

氏 名	大 橋 照 男 おお はし てる を
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 727 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 11 月 25 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	遷移元素を含むアルミニウム合金の強制固溶体と準安定相 に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 村上陽太郎 教 授 足立正雄 教 授 尾崎良平

論 文 内 容 の 要 旨

一般に Al に対する遷移元素の最大平衡固溶量は高々 1 % 前後であって極めて少ないが、遷移元素の固体 Al 中における拡散速度が小さいために均一溶融状態より急冷凝固させた場合にはその固溶限を増し強制固溶体が形成され、工業的にも重要視されているが系統的な研究は少ない。この論文は遷移元素として工業用 Al 合金に添加されることの多い Mn, Cr, Zr および Ti の 4 種類を選び、これらの各 2 元系合金の強制固溶体と準安定相の生成条件とそれらの特性を系統的に研究した結果をまとめたもので、7 章からなっている。

まず第 1 章緒言において Al 合金強制固溶体に関する従来の研究結果を概説し、本研究の目的と意義を明らかにしている。

ついで第 2 章では Al-Cr, Al-Mn および Al-Zr 合金の溶湯を楔形水冷銅鑄型に鑄込み、試片の肉厚の差による冷却速度の違いを熱分析によって求め、強制固溶体が形成されるための凝固条件として、冷却速度 v と過冷度 ΔT の 2 乗との間に比例関係が満足される必要があり、最小冷却温度は Al-Mn, Al-Cr および Al-Zr 合金の順にそれぞれ約 120, 180 および 190 °C / sec であること、 ΔT と v の関係にさらに合金組織の因子を加えてこれら三つの因子による凝固組織の変化を図式的に表示することができること、 ΔT (°C) と樹枝状晶の間隔 λ (μ) との間には $\log \lambda = 2n \log \Delta T + A$ ($n=0.32$, A は定数) で表わすことができることなどを明らかにしている。

第 3 章は Al-Mn 系合金強制固溶体の形成とその分解について述べたものである。生砂型、金型およびダイカスト鑄造の順に冷却速度が大きくなるにつれて初晶 Al_6Mn は微細になり、ダイカスト鑄造では強制固溶体とみなされる樹枝状晶セル組織を生じるようになるがこの組織に対する第 3 添加元素の影響はほとんどないこと、また砂型鑄造した試料の 3 添加元素による初晶 Al_6Mn あるいは 3 元化合物の球状化も期待できないこと、さらに種々の鑄造組織をもつ材料の加工材としての性質を究明し、冷間圧延前に Mn が過飽和に固溶された度合の大きい程再結晶温度が高く、また押出材の組織も微細化されること、急

凝固組織におよぼす第3添加元素の影響としては、Al-3~4% Mn 合金を強制固溶体とするための冷却速度は Ag, Cu, Mg, Si または Zn を添加することによって小さくすることは可能であるが、Fe, Ni, Ti のような高融点元素の添加でその冷却速度はほとんど変わらないか、かえってやや増加すること、Mn のミクロ偏析に関しては冷却速度が大きくなるにつれて極めて小さくなるが第3添加元素の偏析はかえって大きくなること、この合金の強制固溶体の分解は約 400°C で起こるが、300°C の長時間時効では Mn の析出は認められず、高温においても極めて安定であることなどを見出している。

第4章では Al-Cr 系合金強制固溶体の形成とその分解について述べている。2 および 3% Cr を含有する Al-Cr 合金において Al₇Cr が初晶として晶出することを阻止して強制固溶体を生成するための最小冷却速度はそれぞれ約 600 および 1000°C/sec であること、この系の強制固溶体の分解は不連続析出の形式をとり、析出速度は Cr の固溶量および試料の凝固組織によって異なること、第3添加元素の効果として Si の添加によって α 固溶体の樹枝状セル組織を生成するための冷却速度は小さくなり、見掛け強制固溶体を生成しやすくする効果を示すが α 相の格子定数の測定から Cr の固溶量が減少するためであることが判明したこと、急凝固試料の引張強さおよび硬さは Si 含有量と共に上昇するが、これは Cr および Si の強制固溶による固溶体強化によるよりも第2相として樹枝状晶セル粒界に晶出する3元共晶の容積率の増加とその分布の微細化によるためであること、また Al-Cr-Si 三元合金にさらに Mg を添加することによってその分解の際に Mg₂Si の析出によって析出硬化が起こることなどを明らかにしている。

第5章は Al-Zr 系合金強制固溶体の形成とその分解についての研究結果である。水冷銅鑄型で急冷して得られる 4mm 径の棒状試料の Zr の固溶量は最大 1.2% まで増大するが、この増加に対する 0.5% までの Fe および 1% までの Si の影響はほとんどみられないこと、Al-1% Zr 強制固溶体の分解は1時間の加熱時間では約 300°C 以上で起こり、このときの析出硬化は顕著であるが、析出硬化を生じるためには 0.8% 以上の Zr 含有量が必要であること、Fe および Si の添加によって析出硬化は促進されて硬化に必要な Zr 濃度も約 0.5% 程度にまで減少できることなどを明らかにしているが、さらに析出硬化に寄与する析出相は後述するような準安定相で、粒界反応型の析出を生じることを確かめ、また析出硬化性におよぼす第3添加元素 Cu, Mg, Mn, Cr Si および Zn の影響を明らかにするとともに析出硬化した Al-Zn 合金の強化機構についても考察を行なっている。

第6章は Al-Zr および Al-Ti 合金において急凝固の際に形成される準安定相の形態と構造を電子顕微鏡透過法、制限視野電子線および X 線回折によって究明した結果を述べている。準安定相はいずれも花びら状の形態で基体結晶粒内に1個ずつ存在し、直径約 100Å 程度の細い針状晶が樹枝状に成長した微細結晶の集合によって構成され、各結晶は Cu₃Au 型規則格子構造を有し、その格子定数は Al₃Zr 相では $a \approx 4.07\text{\AA}$ 、Al₃Ti 相では $a \approx 4.04\text{\AA}$ で、マトリックスに対して $(100)_M // (100)_P$, $[001]_M // [001]_P$ の方位関係を持つことなどを明らかにし、これらの準安定相はいずれも高温にいたるまで安定であり、500°C での加熱で分解し始めるまで数時間ないし数十時間を要すること、その形成は凝固時の冷却速度に支配されるが低温度では遅い冷却温度でも形成されること、これらの準安定相の生成条件と合金の結晶粒度とは対応性がある、準安定相が形成されるような条件で凝固した場合には合金の結晶粒微細

化が顕著になることなどを見出しその微細化機構についても考察を行なっている。

第7章は本論文の総括である。

論文審査の結果の要旨

この論文は実用アルミニウム合金の添加元素として重要な Mn, Cr, Zr および Ti の4種類の遷移元素を選んで急冷凝固によって生じるアルミニウム合金の強制固溶体の生成条件と加熱による分解挙動ならびにそれらの材料としての諸特性および準安定相について系統的に研究した結果をまとめたものである。

まず Al-Mn, Al-Cr, および Al-Zr 合金系について楔形水冷銅鑄型を用いて急冷凝固させる試片の肉厚の差による冷却速度の相異を熱分析によって求め、冷却速度 v , 過冷度 ΔT および合金元素とそれらの量による顕微鏡組織の変化を調べ、各合金系についてそれぞれの凝固組織図を確定し、強制固溶体が形成される場合には一般的に $v \propto \Delta T^2$ の関係が存在することを見出して各合金系の最小冷却速度を決定するとともに第3添加元素の影響などを明らかにしている。

ついでこれら三つの合金系の強制固溶体の 50~550°C の等時焼鈍ならびに 300~500°C の恒温焼鈍を行ない、硬さ、電気抵抗、示差熱膨張および格子定数の変化の測定と、光学および電子顕微鏡組織観察を行なってそれらの分解の挙動を詳細に解明している。各強制固溶体はかなりの高温においても安定であること、分解温度を決定しているが強制固溶量に依存してかなり高いこと、Al-Mn および Al-Cr 系合金の分解においては不連続析出を生じるが析出硬化は起こらないこと、一方 0.8% Zr 以上を含む Al-Zr 合金では後述するような整合性をもつ準安定 Al_3Zr 相の粒界反応型の不連続析出によって著しい時効硬化を示すこと、かつこの合金の強化は安定な第2相による粒子分散強化型合金の強化機構と同様であること、また分解速度は一般の析出型合金の過飽和固溶体の場合と同様に第3添加元素によって影響されるが、特に凝固組織の効果が大きいことが認められることなどを明らかにしている。

さらに Al-Zr および Al-Ti 系合金の急冷凝固の場合に強制固溶されずに余分に晶出する第2相は、従来から知られている平衡相とは異なった新しい準安定相で、これらは基地結晶粒内に1個ずつ花びら状の特殊な形態で存在し、直径約 100Å 程度の細い針状晶が樹枝状に成長した微細結晶の集合によって構成され、この結晶は Cu_3Au 型規則格子構造を有し、その格子定数は Al_3Zr 相では $a \approx 4.07 \text{ Å}$, Al_3Ti 相では $a \approx 4.04 \text{ Å}$ で、基地に対して $(100)_M \parallel (100)_P$, $[001]_M \parallel [001]_P$ の方位関係を示すこと、またこれらの準安定相の生成条件と結晶粒微細化との間に密接な関係があることを見出し、Zr あるいは Ti 添加による合金の結晶粒微細化の機構を明らかにしている。

これを要するにこの論文は工業的に重要な遷移元素を含むアルミニウム強制固溶体の生成と分解ならびに準安定相に関して系統的に詳細な解明を行ない、また工業用材料としての諸特性を明らかにして、アルミニウム合金の開発・改良に有用な多数の基礎的資料を与えたもので学術上にも工業上にも寄与するところは少なくない。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。