研究報告

高純度アルミニウムの圧延率と再結晶温度の関係

川島 浪夫* 中村 雄造**

EFFECT OF ROLLING REDUCTION ON THE RECRYSTALLIZATION TEMPERATURE OF PURE ALUMINIUMS

NAMIO KAWASHIMA*, YUZO NAKAMURA**

(Received Jan. 13, 1954)

The recrystallization temperatures of high-purity (99.998%, 99.992%, 99.9%) and commercial pure aluminiums (99.6%) were studied after cold rolling by following the variation of hardness and microstructure in the course of annealing.

It was found that the recrystallization temperature of 99.998% Al decreases proportionally to its reduction but those of aluminiums less than 99.992% purity become constant at the reduction of about 60%. The end temperature of recrystallization of 99.95% Al was the highest in the heavy reduction over 80%, but in the case of lighter reduction (20~30%) that of 99.6% Al was the highest. It was ascertained again that there exists a maximum point in recrystallization temperatures of pure aluminiums between 99.9% and 99.99% purity in the heavy reduction.

The temperature range between beginning and end of recrystallization is remarkably wide as such as 180°C in 99.998% Al, but those of 99.9 and 99.6% Al are very narrow as 50°~60° in the heavy reduction.

Furthermore, it was found the beginning temperature of recrystallization in 99.998% was 40°C in the heavy reduction as such as 95%, then it suggests to begin to recrystallize even at room temperature after heavy rolling.

高純度アルミはその圧延薄板としては従来も反射鏡等に用いられていたが、更に箔 (JIS 0.15% 以下) としての需要面に於ても最近ラジオ、テレビ等の著しい発展に伴いその電解コンデンサー陽極としての使用量は益々増大の趨勢にある。

而してその地金については国産の 99.9% Al は早くから工業的に生産されていたが、更に 99.99% Al も板は数年前より又箔は昨年末より量産出来る様な段階にはいつた。尚純度の向上と共に電解コンデンサーとしての性能が改善されることは論をまたない処である。

然るに一般にアルミは 99.3% (板用材) → 99.5% (普通箔用材) → 99.9% (高純度箔用) → 99.99% (同左) と純度が高くなる程その鋳造も困難であるが、又その圧延に於ても中間焼鈍、圧延率、適正軟化温度等の点で微妙な問題が発生してくる。従つて高純箔を生産する側に於ても使用する側に於てもその再結晶後の結晶成長で粗粒にならない様に適正軟化温度を決定しておかなければならない。

この意味から各種の純度のものについて圧延率と再結晶温度の関係を明かにしておく事は重要なことであるが

未だこの関係を系統的に研究した文献も Chossat²⁾ の研究 (99.99% と 99.998% Al の比較) 著者等の研究 (99.9% と 99.5% Al の比較) 以外には見当たらないのでここで之を再検討することとした。

Table 1. Chemical Composition of Specimen

Purity(%)	Analysed Value (%)				
	Si	Fe	Cu	Mn, Mg, Zn	Al
99.998	tr	0.002	tr	—	99.998
99.99	0.004	0.007	0.001	—	99.992
99.9	0.022	0.011	0.012	—	99.955
99.6	0.109	0.202	—	tr	99.689

試料及び試験方法

Table 1. に示す成分の高純度アルミ (99.998%, 99.99%, 99.9%)、普通アルミ (99.6%) を何れも 60kg Slab に鋳造して次の如く工業的工程で圧延した。

Slab (120_m Thick.) → Hot Roll → 8% → Cold Roll → 1% 之を 350° × 3 hrs 軟化したものを素材として 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 95% Cold Roll して油又は塩浴槽中

* 東洋アルミニウム K K 取締役工場長、工学博士。
* Director. of Toyo Aluminium K. K.

** 同所。
** ditto

にて純度に応じて40°又は100°から300°又は450°迄に20°間隔（一部は10°間隔）にて1hr 加熱して空冷した。

而して再結晶開始温度の決定は各試料を無水醋酸と過クロール酸により電解研磨を行つてミクロ組織を露出し詳細に再結晶核の発生状況を調べた。尙一部の試料につきLave 写真(Fe 対陰極、45KV, 1hr)をとつて Spot の

発現と対照してみた。尙再結晶完了温度の決定は各試料の硬度の測定（微小硬変計）の結果より各純度各圧延率の試料に付各軟化曲線を求め、それらの曲線から硬変の最低に下る点を完了温度とした。因みに硬度軟化曲線の判定とX線分析判定とは殆ど一致³することは已に認められているので今回はX線分析は行わなかつた。

PL I Micrographs of Recrystallization Nuclei of Various Aluminium

Photo. 1. 99.998% Al annealed for 1 hr. at 120° after 20% Cold Rolling

Photo. 2. 99.998% Al annealed for 1 hr. at 80° after 50% Cold Rolling

Photo. 3. 99.998% Al annealed for 1 hr. at 60° after 80% Cold Rolling

Photo. 4. 99.998% Al annealed for 1 hr. at 40° after 95% Cold Rolling

Photo. 5. 99.992% Al annealed for 1 hr. at 120° after 20% Cold Rolling

Photo. 6. 99.992% Al annealed for 1 hr. at 160° after 50% Cold Rolling

Photo. 7. 99.992% Al annealed for 1 hr. at 160° after 80% Cold Rolling

Photo. 8. 99.992% Al annealed for 1 hr. at 160° after 95% Cold Rolling

Photo. 9. 99.9% Al annealed for 1 hr. at 280° after 20% Cold Rolling

Photo. 10. 99.9% Al annealed for 1 hr. at 260° after 50% Cold Rolling

Photo. 11. 99.9% Al annealed for 1 hr. at 240° after 80% Cold Rolling

Photo. 12. 99.9% Al annealed for 1 hr. at 240° after 95% Cold Rolling

Photo. 13. 99.6% Al annealed for 1 hr. at 280° after 20% Cold Rolling

Photo. 14. 99.6% Al annealed for 1 hr. at 240° after 50% Cold Rolling

Photo. 15. 99.6% Al annealed for 1 hr. at 220° after 80% Cold Rolling

Photo. 16. 99.6% Al annealed for 1 hr. at 220° after 95% Cold Rolling

試験結果

(1) 顕微鏡試験

再結晶核の発生については圧延組織から漸く結晶恢復の過程を経て Matrix の大部分は Polygonize の状態にてその中に再結晶核の発生が見られ、歪の不均一の為に

PL. II Micrographs and X-Ray Photographs of Beginning Stage of Recrystallization of Various Aluminiums

Photo. 1 Micrograph of 99.99% Al annealed for 1 hr at 160° after 90% Cold Rolling

Photo. 2 X-Ray Photograph of 99.99% Al annealed for 1 hr at 160° after 90% Cold Rolling

Photo. 3 Micrograph of 99.9% Al annealed for 1 hr at 240° after 90% Cold Rolling

Photo. 4 X-Ray Photograph of 99.9% Al annealed for 1 hr at 240° after 90% Cold Rolling

Photo. 5 Micrograph of 99.6% Al annealed for 1 hr at 220° after 90% Cold Rolling

Photo. 6 X-Ray Photograph of 99.6% Al annealed for 1 hr at 220° after 90% Cold Rolling

電解研磨しても再結晶完了後のものの如く鮮明には顕し難いし、低圧延率では Initial Grain Boundary がはつきり残っているのも更に難しいが、その代表例として 20%、50%、80%、90% Red のものの核発生状態を P. 39 Photo. 1~16 に示す。之を見ると大体再結晶核は結晶粒界には現われることが多く稀に結晶内部にも起っているものがあつたが、之は内部歪の何かの条件で局部的に大きかつた為と思われる。

尙一部のものにつき Laue 写真をとつて Spot の発現とミクロの再結晶の発生との関係を対照して見たが P. 40 Photo. 1~6 に示す様に殆んど相対応しているので再結晶温度はミクロで判定しても正しいものと考えられる。

(2) 硬度試験

各試料につき求めた軟化曲線を Fig. 1~4 に示す。即ち軟化曲線は純度の高いものについては圧延率が高いも

のでも加熱温度の降下と共に漸進的に降下してはつきりとした肩の張つた点を生じない。純度の低いもの (99.9%、99.6%) では圧延率の低い場合は硬化量も少いのでやはりはつきりとした肩のはつた点は現われないが圧延率の高いものでは比較的判然と二段の変化を示し再結晶開始前後の肩の張つた点が軟化曲線に現われている。従

つて純度 99.9% 以下のものでは軟化曲線からも開始温度は推定出来る。之に対して軟化曲線が急降下終了点は略々再結晶完了温度に相応するものと見て間違いない。これらに関しては已に詳細 X 線で確かめ済みである。

(3) 再結晶温度範囲

次に各純度のものについて 1 hr 加熱に於ける再結晶開始完了温度について結果を総合すると Fig. 5 の如くなる。即ち

(i) 99.998% Al.....20% Red では 120° で再結晶が開始し圧延率が増すに伴って次第に低下して 50% Red では 80°, 90% Red では 40° に迄低下している。これら開始温度に対して完了温度は夫々 360°→280°→220° と低下している。尙かかる最高純度のアルミは圧延中に自己焼鈍現象を局部的に起すことも已に著者等により認められている。この様に 95% 迄圧延率の増加と共に漸次何れも

Fig. 1. Annealing Curves of 99.998% Aluminium Cold-Rolled with Various Reduction

略々直線的に低下していることは 99.99% 以下のものと著しい相違である。

(ii) 99.99% Al……20% Red では 220° で再結晶が開始し圧延率の増加と共に低下して 50% Red で 160° でそれ以上圧延率が増しても変わらない。完了温度は 20% Red では 99.998% Al と同様 360° であるが圧延率の増加と共に低下して約 80% Red 迄は下り 280° になり更にそれ以上圧延率が増しても変わらない。

(iii) 99.9% Al……では 280° で再結晶は開始しているが 60% Red では 240° に低下し、更に圧延率が増しても変わらない。完了温度は 20% Red で 340° で、40% Red に 300° 低下しそれ以上の圧延率では一定である。

(iv) 99.6% Al……20% Red. では 280° で再結晶が開始し 60% Red. にて 220° でそれより Red. が高くなつても変らない。完了温度は 20% Red. で 400° にて、60% Red. で 280° 迄低下し 80% Red. にて更に僅か低下して 270° となりそれ以上の圧延率では変らない。

(v) 純度の相違による再結晶温度の高低……高圧延率 (80 ~ 95%) の範囲では再結晶完了温度は 99.998% Al は甚だ低く、99.99% Al は之につき、99.955% Al は之より幾分高く更に 99.6% になると逆に下つてくる。この再結晶完了温度の max. pt. は 99.9 ~ 99.99% 純度の間にあり、之より純度が高くなつても低くなつても再結晶温度は低下するもののであるが、再結晶の活性化エネ

Fig 2. Annealing Curves of 99.99 % Aluminium Cold-Rolled with Various Reduction

ルギーも之に相対応している。⁵⁾

(vi) 低圧延率 (20~30%) に於ける再結晶完了温度……99.6% Al が最も高く之について99.99%、99.998% Al とは殆ど同程度で、更に99.9% Al はそれより低い。低圧延率では Initial Grain Size の影響も著しいので実験の都度この関係は幾分変わるかも知れない。

(vii) 再結晶の開始完了の温度巾……99.998% Al は圧延率が増加すると、それに伴われて再結晶の開始完了共に低下してくるが、その温度巾は極めて広く例えば90% Red. では180°となつている。之に対して99.99%以下のアルミでは前述の如く或る圧延率(40~60 Red.)以上では再結晶の開始完了温度共に変化しないで、その温度巾

は99.99% Al で120°, 99.955% Al で60°と純度の低下と共に顕著に狭くなるが、それ以下に純度が下つても温度巾は大して変らない。

考 察

以上の結果について Dehlinger の転位説⁶⁾から推測して純度の高いアルミは加工により転位も移動し易く、且つ Mosaic Block への分裂も起り易く局部的に内部歪のかなり相違ある処があり比較的低温から再結晶を開始するが内部歪の微小の処では更に再結晶開始により高温を要し、従つて99.998%ではこの開始完了の温度巾は広くなるものと思われる。99.998% Al はその再結晶途中に

Fig. 3. Annealing Curves of 99.9 % Aluminium Cold-Rolled with Various Reduction

於てミクロ組織的にも著しい大小不同を生じ、粒界線のうねりも著しいことからこの事が推測される。尚この点99.99%も同様である。

一面又圧延率が低い程内部歪も小で再結晶開始も高温を必要とし且つ歪の局処も少ないので全面的に新結晶が占有し終るには高温加熱を要し再結晶完了温度も当然これに伴って高くなることは論をまたない処である。

処が純度が少し低下して99.99%になると或る圧延率迄は内部歪は増すがそれ以上では Mosaic Block の周辺で転位の release が行われ、従つてそれ以上の高圧延率を加えても再結晶温度は降下しない。又この内部歪の程度も99.998%のそれより均一で従つて再結晶開始完了の

温度巾は狭くなる。更に99.9% Al では99.99% Al に比較して相当再結晶開始完了の巾が狭くなっているのは結晶自身が99.99% Al より小さいことも一因であらうが、Feが固溶限⁷⁾(0.006% at 500°)を超している点からもFe Al₃の析出相の為に内部歪も多く散在しているので再結晶は比較的一斉に開始し又完了も早くなりその温度巾が狭まってくるものと思われる。更に純度が99.6%に低下するとFeの他にSiも固溶限⁸⁾(0.05% at 200°, 0.01% at Room Temp.)を超えて居り、従つて99.9% Alと比較して内部歪の大きさも大きく再結晶開始温度も低下し他面析出相も相当多いのでその周囲での転位の release も多くなり内部歪の局処の数は99.9%と余り変

Fig 4. Annealing Curves of 99.6 % Aluminum Cold-Rolled with Various Reduction

りなく結局温度巾としては99.9% Al と大差ないことになつたものと思われる。

結 論

高純度アルミ (99.998%, 99.99%, 99.9%) 普通アルミ (99.6%) の圧延率と再結晶温度の関係をマイクロ組織硬度の軟化曲線及び一部 X 線で確めてその開始完了温度を検討した。

(1) その結果通常の圧延率 (90%) では99.998% Al の再結晶完了温度は最も低く、それより純度が低くなると再結晶温度は上昇して 99.99~99.9% の間で最高点があり、更にこれより純度が低下すると再結晶温度は再び降下する。

(2) 実際的には90% Red として板又は箔表面の油拔の事も考慮に入れなければならないから次の様な軟化温度が適正温度と云える。

純 度	再結晶完了温度	軟化適正温度
99.998%	230°	240~250°
99.992	280	300~320
99.9	300	300~320
99.6	270	300

(3) 又圧延率の低い (20~30%) では純度99.6% のものが再結晶完了温度は最も高く 99.99%, 99.998% 之につき、更に99.9% はそれよりも低くなつている。

(4) 圧延率と再結晶温度との関係は99.998% Al はその開始完了温度何れも圧延率の増加と共に略々直線的に低下するが99.99% 以上のものでは40~80% Red 迄は低下するがそれ以上では余り変らなく再結晶温度は一定となる。

(5) 再結晶の開始完了の温度巾は純度の低下と共に狭くなる。即ち99.998% Al は極度に広く、99.99% Al 之につき、更に99.9% Al になるとかなり狭くなりそれ以下の純度では余り変らない。

Fig. 5 Relation between Reduction and Recrystallization Temperature of Various Aluminiums

参 考 文 献

- ①川島、中村 軽金属 No. 5, (1952), 121
- ②H. Chossat, Rev. de Metallurgie, 17, (1950), 167
- ③川島、中村 日本金属学会誌 Vol. 16(1952), No. 5, 246
- ④〃 〃 〃 〃 〃 No. 2, 73
- ⑤〃 〃 〃 〃 〃 No. 12, 662
- ⑥V. Dehlinger, Z. Metallk., 33 (1941), 16
- ⑦J. K. Edgar, A. I. M. E (1949), 225
- ⑧E. H. Dix and A. C. Hearth, Met. Eng. (1928), 164
- ⑨F. R. Morral, Met. Progress, May (1951), 671

——軽金属 No. 9 正誤表——

高純度アルミニウム、マグネシウム
合金の研究 (第1報)

川 島、中 村

		誤	正
頁	行	HIGHT 硬 に 58% 軟 質	HIGH
19	題目		度
24	2		強 の 度
	33		85%
25	4		材
27	15		