解 説

アルミニウム合金の応力時効

佐藤 彰一*・森 勉*

Stress aging of aluminum alloys

Akikazu SATO* and Tsutomu MORI*

1. はじめに

時効析出型アルミニウム合金に関する研究の歴史は古く、これまでに数多くの合金系で析出物の構造やその形成過程が詳細に調べられており、これに関する解説も既に沢山書かれている^{1)~3)}。しかしながら、時効析出に及ぼす応力効果に的を絞った研究は少なく、解説も見られない。おそらくはそれ自身の作る分野がせまいか、または実用性があまりないといった理由によるのであろうが、形の上では、これは少し片手落ちである。時効析出の問題は、巨視的見地からは熱力学を基に議論される。熱力学の示強変数のうち、 T をとり上げ、これを振つて析出過程の変化を調べることがよく行われるのに、同じ示強変数のうち p を振つて同じようなことをした研究が少ないというわけである。しかし、実際 p の効果は、析出に伴う体積変化 ΔV との積で現れ、それが小さいために実験因子としてあまり利用されなかつたのであろう。ところが、析出はしばしば方向性のあるミスフィットひずみ (ϵ_{ij}^*) を伴って生じることがある。この場合、外力効果は単なる $p\Delta V$ では済まず、応力成分 σ_{ij} と ϵ_{ij}^* を共に考えて議論しなくてはならない。全体としては外力効果は小さくても、異なつたバリエント (結晶学的には等価であるが異なる方位の析出物) 間での外力の効果は相対的にはかなりあり、ここに外力の影響が強く現れる。

本稿ではこのような応力効果に着目し、析出によるミスフィットひずみの発生に伴う自由エネルギーの変化を見積り、これまでに得られているアルミニウムおよびアルミニウム合金の応力時効について概観する。

2. 応力に関与するエネルギーの評価方法

この章で記述する内容の詳細は文献4)に記載されているので式の導出や説明の不十分な点はこれを参照して頂きたい。まず、ミスフィットひずみ、変態ひずみという言葉

を定義しておきたい。これはもちろん巨視的概念で、前者は、不純物原子の弾性論モデル、「半径 r の穴に、半径 $r(1+\epsilon)$ なる物を入れた」という記述に従えば、成分 $\epsilon_{ij}^{**} = \epsilon \delta_{ij}$ (δ_{ij} はクロネッカーデルタ) なるひずみのことである。後者は、試料が一樣に (未変態領域がなく、しかも同一バリエントになる) 変態したときに示すひずみである。力学上、同じ性質を示すひずみを総括して、eigen ひずみと称する人もいるが⁴⁾、ここではミスフィットひずみ、変態ひずみという言葉を使うことにする。特殊な場合 (例えば双晶構造を持つ析出物など) を除いて一般には析出物内部で変態ひずみ (ϵ_{ij}^{**}) は一樣と考えてよく、また弾性定数 (C_{ijkl}^*) も一樣と見なせる場合が多い。析出に対する外力効果は、「変態ひずみを通じて外力が析出物の生成を助ける、または妨げる」という理解で十分である。もちろん、同じ働きをするものは外力ではなく、他の内部応力 (例えば転位による応力) でも同じである。このことは、定量的には、外力 (σ_{ij}^A) や他の内部応力 (σ_{ij}^D) の存在のために、析出物自身によるエネルギー変化 (化学的、弾性的等) と σ_{ij}^A , σ_{ij}^D 自身によるエネルギーの他に、 σ_{ij}^A または σ_{ij}^D と析出物の間の相互作用によるエネルギー変化が生じ、それを表す相互作用エネルギーは、

$$F_I = - \int_{\Omega} \sigma_{ij}^{A'} \epsilon_{ij}^{**} dV \left(= - \int_{\Omega} \sigma_{ij}^{D'} \epsilon_{ij}^{**} dV \right) \quad (1)$$

で計算できるという定量的表現となる¹⁾。この積分は析出物 Ω 内で行う。 $\sigma_{ij}^{A'}$, $\sigma_{ij}^{D'}$ と特に書いたのは、析出物の弾性係数が母相と異なっている場合外力や他の内部応力が弾性係数の一樣性を仮定した時とは変つてきている可能性があるので、その変つた値を使えというためであ

* 東京工業大学 (横浜市)。Tokyo Institute of Technology (Yokohama)。

受理日：昭和59年9月27日

†) この他、析出物が母相と弾性係数を異にすることのみによつて生じる相互作用の項 (modulus 効果) もあるが、この効果はたいへん小さいので、ここでは省略する。

る。しかし、等価介在物という概念を使えば⁵⁾、式(1)は弾性係数の一様性を仮定した時の応力の値、 $\sigma_{ij}^A \sigma_{ij}^D$ を使つて、

$$F_I = - \int_{\Omega} \sigma_{ij}^A \varepsilon_{ij}^* dV \left(= - \int_{\Omega} \sigma_{ij}^D \varepsilon_{ij}^* dV \right) \quad (2)$$

と計算しても同じ値が出る。 ε_{ij}^* と ε_{ij}^{**} は、析出物の楕円体形状に限定すれば、

$$C_{ijkl}(S_{klmn}\varepsilon_{mn}^* - \varepsilon_{kl}^*) = C_{ijkl}^*(S_{klmn}\varepsilon_{mn}^{**} - \varepsilon_{kl}^{**}) \quad (3)$$

で1次式で容易に結ばれる。 C_{ijkl} は母相の弾性係数であり、 S_{klmn} はEshelbyテンソルである⁵⁾。そして、実際には式(2)の方が式(1)より有効である。それは、析出物の弾性係数 C_{ijkl}^* はよくわからないことが多く、巨視的なひずみやX線による格子定数変化から求まるのは、むしろ等価介在物の変態ひずみ ε_{ij}^* であるからである。なお、式(3)を使う範囲においては、式(2)はたいてい、

$$F_I = -\Omega \sigma_{ij}^A \varepsilon_{ij}^* (= -\Omega \sigma_{ij}^D \varepsilon_{ij}^*) \quad (4)$$

で済むことが多い。

式(1)~式(4)は、線形連続体弾性論に基づく。あとで出てくる例もそうであるが、応力効果が現れるときに問題となる析出物はいくつ小く、例えば原子の数が10個程度となる。しかも応力効果が現れる場合には、析出物内やそのごく近くの歪がかなり大きいので、連続体弾性論を使つて小さな析出物によるひずみエネルギー等を評価するのは無茶であるという議論も出るであろう。しかし、他の応力場との相互作用に関しては、式(1)~(4)を導く線形連続体弾性論を使つてもよいという巧妙な議論をEshelbyが与えてくれているので⁶⁾、これらは安心して使えたと我々は考えている。以上の表現をもとに、外力や他の内部応力と析出物との相互作用エネルギーを見積もることができると、その大小を見て、時効析出に及ぼす応力効果を定量的にとらえることができる。次章では、エネルギー計算の具体例を示しながら、応力時効によってどんな研究がなされたかを紹介する。

3. 応力効果が顕著に観察された例

これまでの研究でよく知られているようにアルミニウム合金の殆んどは固溶体から相分離を起す際、析出の形態をとり、多くの場合もともと等方的なミスフィットひずみを有していた固溶原子が析出すると方向性のある変態ひずみを持つように変身してしまい、その形状は球状とはならず結晶学的に等価ないくつかの低指数面あるいは低指数方向と特定の方位関係を持つようになる。どのような形態・構造の析出物が形成されるかについては、例えばKellyとNicholsonによるレビュー⁷⁾や鈴木・菅野による解説⁸⁾に詳しく紹介されている。

等方的な変態ひずみを有する球状析出物も多数観察されているが、これらは固溶している原子の持つミスフ

ットひずみとあまり差がなく、析出物の形態や密度に対する大きな応力効果は期待できない。強力な静水圧下では溶質原子の拡散速度に変化が起り、拡散の活性化体積に対する情報を提供してくれるが、この種の研究は基本的には析出の起らない実験条件のもとで行われるべきであり、時効析出に及ぼす外力効果とは直接関係がないので、以下の議論では触れないことにする。

変態ひずみが方向性を持つ場合は一軸応力の効果が顕著に現れ、応力の向きと符号に依存して結晶学的に等価ないくつかのバリエーションのうち特定のバリエーションの発生が促進されたり抑制されたりする。これを応力配列効果(stress orienting effect)と呼び、時効析出のどの時期に外力が大きな影響力を持つかを知ることも興味ある問題の1つである。これから述べる具体例は変態ひずみが

$$\varepsilon_{ij}^{**} = \varepsilon \delta_{ij} + \varepsilon \delta_{i3} \delta_{j3} \quad (5)$$

で表せるような方向性を持つ場合に限る。ここで $\delta_{i3}\delta_{j3}$ の3は析出物の形状(バリエーション)を特徴づける方向を表わす。

3.1 正の変態ひずみを持つ析出物

アルミニウム合金で変態ひずみの主成分が正の析出物が形成されるものにAl-Mg-Ge⁷⁾、Al-Mg-Si⁸⁾、Al-Cu Mg⁹⁾等がある。これらの析出物の形は棒(針)状であり、板状析出をするアルミニウム合金で変態ひずみの主成分が正となるものは見当たらない。HosfordとAgrawalの研究¹⁰⁾ではAl-Cu合金の θ' 相があたかも板面に垂直な方向に正のひずみを持つていような配列効果を報告しているが、彼らの結果は外力の効果を直接にあるいは正しくとらえていない可能性がある。Sankaran¹¹⁾は空孔の凝集によつてできるプリズマチックループ上に θ' が優先析出したためであろうと解釈しているが、江藤ら^{12), 13)}は実験で得られた配列効果の大きさを説明しないのでこの解釈にも疑問があると指摘している。なおアルミニウム合金には球状析出するAl-Li合金¹⁴⁾などがあるが、その対称性から判断して $\varepsilon_{ij}^{**} = \varepsilon \delta_{ij}$ 型の変態ひずみを持つと考えられ、析出に対する一軸応力の効果は期待できない。棒状介在物の場合には変態ひずみに方向性があつても不思議ではないが、現在のところAl合金を使い、応力時効の実験でこの可能性を確かめた研究は見当たらない。

Al合金以外では、正の変態ひずみを持ちかつ板状析出をする合金は比較的多く、応力時効の実験もかなり行われている。fccではNi基718合金¹⁵⁾、bccではFe-N¹⁶⁾⁻¹⁸⁾、Fe-Mo¹⁹⁾、その他Zr-H²⁰⁾等があり、顕著な配列効果が観察されている。アルミニウム合金の話から少しそれるが以下にこれらの合金で得られている結果を簡単に紹介しておく。Fe-N固溶体では〔001〕引張り応力を負荷して時効すると(001)面を板面とする析出物

Fig. 1 内部応力と外力の重なりによる配列効果。球状粒子の弾性定数が母相の弾性定数より小さいため、時効中加えた引張り応力に乱れが生じ、析出物の密度変化となつて観察される。

(Fe_{16}N_2) の核生成が促進され、その密度は著しく増加するという結果が得られている^{16)~18)}。田中らは反応速度論に式(4)より求まる相互作用エネルギーの効果を取り入れて析出過程のコンピュータシミュレーションを行い、優先析出の原因を次のように解釈している¹⁸⁾。即ち、窒素原子の集合過程で外力のなす仕事は、臨界核に達するまでに、3つの等価な〈100〉方向を向いていた窒素原子を1方向にそろえるためにした仕事に等しいとするのである。 Fe_{16}N_2 の配列効果に関連し、内部応力と外力の重ね合せによつて起る面白い観察結果があるので、**Fig. 1** にその写真を示した。これは Fe 中に含まれていた球状スラグ粒子の周りで一様に加えたはずの外部応力が乱され、 Fe_{16}N_2 の密度に独特の分布が生じた例であつて、式(3)より求まる等価介在物の ε_{ij}^* を使って弾性ひずみの分布を求めると写真の密度分布とうまく対応していることがわかる²¹⁾。

母相を fcc とする Ni 基 718 合金でも Fe-N と同様の配列効果が確認されている。Oblak ら¹⁵⁾ はこの合金に形成される板状の $\text{DO}_{22}\gamma''$ 析出物の配列効果を調べ、この析出物が $0.0067 \delta_{ij} + 0.0219 \delta_{i3} \delta_{j3}$ なる変態ひずみを持つとして式(4)より自由エネルギー変化を計算し、引張り応力 $\sigma_{33}^A = 69 \text{ MN/m}^2$ のもとでは $F_{001} = -58 \text{ J/mole}$, $F_{100} = F_{010} - 13 \text{ J/mole}$ となることを示し、このエネルギー差が $[001]\gamma''$ パリアントの優先析出を起させていると結論している。

先にも述べたようにアルミニウム合金で正の変態ひずみを持ち配列効果が観察された例が見当らなかつたので、Fe-N と Ni 基 718 合金の例を紹介したが、最も単純な例としては radiation damage によつて導入される格子間型原子のクラスターまたは転位ループの形成は一軸応力の効果を受けるはずであり、照射クリープ^{22)~25)} と密接に関係しているはずである。

3.2 負のミスフィットひずみを持つ析出物

Al-Cu 合金はこれまでに最もよく研究されてきた時効析出型合金であり、析出物の核形成・成長の機構やその形態・構造についての情報は豊富である。時効初期には GP ゾーンができ、時効が進行するにつれ θ' 相を経て $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相へと移行すると考えられている^{26), 27)}。一方 θ' 相は GP ゾーンとは無関係に形成されるという見方もある²⁸⁾。ともかく時効初期にできる GP ゾーンは 1 層の Cu 原子からなり、板面に垂直方向に大きな負の変態ひずみを持つことが X 線小角散乱法^{29)~31)} や電子顕微鏡観察^{32), 33)} によつて確かめられている。しかし GP ゾーン付近の Cu 原子と Al 原子の並び方については Toman³⁰⁾ の予想と Gerold²⁹⁾ の予想との間にはくい違いがあつた。最近の高橋ら³¹⁾ の研究によると、原子の変位は別として組成に関しては Toman の予想に近い結果を得ている。FIM による GP ゾーンの観察も行われるようになり、例えば応力時効による配列効果を利用して FIM の針と平行な GP ゾーンのみを導入した後、原子一個一個の像を観察し GP ゾーンは 100% $\{100\}$ 面に並んだ Cu 原子からなつていていることを結論した研究もある³⁴⁾。**Fig. 2** は $[001]$ 方向から見た GP ゾーンの FIM 像の一部を拡大したもので (100) 面に形成された GP ゾーンが (024) 面で切られ、原子のならび (原子間距離 = $9 \text{ \AA}$) がくつきりと分解されている。そして GP ゾーンの上下には Tomson が予見した Cu 原子は見当たらない。

準安定相である GP ゾーンから安定相である θ 相へ移行する過程の連絡性に関しては最近の応力時効を利用した研究^{12), 13), 32)} でかなり明確な解答が得られている。以下アルミニウム合金の代表例として Al-4wt% Cu 合金の応力時効に関する江藤らの仕事^{12), 13)} を中心に少し詳しく

Fig. 2 引張り応力下、403 K、 $6 \times 10^4 \text{ s}$ の時効後引張り軸 $[001]$ 方向より観察した Al-4wt% Cu の FIM 像。(024) 面に観察された GP ゾーンの原子間距離は 0.88 nm と測定され、(024) 面と (200) 面の交線に沿った原子間距離 (0.91 nm) とよく一致している。

く述べることにする。先にも述べたように Al-Cu 合金の応力時効による研究には Hosford と Agrawal¹⁰⁾ の行ったものがある。彼らは〔001〕引張応力下で時効することにより引張り軸と垂直な(001)面上にも θ' が優先析出すると報告している。しかしながら θ' は GP ゾーン同様板面に垂直に負のミスフィットひずみを持つと考えられているので、このような配列効果は明らかに我々の直感と矛盾する。一方江藤ら^{12), 13)} は Al 3.7wt%Cu 合金単結晶を用いて GP ゾーンと θ' 相の析出に対する外力効果を調べ、上記の結果とは逆に〔001〕圧縮で(001)面上の析出が促進されるという合理的な結果を得ている。文献^{12), 13)}の結果を要約すると次のようになる。

(1) 463K以下で時効初期に応力を負荷すると〔001〕圧縮で(001)バリエント, 〔001〕引張りで(100)および(010)バリエントが優先析出する。

(2) 応力時効と応力を付加しないいわゆる自由時効とを組合せて二段時効を行い、応力を負荷する時期を変えることによって、配列効果は析出の初期段階で決まると結論される。

(3) Damask ら³⁰⁾による解析方法を用いて得られた GP ゾーンの臨界核サイズと、古典的な方法³⁷⁾によって得たそれとよく一致し、ほぼ 8 個程度の Cu 原子からなると推定される。しかしこの値は従来報告されている³⁸⁾ものよりはるかに小さい。

(4) 観察された配列効果は後で述べるように式(4)で計算される相互作用エネルギーがバリエントによって異なることに起因する。

(5) 特定バリエントの GP ゾーンを優先核発生させた後応力を取り除いて時効を続けると臨界温度 (4 wt%Cu では 463K) 以下では GP (II) を経て θ' へと連続して成長し、配列効果はそのまま受け継がれる。

(6) 巨視的なひずみを測定し配列効果の消失に伴う寸法変化より GP ゾーンの復元温度を求めた結果は Beton と Rollason³⁵⁾ によって得られている値とよく一致している。

まず(1), (2), (4)の結果と関連の深い電顕観察例を Fig. 3 に示す。a)は443Kで時効初期に 5 分間〔001〕方向より圧縮応力を負荷した後同じ温度で十分自由時効した場合であり、b)は 443K で最初の 5 分間自由時効した後応力時効をした場合である。(1)に述べた配列効果と(2)の根拠がよく現われている。

次に(4)の結論を得るに至った相互作用エネルギーの評価について述べる。〔001〕方向に圧縮応力を与えた場合、優先的に形成される (001) GP ゾーンの変態ひずみ ϵ_{ij}^{**} は対称性から ϵ_{33}^{**} と $\epsilon_{11}^{**} = \epsilon_{22}^{**}$ なる成分を持つと考えられる。即ち変態ひずみは式(5)の形をとる。なお板状析出物の Eshelby テンソルは

$$K_{ij} = C_{ikj} l \xi_k \xi_j \quad (6a)$$

を要素とする行列の余因子 $N_{ij}(\xi)$ と行列式の値 $p^{-1}(\xi)$ を使って

$$S_{ikmn} = C_{jlmn} \xi_j \xi_k N_{ij}(\xi) D^{-1}(\xi) \quad (6b)$$

と書けるから、(ξ は板面に垂直な単位ベクトル)、式(3), (6)より

$$\epsilon_{11}^{**} = \epsilon_{22}^{**} = \frac{C_{11} A'}{C_{11}^{*} A} \epsilon_{11}^{**} \quad (7a)$$

$$\epsilon_{33}^{**} = \frac{2(C_{12}^{*} A - C_{12} A')}{C_{11}^{*} A} \epsilon_{11}^{**} + \epsilon_{33}^{**} \quad (7b)$$

となる。ただし、 A, A' は

$$A = (C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12}) \quad (8a)$$

$$A' = (C_{11}^{*} - C_{12}^{*})(C_{11}^{*} + 2C_{12}^{*}) \quad (8b)$$

で与えられている。 C_{ij}, C_{ij}^{*} は C_{ijkl}, C_{ijkl}^{*} の短縮形である。厳密には正しくないかもしれないが、 C_{ij}^{*} に Cu

Fig. 3 応力時効と自由時効を組み合わせた研究例 (Al-4wt%Cu 合金)。(a) 5 分間自由時効を行った後、32 時間の応力時効 (73.5 MPa, 圧縮) を行った試料。(b) 時効初期に 5 分間応力時効 (73.5 MPa 圧縮) を行った後、32 時間の自由時効を行った試料。(a), (b)とも時効温度は 443K。

の弾性係数を使い, $C_{11}=10.8 \times 10^4$ MPa, $C_{12}=6.13 \times 10^4$ MPa, $C_{11}^*=16.8 \times 10^4$ MPa, $C_{12}^*=12.1 \times 10^4$ MPa を入れると,

$$\varepsilon_{11}^* = \varepsilon_{22}^* = 1.15\varepsilon_{11}^{**} \quad (9a)$$

$$\varepsilon_{33}^* = 0.14\varepsilon_{11}^{**} + \varepsilon_{33}^{**} \quad (9b)$$

が求まる。したがって, $\varepsilon_{11}^* > \varepsilon_{33}^*$ であれば, 式(4)から計算される相互作用エネルギーを通じて, (1)の結果を説明することができる。

このような配列効果は巨視的な試料の寸法変化となつて測定され, 変態ひずみを見積る直接の手掛りとなるのは興味深いことである。配列効果による巨視的ひずみを実測した例^{12), 13)}を **Fig. 4** に示した。この実験では GP ゾーンの核生成期のみ引張応力を負荷し, これをはずして自由時効に伴う試験片の寸法変化を測定しているので通常のクリープ的な塑性変形の起る可能性はない。従つて測定された伸びひずみは間違いなく GP ゾーンの配列効果に起因すると見てよい。ここで, $N_1, N_2 (=N_1), N_3$ をそれぞれ(100), (010), (001)面上に析出した GP ゾーンの個数とし配列度 Z を

$$Z = \frac{N_3 - N_1}{N_1 + N_2 + N_3} \quad (10)$$

と定義すると, 応力時効をほどこした試料の伸び γ_1 は

$$\gamma_1 = f\{(1+2Z)\varepsilon_{33}^* + 2(1-Z)\varepsilon_{11}^*\}/3 - f\varepsilon_0^* \quad (11a)$$

となる。 f は GP ゾーンの体積比である。また, ε_0^* は固溶 Cu 原子のミスフィット歪である。自由時効試料の伸び γ_0 は,

$$\gamma_0 = f(\varepsilon_{33}^* + 2\varepsilon_{11}^*)/3 - f\varepsilon_0^* \quad (11b)$$

で与えられる。したがって, 自由時効をほどこした試料は, 自由時効のみを行つた試料より,

$$\Delta\gamma = 2fZ(\varepsilon_{33}^* - \varepsilon_{11}^*)/3 \quad (12)$$

だけ大きく伸びる。明らかに, **Fig. 4** の結果は, $\varepsilon_{11}^* >$

ε_{33}^* であることを示している ($Z < 0$)。また, **Fig. 4** より, $\gamma_0 = 0$ とみてよいので, (11a) と (11b) より,

$$\varepsilon_{33}^* = \varepsilon_0^* + \Delta\gamma/fZ \quad (13)$$

となる。Al-Cu では, $\varepsilon_0^* < 0$, また **Fig. 4** ($\Delta\gamma > 0, Z < 0$) なので, $\varepsilon_{33}^* < 0$ となる。式(12)に, $f = 0.008, Z = -0.37, \Delta\gamma = 2.1 \times 10^{-4}$ を代入すると¹²⁾, $\varepsilon_{11}^* - \varepsilon_{33}^* = 0.11$ が得られる。もちろんこの種の議論は他の合金系でも同じで, 例えば Fe-N 合金でできる Fe_{16}N_2 の場合にも, 合理的な結果が得られている¹⁸⁾。

固溶原子の析出ではないが, 変態ひずみが負となり, 方向性を有する典型的な例として原子空孔集合体がつぶれてできた転位ループがある。アルミニウムやアルミニウム合金などの fcc 金属ではこの転位ループは {111} 面上に形成され, その核生成 (空孔集合体から転位ループへの移行) は板面に垂直な圧縮応力によつて促進されると期待され, 実際に純 Al (99.99%) と Al 4wt% Cu 合金でこの応力効果 (配列効果) が確認されている^{39), 40)}。

Fig. 5 に示したように [110] 方向から圧縮応力 σ^d を負荷すると (11 $\bar{1}$) および (111) 面には $\frac{2}{3}\sigma^d$ が働かし (1 $\bar{1}$ 1) および ($\bar{1}$ 11) 面には圧縮応力が働かないので転位ループの分布に配列効果が現れる。**Fig. 6**(a), (b) は自由時効と応力時効の結果を比較した写真である³⁹⁾。いずれの写真においても入射ビーム方向は [110] であり, 自由時効の (a) では (1 $\bar{1}$ 1) および ($\bar{1}$ 11) 面上の転位ループが線状のコントラストとなつて他の面のループと同程度観察される。しかし (b) では圧縮応力の働いた (11 $\bar{1}$) および (111) 面上の転位ループが圧倒的に多く形成されており, 顕著な配列効果が見られる。同様の配列効果は Al-Cu 合金でも観察されており⁴⁰⁾, 転位ループの核生成に関する有益な情報を提供している。

Fig. 4 353K, 10分の応力時効(73.5 MPa, 引張り)または自由時効を行つた後, 443Kで自由時効を行い伸びひずみの測定を行つた結果。応力時効によつて配列効果が起り, 析出物の成長に伴う長さ変形が観察される。

Fig. 5 転位ループの核生成に及ぼす外力効果を調べる時用いた試料 (Al, Al-4 wt% Cu) の方位。次の写真で示すように (111) 面および (1 $\bar{1}$ 1) 面に形成された転位ループは線状となつて観察されるので配列効果の程度は容易に識別される。

Fig. 6 純 Al (99.99%) を急冷し、応力時効の影響を調べた結果の 1 例³⁹⁾。(a) 269 K, 300 s の自由時効を行った後、353 K, 3600 s の自由時効を行った試料。(b) 圧縮応力 (8.5 MPa) 下、269 K, 300 s の初期時効後、353 K, 3600 s の自由時効を行った試料。

4. 配列効果の応用について

4.1 臨界核サイズの決定

古典的な議論の範囲内での話であるが、応力時効を利用して、時効初期における析出物の安定性を調べることができる。Volmer-Weber 流の古典的核生成理論に式 (4) のエネルギーを加えると核生成の活性化エネルギーは

$$F^* = f(\Omega^*) - \Omega^* \sigma_{ij}^A \epsilon_{ij}^* \quad (13)$$

となる。式 (13) で第 1 項の $f(\Omega^*)$ は臨界核の体積を Ω^* とする析出物の核形成エネルギーであり Ω^* は外力によって変化しないものと仮定する。

上に述べた転位ループの場合、 $(1\bar{1}1)$, $(\bar{1}11)$, $(11\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面上に形成されるループの数をそれぞれ N_1, N_2, N_3, N_4 として配列度 Z を

$$Z = (N_1 + N_2 - N_3 - N_4) / (N_1 + N_2 + N_3 + N_4) \quad (14)$$

と定義すると圧縮応力のかかっている面とかかかっていない面で核生成速度の違いは

$$\frac{1+Z}{1-Z} = \exp \left[\frac{2\sigma^A \Omega^* \epsilon_{33}^*}{3kT} \right] \quad (15)$$

となる。 $\sigma^A = -8.5 \text{ MN/m}^2$, $T = 269 \text{ K}$, $\epsilon_{33}^* = -1.0$, $Z = 0.28$ 等の実験値³⁹⁾を式 (15) に代入して $\Omega^* = 23b^3$ を得、臨界核は ~ 37 個の原子空孔を含む大きさを持つと推定される。同様の実験を Al-4wt% Cu 合金で行った結果によると臨界核サイズは少し小さく ~ 13 個の原子空孔を含むと推定されている⁴⁰⁾。このように均一核生成の問題では応力効果の定量的な情報を単純に熱力学的考察に利用できるが、転位や介在物などの作る内部応力による効果は式 (4) で与えられる相互作用エネルギーが場所によって変るため単純には取り扱えない。このような不均一核生成の問題も過去に 2, 3 議論されている^{41), 42)} が均

一核生成と不均一核生成の優劣をきつちりと区別できる程厳密なものではない。この点 Fig. 1 に示した例は不均一核生成の程度が定量的に取り扱えて面白い。即ち均一核生成に対する応力効果が定量的に理解されて初めて不均一核生成の問題が正確にとらえられるのである。

4.2 析出強化機構の考察

Oblak ら¹⁵⁾は $\text{DO}_{22}\gamma''$ 相が析出する Ni 基 718 合金単結晶を応力時効し析出物の配列効果を利用して強度の増加を得ている。また、完全に配列した合金では特定バリエーションのみ考えればよいから幾何学的因子による不確定要素を取り除き、より厳密に強化機構を論ずることができる。例えば Oblak ら¹⁵⁾は上記の研究で強化に最もきいているのは析出物自身の塑性強度よりもまわりの弾性ひずみであると結論している。同様の研究は Al-4wt% Cu 合金でも試みられている。江藤ら^{12), 43)}は配列効果を利用して 1 種類の方位の GP ゾーンを導入した後、適当な方位に切り出してゾーンの板面に平行なすべりを起す試料と板面に平行でないすべりを起す試料を用意した。そして、これらの試料の降伏応力の大小関係を比較することにより GP ゾーンの作る内部応力の重要性を喚起している。

このように配列効果を利用して力学的性質をより厳密な形でとらえようとする試みは介在物による内部摩擦の問題にも応用がきく。なお、応力時効は配列効果のみならず均一核生成を助長して高密度の析出物を導入する手立てとなるので、これも重要な応用価値がある。

5. おわりに

アルミニウム合金の時効析出に関する研究は多岐にわたる、ここではごく一部の例を取り上げて応力時効の有用性を示したに過ぎないが、基本的には類似の様々の時

効析出現象に当てはまると考えている。微小変形の力学を適用することにより微視的な析出という現象を巨視的な応力や形状変化と対応付け、固体の熱力学の法則を使って時効析出に関する有益な情報が得られるのは興味深いことである。

参 考 文 献

- 1) A. Kelly and R. B. Nicholson: "Precipitation Hardening", The MacMillan Company (1963).
- 2) 藤川, 平野, 馬場: 日本金属学会報, **7** (1968), 494.
- 3) 鈴木, 菅野: 軽金属, **31** (1981), 277.
- 4) 森村: 「マイクロメカニクス」 培風館 (1976)
- 5) D. J. Eshelby: *Proc. Roy. Soc.*, **A241** (1957), 376.
- 6) J. D. Eshelby: *The Physics of Metals*, ed. P. B. Hirsch, Cambridge University Press, (1975), p. 1.
- 7) G. Thomas: *J. Inst. Metals*, **90** (1961~62), 57.
- 8) M. H. Jacobs: *Phil. Mag.*, **26** (1972), 1.
- 9) J. M. Silcock: *J. Inst. Met.*, **89** (1960~61), 203.
- 10) W. F. Hosford and S. P. Agrawal: *Met. Trans. (A)*, **6** (1975), 487.
- 11) R. Sankaran: *Met. Trans. (A)*, **7** (1976), 770.
- 12) 江藤: 東京工業大学, 博士論文 (1980).
- 13) T. Eto, A. Sato and T. Mori: *Acta Met.*, **26** (1978), 499.
- 14) M. Tamura, T. Mori and T. Nakamura: *Trans. JIM*, **14** (1973), 355.
- 15) J. M. Oblack, D. F. Paulonis and D. S. Duvall: *Met. Trans.*, **5** (1974), 143.
- 16) 堀江: 日本金属学会誌, **39** (1975), 581.
- 17) Y. Nakada, W. C. Leslie and T. P. Churay: *Trans. ASM*, **60** (1967), 223.
- 18) Y. Tanaka, A. Sato and T. Mori: *Acta Met.*, **26** (1978), 529.
- 19) G. Sauthoff: *Z. Metallkd.*, **66**, (1975), 106.
- 20) D. G. Westlake: *Trans. AIME*, **236** (1966), 1229.
- 21) A. Sato, T. Mori and Y. Tanaka: *Acta Met.*, **27** (1979), 131.
- 22) A. D. Brailsford and R. Bullough: *Phil. Mag.*, **27** (1973), 49.
- 23) G. W. Lewthwaite: *Phil. Mag.*, **28** (1973), 1287.
- 24) R. Bullough and J. R. Wills: *Phil. Mag.*, **31** (1975), 885.
- 25) P. T. Heald and M. V. Speight: *Acta Met.*, **23** (1975), 1389.
- 26) L. F. Mondolfo: *Trans. AIME*, **215** (1959), 283.
- 27) M. von Heimendahl and C. Wasserman: *Z. Metallk.*, **54** (1963), 385.
- 28) A. Suzuki and H. Kimura: *Mat. Sci. Eng.*, **6** (1970), 384.
- 29) V. Gerold: *Z. Metallk.*, **45** (1954), 599.
- 30) K. Toman: *Acta Cryst.*, **10** (1957), 187.
- 31) 高橋, 小島, 里, 大平: 日本金属学会誌, **44** (1980), 366.
- 32) 小島, 高橋: 軽金属, **30** (1980), 161.
- 33) V. A. Phillips: *Acta Met.*, **23** (1975), 751.
- 34) T. Mori, M. Wada, H. Kita, R. Uemori, S. Horie, A. Sato and O. Nishikawa: *Japan J. Appl. Phys.*, **22** (1983), L203.
- 35) R. H. Beton and E. C. Rollason: *J. Inst. Metals*, **86** (1957), 77.
- 36) A. C. Damask, G. C. Danielson and G. J. Diens: *Acta Met.*, **13** (1965), 973.
- 37) M. Volmer and A. Weber: *Z. Phys. Chem.*, **119** (1926), 277.
- 38) R. Baur and V. Gerald: *Z. Metallk.*, **57** (1966), 181.
- 39) A. Sato, Y. Sugisaki and T. Mori: *Acta Met.*, **31** (1983), 805.
- 40) A. Sato, Y. Sugisaki and T. Mori: *to be submitted in Scripta Met.* (1983).
- 41) R. J. Clemn and J. C. Fisher: *Acta Met.*, **3** (1955), 70.
- 42) J. W. Cahn: *Acta Met.*, **5** (1957), 169.
- 43) T. Eto: *Scripta Met.*, 掲載予定.