5083合金の高温焼なましによる組織および機械的性質の変化*

鷹合 徹也**・萩原 隆徳**・TRAN VAN THANG***

Changes of microstructures and some mechanical properties due to long time high temperature annealing treatment in 5083 alloy sheet*

UDC: 669. 715'721'74'26:621. 785. 3:620. 18:539. 4

Tetsuya TAKAAI**, Takanori HAGIHARA**
and Tran Van THANG***

Yield strength and hardness of the 5083 sheet annealed at 520°C especially for 2000 min or more are considerably lowered. The surface and interior portion of the sheets annealed for 4000 and 14400 min have substantially different hardness. The fact is attributed to difference in Mg concentration resulted from vaporization of Mg. An intermetallic compound Mg_2Si remarkably decreases during prolonged annealing for 4000 min or more. Another intermetallic compounds composed of Al, Fe, Mn, Cr and Si relatively increase with respect to decrease of Mg_2Si . Initial Mg content 4.59wt% reduces down to 0.26wt% by annealing for 14400 min.

1. 緒 言

市販の Al-Mg 系合金の代表的なものとして非熱処理形展伸材5083合金があり、車両用、船舶用その他低温容器構造材等として広く使用され、今後もますますその需要の増大することが予想される。これはこの系の合金が適当な強さと、優れた溶接性、加工性を有しているのみならず、低温靱性の面でも優れた特性を有するものである。しかし一方では変形に際してセレーションの発生がみられ、局部的な不均一性を伴って変形が進行するのも特色の一つであり、冷間成形材表面のひずみ模様として現れるため生産技術的な面での問題点の一つとなつている。著者らは Al-Mg 系市販合金板のセレーションを伴う不均一変形について実験的検討を加えているが^{1)~4)}、その研究の一端として高温度、長時間の焼なまし効果について検討を加えている。ところがこのような焼なまし処理によつて、結晶粒の成長もみられるが同時に合金試料からの顕著な脱 Mgを示唆する現象がみられ、それに伴って組織変化はもとより、機械的性質、特に降伏強さ、硬さに大きな変化のあることが認められた。本報は高温度、長時間の焼なまし処理が市販の5083 Al-Mg 系合金の脱 Mg現象、組織、降伏強さ、硬さ等の機械的性質に対していかなる影響を与えるかについて XMAによる組

織解析実験をも加えて検討した結果について報告するものである。

2. 実験試料および実験の方法

実験試料は市販の5083合金圧延板で分析値は Table 1 に示すとおりである。試料は板厚 1 mm の板材の圧延方向と直角方向に切出し、Fig. 1 に示す寸法、形状とした。試験片は520°Cで最高14,400 min までの加熱時間で焼なまし処理を加えた。焼なましは石英管中で行ない、試料はアルミ箔にくるみ、管中に入れて焼なまし処理したが、焼なまし中 10^{-2} Torr 以上の真空度に保持した。引張り試験はインストロン型試験機により、初期ひずみ速度 $4.2 \times 10^{-4} s^{-1}$ の条件のもとで行なつた。硬さは微小硬さ計により試料の表層部と中心部の両所について測定し、また XMA は波長分散法 (WD)、エネルギー分散法 (ED) の両法により、各分析実験に利用した。

3. 実験の結果および考察

3.1 結晶成長

本系合金について焼なまし温度を 350°C、450°C に選り、軽い塑性ひずみを与えた後加熱して結晶成長を計る等の方法は既に何度か試みたが⁴⁾ 必ずしも初期の成果を挙げる事ができなかった。この点、焼なまし温度を

* 本報は日本金属学会北陸信越支部講演会 (55, 12, 13)において発表した。

** 山梨大学工学部 (甲府市)。Faculty of Engineering, Yamanashi University (Kofu)。

*** 山梨大学大学院 (甲府市)、現在オーエ鉄工所 (名古屋市)。Graduate school of Yamanashi University, Presently at O.A. Steel Works Ltd. (Nagoya)。

Table 1 Chemical composition of tensile specimen.

5083	Element	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Others
	Wt%	<0.1	0.15	0.20	0.75	4.59	<0.11	0.13	0.11	<0.15

Fig. 1 Shape and size of tensile specimen. **Fig. 2** Grain growth versus annealing time (min).

520℃まで高めることによつて結晶粒の成長が顕著にみられたもので、5083合金は結晶成長に関してはAl脱酸鋼と同様な挙動を示すものと思われ、450~520℃の間に結晶成長に関して臨界的な焼なまし温度⁴⁾があるものと考えられた。結晶粒の平均径を横断法で測定し、焼なまし時間との関係でプロットしたものが**Fig. 2**である。焼なまし時間と共に平均結晶粒径はほぼ直線的に増大しているが、焼なまし時間4,000~8,000 minの間で結晶成長に関して遷移的な領域のあることが見いだされた。通常結晶粒の成長において粒界が移動し、成長する途中で粒界の移動に対する強い障害が現れると、結晶粒の成長が一時的に停滞し、またこれに対する板厚の影響も当然考えられる。

結晶粒成長阻害の要因の一つは結晶粒内に分散している不溶性の第二相粒子で、ここで粒界の移動が停止し、結晶粒の成長は起こらない。5083 Al合金はMg以外にMn, Fe等多くの金属元素を少量含んでいるので各種の金属間化合物粒子が含まれており、前記焼なまし時間4,000~8,000 minはこれらの第二相粒子が結晶成長の障害となる状態に相当するものと思われる。焼なまし時間がさらに伸びると第二相粒子あるいは分散相が地へ再溶解し、または凝集粗大化することによつて成長停止の

Photo 1 Typical grain growth in 5083 sheet annealed for 10,000 min. **Fig. 3** Yield stress and Vickers pyramid hardness at surface and interior portion versus annealing time (min).

原因が去除かれ、再び結晶粒の成長が起こり、8,000~14,400 minの間で直線的な結晶粒粗大化が起こることになる。粗大化した結晶粒の代表例を**Photo 1**に二次電子像で示す。焼なまし時間10,000 min以上で粗大化がみられ、また第二相粒子の凝集粗大化や粒界への溶出による結晶粒界の成長がみられる。

3.2 降伏強さ

降伏強さは焼なまし時間4,000 min以上で急激な低下を示した。**Fig. 3**は降伏強さ σ_y および試料表層部、中心部のピッカース微小硬さ H_v を焼なまし時間との関係で示したものである。図にみられるように、 σ_y 値は焼なまし時間が14,400 min以上の場合、未処理の試料の1/5以下の値にまで低下することが知られた。このような降伏強さの低下は、焼なまし時間、焼なまし温度の観点からみれば極めて異常なものであり、99.5%Alの焼なまし材の降伏強さが3.5kg/mm²の程度であることを考える

Fig. 4 Yield stress versus grain size (Petch's plot).

と、単純に結晶粒径の変化のみでは説明できない大きな変化である。降伏強さ σ_y の変化を結晶粒の平均径 d との関係で示したものが Fig. 4 である。Fig. 4 の結果によると、結晶粒平均径 $d^{-1/2}$ と、降伏強さ σ_y との間に直線関係がみられるが、得られた結晶粒径のすべての範囲にわたって Petch の式が適用できるわけではなく、 p, q 2 つの系の直線関係として示されることがわかった。この場合の結晶粒度依存性、すなわち k_y 値は p, q 両直線でほぼ同一の値を示し、約 1.2 kg/mm^2 であつた。この値は純 Al における 0.22 kg/mm^2 、Cu, Ni におけるそれぞれ $0.36, 0.71 \text{ kg/mm}^2$ の各値⁶⁾ より大きい、軟鋼における $1.9 \sim 2.5 \text{ kg/mm}^2$ の約 $1/2$ に相当する値であつた。なお Fig. 4 には V. A. Phillips ら⁶⁾ の得た関係を参考までに付記して示したが、その k_y 値は約 1.0 kg/mm^2 で、本実験で得られた値よりやや低い値を示した。

一方、転位の摩擦力 σ_0 値は直線 p の関係については約 0.2 kg/mm^2 であり、直線 q については約 4.5 kg/mm^2 で、 p, q 両直線から得られた結晶格子内の転位移動のための摩擦力には大きな差異のあることが示された。また V. A. Phillips ら⁶⁾ の結果からこれを求めると直線 q とほぼ同様に約 4.5 kg/mm^2 であり、 k_y 値にやや差がみられるものの、 σ_0 値には大きな差のないことがわかった。特に面心立方金属の場合、降伏強さに対する組織の影響は粒界抵抗よりは粒内抵抗が支配的であり、摩擦力の差は 2 つの直線系の合金成分の濃度差により強く対応するものと思われる。従つて本実験の結果では、長時間の焼なまし処理により合金成分に変動が生じ、焼なまし処理時間の長い試料で脱 Mg、すなわち Mg 濃度の変動があることが示唆される。従来報告されている^{7), 8), 9)}、高純度の Al, Mg を素材とする Al-Mg 系二元合金における降伏強さの値と、Mg 濃度の関係から推定すると、降伏強さが $5 \sim 8 \text{ kg/mm}^2$ では合金中の Mg 濃度は少なくとも 3.5% 以下に低下していることが予想される。

3.3 硬 さ

焼なまし処理に伴う硬さの変化の測定は試料の表層部と中心部との两部分について行なつたが、測定の結果は Fig. 3 に示すとおりである。硬さの変化で特徴的なことは降伏強さの変化とほぼ同様な傾向を示すことと、降伏強さの急激な変化がみられる焼なまし時間 4,000 min, 10,000 min の試料において表層部および中心部で顕著な硬さの値の差がみられ、前者では H_v 値で約 20 kg/mm^2 、後者の試料では、 H_v 値で約 18 kg/mm^2 の硬度差がみられた。これは試料の表層部、中心部の組織、結晶粒度の差のみでは説明し難いものであり、また前記硬度差は単純に計算して約 2% の Mg 濃度差に対応する硬さの差と考えられた¹⁰⁾。このように特定の焼なまし時間範囲での表層部と中心部の硬度差、すなわち Mg 原子濃度差は、試料中からの脱 Mg のプロセスを示唆するものと考えられ、焼なまし時間 4,000 min, および 10,000 min では試料表層部の Mg 濃度が中心部の濃度より一時的に低い値を示すものと考えられる。焼なまし時間に対する硬さの変化の状況から、焼なまし時間 2,000 min 以上で脱 Mg 現象が顕著に加速されるものと考えられ、さらに 4,000 min, 10,000 min の焼なましで脱 Mg が積極的に進展し、従つて Mg 濃度の局所的な不均衡が生ずるものと考えられる。一方焼なまし時間 14,400 min では表層部、中心部の硬度差がほとんどみられず、内外層とも平均した硬さを示すことがわかつたが、これは長時間の焼なましにより脱 Mg が試料全体に平均的にゆきわたつていることを示唆するものであろう。

試料の表層部、中心部について組織観察を行なつたところ明らかに相違がみられた。Photo 2(a)(b) はその一例で、焼なまし時間 2,000 min の試料の表層部(a)と、中心部(b)を示したものである。特に第二相粒子の大きさ、析出密度に顕著な差がみられるが、表層部はあたかもスパッタリングされたと同様な表面状態を示し、表層部からの Mg 原子の蒸発による選択的除去が示唆される。一方試料の中心部についてみると、第二相粒子の数も多く、また結晶粒界部分に多くみられ、また表層部の結晶粒界部分には比較的少ないことから、Mg を含む金属間化合物の一部は粒界拡散によつて表層部分へ拡散、移動し、表層部分において分解、蒸発除去される過程が考えられる。

3.4 破断伸びおよび降伏伸び

実験を行なつた試料の破断伸び ϵ_T および降伏伸び ϵ_y と結晶粒の平均径 $d^{-1/2}$ との関係を Fig. 5 に示した。結果的には Fig. 5 に示すように ϵ_T と $d^{-1/2}$ との間にはある程度統計的に直線関係がみられるが、 ϵ_y と $d^{-1/2}$ との関係は点線で示すように明確ではない。 ϵ_y に対しては降伏現象の発生原因となる溶質原子濃度の影響の大きいことが当

Photo 2 Surface and interior microstructures of annealed 5083 sheet. (a) surface, (b) interior.

Fig. 5 Luders elongation and total elongation versus annealing time (min).

然考えられ、そのような報告もみられる¹¹⁾。一方 ϵ_y 値はリュダース前線の伝ば速度によって主に左右され、また伝ば速度は結晶粒径の大きい程大きく、溶質原子濃度の低い程大きいものと考えられ^{12), 13)}、Conrad¹⁴⁾ は $d^{-1/2}$ との関係を重くみ、 $\epsilon_y \cdot \theta = k_y \cdot d^{-1/2}$ (ただし θ : 降伏直後のひずみ硬化指数) の関係を提案している。本実験の場合、焼なまし時間の長い試料で結晶粒の成長とともに脱Mg現象の起こっていることも示唆され、さらにひずみ硬化指数も関連していることが考えられ、 ϵ_y と $d^{-1/2}$ の関係が一義的に1本の直線関係で示し難いものと思われるが、焼なまし時間が4,000 minの試料を中心として大きい変化がみられることは降伏応力の変化の場合と同様である。

3.5 XMAによる焼なまし試料の組織解析

Fig. 6は焼なまし処理のない5083合金試料表面のXMAによる解析結果を、焼なまし時間4,000 min, 14,400 minの各試料との比較のもとに示したものである。図によるとMg, Si原子濃度、分布に対する焼なまし時間の影響は顕著である。例えばSi特性X線強度の長手方向における変化をみるとその各部に比較的広く分散してい

るが、焼なまし時間の延長とともに局所的な集中の傾向が顕著に認められる。特に焼なましのない試料では50 μm 以上の範囲にSiの集中的分散がみられるのに対し、4,000 min, 14,400 minの焼なまし処理を行なった試料では約5 μm 程度の範囲に尖鋭なSiピークがみられる。一方Mg原子による特性X線についてみても、焼なまし処理のないもの、焼なまし時間の短いものについては広い範囲でバックグラウンドの変動がみられ、またその変動幅も大きい。焼なまし時間が長くなるとSi原子と同様、局所的な集中化の傾向がみられ、同時にその強度にも顕著な低下がみられる。なおMgとSiとは焼なまし処理時間とは関係なく位置的対応性を示し、両者の相互作用を示唆しているが、焼なまし処理を行わない試料または短い試料でSi, Mg対応部分の距離は50~70 μm と比較的大きく測定された。これはMg, Siが形成する金属間化合物の大きさが50 μm 以上と大きいことを意味するものではなく、実質的に5 μm 程度の大きさからなる金属間化合物が多数集まり、団塊を形成することに基づくものと思われ、焼なまし時間の延長とともにこのような団塊が減少し、同時に凝集することを意味するものと思われる。

Fig. 7は4,000 minの長時間にわたって焼なまし処理を行なった試料表面についてAlka線による走査を行なった結果を示したものである。これはほぼ同一部分について約100回の走査をなし、その総計からAl濃度の長手方向における相対的変動について測定した結果をまとめたものである。Fig. 7の結果によると、Alka線強度は約25~30 μm の長さを周期とし、わずかな周期的変動がみられた。25~30 μm の長さは測定試料の結晶粒平均径 d の値に大体対応するものであるがその物理的意義については明確ではない。Fig. 8は焼なまし処理時間が100 minおよび4,000 minである試料について、エネルギー分散法(ED法)にしたがつて解析を行なった結果につい

Fig. 6 Examples of line analyses of Mg and Si concentrations in 5083 sheets annealed for 0, 4,000 and 14,400 min.

Fig. 7 Typical line analysis of Al concentration on specimen surface by wavelength dispersive method.

Table 2 Chemical analysis of annealed specimen.

Ann. time (min)	0	100	4000	10000	14400
Mg (wt%)	4.59	3.13	1.82	0.81	0.26
Mn (wt%)	0.75	Unchanged			
Fe (wt%)	0.20	Unchanged			
Si (wt%)	0.15	Unchanged

Fig. 8 Examples of X-ray microanalyses of annealed sheet surfaces by energy dispersive method.

てその一例を示したものである。Fig. 8 は横軸にエネルギー (keV)、縦軸に各元素スペクトルに相当するエネルギーの相対強度を示しており、焼なまし時間100 min の試料と4,000 min の試料とでは析出する第二相粒子の種類に顕著な差がみられる。すなわち、焼なまし時間100min の試料Bでは Mg, Si 系金属間化合物 Mg_2Si が主要第

二相粒子として存在するのに対し、4,000 min の試料Aでは Mg_2Si 系金属間化合物が検出されない場合が多く、Fe, Mn, Cr を含む、硬くもろい $Al_{12}(Fe, Mn)_3Cr$, Si 系金属間化合物が相対的に増大することを示唆する結果が得られ、選択的な蒸発による脱 Mg現象が焼なまし時間の延長とともに顕著になるという前述の結果を裏付けるものと考えられる。

焼なまし時間の延長とともに結晶成長の起こることは Fig. 2 に明らかであるが、 $Al_{12}(FeMn)_3Si$, Cr 系金属間化合物は多角形状に成長した各粗大結晶粒内に平均的に観察されることはなく、選択的に存在することが認められた。粗大結晶粒はその結晶粒界部分も著しく成長し、厚くなるが、このような粒界部分についても XMA による解析を試みたが、特定の合金元素の粒界部分への析出は認められなかった。

3.6 合金中における Mg の除去について

以上の各実験結果の検討から、高温、長時間の焼なまし処理に基づく結晶成長により粗大結晶粒試料を得る目的で行なった実験において、結果的には結晶粒の平均径が当初の3倍程度にまで成長するとともに、合金成分にも変動が生じたと考えざるを得ない多くの実験結果が得

Fig. 9 Change of Mg content in 5083 sheet during annealing.

られた。そこで主要合金成分である Mg, Mn, Fe, Si の定量分析を行なったところ、Table 2 に示す結果が得られ、焼なまし時間とともに An, Fe, Si の各元素にはほとんど変動がみられないのに対し Mg 濃度は焼なまし時間とともに急激に減少することがわかった。すなわち、焼なまし時間 100 min でその約 30% が失われ、4,000 min ではその約 60%、14,400 min の焼なまし後は当初の Mg 濃度の約 94% が失われることを示した。参考までに各合金成分の濃度、純粋な状態の蒸気圧から Al, Mg, Mn, Fe, Si 各合金元素の蒸発速度を以下の (1) 式¹⁵⁾ にしたがって求めたところ、Mg の蒸発速度は Mn, Fe, Al 各元素の計算値より約 $10^7 \sim 10^{10}$ 倍も大きく、蒸発速度のみを考慮すれば合金中からは実質的に Mg のみが選択的に失われるものと予想された。

$$\log W = 5,7660 + 0.5 \log M + \log P_a - 0.5 \log T \quad (1)$$

ただし、 W : 蒸発速度 $\text{gr}/\text{cm}^2/\text{sec}$

M : 原子量 gr/mol

P_a : 合金元素蒸気圧 μm

T : 温度 $^\circ\text{K}$

Mg の蒸発速度の計算値から、各焼なまし時間に対応する Mg 濃度を算出し、さらに Mg 濃度の減少値からこれを考慮してさらに合金中における Mg の蒸気圧の修正値を求め、これにしたがって各焼なまし時間に対する Mg 濃度の修正値を求めて分析値と対比して示すと Fig. 9 に鎖線で示すとおりとなる。これは傾向的には実際の分析値の変化を示す曲線と良い対応性を示しており、合金中における Mg の除去は、実質的には市販合金中における Mg が選択的に蒸発することに基づくものであることを裏付けるものと考えられる。

Fig. 10 は分析値に基づいて本実験で用いた試料中の Mg 濃度と降伏応力の関係について、三浦ら^{7),9)} が高純度の Mg, Al を素材とし、純二元系 Al-Mg 合金として得ている試料の降伏応力と Mg 濃度との関係を参考まで

Fig. 10 Yield stress versus magnesium content.

に比較して示したものである。参考例では Mg 濃度と降伏応力との間にほぼ比例関係がみられるのに対し、本実験で得た関係では Mg 濃度の比較的低い範囲で純二元系における値と大きな差がないのに対し、Mg 濃度の高い範囲では本実験と参考例との間に大きな差がみられ、Mg 濃度約 4.5% では本実験の試料はほぼ 3 倍以上の値を示している。合金元素の降伏応力に対する影響は、合金元素からなる金属間化合物、析出物粒子等が微細に分散する場合に最も大きいものと思われ、Mg 濃度とともに降伏応力が増加するのは Mg 原子による固溶強化を始め、他の合金元素との相互作用により Mg 原子の効果が相乗効果的に働くことに基づくものと思われる。逆に焼なまし時間の延長とともに降伏応力の急激な低下がみられるが、Mg 原子のみ選択的に除去されるものの、結果的には結晶粒の成長、析出物粒子の種類、大きさ等に変化がみられることによると思われる。

4. 結 言

市販の 5083 合金を試料とし、520°C で最長 14,400 min の長時間にわたる焼なまし処理を行なったところ、組織および機械的性質に大きな変化がみられ、得られた結果および分析値等を検討した結果、以下の結言が得られた。

(1) 5083 合金展伸材の結晶成長は焼なまし温度 520°C 以上で顕著にみられた。

(2) 平均粒径の変化を焼なまし時間との関係でみると、4,000 min までは直線的増大、4,000~8,000 min の範囲で変曲点を示し、それ以上 14,400 min まで再び直線的増大を示した。

(3) 降伏強さは特に 4,000 min 以上の焼なましにより顕著な低下をみせた。

(4) 硬さも降伏強さと同様、4,000 min 以上における

低下が顕著であつた。

(5) 試料の表層部と内部の硬さを比較したところ、特に焼なまし時間4,000 min, 14,400 min の試料で顕著な硬度差がみられ、中心部で高い値を示した。

(6) XMA による焼なまし試料の組織解析では、時間の延長とともにMg-Si系金属間化合物の減少、一方 $\text{Al}_{12}(\text{FeMn})_3\text{SiCr}$ 系金属間化合物の相対的な増大が確認された。

(7) 試料中の合金元素の濃度変化について定量分析で確かめたところ、Mg のみが選択的に除去されていることがわかつた。

(8) 合金成分の蒸発速度に基づく濃度変化の焼なまし時間に対する関係と、分析結果との間には傾向的に良い対応性がみられた。

本研究に当たり有益なご助言をいただいた東京工業大学教授高橋恒夫博士、村上雄博士に感謝申し上げますとともに、本研究の実施に際し、一部軽金属奨学会の援助によつたものであることを付記し、併せて感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 鷹合, 金田: 軽金属学会第50回大会講演概要 (1976), 50.
- 2) 鷹合, 金田: 機械学会北陸地方講演会講演論文集 (1977), 16.
- 3) 鷹合, 金田: 軽金属学会第54回大会講演概要 (1978), 15.
- 4) 鷹合, トラン・バン・タン: 第30回塑性加工連合講演会講演論文集 (1979), 143.
- 5) 幸田成康: 金属物理学序論, コロナ社 (1964).
- 6) V. A. Phillips and A. J. Swain et al.: *Journal of Inst. Metals*, **81** (1963), 625.
- 7) 三浦, 山内: 同志社大学理工学研究報告, **12** (1972), 188.
- 8) B. J. Brindley and P. J. Worthington: *Acta. Met.*, **17** (1969), 1357.
- 9) 三浦, 河野: 軽金属**21** (1971), 358.
- 10) 鷹合, 金田: 未発表
- 11) J. R. Low and M. Gensamer: *Trans. AIME*, **153** (1943), 207.
- 12) W. B. Morrison: *Trans. A.S.M.*, **59** (1966), 824.
- 13) J. F. Butler: *J. Mech. Phys. Solids*, **10** (1962), 313.
- 14) H. Conrad: *Acta. Met.*, **11** (1963), 75.
- 15) S. Dushman: Scientific Foundation of Vacuum Technique, John Wileys & Sons Inc., (1961), 691.