

(論文)

析出制御モデルによる純アルミニウム圧延板の品質向上

Improvement of Material Performance for Commercially Pure Aluminum Sheet Using the Precipitation Control Model



梶原 桂*
Katsura Kajihara



徳田健二**
Kenji Tokuda

To begin with, this paper presents a model for the precipitation behavior of Fe and Si in commercially pure aluminum. The temperature-time-precipitation curves for Al_3Fe , $\gamma-AlFeSi$ and elemental Si are described in some detail. In addition, the effects of strain-induced precipitation, recovery and recrystallization are also accounted for. Using this description a model was developed that quantitatively explains the experimental results. The commercially pure aluminum sheet produced using this model has optimum mechanical properties (for improved productivity of foil rolling) because of the stable amount of low Fe solute content.

まえがき = アルミニウム製品の品質向上のためには、一貫製造プロセスで、固溶状態や析出状態を要求特性に応じて最適に制御することが極めて重要である。工業用純アルミニウムは、不可避不純物 Fe, Si の固溶量および析出量が数 10ppm のオーダーで変化することによって、加工硬化特性、軟化特性、集合組織などが大きく変化することが知られている^{1)~4)}。本合金中の Fe や Si の析出挙動に関しては、従来から TEM 観察⁵⁾、電気比抵抗測定^{6)~8)}、フェノール溶解法⁹⁾、メスバウア分光法¹⁰⁾ による様々な解析が行われている。また、析出挙動を把握するのに重要な析出の温度 - 時間曲線 (Time-Temperature-Precipitation curve, 以下 TTP 曲線) についてもいくつか報告されている^{6)~8)}。しかしながら、これらはいずれも Al-Fe 系などの理想的な二元系合金での研究である。工業用純アルミニウム中には、 Al_3Fe 、 $\gamma-AlFeSi$ 、単体 Si など複数種の析出物が存在することから、冶金現象の解釈が複雑である¹¹⁾。

一方、実際の製造工程で各要求特性に見合った制御を行うためには、プロセス条件と析出挙動の関係を定量的に把握する必要があるが、加工と熱処理が繰返される過程において、数 10ppm のオーダーで変化する Fe, Si の固溶量、析出量を物理的に評価することは極めて難しい。特に、熱間圧延中は、加工硬化と再結晶が繰返されるため、加工による析出の促進効果も考慮する必要がある^{12)~13)}。従って、加工熱処理中のアルミニウム合金の析出挙動を、実験的な観察や測定だけで定量的に把握することは、実質的に限界がある。これらの解釈のためには、プロセス条件と析出現象の関係をモデル化する必要がある。鉄鋼材料^{14)~15)}や熱処理型の Al-Mg-Si 系合金¹⁶⁾で一部研究されているが、微量な析出変化を論じる必要がある純アルミニウムでは、ほとんど研究されていない。さ

らに、熱間加工時の加工による析出促進効果を考慮したモデルは、未だ検討されていない。

以上の背景から、著者の一人は、工業用純アルミニウムの等温熱処理過程および熱間加工後の固溶・析出変化を予測するモデルを開発した¹⁷⁾。本報では、そのモデルの考え方を述べ、実験値と予測値を比較することによりモデルの妥当性を評価した。そして、開発モデルを実機に適用することで、実際の製品 (一般箔) 品質を向上させることができた。

1. 実験方法

供試材は、Al-0.07%Si-0.51%Fe-0.07%Cu (mass%) のアルミニウム合金鑄塊を用いた。静的熱処理過程での析出挙動調査のために、保持温度 573 ~ 873K および保持時間 0.6 ~ 180ks を変化させた熱処理を施し、試料を作製した (Non-deformed 材と呼ぶ)。一方、熱間加工後の析出挙動を調査するために、サイズ 8mm × h12mm の試験片を採取し、熱間加工再現試験装置 (富士電波工機株式会社、Thermecmaster Z) を用いて試料を作製した。熱間加工条件は、加工温度 673K、圧下率 70%、ひずみ速度 $10s^{-1}$ とした。加工後の熱処理条件は、保持温度 573 ~ 773K および保持時間 1 ~ 3.6ks とした (Deformed 材と呼ぶ)。また変形抵抗と加工条件の関係式および再結晶挙動のモデル式を作成するための熱間加工条件は、加工温度 473 ~ 773K、圧下率 10 ~ 70%、ひずみ速度 $1 \sim 50s^{-1}$ とした¹⁸⁾。

本モデルの実験的検証は、Fe 固溶量で行った。Fe 固溶量は、フェノール溶解濾液法 (熱フェノール溶解後の濾液の原子吸光分析) で分析した^{9)~19)}。残渣を濾すフィルタのメッシュサイズは、 $0.2\mu m$ であった。ここで、本合金中で観察された典型的な析出物を写真 1 に示す。熱処理温度が 823K 付近では Al_3Fe 、673K 付近では

*技術開発本部 材料研究所 **アルミ・銅カンパニー 真岡製造所 アルミ板研究部

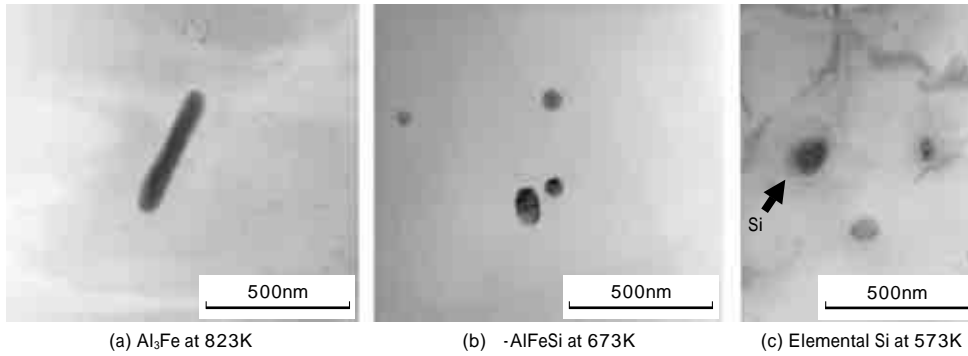


写真1 工業用純アルミニウムの析出物
Photo 1 Typical precipitates in Al-Fe-Si alloy

AlFeSi, 573K 付近では単体 Si の析出が観察された。約 773K 以上の高温で観察される Al_3Fe は、本抽出残渣法で用いたフィルタのメッシュサイズによってある程度捕捉可能なサイズであるが、約 723K 以下での微細な析出物は、フィルタを通過していると考えられる⁹⁾。ただし、本実験と同じメッシュサイズを用いた松尾らの研究では、熱フェノール抽出分析法においてフィルタを通過する微細析出物の分析誤差は、約 1 割程度と推定されている⁹⁾。また、本抽出分析により捕捉されている晶出物の界面上でも析出現象が生じていることから¹¹⁾、実験的な Fe 固溶量の変化を半定量的に評価することは十分可能であると考へた。なお、同一試料による本抽出分析の誤差は、Fe 固溶量で $\pm 0.002\%$ 程度であった。

2. 基本モデル

2.1 モデル化のための仮定

Al_3Fe , $-AlFeSi$, 単体 Si の 3 種類の析出物を対象としてモデル化を検討した^{5,11)}。ここで、これら析出物は、母相中、粒界上、加工時の転位上だけでなく、晶出物界面上でも形成することが確認されている¹¹⁾。しかしながら、核生成サイトを分離することは、実験的評価が困難であること、界面エネルギーなどの物性値も十分解明されていないこと、さらにモデル式が複雑化することなどの理由から、実用的ではない。本研究では、いずれの現象も Fe および Si の拡散が律速すると仮定した。包括的に核生成、成長現象と捉え、モデルを単純化して取扱った。また本合金における Al_3Fe や $-AlFeSi$ の析出速度は非常に遅く、本研究の条件範囲では、Fe は常に過飽和状態にあることから、オストワルド成長は取扱っていない。また、準安定晶出物相から安定相への相変化も考慮しないこととした。

2.2 核生成モデル

析出の核生成は、古典的核生成理論の不均一核生成速度式 \dot{N}_{het} (1) 式を基にモデル化を行った²⁵⁾。

$$\dot{N}_{het} = N \exp\left(-\frac{G^*_{het}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 \dot{N}_{het} : 核生成速度、 v : 拡散の振動数因子、 N : 単位体積中の不均一核生成サイト数、 G^*_{het} : 不均一核生成の活性化エネルギー、 Q_d : Al 中の拡散の活性化エネルギー、 T : 温度 (K)、 R : 気体定数 (8.314J/mol·K) である。析出の開始時点では、反応速度を律速するのは核

生成である。したがって、析出開始時間 t^* は、核生成速度 \dot{N}_{het} に反比例すると考えられる。また析出の駆動力は過冷度に比例することを考慮し、(2) 式の形式で表わした。

$$t^* = \frac{k_1}{\dot{N}_{het}} = \frac{k_2}{N} \exp\left[\frac{k_3}{R} \left(\frac{T_{eq}}{T(T_{eq}-T)}\right) + \frac{Q_d}{RT}\right] \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 T_{eq} : 平衡状態図における析出物の溶解温度、 k_1, k_2, k_3 : 定数である。これより析出の時間 - 温度の TTP 線図を記述した。ここで、 Al_3Fe および $-AlFeSi$ の析出過程は、Al 中での拡散が遅い Fe 原子の拡散律速過程と考えられる。また、単体 Si の析出過程は、Si 原子の拡散律速過程と考えられる。したがって、Al 中の拡散係数の活性化エネルギーから $Q_d(Fe) = 183\text{kJ/mol}$, $Q_d(Si) = 136\text{kJ/mol}$ とした²⁰⁾。また、実験値から算出可能な析出率 5% に達した時間を析出開始時間 t^* とし、 t^* から合わせ込みによってパラメータ k_2/N および k_3 を次のように求めた。

$$TTP(Al_3Fe), TTP(Si): k_2/N = 5 \times 10^{-10}, k_3 = 83.14$$

$$TTP(-AlFeSi): k_2/N = 5 \times 10^{-12}, k_3 = 83.14$$

TTP 曲線と平衡状態図との関係を模式的に図 1 に示す¹⁷⁾。図 1 に示す平衡状態における各析出相の溶解温度 T_{eq} や各温度における Al 母相中の平衡固溶量 (C^e_{Fe}, C^e_{Si}) は、熱力学データベース (© Thermo-calc) を用いて算出した²¹⁾。本実験組成の平衡状態図を図 2 に示す¹⁷⁾。ここで、鑄塊中の Fe 固溶量は、わずか 0.032mass% であったことから Fe 添加量の大部分は晶出物として存在している。晶出物は、以後の熱処理においても消失しないことから、Al 母相からの析出は、図 2 中の Fe = 0.032% の破線に沿って生じると考えることができる。これよ

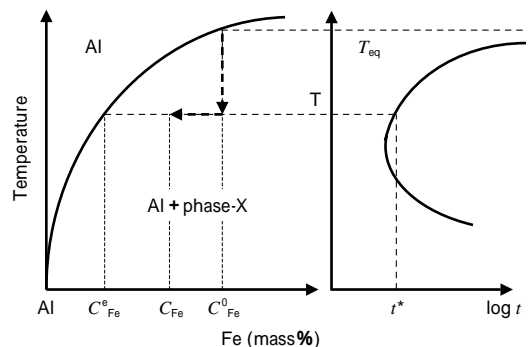


図1 平衡状態図と TTP 曲線の関係(模式図)¹⁷⁾
Fig. 1 Schematic relationship between phase diagram and TTP curve for precipitation¹⁷⁾

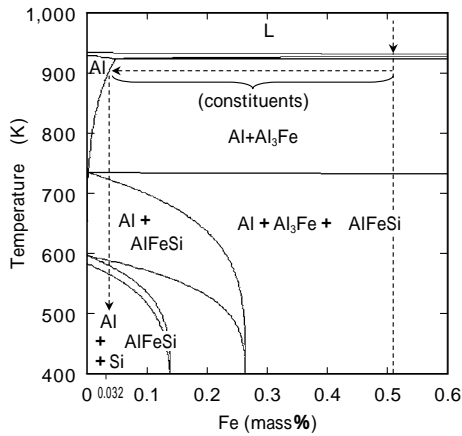


図2 本合金組成の計算平衡状態図¹⁷⁾

Fig. 2 Calculated phase diagram for Al-0.51%Fe-0.07%Si alloy¹⁷⁾

り、各析出相の溶解温度 $T_{eq}(Al_3Fe) = 897K$, $T_{eq}(AlFeSi) = 734K$, $T_{eq}(Si) = 567K$ と見積もった。

2.3 熱間加工時の加工誘起析出モデル

熱間加工時のひずみ誘起析出挙動は、転位密度の増加による核生成頻度の増加と考えた。転位上では核生成速度が速くなることが知られている。この挙動に対して、Cahn は以下のように考察した。すなわち、転位密度の大きさに応じたひずみエネルギーが核生成に必要なエネルギーを補い、核生成速度が増大すると考え、不均一核生成速度式において転位密度が核生成サイトに比例する項を仮定して表現した²²⁾。本研究では、加工前の状態(または再結晶完了後の状態)からの析出開始時間 t_{static}^* 、加工転位が導入された状態からの析出開始時間 $t_{dynamic}^*$ としたとき、(3)式および(4)式の形式で表現した (k_4 は定数)。ここで B は、転位密度と反比例関係にあるパラメータであり、無加工時では $B = 1$ とおき、加工付与時では $B < 1$ である。

$$t_{dynamic}^* = B \times t_{static}^* \quad (3)$$

$$B = k_4 / \rho \quad (4)$$

また転位密度 ρ は、材料の変形応力 σ との間に関係があるため²³⁾、熱間加工時の変形応力および回復、再結晶率を実験的に測定することにより、熱間加工条件と ρ の関係を定式化した。

2.4 熱間加工時の回復・再結晶モデル

熱間加工後の変形応力 σ_{def} と加工条件との関係を重回帰分析することにより、(5)式が得られた²⁴⁾。ここで、Hall-Petch 式に代表されるように、変形応力は結晶粒径の影響を大きく受けることから、初期結晶粒径の項を加えた形で整理した¹⁸⁾。

$$\sigma_{def} = aD_0^{-1/2} \exp\left(\frac{b}{T_{def}}\right) \quad (5)$$

ここで、 σ_{def} : 変形応力 (kgf/mm^2), D_0 : 初期結晶粒径 (μm), b : 真ひずみ, a : ひずみ速度 (s^{-1}), T_{def} : 加工温度 (K), a, b, \dots : 係数である。

静的な再結晶挙動は、Johnson-Mehl-Avrami 式に従い、再結晶率 $X_v = 50\%$ に達する時間 $t_{0.5}$ を用いて、次式で表わした¹⁴⁾。

$$X_v = 1 - \exp\left(-0.69\left(\frac{t}{t_{0.5}}\right)^k\right) \quad (6)$$

$$t_{0.5} = d_{def} \exp\left(\frac{Q_{rex}}{RT_{rex}}\right) \quad (7)$$

ここで、 X_v : 再結晶率 (0~1), t : 時間 (sec), T_{rex} : 保持温度 (K), Q_{rex} : 再結晶のための活性化エネルギー (J/mol), k, d, \dots : 係数である。また、回復過程での残留応力 $\sigma_{recovery}$ は、再結晶完了後の応力を σ_0 とおき、(8)式で記述した。

$$\sigma_{recovery} = \sigma_{def} - (\sigma_{def} - \sigma_0) X_v \quad (8)$$

これらの式の係数は、熱間加工時の変形応力および加工後の保持過程での再結晶率変化から、重回帰分析により、以下のように決定した。

$$(5) \text{ 式の係数: } a = 4.2, b = 1,133, \dots = -0.27, \dots = 0.25 \\ = 0.07$$

$$(6) \text{ 式, (7) 式の係数: } k = 0.7, d = 1.02 \times 10^{-8}, \dots = -1.03 \\ Q_{rex} = 128,000 \text{ (J/mol)}$$

2.5 析出の成長モデル

析出率の時間変化は Johnson-Mehl-Avrami 式 $X = 1 - \exp(-(t/\tau)^n)$ で表わされる²⁵⁾。例えば、 Al_3Fe や $AlFeSi$ 相を形成する Fe の析出率変化 X_{Fe} は、温度 T での平衡 Fe 固溶量 C_{Fe}^0 、初期の Fe 固溶量 C_{Fe}^i 、時間 t 秒後の Fe 固溶量 C_{Fe} とおくと、(9)式で表される。

$$X_{Fe} = \frac{C_{Fe}^0 - C_{Fe}}{C_{Fe}^0 - C_{Fe}^i} = 1 - (1 - X_c)^{1/n} \quad (9)$$

ここで $t = t^*$ の析出開始時では、 $X = X_c$ ($X_c = 0.05$) である。これより、保持温度および時間が変化しときの析出率と Fe 固溶量 C_{Fe} の関係を定式化した。

3. 実験結果および考察

3.1 TTP 曲線モデルの妥当性評価

(2)式による TTP 曲線のモデルと実験値との比較を図3に示す。なお実験値は、Non-deformed 材および Deformed 材 (加工温度 673K, 圧下率 70%) の等温保持後の Fe 固溶量から求めた。ここで $T = 773K$ 以上では Al_3Fe , 573~723K では $AlFeSi$ による析出曲線で記述されるが、種々の温度での各析出物相の存在は TEM 観察により確認した。分析精度の問題から多少の差異は認められるが、本モデルで予測した析出開始時間は、Non-

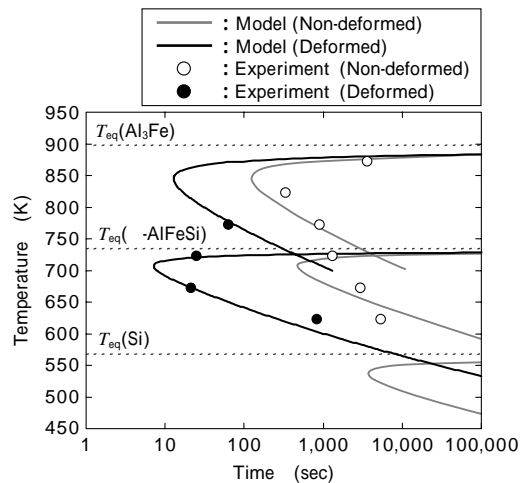


図3 TTP 曲線のモデルと実験値の比較

Fig. 3 Calculated TTP curves for Al_3Fe , $AlFeSi$ and elemental Si precipitates compared with experimental results

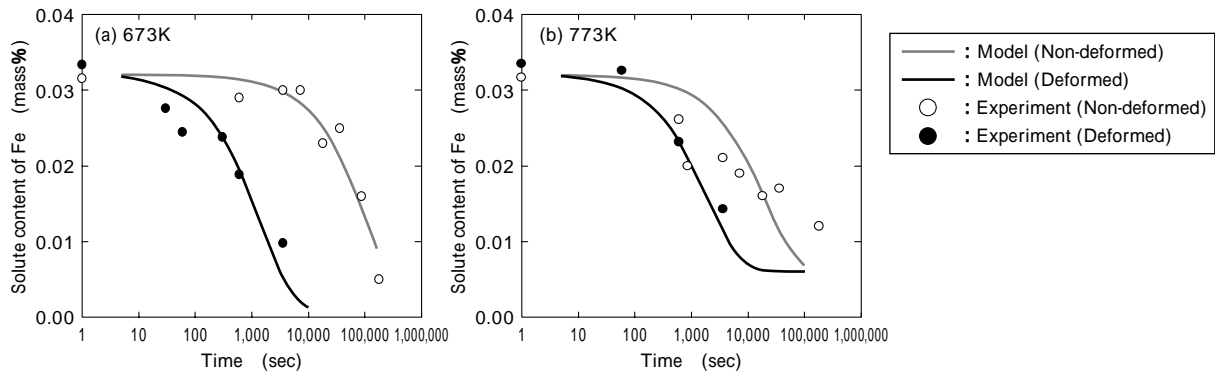


図4 Fe固溶量変化のモデルと実験値の比較

Fig. 4 Calculated curves for changes in solute Fe concentration of non-deformed and deformed specimens during isothermal annealing (a) at 673K and (b) at 773K compared with experimental results

deformed 材および Deformed 材ともに、ほぼ実験点と一致した。ここで、Deformed 材の TTP 曲線における析出ノーズは、熱間加工により短時間側に移行したが、加工誘起による促進効果は、低温側の方が大きくなった。これは、回復・再結晶速度の温度依存性によるものと考えられる。Deformed 材では、保持温度が 773K のとき、200~300sec で再結晶が完了したのに対し、保持温度が 673K のときは、3,600sec 後も再結晶率が 50~60% であった。このため、低温側ほど転位密度が高く、析出が促進されたものと考えられる。以上より、(3)および(4)式により、加工による析出促進効果の表現が可能であると言える。

3.2 固溶・析出モデルの妥当性評価

Fe 固溶量の変化に関して、モデルと実験値の比較を図4に示す。図4は、673K および 773K で保持した場合の時間経過に伴う Fe 固溶量の減少挙動（析出挙動）を示したものである。いずれの試験温度においても、実験値と予測値には良好な一致が認められた。低温側において、Fe 固溶量の減少速度が大きくなった（析出速度が大きくなった）。また、低温側において、Deformed 材と Non-deformed 材の違いがより顕著になった。固溶・析出挙動における温度や前加工有無の影響をうまく表現できるモデルであることがわかった。以上から、本モデルを用いると、熱延中の複雑な固溶・析出挙動の定量的予測が可能となることを確認した。すなわち、固溶・析出を、単に温度と時間の関数として定式化しただけではなく、加工誘起析出や回復・再結晶の影響もうまく表現できるモデルであることがわかった。

4. 開発モデルの実機適用による製品品質向上

一般箔の生産性向上および品質向上を目的として、本モデルの実機適用を検討した。一般箔とは、家庭用ホイール、食料品、薬品向けラミネート包装などに多用されている主要なアルミニウム製品である。また、鋳造・熱延・冷延・中間焼鈍・冷延の工程により厚さ約 0.2mm の元板を製造し、その後、箔メーカーにて厚さ約 0.01mm 以下まで箔圧延されるのが箔の通常の製造工程である。ここで、元板の加工硬化特性や軟化特性が箔圧延生産性に大きな影響を及ぼすことがわかっている。近年、より薄

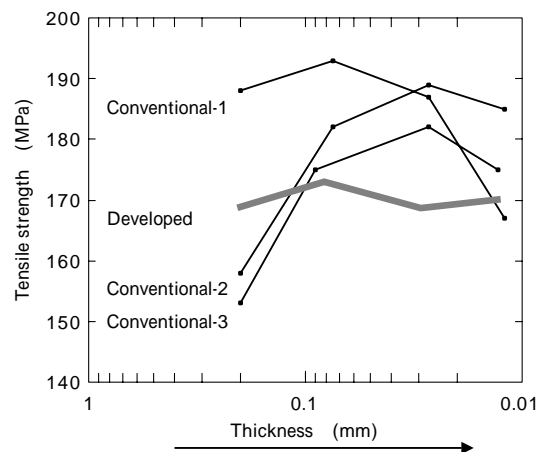


図5 箔圧延中の加工硬化特性の安定性

Fig. 5 Stability of work hardening behaviors during foil-rolling

い箔が求められ、箔圧延の困難さが益々増しているだけでなく、低コスト化のための圧延高速化が求められていた。

本開発技術では、元板の箔圧延性向上には、成分~均熱~熱延工程で固溶量を制御し、加工硬化と軟化特性をバランスさせることが有効であることを見出した。そして、Fe 固溶量を低く安定化させるための工程設計を行った。具体的には、Fe, Si の成分設計に加えて、均熱から熱延工程までの製造条件を最適化することにより、従来の中間焼鈍を省略しても、Fe 固溶量を低く安定化させることに成功した。開発モデルを箔圧延に適用したときの箔の加工硬化特性を図5に示す。厚さ 0.2mm から 0.012mm まで箔圧延を行い、各板厚における引張特性を調査した。横軸は箔厚を、縦軸は各箔厚での引張強さを示す。従来は、箔圧延中の強度変化が大きいため、箔圧延性が不安定であった。開発モデル適用により、加工硬化特性が安定し、圧延中の箔の強度をほぼ一定に保つことができた。これより、生産性および品質に優れた箔を安定的に量産化できるようになった。今後、このモデルを、組成が異なる工業用純アルミニウムや他合金系に横展開し、品質向上をはかっていく。

むすび = 工業用純アルミニウムの析出挙動について、TTP 曲線、熱処理過程での固溶・析出量変化、さらには、

熱間加工中の析出促進効果を考慮したモデルを構築した。これにより、熱処理条件や熱間加工条件による固溶・析出量の変化を定量的に予測することがほぼ可能であることを確認した。今後、この制御モデルの実機適用範囲を広め、高品質の薄箔アルミニウムをはじめ、アルミニウム全般の品質向上に活用していく。

参 考 文 献

- 1) 武井広見ほか：軽金属，30 (1980) p.626.
- 2) 松尾 守ほか：軽金属，37 (1987) p.134.
- 3) 森山 勉ほか：軽金属，39 (1989) p.184.
- 4) K. Ito et al. : Acta metall. mater., 31 (1983) p.2137.
- 5) C. Fujikura et al. : Proc. 8th International Light Metals Congress Leoben-Vienna 1987, Aluminum-Verlag, (1987) p.568.
- 6) K. Holm et al. : Metal. Sci., 5 (1970) p.628.
- 7) 小松伸也ほか：軽金属，35 (1985) p.526.
- 8) 山本厚之ほか：軽金属，53 (2003) p.8.
- 9) 松尾 守ほか：軽金属，38 (1988) p.400.
- 10) 久保田聡ほか：軽金属，51 (2001) p.635.
- 11) 浅見重則ほか：軽金属，38 (1988) p.319.
- 12) 土公武宣ほか：軽金属，41 (1991) p.534.
- 13) 長浜勝介ほか：軽金属，20 (1970) p.137.
- 14) (社)日本鉄鋼協会：鉄鋼材料の材質予測・制御技術の現状と将来，第131/132回西山記念技術講座 (1989)。
- 15) 赤松 聡ほか：鉄と鋼 75 (1989) p.933.
- 16) D. H. Bratland et al. : Acta metall. mater., 45 (1997) p.1.
- 17) 梶原 桂ほか：軽金属，54 (2004) p.273.
- 18) 梶原 桂ほか：軽金属学会第98回大会講演概要集，(2000) p.207.
- 19) 松尾 守ほか：軽金属，47 (1997) p.15.
- 20) LANDOLT-BORNSTEIN, Vol.26, Diffusion in Solid Metals and Alloys, Ed. H. Mehrer, Springer-Verlag, (1990)。
- 21) B. Sundman et al. : Calphad, 9 (1985) p.153.
- 22) J. W. Cahn : Acta Met., 5 (1957) p.169.
- 23) A. Seeger : Handbucher Physik, Ed by S. Flugg, Springer Verlag, (1958) p.41.
- 24) 木村 貢ほか：軽金属，26 (1976) p.432.
- 25) 日本金属学会：合金の時効過程とその解釈 (1968) p.1.