

氏名	劉 国 雄 リュウ クニ オ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 312 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 冶 金 学 専 攻
学位論文題目	三元系アルミニウム合金の時効析出に関するX線的研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 村 上 陽 太 郎 教 授 高 村 仁 一 教 授 足 立 正 雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は三元系アルミニウム合金に現われる G. P. ゾーンおよび中間相の生成と構造, G. P. ゾーンと中間相との関係, 時効過程におよぼす中性子照射の効果などに関して, 主としてX線小角散乱法, 振動法などのX線的方法を用いて研究した結果をまとめたもので, 8章からなっている。

第1章は諸論で, 時効析出現象の解明に重要な G. P. ゾーンや中間相の構造ならびにそれらの挙動などについては, 二元系アルミニウム合金ではかなり詳細な研究が行なわれているが, 三元系合金の研究は少ないことを述べ, 従来の二元系合金に関する研究成果を総括し, これらを基礎にして本研究を行なうための方針を明らかにしている。

第2章ではX線小角散乱法を合金の時効析出過程の解明に適用するために必要な理論を概説し, とくに粒子半径を求めるために必要なギニエ近似とポロッド法則および積分強度などを説明し, 本研究で使用したX線小角散乱法の装置と実験データの解析方法などを述べている。

第3章ではX線小角散乱の強度曲線を解析してギニエ近似がなりたつ範囲内にある角度位置  $h_R$  および散乱角  $e_R$  を選び, ギニエ半径を  $R_G$  として  $h_R = e_R/\lambda$  および  $e_R = k/R_G$  (ここで  $\lambda$  はX線の波長) のような定数  $K$  を導入し, 散乱強度  $J(h_R)$  と  $J(2h_R)$  の比を  $V_s$  として因子  $V_s$  を定義し, 次に球状で歪をもたない G. P. ゾーンを生じる Al-1 at% Ag 合金 (以下 at% は単に%で示す) を選び, 最近提唱された対数正規分布を前提にして実験的に求めたサイズ分布が透過電子顕微鏡観察で実測して求めたサイズ分布とほぼよい一致を示すことを見出している。次に前者のサイズ分布曲線の半価幅と因子  $V_s$  の大きさを比較し, 半価幅の大小すなわちサイズ分布の広がりや度合の大小と因子  $V_s$  の大小とは形状変化がない場合は逆の傾向があることを確認し, 因子  $V_s$  によって析出粒子のサイズ分布を定性的に知り得ることを明らかにし, また因子  $V_s$  は散乱強度曲線から簡単に求められ, 一般の二元系は勿論多元系合金の場合にも適用できることを示している。

第4章では歪焼鈍法で調製した Al-5% Ag-5% Zn 合金単結晶試料を用いて時効過程を究明した結果

を述べている。135°C で時効した試料のラウエおよび振動写真を解析して、Al-Ag 二元系の  $\eta'$  および  $\eta$  ゾーンに類似した G. P. ゾーンが存在すること、80°C~200°C の時効において求めた積分強度が 150°C~160°C から急激な減少を示すことを見出し、G. P. ゾーン中の Ag 濃度の減少に対応するこの変化は Al-Ag 二元系で 175°C に起こる  $\eta$  ゾーンから  $\epsilon$  ゾーンへの変態と全く同じ現象であることから、二元系と同様な  $\epsilon$  ゾーンが存在し、その変態温度は 15°C 程低いこと、次に粉末法で得られる (111) および (200) 回折線の高角度側に付随して現われる散漫散乱を解析し、歪を有する球状の Zn に富むゾーンが生成すること、時効とともにその強度が増大することから、球状ゾーンは扁平だ円体に変形すること、さらに 200°C で時効すると cph 構造の中間相  $\epsilon'$  が生成し、この組成ではその格子定数は  $a=2.83\text{\AA}$ ,  $c=4.60\text{\AA}$  であることなどを明らかにしている。

第 5 章は Al-5% Ag-0.25% あるいは 2%Cu 合金単結晶を用い前章と同様な方法で研究したものである。Al-Ag 二元系合金の  $\eta'$  および  $\eta$  ゾーンと類似 G. P. ゾーンが存在し、さらに Al-Cu 二元系の G. P. (1) および(2)ゾーンと同様な G. P. ゾーンが見られること、また高温時効ではそれぞれの上記の二元系にみられると同様な  $\theta'$  および  $\gamma'$  中間相が析出し、それらの共存は各相の形態上の相違から電子顕微鏡観察によっても確認できたことなどを明らかにし、なおこれらの三元系合金に形成される G. P. ゾーンおよび中間相は各二元系のそれらと極めて類似した回折結果を示すが、それらの相互間の変態温度、安定に存在する上限温度などに差異を示すことなどから、組成的にはそれぞれ第三元素を含む可能性が考えられることを述べている。

第 6 章は Al-MgZn<sub>2</sub> 準二元系に相当する Al-2.8% Zn-1.4% Mg 合金の析出過程とそれにおよぼす二段時効の影響を研究した結果である。溶体化温度から直接各時効温度に焼入し、散乱角  $2\theta=0.4^\circ$  一定にして X 線散乱強度の時間的変化を測定して二つの臨界温度  $T_s$  および  $T_c$  が存在することを見出し、 $T_s$  以上では析出の潜伏期間が存在するが、 $T_s$  以下ではそれが見られないこと、また  $T_s$  以下では MgZn の組成で規則構造をもつ G. P. ゾーンが形成され、 $T_s$  以上では MgZn<sub>2</sub> の組成をもつ準安定の  $\eta'$  中間相が析出すること、特に重要なこととして  $T_s$  以下でも長時間の時効によって G. P. ゾーンは  $\eta'$  中間相へ漸次変態して行くと考えられること、さらに  $T_c$  以下では  $\eta'$  中間相の均一析出が起こるが、 $T_c$  以上では析出相は転位、亜粒界および結晶粒界上に優先的に核生成して、粗大で不均一な分布を生じることが電子顕微鏡観察で確認できることなどを明らかにしている。次に室温予備時効などの低温での第一段の時効を行なうと多数の G. P. ゾーンが均一に析出するが、これらが十分に成長すれば、 $T_c$  以上の温度の第二段の時効の場合も安定に存在して中間相の核として成長して均一で微細な中間相が形成され、従って強度も増大させることができるとして二段時効の機構を明らかにしている。

第 7 章は上述と同じ組成の Al-Zn-Mg および Al-Ag-Zn 合金を用いて時効析出に対する中性子照射の影響を研究した結果である。京大原子炉 KUR の低温照射装置で約 10°K あるいは原子炉の温度約 80°C で、速中性子の全照射量  $10^{15}\sim 10^{16}\text{f}\cdot\text{n}/\text{cm}^2$  程度の照射を行なっている。時効過程は時効が進行するような原子炉の温度で照射すると促進され、G. P. ゾーンの成長が加速されること、G. P. ゾーンあるいは中間相が存在している試料に低温照射を行なうと、照射によって粒子の微細化が起こり、その平均サイズ  $R_c$  は減少するが、因子  $V_s$  から求めたサイズ分布は増大することを見出している。一方原子炉の温

度で照射した場合には析出粒子の微細化とその成長が重畳して起こるが、本実験の条件では成長の効果を上廻る微細化が観測されたこと、G. P. ゾーンを含む Al-Zn-Mg 合金試料を照射後再時効すると中間相および平衡相の成長が遅れることを認め、この合金では前節で明らかにしたように G. P. ゾーン、中間相および平衡相が連続的に形成されるため、照射による G. P. ゾーンの微細化が成長遅延の原因であることなどを明らかにしている。

第8章は本論文の総括である。

## 論文審査の結果の要旨

この論文は従来から知見の少なかった三元系アルミニウム合金の G. P. ゾーンおよび中間相の生成ならびに挙動などについて、主としてX線的方法を用いて研究したものである。

先ずこれまでは簡単には知り得なかった析出粒子のサイズ分布を示す因子  $V_s$  を理論的に導き、Al-Ag 合金を用いて対数正規分布を前提としてX線的に求めた分布が、電子顕微鏡で直接実測して得た分布とほぼよい一致を示すことを確かめ、また前者の分布曲線の半価幅と  $V_s$  との間により対応があることを見出し、X線散乱強度曲線から求められる  $V_s$  によってサイズ分布の広がりや度を判定できることを示し、二元系は勿論多元系合金にも広く適用できる方法を確立している。次に三元系 Al-5% Ag-5% Zn および Al-5% Ag-2% Cu 合金 (%はすべて原子%) 単結晶試料を用い、X線ラウエ法、振動法および小角散乱法などを巧みに駆使して生成する相の識別を行ない、また小角散乱の積分強度や  $V_s$  などの因子を調べ、これらの三元系において各二元系に生じる  $\eta'$ ,  $\eta$ ,  $\epsilon$  ゾーン (Al-Ag 系)、Zn に富むゾーン (Al-Zn 系) および G. P. (1), (2) ゾーン (Al-Cu 系) とX線的に極めて類似した G. P. ゾーンが生成すること、中間相はこの Al-Ag-Zn 合金では、cph 構造で、 $a=2.83\text{\AA}$ 、 $c=4.50\text{\AA}$  の格子定数をもつ特有な  $\epsilon'$  中間相が析出するが、Al-Ag-Cu 合金では各 Al を主とする二元系で見られる  $\theta'$  および  $\gamma'$  中間相と全く同様な二相が共存することなどを見出し、これらの三元系合金の析出過程の全貌を詳細に解明するとともに、今後未知の三元系合金の析出相を考える上に重要な示唆を与えている。さらに実用合金の二段時効を究明するため Al-2.8% Zn-1.4% Mg 合金の析出過程を調べ、直接時効の場合二つの臨界温度  $T_s$ 、 $T_c$  が存在し、 $T_s$  以下では MgZn の組成の G. P. ゾーンが均一に形成され、 $T_s$  と  $T_c$  間では  $\eta(\text{MgZn}_2)$  中間相が均一析出するが、 $T_c$  以上では不均一析出が起こることを確かめ、特に G. P. ゾーンは低温においても充分成長すれば中間相に近い構造をもち得ることを初めてX線的に実証し、第一段時効で十分に成長した G. P. ゾーンは  $T_c$  以上の第二段時効においても安定に存在して中間相の核作用をなし、均一で微細な中間相の析出が起こることを示して二段時効に明快な解釈を与えている。最後に三元系合金の時効過程と析出粒子におよぼす中性子照射の影響を詳細に究明しているが、特に低温照射によって析出している粒子の微細化と粒子サイズ分布の増大などが起こることを見出している。

これを要するにこの論文は三元系アルミニウム合金の時効過程を詳細に解明し、G. P. ゾーンおよび中間相の生成と構造、粒子サイズ分布の判定、G. P. ゾーンと中間相のつながりと二段時効の機構、析出粒子におよぼす中性子照射効果などに関して、多くの有益な知見を与えたもので学術上にも工業上にも寄与するところは少なくない。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。