(2) 主分力の値は結晶方位により実験の範囲内で、最小 41 kg/mm² から最大 93 kg/mm² まで変化する。この変化はせん断角(ϕ_A)の変化によるせん断面の面積の変化のほかに、せん断ひずみの変化にともなう加工硬化の影響も受ける。

(3) 多結晶焼鈍材における臨界切削角で粗大結晶を切削すると、せん断角(ϕ_A)が大きい場合、背分力は正に、小さい場合負になる。

(4) 切削仕上面状態は切削力が小さいほど良好である。

(5) 切りくず自由面の lamella 間隔は切りくず流出状態の影響を受け、流出困難な場合間隔は大きくなる。また lamella と切りくず流出方向とは直交する。

文 献

- (1) 石井勇五郎：日本機械学会論文集，17 (1951)，131.
- (2) 小林雅晴，田頭孝介，中江 仁，星 光一：精密機械，39 (1973)，990.
- (3) B.F.von Turkovich and J.T.Black：ASME, Ser.B, 92 (1970)，130.
- (4) 長谷川嘉雄，花崎伸作，安富雅典：金属学会誌，39 (1975)，809.
- (5) S.Ramalingan and J.Hazra：ASME, Ser.B, 95 (1973)，939.
- (6) I.Finnie and J.Wolak：ASME, Ser.B, 85 (1963)，351.
- (7) 例えば D.Mclean (田中 実他 2 名訳)：金属の機械的性質，共立出版，(1967)，124.
- (8) 長谷川嘉雄，花崎伸作，鈴木康夫：精密機械，41 (1975)，565.
- (9) J.T.Black：ASME, Ser.B, 93 (1971)，507.
- (10) J.T.Black：ASME, Ser.B, 94 (1972)，307.

Al-Cu 合金の時効現象に及ぼす焼入れ温度の影響*

飛 田 守 孝** 山 田 益 男** 太 田 陸 奥 雄**

Moritaka Hida, Masuo Yamada and Mutsuo Ohta: Effects of Quenching Temperature on Aging Phenomena of Al-Cu Alloys. The influence of quenching temperature on the formation of G.P.zones and on the pre-transition (or fluctuation) in Al-1.28 wt% Cu and -3.82 wt% Cu has been investigated by measuring the changes of electrical resistivity and by taking X-ray Laue photographs and electron micrographs. Each G.P.zone solvus ($T_{G.P.}$) of Al-1.28 wt% Cu and -3.82 wt% Cu alloys is 80°C and 190°C respectively. The specimen aged above the $T_{G.P.}$ reaches the "clustered state" (i.e. the state of pre-transition). The fluctuation makes diffuse X-ray scattering along the $\langle 110 \rangle$ axis at a higher angle of $\{311\}_\alpha$ spots. G.P.zones in Al-3.82 wt% Cu alloy exhibit a sort of arrow-like weak streaks stretching from $\{311\}_\alpha$ spots and θ'' zones in the alloy show needle-like strong streaks extending from the nodes corresponding to the reciprocal spots of the θ'' zones. The electrical resistivity is increased by those θ'' zones formed in the fluctuated state. The facility of the formation and microstructure of G.P.zones on aging seem to be influenced by the quenching temperature. The precipitation sequence is as follows:

C.V.: the concentration of excess vacancy, D.S.C.: the degree of supersaturation of Cu atom, I: G.P.zones shall be able easily to be transformed to θ'' zones, II: Al-1.28 wt% Cu alloy quenched to 0°C water, III: Al-3.82 wt% Cu alloy quenched to 200°C oil bath, IV: Al-3.82 wt% Cu alloy quenched to 0°C water.

(Received December 17, 1975)

I. 緒 言

Al-Cu 合金の G.P. ゾーンの形成・成長過程に関する詳細な研究は、通常の X 線の方法⁽¹⁾⁽²⁾、電気抵抗測定^{(3)~(5)}、

透過電顕観察^{(6)~(8)}、その他の方法等によって、数多く行なわれて来た。Al 基の合金の中でも Al-Cu 合金の時効過程の研究は特に ≈ 4 wt% Cu の合金に集中し、この種の研究で重要な意味をもつ焼入れ温度の選択が安易に決められ

** 岡山大学工学部 (School of Engineering, Okayama University, Okayama)

* 1975 年 4 月金属学会東京大会に一部発表

て比較的高い温度(510~540°C)で行なわれているようである。しかし、このような条件では、反応速度が速すぎるとか急冷中に多数の G.P. ゾーンが形成され⁽⁵⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾たり、時効初期に多数の 2 次欠陥が形成されたりするというだけでなく、ゾーン形成前にも溶質濃度のゆらぎに基づく“クラスター状態⁽¹¹⁾”(pre-transition の状態)があるとすれば、ゆらぎと G.P. または θ'' ゾーンとの相互関係等時効過程の基本的な事柄を研究する上で適切な条件とはいえない。さらに、過剰空孔の少ない過飽和固溶体から G.P. ゾーンの形成が可能であるか否かについては当然何の知見も得られない。

Al-Cu 合金は Al-Zn, Al-Ag 合金と異なり、Al と Cu の原子半径の差が大きいためゆらぎの状態と G.P. ゾーンが形成された状態との区別が X 線的方法および透過電顕観察(TEM)等によって比較的容易となることが予想される。本研究は過剰の空孔量を変化させた条件での G.P. ゾーンの形成、成長過程のみならず、G.P. ゾーン(G.P. (1)), θ'' ゾーン(G.P. (2)) および θ' 相とゆらぎの状態との関係なども比抵抗測定、透過ラウエ法および TEM によって調べようとするものである。この目的のために Cu 濃度として高低 2 種類(1.28 wt%, 3.82 wt%) をえらんだ。ここで Al-1.28 wt% Cu 合金を選んだ理由は、この合金の $T_{G.P.}$ † を Al-10 wt% Zn 合金のそれとほぼ同じにし、時効現象を Al-Zn 合金と比較するためである。

II. 実験方法

1. 試料および熱処理

試料は 99.996% の Al と 99.99% の Cu の地金を用いて調製した配合成分 Al-1.28 wt% および Al-3.82 wt% Cu のものである。溶解は高純アルミナルツボ中で空気中にて行なった。15 mmφ の金型に鑄込んで作ったインゴットは熱間鍛造後、中間焼鈍をおこなひながら冷間圧延して、0.6 mm のストリップとした。

透過ラウエ写真をとるための試料は、120 mm×9 mm×0.6 mm の板材とし、これを歪焼鈍法によって結晶粒の粗大化を行なった。

Al-1.28% Cu 合金の板面の方位は {100} から 30°, {111} から 36° のものを使用した。Al-3.82% Cu 合金の板面の方位は {100} から 20°, {111} から 38° のものを用いた。単結晶の大きさは 7 mm×5 mm×0.6 mm である。

電気抵抗測定用試料は 0.6 mm のストリップを 0.4 mm の厚さに圧延し、Al-Zn 合金で行なったのと同様な方法⁽¹²⁾で切り出して(0.4×0.7×140 mm³) W 型の形状に整えた。試料と一体となった電圧および電流のリード線によって試料はマイカ板に固定される。

TEM 用の試料は 0.6 mm の板材を 0.15 mm のリボン状試料とし、通常の電解研磨法で薄膜とした。

試料の熱処理は、以前から我々のところで行なっている方法⁽¹²⁾によった。特にことわらない限り試料の焼入れは 0°C の水に急冷し、ただちに液体窒素に漬した。時効処理および急冷後の焼鈍はエチルアルコールまたはシリコンオイル(60~250°C)中で行なった。

2. 実験方法

X 線透過ラウエ法。目的に応じた熱処理が施された試料は <001> 方向が入射ビームに平行に、フィルムカセットの垂線が <110> 方向に平行になるように軸立てされる。試料の照射点とフィルムとの間の距離を 33 mm とした。写真撮影(室温)は Cu ターゲットを使用し、30 kV, 15 mA のもとで 7 hr 露光させた。露光中の空気による散漫散乱(小角部での)の程度を知るためには多結晶 Al 板を用いた。

電気抵抗測定。抵抗測定には横河製電気抵抗自動記録測定装置を用い、液体窒素中にて試料とダミーとをほぼ同時(1 sec の差がある)に測定した。測定精度は $\pm 3 \times 10^{-2}\%$ であった。TEM は室温中にて 100 kV の加速電圧のもとで行なった。使用電子顕微鏡は日立 HU-200 E である。

III. 実験結果

1. G.P. ゾーン形成のための限界時効温度($T_{G.P.}$)

電気抵抗測定による G.P. ゾーン solvus の決定法の一つは、我々が Al-Zn 合金に対して採用している方法⁽¹⁰⁾である。即ち焼入れ温度(T_Q)を一定にして、等温時効温度を低温から高温へと変化させると、比抵抗の極大値(ρ_M)が現われなくなる温度が存在する。この限界温度を $T_{G.P.}$ としめる。 $T_{G.P.}$ 以上で時効する(これを焼鈍と呼ぶことにする)と、ある時間内 ρ は一定値(ρ_f)をとるようになる。Fig.1 は Al-1.28% Cu 合金に対して、また Fig.2 は Al-3.82% Cu 合金に対して求めた等温時効曲線である。前者

Fig.1 Changes of electrical resistivity during aging at various temperatures in the Al-1.28 wt% Cu alloy quenched from 375°C.

† 準安定生成物である G.P. ゾーンを得るためには、焼入れ後ある過飽和度をみだす温度($T_{G.P.}$)以下で時効しなくてはならない。

Fig. 2 Changes of electrical resistivity during aging at various temperatures in the Al-3.82 wt% Cu alloy quenched from 500°C.

での $T_{G.P.}$ は $\approx 80^\circ\text{C}$ ($T_Q = 375^\circ\text{C}$ に対して) また後者での $T_{G.P.}$ はラウエ写真の結果をも考慮すると, $\approx 190^\circ\text{C}$ ($T_Q = 500^\circ\text{C}$ に対して) である。

Al-1.28% Cu 合金においては, 例えば $T_A = 80^\circ\text{C}$ に対しては $\rho = 0.7044 \mu\Omega\text{cm}$ のように焼鈍温度でできる固有値 ρ_f' をもつ。このような ρ_f' が存在することは Al-10wt% Zn 合金で認められた⁽¹⁰⁾。 ρ_M に達するまでの時間 t_M と時効温度 T_A との関係から, G.P. ゾーンを形成するための見かけの活性化エネルギーは $T_Q = 300, 375$ および 450°C に対していずれも $E_{G.P.} \approx 0.8 \text{ eV}$ と求まる。

Al-3.82% Cu 合金では ρ_f' を示す時間が短い, 定性的には Al-1.28% Cu 合金と同様中間相が析出する前駆状態 (pre-transition の状態) ρ_f' が存在する。

2. 急冷直後の比抵抗 (ρ_0)

Al-1.28% Cu 合金の T_Q 対 ρ_0 の曲線を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 Relation between annealing temperature ($80^\circ \leq T_A \leq 200^\circ\text{C}$) and value of electrical resistivity corresponding to flat level (ρ_f') of curves in Fig. 1. Relation between quenching temperature ($\geq 250^\circ\text{C}$) and value of electrical resistivity corresponding to as quenched state (ρ_0), maximum level (ρ_M) and flat level (ρ_f') of curves in Fig. 4 and 5.

これから分るように $T_Q \approx 280^\circ\text{C}$ で ρ_0 は最小となる。この曲線は安定相の析出温度 ($\approx 400^\circ\text{C}$) 以下に炉中冷却 ($3^\circ\text{C}/\text{min}$) しても曲線に折点が見られることもなく, Al-Zn 合金で得られている曲線と定性的に同じである。図中 ρ_f' は Fig. 1 での ρ_f' であり, ρ_0 の低温側外挿線に乗る。また ρ_0 が最小値を示す温度 ($\approx 280^\circ\text{C}$) は堀⁽¹³⁾らが提唱している G.P. solvus 上の温度とよく一致する。

Al-3.82% Cu 合金では, 480°C より T_Q をさげると, 安定相が結晶粒界に析出しはじめる。したがって Al-1.28% Cu 合金におけるような下に凸の滑らかな $\rho_0 - T_Q$ 曲線を得ることはできなかった。

3. 等温時効曲線の T_Q 依存性

時効温度 (T_A) が 30 および 0°C の場合の時効曲線をそれぞれ Fig. 4, 5 に示す。 $T_A = 40^\circ\text{C}$ の場合は ρ_M が 30°C の場合より 0.9% 程減少することを除けば 30°C のそれと曲線の特徴はほぼ同じである。 Fig. 4 の曲線 A は 100°C で 20 sec 間の中間焼鈍後の時効曲線である。中間焼鈍を

Fig. 4 Quenching temperature dependence on isothermal aging at 30°C for the Al-1.28 wt% Cu alloy. Curve A and B show the effect of intermediate annealing on changes of electrical resistivity during aging at 30°C .

Fig. 5 Quenching temperature dependence on isothermal aging at 0°C for the Al-1.28 wt% Cu alloy. Curve A and B show changes of electrical resistivity during the second step aging at 30°C . The first step aging is $0^\circ\text{C} \times 8500 \text{ min}$.

5 min 間施した場合を曲線 B に示す。 ρ_M はこの中間焼鈍時間が長くなると減少するが、 t_M は変化しない。 また反応速度も大きな影響をうけない。 $T_Q=500^\circ\text{C}$ 以上になると Fig.1 での $T_A=60^\circ\text{C}$ に似た時効曲線を示す。 Fig.5 の曲線 A, B は 2 段時効を行なったとき、最初の時効状態が焼入れ温度によって非常に違ってきていることを示す。

Al-1.28% Cu 合金の等温時効曲線に及ぼす T_Q の影響を Al-10% Zn 合金と比較して、模式図的に示したものを Fig.6 に示す。 Al-Zn, Al-Cu 合金の特徴をまとめると次のように要約できる。

Fig.6 Schematic isothermal aging curves of the Al-1.28 wt% Cu and Al-10 wt% Zn alloys. The former is very different from the latter in quenching temperature (T_Q , T_Q) dependence. $T_{Q1}(T_{Q1}) > \dots > T_{Q6}(T_{Q6})$.

(i) Al-10% Zn 合金の特徴： (a) T_Q を高くすると ρ_M に達するまでの時間 t_M は短くなる。 (b) ρ_M は、ある温度以上の T_Q を選べば一定となる。 (c) ρ_M をこえたあと ρ は一定値 ρ_E に到達するが、 ρ_E は T_Q に著しく依存して変化する⁽¹⁰⁾。

(ii) Al-1.28% Cu 合金の特徴： (a) 時効初期での ρ の増加する速さは T_Q が高い程速いが、 t_M は $T_{Q_0} < T_Q < T_{Q_2}$ の範囲内でほとんど変化しない。 (b) ρ_M が一定になる T_Q の範囲は極めて狭い (Fig.3 参照)。 (c) T_Q が臨界温度 T_Q^0 ($T_{Q_0} < T_Q^0 < T_{Q_1}$) 以上になると、 ρ_M を示さず、 ρ に平坦部 (ρ_f) が現われる。 ρ_f は T_Q にあまり依存しない。 T_{Q_1} と T_{Q_2} の差はわずかに約 25°C であり、 T_Q が T_Q^0 以上になると時効過程に新しい因子が加わることを示している。

Al-3.82% Cu 合金では焼入れ温度範囲を広くできないため、この種の時効曲線を求めることを行なわなかった。そこで Al-3.82% Cu 合金に対しては、時効前に一旦 $T_{G.P.}$ 直上で焼鈍 (焼鈍温度を T_{A1} とする) して凍結空孔量を減らして等温時効 (時効温度 T_{A2}) を行なった。その結果を

Fig.7 に示す。 $T_{A2} \geq 120^\circ\text{C}$ の場合には、 $T_{A2} \leq 100^\circ\text{C}$ と異なった時効曲線となり、5 で述べるように θ' 相が直接析出する場合 ($T_{A2}=200^\circ\text{C}$) の時効曲線と似たものとなっている。 $T_{A2}=80^\circ\text{C}$ での時効前に極短時間の中間焼鈍を施す ($200^\circ\text{C} \times 4 \text{ sec}$) と ρ_M に達するまでの時間 (t_M) は中間焼鈍を行なわない場合 (Fig.2 参照) の t_M の約 1 万倍となる。このような著しい中間焼鈍の影響は Al-10 wt% Zn 合金には認められない⁽¹⁰⁾。これは過剰空孔の減少が時効過程そのものまで変えていることを示す。すなわちこの場合の ρ の増加は 5 で後述するように G.P. ゾーンではなくて θ'' ゾーンの形成によるものである。また Fig.7 には、 $82^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ の時効でできた G.P. ゾーンの復元 ($200^\circ\text{C} \times 5 \text{ min}$) 後の再時効 ($T_{A2}=80^\circ\text{C}$) 曲線をも示した。この場合の ρ の増加速度は中間焼鈍 ($200^\circ\text{C} \times 5 \text{ min}$) を行なったものよりも時効初期において速くなるようである。また Fig.7 の曲線 A は 500°C から直接 200°C のオイル中に焼入れし、5 min 間保持した後に 80°C で時効したものである。この焼入れ条件では焼入れ中に G.P. ゾーンが形成されないで、焼入れ直後の母相はゾーン形成の履歴をもたない ρ_f' の状態になっている。時効初期における ρ の増加速度は水焼入れ後 $200^\circ\text{C} \times 5 \text{ min}$ の中間焼鈍を施した場合よりはるかに大きい。Fig.7 の曲線 A は Fig.4 の $T_Q=250^\circ\text{C}$ の曲線と類似している。

Fig.7 Changes of electrical resistivity during aging at various temperatures in the Al-3.82 wt% Cu alloy annealed for short time at 200°C ($>T_{G.P.}$) in order to reduce the quenched in vacancies. Specimen of curve A was quenched from $T_Q=500^\circ\text{C}$ to 200°C oil bath directly.

4. ρ_f' の T_Q 依存性

Fig.8 は焼鈍温度 100°C の場合の ρ の変化を示す。 $T_Q=450^\circ\text{C}$, 375°C の (ρ_f')_H と $T_Q=300^\circ\text{C}$, 250°C の (ρ_f')_L とでは実験誤差以上の差 ($\Delta\rho_f'$) が認められる。また前者では ρ は ρ_M を経て ρ_f' に到達している。Al-10% Zn 合金では $\Delta\rho_f'$ は認められない。Fig.9 は等時焼鈍曲線の T_Q 依存性を示す。Fig.9 中のピークは G.P. ゾーンの成長 ($T_Q \geq 375^\circ\text{C}$) または形成 ($T_Q \leq 300^\circ\text{C}$) によるものである。前述した (ρ_f')_H と (ρ_f')_L の差が Fig.9 にも認められる。また $T_Q=530, 450, 375^\circ\text{C}$ では、それぞれ $T_A=85, 50, 70^\circ\text{C}$ の近傍

で時効曲線に折点が見られる。これは ρ の減少 (G.P. ゾーンから母体への Cu 原子の拡散, $T_Q \geq 375^\circ\text{C}$ の場合には G.P. ゾーンは Cu 濃度が薄くて小さい G.P. ゾーンへ再

溶解) と ρ を増加させるような G.P. ゾーン中の微細構造の変化によって生じたものであろう。

5. 透過電顕観察とラウエ写真

(1) 2 次欠陥の形成におよぼす T_Q の影響

$30^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$ の時効処理を行なった Al-1.28% Cu 合金中にみいだされる 2 次欠陥 (転位ループ) の大きさ (S) と密度 (D) の T_Q 依存性を Table 1 に示す。 $T_Q \geq 400^\circ\text{C}$ になると S は単調に小さくなっていくが, Hall⁽¹⁴⁾ が Al-4% Cu 合金でみているような “slow reaction” を支配する⁽³⁾⁽⁴⁾ 小さいループないしは black dots はみられなかった。前述した (ii)-(c) で の臨界焼入れ温度 T_Q^c を特徴づけるような微細組織はとくに観察できなかった。

(2) 微細組織におよぼす T_Q と T_A の影響

比抵抗測定による時効曲線とその微細組織との関係の特徴づけるいくつかのラウエ写真と TEM の結果の一例を Photo.1 (Al-3.82% Cu 合金, $T_Q=500^\circ\text{C}$), Table 2 (Al-1.28% Cu 合金, $T_A=0^\circ\text{C}$) および Photo.2 (Al-3.82% Cu 合金) に示す。Photo.1(a) は $80^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$ の時効を施したもので G.P. ゾーンのみが形成されているとみなせる典型的なラウエ写真である。 $\{311\}_\alpha$ スポットから $\langle 100 \rangle_\alpha$ 方向の弱いストリークは線状ではなく破線で示すような矢じり状になっている。この熱処理は時効曲線ではピーク (ρ_M) を下りつつあるところである。小角部には G.P. ゾーンによる強いストリークが現われる。 $T_Q=500^\circ\text{C}$ から 200°C のオイル中に焼入れ, その温度で 5 min 間保持 (ρ は ρ_f になっている) し, ひきつづき 80°C で 5000 min 時効 (Fig.7 の曲線 A, ρ は ρ_M に達している) した場合には長いストリークが小角部に現われる。しかしその強度は Photo.1(a) にくらべ 1/2 程度である。 $\{311\}_\alpha$ スポットから矢じり状のストリークは認められないが, これは強度が

Fig. 8 Changes of electrical resistivity during annealing at 100°C ($>T_{G.P.}$) in the Al-1.28 wt% Cu alloy quenched from various temperatures.

Fig. 9 Isochronal aging curves of the Al-1.28 wt% Cu alloy quenched from various temperatures.

Table 1 Quenching temperature dependence of dislocation loop density and loop size.

$T_Q (^\circ\text{C})$	320	350	400	480	530	580
Dislocation loop density (cm^{-3})	$(6.0 \pm 2.0) \times 10^{11}$	$(6.3 \pm 1.7) \times 10^{11}$	$(5.0 \pm 1.5) \times 10^{12}$	$(10.0 \pm 1.5) \times 10^{13}$	$(5.0 \pm 1.0) \times 10^{14}$	$(1.6 \pm 1.5) \times 10^{15}$
Loop size in diameter ($\text{\AA}$)	450 ± 150	550 ± 200	600 ± 70	450 ± 50	250 ± 100	170 ± 70

Photo.1 X-ray Laue photographs of the Al-3.82 wt% Cu alloy quenched from 500°C . Aging or annealing treatment on specimen is as follows: (a) $80^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$, (b) $200^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$ $\rightarrow R.T. \times 80000 \text{ min}$, (c) $200^\circ\text{C} \times 10 \text{ min} \rightarrow 140^\circ\text{C} \times 1500 \text{ min}$ and (d) $200^\circ\text{C} \times 10 \text{ min} \rightarrow 140^\circ\text{C} \times 20000 \text{ min}$

Table 2 Streaks at small angle of Laue photographs and diffuse X-ray scattering near $\{311\}_\alpha$ spots of the Al-1.28 wt% Cu alloy.

Heat treatment	Streak			Diffuse scattering intensity
	Length (mm)	Width (mm)	Intensity	
$T_Q=580^\circ\text{C}\rightarrow 0^\circ\text{C}\times 10^4\text{ min}$	4.5	1.1	0.29 (w)	(s)
$T_Q=450^\circ\text{C}\rightarrow 0^\circ\text{C}\times 10^4\text{ min}$	6.8	0.9	1.5 (s)	(w)
$T_Q=400^\circ\text{C}\rightarrow 0^\circ\text{C}\times 10^4\text{ min}$	6.0	0.9	1.0 (m)	(w)
$T_Q=280^\circ\text{C}\rightarrow 0^\circ\text{C}\times 10^4\text{ min}$	3.8	1.5	0.25 (w)	(s)
$T_Q=450^\circ\text{C}\rightarrow 100^\circ\text{C}\times 100\text{ min}$	no	no	no	(m)

(Camera length : 33 mm)

Photo.2 Electron micrographs of the Al-3.82 wt% Cu alloy. Heat treatment on specimen is as follows : (a) $T_Q=500^\circ\text{C}\rightarrow 40^\circ\text{C}\times 30\text{ min}$, (b) $T_Q=530^\circ\text{C}\rightarrow 140^\circ\text{C}\times 1400\text{ min}$, (c) $T_Q=360^\circ\text{C}\rightarrow 190^\circ\text{C}\times 10\text{ min}\rightarrow 30^\circ\text{C}\times 2000\text{ min}$ and (d) $T_Q=500^\circ\text{C}\rightarrow 180^\circ\text{C}\times 10\text{ min}\rightarrow 0^\circ\text{C}\times 2100\text{ min}$

弱いからであり、もし θ'' ゾーンが析出しているならば Photo.1(b)で述べるように線状のストリークが観察されるはずである。Photo.1(b)は電気抵抗測定で ρ'_f の状態にあるもので、 $\{311\}_\alpha$ スポットから $\langle 110 \rangle_\alpha$ 方向に散漫散乱(D.S.)が認められる。また G.P. ゾーンや θ'' ゾーンによるストリークは小角部においても認められない。Photo.1(a)と比べ注目すべき相違は、Photo.1(a)では D.S. がほとんど消滅していることである。Photo.1(b)は試料を室温に約 2 カ月おいたものであるが、その間 D.S. には変化が認められなかった。Photo.1(a)の試料に $200^\circ\text{C}\times 10\text{ min}$ の還元処理を施して室温に約 2 day おいたものは D.S. が弱くなり小角部での短いストリークはかなり明瞭となる。 $T_Q=500^\circ\text{C}$ から 0°C に焼入れ、ただちに液体窒素に漬した試料を 200°C で 4 sec 焼鈍(ρ はほぼ ρ'_f になっている)したものをひきつづき 80°C で 8500 min 時効(ρ はほぼ

ρ_M に達している)したものは、上述の 200°C オイル中へ焼入れしたものとは異なり、後述する Photo.1(c)と同様な散漫な線状ストリークが $\{311\}_\alpha$ スポットの近傍から $\langle 100 \rangle_\alpha$ 方向に現われている。ここで注目されることは両者の ρ_M は同じでもそのゾーンの微視的構造は非常に違っている。これは IV.3 で述べるように水焼入れ中に生成するゾーンは完全に還元させることができないことを示している。Photo.1(b)の試料に $140^\circ\text{C}\times 20\text{ min}$ の時効を施すと次に述べる Photo.1(c)の初期の状態のラウエ写真を得る。

Photo.1(c) ($T_{A1}=200^\circ\text{C}$ で 10 min 焼鈍, $T_{A2}=140^\circ\text{C}$ で 1500 min 時効)は、比抵抗において ρ'_f にある状態から Cu 原子の板状集合体を析出させたもので、小角部での短いストリークの他に θ'' ゾーン、 θ' 相による散漫な線状ストリーク(矢じり状ストリークではない)が、時効が進めば

やがてそれらの相の逆格子点となることから、 $\langle 100 \rangle_{\alpha}$ 方向に生じていることが確認できる。Fig. 7 からわかるように、この時期は比抵抗 ρ が平坦部から降下しつつある状態である。また $200^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ sec}$ 焼鈍し、ひきつづき $80^{\circ}\text{C} \times 8500 \text{ min}$ 時効した場合には Photo. 1(c) の極く初期の状態とみなされるラウエ写真を得た。この線状のストリークは θ'' ゾーンによるものと考えられる。それは次の Photo. 1(d) に示すように時効時間が長くなると θ' 相による散漫なスポットの強度が増してくるからである。

Photo. 1(d) は θ'' ゾーンおよび θ' 相による散漫な線状のストリークがスポット状になるように $140^{\circ}\text{C} \times 20000 \text{ min}$ 時効したものである。この条件下では $\{311\}_{\alpha}$ スポットからでる D.S. はほとんど消失している。 200°C で 90 min 時効すれば、廣内ら⁽¹⁵⁾も観察しているように直接 θ' 相のみが析出することが確かめられた。しかし $T_Q = 500^{\circ}\text{C}$ から直接 200°C のオイルに焼入れし、その温度で 100 min 焼鈍する場合には θ' 相のスポットはみられず、Photo. 1(b) と全く同じラウエ写真となることが確認された。水焼入れ中にできる G.P. ゾーンの影響の絶大なることが理解されよう。

Table 2 は $T_A = 0^{\circ}\text{C}$ とし T_Q を変化させると、Al-1.28% Cu 合金中の G.P. ゾーンによる小角部でのストリークがどう変化するかをラウエ写真の結果から整理したものである。 T_Q を変化させても $\{311\}_{\alpha}$ スポットのところからの散漫散乱(D.S.)はつねに明瞭に認められる。また θ'' ゾーンによる散漫な線状のストリークは全く認められなかった。Table 2 で注目されることは、(i) $T_Q = 580^{\circ}\text{C}$ の場合、小角部でのストリークは、 $T_Q = 400^{\circ}\text{C}$ のそれより短くかつ弱い、(ii) $T_Q = 280^{\circ}\text{C}$ の場合には、 $T_Q = 580^{\circ}\text{C}$ の場合よりさらに微弱かつ短いストリークとなり、かろうじて空気による散乱(ハロー)と区別される程度のもとなる。

Photo. 2 には TEM の結果の一例を示す。Al-1.28% Cu 合金では、ラウエ写真において G.P. ゾーンによるストリークが認められるような熱処理を施しても G.P. ゾーンのみ視野像はもちろん制限視野回折像(E.D.P.)にも G.P. ゾーンによるストリークは観察できなかった。急冷後 $T_A = 200^{\circ}\text{C}$ で焼鈍するとフリンジコントラストを示す極めて薄い板状の θ' 相と思われる大きい析出物が $\{100\}_{\alpha}$ 面にできていることが分った。この析出物は Al-Ag 合金の γ' 相の如き像を呈する。次に Al-3.82% Cu 合金についての TEM の結果をのべる。Photo. 2(a) は $T_Q = 530^{\circ}\text{C}$ 、 $40^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ min}$ の時効処理を施したもので、時効曲線では ρ_M をこえた直後のものとみなされる状態にある。E.D.P. にはストリークが矢じり状として逆格子点からでていることが分り、ラウエ写真とよく一致している。明視野像では大きさ $60 \sim 100 \text{ \AA}$ 厚さ $10 \text{ \AA}$ 程度の板状のコントラストを示すものが認められる。歪によるコントラストは次に示す Photo. 2(b) における θ'' ゾーンによるものよりはるかに弱い。

Photo. 2(b) は $T_Q = 530^{\circ}\text{C}$ 、 $140^{\circ}\text{C} \times 1400 \text{ min}$ の熱処理をしたもので、 θ'' ゾーンのコントラストが明瞭に認められ、ストリークは線状で強い。E.D.P. には余剰斑点がマトリックス $\{110\}$ に生じているが、これは線状ストリークの断面であろう。Photo. 2(c) は $T_Q = 360^{\circ}\text{C}$ 、 190°C で 10 min ひきつづき、 $T_A = 30^{\circ}\text{C}$ で 2000 min の時効処理を施したものである。マトリックスは ρ'_f の状態で、大きさ $100 \sim 300 \text{ \AA}$ の島状の薄いコントラストを示している。 $T_Q = 500^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ min}$ の時効の場合には Photo. 2(c) に比べ、ヘリカル転位や転位ループが多く観察される。

Photo. 2(d) は $T_Q = 500^{\circ}\text{C}$ 、 $180^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ min}$ さらに $0^{\circ}\text{C} \times 2100 \text{ min}$ 時効したものである。Photo. 2(c) における島状のコントラストはより明瞭になると共にレンズ状のコントラストのゾーンが現われている。このゾーンは θ'' 相の大きさがけとなるものと思われるが、E.D.P. には線状のストリークは認められない。Photo. 2(c), (d) の E.D.P. には余剰斑点が $\{110\}_{\alpha}$ スポットおよび $\{120\}_{\alpha}$ 近傍に生ずる。 $\{120\}_{\alpha}$ スポット近傍の回折斑点は θ'' ゾーンを成長させた状態では消滅する。これらの余剰斑点による暗視野像を調べても析出物の像は認められなかった。これらの斑点は、マトリックス中のなんらかの内部微細構造を反映して、薄膜作製中に試料表面に θ' 相が形成されてきたものと思われる⁽¹⁶⁾。

IV. 考 察

1. G.P. ゾーン、 θ'' ゾーンおよび θ' 相と抵抗測定における ρ'_f の状態との関係

Al-1.28% Cu 合金において、 ρ_0 を最小にする $T_Q = 280^{\circ}\text{C}$ より低温側では ρ の値は増し ρ'_f となる。 $\rho'_f - \rho_0$ は過飽和固溶体中の溶質原子のゆらぎの程度の差を表わしているものであると解釈される。この ρ'_f の状態にあれば、小角でのストリークは認められない(Table 2 参照)ので、このゆらぎは G.P. ゾーンとは異なるものである。

時効現象が T_Q によってどう影響されるかを $T_A (>T_{G.P.})$ と $T_A (<T_{G.P.})$ の場合において考えてみる。

$T_A > T_{G.P.}$ の場合、Fig. 8 から $T_Q \geq 375^{\circ}\text{C}$ では ρ は ρ_M を経る。これは焼入れ中に出来た G.P. ゾーンは過剰空孔が多い条件下で一旦成長するが過剰空孔量の減少と共に G.P. ゾーンは θ'' ゾーンを経て再溶解(復元)し、 T_A できまる ρ'_f の状態(ρ'_f)_H に達するものと解釈される。ここで G.P. ゾーンが θ'' ゾーンを経るとする理由は、液体窒素温度にあった試料を 200°C で復元させるとき、試料温度の変化は時間的に短縮された等時焼鈍曲線(Fig. 9)をたどるとみなされるからである。 $T_Q \leq 300^{\circ}\text{C}$ の場合には焼入れ直後でも G.P. ゾーンが存在しない ρ'_f の状態となっており、焼鈍によって ρ は T_A での ρ'_f 状態(ρ'_f)_L まで増加する。両者の差 $\Delta\rho'_f = (\rho'_f)_H - (\rho'_f)_L$ はマトリックス中の Cu 原子のゆらぎの程度の違いと関連があると考えられる。

$T_A < T_{G.P.}$ の場合, Al-1.28% Cu 合金では $T_Q \leq 500^\circ\text{C}$ ならば G.P. ゾーンの形成, 成長が進む. しかしゆらぎの状態が消滅してしまうわけではない. それは実験を行なった範囲の時効時間ではラウエ写真の小角部でのストリークとともに $\{311\}_\alpha$ スポットのところに明瞭な D.S. が認められるからである.

2. G.P. ゾーンの形成成長に及ぼす過剰空孔と 2 次欠陥の影響

Al-1.28% Cu 合金では, (i) $T_Q = 580^\circ\text{C} (> T_Q^c)$ になると, かつて小角部のストリークは弱くなり (Table 2), G.P. ゾーンの形成が困難になる. このことは G.P. ゾーンが第 2 段目の時効 ($T_{A_2} = 30^\circ\text{C}$) で成長しうる程度に第 1 段目の時効 ($T_{A_1} = 0^\circ\text{C}$) で成長しなかったとみなされることも一致する (Fig. 5 の曲線 A). (ii) $T_Q \geq 350^\circ\text{C}$ では転位ループの核形成は T_Q の上昇につれて増大している (Table 1). (iii) Fig. 4 の曲線 A, B の勾配 (反応速度) は殆ど変化していないので, 過飽和固溶体中での過剰空孔の寿命はかなり長いようである. 以上のことをふまえて (a) G.P. ゾーンが形成されるためには, ある臨界濃度 (c^*) 以上の Cu 原子が瞬間的に集合できればよい. c^* は過剰空孔量とその易動度および溶質原子の過飽和度に強く依存する. そして核発生時のゾーン中の濃度 ($c \geq c^*$) が成長するゾーン中の Cu 濃度を決定し, ゾーン外周に縁取られる母格子の歪の大きさと分布⁽⁷⁾を決める. 板状 G.P. ゾーンの成長はその半径方向への歪場の複製伝達過程とみることができる. (b) 転位ループの核形成に対する活性化エネルギー E_N はループサイズが小さくなる (T_Q が高くなる) 程減少し⁽¹⁷⁾, $T_Q = T_Q^c$ で G.P. ゾーン形成の活性化エネルギー $E_{G.P.}$ III. 1. でふれたように T_Q に依存しないとみなすより低下する. (c) ρ は G.P. ゾーンがある臨界の大きさに達すると ρ_M を示す^{(18)~(21)}等の仮定を置けば, 次の (A)~(C) に述べるように実験結果を理解できる. (A) $T_Q > T_Q^c$ では (a) と (b) によって急冷中に出来た G.P. ゾーンの成長と新たなゾーンの形成は困難になり, $T_A = 0^\circ\text{C}$ でのゆらぎの状態 (母格子の不安定状態の固定化) までしか進みえず, ρ は ρ_M を示さない (Fig. 5). $T_A = 30^\circ\text{C}$ の場合にも同様な現象がおきているものと解釈される. (B) はほぼ ρ_f' の状態にある合金でも Cu 原子の易動度が c^* をみただけ十分にあれば, G.P. ゾーンの形成も可能となる (Fig. 4 中の曲線 A, B). “ $T_{G.P.}$ ” 直下で G.P. ゾーンを形成するための最小過剰空孔量とか過剰空孔量の減少にともなう $T_{G.P.}$ の低下については今後の研究に待たねばならないが, 中間焼鈍を長くしていくと, その後の時効で ρ は ρ_M を示さず $T_A = 30^\circ\text{C}$ での ρ_f' の状態に達する⁽²²⁾. また Fig. 7 (Al-3.82% Cu 合金) 中の曲線 A, B とラウエ写真の結果から判定して, ゾーン形成の履歴のない ρ_f' 状態から G.P. ゾーンを形成するには, $T_{G.P.}$ を 80°C 程度にまで下げねばならない. また空孔量が少ない場合には $T_{G.P.}$ は θ'' ゾーンの形

成上限温度 ($T_{\theta''}$) になると解釈される. (C) T_Q が高ければ t_M は短くてよいはずであるのに, III. 3. (ii) (a) のように実際には t_M の時間的遅れが生ずる. この遅れの度合は T_Q が高い程大きいことが Al-1.28% Cu 合金の特徴の一つである. この原因を 2 次欠陥の線張力と平衡する過剰空孔⁽³⁾⁽⁴⁾に求めるには, Table 1 の転位ループのサイズは大きすぎて無理である. むしろ G.P. ゾーン中の Cu 濃度は T_Q が高い程濃くなり, 同じ大きさの G.P. ゾーンを成長させるのに要する時間がそれだけ長くなったとみなす方が妥当である.

$T_Q \leq 280^\circ\text{C}$ になると G.P. ゾーンによるストリークは極めて薄く短いものとなるので, G.P. ゾーンは一原子層の Cu 原子の集合体というより, Cu 濃度の低い回転楕円体ないしはレンズ状になっていると思われる. このような低い焼入れ温度になれば, T_Q が降下するにつれて t_M が大きくなり, ρ によぼす T_Q の影響は Al-10% Zn 合金における時効曲線に似た様子を呈する. T_Q が低い場合の G.P. ゾーンは θ'' ゾーンへ移行するには Cu 原子の濃度が低すぎるようである. このことは Fig. 9 において, $T_Q = 250, 300^\circ\text{C}$ の場合の時効曲線に折点が生じないことから説明される.

3. 復元後の再時効

Al-3.82% Cu 合金を, (a) 80°C で G.P. ゾーンを十分形成させてから 200°C で復元させたときの比抵抗値 ρ は ρ_f' となる. この値は (b) 急冷直後 200°C で短時間焼鈍した場合の値 ρ_f' および (c) 直接 200°C のオイルに焼入れし, その温度で 5 min 間焼鈍した場合の ρ_f' とも実験誤差内で一致する. この 3 者の ρ_f' の状態の相違は再時効すると明瞭にあらわれる. Fig. 7 に示すように (b) より (a) の方が再時効初期の ρ の増加速度が大きい. これは復元前, G.P. ゾーン (復元時に θ'' ゾーンを経過する) が形成されていたところに θ'' ゾーンを形成しようとするなんらかの“記憶”効果が ρ_f' の状態においても残されているものと思われる. (c) のように急冷中に G.P. ゾーンが形成されなければ, Fig. 7 の曲線 A のように ρ_f' の状態から (a) より速い反応速度で G.P. ゾーンを形成する. Photo. 1 (a), (b) および (d) のところで述べたように, この記憶効果の存在はラウエ写真の結果からも支持される. この効果は Fig. 4 の曲線 B (急冷中に G.P. ゾーンは形成される) と $T_Q \leq 300^\circ\text{C}$ (この条件では急冷中に G.P. ゾーンは形成されない) の時効曲線を比較しても分るように Al-1.28% Cu 合金にも認められる. ただしこの合金では復元後の 30°C 再時効によって形成されるものでは G.P. ゾーンである. θ'' ゾーンを形成するには Cu 原子の過飽和度が低すぎるのであろう.

4. ρ_f' の状態について

前述した ρ_f' の状態とはいかなる状態であるかを定量的に究明するには将来の研究に待たねばならないが, 定性的

には Photo.1(b) に示したように $\{311\}_\alpha$ スポットの脇に D.S. がみられることが一つの手掛りである。この D.S. はかなりブロードなサイドバンドの高角度側が現われたものとみなすことができる。このことから ρ_f' の状態になっている母体はある大きさの領域(domain) に分割されており、それは Photo.2(a) における島状のコントラストのものの (100~300 Å) に対応していることが考えられる。D.S. のひろがりが高角度側 $\langle 110 \rangle$ 方向であることを考慮すると domain 中の微細構造は G.P. ゾーンとは区別されるもので、構造因子と面間隔が同時に $\langle 110 \rangle_\alpha$ 方向にゆらいだ“変調構造”をなしている⁽²³⁾ことが予想される。以上述べてきたことを総合的に考えて ρ_f' の状態は Al-Zn 合金における“クラスター状態”⁽¹⁰⁾と対応づけてよいものと考えられる。他方 G.P. ゾーンは $\{100\}_\alpha$ 面への溶質原子のミクロな偏析ないしは局在化した $\langle 100 \rangle_\alpha$ 方向への溶質原子のゆらぎとみなされる。

Al-Zn 合金は Al-Cu 合金と違い G.P. ゾーンが等方的であるから、ゆらぎの波数ベクトルが G.P. ゾーンの局所的な波数ベクトルと一致する機会があり、ゆらぎ(クラスター)の G.P. ゾーンへの移行は容易に可能となるであろう。

V. 結 言

Al-1.28 wt% Cu および Al-3.82 wt% Cu 合金の時効過程に対する焼入れ温度(過剰空孔量をきめる)の電気比抵抗、X線ラウエ写真および電子顕微鏡組織にあらわれる影響を調べ、次の結論をえた。

(1) Al-1.28% Cu および Al-3.82 wt% Cu 合金の $T_{G.P.}$ はそれぞれ 80°C および 190°C である。0°C の水へ急冷すれば、急冷中に G.P. ゾーンが形成されるが、 $T_{G.P.}$ 上で短時間焼鈍すると、“クラスター状態”(比抵抗値で ρ_f') をうる。これはゆらぎの状態にある過飽和固溶体で pre-transition と呼ぶべき状態にあり、ラウエ写真における $\{311\}_\alpha$ スポットの高角度側 $\langle 110 \rangle_\alpha$ 方向に散漫散乱を与える。 $T_{G.P.}$ 直上の温度で焼鈍を続けると、Al-3.82% Cu 合金では“クラスター状態”から直接 θ' 相が比較的容易に析出する。しかし 200°C のオイルへ焼入れした場合には長い潜伏期間を経て直接 θ' 相が析出する。

(2) G.P. ゾーンのみが析出するような熱処理を Al-3.82% Cu 合金に施すと G.P. ゾーンによるストリークは矢じり状に $\{311\}_\alpha$ スポットからのびる。このときには上述の散漫散乱はほとんど消失している。また θ'' ゾーンによるストリークは強い線状のもので θ'' ゾーンの逆格子点に対応する位置からのびている。

(3) ρ_f' の状態の過飽和固溶体を $T_{A_2} < T_{G.P.} = 190^\circ\text{C}$ で時効すると、時効初期から θ'' ゾーンが析出する。 $T_A = 180 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲では θ' 相の析出もおきる。しかし θ' 相が

母相から析出したものか θ'' ゾーンから移行したものかについては明らかでない。 θ'' ゾーンの形成によって比抵抗は増加する。時効の進行に伴って析出する θ' ゾーンのスポンはストリーク状である。 $T_{G.P.}$ 直上で焼鈍すれば“クラスター状態”から θ' 相が直接形成される。

Al-Cu 合金における析出過程は過剰空孔(C.V.)と Cu 原子の過飽和度(D.S.C.)によって分類される。

* G.P. ゾーンは Cu 原子の再配列によって容易に θ'' へ移行するようである。

** Al-3.82% Cu 合金を 200°C のオイルに焼入れし、その温度で焼鈍する場合にもこの過程をたどる。

(4) Al-1.28% Cu 合金では $T_Q = 530^\circ\text{C}$ 以上になると、時効の初期に転位ループを作り、見掛け上焼入れ温度が低い場合の時効現象を呈する。

(5) Al-1.28% Cu 合金における比抵抗変化に及ぼす G.P. ゾーンの影響から、板状 G.P. ゾーン中の Cu 濃度は焼入れ温度によって変化しているようである。

(6) 急冷中に G.P. ゾーンが形成された履歴をもつ場合の“クラスター状態”はそうでない場合のそれに比べ、Al-1.28% Cu 合金では G.P. ゾーンが 3.82% Cu 合金では θ'' ゾーンまたは θ' 相の析出を容易にする記憶効果を示す。

最後に、固溶体中の溶質原子のゆらぎおよび相変態における臨界現象について、種々討論していただいた関西学院大学、寺内 暉助教授に御礼申し上げます。

文 献

- (1) R.Baur and V.Gerold : Z.Metallk., **57**(1966), 181.
- (2) J.M.Silcock et al. : J.Inst.Metals, **82**(1953-54), 239.
- (3) D.Turnbull et al. : Acta Met., **6**(1958), 401.
- (4) J.Okamoto and H.Kimura : Mater. Sci. Eng., **4**(1969), 39.
- (5) H.Kimura and R.R.Hasiguti : Acta Met., **10**(1962), 607.
- (6) R.B.Nicholson and J.Nutting : Phil. Mag., **3**(1958), 531.
- (7) V.A.Phillips : Acta Met., **21**(1973), 219.
- (8) 高橋恒夫, 小島 陽, 美浜和弘, 安藤義則 : 金属学会誌, **38**(1974), 545.
- (9) A.J.Perry : Acta Met., **14**(1966), 1143.
- (10) 太田陸奥雄, 橋本文雄 : 金属学会誌, **36**(1972), 321.
- (11) P.S.Rudman et al. : J.Appl. Phys., **24**(1953), 365.
- (12) 太田陸奥雄 : 金属学会誌, **27**(1963), 140.
- (13) 堀 仁, 平野賢一 : 金属学会誌, **37**(1973), 142.
- (14) E.L.Hall et al. : Met.Trans., **5**(1974), 987.

- (15) 廣内鉄也, 劉 國雄, 村上陽太郎: 金属学会誌, **37** (1973), 1120.
 (16) A. Kelly and R. B. Nicholson: *Progress Mater. Sci.*, Pergamon Press, Oxford **10** (1963), 148.
 (17) J. Burke and D. Stuckey: *Phil. Mag.*, **5** (1975), 1063.
 (18) N. F. Mott: *J. Inst. Metals*, **60** (1937), 267.
 (19) Z. Matyas: *Phil. Mag.*, **4** (1947), 324.
 (20) H. Herman, J. B. Cohen and M. E. Fine: *Acta Met.*, **11** (1963), 43.
 (21) P. Wilkes: *Acta Met.*, **16** (1968), 863.
 (22) 未発表
 (23) A. Guinier: *X-ray Diffraction*, Freeman, San Francisco, (1963), 277.

高張力鋼板中の水素吸蔵の方向性

坂本 芳一* 松本 悟* 若野 晃一**

Yoshiichi Sakamoto, Satoru Matsumoto and Koichi Moshino: Directionality of Hydrogen Absorption in High Tensile Strength Steel. A study on the effect of cathodic hydrogen charging on the directionality of hydrogen blistering, macro stress and micro-strain in the high tensile strength steel specimens sampled from different directions was carried out by X-ray diffraction technique and hydrogen permeation measurement.

The following results were obtained.

(1) Hydrogen blisters and hydrogen cracks formed in the steel plate by cathodic charging occur parallel to the rolled surface of the plate but not in other directions. (2) Lattice parameter of the rolled surface of the plate increases with charging and that of the thickness surface increase at the onset of charging and then decreases with charging. (3) Compressive macro stress is produced in the rolled surface of the steel plate with charging but small tensile macro stress occur in the thickness surface of the steel plate. Micro-strain in the rolled surface of the plate increases with charging, while that in the thickness surface of the plate shows no remarkable change. (4) The directionality of diffusivity and solubility of hydrogen in the steel plate is also observed. The steel membrane sampled parallel to the rolled surface of the plate has a lower diffusivity and a higher solubility of hydrogen than the samples of other directions.

(Received December 22, 1975)

I. 緒 言

高張力鋼の硫化物腐食割れの感受性およびその割れの形態は鋼板の方向性によって異なり、かつ水素ブリストアの発生方向性と深い関係があることが知られている⁽¹⁾。すなわち圧延された面と平行な面は割れ感受性が板厚面よりも強く、また圧延面と平行な面では水素割れはブリストアを起点として発生した割れであるが、板厚面ではブリストアは形成せず、腐食孔が起点となって割れが発達した形態を呈することがわかっている。しかしながら水素ブリストアの発生にともなう結晶粒の格子歪がどのように変化するか、およびその変化における鋼板の方向性ならびに水素の拡散係数と溶解量によらず鋼板の方向性などについては明らかにされていない。

本研究では高張力鋼板に電解的に水素吸蔵せしめた場合に生ずる結晶粒の巨視的応力および微視的歪の変化ならび

に水素の拡散係数、溶解量における鋼板の方向性について検討することとした。

II. 実験方法

1. 試片の調製

供試材は市販の板厚 26 mm の公称 80 キロ級の高張力鋼板 (WEL-TEN 80 C) であり、その公称の化学成分および機械的性質を Table 1 に示す。粗材からの試片の採取は Fig. 1 に示すように圧延面を基準に行なった。X-Y 試片は鋼板の圧延面と平行な面のものであり、X-Z および Y-Z 試片は板厚面と平行な面のものである。X線回折法による巨視的応力、微視的歪の測定に用いた試片の寸法は厚さ 3.0 mm × 24 mm 角であり、水素の拡散係数、溶解量の測定に用いた試片の寸法は厚さ 1.0 mm × 24 mm 角である。試片の表面処理および熱処理は次の順序で行なった。

* 長崎大学工学部材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Nagasaki University, Nagasaki)

** 日立造船株式会社向島造船所 (Mukaishima Shipyard, Hitachi Shipbuilding & Engineering Co., Ltd., Onomichi)