### 論 文

## Al-1%Mn 合金の熱的安定な下部組織形成における 不純物と加工条件の影響\*

成田 涉\*\*, 田中 宏樹\*\*\*

# Effects of Impurities and Processing Conditions in Al-1%Mn Alloy on the Formation of Thermally Stabilized Substructures\*

Wataru Narita\*\* and Hiroki Tanaka\*\*\*

In this study, the effects of impurities and the processing conditions on the thermal stability of substructures formed by hot deformation were investigated using a plane strain compression (PSC) test. Two types of Al-1%Mn alloy were prepared. One of the alloys had a low content of impurity due to the use of a pure aluminum metal (4N-1Mn alloy). The other was cast by using 1050 alloy (1050-1Mn alloy). The PSC tests were performed between 300 and 500°C followed by annealing at 500°C for 120 s in a salt bath. After the salt bath treatment, the 4N-1Mn alloy showed a recrystallized structure, whereas the 1050-1Mn alloy retained their fibrous structure. Although the 4N-1Mn alloy showed a small increase in electrical conductivity after the PSC test, the electrical conductivity of the 1050-1Mn alloy showed an apparent increase. The synchrotron radiation analysis confirmed Al-Mn-Si precipitates in the compressed 1050-1Mn alloy. These precipitates are considered to be the reason for the change in electrical conductivity in the compressed 1050-1Mn alloy. Small precipitates formed during the hot deformation seemed to affect the formation of the thermal stabilized substructures. In addition, the study results showed that the impurities, such as silicon, contribute to the precipitation during the hot deformation.

**Keywords:** aluminum manganese alloys, plain strain compression, substructure, thermal stability, synchrotron radiation analysis

#### 1. 緒 言

熱間加工中に形成されるミクロ組織は材料特性に大きな影響を与える。熱間圧延は再結晶温度以上の温度で行われることも多いが、条件によっては圧延方向に伸びた繊維状のミクロ組織を形成する¹¹。このような場合には、繊維状のミクロ組織の中には亜結晶粒組織が確認されることが多い。このことは熱的安定な下部組織の形成により、再結晶粒組織を形成することなく、亜結晶粒組織が維持されることを示している。堀田ら²¹はこれまでにECAP(Equal-Channel Angular Pressing)法により加工した実用アルミニウム合金の熱的安定性

の調査を行っている。彼らによると、熱間で強加工を受けた5083アルミニウム合金や3004アルミニウム合金は200℃まで微細結晶粒組織が維持され、2024アルミニウム合金や7075アルミニウム合金では300℃まで微細結晶粒組織を維持できると報告している。

筆者らはこれまでにAl-Mg合金<sup>3)</sup>, Al-Mg-Si合金<sup>4)</sup>およびAl-Zn-Mg合金<sup>5)</sup>の熱的安定な下部組織の形成について調査を行ってきた。その結果、マンガンやジルコニウムなどの遷移元素を含有するアルミニウム合金に対して加工温度とひずみ速度を制御して熱間圧延を行うことにより、熱的安定な下部組織が形成されることを見出した。また、亜結晶粒組織から成る繊維状組織

<sup>\*</sup> 本稿の主要部分は、軽金属、69(2019)、393-397に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, 69 (2019), 393-397.

<sup>\*\* (</sup>株) UACJ R&Dセンター 第五開発部

Development Department V, Research & Development Division, UACJ Corporation

<sup>\*\*\* (</sup>株) UACJ R&Dセンター 第一研究部,博士(工学)

Research Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

は特性に強い異方性をもたらし、高い強度と優れた耐食性をもたらすことも確認している<sup>3)~5)</sup>。3000系アルミニウム合金は食品や飲料の缶に現在広く用いられている。この3000系アルミニウム合金の強度や耐食性をさらに向上させるためには熱的安定な下部組織が得られるよう、製造工程を最適化することが重要である。

本研究では、Al-1mass%Mn合金の下部組織形成条件について、熱間平面ひずみ圧縮(PSC)試験4)により調査を行った。この研究の目的は、熱的安定な下部組織の形成に対する不純物、および熱間加工条件の影響を明らかにすることである。まず不純物の影響を明らかにするために、2種類のAl-1mass%Mn合金を用意した。すなわち、鉄(Fe)やケイ素(Si)の含有量の低い高純度のアルミニウム地金を用いたAl-1mass%Mn合金(4N-1Mn)と、1050合金を用いたAl-1mass%Mn(1050-1Mn)である。これらの合金の再結晶挙動について、PSCサンプルに熱処理を行うことで調査した。

#### 2. 実験方法

本研究に用いたアルミニウム合金の成分を**Table 1** に示す。4N-1Mnと1050-1Mnについて、一般的な半連続鋳造により175 mm角のスラブを造塊した。

4N-1Mnと1050-1Mnの鋳塊の平均結晶粒径を切断法  $^{6}$  により測定した。この結果,それぞれ250  $\mu$ mと94  $\mu$ m であった。この鋳塊から厚さ10  $\mu$ m(ST方向),幅20  $\mu$ m (LT方向),長さ50  $\mu$ m (L方向)の試験片を調製した。なお,熱間加工中の溶質元素の挙動を明らかにするため,これらのスラブに均質化処理は行わなかった。PSCは300 $\mu$ 0から500 $\mu$ 0の温度域で実施した。試験片を加工温度まで60  $\mu$ 0の温度域で実施した。試験片を加工温度まで60  $\mu$ 0の電源を行い,その後60  $\mu$ 0の保持の後,厚さ5  $\mu$ 0の間を行った。ひずみ速度はそれぞれ0.1  $\mu$ 0のでから500 $\mu$ 0ので、530 $\mu$ 0の硝石炉にて120  $\mu$ 0の動処理を行った後に再度水冷を行った。圧縮試験片断面組織を偏光顕微鏡で観察した。また,圧縮部の中心部,および非圧縮部の表層に対し,導電率測定を実施した。

#### 3. 実験結果

#### 3.1 ミクロ組織の変化

ひずみ速度 $1 \text{ s}^{-1}$ で圧縮した試験片のミクロ組織を **Fig. 1**に示す。4N-1Mnの場合,300℃でPSC試験を行った試験片は繊維状組織を示したが,400℃以上の温度でPSC試験を行った試験片には部分的に再結晶粒が認

Table 1	Chemical	composition	of the	samples.
---------	----------	-------------	--------	----------

									(11183370)
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
4N-1Mn	0.01	0.02	< 0.01	0.99	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	Bal
1050-1Mn	0.16	0.34	< 0.01	0.99	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.01	Bal

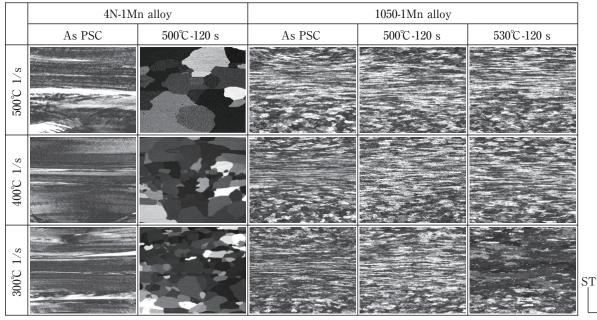


Fig. 1 Optical micrographs of the constriction parts of the compression test pieces after PSC test and heat treatment at  $500^{\circ}$ C or  $530^{\circ}$ C on the 4N-1Mn alloy and the 1050-1Mn alloy.

500 μm

(macc%)

められた。さらに、圧縮部を500℃で熱処理を行ったところ、すべての加工条件において再結晶粒組織を示した。一方1050-1Mnの場合、PSC試験後に500℃での熱処理を行っても繊維状組織を維持していることが確認された。**Table 2**および**Table 3**に4N-1Mnと1050-1Mnのミクロ組織変化をそれぞれ示す。4N-1Mnは本実験条件でPSC試験を行うと、すべてのPSC試験条件において500℃での熱処理後に再結晶粒組織を示した。一方で1050-1Mnは400℃以上の温度でPSC試験を行った場合、530℃での熱処理を行っても繊維状組織を維持することが確認できる。また、350℃以下の温度でPSC試験を行った場合には、熱処理後に再結晶組織を示すことがわかる。以上の結果より、1050-1Mnは4N-1Mnと比べてPSC試験後にほとんど再結晶せず、これは1050-1Mn

では熱間圧縮中に熱的安定な下部組織が形成されているためだと考える。

#### 3.2 導電率の変化

4N-1Mnと1050-1Mnの鋳塊の導電率はそれぞれ29.4%IACS、および30.5%IACSであった。Fig. 2にPSC試験後の導電率を示す。4N-1Mnにおいては圧縮部と非圧縮部で導電率にわずかな変化が見られた。一方、1050-1Mnにおいては圧縮部の導電率が非圧縮部に比べて高くなる傾向が確認された。さらに、400℃以上で圧縮試験を行ったサンプルにおいては、圧縮部程ではないが、非圧縮部の導電率も高くなった。

Table 2 Microstructural change in the 4N-1Mn alloy.

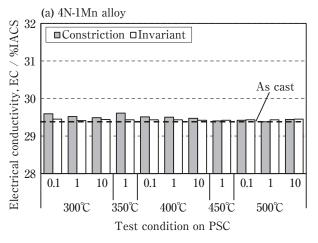
4N-1Mn			After PSC		500°C-120s			
Temp.	Strain rate	0.1 /s	1 /s	10 /s	0.1 /s	1 /s	10 /s	
	500℃	F+R	F+R	F+R	R	R	R	
	450℃	F	F+R	F+R	R	R	R	
	400℃	F	F+R	F+R	R	R	R	
	350℃	F	F	F+R	R	R	R	
	300℃	F	F	F+R	R	R	R	

Symbol / R: Recrystallization, F: Fibrous structure

Table 3 Microstructural change in the 1050-1Mn alloy.

1050-1Mn	After PSC			500°C-120s			530°C-120s		
Strain rate Temp.	0.1 /s	1 /s	10 /s	0.1 /s	1 /s	10 /s	0.1 /s	1 /s	10 /s
500°C	F	F	F	F	F	F	F	F	F
450°C	F	F	F	F	F	F	F	F	F
400°C	F	F	F	F	F	F	F	F	F
350°C	F	F	F	F	F	F	F	F	F+R
300℃	F	F	F	F	F	F+R	F+R	R	R

Symbol / R: Recrystallization, F: Fibrous structure



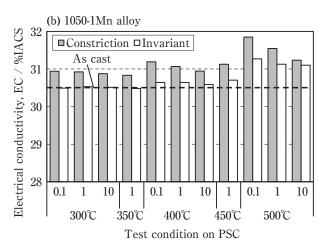


Fig. 2 Change in the electrical conductivity after PSC tests on (a) the 4N-1Mn alloy and (b) the 1050-1Mn alloy.

#### 4. 考察

導電率は固溶原子や析出物,転位に代表される格子 欠陥の存在によって値が変動する。転位に関しては, $10^{11}$  cm<sup>-2</sup>の転位密度でおよそ0.2%IACSの導電率低下がみられる $^{70.8}$ ことが知られている。

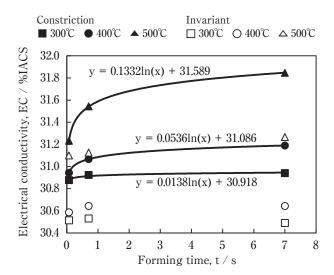
アルミニウム合金の冷間加工において、転位密度はおよそ $10^{10}$  cm<sup>-2</sup>程度になることも知られている $^{9}$ )。本研究の熱間圧縮試験においては、圧縮部における転位密度は $10^{10}$  cm<sup>-2</sup>以下であると推測される。このため、圧縮部の導電率に及ぼす転位密度の影響は小さいと考えられる。一方、導電率はMnの固溶量が0.1mass%増加すると6.5%IACS低下する $^{10}$ ことが知られている。したがって、Fig. 2に見られる導電率の変化はMnの固溶量が減少したことによるものと考えられる。

Fig. 3にPSC試験による圧縮加工時間とFig. 2で示した1050-1Mnの導電率変化の関係を示す。Fig. 2からも明らかではあるが、非圧縮部の導電率は圧縮部の導電率と比べて低かった。ここから熱間加工により析出が促進されたことが示唆される。また、導電率の変化は式(1)に示すとおり、圧縮加工時間の自然対数に従うことが確認できる。1050-1Mnの導電率変化はMnを含有する析出物の量と相関関係がある。以上より、熱間圧縮加工中の析出量は圧縮加工時間の対数に大まかに比例していると考えられる。

$$EC = K \times \log(t) + EC_0 \tag{1}$$

ここでEC: 導電率 [%IACS], K: 定数, t: 圧縮加工時間 [s] を示す。

熱間圧縮試験中の析出物を同定するため、 あいちシ

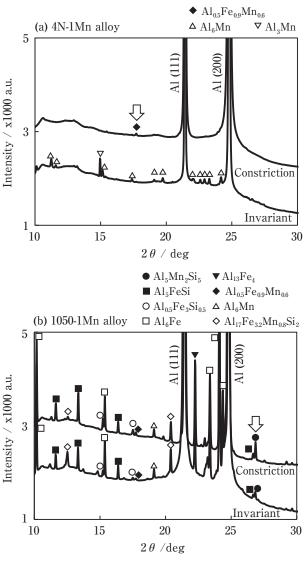


**Fig. 3** Relationship between the forming time and the electrical conductivity.

ンクロトロンにてXRD測定を実施した。**Table 4**にこの測定条件を示す。測定する試験片には温度 $400^{\circ}$ 、ひずみ速度 $1 \text{ s}^{-1}$ でPSC試験を実施した試験片を用い、測定面は導電率を測定した面と同じ面を用いた。この測定結果を**Fig. 4**に示す。4N-1Mnでは、圧縮部において非常に小さなピークが観察された。このピークは $4\text{N}_{05}$ Fe $_{09}$ Mn $_{06}$ と同定された。非圧縮部においては鋳造

Table 4 Analysis method in Aichi synchrotron.

BL8S1				
XRD (2 $\theta$ method)				
PILATUS-100K				
7∼49.99 deg				
2 deg/min				
0.03 deg				
0.5×0.5 mm				
0.8692 Å				



**Fig. 4** X-ray diffractograms taken on the PSC specimens compressed at 400°C at a rate of 1 s<sup>-1</sup> from (a) the 4N-1Mn alloy and (b) the 1050-1Mn alloy.

時に晶出したと考えられる  $Al_6Mn$  のピークが観察された。この  $Al_6Mn$  はその密度が低いため、光学顕微鏡による観察では確認することが困難であった。この  $Al_6Mn$  に起因する XRD 測定で見られたピークは PSC 試験での圧縮部では検出されなかった。

1050-1Mnでは、圧縮部と非圧縮部の双方で同じ回折角にいくつかのピークが確認された。これらのピークの内、 $Al_5Mn_2Si_5$ と $Al_{0.5}Fe_{0.9}Mn_{0.6}$ 以外は鋳造時に晶出したものであると考えられる。圧縮部において、 $Al_5Mn_2Si_5$ のピークは明瞭に観察された。以上より、1050-1Mnおよび4N-1Mnで見られた圧縮試験後の導電率の増加は、それぞれ $Al_5Mn_2Si_5$ と $Al_{0.5}Fe_{0.9}Mn_{0.6}$ の析出物が熱間圧縮加工中に析出し、Mn固溶量が低下したためにおきたものと考えられる。本研究では、熱間加工中にSiおよびFeの不純物が $Al_5Mn_2Si_5$ や $Al_{0.5}Fe_{0.9}Mn_{0.6}$ などのAl-Mn系化合物の析出を促進することを明らかにした。

熱的安定な下部組織の形成に関するメカニズムは Fig. 5の様に考える。熱間加工中の動的析出が転位の 移動を妨げ、一方で異なるすべり面の転位が移動する ことにより不動転位を形成する<sup>11)</sup>。この2つの転位が 反応してできた転位はこの転位のすべり面は (001) 面であるため、動くことができなくなると考える。

熱間加工をC曲線のノーズとなる温度で実施した場合,多くの不動転位が形成され,これらの不動転位が熱的安定な下部組織や亜結晶粒界になる。この仮説は今後実験等により裏付けを行っていく必要があると考える。今後我々はX線小角散乱 (SAXS) 法により, $Al_5Mn_2Si_5$ のサイズおよび数密度を明らかにし,上記仮説の裏付けを実施していく予定である。

#### 5. 結 言

熱間加工中の熱的安定な下部組織形成に対する不純物および加工条件の影響をPSC試験により調査した。この結果、下記の結論を得た。

- (1) 4N-1Mnは300℃から500℃のいずれの温度で熱間圧縮試験を行っても、またその熱間圧縮試験時のひずみ速度を0.1 s<sup>-1</sup>から10 s<sup>-1</sup>のいずれの条件で実施しても、後の500℃での熱処理で再結晶することが確認された。一方、1050-1Mnに400℃以上の温度で熱間圧縮試験を実施したところ、530℃で熱処理を行っても繊維状組織を維持することが確認された。しかし、350℃以下の温度で熱間圧縮試験を実施すると、熱処理時に再結晶することが確認された。
- (2) 4N-1Mnは圧縮部と非圧縮部で導電率に差がみられたがその差は小さかった。一方,1050-1Mnは非圧縮部に比べて圧縮部の導電率が高かった。
- (3) シンクロトロンでのXRD測定により、1050-1Mn の圧縮部に $Al_5Mn_2Si_5$ が析出していることが確認された。これは、不純物元素であるSiやFeが 熱間圧縮試験中に $Al_5Mn_2Si_5$ や $Al_{0.5}Fe_{0.9}Mn_{0.6}$ な どのMnを含んだ化合物の動的析出を促進したためと考える。

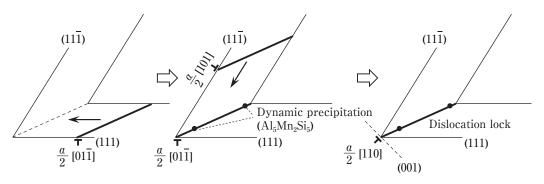


Fig. 5 Hypothesis on the formation of the stabilized substructures. a: lattice constant.

#### 参考文献

- T. H. Courtney: Mechanical Behavior of Materials, McGraw-Hill, (1990) 309.
- Z. Horita, T. Fujinami, M. Nemoto and T. G. Langdon: Metall. Mater. Trans. A 31 (2000) 691-701.
- 3) H. Tanaka, Y. Nagai, Y. Oguri and H. Yoshida: Materials Transactions, 48 (2007) 2008-2013.
- 4) H. Tanaka and Y. Nagai: Proc. 15th Int. Conf. on Aluminum Alloys, (Trans Tech Publications, 2017) 281-289.
- 5) H. Tanaka, H. Esaki, K. Yamada, K. Shibue and H. Yoshida: Materials Transactions, **45** (2004) 69-74.
- 6) Technical Committee of Light Metal Rolling Industry Association: Journal of The Japan Institute of Light Metals, 15 (1965) 377-389.
- S. Komatsu and S. Fujikawa: Journal of The Japan Institute of Light Metals, 47 (1997) 170-181.
- T. Kino: Bulletin of the Japan Institute of Metals, 12 (1973) 631-638.
- Y. Murakami: Foundations and industrial technology on aluminum alloys, (Japan Aluminium Association, Tokyo, 1985) 79-110.
- 10) J. E. Hatch: Aluminum, (American Society for Metals, Ohio, 1984) 200-241.
- T. Nakamura: Elementary dislocation theory, (Maruzen, Tokyo, 1968) 82-105.



成田 渉 (Wataru Narita) (株) UACJ R&Dセンター 第五開発部, 現 第三開発部



田中 宏樹 (Hiroki Tanaka) (株) UACJ R&D センター 第一研究部 博士 (工学)