アルミニウムおよびその合金におよぼす ジルコニウムの効果 (第5報)

ジルコニウムによるアルミニウムの再結晶温度上昇効果
におよぼす不純物 **Mn, Fe, Cu** の影響

山 田 始*

Effect of zirconium on aluminium and its alloy (5 th Report)
(UDC 669. 715 : 296)

Effect of Mn, Fe and Cu on the recrystallization characteristics of Al-Zr alloys

YAMADA Hajime*

In the previous report, it was stated that Si and Mg as impurities in Al-Zr alloy give some influence to the effect of Zr of increasing the recrystallization temperature of aluminium.

In this report, the same influence is discussed about Mn, Fe and Cu.

1. Mn: Mn prevents the effect of Zr on the recrystallization temperature of aluminium. Through X-ray examination, it was found out that the reason why Mn prevents the above-mentioned effect of Zr is that Mn contained in Al-Zr alloy makes an intermetallic compound Mn_2Zr .

2. Fe: Like Mg, Fe does not prevent much the effect of Zr. Since it can not be observed through X-ray examination that such small amount of Fe as an impurity in Al-Zr alloy makes any intermetallic compound, it is considered the harm by Fe is negligible. But, when Fe is added to the alloy, it decreases the solubility of Zr into aluminium and increases the precipitation at the time of solidification. It is considered, therefore, Fe itself has a nature of preventing such effect of Zr as mentioned above.

3. Cu also prevents the effect of Zr, because, it is considered, it makes an intermetallic compound $Cu-Zr_2$ in Al-Zr alloy.

(Received Feb. 6, 1961)

1. 緒 言

前報^{1) 2)}の結果、ジルコニウムによるアルミニウムの再結晶温度上昇の機構は焼なましにより析出する微細な $ZrAl_3$ によつてアルミニウムの再結晶の進行が著しく遅滞されるためと考えられた。しかし、凝固時にすでに、 $ZrAl_3$ が析出している場合にはジルコニウムによる再結晶温度上昇の効果は劣ることが明らかとなつた。

また、ジルコニウムの効果におよぼすアルミニウム中の不純物Siの影響はジルコニウムの効果を著しく減少するが、この原因は Al-Zr 合金中の Si はジルコニウムと結合して Zr_5Si_3 なる金属間化合物を形成する。これに対して Mg の影響は比較的少ないが、この原因は Al-Zr 合金中の Mg はジルコニウムと直接化合物を形成しないのでジルコニウムを消費しないためと考えられた。しかし Mg の量が増加するにしたがい、ジルコニウムのアルミニウム中への固溶限は減少するので、ジルコニウムの凝

固時の析出は増加し、このためジルコニウムの効果を減少するものと考えられる。

本報においては、さらにアルミニウム中の不純物 **Mn, Fe, Cu** のジルコニウムの効果におよぼす影響およびその機構について調べたので、この結果について報告する。

2. 試料の作製および実験方法

試料は99.99%高純度アルミニウムを用いた Al-Zr 合金に、不純物元素として **Mn, Fe, Cu** をそれぞれ0.3%および1%を目標に単独に添加した。

試料の作製は前報^{1) 2)}の場合と同様、 $10 \times 30 \times 60$ mm の寸法の金型に急冷凝固し、次にこれを5 mmまで面削りした後、鑄塊の一部はそのまま圧延、他の一部は500°C、10hr加熱後炉冷の析出行理を行ない、両試料とも中間なましは行なわないで圧延率90%の0.5 mm板に仕上げた。

* 岐阜県立岐阜工業高等学校 Gifu High School of Technology.

X線回折には板状の試料および析出処理した鋳塊を酸性ソーダ溶液に溶解した沈澱残渣を乾燥して用いた。X線回折の試験条件は対陰極には Cu を用い、30kV, 15mAで行なった。

また、軟化曲線測定の際の試料の焼なましは予め所定

Fig. 1 Effect of Mn on the annealing curve of Al-0.50% Zr alloy.

温度にした炉中へ試料を装入、30min の焼なましを行なった後、常温または100° C 附近まで炉冷した。

3. 実験 結果

3.1 ジルコニウムの再結晶温度上昇効果におよぼす Mn の影響

Fig. 1 は Al-0.50% Zr 合金に不純物として 0.23%, 1.41%Mn を添加した場合の Al-Zr 合金の再結晶軟化におよぼす Mn の影響を示す。図の軟化曲線において明らかのように、Mn はジルコニウムの再結晶温度上昇の効果を減少する。さらに析出処理によつて Mn の害は増加するが Si はどほど著しくない。

Photo. 1はこの場合の急冷凝固および析出処理を行なった鋳塊の顕微鏡組織を示す。析出処理によつてかなりの析出が認められる。また格子常数においても Table 1 に示すような減少が見られ、したがつて析出処理によつてかなりの析出を生ずることが推察される。

ジルコニウムと Mn の 2 元系においては Mn_2Zr なる金属間化合物の生成が認められている。³⁾ Fig. 2 (A) は

Table 1 Variation of lattice constant of Al-0.50%Zr-1.41% Mn alloy.

Structure	(111)	(200)	(220)	(311)	(422)	(420)	Mean Å
Rapid-cooled solidifi.	4.0496	4.0516	4.0500	4.0493	4.0506	4.0511	4.0504
Precipi.	4.0484	4.0506	4.0500	4.0480	4.0506	4.0497	4.0496

Zr 0.50% Mn 0.23% Zr 0.50% Mn 1.41% (×360)

Photo. 1 Effect of Mn on the casting structure of Al-Zr alloy.
Above : Rapid-cooled solidification, Under : Precipitation.

Al-0.50% Zr 合金に 1.4% Mn を添加した場合の板材試料, (B)は酸性ソーダ溶液に溶解した残査についてのX線分析の結果を示す。いずれも Mn_2Zr の生成が認められる。この結果 Al-Zr 合金中の Mn はジルコニウムと結合して Mn_2Zr なる金属間化合物を形成し、このためジルコニウムの効果を減少するものと考えられる。

3.2 ジルコニウムの効果によぼす Fe の影響

Fig. 3 は Al-0.50% Zr 合金の軟化曲線におよぼす Fe の影響を示す。図において明らかなように Fe もジルコニウムの再結晶温度上昇の効果を減少する。しかしその程度は比較的少なくまた析出処理による減少もごくわずかである。

Photo. 2 は Al-Zr 合金に Fe を添加した場合の急冷凝固および析出処理した鋳塊の顕微鏡組織を示す。また, **Table 2** は析出処理による格子常数の変化を示す。顕微鏡写真に見られるごとく Fe の添加によつて Al-Zr 合金の凝固時の析出は増加する。また析出処理によつても多少の析出が認められるようであるが格子常数の測定の結

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of Al-0.5% Zr-1.4% Mn alloy.

果その析出は、あまり著しいものではないと思われる。

ジルコニウムと Fe との 2 元系においては Fe_2Zr なる金属間化合物の生成が認められている。³⁾ **Fig. 4** (A) は Al-0.5% Zr 合金に 1.25% Fe を添加した場合の板材試料, (B)は酸性ソーダ溶液に溶解した残査についてのX線分析の結果を示すが, ZrAl_3 , Al_3Fe の回折線に対して, Fe_2Zr の回折線は特に認められない。したがつて, Al-Zr 合金中の不純物程度の Fe は前報²⁾の Mg と同様ジル

Fig. 3 Effect of Fe on the annealing curve of Al-0.50% Zr alloy.

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of Al-0.5% Zr-1.25% Fe alloy.

Table 2 Variation of lattice constant of Al-0.50%Zr-1.25% Fe alloy.

Structure	(111)	(200)	(220)	(311)	(422)	(423)	Mean A
Rapid-cooled solidifi.	4.0563	4.0582	4.0548	4.0549	4.0525	4.0559	4.0554
Precipi.	4.0563	4.0582	4.0548	4.0542	4.0530	4.0563	4.0555

コニウムと直接化合物を作らず Al_3Fe となるため、ジルコニウムの効果を減少することが比較的少ないものと思われる。しかし Fe の存在はジルコニウムのアルミニウム中への固溶限を減少するので、凝固時の ZrAl_3 の析出が増加し、このためジルコニウムの効果を減少するものと考えられる。また Fe は Mg に比しアルミニウム中への固溶限はきわめて少ないので、 Mg よりも少量の Fe で凝固時の ZrAl_3 の析出は増加し、このため Mg の添加量が少ないときのような析出処理による再結晶温度上昇の効果²⁾も Fe には現われないものと思われる。

Fig. 5 Effect of Cu on the annealing curve of Al-0.50% Zr alloy.

3.3 ジルコニウムの効果におよぼす Cu の影響

Fig. 5 は Al-0.5% Zr 合金の軟化曲線におよぼす Cu の影響を示す。Cu はジルコニウムの効果を減少し、さらに析出処理によつてその害は増加する。しかし軟化曲線より Cu の害は Mn よりは少ないようである。

Photo. 3 は Cu 添加の場合の急冷凝固および析出処

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of Al-0.5% Zr 1.25% Cu alloy.

Photo. 2 Effect of Fe on the casting structure Al-Zr alloy.
Above : Rapid-cooled solidification, Under : Precipitation.

Photo. 3 Effect of Cu on the casting structure Al-Zr alloy.
Above : Rapid-cooled solidification, Under : Precipitation.

Table 3 Variation of lattice constant of Al-0.50%, Zr-1.25% Cu alloy.

Structure	(111)	(200)	(220)	(311)	(422)	(420)	Mean Å
Rapid-cooled solidifi.	4.0587	4.0550	4.0542	4.0533	4.0538	4.0546	4.0549
Precipi.	4.0563	4.0540	4.0542	4.0533	4.0523	4.0497	4.0533

理した鋳塊の顕微鏡組織を示すが、析出処理による析出が認められ、また析出処理による格子常数の変化においても **Table 3** に示すような減少が見られ、かなりの析出を生ずることが推察される。

ジルコニウムと Cu との 2 元系においては CuZr_2 をはじめ幾種類かの化合物の生成が認められている。³⁾ **Fig. 6** (A) は Al-0.50%Zr 合金に 1.25%Cu 添加の場合の板材試料、(B) は酸性ソーダ溶液に溶解した残査についての X 線分析の結果を示すが CuZr_2 の形成が認められる。この結果、Al-Zr 合金中の Cu はジルコニウムと結合して CuZr_2 なる化合物を形成するためジルコニウムの効果を減少するものと考察される。

4. 総 括

以上、ジルコニウムによるアルミニウムの再結晶温度上昇効果におよぼすアルミニウム中の不純物 Si²⁾, Fe, Cu, Mg²⁾ および Mn の影響はいずれもジルコニウムの効果を減少する。しかし Mg, Fe は比較的その影響が少

なく、また析出処理による影響も少ない。特に Mg はその量が少ない場合には析出処理によるジルコニウムの再結晶温度上昇の効果も認められた。²⁾ これに対して Si, Mn によるジルコニウムの効果の減少は著しく、したがってジルコニウムによるアルミニウムの再結晶温度上昇に対しては Si, Mn をできるだけ低く制限することが必要である。

次にアルミニウム中の不純物 Fe, Cu および Mn の影響について総括すると

(1) Fe はジルコニウムの再結晶温度上昇効果を減少するがその影響は比較的少ない。この原因は Al-Zr 合金中の不純物程度の Fe はジルコニウムと直接化合物を形成しないため比較的その影響が少ないものと考えられる。しかし Fe によつてジルコニウムのアルミニウム中への固溶限は減少するので、凝固時の ZrAl_3 の析出は増加するためジルコニウムの効果を減少するものと思われる。

(2) Cu はジルコニウムの効果を減少するが、その機構

については、Al-Zr 合金中の Cu はジルコニウムと結合して CuZr_2 なる金属間化合物を形成するためジルコニウムの効果を減少するものと考察される。

- (3) Mn はかなりジルコニウムの効果を減少するが、その機構は Al-Zr 合金中の Mn はジルコニウムと結合して、 Mn_2Zr なる金属間化合物を形成するためジルコニウムの効果を減少するものと考察される。

終りに臨み御懇篤なる御指導を賜わった名古屋大学教授久恒中陽先生に対し深甚なる感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 山田：本誌**43** (1960), 39.
- 2) 同：本誌**44** (1960), 16.
- 3) Max Hansen：Constitution of Binary alloys
- 4) 市川：本誌, No. **44** (1960), 47.
- 5) 同：金属学会誌, **23** (1959), 612.
- 6) 三島：本誌, **19** (1956), 17.
- 7) 柳沢：本誌, **20** (1956), 68.

海 外 文 献 紹 介 (5)

ALUMINUM AND ITS ALLOYS

(9) 鋳 造

- * Classification of contractors' standards for the procurement of Bureau of Aeronautics aluminum and magnesium castings. U. S. Naval Ordnance Lab. 1956. 26p.
- * Study of technique for refinement of cast structures in aluminum. Final report. Massachusetts Institute of Technology. N.d. 126p.
- * Tensile bar shell mold for light alloys. U.S. Frankford Aroenal. Pitman-Dunn Lab. 1956. 25p.
- * Study of technique for refinement of cast structures in aluminum. Final report. Massachusetts Institute of Technology. 1955. 83p.
- * Magnetostriction cavitation study of pitting in cast aluminum Packard Diesel engine blocks. U.S. Naval Engineering Experiment Station. 1956. 24p.

(10) コーティング, メツキ

- * Exposure tests of galvanized-steel-stitched aluminum alloys. U.S. NACA. 1951. 14p. (NACA TN 2299).
- * Fairing compositions for aircraft surfaces. (Fairing compositions which adhered satisfactorily to aluminum alloy with vinyl acetate resin). U.S. NACA. 1949. 42p. (NACA TN 958)
- * Patent applications relating to a process for producing protective layers preventing corrosion on aluminum and on aluminum alloys, by means of electrolytic oxidation. I.G. Farbenindustrie A.G. Bitterfeld. 1943. 13p.
- * Study of hard coating for aluminum alloys. Cornell Aeronautical Lab. 1953. 121p.
- * Porcelain enamel in the building industry, Nov 12, 13, 1953, sponsored by the Building Research Advi-

sory board and the Porcelain Enamel Institute. (Porcelain enameled aluminum, etc.) National Research Council. 1954. 186p.

- * Hard chromium plating of aluminum. (Translated from Metall, vol.6 no.17/18, p.504-509). 1955. 26p.
- * Preliminary tests of aluminum specimens with birefringent coating permanently deformed by impact. Brown University. 1955. 11p.
- * Aluminum coatings on stainless steel. U.S. Naval Research Lab. 1956. 41p.

(11) 円柱, シリンダー

- * Some preliminary information of buckling and ultimate strength of unstiffened compression skin obtained through bending and compression tests on rectangular cross section aluminum tubes. Flygtekniska Försöksanstalten. 1949. 25p. (FFA 27).
- * Torsion tests of aluminum-alloy stiffened circular cylinders. U.S. NACA. 1952. 38p. (NACA TN 2821)
- * Investigation of compressive-creep properties of aluminum columns at elevated temperatures. Part III: Comparisons with other metals. Battelle Memorial Institute. 1955. 68p.
- * Investigation of the creep lifetime of 75S-T6 aluminum-alloy columns. U.S. NACA. 1954. 28p. (NACA TN 3204)
- * Investigation of compressive-creep properties of aluminum columns at elevated temperatures. Part II. Stability problems. Battelle Memorial Institute. 1954. 83p.
- * Investigation of compressive-creep properties of aluminum columns at elevated temperatures. Part IV: Additional studies. Battelle Memorial Institute. 1956. 50p.