

令和5年度 軽金属論文賞 受賞論文

## 塗装焼付温度における 3104 アルミニウム合金冷間圧延板の 微細組織変化と塗装焼付軟化性に及ぼす固溶原子の役割\*

工藤 智行\*\*, 吉田 英雄\*\*\*, 田中 宏樹\*\*\*\*

### Microstructural Change of 3104 Aluminum Alloy Cold Rolled Sheets under Paint Baking Temperature and Role of Solute Atoms in Paint Baking Softening Behavior\*

Tomoyuki Kudo\*\*, Hideo Yoshida\*\*\* and Hiroki Tanaka\*\*\*\*

A softening behavior of 3104-H19 aluminum can body materials during the paint baking process in can productions is an impactful factor on can body strength. However, detailed investigations on the mechanism are limited due to simultaneous occurrence of multiple fine precipitations and recovery, as well as difficulty of observing fine precipitates under high-density dislocations. In this research, effects of solid solution of the additional or impurity elements on paint baking softening behavior were investigated by observing microstructural changes with the high resolution FE-SEM, TEM, and synchrotron radiations. Based on this study, the solute atoms are thought to react with lattice defects (dislocations, dislocation cells, subgrain boundaries) to suppress their movement and recovery during the baking process. Then, precipitations and coagulations of the solute atoms occurred as the baking time passed. It could end up with mitigation of the pinning effect and progress of the recovery. The bake softening behavior could be explained with these multiple stages of the precipitations and coagulations of the solute atoms and the recovery progression. On the base of observed microstructural changes during the baking, the softening curve was analyzed using the newly proposed kinetics equation. The results of this analysis support the mechanism mentioned above.

**Keywords:** 3104 aluminum alloy sheets; paint baking; impurity elements; kinetics equation; precipitations

#### 1. 緒言

アルミニウム飲料缶の多くは3104アルミニウム合金冷間圧延板を絞り成形、しごき成形(あわせてDI成形と呼ぶ)して缶胴を成形した後、トリム工程、洗浄工程、塗装および焼付工程へと進む<sup>1), 2)</sup>。およそ210℃の塗装焼付工程においては材料に蓄積された転位の回復等により缶が軟化する。その強度低下の大きさは、最終的な缶体の強度に影響する指標の一つであり、缶体の薄

肉軽量化に繋がることから、制御したい因子である。缶胴に用いられる3104合金冷間圧延板は非熱処理合金に分類されるが、Si, Feなどの不純物元素や、Cu, Mn, Mgなどの添加元素を含有する。工業的に行われる冷間圧延においては、圧延の加工発熱により、コイル温度がおよそ150℃まで上昇する。この温度域では溶体化処理した3004合金において固溶原子がGPBゾーンなどを形成し、硬化することが報告されている<sup>3)</sup>。塗装焼付工程における熱処理時の軟化は、GPBゾーン

\* 本稿の主要部分は、軽金属, 72 (2022), 585-592に掲載し、令和5年度論文賞を受賞。

The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 72(2022), 585-592. Above mentioned paper received Light Metal Paper Prize in 2023.

\*\* 株式会社 UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第一開発部  
Development Department I, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation

\*\*\* 超々ジュラルミン研究所, 博士(工学), (元(株)UACJ R&Dセンター 顧問)  
ESD Laboratory, Dr. Eng. (Formerly, Adviser, Research & Development Division, UACJ Corporation)

\*\*\*\* 株式会社 UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 第一研究部, 博士(工学)  
Research Department I, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

の復元や、粒内・転位上への新たな析出、そして転位を安定化していた固溶原子の凝集化によって進行する回復現象の重ね合わせと推測される。しかしこれらの現象は同時に起こることに加え、熱処理型合金に比べ析出量が微量で、また高密度の転位組織によって観察・分析が難しいため、本合金の複雑な軟化挙動を系統的に調査して現象を説明した研究例は少ない。

本研究では3104合金熱間圧延板に対して、溶体化処理、冷間圧延、塗装焼付処理の工程を実験室で模擬した。これらの試料を高分解能の各種顕微鏡、分析装置を用いて多角的に分析し、塗装焼付時の軟化挙動および対応する微細組織の変化を系統的に調査した。新しく提唱されている反応速度式<sup>4)~7)</sup>を用いてその複雑な軟化挙動を微細組織変化から説明し、それらに及ぼす固溶原子の影響を検証した。

## 2. 実験方法

工業的に製造した Table 1 に示す成分の3104合金熱間圧延板(板厚 $t$  3.0 mm)に対して、空気炉で600°C -10 minの溶体化処理を施して、直後に水冷した。溶体化処理を実施した熱間圧延板(以下、本熱間圧延板を使用して作製した試料を溶体化処理あり材、SHTと表記)および未実施の熱間圧延板(以下、本熱間圧延板を使用して作製した試料を溶体化処理なし材、No SHTと表記)に対して実験室の小型圧延機で板厚 $t$  0.37 mmまで冷間圧延を施し、続けて工業的に実施される冷間圧延で発生する加工熱を模擬した150°C -60 min, 120 min, 1440 minの熱処理を空気炉で実施した。120 min, 1440 min熱処理した冷間圧延板に対しては、塗装焼付熱処理温度を模擬して210°C -1 min, 10 min, 50 min, 100 min, 500 min, 1000 minの熱処理を実施した。実際に冷間圧延後にコイルが150°C以上である時間は長くとも60 min、塗装焼付熱処理において材料が210°Cである時間は10 minほどであるが、短時間の熱処理では非常に微細な組織変化を捉えることが難しいため、本試験では実際よりも長時間の熱処理条件も含めて実施している。上記の工程は Fig. 1 に示した。

150°C, 210°C熱処理後の試料を引張試験および導電率測定に供した。導電率測定にはGEセンシング&インスペクション・テクノロジーズ社のAutoSigma3000を使用した。前述のように3104合金はAl-Cu合金やAl-Zn-Mg合金のような熱処理型合金に比べて析出量はわずかと考えられる。そのため150°C, 210°C熱処理による微細組織変化の観察には、高分解能の透過電子顕微鏡(TEM)、走査透過電子顕微鏡(STEM)、電界放出

型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた。また、微量な析出物の検出や同定のためシンクロトロン放射光によるX線回折法(XRD)を用いた。TEMにはJEOL社製のJEM-ARM200Fを、STEMにはFEI社製のTecnai Osirisを、FE-SEMには日立ハイテクノロジーズ社製のSU8230を使用した。XRDにはあいちシンクロトロン

Table 1 Chemical composition of the hot rolled sheet (mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.31	0.41	0.22	1.04	1.13	0.01	0.14	0.03	Bal.

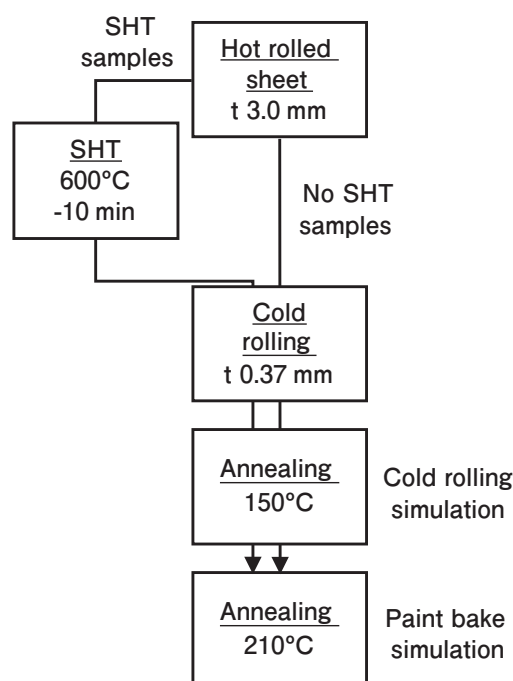


Fig. 1 Manufacturing process of the test samples to simulate the commercial process of cold rolling and paint baking. Here, "SHT" indicates "Solution Heat Treatment".

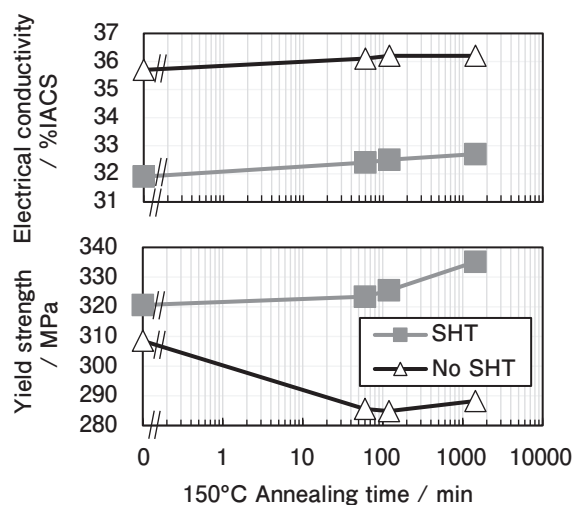


Fig. 2 Changes of electrical conductivity and yield strength during annealing at 150°C for 60 min, 120 min, and 1440 min.

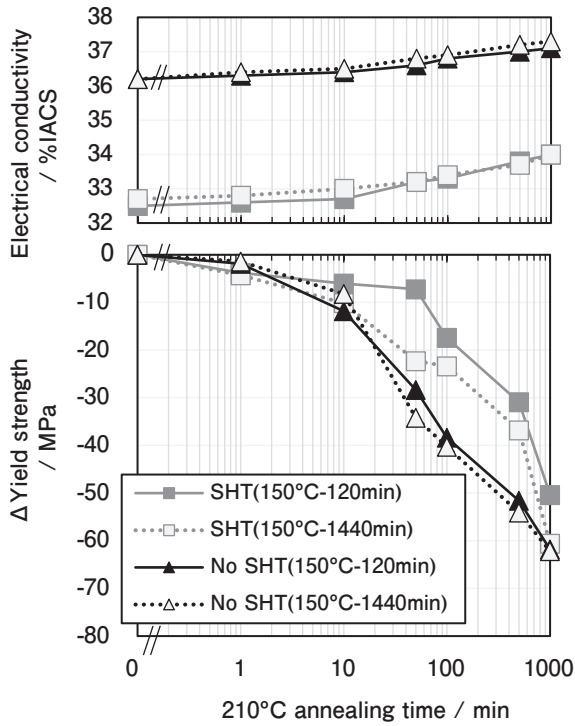


Fig. 3 Changes of electrical conductivity and yield strength during annealing at 210°C for 1 min to 1000 min.

ン光センターのビームライン (波長0.92 Å, 13.5keV) を使用した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 導電率と引張特性の変化

150°C熱処理時間に対する導電率および耐力の変化を Fig. 2に示す。溶体化処理あり材は、なし材に比べて導電率が約4%IACS低かった。溶体化処理の有無に関わらず熱処理時間が長くなるほど導電率は単調に増加した。溶体化処理なし材は150°C熱処理により耐力が一度低下した後、わずかに増加に転じた。一方、溶体化処理あり材は加熱時間に対して単調に耐力が増加した。

同様に210°C熱処理時間に対する導電率および耐力の変化(軟化量)を Fig. 3に示す。熱処理時間が長くなるほど導電率は単調に増加した。また、150°Cでの熱処理時間が短い方が導電率は小さいことがわかる。軟化量、導電率カーブの傾きが複数の段階に分かれて変化する複雑な挙動を示したが、総じて溶体化処理あり材

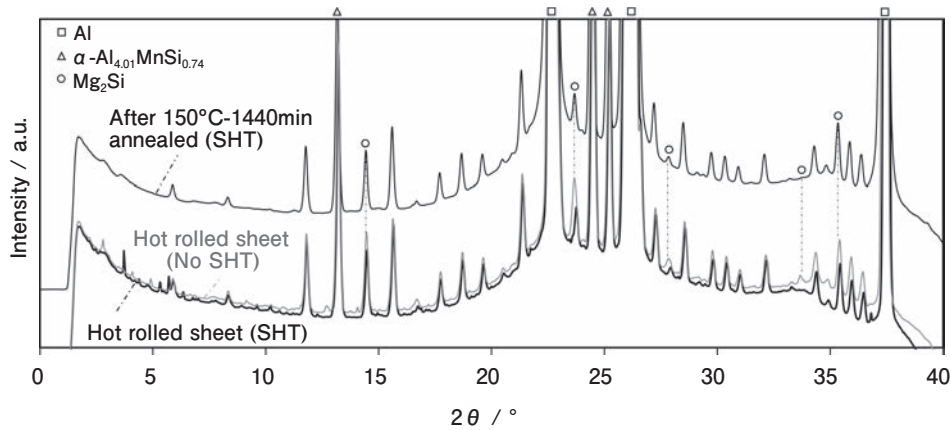


Fig. 4 XRD spectra of the hot rolled sheets (SHT/No SHT) and the cold rolled sheet annealed at 150°C for 1440 min (SHT), measured with the synchrotron radiations.

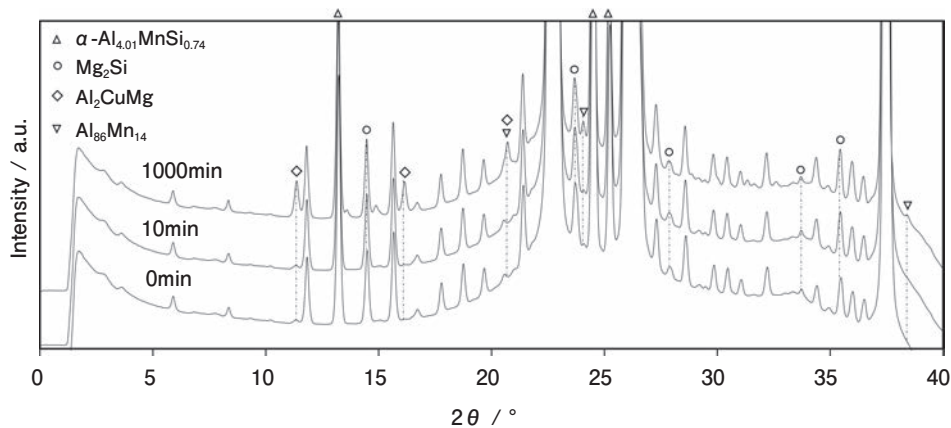


Fig. 5 XRD spectra of the 210°C annealed sheets (No SHT, 150°C for 120 min annealing) measured with the synchrotron radiations.



の方が軟化量は小さかった。また150℃熱処理時間が短い試料の方が、軟化量が小さかった。

### 3.2 X線回折ピークの変化

Fig. 4には溶体化処理前後の熱間圧延板、および冷間圧延後に150℃-1440 min熱処理した溶体化処理あり

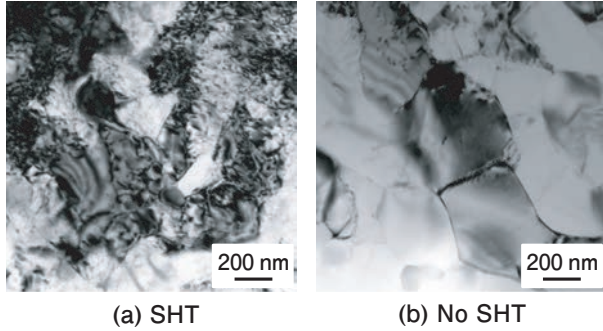


Fig. 6 Effect of solution heat treatment on the dislocation structures heated by two-step annealing at 150℃ for 1440 min and at 210℃ for 1000 min.

材のX線回折ピークを示した。溶体化処理によりMg<sub>2</sub>Si相に相当する位置のピーク強度が減少した。一方、150℃-1440 min熱処理後は大きな変化がなく、新たな析出相のピークは見られなかった。

Fig. 5において150℃-120 min熱処理後の溶体化処理なし材に対して、210℃熱処理前後の回折ピークを比較した。その結果、S-Al<sub>2</sub>CuMg相やAl<sub>86</sub>Mn<sub>14</sub>相に相当する位置に新たなピークが現れた。なお、150℃-120 min熱処理後の溶体化処理あり材でも同様の位置にピークが見られることを確認している。

### 3.3 転位組織に及ぼす溶体化処理の影響

溶体化処理あり材およびなし材に対して210℃-1000 min熱処理後の転位組織を比較した(Fig. 6)。溶体化処理なし材はセル内の転位密度が低く、回復組織に近いのに対し、溶体化処理あり材はセル内に転位が残存している様子が観察された。すなわち、溶体化処理

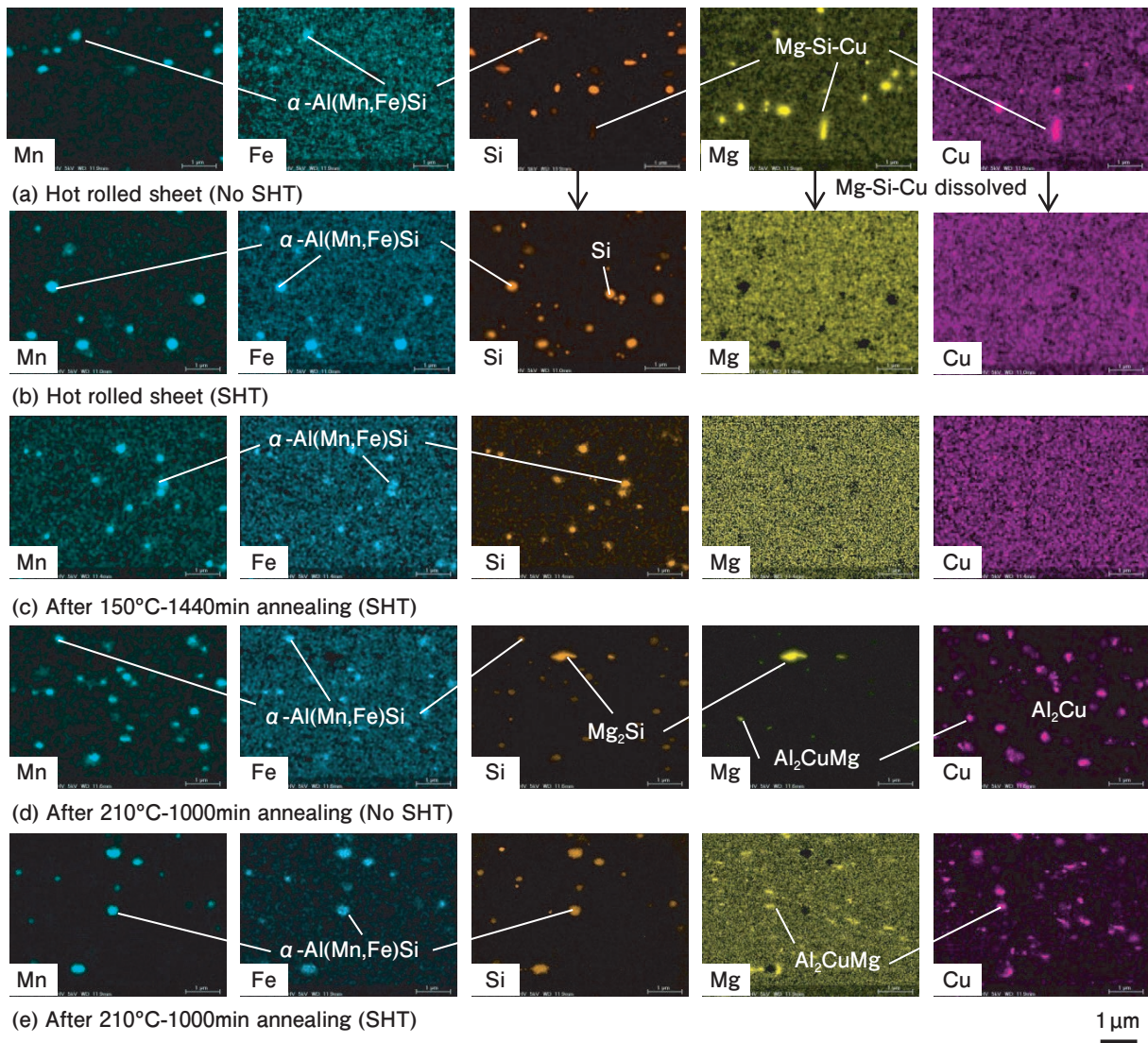
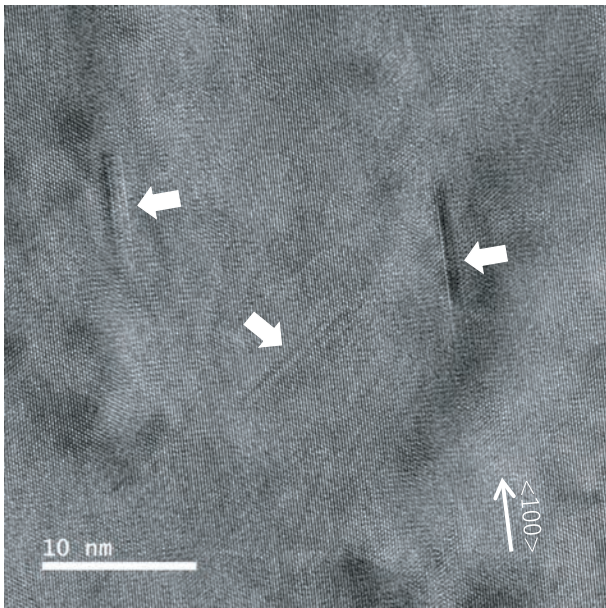


Fig. 7 FE-SEM-EDS maps of hot rolled sheets (SHT/No SHT) and cold rolled sheets followed by annealing at 150℃ for 1440 min (SHT), and annealing at 210℃ for 1000 min (SHT/No SHT).





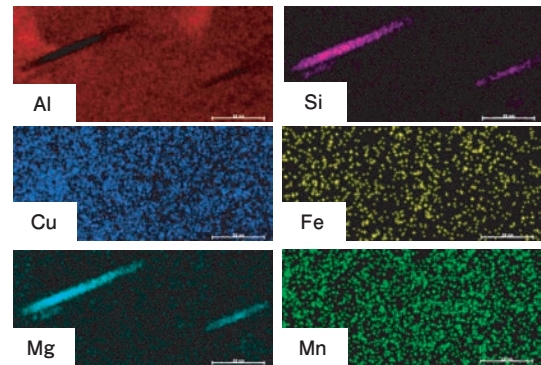
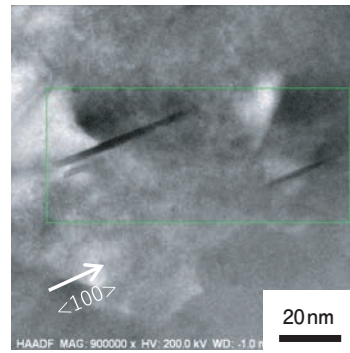
**Fig. 8** GP (GPB) zones observed with high resolution TEM in the cold rolled sheet (SHT) annealed at 150°C for 1440 min.

なし材は、より回復が進行していることが確認された。

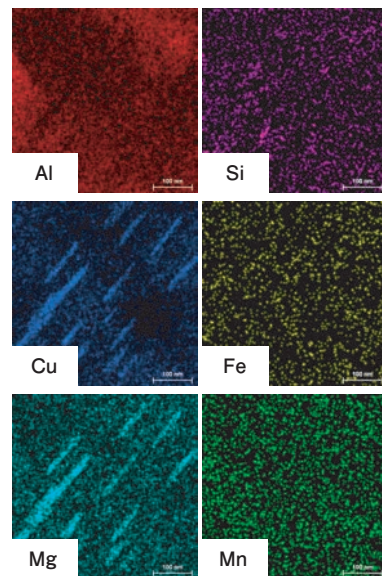
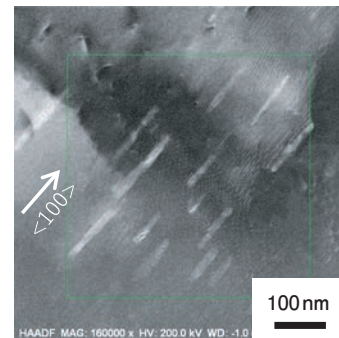
### 3.4 第二相粒子の変化

**Fig. 7**のように、熱間圧延板の溶体化処理前後、および150°C -1440 min, 210°C -1000 min熱処理後の第二相粒子の分布と組成をFE-SEM-EDSで調べた。(a)および(b)の比較から、溶体化処理によりMg, Cuのマッピングでおよそ100 nmより大きい第二相粒子が消失することが分かった。Mn, Fe, Siのマッピングで観察される第二相粒子はそれぞれの元素マッピング上の同じ場所に位置しており、溶体化処理後も観察された。150°C熱処理後の(c)でもMn, Fe, Siの相が観察されるがCu, Mgの新たな析出相は観察されなかった。しかし、溶体化処理なし材で210°C熱処理後の(d)には、多くのCuを含有する相が見られた。それらはMgを含有する相と一致するものもあれば、一致しないものも見られた。一方で、溶体化処理あり材で210°C熱処理後の(e)にはMgとCuを含有する相が観察され、それらは元素マッピング上の同じ場所に位置していた。

このように溶体化処理あり材においても、150°C熱処理後の析出相をFE-SEMやX線回折で観察することは出来なかったが、150°C熱処理中に強度や導電率の増加が見られることから固溶原子が析出していることが考えられる。溶体化処理あり材について高分解能TEMで150°C -1440min熱処理した試料を観察した際に見つかった針状の相を**Fig. 8**に示す。その大きさは数nmと非常に微細でわずかな量であった。Al母相の<100>方向と平行に伸びていることから、既報<sup>8),9)</sup>からもこの相

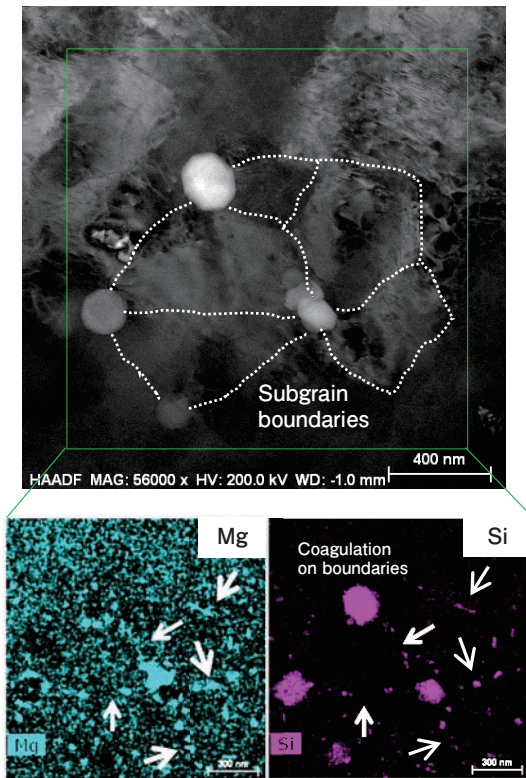


**Fig. 9** Precipitations formed at 210°C annealing for 1000 min (SHT) observed with HAADF-STEM-EDS.



**Fig. 10** Precipitations formed at 210°C annealing for 1000 min (No SHT) observed with HAADF-STEM-EDS.





**Fig. 11** Coagulated particles in the corner of subgrain boundaries and precipitated particles along the subgrain boundaries in the sheet annealed at 210°C for 1000 min (SHT) observed with HAADF-STEM-EDS (The white lines drawn in the HAADF image are estimated subgrain boundaries based on the precipitated particles shown in the EDS images).

はMg, Siから成るGPゾーン, もしくはMg, Cuから成るGPBゾーンと推測される。

次に210°C熱処理後の析出粒子をHAADF-STEM-EDSで観察した。溶体化処理あり材にはMgおよびSiのEDSマップの同じ位置に棒状の析出相が観察された(**Fig. 9**)。一方, 溶体化処理なし材ではCuおよびMgマップの同じ位置に棒状の析出相が観察された(**Fig. 10**)。それらはともに母相の<100>方向と平行であった。なお, 溶体化処理あり材ではサブグレイン粒界と考えられる場所に沿ってMgやSiが凝集している様子が観察された(**Fig. 11**)。

#### 4. 考察

##### 4.1 各工程後に存在する晶出相, 析出相

以上の観察結果から各工程の後に存在すると考えられる晶出相, 析出相を**Table 2**にまとめた。Fig. 4のX線回折ピークの変化から, 溶体化処理により熱間圧延板に存在していた $Mg_2Si$ が一部固溶すると考えられる。一方, Fig. 7のFE-SEM-EDS観察から $Mg_2Si$ には

わずかにCuも含まれる可能性がある。Figs 4, 5に示すように $Mg_2Si$ のX線回折ピークは150°C, 210°C熱処理後にも見られたことから,  $Mg_2Si$  (Mg-Si-Cu) は各工程後の試料に存在すると考えた。FE-SEM-EDS観察で溶体化処理前後, 150°C熱処理後, 210°C熱処理後に存在するMn, Fe, Siを含む相は, Figs 4, 5のX線回折ピーク位置から分かるように, 晶出した $Al_6(Mn,Fe)$ にSiが取り込まれた $\alpha$ 相と考えられ, 通常3004合金や3104合金で観察される<sup>10)</sup>。 $\alpha$ 相もFigs 4, 5の全ての試料でX線回折ピークが見られることから, 各工程後に存在すると考えた。150°C熱処理ではFig. 8のように高分解能TEMで観察されたnmオーダーの微細な相が現れる。X線回折ピークは検出することができなかったが, これは非常に微細であるためか, もしくは母相と同じ構造を持つためと考えられ, 210°C熱処理後に観察された析出物から考えてMg-Si系のGPゾーン, あるいはAl-Cu-Mg系のGPBゾーンの一つと考えられる。非常に微細であったことからEDS分析で検出できなかったため, 具体的な相の種類は不明である。この微細な相は溶体化処理あり材でのみ観察されたが, Fig. 2のように溶体化処理なし材でも150°C熱処理中にわずかな強度増加が見られたため, GP (GPB) ゾーンが存在する可能性がある。210°C熱処理では, FE-SEMおよびFig. 9~Fig. 11のHAADF-STEMの観察結果から, 溶体化処理あり材でいずれも50-200 nmほどの大きさの粒状の $Al_2CuMg$ 相, および棒状, 粒状の $Mg_2Si$ 相が析出すると考えられる。一方, 溶体化処理なし材では同サイズの棒状の $Al_2CuMg$ 相, および粒状の $Al_2Cu$ 相,  $Al_2CuMg$ 相が析出すると思われる。この析出相の違いは, 溶体化処理により増加した固溶MgおよびSi原子の量に起因すると考えられる。すなわち固溶Mg, Si原子量の多い溶体化処理あり材は $Mg_2Si$ や $Al_2CuMg$ が優先的に析出するのに対し, 溶体化処理なし材は固溶しているMg, Si原子が少ないため,  $Al_2CuMg$ 相や $Al_2Cu$ 相のようなCuを中心とした第二相粒子が析出すると考える。なお, Fig. 5のX線回折において $Al_{86}Mn_{14}$ の位置と一致するピークが現れたが, 各種観察では見られなかった。異なる相であるか, 非常に微量と考えられたため, 本研究の議論の対象外とした。

##### 4.2 210°Cにおける軟化のメカニズムと固溶原子の役割

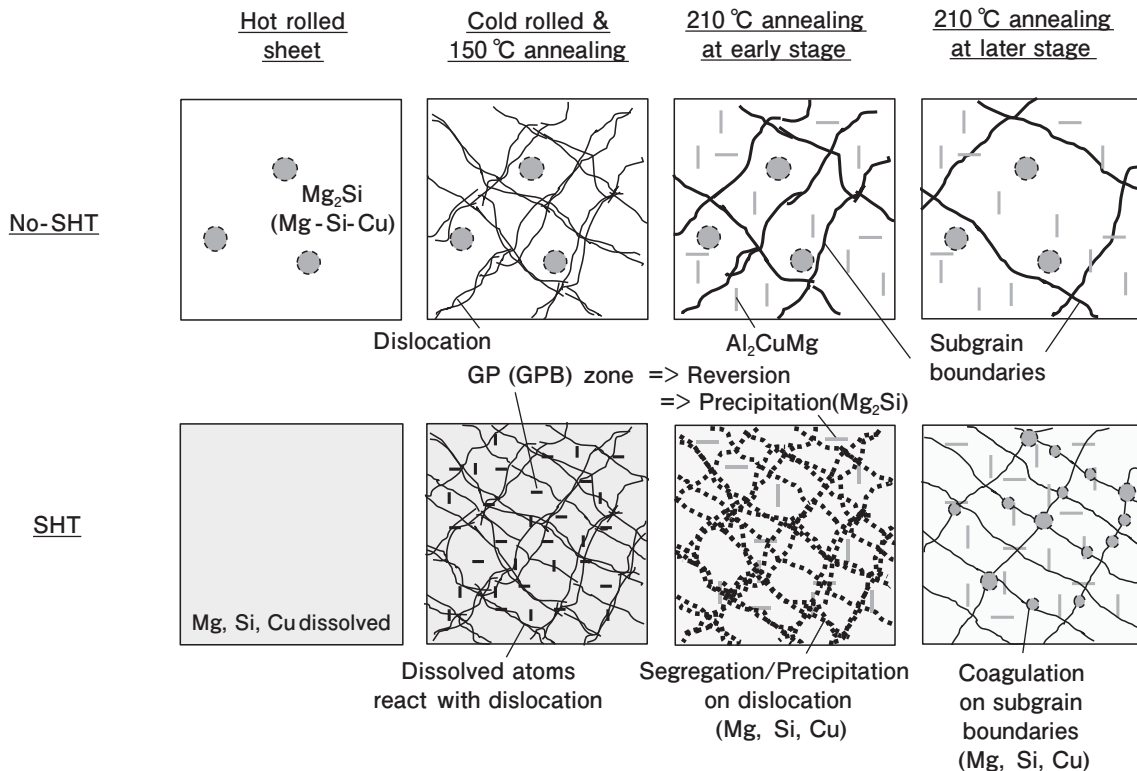
溶体化処理あり材がなし材に比べて軟化量が小さいのは, Fig. 6に示す転位組織の違いから考えると回復の進行が遅いことが大きな要因と言える。そして, その回復の進行の度合は主に210°Cの温度域で変化する固

**Table 2** Estimated constituent particles and precipitations in the hot rolled sheets and cold rolled sheets annealed at 150°C and 210°C (SHT/No SHT). Constituent particles of Al<sub>6</sub>Mn phase turn into α-Al(Mn,Fe)Si phase during soaking process in 3104 alloy. Part of Mg<sub>2</sub>Si (Mg-Si-Cu) phases are thought to be constituent particles.

Process	Hot rolled sheet	150°C annealing	210°C annealing
No SHT	α-Al(Mn,Fe)Si Mg <sub>2</sub> Si / Mg-Si-Cu	← ←	← ← Al <sub>2</sub> CuMg (Rod-like, Granular) Al <sub>2</sub> Cu (Granular)
SHT	α-Al(Mn,Fe)Si Mg <sub>2</sub> Si / Mg-Si-Cu (Partially dissolved)	← ← GP or GPB zone (Needle)	← ← Mg <sub>2</sub> Si (Rod-like, Granular) Al <sub>2</sub> CuMg (Granular)
Size	> 100nm	< 10nm	50-200nm

溶Mg, Si, Cu原子量とその析出形態に影響されると考えられる。この概念図を Fig. 12 に示した。熱間圧延板においては、溶体化処理により主にMg, Si, Cuが固溶する。冷間圧延においては、固溶原子が導入された転位と相互作用・固着すると考えられる。そのため、溶体化処理あり材では転位の動きが制限され、加工硬化を促し、強度が高くなる。その後150°C熱処理により粒内では固溶原子はnmオーダーの微細なGP (GPB) ゾーンを形成する。当然、溶体化処理あり材の方は固溶原子が多く、回復が抑制され、かつ時効硬化の影響が大きくなり、強度が増加する。210°C熱処理では回復の影響が大きくなり強度が低下するが、固溶原子が転位の動きを制限して回復の進行を遅らせる。しかし熱処理時間が長くなるとMg, Si, Cuといった固溶原子が析出し始める。初期は格子欠陥である転位上での固着

ないし偏析が主と考えられるが、時間とともに転位上で析出・凝集する。そのため転位の移動を抑制することができなくなり、回復が進行すると考えられる。Fig. 11は回復が完了したサブグレイン粒界上に析出・凝集したMg, Siが残された結果であると考えられる。210°C熱処理時間が十分経過するとMg, Si, Cuを含有した棒状の第二相粒子が粒内に析出する他、粒界には第二相粒子が粒状に凝集する。210°C熱処理で析出するこれらの第二相粒子はFig. 5においてX線回折ピークが見られたことと、数100 nmオーダーの大きさであることから、Alマトリクスとの整合性が失われた安定相、もしくは中間相と考えられる。これらの析出は強度増加への寄与は小さく、むしろ転位を安定化していた固溶原子を減少させ、回復が促進することに繋がると考えられる。



**Fig. 12** Schematic images of microstructural changes in the SHT and No SHT samples after 150°C and 210°C annealing.

4.3 山本の反応速度式を用いた軟化挙動の説明

210℃熱処理における軟化速度は回復を抑制するMg, Si, Cuといった固溶原子の量とそれらの拡散・析出形態に律速されると言える。この考えから210℃熱処理における複雑な軟化挙動を説明するため、山本によって提案された反応速度式(1)を援用した<sup>4)-7)</sup>。なお比較のために、従来から使用されてきたJohnson-Mehl-Avramiの反応速度式を(2)に示す<sup>11)</sup>。

$$y = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_1} \right)^{n_1} \left\{ 1 - \exp \left( - \frac{t}{\tau_2} \right) \right\}^{n_2} \right] \quad (1)$$

$$y = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_1} \right)^{n_1} \right] \quad (2)$$

Johnson-Mehl-Avramiの反応速度式(2)は新相の数が一定であるという仮定であるのに対し、山本の式は  $\frac{N}{N_0} = 1 - \exp \left( - \frac{t}{\tau_2} \right)$  の項により新相の数が指数関数的に変化することを考慮している。ここでNは時刻tにおける新相粒子数、N<sub>0</sub>は時刻t=0における旧相粒子数を表す。τ<sub>1</sub>, τ<sub>2</sub>は時間定数、n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>は時間指数である。新相粒子の成長が拡散律速と仮定すると、n<sub>1</sub>=0.5, 1.0, 1.5であるとき、反応はそれぞれ1次元、2次元、3次元拡散が支配的であることを示している<sup>5),6)</sup>。析出形態は1次元拡散の場合転位上の析出や棒状析出、2次元拡散の場合は板状の析出、3次元拡散の場合は粒状の析出に対応する。

溶体化処理あり材に対して、210℃熱処理における耐力の軟化量カーブを山本の式でフィッティングした(Fig. 13)。本実験の熱処理時間1000 minでは反応が完了しなかったため、軟化量は熱処理時間1000 minの値で正規化し、反応開始からの軟化の進行度を表した。全体の反応は式(3)のように、式(1)のパラメーターの値が異なる3つのカーブy<sub>1</sub>, y<sub>2</sub>, y<sub>3</sub>にそれぞれの比率(A, B, C)を掛けて足し合わせた。

$$y_{1+2+3} = Ay_1 + By_2 + Cy_3 \quad (3)$$

210℃熱処理ではFig. 12に示したように転位上の析出、棒状析出、粒状の凝集が起こっていると考えられることから、y<sub>1</sub>, y<sub>2</sub>, y<sub>3</sub>のn<sub>1</sub>の値をそれぞれ0.5, 0.5, 1.5とし、各パラメーターをTable 3に示す値にすると実験の軟化量カーブと良い一致を示した。y<sub>1</sub>, y<sub>2</sub>, y<sub>3</sub>の足し合わせで軟化量カーブを精度良くフィッティングできることから、210℃熱処理における複雑な軟化挙動は3つの析出反応の足し合わせで説明できると考えられる。転位上析出、棒状析出と考えられるy<sub>1</sub>, y<sub>2</sub>の反

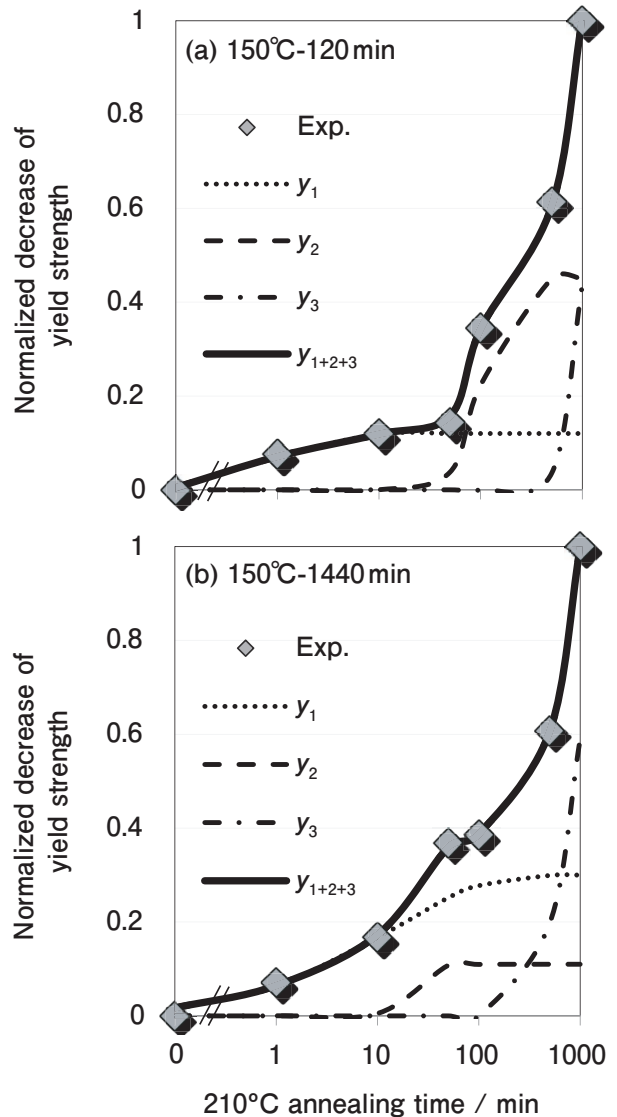


Fig. 13 Superimposition of the curves calculated by Yamamoto's equation on the measured softening curves (normalized by decrease of yield strength at 1000 min) of the cold-rolled sheet (SHT) in the 210°C annealing.

Table 3 Parameters of Yamamoto's equation to fit with the measured softening curves of 210°C annealing (SHT).

Annealing	y	A, B, C	τ <sub>1</sub>	n <sub>1</sub>	τ <sub>2</sub>	n <sub>2</sub>
150°C - 120min	y <sub>1</sub>	0.12	0.5	0.5	1	1
	y <sub>2</sub>	0.45	1	0.5	190	3
	y <sub>3</sub>	0.70	300	1.5	1000	4
150°C - 1440min	y <sub>1</sub>	0.30	15	0.5	1	0.15
	y <sub>2</sub>	0.11	3	0.5	10	8
	y <sub>3</sub>	0.60	300	1.5	400	5

応は210℃熱処理初期から始まり、塗装焼付工程における軟化に大きく影響すると考えられる。なお溶体化処理あり材の150℃長時間熱処理後に見られたGP (GPB)ゾーンは210℃熱処理後の試料では観察されなかった。これはGP (GPB)ゾーンが短時間で復元して分解し、その後すぐに中間相や安定相に遷移したためと考えられる。Fig.13の熱処理時間10分以降から始まるy<sub>2</sub>



の析出反応は210℃熱処理材で観察された棒状の析出 (Figs 9, 10) に対応し、これらがGP (GPB) ゾーンから遷移した、もしくは新たに核生成、成長した中間相や安定相と考えられる。熱処理時間約100min以降から始まる粒状の凝集と考えられる $y_3$ の反応は、Cの値がA, Bに比べて大きく、210℃熱処理後期の軟化への影響が大きいことが分かる。これらの拡散に律速された析出反応はMg, Si, Cuといった固溶原子を消費する形で回復の速度に影響すると言える。なお、溶体化処理によりMnも固溶し、転位の安定化に寄与している可能性があるが、前述のように210℃熱処理により析出するMnの量はわずかと考えられた。Mnの析出による軟化速度の変化への影響は小さいと考え、本研究では議論の対象外とした。

#### 4.4 150℃熱処理時間が210℃の軟化挙動に及ぼす影響の考察

Fig. 3に示すように溶体化処理あり材では150℃熱処理時間が長いほど、総じて210℃における軟化量が大きかった。これは、Fig. 3の導電率変化に示すように150℃熱処理時間が長いほど、固溶原子量が少ないことが理由の一つとして挙げられる。一方で軟化量の傾きの変化に着目すると、150℃熱処理時間が長い試料は、比較的熱処理初期で軟化量の傾きが大きくなる挙動を示している。山本の式により軟化カーブを $y_1$ ,  $y_2$ ,  $y_3$ の析出反応に分解し、この軟化挙動の違いを以下のように考察した。Table 3によると、150℃-1440 min熱処理材は150℃-120 min熱処理材と比較してAの値が大きく、210℃熱処理初期の軟化量を大きくしていることが分かる。これは150℃-1440 min熱処理材の方が、固溶原子が転位上で優先的に析出して、回復を促進することを示唆している。加えて、Fig. 13(a), (b)を比較すると150℃-1440 min熱処理材の方が、 $y_2$ の反応開始の立ち上がり早い。これは、150℃長時間熱処理でGP (GPB) ゾーンが形成されるため、210℃熱処理中に短時間で復元し、速やかに $y_2$ の反応 (中間相、もしくは安定相の析出) が開始するためと推測される。Fig. 3の溶体化処理なし材においては、150℃熱処理時間による軟化挙動の差が比較的小さいことも、溶体化処理なし材ではGP (GPB) ゾーンの形成が少ないためと考えることができる。このように中間相・安定相に遷移するGP (GPB) ゾーンが存在により、優先析出の形態と中間相・安定相の析出開始時間が変化することが示唆された。150℃長時間熱処理材では、これらの析出反応が回復を抑制する固溶原子をより短時間側で消費して210℃熱処理初期の軟化速度を大きくしたと考えられる。

## 5. 結言

アルミニウム飲料缶の塗装焼付工程における軟化挙動のメカニズムを調査するため、工業的に製造した3104アルミニウム合金の熱間圧延板を実験室で溶体化処理、冷間圧延、冷間圧延の加工発熱を模擬した150℃の熱処理、および塗装焼付工程を模擬した210℃の熱処理を施し、高分解能の各種装置で多角的に微細組織を観察して次の知見を得た。

- 1) 溶体化処理あり材、および150℃熱処理時間が短い試料は総じて210℃熱処理中の軟化速度が遅く、軟化量が小さくなる。
- 2) 溶体化処理によって主にMg, Si, Cuが固溶し、210℃熱処理初期ではそれらが転位やサブグレイン粒界上に固着・偏析すると考えられる。熱処理後期では、棒状、粒状といった形態で析出・凝集する。
- 3) 溶体化処理あり材は、固溶原子の転位との固着・偏析のために、210℃熱処理における転位組織の回復の進行が遅くなる。熱処理の時間が長くなるにつれ、転位上の固溶原子が析出・凝集し、それに伴って転位を拘束することができなくなって回復が進行すると考えられる。
- 4) 210℃熱処理における複雑な軟化挙動は、上記の複数の拡散形態に律速される析出反応の重ね合わせで説明でき、それらが回復を抑制する固溶原子の量を決定して回復速度を律速すると考えられる。150℃熱処理で形成されるGP (GPB) ゾーンと考えられる相の量によって、210℃熱処理における優先析出の形態と析出速度が変化し、軟化挙動に大きく影響する。

本研究により飲料缶胴材料の塗装焼付時の軟化挙動メカニズムと固溶原子の役割を明確にした。それにより、3104合金冷間圧延板の製造工程において熱間圧延、中間熱処理、冷間圧延による固溶量およびGP (GPB) ゾーンの制御が重要であることが示された。

## 謝辞

本研究ではTEM観察を株式会社UACJ・佐々木勝寛博士に、STEM観察を産業技術総合研究所・齋藤徳之氏にご協力頂きました。ここに感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 高橋成也：軽金属, **67** (2017), 79-86.
- 2) 今津勝宏：鉄と鋼, **79** (1993), N103-N110.
- 3) 稲葉 隆, 碓井栄喜, 信濃 昇：軽金属, **39** (1989), 3-7.
- 4) 山本 悟：新しい反応速度論の試み, 昭和堂, (1979).
- 5) 吉田英雄, 大久保喜正：軽金属, **64** (2014), 285-291.
- 6) 吉田英雄：軽金属, **69** (2019), 500-511.
- 7) 山本 悟, 久保田耕平：日本金属学会誌, **46** (1982), 917-924.
- 8) D. G. Eskin: J. Mater. Sci., **38** (2003) 279-290.
- 9) 松田健二, 池野 進：軽金属, **50** (2000) 23-36.
- 10) 渡辺英雄, 大堀紘一, 竹内 庸：軽金属, **33** (1983) 149-156.
- 11) J. Burke：金属相変態速度論入門, 平野賢一, 堀 仁 訳, 共立出版, (1972).



工藤 智行 (Tomoyuki Kudo)  
(株)UACJ マーケティング・技術本部  
R&D センター 第一開発部



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)  
超々ジュラルミン研究所, 博士 (工学)  
(元 (株)UACJ R&D センター 顧問)



田中 宏樹 (Hiroki Tanaka)  
(株)UACJ マーケティング・技術本部  
R&D センター 第一研究部  
博士 (工学)