

氏名	小 松 伸 也
	こ まつ しん や
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 356 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	<b>Studies on the Nucleation of Precipitates and Age-Hardening in Ternary Al-Zn-Mg and Al-Mg-Si Alloys</b> (Al-Zn-Mg および Al-Mg-Si 合金における析出物の核生成および時効硬化に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 村 上 陽 太 郎 教 授 足 立 正 雄 教 授 高 村 仁 一

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は強力アルミニウム合金の基礎系として重要な Al-Zn-Mg 系ならびに Al-Mg-Si 系合金における時効析出の挙動、とくに硬化に寄与する G. P. ゾーンおよび中間相の生成を硬化機構との関連において明らかにするために行なった基礎的研究の結果をまとめたもので、6章からなっている。

第1章ではこれらの二つの合金系における従来の研究結果をまとめ、合金の強度を向上させるための問題点を明らかにしている。

第2章は Al-Zn-Mg 合金における時効硬化を、再結晶状態と Cr, Cu および Ag の三種類の微量添加元素との関連において検討した結果を述べたものである。まず基準組成として用いた Zn 2 at. % - Mg 2 at. % 合金は、低温時効と高温時効とでは時効硬化曲線の形状が異なり、前者では主として G. P. ゾーンが、また後者では中間相が析出すること、次に再結晶が不完全で亜粒界が残存し、転位密度が高く、空孔消滅場所の多い場合や溶体化処理温度あるいは焼入速度を変化させて、凍結空孔量を少なくすると、高温時効は著しく阻害されるが、低温時効にはほとんど変化が現われないこと、この理由として凍結空孔量が少ないと中間相の核生成に寄与すると考えられる安定な G. P. ゾーンの形成が困難になり、中間相の粗大化が起るが、Zn および Mg 溶質原子は空孔と強く結合するため、微細な G. P. ゾーンの形成に対する影響は少ないことから説明できること、さらに微量添加元素の効果として Cr は再結晶を抑制するため高温時効を著しく阻害するが、Ag は完全に固溶している場合には高温時効を促進し、また Cu は高温時効における核生成には影響を与えないが最大硬化量を増大させることなどを見出し、一方この合金系では完全な復元が認められないことから、低温時効においても G. P. ゾーンと中間相とが共存し、G. P. ゾーンの安定性は時効時間とともに増大することなどを明らかにしている。

第3章は合金量を異にする三種類の Al-Mg-Si 合金について、等温時効による電気抵抗および強度の変化をしらべ、合金組成ならびに時効温度による時効の様相を明らかにしたものである。時効温度が十分低い場合には fast and slow reaction が認められその遷移時間と時効温度との関係から、時効の初期過

程の活性化エネルギーとして約  $0.77\text{eV}$  の値を示すこと、かなり高温の時効においても電気抵抗の増大がみられ、ゾーン形成が起こること、等温時効硬化曲線における硬化量および硬化速度は合金量および時効温度の増大とともに大になること、また合金量の多い場合に二段の硬化が認められることなどからこの合金では時効初期に形成されるゾーンが時効温度や時効時間の増大とともに漸次成長し、安定化して行くことが考えられるが、さらに電気抵抗の最大増加量と合金濃度ならびに時効温度の関係を用いて増加量が零になる点への外挿値を温度ならびに濃度について整理し、それらの結果は2本の曲線で示されることを明らかにし、ゾーンに二種類あること、安定な大きいゾーン程硬化に対する寄与が大きいことなどを見出している。

第4章は二つの合金系における析出相の核生成と二段時効について究明した結果を述べたものである。時効温度に直接焼入しその温度で時効を行なう場合は、ある温度以上で潜伏期間が出現し、より高い時効温度で硬化が全く起こらなくなるが、透過電子顕微鏡観察の結果、この温度範囲は均一核生成と不均一核生成との遷移領域に相当し、粗大で不均一な析出相は硬化に寄与しないことを明らかにし、一方潜伏期間中に室温あるいは室温以下に冷却すると、すみやかに核生成が行なわれ、均一な中間相が形成され、硬化を示すことを見出している。Al-Zn-Mg合金の復元後の再時効には潜伏期間をとまうが、電気抵抗の最大増加量は直接時効の場合と変わらず、再時効速度は最初の低温時効時間に大きく影響されることを述べている。さらに Al-Mg-Si合金の二段時効については、第二段の時効速度が遅れることがあっても、最大硬化量は変わらないこと、また Al-Zn-Mg合金では予備時効は常に有効であるが、これは G.P. ゾーンが中間相の核生成に寄与し中間相の微細化と均一化を生じうることから、また Al-Mg-Si合金では硬化に寄与しないゾーンが残留して、溶質原子濃度を低下させてゾーンを粗大化させることから、それぞれ説明できることなどを述べている。

第5章では強化機構を強度の温度依存性から研究を行なった結果を述べているが、Al-Zn-Mg合金の低温時効で主として G.P. ゾーンが形成されていると考えられる試料の温度依存性は大きく、この過程の活性化エネルギーは液室温度で約  $0.3\text{eV}$  の値がえられ、これは転位の通過によってゾーンとマトリックスとの界面に形成される界面エネルギーとよい一致がみられること、Al-Mg-Si合金の温度依存性も上述の場合と同様であるが低温側の過程の活性化エネルギーは約  $0.38\text{eV}$  で、針状ゾーンの半径として約  $5\text{\AA}$  程度の値を考えるならば、ゾーン内に作られる界面のエネルギーで説明できることを明らかにし、粒子のせん断に対する抵抗を大きくすることが強度を増大させることになると述べ、さらに両者の合金で高温時効では強度の温度依存性は小さくなるが、過時効状態の強度は、Orowan のモデルで説明できることなどを透過電子顕微鏡観察の結果から明らかにしている。

第6章は以上各章の結果をまとめた総括である。

### 論文審査の結果の要旨

時効性アルミニウム合金の強化をはかるためには、時効析出の挙動とくに強化に寄与しうる安定な G.P. ゾーンおよび微細な中間相の形成を、合金の強化との関連において解明することが重要であるが、著者はこのような観点から実用合金の基礎系として重要な Al-Zn-Mg ならびに Al-Mg-Si 系について研究を

行ったものである。

まず Al-Zn-Mg 合金の強化に対しては、中間相を微細にかつ均一に分布させることが必要であることを示し、一方再結晶が不完全で亜粒界が残存し転位密度が高い場合には、これらが凍結空孔の消滅場所となって空孔濃度の減少をきたし、中間相の核生成が困難になってその粗大化と不均一分散を生じ、硬化現象を全く示さない場合が起ること、微量元素として Cr の添加は再結晶を抑制するため硬化を著しく阻害することがあるが、Ag は中間相の核生成を促進し、Cu は中間相の析出量を増大させるため両者は有効であること、また低温時効における G. P. ゾーンは空孔と Zn および Mg 溶質原子との結合が強いため空孔消滅場所の多寡に関係なく形成されること、などを明らかにしている。

Al-Mg-Si 合金においては、かなりの低温で fast and slow reaction が認められ凍結空孔の援けでゾーンの形成が起こるが、時効温度をかなり高くしても時効初期にゾーンの形成を示す電気抵抗の増大がみられること、また等温時効において合金量と時効温度が高くなるとともに過時効現象を起こすことなく硬化量が増大してゆき、合金量が多い場合には二段階の硬化が認められることなどから、この合金系の時効硬化においてはゾーンの形成が主体をなし、その組成や構造は連続的に変化して漸次安定性を増大し硬化に対する寄与も大きくなるものと考えられることなどを明らかにしている。

高温時効処理を行なう前に低温で時効が予め進行しているような場合は実用的には二段時効処理として利用されるが、これらについて詳細に究明を行っている。Al-Zn-Mg 合金では低温時効で均一に形成される G. P. ゾーンは常に中間相の核生成に寄与してその微細化と均一化を援けるため強度向上に有効であるが、Al-Mg-Si 合金においては微細なゾーンは成長しうるゾーンの臨界サイズを増大させる作用をするため、時効硬化の速度を著しく遅延させるが最大強化量には変りがないことを明らかにし、さらに G. P. ゾーンと中間相との強度の温度依存性を詳細に検討し、G. P. ゾーンの温度依存性は大きい、中間相のそれは小さいことを示している。とくに G. P. ゾーンによる強化に関してはゾーンが転位によってせん断される際に生じるゾーンとマトリックスとの界面あるいはゾーン内部の界面の形成の寄与が大きいことを述べ、十分成長した析出相による強化は Orowan のモデルによって説明できることを明らかにしている。

これを要するに、本研究は Al-Zn-Mg ならびに Al-Mg-Si 系合金における時効析出現象をとくに G. P. ゾーンおよび中間相の形成と強化との関連において明確にし、工業的にも重要な二段時効処理の基礎をも解明したもので、学術上、工業上に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。