工業用純アルミニウムにおける Fe の析出挙動のモデル化

梶原 桂*・杉崎 康昭*・関 勇一*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 54, No. 7 (2004), pp. 273-279

Modelling of precipitation behavior of Fe in commercial purity aluminum

Katsura KAJIHARA*, Yasuaki SUGIZAKI* and Yuuichi SEKI*

Microstructure and precipitation control for optimizing processing conditions is vitally important for improvement of quality of wrought aluminum alloys. In this study, a model was presented for the precipitation behavior of impurity Fe and Si in commercial purity aluminum. The model was basically constructed under the nucleation and growth theory. The equilibrium stability and solvus temperature of precipitates and equilibrium solvus boundaries of Fe and Si in solid solution were determined by thermodynamic calculation for Al-Fe-Si alloys. The temperature-time-precipitation (TTP) curves for Al_3Fe and $\alpha\text{-AlFeSi}$ were mainly described in this paper. In addition, as the effects of strain-induced precipitation, a stored energy term was added to the rate of heterogeneous nucleation, in which the effects of recovery and recrystallization were taken into account.

As an experimental verification of this model, the changes in solute Fe contents during isothermal annealing in the undeformed and hot-deformed specimens were quantitatively investigated by chemical analysis of extracted residue with phenol (phenol residue method). The present model quantitatively explained the experimental results, in particular, concerning TTP curves and the accelerated precipitation due to strain.

(Received December 5, 2003)

Keywords: Modelling, precipitation, nucleation, growth, hot deformation, commercial purity aluminum

1. 緒 言

純アルミニウムの諸特性、たとえば、陽極酸化後の色調、加工硬化性、軟化特性、延性、集合組織形成（耳率など）は、不純物として不可避免的に含まれる Fe、Si の固溶量、析出量の数 10 ppm オーダでの微量変化により、大きく変化する^{1)~4)}。そのために、純アルミニウム合金中の Fe や Si の析出挙動に関しては、TEM 観察による析出相の解析⁵⁾ や電気比抵抗測定^{6)~8)}、フェノール溶解法による固溶量分析⁹⁾、メスバウア分光法¹⁰⁾ による研究など様々な解析が行われてきた。特に、加工熱処理条件による析出挙動の変化を概略的に把握するためには、析出の温度-時間曲線（Time-Temperature-Precipitation curve, 以下 TTP 曲線と呼ぶ）を知ることが重要であり、電気比抵抗測定から導出した曲線がいくつか報告されている^{6), 8)}。しかしながら、Al-Fe 系等の理想的な二元系合金の場合を除き、工業用アルミニウムでは、主要元素以外の種々の不純物元素を含むため、電気比抵抗値などの測定データに及ぼす影響も無視できず、また加工材の場合は、転位密度も影響することから、Fe や Si の析出のみに起因した電気抵抗値の変化を分離して求めることは難しい。加えて、工業用純アルミニウム中の析出物には、 Al_3Fe 、 $\alpha\text{-AlFeSi}$ 、単体 Si など複数種が存在し¹¹⁾、これらの析出温度は、Fe や Si の添加量により変化的ことから、現象の解釈を複雑にしている。一方、実際の製造工程で各要求特性に見

合った固溶・析出量の制御を行うためには、プロセス条件と析出挙動の関係を定量的に把握する必要がある。しかしながら、加工と熱処理が繰返される過程で、Fe、Si の固溶量、析出量の数 10 ppm オーダの微量変化を物理的に評価することは、極めて難しい。さらに、熱間圧延中は、加工硬化と再結晶の冶金現象が繰返されるため、加工による析出の促進効果も考慮する必要がある^{12), 13)}。したがって、アルミニウム合金の析出挙動を定量的に把握するためには、実験的な観察や測定手法だけでは、実質的に限界がある。そこで、これらの解釈のためには、プロセス条件と析出現象の関係をモデル化する試みが必要である。析出挙動をモデル化する試みは、鉄鋼材料分野では、いくつかの報告があり^{14), 15)}、アルミニウム分野でも熱処理型の Al-Mg-Si 系合金で一部研究が行われているが¹⁶⁾、純アルミニウムにおいては、微量な析出変化を論じる必要があることから、ほとんど研究がなされていない。さらに、熱間加工時の加工による析出促進効果を考慮したモデルは、未だ検討もされていない。

以上の背景から、本研究では、工業用純アルミニウム中の析出挙動について、TTP 曲線、すなわち等温熱処理過程および熱間加工後の固溶・析出変化を予測するモデルの構築を行った。本報では、Fe 系の析出挙動のモデル化を中心に研究を行い、Fe 固溶量変化の実験値と比較することで、本モデルの妥当性を議論した。

* (株)神戸製鋼所材料研究所 (〒651-2271 兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5-5)。Materials Research Laboratory, Kobe Steel, LTD. (5-5, Takatsukadai 1-chome, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-2271)。

2. 実験方法

供試材は、Al-0.07mass%Si-0.51mass%Fe-0.07mass%Cu の 1000 系アルミニウム合金 (1100) の鋳塊を用いた。静的熱処理過程での析出挙動の調査のために、本合金の鋳塊を用いて、保持温度 573 K~873 K, 保持時間 600 sec~180000 sec を変化させた熱処理を施し、試料を作製した (以下, “無加工材, Un-deformed” と呼ぶ)。一方, 熱間加工後の析出挙動の調査のために、本合金の鋳塊からサイズ $\phi 8 \text{ mm} \times \text{h} 12 \text{ mm}$ の試験片を採取し, 熱間加工再現試験装置 (富士電波工機 (株) 製, Thermecmaster Z) を用いて試料を作製した。そのため熱間加工条件は, 加工温度 673 K, 圧下率 70%, ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 10 \text{ s}^{-1}$ とした。その後の熱処理条件は, 保持温度 573 K~773 K, 保持時間 1~3600 sec を変化させ, 試料を作製した (以下, “加工材, Deformed” と呼ぶ)。また変形抵抗と加工条件の関係式および再結晶挙動のモデル式を作成するための熱間加工条件は, 加工温度 473 K~773 K, 圧下率 10~70%, ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 1 \sim 50 \text{ s}^{-1}$ の範囲で変化させて行った¹⁷⁾。

本モデルの実験的検証には, Fe 固溶量を分析することにより評価した。Fe 固溶量は, フェノール溶解濾液法 (熱フェノール溶解後の濾液の原子吸光分析) により分析した^{9), 18)}。残渣を濾すフィルタのメッシュサイズは, $0.2 \mu\text{m}$ のものを用いた。ここで, 本合金中で観察される典型的な Fe 系析出物を Fig. 1 に示す。熱処理温度 823 K 付近では Al_3Fe が, 673 K 付近では $\alpha\text{-AlFeSi}$ 析出物が観察される。約 773 K 以上の高温で観察される Al_3Fe は, 本抽出残渣法で用いたフィルタのメッシュサイズ ($0.2 \mu\text{m}$) によって, ある程度捕捉可能なサイズであるが, 約 723 K 以下での微細な析出物 $\alpha\text{-AlFeSi}$ は, フィルタを通過していると考えられる⁹⁾。ただし, 本実験と同じメッシュサイズを用いた松尾らの研究では, 熱フェノール抽出分析法においてフィルタを通過する微細析出物による分析誤差は, 約 1 割程度と推定している⁹⁾。また, 本抽出分析により捕捉されている晶出物界面においても同様な析出現象が生じていることから¹¹⁾, 実験的な Fe 固溶量の変化を半定量的に評価することは十分可能であると考えた。なお, 同一試料で調査した本抽出分析の誤差としては, Fe 固溶量で $\pm 0.002\%$ 程度であった。

3. 基本モデル

3.1 モデル化のための仮定

モデル化を検討した析出物は, 本合金の製造工程中で主要な析出相として確認されている Al_3Fe , $\alpha\text{-AlFeSi}$, 単体 Si の 3 種を対象とした^{5), 11)}。また, これらの析出物は, 母相中, 粒界上, 加工時の転位上だけでなく, 晶出物界面上でも形成することが確認されている¹¹⁾。しかしながら, これらの核生成サイトを分離してモデル化することは, 実験的評価が困難であること, 界面エネルギー等の物性値も十分解明されていないこと, さらにモデル式が複雑化することなどの理由から, 実用的ではない。本研究では, いずれの現象も, その Kinetics は Fe および Si の拡散律速過程であると仮定し, モデルの単純化のために, 包括的に核生成, 成長現象として捉えて取扱った。定式化の詳細は, 後節にて記す。また本合金における Al_3Fe や $\alpha\text{-AlFeSi}$ の析出は非常に遅く, 本実験の条件範囲

(a) Al_3Fe at 823K(b) $\alpha\text{-AlFeSi}$ at 673K

Fig. 1 Typical precipitates formed (a) at 873 K and (b) at 673 K in the Al-Fe-Si alloy.

では, Fe は常に過飽和状態にあることから, オストワルド成長は取扱っていない。また, 準安定晶出物相から安定相への相変化についても考慮しないこととした。これらの仮定に基づくモデルからの予測値の妥当性については, 考察で議論を行う。

3.2 核生成

析出の核生成は, 不均一核生成を考慮した古典的核生成理論に基づき定式化した。不均一核生成速度 $\dot{N}_{het}$ は, 一般に (1) 式で表わされる。

$$\dot{N}_{het} = \nu N_v \exp\left(-\frac{\Delta G_{het}^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \quad (1)$$

$\dot{N}_{het}$: 核生成速度, ν : 拡散の振動数因子, N_v : 単位体積中の不均一核生成サイト数, ΔG_{het}^* : 不均一核生成の活性化エネルギー, Q_d : アルミニウム中の拡散の活性化エネルギー, T : 温度 (K), R : 気体定数 (8.314 J/mol K) である。析出反応の開始時点では, 反応速度は核生成によって律速されるため, 析出開始時間 t^* は, 核生成速度 $\dot{N}_{het}$ に反比例し, (2) 式で表わせる (k_1, k_2 は定数)。なお, 本実験による Fe 固溶量の分析値誤差 (約 $\pm 0.002 \text{ mass\%}$) は, 過飽和 Fe 固溶量 (= 初期 Fe 固溶量 - 平衡固溶量) に対して約 5~6% に相当する。そのため, 本研究では, 実験値から算出可能な析出率として 5% に達した時間を析出開始時間とした。

$$t^* = \frac{k_1}{\dot{N}_{het}} = \frac{k_2}{N_v} \exp\left(\frac{\Delta G_{het}^*}{RT} + \frac{Q_d}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで, ΔG_{het}^* は, 母相と析出相の界面エネルギーの変化に関係し, (3) 式で示される。

$$\Delta G_{het}^* = N_A \frac{16\pi\gamma^3}{(\Delta G_v)^2} S(\theta) \quad (3)$$

N_A : アボガドロ数, γ : 母相と核との界面エネルギー, ΔG_v : 駆動力, $S(\theta)$: 形状因子である。析出の駆動力 ΔG_v は, 過冷度に比例するため, (4) 式で示される (k_3 は定数)。ここで, T_{eq} は, 平衡状態における析出物の溶解温度である。

$$\Delta G_v = k_3 (T_{eq} - T) / T_{eq} \quad (4)$$

これら (3) 式, (4) 式を (2) 式に代入することで, (5) 式を得た (k_4 は定数)。これより析出の時間 - 温度の TTP 線図を記述した。

$$t^* = \frac{k_2}{N_v} \exp\left[\frac{k_4}{R} \left(\frac{(T_{eq})^2}{T(T_{eq} - T)}\right) + \frac{Q_d}{RT}\right] \quad (5)$$

ここで、析出の Kinetics は、 Al_3Fe 、 $\alpha\text{-AlFeSi}$ では、アルミニウム中での拡散が遅い Fe 原子の拡散律速過程として、単体 Si では、Si 原子の拡散律速過程と考えられるため、アルミニウム中の拡散係数の活性化エネルギーから、 $Q_d(\text{Fe}) = 183 \text{ kJ/mol}$ 、 $Q_d(\text{Si}) = 136 \text{ kJ/mol}$ とした¹⁹⁾。また各析出物の TTP 曲線を表現する (5) 式のパラメータ k_2/N_v および k_4 は、実験から得られた析出率 5% に相当する時間から合せ込み、以下の値を用いた。

$$\text{TTP (Al}_3\text{Fe)} : k_2/N_v = 5 \times 10^{-10}, k_4 = 83.14$$

$$\text{TTP (\alpha-AlFeSi)} : k_2/N_v = 5 \times 10^{-12}, k_4 = 83.14$$

3.3 熱間加工時の加工誘起析出の考慮

熱間加工時の歪誘起析出挙動については、転位密度の増加による核生成頻度の増加として考慮した。転位上の核生成のエネルギー的考察は、Cahn が転位密度の大きさに応じたひずみエネルギーが核の生成に必要なエネルギーを補うと考え、不均一核生成速度式において転位密度が核生成サイトに比例する項を仮定している²⁰⁾。本研究では、加工前の状態（または再結晶完了後の状態）からの析出開始時間を t^*_{static} 、加工転位が導入された状態からの析出開始時間を t^*_{dynamic} としたとき、(6) 式の形式で表現した。ここで B は、転位密度と反比例関係にあるパラメータであり、無加工時では $B=1$ とおき、加工付与時では $B<1$ である。すなわち、転位密度が高いほど、 B が小さい値をとり、(5) 式から不均一核生成サイト数 N_v の増加を表現する式とした。なお、(7) 式中で、 ρ は転位密度、 k_5 は定数である。

$$t^*_{\text{dynamic}} = B \times t^*_{\text{static}} \quad (6)$$

$$B = k_5 / \rho \quad (7)$$

また転位密度 ρ は、材料の変形応力 σ との間に $\sigma \propto \sqrt{\rho}$ の関係があるため²¹⁾、熱間加工時の変形応力および回復、再結晶率を実験的に測定することにより、熱間加工条件（温度、ひずみ、ひずみ速度）と σ 値の関係の定式化を行った。

3.4 熱間加工時の回復・再結晶挙動の定式化

熱間加工後の変形応力は σ_{def} 、加工条件との関係式を重回帰分析で求めた²²⁾。ここで、結晶粒径と変形応力には、Hall-Petch 式に代表されるように関係があることから、初期結晶粒径の項を加えた (8) 式の形式で整理した¹⁷⁾。

$$\sigma_{\text{def}} = a D_0^\alpha \varepsilon^\beta \dot{\varepsilon}^\gamma \exp\left(\frac{b}{T_{\text{def}}}\right) \quad (8)$$

ここで σ_{def} は変形応力 (kgf/mm^2)、 D_0 は初期結晶粒径 (μm)、 ε は真ひずみ、 $\dot{\varepsilon}$ はひずみ速度 (s^{-1})、 T_{def} は加工温度 (K)、 $a, b, \alpha, \beta, \gamma$ は係数である。

静的な再結晶挙動は、Johnson-Mehl-Avrami 型の式に従い、再結晶率 $X_v = 50\%$ に達する時間 $t_{0.5}$ を用いて、次式で表わした¹⁴⁾。

$$X_v = 1 - \exp\left(-0.69 \left(\frac{t}{t_{0.5}}\right)^k\right) \quad (9)$$

$$t_{0.5} = d \sigma_{\text{def}}^\delta \exp\left(\frac{Q_{\text{rex}}}{RT_{\text{rex}}}\right) \quad (10)$$

ここで、 X_v : 再結晶率 (0~1)、 t : 時間 (sec)、 T_{rex} : 保持温度 (K)、 Q_{rex} : 再結晶のための活性化エネルギー (J/mol)、 k, d, δ は係数である。

また、回復過程での残留応力 σ_{recovery} の変化は、再結晶完了後の応力を σ_0 とおいたとき、(11) 式で記述した。

$$\sigma_{\text{recovery}} = \sigma_{\text{def}} - (\sigma_{\text{def}} - \sigma_0) X_v \quad (11)$$

これらの式の係数は、熱間加工時の変形応力および加工後の保持過程での再結晶率変化から、重回帰分析により係数を決定した。これより、変形応力を記述した (8) 式中の係数として、 $a=4.2, b=1133, \alpha=-0.27, \beta=0.25, \gamma=0.07$ の値を、そして再結晶挙動を記述した (9) 式および (10) 式中の係数として、 $k=0.7, d=1.02 \times 10^{-8}, \delta=-1.03, Q_{\text{rex}}=128000$ (J/mol) の値をそれぞれ用いた。

3.5 成長

析出率の時間変化は、Johnson-Mehl-Avrami 型の (12) 式で表わされる²³⁾。

$$X = 1 - \exp(-(t/\tau)^n) \quad (12)$$

ここで、 $t=t^*$ のときに析出が開始し、 $X=X_c$ (本研究では $X_c=0.05$) に達したとすると、

$$X_c = 1 - \exp(-(t^*/\tau)^n) \quad (13)$$

であり、(12) 式と (13) 式から、

$$\ln(1-X)/\ln(1-X_c) = (t/t^*)^n \quad (14)$$

が導かれる。つまり、析出率 X の時間変化は、(15) 式で表される。

$$X = 1 - (1 - X_c)^{(t/t^*)^n} \quad (15)$$

したがって、Fe の析出率変化 X_{Fe} は、温度 T での平衡 Fe 固溶量 C_{Fe}^e 、初期の Fe 固溶量 C_{Fe}^0 、時間 t 秒後の Fe 固溶量 C_{Fe} とおくと、(16) 式で表される。

$$X_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{Fe}}^0 - C_{\text{Fe}}}{C_{\text{Fe}}^0 - C_{\text{Fe}}^e} = 1 - (1 - X_c)^{(t/t^*)^n} \quad (16)$$

これより、保持温度、時間による析出率と Fe 固溶量 C_{Fe} の変化を記述した。

3.6 熱力学的計算による平衡状態図、平衡固溶量の算出

TTP 曲線と平衡状態図との関係を模式的に Fig. 2 に示す。

Fig. 2 Schematic relationship between phase diagram and TTP curve for precipitation of Al_3Fe .

Fig. 3 Calculated phase diagram for an Al-0.51%Fe-0.07%Si alloy (mass%).

Fig. 4 Calculated stable solvus boundaries of Fe and Si in an Al-0.51%Fe-0.07%Si alloy (mass%).

Fig. 2 に示す平衡状態図および上述したパラメータとして用いた平衡状態における各析出相の溶解温度 T_{eq} や各温度におけるアルミニウム母相中の平衡固溶量は、熱力学データベース (Thermo-calc[®]) を用いて算出した²⁴⁾。本合金組成 Al-0.51%Fe-0.07%Si における Fe 固溶量と温度の関係を平衡状態図として Fig. 3 に示す。ここで、本供試材の鋳塊における Fe 固溶量は、わずか 0.032 mass% であり、Fe 添加量の大部分は晶出物として存在している。これら晶出物は、以後の熱処理においても消失することはないことから、アルミニウム母相からの析出は、Fig. 3 中の Fe=0.032% の破線上に従って生じると考えることができる。これより、 Al_3Fe 、 α -AlFeSi、単体 Si の析出相の溶解温度 $T_{eq}(Al_3Fe)=897\text{ K}$ 、 $T_{eq}(\alpha\text{-AlFeSi})=734\text{ K}$ 、 $T_{eq}(Si)=567\text{ K}$ を算出した。また Fe、Si の平衡固溶量の温度変化を Fig. 4 に示す。これより、各温度におけるアルミニウム母相中の Fe、Si の平衡固溶量 C_{Fe}^e 、 C_{Si}^e を求めた。

4. モデルと実験結果の比較

4.1 TTP 曲線

(5) 式で表したモデルにより計算した TTP 曲線と無加工材の等温保持後の Fe 固溶量分析結果から得た実験点との比較を Fig. 5 に示す。ここで、実験点は、各保持時間における Fe 固溶量の値から、析出率 = 5% となる時間を近似して求め、

Fig. 5 Calculation results of TTP curves for Al_3Fe , α -AlFeSi and elemental Si precipitates in un-deformed Al-Fe-Si alloys compared with experimental results.

Fig. 6 Calculation results of TTP curves for Al_3Fe and α -AlFeSi precipitates in deformed Al-Fe-Si alloys compared with experimental results.

析出開始時間 t^* とした。本合金においては、 $T=773\text{ K}$ 以上では Al_3Fe 、 $573\text{ K}\sim 723\text{ K}$ では α -AlFeSi による析出曲線で記述されるが、種々の温度領域での各析出物相の存在は、TEM 観察により確認した。Fig. 5 より、実験点の精度の問題から、多少の差異は見られるが、本モデルで予測した析出開始時間は、実験点と対応していた。

次に、加工温度 673 K 、圧下率 70% で加工した加工材の等温保持における TTP 曲線の予測曲線と実験点との対比を Fig. 6 に示す。これより、加工材の TTP 曲線についても、ほぼ実験点を表現できることを確認した。ここで、図中の細線は、Fig. 5 で示した無加工材の TTP 曲線であり、熱間加工により析出ノーズは短時間側に移行しているが、その加工誘起による促進効果は、低温側での析出物の方が大きい。これは、回復・再結晶速度の温度による差が影響している。本試験条件による加工材において、 $T=773\text{ K}$ の保持では、200~300 sec で再結晶が完了するのに対し、 $T=673\text{ K}$ の保持では、3600 sec 後でも再結晶率が 50~60% である。このため、低温側ほど、残留する転位が多く、析出が促進されたものと考えられる。また、本モデルにおける加工誘起効果の考慮では、析出開始時間が短時間側に変化するので、析出ノーズ

Fig. 7 Relationship between $\log [\ln(1-X_{Fe})/\ln(1-X_c)]$ and $\log(t/t^*)$ according to Avrami plot of equation (14).

Open symbols are for un-deformed specimens and solid symbols are for deformed specimens, respectively.

温度は変化しない形式であったが、実験点でも、加工材の析出ノーズ温度が大きく変化する結果は見られない。これらより、3.3で示した仮定により、加工による析出促進効果の表現が可能であると言えた。

4.2 Fe 固溶量の保持温度、時間変化

Fe 固溶量の評価による析出率の保持温度と時間変化について、モデルからの予測値と実験値との比較を行った。まず、(14) 式の両辺の対数を取り、 $\log(\ln(1-X_{Fe})/\ln(1-X_c))$ と $\log(t/t^*)$ との関係をプロットした結果を Fig. 7 に示す。各試験温度や無加工材と加工材の間で、多少の差があるが、ほぼ傾き $n=0.5\sim 0.75$ を持つ直線関係が得られた。これより、Fe の析出率の温度、時間変化を (16) 式により、記述可能であることを確認した。次に、各保持温度における無加工材と加工材の保持時間による Fe 固溶量の変化について、実験値と本モデルによる予測値を比較した結果を Fig. 8 に示す。いずれの試験温度においても実験値と予測値に良い一致が見られた。また低温側ほど、Fe 固溶量変化も短時間側へシフトし、無加工材との差も大きくなる点も表現できた。

以上の実験値との対比により、本仮定とモデル式により、固溶、析出量の温度、時間変化および加工による析出促進効果、回復・再結晶挙動の影響を考慮した変化をある程度、定量的に予測可能であると考えられた。

5. 考 察

上述のように、本モデルによって、工業用純アルミニウム中の等温熱処理時と熱間加工時の Fe 固溶量の定量的な変化を記述できることを示した。しかしながら、本研究では、モデル式の単純化のためにいくつかの仮定をおいており、これ

Fig. 8 Comparison between calculated curves and experimental data for changes in solute Fe concentration during isothermal annealing (a) at 673 K, (b) at 723 K and (c) at 773K.

Open symbols are for un-deformed specimens and solid symbols are for deformed specimens, respectively.

らの妥当性と問題点について、以下、考察を加える。

5.1 核生成について

核生成のモデルでは、種々の核生成サイトを分離せず、包括的に捉えて、不均一核生成速度を記述した。しかしながら、工業用純アルミニウムの析出挙動については、浅見らの調査により模式的に解釈されており¹¹⁾、 Al_3Fe や $\alpha-AlFeSi$ の核生成サイトには、母相中や粒界上、加工転位上だけでなく、晶出物と母相との界面が主要な働きをしている。特に、高温になるほど、晶出物界面での析出の割合が大きくなる。晶出物が多い場合は、界面を核とする析出が支配的になり、初期の核生成速度が高くなる可能性がある²³⁾。そこで、これら晶出物の存在による初期の核生成速度に及ぼす影響について考察するため、過去の研究例と本研究の結果を比較した。山本らは、高純度の $Al-0.03\text{mass}\%Fe$ 合金を用いて電気比抵抗測定から導出した無加工材の Al_3Fe の TTP 曲線を報告して

Fig. 9 TTP diagram for precipitation of Al_3Fe in un-deformed Al-0.51%Fe-0.07%Si alloys in this work compared with that of Al-0.03%Fe measured by Yamamoto *et al.*³⁾.

いる⁸⁾。同研究における時効熱処理前の試料は、Fe 固溶量が約 0.03% であり、また晶出物もほとんど存在しない。すなわち、本研究の無加工材と同等の初期 Fe 固溶量であることから、 Al_3Fe の析出挙動について、晶出物の存在の影響を議論できると考えた。両研究による Al_3Fe の TTP 曲線の比較を Fig. 9 に示す。両者の析出ノーズ温度や低温での析出開始時間は、ほぼ同じであったが、800 K~850 K 付近で導出された析出開始時間には、大きな差があった。本研究による TTP 曲線（実線）は、山本らの実験から得られた TTP 曲線（破線）よりも短時間側にシフトしている。この差の原因には、上述のように、本研究で用いた工業用純アルミニウムでは、晶出物界面での析出が支配的になり、初期の核生成速度が高くなっている可能性がある。すなわち、晶出物の増加により、不均一核生成サイト数 N_v が増加すると推定される。実用上のアルミニウム合金では、Fe、Si の添加量によって、晶出物の量は変化するが、本研究手法による析出挙動のモデル化においては、核生成サイト数に及ぼす晶出物量の影響は、パラメータとして考慮していない。今後、本モデルを組成が大きく異なる合金へ適用する際の課題である。

一方、組成や熱処理前の履歴による初期固溶量の違いによる影響も考慮する必要がある。Fig. 2 の模式図に示すように、析出ノーズは、熱処理前の Fe 固溶量の減少とともに、低温側、長時間へ移行する。Holm ら⁶⁾ や Fujikura ら⁵⁾ が報告している TTP 曲線では、本研究の結果よりも析出ノーズ温度が低温側に存在する。組成が異なるため単純には比較できないが、これらの試料の履歴には、高温の均質化熱処理や熱間圧延加工等が施されており、時効熱処理前の初期固溶量がすでに減少していると推定される。本研究手法による析出挙動のモデルでは、Fig. 3 に模式的に示すように、初期固溶量が変わると、各析出物の平衡状態図における溶解温度 T_{eq} が変化する点を表現できている。特に、加工と熱処理が繰返される実際の製造工程で固溶・析出変化を定量的に捉えるためには、工程ごとの固溶量変化による析出曲線の変化を把握することが重要であり、この点では、本モデルは有効といえる。

5.2 析出の反応速度について

析出の成長現象を記述した Johnson-Mehl-Avrami 型の (12)

式中の係数 n は、析出速度と関係するパラメータであり、拡散律速による成長、界面反応、転位上での成長など種々の反応過程によって、理論上 $n=1\sim3$ の値となることが提唱されている²³⁾。しかしながら、本研究で得られた値は、Fig. 8 の整理で得られたように $n=0.5\sim0.75$ であり、理論値より小さい。これは、実際の析出過程における核生成速度 $\dot{N}_{het}$ が低下しているためと推定される。本合金では、Fig. 3 の平衡状態図に示すように、添加量のほとんどが晶出物として存在していることから、固溶限に近い範囲での析出現象であり、時間とともに平衡状態に近づくにつれて、析出の駆動力も減少していくことが予測される。本合金中の Al_3Fe や $\alpha\text{-AlFeSi}$ においても、かなり長時間保持されると数密度が低下し、粗大化が生じることが観察されているが¹¹⁾、このときの核生成速度は $\dot{N}_{het}=0$ である。本研究のモデルでは、晶出物が存在している鋳塊を初期材として、このときの析出率を $X=0$ と仮定して、その後の析出現象を表現しているが、Fig. 3 に示すように、平衡状態図からみると、ほとんど析出終了状態に近い現象を取扱っていることになり、核生成速度が低下している範囲にあると推定される。本研究で取扱った Fe 系析出物の析出速度は遅く、限られた本実験条件範囲では、係数 n の大きな変化はなかったことから、本モデルの仮定により記述が可能だったと考えるが、時間経過とともに析出反応の律速過程が変化する場合は、係数 (n) の変化を十分に考慮する必要がある。一方、加工材の析出挙動については、Fig. 6 に示すように、比較的、実験値と予測値のフィッティングが良い。これは、本モデルにおける (6) 式の仮定により、熱間加工条件や回復・再結晶過程における転位密度の変化を間接的に取込んでいるため、うまく表現できていると考えられる。

以上のように、本モデル式では、晶出物量や初期固溶量の違いが析出ノーズ温度、析出開始時間へ及ぼす影響については留意する必要がある。ただし、比較的シンプルな形に表現されているため、今後、Fe、Si 量が種々に異なる工業用純アルミニウムや実際の熱間圧延等の多段加工へ展開する際にも有効なモデルと考えている。

6. 結 言

工業用純アルミニウムにおける Al_3Fe 、 $\alpha\text{-AlFeSi}$ の析出挙動について、TTP 曲線および等温熱処理過程、さらには、熱間加工中の析出促進効果を考慮したモデルを構築した。これにより、等温熱処理条件（温度、時間）や熱間加工条件による Fe 固溶量の変化を定量的に予測することがほぼ可能であることを、実験値と対比することにより確認した。

参 考 文 献

- 1) 武井広見, 佐藤謙一, 横田 稔: 軽金属, **30** (1980), 626.
- 2) 松尾 守, 村松俊樹, 梶山 毅, 小松伸也, 立松一穂, 村上陽太郎: 軽金属, **37** (1987), 134.
- 3) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信: 軽金属, **39** (1989), 184.
- 4) K. Ito, R. Musick and K. Lücke: Acta metall. mater., **31** (1983), 2137.
- 5) C. Fujikura and R. Shoji: Proc. 8th International Light Metals Congress Leoben-Vienna 1987, Aluminum-Verlag, (1987), 568.
- 6) K. Holm and E. Hornbogen: Metal. Sci., **5** (1970), 628.
- 7) 小松伸也, 立松一穂, 村上陽太郎, 梶山 毅, 松尾 守, 村松俊樹: 軽金属, **35** (1985), 526.
- 8) 山本厚之, 加藤 毅, 椿野晴繁: 軽金属, **53** (2003), 8.
- 9) 松尾 守, 村松俊樹, 浅沼 彰, 梶山 毅, 福田政志: 軽金属,

- 38** (1988), 400.
- 10) 久保田 聡, 川井正彦, 山本真樹, 志賀正幸: 軽金属, **51** (2001), 635.
- 11) 浅見重則, 土公武宣: 軽金属, **38** (1988), 319.
- 12) 土公武宣, 浅見重則, 戸次洋一郎, 松本英幹: 軽金属, **41** (1991), 534.
- 13) 長浜勝介, 三木 功: 軽金属, **20** (1970), 137.
- 14) ㈱ 日本鉄鋼協会: 鉄鋼材料の材質予測・制御技術の現状と将来, 第 131/132 回西山記念技術講座 (1989).
- 15) 赤松 聡, 松村義一, 瀬沼武秀, 矢田 浩, 石川信二: 鉄と鋼 **75** (1989), 933.
- 16) D. H. Bratland, Ø. Grong, H. Shercliff, O. R. Myhr and S. Tjøtta: Acta metall. mater., **45** (1997), 1.
- 17) 梶原 桂, 大山正直, 柳川政洋, 関 勇一: 軽金属学会第 98 回大会講演概要集, (2000) 207.
- 18) 松尾 守, 村松俊樹, 浅沼 彰, 小松伸也, 池田勝彦: 軽金属, **47** (1997), 15.
- 19) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Vol. 26, Diffusion in Solid Metals and Alloys, Ed. H. Mehrer, Springer-Verlag, (1990).
- 20) J. W. Cahn: Acta Met., **5** (1957), 169.
- 21) A. Seeger: Handbucher Physik, Ed by S. Flugg, Springer Verlag, (1958), 41.
- 22) 木村 貢, 島村三郎, 西村 孝: 軽金属, **26** (1976), 432.
- 23) 日本金属学会: 合金の時効過程とその解釈, (1968), 1.
- 24) B. Sundman, B. Jansson and A.-O. Andersson: Calphad, **9** (1985), 153.
- 25) J. W. Cahn: Acta Met., **4** (1956), 449.