常温軟化性アルミニウム合金

前 田 新 平*

Aluminium alloy recrystallizing at room Temperature

(UDC 620.185.5 : 669.715)

MAEDA Shinpei*

Some usages require soft aluminium which recrystallizes at the possible lowest temperature. It must be very usable and economical if there is aluminium which recrystallizes under the room temperature, especially for producing collapsible tubes, sheathing material for conductor and communication cable.

This study has been made for accomplishing the above mentioned purposes. Small amount of calcium has been added into commercially pure aluminium, which usually recrystallizes at 300°C. Then it has been soaked at high temperature, heat-treated for long time at low temperature. The metal thus treated has recrystallized at the temperature lower than room temperature. It has been proved that the impurities contained in aluminium can be almost completely purified by the addition of calcium and heat-treatment. Since, through such treatments, the state of impurities becomes harmless. Besides such a property, this Al-Ca alloy obtains good workability, high conductivity, high corrosion resistance, excellent softness and other properties which are peculiar to super purity aluminium.

It has been also found out that the addition of small amount of tin, nickel and other element together with calcium, facilitates the purification mentioned above. On this bases, a study has been made on the common properties of element which purifies the matrix of aluminium when they are added to it.

(Received July 13, 1961)

1. 緒 言

通常工業的に使用されているアルミニウムを軟化させるには大体250~350°C程度に加熱しなければならない。しかし用途によつては、もつと低い温度で再結晶するアルミニウムが望まれている。たとえば、通信、動力ケーブルの被覆用にはケーブルの絶縁物を焼損しない低い温度で再結晶するアルミニウムが得られれば便利であろうし、また箔や押出しチューブ用材料としては加工後室温で軟化するアルミニウムを使用できれば、焼鈍し工程を省略できて簡便かつ経済的である。

アルミニウムの再結晶温度は加工歪、加熱速度、加熱温度および加熱時間など種々の要因に影響されるが、もつとも大きな影響を及ぼすのは試料の純度であり、低温で再結晶するアルミニウムとして、従来知られているのは非常に純度の高いアルミニウムである。すなわち、帯溶融した純度99.999%以上のアルミニウムの強加工材は室温以下の温度で再結晶すること、および室温加工によつては実際上加工硬化しないことが知られている。¹⁻⁴⁾

しかし、これらの超高純度アルミニウムは現在はいまだ、いわば特殊なものであり経済的にも数量的にも到底

工業的に利用できる段階にはない。それ故、常温軟化性アルミニウムとしては、どうしても不純物を含むアルミニウムを地金として使用しなければならない。

ところが、帯溶融アルミニウムよりわずかに純度の低い、電解法で精製した99.99%台のアルミニウムは100~250°C程度に加熱しないと再結晶しなくなることが知られているし、⁵⁻⁸⁾これに他元素を添加するとその再結晶温度はさらに上昇することが確かめられている。すなわち要約すればジルコニウム、クロム、マンガンのように four nineアルミニウムの再結晶温度を著しく上昇させる元素と銅、マグネシウム、ケイ素、鉄、ニッケルなどかなり上昇させるもの、および亜鉛、ベリリウムのようにほとんど上昇させないものとの三種に大別できるが、添加することによつて再結晶温度を確実に低下するという元素は、少なくともこれら諸元素中にはないと考えられよう⁹⁻¹³⁾。帯溶融アルミニウムの再結晶温度におよぼす添加元素の影響についてもほとんど同様の結果が得られている¹⁴⁾。

アルミニウムに固溶した不純物元素は、加工によつて生じた空孔や転位などの格子欠陥に相互作用をおよぼし、拡散や欠陥の移動、消滅などをさまたげる結果、回

* 古河電気工業㈱日光電気精銅所工博

The Nikko Copper Works, The Furukawa Electric Co., Ltd. Dr. Eng.

復および再結晶をいちじるしく困難にすると考えられているので、とにかく他元素を添加すればアルミニウムの再結晶温度は上昇するのが普通である。

しかし、それにもかかわらず再結晶温度を低下させるために他元素を加える試みが従来より多少はなされてきた。

Anderson¹⁵⁾ は純度 99.9% のアルミニウムにベリリウム 0.01~0.02% またはニッケル 0.2~0.4%, あるいは両者を一緒に添加することによって再結晶温度を約 100°C 低下させることに成功した。ただしその原因は明らかにされず、また 99.99% 程度の高純度アルミニウムに対しては効果を示さないといわれる。かれの合金は他元素を添加して再結晶温度を低下し得たという点できわめて興味のある合金であるが、完全に再結晶させるためにはなおまだ 200°C に加熱する必要があるので実用性はうすいようである。

柳沢、松尾¹⁶⁾ は 99.99% アルミニウムの再結晶温度に対するカルシウム添加の影響を研究し、0.48~0.71% のカルシウムを含む合金を中間焼鈍した後 95% 圧延した試料は 150°C × 1 時間の加熱によって再結晶を完了することを見出したが、これらの現象が起る理由は明らかにされなかつたし、また 2% 以上のカルシウムを含む試料では再結晶温度の低下が見られなかつた。

彼らの見出したカルシウムの効果に対する追試が行なわれたが、否定的な結果が報告された。すなわち、純度 99.3~99.99% のアルミニウムに 0.07~2% のカルシウムを添加した鋳塊を 98% 圧延した場合の再結晶温度はすべての試料について、含有カルシウム量によってほとんど影響されない結果が得られたし、¹⁷⁾ また、0.072% 以下のカルシウムを含む 99.99% アルミニウム製の Al-Ca 合金の 90% 圧延材の再結晶温度は含有カルシウム量がふえるに従ってわずかに上昇することが確かめられた。¹⁸⁾ その他にもなお従来より Al-Ca 合金は研究されてきたが、いずれの場合にも再結晶温度低下現象については少しも報告されていない^{19~20)}。

2. 予備実験および常温軟化性 Al-Ca 合金の性質

他元素を添加すると一般にアルミニウムの再結晶温度が上昇する事実、ならびにカルシウム添加がアルミニウムの再結晶温度を低下しないという否定的な多くの結果が得られているけれども、柳沢らの報告¹⁶⁾ は注目に値するものと考えられる。

なぜなら、すでにニッケル、ベリリウム添加の例^{15,19)} が報告されているし、またカルシウムはアルミニウム中のケイ素と結合してこれをアルミニウムに不溶の CaSi_2 ^{21,19)} に変形させる事実も知られているからである。

Table 1 Chemical analysis of high purity aluminium (wt %).

Fe	Si	Cu	bal.
0.002	0.002	0.001	99.995

Table 2 Chemical analysis of metallic calcium (wt %).

Mg	Al	N	Si	Zn	Mn	Fe	bal.
0.45	0.018	0.020	0.007	0.005	0.005	0.0010	99.5

Table 3 Calcium content of specimens No. 1~No. 6

Specimen No.	wt % Ca
1	—
2	0.05
3	0.19
4	0.45
5	0.93
6	1.86

それゆえ、少し加工工程をかえて—**Table 4** 参照—柳沢、松尾の実験¹⁶⁾ を追試したところ、高純度アルミニウムの再結晶温度はカルシウム添加によって比較的容易に室温迄低下させ得ることが判明した。用いた素材は **Table 1** の高純度アルミニウムに、**Table 2** の金属カルシウムを添加後 18 × 100 × 200 mm の金型に鋳造し、両面を 2 mm づつ面削りしたものである。これらの試料の化学分析値を **Table 3** に示す。

2.1 加工軟化現象

得られた結果のうち、最も顕著なものはこれらの合金が強加工しただけで室温で再結晶したことである。**Fig. 1** より明らかなように、たとえば試料 No. 5 は加工度が増すに従って次第に軟らかくなり、95% 圧延材は焼鈍し材と全く同じ軟かさになった。**Photo. 1 (a)~(d)** にこれらの X 線写真を示したが、カルシウムの多い試料は圧延のままで完全に再結晶しているのが見られる。すなわち **Fig. 1** および **Photo. 1** より、加工度が大きいほど、またカルシウム量が多いほど—4.17% Ca-Al 合金も同様²²⁾—加工軟化現象が顕著に起ることが判明した。

得られた結果が、従来報告された諸結果の何れとも著しく異なっていたという事実は甚だ注目に値すると思われる。

なお、この軟化が加工中の発熱によるものでないことは、加工中の発熱を約 40°C 以下におさえたこと、および No. 1, 2 などの低カルシウム試料が全く加工軟化し

Photo. 1 X-Ray diffraction patterns of 95% rolled foils of Al-Ca alloys No. 3~No. 6 ($\text{CuK}\alpha$).

Fig. 1 Influence of calcium content and degree of reduction on hardness of rolled specimens No. 1~No. 6.

Fig. 2 annealing curves of 90% rolled specimens No. 1~No. 6.

ないことよりも明らかである。

2.2 焼鈍し軟化

Fig. 1 では低カルシウムおよび低加工度の試料にはカルシウム添加の影響が全くなかったかのように思われるが、これら加工軟化を示さない程度の低カルシウム、低加工の試料中にもなお加工度とカルシウム量の効果は相当強く保持されているのである。たとえば **Fig. 2** は最終圧延度90%の場合の焼鈍し軟化曲線であるが、再結晶温度がカルシウム量にきれいに逆比例しているのが見られ

Fig. 3 Low temperature isothermal annealing curves of specimens No. 3 and No. 5 which were rolled 95% at 0°C.

る。しかし、最終圧延度が50%程度に低い場合にはカルシウムの影響は明らかでなかった。

2.3 低温加熱による等温軟化曲線

カルシウムを多量に含む試料 No. 4, 5, 6 は強加工すると再結晶することはすでに **Fig. 1** に示したが、これらの試料も圧延直後にはまだかなり硬かった。すなわち、普通のアリミニウムと同様に加工硬化していた板が、室

温に放置しておく間に徐々に軟化して再結晶を完了するに至つたのである。Fig. 3 (a), (b) に No. 3, No. 5 を、試料が0°C以上にならないように冷却しながら95%圧延して0.1mmに上げた板を、それぞれ0°C, 20°C, 50°Cに保持した場合の等温軟化曲線を示す。No. 3は回復段階に止まっているが、カルシウムの多い試料No. 5は室温加熱では非常に短時間で再結晶するし、また0°Cの低温に保持しておいても再結晶を完了することがわかる。すなわち、この試料の再結晶温度は0°C以下にまで低下したのである。以上と非常によく似た軟化曲線が99.9986%アルミニウムについて報告されている⁹⁾。

なお Fig.1 および以後の実験に示す硬度は、すべて圧延後24時間以上室温に放置後測定したもので、ほぼ安定した値である。

2.4 加工軟化材の再加工による硬化

強加工後、室温放置によつて完全に軟化した試料を加工すると再び硬化する。そして再加工の加工度が大きくなると前同様にまた加工軟化する。このように加工だけによつて硬化→軟化→硬化→軟化→…をくりかえす状態を Fig.4 に示した。図は試料No. 5の加工特性を示したもので、a点はNo. 5の4mm材を450°C×1時間焼鈍したもの硬度 b', c', d', e' はaをそれぞれ30%, 75%, 87%および91%加工した直後の推定硬度, b, c, d,

Fig. 4 Influence of reduction by rolling and the reducing schedule on hardness of specimen No. 5.

e は b', c', e' を室温に 24時間放置し室温で焼鈍しされた後の硬度である。一旦加工軟化した試料dを更に加工すれば前と同様に加工硬化し、室温放置後、前とほとんど同形の山 d, e'', f をえがく。f 試料を加工すればまたこの山をくりかえす。以上より加工軟化材は普通の焼鈍し軟化材と全く同一の性質を有することがわかる。また、aより通算して91%の同一加工を施すのにも、一気に加工すると a→e'→e となつて軟化材 e が得られるが、途中 87%加工のところで一旦休むと a→d'→d→e'' と硬化材 e'' が得られることになる。

すなわち、再結晶温度が加工歪の大小に著しく影響される現象であり、これと同一のことが five nine 程度の超高純度アルミニウムでも顕著に見られる。

2.5 X線および顕微鏡検査

Photo. 2-(a), (b) に示した試料 No. 3, No. 5 の 75%圧延材中の粒状のものは $\text{Al}_4\text{Ca}^{23)}$ 化合物であり、カルシウム添加量が増すに従つて急激に増加しているのが見られる。

Photo. 1-(d)の(111)環の内側に見られる回折環は、この Al_4Ca によるものである。

2.6 結果の考察および Al-Ca 合金の諸性質

以上の実験では再結晶温度が室温まで低下するのに、潮田ら¹⁷⁾—および従来^{19, 20)}—ではカルシウム添

(a) No. 3 (Ca 0.19%) (b) No. 5 (Ca 0.93%)
($\times 100$) $\times 1/1$

Photo. 2 Microphotograph of Al-Ca alloys No. 3 and No. 5.

Table 4 Correlation between fabricating processes and recrystallization temperatures of high purity Al-(0~2%) Ca alloys.

Author	Thickness of chill cast ingot. mm	Soaking	Hot rolling	Intermediate annealing	Final red % and finished thickness mm	Recrystallization temperature °C
Ushioda ¹⁷⁾	25	—	—	—	98 0.5	300
Yanagisawa ¹⁶⁾	30φ, then scalped down to 5	—	—	500°C × 1hr (4mm)	95 0.2	150
Maeda	14	450~500°C × 20hrs	400°C → 4mm	350°C × 1min (2mm)	50 1.0 90 0.2	300 room temperature

加の効果が見られず、柳沢¹⁶⁾らはほぼその中間の150°Cなる値を示している。三者とも four nine アルミニウムおよびほぼ純度99.5%程度の金属カルシウムを使用しているので、これらの Al-Ca 合金中の不純物量の差はあまりに微量になり、その差が以上のような著しい性能差をひきおこす原因であるとは考え難い。

三者の差が成分にないとすれば、当然加工条件に原因が求められなければならない。三者の加工条件とそれによつて得られた結果を Table 4 に示す。

三者の結果と、加工条件の間に明らかな相関が見られる。カルシウム添加の効果を得られなかつた実験の特徴は、加工中熱処理を一切行なわなかつた点であり、柳沢らは 500°C × 1 時間の中間焼鈍しを施したことによつて幾分の効果を収め、著者は長時間の鋳塊均熱処理、熱間圧延や中間焼鈍しなどの熱処理を行なつたことによつて著しい効果を収めたものと考えられる。

以上要約すれば

- i) カルシウムをただ単に添加するだけではアルミニウムの再結晶温度はなんら低下しない。
- ii) Al-Ca 合金に低温再結晶特性を得させるためにはカルシウム添加後、ある種の熱処理を施すことが必要である。
- iii) 強加工も必要条件である。
- iv) そして以上によつて得られる常温軟化性 Al-Ca 合金は本質的に超高純度アルミニウムと同様なものであろうと考えられるに到つた。

事実、次章にのべるように上記 i)~iii) の条件を適当に撰べば商用アルミニウムを室温で再結晶させることは極めて容易であるし、またそれらの試料は極めて優れた電導性、軟かさ、耐食性などの諸特性をも示すようになる。

すなわち、相当不純なアルミニウムの場合には、カルシウム添加で電導性を改善し得ることが古くから知られていたが、¹⁹⁾ 更に適当な熱処理を施せば効果がより大きくなるし、また純度の高いアルミニウムにも効果を示すようになる。たとえば 99.78% アルミニウム、それにカルシウムを 0.07% 添加したもの、およびカルシウム添加後均熱処理を十分行ない、後は全く同一工程で製造した三種類の線の比抵抗値はそれぞれ 2.77, 2.76 および 2.74 $\mu\Omega\text{cm}$ であつた。また、同じ 99.78% アルミニウムおよびそれに 0.2% のカルシウムを添加した合金を同一工程で製造した焼鈍し材の抗張力はそれぞれ 7.0 および 5.8 kg/mm^2 であつた。耐食性もまたカルシウム添加によつて改善されることが知られているが、¹⁹⁾ 完全な熱処理を施すことによつて更に一層向上することが確められた。ただし、これらの場合のカルシウム添加量は、可能な限り少量に止めることが必要である。

なお、カルシウムは容積比で 850 倍(重量比 4.75% H)の水素と化合して CaH_2 となる性質があるので、²⁴⁾ 溶融アルミニウムに多量に吸収され、且つ固体アルミニウムにも少量溶解すると考えられている²⁵⁾。水素ガスに、もしもアルミニウムの再結晶温度を上昇する性質があるものとすれば一たとえば金や銅の再結晶温度は 0.001% の水素によつて著しく上昇する²⁶⁾—カルシウムが固溶有害水素の害を除くことによつてアルミニウムの再結晶温度を低下するという可能性も考えられるが、種々実験の結果²²⁾、かかる機構は実在しないと推定されるに到つた。

3. Al-Ca 合金の再結晶温度を低下させるに必要な方法

前章で得られた、Al-Ca 合金の再結晶温度低下に有効な種々の要因の効果を確め、より広く正確なデーターを得て再結晶温度低下機構を考える手掛りとするために、次に Table 5 の試料を用いて詳しい実験を行なつた。

3.1 中間焼鈍しの効果

試料 No. 8, No. 10 の鋳塊を面削後 85.7% 冷間圧延した 2 mm 板を、200~550°C 間の各温度で 1 時間中間焼鈍した後 0.1 mm まで冷間圧延し、それらの 30 分間加熱による軟化曲線を測定した。これらの値を全く中間焼鈍しを施さずに鋳塊から直接 0.1 mm まで冷間圧延した No. 7, No. 8, No. 9, No. 10 の再結晶温度と比較することにより、中間焼鈍しやカルシウム添加の効果が判定できる。Fig. 5, 6 よりカルシウムはアルミニウムの再結晶温度を著しく低下する特性をもつてはいるが、カルシウムをただ、たんに添加するだけではアルミニウムの再結晶温度はかえつて上昇することがわかつた。すなわち、カルシウムそのものは、一種の不純物元素としての作用をも及ぼす場合もあるのである。そして、Al-Ca 合金の再結晶温度を低下するためには熱処理が必要欠くべからざる処置であることが確認された。

高純度アルミニウム製の試料 No. 8 では 300~550°C の範囲の熱処理温度が有効である。なかんずく、500°C 付近の温度が最も効果的であり、500°C × 1 分間の加熱によつて試料にほぼ完全に室温で再結晶する特性を与え得る。しかし、不純物の多い試料 No. 10 ではカルシウム

Table 5 Chemical analysis of specimens No. 7~No. 10.

Specimen No.	Purity of Al wt %	Ca wt %
7	99.995 (cf. Table 1)	—
8	"	0.51
9	99.78	—
10	" $\left(\begin{array}{l} \text{Fe } 0.11 \\ \text{Si } 0.10 \\ \text{Cu } 0.007 \end{array} \right)$	0.50

Fig. 5 Effect of intermediate annealing temperature indicated in figure, on the annealing curves of specimens No. 8 and No. 7 (broken line). Thick lines show specimens not intermediately annealed.

Fig. 6 Effect of intermediate annealing temperature indicated in figure, on the annealing curves of specimens No. 10 and No. 9 (broken line). Thick lines show specimens not intermediately annealed.

Fig. 7 Effect of prolonged intermediate annealing at the temperature indicated, on the recrystallization temperatures of specimen No. 10.

Fig. 8 Effect of cooling rate on the annealing curves of specimen No. 10.

の効果が阻害され、また、有効加熱温度の範囲もせまく 300°C 付近に限定されてくる。

また、全く熱処理を行わないか、または不適当な中間焼鈍しを行なった試料では 200°C 近傍に焼鈍しによる硬化現象が見られる。

Fig. 7 は No. 10 に 1 時間ではなしに、10 時間の中間焼鈍しを施した場合に得られた結果であるが、加熱温度が適当であればこの熱処理を長時間行なう程効果がより

大きくなる。

また一定温度で加熱するだけでなく適当な温度範囲を徐冷する方法ももちろん大きな効果を与え、冷却速度がおそい程効果が大きい。これを **Fig. 8** に示した。

これらの結果より Al-Ca 合金は、適当な温度に長時間加熱することによって始めて望ましい状態に達するものと考えられる。そしてカルシウムそのものは約 500°C 以下の温度範囲ではアルミニウムに固溶度をもたないの

Fig. 9 Effect of reduction by rolling prior to intermediate annealing on the annealing curves of specimen No. 10.

ではなかろうかということが推定されるのである。

3.2 加工の効果

熱処理前の冷間加工度もまた Al-Ca 合金の再結晶温度低下に対して著しく大きな影響を与えることが確かめられた。試料No. 10の4個の鋳塊をそれぞれ適当な厚さまで面削りし、それぞれの厚さより2 mmに圧延する際の加工度が、それぞれちょうど88%, 75%, 50%および0%になるように調整した。この2 mm厚の試料はすべて350°Cで10時間加熱後0.1 mmまで圧延し、それらの30分間加熱による再結晶温度を測定した。Fig. 9に結果を示す。

3.3 鋳塊均熱処理の効果

鋳塊均熱処理もまた Al-Ca 合金の再結晶温度低下に対してきわめて望ましい影響を与える。Fig. 10は試料No. 5, No. 10の鋳塊に350~550°Cの各温度でそれぞれ20時間の鋳塊均熱処理を施してから2 mmに圧延し、そこで350°C×1分間の中間焼鈍しを施した0.1 mm箔の30分間加熱による焼鈍し曲線を示すもので、これによつて鋳塊均熱処理の効果を明らかにすることができる。すなわち、高純 Al-Ca 合金 No. 5に対しては中間焼鈍しの場合と同様の500°Cが最も有効であり、この場合は中間焼鈍しを全く省いても常温軟化するようになるが、不純 Al-Ca 合金No. 10に対しては中間焼鈍しの場合の温度とはまったく異つてきてNo. 5同様にやはり500°C付近の均熱処理温度が最も効果を示す。そして、均熱時間は長時間ほど有効である。ただし、Fig. 10とFig. 6, Fig. 7との比較から明らかなように、均熱処理の効果は300°C近傍で行なう熱処理の効果よりもかなり小さい。

3.4 結果の要約

以上を要約すると“Al-Ca合金の再結晶温度を低下さ

せるためには鋳塊を500°C付近の温度で長時間均熱処理し、次いで冷間加工によりできるだけ多くの加工歪を与えておいてから高純 Al-Ca 合金では500°C付近、不純 Al-Ca 合金では350~250°C付近の温度で長時間熱処理を行ない最後に強加工して仕上げる必要がある”²⁷⁾といえる。

一般に最終加工度が大きいほど再結晶温度が低下することはよく知られているが、超高純金属においてはその効果が特に大きい。適当に熱処理されたAl-Ca合金もまったく同様に最終加工度の影響がきわめて大きく、より強加工するほどより著しくその再結晶温度が低下する。(Fig. 1参照)

なお、一般にカルシウム添加量が多いほど、より容易にアルミニウムの再結晶温度を低下し得るが、もし熱処理が適当なら、純度99.78%, またはそれ以上の純度のアルミニウムに対しては0.5%以下の添加で、略々十分であり、あまり多量に添加しても最早やさほど効果は増さない²²⁾。

4. 各種不純物元素とカルシウム相互作用

前章で高純アルミニウムの再結晶温度は比較的容易に低下させ得るが、不純物が増えると困難がますますことが判明した。それゆえ、まづアルミニウムに含まれている各種不純物元素が、それぞれどのようにしてカルシウムによつて無害化されるかを知るための実験を行なつた。すなわち、高純度アルミニウムにカルシウムと、通常工業用アルミニウム中に含まれる可能性の多い各種不純物元素のうちの1つづつとを添加した多くの合金について

Fig. 10 Effect of ingot soaking temperature indicated, on annealing curves of specimen No. 5 (broken line) and No. 10 (full line).

再結晶温度を測定した。試料の加工は次の工程によつた。

chill cast 14mm thick, (500°C×20hrs), hot rolled 6mm, cold rolled 2mm(350°C×10hrs, furnace cooled 300°C×10hrs, furnace cooled 250°C×10hrs), cold rolled 0.1mm ($t^{\circ}\text{C} \times \frac{1}{2}\text{hr}$)。

各種試料の組成とそれらがこの工程に従つて加工された場合の再結晶完了温度との値を **Table 6** に示す。カルシウムおよび高純アルミニウムは **Table 1** および **2** のものを使用した。

この結果からわかることは、まづ第一にこの加工工程が Al-Ca 合金の再結晶温度低下にきわめて有効なことである。すなわち、No. 12のようにわずかに 0.044% のカルシウムを含むだけで four nine アルミニウムが容易に室温で再結晶を完了するようになる。

Table 6 Influence of some impurities on recrystallization temperature of Al-Ca alloys.

Specimen No.	Ca wt %	Impurity added wt %	Recrystallization temperature °C
11	—	—	175
12	0.044	—	room temperature
13	—	Fe 0.95	250
14	0.06	Fe 1.00	room temperature
15	—	Si 0.07	300
16	0.36	Si 0.40	room temperature
17	0.37	Si 0.55	150
18	0.66	Si 1.14	250
19	1.86	Si 1.02	room temperature
20	—	Cu 0.29	275
21	1.89	Cu 0.21	room temperature
22	1.07	Cu 0.23	300
23	2.36	Cu 0.34	75
24	1.90	Cu 0.41	250
25	—	Mg 0.047	250
26	0.23	Mg 0.012	room temperature
27	1.48	Mg 0.014	100
28	2.35	Mg 0.017	300
29	1.02	Mg 0.042	300
30	—	Mn 0.080	300
31	0.18	Mn 0.024	room temperature
32	1.82	Mn 0.033	300
33	2.06	Mn 0.22	400
34	0.21	Zn 0.38	room temperature
35	0.20	Zn 0.57	100
36	2.40	Zn 4.01	room temperature

Fig. 11 Annealing curves of Al-Mg (broken line) and Al-Ca-Mg alloys.

そして、カルシウムは多量に添加する程効果が大きい のだから、この工程で加工された 0.044% 以上のカルシウムを含む試料がもしも室温で再結晶しない場合には、その試料に添加された元素が有害だからであると判定してさしつかえない。

Table 6 より、不純物元素個々の無害化され方を次のように判断し得よう。鉄はいくら多量に存在していてもごく少量のカルシウムによつて無害化される。ケイ素および亜鉛は一定比以上のカルシウム添加によつて容易に無害化されるが、マグネシウムやマンガンはごく少量でも有害であり、一定量以上存在する場合には、もはや、カルシウムをいくら多量に添加してもそれらを無害化し得ない。銅の無害化はカルシウムが多いほど容易で、少なくとも 0.3% までの銅量は無害化可能である。

その他ニッケルも鉄同様にして無害化されること、またクロム、チタンはマグネシウム、マンガン同様にして無害化され、それらの許容量はそれぞれ約0.05%および0.09%であることが確められた。

なお、**Fig. 11** に示すように、カルシウムを添加すると多量のマグネシウムを含む Al-Mg 合金の再結晶温度は上昇する。Al-Mn 合金でもそうである。また Al-Mg 合金は低温焼鈍し硬化現象を示さないし、高純Al-Ca合金もまた低温焼鈍し硬化しないにもかかわらず、Al-Ca-Mg 合金には顕著な硬化が現れるようになる。Al-Ca-Mn合金も同様に150~200°C付近で焼鈍し硬化現象を示

Table 7 Classification and characteristics of the elements of impurities.

Group	Elements in the group	Difficulty in changing into harmless state by Ca	Allowable amount wt% (apoprimate value)	Amount of Ca required
I	Mg Mn Cr Ti	Very difficult	< 0.015 < 0.03 < 0.05 < 0.09	Small amount
II	Cu	Difficult	Probably no limit	Ca/Cu > about 7
III	Si Zn	Easy	No limit	Ca/Si ≥ about 0.7 Ca/Zn ≥ about 0.5
IV	Fe Ni	Almost harmless	No limit	Very small amount

Fig. 12 Influence of reduction by rolling on hardening phenomenon, caused by low temperature annealing, of Al-Ca-Mn alloy No. 33.

し、共に強加工するほどこの硬化度が大きくなる。No. 33の場合を **Fig. 12** に示す。ただし Al-Ca-Cu 合金ではこの硬化は非常に弱い。

以上の結果より、アルミニウムに通常含まれる不純物元素の各々が Al-Ca 合金の再結晶温度を上昇させる程度、すなわちカルシウムがそれらの不純物元素を無害化する困難さの度合を **Table 7** のように類別することができる。

5. カルシウムによる再結晶温度低下機構の考察ならびに確認実験

アルミニウムの再結晶温度を低下するのに必要な 3つ

の処理、すなわちカルシウム添加、熱処理および加工の各々の意味、および **Table 7** で 4 グループに類別された各種不純物元素がそれらの処理によつて無害化される機構はそれぞれ次のようなものであらうと考えられる。

5.1 カルシウム添加

i) 先づカルシウム添加の第一の意義は、不純物元素をアルミニウムに不溶性の金属間化合物の形に変えることにあると考えられる。Ca/Si ≒ 0.7 の比はちょうど CaSi₂ の組成である。**Table 7** のグループ III に属する元素はこの種類のものと考えられる。

カルシウムはまた、たとえば銅のような有害元素を固溶し、それをアルミニウムに不溶な Al₄Ca(Cu) などに変える作用も示すものと推定される。事実、約 0.2% の銅を含む No. 21 の鋳塊を EPMA で調べたところ、結晶粒内の銅量は明確に検出し得ない程度であつたが、Al-Ca 化合物の多い粒界には約 0.5% の銅が存在するという結果が得られた。

ii) 第二に、カルシウム添加によつて生じた（不純物—カルシウム）化合物が室温まで固溶度をもつ場合でもなお、その化合物量が微量な限りは、カルシウムはその不純物を無害化し得るものと推定される。すなわち（カルシウム—不純物）化合物の形で固溶する場合は、カルシウム原子と不純物原子が互に強く束縛し合い、不純物原子が単独でアルミニウムに固溶する場合にくらべてそれらが格子欠陥を固着する力が著しく弱められる結果、事実上、その微量不純物原子の固溶による再結晶温度上昇作用は現れなくなるであらうことが考えられる。ただし、不純物がある許容量を越し、カルシウムとの化合物量が相当量になると、それらが固溶している影響が当然現れてこよう。**Table 7** の許容量はこういう意味のものと考えられる。

なお、これと略々類似の無害化機構がカルシウムと化合物を作らない不純物元素がごく微量含まれている場合にも適用できよう。鉄、ニッケルはカルシウムと化合物

を作らず、また低温ではアルミニウムに固溶しない²⁸⁾がたとえごく微量が強制固溶しても類似の機構で無害化し得よう。この場合はごく少量のカルシウムを添加するだけで完全に無害化し得る。

多量のマグネシウム、マンガンなどを含むアルミニウムにカルシウムを添加すると、かえって再結晶温度が上昇し、また低温焼鈍し硬化現象を示すようになることから考えて、マグネシウムやマンガン原子はカルシウムと化合するものと推定される。100~200°C の焼鈍しによつて生ずる硬化は、熱処理が悪い場合 (Fig. 6), 不純物およびカルシウム量が多い場合 (Fig. 11) および最終加工度が大きい場合 (Fig. 12) により顕著に生ずることより推して、過飽和に固溶した他元素を析出する際における現象であると考えられる。

Table 7 グループ I の元素はまさにこの種類に属する元素と考えられる。

たとえ強加工材が室温で再結晶しようとも、室温加工でかなりひどく加工硬化するこれらの Al-Ca 合金には、まだいくらかの量の他元素は依然として固溶されていると推測し得るので、以上の機構による再結晶温度低下作用を考えることは許されよう。

5.2 熱 処 理

i) 試料 No. 8 のような高純 Al-Ca 合金中に存在する程度の微量不純物は 1-ii) の機構だけによつてもほぼ完全に無害化されるであろうが、カルシウムそのものが一種の不純物原子としての作用を及ぼすので、析出処理が不十分な場合には事実かえって再結晶温度を上昇させる結果を生じている。(Fig. 5, 6 参照)

Al-Ca 平衡状態図に関しては多くの報告^{21, 23, 28~30)}があるが、かなりの差違が見られる。すなわち、Donski²⁸⁾が α 固溶体は存在しないとした他は皆低温まで固溶度を持つという図を示し、甚だしいのは常温で約 0.7wt% のカルシウムが固溶するという結果を示している。

しかし、高純 Al-Ca 合金について得られた熱処理実験結果から考えて、約 500°C 以下の温度範囲ではカルシウムはアルミニウムに固溶度を持たないとするのが正しいと推定することが許されよう。少なくともその再結晶温度を室温以上に上昇する程の量は固溶しないと考え得よう。

不純物の多い試料 No. 10 の析出処理は約 300~350°C で行なうのが最も効果的だということは、種々の不純物とカルシウムとの化合物のうち、最も低温までアルミニウムに固溶するものの固溶度が 300~350°C 以下では存在しないという 1-i) 類似の場合に相当するものである。

ii) 析出処理に比べるとその効果は小さいが、鋳塊均熱処理がかなり有効な作用を及ぼす第一の理由は、おそ

(a) No soaking (b) Soaked at 500°C for 20hrs
($\times 400$) $\times \frac{2}{3}$

Photo. 3 Effect of ingot soaking on aggregation of Al_4Ca particles of 99.995% Al-0.21% Ca alloy, after 70% rolled.

らく、急冷凝固時に完全には果し得なかつた無害化に有効な反応が高温に長時間加熱する間に進行することによるものと推測される。銅についていえば、Ca-Cu 状態図は明らかではないが、^{23,31)} 5.1 i) と Photo. 3 の結果より考えて均熱処理中にカルシウムが銅をより完全に固溶することによつて無害化するのではなからうかと推定されるのである。その他の不純物元素についても類似の機構を考え得るかも知れない。そして 500°C 以上では、カルシウムが固溶するのでこの機構は成立せずに不純物もまたアルミニウムに固溶するようになり、500°C 加熱の場合よりも効果が減少しよう。

次に、Photo. 3 に示したように均熱処理は非常に微細な Al_4Ca を大型の粒に凝集せしめ、その結果同一加工によつても加工歪をより増大して³²⁾不純物の析出に有効な作用を及ぼす機構も考え得る。しかし、カルシウム添加量を増すと多量の Al_4Ca を生じ同様の効果が得られるわけであるが実際には 0.5% 以下のカルシウムではほぼ十分であり、あまり多量に添加しても再結晶温度低下の効果はさして増さない。すなわち、かかる大型の粒子が混在する効果³²⁾は小さく、二義的なものに過ぎないと考えられる。

5.3 強 加 工

中間焼鈍し前または仕上げの際の強加工は、過剰空孔や析出核などを導入することによつて析出または再結晶の活性化エネルギーを減少し、析出や再結晶を容易にするのに有効であることはよく知られた事実である。清浄な生地を持つ超高純アルミニウムや適当な熱処理を施された Al-Ca 合金にとつてはその効果が特に著しい。

5.4 確 認 実 験

次に、以上の推論を実証するために行なつた実験結果についてのべる。

i) まづ、各種の熱処理を施した Al-Ca 合金の格子常数を測定したが、高純アルミニウムの格子常数との間にはほとんど差が認められなかつた。これらの非常に微量の固溶、析出を格子常数の変化として検出することは困難と考えられる。

えられることを期待する。

6. カルシウムと類似するか、またはその作用を助ける元素

アルミニウムがマグネシウム、マンガンおよび銅などの有害元素をある程度以上含んでいると、カルシウムだけによつてはもはやそれらを無害化できなくなるが、こういう場合でもなお、カルシウムと共に更にある種の元素を添加することによつてその再結晶温度を低下させ得

Fig. 13 Effect of heat treating temperature on electrical resistivity of some specimens.

Fig. 14 Effect of tin addition together with calcium, changing magnesium to harmless state.

る可能性が考えられる一たとえ、その特定元素だけを単独に添加したのでは少しの効果も見出されなくても。このような添加元素の研究を行ない、**Table 9** に示す結果が得られた。**Table 9** は4章の工程に従つて加工した場合に、(Al-Ca-不純物)合金の再結晶完了温度が特定元素の添加によつてどのように低下するかを示したものである。³³⁾ すなわち、錫、ニッケル、鉄、ほう素などの特定元素をカルシウムと一緒に添加すると、カルシウム単

Fig. 15 Effect of nickel addition together with calcium, changing manganese to harmless state.

Fig. 16 Effect of boron addition together with calcium, lowering the recrystallization temperature of low purity aluminium.

Table 9 Effective additions which improve the effects of calcium.

Specimen No.	Impurity added wt %	Ca wt %	Added element wt %	Recrystallization temperature °C
40	Mg 0.025	—	Sn 0.2	275
41	Mg 0.025	1.0	Sn 0.2	room temperature
42	Mn 0.04	1.0	Fe 0.5	100
43	Mn 0.04	1.0	Ni 0.4	50
44	Cu 0.3	1.0	—	200
45	Cu 0.3	1.0	Ni 0.2	150
46	Si 0.6	0.2	—	300
47	Si 0.6	0.2	Be 0.06	100
48	Si 0.6	0.2	Sr 0.2	50
49	99.36%Al*	1.0	—	300
50	99.36%Al	1.0	Ni 0.1	75
51	99.36%Al	1.0	B 0.2	75

(* Fe0.40, Si 0.10, Cu0.10, Mn0.02, Zn0.02, Mg tr)

独では無害化し得ない多量の不純物元素をきわめて容易に無害化できるようになるのである。特定元素として錫、ニッケルおよびほう素を添加した場合に、これらがそれぞれマグネシウム、マンガンおよび不純アルミニウム中の一般不純物を、カルシウムと共同して無害化する状態を **Fig. 14, 15** および **16** に示した。

Fig. 14 および **15** などより推して、これら特定添加元素の効果は次の機構によるものと考えられる。すなわちたとえば錫はマグネシウムと結合して、低温ではアルミニウムにほとんど固溶しない Mg_2Sn を形成する³⁴⁾ので、マグネシウムが **Table 7** の許容量以上に存在していてもそれを容易に無害化し得る。しかし、錫にはマグネシウム以外の不純物元素を無害化する能力はないので錫だけを単独に添加したのではその効果は明らかに現れてこない。その他の有効添加元素の作用も類似のものであらうと考えられるのである。

ストロンチウム、ベリリウムはそれぞれ単独でも、ケイ素を無害化するのに有効であり、カルシウムが共存してもその効果は害されない。

ストロンチウムは、更に、それ自体がカルシウムと全く同様の性質を示し、³⁵⁾ 高純アルミニウムの再結晶温度はストロンチウムのみの添加によつて室温まで低下させ得る。熱処理および加工の効果もカルシウムの場合とほとんど同様である³⁵⁾。ストロンチウムがアルミニウムの再結晶温度を低下させる状態を **Fig. 17** に示す。

ベリリウムおよびニッケルの作用はすでに見出されているし、¹⁹⁾¹⁵⁾ ほう素がチタンを無害化することはよく知られた事実である。

ケイ素もまたある条件下、たとえばよごれたアルミニ

ウムに対しては有効添加元素としての働きを示す場合が多い。この点について、Anderson¹⁵⁾ も類似の結果を報告している。

これまでのべてきた各種有効元素およびそれらの効果を **Table 10** のように要約できよう。

ベリリウムとケイ素は、はつきりしないが多分グループ I に属するものと考えられる。

グループ I と II の区別がそれほど本質的なものかどうかは明らかでないが、とにかくアルミニウム生地を清浄化する実用的方法としては、グループ I の元素単独にか

Fig. 17 Effect of strontium, lowering the recrystallization temperature of aluminium.

Table 10 Classification of effective elements and their effects

Group	Effective element	Impurities which are changed perfectly into harmless state by the element in the left-hand column.
I	Ca	Impurities and their amounts contained in commercial aluminium.
	Sr	Impurities and their amounts contained in four nine aluminium.
	$\begin{pmatrix} \text{Be} \\ \text{Si} \end{pmatrix}$	Perhaps many impurities but their effects are small.
II	Sn	Mg
	Ni	Mn and Cr
	Fe	Mn
	B	Probably, Ti etc.

または地金中に含まれている不純物元素の種類および量を考へてグループ I とグループ II の元素を適当に組合せて添加するのが効果的である。

7. 総括ならびに再結晶温度低下元素の一般性

帯溶融法で精製した超高純度アルミニウム、すなわちアルミニウムそのものの再結晶温度はきわめて低いのであるが、微量の不純物元素が決定的にその値を上昇させるので、商用アルミニウムでは普通約300°C位に加熱しないと再結晶を完了しない。この不純物を含んだアルミニウムに、更に故意に他元素を添加することによつてその再結晶温度を低下しようという試みが従来より多少は行なわれてきたが十分な成果は得られなかつた。

本研究は、不純物を含むアルミニウムにカルシウムを添加し、更に特定の熱処理を施すことによつて不純物元素を完全に固溶体外に析出してアルミニウムの生地を清浄化することによつて、その再結晶温度を室温以下に低下することに成功したものである。

また著者の研究により、ストロンチウムもカルシウム同様の効果を示し、ストロンチウムもまた高純アルミニウムの再結晶温度を室温まで低下し得ることが見出された。ただしその効果はカルシウムよりも劣る。

本研究によつて、その有効性を明確にされた元素にはその他にもなお錫、鉄、ニッケルおよびほう素がある。これらの元素は、カルシウムでは無害化するのが困難なマグネシウム、マンガン、銅などの不純物元素とそれぞれ結合し、それらを固溶外に析出することによつて無害化作用を果すという性質をもっている。それ故これらの特定元素をカルシウムと共によごれたアルミニウムに添加すると、互にその短所を補ひ合つてきわめて大きな効果を生ずることになる。

また、ベリリウム、ケイ素の効果も明らかにされた。

コバルトもまた高純度アルミニウムの再結晶温度をかなり低下させることが近時報告されている³⁶⁾。

以上の事実より考へて不純アルミニウムに添加して、その生地を清浄化し得る添加元素として必要な性質の第一は、その元素がアルミニウムに固溶しないことであると結論できよう。第二に、その元素は通常アルミニウムに固溶している不純物元素とよく反応し、第三に、その反応生成物がアルミニウムに固溶しないことである。特にケイ素のように通常アルミニウム中に多量に含まれている不純物元素との反応生成物がアルミニウムに固溶度をもつてはならない。

ベリリウムおよびケイ素が相当の効果を示す現象もまたカルシウムやストロンチウムの場合と類似のものであり、ベリリウムやケイ素が低温ではアルミニウムに極く微量しか固溶しない²³⁾ことに基づくこと、およびその効果がある程度に止まるのはその有する微量固溶度によるものであらうことが推測されるのである。

アルミニウムに対する種々の添加元素のうち特にカルシウムの効果が大きいのは、それが化学的に活性でアルミニウム中の不純物元素とよく結合することによつて、それらを無害化する力が大きいためであらうと考えられる。

以上よりこの常温軟化性Al-Ca合金は安価な一種の超精製アルミニウムに他ならないといえよう。ただし、多量の金属間化合物を内蔵しているし、マトリックス中にはなお極く微量の他元素が固溶していると考えられるので再結晶温度以外の電導性、軟質性、耐食性などは高純度アルミニウムと使用不純アルミニウムとの中間の値を示すにとどまる。

なお、以上の考え方はアルミニウム以外の一般の金属に対しても適用できる筈である。たとえば銀の再結晶温度が少量の鉄の添加によつて著しく低下する現象³⁷⁾も全く同様の機構によるものと推測できよう。

種々有益な御教示をいただいた京都大学高村教授に対して厚く御礼申し上げます。また、本研究の実施について多大の御配慮をいただいた古河電工日光電氣精銅所田

中技師長，本実験を遂行していただいた同所柴田満君，小林正己君，渡辺和男君，鈴木佳治君，田中孝一君および星野輝治君その他の方々に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) A.W.Demmler : J.Metal, **8** . (1956) 958
- 2) P.Albert, O.Dimitory : Compt. rend. **245** (1957) 681
- 3) F. Montriol : Compt. rend., **238** (1954) 815
- 4) G. Chaudron : Congress International de l'Aluminium, Paris **1** (1954) 179
- 5) D. Altenpohl : Z. Metallk., **49** (1958) 338
- 6) D. Altenpohl : Metall **13** (1959) 181
- 7) 川島, 中村 : 日本金属学会誌, **16** (1952) 73
- 8) J. Calvet : Metallurgist, **10** (1935) 36
- 9) D. Altenpohl : Aluminium, **33** (1957) 5, 306
- 10) G.Masing, K.Lücke, P.Nölting : Z. Metallk., **47** (1956) 64
- 11) E. Kratz : Aluminium Archiv, **6** (1937) 7
- 12) H. Chossat : Rev Metallurgie, **47** (1950) 3
- 13) 川島, 中村 : 日本金属学会誌, **16** (1952) 26
- 14) J.C.Blade, J.W.H.Clare. H.J.Lamb : J. Inst. Metals, **88** (1960) 365
- 15) W.A. Anderson : 日本特許第208, 505号
T.I.Mc Clinton,A.L.Hurst : U.S.Patent 2, 670, 309
- 16) 柳沢, 松尾 : 軽金属, No. **16** (1955) 69;名古屋工業試験所報告
- 17) 潮田, 吉村, 増山 : 軽金属, No. **19** (1956) 34
- 18) 中村, 西坂 : 軽金属, No. **20** (1956) 58
- 19) W.Rosenhain, J.D.Grogan : British Patent No. 211, 027
J.D.Grogan : J. Inst Metals, **37** (1927) 77 and Discussion
- 20) D.Edward, C.S.Taylor : Am. Electrochem. Soc. Advance Copy, Oct. (1926) 32, Met. Ind. **29** (1926) 359
- 21) E. Doan : Z. Metallk., **18** (1926) 350
- 22) 前田 : 古河電工時報, No. **22** (1960) 84
- 23) M.Hansen : Constitution of Binary Metals (1958)
- 24) Johnson, Stubbs, Sidewell, Peckukas : J. Am. Chem. Soc., **61** (1939) 318
- 25) Röntogen Möller : Metallwirt., **11** (1932) 459
- 26) 川崎 : 再結晶 (1950)
- 27) 前田 : 日本特許, No. 249, 864, No. 249, 865
- 28) L.Donski : Z. Anorg. Allg. Chem., **53** (1908) 21
- 29) 松山 : 金属の研究, 2 (1925) 1004, Sci. Rept. Tohoku Univ., **17** (1928) 783
- 30) A.S.M. Metals Handbook (1948)
- 31) N.Baar : Z.Anorg. Allg. Chem., **70** (1911) 37
- 32) 石田, 志村, 五弓 : 航研報告, **230** (1942)
- 33) 前田 : 日本特許, No. 270, 472
- 34) 大日方, 村田 : 日本金属学会誌, **8** (1944) No. 1, 3
- 35) 前田 : 日本特許, No. 270, 480
- 36) 清水, 中谷 : 日本軽金属研究会, 1960 年春季大会で講演, 中村, 松尾, 柳沢 : 名古屋工業試験所報告 **5** (1961) 114
- 37) Widmann : Z. Physik, **45** (1927) 200