固溶体範囲における Al の再結晶

柳沢 正昭* 松尾 茂** 中村 元志**

RECRYSTALLIZATION OF SOLID SOLUTIONAL RANGE Al

MASAAKI YANAGISAWA* SHIGERU MATSUO*
MOTOYUKI NAKAMURA*

Cold rolled Al-rich solid solutions containing Li, Mg or Zn have been studied on the work-hardening, recrystallization and anneal-hardening by means of X-ray Laue method and hardness measurement.

The measurements have been carried out on the specimens annealed at 100~500°C for these Al alloy plates which have been rolled about 92~95%.

The results obtained are as follows:

- 1) The rolling Al-Li alloy of comparatively high content of Li is somewhat difficult, but those of low content, of Li, and of Al-Mg and Al-Zn alloys are easy.
- 2) Beginning temperatures of recrystallization of Al-Li and Al-Zn are about 250°C and 200°C respectively.
- 3) The Al-Mg alloys containing 1.17% and 1.29% Mg begin to recrystallize at about 250°C and at 200°C respectively. It seems that there is a maximum recrystallization temperature in Al-Mg containing 1~2% Mg.
- 4) Anneal-hardening has been found in Al-Mg and Al-Zn when annealed at 100°C.

(Received Feb. 9, 1956)

1. 緒 言

一般に固溶体範囲における金属の再結晶温度は添加元素含有量とともに上昇し、特に添加元素が高融点である場合この効果はいちじるしいといわれている¹⁾。

Al を基とする固溶体合金の再結晶については Al-Mg 系に関する実験を Perryman が行つていて、それによると 5% Mg 迄の範囲の Al 合金について再結晶の活性化エネルギー、再結晶がともに Mg の添加とともに増大して 1.5% Mg の附近にて最大を示し、以後 Mg 添加

量の増大とともに次第に低下し 5% Mg をこすと再び再結晶温度は上昇すると述べている²⁾、5% 以上、もしくはそれ以下でも析出を考慮しなくてはならないが、とに角 1.5% Mg の固溶体範囲で再結晶温度の最大があるわけである。

今回の実験においては Al に対する添加元素として Li Mg および Zn をえらんで、その固溶体範囲ともおもわれる濃度範囲のものについて実験をすすめた。

参考のために、これらの系の状態図について述べると

1) Al-Li 系 本来の状態図は Fig 1 に示すとおりで

Fig. 1 Al-Li 系状態図

Fig. 2 Al-Mg 系状態図

Fig. 3 Al-Zn 系状態図

Li の Al に対する固溶度は 200°C において約 1%、共晶温度 600°C において約 5.2% であり、さらに固溶体範囲をはずれた 21% Li のところに Al-Li に相当する金属間化合物があるといわれている。

* 名古屋工業技術試験所 理博

** " 工

* Government Industrial Research Institute, Nagoya

Al-Li は体心立方格子に属し、その格子常数は 6.36KX である。

2) Al-Mg 系 本系の状態図は Fig 2 に示すとおりで Mg の Al に対する固溶度は 200°C において約 3.2%、共晶温度 451°C において 14.9% である。固溶限をこすと約 35% 附近に β 相があり六方格子に属し $a=11.38\text{KX}$ $c=17.87\text{KX}$ でさらにこれ以上 Mg が含有されると γ , δ の相がある。

3) Al-Zn 系 本系の状態図についてはいろいろの記載があるが Fig 3 は Metals Handbook からとつたものであり、この他、金属便覧その他のものも参考としたこの 2 つを比較すると Zn の Al に対する固溶度は 100°C においては、前者において約 5%、後者では約 20% となつていて相当の差がある。しかしながら両者とも中間相の存在をみとめていない点一致している。

2. 実験およびその結果

2.1 試料の作製

Al-Li 系合金試料をつくるには、Li は比重小さく且つ酸化し易いので、まず母合金をつくつた。すなわち 99.99%Al を No.1 ルツボにて溶解し 750°C まで加熱した後、あらかじめ直径 25mm 程度にした棒状の金属 Li を投入して攪拌した。このときの Li 歩留りは約 3% 強で、得られた母合金の Li 含有量は 11.5% であつた。Al-Li 合金試料はこの母合金と 99.99%Al との配合によつた。

Al-Mg, Al-Zn 系合金試料は母合金をつくることなく、No.1 ルツボ中に 750°C 保持した 99.99%Al 中におのおの Mg, または Zn を添加してつくつたもので、その分析値は Table. 1 にしめすとおりで铸塊の大きさは $80\phi \times 150\text{mm}$ である。

Table. 1

試料番号	L 1	L 2	L 3	L 4		
Li (%)	0.98	0.30	0.23	0.12		
試料番号	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	
Mg (%)	2.07	1.29	1.17	0.78	0.65	
試料番号	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 5	Z 6
Zn (%)	5.38	2.22	1.77	0.91	0.47	0.27

2.2 冷間圧延加工および圧延組織

铸造材から厚さ約 5 mm の板材を切り出して、冷間にて約 20% の予備圧延を行つて後、 500°C において 2 hr 焼鈍したものを圧延用原料とした、このものを手動 2 段ロールで一方向にのみ冷間圧延して、各段階における硬度をマイクロヴィツカース硬度計にて測定した。最終加

Fig. 4 加工による硬度変化

工度は 92~95% で、測定結果は Fig 4 にしめすとおりである。

いずれの試料においても含有元素量の少ないものでは冷間圧延に対する加工性は良好で、Al-Li および Al-Zn 系の低含有量のものでは、その最終加工度における硬度も 40 前後で純 Al と殆んど大差なく、Al-Mg 系でいくらか硬度は高いが加工性は良好である。

しかし、Li はその含有量が增大すると冷間圧延は困難となる。

以上の圧延材について、圧延による方位組織の有無をしらべるために銅対陰極にて 45KV 、 60mA の条件で X 線透過法によつて撮影したところ、明瞭に方位組織をとつており、既に述べた方法³⁾によつてその方位を求めた結果、いずれの試料も $[111]$ 軸を圧延方向に平行にする微結晶の集合組織であることがわかつた。

2.3 焼鈍による硬度変化および X 線の査察

上記圧延試料の加工度 92% のものを 200°C より 500°C の温度区間において 50°C おきに 1 hr 焼鈍し、その硬度を測定した。またその各試料の X 線写真により再結晶開始の測度を推定した。

2.3.1 Al-Li 系 この系のものの焼鈍温度と硬度との関係は Fig 5 にしめすとおりで 150°C ではあまり硬度の変化はないが 250°C で急激に低下し 300°C 乃至 350°C ではほぼ一定の値をしめす。

これらの試料の X 線写真は 200°C ではいずれの試料も圧延のままのものと同じで再結晶によるラウエ斑点も現われていず、またデバイ輪も spotty になつていない。 250°C 焼鈍のものでは Li 含有量の多いものでは稍再結晶の多いものでは稍再結晶の開始が見られるが、Li 含有量の最も少い 0.12% Li のものでは認め難い。 300°C 焼鈍ではいずれの試料も再結晶ラウエ斑点があらわれ、こ

Fig. 5 Al-Li 系合金の軟化曲線

Fig. 6 Al-Mg 系合金の軟化曲線

Photo. 1 Al-Mg 真焼ナマシ材のX線写真

れらが集積していることから再結晶後もある程度方位組織をもっていることが推定される。純Alの場合250°C焼鈍によってラウエ斑点があらわれる。

2.3.2 Al-Mg系 Fig.6は Al-Mg 系の試料の焼鈍温度と硬度との関係をしめすもので0.65, 0.78および 2.07

%Mg もものでは200°Cで硬度は急激に低下するが1.17%および1.29%Mg のものでは硬度の急激な低下は250°Cである。

上記のもののX線写真は Photo. 1 にしめすとおりで200°C焼鈍ではいずれの試料についても再結晶をしめす

ラウエ斑点またはデバイ輪の spotty 化は見られぬが、250°C 焼鈍の場合には、0.65, 0.78 および 2.07% Mg のものでは明らかに再結晶の開始が認められる。ところが 1.17 および 1.29% Mg のものでは未だ再結晶の開始はみとめられない。300°C 焼鈍ではいずれの試料にも再結晶

Fig. 7 Al-Zn 系合金の軟化曲線

ラウエ斑点があらわれて、再結晶が相当に進行していることがわかる。

2.3.3 Al-Zn 系 Fig. 7 はこの系の試料の焼鈍温度と硬度との関係をしめすもので、いずれも200°C 焼鈍で硬度はかなり低下し、300°C 度焼鈍にてほぼ一定の値におちつく、図にしめていないが5.38% Zn も初硬度は著しく高いが200°C 焼鈍で急激に低下することは上記のものと同様である。

これらのX線写真はPhoto. 2 にしめすとおりで200°C では5.38%のものではデバイ輪は spotty になるが他のものでは圧延のままのものと比べて変化はない。

250°C ではラウエ斑点のほかデバイ輪も spotty となり再結晶がかなり進んでいることがわかる。

2.4 再結晶マクロ組織

上記圧延材を550°Cにおいて 2 hr 焼鈍したものマクロ組織は Photo. 3 にしめすとおりで結晶成長の程度を定性的に判断するためのものである。

すなわち、Al-Li 系では0.1%Li までは純Alとほぼ同程度で再結晶粒は相当に大きい、0.2%以上では再結晶粒は微細である。Al-Mg, Al-Zn 系においては再結晶粒は添加元素量によつて殆んど変化なく、わずかに細か

Photo. 2 Al-Zn 焼ナマシ材の線写真

Photo. 3 焼ナマシ材のマクロ組織 (550°C 2 hrs)

L 3	300°C	500°C
M 1	500°C	300°C
Z 2	500°C	300°C

Photo. 4 焼ナマン材のミクロ組織

くなる傾向があるだけである。

Photo. 4 は Al-Li, Al-Mg および Al-Zn 系の300°C および500°C焼鈍のもののミクロ組織の一例をしめすもので Li 添加のものでは Li 含有量が少くても再結晶成長の抑制されることがうかがわれる。

2. 5 再結晶温度以下における焼鈍による硬度変化、

固溶体合金を冷間加工後、再結晶温度以下で焼鈍すると硬化する事実は α 黄銅のみならず、種々のものについて知られて来ている。筆者らは Ni 基、Cu基、Ag基、Mg基などの合金についてこの現象の有無をしらべたが⁴⁾、本実験に用いた Al-Li, Al-Mg, Al-Zn についてもしらべた。

上記の実験により以上の合金の再結晶は100°Cでは再結晶しないと思われるので100°Cにおいて焼鈍をおこない、時間とともに硬度変化を測定した。

2.5.1 Al-Li系 Fig. 8 は0.30%Liを含むものを90%圧延加工後100°Cにて焼鈍した場合の硬度変化で二段硬化の現象は見られなかった。Al-Li 系の場合、固溶体範囲をはずれた所にあらわれる β 相は体心立方格子で六方格子ではない。

2.5.2 Al-Mg系 Fig. 9 は1.29%を含むものを90%圧

Fig. 8 Al-Li の焼鈍による硬度変化

Fig. 9 Al-1.29%Mg 100°C 焼鈍による硬度変化

Fig. 10 Al-1.77%Zn 100°C 焼鈍による硬度変化
延加工後、同じく100°Cにて焼鈍したときの硬度変化で硬度は10~30min で最低となり、再び時間とともに硬化し40min~2hr で最高硬度になり、再び低下して、次いで二段目の硬化にうつる。

この系においては、まえがきに書いたように固溶体範囲をこえると六方格子の β 相がある。

2.5.3 Al-Zn系 Fig. 10は1.77%Znを含むAlを90%圧延加工後、100°C焼鈍したものの硬度変化で、最初硬

度は次第に低下して30～40min で最低となり、再び上昇して1～3hr で最高となり、その後再び低下して9～10hr で最低硬度となり二段目の硬化にうつる。

3. む す び

Al-Li, Al-Mg および Al-Zn系固溶体範囲のものの圧延加工による硬度変化、再結晶および焼鈍硬化についてしらべ以下のことがわかった。

- 1) Li の含有量の高いものでは冷間圧延は困難であるが、Li の低含有量のものおよび Mg, Zn を含むものは冷間圧延加工は容易である。
- 2) Al-Li および Al-Mg 系では再結晶温度は純Alよりも高温側にずれるが、Al-Zn 系では殆んど変化ない。
- 3) Al-Mg 系では 1～2 %Mg の間に最結晶温度が

(会告 3)

- 最高になるところがあるものと思われる。
- 4) Li は再結晶微細化の効果があり0.2%以上のものでこの効果はいちじるしい。
  - 5) Al-Mg, Al-Zn 系については100°C焼鈍の場合焼鈍硬化の現象がみられた。

参 考 文 献

- 1) 川崎正之 “再結晶（第一部）”日本金属学会編
- 2) Perryman E. C.: J. Metals, **7** 367 (1955)
- 3) 柳沢正昭・松尾茂: 名古屋工業技術試験所報告 **4** 303, 349 (昭和30)
- 4) 柳沢正昭・鈴木鎮夫・松尾茂: 同上 **5** 13 (昭和31)

軽金属研究会誌軽金属第19号原稿募集

軽金属研究会誌「軽金属」第19号の登載原稿を募集しますから下記要領により関係各位から奮つて原稿を御提出下さいますよう御案内申しあげます。

軽 金 属 第 19 号 原 稿 募 集 要 領

- (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、応用に関する各種研究調査論文、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(和英両文)
- (3) 所属 勤務先、役職名、学位、称号等明記（和英両文）
- (4) 題目 和英文を記載
- (5) 図、写真、表 英文を原則とし、図はトレースされた完全なものを添付
- (6) 梗概 400字詰原稿用紙2枚程度の英文梗概とそれに相当する和文梗概
- (7) 原稿用紙、枚数 400字詰(25×16) 原稿用紙を使用、枚数に制限を設けない。御申込により当方指定用紙100枚綴り実費（100円）を頒布致します。
- (8) 原稿締切 昭和31年 **4月30日**までに当会必着のこと。特に締切日は厳守し、同日以後に到着の分は次号に掲載致します。
- (9) 抜刷斡旋 原稿発送の際部数御明示下さい。実費は下表を後参照下さい。

(単位 円)

ページ	部数	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
1 ～ 2		460	520	590	630	700	730	840	910	980	1,050
3 ～ 4		650	680	780	850	940	1,030	1,120	1,210	1,300	1,390
5 ～ 6		1,040	1,150	1,250	1,360	1,500	1,740	1,960	2,200	2,340	2,480
7 ～ 8		1,200	1,260	1,500	1,600	1,760	1,920	2,080	2,240	2,400	2,560
9 ～ 10		1,620	1,750	1,950	2,120	2,400	2,600	2,800	3,000	3,200	3,400
11 ～ 12		1,900	2,000	2,210	2,400	2,640	2,880	3,120	3,360	3,600	3,840
13 ～ 14		2,220	2,450	2,700	2,940	3,100	3,400	3,700	4,000	4,300	4,600
15 ～ 16		2,360	2,910	2,925	3,120	3,440	3,760	4,080	4,400	4,720	5,040
17 ～ 18		2,795	3,055	3,315	3,614	4,100	4,480	4,860	5,240	5,620	6,000
19 ～ 20		2,950	3,250	3,445	3,835	4,400	4,800	5,200	5,600	6,000	6,400

注：用紙は中質紙(50斤)を使用。ページ数、部数がさらに増加する場合は別途御相談に応じます。