研究論文

急冷凝固した Al-1.8%Cr-1.7%Zr 合金の時効析出

谷口 靖* ・ 古城 紀雄**
田井 英男*** ・ 堀 茂徳**

Precipitation behavior during aging in a rapidly
solidified Al-1.8%Cr-1.7%Zr alloy

Yasushi TANIGUCHI* Norio FURUSHIRO**
Hideo TAI*** and Shigenori HORI**

Age hardening behavior and precipitation structures were investigated for ribbons mainly of both an Al-1.8%Cr-1.7%Zr alloy and the alloy with the further additional element of Si, which were prepared by a rapid solidification method using a single roll. Then, the role of Cr or Si in the precipitation hardening process has been examined.

As a result, age hardening took place more remarkably in the Al-1.8%Cr-1.7%Zr alloy than that in a Al-1.7%Zr binary alloy. It is considered that this is caused by the precipitation of fine and spherical particles of the metastable Al_3Zr phase with the Ll_2 structure, which has been made possible because the additional element of Cr retards the precipitation with the grain boundary reaction. By the addition of Si, together with Cr, to the Al-1.7%Zr alloy, the precipitation of the fine and spherical particles of the metastable phase has been accelerated. Thus, the addition of Si results in reaching higher values of the peak hardness.

Keywords: precipitation, aging, Al-Cr-Zr alloy, rapid solidification, metastable phase

(Received August 26, 1986)

1. 緒 言

Al-Zr 合金を時効して準安定の Ll_2 型 Al_3Zr 規則相を微細に析出させると Al の高温強度が著しく高くなるので、Al-Zr 二元合金¹⁾および、これにさらに微量第 3 元素を添加して析出過程が調べられてきた^{2),3)}。最近になつて比較的多量の Cr を含む Al-Cr-Zr 合金のすぐれた耐熱性が注目され、急冷凝固した Al-Cr-Zr 合金粉末を押出加工したものは高温強度の大きいことが報告されている^{4),5)}。しかしながら、Al-Zr 合金の析出過程に対する Cr の影響についてはこれまでほとんど調べられておらず、従つて、Al-Cr-Zr 合金の加熱に伴う時効析出については未だ解明されていない。他方、固溶限以上の Cr を含む Al-Cr 合金ではその再結晶温度が著しく高く

なるとされている⁶⁾。本研究では Al-Cr-Zr 合金の析出過程を明らかにしようとしたが、このことは本系合金の急冷凝固粉末を高温押出する際にも有用な資料を与えると考えられる。

そこでまず急冷凝固によつて Cr および Zr を強制固溶した Al-1.8 mass%Cr-1.7 mass%Zr 合金*を作製し、これについて 623~723 K にわたり時効析出を調べることとした。

2. 実験試料および方法

純度 99.998% の Al と 99.99%Cr および 99.7%Zr とを用いて Al-10%Cr および Al-10%Zr 母合金を真空溶解

* 以後、単に % と記す。

* 大阪大学大学院工学研究科 (吹田市)。Graduate School of Engineering, Osaka University (Suita)。

** 大阪大学工学部金属材料工学科 (吹田市)。Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University (Suita)。

*** 富山工業高等専門学校金属工学科 (富山市)。Department of Metallurgical Engineering, Toyama National College of Technology (Toyama)。

铸造によって作製した。また、Al-Cr-Zr 合金に微量の Si を添加することによる影響をも調べるために、99.99%Si を用いて同様に Al-4%Si 母合金をも作製した。次にこれら母合金と純 Al とを小型炉で溶解して水冷の銅铸型を 2 枚並べた 2.4 mm 間隙にチルキャストしたものを片ロール法による急冷凝固用の試料とした。すなわち、このチルキャスト法で得られた合金から約 2 g を切り出して黒鉛ルツボで溶解し、ルツボ下部のノズルから回転する銅製ロール上に噴出させてリボン状試料を得た。リボン状試料の幅は 2~3 mm、厚さは約 50 μm 、長さ数 m であった。冷却速度は約 10^5 K/s と見積もられた。これを適当な長さに切り出してパイレックスガラス管に真空封入して、623, 673 および 723 K で 6 min から 10^3 hr にわたって熱処理した。時効後の微小硬さの測定には荷重 10 g を用いた。このときの圧痕深さはリボン状試料の厚さの 1/10 以下であった。

3. 実験結果

3.1 時効硬化

はじめに Al-1.8%Cr-1.7%Zr 合金のリボン状試料について電顕観察した。その結果 Fig. 1 のように何らの晶出物も認められず Cr および Zr はともに Al 中に強制固溶したと認められた。Fig. 2 は Al-1.8%Cr-1.7%Zr 合金のリボン状試料について 623 K で時効したときの硬さをリボン状試料のロール接触面側と自由表面側について測定したものである。ロール面側、自由表面側ともに 6 min の時効でわずかな硬化がみられ、200 hr 前後で最高硬さに達し、その後軟化した。双方の時効硬化曲線に大きな違いはないようである。急冷凝固したままのリボン試料の結晶粒度は自由表面側で平均 3.2 μm でロール面側では結晶粒度分布にやや広がりが見られた。これはロール面側では高速に回転するロールと溶湯との間に空気をまき込むことがあつて、試料の冷却条件に場所

Fig. 1 Electron micrograph of the ribbon of an Al-1.8%Cr-1.7%Zr alloy, showing as rapidly solidified structure of the single phase.

Fig. 2 Change in the Vickers hardness during aging at 623 K on both roll side surface and free surface of a rapidly solidified Al-1.8%Cr-1.7%Zr alloy.

Fig. 3 Change in the Vickers hardness during aging at 623, 673 and 723 K for a rapidly solidified Al-1.8%Cr-1.7%Zr alloy.

的な差異を生じたためと考えられる。また、このためにロール面側ではリボン状試料の平滑さが自由表面側よりもやや劣っていた。以上のことから以後の硬さ測定は試料の自由表面側についてのみ行うこととした。

Fig. 3 は Al-1.8%Cr-1.7%Zr 合金の 623, 673 および 723 K での時効硬化曲線をまとめて示したものである。3 つの時効温度について比較すれば温度が高くなると時効硬化は短時間側で現われ、また時効温度の低い方が到達最大硬さの値は高くなるようである。Fig. 4 は Cr を含まない Al-1.7%Zr 合金の時効硬化曲線である。3 つの時効温度ともに単調な硬化を示し、最高硬さの値はいずれの温度とも $H_V 100$ 以下で、時効温度によるちがいが明瞭でない。Al-1.8%Cr 二元合金について同じく高温加熱してみたが認知できるような時効硬化はみられなかった。

Fig. 5 はそれを示す。図から明らかなように、Al-

Fig. 4 Change in the Vickers hardness during aging at 623, 673 and 723 K for a rapidly solidified Al-1.7%Zr alloy.

Fig. 5 Change in the Vickers hardness during aging at 673 K for rapidly solidified alloys of Al-1.8%Cr, Al-1.7%Zr and Al-1.8%Cr-1.7%Zr.

1.7%Zr 合金の時効硬化曲線はこれに 1.8%Cr を加えることにより更に高くなっており、かつ最高硬さに到達する時効時間は Al-1.7%Zr 合金のそれよりも長時間側にずれている。上述のように Al-1.8%Cr 合金は時効硬化を示さないから、Cr の固溶硬化だけでは Al-1.7%Zr 合金に対する Al-1.8%Cr-1.7%Zr 合金の硬化は説明できない。すなわち、急冷凝固時の硬さをみると Al-1.8%Cr-1.7%Zr 合金では Al-1.8%Cr, Al-1.7%Zr のそれぞれ二元合金のそれよりも硬さの値が大きく、これらのおおのは急冷凝固時における結晶粒度にそれほどの差異がなかったことから、Cr および Zr 原子の固溶硬化に対応していると考えられる。Al-1.8%Cr 合金は時効時間にかかわらず硬さの変化が認められない。ここで Al-1.7%Zr 合金の硬化曲線と Al-1.8%Cr-1.7%Zr 合金の硬化曲線とが対応しないのは、Cr の添加が Al-Zr 合金の時効析出になんらかの影響を与えているためであると考えねばならない。そこで Al-Zr 合金の時効硬化に対する Cr の影響を調べるために、Cr 量をかえた Al-Cr-1.7%Zr 合金について時効硬化を調べた。Fig. 6 に

Fig. 6 Influence of Cr content on the hardness obtained at as solidified or the peak aged condition of Al-X%Cr-1.7%Zr alloys.

Fig. 7 Electron micrograph of an Al-1.7%Zr alloy aged at 673 K for 5 h after rapid solidification, showing precipitation structure with grain boundary reaction over the whole specimen.

みるように、Al-1.7%Zr 二元合金に対して Cr を添加すると、急冷凝固したリボン状試料の硬さの値は添加 Cr 量とともにほぼ直線的に高くなっている。Cr を添加すると Al-Cr-1.7%Zr 合金の時効硬化の最大値をも高くしているようである。

3.2 組織観察

はじめに Al-1.7%Zr 二元合金について時効試料の顕微鏡観察を行った。本系合金についてこれまでの研究で認められていると同様に、本合金においても粒界反応析出の進展が速く、Fig. 7 でみるように最高硬さを示す時効時間では粒界反応析出がほぼ試料全域をおおっている。粒界反応析出域でみられる針状の細かい析出物は Al_3Zr の準安定相で、地質とは整合であることが知られている¹⁾。これまでの研究によると一般に粒界反応析出した領域ではほとんど硬化しないといわれるが²⁾、本系合金では粒界反応析出した準安定相が非常に細かいこと、地

Fig. 8 Electron micrographs of an Al-1.8%Cr-1.7%Zr alloy aged at 673 K for 10 h, (a), the diffraction pattern for square area in (a), (b), and the dark field image with high magnification using a spot from the ordered phase in another area, (c). In the bottom left of (c), fine particles are shown, while precipitates with grain boundary reaction in the top right.

質と整合であることなどによって粒界反応析出の進展とともに硬化している。さらに時効時間を長くすると針状の準安定析出物が時効中に分断され、それが次第に粗大化していくことおよび平衡相の析出によって軟化することになる。ところが **Fig. 8** の Al-1.8%Cr-1.7%Zr 合金の最高硬さに対応する時効時間では、粒界反応析出は試料全域に及んでおらず、その進展範囲は限定されている。針状析出物のスペーシングもいくらか大きくなっているようである。これに対して、**Fig. 8(c)** に粒界反応型析出物とともに示すように、結晶粒内では $L1_2$ 型の規則構造をもつ Al_3Zr の微細な析出物のあることがわかった。

Fig. 9 Electron micrographs of (a) an Al-0.45%Cr-1.7%Zr alloy and (b) an Al-1.35%Cr-1.7%Zr alloy, which were aged at 673 K for 6 min.

Fig. 10 Electron micrograph of an Al-1.8%Cr-1.7%Zr alloy aged at 673 K for 10^3 h, showing precipitates including Cr.

Cr の添加は Al-1.7%Zr 合金の粒界反応析出の進展をおさえ、その結果結晶粒内で微細球状粒子が析出することになったと考えられる。

Fig. 9 は Al-0.45%Cr-1.7%Zr 合金と Al-1.35%Cr-1.7%Zr 合金をそれぞれ 673 K で 6 min 時効したときの組織で、Cr 添加量が増えると粒界反応析出が少なくなっていることがわかる。また、**Fig. 10** は Al-1.8%Cr-1.7%Zr 合金を 10^3 hr 時効した組織で、結晶粒内に平衡相である θ 相 (Al_3Cr) が板状に出していることがわか

Fig. 11 Electron micrographs of an Al-1.8%Cr-1.7%Zr alloy aged at 673 K for (a) 6 min and (b) 10² h for the same area as (a).

った。そこで Al-1.8%Cr-1.7%Zr 合金の同一試料について注意深く真空加熱し、加熱の途中で同一箇所を電顕観察した。Fig. 11 はそれで、粒界反応析出の進行は時効初期で停滞している。反応先端には Cr 化合物の析出がみられる。時効時間が長くなると粒界反応析出領域内でも Cr 化合物の析出がみられるようになる。この領域内での Cr 化合物は粒界反応析出物である Al₃Zr 相とは無関係に析出するようである。

4. 考 察

Al-1.7%Zr 合金では時効の初期から粒界反応析出が進展し、さらに時効を続けるとやがて試料全面を粒界反応析出がおおつてしまう。Al-Zr 二元合金の粒界反応析出の進行についての詳細は明確になつていないが、急冷凝固試料の粒界反応析出の進展の速いことはよく知られている。たとえばスプラット冷却した Al-6%Hf 合金では 358 K で粒界反応析出の進展するのが認められている⁸⁾。しかし Al-0.22%Zr 合金¹⁾を 923 K で溶体化後に水冷したものでは、その後の 723 K 時効で粒界反応析出の体積率が数%程度にとどまり、長時間時効しても試料全面を粒界反応析出が占めることはなかつた。粒界反応析出は結晶粒界の移動に伴う析出であるので⁷⁾、粒界移動のし易さに深く関連すると考えられる。液体急冷合金では粒界移動し易いことが知られている。なお粒界の移動速度が大きいときには、この移動する粒界にはほぼ直角に配列した粒界反応析出物間の間隔は小さくなり、かつ粒界の移動が速いと粒界反応析出の進展した領域にお

Fig. 12 Relationship between the logarithm of the aging time at the peak hardness and the reciprocal of the aging temperature for an Al-1.7%Zr and an Al-1.8%Cr-1.7%Zr alloys.

いて、なお過飽和度を残すことも考えられる^{7),9)}。

一方、1.8%まで Cr を含む Al-Cr 合金では時効硬化を示さなかつたが、Al-1.7%Zr 合金に Cr を添加すると 0.45%, 0.9% と Cr 量が多くなるほど Al-Cr-Zr 合金の到達最高硬さ値は次第に高くなつた。そして Cr を添加すると粒界反応析出の進展は抑えられた。その結果、結晶粒内で Ll₂ 構造をもつ Al₃Zr 粒子が析出した。つまり単ロール法で急冷した Al-1.7%Zr 二元合金の時効硬化は粒界反応析出により、これに 1.8%Cr を添加した Al-1.8%Cr-1.7%Zr 合金では、粒界反応析出による寄与は小さく主として結晶粒内に析出する微細で球状の準安定 Al₃Zr 相により硬化すると考えられた。

いま Fig. 4 の Al-1.7%Zr 合金で最高硬さに到達するのに必要な時効時間と時効温度との関係をプロットすると Fig. 12 となる。また Al-1.8%Cr-1.7%Zr 合金についても同様な関係を図中に示した。Al-1.7%Zr 合金の析出過程は本実験の時効温度の範囲内では同様で時効硬化は粒界反応析出で達せられると考えられるので、直線の傾斜から求められる 31 kcal/mol の活性化エネルギーは粒界反応析出の活性化エネルギーを与えることになろう。この値は Al 中の Zr の体拡散の活性化エネルギーとして与えられている 51~52 kcal/mol^{1),3)}に比較してかなり小さい。また Al-1.8%Cr-1.7%Zr 合金について最高硬度に到達する時効時間と時効温度との関係から求めた見かけの活性化エネルギーは 54 kcal/mol であつた。結晶粒内にみられる球状準安定粒子の析出の活性化エネルギーは、たとえば析出粒子がある一定の大きさになるに必要な時効時間から求めることができる。本研究の実験範囲内では結晶粒内の析出粒子径は小さくて電顕観察

Fig. 13 Change in the hardness during aging at 623, 673 and 723 K for rapidly solidified alloys of Al-1.8%Cr-1.7%Zr and Al-1.8%Cr-1.7%Zr-0.12%Si.

Fig. 14 Electron micrographs of (a) bright field and (b) dark field images for an Al-1.8%Cr-1.7%Zr-0.12%Si alloy aged at 673 K for 5 h after rapid solidification.

により粒子径を正確に求めることは困難であつた。そこでこれらの析出粒子がある大きさになったときに試料が最高硬さを与えたと仮定するならば、直線の傾きから得られた 54 kcal/mol は Al_3Zr 粒子の析出の活性化エネルギーを与えると考えることができる。この値は先述した Al 中の Zr の拡散の活性化エネルギーにほぼ等しい。

Al-1.8%Cr-1.7%Zr 合金の時効硬化は主として結晶粒内にみられた球状の Ll_2 構造をもつ準安定 Al_3Zr 析出粒子によると考えられたので、Al-Zr 合金で Al_3Zr 粒子を微細に析出させるとされた Si を Al-Cr-Zr 合金に微量添加することを試みた。Fig. 13 はその結果の一例

で、いずれの時効温度とも微量の Si の添加は最高硬さの値を高くしている。そして最高硬さに達する時効時間も早くなっているようである。Al-1.8%Cr-1.7%Zr-0.12%Si 合金の単ロール法によるリボン状試料を電顕観察したところ、急冷凝固時には何らの晶出物も認められなかつたので、Cr, Zr とともに Si も Al 中に固溶していたと考えられる。これを時効したものの明視野像は Fig. 14(a) であるが(b)の暗視野像から多数の Ll_2 構造の球状粒子の析出が認められた。なお、Si 相の存在を示す回折斑点は認められなかつた。

5. 結 言

Al-1.8%Cr-1.7%Zr 合金およびこれに Si を添加した合金を単ロール法を用いて急冷凝固させ、得られたリボン状試料について時効硬化と析出組織を調べて、主に各添加元素の効果について検討した。その主な結果は次のようにまとめられる。

(1) Al-1.8%Cr-1.7%Zr 合金は時効硬化し、Al-1.7%Zr 合金のそれよりも顕著であつた。これは Cr の添加が Al-Zr 合金に現れた粒界反応析出の進展を抑えて結晶粒内の微細な Ll_2 構造をもつ Al_3Zr の析出をもたらしたためと考えられる。

(2) Al-1.7%Zr 合金に Cr とともに微量の Si を添加すると粒界反応析出が抑制された上に準安定相 Al_3Zr 粒子の微細析出が促進されたと考えられた。Si の添加はこのようにして到達硬さの値をさらに高くする効果をもつ。

本研究の費用の一部は軽金属奨学会グループ研究資金の援助によつて行つた。記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 堀, 佐治, 小林: 金属学会誌, **24** (1973) 1134.
- 堀, 佐治, 檜垣: 軽金属, **25** (1975) 247.
- 堀, 近藤, 池野: *ibid.*, **28** (1975) 79.
- I. R. Hughes, G. J. Marshall and W. S. Miller, "Proc. of 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals" eds, S. Steep and H. Warlimont, Elsevier Science Publishers B. V., (1985) 1743.
- S. P. Madson, R. A. Buckley and H. Jones, *ibid.*, 923.
- 木村, 中野: 軽金属, **20** (1970), 481.
- 堀, 古城, 雲丹亀: 未発表.
- 堀, 佐治: 金属学会会報, **20** (1981), 863.
- 堀, 雲丹亀, 古城, 田井: 軽金属, **32** (1982), 408.