



Title	高Al-Zn合金の析出現象に関する研究 : 電子顕微鏡による直接観察を中心として
Author(s)	永田, 佐登司; Nagata, Satoshi; 松浦, 圭助 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 48, 217-232
Issue Date	1968-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40876
Type	departmental bulletin paper
File Information	48_217-232.pdf



高 Al-Zn 合金の析出現象に関する研究

— 電子顕微鏡による直接観察を中心として —

永田 佐登 司*

松浦 圭 助*

渡辺 勝 也*

(昭和 43 年 1 月 16 日受理)

A Study on Precipitation Phenomena of High Aluminium-Zinc Alloys

— Based on Direct Observation by an Electron-Microscope —

Satoshi NAGATA*

Keisuke MATSUURA*

Katsuya WATANABE*

(Received January 16, 1968)

Abstract

Age-hardening of Al-40 wt. % Zn and Al-60 wt. % Zn alloys was studied by means of measurement of hardness, optical microscope observation and the Debye-Scherrer X-ray method. Corresponding structures were directly observed by means of a transmission electron microscope on the Al-40 wt. % Zn alloy.

General precipitation and grain boundary reaction were continuously followed by aging thin foil specimens within the electron microscope.

A clear difference was recognized in the change of hardness between the specimens aged below and above a critical temperature. The critical temperature was 140°C for the Al-40 wt. % Zn alloy and 185°C for the Al-60 wt. % Zn alloy. The observation by electron microscope showed that spherical G-P zones were formed during aging below the critical temperature and intermediate precipitates α'_R , formed during an early stage of aging above the critical temperature.

The equilibrium precipitates β were formed on the edge of the platelets of α'_R and α' precipitates and grew by consuming them. During aging of the thin foil specimens, the β phase was also formed on the specimen surface, the edge of thin foils and on the dislocations which were formed during resolution of the α' phase into the matrix.

The electron diffraction pattern showed that the β precipitates, which were formed

* 冶金工学科

* Department of Metallurgical Engineering

in an early stage of the aging, contained thin layer faults parallel to the basal plane of the β .

1. 緒 言

2元系 Al-Zn 合金における過飽和固溶体 (α 相) からの析出現象については、これまで非常に数多くの報告がなされている。とくに、最近 Merz ら¹⁾, Graf ら²⁾, それに Simerská ら³⁾ によって、G-P 層や中間析出物の様子、関係が明らかになってきた。彼らの研究によれば、その析出過程は次の通りである。

過飽和固溶体 (α 相: f.c.c.) → 球状 G-P 層 → 扁平状 G-P 層 (oblate ellipsoid) → 部分的に整合な板状中間相 (α'_2 相: rhombohedral) → 不整合な板状中間相 (α' 相: f.c.c.) → 平衡析出相 (β 相: h.c.p.).

このような粒内における連続析出とともに、本合金は典型的な粒界反応現象を示し、結晶粒界から直接 β 相を析出してくる⁴⁾。

さて従来の研究は大部分 X-線回折によるもので、電子顕微鏡による直接観察によってその過程を追ったものは数少なく^{5)~9)}、硬度変化に対応した組織状態、各相から他相への移行の様子等詳しいことはまだ明らかでない。本研究では、上に述べた析出過程の中でもとくに中間相 (α') から平衡相 (β) への移行に注目しながら、電子顕微鏡による直接観察を中心に、硬度、光学顕微鏡組織、さらに X 線回折法を用いて析出過程を追求し、若干の知見を得たのでここにその結果を報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

純度 99.99% の Al および Zn 地金をアルミナるつばを用いて溶解し、20 mm 角の鉄製鑄型を用いて Al-40 wt % Zn および Al-60 wt % Zn 合金を作製した。これを 380°C で 40 時間均一化処理した後、約 250°C で熱間鍛造および圧延を行ない、硬度測定および光学顕微鏡による組織観察のために厚さ 0.5 mm の板を、また電子顕微鏡による直接観察のため 0.15 mm の厚さの板を作製した。

また、X 線回折用には、0.4 mm ϕ の線引材を用いた。

硬度と光学顕微鏡組織観察は同一試片を使用し、とくに粒内での析出に注目するため、1 mm² 当り約 10 個程度の結晶粒を含むように粒度を大きく調整した。

2.2 実験方法

熱処理は各試片とも、420°C で 3.5 時間溶体化処理した後、水焼入れ、ただちに各温度で時効、再び水中に急冷した。この合金は室温で時効が速やかに進行するため、測定のたび毎に熱処理と測定を連続かつ迅速に行なう必要があった。

時効処理は主として、100°, 150°, 175°, 250°C で行ない、250°C 以下の時効は油浴中、

290°C時効は塩浴中で行なった。

硬度はマイクロ・ピッカース硬度計 (荷重 100 g) を用いて測定した。

試片の電解研磨は、過塩素酸 (1), エチル・アルコール (5) の電解液中で電圧 12 V の下で行ない、別に化学腐蝕液を用いることなしに光学顕微鏡により組織を観察することができた。

電子顕微鏡用の薄膜は、粗研磨、仕上げ研磨とも、上記電解研磨液中で window method によって作製した。電解研磨の際には、温度上昇を極力避けるために水冷電解槽中で研磨した。時間は約 20 分間を要した。

電子顕微鏡は日立製 HU-11 B 型で、加速電圧 100 kV 下で直接観察を行なった。また、薄膜試料を電子顕微鏡内で加熱時効し、析出の進行状況を連続的に観察する実験も行なったがその際の温度制御範囲は $\pm 30^\circ\text{C}$ であった。

3. 実験結果

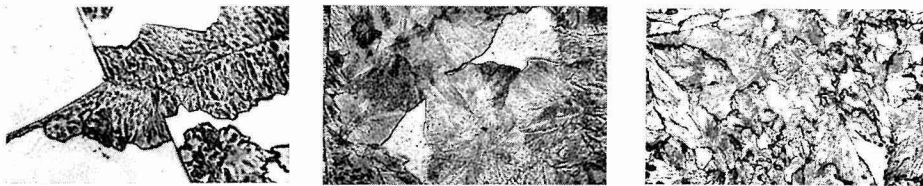
3.1 光学顕微鏡組織

150°C 時効では、最初粒内に点状析出物ができてくるが、後には進行してきた粒界反応 (Grain Boundary Reaction, 以下 G.B.R. と略す) によって覆われししまう。G.B.R. は進行してお互いに接合しそこを新たな粒界として再反応を繰り返すことが観察された (Photo 1 (a)~(c))。

時効温度が低いと G.B.R. は全面を覆うことができ、そのような温度 ($100^\circ\sim 200^\circ\text{C}$) における時効では、150°C 時効と同様な形態を呈した。

一方、粒内析出が優勢な 250°C 時効では、初期にやはり点状析出物が現われ、これがしだいに粒状化し (Photo 2 (a)), 次に方向性のある片状析出物がみられ (Photo 2 (b)), これがまわりの析出物を食いながら成長した (Photo 2 (c))。

次に、平衡相として f.c.c. の二相 (α, α_1) に分離する 290°C 時効の結果を記す。この温度

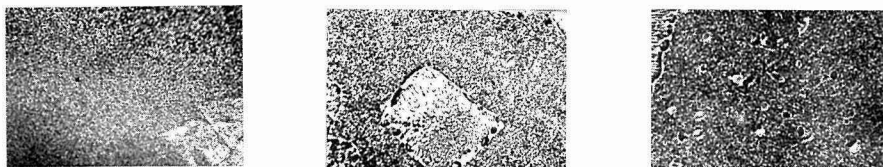


(a) Aged for 24 min.

(b) Aged for 1 hr.

(c) Aged for 6 hrs.

Photo. 1 (a), (b), (c). Optical micrograph after ageing at 150°C. ($\times 220$)

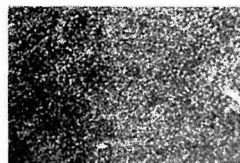


(a) Aged for 1 hr.

(b) Aged for 40 hrs.

(c) Aged for 100 hrs.

Photo. 2 (a), (b), (c). Optical micrograph after ageing at 250°C. ($\times 450$)



Aged for 10 min.

Photo. 3. Optical micrograph after ageing at 290°C. ($\times 450$)

でも粒内に粒状析出物が現われ、その組織 (Photo 3) は 250°C 時効のそれに非常によく類似している。Al-Zn 二元系の状態図¹⁰⁾ (Fig. 1) から、この温度で現われる粒状析出物は α_1 相に対応するものと思われる。275°C 以下の時効温度で中間相 α' がより高温で安定な α_1 相に対応することが報告されている^{11), 12)}。Photo 2 (a) と Photo 3 の類似性は 250°C 時効で認められた粒析出物が α' 相であることを示唆している。

粒界反応: G.B.R. の時間的変化を Fig. 2 に示す。ここで G.B.R. 量は顕微鏡の全視野に対して G.B.R. 領域の占める割合で表わす。250°C, 150°C 時効とも、数分後には、粒界に既に G.B.R. が存在し、これが 150°C では約 1 時間後、100% に達し、250°C ではおよそ 40% ぐらいの析出量で粒内への G.B.R. の進行は停止した。

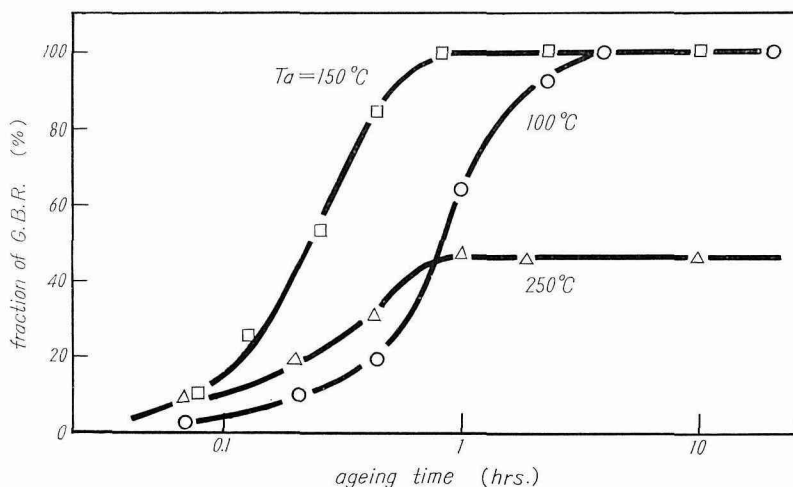


Fig. 2. Isothermal curves for grain boundary reaction in Al-40 wt. % Zn alloy.

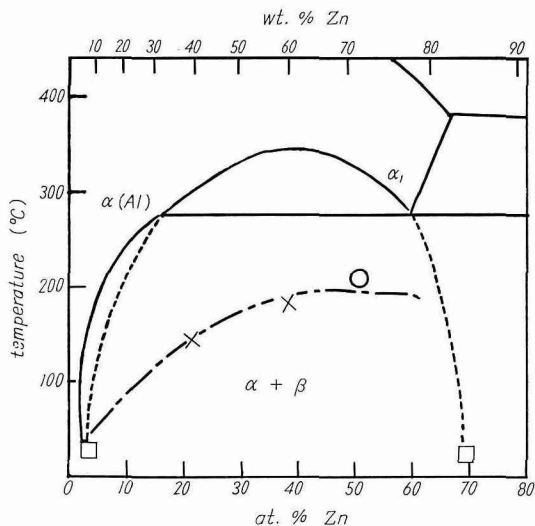


Fig. 1. Al-Zn phase diagram and metastable solubility curves for G-P zones.

- — — By G. Borelius¹⁸⁾
- — — — By V. Gerold et al.¹¹⁾
- — — — By A. A. Johnson et al.¹⁷⁾
- × — — — By present work

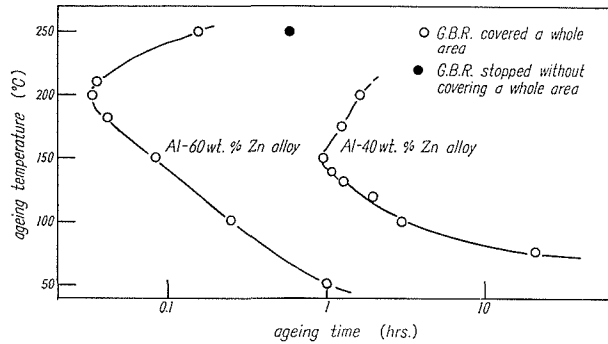


Fig. 3. The time grain boundary reaction finished versus ageing temperature curves for Al-40 wt. % Zn and Al-60 wt. % Zn alloys.

Al-40% Zn 合金では 200°C, Al-60% Zn 合金では 250°C の時効温度までは, G.B.R. が全面を覆うことが観察された。

次に, G.B.R. が 100% になるまでの時間を各時効温度についてプロットしたのが Fig. 3 である。Al-40% Zn 合金では約 145°C, Al-60% Zn 合金では約 200°C 時効の時, 最も成長が速かった。

3.2 硬度測定結果

粒内と G.B.R. 領域の代表的な硬度曲線を Fig. 4 に示す。粒内に注目すれば, 250°C 時効では初めから急速に軟化し, 2 時間程度で, G.B.R. 領域とほぼ等しい硬度になった。G.B.R. は既述のように β 相であるから, これ以降の時効では粒内にもかなり β 相が析出していることが推定され, 実際に後で示すように電子顕微鏡による観察結果からも確認された。

一方, 低温では高温時効と異なり, むしろ時効硬化の傾向がみられる (Fig. 5, 6)。この時効硬化と軟化の境界温度は, 各温度で Al-40% Zn 合金では 8 分間, Al-60% Zn 合金では 30

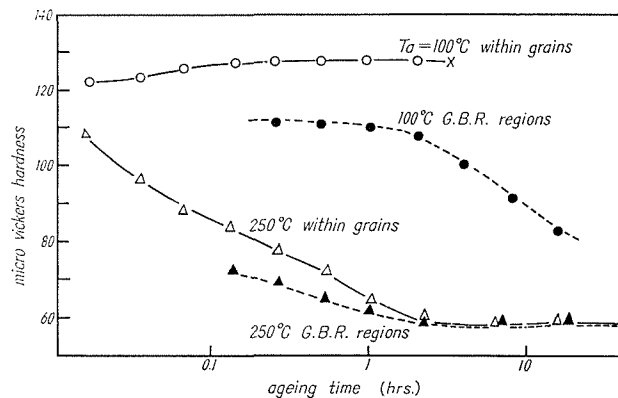


Fig. 4. Age-hardening curves for general precipitation within grains and for grain boundary reaction regions in Al-40 wt. % Zn alloy.

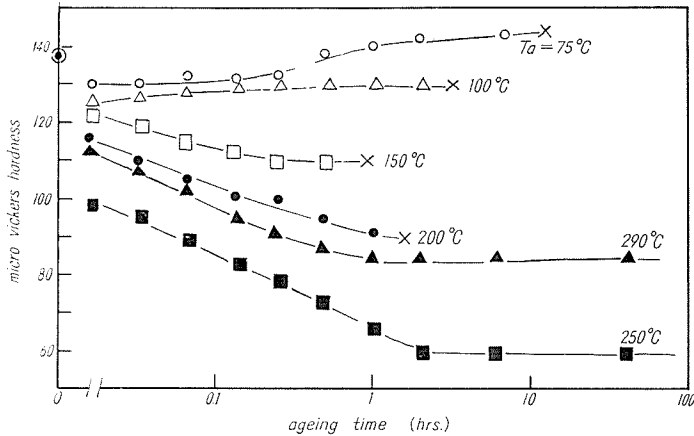


Fig. 5. Age-hardening curves for general precipitation within grains in Al-40 wt. % Zn alloy.

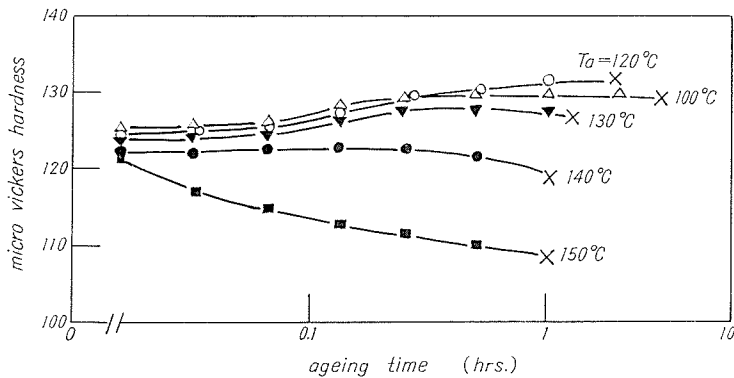


Fig. 6. Age-hardening curves for general precipitation within grains in Al-40 wt. % Zn alloy.

秒間時効して得られる等時間時効曲線 (Fig. 7) から、それぞれ約 140°C, 約 185°C であった。

3.3 X 線回折の結果

X 線回折は Debye-scherrer 法により Al-40 %Zn 合金の 100°C, 150°C, 250°C および 290°C 時効での析出相を確認するに止めた。

100°C, 150°C 時効とも初期に過蝕と固溶体 (α) の各回折線の近傍に Satellite がみられた。150°C ではとくに (311) 線の高角度側に 2 分間時効で既に鮮明な line がみられた。一方、平衡相 β の回折線は 4 分間程度で現われ、1 時間後には back ground の全ての散漫散乱が消滅し、完全に α 相と β 相のみからなっていた。これは G.B.R. が全面を覆った時間とほぼ一致していた。250°C 時効では 150°C 時効に比べ中間相の回折線は早く、しかもはっきりと観察出来た。f.c.c. 中間相 (α') は 9 分間で現出し、その強度はしだいに強くなり、長時間にわたって存続し、120 時間時効したものでもその回折線を見る事が出来た。290°C 時効では 30 分間程度で完全に α 相と α_1 相に分離した回折線がみられ、二相分離状態が焼入後も保たれてい

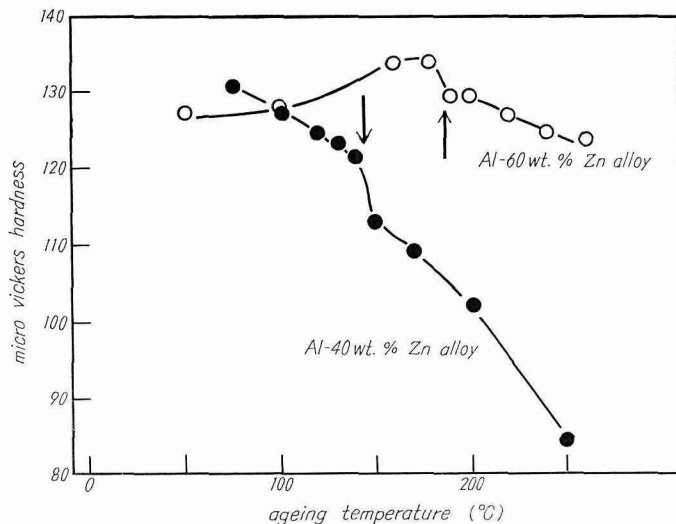


Fig. 7. Isochronal age-hardening curves for Al-40 wt. % Zn alloy aged for 8 min. and Al-60 wt. % Zn alloy aged for 30 sec. at each temperature.

ることが判明した。

3.4 電子顕微鏡による組織の観察

電子顕微鏡による組織観察は Al-40% Zn 合金についてのみ行なった。

溶体化処理直後の焼入組織の特長として、直径約 1000 Å の焼入転位環がみられる (Photo 4)。従来報告されているような helical 転位は観察出来なかった。Nicholson ら¹³⁾ は Zn 濃度が 30 wt. % 以上でないと helical 転位が存在しないとしている。しかし、Krishna Rao ら⁷⁾ は 25 wt. % でも helical 転位を観察している。これは、焼入温度や速度の違い、さらに電解研磨液の温度の違いによるものと思われる。本合金のような高濃度合金では、焼入中の空孔は、空孔との結合エネルギーの強い Zn 原子に捕えられ動き難く、極めて小範囲の空孔集合体しか出来ないことが考えられる。

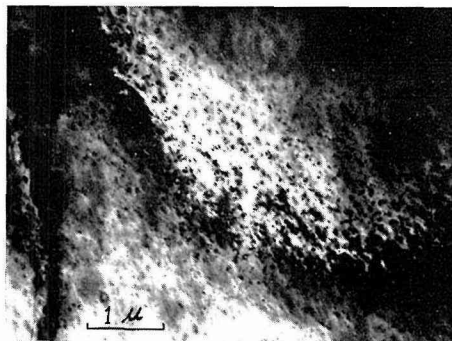


Photo 4. Electron micrograph of as-quenched structure of Al-40 wt. % Zn alloy.

この焼入転位環は 100°C で 8 分間、175°C で 2 分間時効した試片でも残存していた。

3.4.1 等時間時効組織

Fig. 7 に対応し、8 分間 100°, 125°, 150°, 175° および 250°C で時効した試料について、その析出状態を透過電子顕微鏡により直接観察した。

Photo 5 に 125°C で 8 分間時効した試料の電子回折模様を示す。ここでは母格子からの斑

点のみが見られ、各斑点の囲りに入射点と斑点を結ぶ方向に扇状に広がった“ぼけ”が認められる。このような“ぼけ”は歪をともなった球状に近い G-P 層が存在することを示している。この時の電子顕鏡微組織写真は Photo 6 で一見格子状模様を呈して変調構造の存在を思わしめるが、小さな粒子(径 $30\sim 50 \text{ \AA}$) が多少方向性をもって分布しているためかかる様相

を呈したものと考えられる。100°C 時効においても同じような電子回折模様と組織写真が得られた。

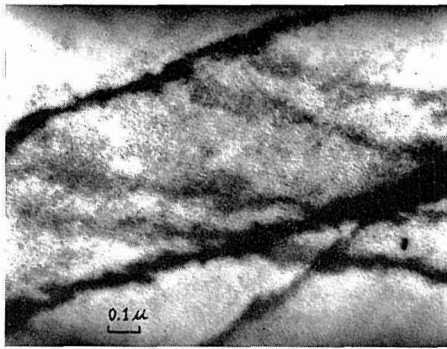


Photo. 6. Electron micrograph after ageing for 8 min. at 125°C. Al-40 wt. % Zn alloy.

れた streaks は、 α'_R 相の厚みが非常に薄いことを示している。

250°C で2分間時効した試料の電子回折写真を Photo 8 (b) に示す。Bragg 反射からはずれた $\{200\}$ 斑点 (写真では A, B) のまわりに $\langle 110 \rangle$ 方向に4個の satellites がみられる。これは逆格子空間では母格子の $\{200\}$ 斑点から若干ずれた位置に4つの $\langle 111 \rangle$ 方向に延びた streaks が存在することを示す (Fig. 8)。このような streaks は Al-Ag 合金に於ける γ'

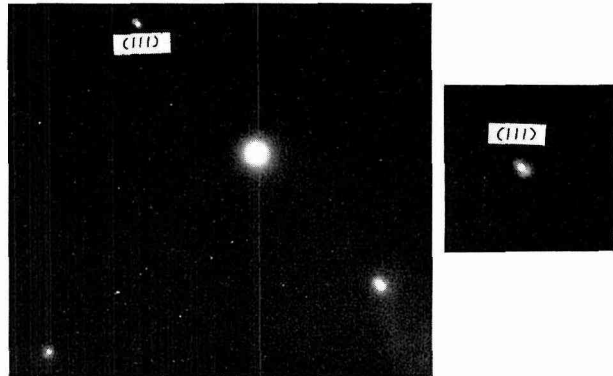


Photo. 5. Electron diffraction pattern after ageing for 8 min. at 125°C. Same specimen as Photo. 6.

150° および 175°C で時効した試料では、Photo 7 に示すように、扇状の“ぼけ”は消滅し、しばしば $\{220\}$ 斑点に $\langle 111 \rangle$ 方向に伸びた streaks が観察された。この試料の組織写真は、Photo 9 (a) に示すように、はっきりと $\{111\}$ に平行な板状析出物を示しており、形状、大きさの点から α'_R 相と推定される。 α'_R 相による回折斑点は母格子のそれに非常に近く、それらを分離観察することは難しかった。なお $\{220\}$ 斑点に見ら



Photo. 7. Electron diffraction pattern after ageing for 8 min. at 175°C. Al-40 wt. % Zn alloy. Same specimen as Photo. 9.

相(六方晶)析出の際にもみられており、現在の場合には4個の $\{111\}$ 面に平行な、面状欠陥を含む β 相による可能性が強い。しかし、 α' あるいは α'_R が析出してかかる streaksを生ずる可能性もある。また(220)斑点(C)が $[110]$ 方向に2つの斑点に分離しているのがみられる。これは母格子と僅かに格子定数の異なった α'_R 相によるものと考えられる。このとき電子顕微鏡写真はPhoto 8(a)に示すように $\{111\}$ 面に平行な板状析出物と、ところどころに濃いコントラストの粒子が点在することを示している。板状析出物は α'_R 相、黒い粒子は β 相と考えられる。250°Cで8分間時効した試料の組織ではPhoto 8(c)に示すように間隔は粗大化しているが α'_R 相あるいは α' 相と、多量の β 相(写真中矢印)が分布していることが判った。

3.4.2 250°C 等温時効

前記したように、200°C以下の時効では短時間の中にG.B.R.が大量に生ずるため、長時間にわたって粒内析出を追うことは最終的な薄膜作成の点から困難であった。そのため、ここでは粒内析出が優勢に進行する250°C時効の結果のみを述べることにする。

Photo 8(a)で既に示したように最初(2分間)全面に規則的な板状析出物 α'_R と、ところどころに β 相が点在していた。この板状析出物はその方位関係を維持しながら、長さ、間隔を増していく(Photo 8(c), (d))。その間、 α'_R あるいは α' 相から β 相への移行は板状 α'_R , α' 析出物の一端に β 相の核が形成され、これが周辺の α'_R , α' 相を吸収、粗大化してゆくことが判る(Photo 8(c)の矢印)。このようにしてこれまでの規則的配列はくずれ、生じた β 相は粒状化する傾向にあった(Photo 8(e))。なお、各時間での板状析出物の間隔は2, 8, 30分, 3時間でそれぞれ 6.3×10^2 , 7.5×10^2 , 1.79×10^3 , $4.7 \times 10^3 \text{ \AA}$ であった。

以上の結果は、bulkの試料を時効した際の間相から平衡相 β への移行は、中間相全体がそのまま β 相に移行するのではなく、中間相の一部に β 相の核が生じ、それが中間相を食いながら成長してゆくことを示している。

3.4.5 電子顕微鏡中での薄膜試料の加熱時効

この実験では種々の析出状態のbulk試験片から得た薄膜を、電子顕微鏡内で加熱時効し、その後の析出の進行形態を連続的に観察したものである。加熱温度として、G.B.R.をなるべく避ける場合には245°C、粒内析出とG.B.R.を同時に注目する場合には170°および110°Cを採用した。

170°C 時効: 予め175°Cで8分間時効した試料の薄膜を170°Cに昇温、加熱した結果を

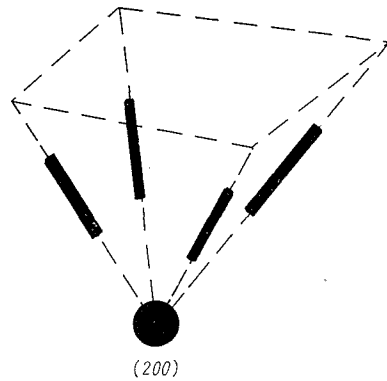


Fig. 8. Reciprocal space near the f.c.c. matrix spot (200). The $\{10\bar{1}1\}$ streaks of each of four precipitate orientations are displaced from the matrix (200) spot in the $\langle 111 \rangle$ directions¹⁴⁾.

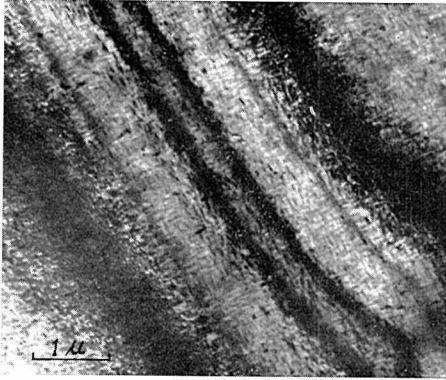


Photo. 8 (a). Electron micrograph after ageing for 2 min. at 250°C.

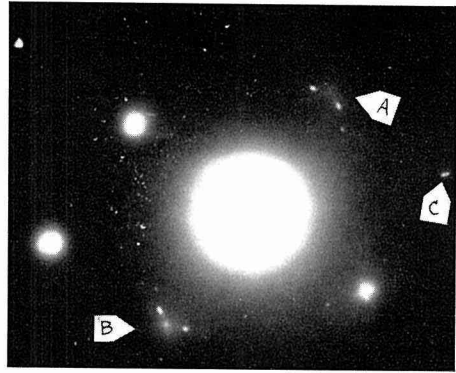


Photo. 8 (b). Electron diffraction pattern from same area as Photo. 8 (a).

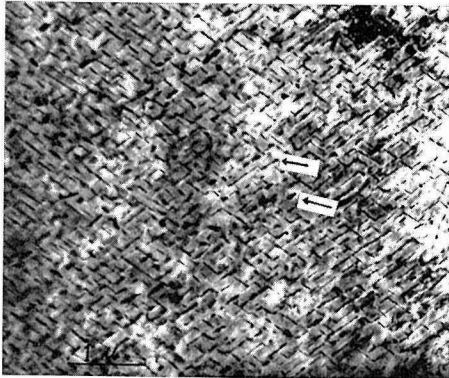


Photo. 8 (c). Aged for 8 min. at 250°C

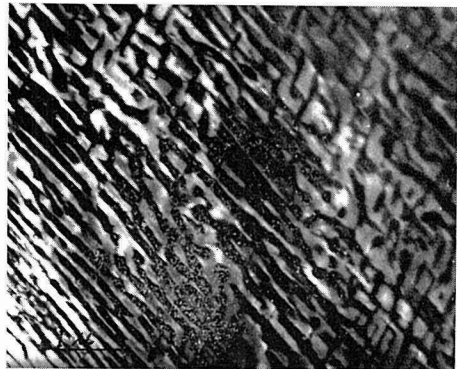


Photo. 8 (d). Aged for 30 min. at 250°C

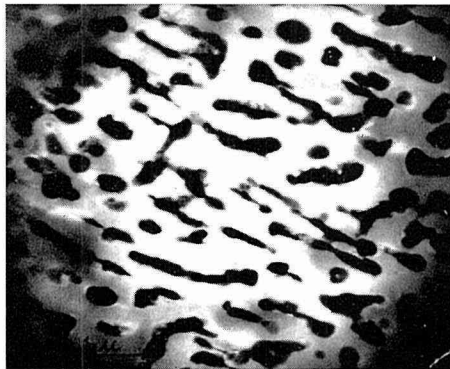


Photo. 8 (e). Aged for 3 hrs. at 250°C.

Photo. 8 (a)~(e). Precipitation at 250°C ageing.

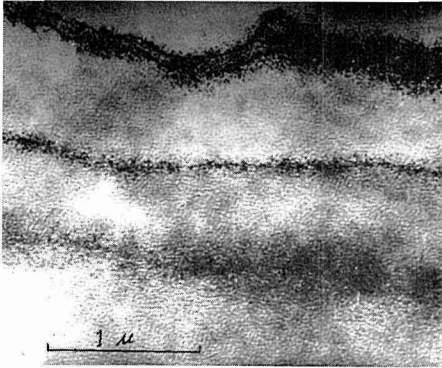


Photo. 9 (a). Electron micrograph after ageing for 8 min. at 175°C in a bulk specimen.

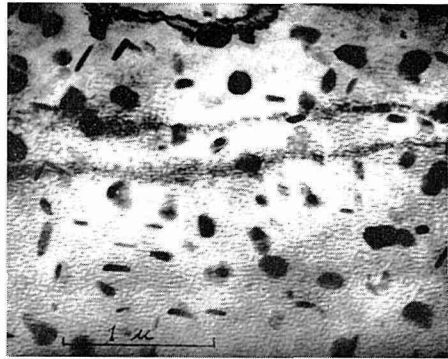


Photo. 9 (b). Same area as. Photo 9 (a). Aged for 20 min. at 170°C in an electron microscope.

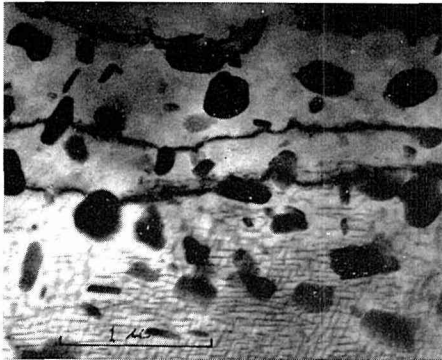


Photo. 9 (c). Same area as Photo 9 (a). Aged for 34 min. at 170°C in an electron microscope.

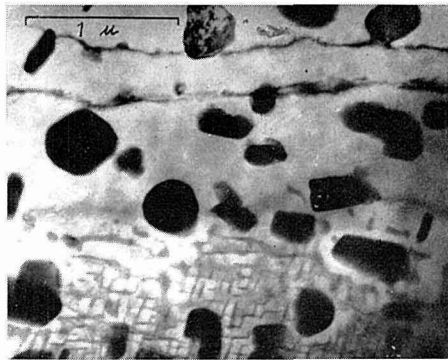


Photo. 9 (d). Same area as Photo. 9 (a). Aged for 50 min. at 170°C in an electron microscope.

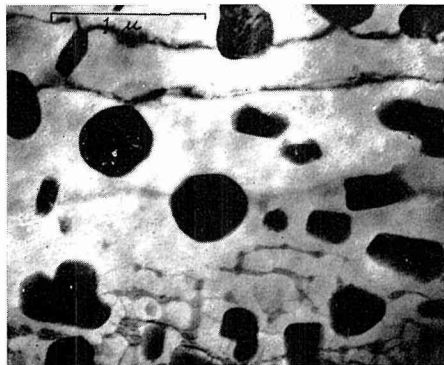


Photo. 9 (e). Same area as Photo. 9 (a). Aged for 1.5 hrs. at 170°C in an electron microscope.

Photo. 9 (a)~(e). Ageing of thin foil at 170°C in an electron microscope. The thin foil was prepared from a bulk specimen aged for 8 min. at 175°C.

Photo 9 (a)~(e) に示した。試料面は $\{110\}$ 面で、写真上方に試料の端があり、下方に向って厚さは増加している。

昇温前の組織 Photo 9 (a) は前記したように平板状の G-P 層か薄い α'_R 相が $\{111\}$ 面に平行に形成している。しかし、大きさ、形状の点からおそらくこれらは大部分 α'_R 相の可能性が強い。加熱開始とともに粒内での規則状析出物は bulk 試料の時効の場合と同様に成長するが、これとは別に試料表面に析出物が現われる (Photo 9 (b))。これらの中には比較的方向性を有する $\{111\}$ 面にやや平行なものも見られる。これらは地にみられる規則状析出物を吸収しながら粗大化してゆく (Photo 8 (c), (d), (e))。表面に出来た析出物は制限視野回析の結果から β 相であることが判明した。このような表面における析出物の核形成については、Al-Cu 合金薄膜の加熱実験でも報告されている^{15),16)}。

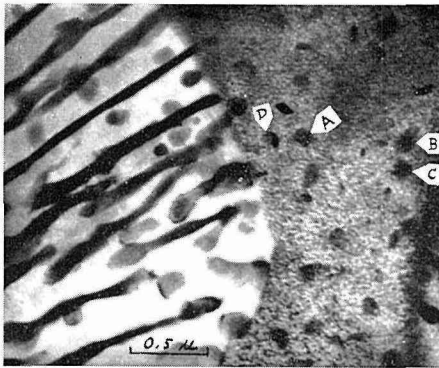


Photo. 10 (a). Aged for 18 min. at 170°C in an electron microscope.

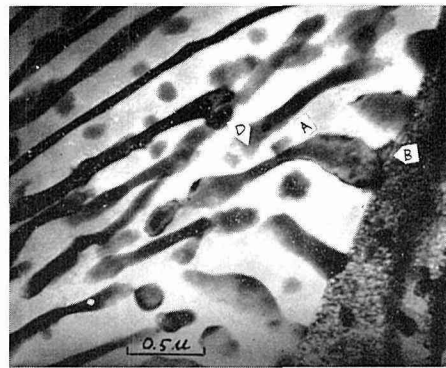


Photo. 10 (b). Aged for 19 min. at 170°C in an electron microscope. Same area as Photo. 10 (a).



Photo. 10 (c). Aged for 21 min. at 170°C in an electron microscope. Same area as Photo. 10 (a).

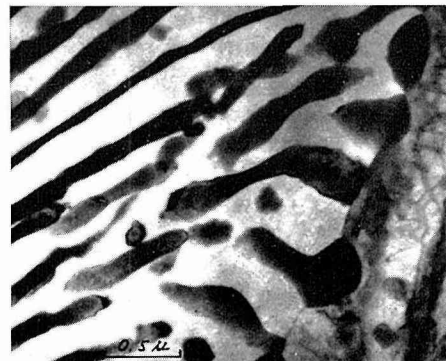


Photo. 10 (d). Aged for 42 min. at 170°C in an electron microscope. Same area as Photo. 10 (a).

Photo. 10 (a)~(d). Grain boundary reaction during ageing of thin foil at 170°C in an electron microscope. The thin foil was prepared from a bulk specimen aged for 8 min. at 175°C.

地における規則的な板状析出物はしだいに成長するが、最終的には β 相に吸収されて消滅する。これらの消滅は試料の薄い部分(写真上方)では厚い部分に比べてより速やかである。これは、薄膜の場合には溶質原子の表面拡散が強く影響するためと考えられる。Photo 9 (d), (e) では試料の厚い部分に規則的な板状析出物がおも残存しているが、しだいに規則性がくずれ、消滅した部分に転位線が現われ、それにそって β 相の析出しているのが観察される(Photo 9 (e)の下方)。この転位は板状析出物が消滅した段階で初めてみられた。これは析出が進行し、整合性が破れて出来た析出物界面の転位が析出物の消滅の際に残されたものと考えられる。

以上は粒内析出の例であるが、次に G.B.R. の進行を観察した例を(Photo 10 (a)~(d))に示してある。G.B.R. は先ず写真の左方にある結晶粒界から出発し、写真にある地の板状析出物を吸収しながら急速に進行した(Photo 10 (a))。一方、粒内試料表面に出来た β 相はそのまま層間にとり残される(Photo 10 (a), (b)の A)か、または G.B.R. に併合される(Photo 10 (a), (b)の B, C)。G.B.R. 中の層状 β 相として発達し他表面に達しているものもある(Photo 10 (b)の D)。とり残された析出物は G.B.R. 中の β 相と反対側の試料面に析出しているものと思われる、層状 β 相は非常に薄いことが判る。なお、層間にとり残された β 相も最終的には層状 β 相に吸収され、消滅する。加熱後急速に進行してきた G.B.R. はおよそ 20 分後には速度も鈍り、停止するとともにその境界に denuded zone が生じた(Photo 10 (c))。その後は層状 β 相の先端部のみが、粒内の析出物を再溶解、吸収し、粒内に向かって成長した(Photo 10 (d))。ここでもやはり、板状粒内析出粒子が消滅した後に転位線が観察される。著者らが観察した範囲では G.B.R. は常は膜厚の厚い部分にある粒界から進行し、試料端に近い薄い部分の粒界から出発することはなかった。

245°C 時効: 250°C で 2 分間時効した試料の薄膜を 245°C で加熱時効した。この場合には初めから既に α'_R 相が形成しており、そのため bulk 試料を時効した場合と同様に β 相が粒内の板状析出物の個所に析出し、成長していくことが観察された。また、一部表面に核形成し成長してゆく β 相もみられた。

160°C で 8 分間時効した試料の薄腹についても 110°C で加熱時効したが、170°C で時効した場合と似たような結果が得られている。

これらの加熱実験で、Photo 11 のように試料のへりや、表面の step の部分から β 相が発達し表面に広がっているのがしばしば観察された。



Photo. 11. Preferential precipitation of precipitates on the surface from the foil edge. Aged for 3.5 hrs. at 110°C in an electron microscope. Thin foil was prepared from an as-quenched specimen.

4. 考察および結論

4.1 等時間時効の結果について

本合金を各温度で時効した際の硬度変化を測定したところ、Al-40% Zn 合金では約 140°C、Al-60% Zn 合金では約 185°C を境として不連続性が認められた。Johnson ら¹⁷⁾ は時効による降伏強度の変化を測定し、これと似たような結果を得ている。彼らはこの境界温度を G-P 層の存在し得る上限温度と考えている。我々の実験結果も、Fig. 1 に示すように、彼らの結果と同様に Borelius¹⁸⁾ によって得られた G-P 層の溶解度限曲線とよく合致している。この点に関して、現在の各温度で時効した試料の電子顕微鏡による組織観察の結果では、次のようになった。125°、100°C で 8 分間時効した試料ではほぼ球状 G-P 層がみられ、150°、175°C で 8 分間時効した試料では、既に方向性をもつ扁平な α'_R がみとめられた。Al-Zn 合金の時効強度に寄与する因子としては G-P 層が主であって、中間相はほとんど強化に寄与しないことが Price ら¹⁹⁾ により報告されている。したがって、硬度および電子顕微鏡観察から得られた結果から、この境界温度は G-P 層の溶解度限温度であると云える。また、境界温度以下では Merz ら¹⁾ の報告するように、G-P 層を経た析出機構が存在し、これより高温ではかなり初期状態から α 相中に α'_R 相が析出するものと考えられる。

4.2 α'_R 相 \rightarrow α' 相 \rightarrow β 相の移行過程

Bulk の試料について α'_R , α' 相から β 相への移行過程を観察した結果、次のことが判明した。まず β 相は板状 α'_R , α' 相の一端に核形成し、それを浸蝕、溶質原子を吸収しながら大きく成長する。あるものは α'_R , α' 相に沿って成長し、あるものは α'_R , α' 相の一部で粒状に成長し、 α'_R , α' 相の他の部分は母格子に溶解、消滅していた。

また、 α'_R 相を含む薄膜試料を電子顕微鏡中で加熱時効した場合にも同様の過程がみられたが、その他に薄膜表面や転位線へ β 相が直接析出するのがしばしばみられた。一般に β 相は、異相境界、結晶粒界、結晶表面、転位線といったいわゆる結晶における欠陥にのみ形成することが結論される。

また、 α'_R を含むと思われる薄膜試料を 170°C で加熱時効し、その成長過程を連続的に観察した。最初、 α'_R の板状析出物はそれらの大きさと間隔が大きくなり、あるところで α' 相に移行しているものと思われるが、 $\alpha' \rightarrow \beta$ に見られたようなはっきりした移行を組織上みとめることは出来なかった。このことは、 α'_R 相から α' 相への移行がそのまま α'_R の格子が α' に変化して行なわれたためと解せられる。Merz ら¹⁾ および Simerska ら³⁾ は X 線の研究に基づいて、扁平状 G-P 層が成長し、{111} 整合面を除く G-P 層と母格子の間の整合が破れてくると α'_R 相に移行し、更に成長して {111} 面での整合も失われると α' 相に変化すると考えている。このような移行が生じている場合にははっきりした組織上の変化はないはずで、現在の観察結果も α'_R 相から α' 相の移行へについてこのことをうらざけているものと解せられる。

一方、 α'_R , α' 相から β 相への移行は、そのまま α' 相の格子が β 相に変わるような形態ではなくある程度拡散を必要とする核形成、成長の過程をたどる。なお、 α'_R 相から初期に形成する β 相は Photo 8 (b) の電子回折模様に見われた Streaks から、かなり $\{111\}$ 面に平行な面状欠陥を含んでおり、完全な h.c.p. 結晶ではなかった。

4.3 粒界反応析出 (G.B.R.)

G.B.R. が 100% 進行するに要する時間は Al-40% Zn 合金では 145°C 時効、Al-60% Zn 合金では 200°C 時効の時最短となり、各時効温度によって変化した。両合金について、G.B.R. が 50% 進行するまでの時間を各時効温度の逆数に対してプロットした結果、それぞれ 145°C または 200°C 以下では直線関係が成立した。このことから Arrhenius の関係式を使い、G.B.R. の進行のための活性化エネルギー値として Al-40% Zn 合金では約 8000 cal/mol、Al-60% Zn 合金では約 7000 cal/mol が得られた。

また、G.B.R. が最も速く進行する温度 (Al-40% Zn 合金では 145°C、Al-60% Zn 合金では 200°C) と先に得られた G-P 層の溶解度限 (Al-40% Zn 合金では 140°C、Al-60% Zn 合金では 185°C) は大体似通っている。そこで G.B.R. の進行速度を、共存する粒内析出との比較によって検討することができよう。すなわち、粒内析出の段階では、より安定な中間相が存在する場合に較べ、G.B.R. の進行は速いことが考えられる。G-P 層の溶解度限の温度以下での時効では、G.B.R. は粒内にあるより不安定な G-P 層を再溶解、吸収し、時効温度が高いほど、拡散速度の上昇によって速かに進行してゆく。一方、G-P 層の溶解度限の温度以上では α'_R 相がごく初期に形成し、高温ほど比較的安定な中間相が速く形成されるため、G.B.R. の進行に対する駆動力は減少していると考えられる。これらの結果、G.B.R. の進行速度は G-P 層が形成される上限温度、すなわち、その溶解度限近傍の温度で最大となるであろう。

参 考 文 献

- 1) Merz, W. and Gerold, V.: Z. Metallkde., 57, (1966), p. 607.
- 2) Graf, R and Lenormand, M.: Comptes Rendus, 259 (1964), p. 3494.
- 3) Simerska, M and Synecék, V.: Acta. Met, 15 (1967), p. 228.
- 4) 渡辺亮治・泉 総一・幸田成康: 日本金属学会誌, 20 (1956), p. 707.
- 5) Graf, R. and Genty, B.: Comptes Rendus, 251 (1960), p. 2517.
- 6) Richards, G. L. and Garwood, R. D.: J. Inst. Metals, 93 (1964-65), p. 394.
- 7) Krishna Rao, K. and Herman, H.: ibid., 94 (1966), p. 420.
- 8) Kelly, A. and Nicholson, R. B.: Progress in Material Science, Vol. X (1963), No. 3, p. 149 (Pergamon Press).
- 9) Murakami, Y. Kawano, O. and Tamura, H.: Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., 25 (1963), p. 303.
- 10) Hansen, M.: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed. (1958), p. 149 (McGraw-Hill Book Co.).
- 11) Gerold, V. and Schweizer, W.: Z. Metallkde., 52 (1961), p. 671.
- 12) Larsson, L. E.: Acta Met., 15 (1967), p. 35.
- 13) Nicholson, R. B., Thomas, G. T. and Nutting, J.: J. Inst. Metals, 87 (1958-89), p. 429.
- 14) Hirsch, P. B., Howie, A., Nicholson, R. B. and Pashley, D. W.: Electron Microscopy of Thin Crystals (1965), p. 323 (Butterworths).

- 15) Thomas, G. and Whelan, M. J.: *Phil. Mag.*, 6 (1961), p. 1103.
- 16) 根本 実・幸田成康: *日本金属学会誌*, 27 (1963), No. 12, p. 599.
- 17) Johnson, A. A., Hughes, E. J. and Barton, P. W.: *J. Inst. Metals*, 94 (1966), p. 186.
- 18) Borelius, G.: *J. Metals*, 3 (1951), p. 477.
- 19) Price, R. J. and Kelly, A.: *Acta Met.* 12 (1964), p. 159.