3S 合金の再結晶粒微細化に関する研究 (第2報*)

鑄塊粒度及び再結晶粒度に及ぼす諸因子の影響

STUDY ON THE REFINEMENT OF THE RECRYSTALLIZED GRAIN SIZE OF 3S ALLOY (PART 2)

Influence of variables on ingot grain size and recrystallized grain size

清水 恭治
KYOJI SHIMIZU

中谷 義三
YOSHIZO NAKATANI

武上 善明
YOSHIAKI TAKEGAMI

Concerning the refinement of the recrystallized grain size of 3S alloy sheet, the influences of variables, that is, Mn content, casting temperature, mould temperature, and addition elements on the ingot grain size of Al-Mn alloy have been studied. Minimum grain size, in case of the ingot size $20 \times 20 \times 65 \text{ mm}^3$ was attained at the following Condition;

	Casting temperature	mould temperature
Al (99.7%)	700°C	250°C
Al-Mn (0.3%)	700	150
" (0.7%)	700	100
" (1.2%)	700	50

Moreover, 3S(1.2%Mn) added individually Fe, Si, Cu, Cr, or Ti up to 0.5% was rolled with cold reduction 95% and then annealed at 400~600°C for 2hrs. Influence of the above elements on the 3S ingot grain size and recrystallized grain size was summarized as follows;

refining	ingot grain size Ti→Fe→Si sup. inf.	recryst grain size Fe→Si→Cr
neutral	Cu	Cu
coarsening	Cr	Ti

1. 緒 言

3S 合金板の再結晶粒微細化に関しては才1報後種々研究が行われ、特に ingot の preheating,¹⁾ 加工工程中の preheating²⁾ による結晶粒微細化に就いては多くの報告がある。

本研究は板材の微粒化と相関運して、3S 合金の鑄塊結晶粒の微細化に対する鑄造条件、他元素の影響についての考究を主体とし、同時に Mn の添加量を変化して、その粒度に及ぼす影響を調べたものである。尙鑄塊の添加元素の効果については、更に之を冷間加工し焼鈍して、再結晶粒度についても検討した。

Table 1

	Fe%	Si%	Cu%	Mn%
Al (99.7%)	0.24	0.11	0.01	—
Al-Mn中間合金	—	—	—	8.9

Mn 配合量: 0.3%, 0.7%, 1.2%

最高加熱温度: 900°C

鑄込温度: 700°C, 750°C, 800°C, 850°C, 900°C

金型温度: 0°C, 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°, 300°C (金型の厚み: 10mm)

鑄塊の寸法: $20 \times 20 \times 65 \text{ mm}^3$

* 著者: 3S 合金板の焼鈍に於ける異常粗粒化表層の生成について 軽金属 1952 No. 4 を才1報とする。

** 浪速大学工学部、助教授、工 Asst. prof. of Naniwa Univ.

2. 実験方法及び試料

使用した試料の配合値及び鑄込条件は Table.1 の如くである。合金の種類によつては最高加熱温度が鑄塊の結晶粒度に影響する場合があるので全試料を通じて一様に 900°C とした。以上の如くして鑄造を終えた各試料は底部より 20% の箇所で切断し、断面を Aqua regia を用いて腐蝕し、macro-structure を現わし粒度を比較対照した。

3. 実験結果

3.1 鑄塊の結晶粒度と鑄込温度、鑄型温度、Mn 含有量との関係

3.1.1 断面の macro-structure を例示すると Photo. 1 の如くで、各成分を通じて 750°C 以上の鑄込温度では

写 真 1 0.7%Mn 合金に於ける鑄込温度と金型温度の結晶粒度に及ぼす影響

Photo. 1 Effect of Casting temperature and Mould temperature on grain size with 0.7% Mn Alloy

写 真 2 金型温度と Mn 量の結晶粒度に及ぼす影響

Photo. 2 Effect of Mould temperature and Mn Content on grain size

第 1 図 結晶粒度と金型温度との関係

Fig. 1 Relationship between grain size and mould temperature.

殆んど大部分が内部まで柱状晶を形成し、鑄込温度の高くなるにつれて柱状晶の巾が増大している。

同一成分のものについて見ると 700°C 鑄込のものが一番細かい粒度を示し、且金型温度の如何に拘らず、大部分が粒状晶或は一部分粒状晶を示している。今各 Mn 含有量の試料について金型温度の粒度に対する影響を 700°C 鑄込の場合について示すと Photo. 2 及び Fig. 1 の如くなる。更に各 Mn 量について 700°C 鑄込の場合最少粒度を与える金型温度を抜き書すると Table. 2 に示す如く、Mn 量の増えるにつれて金型温度が低温に移つていくことが分る。

Table. 2

	金 型 温 度	平 均 粒 径	粒 状
Al (99.7%)	250°C	0.1 ^m _m	全部粒状晶
Mn (0.3%)	150°C	0.325 ^m _m	大部分粒状晶
Mn (0.7%)	100°C	0.2 ^m _m	全部粒状晶
Mn (1.2%)	50°C	0.475 ^m _m	大部分粒状晶

第 2 図 結晶粒度に及ぼす Mn の影響

Fig. 2 Effect of Mn Content on grain size

次に結晶粒度と Mn 量との関係を比較の明瞭に表われる最少粒度の試料に (Table. 2) ついて図示すると、Fig. 2 の如き傾向を示す。各試料の Mn 含有量の開きが大きいために必ずしもこの如くなるとは断言出来ないが、何れにしても 1.2% Mn のものは、それ以下の Mn 量のものに比して粗粒化し易いことが示されている。

3. 1. 2 硬度測定：測定の便宜上ロツクウェル B スケールに 10kg の荷重を用いて得た値と Mn 量との関係を鋳込温度 700°C のものについて示すと Fig. 3 の如くなり粒度とは関係なく Mn 量と共に硬度の増加するのが見られる。

第 3 図 硬度と Mn % との関係

Fig. 3 Relationship between Hardness and Mn content

3. 1. 3 以上の要約：以上の結果より 3S に相当する Mn 量のものに於ける鋳塊結晶粒は、それ以下の 0.7% Mn, 0.3% Mn, 99.7% Al の何れに比しても粗大となり、最少の粒度を与えるための鋳造条件は鋳込温度 700°C 鋳型温度 50°C であることが分つた。しかしこの様な鋳込条件が直ちに実際に適用出来るか否かは、鋳塊の大きさ、引け割れの発生、鋳造方法等を考慮した上でなければ決めることは出来ない。

3. 2 第三元素添加による影響

3. 2. 1 3S 合金鋳塊粒度への影響：次に微細化に対す

Table. 3 1.2% Mn 合金に添加せる元素

元 素	中 間 合 金	配 合 量
Fe	Al-Fe (10%)	0.1% 0.3% 0.5%
Si	Al-Si (20%)	〃 〃 〃
Cr	Al-Cr (10%)	〃 〃 〃
Cu	Al-Cu (50%)	〃 〃 〃
Ti	Al-Ti (0.79%)	〃 〃 〃

鋳込温度：700°C 鋳型温度：200°C

写真 3 結晶粒度に及ぼす添加元素の影響

Photo. 3 Effect of Addition element on grain size

第 4 図 添加元素の粒度に及ぼす影響

Fig. 4 Effect of addition elements on grain size

るオ三元素の影響を見るため配合値 1.2% Mn の 3S 合金に Table. 3) に示す如き合金元素を添加し、上記の方法を以つて粒度を検討した。鋳込条件は実際上の観点より又効果の判定を容易にするために、鋳込温度 700°C 鋳型温度 200°C の粗粒になる条件を採用した。実験結果は Photo. 3, Fig. 4 の如くで、Cr は同条件の 3S を更に粗粒化し且大部分が巾の広い柱状晶を示している。Cu は微細化作用を有する³⁾ということであるが、本実験に於てはその効力が認められなかつた。Si は 0.3% 以上で効果が表われ、Fe は 0.1% 添加せるものより既に効果が顕著に表われている。但し此処に示した Fe, Si 量は 1.2% Mn に最初から含まれている分を加算して呼称すべきであろうが、便宜上配合値を以つて示す。しかし Al-Mn 中間合金中の Fe, Si を無視すれば、99.7% Al 中の Fe, Si を 0.5% の Fe, Si に加算しても、先ず 3S の規格成分を越えない程度である。この Fe, Si の効果については、板材を再結晶させた場合の再結晶粒度に対する影響として川島、中村両氏¹⁾、畑氏¹⁾の発表された結果と同一で、Fe は Si より微粒化に有効である。Ti は予期した如く極めて著しい微粒化効果を示した。Photo. 4~8 に之等の粒度変化がよく示されている。

3. 2. 2 硬度：上記の各試料について硬度を測定した

写真 4 1.2%Mn 合金の顕微鏡組織 ($\times 80$) 写真 5 1.2%Mn+0.1%Cr 合金の顕微鏡組織 ($\times 80$) 写真 6 1.2%Mn+0.5% Fe合金の顕微鏡組織 ($\times 80$)
 Photo. 4 Micrograph of 1.2% Mn alloy Photo. 5 Micrograph of 1.2% Mn+0.1% Cr alloy Photo. 6 Micrograph of 1.2% Mn+0.5% Fe alloy

写真 7 1.2%Mn+0.5% Si 合金の顕微鏡組織 ($\times 80$) 写真 8 1.2%Mn+0.5% Ti 合金の顕微鏡組織 ($\times 80$) 写真 9 写真 8 に同じ ($\times 260$)
 Photo. 7 Micrograph of 1.2% Mn+0.5% Si alloy Photo. 8 Micrograph of 1.2% Mn+0.5% Ti alloy Photo. 9 Same as in Photo. 8

第 5 図 添加元素の硬度に及ぼす影響

Fig. 5 Effect of addition element on hardness

結果は Fig. 5 の如くである。即ち Ti 添加試料を除いては何れも添加量の増すにつれて硬くなっている。Ti を添加したものは微粒にも拘らず硬度が一番低く、添加量と共に却つて低下していくことがわかる。これらの原因は粒内及び粒界の微粒析出物の多少及び固溶体硬化によるものと思う。Photo. 6, 7 の如く Fe, Si の場合は、粒内外の析出物が増加することが硬度上昇に大きくひびき、Ti の場合は逆に Photo. 9 の如く、恐らくは Ti の多元化合物が生成される際に固溶体硬化を減少させると共に、化合物自体も粗粒化するために、硬度低下するも

のと思推する。Cu は固溶体となるために硬化し、Cr は少量の場合は微粒化合物の粒内析出により硬化するも、多くなれば強制固溶体となるため却つて硬度減少するものと考える。

3. 2. 3 再結晶粒度への影響: 次に各試料を同一条件の下に約 95% 冷間加工を行い得られた各板材試料を $400^{\circ} \sim 600^{\circ}$ で 2 時間加熱して再結晶せしめた結果は Table. 4

Table. 4

細	←	3 S	→	粗
Fe←Si←Cr←Cu→Ti	再結晶粒度			
Ti←Fe←Si←Cu→Cr	鋳塊粒度			

の如くなつた。即ち Cu は鋳塊の場合と同じく殆んど微粒効果を認め得ないが、Fe, Si は鋳塊の場合と同様に Fe の方が微細化効果大であつたが、Ti と Cr とは作用反対となり、一番微粒の鋳塊から出発したものが加工して再結晶させた場合には最も粗大化したという極めて興味ある結果を得た。

3. 2. 4 以上の要約: 以上の実験より 3S に対するオ

三元素の影響は鑄塊の状態に於ても又再結晶の状態に於ても、我々の実験した範囲では従来の結果と一致して Fe が最も微粒化に効果があり Si が之に次いでいることがわかった。Ti は再結晶粒を粗大化する危険があるが Cr は却つて弱いながら微細化作用を示した。鑄塊粒度の微細化には Cr と反対に Ti は極めて有効ではあつたが、硬度は微粒となつたにも拘らず却つて低下を示した。

4. 考 察

4.1 鑄塊粒度について

700°C 鑄込の場合他の温度に比して、微粒となり且粒状晶の状態を呈したのは、他の合金に於けるが如く低温では atom の活動が低下して核を作り易いためと考えられる。又 700°C 鑄込の場合に最少の粒度を与える金型の温度が Mn 量の増加と共に低温度に移行していることに關しては明かな推論は出来ないが、次のようにも考えられる。すなわち Al に Mn が添加されると著るしく熱伝導度を減少する。従つて Fig. 6 に見る如く Tammann

第 6 図
過冷度と核数及び
成長速度との関係
Fig. 6
Relationship between
super-cooling and N
or G.

の与えた最大核数 (N) を示す過冷度 (S) を与えるための冷却速度は Mn 量の増加と共に増大せしめなければならぬ。尚同一の冷却速度を示すと思われる金型温度を撰んで比較した場合その粒度は Mn 量と共に大きくなること及び Al-Mn 合金は過冷し易いこと⁴⁾ などから、同一の冷却速度では Mn 量の多い程過冷度は大きいものと考えられ、従つて N は 99.7% Al の場合 (N-1) に比して小さい値 (N-2) を示し、且最大核数の位置 S_2 は S_1 より右に移行するものと推考した。結晶成長速度 (G) に対する Mn の影響も N と関連して考察しなければならぬが、N への影響の方がより大きいと考え、定性的には点線 (N-2) の如く変化するのではないと思われる。これらの関係の本質は実測の結果に待たなければならぬが、核数は S_1 より S_2 の方が少いことは Fig. 2 より推測することができる。少くとも 3S は N-2 曲線の如き変化をたどるものと考えれば、過冷度高いために強制固溶体を作り易く、従つて又粗粒となり易いことが説明される。

Cr の粗粒化作用は Mn の同作用と共に本質的な解因は出来ないが、よく知られているようにどちらも強固固

溶体を作り易いことは興味が深い。3S に添加された Cr は Mn の作用に類似して N 曲線を Fig. 6 の N-2 曲線より更に下側に位置せしめるのではあるまいか。Photo. 4, 5 には強制固溶体化した場合によく見られる特徴ある sub-grain が明かに現われているし、特に Photo. 5 は全部が Sub-grain で Photo. 4 と比較して Cr の粗粒化作用の著るしいこと及び強制固溶体を作り易いことを見ることが出来る。Fe, Si の微粒化作用、殊に Fe はアルミ中の Mn の溶解度を減少して微細な二元或は三元の化合物を形成し、それらが melt 中に於ても完全に解離しないか、又は冷却時高温の melt 中に既に超微粒として析出するために、凝固に際して核作用をなし或は結晶の成長を妨害して、微細化の原因をなしているのではないかと考えられる。これは森永氏のアルミ合金の melt に関する研究⁵⁾ から推考に難くないし、Photo. 6, 7 に見られる粒内の微少析出物の中には、かくの如くして生成した Fe, Si の化合物をも含んでいると考えたい。

又 Ti については既に発表されている⁶⁾ 如く添加せる Ti の 10% 位が TiC として存在し、これが核形成に役立つと云われているが、我々の結果では、Photo. 9 に示している如く結晶粒内に 1~2 個の化合物の存在が認められ、この数は Ti の添加量と共に増加していることより、これらは Ti の化合物であることが推測され、粒内での分布状態から見ても核として作用し微細化を促がしているものと考えられる。又これらの化合物の組成は TiC のみよりなるものとは考え難く、粒内に見られた微細析出物の消失していることから推測しても TiC 以外の組成を有するものが多いのではないと思われる。

4.2 再結晶粒度について

Fe, Si の微粒化は析出している多数の分散微粒のためと考えたい。多分 Cr の作用も同様な原因であろう。Ti の粗粒化は、加工前の粒内の高純度化及び微細となつたため粒界エネルギーが増加したことが一原因ではなからうか。

終りに本実験の遂行にあたり多くの御援助を頂いた大阪アルミ鋳工場研究室の池田様及びその他の方々に厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) 川島、中村: 本誌 1952, No. 5, P82
" 1953, No. 6, P23
" 1953, No. 7, P20
 和: 日本金属学会昭和 28 年春季東京大会発表
 山口、西川、山本: 軽金属研究会昭和 28 年春季大会発表
- 2) 清水、中谷: 同上
- 3) U. S. Patent 1, 869, 996
- 4) 大日方、小松: 日本金属学会昭和 28 年春季大会発表
- 5) 森永、関、池野: 本誌 1952, No. 2, P42
- 6) A. Cibula: J. Inst. Metals Vol. 80 (1951~52) P1