Al-Zr 合金の再結晶粒度およびその挙動*

山田 始**・田中他喜男**

Recrystallized grain size and recrystallizing behavior in Al-Zr alloys*

UDC 669.715 '296 : 548.23 : 548.53

YAMADA Hajime** and TANAKA Takio**

The grain size is moderately fine in the Al-Zr alloys containing Zr up to 0.3%, but is coarse in the alloys containing more of Zr. Restriction of grain growth or stabilization of grain size at elevated temperatures is achieved with increasing Zr content. Precipitation heat treatment is also effective for the purpose. Heating rates at about 350°C has a considerable effect on the recrystallized grain size, but those at temperatures up to about 250°C have little effect. Low temperature temper hardening has an unnoted effect on recrystallization. Hone and Pearson's electrolytic etching is effective to reveal the recrystallized grain structure in the Al-Zr alloys.

(Received July 4, 1977)

1. 緒 言

アルミニウムに少量の Zr を添加すると再結晶温度が著しく上昇することが Harrington¹⁾ によつて発表されて以来, Al-Zr 合金の再結晶については数多くの研究がなされ^{2)~12)}, 固溶 Zr および過飽和固溶体から析出する微細な ZrAl₃ 粒子が再結晶の抑制に大きな役割りを果たすことが明らかにされてきた。

また一方, Al-6% Cu に 0.5% の Zr を添加し, 急冷凝固, 析出処理した合金は, 従来の超塑性合金に比して低濃度であるが超塑性を示し, 0.5% の Zr は, 超塑性に必要な再結晶粒の微細化, および超塑性温度における再結晶粒の安定 (stabilization) に対して必要であるという報告もある¹³⁾。

しかし, Al-Zr 合金の再結晶粒度の詳しいことについては, あまり明らかにされていない。

この理由の一つには, Al-Zr 合金とくに析出処理した場合の再結晶粒の現出は, かなり困難で, 明瞭な再結晶粒が現出しにくいことにもあると思われる。

このため, Al-Zr 合金の再結晶粒の現出に適する方法について調べた結果, Al-Mn 合金の再結晶粒の現出に優れた効果を有する Hone-Pearson¹⁴⁾ の電解腐食の方法が Al-Zr 合金の再結晶粒の現出に対しても有効であることが明らかとなった。したがって, この方法を用い Al-Zr 合金の再結晶粒度およびその挙動について調べたので, この結果を次に報告する。

2. 試料および実験方法

試料の Zr 濃度は 0.15~0.45% のもので, Table 1 に試料の組成を示す。

試料の鑄造温度は, 液相線の約 50°C 上の温度で, 8 × 50 × 80 mm 寸法の常温の金型に鑄造した。この場合の凝固時の冷却速度は約 45°C/sec で, 得られた鑄塊の組織を Photo 1 に示す。0.45% Zr 合金になると全面にデンドライトセルが観察されるようになるが, 光学顕微鏡では, 0.45% Zr 合金でも, Zr はほとんど完全に固溶されているものと見られる。

鑄塊は面削りを行なつたのち 2 分し, 一つは 500°C で 8 hr の析出処理を行ない, 他の鑄塊は鑄造のまま, すなわち Zr の固溶状態で, いずれも冷間圧延だけで 0.5 mm の厚さ (圧延率 92%) の板に圧延して試料とした。

再結晶粒の現出は, リン酸・クロム酸溶液で電解研磨を行なつたのち, 既報¹⁵⁾ にその詳細を紹介した Hone-Pearson の電解腐食の方法によつた。

Table 1 Chemical composition of specimens (wt%).

No.	Zr	Fe	Si	Cu	Mn
1	0.15	0.012	0.008	<0.005	<0.005
2	0.27	0.018	0.009	"	"
3	0.40	0.021	0.010	"	"
4	0.45	0.027	0.012	"	"

* 軽金属学会第52回春期大会 (52-5) にて発表した。

** 滋賀県立短期大学 (彦根市)。Shiga Prefectural Junior College (Hikone)。

0.27%Zr

0.45%Zr

Photo 1 Cast structures of Al-0.27% and 0.45%Zr alloys used as specimens (solidified at cooling rate about 45°C/sec).

再結晶粒度は、隣接3カ所の顕微鏡写真をとり、求積法によって平均粒度を算出した。

なお、焼なましの大部分は、所定の焼なまし温度に予熱した炉、あるいは塩浴によって行なつた。このような場合の試料の温度上昇は、最初のうちは速いが、焼なまし温度に近づくに従い、漸近的な温度上昇となる。したがって、この場合における加熱速度は、加熱曲線の原点における接線によって表わされる加熱速度で表わすことにした。

3. 実験結果および考察

3.1 Al-Zr 合金の再結晶粒度

Fig. 1 は試料として用いた Al-Zr 合金の軟化曲線を示す。この場合の加熱速度は約200~800°C/minで、予め焼なまし温度に予熱した炉に試料を装入、30minの焼なましを行なつた場合であるが、50%軟化に要する温度を示すと **Fig. 2** のようになる。さらに塩浴による急速加熱（加熱速度 ≧ 3000~4000°C/min）の場合の50%軟化に要する温度も示すが、いずれも Zr の固溶状態よりも析出処理した場合のほうが、再結晶温度の上昇効果は大きい。このことは0.4%以上の Zr では、より顕著となるが、さらに加熱速度が速い場合には顕著になる。

Fig. 3 は加熱速度 約400~800°C/min（焼なまし温度に予熱した炉に装入）、熱なまし時間1hrの場合の Al-Zr 合金の再結晶粒度を示す。Al-Zr 合金の再結晶粒度は0.3%程度の Zr までは比較的細かいが、0.4%以上の Zr

Fig. 1 Annealing curves of Al-Zr alloys with 92% cold reduction used as specimens (heating rate ≧ 200~800°C/min and annealed for 30 min).

Fig. 2 Recrystallization temperatures (50% softening) of Al-Zr alloys used as specimens.

Fig. 3 Recrystallized grain size of Al-Zr alloys with or without precipitation heat treatment (92% cold reduction).

となると大きくなり、その形状も **Photo 2 (a)** に示すような、湾曲した不規則な形状の再結晶粒となる。なお、このような形状の再結晶粒には、**Photo 2(b)** に示すよう

(a) Recrystallized grain

(b) Subboundary in above (a)

Photo 2 Recrystallized grain structure and subboundary in it of Al-0.45%Zr alloy with precipitation heat treatment annealed at 640°C for 1 hr (heating rate $\div$ 800°C/min).

に、かなりのサブグレインも検出される。

また、0.3%以下の Zr の場合には、析出処理したほうが、Zr の固溶状態よりも再結晶粒度は概して細かい傾向が見られる。

しかし、Zr 濃度が高くなるほど、高温における再結晶粒の粗大化は少なくなり、再結晶粒の安定度は増加する。たとえば、0.15%Zr では550°C以上の温度となると再結晶粒の粗大化は著しくなるが、0.27%Zr は600°C、さらに0.4%以上の Zr となると640°Cというような高温でも再結晶粒は安定である。

さらに **Fig. 4~6** は、Al-Zr 合金の再結晶粒の成長について示す。この場合の加熱は塩浴による急速加熱の場合であるが、0.4%以上の Zr で析出処理した場合を除けば、500°C以上の加熱の場合には、再結晶粒の発生 incubation time はほとんど無視することができるとみなされ、再結晶粒度 (D) と加熱時間 (t) との関係は、無処理、析出処理のいずれも $D = kt^n$ の関係として取扱うことができるとみられる。図より指数 n および k を求め、その値を **Table 2** に示すが、Zr 濃度が高くなるほど再結晶粒の成長は少なくなる。また、析出処理した場合のほうが、Zr の固溶状態よりも再結晶粒の成長は少なく、高濃度の Zr ほどこの傾向は顕著になる。

この理由については、固溶 Zr および過飽和固溶体から析出する微細な $ZrAl_3$ 粒子によつて、粒界移動が妨げられるためと考えられるが、粒界移動を妨げる効果

Fig. 4 Grain growth of Al-Zr alloys at 500°C (heating rate $\div$ 4000°C/min).

Fig. 5 Grain growth of Al-Zr alloys at 600°C (heating rate $\div$ 4000°C/min).

Fig. 6 Grain growth of Al-Zr alloys at 640°C (heating rate $\div$ 4000°C/min).

Table 2 Values of k and n in formular of grain growth $D = kt^n$. D : diameter of grain (mm), t : holding time (min).

temp.(°C)		Non-precipitated				Precipitated			
		0.15	0.27	0.40	0.45	0.15	0.27	0.40	0.45
500	k	0.13	0.09	—	—	0.10	0.10	—	—
	n	0.09	0.04	—	—	0.06	0.01	—	—
600	k	0.26	0.19	0.12	0.11	0.23	0.10	—	—
	n	0.14	0.13	0.05	0.05	0.14	0.08	—	—
640	k	—	—	0.18	0.16	—	—	0.13	0.14
	n	—	—	0.07	0.06	—	—	0.04	0.02

($t > 1.0$)

Fig. 7 Comparison of recrystallized grain size at early stage of 0.15, 0.27% Zr alloys with and without precipitation heat treatment (heating rate $\div$ 4000°C/min).

は、微細な析出粒子のほうが、固溶 Zr よりも大きいとみられる。

また、0.3%以下の Zr の場合、析出処理したほうが、

Fig. 8 Effect of heating rate up to annealing temperature on the recrystallized grain size of Al-Zr alloys.

Zrの固溶状態よりも総じて再結晶粒の細かいことについては、**Fig. 7** に塩浴による急速加熱の場合の再結晶直後の粒度を示すが、再結晶直後の粒度においては、両者の間に顕著な相違は認められない。したがって、この再結晶粒度の相違は、両者の再結晶粒の成長の相違によるものとみられる。

3.2 再結晶粒度に及ぼす加熱速度の影響

Al-Zr 合金の再結晶粒度に及ぼす加熱速度の影響を**Fig. 8** に示す。再結晶粒度に対する加熱速度の影響は、

析出処理した場合のほうが、Zrの固溶状態よりも大きい傾向がみられ、とくに0.3%程度のZrの場合は、この傾向が著しいようである。したがって、加熱速度が遅い場合は、0.3%以下のZrにおいても析出処理したほうが、Zrの固溶状態よりも再結晶粒は大きくなることになる。

次に、Al-Zr合金の再結晶粒度に対しては、どのような温度を通過する加熱速度の影響が大きいかわかるようにするため、焼なましの前に200~400℃の種々の温度で30 min 保持し、これがその後の再結晶粒度にどのような影響を及ぼすかを調べた。この場合、焼なましの前の加熱はoil bathおよび塩浴による急速加熱、さらにその後の焼なましも塩浴による急速加熱によった。

この結果をFig. 9に示すが、予熱温度が300℃までは、再結晶粒度に及ぼす影響は比較的少ない。しかし、350℃で予熱した場合には、再結晶粒の粗粒化が顕著に認められるようになる。

したがって、Al-Zr合金の再結晶粒度に対しては、350℃付近を通過する加熱速度の影響がひじょうに大きいとみられる。

またAl-Zr合金には、低温焼なまし硬化とみられる現象があるので⁹⁾、加熱速度が遅い場合には、このような硬化を経て再結晶に至ることになる。したがって、次にこのような低温焼なまし硬化の再結晶粒度に対する影響について調べた。

Fig. 10は0.27%Zr合金について、低温焼なまし硬化の起こる温度を示すが、焼なまし硬化は200℃付近が最も著しく、350℃では軟化する。したがって、低温焼な

Fig. 9 Difference of recrystallized grain size of Al-Zr alloys preheated at various temperature for 30 min before annealing at 600°C for 30 min (heating rate $\approx$ 4000°C/min).

まし硬化は、再結晶粒度に対して、とくに著しい影響はないものと思われるが、さらにFig. 11は、200℃の予熱によつて焼なまし硬化したものと、250℃に予熱したものととの再結晶進行の相違を硬さによつて示す。焼なましの前に250℃に加熱した場合には、再結晶の遅延が認められるが、200℃で焼なまし硬化したものは、再結晶の遅延はほとんど認められない。

したがって、低温焼なまし硬化は再結晶に対して、とくに影響はないものと認められるが、この結果から、さらに、Al-Zr合金の再結晶粒度に及ぼす加熱速度の影響は、250℃付近から影響することが明らかとなった。これについては、さらにFig. 12に、250℃で予熱した場合の再結晶粒の発生状況の相違について示すが、250℃の予熱によつて、再結晶核の発生速度が減少することが認めら

Fig. 10 Relation between heating temperature and hardness of Al-0.27%Zr alloys heated for 30 min (heating rate $\approx$ 200~300°C/min).

Fig. 11 Effect of preheating temperature before annealing on the proceeding of the recrystallization of Al-0.27%Zr alloys (preheating time = 30 min, heating rate $\approx$ 200~300°C/min and heating rate at annealing $\approx$ 4000°C/min).

Fig. 12 Effect of preheating at 250°C before annealing on the nucleation during recrystallization of Al-0.27%Zr alloys (preheating and annealing conditions were same as Fig. 11).

れる。

この結果、Al-Zr合金の再結晶粒度に対しては、250℃付近の加熱速度から影響を生じ、350℃付近を通過する加熱速度の影響が最も著しいとみられる。

このように、Al-Zr合金の再結晶粒度に対しては、かなり高い温度における加熱速度が影響することになるが、これに関しては、堀ら¹²⁾、松田ら¹⁰⁾は、0.2%Zrあるいは0.3%Zrの再結晶に至る過程の組織を透過電顕によって調べ、200℃の加熱では、セル壁を形成する転位とセル内にも多数の転位が存在する組織であり、析出処理の有無などによって異なるが、300℃あるいはそれ以上の温度に加熱した場合に、セル壁を形成する転位の再配列、サブグレインの形成がはじまることを明らかにしており、これらの結果とよく一致する。

以上のように、Al-Zr合金の再結晶粒度はZr濃度、析出処理の有無、焼なまし条件などによる影響が著しいが、Al-Zr合金の再結晶粒度について一般的に言えば、Zrは転位の運動に対する障害効果が大きく、再結晶の抑制に大きな効果を有するものである。したがって、再結晶温度を著しく上昇させるが、その反面、再結晶の抑制は回復を遅らせ、再結晶核の発生数の減少につながる¹⁶⁾。このため、0.3%程度のZrまでは再結晶粒は比較的細かいが、それ以上のZrとなるとかなり大きな再結晶粒となる。また0.3%以下のZrの再結晶粒度も予備加熱を行なった3003合金などよりは大きい。このようにZrは、再結晶粒の微細化に対する効果は大きいとはいえないが、しかし、Zrは再結晶粒の成長の抑制効果が大きく、とくに高温における再結晶粒の安定化に対しては、ひじょうに有効である。また、このような効果は、Zrの固溶状態よりも析出処理を行なった場合のほうが大きい。

3.3 Al-Zr合金の再結晶粒の形状

Al-Zr合金の再結晶粒は、Zr濃度あるいは析出処理

Fig. 13 Relation between Zr content, precipitation heat treatment, annealing temperature, heating rate and shape of recrystallized grain (annealing time = 30 min).

の有無、焼なまし条件などによって、前述のような、湾曲した不規則な形状を呈する。このような形状の再結晶粒は、他の合金においても、焼なまし温度が不じゅうぶんな場合などに見られるが、Al-Zr合金においては再結晶が抑制され、再結晶温度も高いので、とくにこのような形状の再結晶粒になりやすい。したがって、普通の形状の再結晶粒が得られる条件をZr濃度、析出処理の有無、焼なまし温度、および加熱速度の関係において求めると、ほぼFig. 13に示すような関係となる。0.4%以上のZrで析出処理した場合には、塩浴による急速加熱でも普通の形状の再結晶粒は、ほとんど得られない。

4. 総 括

以上の結果について総括すると

1) Al-Zr合金の再結晶粒度は、0.3%程度のZrまでは比較的細かいが、それ以上のZr濃度となると大きくなる。しかし、Zr濃度が高くなるほど高温における再結晶粒の安定度は増加する。たとえば、0.3%Zrでは600℃、0.4%以上のZrでは、それ以上の高温でも再結晶粒の安定性は良好である。

2) 析出処理を行なった場合のほうが、Zrの固溶状態よりも再結晶粒の成長は少なく、高温における安定性もよい。

3) Al-Zr合金の再結晶粒度に及ぼす加熱速度の影響は、250℃付近の加熱速度から影響を生じ、350℃付近を通過する加熱速度の影響が著しい。

4) Al-Zr合金には、低温焼なまし硬化とみられる現象があるが、低温焼なまし硬化の再結晶に及ぼす影響は、とくに認められない。

5) Al-Zr 合金の再結晶粒の現出に対しては, Hone-Pearson の電解腐食の方法が有効である。

終わりに, 本研究は軽金属奨学会の研究助成金によることを付記し, 深甚なる感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) R. H. Harrington: Trans. A.S.M., **41** (1949), 433.
- 2) 柳沢, 中村, 松尾, 網谷: 軽金属, **6** (1956), 68.
- 3) 久笠: 日本金属学会誌, **22** (1958), 269.
- 4) 山田: 軽金属, **10** (1960), 263.
- 5) 山田: 軽金属, **11** (1961), 101.
- 6) 西川, 長島, 沢口: 軽金属, **15** (1965), 21.
- 7) 荒木, 小森: 軽金属, **15** (1965), 348, 354.
- 8) 荒木, 小森: 軽金属, **16** (1966), 59.
- 9) 西川, 長島, 沢口: 軽金属, **16** (1966), 284.
- 10) 松田, 大麻, 横田: 軽金属, **19** (1969), 241.
- 11) 田中, 藤川, 平野: 軽金属, **22** (1972), 445.
- 12) 堀, 佐治, 北川: 軽金属, **24** (1974), 1.
- 13) R. Grimes, M. J. Stowell, B. M. Watts: Metals Technology, **3** (1976), 154.
- 14) A. Hone, E. C. Pearson: Metal Progress, **58** (1950), 713.
- 15) 山田, 伊藤: 軽金属, **22** (1972), 128.
- 16) A. J. Kennedy: Proc. Phys. Soc., **B.68** (1955), 257.