Al-Zr 合金の再結晶におよぼすけい素、鉄および錫添加の影響

荒 木 喬*

Effects of Si, Fe and Sn on the recrystallization of Al-Zr alloys
(UDC 669. 715'296—12: 548. 53)

ARAKI Takashi

The effects of Si, Fe and Sn on recrystallization of Al-Zr alloys were studied and the following results were obtained.

(1) The recrystallization temperature of Al-Zr alloys was higher with smaller degrees of cold reduction. In addition, pre-heat treatment at 350°C for Al-Zr alloy containing only 0.03% of Si was needed for a longer period than that containing less than 0.02% of Si in order to raise the recrystallization temperature.

(2) The recrystallization temperature of Al-Zr alloys was not lowered by the addition of Fe as far as a small sized permanent mold was used as in the present experiments for casting.

(3) The recrystallization temperature of Al-Zr alloy containing single Si was not so much raised by pre-heat treatment. However, that of the alloy containing both of Si and Fe was distinctly raised.

(4) The period of pre-heat treatment for retarding the recrystallization of Al-Zr alloys was much reduced by the addition of Sn.

(Received July. 17, 1969)

1. 緒 言

Al-Zr 合金の再結晶におよぼすけい素添加の影響としては前報¹⁾に報告したように、けい素はジルコニウムと Zr_5Si_3 という化合物をつくって時効硬化するので再結晶の阻止に有力な機能を発揮する $ZrAl_3$ の生成は遅くなり、見掛上の焼なまし軟化曲線のかたさは主として Zr_5Si_3 の析出によることが明らかになった。したがって再結晶阻止の機能はけい素の添加によつて多少低下するが、一方 Al-Zr 合金の熱処理による導電率のすみやかな回復に果すけい素の役割は見逃すことができない。

この報告ではまず Al-Zr 合金の再結晶におよぼす加工度の影響をしらべた。つぎに Al-Zr 合金の再結晶におよぼす鉄単独および鉄とけい素との複合添加の影響をしらべた。いずれの場合にも冷間圧延して後、あらかじめ 350°C で熱処理を行なつた試料は圧延のままの試料にくらべてより高温まで軟化しない特徴を示す。したがって再結晶の阻止に不可欠である $ZrAl_3$ を予備的な熱処理によつて析出させる場合に余分の原子空孔を導入した場合の影響をしらべる目的で錫を添加した合金の再結晶についてもしらべた。

2. 実験方法

99.99%以上の高純度アルミニウムに Al-4%Zr, Al-10%Fe の各母合金、シラン還元法による高純度けい素および粒状錫を添加して合金を調整した。それぞれ約 100 g の溶湯は 800°C から鋼製の鋳型 (8×40×80mm) に鋳造した。

合金の分析値を **Table 1** に示す。鋳塊は80%冷間圧延して焼なまし軟化曲線 (各温度に 30 min 保持) を求めた。焼なまし軟化特性を改善する前処理は 350°C以下の種々の温度で時間を変えて行なつた。再結晶過程はかたさ、光学顕微鏡およびX線のラウエ背面反射法によつてしらべた。

Table 1 Chemical composition of Al-Zr alloys.

Specimen	Composition (wt%)			
	Zr	Si	Fe	Sn
1	0.33	0.02>	0.03>	—
2	0.33	0.20	0.03>	—
3	0.32	0.03	0.03>	—
4	0.28	0.03	0.31	—
5	0.33	0.19	0.20	—
6	0.27	0.02>	0.03>	0.057
7	0.33	0.25	0.03>	0.037

* 本報は軽金属学会第35回秋期大会 (43-11) にて発表した。

** 科学技術庁金属材料技術研究所 (東京, 目黒区) National Research Institute for Metals (Meguro, Tokyo)

3. 実験結果

3.1 Al-Zr 合金の再結晶におよぼす加工度の影響

Fig. 1 は Al-0.32%Zr 合金 (Table 1 の No. 3) の再結晶におよぼす加工度の影響を示したものである。冷間圧延のままの試料では、低加工度 (20%と40%) のものは軟化が緩慢であり、20%の加工度のものの急激な軟化温度は他のものより約50℃高くなる。350℃で1 hrの前処理を行なった試料は80%の加工を加えた場合に 500℃ではじめて軟化するが、20%の加工を加えた場合には 550℃でも軟化していない。

Photo. 1 に Al-0.32%Zr 合金を 20% 加工した場合の顕微鏡組織とX線回折写真を示す。冷間圧延したままでは低加工度のために鑄塊に固有の樹枝状組織が認められる。20%圧延材を 500℃に加熱すれば再結晶粒も一部は認められるが、副結晶境界を残した未再結晶領域も認められる。20%圧延材に 350℃, 1 hr の前処理を行なったものは、これを 550℃に加熱しても直線的な再結晶粒界ができてはいるが、その中では析出物に対応するピットにその成長をとめられた副結晶粒が認められる。またこの試料のX線回折写真からも再結晶はほとんど開始していないことが明らかである。

Photo. 2 は Al-0.32% Zr 合金を80%加工した場合の顕微鏡組織とX線回折写真を示す。冷間圧延のままでは **Photo. 1** に示したような樹枝状組織はもはや認められない。また 450℃では再結晶はかなり進行している。

Fig. 1 において80%加工したものに 350℃, 1 hr の前処理をした場合には 500℃加熱後のかたさはかなり低下している。しかし **Fig. 2** に示すように同じ合金 (Al-0.32% Zr) に 350℃, 15 hr の前処理を行なえば500℃加熱後

のかたさは低下していない。この 350℃, 15hr の前処理をした後、500℃および550℃に加熱した場合の顕微鏡組織とX線回折写真を **Photo. 2** の下部に示す。500℃では再結晶がそれほど進行していないことはリングの分裂の具合からも明らかである。

Photo. 1 Microstructures and X-ray diffraction photograph of Al-0.32%Zr alloy cold rolled by 20%.

(a) as cold rolled $\times 200$ (b) 450°C, 30min.
(c) 500°C, 30min (d) 350°C, 1hr, 550°C, 30min

Fig. 1 Effects of cold reduction upon recrystallization characteristics of Al-0.32%Zr alloy.

Fig. 2 Effects of pre-annealing upon recrystallization characteristics of Al-Zr and Al-Zr-Fe alloys.

今回の Al-0.32% Zr 合金 (Table 1 の No. 3) がわずかなけい素 (0.03%) を含んだために 500°C 加熱後のかたさを維持するためには 350°C, 15hr の前処理を必要としたのに対し, 以前の報告¹⁾ ではけい素を含まないようにした Al-Zr 合金 (Table 1 の No. 1) は 350°C, 1hr の前処理で十分であった。(Fig. 5 右) このようにけい素は地金からたまたま入ってくるようなわずかな量であつても Al-Zr 合金の再結晶挙動を変化した。

3.2 Al-Zr 合金の再結晶におよぼす鉄添加の影響

鉄を添加した Al-0.28% Zr-0.31% Fe 合金 (Table 1 の No. 4) の再結晶挙動を鉄を添加しない Al-0.32% Zr 合金 (Table 1 の No. 3) のそれと比較検討した。両合金の焼なまし軟化曲線を Fig. 2 に示す。両合金の軟化傾向は全く同じである。

Photo. 3 に Al-Zr-Si 合金 (Table 1 の No. 7) および Al-Zr-Fe 合金 (Table 1 の No. 4) の顕微鏡組織と X 線回折写真を示す。けい素を含む合金では 350°C, 24hr の前処理を行なえば焼なまし軟化を遅らせることはできる

が, 再結晶そのものは前処理を行なわないものよりもかえって進行していることを X 線回折写真から知ることができる。これに対し鉄を含む Al-Zr 合金は Photo. 3 の右に示すように 350°C, 15 hr の前処理によつて再結晶の開始はあつても, その成長は阻止されており, その再結晶過程は Photo. 2 に示す Al-0.32% Zr 合金の X 線回折写真と同等である。このように鉄は Al-Zr 合金の再結晶特性を害することはない。

ここに示した Al-Zr-Si 合金は錫を含むために錫の影響を考慮しなければならないが, 同じように錫を含む Al-Zr 合金 (Photo. 5) と比較して見ると, 前処理による再結晶の阻止に対してけい素の添加が有効でないことは理解できる。

3.3 Al-Zr 合金の再結晶におよぼす鉄とけい素複合添加の影響

鉄とけい素を複合添加した Al-0.33% Zr-0.20% Fe-0.19% Si 合金 (Table 1 の No. 5) の再結晶挙動を Al-0.33% Zr-0.20% Si 合金 (Table 1 の No. 2) のそれと比

Photo. 2 Microstructures and X-ray diffractions photographs of Al-0.32%Zr alloy cold rolled by 80%

(a) as cold rolled, (b) 450°C, 30 min, (c) 500°C 30 min, (d) 350°C, 15hr-500°C, 30 min, (e) 350°C, 15hr 550°C, 30 min.

較検討した。両合金の焼なまし軟化曲線を **Fig. 3** に示す。両合金の軟化傾向は同じであり、冷間圧延のままの材料が 450°C でもかたいのはけい素を含む合金に固有のものと考えることができる。

Photo. 4 に Al-0.33%Zr-0.20%Fe-0.19%Si 合金の顕微鏡組織と X 線回折写真を示す。焼なまし軟化曲線からは鉄とけい素を複合添加した合金はけい素を添加した合金と同じ軟化傾向であつたが、顕微鏡組織と X 線回折写

Fig. 3 Effects of pre-annealing upon recrystallization characteristics of Al-Zr-Si and Al-Zr-Si-Fe alloys.

真からはむしろ鉄を単独に添加した Al-Zr 合金と同じような傾向を示す。すなわち 350°C, 24 hr の前処理によつて 500°C 加熱後の組織が再結晶を開始してはいても、その成長が阻止されていることは明らかであり、けい素が添加されていることによつて再結晶が特に進行しているようには思われない。

すなわち鉄とけい素を複合添加した場合、けい素は Zr_5Si_3 による時効硬化¹⁾ によつて焼なまし軟化曲線に 1 つの特徴をもたらし、鉄は再結晶粒の成長を阻止している。

Al-Zr 合金に鉄とけい素を複合添加した場合の時効硬化曲線を **Fig. 4** に示す。

3.4 Al-Zr 合金の再結晶におよぼす錫添加の影響

アルミニウム中の錫はインジウム、カドミウムなどと共に原子空孔との結合エネルギーが高いことで知られている²⁾。したがつて Al-Cu 合金にこれを微量 (<0.1%) 添加した場合に室温におけるゾーンの生成はむしろ遅くなり、人工時効温度における中間相の生成が早くなることは H. K. Hardy³⁾, J. M. Silcock⁴⁾ により報告されている。

Al-Zr 合金に錫を添加することによつて $ZrAl_3$, Zr_5Si_3 の生成が促進されるかどうかをしらべるために **Table 1** の No. 6, No. 7 に示すような合金を溶製した。

Fig. 5 に Al-Zr 合金 (**Table 1** の No. 1) および Al-Zr-Sn 合金 (**Table 1** の No. 6) の再結晶挙動を示す。両合金とも冷間圧延のままおよび 350°C, 1 hr の前処理を

Photo. 3 Microstructures and X-ray diffraction photographs of Al-Zr-Si and Al-Zr-Fe alloys

行なった場合の焼なまし軟化曲線は同様で、前処理によって再結晶軟化は 500°C まで阻止されている。しかし Al-Zr-Sn 合金の方は 300°C, 1 hr でも同じ効果がえられる。すなわち再結晶を阻止するための前処理による $ZrAl_3$ の生成は錫を添加した合金では 300°C, 1 hr (または 350°C ならば 1/10 hr) でもよいことになる。

Photo. 5 に Al-Zr-Sn 合金の顕微鏡組織と X 線回折写真を示すが、前処理を行なわない場合には 400°C 加熱でもすでにわずかな再結晶の開始が認められる。しかし 300°C, 1 hr の前処理を行なえば 500°C 加熱ではじめてわずかな再結晶の開始が認められるに過ぎない。

Photo. 5 および **Photo. 3** の錫を含む合金の顕微鏡組織に特に認められる微細な多くの黒点は錫の作用によって生成した析出物ないし析出物に対応したピットと思わ

Photo. 4 Microstructures and X-ray diffraction photographs of Al-0.33%Zr-0.20%Fe-0.19%Si alloy.

Fig. 4 Age-hardening curves at 350°C and 400°C of Al-Zr-Fe and Al-Zr-Fe-Si alloy cold rolled sheets.

れる。

Fig. 6 は Al-Zr-Si 合金 (**Table 1** の No. 2) と Al-Zr-Si-Sn 合金 (**Table 1** の No. 7) の再結晶挙動を示す。冷間圧延のままの試料で錫を添加した合金が 500°C 加熱でもややかたいのは時効硬化が錫の添加によって促進されたものであろう。錫を添加した合金は前処理によって $ZrAl_3$ の有効な析出も期待できると同時に Zr_5Si_3 の析出も促進するものと思われる。前処理を 300°C, 24hr にすれば 500°C 加熱後のかたさは前処理が 350°C, 24hr の場合よりも高くなった。これは Zr_5Si_3 の時効が 300°C では 350°C にくらべて全く緩慢であることが前報¹⁾に確かめられていることから $ZrAl_3$ の有効な析出が優先したもの

Fig. 5 Effects of pre-annealing upon recrystallization characteristics of Al-Zr and Al-Zr-Sn alloys.

Fig. 6 Effects of pre-annealing upon recrystallization characteristics of Al-Zr-Si and Al-Zr-Si-Sn alloys.

であろう。

4. 考 察

(1) Al-Zr 合金の再結晶におよぼす加工度の影響をしらべた研究は少ない。山田⁵⁾の研究では 99.99% のアルミニウムに 0.3% のジルコニウムを添加した合金の再結晶開始温度(光学顕微鏡的に認められる温度)は 80% 圧延した場合に 480°C であり, 90% 圧延した場合に 460°C であった。これに対し地金が 99.7% のアルミニウムの場

合にはそれぞれ 435°C および 425°C であった。

加工度が低下するにつれて加工によつてもたらされるひずみエネルギー, つまり再結晶のための駆動力ともなるエネルギーは低下するから再結晶温度は上昇する。

しかし導電用アルミニウム線は導電率はよいが強さが不足するので強い線引加工を受けることは常識になっている。導電用アルミニウム線では中間焼なましによつて一部に軟化がおこり, 製品の性能にむらが生ずる危険があるともいわれる⁶⁾。このことは Al-Zr 合金に低度の加

as cold rolled

Photo. 5 Microstructures and X-ray diffraction photographs of Al-0.27% Zr-0.057% Sn

400°C, 30min.

450°C, 30min.

500°C, 30 min.

300°C, 1 hr
500°C, 30 min.

Al-0.27%Zr-0.057%Sn

300°C, 1 hr
550°C, 30 min.

工を行なった場合も事情は同じで、見かけの再結晶温度は向上したとしても、不十分な加工度由来する加工むらが原因になって、場所により再結晶の進行が異なる場合には上記の焼なましと同じような危険がないとはいえない。

つぎに Al-Zr 合金に 0.03% というわずかなけい素が入ってくる場合に再結晶阻止に必要な 350°C における前処理の時間が長くなる。これはわずかなけい素がジルコニウムと化合物をつくりそれだけ $ZrAl_3$ の生成を妨げるものとする。

(2) 鑄造温度を考慮しない場合にはけい素の添加は 0.1% をこえると再結晶温度は著しく低下するのに対し、鉄の添加は 0.3% まで比較的高い再結晶温度を示した⁷⁾。アルミニウムの再結晶温度が角ばった粗大な第二相である $FeAl_3$ によつて低下するという報告がある⁸⁾。また山田⁵⁾ は X 線回折による化合物の同定により不純物程度の鉄はジルコニウムと直接化合物をつくらないこと、および鉄はジルコニウムのアルミニウム中への固溶限を減少して凝固時の $ZrAl_3$ 析出を増加し、ジルコニウムの効果を減ずるものと考えている。

これらのことから凝固時に粗大な析出物を生成しないようにするために液相線をこえる適正な鑄造温度を選び急冷すれば Al-Zr 合金の再結晶温度が鉄の添加により低下することはないと考える。

(3) 鉄とけい素を複合添加した Al-Zr 合金ではけい素の影響により再結晶の進行は早くなるのではないかと考えた。しかしこの合金はけい素の添加により Zr_5Si_3 を生成する時効硬化性を持つと同時に、鉄は単に Al-Zr 合金の再結晶し難い特性に害を与えないという消極的な効果だけでなく、前処理によつて再結晶の進行を明らかに遅らせている。これは Al-Zr-Si 合金が時効硬化によつて見かけだけでは焼なまし軟化曲線を高温側に維持しながらも再結晶は活発に進行しているのとは明らかに異なるものである。したがって鉄の添加は鉄を含む化合物の析出となり、このようなものが $ZrAl_3$ の優先析出の場を提供するような意味での貢献も考えられるし、あるいは単に鉄を含む化合物によつて再結晶粒の成長が強く止められているものとも考えるべきかも知れない⁹⁾¹⁰⁾。

(4) 錫を添加した Al-Zr 合金の再結晶軟化を 500°C までは阻止するには前処理としては 300°C ならば 1hr, 350°C ならば 1/10 hr でよいことがわかった。この時間は錫を添加しない Al-Zr 合金の前処理時間を著しく短縮したも

のであり、錫によつて固着された過剰の空孔が前処理の温度で有効に放出されるのではないかという初めの予想に合致するものである。

5. 結 言

Al-Zr 合金の再結晶におよぼすけい素、鉄および錫添加の影響について実験した結果をまとめるとつぎのようになる。

(1) Al-Zr 合金の再結晶におよぼす加工度の影響をしらべた結果、一般の金属および合金と同じように加工度を低くすると再結晶温度は高くなり、加工度 20% のものは 550°C でも軟化しなくなる。この場合 0.03% というわずかなけい素が入つてきても再結晶を阻止するための前処理の時間は長くなる。

(2) Al-Zr 合金に鉄を単独に添加した場合にこの実験のように急冷凝固させる状態では鉄の添加が Al-Zr 合金の再結晶特性を害なうことはない。

(3) Al-Zr 合金に鉄とけい素を複合添加した場合は Al-Zr-Si 合金の再結晶挙動とは明らかに異なり、前処理によつて再結晶の進行が明らかに遅れていることが認められる。

(4) Al-Zr 合金の再結晶軟化を阻止するのに必要な前処理の時間は錫の添加により大幅に短縮される。

最後に本研究に対して金材技研・木村部長が有益な討論と助言を与えられたことを深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) 荒木, 小森: 軽金属 **18** (1968) No. 1, 22.
- 2) 松浦: 日本金属学会会報 **4** (1965), 65.
- 3) H. K. Hardy: J. Inst. Metals, **80** (1951~52), 483.
- 4) J. M. Silcock, T. J. Heal and H. K. Hardy: J. Inst. Metals, **84** (1955~56), 23.
- 5) 山田: 軽金属 **11** (1961) No. 47, 16.
- 6) 丸川, 及川: 軽金属 **4** (1954) No. 10, 53.
- 7) 荒木: 金材技研報告 **6** (1963), 241.
- 8) 石田, 志村, 五弓: 航研報告 No. 230 (昭和17年5月)
- 9) I. Miki and H. Warliamont: Z. Metallk., **59** (1968), 254.
- 10) I. Miki and H. Warliamont: Z. Metallk. **59** (1968), 408.