G.P. 帯を含む Al-Zn 合金の硬化機構

吉岡正三* 中山 豊* 細川智生**

Shozo Yoshioka, Yutaka Nakayama and Norio Hosokawa: The Hardening of Al-Zn Alloys Containing G.P. Zones. The yield stresses of Al-Zn single crystals containing G.P. zones were measured at 77°K as functions of the solute concentration and the size of G.P. zones. It was found that the solute concentration dependence of the yield stress was in good agreement with the theory of the stacking fault strengthening mechanism, but the zone size dependence of the yield stress did not agree with any theories.

The various models proposed for zone-hardening were compared with the experimental results, and the hardening model for Al-Zn alloys should be the one in which the attractive force acts between the zones and the dislocations. In this model, there are two cases in which the shear modulus or the stacking fault energy are different between the matrix and the zones.

The difference in the shear modulus could not account for the zone size dependence of the yield stress. It is found that the stacking fault strengthening is the zone hardening mechanism in the present case, but to account for the zone size dependence of the yield stress, it should be considered that the effective stacking fault width is smaller than the value calculated by Hirsch.

(Received October 24, 1968)

I. 緒 言

Al-Zn 合金における降伏応力については Fine ら⁽¹⁾ Hirsch ら⁽²⁾ および Gerold ら⁽³⁾ はそれぞれ異なる観点に立脚して理論的説明を試みている。Fine ら⁽¹⁾ は G.P. 帯による化学的硬化、すなわち、1 本の転位が G.P. 帯を切ることにより、G.P. 帯の上半分と下半分がバーガスベクトルだけずれることに着目し、このような場合に G.P. 帯-母相の界面の増加によるエネルギーの増加が硬化機構の主因子であるとして合金の降伏応力は同一濃度では G.P. 帯のサイズには関係なく析出量にのみ依存し、その最大の降伏応力は析出量の 1/2 乗に比例することを理論的に導いている。また、Hirsch ら⁽²⁾ は母相および G.P. 帯内でそれぞれの積層欠陥エネルギーが異なることに注目して、この積層欠陥エネルギーの差異に依存する転位の拡張度合が G.P. 帯と母相で異なるために生じる転位の自己エネルギーの変化が硬化機構の主要因子であると考え、合金の降伏応力は G.P. 帯のサイズに依存し、同一サイズでは溶質原子濃度の 1/2 乗に比例することを導いている。さらに、Gerold ら⁽³⁾ は空冷試料における実験結果から硬化の主要因子が G.P. 帯の形成に伴う母相の歪場と転位の long range の相互作用による降伏応力のサイズ依存性を求め、最高降伏応力は析出量の 1/2 乗に比例することを報告している。

このように、相対する理論が提案されてはいるが、Al-Zn

合金における降伏応力に関する実験は比較的少ない。また降伏応力は G.P. 帯のサイズに依存することが理論的に導かれているが、このサイズの依存性に関する Al-Zn 合金の単結晶の実験結果は Jones⁽⁴⁾ および Gerold ら⁽³⁾ によつて報告されているのみである。しかも Gerold ら⁽³⁾ は空冷試料のサイズ依存性について調べているが、前報⁽⁵⁾ で述べたように空冷試料の G.P. 帯はそのサイズが不均一であり、これに関する考慮は払われていない。

また、Al-Zn 合金における G.P. 帯は従来球状であると考えられていた⁽⁷⁾ ため、前者二つの理論は G.P. 帯が球状であるとして議論を進めているが、実際に G.P. 帯の形状は変化するのであつて⁽⁸⁾⁽⁹⁾、この事実を考慮に入れて理論を修正し、実験結果と比較する必要がある。

かかる見地から、降伏応力の G.P. 帯のサイズ依存性および溶質濃度依存性に着目し、種々な理論と測定結果との対応性について検討した。

II. 実 験 方 法

使用した試料は 1.6, 1.9, 2.6, 3.9, 7.0 および 10.5 at% Zn の Al 合金である。引張試験片は Bridgman 法によつて単結晶とし、電解研磨をして断面が $1.5 \times 2.0 \text{ mm}^2$, gauge length 4.0 mm とした。これらの試料は 500°C で 1 hr 溶体化処理をした後、この試料を焼入温度まで炉冷し、焼入

* 大阪府立大学工学部 (College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

** 岡山大学工学部 (College of Engineering, Okayama University, Okayama)

(1) A. Kelly and M. E. Fine: Acta Met., **5** (1957), 365.

(2) P. B. Hirsch and A. Kelly: Phil. Mag., **10** (1965), 881.

(3) V. Gerold and H. Haberkorn: phys. stat. sol., **16** (1966), 675.

(4) R. L. Jones: Acta Met., **14** (1966), 81.

(5) 吉岡, 中山, 細川: 本誌, **31** (1967), 860.

(6) 吉岡, 中山, 細川: 本誌, **33** (1969), 562.

(7) V. Gerold and W. Schweizer: Z. Metallk., **52** (1961), 76.

(8) W. Mertz und V. Gerold: Z. Metallk., **57** (1966), 607.

(9) M. Simerská and V. Synecék: Acta Met., **15** (1967), 223.

温度で15分間保持してから0°Cの食塩水中に焼入れ20時間室温で時効して、77°Kで引張試験を行なった。また、一部の試料は比較のために300°Cより空冷して室温で種々な時間時効して引張試験をした。なお、この場合の引張速度は $2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ である。

G.P. 帯のサイズは厚さ0.1 mmの板を引張試料と同一熱処理をしてX線小角散乱法によつて決定し、さらにこの試料を電解研磨して電子顕微鏡によつてG.P. 帯の形状、分布状態を調べた。

III. 実験結果

1. 臨界分解剪断応力 (C.R.S.S.) の焼入温度依存性

前報⁽⁵⁾で述べたように空冷試料のG.P. 帯のサイズに大きなばらつきが存在するため、C.R.S.S. のサイズ依存性を調べる場合には焼入試料が適している⁽⁶⁾。そこで、各種溶質原子濃度の合金におけるC.R.S.S. の焼入温度依存性を示すとFig.1に示すようになる。C.R.S.S. の最大値を

Fig.1 Relation between C.R.S.S. and the quenching temperature

示す焼入温度は溶質原子濃度によつて異なり、溶質原子濃度が減少するにしたがつて低温側にずれる傾向を示す。2.6 at% Zn以下の合金においては、焼入温度が500°Cの場合にC.R.S.S.は高くなっているが、500°Cより焼入れた試料では多くの2次格子欠陥が形成されているために、それらの影響が重複して現われたものと考えられる。また、1.6 at% Zn合金で焼入温度が400°C以下の場合にはC.R.S.S.にはほとんど差が存在しない。

2. C.R.S.S. におよぼすG.P. 帯のサイズ依存性

Fig.2はC.R.S.S.とG.P. 帯のサイズの関係を示したものであつて、C.R.S.S.はすべての溶質原子濃度に対し

てG.P. 帯の半径が32~34 Åほどで最高値になる。また、G.P. 帯の半径が小さい場合に溶質原子濃度が高い場合

Fig.2 Relation between C.R.S.S. and size of G.P. zones

(10.5および7.0 at% Zn)と低い場合(3.9および2.6 at% Zn)で異なる傾向を示しているが、これは焼入温度が500°Cの場合であつて、前述したように2次格子欠陥の影響によるものと考えられる。ここで、各溶質原子濃度の合金について降伏応力のサイズ依存性を調べるため、降伏応力の最高値に対する比すなわち τ_R/τ_{max} を求めると、Fig.3に示すようにすべての合金は同一の傾向を示している。

Fig.3 The size dependency of yield stress

3. C.R.S.S. の溶質原子濃度依存性

Fig.4は横軸に母相の濃度が1.6 at%であることが実験的に示されているため、溶質原子濃度より1.6 at%を差引いた値、すなわち、析出量の対数をとって、たて軸にC.R.S.S.の最高値より母相の強度として1.6 at% Zn合金におけるC.R.S.S.の値を差引いた値のグラフである。このグラフから明らかなように実測値はほぼ直線的に変化し、その勾配が $\frac{2}{3}$ であることから $(\tau_f - \tau_{1.6})$ は $(f - 1.6)^{2/3}$ に比例することがわかる。

Fig. 4 Relation between maximum C.R.S.S. and Zn content

IV. 考 察

前述したように、Al-Zn 合金における G.P. 帯による硬化機構として Fine ら⁽¹⁾、Hirsch ら⁽²⁾および Gerold ら⁽³⁾によって提案されている三つの理論があり、これらの理論と実験結果の対応性について調べる必要がある。しかし、前 2 者による理論では G.P. 帯の形状変化に対して考慮されていないため、理論値を修正して実験値と比較しなければならない。

そこで G.P. 帯の形状を各主軸が r , r , および vr なる回転円体と考え、半径 vr の軸方向を $\langle 111 \rangle$ 方向とすると、前報⁽⁶⁾で述べたように、 r が $32 \text{ \AA}$ 以下では $v=1$ となり球状であるが、 $r=32 \text{ \AA}$ で形状変化が起こり、 r はほとんど一定で v のみが増大する。したがって、形状変化を考慮しなければならないのは長軸が $32 \text{ \AA}$ 以上の場合であつて、この場合 $r=32$, $v \geq 1$ として考えることができる。こ

Fig. 5 Cross section of each G.P. zone on (111) slip plane

$$x^2 + y^2 = r^2 - \frac{h^2}{v^2} \quad (1)$$

また、他の G.P. 帯では

$$\frac{v^2+8}{9v^2} x^2 + y^2 = r^2 - \frac{9}{v^2+8} h^2 \quad (2)$$

となる。いま、回り面を (111) 面、転位のバーガスベクトルを $\frac{a}{2} [1\bar{1}0]$ とすると、G.P. 帯の回り面によつて切られる切口の平均半径 r_i 、この回り面に切口を持つ G.P. 帯の数 n' 、および一つの G.P. 帯内に存在する転位の平均長さ $\bar{d}$ はそれぞれの G.P. 帯に対して Table 1 に示ようになる。したがって、回り面上に切口をもつ G.P. 帯の総数 n および一つの G.P. 帯内に存在する転位の長さおよび切口の平均半径の G.P. 帯全体の平均値 $\bar{d}$ および $\bar{r}_i$ は

$$n = \frac{3f}{8\pi r^2} + 3 \frac{f\sqrt{v^2+8}}{8\pi r^2 v} = \frac{3f}{8\pi r^2} \left(1 + \frac{\sqrt{v^2+8}}{v}\right) \quad (3)$$

$$\bar{d} = \frac{\sum n' \bar{d}'}{\sum n'} = \frac{2\pi}{\sqrt{6}} r \left(1 + \frac{\sqrt{v^2+8}}{\sqrt{7v^2+2}}\right) \left(\frac{v}{v + \sqrt{v^2+8}}\right) \quad (4)$$

$$\bar{r}_i = \frac{\sum n' r_i'}{\sum n'} = \frac{\sqrt{2}\sqrt{v}(\sqrt{v} + \sqrt{3}\sqrt{v^2+8})}{\sqrt{3}(v + \sqrt{v^2+8})} r \quad (5)$$

Table 1 The " r_i ", " n " and " $\bar{d}$ " of each G.P. zone

Long axis of G.P. zone	[111]	[11̄1]	[1̄11]	[1̄11]
shape	$x^2 + y^2 = r^2 - \frac{h^2}{v^2}$	$\frac{v^2+8}{9v^2} x^2 + y^2 = r^2 - \frac{9}{v^2+8} h^2$	"	"
r_i^2	$\frac{2}{3} r^2$	$\frac{2v}{\sqrt{v^2+8}} r^2$	"	"
n'	$\frac{3f}{8\pi r^2}$	$\frac{f\sqrt{v^2+8}}{8\pi r^2 v}$	"	"
$\bar{d}'$	$\frac{\pi}{\sqrt{6}} r$	$\frac{3\pi v}{\sqrt{6}\sqrt{v^2+8}} r$	$\frac{3\pi v}{\sqrt{6}\sqrt{7v^2+2}} r$	"

これらの G.P. 帯が任意の回り面によつて cut される G.P. 帯の切口は Fig. 5 に示すようになり、回り面法線方向と vr 軸方向が一致する場合は円形であるが、他の 3 種の G.P. 帯はだ円形となる。また、この形状は回り面が G.P. 帯の中心を通る面から h だけ離れているとすると、だ円形の長軸を x 、短軸を y 軸とすると、 vr 軸が回り面の法線方向と平行な場合には

となり半径 r の球状の場合の値を n_c , $\bar{d}_c$ および $\bar{r}_{ic}$ とする

$$n = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{\sqrt{v^2 + 8}}{v} \right) n_c \quad (6)$$

$$\bar{d} = 2 \left(1 + \frac{\sqrt{v^2 + 8}}{\sqrt{7v^2 + 2}} \right) \left(\frac{v}{v + \sqrt{v^2 + 8}} \right) \bar{d}_c \quad (7)$$

$$\bar{r}_i = \frac{\sqrt{v} (\sqrt{v} + \sqrt{3} \sqrt{v^2 + 8})}{v + \sqrt{v^2 + 8}} \bar{r}_{ic} \quad (8)$$

となり、各理論式を修正することができる。

Fine⁽¹⁾による降伏応力ではつぎの式で表わされることを示している。

$$\tau = \frac{r \bar{d}}{b l} \quad (9)$$

ここで r は G.P. 帯-母相の界面エネルギー、 b はバースベクトル、 l は転位線を固着している G.P. 帯の平均間隔である。そこで、(3) および (4) 式を用いて形状変化を伴う場合の降伏応力は

$$\tau = \frac{r \sqrt{\pi}}{b} \frac{f^{1/2}}{2} \left(1 + \frac{\sqrt{v^2 + 8}}{\sqrt{7v^2 + 2}} \right) \sqrt{\frac{v}{v + \sqrt{v^2 + 8}}} \quad (10)$$

となり、これをグラフに表わすと Fig.6 のようになる。ま

Fig.6 Value of $\tau/\tau_{\max}$ on each theory

た Hirsch⁽²⁾ は粒子中の積層欠陥のリボンの有効長さを d_{eff} とすると降伏応力は

$$\tau = \frac{(r_2 - r_1) d_{\text{eff}}}{b l} \quad (11)$$

によつて与えられる。ここで、 r_1 および r_2 はそれぞれ析出相および母相における積層欠陥エネルギーである。Hirsch⁽²⁾ は r を種々な段階に分けて d_{eff} と $\bar{l}$ を計算している。ここで、形状変化を起こす半径 32 Å 以上の G.P. 帯についてのみ (3), (4), (5) 式を用いて修正すると Fig.6 に示ようになる。Gerold⁽³⁾ は G.P. 帯と母相の整合歪が硬化の主要因子であると考え

$$\tau = \beta \epsilon^{3/2} \mu \left(\frac{r - r_0}{b} f \right)^{1/2} \quad (12)$$

の関係式を導いている。ここで、 ϵ は G.P. 帯による歪量、 r_0 は G.P. 帯が小さい場合には硬化に寄与しないため、硬化に寄与する最小の大きさである。(17) 式をグラフに示す

と Fig.6 のようになるが、Gerold⁽³⁾ はサイズが大きくなるにしたがつて G.P. 帯の形状が変化するため ϵ が小さくなり、実線で示すような曲線になるものと推測している。しかし、この形状変化に伴う ϵ の計算ができないため、正確な値について論じていない。

一方、Fig.3 は実測された降伏応力と G.P. 帯のサイズの関係であるが、これを Fig.6 にプロットすると各点のようになり、G.P. 帯の半径が 32 Å 以上では Hirsch 理論にほぼ一致しているが、32 Å 以下ではいずれの理論とも一致していない。さらに、降伏応力の析出量依存性は Fig.4 に示したように析出量の $2/3$ 乗に比例し、これは Hirsch 理論に一致している。したがって、Al-Zn 合金における硬化機構を現在までに提出されている理論で説明するとすれば Hirsch 理論がもつともよく一致している。しかし、この場合サイズの小さな状態においては実測値と一致しないことから、この理論に修正を加えなければならないであろう。

そこで、実測値の溶質原子濃度依存性および G.P. 帯のサイズ依存性を基にして、可能な硬化機構について検討すると、外力 τ によつて転位線をバースベクトル b だけ移動させるに要する仕事量と転位が b だけ移動するために増加する内部エネルギー E が等しいとおくことにより

$$\tau b^2 l = E \quad (13)$$

となり、ここで l は転位線にそつて測定した析出物間の距離である。したがって、

$$\tau = \frac{E}{b^2 l} \quad (14)$$

となり、 l はつぎのような二つの場合でそれぞれ異なる関数で表わされる。

(1) 析出物によつて転位が反発力を受け析出物に転位が接近しにくい場合。

(2) 転位線が析出物の内部に侵入することにより転位のもつエネルギーが低下し、転位が析出物によつて引力を受ける場合。

(1) の場合には Gerold⁽³⁾ によつて採用された式に形状変化を考慮して

$$\frac{1}{l} = \sqrt{\frac{4}{3\pi}} \cdot \sqrt{\frac{\theta_f}{r}} \left\{ \frac{1}{4} \left(1 + \frac{\sqrt{v^2 + 8}}{v} \right) \right\}^{1/2} \quad (15)$$

によつて与えられ、(2) の場合には Mott⁽¹⁰⁾ によつて与えられており

$$\frac{1}{l} = \left(\frac{3f}{2\pi r^2} \right)^{2/3} \left(\frac{u_0}{4T} \right)^{1/3} \left\{ \frac{1}{4} \left(1 + \frac{\sqrt{v^2 + 8}}{v} \right) \right\}^{2/3} \quad (16)$$

となる。したがって、これらの式を (14) 式に代入すると

$$\tau = \frac{E(\theta_f)^{1/2} \sqrt{1 + \frac{v^2 + 8}{v^2}}}{b^2 (3\pi)^{1/2} r} \quad (17)$$

および

$$\tau = \frac{E(3f)^{2/3} u_0^{1/3}}{b^2 (2\pi)^{2/3} r^{4/3} (4T)^{1/3}} \left(1 + \frac{\sqrt{v^2 + 8}}{v^2} \right)^{2/3} \quad (18)$$

(10) N.F. Mott: *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, Wiley, N. Y., (1952), p.173.

となる。これらの式を実測値の溶質原子濃度依存性、すなわち、降伏応力が析出量の % 乗に比例することと比較して (2) の場合を考えなければならない。このように析出物と転位の間に引力が働く原因としてはもちろん Hirsch 理論のように積層欠陥エネルギーの減少によつても説明され得るが、それ以外の可能性として析出物と matrix の剛性率の相違により転位の歪エネルギーが減少する場合なども考えられる。しかし、G.P. 帯の剛性率の値については現在不明であり、剛性率の相違から降伏応力を説明するには G.P. 帯の剛性率が matrix の剛性率より小さいと仮定する必要がある。いまこのような仮定が成立するものとして転位が G.P. 帯内に侵入することにより減少する自己エネルギーは近似的に

$$u_0 = \frac{\Delta \mu b^2}{8 \pi^2 (1-\nu)} \int_{V_{GP}-V_c} \frac{dV}{r^2} + \frac{\Delta \mu b^2 V_c}{2 \pi^2 (1-\nu)^2 r_0^2} \quad (19)$$

ここで、転位の芯の半径を $r_0 = 3b$ とし、 r は転位線から G.P. 帯内の任意の点までの距離、 $\Delta \mu$ は G.P. 帯と母相の剛性率の差、 V_{GP} は G.P. 帯の体積、 V_c は G.P. 帯内に存在する転位の芯の体積である。また、転位が b だけ移動したために変化するエネルギー E は G.P. 帯の中心から転位線までの距離を x とすると

$$E = \frac{\Delta \mu b^3}{8 \pi^2 (1-\nu)} \frac{\partial}{\partial x} \int_{V_{GP}-V_c} \frac{dV}{r^2} + \frac{\Delta \mu b^3}{2 \pi^2 (1-\nu)^2 r_0^2} \frac{\partial V_c}{\partial x} \quad (20)$$

(19) 式および (20) 式を数値積分し、 u_0 および E の最大値を (23) 式に代入して降伏応力を求めると Fig. 7 の (1) のよ

Fig. 7 The measuring and theoretical value of τ/τ_{max}

うになり、実測値とは一致しない。したがって、剛性率の差によつて硬化機構を説明することはできない。

したがって、Al-Zn 合金における硬化機構を説明するには前述したように、Hirsch 理論は実測値と完全には一致しないため、実測値に合うように Hirsch 理論を修正し、実験結果を外挿すると約 $10 \text{ \AA}$ で降伏応力が 0 になり、その後の硬化はほぼ G.P. 帯サイズの $1/2$ 乗に比例している。そこで、このような理由として、G.P. 帯で実際の有効な半

径は X 線によつて測定された G.P. 帯の半径とは異なる場合、あるいは、転位線の芯の影響などによつて実際有効に働く積層欠陥の幅が計算値とは異なる二つの理由が考えられる。

いま、転位の芯の半径が $3b$ として、これより G.P. 帯あるいは G.P. 帯内のこの芯の半径に相当する部分が積層欠陥と無関係であるとする、約 $10 \text{ \AA}$ 程度までは降伏応力の増加に寄与しない。また、それより大きな G.P. 帯では有効な半径は実測値より約 $10 \text{ \AA}$ 小さくなり、G.P. 帯のサイズが $32 \text{ \AA}$ で最高値を示すためには母相とマトリックスの積層欠陥エネルギーはそれぞれ 200 および 80 erg/cm^2 程度となる。この値より降伏応力の G.P. 帯のサイズ依存性を示すと Fig. 7 の (2) のようになり、実測値とよい一致を示す。

また、この積層欠陥エネルギーは Hirsch が指摘しているように他の実験方法から推定される G.P. 帯の積層欠陥エネルギーにより近い値である。一方、G.P. 帯の降伏応力に寄与する半径が X 線により測定された半径と異なるとすると、最高強度を示す G.P. 帯のサイズは変化し、これを $32 \text{ \AA}$ で最高値になるように異なる積層欠陥エネルギーを採用するとグラフの形状は変化しないため、このような理由は考えられない。

このように、Al-Zn 合金の硬化機構は Hirsch 理論に転位の芯の部分の考慮に入れることにより実測値とよい一致を示し、さらに、Jones の実験結果と比較すると Fig. 7 の (2) に見られるように Jones の実験結果もこのような仮定をおくことにより説明することができる。

V. 総 括

Al-Zn 合金の降伏応力を種々な G.P. 帯のサイズおよび溶質原子濃度について調べ、つぎのようなことがわかった。

(1) G.P. 帯による降伏応力は析出量の % 乗に比例する。

(2) 降伏応力の G.P. 帯のサイズ依存性は G.P. 帯の半径が $32 \text{ \AA}$ で最大となり、それよりサイズが小さい場合も大きい場合も降伏応力は低下する。

(3) G.P. 帯の形状変化を考慮に入れて、いままでの硬化理論を修正しても実測値と完全には一致しない。

(4) Al-Zn 合金の硬化機構のモデルとしては、転位線が G.P. 帯によつて引力を受けるようなモデルを考える必要がある。

(5) このようなモデルとしては Hirsch 理論および G.P. 帯の剛性率が母相の剛性率よりも小さい場合が考えられるが、剛性率の相違によつて実測値を説明し得ない。

(6) 実測値を完全に説明するには Hirsch 理論において積層欠陥の幅から転位の芯の部分の差を引いて考える必要がある。