

超デュラルミンの研究 (第一報)

西村 秀雄

序 言

今迄は加工用アルミニウム合金としてデュラルミンが専ら用ゐられて來て居つた。其の成分は Cu 4%, Mg 0.5%, Mn 0.5% Al 殘分を標準として居るもので、抗張力は 40 kg/mm^2 内外で伸は 15%以上と考へられるものである。其の特徴とせる所は約 500°C から焼入して常溫にて放置すると、徐々に硬化して結局上記の如き機械的性質のものとなることで、所謂常溫に於て時効硬化を示すものである。

然るに航空機の發達は一層強力なる合金の必要を生じて、所謂超デュラルミンなる合金が造られるに到つたのである。而して現在超デュラルミンとして知られて居るものは2種類に區別することが出来る。即ち第一は

Cu 4%, Mg 0.5%, Mn 0.5%, Si 0.8—1.25%, Al 殘分

第二は

Cu 4%, Mg 1.5%, Mn 0.5%, Al 殘分

である。

此の2種類の超デュラルミンを比較して見ると、第一の種類はデュラルミンに Si 0.8—1.25%を加へたるものであつて焼入、焼戻によつて硬化する合金である。第二は米國に於て 24S として知られたるもので、珪素を特に加へることなくデュラルミンよりはマグネシウムの含有量を多くして 1.5%としたるもので、之はデュラルミン同様に焼入後常溫に於て時効硬化によつて著しく機械的性質が改善せられるものである。何れにしても熱處理材は抗張力 45 kg/mm^2 以上を示すものである。

本研究は先づデュラルミン及超デュラルミンの基本合金たる Al-Cu-Mg 3元系合金並に Al-Cu-Mg-Si 4元系合金の状態圖を明らかにして、如何なる成分の合金が超デュラルミン或はデュラルミンの如く加工材として最も優秀なるものなるかを探究して、我が金屬工業に於ける指針たらしめたいと考へて着手したものである。

又デュラルミンの時効硬化の原因としてアルミニウムに於ける CuAl_2 或は Mg_2Si の固態溶解度が高溫度より低溫度になるにつれて著しく減少するが爲めであると云ふことになつて居るが、是等化合物が單獨に含まれたる合金と考ふべく Al-Cu 系並に Al-Mg₂Si 系の合金に加工及焼入して常溫時効せしむるも硬化著くなく殆ど硬化しないと考へてよい。之を約 150°C で

焼戻して始めて硬化が著しいものであつてデュラルミンの如く常温時効にて硬化が著しいものと時効の現象を異にする。

若しデュラルミン及超デュラルミンにして珪素を多く含まず Mg 1.5% を含有せる材料が焼入の後常温時効する原因を上記の如く CuAl_2 又は Mg_2Si に起因するものとするると其の時効現象の差異を何に求めるかと云ふに未だ適確なる解決が與へられて居らない。それで其の問題を闡明する爲めにも本研究を行つたものである。

本研究は之を次の如き諸項に別ちて攻究することにして居る。

- 1) Al を主成分とせる Al-Mg-Cu 3 元系合金の状態圖の研究。
- 2) Al を主成分とせる Al-Mg-Cu-Si 4 元系合金の状態圖の研究。
- 3) 上記の Al-Mg-Cu 3 元系合金の状態圖に及ぼす他の金屬の影響。
- 4) Al を主成分とせる Al-Cu-Mg 合金の時効硬化。
- 5) Al を主成分とせる Al-Cu-Mg 合金の時効硬化に及ぼす他の金屬の影響。

先づ上記の 5 項目に就て研究することにして進行せるものなるが、本論に於ては其の第一報として現在迄に明かにしたる處を此處に報告することにしたものである。

Al を主成分とせる Al-Cu-Mg 3 元系状態圖の研究。

研究方法

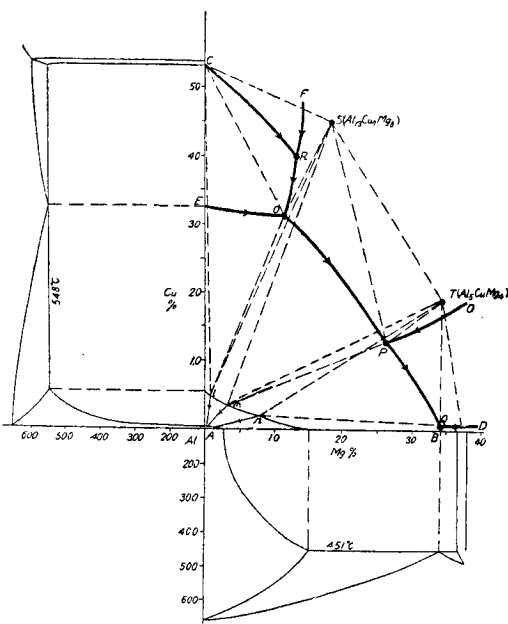
本研究に於ては先づ各種の断面状態圖を造る爲めに其の断面に相當する合金を造り、其の合金の冷却並に加熱示差熱分析を行つた。

之に用ゐたる示差熱分析法に就ては既に發表したるものであるから之が記述は省略する。(1)

熱分析に於ては凝固反應のみを知ることが出来るが、Al に於ける Cu 及 Mg の固態溶解度に就ては之を知ることが出来ないから、之は熱膨脹或は空氣抵抗の測定を行ひ、その温度による變化を求めて決定することにした。

研究結果

本研究結果は未だ完成して居らないもので



第 1 圖

(1) 水曜會誌, 6 (昭和六年) 529.

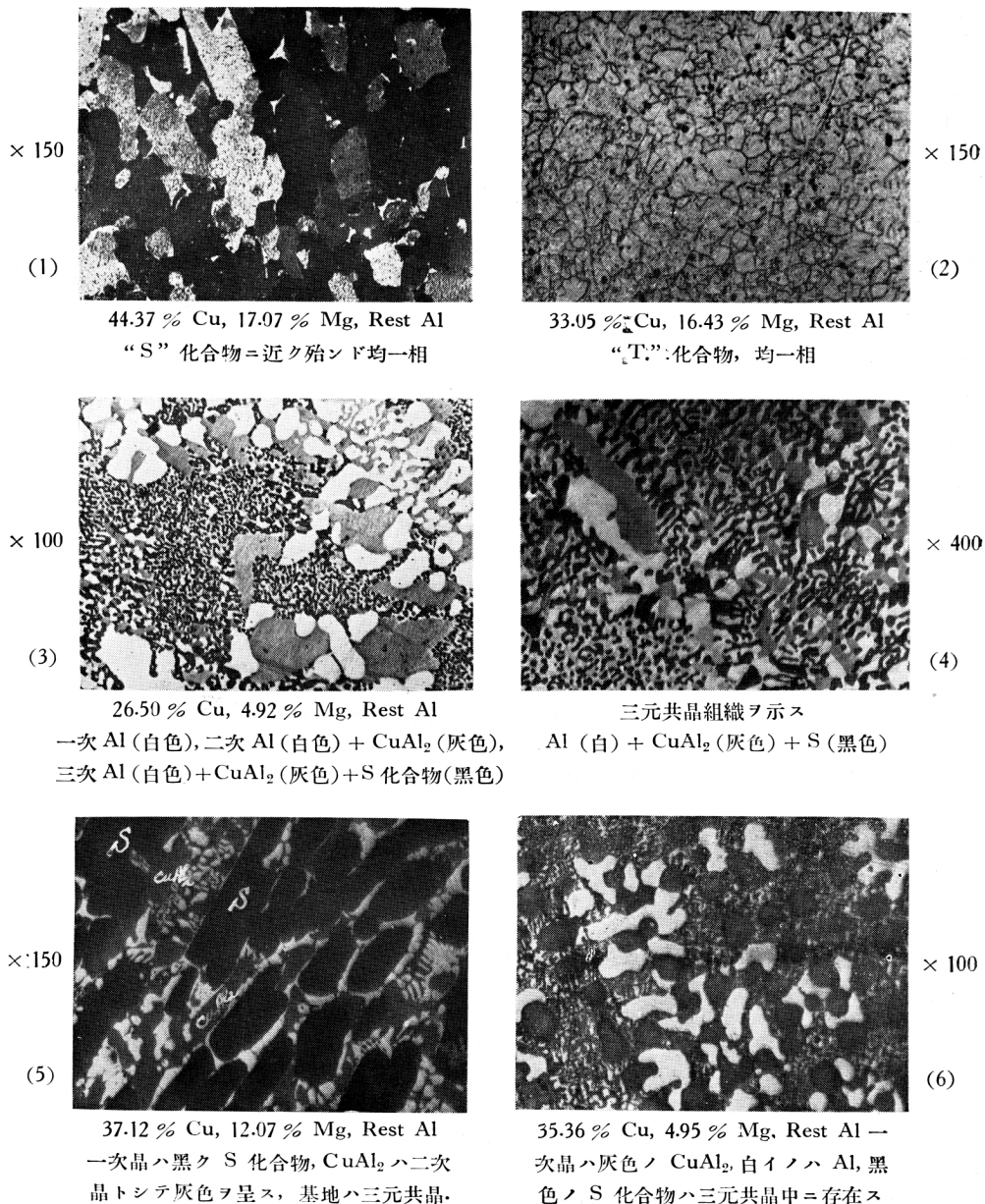
あるが、現在迄の研究結果よりして第1圖に示す如き状態圖が與へられるものと考へられる。

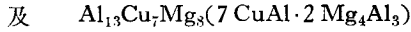
第1圖に於て見る如く此の研究に於て新しい発見は Al と共存關係にある三元化合物が2種類存在することである。即ち

第 2 圖

The Microstructures of Alloys of Al-Cu-Mg.

腐蝕液硝酸第一鐵水溶液 (10%)





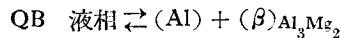
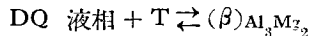
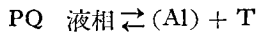
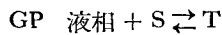
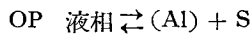
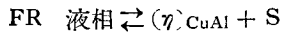
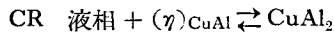
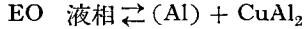
である。

Al_5CuMg_8 は Al-Mg 側の Mg_4Al_3 と Al-Cu 側の CuAl_2 を結ぶ直線上に在つて Vogel⁽¹⁾ の與へたる Al_6CuMg_4 に相當したるものであるが其の成分を異にして居る。又 $\text{Al}_{13}\text{Cu}_7\text{Mg}_8$ は Mg_4Al_3 と Al-Cu 側の (η) 即ち CuAl とを結びたる線上に在るものである。圖に於て是等の化合物をそれぞれ T と S で示して居る。

第2圖 (1) 及 (2) は是等の化合物に相當せる顯微鏡組織を示したるものである。此の $\text{Al}_{13}\text{Cu}_7\text{Mg}_8$ は硝酸溶液とか硫酸第一鐵溶液などにて緞茶色に着色せられ、殊に CuAl_2 と共存する時は CuAl_2 より一層遙かに濃いことによつて區別せられる。

次に新しい発見は (Al), CuAl_2 及 $\text{Al}_{13}\text{Cu}_7\text{Mg}_8$ の間に三元共晶點が存在し、之が約 500°C に於て行はれることを知つたのである。第2圖 (3) 及 (4) は1例として Cu 30.65%, Mg 4.32% を含む合金の爐内冷却せしものの顯微鏡寫眞を示したるものにして、白い部分が Al で黒い部分が三元化合物、中間色のものが CuAl_2 である。又第2圖 (5) 及 (6) も同様のものである。

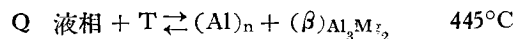
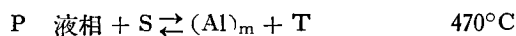
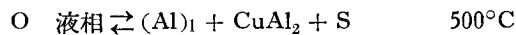
次に第1圖を説明すると圖に於て ABQPOE, EORC, CRF, FROPG, GPQD 及 DQB の區域が (Al), CuAl_2 , (η) CuAl , S, T 及 (β) Al_3Mg_2 の初晶面を示し、一變系反應線としては



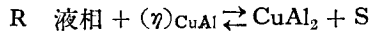
にて示される各線があり、OP には最高點があつて一方は O に向ひ他方は P に進むものである。

而して O, P, Q, R の各點は次に示す如く不變點である。

O, P, Q, R の各點は次に示す如く不變點である。



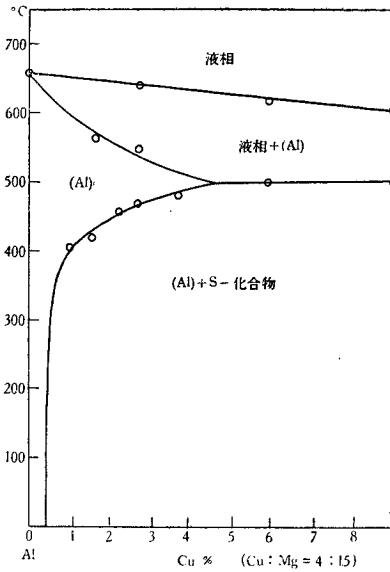
(1) Vogel. Z. anorg. Chem. 107 (1919) 265.



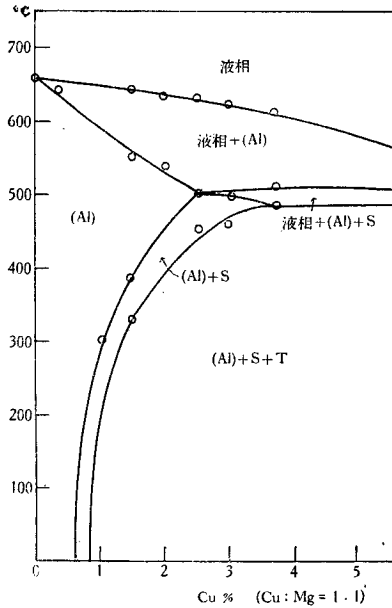
尤も是等の不変點の位置、或は EOPQB 線より Cu 及 Mg が多い部分に於ける状態は尙不明なる點が多いから之は今後の研究に残すことにした。

又アルミニウムに於ける銅とマグネシウムの固態溶解度に就ては未だ充分に研究が進んで居らないものであるが、第3圖及第4圖は2種の断面状態圖を示したるものであつて、第3圖は

第3圖



第4圖



Al と S-化合物を結ぶ直線に近い断面で準2元系と考へらるべきものであるので之に示される溶解度曲線はアルミニウムに於ける S-化合物の溶解度と考へて差支へない。

次に此の研究結果から一番大切にして今後の研究について考ふべき點がある。それは超デュラルミンの如き合金を造ると之に如何なる成分を選ぶべきかと云ふことである。

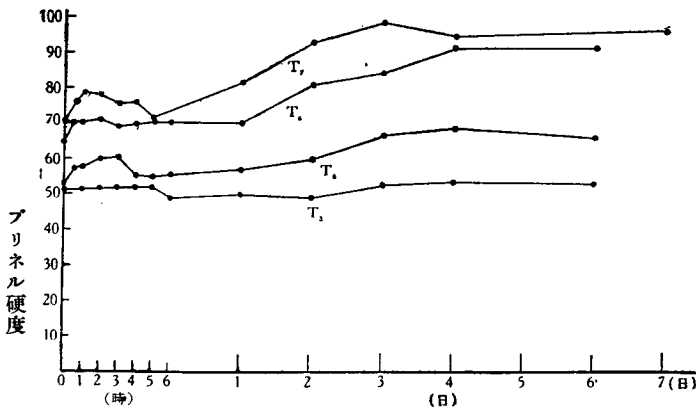
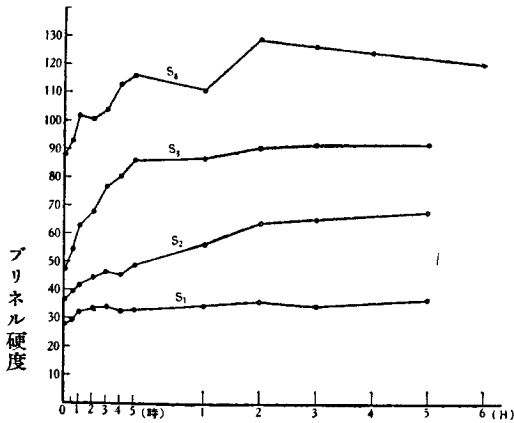
それには Al と S-化合物とを結ぶ直線にて示される断面を考へると、上記の如く準2元系をなして居ると考へられる。而して Al に固溶せる Cu 及 Mg が固溶度減少して析出して來れば $\text{Al}_{13}\text{Cu}_7\text{Mg}_3$ なる3元固溶體であつて CuAl_2 でない。

今迄の考へではデュラルミンの时效を生じる原因は之に固溶せる CuAl_2 又は Mg_2Si であると思はれて居た。然るに筆者の研究によつて假りに4%銅を含むとしてマグネシウムの量が此の準2元系に屬すべき成分なるか、之に近いときは3元化合物 $\text{Al}_{13}\text{Cu}_7\text{Mg}_3$ として析出すべきこととなるから、此の3元化合物の固態溶解度が其の时效の主要原因を與へると考へてよい。

CuAl_2 又は Mg_2Si が析出するものと考へられる Al-Cu 合金或は Al- Mg_2Si 合金に於ては之を焼入して常溫时效せしむるも殆ど硬化が進まず充分硬化せしむるには焼戻を必要とする。

然るにデュラルミン及 24S が常温時効にて可なり硬化を示す原因を此の三元化合物に基因するものと考へると容易に解決する。即ち Al に固溶せる Cu 及 Mg が此の三元化合物として析出せんとする傾向が常温に於て既に大きい。又三元化合物である爲めに一層複雑なる格子を造るべきことが考へられるから、之が析出する爲めには固溶体内に生ずべき歪も大きく、従つて硬化し易いと考へられる。

時効硬化の研究. 上記の如く Al を主成分とせる Al-Mg-Cu 合金が焼入して常温に放置することにより所謂時効硬化を示すが如何なる成分の合金が其の硬化が著しく行はれるかを知るべく



第 5 圖(上) - 第 6 圖(下)

番號	成分%			番號	成分%		
	Cu	Mg	Al		Cu	Mg	Al
S ₁	1.10	0.26	殘分	T ₃	1.33	1.75	殘分
S ₂	2.20	0.49	"	T ₄	2.02	1.93	"
S ₃	3.72	1.05	"	T ₅	2.50	2.61	"
S ₈	6.01	1.72	"	T ₇	3.08	4.08	"

く豫備的實驗として次の如く實驗を行つた。

研究方法. 圓型鑄造試片を焼入すべき温度に約 16 時間加熱して鑄造による組織の不均一其他の鑄造組織を除去して析出相を完全なる固溶體に溶解せしめ一旦焼入したる後、再び焼入温度に加熱して 30 分間加熱の後 15°C の水に焼入して常温にて時効せしめて、夫に伴ふブリネル硬度の變化を測定した。但しブリネル硬度は小ブリネル硬度計を使用した。

研究結果. 硬度測定結果の例を示すと、第

5—6 圖に示す様である。第 5 圖は第 1 圖に示す断面状態圖に示す合金の試片に就て 500°C 焼入を行ひ常温時効せしものであるが、之より見ると是等の合金はよく常温に於て硬化することが知られる。

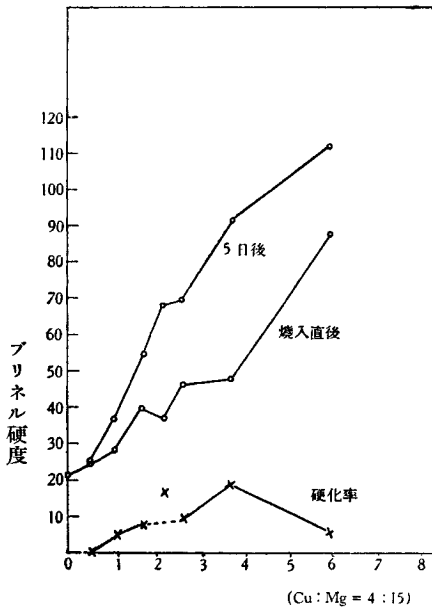
又第 6 圖は第 4 圖に示す断面状態圖の示す合金の試片を同様 500°C より焼入し、常温時効せしめたるものにして、之より見ると所謂硬化的準備時期と稱すべき停滞期(Incubation)の現

象が生じて居ることが見られる。

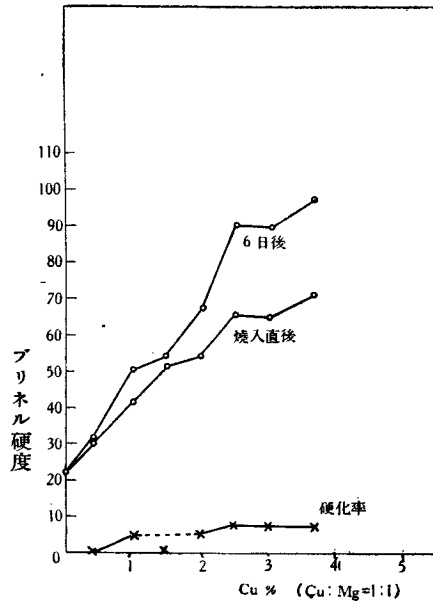
同様の実験を繰返して Al を主成分として Cu 及 Mg を含む合金が焼入して常温時効する程度を比較する爲めに焼入直後の硬度と、時効硬化せし後の硬度との差の焼入直後の硬度に対する割合を求めて圖示すると第7圖 (a) (b)の如くなつてゐる。

之より見ると Cu : Mg が 4 : 1.5 の割合の断面に相當する合金が最も硬化が著しいことを知る。之が丁度、Al と S-化合物を結ぶ断面に相當する合金となる。

第7圖 (a)



第7圖 (b)



デュラルミン及含珪素超デュラルミンの時効硬化の原因。

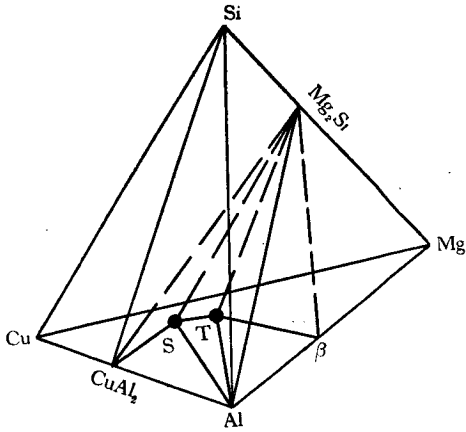
含マグネシウム超デュラルミンの時効硬化の原因に就ては Al-Cu-Mg 合金系から考へて、S と名附けたる三元化合物 $Al_{13}Cu_7Mg_8$ のアルミニウムに於ける固態溶解度の變化に基くものとしてよいことを述べた。

併し今迄普通に用ゐられて來て居るデュラルミンは大體に於て Cu 4%, Mn 0.5%, Mg 0.5% を含む合金であるが、原料地金のアルミニウムは珪素 0.2% 前後含んで居ることを考へねばならない。Mn は時効に直接影響がないと考へて Al-Cu-Mg-Si 系として取扱はねばならない。

次に Si 0.8—1.25% を含む超デュラルミンがあるが、之は Si が特に添加せられたるものであるから同様に Al-Cu-Mg-Si 系合金である。

それで此の4元系合金の状態圖を考へると第8圖に示す如く固態に於て Al と平衡すべき4相共存區域が次の如くなる。即ち、

第 8 圖



- 1) (Al), CuAl_2 , S-化合物, Mg_2Si
- 2) (Al), CuAl_2 , Mg_2Si , Si
- 3) (Al), S-化合物, T-化合物, Mg_2Si
- 4) (Al), T-化合物, Mg_2Si , β

而してデュラルミン 或は超デュラルミンの成分にては(1)又は(2)の区域に屬するものである。若し Si 含有量が Mg_2Si を造る以上に多いときは(2)の区域の合金となり、然らざるときは(1)の区域の合金となる。従つて普通のデュラルミンは(1)の区域の合金で

あり、含珪素超デュラルミンは(1)の区域の合金であることが明かになる。

従つて(1)と(2)の区域の合金によつて其の時効硬化の狀況が異つて來ることも考へられる。即ち同じく 500°C にて焼入を行つてもデュラルミンは常温にて硬化著しきに拘らず、含珪素超デュラルミンは適當の焼戻を施して始めて硬化が著しい。此の差異が前者に於て S-化合物が主として硬化の原因を與へ、後者に於ては CuAl_2 又は Mg_2Si が原因を與へるものと考へると無理がない説明が與へられる。

終に臨み本研究は研究の途中にして未完成のものであるが爲に詳細の發表を避けて唯大要を記載したるに過ぎないことを御諒承願ひたい。(昭和 11 年 6 月稿)