

Al-7.0 at % Zn 合金における G.P. 帯および降伏強度について*

吉岡正三** 中山 豊** 細川智生***

Shozo Yoshioka, Yutaka Nakayama and Norio Hosokawa : The Yield Stress and G.P.Zones of Al-7.0 at% Zn Alloy. The yield stress of Al-7.0 at% Zn single crystals containing G.P.zones were measured at 77°K, 195°K and 293°K as a function of the quenching temperature of quenched specimens aged at room temperature for 20 hr and of the aging time of air-cooled specimens aged at room temperature. At the same time, the size and shape of G.P.zones were investigated by means of the measurement of X-ray small angle scattering and transmission electron microscopy. And then the relation between the yield stress and size of G.P.zones were deduced. The yield stress of quenched specimens varied with quenching temperature, i. e., the yield stress showed a maximum at a definite radius of G.P. zone, amounting to 32 Å. X-ray small angle scattering and transmission electron microscopic investigations showed a change in the shape of G.P.zones at this size from spheres to ellipsoids. The temperature dependence of yield stress was also the largest for the specimen containing spherical G.P.zones. On the basis of these results, the observed yield stress variation of this alloy has been discussed.

(Received January 16, 1967)

I. 緒 言

Al-Zn 合金を高温より焼入れ、室温で時効した場合に球状の GP 帯が形成されると考えられている⁽¹⁾。この考えに基づき、Al-Zn 合金における GP 帯による硬化機構について、Fine ら⁽²⁾および Hirsch ら⁽³⁾はそれぞれ異なる観点に立脚して、その理論的説明を試みている。Fine らは GP 帯による chemical hardening が硬化機構の主要因子であると考え、合金の降伏応力は同一濃度では GP 帯のサイズには関係がなく、全析出量にのみ依存し、その最大の降伏応力は溶質原子濃度の 1/2 乗に比例するとしている。一方、Hirsch らはマトリックスおよび GP 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を考慮に入れた理論を押し進め、合金の降伏応力は GP 帯のサイズに依存し、同一サイズでは溶質原子濃度の 2/3 乗に比例することを導いている。

か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的研究が少なく^{(4)~(7)}、とくに、Hirsch 理論によれば降伏応力は GP 帯のサイズに

依存することが予言されているが、単結晶における降伏応力の GP 帯のサイズ依存性に関する実験としては Jones⁽⁸⁾によつて報告されているのみである。

Al-Zn 合金の GP 帯による硬化機構についてはまだ不明な点が多く、当面の問題として、まずこれらの理論の妥当性につき検討する必要があるものと考えられる。その一方法としては、降伏応力の GP 帯のサイズおよび溶質原子濃度依存性などについては是非調べる必要があるものと考えられるが、本実験ではその第一段階として、同一溶質原子濃度の合金において、熱処理および時効処理の変化にともなう降伏応力の変化とそれらの試料に含まれる GP 帯の変化を調べ、降伏応力におよぼす GP 帯のサイズの影響について調べた。

II. 実 験 方 法

前報⁽⁸⁾と同様の方法によつて Al-7.0 at% Zn 合金を調製し、Bridgman 法によつて単結晶を作成した後、電解研磨をして断面が $1.5 \times 2 \text{ mm}^2$ 、gauge length が 30 mm の引張試料を作成した。これを 500°C で 1 時間の溶体化処理した後、5°C/min で焼入温度まで炉冷し、焼入温度で 20 分間保持して、0°C の食塩水中に焼入れた。また、一部はこの温度より空冷をして、室温で時効した。焼入温度としては 500°, 400°, 350°, 300° および 250°C を採用し、時効時間は焼入のものはすべて 20 時間、空冷のものは 6 分以上 20 時間までの種々な時間時効した。これらの試料は 77°, 195° および 293°K で引張変形をした。この場合の変形速度 $2.8 \times 10^{-4} / \text{sec}$ である。

X線小角散乱および電子顕微鏡の試料は普通厚さ 100 μ の多結晶を用い、引張試料と同一の熱処理を施した。ここで、焼入方法として、引張試料と厚さの相違があるため冷却方法として、冷却速度が $1 \times 10^3 \text{ °C/sec}$ および $1 \times 10^4 \text{ °C/}$

(8) 吉岡, 中山, 細川: 本誌, 29(1965), 1194.

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

*** 大阪府立大学大学院; 現在, 岡山大学工学部 (Post-graduate Student, Research Division in Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai; and now, College of Engineering, Okayama University, Okayama)

* 1966 年 10 月本会尼崎大会に発表

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

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

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

(4) J. Dash, M. E. Fine: Acta Met., 9(1961), 149.

(5) J. Price and A. Kelly: Acta Met., 12(1964), 159.

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

(7) J. Hren and F. Hinzner: Z. Metallk., 56(1965), 305.

sec の二方法を採用して⁽⁸⁾、それらの結果を比較した。また、小角散乱試料の一部は Bridgman 法により厚さ 0.5 mm の単結晶を作り、これを電解研磨により 100 μ の厚さにして用いた。

X線小角散乱はガイガーカウンター・バランスドフィルタータ⁽⁹⁾を用いて測定し、ギニエ法により解析した。一方、電子顕微鏡用試料は小角散乱に用いた試料を電解研磨し、日本電子 JEM-6 型電子顕微鏡を加速電圧 100 kV で観察した。

III. 実験結果

1. GP 帯のサイズ

Fig.1 は 300°C より空冷した試料および 300°, 400° および 500°C より焼入れた試料の時効時間の变化にもな

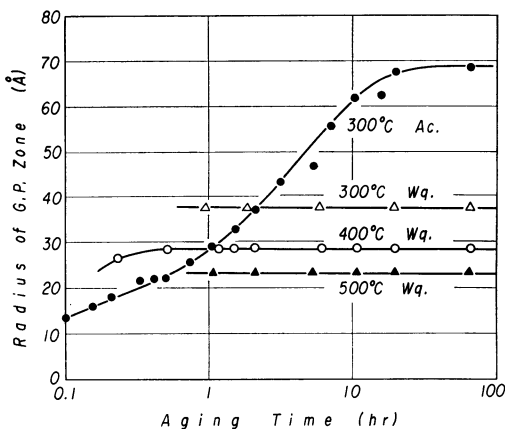


Fig.1 Relation between the size of G.P.zones and aging time.

う GP 帯のサイズの変化を示す。300°C より空冷した場合には空冷後 6 分で GP 帯の半径は 13 Å 程度であるが、時効時間の増加にもなつてそのサイズは増加し、20 時間の時効によつて約 68 Å 程度になる。一方、焼入試料では約 40 分程度の時効によつて GP 帯はすでにある値のサイズに達しており、それ以後 100 時間程度までサイズの変化は認められなかつた。しかし、焼入温度の変化によつて、GP 帯の最終的な到達サイズは変化し、各温度より焼入れ 20 時間時効した試料における GP 帯のサイズは Fig.2 に示すようになる。焼入温度が 500°C の場合は GP 帯のサイズは 25 Å で、焼入温度が低下するにしたがつて、GP 帯のサイズは大きくなり、焼入温度が 250°C の場合には 55 Å に達する。また、焼入温度が 1×10^3 から 1×10^4 °C/sec に変化しても、GP 帯のサイズ変化は Fig.2 で見られるように数 Å 以内であるため、変形試料における中心部と表面層でのサイズ変化はほとんどないものと考えられる。

2. 降伏応力

Hirsch 理論では GP 帯のサイズがある臨界値に達する

までは降伏応力が増大し、臨界値のサイズで降伏応力は最大値を示し、さらに、それ以上のサイズになると、かえつ

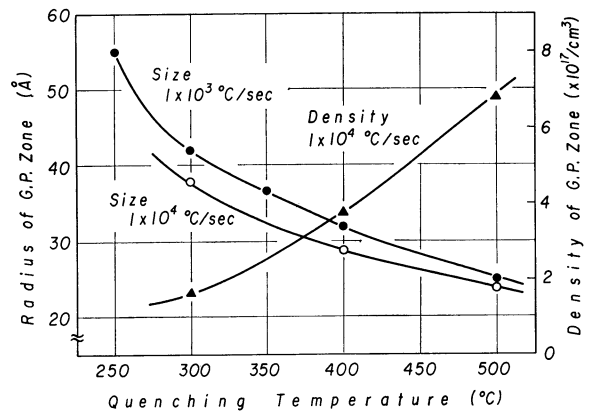


Fig.2 Relation between the quenching temperature and the size and density of G.P.zones.

て降伏応力は低下することを結論している。Jones⁽⁵⁾は Al-15 wt% Zn 単結晶を 250°C より焼入れ、その後の室温時効時間によつて GP 帯のサイズが変化することを利用して、GP 帯のサイズが 30 Å になるまで降伏応力が増加していることを明らかにしている。しかし、GP 帯のサイズが 30 Å 以上の場合の降伏応力の変動は不明であり、Hirsch 理論から結論される GP 帯のサイズの臨界値が 30 Å 程度になるた否かは結論されていない。したがつて、本実験ではさらに広範囲の GP 帯のサイズ変化に対する降伏応力を求める目的でつぎの二方法を採用した。

(1) 種々な温度より焼入れ、室温で 20 時間時効する (GP 帯のサイズ変化は 25~55 Å)。

(2) 300°C より空冷し、室温で 6 分以上 20 時間まで種々な時間時効する (GP 帯のサイズ変化は 13~68 Å)。

種々な温度より焼入れ、20 時間時効した試料の 77°, 195° および 293°K における降伏応力は Fig.3 に示すよう

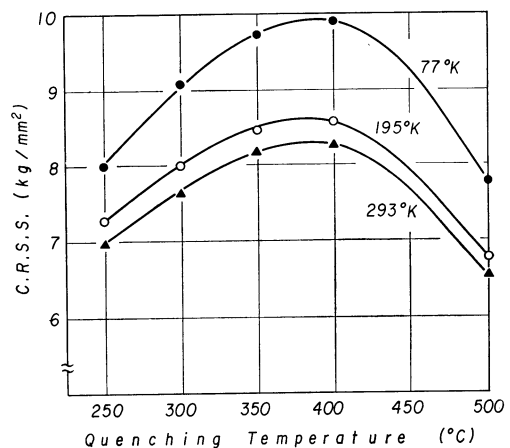


Fig.3 Relation between C.R.S.S. and the quenching temperature.

になる。降伏応力値は変形温度によつて異なるが、その傾向は各変形温度を通じて同一であり、400°C から焼入れた

(9) A. Guinier and G. Fournet: *Small Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley and Sons, N.Y., (1955).

場合に最高値を示し、それより焼入温度が高い場合も、低い場合にもともに降伏応力は低下している。一方、300°C

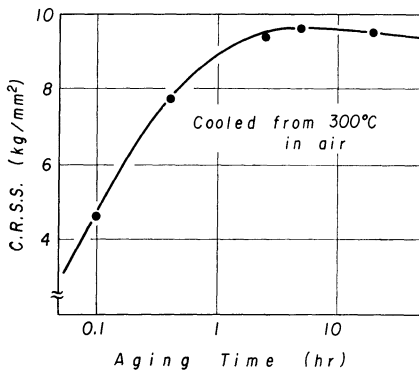


Fig. 4 Relation between the C.R.S.S. and aging time.

より空冷した場合の時効時間の変化に対する 77°K における降伏応力を Fig. 4 に示す。降伏応力は時効時間の増加とともに高くなり約 5 時間で最高値に達し、それ以上時効時間を増してもほとんど変化は認められなかつた。

3. 降伏応力におよぼす GP 帯のサイズの影響

焼入れおよび空冷試料における降伏応力と GP 帯のサイズの関係を Fig. 5 に示す。なお、Jones の結果⁽⁵⁾を点線で

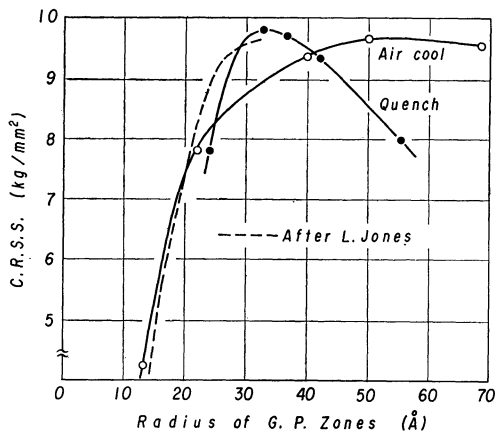


Fig. 5 Relation between C.R.S.S. and size of G.P. zones.

付加した。Jones の結果と本実験で焼入れた場合の降伏応力と GP 帯のサイズの関係はよく一致しているが、空冷した場合には、約 20 Å 以上ではこれらの曲線とは一致していない。降伏応力は GP 帯の全析出量にのみ依存すると考えると、時効初期で GP 帯形成が完了していないと考えて、本実験の空冷および Jones の結果は一応定性的には説明出来る。しかし、この場合に焼入試料において見られるごとく焼入温度が 250°C および 500°C の場合に降伏応力が低下することは、この温度から焼入れた場合には 20 時間の時効で全析出量が他の温度から焼入れた試料に比較して少ないと考えなければならない。一方、降伏応力は GP

帯のサイズに依存すると考えると Jones の結果および本実験の焼入試料の場合は定性的に説明出来るが、空冷試料の 20 Å 以上の場合に降伏応力-サイズ曲線に見られる不一致の原因として GP 帯の性質あるいは分布状態などが焼入れと空冷試料で異なると考えなければならない。

したがって、これらの曲線の不一致の原因として、つぎの二つの問題について検討した。

(1) 500°C および 250°C より焼入れた場合の全析出量が他の温度から焼入れた試料より少ないか。

(2) 空冷の場合に形成される GP 帯と焼入れ試料における GP 帯とではそれぞれの性質あるいは分布状態が異なるか。

(1) について：全析出量については Gerold⁽¹⁾ によつて測定されており、24 分以上の時効では 250°C から 500°C までの焼入れ温度では焼入れ温度にかかわらず一定であることが報告されている。本実験でも 400°C および 500°C より焼入れた試料における散乱強度曲線の最大値およびその散乱角より全析出量を求めた場合および電子顕微鏡によつて測定した GP 帯の密度を用いて全析出量を求めた場合はともに測定誤差以上の差は認められなかつた。

(2) について：Photo. 1 は 400°C より焼入れおよび 300°C より空冷して 20 時間室温で時効した試料の電子顕微鏡写真を示す。400°C より焼入れた試料における GP 帯のサイズは均一であるが、300°C より空冷した場合にはサイズは不均一となる。そこでサイズの分布状態をヒストグラムに表わすと Fig. 6 のようになり、X および E で示した線はそれぞれ X 線および電子顕微鏡によつて求めた半径の平均値である。焼入試料におけるサイズの分布状態は平均値の近くのもの非常に多くなっているが、空冷試料では広い範囲にわたつて分布しており、しかもサイズは X 線で求めた値より小さい側に分布している。このように測定法によつて大きな差異の生じた原因として、X 線の散乱強度が GP 帯の半径の 6 乗に比例する⁽¹⁰⁾ ために少数の大きな GP 帯による散乱が非常に顕著に現われ、Guinier 法による解析によりこれらのサイズが求めたものと考えられる。したがって、空冷試料における GP 帯の半径として、X 線小角散乱により求めた半径を採用したことに疑問があり、Fig. 5 の降伏応力-サイズ曲線において、他の結果と差異が生じたものと考えられる。

4. GP 帯の形状について

Al-Zn 合金における GP 帯の形状としては最近まで球状であると考えられていた。しかし、Photo. 1 (b) で見られるように、GP 帯の大きなものは写真上で棒状として観察される。この様子は溶質原子濃度が 10.5 at % の場合、GP 帯のサイズはさらに大きくなり、Photo. 2 に示すように、より明瞭に観察される。その形状として棒状あるいは板状であると考え、種々な結晶粒におけるその方位関係を検討

(10) E.J.Freise, A.Kelly and R.B.Nicholson: Acta Met., 9(1961), 250.

して見ると、GP 帯の形状はマトリックスの $\langle 111 \rangle$ 方向に長くなつた回転だ円体と考えた場合に観察結果とよく一

および 250°C から焼入れ 30 時間時効した試料における小角散乱により求めた各方向の慣性半径を示す。GP 帯が球

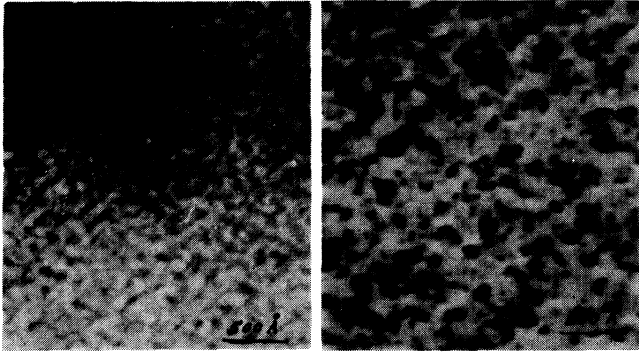


Photo.1 G.P.zones in Al-7.0 at % Zn alloys.
(a) Quenched from 400°C and aged for 20 hrs at room temperature.
(b) Cooled from 300°C in air and aged for 20 hrs at room temperature.

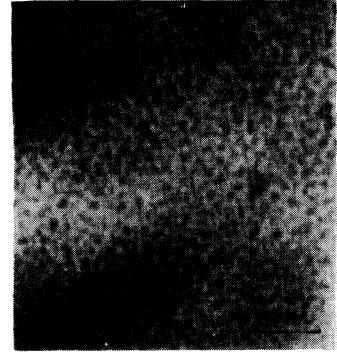


Photo.2 G.P.zones in Al-10.5 at % Zn alloy cooled from 300°C in air and aged for 20 hrs at room temperature.

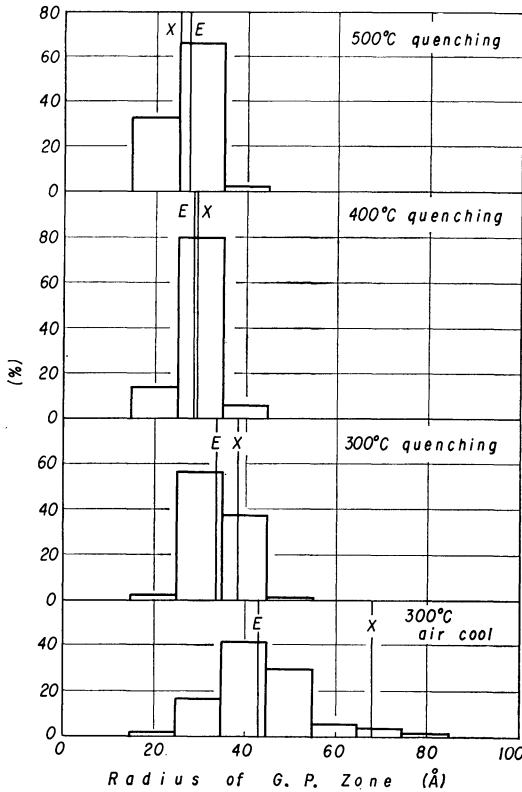


Fig.6 Histogram of G.P.zones. Specimens aged for 20 hrs at room temperature.

致する。この GP 帯の形状は最近 Gerold らによつて報告された結果⁽¹¹⁾と一致している。このように空冷試料における GP 帯の大きなものは棒状として観察されるため、焼入試料における GP 帯の形状についても検討する必要があるものと考えられる。Fig.7 は単結晶試料を 500°, 400°, 300°

(11) W. Merz und V. Gerold: Z. Metallk., 57(1966), 607.

状であれば各方向で慣性半径が等しく、その 3/5 倍が GP 帯の半径に相当するが、Fig.7 から明らか

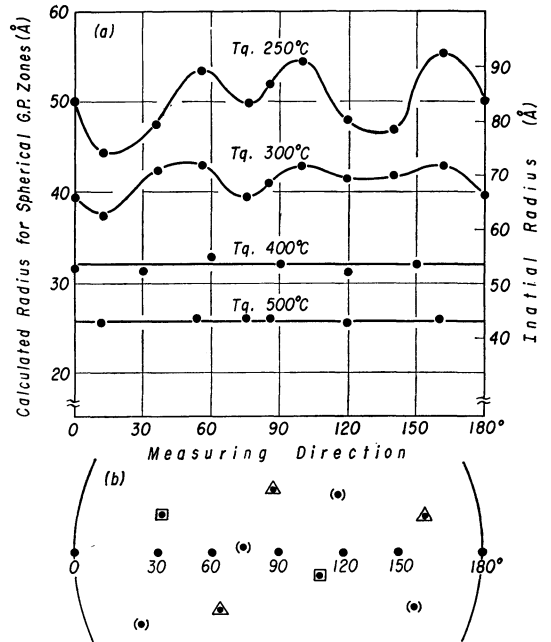


Fig.7 (a) Crystallographic direction dependence of size of G.P. zones quenched from various temperature and aged for 30 hrs at room temperature.
(b) A part of stereographic projection for indicating measured direction of single crystal.

なように 300°C および 250°C から焼入れた場合には慣性半径に方位依存性を示している。したがつて、Al-7.0 at % Zn 合金における GP 帯の形状は、そのサイズが約 32 Å 程度までは球状であるが、それ以上のサイズでは棒状であると考えられる。

5. 降伏応力の変形温度依存性

室温変形の場合の降伏応力を 1 とした場合の他の温度に

おける降伏応力の値を Fig. 8 に示す。 τ_{195}/τ_{293} は焼入温度に関係なく、全試料でほぼ同一の値を示しているが、 τ_{177}/τ_{293} は焼入温度により異なり、この値は焼入温度が 400°C および 500°C で最高となり、焼入温度が低下するとともにこの値も低下している。また Dash and Fine⁽⁴⁾ および Price and Kelly⁽⁵⁾ の Al-Zn 合金の結果と比較すると、Dash らの結果 (5.28 at %, 3.43 at % Zn, 焼入温度 460°C) と本実験の 400°C および 500°C から焼入したものとほぼ一致し、Price らの結果 (15 wt % Zn, 焼入温度 220°C) は 250°C より焼入れたものと一致している。また Al-Ag 合金は GP 帯形成に伴う歪場の影響を無視出来るものと考えられているため、この合金と比較すると Al-Ag 合金における値⁽⁴⁾⁽⁵⁾ は、本実験の τ_{195}/τ_{293} を延長した点線に一致している。かように、195°K と 293°K の間では Al-Ag 合金の結果と一致していることから 195°K 以上では Al-Zn の原子半径の差による GP 帯の整合歪の降伏応力への影響は少ないものと考えられるが、77°K では Al-Ag 合金と一致しないことから、降伏応力に対し、この歪場が影響しているものと考えられる。また、低温における Al-Ag 合金との差は GP 帯が球状の場合に最大となり、GP 帯が棒状になるにしたがってこの差は小さくなっている。このことは GP 帯の整合歪を緩和するためにその形状が球状から棒状に変化したものであろうと考えられる。

IV. 考 察

GP 帯のサイズ変化にともなう合金の降伏応力の変化は形状の変化を考慮しない場合には定性的に Hirsch 理論と一致するが、GP 帯が 35 Å 程度で球状より棒状に変化するため、硬化理論と対比する場合に、この形状の変化を考慮し、いままで提出されている硬化理論を修正して適用する必要がある。

化学的硬化機構⁽²⁾によると降伏応力は $\tau = \gamma f^{1/2} / \alpha b$ で与えられ、ここでは γ は表面エネルギー、 b はバーガスベクトル、 f は析出量、 α は形状によつて異なる常数である。 α の値は GP 帯が球状の場合と $\langle 111 \rangle$ 方向に長い回転だ円体の場合の差は数 % 以内であり、形状の変化にともなう降伏応力の変化を期待することが出来ない。またこの理論によると降伏応力は析出量の平方根に比例することから、実測された降伏応力を析出量だけに依存すると考えると 500°C より焼入れた場合の析出量は 400°C より焼入れた場合の 62% でなければならない。これは X線小角散乱あるいは電子顕微鏡による析出量の測定誤差以上の差であり、Fine 理論によつて実測された降伏応力の差を説明することは出来ない。

Hirsch 理論において GP 帯の半径が 30 Å 程度で降伏応力が最大になるためにはマトリックスおよび GP 帯中の積層欠陥エネルギーがそれぞれ 200 および -130 erg/cm² 程度でなければならない⁽³⁾。これらの値を用いて Al-Zn 合金における GP 帯が 32 Å の場合の降伏応力の上限および

下限を計算するとそれぞれ 13.3 および 10.4 kg/mm² となり、GP 帯の半径が 55 Å の場合は 8.5 kg となる。これら

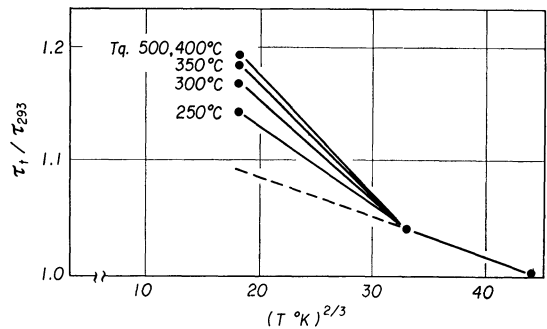


Fig. 8 The temperature dependency of yield stress.

の値は本実験の 400°C および 250°C より焼入れた場合の結果を 0°K に外挿した値の 11.6 および 8.9 kg/mm² にはほぼ一致している。Fig. 7 からわかるように 250°C より焼入れた場合の GP 帯の平均サイズは回転だ円体の長径に近い値を示しており、迂り面によつて切られる GP 帯の形状はだ円形となり、GP 帯が球状であると考えた場合より有効のサイズは小さくなるものと考えられる。したがって、250°C より焼入れた試料における降伏応力の計算値は GP 帯のサイズが 55 Å の場合よりやや大きくなるものと考えられるが、降伏応力だけに注目すれば定性的に Hirsch 理論によつて説明することが可能である。

しかし、Al-Zn 合金における降伏応力の温度依存性は Al-Ag 合金より大きいことから GP 帯形成にともなう内部応力を無視出来ないものと考えられる。したがって、降伏応力値を Mott および Nabarro 理論⁽¹²⁾ による内部応力の立場から考察すると、最高強度が 11 kg/mm² であることから、 $\lambda = \frac{\mu b}{2\tau}$ より GP 帯の平均間隔は 330 Å 程度でなければならない。一方、実測された迂り面上での GP 帯の平均間隔は 160 Å である。もし GP 帯の形状変化がなく、全内部応力に変化がないものとするれば最高強度は GP 帯平均間隔が 160 Å より大きい側にずれ、応力値もさらに増大するであろう。しかし、実際には GP 帯の形状が変化し、降伏応力の温度依存性からも明白なごとく、内部応力の全量が減少することを考えれば、降伏応力の低下を定性的には説明し得るであろう。

このように Al-Zn 合金の GP 帯による硬化機構を考察する際にはその形状変化により非常に複雑となり、さらに降伏応力の溶質原子濃度依存性および異なる溶質原子濃度において最高強度を示す場合の GP 帯の分布状態およびその形状などについて詳細に調べ、それらを総合して硬化機構を考察する必要があるものと考えられる。

V. 総 括

(12) N.F.Mott and F.R.N.Nabarro: Proc. Phys. Soc., 52 (1940), 86.

Al-7.0 at % Zn 合金を種々な熱処理および時効処理を施し、それらの試料に含まれる GP 帯のサイズと降伏応力の関係について調べつぎのようなことが明らかになった。

(1) 降伏応力は焼入温度により変化し、同一温度の変形では、400°C より焼入れた場合に最大値を示し、変形温度が変化してもこの傾向は変わらない。

(2) 降伏応力は GP 帯のサイズに依存し、サイズが 32 Å のときに降伏応力は最大となる。

(3) 空冷試料と焼入試料で降伏応力-サイズ曲線が一致しなかつたが、これは空冷試料の GP 帯のサイズが不均一

であることによるものと考えられる。

(4) GP 帯は半径 32 Å 以下では球状であるがそれ以上では棒状であつた。

(5) 降伏応力の変形温度依存性は GP 帯が球状の場合に最大で棒状になるにしたがつて小さくなる。

最後に、電子顕微鏡観察に際し、種々ご便宜をいただいた本学電子工学科の中右教授および竹野下氏ならびに本研究に際し、種々御助力をいただいた本学金属工学科中井氏に深く感謝します。なお、本研究の一部は軽金属奨学会の研究資金によつておこなわれたことを記し、厚く謝意を表します。