

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	自動車熱交換器用Al-Mn系合金板材の機械的性質と耐食性に及ぼす分散粒子の影響
Title(English)	
著者(和文)	吉野路英
Author(English)	Michihide Yoshino
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10620号, 授与年月日:2017年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:熊井 真次,村石 信二,中村 吉男,小林 郁夫,多田 英司
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10620号, Conferred date:2017/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 29 年度 博士論文

自動車熱交換器用 Al-Mn 系合金板材の機械的性質と  
耐食性に及ぼす分散粒子の影響

指導教員 熊井 真次 教授  
村石 信二 准教授

材料工学専攻 吉野 路英

# 目次

## 第 1 章 緒論

1.1 自動車熱交換器 .....	1
1.2 自動車熱交換器に用いられる材料 .....	1
1.3 Al-Mn 系合金 .....	3
1.4 自動車熱交換器用材料に求められる特性 .....	5
1.5 過去の研究 .....	7
1.5.1 成形性に関連した研究 .....	7
1.5.1.1 再結晶粒径に及ぼす第二相粒子（分散粒子）の影響 .....	7
1.5.1.2 分散粒子の分布状態に及ぼす均質化処理の影響 .....	8
1.5.1.3 集合組織に及ぼす第二相粒子の影響 .....	9
1.5.1.4 伸びに及ぼす転位組織の影響 .....	9
1.5.1.5 加工硬化挙動に及ぼす分散粒子の影響 .....	9
1.5.2 ろう付熱処理時の再結晶挙動に及ぼす分散粒子の影響 .....	10
1.5.3 ろう付熱処理後の強度に関連した研究 .....	10
1.5.4 ろう付熱処理後の熱伝導性（導電率）に関連した研究 .....	10
1.5.5 ろう付熱処理後の耐食性に関連した研究 .....	11
1.6 今後解明すべき課題 .....	13
1.6.1 素材の成形性（伸び） .....	13
1.6.2 ろう付熱処理後の強度や熱伝導性（導電率） .....	13
1.6.3 ろう付熱処理後の耐食性（耐粒界腐食性） .....	14
1.7 本研究の目的 .....	14

## 第 2 章 Al-Mn-Si-Cu 合金 H1n 質別材の伸びに及ぼす分散粒子の分布状態および冷間圧延率の影響

2.1 緒言 .....	18
2.2 実験方法 .....	18
2.3 実験結果 .....	19
2.3.1 分散粒子の分布状態 .....	19

2.3.2 結晶粒組織 .....	20
2.3.3 集合組織 .....	21
2.3.4 引張試験 .....	23
2.3.5 伸びに及ぼす分散粒子の分布状態および最終圧延率の影響 .....	26
2.3.6 降伏比に及ぼす分散粒子の分布状態および最終圧延率の影響 .....	27
2.4 考察 .....	29
2.4.1 $n$ 値と伸びの関係 .....	29
2.4.2 最終圧延材の転位下部組織 .....	33
2.4.3 引張変形にともなう転位組織の変化 .....	35
2.5 小括 .....	37

### 第 3 章 層状組織を有する Al-Mn-Si-Cu 合金 H1n 質別材の伸びに及ぼす分散粒子と転位下部組織の影響

3.1 緒言 .....	39
3.2 実験方法 .....	39
3.3 実験結果 .....	42
3.3.1 結晶粒組織 .....	42
3.3.2 集合組織 .....	44
3.3.3 引張試験 .....	45
3.4 考察 .....	47
3.4.1 伸びに及ぼすマクロな材料因子の影響 .....	47
3.4.1.1 均一伸びと加工硬化指数 ( $n$ 値) の関係 .....	48
3.4.1.2 局部伸びとひずみ速度感受性指数 ( $m$ 値) の関係 .....	49
3.4.2 マクロな材料因子に及ぼす金属組織の影響 .....	50
3.4.2.1 供試材の固溶・析出状態 .....	50
3.4.2.2 供試材の転位下部組織 .....	51
3.4.3 引張変形途中の転位組織 .....	56
3.4.4 引張試験後の破面 .....	57
3.5 小括 .....	58

第 4 章 ろう付熱処理した Al-Mn-Si-Cu 合金の粒界腐食性に及ぼす分散粒子の分布状態の影響

4.1 緒言 .....	60
4.2 実験方法 .....	60
4.3 実験結果および考察 .....	62
4.3.1 アノード溶解試験 .....	62
4.3.2 粒界および粒内の孔食電位測定 .....	64
4.3.3 ろう付熱処理後の粒界および粒内の分散粒子の分布状態 .....	67
4.3.4 粒界近傍の固溶元素欠乏層 .....	75
4.4 Al-Mn-Si-Cu 合金の粒界腐食発生機構 .....	78
4.5 小括 .....	80

第 5 章 ろう付熱処理時の分散粒子の再固溶挙動に及ぼす分散粒子径および粒子組成の影響

5.1 緒言 .....	82
5.2 実験方法 .....	82
5.3 実験結果および考察 .....	84
5.3.1 ろう付熱処理前の分散粒子の分布状態 .....	84
5.3.2 ろう付加熱中の分散粒子の分布状態の変化 .....	85
5.3.3 ろう付加熱中の導電率変化 .....	89
5.3.4 分散粒子の組成 .....	91
5.3.5 ろう付加熱中の導電率変化に及ぼす分散粒子径の影響 .....	93
5.3.6 ろう付加熱中の導電率変化に及ぼす合金（分散粒子種）の影響 .....	93
5.3.7 分散粒子の母相中への再固溶の活性化エネルギー .....	96
5.3.8 熱力学計算 .....	102
5.4 小括 .....	105

第 6 章 ろう付熱処理した Al-Mn-Si-Cu 合金の強度と熱伝導性に及ぼす分散粒子の分布状態およびろう付条件の影響

6.1 緒言 .....	107
--------------	-----

6.2 実験方法 .....	107
6.3 実験結果 .....	109
6.3.1 ろう付熱処理前の分散粒子の分布状態 .....	109
6.3.2 ろう付熱処理後の分散粒子の分布状態 .....	109
6.3.3 ろう付熱処理後の結晶粒組織 .....	112
6.3.4 ろう付熱処理後の耐力 .....	114
6.3.5 ろう付熱処理後の導電率 .....	116
6.3.6 ろう付熱処理後の耐力と導電率の関係 .....	117
6.4 考察 .....	118
6.4.1 ろう付熱処理中の分散粒子の固溶・析出挙動 .....	118
6.4.2 均質化処理およびろう付条件による強度変化 .....	123
6.5 小括 .....	126
第7章 結論 .....	128

# 第 1 章 緒論

## 1.1 自動車熱交換器

アルミニウムは、軽量で、成形性や耐食性、および熱・電気伝導性に優れることから、種々の産業において主要な材料として使用されている。その中でも、自動車熱交換器は、1980年代後半のアルミニウム化以降、急速な発展を遂げ、現在では飲料缶や箔に次いで、アルミニウム産業の中核を占める市場となっている。自動車熱交換器は **Fig.1-1**<sup>1)</sup>に一例を示すように種々あるが、主要なものとしてエンジン冷却用のラジエータ、カーエアコン用のコンデンサやエバポレータ、およびヒーターコアなどがある。通常、自動車 1 台当たり、7 種類以上の熱交換器が搭載されており、アルミニウム使用量も 8~10kg/台に達している<sup>1)</sup>。

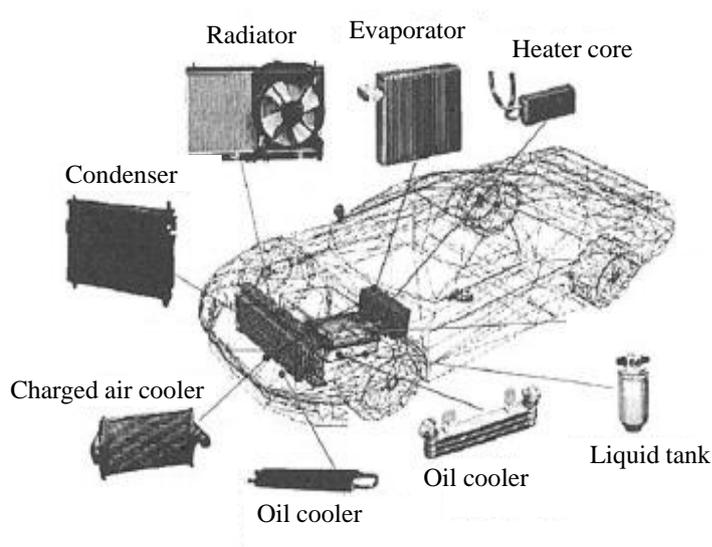


Fig.1-1 Typical automotive heat exchangers<sup>1)</sup>.

## 1.2 自動車熱交換器に用いられる材料

自動車熱交換器には、融点の異なる異層を張り合わせた積層板（クラッド材、あるいはブレイジングシートとも呼ばれる）が使用される。クラッド材には、心材の片面、あるいは両面に Al-Si 合金を積層したものが一般的である。さらに、片面にろう材を、もう一方の片面に防食効果を付与するために Al-Zn 合金を張り合わせたものもある。また、部材によってはろう材を持たない裸板（ベア材）も使用される。

クラッド材およびベア材の断面模式図を **Fig.1-2** に示す。Al-Si 合金の融点（固相線温度：共晶温度）は 577℃，心材の融点は 620℃ 以上であることから，600℃ 程度に加熱し，ろう材のみを熔融させることで他部材との接合（ろう付）が行われる。ラジエータを例にとると，放熱フィンにはベア材が，チューブおよびその他の部材にはクラッド材が用いられる。クラッド材における皮材の張合わせ率（クラッド率）は用途によって異なるものの，薄いもので 3% 程度，厚いものでも 20% 程度であり，強度や熱伝導性などの諸特性は主として心材によって決まる。

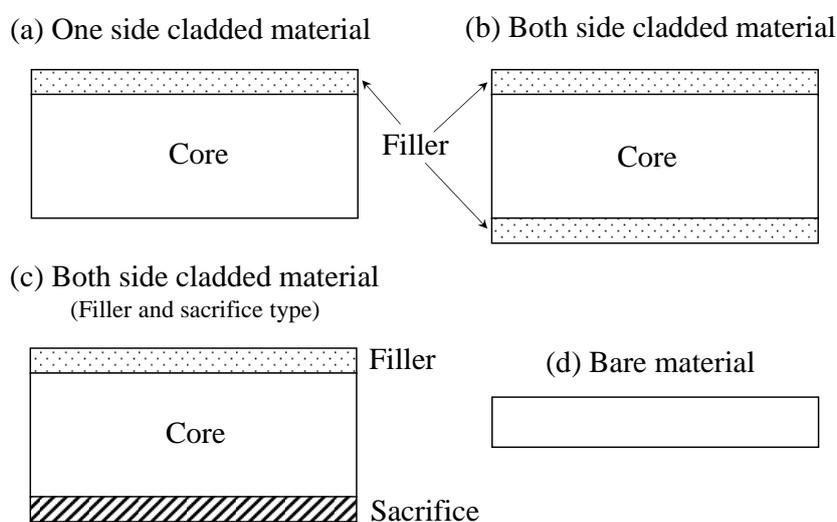


Fig.1-2 Schematic illustration showing the cross-sectional form of cladded materials and bare material.

クラッド材の心材，およびベア材には耐食性や成形性に優れ，中程度の強度を有することから，Al-Mn をベースに Si や Fe, Cu などが添加された合金が使用される。なお，ろう付では接合を行うために，アルミニウム表面に存在する酸化皮膜を除去する必要があり，フッ化物系のフラックスが使用される。アルミニウムの主要な添加元素である Mg は，フラックスと反応して酸化皮膜除去作用を阻害することから，基本的に自動車熱交換器用材料には添加されない。したがって，自動車熱交換器用材料に使用される Al-Mn 系合金は Mg を含有しないものが中心となる。最も一般的な合金は A3003 であり，Al-1.0mass%Mn-0.15mass%Cu が基本組成である。

### 1.3 Al-Mn 系合金

Al-Mn 2 元系状態図 (Al リッチ側) を **Fig.1-3**<sup>2)</sup>に示す。2 元系では固溶限が比較的広く、工業的には不純物や添加元素として Fe や Si などを含む。Fe や Si を含む場合には固溶限が極端に狭くなるため、実用 Al-Mn 系合金では添加した Mn, Fe, および Si の大部分は第二相粒子として母相中に分布することになる。**Fig.1-4**<sup>3)</sup>に示すように casting 後は、主添加元素である Mn は母相中に固溶しているが、素材製造時の均質化処理、熱間圧延、焼鈍によって、大部分が分散粒子として析出する。A3003 の DC casting ままの組織と、600°C で均質化処理した後のセル内の組織を **Fig.1-5**<sup>4,5)</sup>に示す。数  $\mu\text{m}$  オーダーの晶出物と、数 10~数 100nm の分散粒子が分布している。

Al-Mn 系合金では、主として分散粒子の大きさや分布状態を調整することによって、機械的性質や結晶粒組織、および軟化特性などが制御される。本系合金においては、分散粒子の分布状態が材料特性を制御するうえで非常に重要である。

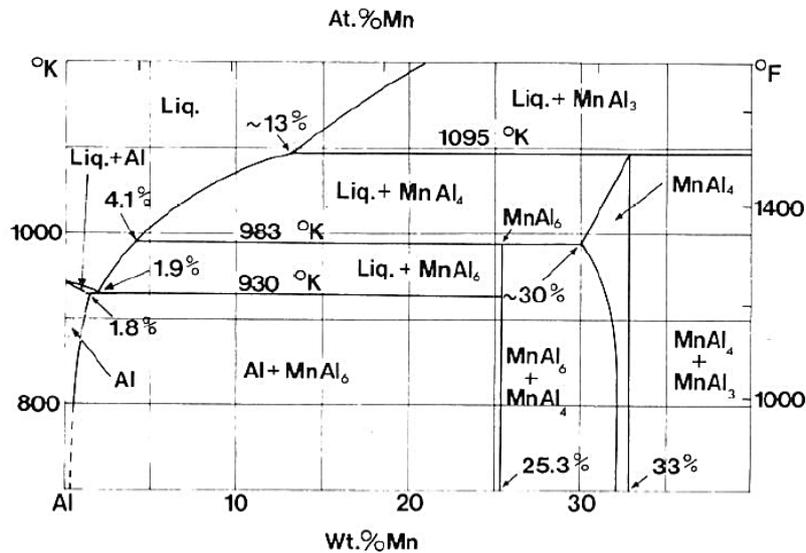


Fig.1-3 Al-Mn system phase diagram (Aluminum side)<sup>2)</sup>.

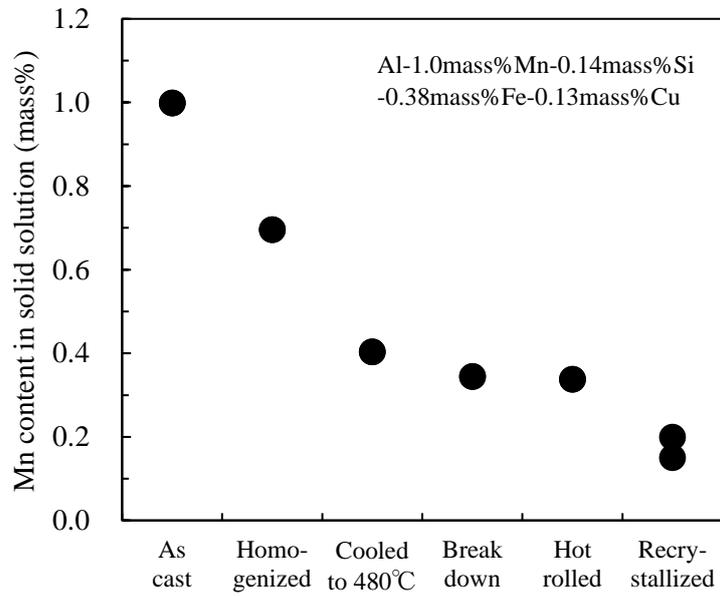


Fig.1-4 Variation of Mn solubility of A3003 during manufacturing<sup>3)</sup>.

(Based on H. Warlimont (1977))

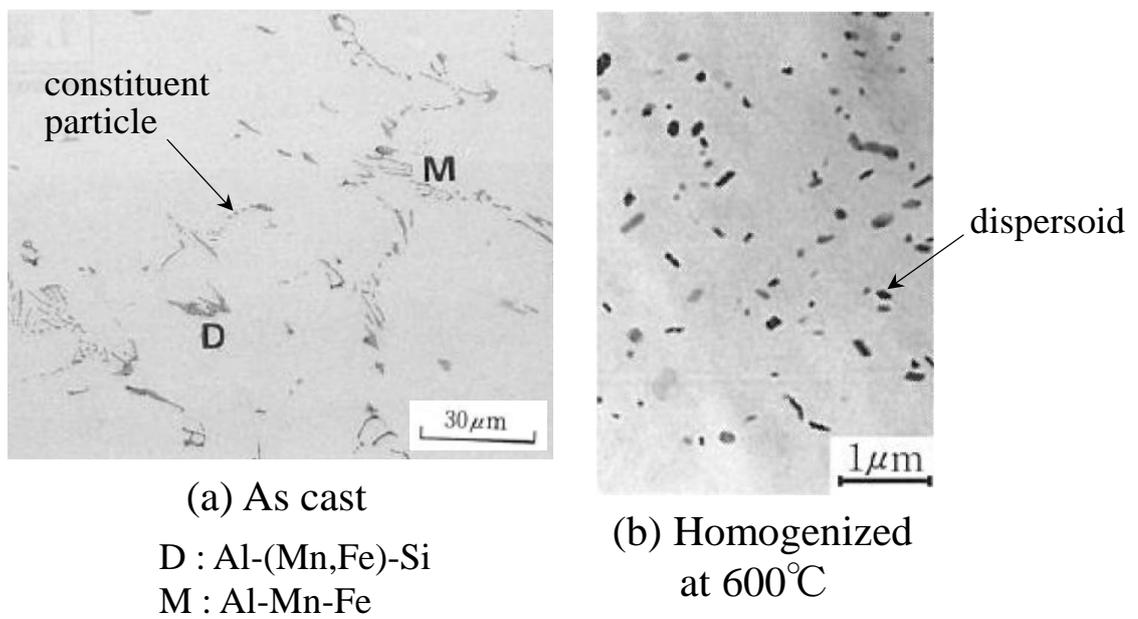


Fig.1-5 Distribution of secondary phase particles observed in DC casted A3003.

(a) as cast state<sup>4)</sup>, (b) after homogenized at 600°C<sup>5)</sup>.

#### 1.4 自動車熱交換器用材料に求められる特性

自動車熱交換器製造の流れの一例としてラジエータの製造過程を **Fig.1-6**<sup>6)</sup>に示す。アルミニウムメーカーにて製造された素材を、熱交換器メーカーにて部品加工、熱交換器形状に組み付けた後、ろう付によって製造される。その後、自動車メーカーにて車載搭載され、市場流動する。自動車熱交換器の多くは、熱交換のため内部に冷媒を流すチューブ、放熱面積拡大のためのフィン、外装部材であるヘッダープレート、およびサイドプレートから構成される。

部品加工はプレス成形やロールフォーミング成形等によって行われるが、主要部材であるフィンやチューブには薄肉材料が使用される。フィンには放熱性能向上の観点から微細な加工が施される。また、オイルクーラーのインナーフィンなどでは減肉をとまなうような加工がされるため、伸びが小さい場合や板厚が薄い場合には、成形時に破断が生じることがある。また、チューブには冷媒に乱流を発生させるため、凹凸加工が施されることがあり、やはり減肉を生じるような比較的大きな加工が施される。さらに、いずれの部材も良好なろう付性を確保するために優れた部品精度が必要となる。そのため、それぞれの成形に適した機械的性質を満たしたうえで、高い伸びが要求される。

ろう付時の温度履歴の一例を **Fig.1-7**<sup>7)</sup>に示す。ろう付は 600℃程度で数分～10 数分の熱処理である。ろう付熱処理温度が 600℃、純アルミニウムの融点が 660℃のため、絶対温度で示す作業温度  $T$  と材料の融点  $T_M$  との相対関係  $T/T_M$  は 0.94 以上となる。他金属のろう付ではステンレス鋼の銀ろう付で 0.65 程度、Ni 基耐熱合金のろう付でも 0.85 程度であり、アルミニウムのろう付では、部材は極めて過酷な状況に晒されることになる<sup>8)</sup>。

車載搭載後には、車両運転時の振動や熱交換器内の冷媒の圧力変動、熱応力等によって、部材は応力負荷を受ける。また、車載前方に設置される熱交換器では、海塩粒子や凍結防止剤由来の塩による腐食環境に曝される。さらに、冷媒に水を使用する熱交換器では内面も腐食環境となる。

そのため、自動車熱交換器用材料には、成形性、ろう付性、強度、熱伝導性、耐食性などの多岐にわたる特性が求められる。

また、近年では、環境負荷低減の観点から、自動車熱交換器には小型・軽量化が求められており、使用部材は薄肉化が進展している。アルミニウム化当初と比較す

ると急速な薄肉化が進んでおり，現在ではチューブは 0.2mm 程度まで，フィン  
 0.05mm 程度まで薄くなっている。薄肉化に際しては，素材の高性能化が必要であ  
 り，自動車熱交換器用材料にはますますの特性向上が要求されている。

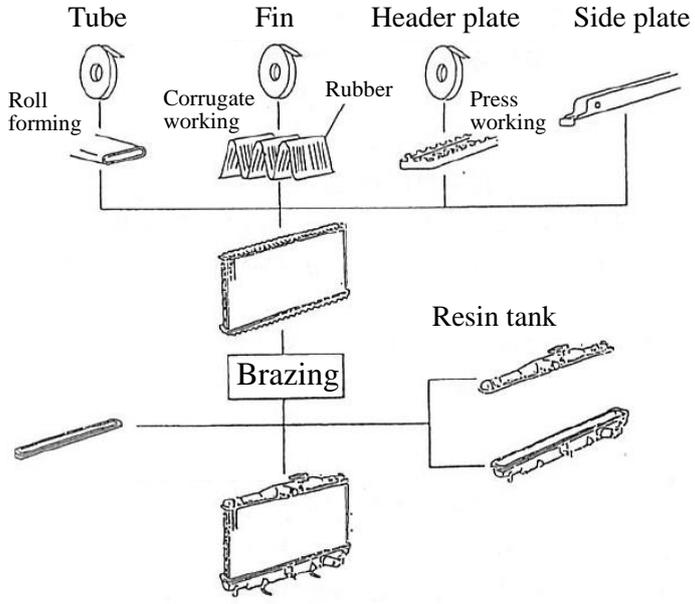


Fig.1-6 Manufacturing flow of automotive heat exchanger<sup>6)</sup>.  
 (岡崎恵一，磯部保明 (2006))

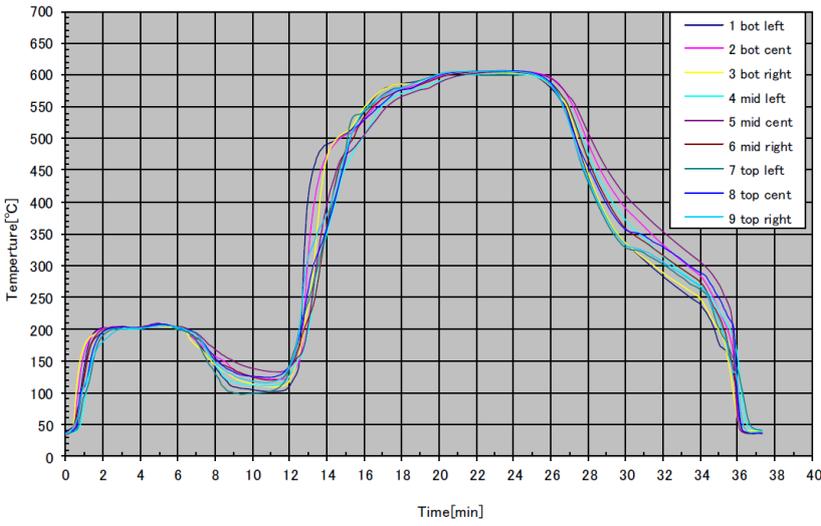


Fig.1-7 Example of temperature profile during brazing<sup>7)</sup>.

(H. Eguchi, S. Takahashi, K. Kanda, K. Watanabe, N. Sakamoto (2017))

## 1.5 過去の研究

これまで、自動車熱交換器用材料の特性向上を目的として、種々の検討がなされてきている。ここでは、Al-Mn系合金の成形性に関連する研究、および自動車熱交換器用材料に関する研究を概観し、これまでに得られている知見をまとめる。

### 1.5.1 成形性に関連した研究

#### 1.5.1.1 再結晶粒径に及ぼす第二相粒子（分散粒子）の影響

質別O材の成形性（伸びや耐肌荒れ性）は再結晶粒径によって影響される。一般に結晶粒が微細なほど伸びに優れるため、再結晶粒径に及ぼす製造条件の影響が検討されている。**Fig.1-8**<sup>9)</sup>に示すように均質化処理を高温で実施することで結晶粒は微細となる。これは、均質化処理温度が高温の場合、Al-Mn系分散粒子が粗大で粗く分布するためである（**Fig.1-9**<sup>9,10)</sup>）。再結晶挙動や再結晶粒径に関する基礎的な研究として、 $1\mu\text{m}$ 以上の粗大な第二相粒子、および $0.2\mu\text{m}$ 以下の微細な分散粒子の役割（PSN：Particle Stimulated NucleationやZener pinning）、また、固溶Mnの影響（Solute drag）を研究したものが多数ある<sup>11)</sup>。

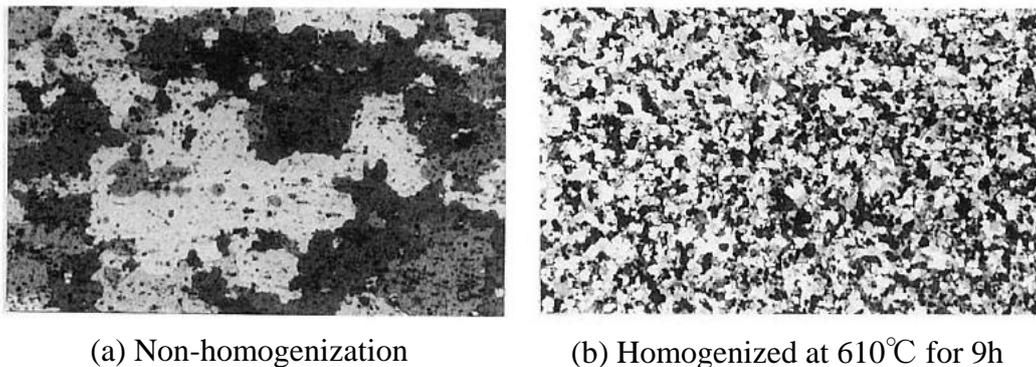


Fig.1-8 Recrystallized grain structures after annealing of cold-rolled A3004 with 76% red.. Annealing was performed by using air furnace<sup>9)</sup>.

（梶山毅，深田和博（1988））

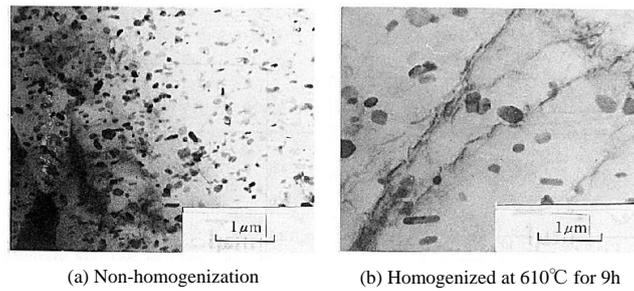


Fig.1-9 Dispersive distribution of Al-Mn-Fe-Si dispersoids in hot-rolled A3004<sup>9,10</sup>).

(K. Fukada, M. Mizouchi and T. Kajiyama (1986))

#### 1.5.1.2 分散粒子の分布状態に及ぼす均質化処理の影響

Al-Mn 系合金の再結晶粒径は分散粒子の分布状態に影響されることから、分散粒子の分布状態と均質化処理の関係が多数研究されている。一例を **Fig.1-10**<sup>9,10</sup>に示す。均質化処理を低温・短時間とすることで Al-Mn 系分散粒子（この場合  $Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$ ）が微細・高密度に、一方、高温・長時間とすることで分散粒子が粗大かつ粗く析出する。このように、Al-Mn 系合金では均質化処理条件を変えることで、比較的容易に分散粒子の分布状態を制御することができる。

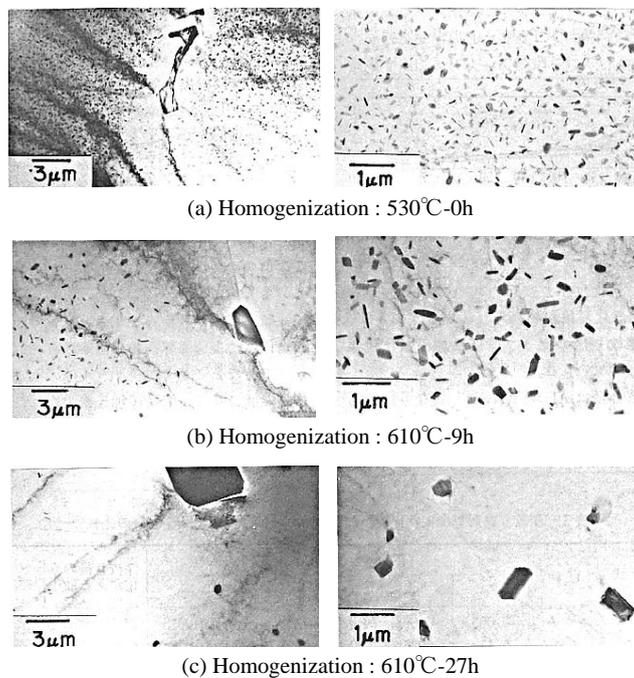


Fig.1-10 TEM micrographs of A3004 ingot with various homogenization condition<sup>9,10</sup>).

(K. Fukada, M. Mizouchi and T. Kajiyama (1986))

#### 1.5.1.3 集合組織に及ぼす第二相粒子の影響

集合組織は材料の成形性（異方性）に及ぼす影響が大きいことから多くの研究がある。再結晶集合組織は分散粒子の分布状態の影響を受け、粗大な第二相粒子周りで PSN によって生成する再結晶粒はランダムな方位を持つとされている<sup>12,13,14</sup>。また、分散粒子の数密度が低く、第二相粒子周りでの無析出帯（PFZ : Precipitate Free Zone）が増大した場合には、Cube 方位が生成しやすいとされている<sup>10</sup>。一方、冷間圧延集合組織については、分散粒子の分布状態の影響はあまりなく、Cu 方位群と Brass 方位群の中間的な方位に集積することが報告されている<sup>9</sup>。

#### 1.5.1.4 伸びに及ぼす転位組織の影響

Al-Mn 系合金は、元来、純 Al に近い良好な成形性を有するためか、結晶粒径以外の金属因子が伸びに及ぼす影響を調査した例は少なく、自動車熱交換器用材料に限ると研究例はほとんどない。そもそも、アルミニウム合金の伸びを扱った研究例は多くはないが、第二相粒子をほとんど含まない Al-Mg 合金や Al-Mg-Si 合金の質別 O、あるいは T4 を対象にした研究がいくつかある<sup>15,16</sup>。それによれば、適度な溶質元素濃度を有し、変形中に転位が局在化せず、変形中の転位密度の増加と回復がバランスして、安定した加工硬化能を有すると延性に優れることが報告されている。

#### 1.5.1.5 加工硬化挙動に及ぼす分散粒子の影響

質別 H1n 材の強度は冷間圧延率によって調整されるため、加工硬化挙動に及ぼす分散粒子や固溶 Mn の影響が調査されている。固溶元素量が少ない Al-Mn 系合金は固溶強化型の Al-Mg 系合金よりも緩やかな加工硬化挙動をとり、高冷間圧延率領域では純 Al に近い挙動を示す<sup>9</sup>。しかし、微細な分散粒子を高密度に分布させた場合には、加工硬化能が増加することが報告されている<sup>17</sup>。また、最近では、高精度な強度調整に関する知見を得るという観点から、比較的粗大な分散粒子を分散させた Al-Mn 系合金を用いて、より詳細に加工硬化挙動に及ぼす分散粒子の影響が調べられている<sup>18</sup>。それによれば、粗大な分散粒子も加工硬化挙動に影響を及ぼし、特に、低ひずみ領域では固溶 Mn よりも大きな加工硬化能を示すが、一方で、転位下部組織が発達する高ひずみ領域では、粒子周りに堆積した転位同士の動的回復によって加工硬化能が低下することが明らかとなっている。

### 1.5.2 ろう付熱処理時の再結晶挙動に及ぼす分散粒子の影響

前述したように、ろう付はアルミニウムの融点直下での高温熱処理のため、熔融ろうによる侵食が問題となる。ろう侵食は、結晶粒界を経路として優先的に生じるため<sup>19)</sup>、その抑制には、粒界密度の低減が有効であり、再結晶粒を粗大にするための組織制御に関する研究がある<sup>20)</sup>。また、O材をプレス加工する部品においては、加工度の少ない領域で、再結晶のための駆動力が小さくなり、ろう熔融温度域まで未再結晶組織が残存して著しいろう侵食が生じる場合があり<sup>21)</sup>、これを回避するための研究が行われている<sup>22)</sup>。いずれの場合も、ろう付加熱中の再結晶挙動を制御するために、回復・再結晶挙動に及ぼすろう付熱処理前の分散粒子の分布状態の影響が調査されている。分散粒子が微細で高密度に分布した場合、ろう付熱処理中の再結晶が遅延すること、逆に粗大で粗く分布すると再結晶が促進されることが明らかになっている。

### 1.5.3 ろう付熱処理後の強度に関連した研究

自動車熱交換器には静的、動的な応力が負荷されることから、耐久性向上のため、部材には高強度化が求められ、A3003 に対して、Mn の増量や Si 添加による Al-Mn 系分散粒子の数密度の増加、また、Cu を添加して固溶強化させることで高強度化が図られている<sup>23)</sup>。また、ロールフォーミングと高周波溶接によって管状に成形される一部のチューブについては、ろう付に関与しない犠牲材に Mg を添加し、ろう付熱処理を利用して心材に Mg を熱拡散させ、室温時効によりクラスター、あるいは  $\beta''$  ( $Mg_2Si$ ) を形成させる、クラスター強化や析出強化が利用されている<sup>24)</sup>。ろう付熱処理後の強度向上に関しては、主に添加元素の適正化による検討が行われており、組織制御による高強度化に関する研究は著者の知る限りない。

### 1.5.4 ろう付熱処理後の熱伝導性（導電率）に関連した研究

ろう付熱処理後の導電率（熱伝導率の代替特性）は添加元素種による影響が大きいと考えられており、そのため製造工程などの影響について検討した例はほとんど見られない。**Table 1-1**<sup>25)</sup> に示すように溶質原子は導電率を低下させること、また、各元素が固溶した場合の導電率変化が明らかとなっており、高導電率を得たい場合には、アルミニウムに固溶し難い元素を添加することが検討されている。実際、ラ

ジェータの放熱フィンとして，Al に対する固溶限が極めて小さい Ni や Fe を添加した Al-Ni-Fe 系フィンや Al-Fe 系フィンが適用されている例がある<sup>26,27)</sup>。

Table 1-1 Effect of additional element on electrical resistance<sup>25)</sup>.

Element	Solubility limit (wt%)	Increase of average specific resistance( $\mu \Omega$ -cm/%)	
		Solid atom	Precipitate
Cr	0.77	4.00	0.18
Cu	5.65	0.344	0.030
Fe	0.052	2.56	0.058
Li	4.0	3.31	0.68
Mg	14.9	0.54	0.22
Mn	1.82	2.94	0.34
Ni	0.05	0.81	0.061
Si	1.65	1.02	0.088
Ti	1.0	2.88	0.12
V	0.5	3.58	0.28
Zn	82.8	0.094	0.023
Zr	0.28	1.74	0.044

### 1.5.5 ろう付熱処理後の耐食性に関連した研究

自動車熱交換器用材料の腐食で最も問題となるのは，孔食による貫通孔発生と内容物の漏洩である。通常，孔食の発生を抑制するためには，電気化学的に卑な犠牲材を配置して，その犠牲陽極効果によって心材を防食する，いわゆる陰極防食法が用いられている<sup>28)</sup>。一方で，材料組織制御の観点からも耐食性に関する研究が行われている。例えば，Ti を添加し，腐食形態を層状にして，貫通寿命を延命する検討が行われている。Al-Ti 合金では casting 時の包晶反応により，高 Ti 領域と低 Ti 領域が形成される。Al 中の Ti の拡散速度は極めて遅いことから，素材製造工程，およびろう付熱処理後でもこの層状分布は維持される。Ti の固溶量が大きいほどアルミニ

ウムの電位は貴化するため、層状の腐食形態となる。これは元素添加による組織制御の好例である。別の例として、材料自体の耐食性（腐食速度）に及ぼす第二相粒子の数密度や組成の影響が検討されている。アルミニウムの腐食は母相よりも貴な第二相粒子との局部電池作用によって促進されることから、基本的には第二相粒子が多いほど耐食性が劣化するが、第二相粒子の組成によっては耐食性への悪影響が小さくなる。具体的には  $\alpha$ -AlMnSi ( $\text{Al}_{15}\text{Mn}_3\text{Si}_2$ ) は  $\text{Al}_6\text{Mn}$  と同様にカソード分極が大きいこと、また、 $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$  の Fe/Mn 比が低下するとカソード分極が大きくなることが報告されており、添加元素種や添加量比を調整して、第二相粒子の組成を所望の状態に制御することで耐食性が向上することが報告されている<sup>29,30,31)</sup>。さらに、第二相粒子の粒子径の影響が検討されており、第二相粒子の種類によっては、粒子径が微細になると、第二相粒子/母相界面の面積増大によるカソード反応の増加によって耐食性が劣化することが報告されている<sup>32)</sup>。

また、粒界腐食も材料組織の影響を受ける。粒界腐食が発生すると、板厚貫通寿命が極端に短くなることから、その防止は実用上極めて重要であり、いくつかの研究がなされている。ろう付熱処理後の冷却速度が遅い場合には粒界腐食が発生する (**Fig.1-11**<sup>33)</sup>)。これは、 $\text{Al}_6\text{Mn}$ 、あるいは  $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$  分散粒子が粒界に優先析出し、それによって、粒界近傍に、粒内よりも電気化学的に卑な固溶 Mn 欠乏層が形成されることが原因とされている<sup>34)</sup>。したがって、冷却速度の増加が実用上の対策とされている。

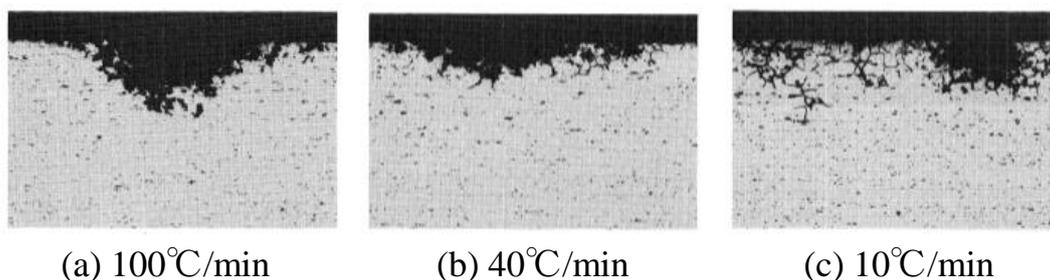


Fig.1-11 Micrographs of A3003 heated at 600°C for 1h showing effect of cooling rate on intergranular corrosion<sup>33)</sup>.

(海部昌治, 藤本日出男, 竹本政男 (1982))

## 1.6 今後解明すべき課題

以上、述べてきたように、Al-Mn系合金の結晶粒組織や成形性、また、自動車熱交換器用材料のろう付熱処理後の強度、熱伝導性の代替特性である導電率、耐食性、およびろう付熱処理中の再結晶挙動等に関して種々の検討がされてきた。しかし、いまだ不十分な点もある。今後、さらに自動車熱交換器用Al-Mn系合金の特性を向上させるために解明すべき事項を整理し、本研究の目的を明確にしたい。

### 1.6.1 素材の成形性（伸び）

自動車熱交換器では薄肉部材に対して、微細な加工が施されることから高い成形性が必要である。さらに、減肉をともなう加工が施される場合には、特に高い伸びが求められる。異方性という観点からは集合組織の制御が重要であり、よって集合組織に及ぼす分散粒子の影響については既に多くの知見がある。しかしながら、伸びに関しては、質別O材について、結晶粒径の影響や第二相粒子をほとんど含まない固溶強化型合金を対象にした研究があるものの、固溶元素が少なく第二相粒子が多量に存在しているAl-Mn系合金や、質別H1n材に関する研究は少なく、伸びに及ぼす分散粒子の影響は明らかになっていない。

### 1.6.2 ろう付熱処理後の強度や熱伝導性（導電率）

これまで、ろう付熱処理後の強度や熱伝導性を向上するための手立てとして、主に添加元素の適正化が行われている。例えば、ラジエータチューブでは、JIS3N33のようにA3003のSiやCu添加量を増やすことで高強度化が図られてきた。また、熱伝導性を重視する場合には、固溶原子は熱伝導率を低下させることから、Alに対する固溶減が小さい元素が選択されてきた。しかし、量産製造上の問題等から添加量には限界があるため、今後は熱処理による金属組織制御など元素添加以外の方法によっても高性能化を図っていく必要がある。前述したように、自動車熱交換器はろう付と呼ばれる高温の熱処理によって製造される。よって、ろう付熱処理中に分散粒子の固溶・析出が生じ、分散粒子の分布状態がろう付熱処理前後で劇的に変化する。そのため、ろう付熱処理後に所望の特性を得るためにはろう付熱処理中の分散粒子の分布状態の変化も考え合わせて、組織制御する必要がある。しかし、このような観点からの研究はこれまでに行われていない。したがって、ろう付熱処理中に

分散粒子の分布状態がどのように変化するのか、ろう付熱処理後の材料特性に対して、アルミニウム素材の状態分散粒子の分布状態はどのようにあるべきかについては検討されていない。

### 1.6.3 ろう付熱処理後の耐食性（耐粒界腐食性）

耐孔食性に関しては陰極防食法がすでに確立されている。また、材料自体の耐食性(腐食速度)に関しても第二相粒子の組成制御による方策が明らかになっている。しかしながら、実用上、最も問題となる粒界腐食については、分散粒子の粒界析出が影響することが知られているものの、粒界以外での分散粒子の析出の影響などは明らかとなっていない。また、現状では、粒界腐食発生を防止するためには、ろう付熱処理後の冷却速度の増加が必要であり、これがろう付条件の自由度を狭めている。

## 1.7 本研究の目的

本研究では、高性能（高伸び，高耐食性，高強度，高熱伝導性）な自動車熱交換器用 Al-Mn 系合金を開発するための設計指針を得ることを最終的な目標として、自動車熱交換器用 Al-Mn 系合金の伸び，強度，熱伝導性，および耐食性に及ぼす「分散粒子」の影響を明らかにすることを目的とした。これにより，自動車熱交換器用材料の特性向上，ひいては需要拡大に貢献することが本研究の狙いである。

なお，前述したように，自動車熱交換器は製品製造時に「ろう付」という非常に高温の熱負荷を受けるといふ，他製品にはない特徴がある。従来，ろう付熱処理は，熱処理によって素材製造過程で作り込んだ分散粒子に代表される金属組織が無効化されるという負のイメージでとらえられてきた。これに対して本研究では，素材の金属組織制御に加え，ろう付熱処理を，加熱・保持（分散粒子の固溶），冷却（分散粒子の析出）から成る，一種の組織制御工程として利用することで特性向上が図れるかどうかについても検討することとした。前述したように，粒界腐食の問題から，粒界腐食の発生を抑制するためには高冷却速度が必要であるとされている。これは，ろう付熱処理を組織制御に利用するための妨げとなる。そこで，ここでは，耐粒界腐食性を冷却速度の高速化以外の方法で改善し，従来からあるろう付条件の縛りをなくしたうえで，あらためてろう付条件を適正化し，材料特性を向上させることを

目指した。

自動車熱交換器用部材としては、フィンに代表される裸板（ベア材）と、チューブに代表される積層板（クラッド材）に大きく分けられる。クラッド材の機械的性質や粒界腐食性は、主として心材の特性によって決まる。また、フィンとチューブ心材とでは、Cuの添加有無やその量については違いがあるものの、主たる添加元素はともにMn, Si, およびFeである。よって、本研究で着目している分散粒子の影響について両者は同等とみなすことができる。したがって、ベア材で得られた結果は、クラッド材にも共通の技術知見として適用可能である。しかし、クラッド材の場合、心材層以外の影響も考慮しなければならず、現象がより複雑になるという懸念がある。よってベア材のほうが研究対象として扱いやすい。このようなことから本研究では、自動車熱交換器用材料全般に適用可能な知見を得るために、当該分野で最近用いられることが多いAl-Mn-Si-Cu合金のベア材を主たる供試材として選定した。

本論文では、第1章にて自動車熱交換器や自動車熱交換器用材料に求められる特性と、当該分野に関連した過去の研究をまとめた。そして検討が不足していると思われる事項を整理することで、本研究の意義を明確にし、本研究の目的を記述した。

第2章、第3章では、素材の成形性向上を目的に、Al-Mn-Si-Cu合金H1n質別材の伸びに及ぼす分散粒子やその他金属組織の影響を調査し、高伸びを得るために必要な分散粒子の分布状態を検討した。

第4章では、ろう付熱処理後の耐粒界腐食性の向上を目的に、Al-Mn-Si-Cu合金のろう付熱処理後の粒界腐食性を調査し、ろう付熱処理後の冷却過程での粒界・粒内での分散粒子の析出挙動に着目して、粒界腐食発生機構を明らかにするとともに、ろう付条件の制約なしに耐粒界腐食性を改善するための具体的方策を検討した。

第5章、第6章では、ろう付熱処理後の強度や熱伝導性（導電性）の向上を目的に、ろう付熱処理中の分散粒子の固溶・析出挙動を調査するとともに、ろう付熱処理後の機械的性質や導電性に及ぼす素材における分散粒子の分布状態の影響を調査した。特に、ろう付加熱時における分散粒子の母相への再固溶挙動に注目し、分散粒子径や分散粒子種の違いによる影響を調査した。また、工業的な観点として、分

散粒子の分布状態とろう付熱処理条件を組み合わせることで、背反関係にある高強度と高熱伝導性を両立するための方策を検討した。

第7章では各章で得られた成果を総括し、結論とした。

#### 参考文献

- 1) 日本アルミニウム協会編：現場で生かす金属材料シリーズ アルミニウム，工業調査会，2007，53.
- 2) L. F. Mondolfo : Aluminum Alloys: Structure and Properties, Butterworths, 1976, 324.
- 3) H. Warlimont : Aluminium, 53(1977), 171-176.
- 4) 軽金属学会：アルミニウムの組織と性質，1991，82.
- 5) 軽金属学会：アルミニウムの製品と製造技術，2001，187.
- 6) 岡崎恵一，磯部保明：軽金属，56(2006)，240-246.
- 7) H. Eguchi, S. Takahashi, K. Kanda, K. Watanabe, N. Sakamoto : Lectures of the 5<sup>th</sup> International Congress taking place, Aluminium Heat Exchanger Technologies for HVAC&R ,(2017), 12-17.
- 8) 軽金属溶接構造協会：アルミニウムブレージングハンドブック（改定版），2003，20-21.
- 9) 梶山毅，深田和博：軽金属，38(1988)，362-373.
- 10) K. Fukada, M. Mizouchi and T. Kajiyama: Proc. of Int. Conf. Aluminium Alloys, Their Physical and Mechanical Properties, EMAS, 1 (1986), 483.
- 11) P. Furrer, H. Warlimont (村上陽太郎訳)：軽金属，27(1977)，512-522.
- 12) F. J. Humphreys : Acta Metall., 25(1977), 1323-1344.
- 13) F. J. Humphreys : Acta Metall., 27(1979), 1801-1814.
- 14) N. Hansen, D. J. Jensen : Metall. Trans. A, 17A(1986), 253-259.
- 15) 内田秀俊，吉田英雄：軽金属，45(1995)，193-197.
- 16) 内田秀俊，吉田英雄：軽金属，58(2008)，290-294.
- 17) Y. J. Li, A. F. M. Muggerud, A. Olsen, T. Furu : Acta Mater., 60(2012), 1004-1014.
- 18) 岩村信吾，小川和代：軽金属学会第121回秋期大会講演概要，2011，17-18.

- 19) 川瀬寛：アルミニウムの製品と製造技術，軽金属学会，2001，178-202.
- 20) 当摩建，麻野雅三，竹内庸：軽金属，37(1987)，119-126.
- 21) 鈴木寿，伊藤吾郎，小山克己：軽金属，34(1984)，708-716.
- 22) 山内重徳，加藤健志：軽金属，41(1991)，238-244.
- 23) 吉田洋一郎：第81回シンポジウムテキスト，軽金属学会，2007，1-6.
- 24) 伊東章郎，岩井克夫，長良敏夫，宮木美光，藤本日出夫，瀧川敦：軽金属，44(1994)，246-252.
- 25) K.R.Van Horn：Aluminum (1967) American Society for Metals.
- 26) 竹内桂三，福田淳，新保胤治，土公武宜，新倉昭夫：まてりあ，1(2000)，81-83.
- 27) G. Kimura, A. Kawahara, A. Niikura, T. Doko, T. Shinoda, J. Kim, D. Mantis：Furukawa-sky review, 4(2008), 50-55.
- 28) 江戸正和：軽金属溶接，47(2009)，102-109.
- 29) M. Zamin：Corrosion, 13(1981), 627-632.
- 30) 吉野路英，江戸正和，黒田周，麻野雅三，当摩建：軽金属，59(2009)，101-107.
- 31) 吉野路英，江戸正和，黒田周，麻野雅三，当摩建：軽金属，59(2009)，229-235.
- 32) 吉野路英，江戸正和，黒田周：軽金属，61(2011)，396-401.
- 33) 海部昌治，藤本日出男，竹本政男：軽金属，32(1982)，135-142.
- 34) 当摩建：日本金属学会誌，46(1982)，973-979.

## 第 2 章 Al-Mn-Si-Cu 合金 H1n 質別材の伸びに及ぼす分散粒子の分布状態および冷間圧延率の影響

### 2.1 緒言

主要な自動車熱交換器用部材であるフィンやチューブには H1n 質別材が適用されることが多い。これらの部材は放熱性能を向上させるために減肉をともなうような大きな加工が施される場合がある。今後、部材の微細・高難易度加工化、また薄肉化が進めば、素材にはよりいっそう優れた伸びが求められる。そこで本研究では伸びに優れる材料を得ることを目的に、Al-Mn-Si-Cu 合金 H1n 質別材の伸びと降伏比（同じ引張強さで比較した場合の低耐力材）に及ぼす分散粒子の分布状態および冷間圧延率の影響を調査した。

### 2.2 実験方法

供試材には Al-1.0mass%Mn-0.6mass%Si-0.15mass%Fe-0.5mass%Cu 合金を用いた。供試材の化学成分を **Table 2-1** に示す。DC 鑄造，均質化处理，熱間圧延，さらに 2 回の中間焼鈍（350℃-3h の再結晶処理，以降，1 回目の中間焼鈍を IA①，2 回目を IA②と呼称する）を含む冷間圧延によって板厚 0.3mm の H1n 質別材を作製した。均質化处理は未実施，あるいは 580℃-8h とした。均質化处理なし材では均質化处理の後工程の熱間圧延，および中間焼鈍時に分散粒子を微細に析出させた。一方，580℃-8h 均質化处理材は均質化处理時に粗大な分散粒子を析出させている。最終圧延率（IA②から最終板厚までの冷間圧延率）は 10%，20%，30% の 3 水準で作製した。以下，均質化处理なしの工程で作製した分散粒子が微細なサンプルを F 材（Fine），均質化处理を 580℃-8h で行った粗大な分散粒子を分布させたサンプルを C 材（Coarse）と呼称する。また，最終圧延率の違いは○○%圧延材と呼んで区別する。

引張試験は JIS13 号 B 試験片を用いて，室温，初期ひずみ速度  $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  の条件で行った。引張方向は圧延方向に対して平行方向とした。全伸びは突合せ法によって測定し，公称応力-公称ひずみ曲線において最大応力に対応するひずみ量を均一伸び，全伸びから均一伸びを差引いたひずみ量を局部伸びとして区別した。 $n$  値の引張試験中の変化は，公称応力-公称ひずみ曲線を  $\sigma = \sigma_n(1 + \varepsilon_n)$ ， $\varepsilon = \ln(1 + \varepsilon_n)$ ，の関係（ここで， $\sigma$ ， $\varepsilon$  はそれぞれ真応力，真ひずみ， $\sigma_n$ ， $\varepsilon_n$  はそれぞれ公称応力，公称ひずみ）

を用いて真応力-真ひずみ曲線に変換し、真応力-真ひずみ曲線においてひずみ量 0.005 以降の範囲を多項式近似によりフィッティングしたのち、各ひずみ量に対して 2 点法で求めた。

結晶粒組織は RD-ND 面（圧延方向に平行な縦断面）を鏡面研磨後、Barker 氏液を用いた陽極酸化法で結晶粒を現出させ、偏光顕微鏡にて観察した。分散粒子の分布状態は RD-ND 面をクロスセクションポリッシャーにて断面加工後、電界放出型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）で観察した。また、画像解析ソフト（Image J）を用いて分散粒子の分布状態を定量化した。

集合組織は RD-TD 面（圧延面）に対して XRD 測定（反射法）を行って不完全極点図を測定し、Bunge 法で ODF 解析することで調査した。

引張変形前・途中の転位組織を透過電子顕微鏡（TEM，日本電子 JEM200CX，加速電圧 200kV）で観察した。TEM 観察用の薄膜サンプルは機械研磨にて板厚中央部を露出後、ツイングジェット法で作製した。

Table 2-1 Chemical compositions of specimen.

Mn	Si	Fe	Cu	Al
1.02	0.61	0.15	0.49	bal.

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 分散粒子の分布状態

20%圧延材の分散粒子の分布状態を FE-SEM で調査した結果を Fig.2-1 に示す。また、固容量に関する情報を得るため、室温にて 4 端子法による導電率の測定も合わせて行った。なお、導電率は圧延ひずみによっても変化することから、IA②後のサンプルを用いて行った。分散粒子の分布状態は両者で大きく異なっており、F 材では熱間圧延時あるいは IA①、IA②時に析出した 100nm 以下の微細な粒子が高密度に分布しているのに対して、C 材では均質化処理時に析出した粗大な分散粒子が粗く分布していた。画像解析により求めた平均粒子径は F 材で 74nm，C 材で 170nm であった。また、EDS 分析より Al-Mn-Si 化合物が主であった。導電率は F 材のほうが 0.5% IACS ほど高かった。分散粒子が導電率に及ぼす影響を無視することとし、ま

た，導電率の差が全て Mn の固容量の差に起因していると仮定して固容量の差を計算する。既報<sup>1)</sup>によれば固溶 Mn による導電率の低下量は 58.6%IACS/mass%Mn であるから，導電率が 0.5%IACS 異なると，Mn 固容量としては 0.01mass%異なることになる。したがって，C 材のほうが Mn 固容量は 0.01mass%高い計算になるが，この差は特性に明らかに影響するとは考えにくく，両者の固容量はほぼ同等と考えて差し支えないと思われる。

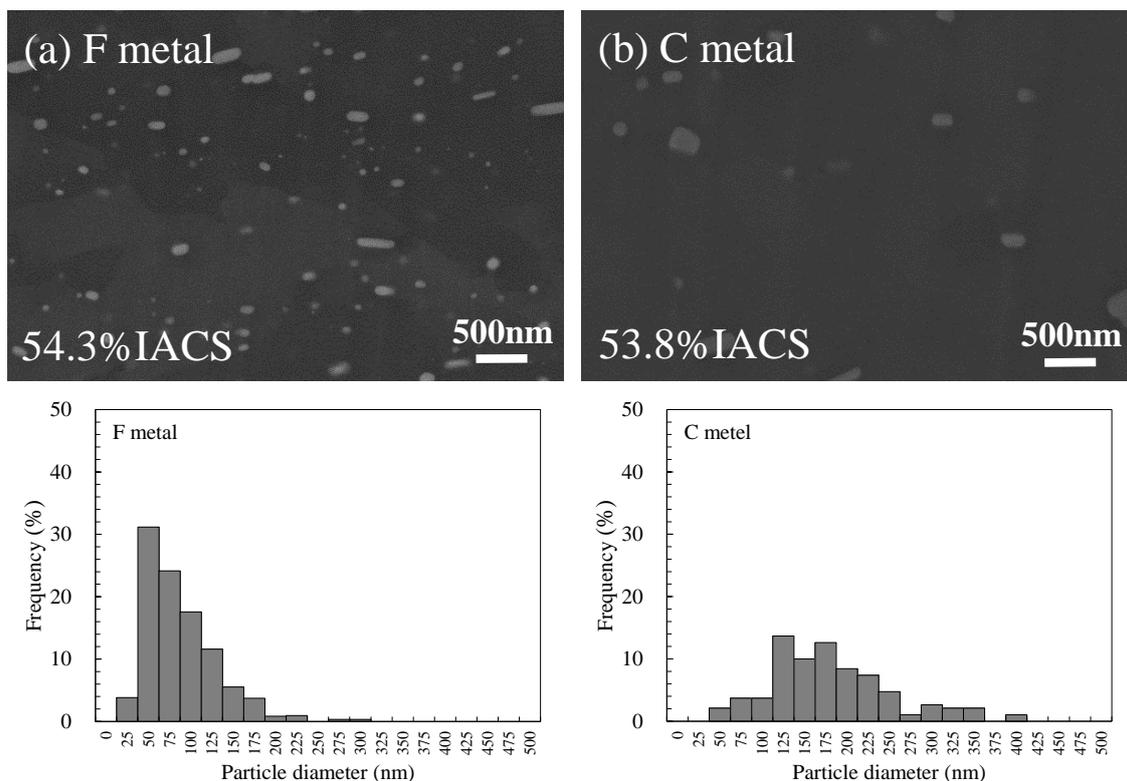


Fig.2-1 Dispersive distributions of specimens. (a) F metal, (b) C metal.

### 2.3.2 結晶粒組織

最終圧延材の結晶粒組織を **Fig.2-2** に示す。いずれの材料も圧延方向に扁平な組織となっているが，F 材のほうがやや粗大であった。F 材は熱間圧延や IA①時に析出した微細な分散粒子による再結晶遅延効果で IA②時に結晶粒が粗大化したものと考えられる。一般にアルミニウム合金は結晶粒が微細なほど伸びに優れる傾向にあるが，本供試材はいずれも 100 $\mu$ m 以上の粗大な結晶粒であることから，その影響は小さいと考えられる。

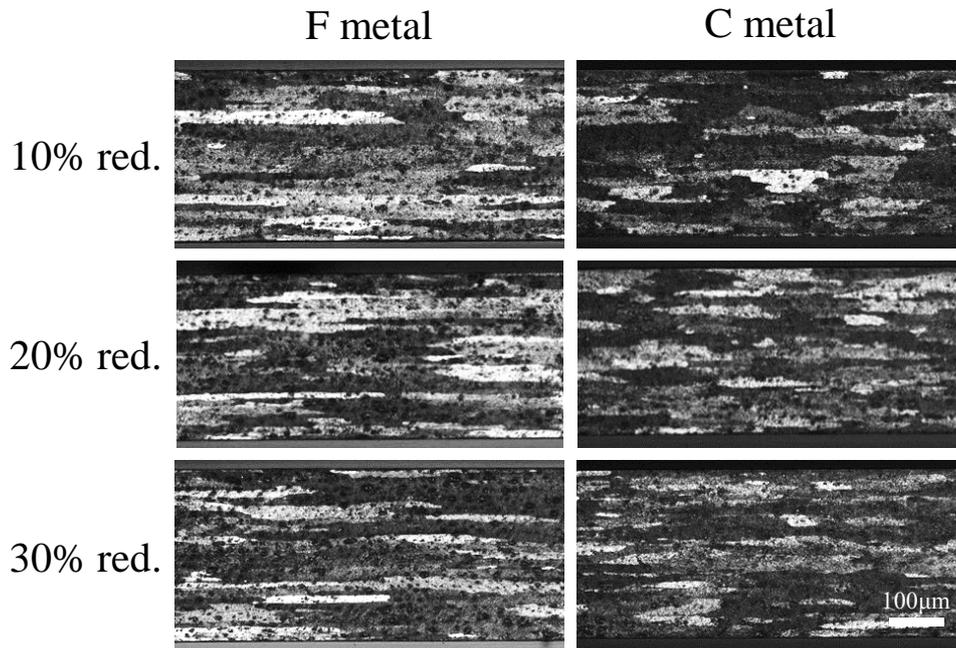


Fig.2-2 Grain structures parallel to rolling direction of the samples.

### 2.3.3 集合組織

材料の伸びは集合組織によっても変化する可能性がある<sup>2)</sup>。そこで、供試材の集合組織を XRD で測定し、ODF 解析した結果を **Fig.2-3** に示す。いずれの材料も類似の集合組織を呈しており、冷間圧延率の増加にともなわずかに  $\beta$  ファイバーの集積度が高まるものの、再結晶集合組織である P 方位および ND rotated Cube が主方位となっており、いわゆる圧延集合組織は発達していない。本供試材は H1n 質別材であり、最終圧延率が 10~30% と低いため、中間焼鈍後に発達した再結晶集合組織が方位回転してこのような集合組織を示したものと推測される。また、F 材で ND rotated Cube の強度が C 材よりやや高いものの、分散粒子による集合組織への影響は小さいことが分かった。

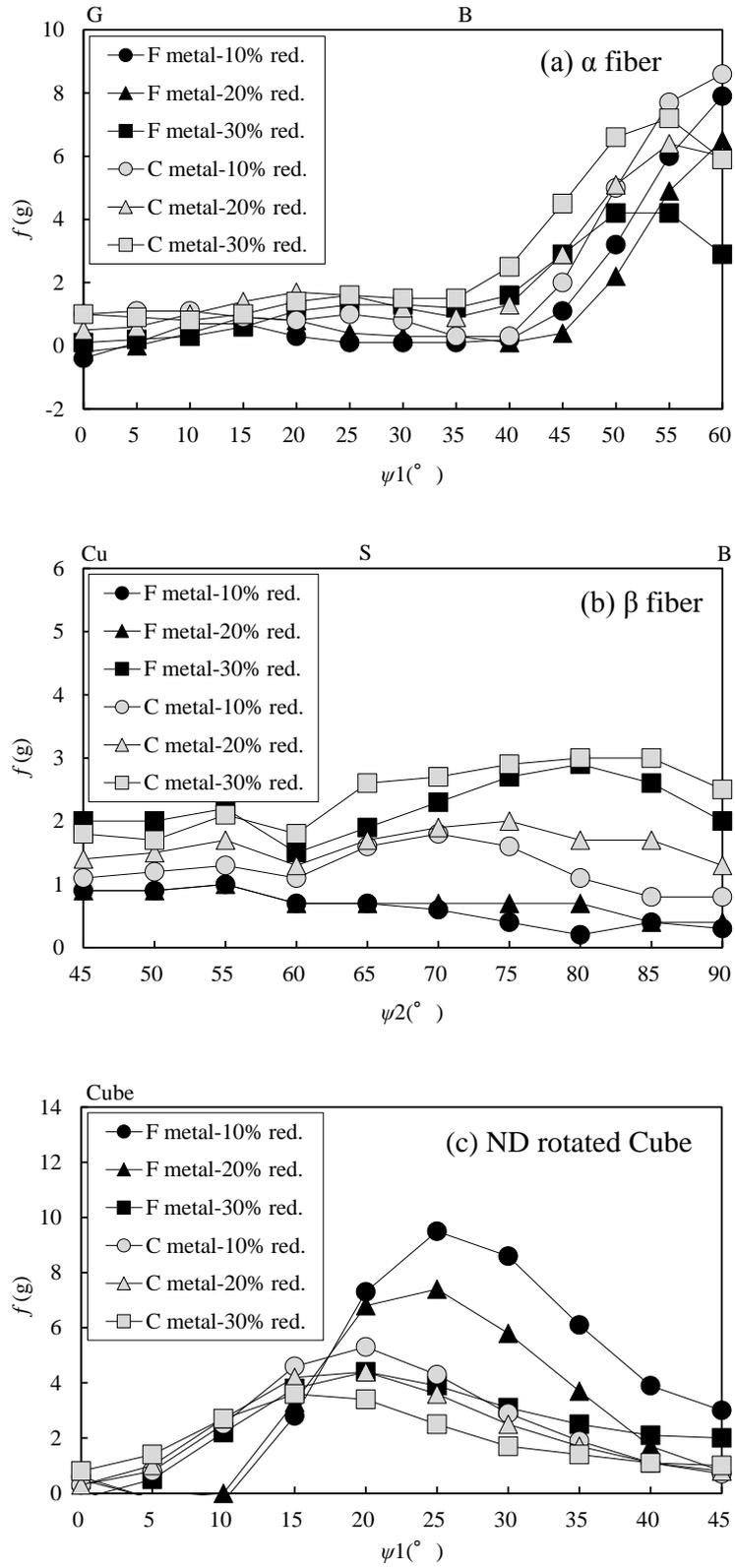


Fig.2-3 Textures of specimens. (a)  $\alpha$ -fiber, (b)  $\beta$ -fiber, (c) ND rotated Cube.

#### 2.3.4 引張試験

最終圧延材の公称応力-公称ひずみ曲線を **Fig.2-4** に示す。曲線形状に分散粒子の分布状態や最終圧延率による差はない。いずれの圧延率材でも粗大な分散粒子が分布している C 材のほうが 10MPa 程度強度が低くなっており、また、高い伸びが得られた。引張試験中の試験片表面を観察していると、F 材、C 材とも公称応力の最大値を迎えた後、バンドを形成・ゲージ部に伝播しながら変形が進行していき、最終的に特定の箇所にバンドが集中して破断に至った。ただし、C 材のほうがバンドが一か所に集中しにくい傾向にあった。得られた公称応力-公称ひずみ曲線より最大応力までの伸びを均一伸び、全伸びから均一伸びを差し引いたひずみ量を局部伸びとそれぞれ定義して両者を分離測定した結果を **Fig.2-5** に示す。全伸びの大部分を均一伸びが占めていることが分かる。したがって、後述する供試材間の伸び(全伸び)の差は主として均一伸びの差である。以下では特に断らない限り、全伸びを用いて結果を議論していく。なお、局部伸びについては分散粒子が微細であるほど、最終圧延率が低いほど増加するようである。

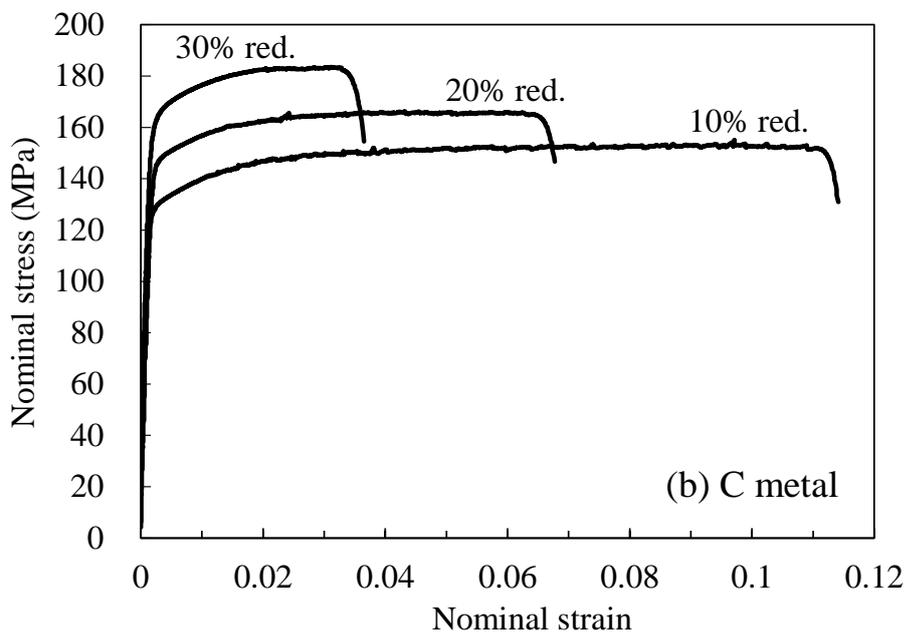
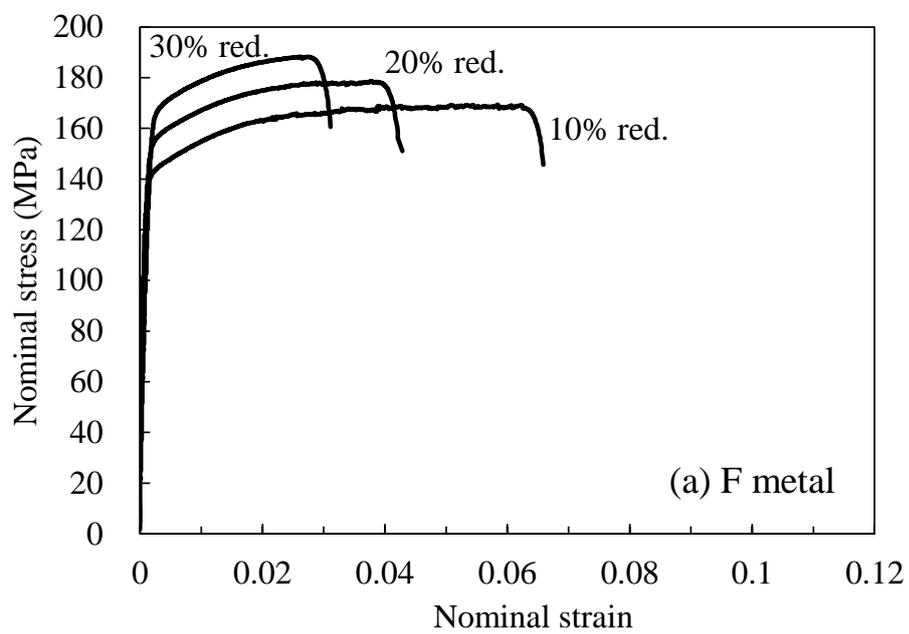


Fig.2-4 Nominal stress - nominal strain curves of final cold-rolled samples.  
 (a) F metal, (b) C metal.

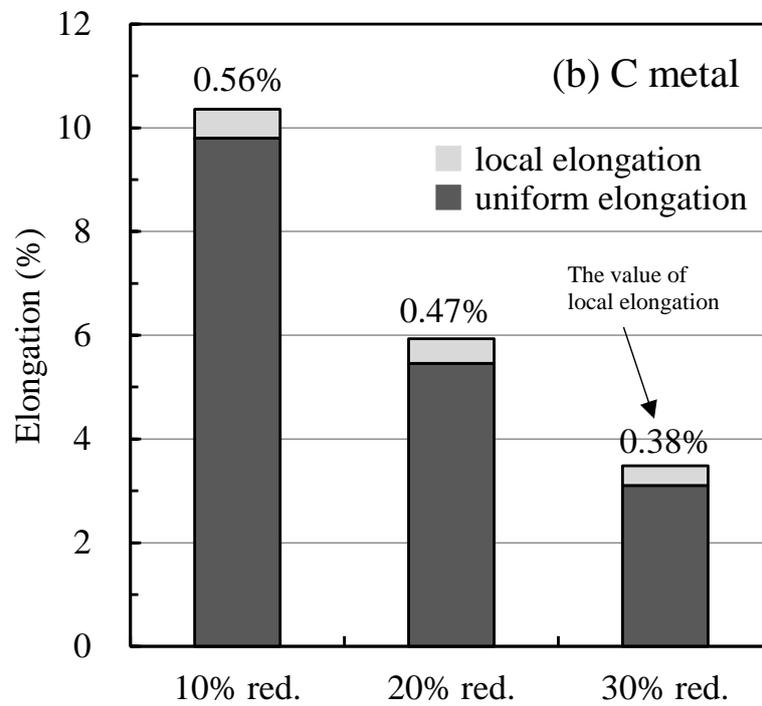
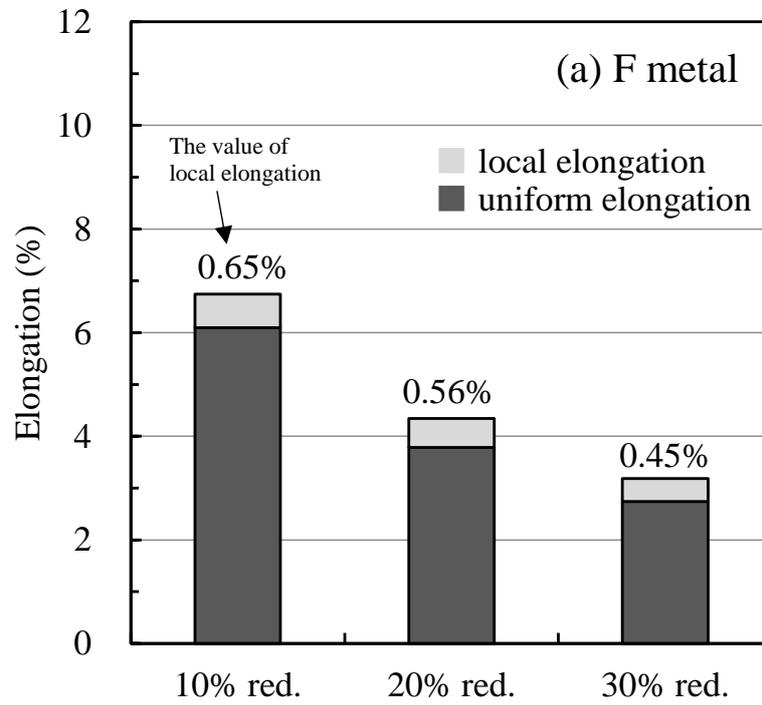


Fig.2-5 Uniform and local elongations. (a) F metal, (b) C metal.

### 2.3.5 伸びに及ぼす分散粒子の分布状態および最終圧延率の影響

供試材の伸びに及ぼす分散粒子の分布状態および最終圧延率の影響をまとめて **Fig.2-6** に示す。F 材，C 材とも最終圧延率の増加とともに伸びは急激に低下し，30% 圧延材では分散粒子の分布状態による差は小さくなるが，いずれの圧延率材でも C 材のほうがより高い伸びが得られている。ここで，実製品に適用することを想定すると，強度特性も重要であり，所定の強度に調整した場合の伸びの高低を考えておく必要がある。そこで，引張強さと伸びの関係として整理した結果を **Fig.2-7** に示す。引張強さ-伸びバランスは，むしろ F 材のほうが C 材よりも優れていることが分かる。最終圧延率の増加にともなって強度がどのように変化するかを **Fig.2-8** に示す。この図から分かるように C 材は F 材に比べて最終圧延前（IA②後）の強度が低く，かつ，加工硬化能は F 材のほうがやや高いことから，最終圧延によって同一の強度に調整するためには C 材のほうがより高い最終圧延率が必要となる。例えば引張強さを 180MPa に調整することを考えると，必要な冷間圧延率は F 材が 22% 程度であるのに対して，C 材では 30% 程度とより高い圧延率が必要になる。

したがって，分散粒子が粗大かつ粗な C 材では最終圧延率が同じ場合には分散粒子が微細で高密な F 材よりも伸びに優れる。しかし，最終圧延率の増加はより大きな伸びの低下をもたらすため，強度調整することを考慮すると，最終圧延前（IA②後）の強度が低く，より高い最終圧延率が必要となる C 材はむしろ伸びが低くなる。

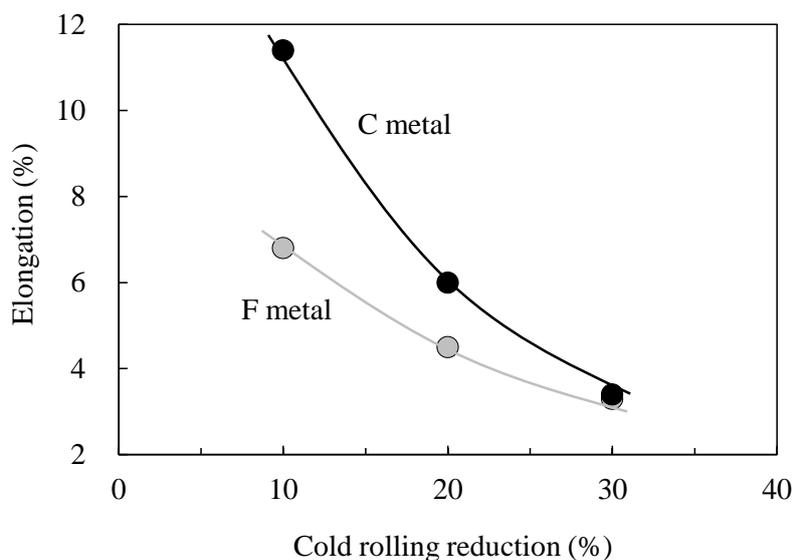


Fig.2-6 Effect of dispersive distribution and cold rolling reduction on elongation.

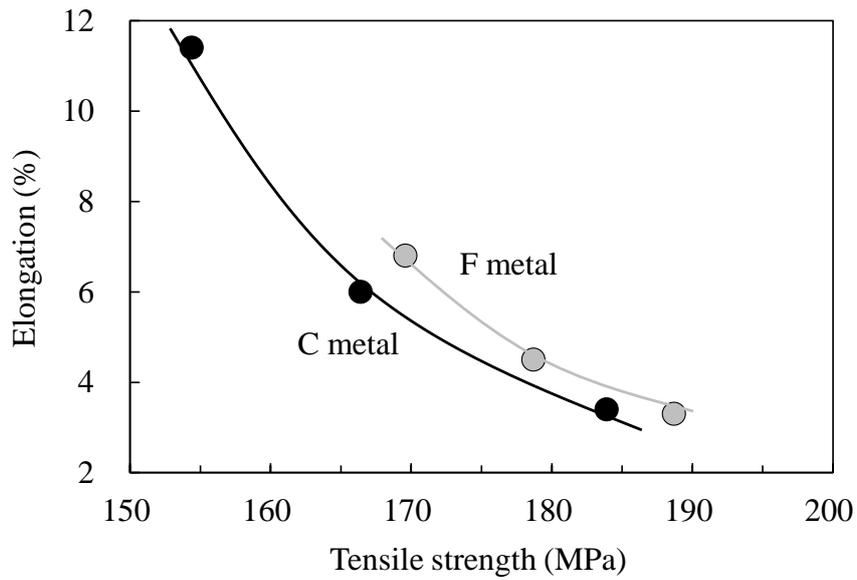


Fig.2-7 Relationship between elongation and tensile strength.

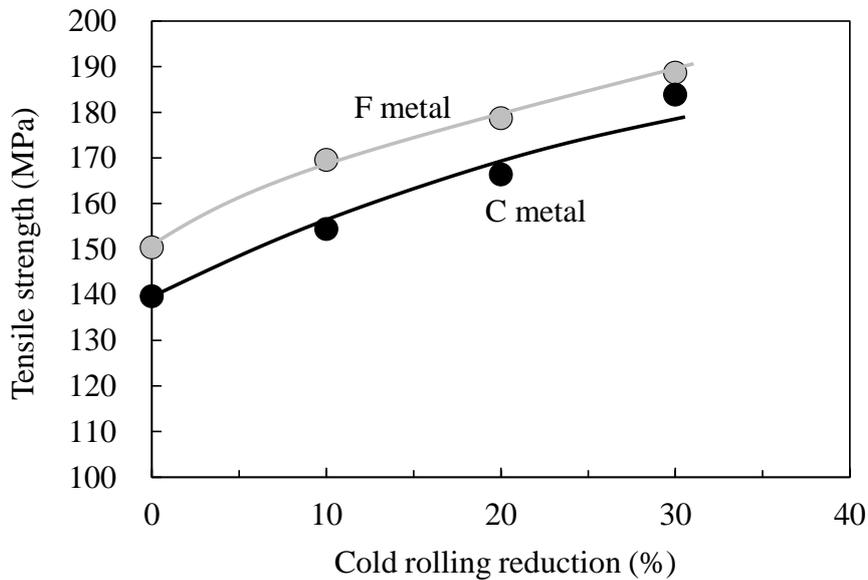


Fig.2-8 Effect of cold rolling reduction on tensile strength.

### 2.3.6 降伏比に及ぼす分散粒子の分布状態および最終圧延率の影響

降伏比（0.2%耐力/引張強さ）と引張強さの関係を **Fig.2-9** に示す。降伏比は引張強さが高いほど、すなわち冷間圧延率が高いほど増加するが、同一の引張強さで比較した場合、分散粒子が微細に分散した F 材のほうが総じて低い値となっている。

これは、分散粒子の分布状態と関連した引張試験中の加工硬化挙動（ $n$  値）の違いで説明できると考えられる。そこで、公称ひずみ 0.01~0.02 の範囲での最大  $n$  値を求めたところ、最終圧延率が高いほど小さくなり、また、C 材が総じて小さな値となった。降伏比と  $n$  値の関係を整理した結果を **Fig.2-10** に示す。降伏比は分散粒子の分布状態によらず  $n$  値によって一義的に決まることが分かった。

以上より、引張強さを所定の値に調整すると分散粒子が微細・高密度に分布するほど伸びが高く、耐力が低い（降伏比が低い）H1n 質別材となることが明らかとなった。

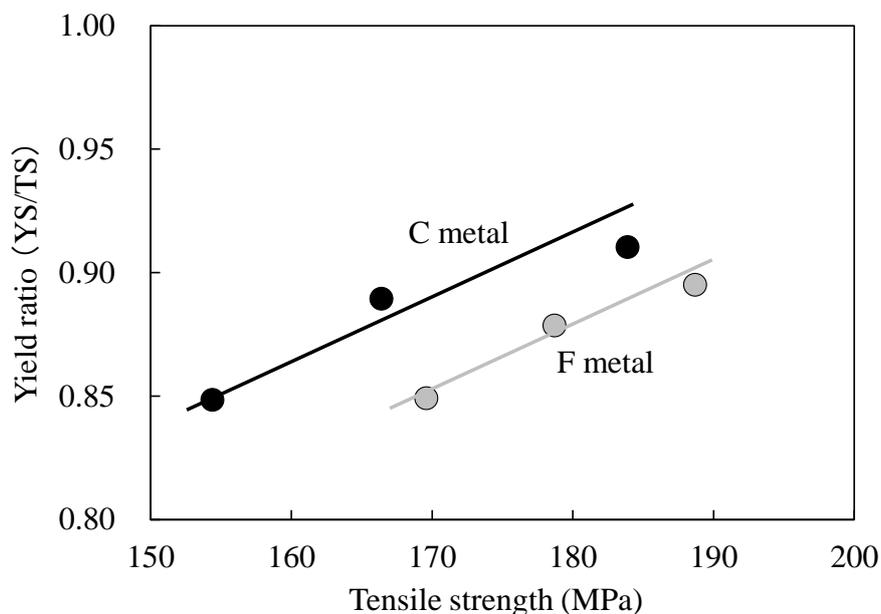


Fig.2-9 Relationship between yield ratio and tensile strength.

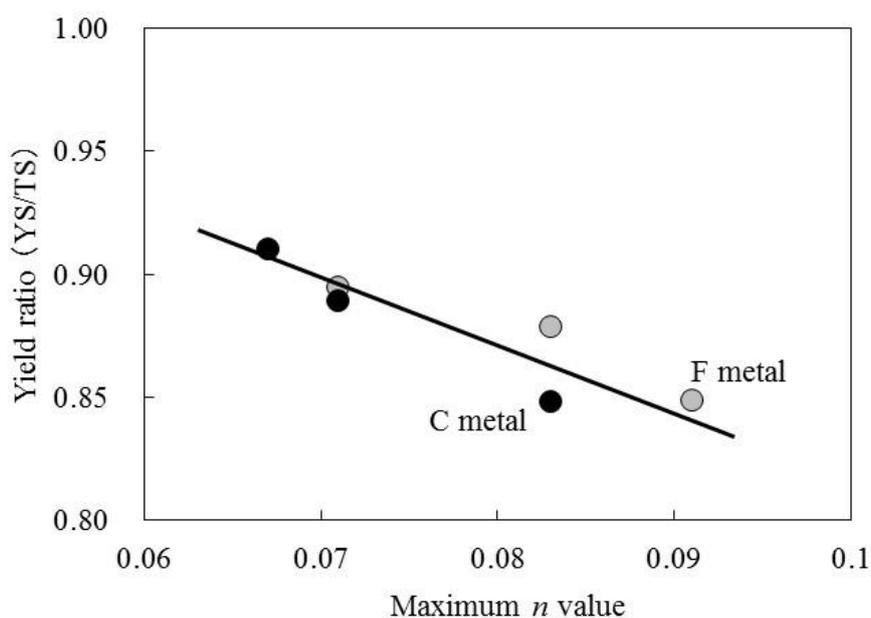


Fig.2-10 Relationship between yield ratio and maximum  $n$  value.

Maximum  $n$  value was measured at the nominal strain ranging from 0.01 to 0.02.

## 2.4 考察

2.3 項で述べたように、実用上の観点から、引張強さ-伸びバランスを考慮すると、分散粒子が微細・高密度に分布した F 材のほうが伸びに優れることが分かった。しかし一方で、同一の最終圧延率で比較した場合の伸びは、分散粒子が粗大で粗く分布した C 材のほうが優れる結果が得られた。以下では分散粒子の分布状態によって伸びが変化した理由を考察する。

### 2.4.1 $n$ 値と伸びの関係

金属材料において伸びが優れるということは引張試験中に局部的なくびれが発生しにくい、または発生してもくびれが成長しにくいということである。前述のように本供試材の伸びは大部分が均一伸びであり、均一伸びは  $n$  値との相関が認められている。

そこで、まず、公称ひずみ 0.01~0.02 の範囲で最大  $n$  値を求めた。この範囲で求めた  $n$  値は最終圧延率が高いほど低く、また C 材のほうが低くなっていた。さらに、伸びとの関係として整理した結果を **Fig.2-11** に示す。同じ分散粒子の分布状態で見

ると  $n$  値が高いほど伸びも高くなっており，両者にはよい相関が認められるが，F材とC材とを比較すると，C材のほうが  $n$  値が低いにもかかわらず伸びが高くなっており，少なくとも公称ひずみ 0.01~0.02 の範囲で求めた最大  $n$  値では分散粒子の分布状態の違いによる伸びの大小を説明できない。なお， $n$  値には分散粒子の分布状態と転位組織の状態の両方が影響していると推測されるが，分散粒子が高密度・微細に分布している F材のほうが総じて  $n$  値が大きいことから，低ひずみ域での  $n$  値には分散粒子の分布状態の影響のほうが大きいと考えられる。

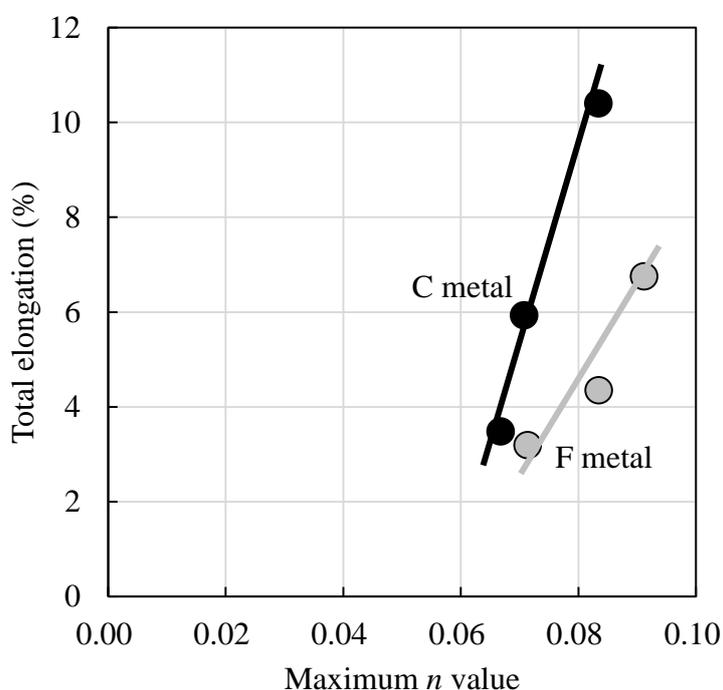


Fig.2-11 Relationship between total elongation and maximum  $n$  value which was obtained at the nominal strain ranging from 0.01 to 0.02.

そこで，次に破断までの各ひずみ領域での  $n$  値を算出した結果を **Fig.2-12** に示す。内田ら<sup>3,4)</sup>は Al-Mg 合金および Al-Mg-Si 合金の質別 O あるいは T4 において，低ひずみ域での  $n$  値の増加は転位密度の増加によるもの， $n$  値が変動しない領域では転位密度の増加と回復がバランスしていること，高ひずみ域での  $n$  値の低下は転位の局在化と局所的な回復に対応しているとしている。また，高ひずみ域での  $n$  値の減少が小さい材料ほど延性に優れることを報告している。本研究で扱っている材料は

H1n 質別材であるためか、それらの報告よりも  $n$  値が増加するひずみ域は極めて小さく、いずれの材料も低ひずみ域で  $n$  値の最大値を迎えた後、減少する傾向にあった。ひずみの増加にともなって  $n$  値が低下するのは共通の傾向であるが、伸びが低い F 材の 20%、30% 圧延材ではひずみの増加とともに  $n$  値が低下し続けるのに対して、高い伸びが得られた C 材の 10% 圧延材では初期には  $n$  値が低下するもののその後の  $n$  値の変化は少なく、O 材での報告と類似する結果となった。 $n$  値が最大値を示すひずみ量は圧延率が高いほど低ひずみ側にシフトしており、最大の  $n$  値も小さい。また、F 材のほうがその傾向が強い。

公称ひずみ量 0.01-0.02 の範囲で求めた平均  $n$  値、破断までの平均  $n$  値、および、引張強さ近傍での  $n$  値をそれぞれ算出し、伸びとの関係として整理した結果を **Fig.2-13**~**Fig.2-15** に示す。伸びとの相関は引張強さ近傍での  $n$  値が最もよく、H1n 質別材の伸びの大小は変形初期の  $n$  値の大小ではなく、引張強さ近傍のひずみ領域での  $n$  値によって決まるものと考えられる。

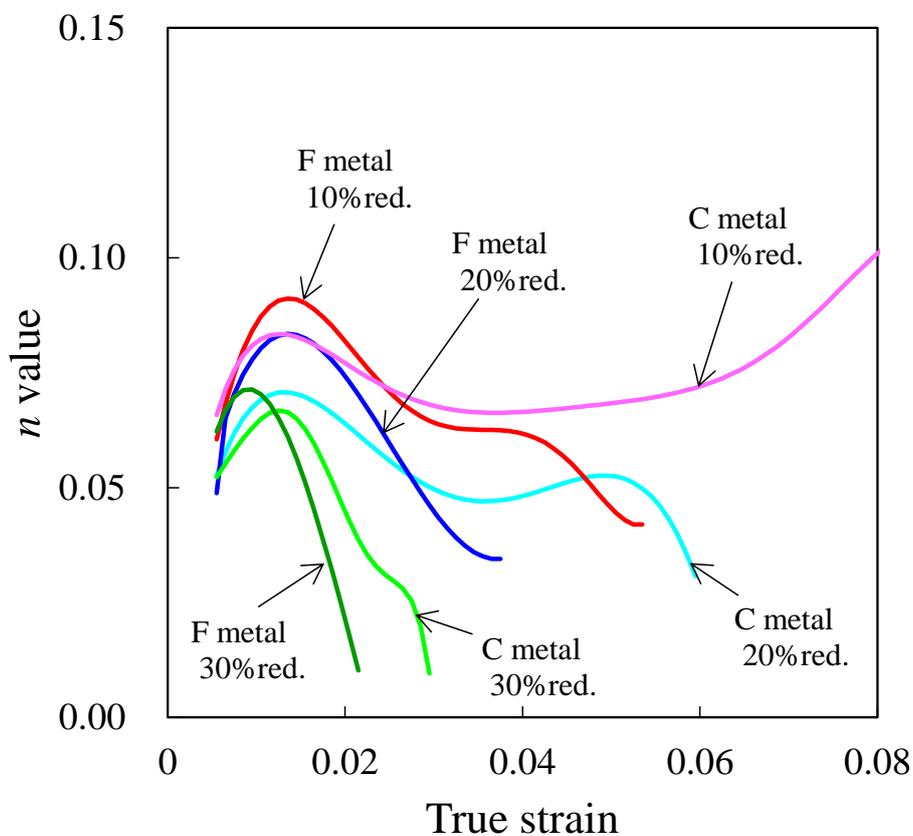


Fig.2-12 Variation of  $n$  value depend on strain.

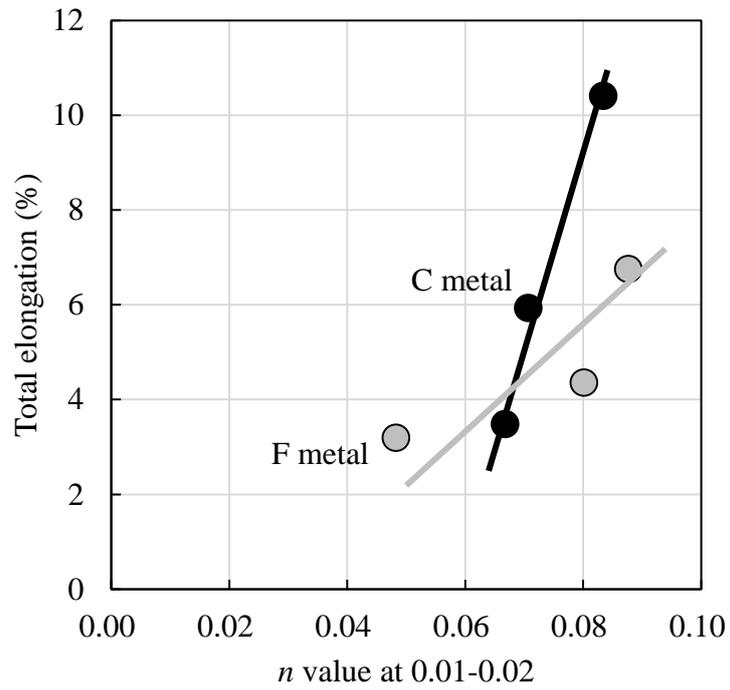


Fig.2-13 Relationship between total elongation and average  $n$  values at nominal strain ranging from 0.01- 0.02.

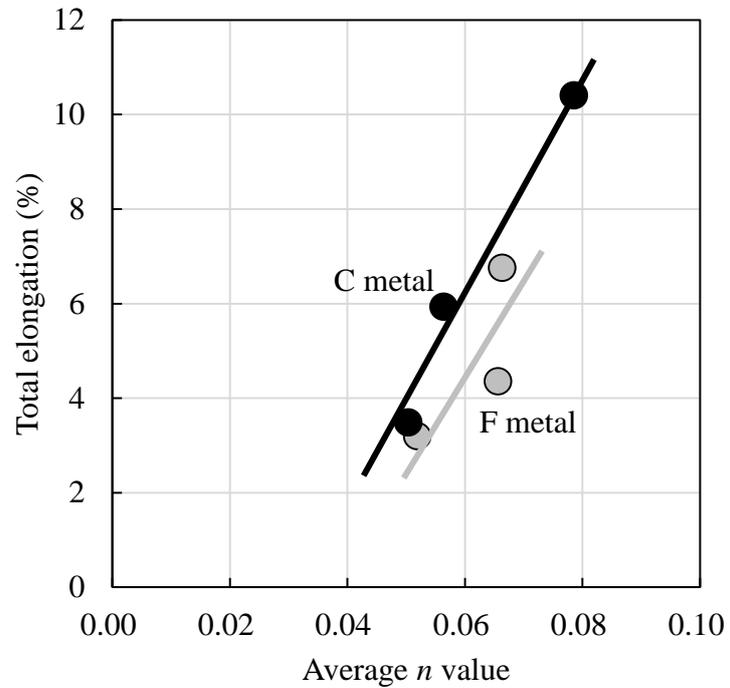


Fig.2-14 Relationship between total elongation and average  $n$  value.

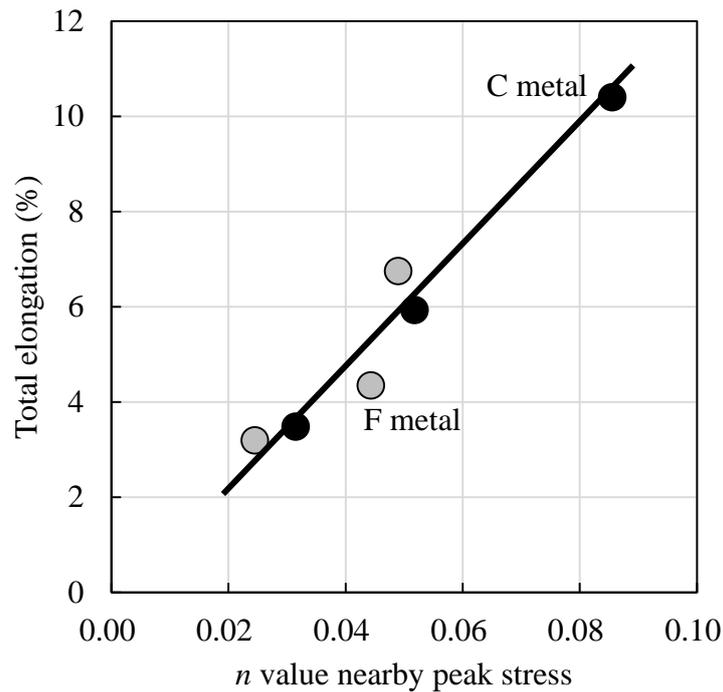


Fig.2-15 Relationship between total elongation and  $n$  value nearby peak stress.

#### 2.4.2 最終圧延材の転位下部組織

Fig.2-12 に示した引張変形にともなう  $n$  値の変化や引張強さ近傍での  $n$  値は引張試験中の転位組織の変化と対応している可能性がある。そこでまず、引張試験前の転位下部組織を比較した。EBSD で測定した最終圧延材の粒界マップを Fig.2-16 に示す。最終圧延率の増加とともにセル組織が発達するが、分散粒子が粗大・粗に分布する C 材のほうが発達が顕著である。さらに、最終圧延率 10%と 20%について、より詳細に転位組織を観察した結果を Fig.2-17 に示す。いずれの材料も最終圧延によって導入された転位が観察されるが、C 材のほうがより転位が整列している箇所が多く、動的回復が進んでいる様子が観察された。10%圧延材で比較的幅の狭いセル組織が、20%圧延材の一部ではサブグレインが観察されるようになる。一方、F 材では 10%圧延材、20%圧延材ともセル壁の幅の広いセル組織が観察されるのみである。

ここで、分散粒子による Zener pinning を  $P=(3\gamma_{\beta}/2r) \cdot f$  (ここで、 $\gamma_{\beta}$  は粒界エネルギー、 $r$  は平均粒子径、 $f$  は粒子の体積率) より見積もってみる。ここでは簡単のため、体積率と面積率が等しいとすると、F 材の平均粒子径が 74nm、面積率が

0.0249, 一方, C材の平均粒子径が 170nm, 面積率が 0.0163 であることから, F材中の分散粒子は C材中の分散粒子よりもピンニング力が 3.5 倍大きく, 冷間圧延によって導入された転位の堆積が特定箇所集中しにくいことで, 動的回復が抑制されたものと推測される。分散粒子が粗大な C材のほうが引張試験時の  $n$  値の低下が少なく伸びに優れた理由としては, セル組織が発達していない F材よりも可動転位に対する障害が少ないことで転位の局在化が抑制された可能性が考えられる。

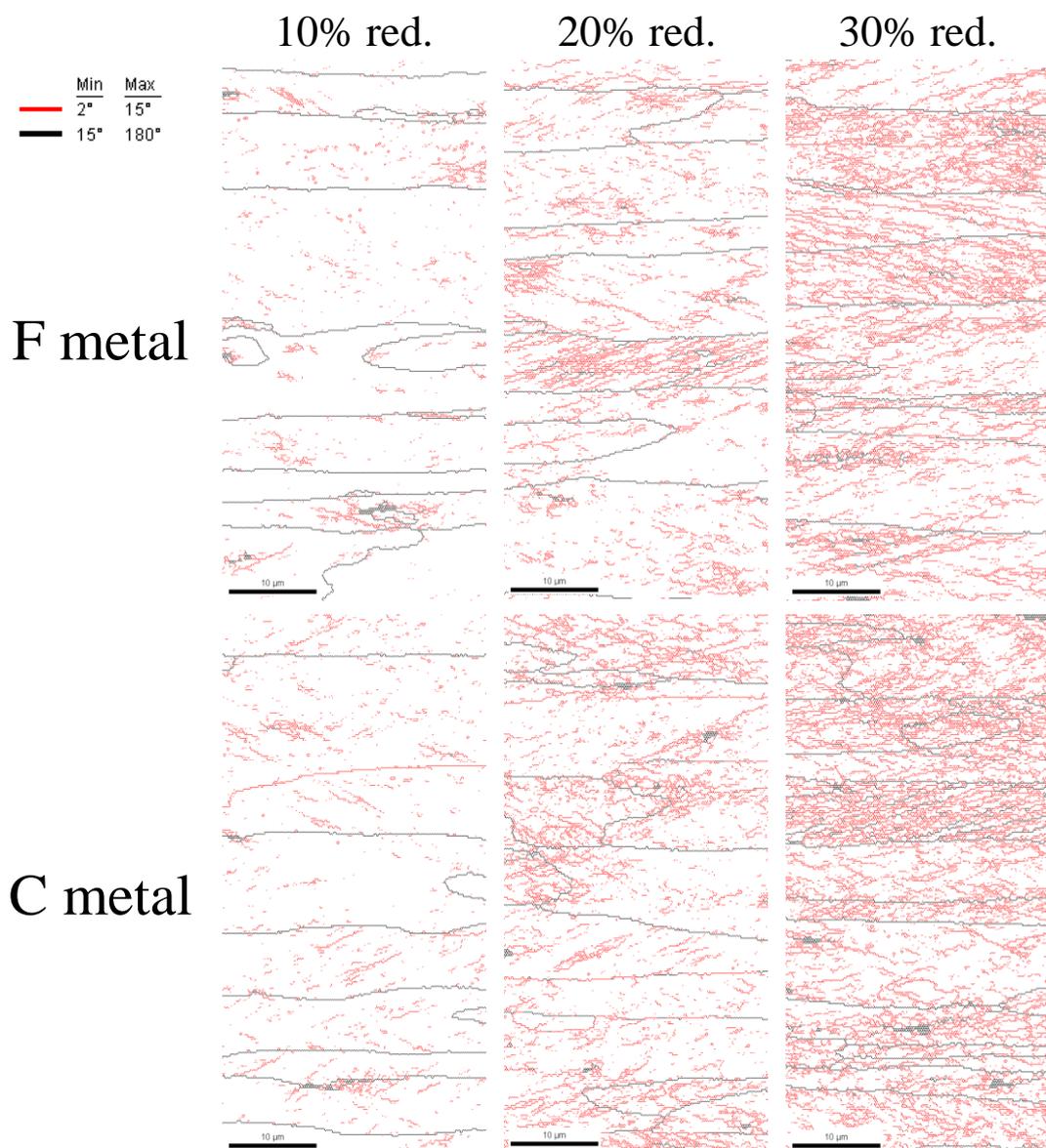


Fig.2-16 Boundary maps of cold rolled samples.

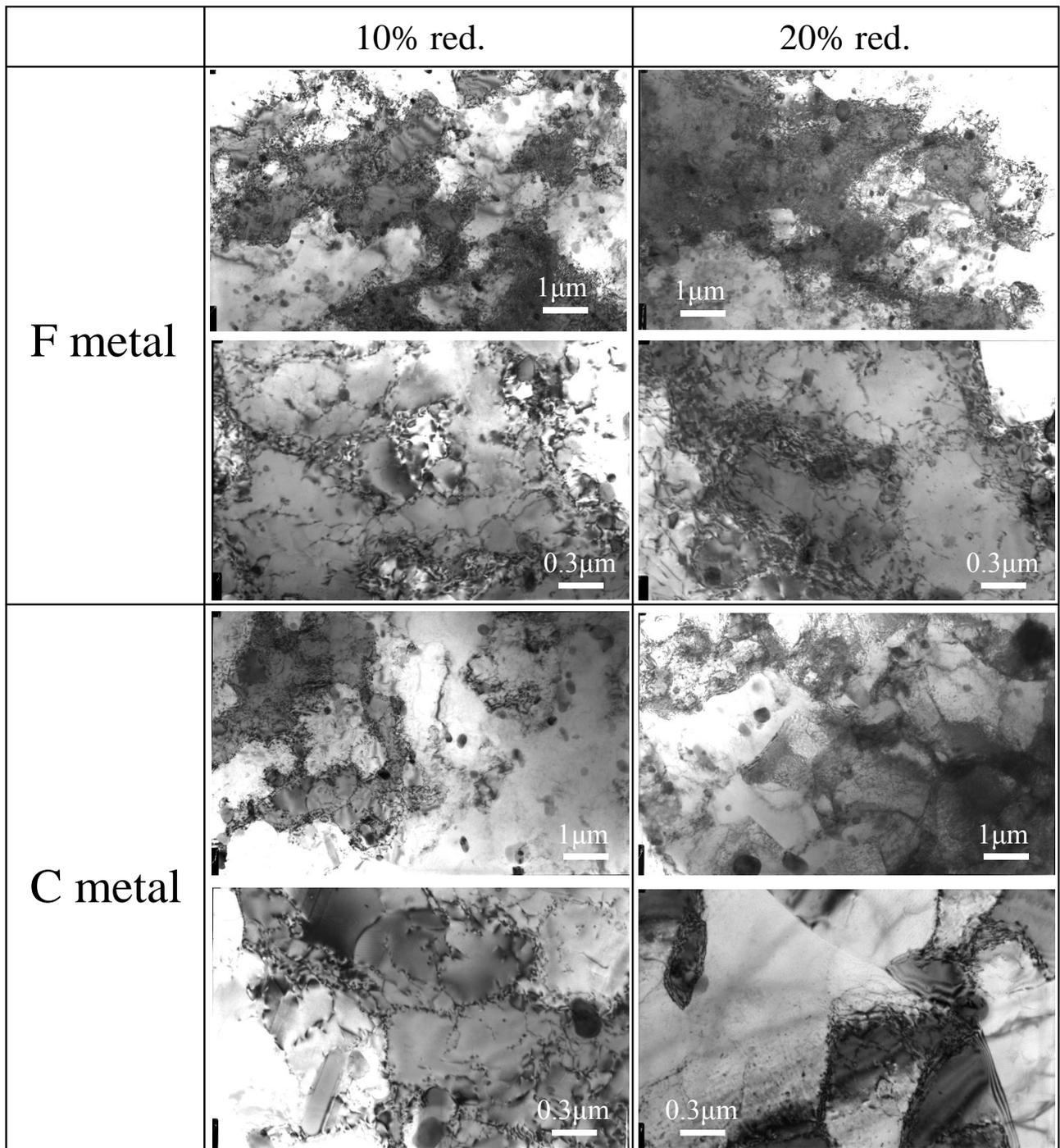


Fig.2-17 Dislocation structures of cold rolled samples.

#### 2.4.3 引張変形にともなう転位組織の変化

引張変形にともなう転位組織の変化を調査するため、破断近傍のひずみまで材料を引張変形させた。10%圧延材については公称ひずみ 0.06, 20%圧延材については公

称ひずみ 0.035 まで変形させ、バンドが集中した箇所近傍の転位組織を調査した。結果を **Fig.2-18** および **Fig.2-19** に示す。C 材では引張変形前の転位組織に比べ、転位セルがやや発達し、セル内の転位密度が増加していた。一方、F 材では局所的に微細な帯状の転位セルが形成されていた。微細な転位セルは分散粒子を基点として発生していた（図中の矢印部）。局所的にセル組織が形成されるとその箇所での加工硬化能が低下するため、不均一変形しやすいものと考えられる。

以上の結果から、C 材が F 材よりも高い伸びを示すのは、分散粒子が粗大であるため動的回復しやすく、引張変形前の動的回復組織が発達していること、および、分散粒子が少ないことで引張変形時の局所的なセル組織の形成が抑制され、安定した加工硬化能 ( $n$  値) を示すためであると考えられる。

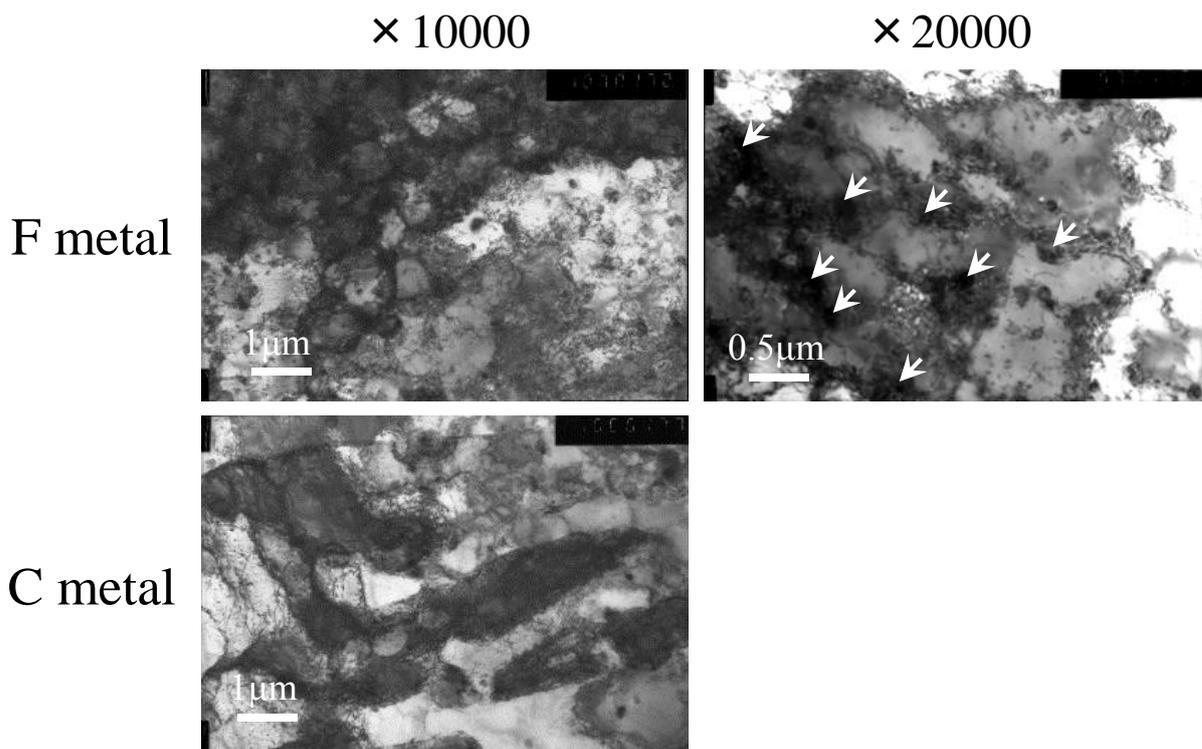


Fig.2-18 Dislocation structures of the samples with 10% red. deformed at 0.06 nominal strain. White arrow marks indicate the dispersoids.

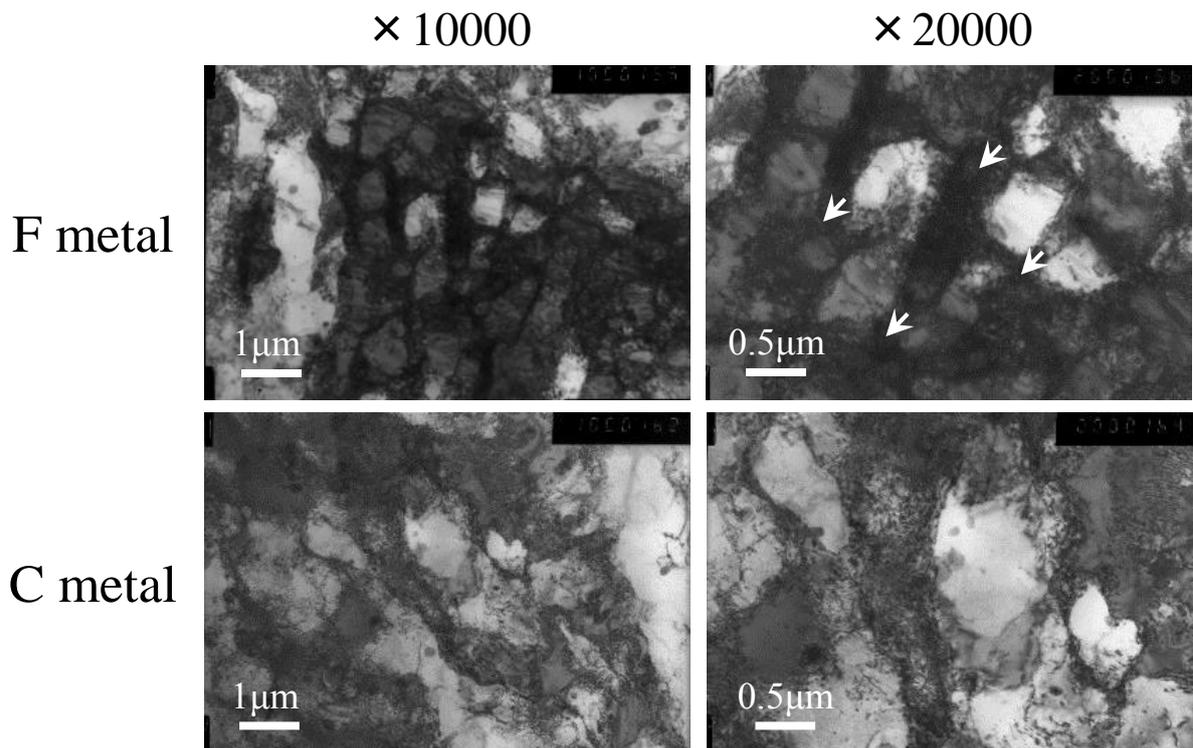


Fig.2-19 Dislocation structures of the samples with 20% red. deformed at 0.035 nominal strain. White arrow marks indicate the dispersoids.

## 2.5 小括

質別 H1n の Al-Mn-Si-Cu 合金の伸びに及ぼす分散粒子の分布状態および冷間圧延率の影響を調査し、以下の結果を得た。

- (1) 分散粒子が粗大かつ粗に分布したほうが H1n 質別材の伸びが向上する。
- (2) 分散粒子を粗大かつ粗に分布させた場合、素材製造工程での最終圧延（冷間圧延）時に動的回復しやすく、転位セルやサブグレインが発達しやすい。
- (3) 引張変形途中の転位組織を比較すると、分散粒子が粗大かつ粗に分布した場合には転位セルがやや発達し、セル内での転位密度は増大するものの大きな変化は見られなかったが、分散粒子が微細・高密度に分布した場合には局所的に微細なセル組織が帯状に形成された。転位セルは分散粒子を基点として発達し、局所的にセル組織が形成されるとその箇所での加工硬化能が低下するため、不均一変形しやすいものと考えられる。

(4) 実用的な視点から素材の強度調整をする（引張強さを所定値に調整する）ことを考えると、分散粒子が粗大・粗に分布している場合、最終圧延前の中間焼鈍後の強度が低いため、分散粒子が微細・高密度に分布した場合よりも最終圧延率を増加させる必要がある。しかし、H1n 質別材の伸びは分散粒子の分布状態よりも最終圧延率による影響のほうが大きいため最終圧延率増加によって伸びがむしろ低下する。さらに、降伏比（耐力/引張強さ）は分散粒子が微細・高密度に分布した場合のほうが低下する。以上を総合すると、強度調整が必要ない場合には分散粒子を粗大かつ粗に分布させることで伸びを向上できる。一方、強度調整が必要な場合には、分散粒子を微細かつ高密度に分布させることによって、より伸びに優れた H1n 質別材とすることができる。この場合、降伏比が低くなるため、より成形に好ましい状態とすることができる。

#### 参考文献

- 1) 梶山毅，深田和博：軽金属，38(1988)，362-373.
- 2) 佐久間尚幸：博士論文，関西大学，(2008).
- 3) 内田秀俊，吉田英雄：軽金属，45(1995)，193-197.
- 4) 内田秀俊，吉田英雄：軽金属，58(2008)，290-294.

## 第3章 層状組織を有する Al-Mn-Si-Cu 合金 H1n 質別材の伸びに及ぼす分散粒子と転位下部組織の影響\*

### 3.1 緒言

第2章にて H1n 質別材の伸びに及ぼす分散粒子の分布状態の影響について調査した。通常、H1n 質別材では最終圧延前の焼鈍で完全再結晶させた後に所定の圧延が施される。しかし最近では、最終圧延前の焼鈍を回復焼鈍とすることで、結晶粒組織を層状組織とした H1n 質別材が適用されつつある<sup>1)</sup>。しかしながら、同材のこのような材料組織が伸びに及ぼす影響については明確になっていない。そこで本章では、層状組織を有する、第2章と同じ Al-Mn-Si-Cu 合金 H1n 質別材の伸びに及ぼす均質化処理条件（分散粒子の分布状態）および熱処理条件（転位下部組織）の影響について調査した。

\*軽金属，63(2013)，111-117 に主要部分を発表

### 3.2 実験方法

供試材には第2章と同様に Al-1.0mass%Mn-0.6mass%Si-0.15mass%Fe-0.5mass%Cu 合金を用いた。DC 鋳造にて鋳塊を作製し、Table 3-1 に示すように均質化処理や熱間圧延後の焼鈍（以下、コイル焼鈍：CA と記載）を変化させて板厚 0.30mm、質別 H1n の板材を作製した。均質化処理温度を変えることで分散粒子の分布状態を、また、CA の条件を変えることで転位下部組織を変化させた。本工程では最終圧延前の中間焼鈍（IA）を再結晶温度以下で実施することで未再結晶組織とし、最終圧延を軽圧下とすることで層状組織を有する H1n 質別材としている。なお、中間焼鈍温度が均質化処理条件によって異なっているのは、各供試材の強度を同程度に調整するためであり、あらかじめビッカース硬さ測定によって軟化曲線を採用して焼鈍条件を決定した。

引張試験は圧延方向に対して平行方向で行った。ひずみ速度は公称ひずみ 1%までは  $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 、その後は  $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  とし、突合せ法によって全伸びを測定した。また、第2章と同様に、均一伸びと局部伸びに分離した。得られた結果を考察するため、第2章と同様の方法で、最大応力直前のひずみ領域における加工硬化指数（ $n$  値）

を求めた。また、別途、ひずみ速度を  $1 \times 10^{-3}$  から  $6.7 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$  の範囲で変化させて引張試験を行って、 $\sigma = A \dot{\epsilon}^m$  の関係からひずみ速度感受性指数 ( $m$  値) を求めた。RD-ND 面 (圧延方向に平行な縦断面) の結晶粒組織を光学顕微鏡で、また、転位下部組織および分散粒子の分布状態を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した。また、RD-TD 面 (圧延面) に対して XRD 測定を行って集合組織を調査した。さらに、引張試験途中の組織を TEM で、また破断後の破面を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

Table 3-1 Manufacturing process of specimens.

Homogenization (HOMO)	Hot rolling	Coil annealing (CA)	Cold rolling	Intermediate annealing	Cold rolling	Symbol
450°C -8h (Low temperature)	~ 2.5mm	Non	~ 0.33mm (Red.87%)	250°C -3h (Below the T <sub>R</sub> )	~ 0.30mm (Red.10%)	L-N metal
		Low temperature (Below the T <sub>R</sub> )				L-L metal
		High temperature (Above the T <sub>R</sub> )				L-H metal
580°C -8h (High temperature)		Non		200°C -3h (Below the T <sub>R</sub> )		H-N metal
		Low temperature (Below the T <sub>R</sub> )				H-L metal
		High temperature (Above the T <sub>R</sub> )				H-H metal

T<sub>R</sub> : Recrystallization temperature

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 結晶粒組織

CA 後の結晶粒組織を **Fig.3-1** に，IA 前と最終圧延後の結晶粒組織を **Fig.3-2**，**Fig.3-3** にそれぞれ示す。いずれの材料も IA を再結晶温度以下の温度で実施しているため，最終圧延後には層状の結晶粒組織を呈している。ただし，層状組織の間隔を同一の均質化処理温度材で比較すると CA なし材が最も狭く，ついで低温 CA 材で，高温 CA 材が最も粗くなっていた。また，同一の CA 温度では均質化処理温度が高いほうが狭かった。これは，CA を再結晶温度以上で実施した場合，CA 時に再結晶が生じるため，総冷間圧延率が CA を未実施，あるいは低温 CA の場合よりも低下するためである。また，均質化処理温度が低温の場合，CA 後の再結晶粒が粗大なため，最終圧延後でも層状組織が粗くなるものと考えられる。

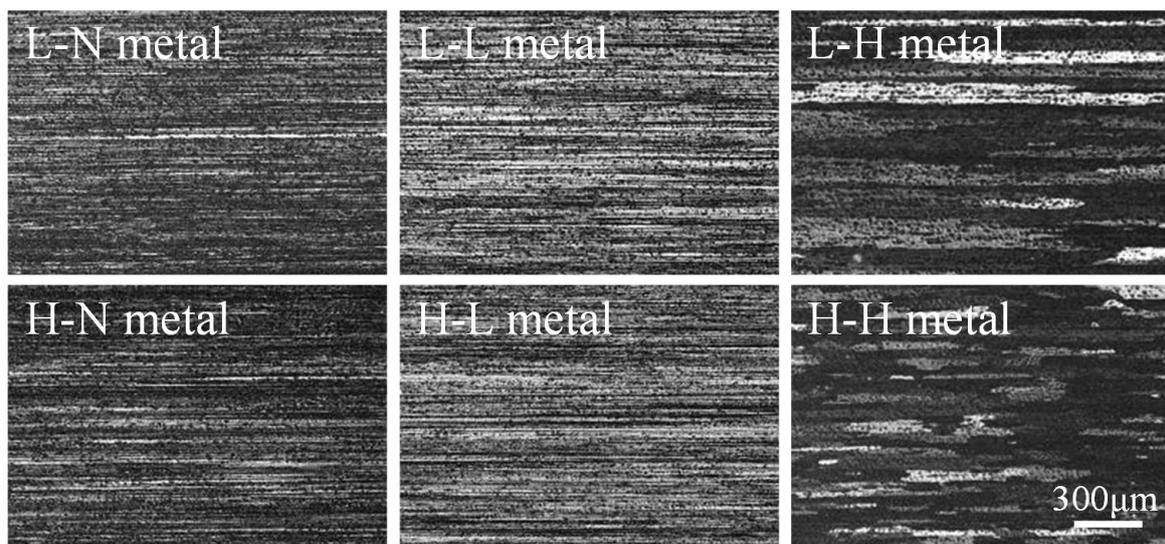


Fig.3-1 Optical microstructures parallel to rolling direction after CA.

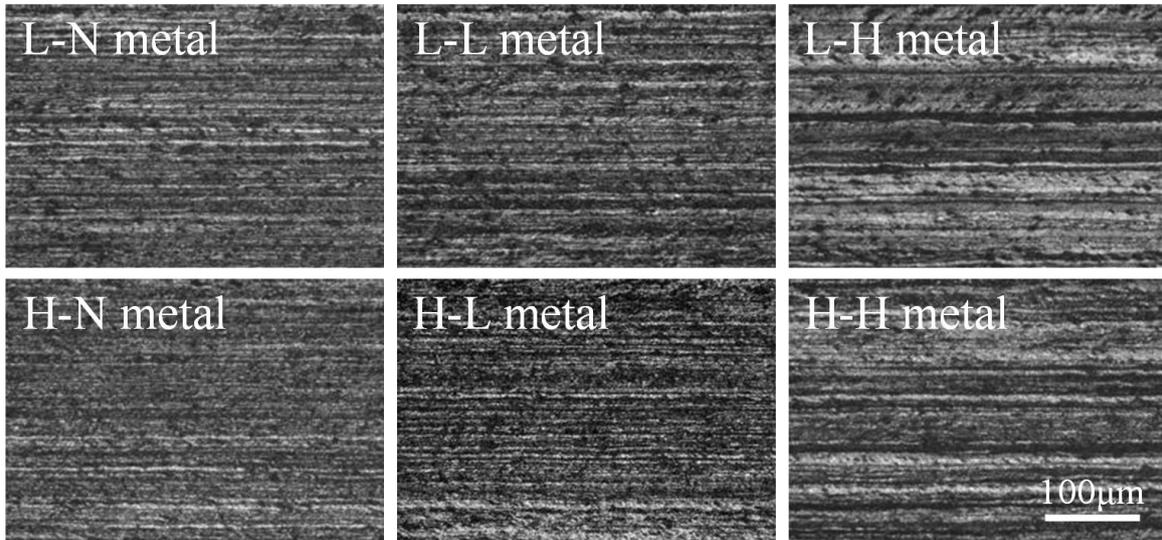


Fig.3-2 Optical microstructures parallel to rolling direction before IA.

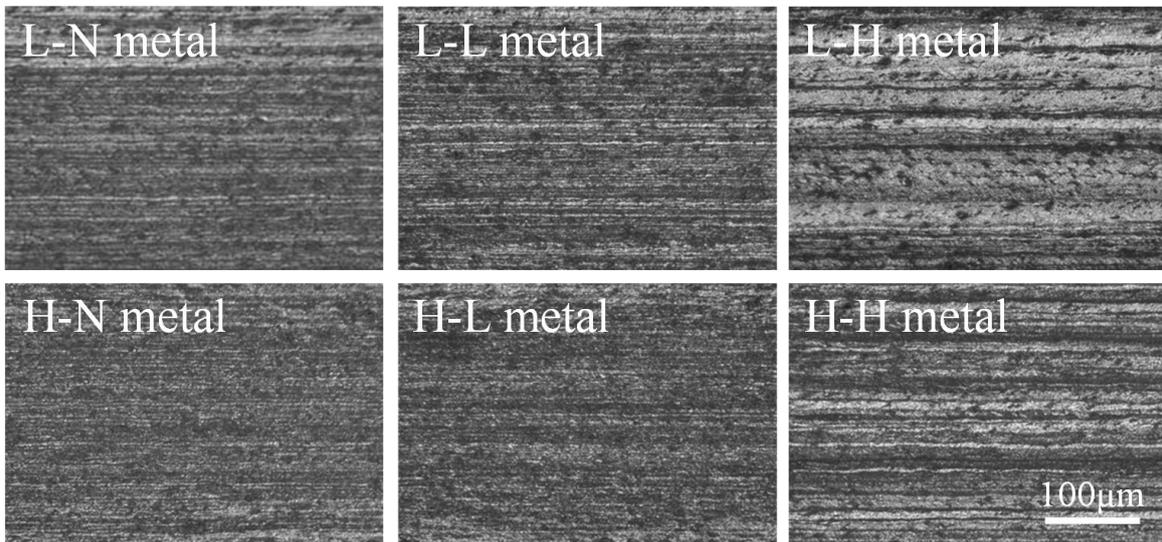


Fig.3-3 Optical microstructures parallel to rolling direction after final rolling.

### 3.3.2 集合組織

供試材の集合組織（ $\beta$  ファイバーの密度分布）を **Fig.3-4** に示す。いずれの材料も圧延集合組織が発達していた。特に CA を低温，または未実施とした場合には，圧延集合組織成分である Cu 方位が強く発達した。CA なし材，低温 CA 材では CA 時に再結晶しないため，最終圧延前の焼鈍（IA）までの蓄積ひずみ量が多くなるために圧延集合組織が発達したものと考えられる<sup>2)</sup>。ただし，圧延集合組織成分のうち，Cu 方位が発達するか，それとも S 方位が発達するかは合金組成や製造履歴によって様々であり<sup>3,4)</sup>，なぜ本材で Cu 方位が顕著に発達したかについては明らかでない。なお，再結晶集合組織である Cube や rotated Cube 成分については供試材間の差はなく，また，特異な方位の発達は認められなかった。

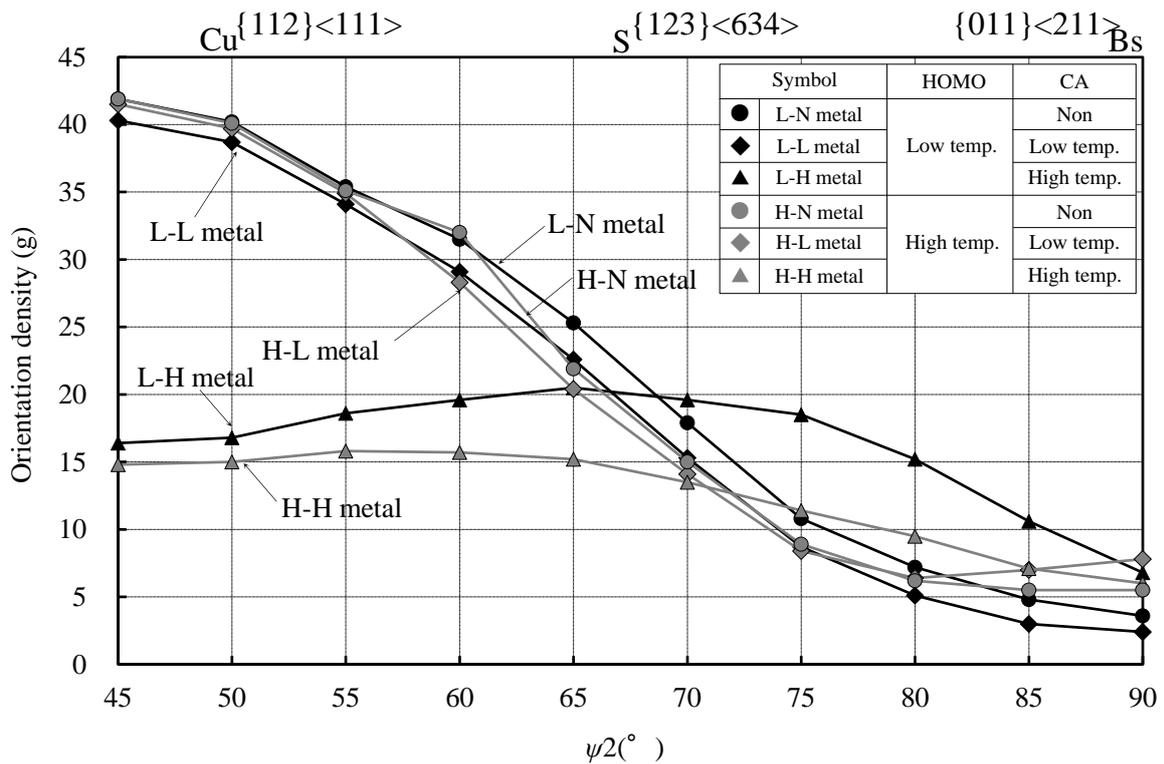


Fig.3-4 Crystallographic orientation densities of specimens.

### 3.3.3 引張試験

各供試材の公称応力－公称ひずみ曲線を **Fig.3-5** に示す。いずれの材料も同様の曲線形状を呈し、公称応力の最大値を迎えた後、**Fig.3-6** に示すようなバンドを形成しながら緩やかに応力低下し破断に至った。全伸びの高い材料ではバンドが一か所に集中することなく、破断に至るまでゲージ部に均等に伝播する様子が観察され、このような挙動は第2章で扱った H1n 質別材と同様であった。全伸びは均質化処理温度を低温とするほど、また、CA を未実施、もしくは低温とするほど増加した。**Fig.3-3** に示した結晶粒組織を同一の均質化処理温度で比較すると、層状組織の間隔が細かい CA なし材や低温 CA 材のほうが高温 CA 材よりも全伸びに優れる。ただし、同一の CA 条件で均質化処理温度の影響をみると、低温均質化処理材のほうがわずかに層状組織の間隔は広いが全伸びは高くなっており、層状組織の細かさと全伸びは必ずしも対応しないことが分かる。また、**Fig.3-4** に示した集合組織との対応から、圧延集合組織（Cu 方位）が発達している材料（CA なし材、低温 CA 材）と、発達していない材料（高温 CA 材）とでは Cu 方位が発達している材料ほど全伸びが高い。ただし、低温均質化-CA なし材と低温均質化-低温 CA 材、および高温均質化-CA なし材、高温均質化-低温 CA 材の4材料を比べるといずれも Cu 方位の強度はほぼ同等であるが、全伸びは大きく異なっている。よって、全伸びと Cu 方位との直接的関係はなく、後述する転位下部組織の影響を介して間接的に関係しているものと考えられる。

全伸びを均一伸びと局部伸びに分離した結果を **Fig.3-7** に示す。均一伸びは均質化処理温度が低いほど高くなったが、CA 温度によってはほとんど変化しなかった。一方で局部伸びは CA 条件によって大きく変化し、CA を未実施、または CA 温度が低い条件では高い値を示したが、CA を高温とすると急激に低下した。また、いずれの CA 条件でも均質化処理温度が低いほど局部伸びは高かった。

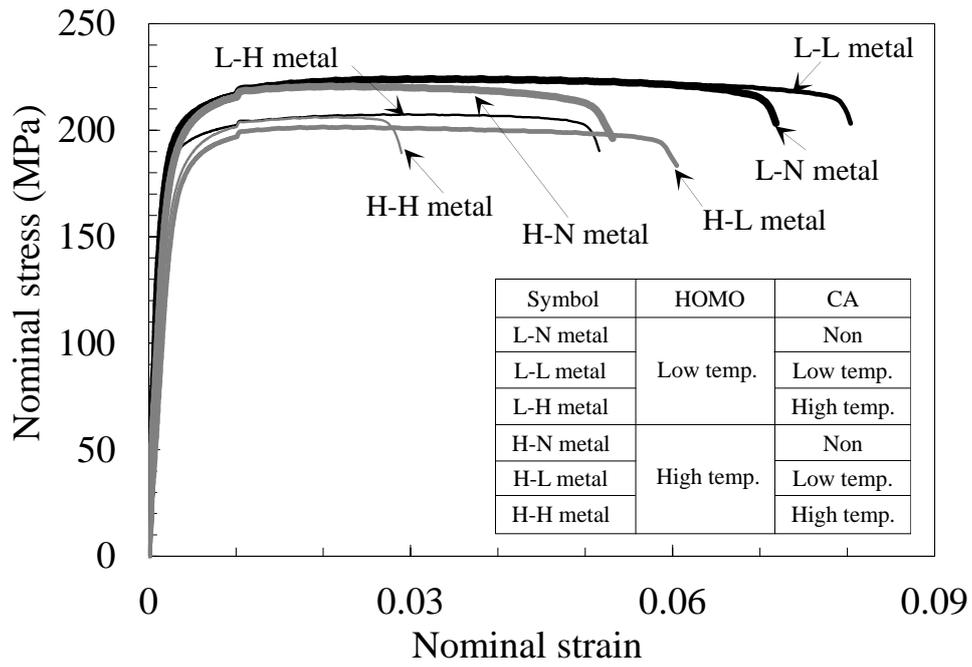


Fig.3-5 Nominal stress - nominal strain curves.

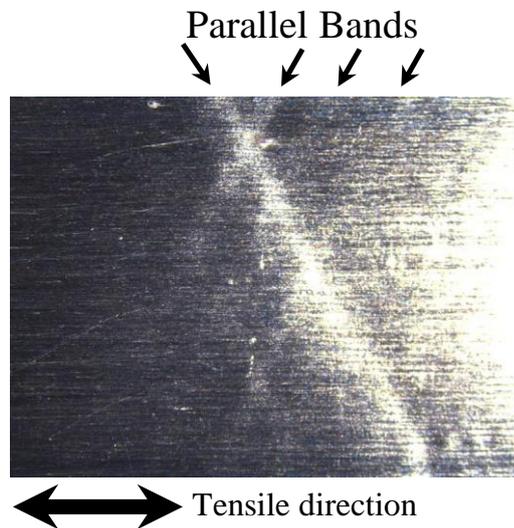


Fig.3-6 Photograph of the typical surface of the specimen strained over strain at the peak stress.

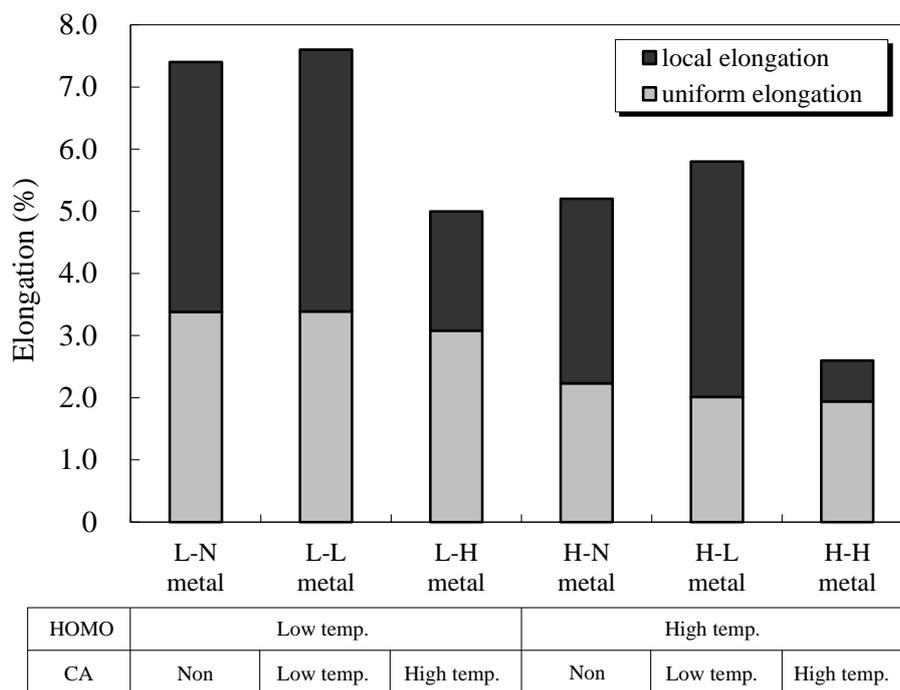


Fig.3-7 Uniform and local elongations of specimens.

### 3.4 考察

#### 3.4.1 伸びに及ぼすマクロな材料因子の影響

延性材料において伸びが優れるということは引張試験中に局部的なくびれが発生しにくい、または発生してもくびれが成長しにくいということである。引張試験中に局部的なくびれ（ネッキング）の発生した箇所ではひずみとひずみ速度が局部的に増加し、くびれ発生域での応力とひずみ、ひずみ速度との関係は（1）式で示される。

$$\sigma = k \varepsilon^n \dot{\varepsilon}^m \quad (1)$$

ここで、 $\sigma$ ：ネッキング発生部での変形応力、 $k$ ：比例定数、 $\varepsilon$ ：ひずみ、 $\dot{\varepsilon}$ ：ひずみ速度、 $n$ ：加工硬化指数、 $m$ ：ひずみ速度感受性指数である。

したがって、 $n$  値と  $m$  値が大きいほど局部的なくびれ発生による応力増加が大きくなるので局部的なくびれが発生・成長しにくく、延性に優れると理解される。 $n$  値は局部的なくびれが発生するひずみ量の増加（＝均一伸びの増加）に寄与し、一方、

$m$  値は局部的なくびれ発生後のくびれの局部化の阻害，すなわち，ひずみの分散化（＝局部伸びの増加）に寄与するとされている<sup>5)</sup>。そこで，これらマクロな材料因子を定量的に求め，伸びとの関係について検討した。

#### 3.4.1.1 均一伸びと加工硬化指数（ $n$ 値）の関係

一般に， $n$  値はひずみ領域によって異なった値をとり，低ひずみ領域で大きく，高ひずみ領域ほど小さいが，均一伸びは最大応力近傍の  $n$  値と相関があるとされており<sup>6,7)</sup>，第 2 章でもこの相関が確認されている。そこで低温均質化処理材については公称ひずみ 0.005～0.034 の範囲，高温均質化処理材については公称ひずみ 0.012～0.020 の範囲における  $n$  値を測定したところ， $n$  値は均質化処理温度が低いほど高い値を示したが，CA 条件による  $n$  値の変化は少なかった。

さらに測定した  $n$  値を均一伸びとの関係として整理した結果を **Fig.3-8** に示す。均一伸びは  $n$  値の関数として一義的に整理でき， $n$  値が大きいほど均一伸びは増加する。以上より，均質化処理温度が低いほど均一伸びが増加したのは，加工硬化能が高く，変形が均一になったためと考えられる。

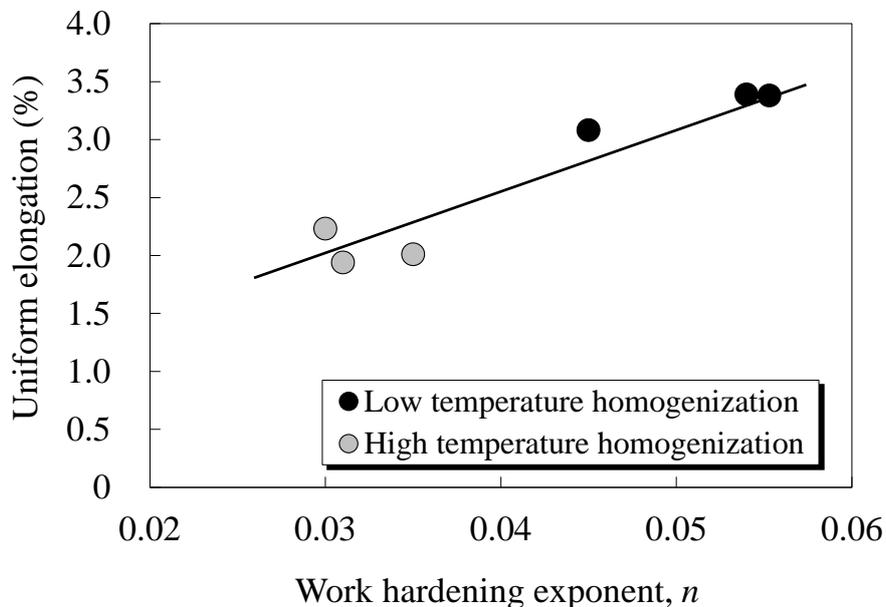


Fig.3-8 Relationship between uniform elongation and work hardening exponent.

### 3.4.1.2 局部伸びとひずみ速度感受性指数 ( $m$ 値) の関係

局部伸びの差が大きかった低温 CA 材と高温 CA 材についてひずみ速度感受性指数 ( $m$  値) を求めた。各材料における初期ひずみ速度と引張強さの関係, および算出された  $m$  値を **Table 3-2** に示す。本供試材の  $m$  値は総じて非常に小さく, 最も局部伸びの小さかった高温均質化-高温 CA 材では負の値を示した。 $m$  値は CA 温度が低いほど, また, 均質化処理温度が低いほど大きくなった。測定した  $m$  値を局部伸びとの関係として整理した結果を **Fig.3-9** に示す。 $m$  値と局部伸びの間にはよい相関が認められ,  $m$  値が高いほど局部伸びは増加した。したがって, CA 温度が低いほど, また均質化処理温度が低いほど局部伸びが増加したのは  $m$  値が高くなったためと考えられる。

Table 3-2 Relationship between initial strain rate and tensile strength.

Initial strain rate ( $s^{-1}$ )	Tensile strength (MPa)			
	L-L metal	L-H metal	H-L metal	H-H metal
0.001	221	206	200	207
0.01	224	208	202	209
0.1	225	209	203	207
0.67	227	208	203	205
$m$ value	0.0040	0.0015	0.0026	-0.0006

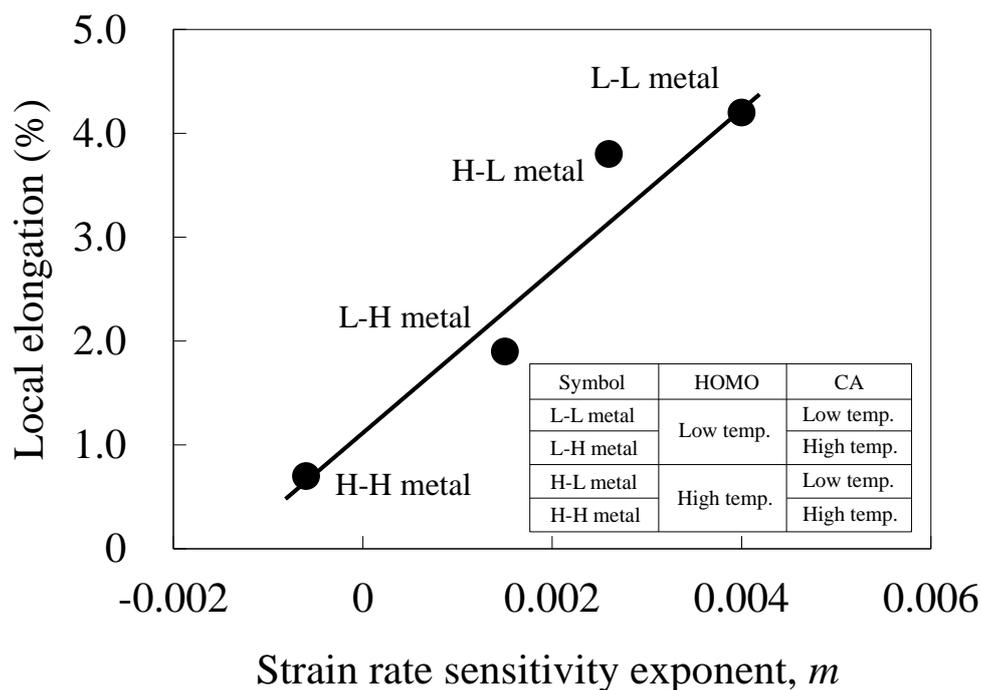


Fig.3-9 Relationship between local elongation and strain rate sensitivity exponent.

### 3.4.2 マクロな材料因子に及ぼす金属組織の影響

以上より，熱処理条件の違いによる供試材間の伸びの差は  $n$  値や  $m$  値の大小で合理的に説明できる。そこで次に，これらマクロな材料因子と金属組織との関係について検討する。

#### 3.4.2.1 供試材の固溶・析出状態

$n$  値が高い値を示した低温均質化-高温 CA 材と，相対的に低い値を示した高温均質化-高温 CA 材について，分散粒子の分布状態を TEM で観察した。結果を **Fig.3-10** に示す。低温均質化-高温 CA 材は  $\alpha$ -AlMnSi とと思われる 100nm 以下の微細な分散粒子が高密度に分散していた。一方，高温均質化-高温 CA 材では主として 300nm 程度の分散粒子が粗に分散していた。固溶 Mn, Si 量を熱フェノール分析によって測定したところ，低温均質化-高温 CA 材で 0.11mass%Mn, 0.01mass%Si, 高温均質化-高温 CA 材で 0.12mass%Mn, 0.03mass%Si であり，固溶度の差は確認されなかった。なお，Cu については分析を行っていないが，TEM 観察では析出相としての Cu は確

認められなかったことから、添加量のほとんどが固溶、もしくは晶出物中に取り込まれる形で存在しているものと考えられる。したがって、熱処理条件の違いによる Cu の固容量の変化はないと推測される。以上のことから、低温均質化処理材では微細な分散粒子が高密度に分布することで  $n$  値が高くなったと考えられる。 $n$  値が CA 条件によって変化しなかったのは、CA 温度は均質化処理温度よりもかなり低く、分散粒子の分布状態が均質化処理温度によってほぼ決まるためと考えられる。

なお、第 2 章で扱った最終圧延前の中間焼鈍で再結晶させた H1n 質別材では分散粒子が粗大・粗に分布している場合、変形にともなう  $n$  値の低下が小さく、最大応力近傍での  $n$  値が高いことによって均一伸びが向上する結果を得ている。これは本章の結果と矛盾する。これはおそらく、結晶粒組織の違い（大きさ）により生じた相違であると推測されるが、その理由については明らかにできなかった。

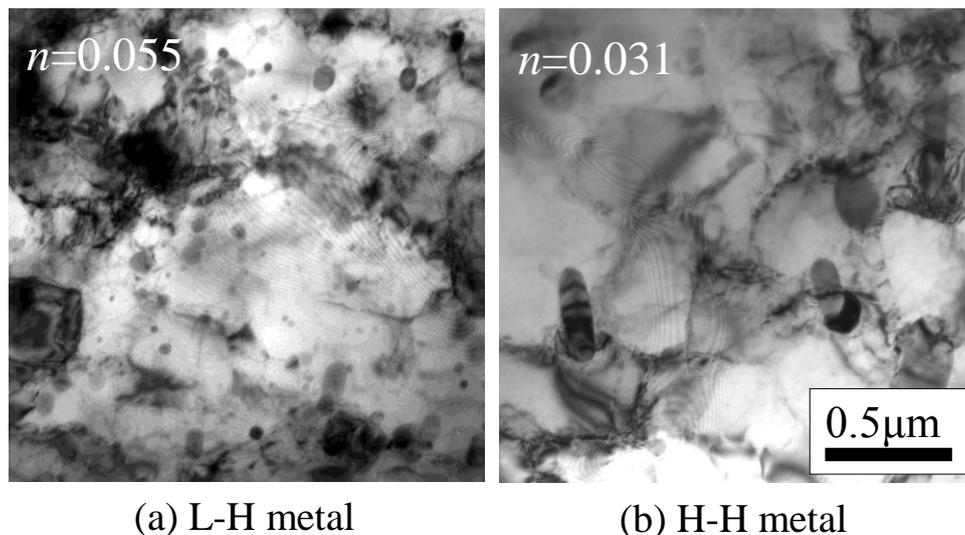


Fig.3-10 The distribution of dispersoid in (a) L-H metal and (b) H-H metal.

#### 3.4.2.2 供試材の転位下部組織

局部変形時の挙動や  $m$  値は転位下部組織と関係すると考えられる。各供試材の転位下部組織を TEM で観察した結果を **Fig.3-11** に示す。いずれも最終圧延前の中間焼鈍によって形成された転位セルやサブグレイン内に最終圧延時に導入されたと思

われる転位が観察された。なお、Fig.3-11 に示した写真の倍率ではサブグレインと転位セルを明瞭に区別することは困難であるが、本研究では境界がシャープなものをサブグレイン、不明瞭なものを転位セルとして区別した。転位下部組織は供試材間で大きく異なっていた。 $m$  値が小さな値を示した低温均質化-高温 CA 材では大部分が転位セル組織であった。また、 $m$  値が負の値を示した高温均質化-高温 CA 材では転位セルとサブグレインが混在した組織を呈した。CA を高温で行った  $m$  値の低い材料では、転位下部組織の発達が遅れた不均一な組織が観察された。一方、 $m$  値が比較的大きな値を示した低温 CA 材や CA なし材では全面がサブグレイン組織であった。さらに、CA なし材よりも低温 CA 材のほうがよりサブグレインが微細な傾向であった。また、CA なし材や低温 CA 材について、サブグレインサイズを比較すると、低温均質化処理材のほうがより微細であった。

転位下部組織の均一性が CA 条件によって異なるのは、CA 温度が高温（再結晶温度以上）の場合、CA を未実施、あるいは低温（再結晶温度以下）で実施した場合よりも中間焼鈍前までに蓄積されるひずみ量が少なくなり、中間焼鈍時の回復が遅れるためと考えられる。さらに、CA を低温（再結晶温度以下）で実施した場合には、CA 後ですでにサブグレイン組織が形成されているため、その後の冷間圧延、中間焼鈍によってサブグレイン組織がより微細になるものと推測される。また、サブグレインサイズが均質化処理温度によって異なるのは、均質化処理温度が低温の場合、微細な分散粒子が高密度に分布しているため、これらが加工組織からの回復過程においてサブバウンダリーをピン止めするためであると考えられる。よって、サブグレインの合体・成長が抑制され、サブグレインサイズが小さくなるものと考えられる。

以上の観察結果より、 $m$  値と転位下部組織の均一さやサブグレインサイズには相関があると考えられる。そこで、各供試材のサブグレインサイズを測定し、局部伸びや  $m$  値との相関を検討した。ここでは、TEM では観察視野が狭いことから、サブグレインサイズは FE-SEM による後方散乱電子線回折法（EBSD）を用いて、Fig.3-12 に示すように板厚中央部について RD-ND 面のバウンダリーマップを採取し、切片法によって求めた。なお、転位セル組織が形成された材料についてはセル径を測定した。サブグレインと転位セルが混在した材料については両者を区別せずに、その平均径を求めた。

サブグレインサイズと  $m$  値の関係を **Fig.3-13** に示す。サブグレインと転位セルが混在した材料では、他材料よりも著しく  $m$  値が小さく同一曲線上に乗らなかったが、両者には良い相関が認められ、サブグレインサイズが小さいほど  $m$  値は増加することがわかった。よって、サブグレインサイズが小さいほど  $m$  値が増加し、局部伸びが高くなるものと考えられる。前述の材料に加え製造工程を変えてサブグレインサイズを種々変量した材料を作製し、サブグレインサイズと局部伸びの関係として整理した結果を **Fig.3-14** に示す。この場合にも両者にはよい相関関係が認められた。碓井ら<sup>8)</sup>も純 Al の伸びフランジ性に及ぼす焼鈍条件の影響の調査において、サブグレインサイズが微細なほど局部伸びが増加することで伸びフランジ性が向上することを見出しており、本研究の結果と一致する。

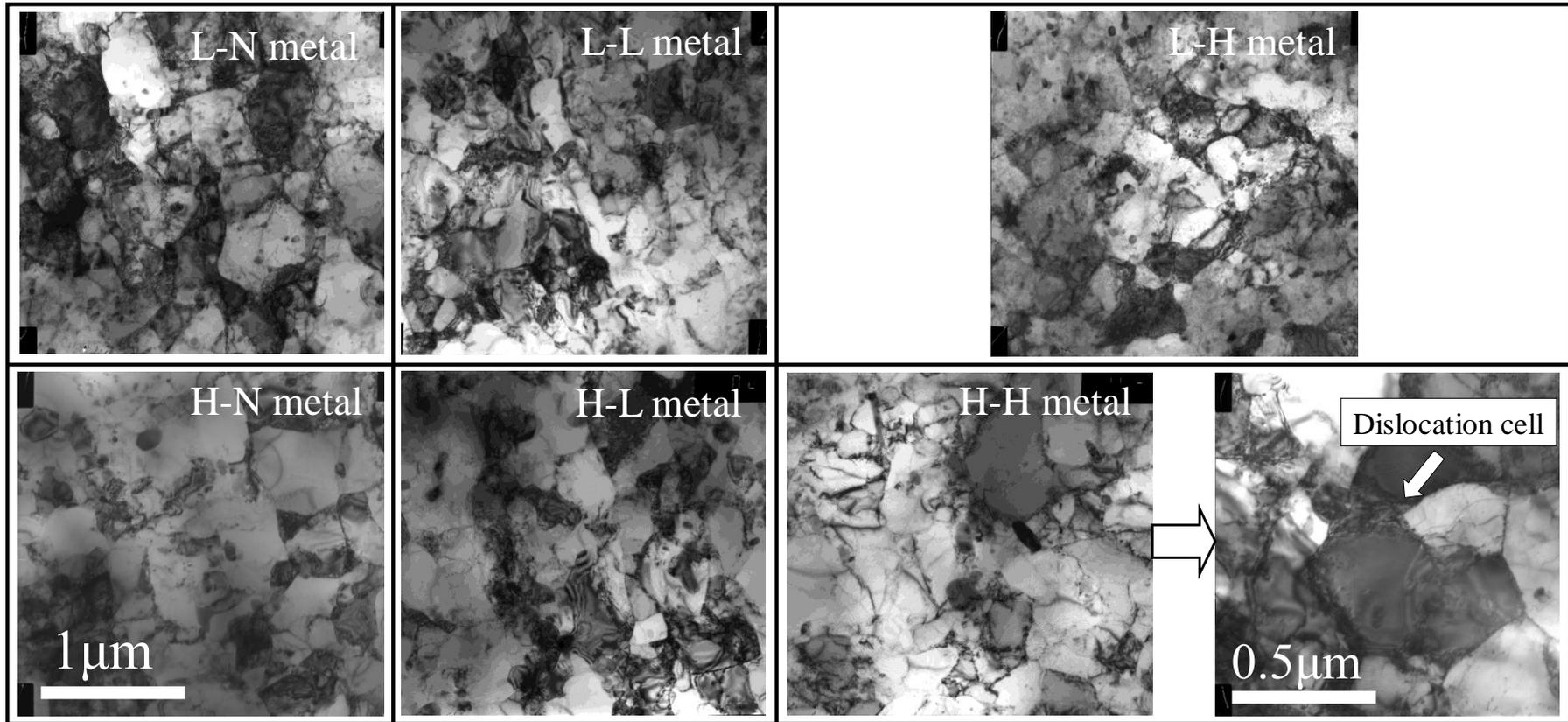


Fig.3-11 TEM micrographs of dislocation structure of specimens.

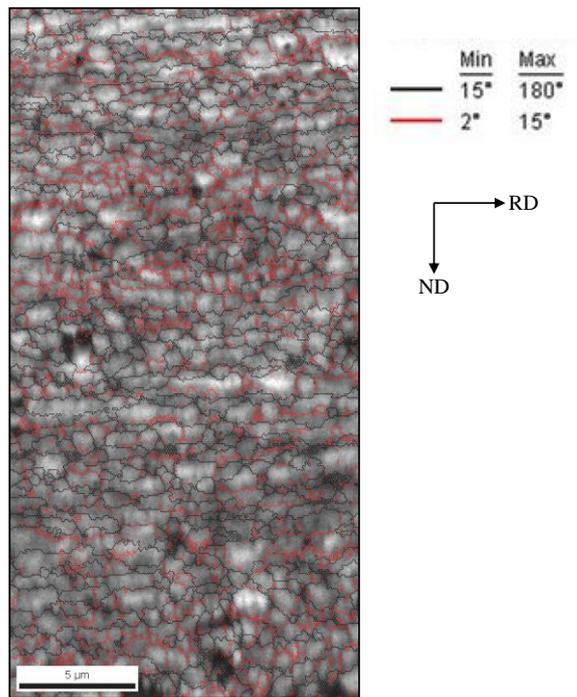


Fig.3-12 Image quality and boundary maps of L-L sample.

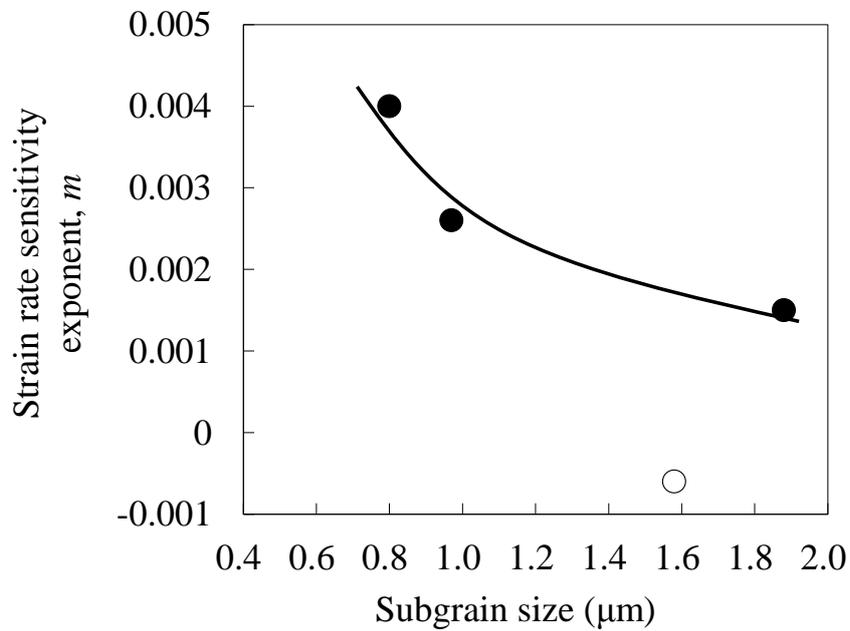


Fig.3-13 Relationship between strain rate sensitivity exponent and subgrain size. Solid mark indicates uniform structure. Open mark indicates mixed structure of subgrain and dislocation cell structure.

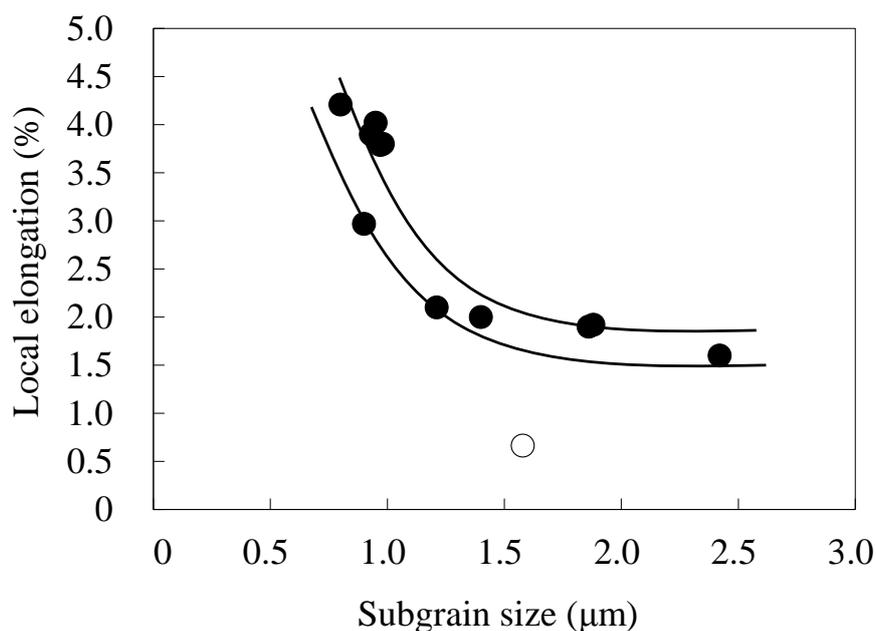


Fig.3-14 Relationship between local elongation and subgrain size. Solid mark indicates uniform structure. Open mark indicates mixed structure of subgrain and dislocation cell structure.

### 3.4.3 引張変形途中の転位組織

3.4.2.2 に示したように熱処理条件による局部伸びの大小は転位下部組織に起因した  $m$  値の大小によるくびれの局部化の阻害（ひずみの分散化）の程度の差によると考えられる。そこで低温均質化-低温 CA 材と高温均質化-高温 CA 材を、Fig.3-6 に示したバンドが複数本発生するまで変形させ、変形初期に形成されたバンド下の転位組織を観察した。結果を Fig.3-15 に示す。 $m$  値が高い低温均質化-低温 CA 材では転位が比較的均一に分散しているのに対し、 $m$  値の低い高温均質化-高温 CA 材ではサブグレインが一方向に配列する領域が見られた。また、その箇所では特定箇所に転位が集中していた。以上より、転位下部組織が均一・微細な材料では、引張試験時に導入される転位が各サブグレイン内に均等に分担されることで高い  $m$  値を示すのに対し、転位下部組織が不均一な材料では特定箇所に転位が集中することで  $m$  値が低下するものと推察される。

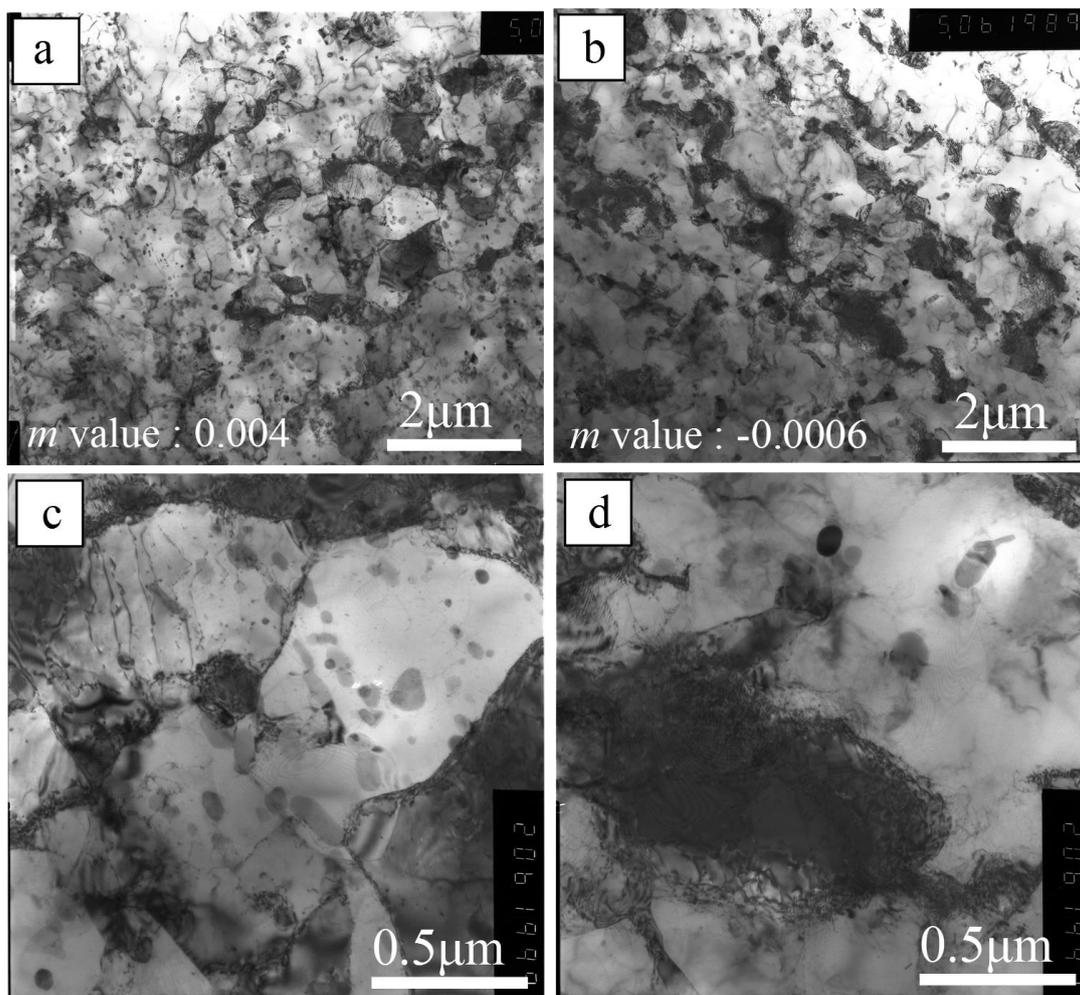


Fig.3-15 TEM micrographs of (a) L-L metal strained by 4.5% and (b) H-H metal strained by 2.5%, (c) and (d) are high magnification of (a) and (b), respectively.

#### 3.4.4 引張試験後の破面

このような  $m$  値の違いによるひずみの集中，分散のしやすさはマクロな破面形態に現れる。引張試験後の破面を SEM 観察した結果を **Fig.3-16** に示す。 $m$  値が高く，局部伸びに優れる低温均質化-低温 CA 材では小さくて深いディンプル破面を呈しており，くびれの局部化が抑制されて均一に変形したことが伺えた。これに対して， $m$  値が低く，局部伸びに劣る高温均質化-高温 CA 材では，粗大なディンプル破面となっており，また，一部ではせん断帯が発達したような箇所（写真中の矢印部）も見られ，くびれが局部化しやすく変形が不均一だったことが破面観察からも確認された。

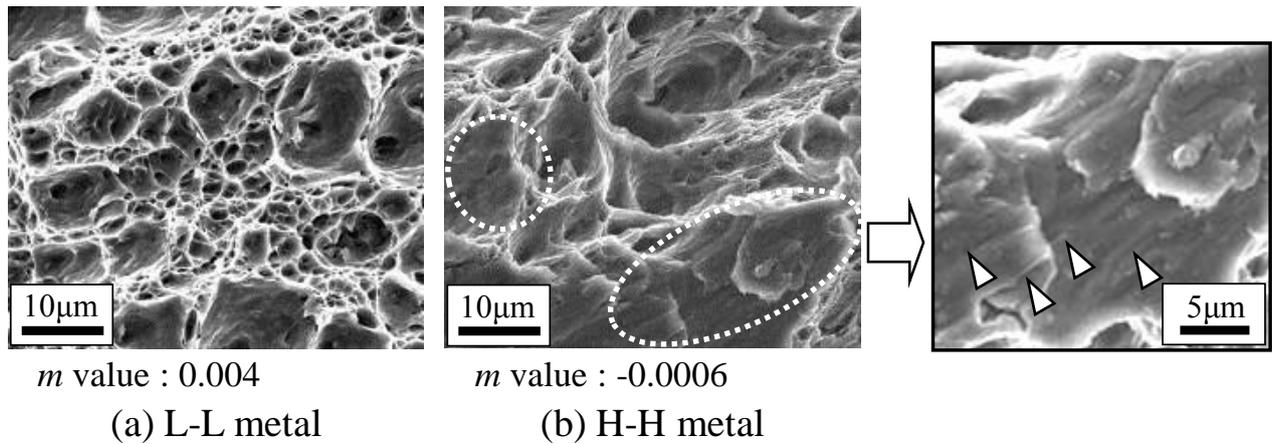


Fig.3-16 SEM micrographs of fracture surface for (a) L-L metal and (b) H-H metal. Broken circles indicate developed shear band.

### 3.5 小括

層状組織を有する Al-Mn-Si-Cu 合金 H1n 質別材の伸びに及ぼす分散粒子の分布状態および転位下部組織の影響を調査するため、均質化処理温度、および熱間圧延後の焼鈍条件を変量した材料の伸びを調査し、以下の結果を得た。

- (1) 全伸びは均質化処理温度を低温，熱間圧延後の焼鈍を未実施，または再結晶温度以下とするほど増加した。これは均質化処理温度を低温とすることで均一伸びが，熱間圧延後の焼鈍を未実施，または再結晶温度以下とすることで局部伸びがそれぞれ増加するためである。
- (2) 均一伸びは主として分散粒子の分布状態によって決まり，分散粒子が微細・高密度に分布するほど加工硬化指数 ( $n$  値) が増加し，変形が均一になるために向上すると考えられる。
- (3) 局部伸びは転位下部組織の影響を強く受け，転位下部組織が均一・微細なほど増加した。これは均一・微細な転位下部組織ほどひずみ速度感受性指数 ( $m$  値) が高く，くびれの局在化が抑制されるためと考えられる。

## 参考文献

- 1) 田中宏和, 伊藤泰永, 小山高弘 : 住友軽金属技報, 54(2013), 223-234.
- 2) N. Hansen, D. J. Jensen : Met. Trans. A, 17A(1986), 253-259.
- 3) 佐久間尚幸, 小松原俊雄, 小松伸也 : 軽金属, 22(2002), 53-57.
- 4) 田中宏樹 : 集合組織の制御とその形成機構, 軽金属学会研究部会報告書, No.56, 軽金属学会, (2011) , 40-48.
- 5) 例えば, 西村尚, 藤倉潮三 : 軽金属, 32(1982), 604-621.
- 6) 土田信 : 住友軽金属技報, 16(1975), 88-93.
- 7) 土田信 : 住友軽金属技報, 22(1981), 108-115.
- 8) 碓井栄喜, 沢田隆久, 星野晃三 : 軽金属, 34(1984) , 400-410.

## 第 4 章 ろう付熱処理した Al-Mn-Si-Cu 合金の粒界腐食性に及ぼす分散粒子の分布状態の影響\*

### 4.1 緒言

前章まではろう付熱処理前の素材の特性に及ぼす分散粒子の影響について述べた。本章からは、ろう付熱処理後の機械的性質や耐食性について検討を行う。

自動車熱交換器用部材にはろう付熱処理後に粒界腐食性を持たないことが求められる。Al-Mn 系合金の粒界腐食は、Al-Mn 系分散粒子の粒界への優先析出に起因する、粒界近傍での固溶 Mn 欠乏層の形成が原因と考えられている<sup>1,2)</sup>。そのため、粒界腐食を防ぐには、ろう付熱処理後の冷却速度を速めて、粒界析出を抑制することが有効とされている。一方、粒界および粒内での分散粒子の析出状態を均一化することでも、粒界腐食の発生が抑制できると考えられる。しかし、そのような観点からの検討はこれまで十分に行われていない。そこで本研究では、ろう付熱処理した Al-Mn-Si-Cu 合金の粒界腐食性を、電気化学的測定やマイクロ組織観察によって調査した。ろう付熱処理時の粒界および粒内での分散粒子の析出挙動に注目し、同系合金の粒界腐食発生機構を明らかにするとともに、分散粒子の分布状態を適正化することで、粒界腐食を抑制することを試みた。

なお、本研究では、主としてろう付熱処理時の分散粒子の析出挙動に注目して調査を行っているため、ろう付熱処理後に母相中に存在する晶出物以外の粒子については、分散粒子、析出物の区別はせず、全て分散粒子と呼称する。

\*Materials Transactions, 58 (2017), 768-775 に主要部分を発表

### 4.2 実験方法

Al-Mn 系合金の粒界腐食性は Mn や Cu を増量した場合に高まることが報告されている<sup>3,4)</sup>。また、Si により軽減するとの報告もある<sup>5,6)</sup>。そこで、供試材には A3003、および A3003 の Mn と Cu 量を増量した Al-1.4mass%Mn-0.3mass%Fe-0.7mass%Cu 合金に、Si をそれぞれ 0.1~1.5mass%の範囲で添加した材料を用いた。材料は DC 鋳造、均質化処理、熱間圧延、冷間圧延、焼鈍の工程により板厚 0.5mm の質別 O として作製した。各材料の化学成分を **Table 4-1** に示す。これら材料にろう付熱処理を

模擬して窒素ガス雰囲気中で 600°C-3min の熱処理を施して供試材とした。なお、冷却の影響を把握するため、600°Cから水冷したものと 50°C/min , あるいは 20°C/min の速度で冷却したものを用意した。

Table 4-1 Chemical compositions of the specimens (mass%).

Sample	Mn	Cu	Si	Fe	Al
A3003	0.91	0.15	0.10	0.28	bal.
0.1% Si	1.35	0.70	0.10	0.28	bal.
0.25% Si	1.34	0.70	0.26	0.28	bal.
0.5% Si	1.38	0.67	0.52	0.28	bal.
0.75% Si	1.34	0.67	0.77	0.29	bal.
1.0% Si	1.36	0.67	1.05	0.28	bal.
1.5% Si	1.34	0.71	1.58	0.29	bal.

粒界腐食感受性は室温の 300ppmCl<sup>-</sup>+100ppmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>水溶液中、1.0mA/cm<sup>2</sup>-5h の電流量でのアノード溶解試験<sup>7)</sup>により評価した。この方法ではサンプル全体が印加する電流値に応じた電位で溶解し、本研究で採用した試験条件では、試験片は孔食電位よりも貴な電位に保持される。したがって、各相が有する孔食電位の値が異なる場合、実質的により卑な相だけが優先的に溶解することになり、溶解形態の観察によって粒界腐食感受性を評価することができる。アノード溶解試験を用いると実環境よりも粒界腐食感受性を敏感に評価することができる。本研究では、粒界のみが溶解した場合には「粒界腐食感受性が高い」、粒界と粒内が同程度に溶解した場合は「粒界腐食感受性が低い」、粒界の優先溶解が生じなかった場合には「粒界腐食感受性がない」と判断した。また、アノード分極測定によって孔食電位を評価した。参照電極には飽和カロメル電極 (SCE) を、電解液には高純度 N<sub>2</sub> の吹込みにより十分に脱気した 40°C の 2.67mass% AlCl<sub>3</sub> 溶液を用いた。また、対極には白金電極を使用し、電位掃引速度 0.5mV/s の条件で測定した。供試材を測定面 10×10mm<sup>2</sup> を残してマスキングし、前処理として 50°C の 5% NaOH 水溶液を用いて 30s のエッチング、室温の 30% HNO<sub>3</sub> 水溶液で 60s デスマット処理、水道水洗浄、純水洗浄したのち、アノード分極測定を行って孔食電位を求めた。さらに 50mA/cm<sup>2</sup> まで電流が流れたところで測定を終了し、そのままのサンプルを水道水洗浄、50°C の 5% NaOH 水溶液

を用いてエッチング 5s, 室温の 30% HNO<sub>3</sub> 水溶液で 30s デスマット処理, 水道水洗浄, 純水洗浄して 2 回目のアノード分極測定を実施した。1 回目の測定時に大電流を流すことで, 測定面上の電位が卑な領域のほとんど全てが溶解し, 2 回目の測定時にはより貴な部位の電位が測定できると考えた。したがって, 本研究では, 1 回目の測定で得られた孔食電位を粒界の電位, 2 回目の測定で得られた孔食電位を粒内の電位とみなして, 粒界と粒内の孔食電位をそれぞれ評価した。

粒界および粒内の分散粒子の分布状態は TEM (JEOL: JEM2010F, 加速電圧 200kV), および FE-SEM を用いて調査した。また, 高感度 EDS を具備した収差補正 STEM (FEI; Titan G2 ChemiSTEM, 加速電圧 200kV) を用いて粒界近傍の固溶元素欠乏層の形成状態を調査した。EDS では, 粒界近傍の極微小領域の元素分布を検出するために, 0.1nm 径のプローブを使用した。

### 4.3 実験結果および考察

#### 4.3.1 アノード溶解試験

アノード溶解試験後の断面観察結果を **Fig.4-1** に示す。600°C-3min 保持後に水冷した場合には粒界腐食感受性がないのに対し, 50°C/min, あるいは 20°C/min で冷却した場合には粒界腐食感受性が高まった。20°C/min で冷却した場合にはより顕著な粒界腐食が発生した。この結果は冷却時の分散粒子の析出によって粒界腐食感受性が発現することを示している。さらに, Mn, Cu, および Si 添加量と粒界腐食感受性の関係を明瞭にするため, 20°C/min および 50°C/min で冷却したサンプルについて, 粒界腐食感受性を 1 から 5 にランク付けした。粒界が溶解せず, 粒内のみが溶解した場合を Rank1, 粒界のみが溶解した場合を Rank5, また, 粒界と粒内が同程度に溶解した場合を Rank3 とした。結果を **Fig.4-2** に示す。A3003 よりも Mn, Cu 量が高い 0.1%Si 材は, A3003 よりも粒界腐食感受性が高かった。20°C/min 冷却材について Si 添加の影響をみると, Si 添加量が少ない場合には粒界腐食感受性が高いが, 0.5~0.75mass%Si の添加で感受性は低下し, さらに 1.0mass%以上の Si を添加した場合には再び感受性が高くなった。この結果は, 本研究で扱った Mn, Cu 量が多い合金が緩慢に冷却されるような, 粒界腐食が発生しやすい状況においても, 適量の Si (Mn/Si 添加量比で 1.5~3 程度) を添加することで粒界腐食の発生を抑制できることを示している。

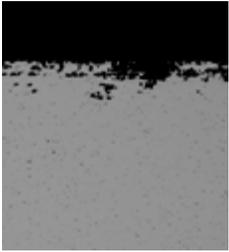
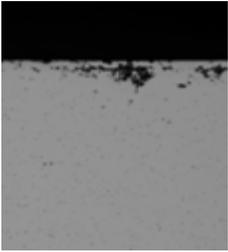
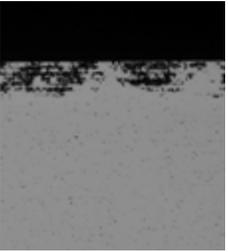
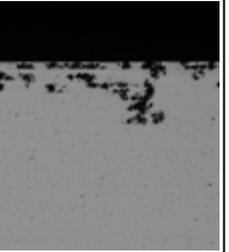
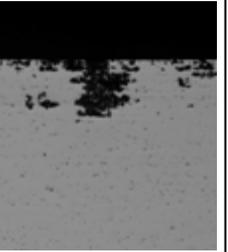
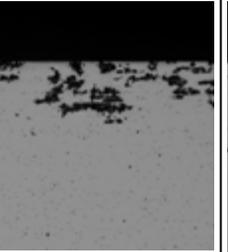
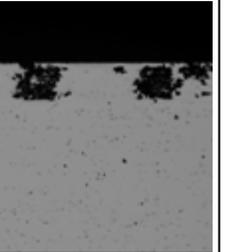
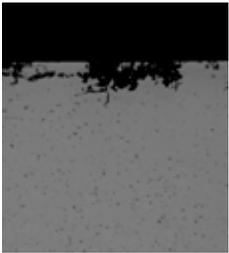
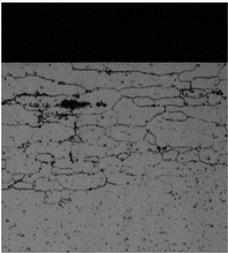
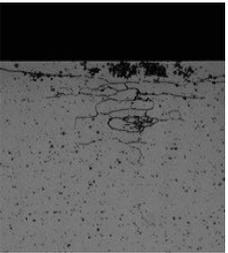
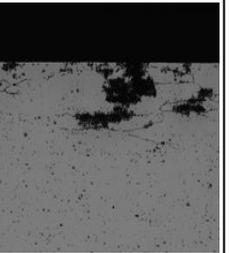
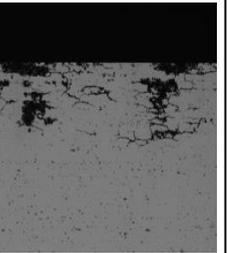
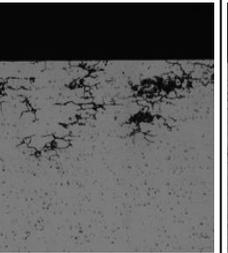
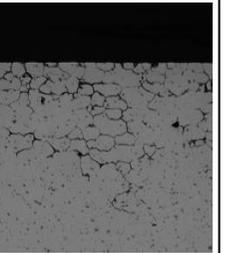
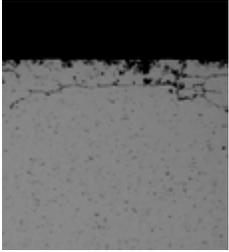
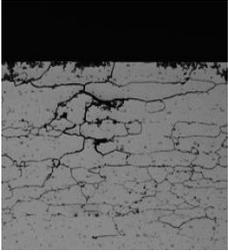
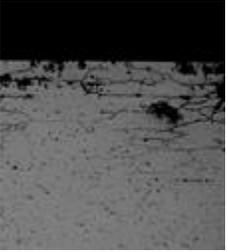
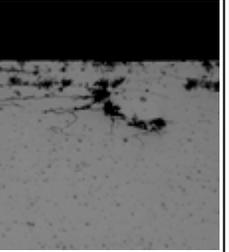
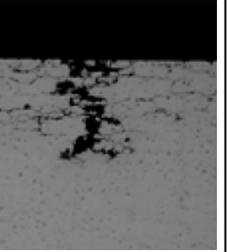
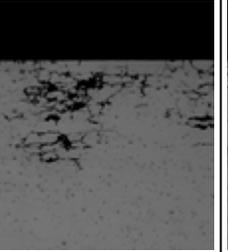
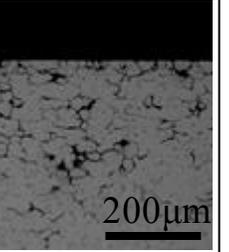
	A3003 (0.1% Si)	0.1% Si	0.25% Si	0.5% Si	0.75% Si	1.0% Si	1.5% Si
Mn/Si	9.1	13.5	5.2	2.7	1.7	1.3	0.8
Water quenched							
50°C/min cooled							
20°C/min cooled							

Fig. 4-1 Cross-sectional microstructures after the anodic dissolution tests.

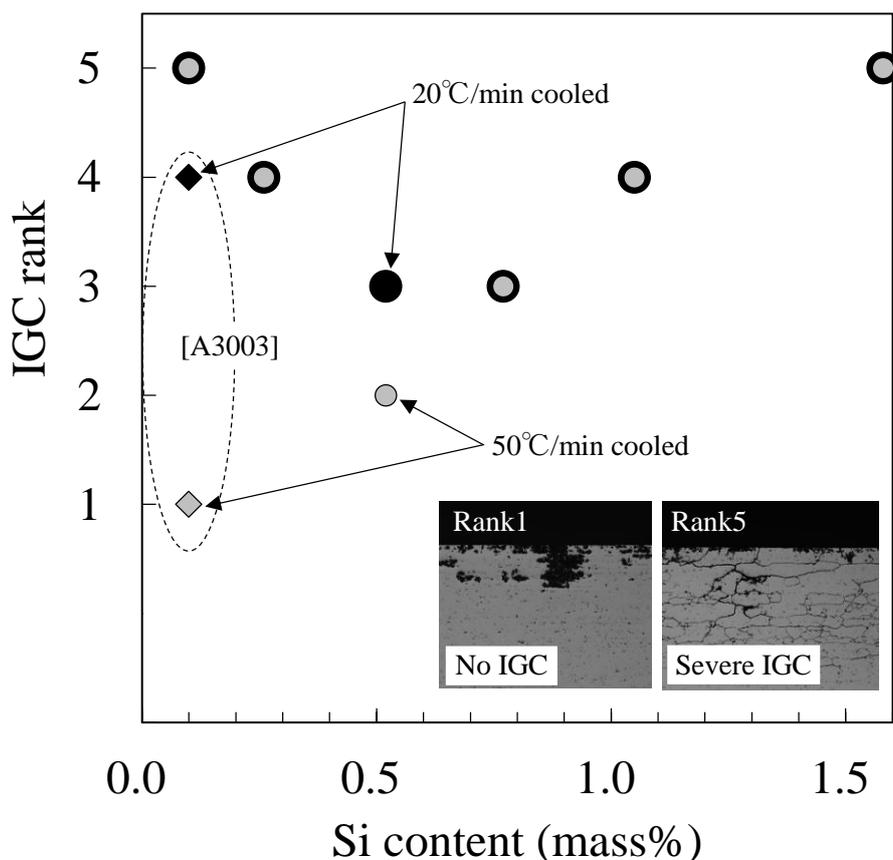


Fig.4-2 Relation between IGC rank and the content of Si. IGC rank was judged from dissolution morphology. Rank 1: no dissolution of the grain boundaries. Rank 3 : equal level of dissolution between the grain boundaries and the grain interior. Rank 5: only dissolution of the grain boundaries.

#### 4.3.2 粒界および粒内の孔食電位測定

粒界および粒内の孔食電位測定結果を **Fig.4-3** に示す。粒界腐食感受性のなかった水冷材ではいずれの Si 添加材でも粒界と粒内の電位はほぼ同等であった。一方、粒界腐食感受性の高かった 20°C/min 冷却材では総じて粒界と粒内の電位差が大きかった。これらの結果は、粒界と粒内の孔食電位差が粒界腐食感受性の高低の評価に適していることを示している。

20°C/min で冷却した場合、A3003 は 0.1%Si 材よりも電位差が小さかった。さらに、0.1%Si 材を基準に考えると、Si 添加量の増加とともに粒内の電位が卑となることで粒界と粒内の電位差が小さくなっていき、1.0%massSi 以上の Si 添加により粒

内の電位が貴化することで、粒界と粒内の電位差が大きくなることが分かる。このような傾向は Fig.4-1, および Fig.4-2 に示した粒界腐食感受性に及ぼす Si 添加量の影響と定性的によく一致しており, Si 添加によって粒界腐食感受性が変化するの、粒界と粒内の電位差が変化することと対応していることが明確となった。

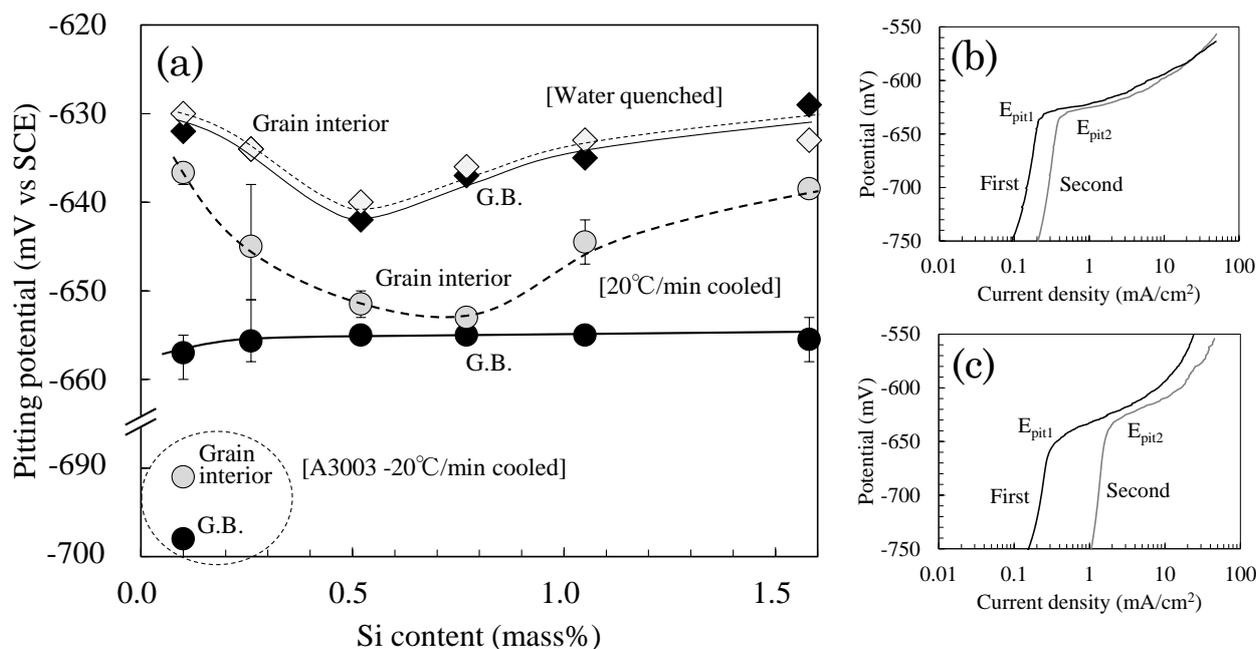


Fig. 4-3 Potential measurement results for the water-quenched samples and the samples cooled at 20°C/min. (b) and (c) indicate the anodic polarization curves of 0.1% Si sample cooled water-quenched and at 20 °C/min. The pitting potential ( $E_{pit1}$ ) obtained from the first cycle was defined as that of the grain boundaries, whereas the pitting potential ( $E_{pit2}$ ) obtained from the second cycle was defined as that of the grain interiors.

ところで、Fig.4-3 においては、Si 添加により粒界の電位はあまり変化せず、粒内の電位が変化することで電位差が変化しているように見える。しかし、その解釈は正しくない。なぜなら、Si 添加により水冷材の電位も変化しているからである。水冷材の電位が Si 添加量によって異なっているのは、供試材の製造過程のうち casting 時に生成する晶出物の量に依存している。すなわち、Si 添加により Al-(Mn,Fe)-Si 系晶出物の生成量が増加して、母相中の Mn 固溶量が減少するため、電位が卑化する。

Si 添加量が多い場合には母相中の Si 固溶量が増加するため、電位が貴化すると考えられる。

Fig.4-1 に示したように、水冷材は粒界腐食感受性がない。よって、ろう付熱処理後の冷却過程で析出が生じることが粒界腐食発生の原因である。Si 添加による粒界および粒内の電位変化を考える場合には、水冷材の電位を基準として、冷却後にそれぞれの電位がどのように変化しているかを考える必要がある。20°C/min 水冷材の電位から水冷材の電位を差し引くことで規格化した粒界および粒内の孔食電位（規格化孔食電位と呼称する）を **Fig.4-4** に示す。Si 添加による粒界および粒内の規格化孔食電位の変化をみると、粒界では 0.5mass% までの Si 添加により電位が貴化し、それ以上の Si 添加により卑化する。一方、粒内は 0.75mass% までの Si 添加により規格化孔食電位が卑化し、それ以上の Si 添加により貴化する。このように規格化孔食電位を考えることによって粒界と粒内の電位差が変化する理由が明確になった。したがって、Si 添加によって粒界腐食感受性が変化する理由を明らかにするためには、まず粒界と粒内の電位差が変化する理由を知る必要がある。

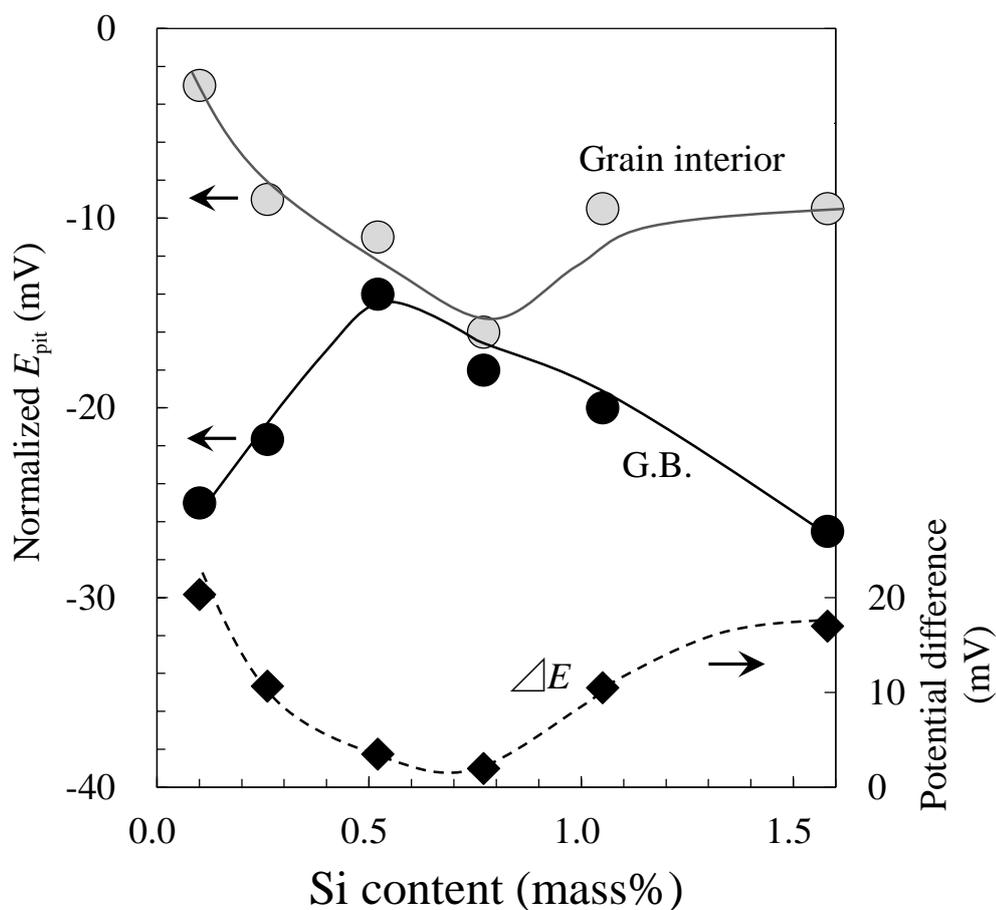


Fig.4-4 Results of potential measurements. The vertical left axis shows the normalized  $E_{pit}$  and the right axis represents the potential difference between grain boundary and grain interior. Normalized  $E_{pit}$  means the  $E_{pit}$  of 20°C/min cooled sample deducted by the  $E_{pit}$  of the water-quenched sample.  $\Delta E$  means the potential difference between grain boundary and grain interior.

#### 4.3.3 ろう付熱処理後の粒界および粒内の分散粒子の分布状態

600°C-3min 保持後に 20°C/min で冷却した 0.1%Si 材, 0.75%Si 材, および 1.5%Si 材について, TEM によって粒界および粒内の分散粒子の分布状態の観察と同定を行った。結果を **Fig.4-5** に示す。

0.1%Si 材では粒界上に  $Al_6(Mn,Fe)$  が単独で存在する場合と,  $Al_6(Mn,Fe)$  と粒界の交点から粒界に沿う形で  $CuAl_2$  が析出する特徴的な形態を持つ複合分散粒子が主として観察された。粒界における複合分散粒子の生成要因を調べるため, 600~400°C

まで 20°C/min で冷却したのち、水冷したサンプルを追加で作製し、粒界での分散粒子の形態を観察した。この場合には、粒界上の複合分散粒子は見られず、単独の  $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$  のみが観察された。このことから、粒界上の複合分散粒子は、600~400°C の温度域で生じた  $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$  を核生成サイトとし、400°C 以下の温度域において  $\text{CuAl}_2$  が析出して形成されたものと推測される。一方、粒内では  $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$  と  $\text{Al}_{15}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}_2$  が少量析出していた。0.75%Si 材では粒界上の分散粒子の量が 0.1%Si 材よりも増加し、その析出形態は  $\text{Al}_{15}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}_2$  の単独析出が主となり、0.1%Si 材のような複合析出の形態はほとんど見られなかった。また、粒内には多数の  $\text{Al}_{15}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}_2$  が析出していた。また、粒界、粒内とも Al-Mn 系分散粒子のサイズは 0.1%Si 材よりも微細になっていた。1.5%Si 材では、粒界上に  $\text{Al}_{15}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}_2$  の単独析出に加えて粗大な Si 粒子の単独析出が生じていた。粒内の分散粒子の数密度は 0.75%Si 材と同等程度であった。

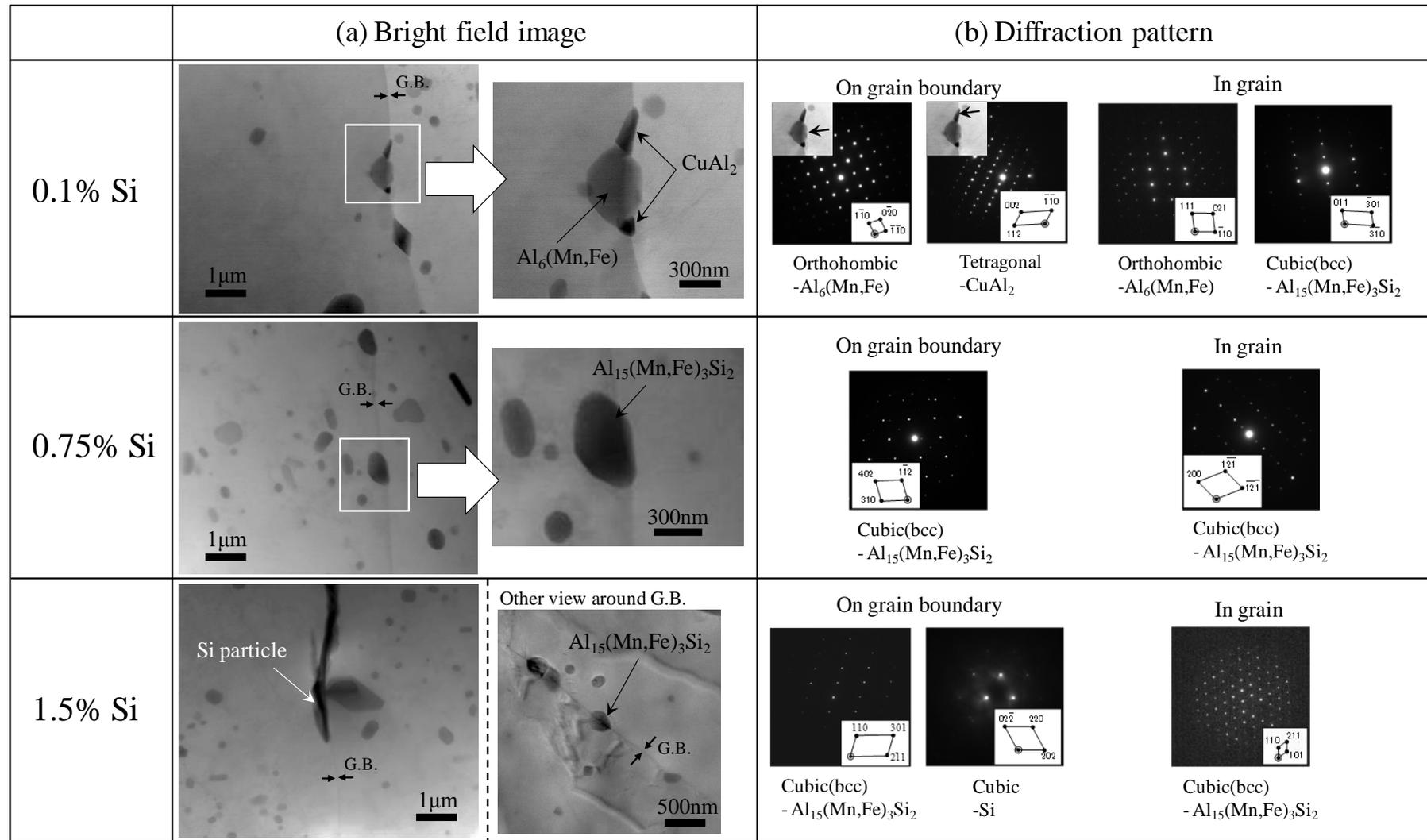


Fig. 4-5 TEM images (a) and SAED patterns (b) of the dispersive distribution of grain boundaries and grain interiors for the samples cooled at 20 °C/min.

各 Si 添加材の粒界上での分散粒子の分布状態を明確にするため、総計 150 $\mu\text{m}$  長さ程度の粒界を対象に FE-SEM を用いて広範囲の観察を行い、分散粒子の種類と数を定量化した。結果を Fig.4-6 に示す。前述のように粒界腐食の発生にはろう付熱処理後の冷却過程における析出が問題となる。そのため、ろう付熱処理後に水冷したサンプルの観察も合わせて行った (Fig.4-7)。また、Fig.4-8 は Al-Mn 系分散粒子のみを抜き出して、冷却前後での数密度の変化を計測した結果である。

水冷材ではいずれの Si 添加材でも Al-Mn 系分散粒子が少量存在しており、数密度は 0.75%Si 材が最も多く、次いで 1.5%Si 材、0.1%Si 材の順であった。これに対して、20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で冷却した後では分散粒子の量が大幅に増加していた。また、0.1%Si 材では複合分散粒子が明らかに多いのに対して、0.75%Si 材と 1.5%Si 材では粒界上での分散粒子の量は多くなるものの複合分散粒子はほとんどない。さらに、1.5%Si 材では、単体の Si 粒子が存在することが分かる。

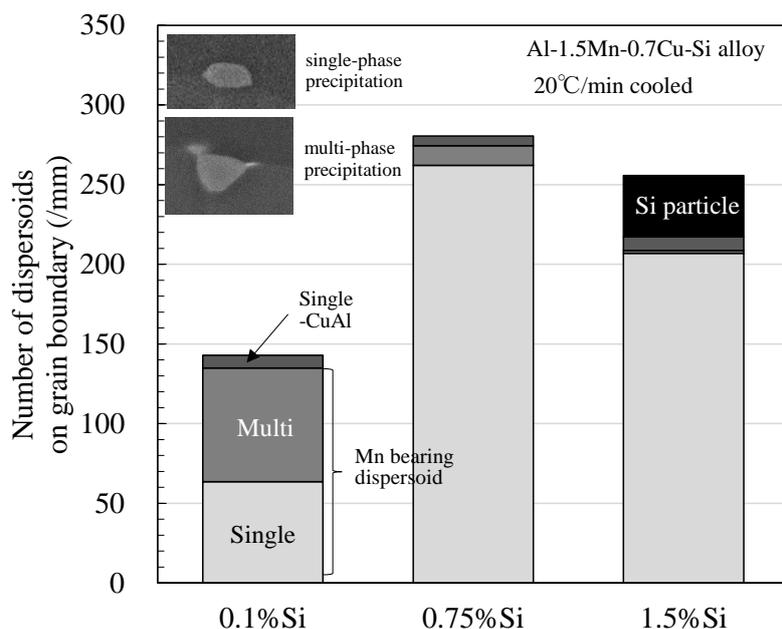


Fig.4-6 Quantitative evaluation results for the samples cooled at 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  related to the dispersive distribution on grain boundaries. The type of dispersoid was classified as below. Single-phase precipitation of Mn bearing dispersoid, Multi-phase precipitation of Mn bearing dispersoid and  $\text{CuAl}_2$ , Single-phase of  $\text{CuAl}_2$ , Single phase of Si particle.

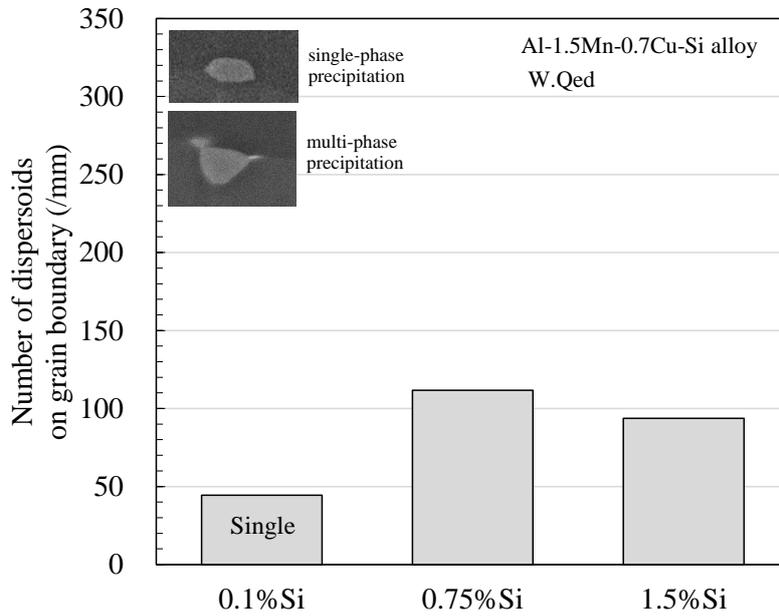


Fig.4-7 Quantitative evaluation results for the water-quenched samples.

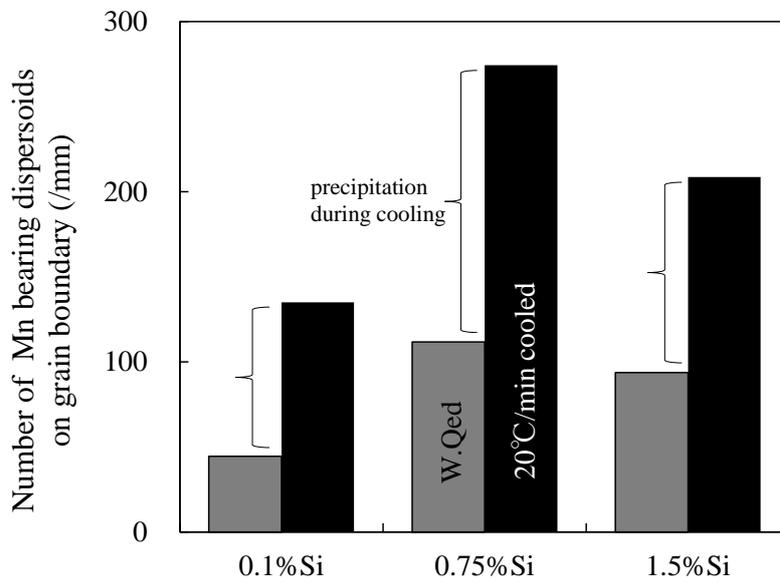


Fig.4-8 Change in number of Al-Mn system dispersoids on grain boundary during post-braze-cooling.

同様に冷却前後における粒内での分散粒子の析出挙動を確認するために、粒内についても FE-SEM を用いて分散粒子の分布状態を調査した。結果を **Fig.4-9** と **Fig.4-10** に示す。粒内に分布している分散粒子はほぼ全て Al-Mn 系分散粒子である。水冷材では、いずれの Si 添加材もろう付加熱、保持時に固溶しなかった Al-Mn 系分散粒子が見られ、その量は 0.1%Si 材よりも 0.75%Si 材、1.5%Si 材のほうが多かった。一方、冷却後での分散粒子の分布状態との比較から、冷却中の析出量を比べると、0.1%Si 材に対して、0.75%Si、1.5%Si 材のほうが明らかに析出量が多く、特に、0.75%Si 材で顕著であり、0.1%Si 材よりも 2 倍以上析出量が増加している。

粒界、粒内とも Si 添加量が多いほど冷却後の Al-Mn 系分散粒子の析出量が増加していた。これは Si の存在により Al-Mn 系分散粒子の析出が促進されたため<sup>8)</sup>と考えられる。冷却中の Al-Mn 系分散粒子の析出量に及ぼす Si 添加の影響を調べるため、600~400℃まで 20℃/min で冷却したのち水冷したサンプルと、600℃から水冷したサンプルの導電率の差を調べた。結果を **Fig.4-11** に示す。0.1%Si よりも 0.75%Si 材の導電率差のほうが大きくなっており、冷却中の析出量が増加していることが分かる。なお、1.5%Si 材の導電率差が 0.75%Si 材のそれよりも小さくなっているのは、前述したように、鑄造時に Al-(Mn,Fe)-Si 系晶出物が生成することで、固溶 Mn 量が少なくなったことが原因と推測される。

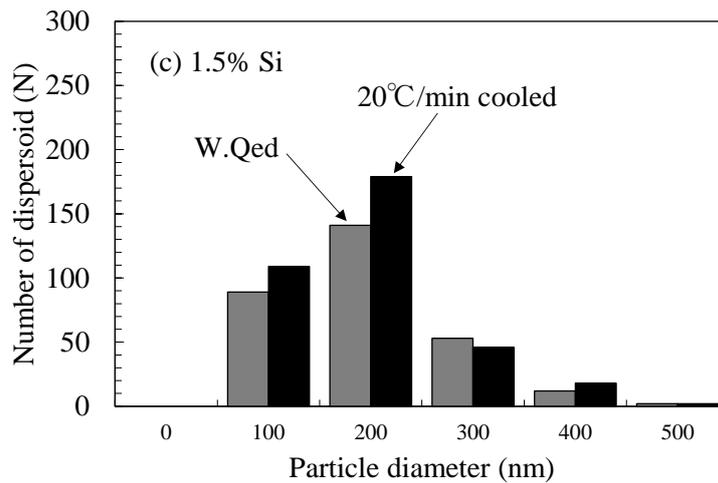
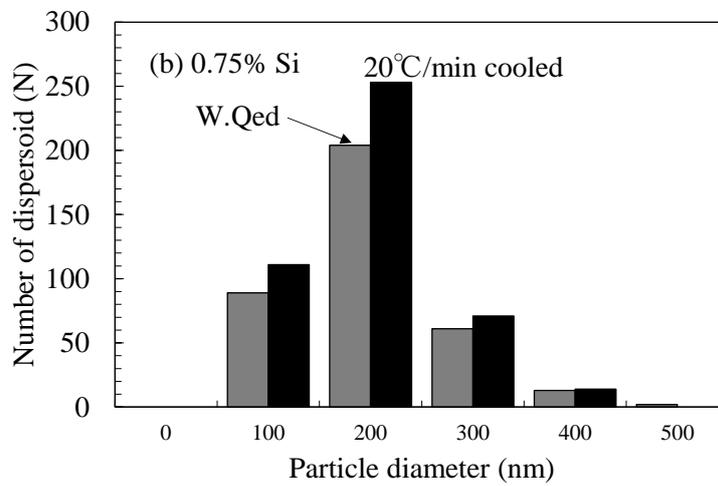
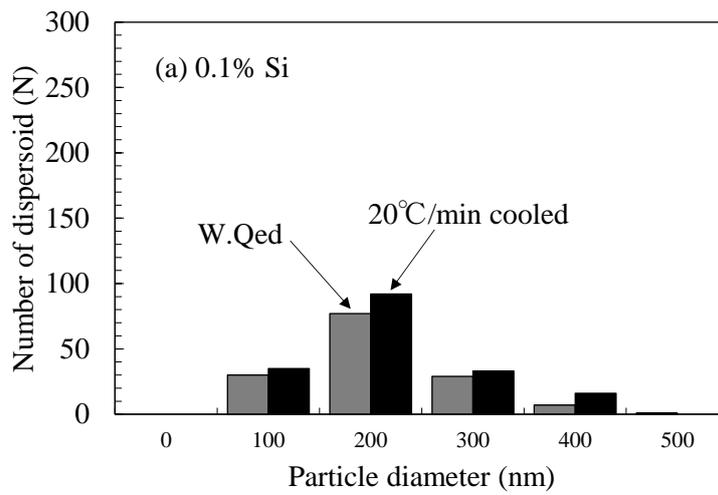


Fig.4-9 Dispersive distribution in grain interior of various Si content samples.

(a) 0.1% Si, (b) 0.75% Si, (c) 1.5% Si.

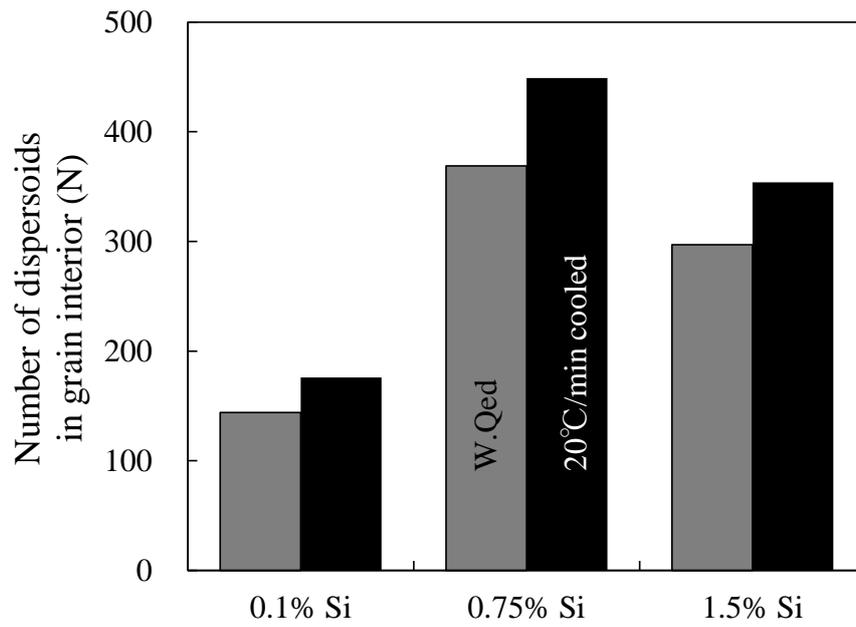


Fig.4-10 Change in number of Al-Mn system dispersoid in grain interior during post-braze-cooling.

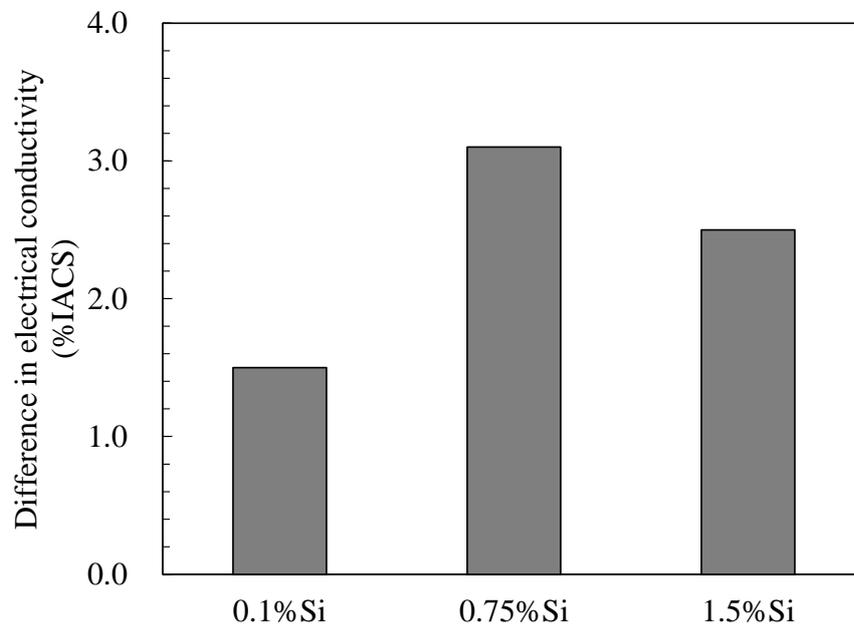


Fig.4-11 Difference in electrical conductivity between the sample cooled at 20°C/min from 600 to 400°C and the water-quenched sample.

以上のように、Si 添加量によって粒界および粒内の分散粒子の分布状態は大きく変化する。Si 添加による粒界腐食感受性の変化は、粒界および粒内での分散粒子の分布状態と関係した粒界近傍の溶質濃度分布の変化に起因した粒界および粒内の電位差の変化によるものと推測され、粒界腐食感受性が高い材料では粒界近傍に固溶元素欠乏層が形成されている可能性がある。そこで粒界近傍の EDS 分析を実施した。

#### 4.3.4 粒界近傍の固溶元素欠乏層

粒界近傍の溶質濃度分布を STEM-EDS で調査した結果を **Fig.4-12** に、またライン分析の結果を **Fig.4-13** に示す。なお、ライン分析結果は、マッピングデータからライン抽出した結果（縦軸は任意単位）である。0.1%Si 材では  $Al_6(Mn,Fe)$  と  $CuAl_2$  の粒界上への優先析出に起因して、粒界を挟んだ近傍に 200nm 程度の幅で Mn および Cu 欠乏層が明瞭かつ連続的に形成されていた。一方、0.75%Si 材では、粒界での  $Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$  の析出量が多くなるため、粒界の Mn 濃度が低下するものの、同時に、粒内での  $Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$  の析出が促進されたことで、粒内の Mn 濃度が大きく低下する。この結果、粒界の濃度と同程度となるため、Mn 欠乏層は形成されていなかった。さらに、 $CuAl_2$  の粒界上への優先析出がないことから Cu 欠乏層も形成されていない。1.5%Si 材では 0.75%Si 材と同様に Mn、および Cu 欠乏層は形成されていなかったが、粒界上への粗大 Si 粒子の析出に起因して 2000nm 程度の幅をもった Si 欠乏層が連続的に形成されていた。Mn、Cu、および Si はいずれも Al 中に固溶した場合、Al の電位を貴にする元素であるため<sup>9)</sup>、このような元素欠乏層が形成された場合、粒界は粒内に対して電位的に卑となる。

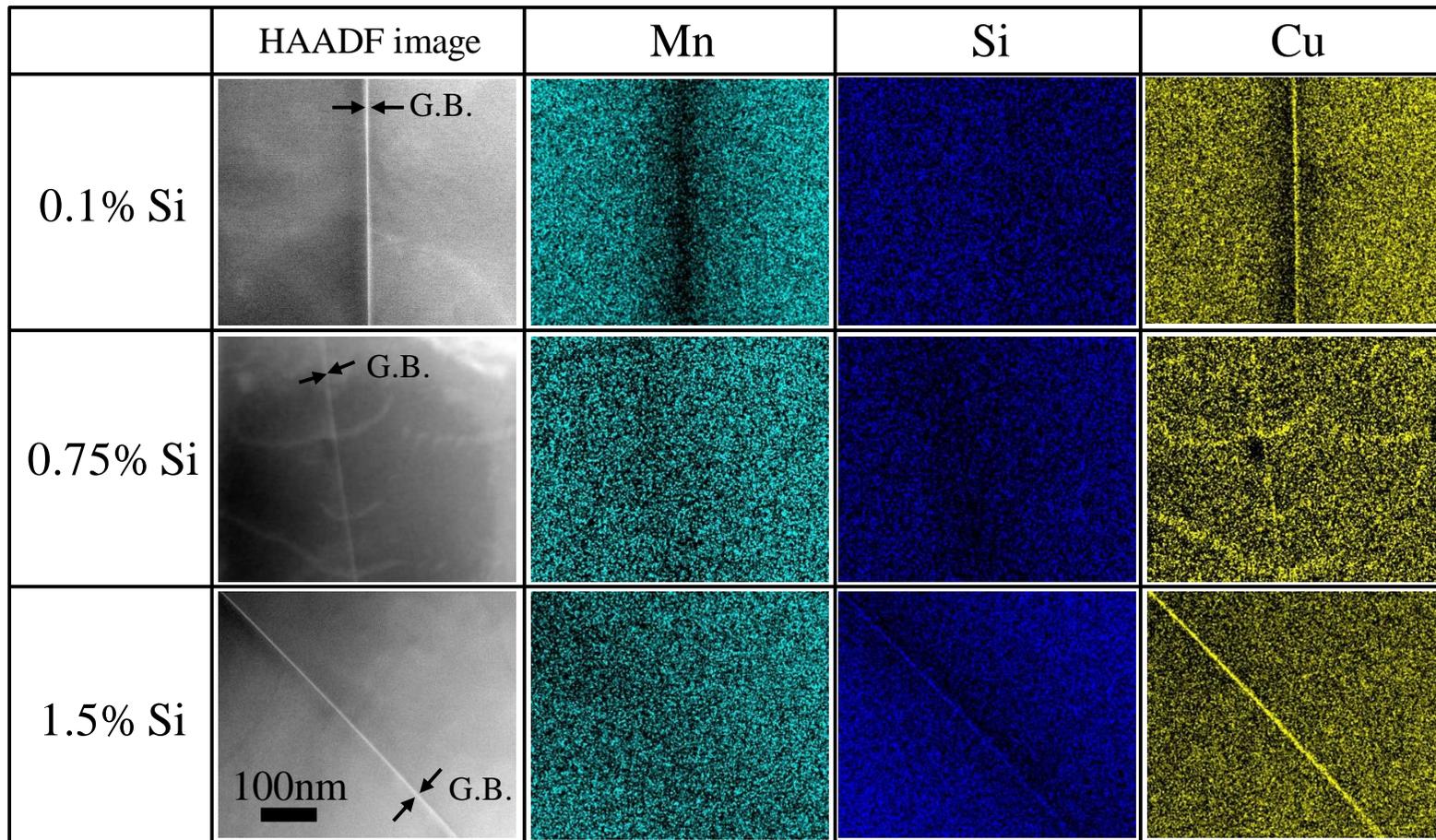


Fig. 4-12 STEM-EDS elemental mappings at the vicinity of a grain boundary in the Si bearing sample cooled at 20°C/min, as obtained by STEM-EDS analysis.

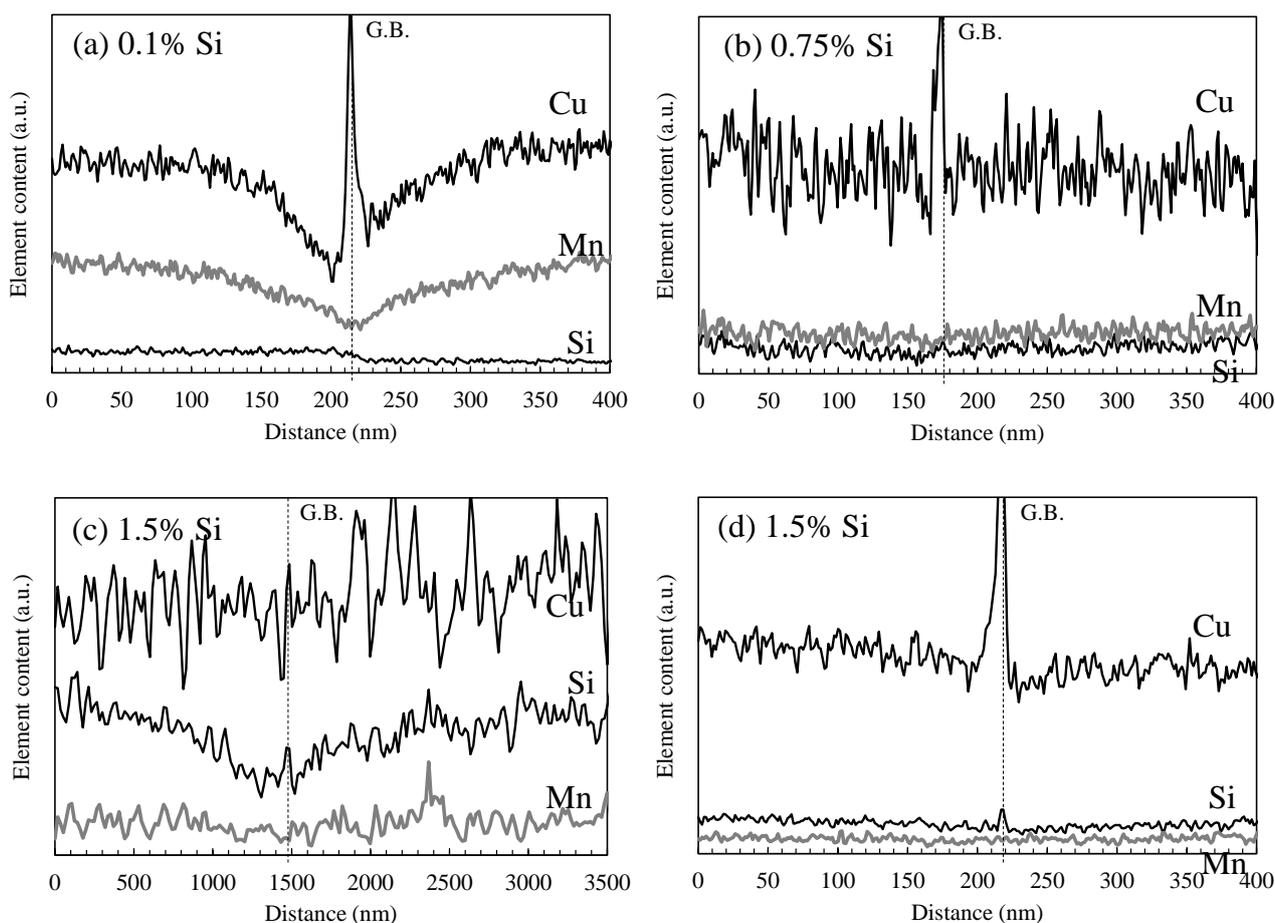


Fig. 4-13 Line-profile-extracted elemental maps near grain boundaries of the Si bearing samples cooled at 20°C/min, as investigated using STEM: (a) 0.1% Si, (b) 0.75% Si, (c) 1.5% Si, and (d) 1.5% Si. (a), (b), and (d) represent the results at the vicinity of a grain boundary, whereas (c) represents the result over a wide area near the grain boundary.

いずれの Si 添加材も粒界のごく近傍 10 数 nm の範囲で Cu の偏析が確認された。よって、この粒界偏析によって Cu の固溶元素欠乏層が形成されたとも考えることができる。しかし、Cu 欠乏層が観察されていない 0.75%Si や 1.5%Si 材でも Cu の粒界偏析が観察されたこと、また 0.1%Si 材について、600°C-3min 保持後に水冷したサンプルにおいて、Cu 欠乏層が観察されていないにもかかわらず、Cu の粒界偏析が同様に観察されたことから (Fig.4-14)、Cu 欠乏層の形成は Cu の粒界偏析に起因するものではないと考えられる。詳細については今後の検討課題であるが、おそらく Al との原子サイズミスフィットが大きい Cu<sup>10)</sup>が面欠陥である粒界に系全体のエネルギーを下げるために偏析したものと推測される (転位線上への溶質偏析と同様)。

Al-Cu 合金においては同様の粒界偏析が亜時効段階で生じることが報告されている<sup>11)</sup>。なお、この Cu の粒界偏析は粒界析出の駆動力を増大させることで、CuAl<sub>2</sub> の粒界析出を助長し、Cu 欠乏層の形成を間接的に促進している可能性がある。

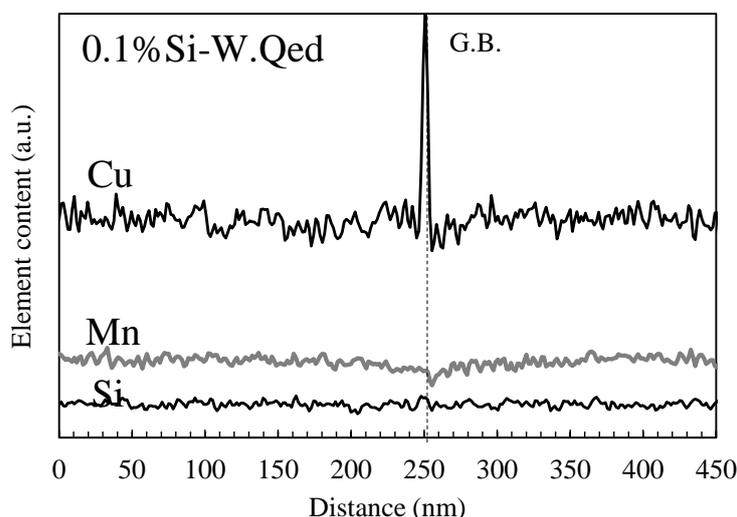


Fig. 4-14 Line profiles of Cu, Mn and Si near the grain boundary of the water-quenched 0.1% Si sample.

#### 4.4 Al-Mn-Si-Cu 合金の粒界腐食発生機構

以上の調査結果より、本系合金の粒界腐食発生機構を推定した。発生機構を模式的に **Fig.4-15** に示す。

低 Si 添加材 (0.1%Si 材) ではろう付熱処理後の冷却過程における 600°C~400°C の温度域で Al<sub>6</sub>(Mn,Fe) の析出が生じる。この析出は粒界上で優先的に生じるため、粒界近傍に Mn 欠乏層が形成される。さらに 400°C 以下の温度域にて粒界上に Al<sub>6</sub>(Mn,Fe) を核生成サイトとして CuAl<sub>2</sub> が析出するため、Cu 欠乏層も形成される。そのため、粒界の電位が粒内の電位に対して卑となり、粒界腐食感受性が高まる。

適量 Si 添加材 (0.75%Si 材) では 400°C 以上の温度域で Al<sub>15</sub>(Mn,Fe)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> の析出が生じる。Si の存在により Al-Mn 系分散粒子の析出が促進されるため、析出量は 0.1%Si 材よりも多く、またこの析出は粒界、粒内の両方で生じるようになり、粒内の固溶 Mn 濃度が低下するため、粒界近傍での Mn 欠乏層の形成が抑制される。400°C 以下の温度域では粒界上への CuAl<sub>2</sub> の析出

が生じないため、Cu 欠乏層も形成されない。そのため、粒界と粒内の電位は同程度となり、粒界腐食感受性が小さくなる。

過剰 Si 添加材 (1.5% Si 材) では、適量 Si 添加材 (0.75% Si 材) と同様に、粒界での  $\text{Al}_{15}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}_2$  の優先析出が生じないため、Mn 欠乏層の形成が抑制される。また粒界上への  $\text{CuAl}_2$  の析出が生じないため、Cu 欠乏層も形成されない。ただし、Si 添加量が過剰なため、過飽和に固溶した Si の一部が冷却時に単体 Si 粒子として粒界上に析出するため、Si 欠乏層が形成される。そのため、粒内に対して粒界の電位が卑となり、粒界腐食感受性が高くなる。

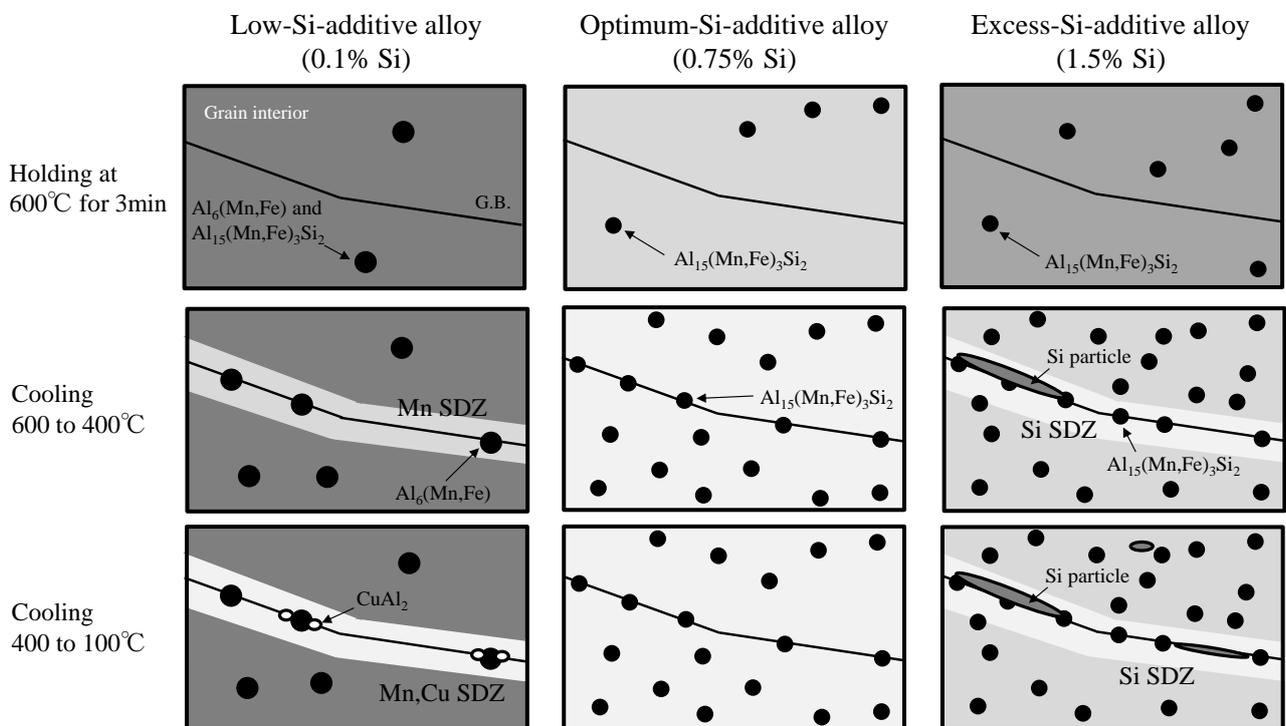


Fig. 4-15 The estimated IGC mechanism of brazed Al–Mn–Si–Cu alloy. “SDZ” indicates solute-depleted zone.

#### 4.5 小括

ろう付熱処理した Al-Mn-Si-Cu 合金の粒界腐食性を電気化学的測定や金属組織学的な観察によって調査した。特に、ろう付熱処理時の粒界および粒内での分散粒子の析出挙動に着目して、同系合金の粒界腐食発生機構を明らかにした。

- (1) A3003 の Mn, Cu 量を増量した Al-1.4mass%Mn-0.7mass%Cu-0.1mass%Si 合金は A3003 よりも高い粒界腐食感受性を有する。具体的には、A3003 では 20°C/min まで冷却速度が遅くならないと粒界腐食が発生しないのに対して、Al-1.4mass%Mn-0.7mass%Cu-0.1mass%Si 合金では 50°C/min の冷却速度でも粒界腐食が発生する。
- (2) Al-1.4mass%Mn-0.7mass%Cu 合金の粒界腐食感受性は Si 添加量によって大きく異なり、添加量が少ない場合や過剰な場合には粒界腐食感受性が高い。一方、適量の Si を添加した場合には粒界腐食感受性が低下する。
- (3) 具体的には、緩慢に冷却された場合であっても Si を 0.5~0.75mass%程度添加し、Mn/Si 添加量比を約 1.5~3.0 に調整することで粒界腐食の発生を抑制することができる。
- (4) 粒界腐食感受性は粒界および粒内での分散粒子の析出状態とそれにともなう粒界近傍の固溶元素欠乏層の形成に依存した、粒界と粒内の孔食電位差の大小に対応し、電位差が大きい、すなわち粒内に対して粒界の電位が卑な場合に感受性が増大する。
- (5) Si 添加量が少ない場合、ろう付熱処理後の冷却過程で  $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$  の粒界上への優先析出が生じ、それにともなって粒界近傍に固溶 Mn 欠乏層が形成される。さらに粒界上の  $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$  を核生成サイトとして  $\text{CuAl}_2$  が析出することによって Cu 欠乏層も形成されることで、粒界の電位が卑化して粒界腐食が発生する。
- (6) Si を適量添加した場合には粒内での  $\text{Al}_{15}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}_2$  の析出が促進され、粒内の固溶 Mn 濃度が低下し、粒界の固溶 Mn 濃度と同程度になるため、Mn 欠乏層が形成されない。さらに、 $\text{CuAl}_2$  の粒界析出が抑制されるため、Cu 欠乏層も形成されない。そのため、粒界腐食感受性が低下する。
- (7) 過剰の Si を添加した場合、適量の Si を添加した場合と同様に、Mn および Cu 欠乏層は形成されない。しかしながら、過飽和に固溶した Si がろう付熱処理後の冷却過程で、粒界上へ単体 Si として析出して Si 欠乏層が形成されるため、粒界の電位が卑となり粒界腐食感受性が高まる。

以上の結果より、適正量の Si 添加によって、ろう付熱処理後の冷却過程における、粒界およ

び粒内での分散粒子の分布状態を制御することで、ろう付熱処理後の冷却速度を速くしなくても、Al-Mn系合金の粒界腐食性を抑制できることが明らかとなった。

#### 参考文献

- 1) 当摩建：日本金属学会誌，46(1982)，973-979.
- 2) 大谷良行，田中哲，二宮淳司，土公武宜，児島洋一：軽金属，62(2012)，206-211.
- 3) 海部昌治，藤本日出男，竹本政男：軽金属，32(1982)，135-142.
- 4) 海部昌治，藤本日出男，竹本政男：第58回軽金属学会講演概要集，(1980)，137-138.
- 5) 海部昌治，八木稲記：軽金属，31(1981)，116-121.
- 6) K. Ohno, Y. Tomita, E. Yagi, H. Nakano: SAE Technical Paper 2013-01-0380, (2013).
- 7) 当摩建：軽金属，34 (1984), 351-360.
- 8) 長浜勝介，高橋正弘，三木功：軽金属，21(1971)，444-455.
- 9) J. R. Davis：Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys，ASM International，(1999)，28.
- 10) アルミニウム材料の基礎と工業技術，日本アルミニウム協会，(1985)，82-83.
- 11) 根本剛直，堀越浩，野上毅：川崎製鉄技報，26(1994)，65-70.

## 第5章 ろう付熱処理時の分散粒子の再固溶挙動に及ぼす分散粒子径および粒子組成の影響

### 5.1 諸言

自動車熱交換器製造に用いられるろう付熱処理は 600°C 程度の高温に加熱して行われる処理であるため、素材製造工程中に析出した分散粒子がろう付加熱時に母相中に再固溶するなど、金属組織が大きく変化すると考えられる。したがって、ろう付熱処理後に所望の特性を得るためには分散粒子の再固溶挙動を把握する必要があるが、そのような観点からの詳細な調査例はほとんどない。ところで、自動車熱交換器には、代表的な合金である A3003 以外にも Al-Mn 合金に Fe や Si が添加された種々の合金が使用されており、それらの合金では添加元素種や添加量によって複数の分散粒子が存在している<sup>1)</sup>。したがって、ろう付熱処理中の分散粒子の再固溶挙動が、合金系や分散粒子種によって変化するかどうか把握することは実用上重要である。そこで、本研究では、ろう付熱処理後に所望の特性を得るための基礎となる、ろう付熱処理時の分散粒子の再固溶挙動に及ぼす分散粒子径および粒子組成の影響について調査した。

### 5.2 実験方法

供試材には **Table 5-1** に示すように Al-0.7~2.5mass%Zn ベースに Mn, Fe, および Si を含有した Al-Mn 系合金, Al-Mn-Fe 系合金, Al-Mn-Si 系合金, および Al-Mn-Si-Fe 系合金を用いた。これらの材料はいずれも自動車熱交換器用フィン材であるため、犠牲陽極効果を付与するための Zn が添加されている。しかし、Zn を含有する Al-Mn 系分散粒子の存在は報告されていないことから、Zn は分散粒子の分布状態に対して影響を及ぼさず、また、本研究での製造工程、熱負荷では添加した Zn のほぼ全てが固溶していると考えられるため、その影響は無視して差し支えない。実験室あるいは量産設備にて DC 鋳造、均質化処理、熱間圧延、中間焼鈍を含む冷間圧延の工程で板厚 0.05~0.07mm の質別 H14 材を作製した。Mn が添加された材料を M, Mn と Fe が添加されたものを MF, 同様に Mn, Si を含有するものを MS, Mn, Si, Fe を含むものを MSF と呼称する。MS1, MS2, MS3, MSF1 については分散粒子の分布状態を変化させるため、H14 材に対して 550°C-8h+350°C-3h (以下、材料名-A と表記), および 580°C-8h+350°C-3h (以下、材料名-B と表記) の追加熱処理した材料も作製した。追加熱処理した材料はひずみが少ないことになるが、H14 材に付加されている程度のひずみは導電率への寄与が少ないと考えられることから、ろう付熱処理前後での導電率変化を調査する際にその影響を考慮しなかつ

た。

供試材の分散粒子の観察は次のようにして行った。RD-ND 面をクロスセクションポリッシャーで断面加工後、板厚中央部付近を FE-SEM で観察するとともに、画像解析ソフト (ImageJ) を用いて分散状態を定量化した。また、電界放出型電子プローブマイクロアナライザ (FE-EPMA) を用いて分散粒子の組成分析 (粒子解析) を行った。晶出物は数  $\mu\text{m}$  オーダーとサイズが大きく、ろう付熱処理前後でサイズが大きく変化しないと考えられることから、鑄造以降の工程で析出したと思われる平均粒子径が 500nm 以下の粒子を分散粒子と定義し測定対象とした。ろう付加熱にともなう分散粒子の再固溶挙動は次のようにして調査した。ろう付熱処理を模擬した熱処理 (室温から 600°C まで 15min 程度で加熱する熱処理) を実施し、各温度に到達後に材料を炉から素早く取り出して、室温にてダブルブリッジ法で導電率を測定した。さらに、再固溶時の速度式 (活性化エネルギー) を求めるため、一部の材料についてはろう付熱処理とは別に等温保持実験を行った。熱処理にはソルトバスを用い、各温度で所定時間保持後に水冷した材料について導電率を室温で測定した。保持温度は 500°C, 550°C, および 580°C の 3 水準、保持時間は最大で 60min として、得られた結果に JMAK 式を適用して解析した。

Table 5-1 Chemical compositions of specimens (mass%).

Specimen	Mn	Si	Fe	Cu	Zn	Remark	
M1	1.03	0.00	0.00	0.00	0.7 ~2.5	Al-Mn-(Zn) system alloy	
M2	1.03	0.03	0.11	0.00			
M3	1.01	0.03	0.22	0.00			
MF1	1.01	0.03	0.43	0.00		Al-Mn-Fe-(Zn) system alloy	
MF2	1.00	0.04	0.75	0.00			
MS1	1.20	0.48	0.10	0.14			Al-Mn-Si-(Zn) system alloy
MS2	1.11	0.53	0.11	0.18			
MS3	1.59	0.97	0.14	0.00			
MSF1	1.50	0.99	0.78	0.00		Al-Mn-Si-Fe-(Zn) system alloy	

### 5.3 実験結果および考察

#### 5.3.1 ろう付熱処理前の分散粒子の分布状態

ろう付熱処理前の分散粒子の分布状態の一例として M2, MF2, MS1, MS1-B, MS3, および MSF1 の観察結果を **Fig.5-1** に, また, 全供試材の分散粒子の分散状態を定量化した結果を **Table 5-2** に示す。いずれの材料も塊状の分散粒子が分布しており, 形状に関しては供試材間で大きな違いはなかった。平均粒子径は MS3 が最も小さく 75nm, MSF1-B が最も大きく 197nm であった。

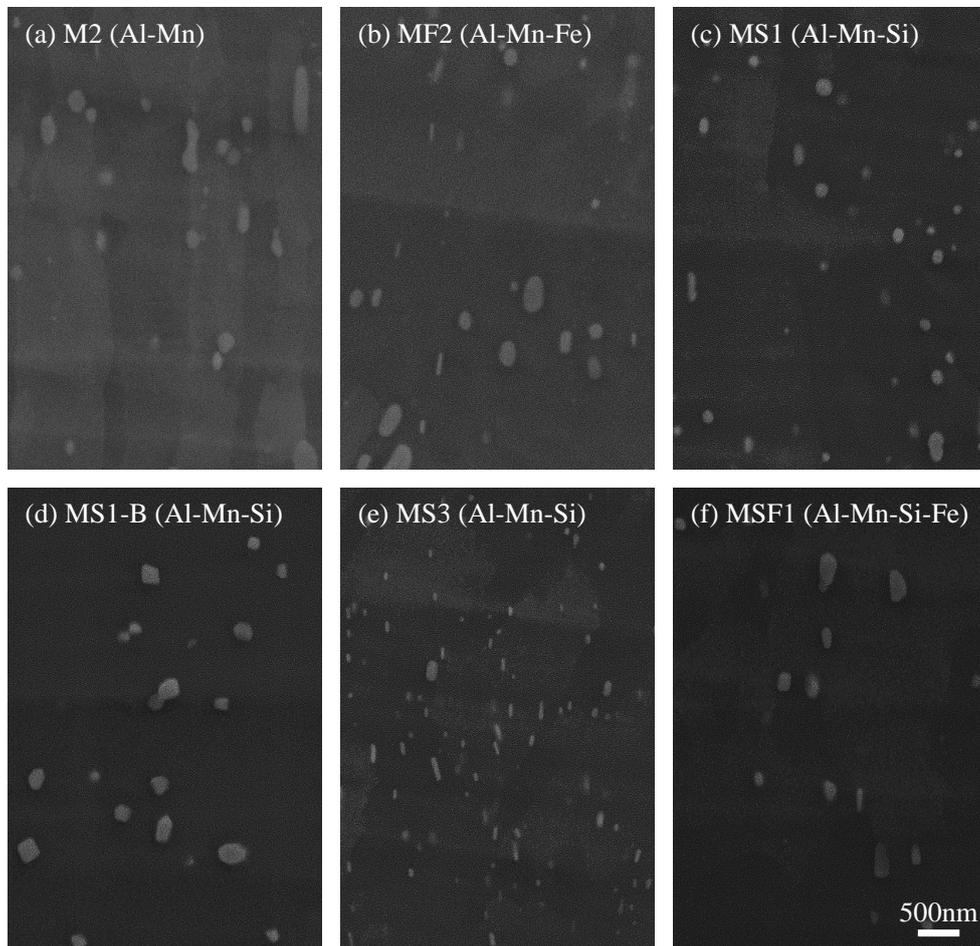


Fig.5-1 Dispersive distribution before brazing. (a) M2, (b) MF2, (c) MS1, (d) MS1-B, (e) MS3 and (f) MSF1.

Table 5-2 Quantitative analysis results of dispersive distribution before brazing.

Specimen	Average particle diameter (nm)	Number of density ( $N/\mu\text{m}^2$ )
M1	120	1.04
M2	143	1.10
M3	136	1.08
MF1	129	0.92
MF2	136	1.30
MS1	101	1.67
MS1-A	137	1.23
MS1-B	172	0.86
MS2	120	1.49
MS2-A	144	1.07
MS3	75	3.72
MS3-A	104	2.34
MS3-B	128	1.55
MSF1	149	0.79
MSF1-A	152	0.79
MSF1-B	197	0.45

### 5.3.2 ろう付加熱中の分散粒子の分布状態の変化

ろう付加熱中の分散粒子の分布状態の変化の代表例として、M2 (Al-Mn 系合金)、MS2 (Al-Mn-Si 系合金)、および MSF1 (Al-Mn-Si-Fe 系合金) の観察結果を Fig.5-2 から Fig.5-4 に、また、分散粒子の数密度の変化を調べた結果を Fig.5-5 に示す。加熱ともなって分散粒子の数が減少しており、母相への再固溶が生じていることが分かる。また、M2、MS2、MSF1 について分散粒子のアスペクト比（長径/短径）を計測した結果を Fig.5-6 に示すが、加熱とともにアスペクト比 1~1.5 の粒子の存在割合が増加している。これは、もともと楕円体、あるいは円柱

状（アスペクト比 1 以上）であった粒子の形状が球（アスペクト比 1）に近づいていることを示している。最も界面エネルギーが小さくなるようにして分散粒子の固溶が進んだ結果と考えられる。なお、このような変化は他材料についても共通の挙動であった。

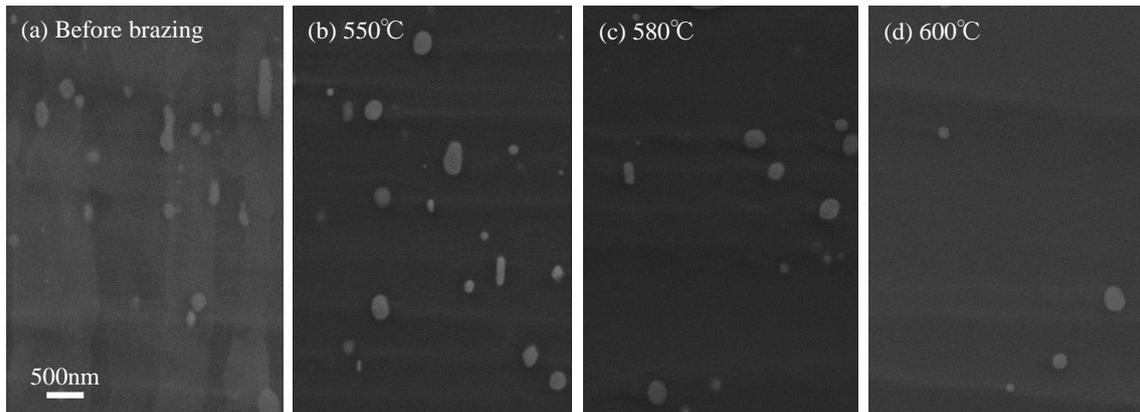


Fig.5-2 Cross-sectional micrographs showing the dispersive distribution in M2.

(a) before brazing, reached at 550°C (b), at 580°C (c), at 600°C (d), respectively.

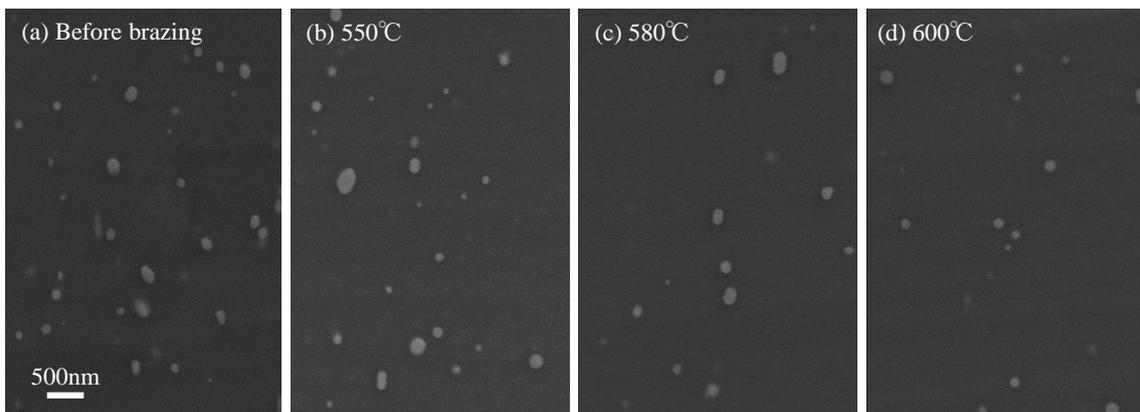


Fig.5-3 Cross-sectional micrographs showing the dispersive distribution in MS2.

(a) before brazing, reached at 550°C (b), at 580°C (c), at 600°C (d), respectively.

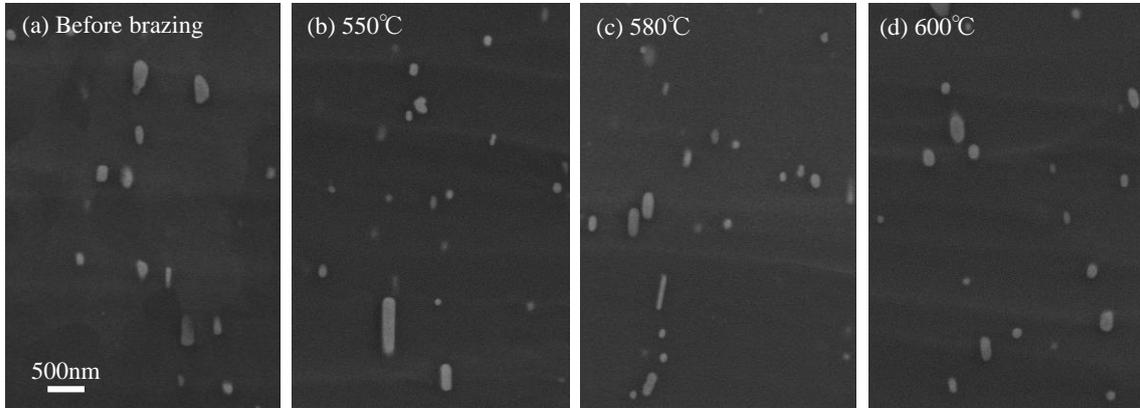


Fig.5-4 Cross-sectional micrographs showing the dispersive distribution in MSF1.  
 (a) before brazing, reached at 550°C(b), at 580°C(c), at 600°C(d), respectively.

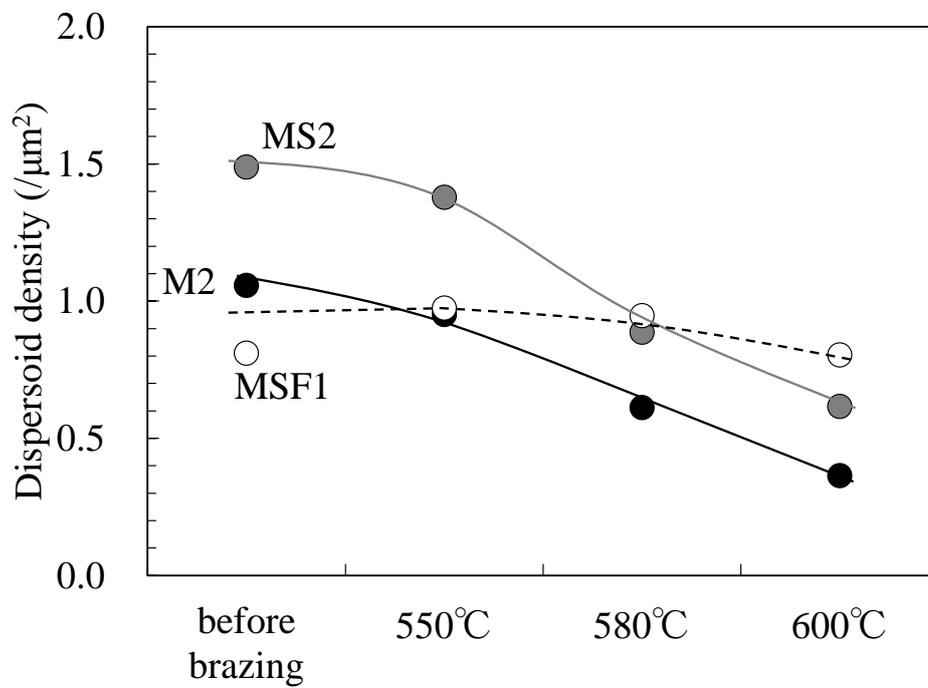


Fig.5-5 Variation of dispersoid density during brazing for some specimens.

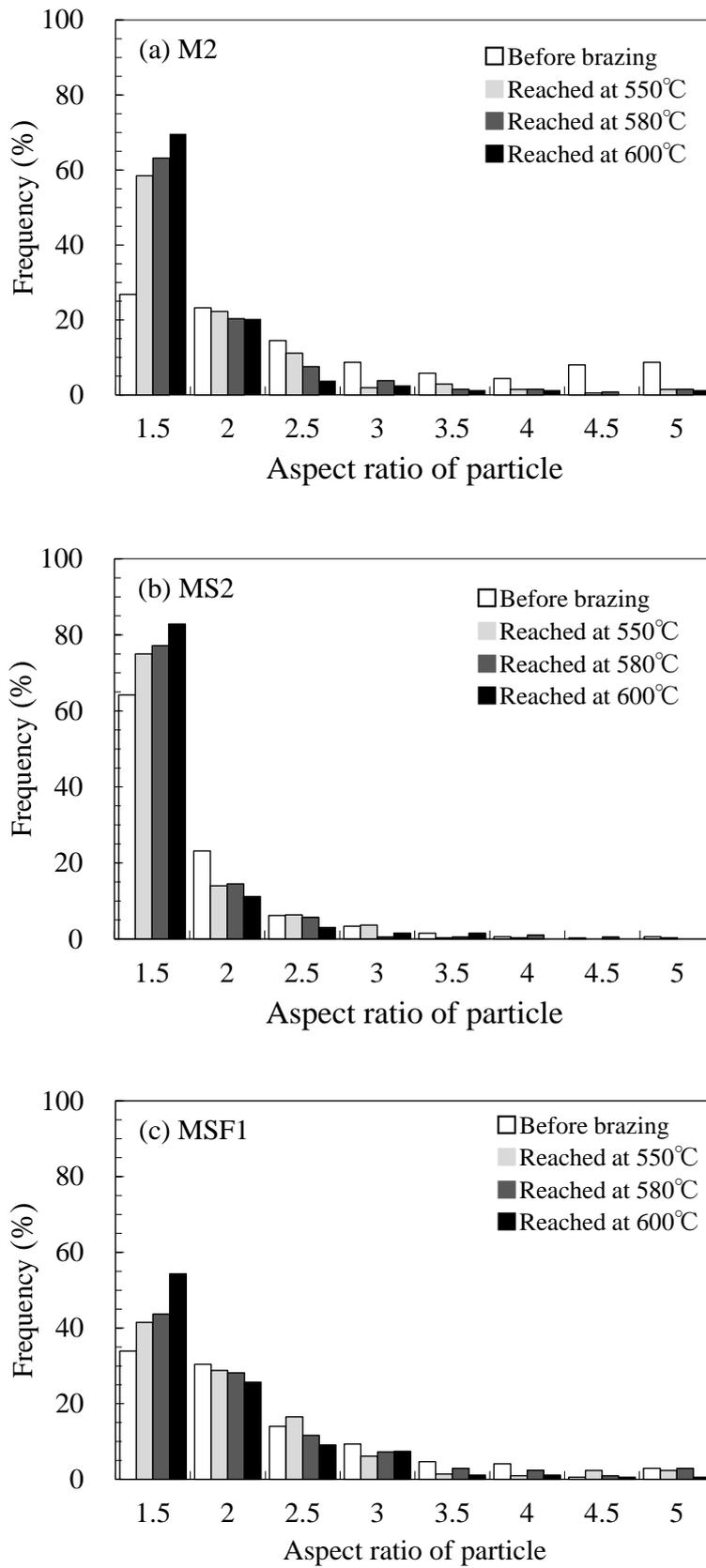


Fig.5-6 Variation of aspect ratio of dispersoids during brazing. (a) M2, (b) MS2, (c) MSF1.

### 5.3.3 ろう付加熱中の導電率変化

詳細は後述するが、本研究の供試材中に分散している分散粒子は Al と Mn を主構成元素とする Al-Mn 系分散粒子であり、この粒子が固溶すると母相中の固溶 Mn 濃度が増加する。ここで、固溶 Mn は Al の導電率を著しく低下させ、さらに、固溶 Mn による導電率低下効果と比べて分散粒子の存在による導電率の低下は無視して差し支えないほどに小さい<sup>2)</sup>。したがって、Mn を含有する分散粒子の母相への再固溶挙動は導電率測定によって容易に調査することができる。そこで、本研究ではろう付加熱中の導電率変化を測定することで分散粒子の再固溶挙動を調査した。

ろう付加熱中の導電率変化を測定した結果の例を **Fig.5-7** に示す。加熱にともなって導電率が低下しており、分散粒子の再固溶が生じていることがわかる。材料間での導電率変化の差異を分かりやすくするため、ろう付加熱前の導電率と所定温度に到達後の導電率の差 ( $\Delta EC$ ) を算出した結果も合わせて示す。合金によって加熱にともなう導電率の低下 ( $\Delta EC$  の増加) の仕方が異なっている。また、MS1 と MS1-B の比較から同じ合金でも分散粒子の平均粒子径によって  $\Delta EC$  は異なっており、分散粒子の平均粒子径が大きいほど  $\Delta EC$  が小さい。これは体積の大きい分散粒子ほど、母相中に完全に固溶するまでの時間が長くなるため、ろう付加熱という有限の時間内では再固溶しにくかったためと考えられる。次に 600°Cでの  $\Delta EC$  に関して合金系の影響を比較した結果を **Fig.5-8** に示す。分散粒子の粒子径が異なっているため同じ合金系でもバラつきが見られるものの、おおよそ  $\Delta EC$  は、Al-Mn 系合金が最も大きく、ついで Al-Mn-Si 系合金、Al-Mn-Fe 系合金、そして、Al-Mn-Si-Fe 系合金が最も小さくなっている。

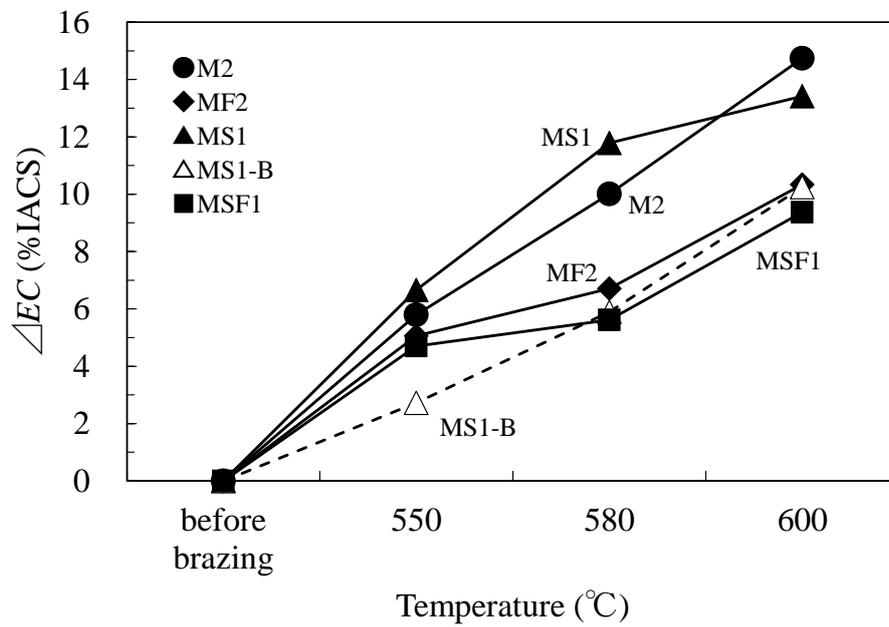
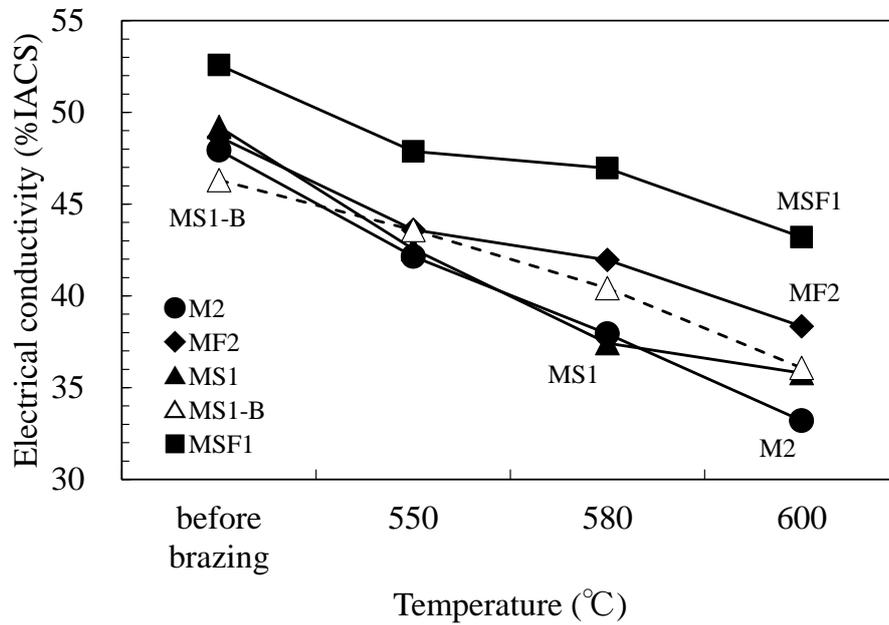


Fig.5-7 Variation of electrical conductivity during brazing.

$\Delta EC$  means the difference in electrical conductivity between the sample heated up to each temperature and the one before brazing.

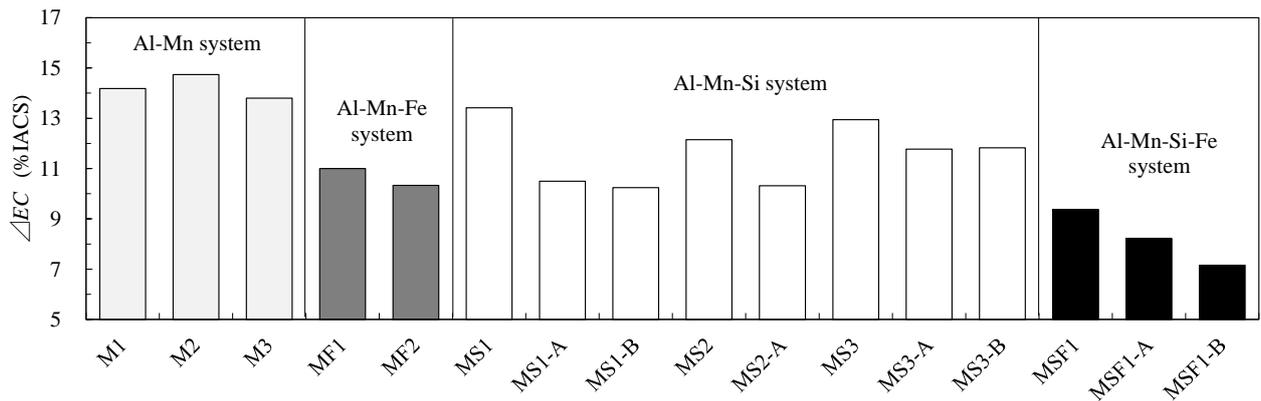


Fig.5-8 Effect of alloy elements on  $\Delta EC$ .

### 5.3.4 分散粒子の組成

ろう付熱処理前の分散粒子の組成分析結果を **Fig.5-9** に示す。Al-Mn 系合金では Al-Mn 分散粒子が、Al-Mn-Fe 系合金では Al-Mn 分散粒子と Al-Mn-Fe 分散粒子が、Al-Mn-Si 系合金では Al-Mn-Si 分散粒子が、そして Al-Mn-Si-Fe 系合金では Al-Mn-Si-Fe 分散粒子がそれぞれ分散していることが分かる。したがって、先述した分散粒子の再固溶の挙動が合金系によって異なっているのは分散粒子の種類と関係していると考えられる。

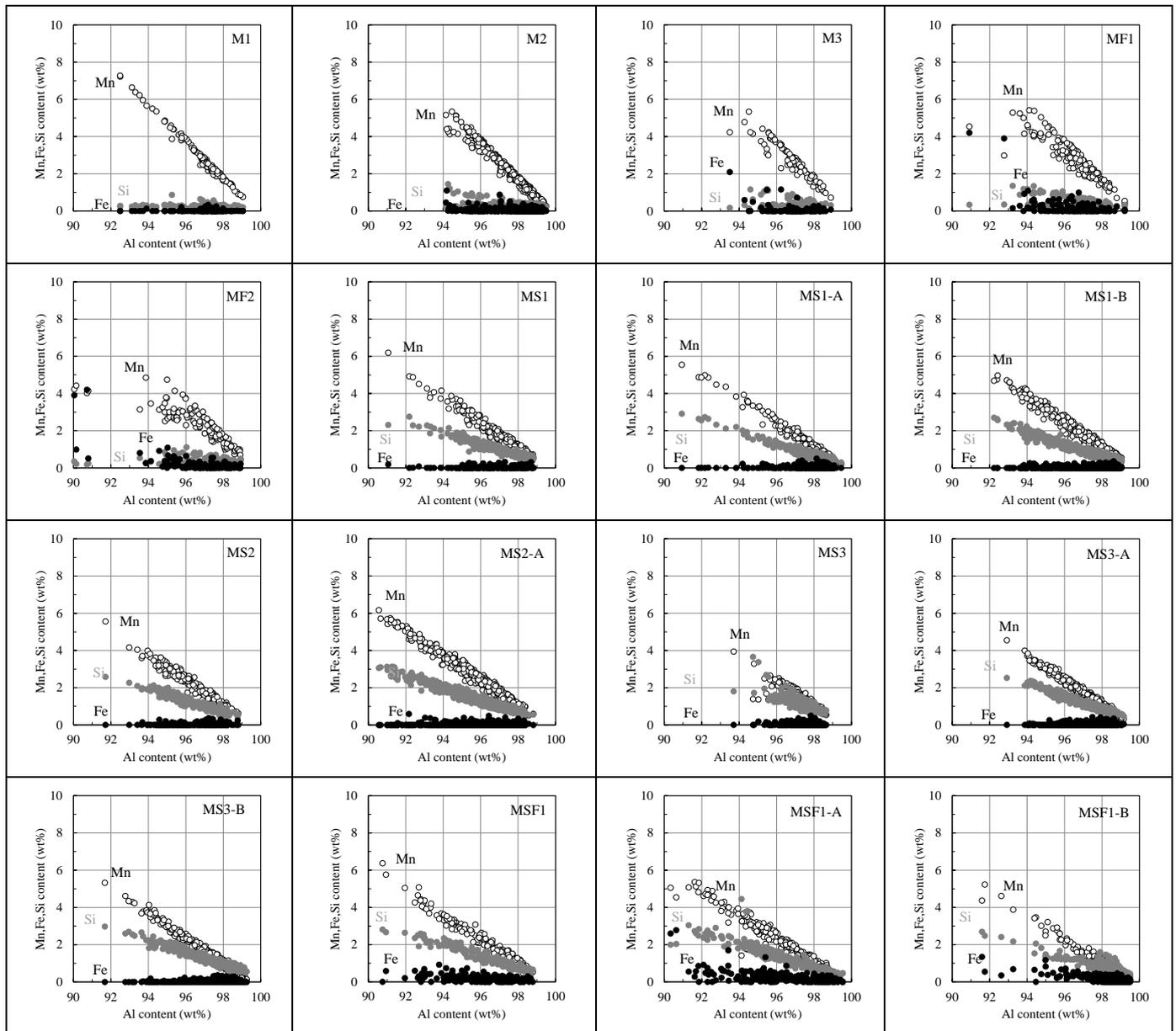


Fig.5-9 Chemical composition analysis results of dispersoids before brazing for some specimens.

### 5.3.5 ろう付加熱中の導電率変化に及ぼす分散粒子径の影響

Al-Mn-Si 系合金 (MS1, MS2, MS3) のデータを用いて, 600°Cでの  $\Delta EC$  と平均粒子径の関係を整理した結果を **Fig.5-10** に示す。なお, 前述のとおり, これらの供試材中に分散する分散粒子はいずれも Al-Mn-Si 化合物である。 $\Delta EC$  は分散粒子径が大きいほど小さい。これは, 粒子径が大きいほど分散粒子が母相中に再固溶しにくいため, 導電率変化が小さくなったものと考えられる。また, 平均粒子径と  $\Delta EC$  には良い相関関係が認められる。よって, この関係を用いて, 分散粒子径の影響を考慮して, 合金系間の  $\Delta EC$  を比較することができる。

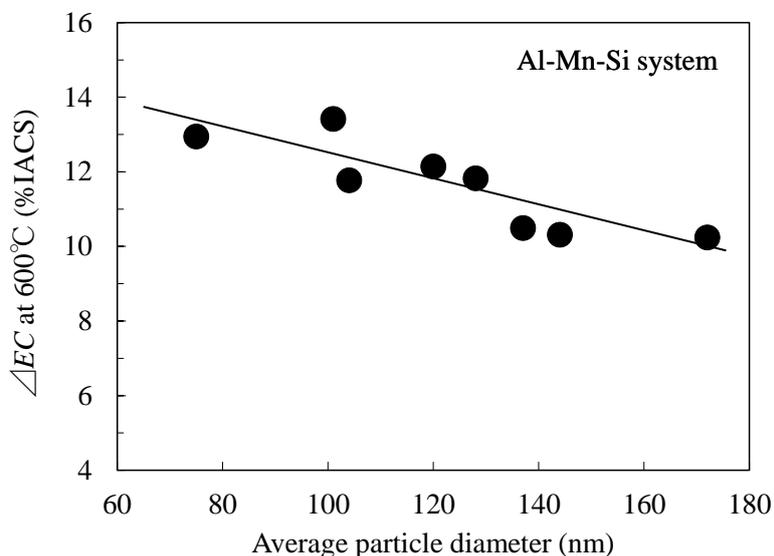


Fig.5-10 Relationship between  $\Delta EC$  at 600°C and average particle diameter.

This relationship was obtained in Al-Mn-Si system alloys.

### 5.3.6 ろう付加熱中の導電率変化に及ぼす合金 (分散粒子種) の影響

Fig.5-10 で得られた関係を用いて平均粒子径が 130nm である場合の  $\Delta EC$  を算出し, 合金系による違いを比較した結果を **Fig.5-11** に示す。先述の Fig.5-8 では同じ合金系でも  $\Delta EC$  にバラつきが大きかったが, このような整理をすることで合金系の影響が明瞭となった。 $\Delta EC$  は Al-Mn 系合金で平均 14.6%IACS, Al-Mn-Fe 系合金で 10.6%IACS, Al-Mn-Si 系合金で 11.4%IACS, Al-Mn-Si-Fe 系合金で 9.5%IACS であり, Al-Mn 系合金 (Al-Mn 分散粒子), Al-Mn-Si 系合金 (Al-Mn-Si 分散粒子), Al-

Mn-Fe 系合金 (Al-Mn-Fe 分散粒子), Al-Mn-Si-Fe 系合金 (Al-Mn-Si-Fe 分散粒子) の順に大きい。すなわち, Fe を含有する Al-Mn-Fe 分散粒子や Al-Mn-Si-Fe 分散粒子が分散している場合には同じ分散粒子径であっても, 分散粒子が母相中に再固溶しにくく, ろう付加熱中の導電率の低下が小さいことが明瞭となった。

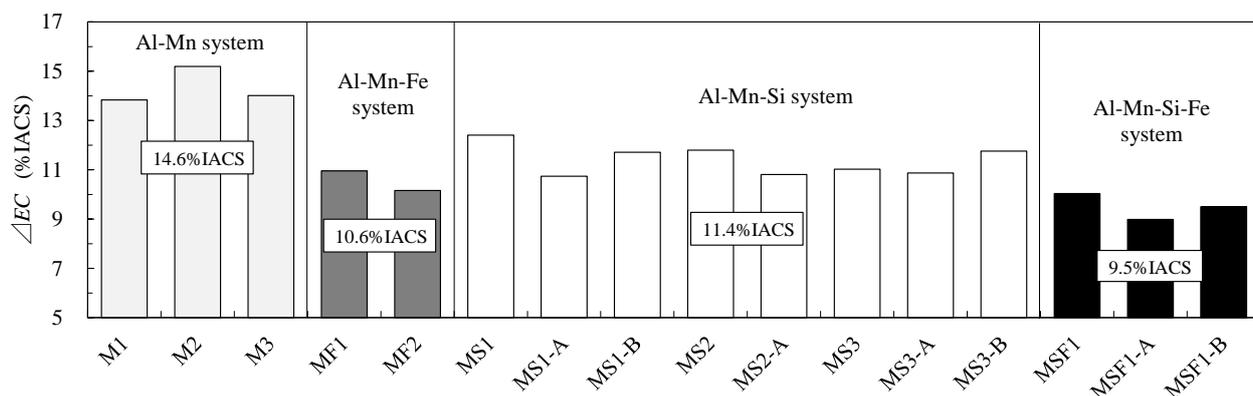
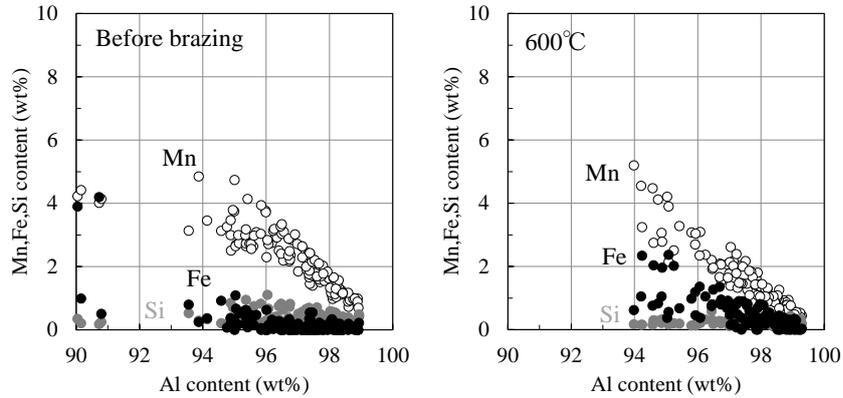


Fig.5-11 Effect of alloy elements on  $\Delta EC$ .

Average particle diameter is assumed as 130nm.

ところで, Fig.5-9 に示したように MF2 (Al-Mn-Fe 系合金) は Al-Mn 分散粒子と Al-Mn-Fe 分散粒子が混在しており, この材料のろう付加熱中の分散粒子の再固溶状態をより詳しく調査することで Al-Mn-Fe 分散粒子は Al-Mn 分散粒子よりも母相中に固溶しにくいという直接的な証拠が得られると考えた。そこで, ろう付加熱途中の材料について分散粒子の組成を調査した。結果を Fig.5-12 に示す。ヒストグラムは分散粒子の Fe/Mn 比の存在頻度を示している。ここでは, 分散粒子の Fe/Mn 比が 0.1 未満のものを Al-Mn 分散粒子, 0.1 以上のものを Al-Mn-Fe 分散粒子として区別した。ろう付熱処理前には半々程度であった Al-Mn 分散粒子と Al-Mn-Fe 分散粒子が加熱にともなって Al-Mn 分散粒子の割合が減少し, その分, Al-Mn-Fe 分散粒子の割合が増加していることが分かる。このことは, Al-Mn 分散粒子が Al-Mn-Fe 分散粒子よりも優先的に固溶していることを示している。

(a) Chemical composition of dispersoids



(b) Fe/Mn ratio of dispersoids

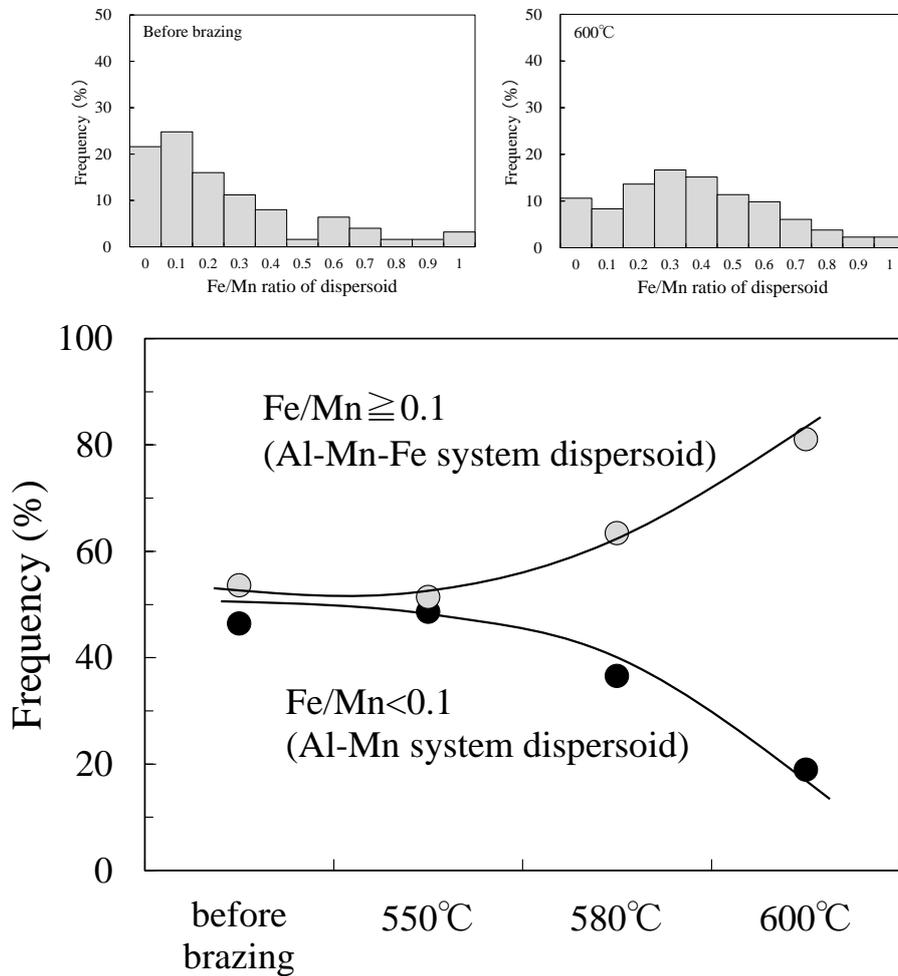


Fig.5-12 Variation of the composition of dispersoids during brazing in MF2. (a) and (b) show that chemical composition of dispersoids(a), Fe/Mn ratio of dispersoids(b), respectively. MF2 has both Al-Mn dispersoids and Al-Mn-Fe dispersoids before brazing.

### 5.3.7 分散粒子の母相中への再固溶の活性化エネルギー

各合金系（分散粒子種）における再固溶の活性化エネルギーを求めるため、Al-Mn系合金として M2, Al-Mn-Fe系合金として MF2, Al-Mn-Si系合金として MS1 を対象に、等温保持実験を行い、Al-Ag合金の $\gamma$ 相の溶体化に関する平野らの検討<sup>3)</sup>を参考にして、解析を行った。

一般に、等温条件での変態率を表現できる経験式として式(1)に示す JMAK 式がある。

$$x = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

ここで、 $x$  は変態率、 $k$  および  $n$  は係数、 $t$  は時間である。ここで、導電率は比抵抗と逆数関係にあり、また比抵抗は主として、固溶原子濃度と線形関係にあり、また、分散粒子が比抵抗に及ぼす影響は固溶原子に比べれば無視できるので、変態率  $x$  は次式で表現できると考える。

$$x = (EC_0 - EC_t) / (EC_0 - EC_\infty) \quad (2)$$

$EC_0$  は  $t=0$ , すなわち、ろう付熱処理前の導電率、 $EC_t$  は  $t$  分熱処理後の導電率、 $EC_\infty$  は反応が終了した後の導電率である。なお、本研究で扱っている組成範囲の Al-Mn-(Si,Fe)系合金では、熱処理温度は母相と分散粒子の共存領域温度であり、温度によって飽和溶質濃度が異なる。すなわち、 $EC_\infty$  は温度によって異なっているので、各温度での変態率  $x$  の算出にあたっては反応がほぼ終了すると考えられる 60min 保持後の導電率  $EC_\infty$  を用いた。

(1)式を変形すると(3)式となる。

$$\ln\ln\{1/(1-x)\} = n\ln t + \ln k \quad (3)$$

したがって、 $\ln\{1/(1-x)\}$  と  $t$  を両対数プロットすることで直線関係が得られ、その勾配から時間定数  $n$  が、 $t=1$  での  $\ln\{1/(1-x)\}$  から  $k$  が求まり、(4)式から反応の見かけの活性化エネルギー  $Q$  (kJ/mol) が算出できる。

$$d(\ln k)/d(1/T)=nQ/R \quad (4)$$

ここで  $T$  は絶対温度 (K),  $R$  は気体定数 (8.314J/mol/K) である。

等温保持実験中における導電率の時間変化を **Fig.5-13** に示す。導電率は時間とともに急激に低下し, 時間の経過とともに低下率は緩やかになる。また, いずれの温度でも 60min 保持後ではほぼ導電率が飽和している。飽和する導電率は温度が高いほど低く, 温度によって異なる。

**Fig.5-13** の結果をもとに計算した変態率の時間変化を **Fig.5-14** に,  $\ln\{1/(1-x)\}$  と  $t$  の両対数関係としてプロットしたものを **Fig.5-15** に示す。このように分散粒子の再固溶挙動 (導電率変化) は JMAK 式で表現できることがわかる。一般に, 析出現象が JMAK 式に従うことはよく知られているが, 少なくとも本研究で扱った Al-Mn-(Si,Fe)系合金については, その逆反応である固溶についても同様に表現できることがわかった。

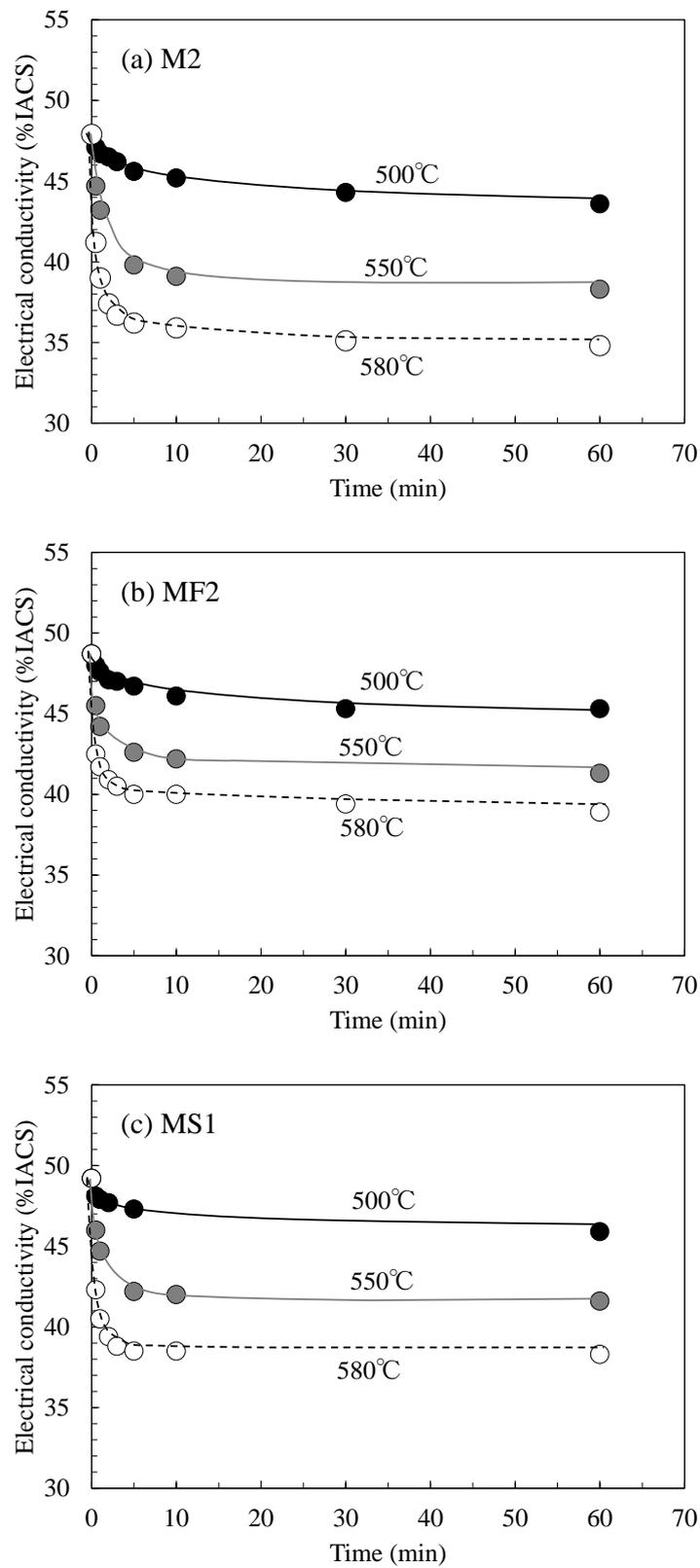


Fig.5-13 Variation of electrical conductivity as a function of time.

(a) M2, (b) MF2, (c) MS1.

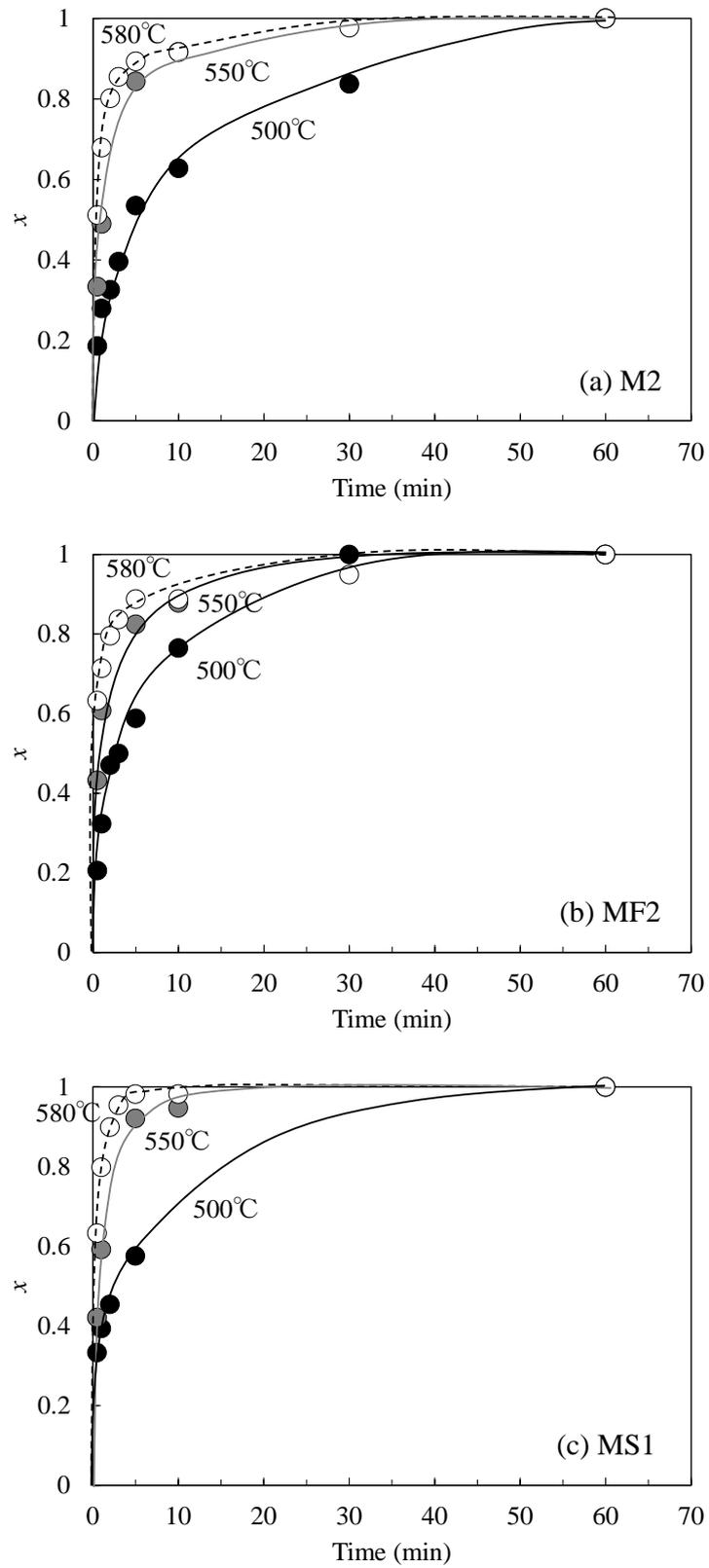


Fig.5-14 Transformation ratio vs. time plot.  
 (a) M2, (b) MF2, (c) MS1.

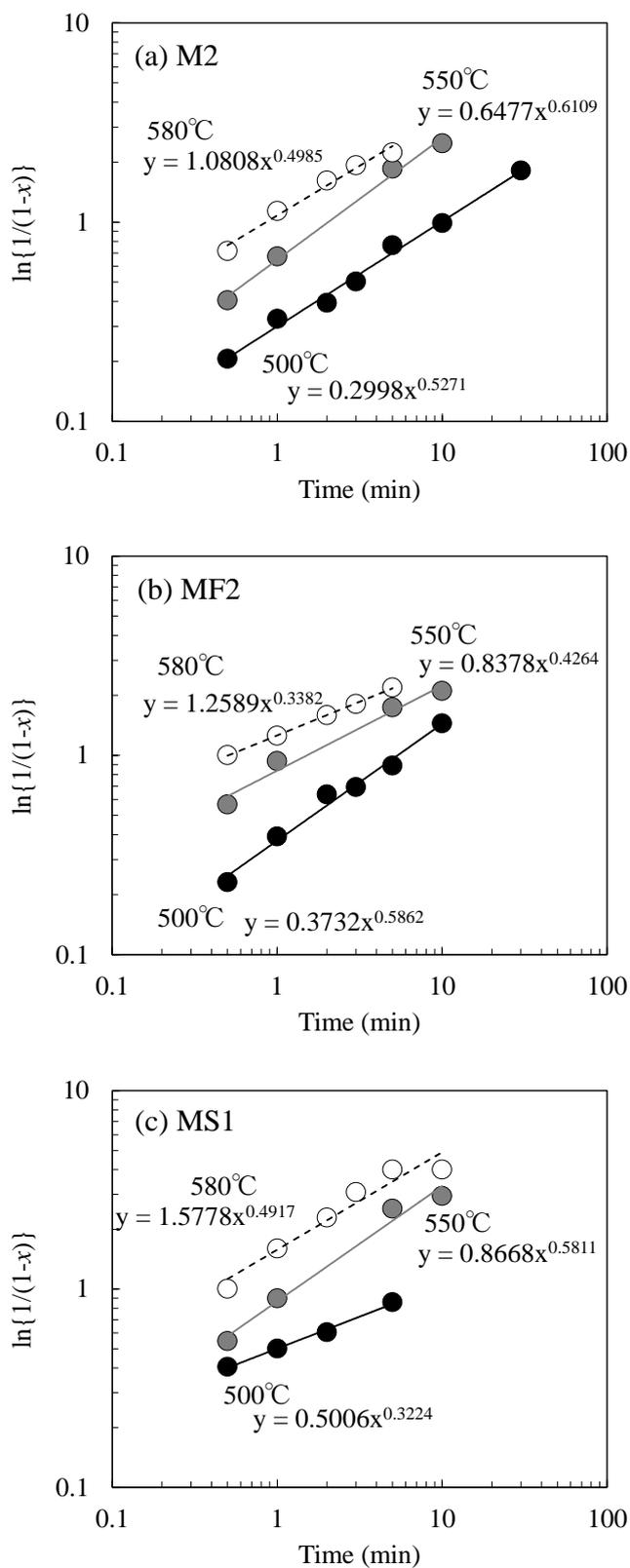


Fig.5-15 Double logarithmic plot of  $\ln\{1/(1-x)\}$  and time .

(a) M2, (b) MF2, (c) MS1.

分散粒子の再固溶の活性化エネルギーを算出するために  $k$  と  $T$  をアレニウスプロットした結果を **Fig.5-16** に示す。このように  $\ln k$  と  $1/T$  には直線関係が成り立つ。その傾きから活性化エネルギーを算出した結果を **Table 5-3** に示す。温度によって速度定数  $n$  がばらついているため、活性化エネルギーにもばらつきがあるが、Al-Mn系合金 (M2) で 161kJ/mol, Al-Mn-Fe系合金 (MF2) で 188kJ/mol, Al-Mn-Si系合金 (MS1) で 174kJ/mol が得られた。Fe を含有する Al-Mn-Fe 合金 (MF2) でやや大きな値であるものの、合金によらず同じような値となった。これらの値は純 Al の自己拡散の活性化エネルギー 142kJ/mol<sup>4)</sup> よりも大きく、Al 中の Mn の不純物拡散の活性化エネルギー 208-217kJ/mol<sup>5)</sup>, あるいは Al 中の Fe の不純物拡散の活性化エネルギー 183-221kJ/mol<sup>5)</sup> に近いことから、再固溶挙動が分散粒子から母相への Mn あるいは Fe の拡散に律速されている可能性が考えられる。文献値 ( $D_0$ ,  $Q$ )<sup>5)</sup> から Mn および Fe の拡散係数を計算した結果を **Table 5-4** に示す。例えば、600℃での拡散係数は Mn が  $3.8 \times 10^{-16} \text{m}^2/\text{s}$ , Fe が  $4.6 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$  となり、Mn のほうが 2桁程度小さいことから、Mn の拡散が再固溶挙動を律速していると考えられる。

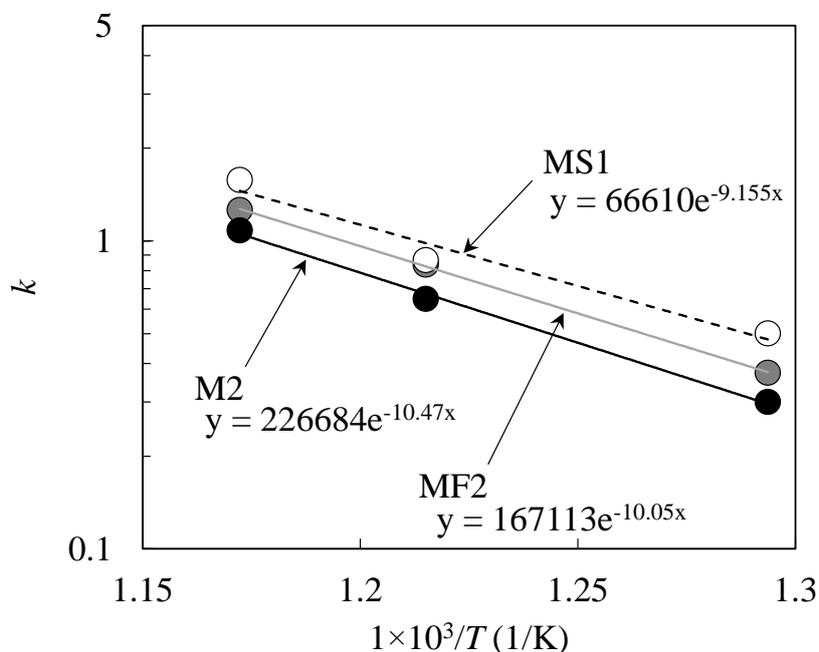


Fig.5-16 Arrhenius plot of  $k$  vs. reciprocal absolute temperature for M2, MF2 and MS1.

Table 5-3 Estimated time exponent ( $n$ ) and activation energy ( $Q$ ).

	Temperature	M2 (Al-Mn system)	MF2 (Al-Mn-Fe system)	MS1 (Al-Mn-Si system)
Time exponent, $n$	500°C	0.499	0.338	0.492
	550°C	0.6109	0.476	0.581
	580°C	0.527	0.586	0.322
Activation energy, $Q$ (kJ/mol)		161 kJ/mol (142-175)	188 kJ/mol (143-247)	174kJ/mol (131-236)

Table5-4 Diffusion coefficient of Mn and Fe in Al ( $m^2/s$ ).

	Mn	Fe
300°C	$6.1 \times 10^{-23}$	$5.5 \times 10^{-21}$
400°C	$5.3 \times 10^{-20}$	$5.4 \times 10^{-18}$
500°C	$8.0 \times 10^{-18}$	$9.0 \times 10^{-16}$
600°C	$3.8 \times 10^{-16}$	$4.6 \times 10^{-14}$

[Mn in Al]  $D_0 : 3.7 \times 10^{-3} m^2/s$ ,  $Q : 217 kJ/mol$

[Fe in Al]  $D_0 : 7.7 \times 10^{-1} m^2/s$ ,  $Q : 221 kJ/mol$

### 5.3.8 熱力学計算

分散粒子の母相への再固溶のし易さを平衡論的に検討するため、CALPHAD 法により分散粒子の温度上昇にともなう存在量の変化を計算した。結果を **Fig.5-17** に示す。計算には Sente Software 社の JMatPro を用いた。同図では 100°C での分散粒子の存在量を 1 とした場合の変化量として示している。いずれの合金でも温度の上昇とともに分散粒子の存在量が減少しており、母相中への固溶が生じることが示されている。特に Fe を含有しない合金ではより低温から分散粒子が減少している。そこ

で、M2 (Al-Mn 系合金) と MF2 (Al-Mn-Fe 系合金) について、温度上昇にともなう母相中の溶質濃度変化を計算し、比較した。結果を **Fig.5-18** に示す。温度が上昇しても、母相中の Fe 濃度はほとんど変化しない。すなわち、母相中に Fe を固溶できないため、Fe は  $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$  分散粒子中に存在するしかできないことになり、分散粒子の固溶が抑制されるものと考えられる。 $\text{Al}_{15}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}_2$  についても同様の理由により Fe を含有することで再固溶が抑制されるものと推測される。

これら分散粒子の変化量 (600°Cでの分散粒子の存在量/100°Cでの分散粒子の存在量) に対して 600°Cでの  $\Delta EC$  をプロットした結果を **Fig.5-19** に示す。なお、 $\Delta EC$  は平均粒子径 130nm と仮定した場合の値である。両者には良い相関関係が認められ、 $\Delta EC$  はおおよそ熱力学計算から得られる分散粒子の変化量と対応していることが分かる。したがって、合金系による  $\Delta EC$  の大小、すなわち、ろう付加熱中の分散粒子の再固溶量の多少は平衡論的な固溶の難易によって理解できる。

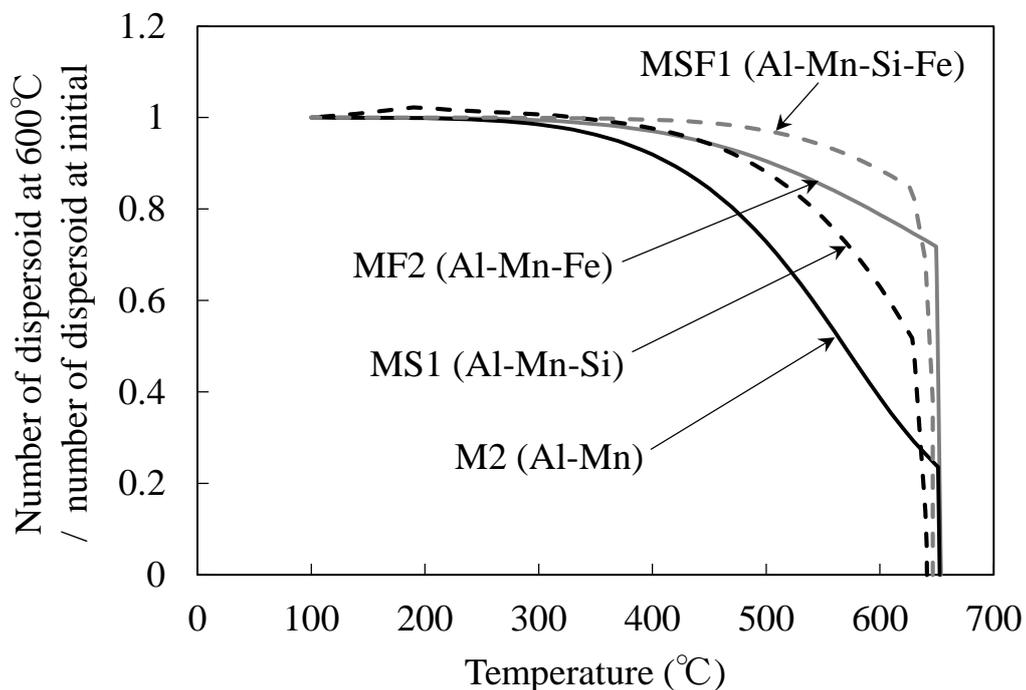


Fig.5-17 Variation of number of dispersoid with temperature rising calculated by JMatPro.

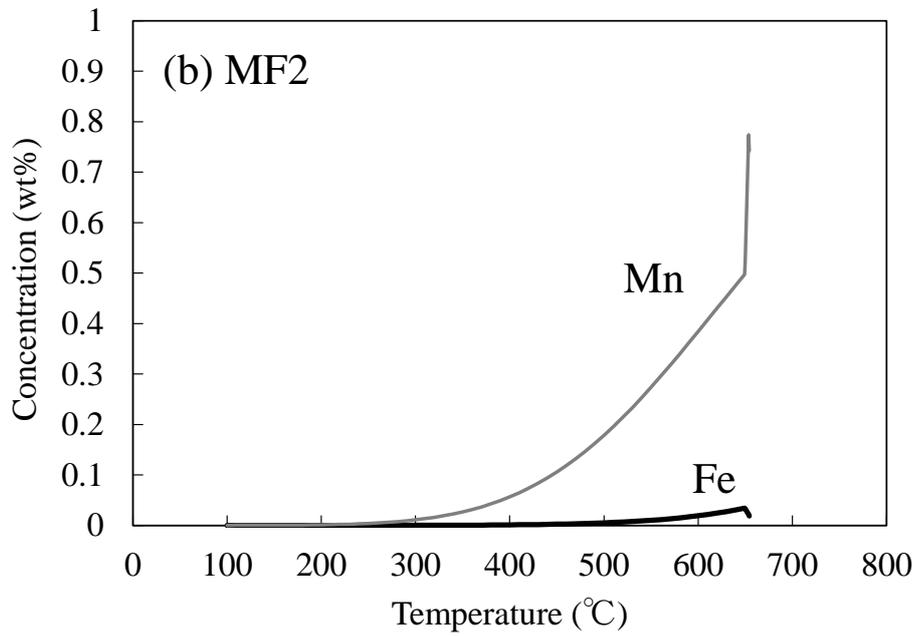
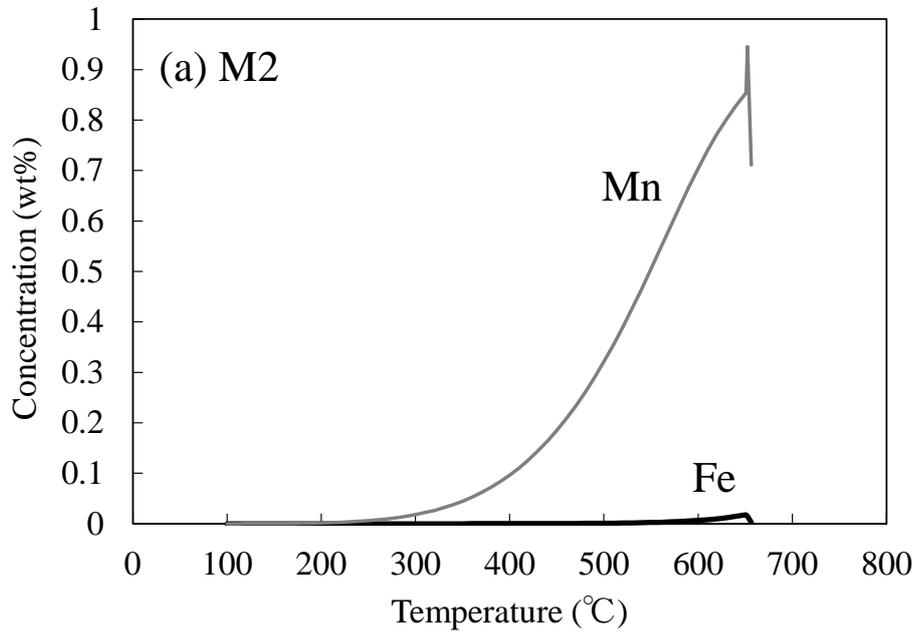


Fig.5-18 Variation of solute solubility in matrix with temperature rising calculated by JMatPro. (a) M2, (b) MF2.

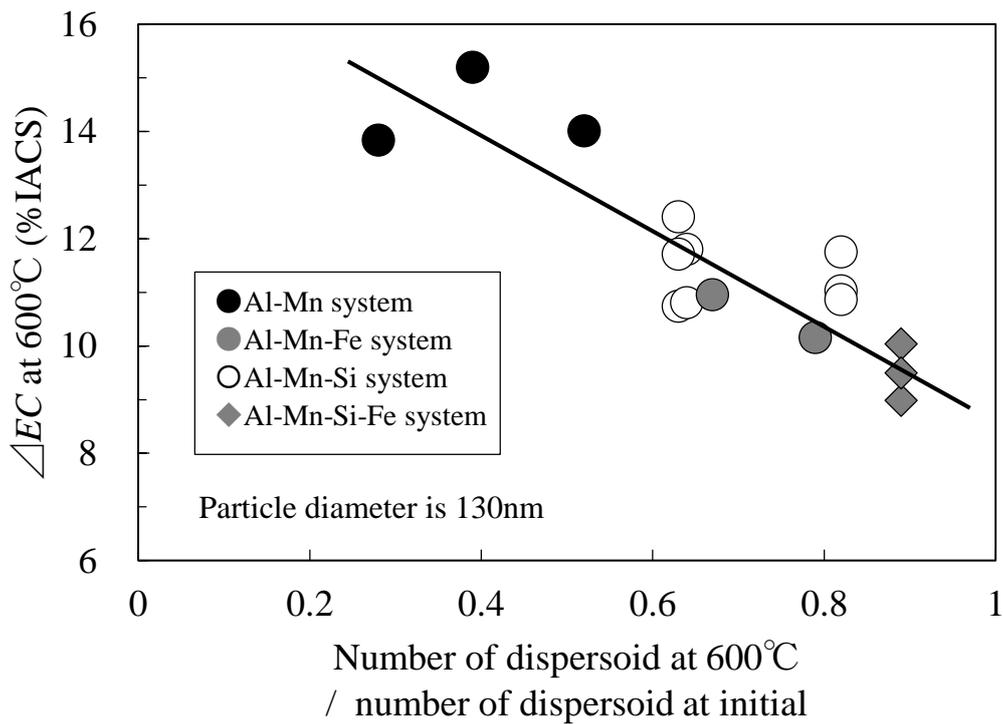


Fig.5-19 Relation between  $\Delta EC$  at 600°C and number of dispersoid.

Particle diameter is assumed as 130nm.

#### 5.4 小括

ろう付熱処理時の分散粒子の再固溶挙動に及ぼす分散粒子径および粒子組成の影響を調査し、以下の結果を得た。

- (1) ろう付加熱中には分散粒子の母相への再固溶が生じる。分散粒子の数が減少するとともに、固溶が進むことで粒子は球状に変化する。
- (2) 分散粒子の粒子径が大きいほど再固溶が生じにくい。分散粒子径と加熱中の導電率変化の間には良い相関関係があり、分散粒子径が大きいほど、導電率変化が小さい（再固溶しにくい）。
- (3) ろう付加熱中の再固溶挙動（導電率変化）は合金によって異なり、Al-Mn系合金、Al-Mn-Si系合金、Al-Mn-Fe系合金、Al-Mn-Si-Fe系合金の順に分散粒子が再固溶しやすい（導電率が低下しやすい）。それぞれの合金中にはAl-Mn分散粒子、Al-Mn-Si分散粒子、Al-Mn-Fe分散粒子、Al-Mn-Si-Fe分散粒子が分散していることから、Feを含有する分散粒子は母相中に再固溶しにくいことが明らかとなった。

- (4) 分散粒子の組成によって再固溶の活性化エネルギーは変化しない。得られた活性化エネルギーは Mn, あるいは Fe の不純物拡散の活性化エネルギーとおおよそ一致する。Mn と Fe とでは Mn のほうが拡散係数が小さいことから, Si や Fe 含有の有無にかかわらず Al-Mn 系分散粒子の母相中への再固溶は Mn の拡散に律速されるものと考えられる。
- (5) 合金（分散粒子種）によるろう付加温時の分散粒子の母相への再固溶量と熱力学計算で得られた分散粒子の温度上昇にともなう存在率変化の大小との間にはよい相関がみられた。すなわち, Fe を含有する分散粒子は母相中に再固溶しにくく, これは, 分散粒子の固溶が Al 母相中の Fe の溶解限に支配されるためと考えられる。

#### 参考文献

- 1) 梶山 毅, 深田和博: 軽金属, 38(1988), 362-373.
- 2) 松田好夫: 軽金属, 22(1972), 476-488.
- 3) T. S. Lundy, J. F. Murdock: J. Appl. Phys., 33(1962), 1671-1673.
- 4) 平野賢一, 永井克: 日本金属学会誌, 34(1970), 394-400.
- 5) 藤川辰一郎: 軽金属, 60(2010), 314.

## 第 6 章 ろう付熱処理した Al-Mn-Si-Cu 合金の強度と熱伝導性に及ぼす分散粒子の分布状態およびろう付条件の影響\*

### 6.1 緒言

第 5 章では分散粒子の径や組成によって、ろう付加熱中の母相への再固溶挙動が異なることを示した。したがって、ろう付熱処理後に所望の特性を得るためには、添加元素の選択に加えて、ろう付熱処理前の分散粒子径の制御が重要となる。さらに、ろう付熱処理中には分散粒子の分布状態が変化することから、ろう付熱処理を組織制御工程とみなせば、素材製造工程と適切に組み合わせることによって材料特性の向上が図れる可能性がある。そこで本研究では、素材製造工程中の均質化処理、およびろう付条件が Al-Mn 系合金のろう付熱処理後の強度や熱伝導性といった材料特性に及ぼす影響について調査した。

\*軽金属, 66(2016), 652-659 に主要部分を発表

### 6.2 実験方法

供試材には第 2 章, 第 3 章で使用した Al-1.0mass%Mn-0.6mass%Si-0.15mass%Fe-0.5mass%Cu 合金を用いた。この材料中には主として Al-Mn-Si 分散粒子が分布しており, 第 5 章で示したようにろう付加熱中の分散粒子の分布状態の変化が大きい合金系である。また, Mn と Si の添加量比は  $1.0/0.6=1.67$  であり, ろう付条件 (冷却速度) によらず, 耐粒界腐食性に優れる合金でもある (第 4 章参照)。材料は DC 鋳造, 均質化処理, 熱間圧延, 中間焼鈍 (大気炉で  $350^{\circ}\text{C}$ -3h の再結晶処理, 昇温速度は  $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ) を 2 回含む冷間圧延により板厚 0.3mm の H14 質別材 (最終圧延率 30%) として仕上げた。均質化処理条件は  $450^{\circ}\text{C}$ -8h,  $580^{\circ}\text{C}$ -8h の 2 種類とし, ろう付熱処理前の分散粒子の分布状態を変化させた。以下, 均質化処理条件違いの材料を  $450^{\circ}\text{C}$ HOMO 材,  $580^{\circ}\text{C}$ HOMO 材と呼称する。 $580^{\circ}\text{C}$ HOMO 材についてはろう付熱処理後の再結晶粒径を変化させるため, 最終圧延率 10%, 20%材も作製した。これら材料に **Table 6-1** に示すように加熱速度, 最高到達温度 ( $600^{\circ}\text{C}$ ) での保持時間, および冷却速度を変量してろう付熱処理を施した。実際の温度プロファイルを **Fig.6-1** に示す。ろう付熱処理後の供試材に対して室温にて引張試験を行った。引張方向

は圧延方向に対して平行方向とし，初期ひずみ速度は  $3.3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  とした。また，室温で4端子法による導電率測定を実施した。一般に熱伝導率と電気伝導度は線形相関があることから<sup>1)</sup>，導電率を測定することで熱伝導性の代用特性として評価するとともに，第5章と同様に，固溶・析出挙動を推測するための目安とした。組織観察はRD-ND面を鏡面研磨後，ケラー氏液にて結晶粒を現出させ，結晶粒組織を光学顕微鏡で観察した。また，圧延方向に対して切片法で結晶粒径を測定した。さらに，RD-ND面をクロスセクションポリッシャーによって断面加工し，FE-SEMを用いて分散粒子の観察を行うとともに画像解析ソフト（Image J）を用いて分布状態を定量化した。一部のサンプルについてはフェノール溶解，ICP分析による固溶元素量の測定を行った。なお，濾過メッシュには孔径  $0.2 \mu\text{m}$  のものを用いた。

Table 6-1 Brazing conditions.

Pattern	Heating rate	Holding time	Cooling rate
A	Low	3min	100°C/min
B	Low	0min	100°C/min
C	High	0min	100°C/min
D	High	0min	30°C/min
E	High	0min	Air cooling

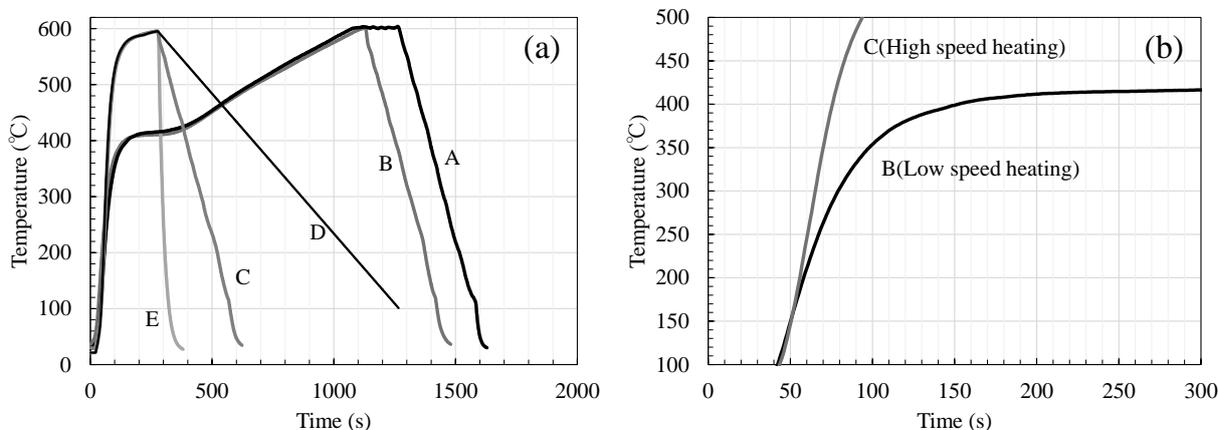


Fig.6-1 Temperature profiles during brazing. (a) Full, (b) Magnification of the heating part ranging from 100 to 500°C.

## 6.3 実験結果

### 6.3.1 ろう付熱処理前の分散粒子の分布状態

ろう付処理前の分散粒子の分布状態を **Fig.6-2** に示す。450℃HOMO 材では微細な分散粒子が高密度に分散しており，画像解析によって求めた平均粒子径は 92nm であった。一方，580℃HOMO 材では粗大かつ粗い分布状態であり，平均粒子径は 170nm であった。両 HOMO 材ともに，ごく一部に単体の Si 粒子が存在していたが，ほとんどの分散粒子は Al-Mn-Si 化合物であった。導電率は 450℃HOMO 材で 55.6%IACS，580℃HOMO 材で 53.8%IACS であり，580℃HOMO 材のほうがより固溶量が多いものと推測される。

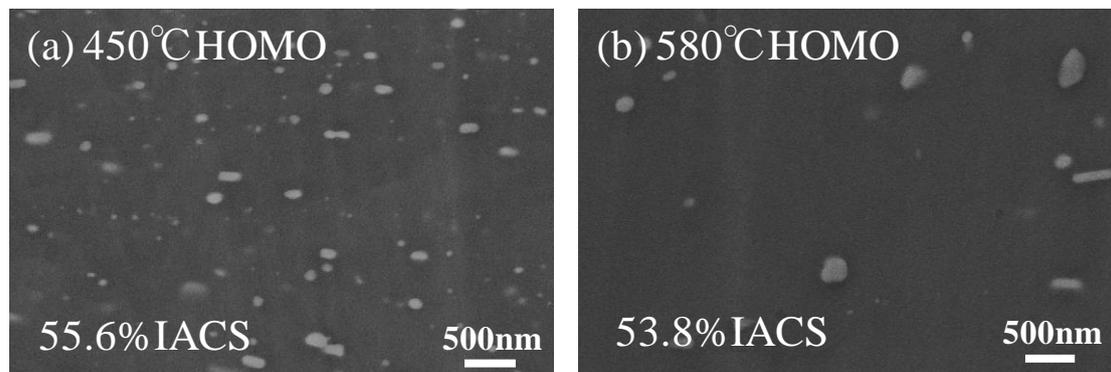


Fig.6-2 Dispersive distribution in the specimens before brazing. (a)450℃HOMO material, (b) 580℃HOMO material. The values in the pictures represent electrical conductivities.

### 6.3.2 ろう付熱処理後の分散粒子の分布状態

ろう付熱処理後の分散粒子の分布状態を **Fig.6-3** に示す。Fig.6-2 に示したろう付熱処理前の分布状態との比較から 450℃HOMO 材，580℃HOMO 材とも Al-Mn-Si 分散粒子の数が減少しており，特に 450℃HOMO 材で変化が大きい。本供試材ではろう付熱処理時には分散粒子の固溶が生じていることが分かる。ろう付熱処理後の平均粒子径は，ろう付条件によってやや異なるが，450℃HOMO 材で 110～124nm，580℃HOMO 材で 168～178nm であった。450℃HOMO 材ではろう付熱処理前よりも平均粒子径が大きくなるものの，580℃HOMO 材よりも分散粒子が微細かつ高密度

に分布している状態がろう付熱処理後も維持されていた。ろう付条件の影響をみると、保持時間（A,Bの比較）が短いほど、また、加熱速度（B,Cの比較）が速いほど分散粒子の数密度が高くなっており、ろう付加熱・保持時の分散粒子の固溶が抑制されていると思われる。また、冷却速度（C,D,Eの比較）が遅いほど分散粒子の数が多くなっていることから、冷却時には分散粒子の析出が生じているものと考えられる。

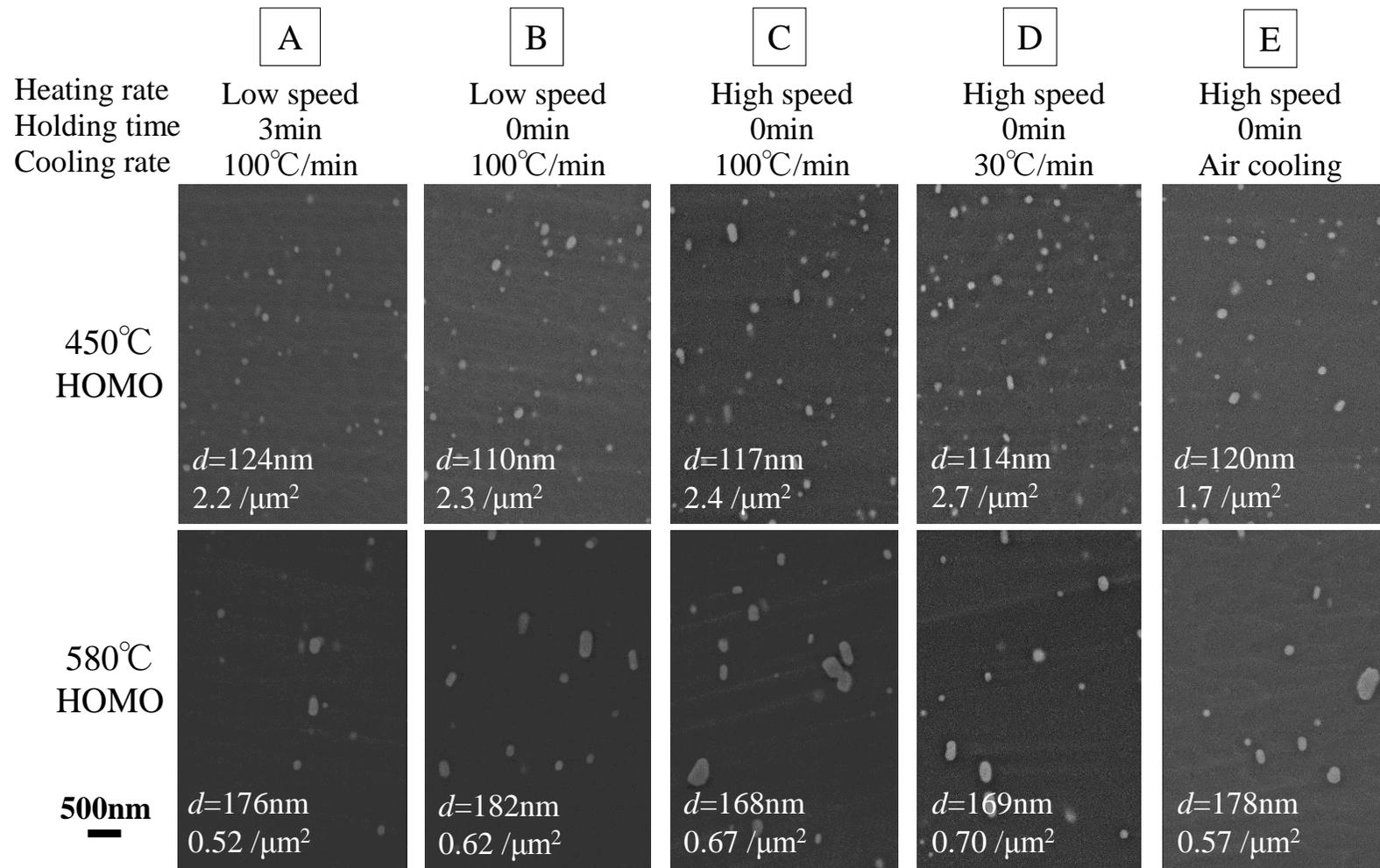


Fig.6-3 Dispersive distribution in the specimens after brazing. The values in these pictures indicate average particle diameter and dispersoid density.

### 6.3.3 ろう付熱処理後の結晶粒組織

ろう付熱処理後の RD-ND 面の結晶粒組織を **Fig.6-4** に示す。また、結晶粒径を測定した結果を **Fig.6-5** に示す。いずれの材料も再結晶組織となっているが、450°C HOMO 材の結晶粒径が 700~900 $\mu\text{m}$  程度であるのに対して、580°C HOMO 材は 100~200 $\mu\text{m}$  程度であった。自動車熱交換器用フィン材では、ろう付熱処理時のろう侵食を抑制する観点から結晶粒が粗大であることが好ましいが、そのような観点から 450°C HOMO 材は 580°C HOMO 材に対して優位性がある。ここで一般に、再結晶が遅延すると結晶粒が粗大化することが知られている<sup>2)</sup>。また、再結晶は固溶原子、微細な分散粒子によって遅延されることが報告されている<sup>3)</sup>。本供試材の固溶原子としては Mn, Si, および Cu が考えられるが、Cu の固溶量は均質化処理条件によらず変化しないと考えられる。一方、Mn は Al に対する原子半径差が大きく、溶質 drag 効果によって再結晶遅延効果が大きいと考えられる。**Fig.6-2** に示したように 450°C HOMO 材と 580°C HOMO 材を比較すると、わずかではあるが 580°C HOMO 材のほうが導電率がより低く、Mn 固溶量が大きいと考えられる。しかながら、結晶粒径は 450°C HOMO 材のほうが粗大であることから、今回は固溶 Mn の影響は小さいと考えられ、分散粒子の影響が支配的であると推測される。すなわち、450°C HOMO 材では分散粒子が微細・高密度に分布しているため、Zener pinning による再結晶抑制効果によって結晶粒が粗大化したものと考えられる。また、両 HOMO 材とも加熱速度が速い場合には結晶粒が微細化した。本供試材の場合は、後述する導電率の測定結果より、加熱中の析出はほとんどないと考えられることから、加熱速度が速いほど、加熱中の回復が起こりにくく、再結晶が生じる温度域での蓄積ひずみ量が増大することで結晶粒が微細化したものと考えられる。

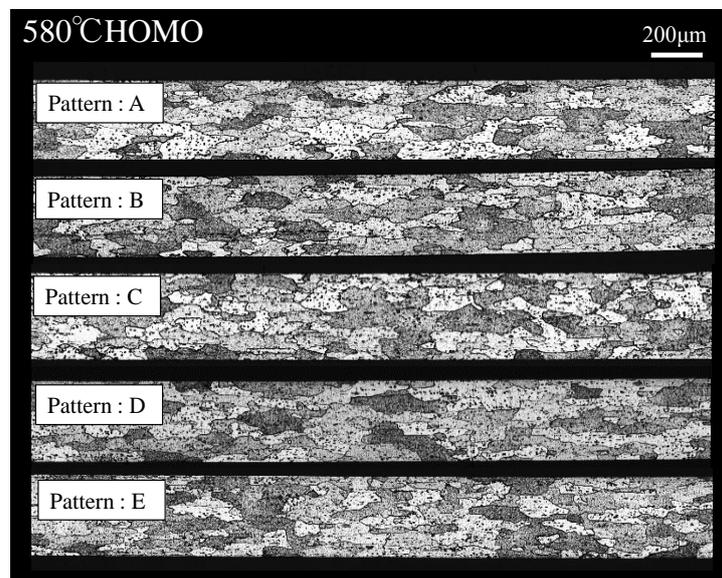
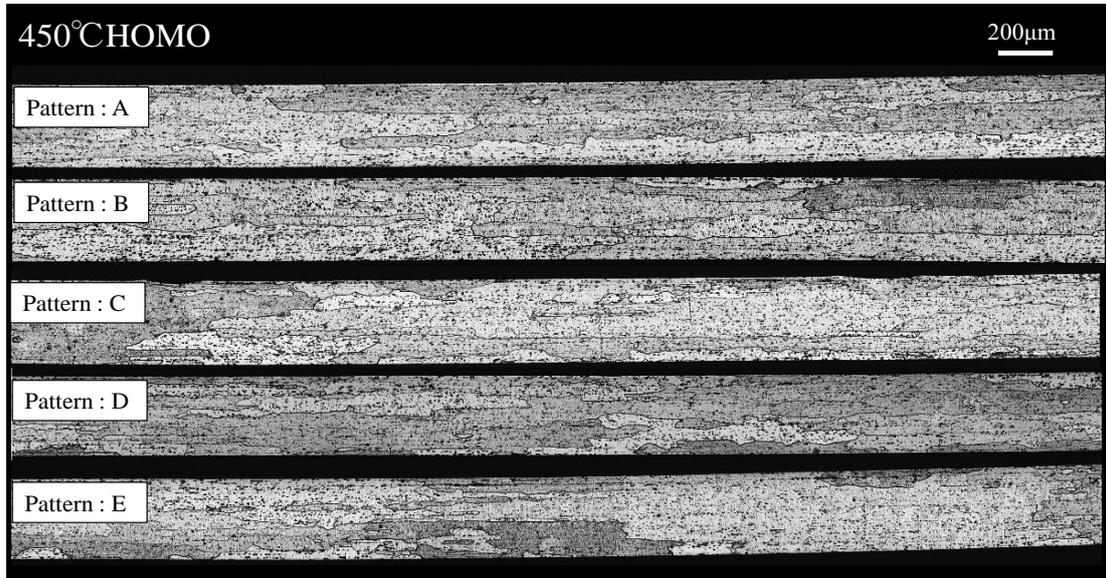


Fig.6-4 Grain structures parallel to rolling direction after brazing.

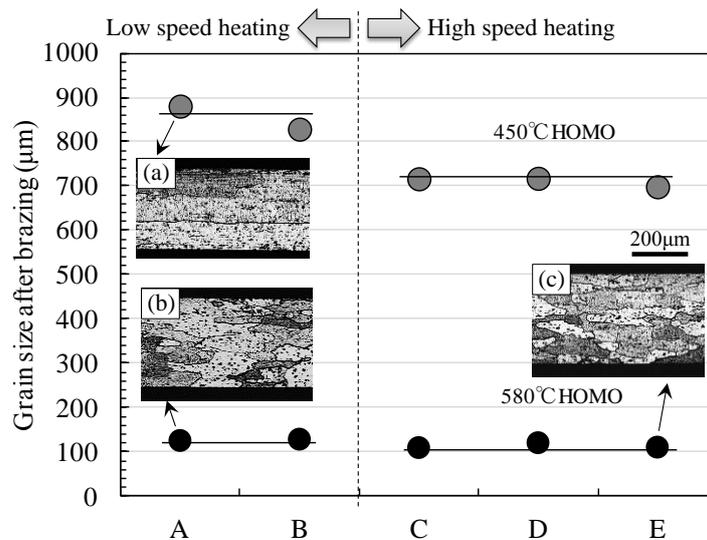


Fig.6-5 Effect of brazing condition on grain size after brazing. The pictures represent the cross sectional-optical-micrographs with RD-ND plane of some specimens. (a) the 450°C HOMO material with brazing condition A, (b) the 580°C HOMO material with brazing condition A, (c) the 580°C HOMO material with brazing condition E.

#### 6.3.4 ろう付熱処理後の耐力

ろう付熱処理後の 0.2% 耐力を測定した結果を **Fig.6-6** に示す。いずれの材料もろう付加熱中に再結晶が生じ、ろう付熱処理後では再結晶組織となっている。450°C HOMO 材、580°C HOMO 材とも加熱速度が速いほど、また冷却速度が速いほどろう付熱処理後の強度が増加した。保持時間の影響については 450°C HOMO 材では短いほど、580°C HOMO 材では長いほど強度が増加し、均質化処理条件によって異なった。また、いずれのろう付条件でも 450°C HOMO 材のほうが高強度となっていた。**Fig.6-5** に示したようにろう付熱処理後の再結晶粒径は均質化処理条件やろう付条件によって異なっている。したがって、**Fig.6-6** に示した強度の高低には結晶粒径の影響も含まれている。そこで、冷却速度 100°C/min 材（ろう付条件 A,B,C）について、580°C HOMO 材については冷間圧延率 20%材の結果も含めて、Hall-Petch の関係として整理した結果を **Fig.6-7** に示す。同一の結晶粒径で比較した場合、450°C HOMO 材の強度は 580°C HOMO 材よりも 10MPa 程度高くなっており、低温の均質化処理によって分散粒子を微細・高密に分散させることはろう付熱処理後の強度向上に対して有効であることが分かる。

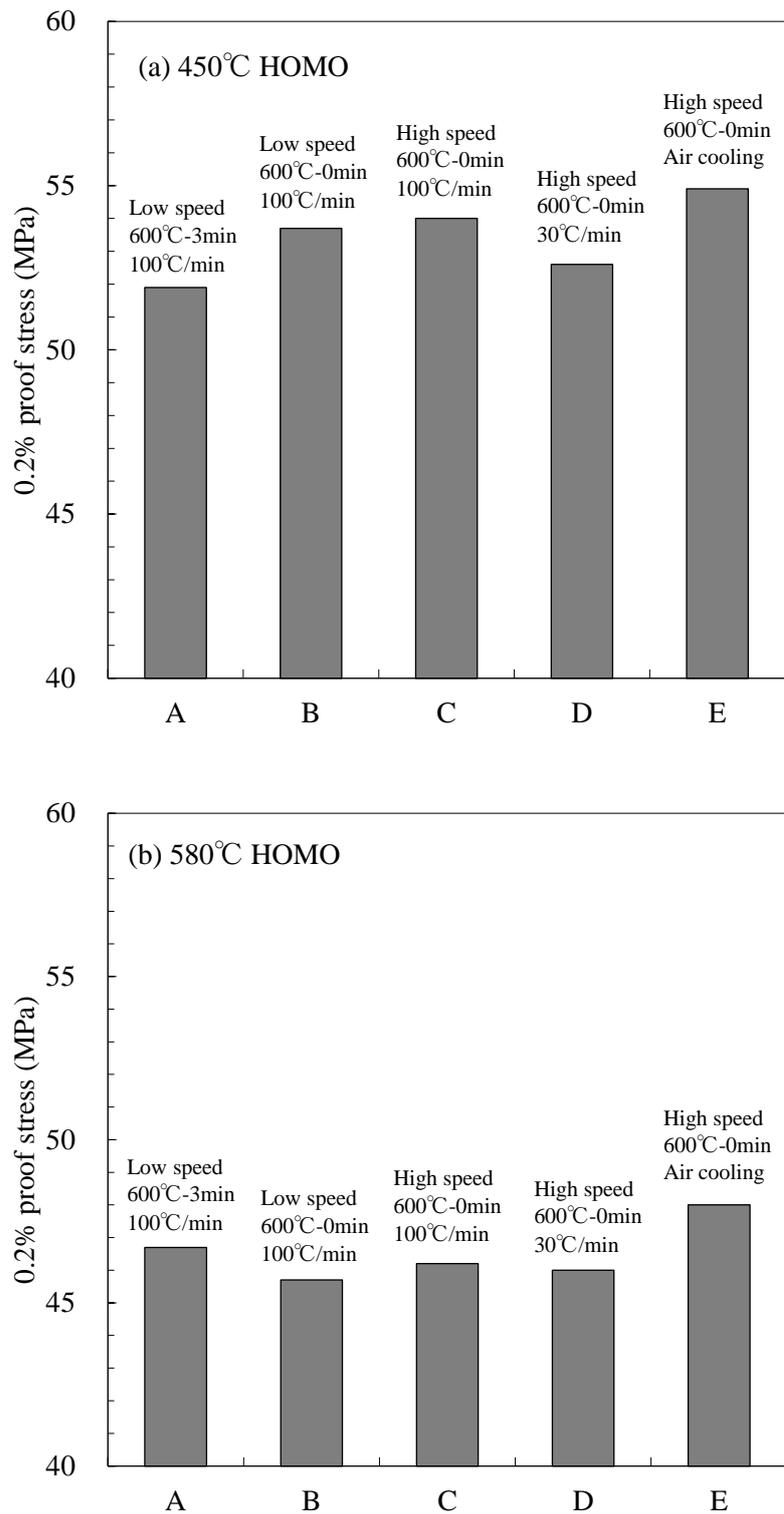


Fig.6-6 Effect of brazing condition on the strength after brazing. (a) 450°C HOMO material, (b) 580°C HOMO material.

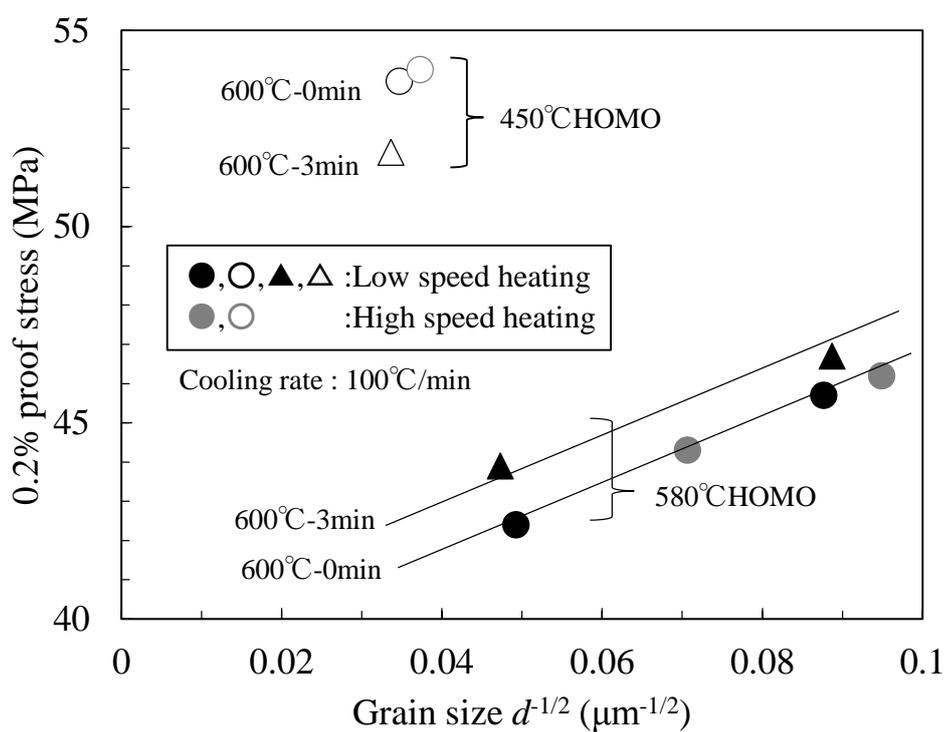


Fig.6-7 Relationship between 0.2% proof stress and grain size after brazing.

### 6.3.5 ろう付熱処理後の導電率

ろう付熱処理後の導電率を測定した結果を **Table 6-2** に示す。Fig.6-2 に示したようにろう付熱処理前では 450°C HOMO 材のほうが導電率が高かったものの、ろう付熱処理後では総じて 580°C HOMO 材のほうが高くなった。また、ろう付条件によっても導電率は変化し、保持時間が短く、加熱速度が速いほど、また冷却速度が遅いほど導電率が高くなった。

Table 6-2 The electrical conductivity of specimens after brazing (%IACS).

Pattern	450°C HOMO	580°C HOMO
A	42.8	44.0
B	43.2	44.8
C	44.0	45.5
D	45.9	46.0
E	41.8	44.0

#### 6.3.6 ろう付熱処理後の耐力と導電率の関係

ろう付熱処理後の 0.2%耐力と導電率の関係を **Fig.6-8** に示す。一般に高強度材は導電率が低く、両者はトレードオフの関係<sup>4)</sup>にあるが、本研究でも強度が高い材料は導電率が低くなっていた。450°C HOMO 材（ろう付熱処理前の分散粒子が微細・高密度）では高強度が、580°C HOMO 材（ろう付熱処理前の分散粒子が粗大）では高導電率を得やすいことが分かる。本研究の結果から低温均質化処理（ろう付熱処理前の分散粒子が微細・高密度）とろう付時の高速加熱、保持なし、低冷却速度を組み合わせることで高強度と高導電率、すなわち高熱伝導性を両立できることが示された。

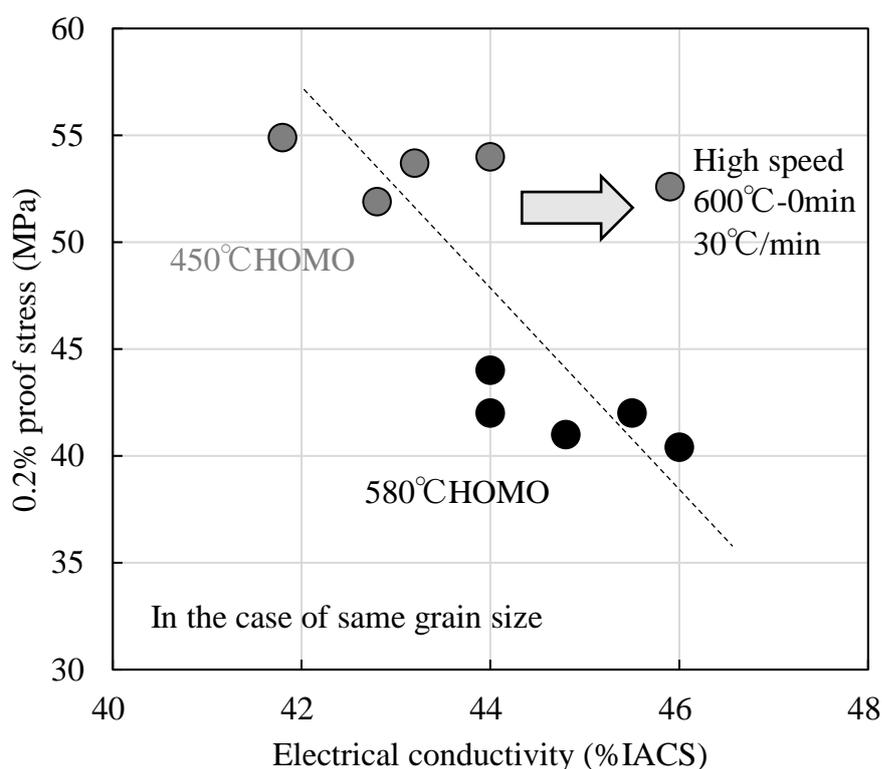


Fig.6-8 Relationship between 0.2% proof stress and electrical conductivity after brazing.

## 6.4 考察

### 6.4.1 ろう付熱処理中の分散粒子の固溶・析出挙動

6.3.5 項に示したように、ろう付熱処理前では 450°C HOMO 材よりも 580°C HOMO 材のほうが導電率が低いにもかかわらず、ろう付熱処理後では 580°C HOMO 材のほうが導電率が高くなっていった。6.3.2 項の示唆からろう付熱処理後の導電率はろう付加熱・保持中と、冷却中の固溶・析出状態の変化の両方が影響すると考えられるため、ろう付加熱・保持後に空冷することで組織凍結したサンプルを別途作製し、導電率を測定した。再録とはなるがろう付熱処理後（Table 6-2 記載のデータ）の結果も合わせて Fig.6-9 に示す。

ろう付熱処理中の導電率変化をみると加熱・保持時には導電率が低下し、冷却時には導電率が再び増加する挙動を示しており、分散粒子の固溶と析出に対応すると考えられる。さらに、加熱・保持時の導電率の低下は 450°C HOMO 材のほうが大きく、また、冷却中の導電率の増加は 450°C HOMO 材のほうが大きくなっており、ろう付熱処理中の分散粒子の固溶・析出挙動が均質化処理条件、すなわち、ろう付熱

処理前の分散粒子の分布状態によって異なっている。

さらに、ろう付加熱中に各温度に到達した後、すぐに炉からサンプルを取り出して、室温にて導電率測定することで、ろう付加熱中の固溶・析出挙動を調査した（ろう付条件 A の加熱・保持過程に相当）。結果を **Fig.6-10** に示す。580°C HOMO 材では 550°C まで導電率が大きく低下しないのに対して（3% IACS 程度）、450°C HOMO 材では 500°C の段階ですでに導電率が大きく低下し、550°C 到達時にはろう付熱処理前よりも 10% IACS 程度導電率が低下しており、両者の順列が逆転した。その後は 450°C HOMO 材、580°C HOMO 材とも温度上昇とともに同等程度に導電率が低下していった。

次に、ろう付条件 E について、ろう付熱処理前と 600°C 到達時の分散粒子の分布状態を比較した結果を **Fig.6-11** に示す。ろう付加熱にともなって分散粒子の数が減少しており、分散粒子の固溶が生じていることが明らかである。さらに、450°C HOMO 材に注目すると比較的粗大な分散粒子はろう付熱処理前と 600°C 到達後で変化が少ないのに対し、粒子径 150nm 以下の微細な粒子は 600°C 到達後ではその数が大きく低下しており、特に 50nm 以下の分散粒子はほとんど見られなくなる。これは第 5 章でも述べたように、体積の小さい微細な分散粒子はろう付加熱時に容易に固溶するため、ろう付熱処理前に微細な分散粒子がより多く分散している 450°C HOMO 材では導電率が大きく低下したものと推測される。一方で、**Fig.6-9** に示したように冷却中の導電率の増加量（ろう付熱処理後のサンプルと空冷したサンプルの導電率差）は 450°C HOMO 材のほうが大きかった。そこで、600°C 到達後とその後 30°C/min で冷却した材料の分散粒子の分布状態を比較した結果を **Fig.6-12** に示す。冷却後の分散粒子の分布をみると、平均粒子径はほとんど変わらず、各粒子径を持つ分散粒子の数が 600°C 到達時よりも高くなっている。すなわち、冷却中は冷却前に存在する分散粒子が粗大化する形で析出が生じるわけではなく、100~175nm 程度の分散粒子が新たに析出する形で生じているものと考えられる。したがって、冷却前に存在する分散粒子が多いことで 450°C HOMO 材の析出が促進されているわけではない。600°C 到達時の導電率と冷却中の導電率の変化量との関係を **Fig.6-13** に示す。450°C HOMO 材と 580°C HOMO 材の結果は一つのマスター線で整理でき、600°C 到達時の導電率が低いほど、すなわち冷却前の固溶度が高いほど冷却中の導電率変化が大きくなっている。この結果から、冷却中の析出は 600°C 到達時の固溶量（すなわ

析出の駆動力)によって一義的に決まることが分かる。したがって、450°C HOMO材の冷却中の導電率変化が大きい理由は加熱・保持後の Mn 固溶量が多く冷却中の析出が促進されるためと考えられる。

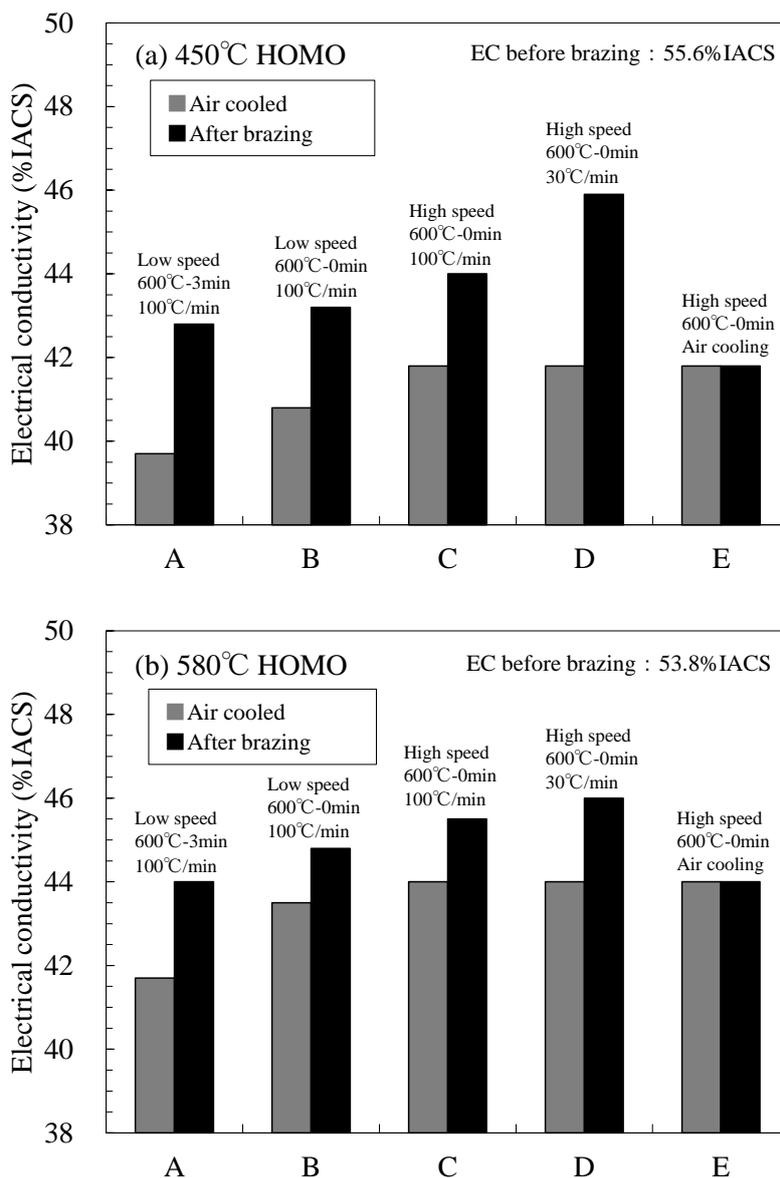


Fig.6-9 Effect of brazing condition on the electrical conductivity after brazing.

(a) 450°C HOMO material, (b) 580°C HOMO material.

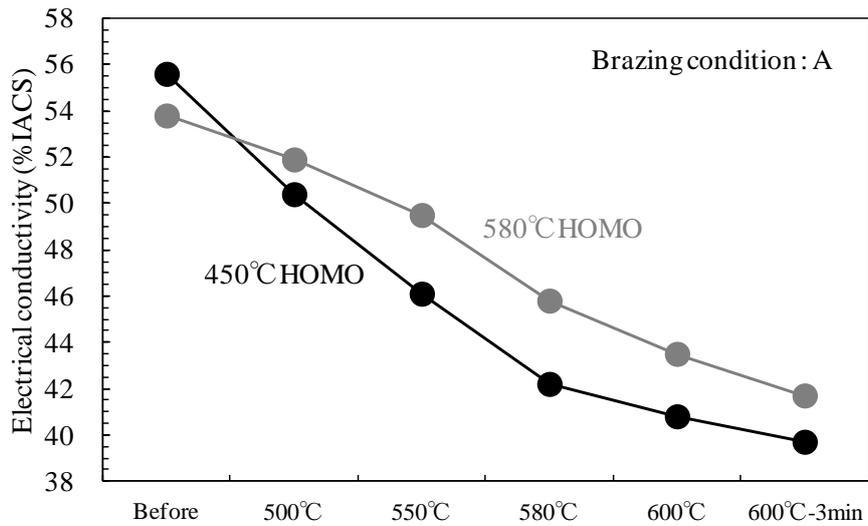


Fig. 6-10 Variation of electrical conductivity during braze-heating and -holding.

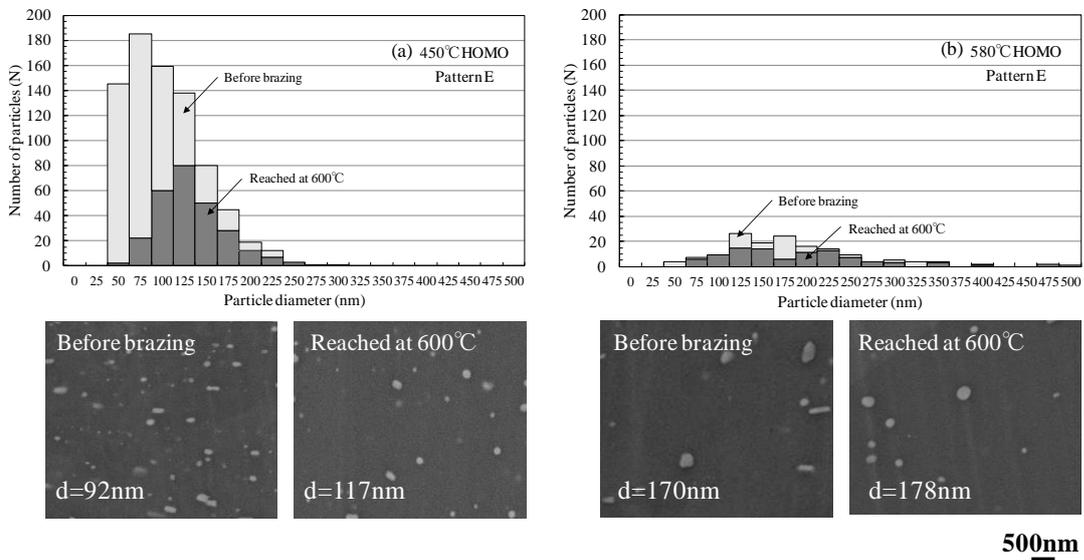


Fig. 6-11 Dispersive distribution before brazing and after heating up to 600°C.

(a) 450°C HOMO material, (b) 580°C HOMO material.

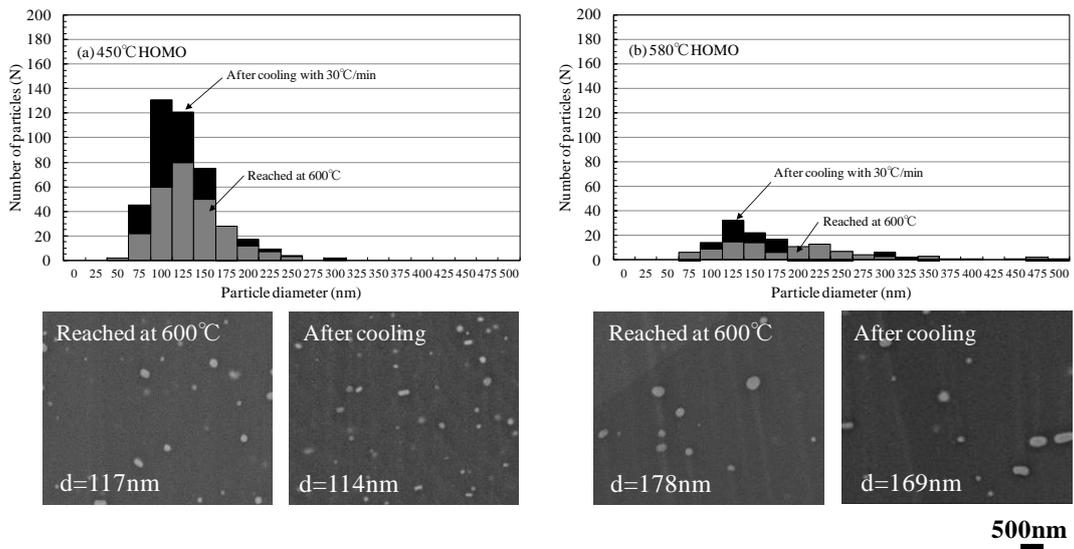


Fig.6-12 Dispersive distribution after heating up to 600°C and after cooling.  
 (a) 450°C HOMO material, (b) 580°C HOMO material.

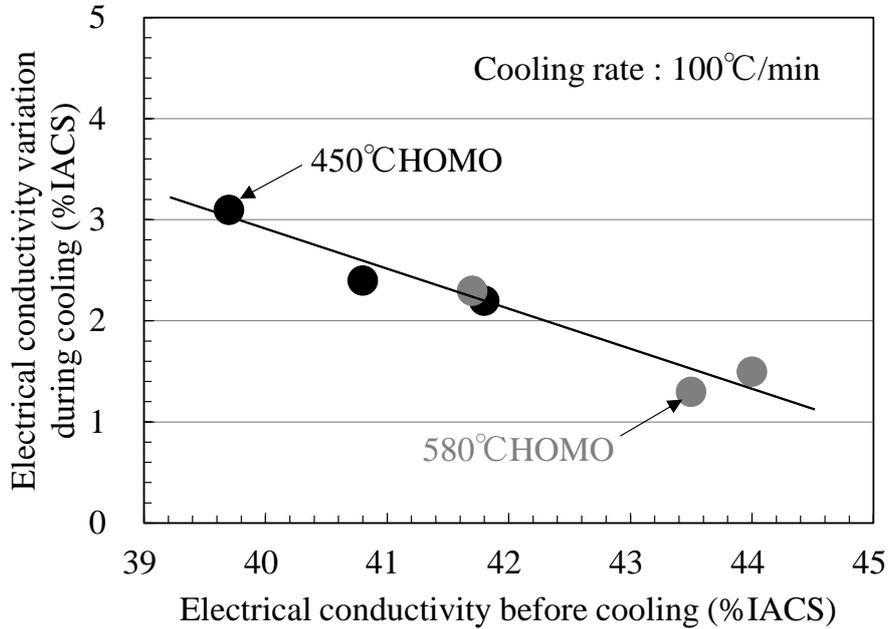


Fig.6-13 Relationship between the variation of electrical conductivity during cooling and the one before cooling. The electrical conductivity before cooling is mainly related to the degree of Mn content in solid solution.

#### 6.4.2 均質化処理およびろう付条件による強度変化

本研究の結果は、Al-Mn系合金のろう付熱処理後の強度が、分散粒子による分散強化と固溶元素による固溶強化とのバランスによって変化することを示している。そこで、これら強化機構の寄与度の観点からろう付条件によって強度が変化した理由について考察する。ここでは、各強化機構が加算的に降伏応力（本研究では0.2%耐力で代用）に寄与すると仮定し、0.2%耐力は式(1)で表現できると考える。

$$\sigma_{0.2} = \sigma_0 + \sigma_{GB} + \sigma_{SS} + \sigma_{Disp} \quad (1)$$

ここで、 $\sigma_{0.2}$ は0.2%耐力、 $\sigma_0$ は摩擦応力、 $\sigma_{GB}$ は粒界強化に基づく強度増分、 $\sigma_{SS}$ は固溶強化による強度増分、 $\sigma_{Disp}$ は分散強化による強度増分である。なお、摩擦応力は文献値<sup>5)</sup>から2.4MPaを用いた。

粒界強化量は式(2)に示すHall-petchの関係式から求めた。ここで、 $d$ は結晶粒径(m)である。係数 $A$ については580°C HOMO材について最終圧延率を変量して再結晶粒径を変えた材料について得た本供試材における実験値である。

$$\sigma_{GB} = 84 \times 10^{-6} d^{-1/2} \quad (2)$$

固溶強化量は式(3)<sup>6)</sup>を用いて計算した。ここで、 $\nu$ はポアソン比(=0.33)、 $M$ はTaylor因子(=3.08)、 $G$ は剛性率(=26.5GPa)、 $\epsilon$ はミスフィットひずみ、 $c$ は溶質濃度(原子濃度)である。なお、固溶強化についてはアルミニウムに対する原子半径差が大きく、固溶強化能が大きいMnとCuのみを考慮することとし、Siは考慮しなかった。また、Feについては原子半径差は大きいものの固溶限が極めて小さく、本研究で用いたような工程では母相にほとんど固溶し得ないと考えられることから考慮しなかった。Cuについては、FE-SEM観察の結果、CuAl<sub>2</sub>などのCuを含有する分散粒子がほとんど見られなかったことから、晶出物を含まない領域を電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いて定量分析することで固溶Cu量を測定した。Cuの固溶度は0.50~0.51mass%の範囲であり、均質化処理温度やろう付条件によらず同等の値であった。Mnについては、本来固溶Mnの直接測定が望ましい。しかし、Mnは分散粒子としても存在していること、また、固溶Mn量の測定方法として熱フェ

ノール溶解法などがあるが、Fig.6-2に示したように本研究の分散粒子は微細であり、分析のための濾過において微細な分散粒子がメッシュを通過してしまい、正確な固溶 Mn の測定が困難であった。そこで、粗大な分散粒子が分布していた 580°C HOMO 材のろう付熱処理前サンプルの固溶濃度をフェノール溶解・ICP 分析法で測定し、さらに別途、高純度地金を用いて Al-0.5mass% Mn 固溶体、Al-1.0mass% Mn 固溶体を作製して導電率と固溶 Mn の関係式 ( $EC(\%IACS)=-22.2 \times \text{固溶 Mn}(\text{mass}\%)$ ) を実験的に求めた。ろう付熱処理前後での導電率の変化は Mn 固溶度の変化が支配的であると仮定して、各材料の導電率の測定結果から推定した値を用いた。 $\varepsilon$  は固溶強化量の合金濃度に対する変化率の実験値<sup>6,7)</sup> ( $\Delta\sigma/\Delta C_{Cu}=45.9\text{MPa/at}\%$  ,  $\Delta\sigma/\Delta C_{Mn}=47.1\text{MPa/at}\%$ ) を(3)式に代入することで求めた。すなわち、Cu については 0.01685、Mn については 0.01715 を用いた。

$$\sigma_{ss} = \frac{3^{3/4}}{2} \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{3/2} MG|\varepsilon|^{3/2} \sqrt{c} \quad (3)$$

分散強化量は式(4)に示す Ashby-Orowan の式<sup>8)</sup>を用いて計算した。ここで  $M$  は Taylor 因子、 $G$  は剛性率、 $b$  はバーガースベクトルの大きさ ( $=2.86 \times 10^{-10}\text{m}$ )、 $\lambda$  は平均粒子間距離 ( $1/\sqrt{A}$ 、 $A$  は分散粒子の面積率)、 $\nu$  はポアソン比 ( $=0.33$ )、 $x$  は平均粒子直径である。平均粒子間距離の算出においては粒子径の分布を考慮した<sup>9)</sup>。また、粗大な分散粒子は分散強化に寄与しないと考え、粒子径 200nm 以下の分散粒子のみの寄与を対象とした。

$$\sigma_{Disp} = \frac{0.8MGb}{2\pi\lambda\sqrt{1-\nu}} \ln\left(\frac{x}{2b}\right) \quad (4)$$

以上のようにして求めた各強化機構の寄与を Fig.6-14 に示す。図中には引張試験で得られた 0.2%耐力の値を併記した。計算で求めた 0.2%耐力は実測値よりも高い値を示しており、両者の絶対値には乖離が見られるものの、サンプル水準間の定性的な傾向はおおよそ一致している。したがって、この計算結果をもとに均質化処理条件やろう付条件によってろう付後強度が変化した理由を説明できると考えられる。

まず、均質化処理条件の影響であるが、450°C HOMO 材は固溶強化量、分散強化量がともに大きいため、580°C HOMO 材よりも高強度になった。これは 450°C HOMO 材ではろう付熱処理前に微細な分散粒子が多いことでろう付熱処理時に分散粒子が再固溶しやすくろう付熱処理後の Mn 固溶度が高くなること、またろう付熱処理後でも微細な分散粒子が 580°C HOMO 材よりも多く分布するためである。さらにろう付条件の影響として、保持時間の影響と冷却速度の影響を考える。保持時間の影響については 450°C HOMO 材と 580°C HOMO 材で異なっており、450°C HOMO 材は保持時間が短いほど、580°C HOMO 材は保持時間が長いほど強度が高くなった。保持時間が長いほど分散粒子の固溶が進むため、固溶強化量が増加する一方で、分散強化量が減少するが、450°C HOMO 材は分散粒子が微細・高密度に分布しているため、0.2% 耐力に及ぼす分散強化の寄与が比較的高い。そのため、保持時間が短いほど、分散強化量が増大して強度が高くなる。一方、580°C HOMO 材では分散粒子が粗大・粗に分布しているため、分散強化の寄与が小さい。そのため、保持時間が長いほど固溶強化量が増加する一方、分散強化量はほとんど変化しないため、保持時間が長いほうが高強度となる。

さらに冷却速度の影響については、冷却速度が速いほど冷却中の析出が抑制されるため固溶強化量が増加する一方、分散強化量は減少する。しかし、Fig.6-12 に示したように冷却中に析出する分散粒子は比較的粗大な粒子が多い。そのため、分散強化に対して固溶強化の寄与が優勢となるため、冷却速度が速いほど高強度になったものと考えられる。

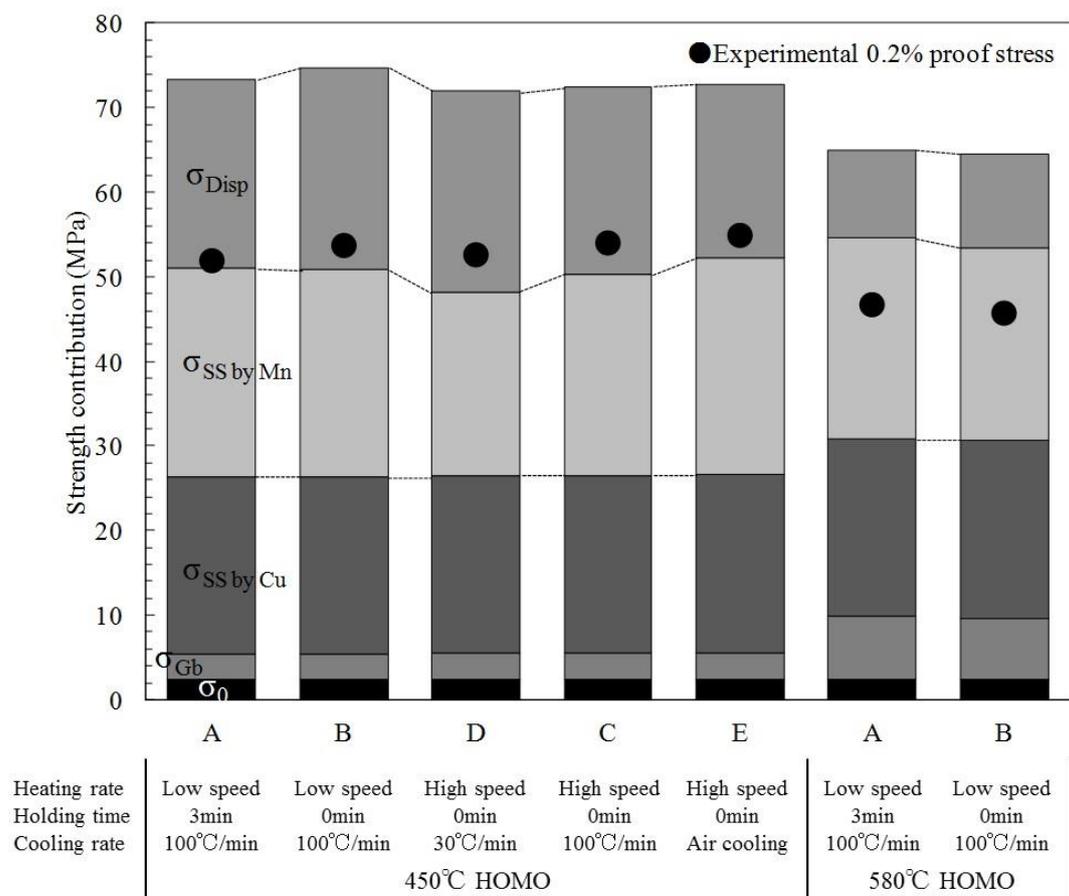


Fig.6-14 Contribution of each strengthening mechanism.  $\sigma_0$ ,  $\sigma_{Gb}$ ,  $\sigma_{SS \text{ by Cu}}$ ,  $\sigma_{SS \text{ by Mn}}$ , and  $\sigma_{Disp}$  indicate friction stress in single crystalline Al, Grain boundary strengthening, solid solution strengthening by Cu, solid solution strengthening by Mn and dispersion strengthening, respectively.

### 6.5 小括

Al-Mn-Si-Cu 合金のろう付熱処理後の強度および熱伝導性に及ぼす均質化処理とろう付条件の影響を調査し、以下の結果を得た。

- (1) ろう付熱処理後の強度は均質化処理温度が低いほど総じて増加した。これは Al-Mn-Si 分散粒子が微細・高密度に分布し、かつ Mn の固溶度も高いためである。また、ろう付熱処理時の加熱速度と冷却速度が速いほど増加した。保持時間の影響は均質化処理条件によって異なり、低温均質化処理材では短いほど、高温均質化処理材では長いほど強度が増加した。サンプル間の強度の大小は各強化機構

が加算的に寄与すると仮定すると Mn による固溶強化と Al-Mn-Si 分散粒子による分散強化の寄与度から理解できる。

- (2) ろう付熱処理後の熱伝導性（導電率）は均質化処理温度が高いほど総じて高かった。これは高温均質化処理材では Al-Mn-Si 分散粒子が粗大であり、ろう付加熱・保持時の分散粒子の母相への固溶が抑制されるためである。また、ろう付熱処理時の加熱速度が速いほど、保持時間が短いほど、また冷却速度が遅いほど増加した。冷却中における Al-Mn-Si 分散粒子の析出量は均質化処理条件によらず冷却前の Mn 固容量によって決まり、また、冷却速度が遅いほど析出量は増加した。
- (3) 低温均質化処理（ろう付熱処理前の分散粒子が微細・高密度）と特定のろう付条件（高加熱速度，短保持時間，低冷却速度）を組み合わせることで、本来トレードオフの関係にある，高強度と高熱伝導性を両立できることが示された。

#### 参考文献

- 1) アルミニウムハンドブック，日本アルミニウム協会，(2001)，26.
- 2) 馬場義雄，金子純一：軽金属，31(1981)，553-570.
- 3) P. Furrer, H. Warlimont (村上陽太郎訳)：軽金属，27(1977)，512-522.
- 4) G. Kimura, A. Kawahara, A. Niiura, T. Doko, T. Shinoda, J. Kim, D. Mantis : Furukawa-sky review, 4(2008), 50-55.
- 5) 羽田野甫，田中博，堀内良，丹羽登：日本金属学会誌，39(1975)，675-679.
- 6) 東健司：軽金属，60(2010)，458-466.
- 7) B. Noble, S. J. Harris, K. Dinsdale : Met. Sci., 16(1982), 425-430.
- 8) M. F. Ashby : Physics of strength and plasticity, ed. A.S. Argon, MIT press, Massachusetts, (1969), 113-131.
- 9) 丸山公一，中島英治：高温強度の材料科学，内田老鶴圃，(2002)，80-83.

## 第 7 章 結論

本研究では、高性能な自動車熱交換器用 Al-Mn 系合金を開発するための金属組織学的な設計指針を得ることを目的として、素材の成形性（伸び）、ろう付熱処理後の耐粒界腐食性、強度、および熱伝導性に及ぼす分散粒子の影響を調査した。また、これまで素材製造過程で作り込んだ金属組織が無効化されるという負のイメージでとらえられてきたろう付熱処理を、組織制御工程として活用することで、材料特性の向上が図れるか検討した。

第 1 章「緒論」では、自動車熱交換器や、それに用いられる Al-Mn 系合金の特徴、自動車熱交換器用材料に求められる特性を説明するとともに、従来研究を概説し、本研究の意義と目的について述べた。

第 2 章「Al-Mn-Si-Cu 合金 H1n 質別材の伸びに及ぼす分散粒子の分布状態および冷間圧延率の影響」では、質別 O 材に比べて H1n 質別材の伸びに関する研究が少ないことから、Al-Mn-Si-Cu 合金を用いて H1n 質別材の伸びに及ぼす分散粒子の分布状態および冷間圧延率の影響を調査し、成形性に好ましい低降伏比や高伸びが得られる金属組織について検討した。その結果、分散粒子が粗大かつ粗に分布しているほど、H1n 質別材の伸びが向上することを見出した。これは分散粒子が粗大に分布している場合、素材製造時の冷間圧延の際に動的回復しやすいことで、転位下部組織が発達することに加えて、分散粒子が少ないことで引張変形時の局所的なセル組織の形成が抑制され、安定した加工硬化能を有するためであると考えられる。一方、実用的な視点から強度調整することを考えると、分散粒子が微細・高密度に分布している場合のほうが、中間焼鈍後の強度が高く最終圧延率を低くできるため、高い伸びが得られる。さらに、加工硬化能が高いことで、低降伏比も得られることが分かった。以上より、同じ最終圧延率で比較した場合には分散粒子が粗大、かつ粗なほど伸びに優れるが、工業的な使用を考えて強度調整した場合には、分散粒子を微細・高密度に分散させることで高い伸びが得られることを明らかにした。

第3章「層状組織を有する Al-Mn-Si-Cu 合金 H1n 質別材の伸びに及ぼす分散粒子と転位下部組織の影響」では、自動車熱交換器用材料として、近年、適用が増えつつある、層状組織を有する Al-Mn-Si-Cu 合金 H1n 質別材の伸びに及ぼす分散粒子および転位下部組織の影響を調査した。層状組織を有する H1n 質別材では、全伸びに占める局部伸びの割合が大きかった。分散粒子が微細・高密度に分布するほど、加工硬化能が向上するため均一伸びが増加した。一方、局部伸びは分散粒子との直接的な関連性は低く、サブグレインが微細なほど向上した。これは均一・微細な転位下部組織ほどひずみ速度感受性指数が高く、くびれの局在化が抑制されるためと考えられる。また、サブグレインは分散粒子が微細な場合、微細化した。このように、層状組織を有する場合、分散粒子が微細なほど、伸びが向上することを明らかにした。

第4章「ろう付熱処理した Al-Mn-Si-Cu 合金の粒界腐食性に及ぼす分散粒子の分布状態の影響」では、ろう付熱処理後の耐粒界腐食性の改善を目的に、ろう付熱処理した Al-Mn-Si-Cu 合金の粒界腐食性に及ぼすろう付熱処理後の分散粒子の分布状態の影響を調査した。本系合金の粒界腐食は、ろう付冷却過程での Al-Mn 系分散粒子の粒界への優先析出ならびに Al-Mn 系分散粒子を核生成サイトとした  $\text{CuAl}_2$  の粒界析出による Mn, Cu 欠乏層の形成に起因することを金属組織学的に明らかにした。また、Si を適正量添加し、粒内での Al-Mn 系分散粒子の析出を促進することで、粒界での Al-Mn 系分散粒子および  $\text{CuAl}_2$  の優先析出を抑制して固溶元素欠乏層の形成を防止すれば、耐粒界腐食性が改善できることを明らかにした。従来、粒界腐食を抑制するためには、ろう付冷却時の冷却速度を速めることが必要であるとされてきたが、本研究により、粒界および粒内での分散粒子の分布状態を制御すれば、急冷しなくても耐粒界腐食性を改善できることを明らかにした。

第5章「ろう付熱処理時の分散粒子の再固溶挙動に及ぼす分散粒子径および粒子組成の影響」では、種々の Al-Mn 系合金を用いてろう付加熱時の分散粒子の再固溶挙動に及ぼす分散粒子径、および粒子組成の影響を調査した。ろう付加熱時の分散粒子の再固溶は、分散粒子径が小さいほど進行しやすいことを明らかにした。また、Fe を含有する分散粒子が分散している合金では、ろう付加熱中に分散粒子が母相中

に固溶しにくいことを実験的に確認した。これは、Feを含有した分散粒子の固溶がAl母相中のFeの溶解限に支配されるためである。一方、速度論的な解析により、分散粒子の種類による固溶速度の差異はないことを示した。したがって、合金による再固溶挙動の差異は平衡論によって理解できることを明らかにした。

第6章「ろう付熱処理したAl-Mn-Si-Cu合金の強度と熱伝導性に及ぼす分散粒子の分布状態およびろう付条件の影響」では、第5章で述べたろう付加熱時の母相中への分散粒子の再固溶挙動を参考として、ろう付熱処理後に高強度、および高熱伝導性を得るために好適な分散粒子の分布状態について検討した。また、工業的な観点から、ろう付熱処理を組織制御工程と見なし、これを活用することでろう付熱処理後の性能向上が図れるかどうかについて検討した。その結果、ろう付加熱中に分散粒子は母相中に再固溶し、微細な分散粒子は再固溶しやすいこと、ろう付冷却中に再び析出すること、冷却中の析出量は冷却前のMn固溶度によって決まり、そして、冷却速度が遅いほど析出が進むことを明らかにした。また、ろう付熱処理前に分散粒子が微細・高密度に分布していると、ろう付熱処理中に再固溶が生じるものの、ろう付熱処理後も微細・高密度な分散粒子の分布状態が維持されることが分かった。したがって、ろう付熱処理後に高強度を得たい場合には、ろう付熱処理前に分散粒子を微細に分散させることが、一方、高熱伝導性を得たい場合には、粗大に分散させることが好ましいことを明らかにした。分散粒子を微細・高密度に分散させ、かつ、冷却速度の遅いろう付条件とを組み合わせることで、本来トレードオフの関係にある高強度と高熱伝導性を両立できることを明らかとした。

本研究の結果を総括すると、以下のようになる。

本研究では、自動車熱交換器用Al-Mn系合金のろう付熱処理前後の機械的性質、およびろう付熱処理後の耐粒界腐食性に及ぼす分散粒子の影響を調査し、それぞれの特性に及ぼす分散粒子の影響を明確にした。さらに、ろう付熱処理後の特性に関し、Siを適正量添加して、粒内でのAl-Mn系分散粒子の析出を促進することで、粒界近傍での固溶Mn欠乏層の形成が抑制され、ろう付熱処理後の冷却速度が遅い場合でも耐粒界腐食性を改善できることを明らかにした。その上で、高温で行われるろう付熱処理を組織制御工程とみなし、素材製造工程での分散粒子制御と組み合わ

せて積極的に利用することで、高耐食性、高強度および高熱伝導性という背反する特性を全て満足する方策を提案した。素材製造工程およびろう付熱処理を一連の熱処理と見なして組織制御に利用するというのは、これまでになかった新しい発想である。また、本来トレードオフの関係にある高強度と高熱伝導性を両立したことは、自動車熱交換器用 Al-Mn 系合金の特性向上に寄与するものである。

本研究で得られた知見は高性能な自動車熱交換器用 Al-Mn 系合金を開発するための有益な設計指針になるものであり、工業的に有用な成果であると考えられる。

## 謝辞

本博士論文を作成するにあたって、多くの方々のご支援とご協力を賜りました。まず、三年間にわたり指導教員として懇切なご指導とご鞭撻を賜りました熊井真次教授に心からの感謝の意を表させていただきます。先生の細やかなご配慮によって本論文をまとめることができました。本当にありがとうございます。また、村石信二准教授には、実験データの解釈に対してご意見をいただき、多くのご教示を賜りました。謹んでお礼申し上げます。

中村吉男教授，小林郁夫准教授，多田英司准教授には本論文の審査をしていただき，貴重なご意見とご助言を賜りました。厚くお礼申し上げます。

熊井・村石研究室の皆様にも大変お世話になりました。原田陽平助教には色々な面でお世話になりお礼申し上げます。研究室の学生の皆さんとは年齢は大きく違いますが，研究室の一員として快く受け入れていただきました。研究内容はもちろん，それ以外でも皆さんと気軽に話すことができて楽しかったです。特に，博士課程の西脇君（現 旭化成），高山君，宋君，修士課程の大塚君とは色々な議論をさせていただきました。皆さん個性豊かであり，今後の活躍を期待しています。

熊井・村石研究室の温かく，明るく自由で，先輩後輩わけ隔てなくワイワイ議論し，話をしている雰囲気心地良く好きでした。

社会人博士課程への入学のご許可をいただき，ご支援を賜りました三菱アルミニウム(株)に感謝いたします。渡辺英雄 顧問（当時 常務取締役），山口恵太郎 研究開発部長，江戸正和 熱交開発室長をはじめとする皆様のご支援により博士課程への入学が実現しました。深くお礼申し上げます。歴代の上司としてサポートいただいた江戸正和 室長，岩尾祥平 主任研究員，黒田周 圧延事業本部担当部長，そして，実験用材料の試作や分析等でご協力いただいた渡邊政宗氏，宮澤岳史氏をはじめとする研究開発部の皆様にもお礼申し上げます。また，本論文の第4章に関しまして，共同研究者として TEM 観察や考察にあたっての討論など多大なご協力をいただきました三菱マテリアル(株)中央研究所材料解析研究部の千葉一様に感謝いたします。

この他にもここでは列挙しきれない沢山の方々のお世話になりました。その全ての方々に感謝の意を表し，謝辞とさせていただきます。

平成 29 年 9 月

吉野 路英