

1050アルミニウム熱間圧延材の回復・再結晶速度に及ぼす 固溶した不純物の影響*

吉田 英雄**・玉田 裕子**・浅野 峰生**・大久保 喜正**

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 67, No. 7 (2017), 284-291
© 2017 The Japan Institute of Light Metals

Effect of solute impurities on the rate of recovery and recrystallization in a 1050 aluminum hot rolled sheet*

Hideo YOSHIDA**, Yuko TAMADA**, Mineo ASANO** and Yoshimasa OOKUBO**

The effect of soaking conditions of ingots on the rate of recovery and recrystallization in a 1050 hot-rolled sheet during annealing at 350°C was investigated. The rate of recovery and recrystallization in no soaking and 600°C/8 h WQ (water quenching) was slower than that of 450°C/8 h FC (furnace cooling). Many solute impurities (Fe, Si), which were contained in no soaking and 600°C/8 h WQ cause the delay of recovery and recrystallization. Particularly, in no soaking, no precipitation was observed within grains of the ingot and the hot-rolled sheet. On the other hand, in 450°C/8 h FC, the recovery and recrystallization is too fast. Fine granular precipitates with less than 0.1 μm in diameter were observed and solute impurities were few in the ingot and the hot-rolled sheet. The pinning of sub-grain boundaries by these fine precipitates was not observed. The normalized change of Vickers hardness and electrical resistivity was divided into a recovery reaction and a recrystallization one respectively by a new developed rate equation. The role of impurities in the recovery and recrystallization was explained and made clear by the obtained values of parameters in this equation.

(Received February 3, 2017 Accepted April 6, 2017)

Keywords: soaking condition of ingot; solute impurities; rate of recovery and recrystallization; hot-rolled sheet; rate equation

1. 緒 言

工業用純アルミニウムの回復・再結晶速度は不純物であるけい素や鉄の量やそれらの固溶量で変わってくることはよく知られている^{1)~3)}。これらのけい素や鉄は鋳塊ソーキングや熱間圧延だけでなく、回復・再結晶の焼なまし過程で析出してくることも明らかになってきた^{4)~8)}。前報では、1050アルミニウム熱延板の回復・再結晶速度に及ぼす鋳塊ソーキングの影響を調べ、固溶したけい素や鉄が転位セルや亜結晶粒界上に偏析、析出して回復・再結晶を制御していることを速度論的な解析で明らかにした^{9), 10)}。浅野らもまた1200アルミニウム冷間圧延板の250°C焼なまし時の亜結晶粒界を最新の収差補正走査・透過電子顕微鏡とEDS分析を用いて観察し、Fig. 1に示すように亜結晶粒界上に不純物であるけい素と鉄の濃度偏析が生じることを明らかにした¹¹⁾。アルミニウムにおける回復・再結晶段階での不純物の偏析を観察した事例は、従来のTEMでは検出できなかったためほとんどない。浅野らの観察結果は、回復・再結晶速度は不純物が亜結晶粒界上に偏析することで制御されることを示唆する。1050板材の再結晶に関する前報の論文^{9), 10)}では、熱間圧延

温度を500°Cで行ったので、熱間圧延中に析出してくる粒子も存在し、実験結果からこれらの微細粒子はその後の回復・再結晶速度を促進すると考えた。反対に熱間圧延中の析出を抑制して固溶した不純物を多くした場合には回復・再結晶速度が遅くなるかどうかを明確にするために、本研究では熱間圧延温度をAl-Fe-Si系化合物の析出が抑制できる300°C以下とした⁷⁾。本研究の目的は、ソーキング条件で不純物の固溶量を変え、かつ熱間圧延での不純物の析出を抑制して、熱延板の焼なまし過程での回復・再結晶速度に及ぼす固溶した不純物の役割を明確にすることである。

2. 実験方法

ラボの連続鋳造設備で造塊した1050鋳塊 (Fe: 0.29 mass%, Si: 0.09 mass%, Table 1) を、不純物の固溶度と析出の影響を調べるために鋳塊のソーキングなし (No Soaking), 600°C/8 h 水冷 (WQ) と450°C/8 h 炉冷 (FC) の3条件で鋳塊熱処理を行った。これらの鋳塊を、300°Cに再加熱し厚さ10 mm から5 mm まで1パスで熱間圧延を行い、約200°Cで終了した。終了温度は接触式温度計で測定した。焼なまし処理のために、この熱間圧延材をソルトバスにて350°Cで所定時間保持

*軽金属学会第127回秋期大会 (平成26年11月) で一部発表

**株式会社UACJ 技術開発研究所 (〒455-8670 愛知県名古屋市中区千手3-1-12) UACJ Corporation, Research & Development Division (3-1-12 Chitose, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi 455-8670) E-mail: ysdslm@gmail.com

した。以上のプロセスを Fig. 2 に示す。この焼なましを行った試料について、回復・再結晶過程での不純物の役割を明らかにするために硬度変化、電気伝導度変化、マイクロ組織、TEM組織、SEM組織などを調べた。硬度は板厚中心でビッカース硬度（荷重49N）3点測定してその平均値を求めた。マイクロ組織、TEM組織もその板厚中央面を観察し、回復・再結晶過程での結晶粒の生成・成長を調べた。電気伝導度は日本フェルスター製のSIGMATESTで測定（有効数字は4桁）した。TEM組織観察には日本電子製JEM-2010を、SEM組織観察にはCarl-Zeiss製のFE-SEM（ULTRA plus）を、EDS分析にはBruker製を用いた。

3. 結果

3.1 鋳塊ソーキング後と熱間圧延後の電気伝導度

Fig. 3 に鋳塊ソーキング後と熱間圧延後の電気伝導度を示す。ソーキングによって電気伝導度が変化していることがわかる。ソーキングを行うことで析出が生じ、ソーキングなしに比べて600°C/8h WQ材では約0.2% IACS、450°C/8h FC材では約1.7% IACS増加した。450°C/8h FC材では電気伝導度が大幅に増加し、析出がかなり生じていることがわかる。300°Cでの熱間圧延では、ソーキングなしや600°C/8h WQ材は電気伝導度の変化はわずかであるが、450°C/8h FC材では約0.5% IACS程度増加する。この電気伝導度の増加量の違いについては4.3節で考察する。

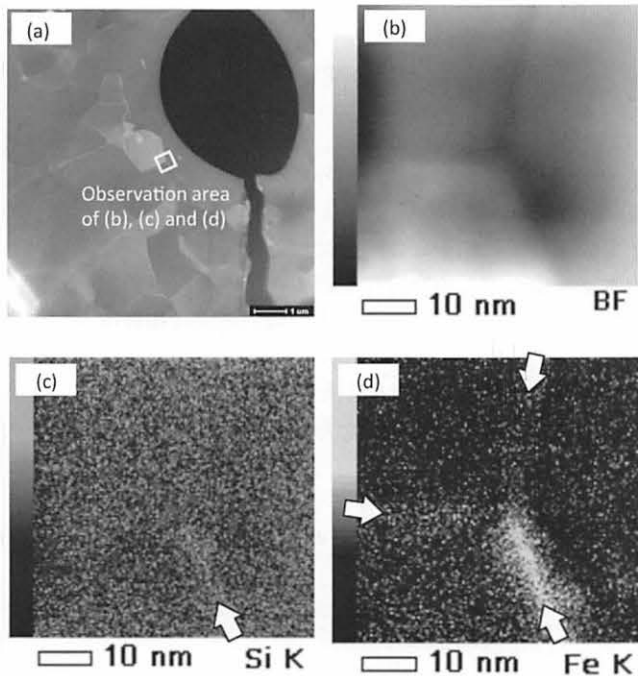


Fig. 1 SEM and EDS mapping images of 1200 cold rolled aluminum sheet annealed at 250°C for 50 min. (a) HAADF-STEM image, (b) Bright field image, and (c), (d) EDS mapping images of Si and Fe⁽¹¹⁾.

3.2 350°C焼なましでの硬度変化と電気伝導度変化

(1) ソーキング条件の影響

各ソーキング材の熱間圧延板を350°Cで焼なまししたときの硬度変化と電気伝導度変化を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。なお、焼なまし直後（0.01 min）の硬度はAs Rolled材と同じとした。Fig. 4からは450°C/8h FC材が最も回復・再結晶が速く、ソーキングなし材と600°C/8h WQ材の回復・再結晶は遅いことがわかる。ソーキングなし材と600°C/8h WQ材の差はわずかで600°C/8h WQ材の方がソーキングなし材より若干速い。一方、Fig. 5の電気伝導度の変化からは、ソーキングなし材と600°C/8h WQ材の絶対値での変化量は大きく、固溶した不純物原子の多くが焼なまし過程で析出してきることがわかる。450°C/8h FC材はソーキングで多くの溶質原子が析出していたため、絶対値での全体の変化量は小さい。

(2) 規格化された硬度変化と電気伝導度変化の比較

Fig. 6 は Fig. 4 の硬度変化から、反応の開始と終了の差を1として反応開始からの硬度変化量を規格化した図である。Fig. 7 も同様に Fig. 5 の電気伝導度の変化を規格化して表示している。Fig. 7 の450°C/8h FC材において長時間側で規格化したデータが大きく変動しているのは、Fig. 5 で示すように450°C/8h FC材の絶対値の変化量が小さく、測定時のわずかな変動を拾ったためである。なお、規格化するとデータの

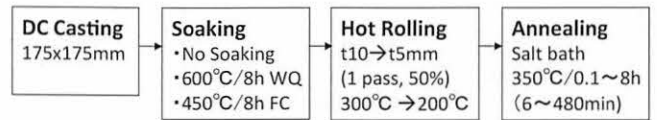
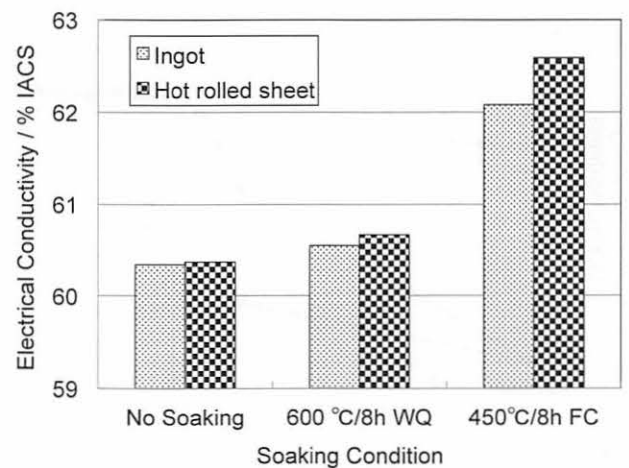


Fig. 2 Fabrication processes and their conditions of 1050 hot-rolled aluminum sheet from casting to annealing.



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

Fig. 3 Electrical conductivity of ingots and hot-rolled sheets.

Table 1 Chemical composition of 1050 ingot (mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	B	Ni	V	Ga
0.09	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01

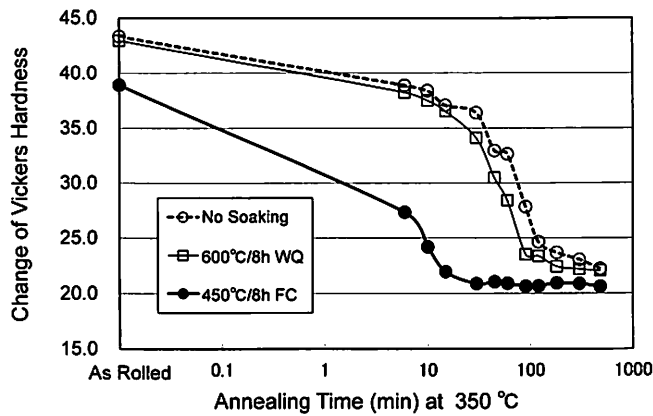


Fig. 4 Effect of soaking conditions on the change in the Vickers hardness in 1050 aluminum sheet annealed at 350°C.

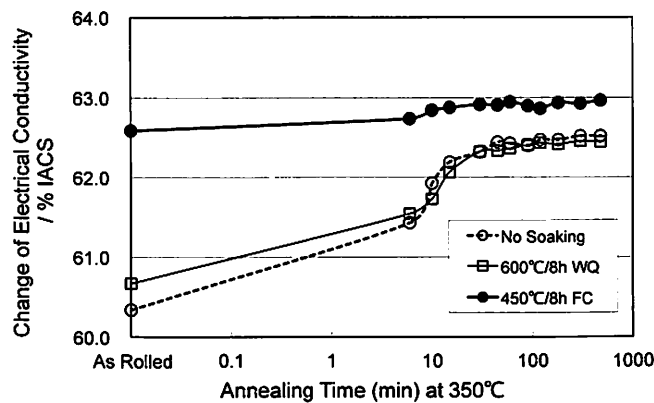


Fig. 5 Effect of soaking conditions on the change in the electrical conductivity in 1050 aluminum sheet annealed at 350°C.

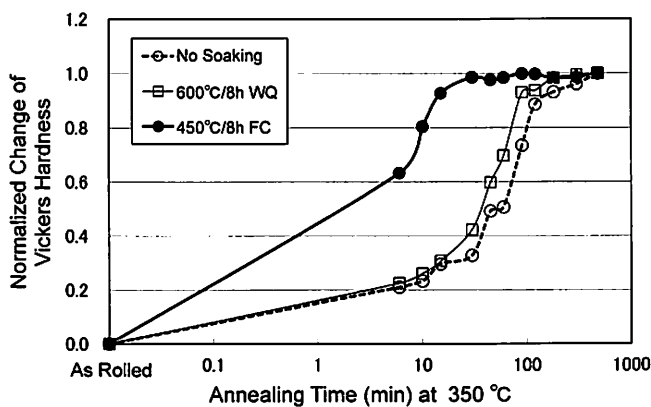


Fig. 6 Normalized change of the Vickers hardness shown in Fig. 4.

ばらつきのために1をわずかに越す場合もあるので、縦軸の最大値を1.2とした。Fig. 6とFig. 7を比べると、ソーキングなし材と600°C/8h WQ材では硬度と電気伝導度の時間変化が同じでなく、電気伝導度の変化が硬度変化より早く始まったことがわかる。前報の結果^{9), 10)}では硬度変化も電気伝導度の変化もほぼ同じ時間変化を示し、ミクロの再結晶挙動も同じ変化を示したが、今回の電気伝導度の結果は前報と異なることがわかった。これは前報と異なり圧延温度を300°Cと

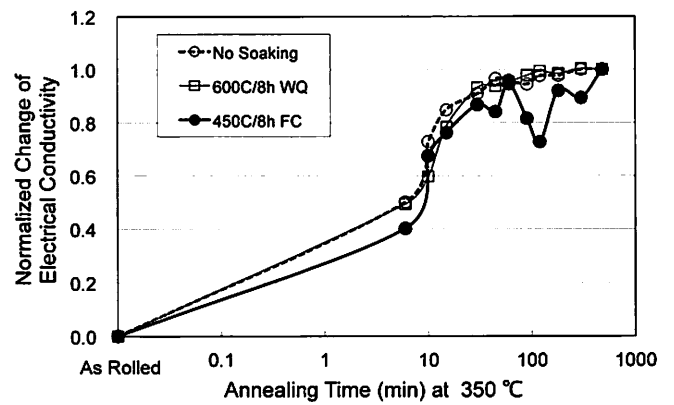


Fig. 7 Normalized change of the electrical conductivity shown in Fig. 5.

したことが影響していると考えられ、以下の考察の中で述べる。

4. 考 察

4.1 解析に用いた速度式とそのパラメータ

(1) 速度式の導出

回復・再結晶に及ぼすソーキング条件の影響に関して、その速度論的解析を前報と同様に山本の速度式^{12)~14)}をベースに導出した速度式で解析する。

Johnson-Mehl-Avrami (JMA) 式は一般に新相の割合 y で表されることが多い^{15), 16)}。

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

n は指数(時間指数)である。 τ は時定数(寿命)すなわち原子が旧相にとどまる平均寿命を表す¹²⁾。この式は粒子生成速度 dN/dt が一定と仮定されて導出されているために、粒子生成速度が一定でない場合には適用できない。これに対し山本は析出などの相変態における核生成は統計的集団現象として生じるものであるから、その数の増加は指数関数的に変化し、時刻 $t=0$ での旧相粒子数を N_0 、その時定数を τ_2 とすると時刻 t での新相粒子数 N は次式で表されるのが自然と考えた。旧相粒子には新相粒子が形成されるサイトである格子欠陥が含まれる。

$$N = N_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right\} \quad (2)$$

新相粒子の数の増加速度 I は次式で表される。

$$I = \frac{dN}{dt} = \frac{N_0}{\tau_2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (3)$$

この旧相粒子は複数の格子欠陥や生成条件などが関与して形成されるために、式(2)を拡張して、次式で表せるとした。

$$N = N_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right\} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \right\} \dots \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \right\} \cong N_0 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right\}^{n_2} \quad (4)$$

山本は粒子数変化を示す式(4)を式(1)に組み込むことで新しい反応速度式を提案した。次式が山本の速度式である。yは生成した新相粒子の割合を示す。

$$y = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n \cdot N\right]$$

$$= 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{n_1} \left\{1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)\right\}^{n_2}\right] \quad (5)$$

式(5)の中に粒子数の変化を表す粒子数項が含まれることがわかる。式(5)は粒子生成速度 $I = dN/dt$ が一定とすると、Johnson-Mehl-Avramiの式(1)になる。 n_1, n_2 は指数で、 τ_1, τ_2 は時定数である。前報と同様に回復過程と再結晶過程の二つの反応が生じているとして、次式を用いて解析した。

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

$$= A \cdot \left\{1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{n_1} \left\{1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)\right\}^{n_2}\right]\right\}$$

$$+ B \cdot \left\{1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_3}\right)^{n_3} \left\{1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right)\right\}^{n_4}\right]\right\} \quad (6)$$

$$\tau_1 = \frac{1}{D} \cdot \left\{\frac{k}{N_0}\right\}^{\frac{1}{n_1}} \cdot \left(\frac{C_\beta - C_E}{C_I - C_E}\right)^{\frac{n_1-1}{n_1}} \quad (7)$$

式(7)の導出については前報で報告している^{9),10)}。ここでkは定数、 C_I は母相の溶質原子濃度、 C_β は析出相である β 相の溶質濃度、 C_E は β 相と母相との界面での溶質原子濃度である。 τ_3 も式(7)の n_1 を n_3 に置き換えて同様に表記できる。 n_3, n_4 は指数で、 τ_3, τ_4 は時定数である。A, Bはそれぞれの反応の比率を表す。 $A+B \approx 1$ である。前報でも述べたように長時間の析出ではわずかではあるが凝集化などによる第三の反応も考えられるので $A+B=1$ とならない場合もある。

(2) 速度式のパラメータ、指数と時定数の物理的意味

一次元拡散が支配的な場合は指数 $n_1=0.5$ で、二次元拡散が支配的な場合は指数 $n_1=1$ となる。三次元拡散が支配的な場合は前報で述べたように指数 $n_1=1.5$ となる^{9),10)}。それぞれの指数での τ_1 は式(7)から以下のようになる。

$$\text{(一次元)} \quad \tau_1 = \frac{k^2}{DN_0^2} \cdot \left(\frac{C_I - C_E}{C_\beta - C_E}\right) \quad (8)$$

$$\text{(二次元)} \quad \tau_1 = \frac{k}{DN_0} \quad (9)$$

$$\text{(三次元)} \quad \tau_1 = \frac{1}{D} \cdot \left\{\frac{k}{N_0}\right\}^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{C_\beta - C_E}{C_I - C_E}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

旧相(格子欠陥)の時定数 τ_1 は式(8), (9), (10)を用いて、固溶した溶質原子濃度(以下、不純物濃度と記す) C_I や初期の粒子数 N_0 (本研究では析出粒子の析出サイト数を意味する)の影響を調べることができる。指数 $n_1=0.5$ の場合は、一次元拡散(転位パイプ拡散)による転位上への析出を意味し、式(8)に示すように母相の不純物濃度 C_I に比例し、濃度が高くなると反応の時定数 τ_1 が大きくなる。すなわち回復や再結晶の反応が遅くなることを意味する。指数 $n_1=1$ は式(9)の二次元の場合で、二次元拡散(粒界拡散)による粒界面上

への析出を意味し、不純物濃度 C_I に無関係となり、 $n_1=1.5$ は三次元拡散(格子拡散)による粒内析出を意味し、式(10)の τ_1 から不純物濃度 C_I の1/3乗で反比例する。すなわち不純物原子濃度が高いほど回復・再結晶の反応が速くなる。また、いずれの指数の場合も初期の析出サイト数 N_0 には指数乗で反比例し、初期の析出サイト数が多いほうが時定数 τ_1 は小さくなる。すなわち反応は短時間で終了する。

4.2 速度式による解析結果

Fig. 8(a), (b), (c)はFig. 6に示したソーキングなし材、600°C/8h WQ材、450°C/8h FC材の規格化された硬度変化を式(6)で解析した結果である。測定された硬度変化のデータは図中にExperimental Data (Exp. Data)として示した。いずれの実験データも前報と同様に y_1 と y_2 の二つの式の重ね合わせとして表すことができた。なお、カーブフィッティングで得られた y_1 と y_2 の二つの式による曲線およびその重ね合

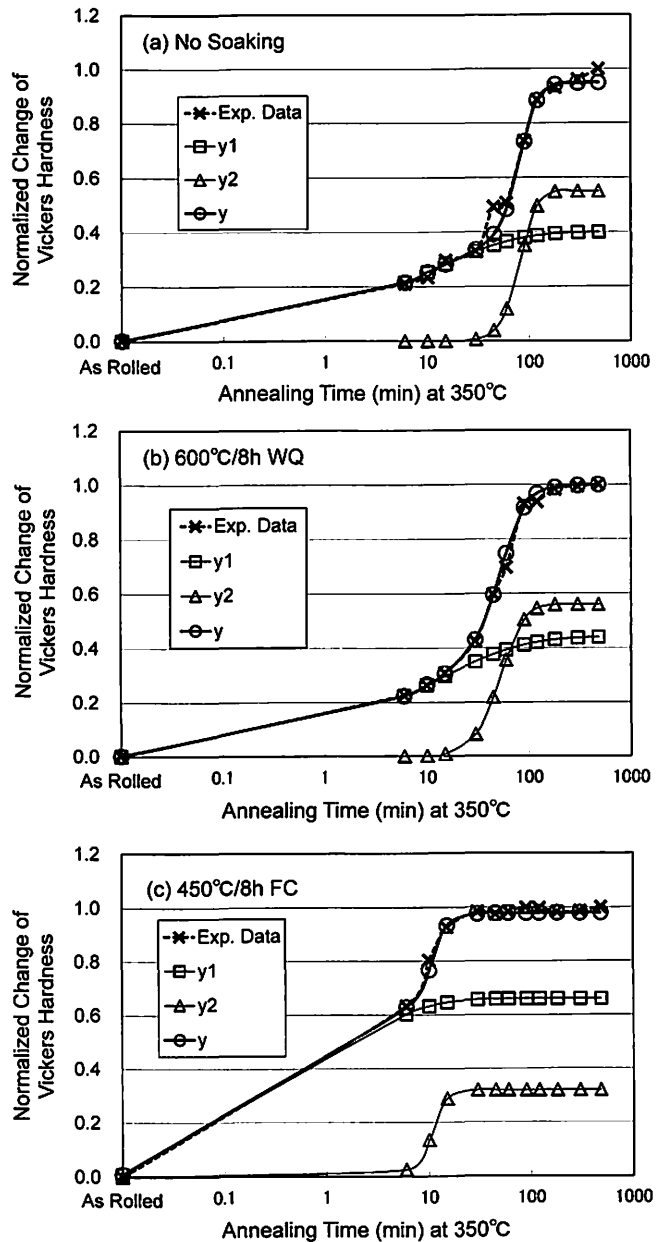


Fig. 8 Superimposition of the new rate equation with the values shown in Table 2 on the experimental data (normalized) of the Vickers hardness.

わの曲線y上に元の実験データのプロットと同じ時間の計算結果のプロットも表示している。これは各曲線が重なって見えにくいと実験データと計算結果の差異をわかりやす

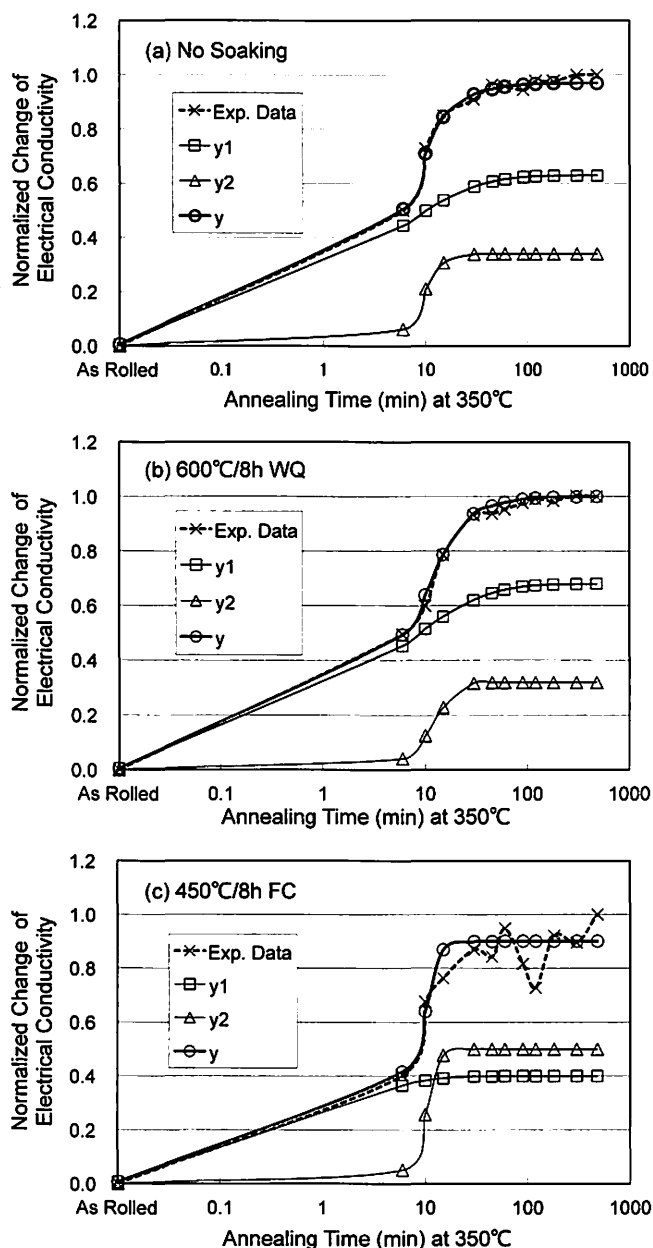


Fig. 9 Superimposition of the new rate equation with the values shown in Table 2 on the experimental data (normalized) of the electrical conductivity.

Table 2 Values of parameters obtained by curve-fitting of the experimental data (normalized) of the Vickers hardness and the electrical conductivity using equation (6).

	Soaking	A	n_1	τ_1	n_2	τ_2	B	n_3	τ_3	n_4	τ_4
Vickers hardness	No soaking	0.4	0.5	10	0.5	0.5	0.55	1	25	5	60
	600°C/8h WQ	0.44	0.5	12	0.5	0.5	0.56	1	28	3	40
	450°C/8h FC	0.66	0.5	1	0.5	0.5	0.32	1	0.2	3	40
Electrical conductivity	No soaking	0.63	0.5	4	0.5	0.5	0.34	1	5	5	5
	600°C/9h WQ	0.68	0.5	5	0.5	0.5	0.32	1	4.8	2	15
	450°C/9h FC	0.38	0.5	1	0.5	0.5	0.5	1	0.15	3	40

くするためである。同様に、Fig. 9(a), (b), (c) はFig. 7に示したソーキングなし材、600°C/8h WQ材、450°C/8h FC材の規格化された電気伝導度変化を式(6)で解析した結果である。この変化も y_1 と y_2 の二つの式の重ね合わせとして表すことができた。硬度変化と電気伝導度変化の解析に用いた各パラメータの値を Table 2 に示す。硬度変化と電気伝導度変化のいずれのソーキング条件も式 y_1 の反応は $n_1=0.5$ 、式 y_2 の反応は $n_3=1.0$ で解析できることがわかる。これは前報の結果と同じである^{9),10)}。前報では式(6)の y_1 の時定数 τ_1 は硬度変化でも電気伝導度の変化でもほぼ同じ値を有していたが、今回の結果は、硬度ではソーキングなし材が $\tau_1=10$ 、600°C/8h WQ材が $\tau_1=12$ であるのに対し、電気伝導度ではそれぞれ、 $\tau_1=4$ あるいは $\tau_1=5$ と時定数が小さくなっており、これらの値は電気伝導度変化が硬度変化よりも短時間で生じることを意味する。これは y_2 の時定数 τ_3 も同様であった。以上のことは、3.2節で述べたようにソーキングなし材と600°C/8h WQ材に関しては硬度と電気伝導度の時間変化が同じでなく、電気伝導度の変化が硬度変化の前に先行して早く始まったことが反応式の時定数に反映されていることがわかる。電気伝導度変化はマトリックスの固溶原子の変化を示し、硬度変化は格子欠陥の安定性を示すものと考えられる。硬度変化については工業用純アルミニウムの強化機構は主要には鉄原子と転位の反応による加工硬化であり工業的にも利用されている。本研究の硬度変化では不純物量が少ないため固溶体硬化などの硬化機構の影響を考慮する必要はないと考える。回復と再結晶の比率、AとBについては、けい素や鉄の不純物の析出と関連していると考えられるが、詳細な検討は今後の課題である。

4.3 組織観察

(1) ソーキング後の組織

鋳塊ソーキング後の析出状態を観察したのがFig. 10である。上段が光学顕微鏡によるミクロ組織で、下段がTEM組織である。ソーキングなし材では、鋳塊の結晶粒界あるいはデンドライトセル境界上に鋳造時に生成した晶出物が観察されるのみである。600°C/8h WQ材では、デンドライトセル境界や結晶粒界にあった晶出物は熱処理により分断化、粒状化していた。TEM組織では粗大な棒状の晶出物以外に粒内に数 μm 程度の Al_3Fe の析出物 (Fig. 10では三角形状に見える) が観察された。これは鋳塊のソーキング時に生成した化合物である¹⁾。450°C/8h FC材では、ミクロ組織から晶出物はソーキングが低温なため分解せずに結晶粒界やセル境界に残存しているのがわかる。また粒内には微細な析出物が均一に析出しているように見えるが、TEMで観察すると直

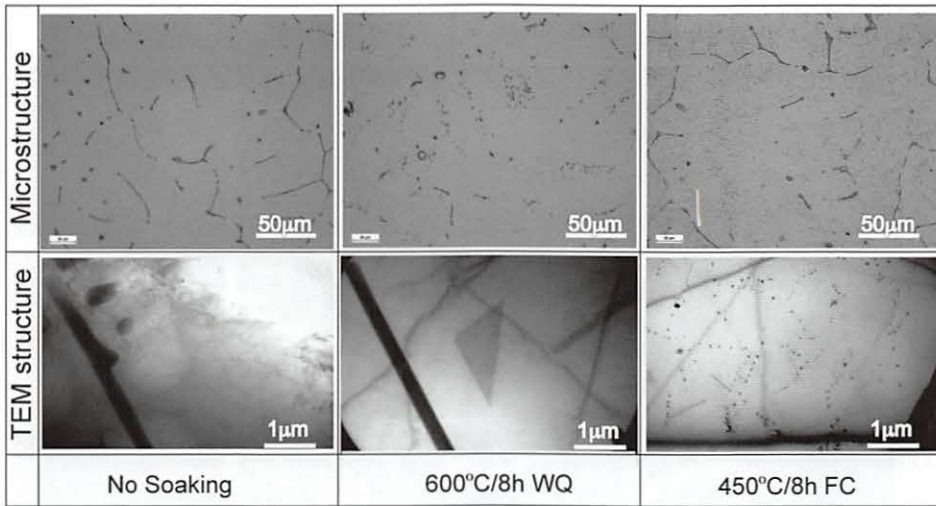


Fig. 10 Effect of soaking conditions on the micro- and TEM structures of ingots.

径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒状化合物が線状に析出していることがわかった。このような線状に析出する理由は不明である。この微細析出はFig. 3のソーキング後の電気伝導度の変化からも裏づけられる。

(2) 熱間圧延後の組織

Fig. 11は熱間圧延後のTEM組織である。a)のソーキングなし材やb)の $600^\circ\text{C}/8\text{h}$ WQ材には多くの転位や転位セル、 $1\sim 2\mu\text{m}$ 径の亜結晶粒が観察されるのに対し、c)の $450^\circ\text{C}/8\text{h}$ FC材では亜結晶粒と微細粒子が観察される。c)の破線で示した白枠内をさらに拡大したのがd)で、この微細粒子は亜結晶粒界と関係なく存在し、亜結晶粒をピン止めする様子は観察されていない。この微細粒子はFig. 12のSEM像では約 $0.1\mu\text{m}$ 幅 $0.2\mu\text{m}$ 長さの楕円体粒子として観察されたが、EDS分析から明らかのようにAl-Fe-Si系化合物である。この微細粒子はソーキングなし材や $600^\circ\text{C}/8\text{h}$ WQ材の熱間圧延材には観察されていないので、Fig. 10に示した $450^\circ\text{C}/8\text{h}$ FC材の鋳塊ソーキング時に析出した化合物が粗大化したものである¹⁾。これはソーキング後と熱間圧延後の微細粒子に関して、その数密度がFig. 10とFig. 11d)を比較すると熱間圧延中に粒子数は約半減し、粒子を球状と仮定して計算するとその全体積比は約1.3倍に増加していたことから裏づけられる。すなわちソーキング時に析出した粒子はオストワルド成長により小さな粒子は再溶解して析出物の数密度は減少し、大きな粒子は成長する。さらにこの粒子上に固溶していた不純物原子が析出したと考えられる。このことはFig. 3の熱間圧延前後の電気伝導度変化(熱間圧延後の電気伝導度からソーキング後の鋳塊の電気伝導度を引いた値)で、 $450^\circ\text{C}/8\text{h}$ FC材ではその変化量が約0.5%で他のソーキング条件よりも大きくなり、熱間圧延中に析出が促進されたことからわかる。

(3) 焼なまし後の組織

熱間圧延板の 350°C 焼なましでの板厚中央面における回復・再結晶過程の組織変化をFig. 13に示す。ソーキングなし材では45minで再結晶が始まったところで、 $600^\circ\text{C}/8\text{h}$ WQ材の45minでは再結晶がすでに約4割進行していた。これに対し、 $450^\circ\text{C}/8\text{h}$ FC材では6minで再結晶が進行していて、45minでは完了していた。これらの傾向はFig. 4やFig. 5の硬

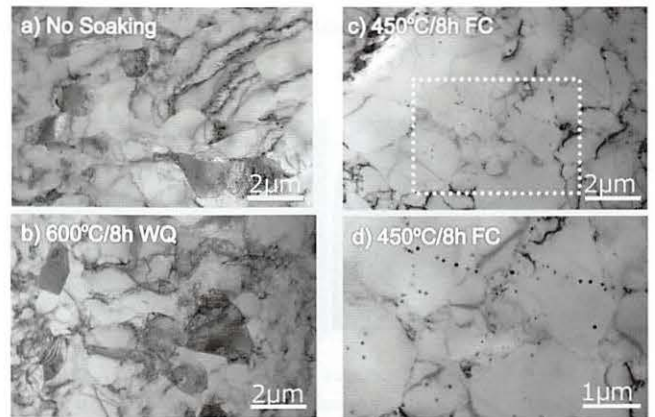


Fig. 11 Effect of soaking conditions on the TEM structures of as hot-rolled sheets. The area surrounded by the white dotted line in c) was enlarged in d).

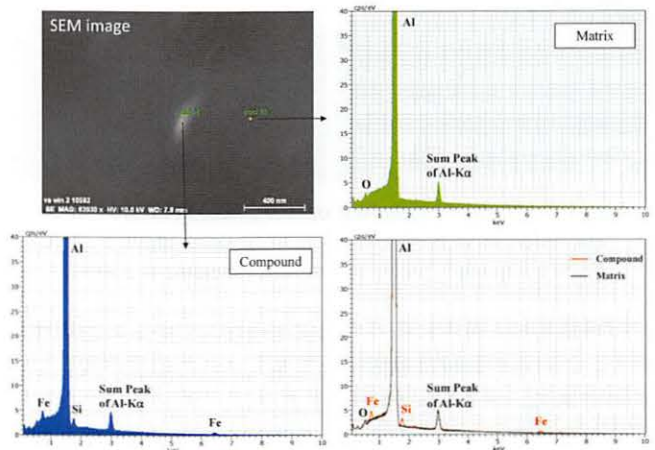


Fig. 12 SEM/EDS analyses of fine compounds and matrix in the hot-rolled sheet soaked at $450^\circ\text{C}/8\text{h}$ FC. Sum Peak is a kind of ghost peak and should be ignored.

度変化とほぼ対応している。

Fig. 14はソーキングなし材の $350^\circ\text{C}/300\text{min}$ 焼なまし後の低倍率と高倍率のTEM写真である。焼なまし過程で電気伝導度が大きく変化したソーキングなし材や $600^\circ\text{C}/8\text{h}$ WQ材

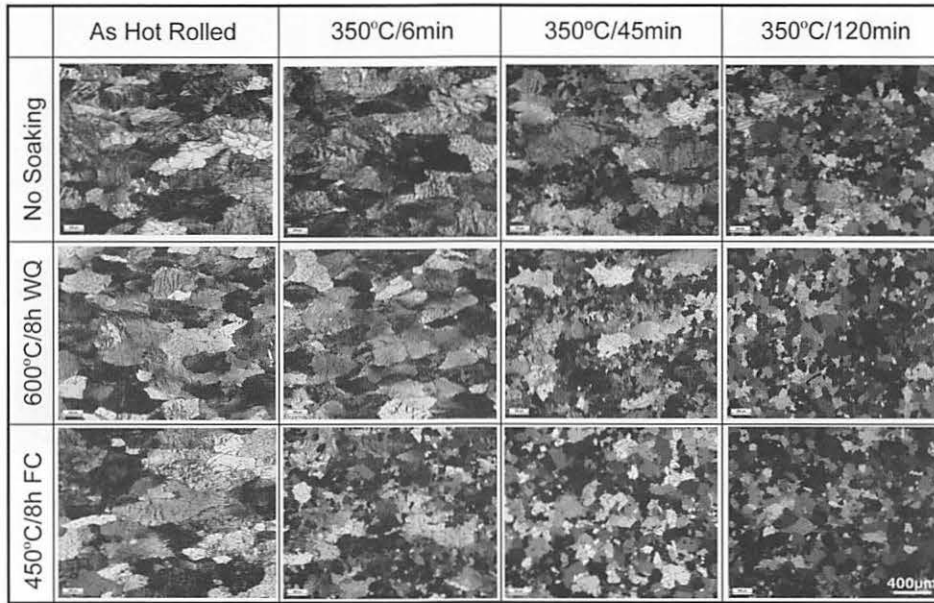


Fig. 13 Effect of soaking conditions on the change of the microstructures in the center plane (L-LT plane) of 1050 aluminum sheet annealed at 350°C.

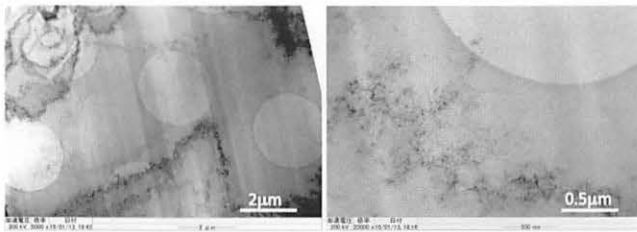


Fig. 14 Dislocation structures (low and high magnification) within the grain after annealing at 350°C/300 min in the hot-rolled sheet produced using no soaking ingot.

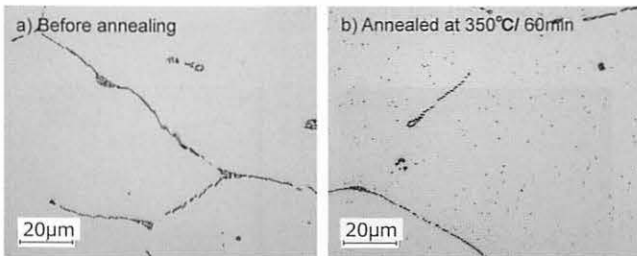


Fig. 15 Effect of annealing on the microstructures of the hot-rolled sheet produced using no soaking ingot. Fine Al-Fe-Si compounds precipitate during annealing at 350°C.

では再結晶後も粒内に多くの転位が残存しているのが観察された。これらの転位は熱間圧延で導入された転位が残存したものである。また Fig. 15 に示すように、ソーキングなし材の焼なまし前後のマイクロ組織から微細な Al-Fe-Si 系化合物が焼なまし過程で粒内に析出することがわかった。この焼なましで析出した化合物の形成は、Fig. 1 にも示したように、亜結晶粒界形成過程で不純物であるけい素や鉄が亜結晶粒界への偏析、析出して亜結晶粒の成長を抑制し¹¹⁾、その後凝集化したため粒界移動が容易になり、結晶粒成長とともに結晶粒界を外れて再結晶粒内に残存したと推定される。ソーキングなし材や 600°C/8h WQ 材の焼なまし時の電気伝導度の大幅な増加はこの微細化合物の析出によるものと考えられる。

4.4 回復・再結晶速度と速度式のパラメータ

(1) 指数 n_1 , n_3 と固溶した不純物の析出機構

速度論的解析から、硬度変化も電気伝導度も y_1 と y_2 の二つの式に分離することができた。前報^{9), 10)}でも明らかにしたように、 y_1 は指数 n_1 が 0.5 で主としてけい素の転位や転位セル境界上への偏析、析出を意味し、転位セルから亜結晶粒が形成される回復過程を表す。 y_2 は指数 n_3 が 1.0 でけい素と鉄、中でも鉄の二次元拡散、すなわち界面への偏析、析出を意味し、亜結晶粒が消滅して再結晶粒が生成する再結晶形成過程を表す。すなわち、固溶した不純物の亜結晶粒界への偏析、析出が進行し、その後凝集して化合物粒子を形成する。その結果粒界移動が生じやすくなり、亜結晶粒が消滅して再結晶粒が生成する過程である。さらに再結晶粒界にも同様に不純物が偏析、析出し再結晶粒成長を抑制すると考えられる。硬度変化の速度論的解析結果は前述したように Fig. 13 に示すマイクロ組織の変化に対応する。

(2) 硬度変化と電気伝導度変化の時定数 τ_1 の違い

電気伝導度の変化は前報^{9), 10)}と異なり、硬度変化と一致せず、硬度ではソーキングなし材と 600°C/8h WQ 材の τ_1 がそれぞれ 10 および 12 であるのに対し、電気伝導度では τ_1 がそれぞれ 4 および 5 と小さくなり、電気伝導度の変化が硬度変化より早く生じる。この理由は熱間圧延温度が前報の 500°C に比べ 300°C と低く、Fig. 11 に示すように熱間圧延時に導入された転位が固溶した不純物原子（特に鉄）と反応し熱間圧延後も多くの転位などの格子欠陥が残存し、不純物原子の析出が容易になったためと推定される。これは式(8)の N_0 が大きくなり、時定数 τ_1 が小さくなることを意味し、この結果、電気伝導度の変化が早く生じた。しかしながら、不純物原子が析出して、Fig. 14 に示すように転位、亜結晶粒界などの格子欠陥は容易に消滅しないために、硬度の変化は電気伝導度の変化より遅くなったと考えられる。これは欠陥の安定化に鉄原子が大きく寄与しているためである。粒内の転位が残存しやすいことは、Fig. 4 に示すように 350°C で長時間焼なましでも 450°C/8h FC 材と同程度までは硬度が低下

しないことによっても裏づけられる。またソーキング条件の影響では硬度変化や電気伝導度変化いずれも450°C/8h FC材の時定数 τ_1 が小さくなる。これは式(8)の C_i からわかるように固溶度が影響して、450°C/8h FC材では固溶した不純物濃度が小さいからである。

(3) 粒子数項のパラメータ n_2, τ_2, n_4, τ_4

回復過程 y_1 の粒子数項のパラメータ n_2, τ_2 はソーキング条件に依存せず硬度変化も電気伝導度変化も $n_2=0.5, \tau_2=0.5$ であった。一方、再結晶過程 y_2 では粒子数項のパラメータは $n_4=2\sim 5, \tau_4$ は硬度ではあまり変動はないが、電気伝導度ではソーキング条件で変動した。

回復過程は析出サイトも指数関数的に変動するが、指数 n_2 が0.5で転位や転位セルなどの格子欠陥が特にけい素の析出により消滅していくことに対応するものと考えられる。この回復過程はFig. 9に示すように電気伝導度の観点からみると、ソーキングなし材や600°C/8h WQ材では再結晶反応終了後も長時間進行する。これはFig. 14に示すように転位組織の残存のためと考えられる。一方、再結晶過程は亜結晶粒界や再結晶粒界への析出が考えられ、この析出サイトの生成過程は偏析や析出物の凝集化による亜結晶粒の成長や合体、粒界上での第二相粒子の形成などいくつかの複合反応によって決まってくるので n_2 は大きな値を示す。

(4) ソーキングで析出した化合物の役割

Fig. 10の鑄塊やFig. 11の熱間圧延板に示すように600°C/8h WQ材においても数 μm の Al_3Fe の析出粒子が粒内に観察されるが、熱間圧延板のTEM組織はソーキングなし材と大差なく、また焼なましでの回復・再結晶速度はソーキングなし材と大差ないので、これらの化合物は熱間圧延中の動的回復や焼なまし時の回復・再結晶を速める役割はほとんど担っていないと考えられる。

450°C/8h FC材ではソーキング中に微細粒子が析出することで、粒内の固溶度が減少するために残存できる転位が少なくなり、また熱間圧延中に導入された転位は微細粒子近傍で動的回復が生じて消滅しやすくなる。これはFig. 11のTEM組織で転位が少ないことやFig. 4に示すように450°C/8h FC材のAs Rolledの硬度が他のソーキング条件に比べ小さくなることから裏づけられる。また焼なまし時も固溶した不純物が少ないために回復の反応も速く、回復過程での硬度変化も電気伝導度変化もTable 2に示すように τ_1 はともに1となった。

5. 結 言

(1) 1050アルミニウム熱間圧延材の焼なましによる回復・再結晶過程を硬度、電気伝導度、組織観察より調べた結果、ソーキングなし材と600°C/8h WQ材の回復・再結晶が遅く、450°C/8h FC材が非常に速いことが明らかとなった。

(2) 電気伝導度の測定結果から、ソーキングなし材と600°C/8h WQ材の回復・再結晶が遅いのは固溶した不純物であるけい素と鉄が多く、450°C/8h FC材の回復・再結晶が速いのは不純物の固溶度が少ないことに対応する。固溶した不純物であるけい素と鉄が回復・再結晶速度を制御している。

(3) 焼なまし時の硬度変化と電気伝導度変化を次式の数式で、回復速度式 y_1 と再結晶速度式 y_2 の和として表すことができた。

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

$$= A \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_1} \right)^{n_1} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_2} \right) \right\}^{n_2} \right] \right\}$$

$$+ B \cdot \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_3} \right)^{n_3} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_4} \right) \right\}^{n_4} \right] \right\}$$

いずれのソーキング条件も回復での速度式の指数は $n_1=0.5$ 、再結晶での速度式では $n_3=1.0$ となった。これは回復段階では転位あるいは転位セル上へ、再結晶段階では亜結晶粒界への固溶した不純物の偏析、析出が関与していることを示唆するものである。

(4) ソーキングなし材においては、熱間圧延後も粒内には微細析出物はまったく観察されず、多くの転位を含む転位セルや亜結晶粒で構成されていた。よってソーキングなし材の再結晶速度が遅いのは微細析出物によるピン止め効果ではないといえる。一方、450°C/8h炉冷ではAl-Fe-Si系の0.1 μm 以下の微細な粒状化合物がソーキング時に析出したが、再結晶速度は微細析出物がない場合よりも遅くならず、むしろ速度を速めていることが明らかとなり、微細析出物によるピン止めは見られなかった。

(5) 不純物と回復・再結晶過程との関係は、焼なまし時に固溶した不純物が焼なまし時に転位セル境界あるいは亜結晶粒界に偏析、析出して亜結晶粒の成長を抑制し、その後析出物が凝集化することで亜結晶粒が成長して粒界を外れる。その結果再結晶した粒内に多くの微細化合物が観察される。工業用純アルミニウムの回復・再結晶過程は固溶した不純物の偏析、析出、凝集化が関与していて、これらの反応が回復・再結晶速度を律速している。

謝 辞

本論文執筆にあたり、有益なコメントを頂いた元京都大学山本 悟博士に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 小菅張弓, 岡田 浩: 軽金属, **61** (2011), 274-294.
- 2) アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会, (1991), 171-191.
- 3) 吉田英雄: 住友軽金属技報, **54** (2013), 62-105.
- 4) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信: 軽金属, **39** (1989), 184-189.
- 5) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信: 住友軽金属技報, **30** (1989), 1-7.
- 6) 吉田英雄: 軽金属, **64** (2014), 179.
- 7) 東海林了, 藤倉潮三: 古河電工時報, No.84 (1989), 116-121.
- 8) 松尾 守, 村松俊樹, 浅沼 彰, 梶山 毅, 福田政志: 軽金属, **38** (1988), 400-406.
- 9) 吉田英雄, 大久保喜正: 軽金属, **64** (2014), 285-291.
- 10) H. Yoshida and Y. Ookubo: Mater. Trans., **56** (2015), 1960-1967.
- 11) 浅野峰生, 中村拓郎, 吉田英雄: 軽金属, **64** (2014), 279-284.
- 12) 山本 悟: 新しい反応速度論の試み, 昭和堂, (1979).
- 13) 山本 悟, 久保田耕平: 日本金属学会誌, **46** (1982), 917-924.
- 14) 久保田耕平, 山本 悟: 日本金属学会誌, **9** (1982), 908-916.
- 15) W. A. Johnson and R. F. Mehl: Trans. ALME, **135** (1939), 416-458.
- 16) M. Avrami: J. Chem. Phys., **7**(1939), 1103-1112, **8**(1940), 212-224, **9**(1941), 177-184.