高純度アルミニウムの再結晶圖型に関する研究(第2報) 不純物の影響

中村 雄造* 西坂 基*

Yuzo Nakamura and Motoi Nishizaka: Study on the Recrystallization Diagram of High Purity Aluminium (2nd Report). Effect of Impurity. In our previous study on the recrystallization diagram of high purity aluminium, it was found that a coarsening takes place only in aluminium of 99.9 % grade and that its range seems to be limited within the purities from 99.911 to 99.985 %. In the present study, the authors looked into the effects of various impurities (Cu, Fe, Si, Mn, Mg, Zn, and Ag) on the coarsening of 99.99 % Al which is hard to coarsen in the case of initial annealing at 350°. Then it was found that a remarkable coarsening takes place between 15 and 45 % of reduction in some additional range of Cu, Si

* 東洋アルミニウム株式會社

** 1952 年 11 月本會福岡大會に發表.

and Mg respectively, and Fe and Mn induce the coarsening in the lower reduction than 5 % as expected, but Zn and Ag do not induce it at all. It was also found that a coarsening would take place in high purity aluminium whose composition is just in the range to be coarsened by Cu and Si, but no coarsening occurs outside of its range.

Regarding the reason of coarsening, the oriented growth theory is most widely accepted at present, but its study has been in most cases carried out on aluminium higher than 99.99 % in purity. On the other hand, in the case of 99.9 % Al containing a slight amount of impurities such as Cu, Si and Fe, the authors presume that the stress of solid solution or the difference of atomic radius of the elements must be taken into consideration. In other word, the more different the atomic radius between aluminium and the impurities such as Cu or Si is, the more easily the coarsening takes place, but it does not occur when Zn or Ag is added because the difference is much smaller. Therefore, the authors conclude that the coarsening phenomenon of aluminium of 99.9 % grade is apparently related to the stress of solid solution.

(Received January 16, 1953)

I. 緒 言

前報においてアルミ板を冷間圧延すると次のような現象があることを報告した。すなわち 99.998 %, 99.99 %, 99.9 % および 99.5 % 純度のものを工場の通常の熱処理温度 350° にて素材を軟化し、各種の圧延率にて冷間加工してこれを加熱後再結晶図型を求めたところ、99.9 % 純度のものゝみに顕著な粗大化が起り、さらに詳細調べると 99.911~99.985 % 純度のものによく粗大化が起り、しかして 99.998 %, 99.99 % のものには粗大化は起らない。そこで今回は不純物の影響について検討を加えた。

II. 試料および試験方法

粗大化を起さないところの 99.99 % Al に Cu, Fe, Si, Mn, Mg, Zn および Ag を中間合金として配合し、黒鉛

Table 1 Result of Chemical Analysis of Added Element.

Cu	0.008%	Mn	0.009%
	0.031		0.020
	0.050		0.080
	0.087		0.140
	0.103	Mg	0.009
	0.439		0.057
Fe	0.993		0.070
	1.830		0.398
	2.980		0.463
			0.668
Fe	0.040	Zn	2.278
	0.054		0.055
	0.094		0.124
	0.113		0.463
Si	0.007		0.947
	0.009		2.412
	0.022	Ag	0.110
	0.052		0.460
	0.084		1.030
	0.123		
	0.144		

ルツボにて溶解し 1kg slab に金型鑄造した。その溶解温度は 750~800° 鑄込温度は 740~750° 型温は約 300° 添加不純物の分析値は Table 1 に示す通りである。これから次の如く試料を調製した。1 kg slab (30 mm 厚) → 面削 (両面各 1 mm) → 冷間圧延 (1 mm) → 350° × 3 hrs 空気爐加熱空冷……これを素材とす。次に素材 → 2~80 % 冷間圧延 → 硝石槽加熱 (550° ×

90 mins) (1 部は 600°) これをマクロエッチして再結晶粒度を調べた。

III. 試験結果

(1) Cu の影響: Photo. 1 に示す如く (以下写真は代表

Photo. 1 Macrostructure of Aluminium Sheets added Cu. Heated for 90 mins at 550° in Salt Bath (Initial sheets annealed for 3 hrs at 350°).

れない。

(4) Mn の影響: Photo. 4 に示す如く (以下写真は一種類のみを掲ぐ) 0.009~0.14 % の間のものが Fe 添加の場合のように極く低圧延率のものに大粒が現われている。Mn は Fe と同じような現象を呈するものと推測されるが、この大粒は一次再結晶のようにも見えるので成長過程を時間的に trace してみたが判然としない。しかし低圧延率で大粒になり易い傾向はもっているわけである。こゝでは一應粗大化と見なしておく。

(5) Mg の影響: (Photo. 4 参照) Mg 0.436 % 添加

的のものゝみを掲ぐ) Cu の添加により粗大化現象は發現するようになり、Cu 0.008~0.100 % のもので大體 15~25 % 圧延のものに起り易い。0.439 % のものは起らずそれ以上 2.97 % のものでも起らない。

(2) Fe の影響:

Photo. 2 に示す如く 0.040~0.113 % のものは極く低圧延率 (2 % または 5 % まで) の場合よく粗大化しそれ以上の圧延率のものでは起らない。

(3) Si の影響:

Photo. 3 に示す如く 0.007~0.022 % のものに粗大化する傾向が見られるが、その圧延率は 15~30 % 程度のものである。しかし 0.052~0.144 % のものではこの傾向は見ら

Photo. 2 Macrostructure of Aluminium Sheets Added Fe. Heated for 90 mins at 550° in Salt Bath (Initial sheets Annealed for 3 hrs at 350°).

Photo. 3 Macrostructure of Aluminium Sheets Added Si. Heated for 90 mins at 550° in Salt Bath (Initial sheets Annealed for 3 hrs at 350°).

Photo. 4 Macrostructure of Aluminium Sheets Added Various Elements. Heated for 90 mins at 550° in Salt Bath (Initial sheets Annealed for 3 hrs at 350°).

Fig. 1 Influence of Cu on the Grain Size of Aluminium (99.99 % Al) Heated for 90 mins at 550.

のものに 5~20 % の圧延率で粗大化が見られるが他の添加量のはたゞ粗大化の傾向らしきものしか見られず、そこでさらに 600°×90 min 加熱したところ 0.070~0.668 % の間のものが 15~30 % 圧延率で粗大化を示した。

(6) Zn の影響: (Photo. 4 参照) Zn 0.055~2.410% 範囲について粗大化は起らない。さらに 600°×90 mins 加熱してみたが粗大化は起らない。

(7) Ag の影響: (Photo. 4 参照) Ag 0.11~1.03 % の間で粗大化は起らない。これも 600°×90 mins 加熱してみたが粗大化は起らない。

(8) 以上各成分の添加量-圧延率-結晶粒の大きさ(一次再結晶は粒子の平均直径, 粗大化粒子はその都度大きさにムラがあるので、假りに infinity のような線にて示す)の関係を示すと Fig. 1~7 の如くである。これを見ると大體の傾向として一次再結晶のものについては Si, Cu 添加のものは概して結晶粒は

大で Fe 添加のものは相當細かになっている。

IV. 考 察

(1) 緒言に述べたように前回の試験で中位の圧延率 (15~45 %) にて冷間加工をした場合, その Al の純度により

粗大化を起すものと起さないものと相違があることが明らかになったが、これに對し今回得られた Cu, Fe, Si の粗大

の壓延率では粗大化には無關係乃至はこれを防止するように働く。そこで前回供試した各純度のアルミの組成と粗大

Fig. 2 Influence of Fe on the Grain Size of Aluminium (99.99%Al) Heated for 90 mins at 550°.

Fig. 3 Influence of Si on the Grain Size of Aluminium (99.99%Al) Heated for 90 mins at 550°.

Fig. 4 Influence of Mn on the Grain Size of Aluminium (99.99%Al) Heated for 90 mins at 550°.

化におよぼす影響の實驗結果からこれを検討してみると次の如くなる。

すなわち本實驗においては Cu 0.008~0.100 %, Si 0.007~0.022 % の範圍のものがよく粗大化している。たゞし Fe は極く低壓延率のときのみ粗大化するが、それ以上

の壓延率では粗大化には無關係乃至はこれを防止するように働く。そこで前回供試した各純度のアルミの組成と粗大化の關係を表にすると Table 2 の如くなる。すなわち Cu, Si の量が粗大化を起す range にはいつているような組成のものは粗大化を起し易くなっている。換言すれば中位の壓延率 (15~45 %) の冷間加工した場合は、Cu と Si のある添加量範圍で粗大化を勵起するような傾向を持っていることが推測される。

(2) 次に各不純物を 99.99 % Al に添加し→冷間壓延→加熱して一次再結晶が出来たとき、さらに粗大化を勵起する driving force として orientation の問題もあるが、直接あるいは間接に固溶歪にも左右されるのではなからうか、もし固溶歪に起因するとすれば Al との原子直徑の差が相當大きい factor として効てくることが推測される。そこで各不純物の原子直徑を Al のそれと比較する Table 3⁽²⁾ の如くである。すなわち Si が最も差が大でこれについて Cu, Mg などであるが、これらは何れもある添加量範圍で粗大化を勵起している。Fe もこれについて原子直徑の差は大きいが固溶限が僅少であり、Cu, Mg などには問題にならないけれど、低壓延率の範圍でよく粗大化を起している。Mn は一次再結晶かも知れないが犬粒にまで成長している。また Zn のように Al との原子直徑の先の小さいものおよび Ag の如く極めて Al に近いものでは粗大化は起らない。以上の結果は粗大化の原因が固溶歪に關係があることを立證しているようである。

なお極大化の原因に関しては最近 Beck などが種々發表して orientation から説明を行つており、この方面からもさらに検討すべきであるが、固溶歪も何か關係があるように思われる。

(1) 中村, 西坂, 本誌, 16(12), 492.

(2) Hume Roethry W, M. A. D. Sc., (1936).

Fig. 5 Influence of Mg on the Grain Size of Aluminium (99.99 % Al). Heated for 90 mins at 550°.

Fig. 6 Influence of Zn on the Grain Size of Aluminium (99.99 % Al). Heated for 90 mins at 550°.

Fig. 7 Influence of Ag on the Grain Size of Aluminium (99.99 % Al). Heated for 90 mins at 550°.

Table 2 Relation between Coarsening Purity and Its Content of Cu and Si.

Mkr	Purity	Coarsening	Chemical Composition		
			Cu	Si	Fe
Z 1	99.998	non	tr	tr	(0.002)
Z 2	99.992	non	0.001	0.004	(0.003)
Z 3	99.985	do	0.002	0.010	(0.003)
Z 4	99.958	do	0.012	0.017	(0.013)
Z 5	99.911	do	0.047	0.029	(0.013)
Z 6	99.892	non	0.007	0.092	(0.009)
Z 7	99.867	non	0.008	0.111	(0.014)
Z 8	99.710	non	0.005	0.122	(0.163)

Gothic style.....These contents of Cu and Si are within the range of coarsening.

Table 3 Diameter of Atom.

Element	Dia. of Atoms (Å)	Dia. Difference bet. Al and Others
Cu	2.551 ₁	-0.307 ₀
Ag	2.883 ₀	+0.02 ₅
Mg	3.20	+0.34 ₄
Zn	2.748	-0.11 ₀
Al	2.8~2.85 ₈	-
Si	2.346 ₆	-0.51 ₂
Fe	2.52	-0.33 ₈
Mn	2.493 ₇	-0.36 ₄

本研究は名古屋大学久恒教授の御懇篤なる御指導と當社川島工場長の絶えざる御鞭撻と御支援によつて行われたもので、茲に深甚なる謝意を表する次第であります。