

Al-Mg-Si合金のクリープ特性に及ぼす時効の影響*

安藤 誠**, 新倉 昭男***, 鈴木 義和****, 伊藤 吾朗*****

Effects of Aging Conditions on Creep Behavior of an Al-Mg-Si Alloy*

Makoto Ando** Akio Niikura***, Yoshikazu Suzuki**** and Goroh Itoh*****

Creep behavior of an Al-0.3%Mg-0.5%Si alloy affected by aging condition was investigated to obtain fundamental knowledge on the thermal stability in the service temperature range for the precipitation-hardened aluminum heat-exchanger. The alloy was aged at 175°C for 3 h (under-aged; the specimen will be termed “UA specimen”) and 24 h (peak-aged; “PA specimen”), after solution treatment. These specimens were subjected to creep testing at temperatures of 150°C and 200°C. When the creep temperature was 150°C, the UA specimen showed a lower creep rate than that of the PA specimen. On the other hand, when the creep temperature was 200°C, both specimens showed almost the same creep rate. In accordance with the higher creep resistance, TEM images demonstrated that fine precipitates were formed in the UA specimen, but not in the PA specimen, during creep testing at 150°C. These results suggest that the higher creep resistance of the UA specimen is derived from the dynamic precipitation, probably transition from clusters to needle-shaped precipitates, during creep deformation that increases the numerical density of the precipitates because the testing temperature is lower than the aging temperature. When the creep temperature is 200°C, higher than the aging temperature, however, the dynamic precipitation does not increase the numerical density of the precipitates, since the UA specimen as well as PA specimen is immediately over-aged at an early stage of the testing.

Keywords: creep, age hardening, heat exchanger, high temperature deformation.

1. 緒言

自動車用熱交換器には、Al-Mn系合金の表層にろう材としてAl-Si系合金をクラッドしたブレージングシートが広く用いられており、近年は材料薄肉化のために高強度化の要求が高まっている。ブレージングシートの心材にMgが存在すると、ろう付加熱時に溶体化され、さらにこれを時効硬化させることにより大幅な高強度化を達成できる¹⁾。ここで時効に参与する合金元素はMgおよびSiであるので、心材にMgを添加したブレージングシートの時効挙動は、Al-Mg-Si系合金にお

ける挙動^{2~4)}と同様のものとなる。ただし、Mgはノックブレージングにおけるろう付性を低下させるため、その添加量は制限されることとなる。また、熱交換器の使用環境が高温となる場合は、長時間の負荷によって生じるクリープ変形についても考慮する必要がある。著者らは、Al-Mn系合金へのMgの添加は、耐クリープ性の向上に対しても有効であることを過去に報告した⁵⁾。

しかし、ブレージングシートは熱交換器の温度環境に晒されることとなるため、その間にさらに時効が進行することを考慮しなければならない。すなわち、材

* 軽金属, 64 (2014), 229-234, 「Al-Mg-Si合金のクリープ特性に及ぼす時効の影響」を一部修正
Revision of “Effects of aging conditions on creep behavior of an Al-Mg-Si alloy” in Journal of Japan Institute of Light Metals, 64 (2014), 229-234.

** (株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター 第五部
No. 5 Department, Nagoya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** Quality Assurance Department, UACJ (Thailand) Co., Ltd.

**** (株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター 第一部
No. 1 Department, Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

***** 茨城大学工学部機械工学科
Department of Mechanical Engineering, College of Engineering, Ibaraki University

料がクリープ変形しながら、同時に時効する場合の挙動についての知見が必要である。Al-Mg-Si系の時効硬化を利用する場合、最大強度付近まで時効して用いるのが通常であるが、熱交換器の温度環境に晒される間の時効も考慮した場合、製品の段階では必ずしも最大強度にするのが適しているとは限らない可能性が考えられる。しかし、このようなクリープ中の時効に関する知見は乏しく、Al-Cu-Mg系合金についての報告では、時効条件の違いによるクリープ特性の変化に対して、運動転位周囲の溶質元素雰囲気による影響が支配的であるとされている^{6),7)}。しかし、溶質元素濃度が比較的低く、運動転位周囲の雰囲気による影響が小さい、Al-Mg-Si系合金についての報告は見当たらないのが現状である。

そこで本研究においては、Al-0.5mass%Si-0.3mass%Mg (以下では断りのない限り組成(mass%)は%と略記する)合金を供試材として用い、時効とクリープ挙動との関係について検討した。なお、本研究では時効挙動を検討しやすくするため、Mnを含有しない合金を供試材とした。また、上述したMgによるろう付性低下を考慮し、Mgの添加量は0.3%とした。Si量については、時効硬化性を向上させるため、一般的な3003合金の上限近くである、0.5%とした。

2. 実験方法

99.9%のアルミニウム地金を用いてTable 1に示す化学組成の合金を調整し、DC castingにより厚さ80 mm、幅200 mmの铸塊とした。この铸塊に熱間圧延および冷間圧延を施し、厚さ1 mmの板材とした。この板材から、圧延方向を引張方向としたJIS5号引張試験片およびツバ付きクリープ試験片を切り出した。

これらの各試験片に対し、塩浴炉にて600°Cで3 minの溶体化処理(自動車用熱交換器のろう付加熱を模擬)、

Table 1 Chemical compositions of the alloy specimen used in this study. (mass%)

Si	Mg	Fe	Al
0.51	0.30	0.11	Bal.

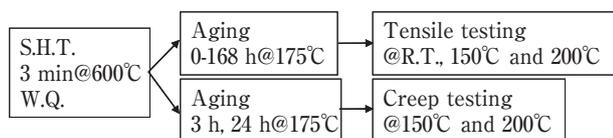


Fig. 1 Flow chart of the solution heat treatment (S.H.T.), aging and testing.

室温の水に焼入れ後、175°Cの大気炉にて等温時効処理を施し、その後室温引張試験、高温引張試験およびクリープ試験に供した。室温および高温引張試験においては、175°Cの時効処理時間は3~168 hとし、この結果からクリープ試験前の175°C時効処理時間として、3 hおよび24 hを選択した。(この選択理由については、第3章において後述する。)溶体化以降の熱処理、試験の流れをFig. 1に示す。

室温および高温引張試験における初期ひずみ速度は $3 \times 10^{-3}/s$ とした。高温引張試験における加熱には恒温槽を用い、恒温槽内を所定の試験温度としてから試験片をセットし、試験片が試験温度より2°C低い温度に到達してから15分間保持した後、試験を開始した。クリープ試験においては2連式のクリープ試験機を用い、室温の恒温槽内に試験片をセットし、試験片が試験温度より2°C低い温度に到達してから40分間保持した後、試験を開始した。なお、時効処理の開始および水焼入れ直後(時効0 h)の引張試験は、水焼入れ後5分以内に行った。

クリープ変形に伴う析出組織変化を捉えるために、STEM(走査透過型電子顕微鏡)観察を行った。試験片には、175°Cで静的に所定時間時効した後、さらに静的に150°Cおよび200°Cで所定時間時効したもの、および同じく175°Cでの時効後、150°Cおよび200°Cで所定時間クリープ試験に供したものをを用いた。これら試験片をFIB(集束イオンビーム装置)により薄膜化し、加速電圧200 kVにて観察を行なった。薄膜化する際の膜厚は0.1 μmを狙い、実績として0.15 μm程度の膜厚が得られた。

また、上記STEM用に用いたものと同様の処理を施した試験片にて、導電率測定を行った。測定にはシグマテスターを用い、25°Cの室温にて測定した。

3. 実験結果

Fig. 2は、室温、150°Cおよび200°Cにおける引張試験で得られた0.2%耐力($\sigma_{0.2}$)および引張強さ(σ_{UTS})と、175°Cでの時効時間との関係を示した時効硬化曲線である。いずれの温度での試験においても、24 hの時効で最大強度が得られていることが分かる。この結果をもとに、クリープ試験に供する試験材の時効時間として、最大強度に達する前の3 h、および最大強度となる24 hを選定した。以降、クリープ試験前に施す時効処理として、175°C、3 hであるものをUA材、175°C、24 hであるものをPA材と称する。

Fig. 3は、温度150°C、負荷応力110 MPaのクリープ

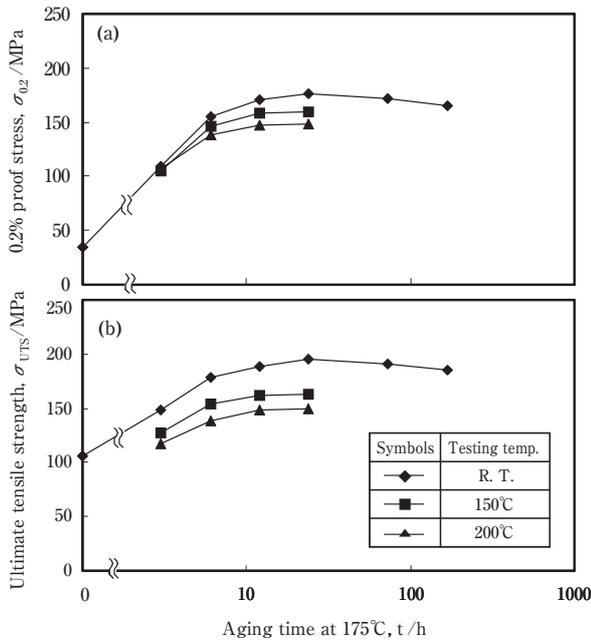


Fig. 2 Aging time vs. 0.2% proof stress (a) and ultimate tensile strength (b) curves of the Al-0.3%Mg-0.5%Si alloy. It is aged at 175°C after solution treatment.

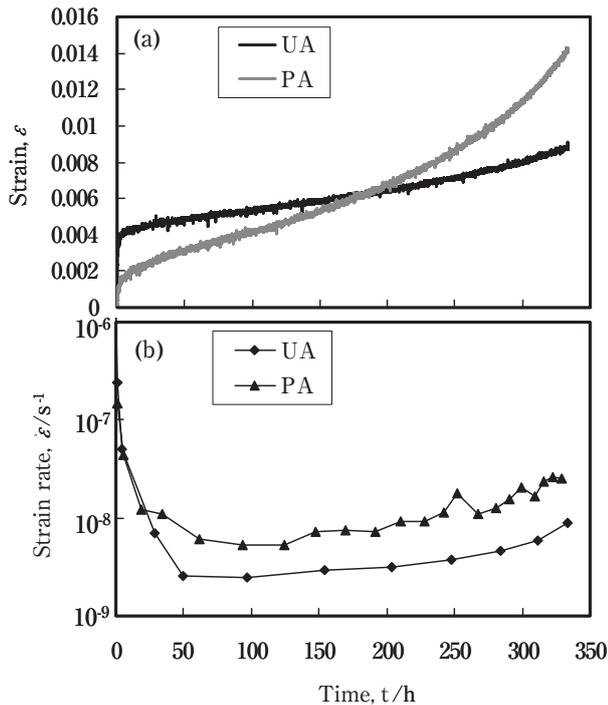


Fig. 3 Creep curves (a) and the change of strain rate with time (b) tested at 150°C under a stress of 110 MPa. The specimens are aged at 175°C for 3 h and 24 h (termed "UA" and "PA, respectively) before creep testing.

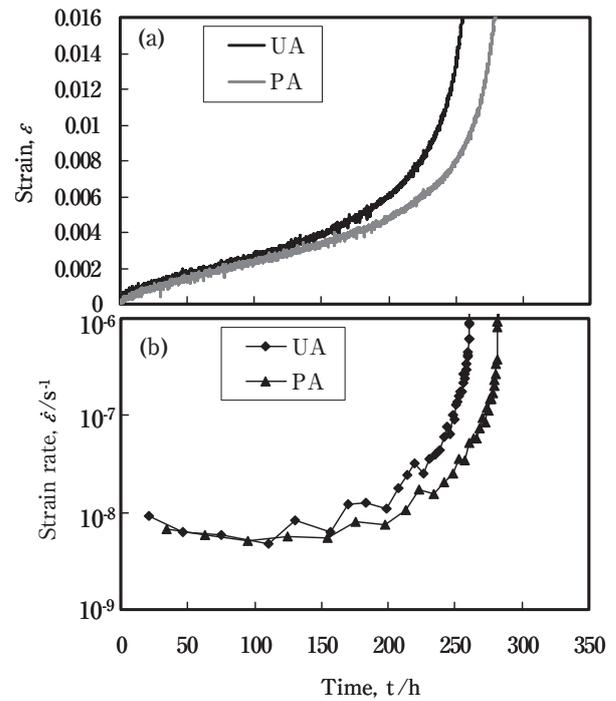


Fig. 4 Creep curves (a) and the change in strain rate with time (b) tested at 200°C under a stress of 60 MPa.

試験にて得られたクリープ曲線と、ひずみ速度の経時変化である¹⁾。なお、負荷応力は、UA材およびPA材の両者にて定常クリープの現れる条件を選定した。まず試験初期の挙動に着目すると、UA材は、PA材よりも数時間程度の初期における変形が大きく、その後急激にひずみ速度が低下する挙動を示している。ここでFig. 2の時効硬化曲線を見ると、UA材の150°Cにおける0.2%耐力は105 MPaと負荷応力より小さい。つまり、初期に大きく塑性変形し、負荷応力と同等程度の強度まで加工硬化した段階で急激にひずみ速度が低下したと考えられる。さらに、UA材はその後も緩やかなひずみ速度の低下を示し、試験時間100 h付近で最小ひずみ速度が得られている。一方、PA材の150°Cにおける0.2%耐力は158 MPaと負荷応力より高いため、初期の塑性変形はUA材に比べて小さい。しかし、その後のひずみ速度の低下は175°C 3 h材より小さい。最小ひずみ速度は同様に100 h付近で得られているが、その大きさは175°C 3 h材の2倍程度となっている。その結果、試験時間200 h付近では変形量が逆転(クリープ曲線が交差)していることが分かる。以上の結果より、定

脚注*1

Fig. 3 (a) およびFig. 4 (a) のクリープ曲線において、ひずみが瞬間的に細かく変化する現象が見られる。これは、運動転位が溶質原子の雰囲気への固着、離脱を繰り返すことによって生じる、セレーションに近い現象である可能性が考えられる。これについてはより詳細な検証が必要であるが、本合金の溶質濃度は非常に希薄であるため、ここで論じているクリープ速度に対する影響は、ごく小さいと考えられる。

常クリープが現れる場合には、UA材の方がPA材よりも耐クリープ性に優れているといえる。

Fig. 4は、温度200℃、負荷応力60 MPaのクリープ試験にて得られたクリープ曲線と、ひずみ速度の経時変化である^{*1}。試験初期から定常クリープ領域に渡ってはUA材とPA材とでクリープ挙動にほとんど違いが見られない。試験開始から破断に至るまでの時間には若干の違いが見られるものの、定常クリープ速度は両者で同程度である。

以上の結果より、定常クリープ速度の観点から耐クリープ性を整理すると以下ようになる。150℃での長時間のクリープ変形を考慮する場合は、最大強度を得られる時効よりも、短時間の亜時効段階の方が耐クリープ性に優れる。一方200℃のクリープにおいては、亜時効段階でも、最大強度まで時効しても、耐クリープ性にほとんど変化はない。すなわち、材料のおかれる環境が150℃の場合と200℃の場合とで、事前の予備時効処理が耐クリープ性に及ぼす影響は異なる。

このような時効条件の影響の差異は、クリープ変形中の析出組織の変化に起因すると考えられるので、それを調べるため、クリープ試験前、すなわち175℃で3 hおよび24 h時効処理を施した後の試料と、クリープ試験中、すなわちクリープ試験を中断した試料とを用いて、STEM観察を行った。なお、クリープ試験中断のタイミングは、いずれも定常クリープ領域である168 h (1週間)とした。Fig. 5に明視野像観察した結果を示す。なお、電子線の入射方向はいずれも<100>とした。試験前サンプルにおいては、PA材の方がUA材よりも針状の析出物が成長しており、観察されている析出物については高密度となっている^{*2}。これは、Fig. 2の時効曲線において、175℃ 3 hの時効では亜時効、24 hの時効では最大強度となっていたことと対応する。一方、150℃で168 hクリープ試験に供した後のSTEM像においては、逆にUA材の方が高密度な析出組織となっている。また、200℃で168 hクリープ試験に供した後のSTEM像においては、試験前よりも析出組織が粗大化している様子が見られ、UA材とPA材とでほぼ同様な組織となっている。

Fig. 5で観察した試料について、導電率を測定した結果をFig. 6に示す。クリープ試験前はPA材のほうが、UA材よりも導電率がかなり高く、析出量が多いこと

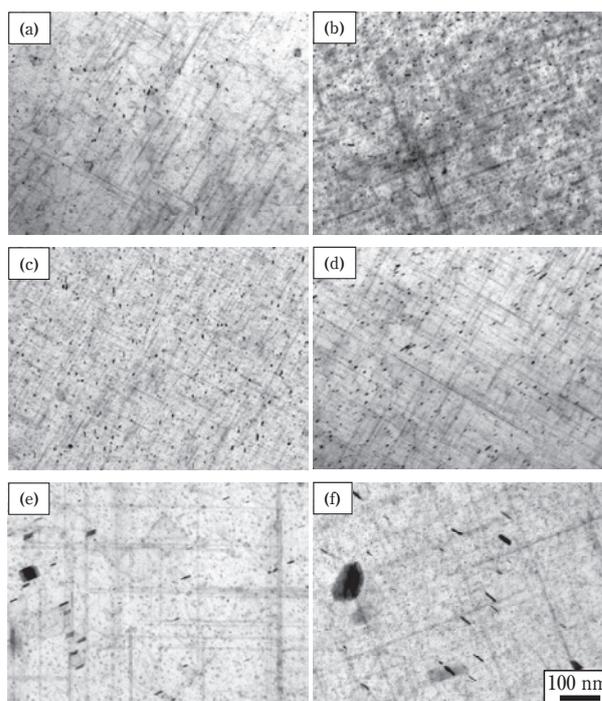


Fig. 5 Transmission electron micrographs of the specimens before creep testing - (a), (b), crept at 150℃ and 110 MPa for 168h - (c), (d), crept at 200℃ and 60 MPa for 168 h - (e), (f). (a), (c) and (e) show “UA” specimens, (b), (d) and (f) show “PA” specimens. Beam direction is <100>.

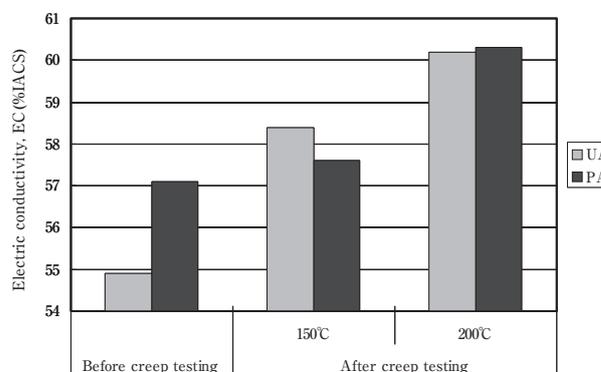


Fig. 6 Electric conductivity before and after creep testing. Each specimen are crept at 150℃ and 110 MPa for 168 h, or at 200℃ and 60 MPa for 168 h.

を示しており、時効曲線や析出組織観察と対応している。しかしクリープ試験後は150℃では逆転し、200℃では差がなくなっている。Fig. 7は、Fig. 6の測定結果から、クリープ試験前後の導電率の変化を計算したものである。これによると、150℃、200℃いずれのクリープ試験においても、クリープ試験による導電率増加は、UA材の方が大きいことが分かる。これは、UA材の方がクリープ試験中における析出量が多いことを示している。

脚注*2

観察面に平行な析出物のコントラストは回折条件の関係で大きく変化するので比較し難いが、垂直な析出物で比較すれば、高密度化が明らかである。

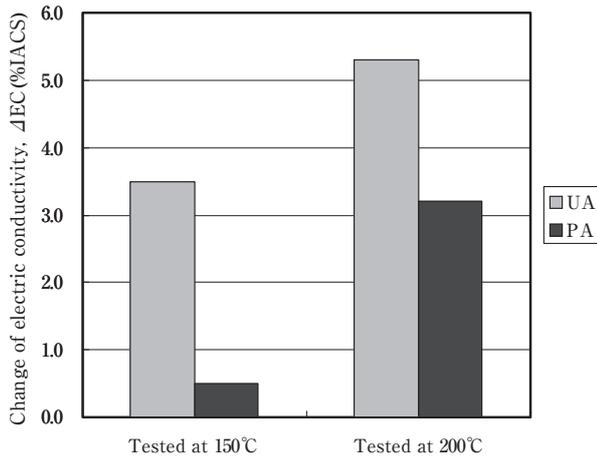


Fig. 7 Change of electric conductivity between before and after creep testing, corresponding to Fig. 6.

以上の結果から、150°Cのクリープ試験中に生じている析出組織の変化は以下のように考えられる。UA材は亜時効段階であるため、最大強度を与える針状析出物は成長途中の段階にあると考えられる。これを150°Cのクリープ試験に供した場合、その温度が時効温度より低いため、175°Cで最大強度まで時効したPA材より、針状析出物まで成長できるものが増えると考えられる。また、UA材は初期強度が低いため、クリープ初期に大きなひずみが入り、転位上析出により析出物が高密度化していることも考えられる。以上のようなクリープ中の析出により、UA材はPA材よりも析出物が微細に分布するため、クリープ試験中に析出物の密度が逆転し、より微細な組織となったUA材の方がクリープ速度が遅く、より優れた耐クリープ性を示したと考えられる。

一方、時効温度が200°Cの場合には、5時間程度の時効で析出物は棒状中間相に変化し、過時効化が進行することが知られている⁸⁾。従って、クリープ試験温度が200°Cの場合には、UA材、PA材のどちらにおいても、クリープ試験中には専ら析出物の粗大化が進む。そのため、UA材、PA材ともに粗大な過時効組織となり、耐クリープ性も同程度になったと考えられる。

4. 考察

以上で述べたようなクリープ変形中における材料の機械的特性の変化について、より詳細に考察する。ここで、クリープは静的ではなく、変形を伴いながら時効析出が進行する現象であるため、変形による影響についても考慮する必要がある。

変形により導入される加工組織が時効に及ぼす影響

に関連して、溶体化処理後に冷間加工を行なった場合の時効析出に関してはいくつかの報告例がある^{9), 10)}。これらによると、時効硬化曲線はより短時間側に変化し、また熱分析において針状析出物の析出がより低温で生じるようになることが示されている。すなわち、加工によって転位が導入されると、その転位が核生成サイトになり、時効析出が促進されと考えられている。

クリープ変形中の組織変化を考える場合には、このような加工組織と時効析出との相互作用が生じることを考慮しなければならない。しかし、Al-Mg-Si系合金の動的析出については、熱間加工の温度域における報告は多く見られるものの、本研究で対象としているような150°C~200°C程度における検討例は少ない。温度430 K (157°C)、ひずみ速度 $10^{-3} \sim 10^{-2}/s$ 程度における、変形中に生じる析出の影響に関する報告は見られるが¹¹⁾、クリープのようなひずみ速度の小さな変形における挙動は明らかでない。

そこで、変形の影響も含めたクリープ中の機械的特性の変化を検証するため、応力を負荷する場合としない場合との導電率および強度の変化を調べた。前者はすなわちクリープ試験(以下、対比のため動的時効処理と呼ぶ)そのものであり、後者は静的な時効処理となる。Fig. 8は、150°Cでの動的および静的時効処理に伴

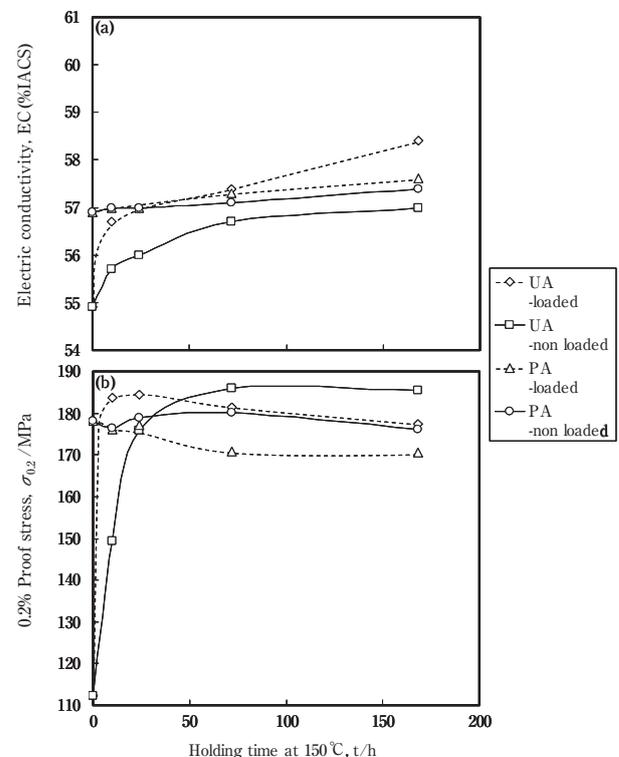


Fig. 8 Change of electric conductivity-(a) and 0.2% proof stress-(b). The loaded or non loaded specimens are held at the temperature of 150°C, and the loaded stress is 110 MPa.

う、導電率および0.2%耐力(YS)の変化である。負荷応力は、これまでと同様に110 MPaとした。まず動的時効におけるUA材とPA材との挙動を比較すると、UA材のほうが等温保持前のYSは小さいが、10 hの150℃時効により、その大小関係は逆転している。Fig. 3 (b) のクリープ試験におけるひずみ速度変化と対比すると、20 h程度でUA材の方が低いひずみ速度となっており、ほぼ一致する。また、Fig. 8 (a) において、UA材における試験前から168 h保持までの導電率の変化量は、PA材よりも大きい。これは、UA材の方が、PA材よりも、クリープ中の析出量が多いことを示している。すなわち、既に述べたような、UA材は試験中における新たな針状析出物への変化がPA材よりも多く起こり、さらに転位上析出の影響も受けて析出物が高密度となり、クリープ中に高強度化するということを裏付けるものであり、Fig.5 (c), (d) のTEM観察結果とも一致しているといえる。また、UA材について応力負荷した場合としない場合との導電率変化を比較すると、応力負荷した場合の方が大きく変化しており、150℃で168 h保持した後の導電率は応力負荷した場合の方が高くなっている。また、YSについて同様の比較をすると、150℃保持24時間までは、応力負荷した場合の方が高い強度を示している。これらの結果は、応力負荷して材料が変形することによって150℃等温保持中の析出が促進され、静的に等温保持した場合よりも早期に高密度な時効析出物が生成し、高い強度が得られていることを示すものであると考えられる。しかし、等温保持時間72 h以降においては、応力負荷した場合のYSが大きく低下し、応力負荷しない場合よりも低くなっている。以上のことから、クリープ変形による影響として、UA材においては、クリープ試験初期にはクリープ変形により時効硬化が促進され、変形が抑制される効果が現れていると考えられるが、同時に過時効化も促進されるため、ピーク強度を過ぎた後の強度低下を促進する影響も及ぼすと考えられる。一方で、PA材については、クリープ試験初期のYSは応力負荷した場合としない場合とでほとんど変わらず、等温保持時間72 h以降においては、応力負荷した場合のYSが大きく低下し、応力負荷しない場合よりも低くなっている。すなわち、クリープ試験前に材料を最高強度まで時効した場合は、クリープ変形による初期の変形抑制の効果はほとんど現れず、過時効化を早めることによる強度低下の影響のみが顕著に現れると考えられる。

Fig. 9は、200℃での等温保持について、Fig. 8と同様に導電率およびYSを測定した結果である。負荷応力

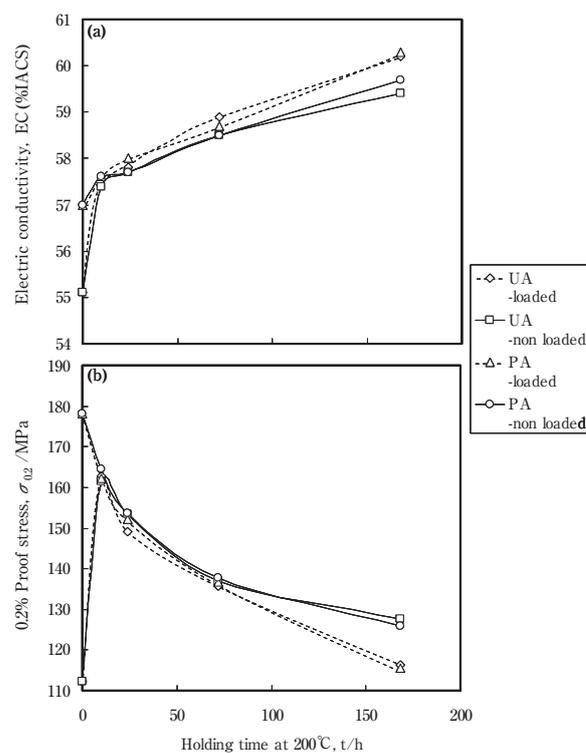


Fig. 9 Change of electric conductivity-(a) and 0.2% proof stress-(b). The loaded or non loaded specimens are held at the temperature of 200℃, and the loaded stress is 60 MPa.

は、これまでと同様に60 MPaとした。まず応力負荷有りの場合におけるUA材とPA材との挙動を比較すると、導電率、YSのいずれにおいても、10 hの200℃等温保持で既に両者の差異はほとんど無くなり、以降ほぼ同じ値を示しながら変化していることが分かる。これは、Fig.4 (b) のクリープ試験中のひずみ速度変化と対比すると、クリープ試験開始後10 h以降に見られる定常クリープ領域において、UA材とPA材とでほぼ同じクリープ速度を示していた結果と一致しており、Fig.5 (e), (f) のTEM観察結果とも一致するものであると考えられる。また、応力負荷した場合としない場合とを比較すると、どちらの時効条件においても、導電率変化は応力負荷した場合の方が大きく、長時間保持後のYSは応力負荷した場合の方が小さい。すなわち、クリープ温度が200℃の場合にも、150℃の場合と同様に、クリープ変形によって時効組織の過時効化が促進され、加速クリープへの遷移を早める影響を持つと考えられる。この過時効促進の原因については、本研究の範囲で実験的に解明することはできなかったが、変形により導入される転位芯に沿った拡散¹²⁾により、静的な場合よりも溶質原子の拡散が速くなることによると推察される。150℃の場合にUA材に見られた応力負荷による時効硬化の促進においても、150℃時効により

得られる最高強度値は、応力負荷の有無によりほとんど変化しないので、転位が強化に寄与する析出物の核生成サイトを提供したとは考えにくく(静的時効の場合も150℃時効中に新たな針状析出物への変化が同じように起こる)、やはり拡散促進の効果が主たる原因と考えられる。

5. 結 言

Al-0.3%Mg-0.5%Si合金のクリープ特性に及ぼす、試験前の175℃での時効処理時間の影響について検討し、以下の知見を得た。

1. クリープ温度が150℃の場合は、175℃で最大強度とするよりも、亜時効とした方が耐クリープ性に優れていた。亜時効の場合は、クリープ中の析出により針状析出物の密度が高くなるためであると考えられた。
2. クリープ温度が200℃の場合は、いずれの試験前の時効条件でも過時効化による析出物の粗大化が同様に生じるため、175℃での予備時効処理にて亜時効とした場合と、最大強度とした場合とで耐クリープ性に顕著な違いは現れなかった。
3. クリープ温度が150℃、200℃のどちらの場合においても、クリープ変形によって過時効化が促進されていることが示された。

参考文献

- 1) 葉英華, 中島英治, 栗下弘明, 後藤正治, 吉永日出男: 日本金属学会誌, **52** (1988), 1255-1262.
- 2) ASM: Metals Handbook **Vol. 2** (1998), p.271.
- 3) 馬場義雄, 高島 章: 軽金属, **19** (1969), 90-98.
- 4) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 白石泰久, 埴 健三: 軽金属, **29** (1979), 575-581.
- 5) 安藤 誠, 鈴木義和, 伊藤吾朗: 軽金属, **62** (2012), 300-305.
- 6) R. N. Lumley, A. J. Morton and I. J. Polmear: Acta. Mater., **50** (2002), 3597-3608.
- 7) R. N. Lumley and I. J. Polmear: Scr. Mater., **50** (2004), 1227-1231.
- 8) G. Thomas: J. Inst. Metals, **90** (1961), 57-63.
- 9) Z. H. Ismail: Scr. Metall. et Mater., **32** (1995), 457-462.
- 10) J. Dutkiewicz, L. Litynska: Mater. Sci. and Eng., **A324** (2002), 239-243.
- 11) L. Blaz and E. Evangelista: Mater. Sci. and Eng., **A207** (1996), 195-201.
- 12) 藤川辰一郎: 軽金属, **46** (1996), 254-265.



安藤 誠 (Makoto Ando)
(株)UACJ 技術開発研究所 名古屋センター
第五部



新倉 昭男 (Akio Niikura)
Quality Assurance Department, UACJ (Thailand)
Co., Ltd.



鈴木 義和 (Yoshikazu Suzuki)
(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター
第一部



伊藤 吾朗 (Goroh Itoh)
茨城大学工学部機械工学科