時効硬化性 Al-Cu 合金の塑性変形について (第 1 報)

松浦圭助* 長崎隆吉** 幸田成康***

Keisuke Matsuura, Ryukichi Nagasaki and Shigeyasu Kôda : On the Plastic Deformation of Age-hardenable Aluminium-Copper Alloys Containing 4 % Cu (1st Report).

To clarify the mechanism of precipitation hardening in aluminium-copper alloys containing 4 % Cu, we examined mainly the changes in the stress-strain curves and in the resistivity-strain curves following aging at 240°, 200° and 160°. These results show that some differences exist between the mechanism of hardening at aging temperatures above 200° and at 160°. Such differences may be ascribed to that in the effect of the decomposition products which exist at each aging temperature, i.e., the G-P zone and the θ' phase on the movement of dislocations. Also, the data of resistivity-strain curves show that the resistivity increases appreciably by the plastic deformation at the early stage in aging more than in an over-aged state. This is consistent with the results obtained by X-ray methods by Guinier, i.e. such an increase in resistivity in the early stage is ascribed to the formation of small G-P(I) during plastic deformation.

(Received June 6, 1957)

I. 緒 言

従来の研究⁽¹⁾⁽²⁾によれば, Al-Cu 合金 (Cu 4 %) の析出過程は,

過飽和固溶体 $\rightarrow$ G-P[1] $\rightarrow$ G-P[2] (θ'' 相) $\rightarrow$ θ' 相 $\rightarrow$ θ 相 で表わされ, 100° 以下の時効温度 (低温時効) では G-P [1] 乃至 G-P[2], 200° 以上 (高温時効) では θ' 相, その中間では G-P[2] 乃至 θ' 相がそれぞれ硬化の主要原因であることが明らかにされている. 従つて, 各生成相によつて硬化機構が異なることが考えられ, それは各時効段階の応力-歪曲線上に最もよく反映されるはずである.

一方, 転位論による析出硬化の理論には, 析出 (むしろ G-P 層形成) に伴う内部応力を重視するものと, 析出物の周囲に転位線が残す転位環を重視するものの 2 種がある. Mott, Nabarro⁽³⁾ の理論は前者に属し, 時効による

降伏強度の増加を転位に有効に働く平均内部応力の増加によつて巧妙に説明した. また Orowan⁽⁴⁾ は転位線は析出物の周囲に転位環を残して通り抜けると考えて, 過時効における降伏強度の減少を説明した. これは後者に属する理論である. この系統の理論はさらに Fisher, Hart, Pry⁽⁵⁾ や幸田, 浜口⁽⁶⁾ によつて発展され, かゝる析出状態における応力-歪曲線の形が予想された. これらの理論はいずれもあるモデルを仮定して推理を進めるものであり, その仮定からして Mott, Nabarro の説は時効初期段階 (低温時効) に対応し, Orowan や Fisher, Hart, Pry の説は過時効の段階, 幸田, 浜口の説は中間相析出の段階に対応すると考えられる. しかしこの対応はそれぞれの時効段階での合金の応力-歪曲線の形を実際に調べることによつてなおよく判定出来るはずである.

よつて著者らは時効の色々な段階の試料を作り, 応力-歪曲線を求めて上述の点の考察を行つた.

II. 試料と熱処理

純度 99.7 % の Al と電解銅を用いて, まず Al 50 Cu 50

(4) E. Orowan: *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*, (1948), 451.

(5) J. C. Fisher, E. W. Hart, R. H. Pry: *Acta Met.*, **1**(1953), 336.

(6) 幸田, 浜口: 北大工学部研究報告, 第 11 号 (1953), 157.

* 北海道学芸大学岩見沢分校

** 日本原子力研究所

*** 北海道大学工学部

- (1) J. M. Silcock, T. J. Heal, H. K. Hardy: *J. Inst. Metals.*, **82** (1953-54), 239; H. K. Hardy, T. J. Heal: *Progress in Metal Physics*, **5**(1954), 143.
- (2) A. Guinier: *Z. Elektrochem.*, **55**(1952), 468.
- (3) N. F. Mott, F. R. N. Nabarro: *Report of a Conference on Strength of Solids*, (1948), 1; N. F. Mott: *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, (1952), 173.

の母合金を作つてから、Cu 4% 配合の合金を熔製して 20 mm 角の金型に鑄造し、熱間鍛造の後 2 mm 径の線に仕上げた。

熱処理は塩浴炉 ($\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$) 中で 530° に 30 分溶体化処理し水焼入した後、 160° (油浴使用)、 200° 、 240° (共に塩浴使用) に色々の時間時効せしめた。時効後は水冷し、実験するまで -30° の低温室に保存した。

III. 実験項目

1. 引張試験

荷重-伸曲線を自記させ、それより応力-歪曲線を求めた。

2. 電気抵抗測定

試料の時効状態を知るため、時効後の試料の電気抵抗を求めた。また引張試験中の時効状態の進行を知る目安として電気抵抗-歪曲線を求めた。

3. 格子常数測定

前と同じ目的から、背面反射型デバイ・シェーラー・カメラで格子常数の変化を調べた。

IV. 実験結果およびその考察

1. 応力-歪曲線

(1) 240° 時効

試料の時効状態を知るため求められた格子常数、電気抵抗の変化を降伏応力の変化と共に Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Ageing curves at 240° .

Silcock ら⁽¹⁾の研究によれば、この時効温度では 5 分後すでに θ' 相が現われ、6 hr 後には 100% の θ' 相が析出してくる。試料の純度などの相違から必ずしも一致する必要

Fig. 2 Stress-strain curves.

その傾向が認められる。

(1) 最高硬度の状態までは、時効の進行と共に、降伏応力は増加し、降伏点を越えて数% 歪までの曲線の傾斜すなわち歪硬化の度合も増してくる。

(2) 最高硬度の状態を過ぎると降伏応力は減少するが、これらの曲線の間にはかなり平行性があり、破断の数% 前附近から曲線の傾斜はねてくる。

(2) 200° 時効

この温度での時効による格子常数、電気抵抗および降伏応力の変化を Fig. 3 に示す。図から明らかなように、こ

Fig. 3 Ageing curves at 200° .

れらの量は 4 hr 附近から変化して 2 日後に平衡値に近づいている。すなわち θ' 相は 4 hr 附近から析出してくると考えられる。Guinier⁽²⁾の研究に照らして、この時効温度では最初の中は G-P[2] による硬化は大きい、時効の進行と共に θ' 相の影響が加わり、後には後者が硬化の主要な原因

Fig. 4 Stress-strain curves.

特有なものと考えられる。

(3) 160° 時効

Silcock ら⁽¹⁾の研究によれば、 165° 時効において最高硬度の状態では G-P[2] と 20% の θ' 相が存在する。従つて

Fig. 5 Ageing curves at 160° .

となるであろう。このことに対応して、Fig. 4 に見られるように、応力-歪曲線は 4 hr 前までは略々平行に上昇しており、それ以後は 240° 時効に見られたような傾向が現われている。従つてこれらの曲線の傾向は θ' 相に

示しているが、およ

ある程度 θ' 相の影響も考えられるが、本実験の時効期間中には、Fig. 5 に見られるように格子常数、電気抵抗は僅かしか変化せず、硬化は主に G-P[2] によるものと推定される。この場合の応力-歪曲線の変化(Fig. 6)はいままでと異なり、本実験の時効期間中には降伏応力の減少は見られず、これらの曲線の間にはかなりの平行性があり、前の 200° 以上

Fig. 6 Stress-strain curves.

では復元によつてかゝる影響は除去され、初期状態はかなり忠実に過飽和固溶体の性質を示している。

(4) 総合的考察

以上の結果から θ' 相と G-P[2] がそれぞれ塑性変形に及ぼす影響（すなわち析出硬化の機構）が異なっていることが明らかになったが、かかる差異はそれぞれの析出相の構造および分布の相違によるものと考えられる。すなわち θ' 相はその構造が地の格子構造と異なり、かつ分布が G-P 層形成の場合に較べて粗であると考えられるから Orowan が述べるように、塑性変形に際して転位はその囲りに環を残して進むであろう。時効が進行するにつれ、かかる障害物として働く θ' 相の数は増し、塑性変形の際にその囲りに堆積する転位によつて生じる逆応力は増加する。この逆応力の増加によつて降伏点を越えて数 % 歪 (θ' 相の囲りに堆積する転位の数が一定となる歪) までの応力-歪曲線の傾斜は時効と共に増加すると考えられる。しかし最高硬度の状態を過ぎると本実験の時効期間では粗大化による θ' 相の数の変化は僅かで、その結果かなりの平行性が現われると思われる。従つてこの場合の降伏応力の減少は粗大化と共に地の軟化にもよると考えるべきである。また破断前数 % の歪から歪硬化の度合の減少してくるのは、 θ' 相に迂り（堆積転位の数が一定に保たれる）または破断（堆積転位が急速に消滅する）を生じ、もはや転位に対する障害物として作用しなくなるためである。一方 160° 時効では G-P[2] の構造が地の格子を僅か歪ませた状態であり、かつ分布が密であることを考慮すれば、塑性変形に際して転位がその囲りに環を残して通り抜ける可能性は少ない。従つてこの場合の歪硬化の度合は固溶体と較べて大きな差はなく、Mott, Nabarro の理論に示されたように、G-P[2] による内部応力が硬化の主要な原因であると考えられる。こ

のことはまた 160° 時効による降伏応力の増加が 200° 以上の時効の場合に較べて非常に大きいことを説明する。

2. 比電気抵抗-歪曲線

種々の時効状態にある試料について、引張変形による比抵抗の変化が調べられた。その結果を Fig. 7, 8 および 9 に示す。図において、横軸に塑性歪、縦軸に比抵抗の増加高がとられている。一見して明らかなように、時効の初期では加工による抵抗増加は非常に著しく、時効の進行につれこの抵抗増加は減少してゆく。例えば 200° 時効では 10 min ~ 1 hr 時効した試料では約 10 % の塑性歪で $\Delta\rho = 0.12 \sim 0.13 \mu\Omega\text{cm}$ ($\Delta\rho/\rho_0 \approx 3\%$) の増加が認められるのに反し、2 ~ 4 day 時効した試料では破断まで約 6 % の塑性歪で $0.01 \sim 0.02 \mu\Omega\text{cm}$ ($\Delta\rho/\rho_0 \approx 0.3 \sim 0.6\%$) の増加しか見られない。Guinier⁽⁷⁾は、Al-Cu (4 % Cu) 合金の過飽和固溶体を常温で加工すると、その X-線写真上に小さな G-P [1] に相当する非常にぼけた streak の現われることを観察し

Fig. 7 Resistivity-strain curves.

Fig. 8 Resistivity-strain curves.

Fig. 9 Resistivity-strain curves.

ている。時効初期の試料における加工による大きな抵抗増加は、恐らくこの小さな G-P [1] 形成によるものである。他方、過時効の試料における僅かな抵抗増加は、主に塑性変形によつて生じた種々の欠陥のうち消滅せずに残つていた空格子点と

(7) R. Graf et A. Guinier : Compt. rend., **238**(1954), 2175.

転位によると考えられる。従つてこの値は Al の場合と余り変らないはずである。Weyerer⁽⁸⁾によれば Al を常温で引張つた際、その抵抗増加は 5% の伸びで $\Delta\rho/\rho_0 \approx 0.1 \sim 0.3\%$ で過時効の試料にかなり近い。

V. 結 論

時効温度として 160°, 200° および 240° を選び、その際の応力-歪曲線の変化が、格子常数、電気抵抗の変化から推定された析出過程と関連して考察された。200°, 240° 時効においては θ' 相の増加と共に応力-歪曲線における最初数% 歪までの歪硬化の度合は増加するが、160° 時効で G-P [2] による硬化の場合にはかかる傾向は余り認められなかった。この相違が Fisher 達の考えと Mott, Nabarro の考えから極く定性的に説明された。すなわち θ' 相 (または θ 相) が存在する場合は、これが転位の運動を阻止する障害物として働き、塑性変形に際しその囲りに堆積する転位の逆応力によつて、歪硬化の度合は過飽和固溶体のそれに較べて大きくなる。他方 G-P [2] (または G-P [1]) が存

在する場合は、G-P 層による内部応力が転位の運動に有効に抵抗し硬化を促すと考えられた。従つて、応力-歪曲線は降伏応力から高められることになり、歪硬化の度合は過飽和固溶体と較べて余り変らない。

しかしながら時効による比抵抗-歪曲線から推察されるように、時効初期の試料では引張試験中に小さな G-P [1] が形成することを考慮すれば、応力-歪曲線がかかる異常析出によつて多少影響を受けてくる⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。従つて上記の事実をさらに詳細に確めるには、かかる影響のない低温で精密な引張試験を行うことが望ましい。また本実験においては迂り線の模様の観察に基いた迂り機構の変化については何ら考察されなかつた。現在これらの点から実験を進めており、第 2 報にその結果を報告する予定である。

本研究は、文部省科研費によつて行われたことを附記する。

(9) K. M. Carlsen & R. W. K. Honeycombe : J. Inst. Metals, **83**(1954-55), 449.

(10) 松浦, 浜口, 幸田 : 1956 年 4 月本会東京大会に発表, 講演概要, p. 24.

(8) H. Weyerer : Z. Metallk., **44**(1953), 51.