Al-Zr 合金の機械的性質に関する研究*

西川 精一**・小林 繁美***

Some mechanical properties of Al-Zr alloys*

UDC 669.715'296 : 539.4

NISHIKAWA Seiichi** and KOBAYASHI Shigeyoshi***

Some mechanical properties of Al-Zr alloys (~ 0.3 wt% Zr) were investigated by the static tensile test at $-30 \sim 150^\circ\text{C}$ and by the creep test at 150°C .

The results obtained are summarized as follows:

(1) Any fundamental difference between Al-Zr alloys and pure aluminum was not observed by the static tensile test. In all cases, tensile strength is higher by about 3 kg/mm^2 at -30°C than 150°C , and elongation value of cold rolled specimens is also higher at lower temperature, except the case of pure aluminum in which it increases again at 150°C due to recrystallization softening.

(2) The general tendencies above mentioned are hardly changed by pre-aging treatment before cold working. But it is interesting that age-hardened alloys do not show a decrease of ductility and their elongation values increase somewhat.

(3) Pre-aging treatment for a very short time is most effective to decrease the steady-state creep rate at 150°C for cold rolled specimens. Treatment at higher temperature for a long time is not effective but detrimental, even if under age-hardened conditions.

(4) Creep-resistance properties at 150°C of Al-Zr alloys are governed by thermal stability of the cold worked structure and different somewhat from recrystallization behaviors at higher temperature, where some stable precipitates are necessary for prohibiting subgrain boundary migration. In the former case, slight segregation of Zr atoms on the dislocations seems to be sufficient for decreasing the steady-state creep rate.

(Received October 17, 1974)

1. 緒 言

アルミニウムに対する Zr の添加はすでに研究段階から実用段階に入り、高伝導耐熱アルミ電線として各社で実用化され、また各種実用アルミニウム合金への微量添加元素として考慮されている。

Al-Zr 合金の析出現象に関しては、その再結晶特性との関連において基礎的な研究¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ もかなりの数をあげることができる。しかしこの合金の研究を行なった研究者ならば一応経験するところであるが、アルミニウム中での Zr 原子の拡散はきわめておそく、平衡状態を確認することはひじょうに困難であり、その性質は熱履歴に

左右されて微妙に変化する。またアルミニウムに対する固溶量の少ない遷移元素系列の一般的傾向として、転位上への優先析出の傾向が強く、加工履歴にもきわめて敏感である。

Zr 量が包晶温度における固溶限以下の比較的低濃度合金の析出は高温長時間を必要とし、低温初期状態での析出の様子はあまりよくわかっていない。高温長時間効後の粒内析出物は母相と整合を保つ Li_2 型規則構造をもつ立方晶球状の準安定相とする報告¹⁾²⁾⁴⁾が多い。しかし Nes³⁾はこの中間相は種々の形状で析出するが、すべて転位上あるいは Subgrain 境界上への非整合析出物と考えている。この辺にもまだ意見の不統一が残ってい

* 第41回軽金属学会講演会で一部口頭発表。要約を Metallurgical Abstracts on Light Metals and Alloys, Vol. VII (1970 ~ 1971) (軽金属奨学会) に発表。

** 東京大学生産技術研究所 (東京都) Institute of Industrial Science, University of Tokyo (Tokyo).

*** 株式会社 大屋 (厚木市) Ōya Co., Ltd. (Atsuki). (東京大学生産技術研究所 旧技官)

る。これは約 250℃以下での低温析出状態がはつきり理解されていないという所にも原因があるものと考ええる。

一般にこの系の実用合金はその伝導性より考えて約 0.05 wt% Zr 程度のきわめて低濃度であることが多く、その耐熱性も約 250℃以下で問題にされている。しかも冷間加工状態での Zr の挙動が最も重要である。従来の研究によれば、この温度領域において銅合金の α 固溶体においてよく知られている低温焼鈍硬化現象がこの合金においても観察されている。

本研究はこの領域での問題をもう少し整理するために、行なつたものであるが、主として熱処理による機械的性質変化を通じて Zr 原子あるいはその析出物の挙動を観察することを目的としたものである。

2. 実験試料および方法

実験用試料の作製に使用した地金はすべて 99.99% のものである。Zr の添加は市販の Al-5 wt% Zr 母合金を使用した。エレマ炉を使用し、黒鉛ルツボで溶解した。溶湯最高温度約 800℃において母合金とフラックスを添加し、よく攪拌後 780℃より 15×60×100 mm の金型に鑄込んだ。スラブは 2～3 mm の面削を行ない、550℃×24 hr の均熱後、圧延により素材板を作つた。使用したアルミ地金および試料の分析結果を **Table 1** に示した。No. 1 合金では Fe がかなり増加しているが、その一部分は母合金の方より混入したものと考えられるが、この程度の不純物 Fe の混入は、試料の機械的性質に微妙に影響し無視することはできない。合金濃度として約 0.3 wt% を選んだのは、従来の著者等の研究ではこの程度の Zr 濃度を扱つたものが最も多く、研究結果の考察に便利と考えたからである。

冷間圧延ままの 1.4 mm 厚の板を使用し、純アルミニウムは 340℃×2 hr のなましを行ない、合金の方はソルトバス中で 640℃×4 hr の溶体化処理を施し氷水中に急冷した。

合金試料の一部はさらに 250℃、350℃、450℃の予備時効処理を行ない、これを室温で 50% の圧延を行なつて 0.7 mm 厚の板とし、この板より **Fig. 1** に示した引張試験片およびクリープ試験片を作製した。

Table 1 Chemical composition of specimens

Specimen	wt%			
	Zr	Fe	Si	Cu
99.99% Al	—	0.001	0.003	—
Al-Zr No. 1	0.27	0.12	0.026	0.0005
Al-Zr No. 2	0.25	0.01	0.003	0.0003

3. 実験結果

3.1 予備時効に伴う機械的性質の変化

250℃、350℃、450℃の時効によつて Al-0.25 wt% Zr 合金がいかに硬化するかを、著者等の報告⁶⁾ 中より引用し、**Fig. 2** に示した。これを見ると 250℃時効では約 100 hr を過ぎてから徐々に析出硬化を示し、約 6000 hr でもまだ飽和値に達していないことがわかる。350℃時効では約 100 hr から硬化を始め、約 1,000 hr で最高硬度を示し、以後過時効軟化に移る。450℃ではほとんど硬化を示さず、400 hr 付近からそのまま過時効軟化に移行している。この相異は析出物の大小によつて起こることが組織観察よりわかっている。また同様に著者等の報告⁶⁾ より、その再結晶特性の相異を示せば、**Fig. 3** のような結果となり、450℃時効試料の耐熱性の低いことが明瞭に観察される。以上 250℃～350℃長時間時効による析出物は、冷間加工によつて耐熱性のある加工組織を与えるが、450℃時効になると析出粒子の粗大化によつて、その加工組織は耐熱性が低いという結果は堀等⁷⁾ も指摘している所である。No. 1 試料について予備時効と冷間加工後の室温における機械的性質変化を **Fig. 4** に

Fig. 1 The form and size of specimens for creep and tensile tests.

Fig. 2 Age hardening curves of Al-0.25 wt% Zr alloy solution treated at 640℃ and quenched into iced water.⁶⁾

Fig. 3 The recrystallization behaviour of Al-0.25 wt% Zr alloy pre-aged for long times.⁶⁾

示した。大体従来の研究結果から予想される傾向を示しているものと判断される。

また予備時効に伴う 150°C での機械的性質変化を Fig. 5 に示したが、100 hr までの時効時間では硬度および通常の引張試験による機械的性質には大きな変化は示されていない。

代表的試料の機械的性質の温度依存性および変形速度依存性を調査し、クリープ試験条件設定のための参考資料を得る目的で -30~150°C の温度領域で引張試験を行なった。その結果は引張強さおよび伸びについてそれぞれ Fig. 6 および Fig. 7 に示した。試料は 99.99% 高純

Fig. 4 Mechanical properties at room temperature of pre-aged and 50% cold-rolled samples of Al-Zr No. 1.

アルミ, No. 2 合金の溶体化まま, 350°C × 10 hr の予備時効を施したものである。引張強さは高純アルミ, 溶体化まま, 予備時効試料と約 1 kg/mm² 程度ずつレベルが高くなっているが, その温度依存性は大体同様な傾向を示し, -30°C と 150°C で約 3 kg/mm² 程度の差を示している。また変形速度のおそいものほどやや引張強さは低くなっているが, これもまた一般的傾向である。

伸び率はいずれも低温で大きく変形速度依存性を示しているが, 高温になるほどその依存性は減少している。合金の場合は低温から高温に向かって伸び率は低下するが, 高純アルミの場合は室温付近で最低を示し, 高温になるとまた増加を示している。この合金と高純アルミの差はおそらく再結晶特性の差異に帰因しているものであろう。

3.2 150°C における耐クリープ性

まずクリープ試験条件の設定が問題であるが, 耐クリープ性の尺度は定常クリープ速度の大小で比較することとした。試験温度の 150°C は, 現在純アルミ電線の連続使用条件下での最高許容温度が 90°C と規定されていることより, Al-Zr 合金では少なくともこれより 100°C 高く見積もることができるので, その下限をとって 150°C とした。

150°C はアルミニウムの 0.45 T_m でほぼ 1/2 T_m に近く, 定常クリープを測定するには適した温度範囲と考えられる。

また荷重は鋼心アルミより線用アルミニウムの場合に考えられている, 室温引張強さの 40% 程度のレベルを採用することとした。

Fig. 6 の引張強さと温度との関係より, 150°C での引張強さは室温のそれに比較して約 2 kg/mm² ほど低いから, クリープ温度での荷重条件は室温よりややきびしいものと考えられる。

Fig. 8 に代表的な試料のクリープ曲線を示した。高純

Fig. 5 Mechanical properties at 150°C of pre-aged and 50% cold-rolled samples of Al-Zr No. 2 samples.

Fig. 6 Tensile Strength of No. 2 sample between $-30 \sim 150^{\circ}\text{C}$.

アルミのクリープ曲線に対しては、時間軸は分で目盛っており、その他に対しては時間単位である。このクリープ条件下では高純アルミは約30分で破断した。合金試料では、溶体化後50%の加工を施した試料に対し、予備時効を施してから加工した試料の方が格段に高い耐クリープ性を示していることがわかる。また10 hrの予備時効では250°Cの場合が最も定常クリープ速度が小さく、温度が高いほど少しずつクリープ速度は増加する。

Fig. 9に450°C予備時効の場合の時効時間とクリープ曲線の関係を示した。クリープ初期のいわゆる β -クリープ段階は正確な比較は困難であるが、定常クリープ段階のみに着目すると、短時間の予備時効でその耐クリー

Fig. 8 Creep curves of pure aluminum and typical samples of Al-Zr No. 1.

Fig. 7 Elongation of No. 2 sample between $-30 \sim 150^{\circ}\text{C}$.

プ性は大きく改善され、時効時間が長くなるとまた急激に低下する。450°C $\times$ 500 hrでは溶体化ままよりはるかに耐クリープ性が低下する。

Fig. 10(a), (b), (c)にそれぞれ250°C, 350°C, 450°C時効試料の定常クリープの部分のみをまとめて示した。

Fig. 10の結果を定常クリープ速度と時効時間の関係としてまとめたのがFig. 11である。これをみると、250°Cの比較的低い温度での予備時効によつてAl-Zr合金の耐クリープ性は急激に改善され、時効時間が1000 hrの程度までは時間と共によくなっている。ところが350°Cおよび450°Cの高温時効では、最初急激な改善効果はあるが、時間が長くなると共に再び悪化する。この悪化の傾向は予備時効温度が高いほど急激に起こる。3.1で示した通常の引張試験ではそれほど大きな差異は時効

Fig. 9 Relation between pr-aging time at 450°C and creep tendency for Al-Zr No. 1.

Fig. 10 (a) Steady state creep of Al-Zr No. 1 pre-aged at 250°C.

Fig. 10 (b) Steady state creep of Al-Zr No. 1 pre-aged at 350°C.

Fig. 10 (c) Steady state creep of Al-Zr No. 1 pre-aged at 450°C.

Fig. 11 Relation between Steady-state creep rate at 150°C and pre-ageing time for Al-Zr No. 1 alloy.

処理によって現われてこなかったが、定常クリープ速度の比較においてきわめて大きい差異が観察される。

Fig. 2 の時効硬化曲線を見ても、1 hr 程度の時効では硬度の上ではなんの変化も認められない。ところがこれを冷間加工して150°Cのクリープを行なわせると、溶体化ままを加工した場合に比較してかなり大きい変化が起こっていることがわかる。もちろんこの変化は Zr の析出段階から言えばきわめて小さい変化であろうが、150°Cでのクリープに対しては大きい影響を及ぼすものであることがわかる。

おそらく組織的にはきわめて観察しにくい現象であろう。また析出硬化段階でも 250°C時効では耐クリープ性は良好であるが、350°C時効の場合では硬化の最高を示す段階であるにもかかわらず、耐クリープ性の低下段階に入っているということも考慮すべき問題である。

4. 考 察

Al-Zr 合金の熱処理に伴う機械的性質変化を、単純な引張試験および 150°Cでの耐クリープ性を中心にして検

討を行なった。その結果として静的な引張試験から求める諸性質の変化はきわめて小さいが、150°Cでの耐クリープ性には意外に大きい影響のあることがわかった。このわずかな Zr の析出に関係した 150°Cにおける定常クリープ速度の変化を考察するには、上記の結果のみでは不十分であるが、従来の諸結果を総合して一応の考え方をまとめてみよう。

溶体化のままの試料における析出は、Fig. 2 から想像されるようにひじょうに起こりにくい。これを Zr の析出に伴って敏感に変化する電気比抵抗によって示すともう少し明瞭である。Fig. 12 は step-annealing に伴う電気抵抗変化曲線を示したものである。溶体化のままの試料では、350°C付近に最も析出量の多い状態を示しているが、 $\Delta\rho \approx 4 \times 10^{-9} \Omega \text{ cm}$ であって固溶全 Zr 量のわずかに 0.8%程度にすぎない。これに対して溶体化後室温圧延によって50%、80%と圧下率を増加すると、析出量は増加して80%加工の場合は最大析出状態で全固溶 Zr 量の約9%になり、溶体化のままの約10倍も析出したこと

Fig. 12 Electrical resistivity change during step-annealing of Al-0.29 wt% Zr alloy.⁸⁾

になっている。また溶体化ままの試料では 350℃付近より析出物の溶入が観察されるが、加工試料では 450℃付近まで盛んに析出が進行している。この高温側での溶入現象は状態図に基づく過飽和度の減少に帰因するものではなく、析出物の熱的安定性による一種の還元現象と考えられる。つまり溶体化ままでは析出が起こりにくく、析出粒子は成長しにくく微小であるために起こる現象であると考えられる。加工試料では析出粒子は成長して大きくなり高温でも安定化している。

加工率の増加と共に析出量も大きく増加しているが、溶入開始温度が加工率と共にそれほど変化していない所から、この析出量の増加は主として数の増加であつて、大きさの増大ではないものと考えられる。

一般にアルミニウムは室温で大きい加工を行なうと、加工中に回復が進行して、主として点欠陥に由来する諸欠陥は大部分消滅し、転位の整理段階に対応するポリゴニゼーションさえ一部進行してしまう。本合金でもその残留抵抗を測定すると高々 $10 \times 10^{-9} \Omega \text{ cm}$ 程度であつて、液室温度での加工試料に比較すると約 1/10 程度に落ちている。したがって加工率を変えても比抵抗値としてはこの範囲内でしか変動しないから、加工による転位構造の変化を電気抵抗で示すことは不適當であるが、Fig. 12 の 200℃付近までの比抵抗変化だけを見ると、50%と80%加工では大差なく主として転位に関係した回復段階だけが進行していることが観察される。ただ50%加工の場合はその進行が約 250℃付近まで続いているのに対して、80%加工では約 200℃付近から急激な比抵抗の減少へと移行している。この急激な減少は Subgrain growth + recrystallization と Zr の析出の重なつたものであるが、加工率の増大と共に再結晶開始温度が低温側に移行するのは一般的傾向と考えてよい。

溶体化→予備時効→50%室温圧延→150℃ クリープの

つながりを考えてみたい。

溶体化ままの試料を加熱した場合に、考えられる析出のサイトはなにかという問題は、なかなか実証するのは困難であるが重要である。まず考えられるものは空孔集合体によつて形成された転位ループとヘリカルな転位である。Al 4%Cu 合金において θ' の析出でこのような優先析出が示されている例もある⁹⁾。

短時間時効ではこのループとヘリックス上への Zr 原子の集合が考えられる。堀等¹⁰⁾によれば 350℃付近より粒内での均一核形成による球状の整合粒子が一樣に現われることを報告しているが、このことに関しては Nes¹¹⁾の異論もあり、著者等もこの球状整合粒子のコントラストについてはもう少し検討を必要とするものと考えている。

いずれにせよ析出粒子は時効温度および時間と共に大きくなることは確かであり、数も減少する。

つぎに 50%の室温加工を加えると $5 \sim 10 \times 10^{-9} \Omega \text{ cm}$ の比抵抗増加に相当する転位が導入されるが、この転位構造は析出物の大小、分布密度に左右され、加工硬化傾向および回復傾向に差異を示すことは確かである。

今一定温度における定常クリープにおいて、 σ_i を障害物からの内部応力とすれば、 σ_i はクリープ伸び ε と時間 t の関数として示すことができる。定常状態では $\sigma_i(\varepsilon, t) = \text{一定}$ と考えられるから

$$d\sigma_i = \frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon} d\varepsilon + \frac{\partial \sigma_i}{\partial t} dt = h \cdot d\varepsilon - r \cdot dt = 0 \quad (1)$$

$$\therefore \dot{\varepsilon} = k = \frac{r}{h} \quad (2)$$

ただし $\frac{\partial \sigma_i}{\partial \varepsilon} = h$ は加工硬化係数、 $-\frac{\partial \sigma_i}{\partial t} = r$ は熱軟化係数とする。

すなわち定常クリープ速度は熱軟化係数 r に比例し、加工硬化係数 h に反比例する。 r は回復のしやすさを示す量と考えられるから、定常クリープ速度は回復しにくい、また加工硬化を起こしやすい構造であればあるほど小さくなるというきわめて一般的で明瞭な結果を示している。

クリープの結果より見ると、どの予備時効温度でも短時間時効はこの条件に合致しているが、長時間時効になると時効温度が高い場合は、急速に析出粒の成長が起こり、定常クリープ速度を小さくおさえる条件に合致しなくなるものと考えられる。

つぎに低温焼鈍硬化との関連について少し言及しておこう。Al-Zr 合金の場合のこの現象については、現在までのところ特別に詳細に論じた報告はないので断定はできないが、Zr 原子はひじょうに転位上へ析出しやすいという事実から論を進めよう。

150℃のクリープ中においても、冷間加工によって導入された転位の周辺にある Zr 原子は、明瞭な析出相の形はとらないにしても転位上に集まり、いわゆる Zr に富んだ“atmosphere”を形成する可能性は考えられる。この傾向は固溶濃度がある程度高い方が起こりやすいといえる。これが起これば転位の保存運動に対しても、またクライムのような非保存運動に対しても阻止効果の現れることが期待され、定常クリープ速度は低下する。この効果はどの試料に耐しても一様に期待できるが、比較的固溶 Zr 量の多い短時間予備時効試料の方が、高温長時間時効で過飽和度の低下した試料よりも起こりやすいであろう。この考え方だけからすれば溶体化まで冷間加工した方が耐クリープ性は高いことになるが、実際には短時間予備時効による加工前の組織の効果が明瞭に現れているから、この低温焼鈍硬化による耐クリープ性の向上効果がこのクリープ試験結果に多少の影響を与えている可能性はあるが、主要な原因ではない。

5. 結 論

Al-約 0.3 wt% Zr 合金について、室温を中心にして低温は -30℃、高温は 150℃における機械的性質と、150℃における耐クリープ性を調査した。その結果を要約すると次のようになる。

(1) 室温における引張強さは大体かたさ変化と平行していて、時効硬化と共に強さも増加する。伸び率の方は 50%冷間加工した状態で、溶体化ままよりも長く予備時効を行なった方がじやつかん大きくなっている。一般の時効性合金のように時効硬化と共に伸び率の低下を示すようなことはない。

(2) 150℃における機械的性質も、50%室温加工状態で予備時効時間 100 hr 程度ではあまり大きな変化は見られない。

(3) -30~150℃の温度範囲ではその機械的性質の変化は純アルミニウムと大体同様の傾向を示し、-30℃に対しその引張強さは 150℃で約 3 kg/mm² 程度低下する。伸び率は低温ほど高くなっているが、純アルミニウ

ムのように回復一再結晶の結果高温でふたたび高くなるような傾向は少ない。

(4) 150℃における 50%加工材の耐クリープ性は、短時間の予備時効処理で大きく改善される。

(5) 長時間の予備時効を行なった場合は、たとえ時効硬化段階であつても、50%加工材の 150℃耐クリープ性は低下する。この傾向は時効温度が高いほど急速に現われる。過時効状態では溶体化ままよりはるかに劣化する。

(6) 150℃の耐クリープ性を定常クリープ速度の大小で比較した場合、回復しにくい組織が有効であり、高温再結晶時の耐熱性とはやや異質である。高温耐熱性はある程度成長し、熱的にも安定化した析出粒子が必要であることは Fig. 3 の 250℃、350℃長時間時効試料の再結晶特性に示されている。これに対して 150℃の耐クリープ性にはきわめて初期の析出状態が有効である。

(7) Zr 原子の転位上への偏析は、比較的低温でいわゆる低温焼鈍硬化に関係するものと考えられるが、これが主要な耐クリープ性向上の原因とは考えられない。析出物による加工組織の変化が主原因をなしている。

最後に本研究の一部は軽金属奨学会の研究助成金によつたものであることを付記し謝意としたい。また東海大学卒研究生海老原明君、久保文英君、岡部義孝君に対し、その研究協力を感謝する。

参 考 文 献

- 1) N. Ryum: Acta Met., **17** (1969), 269.
- 2) O. Izumi and D. Oelschlägel: Z. Metallk., **60** (1969), 845.
- 3) E. Nes: Acta Met., **20** (1972), 499.
- 4) 堀, 佐治, 小林: 軽金属, **23** (1973), 449.
- 5) 西川, 長島, 沢口: 軽金属, **16** (1966), 5.
- 6) 西川, 長島, 沢口, 小林: 軽金属, **18** (1968), 517.
- 7) 堀, 佐治, 北川: 軽金属, **24** (1974), 1.
- 8) 西川, 小林: 第45回軽金属学会講演会口頭発表
- 9) G. Thomas: Transmission Electron Microscopy of Metals, John Wiley & Sons. 1962, p. 248.