ベリリウムを加えた時効性アルミニウム合金の研究

STUDY ON THE AGE-HARDENABLE ALUMINUM ALLOYS CONTAINING BERYLLIUM

三 島 良 績*
YOSHITSUGU MISHIMA

As an attempt to enhance the strength of age-hardenable Aluminum alloys, the effect of the addition of small amount of Beryllium was investigated whether Be can increase the age-hardenability of any Al alloy to a considerable extent or can prevent stress-corrosion to make Al-Zn-Mg alloy of more Zn content become practically useful.

Firstly, small amount of Be was added to each one of the commercial Al alloys. The effect of the addition of Be was proved to be remarkable in Al-Cu system; where 0.3% Be could increase the strength of 4% Cu alloy up to the level of super Duralmin. However, the effect was found to be less in Al-Cu-Mg system. These results were discussed in relation to the changes occurred in Al-Cu or Al-S ($Al_5Cu_2Mg_2$) diagram when Be was added respectively. The corrosion resistance of Al-Cu, Al-Cu-Mg and Al-Zn-Mg alloys could be improved only slightly by the addition of Be and the stress-corrosion characteristic of Al-Zn-Mg alloy was not so much improved as well as its strength when Be was added. The Vickers hardness of Al-Zn-Cu-Mg-Be alloy, containing 8% Zn, 2% Cu, 2% Mg, and 0.2% Be will exceed 150 when aged at room temperature. But more study seems to be necessary to find suitable composition range for industrial use as the workability and stress-corrosion resistance of this system are not yet satisfiable.

Secondly, nine binary Al alloys were studied, choosing Zn, Ag, Mg, Sn, Si, Mn, Ni, Sb and Cd as the second element, when 0.5% Be and 0.5% Mg were added respectively. No alloy system, however, was found to have more hardness than 100 in Vickers when fully aged, except Al-Zn-Mg-Be system already considered above. Al-Ag-Mg-Be and Al-Mg-Be system followed, but they are not satisfiable as high-strength Al alloys from the economic point of view.

Other Al alloys; Al-Mg-Si, Al-Zn-Cu, Al-Cu-Mn and Al-Mg-Fe, containing 0.2% Be respectively were considered. The second and third system were found to reach the strength of super Duralmin by room-temperature ageing. Therefore, these two systems may be used commercially, if Be will become much less expensive to be got in Japan.

In conclusion, several aluminum alloy systems, such as Al-Cu-Be, Al-Cu-Mg-Be, Al-Zn-Cu-Be, Al-Cu-Mn-Be and Al-Zn-Cu-Mg-Be, the last one being the strongest, were found to have enough strength as super Duralmin. It will be an economic problem whether any of these systems can be used in industry. However, it seems to be extremely difficult to enhance the strength of Al alloy by the addition of Beryllium in such an epoch-making wise as in Cu-Be alloy.

1 緒 言

Wilm によつてデュラルミンが発明されてから 40 年になるが、この間に高力アルミニウム合金は超デュラルミンから超々デュラルミンへと発展して来た。然し最も強力性の点で期待される Al-Zn-Mg 系が時期割れの防止可能な限度の点で現在の線以上に強力のものを実用出来ない為に、此処 10 年来高力アルミニウム合金の進歩は強度の向上に関する限り停滞の状況にある。この点を脱却して前進する方途としては種々の事が考えられる事と思うが、i) 従来の高力アルミニウム合金に添加されていなかった新しい元素を加えて時効性を強化する事、ii) Cr, Mn 以外の添加元素によつて Zn を含む高力アル

ミニウム合金の時期割れ性を一般と改善し、現在の E SD 又は HD 以上の Zn % の合金 (即ち現在よりも強力となる) で時期割れの懼のないものを完成する事の二つを本報では考える事とした。

而してこの為に添加すべき元素としては種々検討を加えた結果、先ず Be の効果について吟味する事としたのである。Al Be の二元状態図については従来数篇の報告があるが、要するに第 1 図に示す如き簡単な共晶型で、Al 側に於ける Be の溶解度は第二図に示す如く共晶温度より常温に向うに従つて減少し、1) 固溶限は高々 0.87% であるから、少量の Be 添加によつて時効硬化させる事が可能である。但 Al-Be 二元合金としては常温時効性は少く、Be 0.25~0.5% のもので 200°C 時効で最

*東京大学助教授 東大工学部総合試験所

Asst. Prof., Engineering Research Institute, Univ. of Tokyo.

高硬度に達する。²⁾

第1図 Al-Be 系状態図

第2図 Al-Be系の Al 側の溶解度曲線

従つて時効性アルミニウム合金に対して少量の Be を添加すれば、その時効性を補える希望がある外、Be の加わつた化合物が析出相となつて一層硬化能力を増加出来るかも知れない。著者は幸い米国の Beryllium Corporation の協力によつて Cu-Be, Al-Mg-Be 母合金を入手出来たので、これを用いて以下の研究を行った。前者は Be 4%, 後者は Mg, Be 各 5% を含有している。

2 現用 Al 合金に対する Be の添加とその合金の時効性

従来の研究で既にデユラルミンの Si を Be で置換して Be-Mg 化合物によつて時効させる試みは Al-Cu-Mg 合金に対する Be 添加と共に Kroll によつて行われたが余り香しい結果でなく、Nowtomy によると Al-Si-Be 系は α の範囲が狭過ぎて期待薄であり、ラウタル系 (Al-Cu-Si) に対しても Be は余り有効でない (Kroll) Al-Mg 系については 0.2% 迄の Be では結晶粒に対し余り影響のない事を Mincher が示しているが、時効性については多くを期待出来ない。従つて残る合金系は Al-Cu, Al-Cu-Ni, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Cu-Mg 系のみであるが、今回は Y 合金系を除いた次の各合金系について検討を行った。

(2.1) Al-Cu 系

Al-Cu 二元系状態図が Be 添加によつて如何に変化するかを知る為、Cu 4~33% に亘り Be 0.3 及 1.0% の 2 つの場合について熱分析を行った。結果は新しい相は現われず組織は Al 固溶体と (Al)-CuAl₂ の共晶のみであつて Al-Be 系の共晶は殆んど観察されない。Al 側の Cu の溶解限度はこの程度の Be 添加によつては余り変わらないが、(Al)-CuAl₂ の共晶点は Al 側に移動し、Be 0.3% で Cu 30%, Be 1% で Cu 28% (Be のない時は Cu 33% にある。) となり、共晶温度も低下して前者では 543°C、後者では 520°C となる。(後者に至つて著しく低下する事は三元共晶の存在を推測させるとも考えられる) 兎に角 4% Cu の合金は Be を加えた場合も 520°C 辺より焼入れれば固溶体になる事が判つたので、0, 0.3, 0.5% の Be を加えた Al-Cu 合金 (Cu 2 及 4%) の 1 ミリ板について 620° 焼入れ後室温時効せしめ、1 月時効後のヴィツカース硬度を測定した。結果は第 1 表の如くである。0.1% Be は余り効果がないので掲出を省略した。又時効曲線の掲出も省略する。結論としては Be は 0.3% で十分であり、これだけの添加によつて略超デユラルミン並の性質が得られるので SD の場合の Mg 1.5% と同等の効果があると云える。

第1表 Al-Cu-Be 合金の室温時効 1 月後のヴィツカース硬度

番号	Cu%	Be%	焼 入 温 度									
			440°	450°	460°	470°	480°	490°	500°	510°	520°	530°
203	2	0.3	54.6	64.4	62.9	70.0	71.6	80.7	81.6	90.1	91.7	84.1
403	4	0.3	59.7	70.0	72.4	79.3	85.7	104	94.0	117	123	118.7
405	4	0.5	62.6	66.0	63.9	71.6	82.0	95.3	91.7	95.3	97.8	108
普通デユラルミン			71.2	73.6	78.2	83.1	88.3	107	108	110	113	110

(2.2) Al-Cu-Mg ⁶⁾⁷⁾ 合金

24S型SDのCu 4, Mg 1.5%の成分を中心にCu, Mg量を若干変化したものにBeを0.3又は0.5%添加し、Beを加えない場合と比較した。焼入温度を440°~530°に変化した結果は第2表の如くである。時効曲線は一例を第3図に示す如く、この範囲では焼入温度の高い程度硬化も速くであり、硬化量も著しい。但Cu 4, Mg 1.5の時は520°C以上の焼入は熔融をおこすので行なかつた。

第4図 Al-S-Be系断面状態図(Be 0.3%)

第2表 Al-Cu-Mg-Be合金の室温時効1月後のヴィツカース硬度

番 号	Cu%	Mg%	Be%	焼 入 温 度									
				440°	450°	460°	470°	480°	490°	500°	510°	520°	530°
21503	2	1.5	0.3	100	97.0	84.6	96.5	98.4	103	121	99.4	97.8	99.7
41500	4	1.5	0	100	105	102	109	104	106	117	117	119	123
41503	4	1.5	0.3	92.9	110	101	105	113	120	121	131	—	—
41505	4	1.5	0.5	97.8	116	102	105	113	113	119	118	—	—
40600	4	0.6	0	89.3	101	105	102	109	120	118	121	119	117
40603	4	0.6	0.3	86.2	99.7	93.4	97.8	105	111	117	123	—	129
40605	4	0.6	0.5	87.2	99.0	94.6	100	105	119	117	123	124	128

この場合も矢張り0.3%のBeで十分改善効果があるが、その効果はAl-Cu二元系の時程でない。

第3図 Al-Cu-Mg-Be合金の時効曲線の一例(40605)
夫々示した温度より水焼入、室温時効(1ヶ月)

Al-S (Al₅ Cu₂ Mg₂) 断面状態図が、0.3% Beの添加によつて変化する状況を熱分析によつて検討した結果は第4図の如くで、Al-S擬二元系に比し共晶温度が僅か降つて498°Cとなり、共晶点が0.4% Al側へ寄る程度の僅かな変化しかない。この事実と0.3% BeではAl-Cu合金の場合程改善効果がないという上述の事実とは関連するものと考えられる。

Beの添加によつてAl-Cu系合金の湯流れは大いに改善され、鑄肌はシルミンに近い位に美しくなるが、耐蝕性に対するBeの効果は3% NaCl水中での試片の単位面積当りの腐蝕減量によつて比較すると第3表の如くである。この実験では、115日のデータ以外は腐蝕生成物を洗い去る事なく、静かに引上げて乾燥して秤量した。この際生成物が剥落する事があるので、腐蝕減量の増減が逆転している処があるが、大体の傾向を述べれば0.3% Beの添加は耐蝕性にも良結果を与えるが、卓効があるという程ではない。

第3表 腐蝕試験結果(3% NaCl水、室温)

腐 蝕 日 数	腐 蝕 減 量 mg/cm ²						
	Al-Mg 5%	SDC	Al-Cu2-Be 0.3%	Al-Cu4-Be 0.1%	Al-Cu4-Be 0.3%	Al-Cu4-Be 0.5%	Al-Cu5-Be 0.1%
10	1.1	0.3	0.3	2.3	1.3	2.0	1.8
14	1.3	1.2	2.7	6.4	3.6	4.8	4.2
20	1.2	1.7	4.0	7.1	4.1	5.9	5.2
50	1.4	1.7	3.9	5.9	4.1	5.9	5.2
80	1.2	1.9	5.1	10.1	7.1	8.1	6.9
107	1.0	1.5	4.7	9.5	8.1	7.9	6.0
115	1.2	1.4	6.9	11.4	6.8	10.0	7.8

(2.3) Al-Zn-Mg 合金⁶⁾⁷⁾

HD 系の標準成分たる Zn 6, Mg 2%の合金に Be0.5%を加えた場合と加えない場合、及故意に Al-MgZn₂線から外して Zn10, Mg1; Zn15, Mg1.2; Zn20, Mg1.5%に夫々 Be0.5%を加えたもの、合計5種について440°C 焼入、室温時効14日(8月)及150°C, 75分時効せしめたものについて引張試験を行った。結果は HD の成分の合金について抗張力で 2kg/mm², ヴイツカース硬度で 10 程度の改善が認められ、伸は 1~2 %低下する。即この合金系では Be の効果は強度の向上に関する限り余り大でないで、次に緒言中のii) で述べた応力腐蝕性に対する効果を検討して見た。

試片は短冊型とし、予め1月余腐蝕液中に浸漬して寸法変化の定常となつた杉材に所定の幅の溝を刻み、試片の両端が当る処にセルロイド板をあてて、この溝に試片をはさんで弧状に曲げた。彎曲は僅かであるので大雑把にこれを円弧の一部と見做し、弦長即溝の幅より試片の曲面の頂点に於ける応力を計算し、これが予め引張試験で求めた各合金降の伏点の値の60%となる様にした。この60%という数字は実際構造物として用いられる場合の設計上のデータを参考としたものである。

斯くして 3% NaCl, 3% H₂O₂ の促進腐蝕液中に粹ごと浸漬し、試片中央部の破断する迄の時日を各2枚について求めた結果、第4表の結果を得た。

第4表 Al-Zn-Mg-Be 合金の応力腐蝕試験成績

試料合金成分	焼戻時効(150°, 75分)したもの		室温時効したもの	
	試片 1	試片 2	試片 1	試片 2
Zn6, Mg2, Be0	5 時間	割れず	割れず	割れず
6 2 0.5	割れず	割れず	割れず	割れず
10 1 "	4 日	18時間	90 日	1 日
1.5 1.2 "	2 時間	5 時間	割れず	割れず
20 1.5 "	<2時間	1 日	割れず	割れず

第5図 Be を加えた Al-Zn-Mg 合金の腐蝕曲線 (3%NaCl 水、9月の室温)

即室温時効させた合金は殆んど無事であるが、この合金は室温時効状態では超デュラルミン以上の強度は望めないで、焼戻時効させて実用する事を考えなければならない。この場合 Be の添加は多少応力腐蝕性を改善するが、HD 以上に強度を出す為に更に Zn の量を増した合金の応力腐蝕は 0.3%の Be では完全には阻止し難い様である。従つて Be の少量によつて応力腐蝕を阻止して HD より高 Zn の成分を実用しようと云う試みは余り期待出来ないと思われる。但 Cr, Mn と Be とを併用する場合の Be の効果については将来の検討に俟たい。

又この系合金の普通の腐蝕に対しても第5図に結果を示す如く、Be はさして良結果を生じない。縦軸に示したのは腐蝕減量1原重量の値であるが、試片は各1個宛であるから、余り決定的事は申し難い。

(2.4) Al-Zn-Cu-Mg 合金

ESD 系の Al-Zn-Cu-Mg 系合金として Zn 8, Cu2, Mg 2%の合金に Be 0.2%を加えた合金を 450°C 水焼入して時効性を検討した。時効曲線は第6図に示す如くであつて、150° 及 200°C の焼戻によつて相当の硬度に達する事は当然であるが、特に室温時効性が著しく、平均 10°C 内外の1月の室温で10日時効せしめると略々イツカース硬度 170 に達する。然しこの合金の加工性は ESD に似て良好でない故、応力腐蝕性及加工性を考慮に入れて実用成分を検討しなければならぬと思われる。

第6図 Al-Zn-Cu-Mg-Be 合金の時効硬化

3 現用以外の Al 合金系に対する Be の添加とその合金の時効性 Al-X-Mg-Be 合金

Al-X 2 元系で Al 側に溶解度変化を有して時効硬化を起す可能性のある合金を主として調査し、x として Zn, Ag, Sn, Si, Mn, Ni, Sb, Cd, 及 Mg を選定した。Be の添加は既述の Al-Mg-Be (Mg, Be 各 5%) によつた為に各合金共 Be と等量の Mg が加わつているので Al-X-Mg-Be 合金となつた。熔製した合金は第 5 表に示す。Be は 0.5% に一定した。これら合金を #1, 3 は 440°

第 5 表 Al-X-Mg-Be 合金

試料番号	Mg %	X %	Be %
1	0.5	Zn 30	0.5
2	11	Ag 20	"
3	5.0	—	"
4	0.5	Sn 3	"
5	"	Si 1	"
7	"	Mn 0.4	"
8	"	Ni 0.2	"
9	"	Sb 0.1	"
10	"	Cd 3	"
11	1.0	Zn 20	"
12	"	Zn 30	"
13	"	Zn 40	"

第 7 図 Al-X-Mg-Be 合金の 150° C での時効状況

2, 5 は 470°, 7 は 600°, 8 は 630°, 10 は 640°, 9 は 650° C から水焼入して室温及 150° C での時効状況を観察した。傾向は両者同様であるが、硬化量は 150° C の場合の方が大であるので、第 7 図にはこれのみを示しておく。比較の為第 7 図中には Al-Cu4-Be0.3% 合金、Zn20, 30, 40, Mg 各 1.0% 合金の時効曲線を併記しておいた。即ち時効硬化性を比較すると X としては Zn が最も良く、

Ag, Mg が之に次いでいる。然し時効してヴィツカーズ硬度で 100 を超すのは Zn の場合のみである。然し Al-Zn-Mg-Be 系については前章に於いて検討済みであり、Ag を 20% も加える事は実用上から不都合であるので、Al-Mg-Be 系のみが残る事となる。Be は耐蝕性を低下する事はないので、Al-Mg 系の合金の強度を上げるのであれば船舶用及構造物の Al 合金としては注目されるが、上述の Mg5, Be0.5% 合金の性質を現用の 56S 等と比較して考えれば、高価な Be を特に加えた合金を実用する必要があるとは申し難い。

以上述べた如く、本稿で検討した合金中には高力アルミニウム合金として特に実用上有望なものは見当らぬ様である。

4 その他の Al 合金系に対する Be の添加

最後に従来から高力 Al 合金としては余り実用されていない系について若干検討を進める事とした。この内本報で報告するのは Al-Cu-Mn, Al-Zn-Cu, Al-Mg-Fe, Al-Mg-Si 系に対し Be 0.2% を夫々加えた場合である。各合金の成分は次の如くである。

	Cu	Mg	Si	Fe	Zn	Mn	Be
1	—	5	3	—	—	—	0.2
2	5	—	—	—	6	—	0.2
3	5	—	—	—	—	0.5	0.2
4	—	5	—	1	—	—	0.2

これら合金の板材を夫々適当な温度（次掲）から水焼入して室温（10° C 内外）、150° 及 200° で時効せしめ、ヴィツカーズ硬度を測定した。150° C に於ける時効曲線を例として第 8 図に示す。

第 8 図 各種四元 Al 合金の 150° 時効曲線

1 (Al-Mg-Si), 及 4 (Al-Mg-Fe) 合金は最高ヴィツカーズ硬度 100 迄であつて高力 Al 合金としては見込がないが、残りの 2 合金は何れも超デユラルミン程度乃至それ以上の強度に達する。Be の添加量は何れも 0.2% であるから、Be の供給さえ容易になればこれら特に Al-Zn-Cu-Be 合金は実用の見込があると云えよう。何れも冷間加工で板とする事は容易である。

5 結 言

本報では従来から高力 Al 合金として実用されているものの殆んど全部を始め、各種の Al 合金系に対し少量の Be を添加し、高力 Al 合金としての実用性を検討した。

その結果少量 (0.2~0.3%) の Be を加える事によつて従来の超デュラルミン程度乃至それ以上の強度に常温時効で到達するものは Al-Cu-Be, Al-Cu-Mg-Be, Al-Zn-Cu-Be, Al-Cu-Mn-Be 及 Al-Zn-Cu-Mg-Be の各系で強度の点では最後のものが最高であるが、Al 合金に於ける Be は Cu 合金の場合の様に劃期的の効果はなく、従来の高力 Al 合金の強度を遙に凌駕する事は出来ない。

現在我国に於ける Be の値段は桁外れに高い為に、この点を考慮すれば我国で今直ちに此等の合金を実用化する事は困難であるが、Be の供給事情によつては高力 Al 合金として Be 有用であると考えられる。

最後に本研究は昭和26年度文部省科学研究費の援助によるものである事を特記し、母合金の提供をうけた米国の Beryllium Corporation の Richards 氏、本実験に熱心に従事した綜合試験所著者研究室の栗原洋三、森川茂壽、山内勘、深沢正信の諸君に対し衷心の謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) R. S. Archer, W. L. Fink: Z. Metallk., 20 (1928), 446 ~
M. Haas, D. Uno: Z. Metallk., 22 (1930), 277 ~ 等
- 2) G. Masing, O. Dahl: Wiss. Veröbb. Siemens-Konz., 8 (1921), 248 ~ 254
- 3) W. Kroll: Met. u. Erz., 23 (1926), 613 ~ 616, 616 ~ 618
- 4) H. Nowtong: Metallforsch. 1 (1946), 146 ~ 149
- 5) A. L. Mincher: Metal Industry 76 (1250), 6月20日, 435 ~ 436
- 6) 三島良績: 日本金属学会講演大会 (1951) 春季, 東京大会
- 7) " : 金属, 21 (1951), 8月
- 8) " : 日本金属学会講演大会 (1951) 秋季, 神戸大会
其他 C. B. Sawyer: Metals & Alloys, 14 (1941), 37 ~ 39
L. L. Scott: Aero Digest 39 (1941), 189 ~

会 告 (1)

軽金属研究会誌「軽金属」原稿執筆要領

- (1) 執筆者 (共同研究者を含む) は軽金属研究会々員に限る。
- (2) 原稿用紙は 400 字詰 (25字×16字) を使用し、横書きとする (必要の際は当会へ申込み送附する)
- (3) 英文の梗概 (長さ適宜) を付し、題論、執筆者名、役職名と英文を併記する。
- (4) 文体は原則として新カナ使いとし、文字は出来るだけ楷書 (インク) で明瞭に書く事。
- (5) 図面、写真、表は本文と別紙とし、各自の通し番号を記入し、これ等の挿入箇所は欄外に鉛筆で記する事。特に図面及び表の表題は英和文を併記する事
- (6) 図面は紙面に限られているから
 - ④ 左右 35cm、天地 20.5cm、左右 7cm、天地 20.5cm、左右 14cm、天地 20.5cm の 3 種類位に留め、墨色で書く事。
 - ⑤ 図に附帶する文字は体裁を整えるため鉛筆書きでなる可く欄外に記す事 (文字は当会に於て活字で統一するため)
 - ⑥ 紙は白色を使用する。
表は折込みにするような大型のものは避ける事。
- (7) 脚注は本文の最後にまとめて列記する事。
- (8) 章、節、項等の細節の番号はポイントシステムに依る事。(例—第 1 章第 5 節第項を 1・5・3... とする)
- (9) 文章中には句点 (,)、終止点 (.) を付け、いずれの場合も原稿用紙ひとこまを使う。又英文は大文字はひとこま、小文字は 2 字でひとこまとする。
- (10) 数字については言葉になつてゐるもの又は用語、名称として使用されているものは漢字を使用し、数を表はすものは算用数字 (1こま2字) を使用する事。
- (11) 数字は特に単位 (の (,)、(。)) の区分を明瞭に記する事。但し年号の場合はこの規定に依らない。