



Al-3.0%Mg-1.0%Cu合金の時効硬化および ナノ析出組織に及ぼすAg添加の影響

Effects of Ag Addition on Age-hardening and Nano-scale Precipitate Microstructures of an Al-3.0%Mg-1.0%Cu Alloy

廣澤 渉一
Shoichi Hirose

大村 知也
Tomoya Omura

里 達雄
Tatsuo Sato

鈴木 義和
Yoshikazu Suzuki

概要 本研究では、Al-3.0%Mg-1.0%Cu合金およびそれにAgを添加した合金の時効硬化挙動を硬さ測定によって調べ、さらに高分解能透過電顕(HRTEM)や3次元アトムプローブ(3DAP)によって検出したナノ析出組織との関連を調べた。Agの添加はバークハード条件(433 Kで1.2 ks)における硬さを増加させ、これはMg、AgおよびCuを含むクラスターの急速な形成によることが分かった。粒状Z相の形成もこのMg/Cu/Agクラスターによって顕著に促進され、第二硬化段階における硬化量を増加させる。これは、Mg/Cu/AgクラスターがZ相の有効な核生成サイトを提供するためであり、三元合金で形成するMg/Cuクラスターにはそのような効果が少ないことが分かった。

Abstract: In this work, the bake-hardening (BH) response of Al-3.0%Mg-1.0%Cu alloys with and without Ag has been investigated by a hardness test, and related to the nano-scale precipitate microstructures observed by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and a three-dimensional atom probe (3DAP). The small addition of Ag increased hardness under a BH condition (e.g. 443 K for 1.2 ks) due to the rapidly formed nanoclusters containing Mg, Ag and/or Cu. The formation of the equiaxed Z phase was also accelerated by the Mg/Cu/Ag clusters, resulting in the more increased second-stage hardening. This strongly suggests that Mg/Cu/Ag clusters provide effective nucleation sites for the Z phase, whereas Mg/Cu clusters formed in the ternary alloy do less.

1. はじめに

Al-Mg系合金は、機械的強度と延性のバランスが良く、かつ加工性、耐食性、溶接性などにも優れるため、展伸用アルミニウム合金の中では最も広い用途に利用されている。しかしながら、自動車用外板(ボディパネル)への適用に関しては、プレス成形後の塗装焼付時に強度が低下する¹⁾という欠点があり、Al-Mg-Si系合金のような塗装焼付硬化性(バークハード性: BH性)を付与する試みがなされてきた。宇野ら^{2), 3)}は、Al-4.5%Mg合金にZnやCuを添加した合金を開発し、この合金は国内で初めて自動車ボディパネル材料として採用された。また、MgおよびCu量をさまざまに変化させた合金、例えば5182 (Al-4.5%Mg-0.15%Cu)、5022 (Al-4.2%Mg-0.35%Cu)、5023 (Al-5.6%Mg-0.35%Cu)合金などは、現在国内外における標準的な自動車ボディパネル材料として使

用されている。しかしながら、単純にBH性を向上させるだけであればMgやCu量の増加は有効であるが、同時に加工性の低下や耐食性の悪化などが生じるため、別の方策としてマイクロアロイング元素の添加が注目されている^{4)~7)}。著者ら⁸⁾は、Al-3.0%Mg-1.0%Cu合金にAgを微量添加すると、①ピーク強度だけでなくBH条件(例えば443 Kで1.2 ks)においても硬さや耐力が増加すること、②粒界や転位上に不均一に析出するラス状S'相に代わって、粒状析出相が粒内に均一微細に分散すること、③時効初期の硬化の原因は、透過型電子顕微鏡(TEM)でも観察が困難な微細な組織変化によること(例えば、ナノクラスターの形成など。ここでナノクラスターとは、GPゾーンや準安定相などとは異なり、決まった構造や組成を持たずに、数十個から数百個程度の溶質原子、Al原子ならびに空孔から構成される集合体を指す)、などを報告している。しかしながら、強度を担う粒状析出相の詳

細な構造や初期硬化のメカニズム、Ag添加の有効性の原因などは未だ十分には解明されていないのが現状である。

そこで本研究では、高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)観察および3次元アトムプローブ(3DAP)分析によって、Al-Mg-Cu(-Ag)合金のナノ析出組織を詳細に調べ、時効初期に形成するナノクラスターと析出強化相との関係を明らかにすることを目的とした。さらに、硬さ測定によって得られた時効硬化曲線や示差走査熱量(DSC)測定による各相の熱的安定性との対応付けを行い、本系合金のBH性向上のために添加されたAgの有効性のメカニズムを検討した。

2. 実験方法

本研究で用いた試料は、Al-3.0%Mg-1.0%Cuベース合金、およびこれに0.2%Ag、0.4%Agを添加した合金の計3種類である。各合金の組成分析値を表1に示す。金型鑄造材(厚さ30 mm)を773 Kで36 ks均質化処理後、面削し、683 Kで予備加熱してから厚さ3 mmまで熱間圧延した。さらに、冷間圧延によって厚さ1 mmの板材を作製し、硬さ試験、DSC測定およびTEM観察用には板材を切り出した小片を、3DAP分析用には板材をさらに線引加工して作製したφ0.6 mmの線材を用いた。溶体化処理は、塩浴中において793 Kで25 s行い、その後273 Kの氷水中に焼入れて60 s保持した(本研究では保持直後の状態を焼入れまま(as-quenched: A.Q.)と定義する)。時効熱処理は、BH温度としてよく用いられる443 Kのオイルバス中で行い、一度時効処理を施した試験片は再度熱処理を継続することなく、すなわち、積算時効することなく破棄した。

硬さ試験は、試料表面の脱マグネシウム層を機械研磨およびバフ研磨によって除去した後に、マイクロピッカース硬度計を用いて行った。DSC測定は、重量を50 mgにそろえた円柱形試料をアセトン中で超音波洗浄し、Ar雰囲気下で室温から773 Kまで0.167 K/sの昇温速度にて行った。測定にはTAS200 DSC8230D装置を用い、標準試料には99.99%の純アルミニウムを用いた。

TEM観察用薄膜は、液温を243 Kにした20 vol%硝酸メタノール溶液を用いて、ツイングジェット法による電解研磨によって作製した。観察は、JEM3010型高分解能電

顕を用いて加速電圧300 Vにて行い、付属のEDS分析装置により析出相の溶質濃度分析を行った。電子線のプローブ径は15 nmである。HRTEM観察は、[001]_a方向を電子線の入射方向とする軸上照射法を用いて行い、結晶構造像および任意の視野からの高速フーリエ変換(FFT)像をCCDカメラにより撮影した。

3DAP分析用試料には、φ0.6 mmの線材に二段階の電解研磨を施し、先端の曲率半径を50 nm程度とした針状試料を用いた。一段階目の電解研磨は、double layer法⁹⁾の上層部に過塩素酸と酢酸を1:3で混合した電解研磨液を浮かべ、氷水で冷却しながら直流電圧15 Vを印加して行った。さらに二段階目の電解研磨では、過塩素酸と2-ブタキシエタノールを1:49で混合した溶液を陰極の金細線環に薄く張り、直流電圧15 V下で試料を往復させながら、先端を極細に仕上げた。3DAP分析は、遅延線型検出器およびリフレクトロンを装着したアトムプローブ装置PoSAPを用いて、試料温度20 K、パルスフラクション20%の条件で行った。

3. 実験結果

3.1 硬さ変化

図1に443 Kにおける各合金の時効硬化曲線を示す。いずれの合金においても、時効初期に大きく硬化し(初期硬化段階)、その後ほぼ一定の硬さを示した後に(plateau段階)、ピーク硬さに達している(第二硬化段階)。ベース合金と比較してAg添加合金(0.2%Ag添加合金ならびに0.4%Ag添加合金)では初期硬化段階の硬化量が大きく、また、plateau領域にある時間も短縮されるため、ピーク硬さに到達するまでの時間が短くなっている。第二硬化段階を比較すると、0.4%Ag添加合金で最も硬化量が大きいものに対して、0.2%Ag添加合金の硬化量はベース合金のそれと同程度となっている。しかしながら、443 Kで1.2 ksというBH条件においては、0.2%Ag添加合金も0.4%Ag添加合金とほぼ変わらないレベルにまで硬化しており、微量のAg添加が本系合金の時効硬化挙動を大きく変化させていることが分かる。

3.2 DSC測定結果

次に、時効硬化挙動に対応する析出現象を調べるためにDSC測定を行った。図2(a)は、各合金のA.Q.材のDSC曲線である。いずれの合金においても370~420 K

表1 供試合金の化学組成 (mass%)
Table 1 Chemical compositions of the investigated alloys (mass%).

Alloy	Mg	Cu	Ag	Zn	Si	Fe	Ti	Al
Base	3.04	0.97	Tr.	Tr.	0.09	0.07	0.01	Bal.
0.2%Ag-added	3.08	0.97	0.21	Tr.	0.10	0.07	0.01	Bal.
0.4%Ag-added	3.07	0.98	0.41	Tr.	0.09	0.07	0.01	Bal.

付近に大きな発熱ピークPが見られ、さらにベース合金では540~650 K付近において、またAg添加合金では530~580 Kおよび600~670 K付近において発熱ピークSおよびTが観察される。過去の報告¹⁰⁾との比較から、発熱ピークTに関しては後述するS'相の析出によるものと解釈できるが、発熱ピークSの存在は本研究で初めて明らかになった知見であり、Ag添加合金でより顕著に見られることから、後述する粒状析出相の析出と関係しているものと考えられる。

一方、BH条件である443 Kで1.2 ks時効した試料のDSC曲線(図2 (b))では、発熱ピークPは完全に消滅しており、このことからA.Q.材のDSC曲線に現れた発熱ピークPを生じさせる析出物が、443 K時効における初

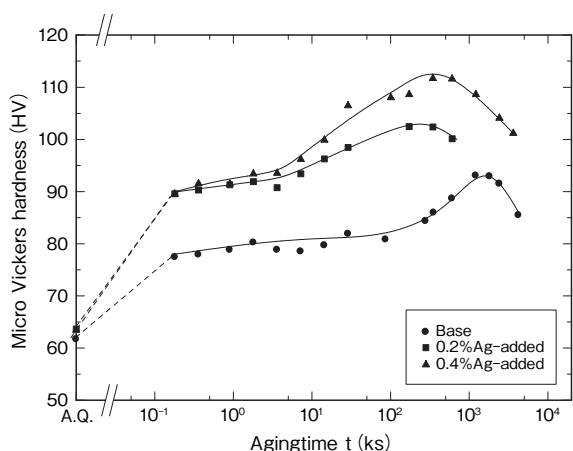


図1 ベース合金および0.2%Ag, 0.4%Ag添加合金の443 Kでの時効硬化性⁷⁾

Fig.1 Age-hardening response of the Base, 0.2%Ag-added and 0.4%Ag-added alloys during aging at 443 K⁷⁾.

期硬化(図1)を引き起こしているものと推察される。なお、ベース合金で見られる520~540 K付近の吸熱ピークRはAg添加合金では全く観察されず、Ag添加によって発熱ピークPを生じる析出相の熱的安定性が向上したことが分かる。

3.3 TEM組織

ベース合金および0.4%Ag添加合金を443 Kで各時間時効した際のTEM明視野像および回折パターンを図3に示す。時効硬化曲線で同じplateau段階に位置する3.6 ks時効材(図3 (a), (d))では、Agの有無に関わらずいかなる析出物のコントラストも観察されず、対応する回折パターンにも明瞭なストリークやスポットは現れなかった。そのため、初期硬化の原因となる組織変化をTEM観察によって同定することは非常に困難であった。

一方、第二硬化段階の初期に当たるベース合金345.6 ks時効材(図3 (b))では、転位上に不均一析出したラス状S'相に加えて、母相中には $\langle 100 \rangle_{\alpha}$ 方向に伸びた針状Guinier-Preston-Bagaryatsky (GPB)ゾーン(本研究ではGPB (1)ゾーンおよびGPB (2)ゾーンをまとめてGPBゾーンと呼ぶ)および矢印で示すような20 nm程度の粒状析出相が観察された。この粒状析出相の数密度は、同じ345.6 ks時効を施した0.4%Ag添加合金(図3 (e))と比べると著しく少なく、両合金で見られた時効硬化量の違い(図1)は、このような析出組織形態の劇的な変化によることが明らかとなった。

さらに、ピーク硬さを示すベース合金1209.6 ks時効材(図3 (c))では、長さ200~300 nmに成長したS'相および針状GPBゾーンが観察され、これが第二硬化段階を引き起こしたのと考えられる。一方、すでに過時効段

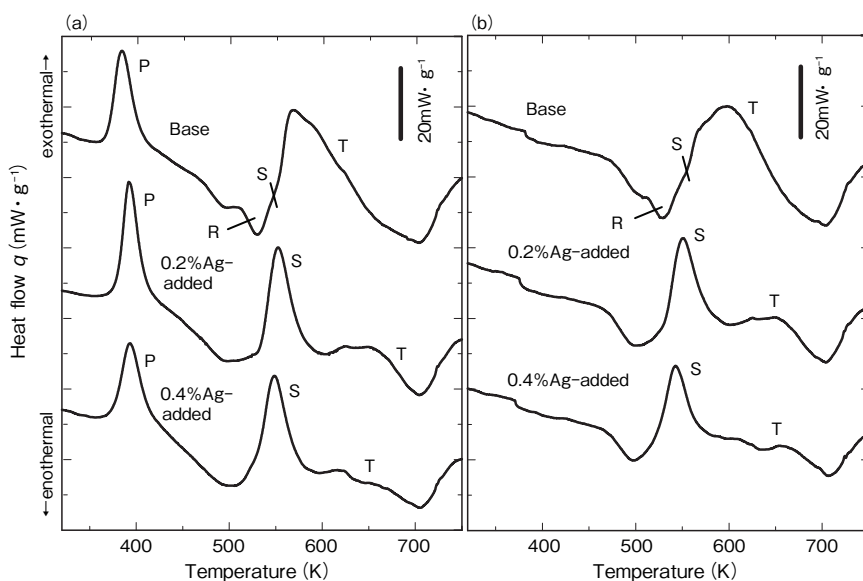


図2 ベース合金および0.2%Ag, 0.4%Ag添加合金のDSC曲線

(a) 焼入れ後および (b) 443 K, 1.2 ks時効処理後。DSC昇温速度: 0.167 K/s

Fig.2 DSC curves of the Base, 0.2%Ag-added and 0.4%Ag-added alloys after

(a) quenching and (b) aging at 443 K for 1.2 ks. Heating rate is 0.167 K/s.

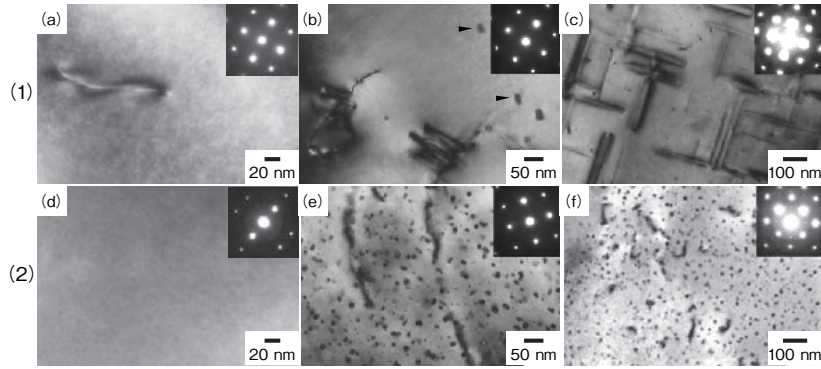


図3 ベース合金および0.4%Ag添加合金の443 K時効後のTEM明視野像および電子回折パターン⁷⁾
 ベース合金 : 時効時間 (a) 3.6 ks, (b) 345.6 ksおよび(c) 1210 ks
 0.4%Ag添加合金 : 時効時間 (d) 3.6 ks, (e) 345.6 ksおよび(f) 1210 ks
 Fig.3 TEM bright field images with diffraction patterns of the Base ((a) - (c)) and 0.4%Ag-added ((d) - (f)) alloys aged at 443 K for (a) (d) 3.6 ks, (b) (e) 345.6 ks and (c) (f) 1210 ks⁷⁾.

階にある0.4%Ag添加合金(図3(f))では、依然として粒状析出相が高密度に観察され、わずかに転位上にラス状S'相が析出するようになるものの、ベース合金のような $\langle 100 \rangle_\alpha$ 方向に伸びる成長は見られなかった。すなわち、本系合金にAgを微量添加すると、粒状析出相の形成速度や体積率が著しく増大し、競合するGPBゾーンやS'相の析出が効果的に抑制されることが明らかとなった。なお、0.2%Ag添加合金では部分的に粗大なラス状S'相が観察され、また粒状析出相のサイズも0.4%Ag添加合金よりも大きくなった。これは、Ag添加量が増えるにつれて粒状析出相の核生成サイトが多く形成されることを示唆している。

3.4 HRTEM組織

TEM明視野像や回折パターンに認められた析出相の詳細な構造を調べるためにHRTEM観察を行った。図4に、ベース合金および0.4%Ag添加合金で観察された粒状析出相のHRTEM像ならびに粒状析出相からのFFT

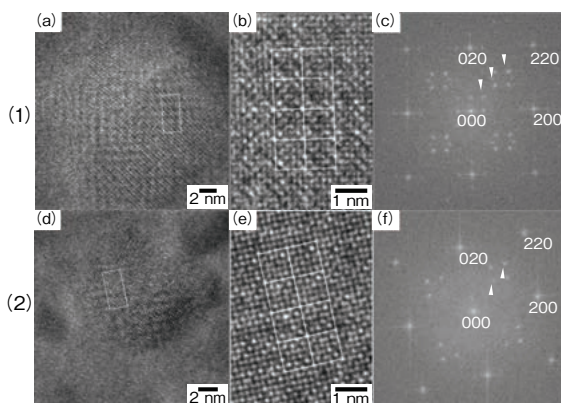


図4 443 Kで345.6 ks時効したベース合金(1)および0.4%Ag添加合金(2)に存在する粒状析出相のHRTEM像およびFFT像⁷⁾
 Fig.4 HRTEM micrographs and FFT spectra obtained from individual equiaxed precipitates in the Base (1) and 0.4%Ag-added alloys (2) aged at 443 K for 345.6 ks⁷⁾.

像を示す。HRTEM像(図4(a), (d))には、ベース合金で ~ 20 nm, 0.4%Ag添加合金で ~ 10 nmのサイズをもつ粒状析出相が確認され、母相との界面は $[100]_\alpha$, $[010]_\alpha$ 方向ともに整合であった。さらに、粒状析出相の輝点配列には白線で示すような周期性が認められ(図4(b), (e)), 対応するFFT像(図4(c), (f))にも $1/5$, $2/5$, $3/5$ 220 , $1/5$ 200 , $1/5$ 020 などの位置に強い回折スポットが観察された(矢印にて一例を示す)。この析出相は、Chopraら¹¹⁾が収束電子回折(CBED)法によって同定したAl-Mg-Cu-Ag系のZ相(空間群 $Fm\bar{3}m$, 格子定数1.999 nm)と考えられ、母相の影響によってFFT像に現れるスポット数は減少するものの、彼らの報告したCBEDパターンのスポット位置および強度の特徴とよく一致したものとなっている。なお、Agが添加されていないAl-Mg-Cu合金(本研究におけるベース合金)においてもZ相が析出することは、本研究によって初めて明らかとなった知見である。

3.5 3DAP組織

ベース合金およびAg添加合金で形成される微細な析出組織を解析するために3DAP分析を行った。図5に、A.Q.および443 Kで3.6 ks, 86.4 ks時効したベース合金の3DAPマップを示す。Mg原子を青色, Cu原子を緑色の点として示しており、見やすさのためにAl原子は表示していない。A.Q.材(図5(a)上段)だけでなく、BH条件よりも長時間の3.6 ks時効材(図5(b)上段)でも目視で確認できるような析出物は存在せず、初期硬化が非常にわずかな組織変化によって生じることが分かる。そこで本研究では、maximum separation法⁹⁾を用いたクラスタ解析を行うことで、3DAPマップ内のナノクラスタを検出することにした。図5(a), (b)の下段は、クラスタ解析によって得られたナノクラスタの空間分布を示したものである。A.Q.材と比較すると3.6 ks時効材でよりナノクラスタが多く検出され、その内部にはMgとCuが濃

縮していることが分かる。一方、86.4 ks時効材の3DAPマップ(図5(c))には、矢印で示すような一方向に伸びたラス状S'相が観察され、析出物サイズが大きくなるとクラスタ解析を行わなくとも、析出物の形状やサイズ、組成などを直接評価することができるようになる。

図6は、0.4%Ag添加合金のA.Q.および443 Kで各時間時効した際の3DAPマップである。ベース合金の場合とは異なり、1.8 ksまたは3.6 ks時効材(図6(b), (c))においても3~4 nm程度のナノクラスタが明瞭に観察

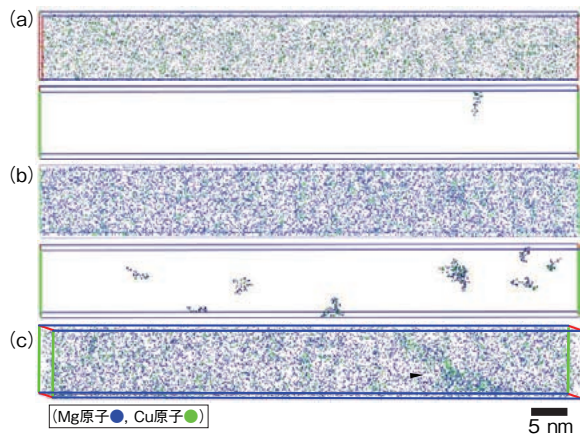


図5 ベース合金中のMgおよびCuの3次元分布を示す3DAPマップ
(a) 焼入れまま(A.Q.), (b) 443 K, 3.6 ks時効後, (c) 443 K, 86.4 ks時効後
(a)および(b)の下段は、maximum separation法を用いたクラスタ解析によるマップ⁹⁾

Fig.5 3DAP maps showing spatial distributions of Mg (blue) and Cu (green) atoms in the Base alloy. (a) as-quenched (A.Q.) and aged at 443 K for (b) 3.6 ks and (c) 86.4 ks. Only nanoclusters detected by a cluster analysis based on a maximum separation method⁹⁾ are depicted in the bottom maps of (a) and (b).

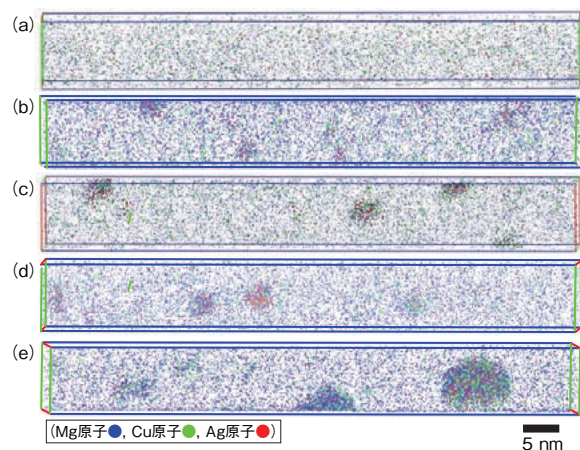


図6 0.4%Ag添加合金中のMg, CuおよびAgの3次元分布を示す3DAPマップ
(a) 焼入れまま(A.Q.)および443 K時効 (b) 1.8 ks, (c) 3.6 ks, (d) 14.4 ksおよび (e) 345.6 ks後

Fig.6 3DAP maps showing spatial distributions of Mg (blue), Cu (green) and Ag (red) atoms in the 0.4%Ag-added alloy. (a) as-quenched (A.Q.) and aged at 443 K for (b) 1.8 ks, (c) 3.6 ks, (d) 14.4 ks and (e) 345.6 ks.

され、明らかにAg添加によってクラスタの形成が促進されていることが分かる。また、この時効段階におけるナノクラスタには、赤色の点で示したAgが多く凝集している傾向が見られ、その後時効が進展するにつれて、周りのMgおよびCu原子を取り込みながらクラスタは成長していく(図6(d), (e))。このようなナノクラスタ内部の組成変化は、クラスタを形成するMg, CuおよびAg原子の相対濃度比の時間変化によって定量的に示すことができる。図7に、0.4%Ag添加合金において形成するナノクラスタ(図6(b), (e))の各溶質濃度をAl濃度に対してCliff-Lorimerプロットしたグラフを示す。各直線の傾きの比、あるいはAl濃度を0に外挿して得られるMg, CuおよびAg濃度の比より、時効初期段階ではCuよりもMgやAg濃度の方が高く、主としてMg/Agクラスタが形成しているのに対して(図7(a)), 時効が進展すると次第にCu原子が取り込まれてMg/Cu/Agクラスタとなることが分かる(図7(b))。図8に、0.4%Ag添加合金で形成するナノクラスタあるいは粒状Z相の溶質濃度比の時効時間依存性を示す。1210 ks時効材のMg, CuおよびAg濃度比は、TEM-EDS分析で得られた同時効条件のZ相(図3(f))の組成比(Mg:Cu:Si=6:3:1)とよく一致しており、3DAPによる析出強化相の組成分析

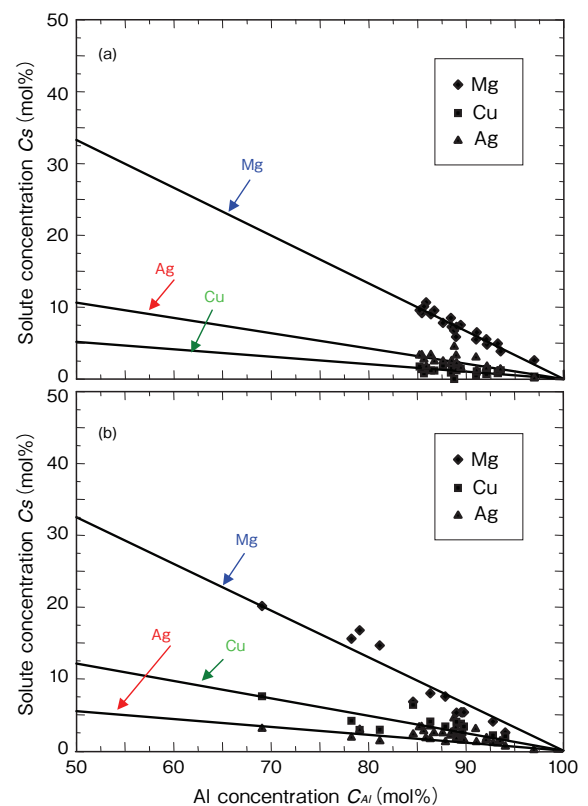


図7 443 Kで(a) 1.8 ksおよび(b) 345.6 ks時効した0.4%Ag添加合金中のナノクラスタ内の溶質濃度比を示すCliff-Lorimerプロット図

Fig.7 Cliff-Lorimer plots showing relative ratios of solute concentrations within nanoclusters in the 0.4%Ag-added alloy aged at 443 K for (a) 1.8 ks and (b) 345.6 ks.

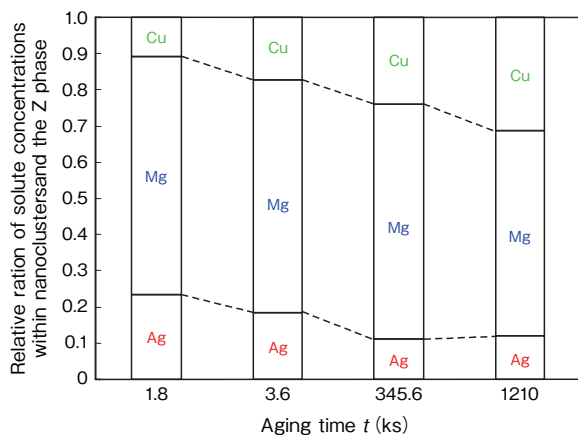


図8 0.4%Ag添加合金中で形成されるナノクラスタあるいはZ相中の溶質濃度比の443 K時効時間依存性
Fig.8 Aging time dependence of relative ratio of solute concentrations within nanoclusters and the Z phase in the 0.4%Ag-added alloy aged at 443 K.

が精度よく行われたことを示している。

4. 考察

4.1 本系合金で現れる析出相

Vietzら¹²⁾が報告した463 KにおけるAl-Cu-Mg系合金の状態図によると、本研究で用いたベース合金の組成は α +S+T相領域内に位置しており、

過飽和固溶体 → GPB (1) ゾーン → GPB (2) ゾーン (またはS''相) → S'相 → S-Al₂CuMg相
ならびに

過飽和固溶体 → T'相 → T-Mg₃₂(Al, Cu)₄₉相
の析出過程が同時に起こることが予想される。しかしながら、得られたTEM観察結果(図3)からは、GPBゾーンやS'相の析出は確認されたものの、bcc構造をもつT相(空間群 $Im\bar{3}$, 格子定数1.435 nm)¹³⁾は見られず、代わりにZ相¹¹⁾として同定される粒状析出相が局所的に観察された。このように、T相が析出するはずの合金組成において、実際にはT相が観察されないという報告はAl-4.2%Mg-0.6%Cu合金でもなされており¹⁴⁾、本系合金の析出過程が未だ完全には明らかとはなっていないことを示している。

一方、0.4%Ag添加合金における析出組織形態の著しい変化(図3)については、Ag添加によって球状Z相の形成速度や体積率が著しく増加し、競合するGPBゾーンやS'相の析出が効果的に抑制されたことが原因であることが分かった。このような析出強化相の変化は、Vietzら¹²⁾によってすでに報告されているが、彼らはX線回折(XRD)法により粒状析出相をT相と同定していた。しかしながら、本研究やChopraら¹¹⁾による析出相単体からの回折パターン(図4のFFT像および参考文献¹¹⁾のCBEDパター

ン)から、これらはT相ではなくZ相とすべき相であることが明らかとなり、Al-Mg-Cu-Ag系合金についてもより詳細な析出過程の解明が必要であると思われる。

一般に、競合する析出相の中でどの相が優先的に析出するかはキネティクスの問題であり、相分解初期に生じる溶質原子のクラスタリング挙動、すなわちナノクラスタの形成挙動や析出相の核生成挙動と密接に関係している。そこで次節では、DSC測定および3DAP分析によって検出したナノクラスタについて、さらに詳細にその特徴を検討することにする。

4.2 本系合金で形成するナノクラスタ

アルミニウム合金で形成するナノクラスタは、その後の相分解過程で析出するGPゾーンや準安定相の形成速度や分散状態、体積率などに影響を与えるため^{4)~7)}、その詳細を明らかにすることは不可欠である。本系合金で形成するナノクラスタに関しては、本研究のDSC測定およびTEM観察結果(図2および図3)より、①1.2 ks時効材のDSC曲線に発熱ピークPが現れないことから、Ag添加の有無に関わらずBH処理によってTEMでは捉えられないようなナノクラスタが形成すること、②A.Q材のDSC曲線で現れる発熱ピークPの温度域やピーク面積にほとんど違いがないことから、各合金におけるナノクラスタの形成温度や形成量はほぼ同程度であること、③ナノクラスタの溶解を示す吸熱ピークRがAg添加合金では全く見られないことから、Agがナノクラスタの熱的安定性を高めていること、などが明らかとなった。

一方、3DAP分析結果(図5~図8)からは、①BH処理を施すことで、0.4%Ag添加合金では目視で確認できるようなMg/Agクラスタが高密度に形成するのに対して(図6(b))、ベース合金ではクラスタ解析によって初めて検出できる程度の大きさしかないMg/Cuクラスタしか形成されず(図5(b))、Agが本系合金のクラスタ形成を促進していること、②0.4%Ag添加合金の相分解初期に形成するMg/Agクラスタは、時効の進展に伴ってMg/Cu/Agクラスタとなり、その後Z相のMg:Cu:Ag比とほぼ一致するようになること(図8)、などが明らかとなった。これらの知見は、組織変化をナノスケールで3次元的に捉えることのできる3DAP分析によってのみ得ることができ、本系合金の初期硬化のメカニズムを考える上で重要な情報を与えるものとなっている。

4.3 本系合金の初期硬化

Al-Cu-Mg系合金の初期硬化の原因に関しては、研究者の間で様々な議論がなされており、Ringerら^{15), 16)}は、3DAP分析結果をもとにCuおよびMg原子のクラスタリングによって硬化が生じるというCluster hardening説を提案している。一方、Ratchevら¹⁴⁾は、このような母相内におけるクラスタ形成よりも、転位上に不均一

核生成するS'相の寄与の方が大きいとし、Reichら¹⁷⁾やNagaiら¹⁸⁾も、溶質原子と転位との相互作用が初期硬化の主因であると主張している。Al-Mg-Cu系合金を取り扱った本研究でも、BH条件においてすでにナノクラスタが形成していることを確認しており(図5)、母相内のクラスタ形成が初期硬化の一因となっていることが明らかとなった。しかしながら、ナノクラスタがどの程度転位運動の障害になるかや、転位近傍でどのような組織変化が起こっているかについては検討しておらず、現段階ではRingerら^{15), 16)}の主張に近いメカニズムを考えてはいるものの、他の研究者^{14), 17), 18)}が主張する説の是非を議論できる段階には至っていない。今後、3DAP分析で得られたクラスタ(例えば、図5(b)下段)の組織パラメータ(サイズ、数密度、体積率など)を、合金の機械的強度と定量的に結びつける試みを行っていくつもりである。

一方、微量のAg添加によってAl-Mg-Cu系合金のBH性が向上する理由に関しては、Agがナノクラスタの形成を促進し(図6)、かつ熱的安定性を向上させる(図2)ことから、クラスタ1つあたりの硬さへの寄与の増大、および核生成の促進、競合成長時の再固溶の抑制によるクラスタ密度の増加などによって説明できるものと考えられる。なお、このAgを含むナノクラスタは、第二硬

化段階の初期にZ相の優先核生成サイトとしても働き、その後の著しい組織形態変化(図3)を引き起こす原因となっている。

4.4 Ag添加の有効性のメカニズム

本系合金のBH性を向上させるためには、Agのように微量の添加でも強度増加を図ることができるマイクロアロイングの手法が有効である。Al-Mg-Cu-Ag系合金は、著者らが提案しているナノクラスタ・アシスト・プロセス(nanocluster assist processing: NCAP)^{5)~7)}の好例であり、ナノクラスタの形成をうまく制御することで、その後の析出強化相の分布状態を変化させ、ひいては合金特性の改善を図ることに成功している。これは、ナノクラスタが析出強化相の有効な異質核生成サイトとして働くためであり、著者らは様々なマイクロアロイング元素のなかから有効に働くマイクロアロイング元素を予測する試みも行っている^{5)~7), 19)}。

最後に、本研究で得られたAl-Mg-Cu(-Ag)系合金におけるナノクラスタならびに析出強化相に関する知見をもとに、両合金の相分解過程の詳細なメカニズムを図9にまとめた。過飽和固溶体から形成されるナノクラスタは、その組成または構造的な適合性によって、その後に析出する準安定相の核生成サイトとして働き、各相の形

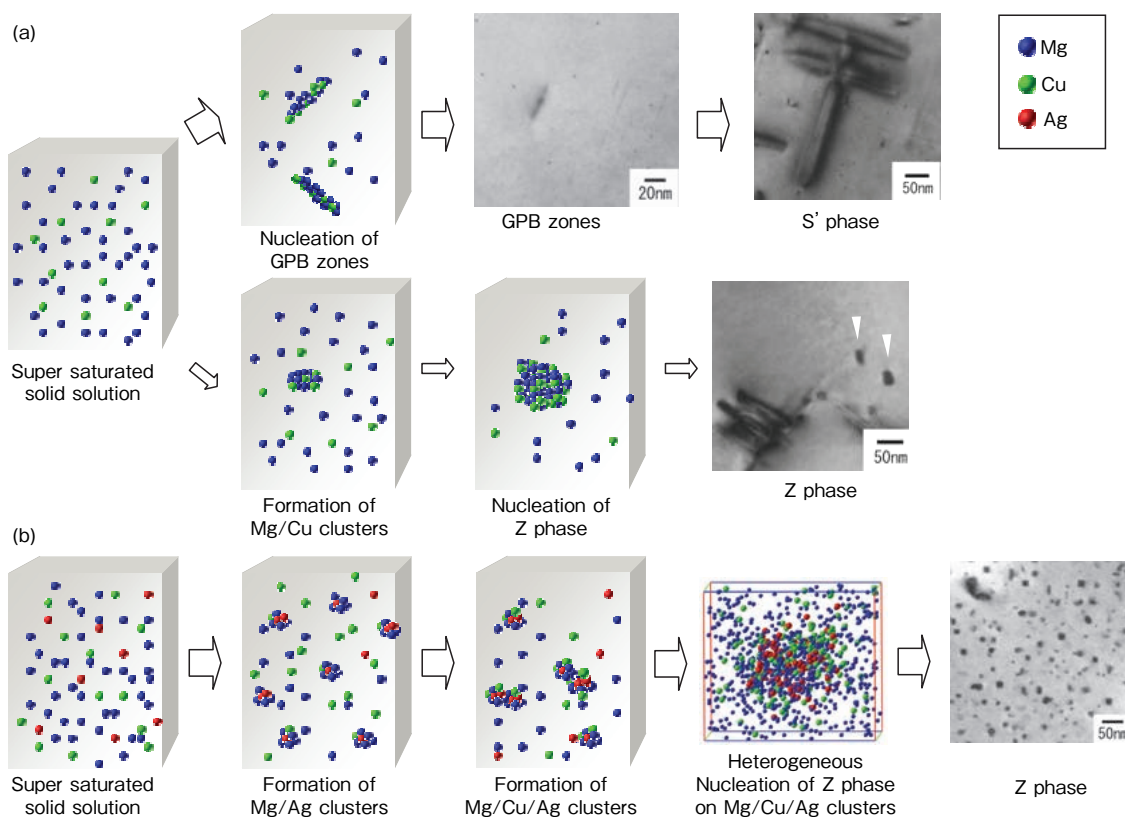


図9 ベース合金 (a) および Ag 添加合金 (b) 中の相分解過程を示す模式図

ナノクラスタ (Mg/Cu, Mg/Ag, Mg/Cu/Ag) の形成状態が、その後の析出の核生成に影響し、強化に寄与する析出相の違いの原因となる

Fig.9 Schematic illustration of phase transformations in the (a) Base and (b) Ag-added alloys. Formation of nanoclusters; i.e. Mg/Cu, Mg/Ag and Mg/Cu/Ag clusters, determines the subsequent strengthening phases through the heterogeneous nucleation effects.

成速度、体積率、サイズ、数密度などを変化させるものと考えられる。

5. おわりに

自動車ボディパネル材料としての利用が期待されるAl-3.0%Mg-1.0%Cu合金の時効硬化ならびにナノ析出組織に及ぼすAg微量添加の影響を調べるために、硬さ測定、DSC測定、HRTEM観察および3DAP分析を行い、ナノクラスタならびに析出強化相に関する以下のような知見を得た。

- 1) 本系合金の時効硬化挙動は、初期硬化段階、plateau段階および第二硬化段階の三つの段階に区分でき、Agを微量に添加すると、その添加量に伴って初期硬化ならびに第二硬化段階の硬化量が増加する。
- 2) 3DAP分析により、本系合金の初期硬化の原因は微細なナノクラスタの形成によることが明らかとなった。ただし、Ag添加によってMg/Agクラスタの形成が顕著に促進されるのに対し、Al-Mg-Cu系合金ではわずかにMg/Cuクラスタが形成されるのみであり、これが両合金のBH性の違いを説明するものとなっている。
- 3) HRTEM観察より、本系合金ではAgの有無に関わらず球状Z相が析出することが分かった。これは、本研究で初めて明らかとなった知見である。
- 4) Ag添加合金の相分解初期に形成されるMg/Agクラスタは、その後の時効でMg/Cu/Agクラスタとなり、さらにZ相の有効な異質核生成サイトとして働くために、析出組織形態の劇的な変化が生じる。

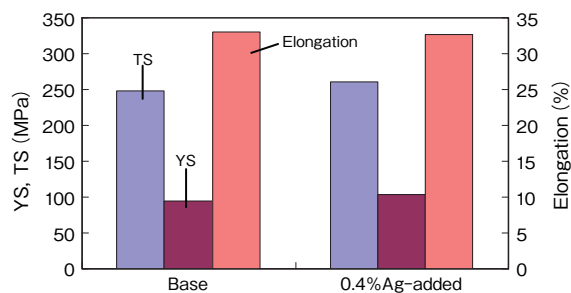
本稿は、軽金属, 第56巻11号(2006), 673-679の論文(軽金属学会H19年度軽金属論文賞受賞)の内容を転載したものです。

また、本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の共同研究事業(実用金属材料分野ナノメタル技術開発プロジェクトおよび自動車軽量化のためのアルミニウム合金高度加工・形成技術プロジェクト)の一環として実施されました。ご支援、ご協力いただいた関係諸団体および関係者に深謝致します。

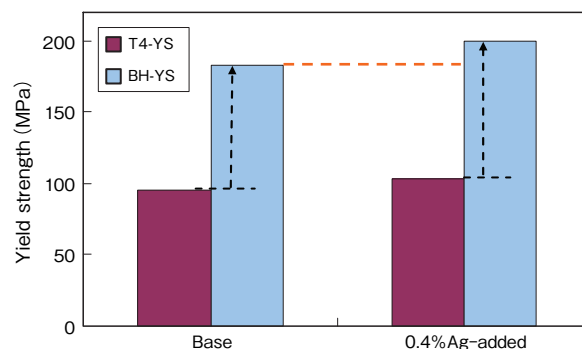
追補

参考として、補足図1にAl-3.0%Mg-1.0%Cuベース合金と0.4%Ag添加合金T4材の引張特性の例を示す。両合金ともT4状態で30%以上の引張伸びを示しており、実際にプレス成形素材として良好な特性を有している。

また、補足図2に示すように、バークハード処理によ



補足図1 Al-3.0%Mg-1.0%Cuベース合金と0.4%Ag添加合金T4材の引張特性
TS: 引張強さ, YS: 0.2%耐力
Supplemental Fig.1 Tensile properties of base alloy (Al-3.0% Mg-1.0% Cu alloy) and 0.4% Ag-added alloy in T4 condition.



補足図2 Al-3.0%Mg-1.0%Cuベース合金および0.4%Ag添加合金のバークハード性
T4-YS: T4材の耐力
BH-YS: バークハード処理(ストレッチ2%-バーク443 K, 1.2 ks)後の耐力
Supplemental Fig.2 Bake-hardenability of base alloy (Al-3.0% Mg-1.0% Cu alloy) and 0.4% Ag-added alloy.
T4-YS: Yield strength of T4 sheets.
BH-YS: Yield strength after a bake-hardening treatment (2% stretching and baking at 443 K for 1.2 ks).

り高耐力が得られる。T4材からの耐力上昇には成形相当のストレッチングによる加工硬化分と析出硬化分が含まれるが、特にAg添加材で高耐力が実現されており、ベース材との析出硬化性の差に対応した結果となっている。

このように、Al-Mg-Cu-(Ag)系合金はバークハード可能な成形用素材として魅力ある特性を備えている。今回の詳細な組織解析により、本系合金の析出硬化メカニズムの理解が進んだことは非常に意義深く、共同研究の成果としても特筆すべきものと考えられる。

参考文献

- 1) 宇野照生: アルミニウムの製品と製造技術, 軽金属学会(2001), 220.
- 2) 宇野照生, 馬場義雄: 住友軽金属技報, **21** (1980), 32.
- 3) 宗藤修義, 西村嘉彦: 住友軽金属技報, **27** (1986), 191.

- 4) I.J.Polmear and S.P.Ringer: 軽金属, **50** (2000), 633.
- 5) 廣澤渉一, 里達雄: 金属, **73** (2003), 19.
- 6) T.Sato, S.Hirosawa, K.Hirose and T.Maeguchi: Metall. Mater. Trans. **34A** (2003), 2745.
- 7) S.Hirosawa, T.Omura, Y.Suzuki and T.Sato: Materials Science Forum, **519-521** (2006), 215.
- 8) Y. Suzuki, A. Hibino, T. Muramatsu, S. Hirosawa and T. Sato: Proc. of 9th Int. Conf. of Aluminum Alloys, (2004), 258.
- 9) M.K.Miller: Atom probe tomography - Analysis at the atomic level -, Kulwer Academic / Plenum Publishers, (2000), 28および157.
- 10) P.Ratchev, B.Verlinden and P.van Houtte: Scripta Metallurgica et Materialia, **30** (1994), 599.
- 11) H.D.Chopra, B.C.Muddle and I.J.Polmear: Phil. Mag. Lett., **73** (1996), 351.
- 12) J.T.Vietz and I.J.Polmear: J. of Inst. Metals, **94** (1966), 410.
- 13) J.H.Auld and B.E.Williams: Acta Cryst., **21** (1966), 830.
- 14) P.Ratchev, B.Verlinden, P.de Smet and P.van Houtte: Acta mater., **46** (1998), 3523.
- 15) S.P.Ringer, T.Sakurai and I.J.Polmear: Acta mater., **45** (1997), 3731.
- 16) S.P.Ringer, S.K.Caraher and I.J.Polmear: Scripta Materiala, **39** (1998), 1559.
- 17) L.Reich, S.P.Ringer and K.Hono: Phil. Mag. Lett., **79** (1999), 639.
- 18) Y.Nagai, M.Murayama, Z.Tang, T.Nonaka, K.Hono and M.Hasegawa: Acta mater., **49** (2001), 913.
- 19) 廣澤渉一, 中村文滋, 里達雄, 星野敏春: 軽金属, **56** (2006), 621.



廣澤 渉一 (Shoichi Hirosawa)
東京工業大学(現 横浜国立大学 准教授)工学博士



大村 知也 (Tomoya Omura)
東京工業大学(現 リコー)



里 達雄 (Tatsuo Sato)
東京工業大学 教授 工学博士



鈴木 義和 (Yoshikazu Suzuki)
技術研究所