

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Al-Mn系合金におけるAl ₆ Mnおよび ϵ -AlMnSiの析出・相変態挙動ならびにそれらの分散が再結晶組織に及ぼす影響
Title(English)	
著者(和文)	中安広樹
Author(English)	Hiroki NAKAYASU
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10764号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小林 郁夫,中村 吉男,寺田 芳弘,村石 信二,木村 好里
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10764号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成二十九年度
学位論文

Al-Mn系合金における Al_6Mn および
 α -AlMnSiの析出・相変態挙動ならびに
それらの分散が再結晶組織に及ぼす影響

指導教員

小林郁夫 准教授

寺田芳弘 准教授

東京工業大学
大学院 理工学研究科
材料工学専攻

中安 広樹

目次

第1章 緒論	1
1.1 Al-Mn系合金	1
1.2 産業界の要求と昨今の研究動向	1
1.2.1 産業界の要求	1
1.2.2 晶出物・析出物に不純物元素が及ぼす影響	2
1.2.3 分散相と再結晶組織の関係	3
1.2.4 均質化処理条件と析出組織の関係	4
1.3 本研究の位置づけ	4
参考文献	6
第2章 不純物 Si 量が晶出・析出組織に及ぼす影響	11
2.1 緒言	11
2.2 実験方法	12
2.2.1 供試材	12
2.2.2 均質化処理	12
2.2.3 X線回折 (XRD) 測定	12
2.2.4 組織観察	12
2.3 結果および考察	13
2.3.1 構成相の同定	13
2.3.2 晶出物の相分率に及ぼす不純物 Si の影響	13
2.3.3 析出物の相分率に及ぼす不純物 Si の影響	14
2.4 小括	16
参考文献	17

第3章 均質化処理条件が析出物の分散状態に及ぼす影響	29
3.1 緒言	29
3.2 実験方法	29
3.2.1 供試材	30
3.2.2 均質化処理	30
3.2.3 マクロ組織観察	30
3.2.4 ミクロ組織観察	30
3.2.5 導電率測定	31
3.2.6 画像解析	31
3.3 実験結果	32
3.3.1 鋳造まま材のマクロ組織	32
3.3.2 均質化まま材のミクロ組織	32
(1) 晶出物と析出物の形態・分散	33
(2) 析出物の数密度とサイズ分布	33
3.3.3 導電率測定	33
3.4 均質化処理による組織変化	35
3.5 小括	36
参考文献	38
第4章 均質化処理条件が再結晶組織に及ぼす影響	48
4.1 緒言	48
4.2 実験方法	49
4.2.1 供試材	49
4.2.2 加工および焼鈍	49
4.2.3 ミクロ組織観察	49
4.2.4 硬さ測定	49

4.2.5	導電率測定	50
4.3	結果と考察	50
4.3.1	硬さ変化	50
	(1) 圧延による硬さ変化	50
	(2) 焼鈍にともなう硬さ変化	51
4.3.2	結晶粒組織変化	51
	(1) 冷間圧延材の均質化処理条件による組織変化	51
	(2) 等温焼鈍にともなう組織変化	52
	(3) 等時焼鈍にともなう組織変化	52
4.3.3	焼鈍にともなう導電率変化	53
4.4	析出物のサイズが再結晶粒の核生成に及ぼす影響	53
4.5	析出物のサイズ・分散・形態が再結晶粒の成長・粗大化に及ぼす影響	54
4.6	小括	58
	参考文献	59
第5章 均質化処理と焼鈍にともなう晶出物・析出物の相分率変化の定量化		73
5.1	緒言	73
5.2	実験方法	74
5.2.1	供試材および熱処理	74
5.2.2	X線回折(XRD)測定	74
5.2.3	試料の粉末化	74
5.2.4	リートベルト解析	75
5.3	結果と考察	75
5.3.1	XRD/リートベルト解析	75
	(1) ω スキャン	75
	(2) リートベルト解析	76

5.4 小括	79
参考文献	80
第6章 析出物中の相変態による仮晶の出現とその透過型電子顕微鏡観察	100
6.1 緒言	100
6.2 実験方法	101
6.2.1 供試材	101
6.2.2 熱処理および冷間圧延	101
6.2.3 SEM観察・EDX測定およびTEM観察	101
6.3 結果と考察	103
6.3.1 Al母相中の板状析出物	103
6.3.2 板状析出物における δ to α 変態	103
6.4 小括	106
参考文献	107
第7章 結論	124

第1章 緒論

1.1 Al-Mn 系合金

Al-Mn 系の展伸用材料である 3000 系アルミニウム合金は非熱処理型合金に分類される。本合金は純 Al 系の 1000 系よりも 10 %程度高い強度と優れた加工性を持ち、主な分散相である Al_6Mn や $\alpha-AlMnSi$ が Al 母相に対して電気化学的に安定であるため耐食性にも優れた合金である¹⁾。本合金は古くから実用合金として使われており、例えば 3003 合金 (Mn: 1.0~1.5 wt%) は 1906 年に、これに 1 wt%程度 Mg を添加した 3004 合金は 1929 年に公表された規格である。主な Al-Mn 系実用合金の特性と用途を Table 1. 1¹⁾に示す。3003 合金が自動車用熱交換器のフィン材として、3004 合金がアルミニウム製飲料缶の胴材として、3105 合金がボトル型アルミニウム製飲料缶のふた材として使われている。現在もなお Al-Mn 系合金は幅広く使われており、展伸用アルミニウム合金としては最も多く使用されている。例えば、わが国における 2017 年 10 月のアルミニウム圧延品の生産・出荷動向²⁾を見ると、全ての板類の出荷量 109,621 t に対し、缶材は 33,686 t と 3 割以上を占めている。また、同月の自動車用アルミニウム板材は 16,068 t のうち、熱交換器用圧延品（主に 3003 合金製フィン）は 9,500 t 前後と 6 割近くを占める。また、2010 年度から 2014 年度の国内の展伸用アルミニウム合金生産量の動向³⁾を Fig. 1. 1、出荷量の動向を Fig. 1. 2 に示す。いずれの用途も安定して多く用いられていることがわかる。このように Al-Mn 系合金はアルミニウム製品の中核をなす合金であるといえる。

1.2 産業界の要求と昨今の研究動向

1.2.1 産業界の要求

非熱処理型である Al-Mn 系合金は、製品製造工程において析出や再結晶、およびこの両者の関係を利用した結晶粒組織制御を行い、深絞り性などの成型性に優れた板材を生

産することが工業的に求められている。これに加えて缶材として用いられる 3004 合金はしごき加工を行うため、硬い金属間化合物を分散させることで金型清浄効果・固体潤滑効果を合金に付与し耐ゴーリング性に優れた材料とすることが生産速度を上げて、コストを削減するために求められており、航空機材料は別格として最も厳しい要求がなされる材料の一つとなっている。ゴーリング（スコアリングやダイ・ピックアップとも称される）とは、しごき加工時に缶壁部外側に加工方向と平衡に生じる線状痕のことであり、金型表面への素材の焼付きによって生じる。このゴーリングの生じにくさが耐ゴーリング性といわれる。

しかし、晶出物・析出物の分散状態と再結晶組織の関係は詳細には明らかにされないまま経験的に利用されているのが現状である。そのため、この関係を詳細に知ることができれば、合理的な製造工程の確立につながると考えられる。さらに、この関係を明らかにすることで、結晶粒の微細化や集合組織などの制御が可能となると考えられ、合金の強度、延性、成型性などの改善が期待される。また、晶出物・析出物の分散状態や相分率と熱処理や不純物元素の関係も詳細には明らかにされていない。このため製品製造工程では、合金ロットごとのわずかな組成のばらつきに起因する耐ゴーリング性の違いのため加工速度を上げることができないという現状がある。

1.2.2 晶出物・析出物に不純物元素が及ぼす影響

晶出物や析出物といった分散相に注目すると、高純度の Al-Mn 二元系合金における晶出相および析出相は Little⁴⁾らによって準安定相として立方晶 Al_2Mn が、安定相として直方晶 Al_6Mn が存在すると報告されている。一方、不純物元素として Si を含む実用合金では“ δ to α 変態”と呼ばれる相変態が起こることが知られている⁶⁻¹⁰⁾。実用されている 3000 系合金では晶出相および析出相として準安定相である直方晶 Al_6Mn および安定相である立方晶 $\alpha\text{-AlMnSi}$ が報告されており、 Al_6Mn は合金中で母相から固溶 Si を吸収する

ことで α -AlMnSi へと変態することが知られている。Alexander ら¹¹⁾はこの変態は共析変態であり、Fig. 1.3 に示すように内部に Al 粒子を含んだ形状になると報告している。不純物元素である Si および Fe の影響について、清水ら¹²⁾は Al-1.1 wt%Mn 合金について導電率測定により、1.0 wt%Fe 添加によって Mn の固溶限は低下し、析出量も減少すること、0.5 wt%Si 添加によって Si は一旦強制固溶された後に Mn 系化合物の析出を容易かつ多量にすることを報告している。また、“ δ to α 変態”に及ぼす Si および Mg 量の影響について渡辺ら¹³⁾は、基準組成 (Al- 1.0 wt%Mn-1.0 wt%Mg-0.2 wt%Si) と比較して Si 量増加 (約 0.4 wt%) によって変態が促進され、Mg 量増加 (約 1.6 wt%) によって抑制されると報告している。また、この反応の律速過程は Mg を増量した合金以外では Al 母相中の Mn 原子の拡散過程、Mg を増量した合金では Mg_2Si の分解過程であることも報告している。さらに Mn 系金属間化合物の硬さはそれぞれ、 Al_6Mn は HV 550 程度、 $Al_6(Mn,Fe)$ は HV 700 程度、 α -AlMnSi および α -Al(Mn,Fe)Si は HV 950 程度であることも述べられており、 α -Al(Mn,Fe)Si の増加によって良好な耐ゴースリング性が期待されることが報告されている。

また、同様に不純物 Si を含む実用合金の析出物のみに注目すると光学顕微鏡レベルでは粗大板状の Al_6Mn および微細粒状の α -AlMnSi の存在が報告されている。微細粒状の α -AlMnSi 析出物について、Li ら¹⁴⁾は透過型電子顕微鏡 (TEM) レベルでは block-like に加えて(1 $\bar{2}$ 1)という比較的高次の面方位をシート面として有する plate-like の 2 種類が存在することを報告している。また、一部の析出物は母相と半整合の関係にあり、時効硬化に寄与することも報告している。

1.2.3 分散相と再結晶組織の関係

分散相と再結晶組織の関係については、Sommerday ら¹⁵⁾によって粒径 1 μm 以上の粗大な分散相は再結晶粒の核生成サイトとなることで再結晶を促進し、1 μm 以下の微細な分

散相は粒界をピン留めすることで再結晶を阻害することが報告されている。これらはそれぞれ一般によく知られているオロワン機構による転位の蓄積および Zener drag によって説明される。しかし Zener drag は再結晶が進む間に分散状態が変化しない仮定の下での理論であり、実際の系では回復・再結晶と同時に析出が起こるなど、より複雑である。焼鈍中の析出について長浜ら¹⁶⁾は Al-1.3 wt%Mn 合金および Al-1.3 wt%Mn-0.05 wt%Si 合金に冷間加工を加えた後、焼鈍を施した時の電気抵抗変化と TEM による析出組織の観察結果を報告しており、再結晶と同時に転位上もしくは亜粒界上に Al_6Mn の析出が起こるとしている。また、加工することで 673 K 以下の低温では転位上などの格子欠陥部に析出核が生成しやすくなり、723 K 以上の高温では固溶 Mn の転位パイプ拡散によって析出物の成長が促進されるとも報告している。このとき転位セルなどの加工組織は析出物によってひずみエネルギーを緩和され、再結晶が抑制される。

1.2.4 均質化処理条件と析出組織の関係

3003 (Al-1.0 wt%Mn) 合金および 3004 (Al-1.0 wt%Mn-1.0 wt%Mg) 合金における均質化処理条件と析出組織および再結晶組織の関係については、非常に多くの研究が行われている。例えば大石ら¹⁷⁾および Lee ら^{18,19)}によって、析出組織および母相中の Mn 固溶量には昇温速度、保持時間、冷却速度が影響を及ぼすことが報告されており、この再結晶組織との関係も定性的には理解されつつある。Lee らの報告によれば Mn 固溶量が高く、非常に微細な析出物が高密度に出現するような均質化処理条件では長細く、粗大な再結晶組織になり、Mn 固溶量の低くなるような均質化処理条件では微細で等軸に近い再結晶組織になるとされている。

1.3 本研究の位置づけ

以上に述べたように今までの研究を振り返ると、まず“6 to α 変態”は晶出物におい

ては多くの報告がなされている。しかし、主に定性的な組織変化や金属間化合物の硬さに関するものであり、合金組成および熱処理条件による相分率変化や“6 to α 変態”の結晶学的な方位関係などの変態挙動に関して詳細に明らかにされているとは言えない。

また、再結晶の起こる焼鈍中の析出については導電率から固溶量の推定がなされている程度であり、ひずみの影響や相変態による固溶量変化などを考慮し、析出量を分離して解析を行った報告はほとんどない。特に実用合金である不純物 Si を含んだ合金では、上述のとおり Al_6Mn と $\alpha-AlMnSi$ の 2 相が主な分散相として出現し、析出と同時に“6 to α 変態”も起こるなど、熱処理中に起こる現象は複雑である。こうした中で、導電率測定による固溶量の推測から相分率変化を知ることは原理的に困難である。

析出物についても、半整合に析出する板状の $\alpha-AlMnSi$ と母相との方位関係などは TEM を用いて詳細に調べられているが、最も速く成長したと考えられるシート面が比較的高次の面であるなど、板状の形態をとる理由にも疑問が残る。また、晶出物として出現するものと同一相である粗大板状 Al_6Mn 析出物の“6 to α 変態”についての報告は見当たらない。同一相である以上、晶出物と同様の“6 to α 変態”が起こることは十分に考えられる。

そこで本研究では、まず Al-Mn 系合金の分散相に及ぼす不純物 Si 量の影響を明らかにするため Si 量のみが異なる Al-1.9 wt%Mg-0.5 wt%Mn 合金に対して光学顕微鏡および SEM によって晶出物と析出物の数密度、形態、相分率を調べることにした。また、析出物の分散に及ぼす均質化処理条件の影響を明らかにするために均質化処理の昇温速度および冷却速度を変化させた Al-1.0 wt%Mn-1.0 wt%Mg 合金に対し、光学顕微鏡による組織観察を行う。さらに、変化した析出物の分散が回復・再結晶挙動に及ぼす影響を明らかにするために冷間圧延・焼鈍した試料に対しマイクロビッカース硬さ試験および光学顕微鏡による組織観察を行う。それぞれ得られた結果の解析において組織を画像解析によって定量化したものと組み合わせて考察することで析出組織と回復・再結晶の関係を

明らかにすることを試みる。また、これらの処理中における分散相の種類および相分率の変化などを調べるために、X線回折（XRD）による相同定およびリートベルト解析によるマクロな定量評価を行う。さらに析出物の相変態挙動について TEM を用いて、均質化処理および焼鈍中の析出物の相変態にともなう形態変化および変態の方位関係を解析する。

参考文献

- 1) アルミニウムハンドブック 第6版, 日本アルミニウム協会 編 (2001) pp. 3
- 2) 日本アルミニウム協会 : 2017年11月アルミニウム圧延品の生産・出荷動向
- 3) 日本アルミニウム協会 : 2014年1月~12月期 アルミニウム統計表
- 4) K. Little, G. V. Raynor, W. Hume-Rothery: J. Inst. Metals, 72 (1946) 83
- 5) P. R. Sperry: Trans. AIMS, 203 (1955), 145.
- 6) M. Firth, W. H. Williams: Can. Met. Quart., 8 (1969), 331.
- 7) H. Warlimont: Aluminium, 53 (1977), 171.
- 8) G. Hausch, P. Furrer and H. Warlirriont: Z. Metallkde., 69 (1978), 174.
- 9) P. Furrer, G. Hausch: Met. 562., 13 (1979) 155
- 10) P. Furrer: Z. Metallkde., 70 (1979), 699
- 11) D. T. L. Alexander, A. L. Greer: Acta Mater., 50 (2002) 2571-2583
- 12) 清水 恭治, 中谷 義三, 吉崎 正明 : 軽金属, 第7巻 第2号 (1957) 23-36
- 13) 渡辺英雄, 大堀紘一, 竹内庸 : 軽金属, 第33巻 第3号 (1983) 149-156
- 14) Y.J. Li, A.M.F. Muggerud, A. Olsen, T. Furu: Acta Mater., 60 (2012) 1004-1014
- 15) M. Somerday, F.J. Humphreys: Mater. Sci. Forum, Vols. 331-337 (2000) 703-714
- 16) 長浜勝介, 高橋正弘, 三木功 : 軽金属, 第21巻 第7号 (1971) 444-455
- 17) 大石健太郎, 手塚裕康, 小林郁夫, 里達雄: 第119回軽金属学会秋期講演大会
発表 (2010)
- 18) Y. C. Lee: 学位論文 東京工業大学 (2013)
- 19) Y. C. Lee, E. Kobayashi, T. Sato: Kor. J. Mater. Res.24, No. 5 (2014)229-235

Table 1. 1 Overview of properties and application of major industrial Al-Mn alloys¹⁾

合金呼称	特性概要	主な用途
AA3003	1100より強度が約10%高く，加工性・耐食性良好	台所用品，フィン，化粧板， 複写機ドラム
AA3004	3003より強度が高く，深絞り性に優れ，耐食性良好	飲料缶ボディ，電球口金， 屋根板，カラーアルミ
AA3005	3003に比べて強度が約20%高く，耐食性も比較的良好	建材，カラーアルミ
AA3105	3003に比べ若干強度が高く，その他の特性は3004に類似	建材，カラーアルミ， ボトル缶キャップ

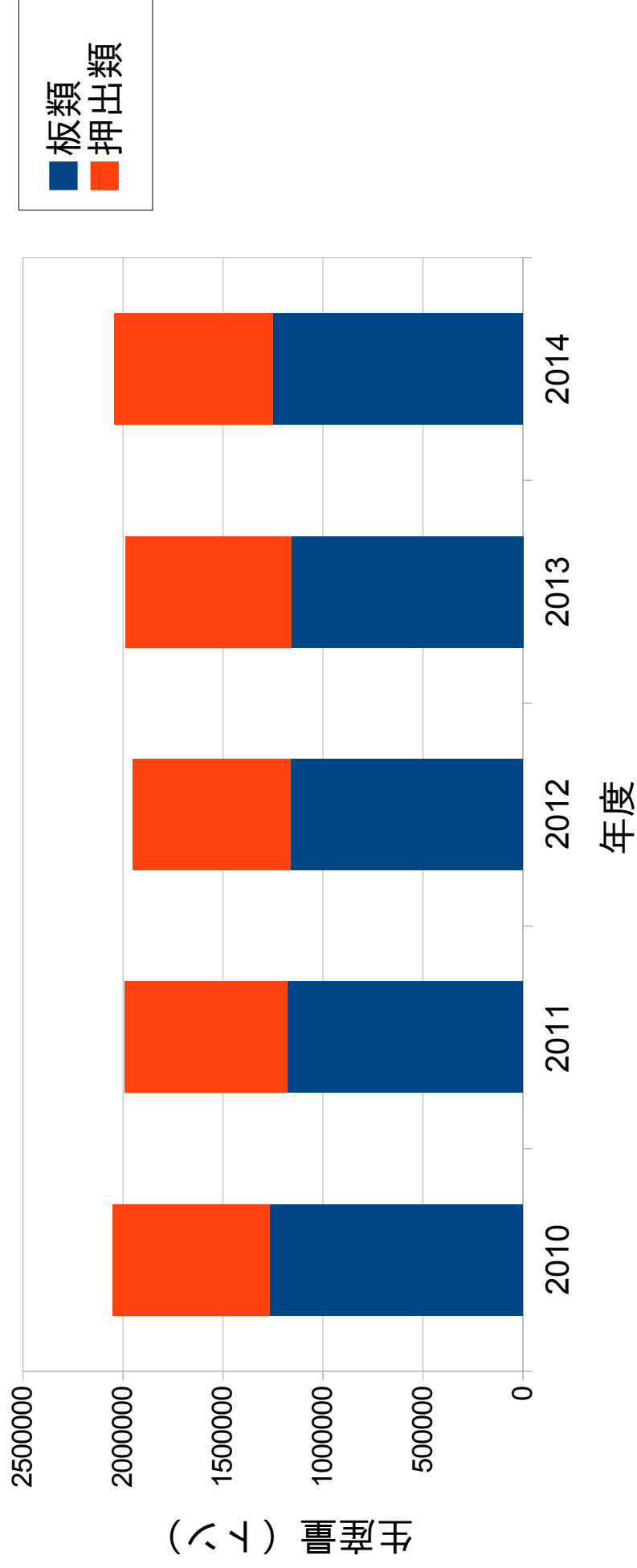


Fig. 1. 1 Production trend of wrought aluminum in Japan³⁾

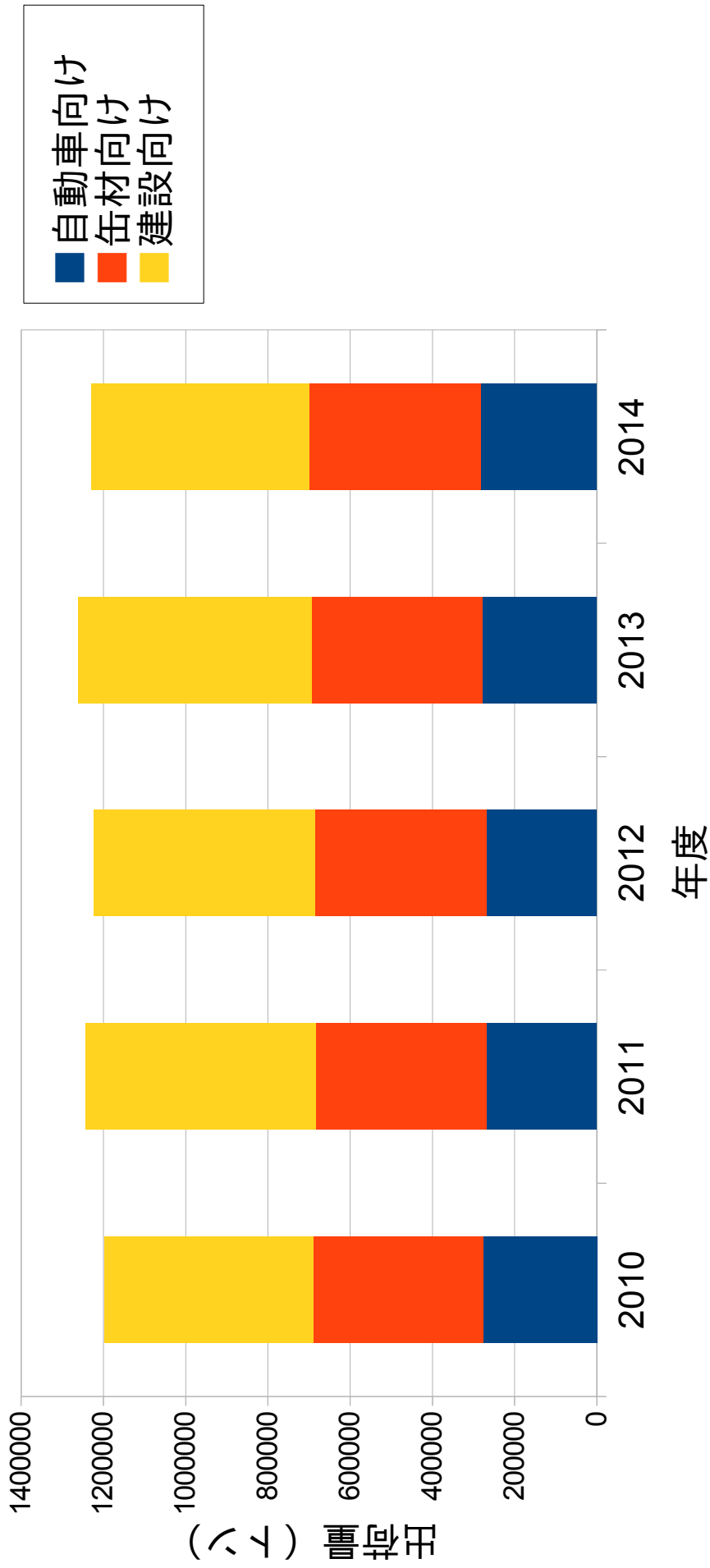
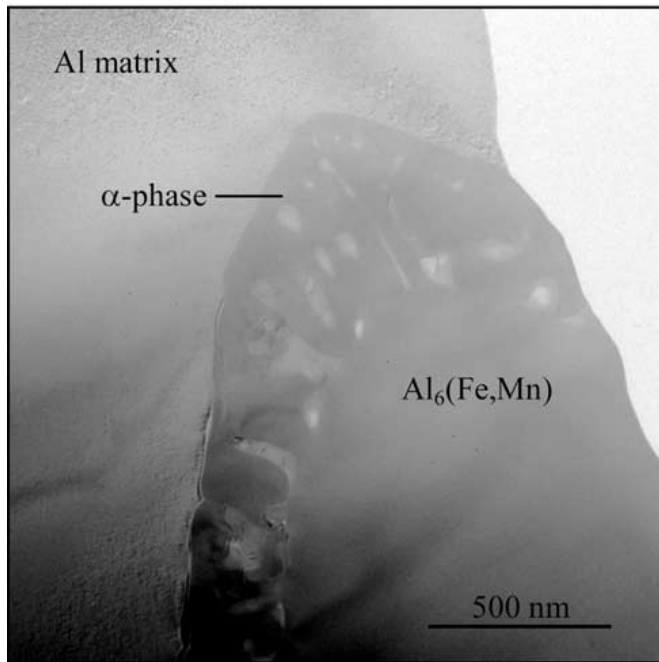


Fig. 1. 2 Shipment trend of wrought aluminum in Japan³⁾

Zero-Loss (BF)



Jump-Ratio Images

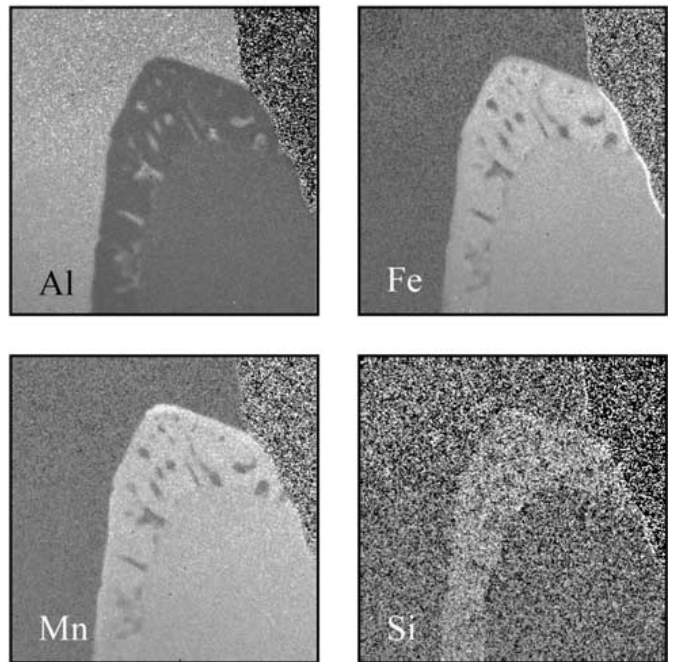


Fig. 1. 3 Energy-filtered TEM images of a duplex particle in a specimen made from 3003 alloy heat-treated for 1 min at 500 °C reported by Alexander et al.. The particle has transformed around the interface with the matrix, and there are numerous Al-spots within the new grain of α -Al-(Fe,Mn)-Si phase (intragranular Al-spots). Silicon is present at a constant concentration throughout the α -phase, yet was undetectable elsewhere. An increased concentration of manganese around the particle perimeter suggests diffusion of manganese into the particle.¹¹⁾

第2章 不純物 Si 量が晶出・析出組織へ及ぼす影響

2.1 緒言

第1章において述べた通り，不純物元素として Si を含む実用 Al-Mn 系合金では“6 to α 変態”と呼ばれる相変態が起こることが知られている．例えば実用される 3000 系合金での晶出相および析出相では Al_6Mn が準安定相， $\alpha-AlMnSi$ が安定相であると報告¹⁾されている．晶出物については不純物 Si 量および熱処理条件によって Al_6Mn と $\alpha-AlMnSi$ の比率は変化し，引抜き加工やしごき加工などにおける耐ゴーリング性に影響を与える²⁾．析出物としては，前者は粗大な長方形板状に，後者は微細な粒状に析出³⁾するため，形態の違いによって圧延加工時の加工硬化量や焼鈍時の再結晶挙動に影響することが考えられる．しかし不純物 Si 量が晶出物や析出物に及ぼす影響について，同一規格内のような狭い組成範囲で比較し定量化した報告は見当たらない．実プロセスにおいて，同一規格の合金で耐ゴーリング性などの特性に変化が生じることは，引抜き加工やしごき加工における加工速度向上や安定操業の妨げとなる．さらに析出形態の違いによって加工硬化量および焼鈍時の軟化速度や再結晶組織などが変化すると製品の特性を一定に保つ上で障害となる．このため，不純物元素による晶出物や析出物の分散状態の変化を明らかにすることは非常に重要である．

そこで本章では不純物元素として少量の Si を含んだ Al-Mg-Mn 合金（5049 合金）を用いて不純物 Si 量が晶出物の相分率や析出物の数密度および形態に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした．

2.2 実験方法

2.2.1 供試材

DC 鋳造により作製した AA5049 合金の $\phi 200$ mm の円柱型ビレットを使用した。Mg および Mn 量は一定とし、Si 量のみが異なるビレットを 3 種類用意した。各ビレットの組成を AA5049 の規格⁴⁾と共に Table 2.1 に示す。今回用いた合金は不純物としての Si を 5049 合金の規格内でかなり低く抑えた組成となっている。以降、各試料は Table 2.1 に示すように Si 量によって呼称する。

2.2.2 均質化処理

各合金のビレットに対し、大気炉を用いて均質化処理を施した。ビレットは 873 K まで 4 h かけて昇温の後、2 h 保持、その後空冷した。加熱時に実測した温度履歴を Fig. 2.1 に示す。

2.2.3 X 線回折 (XRD) 測定

用いた合金の中で中間の組成をもった 0.087Si について XRD (RINT-2000, リガク) による相同定を行った。測定条件は室温中、管電圧 40kV, 管電流 40mA, 測定範囲 $2\theta = 38 \sim 46$ (deg.), ステップ幅 0.05 deg., スキャン速度 300 s / step とした。

2.2.4 組織観察

均質化処理の後、ビレットの長手方向中央部より切り出した円盤から組織観察用試料として $20 \times 20 \times 15$ mm³ のブロックを半径の中央部から切り出し、熱間樹脂埋めした。この試料を #80~4000 の耐水研磨紙を用いて研磨の後、粒径 3 μ m のダイヤモンドペーストおよびコロイダルシリカを用いて鏡面研磨した。

光学顕微鏡観察用試料は鏡面研磨した試料に対し 353 K の 20 vol% H₂SO₄aq 中で 20 s の

腐食を行った。この腐食方法は Al-Mn-Si 系の晶出物の色調による区別を可能とする²⁾ことが報告されている。

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察用試料は観察中の導通を保ち帯電を防ぐため、導電性テープを試料の一部に接するように貼り付けた。この試料に対し反射電子像 (BEI) による SEM 観察 (加速電圧 15 kV, SU-6600, 日立ハイテクノロジーズ) を行った。また、0.109Si については EDX (Quantax, Bruker) による晶出物の組成分析を行った。

2.3 結果および考察

2.3.1 構成相の同定

Fig. 2.3 に XRD 測定の結果を示す。 α -AlMnSi については立方晶 (空間群 $Pm\bar{3}$) α -Al₁₂Mn₃Si (a = 1.265 nm) とする報告⁵⁾があるが、ICDD / JCPDS データベースにこの相の回折パターンは収録されていない。収録されているものの中では空間群が同じで、格子定数の近い立方晶 Mn₁₂Si₇Al₅ (a = 1.250 nm) と回折パターンがほぼ一致すると報告⁵⁾されているため、今回はこの回折ピーク位置を用いて α -AlMnSi 相のピークを同定した。この結果、0.087Si は Al, Al₆Mn, α -AlMnSi が検出された。本実験で用いた合金は不純物元素として微量の Fe を含むため、実際の本合金における主要な構成相は Al に加え、金属間化合物の Mn サイトを Fe が一部置換した Al₆(Mn,Fe), α -Al(Mn,Fe)Si であると考えられる。

2.3.2 晶出物の相分率に及ぼす不純物 Si の影響

各合金組織の光学顕微鏡像を Fig. 2.3 に示す。黒色および灰色の晶出物の存在が確認できる。Warlimont によればこれらの晶出物は灰色の晶出物は Al₆(Mn,Fe)相に、黒色の晶出物は α -Al(Mn,Fe)Si 相と報告⁶⁾されている。それぞれの晶出物の面積率を画像解析より得た結果を Fig. 2.4 に示す。Mg および Mn 量は一定であるにも関わらず、Si 量が 0.065

wt%から 0.109 wt%へとわずかに増加するのに従い晶出物全体の面積率はわずかに減少した。また、Si 量増加にともなって 0.065Si の $Al_6(Mn,Fe)$ の面積率は 0.75 %程度であったものが 0.109Si では 0.3 %程度まで減少している。 $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ の面積率は逆に増加していったことから鑄造および均質化処理といった高温に置かれている間に“6 to α 変態”が起こったものと考えられる。また、 $Al_6(Mn,Fe)$ の減少および $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ の増加は 0.109 wt%Si 付近で飽和に達していることが読み取れる。

0.109Si において EDX による晶出物の組成分析を行った。本合金系における主要な Mn 系化合物相として $Al_6(Mn,Fe)$ および $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ が検出されたことから、Fig. 2.5 に横軸を(Mn+Fe)量、縦軸を Si 量とした組成分析の結果を示す。晶出物は Si をほとんど含まないものと含むものに大別できることがわかる。この Si を含まない晶出物は $Al_6(Mn,Fe)$ 、含む晶出物は $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ に対応すると考えられる。また、Si を含む晶出物における(Mn+Fe) : Si 比の平均値は(Mn+Fe) : Si = 3.0 (0.6) : 1 となり、報告されている組成式⁶⁻¹⁰⁾のうち $\alpha-Al_{12}(Mn,Fe)_3Si$ に相当するものと考えられる。

晶出物の総面積率が Si 量増加にともなってわずかに減少した理由を考察する。化学式と結晶構造から計算される密度より Mn 量が一定の場合、 $\alpha-Al_{12}Mn_3Si$ (密度 : 3.62 g/cm³)¹¹⁾の体積は Al_6Mn (密度 : 3.38 g/cm³)¹²⁾に対して 74 %まで減少する。灰色と黒色の晶出物界面を拡大した光顕写真を Fig. 2.6 に示す。この界面は 6 to α 変態の過程で形成されたものと考えられ、実際に黒色の部分の方が晶出物の幅はいくらか小さくなっている。さらにそれぞれの晶出物の面積率の 0.065Si に比較した変化分を Table 2.2 に示す。 $Al_6(Mn,Fe)$ の減少量に対する $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ の増加分の比率はそれぞれ 70.3 %と 71.4 %であり、概ね“6 to α 変態”による体積の減少から説明できる。

2.3.3 析出物の相分率に及ぼす不純物 Si の影響

Fig. 2.3 に示した光顕組織より、いずれの合金においても粗大な板状析出物と非常に

微細な粒状析出物が見られることがわかる。また、晶出物近傍にはいずれの析出物も見られない無析出帯（PFZ）が存在することも確認できる。各合金組織の SEM-BEI 像を Fig. 2. 7 に示す。光学顕微鏡によって視認できない非常に微細な粒状析出物が存在することがわかった。一方で板状析出物は電子線の侵入深さのため母相との境界が明瞭ではなくなっている。境界が不明瞭なことに加えて板状析出物は等方的な形状ではないため、板状析出物については光学顕微鏡像より数密度のみ算出することとした。一方、粒状析出物は SEM 反射電子像より数密度、面積率および平均サイズを算出することとした。Fig. 2. 8 (a) に粒状析出物の数密度および面積率を示す。Si 量の増加にともなって粒状析出物の数密度および面積率は増加するものの、0.087Si および 0.109Si の $0.16 \mu\text{m}^2$ と 0.6 % 程度で最大となることがわかった。また、Fig. 2. 8 (b) に粒状析出物の粒径分布を示す。0.065Si では 60 nm 以下の非常に微細なものがわずかに観察されたのみであったのに対して、0.087Si および 0.109Si においては 80~100 nm のものが最も多く観察された。Fig. 2. 9 に板状析出物の Si 量にともなう数密度変化を示す。Si 量増加にともなって数密度は大きく減少し、0.109Si ではほとんど見られないことがわかる。

ここで粒状析出物の面積率が 0.6 % 程度で最大となる理由を考察する。Fig. 2. 10 に Al 側の Al-Mn 系状態図¹³⁾を示す。今回用いた試料は DC 鋳造によって作製されたものであるため、冷却速度は比較的速く過飽和度は大きくなる。状態図より初晶 α -Al 中に Mn は最大で 1.82 wt% まで濃縮され、均質化処理温度である 873 K における固溶限は約 1 wt% と読み取ることができるから、0.82 wt% の Mn が過飽和に固溶していることがわかる。ここで、Al の密度は 2.70 g/cm^3 、 $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ の密度は 3.63 g/cm^3 である。 $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ 中の Mn 量を重量分率で表すと 31.5 wt% となるから、過飽和な Mn が全て $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ の析出に使われたと仮定すると、その体積分率は 1.93 vol% と算出できる。Al₆Mn について同様の計算を行うと、Al₆Mn の密度は 3.39 g/cm^3 であり Mn 量は 25 wt% である。ここから最大の面積率は 2.61 % と算出できる。実際の本実験で用いた合金には Si が含まれている

ことで Mn の固溶限は最大で 1.2 wt% 付近まで低下することに加え、初晶 α -Al にはミクロ偏析が生じるため初晶の中心へ向かうほど固溶度は低く、中心ではほぼ純粋な Al となる。その変化が線形に低下すると考えれば粒内の Mn 総量はおよそ半分となる。また、固溶元素の一部は均質化処理などの間に晶出物の成長によってもいくらか吸収される。これらを考慮すれば全析出物の面積率は本実験で得られた 0.6 % 程度が上限となる結果は妥当な結果であると考えられる。

2.4 小括

本章では不純物 Si 量がわずかに異なる 5049 合金均質化材について、晶出物および析出物について XRD および EDX を用いて定性的に、SEM 像および OM 像の画像解析によって定量的に評価することを試みた。これによって得られた知見を以下に示す。

1. XRD 測定の結果、Al, Al_6Mn , $\alpha\text{-AlMnSi}$ に対応したピークが検出された。また、晶出物の EDX 分析の結果、化学組成は Si を含むものと含まないものに分類され、それぞれ $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ および $\text{Al}_{12}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}$ に近いものであった。 $\text{Mn}_{12}\text{Si}_7\text{Al}_5$ は $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ と同一の空間群と非常に近い格子定数をもつ化合物であることから、本実験で用いた合金は Si 量によらず母相として Al, 主な Mn 系金属間化合物相として $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ および $\alpha\text{-Al}_{12}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}$ によって構成されていることがわかった。
2. 晶出物の面積率は Si 量増加にともなってわずかに減少した。これは Mn 量一定の下で “ δ to α 変態” が起こった場合、体積が計算上 74 % に減少することによる。実際の $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ の減少量に対する $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ の増加分の比率は 70.3 % および 71.4 % であり概ねこの反応で説明できることがわかった。
3. 析出物は粗大板状の $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ および微細粒状の $\alpha\text{-Al}_{12}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}$ で構成されていた。Si 量増加にともなって板状析出物の数密度は大きく減少した一方、粒状析出物の数密度および面積率は増加し、0.109Si ではほぼ全ての析出物が粒状析出物で

あった。また、粒状析出物の面積率は最大でも 0.6 %程度であり、これは Al-Mn-Si 系合金における Mn の固溶限によって説明できることがわかった。

4. 5049 合金の規格内 ($\text{Si} \leq 0.40 \text{ wt}\%$)においても、0.065Si から 0.109Si へのごく微量の Si 量の変化によって $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ と $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ の比率は大きく変化することがわかった。 $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ は $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ に比較して高い硬さを有する金属間化合物であり、引抜き加工やしごき加工において材料の耐ゴーリング性を向上させる相であることから本実験で用いた Al-1.9 wt%Mg- 0.5 wt%Mn (+Si) 合金において耐ゴーリング性を安定させるためには相分率が Si 量の影響を受ける 0.1 wt% Si 以下では制御が難しいが、規格内で 0.1 wt% Si 以上であれば相分率変化が飽和するため制御が容易であると結論付けられる。

参考文献

- 1) H. W. Huang, B. L. Ou: Materials and Design 30 (2009) 2685–2692
- 2) 渡辺英雄, 大堀紘一, 竹内庸: 軽金属 第 33 巻 第 3 号 (1983) 149-156
- 3) Y. J. Li, W. Z. Zhang, K. Marthinsen: Acta Materialia, 60 (2012), 5963-5974
- 4) Metals and Alloys in the Unified Numbering System, 8th ed., Society of Automotive Engineers, Inc. and American Society for Testing and Materials (1999)
- 5) H. Warlimont: Aluminium, 53 (1977), 171
- 6) G. Hausch, P. Furrer, H. Warlimont: Z. Metallkde., 69 (1978), 174
- 7) P. Furrer and G. Hausch: Met. Sci., 13 (1979), 155
- 8) P. Furrer: Z. Metallkde., 70 (1979), 699
- 9) L. F. Mondolfo: Manganese in Aluminium Alloys, Page Bros., 9
- 10) H. Hanemann, A. Schrader: Teraere Legierungun des Aluminiums Velag Stahleisen M. B. H. (1952)
- 11) M. Cooper, K. Robinson: Acta Crystallogr. 20 (1966) 614–617
- 12) A.D.I. Nicol: Acta Crystallogr. 6 (1953) 285–293
- 13) Aluminum Vol I: American Society for Metals (1967) 376

Table 2. 1 Chemical compositions of the used 5049 aluminum alloys and composition designated in the standard (wt%).

Designation	Mg	Si	Mn	Al
0.065Si	1.86	0.065	0.52	bal.
0.087Si	1.86	0.087	0.53	bal.
0.109Si	1.88	0.109	0.52	bal.
AA5049	1.6-2.5	≤ 0.40	0.50-1.1	bal.

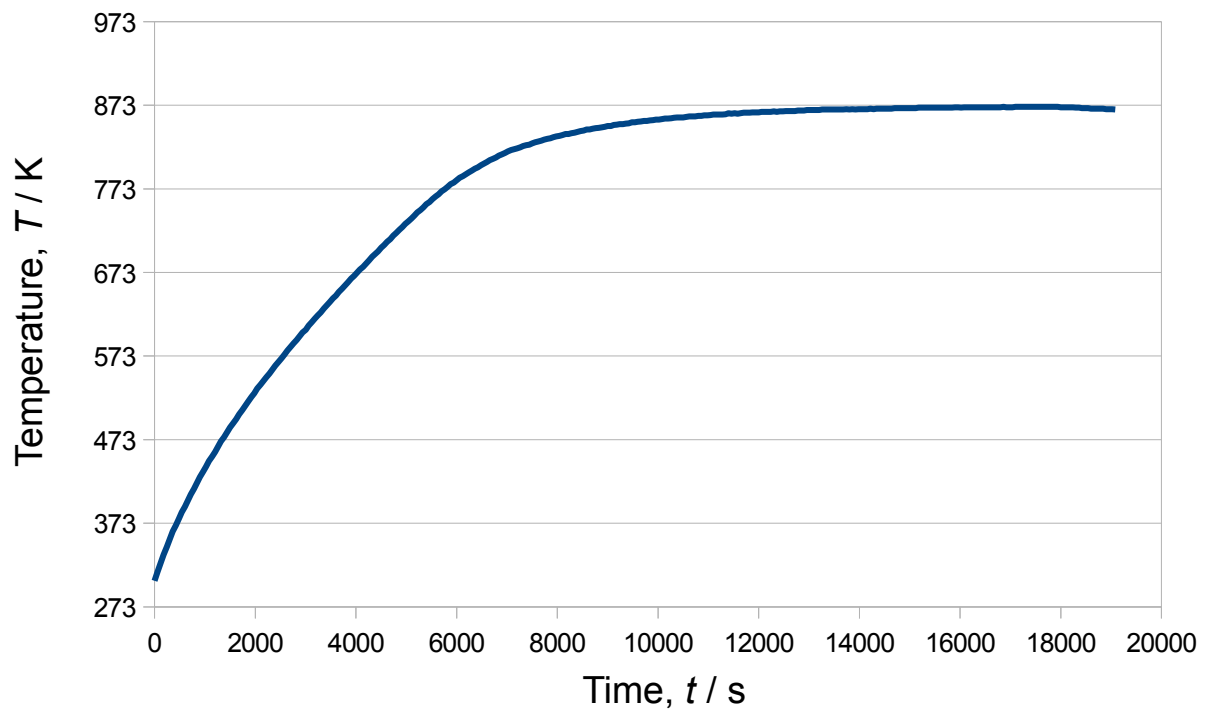


Fig. 2. 1 Measured heating profile of the homogenization treatment in a air furnace.

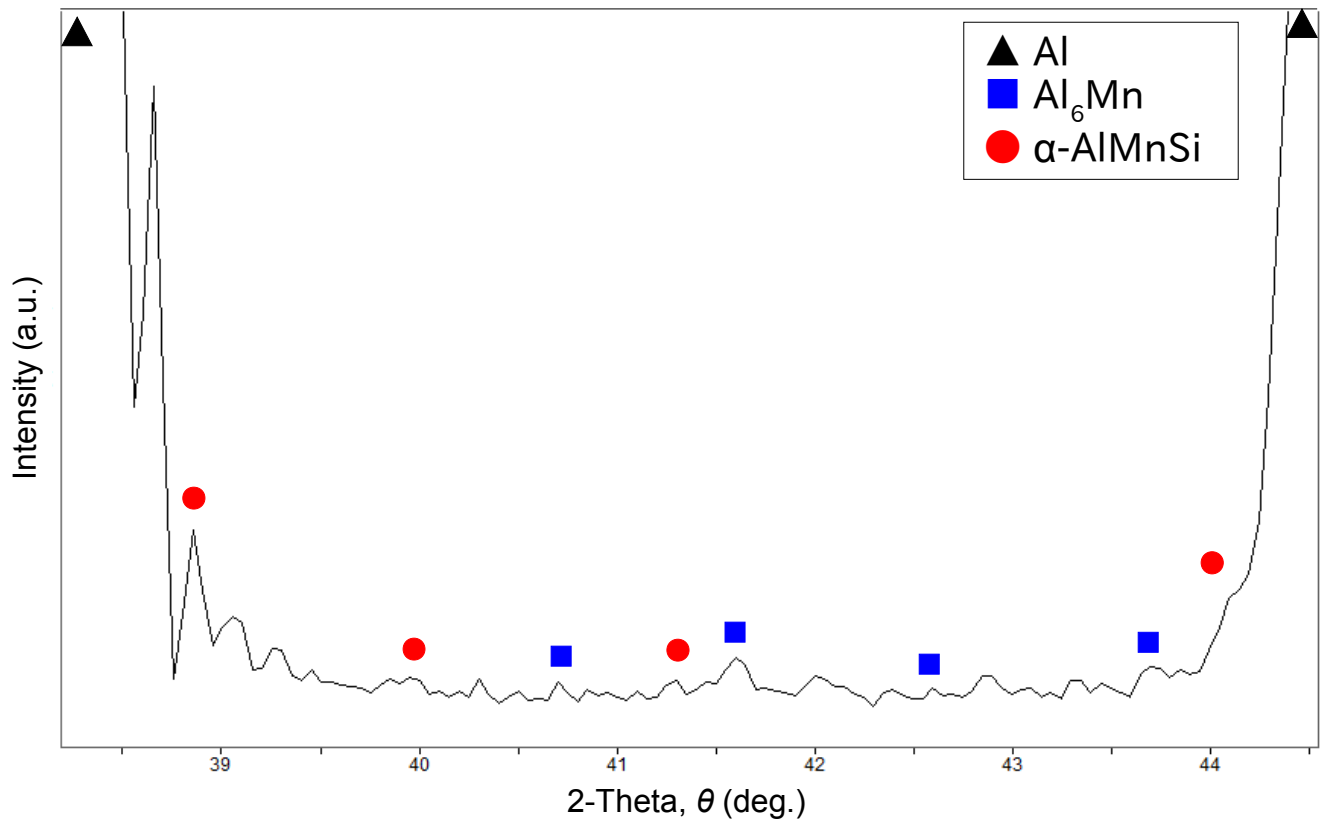


Fig. 2. 2 X-ray diffraction pattern of the 0.087Si sample.

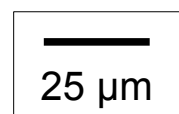
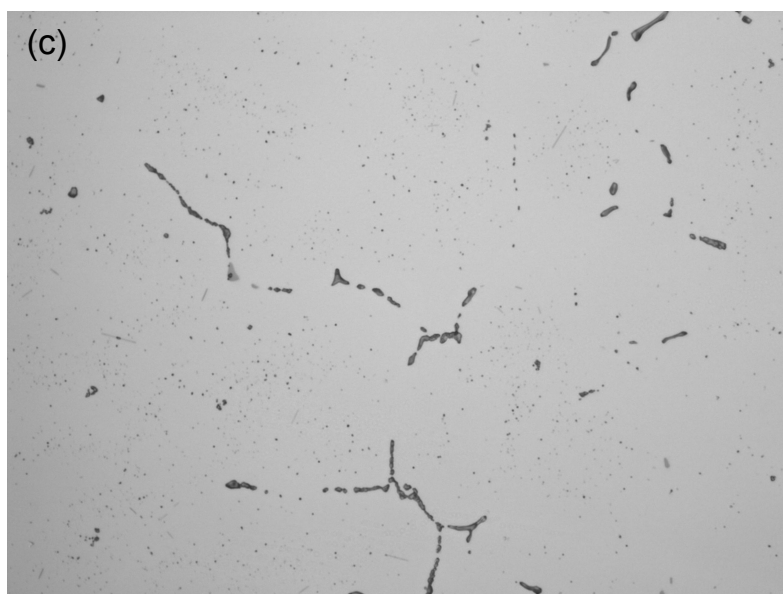
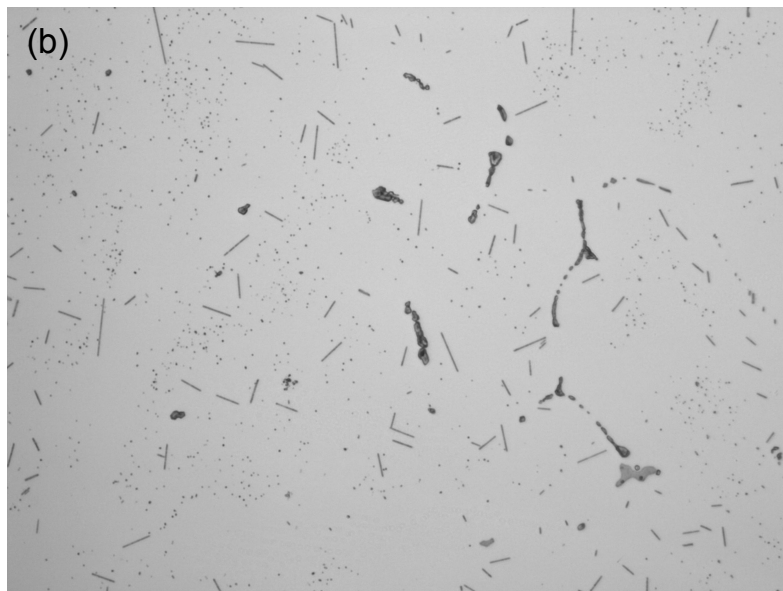
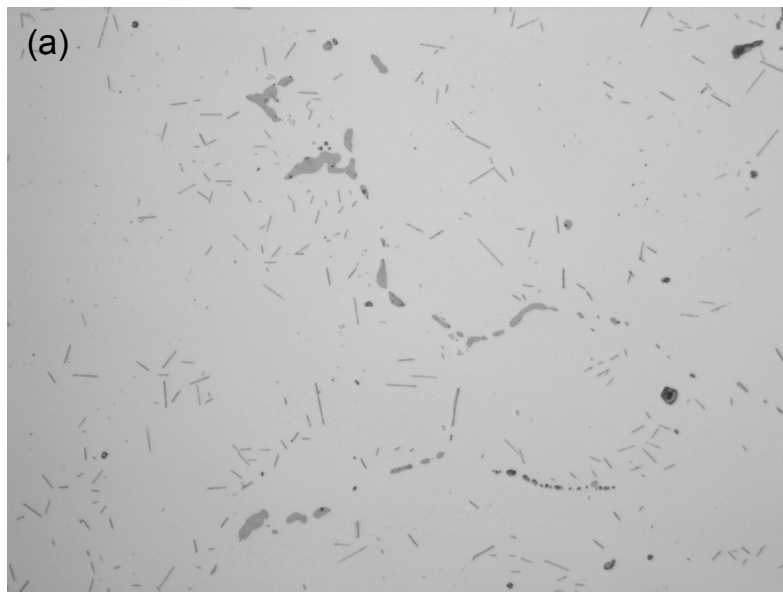


Fig. 2. 3 Optical micrographs showing microstructures of homogenized samples;
(a) 0.065Si, (b) 0.087Si, (c) 0.109Si

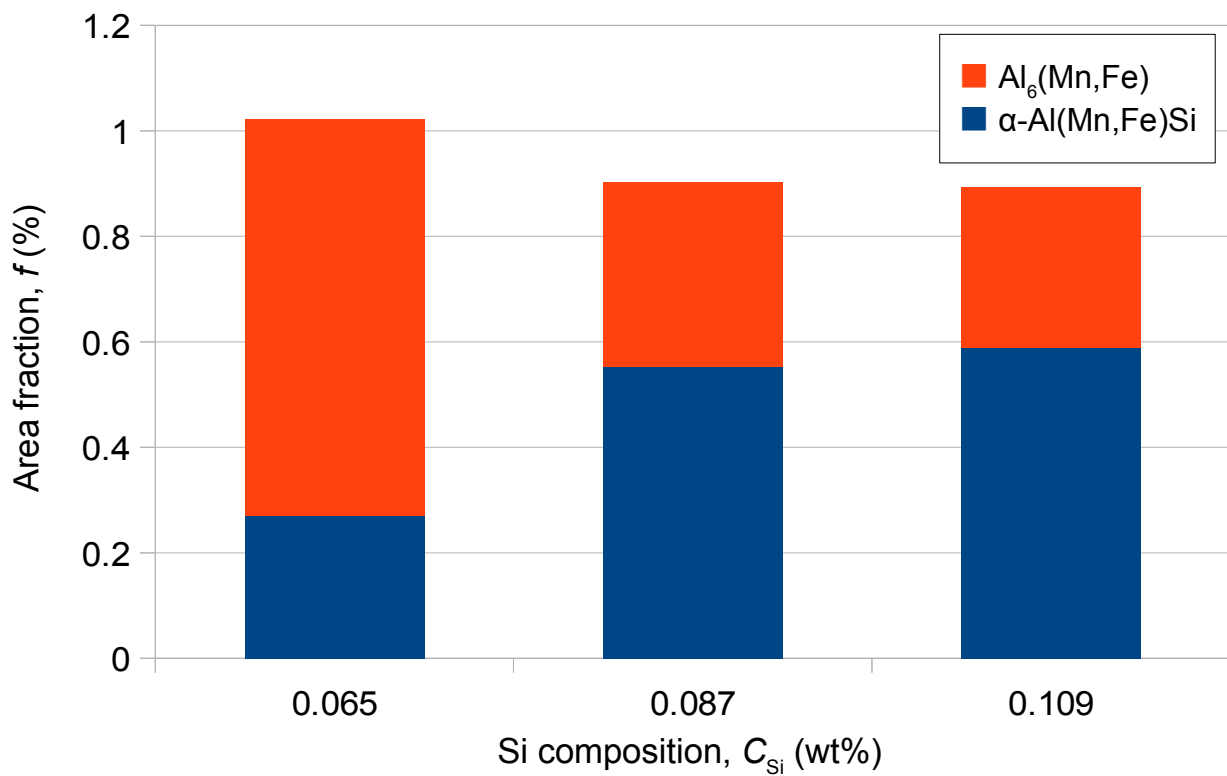


Fig. 2. 4 Area fraction change of primary particles with various Si compositions.

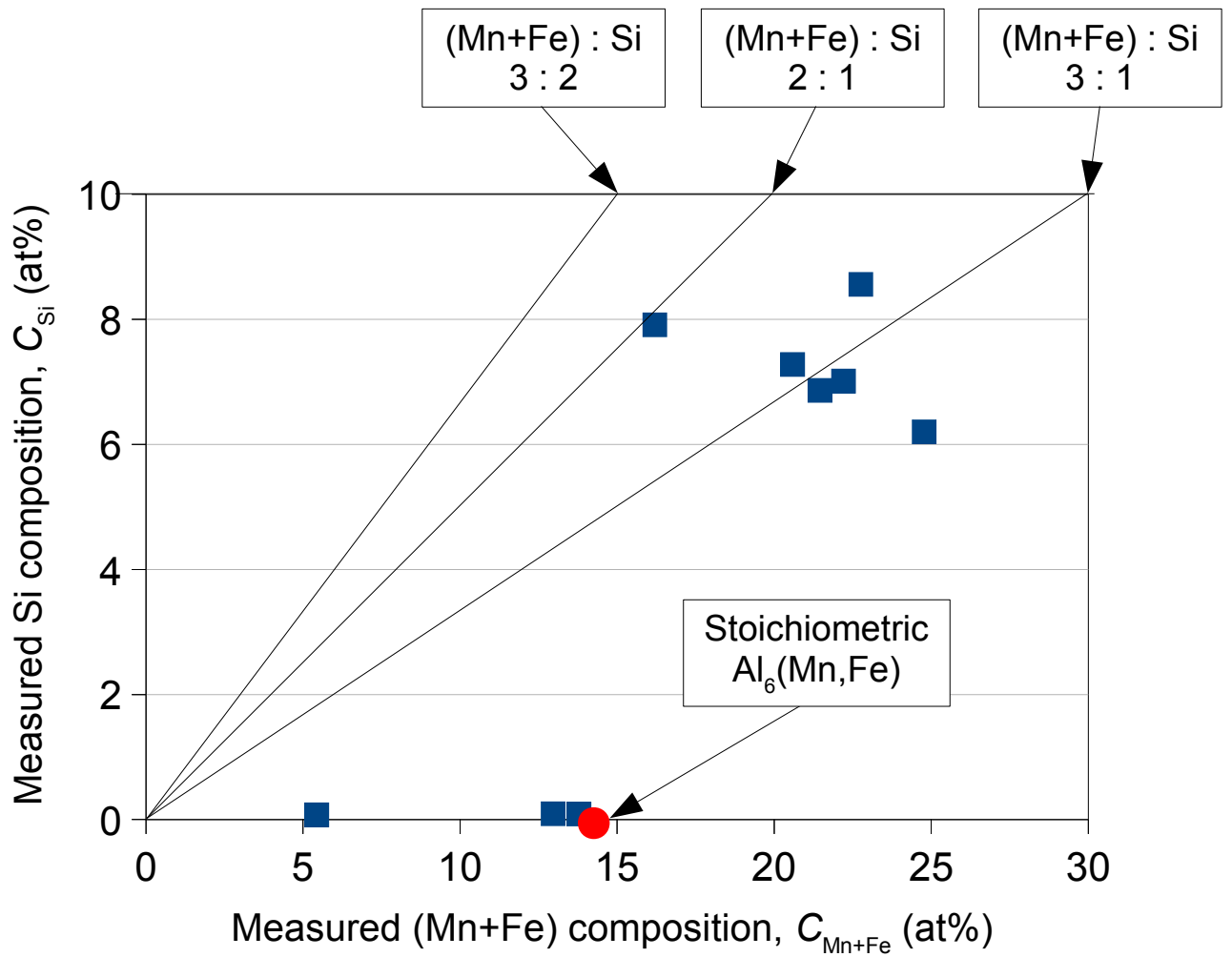


Fig. 2. 5 EDX quantitative analysis results in primary particles shown in a comparison between (Mn+Fe) composition versus Si composition.

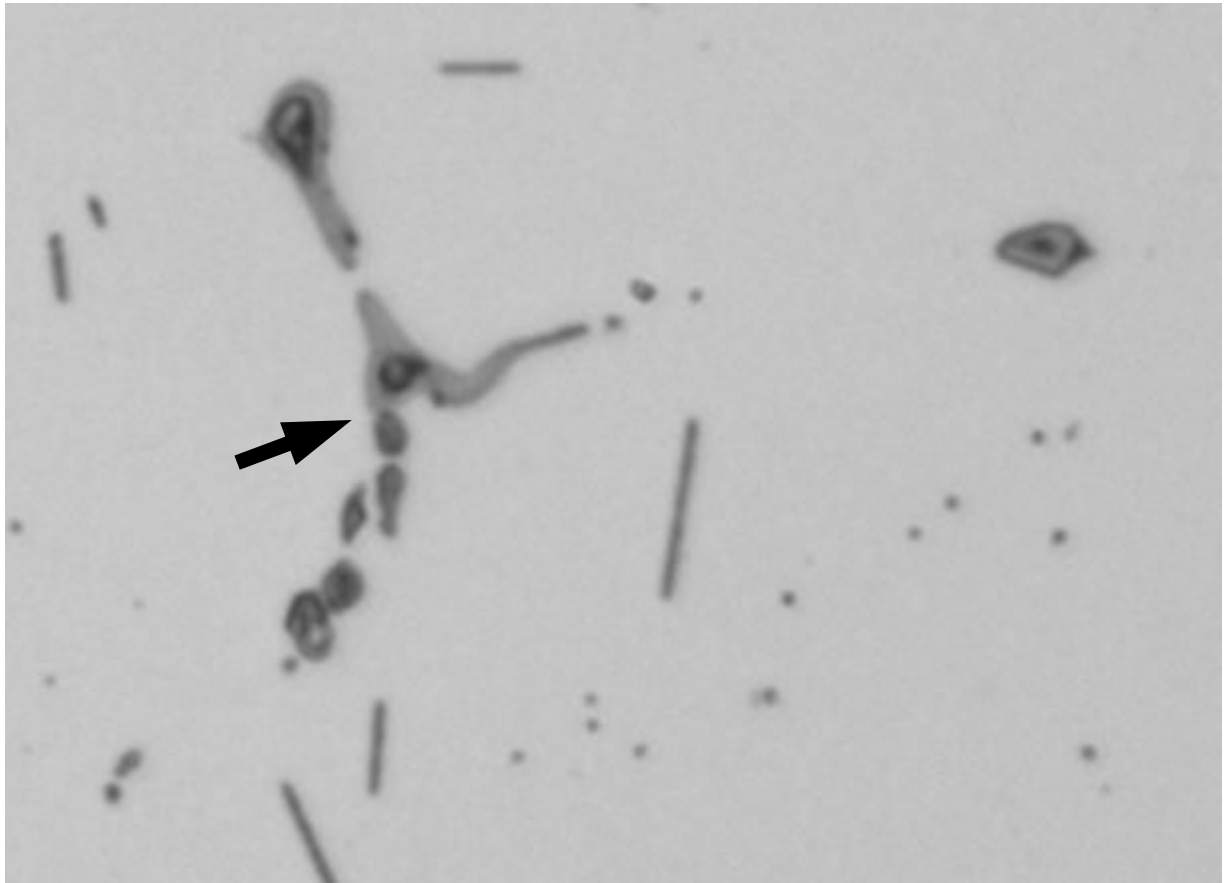


Fig. 2. 6 Optical micrograph showing a boundary between gray $Al_6(Mn,Fe)$ and black $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ primary particles indicated with an arrow.

Table 2. 2 Area fraction change of the primary particles comparing to 0.065Si (%).

Designation	0.087Si	0.109Si
$Al_6(Mn,Fe)$	-0.402	-0.447
$\alpha-Al(Mn,Fe)Si$	0.283	0.319
Volume change ratio	70.3	71.4

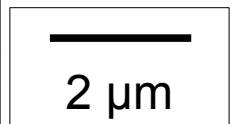
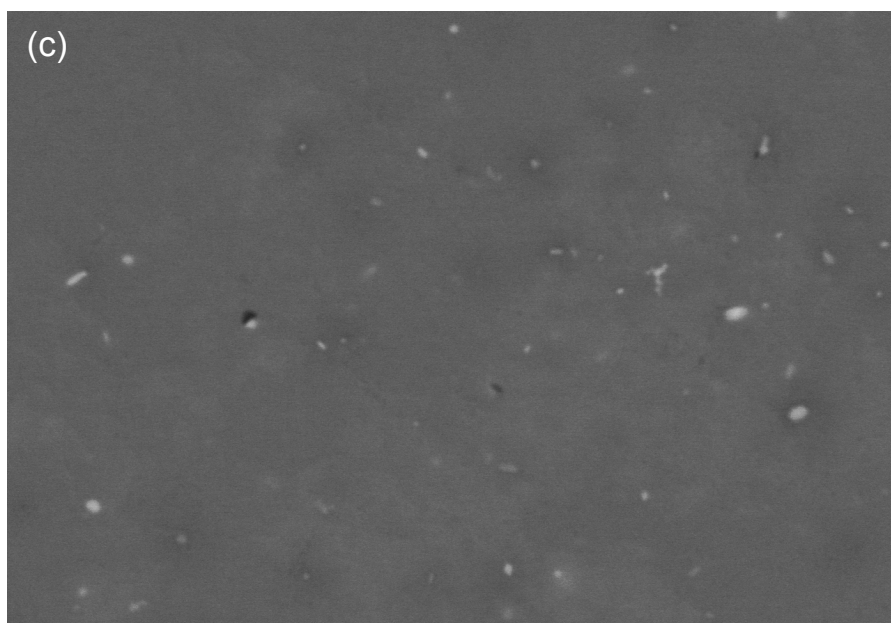
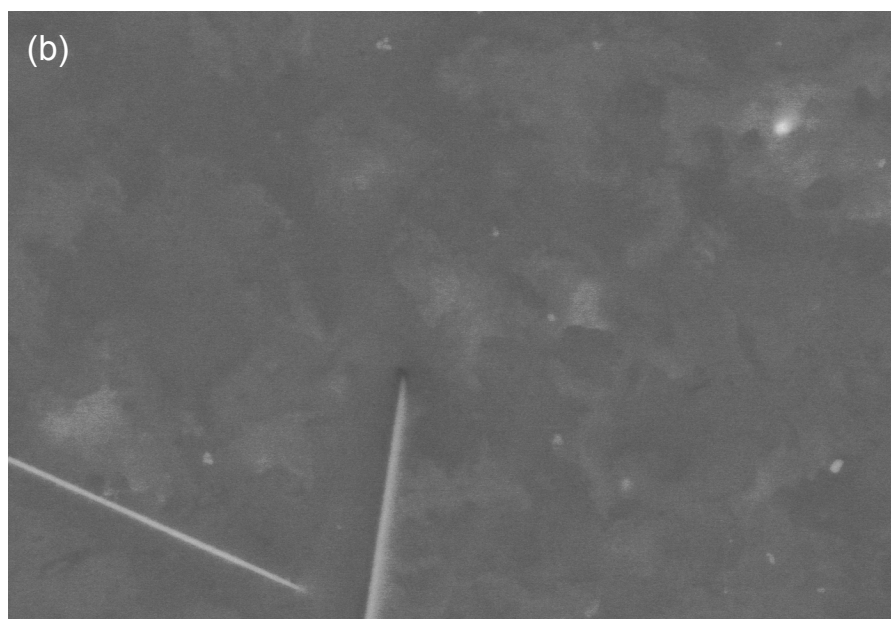
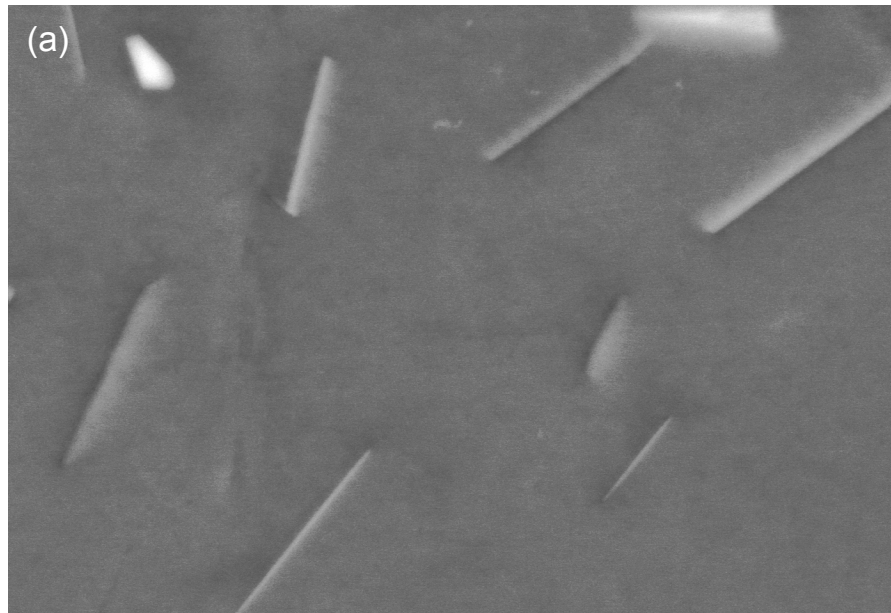


Fig. 2. 7 SEM-BSE images showing microstructures of homogenized samples;
(a) 0.065Si, (b) 0.087Si, (c) 0.109Si

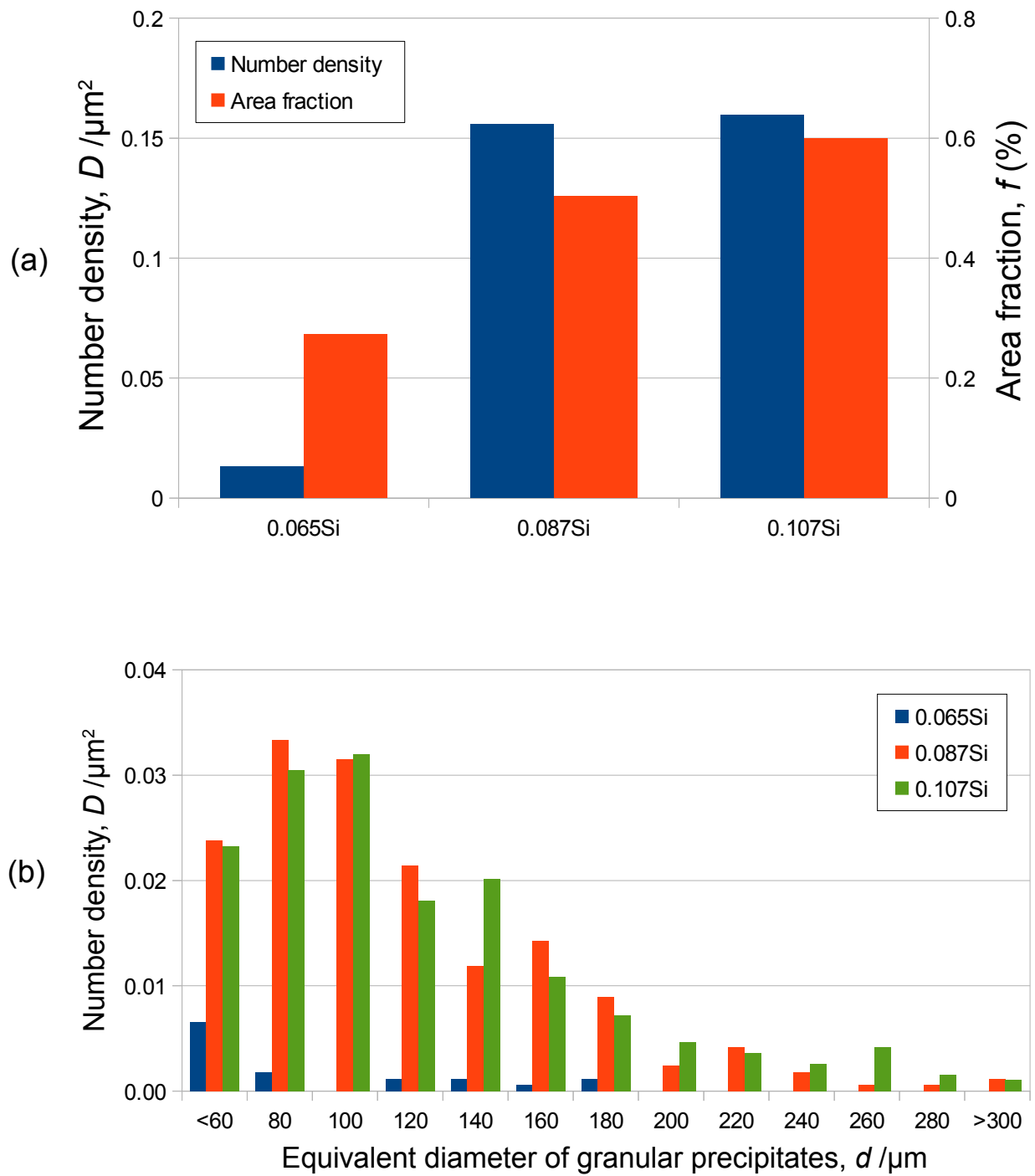


Fig. 2. 8 (a) Number densities and area fractions and (b) size distributions change of granular precipitates with various Si compositions.

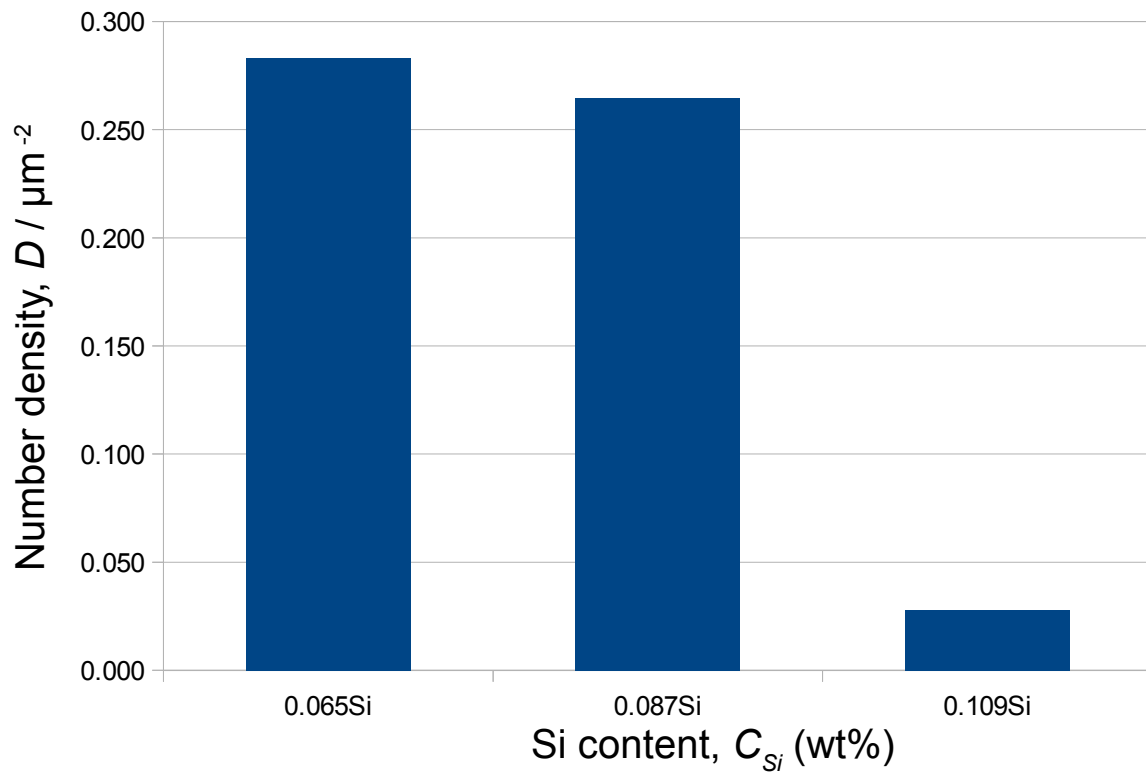


Fig. 2. 9 Number density change of the plate-like precipitates with various Si compositions.

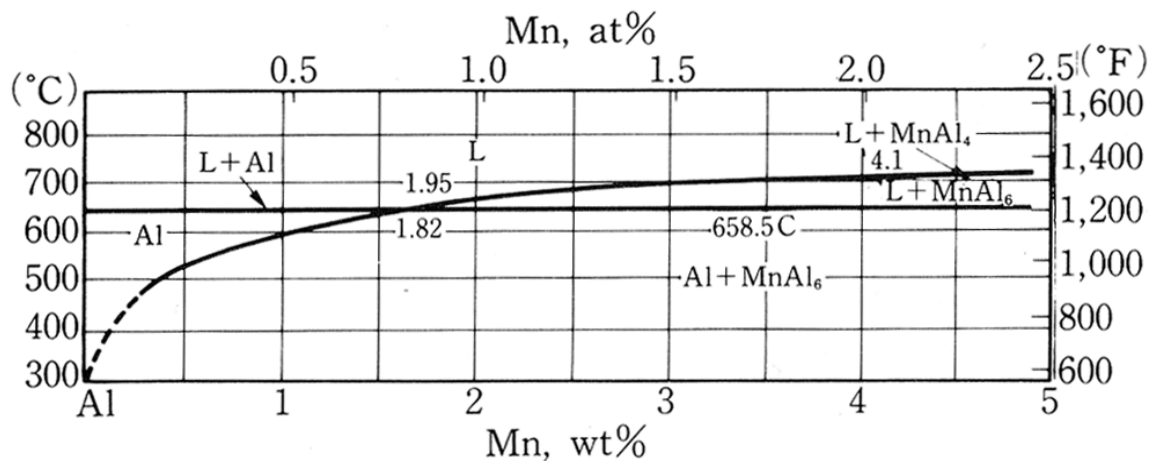


Fig. 2. 10 Equilibrium phase diagram of the aluminum-manganese binary system (aluminum rich side)¹³.

第3章 均質化処理条件が析出物の分散状態に及ぼす影響

3.1 緒言

1章において述べたように、Al-Mn系合金は鋳造ままではAl母相中にMnが過飽和に固溶し、粒界には晶出物として Al_6Mn などの金属間化合物が存在した状態であることが知られている¹⁾。このとき、均質化処理で加熱されることによって析出が起こるが、昇温速度・保持時間・冷却速度を変化させることで析出物の分散を制御できる²⁻⁴⁾。この析出分散相は、その後の圧延などの加工工程における加工硬化挙動、および焼鈍工程における回復・再結晶挙動に影響を与えることが一般に知られている。そのため析出物の分散を制御することは製品製造工程において重要なものである。また、鋳造時の凝固収縮により導入された内部ひずみおよび偏析の除去も均質化処理を施す目的の一つであるが、均質化処理における析出組織変化およびこの加工硬化・回復・再結晶挙動との関係は未だ詳細には明らかにされておらず、経験的に利用されているのが現状である。

均質化処理における析出組織は均質化処理温度だけでなく、昇温速度、冷却速度および保持時間といった様々な条件の影響を受けるが、これらの条件によってどのように析出粒子の粒度分布や数密度が変化するかを系統立てて調べた研究は少なく、ソルトバスなどを用いた急速加熱後の保持時間の影響などが調べられている程度⁵⁾である。

本章では、3004合金（Al-1 wt%Mn-1 wt%Mg）における析出組織に及ぼす均質化処理条件の影響を、鋳造まま材および昇温速度と冷却速度を変化させた均質化処理材のマイクロ組織を光学顕微鏡を用いて観察することにより調べた。

3.2 実験方法

3.2.1 供試材

DC鋳造により作製されたAA3004合金のビレットから切り出した鋳塊を使用した。組成をTable 3.1に示す。また、高Al濃度領域におけるAl-Mn二元系状態図⁶⁾をFig. 3.1に示す。本合金にはAlに約1 wt%のMnが添加されているため、Al-Mn二元系状態図上では

概ね赤線で示す組成になる。

3.2.2 均質化処理

実験に用いた試料はまず，鋳塊から適当な大きさ(約 20 x 20 x 10 mm³)に切り出した。これを均質化なし材(non-homogenized 材)とよぶ。次に，均質化なし材に対して種々の均質化処理を施した。これを均質化処理材とよぶ。均質化処理は，853 K で 57.6 ks (16 h) 保持するものとし，昇温速度，冷却速度をそれぞれ変化させた計 3 種類の均質化処理条件を用いた。例えば加熱を大気炉中で 50 K/h の速度で，冷却を水焼入れによって行ったものを「遅い (Slow) 加熱および速い (Rapid) 冷却」という意味で S-R 材と呼称する。また，853 K の塩浴中に鋳造まま材を直接入れることで S-R 材より加熱を速くしたものを R-R 材冷却を大気炉中 (冷却速度 : 50 K/h) で行うことで S-R 材よりも冷却を遅くしたものを S-S 材とそれぞれ呼称する。なお，大気炉中での昇温速度および冷却速度は，プログラム温度コントローラ (TPC-1000, ULVAC) を用いて制御した。以後，特定の均質化処理条件の試料を示すとき，「S-R 材」などのように呼称する。これらの均質化処理条件を Fig. 3.3(a)~(c)にそれぞれ示す。

3.2.3 マクロ組織観察

鋳塊から切出した試料を #80~1000 まで順に耐水研磨紙で研磨後，飽和塩化第二銅水溶液を用いて腐食し，肉眼で観察した。

3.2.4 ミクロ組織観察

#80~4000 まで順に耐水研磨紙，粒径 3 μm のダイヤモンドペースト，コロイダルシリカを順に用いて表面を鏡面研磨した。さらに 353 K に加熱した 20 vol% H₂SO₄aq を用いて 10~20 s 腐食して金属顕微鏡で落射光観察した。この腐食方法によって晶出物の相の違いを色調で判別できる⁷⁾。また，析出物の数密度を算出する場合は同様に鏡面研磨後改良タッカー氏液 (体積比 HF : HCl : HNO₃ : H₂O = 4.6 : 10.6 : 6 : 178.8) を用いて 10~20 s 腐食

し、金属顕微鏡で落射光観察した。また、S-S材に対して沸騰フェノール法を用いたディープエッチングを行った。フェノール法を用いることで母相のみを溶解し、析出物を立体的に観察することが可能である。454 K沸騰フェノールによる腐食を行った後、アセトンで洗浄し、腐食によって生じたピット内部を金属顕微鏡を用いて微分干渉（DIC）法によって観察した。析出物サイズに対して被写界深度が非常に狭いため、CombineZPによる30枚程度の深度合成を行うことで析出物の画像を得た。

3.2.5 導電率測定

渦電流式導電率計（Auto Sigma 3000, GE Inspection）を用いた渦電流法によって室温における導電率を測定した。この結果を用いて電気比抵抗および固溶量を推測した。

3.2.6 画像解析

析出物のサイズ、面積率および数密度を測定するため、改良タッカー氏液を用いて腐食した試料の光学顕微鏡写真を用いて画像解析を行った。実際の手順としては、まず、光学顕微鏡観察で得られた画像の1/4以上の面積を中央付近から矩形に切り取った。次に二値化を行った。画像中で析出物は母相との色が異なっているので、グレースケール化した画像の明るさに適切な閾値を設定することで分離が可能である。この分離によって白黒の二階調とした画像からImageJを用いて解析することで、析出物の数および面積率を得ることができる。この二階調化による分離の例をFig. 3.4 (a)および(b)に示した。(a)は二階調化前、(b)は二階調化後である。Fig. 3.4 (b)中に矢印で示すような、二階調化にともなって現れるJPEG圧縮による微細なノイズ（モスキートノイズ）を除去するため、光学顕微鏡の分解能も考慮し析出物の最低サイズを0.2 μm とした。粒状の析出物の実際の形態は球であると仮定して、観察された断面積の円相当径をサイズとした。

3.3 実験結果

3.3.1 鋳造まま材のマクロ組織

鋳塊のマクロ組織を Fig. 3.4 に示す。(a)は鋳造方向に垂直な面の組織であり、(b)は鋳造方向に平行な面の組織である。どちらの面も全面が約 100 μm の微細な等軸晶であった。このため以降の実験では全て、鋳造方向は結果に影響を与えないものとした。

3.3.2 均質化まま材のミクロ組織

(1) 晶出物と析出物の形態・分散

各均質化処理条件の試料のミクロ組織を Fig. 3.5 (a)~(d)にそれぞれ示す。non-homogenized 材には粒界に晶出物のみが存在しており、色調からほぼ 1 種類のみで構成されていると考えられる。その他 3 条件の試料では晶出物に 2 種類の色調が見られた。これは晶出物の一部が加熱によって相変態し、別の相になったことを示している。晶出物に関しては non-homogenized 材を除き、条件による違いはほとんど見られない。non-homogenized 材に存在する晶出物は黒色に見えるが、他の均質化処理材の黒色の晶出物と比較して太く、概ね灰色のものと同程度の太さである。今回用いたエッチングでは本合金系において準安定相である $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ が灰色に、安定相である $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ が黒色に見えると報告⁸⁾されているが、この色の差はエッチングによって溶解される速度の差による。このため、晶出物がほぼ単相で構成されている場合はこの差が存在しなくなってしまい、十分に観察できる程度までエッチングを行ったことで全ての晶出物が黒色に見えていると考えられる。鋳造ままである non-homogenized 材では $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ が晶出物の大部分を占めているものと考えられる。

また、均質化処理を施した試料では non-homogenized 材には見られなかった微細な粒状および粗大な板状の析出物が見られた。R-R 材では他の条件に比較して粗大で粒状のものがほとんどを占めており、板状の析出物は微細かつ非常に少なかった。また、これらの析出物は帯状の領域に存在している様子が観察され、粒界近傍に集中して析出したものと考えられる。S-R 材では微細粒状なものおよび粗大板状なものが見られ、粒界のごく近傍

を除いて粒内部まで均等に分散していた。S-S材ではS-R材に見られたものがより高密度に分散していた。ここで見られる粒界ごく近傍の無析出帯(Precipitation Free Zone; PFZ)は、晶出物の晶出および相変態によってその周辺の析出に必要な溶質原子が吸収されてしまったことによって形成したものと考えられる。また、Fig. 3.6に示すS-S材に出現する板状析出物の沸騰フェノール法によるディープエッチングを用いて得られた光学顕微鏡像より板状析出物は長方形板状であることがわかった。

(2) 析出物の数密度とサイズ分布

組織観察の結果を用いた画像解析より得た析出物の面積率、平均粒径(粒状析出物のみ)、数密度をTable 3.2に示す。また、粒状析出物のサイズ分布をFig. 3.5に示す。R-R材では0.5 μm 、S-R材およびS-S材では0.4 μm 程度にピークを持つサイズ分布であることがわかった。また、その数密度はR-R材<S-R材<S-S材となっていることがわかった。また、数密度を用いて平均粒子間隔 D を

$$D/\mu\text{m} = \sqrt{\frac{S/\mu\text{m}^2}{n}} - d/\mu\text{m} \quad (3.1)$$

と求めることができる。ここで D は平均粒子間隔、 S は解析範囲の面積、 n は解析範囲に見られた析出物の個数、 d は析出物の平均粒径である。この結果をTable 3.2にまとめた。析出物の平均粒子間隔はS-S材<S-R材<<R-R材の順であることがわかった。ただしR-R材については析出物が結晶粒中心部には存在せず、粒界近傍にある幅をもって帯状に存在していたため、全面に均一に分散していると仮定した今回の計算結果に比べ、実際の粒子間隔はより狭くなる。

3.3.3 導電率測定

渦電流法によって「%IACS (International Annealed Copper Standard, 国際焼鈍銅標準)」で表される導電率を測定した。測定器によって温度の影響を考慮した校正がなされるので、この値から電気比抵抗を得ることができる。国際焼鈍銅標準では293 Kにおける焼鈍工業

用純銅の平均比抵抗 $\rho = 17.241 \text{ n}\Omega\text{m}$ を 100%IACS と定めている⁹⁾ので

$$\rho/\text{n}\Omega\text{m} = \frac{17.241 \times 100}{x/\% \text{IACS}} \quad (3.2)$$

の関係で 293 K における ρ に換算できる。一般に電気比抵抗は結晶の周期性を乱すものがあると増加し、電気比抵抗に寄与するものとして格子振動、欠陥、析出物や固溶元素などがある。計測によって得られる電気比抵抗はこれら全ての寄与を合計したものであるので

$$\rho_{\text{measured}} = \rho_{\text{phonon}} + \rho_{\text{defects}} + \rho_{\text{precipitations}} + \rho_{\text{solute}} + \dots \quad (3.3)$$

と表される。ここから純 Al の比抵抗を差し引くことで他の寄与を相殺し、晶出物、析出物および固溶元素による寄与だけを知ることができる。今回用いた 3004 合金に含まれる元素における固溶元素としては Mn と Mg を考える。Fe および Si は Al 中への固溶限が小さく、大部分が晶出物に含まれていると考えられ、その他の元素は含有量がごく少量であるため、これらの固溶元素の電気比抵抗への寄与は非常に小さいと考えられるためである。Al に対する溶質元素の電気比抵抗への寄与は Mn が $31 \text{ n}\Omega\text{m}/\text{wt}\%$ 、Mg が $3.8 \sim 5.1 \text{ n}\Omega\text{m}/\text{wt}\%$ である¹⁰⁾。今回 Mg の比抵抗への寄与は $4 \text{ n}\Omega\text{m}/\text{wt}\%$ として計算した。室温における Al 中への Mg の固溶限は二元系状態図から考えれば添加量に対して十分に大きいので、全て固溶していると考えた。ここから Mn の固溶量 C_{Mn} は

$$C_{\text{Mn}} = \frac{\rho_{\text{measured}} - \rho_{\text{pure Al}} - 4 \times C_{\text{Mg}}}{31} \quad (3.4)$$

と求めることができる。ここで ρ_{measured} は測定された電気比抵抗、 $\rho_{\text{pure Al}}$ は純 Al の電気比抵抗 ($26.50 \text{ n}\Omega\text{m}$)、 C_{Mg} は固溶 Mg 濃度である。得られた結果を Table 3.3 に示す。固溶量は [S-S 材] < [S-R 材] < [R-R 材] < [non-homogenized 材] の順であり、均質化処理によって析出が起こったため低下したことがわかる。ただし晶出物 $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ は加熱によって母相中の固溶 Si を吸収することで、 $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ へ相変態することが渡辺ら⁷⁾および Alexander

らりによって報告されており，この結果は析出による変化のみではなく晶出物および析出物として分散する $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ の変態による Si の固溶量変化も含んでいることに注意せねばならない。

3.4 均質化処理による組織変化

組織観察の結果より，non-homogenized 材では観察されなかった 2 色の晶出物が均質化処理材には多く観察されることから，均質化処理中に晶出物の相変態が起こっていることがわかる。“6 to α 変態” とよばれるこの相変態が起こることで晶出物の硬さが $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ の HV 700 程度から $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ の HV 950 程度まで上昇するため，しごき加工時の金型清浄能が向上し，良好な耐ゴースティング性が得られることが報告されている⁵⁾。

また，均質化処理によって粒状および板状の 2 種類の析出物が現れた。この板状析出物は $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ であると報告されている。沸騰フェノールによるディープエッチングを行った試料の観察では長方形板状の形態が観察されており，報告されている形態⁸⁾とよく一致している。

Table 3.2 に示す画像解析の結果より，均質化処理条件によって数密度が大きく変化したのは粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微細な粒状析出物であり，R-R 材に比較して S-R 材・S-S 材では 100 倍程度大きくなっており，面積率では 5 倍程度大きくなったことがわかった。また，板状析出物は数密度・面積率ともに 10 倍程度大きくなった。このように析出組織が変化した理由を以下に考察する。

昇温速度のみが異なる R-R 材と S-R 材を比較することで昇温速度が組織に及ぼす影響を考察することができる。S-R 材では多くの粒状および板状の析出物が見られたのに対して，R-R 材では少数の粗大な粒状の析出物のみが見られた。このことから主に昇温中に析出物の核生成が起こっていると考えられる。また，R-R 材では粒界近傍のみに析出物が存在し，結晶粒中心部には見られなかった。この理由として主な溶質元素である Mn のミクロ偏析が考えられる。Fig. 3.1 に示した Al 側 Al-Mn 二元系状態図から初晶である $\alpha\text{-Al}$ 中心部はほぼ純粋な Al であるが最終凝固部付近では Mn が最大 1.82wt% まで濃縮されるこ

とがわかる。また、Mnの固溶限は室温～573 Kまでは0に近い値であるが、573 Kから増加し、853 Kでは約0.9wt%であることがわかる。過飽和度が大きいほど核生成の駆動力は大きくなるため、昇温速度が低い方が析出の核生成は起こりやすいと考えられる。このことから、昇温が遅いS-R材では昇温中に駆動力が大きいため析出の核が多く生成し、析出物の数密度も高くなり、非常に速い昇温を行ったR-R材では昇温中に析出の核が少数しか生成せず、析出物の数密度も低かったものと考えられる。また、析出の核が少ないため、生成した核が優先的に成長し、サイズは大きくなったものと考えられる。

冷却速度のみが異なるS-R材とS-S材を比較することで冷却速度が組織に及ぼす影響を考えることができる。S-R材と比較するとS-S材では析出物の数密度が高いが粒度分布は概ね等しい。導電率から推定される固溶量がS-S材の方が低いこと、および核生成が主に起こると考えられる昇温はどちらも同じ速度であることから、冷却中に析出物の成長が進んだと考えられる。析出核の数密度は同等であっても、853KではMnの母相に対する固溶限が大きいためS-R材では水冷により過飽和に固溶するが、S-S材では冷却が遅いためより低い固溶濃度となるまで析出したものと考えられる。

3.5 小括

本章では析出物の分散に及ぼす均質化処理条件の影響を明らかにするために、光学顕微鏡を用いた組織観察および画像解析による定量化を行った。さらに導電率測定からMnの固溶量および析出量を見積もった。これらの結果から得られた知見を示す。

1. DC 鋳造まま(non-homogenized 材)では粒界に晶出物が見られるのみで、析出物は見られなかった。この晶出物は大部分が $Al_6(Mn,Fe)$ と考えられる。
2. 均質化処理によって結晶粒内部に板状 $Al_6(Mn,Fe)$ および粒状 $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ と考えられる析出物が出現した。
3. 均質化処理によって晶出物は $Al_6(Mn,Fe)$ からより硬度の高い $\alpha-Al(Mn,Fe)Si$ へと変態した。これは過去に報告されている通り 20 vol% H_2SO_4aq を用いたエッチングによって光学顕微鏡によって判別が可能である。これによってしごき加工時の耐ゴー

リング性の向上が期待できる。

4. 均質化処理条件によって析出物の分散が変化した。均質化処理の昇温速度を上げると析出物は少数が粒界近傍に集中して出現し、粗大なものとなった。これにより平均粒子間隔は狭くなる。一方、冷却速度を下げると析出物の数は微増した。これにより平均粒子間隔はわずかに狭くなる。
5. 均質化処理条件によって主に 1 μm 以下の微細な粒状析出物の粒径分布が変化した。一方で 1 μm 以上の粗大な粒状析出物には大きな変化は見られなかった。これは微細な析出物は比表面積が大きいいため、より成長しやすかったためであると考えられる。
6. 均質化処理条件の昇温速度を遅くすることで粒状析出物の面積率は 5 倍程度、数密度は 100 倍程度増加した。板状析出物は面積率・数密度いずれも 10 倍程度の増加であった。一方、冷却速度を遅くした場合の変化は粒状析出物の面積率および数密度がわずかに増加しただけにとどまった。
7. 導電率から推測される母相中の Mn 固溶量は S-S 材 < S-R 材 < R-R 材 << non-homogenized 材の順であった。均質化処理による析出量も面積率や数密度と同様に昇温速度・冷却速度いずれにも影響を受ける。

参考文献

- 1) D. T. L. Alexander, A. L. Greer: *Acta Mater.*, 50 (2002) 2571-2583
- 2) 大石健太郎, 手塚裕康, 小林郁夫, 里達雄: 第 119 回軽金属学会秋期講演大会
発表 (2010)
- 3) Y. C. Lee: 学位論文 東京工業大学 (2013)
- 4) Y. C. Lee, E. Kobayashi, T. Sato: *Kor. J. Mater. Res.* 24, No. 5 (2014) 229-235
- 5) 例えば 吉田英雄, 大久保喜正: *軽金属*, 第 64 卷 第 7 号 (2014) 285-291
- 6) *Aluminum Vol I: American Society for Metals* (1967), 376
- 7) 渡辺英雄, 大堀紘一, 竹内庸: *軽金属*, 第 33 卷 第 3 号 (1983) 149-156
- 8) H. Warlimont: *Aluminium*, 53 (1977), 171
- 9) “Circular of the Bureau of Standards” No. 31 Copper wire tables 3rd edition (1917)
- 10) 小松伸也, 藤川辰一郎: *軽金属*, 第 47 卷 第 3 号 (1997) 170-181
- 11) P. Yang, O. Engler, H. J. Klär: *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 1105-1118

Table 3. 1 Chemical composition of the examined alloy.

Elements	Mn	Mg	Fe	Si	Al
wt%	0.99	1.01	0.26	0.15	bal.

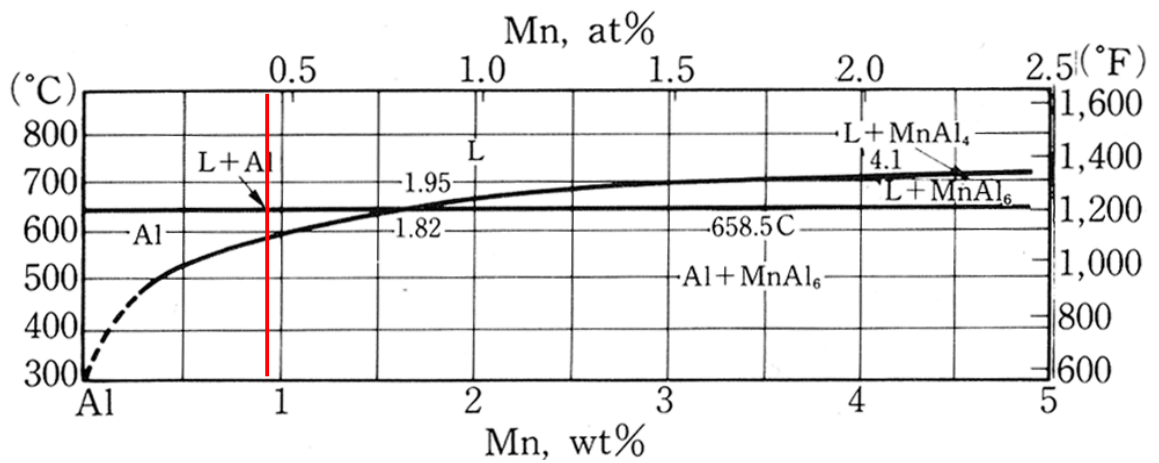


Fig. 3. 1 Equilibrium phase diagram of the aluminum-manganese binary system (aluminum rich side)⁶⁾.

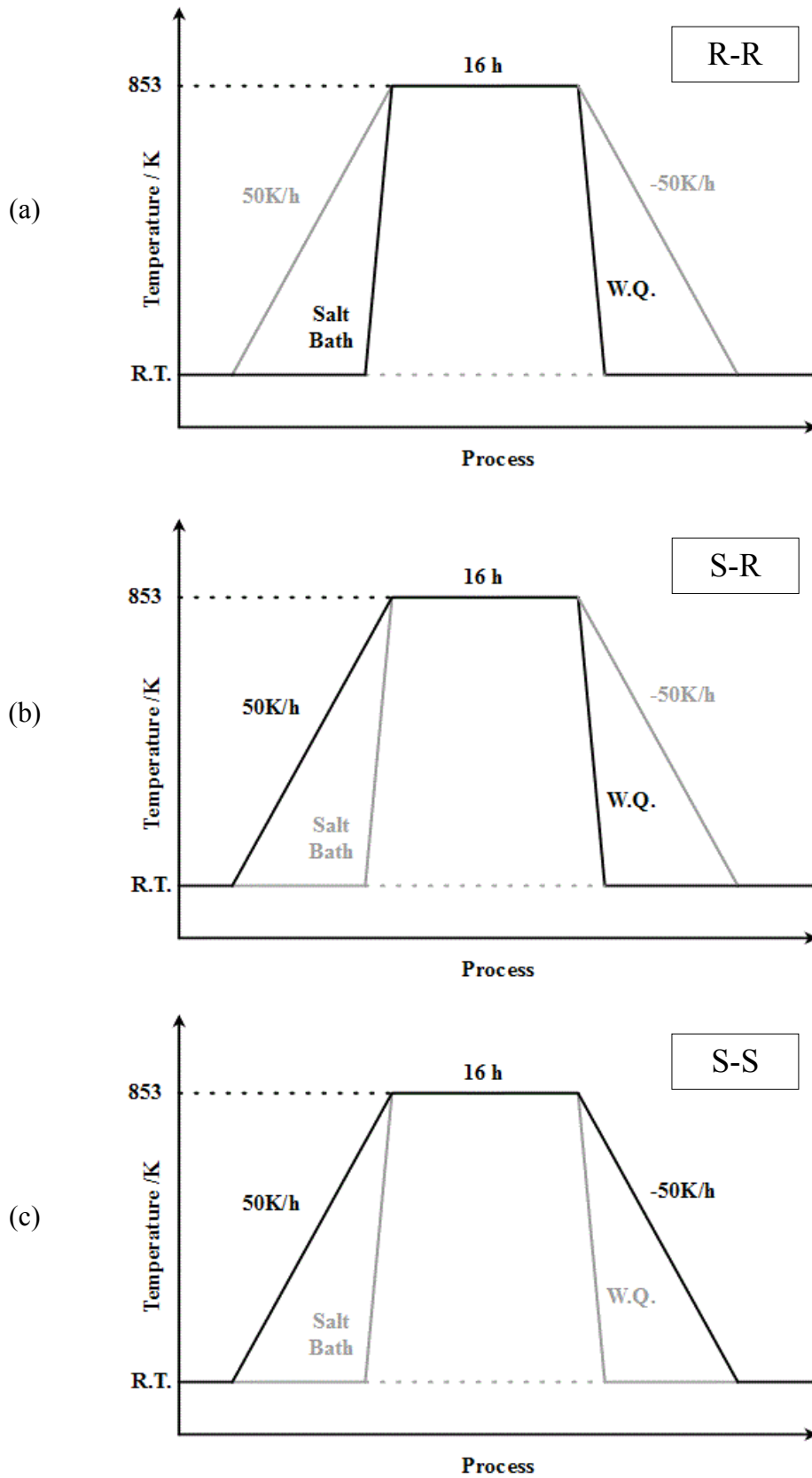


Fig. 3. 2 Schematic illustrations showing homogenization treatments applied to samples; (a) condition R-R, (b) condition S-R, (c) condition S-S

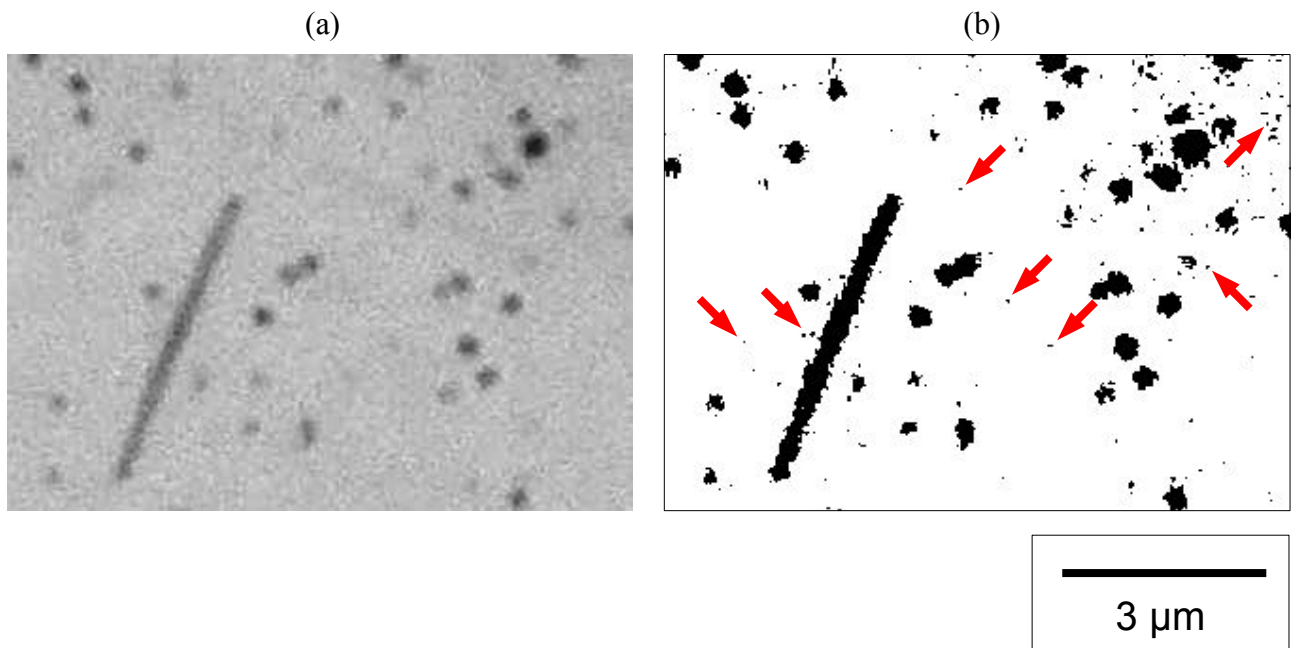
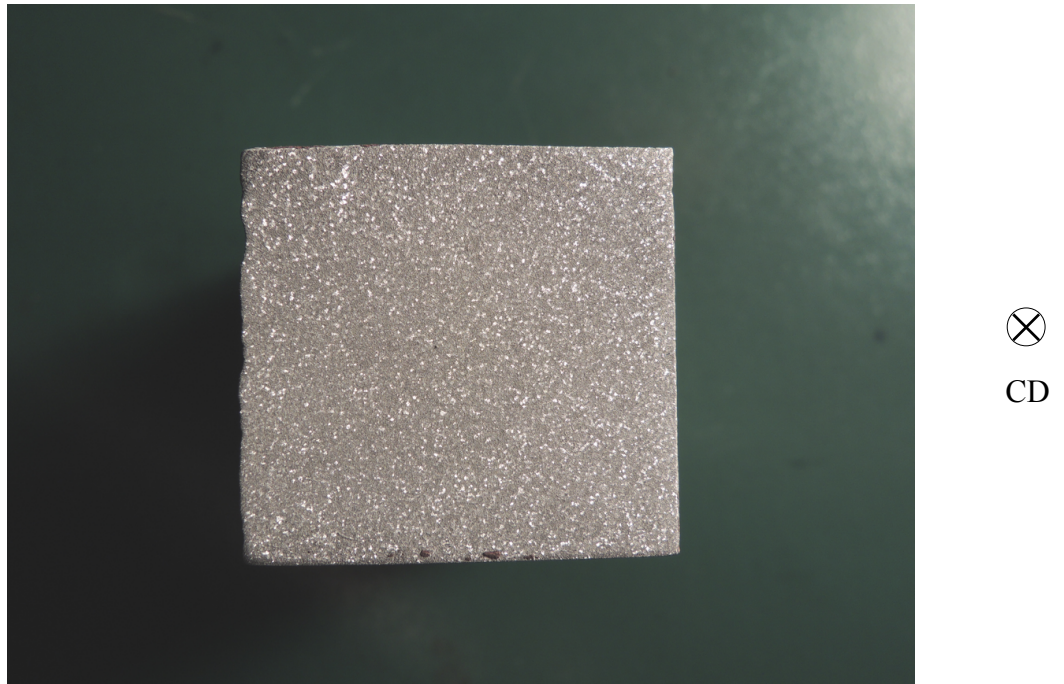
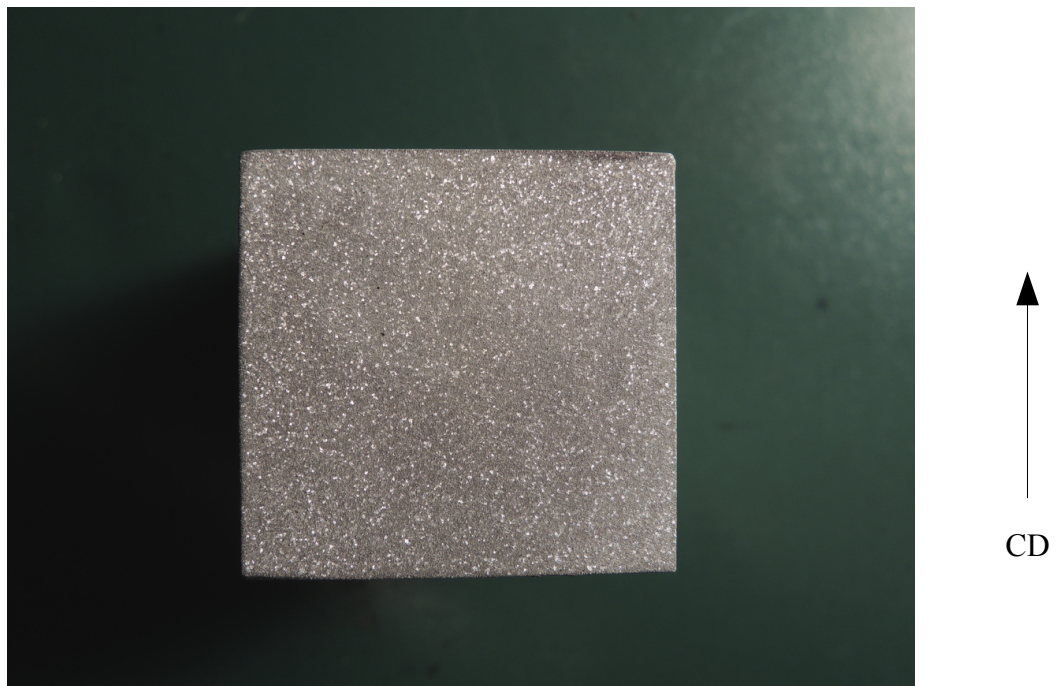


Fig. 3. 3 The examples of images (a) before and (b) after binarization on image analysis.
The “mosquito noise” is indicated by red arrows in (b).



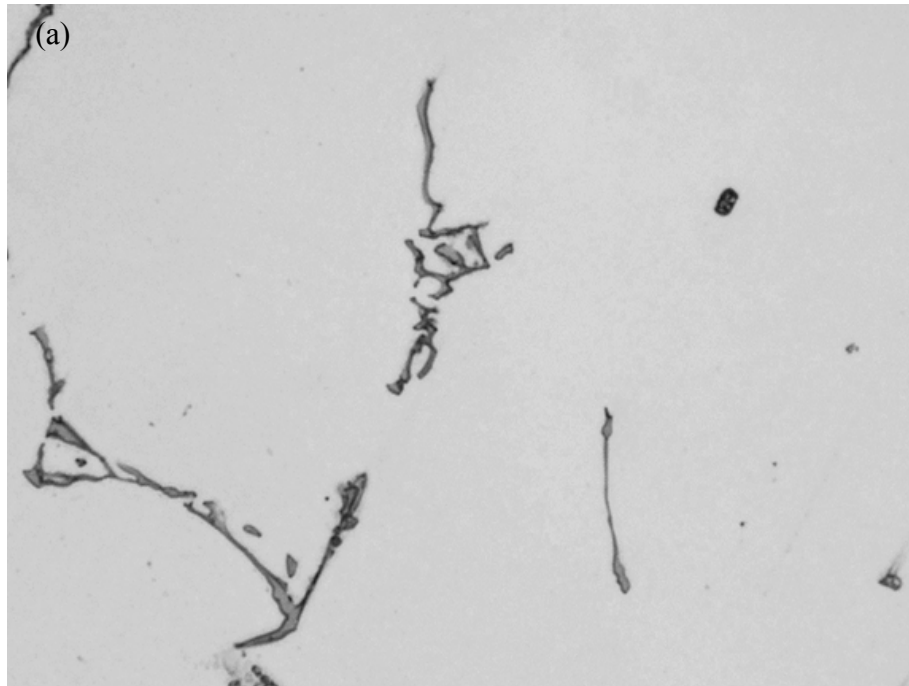
(a)



(b)

10 mm

Fig. 3. 4 Macrostructures of the non-homogenized sample from (a) transverse and (b) horizontal cross section of DC cast direction.



bicolored
primary particle

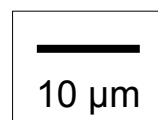
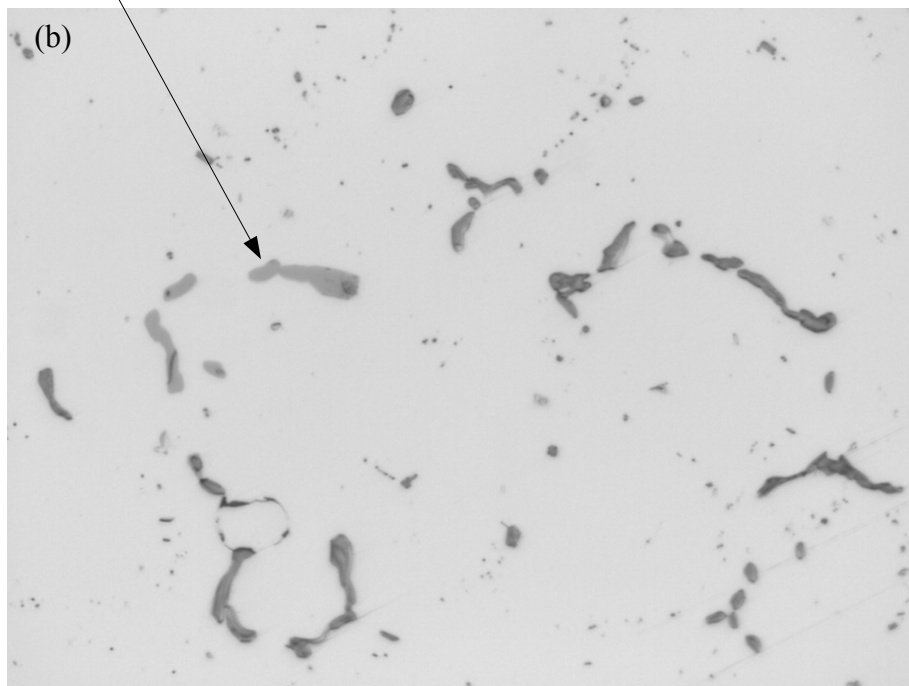
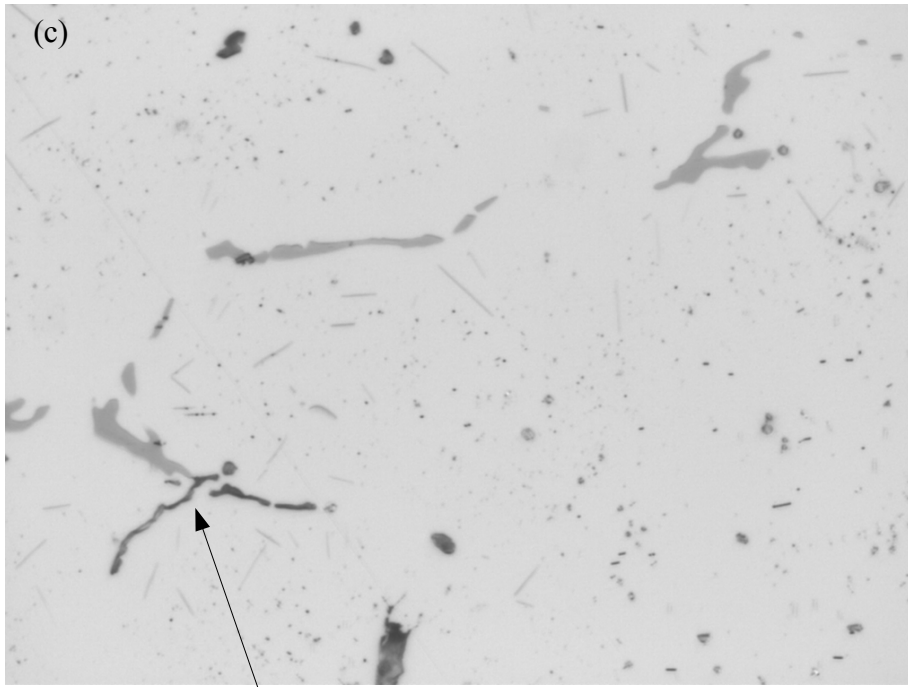
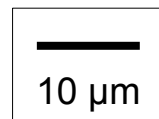
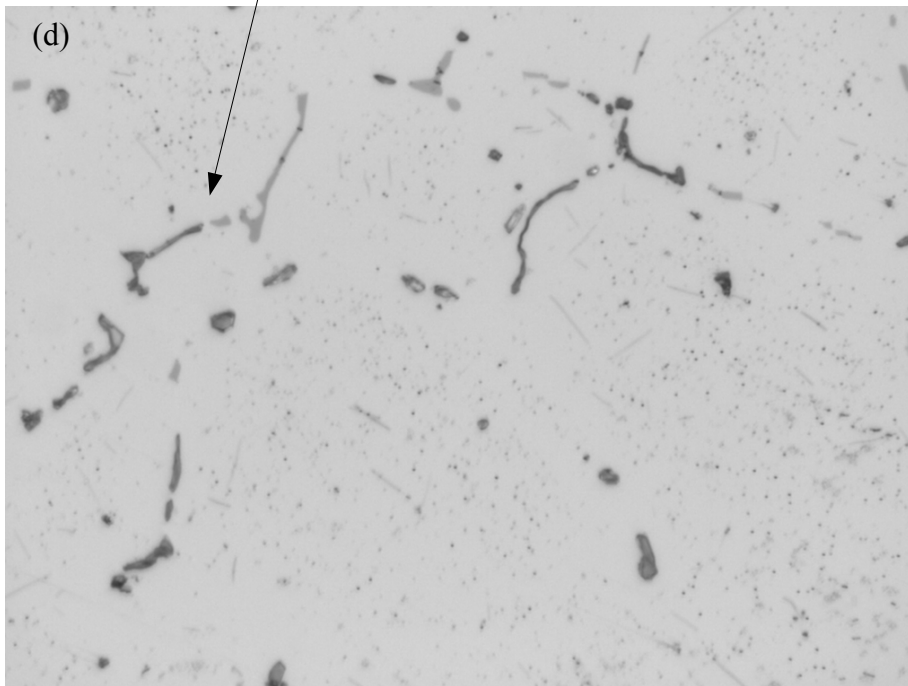


Fig. 3. 5 Optical micrographs showing microstructures of as-homogenized samples with various homogenization treatment; (a) non-homogenized and (b) R-R



bicolored
primary particle



(cont.) (c) S-R and (d) S-S

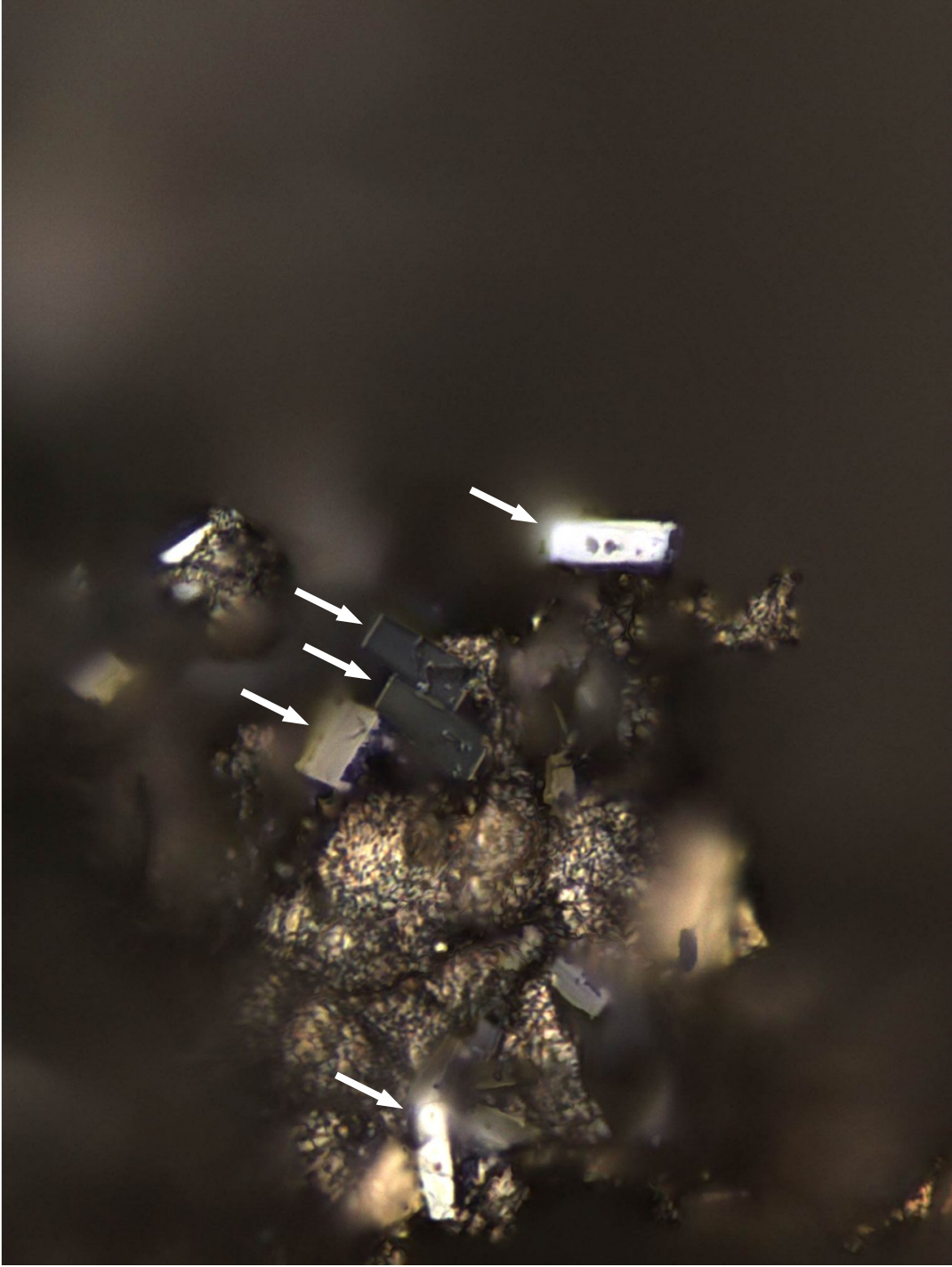


Fig.3. 6 An optical micrograph showing plate-like precipitates in the S-S sample.

Table3. 2 Area fraction and number density of precipitates in as-homogenized samples.

Sample	Granular			Plate-like	
	Area fraction (%)	Number density ($\times 10^{-2}/\mu\text{m}^2$)	Diameter average ($/\mu\text{m}$)	Area fraction (%)	Number density ($\times 10^{-3}/\mu\text{m}^2$)
R-R	0.62	0.018	0.59	0.097	0.36
S-R	3.4	1.6	0.43	1.1	4.1
S-S	4.3	2.2	0.41	0.90	3.7

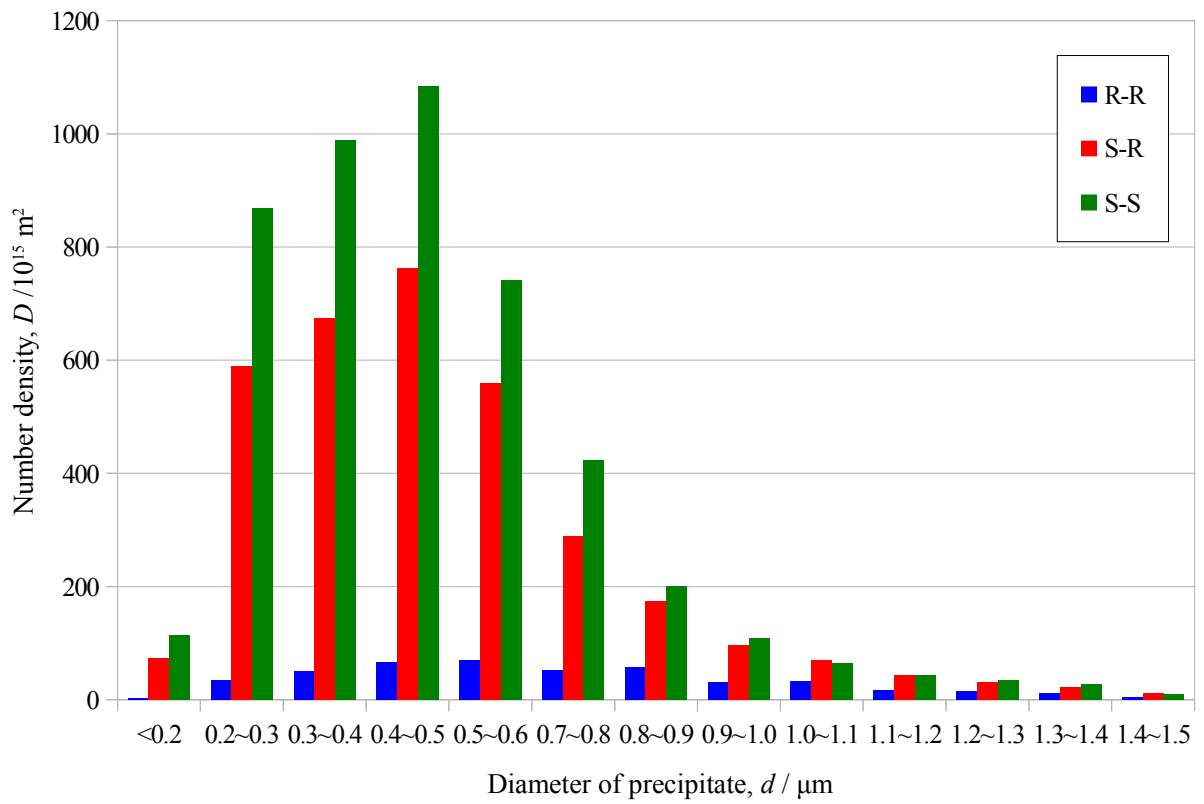


Fig. 3. 5 Size distribution of granular precipitates size with various homogenization treatments.

Table 3. 2 The average interparticle distances with various homogenization treatments.

Sample	Average interparticle distance (μm)
R-R	6.6
S-R	2.1
S-S	1.7

Table3.3 Electrical conductivity of as-homogenized samples and calculated amount of solute Mn.

Sample	Electrical conductivity (%IACS)	Calculated amount of solute Mn (wt%)
non-homogenized	27.5	1.10
R-R	33.7	0.727
S-R	34.7	0.681
S-S	36.1	0.619

第4章 均質化処理条件が再結晶組織に及ぼす影響

4.1 緒言

一般に、冷間加工を施した金属材料に焼鈍を施すと回復・再結晶が起こることが知られている。このメカニズムとしては、まず、冷間加工を施すことにより材料中の転位密度が高くなり、ひずみエネルギーが蓄積する。ここに焼鈍処理を施すことにより、ひずみエネルギーが蓄積した箇所においてひずみを含まない新しい結晶粒が核生成し、再結晶が開始する。その後、新しい結晶粒の内外におけるひずみエネルギー差を駆動力として再結晶は進行する。このとき材料中のひずみは緩和され、試料は軟化する。Sommerdayら¹⁾によると、分散粒子は再結晶挙動と密接に関わっており、サイズが大きく ($> 1 \mu\text{m}$)、粗く分散した分散粒子の周りには冷間圧延による多量の転位が集積するため再結晶粒の核生成サイトとして再結晶の進行を促進するのに対し、サイズが微細で ($< 1 \mu\text{m}$)、密に分散した分散粒子は結晶粒界の移動を妨げるため再結晶の進行を抑制すると報告されている。Al-Mn系合金においてはこれまで、均質化処理によって変化した析出物の分散が再結晶組織に及ぼす影響を調べた報告はいくつかある²⁻⁴⁾ものの、定性的な理解にとどまり、分散状態と再結晶組織を定量的に結びつけた考察はあまりなされていない。

本章では、3004合金 (Al-1 wt%Mn-1 wt%Mg) における析出組織が回復・再結晶挙動に及ぼす影響を明らかにするために、均質化処理条件を変化させた冷間圧延材および焼鈍材のミクロ組織を光学顕微鏡を用いて観察することにより析出組織と再結晶組織の関係を調べた。また、導電率を測定することによりMnの固溶量を見積もることで、焼鈍中の分散相の析出を考察し、再結晶組織に及ぼす影響を明らかにすることを試みた。

4.2 実験方法

4.2.1 供試材

試料の組成および均質化処理，呼称は第3章に示したとおりである．

4.2.2 加工および焼鈍

各均質化処理条件の試料に対し，それぞれ90%の冷間圧延を施した．以降，これを冷間圧延材と呼称する．続いて，473 K～723 Kの塩浴（ $\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3 = 1 : 1$ ）中で所定の時間焼鈍を施した．以降，これを焼鈍材と呼称する．

4.2.3 ミクロ組織観察

第3章に示した方法で試料を鏡面研磨した．その後，1.8 vol%ホウフッ化水素酸水溶液（体積比 $\text{HBF}_4 : \text{H}_2\text{O} = 9 : 191$ ）中，20 Vの定電圧下で150～180 sの陽極酸化を施し，金属顕微鏡を用いて落射偏光観察法による組織観察を行った．得られた画像から粒界を写し取ったものを画像解析することで平均粒径（円相当径）および平均アスペクト比を得た．

また，再結晶粒の核生成を観察する際は微分干渉（Differential Interference Contrast; DIC）法による観察を行った．通常の偏光観察においては平行光線，すなわち開口数の小さい照明光が必要である．しかし高倍率の対物レンズ（落射光であるためコンデンサレンズを兼ねる）は開口数が大きいことにより，コントラストが低くなってしまい観察できない．このため核生成したばかりの微細な再結晶粒を高倍率で観察するためには，通常の偏光観察に比較してコントラスト・分解能ともに高いDIC法を用いる必要がある．

4.2.4 硬さ測定

所定の冷間圧延および熱処理を施した試料に対して#100～#2400の耐水研磨紙による

研磨，粒径 1 μm のアルミナ粉末を用いたバフ研磨を行った後，マイクロビッカース硬さ試験機（MMT-X，マツザワ）によって硬さを測定した．測定条件は荷重 200 g，負荷時間 15 s とした．測定は同一試料に対して 7 点の測定を行い，そのうち最大値と最小値を除く 5 点の平均値をその試料の硬さとした．

4.2.5 導電率測定

所定の冷間圧延および熱処理を施した試料に対し，第 3 章で述べた方法によって導電率の測定および Mn 固溶量の見積りを行った．

4.3 結果と考察

4.3.1 硬さ変化

(1) 圧延による硬さ変化

90%の冷間圧延による硬さの変化量，すなわち均質化まま材と冷間圧延材の硬さの違い（以降，加工硬化量と呼ぶ）を次式(4.1)で求めた．

$$f = \frac{Hv_{\text{rolled}} - Hv_0}{Hv_0} \times 100 \quad (4.1)$$

ここで Hv_0 は圧延前の硬さ， Hv_{rolled} は圧延後の硬さ， f は加工硬化量である．この結果を Table 4.1 に示す．加工率に差がないにもかかわらず，加工硬化量は [non-homogenized 材] \ll [R-R 材] $<$ [S-R 材] \approx [S-S 材] の順であることがわかる．これは第 3 章において示したように，晶出物や板状析出物といった粗大な分散相の数密度が高かったことにより，その周辺にひずみがより多く導入されたためであると考えられる．Bailey-Hirsch の式（式(4.2)）⁹⁾ から，塑性変形に要するせん断応力 τ は転位密度 ρ の 1/2 乗に比例することが知られている．

$$\tau = \tau_0 + \alpha Gb\rho^{1/2} \quad (4.2)$$

ここで τ_0 は摩擦応力（転位がない場合の塑性変形に要する応力）， α は定数（約 0.5）， G は剛性率， b はバーガースベクトルである．ビッカース硬さは押し込み硬さであ

るため、せん断応力と直接比較することはできないが、加工硬化量が大きいほど、圧延によって導入されたひずみエネルギー、すなわち転位密度は大きいと考えることができる。

(2) 焼鈍にともなう硬さ変化

573Kにおける等温焼鈍曲線を Fig. 4.1 に示す。焼鈍初期の緩やかな軟化は主として回復が、その後の急激な軟化は主として再結晶が起こっているものと考えられる。non-homogenized 材ではほとんど回復のみが進行しており、回復・再結晶は R-R 材、S-R 材、S-S 材の順に速く進行している様子が読み取れる。ここで均質化処理材の 573 K 焼鈍において軟化がほぼ完了した 10.8 ks で等時焼鈍を行った。その結果を Fig. 4.2 に示す。non-homogenized 材では 653 K 付近を、他の試料は 573 K 以下を境界に二段階に分けられるような軟化挙動を示した。低温側の大きな軟化は再結晶の進行によるものであり、高温側の緩やかな軟化は粗大化の進行および析出による固溶度の低下によるものと考えられる。S-S 材のみ硬さが上昇したのは結晶粒が微細に保たれていたことに加え、焼鈍前の固溶度が低かったため高温での焼鈍によって微細な析出物が一部再固溶したためであると考えられる。

4.3.2 結晶粒組織変化

(1) 冷間圧延材の均質化処理条件による組織変化

冷間圧延材の結晶粒観察の結果を Fig. 4.3(a)~(d)に示す。non-homogenized 材では図中赤丸で示すように、せん断帯の形成が認められる。R-R 材では図(b)中赤丸で示した部分のように non-homogenized 材よりもせん断帯の間隔が狭くなり、波打ちも小さくなっていることが見て取れる。S-R 材および S-S 材では、図(c), (d)中赤丸で示した部分のように R-R 材よりもさらに波打ちの波長が小さくなっているが、粒内に多数の斜線模様が観

察され、せん断帯が高密度に形成しているものと考えられる。また、均質化処理材においてせん断帯の形成している場所には、図中白矢印で例示するように粗大な分散相が存在していた。

(2) 等温焼鈍にともなう組織変化

冷間圧延材に 573 K で焼鈍を施した各試料の軟化曲線と、図中に矢印で示した時点の結晶粒観察の結果を Fig. 4. 4~Fig. 4. 7 に示す。矢印(a)は再結晶開始を、矢印(b)は 10.8 ks 焼鈍時を指し、それぞれ結晶粒観察(a)と(b)に対応している。ただし、non-homogenized 材では再結晶開始が確認できなかったため、(a)には圧延ままの組織を示してある。いずれも均質化を行った試料では、硬さの急激な低下の始まる時点で再結晶粒が生じていることがわかる。また 573K における軟化曲線の形状から、この温度においては non-homogenized 材および R-R 材は再結晶の進行が非常に遅く、回復が優先して起こっている様子がわかる。

微分干渉法 (Differential Interference Contrast microscope; DIC) によって高倍率で結晶粒を観察した結果と図中の四角枠内を拡大したものをあわせて Fig. 4. 8 に示す。573 K の焼鈍で再結晶粒がわずかに出現する時間として 3.6 ks (R-R 材), 0.6 ks (S-R 材), 0.24 ks (S-S 材) の焼鈍を行った結果、晶出物が圧延によって粉碎されたと考えられる粗大な分散粒子と板状の粗大な析出物の周辺で多くの再結晶粒が核生成した様子 (図中赤矢印) が観察された。これは粗大な分散粒子周辺にひずみが多く蓄積したためであると考えられる。また、再結晶粒の粒界に注目すると、粒界が微細な粒状析出物によって曲がった形 (図中白矢印) になっており、再結晶粒が圧延方向に沿って伸びている様子が観察された。これは圧延によって圧延方向に対して平行に整列した微細な析出物が再結晶粒の粒界をピン留めし、粒成長を抑制したためであると考えられる。これらの結果は Somerday らの主張¹⁾とよく一致している。

(3) 等時焼鈍にともなう組織変化

ここで均質化処理によって変化した析出組織のピン留め力を調べるため、10.8 ksにおいて所定の温度で等時焼鈍を行った試料の結晶粒を観察し、ImageJによる画像解析を行うことで平均結晶粒径（円相当径）および平均アスペクト比を得た。この結果を Fig. 4.9 および Fig. 4.10 に示す。平均結晶粒径は微細な再結晶粒の核生成、およびこれにともなう圧延で延伸された結晶粒が分断されることによって低下し、673 K 付近で極小値をとった後、成長・粗大化の進行により再び上昇した。しかし S-S 材のみ 723 K まで粗大化が抑制された。結晶粒のアスペクト比は最初、圧延によって延伸された結晶粒のため非常に大きいですが、さらに高温の焼鈍になるにつれ再結晶粒が生じることで小さくなった。均質化処理を施した試料ではいずれも約 2 に収束していくことが分かった。

4.3.3 焼鈍にともなう導電率変化

冷間圧延材および 723 K, 10.8 ks 焼鈍材の導電率と、その結果から計算される Mn 固溶量を Table 4.2 および Table 4.3 にそれぞれ示す。いずれの試料でも導電率は焼鈍にともなう上昇した。計算された Mn 固溶量の焼鈍前後での低下は non-homogenized 材で約 0.3 wt%，その他の試料で 0.1 wt% 程度となったことがわかる。このことから、non-homogenized 材では焼鈍にともなう析出量がその他の試料に比較して非常に大きいものと考えられる。しかしこの結果は回復・再結晶によるひずみの解放および相変態・析出による固溶度の低下どちらも含んだものであるため次章で XRD 測定を用いた定量評価と比較することにした。

4.4 析出物のサイズ・分散・形態が再結晶粒の核生成に及ぼす影響

圧延による硬さ変化から導入されたひずみエネルギーの大きさが、光学顕微鏡によるせん断帯の観察からひずみの集中した場所が、それぞれわかる。第 3 章に示した析出物

の画像解析の結果と比較すると、粗大板状な析出物の数密度が高くなるとひずみエネルギーは大きく、ひずみの集中する箇所は多くなることがわかる。Fig. 4. 11 に再結晶過程の模式図を示す。粗大な分散相である晶出物および板状析出物周辺にはひずみが集中しやすく、したがって転位密度が上昇しやすい。S-R 材および S-S 材ではこのような晶出物および板状析出物といった核生成サイトとなるものの数密度が高かったことで、再結晶粒の核生成頻度が上昇し、より速く軟化が進行したと考えられる。逆に non-homogenized 材および R-R 材において再結晶の進行が遅く、573 K における軟化曲線の形状がなだらかなものとなったのはこうした核生成サイトとなるものの数密度が低く、再結晶粒の核生成頻度が低かったため、回復が優先して進んだためであると考えられる。

また、non-homogenized 材については、低温（573 K）では長時間の焼鈍によっても再結晶粒の核生成が確認できなかった一方、電気抵抗は他と比較して大きく低下していた。このことから、旧粒界近傍の固溶度が高い部分やせん断帯などの欠陥の多い部分に析出物が新たに析出することで再結晶粒の核生成を阻害していたことが考えられる。

4. 5 析出物のサイズ・分散・形態が再結晶粒の成長・粗大化に及ぼす影響

低温（573 K）での焼鈍によって、R-R 材では S-R 材および S-S 材に比較して粗大かつ圧延方向に伸びた形の再結晶粒となった。これは R-R 材では核生成頻度が低いことに加えて、冷間圧延前の時点で結晶粒内部にミクロ偏析により固溶度が低く析出物がほとんど存在しない領域があったため、その部分を再結晶粒が優先して成長したことによるものと考えられる。S-R 材および S-S 材は再結晶粒の核生成頻度が高かったことで結晶粒の成長の競合が起こったこと、および均一に分散した微細な粒状析出物が粒界をピン留めしたことによって微細な再結晶組織となったと定性的に考えられる。

粗大化の様子は結晶粒の平均粒径とアスペクト比を比較することで考えることができる。non-homogenized 材および R-R 材では 673 K から 703 K まではほぼ横ばいであったア

スペクトル比が 703 K から 723 K にかけて低下しており、それにともない平均粒径も大きくなっている。これは高温においては、再結晶粒がピン留めを乗り越えて粗大化したことを示している。その一方で、703 K から 723 K において S-R 材では 10 μm 程度に、S-S 材では 8 μm 程度に再結晶粒の平均粒径が抑えられており、アスペクト比も 653 K から 723 K までほぼ一定に保たれている。このことから S-R 材および S-S 材のように 0.5 μm 程度の微細な析出物を高密度に分散させることで、723 K という高温でも結晶粒の粗大化を効果的に抑制できると考えられる。

一方、新たに析出物が焼鈍によって出現していると考えられる non-homogenized 材については、もともと導入されたひずみエネルギーが小さいことで駆動力が低かったことに加えて、低温での焼鈍では核生成サイトとなるせん断帯などの欠陥の多い部分に析出することで核生成を阻害し、軟化を進行させなかった。しかし高温（703 K, 723 K）においては、こうした non-homogenized 材および R-R 材に出現するような、S-R 材および S-S 材に比較してかなり低い数密度の析出物はほとんどピン留め効果を持たず、再結晶粒の粗大化を抑制できていないと考えられる。

ここで長時間の焼鈍を施し、再結晶粒の粗大化（通常粒成長）を十分に進行させた場合と仮定した場合の最終的な平衡状態の粒径を Zener drag⁶⁾から考える。晶出物や板状析出物などの粗大な分散粒子は数密度が低くピン留めにはほとんど寄与しないため、簡単のため微細な粒状析出物のみが第 3 章で測定した平均粒径で一様に分散しているものとする。Fig. 4. 12 のような位置関係に粒界があるとすると、粒界が x 軸方向（図中矢印方向）にわずかに dx だけ移動するには粒界面積を増やさなければならないから、それによる粒界エネルギーの増分は、析出物の粒径 r と母相の界面エネルギー γ を用いて

$$P_{pin} = \frac{d}{dx}(\pi r^2 \gamma) \quad (4.3)$$

と表すことができる。ここで $x^2 + y^2 = r^2$ より

$$P_{pin} = -2\pi xy \quad (4.4)$$

と変形でき、粒界と粒子が交わっている位置 x はランダムな状態にあるとして1粒子あたりの平均のピン留め力 $\overline{P_{pin}}$ は、

$$\overline{P_{pin}} = \frac{1}{r} \int_0^r (-2\pi xy) dx = -\pi r y \quad (4.5)$$

と求まる。体積率 f を用いて、単位体積あたりの粒子数 N は

$$N = \frac{3f}{4\pi r^3} \quad (4.6)$$

と表すことができ、粒界と交わる単位面積あたりの粒子数 n は

$$n = N \times 2r = \frac{3f}{2\pi r^2} \quad (4.7)$$

となる。(4.4), (4.6)より単位体積あたりのピン留め力 ΔG_{pin} は

$$\Delta G_{pin} = \overline{P_{pin}} \times n = -\frac{3fy}{2r} \quad (4.8)$$

と求まる。符号が負なのは、ピン留め力が粒成長を抑制する方向の力であるためである。

粒界エネルギー ΔG_v は

$$\Delta G_v = \frac{2\gamma}{D} \quad (4.9)$$

であるから、粒界エネルギー（粗大化の駆動力）と Zener drag によるピン留め力が釣り合うのは、 $\Delta G_v + \Delta G_{pin} = 0$ となる結晶粒径であることから

$$\frac{2\gamma}{D} = \frac{3f\gamma}{2r} \quad (4.10)$$

で求まる。(4.10)を用いて、ピン留めと粗大化が平衡に達した時点での結晶粒径 D_f は

$$D_f = \frac{4r}{3f} \quad (4.11)$$

と表すことができる^[11]。式(4.11)および第3章において求めた析出物の面積率（体積率に等しい）と平均粒径を用いて、ピン留め効果と粗大化が平衡に達したときの粒径 D_f は R-R 材:127 μm 、S-R 材:16.9 μm 、S-S 材:12.7 μm と求まる。これは Fig. 4.9 に示す 723 K での焼鈍にともなう平均粒径変化を見ると R-R 材が粗大化の途中段階にあると考えられることを考えれば実験値と良い一致を示しており、non-homogenized 材を除いて Zener drag によって概ね説明できることがわかる。しかし non-homogenized 材のように固溶度の高い状態で焼鈍を行う場合は焼鈍中に新たな析出物の核生成が起こっていると考えられるため、今回用いた焼鈍前の析出分散状態から考える Zener drag によるピン留めのモデルを用いることはできない。このような回復・再結晶挙動を考えるにあたっては、焼鈍中の析出挙動を明らかにする必要がある。このため、次章では焼鈍にともなう析出挙動の定量評価を、ひずみの影響を受けない X 線回折/リートベルト解析を用いて試みることにした。

4.6 小括

本章では回復・再結晶挙動に及ぼす析出物の影響を明らかにするために、硬さ測定による軟化曲線の作成、光学顕微鏡による再結晶粒の粒径およびアスペクト比の定量評価、導電率測定による焼鈍中の析出の評価を行った。これらの結果から得られた知見を以下に示す。

1. 再結晶粒の主な核生成サイトは晶出物および板状析出物といった粗大な分散相の周辺であった。こうした場所の近くにはひずみが集中することでせん断帯が形成されたことで粒界が波打っており、光学顕微鏡観察によって定性的に理解することが可能である。
2. 再結晶粒は圧延方向に沿って延伸された形となった。これは圧延によって整列した微細な析出物によって再結晶粒の粒界がピン留めされたことによるものであると考えられる。特に低温（573 K）で焼鈍した R-R 材では顕著であり、これは旧結晶粒内部に存在した PFZ 部分を再結晶粒が優先して成長したためであると考えられる。
3. 低温（573 K）での焼鈍を行っても、non-homogenized 材では再結晶が観察されなかった。これは導入されたひずみエネルギーが他の試料と比較して少なく駆動力が小さかったことに加えて、固溶度が非常に高かったため焼鈍中に微細な析出物が析出し、再結晶粒の核生成および成長を阻害したためであると考えられる。
4. 高温（ > 673 K）では non-homogenized 材や R-R 材にみられるような数密度の低い析出物は再結晶粒の粗大化をほとんど抑制しなかった。S-R 材および S-S 材にみられるような、高密微細な析出物は 723K という高温でも結晶粒の粗大化を効果的に抑制できた。
5. 焼鈍前の固溶量が比較的低い、均質化処理を施した試料における再結晶後の結晶粒径は Zener drag によって概ね説明できた。一方、焼鈍前の固溶量が他の試料と比較してかなり高い non-homogenized 材は、焼鈍中に析出が起きているものと考えられるため、焼鈍前の分散状態から考える Zener drag による通常粒成長抑制

の考察は適用できない。これを考察するためには焼鈍中の析出挙動を明らかにする必要がある。

参考文献

- 1) M. Somerday, F. J. Humphreys: Mater. Sci. Forum, 331-337 (2000) 703-714
- 2) 大石健太郎, 手塚裕康, 小林郁夫, 里達雄: 第 119 回軽金属学会秋期講演大会発表 (2010)
- 3) Y. C. Lee: 学位論文 東京工業大学 (2013)
- 4) Y. C. Lee, E. Kobayashi, T. Sato: Kor. J. Mater. Res., 24, No. 5 (2014) 229-235
- 5) J. E. Bailey, P. B. Hirsch: Phil. Mag., 1960, vol. 5, pp. 485-497
- 6) N. Ryum, O. Hunden, E. Nes: Scripta Metall., 17 (1983) 1281

Table 4. 1 Work hardening with various homogenization treatment.

Sample	Micro Vickers hardness (Befor cold rolling)	Micro Vickers hardness (After cold rolling)	Amount of work hardening (%)
non-homogenized	55.7	96.3	72.9
R-R	45.7	90.7	98.5
S-R	46.9	95.9	104
S-S	45.1	92.6	105

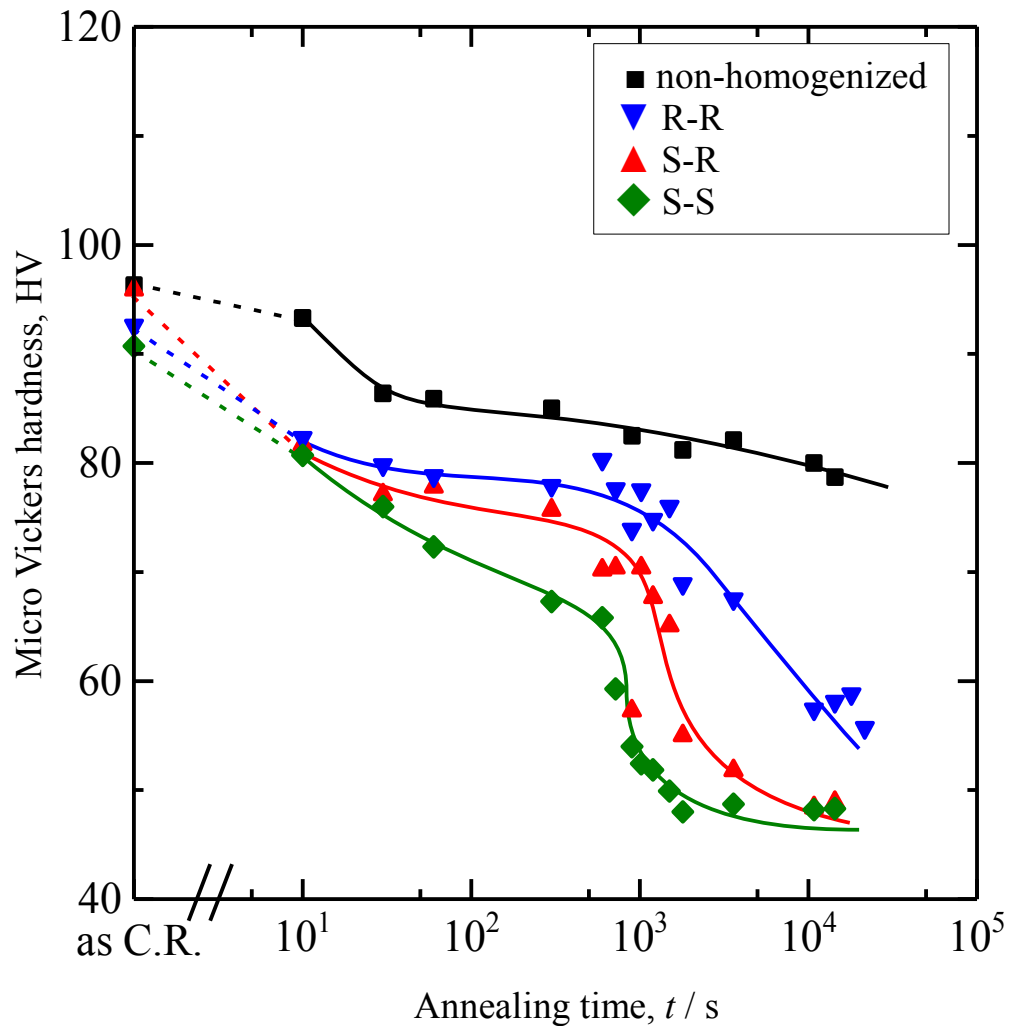


Fig. 4. 1 Isothermal annealing curves of 90% cold rolled specimens annealed at 573 K after various homogenization treatment.

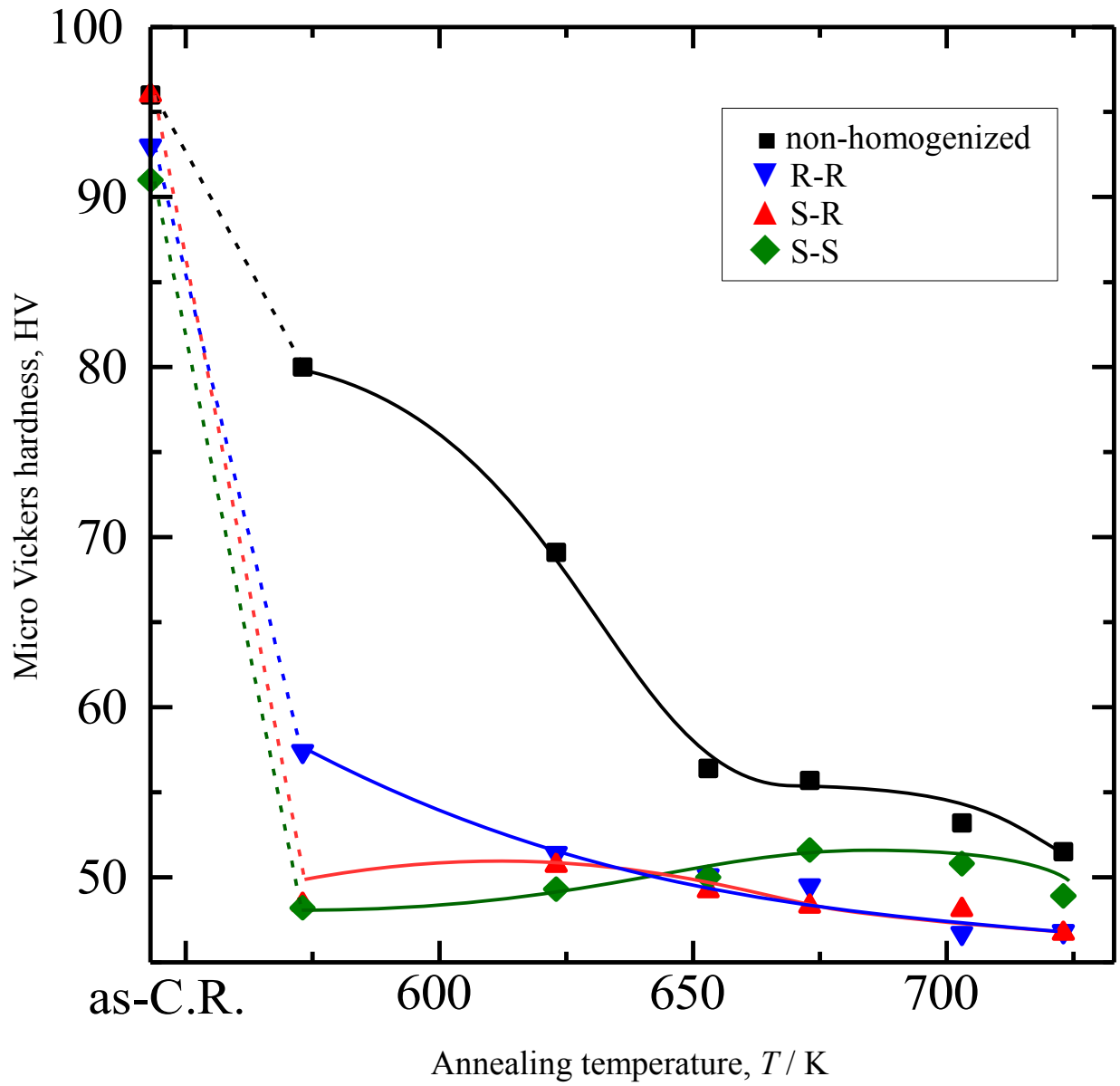


Fig. 4. 2 Isochronal annealing curves of 90% cold rolled samples with various homogenization treatment.

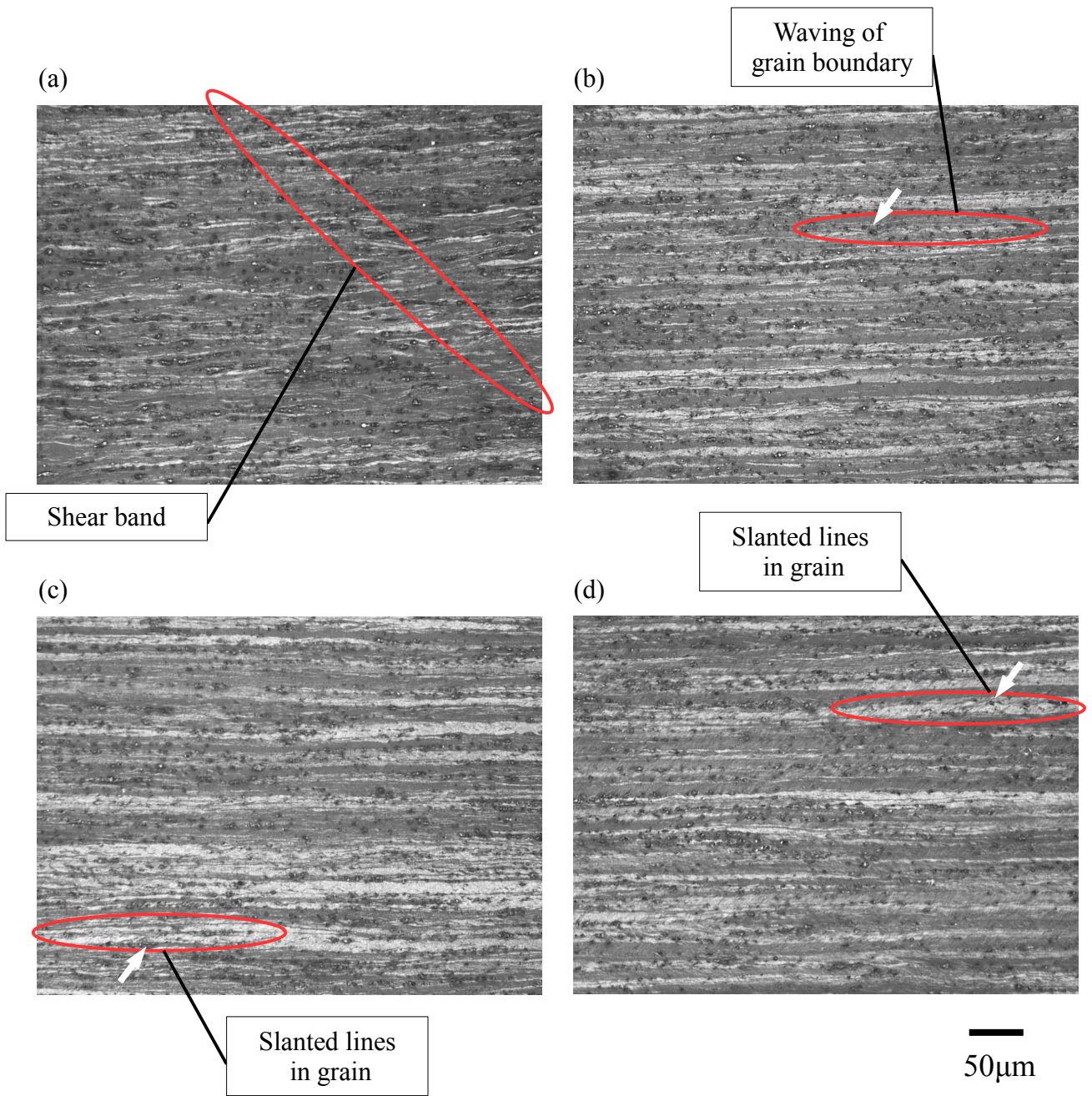


Fig. 4. 3 Optical micrographs of cold rolled sample with various homogenization treatment observed under polarized light; (a) non-homogenized, (b) R-R, (c) S-R, (d) S-S

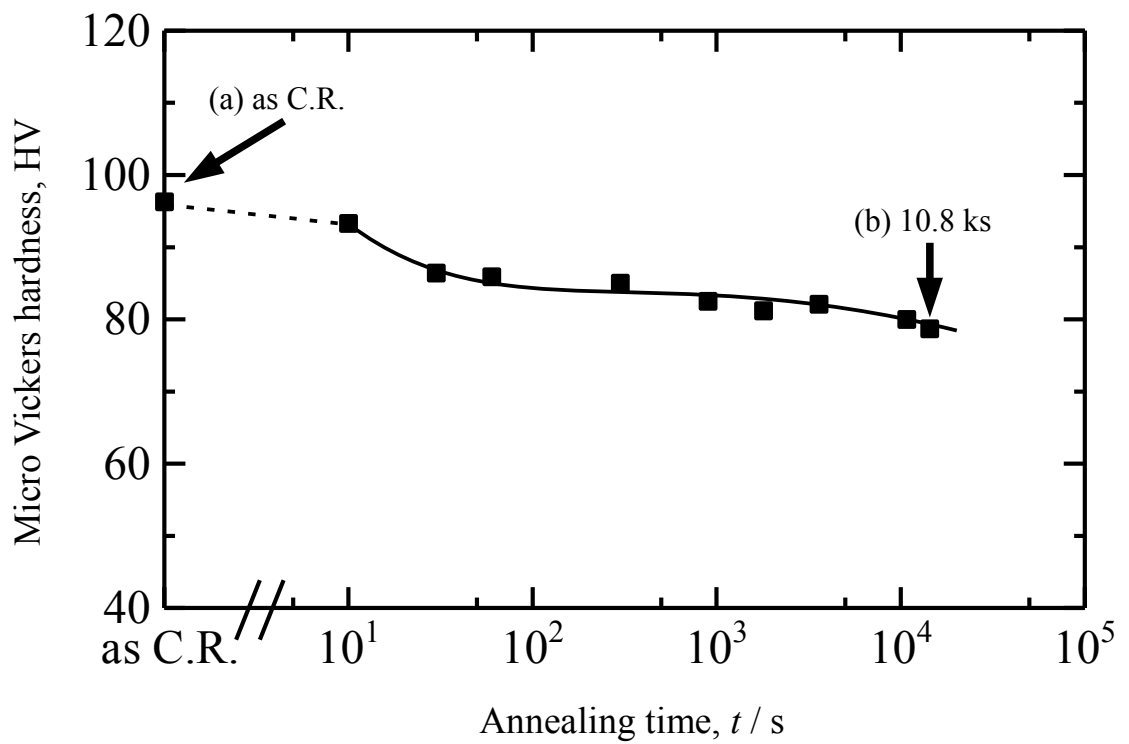
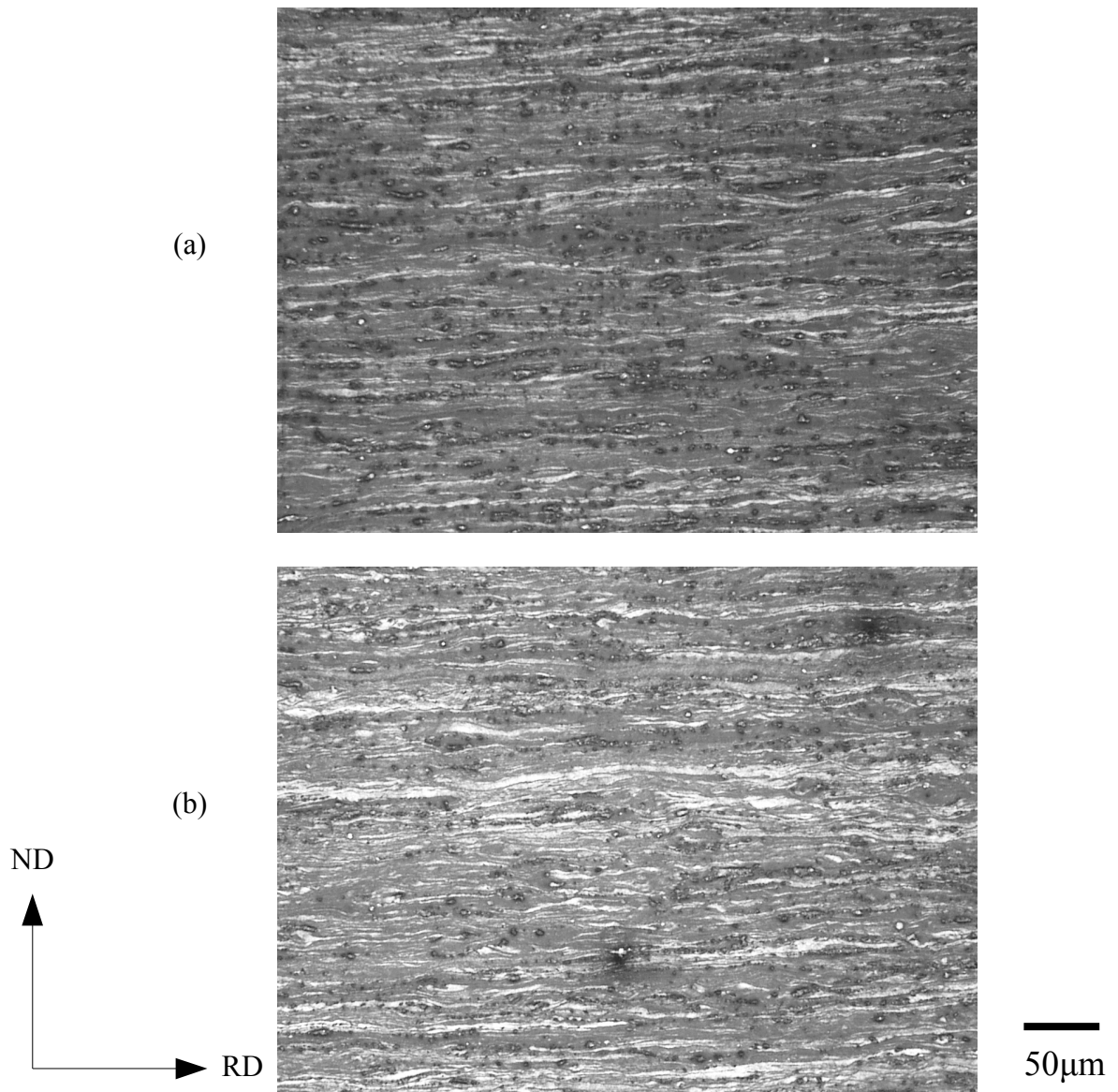


Fig. 4. 4 Optical micrographs of non-homogenized sample observed under polarized light; (a) as cold rolled, (b) after annealed at 573 K for 10.8 ks

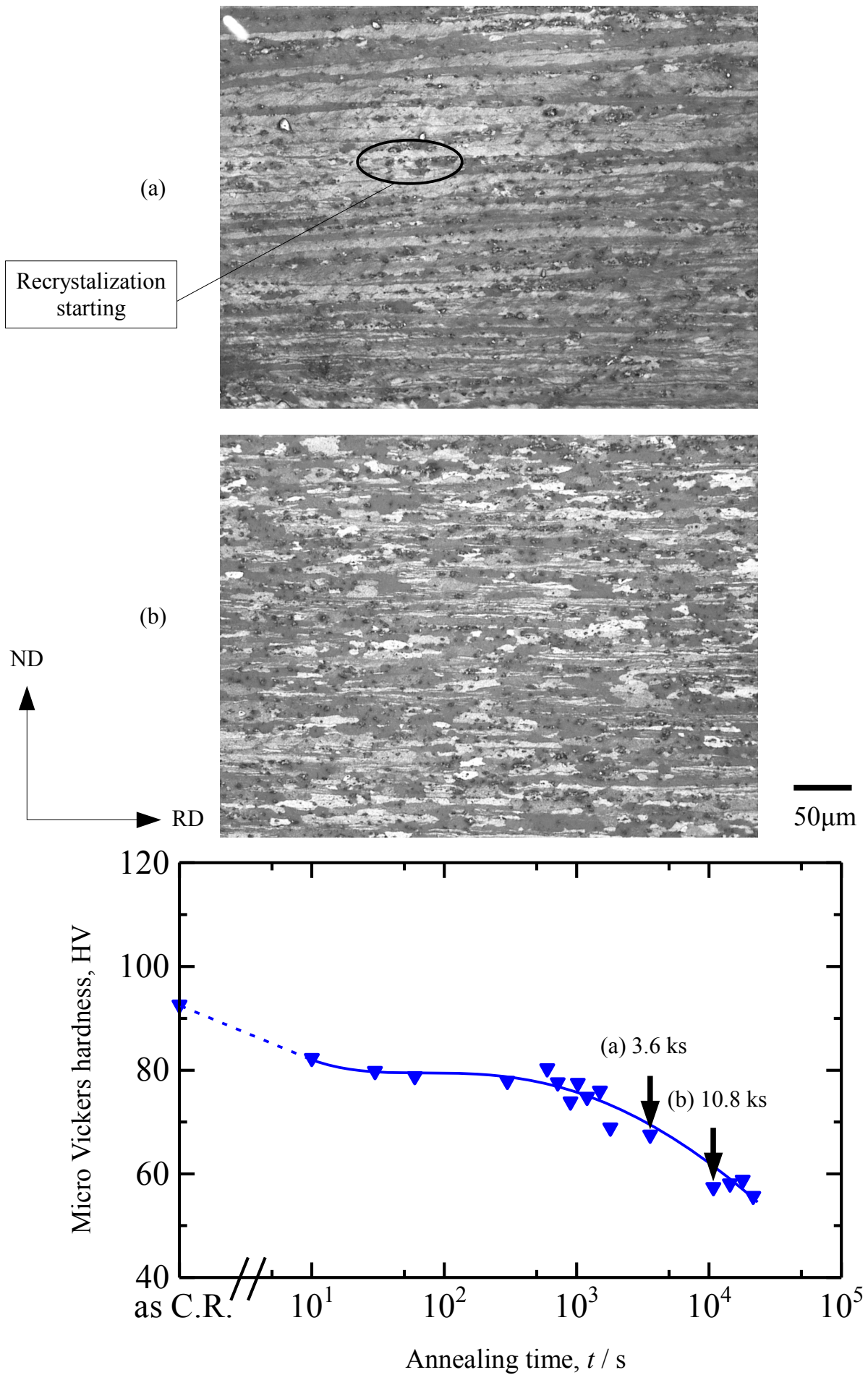


Fig. 4. 5 Optical micrographs of R-R samples annealed at 573 K observed under polarized light; (a) the point when recrystallization starts, (b) annealed for 10.8 ks

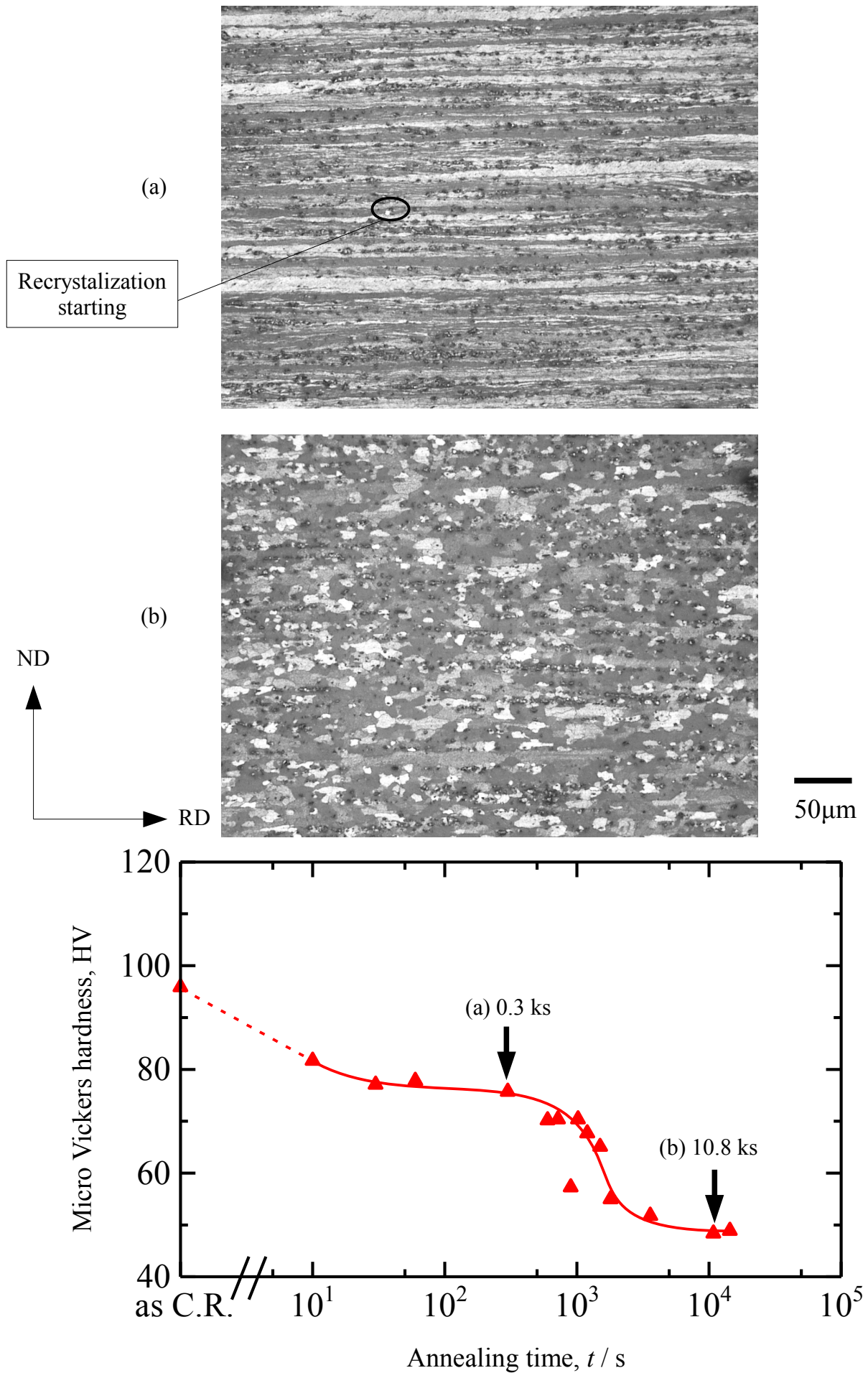


Fig. 4. 6 Optical micrographs of S-R samples annealed at 573 K observed under polarized light; (a) the point when recrystallization starts, (b) annealed for 10.8 ks

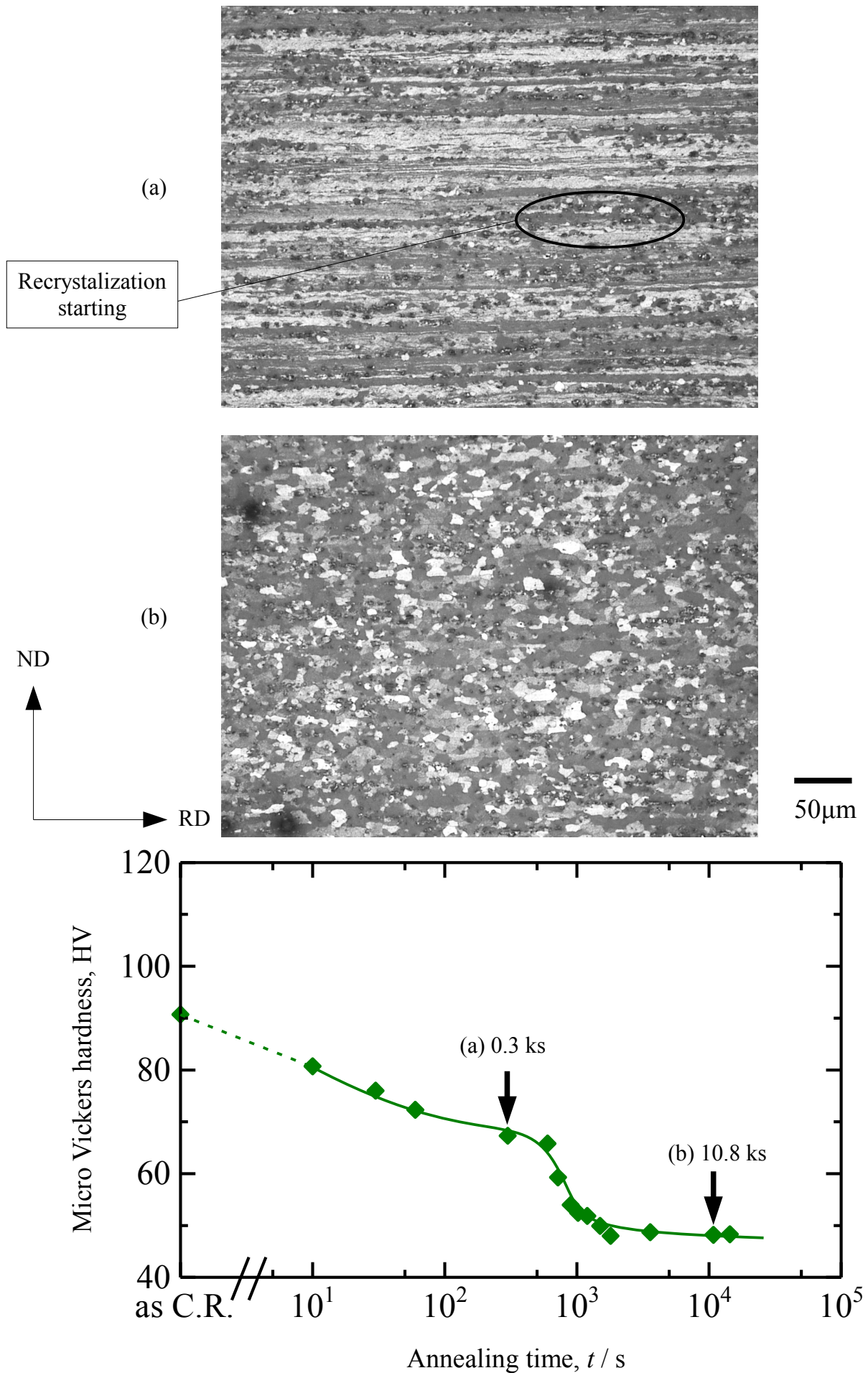


Fig. 4. 7 Optical micrographs of S-S samples annealed at 573K observed under polarized light; (a) the point when recrystallization starts, (b) annealed for 10.8 ks

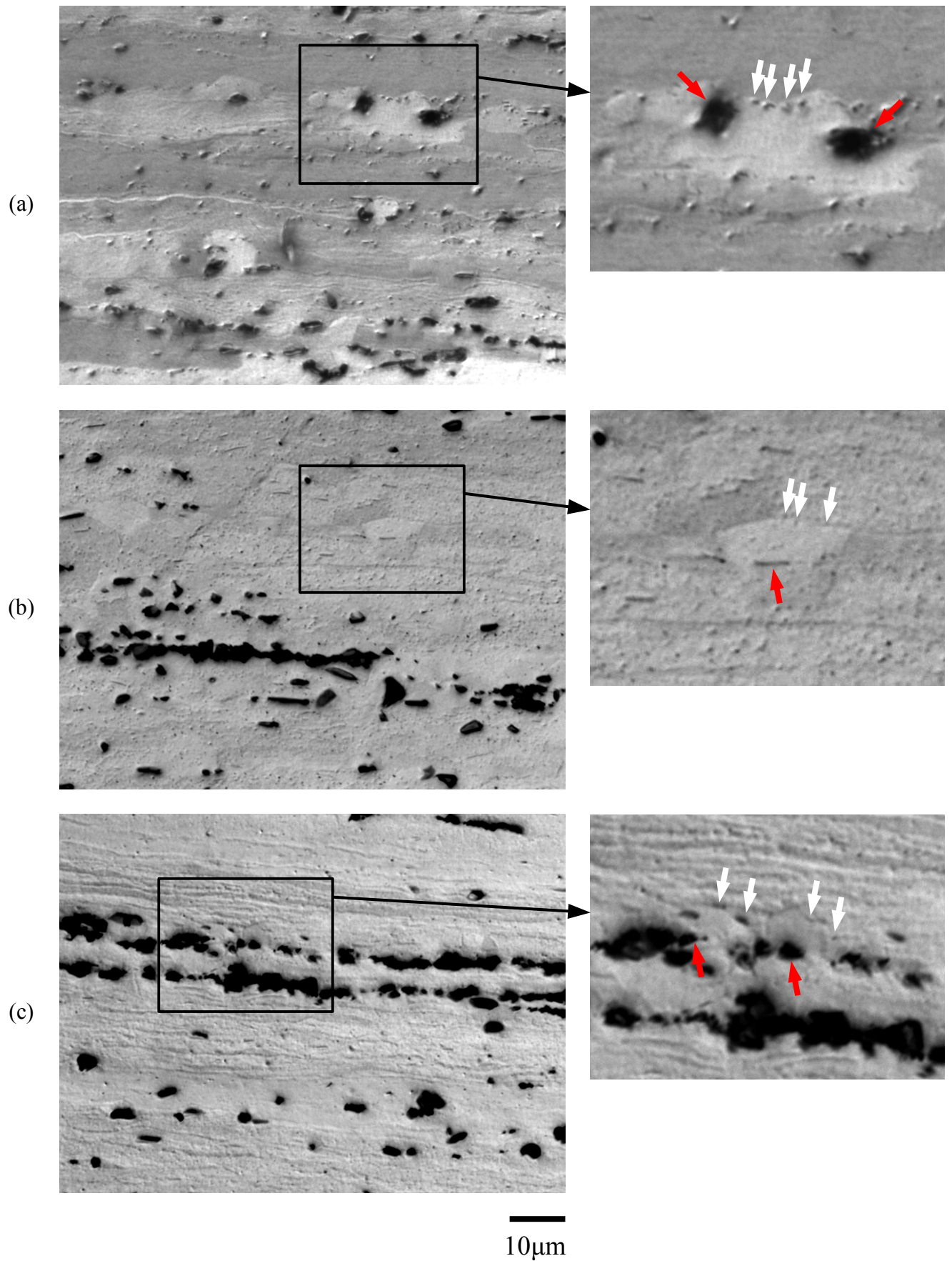


Fig. 4. 8 Optical micrographs showing dispersoid and recrystallized grain;
(a) R-R sample, (b) S-R sample, (c) S-S sample

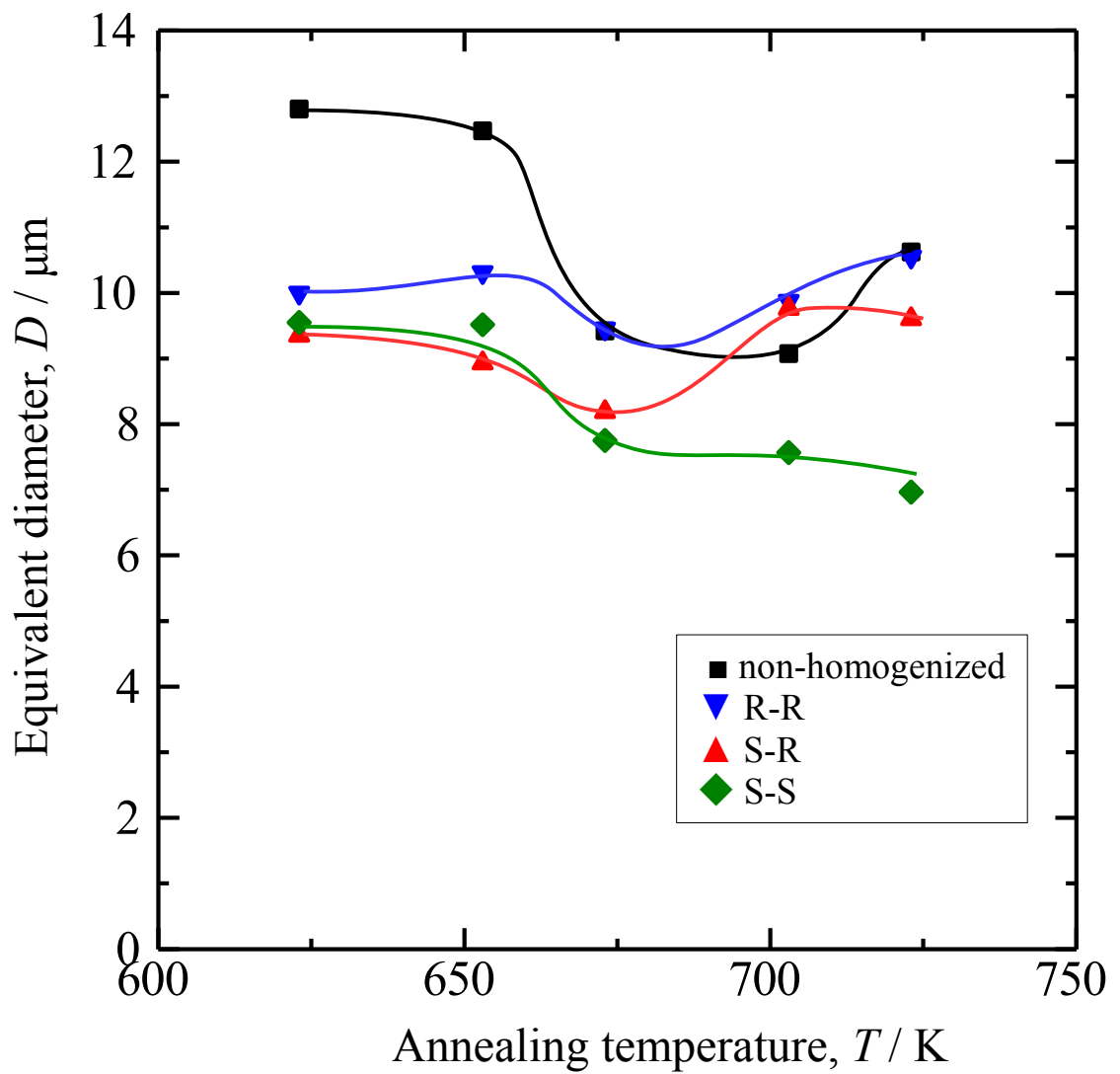


Fig. 4. 9 Change of equivalent diameter for isochronal annealing with various homogenization treatments.

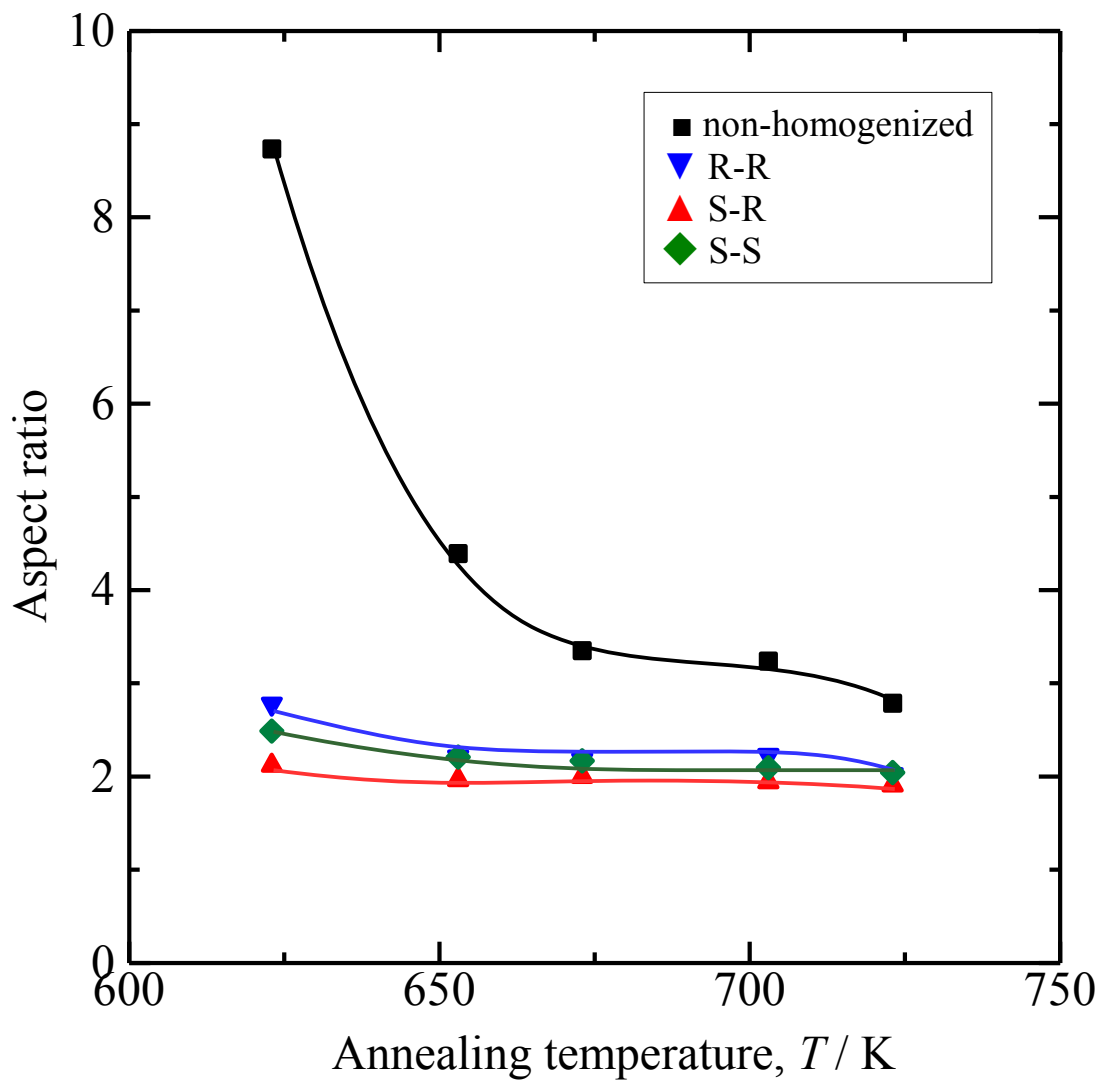


Fig. 4. 10 Change of aspect ratio for isochronal annealing with various homogenization treatment.

Table 4. 2 Electrical conductivity of as-rolled samples and calculated amount of solute Mn.

Sample	Electrical conductivity (%IACS)	Calculated amount of solute Mn (wt%)
non-homogenized	26.7	1.16
R-R	32.5	0.787
S-R	33.4	0.742
S-S	34.7	0.679

Table 4. 3 Electrical conductivity of 723 K 3 h annealed samples and calculated amount of solute Mn.

Sample	Electrical conductivity (%IACS)	Calculated amount of solute Mn (wt%)
non-homogenized	31.5	0.802
R-R	35.1	0.693
S-R	34.8	0.674
S-S	37.6	0.569

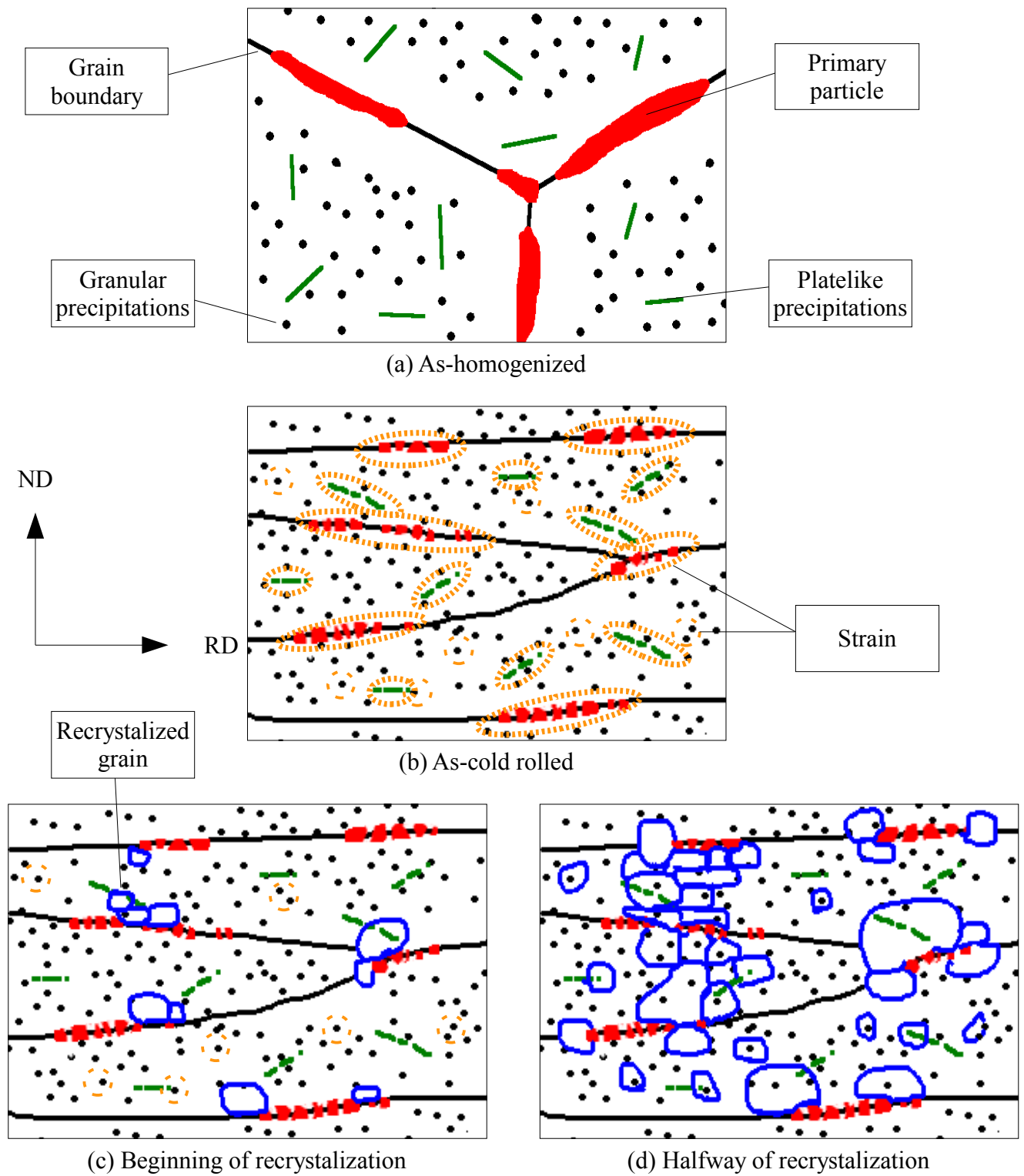


Fig. 4. 11 Schematic illustrations of microstructure change during recrystallization; (a) as-homogenized, (b) as cold-rolled, (c) beginning and (d) halfway of recrystallization

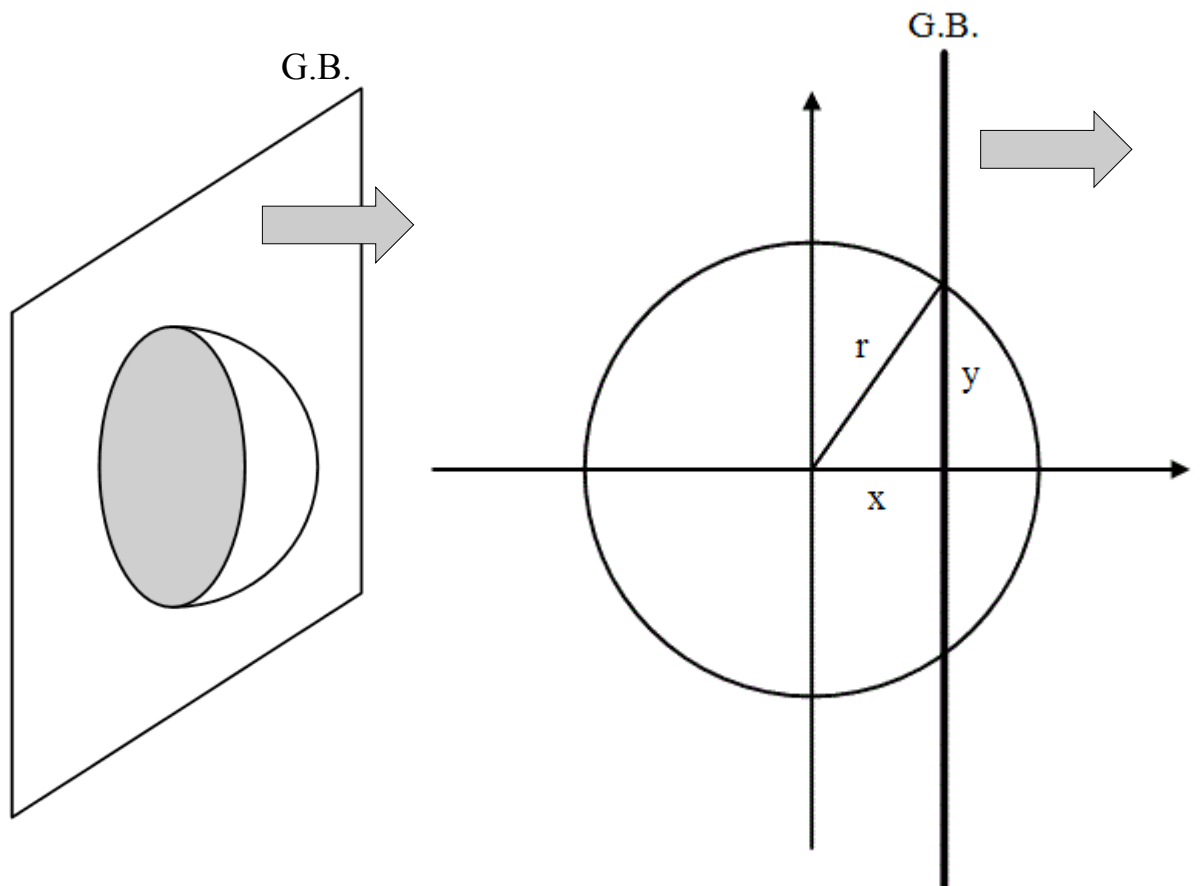


Fig. 4. 12 Schematic illustrations of a intersection between dispersoid and grain boundary.

第5章 均質化処理と焼鈍にともなう晶出物・析出物の相分率変化の定量化

5.1 緒言

展伸材として使用される範囲の Al-Mn 系合金（3000 系合金）は casting までには Al 母相中に Mn が過飽和に固溶し、粒界には晶出物として Al_6Mn および不純物 Si を含んだ $\alpha-AlMnSi$ が存在することはこれまでに述べた通りである。第3章において、均質化処理を施すことで析出が起これり、昇温速度・冷却速度を変化させることで析出物の分散を制御できることを示した。しかし、均質化処理および焼鈍中の析出と固溶量変化については詳細には明らかにされておらず、均質化処理時点の析出組織から回復・再結晶挙動が議論されているのが現状である。析出量をある程度定量的に考察するために、導電率による固溶量測定が広く用いられている。しかし、導電率は材料中のひずみにも影響を受けることに加え、三元系以上ではどの相の析出によってどの溶質元素の固溶量が変化したのかを知ることが原理的に不可能である。これを知る測定方法として、SEM による組織観察や電子線マイクロアナライザ（EPMA）や特性 X 線分析（EDS もしくは WDS）による分析などが行われるが分析範囲の点で試料全体のマクロな変化を反映しているとは言いがたい。光学顕微鏡観察によって面積率を測定し、相分率を推定することも可能だが、焼鈍によって析出したような微細な析出物には、第2章で示したように光学顕微鏡の分解能では観察が難しいものも存在する。そこで本研究では粉末 X 線回折（XRD）/ リートベルト解析を用いてマクロ的な観点から相分率変化を定量化することを試みた。リートベルト解析とは、H. W. Rietveld によって考案された手法で、仮定した結晶構造から計算されるパターンを XRD によって得られたパターンにフィッティングすることで、測定パターンを最も精度良く再現する格子定数や相分率などのパラメータを得る手法¹⁾である。

本章では、3004 合金（Al-1 wt%Mn-1 wt%Mg）の均質化処理を変化させたときの析出組織の違いが、焼鈍中の析出に及ぼす影響を明らかにするため、XRD 測定 / リートベルト解

析により分散相の相同定と析出量の変化を詳細に調べることを目的とした。

5.2 実験方法

5.2.1 供試材および熱処理

合金組成、試料の均質化処理および冷間圧延、呼称は第3章・第4章に示したとおりである。各均質化処理を施した冷間圧延材は 723 K の塩浴 ($\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3 = 1 : 1$) 中で 10.8 ks (3 h) の焼鈍を施した。これはいずれの均質化処理条件の試料においても再結晶が十分に進行する焼鈍条件となる。以降、冷間圧延後の試料を冷間圧延材、焼鈍後の試料を焼鈍材と呼称する。特定の均質化処理条件の試料を指すときは「R-R 冷間圧延材」のように均質化処理条件名を付けて呼称する。

5.2.2 X線回折 (XRD) 測定

所定の熱処理を施した試料に対して Cu 管球 ($K\alpha_1 = 0.154056 \text{ nm}$, $K\alpha_2 = 0.154440 \text{ nm}$) を用い、XRD 測定 (RINT-2000, リガク) を行った。まず、選択配向および粗大結晶粒のピーク強度に対する影響を調べるため、 ω スキャン (ロックンブ測定) を行った。 ω スキャンの条件は $2\theta = 38.24^\circ$ (母相 $\text{Al}\{111\}$ 反射に対応), 測定範囲 $\theta = 14^\circ \sim 24^\circ$, ステップ幅 0.01° , スキャン速度 $0.5^\circ/\text{min}$ の連続モードとした。また、後述するリートベルト解析に用いる $\theta/2\theta$ 測定の条件は室温中, 管電圧 40kV, 管電流 40mA, 測定範囲 $2\theta = 30^\circ \sim 120^\circ$, ステップ幅 0.02° , スキャン速度 1.2 s/step の定時計数モードとした。

5.2.3 試料の粉末化

後述する選択配向および粗大結晶粒による XRD のピーク強度の影響を除くため、全ての試料は 90%冷間圧延の後, #120 の SiC 耐水研磨紙を用いて粉末化した。Fig. 5.1 中に矢印で示すように混入する SiC 粒子は黒色透明～青灰色透明で試料と区別できるため、双眼実体顕微鏡下で試料と選別した。

5.2.4 リートベルト解析

XRD 測定によって得られた回折パターンに対して、RIETAN-FP²⁾を用いてリートベルト解析(Rietveld refinement)を行った。ピーク形状を表現するプロファイル関数には次式(5.1)

$$P(2\theta)_{p-v} = \eta \frac{2}{\pi W} \left[1 + 4 \left(\frac{2\theta - 2\theta_j}{W} \right)^2 \right]^{-1} + (1 - \eta) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{W\sqrt{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{2\theta - 2\theta_j}{W} \right)^2 \right] \quad (5.1)$$

で表される擬ヴォイト関数(Pseudo-Voigt function)³⁾を用いた。擬ヴォイト関数はローレンツ関数(第一項)とガウス関数(第二項)の和として表され、ここで η はローレンツ関数とガウス関数の割合、 $2\theta_j$ はピークトップ位置である。最小二乗法を用いたパラメータの最適化には Marquardt 法を用い、R 因子が十分に小さく ($R_{wp} < 15\%$) なるようフィッティングを行った。各相の構造モデルは VESTA を用いて Table 5.1~Table 5.3 に示す構造パラメータ^{4),5)}から作成した。この構造パラメータより構築される各相の構造モデルを Fig. 2.8~Fig. 2.10 に示す。 α -AlMnSi とよばれる相はいくつか⁶⁻⁸⁾あるが、今回の実験条件に近いものでは立方晶 $\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ が出現するとの報告⁸⁾があることに加え、いずれの構造も空間群が $\text{Pm}\bar{3}$ 、格子定数が $a = 1.250 \sim 1.265 \text{ nm}$ と非常に近いためこの構造を用いた。

ここでリートベルト解析について簡単に説明する。リートベルト解析とは、事前に与えられた構造モデルから想定される回折パターンと実測パターンを比較して、実測パターンを最もよく再現する格子定数・相分率などのパラメータを得る解析方法である。このため、標準試料を必要としないという特長がある一方で、パラメータの最適化という原理から原則として結晶構造が未知の試料の解析に用いることはできないという欠点がある。

5.3 結果と考察

5.3.1 XRD 測定 / リートベルト解析

(1) ω スキャン

XRD 測定の予備測定として、 ω スキャンを行った。 ω スキャンとは 2θ を特定のブラッグ角に固定し、 θ (ω 軸) のみを走査する手法を指し、光学的には Fig. 5.5 に示すように特

定のデバイシェラー環に沿って検出器を動かすことに相当する。デバイシェラー環は試料に含まれる結晶子のサイズや配向性の情報を含んでいる。Fig. 5. 6⁹⁾に示すように、理想的な粉末では強度分布は円周方向に一様になるが、粗い場合は斑点が入り混じり、選択配向が存在すると円周方向になだらかに変化する。こうした試料作製に起因する強度分布が存在すると、十分な数の微細な結晶子がランダムに存在するという粉末 X線回折の仮定から外れてしまうため、回折パターンの計算が困難となってしまう。

Fig. 5. 7に R-R 冷間圧延材、R-R 焼鈍材それぞれのバルク試料および R-R 焼鈍材の粉末化した試料の ω スキャンによって得られたパターンを示す。いずれのバルク試料でも強度の上下が大きいことから粗大な結晶子が含まれていることがわかる。また、焼鈍材のバルク試料では低角側から高角側に向かってなだらかに強度が下がっていることから、ゴニオメータ回転軸（圧延方向に平行）周りに選択配向があることも読み取れる。こうした試料の $\theta/2\theta$ 測定結果を、R-R 材について冷間圧延材は Fig. 5. 8 に、焼鈍材は Fig. 5. 9 にそれぞれ示す。Al 母相のピークについて $\{111\}$ 反射を 100%とした理想強度比を図中に赤線とともに示した。いずれも Al 母相のピークの強度比が理想値より大きくずれており、特に冷間圧延材では $\{220\}$ 反射が、焼鈍材では $\{200\}$ 反射が非常に強くなっていることがわかる。これは粗大結晶粒もしくは冷間圧延および焼鈍を行ったことで集合組織が形成されたことによる選択配向の影響である。一方、Fig. 5. 7 (c)に示すように焼鈍材を粉末化した試料では ω スキャンの強度は一定となった。このことは定量評価のための XRD 用試料作製には粉末化が有効であることを示している。

(2) リートベルト解析

粉末化した冷間圧延材および焼鈍材のリートベルト解析におけるフィッティングの結果を Fig. 5. 10 および Fig. 5. 11 にそれぞれ示す。試料によってはわずかに研磨紙由来の SiC (4H-type) のピークが出現したものもあるが、想定される相の強度が高い主要なピークからは離れた位置にあることに加え、Al 母相のピークの強度比は理想的な比率にかなりよい一致を示している。R_{wp} 値も全て 15%以下であることからフィッティングは成功し

たと言える。なお、バックグラウンドが低角側へ向かってわずかに上昇しているのは、粉末を担持するために用いた粘着テープ由来の反射（ハロー）である。ハローはバックグラウンドとして除去することが容易であるため、リートベルト解析では極微量の分析で S/N 比が問題となるような場合を除いて結果には影響しない¹⁰⁾。分散相の重量分率および、これから計算される Mn 固溶度および導電率を Table 5.4 に示す。いずれの試料においても、均質化処理材では non-homogenized 材に比較して α -AlMnSi の重量分率が増加し、Al₆Mn の重量分率が減少した。また、これにともなって計算される Mn 固溶量も減少した。これは Al₆Mn の α -AlMnSi への相変態および、 α -AlMnSi の析出の両方が起こったためと考えられる。これまでに述べたように Al₆Mn から α -AlMnSi への変態は周辺から固溶 Si を吸収することによって起こることが報告⁸⁾されている。この反応は次式(5.2)のように表わせる。



この反応式から、Al₆Mn（式量：217）の減少量を用いて相変態による α -AlMnSi（式量：517）の増加量を得ることができる。この増加量を non-homogenized 冷間圧延材からの α -AlMnSi の増加量より差し引くことで均質化処理による析出量を見積もることができる。これを式で表すと次式(5.3)、(5.4)のようになる。

$$\Delta w_{\alpha\text{-AlMnSi}}(\text{相変態}) = \Delta w_{\text{Al}_6\text{Mn}} \times \frac{517}{3 \times 217} \quad (5.3)$$

$$\Delta w_{\alpha\text{-AlMnSi}}(\text{析出}) = \Delta w_{\alpha\text{-AlMnSi}} - \Delta w_{\alpha\text{-AlMnSi}}(\text{相変態}) \quad (5.4)$$

ここで $\Delta w_{\text{Al}_6\text{Mn}}$ は Al₆Mn の重量分率変化を、 $\Delta w_{\alpha\text{-AlMnSi}}$ は α -AlMnSi の重量分率変化をそれぞれ指す。また、 $\Delta w_{\alpha\text{-AlMnSi}}(\text{相変態})$ と $\Delta w_{\alpha\text{-AlMnSi}}(\text{析出})$ は α -AlMnSi の相変態と析出による重量分率変化をそれぞれ指す。リートベルト解析と式(5.3)、(5.4)より求めた均質化処理による相分率変化を Fig. 5.12 に示す。相変態による α -AlMnSi の増加量はいずれの均質化処理条件でも大きな差は見られないが、 α -AlMnSi の析出量は [R-R 材] < [S-R 材] < [S-S 材] となった。これは S-R 材では昇温速度が、S-S 材では昇温速度ならびに冷却

速度がそれぞれ遅かったため、析出がより多く起こったためであると考えられる。同様に焼鈍前後の相分率を比較することで焼鈍にともなう相変態量および析出量も求めることができる。この結果を Fig. 5. 13 に示す。α-AlMnSi の析出量は[R-R 材] < [S-R 材] ≒ [S-S 材] << [non-homogenized 材] という結果であった。[S-R 材] ≒ [S-S 材] < [non-homogenized 材] という析出量の序列は焼鈍前の固溶 Mn 量から説明ができる。しかし、R-R 材に関しては均質化ままの時点での固溶 Mn 量が S-R より多いにもかかわらず、析出量が最も少ないという結果が得られた。このことから均質化処理を施した試料での焼鈍による析出は、焼鈍前から存在していた分散相を成長させるように起こっていることが考えられる。すなわち R-R 材では、S-R 材および S-S 材と比較して焼鈍前の析出物の数密度が非常に低く粒子間距離が長かったため、固溶元素 Mn および Si が分散相へ到達するために長距離を拡散しなければならず、723K, 10.8 ks の焼鈍中に析出が完了しなかったものと考えられる。

また、母相中の Mn 固溶量を導電率から求めた結果とリートベルト解析によって求めた結果を比較したグラフを Fig. 5. 14 に示す。2つの結果が一致した場合、プロットは図中破線に乗ることになる。non-homogenized 圧延まま材で破線からのずれが著しく、算出された Mn 固溶量が合金組成を超えてしまっている。しかし均質化処理を施した試料では圧延まま、焼鈍後ともに破線近傍にプロットがあり、ずれが小さい事がわかる。この結果から圧延によるひずみの影響はリートベルト解析に比較して均質化処理条件によらず Mn 固溶量で+0.05 wt%程度の誤差要因であることがわかる。また、non-homogenized 圧延まま材でずれが顕著であり、均質化処理を施したものや焼鈍材においては小さかったことから、不純物元素である Si や Fe の固溶が導電率測定において Mn 固溶量を過剰に見積る原因となると考えられる。均質化処理や焼鈍を施した試料では、これらの不純物元素の母相 Al に対する固溶限が非常に小さいため析出によって消費され、導電率に及ぼす影響が小さくなったものと推察される。以上の結果より、リートベルト解析は三元系以上での固溶量や分散相の相分率の定量にあたって強力な手段の一つであると言える。

5.4 小括

本章では、XRD / リートベルト解析を用いて均質化処理および焼鈍中に起こる、析出および相変態にともなう分散相の相分率変化を定量的に評価することを試みた。この結果得られた知見を以下に示す。

1. 均質化まま材，焼鈍材ともにバルク試料では粗大結晶粒および選択配向により，XRD の反射強度比が理想から大きくずれていた。この影響は試料を粉末化することでリートベルト解析に用いるに十分な程度まで軽減できる。
2. リートベルト解析を用いることで析出・相変態にともなう相分率変化を分離し，固溶 Mn 量を推定することが可能である。これは導電率測定による推測のようにひずみや他の固溶元素の影響を受けにくい。
3. リートベルト解析による定量分析の結果，均質化処理中の主に晶出物の相変態は均質化処理条件によらず概ね一定であった。一方， α -AlMnSi の析出量は[R-R 材] < [S-R 材] < [S-S 材]の順に多くなった。また，分散相の総量から均質化後の固溶量は[S-S 材] < [S-R 材] \approx [R-R 材] \ll [non-homogenized 材]の順に高くなっていたと考えられる。
4. リートベルト解析による定量分析の結果，焼鈍による α -AlMnSi の析出量は，non-homogenized 材を除いて焼鈍前の固溶量から推測される結果とは異なり，[R-R 材] < [S-R 材] \approx [S-S 材]となった。このことから，焼鈍中の析出は既存の分散相を成長させるように起こっているものと考えられる。つまり R-R 材における析出物の数密度が低かったため，固溶 Mn が析出のためにより長距離を拡散する必要があり，析出速度が低くなったものと考えられる。
5. non-homogenized 冷間圧延材を除いて Mn 固溶量の推定値はリートベルト解析の結果と導電率測定の結果を比較したとき，きわめてよい一致を示した。これは不純物元素である Fe や Si の固溶限が小さいため，均質化処理および焼鈍といった熱処理によって分散相の相変態および成長に消費されたため，これらの元素の導電率に及ぼす影響が取り除かれたためであると考えられる。ただし多元系の場合，導電率が

らは原理的に相分率の増減がわからないため、固溶量が増化した固溶元素の種類を知ることは不可能である。

6. リートベルト解析は導電率測定とは異なり、相ごとの相変態と析出を分離して定量することが可能である。構成相の構造が全て既知であれば、リートベルト解析は三元系以上におけるマクロな定量に有用である。

参考文献

- 1) H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65-71
- 2) F. Izumi and K. Momma: *Solid State Phenom.*, 130 (2007) 15-20
- 3) 中井 泉, 泉 富士夫 : 粉末 X 線回折の実際 第 2 版, 朝倉書店, (2009) pp. 121
- 4) A.D.I. Nicol: *Acta Crystallogr.*, 6 (1953) 285-293
- 5) M. Cooper, K. Robinson: *Acta Crystallogr.*, 20 (1966) 614-617
- 6) G. Hausch, P. Furrer and H. Warliriont: *Z. Metallkde.*, 69 (1978), 174
- 7) P. Furrer and G. Hausch: *Met. Sci.*, 13 (1979), 155
- 8) 渡辺英雄, 大堀紘一, 竹内庸: 軽金属, 第 33 卷 第 3 号 (1983), 149-156
- 9) 中井 泉, 泉 富士夫 : 粉末 X 線回折の実際 第 2 版, 朝倉書店, (2009), pp. 44
- 10) 中井 泉, 泉 富士夫 : 粉末 X 線回折の実際 第 2 版, 朝倉書店, (2009), pp. 120
- 11) D. T. L. Alexander, A. L. Greer: *Philosophical Magazine*, 84, 28 (2004) 3071-3083

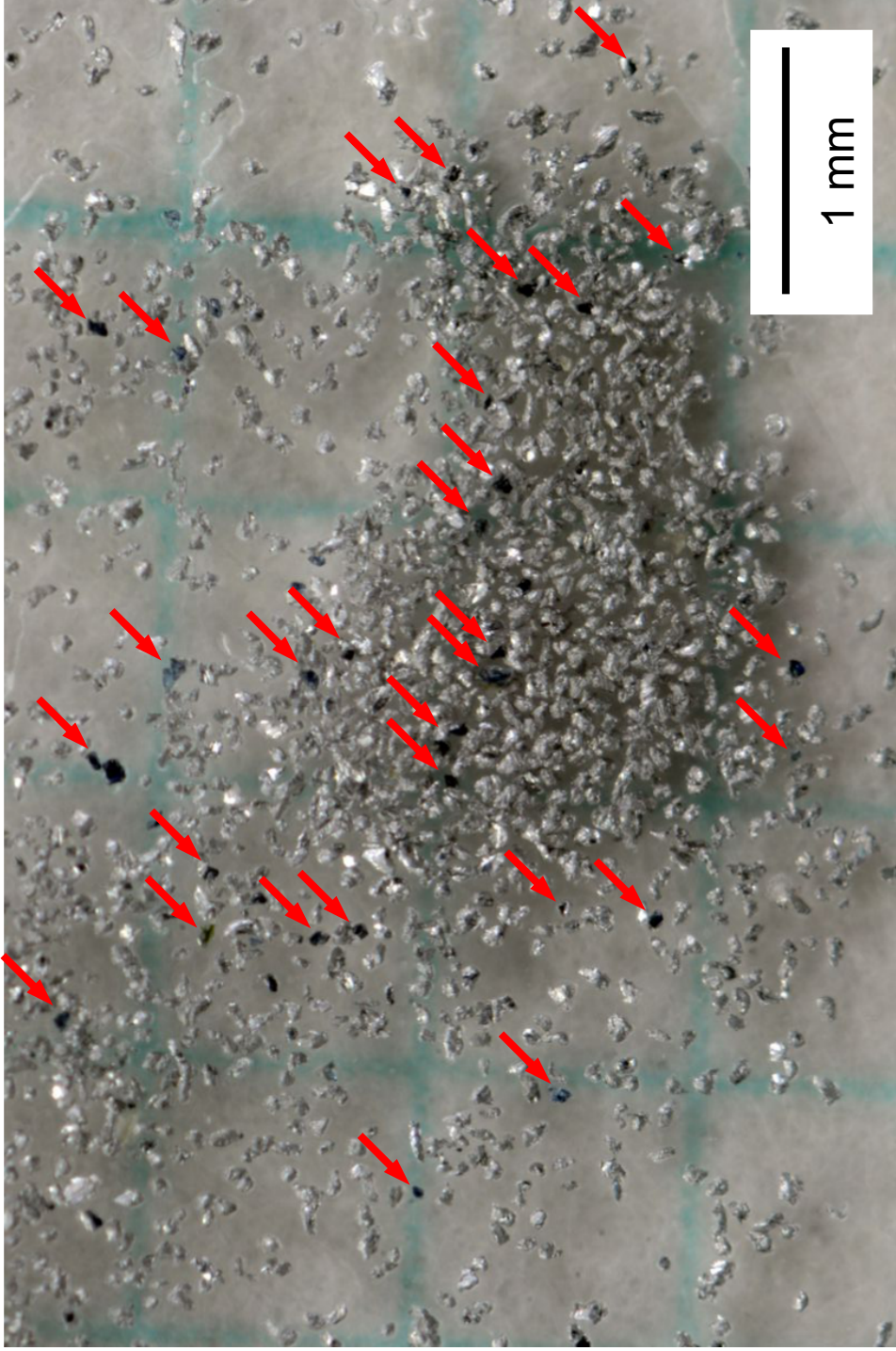


Fig. 5. 1 A macrograph showing as-grinded powder sample. SiC particles are indicated by red arrows.

Table 5. 1 The structure parameter of Aluminum;
(a)space group and lattice parameters, (b)atomic coordinate

(a)

Space Group	Lattice parameters					
	a	b	c	α	β	γ
Fm $\bar{3}$ m	4.04958	4.04958	4.04958	90	90	90

(b)

Site	Occupancy; g	Fractional coordinate; x	Fractional coordinate; y	Fractional coordinate; z	Isotropic atomic displacement parameter; B
Al	1.0	0	0	0	1.0

Table 5. 2 The structure parameter of Al₆Mn⁴;
(a) space group and lattice parameters, (b) atomic coordinate

(a)

Space Group	Lattice parameters					
	a	b	c	α	β	γ
Cmcm	7.5518	8.8704	6.4978	90	90	90

(b)

Site	Occupancy; g	Fractional coordinate; x	Fractional coordinate; y	Fractional coordinate; z	Isotropic atomic displacement parameter; B
Mn	1.0	0	1/4	0.0433	1.0
Al(1)	1.0	0.176	0	0	1.0
Al(2)	1.0	0	0.102	0.1402	1.0
Al(3)	1.0	0.317	1/4	0.2832	1.0

Table 5. 3 The structure parameter of α -Al₁₂Mn₃Si⁽⁵⁾;
(a) space group and lattice parameters, (b) atomic coordinate

(a)

Space Group	Lattice parameters					
	a	b	c	α	β	γ
Pm3	12.643	12.643	12.643	90	90	90

(b)

Site	Occupancy; <i>g</i>	Fractional coordinate; <i>x</i>	Fractional coordinate; <i>y</i>	Fractional coordinate; <i>z</i>	Isotropic atomic displacement parameter; <i>B</i>
Mn(1)	1.0	0.32631	0.19779	0	0.616
Mn(2)	1.0	0.17295	0.30790	1/2	0.569
Al(1)	1.0	0.36784	0	0	0.687
Al(2)	1.0	0.12429	1/2	1/2	0.758
Al(3)	0.01	0.28966	0	1/2	0.821
Al(4)	0.65	0.16552	0.10141	0	0.608
Al(5)	0.37	0.33611	0.40026	1/2	0.624
Al(6)	1.0	0.33135	0.40206	0	0.813
Al(7)	1.0	0.12387	0.11768	1/2	0.821
Al(8)	1.0	0.11798	0.18860	0.29906	0.774
Al(9)	1.0	0.39074	0.31291	0.19617	0.782
Si(1)	0.99	0.28966	0	1/2	0.821
Si(2)	0.35	0.16552	0.10410	0	0.608
Si(3)	0.63	0.33611	0.40026	1/2	0.624

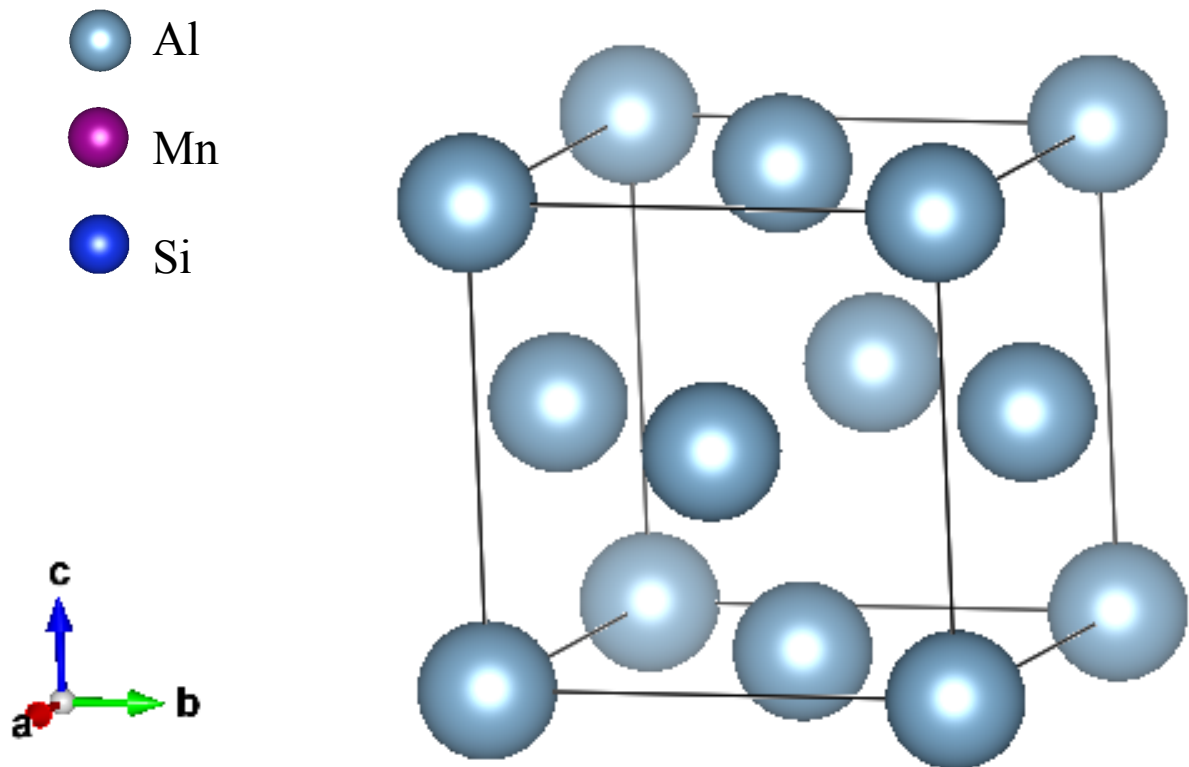


Fig. 5. 2 A schematic illustration showing a crystal structure of aluminum.

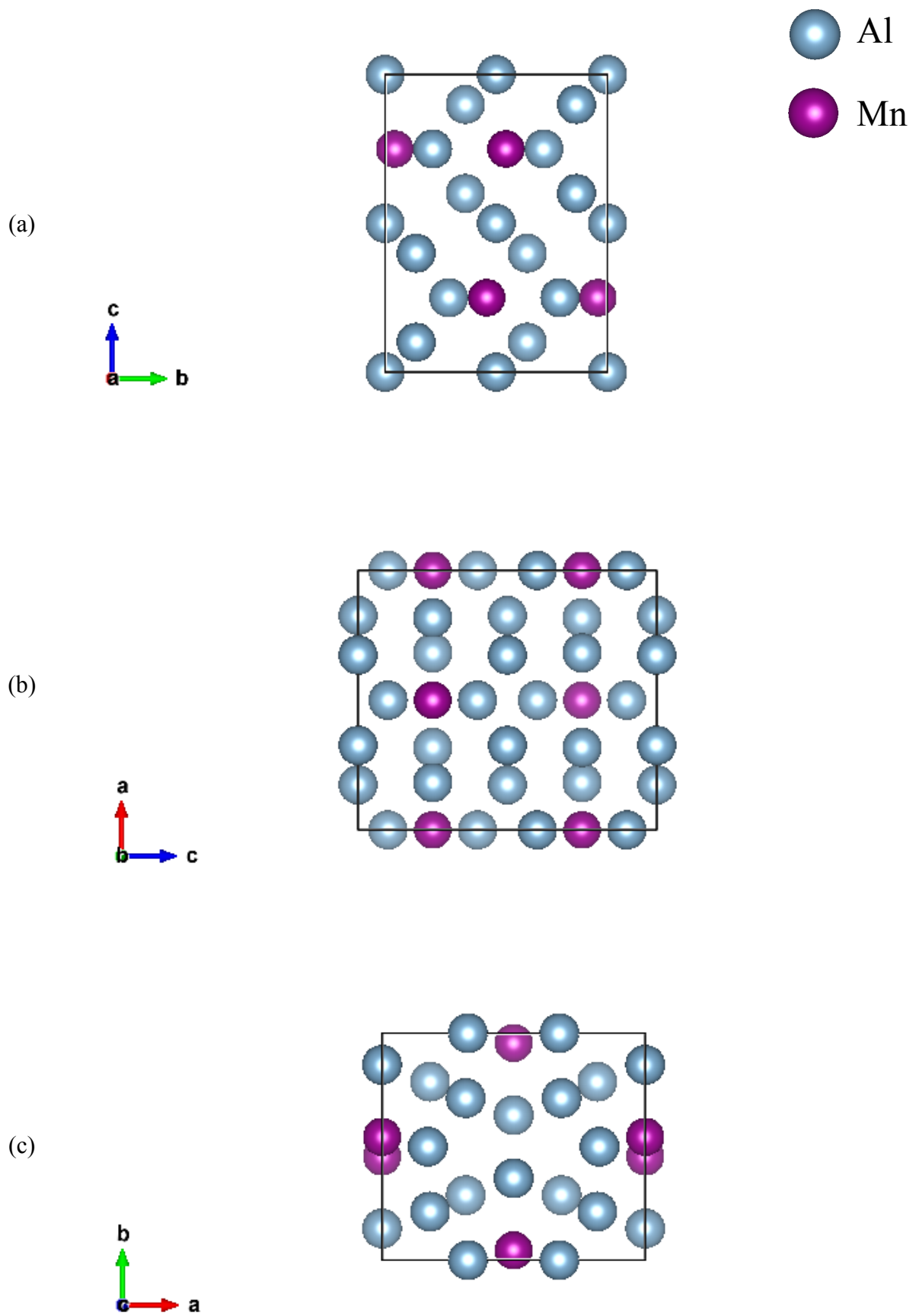


Fig. 5. 3 Schematic illustrations showing a crystal structure of Al_6Mn ; view along (a) a axis, (b) b axis, (c) c axis

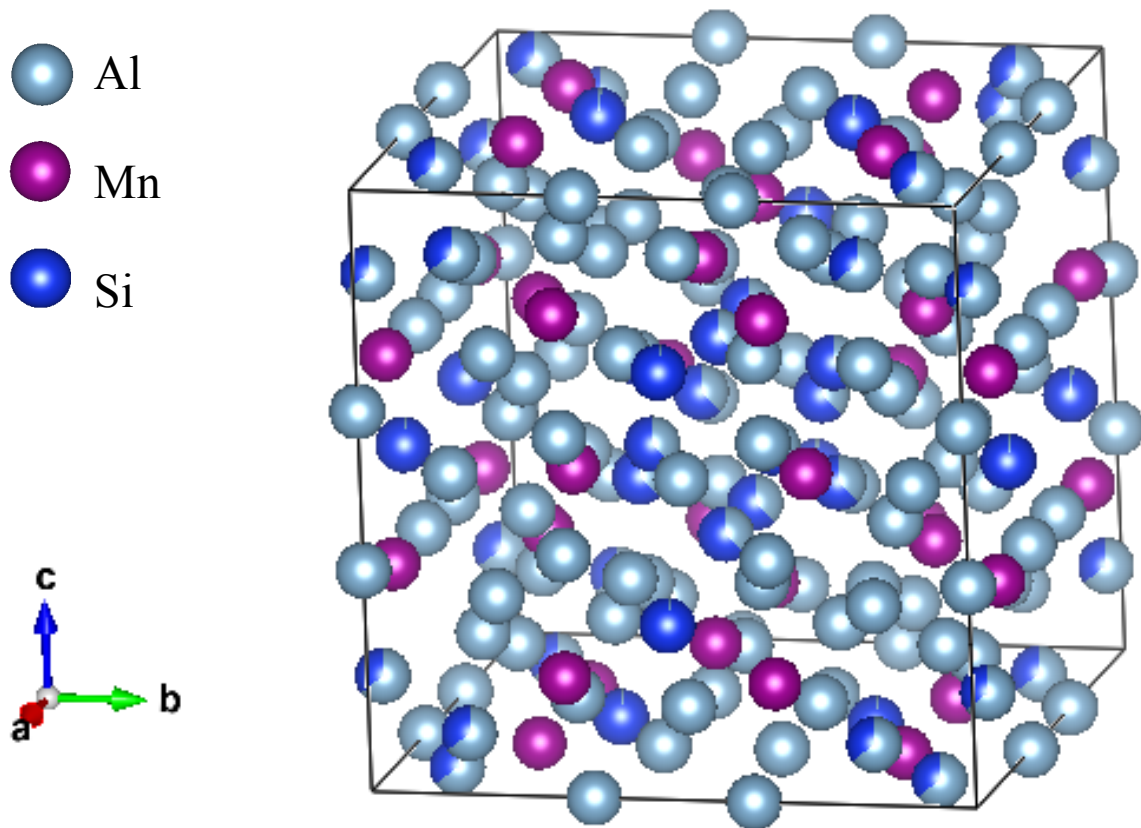


Fig. 5. 4 A schematic illustration showing a crystal structure of $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$.

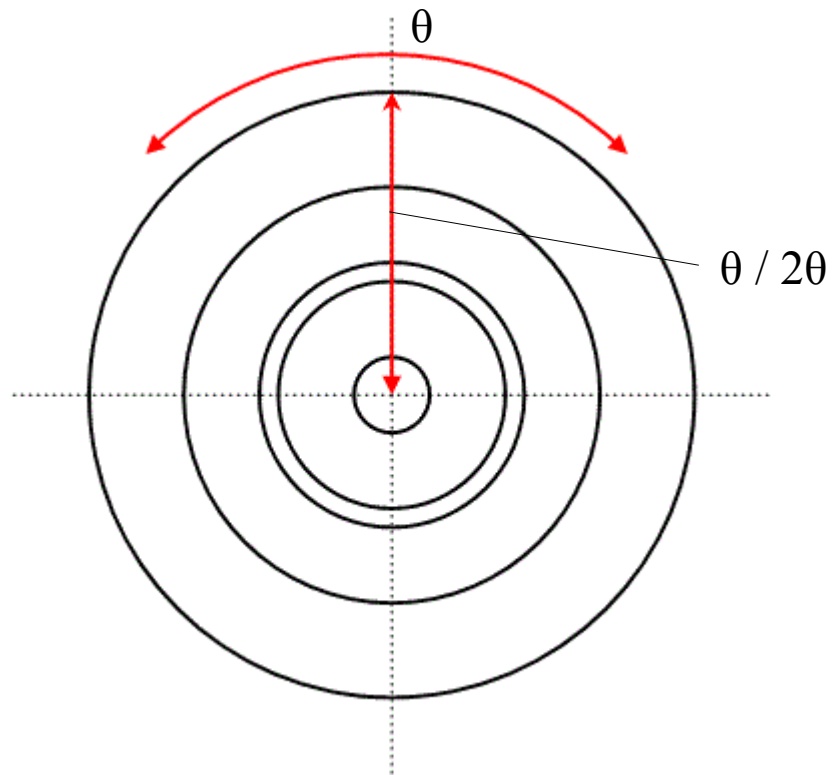


Fig. 5. 5 A schematic illustration of the relationship between Debye-Scherrer ring and scan axis.

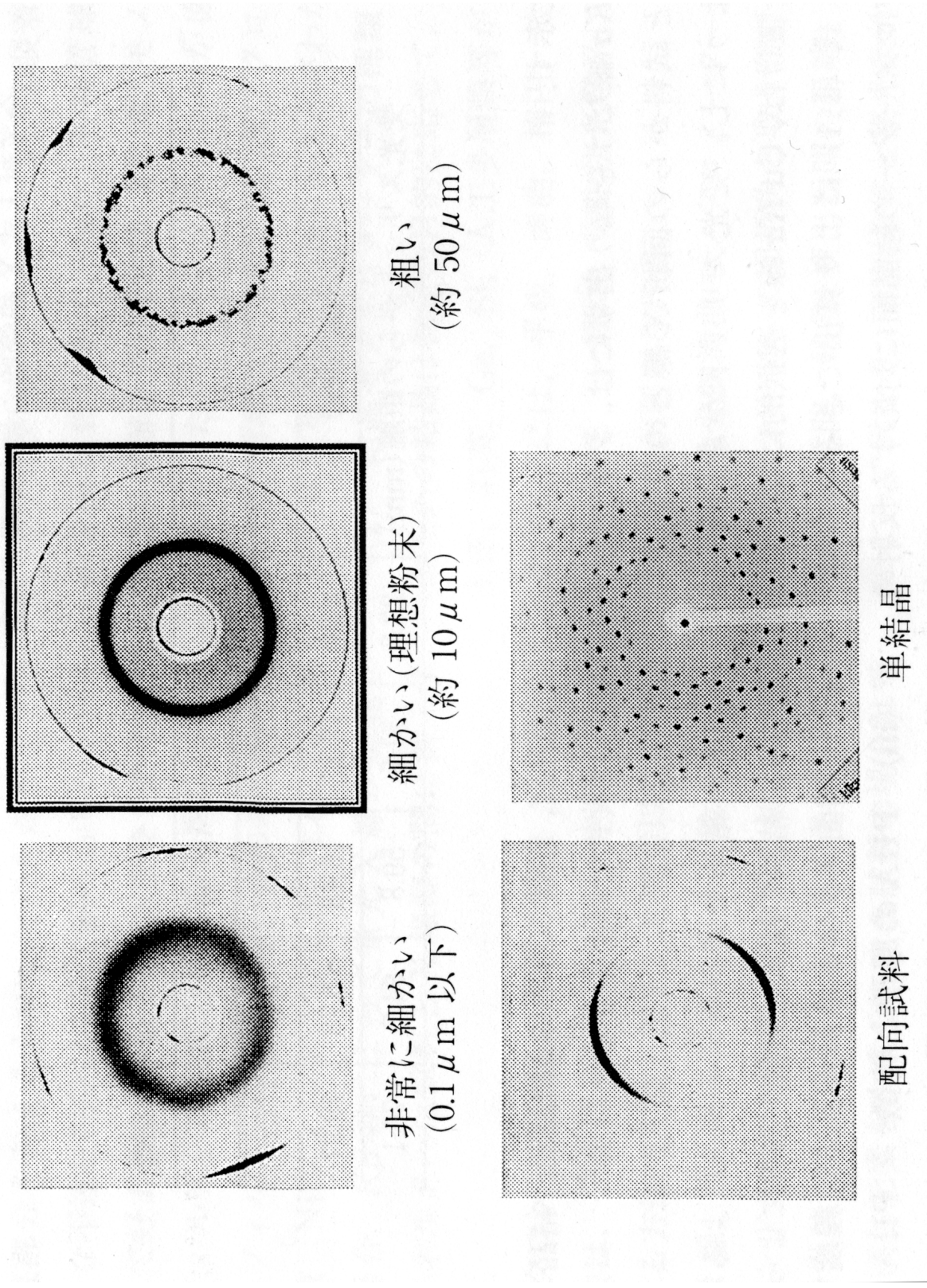


Fig. 5. 6 Debye-Scherrer rings with various grain size of α -SiO₂⁹⁾.

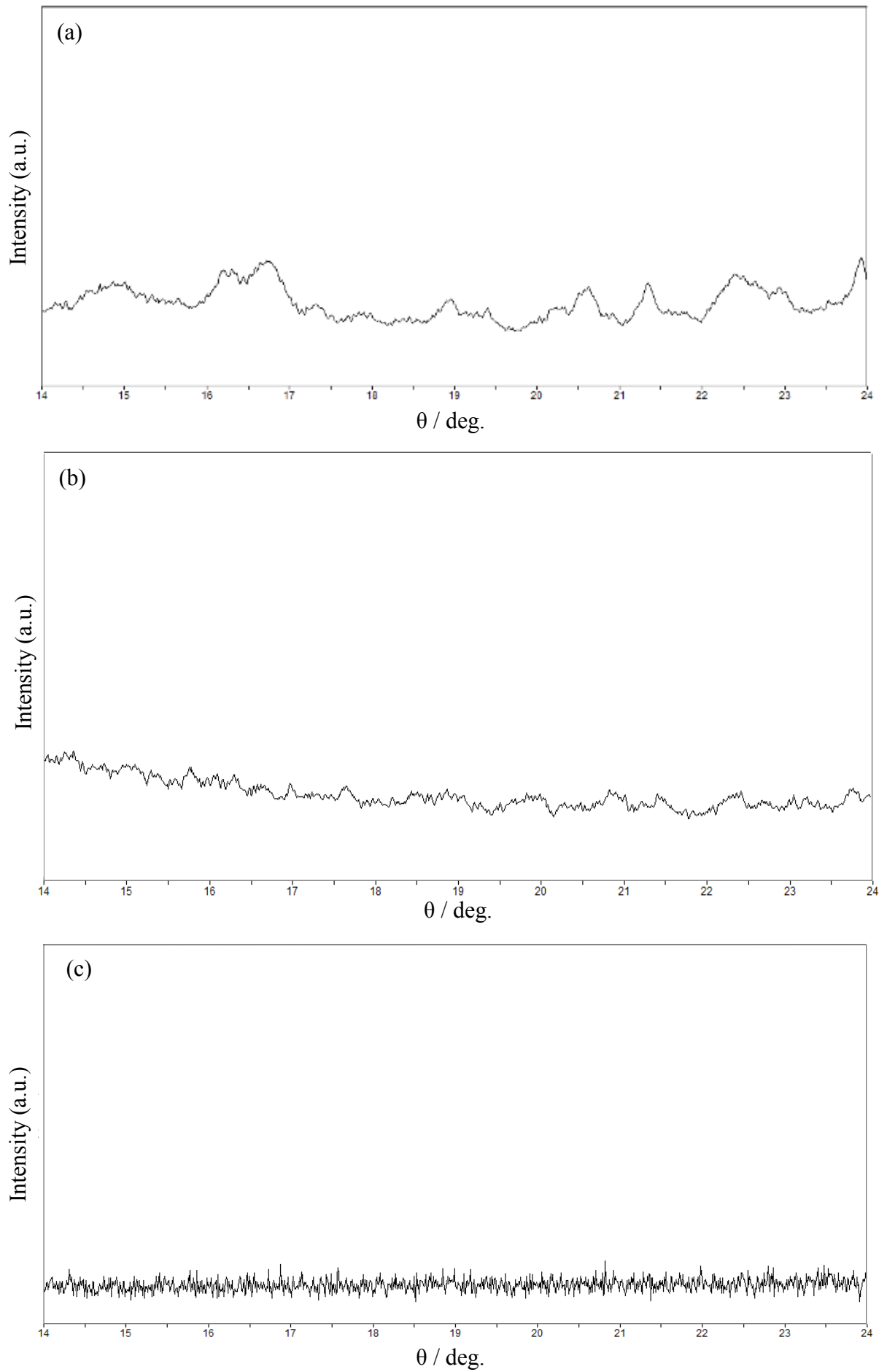


Fig. 5. 7 The result of ω -scanning; (a) bulk as-rolled sample, (b) bulk 723 K 3 h annealed sample, (c) powdered 723 K 3 h annealed sample

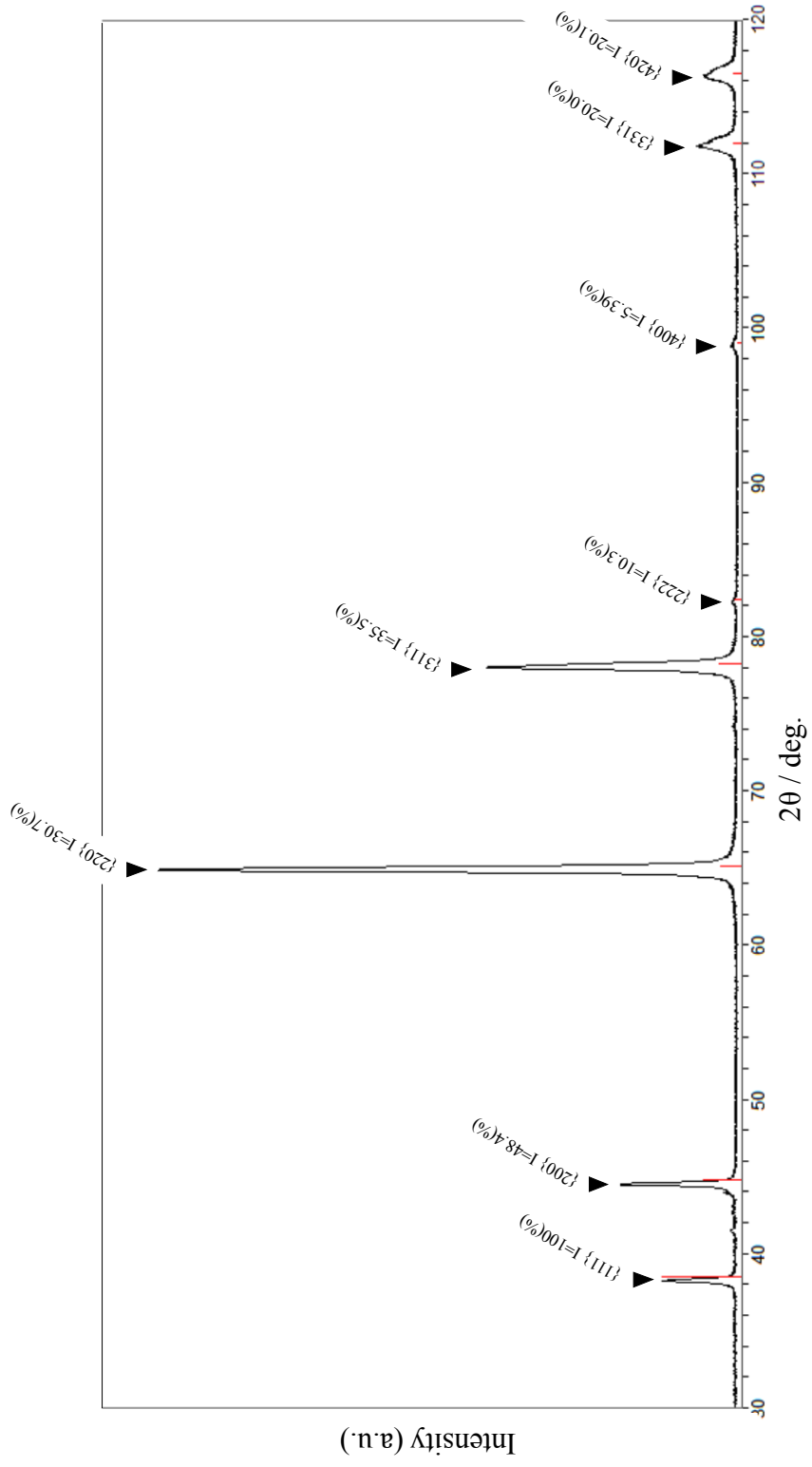


Fig. 5. 8 The X-ray diffraction pattern of bulk R-R as-homogenized sample and ideal intensities (red lines).

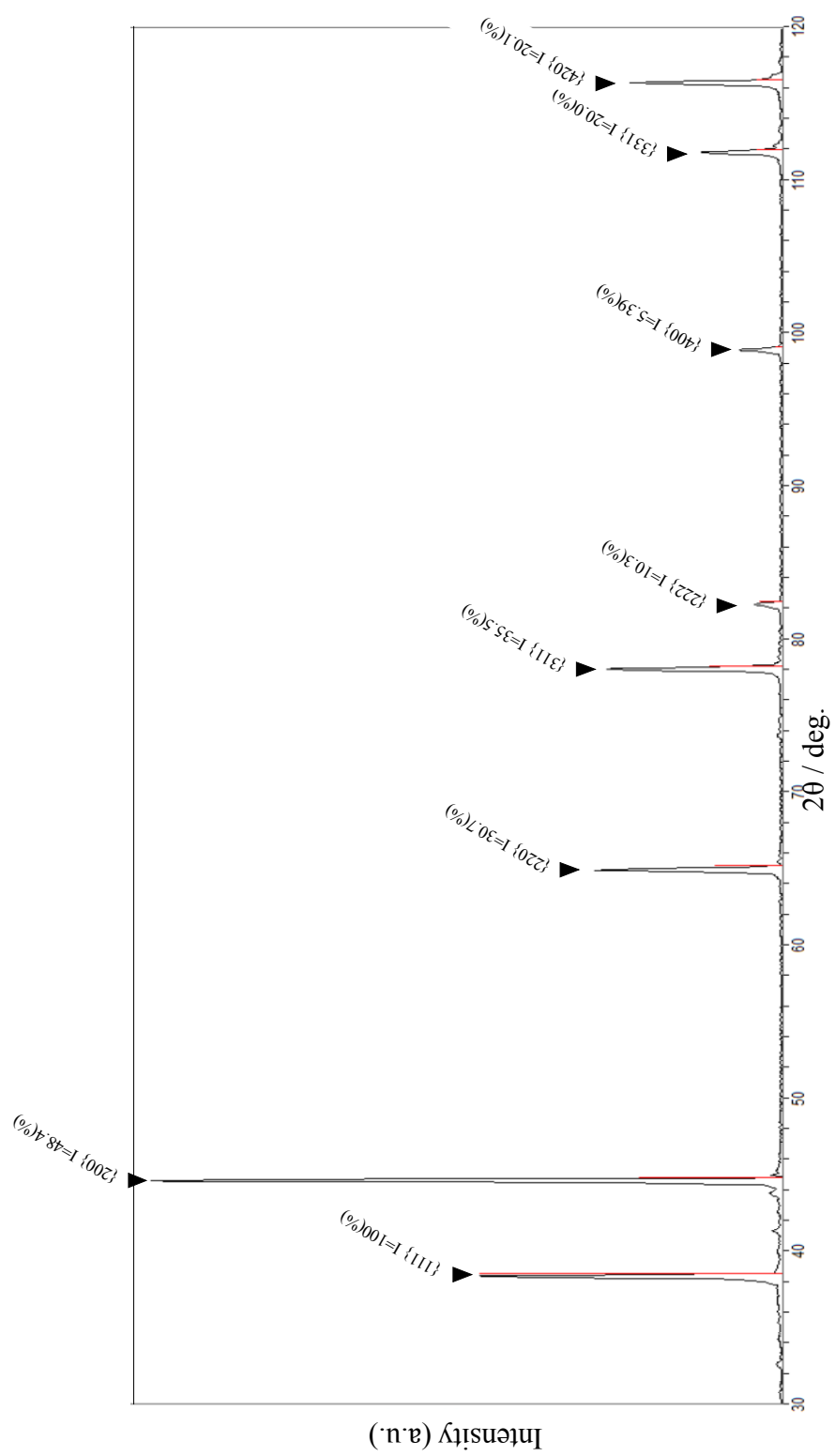


Fig. 5. 9 X-ray diffraction patterns of R-R bulk sample after annealed for 10.8 ks at 723K and ideal intensities (red lines).

Phase
No.1 : Al
No.2 : α -AlMnSi
No.3 : Al₆Mn

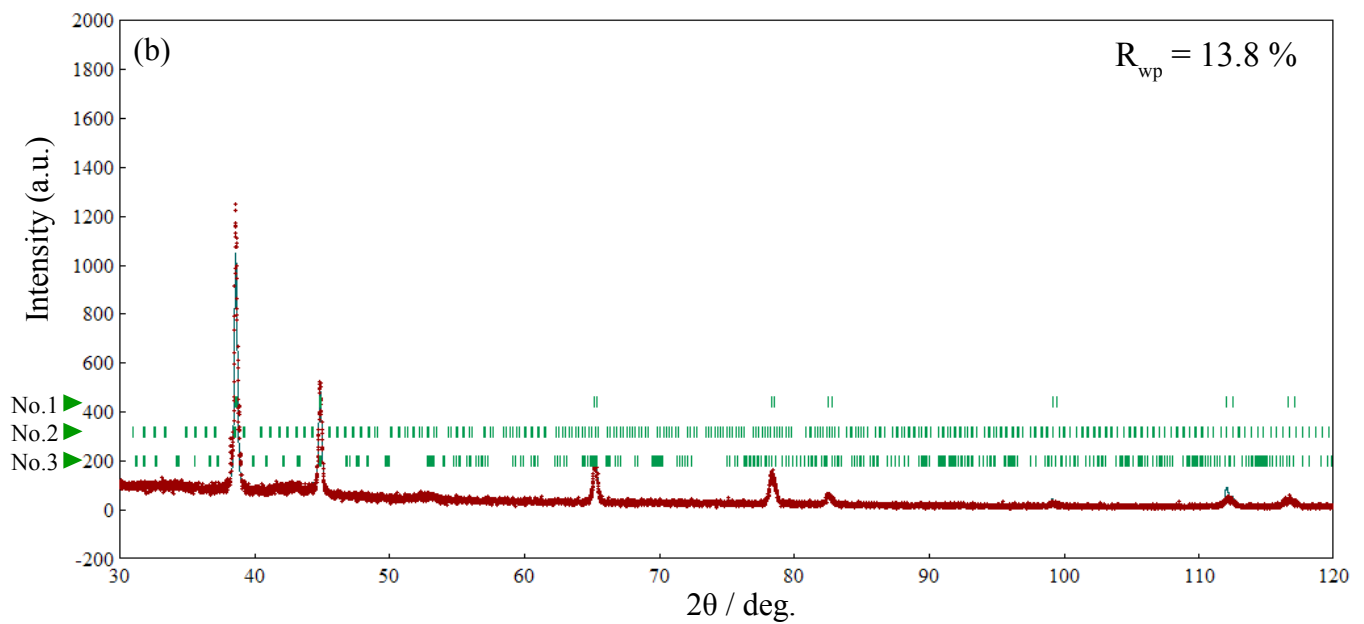
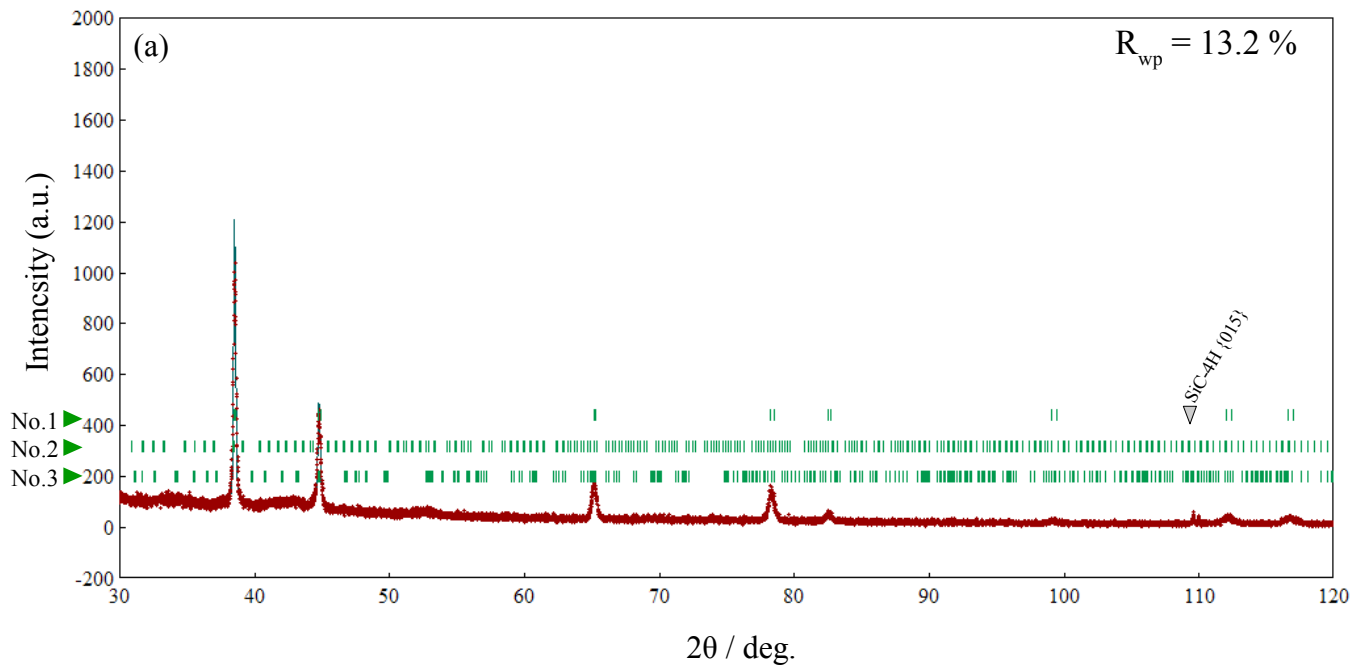
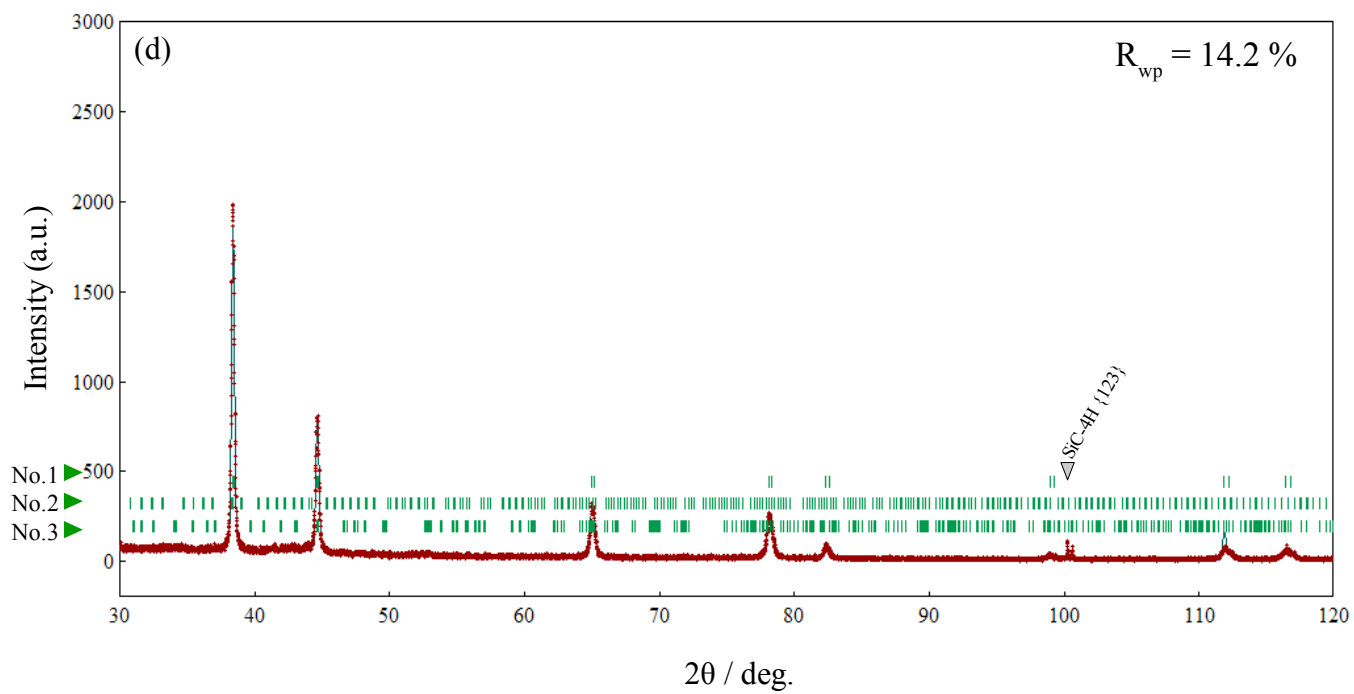
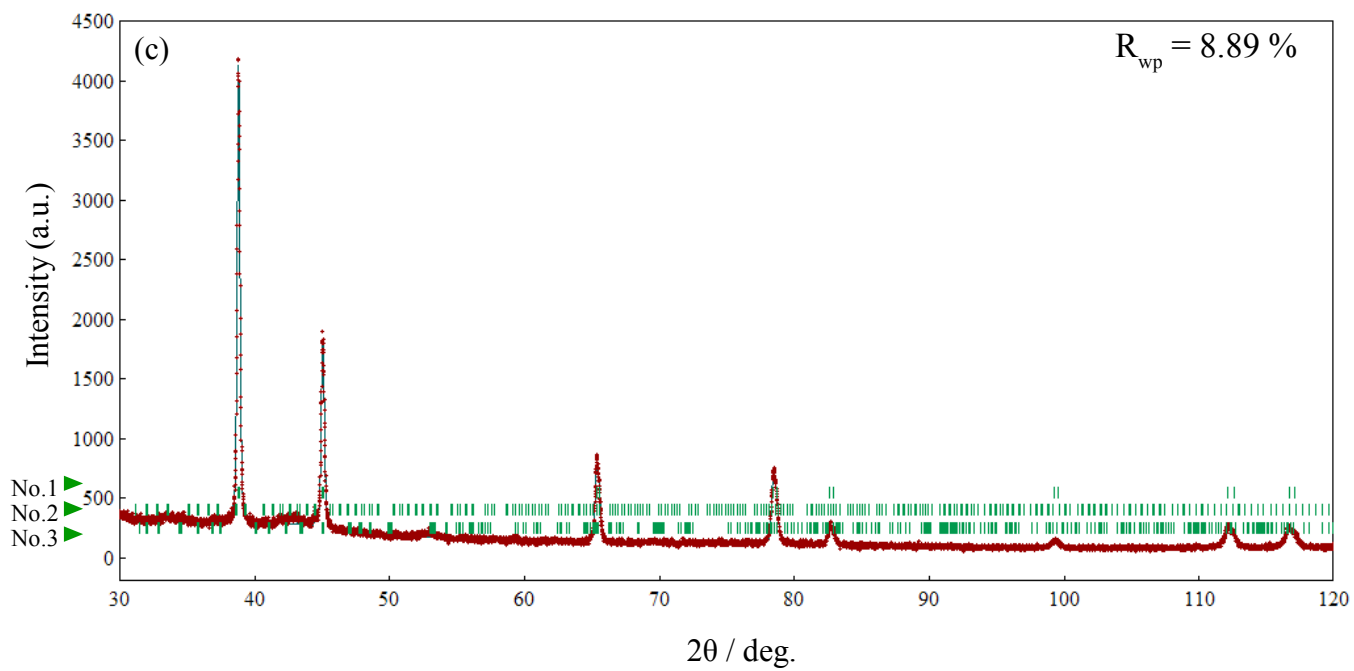


Fig. 5. 10 X-ray diffraction patterns of as-homogenized samples with various homogenization treatments; (a) non-homogenized sample, (b) R-R sample

Phase
No.1 : Al
No.2 : α -AlMnSi
No.3 : Al₆Mn



(cont.) (c) S-R sample, (d) S-S sample

Phase
No.1 : Al
No.2 : α -AlMnSi
No.3 : Al₆Mn

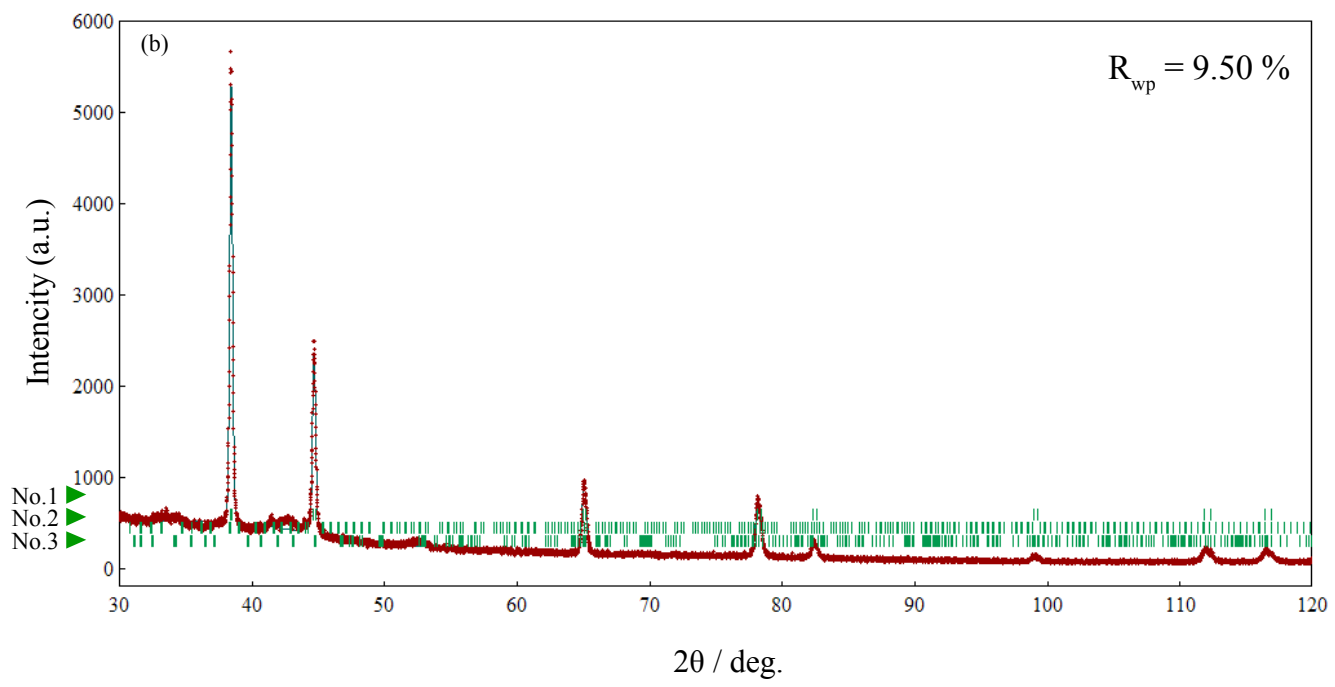
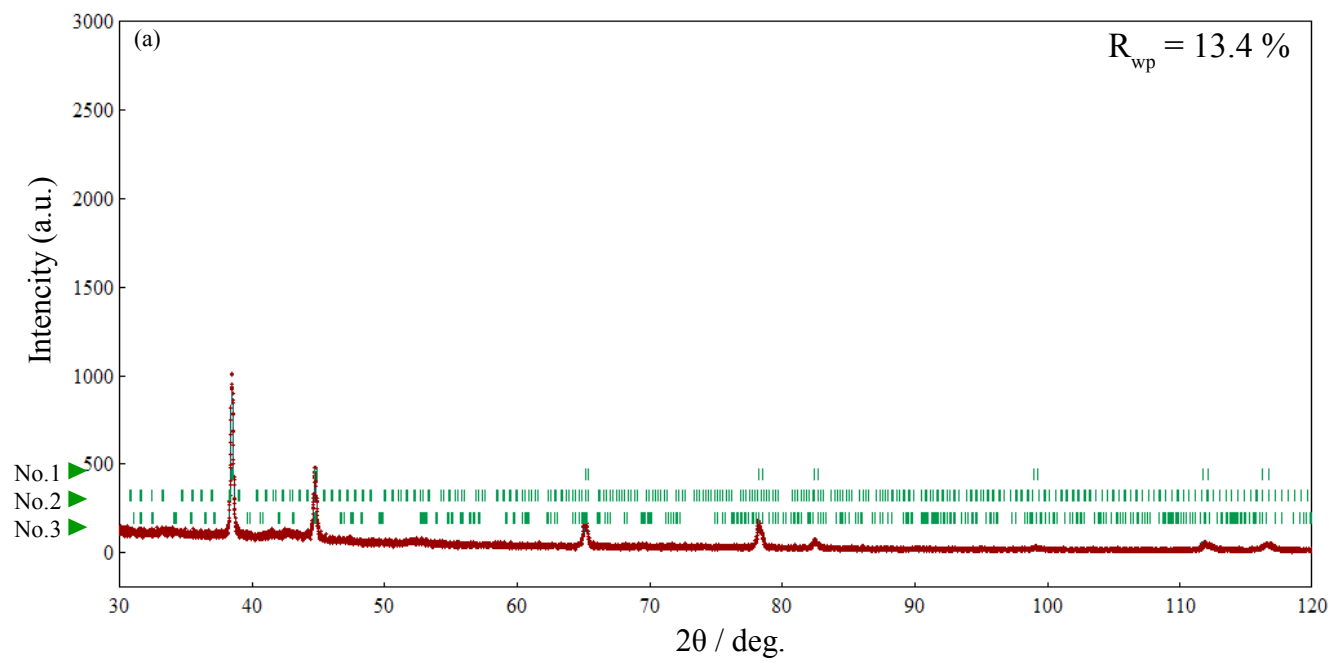
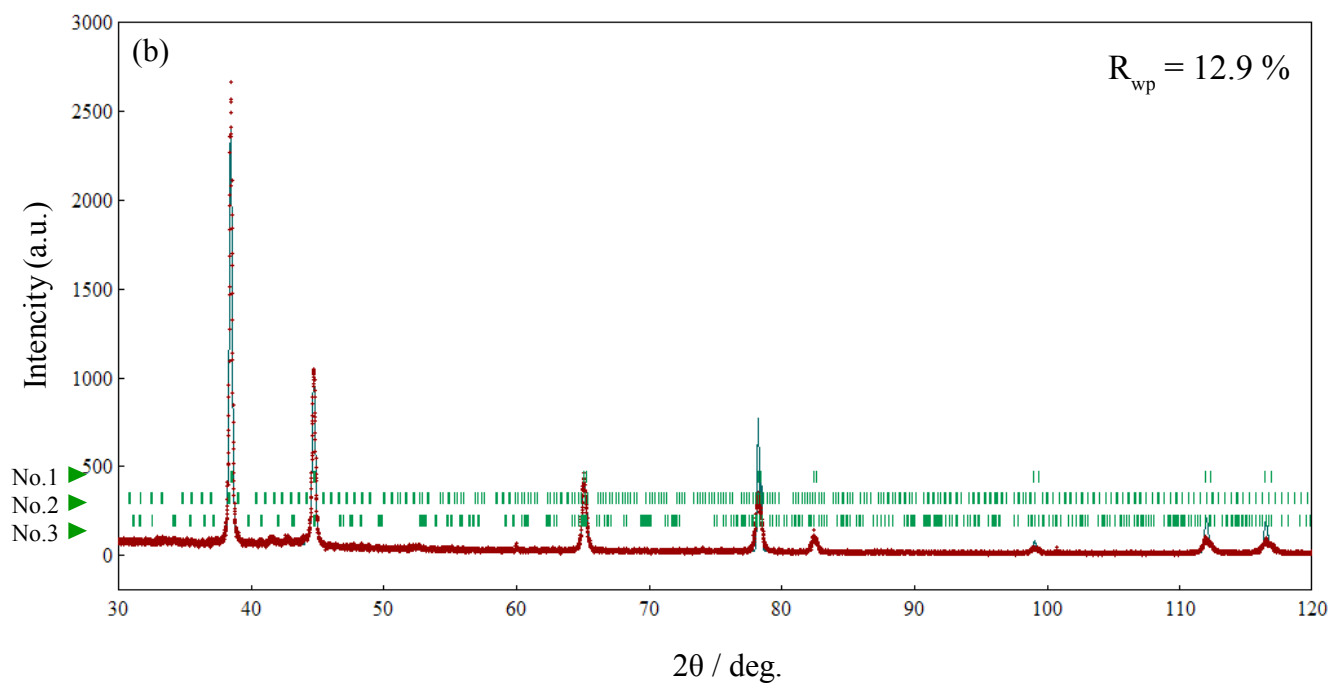
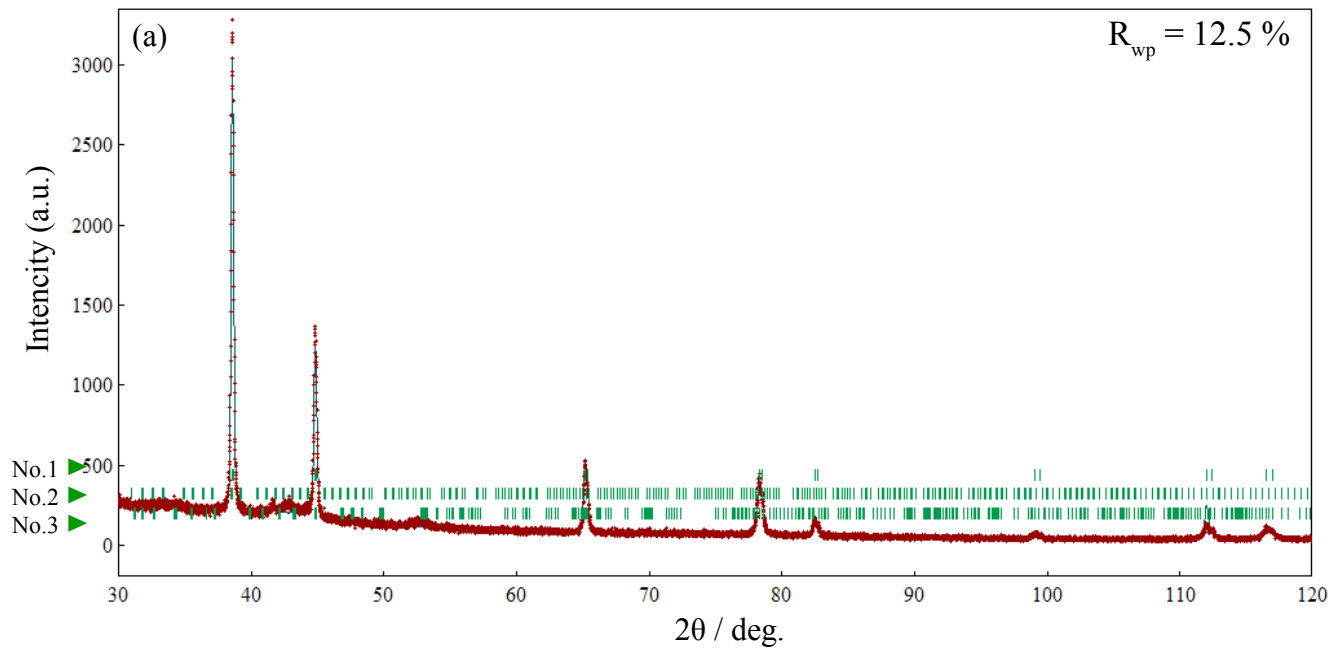


Fig. 5. 11 X-ray diffraction patterns after annealing at 723K for 10800s ;
(a) non-homogenized sample, (b) R-R sample

Phase
No.1 : Al
No.2 : α -AlMnSi
No.3 : Al₆Mn



(cont.) (c) S-R sample, (d) S-S sample

Table 5. 4 Mass fraction of dispersoids and calculated Mn solubility in as-rolled samples.

Sample	Mass fraction of α -AlMnSi (wt%)	Mass fraction of Al_6Mn (wt%)	Calculated amount of solute Mn (wt%) (Calculated electrical conductivity (%IACS))
non-homogenized	0.15	0.39	0.84 (30.4)
R-R	1.00	0.06	0.66 (33.9)
S-R	1.04	0.05	0.65 (34.1)
S-S	1.1	0.06	0.62 (34.6)

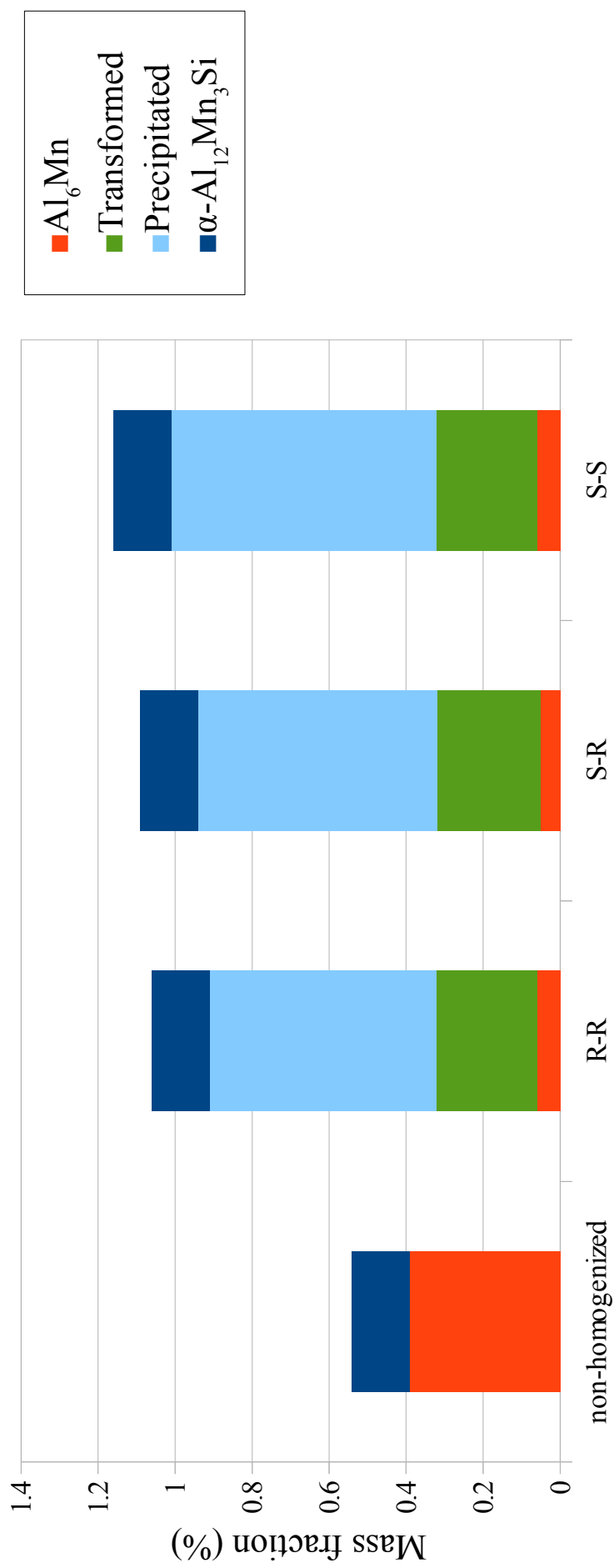


Fig. 5. 12 Mass fraction of dispersoid in the samples with various homogenization conditions.

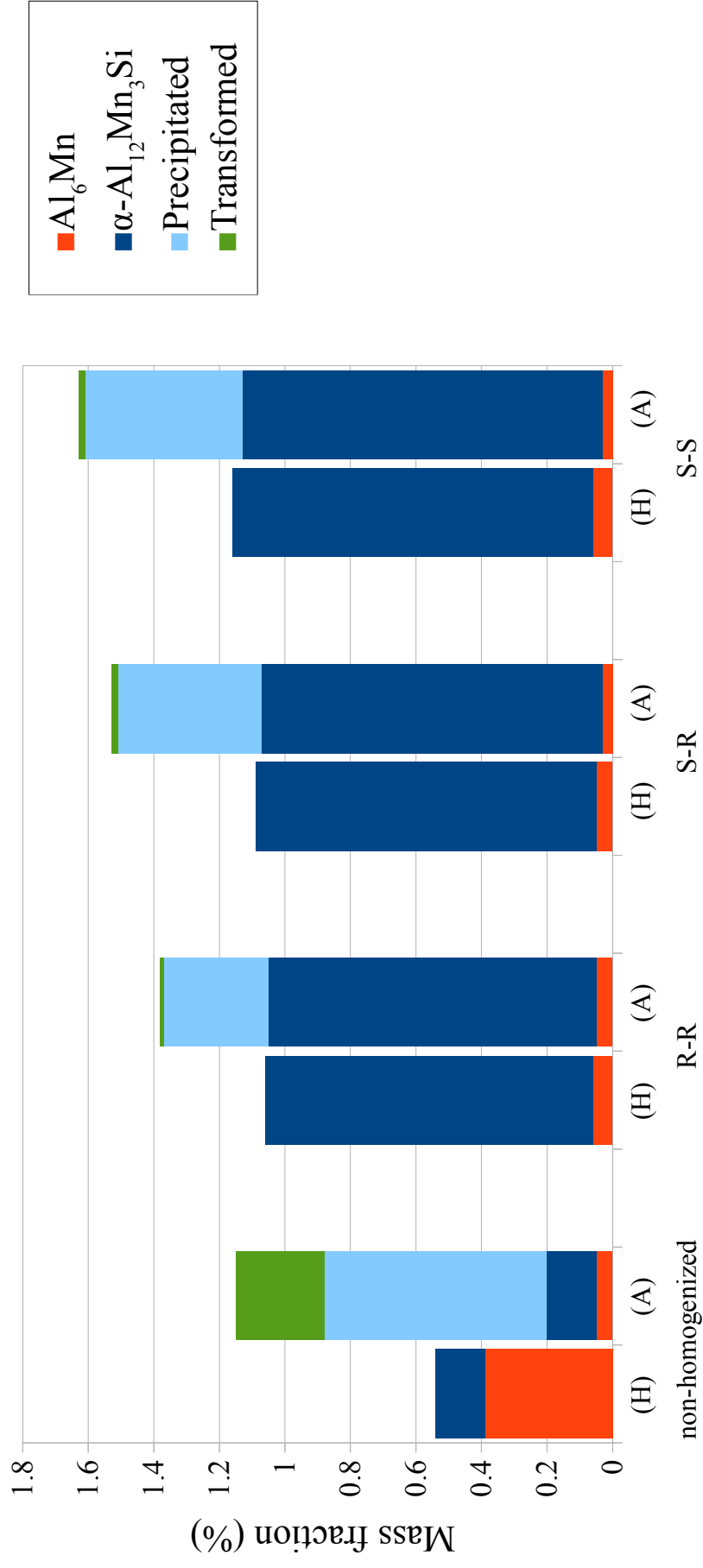


Fig. 5. 13 Mass fraction of dispersoid in the samples with various homogenization conditions; (H) as-rolled and (A)annealed at 723K for 3h.

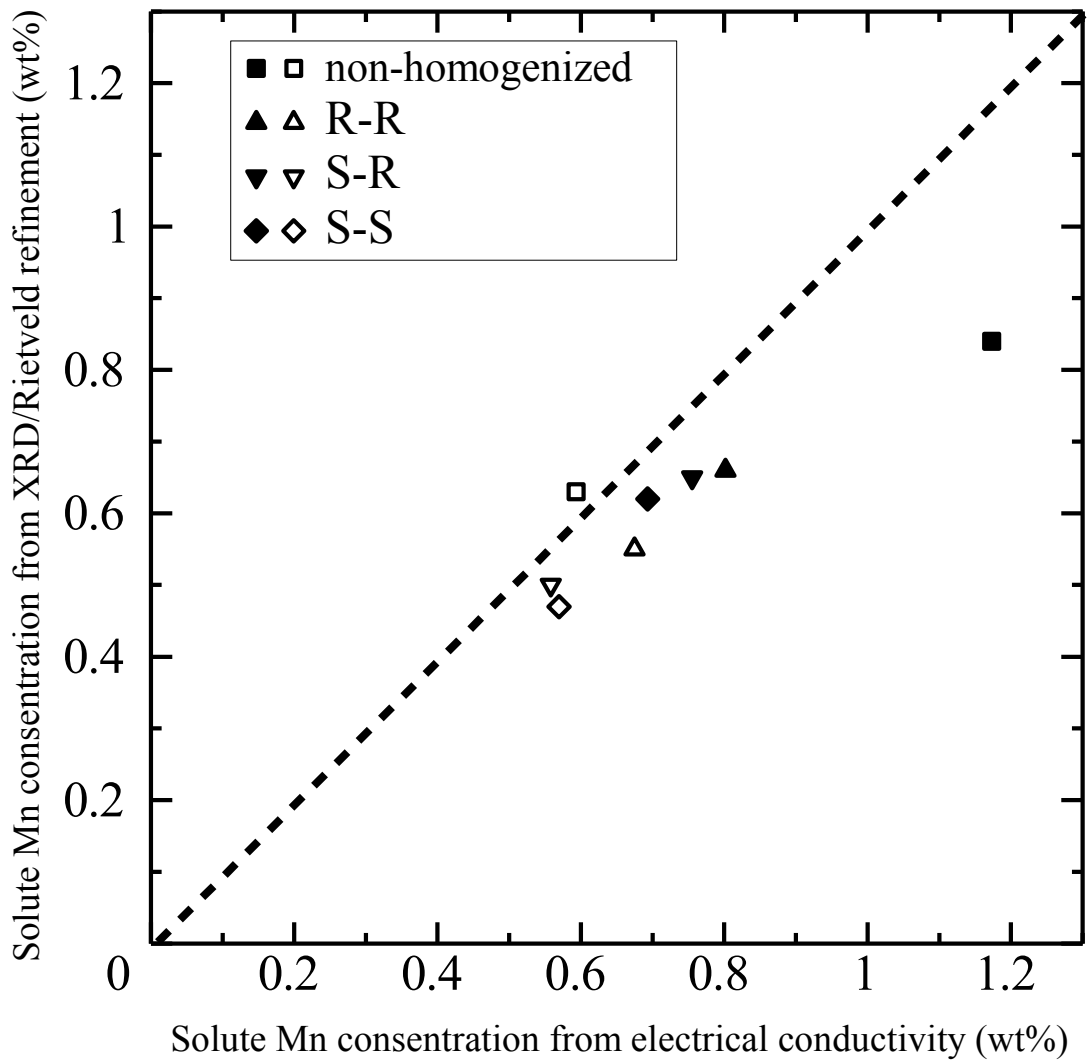


Fig. 5. 14 Comparison between electrical conductivity and XRD/Rietveld refinement on the speculated solute Mn concentration calculation in the samples before annealing (solid symbols) and annealed at 723K for 10.8 ks samples (open symbols).

第6章 析出物中の相変態による仮晶の出現とその透過型電子顕微鏡観察

6.1 緒言

Al-Mn系合金において不純物元素としてSiを含む実用合金では晶出物の金属間化合物 Al_6Mn が固溶Siを吸収して“6 to α 変態”が起こることは前章までに述べた通り広く知られている。一方、析出物に注目すると、不純物元素を含まない高純度Al-Mn合金においては準安定相として Al_{12}Mn および安定相として Al_6Mn が析出することが報告されている。前者は平行四辺形板状に後者は長方形板状に析出する¹⁾。しかしSiを含む実用合金では Al_6Mn が長方形板状に、 $\alpha\text{-AlMnSi}$ が粒状に析出することが報告されている²⁾。晶出物においては前者は準安定相で後者が安定相とされているが、析出物については“6 to α 変態”に関する報告は見当たらず、また、変態の方位関係といった詳細な機構については解明されていない。しかし、それぞれ晶出物と同一相である析出物においても同様の相変態が起こることは十分に考えられる。このような機構の解明には電子顕微鏡観察、特にTEM観察が強力な手段となり得るが、この系の析出物の変態挙動を検討する場合、試料作製における問題がある。相変態が起こると考えられる準安定相の Al_6Mn は粗大板状で、数密度は低い。こうした析出物を一般的に利用されるツイングジェット法などの電解研磨もしくは集束イオンビーム(FIB)加工による薄膜試料を作製し、TEM観察を行う場合、一般には板状析出物の断面を観察することになり、例えばYangら¹⁾の報告にあるFig. 6.1のような棒状の断面として観察される。相変態の方位関係などの解明には、こうした析出物内部の相変態の界面を観察する必要があるが、TEM試料の厚さは数十nmと非常に薄く、この界面が観察している断面内に入る可能性はごく低い。そこで本章では化学抽出法によって析出物をほぼ完全な形態のまま取り出すことで析出物の

全体像を観察し，変態の機構を解明することを試みた．

化学抽出法では母相のみを溶解し，分散相は溶解せずに残すことが重要であり，いくつかの手法が行われている．例えば，硝酸などの無機酸による溶解，ハロゲン-メタノール法，電解抽出法，沸騰フェノール法などが知られている³⁾．前二者は主に鉄鋼材料や超合金の酸化物系介在物の定量に用いられ，電解抽出法は非鉄金属の，沸騰フェノール法はアルミニウム合金の晶出物・析出物や母相中の固溶量の定量分析に用いられることが多い．電解抽出法や沸騰フェノール法では母相だけを溶解し分散相をほぼ溶解しないため母相中の固溶量の分析が可能となっている．本章では析出物の抽出に沸騰フェノール法を選択し，板状析出物の相変態挙動について SEM および TEM を用いて明らかにすることを目的とした．

6.2 実験方法

6.2.1 供試材

試料の組成は第3章で用いたものに準ずる．

6.2.2 熱処理および冷間圧延

試料は第3章における S-S 材に相当する均質化処理を施した．これを均質化まま材と呼ぶ．続いて均質化まま材に対し圧下率 90 % の冷間圧延を施し $t \cong 1.0$ (mm) の板材を得た．得られた板材を適当な大きさ (約 $10 \times 10 \times 1.0$ mm³) に切り出した後，723 K の塩浴 ($\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3 = 1 : 1$) 中で 3 h の焼鈍処理を施し，室温の水に焼き入れた．これを焼鈍材と呼ぶ．このプロセスの模式図を Fig. 6.2 に示す．

6.2.3 SEM 観察・EDX 測定および TEM 観察

通常の電解研磨法で TEM 試料作製するときは，まず #120~4000 まで順に耐水研磨紙

を用いて厚さ約 50 μm まで研磨した。これを試料パンチによって $\Phi = 3 \text{ mm}$ に打抜いた後、液体窒素を用いて 248 K 以下に冷却した硝酸メタノール（体積比 $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{OH} = 1 : 4$ ）を電解液としてツイングジェット電解研磨装置（Tenupol-5, Struers）を用いて 11.5 V の定電圧条件下で研磨し試料とした。この試料は TEM（二軸傾斜ホルダ，加速電圧 200 kV，JEM-2100，日本電子）を用いて観察した。

また、各熱処理を施した試料に対し、沸騰フェノール法による晶出物・析出物の化学抽出を行った。試料を約 1 g の大きさに切り出した後、20 mL のフェノールとともにフラスコ中でオイルバスによって加熱した。フェノールの還流のため、フラスコにはアリーン冷却器を装着した。この装置構成の模式図を Fig. 6.3 に示す。SEM 観察用試料は母相がある程度溶解して分散相が母相から突き出した状態になった時点で溶解を中止し、試料とした。この試料はアセトン中で超音波洗浄によって洗浄した。TEM 観察用試料は母相が完全に溶解し分散相がフェノール中に分散するまで溶解を行った。フェノール溶液には固化防止のため、ベンジルアルコールを 50 mL 添加した後、No. 2 定性濾紙を用いて吸引濾過した。吸引濾過中に適宜アセトンを加えることで残存フェノールおよびベンジルアルコールを除去した。その後、分散相の付着した濾紙をアセトンに浸し、超音波洗浄を行うことでアセトン中に分散相を懸濁させた。この懸濁液を Mo 線のループですくい取り、マイクログリッド（RTM-10, STEM）上に滴下、自然乾燥することで試料とした。これらをそれぞれ SEM 用試料は SEM（加速電圧 15kV，JSM-7000F，日本電子）観察および EDX（JED-2300，日本電子）測定，TEM 用試料は TEM（加速電圧 300kV，JEM-3010，日本電子）観察をそれぞれ行った。

Al_6Mn および $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ の結晶構造はそれぞれ Nicol⁴⁾ および Cooper ら⁵⁾ が報告しているものを用いた。

6.3 結果と考察

6.3.1 Al 母相中の板状析出物

均質化まま材において板状析出物および粒状析出物が見られることは前章までに述べた通りである。これらはそれぞれ Al_6Mn および $\alpha\text{-AlMnSi}$ であることが報告されている²⁾。723 K 3 h 焼鈍材におけるこれら二種類の析出物を通常の TEM 明視野にて観察したものを Fig. 6.4 (a) に示す。また、ここで見られた板状析出物の HR-TEM 像を Fig. 6.4 (b) に示す。いずれにおいても試料は Al 母相の [100] 晶帯軸入射となるよう傾斜してある。HR-TEM 像の FFT 解析より、この板状析出物は $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ であることがわかった。しかしこれまでの報告では本合金系における板状析出物は Al_6Mn であるとされ、この結果と一致しない。また、FFT 解析の結果からこの板状析出物のシート面は $(\bar{1}41)$ 面であることがわかった。一般に有理指数の法則⁶⁾から母相から直接析出した自形結晶においてこのような高次の面が成長面として現れることは、その界面エネルギーが高くなることに起因して起こりにくい。逆にこうした現象は鉱物学において「仮晶 (pseudomorph)」と呼ばれるものに見られることがある。仮晶とは物質の外形が保たれたまま内部が別の物質に置換もしくは変態することで変態後の物質の晶癖からはありえない外形をとる現象と定義⁷⁾される。このことから、この板状 $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ は板状析出物 Al_6Mn がその形態を保ったまま “6 to α 変態” を起こした仮晶である可能性が考えられる。

6.3.2 板状析出物における 6 to α 変態

板状 $\alpha\text{-AlMnSi}$ 出現のメカニズムを明らかにするため、沸騰フェノール法による化学抽出を用いた観察を行った。析出物の形態を SEM 観察したものを Fig. 6.5 に示す。板状析出物および粒状析出物が Al 母相から突き出した形状で認められる。均質化まま材における板状析出物の SEM 像を Fig. 6.6 に示す。板状析出物の一部は相変態しているように見えるものの、元のシート面と平行な面を保っていた。図中、点 A および B における

EDX 定量分析の結果を Table 6.2 に示す。点 B のみから Si が検出され、この部分は母相から固溶 Si を吸収して相変態したものと考えられる。また、EDX による点 B における化学組成はモル比で Mn : Si = 2.6 : 1 であった。 α -AlMnSi の組成は α -Al₁₀Mn₂Si, α -Al₁₂Mn₃Si, α -Al₁₅Mn₃Si₂ などいくつかの報告⁸⁻¹⁰⁾があるが、今回の結果からは α -Al₁₂Mn₃Si であると考えられる。Fig. 6.7 に板状析出物断面の SEM 二次電子像を示す。板状析出物の厚みは約 40 nm と非常に薄い。SEM-EDX の深さ方向分解能がミクロン～サブミクロンオーダーであることを考慮すると、いずれの分析点においても、析出物が非常に薄いため EDX プローブの電子線が透過し、析出物の背面に存在する Al 母相からの特性 X 線が混入したため化合物の化学量論組成よりも Al 濃度が高く検出されたと考えられる。一方で、この厚さは TEM による直接観察に用いるに十分薄いと言える。

そこで抽出した析出物をマイクログリッドに担持し TEM 観察を行った。1 つの板状 Al₆Mn 全体の TEM 明視野像とその模式図をそれぞれ Fig. 6.8 (a) および (b) に示す。板状析出物の右下は一部相変態しており、その周辺には格子ミスフィットに起因すると考えられるひずみコントラストが見られる。Fig. 6.9 (a) に一部が相変態した板状析出物（注：Fig. 6.6 とは別の粒子である。）の HR-TEM 像を示す。試料は Al₆Mn の [00 $\bar{1}$] 方向に傾斜して観察している。図中黒枠および白枠で示した領域の FFT 像を Fig. 6.9 (b) および (c) に示す。FFT 像による方位解析から板状 Al₆Mn の面方位は Fig. 6.9 に示すとおりであり、シート面に <001>, 端面に <110> が出現することがわかった。また、変態した部分は α -Al₁₂Mn₃Si であることがわかった。Fig. 6.9 (c) には α -Al₁₂Mn₃Si の他に Al₆Mn のスポットも含まれており、このスポットの重なりから Al₆Mn との方位関係と格子ミスフィットは

$$[00\bar{1}]_6 // [02\bar{3}]_\alpha \text{ and } (130)_6 // (\bar{5}32)_\alpha (\Delta d = -0.0029 \text{ nm})$$

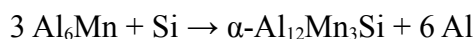
と表すことができる。（これ以降、方位関係における 6 および α のサフィックスはそれぞれ Al₆Mn および α -Al₁₂Mn₃Si の晶帯軸もしくは面指数を指すものとする。）上述の方位関係を表す結晶構造の模式図を Fig. 6.10 に示す。この方位関係における格子ミスフィッ

トを報告されている結晶構造から式(6. 1)によって算出した.

$$f = \frac{d_a - d_6}{d_6} \times 100 \quad (6. 1)$$

ここで d_6 および d_a は方位関係で述べられている Al_6Mn および $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ それぞれの結晶面の面間隔を指すものとする. この方位関係および面の組み合わせにおいて格子ミスフィットは-1.4%と非常に小さいものであった.

また, 723 K 5 h 焼鈍材における析出物の TEM 明視野像を Fig. 6. 11 に示す. 析出物が連結したような形状を示しているが, 一般に金属結晶中を電子線が透過する厚さが数十 nm 程度であることから, これらの析出物の厚さはいずれも幅に比較して厚さは 1/10 程度と非常に薄い円盤状の形態をもつものと考えられる. また, 一部の析出物間に空隙 (図中丸印) が認められた. これは “6 to α 変態” に起因するものと考えられる. このような析出物の集合体が出現するメカニズムの模式図を Fig. 6. 12 に示す. この変態反応は



と報告¹¹⁾されており, 相変態に伴って $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ 周辺に Al が形成される. 次にこの Al は化学抽出の段階で沸騰フェノールにより母相とともに溶解される. 溶解された部分は空隙となり, 空隙が互いに連なった部分で板状析出物は分断され, $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ 粒子の集合体に残り観察されるものと考えられる. この仮説を裏付けるものとして, Fig. 6. 12 に示すような, Al_6Mn の内部に $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ と思われる粒状の相が出現したものが均質化処理材中より観察された. $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ と思われる相の近傍には空隙が存在し, 沸騰フェノール法による溶解の前には “6 to α 変態” によって生成された Al がここに存在していたものと考えられる. また, Fig. 6. 11 中 Al_6Mn ならびに 1~3 として示した部分についての回折像を Fig. 6. 13 に示す. Al_6Mn は $[00\bar{1}]$, 1 および 2 は $[\bar{1}52]$ が入射方向に平行であることがわかった. これらの粒子における方位関係は

$$[00\bar{1}]_6 // [\bar{1}52]_\alpha \text{ and } (200)_6 // (311)_\alpha (\Delta d = 0.0034 \text{ nm})$$

と表すことができる。また、式(6.1)によってミスフィットを計算すると1.0%と非常に小さいものであった。この方位関係の模式図を Fig. 6.14 に示す。3の部分については Al_6Mn の $[\bar{1}2\bar{9}]$ であることがわかった。これは Al_6Mn の $[00\bar{1}]$ から c 軸が約 10.9 度傾いた方位にあたる。 $[00\bar{1}]$ との角度差が小さいことから、これは試料作製の際に湾曲した Al_6Mn であると考えられる。

6.4 小括

本章では化学抽出法を用いて、3004 合金中の析出物の変態挙動について明らかにすることを試みた。得られた知見を以下に示す。

1. 沸騰フェノール法は SEM および TEM による観察のための試料作製において、従来手法である電解研磨法などに比較して粗大板状な析出物の全体像を観察するために非常に有効な手段であるといえる。
2. 本合金における板状 Al_6Mn 析出物は約 40 nm と非常に薄く、抽出したままで HR-TEM 観察を行うことができ、析出物中の相変態挙動を明らかにすることが可能となった。
3. 抽出した板状 Al_6Mn 析出物の EDX 分析の結果、相変態したと思われる部分からのみ Si を検出し、この部分の組成比は $\text{Mn} : \text{Si} = 2.6 : 1$ であった。報告されている組成から、本研究で用いた合金における $\alpha\text{-AlMnSi}$ は $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ であることがわかった。
4. 板状 Al_6Mn の HR-TEM 観察および FFT 解析から、シート面は $\langle 001 \rangle$ 、端面は $\langle 110 \rangle$ からなる晶癖をもつことがわかった。
5. “6 to α 変態” の方位関係は

$$[00\bar{1}]_6 // [02\bar{3}]_\alpha \text{ and } (130)_6 // (\bar{5}32)_\alpha (\Delta d = -0.0029 \text{ nm}, -1.4 \%)$$

$$[00\bar{1}]_6 // [1\bar{5}2]_\alpha \text{ and } (200)_6 // (311)_\alpha (\Delta d = 0.0034 \text{ nm}, 1.0 \%)$$

の2つが見出された。これらの格子ミスフィットは非常に小さいものであった。このような小さいミスフィットとなる方位関係において変態が進行しやすかったものと考えられる。

6. 板状析出物における“6 to α 変態”は板状 Al_6Mn の形態を保ったまま進行する。この現象は鋳物学において「仮晶」と呼ばれるものである。
7. 均質化まま材では一部が $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ へ変態した板状 Al_6Mn 析出物が見られ、焼鈍材のように長時間高温に置かれた試料では板状 Al_6Mn と円盤状の $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ からなる集合体が見られた。これらの $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ のシート面は高次の面指数をもち、有理指数の法則から自形結晶ではなく板状 Al_6Mn の仮晶であると考えられる。通常の電解研磨法によって作製した試料において見られた板状の $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ はこの仮晶の断面であると考えられる。

参考文献

- 1) P. Yang, O. Engler, H. J. Klär: J. Appl. Cryst. (1999). 32, 1105-1118
- 2) H. Warlimont: Aluminium, 53 (1977), 171
- 3) 佐藤健, 泉巖: 軽金属, 第35巻 第11号 (1985) 647-649
- 4) A. D. I. Nicol: Acta Cryst., 6 (1953), 285-293
- 5) M. Cooper, K. Robinson: Acta Cryst. (1966). 20, 614-617
- 6) T. Nagase: Journal of the Crystallographic Society of Japan, 40 (2000), 469-473
- 7) J. T. Kloprogge, R. Lavinsky, S. Young: Photo Atlas of Mineral Pseudomorphism, Elsevier (2017) pp. 18
- 8) P. Furrer: Z. Metallkde., 70 (1979) 699
- 9) L. F. Mondolfo: Manganese in Aluminium Alloys, Page Bros., 9
- 10) H. Hanemann, A. Schrader: Teraere Legierungun des Aluminiums Verlag Stahleisen M. B. H. (1952)

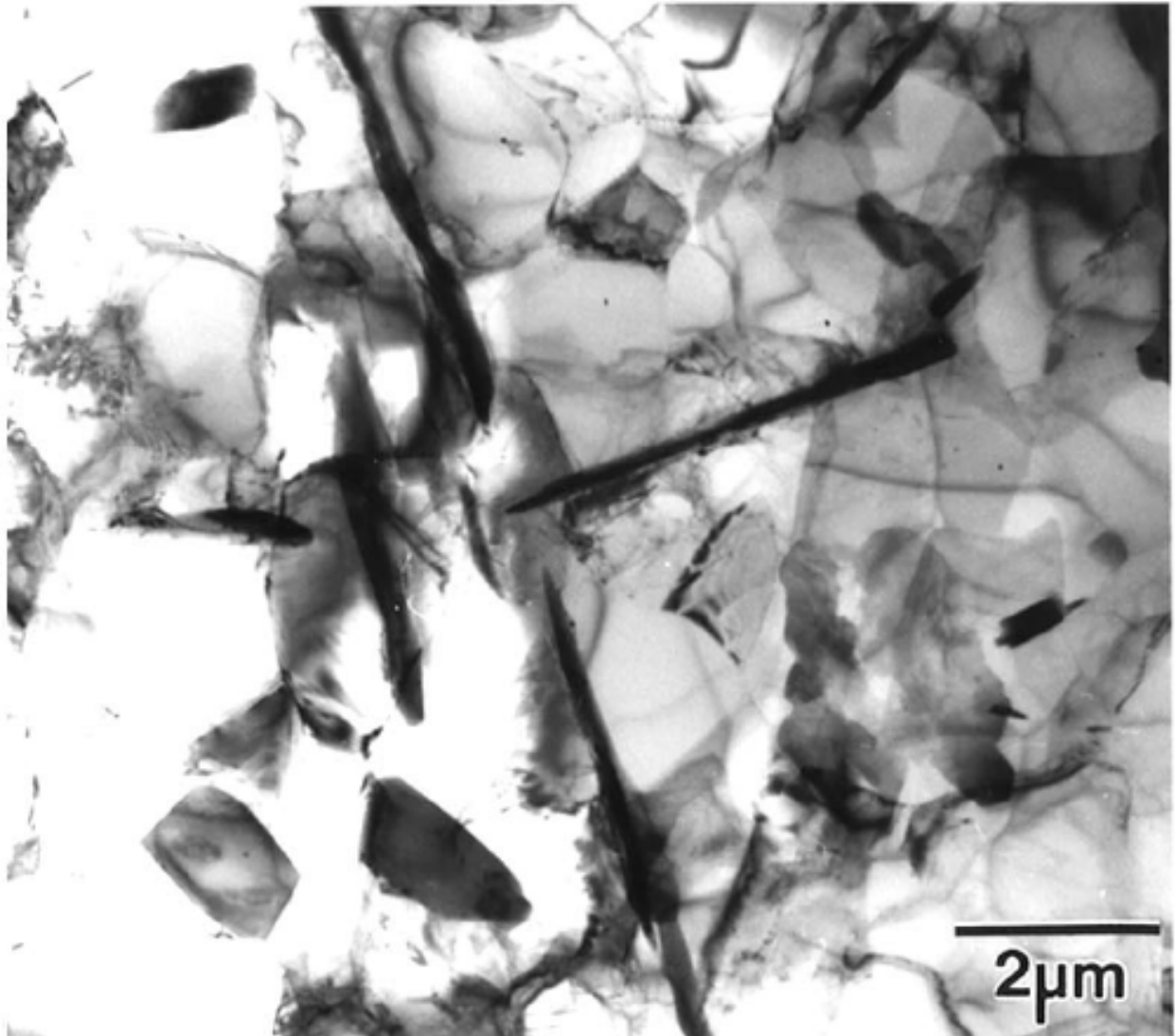


Fig. 6. 1 TEM-BF image showing plate-like precipitates in an Al-Mn based alloy foil prepared using a conventional electrochemical polishing method.¹⁾

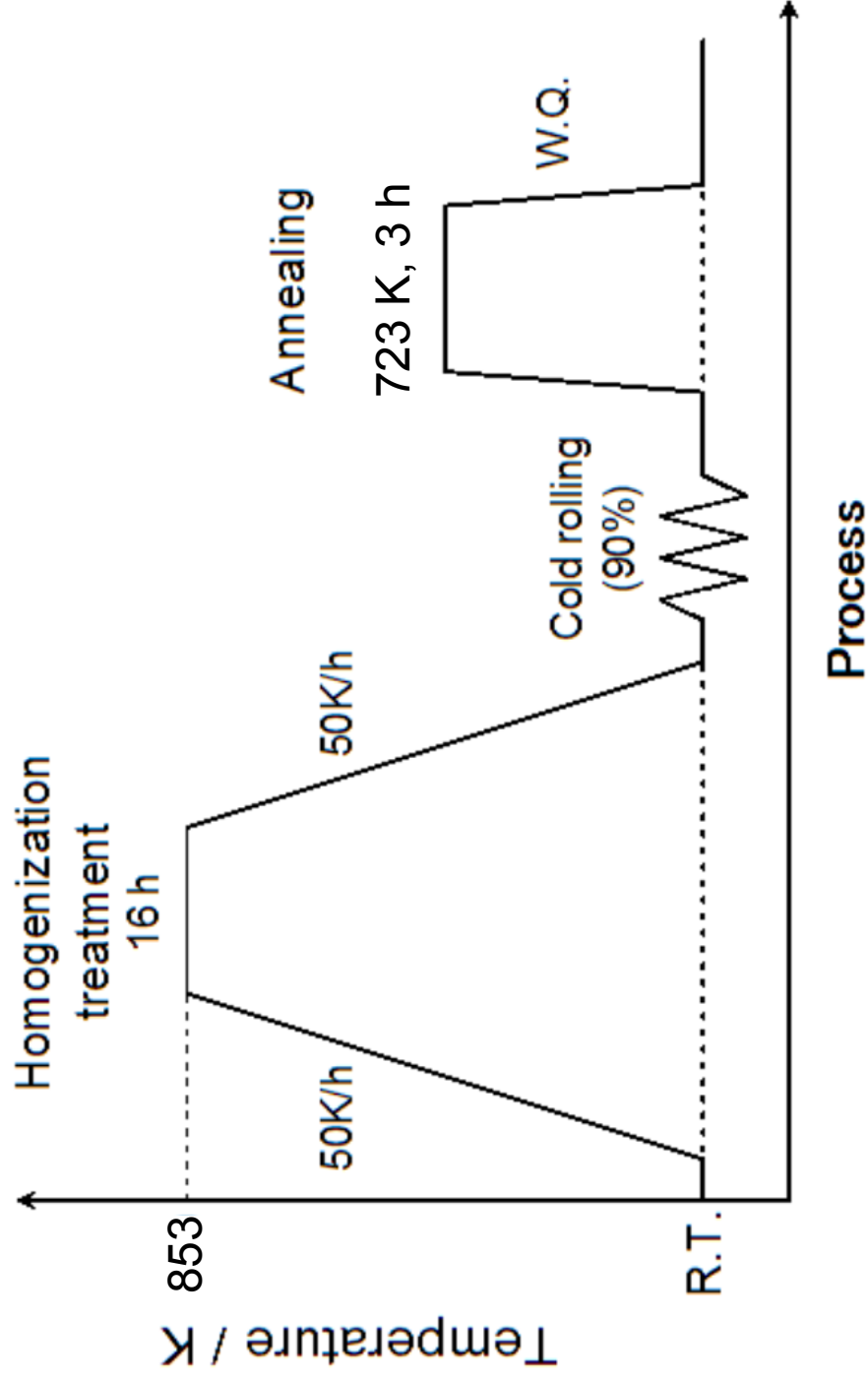


Fig.6. 2 A schematic illustration showing heat treatments and cold rolling process applied for samples.

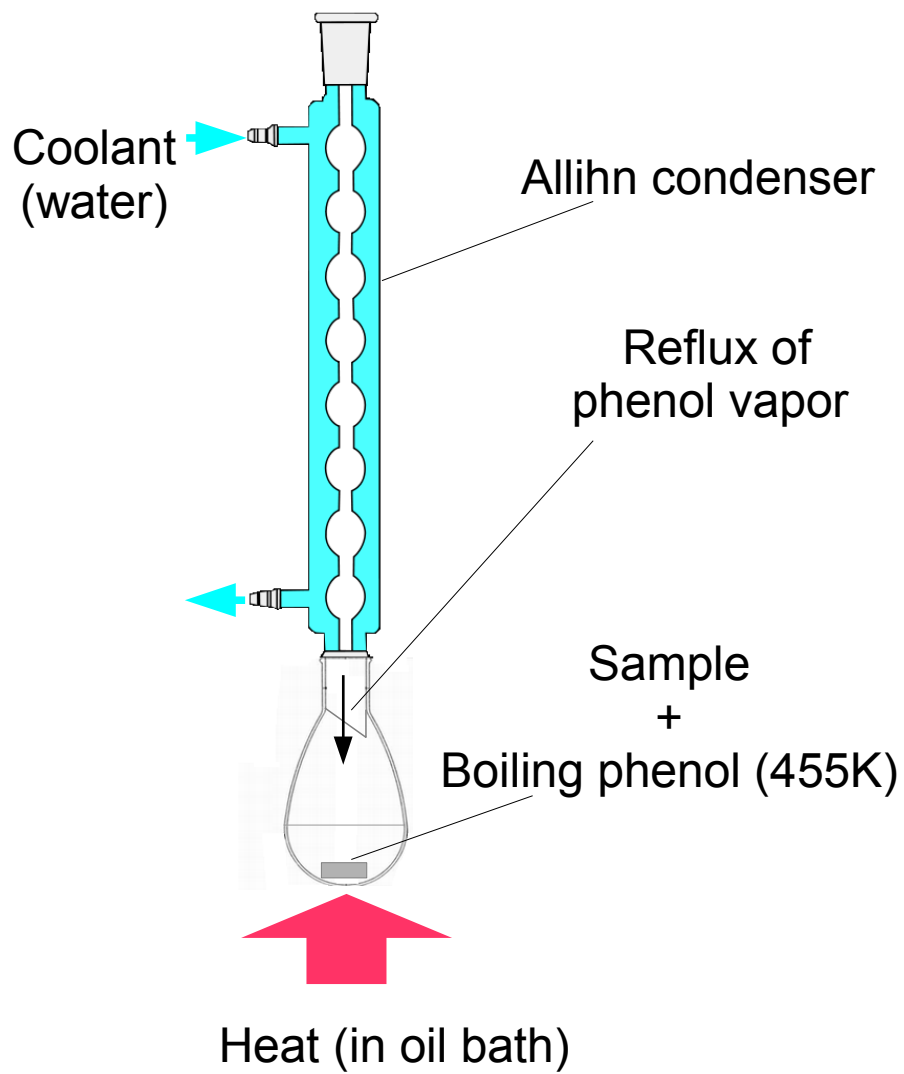


Fig. 6. 3 A schematic illustration showing a setup for boiling-phenol method.

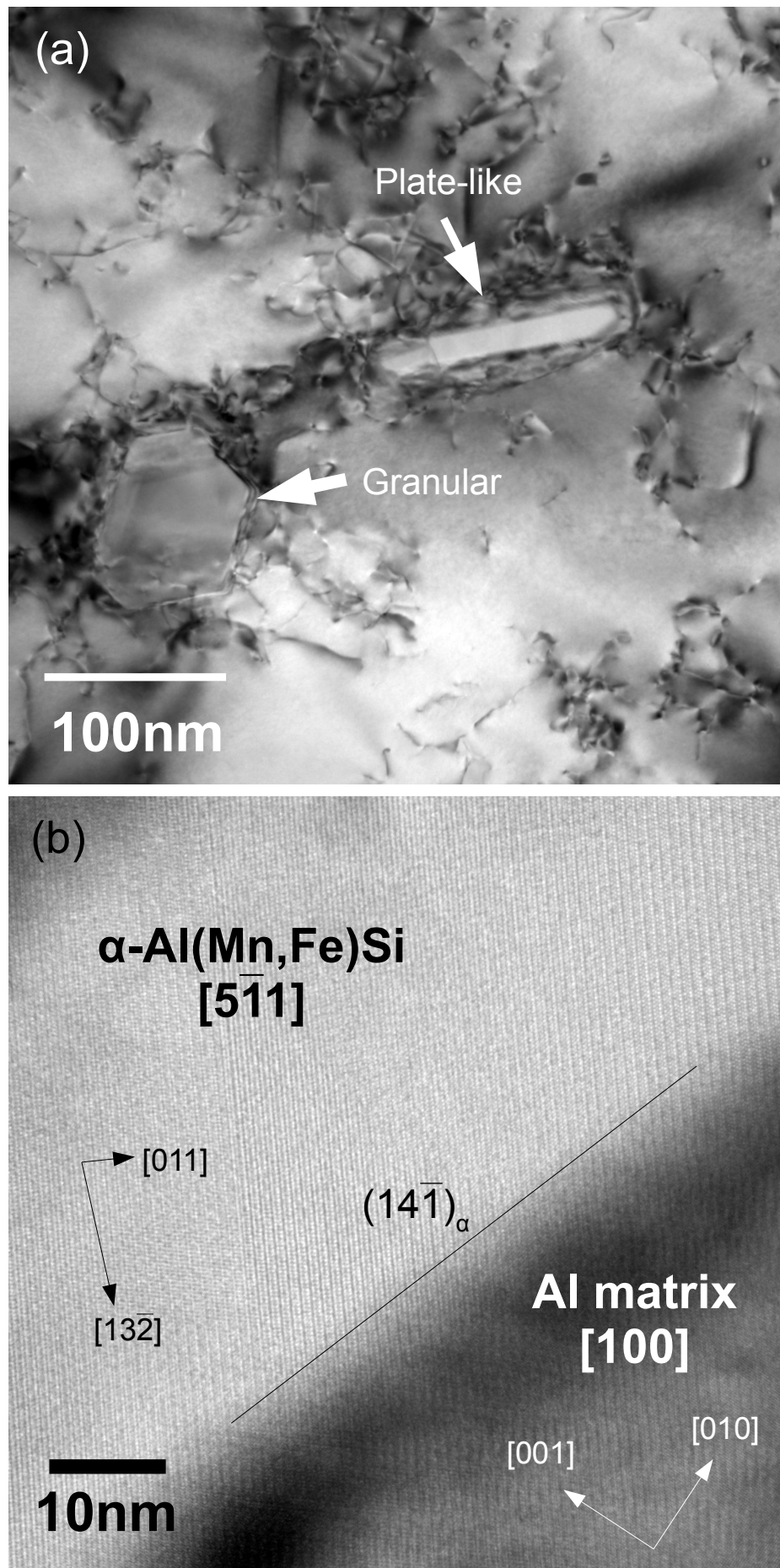


Fig. 6. 4 TEM images of a granular and a plate-like precipitate in the sample annealed at 723K for 3h after homogenization and 90% cold rolling. (a) bright field image, (b) high resolution image from the [100] zone axis of the aluminum matrix.

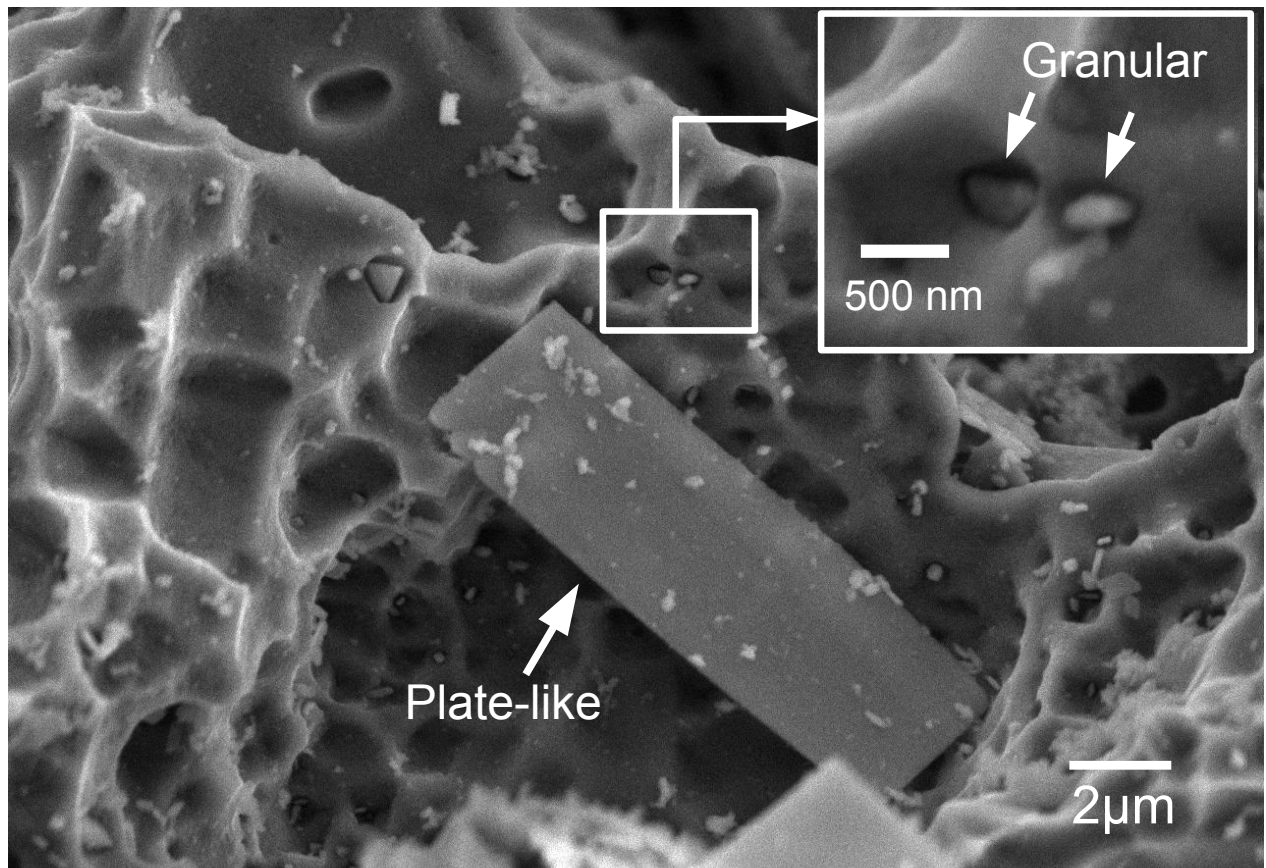


Fig. 6. 5 SEM image showing typical plate-like and granular precipitates in the as-homogenized sample.

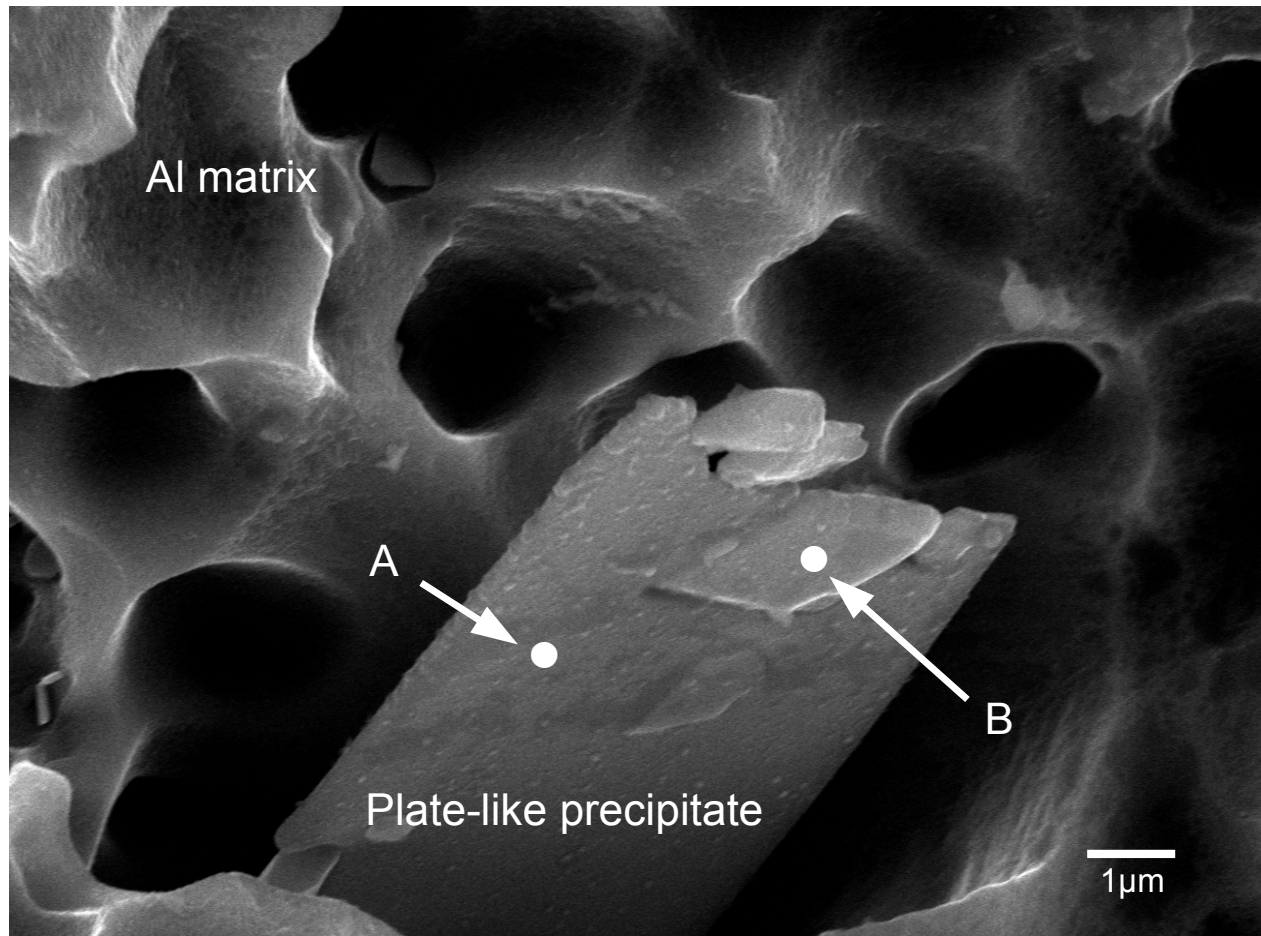


Fig. 6. 6 SEM image showing a plate-like precipitate in the as-homogenized sample. EDX measurements at points A and B are indicated in Table 4.

Table 6. 2 EDX quantitative analysis results at points A and B in Fig. 6. 6 (at%).

Point	Al (σ)	Mn (σ)	Si (σ)	Mg (σ)
A	92.4 (0.1)	7.60 (0.8)	N. D.	N. D.
B	86.8 (0.1)	9.50 (0.7)	3.70 (0.1)	N. D.

N. D.: not detected

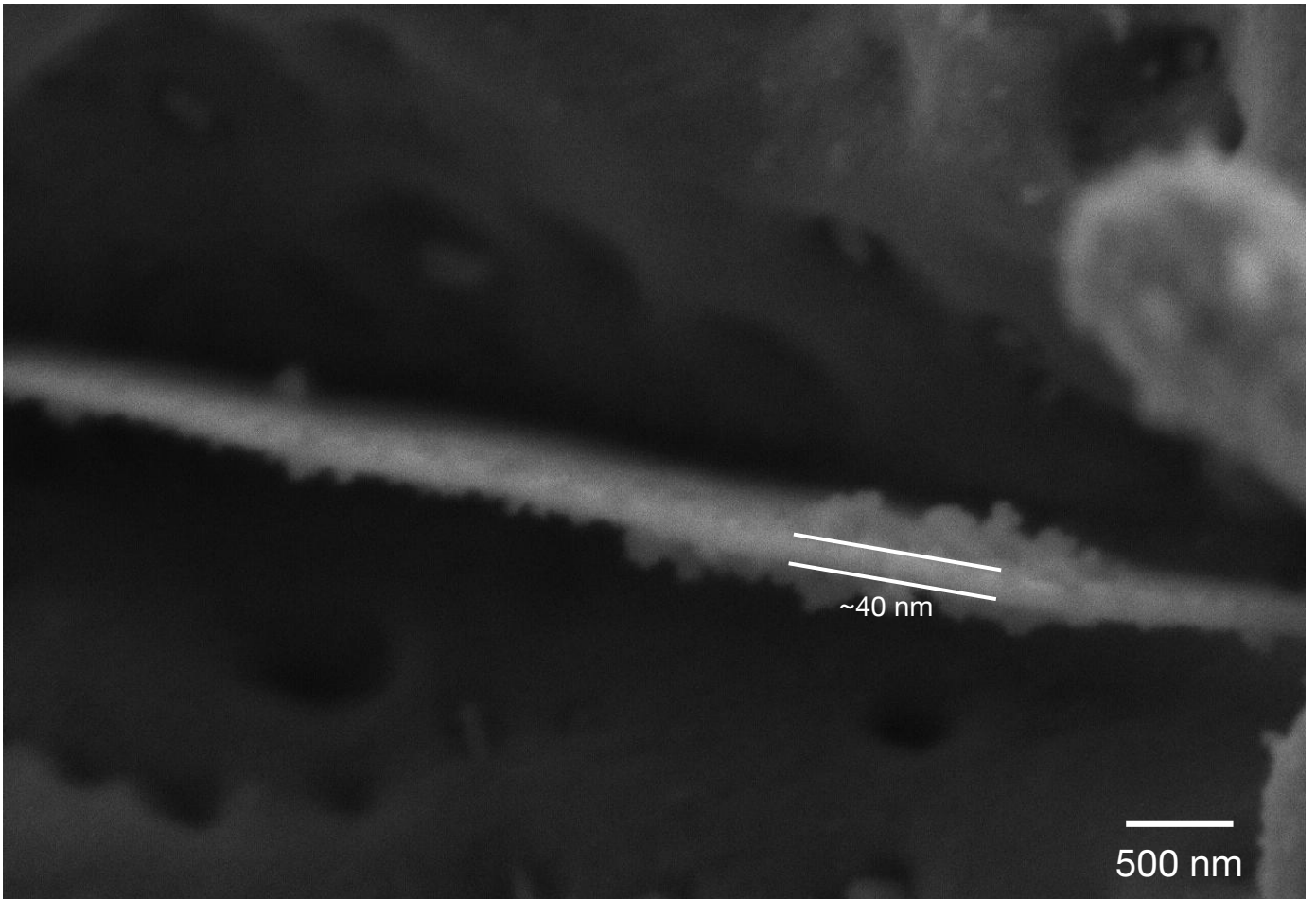


Fig. 6. 7 SEM image of cross-section of a plate-like precipitate in the as-homogenized sample showing thickness of the precipitate.

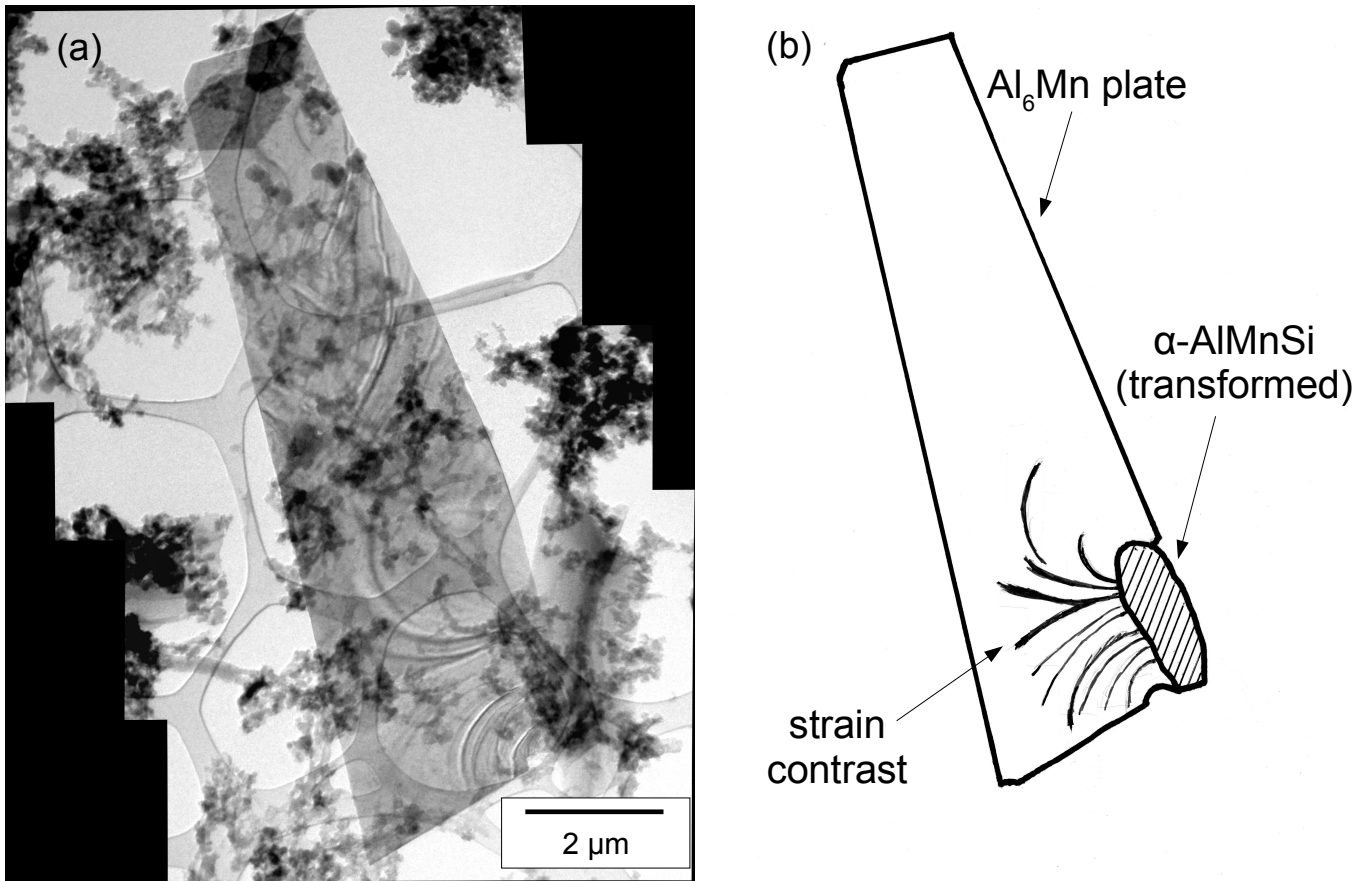


Fig. 6. 8 (a) TEM bright field image and (b) schematic illustration showing a transformed region and strain contrast in a plate-like precipitate extracted from the as-homogenized sample.

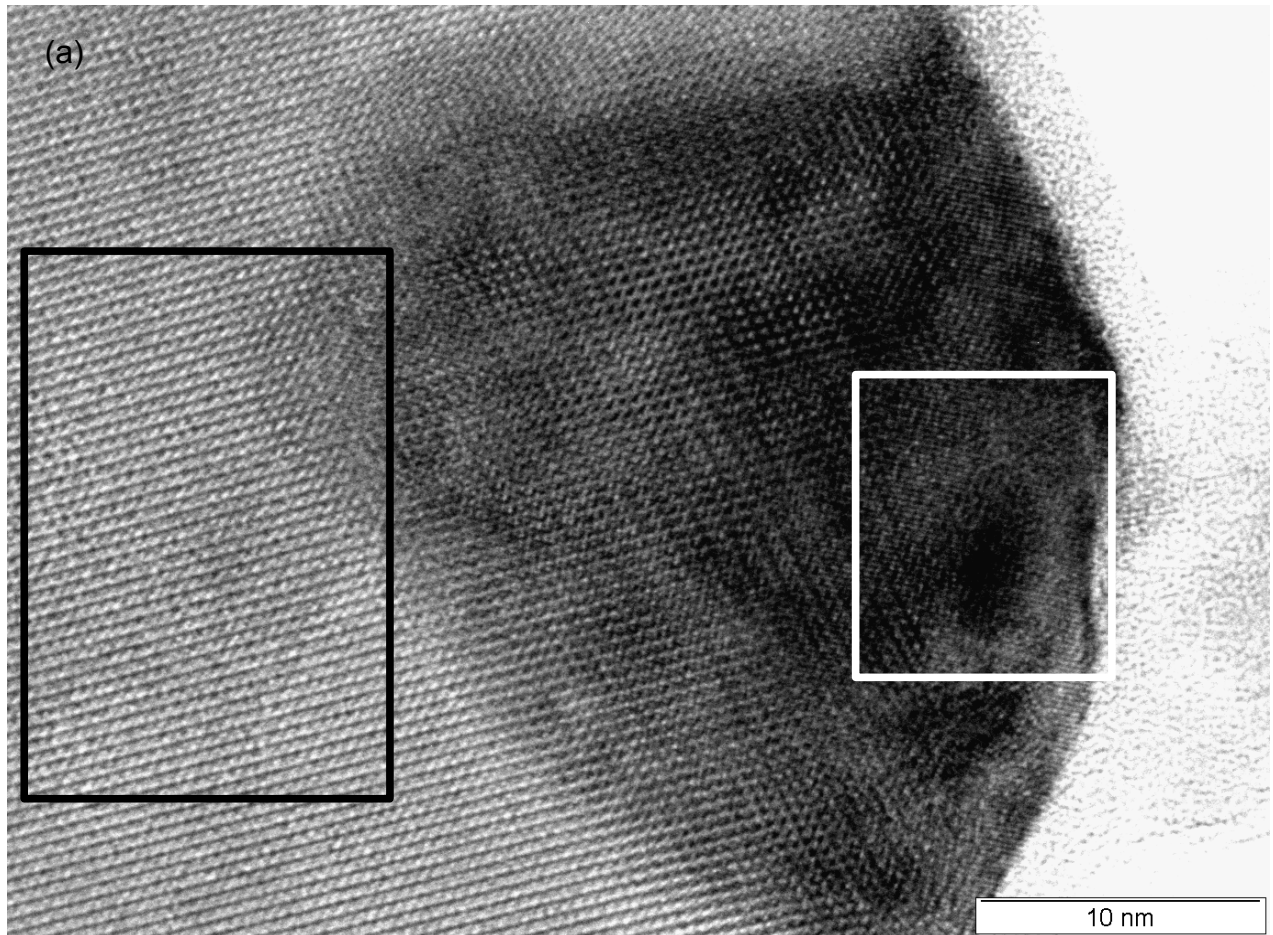
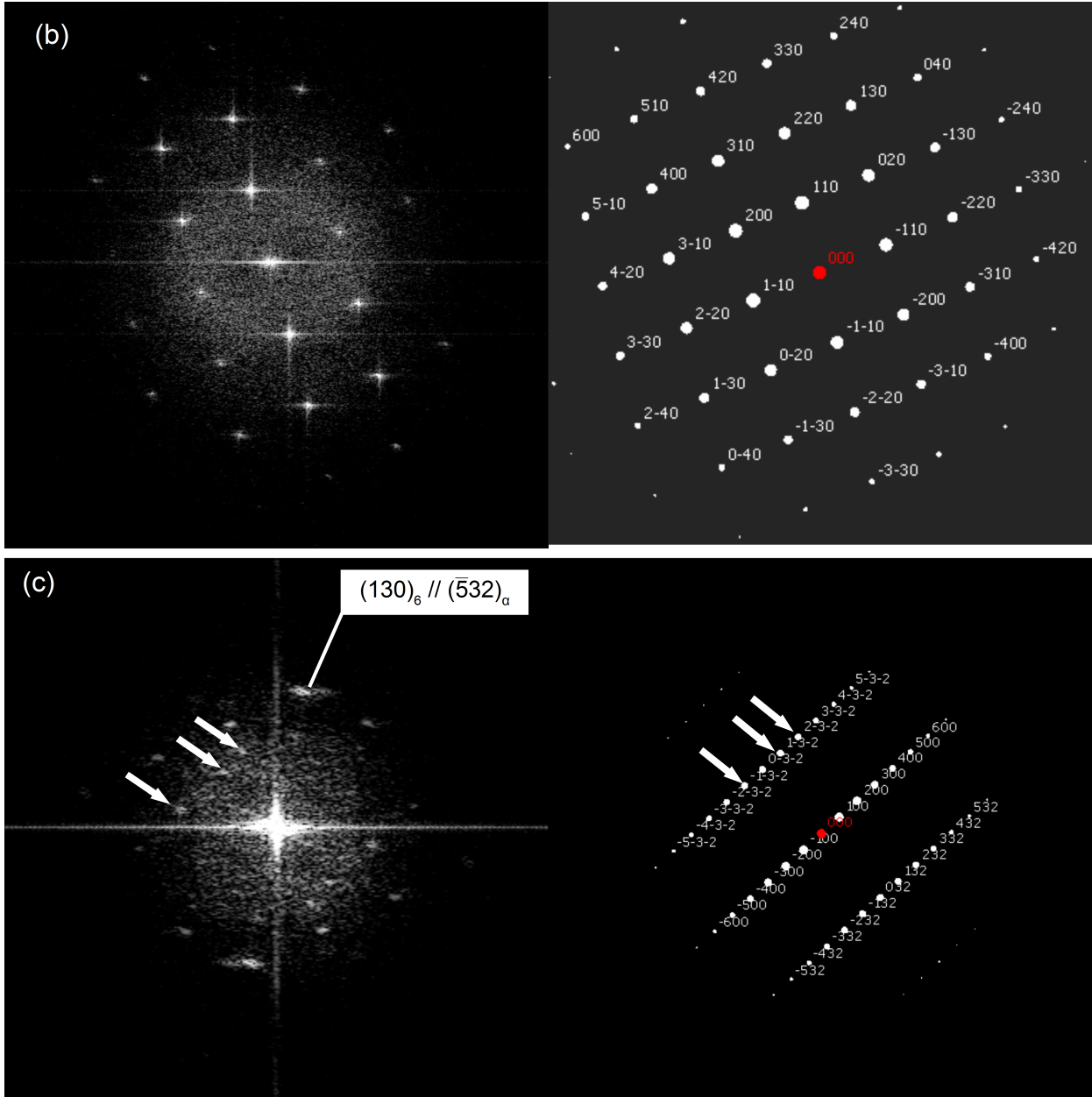


Fig. 6. 9 (a) HR-TEM image of the partially transformed plate-like precipitate extracted from the as-homogenized sample.



(cont.)

(b) FFT image of black rectangle area in (a) and a simulated diffraction pattern of Al_6Mn from $[001]$ zone axis.

(c) FFT image of white rectangle area in (a) and a simulated diffraction pattern of $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ from $[023]$ zone axis. The remarked $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ spots are indicated by white arrows both on the FFT image and the simulated diffraction pattern.

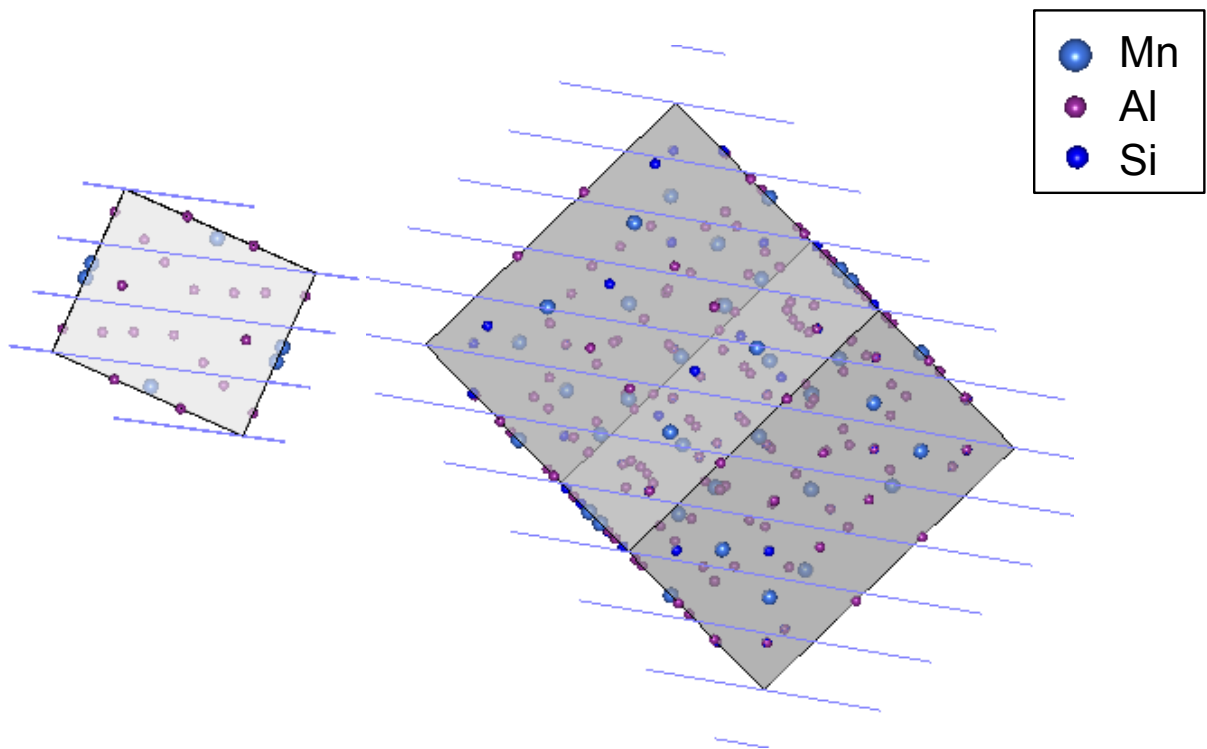


Fig. 6. 10 A schematic illustration showing a orientation relationship of the “6 to α transformation” from Al_6Mn to $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$. The orientation relationship can be written as $[001]_6 // [023]_\alpha$ and $(130)_6 // (532)_\alpha$. Blue lines indicate parallel planes in this relationship.

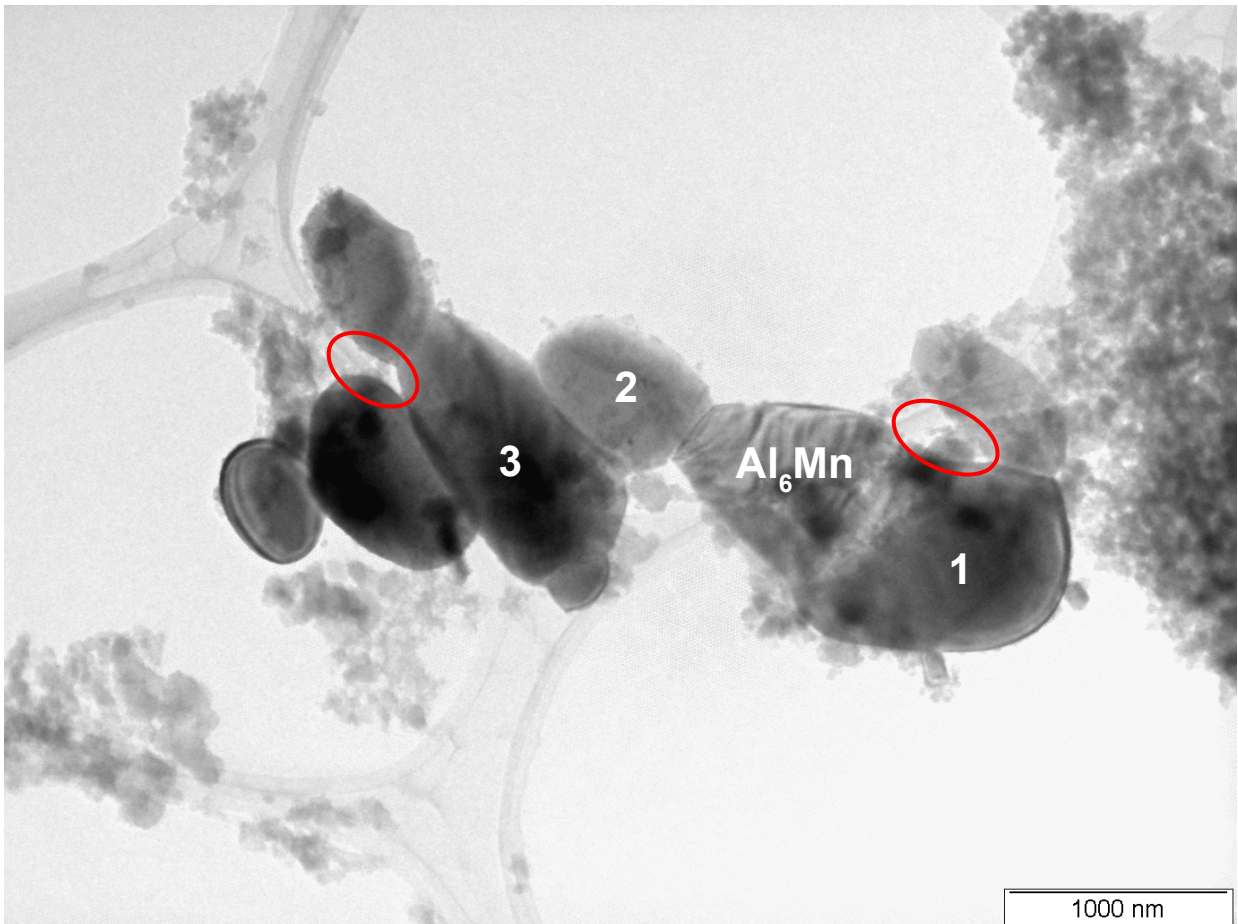


Fig. 6. 11 TEM bright field image showing a group of granular precipitates. Red circles are indicating gaps between the precipitates formed by “6 to α transformation” reaction.

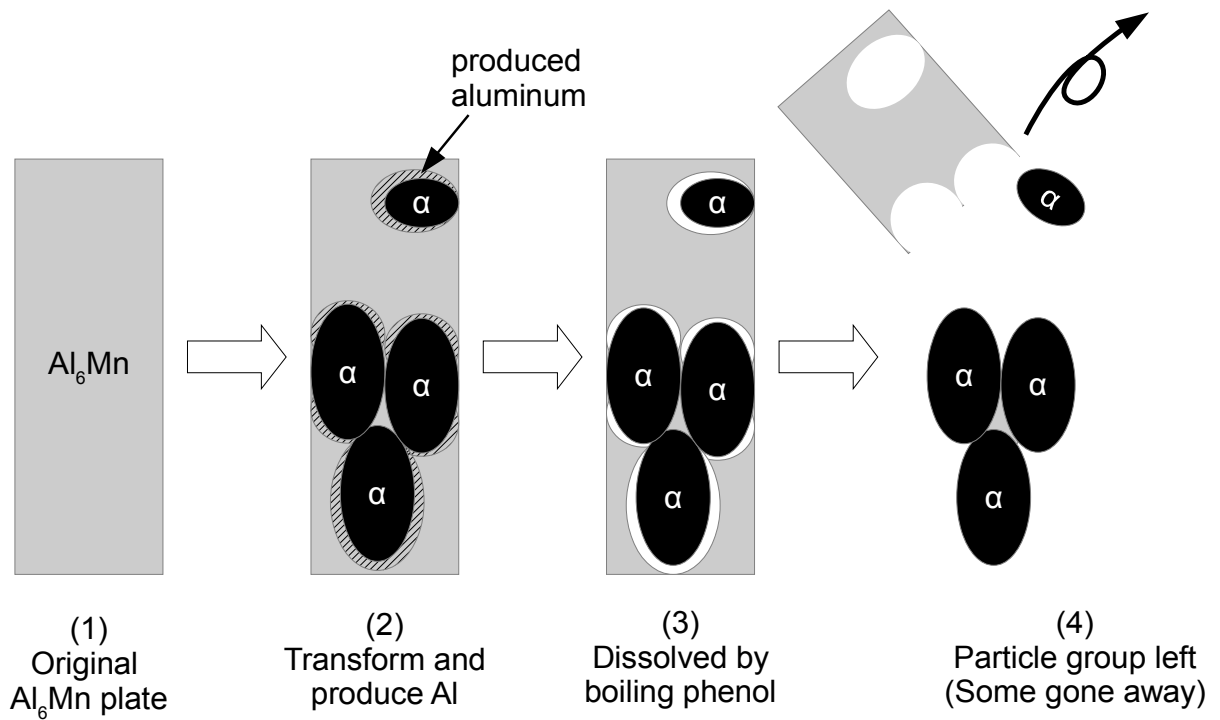


Fig. 6. 12 Schematic illustration showing a process of forming a precipitation particle group; (1) original Al_6Mn plate, (2) phase transformation occurred and Al was produced between $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$, (3) dissolution of produced Al was dissolved by boiling phenol, (4) some particles connected with intermetallic compounds were left as a group of particles.

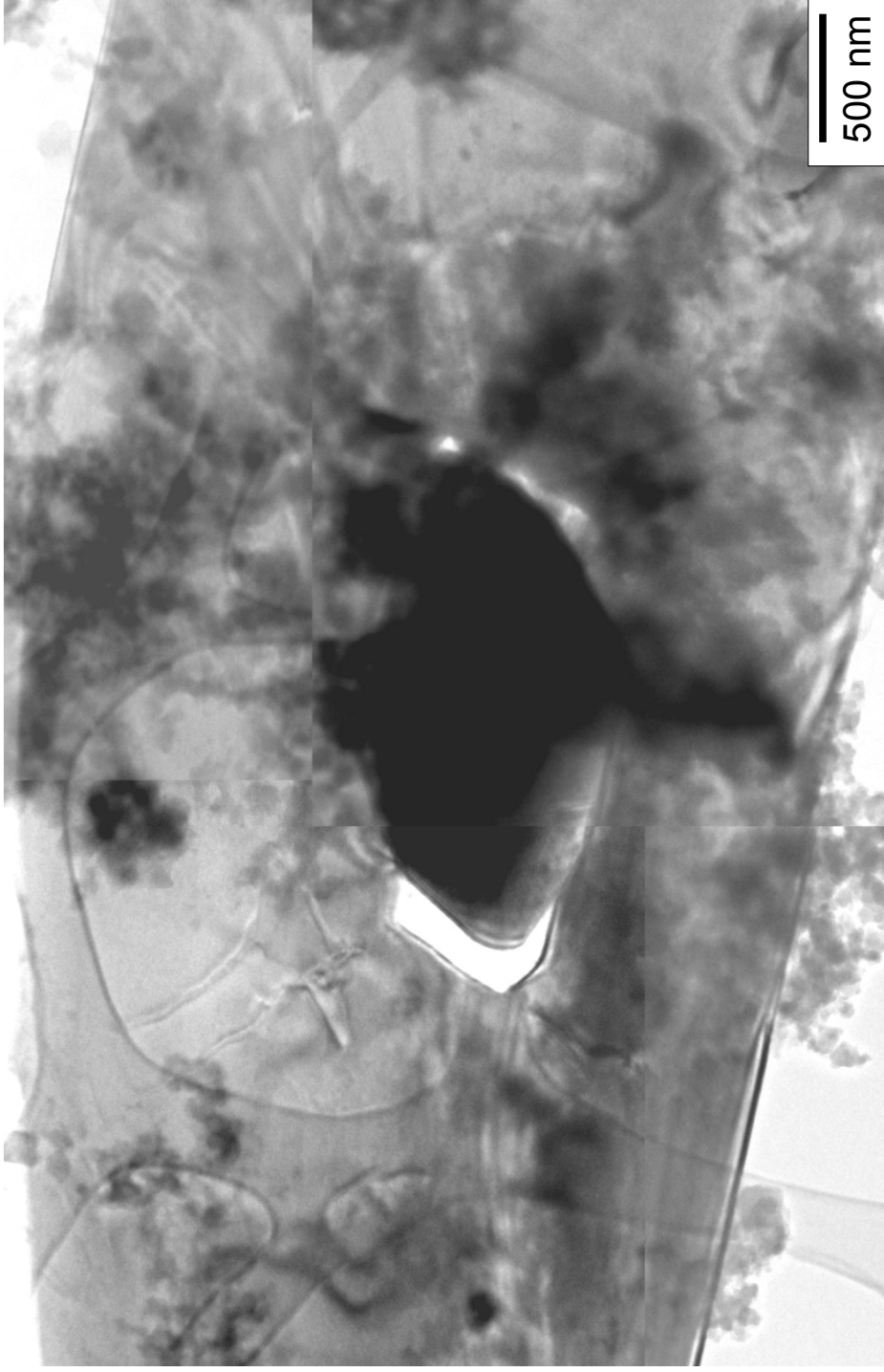


Fig. 6. 12 TEM-BF image showing an α -Al₁₂Mn₃Si particle in an Al₆Mn plate. A gap between Al₆Mn plate and α -Al₁₂Mn₃Si particle was thought to be formed by “ ζ to α transformation”.

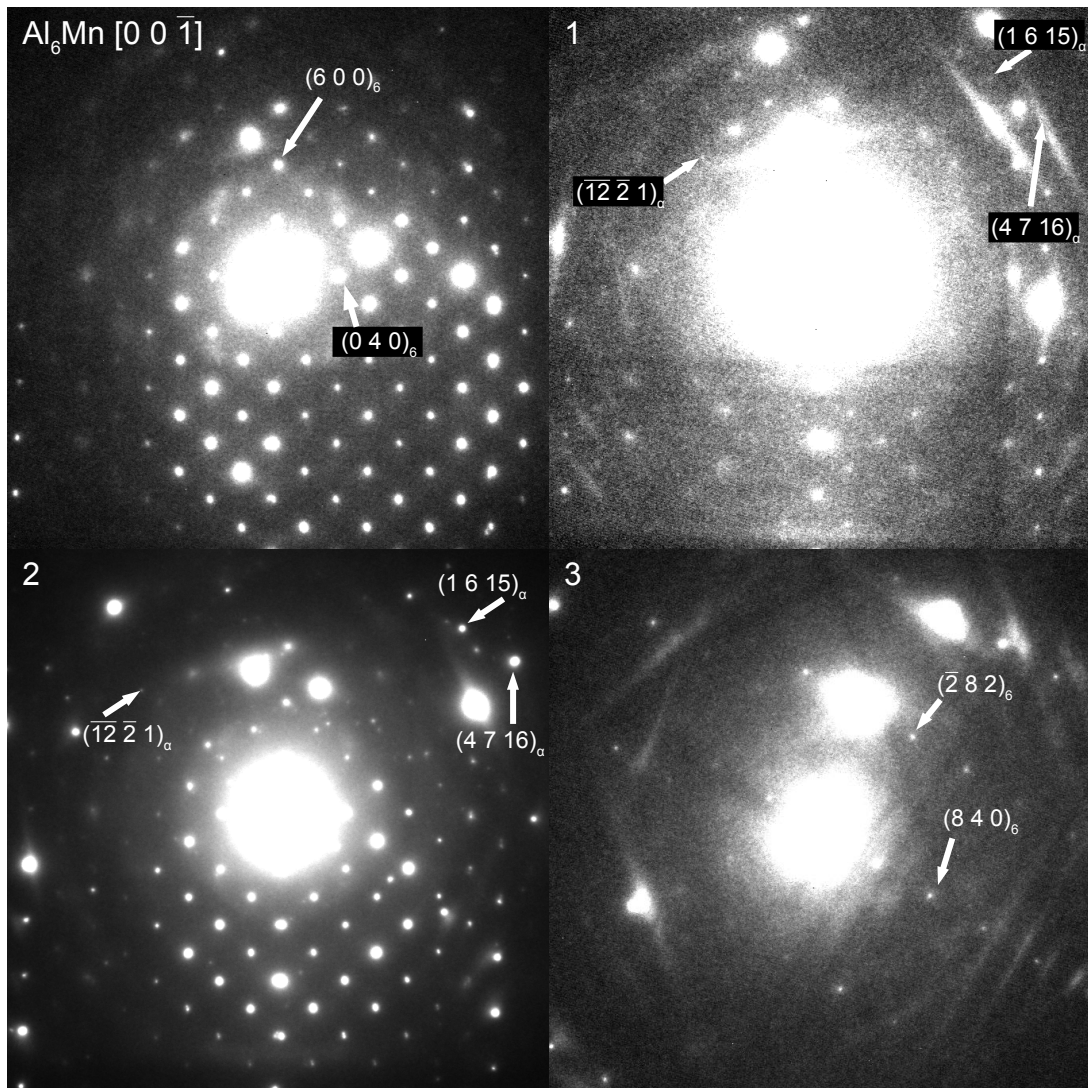


Fig. 6. 13 Diffraction patterns from each of the particles designated in Fig. 6. 11.

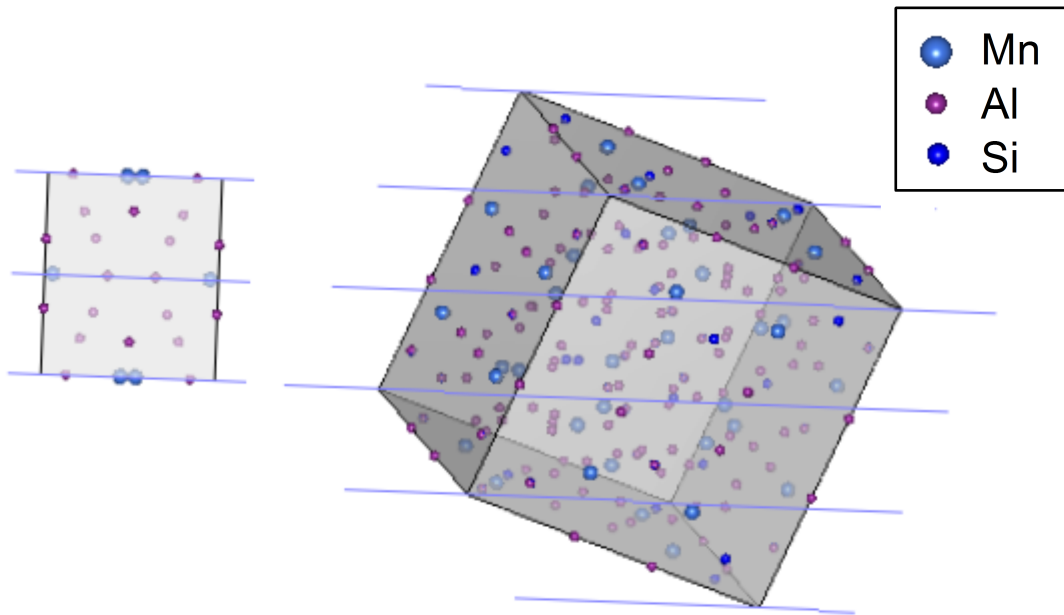


Fig. 6. 14 A schematic illustration showing a orientation relationship of the “6 to α transformation” from Al_6Mn to $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$. The orientation relationship can be written as $[001]_{\epsilon} // [152]_{\alpha}$ and $(200)_{\epsilon} // (311)_{\alpha}$. Blue lines indicate parallel planes in this relationship.

第7章 結言

本研究では、光学顕微鏡（OM）および走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた組織観察、エネルギー分散型特性 X 線分析（EDX）による金属間化合物相の組成分析、導電率測定による固溶量評価、粉末 X 線回折/リートベルト解析による析出量・相変態量・固溶量評価、透過型電子顕微鏡（TEM）による析出物の相変態挙動の観察によって、Al-Mn 系合金における $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ と $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ の析出・相変態挙動ならびにそれらの再結晶組織に及ぼす影響を調べた。これによって得られた知見を以下に示す。

第2章では不純物 Si 量がわずかに異なる Al-1.9 wt%Mg-0.5 wt%Mn 合金均質化材について、晶出物および析出物について XRD および EDX を用いて定性的に、SEM 像および OM 像の画像解析によって定量的に評価することを試みた。これによって得られた知見を以下に示す。

1. XRD 測定の結果、Al, Al_6Mn , $\alpha\text{-AlMnSi}$ に対応したピークが検出された。また、晶出物の EDX 分析の結果、化学組成は Si を含むものと含まないものに分類され、それぞれ $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ および $\text{Al}_{12}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}$ に近いものであった。 $\text{Mn}_{12}\text{Si}_7\text{Al}_5$ は $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ と同一の空間群と非常に近い格子定数をもつ化合物であることから、本実験で用いた合金は Si 量によらず母相として Al, 主な Mn 系金属間化合物相として $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ および $\alpha\text{-Al}_{12}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}$ によって構成されていることがわかった。
2. 晶出物の面積率は Si 量増加にともなってわずかに減少した。これは Mn 量一定の下で“ β to α 変態”が起こった場合、体積が計算上 74% に減少することによる。実際の $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ の減少量に対する $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ の増加分の比率は 70.3% および 71.4% であり概ねこの反応で説明できることがわかった。
3. 析出物は粗大板状の $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ および微細粒状の $\alpha\text{-Al}_{12}(\text{Mn,Fe})_3\text{Si}$ で構成されていた。Si 量増加にともなって板状析出物の数密度は大きく減少した一方、粒状析出

物の数密度および面積率は増加し、0.109Si ではほぼ全ての析出物が粒状析出物であった。また、粒状析出物の面積率は最大でも 0.6 %程度であり、これは Al-Mn-Si 系合金における Mn の固溶限によって説明できることがわかった。

4. 5049 合金の規格内 ($\text{Si} \leq 0.40 \text{ wt}\%$)においても、0.065Si から 0.109Si へのごく微量の Si 量の変化によって $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ と $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ の比率は大きく変化することがわかった。 $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ は $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ に比較して高い硬さを有する金属間化合物であり、引抜き加工やしごき加工において材料の耐ゴーリング性を向上させる相であることから本実験で用いた Al-1.9 wt%Mg- 0.5 wt%Mn (+Si) 合金において耐ゴーリング性を安定させるためには相分率が Si 量の影響を受ける 0.1 wt% Si 以下では制御が難しいが、規格内で 0.1 wt% Si 以上であれば相分率変化が飽和するため制御が容易であると結論付けられる。

第 3 章では Al-1.0 wt%Mn-1.0 wt%Mg 合金における析出物の分散に及ぼす均質化処理条件の影響を明らかにするために、光学顕微鏡を用いた組織観察および画像解析による定量化を行った。さらに導電率測定から Mn の固溶量および析出量を見積もった。これらの結果から得られた知見を示す。

1. DC 鋳造まま (non-homogenized 材) では粒界に晶出物が見られるのみで、析出物は見られなかった。この晶出物は大部分が $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ と考えられる。
2. 均質化処理によって結晶粒内部に板状 $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ および粒状 $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ と考えられる析出物が出現した。
3. 均質化処理によって晶出物は $\text{Al}_6(\text{Mn,Fe})$ からより硬度の高い $\alpha\text{-Al}(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ へと変態した。これは過去に報告されている通り 20 vol% $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$ を用いたエッチングによって光学顕微鏡によって判別が可能である。これによってしごき加工時の耐ゴーリング性の向上が期待できる。
4. 均質化処理条件によって析出物の分散が変化した。均質化処理の昇温速度を上げ

ると析出物は少数が粒界近傍に集中して出現し、粗大なものとなった。これにより平均粒子間隔は狭くなる。一方、冷却速度を下げると析出物の数は微増した。これにより平均粒子間隔はわずかに狭くなる。

5. 均質化処理条件によって主に 1 μm 以下の微細な粒状析出物の粒径分布が変化した。一方で 1 μm 以上の粗大な粒状析出物には大きな変化は見られなかった。これは微小な析出物は比表面積が大きいいため、より成長しやすかったためであると考えられる。
6. 均質化処理条件の昇温速度を遅くすることで粒状析出物の面積率は 5 倍程度、数密度は 100 倍程度増加した。板状析出物は面積率・数密度いずれも 10 倍程度の増加であった。一方、冷却速度を遅くした場合の変化は粒状析出物の面積率および数密度がわずかに増加しただけにとどまった。
7. 導電率から推測される母相中の Mn 固溶量は[S-S 材] < [S-R 材] < [R-R 材] << [non-homogenized 材]の順であった。均質化処理による析出量も面積率や数密度と同様に昇温速度・冷却速度いずれにも影響を受ける。

第 4 章では Al-1.0 wt%Mn-1.0 wt%Mg 合金における回復・再結晶挙動に及ぼす析出物の分散状態の影響を明らかにするために、硬さ測定による軟化曲線の作成、光学顕微鏡による再結晶粒の粒径およびアスペクト比の定量評価、導電率測定による焼鈍中の析出の評価を行った。これらの結果から得られた知見を以下に示す。

1. 再結晶粒の主な核生成サイトは晶出物および板状析出物といった粗大な分散相の周辺であった。こうした場所の近くにはひずみが集中することでせん断帯が形成されたことで粒界が波打っており、光学顕微鏡観察によって定性的に理解することが可能である。
2. 再結晶粒は圧延方向に沿って延伸された形となった。これは圧延によって整列した微細な析出物によって再結晶粒の粒界がピン留めされたことによるものである。

と考えられる。特に低温（573 K）で焼鈍した R-R 材では顕著であり、これは旧結晶粒内部に存在した PFZ 部分を再結晶粒が優先して成長したためであると考えられる。

3. 低温（573 K）での焼鈍を行っても、non-homogenized 材では再結晶が観察されなかった。これは導入されたひずみエネルギーが他の試料と比較して少なく駆動力が小さかったことに加えて、固溶度が非常に高かったため焼鈍中に微細な析出物が析出し、再結晶粒の核生成および成長を阻害したためであると考えられる。
4. 高温（> 673 K）では non-homogenized 材や R-R 材にみられるような数密度の低い析出物は再結晶粒の粗大化をほとんど抑制しなかった。S-R 材および S-S 材にみられるような、高密微細な析出物は 723K という高温でも結晶粒の粗大化を効果的に抑制できた。
5. 焼鈍前の固溶量が比較的低い、均質化処理を施した試料における再結晶後の結晶粒径は Zener drag によって概ね説明できた。一方、焼鈍前の固溶量が他の試料と比較してかなり高い non-homogenized 材は、焼鈍中に析出が起きているものと考えられるため、焼鈍前の分散状態から考える Zener drag による通常粒成長抑制の考察は適用できない。

第 5 章では Al-1.0 wt%Mn-1.0 wt%Mg 合金において XRD / リートベルト解析を用いて均質化処理および焼鈍中に起こる、析出および相変態にともなう分散相の相分率変化を定量的に評価することを試みた。この結果得られた知見を以下に示す。

1. 均質化まま材、焼鈍材ともにバルク試料では粗大結晶粒および選択配向により、XRD の反射強度比が理想から大きくずれていた。この影響は試料を粉末化することでリートベルト解析に用いるに十分な程度まで軽減できる。
2. リートベルト解析を用いることで析出・相変態にともなう相分率変化を分離し、固溶 Mn 量を推定することが可能である。これは導電率測定による推測のようにひずみや他の固溶元素の影響を受けにくい。

3. リートベルト解析による定量分析の結果，均質化処理中の主に晶出物の相変態は均質化処理条件によらず概ね一定であった．一方， α -AlMnSi の析出量は R-R < S-R < S-S の順に多くなった．また，分散相の総量から均質化後の固溶量は S-S < S-R < R-R \ll non-homogenized の順に高くなっていたと考えられる．
4. リートベルト解析による定量分析の結果，焼鈍による α -AlMnSi の析出量は，non-homogenized 材を除いて焼鈍前の固溶量から推測される結果とは異なり，[R-R 材] < [S-R 材] \approx [S-S 材] となった．このことから，焼鈍中の析出は既存の分散相を成長させるように起こっているものと考えられる．つまり R-R 材における析出物の数密度が低かったため，固溶 Mn が析出のためにより長距離を拡散する必要があり，析出速度が低くなったものと考えられる．
5. non-homogenized 冷間圧延材を除いて Mn 固溶量の推定値はリートベルト解析の結果と導電率測定の結果を比較したとき，きわめてよい一致を示した．これは不純物元素である Fe や Si の固溶限が小さいため，均質化処理および焼鈍といった熱処理によって分散相の相変態および成長に消費されたため，これらの元素の導電率に及ぼす影響が取り除かれたためであると考えられる．ただし多元系の場合，導電率からは原理的に相分率の増減がわからないため，固溶量が増加した固溶元素の種類を知ることは不可能である．
6. リートベルト解析は導電率測定とは異なり，相ごとの相変態と析出を分離して定量することが可能である．構成相の構造が全て既知であれば，三元系以上においてリートベルト解析はマクロな定量に有用である．

第 6 章では化学抽出法を用いて，Al-1.0 wt%Mn-1.0 wt%Mg 合金中の析出物の変態挙動について明らかにすることを試みた．得られた知見を以下に示す．

1. 沸騰フェノール法は SEM および TEM による観察のための試料作製において，従来手法である電解研磨法などに比較して粗大板状な析出物の全体像を観察するた

めに非常に有効な手段であるといえる。

2. 本合金における板状 Al_6Mn 析出物は約 40 nm と非常に薄く，抽出したままで HR-TEM 観察を行うことができ，析出物中の相変態挙動を明らかにすることが可能となった。
3. 抽出した板状 Al_6Mn 析出物の EDX 分析の結果，相変態したと思われる部分からのみ Si を検出し，この部分の組成比は $\text{Mn} : \text{Si} = 2.6 : 1$ であった。報告されている組成から，本研究で用いた合金における $\alpha\text{-AlMnSi}$ は $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ であることがわかった。
4. 板状 Al_6Mn の HR-TEM 観察および FFT 解析から，シート面は $\langle 001 \rangle$ ，端面は $\langle 110 \rangle$ からなる晶癖をもつことがわかった。
5. “6 to α 変態” の方位関係は

$$[00\bar{1}]_6 // [02\bar{3}]_\alpha \text{ and } (130)_6 // (\bar{5}32)_\alpha \quad (\Delta d = -0.0029 \text{ nm}, -1.4 \%)$$

$$[00\bar{1}]_6 // [1\bar{5}2]_\alpha \text{ and } (200)_6 // (311)_\alpha \quad (\Delta d = 0.0034 \text{ nm}, 1.0 \%)$$

の 2 つが見出された。これらの格子ミスフィットは非常に小さいものであった。

このような小さいミスフィットとなる方位関係において変態が進行しやすかったものと考えられる。

6. 板状析出物における “6 to α 変態” は板状 Al_6Mn の形態を保ったまま進行する。この現象は鉱物学において「仮晶」と呼ばれるものである。
7. 均質化まま材では一部が $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ へ変態した板状 Al_6Mn 析出物が見られ，焼鈍材のように長時間高温に置かれた試料では板状 Al_6Mn と円盤状の $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ からなる集合体が見られた。これらの $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ のシート面は高次の面指数をもち、有理指数の法則から自形結晶ではなく板状 Al_6Mn の仮晶であると考えられる。通常の電解研磨法によって作製した試料において見られた板状の $\alpha\text{-Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ はこの仮晶の断面であると考えられる。

本研究により，Al-Mn系合金の相分率と析出組織に及ぼす不純物 Si 量，均質化処理条件の影響および焼鈍中の析出量が定量的に明らかとなった．また，均質化処理および焼鈍中の相変態により α -Al₁₂Mn₃Si の板状 Al₆Mn 仮晶が出現することが見出され，金属材料においては新たな相変態の形態が明らかになった．