

氏 名	藤 川 辰 一 郎
授 与 学 位	工 学 博 士
学位 授与 年月日	昭和 5 3 年 3 月 8 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 4 1 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	アルミニウムおよび時効性アルミニウム合金における微量添加元素，主として Au の挙動に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平野 賢一 東北大学教授 木村 宏 東北大学教授 和泉 修 東北大学教授 辛島 誠一

## 論 文 内 容 要 旨

微量添加元素は，一般に金属および合金の性質および現象に著しく影響を与え，それらの中には基礎的および工業的に興味のあるものが多い。微量添加元素が影響する金属および合金の代表的な現象および性質には，回復，再結晶，拡散，粒界移動，電気伝導度，時効析出，時効硬化，強度，延性，じん性，焼入れ性，加工性，応力腐食および耐熱性など広範囲にわたっている。したがって，実用合金の改善および開発には微量添加元素の効果は重要視され，工学的な面から多くの研究がなされている。

微量添加元素の影響の機構については，格子欠陥の研究成果にもとづいて，最近，少しずつ解明されてはいるが，一般にその影響の仕方が極めて複雑であるため十分に明らかにされているとはいえない。その理由としてはいくつか考えられるが，主なものとして，第 1 に，金属および

合金中での微量添加元素の基礎的な挙動に関する正確な実験結果が少ないこと、第2に、微量添加元素が影響を与える金属および合金の性質および現象の解明が遅れていることにあると思われる。したがって、金属および合金の性質および現象に著しく影響を与えると思われる特定の微量元素に注目し、その基礎的な挙動を多方面から研究することは、微量添加元素の挙動の解明に寄与すると思われる。さらに、そのような研究から、逆に金属および合金の性質および現象の本質を明らかにすることも可能と思われる。本論文では、Al中にわずかししか固溶しない元素の一つであるAuに特に注目し、AlおよびAl合金中でのその種々の挙動を研究した。すなわち、AlおよびAl合金中のAuについて、固溶度、拡散、Al-Au合金の析出過程、ならびにAlの粒界移動、内部摩擦の粒界応力緩和およびAl合金の時効析出に対するAu添加の影響を実験的に調べ、それぞれの結果を相互に関連づけながら総合的な考察を行なった。

本論文は全編8章よりなる。第1章は序論であり、微量添加元素研究の重要性、本研究の目的と意義および本論文の構成を述べたものである。

第2章はAl中のAu固溶度に関する結果を述べたものである。高純度Auおよび帯溶融精製した高純度Alを素材にして、ゾーン・レベリング法によって均一なAl合金を作製した。焼入れ空孔の寄与を少なくし、十分に平衡状態になるような熱処理を行なって、電気抵抗測定によってAl中のAuの信頼できる固溶度を決定した。Al中のAuの固溶度線の決定法、Al-Au固溶体の熱力学的過剰量およびAl-Au合金の残留抵抗について考察した。Al中のAuの固溶度の温度依存性から求めたAl中へのAuの固溶に伴う混合熱( $\Delta h$ )および過剰エントロピー( $\Delta s$ )は、それぞれ0.9 eVおよび3.8 kであり、これらの値はAl中に固溶した他の貴金属元素に対する値の2~3倍と極めて大きい。Al中のAuに対する $\Delta h$ には、静電相互作用的な効果が、また $\Delta s$ には格子振動エントロピーの寄与が大きいと推測した。Al中のAuに対する77°Kでの残留抵抗は $2 \mu\Omega \cdot cm/at. \%$ であり、この値はAl中のAuによる電子散乱の程度がかなり大きいことを示すものである。さらに、他の研究者によって決定されているAl中の各種元素の固溶度の値から、 $\Delta h$ および $\Delta s$ を計算した。固溶度が小さい元素の $\Delta h$ および $\Delta s$ は一般に大きいことが示された。

第3章はAl中での各種元素の不純物拡散の結果を述べたものである。本研究では、Al中におけるAu, Ni, Zr, Cu, MgおよびZnの不純物拡散係数を広い温度範囲にわたって放射性同位元素を用いて決定した。Al中でのAu, Cu, MgおよびZrの拡散係数の温度依存性は次式で表される：

$$D_{Au/Al} = 2.2 \exp(-32 \text{ kcal/mol} / RT) \text{ cm}^2/\text{sec},$$

$$D_{\text{Cu}/\text{Al}} = 1.3 \exp(-33 \text{ kcal/mol} / RT) \text{ cm}^2/\text{sec},$$

$$D_{\text{Mg}/\text{Al}} = 0.0623 \exp(-27.5 \text{ kcal/mol} / RT) \text{ cm}^2/\text{sec},$$

$$D_{\text{Zn}/\text{Al}} = 0.177 \exp(-28.2 \text{ kcal/mol} / RT) \text{ cm}^2/\text{sec},$$

および

$$D_{\text{Zr}/\text{Al}} = 7.28 \times 10^2 \exp(-57.8 \text{ kcal/mol} / RT) \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Al 中での Au の拡散機構、Al 中での遷移金属元素の拡散の特徴、不純物拡散係数の大小関係と固溶度および残留抵抗との大小関係との関連などについて検討した。

第4章は Al の再結晶および一次再結晶後の結晶粒成長に対する微量元素の影響に関する結果を述べたものである。ある金属の粒界移動に対する微量元素の影響を厳密に調べるためには、帯溶融精製法によって母相金属を高純度にした後、特定の微量元素を添加し、その役割を検討することが必要である。したがって、本研究では、帯溶融精製した高純度 Al を用いて、Al の一次再結晶および結晶粒成長に対する Au 添加および最初から混入している不純物の影響の研究を通じて、Al の粒界移動に対する微量元素の影響、すなわち、不純物引きずり効果を検討した。純 Al の再結晶温度は純度の上昇（帯溶融精製の回数の増加）とともに低下することが示された。高純度 Al の粒界移動の活性化エネルギーは、一次再結晶では 14 kcal/mol であり、結晶粒成長においては 29 kcal/mol である。この結果からの駆動力の大小によって、粒界移動の有効な活性化エネルギーが変わることを推測した。高純度 Al に Au を微量添加 (0.0015 ~ 0.0065 at. %) すると、Al の再結晶温度が著しく上昇し、結晶粒成長も著しく抑制される。結晶粒成長を特徴づける速度定数は Au 濃度の増加とともに減少する。その温度依存性から求まる結晶粒成長のための活性化エネルギーは Au 添加によって著しく増加する。Al - Au 合金の結晶粒成長の実験結果の解析から得られた活性化エネルギーに、不純物引きずり効果の従来の理論および Al 中の Au の拡散の実験結果を適用して、Al の粒界と Au 原子との相互作用エネルギー (E) が約 12 kcal/mol であることを示した。この値は Al 中の Cu に対する E に比較してもかなり大きい。従来の理論では、E は主に溶質原子と溶媒原子の原子半径の差異に起因するひずみエネルギーによるものとされているが、しかしそのようなモデルでは Au 添加の影響を全く説明できない。

第5章は Al の粒界応力緩和に対する微量元素の影響に関する結果を述べたものである。第4章で述べた研究から、Al 中にわずかししか固溶しない元素である Au は、Al の粒界に偏析しやすい傾向のあることが期待される。本章では、そのような傾向を実験的にさらに確認しようとした。試料は第4章と同じく、Al - Au 合金および異なる純度の Al である。本研究では、多結

晶の金属および合金の内部摩擦を測定した場合にみられる粒界ピークの測定の結果から、粒界偏析の有無を判断しようとした。99.99% Al および高純度 Al における粒界ピークのピーク温度、ピーク高さ、活性化エネルギーおよび結晶粒径依存性は互いに著しく異なっている。微量の不純物（主に Fe と考えられる）は、ピーク高さを減少させ、ピーク温度および活性化エネルギーを増加させる。Au 添加によって、Al の粒界ピークの高さおよび  $\Delta M$ -効果の大きさは著しく減少した。本研究結果から、Al にわずかしか固溶しない元素である Au および Fe は Al の粒界偏析する傾向が強いという可能性を裏づけることができた。

第6章は Al - Au 合金における時効析出に関する結果を述べたものである。大部分の元素は Al 中に極めてわずかしか固溶しない。そのような元素を微量添加元素として用いる場合、その影響を検討するために、そのような元素を含む2元 Al 合金の時効析出を詳しく研究する必要がある。何故ならば、第1章で述べた微量添加元素が影響する代表的な現象および性質は、固溶または粒界偏析した微量添加元素によって影響されるのみならず、その元素の析出状態（析出物の種類、分布状態、寸法および数密度など）にも著しく依存する。本研究では、Al - Au 合金における G. P. ゾーンの存在の可能性および時効硬化を研究した。G. P. ゾーンの存在を確認するために一般に用いられる方法である電気抵抗測定および時効硬化に敏感な降伏応力の測定によって、Al - Au 合金の析出挙動を研究した。得られた結果にもとづいて、焼入れ硬化の影響、Al - Au 合金における析出過程および Al - Au 合金の時効硬化を考察した。Al - Au 合金は希薄合金にもかかわらず、時効硬化の程度は著しく大きく、時効した Al - 0.2 wt. % Au 合金の最大降伏応力は、焼入れ状態の6~7倍にも達する。200℃以下の時効温度では2段硬化がみられ、室温付近の温度でも時効硬化する。復元現象もみられる。0℃から50℃までの温度範囲で時効すると、溶質原子のG.P.ゾーン形成に特有な電気抵抗変化がみられる。Al - Au 合金の析出過程は、過飽和固溶体→G.P.ゾーン→中間析出相 ( $\eta'$ -相)→平衡析出相 ( $\eta$ -相)であると結論した。Al - Au 合金の時効硬化には、G.P.ゾーンが著しく寄与する。

第7章は時効性 Al 合金の時効析出に及ぼす Au 添加の影響に関する結果を述べたものである。本研究では、Au を Al - Zn - Mg 合金および Al - Mg - Si 合金に微量添加し、工学的立場からそれらの合金の機械的性質の改善の可能性を検討した後、Au 添加の影響をさらに詳しく調べるために、顕微鏡観察および比熱測定も行なった。なお、Au 添加の効果との比較のために、Al - Zn - Mg 合金に Ag あるいは Cu を添加した試料についても実験を行なった。これらの研究を通して、時効性 Al 合金の時効析出における添加元素等、特に貴金属元素の役割について検討した。工業的に重要な実験結果として、Al は Al - Zn - Mg 合金の低温時効および高温時効

での時効硬化を著しく促進し、2段時効に伴なうAl-Mg-Si合金の機械的性質の劣化を抑制すること、および両方の合金の延性を改善することである。Al-Zn-Mg合金のG.P.ゾーンおよび中間析出相の核生成における添加元素の役割、Al-Mg-Si合金の普通時効および2段時効に対するAu添加の影響、および両方の合金の延性に対するAu添加の影響を検討した。

第8章は総括であり、本研究の結論および本研究の結果の重要性を述べたものである。

## 審査結果の要旨

微量添加元素は、一般に金属および合金の性質に著しい影響を与え、それらの中には基礎的ならびに工業的に興味あるものが多い。しかしながら、微量添加元素の挙動に関する基礎的な研究は少なく、とくにその影響の理由については十分に解明されているとはいえない。

本論文は Al 中にわずかししか固溶しない元素の一つである Au にとくに注目して、Al および時効性 Al 合金へ微量添加した場合の種々の挙動を研究した結果を述べたもので、全編 8 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の目的と意義を述べている。

第 2 章は Al 中の Au の固溶度を電気抵抗測定によって決定し、Au の固溶状態を検討した結果を述べたものである。Al 中への Au の固溶に伴うエンタルピーおよびエントロピーの過剰量を固溶度の温度依存性から求めた結果、それらが他の貴金属元素を Al 中に固溶した場合にくらべて著しく大きいことが示された。この結果にもとづいて、Au の微量添加が Al の物性に著しい影響をおよぼす原因を理論的に考察している。

第 3 章では Al 中での Au をはじめとする各種元素の不純物拡散係数を放射性同位元素を用いて決定した結果を述べ、Al 中での Au の拡散機構を明らかにし、また Al 中での各種元素の不純物拡散係数の大小関係と固溶度および残留電気抵抗の大小関係との関連などについて検討している。

第 4 章は Al の再結晶および結晶粒成長におよぼす Au 微量添加の影響を調べた結果を述べたものである。高純度 Al に Au を微量添加すると再結晶温度が著しく上昇し、結晶粒成長が抑制されることを見出し、Al の粒界と Au 原子との相互作用について考察している。

第 5 章は Al の粒界応力緩和に対する Au 微量添加の影響を内部摩擦の粒界ピークの測定によって調べた結果を述べたもので、Au が Al の粒界に偏析する傾向が強いことを確認し、第 4 章の結果を裏付けている。

第 6 章は微量の Au を含む Al - Au 二元合金における Au の析出挙動を電気抵抗ならびに降伏応力の測定によって研究した結果を述べたものである。希薄合金であるにもかかわらず時効硬化の程度が極めて大きく、G. P. ゾーンの寄与の著しいことを見出している。

第 7 章は Al - Zn - Mg および Al - Mg - Si 合金の時効析出におよぼす Au, Ag, Cu などの添加の影響を、機械的性質の測定、熱分析、電子顕微鏡観察などによって追究した結果を述べたものである。Au 添加は Al - Zn - Mg 合金の低温時効および高温時効での硬化を最も著しく助長すること、二段時効に伴う Al - Mg - Si 合金の機械的性質の劣化を抑制すること、両合金の時効硬化状態での脆化を防止し、延性を向上させることなどを見出し、それらの理由を考察し

ている。本章の結果は第4章の結果と共に工業的にも重要である。

第8章は総括である。

以上要するに、本論文は Al および時効性 Al 合金における微量添加元素，主として Au の挙動を総合的に研究し，多くの知見を得たものであり，金属工学の発展に寄与するところが少ない。

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。