Al-Mn 合金の再結晶時における析出*

長浜 勝介**・高橋 正弘**・三木 功**

Precipitation during recrystallization of Al-Mn alloys*

UDC 669.715'74 : 621.785.7

NAGAHAMA Katsusuke**, TAKAHASHI Masahiro** and MIKI Isao**

This study was undertaken to investigate the precipitation phenomena during recrystallization of supersaturated and deformed Al-Mn alloys.

Specimens used were Al-1.34wt%Mn and Al-1.29wt% Mn-0.05wt% Si alloys. They were cold-rolled after solution treatment at 640°C, and were heated at several temperatures of 300~600°C. Experiments were carried out by measurements of hardness and electrical resistivity and electron microscopy.

The results obtained were summarized as follows:

(1) Precipitation of manganese was accelerated by cold working. This effect was particularly marked when the specimen was annealed at temperatures not higher than 400°C.

(2) At lower temperatures ($\leq 400^\circ\text{C}$), precipitation process reached near the equilibrium state before the end of recrystallization process. Therefore, the nucleation and growth occurred in dislocations or dislocation cell structures (subboundaries). Therefore, the acceleration of precipitation would be due to the easier nucleation in these lattice defects and easier growth by pipe diffusion.

(3) At higher temperatures ($\geq 450^\circ\text{C}$), precipitation occurred after the end of recrystallization. In this case, the nucleation took place also in the lattice defects, but the growth occurred in the recrystallized matrix. Therefore, the acceleration of nucleation was only due to the easier nucleation.

(4) The addition of 0.05wt%Si accelerated the precipitation process of deformed Al-Mn alloys and made precipitates finely distributed. This acceleration was supposed to be related with the retardation of recrystallization due to the finely distributed precipitates.

(5) Almost all the precipitates were identified as Al_6Mn in the both alloys. However, Al_6Mn precipitates were in globular form at lower temperatures and rectangular thin plates at higher temperatures. It was the first identification ever experienced in the world that the rectangular thin plates of Al_6Mn precipitates were observed in the form of rectangular thin plates.

(6) The crystallographic relation between the rectangular plates and aluminum matrix was found to be $\langle 110 \rangle_{\text{Al}} // \langle 001 \rangle_{\text{Al}_6\text{Mn}}$ and $\{111\}_{\text{Al}} // \{110\}_{\text{Al}_6\text{Mn}}$ and their habit planes were supposed to be $\{111\}_{\text{Al}}$.

The rectangular plates seemed to be coherent with aluminum matrix at the earlier stage of precipitation.

(Received March 18, 1971)

1. 緒 言

マンガンはアルミニウム合金の添加元素として良く用いられており、拡散、再結晶および析出現象に関連して、その挙動を把握することは重要である。

Al-Mn 系の実用材料である 3003 合金の場合、従来よ

りその熱処理条件と再結晶現象などの関係については、非常に多くの研究^{1~8)}が行なわれている。

しかし一般の市販 Al-Mn 合金では不純物として 0.1%以上の鉄が含まれるため、鋳造時に鉄化合物が晶出し、その鉄化合物の晶出と同時にあるいはその後の熱処理時に、マンガン原子が晶出物中に吸収されたりあるい

* 第39回軽金属学会秋期大会 (45-11) にて発表した。

** 株式会社 日本軽金属総合研究所 (静岡県蒲原町)
Nippon Light Metal Research Laboratory, Ltd. (Kambara, Shizuoka-Ken)

Table 1 Chemical composition of specimens (wt%)

	Mn	Si	Fe	Cu	Ti	Mg	Cr
A	1.34	0.00 ¹⁾	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
B	1.29	0.05	0.006	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

は排出されるような現象が考えられ、マンガン原子の挙動は複雑である。したがってマンガン原子の挙動のみを知ろうとする場合には鉄晶出物の影響を極力避ける必要がある。

Al-Mn 合金の析出現象に関する研究は、マンガンが鑄造時に過飽和に固溶されやすいため、最大固溶量以上に固溶させた強制固溶体からの分解過程について、かなり行なわれている^{9~18)}。また最大固溶量以下で鉄含有量の少ない合金については、太田¹⁹⁾、清水²⁰⁾、Ferrari²¹⁾および Oelschlägel²²⁾らの研究がありつぎのようなことが解明されている。

Al-Mn 過飽和固溶体からの析出は非常に遅く、Al-1.0% Mn 合金の場合、平衡状態に達するのに450℃で1,000時間を要する²¹⁾。析出による硬化は非常に小さい^{19,20)}。また析出相は斜方晶の Al₆Mn 相と体心立方晶の G 相その他に G' 相が存在する²²⁾。Al₆Mn 相は不規則な形の丸味を帯びた板状²²⁾で、アルミニウムマトリックスと (315)Al//[001]Al₆Mn, [130]Al//[100]Al₆Mn という関係¹⁹⁾を保持している。また G' 相は平たい針状でマトリックスの (111) 面を晶癖面とする²²⁾ことなどが報告されている。

一方筆者らは以前に Al-Fe 合金について研究²³⁾を行ない、析出速度の遅い系でも冷間加工を行なってから加熱すると、加工組織の消失する再結晶時に加工組織の助けによって析出が促進されること、そして鉄化合物の析出によって再結晶が遅れること、ケイ素の微量添加が興味ある影響をおよぼすことなどを報告した。

マンガンも鉄と同じ遷移金属に属するので、Al-Mn 合金においても同様の効果が生ずるものと期待される。

これに関しては、Polesya²⁴⁾らがX線回折によって再結晶過程が析出過程におよぼす影響について研究を行なっているが、その機構などについては解明されていない。

本研究は不純物として鉄の含有量の少ない Al-Mn 合金を用いて、その過飽和固溶体を冷間加工し、それを加熱した時に起こる析出過程を電気抵抗の測定によって、またそれと同時に起こる再結晶過程をかたさの測定によって調べると同時に、析出物の形状、構造、分布などを電子顕微鏡観察によって検討した。またケイ素添加の効果についても、Al-Fe 系に見られたような変化があるか否かを検討した。

2. 実験方法

99.99%以上の高純度アルミニウムと99.9%のマンガンおよびケイ素を用いてアルミナルツボ中で溶解し、金型に鑄込んで70×200×1,000 mm³の鑄塊をえた。この鑄塊の表面5 mmを面削したのち、640℃で2時間加熱して溶体化処理を行ない水冷した。これらの試料の一部を熱間圧延なしで93%の冷間圧延を行なった。えられた試料の化学組成を **Table 1** に示す。

冷間圧延を行なった試料を冷間圧延しなかつた試料とともに、塩浴中で300℃から50℃の間隔で600℃までの各温度に所定の時間加熱保持した。その時に起こる再結晶現象と析出現象をかたさ、電気抵抗の測定および電子顕微鏡による薄膜の直接観察によって調べた。なお試料が所定の温度に到達するのに2分から3分を要した。これは約10000℃/hrの昇温速度に対応する。

かたさの測定は常温でビッカース硬度計により荷重5 kgで行ない、電気抵抗の測定は恒温(23℃)に保つた部屋で常に試料を一定の温度に保つて、渦電流法(シグマテスター)によって行なった。

電子顕微鏡観察には、98%の冷間圧延を行なつて厚さ0.3 mmの板から切り出した直径3 mmの小円板を熱処理し、これをジェット研磨法によって中心部を薄くしたのち、仕上げ研磨を行なつて中心部に小孔をあけその周囲を観察した。

3. 実験結果

3.1 冷間加工を行なわない場合の電気抵抗変化

Al-1.3%Mn および Al-1.3%Mn-0.05%Si 合金について、溶体化後冷間圧延をせずに直ちに加熱保持した時の電気抵抗変化を **Fig. 1** および **Fig. 2** に示す。

Fig. 1 は Al-1.3%Mn, **Fig. 2** は Al-1.3%Mn-0.05%Si 合金に対するものである。**Fig. 1 (a)** および **Fig. 2 (a)** は電気抵抗の等温加熱曲線である。低温の300℃, 400℃では1,000分経過しても析出はほとんどなく電気抵抗の減少は見られない。550℃付近で析出速度が速くなり、電気抵抗が大きく減少する。**Fig. 1** と **Fig. 2** を比較するとわかるように、ケイ素が添加されると析出速度が少し速められる。この様子は **Fig. 1 (b)** および **Fig. 2 (b)** に示した等時加熱曲線によってより明白となる。この図は(a)で示した等温曲線においてある一定時間での電気抵抗

抗変化を温度に対してプロットしたものである。550℃付近に谷が生じこの温度領域で析出速度の早いことがわかる。この結果は Ferrari²¹⁾ らによるものと良く一致した。

この図において 550℃, 20時間では平衡状態の約60%の析出が、また600℃では20時間でほぼ100%の析出が起こっている。ケイ素を添加した場合もその析出量にほぼ同じ結果をえた。これらの値は加工を行なつて析出速度

Fig. 1 Electrical resistivity change of non-deformed Al-1.3wt%Mn.

(a) Isothermal curve (b) Isochronal curve

Fig. 2 Electrical resistivity change of non-deformed Al-1.3wt%Mn-0.05wt%Si.

(a) Isothermal curve

(b) Isochronal curve

を速めた試料を用いて約15日間加熱を行ないほぼ平衡状態に近い時の電気抵抗を求め、焼入れ直後における電気抵抗との差を100%として概算したものである。

3.2 加工を行なつた場合の電気抵抗変化

Fig. 3 および **Fig. 4** はそれぞれ Al-1.3%Mn および Al-1.3%Mn-0.05%Si 合金を溶体化後93%の冷間圧延を行なつて、各温度に加熱保持した時の電気抵抗変化である。

この場合は冷間加工時に生じた格子欠陥の消失による電気抵抗の減少と、マンガンの析出による減少とが同時に起こる。格子欠陥の消失による寄与分はマンガンの析出による寄与分に比べ無視できるほど小さいが、**Fig. 3** および **Fig. 4** には加工組織の消失による寄与分を差し引き、析出による抵抗減少分のみが示されている。

加工を行なうと析出速度が速まり、550℃および600℃での曲線において、1,000分付近で曲線が平らになり、ほぼ平衡状態に近づいていることがわかる。またさらに特徴的な事は、加工しない場合にはほとんど変化のなかつた350℃あるいは400℃での変化量が非常に大きくなることである。この低温での析出速進はケイ素が添加されると一層顕著となる。

上述の現象は **Fig. 5 (a)** および **Fig. 6 (a)** に示した電気抵抗の等時曲線によつてより明白に理解できる。加工を行なうと Al-1.3%Mn でも Al-1.3%Mn-0.05%Si 合金でも低温の350℃~400℃付近と高温の500℃~550℃付近の2カ所に変化量の大きい谷が生ずる。400℃以下の低温における谷は加工しなかつた場合には認められなかつたものである。

Fig. 3 Isothermal heating curve of electrical resistivity in cold-rolled Al-1.3wt%Mn.

Fig. 4 Isothermal heating curve of electrical resistivity in cold-rolled Al-1.3wt%Mn-0.05wt%Si.

350℃で20時間加熱した場合の析出量は、加工しない時には0%であったが、加工を行なうとAl-1.3%Mn合金では50%、ケイ素が添加されると80%に達する。そして400℃ではほぼ100%である。

高温の550℃で20時間加熱した場合、ケイ素がある場合もない場合もほぼ100%の析出が起こっており、加工しない場合よりも析出量は大である。一方600℃でも100%近い析出が起こっているが、この温度では加工しない場合とほとんど差がない。

以上のごとく、高温加熱におけるケイ素の析出促進の効果は低温加熱の場合に比して小さい。

3.3 かたさの変化

Fig. 5 (b) および Fig. 6 (b) に溶体化後、93%の冷間圧延を行なった後、各温度に加熱した時のかたさの等時加熱曲線を示す。Al-Mn合金ではマンガンの析出による硬化は小さいと報告^{19,20)}されており、また Fig. 5, Fig. 6 からわかるように再結晶の終了が早くしかも析出速度も早い高温で加熱し、再結晶が終了して析出が起こっていると考えられる段階に達しても、かたさの上昇は見られなかったことおよび後で電子顕微鏡観察の項で示す

ように、本研究の場合析出物の分布が粗であることから、析出による硬化は再結晶にともなう軟化に比べ無視できるほど小さいものと考えられる。

低温の300℃、350℃では再結晶による軟化は遅く、10000分経過しても完全に軟化しないが、高温の450℃、500℃、550℃および600℃では軟化が速く5分以内に軟化し再結晶が完了する。400℃における変化を比較するとよくわかるように、ケイ素が添加されると軟化が遅れる。

Fig. 5, Fig. 6 の (a) および (b) よりつぎのことが推測できる。400℃以下の低温では再結晶の進行が遅く、再結晶の終了と析出の終了（平衡状態に到達すること）が時間的に一致するか(400℃)あるいは析出が終了しても再結晶がまだ完了していないか(300℃、350℃)のいずれかに相当する。すなわち低温側での析出は加工組織がかなり残存している状態で進んでいることがわかる。したがって低温での析出促進は加工組織の存在が関係していると考えられる。

450℃よりも高温の場合は、再結晶が終了してから析出の大部分が進行する。たとえば500℃では再結晶は5

Fig. 5 Isochronal heating curve of electrical resistivity (a) and hardness (b) in cold-rolled Al-1.3 wt.% Mn.

Fig. 6 Isochronal heating curve of electrical resistivity (a) and hardness (b) in cold-rolled Al-1.3 wt.% Mn-0.05 wt.% Si.

分以内に完了するが、その間に析出はその3%が進行するに過ぎない。また加工した時の析出速度は再結晶後に進行する場合でも加工しない場合に比べかなり速く、析出の初期の核生成の段階ではやはり加工組織の助けを借りていることが推測される。しかし600℃のように再結晶の進行がきわめて速い場合には、析出核が加工組織に生成する時間がないため、加工した場合も加工しない場合もその析出速度に差がない。

3.4 昇温速度の影響

Fig. 7 (a) および (b) は Al-1.3%Mn 合金のそれぞれ電気抵抗およびかたさの変化におよぼす昇温速度の影響を示したものである。640℃で溶体化処理した後90%の冷間圧延を行なつてから、100℃/hr、1,000℃/hr および10,000℃/hr の速度で各温度に昇温させ所定温度に到達後直ちに急冷した試料のかたさと電気抵抗の変化である。

電気抵抗変化より昇温速度の速い試料では析出量が少ないが、昇温速度が遅いと析出量が増加することがわかる。しかし10,000℃/hr といった速い速度でもその温度に到達した時点で、すでにある程度の析出が起こっている。

昇温速度が遅いと高温に滞在する時間が長いので(500℃に到達するのに100℃/hr では5時間、10,000℃/hr では3分である。)析出量が多くなるのは当然であるが、かたさの変化からわかるように、それにもかかわらず再結晶軟化が遅れるということは注目すべきことである。すなわち再結晶軟化する前に析出する析出物の量が多いほど再結晶軟化が遅れており、これらの析出物が再結晶を阻止しているのではないかと考えられる。

Fig. 7 Effect of heating rate on the change of electrical resistivity (a) and hardness (b) in cold-rolled Al-1.3wt%Mn.

Fig. 8 は Al-1.3%Mn-0.05%Si 合金を溶体化および冷間圧延したのち、1,000℃/hr の速度で加熱して各温度に保持した時のかたさと電気抵抗の等時曲線である。

Fig. 6 に示したように、10,000℃/hr の昇温速度を用いた時には、450℃で比較するとよく理解できるが、この温度での軟化は速くしかも析出量も少ない。しかし1,000℃/hr という遅い昇温速度の時には再結晶の軟化が非常に遅らされると同時に、析出も非常に進行する。

昇温速度の遅い時には、所定の温度に到達するまでの間に析出が起こり、そのため再結晶が遅られ、加工組織が高温まで残存することになる。その結果450℃でも析出の進行が速いものと考えられる。

3.5 電子顕微鏡観察

Photo. 1 は Al-1.3%Mn 合金を溶体化後、冷間圧延を行なつて(A)は100℃/hr (B)は1,000℃/hr および(C)は10,000℃/hr の速度で昇温して450℃に到達後、直ちに急冷した時の組織である。昇温速度が遅いほど析出量が多く、また(A)では加工組織が見られ再結晶が完全に終わっていないことがわかり、**Fig. 7**の結果と良く一致する。昇温速度の速い(C)でも析出物は見られる。しかしその量はわずかで析出物の見られない領域が多い。

Fig. 8 Isochronal heating curve of electrical resistivity (a) and hardness (b) in cold-rolled Al-1.3 wt%Mn-0.05wt.%Si, heated in 1,000°C/hr.

これらの析出物はその分布がいずれも粗であり、昇温の間に転位や亜粒界あるいは粒界などに生じたものと考えられる。

つぎに **Fig. 7** で示したように 10,000°C/hr で昇温すると電気抵抗の等時曲線に2つの谷が生じ、450°C以上と400°C以下で析出の様子が異なることがわかったので、これらの2つの温度領域で加熱した時の組織観察を行なった。

Photo. 2 は400°C以下の低温で加熱したものである。

(A)は Al-1.3%Mn 合金を350°Cで125時間、(B)は Al-1.3%Mn-0.05%Si 合金を400°Cで1時間加熱した時のものである。亜粒界や転位がかなり残存しており、再結晶が終了していないことがわかる。また析出物は粒界、亜粒界および転位線上に丸味を帯びた塊状で析出している。粒界、亜粒界の析出物は大きく、転位線上の析出物は小さい。析出は加工組織で起こっており、電気抵抗およびかたさからえた結果と良く一致している。これらの析出

物は電子線回折により、Al₆Mn 相であることが確認された。(C)は Al-1.3%Mn-0.05%Si を400°Cで50時間加熱したものである。再結晶がほぼ終了した段階である。析出物は全て丸味を帯びた塊状で大小2種類に分けられる。

Photo. 3 は Al-1.3%Mn 合金を550°Cで加熱した時の組織である。(A)は試料が550°Cに達すると同時に急冷したものであり、(B)は10分、(C)、(D)は30分また(E)は1,200分の加熱保持したものである。

(A)からわかるように、10,000°C/hr という速い昇温速度を用いても550°Cに達した段階で既に析出物が亜粒界などに生じている領域が見られる。しかしその量は非常に少なく、試料の大部分の領域には析出物らしきものは認められない。この段階で、既に再結晶はほぼ終了しており、550°Cにさらに長時間保持すれば、(A)に見られた析出物の成長および再結晶したマトリックスでの新たな析出が起こるものと考えられる。

(B)は再結晶したマトリックスから生じた析出物で、析

(A)

(B)

(C)

Photo. 1 Effect of heating rate on electron microscopic observation of cold-rolled Al-1.34%Mn, heated to 450°C at heating rate of 100°C/hr (A), 1,000°C/hr (B) and 10,000°C/hr (C) respectively.

出のごく初期段階のものであり、非常に小さい。析出物の周辺にコントラストが見られるが、これは歪み場によるものと考えられる。しかし一般のコヒーレントな析出物の場合と異なり、その分布は不均一である。したがってこれらの析出物は再結晶終了前に存在した転位線などに核生成したものと考えられる。そして、その核は昇温の間に生じており、(A)にはその内異常に成長したものが観察されたものと考えられる。

(C)は(B)で示した析出物が成長したものである。析出物は長方形の板で、板の内部に細い縞模様のコントラストが見える。これは後述するように析出物とマトリックスの間に生じた界面転位と考えられる。

(D)は(C)と同様30分加熱したもので、析出物の分布は不均一で、以前あつたと考えられる転位線あるいは亜粒界に析出したものが、頭をそろえて成長している様子がわかる。

(E)は1,200分加熱した時のものであるが、析出物は大

きく成長している。**Photo. 2** および **Photo. 3** で見られる析出物の大部分は Al_6Mn 相であること、また G' 相もわずかながら存在することが電子線回折によつて確認された。 Al_6Mn 相は長方形の板状のほかにも不規則な形の板状のものも認められる。

Photo. 4 はケイ素を添加した $\text{Al-1.3\%Mn-0.05\%Si}$ 合金を、 550°C で30分間加熱した時の組織であるが、析出物はケイ素を添加しない場合に比べ非常に細くなる。しかしこのように密に分布している所の他に析出物が全然認められない所もあり、その析出は不均一である。したがってこれらの析出物は再結晶終了前にあつた転位あるいは亜粒界上に生じたものと推定される。

以上のように高温加熱の場合でも析出の初期段階が加工組織と関係を持つことが明らかとなつた。

ケイ素を添加した場合の析出相もケイ素のない場合と同様、大部分が Al_6Mn 相で G' 相もわずかながら見られた。また Al_6Mn 相も長方形の板と不規則的な形をした

(a)

(b)

(c)

Photo. 2 Al_6Mn precipitates in subboundaries dislocations, heated at lower temperature.

(A) $350^\circ\text{C} \times 125$ hrs. $\text{Al-1.34wt\% Mn}$.

(B) $400^\circ\text{C} \times 1$ hrs. $\text{Al-1.29wt\% Mn-0.05wt\% Si}$.

(C) $400^\circ\text{C} \times 50$ hrs. $\text{Al-1.29wt\% Mn-0.05wt\% Si}$.

板の2種類があつた。

(A) 0 min.

(B) 10 min.

(D) 30 min.

(C) 30 min.

(E) 1200 min.

Photo. 3 Al_6Mn precipitates in $\text{Al-1.34wt}\% \text{Mn}$, heated at a high temperature (550°C).

4. 考 察

4.1 低温と高温での析出機構

上述のように加工を行なうと Al_6Mn 相の析出が非常に促進されるが、 450°C 以上の高温と 400°C 以下の低温ではその様子が異なる。低温での析出促進がきわめて大である。

400°C 以下の低温領域では再結晶の進行が遅く、過飽和固溶体の分解は数多くの転位からなるセル組織などの格子欠陥部に起こるので、析出の核生成は容易となる。一方 450°C より 400°C の方の析出が速く進むということにより、その成長に必要なマンガン原子は再結晶が遅延して残った転位網を通してのパイプ拡散によっても運ばれ、析出相の成長も容易である。その結果析出速度は大となる。

しかもマンガン原子が加工組織に析出すると、析出の

Photo. 4 Al_6Mn precipitates in $\text{Al-1.29wt}\%\text{Mn-0.05wt}\%\text{Si}$, heated at 550°C for 30 min.

核生成と成長を助ける加工組織は安定化し、その消滅が困難となる。その結果再結晶が遅れると同時に析出も非常に促進されることになる。

このように低温で生じた Al_6Mn 相の核生成および成長は格子欠陥部に起こるので、析出にともなう歪エネルギーの緩和は容易であり、析出相は界面エネルギーのみを減少させるため、丸味を帯びた塊状の形態をとるものと考えられる。

一方 450°C 以上の高温では再結晶の進行が速く、電気抵抗は再結晶終了後に大きく減少しており、析出過程の大部分が再結晶終了後に起こる。しかし電子顕微鏡観察結果に示したように、析出物の分布が不均一であることまた高温加熱においても加工した方の析出速度が速いことなどより、析出核の生成は短時間に終了する再結晶の間に加工組織上に起こるものと考えられる。

しかしこのようにして核生成した Al_6Mn 相は、加工組織が直ちに消失するため、その成長は再結晶したマトリックス中で起こる。したがって生成した数多くの析出核の内、成長に有利な条件を満たすものが成長し、析出物がある優先方位にそろって並ぶことになる。

4.2 ケイ素添加の影響

ケイ素を0.05%だけ添加すると、冷間加工をした場合もしない場合にも析出が促進された。加工した場合には 400°C 以下の低温加熱で著しい効果が現われ、再結晶の進行が遅れしかも析出が非常に促進される。

清水ら²⁰⁾は $\text{Al-1.1}\%\text{Mn}$ 合金に0.6%のケイ素を添加すると析出が速められること、析出物が微細になることなどを報告しており、これはケイ素が析出核として働くためであろうと結論している。彼らの場合、ケイ素の添加量が多くアルミニウム、マンガンおよびケイ素を含む三元化合物が生ずるため、本研究の場合と様子が異なる。しかし本研究の場合も、0.05%のケイ素が析出をきわめて顕著に促進するが、これは析出相の界面エネルギーを下げるなどの作用をおよぼすことにより析出の核生成が容易になるためと考えられる。したがって核生成位置

が増加し、**Photo. 4** で示したように析出物が微細になっている。

一方加工した試料を低温加熱した場合、ケイ素の添加が再結晶遅延および析出促進をもたらす原因について、つぎのように考察できる。

析出物が再結晶におよぼす影響には、析出物が冷間加工前に存在する場合と、冷間加工後再結晶を起こす前に生じている場合と区別して考える必要がある。前者の場合には、微細で密に分散した析出物は再結晶阻止作用があるが、粗大の場合にはむしろ再結晶を速めると考えられている。本研究の低温加熱で生じた析出物の再結晶阻止作用は後者の場合であり、析出物はすでに存在している粒界やセル壁に不均一析出し、セルの成長あるいは粒界の移動を妨げ再結晶を遅延させる。しかしこの場合も析出物が加工組織上に微細に析出した場合とあらく析出した場合では、微細に析出した場合の再結晶阻止効果は大きいものと考えられる。

ケイ素が添加されると上述のように、高温加熱の際に生じた析出物は微細になる。**(Photo. 4)** 高温加熱の場合も4.1で述べたように低温加熱の場合と同様に析出の核生成は加工組織で起こるので、低温加熱で生じた析出物もケイ素の添加によつて加工組織に微細に分布するものと考えられる。その結果ケイ素を添加した場合には、粒界の移動やセル壁の移動がより効果的にくぎ止めされ再結晶阻止作用が大になると考えられる。

析出物と再結晶阻止作用の関係を直接知るためには、再結晶が終了しない途中の段階で観察しなければならないが、この段階では電子顕微鏡組織上、加工組織と析出物の区別をつけることが困難であり、再結晶阻止に有効な析出物のサイズ、分散状態などについて知ることはできなかった。

再結晶が遅れると、それによつて逆に析出がはやめられるのは、4.1で述べたとおりである。

4.3 長方形の板状 Al_6Mn 相について

Fig. 9 は $\text{Al-1.3}\%\text{Mn}$ 合金を 550°C で加熱した時にえられた長方形の板状 Al_6Mn 析出相とその電子線回折像を示す。このような形状の Al_6Mn 相を確認したのは本研究が始めてであり、加工した場合のみ生ずるようである。

Fig. 9 の下に電子回折像の模式図を示す。a-a', b-b', c-c' および d-d' が写真のそれらの列と一致する。図において●印はアルミニウムマトリックスによる回折点であり、●印および○印は Al_6Mn 相による回折点である。○印のスポットは写真では見られないが、試料を傾斜すると見えてくるもので実際には存在する回折点である。

これらの回折点は図示したように指数づけでき、膜面

Fig. 10 Crystallographic relation between Al_6Mn precipitates and Al matrix.

Fig. 11 Determination of crystal habit plane of Al_6Mn precipitates.

ため、析出相の小さい間はマトリックスと整合関係を保持することが可能となる。析出相の初期段階の **Photo. 3 (A)** で見られたコントラストはマトリックスとの間に生じた整合歪みによるものと考えられる。そして析出物が成長してその整合歪みが増大すると、マトリックスと析出相の界面に転位を導入して緩和するようになる。**Photo. 3 (B)** において板状析出物の中に見られる線状のコントラストはこれらの界面転位によるものであろう。

しかし Al-Mn 系における析出相は非常に複雑で、 Al_6Mn 相の他に G 相および G' 相が存在し、その生成条件も明確でなく、また Al_6Mn 相も加工しない場合には違った形状の、違った方位関係をもつことが報告されており、さらに詳細な研究を要する。

5. 結 論

Al-1.3%Mn および Al-1.3%Mn-0.05%Si 合金について、高温で溶体化処理後、冷間圧延を行ない種々の温度で加熱しその時に起こる再結晶過程を、かたさ、電気抵抗の測定および電子顕微鏡直接観察によつて調べつぎの結論をえた。

(1) 析出熱処理前に冷間加工を行なうと析出が非常に促進される。この促進の機構は450℃以上と400℃以下で異なる。この境となる温度は熱処理温度までの加熱速度によつて異なる。析出促進は400℃以下の低温で顕著である。

(2) 低温(400℃以下)では再結晶の終了する前に析出の大部分が進行するため、転位やセル組織といった加工組織に析出の核生成および成長が起こる。これらの欠陥部での核生成は容易であり、またパイプ拡散によつてその成長速度も大きくなる。このようにして生じた析出物によつて加工組織が安定化しその消失が困難となり、再結晶が遅れその結果さらに析出が進む。

(3) 高温(450℃以上)においては、冷間加工による析出促進は低温ほどではない。また再結晶が短時間で終了しその後で析出の大部分が進行する。高温での析出促進は再結晶が終了する間に、加工組織で析出の核生成が起こるためと考えられる。しかしその成長は再結晶したマトリックス中で起こる。

(4) ケイ素が添加されると、加工しない場合も加工した場合もその析出速度は速くなる。しかし加工して400℃以下で加熱した時の効果が著しく、再結晶が遅れると同時に析出の促進が大きい。これはケイ素が添加されると析出物が微細となり、その結果再結晶が遅れ、そのため析出が促進されることに原因するものと考えられる。

(5) 析出相の大部分は低温でも高温でも Al_6Mn 相であり、ケイ素が添加された場合もそうであつた。その形

状は低温では丸味を帯びた塊状であり、大きさが2つにわかれた。高温では今まで加工しない場合に報告されている不規則な形をした板の他に、規則正しい長方形の板も確認された。

(6) 長方形の板状析出相はアルミニウムの {111} 面を晶癖面として $\langle 110 \rangle_{\text{Al}} // \langle 001 \rangle_{\text{Al}_6\text{Mn}} [111]_{\text{Al}} // [110]_{\text{Al}_6\text{Mn}}$ という関係を保持するようである。アルミニウムの (111) 面と Al_6Mn 相の (110) 面の原子間距離の間に良い一致があり、 Al_6Mn 析出相の小さい間はマトリックスと整合関係を保持できるようである。

謝 辞

本研究において、電子顕微鏡観察結果の解析にあたり有益なる討論と適切な助言を戴いた、東北大学の D. エールシュレーゲル博士および結果の検討に有益なる助言を下さつた幸田成康博士に深く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 清水, 中谷: 軽金属, No. 4 (1952), 100.
- 2) 清水, 中谷, 武上: 軽金属, No. 8 (1953), 29.
- 3) 清水, 中谷: 軽金属, No. 9 (1953), 14.
- 4) 清水, 中谷: 軽金属, No. 14 (1955), 24.
- 5) 溝口, 西川, 山本: 軽金属, No. 8 (1953), 25.
- 6) 川島, 中村, 武藤: 軽金属, No. 5 (1952), 82.
- 7) 川島, 中村, 西坂: 軽金属, No. 6 (1952), 23.
- 8) 川島, 中村: 軽金属, No. 7 (1953), 20.
- 9) 大日方, 畑, 山路: 日本金属学会誌, **17** (1953), 496.
- 10) 市川, 大橋: 軽金属, **16** (1966), 120.
- 11) 市川, 大橋: 軽金属, **16** (1966), 127.
- 12) 市川, 大橋: 軽金属, **16** (1966), 304.
- 13) I. Obinata, D. Oelschlägel and Y. Takeuchi: J. Inst. Metals., **95** (1967), 158.
- 14) 市川, 大橋: 軽金属, **18** (1968), 97.
- 15) 市川, 大橋: 軽金属, **18** (1968), 277.
- 16) 村上, 森: 軽金属, **18** (1968), 339.
- 17) O. Izumi, D. Oelschlägel and A. Nagata: Trans JIM, **9** (1968), 227.
- 18) A. Nagata, D. Oelschlägel, Y. Takeuchi and I. Obinata: Trans JIM, **10** (1969), 52.
- 19) 楠本, 太田: 日本金属学会誌, **18** (1954), 446.
- 20) 清水, 中谷, 吉崎: 軽金属, No. 23 (1957), 23.
- 21) A. Ferrari, P. Friorini and F. Gatto: Aluminium, **35** (1966), 223.
- 22) D. エールシュレーゲル, 河野, 和泉: 軽金属学会第38回春期大会講演概要, (1970), 37.
- 23) 長浜, 三木: 軽金属, **20** (1970), 137.
- 24) A. F. Polesya and B. M. Pasalsky: Fizika Metallov: Metallovedenie, **26** (1968), 115.