

## Al-Mg-Si合金のクラスタ形成挙動に及ぼす 予備時効温度とSi量の影響\*

澤 裕也 \*\*, 一谷 幸司 \*\*\*, 日比野 旭 \*\*

### Effect of Si Amount and Pre-aging Temperature for the Cluster Behavior in Al-Mg-Si Alloys \*

Yuya Sawa \*\*, Koji Ichitani \*\*\* and Akira Hibino \*\*

The effects of Si amount and pre-aging on the cluster behavior and the aging behavior in Al-Mg-Si alloys were investigated. In order to examine the each behavior of the cluster (1) and the cluster (2), the samples were subjected to pre-aging at 298 K and 363 K. As the results of the investigation, it was suggested that the process of  $\beta''$  formation divides into two different ways due to the presence of both the cluster (1) and the cluster (2). And the formation of  $\beta''$  was restrained by natural aging in the high Si content alloy.

**Keywords:** Al-Mg-Si alloy, bake hardening, natural aging, pre-aging, clusters

#### 1. 緒言

近年、自動車の軽量化が求められており、自動車ボディパネルについては、鉄鋼材料にかわり、アルミニウム合金の適用が検討されている。中でもAl-Mg-Si合金は、成形時には耐力が低く成形性に優れ、その後の塗装焼付処理時の温度上昇により時効硬化することで高い強度が得られることで注目されている。このように塗装焼付処理時に合金を時効硬化させ、耐力を上昇させることはバークハード (bake hardening : BH) と呼ばれる。しかし、Al-Mg-Si合金では、溶体化処理後からBH処理されるまでの間に自然時効することにより、塗装焼付処理時の強度上昇量 (以下BH量) が低下することが知られている<sup>1)</sup>。このようなBH量低下は、343 K以上の高温で予備時効を行うことで改善されることが報告されている<sup>2), 3)</sup>。2段時効によるBH量低下の原因として、室温で形成されるクラスタ (1) はBH処理時に形成される $\beta''$ 相の数密度を低下させるためであると里らにより報告されている。また、343 K以上で形成されるクラスタ (2) は $\beta''$ 相の形成を助長すること、

クラスタ (1) とクラスタ (2) は競合形成関係にあることも報告されている<sup>4), 5)</sup>。実用環境を想定した場合、予備時効後、数ヶ月間室温で保持してからプレス成形、焼付け塗装が行われることもある。したがって予備時効中に形成されたクラスタ (1) およびクラスタ (2) がその後の自然時効中に示す挙動を明らかにすることが必要である。また、クラスタの構成要素の一つであるSi組成はクラスタの生成、成長挙動を大きく左右すると考えられる。しかし、予備時効、自然時効およびBH処理の3段時効中におけるSi量の影響に関する研究が幾つかなされているものの<sup>6)</sup>、その過程のクラスタ挙動はいまだ明らかとなっていない。

本研究では、予備時効温度を変化させることによりクラスタ (1) 主体とクラスタ (2) 主体のAl-Mg-Si合金を作製し、自然時効中のクラスタ (1) とクラスタ (2) の生成および成長挙動とそれらが強度およびBH性に及ぼす影響を調査した。また、Si量を変化させることによりSi量がクラスタ挙動に及ぼす影響も調査した。

\* 本稿は、軽金属, 65 (2015), 229-233.に掲載されたものを改訂。  
Revision of Journal of The Japan Institute of Light Metals, 65 (2015), 229-233.

\*\* (株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター 深谷研究室  
Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

\*\*\* Tri-Arrows Aluminum Inc.

## 2. 実験方法

Table 1に示す組成の合金をDC castingし、均質化処理を施した後、熱間圧延および冷間圧延により板厚を1 mmとした。この圧延板を833 Kのソルトバスにて0.9 ks保持し、溶体化処理を行い、急冷した後、298 Kおよび363 Kで $1.4 \times 10^2$  ks予備時効を行った。その後、室温にて $1.7 \times 10^2 \sim 1.6 \times 10^4$  ks保持し、443 Kのオイルバスにて1.8 ksのBH処理を行った。供試材の熱処理フローの模式図をFig. 1に示す。予備時効、自然時効およびBH処理後の各段階で引張試験およびDSC分析を行った。引張試験には、島津製オートグラフAG-50 kNGを用い、試験は室温にて実施し、試験片(JIS 5号試験片)の引張方向は圧延方向と垂直な方向で試験を行った。DSC分析には、SII製X-DSC7000を用い、試験は昇温速度20 K/minで行った。また、BH処理後のサンプルの析出状態を調査するため、透過型電子顕微鏡による観察を行った。透過型電子顕微鏡はJEOL製JEM-2100Fを用い、加速電圧は200kVとした。

## 3. 結果および考察

### 3.1 BH処理前後の強度と自然時効時間の関係

引張試験によって得られたBH処理前の耐力をFig. 2に示す。いずれの合金も298 K予備時効材ではBH処理前の耐力が自然時効時間に伴い単調に上昇した。一方、363 K予備時効材では耐力上昇量が、自然時効初期こそ298 K予備時効材より小さかったものの、Al-0.6Mg-0.6Si合金では $1.7 \times 10^2$  ks自然時効後から、Al-0.6Mg-1.0Si合金では $8.6 \times 10^2$  ks自然時効後から、298 K予備時効材より大きくなった。Fig. 3にBH処理後の耐力と

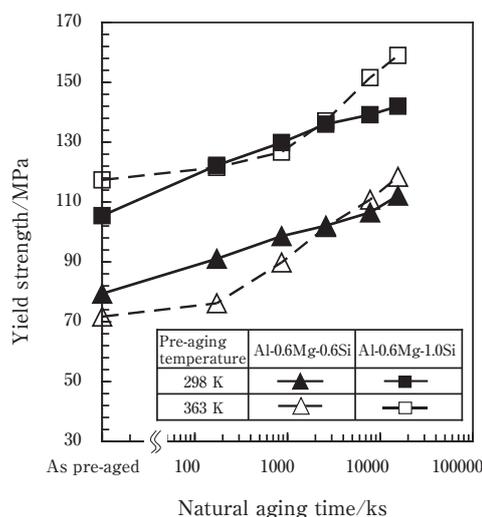


Fig. 2 Effect of natural aging time on the yield strength of the alloys before BH treatment.

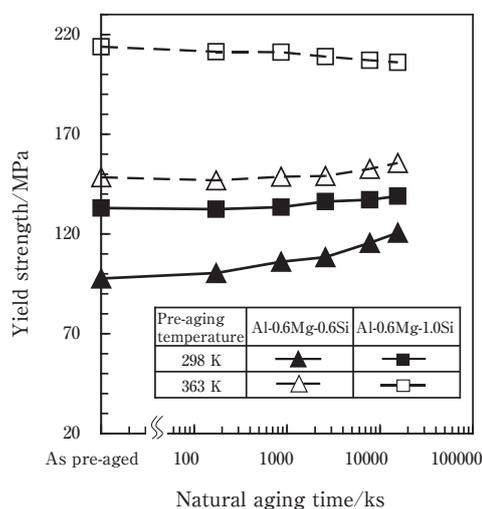


Fig. 3 Effect of natural aging time on the yield strength of the alloys after BH treatment.

Table 1 Chemical composition of the alloys. (mass%)

Alloy	Mg	Si	Fe	Ti	Al	Mg <sub>2</sub> Si	excess Si
Al-0.6Mg-0.6Si	0.60	0.60	0.18	0.01	Bal.	0.95	0.25
Al-0.6Mg-1.0Si	0.60	1.02	0.18	0.01	Bal.	0.95	0.67

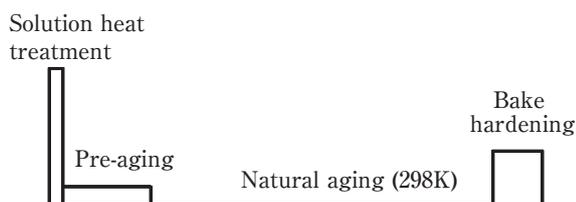


Fig. 1 Schematic diagram of the heat treatment.

自然時効時間の関係を示す。いずれの合金も298 K予備時効材ではBH処理後の耐力が自然時効に伴いわずかに上昇した。一方、363 K予備時効材ではSi量によってBH処理後の耐力変化挙動が異なっていた。Al-0.6Mg-0.6Si合金では298 K予備時効材同様BH処理後の耐力がわずかながらも上昇するのに対し、Al-0.6Mg-1.0Si合金では長時間自然時効によりBH処理後の耐力がやや低下した。BH処理前後の耐力差で表したBH量( $\Delta$  BH)はFig. 4に示すように、予備時効温度298 Kでは小さいのに対し、予備時効温度363 Kでは、大きい。しかし、363 K予備時効材においても、自然時効に伴いBH量が低下する。これらの予備時効温度およびSi量による自然時効挙動変化の原因についてはクラスタ挙動との関係と併せて後に考察する。

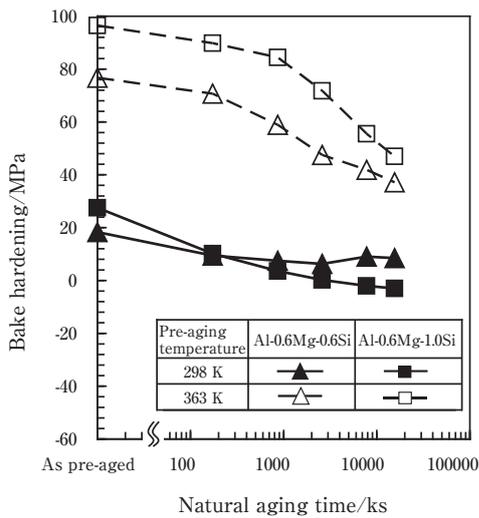


Fig. 4 Effect of natural aging time on  $\Delta$  BH of the alloys.

### 3.2 自然時効後の組織変化

自然時効中の析出挙動を調査するために、DSC分析を行った。Fig. 5 (a) と (b) に Al-0.6Mg-0.6Si 合金と Al-0.6Mg-1.0Si 合金の 298 K 予備時効材の分析結果を示す。298 K 予備時効材では、1つの吸熱ピークと3つの発熱ピークが現れた。発熱ピーク A はクラスタの形成、吸熱ピーク B はクラスタ (1) の溶解、発熱ピーク C は  $\beta''$  相析出、発熱ピーク D は  $\beta'$  相の析出に対応することが報告されている<sup>7)</sup>。発熱ピーク A に関しては、クラスタ

タ (1) とクラスタ (2) の形成の複合ピークであることが報告されているが<sup>8)</sup>、今回の分析結果では、2つのピークを明瞭に区別することができなかった。298 K 予備時効材の分析結果では、自然時効により発熱ピーク A が消失しており、自然時効に伴いクラスタを形成しにくくなっていることが示唆された。吸熱ピーク B は自然時効に伴い増大し、一定の大きさに近づいた。この挙動は、自然時効中の新たなクラスタ (1) 形成および形成されたクラスタ (1) の成長を示していると考えられる。Fig. 5 (b) に示す Al-0.6Mg-1.0Si 合金では、吸熱ピーク B が Fig. 5 (a) に示す Al-0.6Mg-0.6Si 合金より大きく、Al-0.6Mg-0.6Si 合金と比較してクラスタ (1) の形成量が多いこと示している。また、Fig. 5 (b) に示す吸熱ピーク B は2つの吸熱ピークが重なっているように見えるが、今回の研究結果からは明確な見解を得ていない。

Al-0.6Mg-0.6Si 合金の 363 K 予備時効材の DSC 分析結果を Fig. 6 (a) に示す。クラスタ (1) 溶解に対応する吸熱ピーク B は自然時効に伴い増大しており、298 K 予備時効材と同様に自然時効中に新たなクラスタ (1) が形成され成長していることを示していると考えられる。一方で、発熱ピーク A は 298 K 予備時効材のものより小さく、自然時効中のクラスタ (1) の形成量は 298 K 予備時効材より少ないことを示している。 $\beta''$  相形成ピークに着目すると、ピーク高さは 298 K 予備時効材より低くなっていた。これは、363 K での予備時効の際に、

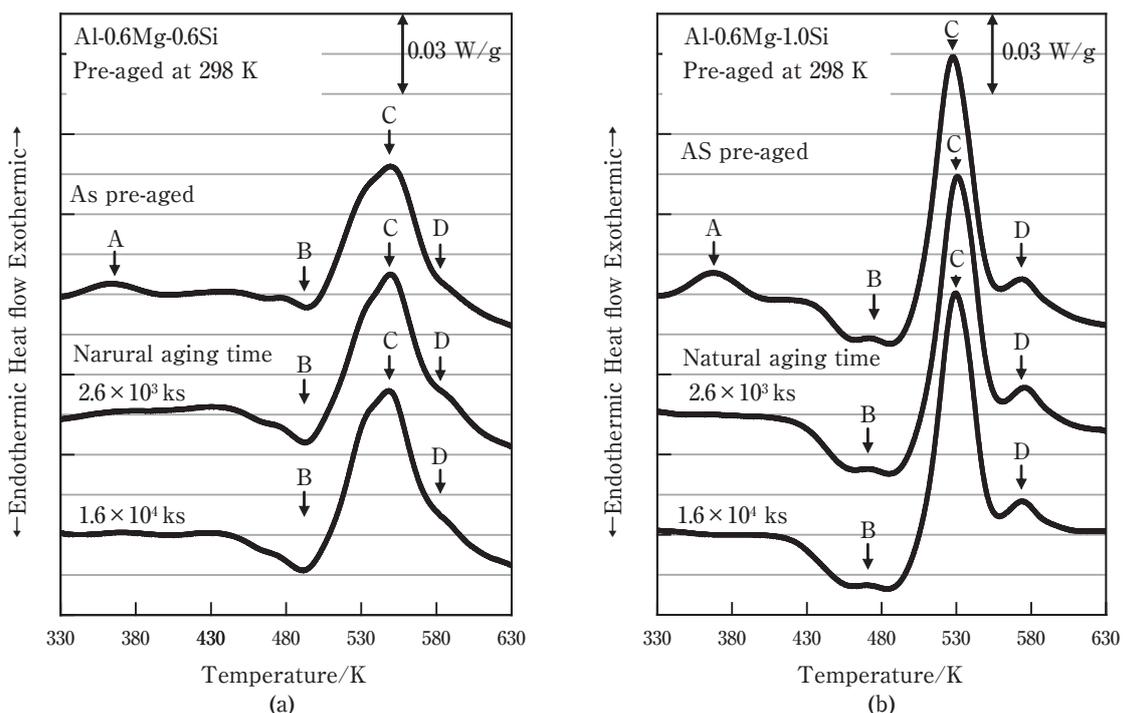


Fig. 5 DSC results of (a) Al-0.6Mg-0.6Si alloy and (b) Al-0.6Mg-1.0Si alloy subjected to natural aging after pre-aged at 298 K.

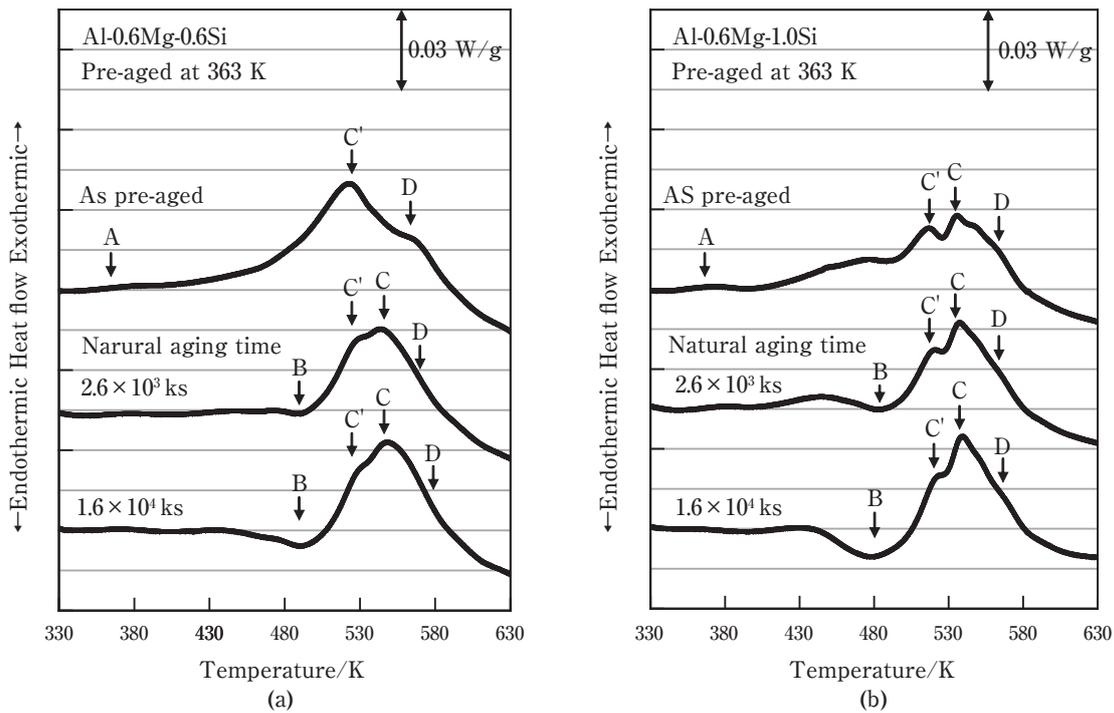


Fig. 6 DSC results of (a) Al-0.6Mg-0.6Si alloy and (b) Al-0.6Mg-1.0Si alloy subjected to natural aging after pre-aged.

$\beta''$  相の前駆段階として形成されていたため、 $\beta''$  相形成時の発熱量が低下したことによると考えられる。

また、 $2.6 \times 10^3$  ks 自然時効後からは、 $\beta''$  相形成ピークが2つに分離しており、低温側の発熱ピークC'は自然時効に伴いやや低下し、高温側の発熱ピークCは自然時効に伴いわずかに大きくなった。予備時効直後にAl-0.6Mg-0.6Si合金のDSC分析を行ったサンプルにおいて563 Kに $\beta'$ 相形成ピークDがピークC'とCとは別の温度に存在しており、524 Kと550 Kのピークは $\beta'$ 相の前段階で形成される相のピークであると考えられる。したがって、発熱ピークC'とCはどちらも $\beta''$ 相の形成を示すものと推測される。これらの $\beta''$ 相形成ピークのうち低温側を1次 $\beta''$ 相形成ピーク、高温側を2次 $\beta''$ 相形成ピークとすると、Fig. 5 (a)のAl-0.6Mg-0.6Si合金の298 K予備時効材の $\beta''$ 相形成ピーク温度は546～547 Kであり、その温度は、Fig. 6 (a)に示す363 K予備時効材の2次 $\beta''$ 相形成ピーク温度540～548 Kに相当していた。298 K予備時効材ではクラスタ(2)が形成されていないことから、2次 $\beta''$ 相形成ピークはクラスタ(2)の影響が小さい過程で $\beta''$ 相が形成された際の発熱ピークであると考えられる。一方で、クラスタ(2)をもつ363 K予備時効材のみで現れた1次 $\beta''$ 相形成ピークは、クラスタ(2)の寄与によって $\beta''$ 相が形成された際の発熱ピークであると考えられる。Fig. 6 (a)中のクラスタ(1)溶解ピークBに示されるように、クラスタ(1)はDSC分析中の昇温により溶解しているこ

と、クラスタ(2)は $\beta''$ 相の形成を助長するもしくは直接 $\beta''$ 相に変化すると報告されていることから<sup>4)</sup>、温度の上昇によりクラスタ(1)およびクラスタ(2)から $\beta''$ 相が形成されるまでの過程は以下のように説明できる。クラスタ(2)は、 $\beta''$ 相の形成を助長もしくは直接 $\beta''$ 相に変化したため $\beta''$ 相が形成されやすくなり、 $\beta''$ 相形成ピークが低温側へシフトして1次 $\beta''$ 相形成ピークになったと考えられる。このとき、クラスタ(2)が自然時効に伴い $\beta''$ 相に近い形へと成長していたため、1次 $\beta''$ 相形成ピークは自然時効に伴い低下していたと考えられる。このような自然時効中のクラスタ(2)成長はFig. 2に示した363 K予備時効材における自然時効中の強度上昇量増大と対応している。一方で、クラスタ(1)は、DSC分析中の昇温により一度溶解し、固溶Mg,Si原子となり、その後、2次 $\beta''$ 相形成ピーク温度で固溶Mg,Si原子から直接もしくはクラスタ(2)のような前駆相を介して $\beta''$ 相を形成したと考えられる。2次 $\beta''$ 相形成ピークとクラスタ(1)溶解ピークはともに自然時効に伴い増大していることから、 $\beta''$ 相の形成とクラスタ(1)の溶解量になんらかの関係がある可能性があるが、この点については、さらなる調査が必要である。Al-0.6Mg-1.0Si合金においても、Fig. 6 (b)に示すように、自然時効に伴うDSC分析結果における各ピークの自然時効に伴う変化の傾向は同様であったが、363 K予備時効材の $\beta''$ 相形成ピークの分離は予備時効直後から認められた。また、Al-0.6Mg-0.6Si合金と比較

してクラスタ (1) 溶解に対応する吸熱ピークBの増大量が大きく、自然時効中に形成されるクラスタ (1) 量が多いことが示唆された。

### 3.3 BH処理後の組織変化

BH処理後の代表的なDSC分析結果として、Al-0.6Mg-0.6Si合金の分析結果をFig. 7に示す。Fig. 7 (a)のように、298 K予備時効材においては、吸熱ピークBがBH処理後も存在し、BH処理後もクラスタ (1) が溶解せずに残存していることを示している。また、吸熱ピークBは自然時効時間の増加に伴って増大しており、BH処理後に残存するクラスタ (1) 量は自然時効に伴い増加することが示唆された。363 K予備時効材では、Fig. 7 (b)に示すように、予備時効直後にBH処理した場合、1次 $\beta''$ 相形成ピークC'のピーク高さはFig. 6 (a)に示す予備時効直後の分析結果より小さくなっており、BH処理中に一部のクラスタ (2) が $\beta''$ 相に変化したことを示していると考えられる。1.6 × 10<sup>4</sup> ks自然時効材では、1次 $\beta''$ 相形成ピークは認められず、2次 $\beta''$ 形成ピークCだけがみられた。1次 $\beta''$ 相形成ピークが認められなかった原因としては、Fig. 6 (a)に示すように自然時効中に1次 $\beta''$ 相形成ピークC'が低下していたため、DSC分析結果ではピークとして明確に確認できなかったと考えられる。吸熱ピークBに関しては、BH処理後も存在しており、298 K予備時効材と同様に、

BH処理後もクラスタ (1) は溶解せずに残存していることを示していた。

BH処理後の析出組織を調査するため、BH処理後のサンプルのTEM観察を行った。Fig. 8に予備時効直後および1.6 × 10<sup>4</sup> ks自然時効後に443 Kにて1.8 ksのBH処理を行ったAl-0.6Mg-0.6Si合金のTEM明視野像を示す。298 K予備時効材ではほとんど析出物が確認できないのに対し、363 K予備時効材では自然時効時間に関わらず析出物が観察された。Al-0.6Mg-0.6Si合金では、自然時効の有無による析出物のサイズや量に変化は認められなかったが、Fig. 9に示すAl-0.6Mg-1.0Si合金では、363 K予備時効直後にBH処理したサンプルの析出物は明らかに1.6 × 10<sup>4</sup> ks自然時効後にBH処理したものの析出物よりもサイズが大きかった。

### 3.4 予備時効温度による時効挙動変化

各予備時効材の時効硬化挙動については、298 K予備時効材と比較して、363 K予備時効材では自然時効中の耐力上昇量およびBH量が大きかった。自然時効硬化に関しては、298 K予備時効材では、Fig. 5 (a), (b)に示すDSC分析結果より自然時効に伴いクラスタ (1) が増量していたことから、自然時効硬化の主な原因はクラスタ (1) の形成と成長であると考えられる。一方で、363 K予備時効材では、予備時効中に形成されたクラスタ (2) と自然時効中に形成されたクラスタ (1) の

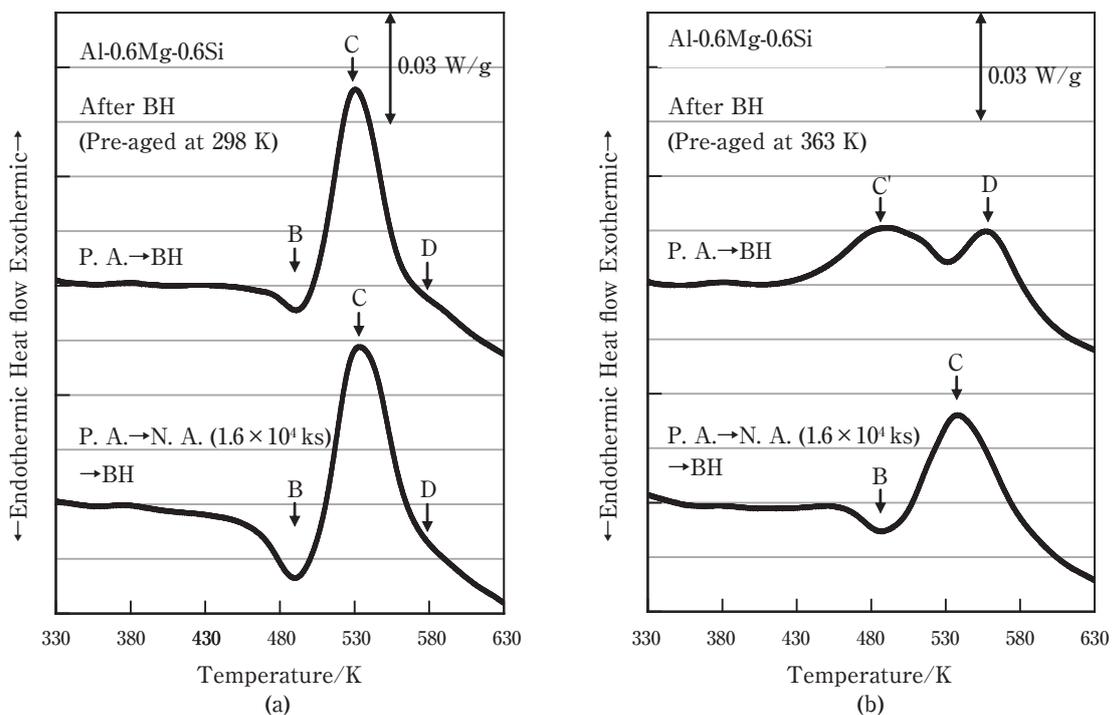
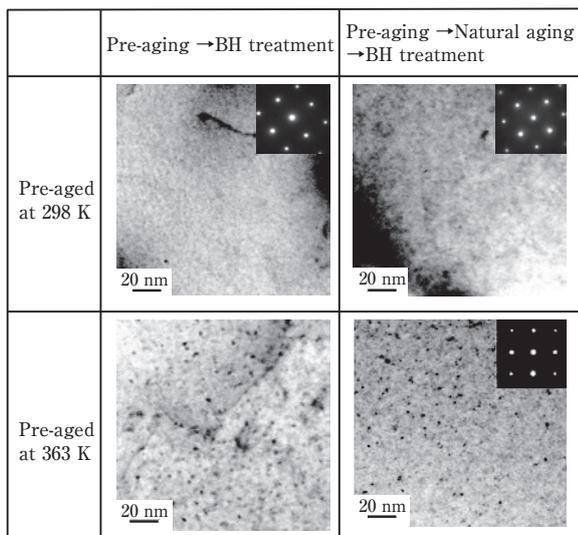
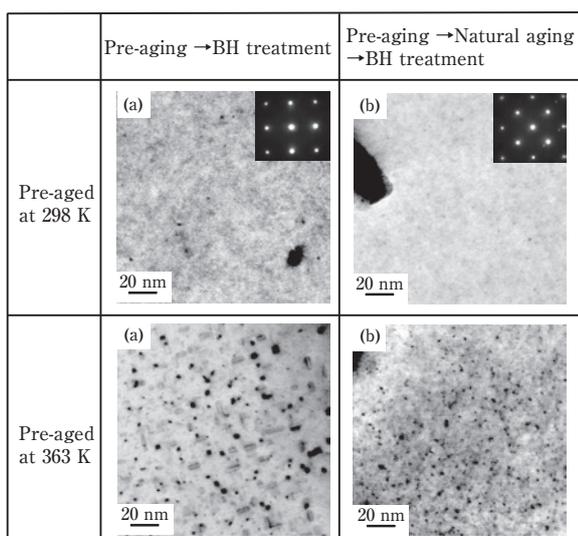


Fig. 7 DSC results of Al-0.6Mg-0.6Si alloy finally aged for 1.8 ks at 443 K after pre-aging (P. A.) (a) at 298 K and (b) at 363 K without natural aging and with natural aging (N. A).

2種が存在し、自然時効中にクラスタ(1)は新たに生成、成長し、クラスタ(2)は成長していたと考えられる。クラスタ(2)をもつ363 K予備時効材がクラスタ(1)のみをもつ298 K予備時効材よりも自然時効中の耐力上昇量が大きかったことから、自然時効中のクラスタ(2)の成長はクラスタ(1)の形成および成長と比較して強度上昇に大きく寄与すると考えられる。BH処理時の強度上昇は過去の報告と同じく<sup>2), 3)</sup>, BH処理時の $\beta''$ 相析出によるものであり、Fig. 8およびFig. 9に示すTEM観察結果において298 K予備時効材では析出物が



**Fig. 8** TEM bright field images of Al-0.6Mg-0.6Si alloy finally aged for 1.8 ks at 443 K after pre-aging at 298 K without natural aging and with natural aging at for  $1.6 \times 10^4$  ks.



**Fig. 9** TEM bright field images of Al-0.6Mg-1.0Si alloy finally aged for 1.8 ks at 443 K after pre-aging at 298 K without natural aging and with natural aging for  $1.6 \times 10^4$  ks.

認められなかったのに対し、363 K予備時効材では多くの析出物が析出していたことから、363 K予備時効材では予備時効中に形成されたクラスタ(2)が $\beta''$ 相の析出を助長したためBH量が大きかったと考えられる。

### 3.5 Si量による時効挙動変化

Fig. 2に示すように、298 K予備時効材、363 K予備時効材ともに、Si量の増加によりBH処理前の耐力が大きくなっていった。Fig. 5 (a), (b)に示すように、Al-0.6Mg-1.0Si合金ではクラスタ形成ピークAがAl-0.6Mg-0.6Si合金よりも大きいことから、Al-0.6Mg-1.0Si合金ではAl-0.6Mg-0.6Si合金よりもクラスタの形成量が多いと考えられる。そのため、Al-0.6Mg-1.0Si合金はAl-0.6Mg-0.6Si合金より耐力が高くなったと考えられる。

Fig. 3に示すように63 K予備時効材ではSi量によりBH処理後の耐力に変化が生じた。Al-0.6Mg-0.6Si合金では、298 K予備時効材と同様自然時効時間の増加に伴いBH処理後の耐力がやや上昇したが、Al-0.6Mg-1.0Si合金では自然時効により、BH処理後の耐力がやや低下した。Fig. 7 (a)に示すAl-0.6Mg-0.6Si合金のBH処理後のDSC分析結果より、クラスタ(1)溶解に対応する吸熱ピークBが明瞭に存在していることから、BH処理後もクラスタ(1)が溶解せずに残存していることは明らかである。また、自然時効時間の増加によりBH処理後のクラスタ(1)溶解ピークが増大していることから、BH処理後に残存しているクラスタ(1)の量は自然時効より増加していると考えられる。本結果より、298 K予備時効材で、BH処理後耐力がBH処理前の自然時効に伴い増加した原因は、自然時効に伴いクラスタ(1)量が増加し、BH処理後に残存するクラスタ(1)量が増えたためであると考えられる。363 K予備時効材でも同様にBH処理後に残存するクラスタ(1)量はBH処理前の自然時効に伴い増加したと考えられる。Al-0.6Mg-1.0Si合金でBH処理後耐力が低下した原因としては、Fig. 9中の363 K予備時効材のTEM観察結果で自然時効を経てBH処理することで形成される $\beta''$ 相サイズが小さくなっていったためだと考えられる。Si量によって $\beta''$ 相形成サイズが変化した原因は、クラスタ(1)の形成量がSi量によって異なるためだと考えられる。Fig. 6に示したDSC分析結果より363 K予備時効材の $1.6 \times 10^4$  ks自然時効後におけるクラスタ(1)の溶解ピークはAl-0.6Mg-1.0Si合金の方がAl-0.6Mg-0.6Si合金より大きかったことから、自然時効中に形成されたクラスタ(1)はSi量増加により多くなっていったと推定される。S. Pogatscherらは、室温で形成されるクラス

タは焼入れ空孔をトラップするため、このクラスタが形成されると拡散に寄与する空孔量と固溶Mg, Si量が低下するため、 $\beta''$ 相の生成速度が低下すると述べている<sup>10)</sup>。本研究においてもAl-0.6Mg-1.0Si合金では、自然時効中に形成されるクラスタ(1)量が増加したため、拡散に寄与する空孔量および固溶Mg, Si量が低下し、 $\beta''$ 相の形成速度が低下したと考えられる。Al-0.6Mg-0.6Si合金でもクラスタ(1)が形成されているが、Al-0.6Mg-1.0Si合金よりも形成量が少なかったため影響が小さかったものと考えられる。298 K予備時効材のBH処理前後の耐力差で表されるBH量( $\Delta$ BH)は、Fig. 4に示すように、Si量に関わらず非常に低くなっていた。これはどちらの合金でも298 K予備時効中にクラスタ(1)が多量に生成されたことにより、 $\beta''$ 相の形成が抑制されたためであると考えられる。一方で、363 K予備時効材では、クラスタ(2)の形成量が多いAl-0.6Mg-1.0Si合金のほうがBH量が大きい、自然時効中のクラスタ(1)形成量も増加したため、BH処理後強度が低下し、自然時効に伴いBH量が大きく低下したと考えられる。

#### 4. 結 言

Si量を変化させた2種のAl-Mg-Si合金を用いて、298 Kおよび363 Kで予備時効を行うことによりそれぞれクラスタ(1)主体、クラスタ(2)主体とした予備時効材を作製し、その後の自然時効中のクラスタ挙動と強度変化、BH性について調査を行った結果、以下の知見を得た。

- ・自然時効中のクラスタ(2)の成長はクラスタ(1)の形成、成長と比較して強度上昇に大きく寄与する。
- ・363 K予備時効材では予備時効中に形成されたクラスタ(2)から形成される $\beta''$ 相とクラスタ(1)溶解後にあらためて $\beta''$ 相となるものが存在すると考えられる。
- ・Si量の多い合金では、自然時効によりBH処理中のクラスタ(2)から $\beta''$ 相への変化が抑制された。これはSi量の増加に伴い自然時効中に形成されるクラスタ(1)量が増大し、 $\beta''$ 相の形成が抑制されたためだと考えられる。

#### 参考文献

- 1) 八太秀周, 松田真一, 田中宏樹, 吉田秀雄: 軽金属, **59** (2009), 248-253.

- 2) 佐賀 誠, 佐々木行雄, 菊池正夫, 日比野旭, 松尾 守: 軽金属, **53** (2003), 516-522.  
 3) 佐賀 誠, 佐々木行雄, 菊池正夫, 朱 岩, 松尾 守: 軽金属学会第87回秋期大会講演概要, (1994), 187-188.  
 4) 山田健太郎, 里 達雄, 神尾彰彦: 軽金属, **51** (2001), 215-221.  
 5) 里 達雄: 軽金属, **56** (2006), 592-601.  
 6) 高木康夫, 増田哲也, 里 達雄: 軽金属, **63** (2013), 245-252.  
 7) W. F. Miao and D. E. Laughlin: Scripta Materialia, **40** (1999), 873-878.  
 8) Seong Nyeong Kim, Jae Hwang Kim, Hiroyasu Tezuka, Equo Kobayashi and Tatsuo Sato: Materials Transactions, **54** (2013), 297-303.  
 9) 八太秀周, 田中宏樹, 松田真一: 軽金属, **54** (2004), 412-417.  
 10) S. Pogatscher, H. Antrekowitsch, H. Leitner, T. Ebner and P. J. Uggowitzer: Acta Materialia, **59** (2011), 3352-3363.



澤 裕也 (Yuya Sawa)

(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター



一谷 幸司 (Koji Ichitani)

Tri-Arrows Aluminum Inc.



日比野 旭 (Akira Hibino)

(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター