

氏 名	河 野 紀 雄 こう の のり お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1296 号
学位授与の日付	昭 和 55 年 5 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	時効硬化性アルミニウム合金の平衡状態図ならびに 時効析出挙動の研究

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

合金の時効析出挙動の解明のための基本は平衡状態図とくに正確な固体溶解度曲線である。本論文は Al-Cu 2 元系の時効析出に特異な影響を与える Cd などの効果を解明するために Al-Cu-X (X は Cd, Sn, In) 3 元系状態図とそれぞれの Al 隅の等温断面状態図を確定した上で、本 3 元系とそれらに関する多元系合金の時効析出挙動を究明し、また Al-Mg₂Ge 準 2 元系合金について主として X 線回折法で研究した結果をまとめたもので、8 章からなっている。

第 1 章は緒言で、本研究に関する従来の研究結果を概説し、この研究の目的と方針を述べている。

第 2 章は Al-Cu-X 3 元系平衡状態図の研究結果である。Al-Cu 2 元系の化合物 CuAl₂ と Cd との間に準 2 元系が構成され、約 580℃ に偏晶反応、321℃ に共晶反応が存在すること、Al-Cu-Cd 系の Al 隅の 520℃ の等温断面状態図を X 線回折法による格子定数測定及び電気抵抗測定によって確定し、520℃ における Cu の固溶度は 2 元系では 4.75% であるが、3 元系では測定精度その他を考慮して 4.55~4.60% であること、同様に Al-Cu-Sn 系では約 4.65% であることなどを見出した。このことは Al-Cu 系において微量の Cd, Sn などの添加によって起る低温時効の遅滞現象を、Cu の固溶度の急激な減少によるものとして説明しようとする説から引き起こされた学会の論争に明確な解決を与えた点で高く評価できる。さらに Al-Cu-In 3 元系状態図を作成している。

第 3 章では、まず Al-2% および 4% Cu 合金に Sn を 0.015~0.2% 添加した場合の時効析出挙動を主として電気抵抗測定法で研究し、溶体化処理温度以上に Sn の添加量が多くなる程、低温時効の遅滞は著しくなり、一方高温時効は反対に促進効果が増大することなどを示した。また溶体化処理後急冷した試料の示差走査熱量計による熱分析によって Sn が添加されると θ' -CuAl₂ 相に、熱的安定性に影響を受けるものと受けないものの 2 種類が形成され、前者は Sn の影響によるものと推定し、高温時効の促進効果と関係があるとした。さらにこれら 3 元素の影響を比較し、低温時効の抑制効果は Sn が最も大きく、In, Cd の順に弱くなり、一方高温時効の促進効果も同様の順序であることなどを明らかにしている。

第 4 章では Al-4% Cu 合金の GP (1) および (2) ゾーンの熱的安定性に及ぼす Sn 添加の影響を復元実験

を用い、電気抵抗測定法と透過電子顕微鏡観察によって研究した結果を述べている。2元合金の GP (1)の復元温度は約 180℃ で、従来の報告と一致すること、Sn を 0.015~0.2%の範囲で添加した 3元合金でもいずれも約 180℃ で殆んど影響を受けないが、一方 GP (2)では 2元系の約 240℃ の復元温度は、3元系の 100℃の形成されたゾーンの場合、Sn 添加量の増大とともに直線的に低下し、例えば 0.015, 0.03% Sn では 230℃, 0.1 および 0.2% Sn ではそれぞれ 210 および 180℃ となり、Sn 添加量の増大とともに熱的な不安定性を増すことなどを見出している。

第 5 章は Al-6.2% Cu 合金を基本組成とした耐熱高力アルミニウム合金の開発を目的とした研究である。Sn および C の微量添加と Mn および Ti などを複合添加した 9 種類及び 2219 合金の合計 10 種類の合金について、時効硬化性、高温強度、耐クリープ性などを比較検討した結果、例えば 0.041% Cd, 0.37% Mn, 0.27% Ti を含む合金は常温ならびに高温の機械的性質が優れ、200℃ の定常クリプ性は 2219 相当合金よりも良好であることなどを示している。

第 6 章は Al-6.6% Cu-0.2% Mn-X (X は Ti, Zr, Cd) 系において、X 成分を 0.05~0.8% の範囲に変化させて添加し、それらの耐熱特性に及ぼす影響を調べた結果を述べたもので、常温ならびに高温におけるビッカース硬さ (H_V), 引張強さ (σ_B), 耐力 ($\sigma_{0.2}$) および伸び (δ) を測定し、これらの測定値に統計的処理を施して、設定した合金成分および試験温度条件についての代表値を求め、それらの代表値を使って回帰分析を行い、 σ_V-H_V , および $\sigma_{0.2}-H_V$ の間に回帰式が成立することを見出し、測定の容易な硬さ測定によって或程度の信頼性をもつ σ_B および $\sigma_{0.2}$ の推定を可能にしている。

第 7 章では実用的に重要な Al-Mg₂Si 系では各成分元素の X 線に対する原子散乱能が近接しているため、X 線回折法による研究が困難なことにかんがみ、Si を Ge に置換して、Al-Mg₂Ge 系の時効析出挙動を、X 線ラウエ法と回転結晶法で研究した結果を述べている。まず透過電子顕微鏡法を用いて、均一、不均一析出の境界の臨界温度を求め、二段時効とその機構を考察した。次に各析出相の同定を行い、 β' 中間相と β' 相の前段階に構造、晶癖面とともに β' 相と異なる新しい β'' が存在すること、 β' 相と基地との方位関係は、 $(100)_{Al} // (100)_{\beta'}$, $[100]_{Al} // [110]_{\beta'}$ であることなどを明らかにした。

第 8 章は本論文の総括である。

論文審査の結果の要旨

Al-Cu 2元系は古くから多数の研究が行われ、時効硬化性 Al 合金中で最もデータの多い合金系であるが、未解決の問題も少なくない。本論文はこの 2元系に対して特異な挙動をする Cd, Sn などの微量添加の影響を、平衡状態図及び時効析出挙動に関して詳細に究明し、また Al-Mg₂Ge 系の時効析出についても研究した結果をまとめたもので、主な成果を要約すると次の通りである。

(1) Al-Cu 2元系の化合物 CuAl₂ と Cd あるいは In との間の平衡関係を検討し、それぞれに準 2元系の形成を確認し、Al-CuAl₂-Cd および Al-CuAl₂-In 3元系平衡状態図を作成した。また Al-Cu-X (X は Cd, Sn) 3元系の Al 隅の等温断面状態図を、格子定数と電気抵抗 (ρ) の精密測定によって調べ、Cd あるいは Sn を含む 3元系状態図において、520℃における Cu の固溶度は、それぞれ 4.55~4.60%及び約 4.65%であることを決定した。添加元素による Al-Cu 2元系の Cu の固溶度の減少は僅か

であることを顕証し、従来の学会の論争を解決した。

(2) Al-2%および4%Cu合金にSnを0.015~0.2%添加した場合の影響を主として ρ 測定で研究し、Snの添加によって低温時効は遅滞し、逆に高温時効は促進されることを示し、この効果はSn添加量が固溶限以上になってもSn量の増大とともに著しくなることを見出した。また焼入試料の示差走査熱量計による加熱熱分析によって、2元系の θ' -CuAl₂中間相の外に熱的な安定度を異にする中間相が形成されることを見出し、高温時効の促進効果に関連することを示唆した。

(3) Al-4%Cu合金のGP(1)および(2)ゾーンの熱的安定性に及ぼすSn添加の影響を、復元実験を用いて ρ の測定と透過電子顕微鏡(TEM)によって研究し、[Snを0.015~0.2%の範囲で添加した場合、GP(1)の復元温度は2元系の180℃と殆んど変わらないが、100℃で形成されるGP(2)の復元温度はSnの添加量の増加とともに、2元系の約240℃から低下し、低えば0.015, 0.1および0.2%のSn添加で、それぞれ230, 210, および180℃となって不安定性を増すことを示した。

(4) Sn, Cdの微量添加とMn, Ti, ZrおよびVの複合添加によってAl-Cu系耐熱高力Al合金の開発研究を行い、従来から実用されている2219合金よりも優れた性能の合金を見出した。またAl-6.6%Cu-0.2%Mn-X(XはTi, Zr, Cd)系合金の機械的性質の相互の相関性を調べ、測定の容易な硬さの測定値から引張強さ、耐力などを推定する方法を提案した。

(5) 実用的に重要なAl-Mg₂Si系との類似性を考え、SiをX線原子散乱に有利なGeに代替したAl-Mg₂Ge系を用いて、時効析出過程をX線ラウエ法及び回転結晶法によって研究し、中間相 β' の他にその前段階に構造及び晶癖面を異にする β'' 相が存在すること、 β' と基地との方位関係は、 $(100)_{Al} // (100)_{\beta'}$, $[100]_{Al} // [110]_{\beta'}$ であることなどを明らかにし、一方TEM法によって均一・不均一析出の境界の臨界温度の存在を確認し、二段時効とその機構を検討し、多数の資料を与えた。

以上要するに本論文はAl-Cu 2元系を基礎とする合金系の平衡状態図ならびに時効析出挙動に関して、特にCd, Snなどの微量添加の影響の立場から研究し、多くの問題点を解明し、これらの元素の添加によって合金の改良・開発を試み、またAl-Mg₂Ge系合金の時効析出過程をも明らかにしたもので、学術上、実際上寄与するところが大きい。

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。