加工せるアルミニウム合金の軟化について (1)

Al-Pb 合金の 実験*

五十嵐 全**

On the annealing of cold-rolled aluminium alloy (1)

(UDC 669.71-12: 621.785.3)

Study on Al-Pb alloys

IGARASHI Tamotu**

This is a report on the annealing of cold-rolled high-purity Al-Pb alloys. By measuring the breadth of X-ray rocking curve which was diffracted from a poly-crystal, the author observed the dislocation movement in softening, recovery and recrystallization of Al-Pb alloys. The result was that in case of cold-worked and then annealed metals of Al-Pb alloys the (220) planes rocking curve breadth did not decrease so rapidly as high-purity aluminium. The integral breadth of (222), (422) planes, sometimes registered different movements from other planes.

(Received July 18, 1963)

1. ま え が き

金属結晶の塑性加工や再結晶過程の機構については、これを転位でもつて説明つけるべく研究されている。転位の観察には比重や電気抵抗の測定、腐食孔や電子顕微鏡での直接観察などいろいろと研究されているが、Debye-Scherrer環の幅での研究は少なくあまり実験されていない。Debye-Scherrer環の幅での研究¹⁾も少数の面だけの測定が行なわれている。そこで著者は測定面を多くし、積分幅と硬さの変化を測定し、あわせて積分反射量の変化の動きも測定してアルミニウムに固溶元素を添加した場合のvariety具合を測定することにより、再結晶機構の一端を究明した。またX線透過写真は結晶粒の形態を見るためにこれを撮り、次記の実験を進めた。この論文では鉛を添加した場合の実験結果を記す。

2. 実 験 方 法

2.1 溶解、鍛造、溶体化処理、分析試料

高純度アルミニウムを1 kg溶解、電解鉛を添加、直径70mm、高さ100mmの金型に鑄造、鑄塊Aをつくる。同様にして鑄塊Bもつくる。Aは0.01at%Pb、Bは0.02at%Pbを目標に鉛を添加した。結晶粒を微細化するため十分鍛造を行ない、偏析部をさけるため縦に2つに切り、フライス盤で表面を削り20×40×150mmの大きさ2つ、計4つに仕上げる。次にマツフル炉で650℃、100hr溶体化処理後水冷した。

この試料を同一方向に厚さ3.05mmまで圧延し、鑄塊の上部と下部、すなわち圧延板の前部と後部より分析試料を取り分析を行なった。分析は住友軽金属工業㈱の御厚意によるもので、結果はTable 1である。

2.2 焼なまし、圧延加工

これより90%圧延用はそのまま、56%圧延用は厚さ0.71mmまで、15%用は0.31mmまで同一方向に圧延しNaNO₃:NaNO₂=1:1の塩浴で650℃で15sec焼なまし後、水冷した。そのときの結晶粒はPhoto. 1に示した。

Table 1 Chemical analysis of slab.

Ingot	Part	Composition								
		Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Zn	Ti	Pb	Al
A	Top	0.001wt%	0.002wt%	0.001wt%	tr	tr	tr	tr	0.046wt%	0.006at%
	Bottom	"	"	"	"	"	"	"	0.054wt%	0.007at%
B	Top	"	"	"	"	"	"	"	0.130wt%	0.017at%
	Bottom	"	"	"	"	"	"	"	0.144wt%	0.019at%

* 軽金属研究会第22回(昭和37年6月6日)春期大会に発表

** 秋田大学鉱山学部 Faculty of mining, Akita Univ.

90% 圧延用の焼なまし試料は同一方向に 8 回の roll pass で 0.30mm まで 90.2% 圧延, 56% 圧延用の焼なまし試料は同一方向に 4 回の roll pass で 0.31mm まで 56.3% 圧延, 15% 圧延用の試料は同一方向に 2 回の roll pass で 14.9% 圧延, 圧延板の前部後部は切りすて, 中央部より続けて 40×40mm の試料を取る。

2.3 焼なまし実験

試料の隅に小穴をあけてアルミニウム線でするし, 塩浴で焼なましを行ない, 温度差で試料が曲らない程度

Photo. 1 Grains in specimens before cold rolling.

に急冷した。焼なましおよび焼なまし後の測定は Table 2 に示した。

2.4 硬さの測定

硬さは明石製マイクロビツカース硬さ計を用い, 荷重は 100g を使用, 荷重時間は 15sec, 圧延面上で圧延方向と直角方向に点々と 5 カ所, また反対側で同様 5 カ所, 合計 10 カ所測定しその平均値を取り, 測定値の上限下限値を示した。

2.5 X 線測定

X 線写真は Cu 対陰極で Ni フィルターを使用せずに透過 Debye-Scherrer 写真を撮った。

積分幅および積分反射は高純度アルミニウムの場合と同様に行なつたが, 一応次に測定条件を記す。島津自記 X 線分析装置, GX-2B 型を使用。試料は見掛けの結晶粒を増すためにユニバーサル試料台で回転, 背面反射法で測定した。X 線管の対陰極は Cu, 管電圧 35kV, 管電流 17mA, Ni フィルターを使用, 検出管は G.M. 計数管, 計数管電圧 1500V, 時定数 2.5sec, 計数管走査速度 0.5°/sec, ゴニオメータ半径 170mm, ソーラースリット開き角 2.2° 分散スリット 2mm, 中間スリット 8mm, 検出スリット 0.3mm, chart 送り速度 5mm/min。

積分幅は

$$\left\{ \int_{\theta_1}^{\theta_2} I d\theta - \int_{\theta_1}^{\theta_2} I_b d\theta \right\} / 1.5 (I_{max} - I_b)$$

を計算した。図 (Fig. 3~6) ではグラフの高さが過大になるのを避けるために, (220)面では 23, (311)面では 26, (222)面では 25, (400)面では 22.5, (331)面では 26, (420)面では 27.5, (422)面では 33 をそれぞれ減じて示した。

式中 $\int_{\theta_1}^{\theta_2} I d\theta$ は Debye-Scherrer 環を含み 300 sec 走

Table 2 Experimental procedure.

Reduction (%)	Annealing temp. (°C)	Bath	Annealing time													
			as rolled	1''	2''	4''	8''	15''	30''	1'	2	4'	8'	15	30	1hr
90	160	oil	⊕	⊖	⊖	⊕	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	○	○	⊕	
	140			⊖	⊕	⊕	⊖	⊕	⊖	⊕	⊖	⊕	○	○	⊕	
	120					⊕	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	○	⊕
56	300	KNO ₃ -Na NO ₃	⊕			⊕	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	○	⊕
	280					⊕	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	○	⊕
	260					⊕	⊕	⊖	⊕	⊖		⊕		⊕		⊕
15	300	KNO ₃ -Na NO ₃	⊕		⊖	⊕	⊖	⊖		⊕		○		⊖	○	⊖
	280		⊕		⊖	⊕	⊖	⊖		⊕		○		⊖	○	⊕
	260		⊕		⊖	⊕	⊖	⊖		⊕		○		⊖	○	⊕

○ : Measured by the micro-vickers hardness.

⊖ : Measured by the micro-vickers hardness, diffracted X-ray intensity and Debye-Scherrer line broadening.

⊕ : Measured by the above mentioned methods and transmission Debye-Scherrer photograph.

査, すなわち $\theta_2 - \theta_1 = 2.5^\circ$ の角度内で計数した値, ただし (422) 面では 500sec 走査, すなわち $\theta_2 - \theta_1 = 4^\circ$ の角度内を計数した count 数である。 $\int_{\theta_1}^{\theta_2} I_b d\theta$ は上記角度内での Back-ground。 I_{max} は自記記録紙上の最高値の読み, すなわち時定数 2.5sec の場合の 1sec 間の最高値, I_b は 1sec 間の Back ground. 1.5 は $\int I_{ka2} d\theta / \int I_{ka1} d\theta = 0.46$ の関係と k_{a1} と k_{a2} による反射線の強度の Profile はそれぞれ相似であるとみなし近似的に 1.5 という数をだした。上記の積分幅は Stokes の方法で決定し角度の単位で表わすところであるが, 簡単に粗らい近似的法を用いたので角度の単位はつけなかった。しかしこれは積分幅の増減を見るには十分な表示法である。

積分反射量は $\left\{ \int_{\theta_1}^{\theta_2} I d\theta - \int_{\theta_1}^{\theta_2} I_b d\theta \right\}$ を用いた。

G.M. 管の Counting loss の補正は行なわなかった。

3. 実験結果

Fig. 1, 2 は硬さ測定値の上限, 下限および平均値と, X 線透過回折写真による再結晶状態を示したものである。

Fig. 3, 4, 5, および **6** は積分幅の測定値を示したものであり **Fig. 7** は積分反射量測定値の一例を示したものである。

Fig. 1 より 90% 圧延の試料では圧延時にすでに再結晶粒ができており (**Photo. 2**) 軟化が進まない間は写真で判別できるほどの結晶粒の変化は見られない (**Photo. 3**) 写真に現われるだけの結晶粒の変化, すなわち再結晶がはじまると軟化が起り, 硬さの値のばらつきが見られる。これは再結晶粒のところとそうでないところの硬さの測定によるものと考えられる。すべての部分が殆んど再結晶し終ると, 硬さのばらつきがなくなり写真もほとんど再結晶粒の斑点だけになり, 160°C では 15~30 sec で, 140°C では約 30 sec で, 120°C では 4 min で硬さが 20 以下になる。

Fig. 2 より 56% 圧延の試料では測定温度が高すぎたためか再結晶および軟化の変化が非常に速く進み 300°C, 280°C 焼なましでは 8 min ほどで硬度数 17~18 になり, 硬さのばらつきもなくなったが, 260°C 焼なましでは 1hr 焼なまし後も硬さは 20 以下にならなかった。しかし硬さのばらつきは再結晶進行時の上限, 下限値の開きよりも少なくなり, 15% 圧延材焼なましの場合のばらつきに近くなった。15% 圧延の試料では写真には Debye-Scherrer 環よりも asterism が主に見られ, 硬度数も 30 近くになっただけで, 軟化はまず polygonization が行なわれることにより軟化が進み, 1 min 焼なまし後の写真にも再結晶粒の斑点は見られず硬度数は 25 近くとなる。次に再結晶粒ができて軟化が進んで行くのであるが, 高加工度

の試料に比べ硬さの上限, 下限の差が少ないまま軟化し 300, 280 および 260°C での焼なましでは 4 hr 後には硬さのばらつきが非常に少なくなるが, 再結晶は終らず硬さも 20 以上である。

積分幅の変化は硬さの軟化とともに減少しているが, 軟化曲線より変動が多い。これは再結晶過程において格子面間隔の大小の分布の多少を示すもので, 硬さより見た結晶組織には変りがなくとも, 格子面間隔より見た組織には多くの変化が現われていることを示している。

(220) 面の積分幅の変化は 90% 圧延では高純度アルミニウムの場合と同じく変化が非常に少ないが, 高純度アルミニウムのように急減し, あと変化を示さない状態ではなく, 軟化とともにわずかに減少している。56% 圧延の試料では as rolled でも (220) 面の積分幅はたいして増加していない。

(222) 面はすべり面であるためか再結晶後も他の面に変化がなくとも積分幅が広がることがあつた (**Fig. 4, 5, 6**)。この変化は高純度アルミニウムの場合⁽²⁾にも見られた。この変化を焼なまし時間の前後に対する変化より見ると, どの指数の面も増加となるものは増加となり減少となるものは減少となり, だいたい似た傾向を示すものであるが, (222) 面はそれがとくに変つており, 次に (422) 面が変つた結果を示した。(422) 面の例として **Fig. 4** の 4'', 1', 90% 圧延 120°C 焼なましの 15'', 56% 圧延 300°C 焼なましの 4'', **Fig. 6** の 15'', 30'' などである。

積分反射量の変化は 90% 圧延の試料では (311) 面の反射量が最初非常に多いが再結晶粒ができるとともに大きく減少している。その外に (422) 面でもわずかに減少を示しているのと (400) 面の反射量増加が 160, 140 および 120°C 焼なましの共通した傾向となつている。 (**Fig. 7**)

56% 圧延の試料では焼なまし時間で非常に反射量の違うところがあるが, これは他の焼なまし温度での変化状態と共通性がなく, その試料だけの变化で, 写真より見られるように加工前の結晶粒に影響されるもので, 加工前の結晶粒が大き過ぎたためと思われる。この影響は加工度が少ないほど大きく, 15% 圧延の試料では写真にもはつきり現われ, 変化は非常に大きく増減の傾向の識別は不可能な状態となつて現われた。これなど特異な変化を除き変化の傾向を見ると 56% 圧延の試料では 90% 圧延の試料のように特定の面だけがはつきりした増減を示す傾向は見られなかった。

高純度アルミニウムの場合に比べて結晶の方向性, すなわち (311) 面の反射量が特に多かつた。また板の厚さが違うため熱容量が少ないためか再結晶変化が高純度アルミニウムより少し速いように思われた。実験全体より鉛の添加量の多少によるはつきりした違いは見られなかった。

Fig. 1 Softening curves and degree of recrystallization determined by Debye-Scherrer patterns of Al-Pb alloys cold rolled 90 pct. The micro-hardness numbers (DPHN) are mean values of ten readings.

Fig. 2 Softening curves and degree of recrystallization determined by Debye-Scherrer patterns of Al-Pb alloys cold rolled 56 pct. The micro-hardness numbers (DPHN) are mean values of ten readings.

Fig. 3 Line broadening curves at 160°C in Al-Pb alloys cold rolled 90 pct. The line broadening is the ratio of the integrated intensity and the maximum peak, corrected for back-ground intensity.

Fig. 4 Line broadening curves at 140°C in Al-Pb alloys cold rolled 90 pct. The line broadening is the ratio of the integrated intensity and the maximum peak, corrected for back-ground intensity.

Fig. 5 Line broadening curves at 280°C in Al-Pb alloys cold rolled 56 pct. The line broadening is the ratio of the integrated intensity and the maximum peak, corrected for back-ground intensity.

4. 考 察

硬さの減少とともに積分幅が減少するのは転位密度や歪の平均した値の減少によるものと思われる。(111)面はすべり面で転位が一番できやすい面であるために他の面との間のバランスがはずれて格子面の変動が行なわれるために変った(222)面の積分幅があらわれているものと思われる。

次にできた転位は節で他の転位とバランスを取れば安定となり消滅しにくくなり転位網としてたまる。その転位網は面心立方晶においては(112)面といわれている。

(422)面が他の面と変った積分幅を示すのはそのために考えられる。そこで転位が多くできる面は他の面と変った積分幅があらわれるようにも考えられるが、これは数学的に証明をするか、他の模型で実験証明をやらねばならない問題である。

5. 総 括

高純度アルミニウムに原子半径の大きい鉛を添加し、実験を行なった結果、次のことがわかった。

(1) 90%圧延の試料の積分幅で、(220)面の幅の減少具合が高純度アルミニウムのように他の面より非常に速

Fig. 6 Line broadening curves at 260°C in Al-Pb alloys cold rolled 56 pct. The line broadening is the ratio of the integrated intensity and the maximum peak, corrected for back-ground intensity.

Fig. 7 Diffracted X-ray intensity curves at 140°C in Al-Pb alloys cold rolled 90 pct.

Photo. 2 Debye-Scherrer patterns of as-rolled specimens.

Photo. 3 Debye-Scherrer patterns of specimens cold-rolled 90 % and annealed.

Photo. 4 Debye-Scherrer patterns of specimens cold-rolled 90 % and annealed.

Photo. 5 Dbye-Scherrer patterns of specimens cold-rolled 56 % and annealed.

く減少することはなかった。

(2) (222)面の積分幅は高純度アルミニウムと同様に、時々非常に変わった値があらわれた。

(3) (422)面の積分幅の変化具合が他の面の変化の増減と時々違った様子を示した。

(4) 積分幅が時々他の面とかかわった変化をする面と転位が多くできそうな面と合致した。

(5) 加工度が増せば再結晶温度が下り、焼なまし温度が高くなれば再結晶が速くなる原則には変りないが、次のことが見られた。

i) 高純度アルミニウムとPb添加および添加量の多少による再結晶温度の変化はほとんど見られないが、圧延材の方向性すなわち積分反射量が少し違う結果となった。

ii) 90%圧延と56%圧延試料の再結晶に方向性の違いが大きい。

iii) 90%圧延と15%圧延の軟化の進み方、組織の変わり方が非常に違っている。

iiii) 65%圧延の試料では軟化および再結晶の進みかたが、300℃と280℃との差よりも280℃と260℃との差が非常に大きかった。

最後に試料の分析をして頂いた住友軽金属工業㈱に、また実験に協力された藤田勲君に感謝するとともに研究費の補助を頂いた(財)軽金属奨学会に有難く謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) A.H. Lutt & P. A. Beck: J. Met. **6** (1954) 257;
P. Gay, P. B. Hirsch & A. Kelly: Acta Met, **1**
(1953) 315, F.L. Vogel, JR.: Acta Met **3** (1955)
245; M. J. Hordon & B.L. Averbach: Acta Met.
9 (1961) 237.
- 2) 五十嵐 勇, 五十嵐 全: 軽金属 **47** (1961) 11.

質問カードへの解答

Pbを選んだ理由は？(麻田)

Pbは原子半径が大きい。しかし再結晶温度にはたいした影響をあたえない。そこで積分幅にはどのような影響がでてくるか実験をやつて見ました。

再結晶粒が加工組織を食つて成長して行くものとすれば、成長速度の異方性によって特定の回折線の増加とこれに対応する他の回折線の減少が見られるはずである。

(小原)

成長する再結晶粒と食われる加工組織の対応が測定できれば非常に都合がよいのですが残念なことにできません。それは測定方向が代表的7つの方向の近くだけです。から、測定しない方向も入れて8つの方向の2つの組合せが32通りとなり(加工組織と同じ方向の再結晶組織が食つて行くのも含まれております),測定方向の結晶の増減がわかりましても32通りのどれに対応するかわかりません。また32通りのいくつかが同時に起つているかも知れません。かも知れませんというより32通りのうちのいくつかと同時に起っているものと考えております。これらの測定より方向性の違いは違つてでて参りますので、はつきり方向性が違つているといえると思つております。