けい素およびすずを含む Al-Zr 合金における析出と再結晶*

荒 木 喬**

Precipitation and Recrystallization in Al-Zr alloys containing Si and Sn

UDC 669. 715' 296 : 621, 785. 6. 7

ARAKI Takashi**

The effects of pre-heat treatment for cold rolled Al-Zr alloy sheets containing Si and Sn at 200~350°C on retardation of their recrystallization at 500°C were studied by means of Vickers hardness measurements and transmission electron microscopy.

The results obtained were summarized as follows:

- (1) The time of pre-heat treatment required for retarding the recrystallization was longer with the increase of Si addition, but was shorter by addition of a small amount of Sn.
- (2) Reversion (Rückbildung) was not very clear in aging process of the alloys. The incubation time of age hardening curve in Al-Zr-Si alloys was extended by addition of Sn, which would be owing to the promotion of nucleation.
- (3) It was observed in thin foils that proper pre-heat treatment was effective in maintaining the subgrains at 500°C. Then, the mechanism of elevating recrystallization temperature of Al-Zr alloys would be the pinning effect of precipitates in the subgrain boundaries.

(Received Feb. 5, 1970)

1. 緒 言

Al-Zr 合金の再結晶挙動が微量のけい素, すずの添加によって変化することは前報¹⁾で述べた。すなわちかたさ, 光学顕微鏡およびX線検査によってしらべたところ, わずかなけい素 (0.03%) が入っても再結晶を阻止するための前処理の時間は長くなった。また微量のすずの添加により再結晶を阻止するための前処理の時間は大幅に短縮された。

今回の研究では析出と再結晶におよぼす前処理の温度と時間の影響をより詳細にしらべると共に, その過程を透過電子顕微鏡観察によつて検討した。

2. 実験方法

99.99% 以上の高純度アルミニウムに Al-4%Zr 母合金, シラン還元法によつてつくられた高純度けい素および粒状すずを添加して合金を調製した。それぞれ約100gの溶湯を800°Cから鋼製の鋳型(8×40×80mm)に鋳造した。

鋳塊は80%冷間圧延して約1.5mmの板をえた。合金の分析値を **Table 1** に示す。この板から切り取られた試片は焼なまし軟化特性を改善するために200~350°Cの温度で種々の時間前処理を行ない, つぎにこれを500°C

Table 1 Chemical compositions of Al-Zr alloys

No.	Zr	Fe	Si	Sn
1	0.32	0.03>	0.03	—
2	0.27	0.03>	0.02>	0.057
3	0.33	0.03>	0.25	0.037

に加熱した後空冷して室温でかたさを測定し軟化特性をしらべた。すずを含む Al-Zr 合金についてはさらに350°Cにおける時効硬化曲線を求めた。またけい素を含む Al-Zr 合金については350°Cで時効を行なった後, 400°Cにおける復元を1.5mmの板および鋳塊について検討した。

透過電子顕微鏡観察のための試料は1.5mmの板をさらに四段圧延機により圧延して0.1mm厚の薄板(圧延率99%)をつくり, これに1.5mm厚の板と同様の熱処理を与えた後電解研磨した。電解液は過塩素酸(HClO₄: 60%以上)10%, エチレングリコール(HOCH₂CH₂OH)20%およびエチルアルコール(C₂H₅OH)70%混合液を使用した。電解方法は試料の端にラツカーを塗る角窓方式²⁾によつて透過電子顕微鏡のための供試材をつくつた。

* 第36回春期大会(44年5月)にて発表した。

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

3. 実験結果

3.1 Al-Zr 合金の軟化特性を改善する前処理におよぼすけい素の影響

けい素を含む Al-Zr 合金の軟化特性を改善するために必要な 350℃ における前処理の時間をしらべた。Fig. 1 は 350℃ における前処理時間を横軸にとり、前処理をすませた試料をさらに 500℃ に 30min、保持した後のかたさをプロットしたものである。けい素の最も低い黒丸で示した合金は前処理の時間に影響されることが少なく、500℃ に保持した後のかたさも一定している。しかしけい素が 0.06% (Δ), 0.20% ($\blacktriangle$) のように多い合金は前処理の短時間側にかたさの大きな低下があり、その回

Fig. 1 Effects of pre-heat treatment at 350°C on hardness of Al-Zr alloys containing Si after holding at 500°C for 30 min.

350°C, 1 hr

350°C 3 hrs
500°C, 30 min

復も遅い。0.03%のけい素を含む合金 (○) は 2~4 hr. の前処理で軟化特性は改善される。

Photo. 1 に Al-0.32% Zr-0.03%Si 合金の透過電子顕微鏡写真を示す。350℃, 1 hr→500℃, 30min の場合には前処理が不足で、直線的な境界にかこまれた再結晶が進行しており, Fig. 1 に示す低いかたさに対応する。また 350℃, 3 hrs→500℃, 30min の場合には副結晶粒が多数を占め、その粒界には析出物が認められる。

3.2 微量のけい素を含む Al-Zr 合金の復元について
けい素を含む Al-Zr 合金の鋳塊および圧延材を時効させた後、復元の有無をしらべた結果を Fig. 2 に示す。最

Fig. 2 Age-hardening at 400°C of Al-0.32%Zr-0.03%Si alloy which was previously age-hardened at 350°C

350°C 1 hr

500°C, 30 min

350°C, 22 hrs

Photo. 1 Electron micrographs of Al-0.32%Zr-0.03%Si alloy

初の時効温度を 350°C とし、復元の温度を 400°C にした場合に圧延材では復元が回復、再結晶の開始による軟化と混同するのをさけるために鑄塊による結果を同時に示した。**Fig. 2** の結果から時効を支配する相が復元によって簡単に再固溶してかたさを低下するようには思われない。

Photo. 1 に 80% 冷間圧延材を 350°C で 22hr 時効させた試料の透過電子顕微鏡写真を示す。副結晶粒は安定に保たれており、粒界には 100~200Å の点状析出物も認められる。

3.2 すずを含む Al-Zr および Al-Zr-Si 合金の時効硬化

Fig. 3 Effects of Sn on age-hardening of Al-Zr and Al-Zr-Si alloys

200°C, 4 hrs

300°C, 30 min

200°C, 4 hrs.
500°C, 30 min

300°C, 30 min
500°C, 30 min

1 μ

Photo. 2 Electron micrographs of Al-Zr-Sn alloy

Fig. 3 は Al-Zr および Al-Zr-Si 合金の時効におよぼすすずの添加の影響を示す。すずの添加によって時効硬化曲線に特に大きな変化があるとは思われないが、Al-Zr-Si 合金の時効硬化の立上りがすずの添加によって遅くなっているのはすずの添加によって導入された過剰の空孔のために Zr_3Si_3 の核生成が容易となり、多発した核の硬化を見せるまでの成長により多くの時間を必要としたためであろう。

3.4 Al-Zr-Sn 合金の軟化特性におよぼす前処理の影響

Al-Zr-Sn 合金を 80% 冷間圧延した板の 500°C 加熱後のかたさにおよぼす前処理の温度と時間の影響を **Fig. 4** に示す。前処理温度は高いほど再結晶を阻止するために必要な前処理時間は短縮される。Al-Zr 合金との相違は

Fig. 4 Effects of pre-heat treatment on hardness of Al-Zr-Sn alloy after holding at 500°C for 30 min.

前報¹⁾でも述べたように 350℃ における前処理時間が Al-Zr-Sn 合金の場合は Al-Zr 合金の場合の 1/10 でもよいということである。

Photo. 2 に Al-Zr-Sn 合金の透過電子顕微鏡写真を示す。200℃, 4 hrs→500℃, 30 min の場合には副結晶境界への微細析出も顕著であり, **Fig. 4** の高いかたさを裏付けしている。300℃, 30min→500℃, 30min の場合

Fig. 5 Effects of pre-heat treatment on hardness of Al-Zr-Si-Sn alloy after holding at 500℃ for 30 min.

200°C, 30 min

350°C, 6 min

300°C, 1 hr
500°C, 30 min

には前処理時間は不足であるために 500℃ 加熱後の析出は多く見られるが, 直線的な再結晶境界の生成は阻止できていない。

3.5 Al-Zr-Si-Sn 合金の軟化特性におよぼす前処理の影響

Al-Zr-Si-Sn 合金を 80% 冷間圧延した板の 500℃ 加熱後のかたさにおよぼす前処理の温度と時間の影響を **Fig. 5** に示す。前処理温度が 200℃ の場合には軟化特性が軟化阻止の方向に十分に改善されるのに対し, 250℃ ではその改善が十分ではなかつた。これは 200℃ まで下ると $ZrAl_3$ の生成が Zr_5Si_3 の生成よりも優位に立つたことが考えられる。350℃ の場合には **Fig. 1** からけい素の多い Al-Zr 合金はかたさの回復に長時間の前処理を必要とするのに対し, この合金は 2 hrs の前処理で十分高いかたさを維持しているのはすずの効果によるものである。前処理の温度が 350℃ から 300℃, 250℃ と下るにつれてか

200°C, 30 min
500°C, 30 min

350°C, 6 min
500°C, 30 min

1 μ

Photo. 3 Electron micrographs of Al-Zr-Si-Sn alloy

たさのレベルが下るのは Zr_5Si_3 生成の鈍化と考える。しかしこの3つの前処理温度についてはいずれも1hrでは不足、2hrsでは500°C加熱後のかたさを回復しているところから $ZrAl_3$ による再結晶阻止の作用は同等である。

Photo. 3 には Al-Zr-Si-Sn 合金の透過電子顕微鏡写真を示す。200°C, 30min, 350°C, 6min の前処理はいずれも不足で500°C加熱後のかたさは低下している。多くの析出物は再結晶過程の阻止とは無関係に生成したものであろう。300°C, 1hrの前処理後500°Cに30min加熱したものはかたさでは低下しているが、透過電子顕微鏡写真では $ZrAl_3$ 中間相の析出による歪コントラストを見ることができる。

4. 考 察

(1) Al-Zr 合金に添加したけい素の量が多くなるほど500°C加熱後のかたさを高く維持するには350°Cにおける前処理の時間を長くしなければならない。これは添加されたけい素の量が多くなるにつれて再結晶の阻止に有効な $ZrAl_3$ の生成が遅れるためである。この場合の析出相は体心正方の安定相の $ZrAl_3$ ではなく、立方晶の中間相の $ZrAl_3$ であることが確かめられている³⁾。

(2) Al-Zr 二元合金が時効によつてかたさの顕著な上昇を示すにはジルコニウムの添加量を0.5%に増すとか、けい素を含む Al-Zr 合金にくらべてより長い時効時間を必要とした。これはけい素の有無によつて時効の機構は全く異なるものと考えられる⁴⁾⁵⁾。

0.03%のけい素を含む Al-Zr 合金は鑄塊、圧延材ともに350°Cで22hrs時効することによつてかたさの上昇は顕著である。この合金が市販の時効性アルミニウム合金に見られるような復元現象を示すならば二段目の時効温度(400°C)に加熱したときにかたさの急激な低下が認められるはずである。この実験において復元による明瞭なかたさの低下が認められないことは、従来のG.P.による時効とは異なつた機構、たとえば積層欠陥への溶質原子の集合のようなものが考えられるかも知れない。

(3) すずを含むことによつて Al-Zr-Si 合金の時効硬化のかたさの山が特に変化しているように思われる。しかし時効硬化の立上りがすずの添加によつて遅くなっているのは、時効成分の核生成に対するすずの活発な寄与があつて核の多発をうながしているからであろう。その理由は Al-Zr, Al-Zr-Si 合金の再結晶阻止のための前処理の時間はすずの添加によつて大幅に短縮されることによる。前処理のみによるかたさの上昇はないが、再結晶の阻止に有効な析出が短時間の前処理によつて達成されることから考えて時効成分の核も多発したのと考えられる。

(4) Al-Zr-Si合金の再結晶を阻止するための前処理の

時間 もすずの添加によつて大幅に短縮された。250~350°C間の前処理温度では、その温度が高いほど改善されたかたさのレベルは高く、けい素を含むAl-Zr合金の時効硬化の程度を反映している。前処理温度が200°Cまで下るとけい素を含むことによる時効硬化がより高い前処理温度のものよりも強く反映するとは思われないので、この場合はむしろ $ZrAl_3$ の生成が Zr_5Si_3 の生成に優先したために再結晶の阻止が効果を現わしたものと思われる。

(5) 透過電子顕微鏡の結果からはいずれの合金も前処理が十分に行なわれたものはこれを500°Cに加熱しても副結晶粒が著しく成長することもなく維持されている。一方前処理が不足の場合は500°C加熱によつて直線的な高傾角境界をつくつて粗大化した再結晶粒が多く認められる。このことから500°C加熱後の析出物の多少が問題になるのではなく、前処理温度における析出が再結晶を阻止するかどうかの鍵になる。

歪コントラストをもつた中間相の写真を掲げた試料はたまたま前処理不足の場合ではあるが、これは単に析出の過程にこのような中間相が出てくることを示したものであつて、この中間相が再結晶の阻止に有効であることをこの写真で説明しようとするものではない。

(6) Al-Zr 合金の再結晶阻止の機構については従来から

- 1) 変形組織と析出物との相互作用
- 2) 変形組織、高、低傾角境界の移動を阻止する作用

の二つが提唱されている³⁾。

1) については析出物粒子の不均一分散があれば、粒子に隣接した領域から析出物粒子の疎な領域に向つて再結晶の核生成、結晶粒成長が始まるので再結晶は早く進むというものである。Al-Zr 合金は $ZrAl_3$ の凝固時の分散、加熱後の析出ともにミクロな偏析が著しいことは多くの研究者の認めるところであつて、前処理を加えない試料の再結晶が局部的にかなり早く進行する理由をこの機構によつて説明することはできる。また前処理による有効な析出を不均一分散のための手段と考えることもできる。

しかし再結晶阻止の機構を粒子分散の均一、不均一のみによつて説明することには無理がある。したがつて、2)の粒子が変形組織、高・低傾角境界に析出して境界の移動を阻止するいわゆる“Pinning”効果は無視することはできない。

5. 結 論

Al-Zr 合金の冷間圧延材を500°Cに加熱しても容易に軟化しないようにするには、あらかじめ200~350°Cで前

処理を行なうことが有効である。この研究では Al-Zr 合金の析出と再結晶におよぼすけい素およびすず添加の影響をしらべた。

1) Al-Zr 合金の再結晶を阻止するための前処理の時間は合金に含まれるけい素の量が多くなるほど長くなり、微量のすずの添加は逆に前処理の時間を短縮する。

2) 透過電子顕微鏡観察の結果から Al-Zr 合金の再結晶を阻止するための前処理の時間が十分な場合にはその組織は数 μ の副結晶粒からできており、前処理の時間が不足の場合にはその組織には再結晶粒の生成が認められる。また前処理の過程で歪コントラストを持った中間相が生成した。

3) けい素を含む Al-Zr 合金の時効過程には明白な復

元は認められなかった。

4) Al-Zr 合金の再結晶温度を上げる機構としては、この研究において十分な前処理が副結晶粒の維持に効果を持ったことから、低傾角境界に対する析出相の“pinning”効果を考えた方が妥当である。

参 考 文 献

- 1) 荒木：軽金属 **19** (1969) No. 10, 438.
- 2) R. B. Nicholson, G. Thomas and J. Nutting: Brit. J. Appl. Phys., **9** (1958), 25.
- 3) N. Ryum: Acta Met., **17** (1969) 269.
- 4) 荒木, 小森：軽金属 **16** (1966), No. 77, 115.
- 5) 荒木, 小森：軽金属 **18** (1968) 22.