

## ピーク時効したZn/Mgの異なるAl-Zn-Mg合金における 時効析出組織と機械的性質

李 昇原\*・渡邊 克己\*\*・松田 健二\*・西村 克彦\*・布村 紀男\*\*\*  
戸田 裕之\*\*\*\*・平山 恭介\*\*\*\*・清水 一行\*\*\*\*・高 紅叶\*\*\*\*  
山口 正剛\*\*\*\*\*・海老原 健一\*\*\*\*\*・板倉 充洋\*\*\*\*\*・都留 智仁\*\*\*\*\*  
吉田 朋夫\*\*\*\*\*・村上 哲\*\*\*\*\*・池野 進\*\*\*\*\*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 67, No. 5 (2017), 162-167  
© 2017 The Japan Institute of Light Metals

### Precipitation structure and mechanical properties on peak-aged Al-Zn-Mg alloys including different with some Zn/Mg ratios

Seungwon LEE\*, Katsumi WATANABE\*\*, Kenji MATSUDA\*, Katsuhiko NISHIMURA\*, Norio NUMOMURA\*\*\*  
Hiroyuki TODA\*\*\*\*, Kyosuke HIRAYAMA\*\*\*\*, Kazuyuki SHIMIZU\*\*\*\*, Hongye GAO\*\*\*\*  
Masatake YAMAGUCHI\*\*\*\*\*, Kenichi EBIHARA\*\*\*\*\*, Mitsuhiro ITAKURA\*\*\*\*\*, Tomohito TSURU\*\*\*\*\*,  
Tomoo YOSHIDA\*\*\*\*\*, Satoshi MURAKAMI\*\*\*\*\*, and Susumu IKENO\*\*\*\*\*

Al-Zn-Mg alloys with different ratios of Zn/Mg have been investigated to understand the influence of the Zn/Mg ratios on age-hardening, microstructures and precipitates. Alloys containing higher ratios of Zn to Mg revealed higher peak hardness, ultimate tensile strengths, 0.2% proof stresses and higher number densities of precipitates per unit area. A square shaped T'-phase has been observed in the matrices of low Zn/Mg ratio alloys aged at 423 K with the aid of transmission electron microscope (TEM) images and its selected area electron diffraction (SAED) patterns, while SAED patterns of  $\eta'$  and/or  $\eta$ -phase have been detected in high Zn/Mg ratio alloys. When aging temperature is lowered to 393 K,  $\eta'/\eta$ -phase have been again observed in the matrix, though no T'-phase was detected in low Zn/Mg ratio alloys. The aging condition in the present work has turned out to be on over aged condition for low Zn/Mg ratio alloys with coarse precipitates of T'-phase in the matrix, because those alloys attained lower peak hardness, tensile strength and higher elongation than high Zn/Mg ratio alloys which have fine  $\eta'/\eta$ -phase.

(Received June 24, 2016 Accepted October 16, 2016)

**Keywords:** aluminum-zinc-magnesium alloy; age-hardening; Zn/Mg ratio; precipitation; transmission electron microscopy

#### 1. 緒 言

高強度アルミニウム合金として知られているAl-Zn-Mg(-Cu)系合金は、析出強化によって高い強度が得られる時効硬化型アルミニウム合金である<sup>1)</sup>。本系合金は平衡状態図に従い、 $\alpha+\eta$  (MgZn<sub>2</sub>)、 $\alpha+T$  (Mg<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> または (Al, Zn)<sub>49</sub>Mg<sub>32</sub>) の2相領域もしくは $\alpha+\eta+T$ の3相領域に

属し、相分解過程では過飽和固溶体から2種類のGPゾーン、 $\eta'$ 相あるいはT'相が析出すると報告されている<sup>2)~4)</sup>。本系合金の強化機構は主として $\eta'$ 相による析出強化であると報告されており<sup>5)</sup>、T'相(体心立方格子、 $a=1.420$  nm)もまた本系合金の強度を増加させる相として注目されている<sup>6)~8)</sup>。本系合金ではGPゾーンから $\eta'$ 相(Mg<sub>2</sub>Zn<sub>5-x</sub>Al<sub>2+x</sub>, 六方晶、 $a=0.496$  nm,  $c=1.402$  nm)を経て $\eta$ 相(六方晶、 $a=0.521$  nm,

\* 富山大学大学院理工学研究部 (〒930-8555 富山県富山市五福3190) Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama (3190 Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555) E-mail: matsuda@eng.u-toyama.ac.jp

\*\* 富山大学大学院理工学教育部 (富山市) [現在: 八尾キタノ製作(株)] Graduate School of Science and Engineering for Education, University of Toyama (Toyama-shi, Toyama) [Present: Kitano Yatsuo Seisaku, Co., Ltd.]

\*\*\* 富山大学総合情報基盤センター (富山市) University of Toyama (Toyama-shi, Toyama)

\*\*\*\* 九州大学大学院工学研究院 機械工学部門 (福岡市) Department of Mechanical Engineering in Faculty of Engineering, Kyushu University (Fukuoka-shi, Fukuoka)

\*\*\*\*\* 日本原子力研究開発機構 システム計算科学センター (茨城県) Center for Computational Science & e-Systems, Japan Atomic Energy Agency (Naka-gun, Ibaraki)

\*\*\*\*\* アイシン軽金属(株) (射水市) Aisin Keikinzoku Co., Ltd. (Imizu-shi, Toyama)

\*\*\*\*\* 富山大学名誉教授 (富山市) Prof. Emeritus, University of Toyama (Toyama-shi, Toyama)

**Table 1** Chemical composition of alloys.

|      | Zn<br>(mass%) | Mg<br>(mass%) | Zn<br>(at%) | Mg<br>(at%) | Total<br>(at%) | Zn (at%)/<br>Mg (at%) |
|------|---------------|---------------|-------------|-------------|----------------|-----------------------|
| ZM14 | 2.5           | 3.8           | 1.0         | 4.2         | 5.2            | 0.2                   |
| ZM24 | 4.2           | 3.1           | 1.8         | 3.5         | 5.3            | 0.5                   |
| ZM33 | 6.1           | 2.4           | 2.6         | 2.8         | 5.4            | 0.9                   |
| ZM42 | 7.8           | 1.6           | 3.4         | 1.9         | 5.3            | 1.8                   |
| Zn41 | 9.4           | 0.9           | 4.1         | 1.1         | 5.2            | 3.7                   |

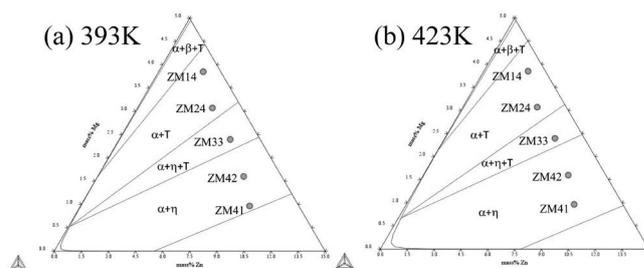
c=0.860nm) に至り T 相 (体心立方格子, a=1.416nm) へ変態する, もしくは GP ゾーンから η' を経ずに T 相, T 相に至る等, 合金組成もしくは時効温度に依存して複数の析出過程が提案されている<sup>9)~14)</sup>。

そこで本研究では, 実用 7075 アルミニウム合金に近い化学組成である Al-6.1mass% Zn-2.4mass% Mg (Al-2.6at% Zn-2.8at% Mg) 合金を中心に, Zn と Mg の総添加量が 6at% とほぼ同じで, Zn/Mg の異なる 5 つの Al-Zn-Mg 合金を作製して, 硬さ測定とピーク時効における引張試験および透過型電子顕微鏡 (TEM) によるミクロ組織観察を行い, Al-Zn-Mg 系合金の機械的性質および析出物に対する Zn/Mg の影響を調べることを目的とする。

## 2. 実験方法

試料は Zn/Mg の異なる 5 つの合金を鋳造して用いた。鋳造には 99.99%Al, 99.99%Zn, 99.9%Mg 純度の金属地金を秤量して用い, 黒鉛るつばにて大気中で溶解した。3 つの金属地金を完全に溶解した後, 溶湯を注湯温度である約 1033 K まで下げてからアルゴンガスにて 3 分間バブリングして脱ガスを行い, 5 分間静沈させた後, 約 573 K 程度に加熱した金型に注湯して室温にて凝固させた。得られた鋳塊をアルミオイルで包み, 743 K の大気炉にて 86.4ks の均質化処理を施した。各合金の化学組成を **Table 1** に示す。合金はそれぞれ ZM14 合金, ZM24 合金, ZM33 合金, ZM42 合金, ZM41 合金と称し, Z と M は Zn と Mg を, 続く数字はそれぞれ Zn と Mg の元素の濃度を at% で表す。例えば, ZM14 合金は Al-1.0at%Zn-4.2at%Mg の合金である。表中の Zn/Mg は Zn と Mg の at% での比を示している。これらの合金は Zn/Mg=0.2, 0.5, 0.9, 1.8, 3.7 となり, 便宜上, 本論文では Zn/Mg=0.25, 0.5, 1, 2, 4 と表すこととする。なお **Table 1** には記載していないが, 不純物として考えられる Cu, Si, Fe, Mn, Cr, Zr, Ti は 0.01 mass% 以下であった。**Fig. 1** には使用した各合金が Al-Zn-Mg 系 3 元平衡状態図においてどの領域に存在するかを熱力学計算ソフト (Thermo-Calc) によって計算した結果を示した。実験に使用した時効温度である 393 K と 423 K では, ZM14 と 24 合金は α+T 相, ZM33 合金は α+T+η 相, そして ZM42 と 41 合金は α+η 相領域に存在する合金であることがわかる。

均質化処理後の鋳塊から, 直径 30mmφ, 長さ 45mm の円筒形状に機械加工したピレットを作製して, 横型の熱間押出プレスにて, 幅 15mm, 厚さ 1.5mm, 長さ約 900mm の板状に押出した。押出条件は加熱温度約 678K, 押出速度 1.4mm/s にて行った。押出比は 31 である。熱間押出後, ファン空冷



**Fig. 1** Calculated isothermal section of phase diagram in Al-Zn-Mg system at (a)393 and (b) 423 K.

し, 冷間圧延により厚さ 1.0mm の板材にした。試料は 748K の大気炉にて 3.6ks の溶体化処理後, 氷水中に焼入れし, 393K または 423K のオイルバス中で所定の時間の時効処理を施した。溶体化処理後の各合金の平均結晶粒径は ZM14 が約 250μm, ZM24 は約 290μm, ZM33 は約 340μm, ZM42 は約 320μm, ZM41 は約 280μm であり, 合金ごとの平均結晶粒径に極端な差異はなかった。硬さ測定試料は, 圧延面に対してビッカース硬さ試験機 (ミットヨ HM-101) を用い, 荷重 0.98N, 保持時間 15s で測定した。熱処理から硬さ測定までの間, 試料は液体窒素に浸漬して, 室温での測定時間は平均約 5 分であった。引張試験に用いた試料は, 幅約 6.0mm, 厚さ約 0.8mm, 標点間距離約 17.5mm の平行部を持つ試験片を長手方向が圧延方向と一致するように機械加工した。溶体化処理後に所定の時効温度で最高硬さに到達する時効時間まで時効処理した試験片を, 室温にて引張試験を行った。引張試験は, 島津製 DSS-5000 インストロン型引張試験機を用いてクロスヘッド速度 1mm/min, 初期ひずみ速度 10<sup>-3</sup>/s で実施した。引張試験片の破断面は日立製 S-3500H 走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。組織観察用の試料は電解研磨法またはツイングレット法で作製した。組織観察はトプコン製 EM-002B 透過型電子顕微鏡 (TEM) を加速電圧 120kV で用いた。

## 3. 実験結果および考察

**Fig. 2** に各合金を 423K で時効した硬さ変化曲線を示す。溶体化処理直後の硬さの値は 5 つの合金でほぼ等しい値であった。Zn/Mg=1 以下の合金では ZM14 合金で顕著に見られるように時効初期に硬さの変化しない時効時間が観察され, Zn/Mg=2, 4 の ZM42 と ZM41 合金では時効直後から硬さの上昇が見られた。Zn/Mg 比が高くなるとともに最高硬さの値は上昇し, 最高硬さに達するまでの時間は短くなった。**Fig. 3** に各合金を 423K で最高硬さまで時効し, 引張試験を行った結果を示す。**Fig. 3(a)** に示すように, Zn/Mg 比が高くなるにつれて, 図中の ●印で示す最高引張強さおよび ○印で示す 0.2% 耐力は上昇する傾向が得られた。一方, **Fig. 3(b)** に示すように, 均一伸び (△印) および全伸びの値 (■印) は, Zn/Mg 比が高くなるにつれて減少する傾向が得られた。**Fig. 4** に各合金の引張破断面を SEM で観察した結果を示す。**Fig. 4(a), (b)** に示すように, Zn/Mg の低い ZM14 と ZM24 合金では粒内破断と考えられる破断面が観察され, **Fig. 4(c)** の ZM33 合金では粒界破断と, デンプルを示す粒内破断が混在しているようすが確認された。**Fig. 4(d), (e)** の Zn/Mg の高い ZM42 と ZM41 合金では粒界破断が観察された。**Fig. 5** に

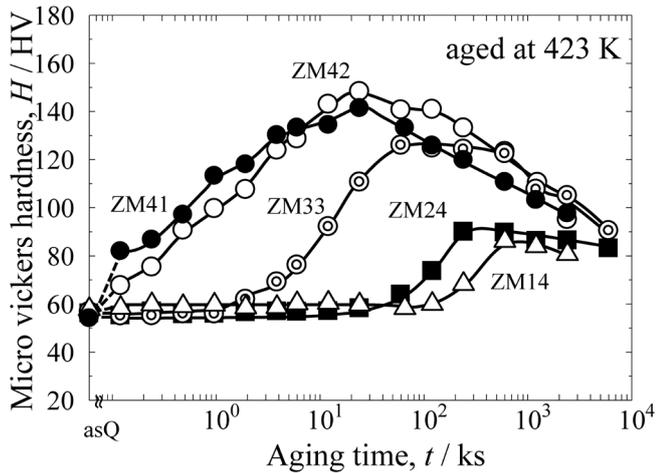


Fig. 2 Age-hardening curves of alloys aged at 423 K.

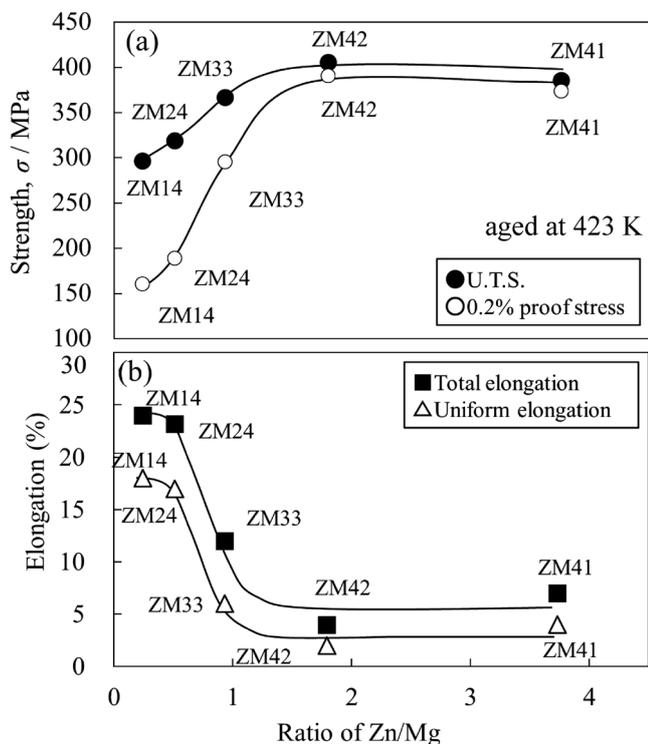


Fig. 3 Summary of tensile test for peak-aged alloys at 423 K. (a) U.T.S. and 0.2% proof stress, and (b) uniform elongation and total elongation.

423 Kで最高硬さまで時効した各合金の結晶粒内の析出状態をTEM観察した結果を示す。観察方位は母相の $\langle 100 \rangle$ Alである。Fig. 5(a)–(e)に示したTEM明視野像では、結晶粒内の析出物のサイズはZn/Mg比が高くなるにつれて微細になる傾向が観察され、かつ形態も異なるようであった。例えばFig. 5(a)中の矢印で示すように、ZM14合金では四角形状の析出物が確認され、またそのサイズは均一ではなかった。Fig. 5(b)に示すZM24合金でも、ZM14合金と同様に四角形状の析出物が観察された。Fig. 5(c)に示すように、ZM33合金では小さな四角形状の析出物も観察されたが、それに加えて棒状と粒状の析出物も観察された。棒状の析出物の長手方向は写真(c)中に①、②、③で示したように、 $\langle 100 \rangle$ Alと平行、または約 $27^\circ$ か $45^\circ$ の角度を持っていた。前報の著者

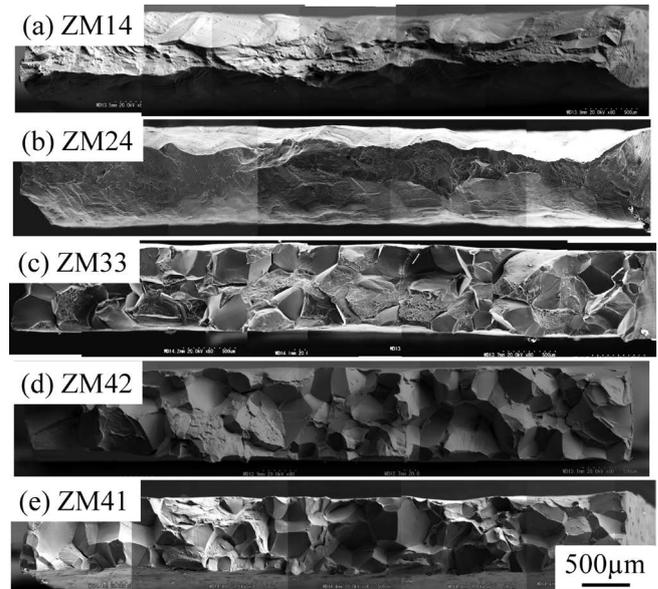


Fig. 4 SEM images of fracture surfaces obtained for alloys peak-aged at 423 K. (a) ZM14, (b) ZM24, (c) ZM33, (d) ZM42 and (e) ZM41 alloys.

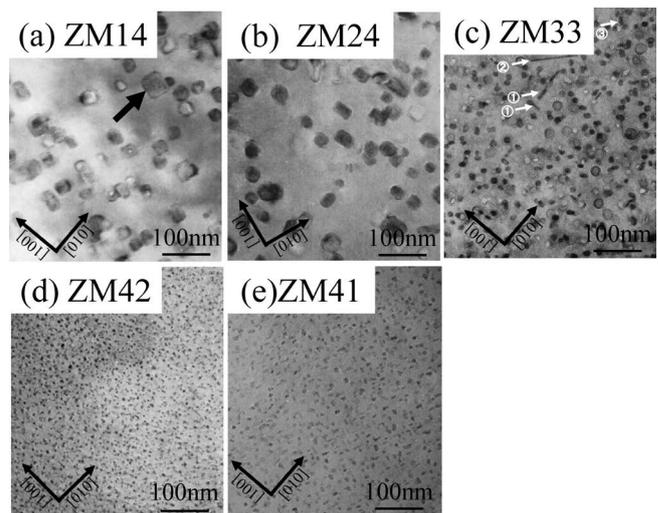


Fig. 5 TEM bright field images obtained for alloys peak-aged at 423 K. (a) ZM14, (b) ZM24, (c) ZM33, (d) ZM42 and (e) ZM41 alloys.

らの結果に基づけば、 $\langle 100 \rangle$ Alと $27^\circ$ ならびに $45^\circ$ の角度に、 $\{100\}$ Alに板上に析出している析出物は $\eta'$ 相である。一方、 $0^\circ$ の角度に、 $\{100\}$ Alに板上に析出している析出物は $\eta_1$ 相である。いずれも比較的大きい板状析出物の場合に棒状として観察され、粒状の析出物は比較的微細なこれら $\eta'$ 相あるいは $\eta_1$ 相であると考えられた<sup>15)</sup>。Fig. 5(d)と(e)に示すように、ZM42とZM41合金でもZM33合金と同様に微細ではあるが粒状もしくは棒状の析出物が観察された。Fig. 6にFig. 5と同じ観察視野から得られた制限視野電子回折(SAED)図形を示す。Fig. 6(f)には、報告されている $\eta'$ 相<sup>11)</sup>、 $\eta_1$ 相<sup>10)</sup>、TまたはT相<sup>7)</sup>の結晶構造から計算した、あるいはSAED図形から作成した模式図を示した。Fig. 6(f)に示したように、各相の回折図形は大変近接しているが、000透過斑点と母相の022回折斑点の長さの半分の011までの距離を1とすると、 $\eta'$ 相と $\eta_1$ 相は0.65、TまたはT相は0.81、さらに011に近い

0.89の位置に $\eta_1$ 相の回折斑点が現れる。なお、各析出相の母相との結晶方位関係は次の通りである<sup>7), 10), 11)</sup>。

$$\begin{aligned} &(0001)_{\eta'} // (111)_{Al}, [11\bar{2}0]_{\eta'} // [112]_{Al} \\ &[1\bar{1}00]_{\eta_1} // [100]_{Al}, (0001)_{\eta_1} // (011)_{Al} \\ &(100)_{T'} // (111)_{Al}, [010]_{T'} // [112]_{Al} \end{aligned}$$

先のFig. 2の硬さの時効曲線において、硬さが時効時間24.0ks付近まで上昇しないZM14, ZM24合金では、Fig. 6(a), (b)に示すように、T'相の回折斑点 [10] が確認された。この解析結果よりFig. 5(a) と (b) に示すZM14, ZM24合金で観察された四角形状の析出物はT'相であると考えられた。時効処理直後から硬さが上昇したZM42, ZM41合金ではFig. 6(d), (e) に示すように、 $\eta'$ 相または $\eta_1$ 相の回折斑点が観察された。ZM33合金では、Fig. 6(c) に示したように $\eta'$ 相または $\eta_1$ 相、T'相の回折斑点が観察され、ZM14とZM24, ZM42とZM41合金の中間的な特徴を示した。この解析結果より、前述のFig. 5(c) に示したZM33合金で観察された粒状の析出物は、微細な $\eta'$ 相、 $\eta_1$ 相あるいはT'相であると考えられた。なお、GP (II) ゾーンの回折斑点は今回観察した入射方位  $\langle 100 \rangle_{Al}$  では $\eta'$ 相のそれと重なるため、本研究ではGP (II) ゾーンの存在に言及できない。しかしながら、前報の62S (ZM33S) 合金では同じ423Kのピーク時効においてGP (II) ゾーンが観察されたことから、Zn/Mg=1以上のZM33, ZM42, ZM41合金においてもGP (II) ゾーンが存在することは十分推察される<sup>15)</sup>。

Fig. 7にTEM明視野像から測定した、単位面積当たりの結晶粒内の析出物の数密度と、結晶粒界近傍の無析出帯 (PFZ) の幅を示す。Fig. 7(a) に示すように、Zn/Mg比が高くなるにつれて析出物の数密度は高くなる傾向が得られた。それに対してFig. 7(b) に示す各合金のPFZの平均幅は、Zn/Mg比が高くなるにつれて減少する傾向が得られた。Fig. 7(c), (d) に示したZM14とZM42合金の結晶粒界付近のTEM像では、写真のスケールバーが1桁異なることから、析出物の数密度の違いは顕著である。

次に、時効温度393Kの結果を示す。Fig. 8は時効温度393Kにおける硬さ変化曲線である。423K時効の結果と同様にZn/Mg比が高くなるにつれて最高硬さの値が上昇する傾

向が得られた。ZM33合金の423K時効では、Fig. 1に示したように時効初期に硬さの変化しない時効時間が観察されたのに対して、393K時効では時効処理直後から硬さの変化が観察された。鈴木ら<sup>16)</sup>はAl-Zn-Mg合金におけるGPゾーンの固溶温度を電気比抵抗の変化により求めた。その結果に基づけばGPゾーンの固溶温度は388Kから418Kの間にあると考えられている。したがって、本実験に使用したZM33合金が時効温度423Kでは硬さの上昇が時効初期には見られなかったが、393Kでは時効処理初期から硬さの上昇が確認された理由は、GPゾーンの存在に起因すると考えられた。

Fig. 8に示したように、本実験では最高硬さの現れなかつ

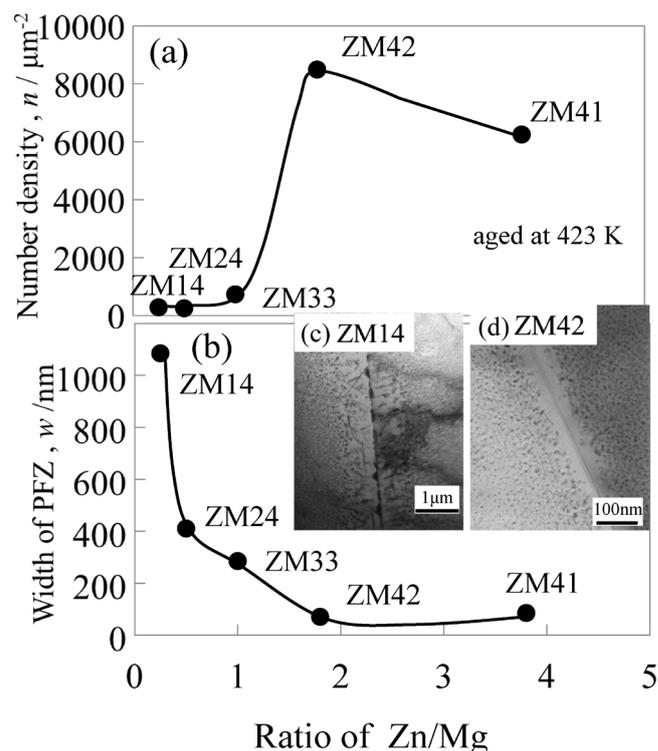


Fig. 7 Summary of microstructures obtained for alloys peak-aged at 423 K. (a) the relation between the ratio of Zn/Mg and (a) the number density of precipitates per unit area, and (b) width of PFZ. TEM bright field images of grain boundaries obtained for (c) ZM14 and (d) ZM42 alloys.

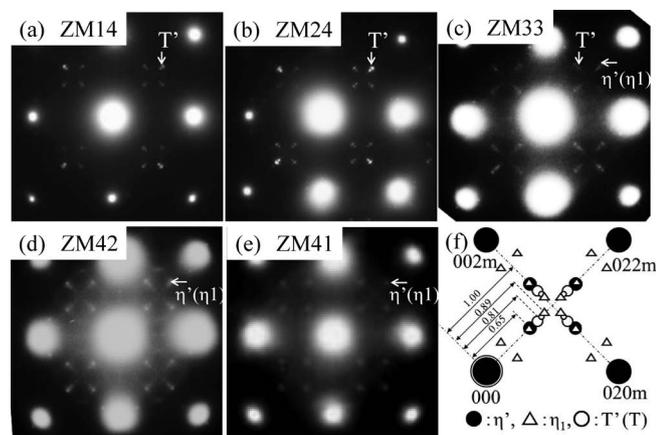


Fig. 6 SAED patterns obtained for alloys peak-aged at 423 K in Fig. 4. (a) ZM14, (b) ZM24, (c) ZM33, (d) ZM42 and (e) ZM41 alloys. (f) Key diagram of SAED patterns.

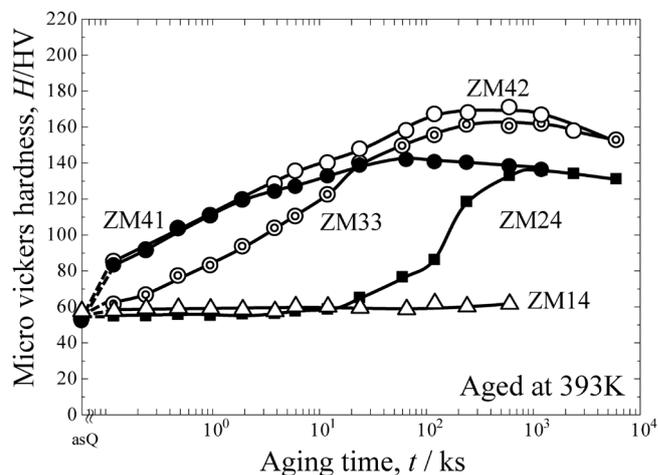


Fig. 8 Age-hardening curves of alloys aged at 393 K.

たZM14合金以外を393Kで最高硬さまで時効し、引張試験を行った結果をFig. 9に示す。423Kの結果とは異なり、この時効温度の場合には、Zn/Mgの高い合金では0.2%耐力を示す前に破断してしまうため、Zn/Mg比が高くなるとともに引張強度が上昇する傾向は見られなかった。全伸びの値はFig. 9(b)に示すように、時効温度423Kの結果と同様に、Zn/Mg比が高くなるとともに急激に減少する傾向が得られた。Fig. 10に393Kで最高硬さまで時効した各合金の引張破断面のSEM像を示す。全伸びの値が低かったZM33, ZM42, ZM41合金では粒界破断面が観察され、ZM24合金ではほぼ粒内破断であった。

次に、423Kのピーク時効でそれぞれ異なる特徴的な時効組織を示したZn/Mg=0.5, 1, 2のZM24, ZM33, ZM42合金を、393Kでピーク時効した試料のTEM観察結果をFig. 11に示す。Fig. 11(a)に示すように、ZM24合金で観察された析出物はFig. 5(b)に示した423K時効の結果と比較すると、より微細な棒状と粒状の析出物として観察された。このように時効温度を下げると析出物が微細になる傾向はZM33, ZM42合金でも確認された。Fig. 11(a)–(c)の視野から得られた各合金のSAED図形をFig. 11(d)–(f)に示す。ZM24合金は423K時効ではFig. 7(b)に示したようにT'相のみが観察されたのに対して、393K時効ではFig. 11(d)に示すように $\eta'$ 相または $\eta_1$ 相の回折斑点が得られた。ZM33合金でも423K時効で確認されたT'相の回折斑点は、393K時効ではFig. 11(e)に示すように確認できなかった。ZM42合金では423K時効の結果と同様に $\eta'$ 相または $\eta_1$ 相の回折斑点が観察された。393Kのピーク時効ではZM24合金と同様の形状の析出物がZM33, ZM42合金においても観察された。Fig. 12(a)に各合

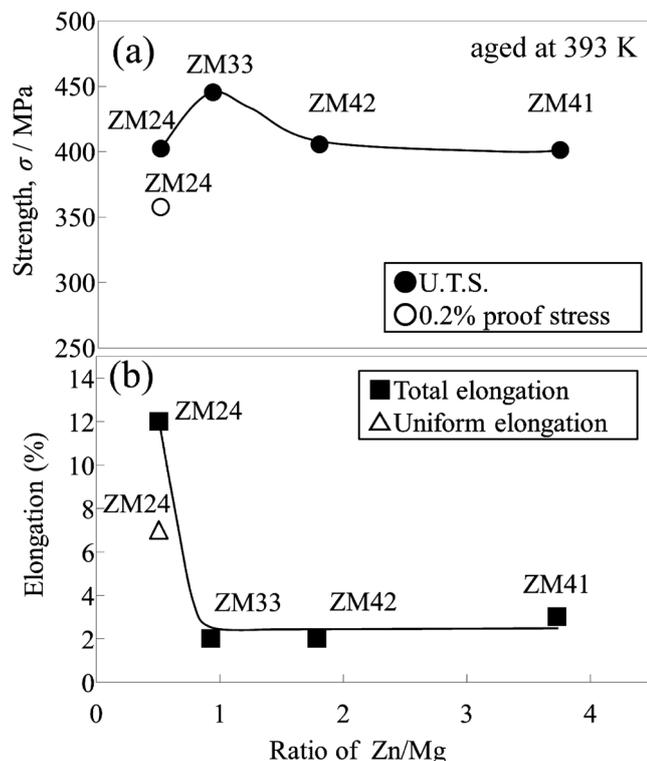


Fig. 9 Summary of tensile test for peak-aged alloys at 393 K. (a) U.T.S. and 0.2% proof stress, and (b) uniform elongation and total elongation.

金の結晶粒内の析出物の単位面積当たりの数密度を測定した結果を示す。393K時効でもFig. 7(a)に示す423K時効した結果と同様にZn/Mg比が高くなるとともに析出物の数密度は高くなる傾向が得られた。Fig. 12(b)に示すように、Zn/Mg比が高くなるとPFZの平均幅は狭くなる傾向が観察され、この傾向は423K時効した結果と同様であり、かつ伸びの低下の傾向とも一致した。

以上の結果から、ZnおよびMgの総添加量をほぼ一定とした場合、Zn/Mg比が高い合金ほど、あるいは時効温度が低いほど $\eta'$ 相または $\eta_1$ 相が析出する傾向が得られ、逆にZn/Mg比が低い合金ほど、あるいは時効温度が高いほどT相が析出する傾向が得られた。逆にZn/Mg比が高い、あるいは低い温度で時効した合金の最高硬さおよび最高引張強さが、Zn/Mg比の低い、あるいは高い温度で時効したそれらよりも高い値を示す結果と一致していた。また、伸びの傾向はこれら最高硬さと最高引張強さの傾向と逆になった。今回の時効条件下では、Zn/Mg比が低い場合は粗大なT相が粒内にまばらに析出し、見かけ上、過時効のような析出組織になった。逆

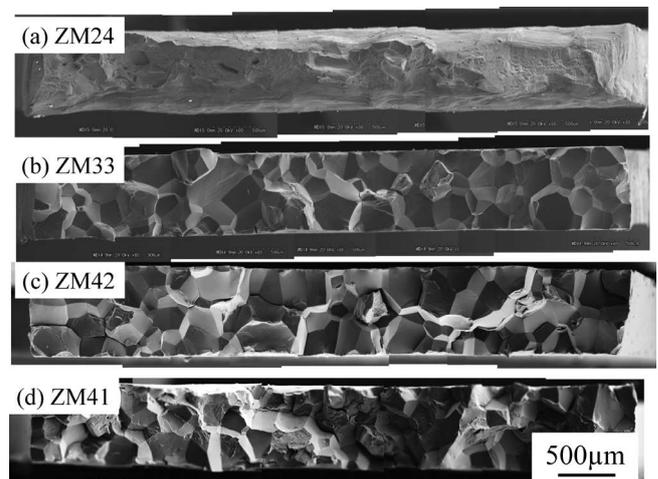


Fig. 10 SEM images of fracture surfaces obtained for alloys peak-aged at 393 K. (a) ZM24, (b) ZM33, (c) ZM42, and (d) ZM41 alloys.

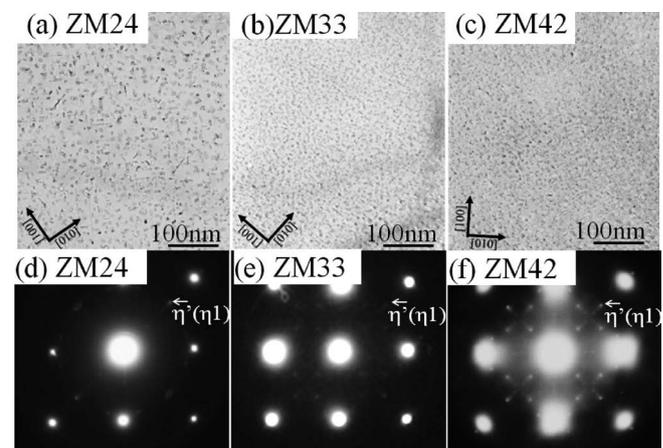


Fig. 11 Results of TEM images obtained for alloys peak-aged at 393 K. (a)–(c) bright field images, and (d)–(f) SAED patterns. (a) and (d) ZM24, (b) and (e) ZM33, and (c) and (f) ZM42 alloys.

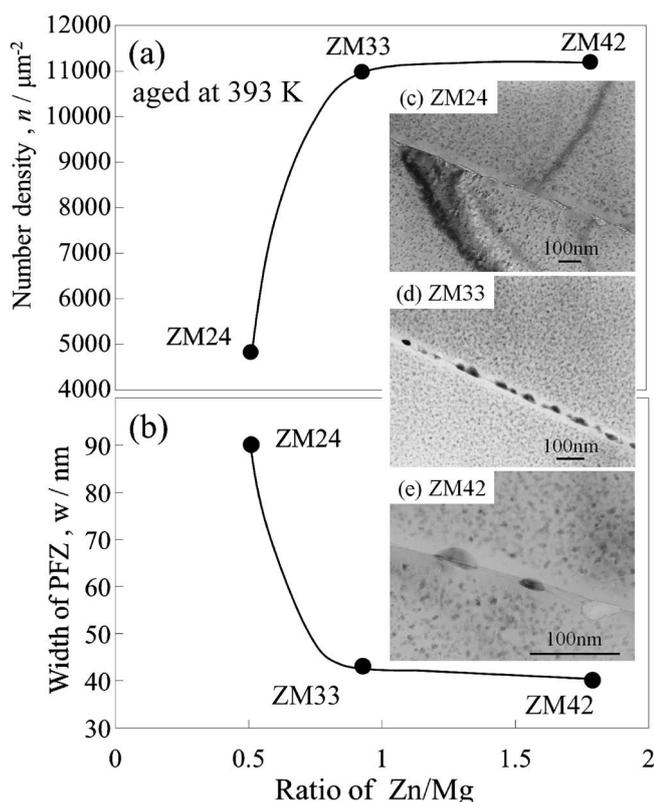


Fig. 12 Summary of microstructures obtained for alloys peak-aged at 393 K. (a) the relation between the ratio of Zn/Mg and (a) the number density of precipitates per unit area, and (b) width of PFZ. TEM bright field images of grain boundaries obtained for (c) ZM24, (d) ZM33 and (e) ZM42 alloys.

にZn/Mg比が高くなると微細な $\eta'$ 相が粒内析出物として数多く析出したことから、結果としてPFZの幅が狭くなる。微細な $\eta'$ 相が析出していることで結晶粒内の強度とPFZ内の強度との差が大きくなったことから、粒界破壊が顕著になって伸びが減少したと考えられる。なお、今回の研究では結晶粒界上の析出物が何か、またそれらは合金ごとで同じか否かの同定には至らなかった。Zn/Mg比の変化に伴う析出物の種類の変化は、単位面積当たりの析出物の数密度にも影響し、 $\eta'$ 相または $\eta_1$ 相が析出するZn/Mg比の高い合金の析出物の数密度は、T相が存在するZn/Mg比の低い合金のそれと比較して高い値であった。

以上のように、Fig. 1に示した平衡状態図上で $\alpha$ +T相領域に存在し、かつ423Kのピーク時効でT相が主に観察されたZn/Mg比の低い合金においても、時効温度を393Kと低くすることで、 $\eta'$ 相または $\eta_1$ 相が支配的に存在することが明らかとなり、Zn/Mg比に依存してT相の析出には $\eta'$ あるいは $\eta_1$ 相が関与する可能性が示唆された。

#### 4. 結 言

Zn/Mg比を変化させたAl-Zn-Mg合金を393K, 423K時効処理し、硬さ測定、最高硬さまで時効し引張試験、透過型電子顕微鏡による組織観察を行った。得られた結果を要約する

と以下の通りである。

(1) 423K時効では、Zn/Mg比の増加に伴い最高硬さの値が上昇する傾向が得られた。最高硬さ条件で引張試験を行った結果、Zn/Mg比が高くなるとともに最高引張強さは上昇し、伸びは減少した。TEMによる組織観察の結果ZM14, ZM24合金ではT相が、ZM33合金では $\eta'$ 相または $\eta_1$ 相、T相が、ZM42, ZM41合金では $\eta'$ 相または $\eta_1$ 相が観察され、Zn/Mg比が高くなるとともにそれらは高密度化する傾向が得られた。

(2) 423K時効で最高硬さまで時効した各合金のTEM観察により、Zn/Mg比が高くなるにつれて、析出物は高密度化する傾向が得られた。PFZ幅はZn/Mg比が高くなるとともに狭くなる傾向が得られた。これらの傾向は393K時効でも同様であった。SAED図形より析出物の分類を行った結果、ZM14, ZM24合金ではT相が、ZM33合金では $\eta'$ 相または $\eta_1$ 相、T相が混在し、ZM42, ZM41合金では $\eta'$ 相と $\eta_1$ 相が観察された。

(3) 時効温度393Kでは、ZM24, ZM33, ZM42合金において $\eta'$ 相または $\eta_1$ 相の回折斑点が観察された。とくにZM24合金においては、423Kで確認されたT相のSAED図形は確認されなかった。また、393K時効でのZM33合金の時効初期からの硬さの増加はGPゾーンの寄与によるものと推察された。

#### 謝 辞

本研究の一部は、JST「研究成果展開事業 産学共創基礎基盤研究プログラム」によって行われた。また、軽金属奨学会、平成27年度富山大学学長裁量経費のご支援をいただいた。附記して謝意を表する。また、実験に協力した本学大学院生（現在：住友理工(株)）西 将伴君、青木文謙君、有田竜馬君に感謝する。

#### 参 考 文 献

- 1) 名古秀徳, 長村光造, 足立大樹, 宝野和博, 大久保忠勝: 軽金属, **56** (2006), 655-661.
- 2) G. Thomas and J. Nutting: J. Inst. Met., **88** (1959-60), 81-90.
- 3) L. F. Mondolfo, N. A. Gjostein and D. W. Levinson: Trans. AIME, **206** (1956), 1378.
- 4) A. J. Ardell and J. K. Park: Metall. Trans., **14A** (1983), 1957-1965.
- 5) J. Lendvai: Mater. Sci. Forum, **217** (1996), 43-56.
- 6) G. Bergman, J. L. T. Waugh and L. Pauling: Acta Crystallogr., **10** (1957), 254-259.
- 7) M. Bernole and R. Graf: Mem. Etud. Sci. Rev. Met., **2** (1972), 123-142.
- 8) 鈴木 寿, 浅見重則, 菅野幹宏: 軽金属, **22** (1972), 135-142.
- 9) L. K. Berg, J. Gjønnes, V. Hansen, X. Z. Li, M. K. Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers and L. R. Wallenberg: Acta Mater., **49** (2001), 3443-3451.
- 10) J. Gjønnes and C. J. Simensen: Acta Metall., **18** (1970), 881-890.
- 11) X. Z. Li, V. Hansen, J. Gjønnes and L. R. Wallenberg: Acta Mater., **47** (1999), 2651-2659.
- 12) H. Schmalzried and V. Gerold: Z. Metallkd., **49** (1958), 291.
- 13) K. Asano and K. Hirano: JIM, **9** (1968), 24-34.
- 14) N. Ryum: Z. Metallkd., **66** (1975), 338-346.
- 15) 渡邊克己, 松田健二, 吉田朋夫, 村上 哲, 池野 進: 軽金属, **64** (2014), 413-417.
- 16) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 浅見重則: 軽金属, **22** (1972), 269-274.