

氏名	山田正夫
	やま だ まさ お
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第425号
学位授与の日付	昭和46年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	亜鉛—銅系および亜鉛—銅—マグネシウム系合金に関する基礎的研究
論文調査委員	(主査) 教授 村上陽太郎 教授 森山徐一郎 教授 足立正雄

論文内容の要旨

この論文は従来主としてダイカスト用合金として利用され、研究もこの方面に限られていた亜鉛合金を、展伸用として開発するために必要な種々の性能を解明するために、亜鉛—銅系および亜鉛—銅—マグネシウム系合金に関して金属組織学的に研究した結果をまとめたもので、9章からなっている。

第1章は緒論で、亜鉛合金に関する添加元素の影響に就いて、従来の研究結果を詳細に調査して展伸合金の開発の問題点を明らかにし、研究の目標を述べている。

第2章はこの研究の基礎となるZn—Cu—Mg3元系のCu 0~30%、Mg 0~16%の範囲の平衡状態図の研究である。

示差熱分析、顕微鏡組織観察およびEPMAなどを用いて研究し、不変系反応として、 $L + \gamma = \delta + D$ (557°C)、 $L + \delta = \epsilon + D$ (515°C)、 $L + Mg_2Zn_{11} = Mg_2Zn_{11} + D$ (380°C)、 $L + D = \epsilon + Mg_2Zn_{11}$ (378°C)、 $L + \epsilon = \eta + Mg_2Zn_{11}$ (367°C)、 $\delta = \epsilon + \gamma + D$ (約400°C)が存在すること、Zn隅固溶体 η 相の固溶限は367°Cの包共晶温度で、Cu約2.8%、Mg約1%であること、この成分範囲には広い固溶範囲を有する三元化合物D相が存在すること、この研究で重要なZn—2.0% Cu—0.1% Mg合金はD相には関係せず、基地 η 固溶体と ϵ 相および Mg_2Zn_{11} の3相平衡範囲に存在することなどを解明し、合金開発の基礎を確立している。

第3章は真空溶解加圧鑄造法による鑄塊作成について研究した結果を述べたものである。真空溶解加圧鑄造炉を特別に設計製作し、種々の組成のZn—Cu合金を10mmHg程度の真空中で溶解した後9.5kg/cm²までの不活性ガス加圧下で、底部水冷式の縦型あるいは平型の金型に鑄造して、えられた鑄塊について化学的組成の均一性、マクロ組織、比重、引張試験などによって健全性を検討し、この実験の条件では、6kg/cm²の加圧下で平型を用いてえられた鑄塊が十分な健全性を示し、再現性のよい圧延板がえられることなどを述べている。

第4章ではZn—Cu 2元系合金の機械的性質におよぼすCu含有量と微量添加元素の影響について述べ

ている。Zn—Cu合金の冷間圧延板では20%Cuの添加がその強靱性を最も高めることを見出し、ついで Zn—20%Cu合金を基礎にして、Ti, Ni, Cr, V, Fe, Co, Sb, Mg および Mn の 9 種類の元素をそれぞれ 0.1~0.2 原子%を単独に添加した試料について、50%冷間圧延後室温より350°Cまでの各温度において1時間の焼なましを行なって軟化曲線を求め、顕微鏡組織観察を併用して添加元素の効果を検討し、4つのグループに分類できることを示している。すなわち Ti グループの元素 (Ti, Ni, Cr) は再結晶完了温度以上の焼なましを行なっても強度は低下せず、その効果は $TiZn_{15}$ などのような金属間化合物の微細析出粒子による結晶粒成長阻止作用によって説明できること、準 Ti グループの元素(V)は Ti グループの元素と類似の軟化曲線を示すが、再結晶開始および完了温度がより高温になること、Feグループの元素(Fe, Co, Sb)は200°C以下の温度での焼なましで強度は低下し、伸びが極めて大きくなる特徴を与えること、Mgグループの元素 (Mg, Mn) の添加によって冷間圧延のままの強度が著しく増大し、200°C以下の温度での焼なましでは引張強さは大きい、200°C以上の温度では再結晶粒の粗大化が急速に進行して強度が低下することなどを述べ、これらの結果を総合して3元合金としては Zn—20%Cu合金に Mg あるいは Mnを微量に添加した合金が優れていることを明らかにしている。

第5章は Zn—2%Cu—Mg 3元合金の Mg含有量を 0.08~0.34原子%の間に変化させた試料について圧縮加工を行ない、加工度および加工温度を変化させ、また200°Cまでの温度での焼なましを行なった場合について、硬度測定と光学ならびに電子顕微鏡観察を行なって Mg 含有量の影響を検討したもので、Mg量は約0.15原子%が最も効果が大きいこと、加工は常温で行なうことが有効で70%までの加工度で加工硬化が起り、Mgを含有しない合金で生じる加工軟化現象は認められなくなること、特に興味のあることとして常温加工の試料では時効硬化現象がみられることなどを始めて見出している。

第6章は前章で明らかにされた冷間加工材の時効硬化性を電気抵抗測定によって追究した結果である。380°Cの溶体化処理温度から水冷あるいは空冷した試料を 0~90%の冷間圧延を加えた場合、常温時効の比抵抗曲線に2つのピークを認め、このピークの位置は加工度の増大とともに短時間側に移動することなどを確認し、このピークは時効硬化曲線上のそれに対応すると推定したことなどを述べている。

第7章は Zn—Cu—Mg 3元合金の機械的性質と時効硬化性におよぼす微量添加元素の影響の研究で、添加元素としては Cu および Mg に対する原子半径の差、金属間化合物の形成などの溶質原子間の相互作用を考慮して、Au, Ag, Ti, Ni, Ge, Sb, Al, Cr, Fe および Mnの10元素を選び、それぞれ単独に約0.1原子%を添加している。Au, Ag, Tiおよび Ni の 4 元素は冷間圧延後の350°Cまでの焼なましによって強度は低下せず、再結晶温度をかなり上昇させる効果があること、常温時効硬化に対して Au は極めて有効で、過時効軟化を著しく遅滞させること、Zn—2.0%Cu—0.05原子%Mg—0.1原子%Au合金を溶体化処理温度から水冷後70%冷間加工を行ない、その試料の種々の時効温度における等温比抵抗曲線から求めたみかけの活性化エネルギーは約20Kcal/moleであり、Auを添加しない合金のそれより約5Kcal/moleだけ高い値であること、この4元合金では透過電子顕微鏡観察結果から析出相の凝集粗大化が遅滞すること、Al, Cr, Fe および Mn の効果は Au の効果と類似しているが、とくに Mn の効果は Au と同程度に顕著で高価な Au の代りに利用できることなどを示している。

第8章では4元合金加工材の時効硬化の機構を究明するため、Zn—Mg, Zn—MnおよびZn—Mg—Mn

の各基本系合金の時効硬化性を、主として硬度測定と透過電子顕微鏡観察によって比較研究している。Zn—MgおよびZn—Mg—Mn系合金は時効硬化を示すのに対して、Zn—Mn系合金は全く時効硬化しないことなどから4元合金の時効化はZn—Mg系の平衡析出相 Mg_2Zn_{11} に関連があることを推定し、透過電子顕微鏡観察において Mg_2Zn_{11} 析出が認められる段階では既に過時効軟化が起きていることから、析出の前段階が時効硬化に寄与するものと考えられること、さらに時効過程で基地組織が加工状態のセル構造からサブ・グレン組織へと回復して行くことなどを考え合せると時効曲線に認められるピークの出現が説明できること、Mnの添加は基地組織の回復を遅滞させるとともに析出過程にも影響を与えていると解釈できることなどを述べている。

第9章は本論文の総括である。

論文審査の結果の要旨

この論文は展伸用亜鉛合金を開発するための基礎を解明する目的で、Zn—Cu系およびZn—Cu—Mg系合金について研究したもので、とくに重要な研究結果の内容を列挙すればつぎのとおりである。

1) Zn—Cu—Mg 3元系合金のCu 0~30%、Mg 0~16%の範囲の平衡状態図を確定し、5つの包共晶反応と1つの3元共析反応を見出し、Zn 隅固溶体 η 相の固溶限を決定し、組成CuMgZnを主体とする3元化合物D相が広い固溶範囲をもって存在すること、この研究で問題となるZn—2.0%Cu—0.1%Mg合金は(η 相+ ϵ 相+ Mg_2Zn_{11})領域に存在することなどを明らかにして合金開発の基礎を確立している。

2) 健全な鋳塊をえるために真空溶解加圧鋳造法を開発し、この研究の実験条件では 6 kg/cm^2 の不活性ガス加圧下で底部水冷式平金型を用いてえられた鋳塊は優れた性質を有し、この鋳塊から作製した圧延板は再現性のよい性質を示すことを見出している。

3) Zn—Cu 2元合金のCu含有量は2.0%が最適で、強靱性が最も優れていること、第3添加元素として、Ti、Ni、Cr、V、Fe、Co、Sb、MgおよびMnの9元素の単独微量添加が機械的性質におよぼす効果としては、Tiグループ(Ti、Ni、Cr)、準Tiグループ(V)、Feグループ(Fe、Co、Sb)およびMgグループ(Mg、Mn)の4つに分類できることなどを見出し、Zn—2.0%合金にMgグループの元素を添加すれば冷間圧延板の引張強さが著しく増大することを述べている。

4) Zn—2.0%Cu合金に0.15原子%程度Mgを添加すれば、常温加工硬化が著しく増大し、さらに時効硬化性が現われることを始めて見出し、電気抵抗測定法によって追跡し、等温比抵抗曲線に2つのピークが生じ、その位置は加工度の増加とともに短時間側に移動するなどの時効現象の一般的特徴を示し、時効硬化曲線のそれと対応していることなどを明らかにしている。

5) Zn—Cu—Mg系合金の機械的性質と時効硬化性におよぼす微量添加元素として、Au、Ag、Ti、Ni、Ge、Sb、Al、Cr、FeおよびMnの10元素の単独添加による効果を解明し、Auが過時効軟化を阻止する効果が最も大きい、Mnにも同様な効果があることから、工業的にはMnが最適であるとしている。

6) Zn—Cu—Mg—Mn系合金の常温加工材の時効硬化性は、 Mg_2Zn_{11} 相の析出の前段階ならびに基地組織の回復過程に関連することを電気抵抗測定、透過電子顕微鏡観察などの結果から推論し、Mnの効果はこの2つの因子におよぼす影響によって説明できると結論し、時効硬化性展伸用合金の最適組成とし

てZn—2.0%Cu—0.1%Mg—0.1%Mn（原子%）を推奨している。

これを要するにこの論文は展伸用材料として必要な性能をもつ亜鉛合金を探究しこれを開発するため、Zn—Cu—Mg 3 元系のZn隅の平衡状態図を決定し、健全な 鑄塊の製造法を確立し、多数の 添加元素ならびに種々の処理方法の効果を解明して、時効硬化性亜鉛合金の最適組成を決定し、従来比較的研究資料が少なかったこの方面に多数の知見をも加えたもので学術上にも工業上にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。