

論文

3003 アルミニウム合金の再結晶挙動に及ぼす Si 濃度の影響*

安藤 誠**, 福元 敦志***, 田中 宏和****

Effects of Si Content on Recrystallization of 3003 Aluminum Alloy *

Makoto Ando**, Atsushi Fukumoto*** and Hirokazu Tanaka****

The effects of the Si content on the recrystallization of the 3003 aluminum alloys were investigated to obtain fundamental knowledge to control the mechanical properties of heat exchanger materials. The 3003 aluminum alloys containing various amounts of Si were cast, hot-rolled, cold-rolled and annealed at various temperatures. The recrystallization temperature became higher, and the amount of solid solute Mn content became larger with the decrease in the Si content. When the annealing temperature was lower than the recrystallization temperature, minute dispersoids with the size of around 10 nm were observed in the alloy without Si addition, whereas they were not observed in the Si-added alloys. However, since these minute dispersoids didn't seem to be pinning the grain boundary, it would be reasonable to consider that the solid solute Mn inhibited the recrystallization. On the other hand, since the solid solute Mn was considered to be drastically decreased by the precipitation of Al-Mn-Si compounds during the hot-rolling process, the inhibition of the recrystallization by the solid solute Mn was thought to be quite small under the high Si content.

Keywords: recrystallization; precipitation; Si content; solid solute Mn; heat exchanger

1. 緒言

自動車用熱交換器には、3003アルミニウム合金（以下、3003合金）に代表される Al-Mn 系合金の単層材や、Al-Mn 系合金の表層に Al-Si 系合金などをクラッドしたブレージングシートが広く用いられている。これらの熱交換器用材料には曲げ、深絞り、しごきなど多様な成形が施される。したがってそれぞれの成形に適した機械的特性を得るために、材料の製造工程における回復および再結晶挙動を把握して組織制御する必要がある。

一般的に Al-Mn 系合金の再結晶挙動においては、マトリクス中の過飽和固溶元素が転位や亜結晶粒界に沿って析出し、その移動を妨害して再結晶を遅延させる¹⁾、また粒径 0.1 μm 程度以下の微細析出物は同じく転位や粒界の移動を妨害して、再結晶を遅延させる²⁾とされて

いる。このような Al-Mn 系合金の回復および再結晶挙動は、Si 濃度によって大きく変化すると報告がある^{3)~5)}。熱交換器用材料として一般的な 3003 合金の場合、Si の成分規格は上限が 0.6% に規定されており、Si 濃度の変動幅が大きく、回復および再結晶に及ぼす Si 濃度の影響を詳細に把握することが組織制御において重要である。しかし、これらの報告は熱間圧延を介さずに冷間加工し、固溶元素量が極めて多い状態での再結晶や析出の挙動を検討したものであり、熱間圧延する工業的な熱交換器用材料とは製造プロセスが異なるため、両者の回復および再結晶挙動においては異なる点が多いと思われる。

そこで本研究においては、3003 合金の成分範囲内にて Si 濃度を変化させた合金を工業的な工程で製造して供試材とし、再結晶挙動に及ぼす Si 濃度の影響について検討した。

* 本稿の主要部分は、軽金属, 66 (2016), 180-184. に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 66 (2016), 180-184.

** UACJ Trading (America) Co., Ltd., Ph. D.

*** (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 技術開発研究所 研究企画業務部

Research Planning & General Service Department, Research & Development Division, UACJ Corporation

2. 実験方法

Table 1に示す化学組成の合金を、DC 鋳造により厚さ80 mm、幅200 mmの鋳塊とした。この合金鋳塊に600℃にて3 hの均質化処理を施した。その後、500℃に加熱した上で、熱間圧延により厚さ3.0 mmとし、さらに冷間圧延により厚さ0.7 mmの板材を得た。最後に260～380℃にて3 hの焼鈍を施して各試験に供した。なお、焼鈍時の昇温速度および冷却速度はいずれも50℃/hとした。

機械的特性については、板材試料よりJIS 5号引張試験片を切り出し、常温にて引張試験を行った。導電率については、板材試料より幅10 mm×長さ200 mmの試験片を切り出し、25℃にて四端子法により測定した。金属組織については、比較的粗大な第二相粒子を観察するため、板材試料断面を鏡面研磨し、走査型電子顕微鏡で観察した。また、結晶粒を観察するため、鏡面研磨後Barker液にてエッチングを行い、偏光顕微鏡にて観察した。さらに、微細な析出物粒子を観察するため、集束イオンビーム(FIB)により薄膜化し、加速電圧200 kVにて走査透過型電子顕微鏡(STEM)により観察を行った。固溶量については、板材試料をフェノールに溶解して孔径0.1 μmのPTFEメンブレンフィルターにてろ過した後、クエン酸にて抽出し、ICP発光分光分析により測定した。

3. 実験結果

Fig. 1に、各温度で焼鈍を施した試料を引張試験に供して得られた耐力を示す。軟化温度は0.5Si材で最も低く、Si濃度が減少するに従って高くなっていった。

Fig. 2に、各温度で焼鈍した後の断面偏光組織を示す。繊維状組織がほぼ完全に消失して全面再結晶組織となる焼鈍温度は、0Si材と0.1Si材では360℃以上、0.3Si材では300℃以上、0.5Si材では280℃以上となっていた。また0Si材と0.1Si材を比較すると、焼鈍温度340℃における再結晶組織の割合は0.1Si材の方が高かった。以上のことより、Si濃度が低いほど再結晶温度が高いことが分かる。

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

	Si	Fe	Cu	Mn	Al
0Si	0.01	0.10	0.16	1.21	Bal.
0.1Si	0.10	0.10	0.14	1.20	Bal.
0.3Si	0.28	0.10	0.14	1.19	Bal.
0.5Si	0.48	0.12	0.16	1.19	Bal.

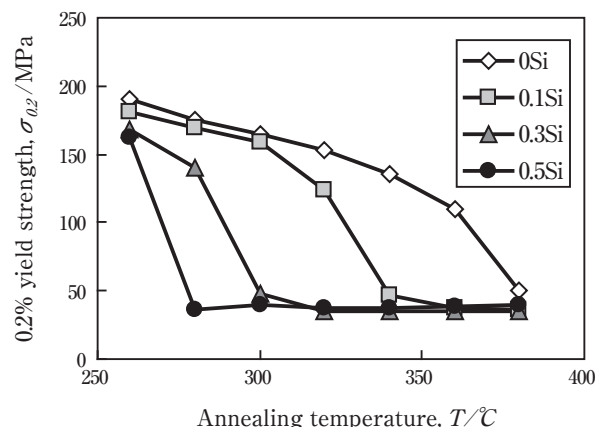


Fig. 1 Relationship between 0.2% yield strength and annealing temperature obtained through the tensile testing at room temperature.

一般的に粒径2 μm程度以上の第二相粒子(Al-Mn系合金では主に晶出物)は、冷間加工時にその周辺に強加工領域を形成させて再結晶の核生成サイトとなり、再結晶を促進するとされる^{6)~8)}。再結晶挙動に影響する因子として、晶出物分布の違いを検証するため、焼鈍前材のSEM反射電子像観察を行った。その結果を**Fig. 3**に示す。写真中にて白く見える部位が、晶出物にあたると考えられる。**Fig. 4**はこれらの反射電子像を各4視野ずつ画像解析することにより、晶出物のサイズ(円相当径)分布をヒストグラムにしたものである。再結晶の核になり得るとされる円相当径2 μm以上の晶出物の個数は、Si濃度が低いほど多かった。よって、もし晶出物分布の違いが再結晶挙動の違いに対して支配的要因であれば、2 μm以上の晶出物の密度が高い材料ほど再結晶温度は低く、再結晶粒は小さくなるのが妥当であろう。しかしながら、**Fig. 1**において、Si濃度が低いほど再結晶温度は高くなっていった。また、**Fig. 2**において、全ての材料にて再結晶組織となっている焼鈍温度380℃材の圧延方向における平均結晶粒径は、例えばSi濃度の最も低い0Si材では約150 μm、Si濃度の最も高い0.5Si材では約120 μmとなっており、Si濃度の低い方が大きくなっていった。以上のように、Si濃度と再結晶温度および平均結晶粒径との相関につき、晶出物密度から予測されるような傾向は見られない。したがって**Fig. 1**および**Fig. 2**で見られた再結晶挙動の違いに対し、晶出物分布の違いが支配的な影響を及ぼしているとは考えにくく、固溶や析出を考慮する必要があると考えられる。

Fig. 5に、焼鈍前後の導電率測定結果を示す。Si濃度が低いほど焼鈍前の導電率は低く、例えば0Si材と0.5Si材とでは、17% IACSほどの差が見られた。また、いずれの合金においても焼鈍温度が高温になるに従い

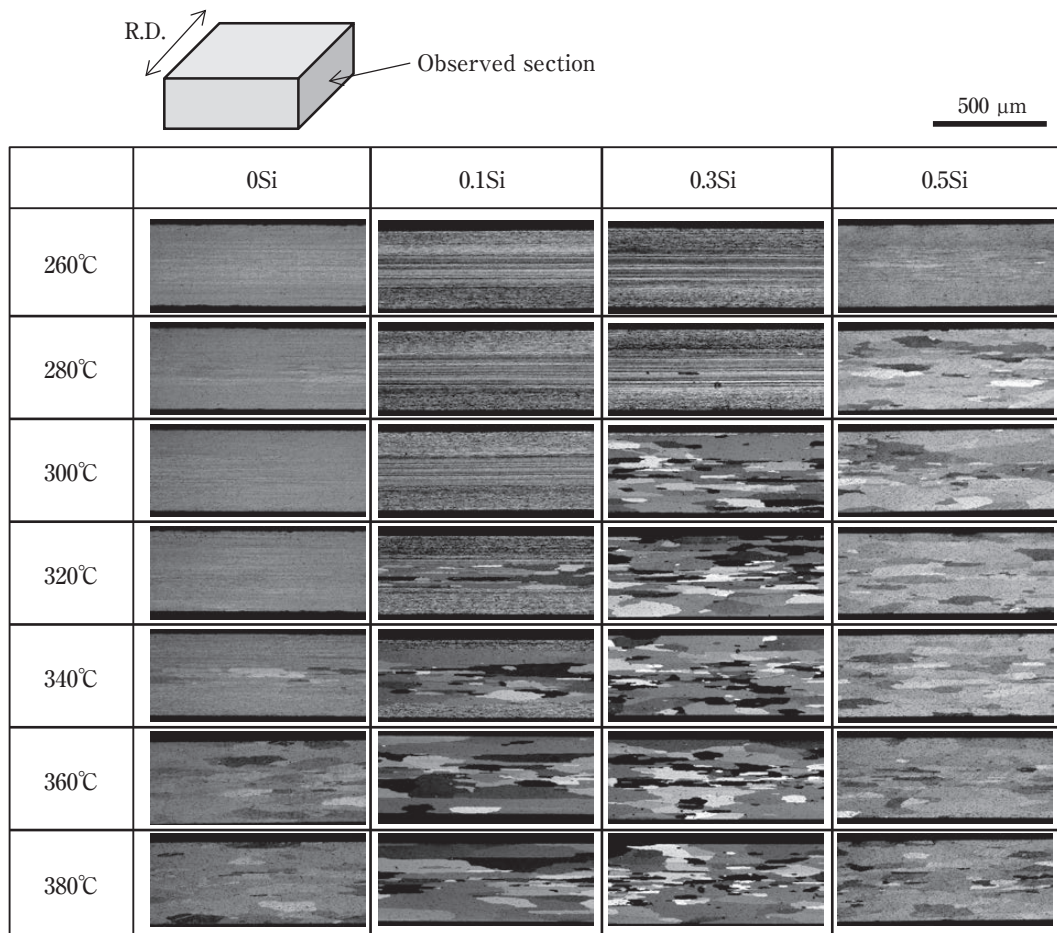


Fig. 2 Polarization micrographs on cross sections of the annealed specimens. Each temperature indicates the annealing temperature.

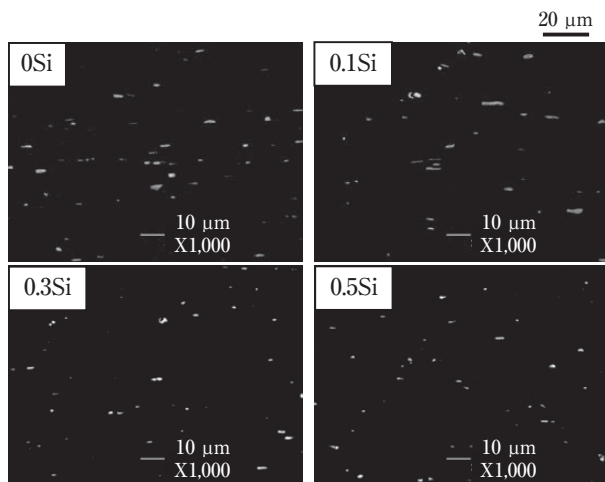


Fig. 3 Distribution of secondary particles on the cross sections of the specimens before annealing.

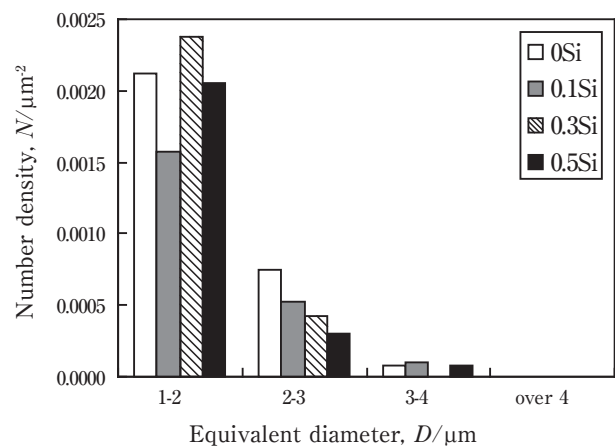


Fig. 4 Number density of secondary dispersed particles with each equivalent diameter, corresponding to Fig. 3.

導電率が高まったが、その変動量はSi濃度が低いほど大きかった。380°Cでの焼鈍後における0Si材と0.5Si材の導電率の差は7%IACSほどであり、焼鈍前より差異が小さくなっていた。これらの結果より、Si濃度が低いほど、焼鈍前の固溶元素量、および焼鈍中の析出量が多くなっていたと考えられる。

焼鈍中に析出した元素の種類を調べるため、焼鈍前および380°C焼鈍後（いずれの合金でもほぼ軟化完了した温度）の固溶元素量をフェノール溶解法にて分析した結果をFig. 6に示す。Si濃度が低いほど焼鈍前のMn固溶量が多く、また焼鈍前後の固溶Mn量の変化が大きかった。一方、固溶Siについては、0Si材や0.1Si材

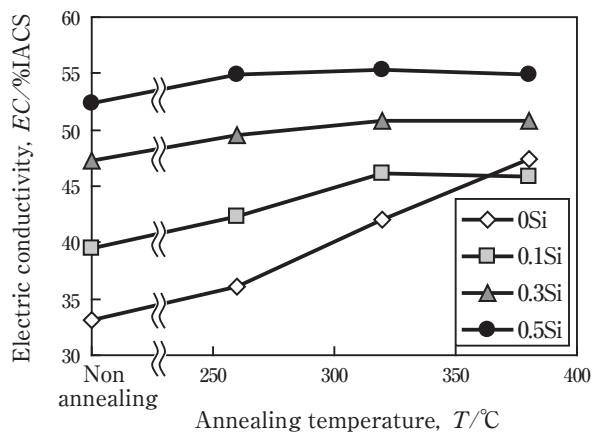


Fig. 5 Relationship between electric conductivity and annealing temperature.

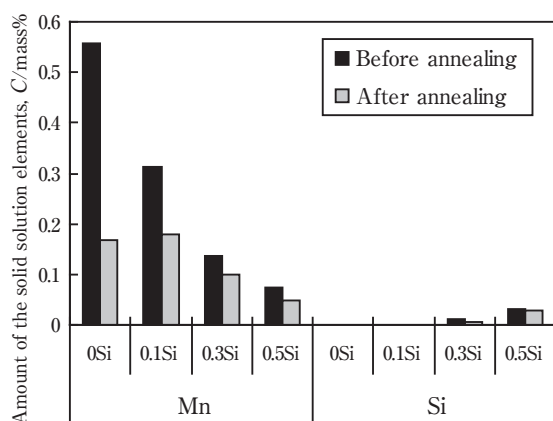


Fig. 6 Amount of the solid solution elements, c, in each specimen before and after annealing at 380°C.

ではほとんど検出されておらず、0.3Si材や0.5Si材では検出されているものの、固溶Mn量に比べると少なく、焼鈍前後の変化も小さかった。よって、焼鈍中に生じる析出物は主にSiを含まない Al_6Mn であると考えられる。Si多くを含有している場合は、熱間圧延中にAl-Mn-Siの析出が生じやすく、ほとんどの固溶Siは熱間圧延中に析出したものと考えられる。

Fig. 7に、各温度で焼鈍した材料のSTEM写真を示す。低倍写真中の四角は高倍写真の視野を示している。なお、丸い模様はサンプル設置用のメッシュによるものである。焼鈍温度が260°Cの場合、低倍写真において0Si材では明瞭な析出物が見られなかったのに対し、0.1%以上のSi濃度の材料では明瞭な析出物が見られ、Si濃度が高いものほどその密度が高くなっていた。一方高倍写真を見ると、低倍写真では明瞭に確認できなかったごく微細な析出物が、0Si材のみにおいて見られた。焼鈍温度が320°Cの試料においてはこの傾向がさらに明瞭となり、高倍写真においては0Si材のみでなく0.1Si材でもごく微細な析出物が見られた。焼鈍温度

が380°Cになると、低倍写真においていずれの材料でも明瞭な析出物が確認された。高倍写真においては、0Si材ではやや微細な析出物が確認されるものの、焼鈍温度320°Cと比べるとその数は少なくなっていた。

4. 考 察

3003合金の再結晶に及ぼすSi濃度の影響についてまとめると、以下ようになる。

- (1) Si濃度が低いほど再結晶温度が高くなっていた。
- (2) 焼鈍による固溶Mn量の変化は、Si濃度が低いほど大きくなっていた。一方、いずれのSi濃度の合金においても、固溶Si量は焼鈍前後でほとんど変化していなかった。
- (3) Si濃度が0.1mass%以下の場合、軟化途中の焼鈍温度において、非常に微細な析出物が見られた。

これらの結果より、Si濃度の違いによる析出、回復および再結晶の挙動の違いについて、以下のように整理される。まず、Si濃度に関わらず、 casting時にはMnが強制固溶される。その後の均質化処理時に固溶Mnの一部が析出するものの、温度が600°Cと高温であるため、Mnの過飽和固溶度は高いままであり、さらにその後の熱間圧延において、ひずみに誘起された析出が生じると考えられる。ここでSi濃度が低い場合は、拡散速度の極めて小さいMnのみが主な固溶元素であるため、析出物の生成速度が遅く、したがって熱間圧延後においても依然としてMnの過飽和固溶度は高い状態が保たれると考えられる。ゆえに、その後冷間圧延を経て焼鈍が施される際にもMnの過飽和固溶による析出の駆動力を十分に有しており、冷間圧延で加えられたひずみに誘起されて Al_6Mn の微細析出が生じ、これが転位の上昇運動を妨げることにより再結晶粒界の移動が抑制されるといった現象が示唆される。

しかしながら、例えばAl-Fe合金では、微量のSiを含んでいたり、600°Cの高温で焼鈍したりした場合、加工軟化に必要な冷間加工度が大きくなることが報告されている^{9)~11)}。これらは、微量に固溶したSiやFeが再結晶を遅延させたために生じた現象と思われる。また工業用純アルミニウムにおいては、亜結晶粒界に偏析したSiがさらに凝縮して析出物となり、粒界移動によって析出物がマトリクスに残されたと思われる現象も報告されている¹²⁾。一方で本研究において、Fig. 7の焼鈍温度320°Cにおける、0Si材や0.1Si材の高倍写真を見ると、微細な析出物は亜結晶粒界を顕著にピン止めしていないように見られる。これらの過去の報告および本研究の結果を考慮すると、本研究で見られた微

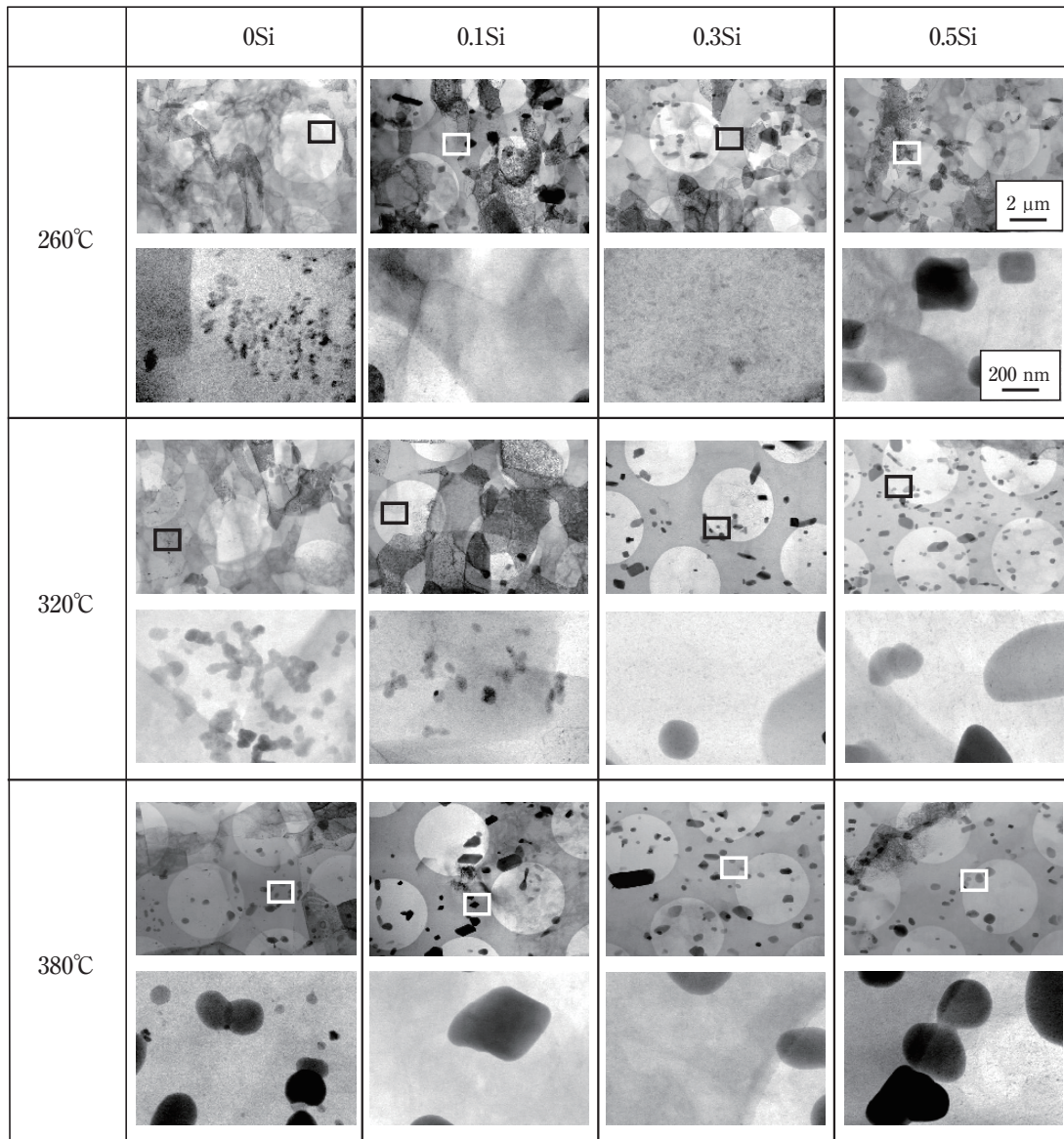


Fig. 7 Scanning transmission electron micrographs of the annealed specimens. Each temperature indicates the annealing temperature. The white or black square indicates the area of the higher magnification micrographs.

細析出物はMn偏析、凝縮の結果現れたものであり、再結晶を遅延させているのは、マトリクスに固溶し、亜結晶粒界に偏析したMnであると考えた方が妥当であろう。しかしこれらのことを明確にするには、高分解能のSTEMで粒界偏析を分析するなど、より詳細な検討が必要である。

一方Si濃度が高い場合は、熱間圧延時にAl-Mn-Si系の金属間化合物が多量に析出するため、Mnの過飽和固溶度が低く、また焼鈍時の析出が少ないと考えられる。したがって、上記で述べた析出物による再結晶抑制効果にしても、Mnの粒界偏析による再結晶抑制効果にしても、その効果はSi濃度が低い場合より小さくなると考えられる。

なお、Si濃度が低い材料において、再結晶後に微細

な析出物が少なくなった理由について、以下に考察する。固溶Mnのマトリクス上での拡散速度は非常に小さく、例えば380°Cで焼鈍した場合の拡散距離を試算すると $1 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ 程度であり¹³⁾、Fig. 7の低倍STEM写真で見られる析出物の粒子間距離より二桁程度小さい。したがって、本研究にて行った380°C以下の焼鈍では、マトリクス中では顕著なオストワルド成長は生じ得ない。そのため、再結晶中の粒界移動は、微細な析出物によって抑制されると考えられる。しかし、粒界上のMnの拡散速度は大きいため、粒界上では顕著なオストワルド成長が生じると推定される。それによって粒界上の微細な析出物が減少し、粒界移動抑制効果が小さくなると粒界移動が再開するという現象が連続的に生じて再結晶が完了し、結果としてマトリクスに

存在する微細な析出物の密度が減少していると推定される。ただし粒界移動の過程で析出物がオストワルド成長している現象を確認できてはいないため、例えば高温その場観察が可能な TEM を用いるなどの検証が必要である。

5. 結 言

3003 合金の成分範囲内にて Si 濃度を変化させた合金を供試材として、再結晶挙動に及ぼす Si 濃度の影響について検討し、下記の知見を得た。

- (1) Si 濃度が低いほど再結晶温度が高く、焼鈍による固溶 Mn 量の変化が大きいことが分かった。
- (2) Si 濃度が低い場合は、熱間圧延時の析出が少ないため焼鈍前の固溶 Mn 量が多く、焼鈍時には冷間圧延で加えられたひずみに誘起されて Al_6Mn の微細析出が生じると考えられた。しかし、このような微細析出物が粒界を顕著にピン止めしている様子は見られなかった。したがって、Mn の粒界偏析が再結晶を抑制していると解釈するのが妥当と考えられた。これについては、より詳細な検討が必要である。
- (3) Si 濃度が高い場合は、熱間圧延時に Al-Mn-Si 系の金属間化合物が多量に析出しており、焼鈍時の析出が少ないため、再結晶抑制効果は Si 濃度が低い場合より小さくなると考えられた。

参考文献

- 1) D. B. Goel, P. Furrer and H. Warlimont: ALUMINIUM, **50** (1974), 641-646
- 2) 山内 重徳, 加藤 健志: 軽金属, **41** (1991), 238-244
- 3) 清水恭示, 中谷義三, 吉崎正明: 軽金属, **23** (1957), 23-36
- 4) 山田始, 田中多喜男: 軽金属, **33** (1983), 22-28
- 5) 長浜勝介, 麻野雅三, 竹内庸: 軽金属, **21** (1971), 444-455
- 6) F. J. Humphreys: Acta. Met., **27** (1979), 1801-1814
- 7) B. Bay and N. Hansen: Met. Trans. A, **10** (1979), 279-288
- 8) F. J. Humphreys: Met. Sci., **13** (1979), 136-145
- 9) Y. Ohno and H. Nakamura: ALUMINIUM, **53** (1977), 539-542
- 10) 山本悟, 水野正隆, 切畑敦詞: 日本金属学会誌, **56** (1992), 142-147
- 11) 山本悟, 切畑敦詞, 水野正隆: 日本金属学会誌, **56** (1992), 753-763
- 12) 浅野峰生, 中村拓郎, 吉田英雄: 軽金属, **64** (2014), 279-284
- 13) 藤川辰一郎: 軽金属, **46** (1996), 202-215



安藤 誠 (Makoto Ando)
UACJ Trading (America) Co., Ltd.
博士 (工学)



福元 敦志 (Atsushi Fukumoto)
(株) UACJ 技術開発研究所 第四研究部



田中 宏和 (Hirokazu Tanaka)
(株) UACJ 技術開発研究所 研究企画業務部