

氏 名	馬 場 義 雄
	ば ば よし お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 314 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 44 年 11 月 24 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	Study on the Effects of Small Amounts of Additional Elements and Alloy Compositions on Ageing in Aluminium Alloys
	(アルミニウム合金の時効におよぼす微量添加元素と合金組成の影響に関する研究)

(主 査)
論文調査委員 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

この論文はアルミニウム合金の時効過程における G. P. ソーンならびに中間相の形成に対する微量添加元素および合金組成の影響に関して、主として溶質原子と空孔や転位などの格子欠陥との関連において、系統的に研究を行ない、それらの結果をまとめたもので7章よりなっている。

第1章は緒言で、この方面の研究は従来X線的な構造の解析、時効過程における機械的性質の変化、時効の硬化機構などに限られていたが、最近格子欠陥などの新しい研究成果や透過電子顕微鏡法などの進んだ解析手段が導入されるようになって、時効過程の原子論的な解釈が可能になってきたことを説明し、強力アルミニウム合金の開発や改良のためには、このような観点からの研究が必要なることを強調し、この方面に関して従来発表されている研究結果について考察を加え、一見単純と考えられる現象に関しても矛盾した結果や未だ不明な点が少なくないことを指摘して本研究の意義と目的を述べている。

第2章は合金の調製と実験方法について述べたものである。合金系としては実用合金の基礎系となる Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Cu, Al-Cu-Mg および Al-Mg-Si 系の広い範囲におよび、添加元素としては Li, Be, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Zr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pb および Bi の22種類をえらんでいる。研究方法としては、格子欠陥の挙動が鋭敏に反映する電気抵抗測定法が主として時効過程の追究に用いられ、得られた結果を透過電子顕微鏡観察で確認する方針をとっているが、その他本研究で用いた種々の実験方法を説明している。

第3章は Al-Zn 系合金の G. P. ゾーンの形成におよぼす第三添加元素の影響に関する結果をまとめたものである。Al 中の主な不純物で、しかも Zn 原子と相互作用をもたないと考えられる Fe, Si, 実用の Al-Zn-Mg 系合金に対して応力腐食割れ防止や焼入性の低下などの効果を与える Cr, Mn および Zr, それ自体で G. P. ゾーンを形成する元素である Ag および Cu, 上記のいずれにも属さない Be, Mg, Cd などの諸元素をえらんでいる。低温時効で形成される G. P. ゾーンと第三添加元素との関係については、Zn 原子の G. P. ゾーンの形成に直接関与せず、その形成速度のみに影響を与える場合と、第

三添加元素が Zn 原子と相互作用をもち G. P. ゾーン形成に参加する場合とに大別できることを明らかにし、前者の元素として、(1) Ca, V, Mo, Ni, Co および Ti はそれぞれ0.2at%以下ではG. P. ゾーンと相互作用をもたないが、その形成速度を遅くすること、この効果はFe, Cr, MnあるいはZrの効果と類似しており、転位密度の増加、結晶粒度の微細化あるいは不溶性化合物の形成の促進による粒界や界面の面積の増大などによって、凍結原子空孔の消滅が促進され、その濃度を低下させることから説明できることを透過電子顕微鏡観察の結果から説明している。(2) Sn ($\leq 0.1\text{at}\%$) および Ge ($\leq 0.2\text{at}\%$) もまた Zn 原子の G. P. ゾーンと相互作用をもたないが、この二種類の原子、とくに Sn は G. P. ゾーンの形成速度を著しく遅くすること、この効果は Si のそれに類似し、原子空孔との結合エネルギーが、Zn 原子と原子空孔とのそれよりも大きいことによって解釈できることなどを明らかにしている。また後者の元素として、(3) Be, Mg, Cd および In は、Ge と同程度あるいはそれ以上に G. P. ゾーンの形成速度を遅くするが、この場合は添加元素の原子と原子空孔との結合エネルギーの大小のみならず、添加元素の原子 / Zn / 原子空孔の複合体の易動度によっても影響を受けると考えねばならないこと、また(4) Ag は低温時効によって生じる G. P. ゾーンの数を増大させ、その効果は添加量が0.03at%以上ではとくに顕著になるが、これは焼入途中あるいは焼入直後に容易に形成される Ag 原子の集合体とその核作用をなすと考えれば説明できること、(5) Pb, Cu および Li はG. P. ゾーンの形成速度をわずかに遅くするが、これは主としてこれらの原子と原子空孔との結合エネルギーが Zn 原子のそれよりも少し大きいことによると説明できるが、一方では Cu あるいは Li 原子自体の集合体の形成ならびに Cu あるいは Li 集合体と Zn 原子との相互作用をも考慮しなければならないことなどを明らかにしている。しかし Sb および Bi が G. P. ゾーンの形成に影響をもつか否かについては明確にできなかったと述べている。

第4章においては各種の添加元素を含む Al-Zn-Mg 系合金の G. P. ゾーンの形成ならびに中間相 M' および平衡相Mの析出が、どのような挙動をするかを検討した結果を述べている。まず G. P. ゾーンの形成に関しては、(1)Cr, Zr, V, Mo, Mn, Ti, Ca, Fe, Co および Ni はその形成速度を遅くすることを見出し、その効果は Al-Zn 系合金の場合と類似の機構で説明できること、(2) Si, Ge および Sn は、Mg と原子空孔と三者で複合体を形成する可能性があるので、これらの元素は G. P. ゾーンの密度を減少し、その結果低温時効硬化を抑制すること、(3) Ag, Cu, Be, Cd, Li および In は G. P. ゾーンに参加し、その密度をまし、したがって G. P. ゾーンの形成速度を早める実験結果を説明できることなどを明らかにしている。一方高温時効に関しては、(4) Cr, V, Zr, Mo および0.2at%以上の Mn などの添加は著しく阻害することを見出し、この効果は第3章の(1)項と同様に、形成された各種の格子欠陥が凍結原子空孔の消滅場所として作用すると同時に、中間相あるいは平衡相の優先核生場所を提供することを経過電子顕微鏡観察結果から説明している。Si, Ge および Sn の添加は析出を抑制するが、これはこれらの原子が Mg 原子と金属間化合物を形成し、硬化に寄与する溶質原子量を低下させることで説明できるとしている。一方0.03~0.05at%以上のAg, Cu, Be, Li および0.01at%以上の Cd の添加ならびに低温での予備時効は、高温時効を促進するが、これは析出相の異種核中心として作用しうる G. P. ゾーンの数を増大させ、その結果中間相が著しく微細化されるとし、これらの考え方を電子顕微鏡観察によって確めている。

第5章は Al-Cu および Al-Cu-Mg 系合金における Zr, Cr, Mn, Ag, Cd の添加の効果に関するもので、Zr, Cr あるいは Mn の添加は、これらの元素の原子が溶体化処理温度において安定な不溶性化合物として微細に分散している場合には、低温時効において G. P. ゾーンの形成を遅くするとともに高温時効においては中間相を粗大化させ、時効硬化を低下させることを明らかにしている。これらの効果は第4章第4項で述べたと同様な考え方で説明できることを透過電子顕微鏡の結果から確めている。Al-Cu 系合金の低温時効に関して Cd の添加はよく知られているように G. P. ゾーンの形成を抑制するが、一方 Ag の添加によってほとんど影響をうけないことを見出している。この Ag の挙動に関しては Cu 原子の集合体の形成がマトリックスの {100} 面が起るのに対し、Ag 原子は {111} 面に集合体を形成し、しかも Ag 原子が Cu 原子の G. P. ゾーンに参加しないことで解釈できるとしている。一方 Ag あるいは Cd の添加は Al-Mg-Cu 合金の G. P. ゾーンの形成を遅くするが、高温での時効硬化を増大する。これは、Ag または Cd 原子がこの系の G. P. ゾーンに参加することから説明している。

第6章は Al-Mg-Si 系合金の二段時効に及ぼす合金組成と添加元素の影響に関する結果をまとめたものである。予備時効はその Mg_2Si 量によって、高温時効における針状析出相が微細化したり粗大化することを透過電子顕微鏡観察によって確かめ、これらに対応して合金の強度が増大したり低下したりすることを明らかにしている。約 1 at % 以上の Mg_2Si を含む合金においては、室温あるいは $90^{\circ}C$ での予備時効は析出相の粗大化を起すが、一方約 0.9 at % 以下の Mg_2Si を含む合金では析出組織の均一化と微細化が起ること、約 1 at % の Mg_2Si を含む合金の予備時効による負の効果は、Mn, Cr, Zr, V あるいは Fe などの遷移元素の添加によって減少するが、Ag, Cu, Cd あるいは Zn の添加によって増加することなどを見出し、添加元素の効果は合金中の Mg_2Si の見かけの過飽和量が後者のグループの元素の添加によって増大するが、前者すなわち Si と容易に不溶性化合物を形成する遷移元素の添加によって減少することから説明できるとしている。

第7章は総括で、以上の研究結果をまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

合金の時効現象の研究は古くから行なわれてきたが、最近になって格子欠陥などの新しい研究成果や透過電子顕微鏡法などの進んだ解析手段が導入されて、時効の機構を原子論的な立場から解釈できるようになってきた。この研究はこのような観点から行なわれたもので、実用アルミニウム合金の基礎系である Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Cu, Al-Cu-Mg, および Al-Mg-Si 系について、時効過程における G. P. ゾーンや中間相、平衡相の形成におよぼす微量添加元素と合金組成の影響を、電気抵抗測定、強度変化の測定によって詳細に速度論的に研究し、それらの結果を透過電子顕微鏡観察によって確認することにつとめ、格子欠陥の役割を考えさせて時効の機構を解明したものである。

本論文の重要な成果は次の各項目に集約できる。

(1) Al-Zn 系合金の G. P. ゾーンの形成速度は、Si, Ge, Sn (グループA), Cr, Mo, V, Zr, Mn, Fe など (グループB) および Cu, Be, Mg, Cd, In (グループC) の添加によって程度の差はあるがいずれも減少する。しかし Ag の添加によって増大する。グループAの諸元素の効果はこれらの各元素の

原子と原子空孔との結合エネルギーが、Zn 原子と原子空孔とのそれよりも大きいことから説明できる。つぎにグループBに属する原子は、透過電子顕微鏡写真によって明らかにされているように、転位密度の増大、亜粒界の発達、結晶粒度の微細化、不溶化合物の形成などに促進効果を与え、これらが凍結原子空孔の消滅場所として作用するため、空孔濃度を低下させ、G. P. ゾーンの形成が遅くなると説明ができる。またグループCの原子はZn 原子と相互作用をもち、G. P. ゾーンの形成に参加することが考えられ、その形成速度は添加元素の原子と原子空孔との結合エネルギーのみならず、添加元素の原子 /Zn/ 原子空孔の複合体の易動度によっても影響を受けることを考慮すべきであるとしている。Ag の効果は低温時効で生ずる Zn 原子の球状 G. P. ゾーンの数を増大させ、とくに0.03 at %以上の Ag を含む場合にその効果が著しく、溶体化処理温度からの焼入途中あるいは焼入直後容易に形成される Ag 原子の集合体が核作用をなすものとして説明できる。

(2) Al-Zn-Mg 系合金に関して行なった、前項で述べたと同様な広範囲の研究においては、G. P. ゾーンの形成に関してほとんど同様な結果がえられたが、一方合金の強化と直接関係のある中間相 M' および平衡相の析出におよぼす影響に関しては、まずグループAの元素の添加はZn と Mg を含む G. P. ゾーンあるいは M' 相の密度を減少させ、したがって時効硬化が抑制されることを明らかにしている。すなわちこれらの原子はZn 原子とは相互作用をもたないが、Mg 原子と金属間化合物を形成するのでその添加量が増大するとともに見かけ上硬化に寄与する合金量が減少することになるとして説明している。つぎにグループBの元素は第(1)項で述べたように亜粒界、結晶粒界、不溶性化合物の界面など、中間相、平衡相の優先的な核生成場所を提供し、析出相の粗大化を促進する。したがってこれらの元素が焼入性を低下させるとともに時効硬化性に対しても悪影響を与える実験結果をうまく説明できる。さらにグループCに属する元素および Ag 原子の添加ならびに低温における予備時効は、この系の合金の時効硬化の増大に有効であることを確かめている。これらの元素は析出相の異種核中心として作用することのできる G. P. ゾーンの数を増大させ、その結果高温時効において M' 相が著しく微細化されることによるとしている。

(3) Al-Cu および Al-Cu-Mg 系合金において Cr, Mn, あるいは Zr の添加は、低温時効において溶質原子の集合体の形成を阻止し、また高温時効においては析出相を粗大化させ、これらの結果いずれも時効硬化が低下することを認め、その理由は第(2)項で述べたと同じであると述べている。一方 Ag の添加は Al-Cu 系合金ではほとんど影響を与えないのに対して、Al-Cu-Mg 系合金においては G. P. ゾーンの形成を遅くし、高温時効では硬化を増大させる。これは Al-Cu 合金の G. P. ゾーンの形成はマトリックスの {100} 面で起こるのに対して、Ag 原子は Al-Cu-Mg 系合金の G. P. ゾーンと同じ {111} 面に集合体を形成し、Ag 原子は Cu と Mg との G. P. ゾーンに参加することから説明できる。

(4) Al-Mg-Si 系合金の二段時効は予備時効の条件のみならず Mg_2Si 量と添加元素によっても強く影響を受ける。約 1 at %以上の Mg_2Si を含む合金において室温あるいは90°Cでの予備時効は、針状析出相の粗大化を起させるが、約0.9 at %以下の合金では微細化することを明らかにしている。約 1 at % Mg_2Si 合金における予備時効による負の効果は、Mn, Cr, Zr, V あるいは Fe などの遷移元素の添加によって減少し、Ag, Cu, Be, Cd あるいは Zn の添加によって増大する。この理由は合金中の見かけの過

飽和量が後者のグループの元素の添加によって増大するが、前者のグループすなわち Si と容易に不溶性化合物を形成する遷移元素の添加によって減少することから説明できる。

以上要するに本論文はアルミニウム合金の時効過程に対する微量添加元素と合金組成の影響について系統的に詳細な研究を行ない、G. P. ゾーンと中間相、平衡相の形成におよぼすそれらの効果を明らかにし、さらにえられた速度論的な実験結果と透過電子顕微鏡による実証ならびに格子欠陥の原子論的役割とを巧妙にくみ合せて、時効の機構に明快な解釈を与えたもので、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。