6000系アルミニウム合金の熱間加工中の下部組織形成に 及ぼすMnおよびZr添加の影響

田中 宏樹*・長井 康礼*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 66, No. 1 (2016), 2-8
© 2016 The Japan Institute of Light Metals

Effects of Mn and Zr addition in 6000 series aluminum alloys on substructure formation during hot deformation

Hiroki TANAKA* and Yasunori NAGAI*

Thermal stability of substructures in 6000 series aluminum alloys containing Mn and Zr elements was investigated using plane-strain compression test. In order to form thermally stabilized substructures, the deformation parameters should be selected so as to correlate with kinetic precipitation during the deformation. For substructures of the alloys containing Mn and Zr elements, the substructures were stable during heat treatment at 540°C when the alloys were deformed at a temperature above 350°C. The sheets rolled above 350°C at a strain rate of under 3 s^{-1} per pass showed the fibrous structure after the heat treatment at 580°C. The sheets with the fibrous structure had an average Lankford value larger than 1.

(Received June 9, 2015 Accepted September 15, 2015)

Keywords: 6000 series aluminum alloys, plain strain compression, substructure, thermal stability, fibrous structure

1. 緒 言

熱間加工で生じるミクロ組織は材料特性に大きな影響を及ぼす。熱間圧延は再結晶温度以上で実施されることが多いが、条件によっては結晶粒が圧延方向にパンケーキ状に伸びた繊維状組織の残ることがある¹⁾。また、同じ熱間加工温度でも押出材の方が繊維状組織として残存しやすいことが知られている²⁾。HoritaらはECAP (equal-channel angular pressing) 法を用い、各種実用アルミニウム合金の熱的安定性について調査している³⁾。この研究では、5083合金や3004合金は200°C程度まで、2024合金や7075合金は300°C程度まで微細粒組織が維持されることを報告している。このように組成の違いで下部組織の熱的安定性が変化することで、再結晶温度の変化となって現れる。これらの現象を総合的に考えると、組成と熱間加工条件(温度、ひずみ速度)が下部組織形成に影響することが推察される。素材の熱間変形挙動を調査する方法として平面ひずみ圧縮試験が利用される^{4),5)}。試験機に誘導加熱方式や油圧サーボ機能を組み込むことで、試験片の温度や加工時のひずみ速度を精度よく制御できる。ただし加工によって試験片に導入されるひずみは、工具(アンビル)形状と試験片形状の幾何学的関係や工具と試験片の摩擦特性などの影響を受け、不均一なひずみ分布となる⁶⁾。平面ひずみ圧縮試験片の組織調査を行う場合には、上述のひずみ量等の加工履歴を正確に把握したうえで解析する必要がある。本研究では、まず同一素材のねじを埋め込んだ試験片を

埋め込み方向に圧縮し、ねじ山の距離変化から試験片内部のひずみ分布を定量化した。次に自動車用パネル材等に利用される熱処理型合金であるAl-1%Si-0.6%Mg合金で、下部組織形成に及ぼすMnおよびZr添加と熱間加工条件の影響を調査した。これは、溶体化処理時の再結晶挙動が変化することで、材料特性(塑性異方性、ランクフォード値)への影響を調べる目的で行った。

2. 実験方法

2.1 平面ひずみ圧縮試験片内部のひずみ解析

平面ひずみ圧縮試験は所定のブロック形状のサンプルを、上下のアンビルで圧縮して変形を施す試験方法である。この際、アンビルと接する試験片表層部はひずみが小さく、試験片の中心部に向かってひずみが増大する傾向がある。つまり、試験片の深さ方向でひずみ量が増大する。試験片の深さ方向のひずみを測定するため、試験片と同材質のねじをあらかじめ埋め込み、圧縮後のねじ山ピッチ変化から深さ方向のひずみ量を測定した。試験片として量産規模で製造された5083合金熱間圧延板から厚さ10mm、幅20mm、長さ50mmサイズのブロックを作製した。また、φ4mmでピッチが0.5mmのねじも作製し、ブロック片にねじを埋め込んだ(Fig. 1)。アンビルはタングステンカーバイト製で試験片との接触面は幅30mm、長さ10mmの平坦部を有し、試験片を上下に挟んで圧縮する。熱間圧縮試験機は富士電波工機(株)製サーメックマスターZを使用した。圧縮温度を300, 400,

*株式会社UACJ 技術開発研究所 (〒455-8670 愛知県名古屋港区千原3-1-12) Research & Development Division, UACJ Corporation (3-1-12 Chitose, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi 455-8670) E-mail: tanaka-hiroki@uacj.co.jp

500°Cとし、試験片を厚さ方向に50%圧縮した。アンビルは0.1/sの初期ひずみ速度で、一定速度で試験片を圧縮した。試験片の加熱は高周波誘導加熱方式で、試験片側面に熱電対を取り付けて温度を測定した。熱電対は長手および厚さ方向のほぼ中央部に取り付けられた。アンビルと試験片の界面は無潤滑剤状態とした。

2.2 再結晶挙動調査

Table 1に示す組成の鋳塊を半連続鋳造法で作製した。鋳塊の断面は一辺が175mmの正方形で造塊した。この鋳塊に480°Cで6hの均質化処理を行った後、試料を炉内で室温まで冷却した。均質化処理後に鋳肌部を約20mm削除し、上述したサイズのブロックを作製した。圧縮試験温度は200°Cから500°Cの範囲を50°Cピッチで設定した。各温度とも昇温時間は約1min、保持時間は1minとして圧縮を開始した。アンビルは一定速度とし、初期ひずみ速度を0.1, 1, 5, 10/sに変化させた。試験片は厚さ10mmから厚さ5mmまで圧縮（加工度50%）した。圧縮加工完了時点から10s後にN₂ガスを噴射し室温まで冷却した。冷却速度は約10°C/sであった。その後540°Cで2minの溶体化処理をソルトバスで行い、冷却方法は水冷とした（以下、540°C処理）。溶体化処理後、加工部断面を偏光顕微鏡で調査した（以後、偏光組織）。一部、下部組織の状態を調査するためSEM-EBSD測定も行った。

Fig. 1 Shape of an anvil (a) and a specimen with a screw embedded in the center (b).

3. 実験結果

3.1 ひずみ解析

設定温度に対し、試験片の温度は $\pm 1^\circ\text{C}$ の精度で制御できた。Fig. 2に500°Cで50%圧縮した試験片の、ねじ山ピッチ変化から読み取ったひずみ分布を示す。横軸は試験片の深さ位置を示し、0が中心部で両端が試験片表面の位置を示す。縦軸は真ひずみで表記している。Fig. 1で示した左側のねじ山変化をLefthand strain、右側をRighthand strainとして示す。アンビルと接する試験片表層部はほとんど変形せず、中心部に近づくにつれて急激にひずみ量が増える。中心部の圧縮加工率は全体を50%加工することで約75%（真ひずみ約-1.4）に達している。他の温度でもひずみ分布に大きな違いは認められなかった。本文では、試験片の組織形態を中心部付近の状態で判断する。

3.2 下部組織の熱的安定性

Fig. 3に各温度でひずみ速度が5/sの条件で圧縮後、室温まで冷却した時点での試験片中心部付近の偏光組織を示す。M合金およびMZ合金はいずれの温度でも繊維状組織が維持されている。S合金は350°Cまでは繊維状組織が維持されるが、それより高温では再結晶粒形成が認められ、500°Cでは全域が再結晶粒組織を呈する。

Table 2に540°C処理した圧縮試験片の組織状態を示す。S合金はいずれの加工条件でも再結晶粒組織（表中のマークR）となる。M合金およびMZ合金では、540°C処理後も繊維状組織（表中のマークF）が維持される加工条件がある。高温・低ひずみ速度側で繊維状組織が維持され、低温・高ひずみ速

Fig. 2 True strain in the y-direction obtained from experimental measurement after 50% compression at 500°C and strain rate 0.1/s.

Table 1 Chemical compositions of 6000 series aluminum alloys.

(mass%)								
Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Zr	Al
S	1.01	0.22	<0.01	<0.01	0.59	<0.01	<0.01	bal.
M	1.04	0.20	<0.01	0.62	0.59	<0.01	<0.01	bal.
MZ	0.95	0.20	<0.01	0.62	0.59	<0.01	0.14	bal.

Fig. 3 Optical microstructures of the samples after 50% compression: strain rate=5/s.

度ほど再結晶粒組織となる傾向が認められる。M合金では400°C以上で、MZ合金は350°C以上で加工すると、本実験のひずみ速度範囲内では繊維状組織が維持される。

M合金では粗大粒（表中のマークGG）の形成される加工条件が、再結晶粒と繊維状組織が形成される条件の間に存在する。Fig. 4にM合金を350°Cで1/sおよび5/sのひずみ速度で圧縮した場合の、540°C処理後の偏光組織を示す。5/s加工材は粗大粒の形成が確認できる。

これらをSEM-EBSDで調査した結果をFig. 5に示す。イメージクオリティ（IQ）像は、菊池パターン（Kikuchi pattern）の鮮明度を表す。結晶粒（Grain color）像は方位差2度以上を粒界として識別して異なる配色を施した。偏光組織で粗大粒と確認された5/s加工材は、EBSD解析でも単一の粗粒であることがわかる。一方、1/s加工材は微細な組織形態を呈している。1/s加工材の方位差分布をFig. 6に示す。1/s加工材の繊維状組織域は15度以下の小角粒界の比率が高く、サブグレイン組織を呈していることがわかる。他の加工条件で繊維状組織が維持されている場合も、15度以下の小角粒界の比率が高かった。

以上のことから、MnやZr添加と適切な加工条件（温度、ひずみ速度）を組み合わせることで、540°C処理後も微細なサブグレイン組織が維持される下部組織の形成することが判

Fig. 4 Optical microstructures of M alloy compressed at 350°C after 540°C treatment.

Table 2 Microstructure of compression test pieces on S, M and MZ alloys after 540°C treatment.

Strain rate	0.5/s			1/s			5/s			10/s		
Alloy	S alloy	M alloy	MZ alloy	S alloy	M alloy	MZ alloy	S alloy	M alloy	MZ alloy	S alloy	M alloy	MZ alloy
200°C	R	R	R	—	—	—	R	R	R	—	—	—
250°C	R	GG	R	—	—	—	R	GG	R	—	—	—
300°C	R	GG	F	R	GG	F	R	GG	F+R	R	GG	R
350°C	R	F	F	R	F	F	R	GG	F	R	GG	F
400°C	R	F	F	R	F	F	R	F	F	R	F	F
450°C	R	F	F	R	F	F	R	F	F	R	F	F
500°C	R	F	F	—	—	—	R	F	F	—	—	—

Symbol / R: recrystallization, F: fibrous structure, GG: grain growth

Fig. 5 SEM-EBSD analyses of M alloy compressed at 350°C in strain rate (a) 1/s and (b) 5/s after 540°C treatment.

Fig. 6 Misorientation angle histograms of M alloy deformed at 350°C in strain rate 1/s after 540°C treatment.

明した。次章では、この熱的安定な下部組織形成要因を考察し、これを基に板材の試作を行った結果を示す。

4. 考 察

平面ひずみ圧縮試験片内部のひずみ量変化を5083合金熱間圧延板で調査し、300～500°Cの温度範囲では同様なひずみ状態になることがわかった。SM490鋼を750°Cで平面ひずみ圧縮した研究を参考にすると、本実験結果と同様な結果が得られている⁶⁾。加工硬化係数 (n 値) がアルミニウムと大きく異なる素材では試験片内部のひずみ状態は変化すると思われる、別途ひずみ解析が必要と考えられる。

Mn添加により、均質化処理後の第二相粒子の分布状態が変化する。Fig. 7にS合金とM合金の均質化処理後のTEM組織を示す。S合金では1μm程度の化合物が確認でき、EDX分析ではMgとSi濃度が高かったためMg₂Si相と考えられる。また、その分散は疎な状態であった。一方、M合金には0.1μm程度の微細な化合物が密に存在し、1μm程度の化合物も確認できる。EDX分析の結果、微細化合物はAl-Mn-Si系化合物で、1μmサイズの化合物はMg₂Si相と考えられる。S合金は1μm程度のMg₂Si相が疎に分散した状態であるため、400°C以上で圧縮した後、室温で温度を下げる途中で再結晶したと考えられる。また、350°C以下で圧縮加工しても540°C処理で繊維状組織を維持する下部組織が形成されず、再結晶粒組織を呈した。M合金は0.1μm程度の微細化合物が密に分散し、540°C処理で再結晶を抑制する作用があると思われる。しかし、圧縮条件によってM合金の熱的安定性は変化する。これは、圧縮条件によって固溶した溶質元素の析出状態が変化し、熱的安定な下部組織形成に影響を与えたものと推察できる。Fig. 8はAl-0.62%Mn合金とAl-0.31%Zr合金を各温度で所定時間の熱処理を行い、電気抵抗変化の等しい条件をプロットして得られたC曲線である⁷⁾。これは固溶したMnやZrの析出挙動を示している。いずれも450～500°C付近に析出ノーズがあり、350°C以下では析出しにくいことも推定できる。析出ノーズで電気抵抗が5%変化するために10⁴～10⁵sの時間を要するので、MnとZrの析出速度はそれほど速くないことが理解できる。このような析出挙動を考慮

Fig. 7 TEM microstructures of (a) S alloy and (b) M alloy after the homogenization at 480°C for 6h.

Fig. 8 C-curves for decomposition of the solid solution in castings of alloys Al-0.62%Mn (▲) and Al-0.31%Zr (■)⁷⁾.

して、Table 2に示した変化を考える。M合金を400°C以上で圧縮加工すると、540°C処理後も繊維状組織が維持され、熱的安定性が向上する。これは圧縮加工中のMnの析出が影響しているためと考えられる。さらにZrを添加したMZ合金は350°C圧縮でも熱的安定な下部組織が形成する。これは圧縮加工中にZrの析出も付加されるためと考えられる。また、M合金とMZ合金はそれぞれ350°Cおよび300°C圧縮において、ひずみ速度の遅い領域で熱的安定な下部組織が形成する。これは、この温度域でMnとZrの析出速度が遅いことと相関があると思われる。このように、MnやZrといった遷移元素の析出速度と関連させて加工条件（温度、ひずみ速度）を選択すると、熱的安定な下部組織が形成することがわかった。熱的安定な下部組織形成メカニズムについての仮説を述べる。圧縮加工中に動的析出が生じて転位の移動を抑制し、異なるすべり面から移動してきた転位と反応することで不動転位化する可能性がある⁸⁾。析出ノーズで加工することはこの反応を増加させ、結果的に熱的安定な下部組織形成につながるものとする。本仮説に関しては、さらに理論および実証的な検討が必要である。

一般的に圧延材よりも押出材の方が熱的安定な下部組織が形成しやすく、繊維状組織が維持されやすい。逆に、圧延材を500°C付近で熱処理すると、ほとんどの場合に再結晶粒組織を呈する。このような圧延材と押出材の下部組織の違いは、加工中のひずみ速度が異なることも一因と思われる。量産規模の製造では、熱間圧延でのひずみ速度は熱間押出より

1桁高い状態となる⁹⁾。本実験の知見から、MnやZrの遷移元素を添加して圧延条件（温度、ひずみ速度）を制御すれば熱的安定な下部組織が形成するものと考えられる。そこで、ロールを加熱して等温で圧延が可能な圧延機¹⁰⁾を用い、MZ合金の制御圧延（Control rolling; CR）を試みた。ロール温度を370±15°Cに制御し、ロール周速を5 m/minとした。圧延時の平均ひずみ速度は（1）式を用いて算出¹¹⁾し、各パスのひずみ速度が3/s以下となるよう圧下率を調整した。

$$\dot{\epsilon} = \frac{U_R}{\sqrt{R'h_0}} \cdot \frac{2\sqrt{r}}{2-r} \quad (1)$$

U_R : ロール周速 (m/s), R' : ロール半径 (m), h_0 : 圧延前板厚 (m), r : 圧下率

480°C-6h（炉冷）の均質化処理を行い、450°Cに加熱して圧延を開始して、ロール出側で350°C以上となるように適宜再加熱を行いながら30mm厚さから1.2mm厚さまで圧延した。

Fig. 9に各パスのひずみ速度と圧延サンプルの温度実績を示す。すべてのパスにおいて、狙い通りの条件で圧延試作が実施できた。この試作材をソルトバスにより540°Cで90sと580°Cで90sの溶体化処理を行った。冷却方法は水冷とした。溶体化処理後のL-ST面偏光組織をFig. 10に示す。580°C処理においても繊維状組織が維持されることから、熱的安定な下部組織が形成したことがわかる。540°Cで90sの溶体化処理後（T4）と、室温で7日経過後にオイルバスにて170°Cで30minの時効処理（BH）を行ったサンプルの引張特性をTable 3に示す。比較のため、均質化処理後に標準工程（STD: 熱間圧延-冷間圧延-中間熱処理-冷間圧延）で1.2mmに仕上げたS合金材とMZ合金材の特性も合わせて示す。標準工程材のT4処理後の組織はいずれも等軸再結晶粒組織で、平均粒径はS合金で約30μm、MZ合金で約15μmであった。MZ合金制御圧延材のT4強度は異方性が強いが標準工程材より高くなる。また、ランクフォード（ r ）値の異方性も強いが、45°方向の r 値が非常に高く、平均 r 値が1を超える特異な特性を示す。T4処理後の板面の極点図から作成した結晶方位分布関数（Crystallite Orientation Distribution Function; ODF）をFig. 11に示す。MZ合金制御圧延材は、圧延集合組織（{011}〈211〉, {123}〈634〉, {112}〈111〉）が主方位で、その方位密度は高いレベルであった。圧延集合組織は45°方向の r 値を向上させることが知られている¹²⁾ので、MZ合金制御圧延材の r 値の特徴はその集合組織に起因するものと考えられる。ただし、BH後のMZ合金制御圧延材の強度

Fig. 9 The results of sample temperature and strain rate on the controlled rolling.

(a) after 540°C treatment (b) after 580°C treatment

Fig. 10 Optical microstructures of the worm rolled sheets on MZ alloy after the solution heat treatment.

は標準工程のS合金と同程度で、標準工程のMZ合金は低い。つまり、MZ合金はバークハードしにくい特性を示す。これは、均質化処理でAl-Mn-Si系化合物が形成してSiの固溶量が減少し、時効処理時に Mg_2Si 相の形成が少なくなるためと考えられる。制御圧延中にもAl-Mn-Si系化合物の形成が生じると考えられ、MZ合金制御圧延材のバークハード性が低くなったものと思われる。

今回、遷移元素が析出しやすい条件で加工することで、熱的安定な下部組織が形成されることを示した。加工中の析出物の同定やこの動的析出と加工で導入される転位との相互作用および下部組織形成メカニズムに関しては今後の課題である。

5. 結 言

平面ひずみ圧縮試験片の内部ひずみ状態を把握したうえで、Al-1%Si-0.6%Mg合金の下部組織形成に及ぼすMnおよびZr添加の影響を調査し、以下の結果を得た。

(1) MnおよびZrを添加した合金の下部組織形成は、加工

Fig. 11 ODFs of control rolling sheet (CR) and conventional process sheet (STD) after solution heat treatment at 540°C.

Table 3 Mechanical properties of the sheets by control rolling and conventional process.

Alloy process	Direction	T4 (540°C-90s)						BH (170°C-30 min)		
		YS (MPa)	TS (MPa)	El (%)	r value	Ave. r	Δr	YS (MPa)	TS (MPa)	El (%)
MZ alloy control rolling	0°	167	273	21	0.47	1.32	-1.25	184	279	22
	45°	150	235	20	1.94			162	240	17
	90°	164	257	21	0.92			185	268	20
MZ alloy convetional process	0°	127	244	26	0.60	0.73	-0.34	155	262	21
	45°	123	239	24	0.91			151	258	19
	90°	128	244	25	0.52			149	255	20
S alloy convetional process	0°	99	214	30	0.77	0.68	0.12	186	275	22
	45°	98	210	31	0.62			181	267	23
	90°	96	208	28	0.70			180	268	23

温度およびひずみ速度の影響を受ける。固溶MnおよびZrの析出に対応する加工条件であれば、熱的安定な下部組織が形成する。

(2) Mn添加した場合は400°C以上の加工温度で熱的安定な下部組織形成が認められる。さらにZrも添加することで、熱的安定性を付与する加工温度は50°C程度下げることができる。また、ひずみ速度の低い方が、熱的安定な下部組織が形成する傾向が見られる。これらは加工中のMnおよびZrの析出と関連する条件であることがC曲線から推定できる。

(3) MnとZrを添加した6000系合金に対し圧延温度を350°C以上、1パスあたりのひずみ速度が3/sとなるように制御して仕上げた板材は、580°Cに加熱しても再結晶組織とはならず繊維状組織が維持される。その引張特性は異方性が強いものの、45°方向のランクフォード(r)値が極めて高く、平均 r 値は1を超える特異な特性を有する。

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「高成形性自動車用板材料の開発」の一環として行ったものである。

参 考 文 献

- 1) T. H. Courtney: Mechanical Behavior of Materials, McGraw-Hill, (1990), 309.
- 2) 箕田 正, 吉田英雄: 軽金属, **47** (1997), 691–695.
- 3) Z. Horita, T. Fujinami, M. Nemoto and T. G. Langdon: Metall. Mater. Trans., **31A** (2000), 691–701.
- 4) ASM Handbook, Metalworking Bulk Forming, Vol. 14A, ASM, (2003), 587.
- 5) K. F. Karhausen, J. Savoie, C. M. Allen, D. Piot and R. Luce: Mater. Sci. Forum, **396–402** (2002), 371–378.
- 6) 井上忠信, 鳥塚史郎, 永井 寿: 鉄と鋼, **86** (2000), 793–800.
- 7) H. D. Merchant, J. Crane and E. H. Chia: Homogenization and Annealing of Aluminum and Copper Alloys, The Metallurgical Society, Inc., (1988), 15.
- 8) 中村正久: 基礎転位論, 丸善, (1968), 86.
- 9) 日本航空宇宙工業会: 航空機部品・素材産業振興に関する研究調査成果報告書, No. 105, (1987), 17.
- 10) 田中宏樹, 吉田英雄: 金属, **73** (2003), 220–223.
- 11) 堀内 良: 軽金属, **31** (1981), 431–444.
- 12) 井上博史, 稲数直次: 軽金属, **44** (1994), 97–103.