ジルコニウムを含むアルミニウム合金の再結晶について**

久 笠 敏*

Satoshi Kugasa: On the Recrystallization of Aluminium Alloys Containing Zirconium.

The effect of zirconium on the recrystallization behaviour of cold-rolled aluminium, aluminium-2% copper alloy and aluminium-2% magnesium alloy has been studied by means chiefly of hardness test and microscopic method. The results obtained are as follows: (1) The recrystallization temperature was elevated remarkably with increase of the amount of alloying zirconium till the content reaches about 0.3 or 0.5% in aluminium and aluminium-magnesium alloy, independent of the change of the temperature of preliminary annealing before final cold-rolling, and in aluminium-copper alloy upon preliminary annealing at a comparatively low temperature. When the content of zirconium was more than 0.3~0.5%, however, the recrystallization temperature

** 広島大学工学部

* 1957 年 10 月本会戸畑大会に一部発表

was decreased gradually for aluminium, and are almost same for aluminium-copper and aluminium-magnesium alloys. (2) The recrystallized grain size after final annealing for each system of the alloys become progressively finer with addition of more zirconium till the content reaches about 0.3%. In the specimens with zirconium of more than this content, however, the recrystallized grain size was fairly fine and almost constant against the change of final annealing temperature as well as cold reduction, also free of influence from the variation of the preliminary annealing temperature. (3) Recrystallization diagrams for Al-Zr, Al-Cu-Zr and Al-Mg-Zr alloys have been proposed, based on the determination of the grain size as a function of rolling reduction and annealing temperature.

(Received January 29, 1958)

I. 緒 言

Al および Al 合金に Zr を添加すると、鑄造組織を著しく微細化することはよく知られている⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。しかしながら冷間加工後の再結晶におよぼす影響についての研究は少ない⁽⁴⁾。よって Al および Al-Cu, Al-Mg 合金に Zr を添加して、再結晶温度におよぼす Zr の影響および Zr 添加量を変化したときの加工度-焼鈍温度-再結晶粒度の関係を求めるために研究を行った。

II. 実験方法

試料の製作に使用した原料の純度は、Al 99.9%, Mg 99.5% である。Al-Zr 合金は Zr を約 0.05~1% の範囲内に 7 種類、Al-Cu-Zr 合金は Cu 2% に一定し、Zr 約 0.05~0.7% の範囲内に 6 種類、Al-Mg-Zr 合金は Mg 2% に一定し、Zr を約 0.05~0.7% の範囲内に添加した 5 種類を選んだ。Zr の添加には、Zr powder (chemical pure) あるいは flux として $ZrCl_4 + NaCl + KCl$ (おのおのを等量に混合) を Al 溶湯に添加して熔製した Zr 含有量 0.43%, 1.99% あるいは 2.52% などの Al-Zr 母合金によった。試料の化学組成は Table 1 に示す通りである。

Table 1 Analyses of the alloys tested.

Alloys	Analysis (%)		
	Cu	Mg	Zr
Al-0.05 Zr	—	—	0.019
Al-0.1 Zr	—	—	0.11
Al-0.2 Zr	—	—	0.22
Al-0.3 Zr	—	—	0.33
Al-0.5 Zr	—	—	0.57
Al-0.7 Zr	—	—	0.76
Al-1.0 Zr	—	—	1.10
Al-2 Cu	1.98	—	—
Al-2 Cu-0.05 Zr	1.97	—	0.06
Al-2 Cu-0.1 Zr	1.96	—	0.11
Al-2 Cu-0.2 Zr	2.02	—	0.20
Al-2 Cu-0.3 Zr	1.96	—	0.32
Al-2 Cu-0.5 Zr	1.94	—	0.57
Al-2 Cu-0.7 Zr	1.95	—	0.78
Al-2 Mg	—	1.88	—
Al-2 Mg-0.05 Zr	—	1.99	0.019
Al-2 Mg-0.15 Zr	—	2.06	0.14
Al-2 Mg-0.30 Zr	—	1.66	0.35
Al-2 Mg-0.50 Zr	—	1.25	0.63
Al-2 Mg-0.70 Zr	—	1.42	0.82

る。鑄塊の製作に際しての熔解温度は 720~910°, 鑄込温度は 680~870° であり、16×42×180 mm の常温金型に鑄造した。この鑄塊は 500°, 2 hrs の均熱を行った後に 2 分し、一部は化学分析試料とし、他の部を圧延試料とした。板の製作には、まず熱間圧延により 5 mm 厚としたが、圧延温度はおおむね 500~350° であった。ついで冷間圧延

により 2.5 mm 厚とし、これを切半して一部は 400°, 3 hrs, 他の部は 550°, 3 hrs の中間焼鈍を行った。最後にこの 2.5 mm の板に圧延率 3, 6, 10, 20, 30, 50 および 80% の各種の冷間圧延を行った。圧延はすべて一方方向圧延を行った。この各種加工度の板から 15×15 mm の試片をきり出し、塩浴中において 600° までの種々の温度に 30 min 間加熱して、再結晶の様子を調べた。再結晶粒度の測定には、王水あるいは Tucker 氏の腐蝕液によって腐蝕して得られたマクロ組織および電解研磨による顕微鏡組織から、切断法によって結晶粒の平均直径を求めた。再結晶温度の決定は 30 min 間焼鈍後の試料の硬度変化 および 顕微鏡組織の変化によった。

III. 実験結果

1. 再結晶温度

再結晶開始温度は、硬度測定による軟化曲線においては急激に軟化を開始する温度、顕微鏡組織においては微小結晶粒の生ずる温度とし、再結晶終了温度は軟化曲線においては急激な軟化の終了する温度、顕微鏡組織においては全体的にほぼ均一な新結晶粒の生ずる温度としたが、それぞれの測定値はおおむねよく一致した。

Fig. 1, Fig. 2 および Fig. 3 は Al-Zr 系, Al-Cu-

Fig. 1 Curves of hardness against annealing temperature for Al-Zr sheet, preliminary annealed at 400° or 550°, cold rolled 50% and finally annealed for 30 min.

- (1) A. Cibula: J. Inst. Metals, **76** (1949), 321.
- (2) M. D. Eborall: ditto, **76** (1949), 295.
- (3) H. Bernstein: Trans. AIME, **204** (1954), 603.
- (4) 柳沢, 中村: 1956 年 4 月本会東京大会に発表.

Fig. 2 Curves of hardness against annealing temperature for Al-Cu-Zr sheet, preliminary annealed at 400° or 550°, cold rolled 50% and finally annealed for 30min.

Zr 系および Al-Mg-Zr 系合金を 400° および 550° に 3 hrs の中間焼鈍を行った後、圧延率 50% の冷間圧延を行い、最後に図の各温度に 30 min 間焼鈍した場合の軟化曲線を示す。Table 2 には各系合金について、上記の軟化曲線および顕微鏡組織から定めた再結晶温度を一括して示した。これらの実験値から次のような事項を指摘することが

Table 2 Initial and final temperature of recrystallization of cold rolled specimens.

The preliminary annealing temperature is 400° or 550° and the rate of reduction by rolling is 50%.

Specimens		Recrystallization temperature(°C)			
		Initial		Final	
		After preliminary annealed at		After preliminary annealed at	
System	Zr (%)	400°	550°	400°	550°
Al-Zr	0	~210	~220	~310	~320
	0.019	~270	~280	~340	~350
	0.11	~340	~340	~400	~400
	0.22	~340	~360	~430	~450
	0.33	~490	~500	~560	~570
	0.57	~460	~470	~550	~550
	0.76	~440	~420	~550	~550
Al-Cu-Zr	1.10	~410	~380	~540	~540
	0	~190	~200	~350	~350
	0.06	~190	~210	~370	~370
	0.11	~220	~220	~370	~370
	0.20	~230	~230	~390	~390
	0.32	~410	~230	~550	~420
	0.57	~410	~240	~550	~420
Al-Mg-Zr	0.78	~410	~240	~550	~410
	0	~230	~250	~320	~330
	0.019	~250	~260	~320	~330
	0.14	~280	~280	~350	~360
	0.35	~320	~320	~510	~510
	0.63	~350	~320	~520	~510
	0.82	~350	~320	~520	~500

Fig. 3 Curves of hardness against annealing temperature for Al-Mg-Zr sheet, preliminary annealed at 400° or 550°, cold rolled 50% and finally annealed for 30min.

しかし 550° のように比較的高温において中間焼鈍を行った場合は、上昇の程度はさほど著しくない。

(3) Zr 含有量が一定の場合、中間焼鈍温度が高いときの再結晶温度は低いときに比して、Al-Zr 系および Al-Mg-Zr 系合金においては Zr 約 0.3~0.5% までは約 10~20° 高く、Zr をそれ以上添加するときはかえって約 10~30° 低い。一方 Al-Cu-Zr 系合金においては Zr 約 0.2% までは約 0~20° 高いが、Zr をそれ以上に添加するときは著しく低くなる (Table 2 参照)。

2. 再結晶図

Fig. 4, Fig. 5 および Fig. 6 は Al-Zr 系, Al-Cu-Zr 系および Al-Mg-Zr 系合金において、Zr 含有量の変化とともに、中間焼鈍温度を 400° および 550° に変化したときの、再結晶粒度におよぼす加工度および焼鈍温度の関係を求めた実験結果を総括した再結晶図である。Table 3 はこれらの各種合金の再結晶図を得るにあたっての Initial grain size, すなわち、最終冷間圧延前に 400° あるいは 550° の中間焼鈍を行った後の結晶粒度を示した。Table 4 には各種合金について、加工度 50% のときの焼鈍温度による再結晶粒度を示した。再結晶図から明らかに、各種合金ともに再結晶粒度は、一定焼鈍温度のときは加工度の増加とともに微小となり、一定加工度のときは焼鈍温度の上昇とともに粗大化するという通則が適用されるとともに、これらの測定結果からさらに各系合金ともに共通して次の諸事実を指摘することができる。

1. 中間焼鈍温度が一定の場合、再結晶粒度におよぼす Zr 含有量の影響は次のように要約される。

(1) Zr 含有量が増すとともに、再結晶粒度は加工度および焼鈍温度の全般にわたって小さくなるが、Zr 約 0.3% 以上においては著しい変化はみとめられない。

(2) 焼鈍温度が低い場合は Zr 含有量の多少にかかわら

できる。

(1) Al-Zr 系合金においては再結晶開始温度および終了温度ともに Zr 含有量を増すとともに著しく上昇し、Zr 0.33% においてそれぞれ約 490~500° および約 560~570° の最高を示すが、さらに Zr を増加するもかえってやや低下する。Al-Mg-Zr 合金においても、Zr 含有量を増すとともに相当に上昇し、Zr 0.35~0.63% においてそれぞれ約 320~350° および約 510~520° の最高を示すが、さらに Zr を増加するもおおむね変化はない。

(2) Al-Cu-Zr 系合金においては Zr 含有量のみならず中間焼鈍温度の変化によっても著しい影響をうける。すなわち、400° のように比較的低温において中間焼鈍を行った場合は、Zr 含有量とともに著しく上昇し、Zr 0.32% においてそれぞれ約 410° および約 550° の最高を示し、さらに Zr を増加するもほとんど変化はない。

Fig. 4 Recrystallization diagram of the aluminium-zirconium alloys.

Fig. 5 Recrystallization diagram of the aluminium-copper-zirconium alloys.

Fig. 6 Recrystallization diagram of the aluminium-magnesium-zirconium alloys.

ずほぼ同大の再結晶粒が得られるが、焼鈍温度が高い場合は Zr 含有量を増すとともに再結晶粒度は顕著に小さくなる。Zr 約 0.3% 以上においては加工度および焼鈍温度の変化にかかわらず 0.03~0.05 mm 程度のほぼ一定粒度となる。しかしそれも Zr 約 0.3% が限度でそれ以上添加するも著しい変化はみとめられない (Table 4 参照)。

2. 中間焼鈍温度を変化した場合の影響については次の諸事項がみとめられる。

(1) 焼鈍温度が低いときは中間焼鈍温度の高低にかかわらず、再結晶粒度には著しい差異は生じない。

(2) 焼鈍温度が高くなると、Zr 含有量が約 0.3% までは Zr 含有量一定の場合には、中間焼鈍温度が高いほど再結晶粒度はかなり粗大となるが、Zr 約 0.3% 以上にいたるときは中間焼鈍温度に関係なくほぼ一定にして微細となる (Table 4 参照)。

要するに各系合金の再結晶粒度におよぼす Zr の影響としては、Zr 含有量約 0.3% までは Zr の添加量の増加とともに再結晶粒度は著しく小さくなるが、なお加工度および焼鈍温度あるいは中間焼鈍温度の変化によってかなりの差異がみとめられる。しかし Zr 約 0.3% 以上を添加するとこれらの変化に関係なく、始終ほぼ一定にしてかつ微細な再結晶粒度が得られる。

IV. 総 括

Al, Al-2% Cu および Al-2% Mg 合金に 0.05~1% の Zr を添加して、冷間圧延後の再結晶現象におよぼす Zr の影響を調べた。得られた結果を総括すると次のようになる。

(1) Al および Al-Mg 合金においては Zr の添加により再結晶温度は著しく上昇する。しかしそれも Zr 約 0.3~0.5% までであり、それ以上添加するときは Al においてはかえって低下し、Al-Mg 合金においてはほとんど変化がない。中間焼鈍温度を変化しても再結晶温度に著しい差異はない。

(2) Al-Cu 合金においては比較的低温において中間焼鈍を行うと、Zr 含有

Table 3 Initial grain size caused from various preliminary annealing temperature.

Alloys	Initial grain size mm after preliminary annealed at	
	400°	550°
Al-0.019 Zr	0.13	0.27
Al-0.11 Zr	0.05	0.10
Al-0.22 Zr	—	0.09
Al-0.33 Zr	—	0.04
Al-0.57 Zr	—	0.02
Al-0.76 Zr	—	0.02
Al-1.10 Zr	—	0.02
Al-1.98 Cu	0.06	0.27
Al-1.97 Cu-0.06 Zr	0.06	0.23
Al-1.96 Cu-0.11 Zr	0.04	0.13
Al-2.02 Cu-0.20 Zr	0.03	0.06
Al-1.96 Cu-0.32 Zr	—	0.04
Al-1.94 Cu-0.57 Zr	—	0.03
Al-1.95 Cu-0.78 Zr	—	0.02
Al-1.88 Mg	0.06	0.26
Al-1.99 Mg-0.019 Zr	0.05	0.21
Al-2.06 Mg-0.14 Zr	0.03	0.05
Al-1.66 Mg-0.35 Zr	—	0.03
Al-1.25 Mg-0.63 Zr	—	0.02
Al-1.42 Mg-0.82 Zr	—	0.02

量約 0.3% までは再結晶温度を著しく上昇し、それ以上添加するもほとんど変化はみとめられないが、比較的高温において中間焼鈍を行うときはその上昇の程度はさほど著しくない。

(3) 各系合金ともに Zr 添加量の増加とともに再結晶粒度は著しく微細化する。しかしそれも Zr 約 0.3% が限度であり、それ以上の Zr を添加するも顕著な差異はみとめられない。

(4) 各系合金ともに Zr 約 0.3% 以上を添加するときは加工度および焼鈍温度ならびに中間焼鈍温度の変化にかかわらず、0.03~0.05mm 程度の比較的一定にして微細な再結晶粒が得られる。

(5) Al-Zr 系, Al-Cu-Zr 系および Al-Mg-Zr 系合金の再結晶図を求めて、Fig. 4, Fig. 5 および Fig. 6 を得た。

終りに、この研究の実施にあたって、始終御指導と御鞭撻をいただいた恩師、東北大学教授、大日方一司先生に厚く謝意を表します。

Table 4 Recrystallized grain size of the alloys.

Alloys	Grain size mm after											
	Preliminary annealed at 400°, cold rolled 50 % and finally annealed at						Preliminary annealed at 550°, cold rolled 50 % and finally annealed at					
	350°	400°	450°	500°	550°	600°	350°	400°	450°	500°	550°	600°
Al-0.019 Zr	0.03	0.09	0.10	0.12	0.15	0.30	0.11	0.16	0.16	0.26	0.31	0.39
Al-0.11 Zr	—	0.06	0.05	0.07	0.08	0.11	—	0.06	0.05	0.07	0.08	0.13
Al-0.22 Zr	—	—	0.05	0.09	0.09	0.11	—	—	0.05	0.08	0.09	0.12
Al-0.33 Zr	—	—	—	—	—	0.06	—	—	—	—	—	0.03
Al-0.57 Zr	—	—	—	—	0.03	0.03	—	—	—	—	0.05	0.03
Al-0.76 Zr	—	—	—	—	0.03	0.03	—	—	—	—	0.04	0.05
Al-1.10 Zr	—	—	—	—	0.03	0.03	—	—	—	—	0.04	0.04
Al-1.98 Cu	0.04	0.04	0.10	0.18	0.28	(0.25)	0.04	0.10	0.14	0.22	0.30	(0.32)
Al-1.97 Cu-0.06 Zr	—	0.05	0.07	0.14	0.22	(0.20)	—	0.07	0.12	0.16	0.25	(0.25)
Al-1.96 Cu-0.11 Zr	—	0.04	0.06	0.05	0.15	(0.18)	—	0.03	0.07	0.11	0.22	(0.23)
Al-2.02 Cu-0.20 Zr	—	0.02	0.03	0.03	0.03	(0.05)	—	0.04	0.04	0.04	0.05	(0.07)
Al-1.96 Cu-0.32 Zr	—	—	—	—	0.03	0.05	—	—	—	—	0.03	0.05
Al-1.94 Cu-0.57 Zr	—	—	—	—	0.03	0.03	—	—	0.03	0.03	0.03	0.05
Al-1.95 Cu-0.78 Zr	—	—	—	—	0.03	0.03	—	—	0.03	0.02	0.03	0.03
Al-1.88 Mg	0.04	0.05	0.09	0.14	0.21	(0.40)	0.04	0.09	0.13	0.19	0.26	(0.42)
Al-1.99 Mg-0.019 Zr	0.04	0.05	0.09	0.10	0.20	(0.25)	0.04	0.08	0.11	0.15	0.19	(0.30)
Al-2.06 Mg-0.14 Zr	—	0.02	0.02	0.03	0.03	(0.07)	—	0.02	0.04	0.05	0.06	(0.09)
Al-1.66 Mg-0.35 Zr	—	—	—	—	0.03	0.04	—	—	—	—	0.03	0.04
Al-1.25 Mg-0.63 Zr	—	—	—	—	0.03	0.03	—	—	—	—	0.03	0.03
Al-1.42 Mg-0.82 Zr	—	—	—	—	0.02	0.02	—	—	—	—	0.03	0.03

The specimens in parentheses have appeared the considerable amounts of the blisters.