比容積分析によるアルミニウム合金の 時効に関する実験的研究*

森 永 卓 一** 財 満 鎮 雄***

An experimental study on the aging of aluminium alloy by
means of specific volume analysis. (UDC 621.785.784:669.715)

MORINAGA Takuichi, Dr. Eng.** ZAIMA Shigeo***

This paper deals with the experimental study on the aging of eight sorts of Al-alloy, e. g. 2S, 3S, 52S, 75S, Al-Cu-Sn alloy and so on, by means of specific volume analysis. The specimen of the standard dimension $10 \times 10 \times 20$ mm, is finished with a 04 emery paper as in the case of preparing the specimen for microscopy, polished with chromium oxide, and then its specific volume (significant figures: five figures) is measured by means of a precision chemical balance. After being kept in 500°C for 30 minutes, the specimens are quenched in water and temper aged for a long time at the prescribed temperature (seven degrees of $20, 80, 120, 150, 180, 200$ and 220°C tempering). Then the changes of specific volume are pursued. Furthermore, some interesting results in the change of specific volume were obtained when the quenched specimens were aged in rising temperature.

We add that this research owes its expence to the Grant-in-aid of the Scholarship of the Institute of Light Metal Foundation.

(Received July 22, 1957)

1. 緒 言

アルミニウム合金の時効現象の解析には、従来、カタサ曲線による方法が採用されているが、これのみでは不明確な点も多く、正確に知るためにはX線測定、連続比熱測定などのやや複雑な方法によらなければならない。またカタサ曲線では時効による変化がないと考えられていた2SでもX線測定や、ここに述べる比容積分析法によつて明瞭な変化が認められた。

比容積変化を測定すれば極めて簡単にかつ正確に材料の内部変化を分析することが出来るので¹⁾、工業的に時効現象を解析する手段としてカタサ測定などと併用すれば、それ等のみでは不明の点の解明に役立つと思われる。比容積分析の再現性および信頼性については前報で詳細にのべた処である¹⁾が、とくにアルミニウム合金の時効の場合、2Sおよび17Sの常温時効についてX線で求めたミクロ的な容積の増減と比容積分析により求めたマクロ的な容積の増減と非常によく一致し、また2Sについ

* 本報告は一部軽金属研究会第12回春期大会講演会(32-6-6)にて講演した。

** 東京工業大学教授(金属工学教室)工博、Prof. Tokyo Institute of Technology. Dr. Eng.

*** 山梨大学工学部助教授(機械工学科)、Assist. Prof. Yamanashi University.

Table 1 Chemical compositions of the specimens.

	Chemical composition (%)								
	Cu	Mn	Mg	Fe	Si	Zn	Sn	Cr	Al
99.99%Al									99.996
2S	0.11	0.02	tr.	0.69	0.38	0.01			98.97
3S	tr.	0.95		0.22	0.25				bal.
17S	3.56	0.78	0.30	0.37	0.32				bal.
52S	0.10	0.10	2.50	0.21	0.24	0.10		0.25	bal.
75S	1.38	0.10	2.25	0.65	0.30	5.25		0.12	bal.
Al-Cu alloy	3.17			0.08	0.05				bal.
Al-Cu-Sn alloy	0.40						0.11		bal.

て線測定よりえた格子常数より換算した容積と精密化学天秤による測定値とよく一致した事実などより、十分信頼できるものと考ええる。

従来も比重変化を時効現象の追求に利用されたことはあった。例えば本多・小久保氏などはジュラルミンの時効硬化中の変化を求められた²⁾が、測定法自身があまりにも簡単のためかその後あまり関心はもたれていなかった。著者等は比重変化で考察するより容積の増減が理解しやすいので、容積変化で現象を追求した。

ここに2Sの外3S・17S・52S・75SおよびAl-Cu合金・Al-Cu-Sn合金などの各種の時効性アルミニウム合金を試料として、時効現象を比容積分析によつて実験的研究を行なつた結果について報告する。

2. 試料および測定方法

測定に用いた試料は Table 1 に示す8種のアルミニウムおよびその合金である。さきに報告したと同要領で、10×10×20mmを標準寸法とし、顕微鏡試料を作製する要領で04までエメリー仕上げした後、酸化クロムで研磨した試料を精密天秤を

用いて比容積を測定した(有効数字5桁)。この際試料をつるには婦人の毛髪(0.0018g程度)を用い水中でも水をはじき吸湿による影響を少なくするようにした。

500°C30min保持した後水焼入したものを昇温時効した場合と恒温槽中で長時間に亘る焼戻し時効(焼戻し時効を20°・80°120°・150°・180°・200°および220°Cの7種にとつた)を行ない、それぞれの場合の比容積の変化を求めた。

3. 昇温時効

前記8種のアルミニウム合金について昇温時効を行なつた結果を示せば次のようになる。すなわち、99.996%アルミニウムについては Fig. 1 (これは基礎実験のないしは予備実験的な意味をもつてで行なつた。)2Sについては Fig. 2, 3Sについては Fig. 3, Al-Cu合金について

Fig. 1 Relation between specific volume and tempering temperature in the case of 99.996% aluminium.

Fig. 2 Relation between specific volume and tempering temperature in the case of 2S.

Fig. 3 Relation between specific volume and tempering temperature in the case of 3S.

Fig. 4 Relation between specific volume and tempering temperature in the case of Al-Cu alloy.

Fig. 5 Relation between specific volume and tempering temperature in the case of Al-Cu-Sn alloy.

Fig. 6 Relation between specific volume and tempering temperature in the case of 17S.

は **Fig. 4**, Al-Cu-Sn 合金については **Fig. 5**, 17S については **Fig. 6**, 52S については **Fig. 7**, 75S については **Fig. 8** に示す。図はそれぞれ3個の試料の測定値を示している。

水焼入したものを昇温時効すれば一旦 v は上昇し、180°C 近傍で低下しはじめ、いずれも焼入時の値かあるいはそれ以下の値の極小値をとった後、再び220°C 附近より上昇し300°C 附近で最大値をとり、その後わずかに減少する傾向にある。初めの増加が焼入ヒズミの影響によるものかどうかをしらべるため、3~4の合金について

500°C 30min 保持より 80°C の温水に3 sec 間焼入れ保持した後³⁾、20°C の水に冷却した結果を **Fig. 1, 2, 5, 6**中に×印(点線)で示すが、20°C 焼入れのものより多少 v は大きい目になるが、変化の傾向に大差はない。この変化は焼入ひずみの緩和によるものではなく、析出のような組織の内部変化によるものであることがわかり、また極小値をとる温度(180~200°C 附近)が復元温度に相当することは Al-Cu 合金で確かめられたところである。

また Al-Cu-Sn 合金について昇温時効の場合、連続比熱測定よりえられた発熱吸熱変化⁵⁾が同一材料の v 変化曲線(**Fig. 5**)の傾向と全く一致することよりも、昇温時効で示された変化曲線は内部変化に対応した物理的意味を有することがわかる。

4. 定温時効

上記試料を 500°C、30min 保持した後 20°C に水焼入したものを所定の温度に定温時効せしめた。99.996% アルミニウムについては **Fig. 9, 2S** については **Fig. 10, 3S** については **Fig. 11**, Al-Cu 合金については **Fig. 12**, Al-Cu-Sn 合金については **Fig. 13**, 17S については **Fig. 14**, 52S については **Fig. 15**, そして 75S については **Fig. 16** に示す。

これらを見れば 99.96% アルミニウムの場合ほとんど時効による変化が見られないのは当然であるが、2S においては時効に類似した変化が見られる。2S はカタサ曲線だけでは時効による変化はないと考えられていたものであるが、前述のように X 線分析の結果あるいはハーバート振子の減衰性の測定結果⁶⁾からも明瞭な時効変化が認められることより、2S の v 変化は一応の説明がつくと思われる。また、Hardy その他多くの研究者によって十分に特性のわかった Al-Cu 合金について考えても、150~180°C の時効温度での時効中カタサが急増する時

Fig. 7 Relation between specific volume and tempering temperature in the case of 52 S.

Fig. 8 Relation between specific and tempering temperature in the case of 75 S.

間と曲線の急増時間とはほぼ一致することから、中間相の析出による変化と v は密接な関係にあることが想像される。時効温度の上昇とともに析出は早められ、200°, 220°C時効では5~6 hで v の急増は終了してその後は小さな変動が認められるだけである。したがってそれ以前の焼入直後よりごく初期における v の変動は、17Sにおいても2Sと同様にX線的にも初期に変動することが証明されるが¹⁾ 前述の原因とは別な根拠をもち、たとえばG. P. Zoneの生成のような原因によるものとして、今後の検討を必要とするところであると思われる。

さらに興味あることは、時効温度の上昇とともに2S・3S・Al-Cu-Sn合金などはいずれも v の増加の度合が甚だしくなるのに対して、52Sとくに75Sにおいては図に見るように時効温度の上昇とともに v は次第に減少することである。従来から、75Sの時効現象は他のジュラルミン系の時効現象とその様相を異にしていることは知られているところである²⁾ が、とくに変化においてもこのように大いに異った挙動をとっている。Table 1よ

り52S・75Sが他のものと大いに異なるところはMg-ZnおよびCrが成分として大きな%を占めていることである。高温で熱膨脹係数の小さいというLo-exがMgを生成成分の一つとしてしていることを考えれば、あるいはMgが v の減少に大きな役割を果たすことも想像されるが、この原因を解明することは今後の興味ある題目として追求する必要があると思う。

5. 総 括

以上要約すれば、各種時効性アルミニウム合金の時効現象の追求に比容積分析を応用した結果を紹介したが、

(1) 比容積分析は特殊な装置・方法を必要とせず、精密化学天秤を用いるのみで、正確かつ簡単に時効による内部変化を知ることが出来る。

(2) 昇温時効による結果は連続比熱測定その他の結果とよく一致した傾向を示し、

(3) 定温時効による結果はX線分析による厳密な分析あるいはHardyその他の従来の研究

結果と一致した結果をうることから、

(4) 時効追求の有力な工業的分析法として応用性を強調したい。

(5) また52S・75Sの定温時効の際の v 変化は(とくに時効温度が上昇した際)2S・3S・17S等の時効現象における v 変化と甚だしく異なることがわかった。

なお本研究は一部財団法人軽金属奨学会より研究資金を受けて行なつたものである。ここに同会の御好意に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 森永、財満; 材料試験 **6**, 44 (1957) 303.
- 2) 本多、小久保; 金属の研究 **7** (1930), 343. および小久保; 金属の研究 **8** (1931), 289.
- 3) 森永、中西; 金属学会誌 **13** (1949), 6.
- 4) 森永、財満、高橋; 金属学会昭和32年春期大会講演会 (32-4-3) にて講演.
- 5) 森永、山田、高橋; 金属学会誌 **18** (1954), 350.
- 6) 森永、財満; 軽金属研究会第12回春期講演大会 (32-6-6) にて講演.
- 7) H. K. Hardy, T. J. Heal; Report on Precipitation (Progress in Metal Physics, **6** (1954), 195.
- 8) たとえば金属学会編; 非鉄合金(II) (新制金属講座材料編) (1955), p. 138など.

Fig. 9 Relation between specific volume and aging time in the case of 99.996% aluminium.

Fig. 10 Relation between specific volume and aging time in the case of 2S.

Fig. 11 Relation between specific volume and aging time in the case of 3S.

Fig. 12 Relation between specific volume and aging time in the case of Al-Cu alloy

Fig. 13 Relation between specific volume and aging time in the case of Al-Cu-Sn alloy.

Fig. 14 Relation between specific volume and aging time in the case of 17S.

Fig. 15 Relation between specific volume and aging time in the case of 52S.

Fig. 16 Relation between specific volume and aging time in the case of 75S