# 論文

# 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\*\*\*\*

# Effect of Quenching Rate on Age Hardening in an Al-Zn-Mg Alloy Sheet\*

Hideo Yoshida\*\*, Takero Watanabe\*\*\* and Hidenori Hatta\*\*\*\*

The effect of the quenching rate on the artificial age hardening in an Al-6.0mass%Zn-0.75mass%Mg alloy sheet was investigated. The quenching rates and aging conditions were as follows: water quenching (WQ), air cooling (AC) or furnace cooling (FC) were followed by pre-aging at 20°C and then artificial aging was performed at 120, 160 or 200°C. For the long pre-aging at 20°C followed by 120 or 160°C aging, the quenching rate gave little influence on the peak strength. However, the peak strength at 200°C aging of a sheet quenched by the WQ or the AC was 60 to 70% of that quenched by the FC regardless of the pre-aging time at 20°C. During the long pre-aging at 20°C, many GP(I) zones were formed even though the cooling rate was very slow like the FC. These GP(I) zones were transform into the GP(II) ones at 70°C or higher. The GP(II) zones were further transformed into  $\eta$  phase during heating or aging at 120 or 160°C. Therefore the strength of a sheet quenched by the FC followed by 120°C or 160°C aging with the long pre-aging at 20°C was as high as those quenched by the WQ or the AC. However these GP(I) and GP(II) zones were dissolved by reversion during heating to 200°C. Therefore the strength of the sheet quenched by the WQ or the AC followed by 200°C aging were significantly decreased. On the other hand, it is considered that an unknown cluster or GP zone with a good thermal stability formed during the FC was not dissolved to near 200°C and was transformed into  $\eta'$  phase. Therefore, higher strength was obtained in the FC at 200°C compared to the WQ or the AC.

Keywords: Al-Zn-Mg alloy, quenching 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程、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%(2.5 at%)Zn-1.8mass%(2 at%)Mg合金(以 下は特に断らない限りmass%を示し、これを略する)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℃/min)の強度が水冷材の強度の96% 程度が得られる(破線の丸印で示す)<sup>1)</sup>。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時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

Manufacturing Technology Section, UACJ Extrusion Nagoya Corporation \*\*\*\* (株) UACJ 技術開発研究所,博士(工学) Research & Development Center, UACJ Corporation, Dr. Eng.

 <sup>\*</sup> 本稿は軽金属, 67 (2017), 41-48に掲載された論文に加筆, 補正したものである。
This paper is the revision of the paper published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 67 (2017), 41-48.
\* 超々ジュラルミン研究所,博士(工学),(元(株)UACJ 技術開発研究所 顧問)

ESD Laboratory, Dr. Eng., (Formerly, Research & Development Center, UACJ Corporation, Adviser) (株) UACJ 押出加工名古屋



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)<sup>1)</sup>.

軟化処理は通常,410℃で加熱後炉冷(0.5℃/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℃に加熱し2時間保持後空冷し約230℃に 再加熱し4時間保持して室温まで冷却するとある<sup>2)</sup>。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℃の低温軟 化処理を推奨している<sup>3)</sup>。300℃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、

過飽和固溶体  $\rightarrow$  GP ゾーン  $\rightarrow \eta' \rightarrow \eta$ 

とされている<sup>4),5)</sup>。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 $\mathbb{C}^{6}$ ,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 $\mathbb{C}$ の温度範 囲にあることを明らかにした<sup>7)</sup>。またAsanoらは Al-6%Zn-1.2%Mg合金では電気抵抗測定から120 $\mathbb{C}$ 以上 ではGP ゾーンが形成されないと述べている<sup>8)</sup>。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 $\mathbb{C}$ でGP ゾーンが形成され,固溶 限温度は150 $\mathbb{C}$ としている<sup>9)</sup>。Gromaら<sup>10)</sup>やUngarら<sup>11)</sup> 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 $\mathbb{C}$ であると した。RadomskyらはAl-9.2%(4 at%)Zn-1.7%(2 at%) Mg合金をDSC装置内で急冷して熱分析を行い,30 ~ 140 $\mathbb{C}$ でGP ゾーンの生成が生じることを<sup>12)</sup>,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℃がGPゾーンの固溶限であることを報 告している<sup>13)</sup>。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℃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が得られる合金であることが 知られている<sup>14)~20)</sup>。

最近の二段時効の研究から、二種類の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 $n^{9}$ , これはその後StillerらによってGP(II)とさ れた<sup>21), 22)</sup>。BergらはAl-5.36%Zn-1.21%Mg-0.16%Zr合 金押出材を用いて、480℃で焼入れ後100℃と150℃で 二段時効処理を行い、その析出過程を調べた<sup>23)</sup>。電子顕 微鏡観察に基づいて、GP ゾーンにはGP(I)とGP(Ⅱ) の二種類があり、GP(I)は溶体化処理温度には依存せず 室温から150℃で生成する。一方, GP(Ⅱ)は450℃以 上の溶体化処理温度からの焼入れ後70℃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℃と550℃ で行い、時効温度を70~145℃と変えて相分解過程を 調べた<sup>24)</sup>。GP(I)は120℃以下で生成するが、120℃以 上に昇温すると分解する。100~170℃の温度範囲でη' に相変態する。また450℃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℃でGP(II)になるが、170℃以上で分解す る。GP(II)は120~170℃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、以下のようになる。Al-Zn-Mg合金のGPゾー ンにはGP(I)とGP(I)の二種類があり、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℃ 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℃までの昇温過程 で分解する。一方、GP(II)は $\eta$ '相の前駆段階であり、 450℃以上の溶体化処理温度からの焼入れ後70℃~170℃ で生成し、170℃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7204 (7N01) 合金の時効特性を調べ、亜鉛、マグネ シウム量がともに7204 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<sup>25)</sup>。この結果

について、上記のBergらやHansenらの結果をもとに  $\eta$ '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℃ 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℃と150℃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℃ 以上でGP(II)を生成する。さらに100℃-3 h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℃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℃-3 h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、空冷および炉冷の三条件で行い、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175 mm角の鋳塊をDC鋳造により作製した。そ のDC鋳塊を厚み30 mmにスライスした後, 500℃-480

Table 1	Chemical compositions.							(r	(mass%)	
Element	Si	Fe	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.

min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℃にて10パスで 熱間圧延を行い板厚25 mmから2 mmとし、その後板厚 1 mm 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℃/min (50℃/h) で昇温し450℃で60 min 保持後, 水冷 (WQ: water quenching), 180℃/minで 冷却した空冷 (AC: air cooling), 0.33℃/min (20℃/h) で冷却した炉冷 (FC: furnace cooling) の三条件で冷却 した。その後、恒温槽20℃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℃ -1440 min, 160°C-500 minおよび200°C-50 minで人工 時効 (artificial aging) を施した。160℃については比較 のために、20℃で120 minの短時間予備時効後、160℃ -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および200℃での人工時効曲線を作成するため,溶 体化処理後水冷,空冷および炉冷した試料を,20℃で 120 min と10080 min で予備時効後, 160℃と200℃で時 効時間を変えて人工時効処理し、引張試験(JIS13B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, PerkinElmer 社製のPyris 1 DSC による示 差走査熱分析および日本電子製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,空冷材および炉冷材について120, 160および200℃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(10080 min) の場合,120℃および160℃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<sup>1)</sup>,水冷材 および空冷材とほぼ同じレベルといえる。200℃-50 min時効材ではむしろ炉冷材が水冷材と空冷材に比べ 硬度が高いことが分かった。水冷材,空冷材の硬度は



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.

炉冷材のそれぞれ72%および49%である。この傾向は Fig. 4に示すように短時間 (120 min) の室温予備時効後 160℃-500 minで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程、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 ことが分かり、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℃と200℃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℃と 200℃の引張強さと耐力の時効変化を調査した。Fig. 5 と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℃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,室温保持時間に拘わらず引張強さ,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分 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, 冷却速度に拘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分かる。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, 水冷材と空冷材では160℃時効で一旦復元した後,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 高い強度を示した。水冷材の最高強度での引張強さは



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. 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.

炉冷材の73%,空冷材は同じく63%であった。室温予 備時効が長時間の場合,時効速度には若干違いがある が,160℃時効での最高強さは空冷材がやや低いものの ほぼ同程度であまり冷却速度に依存しないことが分か る。

Fig. 7と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℃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 時効時間に拘らず、水冷材や空冷材の200℃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℃ 時効で一旦復元した後、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℃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℃時効に比べて



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. 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.

その影響は小さい。水冷材や炉冷材の200℃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 響はないといえる。水冷材の最高強度での引張強さは 炉冷材の65~70%,空冷材は同じく60~61%であった。

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℃時効では室温予備時効が長時間の場合に、 冷却速度に拘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℃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った。水冷材の最高強度での引張強さは炉冷材の73%、空冷材は同じく63%であった。160℃の時効初期での復元も、炉冷材では室温時効保持時間に拘らず本実験では観察されなかった。
- (3)200℃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拘らず炉冷材に 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くかつ最高強度も高いこ とが明らかとなった。水冷材の最高強度での引 張強さは炉冷材の65~70%、空冷材は同じく60 ~61%であった。本系合金で炉冷材の時効が水 冷材や空冷材に比べて速く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℃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℃時効材におい て、炉冷材の時効が速くかつ最高強度が水冷材や空冷 材よりも高くなったことは、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。

(1)160℃における導電率変化

Fig. 9 に160℃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



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

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℃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500 min 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から分か 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分かる。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分かる。

#### (2)200℃における導電率変化

Fig. 10は200℃時効中の導電率変化を示す。室 温時効での導電率変化は160℃と同じであるが、 200℃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10 min頃から導電率は一旦低下し、水冷材



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

は20 min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分か る。水冷材や空冷材の200℃時効では160℃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(I)ゾーンは200℃時効の初期に 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分かった。一方、炉冷材 の200℃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分かった。

# 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と吸熱反応を 調べた結果である。100℃~200℃にある吸熱反応のピ



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

ークAとBはそれぞれGP(I)とGP(I)の分解に相当 すると考えられる。100℃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<sup>15),26)</sup>。また、250℃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℃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℃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℃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(I)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ーか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℃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ーか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 n' などの析出物ではないと考えられる が、クラスターや特定の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50 MPa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(I)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ーか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,空冷材および炉冷材を室温予備時 効20℃-10080 min後,200℃-50 min時効処理した試料 の電顕写真である。炉冷材では $\eta$ '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 $\eta$ 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℃の室温予備時効が短時間の場合



Fig. 12 TEM images in the as-quenched condition of 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.

や200℃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ーか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 なクラスターかGPゾーンは低温では分解せずに160℃ 前後の温度以上で分解して n'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ーかGPゾーンの 一部は冷却中に n' 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℃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<sup>28), 29)</sup>。

# (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℃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℃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℃時効ではGP(I)だけで なく,熱分析や電気抵抗変化からも分かるよう 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,水冷材と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。

(2) 炉冷材の析出機構

炉冷材は冷却中にn'の前駆段階のクラスターか GPゾーンが形成され, 160℃時効ではこれらが 熱的に安定なために160℃近辺まで分解せずに. 160℃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. 11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℃以下と考えられる。Fig. 10 の導電率変化からも分かるように、炉冷材では 200℃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ーあるい 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℃で室温予備時効時間が長 時間の場合は、炉冷材も炉冷にも拘らず水冷材 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、これが一旦分解するが、 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℃ 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,200 分で強度低下が生じる。その後残存したGP(Ⅱ) からn'が生成すると推定されるが、 炉冷材のよ うな大きな強度増加は見られない。200℃時効で

は室温予備時効時間に関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 に安定なクラスターかGPゾーンがη'に遷移し て時効硬化に寄与したため、200℃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℃で120, 10080 min, 120℃で1440



Fig. 14 Estimated phases existing in several aging conditions in which high strength was obtained. X is an unknown cluster or GP zone with thermal stability, or a metastable phase formed during furnace cooling. The values of tensile strength at 120°C in b) were estimated from the Vickers hardness in Fig. 3.

min, 160℃で500 minおよび200℃で50 minの 時効条件での値である。なお120℃は引張試験 のデータがないためにFig. 3のビッカース硬さ から推定した値である。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 ラスターあるいは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℃/min) または炉冷 (0.33℃/min) と変え、その後20℃で短時間(120 min)と長時間 (10080 min) 保持後, 120℃, 160℃および200℃ 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℃ 時効では冷却速度に拘らず、ほぼ同じ硬度が得 られた。160℃において室温予備時効時間の影響 が顕著に現れ、長時間予備時効では冷却速度の 影響はほとんどないが、短時間予備時効では炉 冷材の最高強度の引張強さが水冷材や空冷材に 比べて高くなった。水冷材の引張強さは炉冷材 の73%, 空冷材は同じく63%であった。200℃時 効では、室温予備時効時間に係らず、 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。水冷材の引張 強さは炉冷材の65~70%,空冷材は同じく60 ~61%であった。
- (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 いことが分かった。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℃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℃時効では室温予備時効時間に拘らず 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と再固溶してし 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ーないしはGPゾーンが形成され、これらが熱的に安定で160℃や200℃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℃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 なクラスターないしはGPゾーンは120℃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分かった。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ーないしは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.
- 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, 宮木美光, 菅野幹宏: 軽金属, 38 (1988), 818-839.
- G. W. Lorimer and R. B. Nicholson: Acta Metallurgica, 14 (1966), 1009-1013.
- 7) 鈴木寿, 菅野幹宏, 浅見重則: 軽金属, 22 (1972), 269-274.
- K. Asano, M. Abe and A. Fujiwara: Mater. Sci. and Eng., 22 (1976), 61-70.
- 9) N. Ryum: Z. Metallkde, 66 (1975), 338-343.

- G. Groma, E. Kovács-Csetenyi, I. Kovács, J. Lendvei and T. Ungár: Z. Metallkde, 67 (1976), 404-409.
- T. Ungár, J. Lendvai, I. Kovács, G. Groma and E. Kovács-Csetényi: Z. Metallkde, 67 (1976), 683-687.
- M. Radomsky, O. Kabisch, H. Loffler, J. Lendvai, T. Ungár, I. Kovács and G. Honyek: J. Mater. Sci., 14 (1979), 2906-2912.
- 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. Knustson-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. Tafto: Met. Mater. Trans., **31A** (2000), 339-348.
- 23) L. K. Berg, J. Gjønnes, V. Hansen, X. Z. Li, M. Knuston-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. and Tech., 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 Metal. 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,字野照生:住友軽金属技報, 30 (1989), 59-65,軽金属学会 研究部会報告書 Al-Li合金, No.21 (1989), 18-21.



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)
超々ジュラルミン研究所,博士(工学)
(元(株) UACJ 技術開発研究所 顧問)



渡辺 威郎 (Takero Watanabe) (株) UACJ 押出加工名古屋



八太 秀周 (Hidenori Hatta) (株) UACJ 技術開発研究所,博士(工学)