

Al-1% Mn 合金の熱間加工で形成する析出物とその分散状態*

田中 宏樹**, 佐々木 勝寛**

Formation and Dispersion of Precipitates during Hot Deformation in Al-1%Mn Alloys*

Hiroki Tanaka** and Katsuhiko Sasaki**

In this study, precipitation behavior in hot workings on Al-1%Mn alloy was investigated. It has been identified specimens used in this study show thermally stabilized substructures after plain strain compression (PSC) test as a hot working. PSC tests were carried out between 300°C and 500°C. By using small angle x-ray scattering (SAXS) method, dispersion state of precipitations formed in hot workings were estimated. It was considered minute precipitations less than 10 nm in diameter were formed in hot worked areas. These minute precipitations were increased with increasing in compression temperature. In invariant area heated at 400°C, precipitations less than 10 nm were not identified. By using of HAADF-STEM, these minute precipitations less than 10 nm were confirmed, and it was cleared due to EDS analysis the precipitations consist of four elements such as aluminum, manganese, iron and silicon.

Keywords: aluminum manganese alloys, plain strain compression, small angle x-ray scattering, high angle annular dark field scanning, hot deformation

1. 緒言

一般に、アルミニウム合金展伸材を高温で加熱すると等軸の再結晶粒組織となり強度低下が生じる。熱間加工時に熱的安定な下部組織を形成させることで加熱後も繊維状組織が維持され、高い強度と韌性を確保できる¹⁾ことや耐食性の改善効果^{2), 3)}が知られている。遷移元素のマンガンを主要添加元素とする3000系アルミニウム合金は缶ボディ材等に広く使われていて、その再結晶挙動を制御することは重要な課題である。これまでの研究では、均質化処理条件を変えることで第二相粒子の分散状態を変化させ、その後の熱間加工組織における回復挙動を調査している^{4), 5)}。熱間加工中に生じる析出挙動も熱的安定な下部組織形成に影響すると思われるが、調査例が少なく不明な点が多い。

筆者らは高純度(4Nベース)地金と99.5%(1050ベース)地金にマンガン1%添加した供試材を準備して、平面ひずみ圧縮(PSC)試験⁶⁾により、熱的安定な下部

組織形成条件を調査した⁷⁾。この試験では均質化処理を行わず、熱間圧縮時に生じる析出挙動の影響を明らかにすることを目的とした。その結果、4Nベース合金では、PSC試験後の導電率変化が小さく、析出は少ないと判断した。1050ベース合金は圧縮部の導電率が上昇し、非圧縮部よりも析出が促進すると判断した。PSC試験後に500℃熱処理(ソルトバス)を行うと4Nベース合金は再結晶するが、1050ベース合金は再結晶せず、熱的安定な下部組織形成状態に有意差が認められた。

本研究では1050ベース合金の高温圧縮部に形成する析出状態を明らかにすることを目的とした。圧縮部に形成する析出物は非常に微細であると考え、X線小角散乱法(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)⁸⁾での調査を行った。小角散乱の回折強度プロファイルを解析することで、ナノメートルサイズの粒子分布を推定できる。

* 本稿の主要部分は、軽金属, 71 (2021), 549-554に掲載。

The main part of this paper was published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 71 (2021), 549-554.

** (株)UACJ R&Dセンター 第一研究部, 博士(工学)

Research Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

2. 実験方法

本研究に用いたアルミニウム合金の成分を **Table 1** に示す。一般的な半連続鋳造により一辺が175 mm幅の鋳塊を造塊した。この鋳塊から厚さ10 mm、幅20 mm、長さ50 mmの試験片を調製した。なお、熱間加工中の溶質元素の析出挙動を明らかにするため、これらの鋳塊に均質化処理は行わなかった。これは、均質化処理で形成する析出物と熱間加工中に形成する析出物の混在を避けるためである。PSC試験条件は前報⁷⁾で報告した通りで、その処理方法を **Fig. 1** (a) に示す。300 °C、400 °C および 500 °C の温度で厚さ5 mmまで圧縮を行った。ひずみ速度は $1s^{-1}$ とした。導電率の測定位置を **Fig. 1** (b) に示す。圧縮部の中心部 (Constriction area) と非圧縮部の表層 (Invariant area) で測定した。微細化合物の分散状態を小角散乱法⁸⁾で調査した。小角散乱測定はいちシンクロトロン放射光で実施した。その測定条件を **Table 2** に示す。小角散乱強度は測定サンプルの厚さの影響を受けるため、本報では測定値をサンプル厚さで除した値で比較した。測定に使用したサンプルの厚さを **Table 3** に示す。小角散乱強度プロファイルは解析ソフト Irena を用いて微細化合物の分散状態を解析した⁹⁾。散乱ベクトル (Q) は (1) 式で、小角散乱強度 $I(Q)$ は (2) 式で示される¹⁰⁾。本報では化合物の形態を球状と仮定し、サイズ分布関数とし

て対数正規分布を用いた。Irenaでは、球体の半径 R を変化させた粒度分布 (P) を求めて (2) 式から小角散乱強度を計算して実測値にフィッティングさせ、化合物の分散状態を推定する。

$$Q=4\pi \sin \theta / \lambda \quad (1)$$

ここで、 θ は散乱角、 λ は X 線波長を示す。

$$I(Q) = \rho^2 \int_0^\infty F^2(Q) N(R) dR \quad (2)$$

ここで、 ρ は電子密度、 $F(Q)$ は試料からの散乱 X 線の振幅、 $N(R)$ は半径 R の粒子数を示す。

PSC試験後の析出状態を確認するため、HAADF-STEM (High-Angle Annular Dark Field Scanning TEM) 観察を行った。この観察像は透過電子のうち高角に散乱したものを環状の検出器で検出することにより得られ、原子量の大きい元素を含む場合に明るいコントラストが得られる¹¹⁾。観察は FEI 製 Tecnai Osiris で、加速電圧 200 kV で行った。EDS 分析は STEM プローブ径を 1 nm 以下とした。

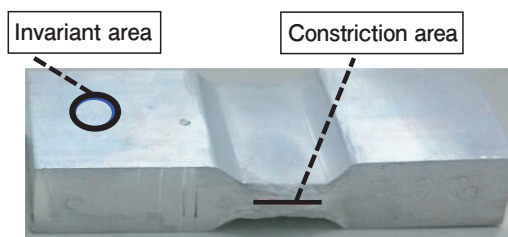
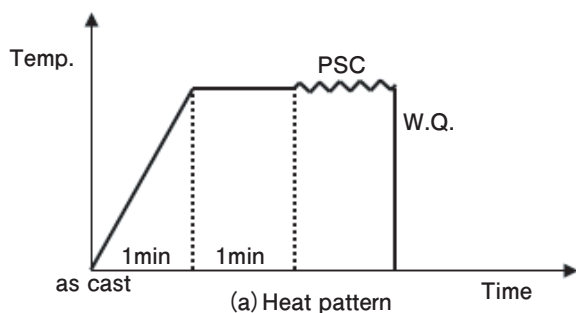
3. 実験結果

3.1 導電率

導電率の測定結果を **Table 4** に示す。非圧縮部より圧縮部の方が導電率は高く、圧縮部でより多く析出していることが推察できる。PSC 温度が高いほど、圧縮部の導電率は高くなる。非圧縮部は、300 °C 加熱では as cast 状態の導電率と同じであるが、500 °C 加熱では導電率の上昇が確認できる。PSC 試験条件から、約 0.5 秒の圧縮加工時間で析出が生じていると推定できる。

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.16	0.34	<0.01	0.99	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	Bal



(b) Specimen appearance after PSC

Fig. 1 Experimental procedures on (a) heating pattern of PSC test and (b) measurement arias of the specimens.

Table 2 Measurement method of Aichi synchrotron radiation.

Beam line	BL8S3
Analysis method	SAXS
Detector	R-AXIS
Aperture	2.5mm
Camera length	1126.09mm
WAVE LENGTH	0.92 Å

Table 3 Specimen thickness on SAXS measurement (mm).

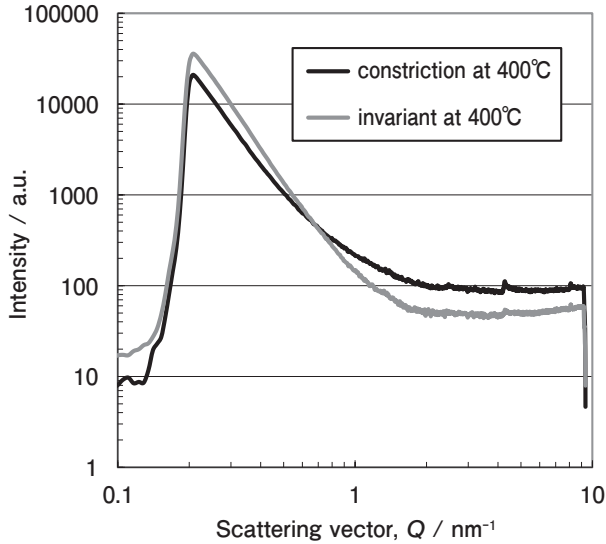
Invariant area	Constriction area		
	300 °C	400 °C	500 °C
0.455	0.336	0.474	0.356

Table 4 Difference on electrical conductivity between invariant and constriction areas (%IACS).

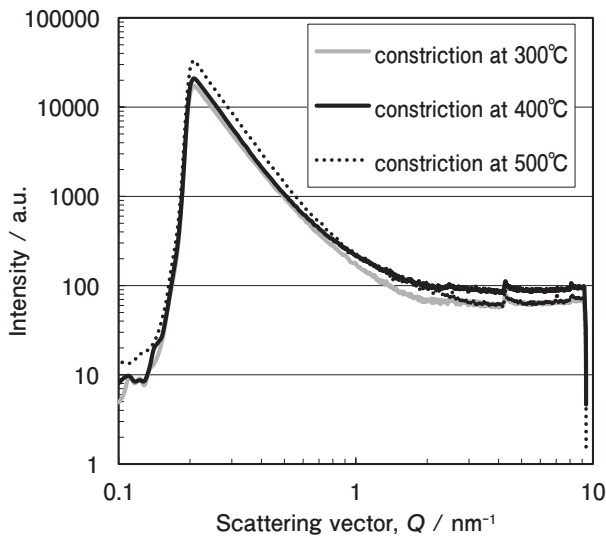
as cast	Invariant area			Constriction area		
	300 °C	400 °C	500 °C	300 °C	400 °C	500 °C
30.5	30.5	30.6	31.1	30.9	31.1	31.5

3.2 小角散乱

Fig. 2に測定した小角散乱強度を示す。X軸は散乱ベクトル(Q)を示す。Q値が0.2以下で散乱強度が低下しているのは、検出器を保護する目的でスクリーン遮



(a) Constriction and invariant area at 400°C



(b) Constriction area at 300, 400 and 500°C

Fig. 2 SAXS profiles of PSC test pieces (a) constriction and invariant areas at 400 °C and (b) constriction areas at 300, 400 and 500 °C .

蔽しているためである。まず400 °Cでの圧縮部、非圧縮部の状態 (Fig. 2 (a)) を比較すると、Q値が0.2から1.0の範囲で曲線の傾きが異なることがわかる。非圧縮部の傾きが圧縮部より大きくなっている。次に圧縮部の状態 (Fig. 2 (b)) を比較する。300 °C圧縮部と400 °C圧縮部の散乱強度は近い傾きを持った曲線となっている。500 °C圧縮部はQ値が1.0以上で400 °C圧縮部と300 °C圧縮部の間の強度を示し、他の条件とは異なる曲線形状といえる。

小角散乱強度の実測値とフィッティングさせるために決定したIrenaでの各係数を Table 5に示す。Scaleは強度、Min sizeは対数正規分布の定数、Meanは確立変数の期待値(平均)、Std dev.は標準偏差を示す。400 °C非圧縮部は一つの粒度分布 (1P) で実測値とフィッティングができた。圧縮部は複数の粒度分布 (2P, 3P) を合計して実測値にフィッティングさせる必要があった。Fig. 3に小角散乱強度の実測値とIrenaでモデル計算してフィッティングした結果を示す。いずれの条件

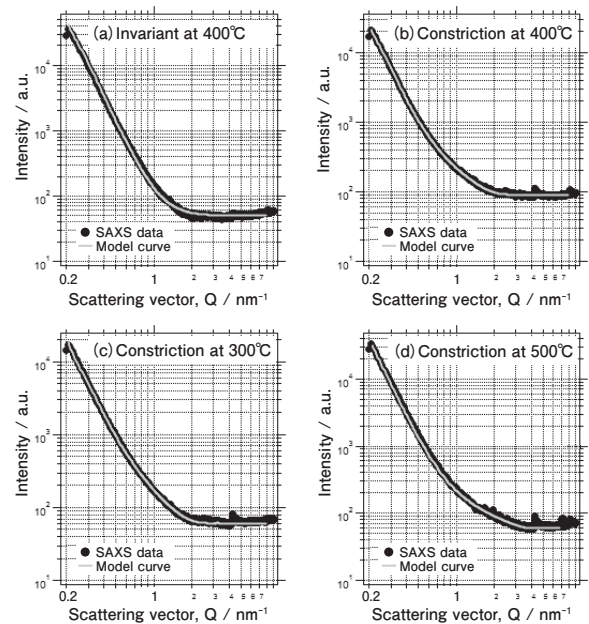


Fig. 3 Experimental and calculated values on SAXS data (a) invariant at 400 °C , (b) constriction at 400 °C , (c) constriction at 300 °C and (d) constriction at 500 °C .

Table 5 Setting factors on Irena analysis.

	1P				2P				3P			
	Scale	Min size [Å]	Mean [Å]	Std.dev.	Scale	Min size [Å]	Mean [Å]	Std.dev.	Scale	Min size [Å]	Mean [Å]	Std.dev.
300 °C constriction	3.2972	9.5014	214.994	0.2822	1.0796	13.2065	2.8226	3.0972				
400 °C constriction	5.3089	14.5058	243.356	0.2801	0.8482	14.9599	0.3004	3.0338				
500 °C constriction	2	38	330	0.4964	1.8085	8.5	0.2793	3.1331	15	2.041	565.444	0.3856
400 °C invariant	10.9362	39.9475	217.509	0.3466								

もIrenaで適切なパラメータを設定することで良好なフィッティング状態が得られている。この結果から化合物の分散状態を予測した結果をFig. 4に示す。横軸は化合物の半径でナノメートル (nm) 表示をしている。縦軸は体積率を示している。化合物の粒度分布 (1P) を点線で示し、複数の粒度分布が想定された場合 (2P, 3P) はその合計を実線で示している。400 °C 非圧縮部 (Fig. 4 (a)) は25 nm付近にピークのある分散状態を示す。一方、400 °C 圧縮部 (Fig. 4 (b)) は25 nm付近と3 nm付近の2つのピークを持つ分散状態となっている。300 °C 圧縮部 (Fig. 4 (c)) は400 °C 圧縮部と同じ分散状態であるが、3 nm付近のピーク値は400 °C 圧縮部より小さい。500 °C 圧縮部 (Fig. 4 (d)) は3 nm付近に大きなピークがあり、30 nm付近に小さなピークおよび

50 nm付近にもピークが認められる。3nm付近のピークは圧縮部のみで認められ、その体積率は300°C圧縮部<400°C圧縮部<500°C圧縮部の順に大きくなる。

3.3 STEM観察

Fig. 4 で推定した微細化合物の状態をHAADF-STEMで確認した。Fig. 5にHAADF-STEM像を示す。400 °C 圧縮部 (Fig. 5 (b)) には40 nm程度の化合物と10 nm以下の微細化合物が認められる。400 °C 非圧縮部 (Fig. 5 (a)) には、10 nm以下の微細化合物は確認できなかった。300 °C 圧縮部 (Fig. 5 (c)) にも400 °C 圧縮部と同様に40 nm程度の化合物と10 nm以下の微細化合物が認められる。500 °C 圧縮部 (Fig. 5 (d)) には50 ~100 nm程度のサイズを有する化合物が認められる。

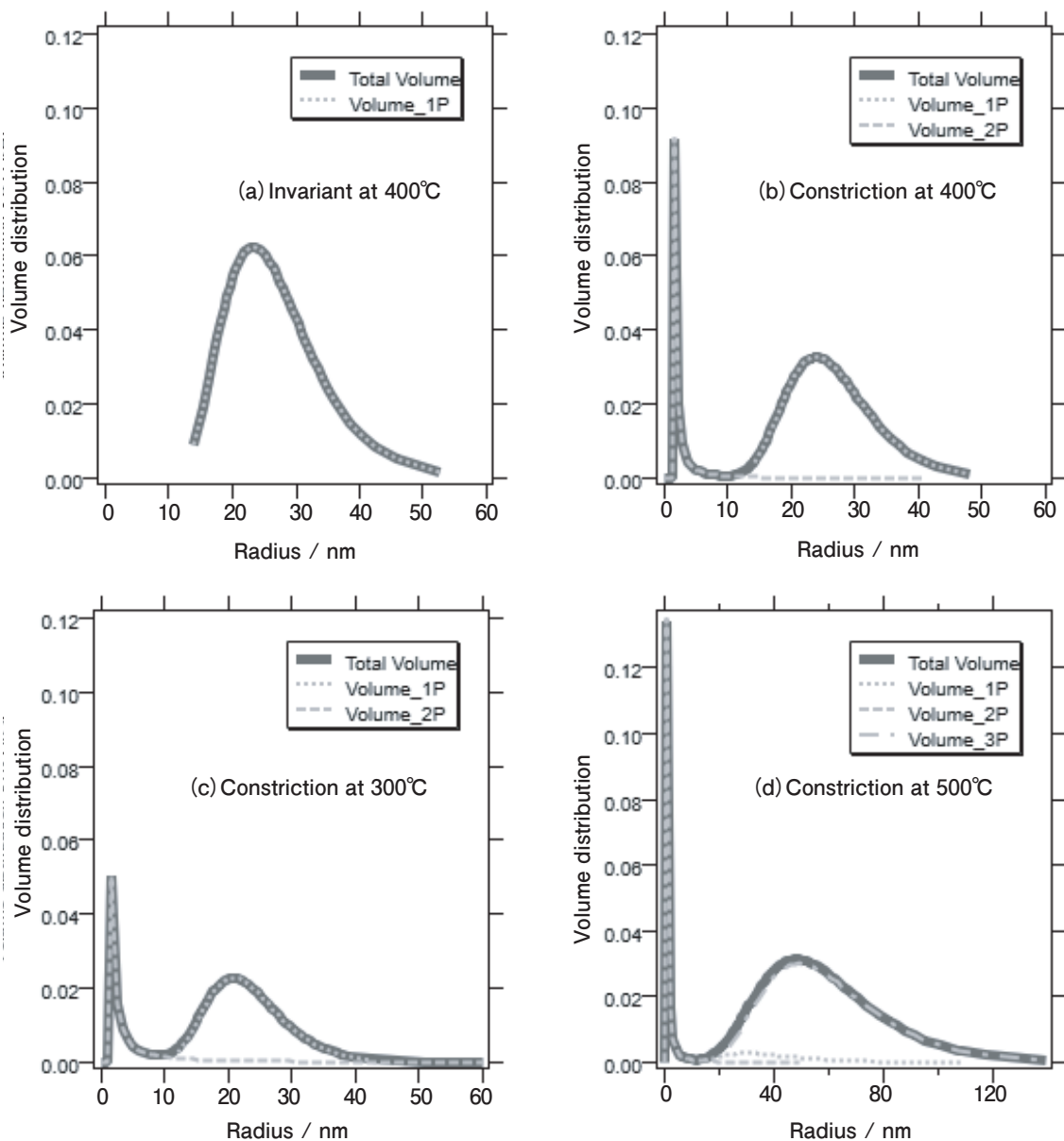


Fig. 4 Size distributions of precipitations derived from SAXS profiles in Fig. 3 (a) invariant at 400 °C , (b) constriction at 400 °C , (c) constriction at 300 °C and (d) constriction at 500 °C .

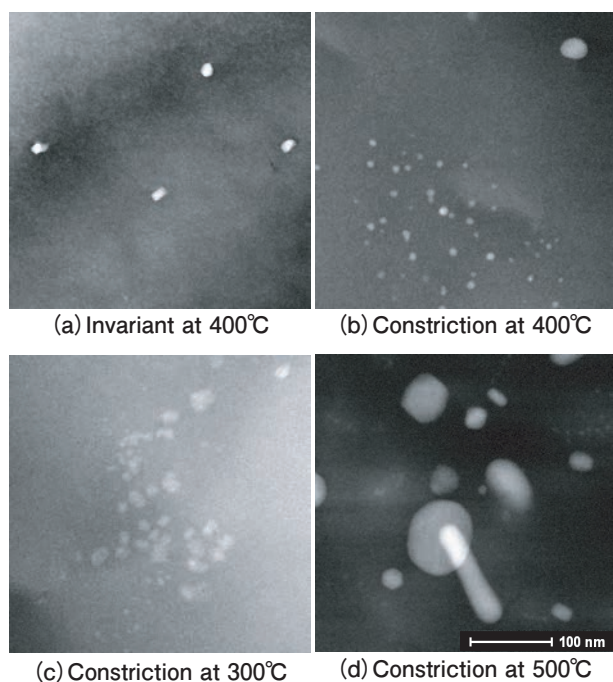


Fig. 5 STEM images after PSC test (a) invariant at 400 °C, (b) constriction at 400 °C, (c) constriction at 300 °C and (d) constriction at 500 °C.

Fig. 4 (d)に示す500 °C圧縮部には10 nm以下の化合物も存在することが予想される。Fig. 5 (d)の一部を拡大した状態を**Fig. 6**に示す。500 °C圧縮部にも10 nm以下の微細化合物が存在している。Fig. 5 (d)内に、このような微細化合物の集まりが複数箇所確認できる。HAADF-STEM像で確認できる化合物に対して、EDS分析で構成元素を確認した。**Fig. 7**に400 °C圧縮部のHAADF-STEM像とEDS分析結果を示す。確認できる微細化合物はAl-Mn-Fe-Si系四元化合物であった。300 °Cおよび500 °C圧縮部にみられる化合物もAl-Mn-Fe-Si系四元化合物であった。HAADF-STEM像で確認できる微細化合物の形成過程を次のように考える。所定温度に加熱(1分)、保持(1分)中に10 nm以上の化合物が形成し、PSC試験中にそれらが成長することと、新たに10 nm以下の化合物が形成する。500 °C圧縮では化合物の成長速度が速く、PSC直前までに形成した化合物の多くがPSC試験中に50~100 nm程度のサイズまで成長することと、新たに10 nm以下の化合物が形成し、Fig. 4 (d)で示す分散状態になった。これらの形態を考慮すると、PSCを行った熱間加工中の析出は、熱間加工前に形成していた化合物の周囲に析出する場合と、新たに微細析出する場合の二通りがあることが分かった。

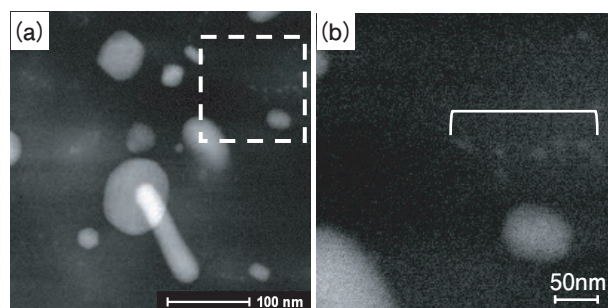


Fig. 6 STEM images (a) constriction at 500°C and (b) courtesy image of the broken line area in the left image.

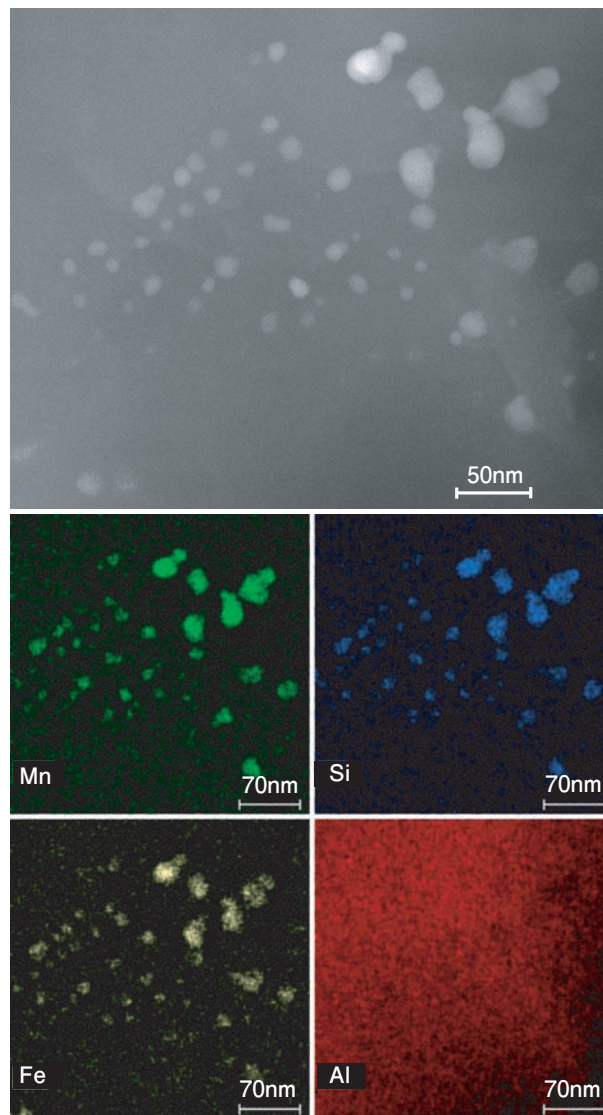


Fig. 7 STEM-EDS analyses on the constriction area at 400 °C .

4. 考察

PSC試験の圧縮部で導電率が高くなる(析出する)場合、熱的安定な下部組織が形成することを前報⁷⁾で報告し、**Fig. 8**に示すメカニズムを提案した。加工中に移動する転位に析出が生じて転位の移動が抑止され、

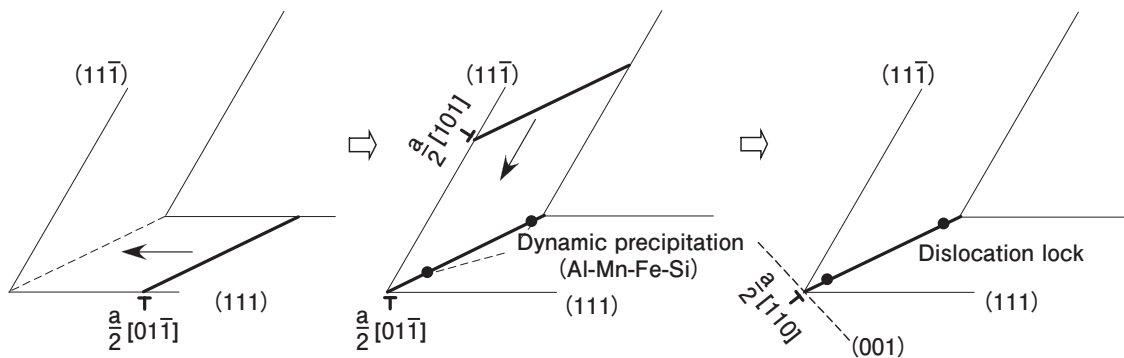


Fig. 8 Hypothesis on the formation of thermally stabilized substructures. a: lattice constant.

別なすべり面を移動する転位と反応した場合に不動転位化することで、熱的安定な下部組織が形成すると考えた。異なる $\{111\}$ 面にある2個の転位の反応はローマー固着 (Lomer lock) 機構として知られ、不動転位化する現象として提案されている¹²⁾。また、HAADF-STEMで観察した10 nm以下の化合物は粒界にも析出して、粒界の移動を抑制して再結晶を抑制するように作用したものと考えられる。

熱間加工中の析出物を同定するため、前報⁷⁾では400℃非圧縮部と圧縮部のXRD測定(測定波長: 0.8692 Å)を行った。その結果をFig. 9に示す。特徴的な点として、 $2\theta = 26.5^\circ$ の回折強度が非圧縮部より圧縮部で増加していることである。この回折は $\text{Al}_6\text{Mn}_2\text{Si}_5$ の析出によるものと考えた。STEM-EDS分析ではAl-Mn-Si系三元化合物は観察できず、Al-Mn-Fe-Si系四元化合物であった。再度、本回折ピークの形成要因を検討したところ、 $2\theta = 26.5^\circ$ の回折ピークは $\text{Al}_9\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{2.16}\text{Si}$ の(220)面の回折ピークとほぼ重なることがわかった¹³⁾。Fig. 9に $\text{Al}_9\text{Fe}_{0.84}\text{Mn}_{2.16}\text{Si}$ の回折ピーク位置を追記した。

これらのことから、Al-1%Mn合金の熱間加工で形成する析出物はAl-Mn-Fe-Si系四元化合物と考える。今後、鉄及びケイ素の存在量を変化させ、熱間加工中の析出挙動や熱的安定な下部組織形成への影響について調査する予定である。

5. 結言

Al-1%Mn合金をPSC試験で熱間圧縮した部位の析出状態を調査し、以下の結果を得た。

- (1)PSC試験温度が高いほど、圧縮部の導電率は高くなる。非圧縮部も500℃加熱では導電率の上昇が認識できるが、圧縮部の方が導電率の上昇は大きい。PSC試験条件から、約0.5秒の圧縮加工時間で析出が生じていると推定できる。
- (2)小角散乱強度プロファイルの解析から、圧縮部に

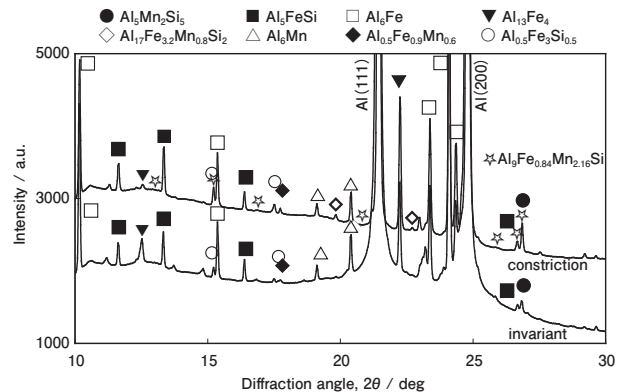


Fig. 9 X-ray diffractograms derived from the PSC specimens heated at 400℃.

は10 nm以下の微細化合物が存在することがわかる。この微細化合物は300℃圧縮部<400℃圧縮部<500℃圧縮部の順に多くなる。非圧縮部には、10 nm以下の微細化合物は確認できない。

- (3)STEM-EDS分析から、圧縮部で認識できる10 nm以下の微細化合物はAl-Mn-Fe-Si系四元化合物である。

謝辞

本成果の一部は「冷間/熱間加工工程における組織形成予測部会」により得られたものです。関係者各位に深く感謝申し上げます。XRD解析はトヨタ自動車株式会社(元UACJ)・立山真司博士の協力を得ました。STEM観察は産業技術総合研究所・齋藤徳之氏の協力を得ました。ここに感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 鈴木太一, 八太秀周: 日本国特許第6291133号
- 2) H. Tanaka, Y. Nagai, Y. Oguri and H. Yoshida: Materials Transactions, 48(2007) 2008-2013. doi.org/10.2320/matertrans.L-MRA2007872
- 3) H. Tanaka and Y. Nagai: Proc. 15th Int. Conf. on Aluminum Alloys, (Trans Tech Publications, 2017) pp. 281-289.

- 4) 浅見重則, 土公武宜, 八木啓介: 軽金属, **39** (1989), 94-100. doi.org/10.2464/jilm.39.94
- 5) 箕田正, 吉田英雄: 軽金属, **47** (1997), 691-695. doi.org/10.2464/jilm.47.691
- 6) 田中宏樹, 長井康礼: 軽金属, **66** (2016), 2-8. doi.org/10.2464/jilm.66.2
- 7) 田中宏樹, 成田渉: 軽金属, **69** (2019), 393-397. doi.org/10.2464/jilm.69.393
- 8) 松岡秀樹: 日本結晶学会誌, **41** (1999), 213-226. doi.org/10.5940/jcrsj.41.213
- 9) J. Ilavsky and P. R. Jemian: Journal of Applied Crystallography, **42**(2009), 347-353. doi.org/10.1107/S0021889809002222
- 10) 山崎悟志, 大場洋次郎, 佐々木宏和, 大沼正人: 古河電工時報, **137** (2018), 46-51.
- 11) 齋藤晃: 日本結晶学会誌, **47** (2005), 9-14. doi.org/10.5940/jcrsj.47.9
- 12) 中村正久: 基礎転位論, 丸善株式会社, (1981), 90-92.
- 13) R. A. Brand, G. L. Caër, J. M. Dubois, F. Hippert, C. Sauer and J. Pannetier: J. Phys. Condens. Matter **2** (1990) 3855-3865.



田中 宏樹 (Hiroki Tanaka)
(株)UACJ R&D センター 第一研究部
博士 (工学)



佐々木 勝寛 (Katsuhiko Sasaki)
(株)UACJ R&D センター 第一研究部
博士 (工学)