

氏名	田村秀昭 たむらひであき
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第85号
学位授与の日付	昭和40年6月22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	<b>Studies on precipitation in age-hardenable alloys chiefly by transmission electron microscopy and X-ray Laue method</b> (主として透過電子顕微鏡及びX線ラウエ法による時効硬化性合金の析出に関する研究) (主査)
論文調査委員	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

本論文は、時効硬化性アルミニウムおよびマグネシウム合金の析出過程を解明したもので、G.P. ゾーンの形成や中間相の析出、平衡相の結晶粒界における優先的析出所謂粒界反応などに対する微量元素の添加あるいは焼入後の冷間加工の影響を、主として透過電子顕微鏡観察とX線ラウエ法などによって究明し、高力合金を得るための基礎資料を求めることを目的としたものであって、8章よりなっている。

第1章は緒言で、析出過程の解明に対しては、従来から有力な手段として利用されてきたX線ラウエ法に加えて、電子顕微鏡による実物薄膜の直接観察を併用することが、きわめて有効であることを述べたものである。

第2章では、本研究に使用したアルミニウムおよびマグネシウム合金の調製や上記の実験方法の他、硬度測定、電気抵抗測定、X線粉末法などの実験方法の詳細を述べている。とくに電子顕微鏡直接観察に用いる薄膜試料試作成方法に検討を加えている。

第3章では6種の2元系合金の析出過程における析出相の形状、大きさ、分散状態や結晶粒界、転位ループ、転位線などと析出相との関係などを電子顕微鏡によって明かにし、一方析出相の種類や析出面をX線的に決定している。その他 Al-Zn 2元系合金においては、焼入温度の高低による凍結空孔濃度の大小によって G.P. ゾーンの形成の速さに差異を生じること、Zn 濃度の高い合金では粒界反応が著しいことを認めている。この合金系の析出順序は、G.P. ゾーン→f. c. c.  $\alpha'$  中間相 ( $\{110\}_{Al}$ )→Zn 平衡相 ( $\{111\}_{Al}$ )であることを定めている。Al-Mg 合金系では、 $\beta'$  中間相の析出面が  $\{100\}_{Al}$  と  $\{120\}_{Al}$  であることを見出し、従来の研究成果と一致することを確かめ、なおこの合金系が殆んど時効硬化を示さない理由が電子顕微鏡でみられる粗大な  $\beta'$  中間相の存在に起因していると考えられることから、強化にはその微細化が必要であるとしている。さらに Mg-Zn 合金の単結晶試料を用い、低温時効では  $\{10\bar{1}1\}_{Mg}$  面に、高温時効では  $\{1010\}_{Mg}$  面に、それぞれ生地に歪を与える微細粒子が形成されることを見出し、時効硬化曲線の形状、X線粉末法などをも併用して、前者は G.P. ゾーンに、後者は中間相に相当することを

確定し、従来不明であったこの系の析出相と析出面などを明かにしている。

第4章では、2元系合金の析出過程に及ぼす微量の第3元系の添加の影響を述べ、第5章は、焼入後の冷間加工の影響を2元系合金に微量元素を添加した場合と添加しない場合にわけて述べたもので、それぞれ5種類の合金系について系統的に調べている。Al-4% Cu合金に Be, Ti, Zr をそれぞれ 0.1 原子パーセント程度添加すると低温時効が遅滞することを見出し、X線ラウエ法および電子顕微鏡観察によって G.P. (1) の形成が遅れることを明かにし、その度合は  $Be < Ti < Zr$  の順に著しくなることを知り、この理由は添加元素が、焼入によって凍結された原子空孔と結合し、Cu 原子の拡散に必要な原子空孔の濃度を低下させるため、Al 原子との原子半径の差の大きい元素程その作用が大きいたして説明できるとしている。また Al-4% Cu合金および Al-20% Ag合金を焼入後冷間加工を加えて低温時効させると G.P. ゾーンの形成が遅れることを同様な方法で確かめ、これは加工によって転位密度が増大し、凍結された原子空孔の寿命が短くなるためであるとしている。次にこの両合金を加工後高温時効させると、中間相の析出は加速され、微細になることを見出している。とくに第3元素を添加した合金に加工の効果が重畳するとその傾向は一層著しくなる結果をえている。何れも転位密度を増大させ、転位が中間相の核生成の場所を提供するためであろうと考え、電子顕微鏡観察の結果これらの事実を確かめている。Al-30% Zn合金に関して、同様な実験方法によって微量の Ag, Mg, Cr あるいは Ti 添加の効果を調べ、上述とはほぼ同様な傾向を認めているが、ただ低温時効においてはその効果は少い。またこの合金では低温においても長時間の時効で粒界反応が生じるが、上記の微量元素の添加がその阻止に効果があること、焼入後の加工によっても粒界反応がおさえられること、この微量元素の添加と加工の両方の効果は重畳して粒界反応の阻止に有効であることを明かにし、粒界反応の抑制には再結晶温度を上昇させる元素の添加や中間相の析出を加速するような方法が効果があると述べている。さらに Al-7% Mg合金についても同様な検討を行っているが、この場合には上記の2つの合金系とはかなり異った結果をえている。Zr, Ti あるいは Cr の添加は低温時効に対して殆んど影響がなく、高温時効においても  $\beta'$  中間相の析出速度とその微細化に殆んど変化を及ぼさず、従って時効性の改善もしないが、微量の Ag の添加は電子顕微鏡写真で極めて明白に認められるように析出の様相を一変し、2元系合金でみられる粗大な析出相はごく少数になり多数の微細な析出相が現われ、顕著な時効硬化が生じることを明かにしている。この微細化の機構を検討するため Al-Mg<sub>3</sub>Ag に相当する組成の合金の析出過程を X線ラウエ法で調べ、生地 {100} および {120} 面に Al-Mg 系の  $\beta'$  中間相とは異なった析出相が現われることを確かめ、この相を (Mg<sub>3</sub>Ag)' 中間相と推定し、この相が析出し易いことを考慮し、 $\beta'$  中間相の核生成に寄与するか、析出の様式を改良するために微細化が起るものと考えている。Mg-5.8% Zn合金についても Ag の微量添加の効果などを追究し、Al-Cu合金の場合と類似の結果をえている。

第6章では、Al-Zn-Mg, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si 系など実用合金の基礎となる3元系合金の析出過程を主として電子顕微鏡直接観察を行い、析出相の挙動を明確にし、実用合金の改善に示唆を与える資料を提供している。

第7章は、各章でそれぞれの結果に対して述べた考察を再び一括してまとめ、本研究でえられた結果に統一的な解釈を与えようとしたものである。

第8章は本論文の総括である。

### 論文審査の結果の要旨

合金の析出は合金生地中に微細粒子を分散させて、転位の運動とその増殖を妨げ、材料を強化させる重要な熱処理として利用されるが、強化に有効なものは微細に分散する G.P. ゾーンと中間相で、成長した中間相や粗大な平衡相は強化に寄与しない。一方析出過程は結晶粒界、焼入や加工によって生じる原子空隙や転位などの格子欠陥および微量の他元素の存在によって支配される。本論文では、析出過程を支配するこれらの因子に注目して、従来から有力な手段として利用されてきた X線ラウエ法に加えて、透過電子顕微鏡直接観察を併用して、G.P. ゾーンの形成、中間相の析出、平衡相の結晶粒界における優先的析出所謂粒界反応などに関して、多数の合金系について系統的に研究を行なったものである点が注目される。

まず6種の2元系合金について、G.P. ゾーンに関係のある低温時効と、中間相および平衡相が関与する高温時効にわけて時効処理を施した実物薄膜試料を、電子顕微鏡で調べ、析出相の形状、大きさ、分散の状態および G.P. ゾーンや析出相と結晶粒界、転位ループや転位線との関係などを直接観察している。

また従来から明確でなかった Al-Zn, Al-Mg, Mg-Zn の各2元系に対しては、析出相の種類と析出面を決定し、とくに Mg-Zn 系においては、時効硬化曲線の形状と X線ラウエ法によって G.P. ゾーンが存在を実証している。次に2元系合金を焼入後冷間加工を加えると、一般に低温時効における G.P. ゾーンの形成は遅れるが、高温時効では中間相は微細化され、その析出はかえって促進されること、また粒界反応の傾向は弱くなることを認めている。さらに2元系合金に微量の第3元素を添加すると G.P. ゾーンの形成が著しく遅れる場合があること、また加工の効果と同様に中間相の微細化と析出の促進が起こること、粒界反応が阻止されることなどを明かにしているが、合金系によってかなり差があることを見出している。例えば Al-Zn 系合金においては Ag, Mg, Cr, あるいは Ti の微量添加は何れも中間相の微細化に有効であるが、Al-Mg 系合金に対しては Zr, Cr, あるいは Ti は殆んど効果を示さず、Ag が著しい微細化を生じることを述べ、これらの機構を明かにしている。

最後に、Al-Zn-Mg, Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si 系合金の析出過程を主として電子顕微鏡直接観察を行ない、中間相の形状、大きさ、分散状態、焼入後の加工による微細化などの様相を明かにしている。

以上のように、本論文は高力軽合金の基礎となる2元系および3元系合金の析出過程を低温時効と高温時効とにわけて系統的に詳細な究明を行ない、これを基礎にして、さらに研究を進め、G.P. ゾーンの形成、中間相の微細化、あるいは粒界反応の阻止などに対する第三元素の添加と焼入後の冷間加工の影響を明かにすると共に、これらの理由について統一的な解釈を与え、高力合金の開発に必要な多数の資料と多くの示唆を与えるものであって、学術上また工学上寄与するところが多く、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られる。