研究論文

3004系アルミニウム合金の時効硬化に及ぼす
中間焼鈍時の Cu の析出・固溶の影響*

照田 伸二**・深田 和博**・溝内 政文**

Effect of precipitation and solid solution of Cu during intermediate
annealing on age-hardening in 3004 base aluminum alloys*Shinji TERUTA**, Kazuhiro FUKADA**
and Masafumi MIZOUCHI**

3004 base aluminum alloys cold-rolled to sheets are known to show age-hardening in the case of Cu, Mg and Si existing in solid solution. The solid solution state is usually obtained by rapid quenching from relatively high temperatures such as by CAL annealing method. In this work, the behavior of precipitation and solid solution of copper during intermediate annealing was investigated for the 3004 alloys containing 0.14 to 0.45% Cu. Copper was found to be retained in solid solution even in the case of slow cooling of 50°C/h from annealing temperatures above 370°C. This resulted in age-hardening in the cold-rolled sheets aged at 160°C for 2 hours. The present heat-treatment condition was easily obtained by conventional box type annealing.

Keywords: 3004 alloy, age hardening, intermediate annealing, Cu contents, dislocation

(Received July 4, 1990)

1. 緒 言

Al-Mn-Mg 系の代表的な合金である3004合金は、強度・成形性にすぐれ、しかもしごき加工性が良好なため、2 ピース缶胴材 (DI 缶) として広く用いられている。缶胴材として使用されるときは、通常 H19 または、H39 材である。しかし DI 成形後の塗装焼付け処理による強度低下が大きく、薄肉軽量化に必要な高強度材の設計として、この塗装焼付け後の強度が要望される。

従来3004合金は、非熱処理型のアルミニウム合金と考えられ、一般的な時効析出処理では強度向上は認められないとされていたが、転位による析出促進効果を利用して、この合金でも添加元素である Mg, Cu, Si の時効による析出硬化が認められている。大堀ら¹⁾、碓井ら²⁾、小山ら³⁾はそれぞれ強度の冷間圧延による転位の存在下での Mg, Cu, Si の時効析出硬化について報告しているが、いずれも連続焼鈍炉による高温急速加熱、急速冷却の溶体化焼入れ効果を利用した研究である。筆者らは、

3004合金に Cu の添加量を増やして、昇温速度、冷却速度の遅いバッチ式の中間焼鈍プロセスにより製造しても、時効硬化が現れ、塗装焼付け処理で強度の低下が少なくなる挙動を確認したので、このメカニズムについて検討した結果を報告する。

2. 試料作製および実験方法

実機により製造した、4 mm の熱間圧延板を試料として用いた。これらの試料の合金成分は Table 1 に示した。3004合金をベースとして、No. 1~4 の順に、Cu の添加量を0.14~0.45% に増やしている。また、No. 1 合金以外は、Mg をほぼ1.3% 添加してある。

まず Cu の添加量と、熱処理条件により機械的性質が、どのように変化するかを調べた。No. 1, 3 および 4 合金の熱間圧延板を用い、Fig. 1 に示すように冷間圧延を行い1 mm とし、その後50°C/h の昇温速度で350°C および390°C の各温度で、2時間保持の中間焼鈍を行い、次いで圧下率66%の冷間圧延を行い0.34 mm の材料を

* 軽金属学会第74回春期大会 (昭和63年5月) で一部発表。

** スカイアルミニウム(株) (深谷市)。SKY Aluminium Co., Ltd. (Fukaya-shi, Saitama)。

Table 1 Chemical composition of aluminum alloys (wt%)

合金 No.	Cu	Mg	Si	Mn	Fe	Ti
1	0.14	0.92	0.22	1.11	0.46	0.02
1	0.14	1.35	0.22	1.11	0.39	0.02
2	0.21	1.27	0.21	1.17	0.41	0.02
3	0.27	1.32	0.29	1.13	0.42	0.02
4	0.45	1.27	0.27	1.14	0.39	0.02

Fig. 1 Procedure of specimen preparation for mechanical test.

得た。最後に190°Cまでの各温度で時効処理の最終焼鈍を施して、機械的性質を測定した。

また中間焼鈍時の加熱段階において、アルミニウムマトリックス中での析出・固溶反応を確認するため、これらの合金の熱間圧延板に対して冷間圧延を施した後、示差走査熱量測定 (DSC) を行い、さらに60°C/h の昇温速度で室温から500°Cまでの各温度に到達させた後、水焼入れをし、比抵抗を測定した。さらに析出硬化挙動を明らかにするため、必要に応じて、ミクロ組織およびTEM 観察を行った。

3. 実験結果

3.1 機械的性質に及ぼす熱処理条件および Cu 添加量の影響

Fig. 1 の製造工程により得られた材料の引張試験結果を Fig. 2 に示す。中間焼鈍温度350°C の場合には合金の強度レベルは、合金 No. 3 (Cu=0.27%) > No. 4 (Cu=0.45%) > No. 1 (Cu=0.14%) となる。最終時効処理では No. 3 合金に160°C で時効硬化現象が現れ、引張強さおよび伸びが最高になる。390°C の場合には、強度レベルは合金 No. 4 > No. 3 > No. 1 となり、Cu の添加量の多い順に強度が上がり、合金 No. 3 より No. 4 の方が、160°C での時効硬化現象が顕著に現れる。時効硬化現象を示さない材料の場合、時効処理温度の上昇に伴う強度の向上はなく、伸びは処理温度の上昇と共に増加する。以上のように Cu の添加量が多い (0.27% 以上) 場合、

Fig. 2 Effect of final and intermediate annealing temperatures on mechanical properties of alloys with various Cu contents. **Fig. 3** Effect of Cu contents on DSC thermograms for various alloys.

パッチ式の中間焼鈍でも、温度によって時効硬化現象が認められる。さらに Cu の添加量が0.45% と多い場合、中間焼鈍温度が時効硬化に大きく影響を与えることが分かる。時効硬化のピークとなる処理温度160°C での引張強さと、中間焼鈍温度との関係をみると、No. 4 合金は中間焼鈍温度を350°C から390°C に上げることで、引張強さ (TS) が37 MPa と大きく向上するのに対して、No. 3 合金は2 MPa で No. 1 合金は変化がない。

これらの結果より、Cu の添加量と中間焼鈍温度により、強度に差がでることが判明した。そこで中間焼鈍時

Fig. 4 Effect of annealing temperatures on electrical resistivity in alloys of various Cu contents.

Fig. 5 Microstructures after annealing at 300 and 350°C, respectively.

の昇温過程におけるアルミニウムマトリックス中での析出・固溶反応を確認した結果を次に示す。

3.2 中間焼鈍時の昇温過程におけるアルミニウムマトリックス中での析出・固溶反応

合金 No. 1, 3, 4 の中間焼鈍前の冷間圧延上り板の DSC 曲線を, Fig. 3 に示した。この曲線に現れる発熱, 吸熱のピークはどのような反応に相当するかを調べるため, 中間焼鈍時の昇温過程の各温度に到達後, 水焼入れしたサンプルについて比抵抗測定を行い, その結果を Fig. 4 に示した。

まず, No. 4 合金について各温度における反応を考える。DSC 曲線では 230°C で始まり 320°C で終了する発熱ピークが存在し, Fig. 4 の比抵抗では, 200°C~300°C で比抵抗値が下がっている。すなわちこの温度領域では, 析出反応が生じている。320°C~350°C で DSC 曲線にシャープな発熱ピークが認められるが, 比抵抗値に変化がない。そこで 300°C と 350°C 時点での平行断面のマイクロ組織を観察し, その結果を Fig. 5 に示した。これより再結晶が 300°C より始まり 350°C では終了していることから, この温度領域では再結晶反応が進行している。350°C~400°C で DSC 曲線に吸熱ピークが認められ, 比抵抗値は 350°C~400°C の間で増加している。したがってこの温度領域では, 固溶反応が起こっているものと思われる。次に, Cu の添加量が析出・固溶にどの程度影響を与えるかについて考える。Fig. 3 より Cu の添加量

Fig. 6 TEM micrographs and EDX analysis of precipitates in No. 4 (Cu=0.45%) alloy specimens annealed at 200 to 400°C.

が多くなれば析出・固溶のピークが大きくなり、 $\text{Cu}=0.14\%$ ではこのピークが認められない。このことは Fig. 4 の比抵抗の変化とも一致する。したがって、ここに現れる析出・固溶反応は Cu に関連した化合物であると推定できる。ここで、固溶・析出する化合物の構成元素の同定を行うため、No. 4 合金について $200^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ の各温度に到達時点でのサンプルの TEM 観察を行い、さらに加熱段階で析出・固溶し得るサイズを考慮して、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の分散相について EDX による元素同定結果と併せて Fig. 6 に示した。As rolled $\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $400^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ では α 相といわれる $\alpha\text{-AlMnSi}^{(1)}$ の化合物のみが観察され、 $250^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ では α 相だけでなく、本写真中に示したように、 $0.05\sim 0.2\mu\text{m}$ の球状の化合物が多数確認され、元素分析の結果 Al, Cu, Mg であった。この化合物は本測定倍率で充分確認できる程度に比較的大きく、この Al-Cu-Mg 系合金の 300°C 付近で安定なのは $\text{CuMgAl}_2\text{Si}^{(2)}$ の S 相である。 400°C ではこの形状の化合物はなくなっている。したがって中間焼鈍時の $200^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ の加熱段階で生じた析出物は S 相であり、 $350^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ で生じる固溶反応は主にこの析出物であることが判明した。これらの結果より、Fig. 2 で中間焼鈍温度が強度差を与えるのは、Cu および Mg が中間焼鈍後のアルミニウムマトリックスにおいて、固溶または析出しているかの状態に違いがあるためであると推定できる。この点について次に考察した。

4. 考 察

一般に Al-Cu-Mg 系の析出物は、G.P. B. ゾーン $\rightarrow$ S' 相 $\rightarrow$ S 相と成長する化合物で、TEM で析出物として認められたのは S 相で、この状態の析出物は強度向上に寄与しない。Al-Cu-Mg 系合金のたとえば、Al-2 wt% Cu-0.9 wt% Mg 合金では⁶⁾、溶体化処理後 200°C 付近で、 $200\sim 300\text{min}$ で析出による時効硬化で最高強度に達する。しかし本実験に用いた 3004 合金の Al-0.2 wt% Cu-1.3 wt% Mg の例では²⁾、溶体化処理後の時効処理において、 250°C までの温度範囲の場合、 1000min より短い時間では、析出による時効硬化が認められていない。しかし、転位が導入されることにより容易に時効硬化が認められている。したがって、2000 系の熱処理合金に比較して Cu 含有量が少ない 3004 系合金でも、転位の存在下で Al-Cu-Mg 系の析出物は、焼鈍の加熱段階で析出して容易に S 相になりうる。次に高温から徐冷した場合、析出・固溶の状態はどのように変化するかを No. 4 ($\text{Cu}=0.45\%$) 合金において、As-rolled 材と、これを 350°C と 390°C で 2 時間の焼鈍後徐冷 ($50^{\circ}\text{C}/\text{h}$) した材料の DSC 曲線を Fig. 7 に示した。DSC 曲線より、 350°C 焼鈍材では固溶の吸熱ピークのみが存在し、

Fig. 7 DSC diagrams of No. 4 ($\text{Cu}=0.45\%$) alloy specimens as-rolled and annealed at 350 and 390°C for 2 h. (a) as-rolled, (b) annealed at 350°C and (c) annealed at 390°C .

Fig. 8 Relation between Cu contents and calorific value of precipitation reaction in as rolled specimens during intermediate annealing.

390°C 材では固溶・析出のピークが認められない。すなわち再結晶が完了して転位が消滅した場合、いったん固溶した Cu および Mg は徐冷時や、冷却後再度昇温速度の遅い条件で加熱しても、析出温度域で析出せずに固溶状態が維持される。したがって Fig. 3 の DSC 曲線で、析出が再結晶の直前の温度で完了しているのは、転位の存在下で析出が促進され、転位がなくなる再結晶開始時には析出しないためである。Fig. 3 の Cu の添加量と析出反応の発熱量との関係について Fig. 8 に示す。ほぼ 3 点は直線関係にあり、Cu の含有量が 0.14% がベース

となり、これより少ない場合には転位の存在下でも析出反応は起こらず、これ以上の含有量で DSC の本測定条件の昇温速度 ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) においては、約 $0.68 \text{ mJ}/\text{mg}/0.1\% \text{ Cu}$ の割合で発熱量が増加する。すなわち Cu 添加量が多くなればそれだけ析出量が増加することを示している。したがって Cu 添加量が 0.14% より多い場合、中間焼鈍温度が 350°C では、加熱段階で生じた強度に寄与し得ない S 相の状態が残存し、Cu および Mg の固溶量が減少する。中間焼鈍温度が 390°C では、加熱段階で生じた S 相が再固溶して溶体化効果が得られ、その後の冷間加工によりひずみが導入された場合、 160°C の時効処理で GPB ゾーンおよび S' 相の析出²⁾により時効硬化が得られる。さらに Cu 含有量が増えるに従い、加熱段階での析出量が増えるため、中間焼鈍温度の 350°C と 390°C とでは、Cu および Mg の固溶量の差が大きくなる。また Cu 含有量 0.14% 以下では加工を受けた転位の存在下でも析出は起こり得ず、時効硬化現象は現れない。しかし、これ以上の含有量の場合には、転位の存在下のみで析出が起こり得、時効硬化現象が現れ、塗装焼付け処理を利用した強度アップが可能である。さらに Cu 含有量が増えればこの効果も大きくなる。この結果、3.1 に示したように No. 1 合金 ($\text{Cu}=0.14\%$) では中間焼鈍温度の違いによる強度変化がない点と、冷間圧延後に 160°C の時効処理しても硬化しないのは、加熱によって Al-Cu-Mg 系の析出が生じないためである。また No. 3 合金 ($\text{Cu}=0.27\%$) では中間焼鈍温度の違いによる強度変化が認められ、冷間圧延後に 160°C の時効処理した場合硬化するのは、加熱により GPB ゾーンおよび S' 相の析出によるためである。これに対して、No. 4 合金 ($\text{Cu}=0.45\%$) では中間焼鈍温度の違いによる強度変化が大きく、冷間圧延後に 160°C の時効処理した場合、 350°C 中間焼鈍では時効硬化が認められず、 390°C 中間焼鈍では時効硬化するのは、中間焼鈍時の 350°C までの加熱段階に生じる析出量が多くなり、Cu の固溶量が 0.14% の材料の固溶量近くまで減少するためであると推定でき、 390°C 焼鈍の場合は Cu および Mg が十分に再固溶して、固溶状態が維持されているためである。

5. 強度設計のための検討

5.1 Cu 添加量の強度に及ぼす影響

Cu 添加量を増し中間焼鈍温度を高温にすれば、昇温・冷却速度の遅いバッチ式焼鈍でも溶体化効果が得られることが判明した。そこで Cu 添加量に対して強度がどのように変わるかを調査した。Table 1 の No. 1', 2, 3 および 4 合金に、 350°C と 390°C の 2 水準の温度で中間焼鈍を施し、中間焼鈍後の冷間圧下率を 71% として最終

Fig. 9 Effect of Cu contents and annealing temperatures (350 and 390°C) on tensile and yield strength.

Fig. 10 Effect of annealing temperatures and their holding times on electrical resistivities in No. 4 ($\text{Cu}=0.45\%$) alloy.

を 160°C 2 時間の時効処理を施した場合の引張試験結果を Fig. 9 に示した。中間焼鈍温度が 350°C では、 3004 合金組成内の Cu 含有量 (0.25% 以下) までは約 $10 \text{ MPa}/0.1\% \text{ Cu}$ の割合で、ほぼ直線的に強度は増加するが、 0.25% を超える範囲では Cu 添加量が増えても強度の上昇は停滞し、 0.30% を超える範囲では Cu 添加量が増加してもむしろ強度は下降する。一方 Cu が 0.25% 以上の場合は、 390°C の中間焼鈍を施せば、強度は Cu の添加量と共にほぼ直線的に上昇する。

5.2 中間焼鈍条件の検討

Cu 量を増加して強度アップを計るためには、中間焼鈍時の昇温過程で析出した S 相を再固溶させるために、温度を高温に保持する必要がある。 390°C で 2 時間の焼鈍では、本材料の主な用途である缶胴材の場合、表面酸化が進み表面品質に問題が発生する可能性がある。そこでこれより低い温度で、Cu および Mg の固溶量が同程度となり得るかを No. 4 合金について検討した。保持温

Fig. 11 Relation between cold reduction after intermediate annealing at 370 and 390°C in No. 4 (Cu=0.45%) alloy, and tensile and yield strength after final annealing at 160°C.

度と時間とを変えて比抵抗を測定して、その結果を Fig. 10 に示した。昇温はすべて 60°C/h とした。

保持温度 250°C：時間の経過と共に比抵抗が減少している。これは S 相の析出が進行しているためであると考えられる。

保持温度 350°C：保持 1 時間後に比抵抗は最大となり、その後時間と共にだらかに減少する。DSC 曲線ではこの温度は S 相の析出物が固溶を始める温度であるため、初期の 1 時間までの比抵抗の増加はこの析出物の固溶によるためである。その後遅れて比抵抗が減少するのは、Howe⁷⁾の報告にあるように、Al-1 wt%Mn-0.6 wt%Fe-0.25 wt%Si 合金では、300°C が α -Al(Mn, Fe)Si 等の Mn の析出が開始する温度で、このためであると考えられる。

保持温度 370°C：350°C の場合と同様の傾向を示し、初期に比抵抗の増加が認められる。しかしこのときの増加量は $0.07 \mu\Omega\text{cm}$ と 350°C の場合より大きく、最大値も $1.80 \mu\Omega\text{cm}$ と大きい。

保持温度 400°C：時間の経過と共に比抵抗は減少している。DSC 曲線ではこの温度は Al-Cu-Mg 系の析出物が固溶終了している温度に相当するため、比抵抗の減少は α -Al(Mn, Fe)Si 相の析出と考えられる。

以上の結果より 370°C で 1 時間の保持が、固溶量的には 400°C の焼鈍条件に最も近い条件であると推定できる。そこで 370°C で 1 時間の保持の中間焼鈍条件でも十分な強度が得られるかを、No. 4 合金について中間焼鈍を 370°C 1 時間保持および 390°C 2 時間保持の 2 条件として、その後の圧下率を 50~83% に変えて、最終時効処

理を 160°C の条件で、引張試験を行った結果を Fig. 11 に示す。圧下率の増加に伴い、二つの中間焼鈍条件下でも、強度曲線がずれることなく増加していることから、Cu の含有量にかかわらず、370°C の 1 時間の保持でも 390°C の 2 時間の保持のときと同程度の溶体化効果が得られることを示している。

6. 結 言

(1) 中間焼鈍がバッチ式焼鈍炉のように昇温および降温速度が遅い場合においても、3004 系合金の Cu 含有量が 0.14% 以上の場合、Cu の溶体化効果が認められ、その後の冷間圧延により導入された転位の存在下で、最終の時効処理において Al-Cu-Mg 系の時効析出硬化が期待できる。

(2) Cu 含有量が 0.25% より超える場合は、370°C 以上の温度で中間焼鈍を行うことにより、十分な溶体化効果が得られ、転位の存在下で時効処理により顕著な時効硬化現象が認められる。したがって缶胴材のように塗装焼付処理後の強度が必要な用途に適用できる。

(3) バッチ式の中間焼鈍でも Cu による溶体化効果が得られるのは、中間焼鈍の加熱過程および冷却過程で、次のような反応が生じているためである。

中間焼鈍の昇温過程では、Al-Cu-Mg 系の析出物が転位の存在下でのみ、200°C 以下の低温では、GPB ゾーンおよび S' 相として、これより高温になると S 相となって析出が生じ、再結晶過程を経てさらに 350°C より高い温度でさらに保持時間を制御することにより、この析出物が再固溶する。再結晶後のひずみが存在しない状態では、いったん固溶した Cu および Mg は、冷却速度が遅い場合でも析出せずに固溶状態が維持される結果、Cu の溶体化効果が得られ、その後の冷間圧延後の転位の存在下では、時効処理による析出によって時効硬化する。

参 考 文 献

- 大堀紘一, 竹内 庸, 木村敏郎, 小森進一: 軽金属学会第 58 回春期大会講演概要 (1980), 55.
- 稲葉 隆, 碓井栄喜, 信濃 昇: 軽金属, **39** (1989), 3.
- 小山克己, 神林 幹, 藤倉潮三: 軽金属学会第 72 回春期大会講演概要 (1987), 123.
- H. Warlimont: ALUMINUM, **53** (1977), 171.
- L. F. Mondolfo: Aluminum Alloys; Structure and properties, (1976), 497.
- 鈴木 寿, 荒木一郎, 菅野幹宏, 糸井一博: 軽金属, **27** (1977), 239.
- J. M. Howe: Met. Trans. A, **17A** (1986), 593.