Th, W, Co および Misch-Metal を含む Al の casting 組織および再結晶

柳 沢 正 昭* 中 村 元 志* 松 尾 茂*

ON THE CASTING STRUCTURE AND RECRYSTALLIZATION OF Al CONTAINING Th, W, Co OR MISCH-METAL

MASAAKI YANAGISAWA* MOTOYUKI NAKAMURA**
SHIGERU MATSUO**

Recrystallization of cold rolled Al containing Th, W, Co or Misch-Metal individually has been studied on the beginning temperature of recrystallization and recrystallization texture. The beginning temperature of recrystallization has been determined by means of X-ray method and hardness measurement.

Furthermore, the grain structure of castings and the rolling texture of these alloys has been investigated. The results obtained are as follows:

- 1) Th, Co or Misch-Metal has little effect respecting to the grain refining of Al castings, although at the high concentration of Th and Misch-Metal, the inner part of ingot is consisted of equi-axial grains.
- 2) W has much effect respecting to the grain refining and when the content is above 0.2%, fine equi-axial grains are found. From the view point of crystal structure, it appears that WAl_5 does not become nucleus.
- 3) Cold rolled plates of these alloys have fibre structure of which axes are $[111]$ parallel to the direction of rolling.
- 4) Al-Th, Al-Co and Al-W can be rolled without rolling cracks, but as for Al-Misch Metal, above 5% rare earth content, rolling becomes somewhat difficult.
- 5) Excepting lower Th content alloy, beginning temperature of recrystallization of Al-Th are about 100°C and for Al-Co about 150°C , as for Al-W, the temperature of recrystallization elevates higher than pure Al.

The recrystallization begins 300°C for Al-Misch Metal, and the recrystallization texture has the fibre structure whose common axes are the same as the rolling texture.

- 6) Recrystallized macro-structure is fine in the order of Al-Misch Metal, Al-Co, Al-W and Al-Th.

(Received Dec. 21, 1955)

1. 緒 言

われわれは高純度の Al 鑄造組織およびその加工材¹⁾の再結晶におよぼす主として稀元素の影響についてしらべて来ているが、本報告においては Th, Co, W および Misch-Metal 添加の場合について述べる。はじめにこれら諸元素および Misch-Metal の Al に対する効果につき知られているところを要約すると次のようである。

1.1 Al-Th 系

この系の状態図は未だ発表されていないようであるが

この系の合金についての研究は 2, 3 あり、これによれば Al-Th 間には Al_3Th , Al_2Th , $AlTh$, $AlTh_2$ および今一つの化合物相があるらしいといわれている^{1) 2)}。

1.2 Al-Co, Al-W 系

両系の Al 合金についての研究もすくなく、これらの Al におよぼす影響についてもほとんど知られていないが Co 添加は Al のヤング率を向上せしめるらしい³⁾といわれその状態図は Fig. 1 にしめすように報告されている。すなわち約 1% Co に共晶点があり、32.7% Co に β 相があり、さらに Co 添加量が大きくなると γ 相があらわ

* 工業技術院名古屋工業技術試験所 理博 ** 同 所

* Government Industrial Res. Inst. Nagoya. ** Ditto

Fig. 1 Al-Co系状態図

れる。

W は Al の casting 組織を微細化する効果のあることは比較的早くから報告されているが⁴⁾⁵⁾、くわしい記述はない。Al-W 系には WAl_5 なる金属間化合物があり六方格子の相である。

1. 3 Al-Misch Metal 系

Al に Misch-Metal 添加を行って Y 合金にまざる、高温において析出の破断に至るまでの時間の長い合金が得られており、Misch-Metal 中の主要成分である La の Al におよぼす効果およびこれに関連して Ca および Ba の効果についてはすでに前報に報告したとおりである。

2. 実験およびその結果

2. 1 試料の作製

2.1.1 Al-Th, No. 1 の黒鉛ルツボに 99.99% Al を溶解し 900°C に保つてから粉末状金属 Th (99.7%) を添加し、攪拌し 30min 900°C に保つた後 750°C にて金型に casting して 30φ × 80mm の金型に casting した。このときの歩留りは約 50% であり、このものを母合金として Al-Th 合金を溶製して 750°C casting にて 30φ × 80mm の casting 塊を得た。

得られた試料の分析値は Table 1 に示すとおりである。

Table. 1

試料番号	T 1	T 2	T 3	T 4	T 5	T 6
Th (%)	2.27	1.16	0.90	0.64	0.30	0.14

2.1.2 Al-W この場合も 900°C に保持した 99.99% Al に金属 W 粉末 (99%) を Al 箔につつて添加し 1 hr 保

持して後約 2% W の母合金をつくり、このものを高純度 Al に配合して表 2 に示す通りの分析値の試料をつくつた。

Table. 2

試料番号	W 1	W 2	W 3	W 4	W 5	W 6	W 7
W (%)	0.65	0.49	0.21	0.15	0.13	0.11	0.05

2.1.3 Al-Co この場合も Al-W と同じように 900°C に保つた高純度 Al に塊状 Co (98% 以上) を添加して母合金をつくり、これと高純度 Al とより 750°C にて casting した 30φ × 80mm の casting 塊を得た。その Co 含有量の分析値はつぎのようである。

Table. 3

試料番号	C 1	C 2	C 3	C 4
Co (%)	1.48	1.33	1.27	0.97

2.1.4 Al-Misch Metal この場合は母合金をつくることなく直接 Misch-Metal を添加して試料をつくつた。これはさきに Al-La 系合金溶製のとき La の歩留りが極めて良好であつたのでこの方法を採用したもので、850°C の 99.99% Al に Misch-Metal を添加し 10 分間温度に保持した後 750°C にて casting した。

このようにして表 4 のような試料をつくつた。850°C⁶⁾ 溶解温度をえらんだのは主成分たる Ce, La の融点以上であるからである。

Table. 4

試料番号	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5
RE %	4.47	4.01	2.71	2.56	1.07

ここに RE と記したのは分析値は総稀土類金属として得られたものであるからである。

2. 2 casting 組織

以上のようにしてえられた 30φ × 80mm の casting 塊の底部より 25mm のところを切断しマクロ腐食してその casting 組織をしらべたがその結果を示すと Photo. 1 のとおりである。

2.2.1 Al-Th 系 Th は Al の casting 組織を微細化させる効果のないことは写真に見られるとおりで 0.3% Th より casting 塊内部に稍々 equi-axial な結晶粒がわずかにでており 1.16% 以上にてこの equi-axial な結晶粒はさらに微細にはなるけれども、2.27% Th になつても casting 塊の周辺に柱状晶が残存する。

2.2.2 Al-W 系 W は casting 結晶微細化の効果はいちじろしく 0.15% 以上にて微細な equi-axial grain をしめし 0.2% W 以上にては周辺に柱状晶があらわれない。

0.13% W では柱状晶は短く、中心部に大きい結晶粒が

見えているが完全な柱状晶は0.11%W以下の場合である。

2.2.3 Al-Co系 Co は鑄造組織を微細化する効果はなく1.48%Coを含むものでも柱状晶の発達いちじるしく、equiaxial grain は見あたらない。

2.2.4 Al-Misch Metal系 この場合は約2.6%よりは中心部に比較的粗い結晶粒があり、4%より少々細かいequiaxial grain があらわれるが、先に報告したB, Ti⁸⁾またはWにはおよばない。

以上の結果から供試したものでWが最も微細化効果大きい。従来鑄造微細化については包晶反応による微細化、凝固時の濃度勾配による微細化、および他種の核となりうべき結晶に対する凝固金属のいわゆるepitaxy growthによる微細化などが考えられている。

Al-W系は状態図もえられていないので、何れに相当するか分らないがAl-W間にはAl₅Wなる金属間化合物の存在が最近報告されている⁹⁾。このものは $a=4,902\text{\AA}$, $c=8,859\text{\AA}$ の六方格子の相で、したがってepitaxy growthの条件は満足されない、少なくともAl₅Wが核となるということはいえないようである。

2.3 圧延による加工硬化

上にのべた30φ×80mmのインゴットから厚さ

Photo. 1

Fig. 2 Al-Th 合金の加工硬化

Fig. 3 Al-Co 合金の加工硬化

5 mmの板を切りとり20%の冷間予備圧延後450°Cにおいて2.5hrs 加熱焼ナマシする。

このものを二段手動ロールにて一方向にのみ圧延加工し、各加工度における硬度をマイクロピツカーヌ硬度計(100gr荷重)にて測定した結果はFig. 2, 3, 4, 5に示すよう、いずれも加工度とともに硬度は上昇するがAl-Co Al-W および Al-Th においては10%以上の加工において硬度の上昇はいちじるしくないようである。

圧延の状況については、Al-Th は最高硬度も純 Al のそれに殆んど等しく冷間加工は容易で圧延割れも生じない。Al-W, Al-Co では硬度は上昇するが加工は容易である。

Al-Misch 系では5% RE以下では冷間加工は可能であるが5%以上になると冷間圧延は多少困難で圧延板縁部に圧延割れを生ずる。

これらの圧延板の圧延組織はX線写真上において(111), (200)デバイ輪上に集積点を示し、解析の結果いずれも圧延方向に平行に共通軸として(111)をもつ微結晶の集合体であることがわかった。

2. 4 再 結 晶

以上にのべた圧延板試料の再結晶についてしらべるために100°, 150°, 200°……500°Cの50°C おきの温度に所定時間焼ナマシしその硬度を測定した。

Fig. 4 Al-W 合金の加工硬化

Fig. 5 Al-Misch 合金の加工硬化

Fig. 6 Al-Th 合金の軟化曲線

また、このものをX線透過法により撮影し(111), (200)に対応するデバイ輪の粗大化又はラウエ斑点の出現などにより再結晶による結晶成長を知る手がかりとした。

2.4.1 Al-Th系 Fig. 6 は Al-Th系のものの1 hr 焼ナマシのときの硬度変化を図示したもので100°Cにてすでに相当に硬度は低下し200°Cにてはほぼ一定値におちつき、硬度低下の度合は含有量の多いもの程大きいようである。

この傾向はX線写真によつてわかる、すなわちPhoto. 2, 3 および 4 は Th 2.27%のもので100°Cにてすでに再

Photo. 2 2.27%Th 100°C 1hr

Photo. 3 2.27%Th 150°C 1hr

Photo. 4 2.27%Th 200°C 1hr

Photo. 5 0.49%W 250°C 1hr

Photo. 6 0.21%W 300°C 1hr

Photo. 7 1.47%Co 150°C 1hr

結晶によるラウエ斑点があらわれており、200°Cにてもとの繊維組織は消失している。また150°C焼ナマシのものを比較すると、Thの含有量の多いもの程再結晶が進行していることがわかる。

Th0.64%含有のもの、よりTh含有量の少ないものでは再結晶はX線的にいつて検出されていない。

Photo. 4は2.27%Thのもので先にのべたようにもとの繊維組織は消失しているが、0.14%Thのものでは同じ200°C1hr焼ナマシの場合には僅かに繊維組織の残存が見られる。

2.4.2 Al-W系、この系のものの1hr焼ナマシのとき

Fig. 7 Al-W 合金の軟化曲線

の硬度変化の様相は Fig. 7 にしめすとおりで硬度の急激な低下をはじめる温度は0.15%, 0.21%, 0.35%Wのものでは250°C, 0.49%Wのものでは200°Cである。

X線写真でいえば例えば 0.21, 0.49% W のものでは Photo. 5, 6に見られるように250°Cで殆んど再結晶を開始していないで300°Cで再結晶によるラウエ斑点が出ている。純Alの場合200°C1hr焼ナマシにて集積点は殆んど消失しかかっていることからWはAlの再結晶温度を上昇させる効果をもつことがわかる。

2.4.3 Al-Co系、この系のものの1hr焼ナマシのときの硬度変化の様相は Fig. 8 にしめすとおりで100°C 附

Fig. 8 Al-Co 合金の軟化曲線

近より硬度は急に低下して200°C, 1 hr にてほぼ一定の値に達する。

X線写真では100°Cでは未だバディ輪は spotty にならぬが150°C より次第に spotty になりはじめることは Photo. 7 にしめすとおりで、この場合新たなラウエ斑点があらわれないで集積点が、そのまま粗大化してゆく点先にのべた Al-Ca, Al-Ba および Al-La の場合と良くにており再結晶成長粒が微細である。

2.4.4 Al-Misch Metal系 この系の1 hr 焼ナマシのときの硬度変化の様相は Fig. 9 にしめすとおりで硬度低下の傾きは他のものに比較してゆるやかで Al-La, Al-Ca, Al-Ba の場合と似ている。最終硬度に到達するのは400°C前後である。

X線写真よりいえば、いずれも300°Cよりデバイ輪はspotty になることは Photo. 8 に見られるとおりでありR. E. の含有量の多いもの程高温に焼ナマシ後も異方性を残存し、結晶成長速度も小さく、従つて結晶粒は微細である。Photo. 9 はR. E.として、4.47%を含むものを550°Cに焼ナマシしたもので、4.47%のものでは再結晶組織はもとの加工組織と同じ方位をもっている。

このような現象は Al-Ca Al-Ba および Al-La 系の添加元素含有量の多いものにも認められたことは既に述べたとおりである。

2.4.5 再結晶マクロ組織 Photo. 10は圧延板を550°Cにおいて2 hrs 焼ナマシしたもののマクロ組織で高温焼ナマシ後の結晶成長を定性的に示すものである。

すなわち、Al-Misch系では焼ナマシ後も繊維縞模様をしめしておりX線的查察の結果と一致する。また Al-Co 系のものが微細で Al-W 系がこれにつき Al-Th 系のものではすべて比較的結晶粒が大きいことが

Fig. 9 Al-Misch 合金の軟化曲線

Photo. 8 4.47% R. E. 150°C 1 hr

Photo. 9 4.47% R. E. 550°C 1 hr

Al-Co	0.97	1.27	1.33	1.48 (%)	pure Al
Al-W	0.15	0.21	0.49	0.65	
Al-Misch	1.07	2.56	2.71	4.01	4.47 (%)
Al-Th	0.14	0.30	0.64	0.90	1.16
					2.27 (%)

Photo. 10

わかる。

3. 結 言

Al の鑄造組織および再結晶につき Th, Co, W, および Misch-Matal の影響をしらべ、前者についてはマクロ組織より、後者については焼ナマシによる硬度変化、X線の査察および再結晶マクロ組織よりしらべ、以下の結果を得た。すなわち、

1) Th, Co および Misch Metal の Al に対する添加は鑄造微細化には効果少く、Th では1.16%以上で鑄塊中心部に equi-axial grain があらわれるが比較的粗く、Misch-Metal 添加では R. E. として4%をこすと equi-axial grain があらわれるがやはり比較的粗く、Co では実験範囲の約1.5%になつても柱状晶の成長がいちじるしい。

2) W は Al の鑄造微細化に効果があり0.2%以上に微細な equi-axial grain が出る。この原因については判然としないが、すくなくとも結晶構造より見て WAl_3 は epitaxy growth をなす条件を満足しないようである。

3) Th, Co, W および Misch-Metal を添加せる Al の圧延加工組織はX線による解析の結果圧延方向に共通軸として (111) を有するものである。

4) 圧延加工は Al-Th においては純Alと略同程度に容易で Al-Co, Al-W においても圧延割れを生ずることなく加工することができるが Al-Misch Metal 系では5% R. E. 以上を含むものでは冷間加工は縁部に圧延割れを生ずることなくしては少々困難である。

5) 焼ナマシによる再結晶について硬度およびX線査察の結果 Al-Th にては Th の多いもの程再結晶開始の

温度は下り2.27% Th 含有量のものでは100°C にすでに再結晶ラウエ斑点があらわれる。Al-W では純Alより再結晶温度は上昇し、Al-Co では150°C にて再結晶を開始する。

Al-Misch Metal 系では再結晶は300°C より認められ、その特徴は高含有量のときでは Al-Ca, Al-Ba および Al-La の場合と同じように高温焼ナマシによつても方位組織は失われない。

6) 再結晶マクロ組織よりいえば Al-Misch Metal, Al-Co が微細で Al-W がこれにつき Al-Th では再結晶粒は粗大である。

参 考 文 献

- 1) Braun P. B. & J. H. N. van Vucht: Acta Cryst. **8** 117 (1955)
- 2) Andersen A. F. & Goedkoop J. A.: Acta Cryst. **8** 118 (1955)
- 3) Dudzinski N. D. & Murray J. R.: J. Inst. Metals **74** 291 (1948)
- 4) Mondolfo L. A. & Crosseley F. A.: J. Metals **3** 1143 (1951)
- 5) Depierre V. & Bernstein H.: Iron Age, **20** 162 (1949)
- 6) Loring B. M., Bear W. H. & Acherlind C. G.: Metal Progress **61** 162 (1952)
- 7) 柳沢正昭、松尾茂: 軽金属 **16** 69 (1955)
- 8) 柳沢正昭、中村元志、松尾茂: 軽金属 **17** 11 (1955)
- 9) Adam J. & Rich J. B.: Acta Cryst **8** 349 (1955)

軽 金 属 研 究 会 入 会 手 続

軽金属研究会は軽金属（アルミニウム、マグネシウム、チタニウム等）事業に閑歴又は関係ある個人は誰でも入会出来ます。会員は「軽金属」に投稿し無償頒布を受け会合にも出席出来ます。

御希望の方は、(1) 氏名、(2) 生年月日、(3) 自宅、(4) 勤務先の住所名称地位、(5) 主な学歴（最終卒業月日）学位称号、(6) 主な職歴を記入した入会申込書（様式適宜）に会費 600円を添えて御送付下さい。会費は小為替又は振替口座（東京11874番）軽金属協会を御利用下さい。