研究報告

高純度 Al の再結晶および機械的性質におよぼす微量の
V a 族および VI a 族元素添加の影響について

木 村 啓 造*・中 野 理*

Effects of addition of V a and VI a group elements on recrystallization and
mechanical properties of high purity aluminum

UDC 546.62.75.85:539.412

KIMURA Hirozo* and NAKANO Osamu*

The effects of addition of V, Nb, Ta, Cr, Mo and W individually in small amounts to aluminum of high purity were studied by means of hardness measurements, tensile tests and transmission electron microscopy.

The results obtained were as follows:

(1) The alloying elements had little effects in improving mechanical properties, softening temperature and micro-structure of aluminum, when they were added in the amounts within their solid solubility limits at the temperature of annealing.

(2) Considerably great effects were given, when the alloying elements were added in the amounts beyond their solid solubility limits at the temperature of annealing. There were observed increase of tensile strength, elevation of softening temperature and other effects with the increase of alloying elements.

It was shown by electron microscopy that the structures of the above specimens 50% cold worked and those during annealing after cold working were more complicated as compared with the structure of the paragraph (1).

(3) Addition of chromium to aluminum was more effective than V, Nb, Ta, Mo and W in increasing tensile strength and elevating softening temperature. Hot hardness value of Al-0.41 at.%Cr alloy was little decreased with temperature up to 200°C. However, it was nearly three times as high as that of pure aluminum at 400°C.

(Received July 21, 1970)

1. 緒 言

純 Al の再結晶特性および機械的性質におよぼす微量の添加元素の影響に関しては、多くの研究が報告されている。しかしながら純 Al に Va 族 (V, Nb, Ta) および VIa 族 (Cr, Mo, W) 元素を添加した場合についての報告はほとんど見当たらない。これら各元素は、平衡状態図において Al 側にじやつかんの固溶度をもっているため、本研究では、純 Al の再結晶特性および機械的性質におよぼすこれら各元素の単独添加の影響について調べた。Table 1 は Al (溶媒) ならびに V, Nb, Ta, Cr Mo および W (溶質) について物理的性質および Al との平衡状態図に関するデータを示す。

2. 試料の作製および実験方法

本実験に用いた地金の純度は、Al は 99.997%, V, Nb Ta, Cr, Mo および W は 99.6~99.9% である。純 Al への各元素の添加は、下記の母合金を用いて行なった。まず、V, Nb などの添加元素をそれぞれ 25 重量% 含む中間母合金を Ar ガス中のアーク溶解により作り、さらにこの中間母合金を用いて各元素をそれぞれ 3~5 重量% を含むような母合金を真空高周波溶解により作った。各元素の添加量がそれぞれ 0.1~1.0 重量% となるようにこの母合金を配合し、アルミナルツボを用いて真空高周波溶解により試料を溶製した。使用した金型は 50×50×100 mm の大きさで、インゴットの重量は約 1 kg である。インゴットは大気中で 600°C×3 時間の均熱処理を行

* 金属材料技術研究所 (東京都)
National Research Institute for Metals (Tokyo)

Table 1 Some data in phase diagrams and physical properties of Al, Va and VIa elements.

Element	Al	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W
Property							
Melting point (°C) ¹⁾	660.2	1735	2415	2996	1890	2625	3410
Density (20°C, g/cm ³) ¹⁾	2.669	6.0	8.57	16.6	7.19	10.2	19.3
Atomic diameter (kx) ²⁾	2.85	2.71	2.94	2.94	2.57	2.80	2.82
Maximum solid solubility in Al (at.%) ³⁾		0.20	0.09	0.03 ₆	0.44	0.07	0.02 ₄
Solubility at 450°C in Al (at.%) ³⁾		<0.11	<0.05	<0.02	0.22	0.44	0.01 ₃
Intermetallic compound in Al side ³⁾		VAI ₁₁	NbAl ₃	TaAl ₃	CrAl ₇	MoAl ₁₂	WAl ₁₂

なつたのち、400°Cで熱間鍛造を施して約 20×70×250 mm のスラブとした。表面の欠陥を去除するために 1.0~1.5m の面削りを行ない、500°Cで1時間加熱後、ただちに熱間圧延機で厚さ 5 mm の板材に圧延した。この一部より高温かたさ測定のため、直径 10 mmφ; 厚さ 5 mm, 中央に熱電対を挿入するため 2 mmφ; 深さ 4 mm の穴をあけた試料を切出した。冷間加工に先立ち、表面をバフ研磨して欠陥を去除いたのち、四段圧延機を用いて冷間圧延により厚さ 2 および 1 mm の板材を作つた。電子顕微鏡観察のために、1 mm 板の 1 部をさらに焼なましを繰返しながら厚さ 0.06~0.1 mm の箔を作つた。焼なましは、真空中450°C×1時間の条件で行なつた。

マイクロビッカースかたさ測定は、厚さ 2 mm の板材を使い荷重500 g の条件で測定した。

Table 2 Chemical compositions of specimens.

Specimen		Concentration of Alloying Elements	
Group	Alloy	wt. %	at. %
A	Al—V	0.09	0.04 ₈
	Al—Nb	0.06	0.01 ₇
	Al—Ta	0.08	0.01 ₂
	Al—Cr	0.24	0.12
	"	0.08	0.04
	Al—Mo	0.08	0.02
B	Al—V	0.94	0.49
	"	0.28	0.15
	Al—Nb	0.70	0.20
	"	0.28	0.08
	Al—Ta	0.29	0.04
	"	0.11	0.01 ₆
	Al—Cr	0.79	0.41
	Al—Mo	0.99	0.28
	"	0.28	0.07 ₈
	Al—W	0.66	0.09 ₇
	"	0.27	0.03

高温かたさは、焼なまし材について室温から 400°C までの各温度で高温用ビッカースかたさ試験機を用いて荷重 1 kg の条件で測定した。

引張試験は、1 mm の板材より JIS 6 号試験片 (全長: 120 mm, 平行部: 40 mm, 平行部の幅: 15 mm) を切出し、オルゼン型万能試験機を用いて行なつた。

組織観察は、光学および透過電子顕微鏡により行なつた。透過電子顕微鏡観察用の薄膜は、厚さ 0.06~0.1 mm の箔より Bollman 法によつて過塩素酸:エタノール溶液 (1 容: 4 容) を使用し、約 5°C に保ちながら電圧および電流の条件を変えかくはんしつつ電解研磨を行なつて作製した。

3. 実験結果

3.1 試料分析

Table 2 に試料の分析結果を示す。

A グループに属する試料は 450°C (焼なまし温度) に

Fig. 1 Effects of small amounts of V, Nb, Ta, Cr and Mo addition on hardening of aluminum by cold working.

におけるそれぞれの元素の添加量が Al 中への固溶限内で添加された試料である。(以下必要に応じて A グループ試料と記す)

B グループに属する試料は、450°C (焼なまし温度) における固溶限以上にそれぞれの元素が添加された試料である。(以下必要に応じて B グループ試料と記す)

3.2 加工硬化性

真空中で 450°C × 1 時間の焼なましを行なった厚さ 2 mm の板材を使用し、5 ~ 95% までの冷間圧延を行ない、それぞれの加工率についてかたさ測定を行なった。

Fig. 1 および **2** は各試料の加工硬化曲線を示す。**Fig. 1** は純 Al の焼なまし状態から加工率 5% までの加工の初期に比較的急激な硬化が生じることを示す。さらにその後、加工度の増加に伴ってゆるやかな勾配でほぼ直線的に硬化する。A グループの試料は純 Al の場合に比べて焼なまし状態および加工状態のかたさが共にわずかに高い程度である。また、圧延加工による硬化の様子は添加元素により多少の変動があるが、純 Al の場合とほとんど同様な傾向を示す。**Fig. 2(a)** は Va 族の V 添加の場合の加工硬化曲線で添加量の増加に伴うかたさの変化の様子を示す。**Fig. 2(a)** において V 量が、0.04, 0.15, 0.49 at.% と増加するに伴って焼なまし状態のかたさは、それぞれ V.H.N. 18, 20, 25 と増加する。さらに加工の初期に急激な硬化を示す範囲も加工率が 10 ~ 15% 程度に広がる。また V 量の増加に伴って加工状態のかたさも上昇する。しかし加工硬化率は純 Al の場合とほぼ同様である。Cr の添加量を変えた **Fig. 2(b)** の場合も V 添加

の場合とほとんど同様な傾向を示す。このような傾向は、他の Va 族および VIa 族の Nb, Ta, Mo および W 添加の場合にも認められる。なおこれらの合金はいずれも加工性に富み、室温で 95% の圧延を行なつても耳割れ、その他の欠陥を生じなかつた。

3.3 高温かたさ試験

Fig. 3(a) は純 Al および A グループ試料の 400°C までの各試験温度における高温かたさ測定の結果を示す。

Fig. 3(a) において純 Al の高温軟化の傾向は、温度の上昇に伴いゆるやかな勾配でほぼ直線的に低下する。添加量の少ない A グループ試料における軟化の傾向は、温度

Fig. 2 Effects of vanadium and chromium additions on hardening of aluminum by cold working.

Fig. 3 Effects of V, Nb, Ta, Cr and Mo additions on hardness change of aluminum at elevated temperatures.

上昇に伴い多少の変化はあるが、ほとんど純 Al の場合と同様である。0.12 at. % Cr 添加の場合を除き A グループ試料の高温かたさは、ほとんど純 Al の場合と同程度である。それぞれ添加量を増加した場合、**Fig. 3(b)** に示すように Al-V および Al-Cr 合金の温度上昇に伴う軟化の傾向は多少の変化があるが、ほとんど純 Al の場合と同様な傾向を示す。V および Cr の添加量の増加に伴って高温でのかたさは上昇する。このような結果は、Va 族および VIa 族の Nb, Ta, Mo および W 添加の試料においても認められる。とくに B グループの 0.41 at. % Cr 添加の試料においては、試験温度が 200°C までほとんど軟化を示さず、また 400°C においても純 Al の高温かたさの約 3 倍の値を示す。

3.4 引張試験

オルゼン型引張試験機を用いて行なつた焼なまし材および 50% 加工材の室温における引張試験結果を **Fig. 4** に示す。図において添加量の少ない A グループの試料の引張強さは純 Al の場合とほとんど同程度である。焼なまし材では引張強さ；約 5 kg/mm²、伸び；40~50%，50% 加工材では引張強さ；11~12 kg/mm²、伸び；5~6% の程度である。この結果は **Fig. 1** および **Fig. 3(a)** の加工硬化曲線および高温かたさ曲線における結果とよい対応が見られる。このことから 450°C (焼なまし温度) における Al 中への固溶限内 (0.1 at. % 程度以下) で添加した各元素は、純 Al の機械的性質にほとんど影響を与えない。

Fig. 4 Effects of small amounts of V, Nb, Ta, Cr, Mo and W addition on tensile properties of aluminum.

さらに各元素の添加量が450°C（焼なまし温度）における固溶限を越えて増加するに伴い焼なまし材および50%加工材は共にその引張強さが上昇する。この結果もFig. 2の加工硬化曲線の結果とよく対応している。

3.5 再結晶特性

加工率50%の冷間圧延を施した純AlおよびAグループ

Fig. 5 Isochronal annealing curves for 50% cold worked Al and Al-alloys containing small amounts of V, Nb, Ta, Cr and Mo.

Fig. 6 Isochronal annealing curves for 50% cold worked Al-Cr alloys.

ブ試料の焼なまし軟化曲線をFig. 5に示す。図において各試料の軟化開始温度は添加元素によつて多少の相異がある。純Alの場合の軟化開始温度はほぼ200°Cであるが、微量の添加元素を含むAグループ試料においてはほぼ275°Cで純Alに比較して約50~75°C高温側に移行する。またAグループ試料では軟化が開始するまでかたさの変化がなく開始後急激にかたさが低下する。しかし純Alの場合は軟化が開始するまでおよび開始後のかたさの変化は比較的ゆるやかな曲線を示す。

Fig. 7 Isochronal annealing curves for Al and Al-Cr alloys.

Fig. 8 Relation between reciprocal of time and temperature of 50% recovery for Al, Al-V and Al-Cr alloys.

さらに Cr 添加を例にとつて添加量の増加に伴う焼な

Table 3 Activation energies for softening process of Al and Al alloys containing V, Nb, Ta, Cr, Mo and W calculated from Fig. 7

Specimen		Concentration of alloying elements		Activation energy	Remark
Group	Alloy	wt. %	at. %	kcal/mol	
A	Al	99.997		40	50% recovery
	Al-V	0.09	0.04 ₈	45	"
	Al-Nb	0.06	0.01 ₇	40	"
	Al-Ta	0.08	0.01	43	"
	Al-Cr	0.24	0.12	50	"
	"	0.08	0.04	42	"
	Al-Mo	0.08	0.02	45	"
B	Al-V	0.94	0.49	50	"
	Al-Nb	0.74	0.20	42	"
	Al-Ta	0.29	0.04	45	"
	Al-Cr	0.79	0.41	80	25% recovery
	Al-Mo	0.99	0.28	50	50% recovery
	Al-W	0.66	0.09 ₇	48	"
	"	0.21	0.03	47	"

まし軟化の様子を **Fig. 6** に示す。Cr 量の増加に伴つてその軟化開始温度は高温度側に移行し、特に 450°C (焼なまし温度) における固溶限を越えて Cr を含む 0.41at. %合金においては軟化開始温度が高くなっている。これらの傾向は Va 族および VIa 族の V, Nb, Ta, Mo および W 添加の場合も同様である。

Fig. 7 は純 Al および Al-Cr 合金の 50% 冷間加工材を 200~450°C の各温度において 3~8,400 分までの等時焼なましを行なつた場合の焼なまし軟化曲線を示す。**Fig. 7** において縦軸には軟化率を % で示し、横軸には焼なまし温度をとつた。これらの図において軟化率が 50% に達するに必要な時間を求め、アレニウスプロットを行なうと **Fig. 8** のようになり、この直線の勾配より求めた 50% 焼鈍軟化の活性化エネルギーを **Table 3** に示す。

表において微量の添加元素を含む A グループ試料の活性化エネルギーは純 Al の場合とほとんど同程度で 40 kcal/mol である。B グループの試料において合金元素の添加量が増加すると共に活性化エネルギーの値は大となる。この傾向は Va 族および VIa 族の V, Nb, Ta, Mo および W 添加の場合においても認められた。A グループの試料に見られるように微量添加の場合、温度上昇に伴

(a) as 50% cold worked

(b) 250°C × 90 min.

(c) 300°C × 90 min.

(d) 350°C × 90 min

Photo. 1 Changes by transmission electron microscopy in annealing of Al-0.20 at.%Nb alloy.

う軟化を抑制する効果はわずかであるが、より多量の添加元素を含むBグループ試料では固溶限以上に添加した場合、軟化を抑制する効果は認められる。

4. 組織観察および考察

微量の添加元素を含むAグループ試料の機械的性質（加工硬化性、高温かたさおよび引張強さ）および軟化特性などの傾向は純Alの場合とほとんど同様で、特に明らかな改善の効果が認められなかった。また、組織観察においても純Alの場合とほとんど大差はなかった。さらに合金元素を多量に含むBグループ試料の場合には、合金元素の増加に伴って明らかな改善効果が認められた。**Photo. 1, 2** および **3** はこれらの例で Nb, V および Cr をそれぞれ添加した試料の加工組織および焼なまし過程の組織を透過電子顕微鏡観察によって検討したものである。

Photo. 1 の Al-0.20 at.%Nb 合金において **Photo. 1-a** は焼なまし後50%の冷間加工を与えた組織で単純な cell structure を示し、cell wall 内の転位密度も少ない。また Al に対するNbの溶解度それ自身が小さいために約

0.2at.% 以下の比較的少量の添加にとどまった Ta, Mo およびWの場合も **Photo. 1(a)** で代表されるような単純な組織を示した。このような加工状態の試料を250°C×90分の焼なまし処理した場合、**Photo. 1(b)**に示すようにすでに cell structure の消失過程が観察され、同時に比較的明瞭な subgrain 組織を示す。300°C×90分の焼なまし処理した **Photo. 1(c)**においては一部の subgrain 粒界が消失して再結晶組織に移行しつつある様子が認められる。**Photo. 1-d** は350°C×90分の焼なまし処理した場合で、明らかな再結晶組織を示し、局部的には再結晶粒の成長が起こっている。また、結晶粒の成長に伴う粒界の移動が局部的に析出物によって妨げられている様子が観察された。これに対して約 0.5 at.% 程度のVを含む試料では **Photo. 2** に示すようにその加工組織 **Photo. 2(a)** は、低濃度の Nb 添加の場合の **Photo. 1(a)** に比べて多少複雑な cell structure を示し、さらにその後の焼なまし過程の組織においても cell structure の消失により生ずる subgrain 組織および subgrain 粒界の消失により生ずる再結晶組織への移行が、じやつかん高温度側に移行していることが認められた。400°C×90分の焼なまし処

(a) as 50% cold worked

(b) 250°C×90 min.

(c) 300°C×90 min

(d) 400°C×90 min

Photo. 2 Changes by transmission electron microscopy in annealing of Al-0.49 at.% V alloy

(a) as 50% cold worked

(b) 250°C × 90 min.

(c) 300°C × 90 min.

(d) 350°C × 90 min.

(e) 350°C × 90 min.

(f) 400°C × 90 min.

(g) 450°C × 90 min.

Photo. 3 Changes by transmission electron microscopy in annealing of Al-0.41at.%Cr alloy.

理では **Photo. 2(d)** に示すように明瞭な再結晶組織を示した。また比較的少量の添加にとどまった Nb, Ta, Mo および W の場合も **Photo. 2(d)** に代表されるような組織を示した。これらは、3.5 節のかたさ測定の結果軟化が完了していることと対応している。

また、Cr を含む試料においては、その加工組織は **Photo. 3(a)** に見られるように Nb および V を含む場合の **Photo. 1(a)** および **2(a)** に比べて複雑な cell structure を示し、cell wall 内の転位密度も大である。**Fig. 4** の 50% 冷間加工材の引張試験における Nb, V および Cr 添加した試料の強度の差異はこの組織の違いによるものと考えられる。50% の冷間加工後 250°C × 90 分の焼なましでは **Photo. 3(b)** に示すように、なお加工組織である複雑な cell structure が残っており、同時に明瞭ではないが cell structure が消滅した subgrain 組織が観察される。300°C の焼なましの場合では **Photo. 3(c)** に示すように加工組織が消滅しつつある様子がさらに明瞭に観察される。350°C の焼なましの場合では大部分が subgrain 組織であるが一部では **Photo. 3(d)** に示すように cell structure が残り、また他の部分では **Photo. 3(e)** に示すように再結晶組織の存在も観察され複雑な混合状態を示す。また再結晶粒の成長に伴う粒界の移動が析出物によって妨げられている様子が観察される。400°C の焼なましの場合には **Photo. 3** に示すように局部的には析出物の近傍に加工の影響を示す組織が残っている部分が観察され、**Fig. 6** の焼なまし軟化曲線において、400°C においてもなお十分高いかたさを維持していることと対応している。450°C で焼なましを行なった場合は **Photo. 3** に示すようにほぼ完全な再結晶組織を示す。また、観察された析出物は大部分結晶粒界に存在し、粒内においてはほとんど観察されなかった。

Cr 添加の影響は、Va 族および VIa 族の V, Nb, Ta, Mo および W 添加の場合に比べて著しい。すなわち **Fig. 2** の加工硬化曲線において Cr 量の増加に伴い全般的にかたさのレベルが上昇し、また **Fig. 6** に見られる冷間加工材の焼なまし過程における軟化開始温度も高温側に移行する。

組織観察における B グループ試料において Al の原子半径よりも約 3% 大きい Nb 添加の場合と Al の原子半径より約 10% 小さい Cr 添加の場合の加工組織は異なる

傾向を示した。またこれらの試料の焼なまし過程における subgrain 粒界の高温安定性も異なり Cr 添加の場合にはより安定である。

5. 結 論

高純度 Al に微量の Va 族(V, Nb, Ta) および VIa 族(Cr, Mo, W) 元素を単独に添加し、Al の機械的性質および再結晶特性におよぼす影響を調べた結果は下記のようなである。

1) 合金元素を 450°C (焼なまし温度) における固溶範囲内で添加した場合、機械的性質においては添加効果がほとんど認められなかった。

2) 合金元素を 450°C (焼なまし温度) における固溶限以上に添加した場合、明らかに機械的強さが増すとともに軟化開始温度が上昇するなどの添加効果が認められ、特に Cr 添加の場合は他の Va 族および VIa 族の V, Nb, Ta, Mo および W 添加の場合よりも顕著である。

3) 組織観察においては 0.41 at.% Cr 添加の場合は、他の添加元素の場合に比べて 50% 冷間加工材の組織は複雑な cell structure を示し、同時に cell wall 内の転位密度も大である。また、焼なまし過程に観察される subgrain 組織は、0.41 at.% Cr 添加の場合には他の添加元素の場合に比べて高温まで維持される。

4) Va 族および VIa 族元素を 450°C (焼なまし温度) における固溶限を越えて単独に添加した Al 合金の機械的強さは 11~15 kg/mm² の程度で約 30% の向上を示している。

5) 0.41 at.% Cr 添加の場合の高温かたさは 200°C までほとんど軟化を示さず、400°C では純 Al の高温かたさの約 3 倍の値を示す。

参 考 文 献

- 1) 日本金属学会編; 金属便覧. 1960, p. 2.
- 2) William Hume-Rothery, G. V. Raynor., The Structure of Metals and Alloys. London, Inst. Metals, 1954.
- 3) R. P. Elliott; Constitution of Binary Alloys. First Supplement. McGraw-Hill, New York, 1965.