

Al-Zn-Mg および Al-Ni-Mg 系合金の 時効硬化について*

芳 賀 武**

1. 緒 言

アルミニウム合金の時効硬化に関しては、多くの研究^{1)~5)}がおこなわれている。本研究は実用 Al-Zn-Mg 系合金（一般にジラルミン）とそれに少量の Ni, Co, Ti を添加した合金および Al-Ni-Mg 系合金（一般に Y 合金）と少量の Cr, Co を添加した合金の 4 種類について、鋳造材および鍛造材に対して

- (1) 焼入れ後および焼入れ後のある一定温に保持したときの時効硬化性
- (2) その時効硬化性に対する添加元素の影響
- (3) 特に鋳造材に機械的歪を加えた場合の時効硬化性

などの時効硬化現象について、どのような変化をするか調査した結果を報告する。

2. 実 験 方 法

おのおのの元素 Cu, Mn, Ni, Co, Ti および Cr を Cu-Al (50%—50%), Mn-Al (20%—80%), Ni-Al (20%—80%), Co-Al (20%—80%), Ti-Al (15%—85%) および Cr-Al (8%—92%) の母合金を作成し、Mg および Zn それぞれ100%合金を所定の割合で、黒鉛ルツボ中に入れ溶解し、金型鋳造し、Table 1 に示す 4 種類の合金を作製し、それぞれの試料とした。その後400°C~450°Cの温度で均質化処理を施し、硬さおよび内部摩擦用の試験片を作製した。化学分析は島津製作所製カントレット機器でおこなった。

内部摩擦は横振動型静電駆動（理学電機製）により真空中（ 10^{-3} ~ 10^{-4} mmHg）で試料の

Table. 1 Compositions of specimen (Wt%)

Element Sample	Fe	Cu	Mg	Mn	Zn	Cr	Ni	Co	Ti	Si	Al
ESD (E1)	0.03	1.80	2.00	0.65	7.10	0.58	—	—	—	0.43	87.41
ESD' (E2)	0.04	1.80	1.80	0.53	7.10	0.38	0.50	0.50	0.02	0.52	86.81
Y Alloy (Y1)	0.03	3.90	1.34	0.49	0.14	—	2.10	—	0.39	0.08	91.53
Y Alloy (Y2)	0.04	3.50	1.50	0.50	0.11	—	2.10	0.50	0.32	0.08	91.35

* 昭和55年10月 日本金属学会第87回大会講演発表 P.166

** 機械工学科講師

原稿受付 昭和57年9月30日

固有振動数で共振させて、その対数減衰率⁶⁾から求める式、例えば $\Delta \ll 1$ の場合には、振幅 A は

$$A = \kappa / \sqrt{\{1 - (\nu/\nu_0)^2\}^2 + (\Delta/\pi)^2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

となる。ここで ν_0 は共鳴周波数、そして ν は振動数である。この式から半値幅 $\nu_1 - \nu_2$ を計算し、

$$\nu_1 - \nu_2 = (\sqrt{3} \nu_0 / \pi) \Delta \quad \text{または} \quad (\nu_1 - \nu_2) / \nu_0 = \frac{\sqrt{3}}{\pi} \Delta \quad \dots\dots\dots (2)$$

すなわち $(\nu_1 - \nu_2) / \nu_0$ は対数減衰率に比例することにより

$$Q^{-1} = (\nu_1 - \nu_2) / \nu_0 \quad \dots\dots\dots (3) \quad \text{より求めた。}$$

内部摩擦用試料片は $3 \times 10 \times 80 \text{mm}$ を用いて測定した。また X線回析は背面反射法により、Cu のターゲットを用いて観察した。顕微鏡組織は電子顕微鏡を使用した。

溶体化処理は Al-Zn-Mg 系合金 (今後 E1 および E2 合金とする) については 460°C 15min, 後水中急冷, Al-Ni-Mg 系合金 (今後 Y1 および Y2 合金とする) については、 500°C 15min 後水中急冷し、その後それぞれの温度その他種々の機械的歪をあたえて、常温時効させ測定および観察をおこなった。

3. 実験結果および考察

Fig. 1~8 は硬さおよび内部摩擦測定と時効との関係を調べたものである。この中で Fig. 1~4 は鋳造材であり、Fig. 5~8 は鍛造材である。

Fig. 1 は E1 合金で、 460°C 15min 後水中急冷した後の時効性は、時間とともに硬さが上昇し、50hr 後硬さは最大となる。これに対し内部摩擦は 2 hr ~ 10hr の間において1つの大きなピークが現われた。これは時効による一般に言われている G-P zone の形成と思われるピークで、G-P zone の形成の時に現われるピークと考えられる。このことは硬さが上昇していることから言える。しかし焼入れ後 100°C 12hr w. q. (w. q. は水中急冷とする) および 200°C 12hr w. q. では硬さの時効に関する傾向は見られず、硬さの高い傾向を示すだけである。特に焼入れ後 100°C 12hr w. q. の時硬さは高い。

Fig. 2 は少量の Ni, Co, および Ti を添加した E2 合金で、 460°C 15min w. q. した後の時効性は、時間とともに硬さが上昇し20時間後硬さは最大となる。これに対し内部摩擦は約5時間後に1つの小さなピークが現われた。これはE1合金と同様 G-P zone の形成と考えられるが、E1より G-P zone になる析出が少ないか、あるいは添加元素によって析出を阻止する様因があったために大きなピークとして現われなかったか。いずれにせよ添加元素の影響によって何らかの原因によるものと考えられる。また焼入れ後 100°C 12hr w. q. および 200°C 12hr w. q. ではE1合金と同様硬さもほぼ同値で、傾向も同様であった。

Fig. 3 は、Y1 合金で、 500°C 15min w. q. した後の時効性は 30hr まで一定の硬さを示すが、その後硬さは上昇する。しかも、内部摩擦においても 50hr までほとんど変化なく、硬さが上昇する手前約 20hr のとき、小さなピークが現われている程度で、G-P zone の形

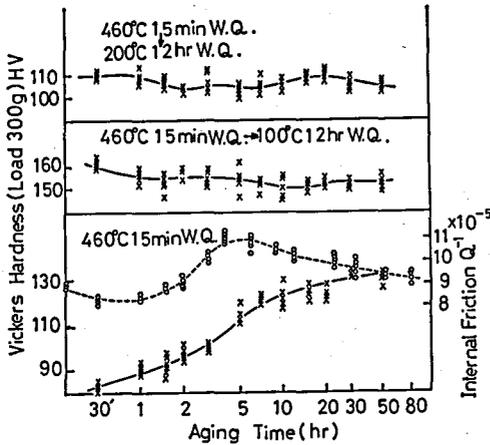


Fig. 1 Changes in vickers hardness and internal friction Q^{-1} during aging time for the E1 alloy as cast, performed under the each heat treatments.

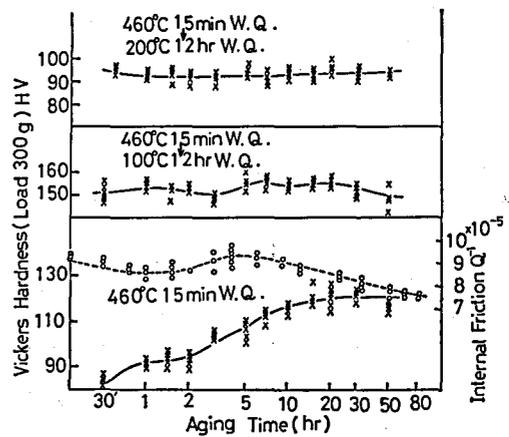


Fig. 2 Changes in vickers hardness and internal friction Q^{-1} during aging time for the E2 alloy as cast, performed under the each heat treatments.

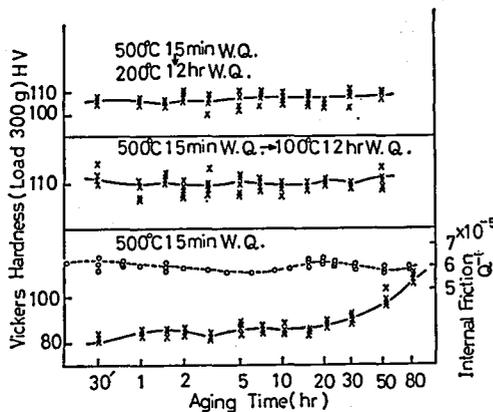


Fig. 3 Changes in vickers hardness and internal friction Q^{-1} during aging time for the Y1 alloy as cast, performed under the each heat treatments.

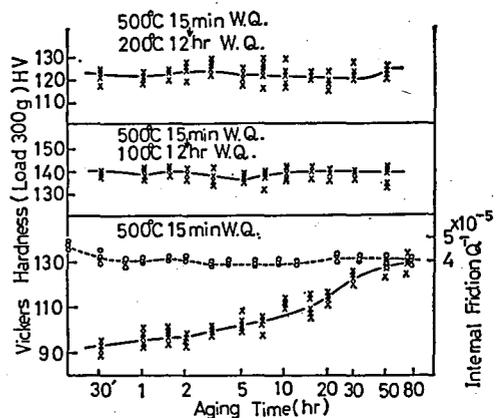


Fig. 4 Changes in vickers hardness and internal friction Q^{-1} during aging time for the Y2 alloy as cast, performed under the each heat treatments.

成がかなり遅いものと考えられる。また焼入れ後 100°C 12hr w. q. および 200°C 12hr w. q. では硬さは焼入れのみの時効硬さの最大値とはほぼ同じで、時効時間経過後もほとんど一定値である。このことより時効に対する G-P zone の形成が少ないものと考えられる。

Fig. 4 は、少量の Cr および Co を添加した Y2 合金で、500°C 15min w. q. した後の時効性は、時間とともに硬さは上昇するが、50hr 後硬さは最大となる。しかし内部摩擦においてはほとんど一定の値を示すのみで、G-P zone 形成のためのピークは現われなかった。

また焼入れ後 100°C 12hr w. q. および 200°C 12hr w. q. では硬さは焼入れのみの時効

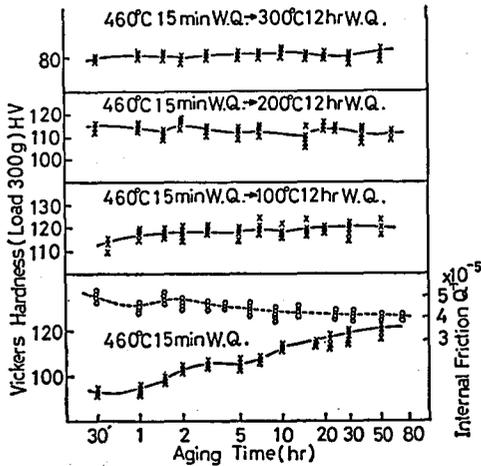


Fig. 5 Changes in vickers hardness and internal friction Q^{-1} during aging time for the E1 alloy as forged, performed under the each heat treatments.

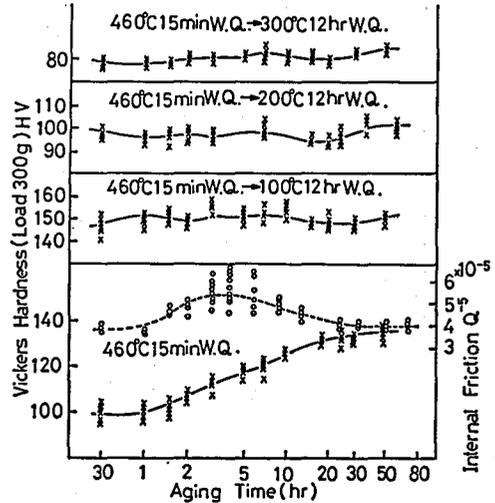


Fig. 6 Changes in vickers hardness and internal friction Q^{-1} during aging time for the E2 alloy as forged, performed under the each heat treatments.

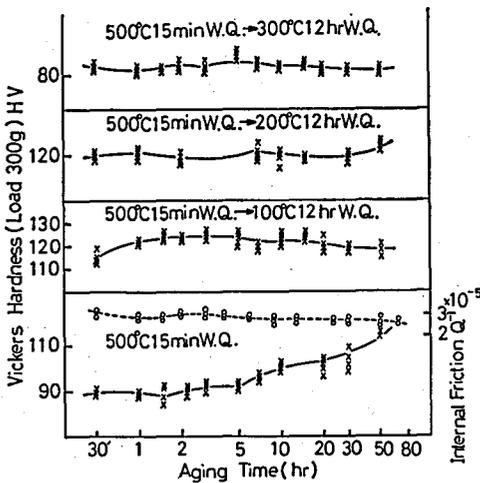


Fig. 7 Changes in vickers hardness and internal friction Q^{-1} during aging time for the Y1 alloy as forged, performed under the each heat treatments.

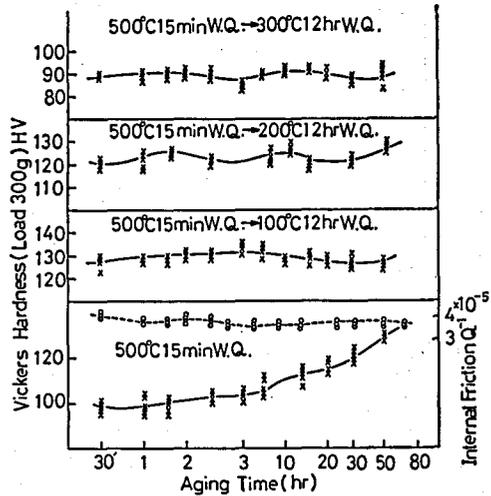
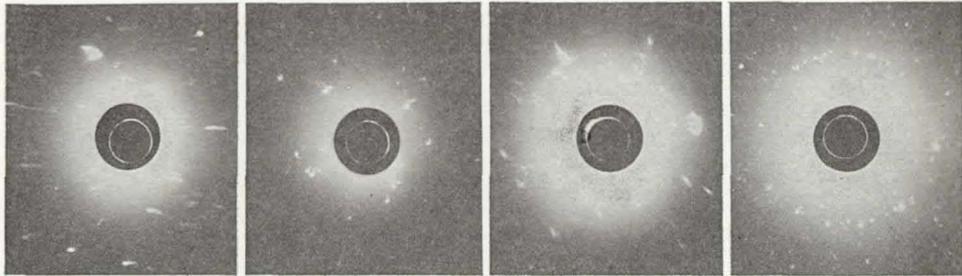


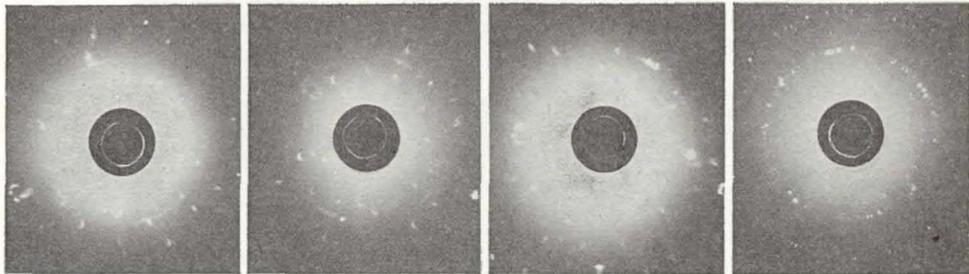
Fig. 8 Changes in vickers hardness and internal friction Q^{-1} during aging time for the Y2 alloy as forged, performed under the each heat treatments.

硬さの最大値とほぼ一定の値を示し、時効時間経過後もほとんど一定の値を示した。このことより Y1, および Y2 合金は G-P zone の形成がかなりゆっくりしているため内部摩擦においてピークとして現われなかったものと考えられる。



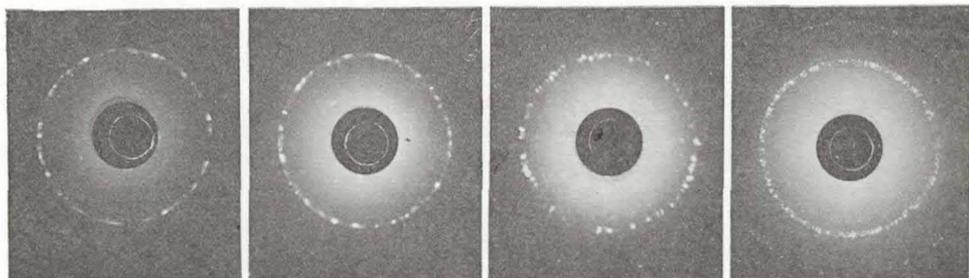
(a) 460°C 15min W.Q. 0.5~1.5hr (b) 460°C 15min W.Q. 5~6.5hr (c) 460°C 15min W.Q. 100°C 12hr W.Q. (d) 460°C 15min W.Q. slow cooling

Photo.1 X-ray diffraction patterns of the E1 alloy as cast, performed under the each treatments.



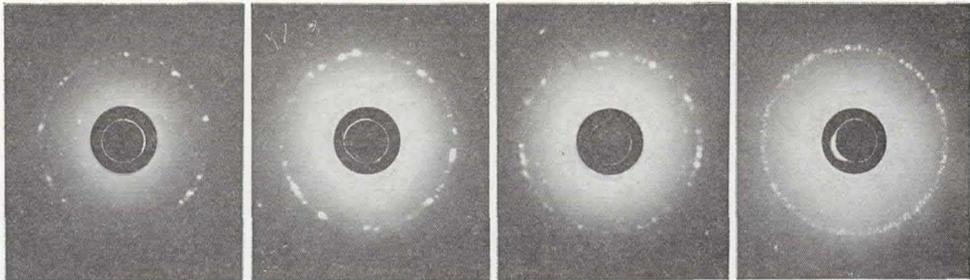
(a) 460°C 15min W.Q. 0.5~1.5hr (b) 460°C 15min W.Q. 5~6.5hr (c) 460°C 15min W.Q. 100°C 12hr W.Q. (d) 460°C 15min W.Q. slow cooling

Photo.2 X-ray diffraction patterns of the E2 alloy as cast, performed under the each treatments.



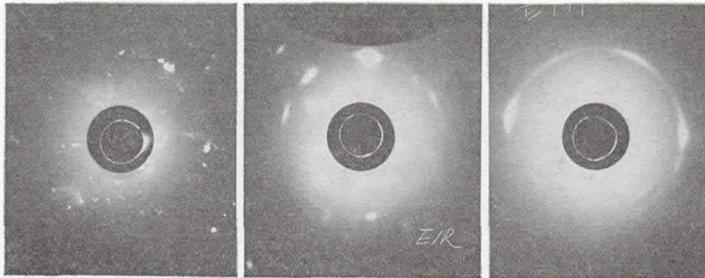
(a) 500°C 15min W.Q. 0.5~1.5hr (b) 500°C 15min W.Q. 5~6.5hr (c) 500°C 15min W.Q. 100°C 12hr W.Q. (d) 500°C 15min W.Q. slow cooling

Photo.3 X-ray diffraction pattern of the Y1 alloy as cast, performed under the each treatments.



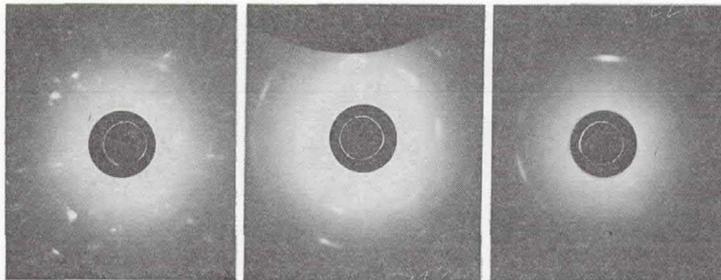
(a) 500°C 15 min W.Q. 0.5-1.5hr
 (b) 500°C 15 min W.Q. 20-21.5hr
 (c) 500°C 15 min W.Q. 100°C 12hr W.Q.
 (d) 500°C 15 min W.Q. slow cooling

Photo.4 X-ray diffraction patterns of the Y2 alloy as cast, performed under the each treatments.



(a) 460°C 15 min W.Q. tension (2.8t)
 (b) 460°C 15 min W.Q. rolling (5%)
 (c) 460°C 15 min W.Q. hammering (15%)

Photo.5 X-ray diffraction patterns of the E1 alloy as cast, performed under the each method tests.



(a) 460°C 15 min W.Q. tension (2.8t)
 (b) 460°C 15 min W.Q. rolling (5%)
 (c) 460°C 15 min W.Q. hammering (15%)

Photo.6 X-ray diffraction patterns of the E2 alloy as cast, performed under the each method tests.

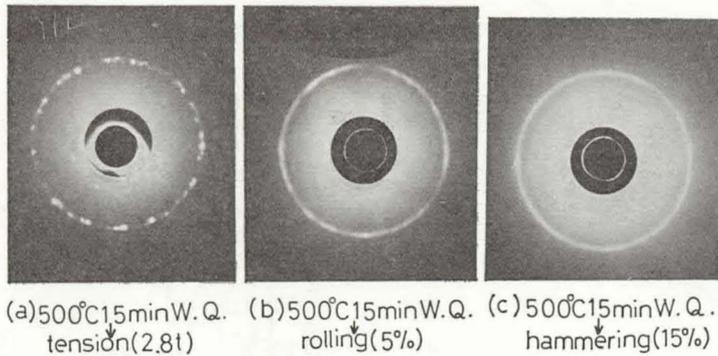


Photo.7 X-ray diffraction patterns of the Y1 alloy as cast, performed under the each method tests.

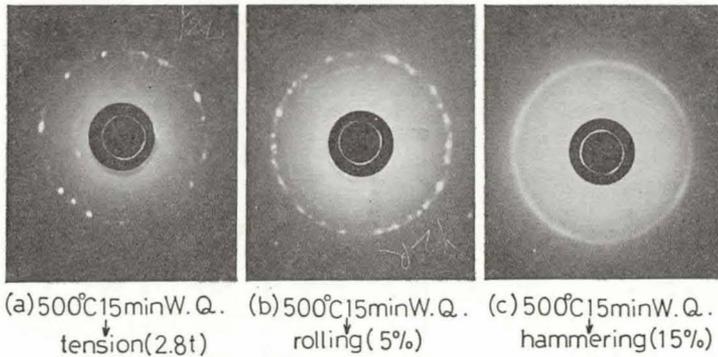


Photo.8 X-ray diffraction patterns of the Y2 alloy as cast, performed under the each method tests.

Fig. 5 は鍛造材 E1 合金で、460°C 15min w. q. した後の時効性は、時間とともに硬さが上昇し、50hr 後に最大の硬さを示すが、内部摩擦ではほとんど一定の値を示すのみで、ピークは現われなかった。このことは鍛造による G-P zone の形成が遅いのか、鋳造材に比べて硬さの上昇が少ないため、ピークとして現われなかったのか今のところわからない。また焼入れ後 100°C 12hr w. q. および 200°C hr w. q. では硬さの時効性に関する傾向は、鋳造材と同様、見られず硬さは、焼入れのみの最大値の硬さを示す。焼入れ後 300°C 12hr w. q. では硬さの時効性はほとんど見られず、硬さは焼入れのみよりかなり軟かくなっている。このことはすでにほとんど析出してしまった状態と考えるためである。

Fig. 6 は鍛造材 E2 合金で、460°C 15min w. q. した後の時効性は、初期の 2hr 後から 20hr まで硬さは上昇し、その後一定の値を示し、硬さは最大となる。しかし内部摩擦は 2hr ~10hr の間で 1つの大きなピークを示し、硬さが最大となるところで一定値を示すことより、この大きなピークは G-P zone の形成時に出現する析出が多いためにピークとして現われるものと考えられる。しかし鋳造材 E2 合金にはピークが出現しなかったのに対し、少量の Ni, Co, および Ti の添加の鍛造材 E2 合金にのみ現われたことは、鍛造によって組織

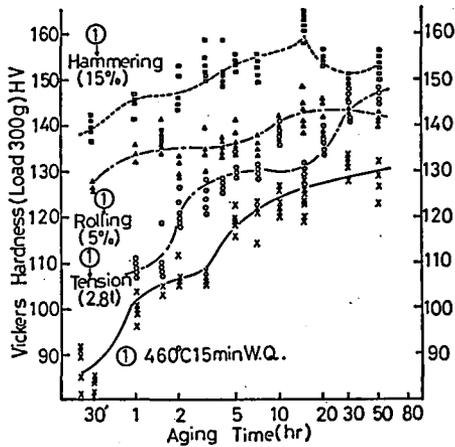


Fig. 9 Relationship between changes in vickers hardness and aging time for the E1 alloy as cast, performed under the three method tests.

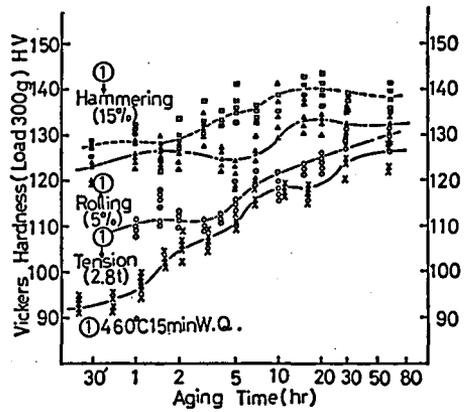


Fig. 10 Relationship between changes in vickers hardness and aging time for the E2 alloy as cast, performed under the three method tests.

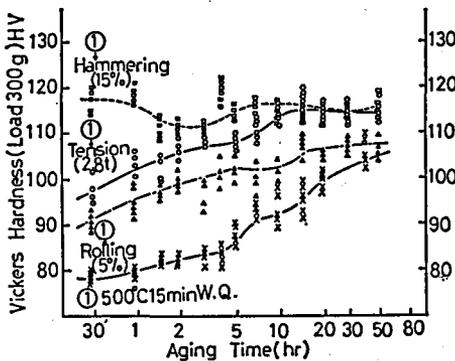


Fig. 11 Relationship between changes in vickers hardness and aging time for the Y1 alloy as cast, performed under the three method tests.

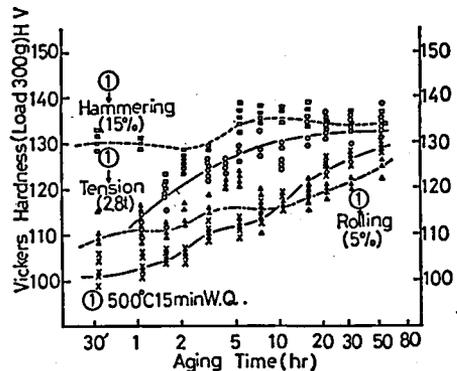


Fig. 12 Relationship between changes in vickers hardness and aging time for the Y2 alloy as cast, performed under the three method tests.

的に変化があり、添加元素が G-P zone の形成時に寄与したものと考えられる。

Fig. 7 は鍛造材 Y1 合金で、500°C 15min w. q. した後の時効性、時間とともに硬さは上昇するが 5 hr まで一定の値を示し、その後徐々に増加する。内部摩擦もほとんど変化なく一定値を示している。G-P zone の形成は遅いものと思われる。また焼入れ後 100°C 12hr w. q. および 200°C 12hr w. q. では硬さは焼入れのみの時効硬さの最大値とはほぼ同じで、時効時間経過後もほとんど一定値である。焼入れ後 300°C 12hr w. q. では硬さの時効性はほとんど見られず、硬さは焼入れのみより、かなり軟かくなっている。E2 合金と同様すではほとんど析出が完了した状態と考えられる。

Fig. 8 は鍛造材 Y2 合金で、鍛造材に比べてやや硬さは高いが、ほとんど同様な傾向を示

し、また鑄造材 Y1 合金と同様な傾向を示すことより、Cr および Co を添加しても鍛造材にはほとんど変化ないものと考えられる。

また、硬さに対する時効性がある焼入れのみの X 線回析の観察を Photo. 1~4 に示す。

Photo. 1 は鑄造材 E1 合金で、460°C 15min w. q. 後 0.5~1.5hr 経過での X 線回析ではラウエ反射の斑点のみだれが観察され、内部摩擦のピークになる上昇過程と一致することより G-P zone の形成による斑点のみだれと考えられる。また Photo. 1 (b)~(d) では簡単なみだれでなく、析出した後のラウエ斑点である。

Photo. 2 は鑄造材 E2 合金で、析出した後のラウエ斑点で、Photo. (a)~(d) までほとんど同じ傾向を示す。

Photo. 3 および Photo. 4 は 500°C 15min w. q. 後の時効時間後の X 線回析で鑄造材 Y1 および Y2 合金ともに多少変化が観察され、Y1 合金では 5~6.5 hr 経過の時、および Y2 合金では 20~21.5 hr 経過の時にラウエ反射の斑点のみだれが観察された。

つぎに鑄造材に機械的歪を加えた場合、Fig. 9 は E1 合金で、機械的歪に対する硬さと時効性について示したものである。硬さは静的な引張り歪よりも動的なハンマリングによる歪の方がより高い値を示し、いわば圧縮的なローリング歪が、この二つの中間の硬さを示し、時効時間とともに、機械的歪を加えた後も、硬さの上昇を見る。

Fig. 10 は鑄造材 E2 合金で、Fig. 9 と同様、硬さは静的な引張り歪よりも動的なハンマリングによる歪の方がより高い値を示す。圧縮的なローリング歪はその中間の硬さを示し、時効時間とともに、機械的歪を加えた後も、硬さの上昇を見る。

Fig. 11 は鑄造材 Y1 合金で、Fig. 12 は鑄造材 Y2 合金である。ともに硬さは動的なハンマリングによる歪の方が高く、圧縮的なローリング歪が低く、その中間に静的な引張り歪を加えた場合で、これは鑄造材 E1 と E2 合金の場合と異なる。この原因については不明であるが加工歪の速度および加工度に対する種々の合金の抵抗力の相違によるものと考えられる。

Photo. 5~8 は機械的歪を加えた鑄造材の X 線回析の観察写真である。Photo. 5~6 に示す E1 および E2 において、Photo. 5 (a) と Photo. 6 (a) は静的な引張り歪を加えたときのものである。時効時間に見られるようなラウエ反射の斑点が観察され、Photo. 5 (b)(c) と Photo. 6 (b)(c) は圧縮的なローリング歪と動的ハンマリングで斑点のみだれは観察されなかった。しかし機械的歪に対する変化は、特に衝撃的なハンマリングの力を加えた時、機械的加工歪によるラウエ反射の斑点リングの明瞭なリングが観察された。

Photo. 7~8 に示す鑄造材 Y1 および Y2 合金で、機械的歪を加えたときのものである。Photo. 7 (a) と Photo. 8 (a) は静的な引張り歪を加えたときで、時効時間に観察されたラウエ反射の斑点が観察され Photo. 7 (b)(c) と Photo. 8 (b)(c) は機械的加工歪を加えたとき現われるラウエ反射のリング模様が観察された。これらのことより機械的加工歪を加えた時、時効時間の経過とともに硬さは上昇するが、X 線回析においては機械的歪としてのラウエ反射のリングが観察されるのみで硬さの上昇する変化は観察されなかった。

4. 結 論

(1) 焼入後の時効について

(i) Al-Zn-Mg 系合金 (E1 および E2) は約 10 hr 程度で硬さは最大に達し、内部摩擦においても、硬さが上昇する時、増加の傾向が現われ、その後約 20 hr でほぼ一定の値を示した。

(ii) Al-Ni-Mg 系合金 (Y1 および Y2) の硬さは 20 hr 程度まで増加し、その後一定の値を示した。内部摩擦においては時効による変化はあまり見られず、X線回折では多少の変化が観察された。

(i)(ii) いずれの合金においても顕微鏡組織変化は観察困難であった。

(2) 加工の影響について

種々の歪加工を加えたとき、実用 Al-Zn-Mg 系合金 (E1) は Ni, Co および Ti を添加した E2 合金に比べて硬さは低く、また実用 Al-Ni-Mg 系合金 (Y1) は Co, Cr を添加した合金 (Y2) に比べて硬さは大きくなった。すべての合金における歪加工の影響は、とくに衝撃的な力を加えると明瞭なリングとして X線回折に現われ、硬さも大きくなった。

参 考 文 献

- (1) L. Bäckerad : Z. Metallk, 57 (1966), 260.
- (2) H. Hug : Aluminium Suisse, (1963), 49.
- (3) 河内 : 軽金属, 4 (1952), 78.
- (4) Y. Baba : Proc. I. C. S. M.A., Supplement to Trans. JIM, 9 (1968), 356.
- (5) 馬場 : 日本金属学会会報 8 (1970), 491.
- (6) 転位論, 丸善, p.266.