

超デュラルミンの研究(第2報)

西 村 秀 雄

序 言

先に Al を主成分とする Al-Mg-Cu 系合金の時効硬化の現象について報告した⁽¹⁾ その研究結果から時効硬化の生ずべき Cu 及 Mg を含む Al 合金の成分の範囲が大體に於て決定せられたるを以て、之を土臺にして超デュラルミンとして使用するべき合金の成分を如何に選定すべきかを知る爲に、本研究を行つたものであつて本報告は其の第2報として此處に發表するものである。

研究方針

Al-Mg-Cu 系状態圖並に此の合金系の時効硬化の研究よりして 24 S 型デュラルミンの如き常溜時効を著しく示す合金は其の Cu 及 Mg の含有量が 4 : 1.5 附近であることを知つた、而して著者はかかる合金の時効が著者が S と名付けたる 3 元化合物のアルミニウム固溶體よりの析出過程として生じるものたることを明にした。

本研究に於いては S 化合物の Al 固溶體からの析出範囲の合金を選び之に他の金屬を加へたる場合の時効に對する影響を調べることにした。主として壓延材について其の性質を調べることにしたが、時には大體の傾向を知る爲に鑄造材に就ても實驗を行つたものである。本研究に可なり幅広い範囲に實驗を行ふつもりであるのみならず、理論的な方面をも攻究して合理的に優秀なるアルミニウム合金を求めんとして居るものである。

研究方法としては焼入並に炉戻に伴ふ時効硬化をブリネル硬度の測定によつて調べ、壓延材については硬度測定と平行して電氣抵抗の變化を測定して時効の進行程度の判定に供した。

使用材料並に試料

使用せしアルミニウムは純度 99.7 % のものを用ひ、銅は三菱大阪製煉所製電解銅を、マグネシウムは日滿マグネシウム會社の製品を用ゐた、壓延材は既報と同様に 10 × 5 × 120 mm の金型鑄造せしものを 500°C にて加熱焼入したるものを常溫にて小型壓延機にて壓延して厚さ約 0.8 mm として適當の長さに切つて實驗に供した。

Al-Cu-Mg 系合金の時効

(1) 日本金屬學會誌 1 (昭和 12 年) 8

Al を主成分とせる Al-Cu-Mg 系合金の時効に就ては先づ鑄造試片に就て実験を行ひ、其の時効硬化の範囲を決定したが、デュラルミン及超デュラルミンの如きは壓延又は壓出材として用ゐらるべきものなるを以て他の金属の影響を調べるには壓延材として性質の變化を調べて其の標準とする必要があるので本実験を行つたのである。試料としては第1表に示す如き合金を用ゐた。

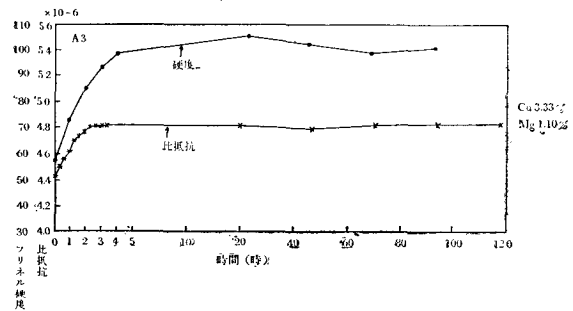
第1表

番 號	成 分 (分析)			Cu : Mg
	Cu	Mg	Al	
A 1	2.50	0.69	殘分	4 : 1
A 2	2.35	1.50	〃	4 : 2.7
A 3	3.30	1.10	〃	4 : 1.3
A 4	3.86	1.45	〃	4 : 1.5

常溫時効 上記の如く壓延し作りたる試片を 500°C に 30 分加熱し水に焼入したる後、常溫に放置したる場合の時間の経過に伴ふ硬度並に電氣抵抗の變化を測定した、電氣抵抗は試料を 30°C の恆溫槽に入れてポテンシヨメーターを以て測定した。其の測定結果の一例を第1圖に示して居る。Al の合金は Cu : Mg

が 4 : 1 に近きもので Cu の含有量が割合に少いに拘らず常溫時効による硬度の増加著しく 76% を示してゐる、併し A 2 の合金であると Cu : Mg が 4 : 2.7 であるので硬度自身は高いが其の増加の割合は 40% であつた、A 3 及 A 4 はそれぞれ Cu : Mg が 4 : 1.3 及 4 : 1.5 の合金で常溫時効によつて 78% 及 56% の硬化を示した。

第 1 圖



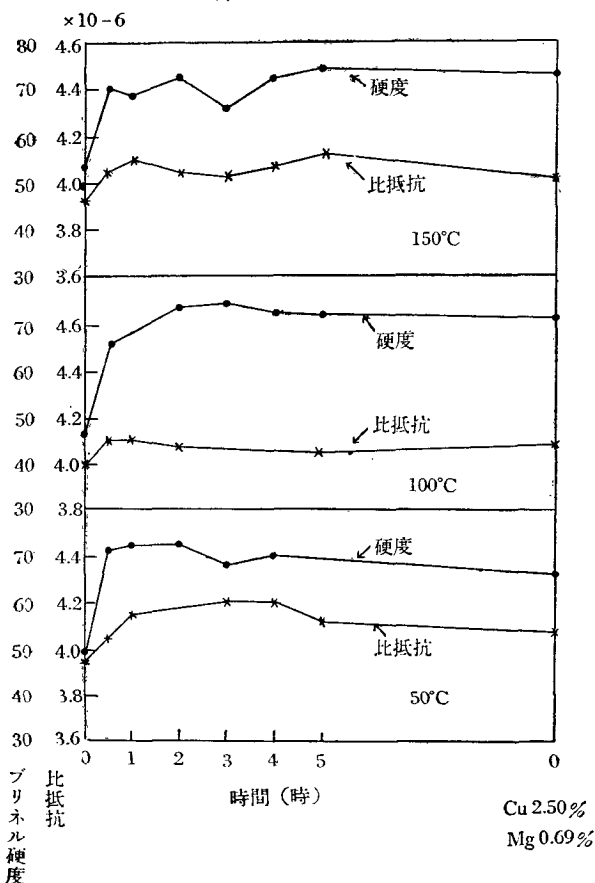
鑄造材の場合と同様にて硬化の割合は Cu : Mg が 4 : 1.5 よりも Mg の含有量が遙かに少い合金に於て最も著しいことを知つた。

電氣抵抗の時効につれて變化する有様は第1圖に硬度の變化に對照して示してゐるが、何れも時効の経過につれて増して來るが、其の最高質に達する時間が硬化に比して早いことを知るのである。

焼戻時効 鑄造材にては上記の如く Cu 及 Mg を含む Al 合金は之を焼戻するも硬化が促

進せられないことを知つたが壓延材にても同様に 50—150°C の焼戻を施して硬化が促進さ

第 2 圖



れるや否やを調べる爲に上記の試片を 500°C にて焼入して直に 50°, 100° 及 150°C の電気恒温槽に入れ 10 時間迄の硬度並に 空気抵抗の變化を測定した, 其の結果の一例は第 2 圖に示して居る. 何れの試片に於ても焼戻によつて達し得る硬度は常温時効の場合よりは低く然も焼戻温度が高い程低い値を示して居る, 即ち壓延材に就ても鑄造材の場合と同様の現象を呈することが知られた.

電気抵抗の變化についても同様に云ふことが出来る, 而して時間の経過につれて硬度並に電気抵抗が増し次に減少の傾向を示してから再び増加して一定値に近づく如き變化を示して居る, 之は何れの試片についても認められる所であつた.

要するに上記の如き成分の合金に於ける時効は常温附近に於て著しい硬化を示して温度が高くなると寧ろ硬化の程度が少いことを知つた. 之は既報の如く Cu と Mg を含む Al 合金に於ては常温時効が S- 化合物の析出に原因して, それが析出過程として硬化が生じると考へたが, 之を一層確かに證明する爲に次の如き實驗を行つた.

加熱膨張變化

Cu のみを含む Al 合金は焼入して常温に放置するも硬化する事少く Cu と Mg とが同時に含有せる合金になると常温時効が著しい, 然も前表は之を 150—170°C にて焼戻すれば著しく硬化するが後者は焼戻するも常温時効ほど硬化を示さない. その差異を焼入せし試料を徐々に加熱して, 加熱に伴ふ膨張變化から求め様として第 2 表の如く金型鑄造の試片を造り, 之を 500°C にて 16 時間加熱して焼入直後より示差膨張計にて加熱に伴ふ膨張の變化を測定した. 加熱時

間は出来るだけ徐々に行ふことにして 300°C 迄の加熱に約 12 時間を費した。

第 2 表

番 號	成 分 (分析)		
	Cu	Mg	Al
A 5	4	—	殘分
A 6	4.24	0.56	〃
A 7	3.21	1.24	〃
A 8	3.75	1.15	〃
A 9	4.12	1.13	〃

して来て 280°C から再び収縮が生じて来ることを見るが之は CuAl_2 の析出に基くべき変化と考へられる。小久保氏の實驗と異常變化の生じる温度が幾分異つて居るのは著者の實驗にては極めて徐々に加熱した爲である。

然るに (2) は Cu 4.24% 及 Mg 0.56% を含む合金の焼入試料を加熱したる場合の膨張變化であつて、常溫から徐々に加熱するにつれて膨張して 30°C 附近から収縮して来る如き變化が先づ認められた、之はヂュラルミンの常溫時効に伴ふて認められる膨張収縮が (2) 加熱によつて

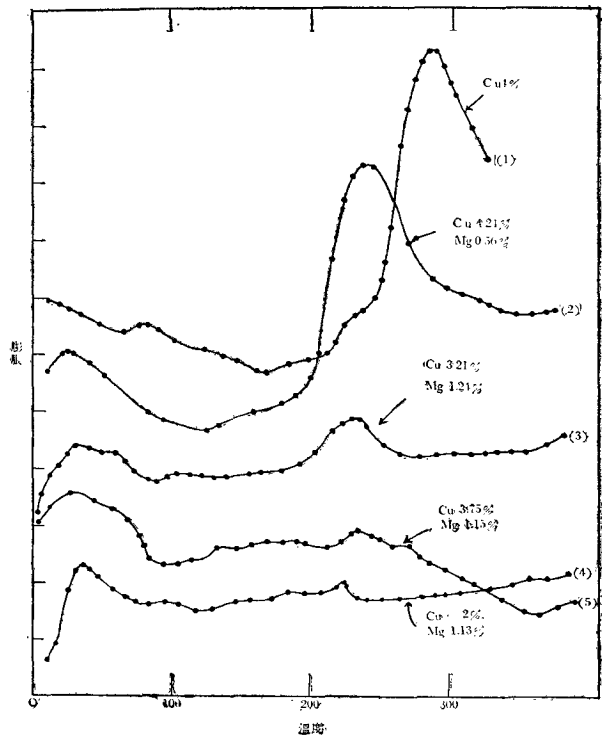
一層判然と現はれて来たものと考へる、而してこの収縮は約 120°C 迄つづくが 120°C 附近から再び膨張に移つて 200°C 附近から生じる異常膨張並にそれにつゞく 230°C 附近からの収縮がこの合金でも明かに認められた。而して此の異常膨張収縮の温度は Cu のみを含む場合より低い温度で起ることを知つた。

(1) と (2) の加熱膨張曲線を比較して見ると (2) に於ては (1) に見られない 100°C 以

(1) 金屬の研究 7 (昭和 5 年) 343 (2) 同上 8 (昭和 6 年) 288

この測定結果は第 3 圖に示して居る、圖に於て (1) は Cu 4% のみを含みて Mg を含有せざる合金を 500°C から焼入し、直に加熱して其の膨張變化を測りたるものなるが、既に小久保定次郎氏が發表せられて居る如く、約 200°C 迄は著しい變化が認められないが約 210°C から急激に膨張

第 3 圖



下の温度にて生じる膨張収縮変化がある。(1)と(2)に於ては何れも 250—280°C 附近の著しい膨張収縮が生じて居る、この変化は CuAl_2 の析出に關聯するものであると考へられるから(2)に認められる 100°C 以下の變化は Mg が含有せられたることによつて始めて生じるものであつて常溫時効による硬化の著しいことに關聯したる現象と考へて差支へない、即ち著者が Al-Cu-Mg 系合金の状態圖から判定して S 化合物の析出に關聯したるものと斷定してよい、而して(2)の場合には Mg が少く Cu が多いから CuAl_2 の析出も Cu のみの場合より幾分低温から生じて判然と認められたるものと考へられる。

次に第3圖の(3)—(5)圖の曲線は何れも Mg の含有量が一層多い合金であつて何れを見るも 100°C 以下の膨張収縮の變化が判然として居る、然し 250°C 附近に於ける CuAl_2 の析出に基くと考へられる膨張収縮は認められない、唯 230°C 附近に小さい山が常に認められたが之は S 化合物の析出に關係せるものか或は CuAl_2 が僅かに析出する爲か何れに基く變化かを判定するには實驗が少しく不充分であるが、兎に角 Mg が含まれると Cu のみを含む合金の場合とは焼入試料の加熱に伴ふ膨張變化が異なる形を以て生じて來ることは明であり、之が主として S-化合物の析出に關係したるものと云ふことは間違ないと云ふてよからう、若し Si 或は Fe の如き不純物の影響があるを懼れて曲線(4)の試料 A 8 は特に 99.992% の純アルミニウムを用ゐて造つたから不純物の影響と考へられないから斯く考へてよい譯である。

次に焼入直後から加熱したる場合の 100°C 以下に於て認められる膨張収縮の變化が常溫時効の後にも生じるか否やを確める爲に 500° に加熱、焼入の後一週間常溫に放置したる試片を同様に示差膨張計を以て加熱に伴ふ膨張の變化を測定した、之は 100°C 以下の變化を主として調べる爲であるので出来るだけ徐々に加熱して 150°C 附近迄の測定で實驗を終つた、その測定結果から何れの試片に於ても 100°C 迄に於ける膨張収縮の變化が焼入直後加熱せし試片には認められるが一週間時効せし試片にては殆ど認められなかつた、之より考へると 100°C 以下の膨張収縮の變化が常溫時効によつて硬化と相關聯して生じる變化であることが確かに證明せられて居る。

以上の實驗は今後の研究の基本となるべき現象を明かにする爲に行ひたるものにして著者が既報の如く Cu 及 Mg を同時に含有する合金が焼入の後常溫にて時効硬化著しく、焼戻するも硬化が促進せられないのは Al 固溶體より S-化合物の析出が常溫にてよく促進せられて來て其の過程として硬くなる爲であるので 100°C 以下の温度で此の變化が大體に進行してしまふ爲であると考へられる。

珪素の影響

24S型超デユラルミンの壓延材に對する珪素の影響に就ては既に鳥羽安行氏の⁽¹⁾研究があつて珪素が常溫時効を阻止することを云つて居られるが Al-Cu-Mg 合金の鑄造材に於て珪素の影響を調べたが之は他に發表することにしたので壓延材に於ける珪素の影響をも調べて如何程迄の珪素が超デユラルミンの如く合金に許されるべきかを明かにする爲に本實驗を行つた。

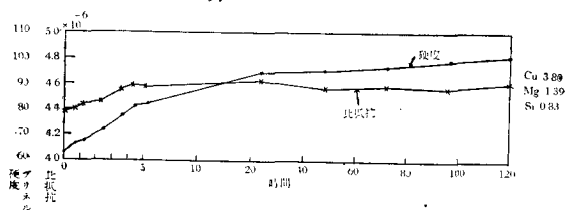
第3表の如く試片を壓延して之を 500°C に加熱し焼入した。

第3表

番 號	成 分 (分 析)			
	Cu	Mg	Si	Al
SR 1	3.84	1.57	0.53	殘分
SR 2	3.86	1.24	0.59	〃
SR 3	3.96	1.63	0.62	〃
SR 4	4.41	1.59	0.67	〃
SR 5	3.88	1.52	0.82	〃
SR 6	3.80	1.39	0.83	〃

焼入の後時間の経過と共に硬度並に電氣抵抗の變化を測定したが其の測定結果は第4圖に其の一例を示した、何れの試片も常溫時効の程度に餘り差異がないが1に示す特に珪素を加へざりし試片の場合に比して幾分硬化の割合は低い様である。併しこの程度にては珪素の影響が判然と見られない、併も電氣抵抗の變化から考へると特に珪素の含有せしめざりし試片の方が時効の進行して居ることが窺知せられる。

第4圖



それで上記の試片を 50°, 100°,

及150°C に焼戻したる場合の硬度並電氣抵抗の變化を測定した、第6圖は其の結果の一例を示したるものである、この結果を第2圖の場合と比較して見ると 50°C 及 100°C に於ける焼戻にては顯著なる差異を認められないが、150°C の焼戻となると特に珪素を加へざりし試料にては硬化の程度が常溫時効の時より低いが珪素 0.6 乃至 0.8% 程度を含む試料にては 10 時間後のブリネル硬度が 130 前後になつて焼戻硬化が著しく認められた、之は珪素の影響であると考へられる。

(1) 古河電工 (1936)

(2) 水曜會誌發表の豫定

珪素の超デュラルミンの時効に及ぼす影響に就ての考察

上記の如き珪素が 0.6—0.8% 含有せらるることになつて Cu 及 Mg を含む Al 合金の時効に對する現象が異つて來るが、之が何に原因して居るかと云ふことを考へる爲には Al-Cu-Mg-Si 系の状態圖を明かにして始めて正確なる判断が與へられる譯である、併しかかる 4 元系合金の状態圖は簡單に決定出來ないのみならず漸く Al 側に於て Al-Cu-Mg, Al-Cu-Si 及 Al-Mg-Si の各 3 元系状態圖が判明するに至つて居るに過ぎない Al-Cu-Mg 系の固態に於ける變化を研究せしものがあるも Al-Cu-Mg 系が確立せざるものを土臺にして居る爲に信頼し得ない。

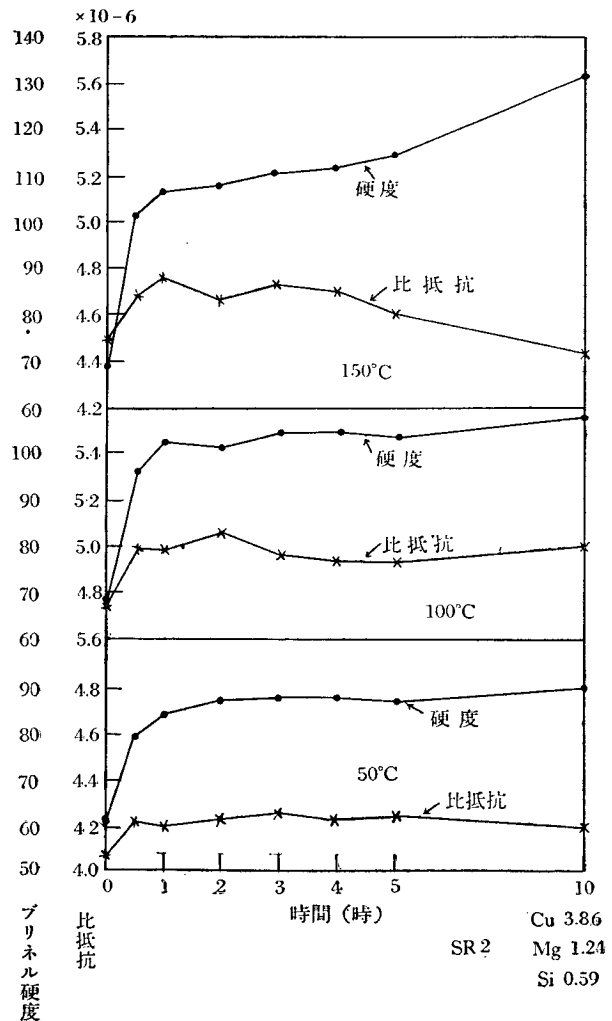
併し Al 側に於ける 3 元系が明かになつて居るから、之を土臺にして考へると Al 側に於て Al 固溶體と平衡して成立する 4 相

平衡範圍が次の 2 種類の何れかであることになる、

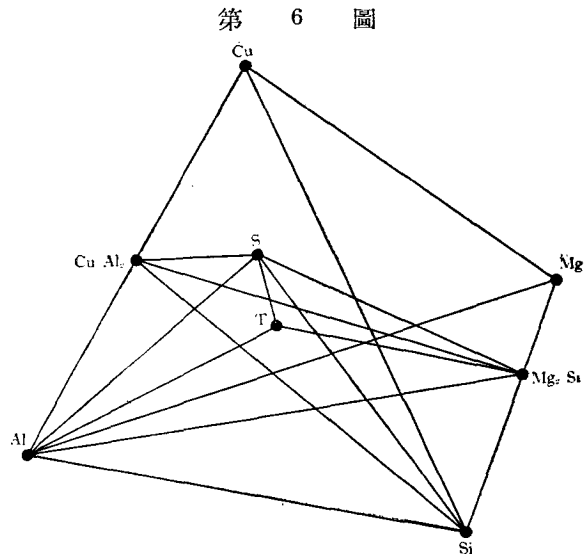
- (1) (Al), CuAl₂, Si, Mg₂Si
- (Al), S, CuAl₂, Mg₂Si
- (Al) S, Mg₂Si, T
- (Al), Mg₂Si, T, β_{Al-Mg}
- (2) (Al), CuAl₂, S, Si
- (Al), S, Mg₂Si, Si
- (Al), S, Mg₂Si, T
- (Al), T, Mg₂Si, β_{Al-Mg}

併し恐らく(1)の形式を採るべきものと想像せられるが之は今後の研究によつて決定したいが、假に此の 4 元系合金が 1 の形式の状態圖を採るものとして 4 相共存區域を圖式的に示すと第 6 圖の様になる。但し實際の状態圖は研究によつて定まるべきものであるのみならず Al 固溶體の他相との平衡すべき成分が第 6

第 5 圖



圖に示す如く Al の軸と直線的の關係にあると斷定し得ない固溶態區域があることは 3 元系狀態圖から明に云ひ得る處である、併し 3 元系合金に於てもその決定が困難なるものであるから 4 元系合金にては一層難しい、併し第 6 圖の如き平衡關係が成立するものとして珪素の影響は大體に於て次の如く考へられる。



今 (Al), CuAl_2 及 Mg_2Si の 3 相共存區域に於ける合金について考へると Si 0.6% を含むとすると Mg_2Si

を造る爲には Mg が 1.03% を必要とする、而して Cu は CuAl_2 となると考へられる。若し Mg が 1.03% 以上に含まれると (Al), CuAl_2 , S 及 Mg_2Si の 4 相共存區域の合金となるべきであり。又 Mg がそれより少いと考へると (Al), CuAl_2 , Si 及 Mg_2Si の 4 相共存區域の合金となると考へられる。

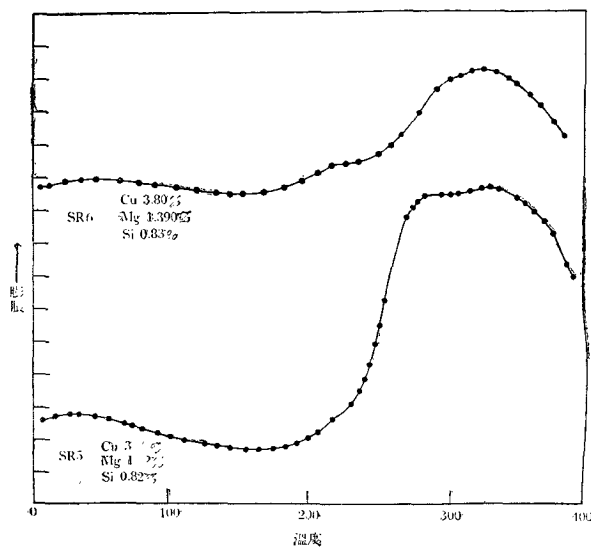
例へば SR 1 の合金にては Si 0.53% を含んで居るから Mg_2Si を造る爲の Mg は 0.91% でよいが Mg 1.57% を含んで居るから、その残りの Mg 0.66% は S-化合物を造るものとして考へると、この合金の常溫時効が S-化合物の析出に主として關聯したる現象であり、1.50% の焼戻で硬化を示すは CuAl_2 及 Mg_2Si の析出に關聯したる現象とすると考へたい。

又 SR 6 の合金の如きは Si 0.83% で Mg_2Si を造るに Mg が 1.42% を要して 1.39% では少しく不足して居る、従つて此の合金の (Al), CuAl_2 , Si, Mg_2Si の平衡範圍のものとして考へられる、併し SR 5 であると Si 0.82% で大體同じ程度の含有量であるが Mg が 1.52% で幾分 Mg が Mg_2Si よりは多いから餘分の Mg は S-化合物を造るものとしても其の量は少い従つて是等の合金の時効が CuAl_2 又は Mg_2Si の析出に基いて生じることが多く S-化合物の析出に關聯することが少いと考へると常溫時効の程度が少く 190°C の焼戻にて硬化が著しい理由も説明が與へられる、

以上の考を説明する爲に Si 5 及 SR 6 と大體同じ成分試片に就て 500°C から焼入して直後加熱に伴ふ膨張の變化を測定することにした。其の測定結果を第 7 圖に示して居る、之より見るとこの加熱曲線が丁度 Cu のみを含む Al 合金と等しくして 100°C 迄の膨張收縮の變

化を認めず、200°C 附近から著しい膨張が生じ次いで収縮が生じる、然も其の變化の生じる範圍が Cu のみを含む場合より廣い溫度範圍に生じる。Cu と Mg の含有割合が餘り變化がないに拘らず Si が 0.8% 程度含まるゝによつて明に合金の組成に差異が生じたことを知るのである。第3圖と第7圖を比較すると明にその差が見られる。これは繰返して述べる迄もなく Si が含有せざる場合には 化合物の析出現象に伴ふ變化の生じたるものが此程度の Si が含まれて來ると CuAl_2 及 Mg_2Si の析出現象に伴ふ現象の生じて來たものと考へねばならない。

第 7 圖



要するに超デュラルミンとして用ゐらるる如き Cu 及 Mg の含有量を一定にして珪素の量を多くすると、 $(\text{Al})+\text{CuAl}_2+\text{S}$ の共存範圍の合金のものが $(\text{Al})+\text{CuAl}_2+\text{S}+\text{Mg}_2\text{Si}$ の區域の合金となり、次には $(\text{Al})+\text{CuAl}_2+\text{Mg}_2\text{Si}$ から進んでは $(\text{Al})+\text{CuAl}_2+\text{Mg}_2\text{Si}$ の區域の合金となる、従つて其の時効に對する現象も自ら異つて來るものであることは明である。

従つて常溫時効によつて硬化を生ずべき合金ならば Si の含有量少くして S- 化合物の析出區域の合金を選ぶべきで、焼戻を許されるならば Si の含有を増して使用するべきものと考へられるのである。

結 論

以上の實驗結果を總括して本研究の第1報として次の諸項を明にした。

- 1) Cu 及 Mg を含む Al- 合金の壓延材に就て之を 500°C から焼入して常溫時効並に 50°, 100° 及 150° に於ける焼戻時効に伴ふ硬度並に電氣抵抗の變化を測定して常溫時効によつて著しく硬化が生じて焼戻時効にては寧ろ硬化の程度が少いことを知つた。
- 2) Cu のみを含む Al 合金と Cu 及 Mg を含む合金の 500°C 焼入直後加熱して膨張變化を測定して Cu 4% を含む Al- 合金は約 210°C から急激なる膨張を來たし、約 280°C から再び収縮が生ずる、然るに Mg が Cu と共に合金せるものは Mg の量が 0.5% 程度であると

150°C 迄に膨張収縮の變化があり、又 200°C 附近から生じる著しい膨張収縮の變化も認められた、而して Mg の含有量が多くなりて 1.5% 程度の合金となると 100°C 以下に於ける膨張収縮が著しくして最早 200°C から生じる著しい膨張収縮が生じないことを認めた、是等の測定結果から約 200°C から認められる膨張収縮は CuAl_2 の析出に伴ふて生じる變化があつて、100°C 以下に於ける膨張収縮の變化は S- 化合物の析出に伴ふ變化であると云ひ得るものである、これより Cu のみを含む Al 合金が常溫時効すること少く Mg が含まれて始めて常溫時効が著しい理由は主として S- 化合物の析出過程の現象であると云ふ事を一層明に證明した。

3). Si が Cu と Mg を含む Al- 合金に及ぼす影響を壓延材に就て調べた、其の結果 Si が 0.6—0.8% 含まれると 500°C にて焼入れて常溫時効せしめると Si を加へざりし場合より時効による硬化の程度が幾分か少い、併し之を焼戻すと Si の影響が著しくあらはれて 150°C にて 10 時間の焼戻にて著しく硬くなることを認めた。

4). 約 0.8% Si を含む合金を 500°C にて焼入して直に加熱して其の膨張變化を調べたが其の加熱に伴ふ變化は恰度 Cu のみを含む合金と類似して 100°C 以下の膨張収縮の變化を認めなかつた、

5). 以上の如き Si が含まれて來ると 150°C にて焼戻して著しく硬化を示し又焼入直後之を加熱したる時の膨張變化が Si を含まざる場合と異つて來る原因を Al-Cu-Mg-Si 系の平衡關係から論じて S- 化合物の析出範圍から異なる平衡關係に移る爲であるとした。

終に臨み本研究をなすに當り服部報公會よりの援助を受けたことを記して衷心から謝意を表します。