La, CaおよびBaを含むAlの casting, 圧延および再結晶

柳 沢 正 昭* 松 尾 茂**

ON THE CASTING, ROLLING AND RECRYSTALLIZATION OF Al CONTAINING La, Ca OR Ba

MASAAKI YANAGISAWA* SHIGERU MATSUO**

Recrystallization of cold rolled Aluminium containing La, Ca or Ba individually was studied on the beginning temperature of recrystallization and recrystallization texture. The beginning temperature of recrystallization was determined by means of X-ray Laue method and hardness measurement.

Furthermore, casting structure and rolling texture of these alloys were investigated. The results obtained are as follows:

- (1) La, Ca or Ba has no effect respecting to the grain refining of Al castings.
- (2) Cold rolled plates of these alloys have fibre structure of which axes are $[111]$ parallel to the direction of rolling.
- (3) 0.83% Ca-Al alloy begins the recrystallization growth at 50°C and 0.71% Ca-Al alloy almost finishes it at 100°C .
- (4) Excepting lower Ca content alloys, beginning temperature of recrystallization of Al-La, Al-Ca and Al-Ba alloys are about 200°C , 200°C and 250° respectively, and notwithstanding the concentration change of alloying element, these temperatures are not varied.
- (5) The higher the content of these alloying elements, the more the recrystallization texture have the fibre structure whose common axes are same as the rolling texture.

(Received July 21, 1955)

1. 緒 言

耐熱用Al合金としてはY合金またはRR合金が使用されているが、これらの合金は 300°C またはそれ以下の温度においても長時間の使用には限度がある。Alに希土類元素添加のためにミツシメタルを使用した実験について筆者ら¹⁾も一部試みたが、これと別に最近 Loring, Bear, Ackerlind²⁾らはAlにミツシメタル (50% Ce のほかに La を含む希土類を含む) を添加したものは、耐熱用Al合金として相当有望なものとのべている。

すなわち、上記ミツシメタルとして11%のほか、2%Si, 1.5%Cu, 1.25%Ni, 1%Mn, 0.3%Cr, 0.02%Tiを含むSAM合金は常温ではY合金に比べて機械的性質は多少おとるが、 430°C においてはY合金の3.8kg/mm²に対して6.3kg/mm²を示し、また同じ温度における荷重3.0kg/mm²の場合の破断にいたるまでの時間はY合金では最高1min.であつたに対し、SAM合金では9~40hr.というけた違いの強度をしめている。

一般に加工材を高温に加熱すると、再結晶をおこして

機械的、物理的諸性質は加工前の状態にもどる。したがって加工材を高温で使用する場合、折出のない合金系では再結晶が特に考えなければならない問題となり、上記ミツシメタル中の主要成分のAlにおよぼす影響を知ることが実用上の問題に対して示唆を与えるものと考えられる。ミツシメタル中の主要成分はCe, LaおよびNdなどであるが、これらとAlとの状態図から見て、これらの系に存在している金属間化合物が大きな役割を果たしていることであろうことが推察されるので、Laのほかに状態図的にいつてLaと類似しているCaおよびBaを選んで、これらの元素がAlの再結晶温度および再結晶組織にどのような影響を与えるかについてしらべ、あわせてこれらの casting 微細化および加工硬化についてもしらべた。

2. 状 態 図

図1-a, bおよびcはそれぞれAl-La, Al-Ca および Al-Ba系の2元合金状態図である。これらの2元系においては、いずれも金属間化合物が存在し、これとAlとの

* 名古屋工業技術試験所第二部第一課長 理博 **同 所

* Government Industrial Research Institute, Nagoya, ** Ditto

Fig. 1-a Al-La 状態図

Fig. 1-b Al-Ca 状態図

間に共晶点がある。

すなわち Al-La 系では LaAl_4 , LaAl_2 および LaAl なる 3 種の金属間化合物があり、Al 側にては LaAl_4 と Al との間に共晶点がある。この共晶点は 639°C , 14% La であるが、Weibke-Schmidt³⁾ によれば 642°C , 10% La といわれている。

Al-Ca 系においては CaAl_3 , CaAl_2 なる金属間化合物があり、Al 側においては、 CaAl_3 と Ca を僅かに固溶している Al との間に共晶点があり、その温度、組成は 616°C , 7.6% Ca である。

Fig. 1-c Al-Ba 状態図

Al-Ba 系においては BaAl_3 なる金属間化合物と Al との間に共晶点があり、その温度、組成は 652°C 2.2% Ba である。

Al-La, Al-Ba 系においては La や Ba の Al 中への溶解度はないとされているが、Al-Ca 系では共晶温度で 0.7% の溶解度がある。

3. 実験およびその結果

3.1 試料の作製

本実験に使用した試料は 99.99% Al にそれぞれ 99.5% La, 金属 Ca または Al-30% Ba 合金を添加してつくつたもので La は Al 箔につんで投入する場合歩留りはきわめて良好である。鑄込み温度を 750°C として金型に鑄込み直径 30mm, 長さ 80mm の鑄塊とした。

このようにして得られた Al-La, Al-Ca, および Al-Ba 系の La, Ca および Ba の含有量を表 1-a, b, および c に示す。

表 1-a

試料	L 1	L 2	L 3	L 4	L 5	L 6	L 7	L 8	L 9
La (%)	5.00	2.81	2.03	0.99	0.66	0.39	0.26	0.08	0.04

表 1-b

試料	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6
Ca (%)	7.25	3.98	3.02	2.19	0.71	0.48

表 1-c

試料	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5
Ba (%)	3.34	1.82	0.71	0.22	0.01

写真1 鑄造材のマクロ組織

2-a Al-La 合金の加工硬化

Fig. 2-b Al-Ca 合金の加工硬化

3. 2 鑄造組織

前記鑄塊の底部より25mmのところの断面をマクロ腐食してその鑄造組織をしらべた。いずれのものも鑄造微細化の効果なくLaでは1%のものまでは鑄塊周辺より中心まで成長せる柱状晶があり、2%にて中心部に粒状晶が見られるがきわめて粗い。Caの場合でも0.7%以上では中心部に粒状晶が見られるが粗く、柱状晶の発達がいちじるしくBaの場合も同様に鑄造微細化の効果はない。

写真1にマクロ腐食の例をしめした。

3. 3 圧延による加工硬化

前記の鑄塊から厚さ5mmの板を切りとり、加工度約20%の予備圧延をほどこし、500°Cで1hr.の予備焼鈍を行つた。その後冷間で直径50mm、巾70mmのハンドロールをもつて一方向圧延を行い、各加工度における硬

Fig. 2-c Al-Ba 合金の加工硬化

度をマイクロビッカース硬度で測定した。その結果を図-*a*, *b* および *c* に示す。最終加工度は95%である。

Al-La, Al-Ba 系では、その硬度上昇と加工度の関係は他の Al 合金と比較して特に変わった傾向は認められないが、Al-Ca 系では加工度約30%までは硬度は急に上昇するが、それ以上では加工度の増加にもかかわらず、硬度上昇はいちぢるしくない。

5%La および 7.25% Ca においては冷間圧延で約 50%附近の加工度にて周辺に割れの発生が見られるが、これは熱間加工にてさけることが出来る。上記含有量以下のものでは冷間にて強加工が可能である。

3. 4 圧延組織

加工度95%の一方向圧延板について銅対陰極によるX線ラウエ透過法による撮影を行つた。その条件は50kV, 60mAである。得られた一例を写真2に示す。明らかに(111), (200)に対応するデバイ輪上に集積点を示し繊維組織の存在が認められるから、これにステレオ投影による解析および理論図による解析を適用して繊維軸を求めた結果、圧延方向に平行に〔111〕軸をもっているものが多かった。

写真2 圧延材のX線透過写真

Fig. 3-a Al-La 合金の再結晶曲線

Fig. 3-b Al-Ca 合金の再結晶曲線

3. 5 焼鈍による硬度変化、再結晶

次に上記合金の再結晶を調べるために前記の95%加工を施したものを200°~500°Cの間で50°C置きの各温度(Al-Caの一部については50°C, 100°C, 150°Cを追加した。)で所定時間加熱した。この焼鈍材の硬度をマイクロビッカース硬度計で測定して得た加熱温度~硬度の関係をそれぞれ図3-a, -b, -cに示す。これは加熱時間を1hr.としたものである。

よく知られているように純Alに於いては約200°Cで急激な硬度の軟化があり、いわゆる再結晶温度はわかりや

Fig. 3-c Al-Ba 合金の再結晶曲線

200° C

300° C
Al-La (2.8%)

550° C

200° C

300° C
Al-Ca (7.2%)

550° C

200° C

300° C
Al-Ba (3.3%)

550° C

写真3 焼鈍材の X 線写真

C 5 100° C 1 hr.

C 6 50° C 1 hr.

写真4 低温焼鈍材の
X線写真

すい。図3-a, -b, -cを見ると Al-La 系、Al-Ba 系では、大体の再結晶温度の見当はつけやすいが、2, 3 の Al-Ca 合金においては硬度の軟化曲線からは再結晶温度は判断できない。しかし材料使用の面からは再結晶を開始する温度（加熱時間によって変るものであるが）を知つておくことが必要なので、この点を確めるためにX線透過法によつて再結晶ラウエ斑点の出る温度（1hr 焼鈍の場合）を調べた。

L. 2 300°C 1hr.

B 4 300°C 1 hr.

写真5 焼鈍材のX線写真

写真3は各系合金のX線写真である。これは一部の写真にすぎないが、Al-La 系では、いずれも約200°C で再結晶を開始しているのが認められ、Al-Ba 系では約250°C で再結晶を開始している。Al-Ca 系においては固溶限以上のCa濃度の場合は再結晶開始温度は約200°Cであるが、0.7% Ca のものは100°C で殆んど再結晶完了に近く、0.48% Ca のものは50°C ですでに再結晶を開始しているのが硬度軟化曲線からもX線的にも認められる。写真4にこのX線写真を示す。Al合金では、このような低温で再結晶をおこすものは今迄は知られていない。これはCa添加によつてAlの清浄化が行われたとも考えられるが、筆者等の別の実験⁴⁾、PerrymanによるAl-Mg 固溶体の実験⁵⁾、とも関連して今後更に検討したい。

次に写真3を見てわかるように550°Cで焼鈍したものも再結晶を示す斑点は集積して再結晶後も繊維組織をもっている。しかも圧延時にもついていた繊維組織をそのまま保存している。しかし、これらの合金がみなこのような挙動を示しているのではなく、Al-La では2% La 以上、Al-Ca では3% Ca 以上、Al-Ba では3% Ba 以上で再結晶繊維組織を示す。これ以下の濃度では例えば写真5に見られるように任意配列の再結晶織を示す。

L 2

L 3

L 5

L 7

L 9

C 1

C 2

C 4

C 5

C 6

B 1

B 2

B 3

B 4

B 5

写真7 焼鈍材のマクロ組織 (550°C 4hr.)

C 6 100°C 1hr.

C 6 550°C 1hr×740

写真6 顕微鏡組織

又、再結晶繊維組織を示すものはすべて結晶粒が余り成長しないことが覗かれるがこれは化合物が存在しているために結晶成長が阻害される。いわゆる inhibition growth によるためである。従つて合金濃度の高いもの程結晶粒は小さい。

写真6はCa 0.48%の焼鈍材の顕微鏡組織の一例である。結晶成長の初期には粒界は曲つているが成長の進むにつれてやや直線的になる。なおこの写真にみえる三角形は etch pit である。

写真7は前記の圧延材を550°Cで4hr. 焼鈍したもの

のマクロ組織でAl-La, Al-Ca, Al-Ba 系いずれもその含有量の多いものは明らかに結晶粒が極めて小さく圧延縮模様をそのまま残している。一方低含有量のものは結晶粒が粗大化していて、いずれもX線の観察と一致している。

4. 結 言

以上われわれはAlにLa, Ca, Ba をそれぞれ単独に加えた合金の再結晶を調べたがその結果を要約すると次のようになる。

- (1) Alの鑄造結晶粒の微細化に対しては La, Ca, Ba ともに殆んど効果をもたない。
- (2) Al-Ca系においては加工度が30%以上になると、硬度はあまり上昇しない。
- (3) 上記各系の圧延板は圧延方向に平行に〔111〕軸をもつ繊維組織を示す。
- (4) 再結晶を開始する温度は Al-La 系で約200°C,

Al-Ba 系で約250°C, Caの低いものを除いたAl-Ca系では約200°Cで、各々濃度による変化は殆んど認められない。

(5) Ca%の低いものでは50°Cで再結晶を開始しているものがありこの点は更に検討を進めたい。

(6) La, Ca, Ba 系で合金濃度の高いものは再結晶後も圧延組織と同じ繊維組織を残存するが、濃度の減少とともにこの傾向は弱くなる。

文 献

- ① 柳沢正昭、中村元志、松尾茂：未発表
- ② Loring B.M., Bear W.H., and Ackerlind C. G.: Metal Progress, **61**, 162(1952)
- ③ Weibke F. and Schmidt W.: Z. Elektrochem., **46**, 357(1940)
- ④ 柳沢正昭、中村元志、松尾茂：未発表
- ⑤ Perryman E. C. W.: J. Metals **1**, 369 (1955)

(会告2)

軽金属研究会第9回秋季大会開催

——研究発表講演会並びに会誌 No. 17 原稿募集——

当研究会第9回秋季大会を下記日程により開催致しますから何卒奮つて研究発表に応募下さいますと同時に多数御参加下さいますよう御願ひ申し上げます。

1) 研究発表会講演会日程

日時 昭和30年11月10日(木)11日(金) 9.00より

場所 明治大学大学院講堂

2) 軽金属通俗講演会

日時 昭和30年11月11日(金) 17.30より

場所 軽金属協会会議室

講演

- (1) 軽合金展伸材について 東北大学金研教授工博 大日方一司
- (2) 軽合金の溶接並びに接着について 那須アルミニウム工業(株)取締役工場長 中山孝廉
- (3) 軽合金の表面処理法について 東京大学理工研教授工博 麻田 宏
- (4) 耐食軽合金鋳物について 東京大学生研技官 中村康治

当日 講演テキストを配布します。

3) 工場見学会

日時 昭和30年11月12日(土)

4) 会員懇親会

日時 昭和30年11月10日(木) 18時~20時

場所 軽金属協会会議室

会費 1名300円程度(当日御持参願ひます)

見学工場

第1班 石川島重工業(株)(船舶への軽金属利用、研究所の見学) (予定)

第2班 富士重工業(株)宇都宮工場(メンターの製作状況見学) (予定)

5) 研究発表講演会講演申込み受付

上記研究発表会の講演を申込み受付中でありまして、御講演御希望の方は講演梗概(400字詰原稿用紙2~3枚以内)並びに講演者名を来る9月30日迄(期日厳守)当会宛御申込み願ひます。

6) 軽金属研究会誌「軽金属」第17号原稿募集

会誌「軽金属」第17号(11月10日発行)原稿を次の通り募集中でありますので奮つて御応募下さいますよう御願ひ致します。

- ①内 容 軽金属(アルミニウム、マグネシウム、チタニウム等)の生産、加工、応用に関する各種調査研究の実験報告、その他各種資料
- ②氏 名 共同研究者の氏名も明記(和英文)
- ③所 属 勤務先、役職名、学位、称号等明記(和英文)
- ④題 目 和英文を明記
- ⑤梗 概 400字詰原稿用紙2枚程度の英文梗概を添付すること。
- ⑥原稿枚数 特に制限せず、用紙は400字詰原稿用紙を使用(御申込により当方指定用紙100枚100円頒布)
- ⑦抜刷希望の方は原稿発送の際部数御明示願ひます。抜刷実費は(P99参考参照)
- ⑧締切期日 昭和30年10月10日(月)迄に必着の事(同日以後に到着の分は次号に掲載されることになりましてから特に御注意下さい)