

Al-Mn系合金のクリープ挙動に及ぼす固溶MnおよびFe量の影響*

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

Effects of Solid Solute Mn and Fe Contents on Creep Behavior of Al-Mn Alloys *

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

The creep behavior of an Al-0.6%Mn alloy at 200°C was investigated to obtain fundamental knowledge on the metallurgical factors associated with threshold stress generation. Before creep testing, the alloy was subjected to solution treatment at 620°C for 10 h. The creep testing results confirmed the presence of threshold stress. A plausible mechanism for the threshold stress caused Mn atoms in solid solution is as follows: the atmosphere of solute Mn atoms around the moving dislocations significantly restrict the mobility of the dislocations when the loaded stress is small enough that the dislocations remain in the atmosphere of the solute Mn, since the diffusivity of Mn in the Al matrix is far smaller than that of the Al self-diffusion. The effects of Fe content on the creep behavior at 200°C were investigated using Al-0.25%Si-1.0%Mn- (0.04%, 0.6%) Fe alloys from the viewpoint of industrial application. Higher Fe content resulted in a reduction in the threshold stress since the amount of solute Mn decreased with increasing amount of Al-(Fe, Mn)-Si constituent particles.

Keywords: creep, threshold stress, solute Mn, heat exchanger, high temperature deformation

1. 緒言

3003アルミニウム合金に代表されるAl-Mn系合金は、自動車用熱交換器などに広く用いられている。熱交換器を高性能化するに伴い、構成部材が従来よりも高い温度にさらされるようになり、本系合金の高温での耐久性を向上させることが必要となっている。

高温で使用される熱交換器を設計するためには、材料のクリープ特性が重要となる。分散強化型合金は、ある応力以下ではクリープ変形が生じなくなることが一般的に知られており、そのしきい値はしきい応力と呼ばれる¹⁾。Al-Mn系合金を心材とする熱交換器用材

料においてしきい応力が存在すれば、熱交換器の設計において有用な情報となる。本系合金のように分散粒子の体積分率が小さい場合には、しきい応力はOrowan応力とほぼ同等の値が得られることが知られているが¹⁾、実用合金においてそれを実証した例は見当たらなかった。そこで著者らは、3003合金におけるしきい応力の発現と金属組織との関係について過去に検討し、その結果、しきい応力は分散粒子によるOrowan応力よりも大きくなることを見出した²⁾。しきい応力が高まったのは、主要添加元素であるMnの固溶が、しきい応力近辺でのクリープ速度を大幅に低下させたことによるものと考察した。しかし3003合金はMn, Fe, Siお

* 本稿の主要部分は、軽金属, 64 (2014), 451-456に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 64 (2014), 451-456.

** (株)UACJ 技術開発研究所 第四研究部

No. 4 Research Department, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** (株)UACJ 鋳鍛 鋳鍛工場

Foundry & Forging Works, UACJ Foundry & Forging Corporation

**** (株)UACJ 技術開発研究所 第六研究部

No. 6 Research Department, 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

よびCuが複合添加されており、個々の元素の影響を分離するのは困難であった。

そこで本研究においては、高純度の二元合金を用いて固溶Mnがクリープ挙動に及ぼす影響について検討し、さらにそれを踏まえ、実用合金成分における固溶Mnや分散粒子の影響を検討した。また、工業的には不純物として必ずFeが含有され、Mnの固溶、晶出などの組織状態に影響するため、実用上はFe量の影響についても押さえておく必要がある。そこで、固溶Mnの挙動に対するFe量の影響についても検討した。

2. 実験方法

固溶Mnの影響を検討するための供試材として99.99%の高純度アルミニウム（以下4NAI）、およびこれに0.6% (mass%, 以下同様)のMnを添加した合金（以下0.6Mn合金）を用い、また実用合金成分での検討を行うための供試材としてAl-0.25%Si-1.0%Mn合金（以下0Fe合金）、およびこれに0.04%、0.60%のFeを添加した合金（以下それぞれ0.04Fe合金、0.6Fe合金）を用いた。各合金の化学組成をTable 1に示す。各合金はCuモールドによって厚さ20 mmに鋳造した後、面削により厚さ16 mmとし、冷間圧延によって5 mmの板材とした。これら板材を、0.04Fe合金については600℃または620℃、0.60Fe合金については620℃の大気炉へ投げ込み、10時間保持した後、水焼入れ処理を施した。

クリープ試験においては、圧延方向を引張方向としたW10 mm × L50 mmの平行部を有するクリープ用試験片を作製し、200℃においてクリープ試験を行なった。なお、クリープ試験には1本の試験片を用い、荷重を1条件ずつ追加していく方法で、複数応力でのクリープ速度を測定した。試験中に組織変化が起こらない前提であれば、この方法は1条件ずつ異なる試験片を用いる場合と良く一致すると報告されている¹⁾。また、再結晶熱処理後の板材に対し走査型電子顕微鏡付属の後方散乱電子回折測定装置 (SEM-EBSD) を用いて組織観察を行った。ここで、EBSD測定は板厚中心付近における板面に平行な面に対して機械研磨により鏡

Table 1 Chemical composition in mass % of the alloy specimens used in this study.

	Si	Fe	Mn	Al
4NAI	0.00010	0.00010	0.00020	Bal.
0.6Mn	0.0027	0.00010	0.60	Bal.
0.04Fe	0.24	0.04	1.0	Bal.
0.6Fe	0.24	0.62	1.0	Bal.

面に仕上げ、ステップサイズ3 μmで測定した。TEMおよびSTEM観察においては、クリープ試験前のサンプルを用いてFIBにより薄膜化し、加速電圧200 kVにて観察を行なった。薄膜化するときの膜厚は0.1 μmを狙い、実績として0.15 μm程度の膜厚が得られた。なお、クリープ試験後のTEMおよびSTEM観察には、クリープ試験において最大荷重をかけた試験片を用いた。固溶量分析においては、クリープ試験前のサンプルをフェノールに溶解し、クエン酸にて抽出した後ICPにより分析を行った。

3. 実験結果

3.1 クリープ挙動に及ぼす固溶Mnの影響

まず試験前の0.6Mn合金供試材の状態として、導電率は37%IACSであり、Mathiessenn則により固溶Mn量を算出すると約0.6%となる³⁾。また、TEM観察によっても分散粒子は存在していないことが確認できている。これらのことから、0.6Mn合金においては添加したMnの全量が固溶しており、分散粒子は存在しないという前提で以下の実験結果を考察する。

Fig. 1は、温度は200℃、応力は4NAIについて5 MPa, 7.5 MPa, 10 MPa, 12.5 MPa, 0.6Mn合金について15 MPa, 17.5 MPa, 20 MPa, 22.5 MPaの条件にてクリープ試験に供し、その結果から負荷応力 σ の対数と、定常クリープ速度をグラフにしたものである。この結果を考察するにあたり、高温変形の基本式(1)を用いる⁴⁾。

$$\dot{\epsilon} = A (\sigma_s / E)^n \exp(Q_d / RT) \quad (1)$$

ここで、Aは定数、 σ_s はクリープ試験における負荷応力、Eはヤング率、nは応力指数、Rは気体定数、T

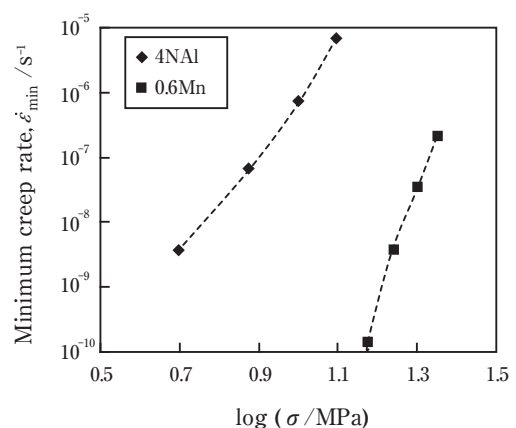


Fig. 1 Minimum creep rate vs. $\log \sigma$ plots obtained through creep testing at 200°C.

は温度、 Q_d は拡散の活性化エネルギーである。Fig. 1の各曲線の傾きが、この式における応力指数 n にあたる。この値をもとに、変形機構およびクリープ中の固溶Mnの挙動について考察する。

4NA1材の傾きはほぼ一定であり、低応力側2点(5 MPa, 7.5 MPa)の応力指数 n 値を求めると、7となっている。この結果をAlの変形機構領域図⁵⁾に照らし合わせて考えると、4NA1の低応力側における変形機構は転位クリープであり、高応力側はこれよりも n 値が大幅に高くなっていることから、PLB (power law breakdown)の領域に入っていると考えられる。一方、0.6Mn合金においては逆に低応力側になるほどクリープ速度の低下が大きくなっており、同様に n 値を低応力側の2点(15 MPa, 17.5 MPa)で求めると、21となっている。Fig. 2には、0.6Mnを22.5 MPa, 150 hのクリープ試験に供した後のTEM写真を示す。写真から、クリープ試験後においても析出物は見られず、添加されたMnは全固溶の状態を保っていることが分かる。以上の結果は、既報²⁾で推察した、固溶Mnが低クリープ速度領域におけるクリープ速度を大きく低下させるという現象を実証するものと考えられる。

固溶Mnがこのような効果を持つのは、既報²⁾でも考察したように、固溶Mnのアルミニウム母相中での拡散が遅いためであると考えられる。例えばMgと比較すると、200°Cでの拡散係数は、Mgは 1.23×10^{-14} m²/sであるのに対し、Mnは 5.41×10^{-22} m²/sである⁶⁾。固溶Mgは、クリープ変形中の運動転位に対してひきずり抵抗として影響することが良く知られているが⁷⁾、これは固溶Mgの拡散速度がある程度大きいので、転位の周囲に形成されたMg雰囲気転位が転位の運動に追従して動くためと考えられている。一方、固溶Mnの拡散速度はこれに比べて非常に小さいため、転位の周辺にMn雰囲気転位が形成されると、転位の運動速度はMn雰

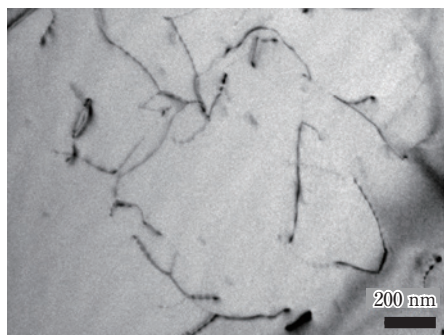


Fig. 2 Transmission electron micrograph of 0.6Mn alloy after creep testing. The applied stress is 22.5 MPa, the testing temperature is 200°C, and the testing time is 150 h.

囲気の運動速度によって大きく制限されることとなる。そのため、固溶Mnは低クリープ速度領域におけるクリープ速度を大きく低下させる効果を持つと考えられる。この考察に基づけば、固溶Mnの影響が顕著に現れるのは、運動転位がMn雰囲気から離脱できないような応力条件下であることが推察される。

3.2 実用合金成分における検討

以上の結果及び考察を踏まえ、実用的な合金成分における固溶Mnおよび分散粒子の影響、また不可避不純物として含有されるFe量の影響について検討した。供試材には、実用的な合金成分を考慮しAl-1.0%Mn-0.25%Siをベースとした0.04Fe合金および0.6Fe合金を用い、0.04Fe合金については分散粒子密度を変化させる目的で、溶体化温度を600°Cと620°Cの2種類とした。

まず、それぞれの供試材における試験前の状態を把握するため、SEMによる反射電子像をFig. 3に、STEMによる明視野像をFig. 4に示す。(*STEM観察はFIBで薄膜化を行った際に金メッシュに乗せて観察サンプルを作製しており、メッシュの穴の部分が丸い模様として撮影されている。) Fig. 3において見られる1 μm以上の粒径を有する白い輝点は、晶出物として生成したAl-(Fe, Mn)-Si化合物であると考えられる。このような粗大な晶出物について、0.04Fe合金における600°C溶体化と620°C溶体化とを比較すると、ほぼ同様の分布が見られる(Fig. 3(a), (b))。すなわち、0.04Fe合金において溶体化温度を変更しても、晶出物の分布は大きく変化していないと考えられる。一方、Fe量の多い0.6Fe合金においては、晶出物はより多く存在していることが分かる(Fig. 3(c))。また、Fig. 4で見られるサブミクロンオーダーの粒径を有する粒子は、析出物として生成したAl-(Fe, Mn)-Si化合物(分散粒子)であると考えられる。このような微細な分散粒子は、620°Cで溶体化した0.04Fe合金および0.6Fe合金においてはほとんど見られませんが、600°Cで溶体化した0.04Fe合金においては数多く存在していることが分かる(Fig. 4(a))。

EBSPによって板厚中央付近におけるL-LT面の結晶方位を分析し、その結果から得られた結晶粒界のマッピング像をFig. 5に示す。なお、ここでは方位差15度以上となっている境界を粒界と識別した。0.04Fe合金においては、溶体化600°Cの場合に平均粒径(円相当径、以下同様)211 μm、溶体化620°Cの場合に平均粒径201 μmとほぼ等しい。一方、0.6Fe合金の平均粒径は82 μmと、0.04Fe合金より小さくなっていることが分かる。また、試験前の固溶Mn量をフェノール溶解法によって分析した結果をTable 2に示す。固溶Mn量は溶体化620°C

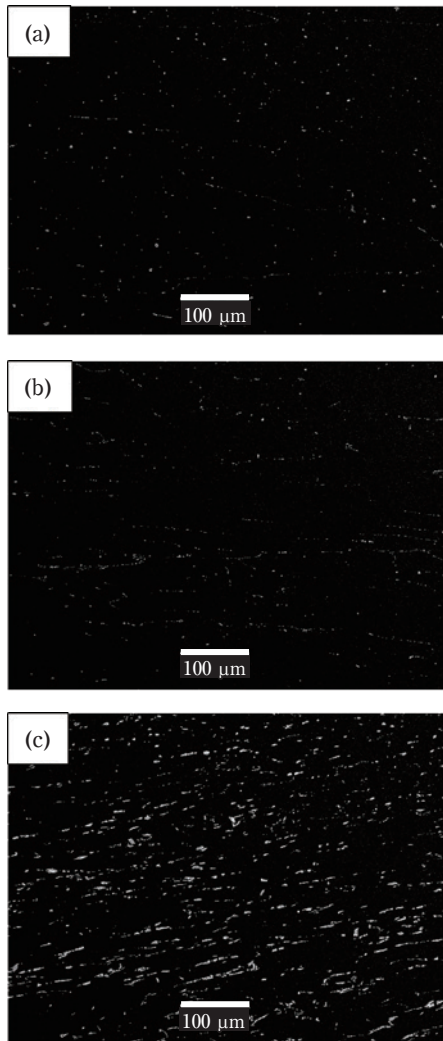


Fig. 3 Backscattered electron images of 0.04Fe alloy heated at 600°C -(a) and 620°C -(b), and 0.6Fe alloy heated at 620°C -(c) before creep testing.

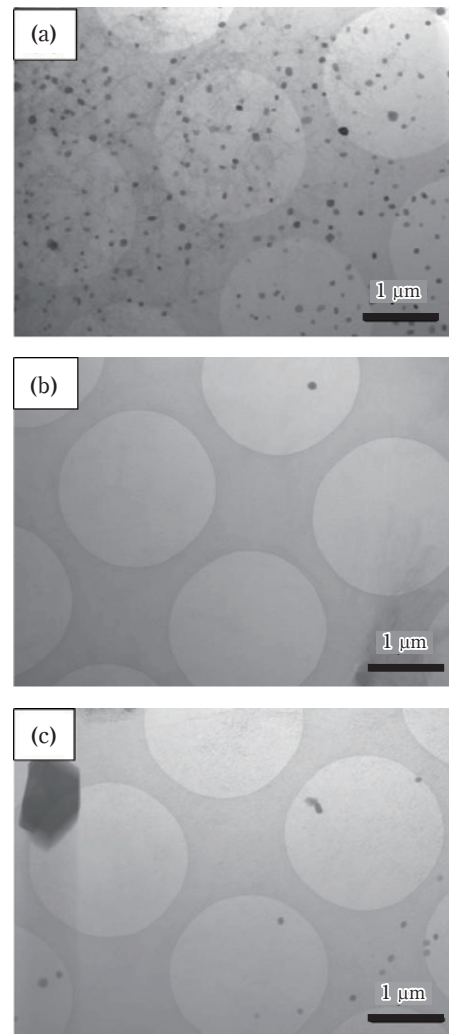


Fig. 4 Transmission electron micrographs of 0.04Fe alloy heated at 600°C -(a) and 620°C -(b), and 0.6Fe alloy heated at 620°C -(c) before creep testing.

の0.04Fe合金において最も多く、溶体化600°Cの0.04Fe合金、溶体化620°Cの0.6Fe合金の順となっている。

以上のような分散粒子、固溶Mnの状態となっている供試材を、温度200°C、負荷応力32.5 MPa、35 MPa、37.5 MPa、40 MPaの条件にてクリープ試験に供した。一例として、負荷応力40 MPaの場合のクリープ曲線およびひずみ速度の経時変化を、**Fig. 6**に示す。いずれの合金、溶体化条件においても、ひずみ速度がほぼ一定となる定常クリープ領域が見られる。クリープ試験の結果から得られた最小ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{\min}$ と負荷応力 σ との関係を**Fig. 7**に示す。なお、グラフを見やすくするため横軸には $\log \sigma$ の値をプロットした。また、以降ではここでの最小ひずみ速度を定常クリープ速度とみなして考察する。

以上の結果について、まず分散粒子の影響の検討として、0.04Fe合金における600°C溶体化の場合と620°C

Table 2 Amount of solid solution Mn before creep testing, assayed by the phenol dissolution method.

	(mass%)
	Amount of solid solution Mn
0.04Fe 600°C	0.61
0.04Fe 620°C	0.73
0.6Fe 620°C	0.44

溶体化の場合とにおける比較に関する考察を行う。**Fig. 7**における両者の結果について、まず**Fig. 1**にて明らかとなった固溶Mnの影響に着目し、低応力側のひずみ速度の変化を比較すると、溶体化620°Cの方が、溶体化600°Cの場合よりも、応力低下に伴うクリープ速度低下が大きいことが分かる。**Table 2**において、溶体化620°Cの場合の方が固溶Mn量の多いことを考えると、この結果は**Fig. 1**での固溶Mnの影響についての考察と合致する。すなわち、固溶Mnによる影響は実

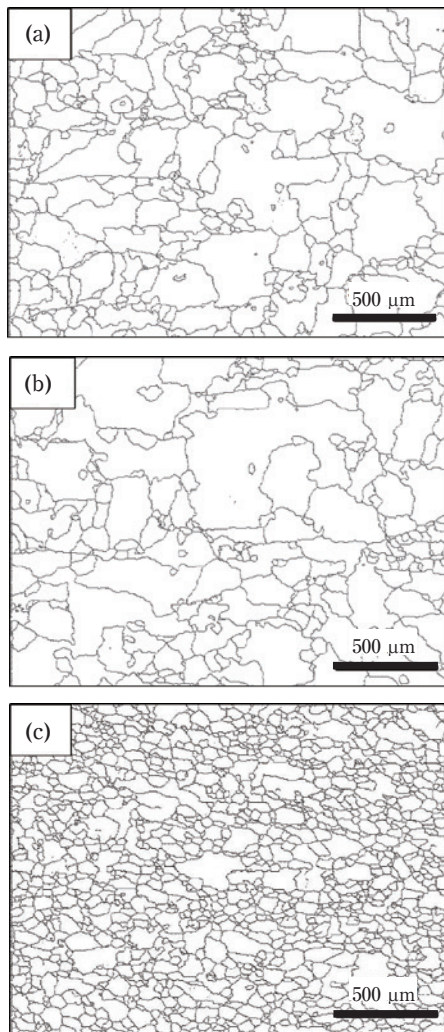


Fig. 5 Mapping of grain boundary obtained by electron backscatter diffraction analysis of 0.04Fe alloy heated at 600°C -(a) and 620°C -(b), and 0.6Fe alloy heated at 620°C -(c) before creep testing.

用合金成分においても現れることを示す結果である。

また、Fig. 7においてそれぞれの応力におけるクリープ速度を比較すると、いずれの応力においても620°C溶体化の場合の方がクリープ速度が大きく、その差は高応力になるほど顕著となっている。Fig. 8は、Fig. 7の中で最も高い40 MPaで150 h試験した後のTEM明視野像である。溶体化600°Cの場合には、転位が分散粒子によってピン止めされている様子が見られる。これらの結果は、高応力域においては分散粒子による寄与が大きいことを示すものである。

以上のように、低応力域と高応力域で固溶Mnと分散粒子との寄与度が異なる理由は、次のように整理することができる。運動転位が固溶Mn雰囲気から離脱できないような低応力の場合には、既に述べたように転位の移動速度がMnの拡散速度によって制限されるため、固溶Mnによるクリープ速度低下の影響が大きく

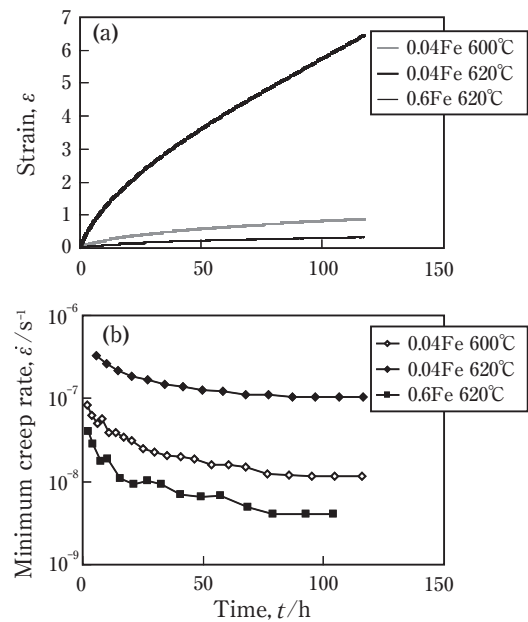


Fig. 6 Creep curves -(a) and the change in strain rate with time -(b) tested at 200°C under a stress of 40 MPa.

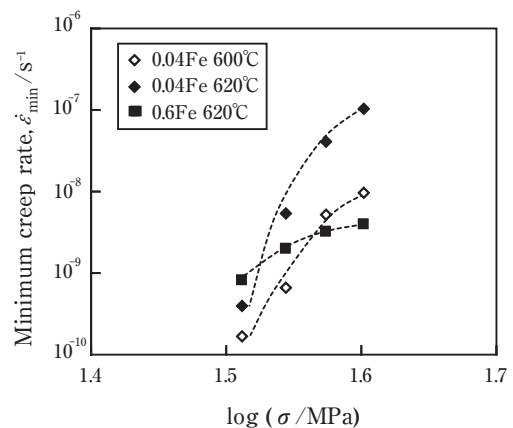


Fig. 7 Minimum creep rate vs. $\log \sigma$ plots obtained through creep testing at 200°C.

現れると推定される。この場合、転位の運動はほぼ分散粒子間の自由行路内に制限されるため、分散粒子による寄与は小さくなると考えられる。一方、高応力域で分散粒子の寄与が大きくなったのは、運動転位が固溶Mn雰囲気から離脱してMnの拡散速度に制限されることなく、分散粒子間の自由行路を越えて移動することで、分散粒子を乗り越える際のピン止め効果が顕著に現れたためと推定される。

次に、不可避不純物として含まれるFeの含有量による影響の検討として、同じ溶体化620°Cの場合における0.04Fe合金と0.6Fe合金の比較について考察する。0.04Fe合金においては、Fig. 1の0.6Mn合金において見られたのと同様に、低応力側になるほどクリープ速度

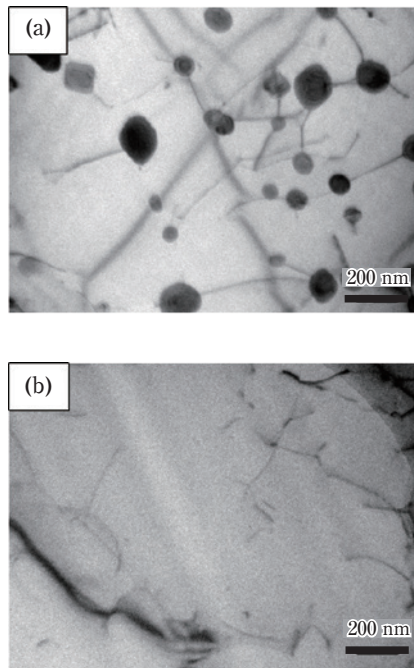


Fig. 8 Transmission electron micrographs of 0.04Fe alloy heated at 600°C-(a) and 620°C-(b) after creep testing. The applied stress is 40 MPa, the testing temperature is 200°C, and the testing time is 150 h.

の低下が大きくなっている。一方0.6Fe合金においても低応力側において同様の傾向は見られるが、クリープ速度の低下度合いは比較的小さいことが分かる。Table 2の固溶Mn量と合わせて考えると、Fe添加量の多い0.6Fe合金ではAl-(Fe, Mn)-Si系晶出物が増加することにより、固溶Mn量が減少し、固溶Mnによる低応力側でのクリープ速度低下の効果が小さくなったものと考えられる。

なお、先ほどと同様に0.6Fe合金について低応力側2点(32.5 MPaと35 MPa)の傾きを求めると11となる。Fig. 7における、応力低下に伴うクリープ速度の低下を、低応力側2点の傾きの大小(傾きが大きいほどクリープ速度の低下が大きい)にて定量的に比較すると、低応力側での傾き、すなわちクリープ速度低下を3つの供試材で比較すると、溶体化620°Cの0.04Fe合金で最も大きく28となっており、次いで溶体化600°Cの0.04Fe合金において18、溶体化620°Cの0.6Fe合金において最も小さく11となっており、Table 2における固溶Mn量の序列と一致する。このことから、低応力側において固溶Mnがクリープ速度を大きく低下させる影響は、分散粒子の分布や結晶粒径とは関係なく現れるものであると考えられる。

最後に、Fig. 7において高応力側における3つの供試材の結果を比較すると、0.6Fe合金のクリープ速度が最も小さくなっていることについて付記しておく。これ

については、0.6Fe合金の結晶粒径が他のものより微細であることが影響している可能性が高い。Fig. 7の高応力側における0.6Fe合金の応力指数 n 値は6となっており、変形機構は転位クリープであると考えられる。転位クリープの場合、一般的には結晶粒径の影響は受けないと考えられているが、比較的低温のクリープ試験においては、粒界への転位の蓄積や粒界近傍でのサブグレインの微細化により、粒界強化を生じることがある^{8), 9)}。本研究の試験温度である200°Cは、融点 T_m に対して $T_m/2$ 未満であり、そのような粒界強化を生じている可能性が十分考えられる。しかし一方で、Al-Mn系合金のように運動転位に引きずられる元素が少ない場合には、クリープ中にサブグレインが形成されることから、サブグレインの状態についても考慮する必要がある。

そこで、0.6Fe合金を最も高い負荷応力である40 MPaで150 h試験した後にTEM観察(明視野)を行った結果を**Fig. 9**に示す。これによると、晶出物の周辺にサブグレインが形成されていることが分かる。すなわち、固溶Mnに運動転位が固着しないような比較的大きなクリープ速度においては、添加Fe量が多い場合には粗大な晶出物周辺において転位が局在化し、晶出物から離れたマトリクスよりも微細なサブグレイン組織が形成されるため、実質的な可動転位に対する平均自由行路が小さくなるといった影響も考えられる。しかし、Fig. 3の画像解析によって求めた0.6Fe合金の平均粒子間距離が約15 μm であるのに対し、Fig. 4から求めた600°Cで溶体化した0.04Fe合金の平均粒子間距離は約0.3 μm と、両者は二桁ほど異なる。それにも関わらず負荷応力40 MPaの場合のクリープ速度は0.6Fe合金の方が小さいことを考えると、可動転位の平均自由行路のみでは説明がつかないように思われる。いずれにしても、ここで述べた結晶粒径および平均自由行路の影響について厳密な議論するには、それぞれの因子を分

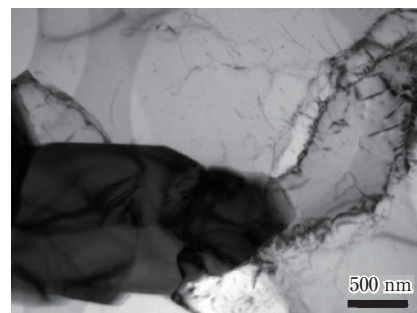


Fig. 9 Transmission electron micrographs of 0.6Fe alloy heated at 620°C crept at 40 MPa at 200°C for 150 h.

離した詳細な検討が必要であると考えられる。

4. 結 言

Al-Mn系合金の200℃におけるクリープ挙動に及ぼす固溶Mnの影響、またそれに関連したFe量の影響について検討し、下記の知見を得た。

1. 分散粒子の存在しないAl-0.6%Mnにおいて、低応力側での大きなクリープ速度低下が見られた。このことから、固溶Mnは低応力域では転位運動を大きく抑制する効果を持つことが示された。このような効果は、実用合金成分 (Al-1.0%Mn-0.04%Fe-0.25%Si) でも見られた。
2. 固溶Mn量の少ない実用合金成分 (Al-1.0%Mn-0.04%Fe-0.25%Si) においては、分散粒子密度は高いほうが定常クリープ速度が小さく、特に高応力側での差が大きかった。このことから、高応力域では分散粒子によるピン止め効果が大きく影響することが示された。
3. 運動転位がMn雰囲気から離脱できない応力条件の場合には固溶Mnの影響が大きく、離脱できる応力条件の場合には分散粒子による影響が大きいと推定された。
4. Fe含有量の多いAl-1.0%Mn-0.60%Fe-0.25%Si合金は、Al-0.04%Fe-0.25%Si-1.0%Mn合金よりも低応力側でのクリープ速度低下は小さかった。Fe含有量が増加すると、Al-(Fe, Mn)-Si晶出物の増加によって固溶Mn量が減少し、固溶Mnが転位運動を抑制する効果が低下することが示された。

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) 安藤 誠, 鈴木義和, 伊藤吾朗: 軽金属, **62** (2012), 300-305.
- 3) 小松伸也, 藤川辰一郎: 軽金属, **47** (1997), 170-181.
- 4) 丸山公一, 中島英治: 高温強度の材料科学, 編集 丸山公一, 内田老鶴圃, (1997), 35.
- 5) 北菌幸一: 軽金属, **59** (2009), 458-463.
- 6) 藤川辰一郎: 軽金属, **46** (1996), 202-215.
- 7) H. Sato and H. Oikawa: Scripta Metall., **22** (1988), 87-92.
- 8) R. W. Lund and W. D. Nix: Acta Metall., **24** (1976), 469-481.
- 9) Q. Zhou, G. Itoh and T. Yamashita: Mater. Trans. JIM, **40** (1999), 443-446.



安藤 誠 (Makoto Ando)
(株)UACJ 技術開発研究所 第四研究部



鈴木 義和 (Yoshikazu Suzuki)
(株)UACJ 鑄鍛 鑄鍛工場



新倉 昭男 (Akio Niikura)
(株)UACJ 技術開発研究所 第六研究部



伊藤 吾朗 (Goroh Itoh)
茨城大学工学部機械工学科