

博士学位論文

自動車熱交換器用材料のクリープ特性

平成 26 年 3 月

茨城大学大学院理工学研究科
物質科学専攻

安藤 誠

要旨

アルミニウム合金は、成形加工が容易であり、さらに熱伝導性に優れるといった利点を生かし、自動車用熱交換器の材料として広く利用されている。近年は熱交換器を高性能化するに伴い、構成部材が従来よりも高い温度にさらされるようになり、本系合金の高温での耐久性を向上させることが必要となっている。高温で使用される熱交換器を設計するためには、材料の高温特性として、クリープ特性や高温疲労特性が重要となる。しかし、アルミニウム合金はもともと高温に晒されるような用途が少なく、特に、中強度合金である 3XXX 系合金や 6XXX 系合金が高温下で用いられることはほとんど無かったため、これらの合金の高温特性に関する知見は乏しい。以上のような事情を鑑み、3XXX 系合金や 6XXX 系合金の高温特性に関する研究を行うこととした。

まず、熱交換器用材料として最も一般的な 3003 合金のクリープ特性として、しきい応力についての研究を行った。また、クリープ特性を向上させるための手段として、Mg 添加の影響についても検討を行った。具体的には、3003 アルミニウム合金およびこれに 0.2mass%Mg を添加した合金の高温引張試験およびクリープ試験を行い、しきい応力について下記の知見を得た。

1. どちらの合金においても 200°C のクリープ試験においてしきい応力が認められた。
2. 3003+Mg 合金の 200°C におけるしきい応力は 3003 合金より 15% ほど高く、0.2% の Mg 添加はしきい応力の観点から高温特性の向上に有効であることが分かった。
3. クリープ試験によって得られたしきい応力は、分散粒子から計算される Orowan 応力よりも 2~3 割程度高かった。しきい応力に寄与する組織因子として、固溶 Mn および固溶 Mg の影響が推定された。

従来、しきい応力は分散粒子によってもたらされるものと考えられており、上記 3 で得られた知見は全く新しいものであるため、これについてさらに詳細な研究を行った。具体的には、高純度の二元合金を用いて固溶 Mn がクリープ挙動に及ぼす影響について検討した。その結果、分散粒子の存在しない Al-0.6%Mn において、低応力側での大きなクリープ速度低下が見られた。このことから、固溶 Mn は低応力域では転位運動を大きく抑制する効果を持つことが示された。このような効果は、実用合金成分 (Al-0.04%Fe-0.25%Si-1.0%Mn) でも見られた。

以上の研究成果により、従来の自動車熱交換器に主に用いられてきた 3003 合金のような Al-Mn 系合金における金属組織とクリープ特性との関係について、未解明であった挙動が明らかになったといえる。しかし近年は材料薄肉化のために高強度化の要求が高まっており、Mg の添加により高強度化を実現することが検討されている。ブレージ

ングシートの心材に Mg が存在すると、ろう付加熱時に溶体化され、さらにこれを時効硬化させることにより大幅な高強度化を達成できる。ここで時効に関与する合金元素は Mg および Si であるので、心材に Mg を添加したブレージングシートの時効挙動は、Al-Mg-Si 系合金における挙動と同様のものとなる。

そこで、Al-0.5%Si-0.3%Mg (mass%、以下同様) 合金を供試材として用い、時効とクリープ挙動との関係について検討した。なお、本研究では時効挙動を検討しやすくするため、Mn を含有する合金と含有しない合金の両方を供試材とした。その結果、下記の知見を得た。

1. クリープ温度が 150°C の場合は、175°C での予備時効処理にて最大強度とするよりも、亜時効とした方が耐クリープ性に優れていた。亜時効の場合は、クリープ中に新たな ” 相への遷移が起こるためであると考えられた。
2. クリープ温度が 200°C の場合は、175°C での予備時効処理にて最大強度とした方が、亜時効とするよりも耐クリープ性に優れていた。最大強度まで時効すると、クリープ中の時効析出物の粗大化が比較的起こりにくいためであると考えられた。
3. クリープ温度が 150°C、200°C のどちらの場合においても、動的析出によって過時効化が促進されていることが示された。
4. Mn を添加しても、上記の傾向は概ね同じであった。ただし、Mn 添加によって全体的に耐クリープ性が低下した。

上記の研究は実用的な観点から、優れたクリープ特性を得るために適した予備時効処理条件を明らかにするという観点からの検討である。クリープ変形中の時効挙動をより基礎的に解明するという観点から、予備時効処理を施さない場合についても検討を行った。また既に述べたように、上記の研究は単純化のため Mn を含有しない合金を用いたが、現在実際の熱交換器に用いられるような、1%程度の Mn を添加した場合における、クリープ変形中の時効挙動についても検討を行った。その結果、以下の知見を得た。

1. Mn 添加により、クリープ中の時効析出の密度が低下し、耐クリープ性が低下した。
2. Mn レス合金の場合は、クリープ変形による過時効化の促進が見られた。転位芯に沿った拡散による影響と考えられた。

上述のように、本論文では 3XXX 系や 6XXX 系のアルミニウム合金のクリープ特性について検討し、固溶 Mn によるしきい応力の発現など、基礎的に重要な新知見を示した。さらに、様々な熱交換器の考慮した場合に、耐クリープ性の観点から時効硬化を最大限に有効活用する方策についても示した。これらの知見は、基礎から応用にわたり、熱交換器用材料の高耐熱化に大きく寄与するものである。

Abstract

The 3XXX series or 6XXX series aluminum alloys are widely used as a core material for the brazing sheets of automotive heat exchangers. Now, with the increasing demand for technical superiority in heat exchangers, the materials are being subjected to higher temperatures than ever before.

The creep property is important for the design of heat exchangers that are used at high temperatures. If the brazing sheets possess threshold stress, this is a very useful property for the design of their endurance at high temperatures. It has already been reported that a binary Al-0.7mass%Mn alloy possesses a threshold stress under creep testing at a temperature of 723 K. However, there has been no report on the threshold stresses of commercially available Al-Mn alloys such as A3003, and little report of the creep behavior at temperatures below 200°C, which is the working temperature of heat exchangers.

First, the threshold stress of the A3003 alloy was investigated, and the metallographic factor associated with the threshold stress was clarified. Specifically, the threshold stress was estimated from the results of creep testing under various conditions of temperature and stress, and is discussed in comparison with metallographic observations. The following conclusions were drawn:

1. The threshold stress was observed, and the value was estimated to be about 34 MPa at 200°C.
2. The threshold stress estimated by actual creep testing was higher than the Orowan stress value obtained from the mean free path of the dispersion particles.
3. Since the Al-0.6%Mn alloy showed threshold stress despite the absence of dispersed particles, it is concluded that solid-solute Mn affects the threshold stress.

Conventionally, threshold stress is thought to be brought about by dispersoids, which is different from the knowledge gained in chapter 2. Thus, in chapter 3, effects of solid solute Mn in the creep behavior, using an Al-Mn binary alloy. As a result, threshold stress was observed in the Al-Mn binary alloy without dispersoids. This result indicates that solid solute Mn affects the threshold stress. Similar results were seen in the actually used Al-0.04%Fe-0.25%Si-1.0%Mn alloy.

Now, with the increasing demand for weight saving, there has been increasing demand for a reduction in the thickness of heat exchanger materials; in order to satisfy this requirement, the material is required to have high strength. Materials for radiators should foremost possess high

strength in order to avoid fatigue breakdown. The addition of Mg to Al-Mn core alloys is a potential method for improving the strength of heat exchanger materials; this is because the brazing process serves as the solution heat treatment and results in Mg_2Si precipitation, which leads to age hardening. Therefore, the Mg-added materials show the similar aging behavior as Al-Mg-Si based alloys. However, there has been no report on the aging behavior of the Al-Mg-Si based alloys during creep deformation, whereas some reports on that of the Al-Cu-Mg based alloys are seen.

Thus in chapter 4, the effects of aging conditions on creep behavior of Al-0.3mass%Mg-0.5mass%Si alloy was investigated. In order to evaluate simply the effects of aging precipitation, the alloy without Mn was used. The following conclusions were drawn:

1. The UA specimen possessed better creep resistance than the PA specimen at 150°C, whereas this superiority was not shown at 200°C.
2. The superiority of the creep resistance of the UA specimen at 150°C was thought to be derived from the supersaturated solid solution that enhances the dynamic precipitation during creep deformation.
3. It was indicated that the creep deformation had the effect of enhancing over-aging at both temperature of 150°C and 200°C.

Those researches mentioned above are studied on the purpose of revealing the suitable condition for good creep resistance. In chapter 5, with the objective of revealing aging behavior during creep deformation more basically, creep behaviors of the alloys without pre-aging treatment. In addition, effects of Mn addition on the aging behavior during creep deformation were also studied, and the following conclusions were drawn:

1. Creep resistance was decreased by the Mn addition.
2. Over aging of the alloy without Mn was enhanced by the creep deformation, which is thought to be due to the solid solute diffusion along dislocations.
3. The enhancement of over aging was not observed in the alloy with Mn, since the dispersion density is small.

As mentioned above, in this paper, the creep behavior of 3XXX and 6XXX series alloy was investigated, and important knowledge was revealed. In addition, the way to make an effective use of age hardening to gain high creep resistance was indicated. These results highly contribute to the development of the high heat resistance of the heat exchanger materials.

目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 アルミニウムのろう付	1
1.2.1 ろう付総論	1
1.2.2 ろう付用材料	2
1.3 3XXX系合金 (Al-Mn系合金) の組織と性質	4
1.3.1 Al-Mn系平衡状態図, 組織と構成相	4
1.3.2 強化機構	7
1.3.3 再結晶および再結晶粒度	8
1.4 6XXX系合金 (Al-Mg-Si系合金) の組織と性質	11
1.4.1 Al-Mg-Si系平衡図, 組織と構成相	12
1.4.2 Al-Mg-Si系合金の時効硬化過程	12
1.5 材料の高温特性	17
1.5.1 高温における応力下での材料の挙動	17
1.5.2 変形機構領域図	18
1.5.3 転位すべり	19
1.5.4 拡散クリープ	19
1.5.5 転位クリープ	20
1.5.6 純金属の高温変形挙動	23
1.5.7 固溶体の高温変形挙動	24
1.5.8 分散強化型合金の高温変形挙動	29
1.5.9 しきい応力の発現機構 (Orowan機構)	30
1.5.10 クリープ速度の結晶粒径依存性	31
1.6 研究目的	34
参考文献	36
第2章 Al-Mn系合金のしきい応力におよぼすマグネシウム添加の影響	39
2.1 緒言	39
2.2 実験方法	39
2.3 実験結果	40
2.4 考察	48
2.5 結言	50
参考文献	51

第3章 Al-Mn系合金のクリープ挙動に及ぼす固溶MnおよびFe量の影響 52

3.1 緒言	52
3.2 実験方法	52
3-3. 実験結果および考察	53
3.3.1 クリープ挙動に及ぼす固溶 Mn の影響	53
3.3.2 実用合金成分における検討	55
3.4 結言	62
参考文献	62

第4章 Al-Mg-Si系合金のクリープ特性に及ぼす時効の影響 64

4.1 緒言	64
4.2 Al-0.3Mg-0.5Si 合金のクリープ特性に及ぼす時効の影響	64
4.2.1 実験方法	64
4.2.2 実験結果	65
4.2.4 考察	71
4.2.5 結言	76
4.3 Al-0.3Mg-0.5Si 合金のクリープ特性に及ぼす Mn の影響	77
4.3.1 実験方法	77
4.3.2 実験結果および考察	77
4.3.3 結言	87
参考文献	87

第5章 Al-Mg-Si系合金のクリープ中の時効挙動 88

5.1 緒言	88
5.2 実験方法	88
5.3 実験結果および考察	89
5.3.1 溶体化・水焼入れ材のクリープ挙動	89
5.3.1 ろう付加熱後のクリープ挙動	94
5.4 結言	98

第6章 総括 99

第1章 序論

1.1 緒言⁽¹⁾

アルミニウム合金は、比重が鉄や銅のおよそ 1/3 であり、大気中で自然に耐食性に優れた酸化皮膜が形成され自己保護するため優れた耐食性を有している。また、成形加工が容易であり、さらに熱伝導性に優れるといった利点を生かし、自動車用熱交換器の材料として広く利用されている。

アルミニウム合金は、組成によって大きく 7 種に分類され、4 桁の数字で表記される。この中で、超ジュラルミンとして知られている Al-Cu-Mg 系の 2XXX 系合金、Al-MgSi 系の 6XXX 系合金および超々ジュラルミンとして知られている Al-Zn-Mg 系の 7XXX 系合金は、総称して熱処理型アルミニウム合金と呼ばれる。これらは、溶体化・焼入れ処理を行い、時効硬化を利用して強度等の調整を行うためである。これらに対して、工業用純アルミニウムを中心とする純アルミニウム系の 1XXX 系合金、Al-Mn 系の 3XXX 系合金、Al-Si 系の 4XXX 系合金および Al-Mg 系の 5XXX 系合金は熱処理による合金の強化を目的として溶体化・時効処理を行うことがほとんどないため、これらは非熱処理型アルミニウム合金と呼ばれる。

アルミニウム合金を選ぶ場合は使用目的に応じて材料の各特性に対する要求度や優先順位などを総合的に考慮して行なう必要がある。自動車用熱交換器の材料に求められる諸特性についての詳細は後述するが、強度、成形性、耐食性のバランスが良いことから、3XXX 系合金および 6XXX 系合金がよく用いられる。

近年は熱交換器を高性能化するに伴い、構成部材が従来よりも高い温度にさらされるようになり、本系合金の高温での耐久性を向上させることが必要となっている。高温で使用される熱交換器を設計するためには、材料の高温特性として、クリープ特性や高温疲労特性が重要となる。しかし、アルミニウム合金はもともと高温に晒されるような用途が少なく、特に中強度合金である 3XXX 系合金や 6XXX 系合金が高温下で用いられることはほとんど無かったため、これらの合金の高温特性に関する知見は乏しい。

以上のような事情を鑑み、3XXX 系合金や 6XXX 系合金の高温特性に関する研究を行うこととした。

1.2 アルミニウムのろう付⁽²⁾

1.2.1 ろう付総論

自動車用熱交換器は、アルミニウム合金板材をチューブ、フィン、タンクなどの部品に成形し、これらを組み合わせ、ろう付によって接合することにより製造される。熱交換

器製品の一例を図 1-1 に示す.

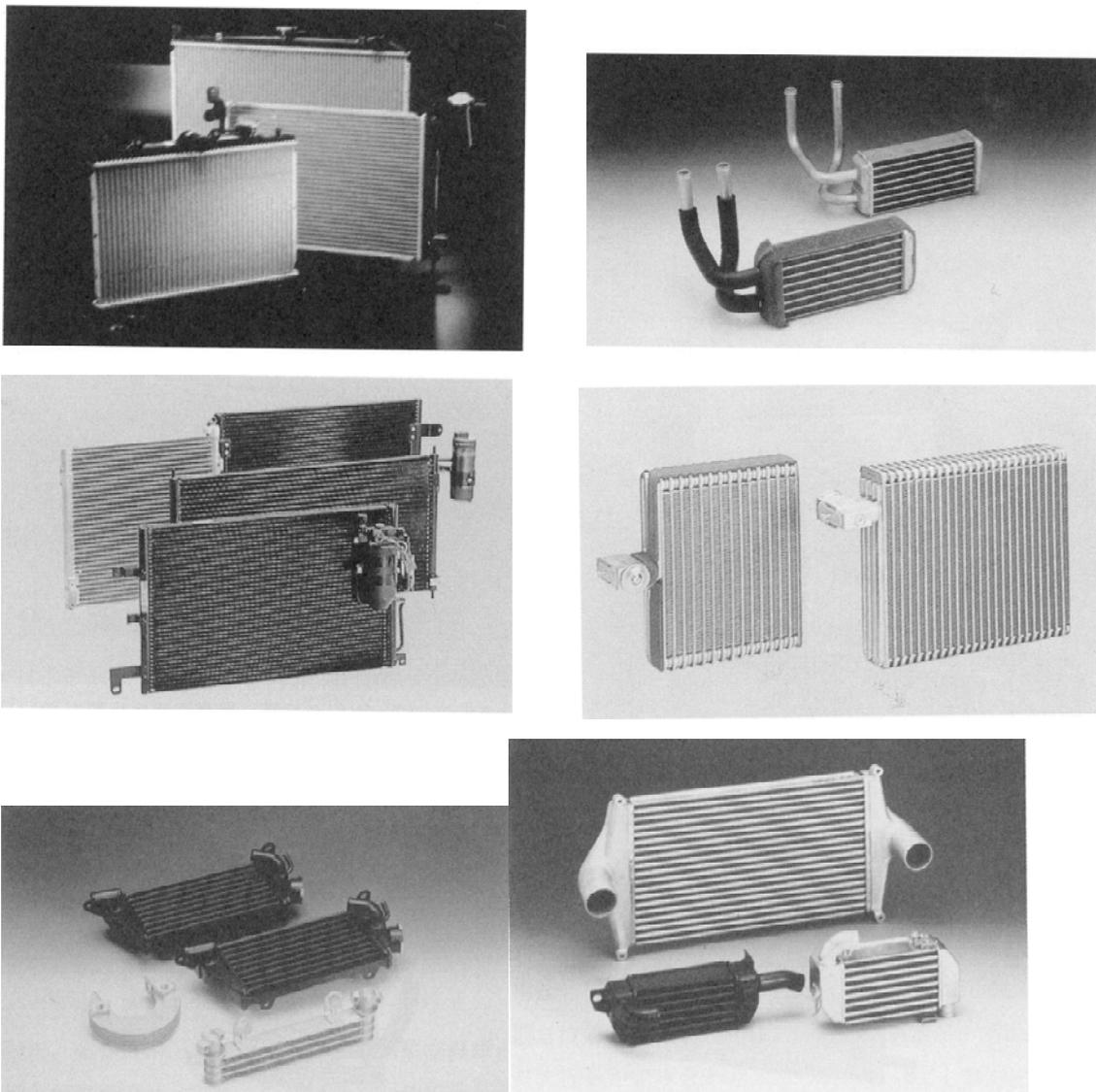


図 1-1 種々の自動車用熱交換器

ろう付の定義は、「被接合材すなわち、母材（主として金属）より融点の低いろう材を用いて母材の間隙に流入（毛管流入）を行い接合すること」とされている。この場合、一般的には加熱を伴うがろう材のみが熔融し、母材はほとんど熔融しないことが特徴で、この点、溶接における融接や、抵抗溶接と趣を異にする。

アルミニウムは本来活性な性質を具備しているが、大気中では表面に安定な酸化膜を形成するため良好な耐食性を呈する。しかしろう付においてはこの表面の酸化皮膜が良好なぬれを阻害するので、それを除去する必要がある。この方法については種々のものが用いられてきたが、現在は非腐食性のフラックスを用いて酸化皮膜を除去し、不活性な窒素雰囲気置くことによって再酸化を防ぐノコロックブレイジング法（NB法）が主

流となっている。

1.2.2 ろう付用材料

アルミニウムのろう付には、図 1-2 に示すようなクラッド材が用いられる。融点の高い心材の片面または両面に、融点の低い皮材をろう材として重ね合わせ、これを心材の融点未満、ろう材の融点以上の温度下に置くことにより、ろう材のみが溶解し、ろうとして機能するのである。また、材料が厳しい腐食環境に晒される場合には、心材より活性な材料を犠牲材としてクラッドする場合がある。

表 1-1 に、各種アルミニウム合金の融点およびろう付性を示す⁽³⁾。心材合金は融点が高いことの他に、ろう付性が良好であることも必要となる。Mg は前述の NB 法におけるフラックスを劣化させる作用があるため、Mg を多量に含む合金は適用することができない。心材に適した合金は、3003 合金、1050 や 1100 などの 1XXX 系合金、あるいは 6XXX 系合金の中でも Mg 添加量の少ない 6063 合金などである。これらの合金は耐食性にも優れ、また適切な調質を選択することにより成形性にも優れるため、ろう付用材料の心材として好適である。

ろう材には、融点の低い Al-Si 系合金の 4045、4343 などが用いられる。また 7072 などの Al-Zn 合金は、犠牲材として用いられる。なお、電縫溶接などの適用によって、チューブ材同士を接合する需要が無いときは、チューブ材の犠牲材に Al-Zn-Mg 合金を用いることも可能である。

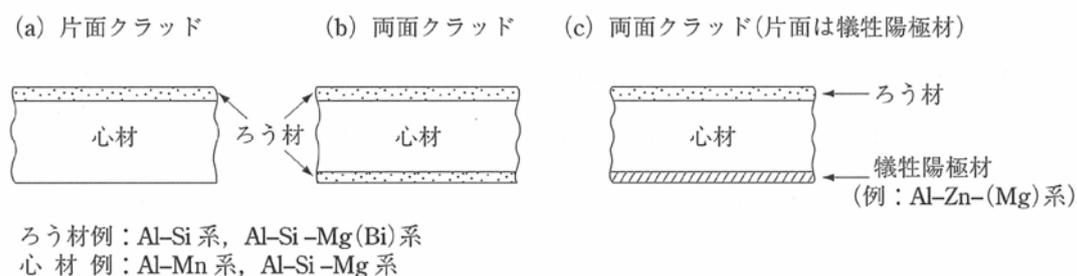


図 1-2 アルミニウムブレイジングシートの断面形状模式図

表 1-1 ろう材の化学成分

合金 番号	化 学 成 分 (wt%)											Al
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Bi	その他 ⁽¹⁾		
										個々	合計	
4343	6.8~ 8.2	0.8 以下	0.25 以下	0.10 以下	—	—	0.20 以下	—	—	0.05 以下	0.15 以下	残部
4045	9.0~ 11.0	0.8 以下	0.30 以下	0.05 以下	0.05 以下	—	0.10 以下	0.20 以下	—	0.05 以下	0.15 以下	残部
4004	9.0~ 10.5	0.8 以下	0.25 以下	0.10 以下	1.0~ 2.0	—	0.20 以下	—	—	0.05 以下	0.15 以下	残部
4005	9.5~ 11.0	0.8 以下	0.25 以下	0.10 以下	0.20~ 1.0	—	0.20 以下	—	—	0.05 以下	0.15 以下	残部
4N04	10.5~ 13.0	0.8 以下	0.25 以下	0.10 以下	1.0~ 2.0	—	0.20 以下	—	—	0.05 以下	0.15 以下	残部
4104	9.0~ 10.5	0.8 以下	0.25 以下	0.10 以下	1.0~ 2.0	—	0.20 以下	—	0.02~ 0.20	0.05 以下	0.15 以下	残部
4N43	6.8~ 8.2	0.8 以下	0.25 以下	0.10 以下	—	—	0.5~ 3.0	—	—	0.05 以下	0.15 以下	残部
4N45	9.0~ 11.0	0.8 以下	0.30 以下	0.05 以下	0.05 以下	—	0.5~ 3.0	—	—	0.05 以下	0.15 以下	残部
4145	9.3~ 10.7	0.8 以下	3.3~ 4.7	0.15 以下	0.15 以下	0.15 以下	0.20 以下	—	—	0.05 以下	0.15 以下	残部
4047	11.0~ 13.0	0.8 以下	0.30 以下	0.15 以下	0.10 以下	—	0.20 以下	—	—	0.05 以下	0.15 以下	残部

単位 %

1.3 3XXX 系合金 (Al-Mn 系合金) の組織と性質

ここでは、前述したろう付用材料のうち、材料強度の大半を担う心材に適用される 3XXX 系合金について、その組織や性質を述べる。

Mn はアルミニウム合金添加元素中重要なものの一つに数えられており、展伸材用の Al-Mn 系実用合金は、AA 規格や JIS 規格の 3XXX シリーズとして一般に知られている。Mn が主要添加元素として広く利用されている背景には、価格面で比較的安価であることに加え、析出粒子の大きさ、分散度を調整することにより様々に結晶粒度や軟化特性の制御が可能であること、そして分散第 2 相である $MnAl_6$ 相が電気化学的にアルミニウム地に対し安定であり、耐食性を損なわないこと、適度な強度と成形性を有することなどの特徴があるからである。

1.3.1 Al-Mn 系平衡状態図、組織と構成相

実用合金の組成範囲で考えた場合、不純物元素として Fe, Si が混入するケース、あるいは、強化元素である Mg を添加するケース等があるために、純 Al-Mn の 2 元系だけにとどめずに Al-Mn-Fe の 3 元系、Al-Mn-Si の 3 元系、あるいは Al-Mn-Mg の 3 元系についても理解することが必要である。

Al-Mn₂ 元系のアルミニウム側は共晶反応であるが、共晶点の組成や温度は研究者に

よって数値に若干の違いがある。図 1-3⁽³⁾に示す状態図は L. A. Willey らの編集によっている。アルミニウム側固溶体と平衡する相は、斜方晶の Al_6Mn である。きわめて純粋な 2 元系におけるアルミニウムとの平衡相では、 Al_{12}Mn との報告⁴⁾もあるが、Fe, Si が共存するとこの相は現れないので、実用的には Al_6Mn が平衡相と考えて差し支えない。純 Al-Mn2 元系での Mn 添加は、アルミニウムの凝固温度をわずかに下げ、共晶温度は 658.5°C となる。また、この温度における Mn の溶解度は $1.82\text{wt}\%$ であり、共晶組成は $1.95\text{wt}\%\text{Mn}$ である。

Al-Mn-Fe3 元系状態図アルミニウム側について図 1-4⁽³⁾に示す。純 Al-Mn2 元系では、 625°C の Mn 溶解度は $1.35\text{wt}\%$ ほどあるが、Fe が含有されることにより溶解度は急激に低下し、 Al_6Mn 相が晶出しやすくなる。また、図 1-4 (c) に示すように Al_6Mn 相中の Fe 溶解度は高いが、 Al_3Fe 中には Mn はあまり固溶しない。

Al-Mn-Fe3 元系では、アルミニウム側に 3 元化合物は晶出しないが、Al-Mn-Si3 元系では図 3 (a)³⁾ の A~E の液相線に沿って表 1-2 に示す反応が起こり、 β および α なる 3 元化合物が生ずる。Al 固溶体と平衡する 3 元化合物 α の構造は立方晶であるが分子式については研究者によって異なり $\text{Mn}_2\text{SiAl}_{10}$ ⁽⁵⁾, $\text{Mn}_3\text{SiAl}_{12}$ ⁽⁶⁾, $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ ⁽⁴⁾等が発表されている。図 1-5 には $\text{Mn}_3\text{SiAl}_{12}$ を示した。実用合金では、Fe も不純物元素として含有されるが格子定数に若干変化はあるものの、構造は同じ立方晶で変化せず、 $\text{Al}_{12}(\text{MnFe})_3\text{Si}$ のように Fe を固溶した形になる⁽⁶⁻⁹⁾。

Al-Mn-Mg 系について、図 1-6⁽³⁾にアルミニウム側の液相面を示す。Mg が含有されることにより、 Al_6Mn 相の共晶点は低温度側、低濃度側にずれるが、Al-Mn-Mg3 元化合物は生成しない。

表 1-3 に前述の Al-Mn2 元系、3 元系状態図のアルミニウム側に見られる相について構造を示す³⁾。図 1-7 には実用合金の代表例として 3004 合金の D. C. (Direct Chill) 鋳塊組織を示す。 Mg_2Si と MnFeAl_6 相が観察される。Si が含有された場合、 MnFeAl_6 相は鋳塊熱処理時に $\alpha\text{-AlMnFeSi}$ 相へと変態する⁽⁷⁻⁹⁾が、この現象は一般に α 変態としてよく知られている。図 1-8 にこの例を示す。 α 変態の程度は、図 1-9⁽⁹⁾に示すように Si 組成や熱処理の温度、時間などに依存している。 MnAl_6 相あるいは MnFeAl_6 相と $\alpha\text{-AlMnFeSi}$ 相は後者がりん酸によりエッチングされるのに対し、 MnAl_6 相あるいは MnFeAl_6 相はされない⁽¹⁰⁾ことから容易に光学顕微鏡観察で識別できる。鋳塊を均質化熱処理した時に見られる結晶粒内の析出はこの系の合金の特徴の一つであるが組成、温度あるいは保持時間の違いにより、析出物の分散状態が変化する⁽⁷⁻⁹⁾。この変化については図 1-10⁽¹¹⁾に一例を示す。高温、長時間ほど析出物は粗大になり、分散も粗くなっている。Al-Mn 系合金の鋳塊において時に粗大な初晶金属間化合物が見られることがある。3004 合金を缶胴材として用いる場合、粗大化合物は、フランジ加工時の割れやしごき時のピンホールの原因になるため、防止する必要がある⁽¹²⁾。生成域は添加元素、鋳造温度等によって異なるので、工業的には (1-1) 式に例示するような実験式により生成域

を外す等の防止策が採られている⁽¹²⁾.

初晶 $MnFeAl_6$

$$[wt\%Fe] + 1.07 [wt\%Mn] > 1.707$$

* 650 °C, 1.2% Mg, 0.15% Cu 含有

(1-1)

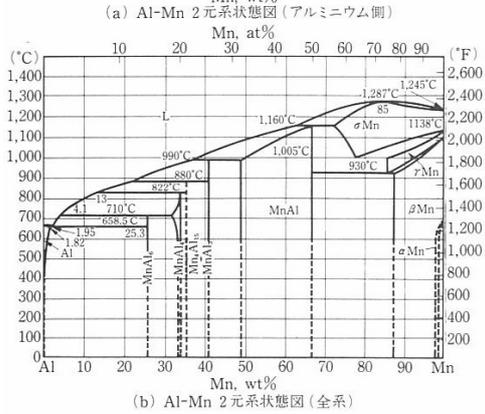
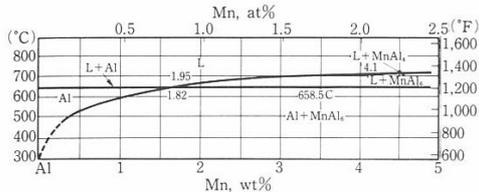


図 1-3 Al-Mn₂ 元系状態図

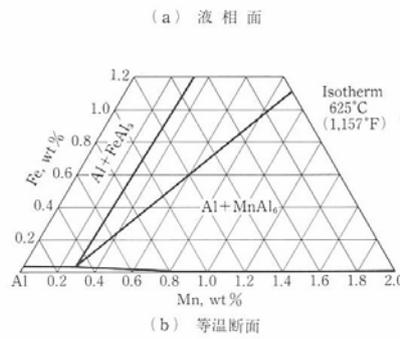
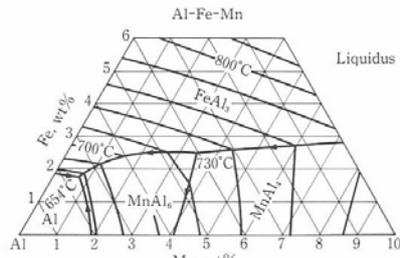


図 1-4 Al-Mn-Fe₃ 元系状態図

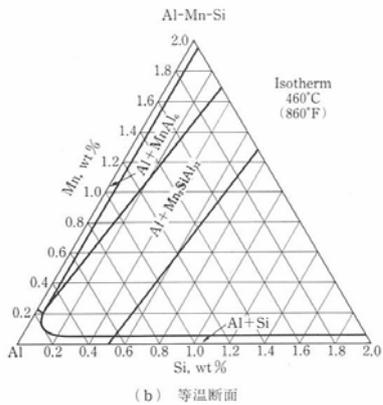
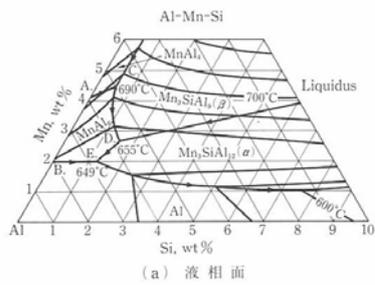


図 1-5 Al-Mn-Si₃ 元系状態図

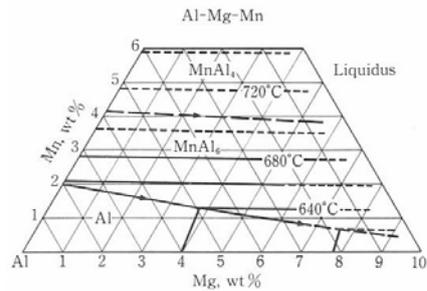


図 1-6 Al-Mn-Mg₃ 元系状態図

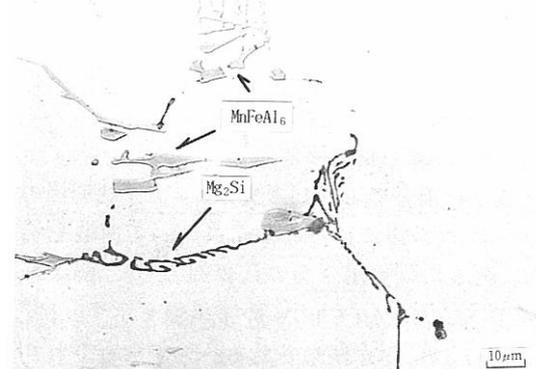


図 1-7 光学顕微鏡で観察した 3004 合金 DC 鋳塊のマイクロ組織

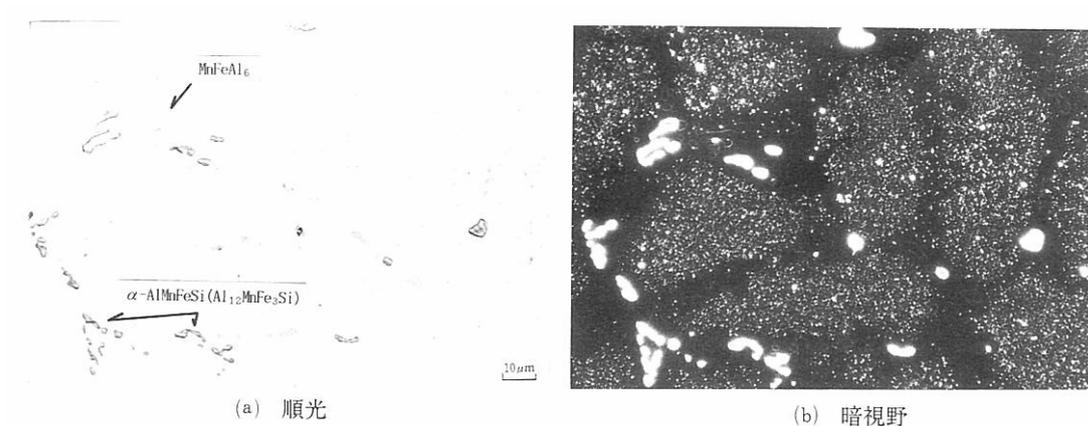


図 1-6 均質化処理(610°C/9h)後の 3004 合金 DC 鋳塊組織

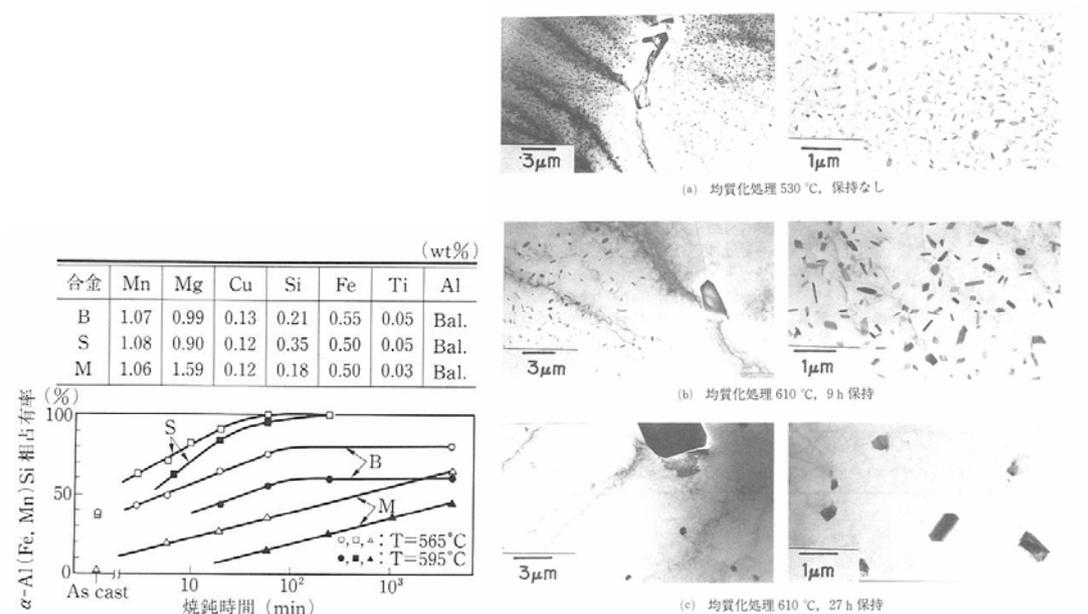


図 1-9 Si, Mg 組成の異なる 3004 合金を 545°C および 595°C で等温焼鈍した場合の晶出物中の α -Al(Mn,Fe)Si 相占有率の変化

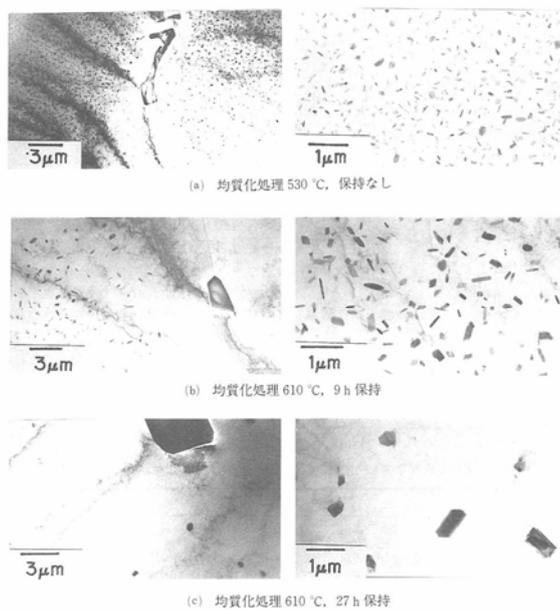


図 1-10 均質化条件の異なる 3004 合金鋳塊の TEM 組織

1.3.2 強化機構

Al-Mn 系合金は Al-Mg 系合金と共に加工硬化型の非熱処理合金に分類される。いずれも転位の増殖によって強化されるが加工硬化型といっても両者の強化機構はやや異なっている。Al-Mn 系合金の実用材料においては Mn はほとんど固溶されず、鋳塊加熱、熱間加工などの過程で析出した金属間化合物の形で微細に分散しているのに対し、Al-Mg 系合金では、マグネシウムは大半固溶している。図 1-11⁽¹³⁾に 1100, 3003, 5050, 5052 合金の加工硬化曲線を示すが、3003 合金は Mn を 1.2% 含有しており、5050 合金は

Mg を 1.4%含有していることから同程度の添加量における両者の強化程度の差を知ることができる。概して実用合金においては Al-Mn 系合金の方が穏やかな加工硬化挙動である。

1.3.3 再結晶および再結晶粒度

再結晶の基本過程は粒界の移動である⁽¹⁴⁾。ここで述べる移動する粒界とは回復や 1 次再結晶の核形成段階における亜粒界と 1 次再結晶や結晶粒成長および 2 次再結晶の成長段階の大傾角結晶粒界をさす。再結晶はこれらの粒界移動を妨げる 4 つの因子との相互作用から理解される。4 つの因子とは、すでに前から存在する粒子と同時に析出してくる粒子と静止している粒界へ偏析する原子運動している粒界へ偏析する原子である⁽¹⁴⁾。これらの基本過程を理解する上で Al-Mn 系合金圧延材は最適の素材であり、再結晶挙動は純 2 元系においても、Fe, Si, Cu, Mg 等が添加された実用合金の場合についても多くの研究がなされている。一般に固溶原子が存在すると転位や亜粒界との相互作用によって界面の移動が妨げられ、再結晶しづらくなることが知られている⁽¹²⁾。図 1-12 に再結晶温度にぼす微量添加元素の影響について示す。Mn もごく微量で再結晶温度を上昇させる。また、過飽和に固溶した Mn の場合、図 1-13⁽¹⁵⁾および図 1-14⁽¹⁶⁾に示すように過飽和固溶体からの析出と再結晶が競合する温度では、再結晶は著しく遅延される。この現象は図 1-15⁽¹⁴⁾に模式図を示すように亜粒界への Mn 系化合物の析出とこの析出物による亜粒界のピン止め作用で説明されている。しかし、実用合金の場合図 1-16⁽¹⁴⁾に示すように、熱延終了段階までに固溶 Mn の大半が Mn 系金属間化合物として析出しており、再結晶挙動にはむしろこの段階でのアルミ地中の析出粒子の分散状態が影響するものと考えている。実用合金において、再結晶粒は鑄塊段階で晶出する数 μm 以上の粗大な Al-Mn 系金属間化合物と均質化熱処理および熱間圧延段階で生成する析出物の大きさと分散度や冷間加工度そして焼鈍時の加熱速度を調整することによって制御されている。析出物分散と焼鈍時の加熱速度が再結晶粒度へ影響する例を図 1-17 に示す。均質化処理温度が高いほど、また、焼鈍時の加熱速度が速い焼鈍条件ほど再結晶粒は微細になっている。この供試材の熱間圧延後の析出物分散を図 1-18⁽¹¹⁾に示す。冷間圧延後もほぼこれに近い分散度と考えられるが、析出物が粗く、大きく分散している場合、再結晶粒は細かい。過飽和に固溶されやすい Mn に対し、Fe, Si, Cu 等を微量添加すると、Mn 系の不溶性化合物の析出速度は鑄塊段階に限らず、冷間圧延等加エひずみを与えた場合においても促進されることが知られている。この例を図 1-19⁽¹⁵⁾および図 1-20⁽¹⁶⁾に示す。

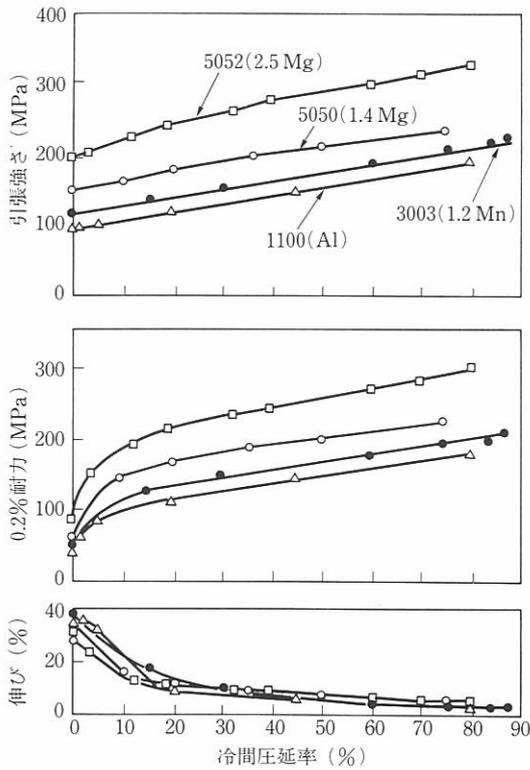


図 1-11 種々の非熱処理型アルミニウム合金の加工硬化曲線

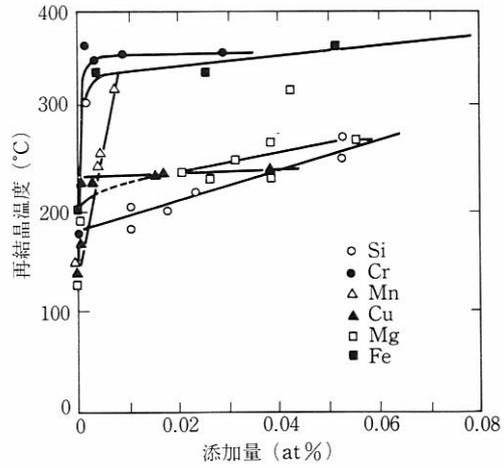


図 1-12 アルミニウムの再結晶温度に及ぼす添加元素の影響

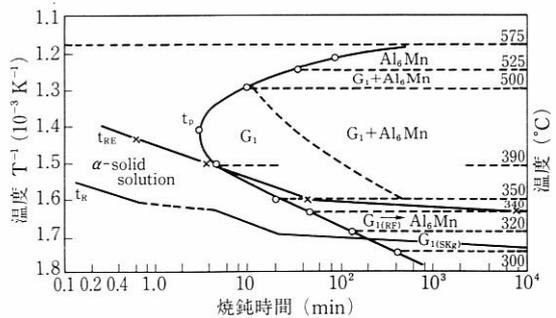


図 1-13 Al-0.7wt%Mn 合金の再結晶および析出の時間-温度曲線, t_R —再結晶開始, t_P —析出開始, t_{RE} —再結晶終了, $G_{1(SKG)}$ —亜粒界における G_1 相の形成, $G_{1(RF)}$ —再結晶先端における G_1 相の形成.

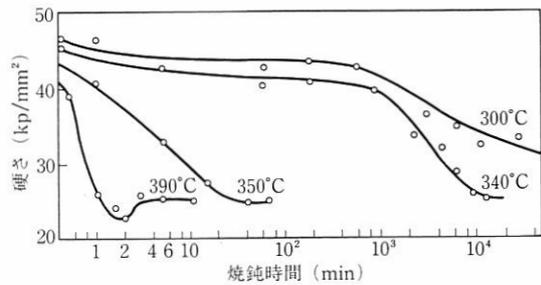


図 1-14 90 % 冷間圧延を加えた Al-0.7wt%Mn 合金の種々の焼鈍温度における硬さ変化

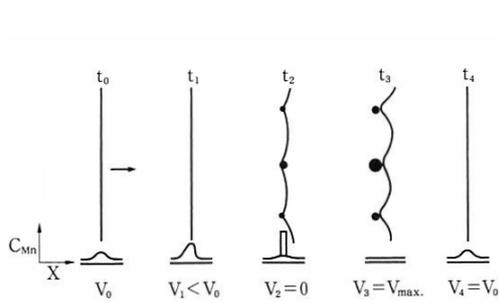


図 1-15 断続的な粒界運動, 上図: 各時間 $t_0 \dots t_4$ における運動している粒界と局部的析出の図式的表現; 下図: 粒界を横切る溶質濃度 C_{Mn} の図式的プロット; $V_0 \dots V_4$: 各段階の粒界の速度

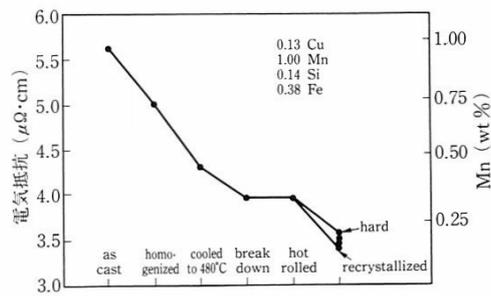


図 1-16 3003 型合金の製造工程中の電気抵抗とそれに相当する Mn 固溶量の変化

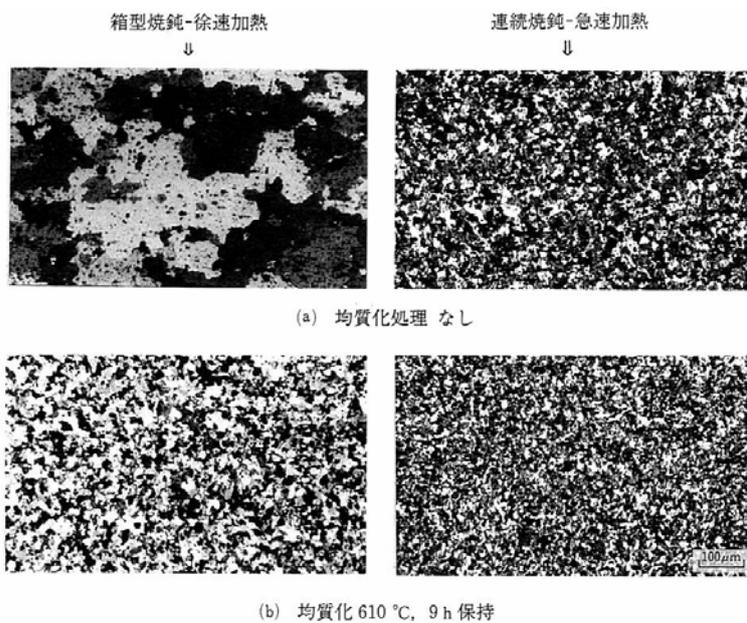


図 1-17 铸塊均質化処理条件の異なる 3004 合金冷延板の再結晶粒
as cast \rightarrow 均質化処理 \rightarrow 熱間圧延 4.2 mm \rightarrow 冷間圧延 1.0mm

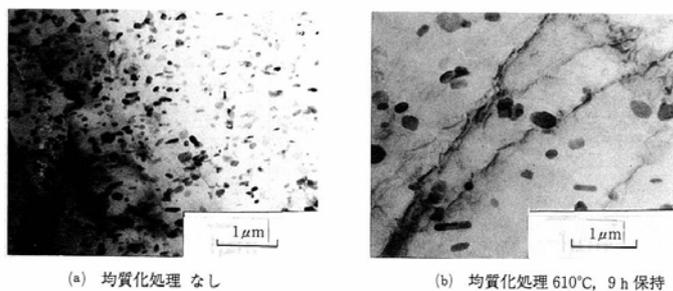


図 1-18 铸塊均質化処理条件の異なる 3004 合金熱間圧延板の析出物分散状態の TEM 観察

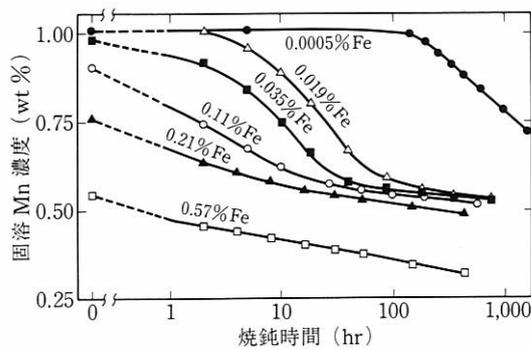


図 1-19 550°Cの焼鈍中の Al-1%Mn-Fe 合金中の固溶体中の Mn 濃度の変化に及ぼす Fe の影響

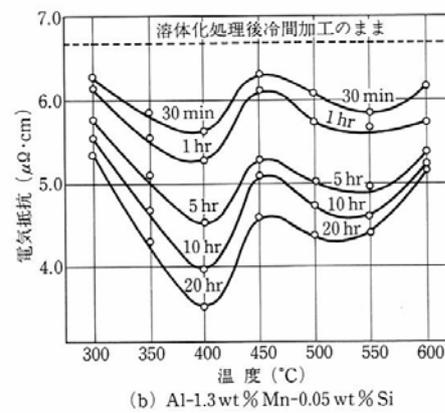
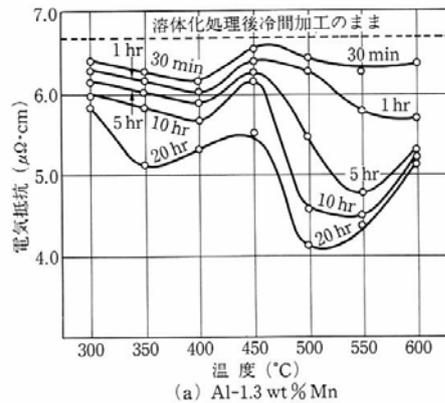


図 1-20 冷間圧延した Al-1.3wt%Mn および Al-1.3wt%Mn-0.05wt%Si 合金の等時加熱時の電気抵抗変化

1.4 6XXX 系合金 (Al-Mg-Si 系合金) の組織と性質

既に述べたように、NB 用材料の心材には、Mg 量の比較適少ない 6XXX 系合金を用いることも可能である。また、犠牲材に Mg を添加して、ろう付時に犠牲材の Mg を心材へ拡散させることにより、ろう付性を損なわずに高強度化させた材料も開発されている文献)。この場合、心材成分として含有している Si や、あるいはろう材から心材へ拡散した Si と組み合わせさせて、6XXX 系合金と類似の時効硬化挙動を示す。または、ろう付性を阻害しない程度の Mg を心材へ添加することによっても、同様の効果を得ることができる。以上のことから、ろう付用材料を取り扱う上で、6XXX 系合金の組織と諸特性について理解することは重要である。

6XXX 系合金は、とくに押出性、表面処理性等のよい 6063 合金がサッシに用いられ大きく成長した。いまでは Al-Mg-Si 系合金押出型材は建築・輸送の両分野において大きく発展を遂げており、特に近年では自動車用ボディシート材としての用途が広がって

いる。そのため、時効挙動をはじめとした諸特性に関する知見は深い。

1.4.1 Al-Mg-Si 系平衡図，組織と構成相

Al-Mg-Si 系合金の Al 隅の状態図を図 1-21⁽¹⁷⁾に示す。Mg-Si 2 元系に Mg_2Si なる化合物が存在し、この Mg_2Si と Al を結ぶ線上は図 1-22⁽¹⁸⁾に示す擬 2 元系を構成する。したがって、Al-Mg-Si 3 元系実用合金は Al- Mg_2Si 擬 2 元系合金として考えられる。この擬 2 元系によって本 3 元系は二つに分割され、一方は Al-Si- Mg_2Si の領域、他方は Al- β (Al_8Mg_5)- Mg_2Si の領域でいずれも 3 元共晶反応が存在し、3 元共晶点は前者は D、後者は B 点で示してある。 α (Al) 中の Mg_2Si の最大固溶度は 595°C の 1.85% (1.14%Mg, 0.66%Si) であるが、図 1-22 に示すように、この Mg_2Si の固溶度は温度の降下と共に急激に減少して、常温ではゼロに近づく。この溶解度変化によって、この系合金には時効硬化性がある。また、 Mg_2Si の固溶度は、 Mg_2Si バランス組成 (Mg/Si=1.73) よりも過剰な Si および Mg の存在により減少する。その減少の割合は前者の場合にはわずかであるが、後者の場合はかなり大きい⁽¹⁹⁾。実用合金組成は Mg0.25~1.5%、Si0.20~1.5% である。

Al-Mg-Si 系実用合金には、不純物として 0.7%以下の Fe が含まれており、また強度や靱延性などの向上のために Cu0.04~0.9%、Mn0.05~1.0%、Cr0.05~0.35%などが添加されているものがある。Al-Mg-Si-Fe4 元系においては、Al-Mg-Si3 元系における二つの包晶反応、すなわち $L+Al_3Fe \rightarrow \alpha$ (Al) + $\alpha AlFeSi$ と $L+\alpha AlFeSi \rightarrow \alpha$ (Al) + $\beta AlFeSi$ 、が起こりうる。しかしながら、現実の凝固条件下では、拡散依存の包晶反応は抑制され、2 次の凝固反応が進行する。Cu は約 0.4%まではほとんど固溶し、鑄塊組織には何ら影響しないが、それ以上では Al_2CuMg 又は $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ が現れる。Mn は Al_6Mn あるいは $\alpha AlMnSi$ を形成するが、同時に Fe を固溶した Al_6 (Fe, Mn)、 αAl (Fe, Mn) Si の形もとる^(20,21)。表 1-4 に Al-Mg-Si 系合金に見られる相をまとめて示す^(22,23)。

1.4.2 Al-Mg-Si 系合金の時効硬化過程

2.1 時効析出過程 Al- Mg_2Si 擬 2 元系合金の過飽和固溶体の相分解過程については、表 2 に示すような過程が一般に認められている^(24,25)。一般に、低温時効の初期に形成される G. P ゾーンの研究には X 線小角散乱法が用いられ、その大きさの定量的測定がなされている。ところが、Al-Mg-Si 合金では Al 原子、Mg 原子および Si 原子の X 線散乱因子が互いにきわめて近い値であるため X 線小角散乱法による G. P. ゾーンの測定は困難であり、主として電子線回折および電顕観察により推定されている。針状 G. P ゾーンに関しては、電子線回折により Al-0.97%Mg-0.61%Si 合金の 70°C で 1 時間、150°C で 24 分あるいは 200°C で 5 分の時効によって形成され、その長さは 20~100nm、直径は約 6nm

で、個数としては約 5×10^{15} 個/cm³ 存在することが観察され⁽²⁴⁾、また構造は図 1-23⁽²⁶⁾に示すように[100]方向に対して Si 原子が一原子配列で並び、その両側に相対して Mg 原子が配列して、CaF₂型構造を示す安定相 β の原子配列とよく類似した構造をもつことが示されている。さらに、X 線的研究を容易にするため Si を Ge で置換した Al-Mg-Ge 合金において、針状 G. P ゾーンは最初は内部規則性がなく、高濃度の空孔を含む集合体で、時効が進むと前述のごとき線状の周期性が現れることが示されている⁽²⁷⁾。なお、針状 G. P. ゾーンに対しては準安定相 β'' であるとする説もある⁽²⁸⁾。棒状中間相 β' は 200℃以上の時効、たとえば 200℃で 5 時間の時効によって針状 GP ゾーンからの無拡散変態によって形成され、長さも太さも増加し、個数は減少することが⁽²⁴⁾、さらに制限視野回折によりマトリックスと半整合でその方位関係は

$$[100]_{\beta} // [100]_M, \quad [011]_{\beta} // [100]_M$$

であることが示されている⁽²⁹⁾。ここに M はマトリックスを示す。安定相 β は高温時効、たとえば 260℃で 3 時間の時効によって棒状中間相 β' の軸と垂直方向に板状に成長することが電顕観察により見出されている⁽²⁴⁾。その結晶構造は x 線回折により CaF₂ 型であり、マトリックスとの方位関係は

$$(100)_{\beta} // (100)_M, \quad (011)_{\beta} // (100)_M$$

であることが明らかにされている⁽³⁰⁾。図 1-24 に Al-Mg-Si 合金の高温時効組織を示す。また、Mg₂Si バランスおよび過剰 Mg 組成合金において、新しい立方体形状の析出相が見出されている^(31,32)。この立方体状相については、 β' 相を介して形成される中間相とする見方⁽³¹⁾と β'' や β' 相とは無関係に溶質原子と空孔とのクラスターを介して生じる安定相とする見方⁽³²⁾とがある。

焼入れ処理によって得られた過飽和固溶体の相分解は上述のようにその後の時効処理の温度と時間に支配され、それに伴って出現する析出相の種類、量、サイズなどに対応して機械的性質、物理的性質などが変化する。図 1-25⁽³³⁾に 6061 合金の時効曲線を示す。この合金における最高強さは針状 G. P. ゾーンによって得られる。時効処理には自然時効（室温時効）と人工時効（高温時効）があるが、Al-Mg-Si 系合金は自然時効ではほとんど硬化しないため、通常は人工時効処理が施される。表 1-5 に代表的な Al-Mg-Si 系合金の時効処理条件を示す。ところで、溶体化・焼入れ後直ちに人工時効を行わずに室温に放置したりなどした後に人工時効を行う処理を二段時効と呼んでいる。この二段時効によって人工時効後の強さは著しく影響されるが、とくに Al-Mg-Si 系合金では複雑な二段時効挙動が知られている⁽³⁴⁾。図 1-26⁽³⁵⁾は Al-Mg-Si 合金の人工時効後の強さに及ぼす室温予備時効の効果を示している。室温予備時効は、Mg₂Si 量が約 1%以上の合金に対して高温時効にマイナスの効果（最大 30N/mm²の劣化）を与え、一方 Mg₂Si 量が約 1%未満の合金に対してはプラスの効果（最大 30N/mm²の向上）をもたらす。それゆえ、6063 合金では室温予備時効が有効である。なお、高温時効における強さの変化の度合は室温放置時間の長さに依存する。二段時効のメカニズムについては、現在まで

定説はないが、低温時効で生じた臨界サイズ以上の G. P ゾーンが高温時効で中間相の核となるとする Nicholson モデル⁽³⁶⁾ (ただし、このモデルでは室温予備時効の負の効果が説明できない)、予備時効において形成された GP. ゾーンの数論的安定性で説明する Pashley モデル⁽³⁷⁾、および予備時効は G. P. ゾーンの数にのみ影響するとし、その数の変化により説明する浅野・平野モデル⁽³⁸⁾がモデルとして提案されている。最近、予備時効で生じるクラスターと G. P ゾーンとの間の構造差を考慮して説明しようとする試みもなされている⁽³⁹⁾。2.3 時効硬化に及ぼす合金元素の影響 Al:Mg-Si 合金の時効硬化は Mg_2Si 量、過剰 Si および Mg 量により大きく影響される。図 1-27⁽³⁵⁾に Al-Mg-Si 合金の引張強さに及ぼすそれらの効果を示す。 Mg_2Si 量および過剰 Si 量の増加に伴い、引張強さは著しく向上する。過剰 Mg は低 Mg_2Si 組成においては強化効果を示すが、逆に高 Mg_2Si 組成においては強さを低下させる。この原因は前述のように過剰 Mg が Mg_2Si の固溶度を著しく減少させるためである。時効硬化に及ぼす微量添加元素の影響に関する研究は比較的少ない。図 1-28⁽⁴⁰⁾は Al-0.6%Mg-0.45%Si 合金の 175°Cでの時効硬化に及ぼす 0.28%Cu と 0.38%Ag の添加の影響を示す。微量の Cu あるいは Ag の添加により時効硬化速度が早くなり、ピーク硬さも増大する。これは Mg_2Si の見掛けの過飽和量の増加によるものと考えられる。1~3%Zn の添加も同様の効果をもつことが報告されている⁽⁴¹⁾。一方、Mn, Cr, Zr, Fe などの遷移元素は時効硬化速度を遅くし、ピーク硬さを低下させる。これは遷移元素は前述のごとく Si および Al と化合物を形成し、マトリックス中の Si 量を減少させることから説明される。図 1-29 にはこの効果が最も顕著な Mn 添加の時効硬化に及ぼす影響を示す。二段時効に及ぼすこれら微量添加元素の影響については、前者は室温予備時効による負の効果を助長するが、後者は抑制することが示されている⁽⁴⁰⁾Sn および Cd の添加は、Al-Cu 合金の場合と同様、低温時効を抑制し、高温時効を促進すると報告されている⁽⁴²⁾。

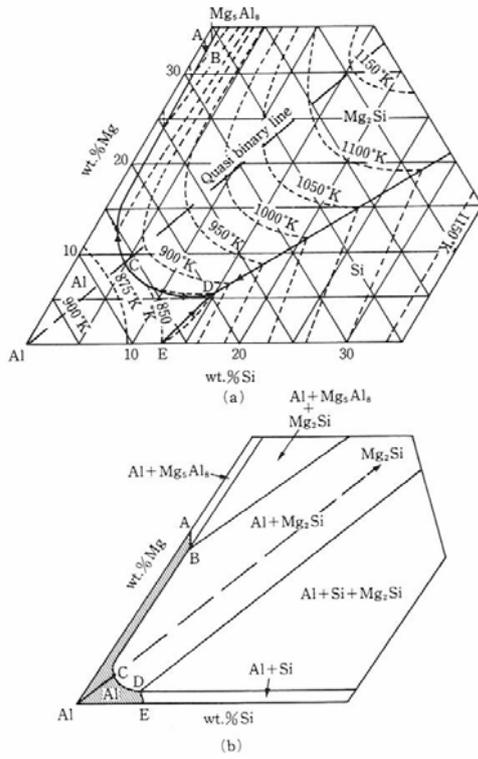


図 1-21 Al-Mg-Si₃ 元系状態図

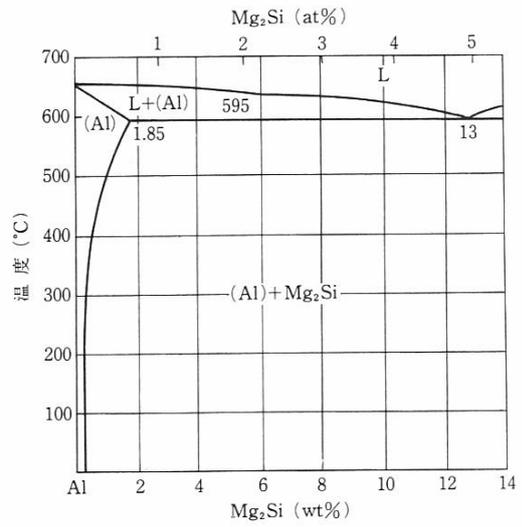
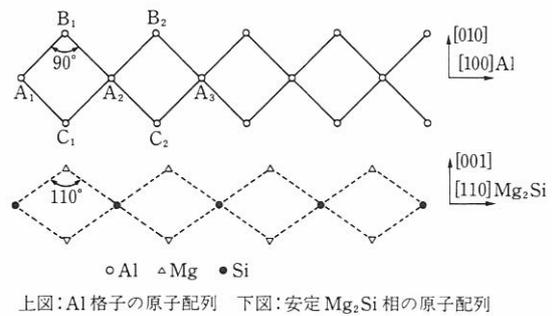
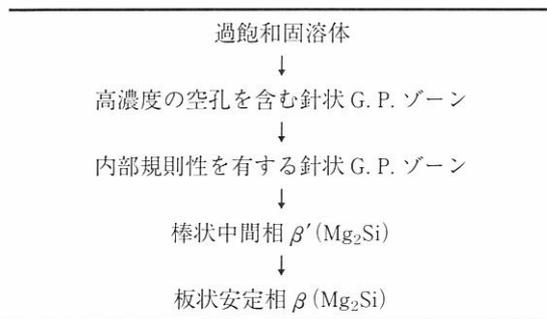


図 1-22 Al-Mg-Si 擬二元系状態図

表 1-4 Al-Mg₂Si 擬二元合余の時効析出過程



上図: Al 格子の原子配列 下図: 安定 Mg₂Si 相の原子配列

図 1-23 Al-Mg-Si 合金の針状 GP ゾーンと母格子の間の方位関係

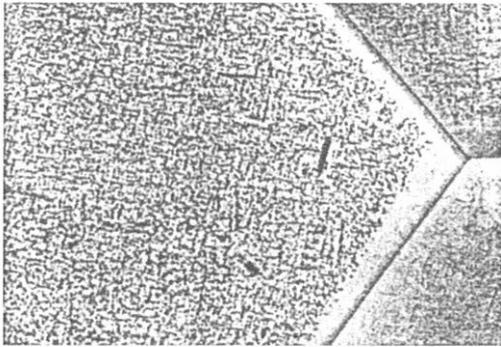


図 1-24 Al-Mg-Si 合金の針状 GP ゾーンと母格子の間の方位関係

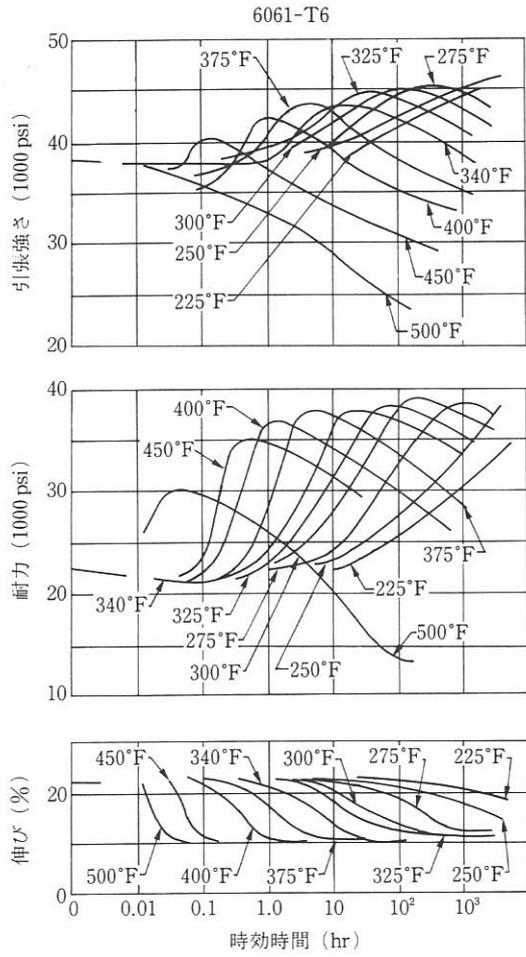


図 1-25 6061 合金の高温時効曲線

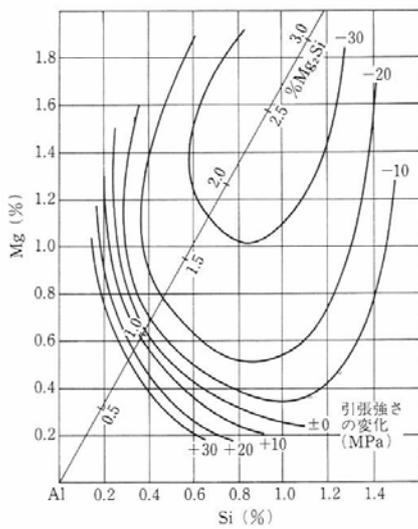


図 1-26 Al-Mg-Si 合金の高温時効後の引張強さに及ぼす室温予備時効の影響

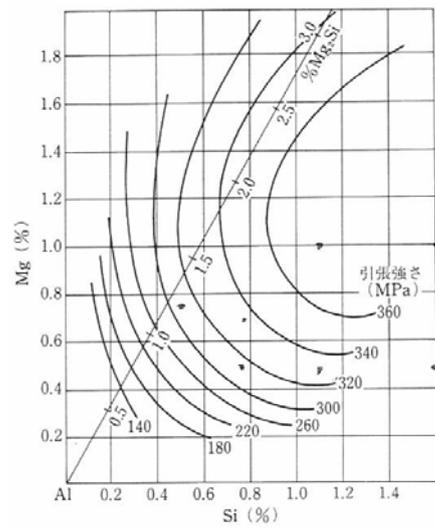


図 1-27 Al-Mg-Si 合金における引張強さと Mg, Si 量の関係

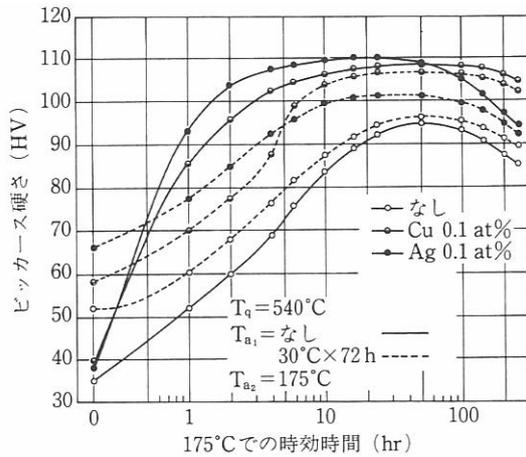


図 1-28 Al-1at%-Mg₂Si 合金の 175°C 時効に及ぼす室温予備時効と 0.1at%Cu 又は Ag 添加の影響

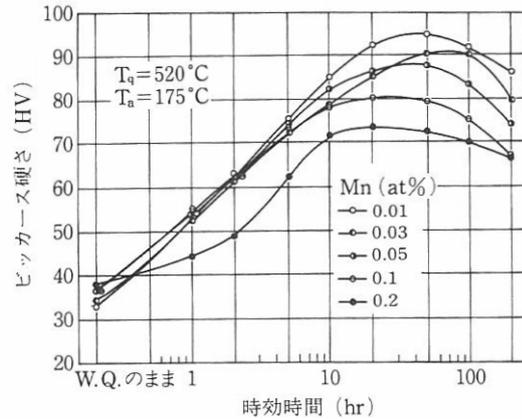


図 1-29 Al-0.7at%Mg-0.35at%Si 合金の 175°C 時効に及ぼす Mn 添加の影響

1.5 材料の高温特性

ここでは、本研究のテーマとしている材料の高温特性について解説する。

1.5.1 高温における応力下での材料の挙動

構造物で外力が作用する所に使い、外力を支える役割を受け持つのが構造材料である。力が作用すると材料は変形する。低い応力では力を除くと形が元にもどる弾性変形しか起きないが、高い応力では力を除いてもひずみが残る塑性変形をする。代表的な高温材料の一つである 2.25%Cr-1%Mo 鋼⁽⁴³⁾の、降伏応力 σ_y (0.2%耐力) と温度 T の関係を図 1-30 に示す。ヤング率 E の温度による変化を補正した規格化降伏応力の σ_y/E は、800K 以下では温度に依存せず、ほぼ一定に保たれる。この温度域を中温域、その領域での変形を中温変形と呼ぶ。中温変形では、降伏応力や変形応力がひずみ速度にも依存しない。図 1-31 (a) に示す応力ひずみ (σ - ϵ) 曲線を描く材料を考える。この材料を中温域の代表例である室温で変形すると、負荷される応力によって三つの状況が出現する。

- (1) 降伏応力以下の応力では、弾性変形のみが起きる。
- (2) 降伏応力以上の応力では、弾性変形後に塑性変形が起きる。
- (3) 引張り強さ以上の応力では、急速に塑性変形し、破断する。

このように中温変形では、降伏応力以上の応力のみで塑性変形が起きる。図 1-30 でわかるように、高温では降伏応力が低下する。それは、拡散による原子の移動が、十分な早さで起きるためである。この拡散が問題となる温度領域を高温域、その領域での変形を高温変形と呼ぶ。その材料の融点 (絶対温度) の約 40%以上の温度が高温域となる。

2.25 Cr-1Mo 鋼を、823K (550°C) で使うことを想定する。823K は、図 1-30 から高温域にあることがわかる。クリープ試験では、荷重をかけるとまず瞬間伸びが起きる。瞬間伸びは高速変形であるため、823K でも拡散が関与しない中温変形となる。そこでここでも、中温変形の応力-ひずみ曲線を基準として、応力-ひずみ曲線と一定応力下での変形の間接関係を図 1-31 (b) に示す。

- 1) 降伏応力以上の応力めでは、外力と変形抵抗が釣り合う所まで、まず塑性変形（瞬間伸び）する。この間に転位を導入して材料は硬化（加工硬化）する。しかし、高温では回復による軟化が起きるため、塑性変形が継続し、十分な時間の後には破壊する。
- 2) 降伏応力以下の応力では、負荷時には弾性変形しかしない。しかし高温では高温特有の種々の機構による変形が可能になる。その結果、降伏応力以下でも材料は塑性変形し、破壊する。

このように高温では、降伏応力以上か以下かに関係なく、塑性変形と破壊が起きる。図 1-31 (a) のように中温域では、一定応力なら、外力と変形抵抗が釣り合った所で、変形が停止する。しかし高温では、ひずみ量が時間の経過とともに増加する（時間依存型変形）。これら二つが高温変形の特徴である。

材料を高温・一定応力下に置き、ひずみ ϵ の時間 t 変化を記録すると、図 1-32 (a) のような曲線が得られる。これをクリープ曲線と呼び、その傾きがひずみ速度となる。外力をかけると、まず ϵ_1 だけ瞬間的に変形し、次に時間依存型の塑性変形をする。クリープ曲線には、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ が低下する一次クリープ域、ほぼ一定な二次（定常）クリープ域、加速する三次クリープ域が現れ、破断時間 t_f で破壊する。二次クリープ域のひずみ速度は、定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ と呼び、クリープ変形を特徴付ける代表値として使う。加工硬化と組織弱化的な釣り合いで二次クリープが出現する組織不安定な材料では、二次クリープ速度を最小クリープ速度 $\dot{\epsilon}_m$ と呼ぶ。図 1-32 (b) に示すように、高温・高応力ではひずみの累積速度が増加し、早期に破断する。クリープひずみは時間の関数であり、しかも温度、応力、ひずみ量によって累積速度が変化する。

1.5.2 変形機構領域図

結晶性材料の高温変形は、拡散が変形に関与することに特徴がある。高温では、転位の運動による塑性変形に加えて、粒界すべりや拡散自体も塑性変形に寄与する。さまざまな機構による変形が起こるので、各機構が支配的となる条件を地図に示すと便利である。変形機構領域図は、Weertman 夫妻^(44,45)が最初に提案し、Ashby らのグループが多くの材料の領域図を取りまとめた。図 1-33 は、Frost と Ashby⁽⁴⁶⁾によるニッケルの領域図である。横軸は絶対温度で、融点の絶対温度 T_m で規格化してあり、縦軸は変形応力を剛性率 G で規格化したものである。大別すると、転位すべり、転位（累乗則）クリープおよび拡散クリープの三領域に分割される。変形機構領域図の形は結晶構造が違

っても、非金属でも、本質的には同一である。材料の高温でのひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は、応力 σ と温度 T に依存する。図 1-33 では応力としてせん断応力を用いたが、実測できる応力 σ やひずみ ϵ は引張りや圧縮成分である。ひずみ速度と応力や温度の関係を表す数式が構成方程式であり、すべての高温変形機構に対して、次式のように表現できる。

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \frac{G\Omega}{k_b T} \left(\frac{b}{d_g}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \frac{D}{b^2} \quad (1-2)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}_0$ は応力や温度に依存しない材料固有の値で、 Ω は原子の体積、 b は転位のバーガースベクトルの大きさ（結晶を構成する原子の最近接距離）、 k_b はボルツマン定数（ $1.3806 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ ）、 d_g は結晶粒径、 D は拡散係数、 p は粒径指数、 n は応力指数である。それぞれの変形機構で、 $\dot{\epsilon}_0$ 、 p 、 n および D の値が異なる。

1.5.3 転位すべり

理想強度 ($G/20$) 以下の応力では、転位のすべり運動で塑性変形が起きる。高い応力では、拡散の助けがなくても、外力と熱振動だけで転位が障害物を乗り越えることができる。このような機構で変形する領域が転位すべりの領域である。高温でも十分な応力を負荷すれば、この転位すべり（低温型変形）が起きる。転位のすべり運動を律速する障害物は、パイエルス障壁や固溶原子などの小さなエネルギーの障害物である。bcc と hcp 金属および共有結合性の強い材料（Si など）では、パイエルス障壁が重要な障害物となる。

1.5.4 拡散クリープ

拡散クリープは、応力に誘起された原子の流れで起き、図 1-33 の低応力側で出現する。拡散クリープには、原子が格子内を流れる格子拡散 (Nabarro-Herring) クリープと、粒界を流れる粒界拡散 (Coble) クリープがある。拡散クリープでは、転位クリープと違って加工硬化せず、変形速度はひずみによらず一定である

図 1-34 に、応力下での空孔の流れの様子を示す。空孔の熱平衡濃度 C_v は、

$$C_v = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_b T}\right) \quad (1-3)$$

で与えられる。ここで、 C_0 はエントロピー項に対応し、 F は空孔の形成エンタルピーである。空孔の体積を Ω とすると、 σ の応力下では、負荷応力は $\Omega\sigma$ の仕事をする。したがって、応力下での空孔の平衡濃度は

$$C_v = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta F - \Omega\sigma}{k_b T}\right) \quad (1-4)$$

となる。図 1-34 (a) の正方形の結晶粒を考える。AB と CD 面に引張り応力を負荷すると、AC と BD 面には圧縮応力が作用する。AB と CD 面では、引張り応力の助けで空孔

濃度が高く、逆に AC と BD 面では空孔濃度が低くなる。この濃度勾配をなくすように、空孔が図の矢印の方向に流れ、その逆方向に原子が拡散する。その結果、結晶粒 ABDC は応力方向に伸びる。これが格子拡散クリープの原理である。格子拡散クリープは、Nabarro⁽⁴⁷⁾と Herring⁽⁴⁸⁾によって提案された。この格子拡散クリープの構成方程式は、次式で与えられる。

$$\dot{\epsilon} = \frac{16}{\pi} \frac{\Omega \sigma}{k_b T} \frac{D_l}{d_g^2} \quad (1-5)$$

ここで、 D_l は格子拡散係数 (lattice-diffusion constant) である。格子拡散クリープは、ひずみ速度の応力指数 n が 1 で、ひずみ速度の活性化エネルギーが格子拡散の活性化エネルギーに等しいことに特徴がある。また、ひずみ速度は結晶粒径の 2 乗 ($p=2$) に逆比例する。応力軸に平行な粒界は空孔を吸収し (原子を放出)、垂直な粒界は空孔を放出 (原子を吸収) する。したがって、結晶粒は細長くなるようにする。その変化は結晶粒の隅の部分ほど大きいので、その部分に隙間を生じないように粒界すべりが起きる。この粒界すべりも伸びひずみに寄与し、その様子を図 1-35 に示す。この粒界すべりを考慮した格子拡散クリープ速度は、次式で与えられる。

$$\dot{\epsilon} = a \frac{\Omega \sigma}{k_b T} \frac{D_l}{d_g^2} \quad (1-6)$$

粒界すべりの寄与は結晶粒の形状に依存し⁽⁴⁹⁾、 a は結晶粒の形状に依存する定数である。等軸粒では $a \approx 25$ で、結晶粒の形状や応力分布を考慮すると 12 ~ 40 の範囲にある⁽⁵⁰⁾。

Coble (51) は、図 1-34 (b) のような結晶粒界を原子が流れる粒界拡散クリープを提案した。原子が乱れた粒界では、拡散に必要な活性化エネルギーが小さい。しかし、原子の流れは粒界近傍に限られるので、拡散の断面積も小さい。したがって、粒界拡散クリープは、活性化エネルギーが大きい格子拡散による原子の流量が小さくなる低温で、支配的になる。そのため、粒界拡散クリープ領域は格子拡散クリープ領域より低温に位置する (図 1-33 参照)。粒界拡散クリープの構成方程式は、次式で表現される。

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \frac{\Omega \sigma}{k_b T} \frac{\delta_{gb}}{d_g^3} D_{gb} \quad (1-7)$$

ここで、 D_{gb} は粒界拡散係数、 δ_{gb} は粒界の幅、 $\dot{\epsilon}_0$ は 50 程度の値である。金属の場合、 $\delta_{gb} \approx 2b$ 程度である。粒界拡散クリープもひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の応力指数が 1 である。格子拡散クリープと粒界拡散クリープの境界線は、両機構の応力指数が等しいため、図 1-33 に示すように垂直な線となる。図 1-33 (b) は、図 (a) より結晶粒径が 100 倍大きい。粒界拡散クリープの粒径指数 (3) は格子拡散クリープ (2) より大きく、微細結晶粒ほど粒界拡散クリープ速度がより早い。そのため、結晶粒径が小さいと、粒界拡散クリープ領域がより高温まで広がる。

1.5.5 転位クリープ

転位クリープは図1-33の、転位すべりと拡散クリープの中間の領域で支配的となり、変形の担い手は転位である。転位が運動すると、材料は加工硬化し、低温なら変形が停止する。ただし、空孔の拡散が可能な高温では、転位の上昇運動による合体消滅で材料は軟化し、変形が継続する。これが転位クリープである。転位クリープでは拡散が重要な役割を果たし、転位クリープ速度は拡散係数に比例する。この考えはDornら⁽⁵²⁾が最初に提案し、その後の多くの実験で実証されている。転位クリープの構成方程式は、次式で表現される。

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \frac{G\Omega}{k_b T} \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \frac{D_{\text{eff}}}{b^2} \quad (1-8)$$

ここで、 D_{eff} は有効拡散係数である。転位クリープは、応力指数 n が3以上であること、粒径指数は0 ($p=0$) であることが、その特徴である。図1-36に転位の上昇運動の説明図を示す。転位の上昇運動は、転位線上のジョグに空孔が流入する、あるいは空孔を放出することで起きる。この空孔供給の経路には、格子内（格子拡散）と原子が乱れた転位芯（転位芯拡散）の二つがある。転位芯の断面積は b^2 程度であるので、格子拡散と転位芯拡散が同時に起こる時、単位面積を単位時間に通過する空孔の量を拡散係数で表現した有効拡散係数は、次式で与えられる。

$$D_{\text{eff}} = D_l + b^2 \rho D_p \quad (1-9)$$

ここで、 D_l は格子拡散係数、 D_p は転位芯拡散係数、 ρ は転位密度である。また、 $\rho = (\sigma/G)^2$ の関係があるので、有効拡散係数は次のように表現される。

$$D_{\text{eff}} = D_l + \beta \left(\frac{\sigma}{G} \right)^2 D_p \quad (1-10)$$

ここで、 β は転位の分布の仕方に依存した定数である。この有効拡散係数を式(2.8)に代入すると、次式が得られる。

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \frac{G\Omega}{k_b T} \left(\frac{\sigma}{G} \right)^n \left\{ D_l + \beta \left(\frac{\sigma}{G} \right)^2 D_p \right\} \frac{1}{b^2} \quad (1-11)$$

図1-33に示すように、転位クリープには高温累乗則と低温累乗則の二つの領域がある。高温あるいは低応力側では、 $D_l = \beta (\sigma/G)^2 D_p$ となり、ひずみ速度の応力指数は n で、格子拡散が変形を律速する。これに対して、低温あるいは高応力側では $D_l = \beta (\sigma/G)^2 D_p$ で、転位芯拡散に律速され、応力指数 $n+2$ となる（低温累乗則）。

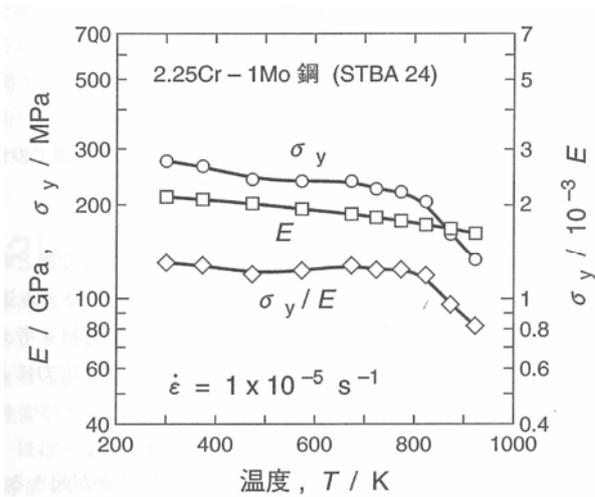


図 1-30 2.25Cr-1Mo 鋼の降伏応力とヤング率 E の温度 T による変化。

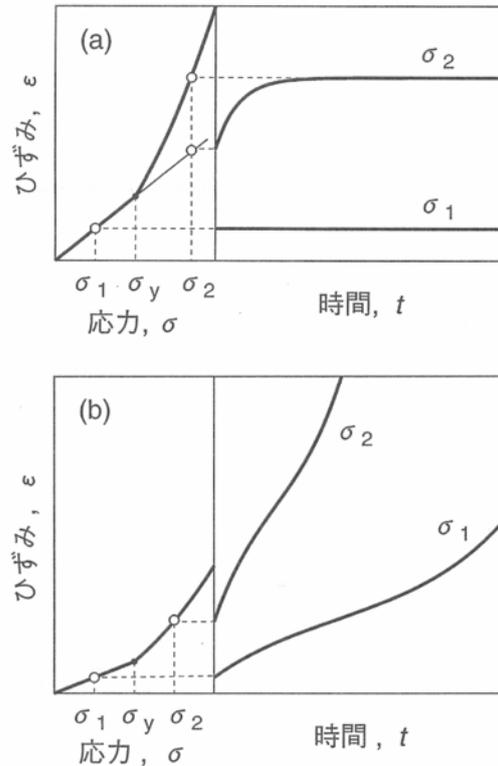


図 1-31 中温変形の応力-ひずみ ($\sigma - \epsilon$) 曲線と (a) 室温および (b) 高温でのクリープ曲線の対応の対応。

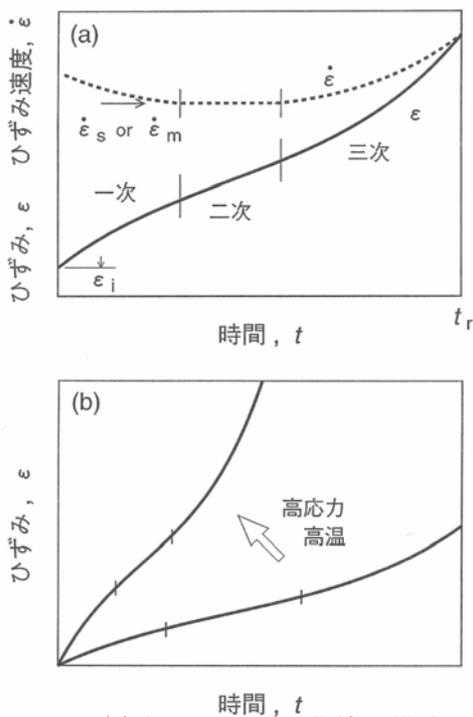


図 1-32 (a) 高温クリープ曲線の模式図と (b) その温度および応力による変化。

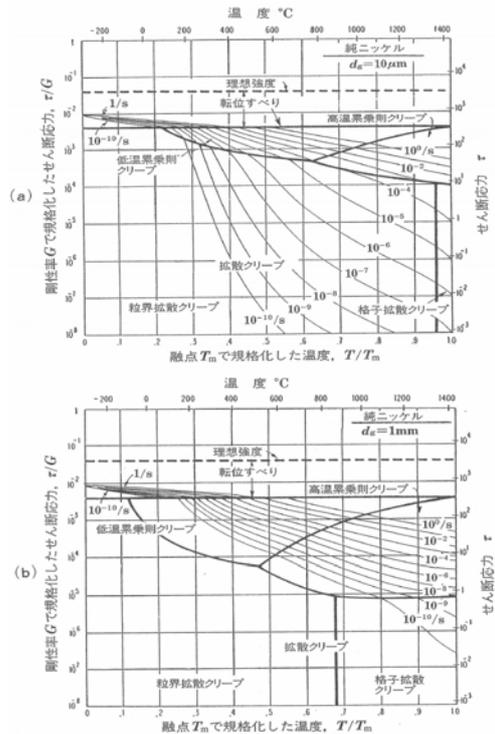


図 1-33 ニッケルの変形機構領域図。(a) 結晶粒径 $10 \mu\text{m}$, (b) 結晶粒径 $1 \mu\text{m}$ 。

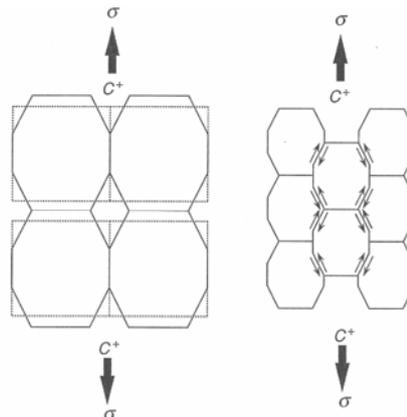
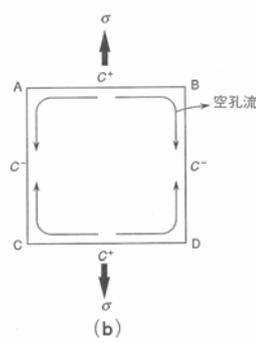
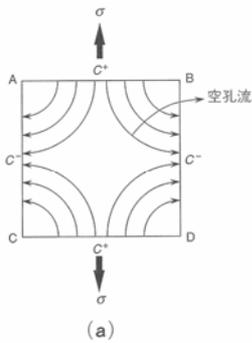


図 1-34 正方形の結晶粒における(a)格子拡散クリープ, (b)粒界拡散クリープ. 図 1-35 格子拡散クリープと粒界すべりの関係.

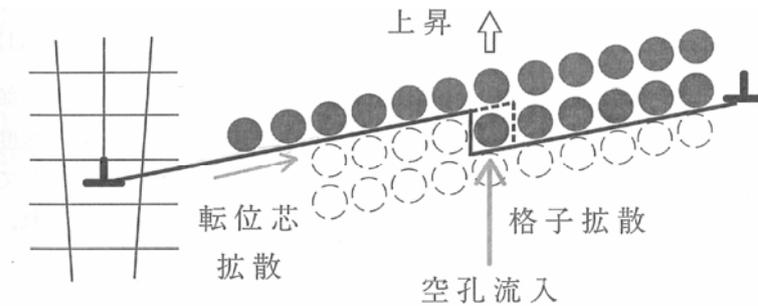


図 1-36 転位の上昇運動の説明図.

1.5.6 純金属の高温変形挙動

材料を高温, 一定応力下でクリープ試験すると, 図 1-32 のようなひずみ-時間曲線が得られる. 曲線の勾配, すなわちひずみ速度は, 時間経過とともに一定となる. この領域をクリープ変形における定常状態と呼ぶ. 引張り試験でも, 同様の定常状態が出現する. 定常状態での応力とひずみ速度の関係を図 1-37 (a) に示す. 各温度の測定点は, 互いに平行な直線上に乗り, その傾き, すなわち応力指数 n は 4.5 である. 図で丸印はクリープ試験の結果で, Δ 印は定速引張り試験による結果である. 定常クリープ速度と応力の関係は, 試験方法によらない⁽⁵³⁾. ヤング率 E で規格化した変形応力 σ/E が一定の条件で, ひずみ速度を温度の逆数に対してプロット (図 1-38 (b)) すると, 変形の活性化エネルギーが得られる. この値は 145kJmol^{-1} で, 純アルミニウムの格子拡散の活性化エネルギーに一致する. これらの結果は, ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$, 応力 σ および温度 T の次の関係を立証する.

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\sigma}{E} \right)^n \exp\left(-\frac{Q_d}{RT} \right) \quad (1-12)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}_0$ は定数、 E はヤング率、 n は応力指数、 R は気体定数、 Q_d は拡散の活性化エネルギーである。純金属の変形組織には、サブバウンダリーが観察される。図 1-39 に、変形にともなう、全転位密度、サブバウンダリーを構成している転位密度およびサブグレイン内部の転位密度の変化を示す⁽⁵⁴⁾。変形とともに、全転位密度とサブバウンダリーを構成している転位密度は増加し、定常状態で一定値になる。これに対して、サブグレイン内部の転位密度は減少する。定常状態では転位の大部分がサブバウンダリーを構成し、サブグレイン内部の転位は全転位の 1/10 程度の少ない数である。

1.5.7 固溶体の高温変形挙動

純金属と同様に、固溶体でも変形が進行すると、定常変形状態が出現する。図 1-40 (a) は定常変形状態で得られた応力 σ とひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の関係である。弾性定数の温度による変化の影響を除くために、剛性率 G で規格化した σ/G を使い、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は、Al-Mg 合金中のマグネシウムの固有拡散係数 D_1 で規格化してある⁽⁵⁵⁾。 $\dot{\epsilon}/D_1$ と σ/G を使うと、各温度の側定点が一つの線で表現できる。 $\dot{\epsilon}/D_1$ が小さな領域 M では、測定点の勾配から得た応力指数は約 3 である。この領域が、固溶体の高温変形に特徴的な挙動を示し、転位の溶質雰囲気引きずり機構が変形を支配する。この領域では、転位は均一分布する。図 1-40 (b) は、三つの濃度の Al-Mg 合金の応力と定常ひずみ速度の関係である。応力指数が異なる三つの領域が存在する。中央の領域 M の応力指数は約 3 で、この領域は転位の粘性運動(溶質雰囲気引きずり機構)が支配的な領域である。領域 M では、溶質濃度が増加するにつれて、ひずみ速度が低下し、領域の幅が広がる。低応力および高応力では、応力指数が増加し、他の領域 L と H が出現する。領域 L では変形応力の大部分を内部応力が占め、回復律速の変形と考えられる。以下では、領域 M に注目してその変形機構を述べる。

高温では溶質原子の拡散が容易に起き、相互作用エネルギー $V(x, y)$ が低い方向に向かって、溶質原子が拡散する。図 1-41 に、静止した刃状転位のまわりの溶質原子の流れを示す。寸法因子 η_b が正の時には、溶質原子は転位の上側から下側に移動する。その結果、(a) では、転位の下側で溶質原子濃度が平均濃度よりも高くなり、溶質雰囲気形成される。 η_b が負の (b) では、転位の上側に高溶質濃度の領域が形成される。 $V(x, y)$ は y 軸に対して対称であり、静止転位では、溶質雰囲気も y 軸に対称となる。図 1-42 のように、相互作用エネルギーは場所によって変化するので、この変化に起因する溶質原子の流れが生ずる。

運動転位が、1 個の溶質原子から受ける抵抗は、相互作用エネルギーの勾配に等しく、 $\vec{f} = -\nabla V$ である。多くの溶質原子を含む溶質雰囲気からの抵抗 (\vec{F}) は次式で与えられる。

$$\vec{F} = \int_{\Omega} \frac{C \nabla V}{\Omega} dV' \quad (1-13)$$

ここで、 Ω は原子容で、 C/Ω は単位体積当たりの溶質原子数になる。 dV' は微小体積要素である。まっすぐな刃状転位では、転位線方向に濃度差はないので、単位長さの転位に対する抵抗 ($\tau_d b$)

$$\tau_d b = - \int \frac{C \nabla V}{\Omega} \left(\frac{\vec{v}}{|\vec{v}|} \right) dS \quad (1-14)$$

となる。この τ_d は速度 v で運動する刃状転位に働く抵抗で、これが溶質雰囲気引きずり抵抗である。

静止転位では、雰囲気は y 軸に関して対称で $\tau_d = 0$ である。転位が運動すると、運動方向と逆の方向に雰囲気の重心位置が移動し、雰囲気は非対称となる。雰囲気非対称性は転位速度とともに増大し、運動転位に生ずる抵抗は、転位速度とともに増加する。Cottrell⁽⁵⁶⁾ と Jaswon⁽⁵⁷⁾ は、転位速度 v と溶質雰囲気引きずり抵抗 τb の間に次の関係を導いた。

$$v = B_d \tau_d \quad (1-15)$$

ここで、 B_d は刃状転位の易動度で、彼らの理論では次のように表現される。

$$B_d = \frac{1}{68} \frac{D_l k_b T}{C_s N G^2 \eta_b^2 R^6 b} \quad (1-16)$$

ここで、 N は単位体積当たりの原子数である。

図 1-43 に、いろいろな原子を固溶した Al 基固溶体を、高温で引張り試験して得た応力-ひずみ曲線を示す。Mg や Cu を固溶した合金では、変形の初期に変形応力が低下する。この現象は、高温で起こる降伏現象で、高温降伏現象⁽⁵⁸⁾と呼ぶ。高温降伏現象は、図 1-44 の勾配が大きな Mg や Cu を添加した時に出現し、勾配が小さい Ag や Li および Zn では観察されない。式 (1-15) から、一定の転位速度で τ_b は、 $1/B_d$ に比例することがわかる。式 (1-16) に示すように、 B_d は、 η_b^2 に逆比例する。したがって、 τ_b は η_b の二乗に比例して大きくなる。図 1-43 の定常変形応力は、図 1-44 の勾配に対応した変化を示し、Mg や Cu を固溶した合金で高く、Ag や Li および Zn を添加した合金で低い。また、 B_d が濃度 C_s に逆比例するため、図 1-40 (b) では、高 Mg 濃度ほどひずみ速度が低下する。

寸法因子が正と負の溶質原子が同時に存在すると、図 1-45 のように、各溶質原子は転位の上と下に解離する。式 (1-15) のように溶質雰囲気引きずり抵抗は、転位速度/易動度で与えられる。ここで、溶質原子に依存するのは、易動度 B_d 中の $D_l/C_s \eta_b^2$ である (式 (1-16) 参照)。そこで、B 原子による引きずり抵抗を A 原子に換算する当量 C_A^{eq} を次のように定義する。

$$\left(\frac{C_A^{eq} \eta_b^2}{D_{lA}} \right) = \left(\frac{C \eta_b^2}{D_l} \right)_A + \left(\frac{C \eta_b^2}{D_l} \right)_B \quad (1-17)$$

上式を変形すると、次式の当量が得られる。

$$C_A^{eq} = C_A + \left(\frac{D_{1A}}{D_{1B}}\right) \left(\frac{\eta_{bB}}{\eta_{bA}}\right)^2 C_B \quad (1-18)$$

Al-Mg-Cu 合金では、Mg は $\eta_b > 0$, Cu は $\eta_b < 0$ である。式 (1-18) に各値を代入すると、Al-Mg-Cu 合金の Mg 当量は次式となる。

$$C_{Mg}^{eq} = C_{Mg} + 1.5 C_{Cu} \quad (1-19)$$

Al 中での Mg と Cu の固有拡散の活性化エネルギーは等しいので、Mg 当量は温度に依存しない。しかし、一般には、当量は温度に依存する。

易動度 B_d は次式で評価できる。

$$B_d = \frac{\Phi_d^2 M^4 G^2 b \Delta \dot{\epsilon}}{2 \bar{\sigma}_i^2 \Delta \sigma} \quad (1-20)$$

応力急変直前直後のひずみ速度の差 $\Delta \dot{\epsilon}$ と応力急変量 $\Delta \sigma$ の関係を求める。その値を式

(1-20) に代入して計算した B_d の値を、図 1-46 に示す。横軸は式 (1-18) で計算した Mg 当量である。すべての合金の結果が同一直線で近似することができる。このことは、Mg 当量を用いると、Al-Mg-Cu 三元合金の溶質雰囲気引きずり抵抗を評価できることを示す。このことは同時に Mg 原子と Cu 原子が十分に解離していることも示唆する。上記の例は、異符号の寸法因子をもつ溶質原子の場合である。複数の溶質原子が同符号の寸法因子をもつ場合には、刃状転位近傍で溶質原子が格子点の占有競争を起こすであろう。この場合には、各溶質原子が単独で形成する雰囲気の和よりも小さい雰囲気となる。したがって、溶質雰囲気引きずり抵抗の加算則は成立しない。

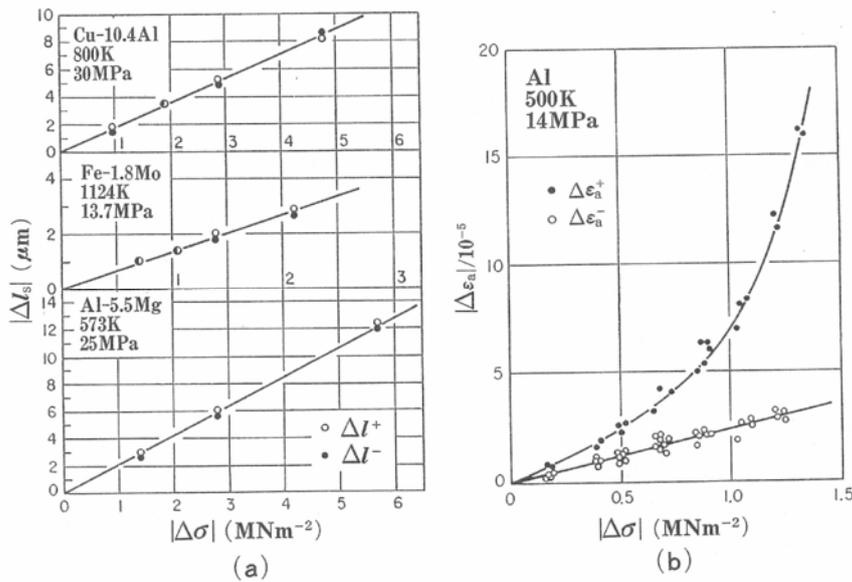


図 1-37 いろいろな(a)固溶強化合金と(b)純アルミニウムを応力急変試験して得られた、瞬間ひずみと応力急変量の関係。

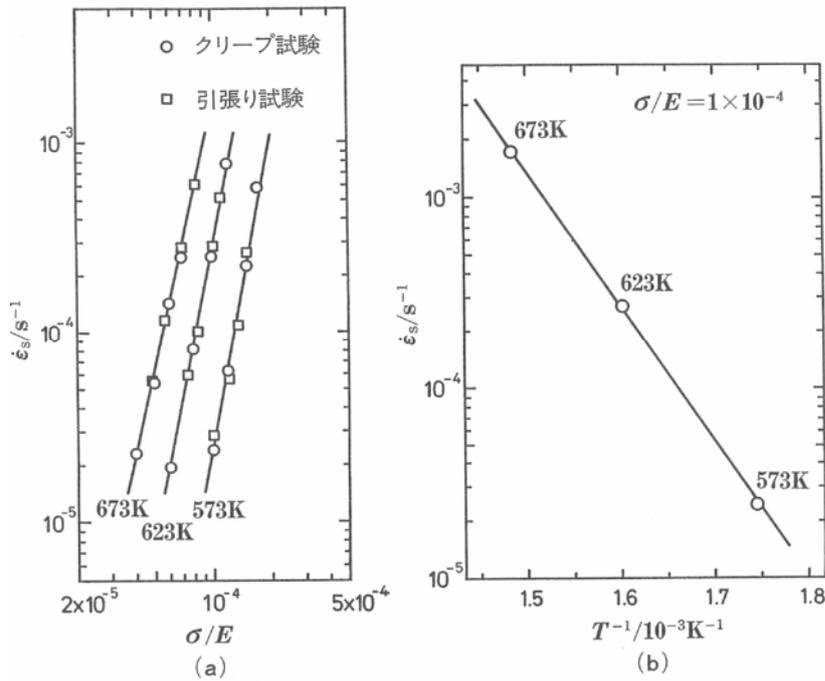


図 1-38 純アルミニウムを高温変形して得られた定常状態における(a)応力とひずみ速度の両対数プロット, (b)定常ひずみ速度のアレニウスプロット.

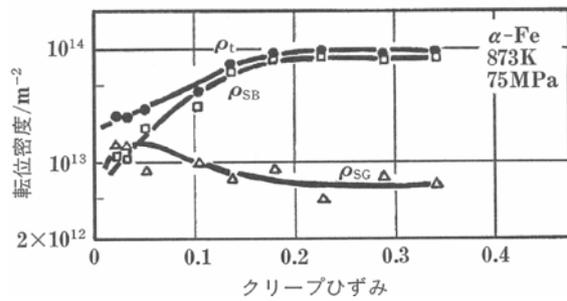


図 1-39 変形にともなう転位密度の変化. ρ_t : 全転位密度, ρ_{SB} : サブ バウンダリーを構成している転位密度, ρ_{SG} : サブグレイン内部の転位密度.

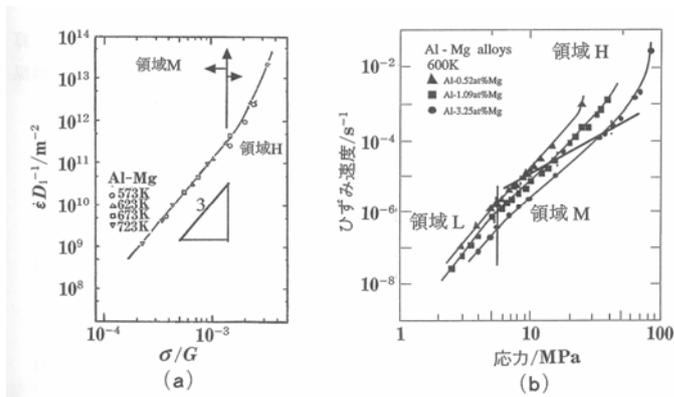


図 1-40 Al-Mg 合金での定常ひずみ速度と応力の関係. (a)温度の影響, (b)Mg 濃度の影響.

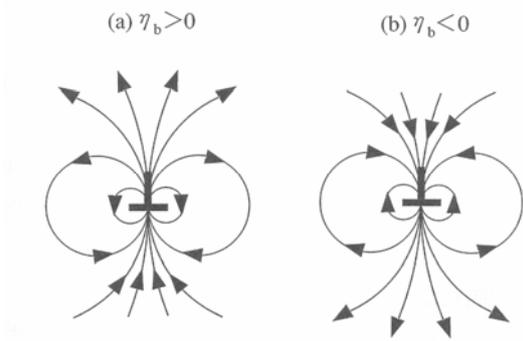


図 1-41 静止した刃状転位のまわりの溶質原子の流れの説明図。

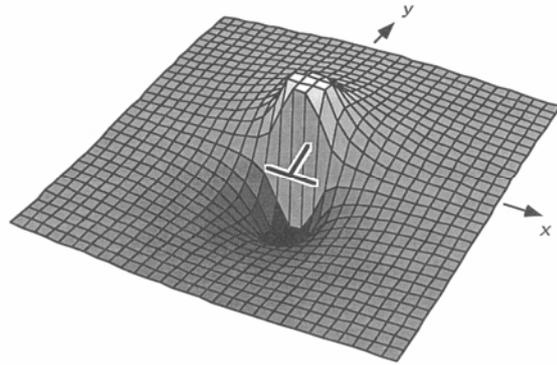


図 1-42 溶媒原子よりも大きな溶質原子が置換したときの刃状転位と溶質原子の相互作用エネルギー。

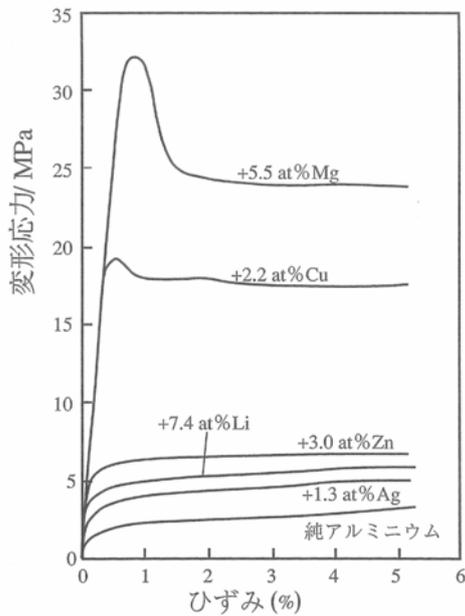


図 1-43 いろいろな溶質原子を添加した固溶強化合金の応力-ひずみ曲線。

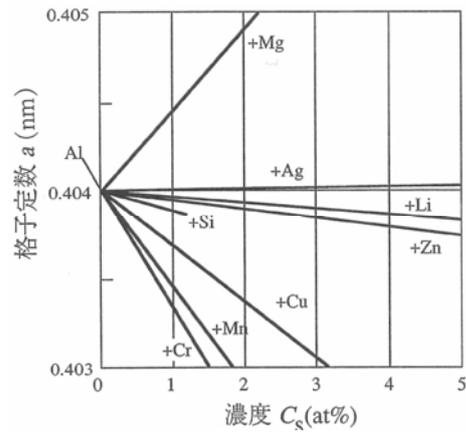


図 1-44 溶質原子の固溶による Al 基固溶体の格子定数の変化。

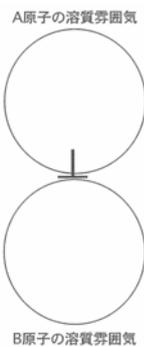


図 1-45 異種溶質原子による溶質雰囲気の模式図。

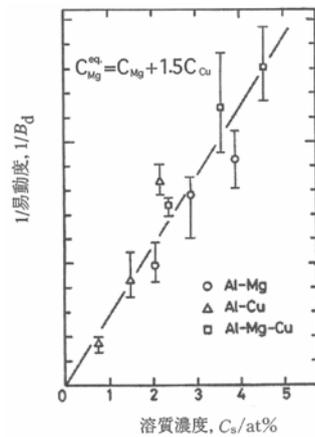


図 1-46 Al-Mg 合金, Al-Cu 合金および Al-Mg-Cu 合金の転位の易動度の逆数 $1/B_d$ とマグネシウム当量備の関係。

1.5.8 分散強化型合金の高温変形挙動

Al-Mg 固溶体の母相に、母相より剛性率の大きな Al_6Mn 粒子を分散した Al-Mg-Mn 合金をクリープ変形し、定常状態で得たひずみ速度と応力の関係を、図 1-47 に示す。横軸の応力は剛性率 G で規格化し、縦軸のひずみ速度は Mg 原子の固有拡散係数 D_i で割ってある。比較のために粒子を含まず Mg の組成がほぼ同じ Al-Mg 単相固溶体合金の結果も示す。この単相合金は母相の特性に対応する。粒子強化合金では、応力の低下とともにひずみ速度が急速に減少し、変形がほとんど進行しなくなる限界の応力、すなわちしきい応力 (Threshold stress) σ_{th} が存在する。

$\dot{\epsilon}/D_i$ が同一の条件での、分散粒子を含む合金の変形応力と単相合金の差、 $(\sigma_{\text{Al-Mg-Mn}} - \sigma_{\text{Al-Mg}}) / G$ を図中に破線で示す。変形応力の差は、 $\dot{\epsilon}/D_i$ が小さい領域ではしきい応力にほぼ一致する。分散粒子を含む合金の強度が母相の強度にしきい応力を加算して評価できることを意味する。

$$\frac{\dot{\epsilon}}{D_i} = \dot{\epsilon}_0 (\sigma - \sigma_{th})^n \quad (1-21)$$

ここで、係数 $\dot{\epsilon}_0$ と指数 n は、母相の特性で決まる値である。この式から明らかなように、しきい応力を向上すれば、高強度な材料を開発できる。この点から、しきい応力の発現機構とその定量的な評価法を知ることは重要である。粒子分散強化合金のクリープ特性の模式図を、図 1-48 に示す。定常ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_s$ は拡散係数 D で、応力 σ はヤング率 E で規格化してある。母相が純金属の場合には、 D として格子拡散係数を、固溶強化合金では、主たる溶質原子の固有拡散係数を用いる。 $\dot{\epsilon}_s/D$ と σ/E の関係は、しきい挙動を示す曲線 A と B、およびしきい挙動を示さない曲線 C の三つに分類される。Nix ら⁽⁵⁹⁾ は、Ni-20Cr-ThO₂ 合金で明瞭なしきい挙動を見だし、しきい応力は後述するように Orowan 応力に一致する。この結果は曲線 A に相当する。曲線 B のしきい応力は、Orowan 応力よりも小さい。このような挙動を示す材料も多数報告されている。曲線 C には、しきい応力は存在しない。高温では転位は上昇運動し、図 1-49 のように転位は粒子を上昇運動で乗り越えて通過できると考えられる。図 1-49 (a) は、Shewfelt と Brow^(60, 61) が提案した general climb で、(b) は Lagneborg⁽⁶²⁾ による local climb である。general climb では転位線全体が上昇運動するのに対して、local climb では粒子のまわりの転位線が局部的に上昇運動する。このような転位の上昇運動による粒子乗り越えが起こると、曲線 C のようにしきい応力は非常に小さくなり、著しい高温強度の低下が起こる。転位の上昇機構では、しきい応力はほとんど存在しないので、本章ではその機構の詳細は割愛する。

1.5.9 しきい応力の発現機構 (Orowan 機構)

Orowan 機構⁽⁶³⁾は、図 1-50 (a) に示すような機構で、粒子間を転位が通過するものである。粒子間を通過した転位は、図 1-50 (a) の 3 に示すように、互いに合体し、粒子の回りにループを残す。母相よりも剛性率の大きな分散粒子は、転位と斥力型の相互作用をする。したがって、転位は粒子の表面に張り付いている。図 1-50 (b) のように、粒子表面間距離 λ の間を転位が張り出すことを考える。転位線には図の上方向にて $\tau b \lambda$ の力が働く。ここで b はバーガースベクトルの大きさである。転位には、その接線方向に線張力も働く。転位の線張力 T を $G b^2 / 2$ とすると、外力のために転位に働く力と線張力の釣り合いから、次の関係が得られる。

$$\tau b \lambda = 2 T \sin \theta = G b^2 \sin \theta \quad (1-22)$$

したがって、角度 θ まで転位が張り出すのに必要なせん断応力 τ は、次式で与えられる。

$$\tau = \frac{G b}{\lambda} \sin \theta \quad (1-23)$$

応力が増すと θ が増加し、 θ が $\pi/2$ は最大値になる。この応力が、転位が粒子を通過するのに必要な応力、すなわち Orowan 応力 τ_{or} である。

$$\tau_{or} = \frac{G b}{\lambda} \quad (1-24)$$

図 1-50 (a) に示すように、転位が粒子に巻きついて通過して行く過程で、張り出した転位線の方が反対になるので、両者の間には引力が働く。これを考慮した精度の高い Orowan 応力は、次式で表現される⁽⁶⁴⁾。

$$\tau_{or} = A_{or} \frac{G b}{2 \pi \lambda} \left[\ln \left(\frac{\bar{D}}{r_0} \right) + B_0 \right] \quad (1-25)$$

ここで、 r_0 は転位芯の cut-off 半径で、通常 $b \sim 3b$ 程度である。係数 A_{or} と B_0 は、らせん転位と刃状転位に対して次式で与えられる。

$$A_{or} = \frac{1}{1-\nu}, \quad B_0 = 0.6 \quad \text{らせん転位}$$

$$A_{or} = 1, \quad B_0 = 0.7 \quad \text{刃状転位}$$

\bar{D} は λ と d の調和平均で、次式で与えられる。

$$\frac{1}{\bar{D}} = \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{d_s} \quad (1-26)$$

ここで、 λ と d_s は、すべり面上での粒子表面間距離と粒子直径の平均値である。Orowan 応力は、粒子表面間距離 λ が小さくなると大きくなるので、粒子を緻密に分散させると上昇する。

1.5.10 クリープ速度の結晶粒径依存性

高温での主な変形機構には、転位クリープ（低温累乗則クリープ，高温累乗則クリープ），拡散クリープ（粒界拡散クリープ，格子拡散クリープ）と，粒界すべりがある．これらの機構に対するクリープ速度 $\dot{\epsilon}$ は，いずれも次の形で表現される．

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \frac{G\Omega}{k_b T} \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \left(\frac{b}{d_g}\right)^p \frac{D}{b^2} \quad (1-27)$$

ここで $\dot{\epsilon}_0$ は定数， G は剛性率， Ω は原子の体積， k_b はボルツマン定数， T は絶対温度， σ は応力， b はバーガスベクトルの大きさ， d_g は結晶粒径である．それぞれの機構で，応力指数 n ，結晶粒径指数 p と有効拡散係数 D がどのような値をとるかを，表 1-5 に示す．転位クリープ速度は，結晶粒径に依存せず ($p=0$)，拡散クリープや粒界すべりによるクリープ速度は，結晶粒径が微細なほど早い ($p=2\sim 3$)．各機構が加算的にひずみに寄与するなら，クリープ速度と結晶粒径の関係は，図 1-51 のように予想される．結晶粒径が大きい範囲は，転位クリープが支配的で，クリープ速度は，結晶粒径に依存しない．細粒側では，拡散クリープや粒界すべりが支配的になり，粒径の減少とともにクリープ速度が上昇する．

純銅のクリープ速度と結晶粒径の関係を，図 1-52 (a) ⁽⁶⁵⁾ に示す．この結果は図 1-51 の予想と一致し， α Ti-Al 固溶体⁽⁶⁶⁾でも同様の結果が得られている．図 1-52 (a) は，純金属の $0.57T_m$ (T_m は融点の絶対温度) での結果である．これに対して図 1-53 (b) ⁽⁶⁷⁾ は，実用ニッケル—銅合金 (モネル) の結果で，ニッケルの融点を基準にすると， $0.44T_m$ (755K と $0.57T_m$ (978K)) で実験してある．細粒側では，純銅と同様に，結晶粒が細かいほどクリープ速度が早く，978K の結果は純銅と類似している．しかし低温での実験結果の粗粒側では，結晶粒が細かいほどクリープ速度が低く，低温変形と似た結晶粒微細化による強化が起きる．同様の結果は，17Cr-14Ni オーステナイト系ステンレス鋼の 977K ($0.54T_m$) での実験⁽⁶⁸⁾でも，報告されている．実用材料を比較的低い温度で使用する時には，結晶粒微細化による強化と弱화가共存し，結晶粒界の存在による弱化的みならず，強化の原因も知る必要がある．図 1-53⁽⁶⁹⁾に，金属間化合物 γ -TiAl の最小クリープ速度 $\dot{\epsilon}_m$ ，破断時間 t_r および破断ひずみ E_r と結晶粒径の関係を示す．微細な結晶粒では，最小クリープ速度が上昇し，破断時間は減少し，破断ひずみは増大する．これは典型的な結晶粒径の効果である．ところで，この材料の応力指数は，転位クリープに特徴的な 3 より大きい値で⁽⁷⁰⁾，転位クリープで変形している．転位クリープでも細粒粒ほどクリープ速度が上昇することは，実用耐熱鋼でも観察される⁽⁷¹⁾．このことは既に述べた理論とは違っており，結晶粒の微細化が転位クリープ速度を上昇させる原因も理解する必要がある．

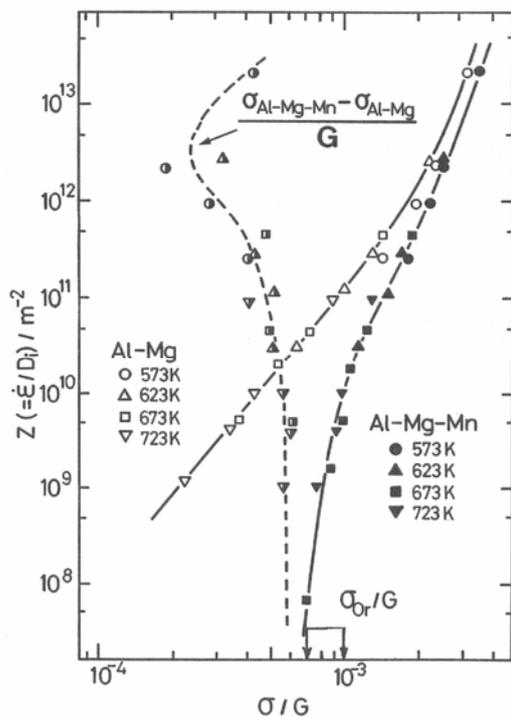


図 1-47 固溶強化と分散強化が複合した Al-Mg-Mn 合金と、固溶強化のみの Al-Mg 合金の、定常ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_s$ と応力 σ の関係。縦軸は拡散係数 D_i で、横軸は剛性率 G で規格化。図中の破線は Al-Mg-Mn 合金と Al-Mg 合金の変形応力の差。

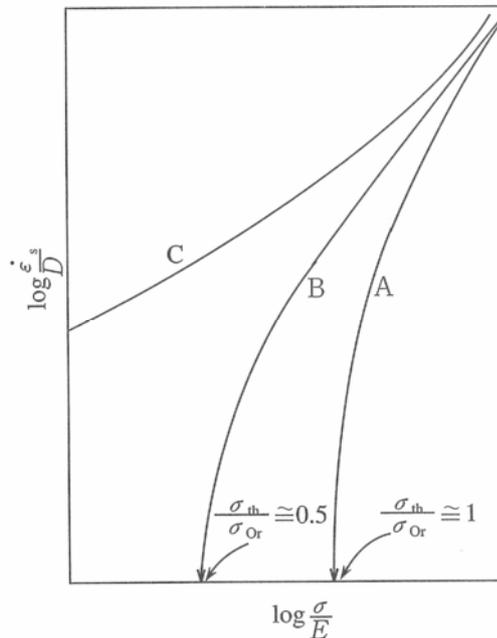


図 1-48 分散強化合金の変形挙動。曲線 A と B にはしきい応力が存在し、曲線 C ではしきい応力は存在しない。

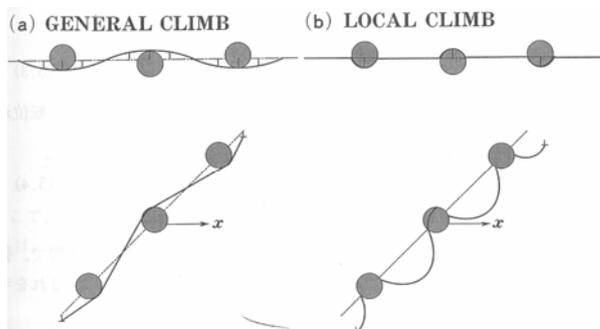


図 1-49 上昇機構の説明図。(a)general climb, (b)local climb.

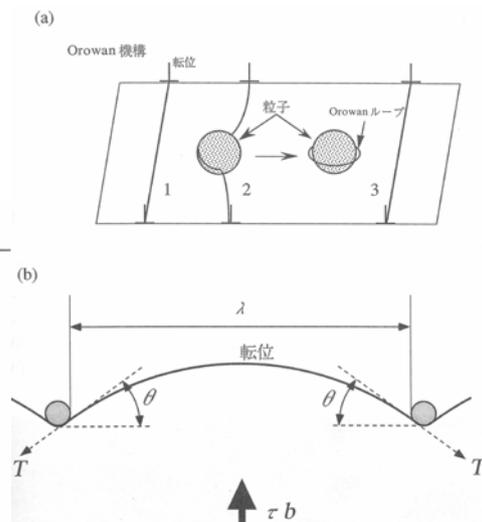


図 1-50 (a)Orowan 機構と (b)Orowan 応力の説明図。

表 1-5 各変形機構に対する式の応力指数 n , 結晶粒径指数 p と有効拡散係数 D の値

変形機構	n	p	D
転位クリープ			
低温累乗則	5~7	0	D_p
高温累乗則	3~5	0	D_t
粒界すべり (超塑性)	2	2~3	D_{gb} or D_t
拡散クリープ			
粒界拡散	1	3	D_{gb}
格子拡散	1	2	D_t

D_p : 転位芯拡散係数, D_t : 格子拡散係数,
 D_{gb} : 粒界拡散係数

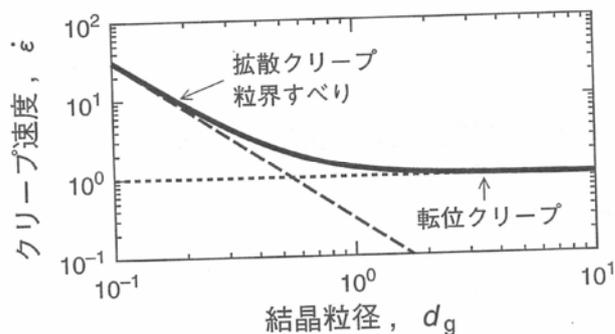


図 1-51 クリープ理論から予想されるクリープ速度と結晶粒径の関係.

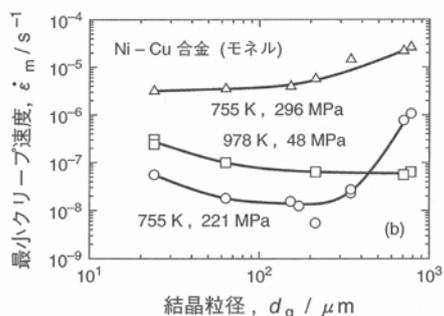
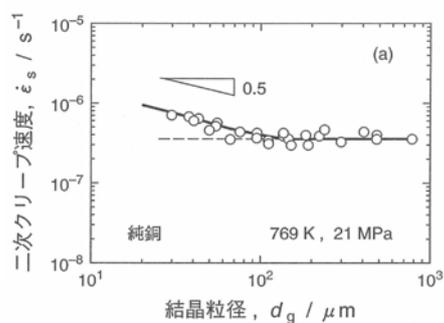


図 1-52 (a)純銅と(b)ニッケル-銅合金(モネル)のクリープ速度と結晶粒径の関係.

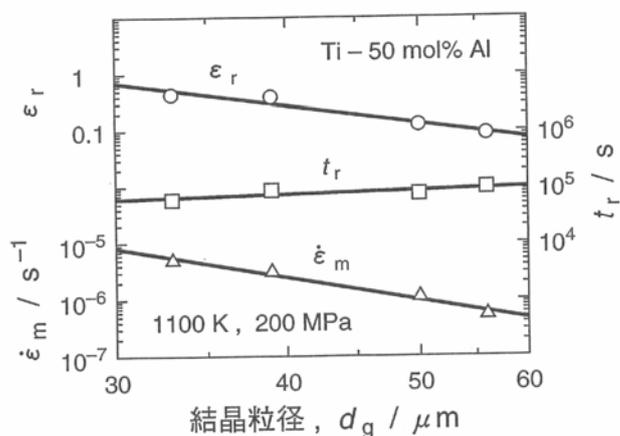


図 1-53 γ TiAl の最小クリープ速度 $\dot{\epsilon}_m$, 破断時間 t_r と破断ひずみ ϵ_r の結晶粒径依存性.

1.6 研究目的

1.2 章で述べたように、自動車熱交換器用の材料には主に Al-Mn 系合金が用いられる。Al-Mn 系合金の組織制御については、1.3 章で述べたように多くの研究がなされており、一般的なブレージングシートを設計するための知見は十分であると言ってよい。

既に述べたように、近年は材料の高強度化の必要性が高まっている。高強度化のためにブレージングシートの心材に Mg を添加する場合、心材はろう材からの拡散や心材自身の成分により Si 含有しており、しかもろう付加熱が溶体化処理の役割を担うため、Al-Mg-Si 系合金と類似の時効硬化を期待できる。このように時効硬化によってブレージングシートを高強度化するという技術的な発想自体は、既に広く知られており、実用化もされている⁽⁷²⁾。Al-Mg-Si 系合金の時効析出については 1.4 章で述べたような知見があるため、例えばラジエータのようにさほど温度環境が高くない熱交換器に用いる場合においては、過去の知見を用いて材料開発をすることが可能である。

一方で、例えばインタークーラ（ターボ過給において過給気を冷却するための熱交換器）など材料温度が 150°C~200°C 程度の高温となる場合においては、チューブには高温下で内圧などの負荷がかかるため、クリープ変形も考慮した材料設計が必要となる。クリープに関する基礎的な知見は、1.5 章にて解説した通りである。これら研究例は、耐熱材料としての鉄鋼材や銅合金に関するものが多い。アルミニウムに関しては、固溶体や分散粒子の挙動を解明する基礎研究として、Al-Mg 系合金に関するものがよく見られ、それ以外では、Al-Cu 系合金や Al-Mg-Zn 系合金などの高強度合金に関するものが見られる。このような中で、従来耐熱材料としては用いられてこなかった中強度合金である、Al-Mn 系合金や Al-Mg-Si 系合金のクリープ挙動に関する知見はほとんど無いのが現状である。しかしながら、例えば前述のインタークーラでは過給器の高性能化に伴い熱交換器が従来よりも高い温度に晒されるようになってきており、これらの合金のクリープ挙動に関する知見を深めることが急務となっている。

そこで本研究では、Al-Mn 系合金や Al-Mg-Si 系合金のクリープ挙動を詳細に検討することにより、熱交換器におけるクリープ変形の影響を考慮した最適材料を設計するための知見を得ることを、大目的とした。まず従来用いられてきた一般的なブレージングシートを改良するための知見を得るために、Al-Mn 系合金のクリープ挙動を支配する金属組織的因子について解明することが、一つ目の目的である。また、高強度化の手段である Al-Mg-Si 系合金の時効硬化について、クリープ変形が及ぼす影響を検討し、クリープ中の時効を考慮した場合の最適な材料設計の指針を得ることが、二つ目の目的である。

具体的には、第 2 章において、ブレージングシートに用いられる材料として最も一般的な 3003 合金について、そのしきい応力を発現させる機構について詳細に検討することとした。また、高強度化の手段として、Mg の添加がしきい応力に及ぼす影響につい

でも検討した。

第3章においては、第2章で得られた知見に基づき、Al-Mn系合金での主要添加元素であるMnの固溶がクリープ挙動に及ぼす影響について検討した。また、より実用的な観点から、不可避不純物として含有されるFeが固溶Mnの挙動に及ぼす影響についても検討した。

第4章においては、前述の時効硬化による高強度化について、異なる温度環境においてどのような時効処理がクリープ特性に対して適しているかの検討を行った。まずは時効挙動に関する検討を単純化するため、Mnを含有しないAl-Mg-Si合金を用いて検討を行い、その後にMn含有の影響について検討した。

第5章においては、より基礎的な観点から、熱交換器の製品に施す時効硬化処理は除外して、クリープ中の時効挙動のみを詳細に検討することを目的とした。具体的には、試験前に時効処理を行わずにクリープ試験を行い、クリープ変形による時効への影響を検討した。

参考文献

- (1) (社) 軽金属学会 : 「アルミニウムの組織と性質」, (1991)
- (2) (社) 軽金属溶接構造協会 : アルミニウムブレージングハンドブック (改訂版), (2003)
- (3) Aluminum Vol 1 : American Society for Metals (1967) , 375 , 376 , 388 , 389 , 390 , 393 , 364
- (4) E. Butchers . G. V. Raynor and W. Hume - Rothery : J. Inst. Met., , 69 (1943) . 211
216.
- (5) H. W. Philips : J. Inst. Met., 69(1943), 275.
- (6) G Phragmen : J. Inst. Met., 77(1950), 489.
- (7) P. Furrer : Z. Metallkde, 70(1979), 699.
- (8) 直江, 広沢 : 軽金属, 20(1970), 149.
- (9) 渡辺, 大堀, 竹内 : 軽金属, 33(1983), 149.
- (10) P. R. Sperry and M H Bankard : Metals Handbook, 8(1973), 126.
- (11) K. Fukada. M. Mizouchi and T. Kajiyama : Proc. of Int. Conf. Aluminium Alloys, Their Physical and Mechanical Properties, EMAS, 1(1986), 483.
- (12) 吉川, 坂本, 伊藤等 : 軽金属学会第 55 回大会概要(1978), 13 .
- (13) Aluminum Properties and Physical Metallurgy: American Society for Metals, (1984), 201, 109, 357.
- (14) P. Furrer and H. Warlimont : Aluminium, 54(1978), 135.
- (15) H. Warlimont: Aluminium, 53(1977), 171
- (16) 長浜, 高橋, 三木 : 軽金属, 21(1971), 444.
- (17) D. Hanson and M. L. V. Gayler: J. Inst. Metals, 26(1921), 321.
- (18) H. W. L. Phillips: J. Inst. Metals, 72(1946), 151.
- (19) H. W. L. Phillips: Institute of Metals, Monograph Rep. Series 25, 1959.
- (20) P. Furrer: Z. Metallkde, 70(1979) ,699.
- (21) 渡辺, 大堀, 竹内 : 軽金属, 33(1983), 149.
- (22) H. Westengen, L. Auran and O. Reiso: Aluminium, 57(1981), 797.
- (23) L. F. Mondolfo: Aluminum Alloys; Structure and properties, p. 567. Butter Worths, 1976.
- (24) G. Thomas: J. Inst. Metals, 90(1961-62), 57
- (25) A. Kelley and R. B. Nicholson: Pro. Mater. Sci., 10(1963), 151.
- (26) A. Guinier and H Lambot: Compt. Rend., 227(1948), 74.
- (27) A. Lutts : Acta Met., 9(1961), 577.
- (28) T. V. Shchegoleva: Phy. Metals Metallog., 25(1968), 56.
- (29) C. Panseri and T. Federighi J. Inst. Metals, 94(1966), 99.
- (30) A. H. Geisler and J. K. Hill: Acta Cryst., 1(1948), 238.
- (31) 鈴木, 菅野, 白石 : 軽金属, 8(1978), 233; 32(1982), 665.

- (32) H. Westengen and N. Ryum: *Z. Metallkde*, 70(1979), 528.
- (33) *Metals Hand Book*, Vol. 2. p. 271, ASM.
- (34) たとえば, H. Zoller and A Ried: *Aluminium*, 41(1965), 10.
- (35) J. langerweger: *Proc. Aluminium Technology '86*, Paper No. 49
- (36) G. W. Lominer and R. B. Nicholson: *Acta Met.*, 14(1966), 1009.
- (37) D. W. Pashley, M. H. Jacobs and J. Tvietz: *Phil. Mag.* 16(1967), 51.
- (38) 浅野, 藤川, 平野: *日本金属学会会報*, (1968), 457.
- (39) 伊藤, 菅野, 鈴木: *軽金属*, 31(1981), 232.
- (40) 馬場, 高島: *軽金属*, 19(1969), 90.
- (41) 大堀, 小森, 竹内: *軽金属学会第 54 回春期大会講演概要*(1978), 93.
- (42) 室町, 前: *日本金属学会誌*, 35(1971), 1021.
- (43) 金属材料技術研究所: "NRIM Creep Data Sheet", No.3 B (1986).
- (44) J. Weertman and J. R. Weertman: "Physical Metallurgy", Ed. R. W. Cahn, North Holland Publishing Co., Amsterdam (1965), 793
- (45) J. Weertman: *Trans. Am. Soc. Met.*, 61 (1968), 681.
- (46) H. J. Frost and M. F. Ashby: "Rate Processes in Plastic Deformation of Materials", Ed. J. C. Li and A. K. Multherjee, ASM (1975), 70.
- (47) F. R. N. Nabarro: "Report of a Conference of Strength of Solids", Physical Society, London (1948), 75.
- (48) C. Herring: *J. Appl. Phys.*, 21 (1950), 437.
- (49) J. Gittus: "Creep , Viscoelasticity and Creep Fracture in Solids", Applied Science Publishers (1975), 16.
- (50) G. B. Gibbs : *Mem. Sci. Rev. Met.*, 62 (1965), 781.
- (51) R. L. Coble: *J. Appl. Phy.*, 34 (1963) ,1679.
- (52) J G Harper, L. A. Shepard and J. E. Dorn: *Acta Metall.*, 6 (1958), 509
- (53) 中島英治, 渡瀬正美, 吉永日出男: *日本金属学会誌*, 49 (1985), 598.
- (54) A. Orlova and J. Cadek: *Phil.Mag* , 28 (1973), 891.
- (55) H. sato and H. Oikawa: *Scripta Metall.*, 22 (1988) , 87.
- (56) A. H. Cottrell: "Dislocations and Plastic Flow in Crystals", Oxford University Press (1953), 139.
- (57) A. H. Cottrell and M. A. Jaswon: *Proc. Phys. Soc.*, A199 (1949) , 104.
- (58) 堀内良, 吉永日出男, 浜孫夫: *日本金属学会誌*, 29 (1965), 85.
- (59) R. W. Lund and W. D. Nix: *Acta Metall*, 24 (1976), 469.
- (60) R. S. Shewfelt aud L. M. Brown: *Phil. Mag.*, 30 (1974), 1135.
- (61) R. S. Shewfelt aud L. M. Brown: *Phil. Mag.*, 35 (1977), 945.
- (62) R. Lagneborg and B. Bergman: *Metal Sci.*, 10 (1976), 20.

- (63) E. Orowan: Discussion in The Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys, Inst. Metals., London (1948), 451.
- (64) R. O. Scattergood and D. J. Bacon: *Phil. Mag.*, A31 (1975), 179.
- (65) C. R. Barrett, J. K. Lytton and O. D. Sherby: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 239 (1967), 170.
- (66) H. Oikawa, K. Sasaki, A. Sagara and K. Maruyama: *J. Mater. Sci. Lett.*, 7 (1988), 987.
- (67) P. Shahinian and J. R. Lane: *Trans. ASM*, 45 (1953), 177.
- (68) F. Garofalo, W. F. Domis and F. Gemmingen: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 230 (1964), 1460.
- (69) 丸山公一 : 鉄と鋼, 78 (1992), 1617.
- (70) K. Maruyama, T. Takahashi and H. Oikawa: *Mater. Sci. Eng.*, A153 (1992), 433.
- (71) 角屋好邦, 後藤徹 : 鉄と鋼, 78 (1992), 1601.
- (72) 伊藤章郎, 岩井克夫, 長良敏夫, 宮木美光, 藤本日出夫, 瀧川淳 : 軽金属, 44 (1994), 246.

第2章 Al-Mn系合金のしきい応力におよぼすマグネシウム添加の影響*

2.1 緒言

第1章でも述べたように、3003アルミニウム合金に代表されるAl-Mn系合金は、自動車用熱交換器などに広く用いられている。近年は熱交換器を高性能化するに伴い、構成部材が従来よりも高い温度にさらされるようになり、本系合金の高温での耐久性を向上させることが必要となっている。

高温で使用される熱交換器を設計するためには、材料の高温特性として、クリープ特性が重要となる。Al-Mn系合金は分散強化型合金であるので、Orowan応力分の強度増加を有する。したがって、Orowan応力とほぼ等しいしきい応力を有すると考えられる⁽¹⁾。熱交換器用材料においてしきい応力が存在するならば、その大きさは熱交換器の設計においてきわめて有用な情報となる。Al-0.7mass%Mn純二元合金においては、723K以上の場合に明瞭なしきい応力が現れるとの報告が過去になされている⁽¹⁾。しかし、3003合金のような実用合金のしきい応力に関する報告はほとんど見られず、さらに熱交換器が使用されるような200°C以下の温度域における知見も乏しい。また本系合金の高強度化に関しては、室温においてはMgの添加が有効であることは既に知られており⁽²⁾、高温においても同様の効果が期待される。しかし、しきい応力に対するMg添加の効果については知られていない。

そこで本研究においては、3003合金およびこれにMgを添加した合金を作製し、高温特性におよぼすMg添加の影響を調べ、しきい応力が認められた場合にはこれを発現させる組織因子を明らかにすることを目的とし研究を行った。具体的には、複数の温度でクリープ試験および高温引張試験を行い、その結果からしきい応力を見積もり、その結果を金属組織と対比させ考察した。

* 軽金属, 62 (2012), 300-305 に発表

2.2 実験方法

供試材として3003合金、およびこれに0.2mass%のMgを添加した合金(以下3003+Mg合金)を用いた。各合金の化学組成を表1に示す。各合金鋳塊に熱間圧延および冷間圧延を施し、厚さ1mmの板材とした後、370°Cで2hの焼鈍によって再結晶材とした。

高温引張試験においては、圧延方向を引張方向としたJIS5号引張試験片を作製し、試験温度150°C~250°C、初期ひずみ速度 $3.3 \times 10^{-4}/s$ 、 $3.3 \times 10^{-3}/s$ として試験を行った。クリープ試験においては、圧延方向を引張方向とした幅12.5mm×長さ30mmの平行部を有するクリープ用試験片を作製し、温度160°C、180°C、200°Cにおいて、6連式のク

クリープ試験機を用いて試験を行った。TEM 観察においては、クリープ試験に供する前のサンプル、およびクリープ試験中に途中で取り出したサンプルを用いて FIB により薄膜化し、加速電圧 200kV にて観察を行った。薄膜化するときの膜厚は $0.1\mu\text{m}$ を狙い、実績として $0.13\mu\text{m}$ 程度の膜厚が得られた。固溶量分析においては、クリープ試験前のサンプルをフェノールに溶解し、クエン酸にて抽出した後 ICP により分析を行った。

表 2-1 供試材の化学成分 (mass%)

	Si	Fe	Mn	Mg	Cu	Al
3003	0.25	0.60	1.1	Tr.	0.15	Bal.
3003+Mg	0.25	0.60	1.1	0.19	0.14	Bal.

2.3 実験結果

まず高温引張試験結果の一例として、両合金を 200°C にて初期ひずみ速度 $3.3 \times 10^{-3}/\text{s}$ の引張試験に供して得られた応力-ひずみ曲線を図 2-1 に示す。両合金とも最大応力に達した後応力がほぼ一定となる領域が存在するので、最大応力の値を定常変形の応力と見なすことができる。その値は Mg 添加合金の方が約 30MPa 高く、高温強度が大きく増加しているといえる。一方、クリープ試験結果の一例として、3003 合金および 3003+Mg 合金を、試験温度 200°C 、負荷応力 55MPa のクリープ試験に供して得られたクリープ曲線を図 2-2 に示す。両合金とも、遷移クリープ域、定常クリープ域、加速クリープ域からなるクリープ曲線が得られた。図 2-3 に示すひずみ速度の経時変化において、3003+Mg 合金の最小ひずみ速度は 3003 合金の 10 分の 1 以下である。よって、0.2% の Mg 添加によって耐クリープ性が大きく増加したといえる。

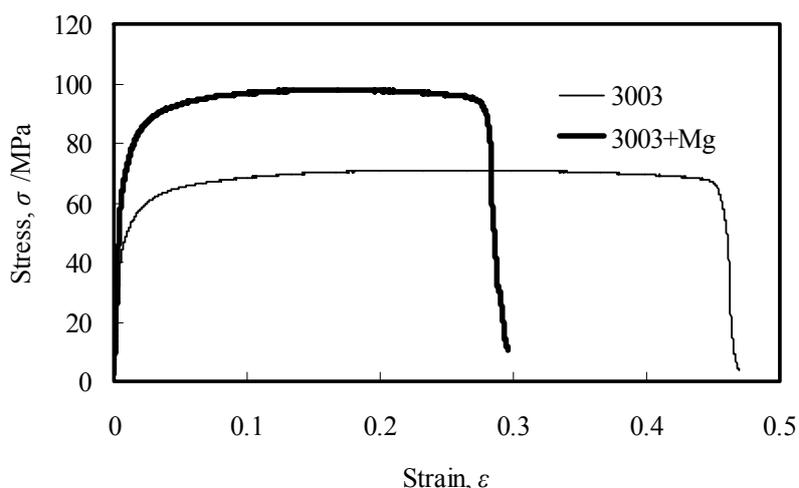


図 2-1 3003 合金および 3003+Mg 合金の高温引張における応力-ひずみ曲線 (試験温度 200°C 、初期ひずみ速度 $3.3 \times 10^{-4}/\text{s}$)

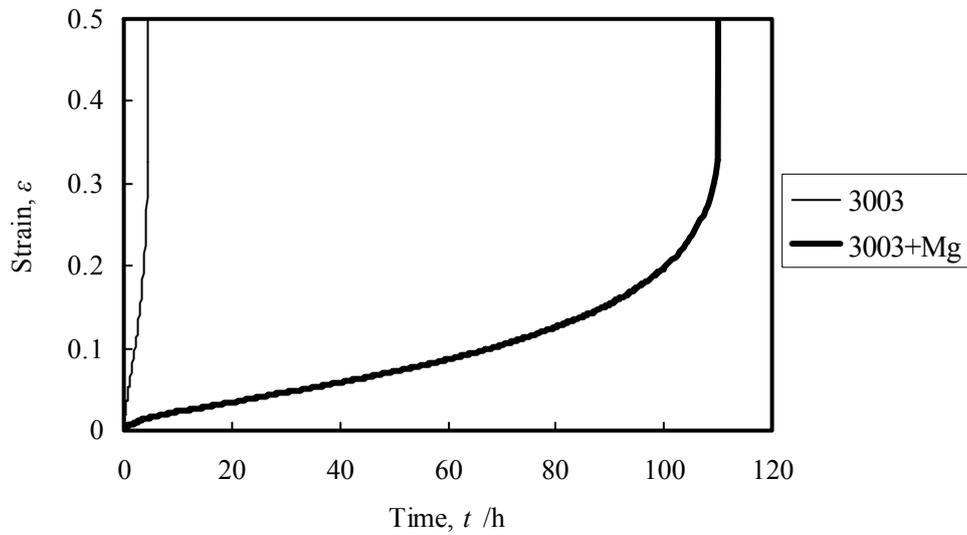


図 2-2 3003 合金および 3003+Mg 合金のクリープ曲線（試験温度 200°C，負荷応力 55MPa）

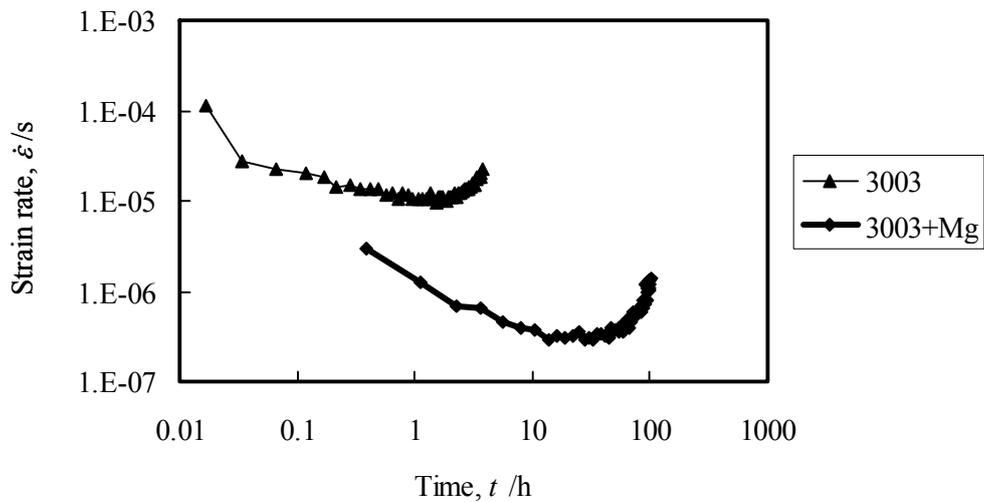


図 2-3 3003 合金および 3003+Mg 合金のクリープ試験におけるひずみ速度の経時変化（試験温度 200°C，負荷応力 55MPa）

このような高温引張試験およびクリープ試験を，さらに様々な試験条件にて行った．得られた結果を整理するにあたり，以上の結果を一つのグラフにまとめるため，材料の高温変形の一般式である式(1)を用いる．

$$\dot{\epsilon} = A (\sigma / E)^n \exp(-Q_d / RT) \quad (1)$$

ここで A は定数，E はヤング率，n は応力指数，R は気体定数，Q_d は拡散の活性化エ

エネルギーである。応力とひずみ速度の関係は、Z 値

$$Z \equiv \dot{\epsilon} \exp(Q_d / RT) \quad (2)$$

によって整理される。図 2-4 はクリープ試験と高温引張試験の結果から得られた応力 σ / E (応力 σ をヤング率 E よって規格化) と Z 値を両対数でプロットしたものである。3003 合金, 3003+Mg 合金のいずれも, 高 Z 値側ではほぼ直線関係が得られ, どの Z 値においても 3003+Mg 合金の方が高応力側となっている。また, 両合金の応力差は Z 値が高いほど大きい。すなわち, Mg の添加は幅広い Z 値にて高温強度の増大に有効であり, その効果は Z 値の高い変形であるほど大きいことが分かる。Fig.4 において直線の傾き, すなわち n 値を求めると, 3003 合金では 17, 3003+Mg 合金では 20 となり, いずれの Z 値の範囲においてもほぼ一定である。アルミニウムの変形機構領域図⁽³⁾によると, 規格化応力が $10^{-4} \sim 10^{-3}$ の領域では転位クリープの累乗則に従うと考えられるが, 図 2-4 の結果は累乗則で得られる n 値よりもかなり大きな値となっている。この理由として, 転位クリープの発生領域においてはしきい応力が発現して, 見かけ上の n 値が高くなっていることが推定される。

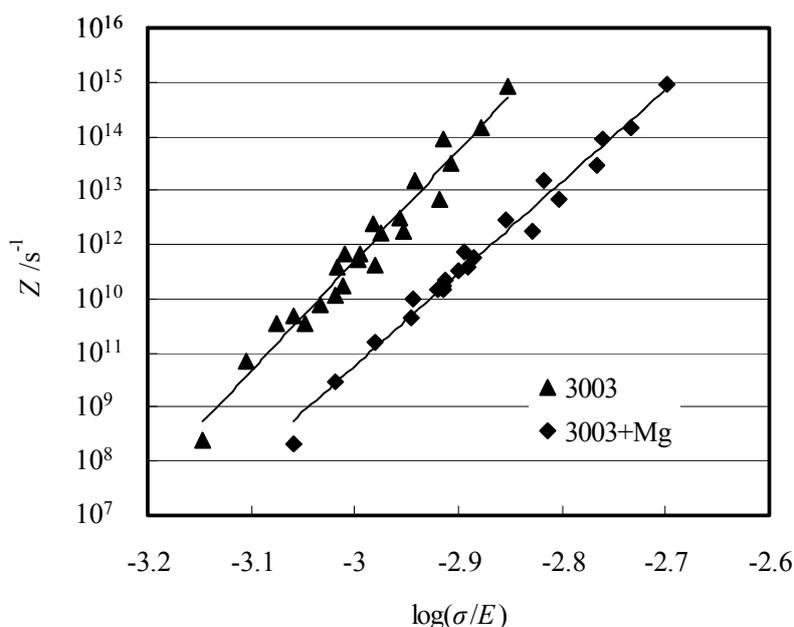


図 2-4 160°C, 200°C, 240°C の高温引張試験およびクリープ試験によって得られた Z 値と応力の関係。(応力 σ は各温度でのヤング率 E で規格化)

そこで, 200°C のクリープ試験結果のみを抜粋し, 図 1-5 に示す。これによると, 3003 合金および 3003+Mg 合金のどちらにおいても低応力側でひずみ速度が急激に低下しており, しきい応力の発現が認められる。

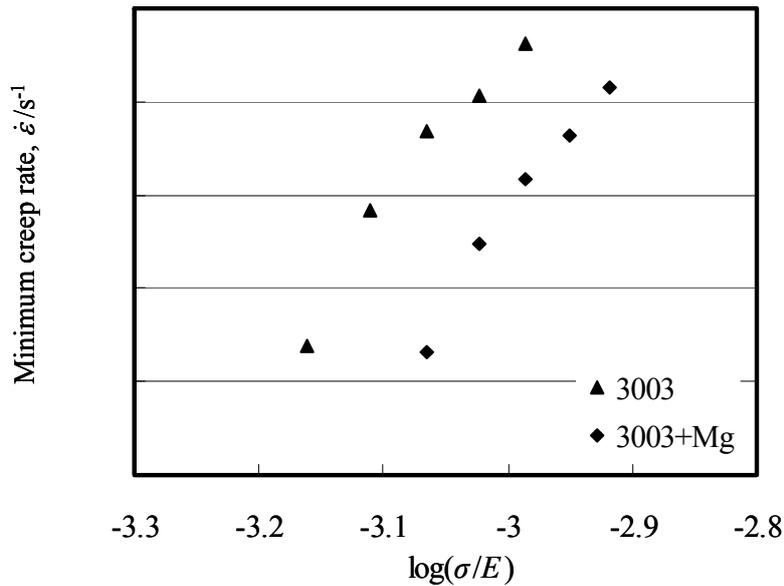


図 2-5 200°Cでのクリープ試験における最小クリープ速度と応力の関係。(応力 σ は各温度でのヤング率 E で規格化)

冒頭でも述べたように、しきい応力は分散粒子の Orowan 応力によってもたらされるというのが一般的な考え方である 1)。図 1-5 で認められたしきい応力を裏付けるため、クリープ試験前の供試材、およびクリープ試験を途中で中断した供試材の TEM 観察を行った。なお、ここでのクリープ試験の条件は、いずれも温度は 200°C、試験応力は 3003 合金については 45MPa、3003+Mg 合金については 55MPa である。試験応力については両合金にてなるべく近い定常クリープ速度を得られる条件を選んでおり、3003 合金の定常クリープ速度は $6.9 \times 10^{-7}/s$ 、3003+Mg 合金については $3.0 \times 10^{-7}/s$ であった。取出しの時間は試験開始から 2h および 70h 後であり、これはそれぞれ遷移クリープ域と定常クリープ域に相当する。以上の内容にて行った TEM 観察結果を図 1-6 に示す。試験前のサンプルについては、どちらの合金においても分散粒子が見られ、明瞭な転位組織は見られない。一方クリープ試験途中で取り出したサンプルについては、どちらの合金においても分散粒子に転位が絡み付いている様子が観察される。そしてクリープの進行に伴う変化として 2h と 70h の取り出しサンプルを比較すると、3003 合金においては、遷移クリープ域よりも定常クリープ域のほうが、転位が分散粒子周辺に局在化している様子がより顕著に観察される。これは、クリープ変形が進むに従い、マトリクスでは転位の発生と消滅が平衡し、分散粒子周辺ではこれを越えられない転位が集積したためであると考えられる。したがって 3003 合金については、しきい応力は分散粒子による Orowan 応力が関係しているものと考えられる。一方、3003+Mg 合金では定常クリープ域における転位の局在化が明瞭ではない。これは、固溶した Mg によって積層欠陥エネルギーが低下してマトリクス中の転位の回復が抑制され、定常クリープ域で平衡するマトリク

スの転位密度が高くなったためと考えられる。3003+Mg 合金の方が高い負荷応力にて同程度のひずみ速度を得られているのは、このような固溶 Mg の効果が影響していると考えられる。

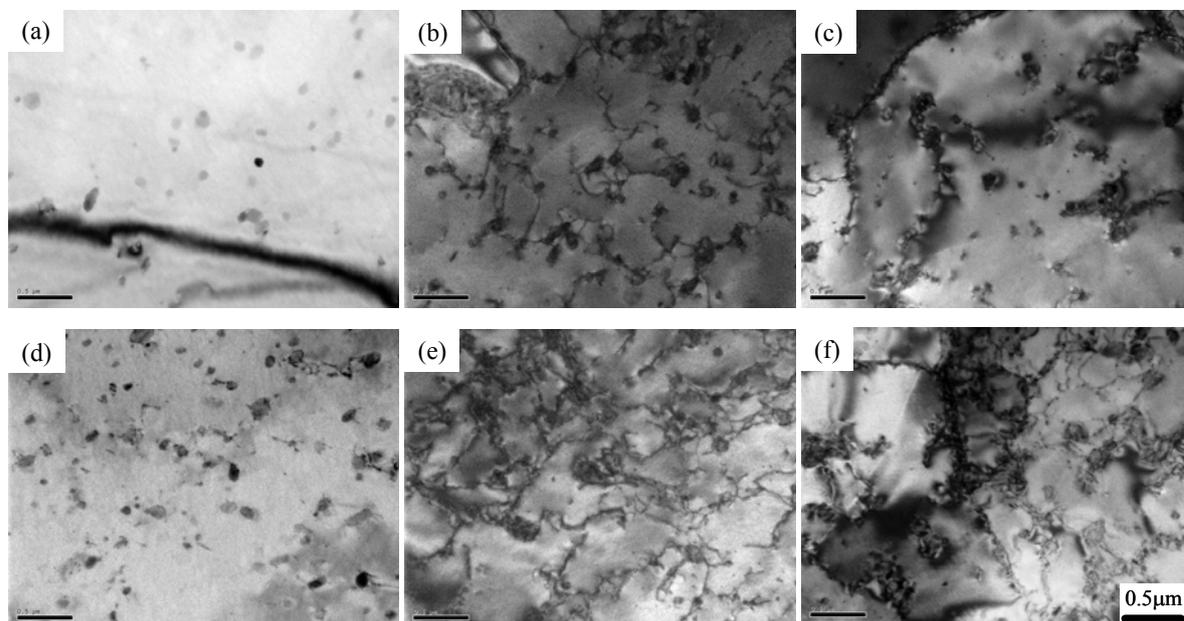


図 2-6 (a), (b), (c) 3003 合金の TEM 写真, (d), (e), (f)3003+Mg 合金の TEM 写真. (a)と(d) はクリープ試験前, (b)と(e)はそれぞれ 45MPa・200°C にて 2 h および 70 h クリープ試験した後のサンプル, (c)と(f)はそれぞれ 55MPa・200°C にて 2 h および 70 h クリープ試験した後のサンプル.

これらの観察で見られた分散粒子の種類を特定するため, STEM-EDS により元素マッピングを行なった結果を図 1-7 に示す. 3003 合金, 3003+Mg 合金のいずれにおいても, 観察された分散粒子からは Mn, Fe, Si が検出されており, 分散粒子は Al-Mn-Fe-Si 系の化合物であることが分かる. また, 3003+Mg 合金において, Mg を含む化合物は検出されなかった. したがって, 添加した Mg はほぼ全て固溶していると考えられる.

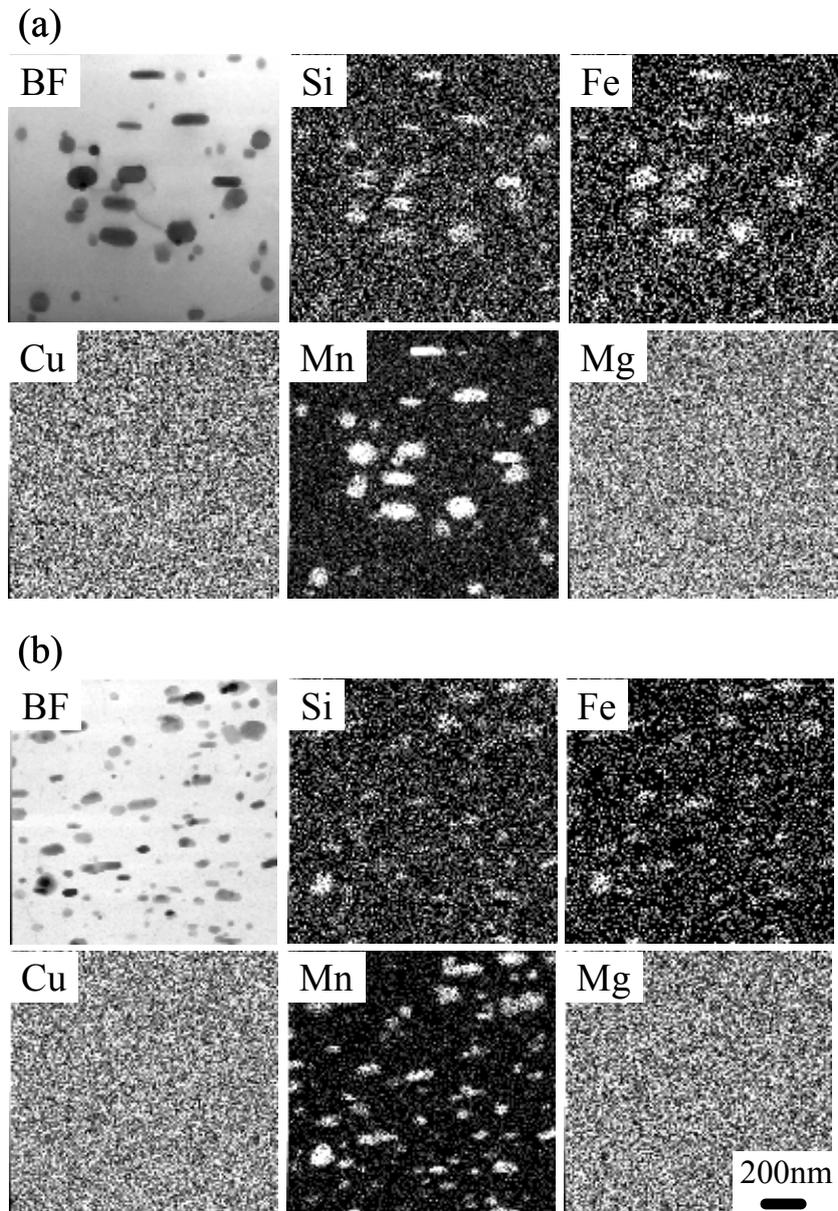


図 2-7 クリープ試験前サンプルの明視野像 (BF) および STEM-EDS マッピング. (a)3003 合金, (b)3003+Mg 合金.

以下では, 図 2-5 で現れたしきい応力の大きさを見積もることを試みる 4). しきい応力を有さない場合, 高温変形における定常クリープ速度は, 式(1)で示した一般式によって与えられる. 温度一定の場合にはこの右辺が n をのぞき全て定数となるので, 新たな係数 A' を用いて式(3)のような n 乗則となる. 一方, しきい応力 σ_{th} を有する場合には, ある定常クリープ速度を与える応力 σ に, しきい応力 σ_{th} が上乘せされることとなる. したがって, しきい応力を有する場合の n 乗則は, マトリクスの応力指数 n' を用いて式(4)のようになる. これの両辺を $1/n'$ 乗すると式(5), すなわち定常クリープ

速度の $1/n'$ 乗と σ とは直線関係となり、その σ 軸切片がしきい応力 σ_{th} として求められる。

$$\dot{\epsilon} = A' \sigma^n \quad (3)$$

$$\dot{\epsilon} = A''(\sigma - \sigma_{th})^{n'} \quad (4)$$

$$\dot{\epsilon}^{1/n'} = A'''(\sigma - \sigma_{th}) = A'''(\sigma - \sigma_{th}) \quad (5)$$

Fig. 5 のクリープ試験結果について、以上の解析手法に基づき、 n' の値を 1 から 6 としてプロットしたものが図 1-8 である。それぞれの n' における相関係数を示した Table 2 によると、いずれも $n' = 5$ の場合が最も相関係数が高かったことから、マトリクスの応力指数 n' 値は 5 とするのが最も適切であると判断される。この図から、横軸切片すなわちしきい応力を読み取り、規格化応力を 200°C での応力に換算すると、3003 合金については 34MPa 、3003+Mg 合金については 40MPa となった。したがって 200°C においてはしきい応力という観点からも、0.2% の Mg 添加はこれを 15% ほど増加させるものであり、クリープ強度の向上に有効であると言える。

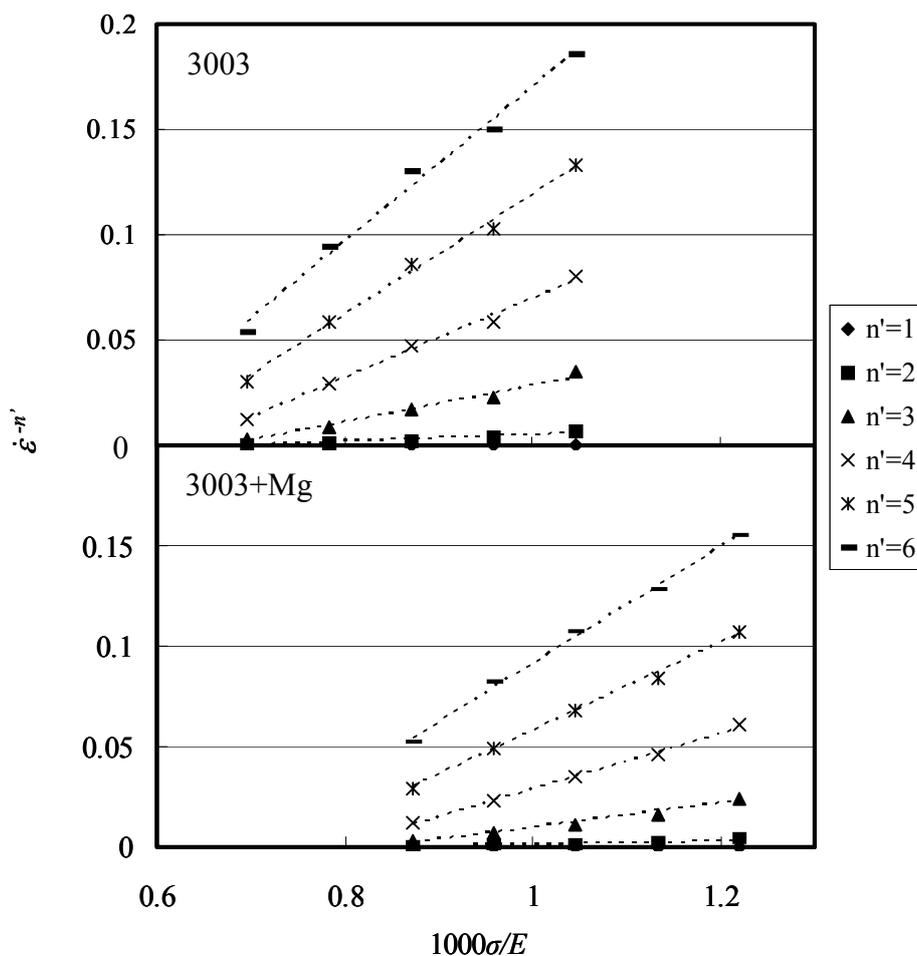


図 2-8 $\dot{\epsilon}^{-n'}$ vs σ/E の関係 (クリープ温度 200°C)

図 2-9 は、温度を変化させた場合の応力とひずみ速度との関係である。3003 合金(a)では温度が変化してもしきい応力は大きく変化しないように見られるのに対し、3003+Mg 合金(b)においては温度が変化するとしきい応力が低下する傾向が見られる。これをより定量的に評価するため、160°Cおよび 240°Cのクリープ試験結果についても図 2-8 と同様の処理を行い、しきい応力と試験温度との関係に整理したものが図 2-10 である。これによると、0.2%Mg 添加によるしきい応力増加の効果は試験温度の上昇とともに減少し、240°Cでその効果がほぼ失われることが分かる。

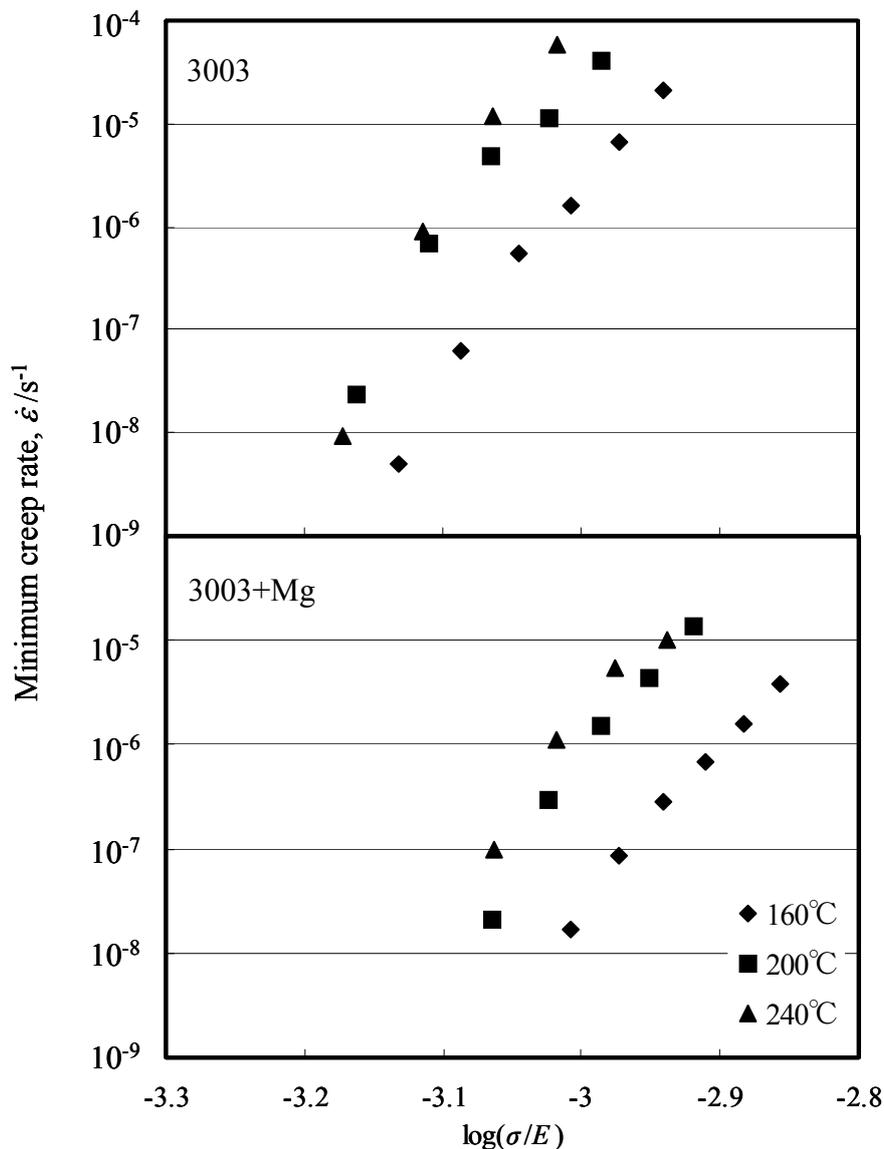


図 2-9 160°C, 200°C, 240°Cのクリープ試験における, 最小クリープ速度と応力の関係。
(応力 σ は各温度でのヤング率 E で規格化)

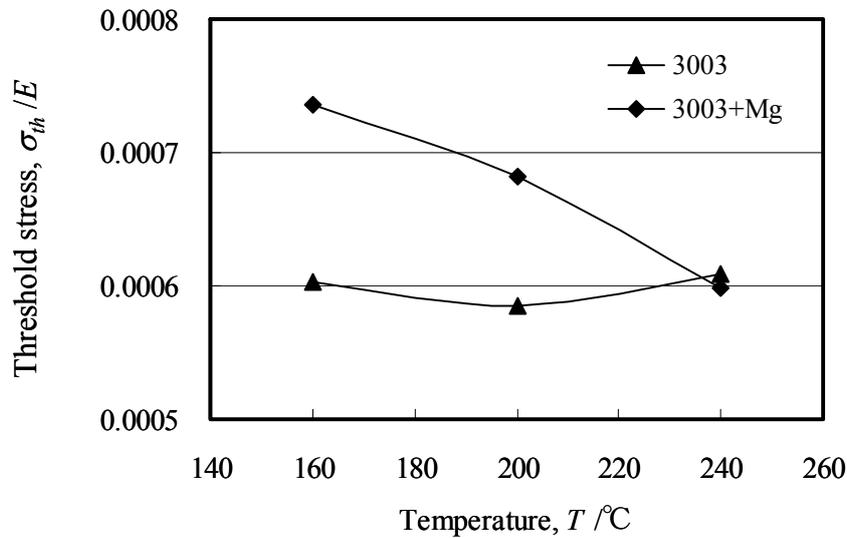


図 2-10 しきい応力 σ_{th} と温度の関係. (σ_{th} は各温度でのヤング率 E で規格化)

2.4 考察

しきい応力をもたらす分散強化機構としては、Orowan 機構あるいは Srolovitz 機構が提案されているが、Al-Mn-Fe-Si 分散粒子のようにマトリクスと非整合な場合には後者であるとされている⁽⁵⁾。ただし、Srolovitz 機構における強化の理論値は、分散粒子が小さくその体積分率も小さい場合、Orowan 応力とほぼ等しくなる⁽¹⁾。図 2-6 で観察された分散粒子は微細であり体積分率も小さいので、本実験においても Orowan 応力で評価して差し支えないであろう。Orowan 応力は、転位が分散粒子を通過する際の張力から求めた式(6)を用いて記述され、ここでもこれを用いて算出した。

$$\tau_{or} = \frac{Gb}{\lambda} \quad (6)$$

ここで G は剛性率、 b はバーガースベクトル、 λ は分散粒子の粒子間距離(厳密にはすべり面上の平均自由行路)である。この式を用い、図 2-6 におけるクリープ試験前の TEM 写真を画像解析することにより得られる平均自由行路(3003 合金で $0.221 \mu\text{m}$ 、3003+Mg 合金で $0.224 \mu\text{m}$)から 200°C における Orowan 応力を算出したところ、図 2-8 で得られた 3003 合金のしきい応力より低い値が得られた(3003 合金で 27.7MPa 、3003+Mg 合金で 27.4MPa)。

このようにしきい応力が Orowan 応力よりも大きいことから、分散粒子以外にもしきい応力に寄与する因子があることになる。その他の強化機構としては、結晶粒微細化による強化、または固溶強化が考えられるが、本研究で用いた供試材の結晶粒径は $100 \mu\text{m}$ 程度と粗大であるため、前者の寄与は考えにくい。そこで固溶強化による寄与を考察するため、両合金のクリープ試験前の固溶元素量をフェノール溶解法にて測定した。そ

の結果を図 2-11 に示す。なお、Si についてはフェノール溶解による分析が困難であるため、分析を行っていない。検出された固溶元素のうち、主要添加元素である Mn は、両合金において固溶量が比較的多い。また、3003+Mg 合金については、添加量とほぼ等しい量の Mg が検出された。この結果は、図 2-6 の TEM 観察で Mg₂Si などの Mg 由来の析出物が観察されなかったことと合致する。

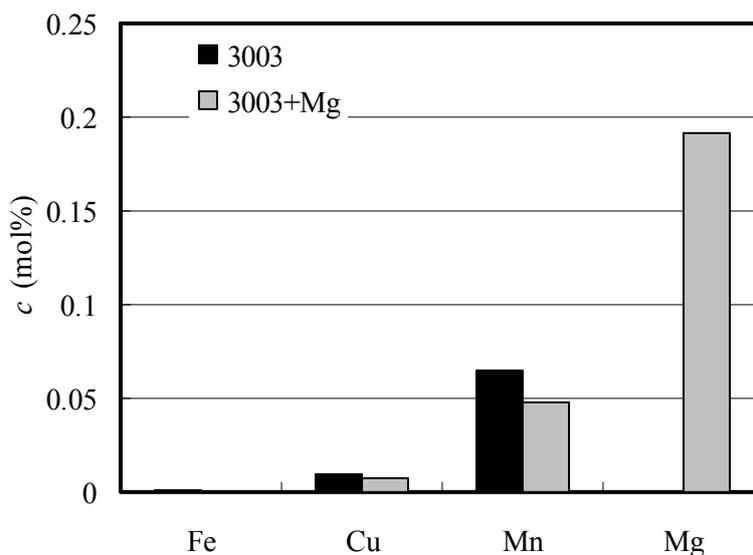


図 2-11 フェノール溶解法によって測定した、試験前の 3003 合金および 3003+Mg 合金の固溶元素量 c 。

しきい応力が Orowan 応力よりも高かったことを考察するため、これら検出された元素の拡散係数を計算して表 2-3 に示す⁽⁶⁾。高温における Mg や Cu の拡散係数は比較的大きく、転位の周囲に形成された溶質雰囲気は運動転位に追隨して動くことができると考えられる。従ってその強化機構は溶質雰囲気の引きずり抵抗として現れるため、固溶 Mg や Cu はしきい応力の発現には影響しない。一方、Mn の拡散係数は比較的小さく、運動転位の周囲に雰囲気を形成したとしても、それに追隨して動くことはできないと考えられる。また Mn は固溶による格子定数の変化率が大きい⁷⁾ことも考慮すると、クリープ試験中に固溶 Mn が転位へ固着し、転位の運動を妨げている可能性が考えられる。引張試験の場合、転位は固着した固溶原子からやがて離脱するが、クリープ試験においては転位を固着した固溶原子から離脱させるだけの負荷応力をかけていなければ、それ以上転位は移動しなくなると考えられる。すなわち、Al-Mn 系合金においては、固溶 Mn の固着によってしきい応力が増加する機構が働いているという仮説が導かれる。ただしこの仮説に基づけば、Mn の拡散速度よりも遅い速度であれば、転位は移動できるため、固溶 Mn の固着は影響しないこととなる。図 2-8 の解析ではひずみ速度を 0 まで外挿してしきい応力を求めているが、厳密には実際に実験を行ったひずみ速度およそ

10⁻¹⁰/s以上の領域で応力が増加する影響を受けて、算出されるしきい応力の値が大きくなったと理解できよう。また、本研究で供試材とした 3003 合金は Mn 以外の成分も多く含んだ実用合金であり、固溶 Mn 量もさほど多くはない。よって、以上の仮説を検証するためには、より単純な成分の合金を用いた実験を行う必要があると考えられる。

表 2-2 $\dot{\epsilon}^{-n}$ vs σ/E の関係 (図 2-8) における相関係数.

	3003	3003+Mg
n'=1	0.737	0.753
n'=2	0.929	0.932
n'=3	0.982	0.982
n'=4	0.993	0.995
n'=5	0.993	0.998
n'=6	0.989	0.997

また、3003+Mg 合金のしきい応力が 3003 合金より大きかったことについて考察する。図 2-6 で示したように、本供試材において Mg はほぼ全て固溶しているため、しきい応力が Orowan 応力によってのみもたらされるならば、Mg 添加の影響も無いはずである。しかし、上述のように固溶 Mn の転位への固着がしきい応力に影響しているとの仮説に基づけば、固溶 Mg の固溶との相乗効果によってさらにしきい応力が増加するという機構が働く可能性も考えられる。アルミニウム中の固溶原子としての Mg と Mn は寸法因子が異符号であり⁽⁷⁾、転位への固着は単純な加算則が成り立つためである。また、しきい応力におよぼす固溶 Mg の影響が高温ほど小さくなったことを考えると、このような相乗効果は高温ほど現れにくいという推測が成り立つが、その根拠についてはより詳細な検証が必要である。

2.5 結言

3003 アルミニウム合金およびこれに Mg を添加した合金の高温引張試験およびクリープ試験を行い、しきい応力について下記の知見を得た。

1. いずれの合金においても 200°C のクリープ試験においてしきい応力が認められた。
2. 3003+Mg 合金の 200°C 以下におけるしきい応力は 3003 合金より高く、0.2% の Mg 添加はしきい応力の観点から高温強度の向上に有効であることが分かった。
3. 0.2% Mg 添加によるしきい応力増加の程度は、試験温度の上昇とともに減少し、240°C においてその効果がほぼ失われた。
4. クリープ試験によって得られた 3003 合金のしきい応力は、分散粒子から計算される Orowan 応力よりも高かった。両合金のしきい応力に寄与する組織因子として、固溶 Mn および固溶 Mg の影響が推定された。

参考文献

- 1) 葉英華, 中島英治, 栗下弘明, 後藤正治, 吉永日出男 : 日本金属学会誌, 52 (1988), 1255-1262
- 2) 伊藤章郎, 岩井克夫, 長良敏夫, 宮木美光, 藤本日出夫, 瀧川淳 : 軽金属, 44 (1994), 246-252
- 3) 北菌幸一 : 軽金属, 59 (2009), 458-463
- 4) R.S. Mishra, A.B. Pandey and A.K. Mukherjee: Mat. Sci. Eng., A201 (1995), 205-210
- 5) D. J. Srolovitz, R. Petokovic-Luton, and M. J. Luton: Phil. Mag. A48 (1983), 795-809
- 6) 藤川辰一郎 : 軽金属, 46(1996), 202-215
- 7) G. Thomas: Electron Microscopy and Strength of Crystals, Interscience, (1963), p. 793.

第3章 Al-Mn系合金のクリープ挙動に及ぼす固溶 Mn および Fe 量の影響

3.1 緒言

第2章にて述べたように、A3003合金におけるしきい応力の発現と金属組織との関係について検討し、その結果、しきい応力は分散粒子による Orowan 応力よりも大きな値となっていた⁽¹⁾。この現象に対する仮説として、主要添加元素である Mn の固溶が、しきい応力近辺でのクリープ速度を大幅に低下させるという影響を及ぼしていることが推察された。しかし 3003合金は Mn, Fe, Si, Cu が複合添加されており、個々の元素の影響を分離するのは困難であった。

そこで本研究においては、高純度の二元合金を用いて固溶 Mn がクリープ挙動に及ぼす影響について検討し、さらにそれを踏まえ、実用合金成分における固溶 Mn や分散粒子の影響を検討した。また、工業的には不純物として必ず Fe が含有され、Mn の固溶、晶出などの組織状態に影響するため、実用上は Fe 量の影響についても押さえておく必要がある。そこで、固溶 Mn の挙動に対する Fe 量の影響についても検討した。

3.2 実験方法

固溶 Mn の影響を検討するための供試材として 99.99%の高純度アルミニウム（以下 4NAl）、およびこれに 0.6%（mass%，以下同様）の Mn を添加した合金（以下 0.6Mn 合金）を用い、また実用合金成分での検討を行うための供試材として Al-0.25%Si-1.0%Mn 合金（以下 0Fe 合金）、およびこれに 0.05%、0.60%の Fe を添加した合金（以下それぞれ 0.05Fe 合金、0.6Fe 合金）を用いた。各合金の化学組成を表 1 に示す。各合金は Cu モールドによって厚さ 20mm に铸造した後、面削により厚さ 16mm とし、冷間圧延によって 5mm の板材とした。これら板材を 600°C および 620°C の大気炉へ投げ込み、10 時間保持した後、水焼入れ処理を施した。

クリープ試験においては、圧延方向を引張方向とした W10mm×L50mm の平行部を有するクリープ用試験片を作製し、200°C においてクリープ試験を行なった。なお、クリープ試験には 1 本の試験片を用い、荷重を 1 条件ずつ追加していく方法で、複数応力でのクリープ速度を測定した。試験中に組織変化が起こらない前提であれば、この方法は 1 条件ずつ異なる試験片を用いるのと良い一致を得られることが報告されている¹⁾。TEM および STEM 観察においては、クリープ試験前のサンプルを用いて FIB により薄膜化し、加速電圧 200kV にて観察を行なった。薄膜化するときの膜厚は 0.1 μ m を狙い、実績として 0.15 μ m 程度の膜厚が得られた。なお、クリープ試験後の TEM および STEM 観察には、クリープ試験において最も大きな応力まで荷重が追加された状態で試験された後の試験片を用いた。固溶量分析においては、クリープ試験前のサンプルをフェノー

ルに溶解し、クエン酸にて抽出した後 ICP により分析を行った。

表 3-1 供試材の化学成分 (mass%) .

	Si	Fe	Mn	Al
4N Al	0.00010	0.00010	0.00020	Bal.
0.6Mn	0.0027	0.00010	0.60	Bal.
0.04Fe	0.24	0.04	1.0	Bal.
0.6Fe	0.24	0.62	1.0	Bal.

3-3. 実験結果および考察

3.3.1 クリープ挙動に及ぼす固溶 Mn の影響

まず試験前の 0.6Mn 合金供試材の状態として、導電率は 37%IACS であり、Mathiessenn 則により固溶 Mn 量を算出すると約 0.6%となる。また、図 3-1 に示す STEM 観察によっても、分散粒子は存在していないことが確認できている。(*STEM 観察は FIB で薄膜化を行った際に金メッシュに乗せて観察サンプルを作製しており、メッシュの穴の部分が丸い模様として撮影されている。) これらのことから、0.6Mn 合金においては添加した Mn の全量が固溶しており、分散粒子は存在しないという前提で以下の実験結果を考察することができる。

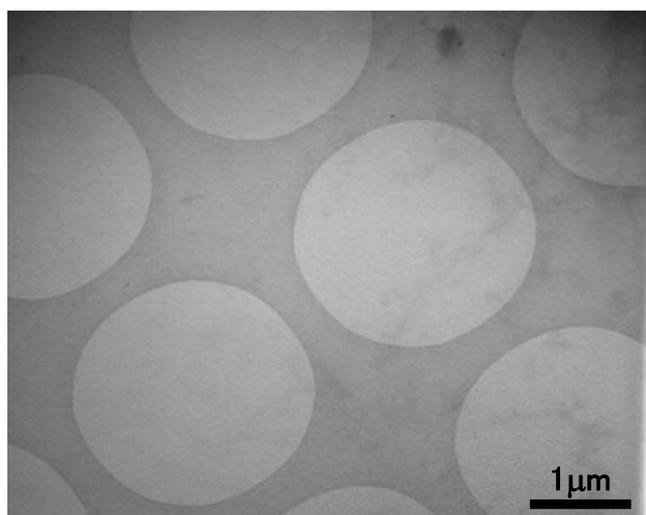


図 3-1 0.6Mn 合金の溶体化処理後の STEM 明視野像

図 3-2 は、温度は 200℃、応力は 4NAl について 5MPa, 7.5MPa, 10MPa, 12.5MPa, 0.6Mn 合金について 15MPa, 17.5MPa, 20MPa, 22.5MPa の条件にてクリープ試験に供し、そ

の結果から負荷応力 σ の対数と、定常クリープ速度をグラフにしたものである。この結果を考察するにあたり、高温変形の基本式(1)を用いる。

$$\dot{\epsilon} = A (\sigma_s / E)^n \exp(-Q_d / RT) \quad (1)$$

図 3-2 での得られた結果の傾きが、この式における応力指数 n にあたる。この値をもとに、変形機構およびクリープ中の固溶 Mn の挙動について考察する。

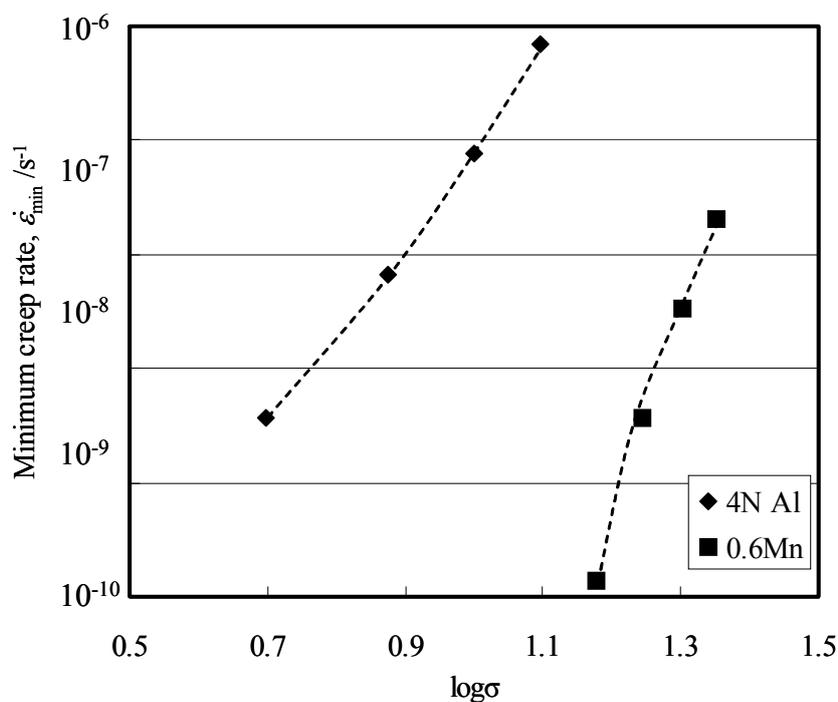


図 3-2 200°Cのクリープ試験における最小ひずみ速度と応力 σ との関係。

4NAl 材の傾きはほぼ一定であり、低応力側 2 点 (5MPa, 7.5MPa) の応力指数 n 値を求めると、7 となっている。この結果を Al の変形機構領域図³⁾に照らし合わせて考えると、4NAl の低応力側における変形機構は転位クリープであり、高応力側はこれよりも n 値が大幅に高くなっていることから、PLB (Power Low Breakdown) の領域に入っていると考えられる。一方、0.6Mn 合金においては逆に低応力側になるほどクリープ速度の低下が大きくなっており、同様に n 値を低応力側の 2 点 (15MPa, 17.5MPa) で求めると、21 となっている。図 3-3 には、0.6Mn を 22.5MPa, 150 h のクリープ試験に供した後の TEM 写真を示す。写真から、クリープ試験後においても析出物は見られず、添加された Mn は全固溶の状態を保っていることが分かる。以上の結果は、既報²⁾で推察した、固溶 Mn が低クリープ速度領域におけるクリープ速度を大きく低下させるという現象を実証するものと考えられる。

固溶 Mn がこのような効果を持つのは、第 2 章でも考察したように、固溶 Mn のアルミニウム母相中での拡散が遅いためであると考えられる。例えば固溶 Mg は、クリープ

変形中の運動転位に対してひきずり抵抗として影響することが良く知られているが⁽³⁾, これは固溶 Mg の拡散速度がある程度大きいので⁽⁴⁾, 転位の周囲に形成された Mg 雰囲気転位が転位の運動に追従して動くことができるためであると考えられる. 一方, 固溶 Mn の拡散速度はこれに比べて非常に小さいため⁽⁴⁾, 転位の周辺に Mn 雰囲気転位が形成されると, 転位の運動速度は Mn 雰囲気転位の運動速度によって大きく制限されることとなる. そのため, 固溶 Mn は低クリープ速度領域におけるクリープ速度を大きく低下させると効果を持つと考えられる. この考察に基づけば, このような固溶 Mn の影響が顕著に現れるのは, 運動転位が Mn 雰囲気転位から離脱できないような応力条件下であることが推察される.

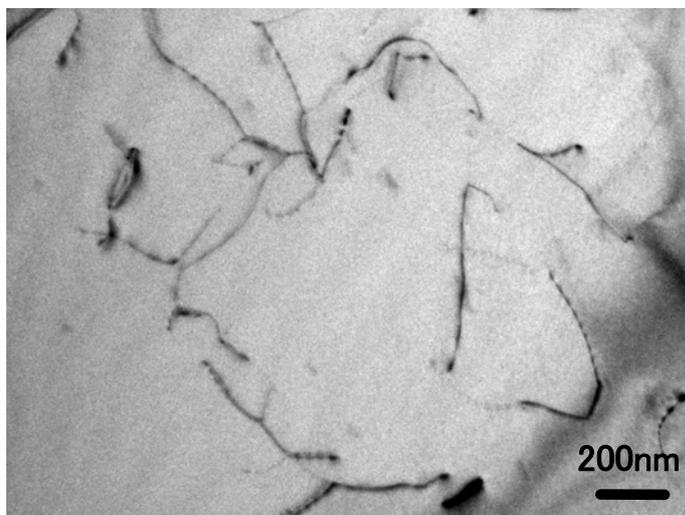


図 3-3 クリープ試験後の 0.6Mn 合金の明視野像. (温度 200°C, 負荷応力 22.5MPa, 時間 150h)

3.3.2 実用合金成分における検討

以上の結果及び考察を踏まえ, 実用的な合金成分における固溶 Mn および分散粒子の影響, また不可避不純物として含有される Fe 量の影響について以下に検討を行う. 供試材には, 実用的な合金成分を考慮し Al-0.25Si-1.0Mn をベースとした 0.04Fe 合金および 0.6Fe 合金を用い, 0.04Fe 合金については分散粒子密度を変化させる目的で, 溶体化温度を 600°C と 620°C の 2 種類とした.

まず, それぞれの供試材における試験前の状態を把握するため, SEM による反射電子像を図 3-4 に, STEM による明視野像を図 3-5 に示す. 図 3-4 において見られる 1 μ m 以上の粒径を有する白い輝点は, 晶出物として生成した Al-(Fe, Mn)-Si 化合物であると考えられる. このような粗大な晶出物は, Fe 量の多い 0.6Fe 合金において多く存在していることが分かる. 一方, 図 3-5 で見られるサブミクロンオーダーの粒径を有する粒子は, 析出物として生成した Al-(Fe, Mn)-Si 化合物であると考えられる. このような微細な分

散粒子は、620°Cで溶体化した0.04Fe合金および0.6Fe合金においてはほとんど見られないが、600°Cで溶体化した0.04Fe合金においては多く存在していることが分かる。

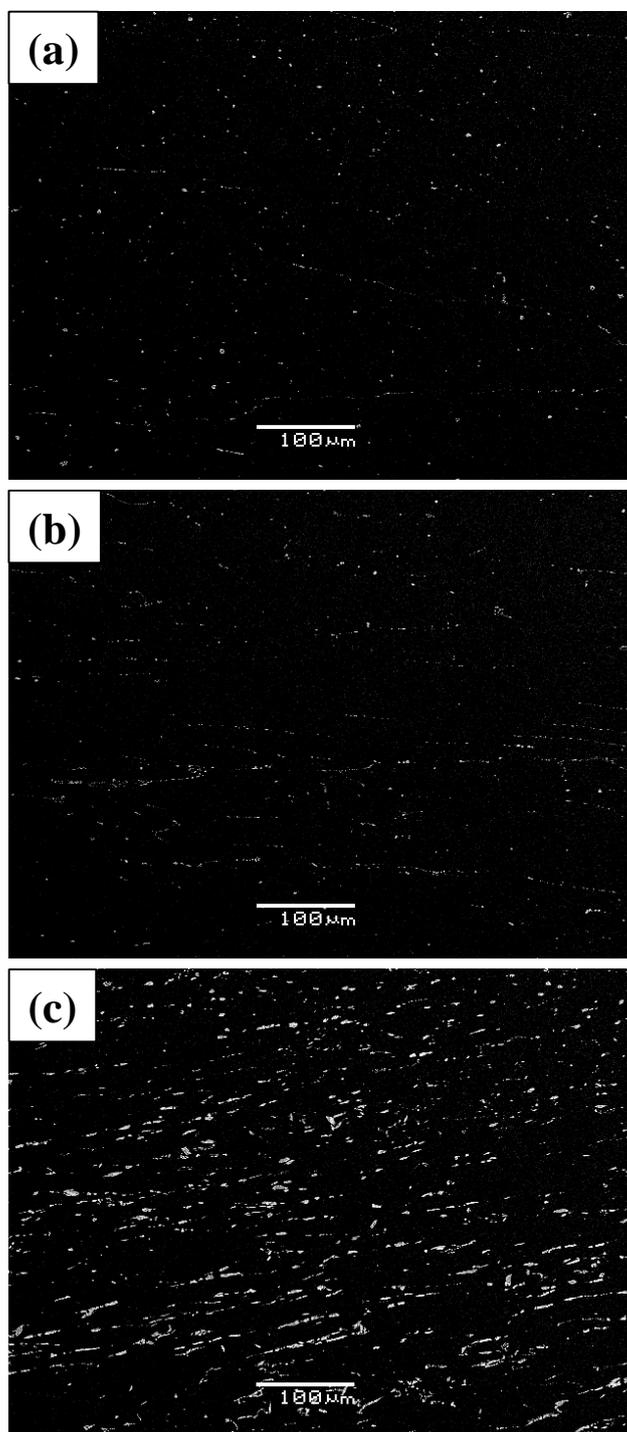


図 3-4 (a)600°Cで溶体化処理した0.04Fe合金, (b)620°Cで溶体化処理した0.04Fe合金, (c)620°Cで溶体化処理した0.6Fe合金のクリープ試験前のSEM反射電子像.

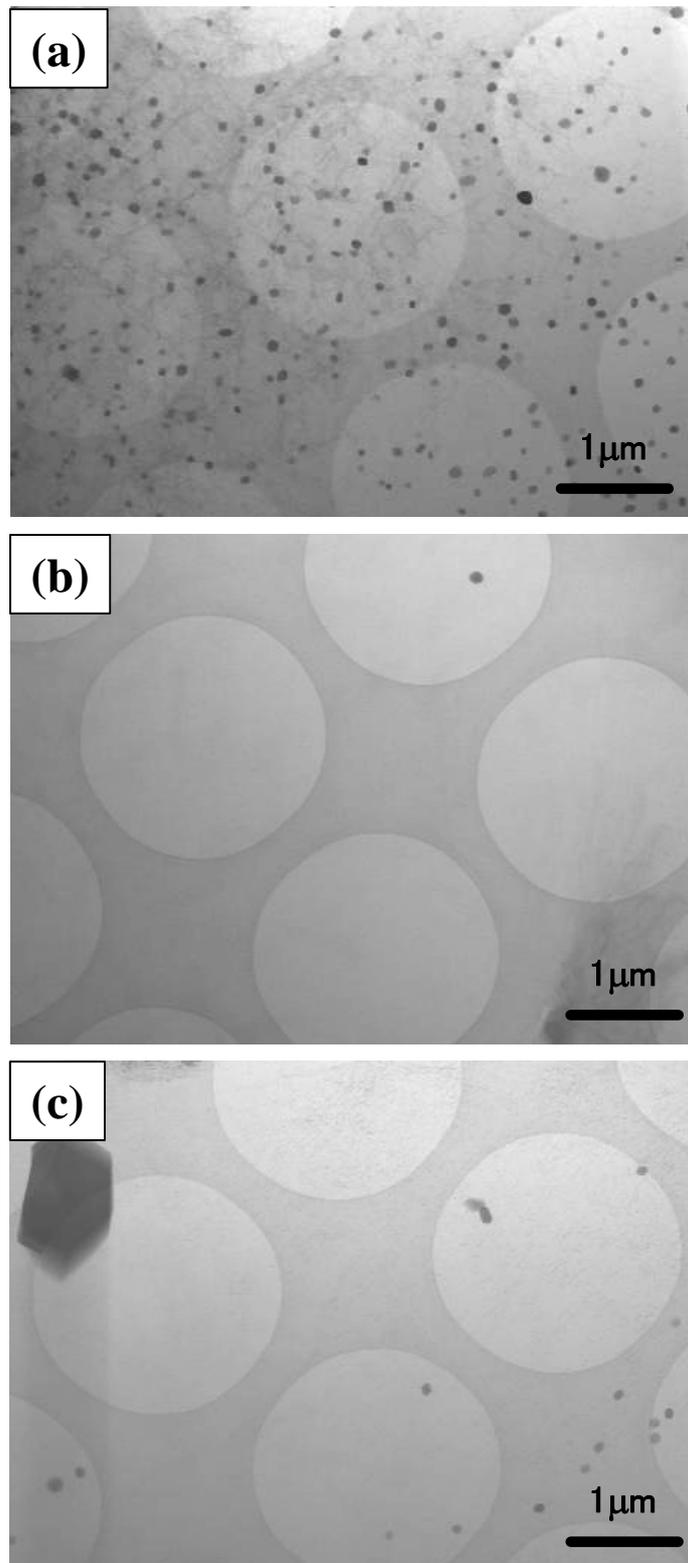


図 3-5 (a)600°Cで溶体化処理した 0.04Fe 合金, (b)620°Cで溶体化処理した 0.04Fe 合金, (c)620°Cで溶体化処理した 0.6Fe 合金のクリープ試験前の TEM 明視野像.

また、EBSPによって板厚中央付近におけるL-LT面の結晶方位を分析し、その結果から得られた結晶粒界のマッピング像を図3-6に示す。なお、ここでは方位差15度以上となっている界面を粒界と識別した。溶体化600℃および620℃の0.04Fe合金にて粒径はほぼ等しく、0.6Fe合金の粒径はこれらの3分の1程度に小さくなっていることが分かる。また、試験前の固溶Mn量をフェノール溶解法によって分析した結果を表3-2に示す。固溶Mn量は溶体化620℃の0.04Fe合金において最も多く、溶体化600℃の0.04Fe合金、溶体化620℃の0.6Fe合金の順となっている。

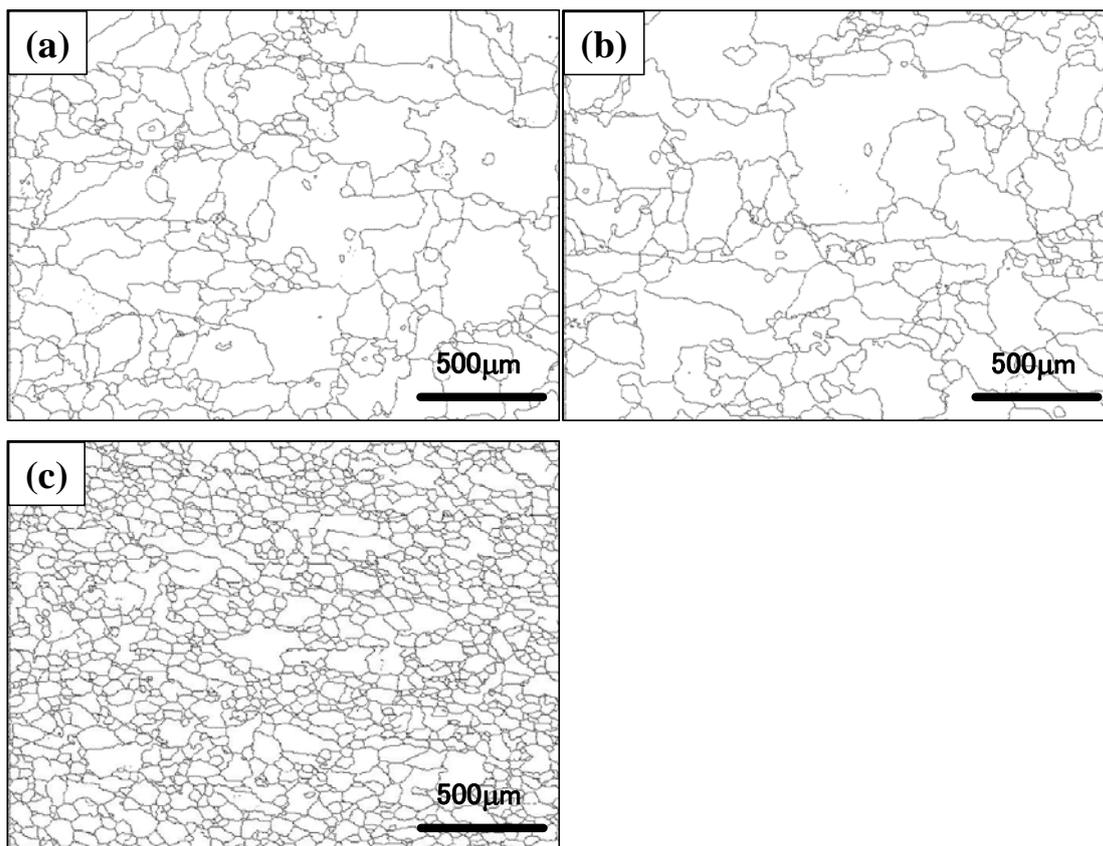


図3-6 (a)600℃で溶体化処理した0.04Fe合金、(b)620℃で溶体化処理した0.04Fe合金、(c)620℃で溶体化処理した0.6Fe合金のクリープ試験前のEBSDによる粒界マッピング。

表3-2 フェノール溶解法によって測定した、クリープ試験前の固溶Mn量

	Amount of solid solution Mn (mass%)
0.04Fe 600℃	0.61
0.04Fe 620℃	0.73
0.6Fe 620℃	0.44

以上のような分散粒子、固溶Mnの状態となっている供試材を、温度200℃、負荷応力32.5MPa、35MPa、37.5MPa、40MPaの条件にてクリープ試験に供し、その結果から得られた最小ひずみ速度と負荷応力 σ との関係を図3-7に示す。なお、グラフを見やすく

するため横軸には $\log \sigma$ の値をプロットした。また，以降の考察においてはここでの最小ひずみ速度を定常クリープ速度とみなして考えることとする。

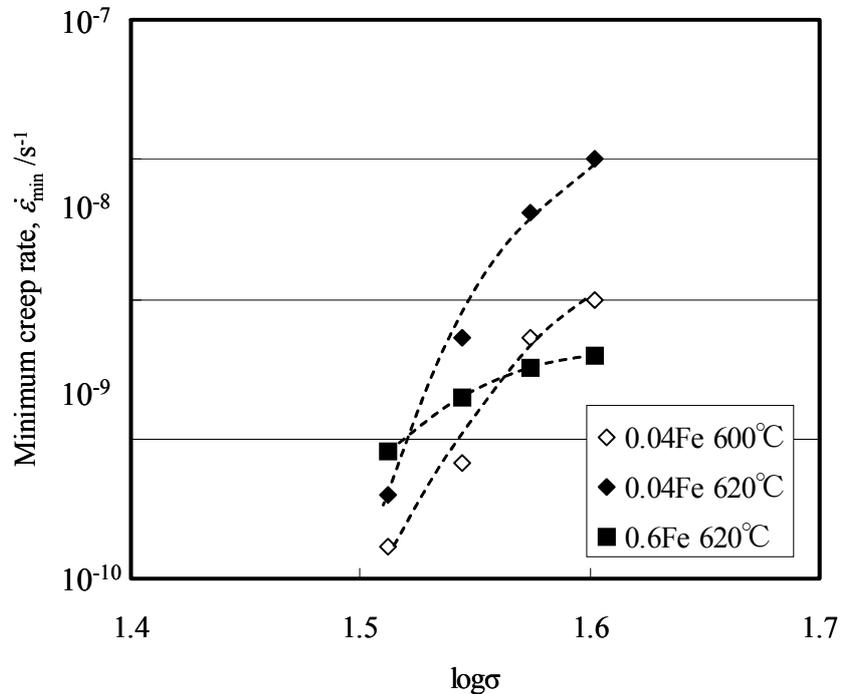


図 3-7 200°Cのクリープ試験における最小ひずみ速度と応力 σ との関係。

以上の結果について，まず分散粒子の影響の検討として，0.04Fe合金における溶体化温度 600°Cの場合と 620°Cの場合とにおける比較に関する考察を行う。図 3-7 における両者の結果について，まず図 3-2 にて明らかとなった固溶 Mn の影響に着目し，低応力側 2 点 (32.5MPa と 35MPa) の傾きを比較すると，溶体化 600°Cの場合が 18，溶体化 620°Cの場合が 28 となっている。つまり，溶体化 620°Cの場合の方が低応力側でのクリープ速度低下が大きいことが分かる。表 3-2 において，溶体化 620°Cの場合の方が固溶 Mn 量の多いことを考えると，この結果は図 3-2 での固溶 Mn の影響についての考察と合致する。すなわち，固溶 Mn による影響は実用合金成分においても現れることを示す結果である。

また，図 3-7 においてそれぞれの応力におけるクリープ速度を比較すると，いずれの応力においても 620°C溶体化の場合の方が大きいクリープ速度であるが，その差は高応力になるほど顕著となっていることが分かる。図 3-8 は，図 3-7 の中で最も高い 40MPa で 150h 試験した後の TEM 明視野像である。溶体化 600°Cの場合には，転位が分散粒子によってピン止めされている様子が見られる。これらの結果は，高応力域においては分散粒子による寄与が大きいことを示すものである。

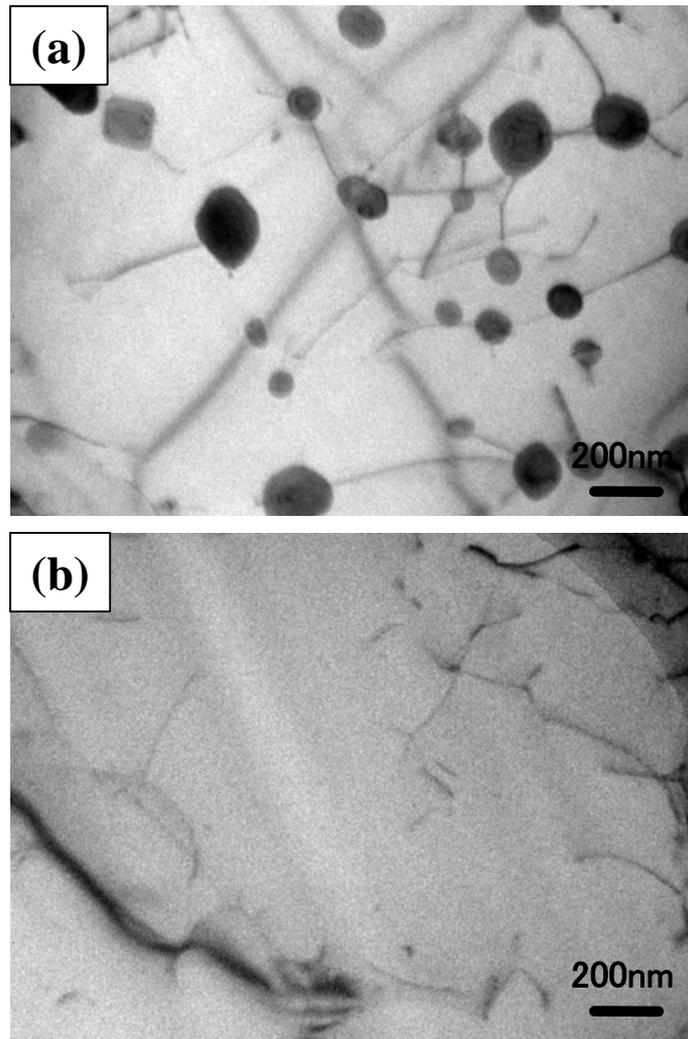


図 3-8 (a)600°Cで溶体化処理した 0.04Fe 合金, (b)620°Cで溶体化処理した 0.04Fe 合金のクリープ試験後の TEM 明視野像. (温度 200°C, 応力 40MPa, 時間 150h)

以上のように, 低応力域と高応力域で固溶 Mn と分散粒子との寄与度が異なる理由は, 次のように整理することができる. 運動転位が固溶 Mn 雰囲気から離脱できないような低応力の場合, 既に述べたように転位の移動速度が Mn の拡散速度によって制限されるため, 固溶 Mn によるクリープ速度低下の影響が大きく現れると推定される. この場合, 転位の運動はほぼ分散粒子間の自由行路内に制限されるため, 分散粒子による寄与は小さくなると考えられる. 一方, 高応力域で分散粒子の寄与が大きくなったのは, 運動転位が固溶 Mn 雰囲気から離脱して Mn の拡散速度に制限されることなく移動するので, 分散粒子間の自由行路を越えて移動することとなり, 分散粒子を乗り越える際のピン止め効果が顕著に現れるためであると推定される.

次に, 不可避不純物として含まれる Fe の含有量による影響の検討として, 同じ溶体化 620°C の場合における 0.04Fe 合金と 0.6Fe 合金の比較について考察する. 0.04Fe 合金

においては、図 3-2 の 0.6Mn 合金において見られたのと同様に、低応力側になるほどクリープ速度の低下が大きくなっている。一方 0.6Fe 合金においても低応力側において同様の傾向は見られるが、クリープ速度の低下度合いは比較的小さいことがわかる。Table 2 の固溶 Mn 量と合わせて考えると、Fe 添加量の多い 0.6Fe 合金では Al-(Fe, Mn)-Si 系晶出物が増加することにより、固溶 Mn 量が減少し、固溶 Mn による低応力側でのクリープ速度低下の効果が小さくなったものと考えられる。

なお、先ほどと同様に 0.6Fe 合金について低応力側 2 点 (32.5MPa と 35MPa) の傾きを求めると 11 となる。図 3-7 における低応力側での傾き、すなわちクリープ速度低下を 3 つの供試材で比較すると、溶体化 620°C の 0.04Fe 合金で最も大きく、次いで溶体化 600°C の 0.04Fe 合金、溶体化 620°C の 0.6Fe 合金となっており、Table 2 における固溶 Mn 量の序列と一致する。このことから、低応力側における固溶 Mn の影響は分散粒子の分布や結晶粒径とは関係なく現れるものであると考えられる。

最後に、図 3-7 において高応力側における 3 つの供試材の結果を比較すると、0.6Fe 合金のクリープ速度が最も小さくなっていることについて付記しておく。これについては、0.6Fe 合金の結晶粒径が他のものより微細であることが影響している可能性が高い。図 3-7 の高応力側における 0.6Fe 合金の応力指数 n 値は 6 となっており、変形機構は転位クリープであると考えられる。転位クリープの場合には一般的には結晶粒径の影響は受けないと考えられているが、比較的低温のクリープ試験においては、粒界への転位の蓄積により、粒界強化が現れることがある⁶⁾。本研究の試験温度である 200°C は、融点 T_m に対して $T_m/2$ 未満であり、そのような粒界強化が現れている可能性は十分考えられる。しかし一方で、Fig. 3 で観察された晶出物の分散が寄与している可能性についても考慮する必要がある。図 3-9 は、0.6Fe 合金を最も高い負荷応力である 40MPa で 150h 試験した後の TEM 明視野像である。これによると、晶出物の周辺にはサブグレインが形成されていることが分かる。すなわち、固溶 Mn に運動転位が固着しないような比較的大きなクリープ速度においては、添加 Fe 量が多い場合には粗大な晶出物周辺において転位が局在化し、サブグレインが形成されるため、実質的な可動転位に対する平均自由行路が小さくなるといった影響も考えられる。しかし、図 3-4 の画像解析によって求めた 0.6Fe 合金の平均粒子間距離が約 15 μm であるのに対し、図 3-5 から求めた 600°C で溶体化した 0.04Fe 合金の平均粒子間距離は約 0.3 μm と、両者は二桁ほど異なる。それにも関わらず負荷応力 40MPa の場合のクリープ速度は 0.6Fe 合金の方が小さいことを考えると、可動転位の平均自由行路のみでは説明がつかないように思われる。いずれにしても、ここで述べたような結晶粒径および平均自由行路の影響について厳密な議論するためには、それぞれの因子のみを分離させた詳細な検討が必要であると考えられる。

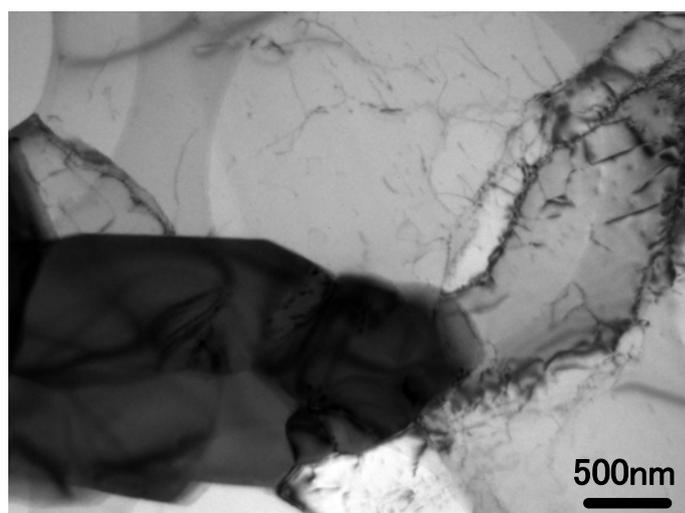


図 3-9 (c)620°Cで溶体化処理した 0.6Fe 合金のクリープ試験後の TEM 明視野像。(温度 200°C, 応力 40MPa, 時間 150h)

3.4 結言

Al-Mn 系合金の 200°Cにおけるクリープ挙動に及ぼす固溶 Mn の影響, またそれに関連した Fe 量の影響について検討し, 下記の知見を得た.

1. 分散粒子の存在しない Al-0.6%Mn において, 低応力側での大きなクリープ速度低下が見られた. このことから, 固溶 Mn は低応力域では転位運動を大きく抑制する効果を持つことが示された. このような効果は, 実用合金成分 (Al-0.04%Fe-0.25%Si-1.0%Mn) でも見られた.
2. 実用合金成分 (Al-0.04%Fe-0.25%Si-1.0%Mn) においては, 固溶 Mn 量は少なく, 分散粒子密度は高いほうが定常クリープ速度が小さく, 特に高応力側での差が大きかった. このことから, 高応力域では分散粒子によるピン止め効果が大きく影響することが示された.
3. 運動転位が Mn 雰囲気から離脱できない応力条件の場合には固溶 Mn の影響が大きく, 離脱できる応力条件の場合には分散粒子による影響が大きいと推定された.
4. Fe 含有量の多い Al-0.60%Fe-0.25%Si-1.0%Mn 合金は, Al-0.04%Fe-0.25%Si-1.0%Mn 合金よりも低応力側でのクリープ速度低下は小さかった. Fe 含有量が増加すると固溶 Mn 量が減少し, 固溶 Mn が転位運動を抑制する効果が低下することが示された.

参考文献

- 1) 安藤誠, 鈴木義和, 伊藤吾朗: 軽金属, 62 (2012), 300-305
- 2) 北菌幸一: 軽金属, 59 (2009), 458-463
- 3) H. Sato and H. Oikawa: Scripta Metall., 22 (1988), 87

4) R. W. Lund and W. D. Nix : Acta Metall., 24 (1976), 469

5) 藤川辰一郎 : 軽金属, 46(1996), 202-215

第4章 Al-Mg-Si系合金のクリープ特性に及ぼす時効の影響

4.1 緒言

第1章でも述べたように、ブレイジングシートの心材にMgが存在すると、ろう付加熱時に溶体化され、さらにこれを時効硬化させることにより大幅な高強度化を達成できる⁽¹⁾。ここで時効に関与する合金元素はMgおよびSiであるので、心材にMgを添加したブレイジングシートの時効挙動は、Al-Mg-Si系合金における挙動⁽²⁻⁴⁾と同様のものとなる。ただし、Mgはノコロックブレイジングにおけるろう付性を低下させるため、その添加量はおよそ0.2~0.4%(mass%, 以下同様)程度に制限されることとなる。また、熱交換器の使用環境が高温となる場合は、長時間の負荷によって生じるクリープ変形についても考慮する必要がある。第2章では、Al-Mn系合金へのMgの添加は、耐クリープ性の向上に対しても有効であることについて述べた⁽⁵⁾。

ただし、ブレイジングシートは熱交換器の温度環境に晒されることとなるため、その間にさらに時効が進行することを考慮しなければならない。すなわち、材料がクリープ変形しながら、同時に時効する場合の挙動についての知見が必要である。Al-Mg-Si系の時効硬化を利用する場合、最大強度付近まで時効して用いるのが通常であるが、熱交換器の温度環境に晒される間の時効も考慮した場合、製品の段階では必ずしも最大強度にするのが適しているとは限らない可能性が考えられる。しかし、このようなクリープ中の時効に関する知見は乏しく、Al-Cu-Mg系合金についての報告は見られるものの^(6,7)、Al-Mg-Si系合金についての報告は見当たらないのが現状である。

そこで本研究においては、まず4-2章にて、時効挙動を検討しやすくするため、Mnを含有しないAl-0.5%Si-0.3%Mg (mass%, 以下同様)合金を供試材として用い、時効とクリープ挙動との関係について検討した。その上で4-3章にて、Mnの影響についても検討した。

4.2 Al-0.3Mg-0.5Si合金のクリープ特性に及ぼす時効の影響

4.2.1 実験方法

99.9%のアルミニウム地金を用いて表4-1に示す化学組成の合金を調整し、DC 鋳造により厚さ80mm、幅200mmの鋳塊とした。この合金鋳塊に熱間圧延および冷間圧延を施し、厚さ1mmの板材とした。これらの板材から、圧延方向を引張方向としたJIS5号引張試験片およびツバ付きクリープ試験片を切り出した。

これらの各試験片に対し、塩浴炉にて600°C3minの溶体化処理、水焼入れ後、175°Cの大気炉にて等温時効処理を施し、その後室温引張試験、高温引張試験およびクリープ試

験に供した。室温および高温引張試験においては、175°Cの時効処理時間は3~168hとし、この結果からクリープ試験前の175°C時効処理時間として、3hおよび24hを選択した。溶体化以降の熱処理、試験の流れを図4-1に示す。

室温および高温引張試験における初期ひずみ速度は $3 \times 10^{-3}/s$ とした。高温引張試験における加熱には恒温槽を用い、試験前の加熱保持時間は雰囲気温度到達後15分とした。クリープ試験においては2連式のクリープ試験機を用い、試験前の加熱保持時間は昇温開始から1時間とした。なお、時効処理の開始および水焼入れ直後（時効0h）の引張試験は、水焼入れ後5分以内に行った。

STEM（走査透過型電子顕微鏡）観察においては、クリープ試験前のサンプルを用いてFIB（集束イオンビーム装置）により薄膜化し、加速電圧200kVにて観察を行なった。薄膜化するときの膜厚は $0.1 \mu m$ を狙い、実績として $0.15 \mu m$ 程度の膜厚が得られた。

表 4-1 供試材の化学成分

Si	Mg	Fe	Al
0.51	0.30	0.11	Bal.

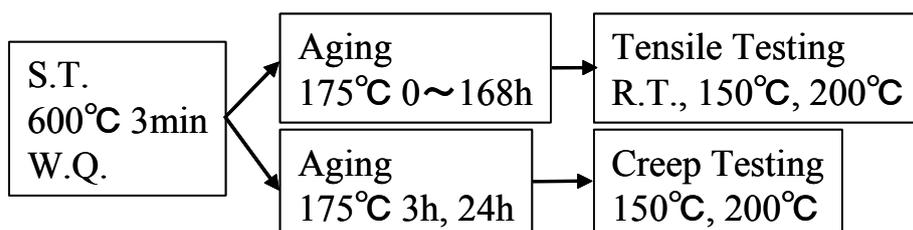


図 4-1 溶体化から試験までのフローチャート

4.2.2 実験結果

図 4-2 は、室温、150°Cおよび200°Cにおける引張試験で得られた0.2%耐力（YS）および最大引張強さ（UTS）と、175°Cでの時効時間との関係を示した時効硬化曲線である。いずれの温度での試験においても、24hの時効で最大強度が得られていることが分かる。この結果をもとに、クリープ試験に供する試験材の時効時間として、最大強度に達する前の3h、および最大強度となる24hを選定した。以降、クリープ試験前に施す時効処理として、175°C3hであるものを175°C3h時効材、175°C24hであるものを175°C24h時効材と称する。

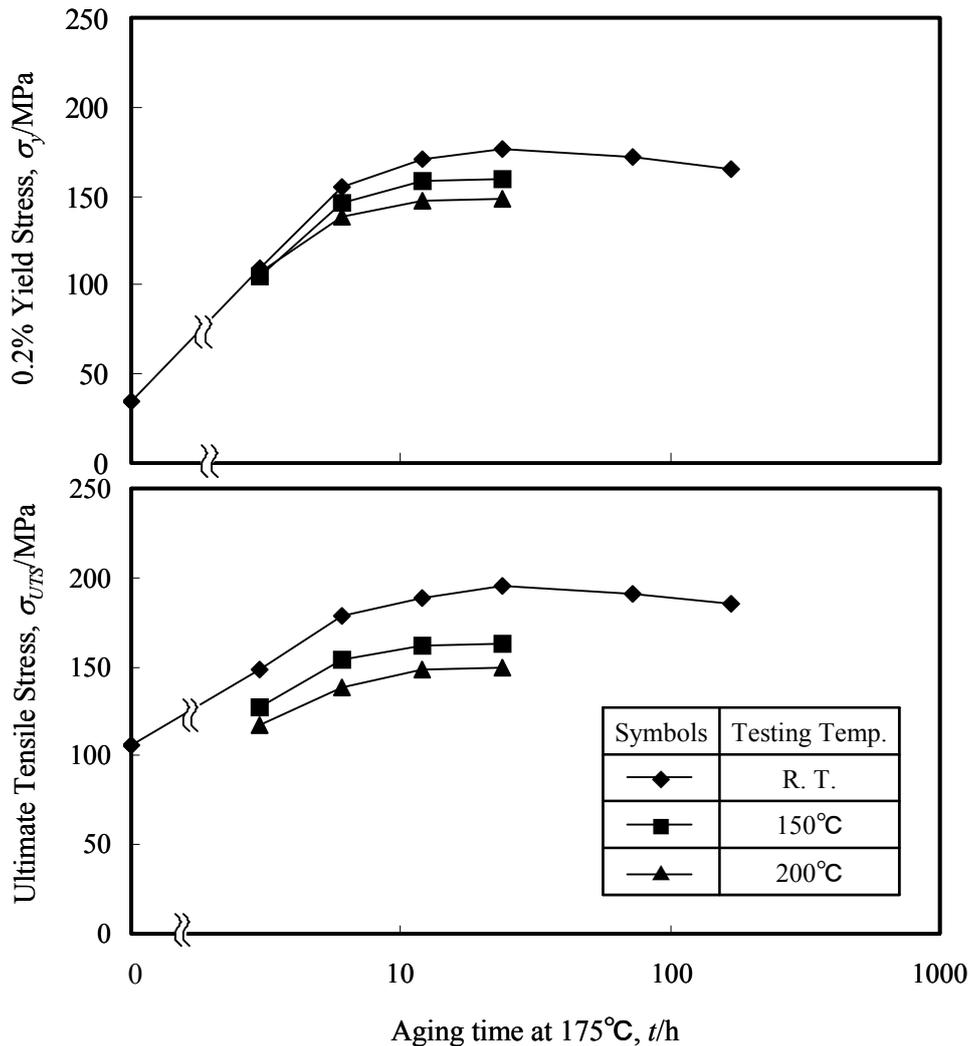


図 4-2 175°C時効に伴う室温，高温（150°C，200°C）引張試験での YS 変化.

図 4-3 は，温度 150°C，負荷応力 110MPa のクリープ試験にて得られたクリープ曲線と，ひずみ速度の経時変化である．まず試験初期の挙動に着目すると，175°C3h 時効材は，175°C24h 時効材よりも数時間程度の初期における変形が大きく，その後急激にひずみ速度が低下する挙動を示している．ここで Fig. 2 の時効硬化曲線を見ると，175°C 3h 時効材の 150°Cにおける 0.2%耐力は 105MPa と負荷応力より小さい．つまり，初期に大きく塑性変形し，負荷応力と同等程度の強度まで加工硬化した段階で急激にひずみ速度が低下したと考えられる．さらに，175°C3h 時効材はその後も緩やかなひずみ速度の低下を示し，試験時間 100h 付近で最小ひずみ速度を得られている．一方，175°C24h 時効材の 150°Cにおける 0.2%耐力は 158MPa と負荷応力より低いため，初期の塑性変形は 175°C3h 時効材に比べて小さい．しかし，その後のひずみ速度の低下は 175°C3h 材より小さい．最小ひずみ速度は同様に 100h 付近で得られているが，その大きさは 175°C

3h 材の倍程度となっている。また、クリープ曲線を見ると、試験時間 200h 付近では変形量が逆転していることが分かる。

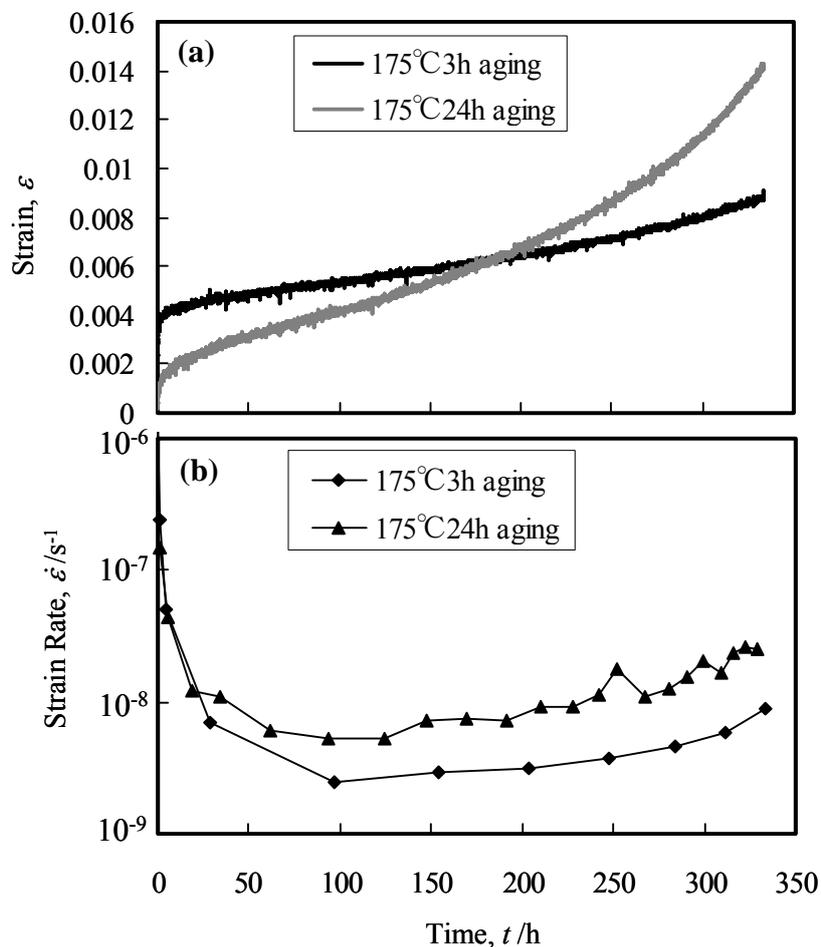


図 4-3 温度 150°C, 応力 110MPa のクリープ曲線-(a) およびひずみ速度変化-(b)

図 4-4 は、温度 200°C, 負荷応力 60MPa のクリープ試験にて得られたクリープ曲線と、ひずみ速度の経時変化である。試験初期から定常クリープ領域に渡っては 175°C 3h 時効材と 175°C 24h 時効材とでクリープ挙動にほとんど違いが見られない。試験開始から破断に至るまでの時間には若干の違いが見られるものの、定常クリープ速度は両者でほぼ同じ程度である。

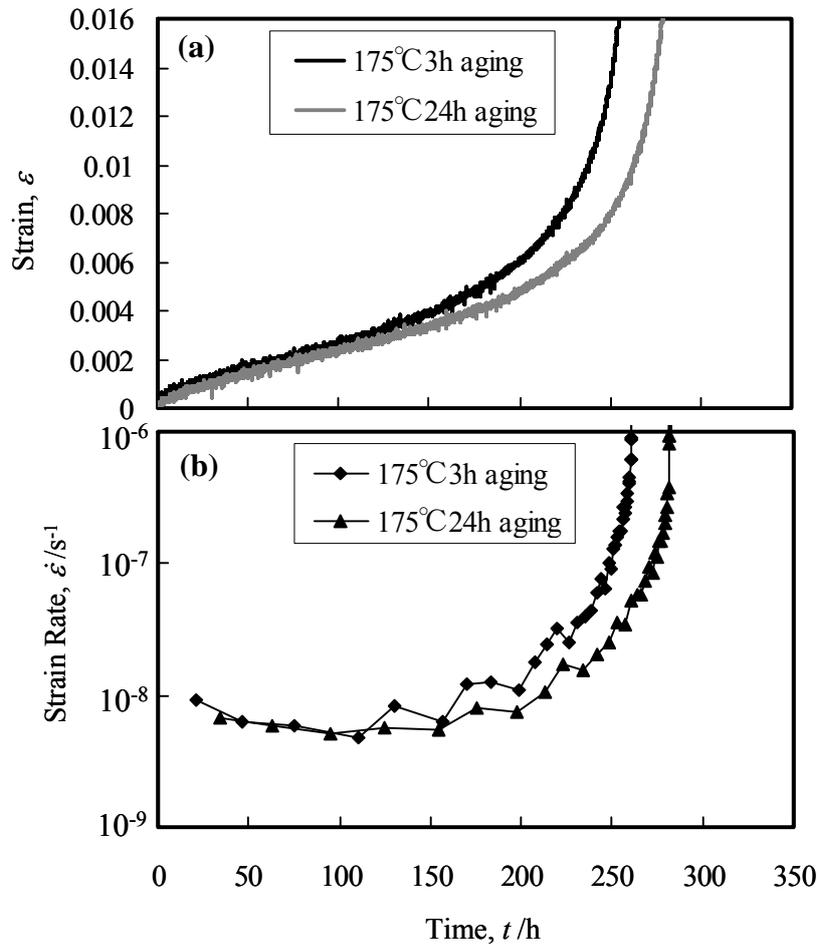


図 4-4 温度 200°C，応力 60MPa のクリープ曲線-(a) およびひずみ速度変化-(b)

以上の結果から得られる知見を整理すると以下のようなになる．150°Cでの長時間のクリープ変形を考慮する場合は，最大強度を得られる時効よりも，短時間の亜時効段階の方が耐クリープ性に優れる．一方，200°Cのクリープにおいては定常クリープ速度という観点から考えると，亜時効段階でも，最大強度まで時効しても，耐クリープ性にほとんど変化は無い．すなわち，材料の置かれる環境が150°Cの場合と200°Cの場合とで，事前の予備時効処理が耐クリープ性に及ぼす影響は異なるということである．

このようなクリープ変形中に生じている時効組織の変化を調べるため，クリープ試験前，すなわち175°Cで3hおよび24h時効処理を施した後のサンプルと，クリープ試験中，すなわちクリープ試験を中断した段階とにおけるサンプルを用いて，STEM観察を行った．なお，クリープ試験中断のタイミングは，いずれも定常クリープ領域である168h（1週間）とした．図4-5にこれら試験サンプルをSTEMにて明視野像観察した結果を示す．試験前サンプルにおいては，175°C24h時効材の方が175°C3h時効材よりも時効析出物が成長しており，高密度となっている様子が見られる．これは，図4-2の時

効曲線において、 $175^{\circ}\text{C}3\text{h}$ の時効では亜時効、 24h の時効では最大強度となっていたことと対応する。一方、 150°C で 168h クリープ試験に供した後の STEM 像においては、逆に $175^{\circ}\text{C}3\text{h}$ 時効材の方が高密度な時効組織となっている。また、 200°C で 168h クリープ試験に供した後の STEM 像においては、試験前よりも時効組織が粗大化している様子が見られ、 $175^{\circ}\text{C}3\text{h}$ 時効材と $175^{\circ}\text{C}24\text{h}$ 時効材とでほぼ同様な時効組織となっている。

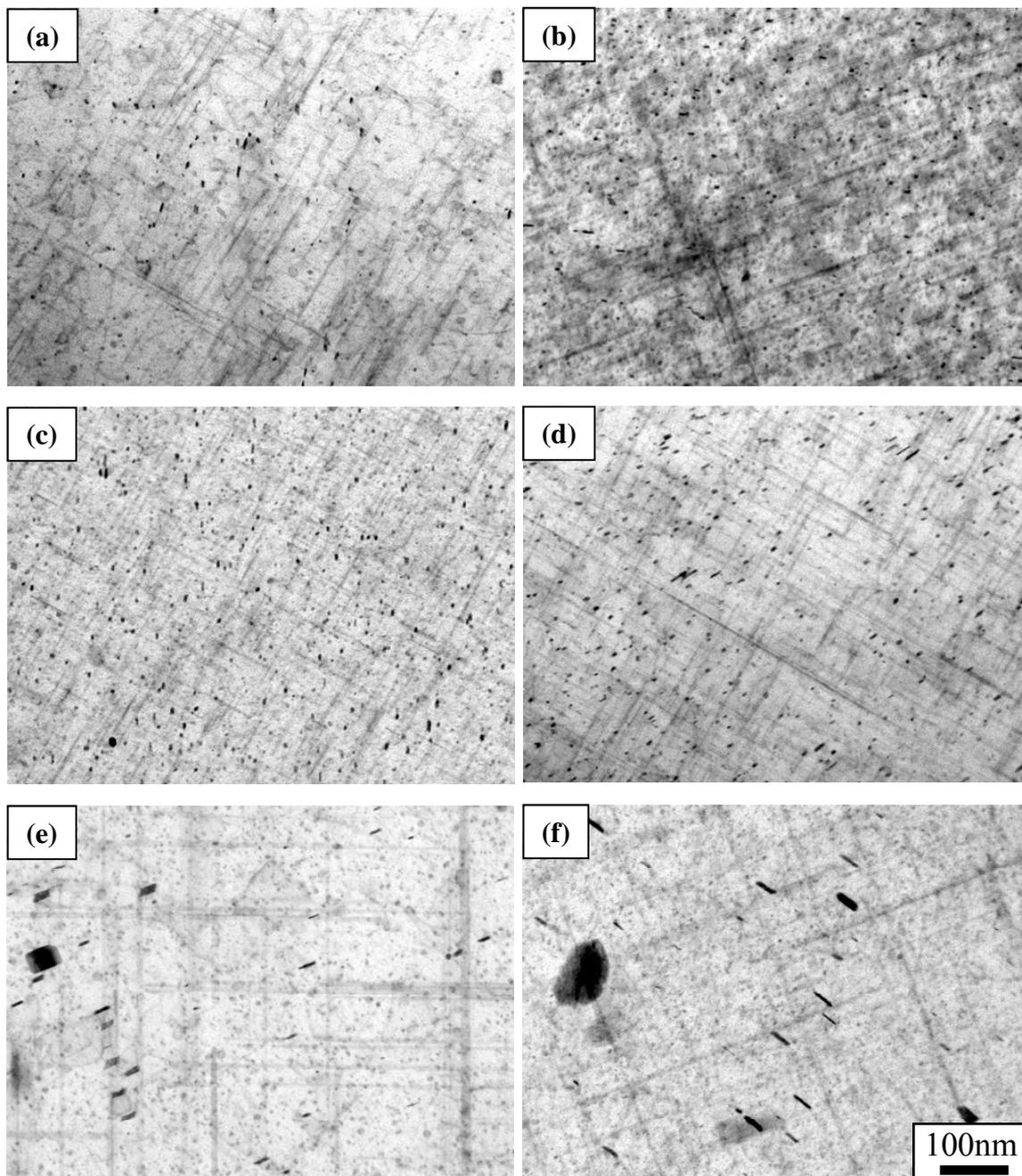


図 4-5 (a), (c), (e) $175^{\circ}\text{C}3\text{h}$ 時効材, (b), (d), (f) $175^{\circ}\text{C}24\text{h}$ 時効材の TEM 写真. (a)と(b)はクリープ試験前, (c)と(d)は $110\text{MPa} \cdot 150^{\circ}\text{C}$ にて 100h クリープ試験した後のサンプル, (e)と(f)は $60\text{MPa} \cdot 200^{\circ}\text{C}$ にて 240h クリープ試験した後のサンプル.

図 4-5 で観察したサンプルの，導電率の測定結果を図 4-6 に示す．図 4-7 は，図 4-6 の測定結果から，クリープ試験前後の導電率の変化を計算したものである．これによると，150℃，200℃いずれのクリープ試験においても，クリープ試験による導電率増加は，175℃3h 時効材の方が大きいことが分かる．これは，175℃3h 時効材の方がクリープ試験中における析出量が多いことを示すと考えられる．

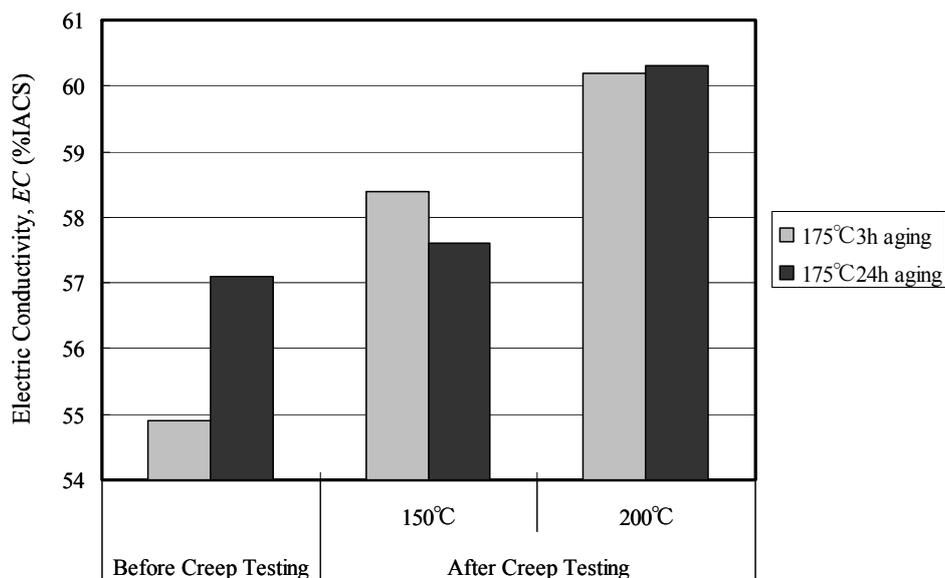


図 4-6 クリープ試験前後の導電率．試験条件は，150℃：110MPa168h，200℃：60MPa 168h.

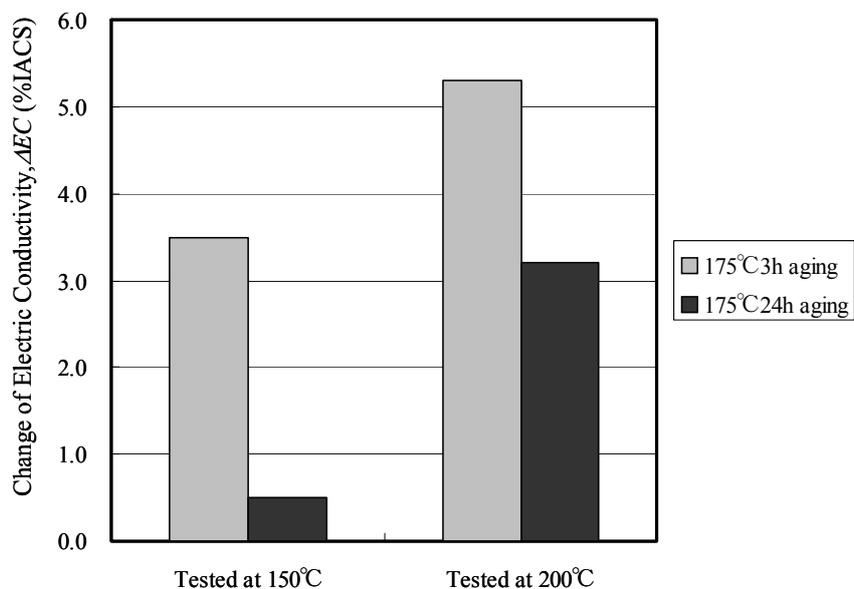


図 4-7 クリープ試験前後の導電率変化．試験条件は，150℃：110MPa168h，200℃：60MPa 168h.

以上の結果から、150°Cのクリープ試験中に生じている時効組織の変化は以下のように考えられる。175°C3h 時効材は亜時効段階であるため、最大強度を与える相である β'' に遷移しうる組織（G.P.ゾーンやクラスタなど）が残存しているはずであるが、そのまま175°Cで時効すればそのような組織は β'' に遷移せず消失してしまう。しかし150°Cのクリープ試験に供した場合、その温度が試験前の時効温度より低いため、新たな β'' への遷移が可能であり、クリープ試験中の時効によって175°C3hの時効材は微細化すると考えられる。一方、175°C24h 時効材は既に最大強度となっているので、潜在的な β'' の前駆相は少なく、クリープ試験中の微細化は起こりにくいと考えられる。そのため、クリープ試験中に時効析出物の密度が逆転し、より微細な時効組織となった175°C3h 時効材の方がクリープ速度が遅く、より優れた耐クリープ性を示したと考えられる。

これに対しクリープ試験温度が200°Cの場合は、時効温度よりも試験温度の方が高いため、上記で述べたような新たな β'' への遷移は起こり得ず、クリープ試験中には専ら析出物の粗大化が進むと考えられる。そのため、175°C3h 時効材、175°C24h 時効材ともに粗大な過時効組織となり、耐クリープ性も同程度となったと考えられる。

4.2.4 考察

以上で述べたようなクリープ変形中における材料の機械的特性の変化について、より詳細に考察する。ここで、クリープは静的な時効硬化ではなく、変形を伴いながら時効析出が進行する現象であるため、変形による影響についても考慮する必要がある。

変形により導入される加工組織が時効に及ぼす影響に関連して、溶体化処理後に冷間加工を行なった場合の時効析出に関してはいくつかの報告例がある(8,9)。これらによると、時効硬化曲線はより短時間側に変化し、また熱分析において β'' の析出がより低温で生じるようになることが示されている。すなわち、加工によって転位が導入されると、その転位を核生成サイトとすることにより、時効析出が促進されているものと考えられている。

クリープ変形中の組織変化を考える場合には、このような加工組織と時効析出との相互作用が生じることを考慮しなければならない。しかし、Al-Mg-Si系合金の動的析出については、熱間加工の温度域における報告は多く見られるものの、本研究で対象としているような150°C~200°C程度における検討例は少ない。温度430K(157°C)、ひずみ速度 10^{-3} ~ 10^{-2} /s程度の場合における、変形中に生じる動的析出の影響に関する報告は見られるが⁽¹⁰⁾、クリープのようなひずみ速度の小さな変形における挙動は明らかでない。

そこで、変形の影響も含めたクリープ中の機械的特性の変化を検証するため、応力を負荷する場合としない場合との導電率および強度の変化を調べた。前者はすなわちクリープ試験そのものであり、後者は静的な時効処理となる。図4-8は、応力負荷有無にて150°Cで等温保持した試験片の、導電率および0.2%耐力(YS)である。負荷応力は、こ

れまでと同様に 110MPa とした。まず応力負荷した場合における 175°C3h 時効材と 175°C 24h 時効材との挙動を比較すると、175°C3h 時効材の方が等温保持前の導電率および YS は小さいが、10~100h 程度の 150°C 等温保持により、その大小関係は逆転している。すなわち、既に述べたような、175°C3h 時効材は試験中における新たな β'' への遷移が起これば時効析出物が高密度となり、クリープ中に高強度化するということを裏付けるものといえる。また、175°C3h 時効材について応力負荷した場合としない場合との導電率変化を比較すると、応力負荷した場合の方が大きく変化しており、150°C で 168h 保持した後の導電率は応力負荷した場合の方が高くなっている。また、YS について同様の比較をすると、150°C 保持 24 時間までは、応力負荷した場合の方が高い強度を示している。これらの結果は、応力負荷して材料が変形することによって 150°C 等温保持中の析出が促進され、静的に等温保持した場合よりも早期に高密度な時効析出物が生成し、高い強度が得られていることを示すものであると考えられる。しかし、等温保持時間 72h 以降においては、応力負荷した場合の YS が大きく低下し、応力負荷しない場合よりも低くなっている。以上のことから、クリープ変形による影響として、175°C3h 時効材においては、クリープ試験初期にはクリープ変形により時効硬化が促進され、変形が抑制される効果が現れていると考えられるが、同時に過時効化も促進されるため、ピーク強度を過ぎた後の強度低下を促進する影響も及ぼすと考えられる。一方で、175°C24 時間時効材については、クリープ試験初期の YS は応力負荷した場合としない場合とでほとんど変わらず、等温保持時間 72h 以降においては、応力負荷した場合の YS が大きく低下し、応力負荷しない場合よりも低くなっている。すなわち、クリープ試験前に材料を最高強度まで時効した場合は、クリープ変形による初期の変形抑制の効果はほとんど現れず、過時効化を早めることによる強度低下の影響のみが顕著に現れると考えられる。

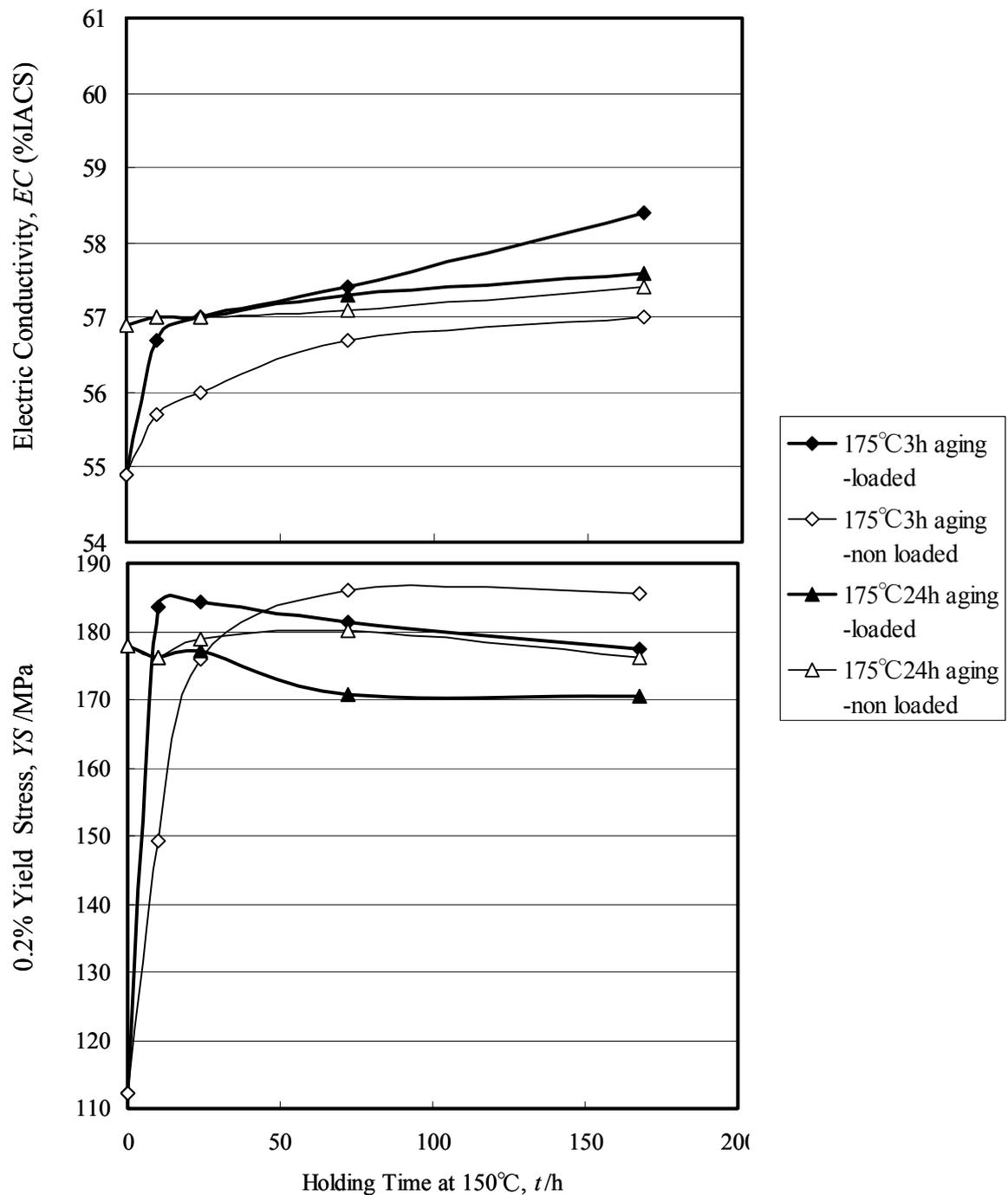


図 4-8 150°C保持における(a)導電率の変化, (b)0.2%耐力の変化. 応力負荷は 110MPa.

図 4-9 は, 200°Cでの等温保持について, 図 4-8 と同様に導電率および YS を測定した結果である. 負荷応力は, これまでと同様に 60MPa とした. まず応力負荷有りの場合における 175°C3h 時効材と 175°C24h 時効材との挙動を比較すると, 導電率, YS のい

れにおいても、10h の 200°C等温保持で既に両者の差異はほとんど無くなり、以降ほぼ同じ値を示しながら変化していることが分かる。これは、定常クリープ領域ではほぼ同じクリープ速度を示していた結果と一致するものであると考えられる。また、応力負荷した場合としない場合とを比較すると、どちらの時効条件においても、導電率変化は応力負荷した場合の方が大きく、長時間保持後の YS は応力負荷した場合の方が小さい。すなわち、クリープ温度が 200°Cの場合にも、150°Cの場合と同様に、クリープ変形によって時効組織の過時効化が促進され、加速クリープへの遷移を早める影響を持つと考えられる。

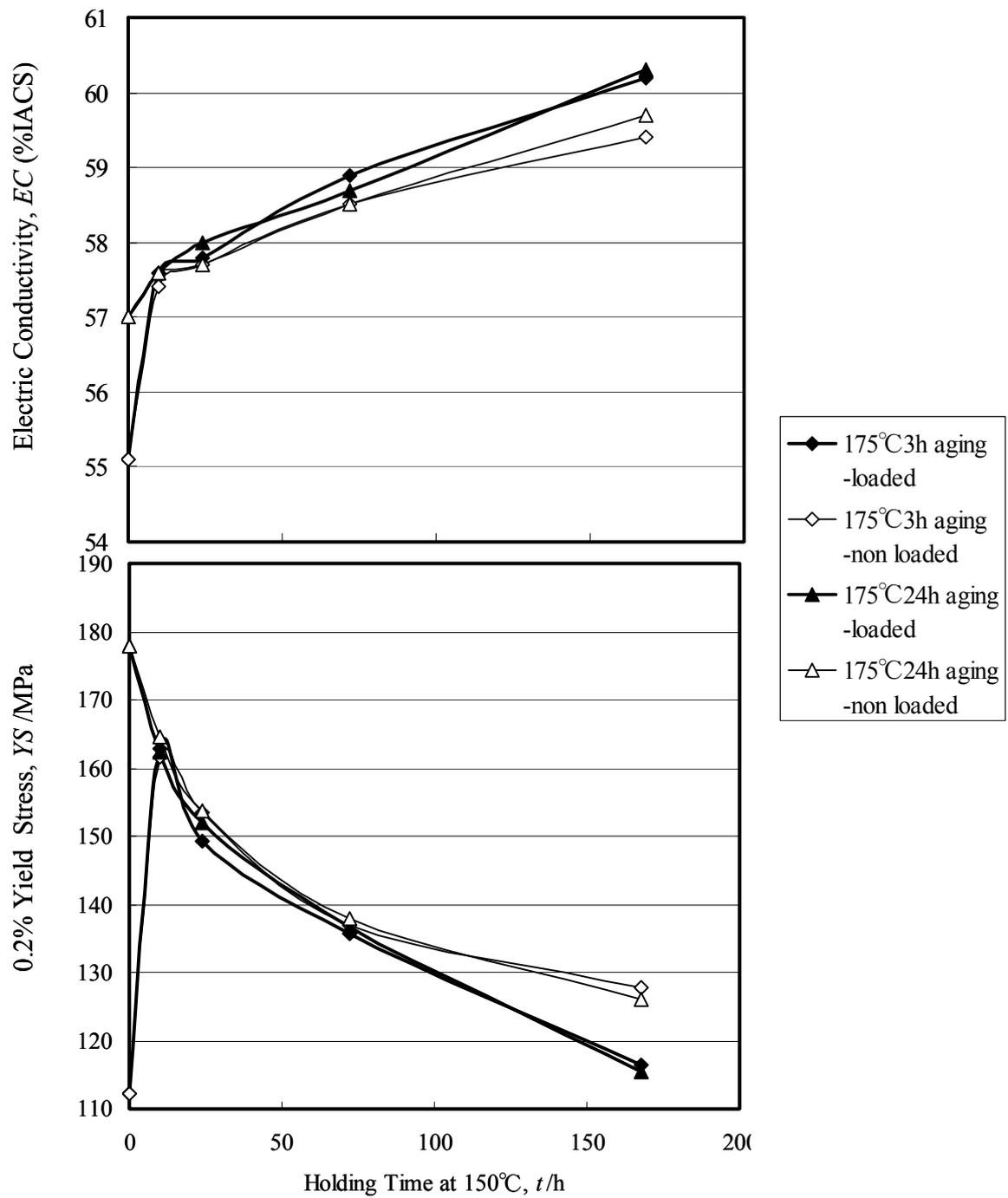


図 4-9 200°C保持における(a)導電率の変化, (b)0.2%耐力の変化. 応力負荷は 60MPa.

4.2.5 結言

Al-0.3%Mg-0.5%Si 合金のクリープ特性に及ぼす、175°Cでの予備時効処理の影響について検討し、以下の知見を得た。

1. クリープ温度が 150°Cの場合は、175°Cでの予備時効処理にて最大強度とするよりも、亜時効とした方が耐クリープ性に優れていた。亜時効の場合は、クリープ中に新たな β'' 相への遷移が起こるためであると考えられた。
2. クリープ温度が 200°Cの場合は、過時効化により粗大な時効組織となるため、175°Cでの予備時効処理にて亜時効とした場合と、最大強度とした方場合とで耐クリープ性に顕著な違いは現れなかった。
3. クリープ温度が 150°C、200°Cのどちらの場合においても、クリープ変形によって過時効化が促進されていることが示された。

4.3 Al-0.3Mg-0.5Si 合金のクリープ特性に及ぼす Mn の影響

4.3.1 実験方法

表 4-2 に示す化学組成の合金を, DC 鋳造により厚さ 80mm, 幅 200mm の鋳塊とした. この合金鋳塊に熱間圧延および冷間圧延を施し, 厚さ 1mm の板材とした. これらの板材から, 圧延方向を引張方向とした JIS5 号引張試験片およびツバ付きクリープ試験片を切り出した.

各試験片を塩浴炉にて 600°C3min の溶体化処理, 水焼入れの後, 175°Cで時効し, 引張試験およびクリープ試験に供した. 高温引張試験における加熱には恒温槽を用い, 試験前の加熱保持時間は雰囲気温度到達後 15 分とした. クリープ試験片については 2 連式のクリープ試験機を用い, 試験前の加熱保持時間は昇温開始から 1 時間とした. 溶体化以降の熱処理, 試験の流れを図 4-10 に示す.

その他, 導電率測定, STEM 観察は, 4-2-1 での方法に準じて行った.

表 4-2 供試材の化学組成 (mass%)

	Si	Mg	Fe	Mn	Al
Mn レス材	0.51	0.30	0.11	Tr.	Bal.
Mn 添加材	0.47	0.31	0.12	1.0	Bal.



図 4-10 溶体化から試験までのフローチャート

4.3.2 実験結果

図 4-11 は, 室温における引張試験で得られた YS (0.2%耐力) と, 175°Cでの時効時間との関係である. なお時効処理の開始および水焼入れ直後 (時効 0h) の引張試験は, 水焼入れ後 5 分以内に行った. この結果をもとに, クリープ試験に供する試験材の時効時間として, Mn レス材については 3h を UA (亜時効) 材, 24h を PA (ピーク時効) 材として, Mn 添加材については 3h を UA 材, 72h を PA 材として, それぞれ選定した.

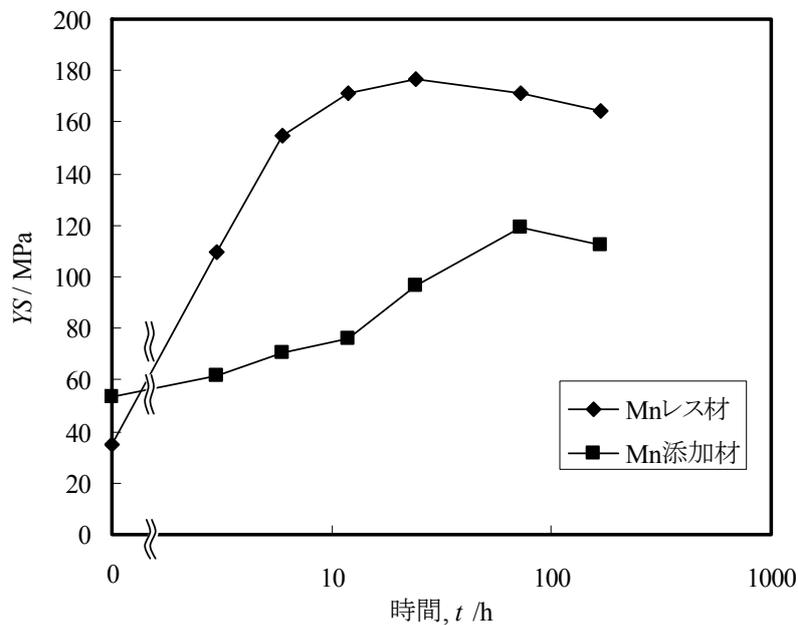


図 4-11 175°C時効に伴う室温引張試験での YS 変化.

以下, Mn 添加材のクリープ曲線およびひずみ速度の経時変化を示す. なお Mn レス材の結果については 4-2 章に掲載しているので, ここでは省略した. 図 4-12 は, 温度 150°C, 負荷応力 110MPa のクリープ試験結果である. クリープ曲線について, UA 材と PA 材の挙動を比較すると, UA 材は 300h 程度まで定常クリープが続いているのに対し, PA 材は 50h 程度で加速クリープに遷移し, 破断に至っている. 定常クリープのひずみ速度を比較しても, PA 材の方が UA 材よりも 1 桁以上大きい.

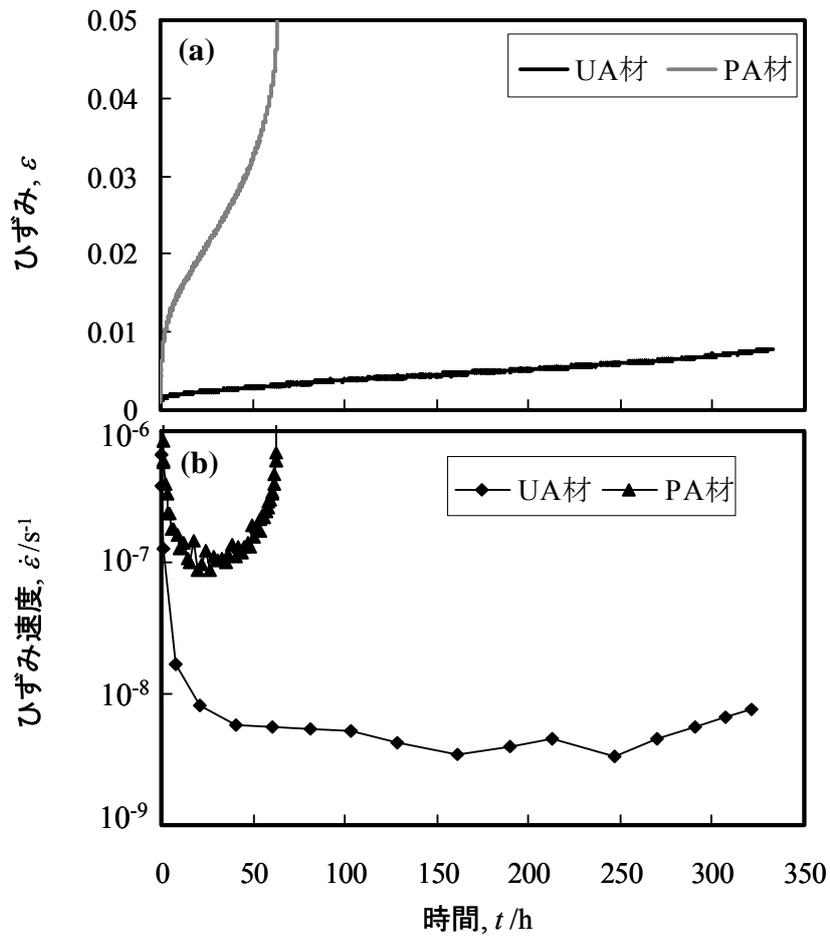


図 4-12 Mn 添加材，温度 150°C，応力 110MPa のクリープ曲線-(a) およびひずみ速度変化-(b)

図 4-13 は，温度 200°C，負荷応力 60MPa のクリープ試験にて得られたクリープ曲線と，ひずみ速度の経時変化である．UA 材と PA 材との挙動の違いは，150°C の場合ほど顕著ではないものの，定常クリープのひずみ速度は，PA 材の方が UA 材よりも 1.5 倍程度大きい．

以上の結果から，Mn 添加材においては，最大強度まで時効するよりも亜時効とした方が，クリープ温度が 150°C および 200°C のどちらにおいても耐クリープ性に優れ，その傾向は 150°C の場合の方が顕著であるということが分かる．

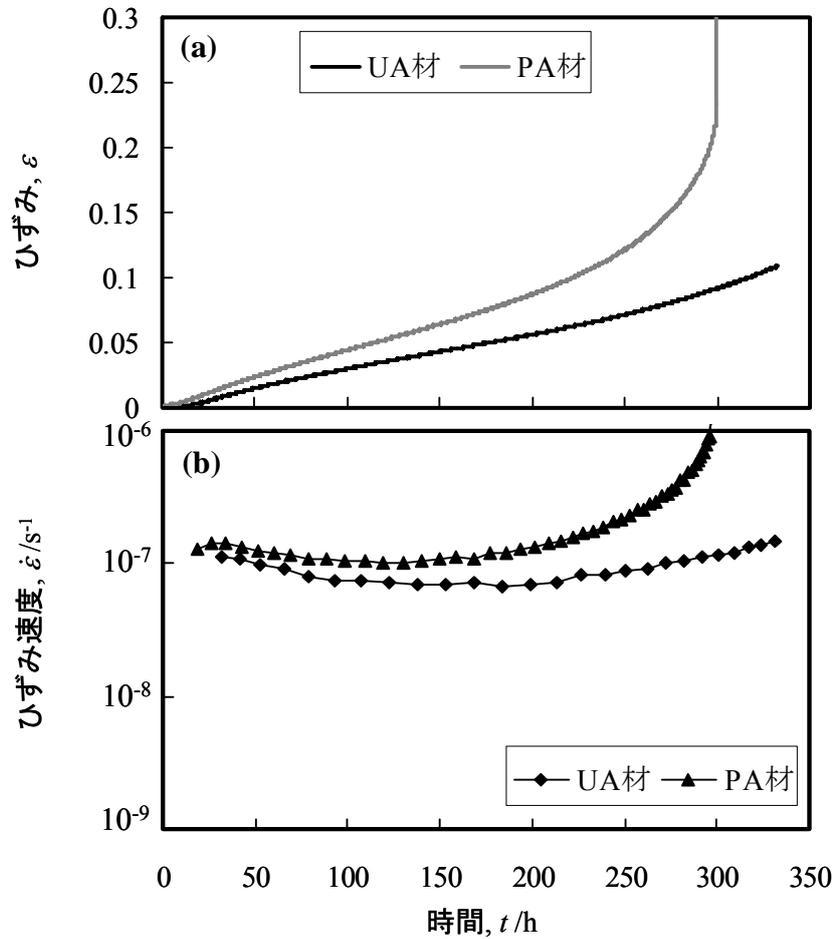


図 4-13 Mn 添加材, 温度 200°C, 応力 60MPa のクリープ曲線-(a) およびひずみ速度変化-(b)

4.2 章と同様に, クリープ変形中に生じている時効組織の変化を調べるため, Mn 添加材につき, クリープ試験前, すなわち 175°C で UA および PA 処理を施した後のサンプルと, クリープ試験中, すなわちクリープ試験を中断した段階におけるサンプルを用いて, STEM 観察を行った. なお, クリープ試験中断のタイミングは, どちらも定常クリープ領域である 168h (1 週間) とした. なお, PA 材の 150°C クリープについては 168h 未満で破断に至ったため, 観察を行うことができなかった. 図 4-14 にこれら試験サンプルを STEM にて明視野像観察した結果を示す. 試験前サンプルにおいては, PA 材の方が UA 材よりも時効析出物が成長しているが, 密度についてはあまり変化していないように見られる. よって, PA での最高強度は, 析出物の密度増加によってではなく, 析出物が成長して転位によるカッティングが起こりにくくなることによって得られていると考えられる. 一方, 150°C で 168h クリープ試験に供した後の STEM 像においては, 逆に UA 材の方が高密度な時効組織となっている. また, 200°C で 18h クリープ試験に供した後の STEM 像においては, 試験前よりも時効組織が粗大化している様子が

見られ、UA 材と PA 材とで大きな違いは見られない。これら STEM 観察で見られた傾向は、4.2 章での Mn レス材 (図 4-5) とほぼ同様である。ただし、同じ条件の観察において、Mn 添加材と Mn レス材とを比較すると、いずれの条件においても、Mn 添加材の方が時効析出物の密度は小さい。これは、Mn 添加によって Al-Mn-Si 系の化合物が形成され、固溶 Si が減少したためと考えられる。

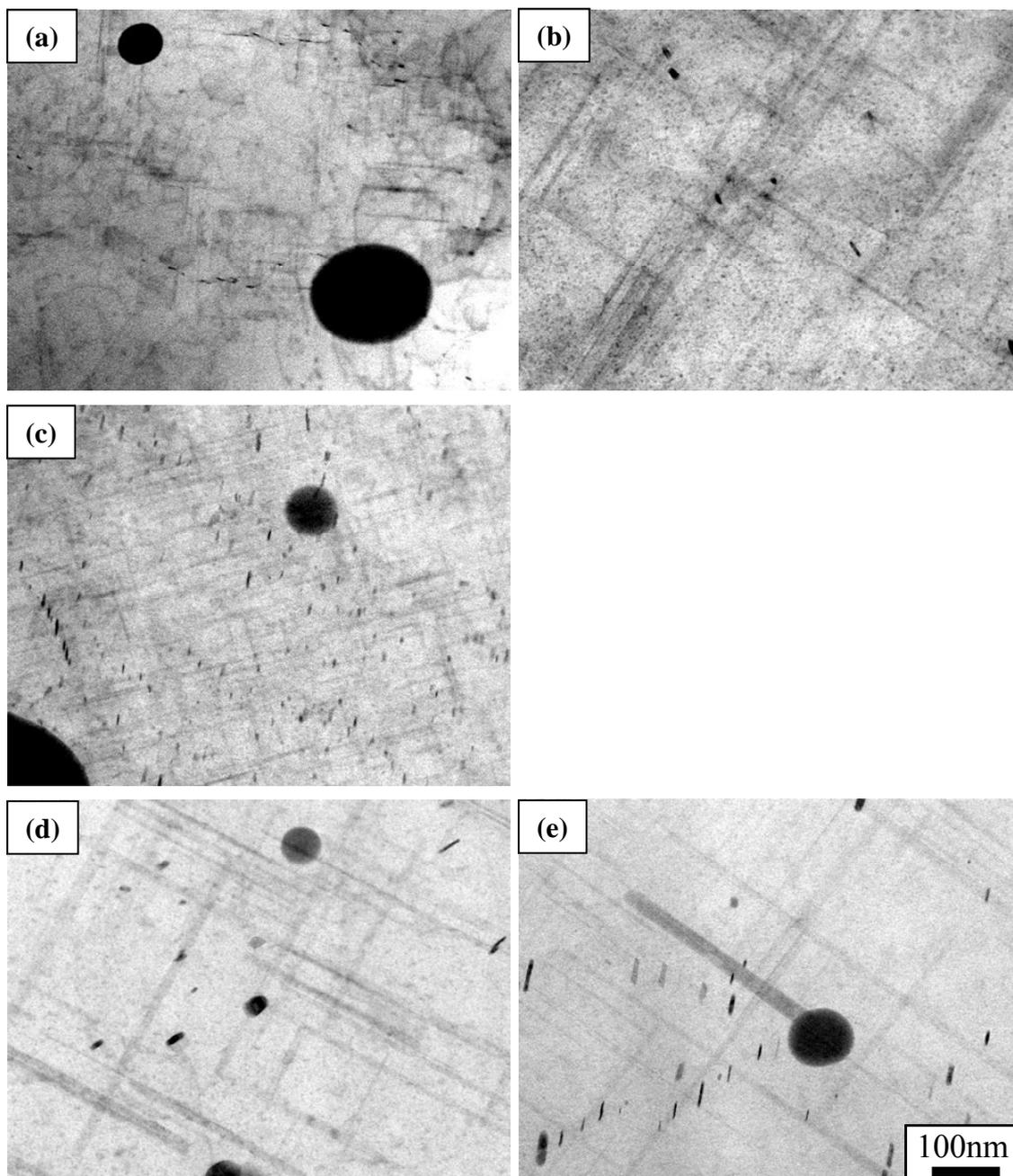


図 4-14 (a), (c), (d) 175°C3h 時効材, (b), (e)175°C24h 時効材の TEM 写真. (a)と(b)はクリープ試験前, (c)は 110MPa・150°C にて 168h クリープ試験した後のサンプル, (d)と e)は 60MPa・200°C にて 168 h クリープ試験した後のサンプル.

図 4-15 には、Mn レス材と Mn 添加材の、150°Cと 200°Cにおけるクリープの最小ひずみ速度を整理して示し、これをもとに Mn 添加によるクリープ挙動の変化という観点での考察を行う。まず、クリープ温度が 150°Cの場合、UA 材ではクリープ速度はほとんど変化しないが、PA 材では Mn 添加によってクリープ速度が大きく低下している。これについては、UA の場合、Mn 添加材はクリープ試験前における時効析出物の密度は小さいが、クリープ試験中に微細析出が生じ、さらに固溶 Mn によるクリープ変形抑制効果があるため、結果的に Mn レス材に対し耐クリープ性に大きな差異が生じなかったと考えられる。PA の場合、Mn 添加材では既に述べたように PA でも時効析出物の密度が UA からあまり増加しない上に、クリープ中の微細析出もほとんど生じないため、クリープ試験における転位速度では運動転位が時効析出物を容易に乗り越えることができるかと推定される。これに対し Mn レス材では、クリープ中の微細析出は起こらないものの、クリープ試験前における時効析出物の密度は UA よりも増加しているため、時効析出物が運動転位の妨害にある程度は寄与すると推定される。一方、クリープ温度が 200°Cの場合は、クリープ試験中に時効析出物が粗大化してしまうため、クリープ試験前の時効条件に関わらず、時効析出物によるクリープ変形の抑制効果はあまり大きくないと考えられる。したがって UA および PA のどちらにおいても、Mn 添加材においては固溶 Mn の寄与により、Mn レス材よりも優れた耐クリープ性を有するものと考えられる。

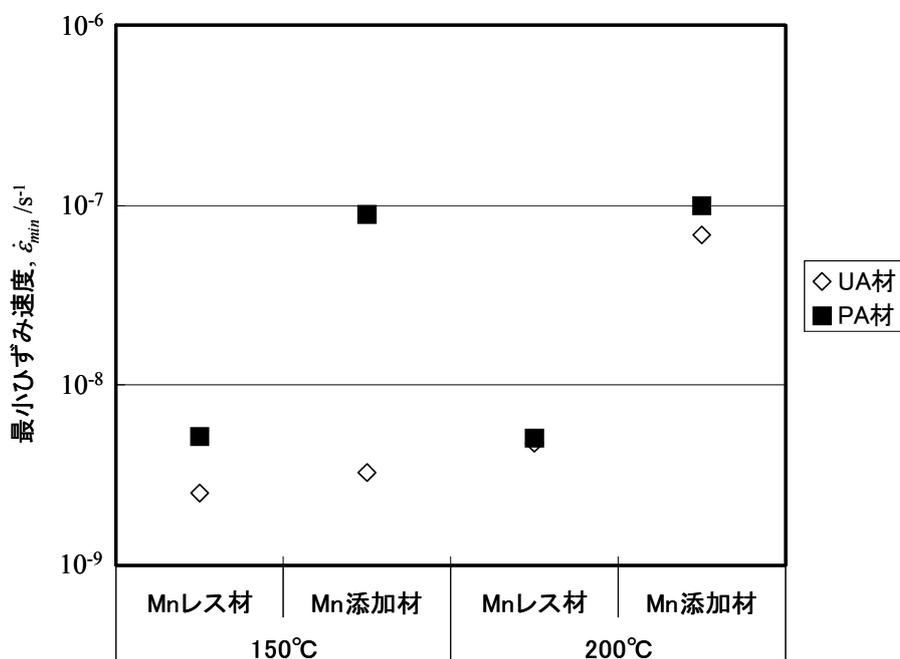


図 4-15 150°C110MPa, 200°C60MPa のクリープ試験結果における最小ひずみ速度のまとめ

4.3.3 考察

4.2.4 章と同様に、変形の影響も含めたクリープ中の機械的特性の変化を検証するため、応力を負荷する場合としない場合との導電率および強度の変化を調べた。前者はすなわちクリープ試験そのものであり、後者は静的な時効処理となる。図 4-16 は、応力負荷有無にて 150°C で等温保持した試験片の、導電率および 0.2% 耐力 (YS) である。負荷応力は、これまでと同様に 110MPa とした。まず応力負荷した場合における UA 材と PA 時効材との挙動を比較すると、UA 材の方が等温保持前の YS は小さいが、10h 程度の 150°C 等温保持により、その大小関係は逆転している。すなわち、既に述べたような、UA 材は試験中における新たな β'' への遷移が起こって時効析出物が高密度となり、クリープ中に高強度化するということを裏付けるものといえる。また、UA 材について応力負荷した場合としない場合との導電率変化を比較すると、応力負荷した場合の方が大きく変化しており、150°C で 168h 保持した後の導電率は応力負荷した場合の方が高くなっている。また、YS について同様の比較をすると、150°C 保持 24 時間以降、応力負荷した場合の方が高い強度を示している。これらの結果は、応力負荷して材料が変形することによって 150°C 等温保持中の析出が促進され、静的に等温保持した場合よりも早期に高密度な時効析出物が生成し、高い強度が得られていることを示すものであると考えられる。4.2.4 章の Mn レス材の場合は、等温保持時間 72h 以降において、応力負荷した場合の YS が大きく低下し、応力負荷しない場合よりも低くなっていたが、図 4-16 の Mn 添加材の場合には、72h 以降も応力負荷した場合の方が YS が大きくなっている。以上のことから、クリープ変形による影響として、UA 材においては、クリープ試験初期にはクリープ変形により時効硬化が促進され、変形が抑制される効果が現れていると考えられ、この効果は過時効においても持続することが分かる。一方で、PA 材については、クリープ試験初期の YS は応力負荷した場合の方がやや高いものの、その差は UA 材の場合に比べて小さい。すなわち、クリープ試験前に材料を最高強度まで時効した場合は、クリープ変形による初期の変形抑制の効果はほとんど現れないと考えられる。

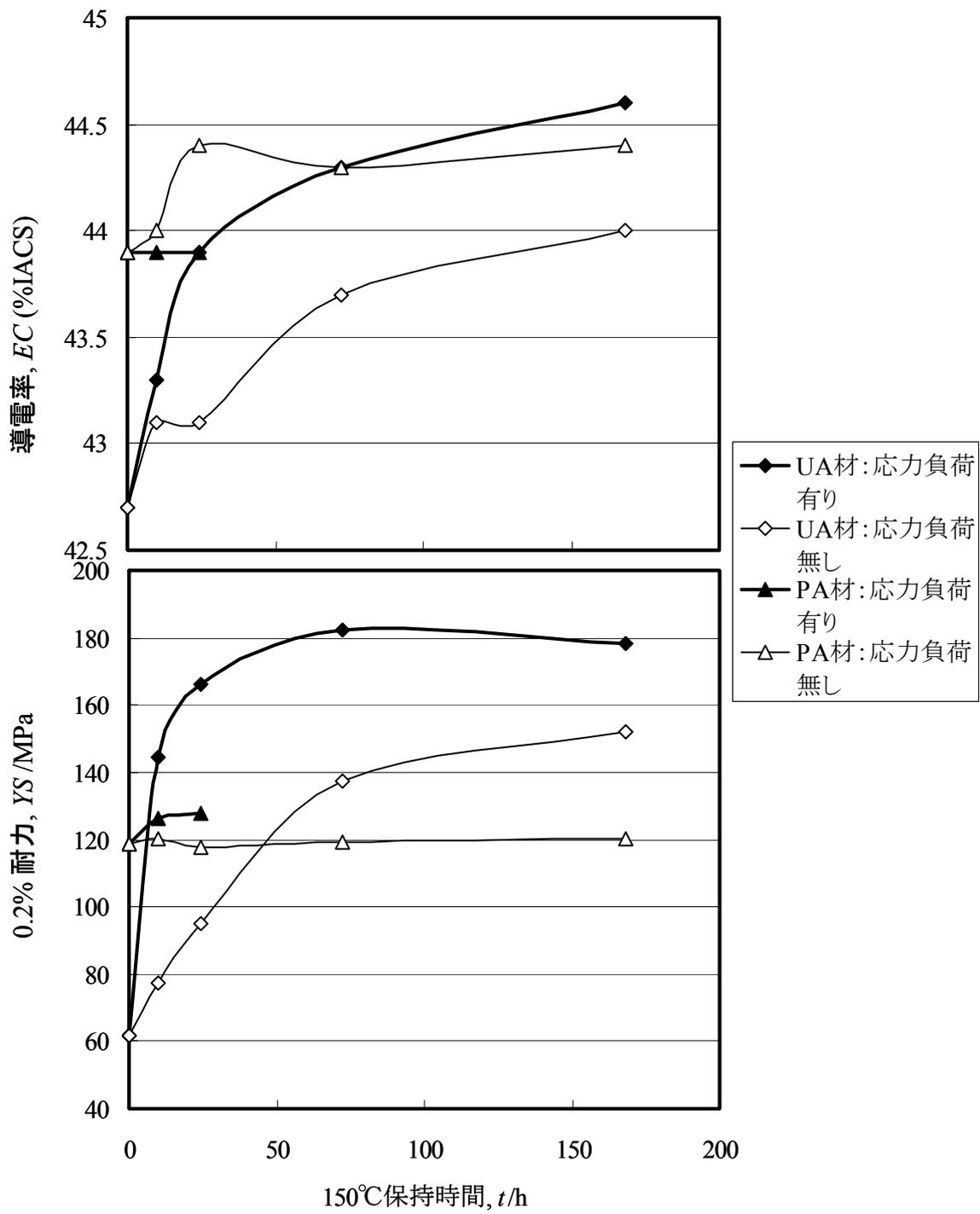


図 4-16 150°C保持における(a)導電率の変化, (b)0.2%耐力の変化. 応力負荷は 110MPa.

図 4-17 は、200℃での等温保持について、図 4-16 と同様に導電率および YS を測定した結果である。応力負荷は、これまでと同様に 60MPa とした。まず応力負荷有りの場合における UA 材と PA 材との挙動を比較すると、導電率、YS のいずれにおいても、10h の 200℃等温保持で既に両者の差異はほとんど無くなり、72h では一旦 UA 材の方が高い YS となるものの、168h ではほぼ同じ値となっていることが分かる。これは、定常クリープ領域ではほぼ同じクリープ速度を示していた結果と一致するものであると考えられる。また、応力負荷した場合としない場合とを比較すると、どちらの時効条件においても、200℃保持後の YS は応力負荷した場合の方が大きく、導電率変化同じ程度である。この結果については、以下のように考察される。導電率が同じ程度であることから、Mn 添加材の場合には応力負荷しても、析出量はほぼ同じであると考えられる。ただし、応力負荷して変形した場合には、転位線上の析出が生じると考えられる。Mn レス材の場合は溶質元素量が多かったため、転位線上析出の方がマトリクス析出密度より低く、その結果転位線上の析出は過時効化を促進する影響を及ぼしたと考えられる。しかし、Mn 添加材の場合は、溶質元素量が多く、元々の析出物の密度が低いため、転位線上の析出が生じると考えられる。Mn レス材の場合は溶質元素量が多かったため、転位線上析出の方がマトリクス析出密度より高く、その結果転位線上の析出は強度を高める影響を及ぼしたと考えられる。

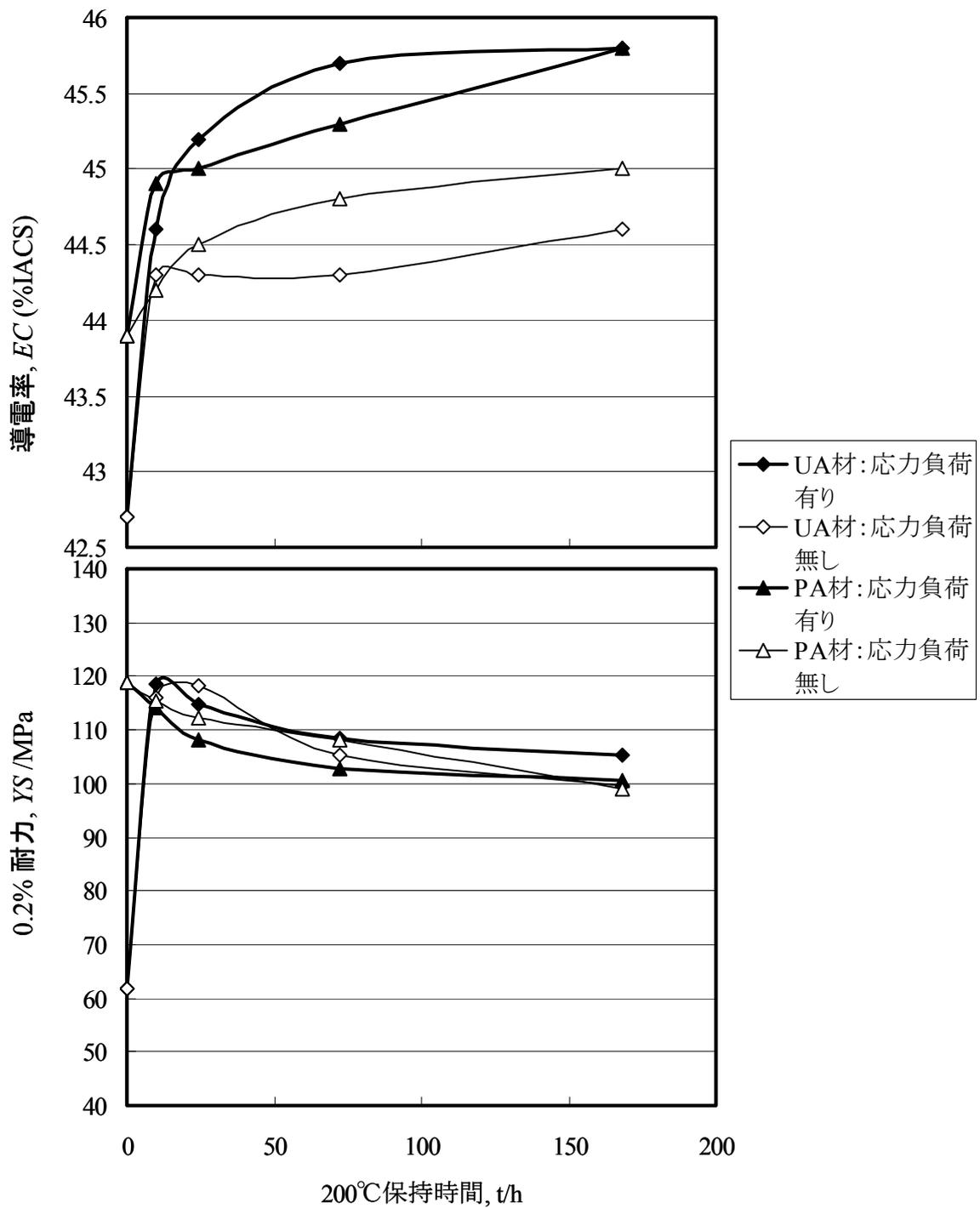


図 4-17 200°C保持における(a)導電率の変化, (b)0.2%耐力の変化. 応力負荷は 60MPa.

4.3.3 総括

Al-0.3%Mg-0.5%Si-1.0%Mn 合金のクリープ特性に及ぼす、175°Cでの予備時効処理の影響について検討し、以下の知見を得た。

1. クリープ温度が 150°Cの場合は、175°Cでの予備時効処理にて最大強度とするよりも、亜時効とした方が耐クリープ性に優れていた。亜時効の場合は、クリープ中に新たな β'' 相への遷移が起こるためであると考えられた。
2. クリープ温度が 200°Cの場合は、過時効化により粗大な時効組織となるため、175°Cでの予備時効処理にて亜時効とした場合と、最大強度とした方場合とで耐クリープ性に顕著な違いは現れなかった。
3. クリープ温度が 150°C、200°Cのどちらの場合においても、クリープ変形によって時効硬化が促進されていることが示された。

参考文献

- 1) 葉英華, 中島英治, 栗下弘明, 後藤正治, 吉永日出男: 日本金属学会誌, 52 (1988), 1255-1262
- 2) ASM: Metals Handbook Vol. 2 (1998), p.271
- 3) 馬場義雄, 高島章: 軽金属, 19 (1969), 90-98
- 4) 鈴木寿, 菅野幹宏, 白石泰久, 埴健三: 軽金属, 29 (1979), 575-581
- 5) 安藤誠, 鈴木義和, 伊藤吾朗: 軽金属, 62 (2012), 300-305
- 6) R.N. Lumley, A.J. Morton and I.J. Polmear: Acta. Mater., 50 (2002), 3597-3608
- 7) R.N. Lumley and I.J. Polmear: Scr. Mater., 50 (2004), 1227-1231
- 8) Z. H. Ismail: Scr. Metall. et Mater., 32 (1995), 457-462
- 9) J. Dutkiewicz, L. Litynska: Mater. Sci. and Eng., A324 (2002), 239-243
- 10) L. Blaz and E. Evangelista: Mater. Sci. and Eng., A207 (1996), 195-201

第5章 Al-Mg-Si系合金のクリープ中の時効挙動

5.1 緒言

第4章では、実用的な観点から、事前の時効処理、すなわち熱交換器としてろう付されてから自動車に積載されるまでの間に行う時効処理として、クリープ特性に対しどのような条件が適切かという観点からの研究を行った。その中で、クリープ変形がクリープ中の時効に及ぼす影響として、静的な時効に比べ、過時効化を早める影響があることが示された。しかし、第4章でも述べたように、Al-Mg-Si系合金におけるクリープ中の時効挙動に関する報告はほとんど無く、クリープ変形中の動的析出の影響に関する知見も見当たらない。そこで本章ではより基礎的な観点から、予備時効処理を行わず、クリープ中の時効挙動のみを検討するための研究を行った。また、実際に熱交換器で使用されることを考えると、溶体化に相当するろう付加熱においては冷却が空冷となり、またろう付加熱されてから自動車に積載されてクリープ変形が生じるまでに、必ず室温時効が生じる。そこで本章では、ろう付相当の加熱を行った場合のクリープ変形中の時効挙動についても検討を行った。

5.2 実験方法

表5-1に示す化学組成の合金を、DC 鋳造により厚さ 80mm, 幅 200mm の鋳塊とした。この合金鋳塊に熱間圧延および冷間圧延を施し、厚さ 1mm の板材とした。これらの板材から、圧延方向を引張方向とした JIS5 号引張試験片およびツバ付きクリープ試験片を切り出した。

各試験片を塩浴炉にて 600°C 3min の溶体化処理、水焼入れの後、30 分以内にクリープ試験に供した。また、同様の試験片をろう付相当の加熱に供した後、7 日間室温にて保持した後、クリープ試験に供した。ろう付相当の加熱チャートを図 5-1 に示す。制御方法としては、600±2°C において 3min 保持し、強制空冷した。冷却速度の実績値は、380°C に達するまでの 1 分間は 220°C/min であった。クリープ試験については 2 連式のクリープ試験機を用い、試験前の加熱保持時間は昇温開始から 1 時間とした。

その他、導電率測定、STEM 観察は、4-2-1 での方法に準じて行った。

表 5-1 供試材の化学組成 (mass%)

	Si	Mg	Fe	Mn	Al
Mn レス材	0.51	0.30	0.11	Tr.	Bal.
Mn 添加材	0.47	0.31	0.12	1.0	Bal.

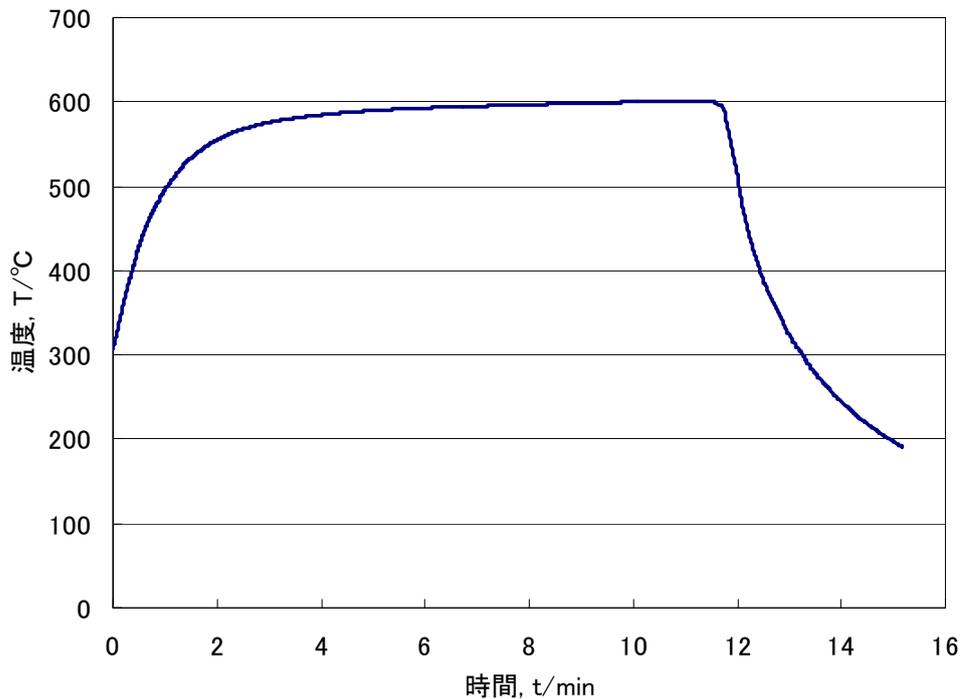


図 5-1 ろう付相当加熱のチャート

5.3 実験結果および考察

5.3.1 溶体化・水焼入れ材のクリープ挙動

図 5-2 は、Mn レス材および Mn 添加材を、溶体化処理後 200°C60MPa のクリープ試験に供したときの、クリープ曲線およびひずみ速度の経時変化である。どちらの合金においても、遷移クリープの後、定常クリープ領域が見られる。

図 5-3 は、第 4 章で行った実験と同様に、応力負荷有無にて 200°C で等温保持した試験片の、導電率および 0.2% 耐力である。負荷応力は、クリープ試験と同様に 60MPa とした。なお、200°C 保持前の導電率および 0.2% 耐力はグラフにはプロットしていないが、Mn レス材について導電率 54.2%IACS、耐力 40MPa、Mn 添加材について導電率 41.9%IACS、耐力 61MPa であった。図 5-3 の結果からこれら 200°C 保持前の値を差し引いた導電率と耐力の変化量を図 5-4 に示す。Mn レス材、Mn 添加材のどちらにおいても、導電率変化は時間の経過とともに応力を負荷した場合の方が負荷しない場合より大きくなっている。耐力の変化量については、Mn レス材については応力有りの場合の方が小さく、Mn 添加材については応力有りの場合の方が大きくなっている。しかしながら、両合金とも時間の経過とともに応力負荷の有無による耐力変化の違いが小さくなっている。

これらの結果について、以下のように考察される。まず、どちらの合金においても、応力を負荷した場合に導電率変化が大きくなっていったことは、転位芯に沿った拡散により、析出が促進されることを示すものであると考えられる。Mnレス材においては、初期強度が低く遷移クリープにおける変形量が大きいため、転位密度が高く、そのため遷移クリープ領域においては転位芯に沿った拡散の影響がある場合の方が高強度となると考えられる。しかし定常クリープ領域においては転位密度が低いため、第4章でも考察したような、転位による過時効化の促進が生じると考えられる。一方Mn添加材においては、初期強度が高く遷移クリープにおける変形量が小さいため、転位密度が低く、そのため転位芯に沿った拡散による析出の密度の方が、空孔などを核発生の起点として生じる析出の密度よりも小さくなると考えられる。ただし、応力負荷した場合は析出物の密度が小さいため、オストワルド成長による過時効化は抑制されると考えられる。

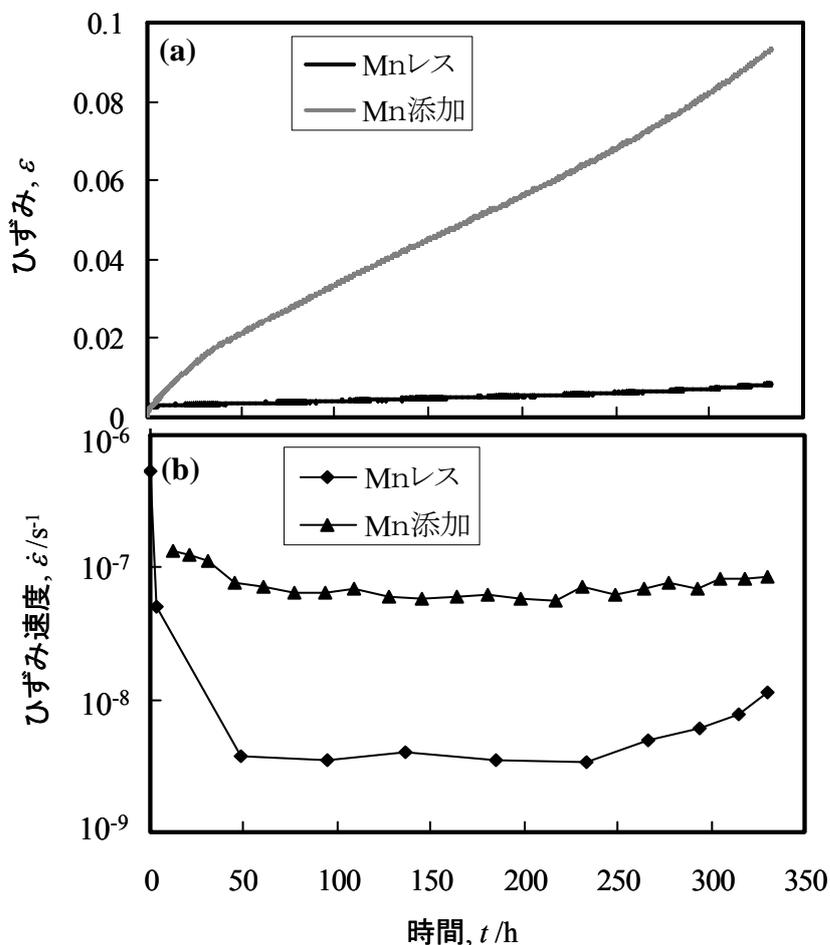


図 5-2 温度 200°C, 応力 60MPa のクリープ曲線-(a) およびひずみ速度変化-(b)

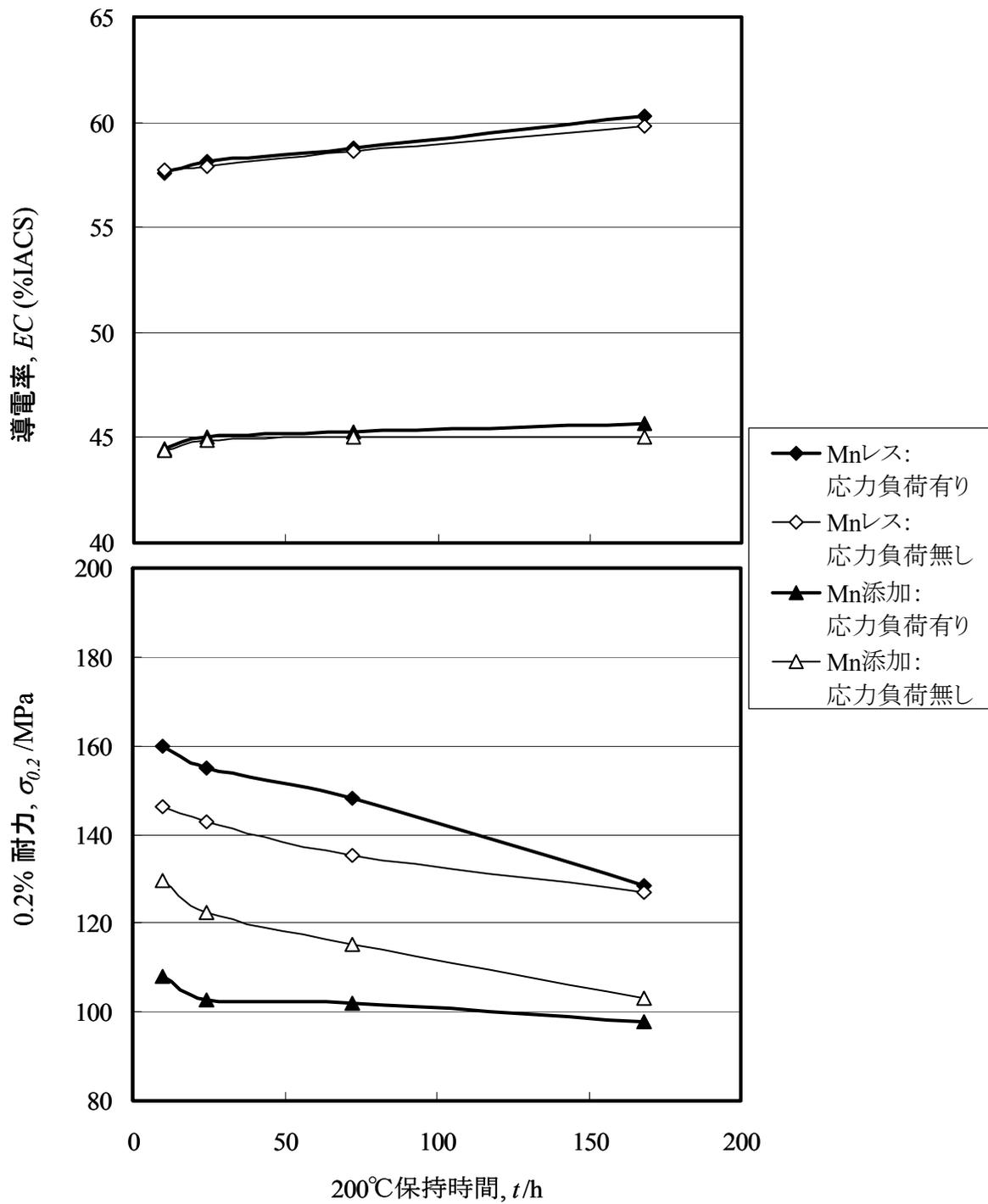


図 5-3 200°C保持における(a)導電率の変化, (b)0.2%耐力の変化. 応力負荷は 60MPa.

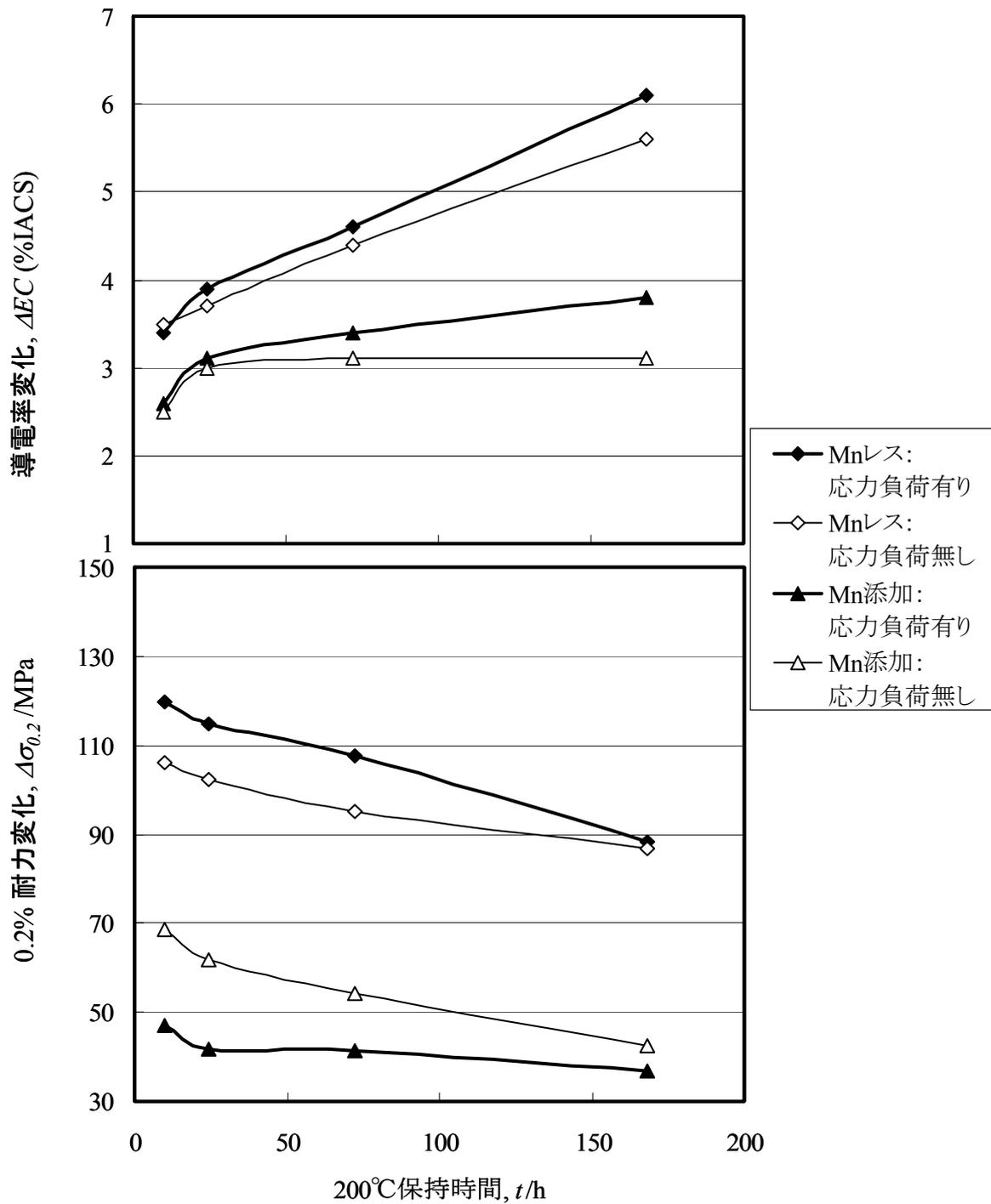


図 5-4 200°C保持における(a)導電率の変化量, (b)0.2%耐力の変化量. 応力負荷は 60MPa.

応力有無による強度差が見られている，200℃で 72h 保持したサンプルの STEM 明視野像を示す．STEM 観察では，応力有無による析出物密度の違いは明瞭には見られなかった．

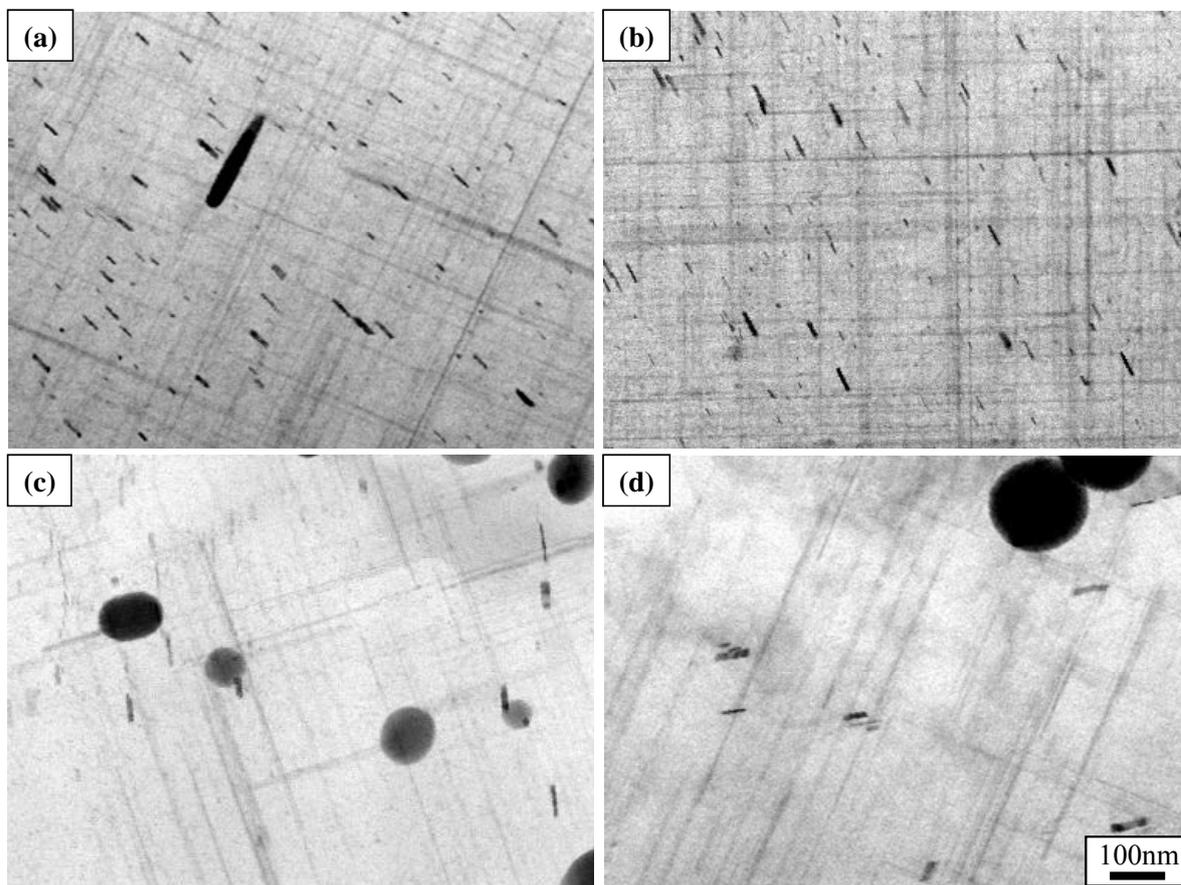


図 5-5 (a), (b), Mn レス材, (c), (d)Mn 添加材の STEM 写真. (a)と(c)は 60MPa の応力を負荷したもの, (b)と(d)は応力負荷無し. 保持温度は 200℃, 時間は 72h.

5.3.1 ろう付加熱後のクリープ挙動

図 5-6 は、Mn レス材および Mn 添加材を、図 5-1 のろう付相当加熱処理 200°C60MPa のクリープ試験に供したときの、クリープ曲線およびひずみ速度の経時変化である。どちらの合金においても、遷移クリープの後、定常クリープ領域が見られる。

図 5-7 は、第 4 章で行った実験と同様に、応力負荷有無にて 200°C で等温保持した試験片の、導電率および 0.2%耐力である。負荷応力は、クリープ試験と同様に 60MPa とした。なお、200°C 保持前の導電率および 0.2%耐力はグラフにはプロットしていないが、Mn レス材について導電率 54.0%IACS、耐力 46MPa、Mn 添加材について導電率 42.59%IACS、耐力 50MPa であった。図 5-7 の結果からこれら 200°C 保持前の値を差し引いた導電率と耐力の変化量を図 5-8 に示す。Mn レス材、Mn 添加材のどちらにおいても、導電率変化は時間の経過とともに応力を負荷した場合の方が負荷しない場合より大きくなっている。耐力の変化量については、Mn レス材については応力負荷有りの場合の方が初期は小さいが、72 時間後には応力負荷有りと無しとでほぼ同じとなっている。一方 Mn 添加材については、応力有りの場合の方が大幅に大きくなっている。

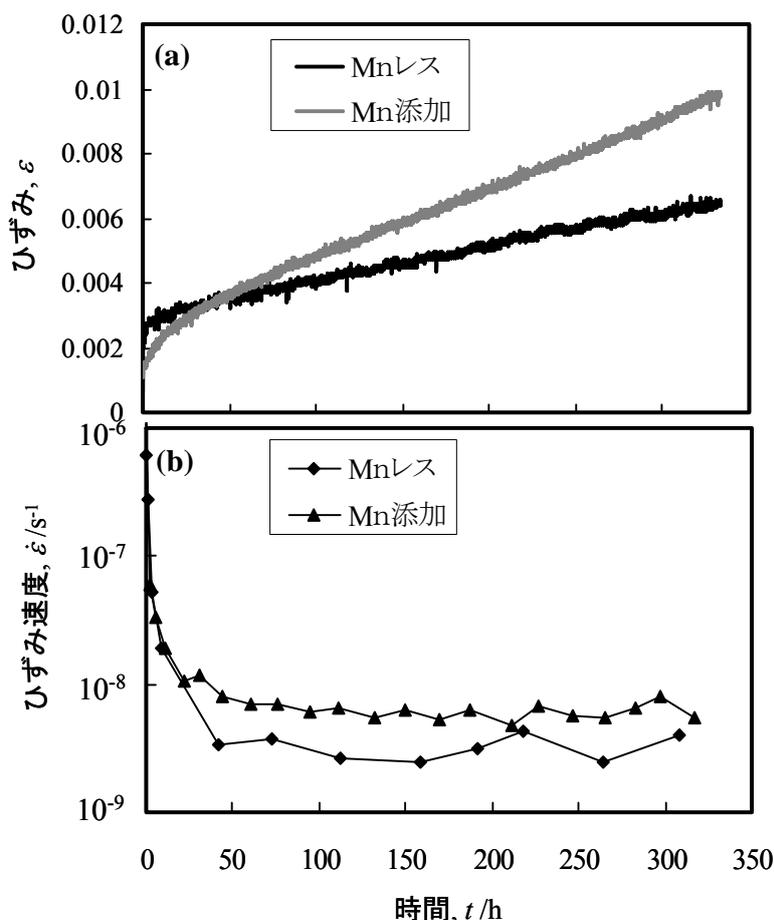


図 5-6 200°C 保持における(a)導電率の変化, (b)0.2%耐力の変化。応力負荷は 60MPa。

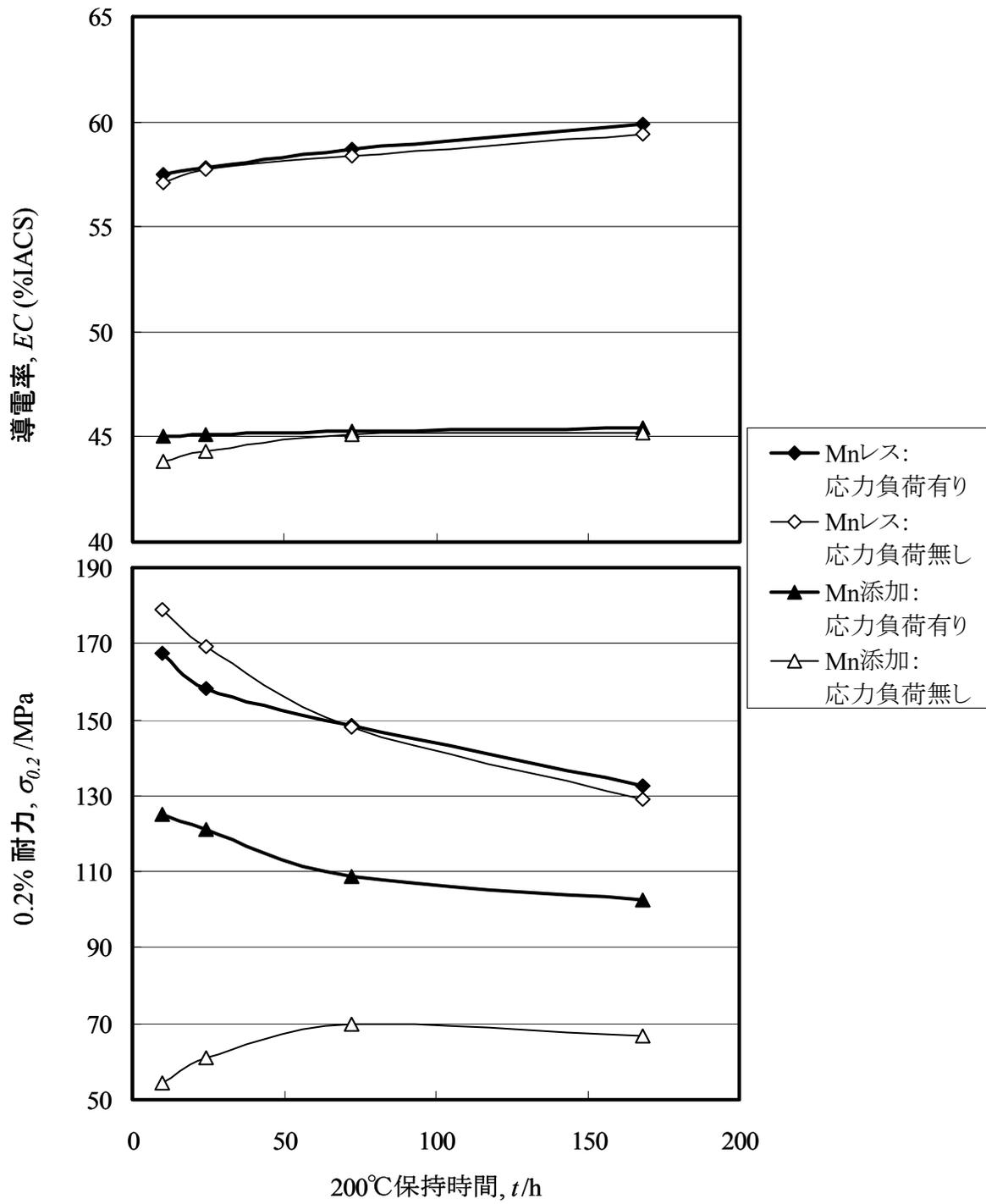


図 5-7 200°C保持における(a)導電率の変化, (b)0.2%耐力の変化. 応力負荷は 60MPa.

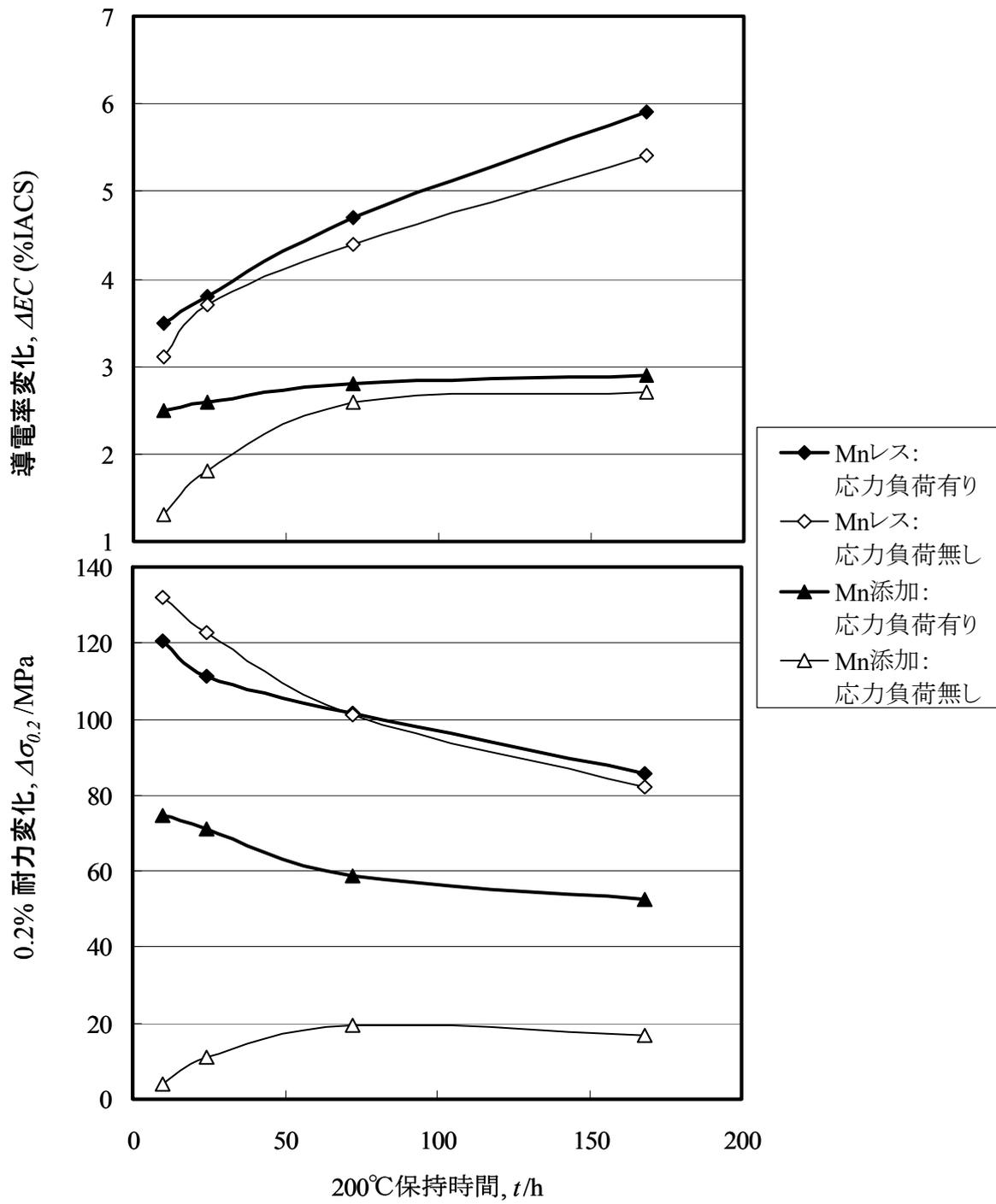


図 5-8 200°C保持における(a)導電率の変化量, (b)0.2%耐力の変化量. 応力負荷は 60MPa.

図 5-9 には、応力負荷有無にて 200°C で 168h 保持したサンプルの STEM 明視野像を示す。Mn レス材においては応力負荷の有無により析出物密度に大きな違いは見られない。これに対し Mn 添加材においては、応力を負荷した場合の方が、析出物密度が顕著に大きくなっている。

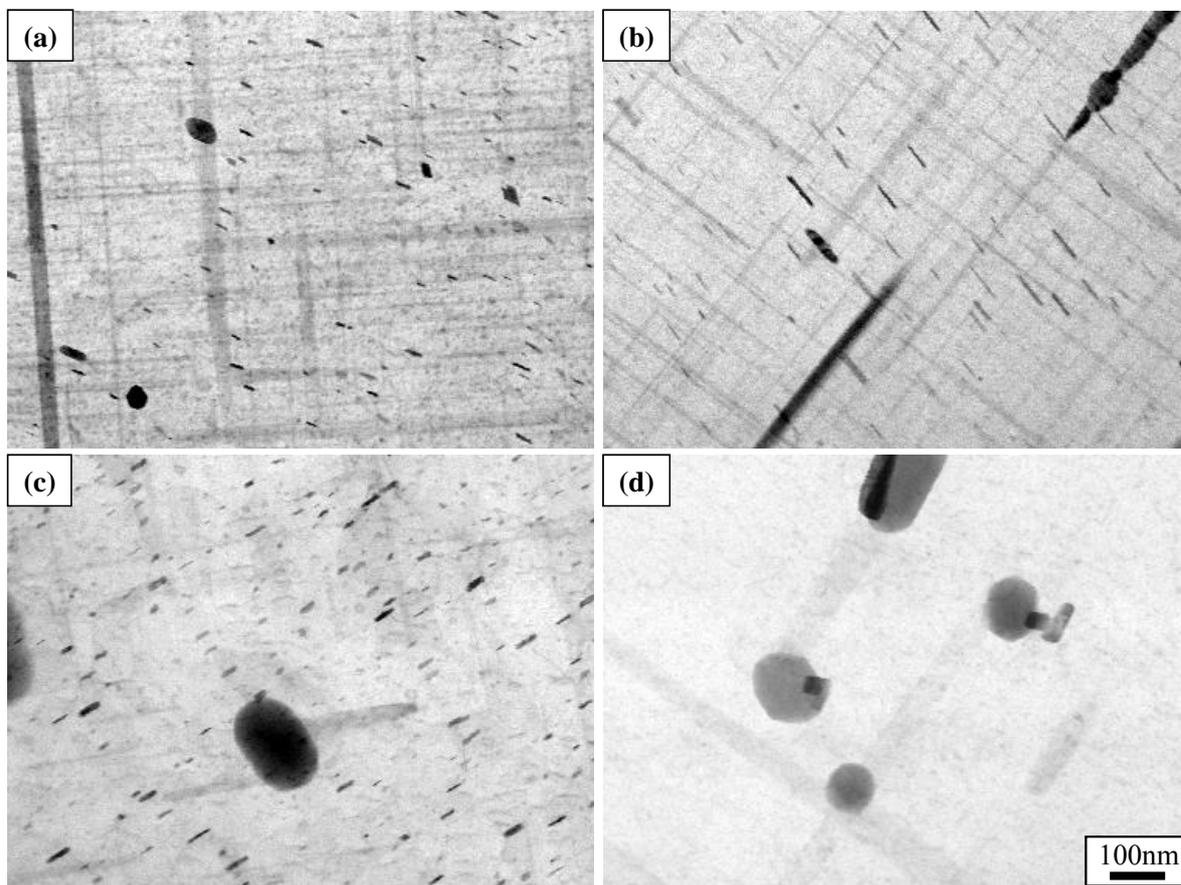


図 5-9 (a), (b), Mn レス材, (c), (d) Mn 添加材の STEM 写真. (a) と (c) は 60MPa の応力を負荷したもの, (b) と (d) は応力負荷無し. 保持温度は 200°C, 時間は 72h.

これらの結果について、以下のように考察される。Mn レス材においては、溶質濃度が比較的高いため、静的時効によって空孔などを核としてマトリクスから析出する密度の方が、クリープでの転位密度より高いと考えられる。そのため、転位芯に沿った拡散は、時効硬化を低下させる影響を及ぼすと考えられる。一方 Mn 添加材の場合は、溶質濃度が比較的低く、しかも Al-Mn 系の析出物とマトリクスとの界面が空孔のシンクとなり、空孔濃度が低いため、静的時効でのマトリクスからの析出密度より、クリープでの転位密度の方が高いと考えられる。そのため、転位芯に沿った拡散は、時効硬化を増大させる影響を及ぼすと考えられる。

5.4 結言

Al-0.3%Mg-0.5%Si 合金および Al-0.3%Mg-0.5%Si-1.0%Mn 合金の 200°C のクリープ中における時効挙動について検討し、以下の知見を得た。

1. Mn 添加により、クリープ中の時効析出の密度が低下し、耐クリープ性が低下した。
2. Mn レス合金の場合は、クリープ変形による過時効化の促進が見られた。転位芯に沿った拡散による影響と考えられた。
3. Mn 添加合金の場合は、クリープ変形による過時効化の促進は見られなかった。時効析出物の密度が低いためと考えられた。
4. Mn 添加合金において、ろう付相当の加熱（600°C に加熱後空冷）を施した後にクリープ試験を行なった場合、クリープ変形によって時効析出物の密度が大きく増大した。

第6章 総括

第1章でも述べたようにアルミニウム合金は、成形加工が容易であり、さらに熱伝導性に優れるといった利点を生かし、自動車用熱交換器の材料として広く利用されている。近年は熱交換器を高性能化するに伴い、構成部材が従来よりも高い温度にさらされるようになり、本系合金の高温での耐久性を向上させることが必要となっている。高温で使用される熱交換器を設計するためには、材料の高温特性として、クリープ特性や高温疲労特性が重要となる。しかし、アルミニウム合金はもともと高温に晒されるような用途が少なく、特に中強度合金である3XXX系合金や6XXX系合金が高温下で用いられることはほとんど無かったため、これらの合金の高温特性に関する知見は乏しい。以上のような事情を鑑み、3XXX系合金や6XXX系合金の高温特性に関する研究を行うこととした。

まず第2章において、熱交換器用材料として最も一般的な3003合金のクリープ特性として、しきい応力についての研究を行った。また、クリープ特性を向上させるための手段として、Mg添加の影響についても検討を行った。具体的には、3003アルミニウム合金およびこれに0.2mass%Mgを添加した合金の高温引張試験およびクリープ試験を行い、しきい応力について下記の知見を得た。

1. どちらの合金においても200°Cのクリープ試験においてしきい応力が認められた。
2. 23003+Mg合金の200°Cにおけるしきい応力は3003合金より15%ほど高く、0.2%のMg添加はしきい応力の観点から高温特性の向上に有効であることが分かった。
3. クリープ試験によって得られたしきい応力は、分散粒子から計算されるOrowan応力よりも2~3割程度高かった。しきい応力に寄与する組織因子として、固溶Mnおよび固溶Mgの影響が推定された。
4. 従来、しきい応力は分散粒子によってもたらされるものと考えられており、上記3で得られた知見は全く新しいものであるため、これについてさらに詳細な研究を行った。具体的には、高純度の二元合金を用いて固溶Mnがクリープ挙動に及ぼす影響について検討し、さらにそれを踏まえ、実用合金成分における固溶Mnや分散粒子の影響を検討した。

また、工業的には不純物として必ずFeが含有され、Mnの固溶、晶出などの組織状態に影響するため、実用上はFe量の影響についても押さえておく必要がある。そこで第3章において、固溶Mnの挙動に対するFe量の影響についても検討した。その結果、下

記の知見を得た。

1. 分散粒子の存在しない Al-0.6%Mn において、低応力側での大きなクリープ速度低下が見られた。このことから、固溶 Mn は低応力域では転位運動を大きく抑制する効果を持つことが示された。このような効果は、実用合金成分 (Al-0.04%Fe-0.25%Si-1.0%Mn) でも見られた。
2. 実用合金成分 (Al-0.04%Fe-0.25%Si-1.0%Mn) においては、固溶 Mn 量は少なく、分散粒子密度は高いほうが定常クリープ速度が小さく、特に高応力側での差が大きかった。このことから、高応力域では分散粒子によるピン止め効果が大きく影響することが示された。
3. 運動転位が Mn 雰囲気から離脱できない応力条件の場合には固溶 Mn の影響が大きく、離脱できる応力条件の場合には分散粒子による影響が大きいと推定された。
4. Fe 含有量の多い Al-0.60%Fe-0.25%Si-1.0%Mn 合金は、Al-0.04%Fe-0.25%Si-1.0%Mn 合金よりも低応力側でのクリープ速度低下は小さかった。Fe 含有量が増加すると固溶 Mn 量が減少し、固溶 Mn が転位運動を抑制する効果が低下することが示された。

以上の研究成果により、従来の自動車熱交換器に主に用いられてきた 3003 合金のような Al-Mn 系合金における金属組織とクリープ特性との関係について、未解明であった挙動が明らかになったといえる。しかし近年は材料薄肉化のために高強度化の要求が高まっており、Mg の添加により高強度化を実現することが検討されている。ブレージングシートの心材に Mg が存在すると、ろう付加熱時に溶体化され、さらにこれを時効硬化させることにより大幅な高強度化を達成できる。ここで時効に関与する合金元素は Mg および Si であるので、心材に Mg を添加したブレージングシートの時効挙動は、Al-Mg-Si 系合金における挙動と同様のものとなる。

そこで第 4 章において、Al-0.5%Si-0.3%Mg (mass%, 以下同様) 合金を供試材として用い、時効とクリープ挙動との関係について検討した。なお、本研究では時効挙動を検討しやすくするため、Mn を含有しない合金を供試材とした。その結果、下記の知見を得た。

1. クリープ温度が 150°C の場合は、175°C での予備時効処理にて最大強度とするよりも、亜時効とした方が耐クリープ性に優れていた。亜時効の場合は、クリープ中に

新たな β'' 相への遷移が起こるためであると考えられた。

2. クリープ温度が 200°C の場合は、175°C での予備時効処理にて最大強度とした方が、亜時効とするよりも耐クリープ性に優れていた。最大強度まで時効すると、クリープ中の時効析出物の粗大化が比較的起こりにくいためであると考えられた。
3. クリープ温度が 150°C、200°C のどちらの場合においても、動的析出によって過時効化が促進されていることが示された。

上記の研究は実用的な観点から、優れたクリープ特性を得るために適した予備時効処理条件を明らかにするという観点からの検討である。第 5 章においては、クリープ変形中の時効挙動をより基礎的に解明するという観点から、予備時効処理を施さない場合の検討を行った。また既に述べたように、上記の研究は単純化のため Mn を含有しない合金を用いたが、現在実際の熱交換器に用いられるような、1%程度の Mn を添加した場合における、クリープ変形中の時効挙動についても検討を行った。その結果、以下の知見を得た。

1. Mn 添加により、クリープ中の時効析出の密度が低下し、耐クリープ性が低下した。
2. Mn レス合金の場合は、クリープ変形による過時効化の促進が見られた。転位芯に沿った拡散による影響と考えられた。
3. Mn 添加合金の場合は、クリープ変形による過時効化の促進は見られなかった。時効析出物の密度が低いためと考えられた。
4. Mn 添加合金において、ろう付相当の加熱（600°C に加熱後空冷）を施した後にクリープ試験を行なった場合、クリープ変形によって時効析出物の密度が大きく増大した。

上述のように、本論文では 3XXX 系や 6XXX 系のアルミニウム合金のクリープ特性について検討し、固溶 Mn によるしきい応力の発現など、基礎的に重要な新知見を示した。さらに、様々な熱交換器の考慮した場合に、耐クリープ性の観点から時効硬化を最大限に有効活用する方策についても示した。これらの知見は、基礎から応用にわたり、熱交換器用材料の高耐熱化に大きく寄与するものである。

謝辞

本論文を作成するにあたって、三年間にわたりご指導していただきました伊藤吾朗教授に深く感謝致します。社会人ドクターコースであるため、普段は離れたところで研究活動をしていましたが、それを苦と感ぜないほど、丁寧なご指導を賜りました。会社員となってから、学術的な研究からはやや離れてしまっていたので、この三年間で得たものは大きいと感じております。

本論文の審査にあたって下さいました、篠嶋教授、鈴木教授、車田准教授にも、深く感謝致します。各年度末の報告会や予備審査会では、非常に親身に議論していただき、またご助言をいただきました。主指導教員の先生とは異なる、客観的な視点からのご指導をいただいたことで、研究がより深まったと思います。

本論文は、主指導教員である伊藤吾朗教授のほか、(株)UACJ の新倉昭男氏、鈴木義和氏との共同研究となっております。両氏と日常より議論を重ねることで、研究の方向性を見出していくことができました。また、考察に悩んだときには、戸次センター長に相談し、共に議論させていただきました。以上三氏の協力無くして、この論文を完成させることはできなかったと思います。

また、私が社会人ドクターコースにチャレンジすることを容認してくれた、(株)UACJ にも、ここに謝意を表させていただきます。新倉室長、村松センター長を始め、多くの方々のご協力により、ドクターコースへの入学が実現しました。さらに、日常の業務においても、関係部署の皆様の協力無くしては、博士課程の三年間を全うできなかったと思います。

(株)UACJ の石戸芳尚氏、仲田都氏、湯浦弘江氏、栗原修一氏、松島晴彦氏を始めとする研究試験作業組の皆様には、クリーブ試験、TEM 観察、組織観察、引張試験、高温引張試験などにおいて、多大なご協力をいただきました。また、作業の調整にあたって下さった保泉作業長、加藤作業長にも、感謝致します。

研究室においては、同じくドクターコースの渡壁君を始めとする学生の皆様にお世話になりました。システムや事務関係など、大学での分からないことについて、快く教えて下さいました。学会などで会った時に声を掛けてくれたり会釈してくれたりしたのも、とても嬉しかったです。

この他にもここには書ききれないほど沢山の皆様にお世話になり、支えていただきました。そのような全ての方々に感謝の意を表して、謝辞とさせていただきます。皆様、本当にありがとうございました。

平成 26 年 3 月

安藤 誠