

氏名	河野修 かわの おさむ
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第23号
学位授与の日付	昭和34年3月23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	Effects of Cold Working on Precipitation in Age-hardenable Alloys (時効性合金の析出におよぼす冷間加工の影響) (主査)
論文調査委員	教授 村上陽太郎 教授 久島玄三雄 教授 西原清廉

論文内容の要旨

この論文は、時効性合金の熱処理の際に重要な役割をはたす冷間加工の影響を明らかにする目的で行なった研究結果をまとめたもので8章からなっている。

第1章は本研究の目的を述べたものである。時効性合金は溶体化処理後に焼入の操作が行なわれ、その後の時効によって溶質原子が過飽和固溶体から析出する。析出の過程は溶質原子の拡散現象であるから、冷間加工と密接な関連を有する結晶の格子欠陥との相互作用が考えられるので、この観点から研究を行なったことを述べている。

第2章は試料および実験方法について述べたものである。高純度の材料を配合した試料として、銅合金には Fe, Co, Cr, Ag, Be, Ti, Mg あるいは Sn をそれぞれ添加した二元系合金を、アルミニウム合金としては Cu, Ag, Mn, Mg あるいは Si を含有する二元系合金および Al—Cu—Mg, Al—Mg—Si, Al—Zn—Mg 系合金を用いている。電気抵抗測定法、X線ラウエ法における方位判定法等については新しい工夫を加え、電子顕微鏡試験では酸化被膜レプリカ法のほか、実物薄片試料をも使用している。

第3章は上記の二元系銅合金およびアルミニウム合金について主として電気抵抗測定により、析出におよぼす冷間加工の影響を調べた結果を述べたものである。

昇温時効の場合、Cu—Ti 合金の水焼入ままの試料では中間相および安定相の析出に起因する2段の抵抗減少を示し、水焼入直後に冷間加工を加えた試料では1段目の抵抗減少は認められず、加工によって中間相の析出が阻止される。Cu—Cr, Cu—Fe 合金等のように平衡析出相が単純な場合にも、その電気抵抗の減少は加工によってやや低温からはじまり、安定相の析出は冷間加工によって加速されることを明らかにしている。一方、アルミニウム合金においても、Al—16.51% Ag 合金では水焼入のみの場合に 100°C 近傍の時効で認められる G.P. 集合帯の形成に起因する抵抗減少は加工によって認められなくなる。しかもより安定な γ' 相の析出による抵抗減少は加工試料のほうがやや低い温度で始まる。Al—4.00% Cu 合金でも、 θ' —Cu Al₂ の析出は加工によって加速される。

恒温時効の際に、Cu—Ti 合金は 520°C で時効すると加工試料の電気抵抗減少速度の方が大きく、220°C の時効では水焼入のままの試料の抵抗減少速度の方が大きくなり、その効果は逆になる。また低温における恒温時効に関して、Cu—Ti, Cu—Fe, Cu—Co, Cu—Cr, Cu—Ag 合金について検討を加えているが、程度の差はあるがいずれも加工による析出の妨害作用を確認している。Al—Ag 合金の 70° および 110°C の時効において同じく加工による顕著な妨害作用を認めている。以上は焼入によって室温に凍結された原子空孔が多数存在する試料においては時効に対する加工の妨害効果が認められるが、空冷などの徐冷を行なって空孔を減少せしめた試料においてはこの効果が認められないことを見出したもので、このことから合金の時効には焼入による空孔の導入がきわめて重要であることを明らかにしている。

次に、Cu—Ti 合金について水焼入および 炉冷試料 における 硬度変化 におよぼす 加工の 効果を 調べ、520°C の高い温度における恒温時効では加工によって水焼入の試料でみられる二段硬化のうち最初の硬化はみられなくなり、二段目の硬化速度は加工によって速やかになる。水焼入のみの場合に一段で硬化する Cu—Cr 合金では加工度が高い程、時効による硬度の最高値は低温側にずれる。

実用材料において重要な結晶粒界の挙動を二、三のアルミニウム合金について微小硬度測定により検討し、転位が堆積していると考えられる粒界から 50 μ 程度の位置で転位と溶質原子との相互作用が顕著であることを明らかにしている。

二、三の Cu 合金に対する熱起電力測定、熱膨脹測定によって冷間加工の影響を検討し、上記の結果をさらに確認している。

第 4 章では、二元系アルミニウム合金について析出相の挙動におよぼす冷間加工の効果を X 線ラウエ法を用いて合金の内部構造の変化から実証している。Al—3.15% Ag 合金の 110°C 時効においては冷間加工によって集合帯の成長がおそくなる。Al—16.51% Ag 合金では加工された試料の 110°C 時効で γ' 相の析出が認められるが、70° および 110°C 時効では加工によって集合帯の析出がおくれる。Al—1.80% Cu 合金では、水焼入試料 70°C 時効の場合、22 日後に G.P. (1) が認められるが、6.3% 加工すると見られなくなり、さらに 110°C で時効すると水焼入のみの場合には 7 日で G.P. (1) を生じ、30 日で少量の G.P. (2) を示すが、これに加工を加えると 18 日後に θ' —Cu Al₂ の斑点を生じ、高い温度の時効ではより安定な相の析出が促進される。これらの関係は Al—4.00% Cu 合金ではさらに明確となる。

Al—Cu 合金の空冷試料に対する冷間加工の影響、復元後あるいは低温時効後の冷間加工の影響などを詳細に調べ、さらに Al—Ag 合金について X 線小角散乱写真から検討を行ない、いずれも不安定な集合帯は加工によって生成を阻止されるが、より安定な相は成長が加速されることを明確にしている。

第 5 章は上記の X 線解析と平行して電子顕微鏡的に G.P. (2), θ' —Cu Al₂ および θ —Cu Al₂ 相の大きさおよび分布の様相等を観察したものである。160°C 時効では G.P. (2) の生成は加工によっておくれること、220°C 2 時間で θ' —Cu Al₂ は加工によって析出相が微細にかつ数が多くなること、また θ —Cu Al₂ も加工によって析出相が微細化されることなどを見出している。

第 6 章では、アルミニウム三元系合金として Al—Cu—Mg, Al—Mg—Si および Al—Zn—Mg 系合金について X 線ラウエ法ならびに電子顕微鏡観察によって、析出相の挙動に対する冷間加工の影響を検討した結果を述べている。Al—Cu—Mg 系合金の低温時効では、 $\{100\}$ 面上に集合する G.P. 帯の生成は加工によ

って妨害され、より高温の時効で生じる S' 相の析出は加工によってほとんど影響を受けないことを明らかにしている。次に Al—Mg—Si 系合金について G.P. 集合体と β' 中間相の挙動を明らかにしている。この合金系では低温時効でみられる桿状集合体は加工によってほとんど影響されないが、板状 G.P. 帯の成長は加工によって阻止される。一方、より安定な β' 相は加工によって析出が加速される。この系の実用合金は焼戻時効を必要とするから焼入後の加工は好ましい効果があることを明らかにしている。さらに Al—Zn—Mg 系合金では {111} 面に生成される G.P. 集合帯はむしろ加工した場合にできやすいと考えられる結果を得ている。

第 7 章は以上の研究の結果に理論的な考察を加えたもので、特に析出初期の集合帯の形成が冷間加工によって阻止される機構に説明を与えている。銅合金の電気抵抗測定結果から析出のみかけの活性化エネルギーを計算し、水焼入の場合反応初期に認められる 12.3kcal/mol の値に対して 15% 加工の場合には 35~40kcal/mol 程度の値を示すことを見出し、前者のごとく小さい活性化エネルギーは原子空孔の回復の活性化エネルギーに一致するもので、焼入によって凍結された原子空孔が時効過程に大きい役割を果していることを述べている。焼入後冷間加工を受けると転位のジョグの運動で、折角凍結された空孔が掃き去られるため、加工によって低温の時効が妨げられると説明している。さらに二元銅合金においては溶質原子と刃状転位との弾性的ならびに電氣的相互作用のエネルギーが大きい程冷間加工によって析出が妨げられる度合いが強いことを明らかにしている。この冷間加工の際に転位のごとき格子欠陥が導入される。その周囲に溶質原子の特殊な分布すなわち小さい多数の溶質原子に富んだ集合体が形成され、これらが G.P. 帯の形成を妨害することが今一つの冷間加工による低温時効阻害の機構であると述べている。

第 8 章は以上の結果の総括である。

論文審査の結果の要旨

この論文は、時効性合金の熱処理の際にきわめて重要な影響をおよぼすと考えられている冷間加工の役割を明らかにする目的で、高純度の材料を配合して熔製した銅合金およびアルミニウム二元系ならびに三元系合金について種々の角度から各種の研究方法を用いて系統的な研究を行なったもので、溶体化処理温度からの焼入によって常温に凍結された過剰の原子空孔が溶質原子の拡散をきわめて容易にし、常温あるいは低温における G.P. 集合体の形成に大きい寄与をなすが、焼入直後に冷間加工を行なうと、転位のジョグの運動などによって原子空孔が掃き去られ、その結果溶質原子はその拡散に空孔のたすけをかりることができなくなり、初期の集合体の形成が困難になること、および冷間加工によって新たに転位などの格子欠陥が多数に導入され、これらの欠陥のまわりに溶質原子の特殊な分布を生じるため、G.P. 集合体の形成が阻止されることの二つの機構を考え、冷間加工の影響に対して統一的な解釈を与えるとともに、各種の時効性合金の熱処理に対しても基礎的な資料を得ている。これらの結果は時効性合金の熱処理作業に関して有効な指針を与えるのみでなく、従来一般に冷間加工の効果として受け入れられていた単純な考え方をさらに前進せしめたもので、学術上ならびに工業上貢献するところが少なくなく、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

〔主論文公表誌〕

第1～4章および第7章

日本金属学会誌 第21巻 (昭.32) 第12号

Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto University, Vol. 21 (1959), No. 4

第5～7章

軽金属第10巻 (昭.35) 第2号

Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol. 1 (1960), No. 1

〔参 考 論 文〕

な し