

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	自動車ボディパネル用Al-Mg-Si系合金の多段階時効によるクラスタ制御とベークハード性向上
Title(English)	Cluster-Control to Improve Bake-Hardening with Multi-Step Aging in Al-Mg-Si Based Alloys for Automotive Body Panels
著者(和文)	高木康夫
Author(English)	yasuo takaki
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9428号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:里 達雄,小林 郁夫,中村 吉男,熊井 真次,寺田 芳弘
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9428号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

自動車ボディパネル用 Al-Mg-Si 系合金の  
多段時効によるクラスタ制御とベークハード性向上

材料工学専攻

高木 康夫

2014.3

## 目次

### 第1章 緒論

1.1 本研究の背景	・ ・ ・ ・ 1
1.2 自動車ボディパネル用合金に求められる特性	・ ・ ・ ・ 2
1.3 Al-Mg-Si 系合金の時効析出に関する従来の研究	
1.3.1 Al-Mg-Si 系合金の相分解過程	・ ・ ・ ・ 2
1.3.2 Al-Mg-Si 系合金の二段時効とクラスタ形成	・ ・ ・ ・ 3
1.3.3 Al-Mg-Si 系合金の多段時効プロセス	・ ・ ・ ・ 4
1.4 Al-Mg-Si 系合金の成形加工性に関する従来の研究	・ ・ ・ ・ 4
1.5 本研究の目的	・ ・ ・ ・ 5
1.6 本論文の構成	・ ・ ・ ・ 5
参考文献	・ ・ ・ ・ 7

### 第2章 三次元アトムプローブ (3DAP) を用いた自然時効および 363K 予備時効中のクラスタ形成挙動の解析

2.1 はじめに	・ ・ ・ ・ 17
2.2 実験方法	・ ・ ・ ・ 18
2.3 実験結果	
2.3.1 3DAP 測定結果とクラスタ解析結果	・ ・ ・ ・ 19
2.3.2 時効温度および時効時間によるクラスタのサイズおよび組成変化	・ ・ 20
2.3.3 自然時効および 363K 予備時効後の BH 挙動	・ ・ ・ 21
2.4 考察	
2.4.1 自然時効と 363K 予備時効中に形成するクラスタの特徴	・ ・ ・ ・ 22
2.4.2 クラスタ形成と BH 性との関係	・ ・ ・ ・ 23
2.5. 結言	・ ・ ・ ・ 24
参考文献	・ ・ ・ ・ 24

### 第3章 多段時効における自然時効挙動および BH 性に及ぼす予備時効温度の影響

3.1. はじめに	・ ・ ・ ・ 38
3.2. 実験方法	・ ・ ・ ・ 39

3.3. 実験結果	
3.3.1 多段時効における自然時効挙動に及ぼす予備時効温度の影響	40
3.3.2 自然時効後の BH 性に及ぼす予備時効温度の影響	41
3.4 考察	
3.4.1 多段時効における予備時効および自然時効中のクラスタ形成	42
3.4.2 自然時効および BH 性に及ぼす合金組成の影響	44
3.5 結言	44
参考文献	45

#### 第 4 章 多段時効の BH 過程における $\beta''$ 相析出に及ぼすクラスタの影響

4.1 はじめに	58
4.2 実験方法	58
4.3 実験結果	
4.3.1 自然時効時間が異なる条件での BH 挙動	59
4.3.2 自然時効時間に伴う DSC 変化	60
4.3.3 DSC を模擬した昇温時効後の TEM 観察	61
4.4 考察	
4.4.1 昇温時効における $\beta''$ 相の析出挙動	62
4.4.2 BH 過程における $\beta''$ 相の析出挙動	63
4.5 結言	63
参考文献	64

#### 第 5 章 引張変形挙動に及ぼすクラスタの影響

5.1 はじめに	78
5.2 実験方法	79
5.3 実験結果	
5.3.1 クラスタ形成に伴うセレーションの変化	80
5.3.2 Al-Mg-Si 合金と Al-Mg 合金におけるセレーション形態比較	81
5.3.3 加工硬化特性および成形性に及ぼすクラスタ形成量および種類の影響	82
5.4 考察	

5.4.1 Al-Mg-Si 系合金のセレーションの発生機構	・ ・ ・ ・ 82
5.4.2 成形性に及ぼすクラスタ種類の影響	・ ・ ・ ・ 83
5.5 結言	・ ・ ・ ・ 84
参考文献	・ ・ ・ ・ 84
第 6 章 曲げ加工性に及ぼすクラスタの影響	
6.1 はじめに	・ ・ ・ ・ 103
6.2 実験方法	・ ・ ・ ・ 104
6.3 実験結果および考察	
6.3.1 自然時効および予備時効による曲げ加工性の変化	・ ・ ・ ・ 104
6.3.2 曲げ加工性と機械的性質の相関	・ ・ ・ ・ 105
6.3.3 曲げ割れの発生要因推定	・ ・ ・ ・ 105
6.4 結言	・ ・ ・ ・ 106
参考文献	・ ・ ・ ・ 106
第 7 章 BH 性および曲げ加工性向上のためのクラスタ制御	
7.1 はじめに	・ ・ ・ ・ 116
7.2 合金組成と予備時効温度による BH 性および曲げ加工性比較	・ ・ ・ ・ 116
7.3 BH 性および曲げ加工性改善のためのクラスタ制御指針	・ ・ ・ ・ 117
7.4 結言	・ ・ ・ ・ 118
参考文献	・ ・ ・ ・ 118
第 8 章 結論	・ ・ ・ ・ 124
謝辞	・ ・ ・ ・ 127

# 第1章 緒論

## 1.1 本研究の背景

今日の工業社会において地球温暖化は最大かつ喫緊の課題の一つとなっている。温室効果ガス CO<sub>2</sub> の削減は世界的に必須の目標となっており、特に先進国には一層の排出削減が強く求められている。日本国内の CO<sub>2</sub> 排出量に占める輸送部門の割合は約 20% であり<sup>1)</sup>、この多くが走行時に排出されるものであることから、この削減を目標とした燃費基準の規制が強められている。昨年度公布された 2020 年度燃費基準は 2015 年度燃費基準に対して 19.6% 向上となる 20.3km/L を予定している。欧州では 2020 年に新車の CO<sub>2</sub> 排出量を 95g/km とする目標を設定しており、超過罰則を含む法規化の準備が進められている。また、これまで日欧と比較すると大幅に緩い基準であった米国でも 2025 年に乗用車と小型トラックを統合して 54.5mpg (23.2km/L) を達成する目標を定めた。各国の燃費基準を Fig.1-1 に示す<sup>2)</sup>。

これらの大幅な燃費改善に対応するためには、近年急速に普及した HEV (Hybrid Electrical Vehicle) をはじめ、次世代の電動化の進展や更に将来の FCEV (Fuel Cell Electrical Vehicle : 燃料電池車) 実用化も期待されるが、当面のガソリンエンジン車燃費改善には Fig.1-2 に示すように車両の軽量化が最も有効な手段の一つである。また前記次世代の電動化に対しても航続距離や運動性能の点から、やはり車両軽量化は必須の技術となる。

このような背景のもと、自動車ボディの材料構成は高張力鋼板やアルミニウム合金、樹脂といった軽量化材料への置換が急速に進められている。骨格部材などでは、より高強度の高張力鋼板の適用やホットスタンプと呼ばれる熱処理と成形を同時に行うことで高強度を得る工法によって薄肉化が主に進められているが、ボディパネルではアルミニウム合金板への置換も進みつつある。ボディパネル部品ではねじり剛性など弾性域での耐変形特性が必要であり、鋼板での高強度化による薄肉化が限界に近づいていることがその大きな要因である。日本におけるアルミニウム合金板の自動車ボディパネルへの適用は 1985 年に初めて量産採用されて以降、着実に増加してきた。1990 年代には Al-Mg 系合金の適用も多く見られたが、2000 年以後では特にボディ外板であるアウトパネルのほとんどに Al-Mg-Si 系合金が適用されている<sup>3,4)</sup>。自動車の燃費改善、CO<sub>2</sub> 排出削減の要求から、自動車ボディの軽量化ニーズは今後もますます高くな

り、さらなるアルミニウム合金の適用拡大が期待される。この実現のためには、従来の合金よりも一層自動車ボディパネルに求められ特性に優れた次世代の Al-Mg-Si 系合金の開発が求められている。

## 1.2 自動車ボディパネル用アルミニウム合金に求められる特性

自動車ボディパネルの製造工程と素材に求められる特性を Fig.1-3 に示す。ボディパネル材としてのアルミニウム合金板には、先ず所定の形状にプレス加工するための成形加工性、次いで組み付け工程での曲げ加工性、溶接接合性、最後に塗装工程での塗装焼付け硬化性（ベークハード性、以降 BH 性と称す）と自動車として走行使用される中での防錆性が要求される。

自動車パネル用途を想定して Al-Mg 系合金と比較すると、ストレッチャーストレインが発生しないために外観品質に優れることと BH 性を有することの 2 点が Al-Mg-Si 系合金の大きな特徴となる。BH 性は Al-Mg-Si 系合金の時効析出強化によって発現されるが、自動車ボディの塗装焼付け条件は 443K で 12ks 程度と一般のピーク時効条件と比較すると大幅に短時間の熱処理であり、この条件で十分な析出強化を生じることが必要となる。さらに、実際の生産工程においては、アルミニウム合金板材として素材メーカーで溶体化熱処理が行われた後、自動車メーカーでの成形加工、塗装工程に至るまでに数か月程度の長時間室温に保持される。従って、長時間の自然時効を含む多段時効過程で BH 性に優れること、また、長時間の自然時効後で成形性に優れることが材料特性として求められる。

## 1.3 Al-Mg-Si 系合金の時効析出に関する従来の研究

### 1.3.1 Al-Mg-Si 系合金の相分解過程

Al-Mg-Si 系合金の時効硬化挙動については古くから多くの研究が行われている。本系合金は Al-Mg<sub>2</sub>Si 擬 2 元系を構成し、これより Si 過剰側でピーク時効硬さがより高くなることが知られており<sup>4-6)</sup>、本系での実用合金の多くはバランスから過剰 Si 側の組成範囲となっている。Al-Mg-Si 系合金の相分解過程は合金組成や時効温度によって中間相に異なる構造をもつことが報告されており<sup>7)</sup>、非常に複雑である。また、初期に形成される β”相の前駆段階については異なる呼称や構造が複数提案されており<sup>7)</sup>、必

ずしも統一した見解は得られていないが、本研究では以下の相分解過程と考える<sup>8)</sup>。 $\beta''$ 相の前駆段階に2種類の異なるクラスタが存在することは、山田ら<sup>9)</sup>の報告による断熱型比熱測定の結果に300Kおよび410K付近で明瞭な二つの発熱ピークが見られることから、形成温度の異なる2種類の構造変化が存在し、これが2種類のクラスタに相当すると考えられる。

#### 過飽和固溶体

→ 溶質原子クラスタ

( $\beta''$ 相の前駆構造:Cluster(1)/Cluster(2))

→  $\beta''$ 相 (針状強化相, 中間相)

→  $\beta'$ 相 (棒状, 準安定相)

→  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Si (板状, 安定相)

#### 1.3.2 Al-Mg-Si系合金の二段時効とクラスタ形成

本系合金では溶体化焼入れ後、人工時効を行う前に室温で保持する自然時効を行うと時効硬化性が顕著に低下する二段時効の負の効果がよく知られている<sup>10)</sup>。また、1段目の時効として室温よりも高い343K以上の温度で保持した後で人工時効を行うと負の効果が抑制され、正の効果を示すことが報告されている。このような複雑な二段時効挙動に対し、山田ら<sup>9)</sup>は前節でも述べたとおり、比熱測定の結果から室温および343K以上の温度で2種類の異なるクラスタが形成されることを示し、これらがそれぞれ負の効果, 正の効果を生じるとしている。この提案モデルの模式図をFig.1-4に示す。

この溶質原子クラスタは従来、硬さや導電率、熱測定の変化などで間接的にその存在が示されていたが、近年、三次元アトムプローブ(3DAP)を用いた解析手法が飛躍的に発展し、原子レベルでのクラスタの存在が直接的に測定できるようになった。本系合金については、Edwardsら<sup>11)</sup>、Murayamaら<sup>12)</sup>がSi, Mg, Mg-Siクラスタがそれぞれ存在し、時効の進行とともにMg-SiクラスタがGPゾーンに成長すること、クラスタのMg:Si比は1:1に近いことなどを報告している。また、Serizawaら<sup>13,14)</sup>は、室温で形成されるCluster(1)が人工時効温度でも安定的に存在して二段時効の負の効果をもたらすのに対し、373Kで形成されるCluster(2)は $\beta''$ 相の形成を促進すること、

さらにこれら 2 種類のクラスタは競合形成することなどを明らかにした。Table1-1 に 3DAP を用いた本系合金のクラスタ解析例の概略を示す。いずれも形成温度の異なるクラスタの差異に着目しており、その成長挙動や Mg/Si 比を報告しているが、十分統一的な見解は得られておらず、現在も精力的に多くの研究が進められている。

### 1.3.3 Al-Mg-Si 系合金の多段時効プロセス

前項で述べた通り、本系合金を自動車ボディパネルへ適用する際には必然的に二段時効となるため、この負の効果は大きな課題となる。これを抑制し、BH 性を向上する目的で、溶体化焼入れ後に 373K 程度の温度で熱処理を加える予備時効処理が提案、実用化されている<sup>9,13,15)</sup>。これにより、先に述べた Cluster(2)を事前に形成することで、その後の室温保持中での Cluster(1)形成が抑制でき、二段時効の負の効果を抑止することができる。つまり、クラスタの制御によって実用時の BH 性が決まることとなるため、クラスタ形成挙動を明確にし、かつ最適に制御することは工業的に非常に重要となる。加えて、クラスタの形成挙動は成形加工時にも影響を及ぼすことが考えられ、この観点からもクラスタの影響を明らかにする必要がある。

### 1.4 Al-Mg-Si 系合金の成形加工性に関する従来の研究

アルミニウム合金板材のプレス成形性については、1990 年代の自動車ボディパネルへの適用初期に精力的に基礎試験から実部品評価までの多岐に渡る成形要素で研究されたが<sup>16,17)</sup>、この当時は前述のとおり Al-Mg 系合金が主な対象であり、また今日主に実用に供されている Al-Mg-Si 系合金が未だ開発途上であったこともあって、Al-Mg-Si 系合金の成形加工性については、系統だった報告がほとんどない。そのような中であって、曲げ加工性については、本系合金の自動車ボディパネル用途への適用が進んだ 2000 年以降、実用上の大きな課題としてクローズアップされ、多くの研究報告がなされた。合金組成<sup>18-20)</sup>や粒界、粒内の第 2 相粒子<sup>18,19,22)</sup>、結晶粒径および結晶方位<sup>21)</sup>などが主なパラメータとして取り上げられている。クラスタ形成も影響因子の一つと考えられ、曲げ加工性およびプレス成形性に及ぼすクラスタの影響を明らかにすることは、今後材料特性のさらなる向上を実現する上で非常に重要である。

## 1.5 本研究の目的

近年では、Al-Mg-Si系合金を自動車パネルに適用する上での大きな課題であった二段時効の負の効果がある程度抑制し、低温短時間の塗装焼付けでBH性が得られる合金が開発され実用に供されている。しかしながら、実用上の熱履歴に則したクラスタ形成挙動は十分に解明できておらず、二段時効などの簡略化された実験プロセスより得られたクラスタ解析の結果から多くを推測している。今後、更なる特性の向上や個々の部品毎に要求される特性に対応できる次世代材料の実現のためには、BH性、成形性に強く影響するクラスタの形成挙動と特徴を十分明確にし、更に高度化したクラスタ制御が必要である。

本研究に用いた合金の組成と自動車パネルに適用される実用合金の成分規格をFig.1-5に示す。また、本研究で用いた熱処理フロー模式図をFig.1-6に示す。本研究では、実用合金の組成範囲から選定した4種類の合金を用いて、実際の自動車ボディパネルへの適用を想定した長時間の自然時効を含む多段時効処理におけるクラスタの特性と形成挙動を調べ、以下の5点を明らかにすることを目的とする。

1. 2種類のクラスタの構造，差異を明らかにする
2. 長時間の自然時効を含む多段時効における各過程での時効硬化挙動を明らかにする
3. BH時の強化相 $\beta'$ 相の析出に及ぼす2種類のクラスタの影響を明らかにする
4. 引張変形挙動，成形性に及ぼすクラスタの影響を明らかにする
5. BH性，成形性を最適化するクラスタ制御指針を示す

## 1.6 本論文の構成

Fig.1-7に本論文の構成を示すと共に、以下に概略を述べる。

第1章「緒論」では、本研究の背景と自動車ボディパネルに要求される特性およびこれに関する従来の研究について述べ、工業的にも重要な多段時効におけるクラスタ形成挙動を明らかにすることの必要性を指摘し、本研究の意義と目的および各章の内容について述べる。

第 2 章「三次元アトムプローブ (3DAP) を用いた自然時効および 363K 予備時効中のクラスタ形成挙動の解析」では、従来の研究よりも飛躍的に統計的信頼性が高い 3DAP 装置を用いて自然時効および予備時効で形成されるクラスタのサイズ、数密度、Mg/Si 比を調べ、Cluster(1)と Cluster(2)の特徴、形成挙動の差異について考察する。

第 3 章「多段時効における自然時効挙動および BH 性に及ぼす予備時効温度の影響」では、長時間の自然時効を含む多段時効過程において、予備時効、自然時効および BH 挙動に及ぼす予備時効温度の影響を調べ、自然時効における Cluster(1)形成と Cluster (2)との関係、およびこれらの BH 性に及ぼす影響について考察する。

第 4 章「多段時効の BH 過程における  $\beta'$  相析出に及ぼすクラスタの影響」では、多段時効における自然時効時間を変化させて、2 種類のクラスタが共存する状態での BH 性の変化を調べ、さらに DSC 測定を行って、この場合に Cluster(1)と Cluster(2)それぞれが  $\beta''$  相形成挙動に及ぼす影響について考察する。

第 5 章「引張変形挙動に及ぼすクラスタの影響」では、自然時効および予備時効後でセレーション発生挙動および加工硬化挙動と Cluster(1)および Cluster(2)の関係について調べ、セレーションの発生に及ぼすクラスタの影響を考察する。また、加工硬化特性に及ぼすクラスタ形成量および種類の影響について考察し、プレス成形性との関係についても述べる。

第 6 章「曲げ加工性に及ぼすクラスタの影響」では、長時間の自然時効および予備時効を施した後の曲げ加工性について調べ、曲げ加工性に及ぼす 2 種類のクラスタの影響、および機械的性質との相関についても考察し、曲げ加工性向上の点からクラスタ制御指針を述べる。

第 7 章「BH 性および曲げ加工性向上のためのクラスタ制御」では、ここまでに明らかにした BH 性および曲げ加工性に及ぼすクラスタの影響を総括し、組成の異なる 4 種類の合金について比較検討を行って最適な条件を抽出する。さらに自動車ボディパネ

ル材として実際に使用される観点から理想的な要求特性を示し、さらなる向上を得るためのクラスタ制御指針について述べる。

第8章「結論」では本研究を総括し、各章で得られた結論をまとめて示す。

#### 参考文献

- 1) 国土交通省:自動車燃費一覧 (平成 25 年 3 月)
- 2) 林壮一:金属, 82 (2012), 304-311.
- 3) 日本アルミニウム協会 HP
- 4) 三部: アルトピア 38 (2008) 17-24
- 4) 菅野幹宏、鈴木 寿、白石 泰久: 軽金属 28 (1978) 553.
- 5) 松田健二、寺崎 実、多々静夫、池野 進: 軽金属 45 (1995) 95.
- 6) 柳川政洋、安倍 睦、大家正二郎: 軽金属 46 (1996) 27.
- 7) 松田健二、池野 進: 軽金属 50 (2000) 23
- 8) 里達雄: 軽金属 56 (2006) 592-601
- 9) 山田健太郎、里 達雄、神尾 彰彦: 軽金属 51 (2001) 215.
- 10) 鈴木 寿、菅野幹宏、伊藤吾朗: 軽金属 30 (1980) 609.
- 11) G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop and M. J. Couper: Acta Mater., 46 (1998), 3893.
- 12) M. Murayama and K. Hono: Acta Mater., 47 (1999), 1537.
- 13) A. Serizawa, S. Hirosawa and T. Sato: Mat. Sci. Forum 519-521 (2006) 245-250
- 14) A. Serizawa, S. Hirosawa and T. Sato: Metall. Mater. Trans. A 39A (2008), 243.
- 15) 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.
- 16) 軽金属学会アルミニウムボディシート成形技術部会: 自動車車体用アルミニウム合金薄板の成形性データブック(1996)
- 17) 田尻彰: 軽金属 45 (1995) 226-246
- 18) 高木康夫、竹添修: 神戸製鋼技報 47 (1997) 6-8
- 19) 内田秀俊、吉田英雄: 軽金属 58 (2008) 285-289

- 20) 伊藤吾郎, 飯村友明, 伊藤伸英: 軽金属 58 (2008) 443-448
- 21) 竹田博貴, 日比野旭, 高田健: 軽金属 60 (2010) 231-236
- 22) 浅野峰生, 箕田正, 小関好和, 吉田英雄: 軽金属 .56 (2006) 371-375

Table 1-1 Summaries of major analysis for clustering behavior in Al-Mg-Si alloys using 3DAP.

著者	合金組成 (at.%)	クラスタ特徴		3DAP測定 視野 (nm)
		NA	PA	
Mutayama <i>et al.</i> Acta Mat. 47 (1999)	Al-0.65Mg-0.70Si	Mg/Si比約1.0	343K クラスタサイズ大 Mg/Si比約1.0	14 × 14 × 100
Serizawa <i>et al.</i> Met. Mat. Trans. 39A (2000)	Al-1.05Mg-0.78Si	サイズ成長無し	373K クラスタサイズ成長 Mg/Si比1.7に収束	10 × 10 × 50
Torsaeter <i>et al.</i> J. Appl. Phys. 108 (2010)	Al-0.86Mg-0.43Si Al-0.40Mg-0.84Si	合金組成に近い クラスタ	373K Mg/Si比1.0	9 × 9 × 76
Rometsh <i>et al.</i> Proc.of ICAA13 (2013)	Al-1.18Mg-0.48Si Al-0.46Mg-1.21Si	過剰Mgの方がクラスタ 量, サイズ大		12 × 12 × 70
Starink <i>et al.</i> Acta Mat. 60 (2012)	Al-0.54Mg-1.03Si- 0.12Cu	100hrまでクラスタ増 加 Mg/Si比1.0		10 × 10 × 44
高田ら 日本金属学会誌 76 (2012)	Al-0.78Mg-0.67Si		363K 数密度変わらずサイ ズ増加	7 × 7 × 70
Cao <i>et al.</i> Mat. Sci. Eng. A 571 (2013)	(a)Al-0.97Mg-0.83Si (b)Al-0.54Mg-1.03Si	Mg/Si比(a)1.3~1.6, (b)0.5~1.4	473K	6.5 × 6.5 × 65

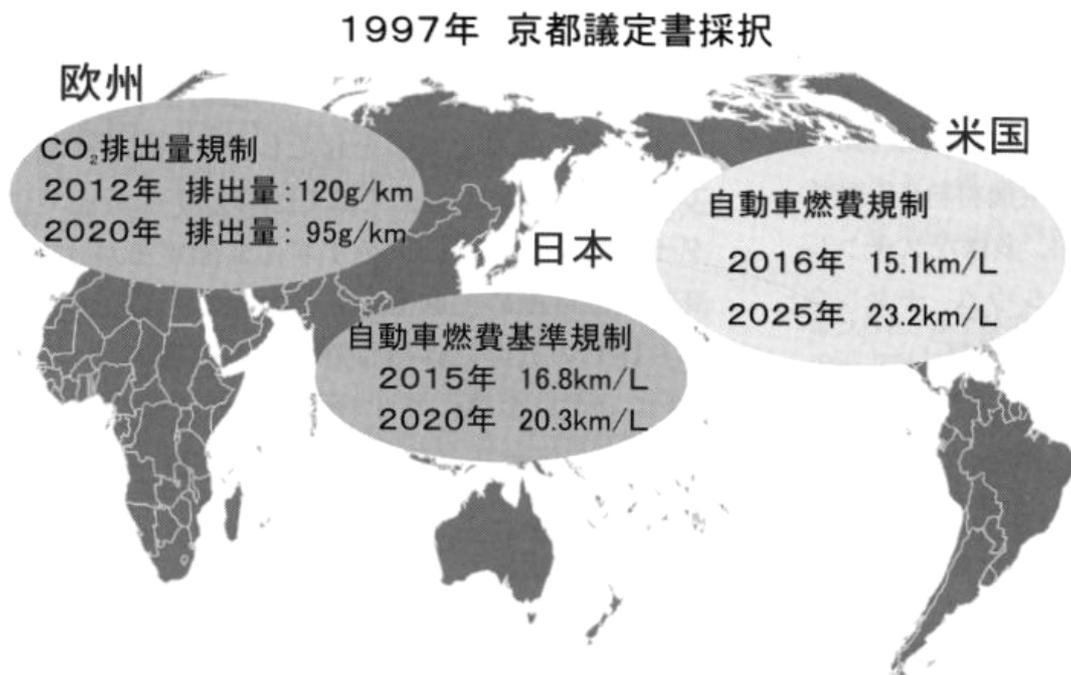


Fig.1-1 Regulations of fuel efficiency or CO<sub>2</sub> emissions in Japan, EU and USA<sup>2)</sup>.

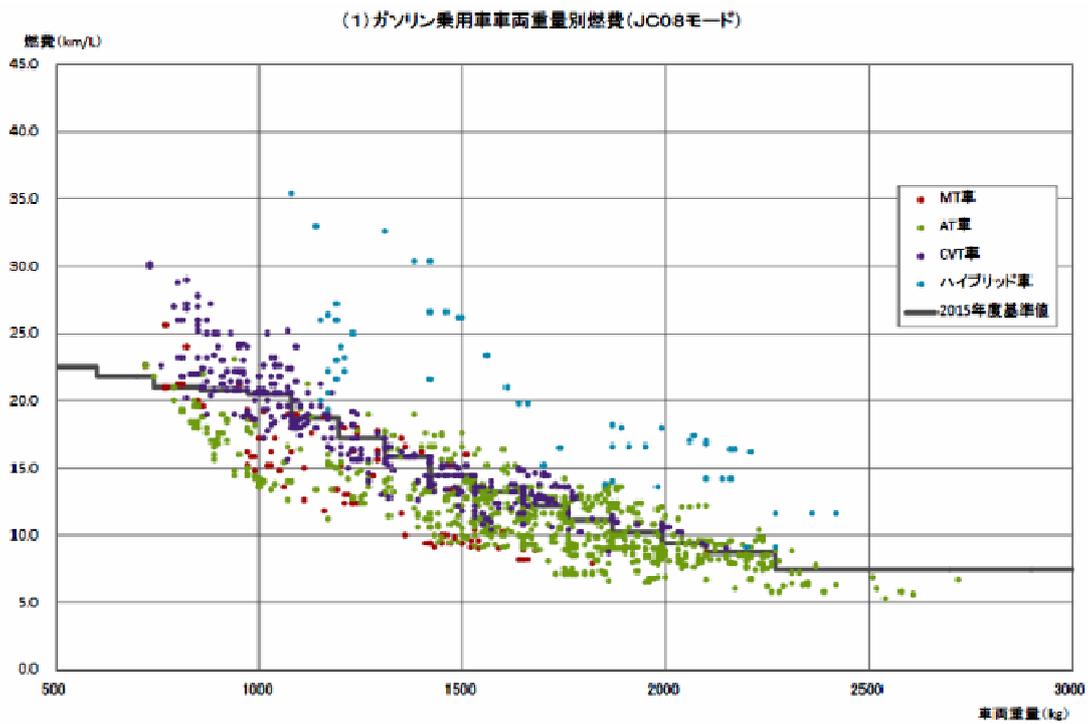


Fig. 1-2 Relationship between fuel efficiency and weight of vehicle<sup>1)</sup>.

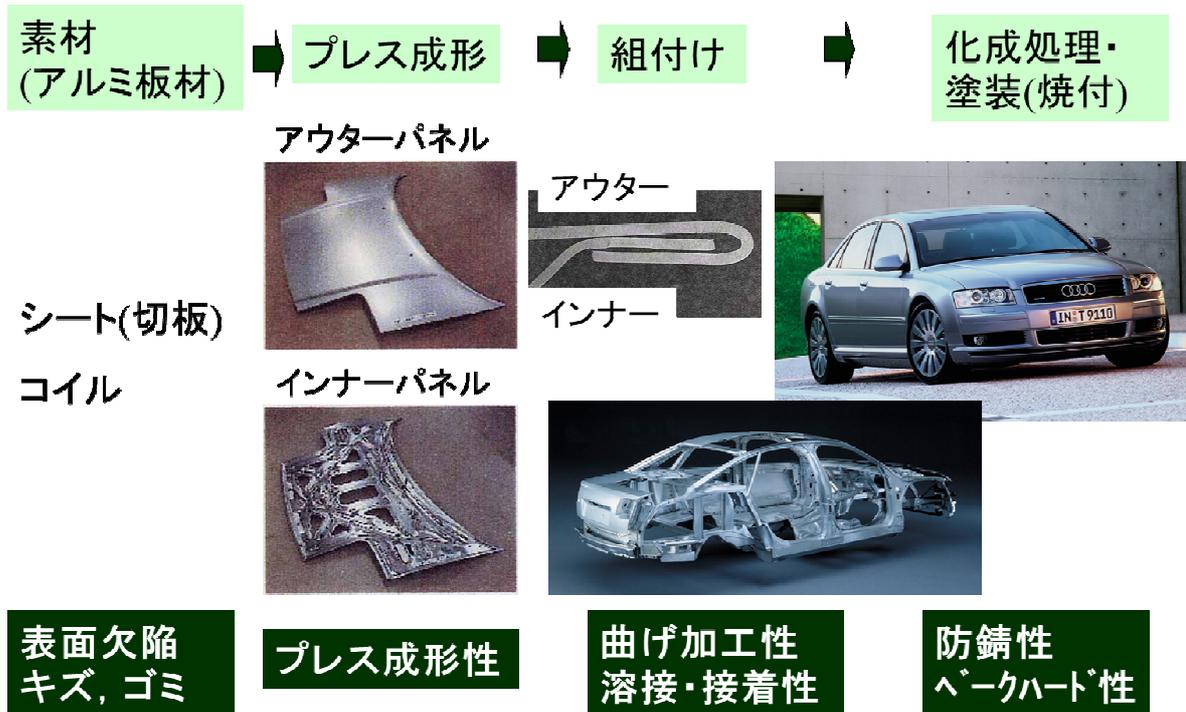


Fig. 1-3 Production process flow through aluminum alloy sheet to automotive body assembly. The requirements for aluminum alloy are also shown.

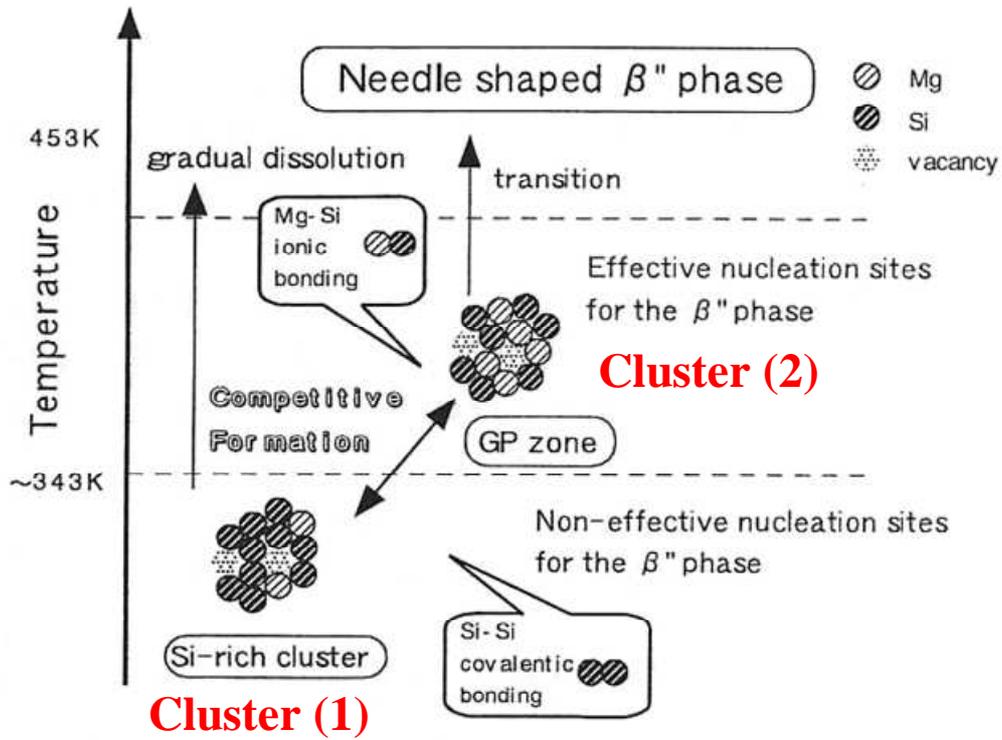


Fig. 1-4 The proposed model showing the existence of two types of clusters describes the two-step aging behavior.

自動車パネル  
用6000系合金

成分規格

6022

6111

6016

6014

6181

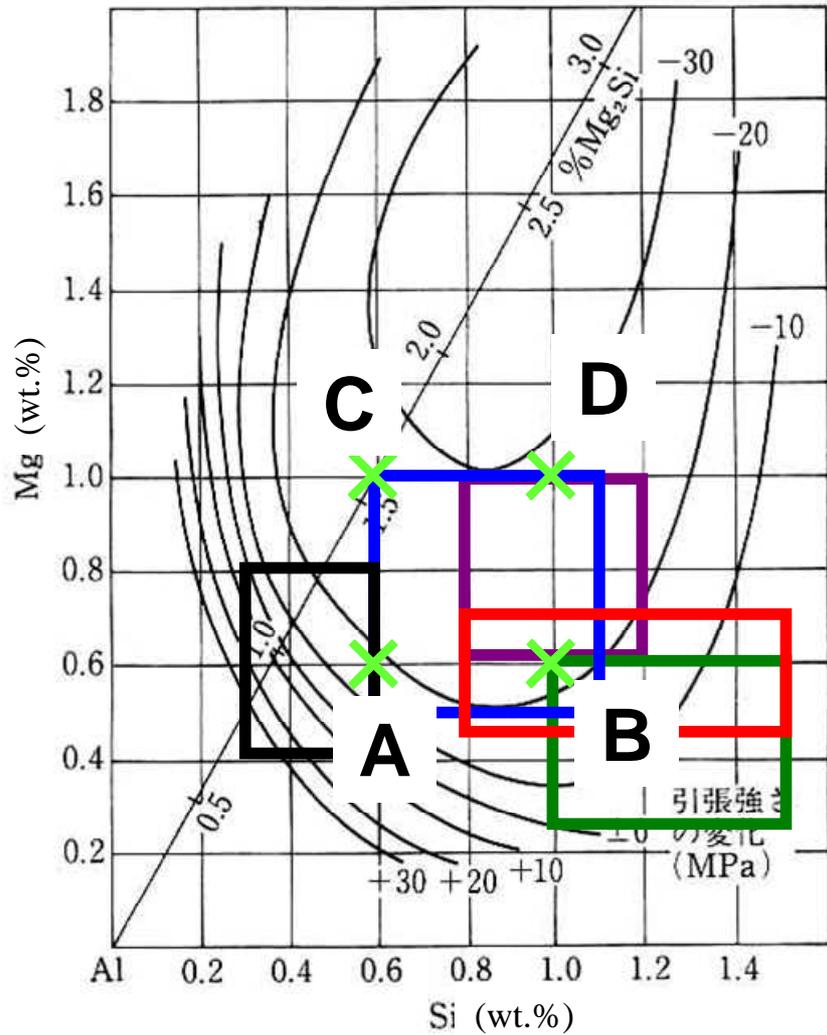


Fig. 1-5 The map of Mg and Si shows the chemical compositions of the alloy using in this study. The chemical composition limits of the alloys actually applied for automotive panels are also shown as each color windows. Four points indicated with A, B, C and D show the chemical compositions of Alloy A, Alloy B, Alloy C and Alloy D respectively.

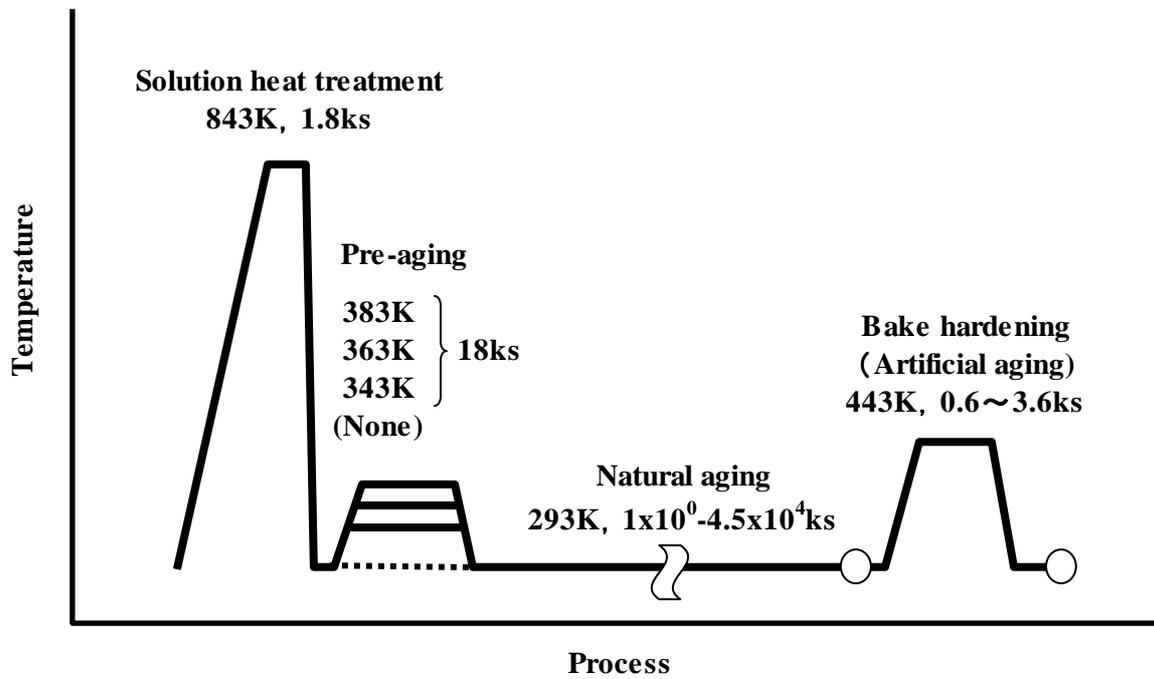


Fig. 1-6 Heat treatment flow chart of three-step aging.

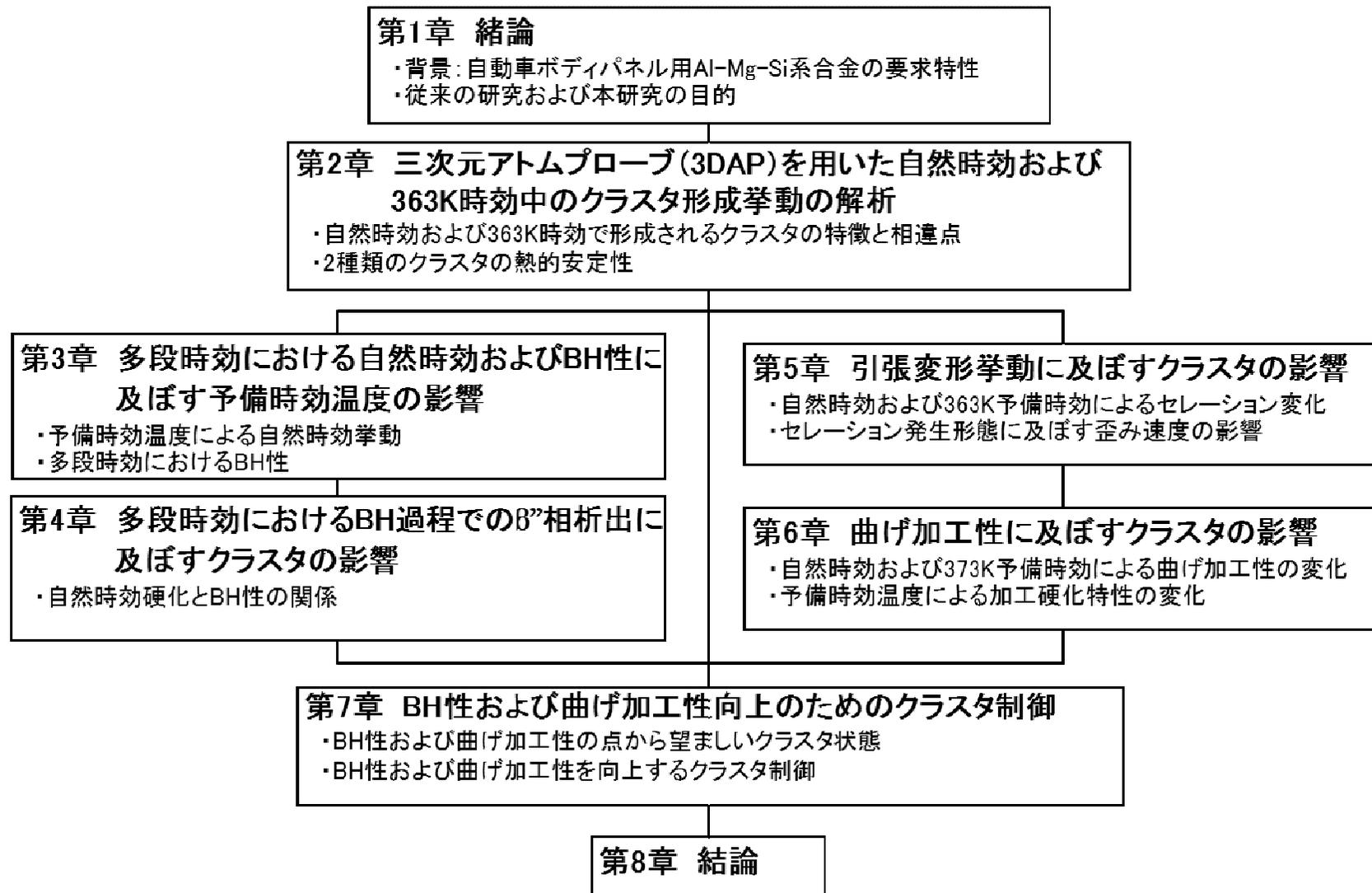


Fig. 1-7 Chapters and main contents of the present thesis

## 第2章 三次元アトムプローブ (3DAP) を用いた自然時効および 363K 予備時効中のクラスタ形成挙動の解析

### 2.1 はじめに

析出強化はアルミニウム合金の高強度化に最も有効な手段の一つであり、調質記号として規格化されている様に工業的に広く活用されている。一般に析出強化は中間相や GP ゾーンのサイズや密度、マトリクスとの整合関係などに強く依存し、これらを最適に制御することが高強度化の大きなポイントとなる。また、時効析出の初期に GP ゾーンや中間相の前駆段階としてナノスケールの溶質原子クラスタが形成され、このクラスタが GP ゾーンや中間相の形成に大きな影響を及ぼすこと、またクラスタ自身が直接的に強度や成形性、耐食性などの材料特性に寄与することが見出されて、多くの研究がなされている<sup>1-3)</sup>。ここでのクラスタとは、溶質原子、空孔などが集合したものであり、GP ゾーンのような準安定結晶構造は持たないが、一定の熱力学的な安定性を持つものと考えられている。このようなクラスタは非常に微小なことで、特定の結晶構造を持たないことなどの特徴から TEM などによる直接観察は困難であり、比熱測定や DSC などの間接的な手法でその存在が示されてきた。これに対し、近年飛躍的な進展を遂げた三次元アトムプローブ (3DAP) 装置の開発、測定、解析技術によって合金中の個々の原子の位置情報を得ることが可能となり、同手法を用いて複数のアルミニウム合金でクラスタの存在が直接的に示され、種々の特徴が明らかにされるなど、大きな効果を挙げている。

Al-Mg-Si 系合金においては、第 1 章でも述べた通り、溶体化処理と人工時効処理の間に自然時効を行う二段時効では自然時効を含まない一段時効と比較して顕著に時効硬化が減少する「負の効果」が生じ、一方で一段目時効の温度を 373K 程度とすることによって負の効果が抑制されるなど、複雑な挙動を示す。この二段時効挙動について、一段目の時効温度によって 2 種類の異なるクラスタが形成され、373K 程度で形成される Cluster(2)は人工時効時に  $\beta''$  相に遷移することで時効硬化を助長するが、室温付近で形成される Cluster(1)は 443K 程度の人工時効温度でも安定であるために負の効果を生じる、とするモデルで説明されている。この一段目時効中に形成されるクラスタについて、3DAP を用いて直接観察を行い、形成温度による差異を明らかにしようとする研究が精力的になされている<sup>4-8)</sup>。従来の 3DAP による解析例として、Serizawa

ら<sup>6)</sup>が報告しているクラスタ解析後にクラスタを形成している原子を抽出した3次元マップを Fig.2-1 に示す。この2種類のクラスタの相違について、そのサイズ、組成比 (Mg/Si) および成長速度の差異などが報告されているが、Table1-2 に示したように Murayama ら<sup>5)</sup>は自然時効および 343K 予備時効のいずれでも Mg/Si は約 1.0 で同様であるとしているのに対して、Toraeter ら<sup>7)</sup>は自然時効では合金組成に近く 373K 予備時効では Mg/Si は約 1.0 としている。また Serizawa ら<sup>8)</sup>はクラスタサイズが小さい時は組成が幅広く分布しているが、373K 予備時効ではクラスタサイズが大きくなるに伴って Mg/Si が約 1.7 に収束するとしているなど、これまで十分に一致した見解は得られていない。これらの 3DAP を用いた結果のほとんどは測定領域が  $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4 \text{nm}^3$  程度 (測定視野約 10nm 角) と非常に狭いことから、検出されるクラスタの数が十分ではなく、得られた解析データの統計的な信頼性が必ずしも高くない。この点が統一的な見解に至っていない一因と推察される。

上記のモデルに基づく2種類のクラスタの熱力学的な特徴を理解するため、さらにはこれらのクラスタ形成を理想的に制御して、より BH 性およびその他の特性に優れた合金を得るために、この2種類のクラスタの構造的な差異を明らかにすることが非常に重要である。本章では、測定視野や解析速度が飛躍的に向上した最新鋭の 3DAP 装置を用いて、従来の研究例よりも広い測定領域で統計的に信頼性の高いクラスタ解析を行い、温度と保持時間の異なる条件にて形成されるクラスタのサイズ、数密度、組成などの差異を明らかにし、その後の BH 性に及ぼす影響を考察する。

## 2.2 実験方法

Al-0.62Mg-0.93Si (mass%) (Al-0.70Mg-0.90Si (at.)) 合金を溶製し、鑄造、均質化熱処理を施した後、熱間圧延および冷間圧延により板厚 1.0mm とした。この試料は第1章で説明した合金 B に相当するものである。これを大気炉にて 843K で 1.8ks 保持する溶体化処理を行い、室温の水中に焼入れた後、室温で  $1.08 \times 10^3 \text{ks}$  (300hr) および  $2.81 \times 10^4 \text{ks}$  (7800hr, 約 11 ヶ月) 保持して自然時効 (NA) 材とした。また、溶体化処理後に 363K の湯水浴に焼入れてその温度で 18ks (5hr) および 86.4ks (24hr) 保持して予備時効 (PA) 材とした。以後それぞれ順に NA300, NA7800, PA5 および PA24 と表記する。

これらの試料について、各時効処理後直ちに 3DAP 測定を行った。3DAP 測定は電解研磨（1 段階目：25vol%過塩素酸-75vol%酢酸，2 段階目：過塩素酸-2-ブトキシエタノール溶液）にて針状試料を作成し、CAMECA Instruments, Inc.製の局所電解型 3DAP 装置「LEAP3000HR™」を用いて、試料位置温度約 30K，電圧パルス比 20%，真空度  $10^{-8}$ Pa 以下の条件で行った。得られた測定データについて、CAMECA Instruments, Inc.製解析ソフトウェア「IVAS™」を用いて、クラスタを形成している原子を抽出し、クラスタの数密度，サイズ，組成（Mg/Si 比）の解析を行った。

また、各室温および 363K 時効処理に続いて BH 挙動を調べるため、443K で 0.6～86.4ks の人工時効処理を行い、ビッカース硬さ測定を行った。また、443K で 3.6ks 時効処理後に透過型電子顕微鏡（TEM）による析出組織観察を行った。ビッカース硬さは板表面にて荷重 49kN で 5 点測定し、平均値を求めた。TEM 観察は日本電子製 JEM2100 を用いて加速電圧 200kV にておこなった。

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 3DAP 測定とクラスタ解析結果

Fig.2-2 に測定結果の例として、試料 PA5 において検出された Al 原子位置を積算した 2 次元原子分布を示す。検出される原子数は結晶方位の影響を受けて、極に相当する位置では検出数が少なくなる<sup>9)</sup>。本研究においては、この結晶方位の影響を除いて均一に原子が検出されている領域として、図中に大きな楕円で示した範囲を選択し、この範囲内でクラスタ解析を行った。比較として、従来の研究で測定している代表的な領域のサイズを図右の小さい円として示す。この様に従来の 3DAP 測定では測定視野自体が狭いことから、測定結果に結晶方位の影響を含む可能性を排除できないが、本研究においては上記の通り結晶方位の影響を除いており、クラスタの数密度など検出数の影響を受け易い解析項目についても信頼性がより高いと言える。

3DAP 測定結果から、3 次元に再構築した Mg および Si の原子マップを Fig.2-3 に示す。この図に示されるように、合金中における溶質 Mg および Si 原子の位置情報を得ることができる。この測定データについて、Maximum Separation Method を適用してクラスタ解析を行った<sup>10)</sup>。これは、クラスタを構成する Mg と Si の総原子数の最小値  $N_{\min}$  と、クラスタに含まれる隣接する原子の最大間隔  $d_{\max}$  を定義し、この条件を

満たす集合体をクラスタとして検出する。これらのパラメータは、Fig.2-4 に一例を示すように、測定データセットと同一組成で溶質原子をランダム分布とした場合にクラスタとみなしてしまう数が十分少なく、かつこれと比較して測定データにおいてはクラスタ検出数が有意な値が得られる条件として、 $N_{\min}=10$ ,  $d_{\max}=0.75\text{nm}$  を選定した。3DAP 測定結果およびクラスタ解析を行った結果を Table 2-1 に、クラスタ解析によりクラスタとして検出された原子のみを示した原子マップ図を Fig.2-5 に示す。従来の報告 Fig.2-1 と比較すると、測定領域および検出されたクラスタの数が大幅に大きいことが分かる。また、各測定条件で約 300 個以上のクラスタが検出されており、統計的に十分高い信頼性が確保できているものと考えられる。これらのクラスタ情報を用いて数密度や平均組成などを求めた。Table2-1 より、室温で形成される Cluster(1)および 363K で形成される Cluster(2)の特徴として以下のことが明らかである。これらの結果はこれまでの 3DAP を用いた研究でも同様の報告がなされており、より信頼性の高い結果として確認されたものと言える。

- (i) NA300 と NA7800 の比較から、Cluster(1)は自然時効時間に伴って数密度が増加し、平均サイズも増加する。
- (ii) PA5 と PA24 の比較から、Cluster(2)は時効時間に伴って数密度は大きく変化せずに平均サイズが増加する
- (iii) PA と NA の比較から、363K で形成される Cluster(2)の数密度および平均サイズは共に Cluster(1)よりも大きい。

### 2.3.2 時効温度および時効時間によるクラスタのサイズおよび組成変化

クラスタ 1 個に含まれる Mg+Si 原子数を個々のクラスタサイズとし、この値による数密度分布を求めた。結果を Fig.2-6 に示す。いずれもほぼ同じサイズで数密度のピークを示すが、363K 時効材では時効時間の短い PA5 でも Mg+Si 原子数が 40 個以上の大きなサイズを持つクラスタが存在するのに対し、自然時効材では大きなクラスタは時効時間の長い NA7800 でも非常に少数であり、NA300 では全く見られない。

個々のクラスタを構成する Mg と Si 原子の比 (Mg/Si 比) の分布をクラスタ総数に対する個数割合として Fig.2-7 に示す。図中に数値で示したように、Mg/Si 比が 1 以下のクラスタの比率が NA300 でのみ 71%と高く、他の NA7800, PA5 および PA24 はい

ずれもほぼ同じで約 60%であった。すなわち、自然時効においては、時効初期に Mg/Si 比が 1 以下の Si リッチクラスターの比率が高く、長時間の自然時効後では低くなる。この結果および Table 2-1 で示されるように自然時効では時効時間に伴って Cluster(1) の数密度が増加することを考慮すると、自然時効の初期では Si リッチクラスターが優先的に形成され、その後時効時間に伴って新たにクラスターが形成されるが、これらは Mg/Si 比が 1 より大きい非 Si リッチクラスターが多く形成されることを示す。この自然時効時間に伴って、形成されるクラスターの組成が変化するという知見は従来の 3DAP を用いた研究では見られず、本研究にて統計的に十分な数のクラスターを検出し、解析を行った結果として初めて見出された傾向であり、Cluster(1) の特徴、構造をより明確に示すものと考えられる。

Fig.2-8 にクラスターサイズと Mg/Si 比の関係を示す。いずれの試料でもサイズの小さいクラスターでは Mg/Si 比の変動が大きいが、Mg+Si 原子総数が 30 以上の比較的大きなサイズを持つクラスターでは変動が小さくなる。PA 材においてはサイズに伴って一定値に収束する傾向が認められ、この収束する Mg/Si 比の値は約 1.0 ないしこれよりわずかに小さい値となっている。同様の傾向を報告している Serizawa ら<sup>6)</sup>の結果では、収束する Mg/Si 比の値を約 1.7 としており、準安定相  $\beta''$  に比較的近いと考察している。また、他の 3DAP を用いた研究<sup>5,7)</sup>ではクラスターサイズとの相関は必ずしも明確ではないものの、343~373K 予備時効中に形成されるクラスターの Mg/Si 比は約 1.0 と報告しており、本研究の結果はこれらよりもやや低い値であった。

### 2.3.3 自然時効および 363K 予備時効後の BH 挙動

自然時効および 363K 時効後に 443K で時効を行った場合の硬さ変化による時効硬化曲線を Fig.2-9 に示す。比較として自然時効および予備時効を行わずに焼入れ直後に 443K 時効を行った一段時効材 (DA) の結果も併せて示す。自然時効後では人工時効初期の硬さ増加が顕著に遅れ、負の効果が現れている。一方、363K で予備時効を行った場合には、一段時効材より絶対値は低いものの、いずれも時効初期から硬さが増加しており、負の効果が抑制されている。また、長時間自然時効した NA7800 では、443K 時効の初期に明確に硬さが低下する復元現象が見られ、1.2ks 時効後で最も低い値となる。その後硬化が生じてピーク硬さとなる時効時間は予備時効処理材とほぼ同程度で

あった。NA300でもわずかに硬さの低下が見られ、1.2ks時効後でNA7800とほぼ同じ硬さとなった後、NA7800と同様の時効硬化を示した。

443Kで3.6ks時効した各合金について、TEM観察を行った結果をFig.2-10に示す。予備時効処理材PA5およびPA240では一段時効材DAに近いサイズおよび数密度で析出粒子が観察されるのに対して、自然時効材NA300およびNA7800では非常にわずかな数の析出粒子のみが観察される。硬さ変化の結果に対応して、自然時効後では $\beta''$ 相の析出が顕著に抑制されているのが分かる。また、NA300とNA7800との析出組織に大きな差異は見られなかった。

## 2.4 考察

### 2.4.1 自然時効と363K予備時効中に形成するクラスタの特徴

Table 1, Fig.2-4 および Fig.2-5 の結果から、自然時効の初期にはSiリッチクラスタが多く形成され、その後新たに形成されるクラスタは非Siリッチなものが多いことが明らかとなった。これは、Guptaら<sup>11)</sup>がDSCの結果についてSiリッチクラスタが自然時効初期に優先的に形成されると述べていることと合致し、また山田ら<sup>12)</sup>が比熱測定の結果から推測しているように自然時効の初期に形成されるクラスタがSi-Si結合を主とした構造を持つと仮定すると、この強固なSi-Si結合によって特に熱的安定性が高いCluster(1)の特性をもたらすことも、よく説明できる。一方で長時間の自然時効で形成される非Siリッチなクラスタは相対的に熱的安定性が低いと考えられ、これらはFig.2-8に示されるようにNA7800の443K時効初期に起こる復元時に分解再固溶されものと考えられる。この時、最も低下した硬さはNA300とほぼ同じであることから、自然時効初期に形成されたSiリッチクラスタがいずれの自然時効材においても同じく443K時効初期には安定的に存在しているものと推測される。

一方、363K時効中に形成されるクラスタは自然時効で形成されるクラスタよりも数密度およびサイズが大きく、時効時間に伴って成長することが示された。これらの特徴は3DAPを用いたこれまでの研究で報告されている結果と一致している。また、363Kで形成されるクラスタはサイズが大きくなるとMg/Si比が一定値に収束する傾向も従来報告されている結果と同様であるが、本研究で得られた結果では1.0よりやや小さい値に収束しており、この値は従来報告されている1.0ないし1.7よりも小さい。この

収束する Mg/Si 比の値は 443K 時効時に  $\beta''$  相に容易に遷移する Cluster(2) の特性から  $\beta''$  相に近い構造を示す一定値となることが予測され、合金組成によって変動するか否かという点と併せて重要である。本研究における結果は従来の研究と比較して統計的信頼性がより高いと考えられ、さらに組成を変えた合金について同様の実験を行うこと、および  $\beta''$  相への遷移の過程においての実験を加えることにより、Cluster(2) の構造と特性をさらに明確に出来るものとする。

#### 2.4.2 クラスタ形成と BH 性との関係

Fig.2-9 および Fig.2-10 より自然時効後の 443K BH 処理では  $\beta''$  相の形成が抑制され、時効硬化が遅延する負の効果が明らかであり、これは自然時効中に Cluster(1) が形成されたことによって残存する固溶溶質量が低下するためと考えている。この影響を定量的に見積もるため、3DAP の測定結果からクラスタを形成している原子の割合を算出した結果を Table 2-2 に示す。この結果からは、1080ks の自然時効により溶質原子の約 5% が Cluster(1) を形成しており、残りの 95% 程度は固溶溶質として残存すると見積もられる。しかしながら、この固溶溶質量変化によって上記仮説による BH 性低下を説明することは難しく、また、このクラスタ形成によって約 35HV の硬さ増加が生じていることも併せて考えれば、ここでの Cluster(1) の形成量はより大きいと考える方が妥当と推察される。Maximum separation method によるクラスタ解析では 2.3.1 節で述べた通りクラスタの定義に依存することから、今回の Cluster(1) の解析については  $N_{\max}$  がより小さい（クラスタとみなす原子個数が小さい）条件が適正であったものと考えられる。ただし、一概に  $N_{\max}$  のみを小さくすることはランダムな原子配置であっても偶然クラスタ形成とみなしてしまう確立も高くなることから適切ではなく、この場合により適正な解析手法については今後の課題としたい。

一方で、363K 予備時効後の BH 処理では遅延なく  $\beta''$  相の析出と硬化が生じている。特に PA24 では DA 条件よりも微細で密に  $\beta''$  相が析出していることから、予備時効中に形成された Cluster(2) が  $\beta''$  相の形成に寄与していることが明らかである。363K 予備時効においては、時効時間に伴う数密度の変化は小さく個々のクラスタが成長することから、より大きく成長した Cluster(2) は  $\beta''$  相の形成をより効果的に促進すると推測される。この機構は前項でも述べた通り、Cluster(2) から  $\beta''$  相への遷移の過程を

3DAP 測定, 解析することによって, 更に明確にできるものと考ええる。

## 2.5 結言

自然時効および 363K で予備時効した Al-0.62mass%Mg-0.93mass%Si 合金を用いて, 従来の研究よりも大幅に広い測定領域で 3DAP 測定とクラスタ解析を行い, 以下の結果を得た。

- (1) 自然時効で形成されるクラスタは時効時間に伴って平均サイズおよび数密度が増加し, 363K で形成されるクラスタは時効時間に伴って数密度は変化せずに平均サイズが増加した。363K でのクラスタは室温でのクラスタよりも平均サイズ, 数密度が大きく, 特に Mg+Si 原子総数が 30 以上の大きなサイズのクラスタが多く存在する。
- (2) 短時間の自然時効(NA300)では Mg/Si 比が 1.0 以下のクラスタ比率が高いが, 長時間の自然時効(NA7800)ではその比率が低下した。すなわち, 自然時効の初期に Si リッチクラスタが優先的に多く形成されることを明らかにした。
- (3) クラスタの Mg/Si 比は自然時効および 363K 時効ともに, サイズの増加に伴い変動が小さくなり, 1.0 よりやや小さい値に収束する。
- (4) 長時間自然時効後の 443K 時効初期に一旦軟化する現象が生じる。これは, 長時間の自然時効で生じた安定度の低い非 Si リッチクラスタの復元によるものと考えられ, 復元状態では Si リッチクラスタが安定的に存在すると推測された。

## 参考文献

- 1) 里達雄: 軽金属 56 (2006), 592-601
- 2) 宝野和博, 村山光宏: まてりあ 38 (1999), 563-572
- 3) 小倉智, 里達雄: 軽金属 62 (2012), 32-43
- 4) G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop and M. J. Couper: Acta Mater.. 46 (1998) 3893-3904

- 5) M. Murayama and K. Hono: *Acta Mat.* 47 (1999) 1537-1548
- 6) A. Serizawa, S. Hirosawa and T Sato: *Met. Mat. Trans.* 39A (2008) 243.-251
- 7) M. Torsaeter, H.S. Hasting, W. Lefebvre, C.D. Marioara, J.C. Walmsley, S.J. Andersen and R. Holmestad: *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 67-75
- 8) 高田健, 高橋淳, 佐賀誠, 塩田洪作, 日比野旭, 菊池正夫: *日本金属学会誌* 76 (2012), 677-683
- 9) F. Vurpillot, A. Bostel, D. Blavette: *J. Microscopy* 196 (1999) 232
- 10) J.M. Hydo, C.A. English, *Materials Research Symposia*, G.E.Lucas, L.Snead, M.A. Kirk, R.G. Elliman, eds., *Materials Research Society*, Pittsburgh, PA, 2001, vol. 650, p. R6.6M. A. Miller
- 11) A. K. Gupta and D. J. Lloyd: *Metall. Mater. Trans. A* 30 (1999) 879-883
- 12) 山田健太郎, 里達雄, 神尾彰彦: *軽金属*, 51 (2001), 215-221
- 13) T. Masuda, Y. Takaki, S.Hirosawa: *Proceedings of the 12th ICAA* (2010)

Table 2-1 Characteristic values describing the 3DAP datasets and the overall population of clusters defined by the maximum separation method with  $d_{\max}=0.75\text{nm}$ ,  $N_{\min}=10$ .

\*: Total number of atoms or clusters in two measurements.

Specimen	NA300	NA7800	PA5	PA24
Aging condition	RT, $1.08 \times 10^3 \text{ks}$	RT, $2.81 \times 10^4 \text{ks}$	363K, 18ks	363K, 86.4ks
Number of atom analyzed*	6.0M	7.6M	4.8M	3.8M
Number of clusters detected*	306	632	563	419
Number density of clusters ( $10^{24}/\text{m}^3$ )	13.7	19.6	27.8	26.4
Average number of Mg and Si atoms per cluster	13.5	16.0	20.4	24.3

Table 2-2 Percentage of Mg and Si solute atoms inside clusters calculated from the results of the 3DAP analysis.

	Percentage of solute atoms inside clusters (%)		Percentage of solute atoms remaining as solid solution (%)	
	Si	Mg	Si	Mg
NA300	4.7	6.1	95.3	93.9

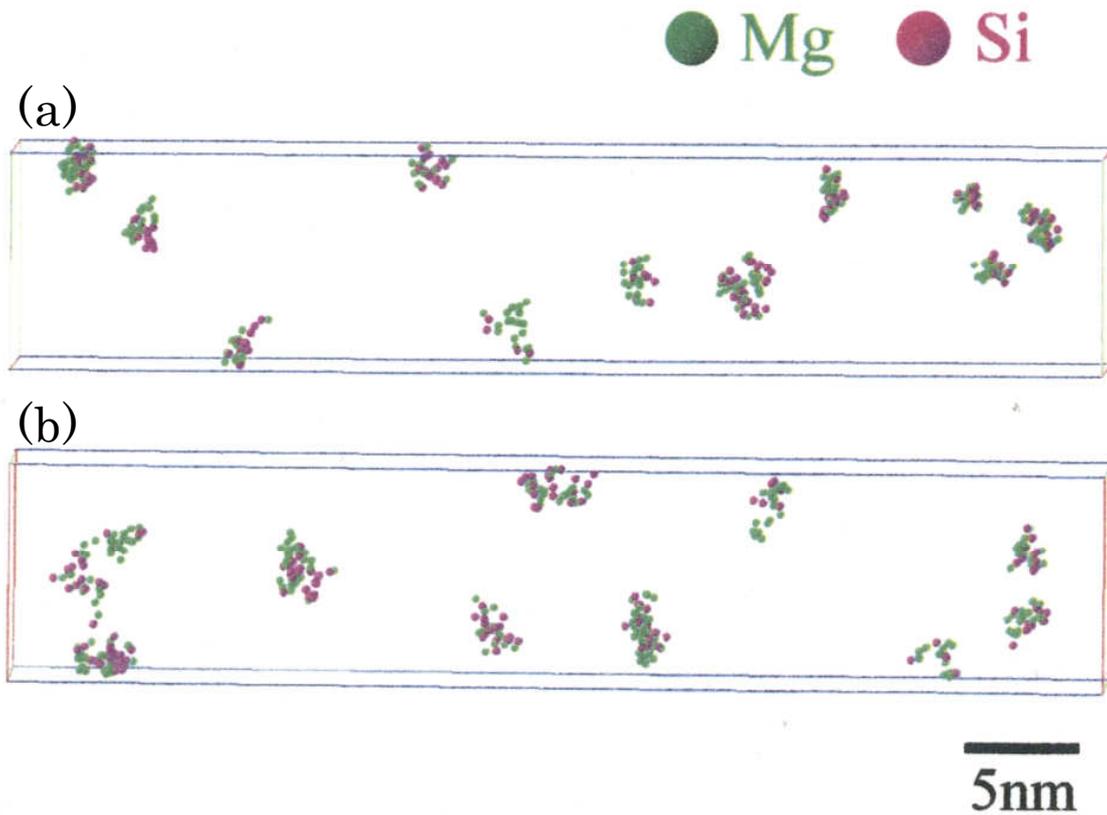


Fig. 2-1 3D atom maps obtained using 3DAP, (a) detected Cluster(1) in the specimen naturally aged for 604.8ks and (2) detected Cluster(2) in the specimen pre-aged at 373K for 0.6ks. Cluster analysis was performed using  $d_{\max}=0.6\text{nm}$  and  $N_{\min}=20$  <sup>6)</sup>.

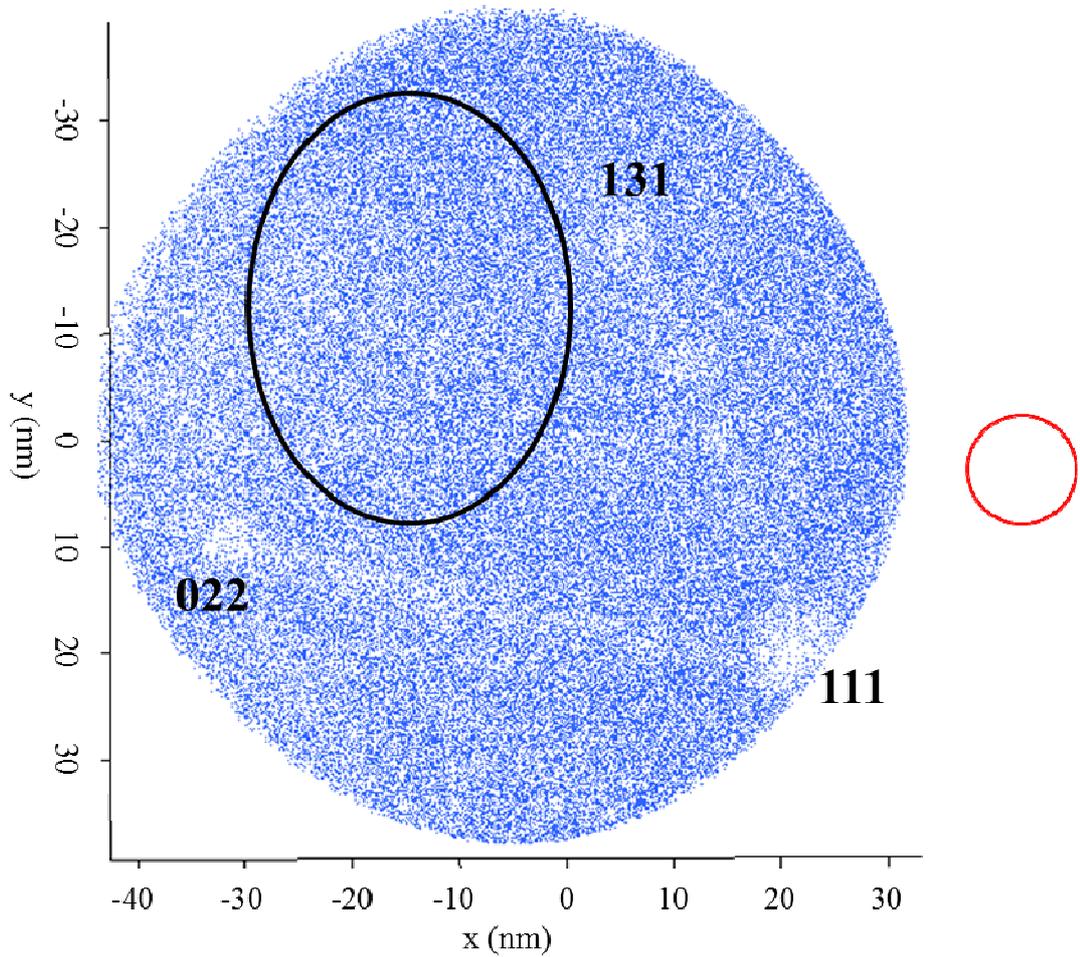


Fig. 2-2 Distribution of Al atoms is shown as two dimensional (x-y) cumulative map in the reconstructed data of specimen after pre-aging at 363K for 18ks in the 3DAP experiment. The main crystallographic poles have been identified on the image. A larger oval represents the region selected for the cluster analysis in the present work. A smaller circle represents the typical field of view in the conventional instruments.

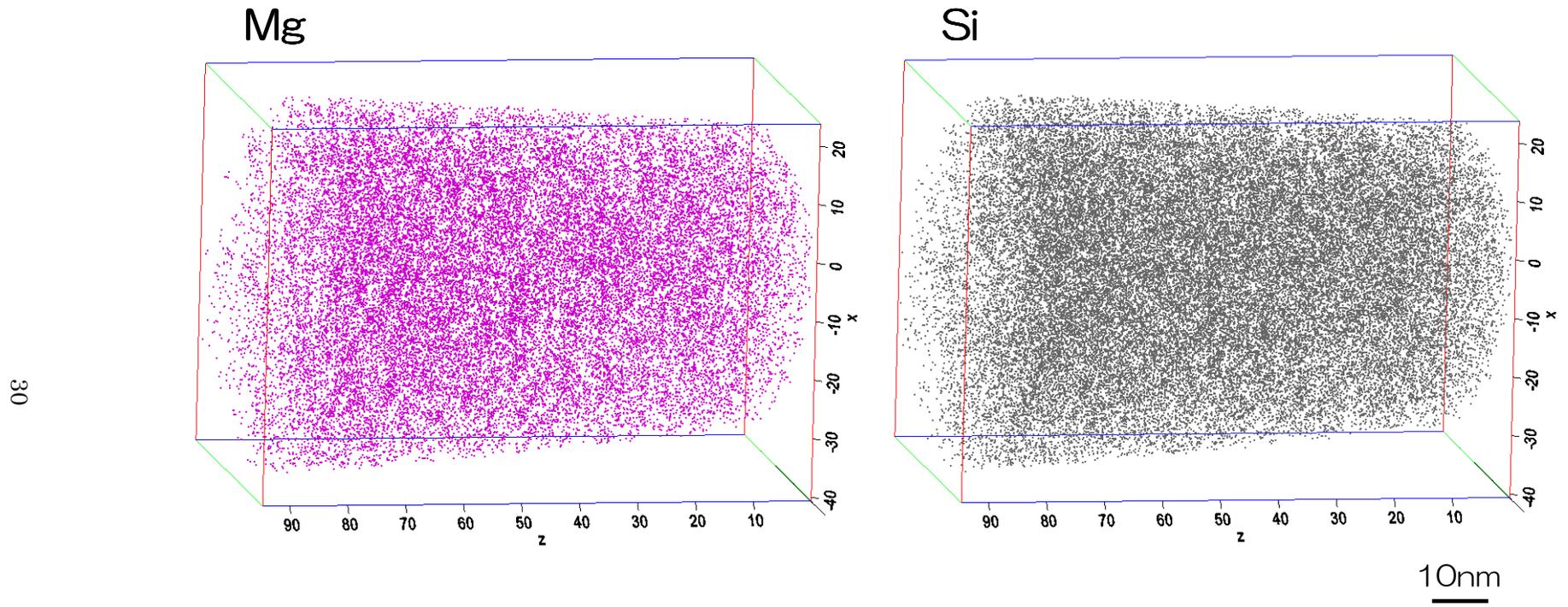


Fig. 2-3 3D atom maps showing the distribution of all Mg and Si atoms detected by the 3DAP analysis in the alloy after natural aging for 1080ks.

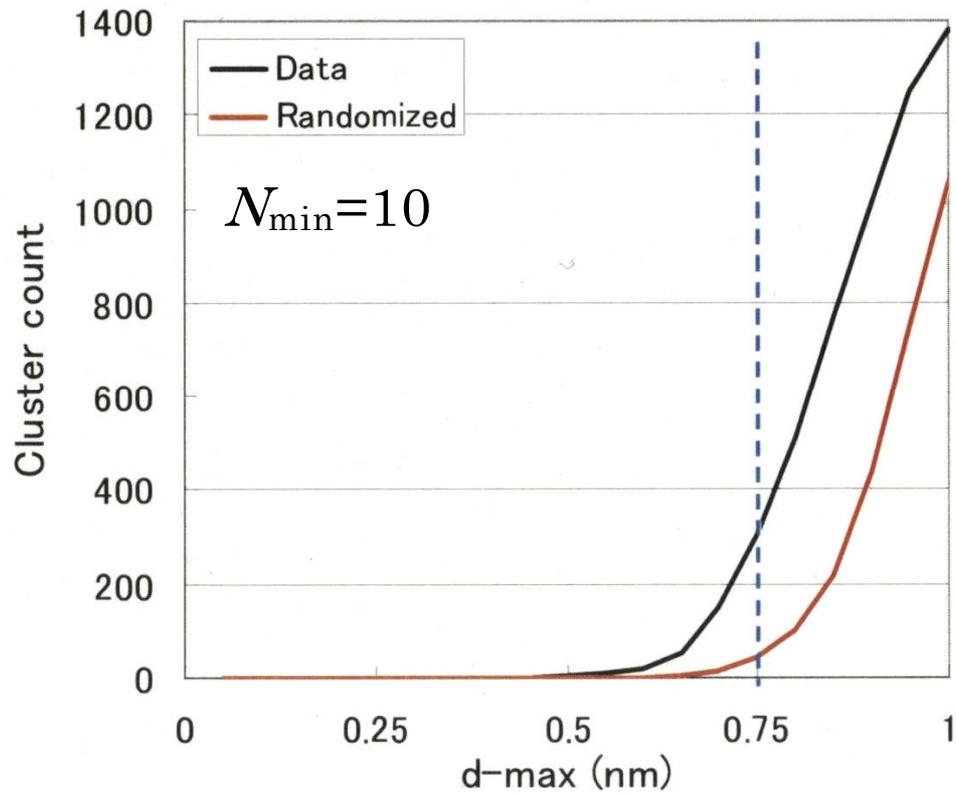


Fig. 2-4 Relationship between the parameter  $d_{\max}$  and the count number identified to be clustered in the obtained dataset by 3DAP and the randomized dataset. The parameters  $d_{\max}=0.75\text{nm}$  and  $N_{\min}=10$  were chosen in this work.

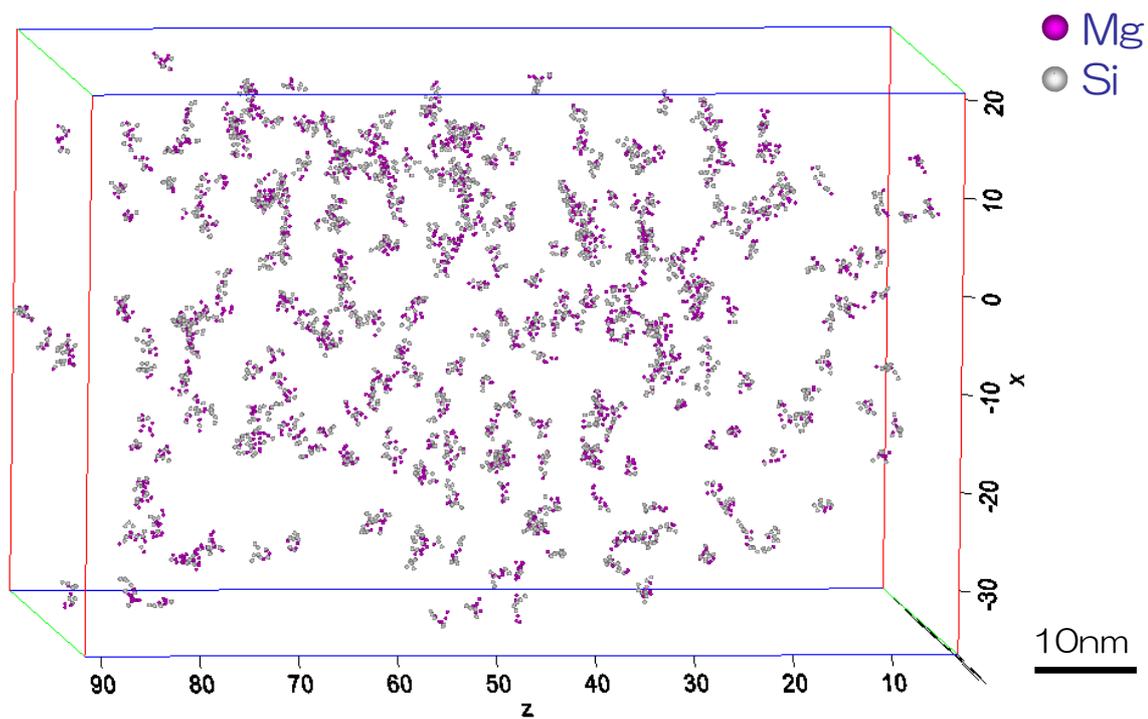


Fig. 2-5 3D atom map showing distribution of Mg and Si atoms identified to be clusters in the alloy after natural aging for 1080ks.

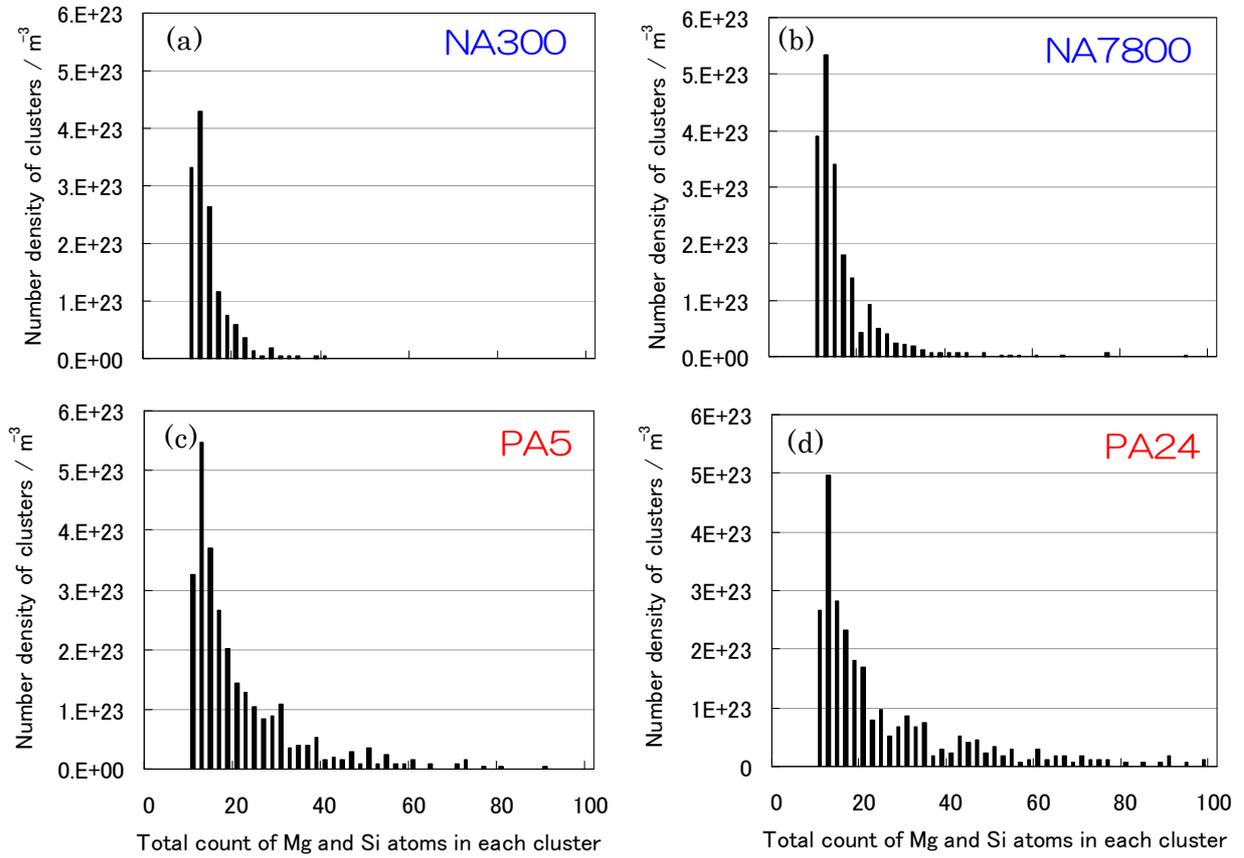


Fig. 2-6 Size distributions of the clusters after (a) natural aging for  $1.08 \times 10^3$ ks, (b) natural aging for  $2.81 \times 10^4$ ks, (c) aging at 363K for 18ks and (d) aging at 363K for 86.4ks, respectively.

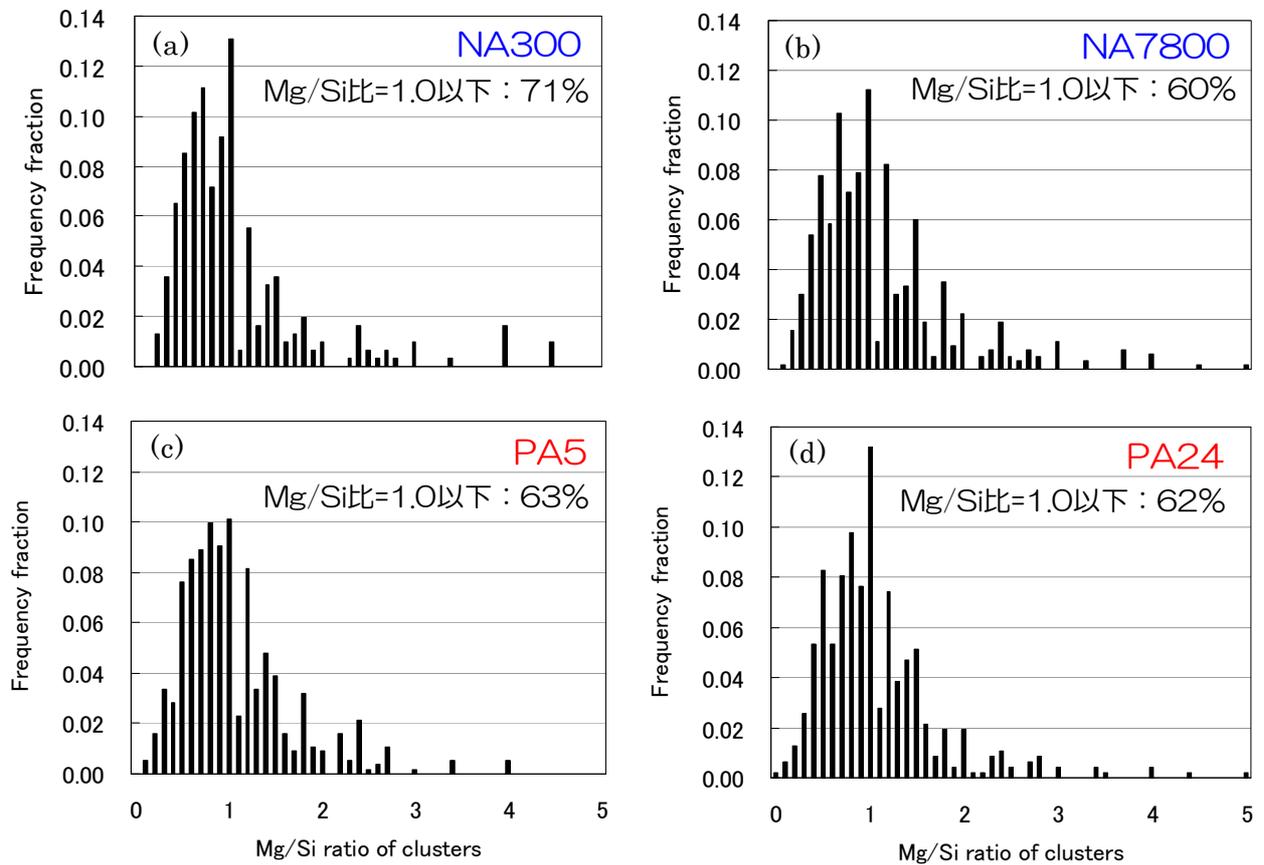


Fig. 2-7 Relationship between the Mg/Si ratio and number fraction of the clusters after (a) natural aging for  $1.08 \times 10^3$ ks, (b) natural aging for  $2.81 \times 10^4$ ks, (c) aging at 363K for 18ks and (d) aging at 363K for 86.4ks, respectively.

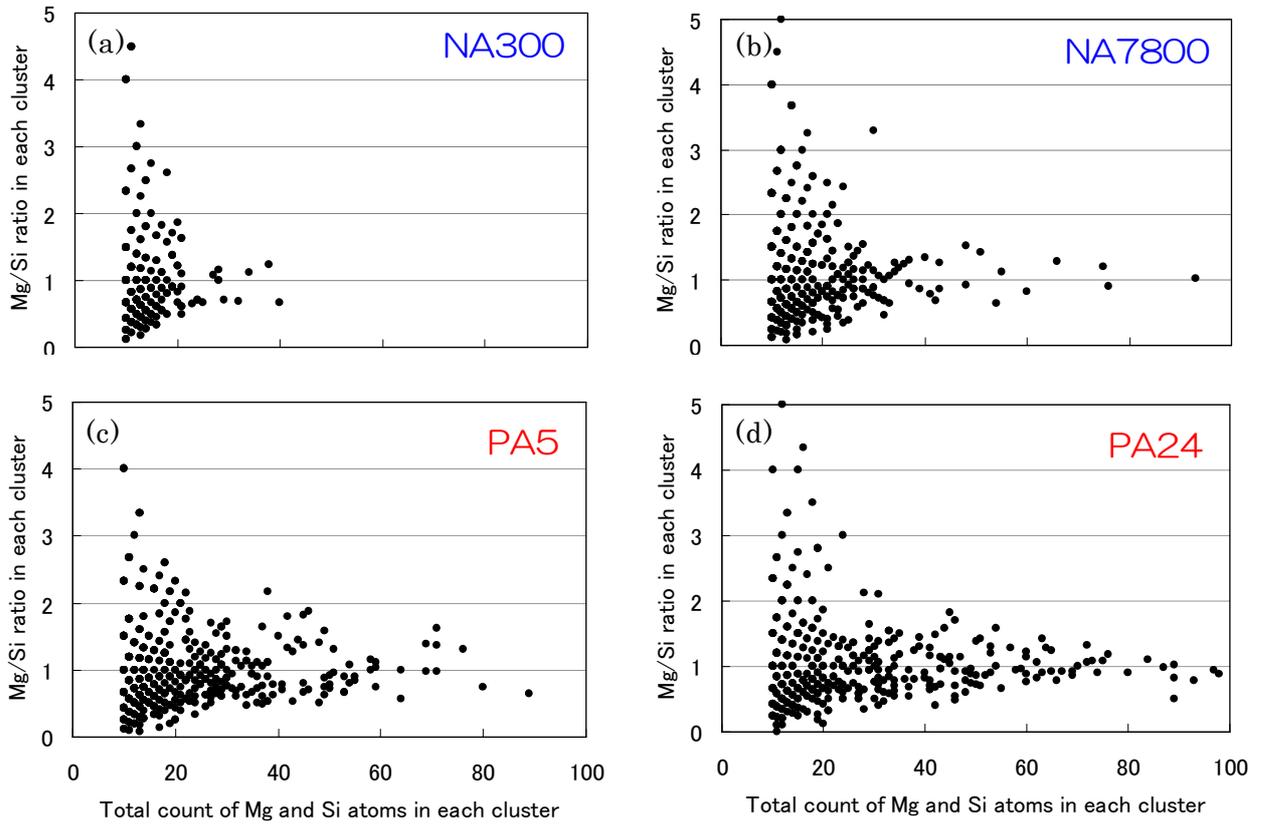


Fig. 2-8 Relationship between the size and Mg/Si ratio of the clusters after (a) natural aging for  $1.08 \times 10^3$ ks, (b) natural aging for  $2.81 \times 10^4$ ks, (c) aging at 363K for 18ks and (d) aging at 363K for 86.4ks.

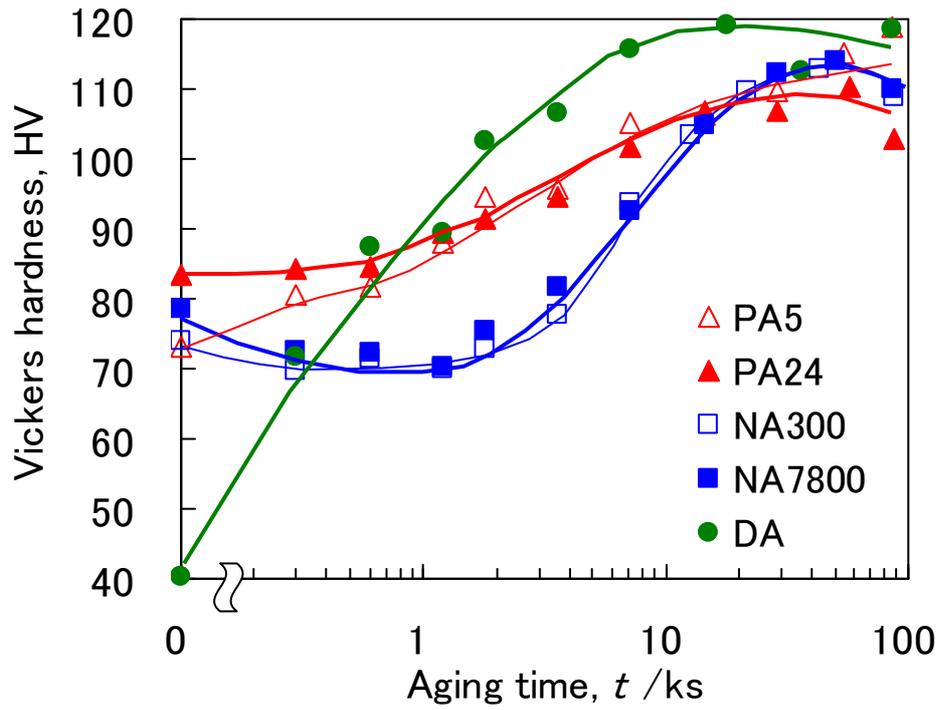


Fig. 2-9 Changes of hardness during artificial aging at 443K after NA300: natural aging for  $1.08 \times 10^3$ ks, NA7800: natural aging for  $2.81 \times 10^4$ ks, PA5: pre-aging at 363K for 18ks, PA24: pre-aging at 363K for 86.4ks and DA: direct aging.

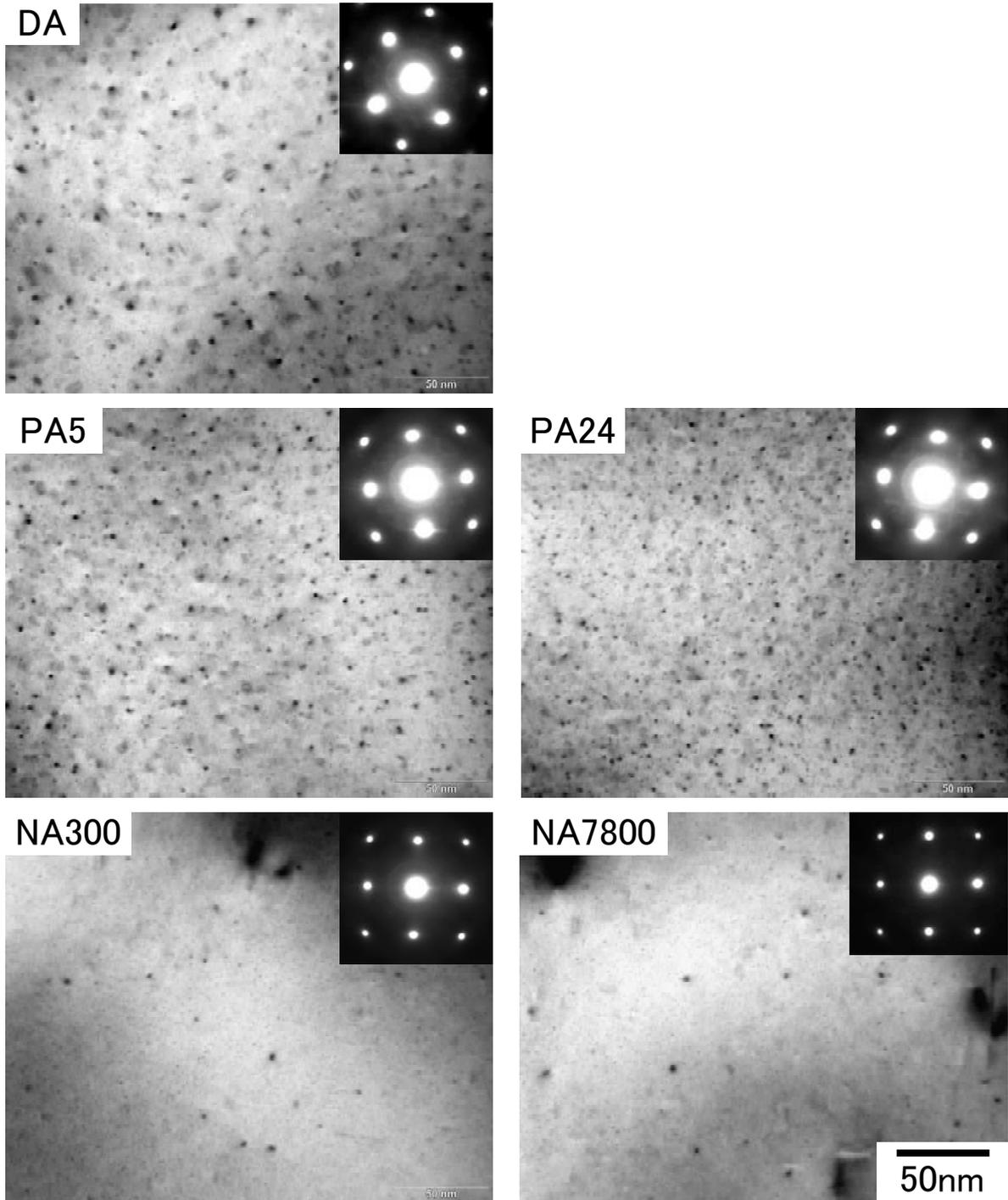


Fig. 2-10 TEM bright field images and (001) selected area diffraction patterns in the specimens finally aged at 443K for 3.6ks after NA300: natural aging for  $1.08 \times 10^3$ ks, NA7800: natural aging for  $2.81 \times 10^4$ ks, PA5: pre-aging at 363K for 18ks, PA24: pre-aging at 363K for 86.4ks and DA: direct aging.

## 第3章 多段時効における自然時効挙動およびBH性に及ぼす予備時効温度の影響

### 3.1 はじめに

第1章の緒論で述べたように、Al-Mg-Si系合金を自動車ボディパネル用途に用いる場合にはアルミニウム素材メーカーでの溶体化焼入れ処理後に自動車メーカーでの塗装焼付け工程に至るまで、必然的に数か月の自然時効を含む熟履歴を受ける。この際に生じる二段時効の負の効果を抑制する目的で予備時効処理が提案、実用化されているが、この場合には3段階の時効過程、すなわち溶体化焼入れ処理後に予備時効(Pre-Aging, 以後PAと称する)、自然時効(Natural Aging, 以後NAと称する)、塗装焼付け処理(Bake Hardening, 以後BHと称する)の順に熟履歴を経る多段時効処理となる。

この様な多段時効過程における時効挙動については、櫻井ら<sup>1)</sup>によって予備時効処理の効果が報告されて以降、継続的に研究がなされている。山田ら<sup>2)</sup>は主に比熱測定を用いた実験結果から室温および373K予備時効でそれぞれ形成される2種類のクラスタが競合関係にあることを示し、予備時効処理の効果を材料組織的に裏付けている。また、Serizawaら<sup>3)</sup>は3DAPを用いて室温および373Kで形成されるクラスタを解析し、373K予備時効で形成されたCluster(2)によってその後の自然時効においてCluster(1)の形成が抑制されることを示した。さらに予備時効処理前に自然時効を含む場合や予備時効処理と予歪付与を組み合わせた場合、Cuを添加した場合などが報告されている<sup>4-6)</sup>。これらの研究では、いずれも373K, 7.2ks程度の予備時効処理によってCluster(2)が形成され、その後の自然時効による硬化およびCluster(1)の形成は抑制され、最終時効処理での時効硬化性が得られると結論付けている。Kimら<sup>6)</sup>による予備時効処理の効果を示す実験結果の例をFig.3-1に示す。604.8ks自然時効後に最終時効(BH)処理を行う二段時効では自然時効中のCluster(1)形成による硬化が生じてその後のBHによる硬化はほとんど無く、直接BH処理を行った場合よりも硬さが低下する。これに対して、373Kで3.6ksの予備時効処理を行った場合には予備時効中にCluster(2)が形成され、その後に自然時効を行った場合でも硬化は起こらずにBHによる硬化が生じ、BH後の硬さは二段時効の場合より高くなる。

しかしながら、これまでの多段時効に関する研究では自然時効時間が最も長いものでも $3 \times 10^3$ ks程度までであり、実際に自動車ボディに供される場合の室温保持時間に

対して必ずしも十分長時間とは言えず、実用条件に合わせた長時間の自然時効を含む多段時効挙動については明確ではない。また、合金組成および予備時効処理の温度は多段時効挙動に対して大きく影響する因子と推測されるが、これまでの報告の多くは、それぞれ 1 種類の合金組成および予備時効条件で実験を行っており、合金組成や予備時効温度の影響も明確ではなかった。

本章では、多段時効中の各段階で形成されるクラスタの状態を制御する因子として予備時効温度を取り上げ、従来の研究よりも長時間の自然時効およびその後に BH 処理を行った場合の BH 性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。また、合わせて Mg, Si 添加量の異なる 4 種類の合金を用いることで、合金組成によるクラスタ形成挙動の変化についても調べた。合金組成は第 1 章の緒論でも述べた通り、自動車ボディパネル用途として実用に供されている AA6022, AA6014 および AA6182 合金に相当する Mg, Si 添加量となる組成および  $Mg_2Si$  擬二元系バランス組成を加えた 4 種類を選定した。Mg, Si 組成範囲は本研究と類似の二段時効挙動を扱っているこれまでの研究で用いられている合金の Mg, Si 組成をほぼ含むものである。

### 3.2 実験方法

Table 3-1 に示す 4 種類の Al-Mg-Si 系合金を溶製し、鑄造、均質化熱処理を施した後、熱間圧延および冷間圧延により板厚 1.0mm とした。この圧延板を 843K のソルトバス中で 1.8ks 保持する溶体化処理を行い、室温の水中に焼入れた後、直ちに温水中またはオイルバス中で 343, 363 および 383K でそれぞれ 18ks 保持する予備時効処理を行って供試材とした。また、比較として予備時効処理を行わない供試材も作製した。この予備時効温度は、343K 以上で負の効果が抑制されること<sup>1,2)</sup>、および予備時効温度が 393K を超えるとその後の BH 量が予備時効時間に伴って顕著に低下すること<sup>5)</sup>からこの間の 3 水準とした。予備時効処理後、最長  $4.5 \times 10^4$ ks までの種々の時間室温 (293K) で保持した後、およびさらに BH 処理として 443K で 3.6ks の熱処理を行った際の強度変化を引張試験により調べた。また、各供試材について自然時効後に示差走査熱量測定 (DSC) を行い、一部の BH 処理条件については透過型電子顕微鏡 (TEM) による組織観察を行った。供試材の熱処理フロー模式図を Fig.3-2 に示す。なお、443K で 3.6ks という条件は一般的な BH 処理条件よりも長時間であるが、ここでは時効挙

動に及ぼす予備時効温度および長時間の自然時効の影響がより明確に得られる条件として選定した。

引張試験はインストロン型引張試験機により圧延直角方向に採取した JIS 5 号試験片を用いて初期歪速度  $2.2 \times 10^{-3}/s$  で行い、0.2%耐力、引張強さ、伸び値を求めた。ビッカース硬さは板表面にて荷重 49kN で 5 点測定し、最大値および最小値を除いた 3 点の平均値とした。また、DSC 測定における昇温速度は 0.17K/s (10K/min) とした。

### 3.3 実験結果

#### 3.3.1 多段時効における自然時効挙動に及ぼす予備時効温度の影響

合金 A について 343, 363 および 383K で予備時効処理を行った後の自然時効に伴う硬さの変化を Fig.3-3 に示す。いずれの予備時効処理温度  $T_{PA}$  でも、予備時効処理を行わない場合に見られる初期の自然時効硬化は見られないが、 $1.6 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3 ks$  の比較的長い自然時効後で硬さの増加を生じている。この自然時効による硬さ増加の開始時間は  $T_{PA}$  が高くなるほど長くなる傾向が見られる。最も短時間での硬さ測定値  $HV_0$  からの各自然時効時間後での硬さ増加量  $\Delta HV_{NA}$  を算出し、各合金において得られた  $\Delta HV_{NA}$  の  $t_{NA}$  に伴う変化を Fig. 3-4 に示す。いずれの合金でも、 $T_{PA} : 343K$  で最も硬さ増加の開始が早く、かつ増加量も最も大きい。また、 $T_{PA} : 363K$  では 343K よりも硬さ増加の開始が遅く、さらに  $T_{PA} : 383K$  では顕著に硬さ増加の開始が遅くなる傾向は各合金で共通して見られる。

合金組成による変化として以下のような特徴が見られた。合金 A がいずれの  $T_{PA}$  条件でも最も大きな自然時効硬化量を示す一方で、同じ Mg 量ながら Mg/Si の最も小さい合金 B では  $T_{PA} : 343K$  条件での硬化量が最も小さく、他の条件でも硬化量が比較的小さい。バランス組成である合金 C は他の合金と比較して  $T_{PA}$  による硬化量の変化が大きく、 $T_{PA} : 383K$  では最も硬化量が小さい。Mg+Si 総量の最も大きい合金 D では、対照的に硬化量は比較的小さく、合金 B に近い硬化量と予備時効温度の依存性を示した。

Fig.3-5 に合金 A について、 $T_{PA} : 343K$  および 383K の各条件で Fig.3-3 中に青矢印で示した各時効時間  $t_{NA} : 86.4 \sim 4.48 \times 10^4 ks$  後に DSC 測定を行った結果を示す。 $T_{PA} : 343K$  条件において  $t_{NA} : 5.77 \times 10^3 ks$  およびそれ以後の DSC 曲線では、495K 付近に明

瞭な吸熱ピーク Peak1 が認められるが、 $t_{NA} : 86.4ks$  の DSC 曲線には見られない。また、 $T_{PA} : 383K$  条件では  $t_{NA} : 1.04 \times 10^4$  および  $4.48 \times 10^4 ks$  の DSC 曲線で同じ温度に吸熱ピーク Peak1 が見られ、これより短時間の自然時効後での DSC 曲線には見られない。343K および 383K 予備時効材のいずれにおいても、Fig.3-3 より Peak1 が見られない時効時間では時効硬化が生じておらず、Peak1 が生じる時効時間では硬化が生じていることが分かる。Peak1 に相当する吸熱ピークは以前の研究により室温で形成される Cluster(1)の分解・再固溶を示すと考えられることから、これらの長時間の自然時効によって新規に Cluster(1)が形成され、これにより硬化を生じていることが分かる。また、Peak1 および硬化量の変化から、この潜伏期間の後では時効時間に伴って Cluster(1)の形成量が増加する。自然時効時間に伴って、発熱ピークについても変化が見られるが、これについては BH 性の結果と併せて次節で述べる。

### 3.3.2 自然時効後の BH 性に及ぼす予備時効温度の影響

4 種類の合金について、溶体化焼入れ直後、予備時効処理後、 $1.04 \times 10^4 ks$  (約 4 ヶ月) 自然時効後、さらに BH 処理を加えた後のそれぞれで引張試験を行った。溶体化処理直後、予備時効処理後、自然時効後および BH 処理後の各時効過程で得られた耐力をそれぞれ  $PS_{0AQ}$ ,  $PS_{PA}$ ,  $PS_{NA}$  および  $PS_{BH}$  とし、各時効過程での耐力変化を以下のような表記として Fig.3-6 に整理した。また、比較として予備時効処理を行わずに自然時効および BH 処理を行ったものについても同様に引張試験を行い、結果を Fig. 3-6 中に示した。なお、この表示は Fig.3-1 と同様であるが、各過程での硬さ変化には前過程で形成しているクラスタや固溶溶質量の変化の影響も含まれることから、Fig.3-6 の表記がより適切と考える。

$$\Delta PS_{PA} = PS_{PA} - PS_{0AQ} \quad (3-1)$$

$$\Delta PS_{NA} = PS_{NA} - PS_{PA} \quad (3-2)$$

$$\Delta PS_{BH} = PS_{BH} - PS_{NA} \quad (3-3)$$

予備時効処理を行ったものでは、いずれの条件でも予備時効処理を行わない自然時効のみの条件よりも BH 処理後の耐力  $PS_{BH}$  が大きく、自然時効の負の効果が抑制されている。これに寄与する BH 硬化量  $\Delta PS_{BH}$  は予備時効温度に伴う変化において、 $\Delta PS_{NA}$  に相反する傾向が見られる。ここでは、前節で明らかにしたとおり長時間の自然時効

で Cluster(1)が形成され、予備時効中に形成されている Cluster(2)と共存している状態と考えられる。つまり、Cluster(2)が共存していても Cluster(1)の形成によって負の効果が生じることを示すものと考えられる。

Fig.3-5 に示す DSC 測定結果において、343K 予備時効条件では  $t_{NA} : 86.4ks$  の DSC 曲線で 520K 付近にある発熱ピーク Peak2 が  $t_{NA} : 5.77 \times 10^3 ks$  以降では 545K 付近の Peak2' へと高温側に遷移している。これらの二つの発熱ピーク Peak2 と Peak2' はどちらもより高温側の 565K 付近に  $\beta'$  相の析出を示す Peak3 と同時に見られることから、いずれも  $\beta''$  相の析出を示すと考えられる<sup>2),11)</sup>。この Peak2 から Peak2' への遷移は Peak1 の発現と併せて起こっていることから、Cluster(1)の形成によって  $\beta''$  相の形成機構に何らかの変化が生じているものと推測され、この点については次章でさらに詳細に調べる。一方、383K 予備時効条件では、いずれの自然時効時間においても発熱ピークに明確な変化は見られなかった。

合金 A および合金 B について、 $T_{PA} : 343$  および 383K、 $t_{NA} : 5.6 \times 10^3 ks$  の各条件で自然時効後に BH 処理した試料の TEM 観察結果を Fig. 3-7 に示す。ここで観察される析出物は制限視野回折パターン (SADP) にて  $[010]_{Al}$  および  $[100]_{Al}$  に沿ったストリークが認められることから強化相  $\beta''$  相と推定される。合金 A、合金 B ともに  $T_{PA} : 343K$  条件では  $\beta''$  相のサイズおよび数密度が 383K 条件よりも顕著に小さい。これは第 2 章で述べたとおり、Cluster(2)がより成長している方が  $\beta''$  相の形成に対する寄与が大きくなると共に、343K 予備時効条件では Cluster(1)の形成による負の効果を受けているためと考えられる。

### 3.4 考察

#### 3.4.1 多段時効における予備時効および自然時効中のクラスタ形成

Fig.3-3 および Fig.3-4 に見られるように、予備時効処理を行った場合では初期 ( $\sim 10^2 ks$ ) の自然時効硬化は生じないが、より長時間の自然時効によって硬化を生じ、この自然時効硬化はその前過程の予備時効温度に大きく影響を受ける。DSC の結果から自然時効硬化は Cluster(1)が新規に形成されたことによるものと考えられ、この状態では Cluster(2)と共存している状態になると考えられる。Fig.3-6 中の  $\Delta PS_{PA}$  によって示される Cluster(2)の形成量は予備時効温度がより高い条件ほど大きくなり、これに

伴ってその後の自然時効硬化量 $\Delta PS_{NA}$ によって示される Cluster(1)の形成量は小さくなる。

同様の多段時効過程において 373K での予備時効時間の影響を調べた八太ら<sup>5)</sup>によれば、予備時効時間が 7.2ks の場合には Cluster(2)が多く生成され、残存する固溶溶質原子および凍結空孔濃度が減少するため、Cluster(1)の生成を抑制できる。一方、予備時効時間が 0.3ks と非常に短い場合には Cluster(2)の生成が少なく、クラスタを形成していない溶質原子および凍結空孔濃度が多く残存するために、潜伏期間の後に Cluster(1)の生成が開始すると説明している。本結果にも同様の機構が考えられ、予備時効温度が低い条件ほど Cluster(2)の形成量は少なく、そのために残存する固溶溶質原子が多く存在し、これが長期の自然時効によって Cluster(1)を形成したものと考えられる。しかし、今回の結果で最も高温の 383K, 18ks の予備時効条件は、これまで本研究と類似の多段時効過程について試験された報告<sup>2-6)</sup>と比較して十分高温かつ長時間と考えられるが、この条件でも 10<sup>4</sup>ks を超える長時間の自然時効では硬化を生じており、必ずしも十分に Cluster(1)の形成を抑制するとは言えない。

クラスタ形成に伴う残存溶質量を第 2 章の 3DAP 測定の結果から算出すると、表 3-2 となる。合金 B にて予備時効条件を 363K で 18ks とした場合の Cluster(2)に含まれる溶質原子の割合は Si : 14%, Mg : 21%と算出され、これに含まれない固溶溶質原子の割合はそれぞれ 86%, 79%と見積もられる。この固溶溶質量はその後の Cluster(1)形成および自然時効を生じるのに十分と推察される。なお、Cluster(1)に対する同様の固溶量推測に対して、第 2 章ではクラスタ定義再検討の余地があるとしているが、Cluster(2)においては Cluster(1)での算出結果よりもクラスタに含まれる原子の割合が高いこと、Cluster(2)は予備時効時間に伴って成長すること、予備時効後の BH 処理にて  $\beta''$ 相が形成することなどから、Fig3-2 の結果には妥当性があるものとする。このようにクラスタ形成量の定量的な扱いは従来の電気抵抗などの手法では固溶量の変化による影響との分離が困難であったが、これを可能とすることは 3DAP 手法の大きな利点である。

363K の予備時効処理後において、残存固溶量としては Cluster(1)が形成し得るとすれば、初期の自然時効では抑制され、長時間の潜伏期の後に生じる自然時効硬化を生じるキーファクターは何であろうか。Cluster(1)の形成にはこれまでの多くの研究で指

摘されているように溶質原子と原子空孔の寄与が必要と考えられることから、空孔の供給がその一つと推測される。本研究にて明らかにした知見に加えて更に空孔挙動の情報を得る実験によって、この機構が更に明確にできるものと考えられる。

### 3.4.2 自然時効および BH 性に及ぼす合金組成の影響

Fig.3-4 において、自然時効硬化量は添加総量 Mg+Si との関係は小さく、むしろ添加量の最も少ない合金 A が最も大きな自然時効硬化を示した。これは合金組成によって予備時効処理時に形成する Cluster(2)の量が異なり、その後に母相中に存在する溶質量も変化するためと考えられる。主に DSC 測定によりクラスタ形成におよぼす合金組成の影響を詳細に調べた Kim ら<sup>12)</sup>の報告から、Cluster(1), Cluster(2)形成は Mg+Si 量および Mg/Si に依存し、Mg+Si が多いほど、また Mg/Si が 1.0~1.5 で最も形成し易い。本実験では合金 D がこれに相当し、Fig.3-5 において  $\Delta PS_{PA}$  が最も大きく、この結果母相中に残存する溶質量が他合金と同程度に低下してその後の自然時効は比較的小さくなる。これに対し合金 A では Mg+Si 量が 1.2 程度と少なく、Cluster(2)の形成も少ないために、その後母相中に残存する溶質量はむしろ他合金よりも多く、最も大きな自然時効硬化を生じたものと推測される。また、合金 B と合金 C は Mg+Si 量が同等で Mg/Si がそれぞれ 0.78, 2.09 と異なる。前述の Kim ら<sup>12)</sup>の結果から、これらの組成領域では Cluster(2)に大きな差は無く、Fig.3-5 における  $\Delta PS_{PA}$  もほぼ等しい。バランス組成である合金 C では Cluster(2)形成量の増加に伴う残存固溶 Si 量低下の影響が他の過剰 Si 組成合金よりも現れ易いと推測され、これは合金 C で予備時効温度に伴う自然時効硬化量の変化が他合金よりも明確に現れたことと一致する。

合金組成、予備時効温度を変えた本研究の結果から、長時間の自然時効を含む多段時効において、自然時効挙動および BH 特性は 2 種類のクラスタの影響を大きく受けることが明らかとなった。これより、望ましい BH 性を得るためには、自然時効を考慮して合金組成および予備時効温度を選定する必要がある。

## 3.5 結言

Mg, Si 量の異なる 4 種類の Al-Mg-Si 合金を用いて、予備時効温度を変えて多段時効挙動を調べ、特にこれまでの研究では明確にされていなかった長時間の自然時効を

含む自然時効および BH 挙動について、以下を明らかにした。

(1)予備時効処理を行った場合には  $1.6 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ks}$  の潜伏期の後に自然時効硬化が生じる。この自然時効硬化は Cluster(1)が新規に形成されたことによる。自然時効硬化量はその前過程の予備時効温度が高い程小さくなる。

(2)予備時効および自然時効後の BH 量は、予備時効温度に依存し、自然時効硬化量にほぼ相反して低下する。これは Cluster(1)の形成によって  $\beta''$ 相の析出が抑制、遅延されたためと考えられる。

(3)今回用いた合金組成の範囲では、各合金間の BH 後の耐力の差異は主に予備時効中の Cluster(2)の形成量によるが、BH 量と  $\beta''$ 相の析出ピーク温度にも組成依存性が見られ、0.6mass%Mg-0.6mass%Si 添加合金で 383K 予備時効とした条件で長時間の自然時効後でも高い BH 量を示した。

#### 参考文献

- 1) 櫻井健夫, 大家正二郎, 岩村宏, 高木康夫, 竹添修: 軽金属学会第 87 回講演概要集 (1994) 185-186
- 2) 山田健太郎, 里達雄, 神尾彰彦: 軽金属, 51 (2001), 215-221.
- 3) A. Serizawa, S. Hirose and T. Sato: Mat. Sci. Forum 519-521 (2006) 245-250
- 4) T. Masuda, Y. Takaki, T. Sakurai and S. Hirose: Mater. Trans., 51 (2010), 325-332
- 5) 八太秀周, 松田眞一, 田中宏樹, 吉田秀雄: 軽金属, 59 (2009), 248-253
- 6) J. Kim, E. Kobayashi, and T. Sato: Mater. Trans., 52 (2011), 906-913
- 7) W. F. Miao, D. E. Laughlin: Scripta mater., 47 (1999), 873-878.
- 8) A. K. Gupta, D. J. Lloyd: Met. Mater. Trans. A, 30A (1999), 879-884.
- 9) A. K. Gupta, D. J. Lloyd and S. A. Court: Mater. Sci. Eng. A, A316 (2001), 11-17
- 10) G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop and M.J. Couper: Acta mater., 46 (1998), 3893-3904.

- 11) 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.
- 12) S. Kim, J. Kim, H. Tezuka, E. Kobayshi, and T. Sato : Mater. Trans., 54 (2013), 297-303.

Table 3-1 Chemical compositions of the alloy specimens.

Alloys		Mg	Si	Fe	Al	Mg/Si	Mg <sub>2</sub> Si	ex. Si
A	mass%	0.62	0.62	0.08	Bal.			
	mol%	0.69	0.60	0.04	Bal.	1.15	1.03	0.25
B	mass%	0.62	0.93	0.09	Bal.			
	mol%	0.70	0.90	0.04	Bal.	0.78	1.05	0.55
C	mass%	1.06	0.59	0.09	Bal.			
	mol%	1.19	0.57	0.04	Bal.	2.09	1.79	-0.03
D	mass%	1.07	0.96	0.09	Bal.			
	mol%	1.20	0.93	0.04	Bal.	1.30	1.81	0.33

Table 3-2 Percentage of Mg and Si solute atoms inside clusters calculated from the results of 3DAP analysis in Alloy B pre-aged at 363K for 18ks.

	Percentage of solute atoms inside clusters (%)		Percentage of solute atoms remaining as solid solution (%)	
	Si	Mg	Si	Mg
PA5	14	21	86	79

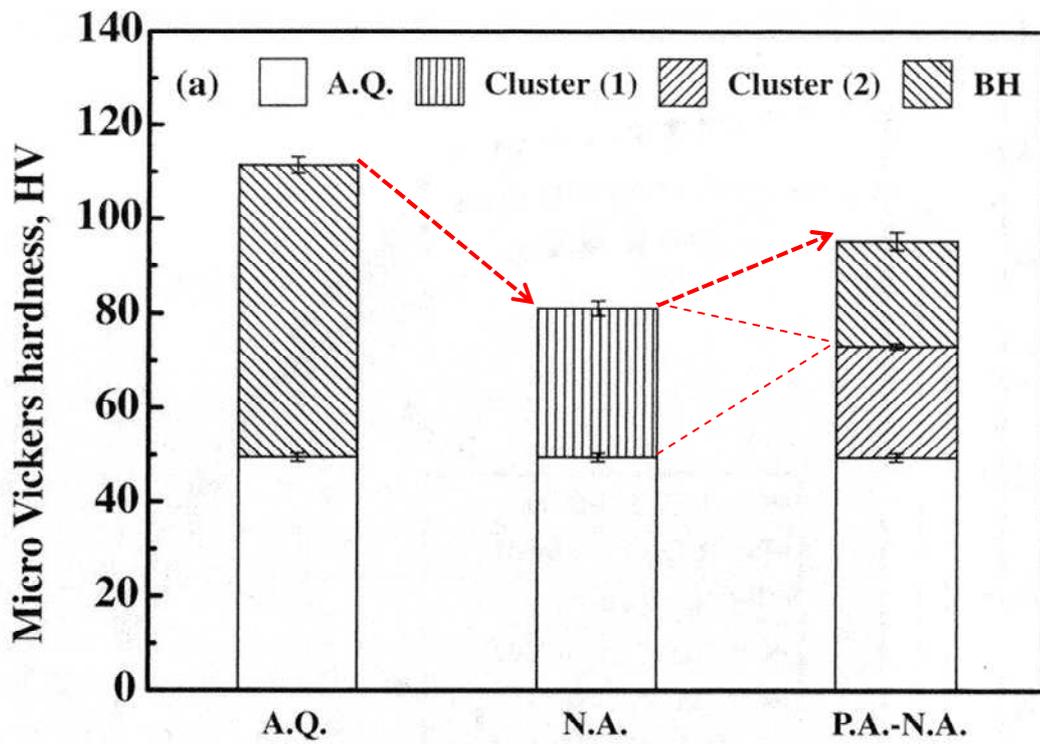


Fig. 3-1 Hardness changes with different heat treatment conditions <sup>6)</sup>.

A.Q.: after quenching, Cluster(1): after natural aging for 604.8ks, Cluster(2): after pre-aging at 373K for 3.6ks, BH: after final aging at 443K for 1.2ks.

Specimen code, A.Q.: final aging after quenching was directly performed, N.A.: the natural aging followed by final aging, P.A.-N.A.: the pre-aging followed by the natural aging and final aging.

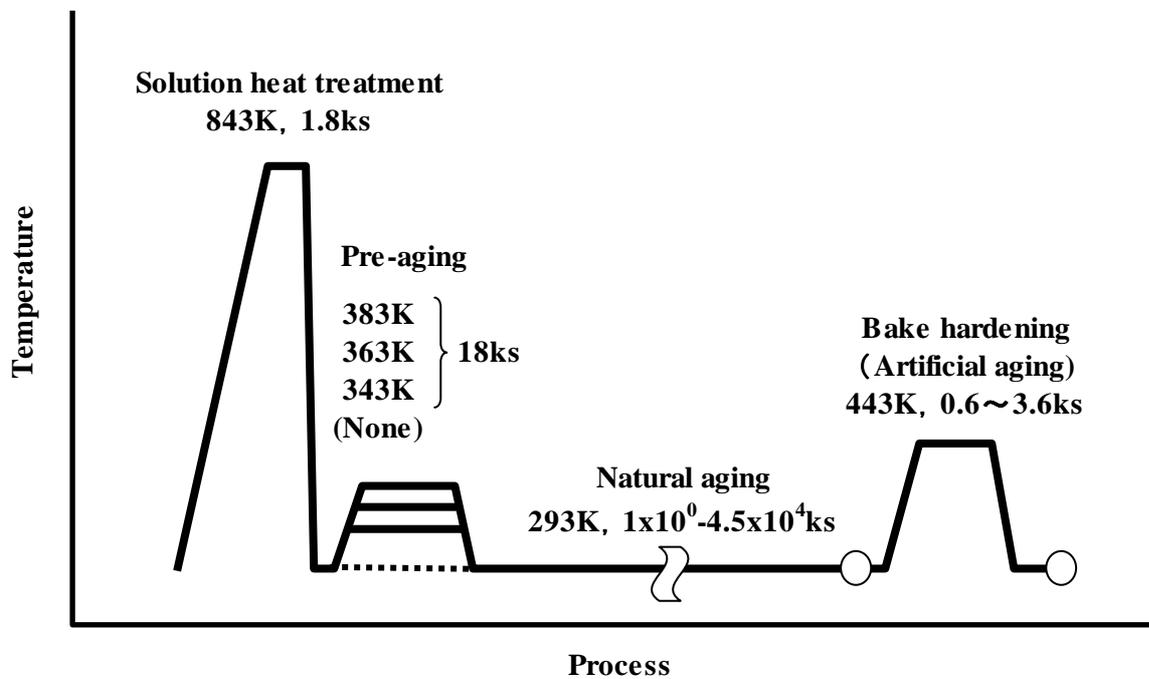


Fig. 3-2 Heat treatment flow charts of three-step aging.

The hardness test, tensile test, DSC analysis and TEM observation were performed after the natural aging and bake hardening treatments (at the marked positions with ○).

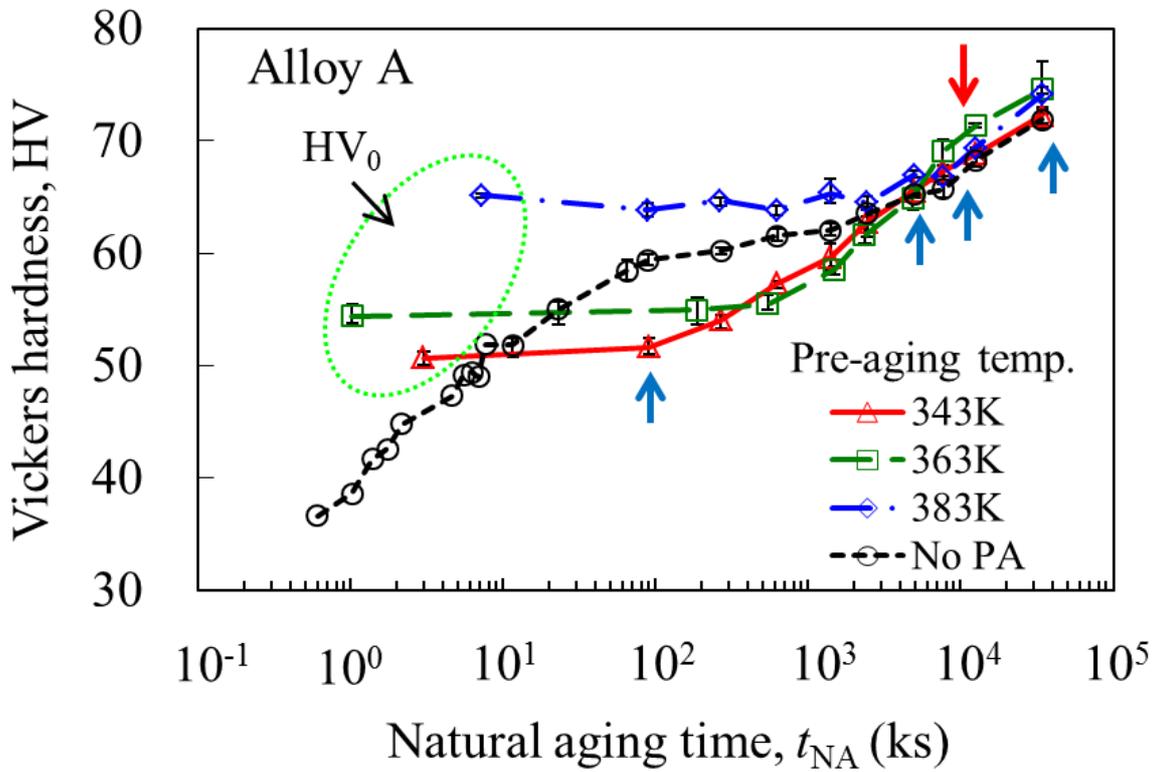


Fig. 3-3 Hardness changes during natural aging in Alloy A pre-aged at 343, 363, 383K and no pre-aging. The hardness values at shortest aging time were defined as each  $HV_0$ . The red arrow indicates the natural aging time when bake hardening response was investigated using tensile test. The blue arrows indicate the natural aging time when DSC measurements were performed.

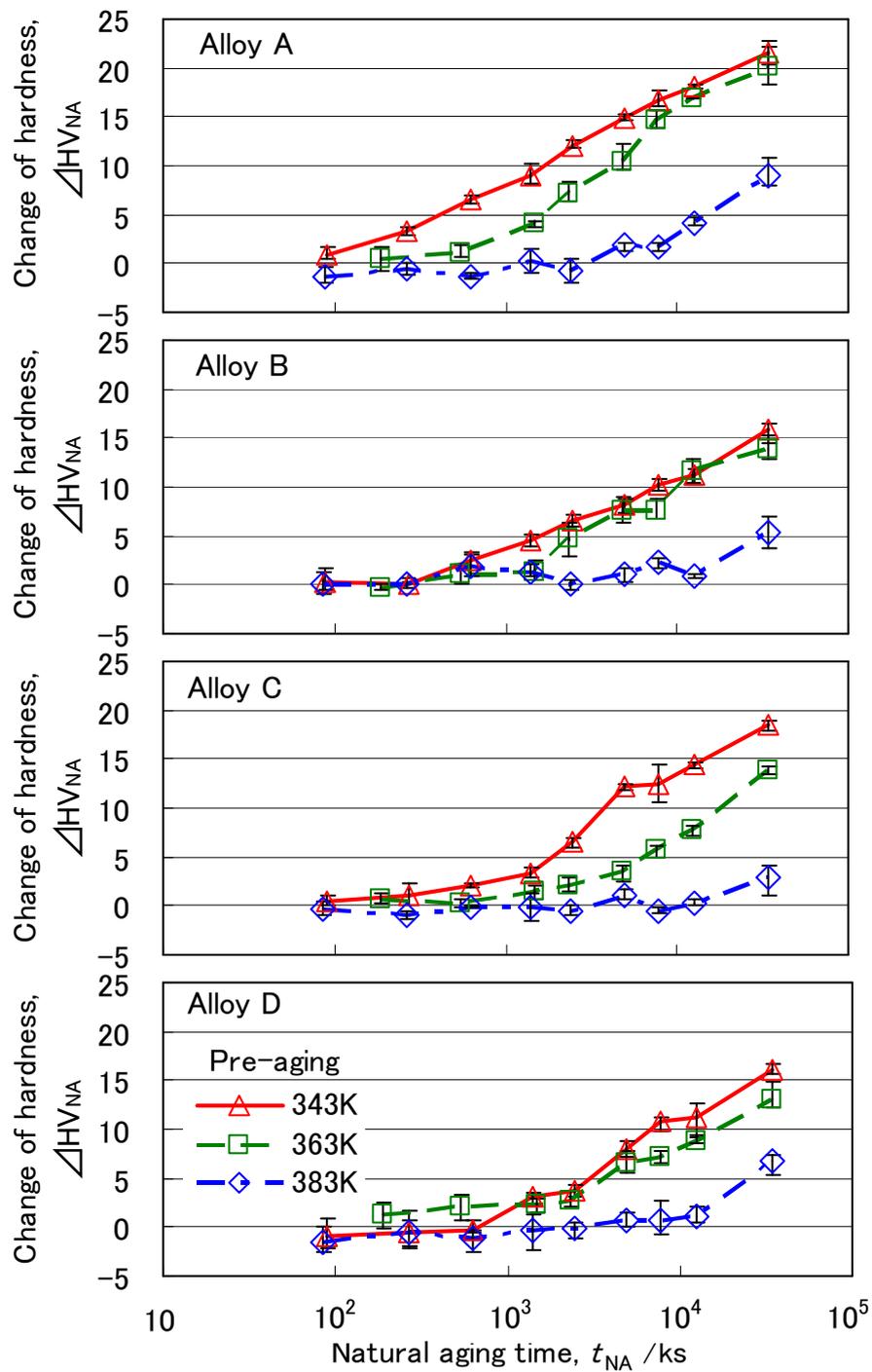


Fig. 3-4 Hardness changes from  $HV_0$  during natural aging in Alloy A, Alloy B, Alloy C and Alloy D pre-aged at 343, 363 and 383K.

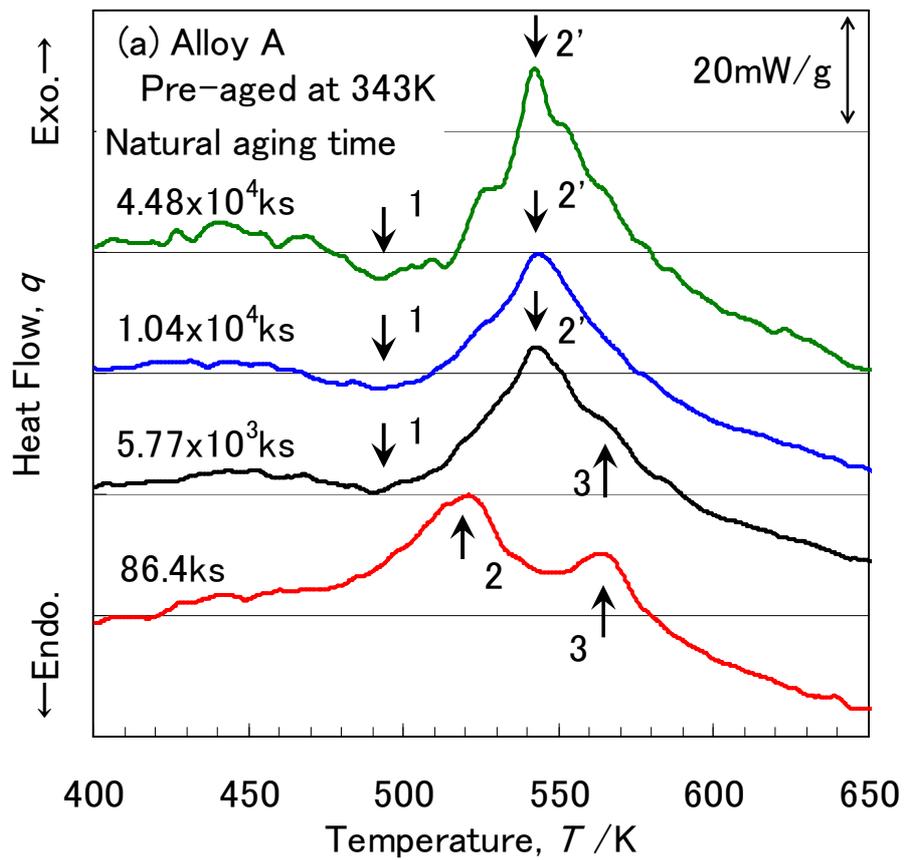
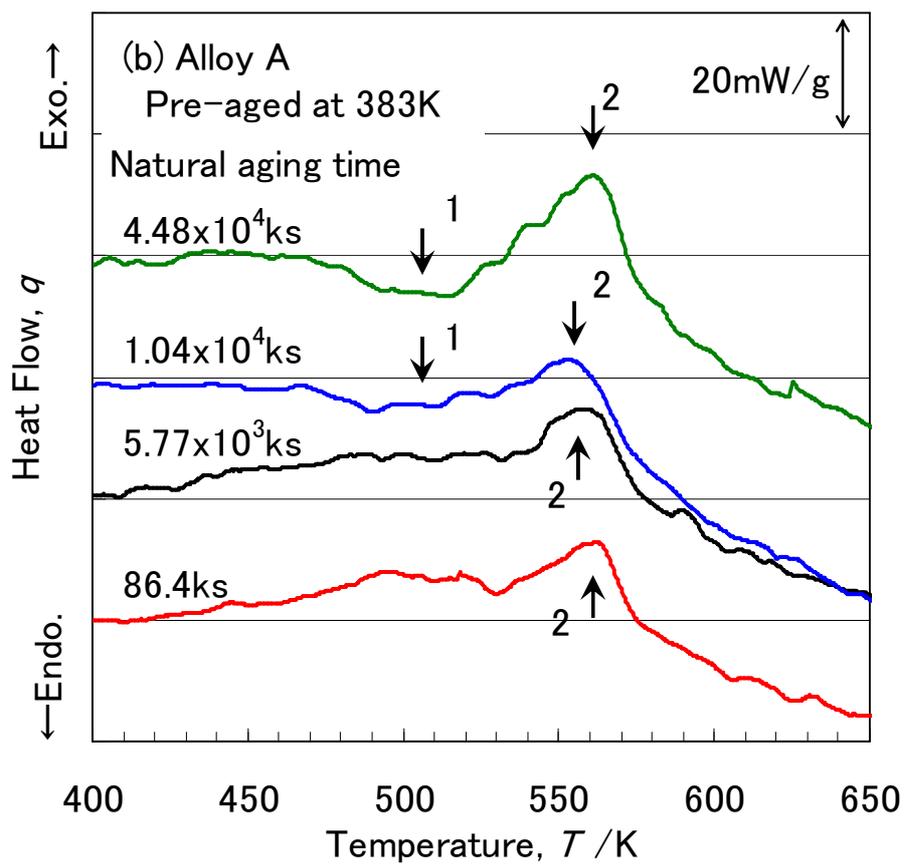


Fig. 3-5 DSC results at various natural aging times for Alloy A pre-aged at (a) 343K, (b) 383K. Peak 1, Peak 2, Peak2' and Peak 3 are indicated by 1, 2, 2' and 3 in the DSC curves.



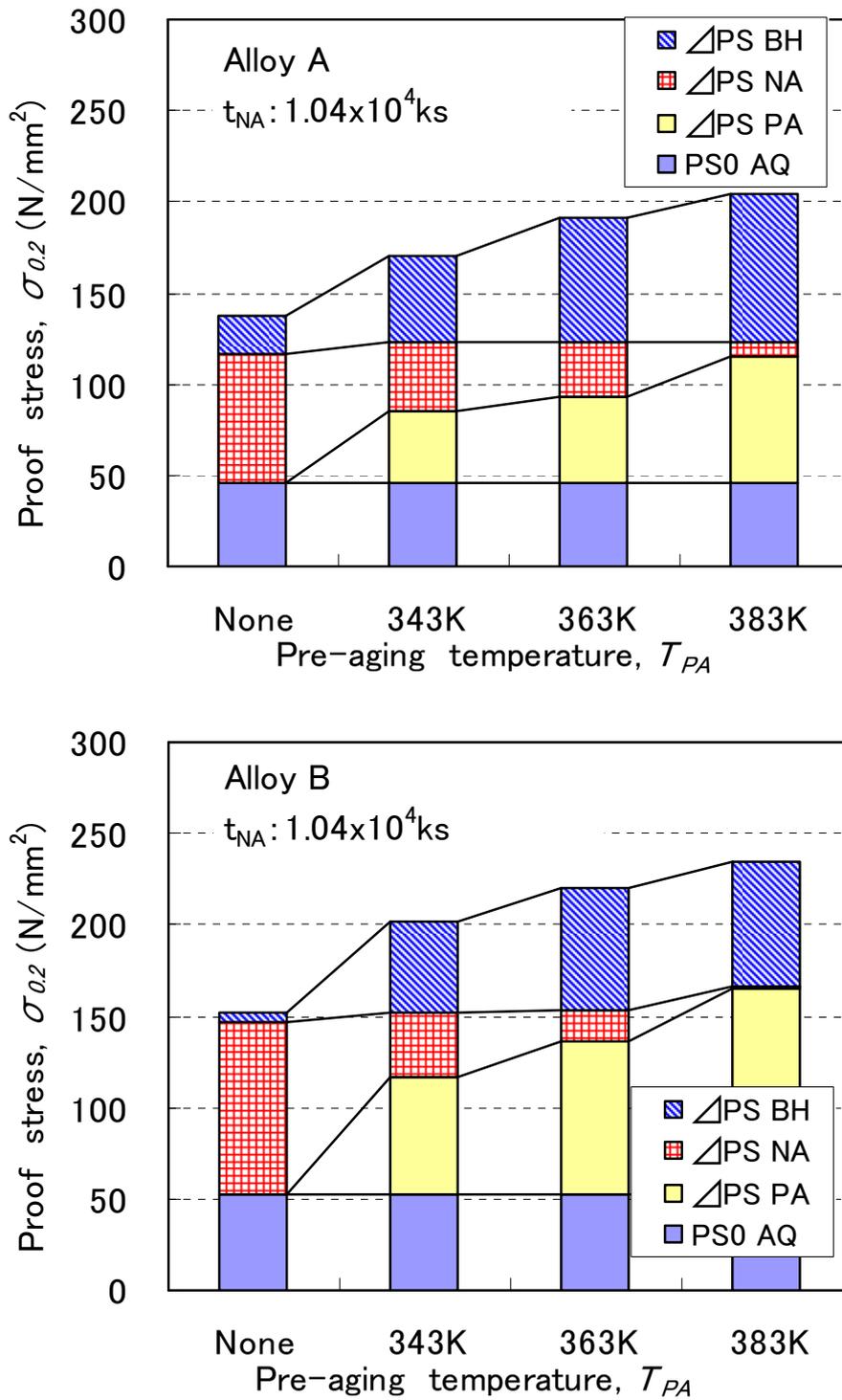
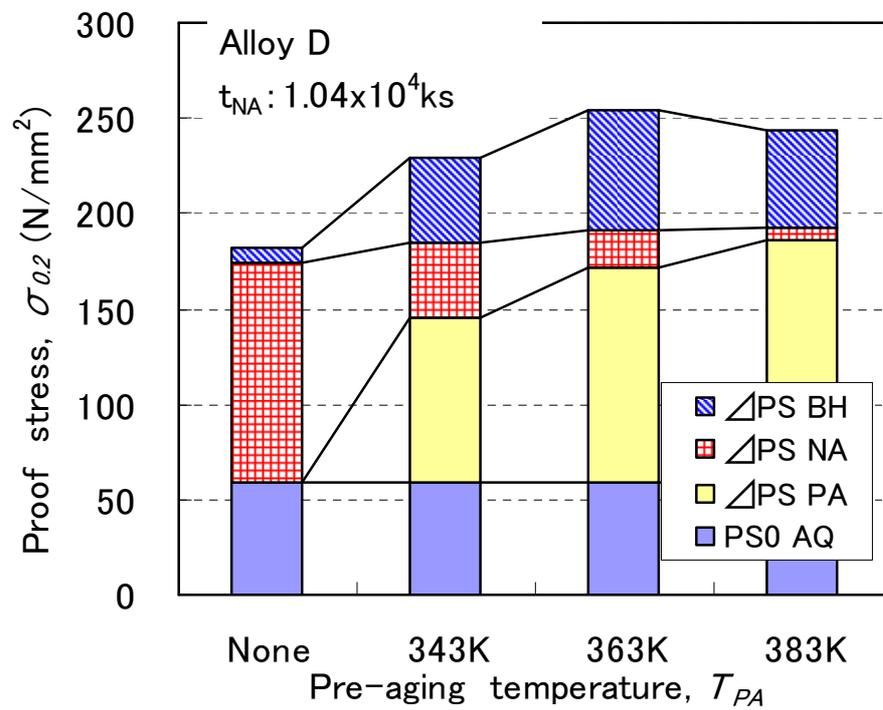
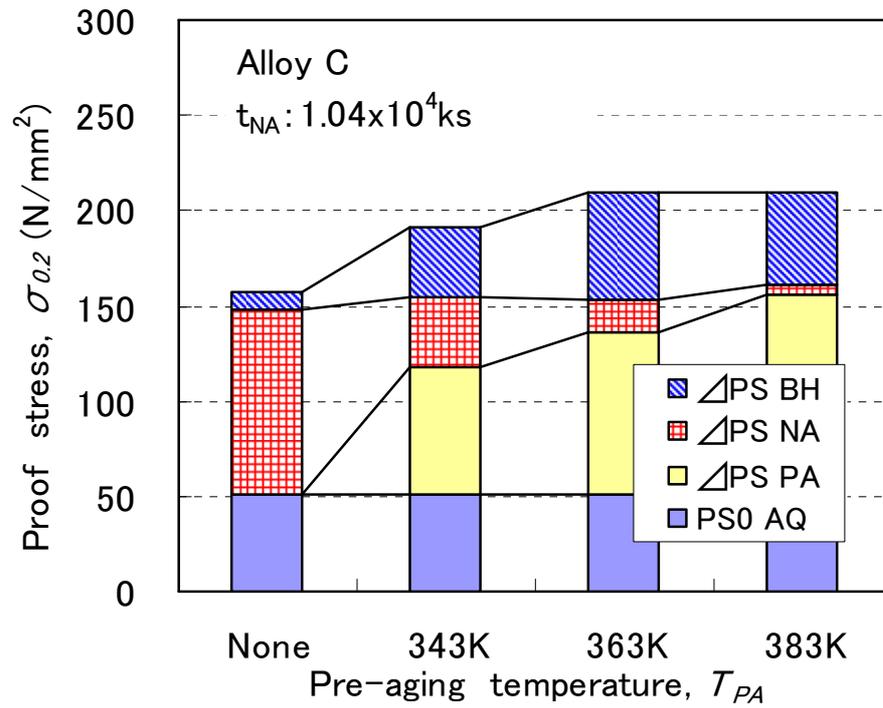


Fig. 3-6 0.2% proof stress at each stage of the multi-step aging for Alloy A, Alloy B, Alloy C and Alloy D pre-aged at 343K, 363K and 383K. The results without pre-aging are also shown for comparison. The alloys are finally aged for 3.6ks at 443K after natural aging for  $1.04 \times 10^4 ks$ .



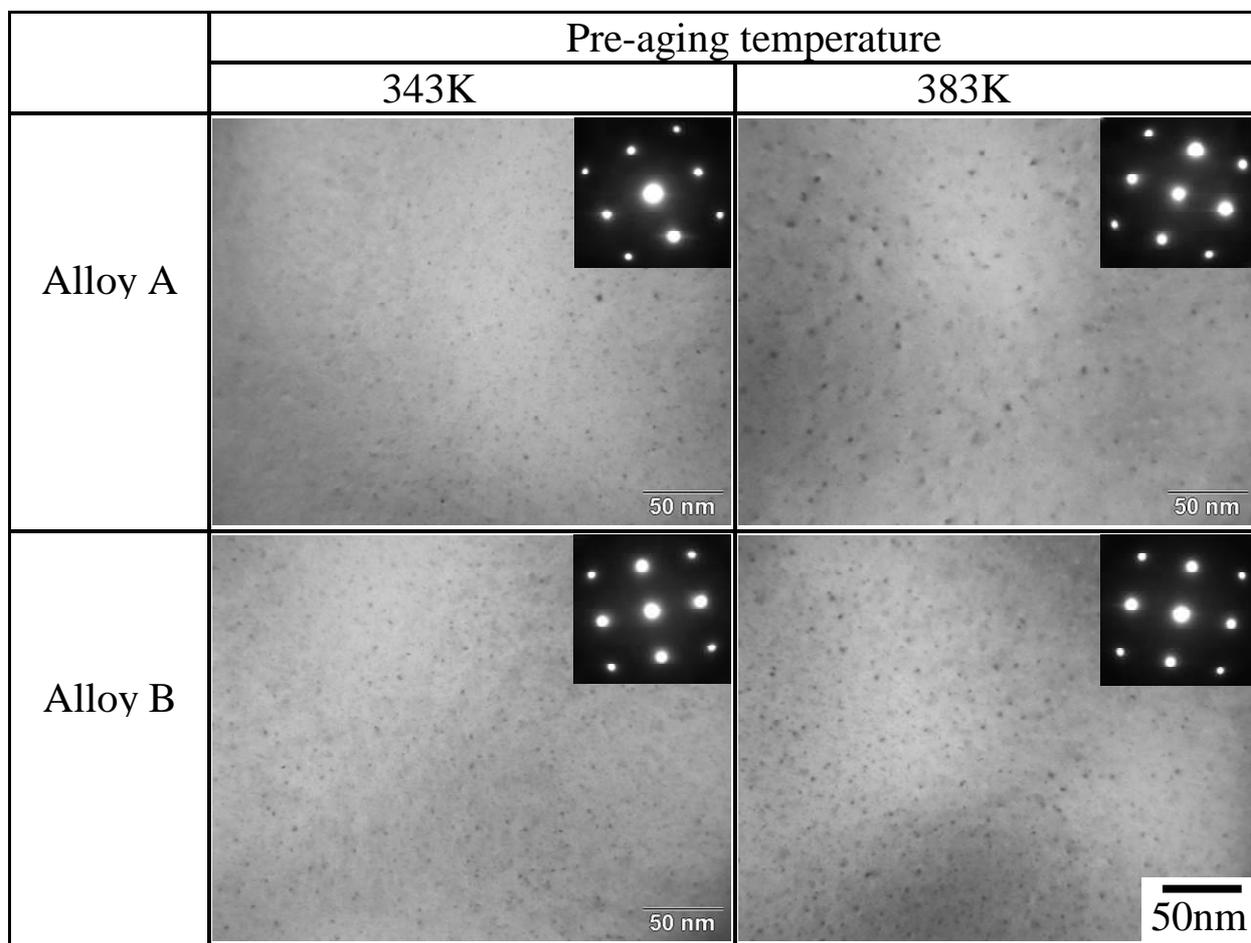


Fig. 3-7 TEM bright field images of Alloy A and Alloy B pre-aged at 343 and 383K, subsequently natural aging for  $5.6 \times 10^3$ ks and final aging for 3.6ks at 443K.

## 第 4 章 多段時効の BH 過程における $\beta''$ 相析出に及ぼすクラスタの影響

### 4.1 はじめに

自動車ボディパネル用途を想定した Al-Mg-Si 系合金では，塗装焼付け（BH）工程後で高い強度が求められるとともに，第 5 章および第 6 章で述べる成形性の観点から BH 処理前の成形加工時には強度は抑え，BH 工程においてより大きな強度増加を得ることが求められる<sup>1,2)</sup>。この Al-Mg-Si 系合金において，443K~453K で 1.2~3.6ks 程度の BH 過程における強度上昇は主として強化相  $\beta''$  相の析出によるものであり， $\beta''$  相の析出状態を最適に制御することが重要となる。

第 3 章で明らかにした通り，長時間の自然時効過程を含む多段時効においては，予備時効中に形成された Cluster(2)とその後の自然時効で形成された Cluster(1)が共存しており，これら 2 種類のクラスタが BH 性および  $\beta''$  相の析出に影響を及ぼす。これに対して，本研究と同様の多段時効を扱った従来の研究<sup>3-6)</sup>においては，Cluster(1)と Cluster(2)は競合的に形成するため，予備時効中に形成された Cluster(2)がその後の Cluster(1)の形成を抑制して支配的に存在するとしており，これら 2 種類のクラスタが同時に存在する状態についての  $\beta''$  析出挙動はほとんど示されていない。しかしながら，上述の通り実用上の熱履歴を想定した場合には 2 種類のクラスタの共存が生じることが明らかであり，Cluster(1)および Cluster(2)が共存する状態での  $\beta''$  相の析出挙動に及ぼす影響を明らかにすることは，工業的に重量であるとともに，それぞれのクラスタの特性を明確にする上でも非常に有用な知見が得られるものと思われる。

本章では，第 3 章で自然時効硬化を生じ Cluster(1)が形成される結果となった 343K および 363K 予備時効と種々の自然時効時間を組み合わせた条件で，引張試験により BH 過程での硬化挙動を詳細に調べ，加えて DSC 測定および DSC を模擬した昇温時効後の TEM 観察により  $\beta''$  相の析出状態を調べることで， $\beta''$  相の析出挙動と 2 種類のクラスタの影響を考察した。なお、本章では第 3 章と共通の 4 種類の Mg, Si 組成を有する合金を用いたが、主に Alloy A および Alloy B の結果を用いて考察を行った。

### 4.2 実験方法

試料は第 3 章と共通であり，Table 3.1 に示す Alloy A, Alloy B, Alloy C および Alloy

D 組成の 1mm 厚冷間圧延板を用いた。これらを 843K のソルトバス中で 1.8ks 保持する溶体化処理を行い、室温の水中に焼入れた後、直ちに温水中にて 343 および 363K で 18ks 保持する予備時効処理を行った。予備時効処理後、86.4,  $2.68 \times 10^3$ ,  $1.04 \times 10^4$ ks の各時間自然時効後に BH 硬化挙動として 443K にて 0.6~3.6ks の熱処理を加えて引張試験を行った。また、種々の時間室温で保持した後に示差走査熱量測定 (DSC) を行った。一部の自然時効時間について DSC 測定を模擬した昇温時効処理を行った試料を用いて透過型電子顕微鏡 (TEM) による組織観察を行った。

引張試験はインストロン型引張試験機により圧延直角方向に採取した JIS 5 号試験片を用いて初期歪速度  $2.2 \times 10^{-3}$ /s で行い、0.2%耐力、引張強さ、伸び値を求めた。また、DSC 測定および TEM 観察用の昇温時効における昇温速度は 0.17K/s (10K/min) とした。

### 4.3 実験結果

#### 4.3.1 自然時効時間が異なる条件での BH 挙動

Fig. 4-1 に Alloy A について、 $T_{PA}$ : 343K,  $t_{NA}$ : 86.4,  $2.68 \times 10^3$  および  $1.04 \times 10^4$ ks の各条件において BH 処理として 443K で 0.6~3.6ks 時効した際の耐力の変化を示す。BH 処理前の耐力は自然時効硬化により  $t_{NA}$  に伴って高い値となるが、BH 処理による硬化量は  $t_{NA}$  が大きいほど小さくなる。 $t_{BH}$ : 3.6ks による耐力増加量で定義した  $\Delta PS_{BH}$  は、 $t_{NA}$ : 86.4ks では 98MPa であるが、 $t_{NA}$ :  $1.04 \times 10^4$ ks では 48MPa とほぼ半減する。Fig. 4-1 から分かるように、 $\Delta PS_{BH}$  の低下は BH 処理時間の後半に顕著であることから、 $\Delta PS_{BH}$  を初期:  $t_{NA} = 0$  to 0.6ks と後期:  $t_{NA} = 0.6$  to 3.6ks に分離して Fig. 4-2 に示す。Fig. 4-2 には合金 B-D において同様に測定した結果および  $T_{PA}$ : 363K での結果も併せて示す。この図から明らかに、いずれの合金でも  $\Delta PS_{BH}$  は自然時効時間に伴って低下するが、その低下はほぼ BH 後期によるものであり、特に 363K 予備時効条件においては、BH 初期硬化量の自然時効時間に伴う変化はほとんど無視できるほどに小さい事が分かる。

自然時効に伴う  $\Delta PS_{BH}$  の低下は自然時効中に形成された Cluster(1)によるものであるが、ここで、BH 処理による硬化が 2 段階で生じるものと仮定し、初期の硬化が  $\beta''$  相の形成によるものであり、後期の硬化は  $\beta''$  相の成長によるものとする。このモデ

ルに実験結果を照らすと、自然時効で形成された Cluster(1)が主として  $\beta''$ 相の成長過程を妨げる結果として、うまく説明できる。

#### 4.3.2 自然時効時間に伴う DSC 変化

第3章にて DSC 測定の結果から長時間の自然時効により生じる硬化が Cluster(1)の形成によるものであることが示されたが、この Cluster(1)形成が  $\beta''$ 相の析出に及ぼす影響をより詳細に調査するため、さらに短時間の自然時効での DSC 測定を追加して行った。343K で予備時効した Alloy A の測定結果を Fig. 4-3 に示す。 $t_{NA} : 605ks$  以後で 495K 付近の吸熱ピーク Peak1 が見られ、自然時効時間に伴って大きくなる。Fig.3-2 および Fig.3-3 から、ほぼ 605ks 以後で自然時効硬化が生じていることと対応しており、この自然時効時間にて Cluster(1)の形成が開始していることが分かる。

一方、 $\beta''$ 相の形成を示す発熱ピークについて、Fig.4-3 には 525K 付近の Peak 2 と 540K 付近の Peak 2'の二つが認められた。 $t_{NA} : 86.4ks$  では Peak2 のみであるが、 $t_{NA}$  に伴って Peak2'が生じて徐々に大きくなり、 $t_{NA} : 5.77 \times 10^3ks$  では見かけ上単一の Peak2'のみとなる。しかし、更に長時間の自然時効においても、ショルダー状に Peak2 が認められており、Peak2 の大きさは自然時効によってほとんど変わらない。合金 B について、同様に DSC 測定を行った結果を Fig.4-4 に示す。343K で予備時効した合金 B においては、二つのピークは本章で実験を行った最も長時間の自然時効条件  $t_{NA} : 4.48 \times 10^4ks$  でのみ認められた。これに対し、363K で予備時効した合金 B では、 $t_{NA} : 86.4ks$  でも二つの発熱 Peak2 および 2'が見られており、やはり  $t_{NA}$  に伴って Peak2'が大きくなる傾向が認められる。

全ての条件で測定した DSC 結果から、発熱 Peak2 および Peak2'の温度を求め、 $t_{NA}$  に対してプロットした結果を Fig.4-5 に示す。いずれの合金でも多くの条件で二つのピークが見られており、予備時効後に長時間の自然時効を行った場合では、一般に見られる現象であることが分かる。Peak2 および Peak2'の温度は  $t_{NA}$  に伴ってわずかに上昇する傾向も見られるが、合金毎にほぼ一定で、予備時効温度に依存しない。このように  $\beta''$ 相の形成を示す発熱ピークが二つに分かれて現れ、しかも自然時効時間に伴って連続的に変化するという知見は、これまで報告されておらず、本研究において長時間の自然時効に伴う DSC 曲線の変化を系統的に調べた結果として初めて見出されたも

のである。このような見地に立ってみると、同様に二つのピークとして判別すべきと見られる実験結果はこれまでの報告にもいくつか認められる<sup>5,6)</sup>。

Peak2 および Peak2' はいずれも  $\beta''$  相の形成を示すものであることから、これらの条件では  $\beta''$  の形成が異なる二つの機構で 2 段階に分かれて起こることを示し、さらに  $t_{NA}$  に伴ってその比率が変化している事を示すものと考えられる。この点を明確にするため、明瞭に二つのピークが見られた合金 B の  $T_{PA} : 343K$ ,  $t_{NA} : 1.26 \times 10^3 ks$  条件における DSC 曲線 (以後 PANA) と同合金にて予備時効のみを行った条件 (PA), 自然時効のみを行った条件 (NA) の各 DSC 曲線を比較した図を Fig.4-6 に示す。PA における発熱ピークは主として Cluster(2) から  $\beta''$  相への遷移によるもの、NA の発熱ピークは Cluster(1) の分解再固溶後に  $\beta''$  相が核生成する機構によるものと考えられ、ピーク温度の比較から、PANA で見られる二つの発熱ピークはこのそれぞれに相当するものと推測される。すなわち、多段時効において、二つのピークが見られる条件では、この 2 種類の  $\beta''$  相の形成機構が DSC 測定の過程で連続して起こっているものと考えられる。

#### 4.3.3 DSC を模擬した昇温時効後の TEM 観察

前節にて推測された  $\beta''$  相の形成機構を明らかにするため、DSC での熱履歴を模擬した昇温時効を行った試料にて TEM 観察を行った。Alloy A について、 $T_{PA} : 343K$ ,  $t_{NA} : 86.4, 673$  および  $1.26 \times 10^3 ks$  の各条件にて Peak2 および Peak2' に相当する 523K および 543K まで昇温時効した後、水中に焼入れた。この際、昇温速度は DSC 測定と同じ 0.17K/s (10K/min) とした。TEM 観察の結果を Fig.4-7 に示す。

523K までの昇温時効で観察される  $\beta''$  相は、 $t_{NA}$  に伴って、そのサイズおよび数密度が低下した。これに対して 543K までの昇温時効では、 $\beta''$  相の数密度は  $t_{NA}$  に伴って低下するが、サイズについては  $t_{NA}$  の長い条件でむしろ粗大化した  $\beta''$  相が観察された。また、Fig.4-8 に示す拡大した  $t_{NA} : 1.26 \times 10^3 ks$  条件での写真中に矢印で示したように、粗大化した  $\beta''$  相と同時に非常に小さいものも観察され、これらの小さい  $\beta''$  相粒子は粗大に成長したものよりも遅れて新規に形成したものと推測される。543K まで昇温時効した組織写真から、 $\beta''$  析出粒子の長さを測定し、サイズ分布を求めた結果を Fig.4-9 に示す。このサイズ分布から  $t_{NA}$  に伴って、40  $\mu m$  以上の粗大なものと 10  $\mu m$  以下の

小さな $\beta''$ 析出粒子の割合が増加し、分布がより幅広くなっていることが明らかに分かる。この結果は、昇温時効の過程で $\beta''$ 相の形成が二段階に起こることを直接的に示しており、前節で推測した析出機構を裏付けるものと考えられる。すなわち、Peak2までの昇温時効でCluster(2)から $\beta''$ 相への遷移が生じ、その後Peak2'までの昇温においてCluster(1)の分解再固溶が起こり、先に形成していた $\beta''$ 相の粗大化と新たな $\beta''$ 相の核生成が生じたことでFig.4-8の析出組織が説明できる。

一方で、Peak2のみが現れる $t_{NA} : 86.4ks$ の条件では、一段階の $\beta''$ 相形成すなわちCluster(2)からの $\beta''$ への遷移のみが生じ、その後の昇温時効でそれらの成長が一様に進行するために、幅の狭いサイズ分布となる。

## 4.4 考察

### 4.4.1 昇温時効における $\beta''$ 相の析出挙動

Fig.4-7のTEM観察結果は前項で述べた通り、 $t_{NA} : 86.4ks$ の条件では $\beta''$ 相がほぼ一様に成長する組織変化であるのに対して、 $t_{NA} : 673ks$ および $1.26 \times 10^3 ks$ の条件では $\beta''$ 相の急速な粗大化と $\beta''$ 相の新規形成が二段階で生じる。この $t_{NA}$ に伴う組織変化はCluster(1)の形成量の差異によるものであり、昇温時効における $\beta''$ 相析出挙動はFig4-10に示す模式図のように考えられる。すなわち、自然時効時間が短くCluster(1)が少ない条件ではPeak2 (523K)までの昇温時効でCluster(2)からの $\beta''$ 相形成が生じ、その後Peak2' (543K)までの昇温時効により $\beta''$ 相の成長が進行する。これに対し、自然時効時間が長くCluster(1)が多く存在する条件では、Peak2までの昇温時効でCluster(2)から $\beta''$ 相形成は起こるもののその後の成長はCluster(1)によって抑制され、その後Peak2'までの昇温時効中にCluster(1)の分解再固溶が生じて溶質原子および空孔を供給することにより、既に形成していた $\beta''$ 相の粗大化と新規の $\beta''$ 相核生成が急速に進行する。

DSC曲線では発熱Peak2よりも低い温度に吸熱Peak1が生じており、これは従来の研究ではCluster(1)の分解再固溶を示すとされている。しかし、TEM観察結果からは上記の通り、Peak2の段階でも $\beta''$ の成長が抑制されていることが示される。これはCluster(1)が吸熱Peak1の段階で部分的に分解するものの、一部はより高温まで生き残って $\beta''$ 相形成に影響することを示すものであり、Cluster(1)の熱的安定性の点から

も非常に興味深い。今後明確にすべき課題と考えられる。

#### 4.4.2 BH 過程における $\beta''$ 相の析出挙動

前節で明らかにした、昇温時効における  $\beta''$ 相の形成挙動を等温時効である BH 過程に置き換えて考察する。Fig.4-1 の  $t_{NA}$ : 86.4ks および  $1.04 \times 10^4$ ks 条件で 3.6ks の BH 処理を行った試料で TEM 観察を行った結果を Fig.4-11 に示す。長時間の自然時効後では、 $\beta''$ 相の数密度はほぼ同様ながらそのサイズは顕著に小さい。この時、長時間昇温時効後では Cluster(2)と Cluster(1)が共存している状態であり、昇温時効の場合と同様に  $\beta''$ 相の析出挙動は Fig.4-12 に示す模式図で考えられる。自然時効時間が短く Cluster(1)が少ない条件では BH の初期で Cluster(2)からの  $\beta''$ 相形成が生じ、BH の後期にかけて  $\beta''$ 相の成長が進行する。これに対し、自然時効時間が長く Cluster(1)が多く存在する条件では、BH の初期過程で同様に Cluster(2)から  $\beta''$ 相形成は起こるもののその後の成長は Cluster(1)によって抑制される。443K の等温時効では Cluster(1)の分解再固溶は容易に起こらず、Cluster(1)は安定的に存在するから、 $\beta''$ 相の成長は遅延したままとなる。

この  $\beta''$ 相の析出挙動は 4.3.1 節で仮定したモデルにそのままあてはめることができ、BH 初期の硬化は Cluster(2)から  $\beta''$ 相への遷移によって自然時効時間によらず同様に起こるが、長時間の自然時効後で Cluster(1)が多く形成されている状態では  $\beta''$ の成長は抑制されることで BH 後期の硬化は抑制されることとなる。

#### 4.5 結言

本章では、Cluster(1)と Cluster(2)が共存する条件における  $\beta''$ 相の形成挙動を調べ、以下の結果を得た。

(1) BH 性は自然時効時間に伴って低下するが、BH 初期 (0.6ks) の硬化量は変化が小さく、BH 性低下は主として BH 後期の硬化量が減少することによる。

(2) 343K, 363K 予備時効後に自然時効を行った条件で DSC 曲線に  $\beta''$ 相析出を示す発熱ピークが二つ生じ、高温側の Peak2'が自然時効時間に伴って大きくなる。これは

Cluster(2)から $\beta''$ 相への遷移と Cluster(1)分解後の核生成析出をそれぞれ示す。

(3) Peak2'までの昇温時効後に観察される $\beta''$ 相は自然時効時間に伴って粗大なものと微小なものが混在する幅広いサイズ分布となる。

#### 参考文献

- 1) A. Hall, G. Scamans: *Light Metal Age* 69 (2010) 6-17
- 2) 三部隆宏: *アルトピア* 38 (2008) 17-24
- 3) 山田健太郎, 里達雄, 神尾彰彦: *軽金属*, 51 (2001), 215-221.
- 4) A. Serizawa, S. Hirosawa and T. Sato: *Mat. Sci. Forum* 519-521 (2006) 245-250
- 5) 八太秀周, 松田眞一, 田中宏樹, 吉田秀雄: *軽金属*, 59 (2009), 248-253
- 6) J. Kim, E. Kobayshi, and T. Sato: *Mater. Trans.*, 52 (2011), 906-913

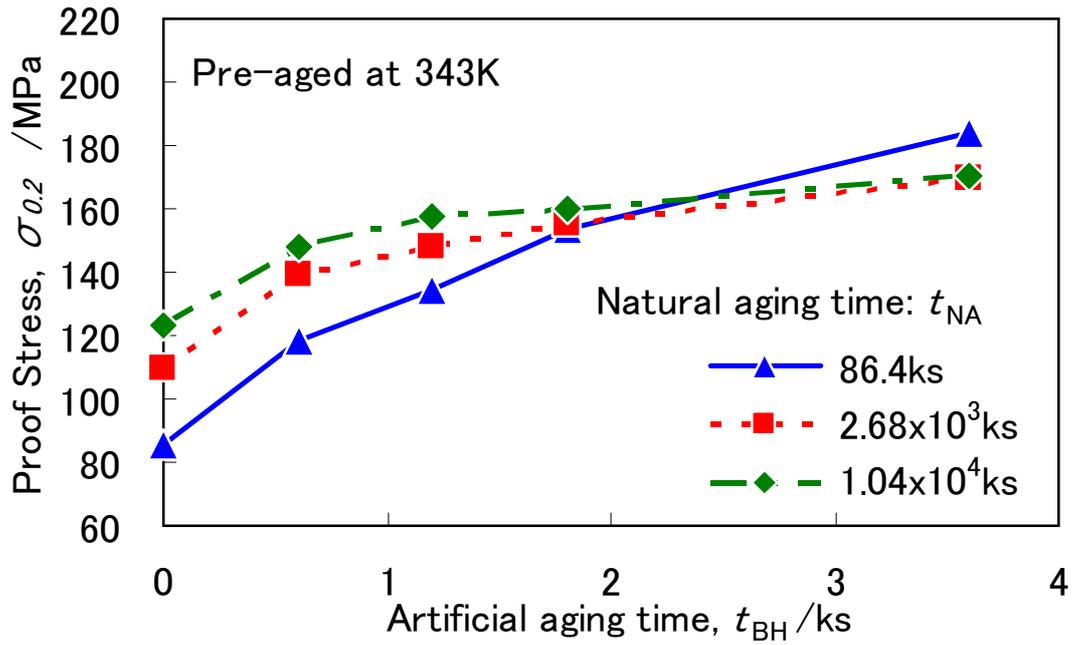


Fig. 4-1 0.2% proof stress changes during final artificial aging at 443K in Alloy A pre-aged at 343K. Final artificial aging (BH) was performed after natural aging for 86.4,  $2.68 \times 10^3$  and  $1.04 \times 10^4$ ks.

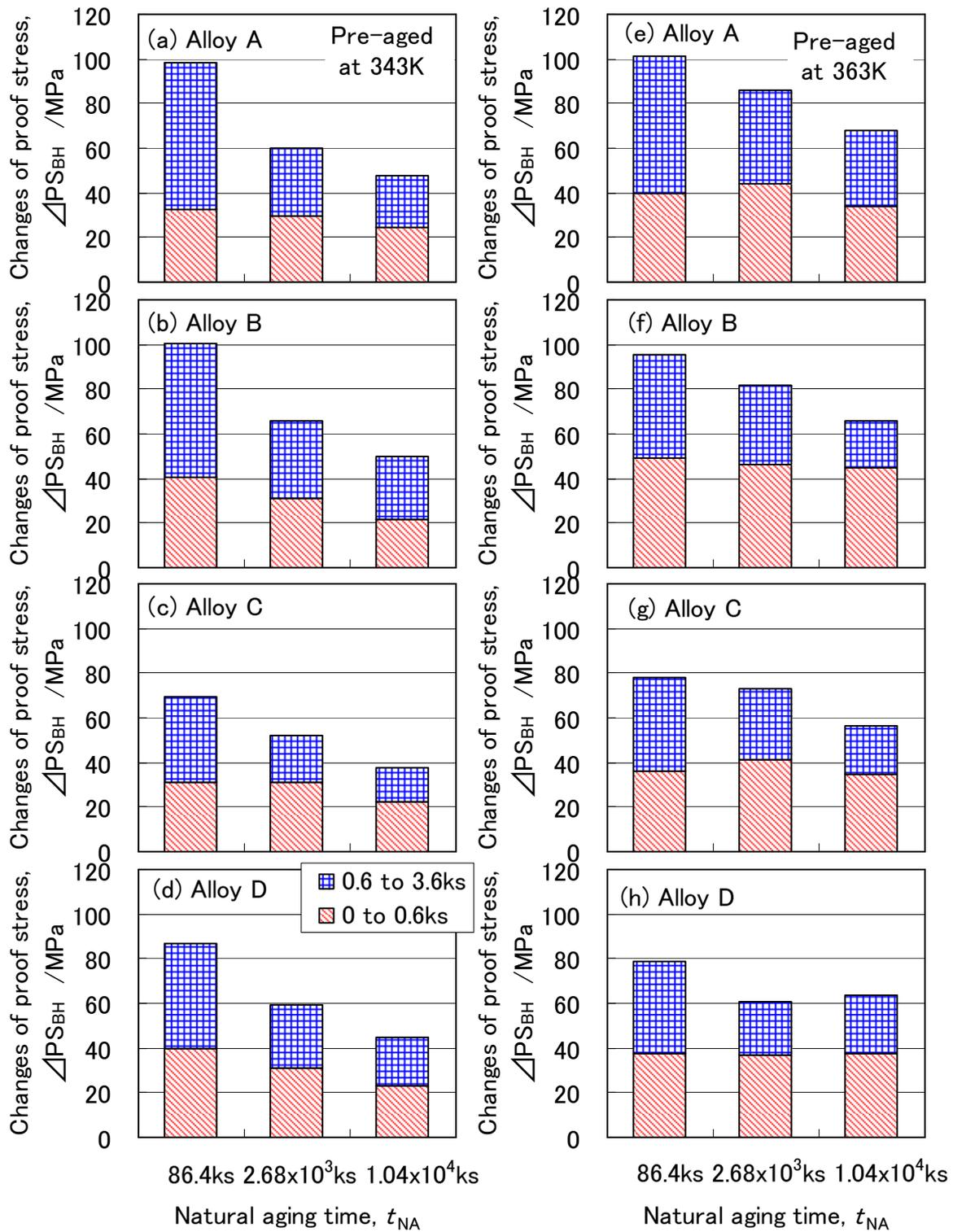


Fig.4-2 Changes of 0.2% proof stress during final artificial aging at 443K for 0 to 0.6ks and for 0.6 to 3.6ks in Alloy A, Alloy B, Alloy C and Alloy D pre-aged at (a)-(d):343K, (e)-(h):363K. Final artificial aging (BH) was performed after natural aging for 86.4,  $2.68 \times 10^3$  and  $1.04 \times 10^4$ ks.

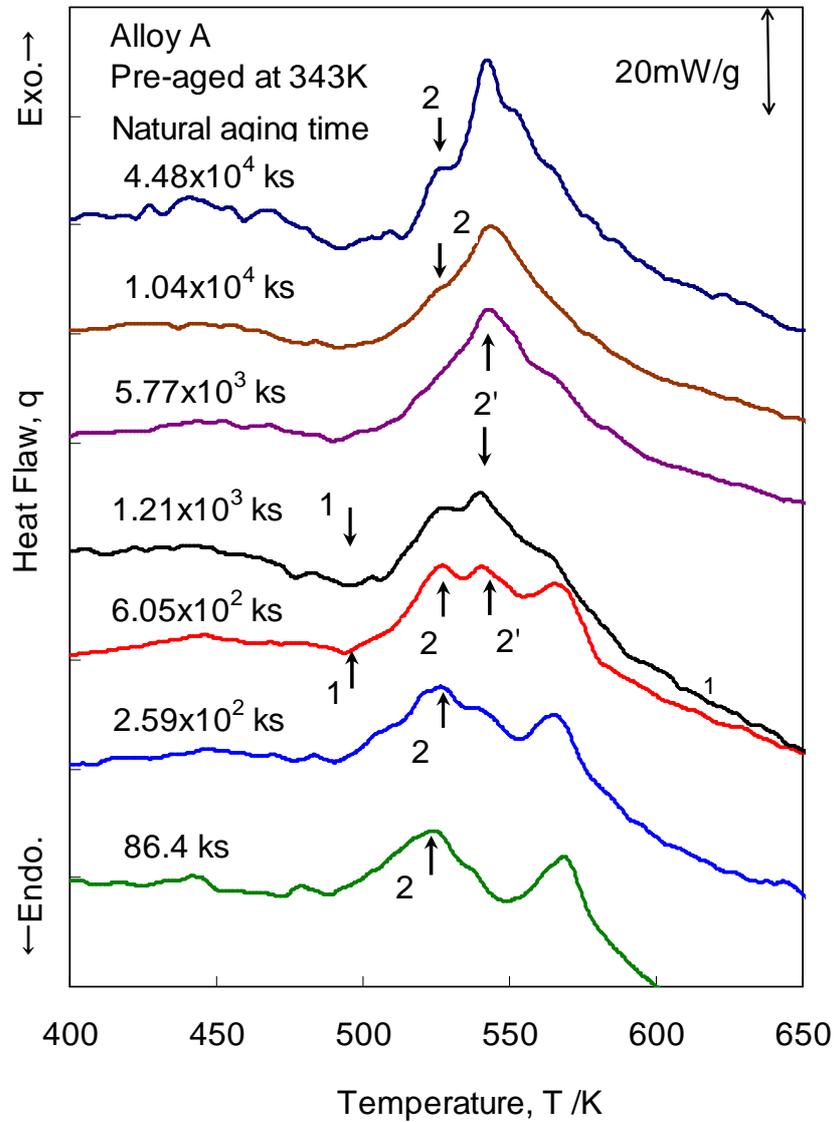


Fig.4-3 DSC results at various natural aging times for Alloy A pre-aged at 343K. Peak 1, Peak 2 and Peak 2' are indicated by 1, 2 and 2' in the DSC curves.

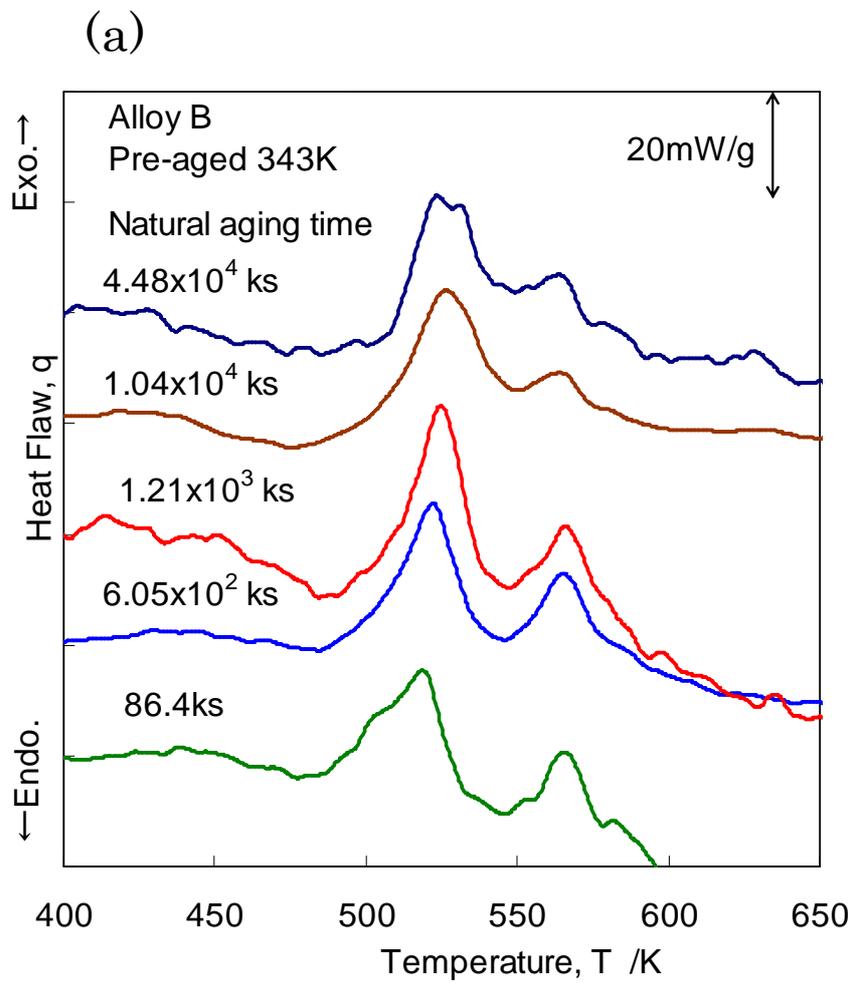
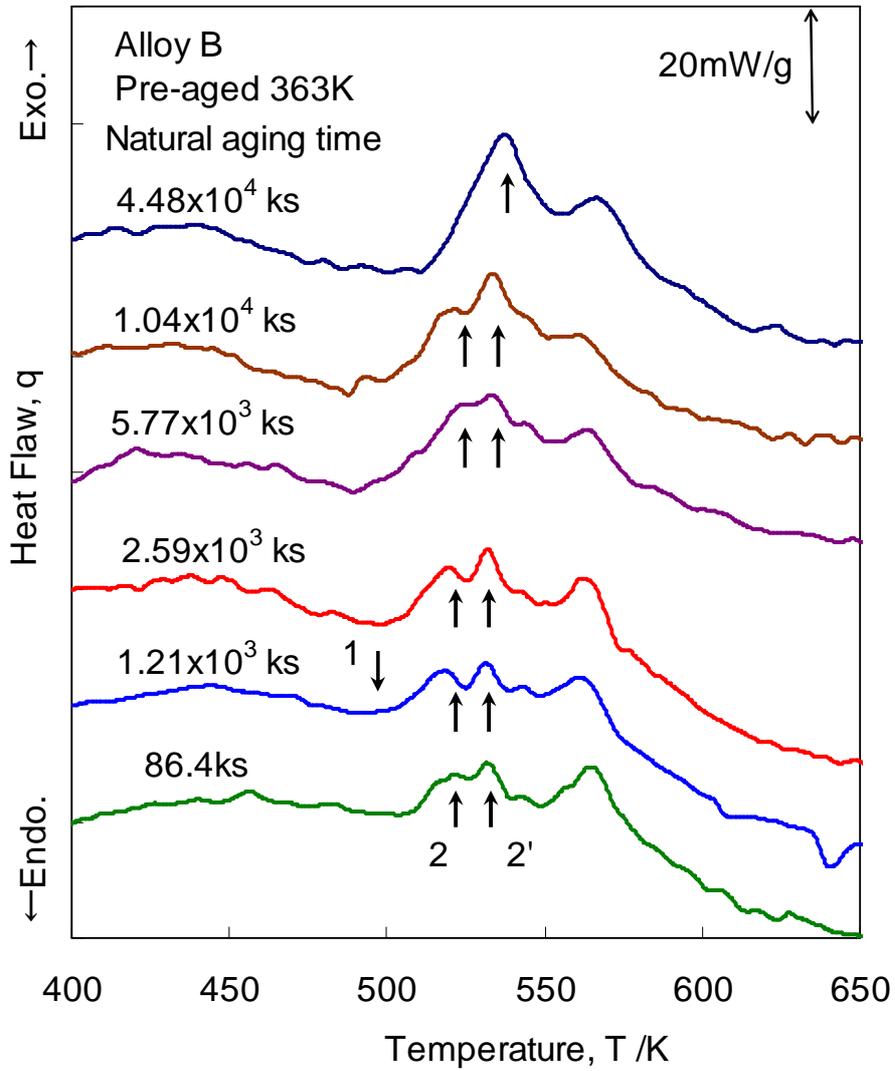


Fig.4-4 DSC results at various natural aging times for Alloy B pre-aged at (a) 343K and (b) 363K. Peak 1, Peak 2 and Peak 2' are indicated by 1, 2 and 2' in the DSC curves.

(b)



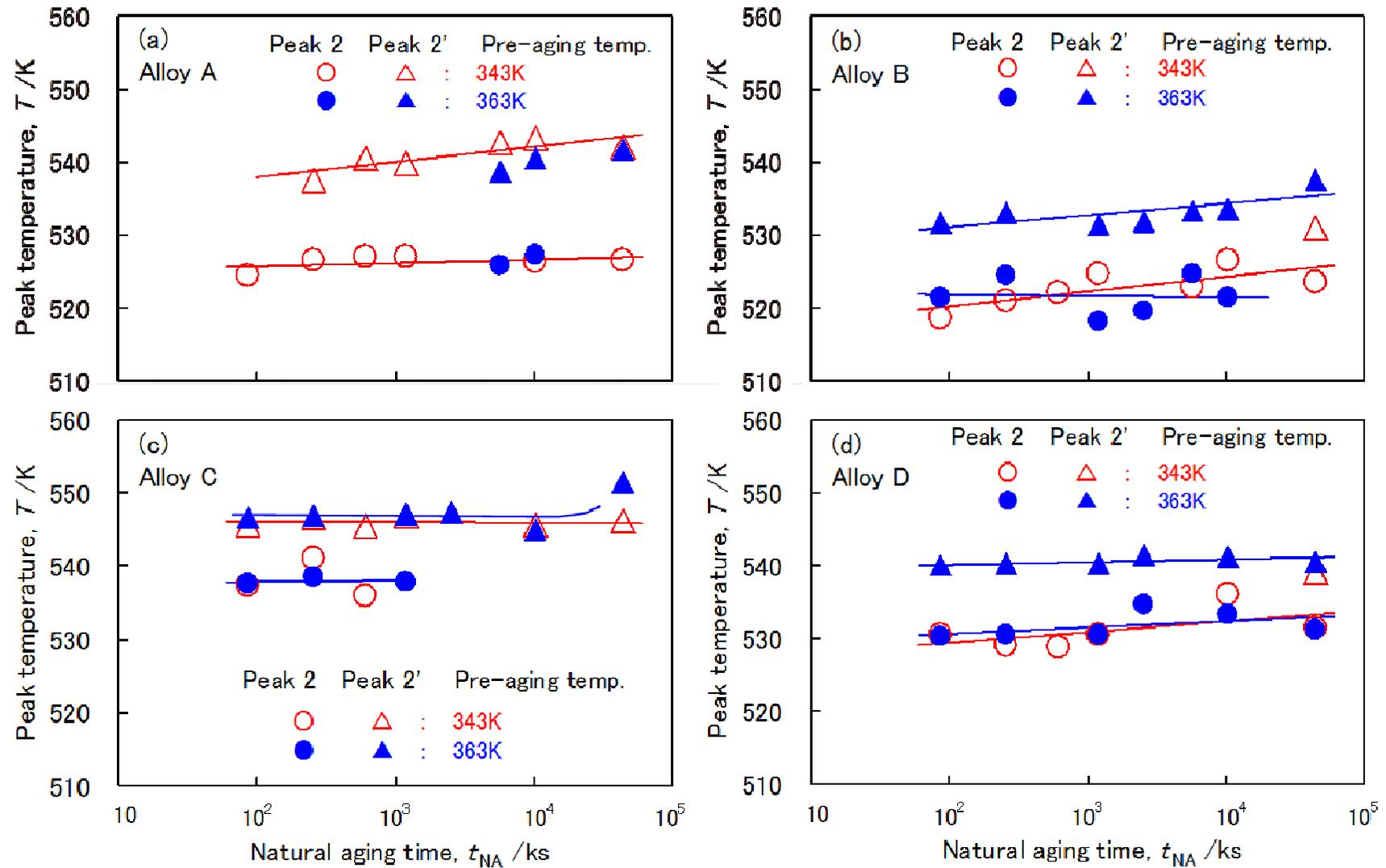


Fig.4-5 Changes of peak temperatures of Peak 2 and Peak 2' during the natural aging time in all DSC curves in this study. (a) Alloy A, (b) Alloy B, (c) Alloy C and (d) Alloy D.

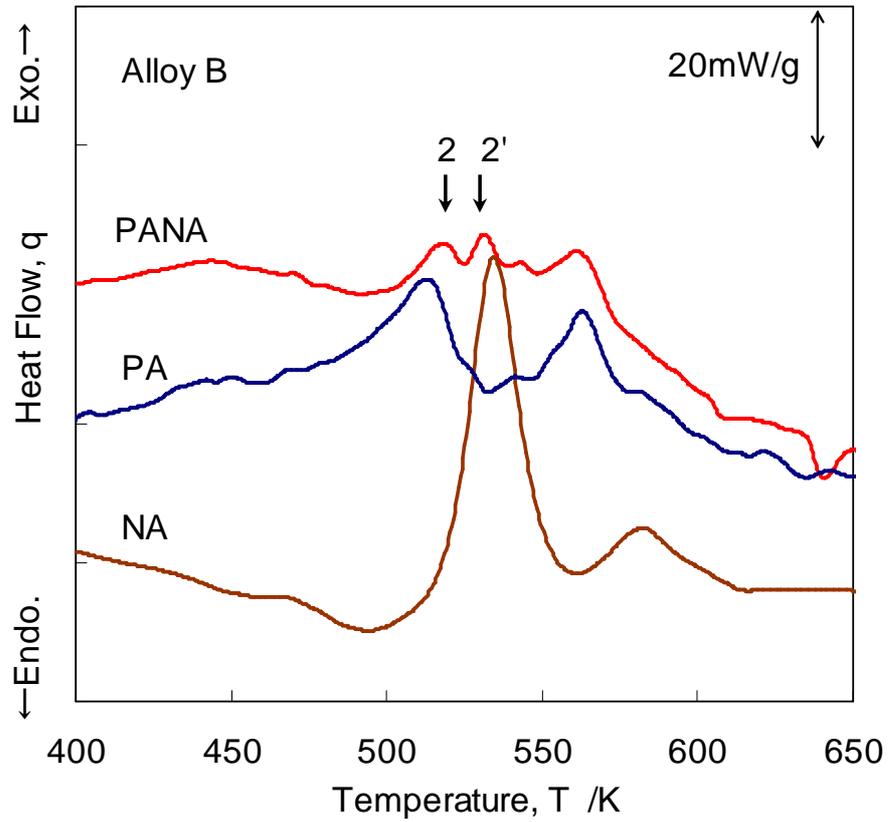


Fig.4-6 The result of DSC for Alloy B pre-aged at 363K and then naturally aged for  $1.2 \times 10^3$  ks (PANA), exhibiting two separated peaks, Peak 2 and Peak 2'. The results of DSC for Alloy B only pre-aged at 363K (PA) and only natural aged for  $1.2 \times 10^3$  ks (NA) are also shown in the figure.

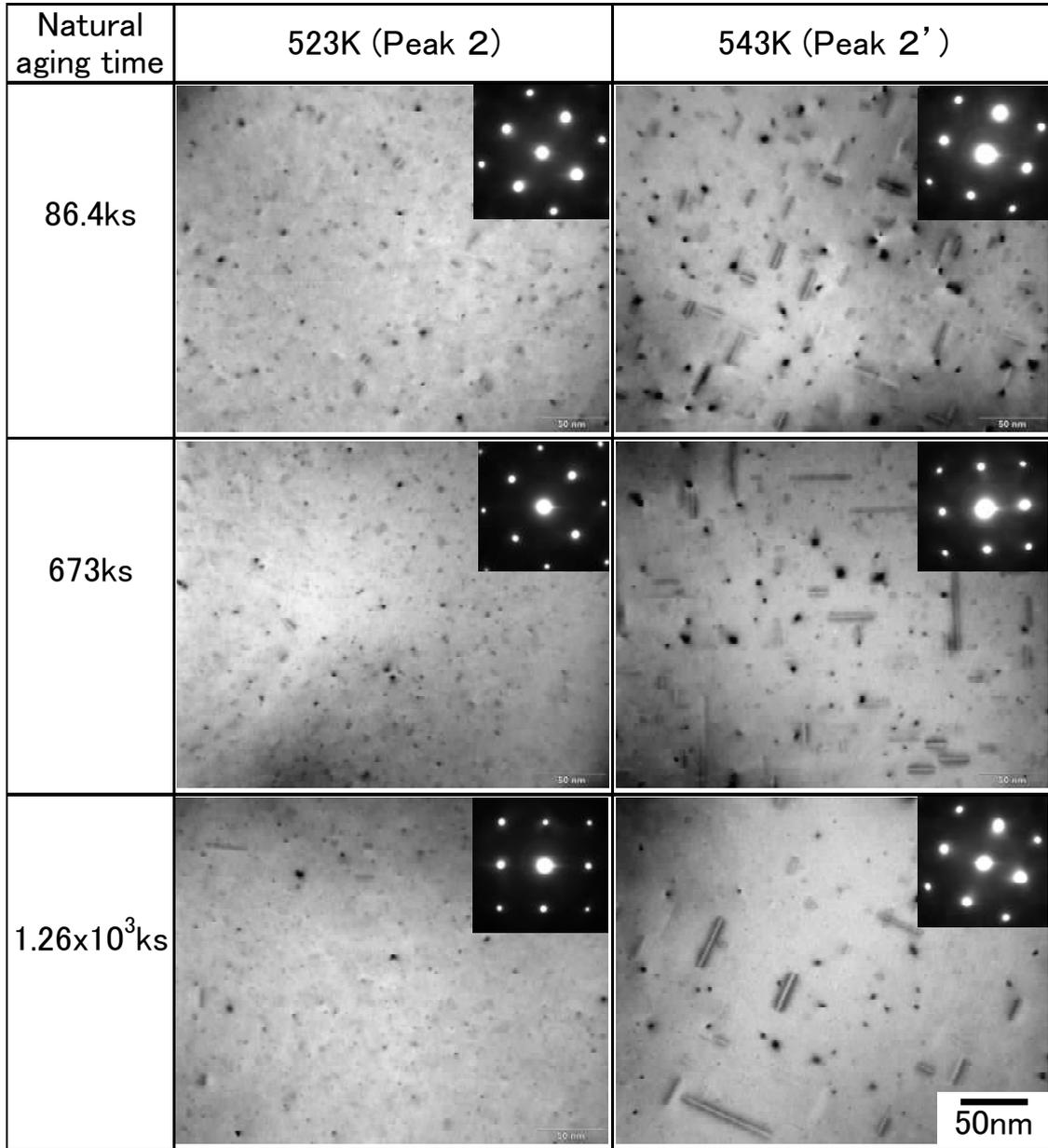


Fig.4-7 TEM bright field images of Alloy A pre-aged at 343K after heating up to 523K and 543K, then quenched into water. Heating rate: 0.17K/s (10K/min) The heat treatment was conducted for the specimens naturally aged for 86.4, 673 and  $1.26 \times 10^3$ ks after pre-aging at 343K.

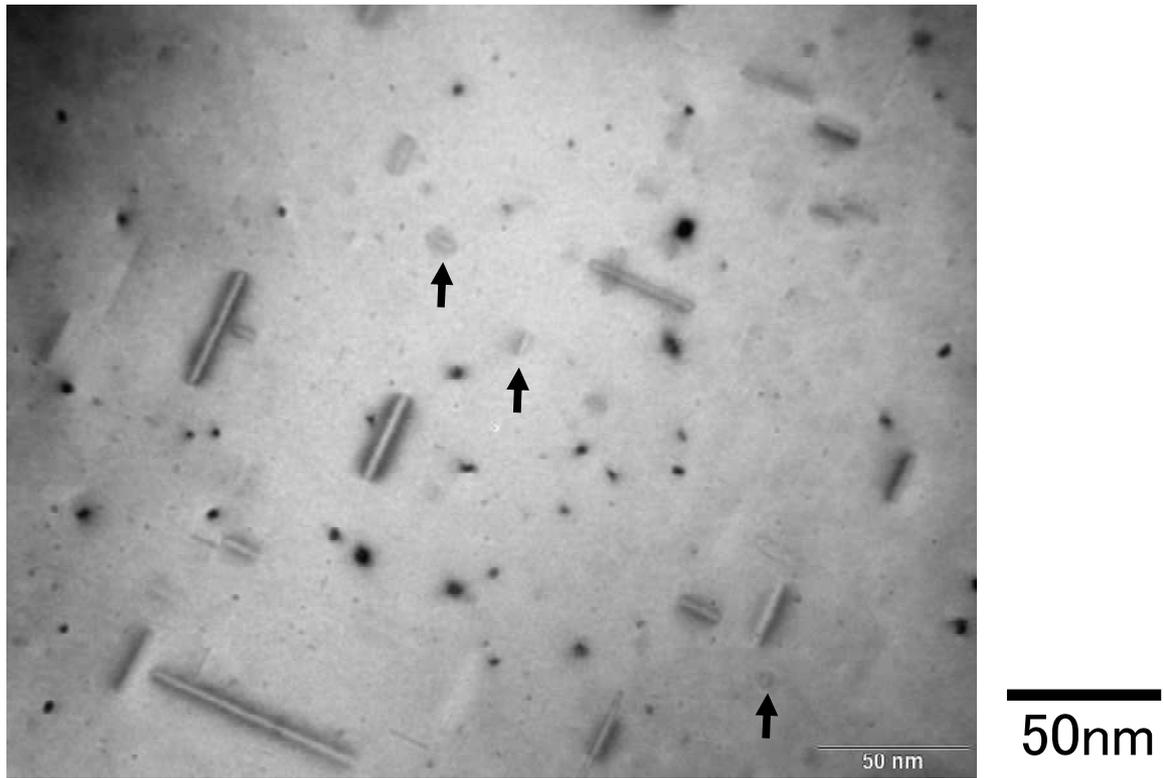


Fig.4-8 Enlarged TEM bright field image of the Alloy A pre-aged at 343K, then naturally aged for  $1.26 \times 10^3$  ks and heated up to 543K. The arrows indicate small  $\beta''$  which are newly nucleated during heating from 523 to 543K.

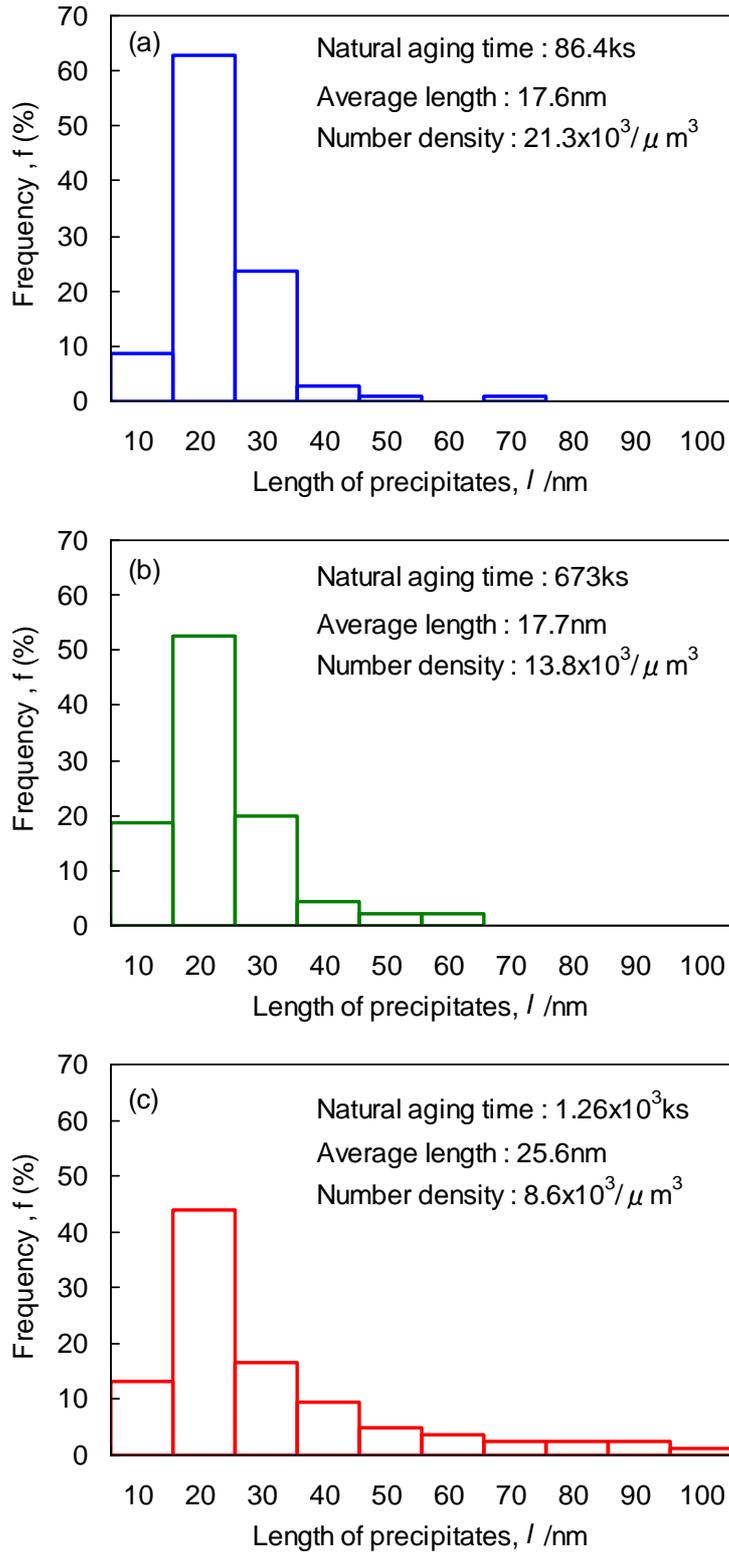


Fig.4-9 Size distribution of precipitates in Alloy A heated up to 543K after natural aging for (a) 86.4, (b) 673 and (c)  $1.26 \times 10^3$ ks.

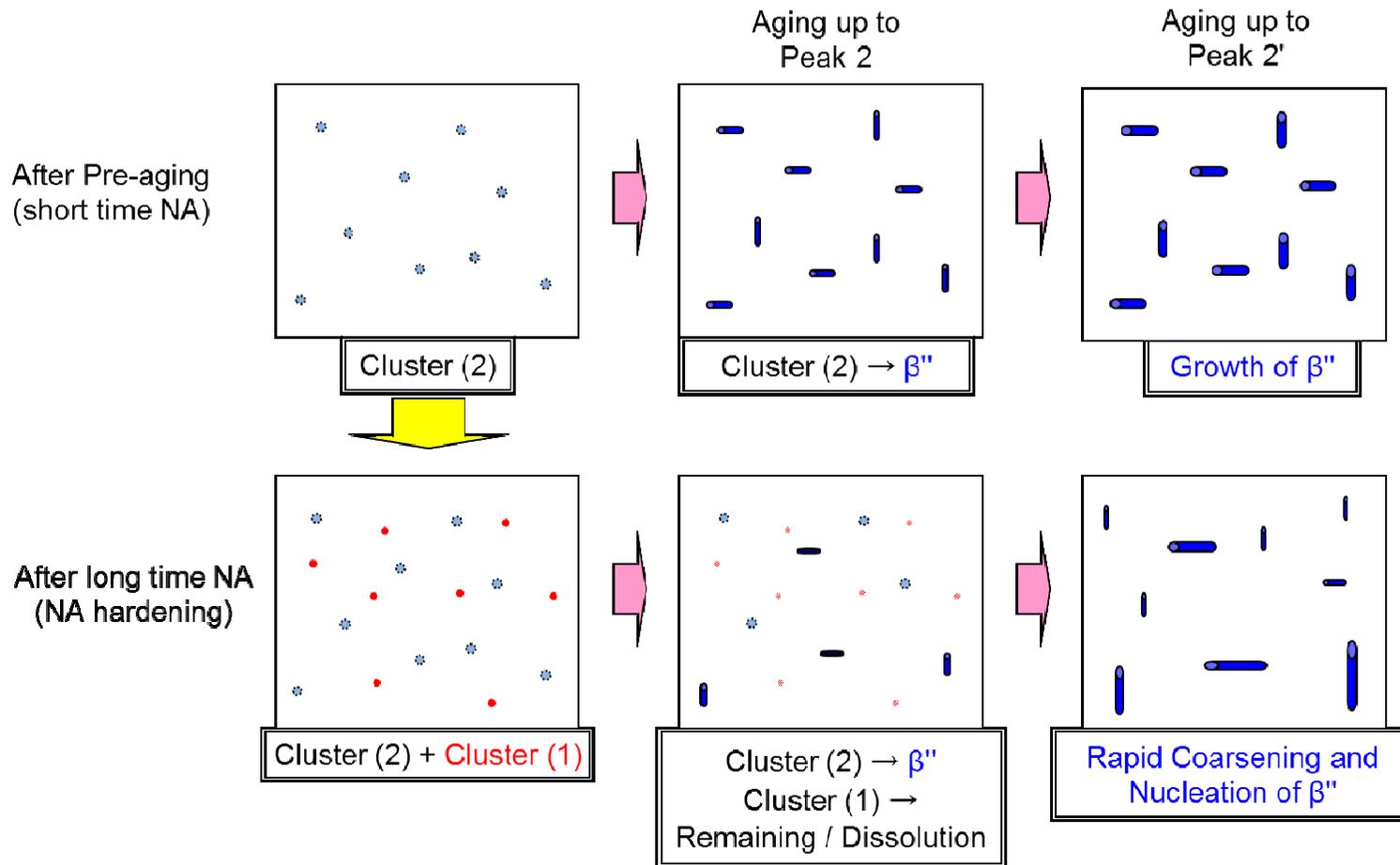


Fig. 4-10 Schematic illustrations showing the microstructure transition during heating in the same condition for the DSC measurement. Cluster(2) formed by pre-aging transforms into  $\beta''$ . The combined Cluster(2) and Cluster(1) formed by pre-aging and long time natural aging affect the formation of coarsened  $\beta''$  and secondary nucleation of  $\beta''$ .

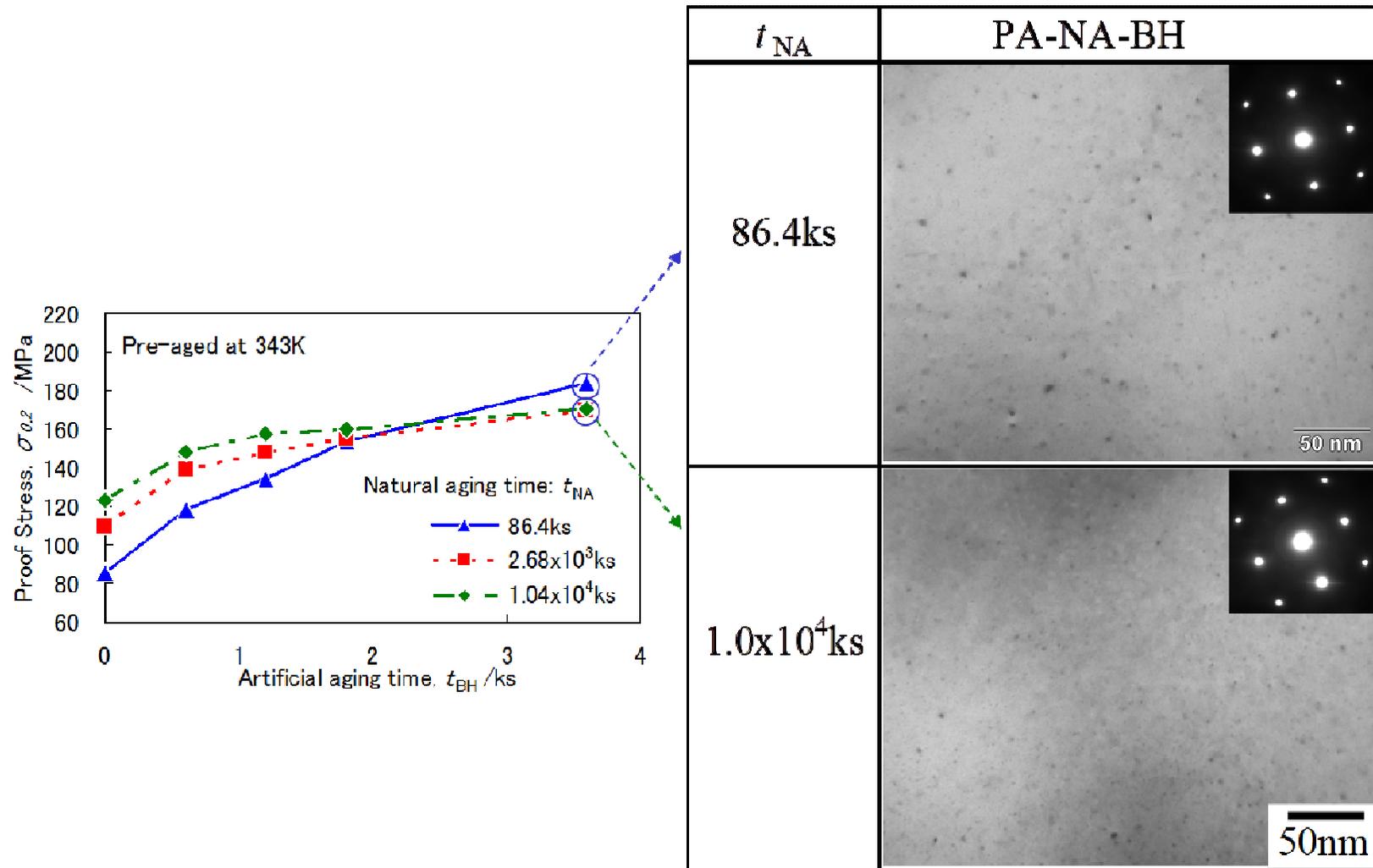


Fig.4-11 TEM bright field images of Alloy A pre-aged at 343K after the final aging at 443K for 3.6ks. The final aging was conducted for the specimens naturally aged for 86.4 and  $1.0 \times 10^4$ ks.

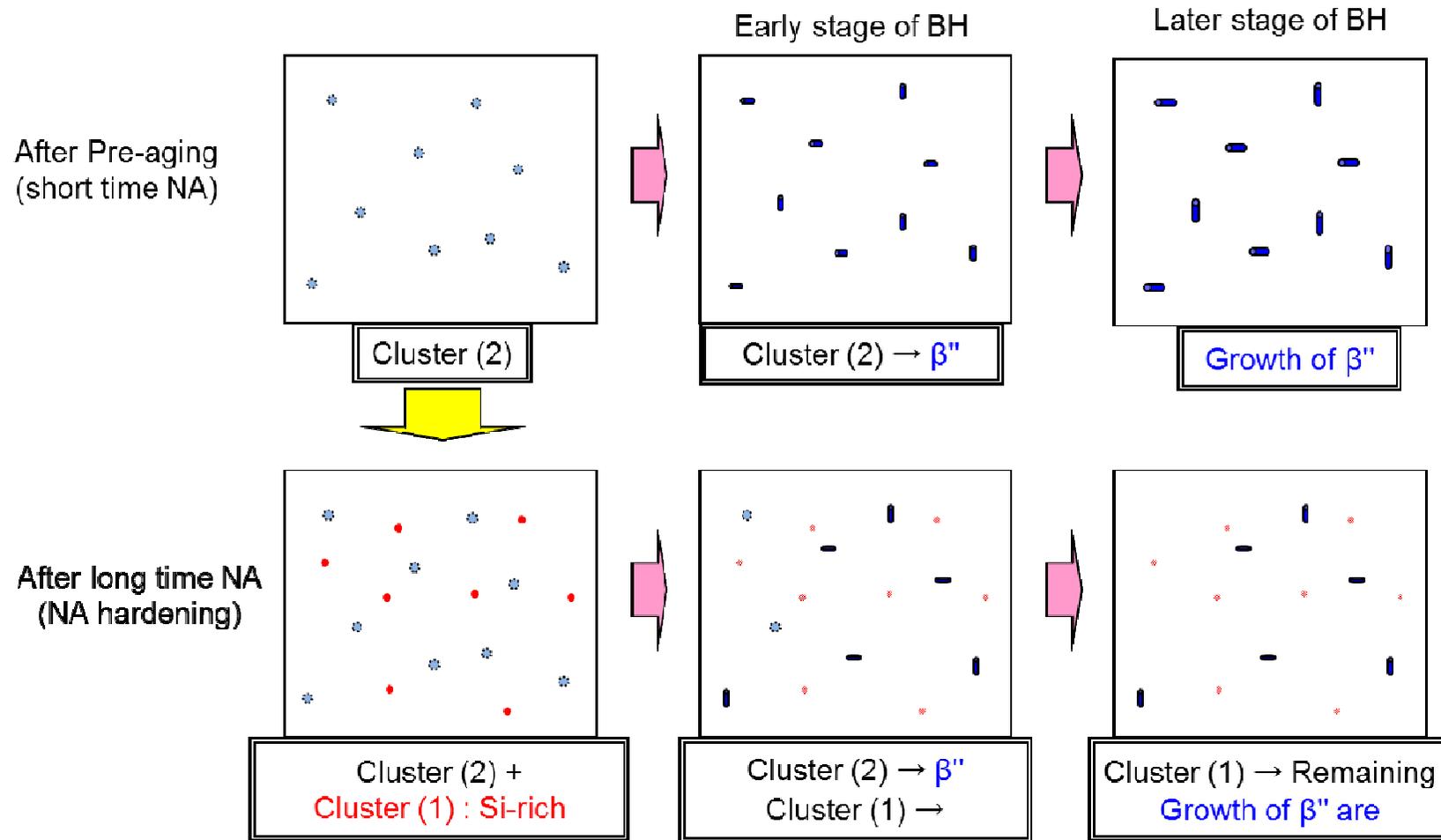


Fig.4-12 Schematic illustrations showing the microstructure transition during final bake hardening. Cluster(2) formed by pre-aging transforms into  $\beta''$ . The combined Cluster(2) and Cluster(1) formed by pre-aging and long time natural aging affect the growth of  $\beta''$  during later stage of BH.

## 第5章 引張変形挙動に及ぼすクラスタの影響

### 5.1 はじめに

アルミニウム合金板を自動車ボディなど成形加工用途に適用する上では、その強度とともに成形加工性および成形加工後の外観品質に優れることが求められる。成形性の点から材料に求められる特性は成形要素によって様々であるが、特にアルミニウム合金板材の成形加工時には鋼板と比較して伸び、塑性異方性  $r$  値が低い点が課題として挙げられることが多い<sup>1,2)</sup>。また、一般にアルミニウム合金板材の成形性を示す指標として加工硬化指数  $n$  値が高い方が良いとされる<sup>2)</sup>。これらの成形性に影響する因子として、特に加工硬化特性にはクラスタの形成状態も影響を及ぼすものと考えられる。Serizawa ら<sup>3)</sup>は自然時効および 373K 時効で形成されたクラスタと転位との相互作用について調べ、これら 2 種類のクラスタは転位との相互作用の点で異なる挙動を示し、クラスタを転位がカッティングする際の活性化エネルギーが異なるとの結果を示している。しかし、このようにクラスタと転位との関係の観点から研究した例は少ない。クラスタの形成によって強度が大きく向上することから、クラスタが転位移動の障害となることは明らかであるが、クラスタの構造が十分明確にされていないこともあって、クラスタと転位との相互作用、さらには加工硬化特性との関係も不明な点が多い。

一方、Al-Mg-Si 系合金では、溶体化・焼入れ処理後の初期に引張試験を行った際に、その応力-歪曲線（あるいは荷重-変位曲線）上にセレーションと呼ばれる荷重変動を生じることが知られている。本系合金におけるセレーションは、室温または高温での時効時間に伴って消失し、これはクラスタや析出相の形成に伴ってセレーションを生じさせる溶質原子が減少するためと考えられている<sup>4-5)</sup>。中山ら<sup>4)</sup>の報告している Al-Mg-Si 合金でのセレーションの例を Fig. 5.1 に示す。アルミニウム合金におけるセレーション現象は主に Al-Mg 系合金で古くから詳細な研究がなされており、温度や歪み速度などによって発生形態が変化することが報告されている<sup>6-9)</sup>。その発生機構についても多くの研究がなされているが、必ずしも十分な理解には至っていないようである<sup>10-13)</sup>。セレーションの発生は一般にストレッチャストレインと呼ばれる外観不良を伴うため、これを抑制することが工業的に重要となるが、Al-Mg-Si 系合金においては 1 日程度以上の自然時効後では生じないため、実用上で外観不良につながることは少ない。しかしながら、セレーションの発生挙動は時効初期のクラスタ形成と密接な関係

があり、また、クラスタ形成による変形挙動の変化を示すものと考えられることから、特にクラスタとセレーション挙動の関係を明らかにすることは工業的にも学術的にも重要である。

本章では、以上の観点からセレーション挙動および加工硬化特性に及ぼすクラスタの影響を明らかにすることを目的とし、Alloy B およびこれに微量の Mn を添加した Al-Mg-Si 系合金を用いて、自然時効および 363K 時効後に種々の条件で引張試験を行い、セレーション発生挙動および加工硬化特性を調べた。

## 5.2 実験方法

Alloy B および実用合金相当の組成としてこれに 0.1mass%Mn を添加した Alloy M を溶製し、鑄造、均質化熱処理を行った後、熱間圧延、冷間圧延により板厚 1.0mm とした。また、比較として Al-0.6mass%Mg 合金の 0.6mm 厚市販圧延板を用いた。各合金の組成を Table 5-1 に示す。この圧延板を 843K のソルトバス中で 0.3ks 保持する溶体化処理を行い、常温の水中に焼入れた後、そのまま室温保持および 363K の温水浴中または 373K の空気炉中で 0.3~36ks 保持する予備時効処理を行って供試材とした。363K 予備時効試料については所定の時間予備時効処理後、60s 以内に引張試験を開始した。

引張試験には圧延方向に直角に採取した JIS 13B 号試験片を用い、インストロン型引張試験機にて室温 (298K) で試験を行った。この際、ひずみ速度を  $2.2 \times 10^{-4} \sim 2.2 \times 10^{-2}/s$  の範囲の種々の条件とした。得られた応力-歪み曲線より、引張強さ、0.2% 耐力、伸び、加工硬化指数  $n$  値、セレーション発生臨界歪み： $\epsilon_c$  およびセレーション振幅： $\Delta\sigma$  を求めた。本研究では、荷重測定ノイズによるものと思われる微小な応力振動と区別するため、 $\epsilon_c$  を 1MPa を超える応力低下が初めて生じた歪みの値とし、 $\Delta\sigma$  は 1%歪み中に発生した 1MPa を超える応力低下の平均値とした。なお、50mm 評点間で測定される歪み値はセレーションが発生する条件では一様に増加せず、セレーション形態の表現には必ずしも適さないことから、 $\epsilon_c$  および  $\Delta\sigma$  の測手には応力-クロスヘッド変位曲線を用いた。拡大した応力-変位線図の例と測定方法の図解を Fig.5-2 に示す。

## 5.3 実験結果

### 5.3.1 クラスタ形成に伴うセレーションの変化

Alloy B および Alloy M について、0.3ks 自然時効後に引張試験を行った応力-歪み曲線を Fig.5-3 に示す。また、両合金の結晶粒組織を Fig.5-4 に示す。Alloy M では Alloy B よりも  $\Delta\sigma$  が大きく、明瞭にセレーションの発生が見られる。これは Alloy M の方が Mn 添加によって結晶粒径が小さいことによるものであり、これは結晶粒径が小さい方が同じ歪み量を加えた場合に転位密度がより高くなるためと考えられる。この結果から、以降の時効条件および引張試験条件を変えた試験には Alloy M を主に用いた。

Fig.5-5 に Alloy M について、0.3~3.6ks の自然時効 (NA) 後および 0.3~3.6ks の 363K 予備時効 (PA) 後に引張試験を行った応力-歪み曲線を示す。いずれの温度でも、時効時間に伴って  $\epsilon_c$  が高歪み側に遷移し、 $\Delta\sigma$  が小さくなる傾向が共通して見られた。また同じ時効時間で比較すると PA 材よりも NA 材の方が  $\epsilon_c$  が小さく、 $\Delta\sigma$  が大きい。 $\Delta\sigma$  は歪み量に伴って変化しており一様ではないことから、これを定量的に比較するため、先ず  $\Delta\sigma$  の歪み量に伴う変化を調べた。NA 材についての結果を Fig.5-6 に示す。いずれの時効時間においても、 $\Delta\sigma$  は歪み量に伴って大きくなり極大点を越えると徐々に小さくなる変化を示した。一方、PA 材においては、このような一定した傾向は見られなかった。各時効条件において、 $\Delta\sigma$  の最大値を  $\Delta\sigma_{\max}$  として求めた。時効時間に伴うセレーションの変化はクラスタの形成に関係すると考えられることからクラスタの形成量を示すパラメータとしてそれぞれの引張試験で得られた耐力値を取り上げ、耐力と  $\epsilon_c$  および  $\Delta\sigma$  の関係を整理した。この結果を Fig. 5-7 に示す。 $\epsilon_c$  と耐力の関係は自然時効および 363K 予備時効のいずれもほぼ同様で、耐力の上昇に伴って大きくなる。これに対して、 $\Delta\sigma$  と耐力の関係においては、自然時効の場合には耐力に伴って小さくなる傾向が見られるが、363K 予備時効の場合には明確な相関が見られない。

Alloy M について、0.3ks の自然時効および 90°C 時効後に種々の歪み速度で引張試験を行った応力-歪み曲線を Fig.5-8 に示す。歪み速度の増加に伴って  $\Delta\sigma$  は小さく、 $\epsilon_c$  が大きくなる傾向が見られた。これらの応力歪み線図から得られた  $\epsilon_c$  を歪み速度に対してプロットすると、Fig.5-9 となり、いずれの条件でも歪み速度に伴って  $\epsilon_c$  は増加する傾向を示す。また、時効時間が短い場合では、NA 材よりも PA 材の方が高い

$\epsilon_c$ を示すが、時効時間に伴う  $\epsilon_c$  の変化は NA 材の方が大きい。この  $\epsilon_c$  と歪み速度の関係は従来 Al-Mg 系合金にて報告<sup>7,8)</sup>されている結果とは異なる傾向を示しており、Al-Mg-Si 系合金にて発生するセレーシオンは Al-Mg 系合金とは異なる機構による可能性を示すものと思われる。また、自然時効後と予備時効後とで  $\Delta\sigma$  と耐力の関係、および歪み速度依存性とは異なる傾向を示すことから、クラスタの種類によってセレーシオン発生に及ぼす影響が異なることが分かる。

### 5.3.2 Al-Mg-Si 合金と Al-Mg 合金におけるセレーシオン形態比較

前節にて Al-Mg-Si 系合金では Al-Mg 系合金とはセレーシオン発生機構が異なる可能性が示されたことから、Alloy B およびこれとほぼ同量の Mg を含む Al-0.6mass%Mg 二元合金（以降 0.6Mg）について比較試験を行った。両合金について溶体化焼入れ後に室温で 0.3ks 保持した後に初期歪み速度  $1.1 \times 10^{-3}/s$  で引張試験を行った場合の応力-歪み線図を Fig.5-10 に示す。この図から明らかなおとおり、セレーシオンの形態は Alloy B と 0.6Mg では大きく異なり、Alloy B の方が顕著に振幅の大きなセレーシオンが発生している。また、この応力-歪み曲線の比較から、0.6Mg よりも Alloy B の方が高歪み域での加工硬化がより大きいことが分かる。この二つの合金について、さらに歪み速度を変えた試験を行い、歪み量と  $\Delta\sigma$  の関係および歪み速度による影響を調べた。この結果を Fig.5-11 に示す。なお、ここで 0.6Mg については Fig.5-2 で  $\Delta\sigma$  の定義とした 1MPa を超える応力低下がほとんど見られなかったため、この閾値を 0.2MPa として求めた。Alloy B においては、 $\Delta\sigma$  は歪み量に対して極大点を持つ変化を示し、歪み速度の増加に伴って  $\Delta\sigma$  は低下するものの  $\Delta\sigma_{max}$  の変化は小さく、初期歪み速度  $2.2 \times 10^{-2}/S$  の条件でも明瞭にセレーシオンの発生が見られる。これに対し、0.6Mg においては、 $\Delta\sigma$  は歪量の増加に伴って単調に低下する傾向を示し、歪み速度の増加に伴っても顕著に低下する。これらの結果は Alloy B におけるセレーシオンは 0.6Mg におけるものとは発生機構が異なることを示す。すなわち、Al-Mg-Si 系合金におけるセレーシオンの発生は従来報告されているように残存固溶溶質の特に Mg 原子によるものとするモデルでは説明が出来ず、クラスタが直接セレーシオンの発生に影響している可能性を示すものと考えられる。

クラスタの形成に伴ってセレーシオンが起こることが確かめられれば、クラスタが

直接セレーションの発生要因となる可能性を検証できると思われ、極めて短時間の時効条件でセレーション発生挙動を調べた。Fig5-12 に 363K で 0.01~0.06ks の予備時効を行った後の応力-歪み線図を示す。また、Fig.5-13 にこの予備時効後での試験で得られた  $\epsilon_c$  の時効時間に伴う変化を 0.06~0.18ks の自然時効後で同様に試験した結果と併せて示す。0.01-1ks の 363K 予備時効でも  $\epsilon_c$  は時効時間に伴って増加する傾向であり、0.06-1ks の自然時効でもクラスタ形成によって  $\epsilon_c$  が低下する結果は得られなかった。

### 5.3.3 加工硬化特性および成形性に及ぼすクラスタ形成量および種類の影響

前節の Alloy B と 0.6Mg との比較から、セレーションが加工硬化特性にも影響することが示されたことから、クラスタ形成量および種類が加工硬化特性に及ぼす影響を調べた。自然時効として 313K で 3.6~360ks、予備時効として 373K で 0.6~36ks の処理を行った試料にて引張試験を行い、5%塑性歪みにおける n 値を求めた。なお、313K は通常 of 自然時効としては高温であるが、ここではクラスタ形成量のパラメータである耐力を 373K 予備時効と同等に合わせる狙いから、313K とした。得られた n 値をクラスタ形成量のパラメータと考えられる耐力に対してプロットした図を Fig.5-14 に示す。加工硬化指数 n 値は耐力の増加に伴って低下するが、313K 自然時効材の方が 363K 予備時効材よりもわずかながら大きい。これは、同等の形成量で比較した場合に Cluster(1)の方が高い n 値となることを示す。

クラスタの種類が加工硬化特性に影響を及ぼす結果が得られたことから、これに伴う成形性の変化を調べた。Alloy M を用いて、自然時効 86.4ks および 383K で 18ks の予備時効を行った試料にて LDH<sub>0</sub> (Limiting Dome Height) 試験を行った結果を Fig.5-14 に示す。この試験は実際のプレス成形で割れが生じることが多い平面歪み状態での成形限界を球頭張出高さで評価するものである<sup>14)</sup>。この結果から、NA 材の方が PA 材よりも高い成形限界を示しており、Cluster(2)と比較して Cluster(1)の方がプレス成形性に対して優位であることを示す。

## 5.4 考察

### 5.4.1 Al-Mg-Si 系合金のセレーションの発生機構

Fig.5-10 および Fig.5-11 の結果より, Al-Mg-Si 系合金で発生するセレーションは従来報告されているような残存固溶溶質原子によるものではなく, クラスタが直接セレーションの発生原因となる可能性が示された。本研究ではこれを検証するには至っていないが, その要因の一つに引張試験中にもクラスタ形成が進行することの影響が考えられる。従って, 更に低温での引張試験を行うことで, クラスタ形成に伴ってセレーションが発生する結果が得られるのではないかと考える。

クラスタがセレーションを発生させるモデルについては, 仮説として以下を考えている。転位がクラスタを通過する際, Si-Si 結合が切れることや Mg, Si 原子の近接関係が変わることなどにより, クラスタとしての構造を満たさなくなると転位移動に対する障壁が低下する。このため, 変形応力が急激に低下するが, セレーションが発生する時効初期には新たなクラスタが次々に形成されるため, 新規に形成されたクラスタが再度転位移動の障害となり再び応力が上昇する。このようなモデルでは, 第2章で述べたように Cluster(1)と Cluster(2)とが異なる組成および構造を持つために, セレーションに対しても異なる影響を示すと考えることができる。小野寺ら<sup>13)</sup>は Al-Cu 系合金におけるセレーション挙動の詳細な実験と独自に考案した構成方程式に基づくシミュレーションから, この仮説と同様に, 非常に小さな析出物またはクラスタが時間とともに生成・成長し, また歪みの進行とともに転位に切られることで溶けることによってセレーションを発生させるとのモデルを推察している。

また, 更に時効が進行するとセレーションが消滅する現象については, クラスタの数密度が増加することにより, 転位の移動に対して連続的にクラスタが障害として存在する状態となり, 断続的な応力低下が生じ難くなるのではないかと推察される。

#### 5.4.2 成形性に及ぼすクラスタ種類の影響

Fig.5-3 にてクラスタの種類によってプレス成形性が異なり, Cluster(1)の優位性が示された。このクラスタ種類による差異は, 加工硬化指数の差異によるものと考えられるが, 内田ら<sup>15)</sup>は Al-Mg-Si 系合金の加工硬化特性と成形性の関係について, Si 量を変えた実験結果から高歪み域での  $n$  値の低下が小さいほど転位の局在化が生じ難く, 成形性が良好になるとの知見を示している。本研究における結果を同様に整理してみると Fig.5-16 となり, NA 材の方が高歪み域での  $n$  値の低下が小さいことが分かる。

この結果から、プレス成形性における Cluster(1)の優位性は転位の局在化が生じ難いことも推測される。

## 5.5 結言

本章では、時効初期のセレーション発生および加工硬化特性に及ぼす自然時効および予備時効の影響について調べ、以下の結果を得た。

- (1) NA 材, PA 材ともに, 時効時間の増加に伴ってセレーションの振幅  $\Delta\sigma$  が小さく, 臨界歪  $\varepsilon_c$  が大きくなる。NA 材と PA 材ではセレーションの形態および歪み速度依存性が異なり, クラスタの種類によってセレーションの発現が異なることを示す。
- (2) Al-Mg-Si 合金で発生するセレーションの形態および歪み速度依存性は同量の Mg を含む Al-Mg 二元合金で発生するものとは大きく異なる。これは, 従来の残存固溶溶質原子によるものではなく, クラスタが直接セレーションの発生要因となる可能性を示す。
- (3) PA 材と比較して NA 材の方が  $n$  値が高く, 張出成形限界も高い。プレス成形性には Cluster(1)が Cluster(2)よりも優位に働く。

## 参考文献

- 1) 薄鋼板成形技術研究会編：プレス成形難易ハンドブック第2版, (1997), 456
- 2) 阿部佑二, 吉田正勝, 野口修, 松尾守, 小松原俊雄：塑性と加工, 33 (1992), 365
- 3) A. Serizawa, T. Sato and W. J. Poole: Phil. Mag. Lett., 90 (2010), 279-287..
- 4) 中山栄治, 成毛康一郎：軽金属, vol.51, (2001), 346-350
- 5) 古田昌伸, 成毛康一郎, 柳沼芳宏, 岡田勝蔵, 清水照三, 中山栄治：軽金属, vol.52, (2002), 586-590
- 6) 池野進, 渡辺徹也, 多田静夫：日本金属学会誌 47 (1983), 231-236
- 7) 中山栄治：日本金属学会誌 64 (2000), 1257-1262

- 8) 池野進, 上谷保裕, 多田静夫: 日本金属学会誌 48 (1984), 1163-1167
- 9) 池野進, 浦野寛幸, 上谷保裕, 多田静夫: 軽金属 38 (1988), 473-478
- 10) E.Pink, A. Grinberg: Acta metal., 30 (1982), 2153-2160
- 11) E.Pink: Acta metal., 37 (1989), 1781
- 12) 小野寺龍太, 野々村実奈展, 荒牧正俊: 日本金属学会誌 64 (2000), 1162-1171
- 13) 小野寺龍太, 森川龍哉: 日本金属学会誌 64 (2000), 1172-1180
- 14) R.Tompson: SAE technical paper series 930815 (1993), 291-301
- 15) 内田秀俊, 吉田英雄: 軽金属 58 (2008), 285-289

Table 5-1 Chemical composition of the specimens (mass%).

Alloy No.	Mg	Si	Mn	Fe	Al
B	0.62	0.93	-	0.09	Bal.
M	0.61	0.96	0.10	0.08	Bal.
0.6Mg	0.63	0.03	-	0.04	Bal.

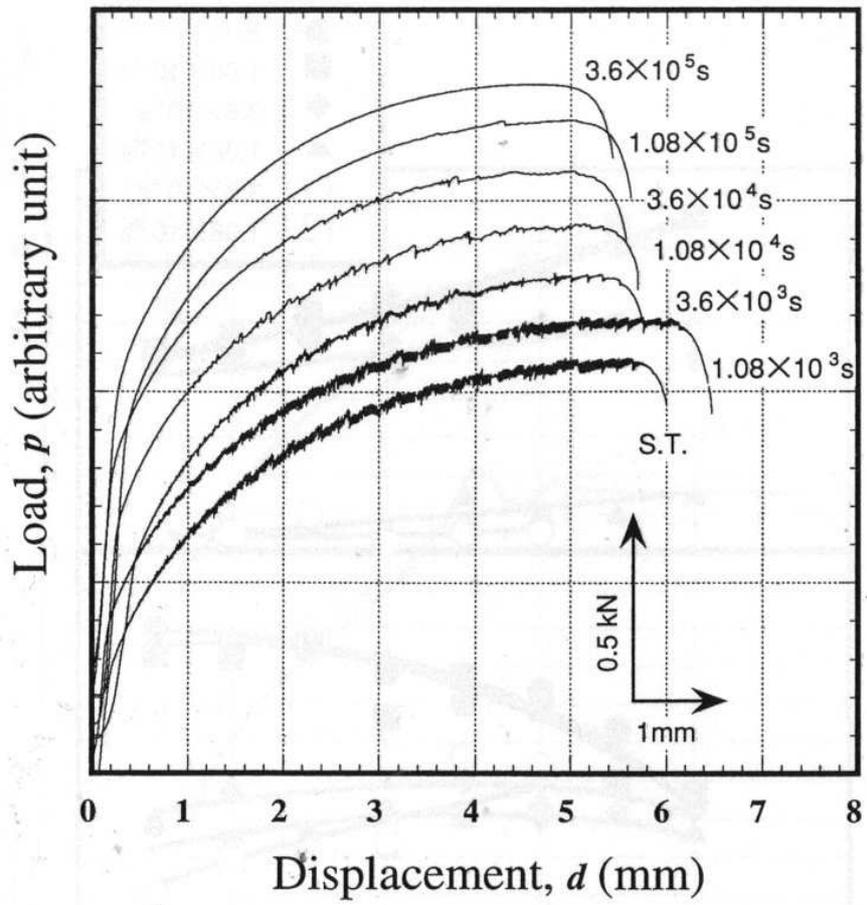


Fig. 5-1 Load-displacement curves of 6061 (Al-0.85Mg-0.80Si-0.42Cu (mass%)) alloy specimens naturally aged for  $1.08-3.6 \times 10^2$  ks<sup>4)</sup>.

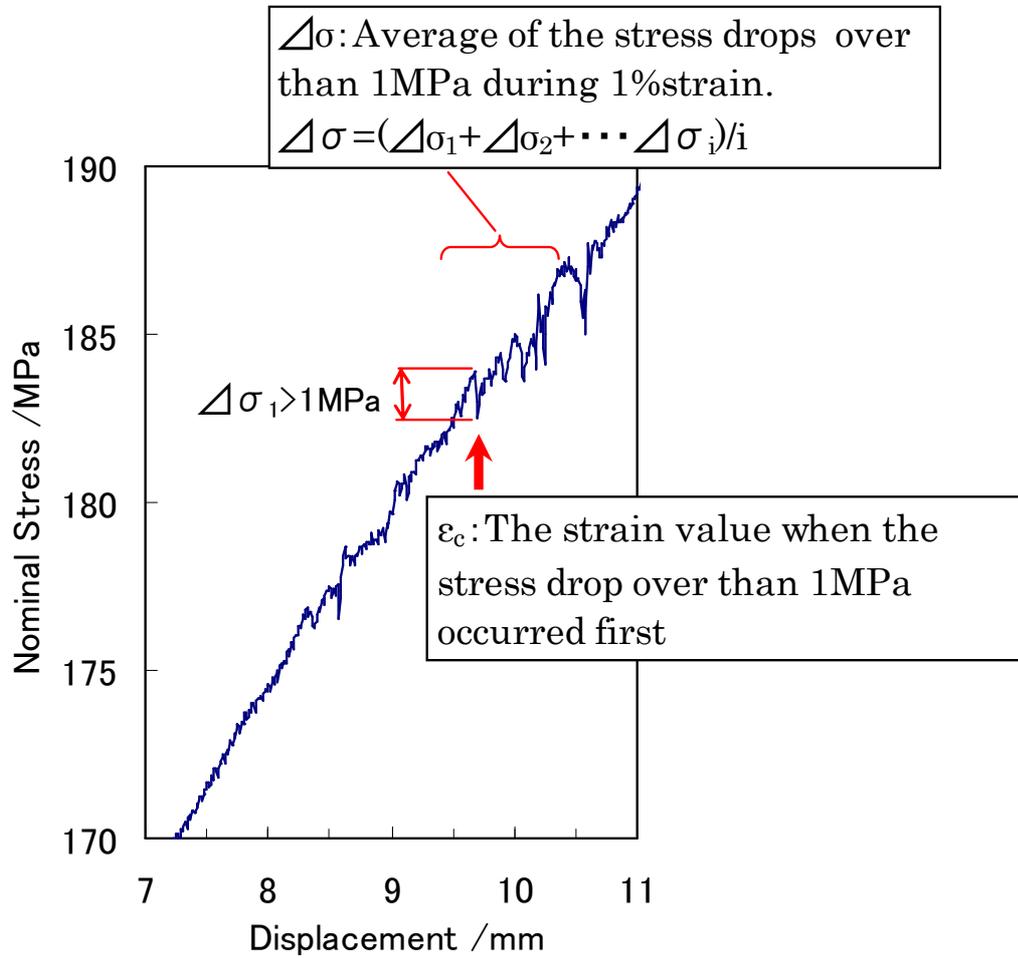


Fig. 5-2 Enlarged stress-displacement curve and explanatory note of  $\Delta\sigma$  and  $\epsilon_c$ .

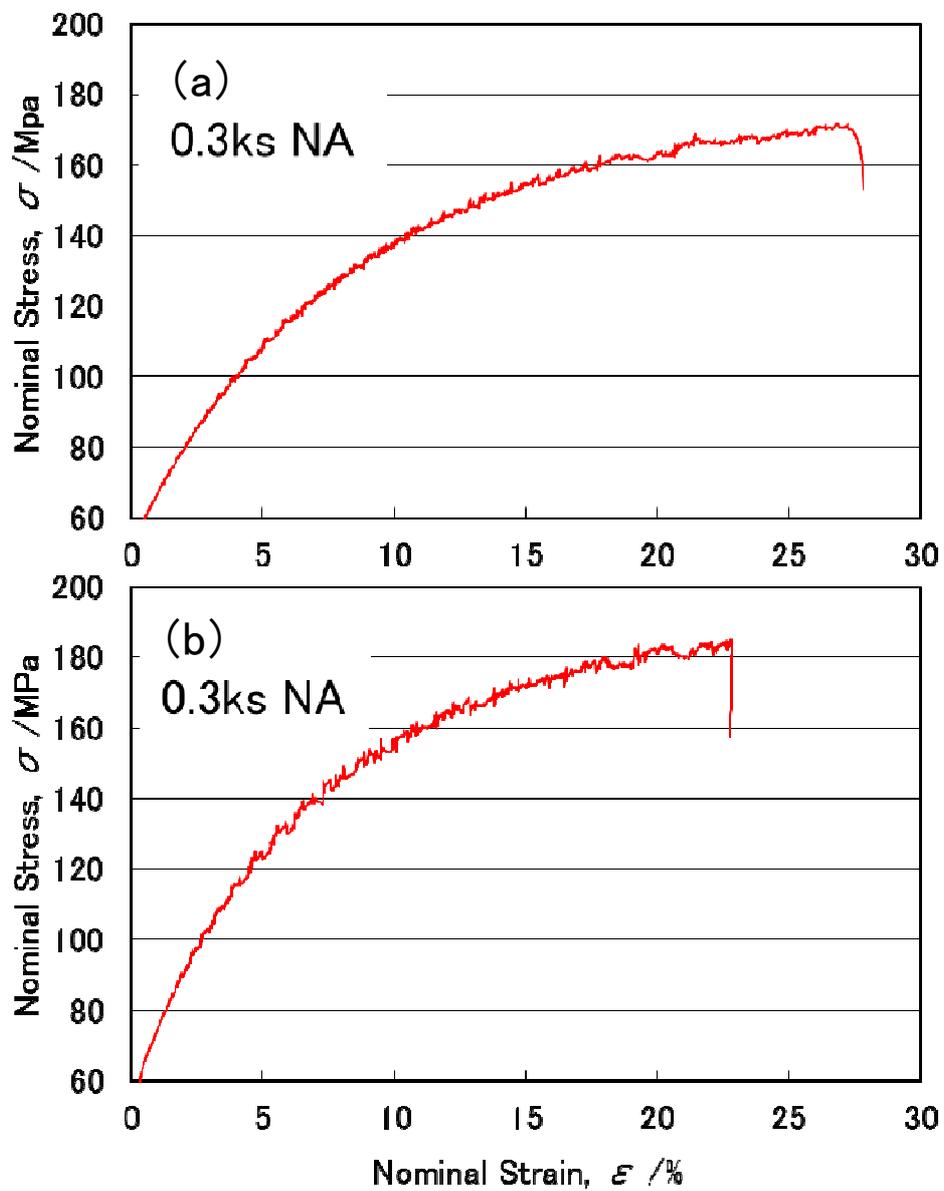


Fig. 5-3 Stress Strain curves for Alloy B and Alloy M. Both of the alloys are naturally aged for 0.3ks.

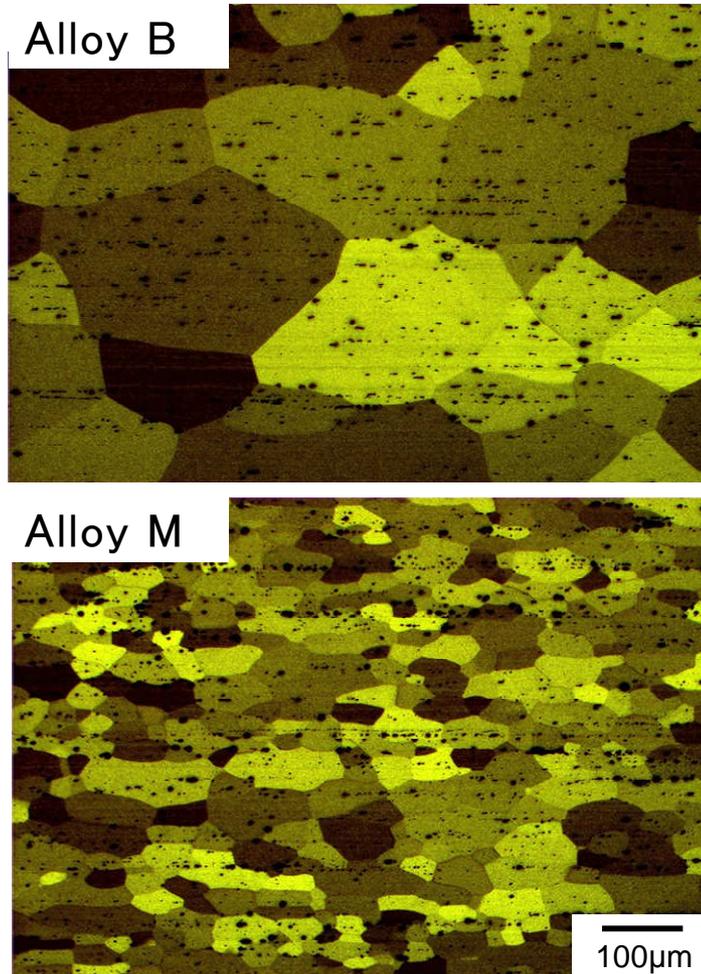


Fig. 5-4 Microstructures on the L-ST section for Alloy B and Alloy M.

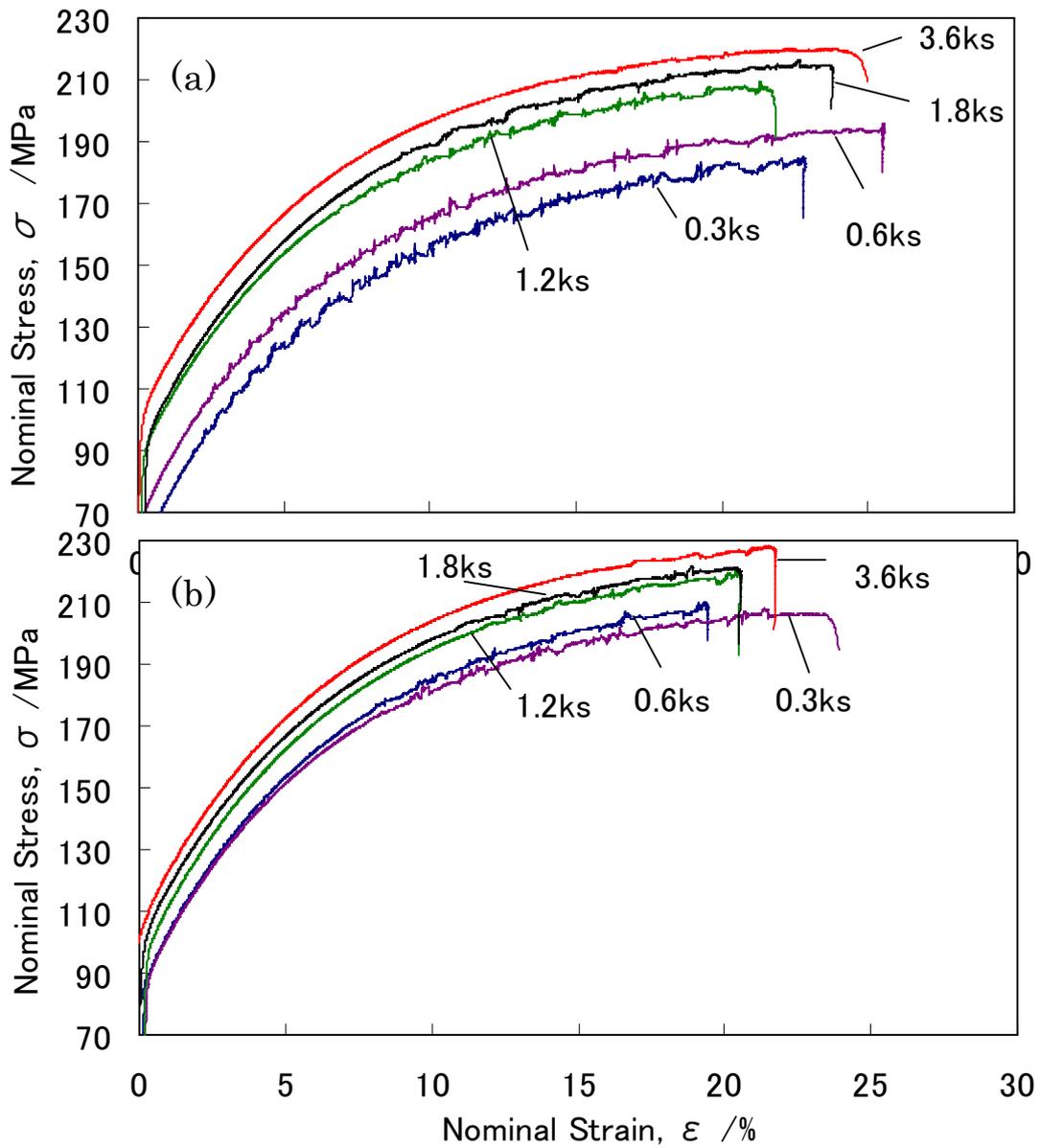


Fig. 5-5 Stress-Strain curves for Alloy M after (a) natural aging for 0.3-3.6ks and (b) pre-aging at 363K for 0.3-3.6ks.

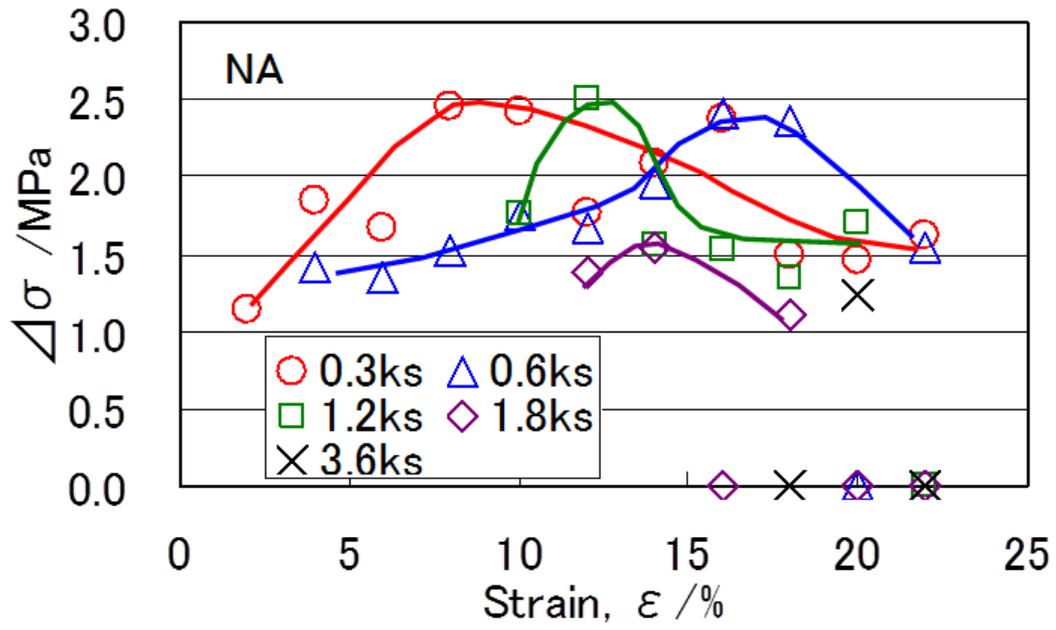


Fig. 5-6 Relationship between  $\Delta\sigma$  and strain in Alloy M naturally aged for 0.3-3.6ks.

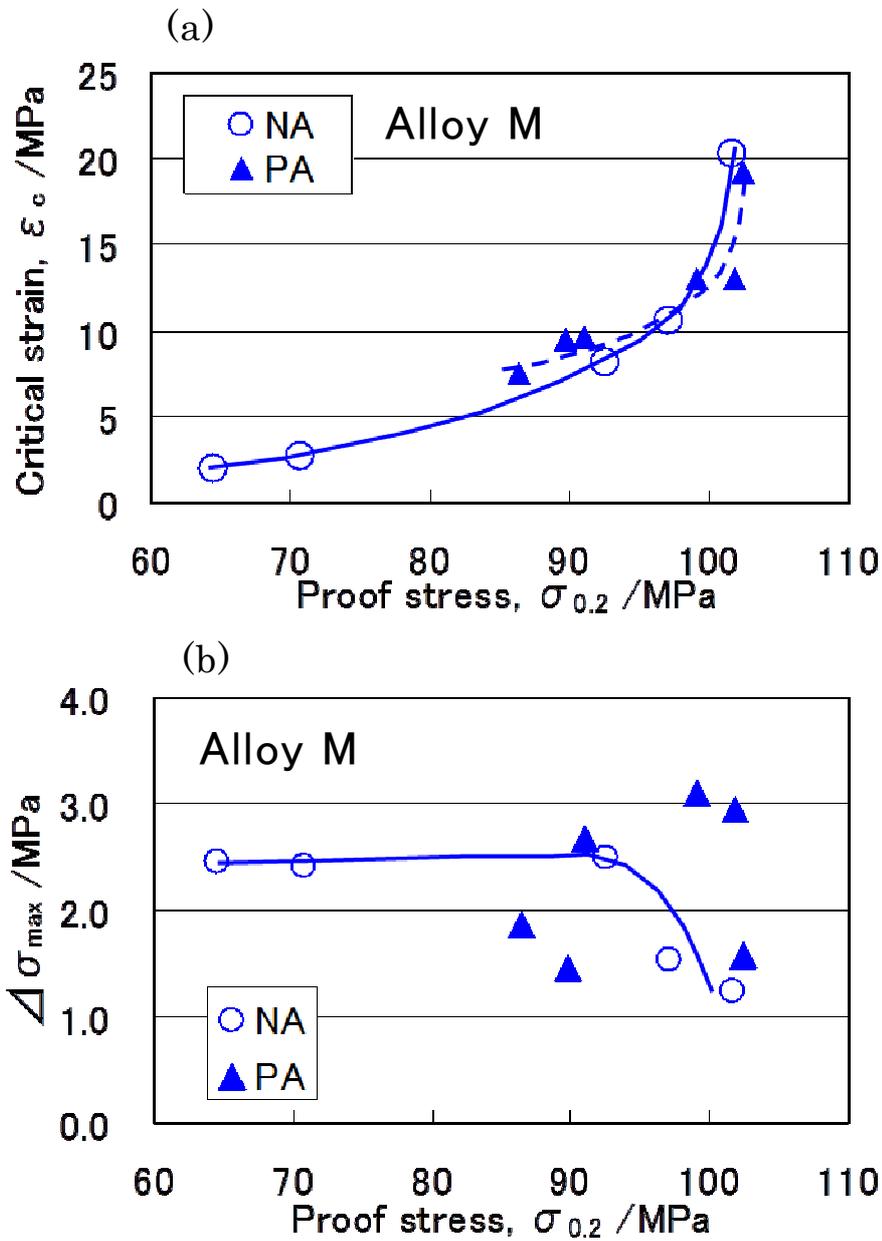


Fig. 5-7 Relationship between morphology of serration and proof stress in Alloy M naturally aged and pre-aged. (a) critical strain,  $\epsilon_c$  and (b) stress drop,  $\Delta\sigma_{max}$ .

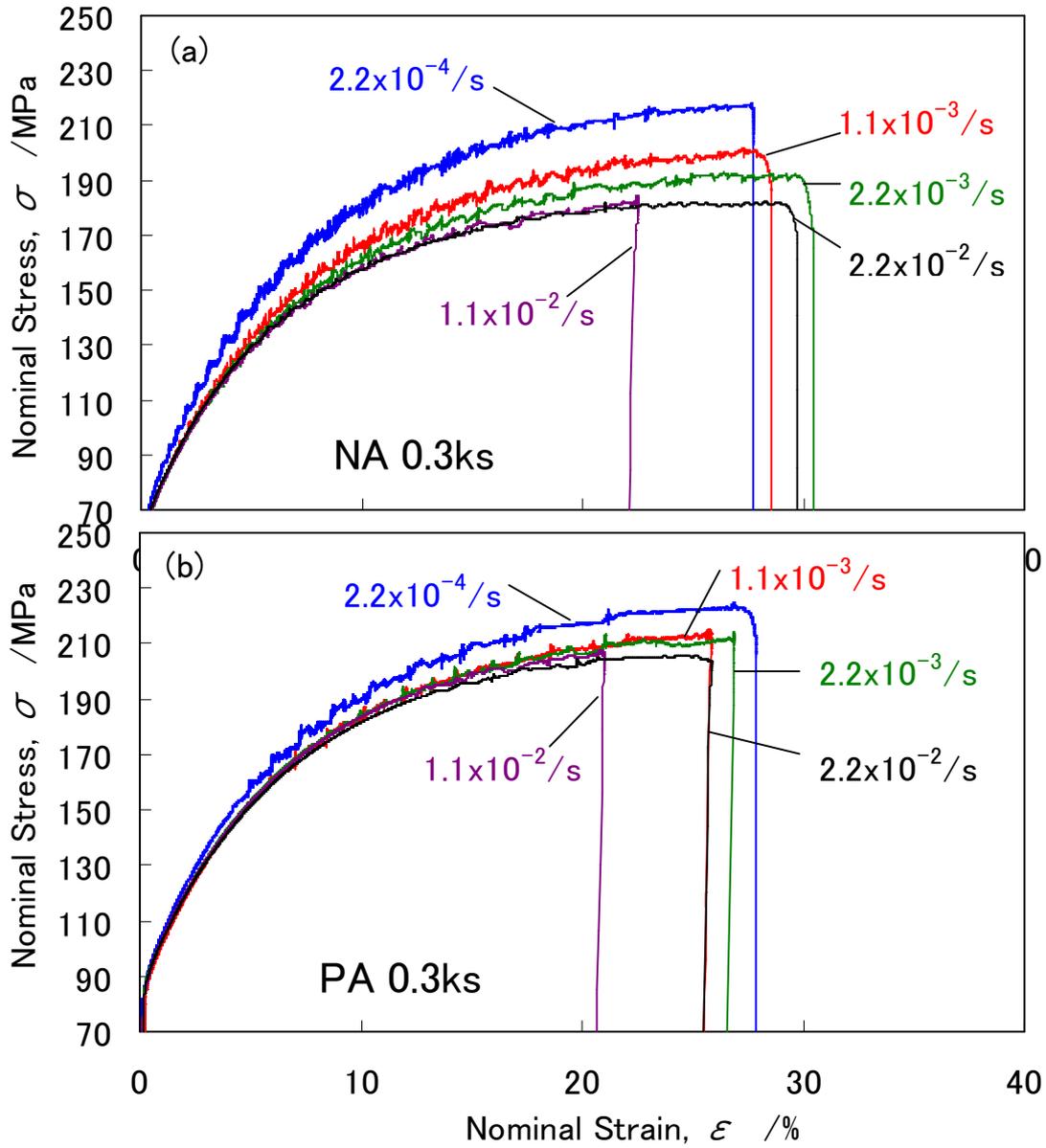


Fig. 5-8 Stress-Strain curves in Alloy M tested with various strain rates after (a) natural aging for 0.3ks and (b) pre-aging at 363K for 0.3ks.

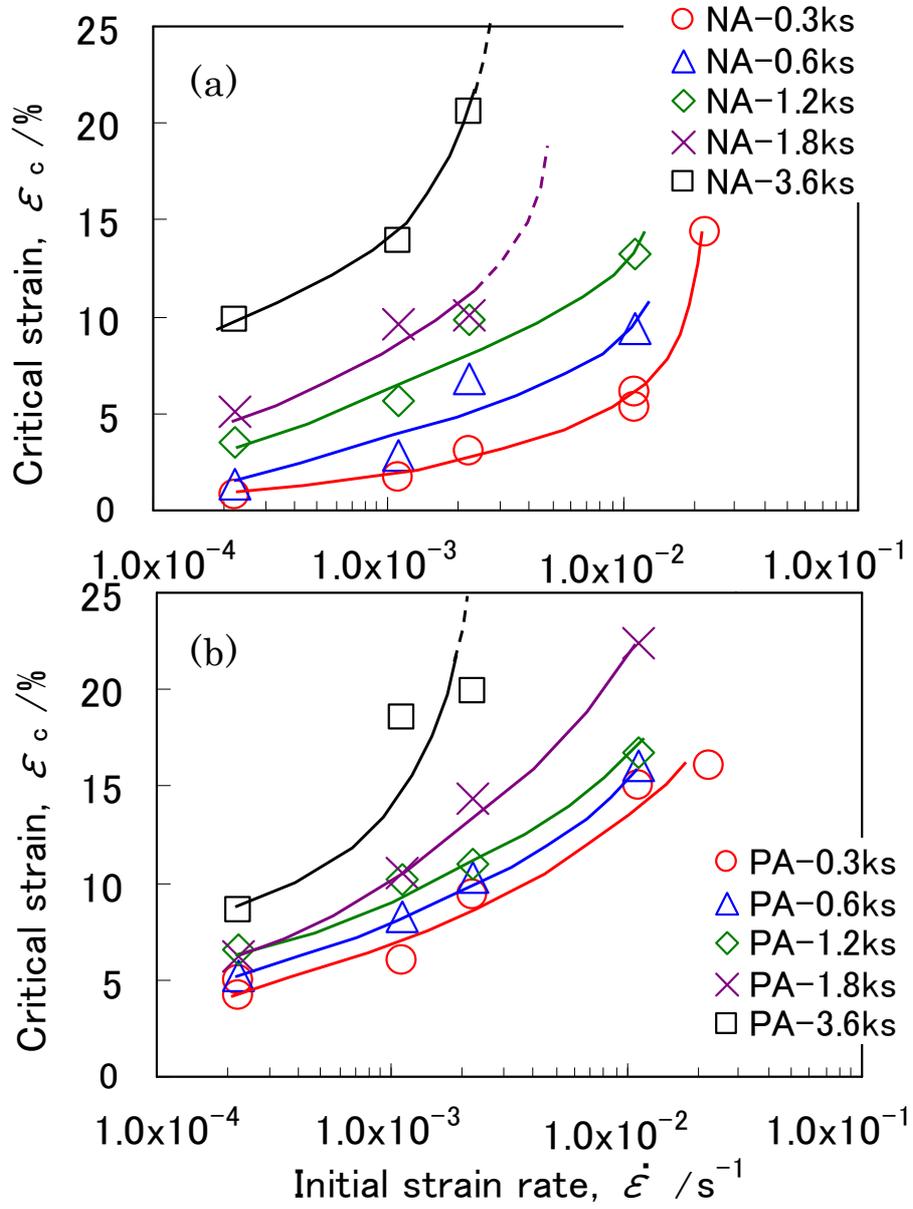


Fig. 5-9 Relationship between critical strain and initial strain rate.

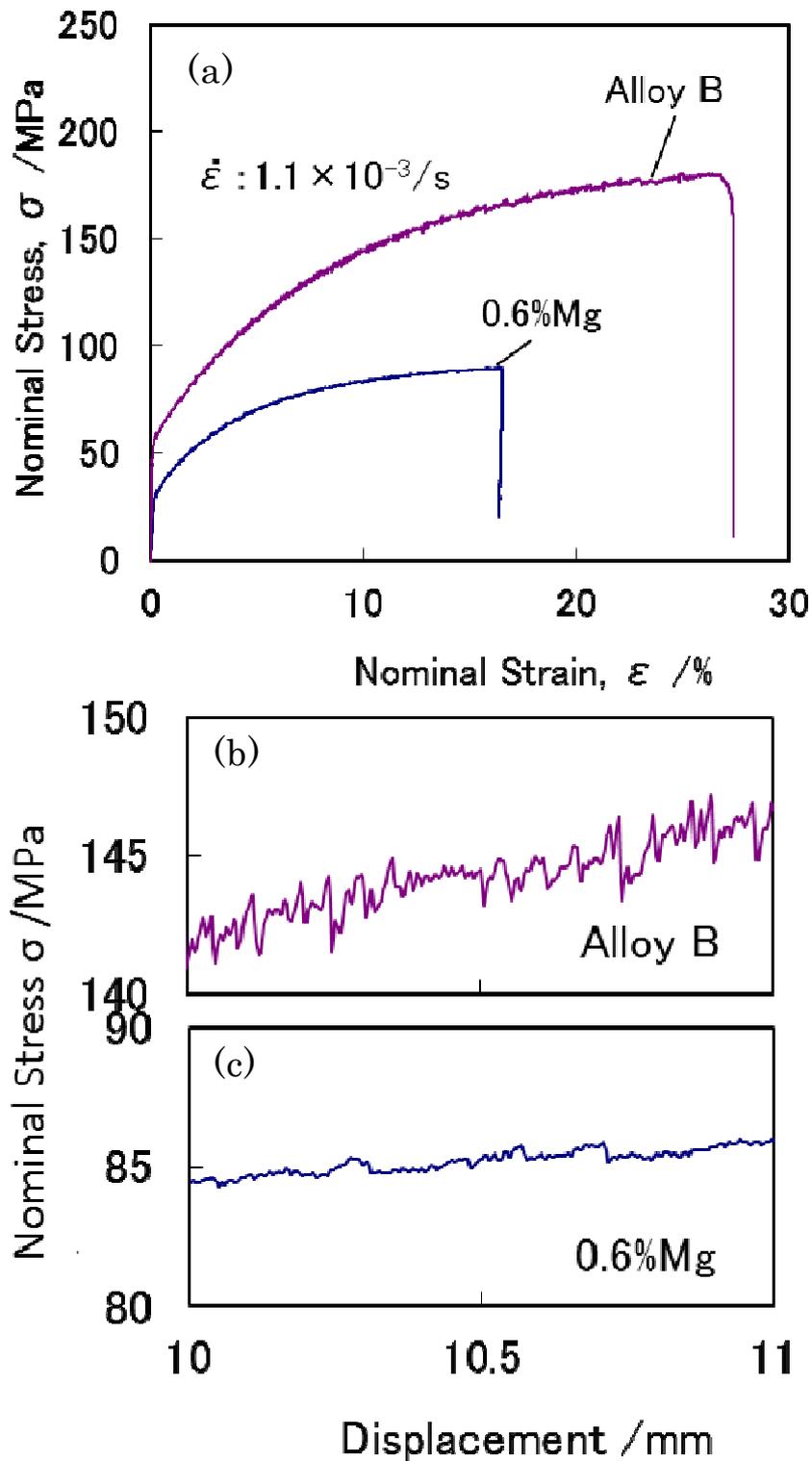


Fig. 5-10 Stress-Strain curves for Alloy B and 0.6Mg alloy after naturally aged for 0.3ks. (a) The whole stress-strain curves, (b) (c) enlarged stress-displacement curve for each Alloy B and 0.6Mg alloy.

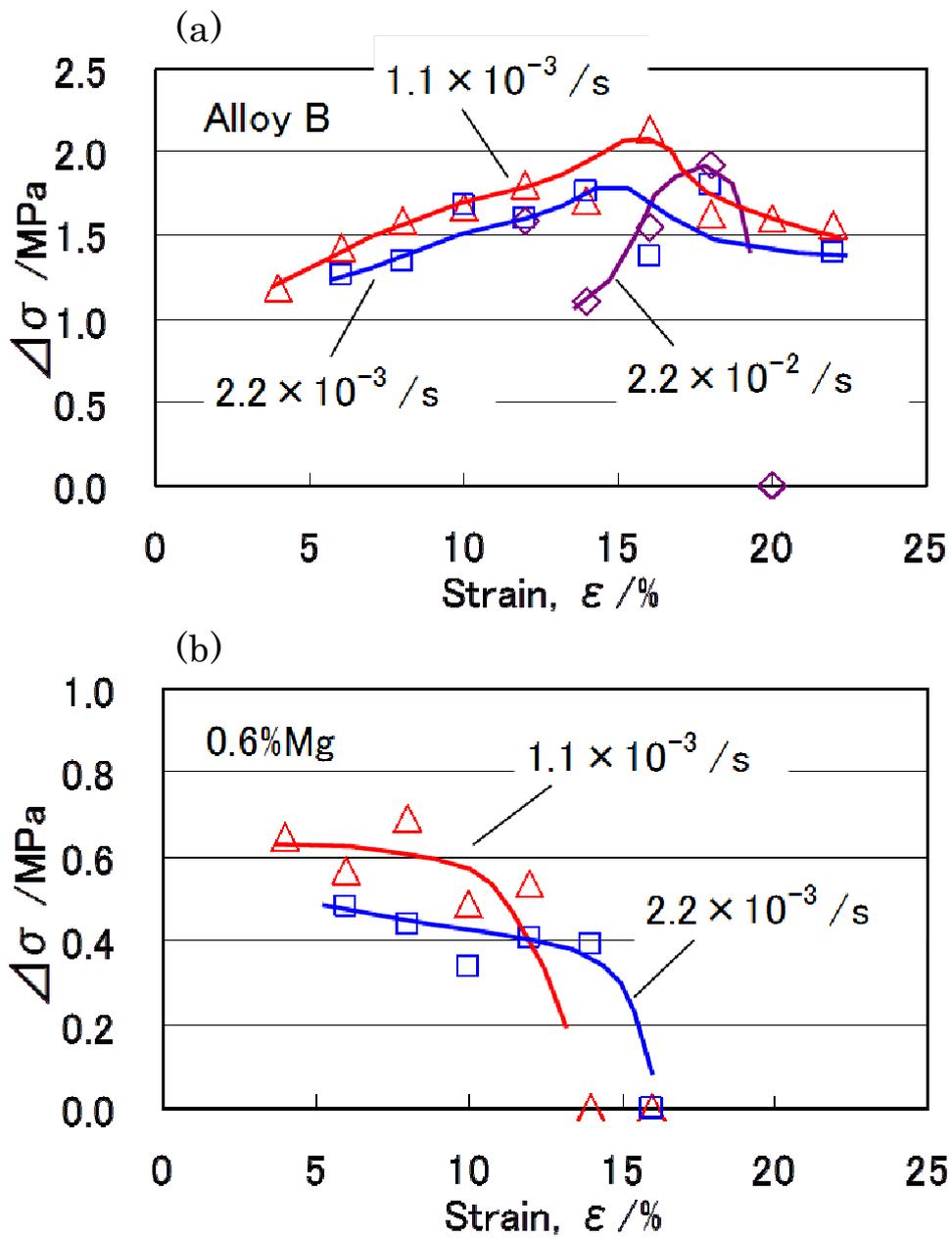


Fig. 5-11 Relationship between  $\Delta\sigma$  and strain in the specimens tested with various strain rates. (a) Alloy B, (b) 0.6Mg.

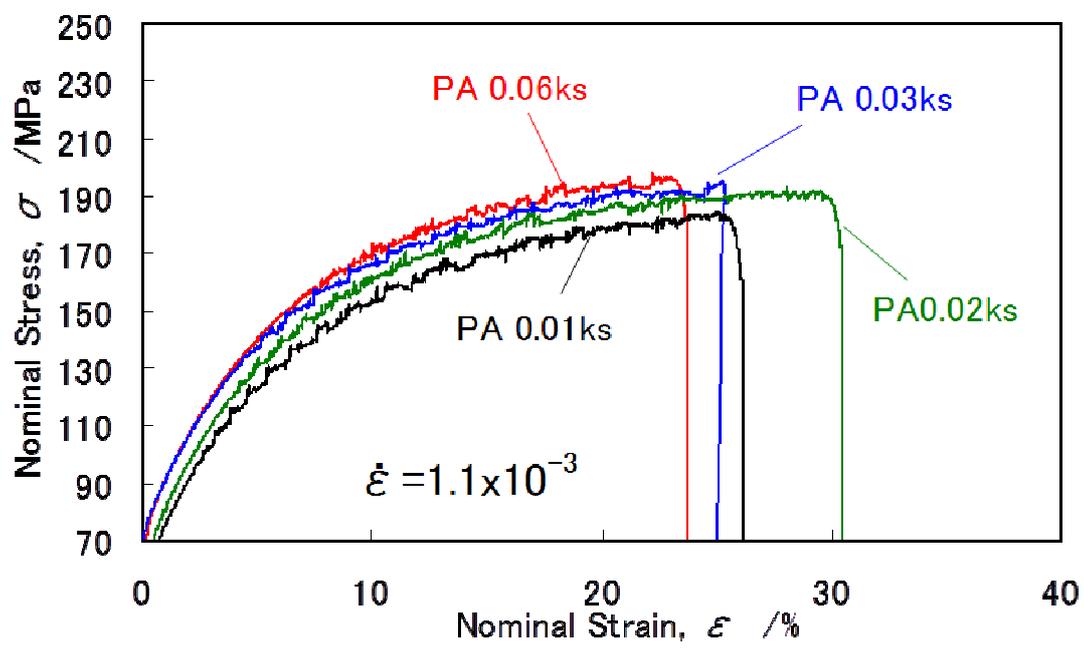


Fig. 5-12 Stress-strain curves in Alloy B after pre-aging at 363K for 0.01-0.06ks.

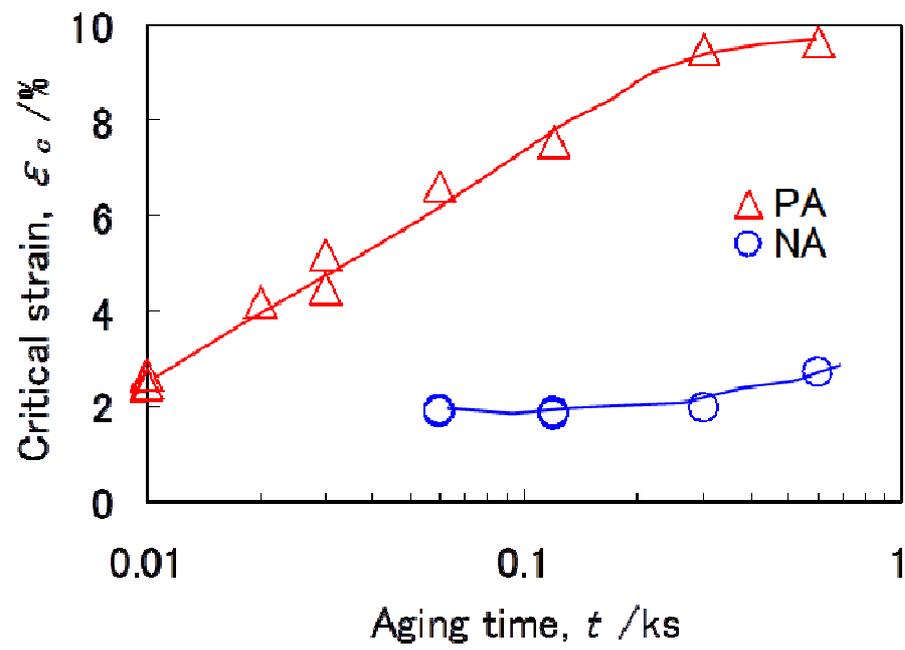


Fig. 5-13 Changes of critical strain  $\epsilon_c$  during natural aging and pre-aging at 363K for 0.01-1ks.

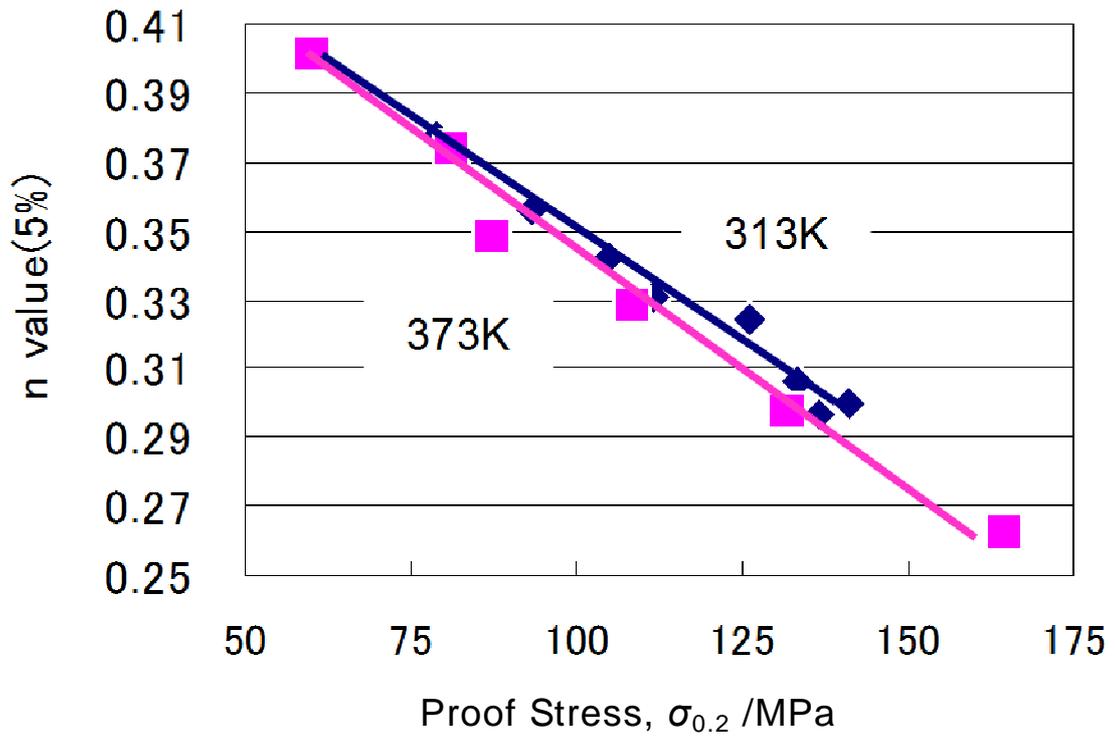


Fig. 5-14 Relationship between proof stress and n-value at 5% strain in Alloy M naturally aged at 313K for 3.6-360ks and pre-aged at 373K for 0.6-36ks.

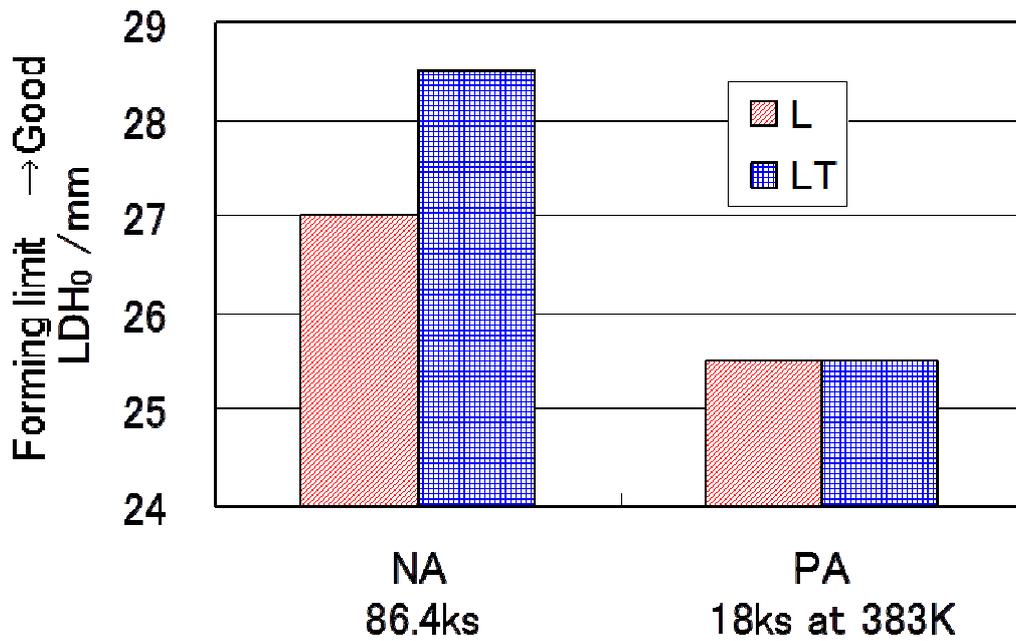


Fig. 5-15 Formability comparison between Alloy M naturally aged and pre-aged. The formability was evaluated by LDH<sub>0</sub> (Limiting Dome Height). L and LT show the direction of the test piece, L: Longitudinal, LT: longitudinal transvers.

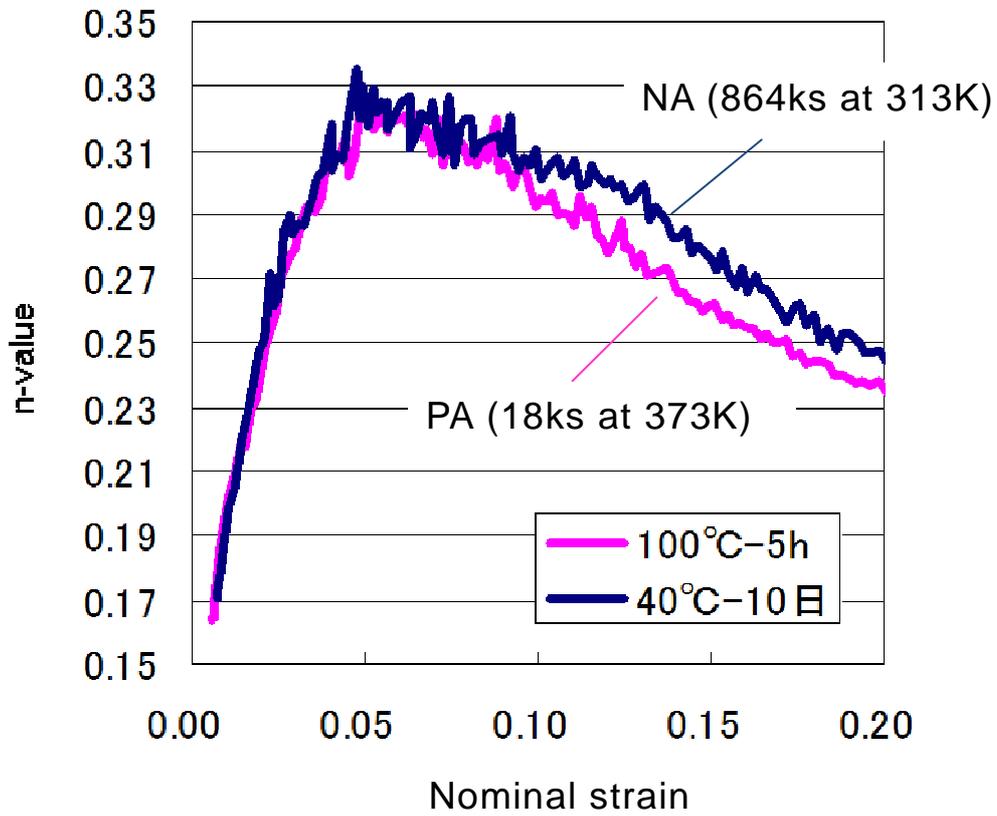


Fig. 5-16 Changes of n-value with tensile strain in Alloy M naturally aged at 313K for 864ks (10days) and pre-aged at 373K for 18ks (5hr).

## 第 6 章 曲げ加工性に及ぼすクラスタの影響

### 6.1 はじめに

自動車ボディパネルの製造工程には、所定の形状に成形するプレス加工の後に、アウタパネルの縁を 180° 折り曲げてインナパネルの縁を挟んでかしめる、ヘム加工またはヘミングと呼ばれる加工が行われる。Al-Mg-Si 系合金を自動車ボディパネルに適用する上では、このヘム加工における割れが大きな課題とされ、このヘム加工割れを抑制する為に Fig.6-1 に示すようなロープヘムと呼ばれる曲げ R を大きくする成形上の対応も取られてきた<sup>1,2)</sup>。しかし、ボディパネル部品の見映えおよびヘム加工時のかしめ力確保の点からフラットヘム加工でも割れが発生しない、曲げ加工性に優れる材料が強く求められており、これまでも多くの研究報告がなされている<sup>3-6)</sup>。Al-Mg-Si 系合金の曲げ加工性に影響する因子として、耐力、加工硬化指数 n 値、破断伸びおよび絞りなどの機械的特性<sup>3-5)</sup> や、粒界および粒内第 2 相粒子、結晶粒径や結晶方位など材料組織の影響<sup>3,4-6)</sup>が報告されている。この曲げ加工性に及ぼす材料組織の影響としては、粒界析出物や粒内第 2 相粒子など割れの起点や伝播経路として働くもの、結晶方位などせん断帯の生じ易さとしてヘム割れに影響するもの、いずれかに分類される。

工業的な観点からは、ヘム加工性に対しては成形加工時の耐力が高い場合に割れが発生しやすいことが経験的に認識されており、自動車ボディパネル用途に本系合金を用いる場合には、成形加工時の耐力が安定的に低いことが求められる。一方で、塗装焼付け処理後のボディパネル部品としては耐凹み性や薄肉軽量化の点から、より高いベーク後強度が要求される。これら 2 つの相反する要求をより高い次元で両立させるためには、BH 性に及ぼす影響とともに曲げ加工性に及ぼすクラスタの影響を明らかにし、適正に制御する必要があると思われる。しかしながら、これまでクラスタの制御という観点から曲げ加工性を研究した例は少なく、特に 2 種類のクラスタの曲げ加工性に及ぼす影響については全く不明であった。

本章では、自然時効および予備時効の時間を変えた試料にて曲げ加工性を調べ、曲げ加工性に及ぼす Cluster(1)および Cluster(2)の影響を明らかにすること、および曲げ加工性の観点からクラスタ制御指針を示すことを目的とした。

## 6.2 実験方法

第5章で用いた Alloy M と同じ Al-0.6Mg-1.0Si-0.1Mn (mass%) 合金を溶製し、鋳造、均質化熱処理、熱間圧延、冷間圧延により板厚 1.0mm とした。この圧延板を 843K のソルトバス中で 0.3ks 保持する溶体化処理を行い、常温の水中に焼入れた後、313K および 373K の大気炉中で 0.3~3.6x10<sup>3</sup>ks 保持する時効処理を行って供試材とした。各供試材について、曲げ試験および引張試験を行った。引張試験はインストロン型引張試験機により圧延直角方向に採取した JIS 5 号試験片を用いて初期歪速度 2.2x10<sup>-3</sup>/s で行い、0.2%耐力、引張強さ、伸び値を求めた。曲げ試験は 10%の予歪を加えた後、JIS Z2248 押し曲げ試験法に基づいて 180° 曲げを行い、さらに平板型を用いて加圧し密着曲げを行った。この曲げ試験片表面の目視観察から最も割れの大きい部位を選定して断面観察を行い、曲げ表面からの割れ深さによって曲げ加工性を評価した。曲げ試験方法の模式図を Fig.6-2 に示す。また、一部の選択した条件で、曲げ試験後の試験片断面にてマイクロビッカース硬さ測定を行った。硬さ測定は荷重 0.98N、負荷時間 15s とした。

## 6.3 実験結果および考察

### 6.3.1 自然時効および予備時効による曲げ加工性の変化

Fig.6-3 および Fig.6-4 に 313K 自然時効および 373K 予備時効での時効時間に伴う曲げ性変化と曲げ試験片の断面観察の例を示す。なお、313K は自然時効としては高い温度であるが、比較的短時間の時効で 373K 時効と同等の耐力が得られる条件として選定した。313K では 298K の自然時効と同様に Cluster(1)が形成されることを DSC 測定により確認している。Fig.6-3 から、313K 時効、373K 時効ともに時効時間に伴って割れ深さが大きくなり、曲げ加工性が低下することが分かる。Fig.6-4 の断面観察結果はそれぞれの温度で最も長時間の時効を行った場合の結果であり、このように 373K で 18ks 以上、313K で 360ks 以上の時効では明確な割れが発生する。この結果から、Cluster(1)、Cluster(2)はともにその形成によって曲げ加工性が低下することが分かる。

Fig.6-5 に 313K および 373K 時効時間に伴う引張強さ、耐力および伸びの変化を示す。313K 時効、373K 時効のいずれも時効時間に伴って引張強さおよび耐力は増加するが、伸びについては 373K 時効ではわずかに低下する傾向が見られるものの 313K 時

効では一定した傾向は見られない。Al-Mg-Si 系合金において、クラスタ形成に伴って大幅な延性の低下を伴わずに強度の増加が得られることは、析出強化とは異なり、むしろ固溶強化に近い特徴であり、クラスタによる強化機構すなわち転位との相互作用が固溶原子のそれに近いことを示すものと考えられる。

### 6.3.2 曲げ加工性と機械的性質の相関

前節にて曲げ加工性は時効時間に伴って低下し、同時に機械的性質の変化も起きていることから、曲げ加工性と各機械的性質の相関を調べた。結果を Fig.6-6 に示す。この図から、曲げ加工性は引張強さおよび耐力の増加に伴って低下し、伸びとの相関は明確には見られない。また、引張強さおよび耐力と曲げ性との相関においては、313K および 373K のいずれもほぼ同じ曲線で表すことができる。この結果から曲げ加工性はクラスタの種類には依存せず、その形成量の増加に伴って低下することが分かる。

高木ら<sup>3)</sup>は Si 添加量と溶体化温度を変えた Al-Mg-Si 系合金について曲げ加工性を調べ、本研究と同様に曲げ加工性が耐力および引張強さの増加に伴って低下し、伸びとの相関が見られないとの結果を報告している。また、曲げ加工性と耐力との相関について、曲げ加工時に外表面に発生する歪み量をコンピュータシミュレーションによって求め、耐力の増加に伴って最大歪みが高くなるとしている。この場合の耐力もクラスタ形成量に依存していると考えられ、本研究の結果についても同様の機構が考えられる。

### 6.3.3 曲げ割れの発生要因推定

前節より、曲げ割れの発生は曲げ外表面での局所的な歪み量に依存することが推測されたことから、実験条件の中から曲げ割れの発生する高耐力 140MPa となる 313K で 1200hr 時効した条件と割れの生じない低耐力 108MPa となる 373K で 2hr 時効した条件を抽出し、曲げ試験片断面にて硬さ分布を測定した。Fig.6-6 に図示したように曲げ外表面から 0.1mm の位置で曲げ頂点から平坦部までの範囲で硬さを測定し、平坦部との硬さの差、すなわち曲げ加工による硬さ増加量をプロットした結果を Fig.6-7 に示す。耐力の高い試験片では耐力の低いものと比較して、硬さ分布の幅が狭く、最も歪みが集中しているピーク部分の硬さ増加量がより高い。このため、硬さのピーク

部分で割れが発生している。この結果から、曲げ加工時の割れは外表面でのピーク歪み量に依存し、耐力の増加に伴って歪み分布が狭くピーク値が高くなることで、割れが発生し易くなる機構が明らかとなった。この機構は曲げ外表面での歪み量を直接的に評価する手法によって検証できるものと考えられ、一例として Fig.6-8 に示した曲げ加工部断面の SEM-EBSD 法による IQ マップのように歪み量又は変形量を直接定量的に測定することで、曲げ加工割れの発生機構および材料特性の影響をさらに明確に出来るものと期待される。

#### 6.4 結言

313K および 373K で時効した Alloy M の曲げ加工性および引張特性を調べ、以下の結果を得た。

- (1) 曲げ加工性はクラスタ形成により低下するが、クラスタの種類による曲げ加工性の差異は小さい。曲げ加工性の低下はクラスタ形成に伴う耐力増加によって一元的に整理できる。
- (2) 耐力の上昇に伴う曲げ加工性の低下は、曲げ加工時の歪み分布がより狭くピークの歪み集中が大きくなることによる。

#### 参考文献

- 1) The Aluminum Association, Inc.: Aluminum for automotive body sheet panels (1996) 22
- 2) European Aluminum Association: The aluminum automotive manual, 5 Mechanical joining, (2002) 8-9
- 3) 高木康夫, 竹添修: 神戸製鋼技報 47 (1997) 6-8
- 4) 内田秀俊, 吉田英雄: 軽金属 58 (2008) 285-289
- 5) 伊藤吾郎, 飯村友明, 伊藤伸英: 軽金属 58 (2008) 443-448
- 6) 竹田博貴, 日比野旭, 高田健: 軽金属 60 (2010) 231-236

- 7) 浅野峰生, 箕田正, 小関好和, 吉田英雄: 軽金属 .56 (2006) 371-375
- 8) 田尻彰: 軽金属 45 (1995) 226-246
- 8) 小西晴之, 吉田正敏, 野田研二, 高木康夫: 神戸製鋼技報 52 (2002) 109-112

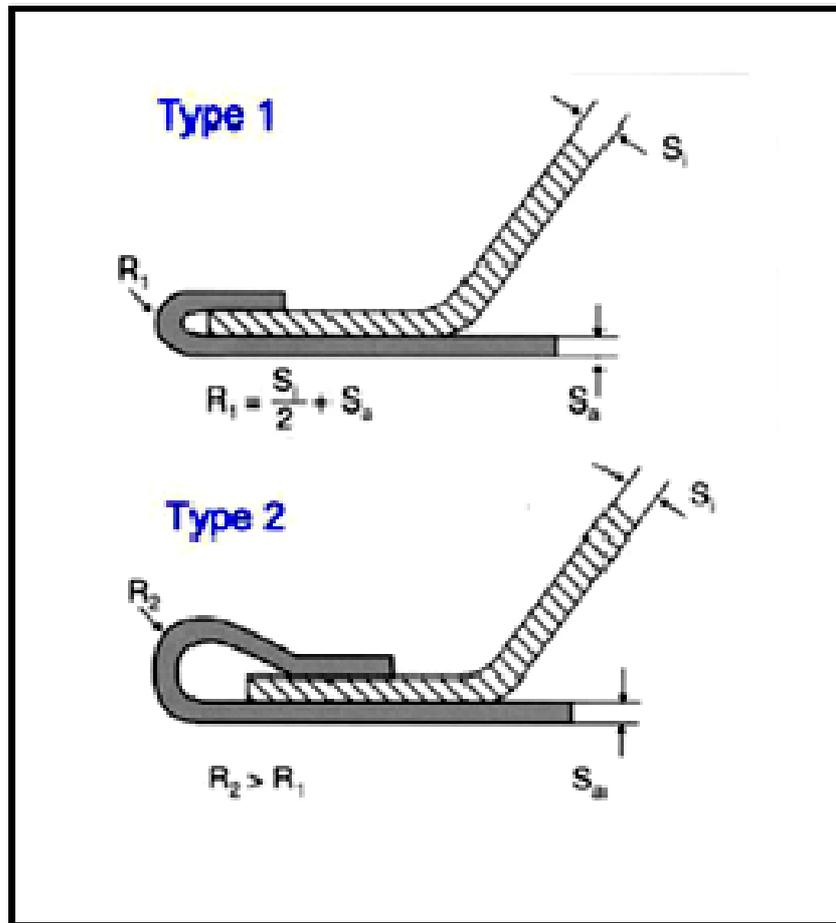


Fig. 6-1 The figures show two possible design of hemming<sup>2)</sup>.

Type 1: Flat hem, Type 2: Rope hem.

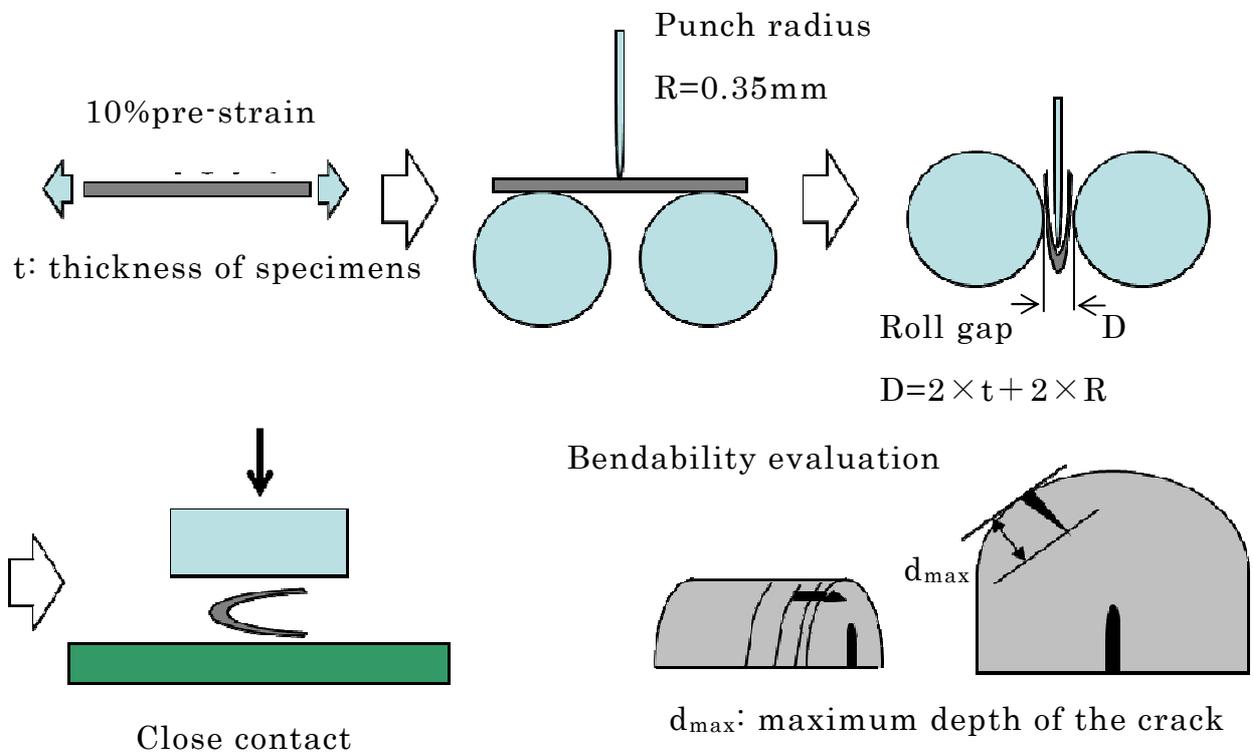


Fig. 6-2 Schematic illustrations show the bending test flow and conditions. The bendability was evaluated by the maximum depth of cracks measured in the sections of the specimens after bending.

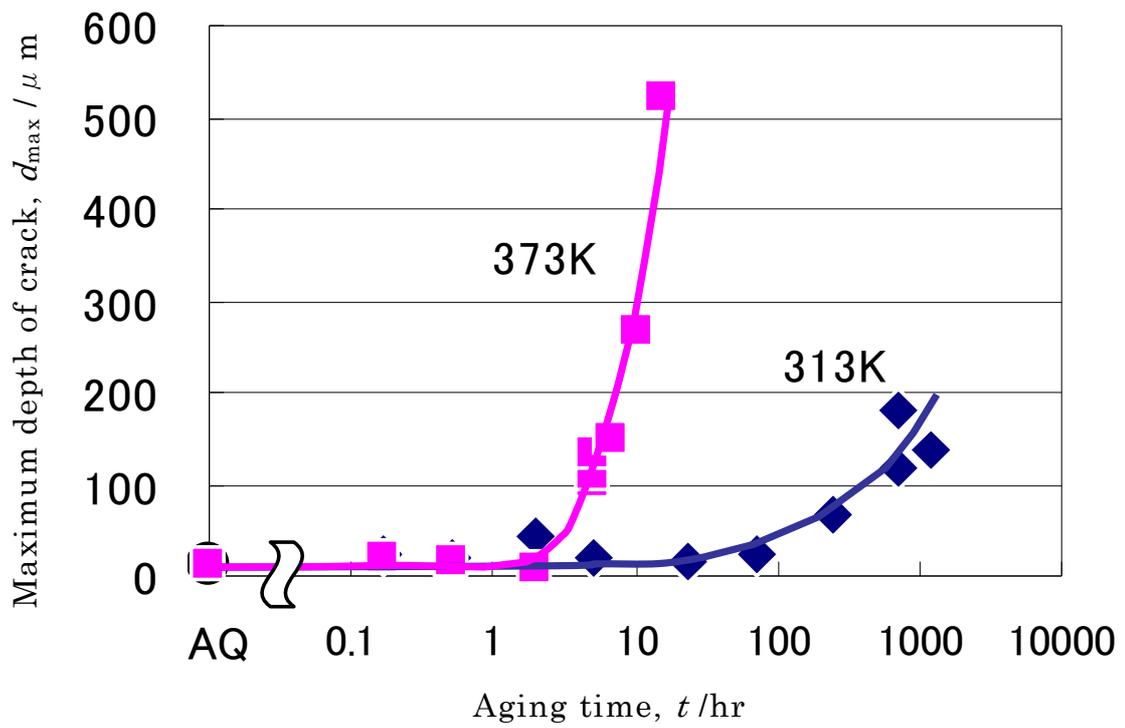
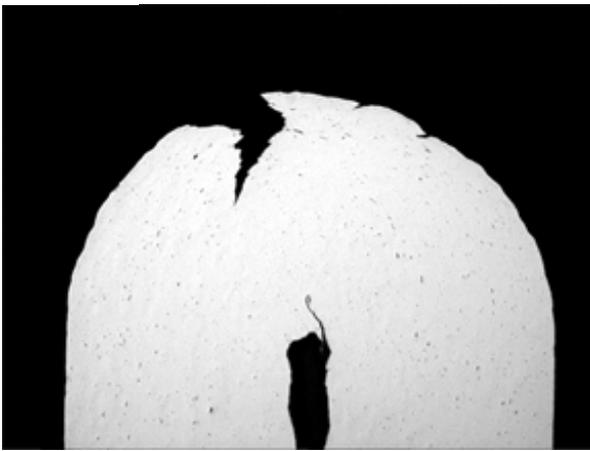


Fig. 6-3 Changes of bendability during aging at 313K and 373K.

(a)



(b)

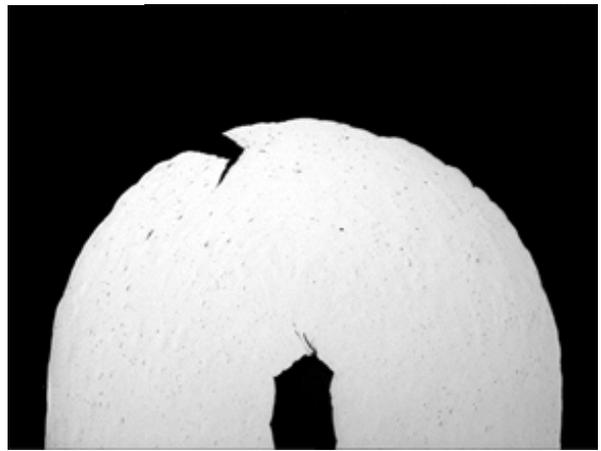


Fig. 6-4 Optical photos for the sections of the bending test specimens after (a) aging at 373K for 36ks and (b) aging at 313K for  $3.6 \times 10^3$ ks.

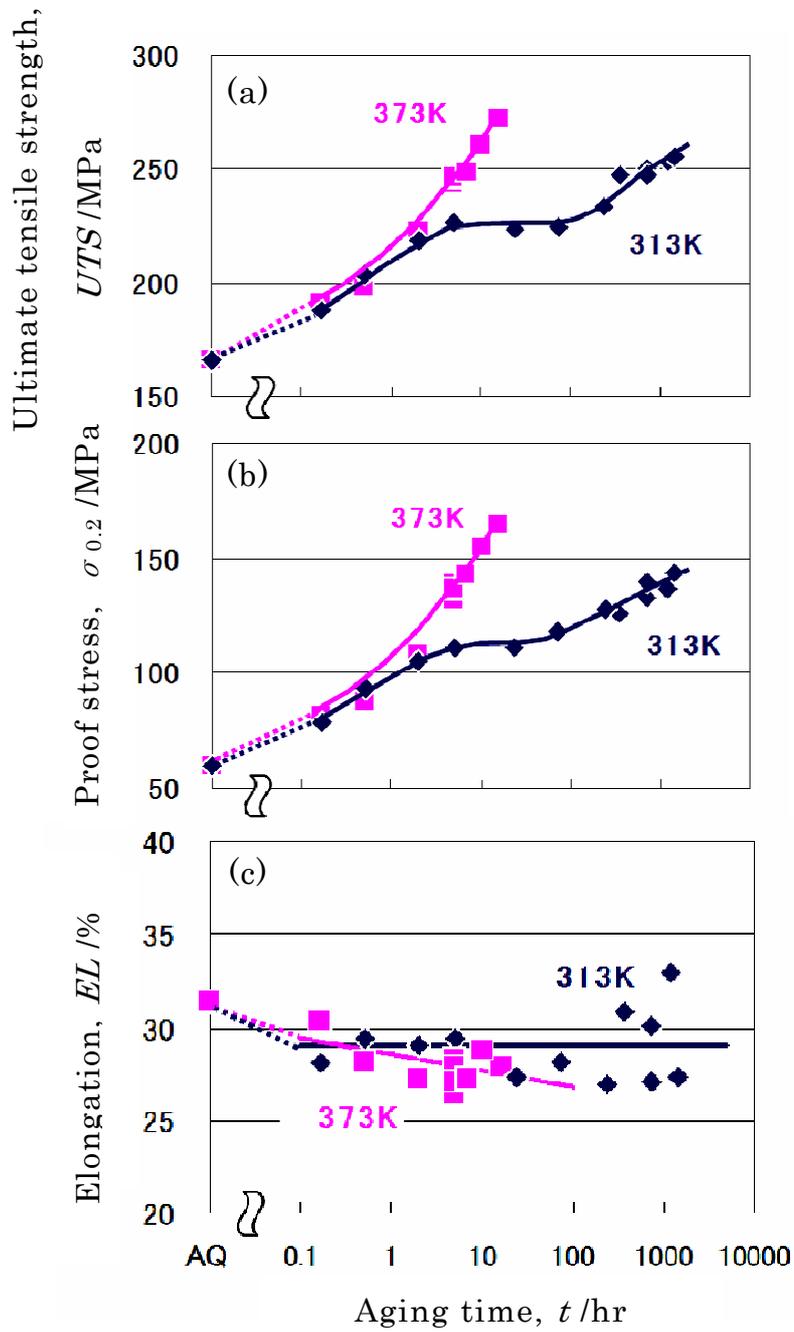


Fig. 6-5 Changes of mechanical properties during aging at 313K and 373K, (a) ultimate tensile strength, (b) proof stress, (c) elongation.

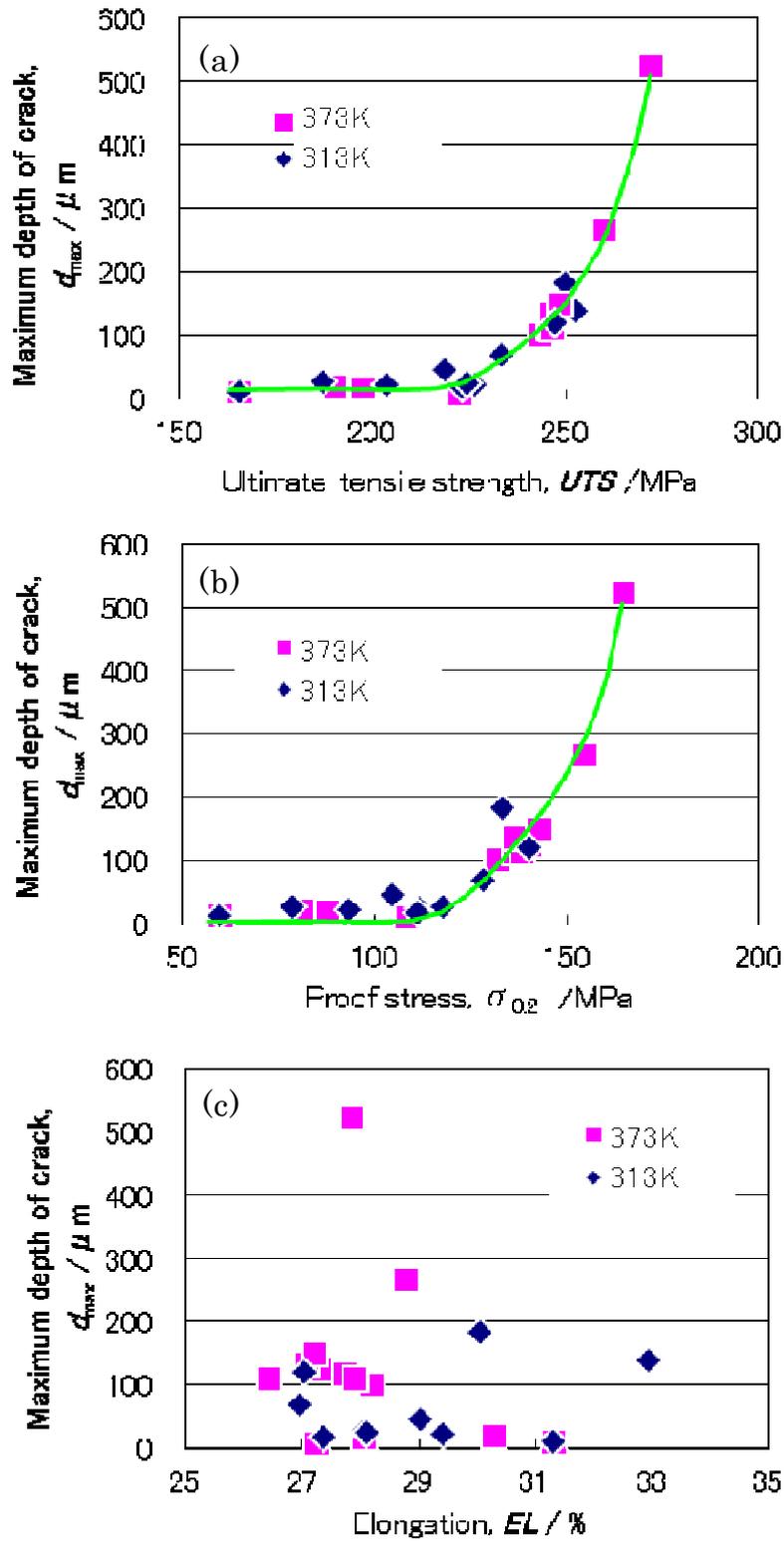


Fig. 6-6 Relationship between the bendability and the mechanical properties, (a) ultimate tensile strength, (b) proof stress, (c) elongation.

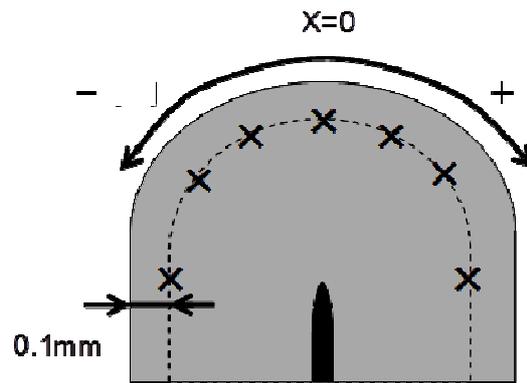
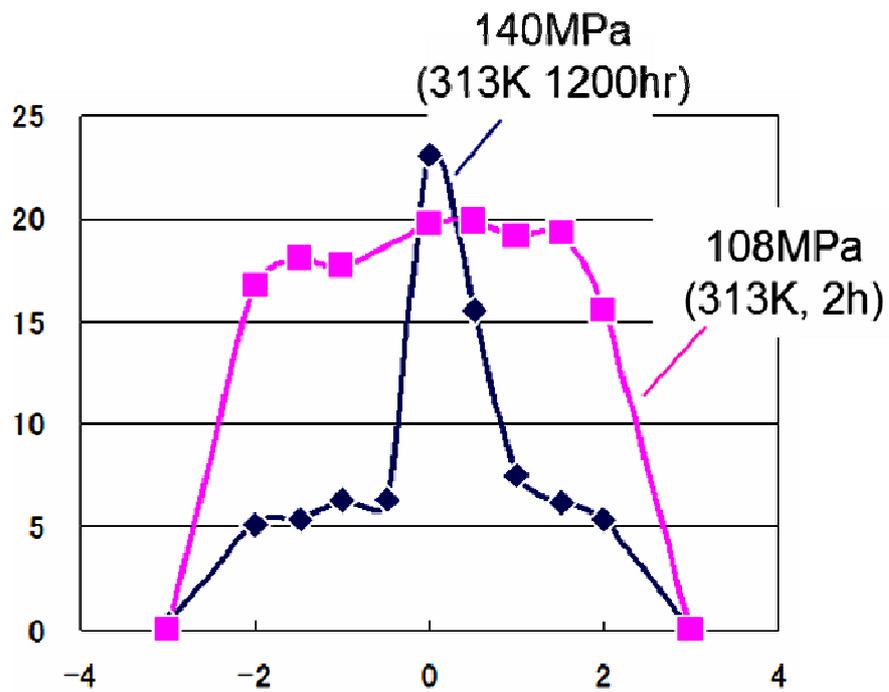


Fig. 6-7 Distribution of hardness changes in bending. Specimens with higher yield strength and lower strength are plotted by blue and purple respectively. Bottom figure shows the measured points in the section of the specimen.

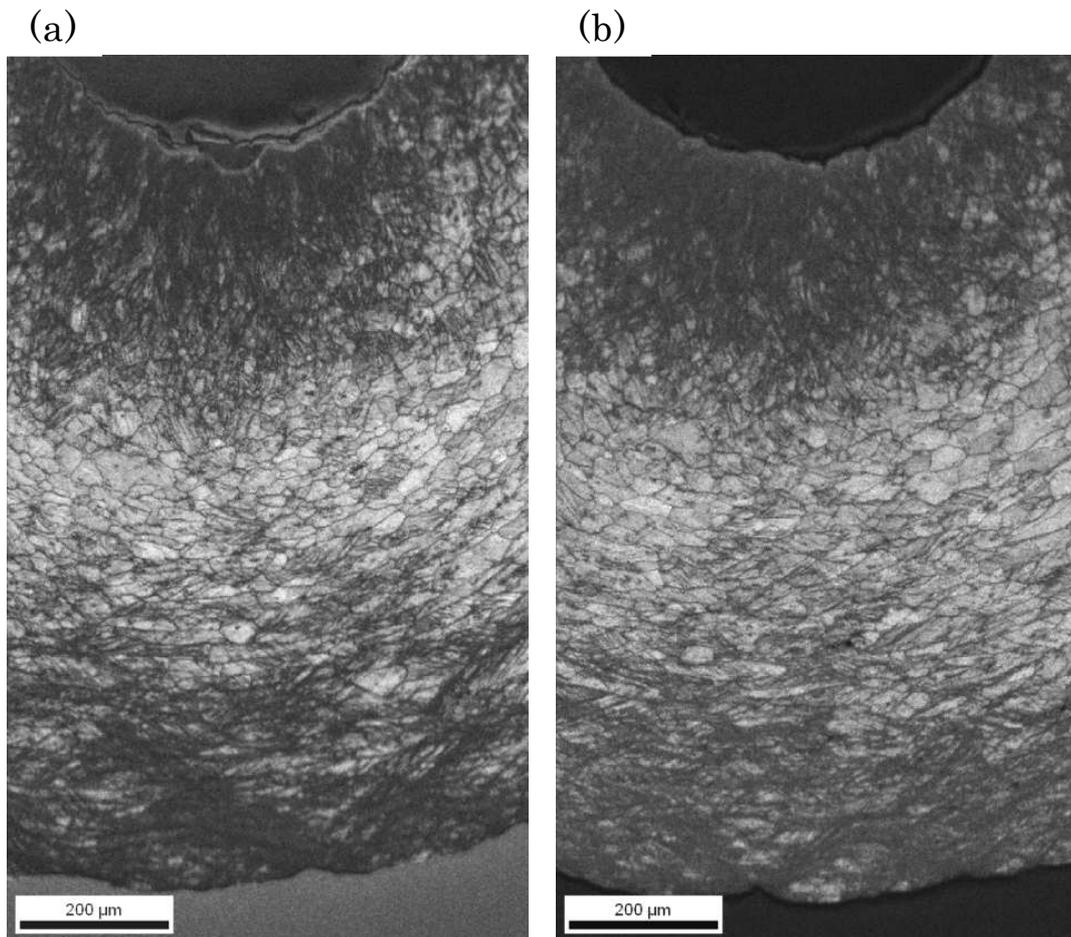


Fig. 6-8 Image quality maps using SEM-EBSD on the transverse section of the specimens after bending with inserted inner panels. The thicknesses of inner panels were (a) 0.8mm and (b) 1.0mm.

## 第7章 BH 性および曲げ加工性向上のためのクラスタ制御

### 7.1 はじめに

第1章にて述べたように自動車ボディパネルにはBH 性や成形性など多くの材料特性が求められ、これらを高次にバランスさせることが必要となる。加えて、実際の自動車ボディ製造における成形加工は生産状況などによって素材熱処理から数か月程度の間様々な時点で行われるが、この保管期間の差異によるプレス成形性や曲げ加工性などは変化が小さく安定していることが求められる。すなわち、多段時効過程における自然時効の変化はより小さいことが望まれる材料特性となる。これらの材料特性とクラスタの関係について、第3章および第4章では主にBH 性に及ぼすクラスタの影響を明らかにし、第5章および第6章では引張変形挙動と曲げ加工性に及ぼすクラスタの影響を明らかにした。本章では、自動車ボディパネル用途に求められる材料特性として特にクラスタと関係の深いBH 性と曲げ加工性を取り上げ、これらを向上する観点から各章の結果を再検討し、望ましいクラスタの形成状態を考察する。本研究においては合金組成と予備時効温度をパラメータとしており、先ずこれらについてBH 性と曲げ加工性を向上するために適正な条件を抽出し、更なる特性向上を得るためのクラスタ制御指針を提示する。

### 7.2 合金組成と予備時効温度によるBH 性および曲げ加工性比較

第3章において、多段時効過程においても長時間の自然時効によってCluster (1)が形成され、自然時効硬化とBH 性の低下をもたらすことを示した。また、この自然時効は予備時効温度すなわちCluster (2)の形成量に依存することを示した。このことから、長時間の自然時効においても自然時効硬化を抑制し、BH 性の向上を得るためには予備時効過程において十分な量のCluster (2)を形成する必要がある。第3章にて得られた多段時効の各過程での耐力の変化について、4種類の合金組成での比較としてFig7-1に示す。いずれの合金でも予備時効温度に伴って $\Delta PS_{PA}$ は増加し、 $\Delta PS_{NA}$ は低下するが、合金組成によっては必ずしも $\Delta PS_{BH}$ は増加しない。これは、過剰なCluster (2)の形成によって固溶Mg, Si量が低下し、BH量の低下を生じたものと考えられ、Kimら<sup>1)</sup>が報告しているように、同じ予備時効条件およびその後の自然時効条件においても合金組成によってクラスタの形成し易さが異なることを示すものと推測

される。この結果はまた、BH 性の向上を得るためには予備時効条件のみではなく、適正な合金組成を選択する必要があることを示す。Fig.7-1 の結果からは、Alloy A および Alloy B が BH 性向上により適していることが分かり、また BH 後の耐力  $PS_{BH}$  は Alloy B の方が高い。

一方で、第 6 章より曲げ加工性についてはクラスタの形成に伴って低下するが、クラスタの種類による差異は小さく、クラスタの形成量で決まる耐力増加によって一元的に整理できることが示された。Fig.6-5 の結果に対して Fig.7-2 に示すように自動車ボディパネルとして要求される曲げ加工性の範囲を合わせることでクラスタ形成総量を示す耐力値に対して適正範囲を示すことができる。これから得られた曲げ加工性に必要な耐力範囲を Fig.7-1 に合わせると、Fig7-3 が得られる。この図から、Alloy A では自然時効後においても曲げ加工性の点から必要な耐力範囲を満足することが分かる。また、Alloy B および Alloy C においては、予備時効温度および自然時効時間によっては曲げ加工性とのバランスが可能なことを示す。

BH 性および曲げ加工性の点から得られた適正な合金組成を Fig.7-4 に Mg, Si 組成マップとして示す。Fig.7-4 には自動車ボディパネルとして実用化されている合金規格の Mg-Si 組成範囲を併せて示す。本研究においてパラメータとした合金組成および予備時効温度については、BH 性および曲げ加工性を向上させる観点から、Alloy A で予備時効温度 383K ないし Alloy B で予備時効温度 363K とする条件が最適と考えられる。Fig.7-4 に示されるように Alloy A および Alloy B は特に曲げ加工性と BH 性が要求されるアウトパネルとして用いられる合金規格範囲にあり、経験則的に選択された合金成分がクラスタ制御の観点から適正であることを裏付けるものと言える。一方で、適正な予備時効条件として選定された 383K, 18ks という条件は、従来の多段時効についての研究と比較すると、より高温で且つ長時間である。従来の研究では多段時効における自然時効時間が  $3.0 \times 10^3 \text{ks}$  (約 1.5 ヶ月) 程度と短いため、本研究で取り上げた長時間の自然時効を考慮すると、Cluster (2) 形成量はより多くすることが必要であることを示す。

### 7.3 さらに BH 性および曲げ加工性改善のためのクラスタ制御指針

本研究においては、2 種類のクラスタをキーファクターとしているが、得られた結果

を総括すると、クラスタ総量はより少ない条件で Cluster(1)の形成を効果的に抑制することがより望ましい。つまり、Cluster(2)によらずに Cluster(1)の形成を抑制することが可能であれば、BH 性および成形性の両面から理想的な組織制御となる。これは、Fig.4-2 において、Alloy A ないし Alloy B の短時間自然時効後（86.4ks）の状態を長時間自然時効後でも維持することが、理想的なクラスタ制御と考えられる。このためには長時間の自然時効で Cluster(1)が形成される機構をさらに明確にし、これを抑制する手段を加えることが必要となる。第 3 章にて推測したように、長時間の潜伏期間の後で Cluster(1)の形成を生じる機構には空孔の働きが推測され、この空孔の供給を抑制する、少量の予歪付与や微量元素の添加、予備時効条件を更に複数の温度で行うなどが有効な手段と考える。

#### 7.4 結言

BH 性および曲げ加工性を向上する観点から望ましいクラスタ形成状態を考察し、以下の結果を得た。

- (1) BH 性の点からは Cluster(1)抑制と BH 性を確保する Cluster (2)量の最適化が必要であり、曲げ加工性の点からクラスタ総量を低減することが必要となる。本研究における結果からは、Alloy A,  $T_{PA}=383K$  が最も望ましい条件といえる
- (2) 更に望ましいクラスタ組織として、Cluster (2)を更に少なく、かつ、Cluster (1)の形成を抑制することが有効であり、この手法として予歪み付与、微量添加元素、多段時効処理の高度化、などによる空孔の制御が有効と考えられる。

#### 参考文献

- 1) 山田健太郎, 里達雄, 神尾彰彦:軽金属, 51 (2001), 215-221.
- 2) A. Serizawa, S. Hirose and T. Sato : Met. Mater. Trans., 39A (2008), 243-251.
- 3) J. Kim, E. Kobayashi, and T. Sato : Mater. Trans., 52 (2011), 906-913.

4) 八太秀周, 松田眞一, 田中宏樹, 吉田秀雄 : 軽金属, 59 (2009), 248-253.

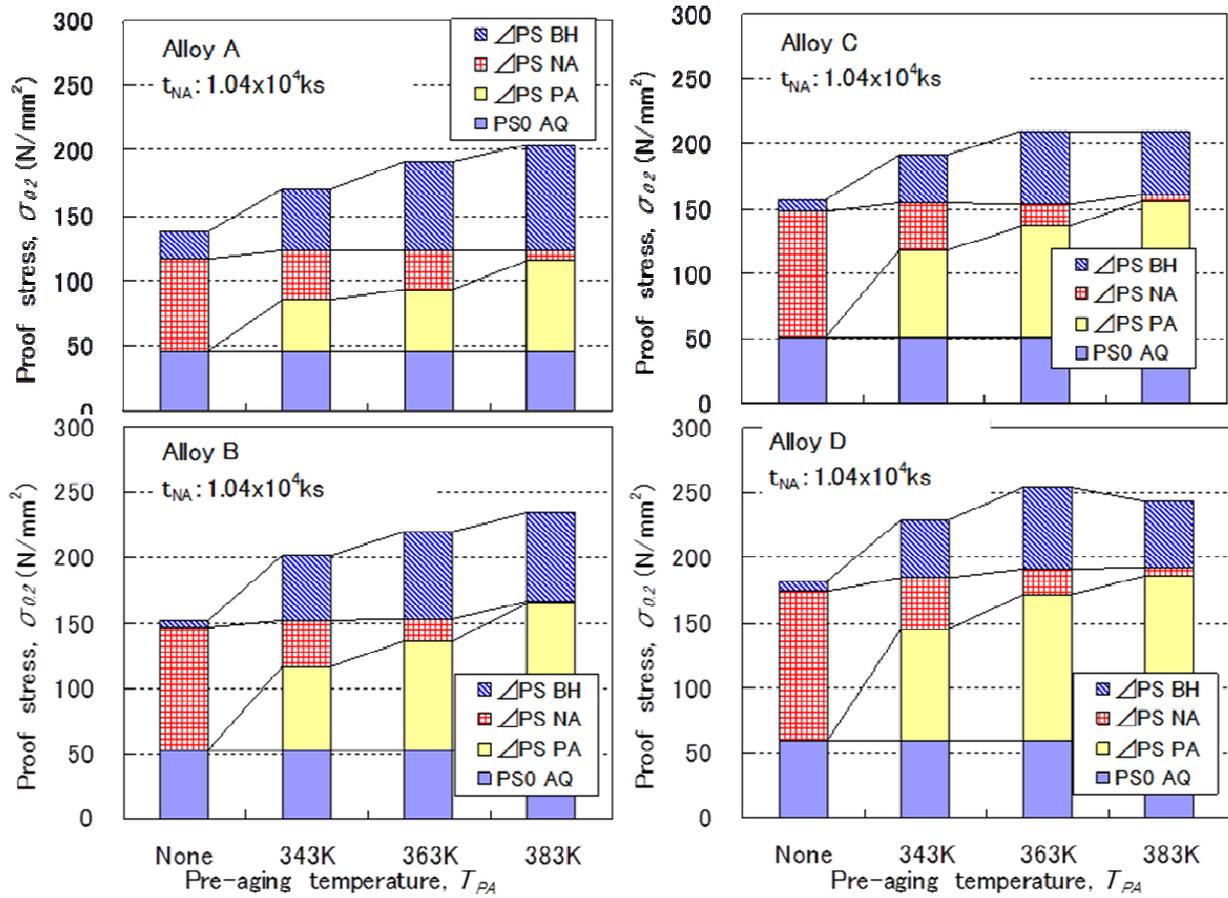


Fig. 7-1 0.2% proof stress at each stage of the multi-step aging for Alloy A, Alloy B, Alloy C and Alloy D pre-aged at 343K, 363K and 383K. The results without pre-aging are also shown for comparison. The alloys are finally aged for 3.6ks at 443K after the natural aging for  $1.04 \times 10^4 \text{ks}$ .

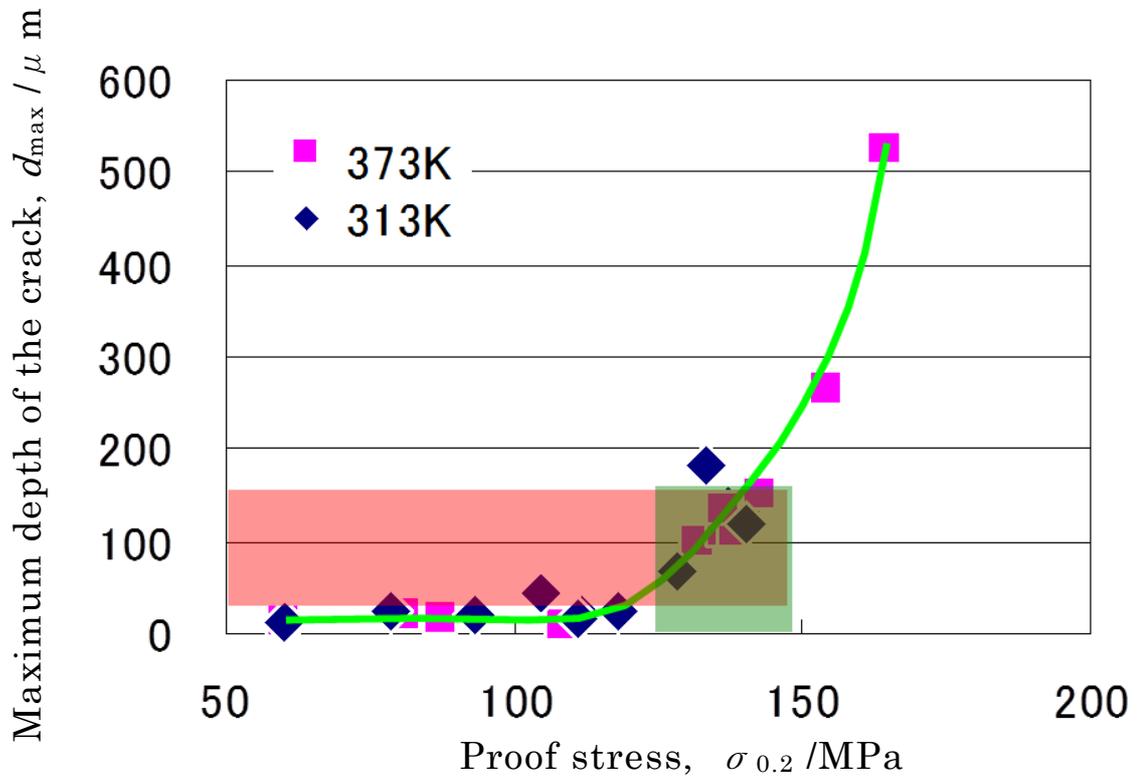


Fig. 7-2 Relationship between the bendability and the proof stress. The red hatched area shows the bendability required as automotive body panels. The green hatched area shows the limit of the proof stress corresponding to the good bendability.

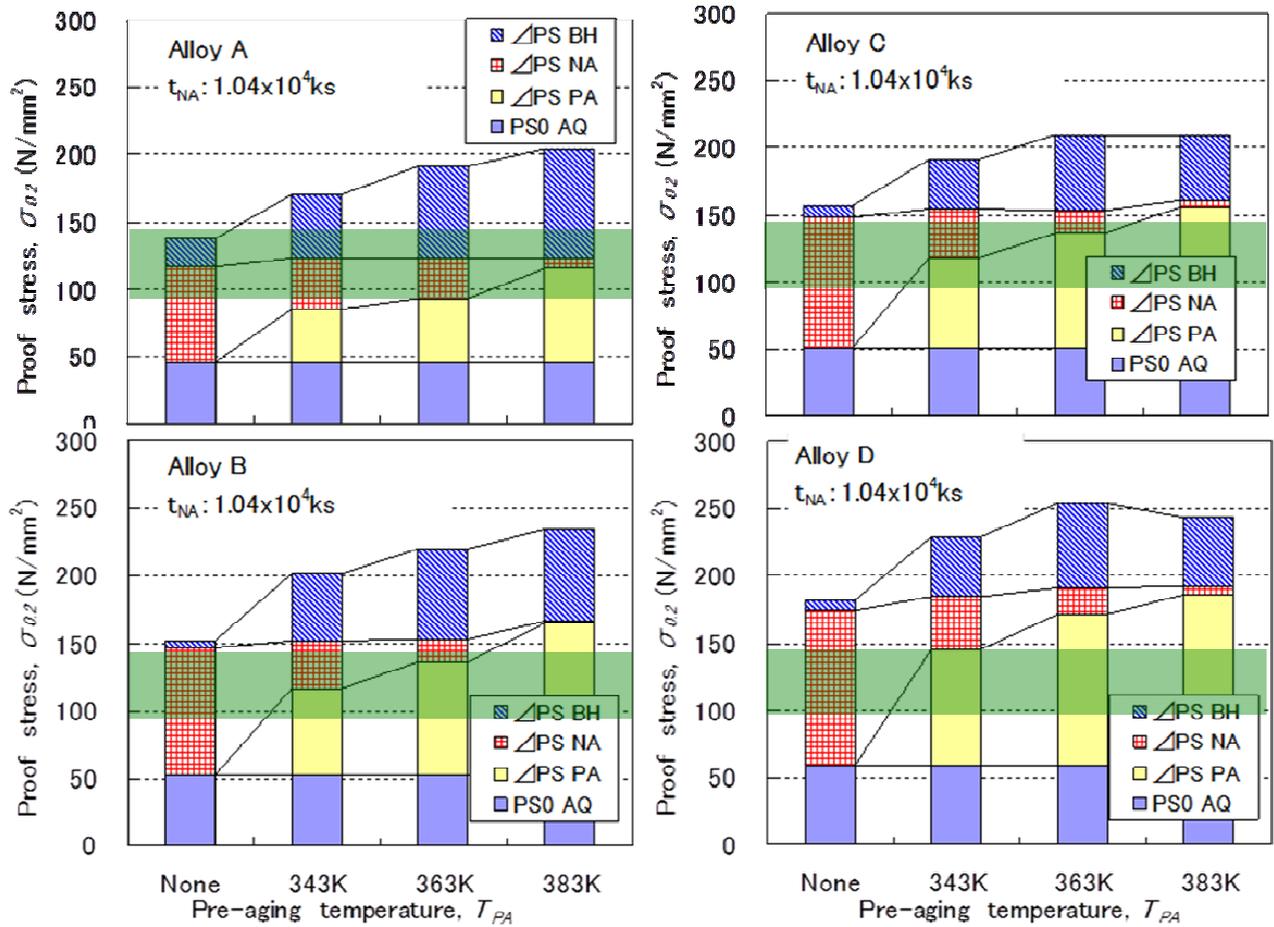


Fig. 7-3 0.2% proof stress at each stage of the multi-step aging for Alloy A, Alloy B, Alloy C and Alloy D pre-aged at 343K, 363K and 383K. The results without pre-aging are also shown for comparison. The alloys are finally aged for 3.6ks at 443K after the natural aging for  $1.04 \times 10^4$ ks. The green hatched areas show the limits of proof stress corresponding to the good bendability.

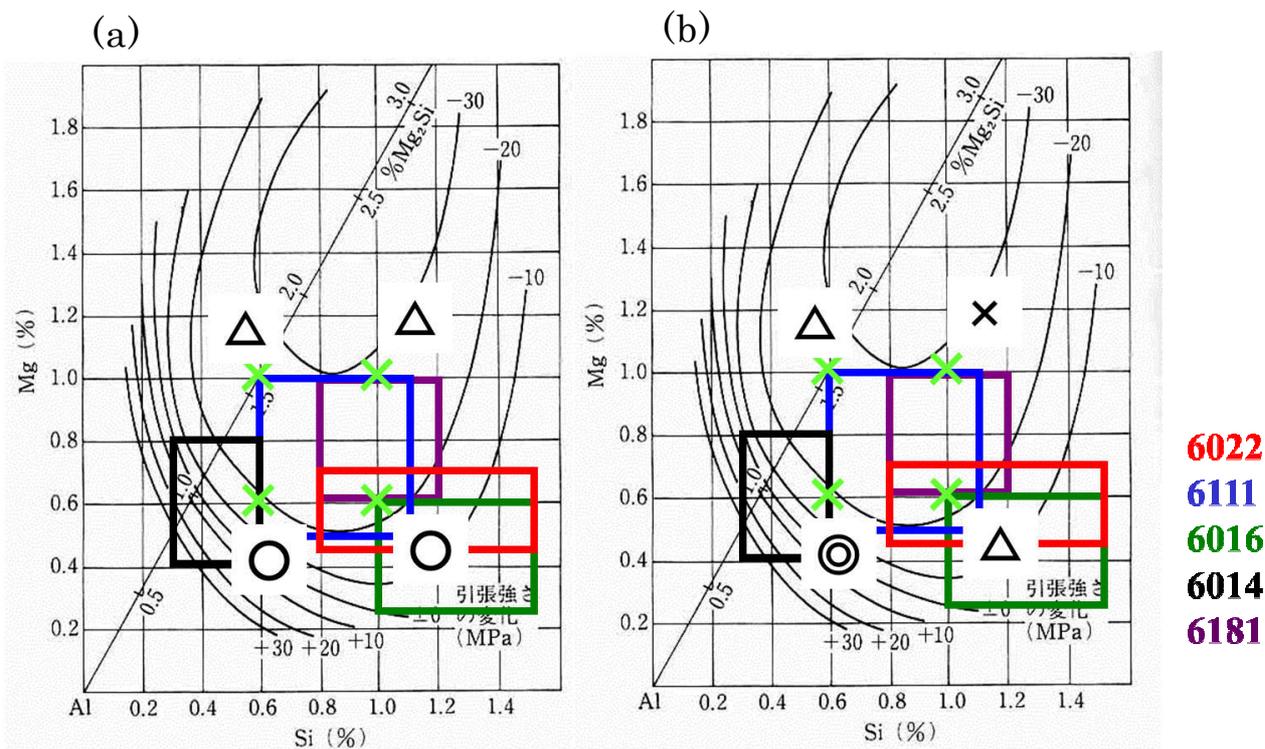


Fig. 7-4 Comparison of the four alloys used in this study for the view point of (a) bake-hardenability, (b) bendability, ◎:Excellent, ○: Good, △: Poor and ×: Not acceptable. Each color window indicates the chemical composition limits of the alloys actually applied to automotive body panels.

## 第 8 章 結論

本研究では、自動車ボディパネル用 Al-Mg-Si 系合金について、実用に則した長時間の自然時効を含む多段時効過程において、各過程で形成される 2 種類のクラスタの特徴および形成挙動を明らかにするとともに、これを最適に制御することで、BH 性および曲げ加工性のさらなる向上を得る指針を提示することを目的とした。

最新鋭の 3DAP 装置を用いて 2 種類のクラスタ解析を行い、自然時効の初期に Si リッチクラスタが優先的に形成されることを初めて明らかにした。また、予備時効処理を行う多段時効過程では自然時効の影響は抑制されるとの従来知見に対し、長時間の自然時効では Cluster(1)の新規形成とこれによる時効硬化が生じることを明らかにした。さらに、この長時間の自然時効を含む多段時効においては、共存する 2 種類のクラスタの形成量が BH 性に大きく影響することを明らかにした。本研究で得られたこれらの結果から、理想的なクラスタ形成状態を考察、提言した。

以下に本論文の各章で得られた研究結果を総括する。

第 1 章「緒論」では、本研究の背景と自動車ボディパネル用途で要求されるアルミニウム合金の特性およびこれらに関する従来の研究を概観し、従来の研究では不明であった長時間の自然時効を含む多段時効における 2 種類のクラスタの特徴および形成挙動の解明が重要であることを指摘した。さらに成形性の観点からもクラスタの影響を明らかにした上で BH 性との向上を得る為にクラスタ制御指針を提示することが重要であることを指摘し、本研究の意義と目的および内容について述べた。

第 2 章「三次元アトムプローブ (3DAP) を用いた自然時効および 363K 予備時効中のクラスタ形成挙動の解析」では、従来の研究よりも飛躍的に統計的信頼性が高い最新鋭の 3DAP 装置を用いて、自然時効および 363K 予備時効で形成されるクラスタのサイズ、数密度、Mg/Si 比を調べ、363K で形成される Cluster(2)は自然時効で形成される Cluster(1)よりもサイズ、数密度が大きいこと、Cluster(1)は時効時間に伴って数密度が増加するのに対し、Cluster(2)は時効時間に伴って数密度は変化せずにサイズが増加するとの特徴を明らかにした。また、自然時効の初期に Si リッチクラスタが優先的に形成されることを実験的に初めて明らかにした。

第3章「多段時効における自然時効挙動およびBH性に及ぼす予備時効温度の影響」では、長時間の自然時効を含む多段時効過程において、予備時効、自然時効およびBH挙動に及ぼす予備時効温度の影響を調べ、従来知見とは異なり、長時間の自然時効を含む多段時効過程においては自然時効硬化およびCluster(1)形成が生じることを明らかにした。また、この自然時効挙動および自然時効後のBH性に対して予備時効温度によるCluster(2)の形成量が大きく影響を及ぼすことを明らかにした。

第4章「多段時効のBH過程における $\beta''$ 相析出に及ぼすクラスタの影響」では、多段時効における自然時効時間を変化させて、2種類のクラスタが共存する状態でのBH性の変化を調べ、この場合DSC曲線に $\beta''$ 相の形成を示す発熱ピークが二つ現れ、自然時効時間に伴って高温側のピークが大きくなることを見出した。これらは昇温時効にてCluster(2)から遷移した $\beta''$ 相がCluster(1)によってその成長が抑制され、続いて昇温後にCluster(1)が再固溶、消滅した後で急速に成長と新たな核生成が起こるという2段階の形成によるものであることを明らかにした。さらにBH過程においてもCluster(2)から遷移した $\beta''$ 相がCluster(1)によってその成長が抑制されることを明らかにした。

第5章「引張変形挙動に及ぼすクラスタの影響」では、自然時効および予備時効後でセレーション発生挙動および加工硬化挙動とCluster(1)およびCluster(2)の関係について調べ、セレーションの発生挙動がクラスタの種類によって変化すること、またセレーションの発生は残存固溶溶質原子のみによるものでは説明できず、クラスタが直接セレーション発生に関与する可能性を示した。また、加工硬化指数はクラスタ形成量に伴って低下するが、同じ耐力値での比較でCluster(1)の方がCluster(2)よりもn値が高くプレス成形性に優位であることを示した。

第6章「曲げ加工性に及ぼすクラスタの影響」では、長時間の自然時効および予備時効を施した後の曲げ加工性について調べ、曲げ加工性はクラスタ形成に伴って低下するが、クラスタ種類による差異は小さく、クラスタ形成量に伴う耐力増加によって一元的に整理できることを明らかにした。これは、曲げ割れの発生が外表面での局部的

な歪みの集中量によっておこり、この歪み分布は耐力によって変化するためであると推測した。

第 7 章「BH 性および曲げ加工性向上のためのクラスタ制御」では、ここまでに明らかにした BH 性および曲げ加工性に及ぼすクラスタの影響を総括し、組成の異なる 4 種類の合金について比較検討を行い、最適な条件として Alloy A,  $T_{PA}:383K$  を抽出した。さらに自動車ボディパネル材として実際に使用される観点から自然時効硬化が小さいことが必要であることを示し、さらなる向上を得るためのクラスタ制御指針を提言した。

第 8 章「結論」では本研究を総括し、各章で得られた結論をまとめて示した。

以上により、実用プロセスである長時間の自然時効を含む多段時効過程に対して、クラスタ制御の有効性を明らかにし、さらなる BH 性および成形性に優れた Al-Mg-Si 系合金開発の指針を明らかにした。

## 謝辞

本研究は、東京工業大学精密工学研究所 里達雄教授の懇切なご指導のもとに本論文としてまとめることが出来たものであり、実験結果の整理、考察、論文執筆にあたって都度、適切で丁寧なご指導を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

また、東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻 中村吉男教授、熊井真次教授、小林郁夫准教授、総合理工学研究科材料物理科学専攻 寺田芳弘准教授には本論文をまとめ、さらに考察を深める上で、きわめて有益なご指摘、ご指導を頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

本研究の第2章は、(株)神戸製鋼所技術開発本部材料研究所材質制御研究室と共同で遂行させて頂いたものであり、同室主任研究員 有賀康博博士をはじめ関係の皆様は三次元アトムプローブ装置とその解析技術の高度なスキルによるものであることを書き添えて、ここに謝意を表します。

東京工業大学での社会人博士課程にて本研究をまとめる機会を与えて頂いた、(株)神戸製鋼所取締役副社長 高橋徹氏、元顧問 碓井栄喜博士、アルミ・銅事業部門技術部 杉下幸男部長、相浦直博士、稲葉隆氏、櫻井健夫博士に感謝いたします。また、本研究の遂行には真岡製造所アルミ板研究部 池田昌則部長をはじめ、関係の皆様は多大なご支援を頂きました。中でも材料加工研究室 増田哲也博士、中村貴彦博士には本研究にかかる実験、データ整理にご協力頂きました。さらに顧問 九州大学名誉教授 美浦康宏博士には本研究に対して貴重なご助言、ご指摘を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻 里・小林研究室の皆様には、輪講やいろいろな機会のディスカッションを通して、新しい視点と刺激、エネルギーを頂きました。短時間ながら充実した貴重な在学生活を送ることが出来たことに、深く感謝いたします。

最後に、会社業務と本論文のまとめに暖かい理解で応援し、支えてくれた妻、加世美に心から感謝いたします。

平成 26 年 3 月