

Al-Zr-Cr, Al-Zr-Mn 三元強制固溶体 合金の機械的性質

大橋 照男・市川 理衛

金属工学教室
(1970年9月12日受理)

The Mechanical Properties of Al-Zr-Cr and Al-Zr-Mn Ternary Alloys Solidified Rapidly

Teruo OHASHI and Riei ICHIKAWA

Department of Metallurgical Engineering
(Received September 12, 1970)

The metastable ternary alloys of Al-Zr-Cr and Al-Zr-Mn alloys which had appreciable age hardening property, were formed by rapid solidification. The changes in the mechanical properties of these alloys by aging were examined by means of tensile test. The results obtained were as follows: (1) By the addition of Cr up to 1.7wt%, the solid solubility of Zr in Al was not affected and 1~1.2wt% Zr could dissolved in the solid Al. But, by the addition of about 2wt% of Mn, the solid solubility of Zr increased further than that in the binary Al-Zr alloys. (2) The precipitation hardening of the Al-Zr alloys was promoted by the addition of Cr or Mn, and increase in the hardening after an aging treatment appeared distinctly in 0.2% yield stress. (3) An increase in the precipitation hardening by a further increase in dissolved Zr by the addition of Mn was not expected.

I 緒 言

Al 合金を急冷凝固することによって溶質を平衡状態よりも過剰に固溶させることが可能である⁽¹⁾。筆者らはこれまでに溶質元素として比較的固容量の小さい遷移金属 (Cr, Mn, Zr 等) を選び、急冷凝固によって得られた「強制固溶体」の時効性、機械的性質について検討して来た^{(2)~(4)}。これらの中、特に Al-Zr 系においては過飽和に固溶した Zr の高温での析出にもなって顕著な硬化を示すことが見出された⁽⁴⁾。しかし、このような析出硬化による機械的強度の点についてはまだ改良の余地があると思われた。その方法としては Zr の固容量をさらに増加させることが考えられるが、Zr 濃度の増加によって液相線温度が急激に上昇するため溶解温度を極めて高くしなければならぬ。そこで第三元素の添加による析出硬化の促進、または固溶体硬化による方法が他に考えられ、本報では第三元素として特に強制固容量の大きい Cr と Mn を選び Al-Zr-Cr, Al-Zr-Mn 三元強制固溶体合金としての時効性、機械的性質について検討した。

II 実験方法

試料は 99.8% Al と Al-5.39% Zr, Al-9.92% Cr, Al-15.4% Mn 母合金より所要の組成に秤量配合(一つ

の組成で 25 g になるよう秤量)し、Al-Zr 系平衡状態⁽⁵⁾にもとづき液相線温度の約 50°C 以上の温度で溶解し急冷した。このときの急冷方法は既報⁽⁴⁾のものと同様である。ここで第三元素として添加した Cr および Mn は Al-Zr 二元系の場合よりも液相線温度を低くすることがそれらの状態図⁽⁵⁾から推定されるので、Al-Zr 系平衡状態図より温解溶解度を決定することによって十分溶湯は均一化されていると考えられる。

得られた試料の形状は直径 4 mm, 長さ 100~140mm の棒状であり、押湯部を切断後電気抵抗測定、引張り試験、顕微鏡観察を行なった。また抵抗測定はすべて 0°C で行ない、引張り試験はインストロン型引張り試験機により、歪速度は約 $1.2 \times 10^{-3}/\text{sec}$ とした。

III 結果および考察

1. Zr の固容量におよぼす Cr, Mn の影響

これまでに報告された Zr の最大強制固容量は約 1~1.2wt% であるが^{(4),(6)}、これに Cr, Mn を添加した場合、Zr の強制固容量の変化について検討した。ここで Cr および Mn は本実験で行なった方法によれば Cr は約 2 wt% まで⁽³⁾、Mn は約 3 wt% まで⁽²⁾ 固溶させることが出来るので、これらの元素の添加量はそれぞれ上記の量を限度とした。Fig. 1, 2 は第三添加元素の量を一定としたと

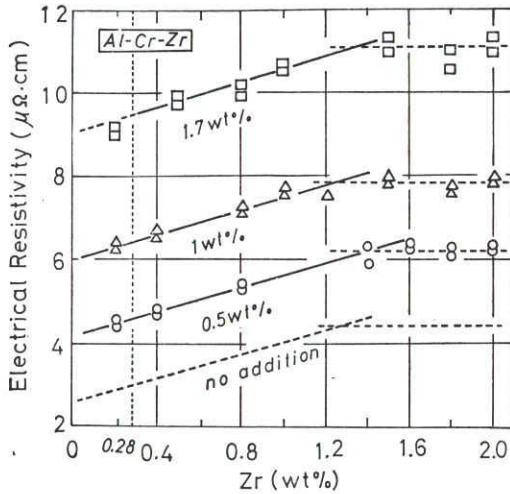
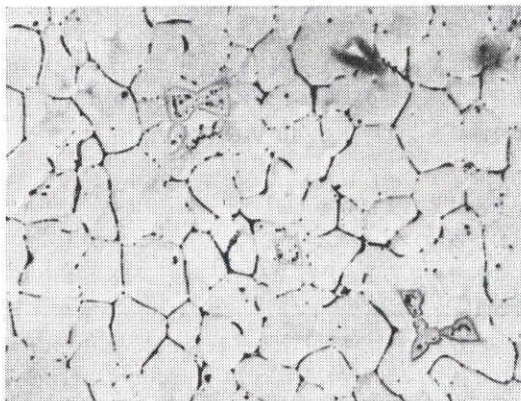


Fig. 1 Change in electrical resistivity of Al-Zr alloys added various amounts of Cr with Zr content (0.28wt% is the max. equilibrium solubility of Zr.)

きの濃度による電気抵抗の変化を示す。Cr を添加したときは比抵抗は約1.2wt% Zr まで Zr 濃度とともにほぼ直線的に増加し、無添加の場合の比抵抗の変化とほとんど同様であり Cr の添加によって Zr の強制固溶量は影響されないことを示す。一方、Fig. 2 において Mn の添加による Zr の固溶量は 1 wt% Mn 以下では無添加の場合と同様で影響は認められないが、約 2 wt% Mn を添加したとき、比抵抗は Zr が約 1.8 wt% まで直線的に増加するのが認められ、Zr の強制固溶量は Mn によって増加することを示す。photo. 1 は急冷凝固後の組織を示すが比抵抗増加が直線的である Zr 濃度以上では初晶として晶出した第二相化合物 (Al_3Zr) が認められ、比抵抗の直線的増加を示す Zr 濃度範囲では強制固溶体を生成しているとみてよいであろう。



Al-1wt%Cr-1.5wt%Zr ($\times 600$)

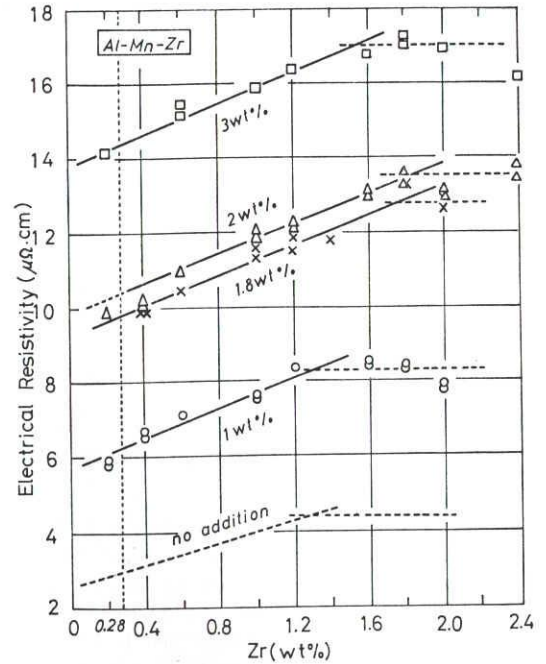
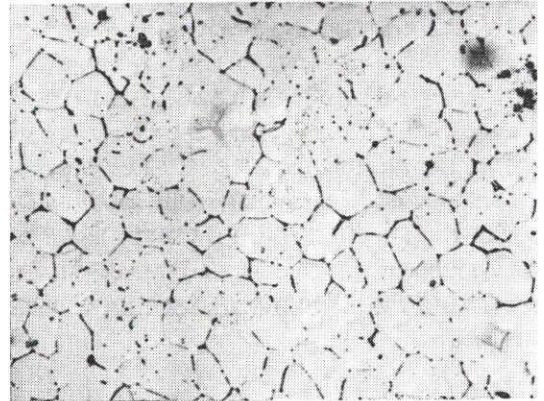


Fig. 2 Change in electrical resistivity of Al-Zr alloys added various amounts of Mn with Zr content (0.28wt% is the max. equilibrium solubility of Zr.)

2. 機械的性質

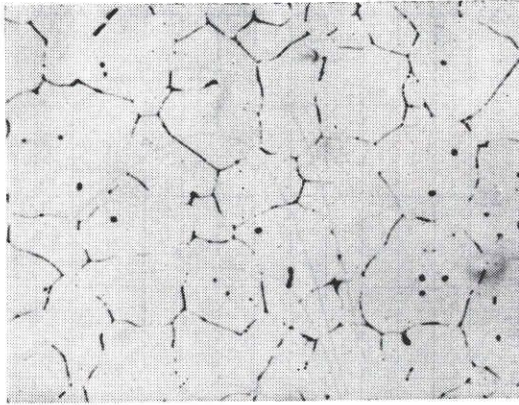
Cr および Mn の添加による時効前後の機械的性質の変化について引張り試験による結果を Fig. 3~6 に示す。

引張り強さ (U. T. S.) (Fig. 3, 4) は急冷凝固の状態では Zr 濃度とともにほぼ直線的に増加し、また第三元素の添加によって相対的に上昇する。特に Mn の添加による引張り強さの増加は著しい。また Zr の強制固溶限との対応は明瞭ではない。これらの試料を 400°C 、1 hr 時効した後の引張り強さは Cr を添加したとき約 0.4wt%

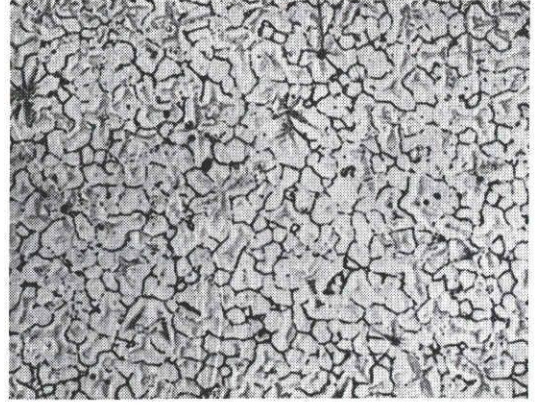


Al-1wt%Cr-2wt%Mn ($\times 600$)

Photo. 1 Change in microstructures of the Al-1wt%Cr and Al-2wt%Mn alloys with Zr content (no heat treatment)



Al-2wt%Mn-1.8wt%Zr (×600)



Al-2wt Mn-2.4wt Zr (×230)

Photo. 1 Change in microstructures of the Al-1wt%Cr and Al-2wt%Mn alloys with Zr content (not heat treatment)

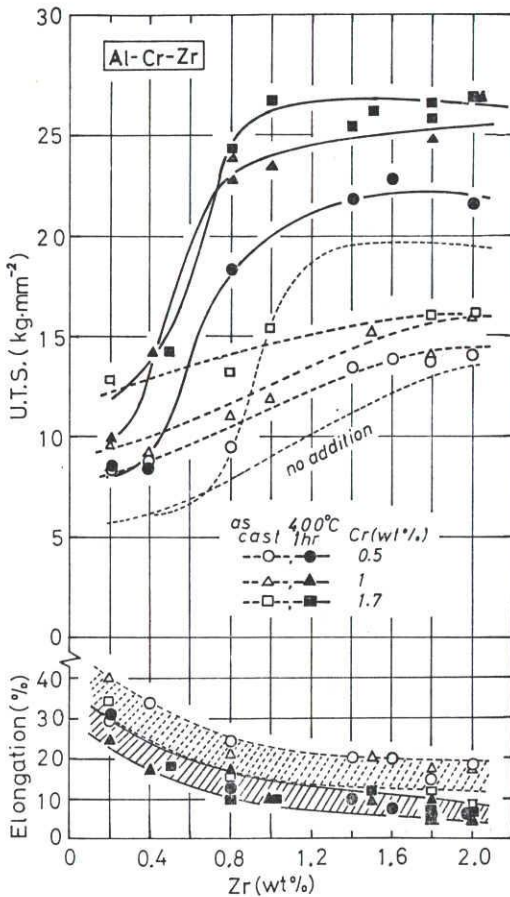


Fig. 3 Change in tensile strength (U.T.S.) and elongation of Al-Zr alloys added various amounts of Cr with Zr content

Zr 以上で、Mn を添加したとき約0.2wt%Zr 以上で Zr 濃度とともに著しく増加するのが認められ、Zr の最大強固溶量以上に Zr が増すとこのような傾向は減少す

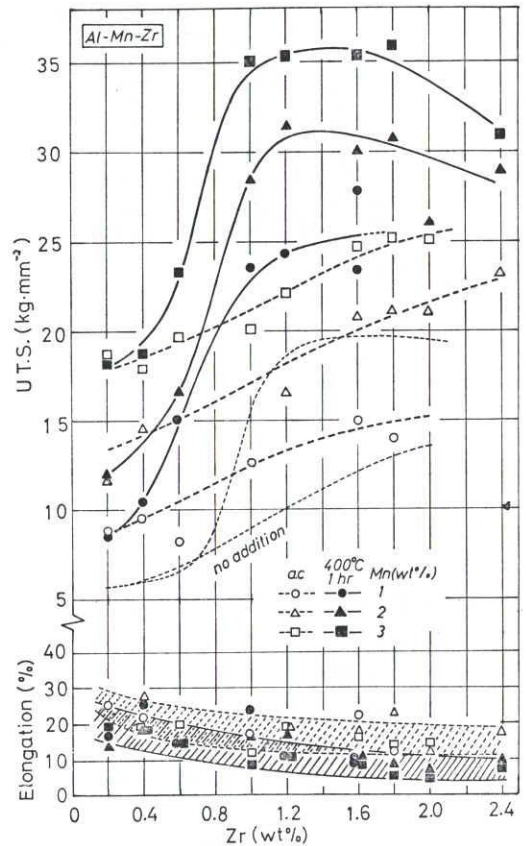


Fig. 4 Change in tensile strength (U.T.S.) and elongation of Al-Zr alloys added various amounts of Mn with Zr content

る。しかし、Fig. 2 で示されたようなMnを添加したときの Zr の強固溶量の増加分に対する時効後の引張り強さの上昇については認められることが出来なかった。この点については後節で考察することにする。

以上の結果から引張り強さは Cr の添加によって最大約 26kg/mm², Mn の添加によって約 35kg/mm² となり無添加の場合の約 20kg/mm² より著しく増加することが示された。

なお伸び (Fig. 3, 4) については第三元素の添加量による差は認められ難いが, Zr 濃度の低い領域では Cr よりも Mn の方が伸びの減少を大きくし, また時効による伸びの減少は約 10% であることが Zr 濃度全体にわたって認められる。

次に 0.2% 降伏応力 ($\sigma_{0.2}$) について, 同じく Cr および Mn を一定としたときの Zr 濃度による変化を Fig. 5, 6

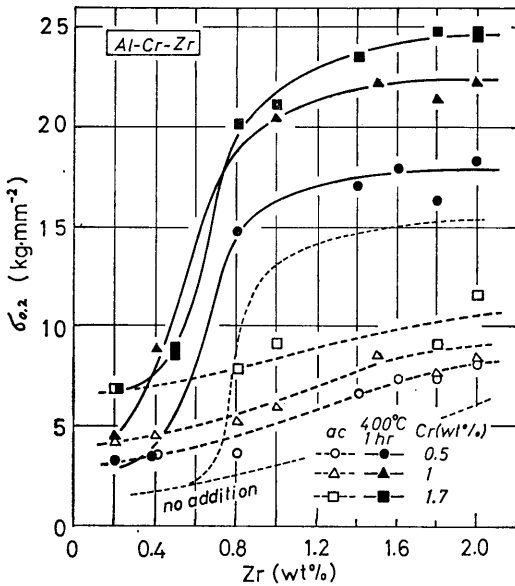


Fig. 5 Change in 0.2% yield stress ($\sigma_{0.2}$) of Al-Zr alloys added various amounts of Cr with Zr content

に示す。急冷状態での降伏応力を引張り強さと比較したとき, 降伏応力は Cr を添加したものでは約 5 kg/mm² 小さいが, Mn を添加したものでは 10 kg/mm² 約小さいことが調べられた Zr 濃度全体にわたって認められる。このことは Mn を含む強制固溶体の加工硬化率は Cr を含む場合よりも大きいことを示す。

400°C, 1hr 時効後の降伏応力は Cr を含む場合約 0.4 wt% Zr 以上から, Mn を含む場合は約 0.2 wt% Zr 以上で Zr 濃度の増加とともに急激に増し, また前者に対して約 0.8 wt% Zr, 後者に対して約 1.2 wt% Zr 以上で時効による降伏応力の上昇は Zr 量によって変化しないか, もしくは特に Mn を含む場合は減少する。これらの時効後の降伏応力の最大値は Cr を含む場合約 25 kg/mm², Mn を含む場合約 32 kg/mm² となり, 前述の最大引張り強さとはほぼ同程度の値を示す。

ここで時効による強度上昇を無添加の場合と比較する

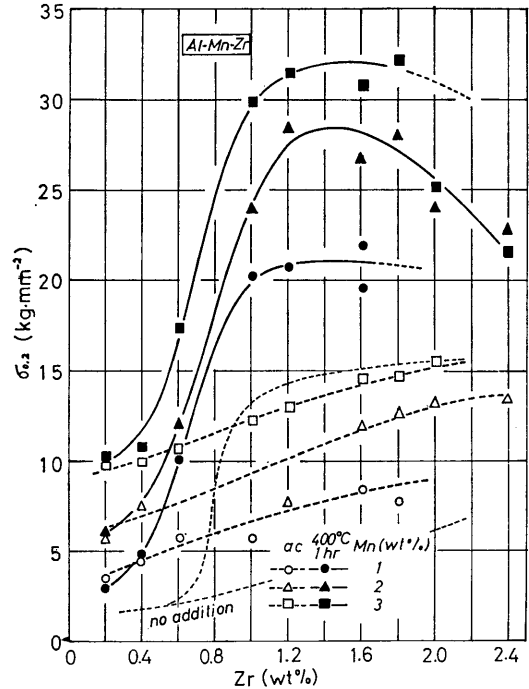


Fig. 6 Change in 0.2% yield stress ($\sigma_{0.2}$) of Al-Zr alloys added various amounts of Mn with Zr content

とき, Cr および Mn による固溶体硬化と Zr の析出硬化とこれらの二元素による Zr の析出硬化の促進との三つの因子が加算された結果, 強度の上昇をもたらしたものと考えられる。Zr と同様に過飽和に固溶した Cr および Mn による析出硬化も考えられるが, これらの二元素はそのような現象を示さず, また析出後においても機械的強度はほとんど変化しないことを既に報告した^{(2),(3)}。従って時効後の硬化は主として Zr の析出 (準安定相の Al₃Zr, Cubic 構造として析出^{(6),(7)}) によると考えてよいであろう。そこで, Cr および Mn による析出硬化の促進の程度を明らかにするため, それぞれの Zr 濃度に対応する時効前と時効後の引張り強さおよび降伏応力の差を各々一定量の第三元素を含む場合について求め, 固溶体硬化分を除いた析出硬化分のみを Fig. 7, 8 に示す。

Fig. 7 において, 引張り強さの差は第三元素の添加量の増加とともに大きくなり, Cr および Mn の添加により時効硬化が促進されることを示すが, これらの二元素の種類による差異は明瞭ではない。また無添加の場合と比較して, 明らかに時効硬化を示すための最小 Zr 濃度は低濃度側へ移ることがわかり, Zr の析出硬化に有効に寄与するものと考えられる。ここで引張り強さの差を求める場合, 加工硬化率が時効前後により著しく異なるため, 真に近い析出硬化による強度上昇を知ることは出来ない。従ってこの加工硬化による部分を含まない降伏応

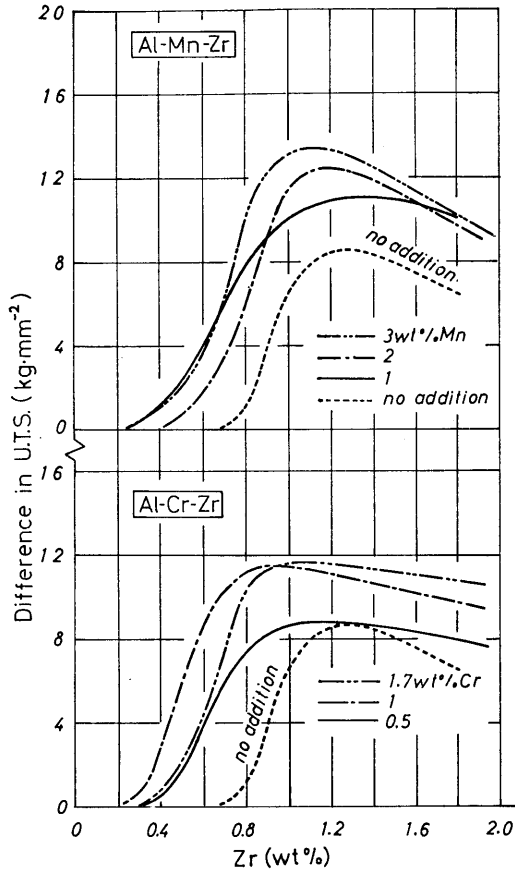


Fig. 7 Difference in U.T.S. of Al-Zr-Cr and Al-Zr-Mn alloys between annealed (400°C, 1hr) and as cast state as a function of Zr content

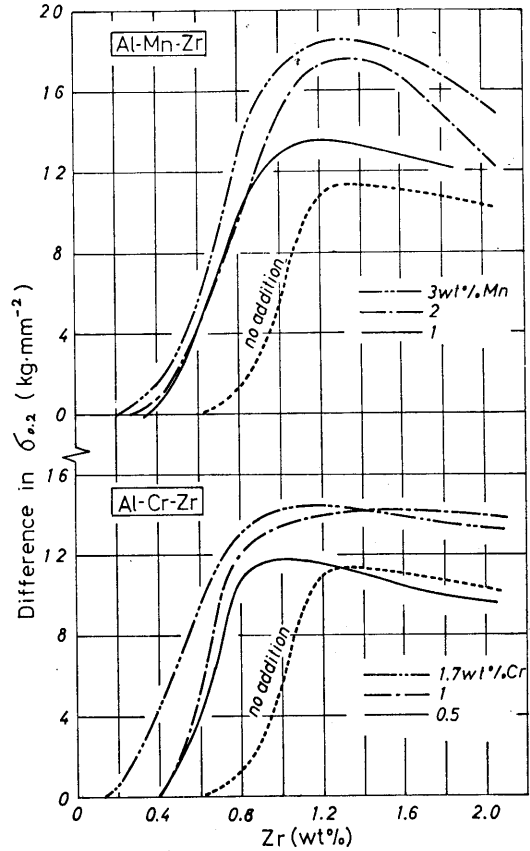


Fig. 8 Difference in $\sigma_{0.2}$ of Al-Zr-Cr and Al-Zr-Mn alloys between annealed (400°C, 1hr) and as cast state as a function of Zr content

力の差を同様にして求めた結果を Fig. 8 に示す。時効による降伏応力の増加分は引張り強さの増加分よりも 4 ~ 5 kg/mm² 位高いことが示され、時効前の引張り強さは加工硬化が大きく関与していることが明らかである。時効後の降伏応力の増加におよぼすこれらの二元素の効果は Mn の場合の方がやや顕著であり、Zr が 1.2wt% としたとき、無添加の場合で約 11/kgmm² から Mn の添加によって約 18kg/mm², Cr の添加によって約 14kg/mm² にまで降伏応力は増加する。またいずれの元素を含む場合でも析出硬化を生ずるための最小 Zr 濃度は低濃度側へ移ることが示された。

3. 時効過程について

前記のように約 2 Wt%Mn を含む場合の Zr 強制固溶量の増加による析出硬化の増加がほとんど期待され得なかったが、これは Zr の過飽和と和度の増加による析出速度の上昇および析出温度の変化などにより、400°C, 1hr と云う時効処理がこの場合は適さないことが考えられる。従って Al-2wt%Mn-1wt%Zr および Al-2wt

%Mn-1.8wt%Zr 合金について等時焼鈍、等温焼鈍曲線を求めこれらの点について検討した。

Fig. 9 は 1hr 加熱による等時焼鈍後の硬さの変化を示すが、Zr 濃度による析出温度の差は殆んど認められず、

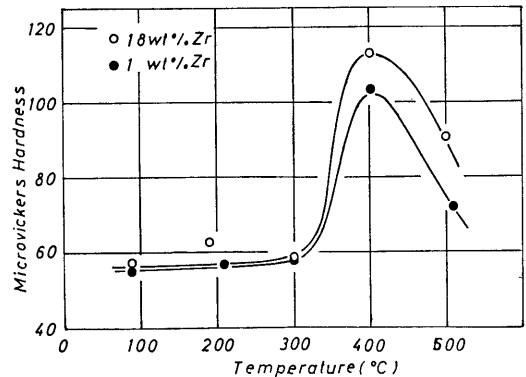


Fig. 9 Change in hardness of Al-2wt%Mn alloys containing different amounts of Zr with aging temperature

最高硬さのみが Zr 量の多い方が高くなる。またこのような時効温度による硬さの変化は無添加の場合⁽⁴⁾と全く類似しているため、Mn の添加によって Zr の析出温度は影響されないことを示す。なおこのような時効曲線にともなう組織変化を **Photo. 2** に示す。硬化前の温度では何らの変化も認められないが、400°C 以上で一部の粒内で層状の析出物が認められることが出来、過時効の温度領域でもこのような析出状態は殆んど変化しない。Al-1wt%Zr 合金においてこのような析出物が観察されるのは 500°C 以上であり、最高硬さに達する 400°C では光学顕微鏡によっては認めることが出来ない⁽⁴⁾。従って 400°C

C での析出物は一部の結晶粒にのみより過飽和に固溶した Zr が優先的に早く析出した結果であると推測された。そしてこのような部分的な析出（固溶濃度の不均一による）によっては硬さに対しては十分な効果を与えることが出来ないと考えられた。

Fig. 10, 11 は同じく上記の二種類の試料の等温時効曲線を示す。硬化および比抵抗の減少し始める時間は Zr の多い方が早く析出速度が増大していることを示すが、最高硬さに対しては固溶 Zr 量に比例して増加する傾向を示さない。

III 総 括

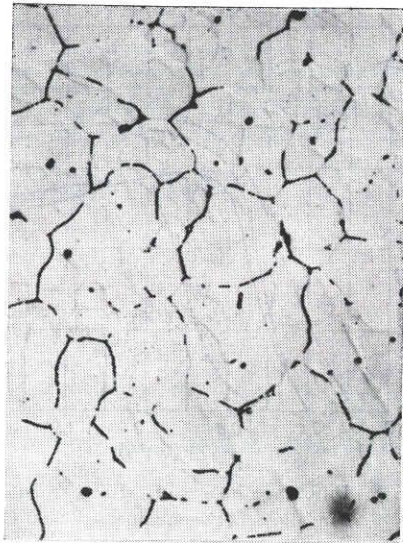
時効硬化性 Al-Zr 強制固溶体合金に同じく強制固溶されやすい Cr および Mn を添加した三元強制固溶体合金の機械的性について検討した結果は次のようである。

(1) Zr の強制固溶量に対しては Cr は殆んど影響を与えないが、Mn においてはそれを約 2wt% 含むとき Zr の強制固溶量を増大する傾向を示す。

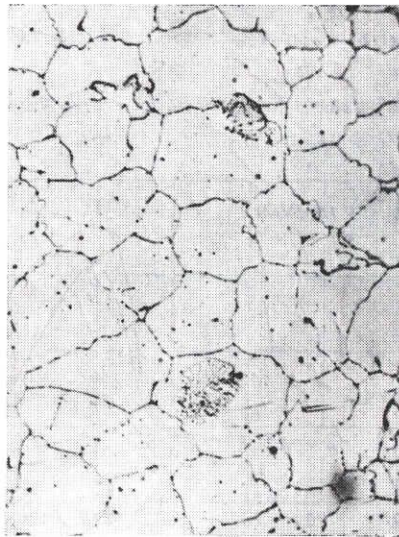
(2) Cr および Mn を含むことによって Zr の析出硬化は著しく促進されることが出来、特に 0.2% 降伏応力の増加が顕著であった。

(3) Mn の添加による Zr の強制固溶量の増加にともなう析出硬化の上昇は期待され得なかった。

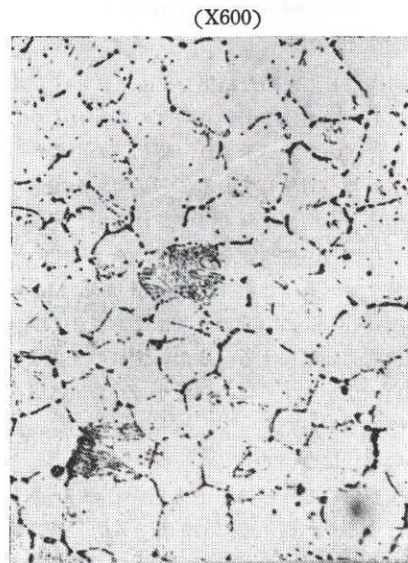
終りに本実験に対しアルミニウム素材を提供された日本軽金属株式会社に対し感謝の意を表します。また本研究の一部は軽金属奨学会より奨学資金の援助を受けたことを記して謝辞とします。



300°C, 1hr



400°C, 1hr



500°C, 1hr

Annealed structures of Al-2wt%Mn-1.8wt%Zr alloys

Photo. 2 Microstructural change of the Al-2wt%Mn-1.8wt%Zr alloys with aging temperature

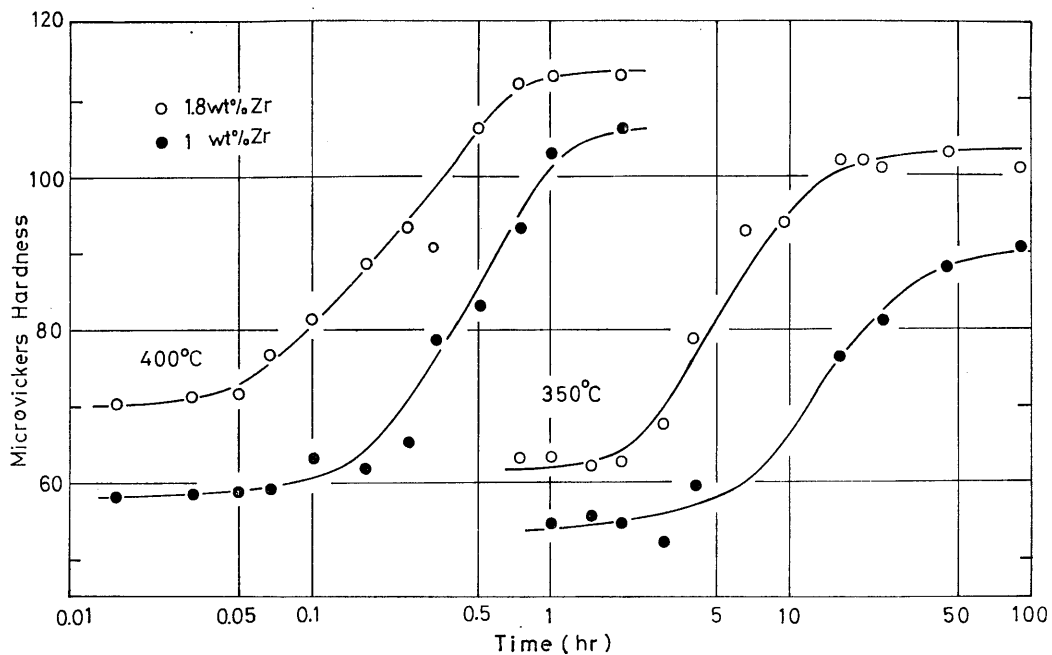


Fig. 10 Change in hardness of the Al-2wt%Mn alloys containing different amounts of Zr with aging time

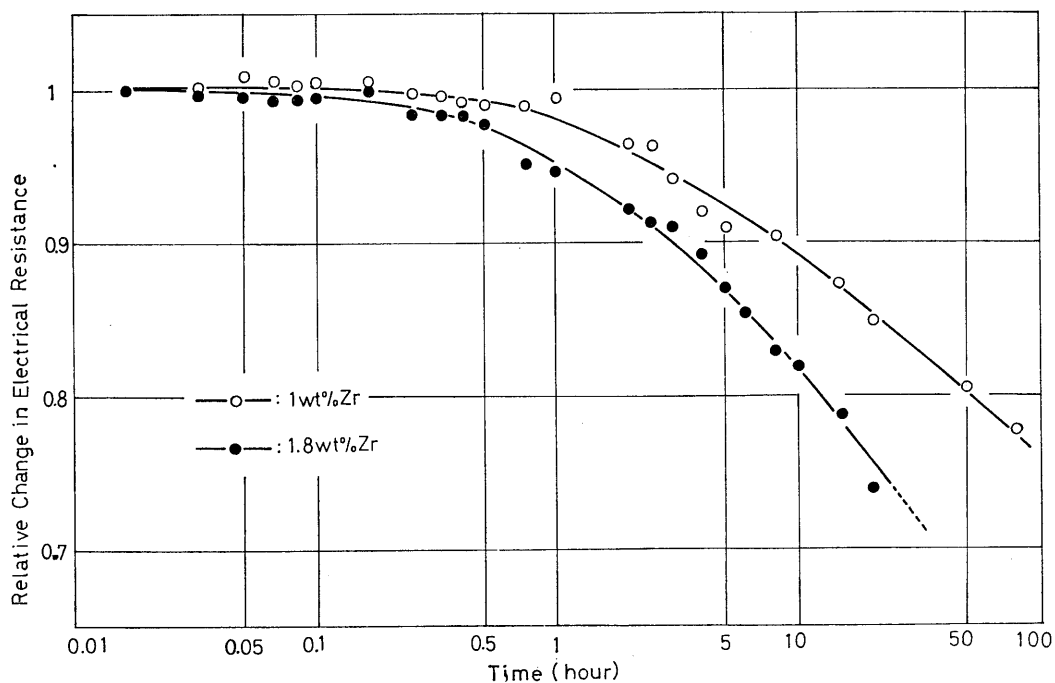


Fig. 11 Change in relative electrical resistance of the Al-1wt%Mn alloys containing different amounts of Zr with aging time

参考文献

- (1) G. Falkenhagen und W. Hofmann : Z. Metallk., 43 (1952), 69; 大日方, 畑 : 日本金属学会誌, 17 (1953), 496; L. M. Burov and N. I. Varich : Phys. Met. and Metallog., 16 (1963), 33; P. Duwez : Trans. ASM, 60 (1967), 607; P.

- Eßlinger : *Z. Metallk.*, **57** (1966), 12, 109
- (2) 市川, 大橋 : 軽金属, **18** (1968), 97.
- (3) 市川, 大橋 : 日本金属学会誌, **34** (1970), 115.
- (4) 市川, 大橋 : 軽金属 **18** (1968) 314 : 日本金属学会誌, **34** (1970), 604
- (5) M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill (1968), N. Y.
- (6) O. Izumi und D. Oelschlägel : *Z. Metallk.*, **60** (1969), 845.
- (7) N. Ryum : *Acta Met.*, **17** (1969), 269