.20	6.15	0.001	0.002	0.001	0.76
	0.50	6.09	0.001	0.002	0.002	2.00
Cu	0.01	6.07	0.001	0.002	0.023	—
	0.03	6.19	0.001	0.002	0.08	—
	0.05	6.10	0.001	0.002	0.14	—
	0.10	6.07	0.001	0.002	0.23	—
	0.20	6.06	0.001	0.002	0.49	—
	0.50	6.06	0.001	0.002	1.16	—

い、この試料を焼入試片とした。焼入温度 T_q は 350° と 400°C、時効温度 T_a は室温以下 -50°C まで、0°C の水へ焼入後時効開始までの時間あるいは時効処理後液体窒素中へ浸漬するまでの時間は 2~3 sec である。なお本実験で -20°~-50°C の時効処理にエチルアルコールを使用した以外は、各種熱処理、室温 (約 15°C) におけるビッカース硬度測定ならびに液体窒素中での電気抵抗測定などの実験方法はすべて前報⁽²⁾と同様である。

III. 実験結果

1. Ag 添加の影響

Al-2.5 at% Zn 合金を 350°C から水冷後 0°C および -50°C で等温時効させた際の Ag の影響について Fig. 1 および Fig. 2 に例示した。いずれの温度においても比抵抗

Fig. 1 Influence of Ag on the isothermal aging at 0°C for Al-2.5 at% Zn alloys quenched from 350°C.

抗の増加量 $\Delta\rho$ は時効時間の経過とともに増大し、極大に達した後減少する。この曲線の形状は Ag 添加により変ら

Fig. 2 Influence of Ag on the isothermal aging at -50°C for Al-2.5 at% Zn alloys quenched from 350°C.

ないが、極大に到達するまでの時間 t_M すなわち G.P. zone の成長速度、および極大における比抵抗の増加量 $\Delta\rho_M$ 、すなわち G.P. zone の数が変化する。時効温度 0°C では Ag 0.01 at% 添加の影響はほとんどみとめられないが、Ag 添加量が 0.03 at% 以上になると添加量とともに t_M が減少し $\Delta\rho_M$ が著しく増大する。一方時効温度が -50°C の場合、一般には 0°C の時効に比して t_M , $\Delta\rho_M$ はともに増大するが、Ag 添加の影響としてはかなり異なつた結果を示している。すなわち、Ag を添加しない試片との $\Delta\rho_M$ の差そのものは 0°C 時効と変わらないが、逆に t_M はわずかに増大する傾向を示している。Ag 0.03 at% 以上添加したものにこの影響が明らかに認められる。Fig. 3 に 10°~-50°C の各温度で時効した際の比抵抗の極大に到達するまでの時間 t_M と Ag 添加量の関係を示す。時効温度の低下とともに Ag の t_M を減少する効果は少なくなり、-40°C では逆に Ag 0.1~0.2 at% 添加することにより t_M が増大している。

さて Fig. 4 に 300°C と 350°C から焼入した Al-2.5 at% Zn, Al-2.5 at% Zn-0.2 at% Ag および Al-2.5 at% Zn-0.5 at% Ag 合金について、時効温度の逆数と比抵抗の極大に達する時間の対数との関係を示す。これら直線からそれぞれ求められた活性化エネルギーは Al-2.5 at% Zn 合金に対して焼入温度によつて異なるが、 $E_m=0.28\sim0.34$ eV で、この値は Ag 添加とともに増し Al-2.5 at% Zn-0.2 at% Ag

合金に対しては $0.39 \sim 0.42$ eV, Al-2.5 at% Zn-0.5 at% Ag 合金に対しては -20°C 以上の温度範囲では $0.48 \sim 0.49$

Zn 合金の低温時効速度は抑制され、比抵抗の極大に到達する時間 t_M は増大するが、一方極大における比抵抗の増

Fig. 3 Influence of Ag on the time required for maximum resistivity at several temperatures for Al-2.5 at% Zn alloys quenched from 350°C .

eV とさらに増大するが、 -30°C 以下の温度範囲では 0.39 ± 0.04 eV で 0.2 at% Ag と同様の値を示している。Fig. 5 に Al-2.5 at% Zn 合金の 20°C 時効の場合の硬度変化におよぼす Ag の影響を示す。焼入直後から Ag 添加による時効硬化の促進が明らかに認められる。

2. Cu 添加の影響

Fig. 6 に 350°C から水冷した Al-2.5 at% Zn 合金の 0°C

Fig. 4 Semilogarithmic plot of the time required for maximum resistivity versus the reciprocal of the absolute aging temperature for Al-Zn and Al-Zn-Ag alloys quenched from 300° and 350°C .

および -30°C の等温時効におよぼす Cu の影響を示す。Cu 0.2 at% および Cu 0.5 at% の添加により Al-2.5 at%

Fig. 5 Influence of Ag on the age hardening at 20°C for Al-2.5 at% Zn alloys quenched from 350°C .

加量 $\Delta\rho_M$ も Cu 添加とともに増大する。つぎに $T_q = 350^\circ\text{C}$ で $T_a = -10^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ の場合、および $T_q = 400^\circ\text{C}$ で $T_a = 0^\circ\text{C}$ の場合における t_M と Cu 添加量の関係を Fig. 7 に示す。いずれも Cu 0.1 at% 以下ではその影響はあまりないが、Cu 0.2 at% 以上の添加により t_M は増大する。とくに $T_q = 400^\circ\text{C}$ で 0.5 at% の Cu を十分に固溶せしめた際の影響が顕著に現われている。

以上の結果から、Fig. 8 に 350°C で溶体化処理した Al-2.5 at% Zn-0.2 at% Cu および Al-2.5 at% Zn-0.5 at% Cu 合金について、時効温度の逆数と比抵抗の極大に到達する時間の対数との関係を示す。両者ともほぼ直線関係にあり、その活性化エネルギーは Al-2.5 at% Zn-0.2 at% Cu 合金に対して $E_m = 0.32$ eV, Al-2.5 at% Zn-0.5 at% Cu 合金に対して 0.34 eV であり、Cu を含まない Al-2.5 at% Zn 合金の 0.28 eV に比して若干大きな値を示している。Fig. 9 に Al-2.5 at% Zn 合金の 20°C 時効の場合の硬度変化におよぼす Cu の影響を示す。0.2 at% 以上の Cu 添加により焼入直後の硬度値は高くなるが、その後の時効による硬化速度の減少が明らかに認められる。

IV. 考 察

以上の諸結果によれば、Al-2.5 at% Zn 系合金の比抵抗は G.P. zone の形成とともに増大し、極大に到達した後減少するが、この極大における比抵抗の増加量 $\Delta\rho_M$ は Ag および Cu を添加することにより Al-2.5 at% Zn 2 元合金に比して増大している。この増大は Ag および Cu を添加することにより G.P. zone

の数が増したことを意味すると考えられ、この場合 Ag 原子および Cu 原子が単独に G.P. zone を形成するのか、あ

りも非常に大きく、また比抵抗の極大に到達するに要する時間のずれが大きなことから、Ag 原子および Cu 原子が

Fig. 6 Influence of Cu on the isothermal aging at 0°C and -30°C for Al-2.5 at% Zn alloys quenched from 350°C.

Fig. 7 Influence of Cu on the time required for maximum resistivity at several temperatures for Al-2.5 at% Zn alloys quenched from 350°C and 400°C.

るいは Zn 原子と相互作用を持ち、Zn 原子と一緒に G.P. zone を形成するかについて検討する必要がある。Fig. 10 に Al-0.5 at% Ag および Al-0.5 at% Cu 2 元合金を 350°C から水冷後各温度で等温時効した際の比抵抗の変化を示した。これによると時効時間とともに Ag および Cu 原子の G.P. zone 形成により比抵抗が増大しつづけるが、Al-Ag 合金における比抵抗の増大速度は時効温度による依存性が強く、とくに -50°C の低温では Ag 原子の拡散が非常に遅くなるのが認められる。上記 Al-0.5 at% Ag および Al-0.5 at% Cu 2 元合金の等温時効曲線と Al-2.5 at% Zn-0.5 at% Ag および Al-2.5 at% Zn-0.5 at% Cu 3 元合金の等温時効曲線を比較すると、Ag および Cu を添加したことによる比抵抗の増加量は、3 元合金では単純 2 元系の場合よ

Fig. 8 Semilogarithmic plot of the time required for maximum resistivity versus the reciprocal of the absolute aging temperature for Al-Zn-Cu alloys quenched from 350°C.

Fig. 9 Influence of Cu on the age hardening at 20°C for Al-2.5 at% Zn alloys quenched from 350°C.

Fig. 10 Isothermal aging at temperatures 0°C ~ -50°C for Al-0.5 at% Ag and Al-0.5 at% Cu binary alloys quenched from 350°C.

Zn 原子と全然無関係に独立に G.P. zone を形成するとは考えにくい。つまりこれらの元素、とくに Ag 原子は Zn

による G.P. zone 形成に関与すると考えるのが最も妥当であろう。

さて、ここで Zn 原子の移動にともなう G.P. zone の形成におよぼす Ag 添加の影響を要約してみるとつぎのようである。

(1) Ag 添加とともに 極大における比抵抗の増加量 $\Delta\rho_M$ が増大する (Figs. 1, 2)。

(2) Ag 添加量が 0.03 at% 以上でその影響が顕著となる (Figs. 1, 2)。

(3) 比抵抗の極大に到達するまでに要する時間 t_M は Ag 添加量とともに比較的高温 ($>-20^\circ\text{C}$) の時効では減少するが、より低温 ($<-30^\circ\text{C}$) では逆に増大する。したがって当然の帰結として、この現象の活性化エネルギーは Ag 添加により増大する (Fig. 4)。

(4) 低温時効による硬化を促進する (Fig. 5)。

以上の影響のうち (1) の $\Delta\rho_M$ の増大は G.P. zone の数が増したことを意味し、この原因としては G.P. zone に対する Ag の核作用が考えられる。すなわち高村ら⁽⁶⁾によれば Ag の Al に対する固溶限は室温付近では非常に少なく、0.03 at% では電気抵抗的に Ag の G.P. zone の存在が明らかに認められる。これは本実験でとくに Ag の影響が顕著になる添加量 0.03 at% とよく一致しており、したがって Ag を含む Al-2.5 at% Zn 合金は高温からの冷却途中あるいは 0°C の水へ焼入直後にまず Ag 原子が cluster を形成し、この cluster は Zn の場合と同様に球状⁽⁷⁾であるので Zn 原子の G.P. zone の核作用をなすものと考えられる。

つぎに Ag 添加により室温から -20°C までの温度範囲において G.P. zone の形成速度が速くなり、逆に -30°C 以下の低温ではかえって遅くなる理由としては、Fig. 4 のように溶質原子の移動に要する見かけの活性化エネルギーが増大することとも関連してつぎのように考えられる。すなわち Al 中の Ag 原子の移動エネルギー⁽⁸⁾は $E_m=0.5\text{ eV}$ 程度で Zn 原子の移動エネルギー (0.3~0.4 eV)⁽¹⁾⁽²⁾ よりも大きいと考えられる。すなわち、Fig. 4 の直線の傾斜からも明らかのように、高温側たとえば室温から -20°C までは Ag 原子も比較的移動しやすく G.P. zone の形成速度が早くなるが、 -30°C 以下では Ag 原子はほとんど移動しなくなり、Zn 原子の拡散のみが主としてその律速機構をなす。この結果 Al-2.5 at% Zn-0.5 at% Ag 合金の見かけの移動

エネルギーに温度による差があらわれたものと思われる。

つぎに Cu 添加の影響としては、今回実験した時効温度範囲 (10°C ~ -30°C) においては Zn 原子の G.P. zone 形成速度を遅くするが比抵抗の増加量を増し、これらの影響は Cu 0.2 at% 以上でとくに顕著である。Cu 0.5 at% まで添加しても溶体化処理後の試料の結晶粒度は Al-2.5 at% Zn 2 元合金あるいは Ag 添加合金の結晶粒度とほとんど同一であり、したがって空孔の sinks density 増大のような効果⁽²⁾⁽³⁾は期待できない。一方 Cu 原子と空孔の結合エネルギーは Zn 原子と空孔の結合エネルギーと同等あるいは若干大きいと考えられ⁽⁹⁾、したがって凍結空孔の一部が Cu 原子に補足されるために Zn 原子の拡散が遅れると考えるのが妥当であろう。なお極大における比抵抗の増加量 $\Delta\rho_M$ の増す理由については、Fig. 10 で示した Cu 原子自身の G.P. zone 形成以外に、Ag の場合と同様に Cu 原子の cluster と Zn 原子あるいはその G.P. zone の相互作用も考慮されなければならないと思われる。

V. 結 言

Ag および Cu をそれぞれ単独に 0.01~0.5 at% 含有する Al-2.5 at% Zn 合金の G.P. zone 形成現象について、主として液体窒素温度での電気抵抗測定により検討した結果

(1) 低温時効で生ずる Zn 原子の球状 G.P. zone の数は Ag 添加により増大する。この影響は Ag 添加量が 0.03 at% 以上から顕著であり、溶体化処理温度からの焼入途中あるいは焼入直後容易に形成される Ag 原子の cluster がその核作用をなすものと考えられる。

(2) G.P. zone の成長速度は Ag 添加により時効温度が -20°C 以上では増大し、逆に -30°C 以下の低温では減少する。これについても Ag 原子の移動の活性化エネルギーが Zn 原子のそれよりも大きく、また Ag 原子自体 Zn 原子の G.P. zone 形成に関与していることにより説明しうる。

(3) Cu は添加量が 0.1 at% 以下の比較的少ない範囲では Zn 原子の G.P. zone 形成に対してほとんど影響を与えないが、添加量が 0.2 at% 以上になると若干 G.P. zone の数を増しその成長速度を減少する。Cu の影響は主として Cu 原子と空孔の結合エネルギーが、Zn 原子と空孔の結合エネルギーよりも少し大きいことにより説明しうるが、それ以外に Cu 原子の clustering およびその cluster と Zn 原子の相互作用も考慮しなければならないと思われる。

本研究を行なうにあたり、有意義な御助言御指導をいただきました京都大学村上陽太郎教授ならびに高村仁一教授に心から謝意を表する。

(6) 高村仁一：私信

(7) A. Guinier: Solid State Physics, Academic Press, Vol. 9 (1959), 294.

(8) D. Turnbull and H. N. Treafis: Acta Met., 5 (1957), 534.

(9) J. Takamura: Lattice Defects in Quenched Metals, R. M. J. Cotterill et al, Editors, Academic Press, New York, (1965), 521.