技術展望・技術解説

Al-Fe系合金と工業用純アルミニウムの回復・再結晶に及ぼす 固溶したFe, Si原子の役割*

吉田 英雄**

Role of Dissolved Fe and Si Atoms on Recovery and Recrystallization of Al-Fe Alloys and Commercially Pure Aluminums*

Hideo Yoshida**

1. はじめに

工業用純アルミニウムは成形性, 耐食性, 表面処理性, 熱伝導性, 電気伝導性などに優れているために, 器物 や各種パネル, 印刷板, エアコンのフィン材, 電線, 高純度アルミニウムは電解コンデサー箔など広範囲に 利用されている。工業用純アルミニウムに含まれる不 純物としては主にFe, Siである。それらの不純物の固 溶や析出状態が鋳塊のもみの木組織, 圧延板や押出材 の陽極酸化後の色調, 再結晶特性, 加工性などに影響 を与えることがよく知られている^{1).2)}。

Fe. Siはアルミニウムの原料のボーキサイトに含ま れているもので、ホール・エルー法による製錬工程で は除去しきれずに地金に含まれたものである。ホー ル・エルー法で製造される電解アルミニウムの純度は 一般に99.5~99.9% (以下mass%) 程度であり、それ以 上の高純度アルミニウムは三層電解法か偏析法によっ て製造され、99.99%の地金ができる^{3)~5)}。最近ではス パッタリングターゲット用にゾーンメルティング法な どを用いて製造したさらに高純度の99.999%超高純度 アルミニウムが工業的に利用されるようになってきて いる。このような不純物10 ppm以下の超高純度アルミ ニウム材においても均一な結晶粒の制御が要求され工 業的に製造できている。こうした微量の不純物は加工 前には固溶していると考えられる。逆に言えばアルミ ニウムの結晶粒は固溶した極微量の不純物で制御でき るということが重要である。

また固溶した不純物原子が再結晶を遅らせることは 工業的にはすでによく知られている事実で,小菅らの

レビューでも述べられている¹⁾。その一方で、微細な 粒子が再結晶を遅延させ、粗大な粒子が再結晶を促進 するというバイモーダル理論も今なお健在である^{6)~8)}。 微細な粒子に関してもいつ析出したかが重要であるが, 加工前か、加工中かあるいは加工後なのかこれも明確 でない場合が多い。例えば7075合金の結晶粒微細化で は鋳塊ソーキング中に0.1~0.2 µm径のCr系の微細粒 子が析出してこれが再結晶時に粒界移動を抑制して結 晶粒微細化に寄与するとのことであったが、実際の再 結晶過程を詳細に観察すると結晶粒微細化に寄与した のは固溶したZn, Mg, Cu原子の亜結晶粒界への偏析・ 析出であった^{9),10)}。また弱加工の冷間加工の場合,再 結晶時にこれらの元素の固溶度が少ないとむしろ結晶 粒粗大化を示すことがわかった¹⁰⁾。析出しているCr系 の微細粒子はむしろ熱間加工中の動的回復により亜結 晶粒を形成しやすくして結晶粒微細化に寄与している と考えられる¹⁰⁾。回復・再結晶理論が理論として成立 するためには普遍性が重要で、少なくともアルミニウ ム材料においては微細粒子の有無に拘らず高純度アル ミニウムから7000系合金まで統一的に説明できること が必要であろう。

ここでは不純物であるFeを合金成分と考えむしろ積 極的に添加したAl-Fe系合金の加工硬化とその室温で の回復・再結晶としての加工軟化および工業用純アル ミニウムの焼なまし過程での回復・再結晶について固 溶したFe, Si原子の挙動に焦点を当てて著者らの研究 結果を主に述べる。

^{*} 軽金属, 69 (2019), 500-511より転載, 加筆補正。

This paper is the revision of the paper published in Journal of The Japan Institute of Light Metals, **69** (2019), 500-511. ** 超々ジュラルミン研究所,博士(工学),(元(株)UACJ R&Dセンター 顧問)

ESD Laboratory, Dr. Eng., (Formerly, Research & Development Division, UACJ Corporation, Adviser)

2. AI-Fe系合金の加工硬化・加工軟化, Fe, Siの役割

2.1 加工硬化に及ぼすFeの影響

Al-Fe系合金のFeの最大固溶限は0.052%で,固溶限 以上のFe原子は第二相粒子として平衡相の Al_3 Feを形 成する^{1).2)}。この合金を加工すると固溶したFe原子は 微量でも加工硬化に寄与する。Fig. 1は99.9%地金ベー スに微量元素を固溶させ、 500° Cでの熱間圧縮加工時の 加工硬化に寄与する合金元素の影響を示している¹¹⁾。 Feについては99.99%Alと99.9%Alの応力の差をFeの 固溶量の差によるものとして算出した。縦軸は応力増 加率,横軸は合金元素の固溶量を表し,以下のように して求めた。最大応力 σ は一般にZパラメータのlog Zと相関を示し、その傾きは合金元素によって変化して、 式(1)で表すことができる。合金元素ごとの傾きを応 力増加率 $C_P(C)$ とする。 $C_P(C)$ は合金元素濃度C(at%)に 依存し、式(2)のように表される。A, Bは基準とした 99.9%Al($C_P(C)$ =1の場合)の傾きと切片を表す。

$\sigma = A \cdot C_{\mathrm{P}}(C) \cdot \log Z + B$	(1)
$C_{\rm P}(C) = 1 + C_{\rm P} \cdot C$	(2)

 C_P は応力増加係数 (at%⁻¹) で、微量でも大きな効果 を持つ元素は高い C_P を示し、逆に $C_P(C)$ は大きくても 添加量あたりの効果が小さい元素は小さな値を示す。



Fig. 1 Effect of the contents of solute atoms in aluminum alloys on the stress increase rate¹¹⁾.

式 (2) から, *C*_Pは**Table 1**のようになる。主要8元素 の影響度は大きい方から

Fe >>> Mn > Cr > Cu, Si, Mg >> Zn > Ti

の順となり, 微量のFeのAlの加工硬化に及ぼす影響 は圧倒的に大きい。以上のような加工硬化は古典力学 に基づく転位論からの説明は難しく, 量子化学に基づ く化学結合の観点からの説明が必要と考える。化学結 合論からAlとFeは結晶構造が異なり固溶状態では結 合軌道が重なることができないが, 加工によって互い に重なり会える原子配置になって初めて安定な結合が でき, この結合はいずれの元素とも異なる構造を持つ 共有結合となり硬化すると考えられる^{12).13)}。また室温 の引張試験ではCuやSiの影響が出てくるがその影響度 を合金元素単位量あたりで比較すると

Fe >>> Cu, Si > Cr, Ti, Mn, Mg >> Zn

の順であった。

いずれの温度でもFeは他の元素に比べて極微量で加 工硬化に大きく影響することがわかった。しかしなが ら固溶できるFe量は最大0.052%と非常に微量なので, 溶湯圧延法や熱処理条件の制御により析出を抑制しFe の固溶量を増やすことで工業用純アルミニウムより高 強度な材料の開発や,急冷凝固粉末法を用いた製造方 法で固溶量を大幅に過飽和にすることにより高温強度 の高い耐熱材料の開発が行われている。

2.2 加工軟化

Al-Fe系合金は冷間加工すると、ある加工度以上では 加工硬化を示さず加工度とともに軟化する加工軟化を 示す^{14).15)}。このような加工軟化は古くから工業的にも 注目され、Feを0.75%以上に増やした合金で、75%以 上の高加工度域で加工硬化率が低下して十分な延性が 得られるというレイノルズの特許が1968年登録されて いる^{16).17)}。

この加工軟化の発現条件を明らかにするために,大 野らは高純度99.998%のA1地金と99.9%のFeを用い Al-0.5%Fe合金を金型に鋳込んだ後,520°Cで予備加熱 後熱間圧延し,260°Cで16時間の中間焼なまし(IA: intermediate annealing)を施して50%と85%の冷間圧

 Table 1
 Stress increase coefficient of the main additional elements¹¹

成分	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
C_{P}	0.276	6.700	0.288	1.060	0.244	0.535	0.003	-0.081

延を行った。Fig. 2は冷間圧延後室温に72時間まで放 置した時の硬度変化である。50%圧延材は軟化しなか 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¹⁸⁾。85%圧延材はほぼ室温で再結晶する。この 再結晶挙動は地金の純度が99.995%と不純物量が微量 増えると再結晶温度は100°Cになると大野らは述べて いる。Fig. 3は微量のSiをAl-2.0%Feに添加したとき の硬度変化である¹⁸⁾。Fe量が増えると小さな加工度で 軟化が開始し,Al-2.0%Feでは加工度50%で加工軟化 が始まり,Si量が増えてくると加工軟化しにくくなる。

加工軟化の機構を調べるために、山本らはまず99.6, 99.99,99.999%のアルミニウム圧延材の不純物の純度 と加工軟化の関係を調べた。これをFig.4に示す¹⁹⁾。 400°Cで24時間の鋳塊ソーキング後400°Cで熱間圧延 を行い、400°Cで1時間のIAを行って冷間圧延を行っ た。99.6%Al,99.99%Alは著しい加工硬化を生じたが、 99.999%Alでは圧延加工度40%までは加工硬化を示し、 40%を越えてからは著しく軟化した。95%冷間圧延後 の99.6%Alの組織は圧延されたままの組織であったが、



Fig. 2 Effect of cold rolling reduction and duration at room temperature after cold rolling on Vickers hardness of 4N-based Al-0.5% Fe alloy¹⁸.



Fig. 3 Effect of cold rolling reduction and Si content on Vickers hardness of 4N-based Al-2.0% Fe¹⁸⁾.

99.999%Alでは完全に再結晶組織であった。

Fig. 5は1.7% Fe合金の加工軟化に及ぼすIA温度の 影響を示す¹⁹⁾。400°Cで1時間焼なまし材では加工度 40%までは加工硬化を示しているが、40%を越してか らは著しく軟化している。これに対し600°Cで1時間焼 なまし材では90%以上の加工度で軟化が始まる。これ はマトリックス中のFeの固溶量と関係していて、Fe 原子がAl₃Fe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。Fe量の影響ではFe濃度の 高い方が小さな加工度から軟化が始まる。これはFe量 が多いとAl₃Fe化合物が多くなり、固溶したFe原子は



Fig. 4 Effect of purity degrees of pure aluminum on work softening¹⁹.



Fig. 5 Effect of intermediate annealing on work softening of 5N-based Al-1.7% Fe¹⁹.

この化合物上に析出するか,加工によりAl₃Fe近傍に 変形帯が形成され固溶したFe原子が析出しやすくなり 回復・再結晶が促進されるからと考えられる^{19),20)}。

Al-Fe系合金の加工軟化は、固溶しているFe原子を ソーキングやIAで十分析出させることでマトリックス が高純度となり、室温で回復・再結晶が生じたと考え られる。山本らによると室温で再結晶が生じる時は固 溶したFe原子がほとんど析出しマトリックス中の固溶 Fe量が400°Cでの固溶限0.005%程度になっていること を電気抵抗測定から明らかにしている^{20),21)}。Fig. 6は 地金純度を変えたAlと99.999%Alを用いて製造した Al-2.0%Fe合金のソーキング、IAと再結晶温度の関係 を示す^{20),21)}。Al-Fe系合金は地金純度と析出処理、冷 間加工度を組み合わせることで再結晶温度を制御でき ることがわかる。

以上のような加工硬化特性と加工軟化特性を備えた Al-Fe系合金はそれぞれの特性を適度にバランスさせ ることで高強度高延性を有するプレス加工用合金とし て最近改めて注目されている。またある加工度以上で は軟化するためその特性を活かしてリチウムイオン電 池ケースの封口板に採用されている^{22),23)}。Al-Fe系合 金を封口板に用いると冷間プレスで減肉でき溝加工が 容易になり、かつその部分は内圧の急上昇するような 異常時には破断して内圧を下げ、防爆弁として機能さ せることができるためである。



Fig. 6 Recrystallization temperatures of 2N, 4N and 5N-based aluminum sheets and 5N-based Al-2.0% Fe alloy sheet intermediate-annealed at 400 °C or 600 °C^{20, 21}.

3. 工業用純アルミニウム板の焼なまし過程と 回復・再結晶

普通純度の工業用純アルミニウムでは、Al-Fe系合金 ほどの加工硬化性や加工軟化性は示さないが、不純物 の挙動は同じである。鋳塊のソーキングやIAで不純物 元素を析出させ、加工性の向上や絞り加工時の耳率を 改善させている。また冷間圧延板をそのまま使用する 場合もあるが、加工性が悪いので最終焼なましにより 強度と加工性を両立させたH2n調質にすることもあ る。この最終焼なまし温度も不純物の固溶量に依存し ているので、製造工程の変動で固溶量が変化すると強 度や伸びのばらつきを生じる原因となる。この不純物 の挙動を知ることは最終製品の安定性につながるので 工業的にも重要な研究課題である。ここでは1050と 1200板材の焼なまし過程での機械的性質と組織の変化 を述べる。

3.1 1050板の等時焼なましでの軟化特性²⁴⁾

工業用純アルミニウム1050 (A1-0.28%Fe-0.11%Si-0.02%Cu)の冷間圧延板について、室温から350°Cまで 各1時間等時焼なまし(昇温速度50°C/h,冷却速度 25°C/h)した時の軟化曲線をFig.7に示す。540°C/3h ソーキングしたDC鋳塊を525°Cで熱間圧延を開始して 4.8 mm厚とした工場材を用い、そのまま0.115 mmま で冷間圧延したIAなし材(HR-CR)と、50%冷間圧延 後2.4 mmとし380°C/1hのIAを行い0.115 mmまで冷 間圧延したIAあり材(HR-CR-IA-CR)の2工程について 調べた。いずれの工程も伸びが150°Cで一旦低下しそ の後温度上昇とともに増加し、275°Cでピークとなり、



Fig. 7 Change of the tensile properties of a cold-rolled sheet by isochronal heat treatment from room temperature to 350°C^{24, 25}.

さらに高温になると低下して一定となる。IAあり材は IAなし材に比べて引張強さ,耐力がともに小さくなり 伸びが高くなる。

このIAあり材の伸びの低下する温度近傍のTEM組 織をFig.8に示す。圧延ままと150°Cの組織は転位お よび転位セルと亜結晶粒の共存した組織で、200°Cは 亜結晶粒組織である。150°Cの組織には転位セルと同 じ0.5~1 μm径のリング状の析出物がセル境界上に観 察され,200°Cでは転位セルが消滅しリング状析出物 は亜結晶粒内に残存していることがわかる。これらの 中にはリングになりかけの凝集化しただけの粒子もあ る。Fig.9からこのリングは0.1~0.2 μm径の単結晶



200°C /1 h

Fig. 8 TEM structures of an as-rolled sheet and annealed sheets at 150 °C for one hour and 200 °C for one hour for intermediate annealing process^{24), 25)}.





のSi粒子がセル境界上にリング状(以下, Siリングと称する)に集まったことがわかる。この Siリングの数 は275℃で最大となり,ほぼ再結晶が終了する300℃に なると半減し,350℃では消滅する。電気伝導度の変 化も275℃で最大となる。Fig.8の伸びの低下とSiの転 位セル上への偏析・析出が,伸びのピークとSiリング の析出が最大となることが対応している。

IA前後のミクロ組織をFig. 10に示す²⁵⁾。IA後には 径1 µm以下の微細なAlFeSi系化合物が再結晶粒内に 分散しているのがわかる。これらの化合物はその分散 状態から亜結晶粒界上に存在していたものと推定され る。IAによりFe, Si原子がAlFeSi系化合物として析 出し固溶量が減少するため、その後の加工と最終焼な ましで強度が低下すると考えられる。

3.2 1200板の等温焼なましでの引張特性²⁶⁾

1050よりFe量の多い1200 (Al-0.85%Fe-0.06%Si-

0.02%Cu)板はプレス用材料として使用され,強度と成 形性をバランスしたH2n調質で用いられることが多 い。1200冷間圧延板の250°Cの等温焼なましでの公称 応力・公称ひずみ曲線をFig. 11に示す。板材の製造工 程は、ラボのDC鋳造したインゴットを550°C/6hソー キング後、圧延温度550°Cで30 mmから2.0 mmまで熱 間圧延し、その後0.4 mmまで冷間圧延する工程であ る。250°Cの焼なましは空気炉にて昇温速度50°C/hで 20~1000 min加熱し、その後空冷を行った。圧延まま 材の伸びは約5%あるが、20~50 min焼なまし材の伸 びは1%以下にまで低下する。150 min焼なまし材は公 称ひずみ0.005以下の低ひずみ域で最大応力を示した 後、若干応力が低下し、その後は応力が増加しない現 象が見られた。1000 min焼なまし材は比較的均一に変 形し約33%の伸びを示した。

引張試験片の破断後の外観写真をFig. 12に,引張破 断後の肉厚分布をFig. 13に示す。20 min 焼なまし材は



Fig. 10 Microstructures before and after intermediate annealing²⁵).



Fig. 11 Nominal stress and nominal strain curves of 1200 sheets isothermal annealed at 250°C for several minutes²⁶.

試験片肩部近傍で局部変形後すぐに破断し,50 minと 150 min焼なまし材は局部変形後,バンドを形成し,そ の内部で破断した。前述の1050の等時焼なましの結果 と比較すると20~50 min焼なまし材での伸びの低下 は150°Cでの伸びの低下と,1000 min焼なまし材での 伸びの向上は275°Cでの最大伸びにほぼ対応している と考えられる。

Fig. 14は焼なまし時間と板断面のミクロ組織, TEM 組織の関係を示す。圧延ままは転位, 転位セルと亜結晶 粒の混合組織, 50 min焼なまし材は亜結晶粒, 150 min と1000 min焼なまし材は亜結晶粒と再結晶粒からなる 部分再結晶組織である。Fig. 15 は50 min焼なまし材の 亜結晶粒界を収差補正走査/透過電子顕微鏡で観察及 びEDS分析した結果で, 亜結晶粒界にFe, Si原子が偏 析していることが明らかとなった。1000 min焼なまし 材には1050と同様にSiリングが観察された。

浅野らは20~50 min焼なまし材での伸びの低下は, 亜結晶粒界へのFe, Si原子の偏析や析出の結果, 亜結 晶粒内部の固溶原子が希薄となったため変形が伝播で きずに肩部の応力集中部で局部変形が生じて破断に至 ったと考えた。一方, 150 min, 1000 min焼なまし材 で伸びが増加するのは再結晶粒が形成され, 引張変形 中にこの内部に転位および転位セルが新たに形成され ることで局部変形が抑制され均一変形が進行したため と考えた。



Fig. 12 Appearance of specimens after tensile fracture²⁶.



Distance from the shoulder of the tensile specimen / mm

Fig. 13 Thickness distribution of specimens after tensile fracture from the shoulder to the center of specimens²⁶.



Fig. 14 Micro- and TEM structures of the cross-section of 1200 sheets as-rolled and annealed at 250°C for several minutes²⁶⁾.





(a) HAADF-STEM image, (b) Bright Field image, and (c), (d) EDS mapping images of Si and Fe²⁶.

4. 回復・再結晶の速度論的解析

4.1 粒子数変化を考慮した速度式²⁷⁾

前節で述べたように固溶した不純物原子の転位,転 位セル境界上あるいは亜結晶粒界上への偏析・析出・ 凝集化が回復・再結晶過程で生じていることが明らか となったので,これを不純物原子の偏析・析出・凝集 化が回復・再結晶速度を律速しているとの観点から速 度論的解析を行った。偏析から析出への移行過程は明 瞭でなく,偏析過程の硬度や導電率への寄与も析出に 比べるとかなり小さいと考えられたので,全体を析出 反応として速度式を導出した。境界や粒界で生じる凝 集化もこの析出反応の一部と考えた。回復・再結晶の 解析には一般にはJohnson-Mehl式あるいはJohnson-Mehl-Avramiの式が用いられるが,いずれも同じ形式 で与えられるので以下JMA式と呼ぶ。JMA式は新相 の割合をyとすると次式(3)で表される。nは指数で,τ は時定数(寿命)である。

$$y = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right\}$$
(3)

しかしながらJMA式は新相の粒子生成速度が一定といった仮定のもとに導出されているので、この仮定のもとでしか使えない。山本はこれに対し、新相粒子数は指数関数的に変化するのが自然であると考え、指数関数的に減少する場合の新相粒子数Nを次式で与えた²⁸⁾。

$$N = N_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right\} \tag{4}$$

N₀は時刻*t*=0での旧相粒子数, τ₂は時定数である。新 相粒子は旧相粒子(格子欠陥など)のサイトに形成され るが,旧相粒子は複数の格子欠陥や生成条件などが関 与して形成されるために,式(4)を拡張して,次式で 表せるとした。

$$N = N_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right\} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \right\}$$
$$\cdots \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \right\} \cong N_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right\}^{n_2}$$
(5)

山本は粒子数変化を示す式(5)を式(3)に組み込むこ とで新しい反応速度式を提案した²⁸⁾。次式(6)が山本 の速度式である。yは生成した新相粒子の割合を示 す。n₁, n₂は指数で, τ₁, τ₂は時定数である。

$$y = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{1}}\right)^{n_{1}} \cdot N\right] = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{1}}\right)^{n_{1}} \left\{1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{2}}\right)^{n_{2}}\right]$$
(6)
$$\tau_{1} = \frac{1}{D} \cdot \left\{\frac{k}{N_{0}}\right\}^{\frac{1}{n_{1}}} \left(\frac{C_{\beta} - C_{E}}{C_{1} - C_{E}}\right)^{\frac{n_{1} - 1}{n_{1}}}$$
(7)

ここでkは定数, C_1 は母相の溶質原子濃度, C_β は析出 相である β 相の溶質濃度, C_E は β 相と母相との界面で の溶質原子濃度である。Dは拡散係数である。粒子が 一次元拡散で成長する場合は指数 $n_1=0.5$ で, 二次元拡 散で成長する場合は指数 $n_1=1$ となる。三次元拡散で成 長する場合は指数 $n_1=1.5$ となる。それぞれの指数での τ_1 は式 (7)から以下のようになる。

$$(-\not\!\!/ \kappa \vec{\pi}) \quad \tau_1 = \frac{k^2}{DN_0^2} \cdot \left(\frac{C_1 - C_E}{C_\beta - C_E} \right) \tag{8}$$

$$(\exists \not k \vec{\pi}) \quad \tau_1 = \frac{k}{DN_0} \tag{9}$$

$$(\Xi \not \propto \vec{\pi}) \quad \tau_1 = \frac{1}{D} \cdot \left\{ \frac{k}{N_0} \right\}^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{C_\beta - C_E}{C_I - C_E} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{10}$$

τ1から(8),(9),(10)に基づいて、固溶した溶質原 子濃度CIや初期の粒子数N₀の影響を調べることができる。

2つの反応が並列してあると考えられる場合は,2つの複合反応と考え次式(11)で解析した。

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

= $A \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{n_1} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right\}^{n_2} \right] \right\}$
+ $B \cdot \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_3}\right)^{n_3} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right) \right\}^{n_4} \right] \right\}$ (11)

A, Bはそれぞれの反応の比率を表し、A+B=1である。

2 速度式による回復過程と再結晶過程の 分離と解析²⁷⁾

Fig. 16は1050熱間圧延材を350°Cソルトバス焼なま しした時の硬度変化に及ぼすソーキング条件の影響を 示す。試料はラボでDC鋳造した1050のインゴットを ソーキングなしと600°C/8hでソーキング後水冷(WQ) と炉冷 (FC) した場合について、500°Cで20 mmから 4 mm まで熱間圧延を行い300℃で終了した板材をソル トバスにて焼なましした。硬度変化からソーキングな し材が再結晶は最も遅く始まり、最も遅く終了してい 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。硬度変化から全 体の反応は1つの反応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2つの反応、回復反応 と再結晶反応の複合反応と考え、式(11)で解析した。 Fig. 16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を規格化して、式(11) でカーブフィッティングした結果がFig. 17である。規 格化された測定データはExperimental Data (Exp. Data) として表示した。焼なまし直後 (0.01 min) の硬 度はAs rolled材と同じとして解析した。この手法で 290, 320, 350, 380°C等温焼なましでの硬度変化を解析 して得られた各パラメータ値をまとめたのがTable 2 である。この表にはJMA式での解析結果も合わせて載 せている。JMA式の場合も一つの式ではカーブフィッ ティングできず、2つに分離した。この表でA+B=1で ない場合があるが、これは再結晶終了後に第三の反応 があるためである。この表の2つの反応過程における 主要なパラメータである指数n₁, n₃および時定数 r₁, τ3についてその物理的意味を次に述べる。

4.2.1 指数n1, n3

JMA式の場合, n₁はソーキング条件や焼なまし温度 で0.5~2の範囲の値を示し, n₃も同様に2~5の範囲 の値を示し一定にならず, n₁, n₃の値には一貫性がな かった。指数n₁, n₃は特に粒子の成長の機構を決める 意味のある値なので, ソーキング条件や焼なまし条件 で指数が変わることは, それぞれの条件で成長のモデ ルが変わってくることを意味するが²⁹⁾, こうしたこと は通常考えにくい。これに対し山本の式で解析したn₁, n₃の値はJMA式に粒子数の項が付加されたことによっ て最初の回復過程の反応はn₁=0.5, 第二の再結晶過程 の反応はn₃=1で統一的に表すことができた。これは回 復あるいは再結晶を律速する不純物の析出反応はそれ ぞれ基本的に同じ, すなわち粒子の成長機構は同じで ソーキング条件や焼なまし温度に依存しないことを意







Fig. 17 Superimposition of the curves calculated by Yamamoto's equation on the experimental data of the Vickers hardness (normalized), (a) no soaking, (b) 600°C/8h FC and (c) 600°C/8h WQ²⁷.

Rate equation	Soaking conditions	Annealing temperature ()	Α	n_1	$ au_1$	n_2	$ au_2$	В	n_3	$ au_3$	n_4	$ au_4$
		290	0.15	0.5	30	_	-	0.85	2	5500	-	_
	NT	320	0.25	1.3	40	-	-	0.75	3	700	_	-
	No soaking	350	0.30	0.5	10	-	-	0.70	3.5	105	_	-
		380	0.20	2	5	-	-	0.80	2.5	48	-	-
		290	0.25	0.5	50	_	_	0.75	2.7	1500	-	-
τλα	600°C /8h EC	320	0.17	1	10	-	_	0.83	2.5	190	_	-
JMA	000 C/ 011 FC	350	0.40	0.5	10	-	_	0.60	3	34	_	-
		380	0.25	0.5	1	-	-	0.68	5	10	-	-
	600°C/8h WQ	290	0.22	0.4	10	_	-	0.78	2	1800	-	_
		320	0.31	1.3	45	-	_	0.69	3.5	260	_	-
		350	0.40	0.5	10	-	_	0.60	2.5	35	_	-
		380	0.25	0.5	1	-	_	0.75	3	13	_	-
Neverla		290	0.17	0.5	80	5	60	0.83	1	6000	8	1300
	No coolring	320	0.27	0.5	30	6	10	0.73	1	340	10	250
	INO SOAKIIIg	350	0.30	0.5	10	2	1	0.70	1	15	4.5	100
		380	0.25	0.5	1	1.5	8	0.70	1	9	3	55
		290	0.30	0.5	100	10	40	0.70	1	1200	35	280
Vomemete	600°C /9h EC	320	0.27	0.5	10	5	15	0.73	1	150	20	45
1 annannoto	000 C/ 011 FC	350	0.40	0.5	10	1	2	0.60	1	22	10	10
		380	0.12	0.5	1	1	1	0.82	1	4	5	5
		290	0.30	0.5	100	5	20	0.70	1	1500	2.8	900
	600%C /8h WO	320	0.30	0.5	16	5	15	0.70	1	38	2.8	360
	000 C/8h WQ	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

Table 2	Values of parameters	obtained by cur	ve-fitting of	Vickers	hardness's	experimental	data (normalize	ed) using
	Yamamoto's equation	and JMA one ²⁷⁾						

味する。

回復過程の指数n₁=0.5は、一次元拡散による成長が 支配的で、これは転位上に不純物が析出する場合に相 当する。回復過程は不純物が析出して転位や転位セル が消滅する過程で、転位セルは転位で構成されている ので、n₁=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が残存していれば進行す る。一方、再結晶過程の指数n₃=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。再結晶過程は亜粒界面に沿った析出が生じて亜結 晶粒が消滅する過程でその結果再結晶粒が形成される。

回復過程,再結晶過程の2つの過程を山本の速度式 を用いることで分解することができた。これまでミク ロ組織や硬度変化で便宜的に分離していた回復過程と 再結晶過程が,山本の速度式を用いることで硬度変化 や導電率変化でのそれぞれの寄与率が明確になり,パ ラメータを解析することでその析出機構を定量的に評 価できることが明らかとなった。

4.2.2 時定数 T1, T3

指数n₁=0.5の場合,時定数 τ₁は式(8)で表され,析

出サイトの数*N*₀²に反比例し,溶質原子濃度*C*₁に比例 することがわかる。Table 2から山本の式で解析した*τ*₁ は焼なまし温度では変わるもののソーキング条件では 大差ないことがわかる。これは固溶量に若干の差はあ るものの,ソーキング条件で大差なくSi原子の析出サ イトになる転位セルの形成量も加工度が同じで大差が ないため,回復段階の反応速度はソーキング条件の影 響をあまり受けなかったものと考えられる。

これに対し、再結晶の時定数 r₃はTable 2からソー キングなし材が特に290°C焼なましで大きい値を示 す。ソーキング後の炉冷と水冷では時定数に大きな差 がない。ソーキングなし材ではFeやSiは濃度分布が不 均一で、鋳造時のセル境界近傍に多く存在しているが、 ソーキングされた材料はFeやSiの濃度分布が均一とな り、その結果、熱間圧延での予備加熱(500°C)や熱間 圧延中にも析出が結晶粒内に均一に生じる。これはこ の温度がAlFe系やAlFeSi系の析出ノーズ域と関係し ているからである。その結果ソーキング材は熱間圧延 中に化合物近傍で動的回復により亜結晶粒が均一に生 成する。亜結晶粒界は析出物に沿って形成されること が多く、亜結晶粒界だけでなくこの粒界上の析出物も 焼なましでの溶質原子の析出サイトとして作用し,式 (9)からわかるように析出物が多いと N_0 が大きくなり τ_3 は小さくなると考えられる。

導電率の変化に関しても指数,時定数すべて硬度の 変化とほぼ同じパラメータの値で回復・再結晶を表す ことができた。これは本製造プロセスの回復・再結晶 では硬度の変化が不純物の析出の変化にほぼ対応して いること意味する。

回復過程と再結晶過程について,時定数₇₁, τ₃は拡 散係数Dを含むことからそれぞれの過程の拡散の活性 化エネルギーを算出できる。その結果,回復領域では Si原子の格子拡散が,再結晶領域ではFe原子の格子拡 散が主として関与していることがわかった(**脚注**)。す なわち,結晶粒内から転位および転位セル境界や亜結 晶粒界への不純物原子の拡散が回復速度や再結晶速度 を律速しているといえる。回復・再結晶に伴い,硬度 が低下していくのは転位,転位セルや亜結晶粒界など の格子欠陥上に不純物原子が析出することにより格子 欠陥が消滅していくことに対応していると考えられる。

4.3 Fe, Siの固溶度と回復・再結晶速度³⁰⁾

Fig. 18は鋳塊を450°C/8h FCのソーキングで十分析 出処理した1050熱間圧延板について、350°Cソルトバ ス焼なましでの硬度変化をソーキングなし、600°C/8h WQ材と比較した結果である。ただし熱間圧延は前述 の4.2の場合とは異なり熱間圧延中の析出をできるだけ 抑制するために300°Cで行った。ソーキング後の鋳塊 と熱間圧延後の導電率の変化をFig. 19に示す。 450°C/8h FC材では、ソーキング時に多くの析出が生 じているが、熱間圧延でも析出が進行しているのがわ かる。Fig. 18からソーキング時に析出処理すること で、すなわち固溶度を大幅に減らすことで回復・再結 晶が圧倒的に速く進行することがわかる。またソーキ ングなし材、600°C/8h WQ材では350°C長時間焼なま し処理しても硬度が450°C/8h FC材ほど低下しないこ とがわかった。

Fig. 20はFig. 18の硬度を規格化して山本の速度式で カーブフィッティングした結果で,**Table 3**は解析の 結果得られたパラメータの値である。導電率の結果に ついても合わせて記載している。この場合も二つの反

原論文²⁷⁾では、「転位パイプ拡散, 粒界拡散の活性化エネルギー におおむね一致している」としていたが, 活性化エネルギーの計 算に誤りがあり, 「格子拡散の活性化エネルギーにおおむね一致 している」が正しい。

脚注

応の重ね合わせで表すことができ、回復過程は n_1 =0.5 で、再結晶過程は n_3 =1である。450°C/8h FC材の τ_1 、 τ_3 はソーキングなし材、600°C/8h WQ材に比べて小さ いことがわかる。時定数 τ_1 に関しては、4.2.2で述べた ように固溶度が減少し溶質原子濃度 C_1 が小さくなるた め τ_1 は小さくなる。時定数 τ_3 に関しても同様で、析出 物が多いと N_0 が大きくなり τ_3 は小さくなると考えられ る。また導電率の τ_1 、 τ_3 は、4.2.2で述べたように熱間 圧延温度が高温では硬度とほぼ同じパラメータの値で 表すことができたが、低温にした場合は硬度に比べて 小さく、硬度に先行して析出反応が進行していること がわかった。これは圧延温度が低温のため導入された 転位が多く、析出が促進された結果と考えられる。



Fig. 18 Effect of soaking conditions on the change in the Vickers hardness in 1050 aluminum hot-rolled sheets annealed at 350°C³⁰.



% IACS	No soaking	600°C/8h WQ	450°C/8h FC
Ingot	60.34	60.55	62.08
Hot rolled sheet	60.37	60.67	62.59

Fig. 19 Electrical conductivity of ingots and hot-rolled sheets after soaking³⁰.



Fig. 20 Superimposition of the curves calculated by Yamamoto's equation on the experimental data (normalized) of the Vickers hardness, (a) no soaking, (b) 600°C-8 h WQ, (c) 450°C-8 h FC³⁰⁾.

Fig. 21 はソーキングなし材と450°C/8h FC材の鋳塊 と熱間圧延板の組織である。450°C/8h FC材では0.1 μm 以下の AlFeSi系の粒状化合物が析出していることがわ かる。熱間圧延板ではこれらの粒子の数が半減し,全 体積は約1.3倍に増加していた。これはFig. 19の導電 率の結果からもわかるように,ソーキング時に析出し た AlFeSi系化合物上に熱間圧延中に固溶したFe,Si原 子が析出しオストワルド成長したためと考えられる。 またこれらの粒子は亜結晶粒界と関係なしに存在して いて初期の亜結晶粒は消滅したと考えられる。

Fig. 22はソーキングなし材の350°C/300 min焼なま し後のTEM組織である。再結晶がほぼ完了した段階 でも多くの転位が残存していた。これらは低温の熱間 圧延で導入された転位の一部で,固溶したFe原子と反 応し高温まで安定で容易に消滅せずに,その結果硬度 は450°C/8h FC材までには低下しなかったと考えられ る。以上のように反応速度式のパラメータを解析する ことで回復・再結晶速度と格子欠陥や溶質原子との関 係に関する定量的な情報が得られ,山本の速度式は回 復・再結晶速度解析に有効である。

5. 回復・再結晶と不純物の偏析・析出の関係

1050と1200板材の焼なまし過程でのミクロ組織や電 顕組織から、固溶した不純物原子は転位セル境界や亜 結晶粒界に偏析しその境界や粒界を覆うことが明らか となった。回復過程ではSi原子が転位セル境界上に偏 析し、その後温度が高くなるか時間が長くなると偏析 した溶質原子はSi析出粒子となり、さらにこれらの粒 子の凝集化が始まりSiリングとなる。その段階になる とセル境界を覆っていたSi原子やSi粒子が減少し、セ ル境界は消失し亜結晶粒が明瞭になる。Siリングは Fig. 8に示すように亜結晶粒内に取り込まれて残存す る。なおFig. 8で観察された亜結晶粒は熱間圧延で形 成された可能性が高く、冷間圧延でこの亜結晶粒内部 に転位や転位セルが形成されたと考えられる。この亜 結晶粒界面上にはFeとSiが偏析し粒界の成長を抑制し

Table 3Values of parameters obtained by curve-fitting of the isothermal annealing data (normalized) of the Vickers
hardness and the electrical conductivity using Yamamoto's rate equation ³⁰⁾.

	Soaking	A	n_1	7 1	n 2	7 2	В	n 3	7 3	n 4	7 4
	No soaking	0.40	0.5	10	0.5	0.5	0.55	1	25	5	60
Vickers hardness	600°C/8h WQ	0.44	0.5	12	0.5	0.5	0.56	1	28	3	40
	450°C/8h FC	0.66	0.5	1	0.5	0.5	0.32	1	0.2	3	40
	No soaking	0.63	0.5	4	0.5	0.5	0.34	1	5	5	5
Electrical	600°C/8h WQ	0.68	0.5	5	0.5	0.5	0.32	1	4.8	2	15
conductivity	450°C/8h FC	0.38	0.5	1	0.5	0.5	0.50	1	0.15	3	40

ている。再結晶過程は亜結晶粒界面上に偏析したFeや SiがAlFeSi系化合物として析出し、さらに凝集化する ことで亜結晶粒界が移動しやすくなり、亜結晶粒は合 体などを生じて消滅し再結晶粒が形成される。凝集化 したAlFeSi系化合物はFig. 10に示したように再結晶 粒内に残存する²⁵⁾。再結晶粒界にはFe, Si原子(主と してFe原子)が新たに偏析し再結晶粒の成長を抑制す ると考えられる。亜結晶粒や再結晶粒の成長はこのよ うな固溶した不純物原子の偏析・析出・凝集化が律速 していると考えることができる。この回復・再結晶過 程を模式化したのがFig. 23である³¹⁾。(a)が回復過程 を示し,(b)は再結晶過程を示す。回復過程は速度式の 解析からも明らかなように,Si原子の転位あるいは転 位セル上での一次元拡散による偏析・析出・凝集化が 律速して,転位や転位セルが消滅していく段階である。 一方,再結晶過程も同様に速度式の解析から明らかな ように,亜結晶粒界面上で二次元拡散によりFeやSiが 偏析・析出・凝集化することで,亜結晶粒が消滅して 再結晶粒が形成される段階であると言える。

固溶した不純物原子や添加元素の溶質原子の偏析・ 析出・凝集化の観点から回復・再結晶を考えるのであ れば、高純度アルミニウムから7000 系合金までアルミ ニウム合金全般の回復・再結晶を統一的に考えること が可能となる。7000系の結晶粒微細化についてはすで



Fig. 21 Effect of soaking conditions (no soaking, 450°C-8 h FC) on TEM structures of ingots and hot-rolled sheets³⁰.



Fig. 22 Dislocation structures (low and high magnification) within the grain after annealing at 350°C for 300 min in the hot-rolled sheet of no soaking³⁰⁾.



(b) Recrystallization process

Fig. 23 Schematic diagrams of recovery and recrystallization processes in pure aluminum³¹.

(a) Recovery process: disappearance process of dislocations and dislocation cells through the processes of segregation, precipitation, and coagulation of Si atoms. Formation of subgrains was estimated to occur during hot rolling.
(b) Recrystallization process: disappearance process of subgrains and formation of recrystallized grains. Subgrains were disappeared through the processes of segregation, precipitation, and coagulation of Fe and Si atoms on the subgrain boundaries. Recrystallized grain boundaries were also segregated by impurities, which segregation inhibit grain growth.

に概念図を発表しているが⁹⁾, Feについては不明な点 が多かったので言及していなかった。その後の研究か ら7000系合金の再結晶過程においても固溶したFe原 子が重要な役割を担っていると考えている¹⁰⁾。

6. まとめ

- (1) Al-Fe合金では固溶したFe, Si原子は転位と反応し 微量でも加工硬化し強度を上げる。一方,マトリ ックス中のFe, Si原子の固溶量を地金純度と析出 処理で大幅に減少させることで,再結晶温度が低 下し加工軟化すなわち冷間加工後に室温での回 復・再結晶が生じる。
- (2) 工業用純アルミニウムにおいても固溶したFe, Si 原子は加工で導入された転位と反応し,加工硬化

を示すが、焼なましによりFe, Si原子が析出しそ れらの欠陥を消滅させる方向に働く。圧延で導入 された転位、転位セル、亜結晶粒などの格子欠陥 の消滅過程が回復・再結晶である。Si原子と反応 した転位、転位セルは、回復過程でSi原子がセル 境界で偏析・析出・凝集化しSiリングとなり、そ の結果転位セルが消滅する。再結晶過程では亜結 晶粒界上に偏析したFe, Si原子は析出・凝集化し てAlFeSi系化合物となり亜結晶粒が消滅して、再 結晶粒が形成される。再結晶粒界にはFe, Si原子 が新たに偏析しその成長を抑制すると考えられる。

(3)組織観察から溶質原子の偏析・析出・凝集化という過程が回復・再結晶速度を律速していると考え、速度式を導出し、硬度変化や導電率変化を解析した結果、その反応過程を回復過程と再結晶過程に

分離することができた。また固溶した不純物原子 や溶質原子と格子欠陥との反応が回復・再結晶速 度を律速しているという考えに立てば,高純度ア ルミニウムから高強度7000系合金までの回復・再 結晶が統一的に説明できると考える。

謝 辞

本稿を執筆するにあたり,有益なコメントをいただ いた(株)UACJの田中宏樹博士と立山真司博士には感 謝の意を表します。

参考文献

- 1) 小菅張弓: 軽金属, 38 (1988), 292-308.
- 2) 小菅張弓, 岡田浩: 軽金属, 61 (2011), 274-294.
- 3) 小菅張弓: 軽金属, 38 (1988), 238-248.
- 4) 麻草春海,佐藤朋有,高橋明彦,前田秀雄:住友化学,1988-II, 69-86.
- 5) 近藤光博, 水野幸夫, 前田秀雄:まてりあ, 33 (1994), 62-65.
- 6) J.A. Wert: Journal of Metals, Sept. (1982), 35-41.
- E. Nes and J.A. Wert: Scripta Metallurgica, 18 (1984), 1433-1438.
- F.J. Humphrey 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).
- 9) 吉田英雄:軽金属, 41 (1991), 331-337.
- 10) 吉田英雄:軽金属, 65 (2015), 345-355.
- 立山真司,山本祐介,浅野峰生,吉田英雄:第125回秋期大 会講演概要,No.7 (2013), 13-14.
- 12) 竹田真帆人,田邊晃生,塙健三,山本悟:合金論の歴史と 論理,ミューズ・コーポレーション,(2007), 132.

13) 田中宏樹: 軽金属, 69 (2019), 296.

- 14) 当摩健, 竹内庸: 日本金属学会報, 18 (1979), 349-355.
- 15) 吉田英雄:住友軽金属技報, 54 (2013), 62-105.
- 16) 畑栄一, 馬場義雄:日本金属学会報, 12 (1973), 21-34.
- 17) US Patent 3,397,044 (1968).
- 18) Y. Ohno and H. Nakamura: Aluminium, 53 (1977), 539.
- 19) 山本悟,水野正隆,切畑敦詞:日本金属学会誌,56 (1992), 142-147.
- 20) 山本悟, 切畑敦詞, 水野正隆:日本金属学会誌, 56 (1992), 757-763.
- 山本悟:デモクリトスの原子論と材料学 -電子・光子の相 互作用と材料の結合,構造,物性,反応-,昭和堂,(2005).
- 22) 渋江和久:水曜会誌, 25 (2018), 1-11.
- 23) Kazuhisa Shibue: UACJ Technical Reports, 5 (2018), 2-13.
- 24) 森山勉, 吉田英雄, 土田信: 軽金属, 39 (1989), 184-189.
- 25) 森山勉,吉田英雄,土田信:住友軽金属技報,30 (1989), 1-7.
- 26) 浅野峰生, 中村拓郎, 吉田英雄: 軽金属, 64 (2014), 279-284.
- 27) 吉田英雄, 大久保喜正: 軽金属, 64 (2014), 285-291.
- 28) 山本悟:新しい反応速度論の試み,昭和堂,(1979).
- 29) J. Burke:金属相変態速度論入門,平野賢一,堀仁訳,共立 出版,(1972).
- 30) 吉田英雄, 玉田裕子, 浅野峰生, 大久保喜正: 軽金属, 67 (2017), 284-291.
- H. Yoshida and M. Asano: Recrystallization, ed. K. Huang, NOVA Science Publishers, New York, (2020), 169-259.



吉田 英雄 (Hideo Yoshida)
 超々ジュラルミン研究所,博士(工学),
 (元(株)UACJ R&Dセンター 顧問)