

Al-Zn-Mg合金の時効硬化に及ぼす焼入れ速度の影響*

吉田 英雄**・渡辺 威郎**・八太 秀周**

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 67, No. 2 (2017), 41-48
© 2017 The Japan Institute of Light Metals

Effect of quenching rate on age hardening in an Al-Zn-Mg alloy sheet*

Hideo YOSHIDA**, Takero WATANABE** and Hidenori HATTA**

The effect of quenching rate on artificial age hardening in an Al-6.0% Zn-0.75% Mg alloy sheet was investigated by changing the quenching rate like water quenching (WQ), air cooling (AC) and furnace cooling (FC) followed by pre-aging at 20°C and then artificial aging at 120, 160 and 200°C. In pre-aging at 20°C for 10080 min, the quenching rate little influence the peak hardness at 120 and 160°C aging. However the peak hardness at 200°C aging of a sheet quenched by WQ and AC is lower than those quenched by FC regardless of the holding time at 20°C. In a long pre-aging at 20°C, many GP(I) zones are formed during pre-aging at 20°C even if the cooling rate is as slow as FC. These GP(I) zones transform into GP(II) ones which quickly transform into η' phase during heating or aging. Therefore the strength of a sheet quenched by FC followed by 120 and 160°C aging is as high as those by WQ and AC. However these GP(I) and GP(II) zones dissolve by reversion during heating to 200°C. Therefore the strength of the sheet quenched by WQ and AC followed by 200°C aging decreases. On the other hand, it is considered that stable clusters or unknown GP zones form during FC, which did not dissolve up to 200°C and transform into η' . Therefore higher strength was obtained in FC at 200°C compared with WQ and AC.

(Received August 14, 2016 Accepted December 12, 2016)

Keywords: Al-Zn-Mg alloy; quench sensitivity; furnace cooling; pre-aging at room temperature; GP zone

1. 緒 言

Al-Zn-Mg合金系は、焼入れ感受性が鈍いことから、空冷で焼きが入り、その後の人工時効処理によって時効硬化が得られる合金で、工業的には水冷せずに製造できるために多く利用されている。一般には、焼入れ時の冷却速度が大きいほど過飽和となり固溶量が増えるため、人工時効後の強度が高くなる。Fig. 1は馬場のAl-6mass% (2.5at%) Zn-1.8mass% (2at%) Mg合金(以下は特に断らない限りmass%を示し、これを略す)の焼入れ性に及ぼす微量添加元素の影響に関する実験結果であるが、微量添加元素がない場合においても徐冷材(冷却速度、15°C/min)の強度は水冷材の強度の96%程度が得られる(破線の丸印で示す)¹⁾。徐冷材において高い強度が得られる理由については、馬場は「Al-Zn-Mg系合金は他の時効硬化性Al合金に比べて固溶体範囲が極めて広く、その溶解度曲線の変化も大きいので焼入れ感受性が鈍く、したがって溶体化処理温度からの冷却速度が遅く、たとえば空冷程度でも水冷の場合とほぼ同等の時効硬化能を持っている」と述べているだけで、一般的に言われる焼入れ時の凍結された過剰原子空孔の存在やその集合体との関係は不明なままである。

また本系合金の軟化処理後の炉冷後にも室温時効硬化が生じることは工業的には知られている。7N01材の軟化処理は

通常、410°Cで加熱後炉冷(0.5°C/min以下)が行われるが、このまま室温で保持すると時効硬化が生じて加工性を低下させる。このためハンドブックでは410~430°Cに加熱し2時間保持後空冷し約230°Cに再加熱し4時間保持して室温まで冷却するとある²⁾。これに対し、松田らは押出材の軟化後の室温時効硬化を防ぐため高温からの炉冷軟化はせずに300°Cの低温軟化処理を推奨している³⁾。300°Cの析出処理を行い溶質原子の固溶度を減少させることで時効硬化を防いでいる。

Al-Zn-Mg系合金の相分解過程に関しては古くから多くの研究があり、一般的には組成比にもよるが、



とされている^{4,5)}。GPゾーンの固溶限温度に関しては、Lorimerらは電子顕微鏡観察からAl-5.9%Zn-2.9%Mg合金で155°C⁶⁾、鈴木らは電気抵抗測定によりAl-(3.4~8.2)%Zn-(1.3~3.1)%Mg合金で86~153°Cの温度範囲にあることを明らかにした⁷⁾。またAsanoらはAl-6%Zn-1.2%Mg合金では電気抵抗測定から120°C以上ではGPゾーンが形成されないと述べている⁸⁾。Ryumは硬度変化と電子顕微鏡観察からAl-5.77%Zn-1.08%Mg合金を用い、20~100°CでGPゾーンが形成され、固溶限温度は150°Cとしている⁹⁾。Gromaら¹⁰⁾やUngarら¹¹⁾は硬度、電気抵抗、X線小角散乱測定からAl-3.2%Zn-2.2%Mg合金で、GPゾーンの復元温度は135°Cであ

*軽金属学会第125回秋期大会(2013年11月)にて一部発表

**株式会社UACJ 技術開発研究所(〒455-8670 愛知県名古屋市中区3-1-12) UACJ Corporation, Research & Development Division (3-1-12 Chitose, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi 455-8670) E-mail: yoshida-hideo@uacj.co.jp

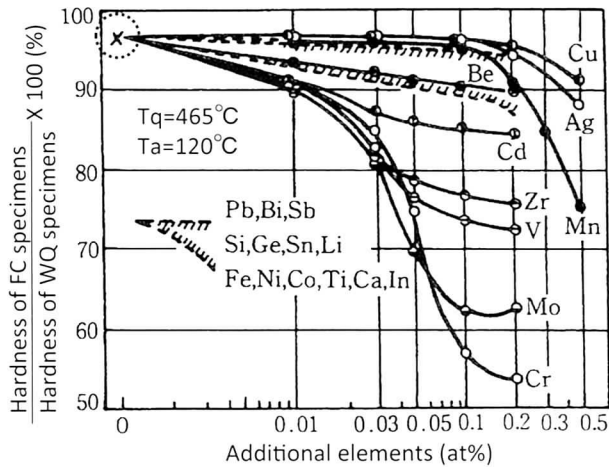


Fig. 1 Influence of the additional elements on the quench sensitivity of Al-6mass% (2.5at%) Zn-1.8mass% (2at%) alloys. Specimens were aged at 120°C to the maximum hardness after water quenching (WQ) or the furnace-cooling (FC, 15°C/min)¹¹.

るとした。RadomskyらはAl-9.2% (4at%) Zn-1.7% (2at%) Mg合金をDSC装置内で急冷して熱分析を行い、30~140°CでGPゾーンの生成が生じること¹²⁾を、InoueらはAl-5%Zn-2%Mg合金で、硬度、電気抵抗、電子顕微鏡観察から125°CがGPゾーンの固溶限であること¹³⁾を報告している。以上のように本系合金のGPゾーンの固溶限は組成や測定法にも依存するが、120~155°Cにあると考えられる。

また、本系合金は、焼入れ後、室温予備時効の後に人工時効した方が室温予備時効なしで時効するよりも強度が高くなる正の効果を得られる合金であることが知られている^{14)~20)}。

最近の二段時効の研究から、2種類のGPゾーンが存在することが明らかとなってきた。1975年頃までのGPゾーンの研究では複数のGPゾーンは考えられていなかったが、Ryumによってvacancy-rich nucleiの存在が示唆され⁹⁾、これはその後StillerらによってGP(II)とされた^{21), 22)}。BergらはAl-5.36%Zn-1.21%Mg-0.16%Zr合金押出材を用いて、480°Cで焼入れ後100°Cと150°Cで二段時効処理を行い、その析出過程を調べた²³⁾。電子顕微鏡観察に基づいて、GPゾーンにはGP(I)とGP(II)の2種類があり、GP(I)は溶体化処理温度には依存せず室温から150°Cで生成する。一方、GP(II)は450°C以上の溶体化処理温度からの焼入れ後70°C以上で生成すると述べている。HansenらはBergらとほぼ同じ組成の合金押出材を用い、溶体化処理温度を450°Cと550°Cで行い、時効温度を70~145°Cと変えて相分解過程を調べた²⁴⁾。GP(I)は120°C以下で生成するが、120°C以上に昇温すると分解する。100~170°Cの温度範囲で η' に相変態する。また450°C以上から焼入れすると、GP(I)とは別にvacancy-rich cluster (VRC)を生成し、これが70~170°CでGP(II)になるが、170°C以上で分解する。GP(II)は120~170°C時効で η' に相変態することを述べている。BergらおよびHansenらの結果をまとめると、以下ようになる。Al-Zn-Mg合金のGPゾーンにはGP(I)とGP(II)の2種類があり、GP(I)は溶体化処理温度には依存せず室温時効で生成し、120°C以下の温度で存在することを示している。すなわち、GP(I)は

室温時効で生成するが、150°Cまでの昇温過程で分解する。一方、GP(II)は η' 相の前駆段階であり、450°C以上の溶体化処理温度からの焼入れ後70~170°Cで生成し、170°C以上で分解する。

箕田らは、Al-Zn-Mg系合金の二段時効に及ぼす正の効果を解明するために、亜鉛、マグネシウムの量を変えた7N01合金の時効特性を調べ、亜鉛、マグネシウム量とともに7N01合金の成分範囲の下限の場合、室温予備時効を行わない時には人工時効処理時の時効速度が大きく低下し、 η' 相が不均一かつ粗大析出するため強度が低くなることを報告している²⁵⁾。この結果について、上記のBergらやHansenらの結果をもとに η' 相はその前駆段階のGP(II)が遷移したものと考え、以下のように考察した。室温予備時効を行わないと、室温で形成されるGP(I)の生成量が少ないため、150°Cでの人工時効の昇温過程においてGP(II)も少なくなり、 η' 相の核生成サイトの減少により強度が低下する。一方、室温予備時効が高温長時間で、さらに人工時効を100°Cと150°Cの二段で行うことにより、 η' 相が微細かつ高密度に析出し、強度が上昇する。これは、室温で生成したGP(I)は昇温過程で分解するが、分解した亜鉛、マグネシウム原子は近接しているため70°C以上でGP(II)を生成する。さらに100°C-3hの時効を行うことで、GP(II)の生成が促進される。これらのGP(II)は150°Cまでの昇温過程で成長し、 η' 相に遷移する。そのため室温予備時効温度が高温長時間で、さらに100°C-3hの保持を行うことで、人工時効処理による η' 相の生成が微細かつ高密度になり、強度が向上する。一方、室温予備時効が短時間の場合は室温で形成されるGP(I)の生成量が少ないため、GP(II)も少なくなり、その結果 η' の析出量が減り強度が低下すると考えた。

本研究では、通常は水冷材のように焼入れによる凍結された過剰原子空孔が多いほど室温時効が速くなると考えられているが、本系合金の炉冷のように過剰原子空孔がほとんどないと考えられる状況でも時効硬化が生じ、時効条件では水冷材と同等の強度が得られる理由を解明するため、焼入れ時の冷却速度を変えてその時効特性および析出過程を明らかにすることを目的とする。このため、一般に焼入れ性が良好な低濃度マグネシウムのAl-6.0% Zn-0.75% Mgを用い、焼入れを水冷、空冷、炉冷と3条件で行い、さらに室温保持時間を変えて人工時効を行い、時効硬化に及ぼす焼入れ速度や室温保持時間の影響を明らかにした。その結果に基づいて焼入れや人工時効での析出過程を考察する。

2. 実験方法

4Nアルミニウム地金をベースに亜鉛を6.0%、マグネシウムを0.75%添加し、Table 1に示す合金組成を有する断面175mm角の鋳塊をDC鋳造により作製した。そのDC鋳塊を厚み30mmにスライスした後、500°C-480min加熱後に水冷する均質化処理を行った。その後、Fig. 2に示す工程で、表面切削後400°Cにて10パスで熱間圧延を行い板厚25mmから2mmとし、その後板厚1mmまで12パスで冷間圧延を行った。続けて、溶体化処理を0.83°C/min (50°C/h)で昇温し450°Cで60min保持後、水冷(WQ: Water quenching)、180°C/minで冷却した空冷(AC: Air cooling)、0.33°C/min (20°C/h)で冷却した炉冷(FC: Furnace cooling)の3条件で冷却し

Table 1 Chemical compositions (mass%).

Element	Fe	Si	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr
mass%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.76	<0.01	5.99	<0.01	<0.01

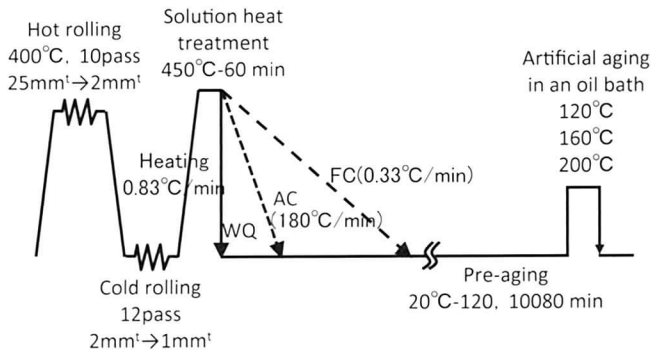


Fig. 2 Conditions of rolling and heat treatment for the rolled sheets of an Al-Zn-Mg alloy.

た。その後、恒温槽 20°C にて 10080 min の長時間の予備時効 (Pre-aging) 後に、オイルバスを用いて 120°C-1440 min, 160°C-500 min, 200°C-50 min で人工時効 (Artificial aging) を施した。160°C については比較のために、20°C で 120 min の短時間予備時効後、160°C-500 min 人工時効処理した材料も作製した。人工時効後の試料について、ビッカース硬さを測定した。また、160, 200°C での人工時効曲線を作成するため、溶体化処理後水冷、空冷、炉冷した試料を、20°C で 120 min と 10080 min で予備時効後、160°C と 200°C で時効時間を変えて人工時効処理し、引張試験 (JIS 13B 号試験片) を行った。さらに、時効析出挙動の解析のため、日本フェルスター社製シグマテスタの渦電流法による導電率測定、Perkin-Elmer 社製の Pyris 1 DSC による示差走査熱分析、日本電子製 JEM-2010 による透過電子顕微鏡観察を行った。

3. 結 果

Fig. 3 に水冷材、空冷材、炉冷材について 120, 160, 200°C で所定時間、人工時効した後のビッカース硬さを示す。室温予備時効が長時間の場合、120, 160°C 時効材では、炉冷材の硬度が水冷材の 95% で馬場の実験結果と同じで¹⁾、水冷材、空冷材とはほぼ同じレベルと言える。200°C 時効材ではむしろ炉冷材が水冷材、空冷材に比べ強度が高いことがわかった。この傾向は **Fig. 4** に示すように短時間の室温予備時効後 160°C で人工時効した場合も同じ傾向を示した。一般に、焼入れ時の冷却速度が大きいほど、過飽和固溶量が大きくなるため、人工時効後の強度が高くなると考えられているが、本合金組成において、時効条件によっては冷却速度の小さい炉冷材の方が高い場合のあることがわかり、学問的にも工業的にも重要な知見が得られた。

そこで、さらに 160°C と 200°C で時効速度に及ぼす焼入れでの冷却条件の影響を明確にするために、160°C と 200°C の引張強さと耐力の時効変化を調査した。**Fig. 5** および **Fig. 6** はそれぞれ室温予備時効が 120 min と 10080 min の場合について、160°C での引張強さ、耐力の時効変化に及ぼす冷却速度の影響を示す。なお、室温予備時効 (Pre-Aging) の位置に

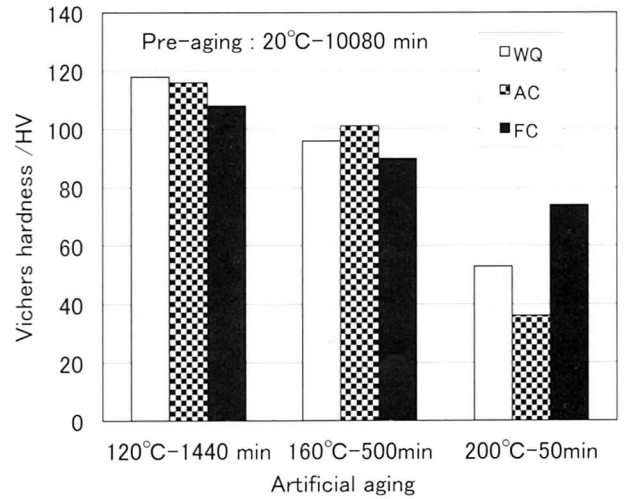


Fig. 3 Effects of quenching rate and artificial aging conditions on the Vickers hardness of the sheet pre-aged at 20°C for 10080 min.

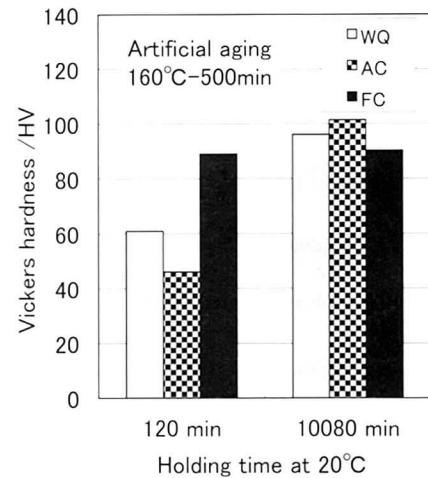


Fig. 4 Effects of quenching rate and pre-aging conditions on the Vickers hardness of the sheet aged at 160°C for 500 min.

点線の縦軸を入れて、室温時効と人工時効を区別している。焼入れ直後 (As quenched) の強度は、室温保持時間にかかわらず引張強さ、耐力ともに、炉冷材が水冷材や空冷材に比べて高いことがわかる。室温予備時効での硬化に関しては、**Fig. 5** で示した室温予備時効が短時間の場合には、水冷材、空冷材がやや上昇するものの、炉冷材ではほとんど上昇しない。**Fig. 6** で示したように室温予備時効が長時間では、冷却速度にかかわらず大きな室温時効硬化を示し 10080 min 後にはほぼ同じ強度になることがわかる。人工時効後の強度に関しては、室温予備時効が短時間の場合、水冷材、空冷材では 160°C 時効でいったん復元した後、時効硬化する。炉冷材では復元は見られず、そのまま時効硬化し、水冷材や空冷材よりも引張強さ、耐力ともに高い強度を示す。室温予備時効が

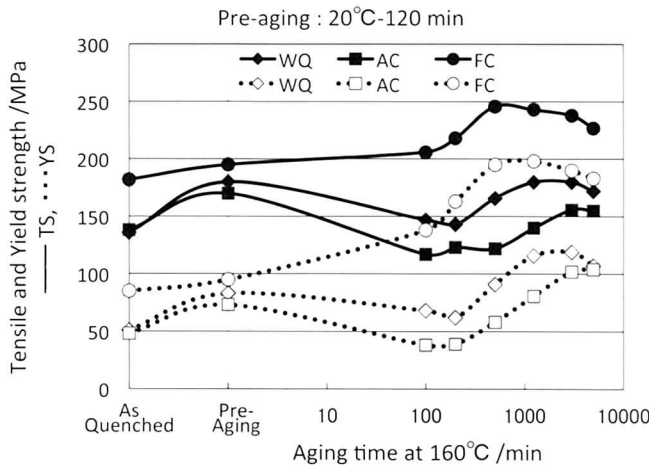


Fig. 5 Effects of quenching rate and pre-aging at 20°C for 120 min on the change of tensile and yield strength in Al-Zn-Mg alloy sheets aged at 160°C.

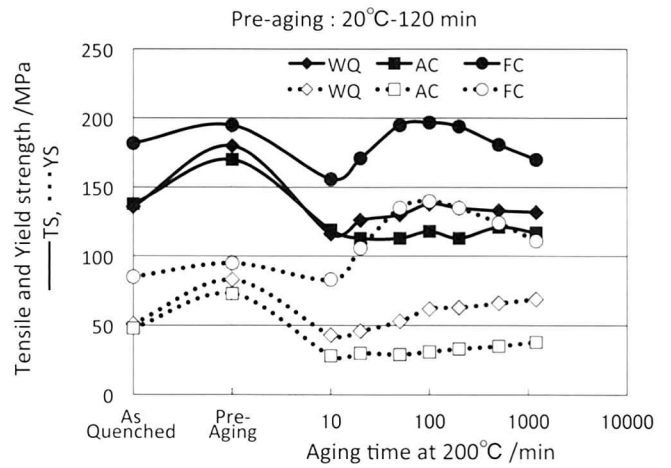


Fig. 7 Effects of quenching rate and pre-aging at 20°C for 120 min on the change of tensile and yield strength in Al-Zn-Mg alloy sheets aged at 200°C.

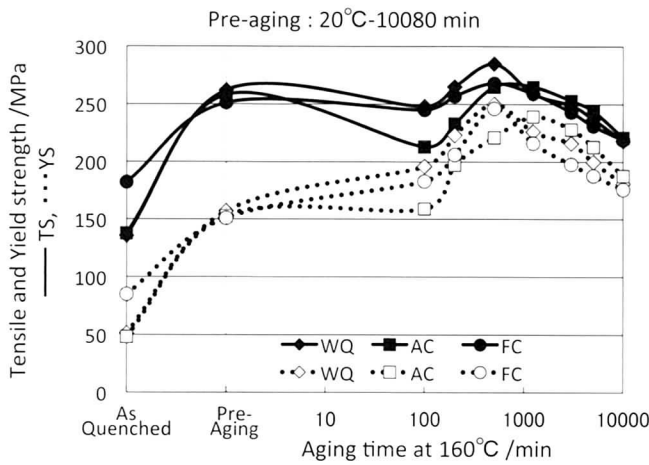


Fig. 6 Effects of quenching rate and pre-aging at 20°C for 10080 min on the change of tensile and yield strength in Al-Zn-Mg alloy sheets aged at 160°C.

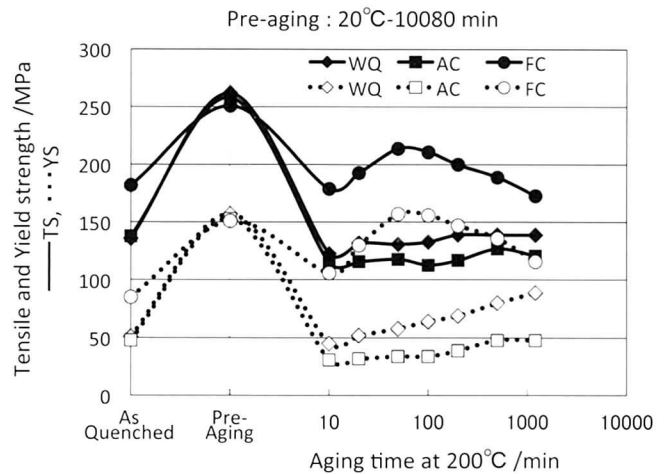


Fig. 8 Effects of quenching rate and pre-aging at 20°C for 10080 min on the change of tensile and yield strength in Al-Zn-Mg alloy sheets aged at 200°C.

長時間の場合、時効速度には若干違いがあるが、160°C時効での最高強さは空冷材がやや低いもののほぼ同程度であり冷却速度に依存しないことがわかる。

Fig. 7およびFig. 8はそれぞれ室温予備時効が120 minと10080 minの場合について、200°Cでの引張強さと耐力の時効変化に及ぼす冷却速度の影響を示す。室温予備時効時間にかかわらず、水冷材や空冷材の200°C時効では復元後の時効硬化がわずかであるが、炉冷材では、200°C時効でいったん復元した後、時効速度が速く初期段階から水冷材や空冷材より引張強さおよび耐力が高く、50 minでピーク時効に達した。200°C時効に及ぼす室温予備時効時間の影響では、炉冷材で室温予備時効時間の長いほうが若干強度は高い程度で、160°C時効に比べてその影響は小さい。水冷材や炉冷材の200°C時効ではほとんど強度変化に差がなく、室温予備時効時間の影響はないと言える。

以上の実験結果をまとめると、人工時効硬化に及ぼす冷却速度の影響に関して、

(1) 120°C時効では室温予備時効が長時間の場合に、冷却速度にかかわらずほぼ同じ硬度を示し、炉冷でも十分高い強度が得られるという興味深い結果が得られた。

(2) 160°C時効では、室温予備時効の影響が顕著に現れた。室温予備時効が長時間の場合には冷却速度の影響はほとんどないが、室温予備時効が短時間では、炉冷材の強度が水冷材や空冷材に比べて高くなり、最高強度に達する時間も水冷材や空冷材に比べて短時間でかつ強度も高くなる。160°Cの時効初期での復元も、炉冷材では室温時効保持時間にかかわらず本実験では観察されなかった。

(3) 200°C時効では、Fig. 7およびFig. 8から明らかなように、室温予備時効時間にかかわらず炉冷材においても水冷材や空冷材よりも小さいが復元が見られた。また炉冷材の復元後の時効速度も水冷材や空冷材よりも速かつ最高強度も高いことが明らかとなった。本系合金で炉冷材の時効が水冷材や空冷材に比べて速かつ最高強度が高くなるとの報告は過去にはないと考えられる。

4. 考 察

4.1 導電率変化

Fig. 5に示す160°C時効材の短時間室温予備時効時間の場合やFig. 7およびFig. 8に示す200°C時効材において、炉冷材の時効が速かつ最高強度が水冷材や空冷材よりも高くなっ

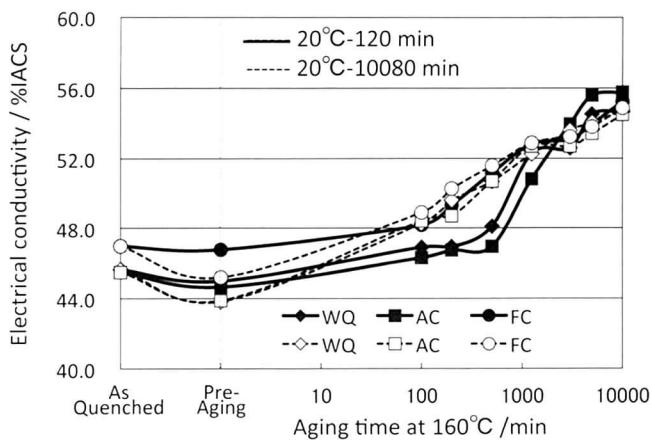


Fig. 9 Effects of quenching rate and pre-aging period at 20°C on the change of electrical conductivity in Al-Zn-Mg alloy sheets aged at 160°C.

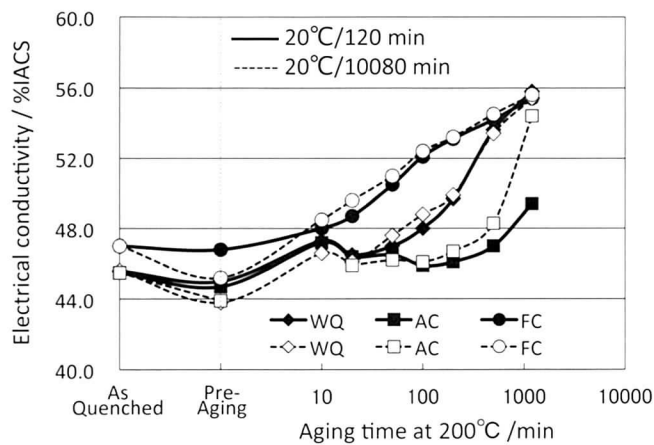


Fig. 10 Effects of quenching rate and pre-aging period at 20°C on the change of electrical conductivity in Al-Zn-Mg alloy sheets aged at 200°C.

たことは、炉冷中に人工時効での η' 相析出のための何らかの核生成サイトが形成されることを意味すると考えられる。このことを検討するために導電率の測定を行った。

4.1.1 160°Cにおける導電率変化

Fig. 9に160°C時効中の導電率変化を示す。炉冷材は水冷材や空冷材に比べて焼入れ直後の導電率が高い。これは何らかの析出が冷却中に生じたことを意味すると考えられる。室温時効による導電率の変化に関しては室温予備時効が短時間の場合には少ないが、長時間の場合には冷却速度に依存せず室温時効により同程度に導電率が低下する。これは一般には室温時効でGP(I)ゾーンが形成されたためと考えられる。

160°C時効ではFig. 9の実線で示すように室温予備時効が短時間の場合、炉冷材は初期の時効が速いが、水冷材と空冷材は非常に遅く約500min位から急激に上昇し始める。これはFig. 5の強度変化で水冷材と空冷材の時効硬化の立ち上がりが遅いことにも対応する。また、水冷材や空冷材の長時間人工時効後の導電率は炉冷材よりも同等か若干高くなるが、強度はFig. 5からわかるように炉冷材に比べて小さい。これは溶質原子の析出量は炉冷材と同じであるが、水冷材や空冷材の析出物が大きくかつ粗く分布していることを示唆する。

一方、Fig. 9の破線に示すように室温予備時効が長時間の場合には時効速度に及ぼす冷却速度の影響は小さいことがわかる。これは炉冷材でも水冷材や空冷材と同等に室温でGP(I)ゾーンが形成され、形成されたGP(I)ゾーンが人工時効での析出に大きく寄与していることを意味する。室温でのGP(I)ゾーンの形成速度に冷却速度はあまり影響しないことがわかる。

4.1.2 200°Cにおける導電率変化

Fig. 10は200°C時効中の導電率変化を示す。この温度でも室温予備時効が短時間の場合、実線で示すように室温時効による導電率低下は少ないが、長時間の場合には破線で示すように室温時効の影響で導電率が低下する。200°C時効では、炉冷材は時間とともに直線的に増加して初期時効は速い。一方、水冷材と空冷材は10min頃から導電率はいったん低下し、水冷材は20min頃から増加に転じる。空冷材の初期時効速度は水冷材よりもさらに遅いことがわかる。水冷材や空冷材の200°C時効では160°Cと異なり室温で形成されたGP(I)および昇温中に形成されたGP(II)ゾーンは200°C時効の初

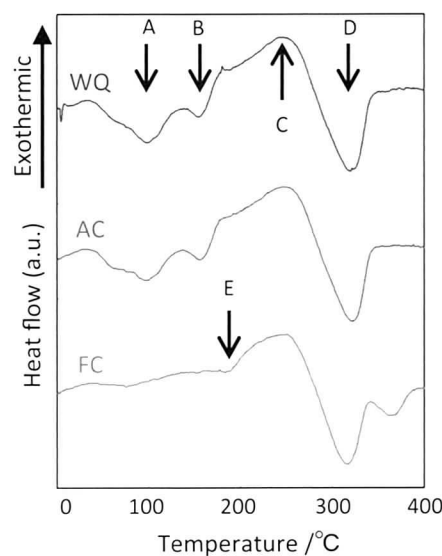


Fig. 11 DSC analyses of as-quenched sheets produced by various quenching rates.

期に復元で大半が分解・再固溶し、その後の析出速度を低下させることがわかった。一方、炉冷材の200°C時効では導電率はほとんど低下せず直線的に増加することがわかった。

4.2 熱分析と電顕観察

Fig. 11は水冷、空冷、炉冷で焼入れした直後の材料（室温予備時効なし）を熱分析により発熱・吸熱反応を調べた結果である。100~200°Cにある吸熱反応のピークAとBはそれぞれGP(I)とGP(II)の分解に相当すると考えられる。100°C付近の吸熱ピークについてはGPゾーンの復元としてAsanoや鈴木によって報告されている^{15, 26}。また、250°C近傍にあるブロードな発熱ピークCは、A. K. MukhopadhyayらやX. J. Jiangらの結果もあわせて対照させると、 η' および η の析出に対応する。320°C近傍にある吸熱ピークDは η' および η の分解に対応すると考えられる^{24, 27}。水冷材や空冷材では、焼入れ直後か昇温時にGP(I)が生成し、それが分解して吸熱ピークAとなる。BergらやHansenらによると、GP(II)は70~170°Cで形成されるとすれば、昇温中に分解したGP(I)が、直ちにGP(II)に相変化したと考えられる。GP(II)の生成ピークは明瞭ではないが、そのGP(II)も昇温で分解し吸

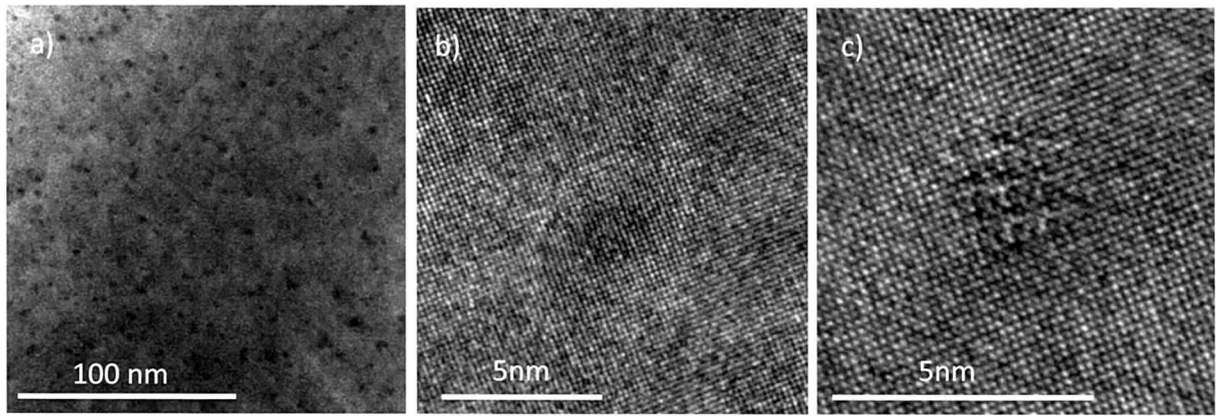


Fig. 12 TEM structures (as-quenched) formed during furnace cooling, a) bright field image and b), c) high resolution images in [001] zone axis of Al matrix.

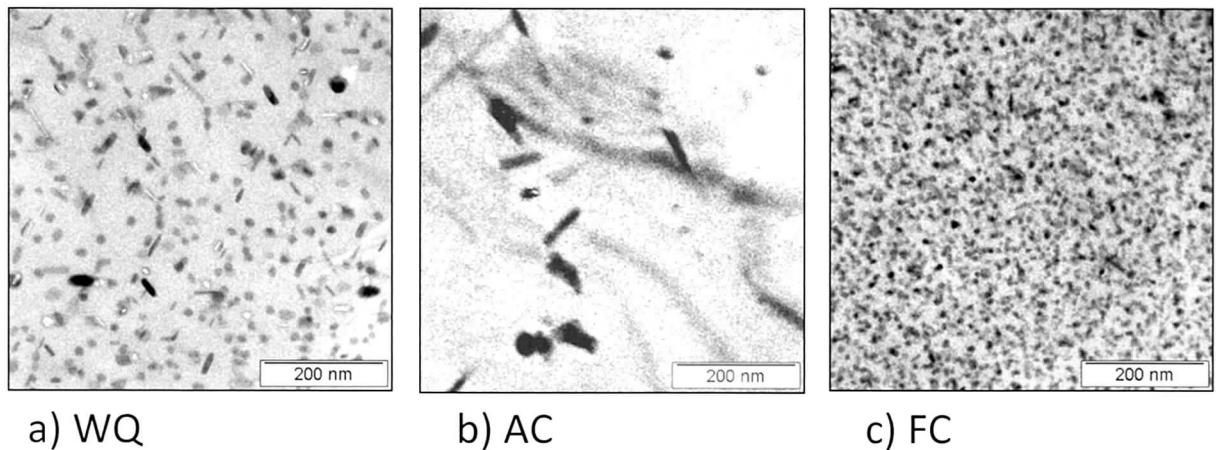


Fig. 13 Effect of quenching rate on TEM structures aged at 20°C for 10080 min followed by 200°C for 50 min.

熱ピークBとなる。その後、 η' や η を生成し、さらに昇温で分解する過程をたどる。昇温中のGP(I)の生成に関しては、水冷材と空冷材、それと炉冷材にもわずかではあるが40°C付近までになだらかな発熱と推定されるカーブが観察されるので、この発熱ピークがGP(I)に対応すると推定される。GP(II)の生成に関しては、GP(I)からGP(II)への移行が速いと考えられるので、GP(I)の吸熱ピークと重なったため明瞭なピークとしてDSC曲線には現われてこなかったと考えられる。

一方、炉冷材ではGP(I)やGP(II)の分解過程が見られなかった。これは炉冷の冷却過程で生じる生成物については、その詳細は不明であるが、何らかの η' の前駆段階のクラスタかGPゾーンあるいはそれから生成したと考えられる η' などの析出相が考えられる。このためか、焼入れ直後ではGP(I)の生成量が少なく、このGP(I)の分解、それに引き続いて生じるGP(II)の生成、分解過程がほとんどないために明瞭な吸熱反応がみられなかったものと推定される。炉冷材には190°C付近に吸熱ピークEがわずかに見られるが、これは炉冷中に生成したクラスタかGPゾーンの分解反応によるものと推定される。

Fig. 12は炉冷材の焼入れ後の電顕写真で、数nmの黒い斑点の分散を示す写真とそれらの斑点の高分解能写真である。観察された画像からは、母相に対して大きな構造変化は伴っていないと判断され母相と違った構造を有する η' などの析

出物ではないと考えられるが、クラスタや特定のGPゾーンかどうかは判定できなかった。GPゾーンの形成では一般に導電率の低下が生じるが、Fig. 9およびFig. 10に示した焼入れ直後の導電率から判断すると、炉冷材の導電率は水冷材や空冷材よりも高く、引張強さもFig. 5~Fig. 8に示すように50MPa程度高いので、炉冷中に η' など準安定相の析出反応も伴っていると考えられるが、今回の実験では確認できなかった。炉冷時に生じる生成物は、熱分析からGP(I)やGP(II)とも熱的安定性が異なり、電顕観察からは大きな構造変化も伴っていないので、 η' に遷移する前駆段階の一種ではないかと考えられる。この熱的に安定したクラスタかGPゾーンに関しては従来の研究では報告がなく、冷却中のどの温度領域で形成されるかまたその構造や特性については今後の研究課題としたい。

Fig. 13は水冷材、空冷材、炉冷材を室温予備時効20°C-10080min後、200°C-50min時効処理した試料の電顕写真である。炉冷材では η' と推定される析出物が最も微細に分散していた。水冷材では粒状の析出物以外にも棒状の η と推定される相も析出している。空冷材は粗大な棒状粒子が多く微細な粒子は観察されなかった。これらの析出状態はFig. 3の硬度やFig. 8の引張試験結果を裏付けている。

4.3 析出機構

炉冷材が特に160°Cの室温予備時効が短時間の場合や200°C時効で、水冷材や空冷材に比べて析出が速く硬度や強

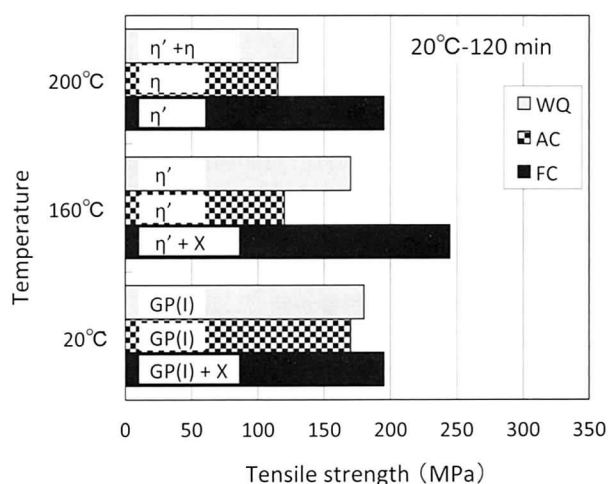
度が高くなるのは、冷却中に η' が析出するための核生成サイトとなるクラスタかGPゾーンが形成されるものと考えられる。DSC測定からこの熱的に安定なクラスタかGPゾーンは低温では分解せずに160°C前後の温度以上で分解して η' に遷移するものと考えられる。これらの熱的に安定なクラスタかGPゾーンの一部は冷却中に η' などにも遷移していると考えられる。こうした析出状態のため焼入れ後の炉冷材の強度は水冷材や空冷材よりも高くなっていると考えられる。なお炉冷材の120°C時効後の強度が水冷材や空冷材とほぼ同等との結果は、平野らがAl-2.5%Li合金でも報告している。この合金では炉冷中に δ' の生成する過程は不明であるが、平野らは準安定相 δ' が冷却中に生成し、これが熱的に安定で容易に安定相 δ に遷移しないために炉冷ままでも最高強度が得られると考えた^{28), 29)}。

4.3.1 水冷材や空冷材の析出機構

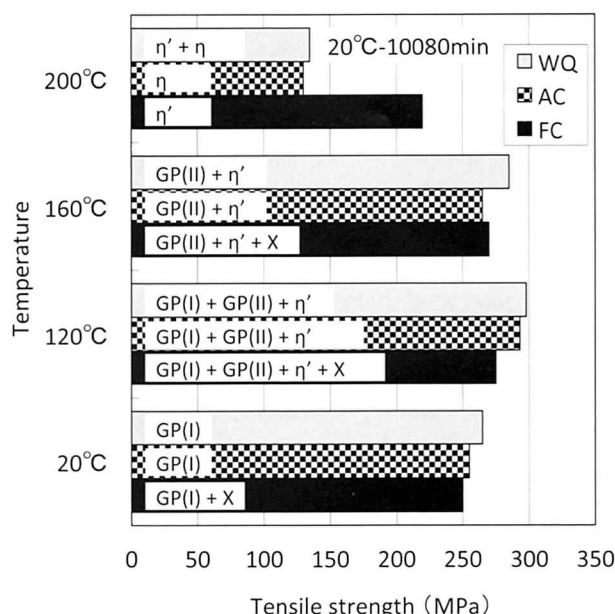
焼入れ後室温時効でGP(I) が形成され、室温予備時効時間が長いほどその形成量は多くなる。120°C時効では、このGP(I) は時効温度に昇温中か、昇温後時効中に分解してすぐにGP(II) に変化し、このGP(II) が強度に寄与する η' に遷移する。160°C時効では、室温予備時効時間が短時間の場合は室温で形成されるGP(I) の生成量が少ないため、分解して生成するGP(II) も少なくなり、結果的に遷移する η' 相も減少して強度が低下する。室温予備時効が長時間ではGP(I) の生成も多くなり、昇温過程で分解してGP(II) に遷移するため、 η' の生成量が多く時効硬化が大きい。200°C時効ではGP(I) だけでなく、熱分析や電気抵抗変化からもわかるようにGP(I) から遷移してできたGP(II) も時効初期に大半が復元で分解・再固溶して、 η' の前駆段階であるGP(II) が大きく減少してしまうことにより、強度に寄与する η' の生成が少なくなり、水冷材、空冷材の強度はほとんど上昇しないと考えられる。なお、水冷材の強度が空冷材に比べてやや高いのは水冷材のほうが復元で残存するGP(II) 量が多いためと考えられる。

4.3.2 炉冷材の析出機構

炉冷材は冷却中に η' の前駆段階のクラスタかGPゾーンが形成され、160°C時効ではこれらが熱的に安定なために160°C近辺まで分解せずに、160°C時効中に η' に遷移して時効硬化が進行すると考えられる。従来比較的高温で安定なGPゾーンとしてGP(II) が知られているが、緒言でも述べたように従来の多くの文献やFig. 9の熱分析結果からはGP(II) が安定して存在できる温度は160~170°C以下と考えられる。Fig. 8の導電率変化からもわかるように、炉冷材では200°C時効中で導電率の低下がほとんど観察されないことから、高温で安定なクラスタあるいはGPゾーンが炉冷中に生成されこれが時効中に η' に遷移したため、導電率の低下は生じなかったと考えられる。160°Cで室温予備時効時間が長時間の場合は、炉冷材も炉冷にもかかわらず水冷材や空冷材とほぼ同じような時効速度で室温保持中にGP(I) を形成し、これがいったん分解するが、すぐにGP(II) に変化し、このGP(II) が η' に遷移してさらに強度にアップに寄与する。160°Cで室温予備時効時間が短時間の場合は、長時間に比べて水冷材や空冷材では生成されるGP(I) ゾーンが少ないためGP(II) も少なくなり、100分で強度低下が生じる。その後残存したGP(II) から η' が生成すると推定されるが、炉冷



a) Pre-aging: 20°C-120min



b) Pre-aging: 20°C-10080min

Fig. 14 Estimated phases existing in several aging conditions in which high strength was obtained. X is undiscovered cluster, GP zones or metastable phase, which forms during furnace cooling.

材のような大きな強度増加は見られない。160°Cで室温予備時効時間が短時間の炉冷材や、200°C時効では室温予備時効時間にかかわらず水冷材や空冷材は、GP(I) だけでなくGP(II) も分解・再固溶して、強度低下を招くが、炉冷材では冷却中に形成された η' と推定される析出相や比較的熱的に安定なクラスタかGPゾーンが η' に遷移して時効硬化に寄与したため、200°C時効中の強度低下は見られず水冷材や空冷材より高い強度となったと考えられる。上記の析出機構を各時効条件との関連でまとめたのがFig. 14である。引張強さは20°Cで120, 10080 min, 120°Cで1440 min, 160°Cで500 min, 200°Cで50 minの時効条件での値である。各時効条件で生成すると予想される相を示した。ここで炉冷中に形成された相は詳細が不明なため、高温で安定なクラスタあるいはGPゾーンさらにはそれから生成したと考えられる η' などの析出相も含めて炉冷中に生成した相をXとした。

5. 結 言

(1) Al-6.0%Zn-0.75%Mg合金を焼入れの冷却速度を水冷、空冷 (180°C/min)、炉冷 (0.33°C/min) と変え、その後20°Cで短時間 (120 min) と長時間 (10080 min) 保持後、120°C、160°C、200°Cで人工時効を行い、人工時効硬化に及ぼす冷却速度の影響を調べた。長時間予備時効後の120°C時効では冷却速度にかかわらず、ほぼ同じ硬度が得られた。160°Cにおいて室温予備時効時間の影響が顕著に現れ、長時間では冷却速度の影響はほとんどないが、短時間では炉冷材の強度が水冷材や空冷材に比べて高くなる。200°C時効では、室温予備時効時間にかかわらず、炉冷材の初期時効が速くかつ最高強度も水冷材、空冷材より高いことが明らかとなった。

(2) 水冷材や空冷材の析出機構は以下のように考えられる。焼入れ後室温時効でGP(I)が形成され、室温予備時効時間が長いほどその形成量は多くなる。この形成量は焼入れ速度に依存しないことがわかった。このGP(I)は人工時効温度に昇温中か、昇温直後に分解してすぐにGP(II)が形成され、このGP(II)が強度に寄与する η' に遷移する。160°C時効で室温予備時効時間が短時間の場合は室温で形成されるGP(I)の生成量が少ないため、GP(II)の生成量も少なくなり、その結果 η' の減少により強度が低下する。一方、長時間の室温予備時効ではGP(I)の生成も多くなり、昇温過程でGP(II)に遷移するため、時効で η' の生成量が多く時効硬化が大きい。200°C時効では室温予備時効時間にかかわらず水冷材や空冷材は、GP(I)だけでなく、GP(II)も時効初期に大半が復元で分解・再固溶してしまい、 η' が形成されにくいために、水冷材、空冷材の強度はほとんど上昇しないと考えられる。

(3) 炉冷材では冷却中に η' と推定される析出相以外に η' の前駆段階としての高温で安定なクラスタないしはGPゾーンが形成され、これらが熱的に安定で160°Cや200°C時効の昇温中に容易に分解せずに、 η' に遷移して時効硬化したため、時効条件によっては水冷材や空冷材に比べて高い強度が得られたと考えられる。

(4) 120°C時効材については、炉冷材においてもGP(I)が水冷材や空冷材と同程度に室温で形成され、GP(II)を経て η' に遷移するため、水冷材や空冷材とほぼ同等な強度が得られた。高温で安定なクラスタないしはGPゾーンは120°Cでは分解せずにそのまま残存していると考えられる。

(5) GPゾーンの形成に関して、一般に焼入れ時の凍結された過剰原子空孔が寄与して室温時効硬化速度を速めるといわれているが、本研究の炉冷材のように過剰原子空孔がほとんどないと考えられる場合でも室温時効が水冷材とほぼ同等に速いことがわかった。また炉冷中にも比較的高温で形成される形成されるクラスタないしはGPゾーンも存在すると考えられるので、Al-Zn-Mg合金系のGPゾーン形成には過剰原子空孔はほとんど寄与していないと推論されるが、詳細は

今後の研究課題としたい。

謝 辞

本研究の研究遂行にあたり、高分解能の電子顕微鏡撮影ならびに有益なコメントをいただいた横浜国立大学准教授 竹田真帆人博士に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 馬場義雄：日本金属学会誌, **31** (1967), 910-915. 住友軽金属技報, **9** (1968), 24-31.
- 2) 日本アルミニウム協会編：アルミニウムハンドブック 改訂7版, (2011), 11.
- 3) 松田眞一, 吉田英雄：住友軽金属技報, **37** (1996), 7-13.
- 4) アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会, (1991), 296-322.
- 5) 伊藤吾朗, 江藤武比古, 宮本美光, 菅野幹宏：軽金属, **38** (1988), 818-839.
- 6) G. W. Lorimer and R. B. Nicholson: Acta Metall., **14** (1966), 1009-1013.
- 7) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 浅見重則：軽金属, **22** (1972), 269-274.
- 8) K. Asano, M. Abe and A. Fujiwara: Mater. Sci. Eng., **22** (1976), 61-70.
- 9) N. Ryum: Z. Metallk., **66** (1975), 338-343.
- 10) G. Groma, E. Kovács-Csetényi, I. Kovács, J. Lendvai and T. Ungár: Z. Metallk., **67** (1976), 404-409.
- 11) T. Ungár, J. Lendvai, I. Kovács, G. Groma and E. Kovács-Csetényi: Z. Metallk., **67** (1976), 683-687.
- 12) M. Radomsky, O. Kabisch, H. Löffler, J. Lendvai, T. Ungár, I. Kovács and G. Honyek: J. Mater. Sci., **14** (1979), 2906-2912.
- 13) H. Inoue, T. Sato, Y. Kojima and T. Takahashi: Metall. Trans., **12A** (1981), 1429-1434.
- 14) 村上陽太郎：合金の時効過程とその解釈, 日本金属学会, (1968), 74-92.
- 15) K. Asano and K. Hirano: Trans. JIM, **9** (1968), 149-156.
- 16) 浅野和彦：日本金属学会会報, **11** (1972), 589-600.
- 17) 村上陽太郎：合金の析出, 幸田成康編, (1972), 403-436.
- 18) 馬場義雄：軽金属, **30** (1980), 520-533.
- 19) 土田 信, 吉田英雄：軽金属, **39** (1989), 587-606.
- 20) 小椋 智, 里 達雄：軽金属, **62** (2012), 32-43.
- 21) K. Stiller, V. Hansen, M. Knutson-Wedel and J. Gjønnes: Aluminum Alloys, Their Physical and mechanical Properties, (Proceedings of ICAA-6), Toyohashi, (1998), 615-620.
- 22) X. J. Jiang, B. Noble, B. Holme, G. Waterloo and J. Taftø: Met. Mater. Trans., **31A** (2000), 339-348.
- 23) L. K. Berg, J. Gjønnes, V. Hansen, X. Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers and L. R. Wallenberg: Acta Mater., **49** (2001), 3443-3451.
- 24) V. Hansen, O. B. Karlsen, Y. Langsrud and J. Gjønnes: Mater. Sci. Technol., **20** (2004), 185-193.
- 25) 箕田 正, 吉田英雄：軽金属, **61** (2011), 718-723.
- 26) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 浅見重則, 堀谷貴雄：軽金属, **22** (1972), 62-72.
- 27) A. K. Mukhopadhyay, Q. B. Yang and S. R. Singh: Acta Metall. Mater., **42** (1994), 3083-3091.
- 28) S. Hirano, H. Yoshida and T. Uno: ALUMINUM LITHIUM ALLOYS, Proceedings of the Fifth International Aluminum-Lithium Conference, edited by T.H. Sanders, Jr. and E.A. Starke, Jr., MCEP, (1989), 335-344.
- 29) 平野清一, 吉田英雄, 宇野照生：住友軽金属技報, **30** (1989), 59-65. 軽金属学会編：研究部会報告書No. 21 Al-Li合金, (1989), 18-21.