Zn-Al 合金における加工軟化に及ぼす 熱機械処理の影響

山本 悟 坂口 忠晴[†] 宇田 哲也^{††}

京都大学工学部材料工学教室

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 3 (1996), pp. 247-253

Effect of Thermomechanical Treatment on Work-Softening of Zn-Al Alloys

Satoru Yamamoto, Tadaharu Sakaguchi and Tetsuya Uda

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto

In the present work, the range of chemical composition and the condition of working and heat treatment for work-softening in Zn-Al alloys were examined. Work-hardening in Al-rich alloys and work-softening in Zn-rich alloys were always observed regardless of pre-treatment conditions. Recovery and recrystallization in the work-softened specimens was confirmed by the measurements of micro-Vickers hardness and the observations of optical microstructure. It has been suggested that the cold-working causes the precipitation of dissolved Al which results in the lowering of recrystallization temperature and that the work-softening occurs due to the recovery and recrystallization of worked-specimens at room temperature. In Al-rich alloys, the work-softening was suppressed. This was because the precipitation of Zn was relatively suppressed and remained in the state of the formation of G.P. zones and then the recovery and recrystallization did not proceed.

(Received February 27, 1995)

Keywords: zinc-aluminum alloys, aluminum-zinc alloys, work-softening, recovery, recrystallization

I. 緒 言

金属材料は、一般に室温で加工を行うと加工量が増すにつれて硬化する。しかし、合金系によっては、ある条件のもとでは冷間加工を行っても硬化しないか逆に軟化することがある。このいわば異常な現象は従来加工軟化現象⁽¹⁾⁻⁽¹⁴⁾と呼ばれてきた。この現象について、著者らは、すでに Al-Fe 合金に関しては、673 K でのソーキングの後、673 K での熱間圧延と 673 K での焼もどしを繰り返して、固溶している Fe を十分に析出させれば、母相が高純度になり、再結晶温度が室温まで低下し、冷間加工後に室温での回復・再結晶によって軟化が起こることを明らかにしてきた⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。著者らは、このような加工軟化現象は例外的な異常現象であって、他の合金系では起こらない現象なのか、それともかなり一般的な現象であって、他の合金系でも起こりうるのか、一般的な現象であるとすれば、そこに共通する何かが存在するのか、加工軟化から加工硬化への転化およびその逆の転化はどのような条件で起こるのか、などに興味を持っている。今回その加工軟化現象が Zn-Al 二元系にも起こることが確認されたので、その研究結果を報告する。本論文

では主として Zn-Al 二元系における加工軟化現象の実験事実を、Al-Fe 合金のそれと対比しながらその類似点と相違点を報告することとし、その機構については別報で報告する。

II. 実験方法

1. 試料作製

99.99 mass%Zn, 99.999 mass%Al を目的の組成に配合し、電気炉で溶解した後、マグネシアるつばに铸込み、放冷後、水中に投入した。Al-Fe 合金においては、1.4 mass%Fe を中心とした比較的狭い組成域で加工軟化を起こした。Zn-Al 合金ではどのような組成域で加工軟化が起こるかを明らかにするために、組成は、全領域をカバーできるように、また共晶点などを含むようにするために、Zn-0 mass%Al, Zn-5 mass%Al, Zn-7 mass%Al, Zn-10 mass%Al, Zn-17 mass%Al, Zn-18 mass%Al, Zn-22 mass%Al, Zn-50 mass%Al, Zn-90 mass%Al, Zn-100 mass%Al とした。試料の分析値を Table 1 に示す。以下、Al-rich でも、Zn-rich でも、Zn-Al 合金と表現することにする。なお、純 Zn としては、99.99 mass%Zn の他、さらに純度の高い 99.9999 mass%Zn をもあわせ用いた。試料形状は厚さ 5 mm, 幅 10 mm, 長さ 50 mm である。

[†] 京都大学学生, 現在: トヨタ自動車㈱

^{††} 京都大学大学院生

Table 1 Chemical compositions of specimens.

	Al	Fe	Si	Cu
99.9999%Zn	0.0001>	0.0001>	0.0001>	0.0001>
99.99%Zn	0.001>	0.001>	0.001>	0.001>
Zn-5%Al	5.0	0.0001>	0.0001>	0.0001>
Zn-7%Al	7.1	0.0001>	0.0001>	0.0001>
Zn-10%Al	9.9	0.0001>	0.0001>	0.0001>
Zn-17%Al	16.7	0.0001>	0.0001>	0.0001>
Zn-18%Al	18.2	0.0001>	0.0001>	0.0001>
Zn-22%Al	21.8	0.0001>	0.0001>	0.0001>
Zn-50%Al	50.3	0.0001>	0.0001>	0.0001>
Zn-90%Al	90.4	0.0002>	0.0001>	0.0001>

	Zn	Fe	Si	Cu
99.999%Al	0.0001>	0.0002	0.0001	0.0001>

2. 前処理

すでに報告⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾したように, Al-Fe 合金においては, 加工軟化が起こるか否かは前処理によって決まる. つまり, Al-Fe 合金において加工軟化を起こさせるには, 前処理の段階で加工熱処理により, 溶質原子である Fe を完全に析出させておくことが必要であった. 溶質原子である Fe を完全に析出させると再結晶温度が室温以下にまで低下し, 加工しても回復再結晶を起こし, 結果として加工軟化が起こった. そこで, Zn-Al 二元系においても同様の前処理の影響を検討するために, 析出状態を変化させる以下のような加工熱処理を施した.

(1) ソーキング

それぞれの試料の融点より約 100 K 低い温度で, 86.4 ks ソーキングを行い, その後水冷した. つまり, Zn-0 mass%Al は 623 K, Zn-5 mass%Al, Zn-7 mass%Al, Zn-10 mass%Al, Zn-17 mass%Al, Zn-18 mass%Al, Zn-22 mass%Al は 573 K, Zn-50 mass%Al は 623 K, Zn-90 mass%Al は 823 K, Zn-100 mass%Al は 873 K とし, 試料が溶けないで, 凝固時の偏析を除去するなど, なるべく均質化処理の効果がでるように設定した.

(2) 熱間圧延

試料を毎回上記のソーキング温度に保たれた炉に約 300 s 入れた後, 1 回に 1~2 mm ずつ徐々に圧延するという操作を約 10 回繰り返す. その後水冷した. なお, Al-rich 合金において, 熱間圧延で割れてしまったり, 完全な析出を目的とする試料は, 温度を上記温度より 100 K 下げて, 特別にハンマーによって 10 回ほど打つことで鍛造を行った. なお, 加工方法が圧延と鍛造というように異なると, 程度の差はあるものの, 加工軟化が起こるか否かの定性的な結論が逆転することはないことは確認してある.

(3) 焼もどし

前処理の最後として上記の温度で 3.6 ks の焼もどしを行い, その後水冷した.

3. 冷間圧延

以上に述べた各前処理の各段階の後に, 冷間圧延を行った. 室温で 1 回に 0.5~1 mm ずつ圧延を行い, 0, 20, 40, 60, 80, 90 および 95% の圧延率の試料を作製した.

4. 硬さ測定

硬さ測定は, 後述の硬さの時間変化の測定の場合を除いて, 冷間圧延を行って 3 d 経過後に行った. これは, Al-Fe 合金の場合と同様に軟化が完了するのにかかる程度の時間がかかる可能性を考えたためである⁽¹⁾⁽²⁾. 測定条件は, 負荷荷重: 0.98 N, 負荷時間: 15 s とし, 測定は圧延方向に垂直な横断面で行い, 7 箇所測定値の最大値と最小値を除いた 5 箇所の測定値の平均値を実験データとした. 実験が進むにつれて, Zn-Al 二元系においては, 加工軟化が Al-Fe 合金の場合に比べ, 極めて速く起こることがわかった. そこで, 硬さの時間変化を調べる場合には, 95% の冷間圧延を終了してできるだけ早く硬さを測定するため, あらかじめ硬度計を調整しておき, 圧痕のみを時間を追って付けておき, その大きさの測定は後でまとめて行った. こうすることによって得た, 圧延後最初の測定点は 10 s であり, 以後 30, 50, 100, 300, 500, 1000 s 後というように測定した. したがって, 最初の測定値は, 複数箇所の測定値の平均値ではなく, 1 箇所の測定値をそのまま実験データとして用いた.

5. 組織観察

99.99 mass%Zn を 623 K で 86.4 ks ソーキングした後の試料を 95% 冷間圧延し, 3 d 経過したものをエメリー紙およびバフ研磨して, エッチングを施し, 光学顕微鏡によって組織観察した.

エッチング条件は, 次の 2 通りである⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾.

エッチング液 (H₂O 80 ml + HNO₃ 20 ml) で

エッチング時間は 5~60 s あるいは

エッチング液 (H₂O 100 ml + NaOH 10 g) で

エッチング時間は 60~300 s

以上の試料作製および実験行程を Fig. 1 に示す. 使った試料の組成, 前処理の温度, 圧延の様子を Table 2 に示す.

III. 実験結果および考察

1. Zn-rich 合金の硬さ変化

Zn-5 mass%Al, Zn-7 mass%Al, Zn-10 mass%Al, Zn-17 mass%Al, Zn-18 mass%Al および Zn-22 mass%Al の各組成について, 鑄造後, 573 K で 86.4 ks ソーキング後, 573 K で熱間圧延後, および 573 K で 3.6 ks 焼もどし後, それぞれ冷間圧延

したもの、圧延率と硬さの関係を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 から、どの組成についても、またどの前処理でも圧延率が増すにつれて単調に硬さが減少していることがわかる。これは極めて興味あることである。というのは、Al-Fe 合金において加工軟化の起こり方が組成、前処理に依存して大きく変化

したからである。すなわち、Al-Fe 合金においては、前処理により固溶している Fe を十分に析出させておかなければ加工軟化を起こさなかったからである。また圧延を行っていないときには前処理によって異なっていた硬さが、95% 圧延を行えば、Zn-5 mass%Al, Zn-7 mass%Al, Zn-10 mass%Al では一様に約 30 に、また Zn-17 mass%Al, Zn-18 mass%Al, Zn-22 mass%Al

Fig. 1 Preparation of specimens.

Table 2 Temperatures for pre-treatments and deformability of various specimens.

Composition	Temperature			Deformability
	Soaking	Hot rolling	Annealing	
Zn-5.0 mass%Al	573 K	573 K	573 K	Well rolled
Zn-7.0 mass%Al	573 K	573 K	573 K	Well rolled
Zn-10.0 mass%Al	573 K	573 K	573 K	Well rolled
Zn-17.0 mass%Al	573 K	573 K	573 K	Well rolled
Zn-18.0 mass%Al	573 K	573 K	573 K	Well rolled
Zn-22.0 mass%Al	573 K	573 K	573 K	Well rolled
Al-50.0 mass%Zn	673 K	573 K	573 K	Fractured by rolling after soaking, but well deformed by forging
Al-10.0 mass%Zn	823 K	823 K	823 K	Well rolled
99.99 mass%Zn	623 K	623 K	623 K	A few cracked
99.9999 mass%Zn	623 K	623 K	623 K	A few cracked
99.999 mass%Al	873 K	873 K	873 K	Well rolled

Fig. 2 Change of micro-Vickers hardness of Zn-rich alloys by cold rolling after each pre-treatment.

では約30の上下に別れて収束していることがわかる。なお硬さは約3の誤差幅をもつ。

また95%圧延したときの硬さは Zn-5 mass%Al, Zn-7 mass%Al, Zn-10 mass%Al では、熱間圧延後、ソーキング後、焼もどし後、鋳造後の順に低くなるのに対して、Zn-17 mass%Al, Zn-18 mass%Al, Zn-22 mass%Al では鋳造後が高くなっている。0~95%全体としては、Zn-17 mass%Al, Zn-18 mass%Al, Zn-22 mass%Al では、ソーキングや焼もどし後のように高温に長時間保持した試料は、どの圧延率においても硬さが落ちていることがわかる。鋳造後に水冷した試料は、ソーキング後や焼もどし後の試料に比べて、圧延しても全体に硬さが高く、またAlの含有量の大きいものほど硬い傾向にある。

2. Al-rich 合金の硬さ変化

Zn-50 mass%Al を鋳造したもの、また 573 K で 86.4 ks ソーキング後に鍛造したもの、またその後に 3.6 ks 焼もどしたものをそれぞれ冷間圧延したときの圧延率と硬さの関係を Fig. 3(a) に示す。この組成の試料は、ソーキング後において冷間圧延すると割れてしまった。また 573 K で熱間圧延行っても割れてしまった。そこで熱間圧延の代わりに鍛造を行った。低圧延率において、Fig. 3(a) の Forging の場合のように、一度少し硬さが増すことがあるものの、全体として硬さは減少していることがわかる。しかし Zn-rich 合金のように硬さが約30になるほど軟化しているものはなかった。ハンマーで鍛造

を行った試料は、他のものと比べて全体に硬さが高くなった。これは加工法による差かもしれない。

Zn-90 mass%Al を鋳造後、823 K で 86.4 ks ソーキング後、823 K で熱間圧延した後、823 K で 3.6 ks 焼もどした後、さらに 573 K で鍛造を10回ほど繰り返し 86.4 ks かけて室温まで徐冷するという行程を1回行った後、2回行った後、の6つの段階で冷間圧延を行ったものの圧延率と硬さの関係を Fig. 3(b) に示す。鋳造後に冷間圧延すると試料によって硬さはかなり大きく変化し、一定の傾向は見られなかったが、それ以降の前処理まで行ったものに関しては、どの段階の後に冷間圧延を行っても、圧延によって硬さが増加している。823 K でソーキングを行ったものは95%圧延をしたとき硬さが高いが、鍛造を繰り返したものは硬さが落ちる傾向にある。

3. 純 Zn と純 Al の硬さ変化

Ⅲ.1 からわかるように Zn-rich 合金では95%冷間圧延すると、どの組成の試料も、またどんな前処理をした試料もほぼ同じ硬さになる。そこで2元系の構成元素である純 Zn と純 Al の硬さを同じようにして計測することにした。99.99 mass%Zn, 99.9999 mass%Zn, 99.999 mass%Al をそれぞれ、鋳造後、ソーキング後、熱間圧延後、焼もどし後、の各前処理後に冷間圧延を行った試料の圧延率と硬さの関係を Fig. 4(a), (b), (c) に示す。純 Zn は、その純度、前処理に関係なく、硬さが一様に約35ぐらいになって、圧延率によって硬さに変化

Fig. 3 Change of micro-Vickers hardness of Al-rich alloys by cold rolling after each pre-treatment.

Fig. 4 Change of micro-Vickers hardness of pure Zn and Pure Al by cold rolling after each pre-treatment.

がない。純 Al は 623 K で 86.4 ks ソーキング後、また 623 K で 3.6 ks 焼もどし後に冷間圧延を行った試料は、圧延率が増えるにつれて硬さも増加しているが、鋳造後、熱間圧延後に冷間圧延を行った試料は、強加工をすると軟化していることがわかる。Ⅲ.1 の結果と比較すると Zn-rich 合金では圧延によって純 Zn の硬さに近づいていることがわかる。

4. 硬さの時間変化

回復、再結晶がどの時点で起こっているのかを調べるために 99.99 mass% Zn, Zn-5.0 mass% Al を 95% 冷間圧延した直後から 1000 s 後までの硬さ変化を Fig. 5 に示す。なお、冷間圧延中の硬さ変化を確認するために、Fig. 5 には冷間圧延前の硬さ

も併せ記入してある。どちらの試料も冷間圧延の後、10 s 以後はほとんど硬さは変化していない。したがってこれらはほぼ最終硬さ (99.99 mass% Zn なら約 35, Zn-5 mass% Al なら約 25) とみなせるが、これらの硬さを冷間圧延前のそれと比べると、回復・再結晶による加工軟化は、圧延中もしくは圧延後 10 s 以内に完了していることがわかる。

5. 組織写真

どのような現象が起こって軟化したかを判定するために、組織写真を撮った。99.99 mass% Zn を 623 K でソーキングした後、95% 冷間圧延を行った試料の組織写真を Fig. 6 に示す。この組織写真から、99.99 mass% Zn には加工組織はみられず、再結晶していることがわかる。しかし、完全に再結晶している

Fig. 5 Change of micro-Vickers hardness of 99.99 mass% Zn and Zn-5 mass% Al alloys during aging at room temperature.

Fig. 6 Microstructure of 95%-cold rolled 99.99 mass% Zn after soaking at 623 K for 86.4 ks.

かどうかはわからない。それを判定するには、今後電子顕微鏡組織観察などによって転位組織・加工組織などの観察が必要である。Al-Fe 合金においては、加工軟化状態では、転位組織・加工組織は観察されなかった。いずれにしても、Zn-Al 合金が加工軟化した場合には回復・再結晶がかなり進行していることは確かである。

6. 若干の考察

(1) Zn-rich 合金についての考察

Zn-rich 合金では、Ⅲ.1 からわかるようにいかなる前処理の後に冷間圧延を行っても、圧延率に対して単調に硬さが減少していき一様に約30の所に収束している。つまり、95%圧延の時、組成に関係なく同じ硬さになっているのであるから、硬さは析出物ではなく、母相に対して依存する度合いが高いと思われる。

Ⅲ.3 のように純 Zn は冷間圧延を行っても、硬さが変化せず約35ぐらいの一定値になっている。また組織写真では結晶粒がはっきり観察される。これらのことから、純 Zn は圧延を行ってもその都度、室温で再結晶を起こしてしまい、もとの硬さを維持しているとみなせる。Zn-rich 合金中の母相も純 Zn と同じ挙動を起こしていると思われる。しかし各前処理後水冷してあることから、Al は安定に母相に溶け込んでいるわけではなく、過飽和に溶け込んでいることになる。そのような試料が、低圧延率においても硬さが減少しているのであるから、Zn はそれほど純度が高くなくても室温で再結晶を起こすることになる。この点も純 Al と大きく異なる。純 Al では純度が少し悪くなると、加工軟化から加工硬化に遷移する⁽¹⁵⁾。純 Zn と純 Al とでこのように異なる理由として、著者らは分子軌道法の1種である拡張ハミルトン法でエネルギーの揺らぎを計算すると、前者は後者に比べ大きなエネルギーの揺らぎを示すので、それだけ加工軟化を起こしやすいものではないかと考えている。その詳細は別報で論じる。

硬さが単調に減少しているのは、圧延と再結晶とを繰り返すうちに、過飽和に溶け込んでいた Al が析出し、母相の純度が徐々に向上したためと考えられる。また硬さが単調に減少していき収束する値が、純 Zn を95%圧延したときの硬さより低いのは、第2相が存在するために、相境界や格子欠陥が増え、析出を起こしやすくなっているため、溶質原子を排除して、母相の純度が局所的に極めて高くなり、本研究で用いた純 Zn の平均の純度以上になっているからであろう。Al-Fe 合金においては加工軟化が起こった場合、母相は極めて高純度になっていたが、本研究の場合、母相中の溶質原子の濃度の評価はしていないのでこれは類推である。

以上の Zn 合金の加工後軟化現象のメカニズムを Al-Fe 合金のメカニズム⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾と比較してみると非常に良く似た点が多い。

(1) 母相が再結晶している。

(2) 再結晶が完了した試料では、組成に関係なくほぼ同じ硬

さになる。

(3) 母相中の溶質の固溶量が大きく影響している。

よって Zn 合金の場合も基本的には Al 合金とよく似た現象が起こったと考えられる。ただ熱間圧延や低温での焼もどしといった析出を促進させる前処理を行わなくても加工軟化現象が起こったこと、低圧延率の時から加工軟化現象が起こったことから、母相の純度がそれほど高くなくても室温で回復・再結晶が起きると考えられる。さらに加工をすることで多くの欠陥が導入され、そこに過飽和な Al が析出してくると考えられ、よって母相の Zn の純度はさらに上がり、その結果、回復・再結晶温度もさらに低下し、回復・再結晶する。また母相の Al の固溶量も低下して合金の硬さも減少する。これらのことが Zn 合金の加工軟化現象の原因となっていると思われる。

(2) Al-rich 合金についての考察

Ⅲ.2 からわかるように Zn-50 mass%Al は徐々に軟化してはいるが、95%圧延の時の硬さが Zn-rich 合金のときのように30にまで落ちることはない。また Zn-90 mass%Al は、 casting 後を除くどのような前処理の後にも、圧延率の増加に伴い硬さも増加している。また純 Al も高純度でないと、再結晶は起きずに加工硬化してしまう。こうして、Al-rich 合金では加工硬化を起こしやすい。しかし、過去の研究⁽¹⁵⁾や実験(Ⅲ.3)からもわかるように、高純度 Al では軟化が起こる。したがって、母相の Al から完全に Zn を析出させることができたならば、Zn-rich 合金と同じように、母相が再結晶を起こして硬さが落ちるはずである。実際に、Zn-50 mass%Al は硬さが減少する傾向にあるし、Zn-90 mass%Al でも、95%圧延の時、ソーキングや焼もどしによって固溶を促進させる前処理後に冷間圧延を行った試料は硬さが高いのに対して、鍛造と徐冷を繰り返して析出を促進させた後に冷間圧延を行った試料は硬さが落ちる傾向にある。しかし Al-rich 合金では析出の進行が G.P. ゾーンの段階で止まるので Zn の析出を完了させることは容易でないと思われる。また fcc 構造の Al 中から hcp 構造の Zn が析出するためには、大きなエネルギー障壁を越えなければならない。これらの理由から Al-rich 合金では Zn-rich 合金のような加工軟化現象がみられなかったと推定される。

IV. 総 括

本研究において得た、Zn-Al 合金における加工軟化についての主な結果を要約すると次のようになる。

(1) Zn-rich 合金では、どの前処理後でも、どの組成でも単調に硬さは減少してゆき、同じ硬さ値に向かって収束する。

(2) 硬さ測定、組織写真より99.99 mass%Zn は圧延しても室温で再結晶していることがわかった。

(3) Zn-rich 合金では母相から Al が析出して再結晶温度が室温以下に低下し、回復・再結晶を起こし軟化したと考えられる。

(4) Al-rich 合金では、Zn-50 mass%Al は軟化はするが Zn-

rich 合金の時のようには硬さは落ちず, Zn-90 mass%Al は硬化した. これは Al-rich 合金では, Zn が完全には析出しにくいため, 再結晶温度が室温以下にまでは低下しないことが原因であると思われる.

文 献

- (1) N. H. Polakowske: J. Iron and Steel Inst., **169**(1951), 337.
- (2) A. H. Cottrell and R. J. Stokes: Proc. Roy. Soc., **A223**(1955-56), 17.
- (3) F. H. Hammad, C. N. Ahlquist and W. D. Nix: Met. Trans., **1**(1970), 2179.
- (4) T. H. Adden: Met. Trans. A, **7A**(1976), 1057.
- (5) J. Howard: Scripta Met., **7A**(1976), 441.
- (6) S. Terai and Y. Baba: Trans. JIM, **3**(1962), 237.
- (7) 寺井士郎, 馬場義雄: 日本金属学会誌, **27**(1963), 79.
- (8) 前田新平: 軽金属, **11**(1961), 231.
- (9) 当摩 建, 竹内 庸: 軽金属, **26**(1976), 79.
- (10) 当摩 建, 竹内 庸: 日本金属学会会報, **18**(1979), 345.
- (11) 武井広見, 佐藤謙一, 横田 稔: 軽金属, **30**(1980), 626.
- (12) H. Takei, K. Sato and M. Yokota: ALUMINIUM, **57**(1981), 626.
- (13) 大野恭男: アルトピア, **9**(1979), 26.
- (14) 寺井士郎, 馬場義雄: 日本金属学会誌, **27**(1963), 74.
- (15) 山本 悟, 水野正隆, 切畑敦詞: 日本金属学会誌, **56**(1992), 142.
- (16) 山本 悟, 切畑敦詞, 水野正隆: 日本金属学会誌, **56**(1992), 757.
- (17) P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan: *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, (1965), 467.
- (18) 日本金属学会: 金属組織写真集, 非鉄材料編, (1972), 138.
- (19) アグネ Gunter Petzow: 金属エッチング技術, (1977), 97.