

氏名(本籍)	浅野和彦(宮城県)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第263号
学位授与年月日	昭和46年1月13日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)金属材料工学専攻
学位論文題目	アルミニウム合金の析出, 主としてG・P・ ゾーンの挙動に関する研究 (主査)
論文審査委員	教授 平野 賢一 教授 木村 宏 教授 辛島 誠一

論文内容要旨

アルミニウム合金における析出時効に関する数多くの研究を整理してみると, 過飽和アルミニウム固溶体の分解過程においては, いくつかの準安定時効生成物が現われるが, それらの中でもG・P・ゾーンが特別に重要な役割を果たしていることがわかる。しかしながら, それらの中でのG・P・ゾーンの位置づけについては必ずしも一致した見解が得られるに致っていない。これは主として, G・P・ゾーンと中間析出相との関係が理論的にも実験的にもほとんど明確にされておらず, したがってG・P・ゾーンが中間相の核として生成されるのかまたはそれとは無関係な生成物であるのかわらかでないことが原因であると考えられる。このことは, 二段時効や復元等の析出時効における重要な問題の解釈をめぐって研究者間の解釈に混乱をもたらす主因ともなっている。過飽和固溶体

の分解過程における G . P . ゾーンの役割を明らかにすることは合金の析出時効の研究を推進する上に不可欠の問題である上に、アルミニウム合金の強化手段としての時効硬化とも関連して工学的にも極めて重要な問題でもある。以上の点にかんがみ、とくに G . P . ゾーンと析出相の関係を実験的に明らかにし、G . P . ゾーンの性質を検討する目的で本研究を行なった。

本研究で用いた合金試料は Al - 5 wt % Zn - 1 wt % Mg , Al - 4 wt % Cu , Al - 20 wt % Ag および Al - 5 wt % Ag 合金である。種々の条件下で熱処理したこれらの合金について、断熱型測定装置による比熱測定、引張り試験および硬度測定によって時効過程における G . P . ゾーンの挙動を追跡した。

まず、Al - 5 % Zn - 1 % Mg 合金について、室温 ~ 250 °C の範囲にて時効処理後、みかけの比熱を測定したところ、G . P . ゾーン、中間相および平衡相に起因する熱効果が観察された。G . P . ゾーンによる熱変化は 250 °C 以下の時効に対し、常に認められた。

さらに、Al - 5 % Zn - 1 % Mg 合金を 100 °C にて一年以上にわたって時効し、時効後期における G . P . ゾーンの挙動を調べた。その結果、時効の最終段階まで G . P . ゾーンは存在しつづけるが、最終的には平衡析出相に吸収されて消滅することが明らかになった。

次に、予め G . P . ゾーンを生成せしめた合金を、中間相の析出しやすい温度領域にもち来たして二段時効を行ない、G . P . ゾーンと中間相の関係を調べた。二段時効においては G . P . ゾーンが著しく増加する反面、中間相の変化は僅少であった。

これらの観察結果に共通して問題となる G . P . ゾーンの復元挙動を最後に調べた。G . P . ゾーンの復元は時効条件に大きく依存し、それが、合金の析出時効を支配することが確かめられた。

以上の結果を通じて Al - Zn - Mg , Al - Cu および Al - Ag 合金のいずれにおいても G . P . ゾーンが中間相の移となるという兆候は全く認められなかった。反対に以下の点で G . P . ゾーンが中間相と独立な存在であるとみなすべき証拠が得られた。

- (1) G . P . ゾーンは著しく高温まで中間相と長時間にわたって共存し続けることができる。
- (2) 適当な時効温度において、はじめに中間相が析出し、それに遅れて G . P . ゾーンが生成される。
- (3) G . P . ゾーンは十分長時間時効して母相濃度がほぼ平衡値に達したと考えられる段階でも安定に存在できる。
- (4) 二段時効において、予め G . P . ゾーンを生成せしめた後、中間相が生成されやすい温度でひきつづいて時効した場合に、G . P . ゾーンは中間相に移転せず、ゾーンのままで残存している。
- (5) 二段時効した合金においても復元現象が観察された。

(6) 時効時間が長く、十分にG.P.ゾーンが成長した後においても条件によってG.P.ゾーンは完全に復元する。

(7) 二段時効において、予備時効条件を、G.P.ゾーンの数と大きさをかえるように選んでも中間相の析出のための潜伏期は短くならない。

これらの事実とこの他の従来の研究結果とを詳細に解析した結果に基づいて、本研究ではG.P.ゾーンは中間相の核になることはなく、互いに独立な存在であると結論した。

また、本研究を通じてG.P.ゾーンの熱的安定性がアルミニウム合金の析出時効を考える上で重要であることが明らかになった。熱処理条件による安定性の変化を考慮することなくしてアルミニウム合金の析出時効を十分に理解することは困難である。本研究ではこれを考慮することによって二段時効に対する新しいモデルを提唱した。すなわち、二段時効においてはゾーンの安定性に依存してG.P.ゾーンの密度（単位体積中のゾーンの数）が顕著に変化する。これによれば、二段時効に伴う時効硬化性、組織の変化、微量添加元素の影響、合金による二段時効挙動の相異等、従来の実験結果が矛盾なく説明することができる。二段時効に関するこれまでのモデルにおいては、ゾーンの安定性の変化を無視しており、理論的にも重大な欠陥を含んでおり、多くの実験結果と矛盾する。

G.P.ゾーンの安定性はまた復元現象にも大きな影響をもつ。本研究の結果によれば、G.P.ゾーンは安定であるほど高温まで復元しない。それゆえ従来主張されているゾーンの復元温度（またはゾーンの復元を支配する準安定状態図における固溶線温度）は、安定性の時効条件依存性を考慮しないかぎり一義的な意味をもたない。安定性を考慮するならば復元に伴う諸性質の変化を十分に説明することができる。

以上の結果を考察するために、G.P.ゾーンと析出相との関係を熱力学的に検討した。そのため、G.P.ゾーンの生成を支配する自由エネルギー／濃度曲線に対して次のような仮定を用いた。

(1) G.P.ゾーンの自由エネルギーは、過飽和固溶体が全組成範囲にわたって、母相と同一の結晶構造をとると仮定して得られる自由エネルギー／濃度曲線によって定まる。

(2) この自由エネルギー／濃度曲線は変曲しており、共通接線の接点に対応した濃度のところでG.P.ゾーンが生成される。

G.P.ゾーンと析出相の関係は、この自由エネルギー／濃度曲線と析出相のそれとの相対的位置関係によって決定される。数学的にはG.P.ゾーンが析出相に移転するための条件が満足され得る。そのためには析出相の濃度範囲が広く、かつその自由エネルギー／濃度曲線の勾配がゆるやかであることが必要である。多くのアルミニウム合金は平衡状態図的にこの条件が満足されず実験的にはG.P.ゾーンと析出相は独立なものとして観察されるものと考えられる。

さらに、過飽和固溶体の分解過程に現われるクラスター、G.P.ゾーン、中間相、平衡相はそ

れらが生成される順序を表わすものではなく、分解過程において合金がとり得る状態を示すものと考えることによって、合金の析出時効挙動が解釈できる。各時効生成物は、その熱的安定性と運動論的な特長に従って、時効初期に形成されることもあり、後期に生成されることもあり得る。

最後に、G.P.ゾーンを核生成を中心としない場合の核生成の様式が問題となる。これは、凍結空孔の凝集によって生ずる転位ループを中心として核が形成されると仮定することによって多くの実験結果が説明できる。すなわち、析出核生成は本質的に不均一核生成であると考えられる。しかし、溶質原子が集合し、それ自体を核とする均一核生成がおこる可能性が残され、今後の研究課題である。

審 査 結 果 の 要 旨

アルミニウム合金の時効析出において、いくつかの準安定生成物が現われ、強度その他の物性に影響をおよぼしている。その中で特に重要な役割を果たしている G . P . ゾーンに関しては、その位置づけについては一致した見解が得られておらず、合金の析出時効挙動の解明にとって大きな障害となっている。これは主として、G . P . ゾーンと中間相との関係、特に G . P . ゾーンが中間相の核生成中心となるのか、あるいは中間相とは無関係な時効生成物であるのかが明らかでないところに原因があると考えられる。したがって過飽和固溶体の分解過程における G . P . ゾーンの役割を明らかにすることは、合金の析出時効の研究を推進する上で不可欠であるとともに合金の強化手段としての時効硬化とも関連して、工学的にきわめて重要である。

本論文はアルミニウム合金、主として Al - Zn - Mg 合金における G . P . ゾーンと析出相との関係を、G . P . ゾーンの安定性を考慮しつつ明らかにしたものであり、全編 5 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景を明らかにしている。

第 2 章は実験方法について述べたものである。本研究においては G . P . ゾーンの挙動を調べるのに適当であると考えられる断熱型高温熱量計による比熱-温度曲線の測定を主として行ない、硬度、引張りの強さ、および電気抵抗の測定も行なっている。

第 3 章は実験結果とその解析の結果を述べたものであり、4 節よりなる。第 1 節では広い時効温度範囲で時効した合金の比熱-温度曲線における吸熱ピークを解析することにより、G . P . ゾーンの挙動を明らかにしている。第 2 節において長時間時効後における G . P . ゾーンと中間相の関係を検討している。第 3 節においては二段時効における G . P . ゾーンの挙動と硬度変化との関係を明らかにするとともに、二段時効の機構に対する新しいモデルを提唱している。また第 4 節においては G . P . ゾーンの復元を電気抵抗、硬度および引張り強さの測定によって調べ、その機構を明らかにしている。これらの結果に基づく主要な結論として、G . P . ゾーンは中間相とは独立な時効生成物であることが示されている。

第 4 章は G . P . ゾーンと中間相の関係を熱力学的に考察した結果を述べたものである。G . P . ゾーンが中間相に移転することは熱力学的には可能であるが、それにはかなり厳しい条件が必要であり、アルミニウム合金においてはその可能性が小さいことを明らかにしている。

第 5 章は総括である。

以上要するに、本論文は、アルミニウム合金の時効析出過程を G . P . ゾーンの安定性を中心として研究し、重要な知見を加えたもので、金属工学の発展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合格と認める。