3003 アルミニウム合金の再結晶挙動に及ぼす Si 濃度の影響

安藤 誠*・福元 敦志*・田中 宏和*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 66, No. 4 (2016), 180–184

© 2016 The Japan Institute of Light Metals

Effects of Si content on recrystallization of 3003 aluminum alloy

Makoto ANDO*, Atsushi FUKUMOTO* and Hirokazu TANAKA*

The effects of Si content on recrystallization of 3003 aluminum alloys were investigated to obtain fundamental knowledge to control the mechanical properties of heat exchanger materials. The 3003 aluminum alloys containing various amounts of Si were cast, hot-rolled, cold-rolled and annealed at various temperatures. The recrystallization temperature became higher, and the decrease in the solid solute Mn content became larger with the decrease in the Si contents. When the annealing temperature was lower than the recrystallization temperature, minute dispersoids with the size of around 10 nm were observed in the alloy without Si addition, whereas they were not observed in the Si-added alloys. These results suggested that the recrystallization was strongly inhibited by the precipitation which was enhanced by nucleation around the dislocations during the annealing, if the Si content of the 3003 alloy was extremely low. The precipitation during the annealing was considered to be caused by the large amount of the solid solute Mn. Since the solid solute Mn was considered to be drastically decreased by the precipitation of Al–Mn–Si compounds during the hot-rolling process, the inhibition of recrystallization by the precipitation during the annealing did not occur under the high Si content.

(Received December 8, 2015 Accepted February 5, 2016)

Keywords: recrystallization, precipitation, Si content, solid solute Mn, heat exchanger

1. 緒 言

自動車用熱交換器には、3003 アルミニウム合金（以下 3003 合金）に代表される Al–Mn 系合金の単層材や、Al–Mn 系合金の表層に Al–Si 系合金などをクラッドしたプレージングシートが広く用いられている。これらの熱交換器用材料には曲げ、深絞り、しごきなど多様な成形が施される。したがってそれぞれの成形に適した機械的特性を得るために、材料の製造工程における回復・再結晶挙動を把握して組織制御する必要がある。

一般的に Al–Mn 系合金の再結晶挙動においては、マトリクス中の過飽和固溶元素が転位や重結晶粒界に沿って析出し、その移動を妨害して再結晶を遅延させる¹⁾、また粒径 0.1 μm 程度以下の微細析出物は同じく転位や粒界の移動を妨害して、再結晶を遅延させる²⁾とされている。このような Al–Mn 系合金の回復・再結晶挙動は、Si 濃度によって大きく変化すると報告がある^{3)–5)}。熱交換器用材料として一般的な 3003 合金の場合、Si の成分規格は上限が 0.6% に規定されており、Si 濃度の変動幅が大きく、回復・再結晶に及ぼす Si 濃度の影響を詳細に把握することが組織制御において重要である。しかし、過去の報告は熱間圧延を介さずに冷間加工し、固溶元素量が極めて多い状態での再結晶や析出の挙動を検討したものであり、熱間圧延する工業的な熱交換器用材料とは製造プロセスが異なるため、両者の回復・再結晶挙動に

おいては異なる点が多いと思われる。

そこで本研究においては、3003 合金の成分範囲内にて Si 濃度を変化させた合金を工業的な工程で製造して供試材とし、再結晶挙動に及ぼす Si 濃度の影響について検討した。

2. 実験方法

Table 1 に示す化学組成の合金を、DC 鑄造により厚さ 80 mm、幅 200 mm の鑄塊とした。この合金鑄塊に 600°C にて 3 h の均質化処理を施した。その後、500°C に加熱した上で、熱間圧延により厚さ 3.0 mm とし、さらに冷間圧延により厚さ 0.7 mm の板材を得た。最後に 260–380°C にて 3 h の焼なましを施して各試験に供した。なお、焼なまし時の昇温速度および冷却速度はいずれも 50°C/h とした。

機械的特性については、板材試料より JIS 5 号引張試験片を切り出し、常温にて引張試験を行った。導電率については、板材試料より幅 10 mm×長さ 200 mm の試験片を切り出し、25°C にて四端子法により測定した。金属組織については、比較的粗大な第二相粒子を観察するため、板材試料断面を鏡面研磨し、走査型電子顕微鏡で観察した。また、結晶粒を観察するため、鏡面研磨後 Barker 液にてエッチングを行い、偏光顕微鏡にて観察した。さらに、微細な析出物粒子を観察するため、集束イオンビーム (FIB) により薄膜化し、加速電圧 200 kV にて走査透過型電子顕微鏡 (STEM) により観察を行った。固溶量については、板材試料をフェノールに

* 株式会社 UACJ (愛知県名古屋市中区千代 3-1-12) UACJ Corporation (3-1-12 Chitose, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi 455-8670)

E-mail: ando-m@uacj.co.jp

溶解して孔径 $0.1\mu\text{m}$ のPTFEメンブレンフィルタにてろ過した後、クエン酸にて抽出し、ICP発光分光分析により測定した。

3. 実験結果

Fig. 1に、各温度で焼なましを施した試料を引張試験に供して得られた耐力を示す。軟化温度は0.5Si材で最も低く、Si濃度が減少するに従って高くなっていった。

Fig. 2に、各温度で焼なましした後の断面偏光組織を示す。繊維状組織がほぼ完全に消失して全面再結晶組織となる焼なまし温度は、0Si材と0.1Si材では 360°C 以上、0.3Si材では 300°C 以上、0.5Si材では 280°C 以上となっていた。また0Si材と0.1Si材を比較すると、焼なまし温度 340°C における再結晶組織の割合は0.1Si材の方が高かった。以上のことより、Si濃度が低いほど再結晶温度が高いことがわかる。

一般的に粒径 $2\mu\text{m}$ 程度以上の第二相粒子（Al-Mn系合金

では主に晶出物）は、冷間加工時にその周辺に強加工領域を形成させて再結晶の核生成サイトとなり、再結晶を促進するとされる^{6)~8)}。再結晶挙動に影響しうる因子として、晶出物分布の違いを検証するため、焼なまし前材のSEM反射電子像観察を行った。その結果を**Fig. 3**に示す。写真中にて白く見える部位が、晶出物にあたると考えられる。**Fig. 4**はこれらの反射電子像を各4視野ずつ画像解析することにより、晶出物のサイズ（円相当径）分布をヒストグラムにしたものである。再結晶の核になりうるとされる円相当径 $2\mu\text{m}$ 以上

Fig. 1 Relationship between 0.2% yield strength and annealing temperature obtained through tensile testing at room temperature.

500 μm

Fig. 2 Polarization micrographs on cross sections of annealed specimens. Each temperature indicates annealing temperature.

Fig. 3 Distribution of secondary particles on cross sections of specimens before annealing.

Fig. 4 Number density of secondary dispersed particles with each equivalent diameter, corresponding to Fig. 3.

の晶出物の個数は、Si濃度が低いほど多かった。よって、もし晶出分布の違いが再結晶挙動の違いに対して支配的要因であれば、 $2\mu\text{m}$ 以上の晶出物の密度が高い材料ほど再結晶温度は低く、再結晶粒は小さくなるのが妥当であろう。しかしながら、Fig. 1において、Si濃度が低いほど再結晶温度は高くなっていた。また、Fig. 2において、すべての材料にて再結晶組織となっている焼なまし温度 380°C 材の圧延方向における平均結晶粒径は、例えばSi濃度の最も低い0Si材では約 $150\mu\text{m}$ 、Si濃度の最も高い0.5Si材では約 $120\mu\text{m}$ となっており、Si濃度の低い方が大きくなっていた。以上のように、Si濃度と再結晶温度および平均結晶粒径との相関につき、晶出物密度から予測されるような傾向は見られない。したがってFig. 1およびFig. 2で見られた再結晶挙動の違いに対し、晶出物分布の違いが支配的な影響を及ぼしているとは考えにくく、固溶や析出を考慮する必要があると考えられる。

Fig. 5に、焼なまし前後の導電率測定結果を示す。Si濃度が低いほど焼なまし前の導電率は低く、例えば0Si材と0.5Si材とでは、17%IACSほどの差が見られた。また、いずれの合金においても焼なまし温度が高温になるに従い導電率が高まったが、その変動量はSi濃度が低いほど大きかった。

Fig. 5 Relationship between electric conductivity and annealing temperature.

Fig. 6 Amount of solid solution elements, c , in each specimen before and after annealing at 380°C .

380°C での焼なまし後における0Si材と0.5Si材の導電率の差は7%IACSほどであり、焼なまし前より差異が小さくなっていた。これらの結果より、Si濃度が低いほど、焼なまし前の固溶元素量、および焼なまし中の析出量が多くなっていたと考えられる。

焼なまし中に析出した元素の種類を調べるため、焼なまし前および 380°C 焼なまし後（いずれの合金でもほぼ軟化完了した温度）の固溶元素量をフェノール溶解法にて分析した結果をFig. 6に示す。Si濃度が低いほど焼なまし前のMn固溶量が多く、また焼なまし前後の固溶Mn量の変化が大きかった。一方、固溶Siについては、0Si材や0.1Si材ではほとんど検出されておらず、0.3Si材や0.5Si材では検出されてはいるものの、固溶Mn量に比べると少なく、焼なまし前後の変化も小さかった。これらの結果より、Siは熱間圧延中にAl-Mn-Si系の金属間化合物として析出しており、焼なまし中に生じる析出物は主にSiを含まない Al_6Mn であると考えられる。

Fig. 7に、各温度で焼なましした材料のSTEM写真を示す。低倍写真中の四角は高倍写真の視野を示している。なお、丸い模様はサンプル設置用のメッシュによるものである。焼なまし温度が 260°C の場合、低倍写真において0Si材では明瞭な析出物が見られなかったのに対し、0.1%以上のSi濃度の

材料では明瞭な析出物が見られ、Si濃度が高いものほどその密度が高くなっていた。一方、高倍写真を見ると、低倍写真では明瞭に確認できなかったごく微細な析出物が、0Si材のみにおいて見られた。焼なまし温度が320°Cの試料においてはこの傾向がさらに明瞭となり、高倍写真においては0Si材のみでなく0.1Si材でもごく微細な析出物が見られた。焼なまし温度が380°Cになると、低倍写真においていずれの材料でも明瞭な析出物が確認された。高倍写真においては、0Si材ではやや微細な析出物が確認されるものの、焼なまし温度320°Cと比べるとその数は少なくなっていた。

4. 考 察

3003合金の再結晶に及ぼすSi濃度の影響についてまとめると、以下のようになる。

- (1) Si濃度が低いほど再結晶温度が高くなっていた。
- (2) 焼なましによる固溶Mn量の変化は、Si濃度が低いほど

ど大きくなっていた。一方、いずれのSi濃度の合金においても、固溶Si量は焼なまし前後でほとんど変化していなかった。

(3) Si濃度が0.1mass%以下の場合には、軟化途中の焼なまし温度において、非常に微細な析出物が見られた。

これらの結果より、Si濃度の違いによる析出、回復、再結晶の挙動の違いについて、以下のように整理される。まず、Si濃度にかかわらず、 casting時にはMnが強制固溶される。その後の均質化処理時に固溶Mnの一部が析出するものの、温度が600°Cと高温であるため、Mnの過飽和固溶度は高いままであり、さらにその後の熱間圧延において、ひずみに誘起された析出が生じると考えられる。ここでSi濃度が低い場合は、析出物の生成速度が遅いため、熱間圧延後においても依然としてMnの過飽和固溶度は高い状態が保たれると考えられる。ゆえに、その後冷間圧延を経て焼なましが行われる際にもMnの過飽和固溶による析出の駆動力を十分に有して

Fig. 7 Scanning transmission electron micrographs of annealed specimens. Each temperature indicates annealing temperature. The white or black square indicates the area of the higher magnification micrographs.

おり、冷間圧延で加えられたひずみに誘起されて Al_6Mn の微細析出が生じ、これが転位の上昇運動を妨げることにより再結晶粒界の移動が抑制されると考えられる。一方、Si濃度が高い場合は、熱間圧延時にAl-Mn-Si系の金属間化合物が多量に析出してMnの過飽和固溶度が低く焼なまし時の析出が少ないため、再結晶抑制効果はSi濃度が低い場合より小さくなると考えられる。

ただし、Fig. 7の焼なまし温度320°Cにおける、0Si材や0.1Si材の高倍写真をみると、微細な析出物は亜結晶粒界を顕著にピン止めしていないようにも見られる。したがって、上述のようにSi濃度が低い場合に焼なましで生じた微細析出物が亜結晶粒界の移動を抑制しているかどうかについては、より注意深く考察する必要がある。例えばAl-Fe合金では、微量のSiを含んでいたり、600°Cの高温で焼なまししたりした場合、加工軟化に必要な冷間加工度が大きくなることが報告されている^{9)~11)}。これらは、微量に固溶したSiやFeが再結晶を遅延させたために生じた現象と思われる。また工業用純アルミニウムにおいては、亜結晶粒界に偏析したSiがさらに凝縮して析出物となり、粒界移動によって析出物がマトリクスに残されたと思われる現象も報告されている¹²⁾。これらの報告を考慮すると、本研究で見られた微細析出物はMn偏析、凝縮の結果現れたものであり、再結晶を遅延させているのは、マトリクスに固溶し、亜結晶粒界に偏析したMnであるという可能性も示唆される。しかしこれらのことを明確にするには、高分解能のSTEMで粒界偏析を分析するなど、より詳細な検討が必要である。

5. 結 言

3003合金の成分範囲内にてSi濃度を変化させた合金を供

試材として、再結晶挙動に及ぼすSi濃度の影響について検討し、下記の知見を得た。

(1) Si濃度が低いほど再結晶温度が高く、焼なましによる固溶Mn量の変化が大きいことがわかった。

(2) Si濃度が低い場合は、熱間圧延時の析出が少ないため焼なまし前の固溶Mn量が多く、焼なまし時には冷間圧延で加えられたひずみに誘起されて Al_6Mn の微細析出が生じ、これが転位の上昇運動を妨げることにより、再結晶が抑制されると考えられた。ただし、Mnの粒界偏析が再結晶を抑制している可能性もあり、より詳細な検討が必要である。

(3) Si濃度が高い場合は、熱間圧延時にAl-Mn-Si系の金属間化合物が多量に析出しており、焼なまし時の析出が少ないため、再結晶抑制効果はSi濃度が低い場合より小さくなると考えられた。

参 考 文 献

- 1) D. B. Goel, P. Furrer and H. Warlimont: ALUMINIUM, **50** (1974), 641-646.
- 2) 山内重徳, 加藤健志: 軽金属, **41** (1991), 238-244.
- 3) 清水恭示, 中谷義三, 吉崎正明: 軽金属, **23** (1957), 23-36.
- 4) 山田 始, 田中多喜男: 軽金属, **33** (1983), 22-28.
- 5) 長浜勝介, 麻野雅三, 竹内 庸: 軽金属, **21** (1971), 444-455.
- 6) F. J. Humphreys: Acta Metall., **27** (1979), 1801-1814.
- 7) B. Bay and N. Hansen: Met. Trans. A, **10** (1979), 279-288.
- 8) F. J. Humphreys: Met. Sci., **13** (1979), 136-145.
- 9) Y. Ohno and H. Nakamura: ALUMINIUM, **53** (1977), 539-542.
- 10) 山本 悟, 水野正隆, 切畑敦詞: 日本金属学会誌, **56** (1992), 142-147.
- 11) 山本 悟, 切畑敦詞, 水野正隆: 日本金属学会誌, **56** (1992), 753-763.
- 12) 浅野峰生, 中村拓郎, 吉田英雄: 軽金属, **64** (2014), 279-284.