

【 274 】

氏名	萬 谷 泰 一 郎 まん たに たいいちろう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 120 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 11 月 24 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	アルミニウムおよびアルミニウム合金中の炭素の挙動に関する研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 村 上 陽 太 郎 教 授 森 山 徐 一 郎 教 授 森 田 志 郎

論 文 内 容 の 要 旨

アルミニウムとその合金中における各種元素の挙動については、古くから多くの研究があり、ほとんどの元素についてはかなり明白にされているが、炭素および炭素化合物の挙動についての研究は少なく、あまり明らかにされていなかった。この論文は炭素の挙動に関する系統的研究を行って、これを解明し、それらの結果を利用して、炭素の合金元素としての効果を実証し、また新たな合金の開発を行った成果をまとめたもので、10章よりなっている。

第1章は緒言で、本研究の目的と、研究を進めるに必要な従来の研究結果をまとめている。

第2章はアルミニウムへの炭素の添加方法の研究の結果を述べたものである。アルミニウム粉と炭素の粉末とによる炭化物の生成、溶融アルミニウムと黒鉛坩堝との反応による炭化物の生成と雰囲気との関係、真空溶解時の炭化物生成と表面皮膜との関係などを調べ、プロパン、一酸化炭素などのガスを用いて添加するよりも、真空中で溶解して黒鉛坩堝から添加するのが最も効果的で実際であることを明らかにしている。アルミニウムを 10^{-3} mmHg 程度の真空中で黒鉛坩堝中で溶解し、 $1050\sim 1150^{\circ}\text{C}$ に温度を上げると、表面皮膜が消滅して溶湯と黒鉛が反応して、炭化物 Al_4C_3 の生成が確実に起ることを確かめ、皮膜の消滅はアルミニウムの蒸発および炭素による還元反応によって起ることを推定している。

第3章では、真空中で溶解して黒鉛坩堝から加炭したアルミニウムの性質を調べた結果を述べている。炭素を添加したものと、添加しないものとを真空溶解あるいは大気溶解して、機械的性質、アルミナ含有量、ガス含有量および耐食性を比較検討し、加炭によって伸びは多少低下する傾向を示すが、溶解操作の差による影響よりも低下率は少ないこと、アルミナ含有量は黒鉛坩堝、アルミナ坩堝のいずれを使用しても、また低温、高温溶解の区別なく、真空溶解するだけで大気溶解の場合よりも一桁少なくなり、 $20\sim 30$ ppm から $5\sim 8$ ppm に低下すること、大気あるいは真空溶解、アルミナあるいは黒鉛坩堝などの溶解条件および坩堝材質の相異に拘らずガス含有量は変らないこと、また塩水あるいは温水中での腐食については、炭素が入ると多少悪化する傾向があることなどを明らかにしている。

第4章では、アルミニウムを黒鉛坩堝中で真空溶解した場合に生成される炭化物 Al_4C_3 の形態と挙動とを明らかにしている。炭化物には黒鉛とアルミニウムとが直接反応してできる角柱状のものと、アルミニウムに溶解した炭素が Al_4C_3 として晶出する板状のものと二種類があることを見出し、さらに炭化物 Al_4C_3 は表面に浮上し易く、アルミニウム基地中には急冷した場合にのみ存在すること、また急冷によってアルミニウム基地中に析出した炭化物は極めて微細な板状を呈するが、炭素の溶解度が小さいため強化に寄与しないことなどを明らかにしている。

第5章は二元系アルミニウム合金に対する炭素の影響を調べるために、炭化物生成自由エネルギーの大きい元素から小さい元素まで10種類をえらび、炭化物の生成とその挙動を研究した結果を述べたものである。チタン、ジルコニウムおよびバナジウムは炭化物の生成が容易で、特にチタンとジルコニウムは微細な多数の粒状の炭化物を生成し、これらの炭化物は立方晶 (B1型) であることを明らかにし、例えばアルミニウム—チタン二元系に炭素を加えると、アルミニウムと炭化物 TiC の間には準二元系平衡が成立し、炭素量が少なくチタン量が多い場合には Al, Al_3Ti および TiC が共存し、炭素量が多くチタン量が少ない場合には、Al, Al_4C_3 および TiC が共存することを見出している。また、珪素、マンガンを含む二元系では、複炭化物と思われる板状晶が現われること、鉄、ニッケル、コバルト、銅およびクロムを含む二元系では純アルミニウムにおける炭化物の組織と殆んど変わらないことなどを述べている。

第6章は従来アルミニウムの casting 組織の微細化のために微量チタンの添加が有効であることが知られ、その機構として炭化物 TiC 核説が一般に有力であるが未だ確定していないので、この点を検討したものである。まず 99.99% 純度のアルミニウムにチタン添加量を変化させた場合の casting 組織の変化を詳細に調べ、次に TiC を生成する場合と生成しない場合について、坩堝材質をアルミナ質と黒鉛質とに変え、また真空溶解と大気溶解とを比較検討した結果、casting 組織の微細化に対しては真空中で溶解して炭素のみを添加した場合よりも、大気中で溶解した方が効果が大きいことを確かめ、とくに窒素が大きく影響し、炭素と窒素を共存させることによって、微細化効果が一層顕著になることを見出し、工業的操作に言及している。

第7章では、炭化物 TiC が強度の大きい微細な粒子であることからこれらを分散強化粒子として利用できるかどうかについて研究した結果を述べている。SAP などの分散強化型合金は粉末冶金法でなければ製造できないから、鑄造法が可能であれば工業的に大きな価値をもつものと考え、これらの合金の機械的性質を調べ、母材が 99.99% 純度の場合、3.6% TiC 合金で約 11 Kg/mm²、11% TiC 合金で約 15 Kg/mm² 程度の常温の引張り強さを示すが、母材を固溶体強化あるいは析出強化によって附加的に強化することができることを明らかにし、分散強化型合金として有望であることを見出している。

第8章では、炭化物 TiC 分散合金中の TiC 粒子の大きさは、粉末で添加の場合 3 μ 、黒鉛坩堝から加炭した場合 0.5~1.0 μ の範囲でかなり大きいので、さらに微細化する目的でクロム、マンガン、ジルコニウムおよびニッケルのように固溶度が少なく溶融点の高い元素、固溶度が少なく且蒸気圧の高いあるいは比較的高い燐、硫黄、亜鉛、カドミウム、マグネシウムおよびセリウムなどの元素および一価の金属元素である銅および銀などの元素を添加し、主として電子顕微鏡を用いて炭化物 TiC 粒子の大きさを調べまた合金の強度に及ぼすこれらの元素の影響を検討し、クロム、マンガン、ジルコニウムの添加によって粒

径が小さくなり、機械的強度も上昇することを明らかにしている。

第9章は炭化物 TiC 粒子を分散させた合金の強度を向上させるために熱処理を行うことが有効であることを見出し、その硬化現象を明確にするため行った研究の結果を述べたもので、高 TiC 含有アルミニウム合金の製造法についても記述している。まず TiC 含有量を高めるため、遠心濃縮装置を作成し、アルミニウムと TiC との比重の差を利用して TiC を濃縮し、約50%までの TiC を含有する合金を作り、TiC 含有量の増加に伴う強度の変化を調べている。TiC 添加のみでは強度はあまり増大せず、約50% TiC を含む合金は引張り強さ約 25 Kg/mm² で加工性も良好であるが、熱処理によって著しく硬化することを見出している。例えば 16.3% TiC を含む合金を 650°C に加熱保持することによって、ビッカース硬さ60から150に、また 50% TiC を含む合金は82から610まで著しく硬度が上昇することを明らかにしている。一般に析出硬化型合金は高温に保持すると析出粒子が安定化合物に変化するか、再固溶が起り軟化が生じる。また SAP などの粒子分散強化合金も高温では分散粒子の凝集が起り機械的性質が劣化する。しかるに本系合金は高温に保持することによって、TiC が Al₃Ti と Al₄C₃ に分解することによって硬化が起るので、加熱によって軟化することはない硬化の方向にのみ向う大きい特徴をもった新しい型の強化合金を発見したものである。

第10章は総括で本論文の研究成果をまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

アルミニウムまたはその合金中に炭素を添加し、炭素を合金元素として積極的に利用しようとした試みは、これまでに殆んどなかった。この論文はアルミニウムおよびその合金中に炭素を添加する方法を確立し、炭化物の生成とその挙動を明らかにし、さらにこれらの結果にもとづいて合金の改良と新しい合金を開発するにいたった経過をまとめたものである。

まず炭素の添加方法として、10⁻³ mmHg 程度の真空で黒鉛坩堝中で溶解し 1050~1150°C に温度を上げると、表面皮膜が消滅して溶湯と黒鉛とが反応して、炭化物 Al₄C₃ の生成が確実に起ることを見出し、この方法が最も効果的で且実際的であることを明らかにしている。つぎにこの方法で加炭したアルミニウムの機械的性質を調べ、伸びが多少低下する程度で炭素の効果は少ないこと、大気溶解に比較してアルミナ含有量は、20~30 ppm から 5~8 ppm に低下するが、ガス含有量は変わらないことを見出している。さらに炭化物 Al₄C₃ は溶湯を急冷した場合にのみアルミニウム基地中に微細な板状の粒子として存在するが、炭素の溶解度が小さいためその量は少なく分散強化合金として利用の可能性はないとしている。次に10種類の二元系合金中の炭化物の生成とその挙動を詳細に明らかにしているが、特にチタンあるいはジルコニウムを含む合金では多数の微細な B1 型立方晶炭化物が生成することを確かめ、合金の改良に寄与できることを明らかにしている。

従来アルミニウムの casting 組織の微細化に微量のチタンの添加が有効であることが知られ、その機構として一般に炭化物 TiC 核説が有力であるが未だ定説がないので、この点を研究している。溶解する坩堝の材質を変え、また真空溶解と大気溶解とを比較して検討した結果、炭素の単独の効果よりも窒素と共存した方が一層微細化が顕著になることを明らかにし、工業的には例えば四塩化炭素処理後脱水素処理に必要

な窒素を導入することによって、脱水素と同時に微細化の促進が可能な方法を提案している。

次に炭化物 TiC を分散強化粒子として利用できるか否かについて種々研究している。炭化物 TiC を強化粒子として利用すると同時に固溶体強化あるいは析出強化を附加することが可能であることを見出し、また炭化物 TiC 粒子をさらに微細化するためにクロム、マンガン、ジルコニウムの添加が有効であることなどを明らかにしている。さらに研究を進めて熱処理の効果を検討し、炭化物 TiC 含有量の高い合金を高温度で熱処理することによって、アルミニウム基地中で TiC が、 Al_3Ti と Al_4C_3 に分解することによって著しく硬化させうることを見出している。一般に高力アルミニウム合金は高温長時間の加熱によって軟化するのに対してこの合金は硬化する方向のみに進むので、全く新しい型の強化アルミニウム合金であるといえる。

このように、この論文は従来あまり明らかでなかったアルミニウムおよびその合金中における炭素の挙動を解明し、それらの結果をもとにして鑄造組織の微細化や、新しい型の強化アルミニウム合金の開発に成果を挙げたもので、学術上ならびに工業上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を有するものと認める。