Al-Cu 合金の時効に及ぼす冷間加工の影響

村上陽太郎* 河野 修**

Effects of cold working on the aging of Al-Cu alloys

(UDC 621.785.7:944.124:669.715.3)

MURAKAMI Yōtarō* KAWANO Osamu**

Experiments have been made to examine the effects of cold working on the rate of cluster formation and precipitation in Al-4%Cu or Al-1.8% Cu alloys with X-ray Laue Photographs, electron micrographs and measurements of micro-hardness. The correlation between cold working and the excess vacancies retained in quenching was investigated with water quenched, air cooled and reverted specimens. The effects of cold working after aging at low temperature were also examined here.

The experiments provided evidence that the formation of the less stable G. P. (1) and G. P. (2) is hindered, while the precipitation of the more stable θ' phase is accelerated.

The rate of precipitation is more rapid in water quenched specimens than in air cooled, or reverted materials. The increased rate is due to the fact that the lattice vacancies which are more than the equilibrium are retained in quenching. The suppressive effects of cold working are most remarkable in water quenched alloys.

The mechanism by which the rate of cluster formation is retarded may be due to two effects: one is the sweeping out of the quenched-in vacancies, which are necessary for solute diffusion, by the motion of jogs in dislocations during plastic deformation or the increase in the rate of annealing of quenched-in vacancies as a result of cold working; and the other is the formation of many smaller enriched clusters of solute atoms which are formed by the stronger binding interaction between solute atoms and lattice defects introduced by cold working.

(Received Feb. 9, 1959)

1. ま え が き

合金の析出に及ぼす冷間加工の影響は工業的にも、基礎研究としても関心の深い問題で古くから多くの研究がある。以前のものは硬さ測定などの機械的性質よりの研究が多いが、最近格子欠陥の様相がかなり解明されてきたのでこの方向からの研究が必要である。従来、主として高温時効に関しては、B. L. Averbach¹⁾により、固溶処理後の冷間加工によって、より面上の核の生成速度が増加し、拡散も促進され、時効速度が増加するが、硬化に関しては、母格子の回復、再結晶の程度に依存し常に機械的性質を向上させるとは限らないと言われている。

また G. P. 集合層を生ずるような低温時効に関しては、Al-Cu^{2) 3)}, Al-Zn³⁾, Cu-Be⁴⁾ などでは、加工によりこれらの生成物が生じにくくなることが認められており、炭素鋼⁵⁾ に関しても炭化物が同様な影響を受けるという報告がある。しかるに Al-Cu 合金については逆に加工により G. P. 集合層が生ずるという研究もあり⁶⁾ 明白ではない。先に著者らは各種の時効性銅合金に関して主として電気抵抗の測定により検討し⁷⁾, 200°C 以下の時効温度では、焼入れ後加工された試料の析出速度が、加工されないものよりも小さいことを見出し、Cu-Cr 合金のような析出機構の単純とされている合金にも、そのような結果を見出した。そして Cu-Ti 合金などで

* 京都大学工学部教授 (冶金学教室) 工博 Prof., Kyoto Univ., Faculty of Eng., Dep. of Metallurgy, Dr. Eng.

** 京都大学工学部助手 (冶金学教室) 工博 Assist., Kyoto Univ., Faculty of Eng., Dep. of Metallurgy, Dr. Eng.

空冷後の加工が低温時効を妨げる度合が、水焼入れ後の加工が妨げる度合に比して極めて少ないことと、溶質原子と転位との相互作用のエネルギーの計算より、冷間加工が低温時効を妨げる機構として次の2つを提唱した。

- (1) 水焼入れにより凍結された原子空孔は、溶質原子の拡散に必要であるが、冷間加工により、転位のジヨグの移動により消滅し、かつ、原子空孔の平均寿命が減少すること。
- (2) 溶質原子と転位との相互作用により多数の小さい集合層を生じ、これが安定な分布をとり、析出相の生成が妨げられること。

本実験では、主として Al-4%Cu 合金について、X線ラウエ法、実物薄片法および酸化被膜法による電子顕微鏡観察、あるいは微小硬さ測定により、水焼入れ後の冷間加工が時効に及ぼす影響と、空冷後、復元後あるいは低温時効後の加工の影響について検討した。また Al-1.8% Cu 合金についても若干検討を加えた。

2. 実験試料と方法

99.995%純度のアルミニウムを用い、マグネシヤでライニングした黒鉛ルツボ中で、アルゴン雰囲気中で溶解し、銅は Cu 48%の母合金で添加し、金型に鋳造した。鋳塊は均一化焼ナマシ後、熱間および冷間加工によりX線および硬さ測定用に1mm厚の板、電子顕微鏡観察用に約0.1mm厚の板を作った。合金の化学成分はCu 4.00%および1.80%であった。X線および硬さ測定用にはひずみ焼ナマシ法により結晶粒を粗大化した。

530°C 24時間焼ナマシ後常温水中に焼入れし、加工は数%の単純な引張り変形あるいは圧延を行った。

X線ラウエ写真は、母格子の{100}方向に平行にX線を入れ、一旦固溶処理を行ったものについて時効の途中で空冷しゴニオメーターにセットして撮影し、更に時効を続けた。このセットのために Fig. 1 に示すような装置を作成し、方位を正した。Cu 対陰極を用い、35 KVP, 60 mA にて30分の露出を行った。試料とフィルム間の距離は3.5cmにし、直径0.5mm、長さ5.5cmのコリメーターを用いた。

電子顕微鏡観察用の薄片試料作成法としては、田島による⁸⁾リン酸700cc、硫酸200cc、水100cc およびクロム酸50g よりなる電解研摩液により光沢ある薄い試片を作り、更に R. B. Nicholson らの方法⁹⁾により酸化物の少ない、電子線を容易に通すような薄片試料を作成し得た。薄片は解剖用の鋏で注意深く切り出しメツシユに固定した。

酸化被膜法は通常の飽和リン酸アンモニウム溶液中の陽極酸化および昇汞水中の剥離によった。これを島津 S M-D 4 型電子顕微鏡を用い50~75KV にて観察した。

微小硬さ測定は“Durimet”微小硬度計を用い荷重100gで、同一の結晶粒について4箇所測定し、平均値を求めた。

3. 実験結果

3.1 水焼入れ直後の冷間加工の影響

3.1.1 Al-4% Cu 合金のX線ラウエ写真

70°C時効：水焼入れのままで加工を加えない試料を1時間時効させると Photo. 1 に示すように、母格子の{113}斑点を通る弱い線条が現われる。これはステレオ投影により母格子の{100}面上の G. P. (1)¹⁰⁾であることが確認された。

一方、水焼入れ直後に4.5%引張り加工を加えた後、1時間焼戻した試料では Photo. 2 に示すように G. P. (1) は認められない。ただし Photo. 1 および Photo. 2 において、中央に十字の線条がみられ、Photo. 1 の方がはつきりして鋭いが、これは水焼入れのままの試料にも、うすく認められていて、細かな G. P. (1) によるものと考えられる。以後加工の影響をしらべる場合に、花びら状の{113}点を通る線条を中心として考察を進めたい。

5時間、1日、5日、12日および22日と時効を進めて行くと、水焼入れのみの試料では G. P. (1) の存在が次第に明らかになり、鋭い線条を示してくるが、4.5%加工の試料では22日時効後にも中央の線条がやや鋭くなつただけで花びら状の線条は認められない。22日時効の写真を Photo. 3 および Photo. 4 に示す。従つて、4.5%引張り加工を受けた試料では、水焼入れのみの試料に比して G. P. (1) の生成がおこなれていることがわかる。

110°C時効：15分時効後に Photo. 5 に示すように水焼入れのみの試料では鋭い G. P. (1) の線条が見られるが、7.5%引張り加工を受けた試料では Photo. 6 に示すようにこれが認められない。G. P. (2) は、まず G. P. (1) による線条上に濃度の不均一を生じ、やがてこれがはつきりした斑点となることにより存在が認められるが、水焼入れ試料では110°Cで2.5時間、5時間、1日、3日と時

Fig. 1 A schematic diagram of the apparatus for watching for the reflection and correcting the orientation of the specimens.

効を進めると、次第に G. P. (2) が明らかになってくる。しかし一方、水焼入れ後に 7.5% 引張り加工を受けた試料では、1 日後に弱く G. P. (1) の線条を示す。Photo. 7 および Photo. 8 に両試料の 3 日時効状態でのラウエ写真を示すが、水焼入れのみの試料でははつきりと G. P. (1) および G. P. (2) が示され、加工試料では G. P. (2) ははつきりしない。10 日時効のものでは共に G. P. (1), G. P. (2) が示され、加工の影響は顕著でなくなる。また 18 日時効

によつて両試料共に G. P. (1) の線条は消え、はつきりした G. P. (2) のみになっている。

200°C 時効：水焼入れのままの試料では 15 分時効で弱い G. P. (2) の斑点を生じ、一方水焼入れ後に 4.6% 引張り加工を受けた試料では 15 分時効で弱い θ' 相の斑点を示す。中間相 θ' は Preston¹¹⁾ によればラウエ写真上では、母格子の {113} 点に連なつた点として認められるという。Photo. 9 および Photo. 10 は両試料の 2 時間

Photo. 1 Al-4% Cu alloy water quenched and aged 1 hr at 70°C

Photo. 4 Al-4% Cu alloy W.Q., elong. 4.5% and aged for 22 days at 70°C

Photo. 2 Al-4% Cu alloy W.Q., elongated 4.5% and aged for 1 hr at 70°C

Photo. 5 Al-4% Cu alloy W.Q. and aged for 15 min. at 110°C

Photo. 3 Al-4% Cu alloy W.Q. and aged for 22 days at 70°C

Photo. 6 Al-4% Cu alloy W.Q., elong. 7.5% and aged for 15 min. at 110°C

時効でのラウエ写真であるが、水焼入れのみの試料 (**Photo. 9**) では鋭い G. P. (2) の斑点が示され、水焼入れ後4.6%加工した試料 (**Photo. 10**) では、 θ' 相が明らかである。また200°C、30.5時間の時効では両試料共に θ' 相を示している。

以上、Al-4% Cu 合金では冷間加工により G. P. (1) および G. P. (2) の生成が妨害され、 θ' 相の生成は促進されることがはつきりと示された。

3.1.2 Al-1.8% Cu 合金のX線ラウエ写真

70°C時効：水焼入れのみの試料では5時間、1日、5日および12日の時効で次第に中央の十字形の線条がはつきりし、G. P. (1) の成長は認められるが、花びら状の線条は全く認められず、22日時効でようやくはつきりと認められた。一方水焼入れ後に6.3%引張り加工を行つた試料では、中央の線条の変化も顕著でなく、22日時効しても花びら状の線条は認められなかつた。22日時効のラウエ写真を **Photo. 11** および **Photo. 12** に示す。

110°C時効：水焼入れのみの試料では、15分、2時間、5時間、1日時効において中央の線条は次第に鋭くなるが、花びら状の線条は生じない。水焼入れ後5.3%引張り加工を受けた試料では中央の線条の変化も見られず、花びら状の線条も認められない。また7日時効では水焼入れのみの試料にだけ G. P. (1) の線条がはつきり認められる。一方18日時効では、水焼入れのみの試料では、かなりはつきりと G. P. (1) が認められるが、焼入れ後5.3%加工した試料においては、 θ' 相の弱い斑点が認められる。これらの写真は **Photo. 13** および **Photo. 14** に示されている。

110°Cで30日または300日時効させた場合、水焼入れのみの試料では G. P. (2) が顕著に認められるが、5.3%加工試料では θ' 相のみである。

以上Al-1.8%Cu合金においても冷間加工により G. P. (1) および G. P. (2) の生成が妨害され、 θ' 相の生成は促進されることがあきらかにされた。

3.1.3 電子顕微鏡観察

アルミニウム合金の実物薄片試料を作る方法には色々あるが、^{9) 12) 13) 14)} R. B. Nicholsonらの方法⁹⁾ は最も確実で酸化物の少ない薄片を得るのに最適と思われる。予め圧延により薄くした試料片を田島の電解研摩液で研摩して相当薄くすると良好な薄片が得られた。

Al-4% Cu 合金について、水焼入れ直後の試料の結晶粒界を **Photo. 15** に示す。粒内に見られる黒いこまかい筋は格子欠陥に起因するもので、ジグザグ状のものは G. Thomasら¹⁵⁾ により示された。これは原子空孔がラセン転位に集合吸収されたものであろう。水焼入れ直後に4%引張り加工を受けた試料より作つた薄片の透過写真を **Photo. 16** に示す。

Photo. 16 においては同一方向に並んだ多数のジグザグ状、あるいはらせん状の模様が見られる。これらの模様のなかにはらせん状をなしているものがみられるが、そのらせんの軸はバーガース・ベクトル、すなわち $\{110\}$ 方向に平行であると考えられる。Al-4% Cu 合金について、70°C、20日の時効により、水焼入れのままの試料は G. P. (1) を示し、水焼入れ後加工した試料では花びら状の線条が認められなかつたが、薄片の電子顕微鏡写真によれば、水焼入れ後70°C、20日時効試料では**Photo. 17** および **Photo. 18** に示すように G. P. (1) のこまかい点が見られる。**Photo. 17** ではらせん状の転位および原子空孔が集合し、つぶれて生じた転位の輪がはつきりと見られる。**Photo. 18** でも所々にジグザグ状の転位が認められる。**Photo. 17** および **Photo. 18** では別々の結晶粒を観察しているため方位が異なり、はつきりしたコントラストを示す格子欠陥の数に違いがあるものと考えられる。また水焼入れ後5%引張り加工を加え、70°C 20日時効試料の薄片の写真を **Photo. 19** に示すが、これにおいては等傾角干渉縞に沿つてジグザグ状の模様が見られ、こまかな析出相がその近傍に見られるが、これを加工されない **Photo. 17** および **Photo. 18** に比べると G. P. (1) は小さくて少ないようである。

110°C時効の場合は、**Photo. 20** に水焼入れ後4日時効の試料を、**Photo. 21** に水焼入れ後5%引張り加工し4日時効した試料を示している。X線写真によればこの時効条件では水焼入れのみの試料では G. P. (1) および G. P. (2) が認められ、冷間加工を受けたものでは G. P. (1) のみ認められたが電子顕微鏡写真によれば、**Photo. 20** では多数の黒い点が見られ、おそらく G. P. (1) および G. P. (2) の混合した組織と考えられる。一方**Photo. 21** では非常にこまかな集合層しか見られない。**Photo. 22** および **Photo. 23** は水焼入れのままおよび水焼入れ後5%引張り加工を受け、おのおの160°Cで6日間時効した試料の薄片の写真である。ともに θ' 相を示しているが **Photo. 22** の水焼入れのままで時効した試料では大きく、かつ転位線上に優先析出したと考えられるような比較的不均一な組織を示している。一方 **Photo. 23** の水焼入れ後加工し時効した試料で θ' 相が小さく、かつ大体均一に析出しているのは加工によつて転位の密度が高くなつたためと考えられる。更に平衡析出相 θ' に関しては、**Photo. 24**、**Photo. 25** および **Photo. 26** に各々水焼入れのまま、水焼入れ後10%圧延および水焼入れ後35%圧延の試料について350°Cで1時間焼戻した場合の酸化被膜法による電子顕微鏡写真を示す。

これらより明らかに水焼入れ後の冷間加工により時効に伴う析出相がこまかに生じてくることがわかる。10%圧延試料 (**Photo. 25**) では結晶粒界に大きな析出相が

見られる。加工試料で粒内の析出相がこまかくなる現象は、冷間加工により析出相の核の発生する場所の数が増えたためによるものと考えられ、各種時効性合金で加工と時効とを組合せることにより高い降伏応力が得られるのはこの現象によるものと考えられる。

3.1.4 微小硬さ変化

Al-4% Cu 合金について常温時効における硬さ変化に及ぼす冷間加工の影響を **Fig. 2** に示す。この合金を530°

Cより水焼入れ後、圧延加工して行くと大体20%位の圧延加工度で加工硬化量が最大となり、更に加工度を増やすと軟くなる。常温時効速度は水焼入れのままのものと40%加工したものとで顕著で、10%加工のものでは硬化速度が遅く、水焼入れのままのものと同じぐらいの硬さになるようであり、20%加工された試料ではかえって時効による軟化を示している。

Photo. 7 Al-4% Cu alloy W. Q. and aged for 3 days at 110°C

Photo. 10 Al-4% Cu alloy W. Q., elong. 4.6% and aged for 2 hs at 200°C

Photo. 8 Al-4% Cu alloy W. Q., elong. 7.5% and aged for 3 days at 110°C

Photo. 11 Al-1.8% Cu alloy W. Q. and aged for 22 days at 70°C

Photo. 9 Al-4% Cu alloy W. Q. and aged for 2 hs at 200°C

Photo. 12 Al-1.8% Cu alloy W. Q., elong. 6.3% and aged for 22 days at 70°C

Fig. 3 には同じく 70°C 時効の結果を示しているが、水焼入れのままのものは潜伏時間がなくて直ちに G. P. (1)による硬化を示すのに、10%圧延されたものでは時効硬化がおそく、すぐに水焼入れのままの試料に追越されている。20%圧延されたものでは**Fig. 2**におけるように一旦軟化し、あたかも復元後のように再び硬化を示している。また40%圧延加工のものでは再び時効速度が大き

Fig. 2 Effects of cold Working on the microhardness change of Al-4% Cu alloys during aging at room temperature (20°C).

Fig. 3 Effects of cold working on the microhardness change of Al-4% Cu alloys during aging at 70°C .

Photo. 13 Al-1.8% Cu alloy W. Q. and aged for 18 days at 110°C

いようである。常温および 70°C における 20% 加工試料の時効初期に見られる軟化はX線的には解明できなかったが、おそらく冷間加工により生じた小さな溶質原子

Photo. 14 Al-1.8% Cu alloy W. Q., elong. 5.3% and aged for 18 days at 110°C

Photo. 15 Transmission electron micrograph of Al-4% Cu alloy foil when water quenched (x 30000)

Photo. 16 Transmission electron micrograph of Al-4% Cu alloy foil W. Q. and elongated 4% (x 30000)

Photo. 17 Transmission electron micrograph of Al-4% Cu alloy foil W. Q. and aged for 20 days at 70°C. (x 30,000)

Photo. 20 Transmission electron micrograph of Al-4% Cu alloy foil W. Q. and aged for 4 days at 110°C (x40,000)

Photo. 18 Transmission electron micrograph of Same specimen as Photo. 17. Thin foil (x 20,000)

Photo. 21 Transmission electron micrograph of Al-4% Cu alloy foil W. Q., elong. 5% and aged for 4 days at 110°C. (x20,000)

Photo. 19 Transmission electron micrograph of Al-4% Cu alloy foil W. Q., elong. 5% and aged for 20 days at 70°C. (x20,000)

Photo. 22 Transmission electron micrograph of Al-4% Cu alloy foil W. Q. and aged for 6 days at 160°C (x15,000)

集の合層の再溶解によるものではないかと考えられる。しかしながら、時効硬化速度に関しては水焼入れのままのものが最も大きいことはあきらかで、G. P. (1) 集合層の生成が冷間加工により妨げられることはあきらかである。

3.2 空冷後の冷間加工の影響

空冷された Al-4%Cu 合金において冷間加工の影響を検討した結果、水焼入れの場合よりも加工の影響が顕著でないことがわかった。Al-4%Cu 合金を空冷した場合、ラウエ写真は、中央の線条がやや短くなり、水焼入れのものに比してすでに存在する集合層がやや大きいことが予想されるが、G. P. (1) による花びら状の線条は見られず、これは著者らが先に Al-Ag 合金について空冷により球状の集合層が水焼入れのものに比して著しく大きいと報告した結果とは異つている。これよりアルミニウム中を銅原子が拡散しにくいことが予想される。空冷後 110°C にて15分間焼戻した時のラウエ写真を **Photo. 27** に示すが、水焼入れのままのものに比較して {113} を通る G. P. (1) による花びら状の線条も認められない。

また、水焼入れしたのものには110°C、5時間の時効で G. P. (2) が認められたが、空冷されたものでは、110°C 10日間の時効で始めて G. P. (2) が認められる。従つて、Al-Cu 合金において G. P. (1) および G. P. (2) の生成には凍結された原子空孔が大きな役割をなしていることが明らかである。

加工の影響に関してのべると空冷後加工しないものは110°C、5時間の時効で G. P. (1) を示し、10日で G. P. (2) を生ずるのに比し、7.5%加工した試料では1日で G. P. (1) を示し、10日で G. P. (2) を示している。**Photo. 28** および **Photo. 29** は空冷のみおよび空冷後に7.5%引張り加工を加えた試料をおのおの110°C に3日間時効した

Photo. 23 Transmission electron micrograph of Al-4%Cu alloy foil W. Q., long. 5% and aged for 6 days at 160°C ($\times 30,000$)

Photo. 24 Electron micrograph of Al-4%Cu alloy W. Q. and aged for 1 hr at 350°C. Oxide replica ($\times 12,000$)

Photo. 25 Electron micrograph of Al-4%Cu alloy W. Q., rolled 10% and aged for 1 hr at 350°C. Oxide replica ($\times 12,000$)

Photo. 26 Electron micrograph of Al-4%Cu alloy W. Q., rolled 35% and aged 1 hr at 350°C. Oxide replica ($\times 12,000$)

時のラウエ写真を示している。後者がややぼやけているが、ともに G. P. (1) の存在を示している。加工試料では、水焼入れ後加工した場合とくらべてほとんど差がない。従つて空冷の場合にも冷間加工により G. P. (1) の生成はやや妨害されるがこの妨害は水焼入れの場合ほど顕著でなく、G. P. (2) の生成の方は実際上加工により影響されていないことが明らかである。

3.3 復元後の冷間加工の影響

Al-4%Cu 合金において、水焼入れ後 110°C 、15分間の時効処理で G. P. (1) を生成したもの (Photo. 5 参照) を 200°C に4分間加熱空冷すると G. P. (1) は溶解し、丁度 530°C より空冷した時のようなラウエ写真を示す。このように復元したものをそのまま 110°C で再時効したものと、5%引張り加工を加えてから 110°C で再時効した場合とについて比較したところ、2時間時効では全く変化なく、5時間時効でも中央の十字形の線条がやや鋭くなるだけで、水焼入れおよび空冷後の時効に比べて復元後の再時効では G. P. (1) が一そう生成しにくいことがわかる。そして1日時効した後は復元処理のみのものでは G. P. (1) による弱い花びら状の条線が見られる

が、復元後5%加工したものではこれが見られない。従つて加工により G. P. (1) が生じにくくなる現象がこれら復元後の試料でも見出されたわけである。しかし3日と16時間時効後には加工された方にも弱く G. P. (1) が認められた。これは復元処理をしてから 200°C より空冷された場合には、溶体化後 530°C より空冷された場合よりも更に一層原子空孔は少なくなり、したがって銅原子の拡散が困難となり、G. P. (1) が生じにくくなるためであることがあきらかである。また冷間加工の影響が水焼入れの場合に比して顕著でないこともわかつた。

3.4 低温時効後の冷間加工の影響

J. P. Jan¹⁶⁾ は Al-Ag, Al-Zn 合金について冷間加工により集合層が変形を受け異方性のある小角散乱像を与えることを報告している。Al-4%Cu 合金について水焼入れ後 70°C 、5時間時効したもの (はつきりと G. P. (1) を示す) を5.1%引張り加工すると G. P. (1) の線条はややぼけてくる。これを 70°C で時効させるとやはり加工しないものよりも G. P. (1) の成長がおそいことがわかつた。 110°C 時効に関しては、30分時効したもの (はつきりと G. P. (1) を示す) を7.5%引張り加工し更に

Photo. 27 Al-4% Cu alloy air cooled and aged for 15min. at 110°C

Photo. 29 Al-4%Cu alloy A.C., elong. 7.5% and aged for 3days at 110°C

Photo. 28 Al-4%Cu alloy A.C. and aged for 3days at 110°C

Photo. 30 Al-4%Cu alloy W.Q., aged 30 min at 110°C , elong. 7.5% and aged for 3 days at 110°C

110°Cで時効を続けて行くと、G. P. (1)の成長が加工しないものよりやはりおそく、G. P. (2)も生成しにくいことがわかった。すなわち加工せずに110°Cで時効した場合には5時間後には弱くG. P. (2)が認められるが、時効途中で7.5%引張り加工をしたものでは見出されない。

Photo. 30に3日時効した場合を示すが、**Photo. 7**に比してG. P. (2)の生成が加工によりおこなわれていることがわかる。また10日以上の時効においては加工の影響はほとんど見られなくなる。従つて、70°Cあるいは110°Cにおいて短時間時効した後に冷間加工した場合も、水焼入れ直後の加工の影響ほどに顕著ではないが、やはりG. P. 集合層は生じにくくなることがわかった。

4. 考 察

以上の実験結果により、水焼入れ、空冷、復元あるいは低温時効後の冷間加工がAl-Cu合金においてG. P. 集合層の生成を妨げることが明らかになり、水焼入れの場合が最も加工による妨害作用が強いことがわかった。

H. Jagodzinski¹⁷⁾によると、常温近くでAl-Cu合金での集合層の生成速度は、高い温度におけるアルミニウム中の銅の拡散係数 D_{Cu} と絶対温度 T との関係

$$D_{Cu} = 2.3 \exp(-34,900/RT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

より外挿計算される数値よりも $10^5 \sim 10^7$ 倍も大きいということである。このように集合層の生成速度が異常に大きいことは水焼入れにより凍結された過剰の原子空孔が銅原子の拡散を促進するためであることが活性化エネルギーの計算によつても確められている。^{18) 19)} 本実験において空冷、あるいは復元させた試料でG. P. (1)の生成

速度が水焼入れのものに比しておこなわれているのはおそらく原子空孔の密度が少ないためであろうと考えられる。且つ、冷間加工された場合、G. P. 集合層の形成が妨げられるのは、転位のジヨグの運動により原子空孔が一掃されやすいこと、あるいは冷間加工により転位密度が増加して、過剰の原子空孔が吸収される場所が増加し、原子空孔の平均寿命が短くなつたことによるものと考えられる。水焼入れ、空冷、復元および低温時効後の加工の影響をラウエ写真により検討してみると**Fig. 4**のようになる。**Fig. 4**はG. P. (1)およびG. P. (2)を認めるに要する時間を各処理別に示したものであるが、これによりわかることは、

- (1) G. P. (1)およびG. P. (2)の生成速度は水焼入れの場合最も速い。
- (2) 冷間加工の妨害作用は水焼入れの場合最も顕著であるが、空冷および復元後の試料でも見出される。
- (3) 110°C、30分間時効後に冷間加工した場合、G. P. (2)の生成は妨げられる。

電子顕微鏡による直接観察の結果もX線の結果とほぼ同様であり、転位と析出相との関係も、G. P. 集合層に関してはやや明らかでなかつたが、 θ' 析出相に関しては優先的な析出が認められた。以上の考察により、冷間加工が低温時効を妨げる原因は原子空孔の密度より説明できるが、更に加工された試料では θ' 相あるいは θ 相が水焼入れのみのものに比して極めて小さくなるということからみて、G. P. 集合層の場合も加工試料では転位の密度が高いので溶質原子と転位との相互作用によりこまかな集合層を数多く生じ、これはX線、あるいは電子顕

微鏡にも認められないような大きさでG. P. (1)あるいはG. P. (2)が生じていないような結果を示すのかもしれないと思われる。

すでに転位と溶質原子との相互作用のエネルギーの計算により、銅合金に関しては上記の原因が認められたが⁷⁾、アルミニウム合金においても同様に考慮せねばならない一因と著者らは考えている。

5. 結 言

X線ラウエ法による研究でAl-4%Cu合金、Al-1.8%Cu合金において、水焼入れの冷間加工がG. P. (1)およびG. P. (2)の生成を妨げ、 θ' 相の生成を促進することがわかった。また、Al-4%Cu合金については、薄片による電子顕

Fig. 4 Relation between treatment before cold working and time necessary for the detection of G. P. (1) or G. P. (2) in Al-4% Cu alloys.

微鏡直接観察, 微小硬サ測定によりそれを確認した。更に空冷, 復元, あるいは低温時効後の冷間加工の影響をX線ラウエ法により検討した結果, 水焼入れによる凍結原子空孔が低温時効の集合層の生成に必要であることを確認し, 冷間加工による妨害作用がこれらの場合, 水焼入れに比して顕著でないことから考えて, やはり銅合金の場合と同じくAl-Cu合金でも冷間加工が低温時効を妨げる原因として加工が原子空孔の消滅を早めることを考えることができる。また, 直接観察によつて θ' 相が転位に優先析出していることを認め, また加工試料では θ' 相がこまかいことなどから考えて, 加工により生じた格子欠陥と銅原子との相互作用がかえつて G. P. (1) および G. P. (2) の生成, 成長をおくらしていることも上記の現象の一因として考えられる。

本研究は一部軽金属奨学金によつたことを付記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) B. L. Averbach : Cold Working of Metals (Amer. Soc. Metals), (1949) 262.
- 2) R. Graf and A. Guinier : Compt Rend., 238 (1954) 819, 2175.
- 3) A. Berghezan : Rev. de Metallurgie, 49 (1952) 99.
- 4) W. Gruhl and G. Wassermann : Metall., Vol. 5 (1951) 93, 141.
- 5) D. V. Wilson : Acta., Vol. 5 (1957) 293.

軽金属研究会日誌

★編集委員会

日 時 昭和35年2月18日(木) 17時30~20時

場 所 軽金属協会会議室

出席者 麻田委員長・伊藤委員・飯野委員・井形委員
・植原委員・小篠委員・小池委員・塩田委員・
鈴木委員・西川委員・平田委員・堀内委員・三
島委員・和田委員・根本幹(事務局)

議事決定要旨

1. 研究会10周年記念増刊号に関する件

今年11月で当研究会は10周年を迎えるので, これを記念し増刊号を発刊する事になり, 前回に引続き, 編集方針を審議した。尚, この編集担当幹事は三島委員に依頼した。

増刊号の編集方針は下記のように一応取り纏めたが、

- 6) K. Matuura and S. Koda : Metal Physics, Vol. 4(1958)162.
- 7) Yōtarō Murakami and Osamu Kawano: Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., 21(1959) 393.
- 8) S. Tajima : Electropolishing and Chemical Polishing, 34.
- 9) R. B. Nicholson, G. Thonas and J. Nutting : British J. Appl. Phys., Vol. 9(1958)25.
- 10) J. M. Silcock, T. J. Heal and H. K. Hardy : J. Inst. Metals, Vol. 82(1953-54)239.
- 11) G. D. Preston : Phil. Mag., Vol. 26(1938)855.
- 12) R. D. Heidenreich : J. Appl. Phys., Vol. 20 (1949)993.
- 13) R. Castaing : Rev. Univ. Mines, Vol. 12 (1956)454.
- 14) P. B. Hirsh, R. W. Horne and M. J. Whelan : Phil. Mag., Vol. 1(1956)677.
- 15) G. Thomas and M. J. Whelan : Phil. Mag., Vol. 4(1959)511.
- 16) J. P. Jan : J. Appl. phys., Vol. 26(1955)1291.
- 17) H. Jagodzinski and F. Laves : Z. Metallk., Vol. 40(1949)296.
- 18) W. Desorbo, H. N. Treafitis and D. Turnbull : Acta Met., Vol. 6(1958)401.
- 19) T. Federighi : Acta Met., Vol. 6(1958)379.

今後引続き検討する事になった。

一増刊号編集内容一

(A) 軽金属10年間の進歩と回顧を主体とし次のように区分する。

1. 軽金属研究の10年
2. 研究会10年の歩み
3. 軽金属技術の進歩
 - (イ) アルミニウム工業技術の進歩
 - (ロ) マグネシウム工業技術の進歩
 - (ハ) チタン工業技術の進歩
 - (ニ) その他の軽金属工業技術の進歩

(B) 頁数は110頁程度とする。

★研究会春期研究発表講演会

恒例の春期大会は今春で第18回を迎え、九州工業大学(戸畑市)に開催する事になった。尚詳細な内容は本誌80頁の案内を御覧下さい。