3 S 合金の再結晶粒微細化に関する研究

(第 8 報) Al-Mn 系の析出過程におよぼす Fe, Si の影響について

清水 恭治* 中谷 義三* 吉崎 正明**

Study on refinement of recrystallized grain size of 3S alloy (UDC 669.174[669.75:74])

(Part 8) Effect of Fe and Si on the precipitation process of Al-Mn alloy

SHIMIZU Kyoji* NAKATANI Yoshizo* YOSHIZAKI Masaaki**

Precipitation behavior of the precipitates formed during the preheating of Al-Mn ($\sim 1.9\%$), Al-Mn (1.1%)-Fe ($\sim 1\%$), Al-Mn (1.1%)-Si ($\sim 0.6\%$) and Al-Mn (1.1%)-Fe($\sim 1\%$)-Si ($\sim 0.7\%$) alloys has been investigated by means of measurements of the electrical resistance and micro-hardness, X-ray analysis and microscopical examination.

Results obtained are as follows:

- (1) The precipitates in Al-Mn and Al-Mn-Fe alloys are MnAl_6 accompanied by G phase (MnAl_{12}), and in the Al-Mn-Si alloy, are $\alpha(\text{MnSi})$ at the first stage and MnAl_6 at the second stage. MnAl_6 is needle-like and has a property of coarsening the grain by heating, but $\alpha(\text{MnSi})$ is of much finer particles than MnAl_6 and has no tendency of grain growth.
- (2) Addition of Si in the Al-Mn alloy acceralates the velocity of precipitation which takes place more quickly than in the case of Fe in the alloy.
- (3) The recrystallized grain in the Al-Mn and Al-Mn-Fe alloys becomes finer after heating, but in the Al-Mn-Si alloy, the recrystallized grain is coarser after heating.

This peculiar phenomenon may be explained as follows; Al-Mn-Si alloy has an uniform distribution of a great number of fine precipitates which results in an uniform distribution of working strain followed by a slow nucleation rate. The precipitates in the Al-Mn and Al-Mn-Fe alloys, however, are of large grains and have an irregular distribution of particles which result in a non-uniformity of strain distribution followed by a high nucleation rate.

(Received Dec. 19, 1956)

1. 緒 言

著者等は第 5 報¹⁾において、高純度 Al-Mn 系の再結晶粒度におよぼす鉄、硅素の影響ならびに高純 Al-Mn, Al-Mn-Fe, Al-Mn-Si 系をそれぞれ予備加熱した場合の再結晶粒度におよぼす効果について報告した。

Al-Mn, Al-Mn-Fe 系に対する予備加熱の効果は明らかに認められるが、Al-Mn-Si 系では逆現象を呈し、予備加熱したものの方がかえつて再結晶粒が粗大化した。

以上のような観察から予備加熱の効果も合金の組成によつて差異がある事が分つた。従つて予備加熱に伴う析出の様相を追究する必要を認め、あわせて予備加熱の効

果に論及する目的で以下の実験を行つた。

2. 実験試料および方法

2.1 試 料

供試試料はすべて 99.99% Al、高純 Al-Mn, Al-Fe, Al-Si の中間合金を用いアルミナルツボ中で溶解したが、実験の都合上次の (A)、(B) 二種の過程を経て作製し、(B) はもつぱら恒温変化の追究に用いることにした。

試料 (A) : これは 750°C で脱ガス後直ちに金型に鑄込み 92% 冷間加工をした 1 mm の厚みの板材で、分析値は Table 1 の如くである。

試料 (B) : これは 750°C で脱ガス後、内径約 3 mm の

* 大阪府立大学工学部助教授 Assist. Professor, Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture.

** (株)大阪アルミニウム製作所 Osaka Aluminium Works, Ltd.

磁製管中に吸引した棒状試料で、大いさは約 $3\text{ mm } \phi \times 10\text{ cm}$ 、分析値はTable 2の如くである。

2.2 実験方法

析出過程の追究は主として電気抵抗の測定に依存し、あわせて顕微鏡組織の観察、マイクロ硬度の測定、およびX線による析出相の確認によって行つた。

測定はすべて常温で行い、各温度、各時間毎に炉より取り出して急冷したものによつて測定した。なお短時間焼鈍の場合はソルトバス ($\text{NaNO}_2/\text{NaNO}_3=1$) を用い長時間の場合は空気炉を用いた。

3. 実験結果

3.1 マンガン含有量と比抵抗の関係

2.1-(A)の試料を用い、マンガン含有量と比抵抗の関係を求めるとFig.1の如くなる。図から明らかな様に加工状態の儘では直線関係を示し、添加したマンガンがすべて強制固溶体となつてゐることが想像される。 $640^\circ\text{C} \times 5$ 分加熱して再結晶せしめたものでマンガン含有量が1.5%程度に高くなると比抵抗値が低下し、明らかにマン

Table 1 Chemical composition of test piece (A)

Alloy	Mn%	Fe%	Si%	Cr%
99.99 %Al	—	0.001	0.002	—
Al-Mn	0.11, 0.36, 0.64, 1.10, 1.52, 1.92	—	—	—
Al-Mn-Fe	1.11~1.17	0.21, 0.55, 0.92	—	—
Al-Mn-Si	1.05~1.15	—	0.31, 0.51, 0.58	—
Al-Mn-Fe-Si	1.10~1.17	0.18, 0.22, 0.25, 0.45, 0.47, 0.87, 0.96	0.21, 0.25, 0.26, 0.44, 0.49, 0.52, 0.67	—
Al-Si	—	—	0.33, 0.56, 0.83	—
Al-Fe	—	0.24, 0.60, 0.87	—	—
Al-Cr	—	—	—	0.28, 0.56, 0.92

Table 2 Chemical composition test piece(B)

Alloy	Mn%	Fe%	Si%
99.99%Al	—	0.001	0.002
Al-Mn	1.07	0.01	0.00
Al-Mn-Fe	1.10	0.52	0.00
Al-Mn-Si	1.07	0.01	0.49

Fig.1 Effect of alloying elements on the specific resistance of Al

ガン化合物が析出して来ることを示している。なお同図には比較のためにAl-Cr, Al-Fe, Al-Siについての結果も同時に示した。Al-Fe, Al-Siは含有量と共にごくわずかに比抵抗が上昇するにすぎないが、Al-CrではAl-Mnと同様の傾向を示す。ただクロームの場合は最大固溶度がマンガンの1.82%に比し0.77%で低いため、クローム含有量の少ない所で晶出が起り直線関係からずれている。又高純Al-Mn(1.2%)合金で $570^\circ\text{C} \times 2.5\text{ hr}$ 、予備加熱(以後P₁処理)、 $570^\circ\text{C} \times 25\text{ hr}$ 炉冷 $500^\circ\text{C} \times 125\text{ hr}$ 予備加熱(以後P₂処理)したものの比抵抗値を示すと、それぞれ図の◎印の如くで大差なくいずれもマンガン固溶度 0.5~0.6%位に相当する。然し後述のPhoto. 9の如く焼鈍の際徐熱するとP₁処理はあまり効果がなく、P₂処理で著しく効果が現われる。従つて再結晶粒の粗大化は単にマンガン固溶度のみに依存するとは考えられない。ただP₁, P₂処理の相違としては顕微鏡的に見て化合物の凝集状態が異り、P₂処理を行つたものでは析出化合物が相当大きく発達していることが観察される。従来Al-Mn系ではMnAl₆およびG相(MnAl₁₂)の二種類の析出相が認められ、 500°C 附近までGは相が安定で 500°C 以上になるとG相は次第に不安定となり、 $G \rightarrow \text{MnAl}_6$ と変化して行くといわれている。著者等の場合では上記の事実からP₂処理を施したもののほうが当然G相に富んでいるはずであり、P₂処理を施した試料の組織を示すとPhoto. 1の如くで、元の結晶粒界に相当する箇所に集析しているMnAl₆は多量のG相を含んでいるものと思われる(このG相の析出によつて再結晶粒が微細化されるという報告³⁾がある)。従つてP₂処理を施したものの微粒化はG相の析出によると考えてもよいのであるが、析出粒子の大小等の考慮も必要でG相の効果と簡単には断定できない。この事については後述の考察において論及したい。

3.2 Al-Mn系のマンガン固溶度に対する鉄、硅素の影響

Photo. 1

MnAl₆ (dark) and G (light) phase in preheating (P₂) Al-Mn (1.1%) alloy. Etched with permanganate-caustic soda mixture.

($\times 400 \times \frac{1}{2}$)

前節と同じく試料(A)を用い比抵抗の測定値から求めた鉄、硅素の影響を示すと Fig. 2 の如くなる。従来から鉄はマンガンの固溶度を低下せしめるといわれているが、図にはこの傾向がよく現われている。マンガンは鉄と置換して (MnFe)Al₆ の化合物を作る事からこの事実が説明される。

硅素はマンガンと共に固溶されることは顕微鏡組織および再結晶温度の上昇等から推測されるのであるが、現在の比抵抗値にはその点が明らかに現われていない。Al-Mn-Fe系、Al-Mn-Si系で前述の P₁, P₂ 処理を施した場合の比抵抗値はそれぞれ 4.17, 3.93 $\mu\Omega/\text{cm}^3$ および 3.49, 3.32 $\mu\Omega/\text{cm}^3$ で、いずれも P₁, P₂ 処理の間に大きな開きはないが、Al-Mn-Si 系では非常に低い値を示している。すなわち硅素を添加した場合はマンガン化合物の析出を容易且つ多量にしているように思われる。

3.3 比抵抗の温度による変化

試料(A)の加工ヒズミだけを除去し、周溶度をそのまま保持するために、固溶体範囲内の高温で短時間焼鈍し

Fig. 2 Effect of Fe, Si on the specific resistance of Al-Mn(1.1%) alloy

水冷した後、230°~640° C に保持したソルトバス中に 5 分間浸漬して焼入れし室温で比抵抗を測定して各温度に相当する抵抗の変化を求めた。Fig. 3 は高純度 Al-Mn (Mn 0~1.92%) 合金に対する結果で、Mn 0~1.10% の範囲では各温度に 5 分位保持しても殆んど析出が起らないことを示している。Mn 1.52% および 1.92% では 450°~500° C 附近より析出を開始しており、固溶度の高いもの程析出し易いことが分る。Fig. 4 は Al-Mn(1.1%) ベースに鉄・硅素を添加した場合の結果を示す。Al-Mn-Fe 系では全体としてごく僅かに漸減している様であるが、大体 Al-Mn と同じ傾向を示す。これに対し Al-Mn-Si 系ではいずれの試料も 440° C 附近から急激比抵抗が減少し、540° C で最低値を示して後又急激に上昇している。すなわち硅素を添加した場合は固溶体からの析出および溶解が容易になっていることを示す。

硅素、鉄の共存した場合の結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。

Fig. 5 は鉄の比較的小量の場合を示したもので、殆んど Al-Mn-Si 系と同様な傾向を示す。これに対し、Fig. 6 は鉄添加量の比較的多い場合を示すが、Fe/Si が約 2 に相当する範囲では変化量は少なく Al-Mn-Si 系に類似した傾向を示すが、Fe/Si が約 4 になるとほぼ Al-Mn-Fe 系の変化に近づく事がわかる。従つて鉄と硅素の量的な割合が予備加熱の効果左右すると思われる。

次に Al-Si 系、Al-Fe 系についての変化を示すと Fig. 7, 8 の如くである。Al-Mn-Si 系では析出が容易であり析出物が凝集しない点等から考えて、Al-Mn 系或は Al-Mn-

Fig. 3 Specific resistance vs. temp. for Al-Mn (0~1.92%) alloy

Fig. 4 Specific resistance vs. temp. ① Mn 1.1% ② Mn 1.17%; Fe 0.21% ③ Mn 1.11%; Fe 0.55% ④ Mn 1.15%; Fe 0.92% ⑤ Mn 1.15%; Si 0.31% ⑥ Mn 1.05%; Si 0.58 ⑦ Mn 1.15%; Si 0.51%

Fig. 5 Specific resistance vs. temp.

- ① Mn 1.17%; Fe 0.18%; Si 0.26% ② Mn 1.1%; Fe 0.47%; Si 0.57%
③ Mn 1.15%; Fe 0.25%; Si 0.44% ④ Mn 1.1%; Fe 0.22%; Si 0.67%

Fig. 6 Specific resistance vs. temp.

- ① Mn 1.15%; Fe 0.45%; Si 0.25% ② Mn 1.11%; Fe 0.87%; Si 0.21%
③ Mn 1.15%; Fe 0.96%; Si 0.49%

Fe系等と異つた化合物の析出が考えられることは前述の通りであるが、この場合free Siの析出も考えられるので、高純度のAl-Si系の析出様相を比較のためにFig. 7に図示した。図から明らかな如く360°C附近迄析出が起りそれ以上の温度になると次第に溶解し、500°C以上になると殆んど一定値に達し、540°C附近における変化は認められない。この点から見てAl-Mn-Si系の析出物はfree Siでないことが予想される。

Al-Fe系についての結果をFig. 8に示したがこの場合は勿論変化が認められない。

3.4 恒温変化

2.1(B)の試料を用い540°Cにおける比抵抗の時間的変化を各系について測定し、析出の様相を追跡した。この結果はFig. 9の如くである。99.99% Alの場合は勿論変化のない筈であるが、長時間加熱後では幾分上昇を示している。この原因についてはよく分らないが、雰囲気中のH₂の吸収、短時間処理における浴中の不純物の拡散固溶、或は純金属の銅、ニッケル、銀に現われる焼鈍硬化⁴⁾と同様な現象等が考えられるが、何れにしても大きな変化はない。Al-Mn合金では約10万秒(≒1日4時間)までは殆んど変わらないが、以後急激に変化し約100万秒(≒11日14時間)位で一定値に達する。Al-Mn-Fe合金では180秒附近から緩慢な下降を示し、次に3,000秒(≒51分)附近より急激に変化し、約10万秒位で一定になる。180秒-3,000秒に到る変化の機構については明らかでないが、例えば極く微量固溶され

Fig. 7 Specific resistance vs. temp. for Al-Si alloy

① Si 0.83% ② Si 0.56% ③ Si 0.33%

Fig. 8 Specific resistance vs. temp. for Al-Fe alloy

① Fe 0.87% ② Fe 0.24% ③ Fe 0.60%

Fig. 9 Isothermal change of specific resistance at 540°C

① Al-Mn(1.1%) alloy ② Al-Mn(1.1%)-Fe(0.5%) alloy
③ Al-Mn(1.1%)-Si(0.5%) alloy ④ 99.99% Al

た鉄の析出或は晶出化合物中へのマンガンの拡散等が考えられる。3,000秒以後の急激な変化は次節の顕微鏡組織と対照しても MnAl_6 の析出に相当するものと考えられる。Al-Mn-Si 合金ではやはり180秒附近から急激に下降し始め、約1,200秒で一度停滞した後急減し、約3万秒(≒8時間20分)で略一定値に達する。この1,200秒前後の2段変化を著者等は前から二種類の化合物の析出によるものと予想していたものであつてこの事については後述する。

系と同じ様である。

次に Al-Mn-Si 系の場合を示すと Fig. 12 の如くである。この場合も傾向は前二者と同じであるが、前述の如く析出する化合物に2種類が予想され、400°Cの比抵抗曲線に特によく現われている。

以上の様な結果から今仮りに析出開始迄の時間 t を各温度について取り、 $\log t$ と各温度の $1/T$ の関係を示すと Fig. 13 の様になる。即ち450°~500°Cの間にnoseを持つたC-曲線として現わされる。この傾向は今までに Pb-

次に以上の如くして 300°, 350°, 400°, 450°, 500°, 540°, 560°C の各温度について各試料毎に纏めた結果を示すと、まづ Al-Mn(1.1%)系のものは Fig. 10 の如くなる。図より明らかな如く比抵抗の最終値は温度が高くなる程高く、温度による溶解度の変化を示している。450° 400°C の最終値はほぼ同一で、450°以下における溶解度の変化は殆んどないものと考えられる。300°, 350°C においては一定値に達するまで長時間を要し特に300°Cでは図の傾向から推して15,000万秒(約5年)以上の測定が必要となるので、最初の析出開始時間を認めた後中止し点線で傾向を示した。

Al-Mn-Fe 系について同様な結果を示すと Fig. 11 の如くである。この場合は最初から第二相として $(\text{FeMn})\text{Al}_x$ の共晶組

織が出て居り、前にも述べた如く、Mn, Fe 化合物間の固溶関係が一定でないので、複雑な様相を呈しているが、傾向としては Al-Mn

Fig. 10 Isothermal change of specific resistance of Al-Mn (1.1%) alloy

Fig. 11 Isothermal change of specific resistance of Al-Mn(1.1%)-Fe(0.5%) alloy

Fig. 12 Isothermal change of specific resistance of Al-Mn(1.1%)-Si(0.5%) alloy

Sn⁵⁾, Au-Pt⁵⁾等に見られる結果と同じである。図の Al-Mn-Fe 系と Al-Mn-Si 系に 2 本の線を示したのは、それぞれ Al-Mn-Fe 系の緩慢な変化の開始点および急激な変化の開始点、Al-Mn-Si 系の 2 段階の変化の各開始点を示したもので、何れも殆んど平行に近い曲線を示し直線部の傾斜から析出に要する activation energy を求めて見ると、大略 32,000~35,000 cal/mol の範囲に入ってくる。従つて単に activation energy の相違のみから析出相を云々することは困難である。唯析出開始迄に要する時間は硅素を添加することによって著しく短縮さ

れるが activation energy は殆んど変化しない。これは析出のために移動する原子は何れもマンガンで同一であるのに、硅素を添加すると析出核として働き所謂 inoculation の効果を与えて安定核の大きさを微細ならしめるためではないかと考えられる。

3.5 顕微鏡組織の変化

前節において用いた (B) 試料と同様に処理した試料を、540°C に保持した炉より適時取出して水冷し、その断面の顕微鏡組織を観察した。

Photo. 2 の一連の組織は Al-Mn 系に対する析出過程

Photo. 2 Microstructure change of precipitation process in Al-Mn(1.1%) alloy at 540°C.

$\left(\times 300 \times \frac{2}{3}\right)$

を示したものである。元来この系の強制固溶体はsubstructureを示すのであるが、ここに使用した試料は前記の如く金型鑄込の様に急冷していないために、明瞬なsubstructureを示さなかつた。写真より明かな如くまず結晶粒界から優先的に析出が開始する。然し比抵抗の測定結果と対照して見ると、組織と抵抗変化の推移との間に予想より少し「ずれ」があり、粒界析出やmatrix中の極く微量の析出では比抵抗値は下つてこないように

見える。完全な下部組織を示す場合の観察ではまずsubgrainの三重点より析出が始まり、次いでsubboundaryに沿つて拡がり、これらが急速に成長して全面的に析出が完了する。**Photo. 2**ではこの様相が明瞭でないが金型鑄込みをした試料についてこの中間過程を捕えたものを示すと**Photo. 3**の如くである。この場合の析出相は後述のX線結果からも明らかな如くG相を含んだ MnAl_6 である。

Photo. 3

Microstructure of
precipitate particle
along the subbound-
ary in Al-Mn(1.1
%) alloy

($\times 400 \times \frac{1}{2}$)

次にAl-Mn-Fe系の組織変化を示すと**Photo. 4**の如くである。鉄はアルミニウム中に殆んど固溶度を持たないために、鑄造状態の儘の組織でもすでに共晶化合物が存在する。時間の経過と共に matrix に微細な化合物が析出し、これが次第に成長して針状晶となると同時に、最初から認められていた晶出化合物も次第に粒状を帯びて来る。それと共に析出化合物の一部はこれに合体して、matrix 中にはあだかも析出が起らなかった様な観を呈するに到る。Al-Mn 系に鉄が微量でも存在すると G_{II} 相が不安定となつて析出相は MnAl_6 となると云う結果が

Photo. 4 Microstructure change of precipitation process in Al-Mn(1.1%)-Fe(0.5%) alloy at 540°C
($\times 300 \times \frac{2}{3}$)

Photo. 5 Microstructure change of precipitation process in Al-Mn(1.1%)-Si(0.5%) alloy at 540°C ($\times 300 \times \frac{2}{3}$)

あり⁶⁾、この場合も析出化合物の凝集速度が非常に速く、又形状から推しても MnAl_6 化合物の析出であることは疑いない。

Al-Mn-Si系の組織変化は **Photo. 5** に示す。この場合は最初の状態に僅かながら第二相が粒界に沿って存在する。恒温処理を施すと最初にsubboundaryを挟んで両側に微細な化合物が析出を開始し、時間の経過と共に化合物層の巾が次第に増大するが、化合物自体の凝集は殆んど起らない。このことは**Photo. 2**のAl-Mn系で殆んど同

時間処理した試料の組織と対照すれば明らかである。唯subboundary内部においては稍凝集した針状の析出物が観察され、形状から推して MnAl_6 化合物ではないかと考えられる。今この異種の化合物と考えられる微粒化合物と針状化合物を更に拡大した電子顕微鏡写真によって示すと**Photo. 6**の如くである。即ち両者を対照してみると化合物の大きさは明らかに異つて居り、形状の上からも後述の**Photo. 8**にそれぞれ類似している様である。

更に今両種の化合物の相違を観察し易くするために、

(A) (B)

Photo. 6 The electron micrographs of precipitate particles (MnAl_6 : (A), and $\alpha(\text{MnSi})$: (B)) in Al-Mn(1.1%)-Si(0.5%) alloy.

($\times 10,000 \times \frac{1}{2}$)

Fig. 13 $\frac{1}{T}$ vs. $\log t$

① : Al-Mn(1.1%) alloy

②-A: Al-Mn(1.1%)-Fe(0.5%) alloy (Beginning of 1st ppt.)

②-B: " " " (" 2nd ")

③-A: Al-Mn(1.1%)-Si(0.5%) alloy (" 1st ")

③-B: " " " (" 2nd ")

マンガン含有量を少し高く1.40%にとり、硅素は少なくして0.1%に配合した試料を500°C×50万秒恒温処理した。この結果は**Photo. 7**の如くである。図の(A)は金型 casting によつて下部組織を明瞭に示した処理前の組織であり、(B)は処理後の組織である。2種類の化合物が判然と区別され、形状と大きさから云つて、針状の大きな化合物は明らかに MnAl_6 であると考えられ、微粒の dispersoid

(A) (B)

Photo. 7 Microstructure of chill cast (A), and preheating (500°C×5.8 day) of Al-Mn(1.4%)-Si(0.1%) alloy, showing subgrain (A) and mixed precipitate particles (B)

は後述の如く $\alpha(\text{Mn, Si})$ であろう。

以上の事実より Al-Mn-Si 系では比抵抗および顕微鏡組織の結果からも、2種の化合物の析出が明らかとなつた。唯マンガンの含有量の相違に依つて両種の化合物の量比が変つて来ることは上の事実からも明らかである。

3.6 ミクロ硬度の変化による追求

ミクロ硬度測定に用いた試料は前節の比抵抗測定用試料を吸出した残液を金型に casting 込んだもので、試料の作製条件は前節と少し異つている。従つて比抵抗測定結果とは相当時間的に「ずれ」が出て来ている。ミクロ硬度の測定は前にも一度行つたことがあるが、その場合は3Sの圧延材で各時間毎に1枚づつ新しい試料で測定したので、試料「ムラ」の関係もあつて今の結果とは異つている。然し硬度/時間曲線で二つの山が現れたことは今の場合と同様である。今回は1箇の試料を用いて電解研磨を繰返しながら一度に約20回連続測定し、この平均値をとつたもので、540°Cの結果は

Fig. 14 に示す。Al-Mn 系は最初殆んど変化がなく終りに極く僅か硬化 (MnAl_6 又は G相の析出による) を示して後次第に軟化する。Al-Mn-Fe および Al-Mn-Si 系でも終りの方は Al-Mn 系と同じ傾向を示すのであるが、Al-Mn-Fe 系では最初極く僅かながら漸次軟化する (この原因については今の処明らかでない) のに比して、Al-Mn-Si 系では最初から著しい硬度上昇が見られる。以上の三つの曲線を対照して Al-Mn-Si 系の最初の硬化は MnAl_6 の析出によるものでないことは明らかである。

MnAl_6 以外の化合物即ち後述の X線結果から推定される $\alpha(\text{Mn, Si})$ が先づ析出し続いて MnAl_6 が析出することとなる。然も最初に析出する $\alpha(\text{Mn, Si})$ は MnAl_6 に比して析出硬化性が非常に強いことも分る。

3.7 X線分析による結果

析出相を判定する目的で、状態図的に所望結晶の析出

Fig. 14 Isothermal change of micro hardness at 540°. ①; Al-Mn(1.1%) alloy
②; Al-Mn(1.1%)-Fe(0.5%) alloy ③; Al-Mn(1.1%)-Si(0.5%) alloy

$(\times 12 \times \frac{1}{2})$	$(\times 12 \times \frac{1}{2})$
MnAl ₆	$\alpha(\text{MnSi}) = \text{Mn}_3\text{Si}_5\text{Al}_{21}$
Mn% 24.58%	Mn% 22.47%
	Si 11.87%
Micro Hv 545.8	Micro Hv 912.14

Photo. 8 Microstructure of MnAl₆ and $\alpha(\text{Mn, Si})$ crystals

が予想される組成の合金から、各相の単結晶を先ず抽出した。即ちMnAl₆は高純Al-Mn(4%)を、 $\alpha(\text{Mn, Si})$ および硅素は高純Al-Mn(2%)-Si(10%)の合金を、それぞれ700°Cから25°C/hr.の速度で徐冷して大きな化合物を作り、これを約4% HCl 溶液中で電解して化合物を抽出した。今この様にして得たMnAl₆, $\alpha(\text{Mn, Si})$ 化合物の写真、分析結果、およびマイクロ硬度を示すと、Photo. 8の如くで他の研究者の結果と照合してはほぼ所期の化合物を得たものと判定される。次にこれらの patternおよび先に比抵抗測定に用いた最終試料の patternを撮り、これを解析して図示すると Fig. 15の如くである。

写真が薄すかつたために判定に苦しんだところもあるが、図中の共通lineを比較することにより各合金に現われた析出相の種類を大体知ることができた。即ちAl-Mn, Al-Mn-Fe系ではMnAl₆, Al-Mn-Si系では $\alpha(\text{Mn-Si})$ とMnAl₆との2相が析出していることが明らかで、硅素は予想通り現われなかつた。

Fig. 15 Diagram of X-ray diffraction pattern for alloys and compounds

4. 考 察

以上の析出過程の追求から第5報において述べた予備加熱効果との関連性について考察して見たい。

先ずAl-Mn, Al-Mn-Fe, Al-Mn-Si 並にAl-Mn-Fe-Si系について、(1)予備加熱しないもの、(2)570°C×25hr予備加熱したもの(P₁)、(3)570°C×25hr 炉冷 500°C×125hr予備加熱(P₂)したものの各試料を200°C/hrの加熱速

Photo. 9 Macrostructure of grain size in Al-Mn, Al-Mn-Fe, Al-Mn-Si and Al-Mn-Fe-Si alloy. Heating velocity; 200°C/hr, O; Non preheating, P₁; 570°C×25hr preheating, P₂; 570°C×25hr → 500°C×125hr preheating. $\times 3(\times 1/2)$

度で再結晶せしめた。このマクロ写真を示すの **Photo. 9** と如くで、Al-Mn 系は P₁ 処理では余り効果は現れれないが P₂ 処理では著しく微細化する。又 Al-Mn-Fe 系では P₁P₂ 処理で共に最初の粒度「ムラ」が消失して均一に微細化する。これに反して Al-Mn-Si 系では予備加熱しないものは微粒であるが、P₁P₂ 処理したものは共に返って粗大化する。Al-Mn-Fe-Si (Fe/Si≒1) 系ではこの場合 Al-Mn-Si 系に類似している。

Al-Mn-Si 系で強制固溶体の状態で加工、再結晶せしめると、Al-Mn 2 元系では粗粒化するに充分な高マンガン固溶度でありながら、微細化するのは再結晶温度 (約 500°C) に達する迄に析出が開始 (約 440°C) し、特に硬度の測定結果からも分る様に析出硬化性が大きいので、析出のために生じた内部ヒズミが nucleus point 増加に作用する可能性があり、これによって無数の nucleus points を発生し、nucleation rate を増大するためと考えられる。この様な析出に伴う現象については Sachs⁷⁾ が既にアルミニウム合金について認めているところである。

予備加熱の効果に著しい差異の現われる原因については次の様に考察した。Al-Mn 系の P₁P₂ 処理したものおよび Al-Mn-Si, Al-Mn-Fe 系の P₂ 処理した試料の冷間加工後の板の断面組織についての写真を示すと **Photo. 10** の如くである。

Al-Mn 系の P₁, P₂ は比抵抗値測定の結果から固溶度に大差ないことを前にも述べたが、析出粒子の大きさ分布の

相違からその断面組織は著しく異なる。即ち P₁ は微細な化合物が均一に分布しているため受けた加工ヒズミも均一に分布し、P₂ はこれに反して不均一なヒズミ分布を示していることが分る。Al-Mn-Fe 系の P₂ も全く後者と同じ様相を呈し、これらは nucleus point を増加して結晶粒微細化効果を与えるものと考えられる。これに反して Al-Mn-Si 系の P₂ は Al-Mn 系の P₁ に類似して均一な組織を示し、nucleus point の数を減少し粗大化の原因となるものと想像される。

勿論 Al-Mn 系ではマンガンの固溶度と共に再結晶粒度が粗大化することは既に報告したところであり、従つて Al-Mn 系に類似した Al-Mn-Fe 系に於ても、予備加熱によつてマンガン固溶度を低下せしめ、再結晶粒を微細化し得るのに反し、Al-Mn-Si 系の様に予備加熱によつてかえつて再結晶粒が粗大化する原因については、組織上から上述の様な説明を与えた。従つて Al-Mn-Si 系では溶体化された状態で加工再結晶せしめた方が効果的であることが分る。

Al-Mn-Fe-Si の四元系では前にも少し触れたが、鉄と硅素の量的割合が問題になり、Fe/Si=1 の様な割合では **Photo. 9** の様に予備加熱によつてむしろ粗大化する。従つて Fe/Si=1 以下に硅素が増加すると勿論予備加熱の効果はなくなり、寧ろ溶体化処理を行つた方がより効果的となる。Fe/Si=1 以上のどれ位の値で予備加熱の効果が現われるかについては今のところ明らかではないが、電気抵抗測定結果からも推定される様に、Fe/Si=4

Al-Mn(P₁) Al-Mn(P₂) Al-Mn-Si(P₂) Al-Mn-Fe(P₂)

Photo. 10 Microstructure of vertical section in Al-Mn(P₁, P₂), Al-Mn-Fe(P₂) and Al-Mn-Si(P₂) alloy sheets. ($\times 600 \times \frac{2}{3}$)

その組織変化が再結晶粒度に影響を与えるであろうが、一定のマンガン量では一応 Fe/Si の比に考慮を払うことが必要であろう。

5. 総 括

電気抵抗、マイクロ硬度、X線分析および組織検査を併用して Al-Mn($\sim 1.9\%$), Al-Mn(1.1%)-Fe($\sim 1\%$),

以上になると予備加熱が効果的になることは確実である。著者等の既報中、表面に異常粗粒が発生した試料で、予備加熱の効果が顕著に現われた 3 S 合金板の分析値を示すと、表面; Mn 1.09%, Fe 1.27%, Si 0.41%, Cu 0.06% に対し、内部; Mn 1.11%, Fe 0.82%, Si 0.39%, Cu 0.05% であつて硅素量が相当高いにもかかわらず、予備加熱の効果が表面程よくきいたのは、表面で $F/Si \approx 3$ という適比を有していたことを要因としてあげることができよう。

勿論硅素に対するマンガンの割合によつても 2 種の化合物の量比が変化し、

Al-Mn(1.1%)-Si(0.6%), Al-Mn(1.1%)-Fe($\sim 1\%$)-Si($\sim 0.7\%$) 系合金の 230 $^{\circ}$ ~640 $^{\circ}$ C 間における加熱に伴う析出相の析出挙動と、その種類とを追究し、鉄、硅素の影響を探究した。また再結晶粒度に対する各系の予備加熱の効果の特異性を、析出組織とヒズミ分布との関係から説明した。以上を要約すれば、

(1) 濃度と比抵抗との関係より、2 元系 Al-Mn 合金は急冷により完全な強制固溶体となることが確かめられた。比較のために掲げた Al-Cr, Al-Si, Al-Fe も濃度上昇と共に抵抗を増すが、マンガンの抵抗増は極めて著しい。

(2) この Al-Mn 系に鉄を添加すると抵抗が急激に減少するのは、化合物 $((MnFe)Al_6)$ の晶出によるマンガンの固溶度の低下のためで、硅素の添加は殆んど影響がないばかりかかえつて自ら固溶して抵抗を増す傾向がある。

(3) 予備加熱を行えばどの合金も析出による抵抗の減少を来す。Al-Mn 系は析出を起し難く、鉄の添加は析出を少し早めるのに対し、硅素の添加は強制固溶され易い反面又析出をも極めて容易にするのが見られる (Fig. 4)。析出量の多少即ち地の固溶度の低下は硅素が最も大きく、鉄がこれに次いでいる (Fig. 9)。

(4) Al-Mn, Al-Mn-Fe 系の析出物は針状で、加熱時間が長くなれば成長して大きくなるのに反し、Al-Mn-Si 系の析出物は多数且つ微細で、しかも極めて成長し難い (Photo. 5)。

(5) 540 $^{\circ}$ C におけるマイクロ硬度の恒温曲線 (Fig. 14) において、Al-Mn-Si 系には 2 つの山が、Al-Mn 系と Al-Mn-Fe 系には第 2 の山のみが見られた。第 1 の山は Al-Mn-Si 系のみに見られるので、この第 1 の山を $\alpha(MnSi)$ 析出硬化によるもの、第 2 の山を $MnAl_6$ の析出によるものと推定した。第 1 の山の硬化量は第 2 の山に比べて非常に大きく、従つて $\alpha(MnSi)$ は $MnAl_6$ よりも析出し易く且つ析出硬化性が大きいこととなるが、これは硅素添加により抵抗減少の早くなること、析出物の微細多量なることと一致する。

(6) 上述の観察に加えて更に、300 $^{\circ}$ ~560 $^{\circ}$ C 間の抵抗恒温曲線における変化と (Fig. 10, 11, 12)、光学および電子顕微鏡組織 (Photo. 2~7) との対照、或は X 線分析の結果 (Fig. 15) などとを総合して、Al-Mn 系 Al-Mn-Fe 系の析出相は G 相の混在する $MnAl_6$ であり、Al-Mn-Si 系の 2 種の析出相は初めに $\alpha(MnSi)$ が、後で $MnAl_6$ が析出するものと判定した。

(7) 恒温比抵抗曲線 (Fig. 10~12) における析出開始点の $\log t$ と $1/T$ とより、析出の活性化エネルギーを算出したところ 3 系とも殆んど同一で、32,000~35,000 cal/mol 程度であつた (Fig. 13)。

(8) Al-Mn 系、Al-Mn-Fe 系では予備加熱が進行する

程再結晶粒の微細化に有効(**Photo. 9**)であるのに反し、**Al-Mn-Si** 系は予備加熱する程マンガンの固溶度が低下するにもかかわらず、返つて粗粒(**Photo. 9**)となることの特異性については、析出組織し粗密とヒズミ模様との関係(**Photo. 10**)に注目し次の様に説明した。

Al-Mn系、**Al-Mn-Fe**系の析出物は大粒で分布も粗なるため加工ヒズミの分布が不均一となり、高ヒズミ局部が多くなつて nucleus pointを増加するので、微粒化能を発揮する。**Al-Mn-Si** 系では多数の微細化合物が密に分布しているため、ヒズミの分布も均一で局部的にヒズミの高い部分が少なく、従つて growth nucleusの数も減少し粗粒となるものと考察した。又予備加熱しない場合に **Al-Mn-Si**系の再結晶粒が微晶(**Photo. 9**)となるのは、再結晶(約500°C)前に析出(約440°C)する α (MnSi)

の析出硬化量が大きいため、その析出ヒズミが nucleusを増す作用するものと推察した。

終りに実験遂行上終始多大の便宜と助言を与えられた大阪アルミの池田課長始め研究室現場の方々に厚く御礼を申し上げます。

文 献

1) 清水、中谷：本誌 No.16(1955)
2), 3) K. Little, G. V. Raynor and W. Hume-Rothery: J. Inst. Metals 72(1946)83
4) 佐野他一；日本金属会誌 15(1951)1
5) H. K. Hardy, T. J. Heal : Progress in Metal-Physics Vol. 5
6) 楠本、大田：日本金属学会誌 18 (1954) 466
7) G. Sachs: Z. Metallkunde, Bd. 20 (1928)

訂 正 表 No. 22

高温高圧水中のAl及びAl合金の耐食性（第1報）

中村雄造、杉野 智

頁	行	誤	正
15	英文上より11行目	S	Si
15	欄外	** " 工博	** " 工
17	Table 2	...test at high temperature	...test in aqueous solutions at...
17	右下より1行目	...幾分かよい	...幾分かよい (Photo 2 参照)
19	右上より9行目	...劣つている	...劣つている (Photo 6 参照)
21	右 Photo 11	試料の順左右逆	
21	右下より1行目	安全	完全
22	右上より10行目	Ptot	Plot

ZrCl₄ によるマグネシウムへの Zr 添加における 2,3 の問題について

諸住正太郎

頁	行	誤	正
55	上より 8 (英文)	result as follows:	results are as follows:
57	右下より10行目	2, 3 の研究が...	2, 3 の研究 ¹⁾²⁾ が.....
58	Table 1 上 2 (英文)	crusible without flux)	crasible with flux)
59	右上より 7 行目	Mg-2.4%Ce	Mg-2.44%Ce
35	参考文献	5).....4(1954)	5).....4(1955)
35	"	6).....4(1954)	6).....4(1955)