

Al—Zn—Mg 系合金の時効

加藤 良雄*

(昭和43年6月29日受理)

1. 緒 言

Al—Zn—Mg 系合金は時効硬化により、すぐれた機械強さを発揮すると同時に溶接可能な構造材としても注目されているので展伸材としてのこの合金の時効に関する研究は数多く報告されている。他方欠点として耐応力腐食性と熱間割れに問題がある。これらの欠点を改良するために Cr, Ti, Ni などを添加した合金が外国では展伸材、鋳物材として規格されているが我国ではまだ成分組成は規格として定められていない。それで本実験においては実用合金としては必ずしも合理的ではないが Cr, Ti, Ni などを含まないで、しかも諸外国規格のうち最高の Si 量を含ませた合金の利用価値に重点をおいて第 1 表に示す二種類の合金を溶製して試料とした。応力腐食、熱間割れは時効による組織変化または内部応力が大きな原因と考えられるから実験の第一段階として、まづ時効曲線を求めその曲線から時効の機構を検討することを目的として実験を行なった。

第1表 試料の分析値 (%)

試料	Zn	Mg	Cu	Si	Mn	Fe	Be	Al
A	3.80	1.86	0.20	0.49	0.48	0.51	—	残
B	4.00	1.90	0.22	0.50	0.47	0.58	0.43	残

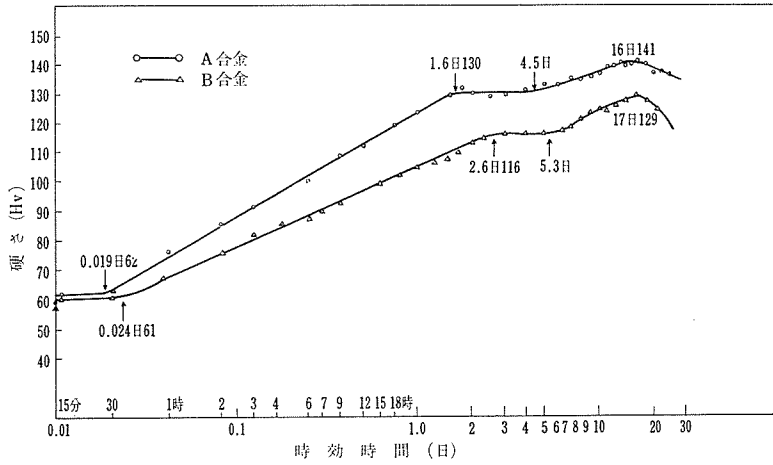
2. 実験方法

第 1 表に示した A, B 二種類の合金について溶剤として $ZnCl_2$ を用い、 $750^{\circ}C$ より $150^{\circ}C$ に予熱した金型に直径 10mm の丸棒に鑄造後 10mm の長さの試験片を切り出し両端面を軽く羽布研磨し、 $640^{\circ}C$ で 48 時間溶体加熱し焼入れて室温、 70° 、 100° 、 125° 、 150° 、 165° 、 180° 、 200° および $250^{\circ}C$ でそれぞれ恒温時効させ、その時効過程を硬さ測定によって表わした。

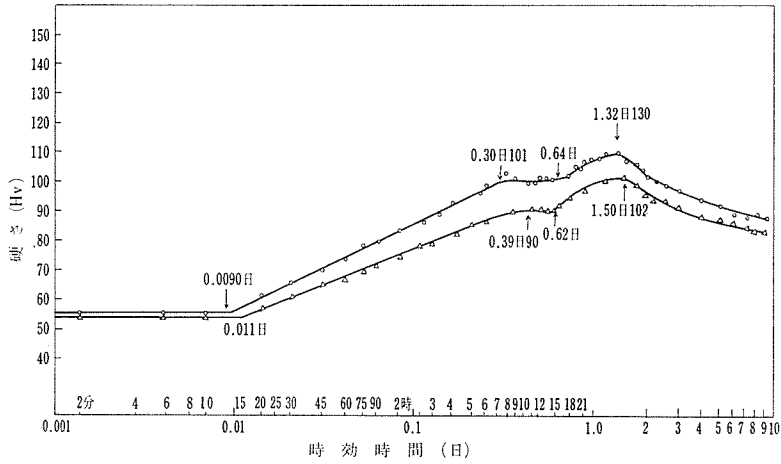
3. 実験結果

各温度での恒温時効は硬化開始前にそれぞれの温度によって異なる潜伏期が認められる。 100° 、 125° 、 150° 、 165° 、 180° 、 220° および $250^{\circ}C$ の硬化曲線を第 1 図から第 7 図に示し

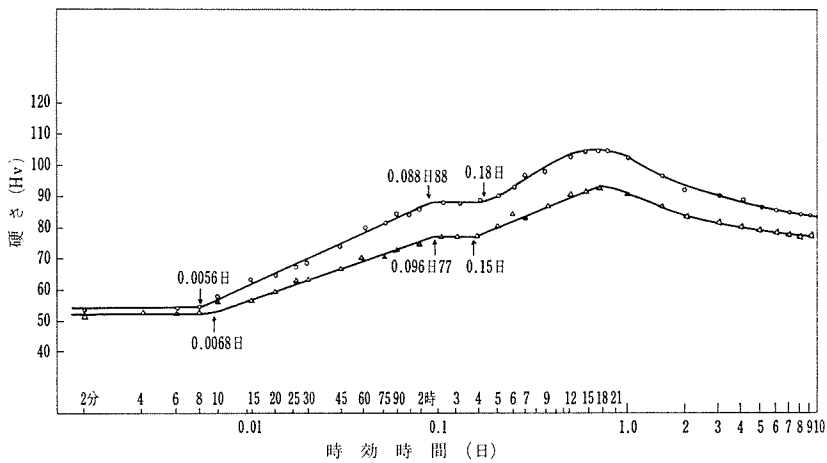
* 機械工学教室、教授



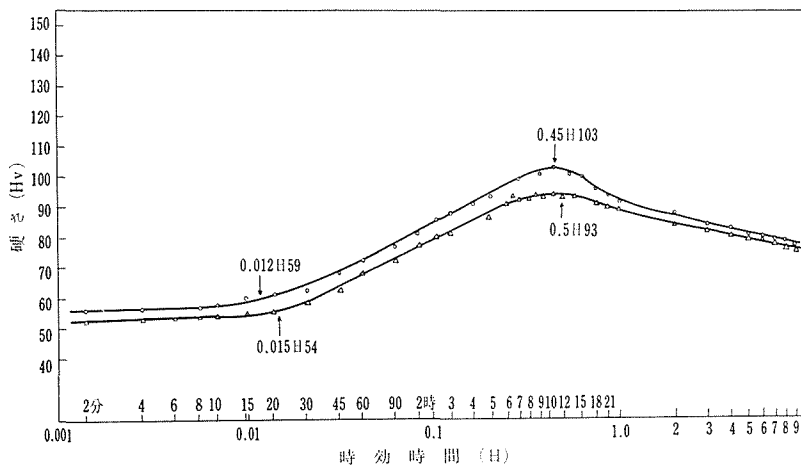
第1図 100°Cで時効した合金の硬さ曲線



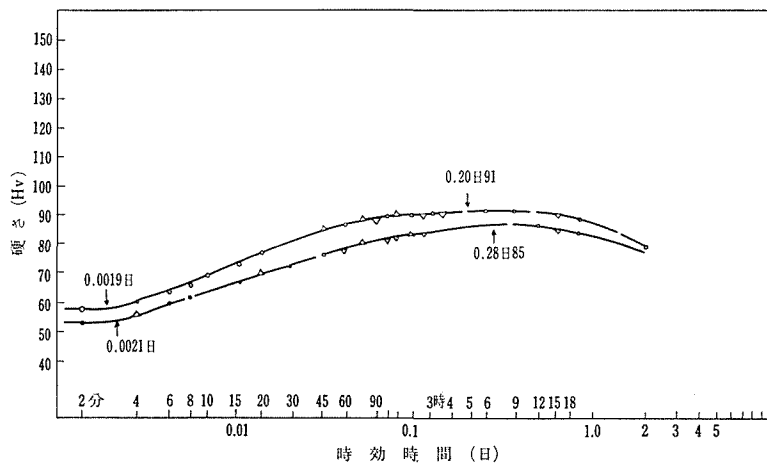
第2図 125°Cで時効した合金の硬さ曲線



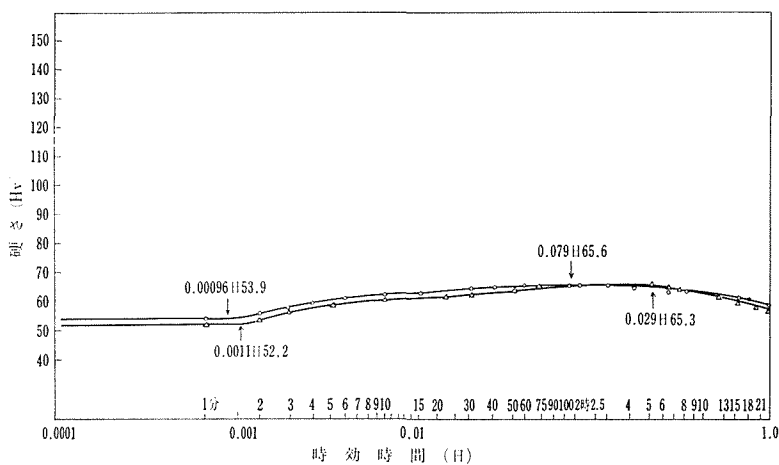
第3図 150°Cで時効した合金の硬さ曲線



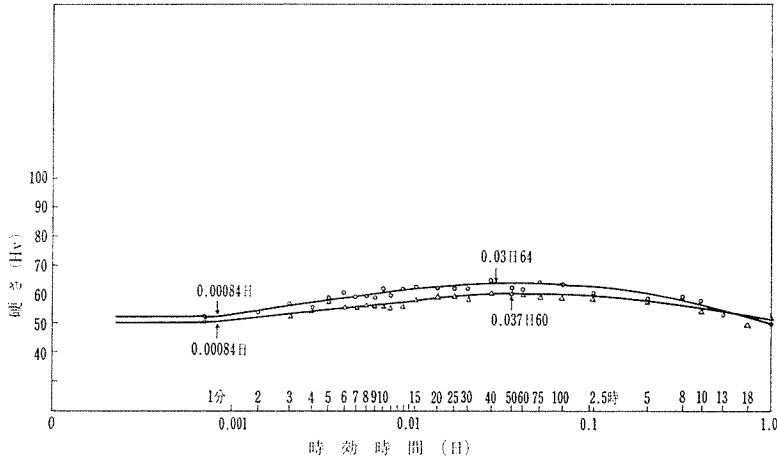
第4図 165°Cで時効した合金の硬さ曲線



第5図 180°Cで時効した合金の硬さ曲線



第6図 220°Cで時効した合金の硬さ曲線



第7図 250°Cで時効した合金の硬さ曲線

た。

室温時効では潜伏値はA, B両合金でそれぞれ0.2日と0.36日であるが70°Cの時効では0.039日と0.048日と短くなる。100°Cの時効では潜伏値は室温時効と同様A合金よりB合金のほうが大きい初期上昇は横軸に時間の対数をとって、硬さ上昇を描くと両合金とも直線的である。この上昇完了に続いて硬さ一定の平坦部が見られるがこれは微細な析出物による局部硬化とその析出物近傍の溶質原子の濃度低下からくる局部的軟化とが平衡した状態のためであろう。この平坦部を経過して再び硬さを増し最高硬さに至り以後低下するが平坦部から最高硬さに至る上昇線はB合金のほうが急激である。A, B両合金とも2段硬化曲線が描かれた。125°Cの時効では短時間経過後の硬さは焼入れひずみの解消のため焼入れ硬さより小さいがそれ以外は100°Cの場合と同様の傾向である。なお焼入れ硬さはA合金ではHv59, B合金ではHv58であった。150°Cの時効ではやはり2段硬化曲線であるが潜伏値はより小さくなり、また両合金の潜伏値の差も小さくなる。

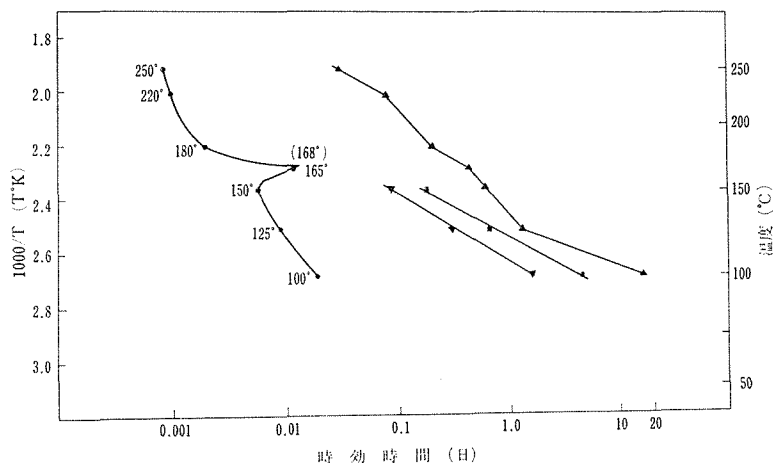
165°Cでは2段硬化は不明瞭になり、むしろ単一硬化曲線に近い。180°, 220°および250°Cでは両合金とも単一段階の時効曲線を示し硬さの最高値も時効温度の上昇にしたがって順次小さくなる。

4. 結果の考察

析出過程の大部分が拡散によって支配されるものと考えれば析出過程を表わす一般式は次のようにかくことができる。

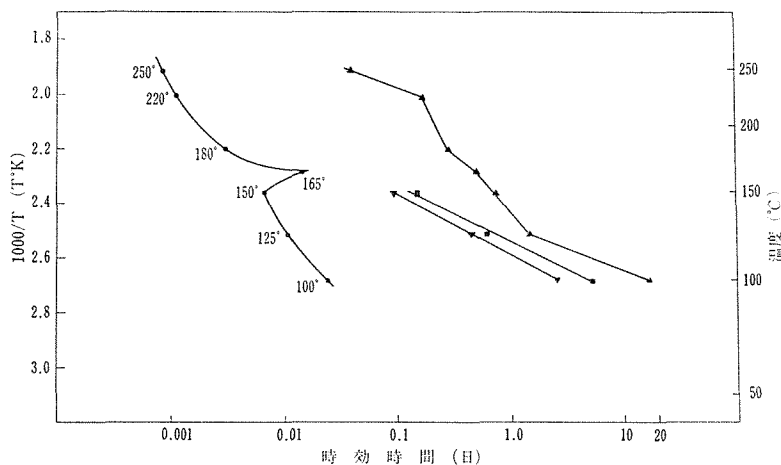
$$\log t = c + Q/RT \quad (1)$$

ここに Q は拡散の活性化エネルギー、 C は定数、 t は時間、 R は気体定数である。したがって温度の逆数と対数時間を両軸にとって潜伏値、初期上昇完了点、最高硬さおよび第二潜伏値の関係を示すと第8図と第9図のようになる。



第8図 A合金の時効曲線からえられた温度対時間の関係

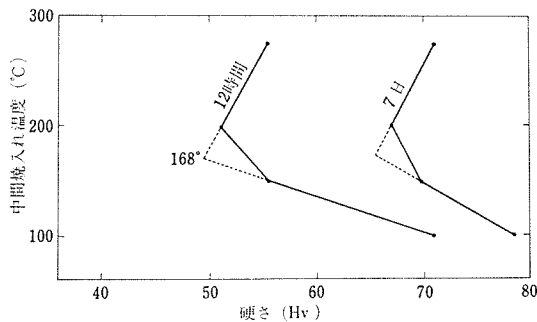
● 潜伏値 ▼ 初期上昇完了 ■ 第2潜伏値 ▼ ピーク硬さ



第9図 B合金の時効曲線からえられた温度対時間の関係

● 潜伏値 ▲ 初期上昇完了 ■ 第2潜伏値 ▲ ピーク硬さ

第8図と第9図より初期上昇完了時間と第二潜伏値はほぼ比例的である。潜伏値は時効温度の上昇とともに小さくなるがA合金では第8図にみられるように2つのC曲線から成立っている。すなわち100°, 125°および150° Cを結ぶ曲線と180°, 220°および250° Cを結ぶ曲線との交点は168° C近傍に相当する。B合金でも第9図にみられるように同様の交点を示すがA合金よりやや低い温度で2つの曲線は交叉する。このように通常の恒温時効処理によって得られた2つのC曲線の交叉する温度が他の処理たとえば段階焼入れによってどのように影響されるかを検討するためにA合金について恒温時効と同じ溶体処理後、100°, 150°, 200°および275° Cに保持した油浴または塩浴中に中間焼入れし、2分間保持後さらに水焼入れして室温にて時効させたものについて、中間焼入れ温度と硬さの関係を



第10図 A合金の硬さにおよぼす2日間中間焼入の影響 最終焼入後室温で12時間, 7日間経過後の値を示す

第10図に示した。

これによれば12時間または7日間経過後, 点線で示した交点はほぼ168°Cである。すなわち方法の異なる両実験での交叉温度は共通した値であるから中間焼入れ処理にて観察された現象は1/T対潜伏値曲線におけると同様の現象のものと考えられる。この交叉温度は当然交点上下における相の形成が等しい状態を表わすがまた2段硬

化がおり得る上部限界温度を示すものとも考えてよいだろう。2段硬化を示す時効過程での初期上昇はG・P zone または complex の生成によるものであろうが100°, 125°および150°Cの時効曲線は時効硬化の初期上昇に関しては他の各種アルミニウム合金¹⁾にみられるように一般的のもので実験誤差の範囲内でほぼ直線とみなされる。この直線部分は次式で表わせる。

$$\frac{H - H_V}{H_f - H_V} = \frac{\ln t/t_V}{\ln t_f/t_V} \quad (2)$$

または

$$u = \frac{H - H_V}{H_f - H_V} = m \ln t - m \ln t_V \quad (3)$$

ここに H_V は潜伏値 t_V での硬さ, H_f は初期上昇完了時間 t_f での硬さで, H は両者間の任意時間 t における硬さである。そして $m^{-1} = \ln t_f/t_V$ とする。 u は過程が進行した割合でこれは硬さ増加の割合によって表わすことができる。第1図, 第2図および第3図より求めた m の値を第2表に示した。 m の値は時効温度が100°, 125°および150°Cの各温度についてA, B両合金ほぼ等しい値となっているが, このことは時効温度が等しければA,

第2表 m の 値

温度 (°C)	合金	t_f (日)	t_V (日)	t_f/t_V	$m = \left(\ln \frac{t_f}{t_V}\right)^{-1}$
100	A	1.600	0.0190	84.2	0.236
	B	2.600	0.0240	108.3	0.213
125	A	0.300	0.0090	33.3	0.283
	B	0.390	0.0110	35.4	0.277
150	A	0.088	0.0056	15.7	0.364
	B	0.096	0.0068	14.1	0.379

B両合金に同じ過程ないしは非常に類似せる過程が起っているものと考えられる。いま基地中に何等の妨害もなしに、すなわち他の成長粒子との相互作用なしに第2相の粒子が成長するとすればその変態速度は

$$(du(t)/dt) = f(t), \quad (4)$$

$f(t)$ は時間のある函数である。しかし一般的にはある程度の妨害をうけると思われるから変態速度は(4)式のものより小さくなる。よって変態速度は

$$(du(t)/dt) = [1 - u(t)]f(t). \quad (5)$$

(5)式より

$$u(t) = 1 - \exp\left[-\int_0^t f(t)dt\right], \quad (6)$$

よって

$$u = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^P\right]. \quad (7)$$

ただし t は時間, τ は時定数で温度と溶質原子の最初の濃度に関係するものである。 P は時間に無関係の定数である。(7)式より

$$\begin{aligned} \ln \ln \frac{1}{1-u} &= P \ln t - P \ln \tau, \\ &= \ln \ln \frac{H_f - H_v}{H_f - H}. \end{aligned} \quad (8)$$

第1図, 第2図および第3図より任意の時間に対する H の値をよみとれば(3)式より u が求まり, (7)式の左辺が決定される。このようにして得られた $\log \log 1/1-u$ を $\log t$ に対してプロットすれば第11図, 第12図および第13図の曲線となる。これらの図中太線はこの曲線より求めた近似直線である。これらの直線の傾き P は 100°C の場合, A合金で1.0, B合金で0.9である。 125°C の場合A, B両合金ともに1.1である。 150°C の場合A合金で1.4, B合金で1.5になる。²⁾Zennerによればこの P の値は析出粒子の形状と密接な関係があるものとしている。

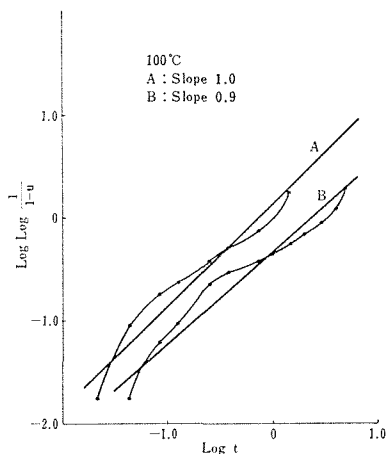
すなわち析出粒子の体積 V は次のように表わされる。

$$V_{\text{sphere}} \propto t^{\frac{3}{2}}$$

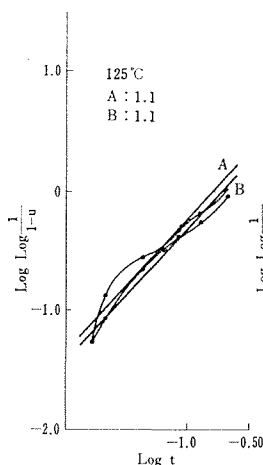
$$V_{\text{disc}} \propto t^{\frac{5}{2}}$$

$$V_{\text{cyl}} \propto t^{\frac{4}{2}}$$

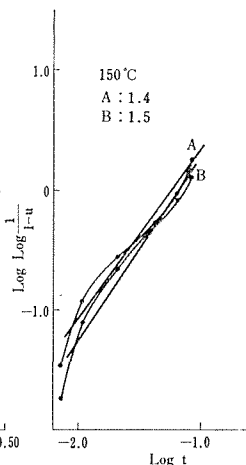
球状粒子に対しては $P=1.5$, 板状粒子に対しては2.5, 棒状粒子に対しては2.0である。本実験結果を Zenner の表現に当てはめれば 150°C の場合A, B両合金とも析出物の形状は球状となり, Al—Zn—Mg合金に関してのX線的研究または電顕観察の多くの報告と一³⁾



第11図 100°C時効における初期上昇曲線とその近似直線



第12図 125°C時効における初期上昇曲線とその近似直線



第13図 150°C時効における初期上昇曲線とその近似直線

致するが100°, 125°Cの場合には判断は困難である。すなわちこの場合には G. Pzone の成長様式は上式の表現とは相違するのであろう。最後に Be を添加した B 合金は A 合金より析出過程が遅れているが、これは焼入れによって凍結された原子空孔が Be によって捕えられて動きにくくなり、そのために G. Pzone 形成が遅れることも一つの原因と考えられる。以上の結果を総括すると次のようである。

5. 結 論

1. A, B 両合金とも 2 段硬化を示す温度範囲があり、その上部限界温度は A 合金では 168°C 近傍であるが B 合金ではこれよりやや低めである。
2. 100°, 125° および 150°C での恒温時効では 2 段硬化を示す。この場合初期上昇区間では時効温度が同じであれば A, B 両合金とも類似せる過程が起つているものと考えられる。
3. Zenner の表現にしたがえば 150°C での析出物の形状は球状である。
4. 恒温時効処理によって得られた $1/T$ 対潜伏値の 2 つの C 曲線の交叉温度と階段焼入れ処理によって得られた曲線の交叉温度は一致している。
5. 0.43% Be 添加は時効過程を抑制する。

6. 文 献

- 1) たとえば H. K. Hardy, J. Inst, Metals. 79. 321 (1951).
I. J. Polmer, J. Inst, Metals. 89. 51 (1960).
- 2) C. Zenner, J. App, Phys. 20. 950 (1949).
- 3) たとえば A. Guinier, Solid State Physics, 9. 294 (1959).
G. Thomas and J. Nutting, J. Inst, Metals. 88. 81 (1960).

Summary

The Ageing Characteristics of Aluminium-Zinc-Magnesium Alloys.

Yoshio Kato

(Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering)

A study has been made for the age-hardening of two complex alloys based on the aluminium-zinc-magnesium system. One of these two alloys contains 0.43% Be as an additional element. Hardness/ageing-time curves were determined respectively at room temperature, 70°, 100°, 125°, 150°, 165°, 180°, 220° and 250°C.

In addition, an experiment has been made for step-quenching. The solution-treatment quenches of the alloys were interrupted for 2 min, at 100°, 150°, 200° and 275°C, before a final water-quenching. The findings from the above experiments are summed up as follows :

- (1) At 100°, 125° and 150°C, the ageing curves consisted of two distinct stages : an initial rise in hardness was followed by a period of a nearly constant hardness, which preceded a second rise to the peak hardness value before softening occurred.
- (2) Temperature/incubation-value for the two kinds of alloy indicates two branches with a junction point at 168°C. The lower branch of the curve is in the temperature range associated with the two-stage ageing curve.
- (3) When the hardness values were plotted against the temperature at which the quench was interrupted, intersecting curves were obtained for the two kinds of alloy. The temperatures of intersection of these curves were identical with those of the curves in temperature/incubation-value diagrams for the same alloys.
- (4) At 150°C ageing, the shape of the initial precipitate is spherical.
- (5) The presence of 0.43% Be in the alloys does not seem to alter the number of stages that exist during the ageing of the alloys, but it has restrained age hardening.