

1050 アルミニウム熱間圧延材の回復・再結晶速度に及ぼす 焼鈍中の不純物析出の影響*

吉田 英雄**, 大久保 喜正***

Effect of Precipitation of Impurities on the Recovery and Recrystallization Rate of 1050 Aluminum Hot-rolled Sheets during Annealing

Hideo Yoshida** and Yoshimasa Ookubo***

It is well known that the recovery and recrystallization of pure aluminum are influenced by the dissolved impurities, iron and silicon. In this study, we assumed that the dissolved impurities precipitate on the boundaries of cells or subgrains during annealing and control the recovery and recrystallization rate in the pure aluminum and adopted a new rate equation developed by Yamamoto, which contains the term of particle number that changes exponentially. We found that the entire reaction was divided into two reactions, i.e., the recovery process and recrystallization one analyzed by this equation. The entire reaction was expressed by superimposing the two processes. In the recovery process, the value of the time exponent is 0.5, which means the control of the dislocation pipe diffusion, by which impurities precipitate on the dislocation cell boundaries. For the recrystallization process, the value of the time exponent is 1, which means the control of the grain boundary diffusion, by which impurities precipitate on the subgrain boundaries. Therefore, our assumption was verified by this new equation. Judging from the activation energy, we consider that the precipitation of silicon during the recovery process and the precipitation of iron during the recrystallization process control the reaction rate.

Keywords: pure aluminum, recovery, recrystallization, rate equation, diffusion of impurity

1. 緒言

純アルミニウムの回復・再結晶挙動は不純物の鉄やけい素の量やその存在状態に大きく依存していることはよく知られている。不純物がたとえ非常に微量であっても、固溶していると回復再結晶挙動が大きく変わる。古くから99.99%以上の高純度アルミニウムの再結晶では、加工熱処理条件にもよるが室温で再結晶を生じることが知られている。大野らは高純度99.998%のアルミニウム地金と99.9%鉄を用い、Al-0.5%Fe合金を金型に鋳込んだ後、520℃で予備加熱後熱間圧延し、260℃で16時間の中間焼鈍を施して50と85%の冷間圧延を行うと、50%圧延材は室温で軟化しなかったが、

85%圧延材はすぐに軟化を開始し、24時間で完了した。85%圧延材は室温で再結晶した¹⁾。このような冷間加工で加工硬化しない現象は動的回復現象の一種で加工軟化として古くから知られている。大野らは同様にAl-2.0% Fe合金の加工軟化現象を調べ、けい素を含まない場合には加工度50%で加工軟化が始まるがけい素量が0.02%と増えると加工軟化がしにくくなることを報告している¹⁾。

山本らもAl-1.7%Fe合金を400℃で24時間の均質化処理後、冷間圧延を施し中間焼鈍を行った材料の焼鈍温度が400℃では40%の冷間加工度で加工軟化が始まるが、600℃では90%の冷間加工をしなければ加工軟化は始まらなかったことを報告している^{2), 3)}。これはマ

* 軽金属, 64 (2014), 285-291の転載したものに加筆

Revision of the paper published in Journal of Japan Institute of Light Metals, 64 (2014), 285-291.

** (株)UACJ 技術開発研究所

Research & Development Division, UACJ Corporation

*** (株)UACJ 鋳鍛 鋳鍛工場 生産技術室

Production Technology Division, Foundry & Forging Works, UACJ Foundry & Forging Corporation

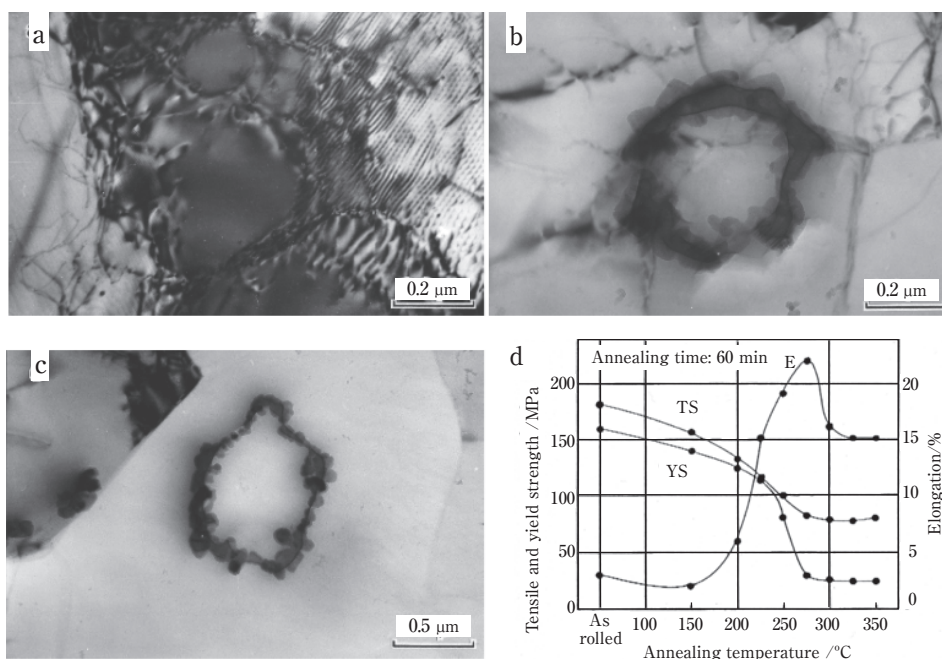


Fig. 1 Silicon segregates or precipitates on the dislocation cell at RT (a), coagulates and forms silicon ring on the cell boundaries at 150°C (b), and this ring leaves from boundaries at 200°C (c) during annealing in 1050 aluminum sheets^(4), 5).

トリックス中の鉄の固溶度と関連していて、鉄が Al_3Fe として十分析出することが加工軟化にとって必要なことがわかる。以上のように固溶した微量の鉄やけい素は回復や再結晶を遅らせる。

著者らは 1050 合金の引張特性とマイクロ組織の関係を調査した結果、**Fig. 1** (d) に示すように、伸びは 150°C 付近で一旦低下した後 275°C で伸びはピークとなり、さらに高温になると低下する^(4), 5)。このときのマイクロ組織を電子顕微鏡で観察すると、圧延のままでは不純物元素と反応して転位セルが形成され (Fig. 1 (a)), 150°C 付近では転位セル境界上に単体けい素が偏析および析出し、凝集化して 0.5 ~ 1 μm 径のリング状となる (Fig. 1 (b))。200°C になると、リング状けい素はセル境界をはずれ、亜結晶粒内にリング状けい素として析出した状態になる (Fig. 1 (c))^(4), 6)。275°C は導電率測定結果からけい素が最も析出した状態となり、最も高い伸びを示す。さらに高温になるとけい素は再固溶する。以上のように固溶したけい素は、転位セルなどの格子欠陥上に偏析および析出し、セル境界を安定化させるが、さらに高温になると凝集化する。さらに高温になるとセル粒界をはずれて粒内析出状態となり、回復・再結晶が進行する。この亜結晶粒界の安定化には固溶していた不純物の鉄やけい素が偏析および析出してくるものと考えられる。浅野らは収差補正走査/透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型分析装置で亜結晶

粒界上の鉄やけい素の偏析を観察している⁷⁾。鉄は同様に拡散してくるけい素と反応して粒界上で化合物 $\alpha\text{-AlFeSi}$ を形成する。 $\alpha\text{-AlFeSi}$ は回復・再結晶の進行とともに亜結晶粒界を外れて粒内析出状態となると考えられる。**Fig. 2** は 380°C 焼鈍した材料の組織である⁸⁾。粒内に析出しているのは $\alpha\text{-AlFeSi}$ である。この化合物の析出の分布状態を観察すると亜結晶粒界に存在したことを窺わせる。さらに高温では鉄は Al_3Fe として析出して再結晶を抑制すると考えられる。これは Al-Fe-Si

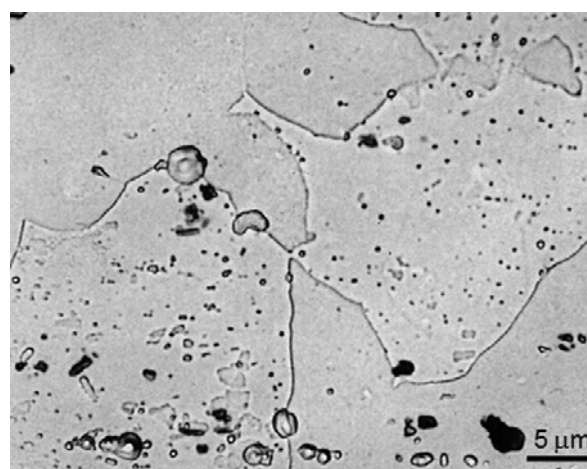


Fig. 2 Precipitation of $\alpha\text{-AlFeSi}$ fine particles having less than 1 μm diameter dispersed within grains during annealing at 380°C⁸⁾.

合金系の析出挙動から明らかである⁹⁾。

以上のような回復・再結晶過程の速度論的解析は古くからJohnson-MehlやAvrami式で解析されてきた^{10), 11)}。最近では各種改良モデルもあるが基本的には変わっていない^{12), 13)}。山本は、JMA式の問題点を明らかにし、1979年新しい反応速度式を提唱した¹⁴⁾。JMA式はJohnsonとMehlにより1938年提唱されたが、彼らは核生成速度が時間によらず一定と仮定して導出した¹⁵⁾。これに対し、同年、Avramiは核形成速度が時間的に不変である仮定は実験事実と合わないとして、単位時間あたりの核発生速度を $aN_0 \exp(-at)$ で与えられるとしたが、級数展開の扱いを簡略化した結果、JohnsonやMehlと同じ結論となった^{16), 17)}。ロシアのKolmogorovも1938年同じ結果を得ているので、最近ではJMAK式とも呼ばれることが多いが、ここではJMA式とする。

山本の速度式の有効性は、既に、Cu-Be合金の析出¹⁸⁾やセメントタイトの黒鉛化¹⁹⁾、Al-Zn-Mg合金の二段時効現象²⁰⁾などで確認されている。回復・再結晶過程について不純物の役割が非常に重要であることは生産現場ではよく知られているが、不純物の影響を速度式に入れて解明した研究は非常に少ないのが現状である。本研究の目的はアルミニウムの回復・再結晶速度にJMA式と山本の式を適用し、JMA式の限界と、山本の式が有効なことを明らかにし、不純物の反応速度に及ぼす役割を解明することにある。

2. 回復・再結晶のモデルと解析に用いた速度式

2.1 拡散律速で成長する場合の山本の式の導出

JMA式は、一般に新相の割合で表されることが多い^{10), 11)}。

$$y = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right\} \quad (1)$$

n は指数(時間指数)である。 τ は時定数を表す。これらパラメータの物理的意味は後述する。これに対し山本は析出などの相変態における核生成は統計的集団現象として生じるものであるから、その数の増加は指数関数的に変化し、時刻 t での新相粒子数 N は次式で表されるのが自然と考えた¹⁴⁾。

$$N = N_0 \left\{1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right]\right\} \quad (2)$$

時刻 $t=0$ での旧相粒子数を N_0 、時定数を τ_2 (新相粒子ができるまでの旧相粒子の存在時間、寿命を意味する)とすると、新相粒子の数の増加速度 I は次式で表される。

$$I = \frac{dN}{dt} = \frac{N_0}{\tau_2} \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \quad (3)$$

本研究の回復・再結晶の機構はFig. 1に示したように固溶した不純物元素が焼鈍中に転位セルや亜結晶粒界上に偏析および析出し、回復・再結晶速度を律速していると考えた。

不純物の溶質濃度の影響については、母相から新相(β 相)の析出を想定し、新相粒子の生成速度が指数関数的に減少し拡散律速成長すると仮定して、まず半径 R の球状の新相粒子の場合の反応式を求めた。母相の溶質原子濃度を C_I 、 β 相の溶質濃度を C_β 、 β 相と母相との界面での溶質原子濃度を C_E とし、新相-旧相界面が拡散で移動する場合、時刻 t での球形の新相粒子の半径 R は次式となる^{10), 14)}。

$$R^2 = 2D \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right] \cdot t \quad (4)$$

したがって、その速度変化 dR/dt は次式で与えられる。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right] \quad (5)$$

k は定数、 D は拡散係数である。この粒子の体積を v とすると、 t における体積成長速度 dv/dt は、式(4)、(5)を代入して次式で与えられる。

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\frac{4}{3} \pi R^3 \right] = 4\sqrt{2}\pi D^{3/2} \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right]^{3/2} \cdot t^{1/2} \quad (6)$$

時刻 s から $(s+ds)$ の間に形成される析出粒子の数は Ids であり、この析出粒子群の体積の増加速度は、時刻 t において $Ids (dv/dt)$ となる。 $t=0$ から $t=t$ に至るまでに形成された全生成粒子の体積 V の増加速度は

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= I \cdot \int_0^t \frac{dv}{dt} ds = 4\sqrt{2}\pi D^{3/2} \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right]^{3/2} \cdot I \cdot \int_0^t (t-s)^{1/2} ds \\ &= \frac{8\sqrt{2}}{3} \pi D^{3/2} \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right]^{3/2} \cdot I \cdot t^{3/2} \end{aligned} \quad (7)$$

式 (3) を代入すると

$$\frac{dV}{dt} = \frac{8\sqrt{2}}{3} \pi D^{3/2} \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right]^{3/2} \cdot t^{3/2} \cdot \frac{N_0}{\tau_2} \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \quad (8)$$

時刻 t までに形成された新相の全体積は

$$V = \frac{8\sqrt{2}}{3} \pi D^{3/2} \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right]^{3/2} \cdot \frac{N_0}{\tau_2} \int_0^t (t-s)^{3/2} \exp\left[-\frac{t-s}{\tau_2}\right] ds \quad (9)$$

$t-s \equiv u$ とすると

$$\begin{aligned} & \int_0^t (t-s)^{3/2} \exp\left[-\frac{t-s}{\tau_2}\right] ds \\ &= \int_0^t u^{3/2} \exp\left[-\frac{u}{\tau_2}\right] du = \int_0^t u^{3/2} \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{k!} \right\} du \\ &\cong \int_0^t u^{3/2} \left\{ 1 + \frac{1}{1!} \left(-\frac{u}{\tau_2}\right) + \frac{1}{2!} \left(-\frac{u}{\tau_2}\right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3!} \left(-\frac{u}{\tau_2}\right)^3 + \frac{1}{4!} \left(-\frac{u}{\tau_2}\right)^4 + \dots \right\} du \end{aligned} \quad (10)$$

式 (10) を解いて、近似的に次式で表すことができる。

$$\int_0^t (t-s)^{3/2} \exp\left[-\frac{t-s}{\tau_2}\right] ds \cong \frac{2}{5} \tau_2 t^{3/2} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \right\} \quad (11)$$

よって式 (9) は式 (11) を代入して次式となる。

$$V = \frac{16\sqrt{2}}{15} \pi D^{3/2} \cdot N_0 \cdot \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right]^{3/2} \cdot t^{3/2} \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \right\} \quad (12)$$

単位体積の固溶体から取り除かれた溶質原子の数は $V(C_\beta - C_E)$ である。析出するはずの全溶質原子数は $(C_I - C_E)$ であるから変態した割合 y は次式で表せる。

$$\begin{aligned} y &= V \left[\frac{C_\beta - C_E}{C_I - C_E} \right] \\ &= 1 - \exp\left[-\frac{16\sqrt{2}}{15} \pi D^{3/2} N_0 \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right]^{1/2} \cdot t^{3/2} \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \right\} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

よって、式 (13) は式 (14), (15) で表すことができる。

$$y = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{3/2} \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \right\} \right] \quad (14)$$

$$\tau_1 = \frac{1}{D} \cdot \left[\frac{15}{16\sqrt{2}\pi N_0} \right]^{2/3} \left[\frac{C_\beta - C_E}{C_I - C_E} \right]^{1/3} \quad (15)$$

式 (14) は指数関数で表される新相粒子数 N の項、すなわち式 (2) を指数関数内に含むことがわかる。山本は実際の新相粒子数 (核生成数) は析出する格子欠陥のサイト数に依存し、そのサイト自身が複数の反応に依存して変化すると考え、(2) 式を拡張して次式で置き換えた^{14), 18)}。

$$\begin{aligned} N &= N_0 \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \right\} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_3}\right] \right\} \\ &\dots \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_n}\right] \right\} \cong N_0 \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \right\}^{n_2} \end{aligned} \quad (16)$$

山本は式 (16) を式 (1) の中に組み込んだ次式を新しい反応速度式として提唱した^{14), 18)}。

$$y = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{n_1} \cdot N \right] = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{n_1} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_2}\right] \right\}^{n_2} \right] \quad (17)$$

n_1, n_2 は指数で、 τ_1, τ_2 は時定数である。以下、式 (17) を山本の速度式と呼ぶことにする。JMA 式 (1) は、山本の式 (17) の $n_2 = 0$ の場合すなわち粒子数 N が $N = N_0$ で変化しない場合、あるいは粒子生成速度 I が一定の特殊な場合である。JMA 式と山本の速度式を比較したのが Fig. 3 である。破線は $n_1 = 1, \tau_1 = 100$ の場合の JMA 式を示す。a) は同じく $n_1 = 1, \tau_1 = 100$ で、 $\tau_2 = 100$ で固定し、 n_2 を 1, 3, 100 と変えた場合の相変態の割合

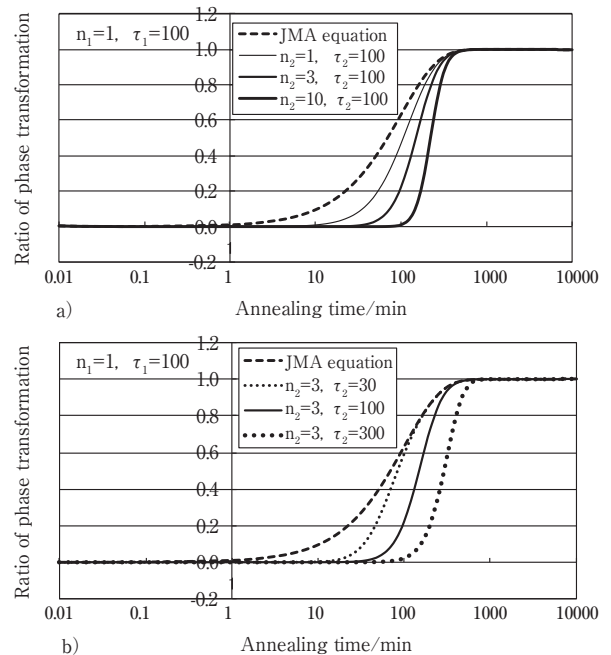


Fig. 3 Effect of parameters, n_2 and τ_2 on the curve of the new rate equation (Yamamoto's equation) compared with JMA equation in the case of $n_1=1$ and $\tau_1=100$.

の変化を、b) は同様に $n_2 = 3$ と固定し、 τ_2 を 30, 100, 300 と変えた場合の相変態の割合の変化を示す。 n_2 が大きくなると反応の開始時間が遅くなることわかる。これは新相粒子の生成するサイトが複数の反応により減少することを意味する。一方、 τ_2 が大きくなると、反応全体が平行移動して長時間側にシフトする。従来、JMA 式だけでは表せなかった反応も、山本の式を用いることで反応全体を表すことができる。山本の式では粒子数の項を含むために、同一の n_1 , τ_1 でも粒子数の項の n_2 , τ_2 を変動させることができ、特に反応初期の速度変化を解析することが可能になる。一方、JMA 式では n_1 , τ_1 を変動させない限り初期の速度変化を表すことができない。これは JMA 式が粒子数一定あるいは粒子生成速度一定といった仮定に起因している。測定データを (17) 式でカーブフィットさせて得られた各種のパラメータの値は反応のモデルを考察する上で重要となる。

2.2 拡散が一次元、二次元、三次元の場合の時定数

針状粒子が長さ方向に成長する場合や転位上に析出するような一次元拡散による成長の場合、円板状粒子が半径方向に成長する場合のような二次元拡散の場合も同様にして求め式 (15) の τ_1 を一般化すると、次式となる。

$$\tau_1 = \frac{1}{D} \cdot \left\{ \frac{k}{N_0} \right\}^{\frac{1}{n_1}} \cdot \left[\frac{C_\beta - C_E}{C_I - C_E} \right]^{\frac{n_1-1}{n_1}} \quad (18)$$

一次元拡散が支配的な場合は指数 $n_1 = 0.5$ で、二次元拡散が支配的な場合は指数 $n_1 = 1$ となる。三次元拡散が支配的な場合はすでに述べたように指数 $n_1 = 1.5$ となる。

$$\text{(一次元)} \quad \tau_1 = \frac{k^2}{DN_0^2} \cdot \left[\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E} \right] \quad (19)$$

$$\text{(二次元)} \quad \tau_1 = \frac{k}{DN_0} \quad (20)$$

$$\text{(三次元)} \quad \tau_1 = \frac{1}{D} \cdot \left\{ \frac{k}{N_0} \right\}^{\frac{2}{3}} \cdot \left[\frac{C_\beta - C_E}{C_I - C_E} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (21)$$

式 (19), (20), (21) の τ_1 に基づいて、固溶した不純物量 C_I や初期の粒子数 N_0 , すなわち析出サイト数の影響を調べることができる。指数 $n_1 = 0.5$ の場合は式 (19)

の一次元の場合に示すように母相の溶質原子濃度 C_I に比例し、反応の時定数 τ_1 が長くなる。すなわち回復や再結晶が遅くなることを意味する。指数 $n_1 = 1$ は式 (20) の二次元の場合で溶質原子濃度 C_I に無関係となり、 $n_1 = 1.5$ では式 (21) の τ_1 から溶質原子濃度 C_I の $1/3$ 乗で反比例する。また、いずれの指数の場合も初期の粒子数 N_0 には指数乗で反比例し、初期の粒子数が多いほうが時定数は小さくなる。すなわち反応は短時間で終了する。この粒子数は、析出するサイト数、即ち、格子欠陥の種類と密度に関係する。

さらに反応の時定数 τ_1 , τ_3 の温度依存性から活性化エネルギーを算出できる。拡散係数 $D = D_0 \exp(-E/k_B T)$ とすると、式 (18) に代入して、 $\log \tau_1$ と $1/T$ の相関図から線形近似で活性化エネルギー E を算出し、個々の不純物元素の影響が検討できる。 k_B はボルツマン定数である。

3. 実験方法

ラボの連続鋳造設備で造塊した 1050 鋳塊 (Fe: 0.29mass%, Si: 0.09mass%) を、不純物の固溶度を変化させるためにソーキング (均質化処理) なしと 600°C / 8 h 炉冷 (FC) と水冷 (WQ) の三種類のソーキング条件で行った。これらの鋳塊を、500°C に再加熱し 20 mm から 4 mm まで熱間圧延を行い 300°C で終了した熱間圧延材をソルトバスにて 290, 320, 350, 380°C で保持した。この熱処理を行なった試料について硬度、電気伝導度、ミクロ組織を調べた。硬度は板厚中心でピッカース硬度 (荷重 5 kg) 3 点測定し、その平均値を求めた。ミクロ組織もその板厚中央面を偏光顕微鏡で観察し再結晶過程を調べた。

4. 実験結果

Fig. 4, Fig. 5 は 350°C 焼鈍での硬度と電気伝導度の変化である。硬度変化からソーキングなし材が最も再結晶は遅く始まり、遅く終了していることがわかる。さらにソーキング 600°C からの冷却速度の影響は小さいことがわかった。電気伝導度の変化からは再結晶の開始とともに電気伝導度が大きく変化して固溶していた不純物原子が析出することがわかる。

Fig. 6 は板厚中央面の偏光顕微鏡写真である。ソーキングなし材は再結晶の開始が 350°C で約 30 分に対し、600°C ソーキング材は水冷、炉冷材いずれも約 6 分である。再結晶完了はソーキングなし材では 350°C で 3 時間、一方、600°C ソーキング材はいずれも 1 時間である。

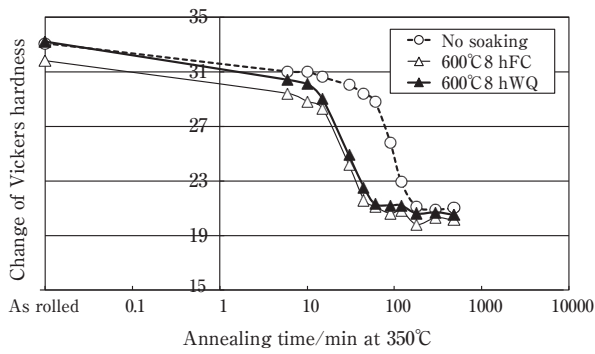


Fig. 4 Effect of soaking conditions on the change in Vickers hardness in 1050 aluminum annealed at 350°C.

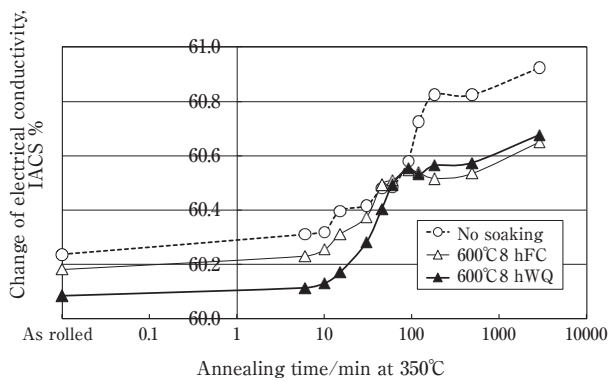


Fig. 5 Effect of soaking conditions on the change in the electrical conductivity in 1050 aluminum annealed at 350°C.

これは硬度や導電率の変化と対応している。またソーキングされた材料の結晶粒は炉冷、水冷にかかわらず再結晶完了後約100 μmで、ソーキングなし材約300 μmに比べ微細であった。

5. 速度論的解析結果

Fig. 4の硬度変化から、反応の開始と終了の差を1として反応開始からの硬度変化量 ΔVH を規格化して、Fig. 7にExperimental data (Exp. data)として示した。なお、焼鈍直後(0.01分)の硬度はAs rolled材と同じとして解析した。規格化された曲線を山本の速度式(17)でカーブフィッティングさせ最適なパラメータを求めた。硬度変化から全体の反応は一つ速度式だけでは表すことはできないことがわかり、想定される二つの反応、回復と再結晶反応の複合反応と考え次式で解析した。

$$\begin{aligned}
 y &= A \cdot y_1 + B \cdot y_2 \\
 &= A \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_1} \right)^{n_1} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_2} \right)^{n_2} \right] \right\} \right] \right\} \\
 &\quad + B \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_3} \right)^{n_3} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_4} \right)^{n_4} \right] \right\} \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{22}$$

A, Bはそれぞれの反応の比率を表す。 $A + B = 1$ である。比較のためにJMA式も複合反応の場合を想定し

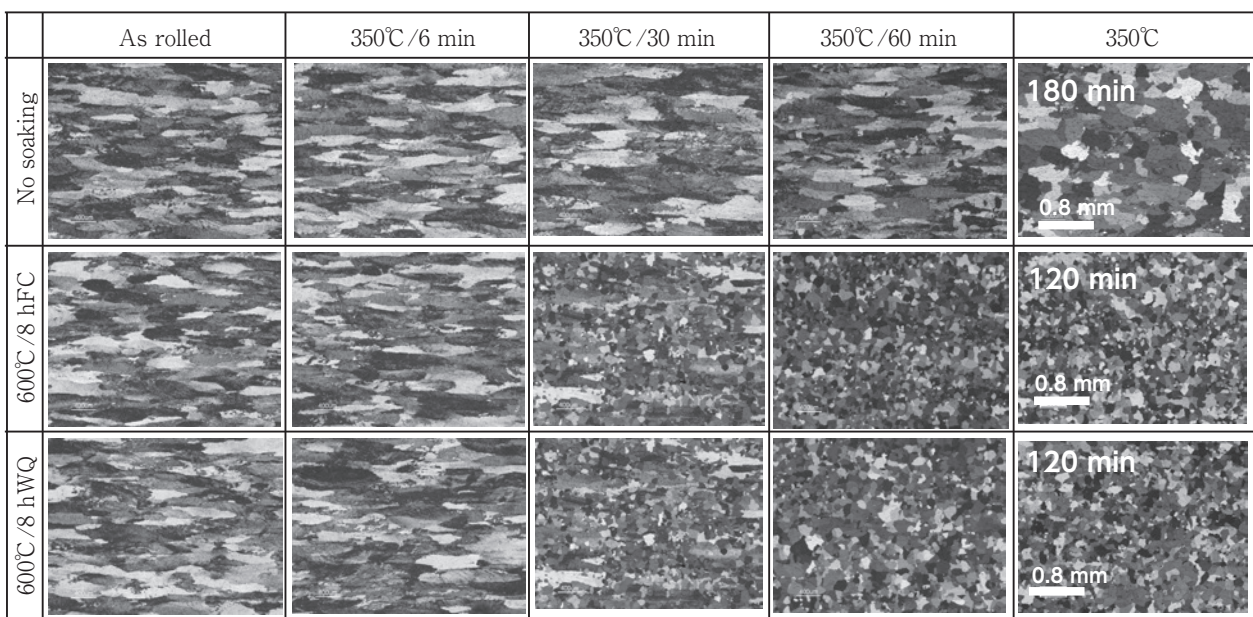


Fig. 6 Effect of soaking conditions on the change in the microstructures in the center plane (L-LT plane) of 1050 aluminum sheets annealed at 350°C.

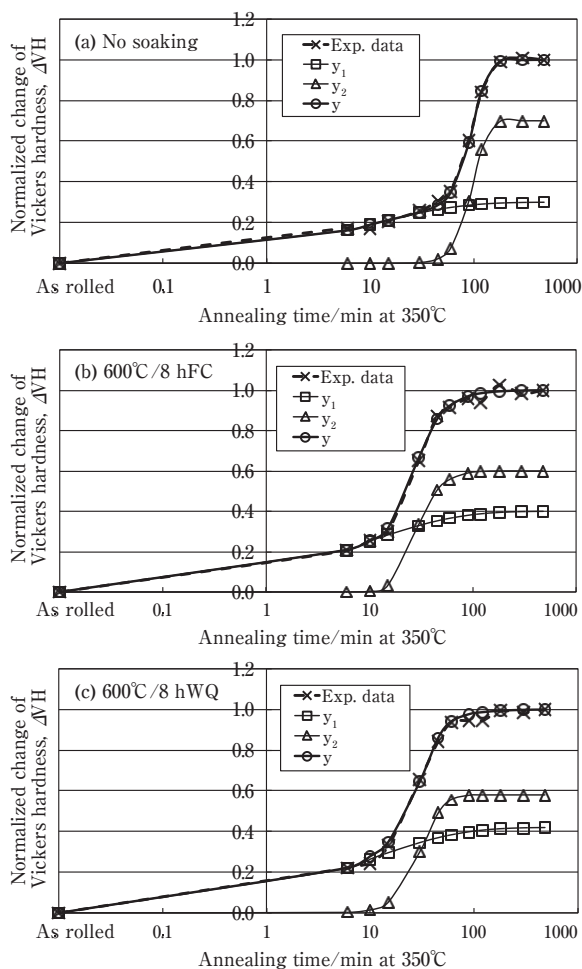


Fig. 7 Superimposition of the new rate equation on the experimental data, which is the normalized Vickers hardness, ΔVH .

次式で検討した。

$$y = A \cdot y_1 + B \cdot y_2$$

$$= A \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_1} \right)^{n_1} \right] \right\} + B \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_3} \right)^{n_3} \right] \right\} \quad (23)$$

Fig. 7は、(a) ソーキングなし、(b) ソーキング600°C 8 h FCと(c) 600°C 8 h WQの場合の硬度変化 (Exp. Data) を式 (21) でカーブフィッティングさせた結果である。いずれも二つの反応の重ねあわせとして表すことができた。このときの得られたパラメータの値をTable 1に示す。最初の反応はすべて指数 $n_1 = 0.5$ で、二つ目の反応はすべて指数 $n_3 = 1$ となった。この結果は焼鈍温度を290°Cから380°Cまで変えても同じ値が得られた。ちなみにJMA式の二つ反応の和で表すことができるとして、式 (22) で解析した結果をTable 1にあわせて示した。JMA式では n_2 , n_4 , τ_2 , τ_4 は空欄にしている。指数 n_1 , n_3 に関してJMA式ではソーキング条件や焼鈍温度で一貫性のないことがわかる。指数は物理的に意味のある値なので、ソーキング条件や焼鈍温度が変わると指数が変わることは、それぞれの温度やソーキングで反応のモデルが変わってくることを意味する。このようなことは通常考えにくいのでJMA式で今回の反応を考察することはできないといえる。

Table 1 Values of parameters obtained by curve-fitting of the experimental data of Vickers hardness (normalized) using the new rate equation (Yamamoto's equation) and JMA equation.

Equation	Soaking	Annealing (°C)	A	n_1	τ_1	n_2	τ_2	B	n_3	τ_3	n_4	τ_4
JMA	No soaking	290	0.15	0.5	30	—	—	0.85	2	5500	—	—
		320	0.25	1.3	40	—	—	0.75	3	700	—	—
		350	0.3	0.5	10	—	—	0.7	3.5	105	—	—
		380	0.2	2	5	—	—	0.8	2.5	48	—	—
	600°C 8 hFC	290	0.25	0.5	50	—	—	0.75	2.7	1500	—	—
		320	0.17	1	10	—	—	0.83	2.5	190	—	—
		350	0.4	0.5	10	—	—	0.6	3	34	—	—
		380	0.25	0.5	1	—	—	0.68	5	10	—	—
	600°C 8 hWQ	290	0.22	0.4	10	—	—	0.78	2	1800	—	—
		320	0.31	1.3	45	—	—	0.69	3.5	260	—	—
		350	0.4	0.5	10	—	—	0.6	2.5	35	—	—
		380	0.25	0.5	1	—	—	0.75	3	13	—	—
Yamamoto	No soaking	290	0.17	0.5	80	5	60	0.83	1	6000	8	1300
		320	0.27	0.5	30	6	10	0.73	1	340	10	250
		350	0.3	0.5	10	2	1	0.7	1	15	4.5	100
		380	0.25	0.5	1	1.5	8	0.7	1	9	3	55
	600°C 8 hFC	290	0.3	0.5	100	10	40	0.7	1	1200	35	280
		320	0.27	0.5	10	5	15	0.73	1	150	20	45
		350	0.4	0.5	10	1	2	0.6	1	22	10	10
		380	0.12	0.5	1	1	1	0.82	1	4	5	5
	600°C 8 hWQ	290	0.3	0.5	100	5	20	0.7	1	1500	2.8	900
		320	0.3	0.5	16	5	15	0.7	1	38	2.8	360
		350	0.42	0.5	10	1	2	0.58	1	14	3	25
		380	0.13	0.5	1	1	1	0.87	1	8	2.6	6

6. 考察

6.1 電気伝導度の変化

硬度の変化を解析した結果、二つの反応の重ね合わせであることが明らかとなった。この二つの反応は、マイクロ組織Fig. 6と比較すると、回復過程と再結晶過程に対応することがわかる。Fig. 7の y_1 は回復過程に、 y_2 は再結晶過程に対応した硬度変化である。全体の硬度変化は y_1 と y_2 の和になっている。 y_1 および y_2 を表す山本の式のパラメータが物理的意味をもつのであれば同じパラメータで電気伝導度変化も表すことができる

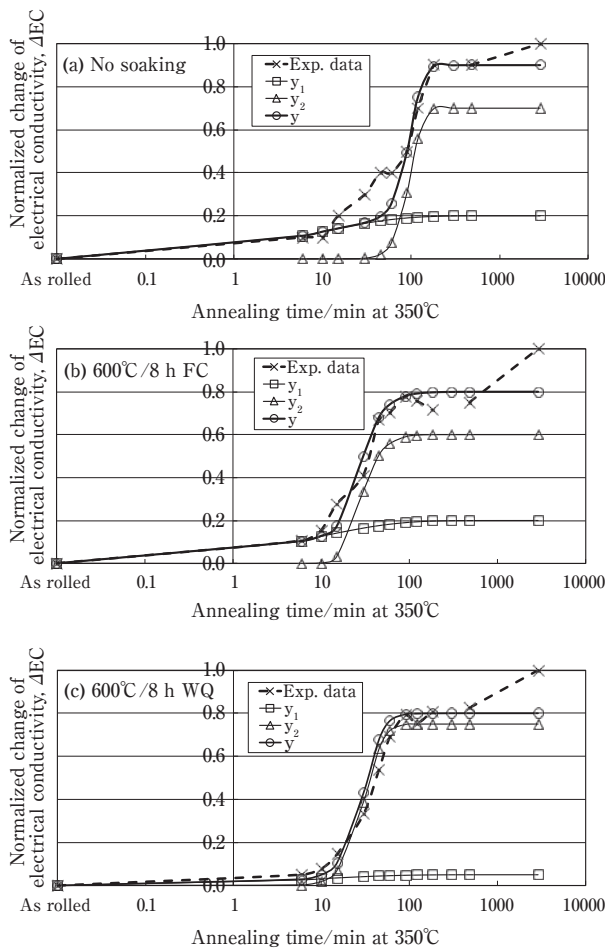


Fig. 8 Superimposition of the new rate equation on the experimental data, which is the normalized electrical conductivity, ΔEC using the values shown in Table 2, which are the same with Table 1 except for A and B.

Table 2 Values of parameters of new rate equation (Yamamoto's equation) applied to curve-fitting of the experimental data of electrical conductivity (normalized) in Fig. 8.

Equation	Soaking	Annealing (°C)	A	n_1	τ_1	n_2	τ_2	B	n_3	τ_3	n_4	τ_4
Yamamoto	No soaking	350	0.2	0.5	10	2	1	0.7	1	15	4.5	100
	600°C 8 h FC		0.2	0.5	10	1	2	0.6	1	22	10	10
	600°C 8 h WQ		0.05	0.5	10	1	2	0.75	1	14	3	25

と考えられる。それぞれの重みを表すパラメータ A, B は硬度と電気伝導度では異なるので変えて、規格化された電気伝導度の変化 ΔEC に重ね合わせた。その結果をFig. 8に示す。用いたパラメータをTable 2に示す。重みのパラメータ A, B以外はTable 1に示す値と同じである。電気伝導度もほぼ同じパラメータで表されることがわかる。硬度変化は格子欠陥の減少に対応し、電気伝導度は不純物の析出に対応する。これは回復・再結晶過程が格子欠陥上に不純物が析出することで進行することを意味する。なお、けい素や鉄の析出は硬度にあまり影響しないことはよく知られている。Table 2に示した電気伝導度でのA, B値は以下の理由で1にはならなかった。回復と再結晶の間で、600°C/8 h WQ以外は電気伝導度が増加し、また焼鈍の長時間側で、いずれのソーキング条件でも電気伝導度が急に増加している。回復と再結晶の間でFig. 1が示すようなけい素の粒子の凝集化が進行し、焼鈍長時間側では再結晶が完了し、Fig. 2に示すように結晶粒界にあった α -AlFeSiが粒内に移動し、固溶していた鉄やけい素が拡散して粒子の凝集化が進行したことに対応するものと考えられる。電気伝導度からは硬度変化からはわからなかった析出反応過程のあることがわかったが、この回復段階での凝集化は硬度に及ぼす影響は小さく、また焼鈍長時間については再結晶完了後なので今回の解析から省いた。凝集化を含めた電気伝導度での反応過程の解析は今後の課題としたい。

6.2 パラメータの物理的意味

6.2.1 指数 n

次にこれらのパラメータについて考察する。Table 1に示したように、山本の式では回復過程はすべて指数 $n_1 = 0.5$ で、再結晶過程はすべて $n_3 = 1$ で表わすことができた。これに対し、JMA式では、 n_1 はソーキング条件や焼鈍温度で0.5～2の範囲の値を示し、 n_3 も同様に2～5の範囲の値を示し一定にならない。山本が明らかにしたようにJMA式に粒子数の項が付加されたことによって n_1 や n_3 は一定の値となる。これは回復や再結晶を律速する不純物の析出反応は基本的に同じでソーキ

ング条件や焼鈍温度に依存しないことを意味する。

回復過程の指数 $n_1 = 0.5$ は、前述したように一次元拡散が支配的で転位パイプ拡散により転位上に不純物が析出する場合に相当する。回復過程は転位セルから亜結晶粒が形成される段階で、セル境界は転位で構成されているので、 $n_1 = 0.5$ はほぼ妥当な値と考えられる。この反応は再結晶が開始しても、転位を含む亜結晶粒界が残存しているので進行する。一方、再結晶過程の指数 $n_3 = 1$ は二次元拡散が支配的で円板状粒子が半径方向で成長する場合に相当する。再結晶過程は亜結晶粒から再結晶粒が形成される段階で、亜粒界面に沿った二次元拡散により析出が生じると考えられる。亜結晶粒界面上に偏析した鉄やけい素が最新の電子顕微鏡で確認されている⁷⁾。なお、初期の亜結晶粒は転位芯で構成されているとも言われているので、回復初期段階での不純物の析出に亜結晶粒界も一部関係している可能性もあるが、けい素リングのサイズから考えるとセルサイズに近いので、本論文ではセル境界と考えた。

6.2.2 時定数 τ

指数 $n_1 = 0.5$ の場合、時定数 τ_1 は式(19)で表され、析出サイトの数 N_0^2 に反比例し、溶質原子濃度に比例することがわかる。Table 1から山本の式で解析した τ_1 はソーキング条件では大差ないことがわかる。これはFig. 5の析出量から推定した固溶量は若干の差はあるものの、ソーキング条件で大差ないことと、けい素の析出サイトになる転位セルの形成量も大差がないことと関係している。回復段階の反応速度はソーキング条件の影響をあまり受けないものと考えられる。

これに対し、再結晶の時定数 τ_3 はTable 1からソーキングなし材が特に低温焼鈍で大きい。ソーキング後の炉冷と水冷では時定数はほとんど差がない。式(20)の二次元の場合からわかるように、 τ_3 は濃度に依存せず、核生成サイトの数 N_0 に依存している。すなわち、 N_0 が少ないほど時定数は大きくなる。ソーキングなし材は鉄やけい素の濃度分布が不均一で、製造時の結晶粒界近傍に多く存在しているが、ソーキングされた材料は鉄やけい素の濃度分布が均一となり、その結果、ソーキング、熱間圧延での予備加熱や圧延中にも多くの析出が結晶粒内に生じる。このため、マトリックスの固溶度が低下し、特に第二相粒子近傍では固溶度が減少して亜結晶粒が形成されやすくなり、回復再結晶が促進されると考えられる。このことはすでに著者は7475合金で明らかにしている²¹⁾。ソーキング材は亜結晶粒界が形成されやすく、亜結晶粒界上に鉄やけい素が析出することでマトリックスの固溶度が低下し、再

結晶速度を速めていると考えられる。

粒子項のパラメータで回復過程に関与する n_2 、 τ_2 に関しては、ソーキング材の350℃以上では値はほぼ一定であるが、320℃以下の低温焼鈍では指数 n_2 も5~10、 τ_2 が10~60と大きな値を示す。ソーキングなし材もほぼ同様である。これはアルミニウムや不純物の拡散係数に依存して不純物が析出すべきセルの形成が低温ほど遅いためと考えられる。再結晶過程に関与する τ_4 、 n_4 に関しては、これも高温の焼鈍ではその変動が小さいが、低温焼鈍では変動が大きい。これも低温ほど拡散係数が小さく、亜結晶粒界が各種の格子欠陥、元の結晶粒界、転位セル、第二相粒子界面などの複合反応によって形成されるため亜結晶粒界の形成が遅くなることが考えられる¹⁷⁾。これらの値の詳細な検討は今後の課題である。

6.2.3 反応の活性化エネルギー

次に、反応の時定数から活性化エネルギーを算出し、不純物の影響を考察する。回復過程と再結晶過程について、各ソーキング条件について、時定数 τ_1 の温度依存性から活性化エネルギーを求めた。回復過程の活性化エネルギーは62.0 kJ/molで、再結晶過程は86.7 kJ/molであった。純アルミニウムの不純物元素としてはけい素と鉄であり、アルミニウム中におけるけい素、鉄の拡散の活性化エネルギーは、平野によるとけい素は約124~136 kJ/mol、鉄は135~258 kJ/mol²²⁾、藤川らによるとけい素は136, 123 kJ/mol、鉄は221, 258 kJ/molである²³⁾。これらはいずれも格子拡散の活性化エネルギーで転位パイプ拡散や粒界拡散の活性化エネルギーは格子拡散より小さく、このため拡散係数も大きくなることがいわれている^{22), 23)}。Table 3に示すように今回の得られた活性化エネルギーは格子拡散の活性化エネルギーに比べ1/3~1/2であり²⁴⁾、転位パイプ拡散や粒界拡散に概ね一致しているものと考えられる。反応温度から判断して回復領域ではけい素が、再結晶領域ではけい素と鉄の拡散が関与している。活性化エネルギーから判断すると再結晶速度には主としてけい素より活性化エネルギーの大きい鉄の拡散が律速していると考えられる。回復・再結晶に伴い、硬度

Table 3 Activation energies of recovery and recrystallization processes obtained from the linear approximation of the plots between $\log \tau$ and $1/T$.

Process	Linear approximation ($\log \tau - 1/T$)				Activation energy E (kJ/mol)
	No soaking	600°C 8hFC	600°C 8hWQ	Average	
Recovery	7502	7346	7570	7473	62.0
Recrystallization	12147	10133	9040	10440	86.7

が低下していくのは転位セルや亜結晶粒界、再結晶粒界などの格子欠陥上にけい素や鉄が析出することにより格子欠陥が消滅することと考えられる。

7. 結 言

- (1) 純アルミニウムの回復・再結晶の焼鈍過程での硬度変化に関し、粒子数の項が付加された新しい反応速度式で表すことが可能であることがわかった。全体の反応は、回復の段階と再結晶の段階に分けることができ、それぞれの重ね合わせの複合反応として次式で記述できた。

$$y = A \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_1} \right)^{n_1} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_2} \right)^{n_2} \right] \right\} \right] \right\} + B \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_3} \right)^{n_3} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_4} \right)^{n_4} \right] \right\} \right] \right\}$$

焼鈍温度やソーキング条件が変わっても、指数 n_1 , n_3 は同じ値を有する速度式となる。

- (2) 回復の段階の硬度変化は、転位セル境界への主にけい素の析出が生じて回復過程を律速している。一方、再結晶の段階の硬度変化は、主として亜結晶粒界へのけい素と鉄、中でも鉄の亜粒界面への析出が再結晶過程を律速していることがわかった。回復・再結晶での硬度低下は不純物の格子欠陥への析出による格子欠陥の減少が原因である。
- (3) ソーキングの有無は、回復速度にはあまり影響しないが、再結晶速度には影響を及ぼし、ソーキング材の方が速い。ソーキング材では亜結晶粒が生成しやすいため、この粒界に鉄やけい素が析出して速度を速めていると考えられた。

謝 辞

本論文執筆にあたり、有益なコメントを頂いた元京都大学山本悟博士に謝意を表します。

- 1) Y. Ohno and H. Nakamura: Aluminium, **53** (1977), 539-542.
- 2) 山本 悟, 水野正隆, 切畑敦詞: 日本金属学会誌, **56** (1992), 142-147.
- 3) 山本 悟, 切畑敦詞, 水野正隆: 日本金属学会誌, **56** (1992), 757-763.
- 4) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信: 軽金属, **39** (1989), 184-189.
- 5) 吉田英雄, 森山 勉, 土田 信: 日本金属学会報, **29** (1990), 309.
- 6) 吉田英雄: 軽金属, **64** (2014), 179.
- 7) 浅野峰生, 中村拓郎, 吉田英雄: 軽金属, **64** (2014), 279-284.
- 8) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信: 住友軽金属技報, **30** (1989), 1-7.
- 9) 東海林了, 藤倉潮三: 古河電工時報, **84** (1989), 116-121.
- 10) J. Burke: 金属相変態速度論入門, 平野賢一, 堀 仁訳, 共立出版, (1972).
- 11) J. W. Christian: The theory of Transformation in Metals and Alloys, Pergamon Press, (1965).
- 12) F. J. Humphreys and M. Hatherly: 再結晶と金属組織の制御, 改訂第2版, 小菅張弓訳, 静岡新聞社, (2005).
- 13) K. G. F. Janssens, D. Raabe, E. Kozeschnik, M. A. Miodownik and B. Nestler: Computational Materials Engineering, An Introduction to Microstructure Evolution, (2007).
- 14) 山本 悟: 新しい反応速度論の試み, 昭和堂, (1979).
- 15) W. A. Johnson and R. F. Mehl: Trans. ALME, **135** (1939), 416-458.
- 16) M. Avrami: J. Chem. Phys., **7** (1939), 1103-1112; **8** (1940), 212-224; **9** (1941), 177-184.
- 17) 小岩昌宏: 日本金属学会報, **25** (1986), 640-648.
- 18) 山本 悟, 久保田耕平: 日本金属学会誌, **46** (1982), 917-924.
- 19) 久保田耕平, 山本 悟: 日本金属学会誌, **9** (1982), 908-916.
- 20) H. Yoshida and S. Yamamoto: Proceedings of the 12th ICAA, JILM, Yokohama, (2010), 1932-1937., Sumitomo Light Metal Technical Reports, **51** (2010), 25-31.
- 21) 吉田英雄: 軽金属, **41** (1991), 331-337.
- 22) 平野賢一: 軽金属, **29** (1979), 249-262.
- 23) H. Mehrer: 固体中の拡散, 藤川辰一郎訳, 丸善, (2012), 640.
- 24) P. G. Shewmon: 固体内の拡散, 笛木和雄, 北澤宏一訳, コロナ社, (1976).



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)
(株)UACJ 技術開発研究所



大久保 喜正 (Yoshimasa Ookubo)
(株)UACJ 鋳鍛 鋳鍛工場 生産技術室