ナノクラスタ制御によるアルミニウム合金の高強度・高延性化

里 達雄*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 56, No. 11 (2006), pp. 592-601

High strength and high ductility aluminum alloys with controlled nano-clusters

Tatsuo SATO*

Keywords: aluminum alloys, nano-clusters, precipitates, age-hardening, three dimensional atom probe

1. はじめに

アルミニウムは軽く、リサイクル性にも優れ、また、合金化することにより比強度を増大させることが可能であり、地球環境保全や省資源・省エネルギーなどの観点から、近年、注目されている。さらに、アルミニウム合金は高強度化、高延性化、高成形性化など特性向上により、自動車用、高速鉄道車両用、リニアモーターカー用をはじめ、各種建築用ならびに航空宇宙用などの構造材料として新たな期待がかけられている^{1)~3)}。最近、金属材料の飛躍的な特性向上を目指して、ナノメタル創製技術にかかわる開発研究が国家プロジェクトとして進行しており、ナノアルミ技術もその一環として、精力的な研究が展開されている。析出強化現象はアルミニウム合金の高強度化にきわめて有効であり、微視的な組織制御の重要性がますます強く認識され、種々の基礎的研究がこれまで広範に行われてきた。とりわけ、近年の極微小領域分析技術の飛躍的な進展により、合金相分解初期の核生成現象やクラスタ形成現象の解明ならびに制御の重要性が明らかにされつつある。従来、電気抵抗変化や熱分析などにより存在が推測されていた原子や空孔などの集合体、すなわち、クラスタが高分解能電子顕微鏡法、アトムプローブ電界イオン顕微鏡法さらには陽電子消滅寿命計測法などにより実験的に解明されつつある⁴⁾。これらのクラスタはきわめて微小であり、著者らはナノクラスタ (Nano-cluster) と呼んでいる。このようなナノクラスタはそれ自身により合金の強度や延性に影響を及ぼし、また、より高次の析出組織に影響を及ぼす。

本解説では、アルミニウム合金の高強度・高延性化の狙いをベースとし、ナノクラスタを制御・活用するための基礎的な現象について述べる。特に、種々のアルミニウム合金で実際に検出されるナノクラスタおよびナノクラスタ支援組織制御について、著者らの研究結果を中心に紹介する。

2. アルミニウム合金に対するニーズ

アルミニウム合金に対する様々なユーザ企業からのニーズは多岐にわたっているが、とりわけ、高いニーズとして、高

強度化、高強度高導電性化、高加工性化があり、合せて、溶接性ならびにリサイクル技術や低コスト化に関するニーズが高い。これらのニーズはアルミニウム合金が自動車、高速鉄道車両、航空宇宙用、建築用、各種電子機器材料などの構造材料や機能特性材料として魅力的に活用できることが背景にある。

このような要求特性を満たすための基礎的な材料研究が国のプロジェクトとして進められ、大きな成果が得られている。国の科学技術基本計画として第1期と第2期が終了し、本年(2006年)からは第3期の科学技術基本計画が5年計画として始まっている。この中で、たとえば、経済産業省などは高度部材製造技術支援や基盤産業育成支援を主眼とする重点施策を実施する計画になっている。アルミニウム合金に関する国のプロジェクトとして、スーパーメタル (アルミ系) プロジェクト、ナノメタル (アルミ系) プロジェクトならびに自動車軽量化のための高成形性合金開発プロジェクトが実施され、また、継続されている^{5),6)}。目標としては、結晶粒径やナノ析出制御・無析出帯 (PFZ) 幅制御ならびに高成形性化のための集合組織制御が掲げられている。これらは、アルミニウム合金の新たな適用ターゲットとして自動車用材料があることが大きな背景となっている。

3. ナノマルチ組織の重要性

3.1 ナノマルチ組織

高強度化、高延性化、高成形性化をバランスよく付与実現するためには、効果的な組織制御が重要である。すなわち、高強度化のための析出組織制御、また、変形応力の効果的な分散を図り、高延性・高成形性化するための結晶組織制御がきわめて重要となる。合金組織としては、結晶粒内・結晶粒界組織ならびに無析出帯 (PFZ) 組織が関係する。また、これらの組織は大きさのスケールが種々異なり、それぞれの特有のスケールでの組織制御が必要となる。

図1に著者らが提案しているナノマルチ組織 (Nano-Multi Structures) の概念図を示す⁷⁾。組織の特徴は大きく分けると、析出組織制御 (粒内、粒界) と結晶粒組織制御である。

* 東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)。Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology (2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552). E-mail: sato@mtl.titech.ac.jp
 受付日: 平成 18 年 8 月 4 日 受理日: 平成 18 年 10 月 5 日

図1 ナノマルチ組織 (Nano-Multi Structures) の模式図と粒内および粒界析出

図2 アルミニウムの高強度化の流れとナノクラスタ科学。研究開発に関連する国家プロジェクトも併せて示す

析出組織制御としては、粒内に複数の種類や形態の析出相を最適に複分散させること、粒界析出物やPFZの制御を行うことなどが重要となる。一方、結晶粒制御としては、結晶粒径の最適化や集合組織制御が重要である。これらのスケールの異なる複数の組織因子を最適に組合せ、特性を発現させる組織をナノマルチ組織として提案している。

3.2 アルミニウムの高強度化の流れ

アルミニウム合金においては、鉄鋼におけるマルテンサイト変態のような格子変態を活用する高強度化はできない。アルミニウム合金の高強度化のためのこれまでの研究開発の流れとナノクラスタ科学の位置づけならびに関連する国家プロジェクトを図2に示す。純アルミニウムを加工により強化したり、また、微細粒にして強度増大を図ることが可能である。また、純アルミニウムに合金元素を添加したり、強化材を複合化して強化を図ることが可能であり、さらに、析出により大きな強化を図ることが可能である。特に、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法の一つであり、工業的にも広く活用されている。析出強化による高強度化をさらに増大するためにはGPゾーンや中間相のサイズ、空間分布、母相とのミスマッチなどを飛躍的に制御することがポイントとなる。そのためには、析出初期段階の核生成の制御、あるいは、析出初期に形成される微細なクラスタ（ナノクラスタ）の制御とナノクラスタの異質核生成作用の活用がさらなるポイントとなる。また、さらに発展させて、ナノクラスタそのものの構造安定性や界面構造制御を図るなど、ナノクラスタそのものに関わる制御が今後重要になると考えられる。

図3 組織や材料特性に及ぼすナノクラスタの影響とナノクラスタ支援組織制御 (NCAP)

これらを総称してナノクラスタ支援組織制御、また、組織制御のナノクラスタ科学と位置づけることができると考えている。なお、図2に示すように、純アルミニウムについて各種手法でアモルファス化を図り、また、アモルファス相と微細結晶相で構成されるナノコンポジットにより著しい高強度が得られることも知られている。これらの高強度化手法に関連して、国家プロジェクトとして、スーパーアルミPJ（微細粒実現）、ナノアルミPJ（ナノ析出組織実現）、高成形性板材開発PJ（集合組織、ナノ析出組織実現）が実施され、また、現在、進行中である。

3.3 ナノクラスタ

ナノクラスタが微視的組織や材料特性にどのような影響を及ぼすのかについて事例を挙げて図3に示す⁶⁾。ナノクラスタは過飽和固溶体の相分解初期や低温時効中に形成されることが多い。また、ナノクラスタは微量添加元素、すなわち、マイクロアロイング元素と深く関連している。図3に示すように、ナノクラスタは、たとえば、合金の成形性、耐食性、クラスタ強化などの特性に直接影響し、また、無析出帯 (PFZ) の形成に影響を及ぼす。一方、後述するように、合金の二段時効現象に直接関わっている。したがって、このようなナノクラスタの特徴を十分に解明し、組織制御に有効に活用することは、新たな合金特性の発現に結びつくものと期待される。著者らはこのような概念をナノクラスタ支援組織制御 (Nano-Cluster Assist Processing; NCAP) と呼んでいる。著者らがナノクラスタとして捉えている概念を整理すると以下のようになる。

(1) ナノクラスタとは、溶質原子、マイクロアロイング原子、空孔などが集合したものである。

(2) 母相に整合である場合が多いが、場合によっては非整合もありえる。

(3) GPゾーンや中間相などの準安定構造とは異なる熱力学的に特異な構造となっている。

(4) 組成には種々のバリエーションが可能である。

(5) 内部は均一組成とは限らず、界面偏析、コア構造、デコレーション構造（ナノクラスタ／母相界面の特異構造）などがありえる。

相分解・析出過程においては、ナノクラスタは図4に示すように、GPゾーン形成の前駆段階に形成されるものである。したがって、ナノクラスタはそれ以降のGPゾーン形成、中

図4 アルミニウム合金の相分解・析出の初期に形成されるナノクラスタ。ナノクラスタは続く過程の高次の析出に影響を及ぼす

図5 Al-4mass%Cu およびマイクロアロイング元素として、Mg あるいは (Mg+Ag) を添加した合金の 373K における時効硬化曲線

間相析出、場合によっては安定相析出に種々の影響を及ぼす。

4. ナノクラスタと時効析出

上述のように、ナノクラスタは相分解・析出の初期段階に形成され、GP ゾーン形成や中間相・安定相の析出に多様な影響を及ぼす。ここで具体的な例を紹介する。

4.1 Al-Cu 合金

Al-Cu 合金は代表的な時効硬化型合金であり、母相の{100}面上に板状の GP (1) ゾーンや GP (2) ゾーンが形成され、強化される。これにマイクロアロイング元素として、Mg や Ag を単独あるいは複合添加すると析出硬化が異なってくる。図5に、Al-4%Cu (mass%, 以下同じ) 合金をベースに Mg 単独添加および (Mg+Ag) 複合添加した合金の 373K 時効硬化曲線を示す⁸⁾。これより明らかなように、373K 時効において、Mg 添加により時効硬化が増大する。一方、(Mg+Ag) 複合添加により、初期の硬化は抑制されるものの、途中段階から時効硬化が顕著に増大して、最も大きな時効硬化となる。このように時効硬化が顕著になった段階の組織を TEM で観察すると、従来、知られている{100}面上の GP ゾーンのほか、{111}面に形成されるゾーンが観察される。それらの例を図6に示す。図6(a) は通常の GP ゾーンで、母相の{100}面上に形成されているのに対し、図6(b), (c) は{111}面上に板状に形成されている。著者らはこのようなゾーンを GP₁₁₁ ゾーンと称している⁸⁾。すなわち、(Mg+Ag) 複合添加合金では、特徴的な GP₁₁₁ ゾーンが形成され、大きな時効硬化が得られることがわかる。{111}面上に板状の析出物が形成されると大きな析出硬化が得られることを Nie ら⁹⁾ は解析し、報告している。なぜ、{Mg+Ag} を添加すると GP₁₁₁ ゾーンが

図6 (Mg+Ag) を含む Al-4mass%Cu 合金の時効組織の高分解能電顕写真 (373K, 1210ks 時効) および三次元アトムプローブ (3DAP) 原子マップ (373K, 86.4ks 時効)。(a) {100}面上の通常の GP ゾーン、(b), (c) {111}面上に形成された GP₁₁₁ ゾーン、(d) 3DAP 原子マップ (矢印は {111} 面上のナノクラスタを示す)

図7 Al-Cu 合金および (Mg+Ag) 複合添加合金の 3DAP 原子マップ (時効: 373K, 86.4ks)。(a) Al-Cu 合金、(b) (Mg+Ag) 添加合金

形成されやすくなるのかをごく初期に着目して、3次元アトムプローブ (3DAP) 装置を用いて原子スケールで解析した。3DAP 装置は微小領域の原子の3次元的空間分布と原子の種類を解析できる装置である。図7は Al-Cu 合金および (Mg+Ag) 添加合金を 373K で 86.4ks 時効したものの 3DAP 原子マップを示す。原子マップには Al 原子は示しておらず、Cu, Mg, Ag 原子をそれぞれ異なる色で示してある。Al-Cu 合金では、{100}面上に GP (1) ゾーンが形成されている (矢印)。一方、{Mg+Ag}添加合金では、たとえば、図7(b)に矢印で示すように、Mg および Ag 原子を含む微小な集合体 (ナノクラスタ) がほぼ{111}面上に形成されていることがわかる。すなわち、初期段階に{111}面上に Mg や Ag 原子を構

図8 Al-Cu合金のGPゾーン形成に及ぼすマイクロアロイング元素(Mg, Ag)の影響。異質核生成作用によりGP(1)ゾーンが微細化したり、{111}面上にGP₁₁₁ゾーンが形成される(ナノクラスタ支援組織制御)

成主体としたナノクラスタが形成され、これが核生成サイトとなつて、その後にCu原子が集合し、GP₁₁₁ゾーンが形成されるものと判断される。このように、ナノクラスタの支援を受けてGP₁₁₁ゾーンが形成され、大きな時効硬化が得られることが見出された。ここでは詳述はしないが、Mg添加合金の場合も初期にMg原子が空孔と一緒に集まり、次第にCu原子を含むナノクラスタとなり、これらがGP(1)ゾーンの形成を支援・促進するため、GP(1)ゾーンが微細高密度に分散し、Al-Cu合金に比べて大きな時効硬化が得られることを明らかにしている。このようにいずれの合金においても、ナノクラスタが形成され、これらの異質核生成作用によりGP(1)ゾーンが微細分散したり、GP₁₁₁ゾーンが形成されたりする。これらはナノクラスタ支援組織制御の例であり、図8に模式的に示す。

Al-Cu合金にSnを微量添加すると θ' 相の析出が促進されることが知られている。著者ら¹⁰⁾の高分解能観察や最近の3DAPなどによる解析¹¹⁾から、初めにSnが集合して微細な β -Snが形成され、この β -Sn相を異質核として θ' 相が形成されることが見出されている。この場合は、 β -Snは母相とは整合ではないものの異質核として作用し、 θ' 相の析出を促進する。

4.2 Al-Mg-Si合金

一方、合金を溶体化焼入れ後、室温にある期間放置(自然時効)してから時効(人工時効)する場合、室温放置中における微視的な構造変化が時効硬化に種々の影響を及ぼす。これらは二段時効と呼ばれ、室温に放置することが時効硬化の増大に寄与する場合を正の効果、逆に、時効硬化を阻害する場合を負の効果と呼んでいる。室温放置中には微細なナノクラスタが形成されるものと考えられるため、ナノクラスタがGPゾーンや中間相などの形成・析出に有効に作用するかどうかは正・負の効果と直接関係しているものと考えられる。これまでの研究から、Al-Zn-Mg系合金では基本的には常に正の効果が現れることが知られている¹²⁾。すなわち、時効前に室温で予備時効すると最終時効硬化が増大し、また、中間相(η' 相)などが高密度微細に分散する。しかしながら、

アルミニウム板材 → 自動車ボディパネル製造

図9 アルミニウム板材から自動車ボディパネルを製造するときの工程。温度変化と対応する強度変化および析出組織を合せて示す。(a)焼入れ後、すぐに時効、(b)焼入れ後、室温に放置後、時効

Al-Mg-Si系合金では、合金組成や予備時効条件により正・負の効果が複雑に生じる。このため、Al-Mg-Si系合金では、二段時効現象の詳細な解明と制御が求められている。Al-Mg-Si系合金は、最近、自動車のボディシート材として特に注目され、利用が増大する傾向にある。Al-Mg-Si系合金を自動車のボディシート材として利用する場合の製造工程と温度変化ならびに対応する強度変化を模式的に図9に示す。アルミニウム板材は、アルミニウムメーカで溶体化焼入れされ、続いて、自動車メーカなどで種々にプレス成形され、曲げ加工などを加えて組付けられる。さらに、焼付け塗装のために温度を上げて作業する。この間に、析出硬化が生じる。これを焼付け塗装硬化(Bake-hardening: BH)と呼び、合金の強化の重要なプロセスとなっている。Al-Mg-Si系合金の場合、室温に放置すると十分な焼付け塗装硬化が生じず、また、図9に示すように析出組織も粗大となる¹³⁾。したがって、これらの現象を明らかにし、制御することは工業的にも重要な課題となっている。特に、室温放置中に、どのような構造変化やクラスタ形成がおきているのかの解明が不可欠である。

Al-Mg-Si系合金の析出過程は合金組成や時効温度等にも依存し、複雑である。これまでの研究ならびに著者らのグループの研究に従えば、析出過程は基本的には図10のようになるものと考えられる¹⁴⁾。過飽和固溶体から強化相である β'' 相が形成され、中間相 β' 相、安定相 β 相(Mg_2Si)へと移行する。中間相形成段階に合金組成によっては種々の構造が形成されることが知られている¹⁴⁾。ここで、 β'' 相の形成に先立ち、2種類のナノクラスタが形成されることを著者らは示している¹⁵⁾。これらの2種類のナノクラスタをCluster(1)およびCluster(2)と呼称している¹⁶⁾。したがって、Al-Mg-Si系合金の複雑な二段時効現象は、これらの2種類のナノク

図10 Al-Mg-Si合金の析出過程。初期に β''' 相の前駆構造として2種類のナノクラスタが形成される。また、 β''' 相および β'' 相の形成段階に種々の相が析出する

図11 Al-Mg-Si合金を種々の予備時効温度で時効(3.6ks)後、453Kで36ks時効したときの硬さ。矢印で示す温度(約380K)で予備時効すると最大の硬さが得られる

ラスタの形成挙動に深く関わっているものと考えられる。時効硬化(焼付け塗装硬化)の大きさを、一段目の温度(保持温度)に対して描くと、図11のようになる。すなわち、一段目の温度が室温など低い場合は焼入れ直後に時効する場合に比べて時効硬化が小さくなり(負の効果)、約343K以上の温度の場合には時効硬化が大きくなる(正の効果)。断熱型比熱測定装置を用いて約150Kから詳細な測定を行った結果¹⁵⁾を図12に示す。これは、Al-0.96%Mg-0.84%Si合金(過剰Si合金)に種々の熱処理を施して比熱測定したもので、明瞭な2つの発熱反応が認められる。すなわち、300K付近と410K付近に吸熱反応が存在する。これらは、何らかの構造変化が生じていることを示すものであり、種々の実験から著者らは2種類のナノクラスタ、すなわち、Cluster(1)とCluster(2)が形成されるものと考えている。これらのナノクラスタの形成温度と図11に示した二段時効硬化の正・負が対応していることから、Cluster(1)は二段時効硬化に負の効果をもたらし、Cluster(2)は正の効果をもたらすことがわかる。これらのナノクラスタと β''' 相の形成の関係を図13に模式的に示す¹⁵⁾。また、析出のC曲線を仮定すると図14の

図12 Al-Mg-Si合金(過剰Si合金)について種々の条件で時効したときの断熱型比熱曲線。2つの吸熱反応が認められる

図13 Al-Mg-Si合金の二段時効現象の機構説明。Cluster(1)およびCluster(2)が形成され、 β''' 相の析出に対し、Cluster(1)は有害となり、Cluster(2)は有効に作用する

図14 ナノクラスタおよび各析出相のC曲線および熱処理プロセス

ように模式的に描くことができる。これまでの実験結果から、焼入れ後、そのまま室温に保持するとCluster(1)が形成されるため、二段時効を行うと β''' 相は粗大となり、負の効果を生じる。しかしながら、焼入れ後、たとえば、373K付近で

短時間の保持（予備時効処理）を行ってから室温に放置すると、Cluster (2) の形成が優勢となり、Cluster (1) の形成を抑制するとともに、二段時効の正の効果がもたらされる¹⁵⁾。

さて、上述のように Al-Mg-Si 系合金でナノクラスタが形成され、それらが二段時効現象に複雑に関与することが見出された。そこで、重要なことはこれらの2種類のナノクラスタがどのようなものであり、なぜ、2種類が形成されるのかに関する解明である。現在のところ、通常の X 線回折法や高分解能電顕法ではこれらのナノクラスタの検出や解析はきわめて困難である。そこで、著者ら¹⁶⁾は、3DAP 法を駆使し、これらのナノクラスタの同定や特徴について広範に研究を行っている。図 15 に Al-0.96%Mg-0.84%Si 合金（過剰 Si 合金）について、3DAP を用いて得られた Cluster (1) および Cluster (2) 中の原子分布図、すなわち、アトムマップを示す。図 15(a), (b) の上図は Mg および Si 原子の分布を示したものであり、下図はそれぞれをクラスタ解析し、Mg や Si 原子がクラスタを形成している領域を表示したものである。これらより室温および 373K で時効するときわめて微細なナノクラスタが形成されていることがわかる。さらに、373K の方がクラスタの数密度が多く、また、ナノクラスタ内に Mg や Si 原子のいずれもが含まれていることがわかる。これらのことをより統計的に解析するために、クラスタ内の Mg/Si 比をクラスタの大きさ（ここでは、クラスタ内に含まれる Mg と Si 原子の総数をとってある）に対して整理すると図 16 が得られる¹⁶⁾。この図より、いずれのクラスタも小さいときは、Mg/Si 比にある変動幅（Mg/Si 比が異なる値をとる範囲）があることがわかる。Cluster (1) の場合は室温で 2 weeks 放置しても、さらに 2.5 years 放置してもクラスタの大きさはあまり変化せず、したがって、Mg/Si 比も変動幅があまり変化しない。これに対して、Cluster (2) は、373K での時効が 3.6 ks および 604.8 ks と経過するにつれてクラスタの大きさは増大し、また、Mg/Si 比がある一定値に近づいていくことがわかる。604.8 ks 時効における Mg/Si 比は 1.53 となる。この値は、 β'' 相について得られた 1.65 に近くなっている。このように、Cluster (1) は室温時効初期に急速に形成されるものの、その後の成長はきわめて遅く、また、Mg/Si 比も一定の値には速やかには近づかないのに対し、Cluster (2) は時間とともに成長し、また、次第に Mg/Si 比がある一定の値に近づいていく傾向が見出された。これらの挙動の差異については現在さらに詳細を検討中であり、Cluster (1) と Cluster (2) の違いについて解明したいと考えている。

4.3 Al-Mg-Cu 合金

Al-Mg 合金は通常の展伸材の Mg 組成範囲では時効硬化しないが、Cu を添加すると急速に時効硬化することが知られており、さらに、Ag をマイクロアロイニング原子として添加すると、より顕著に時効硬化する。図 17 に Al-Mg-Cu 合金および Ag 添加合金の 443K での時効硬化曲線を示す¹⁷⁾。これよりいずれの合金でも短時間に時効硬化することがわかり、特に Ag 添加合金ではきわめて急速に時効硬化することがわかる。時効硬化は初期の急速な硬化後、緩やかに硬化し、続いて再び顕著な硬化を示してピーク硬さに至る。初期の硬化段階を TEM 観察してもほとんど構造変化や析出物を捕らえることはできない。ピーク硬さ付近の TEM 組織を図 17 に示すが、この段階では明瞭な析出物が観察される。Al-Mg-Cu

合金と Ag 添加合金とを比較すると析出組織に明瞭な差異があり、Al-Mg-Cu 合金では粗大な析出物が粗い分布で観察され、Ag 添加合金ではほぼ球状の微細な析出物が高密度に分布している。このような析出組織の差が硬さの差として現れたことが理解できる。解析の結果、Al-Mg-Cu 合金の析出物は、S' 相 (Al_2CuMg) であり、Ag 添加合金の析出物は Z 相であることがわかった¹⁷⁾。このような組織の違いと初期の時効硬化の理由を明らかにするために、3DAP 解析を行った。Al-Mg-Cu 合金および Ag 添加合金を 443K, 3.6 ks 時効したときの 3DAP アトムマップを図 18 に示す¹⁷⁾。図 18(a) および (b) は Al 原子以外の Mg, Cu, Ag (Ag 添加合金のみ) 原子の空間分布を示しており、(c)~(e) はそれぞれ Mg 原子のみ、Cu 原子のみ、Ag 原子のみを表示してある。これより特徴的なこととして、Al-Mg-Cu 合金ではそれほど明瞭ではないが、Ag 添加合金では明瞭な微細クラスタ、すなわち、ナノクラスタが形成されていることがわかる。これらのナノクラスタは Mg および Cu を含んでいるが、特徴的なことはマイクロアロイニング原子である Ag を多く含んでいることである。詳細な解析によれば、初期には Mg と Ag 原子が優先的に集合し、その集合体に Cu 原子が取り込まれるように集合してることが認められた。すなわち、Ag 添加合金では Mg と Ag 原子のナノクラスタが初期に形成され、続いて、このナノクラスタを異質核生成サイトとして Mg と Cu 原子がさらに集合して球状の析出物に至ることがわかった。したがって、Z 相はナノクラスタに支援されて析出してることがわかる。この様子を図 19 に示す。

4.4 無析出帯 (PFZ) とナノクラスタおよび延性

ナノクラスタは粒内の析出組織に種々の影響を及ぼすことをこれまでに述べた。さらに、ナノクラスタは粒界析出や粒界近傍の析出現象にも種々の影響を及ぼすことを明らかにしている。例えば、図 20 に Al-Zn-Mg 合金とマイクロアロイニング元素として Ag を添加した Ag 添加合金の結晶粒界 (GB) 近傍の析出組織を示す^{18),19)}。この図からわかるように、粒界析出物のほかに粒界近傍に析出物の存在しない領域、すなわち、無析出帯 (PFZ) が観察される。この PFZ の幅は Ag 添加により著しく狭くなることがわかる。PFZ は析出強化がない領域であり、後述のように合金強化や延性化に直接関わる。Ag 添加により PFZ 幅が狭くなる理由については著者らがすでに検討している。Ag を添加すると時効初期に Ag と Mg 原子のナノクラスタが形成され、これらのナノクラスタは空孔を優先的に捕獲する。このようなナノクラスタが粒界近傍に形成され、さらに、異質核生成作用をするために中間相 η' 相が析出し、PFZ 幅が減少すると考えられる。すなわち、ナノクラスタに支援されて PFZ 幅が狭くなり、ナノクラスタが PFZ 幅の制御に有効に作用することがわかる。Al-Zn-Mg 合金および Ag 添加合金について 433K で時効したときの耐力と破断伸びの関係を図 21 に示す。各合金とも焼入れ時 (A. Q.) を開始点とし、時効とともに耐力が増大し、伸びは低下する。Ag 添加合金は Al-Zn-Mg 合金に比べ耐力が大きく、また、伸びが大きくなっている。同一の耐力で比較すると、Ag 添加合金の破断伸びは Al-Zn-Mg 合金の破断伸びの約 2 倍になっている。Ag 添加合金の破面は粒界破断ではなく、粒内破断になっている。したがって、Ag 添加合金では PFZ 幅が小さく、粒界近傍での破断が抑制されている

図 15 Al-0.96%Mg-0.84%Si 合金 (過剰 Si 合金) に形成されるナノクラスタの 3DAP 原子マップ。(a) RT, 1210 ks, (b) 373K, 3.6 ks。各原子マップの下図はクラスタ解析した結果を示す

ことがわかる。このように、PFZ 幅を小さくすること、また、さらには、粒界析出物の大きさを小さくすることは合金の延性を高めるために有効である。

5. マイクロアロイング元素の効果

上述のように、種々のアルミニウム合金におけるナノクラスタの形成にマイクロアロイング原子は重要な役割を演じている。これは基本的には、マイクロアロイング原子が溶質原子や焼入れ過剰空孔との相互作用により集合体、すなわち、ナノクラスタを相分解・析出初期に急速に形成するためであり、さらには、これらのナノクラスタが高次の析出物に影響を及ぼすためである。したがって、マイクロアロイング原子がナノクラスタ形成にどのように影響を及ぼすかを知る上で、原子-原子間、原子-空孔間などの 2 体間相互作用や多体間相互作用などを正確に評価することが重要となる。このための有効な手法として、第一原理に基づく評価があり、著者らはこれらについてすでに報告している^{20),21)}。上述のナノクラスタ形成において Ag はとりわけ特徴的な働きを有することが実験的に示されている。そこで、Ag の効果を示す相互作用の計算結果の例を図 22 に示す。図 22 は種々の原子 X につ

図 16 Cluster (1) および Cluster (2) の大きさ (原子の個数) と Mg/Si 比の関係。(a), (b) Cluster (1) (RT 時効), (c), (d), (e) Cluster (2) (373K 時効)

図 17 Al-Mg-Cu および Al-Mg-Cu-Ag (Ag 添加合金) の 443K での時効硬化曲線と 443K, 1209 ks 時効の TEM 組織

図 18 Al-Mg-Cu および Al-Mg-Cu-Ag 合金の 443 K, 3.6ks 時効材の 3DAP 原子マップ

図 19 Al-Mg-Cu および Al-Mg-Cu-Ag 合金 (Ag 添加合金) におけるナノクラスタの形成と析出過程。Ag 添加合金では時効の初期に Mg/Ag/vacancy ナノクラスタが形成され、その後の Z 相の形成を支援する

図 20 Al-4.9%Zn-1.8%Mg (a) および 0.3%Ag 添加合金 (b) の 433 K, 86.4ks 時効材における粒界近傍の TEM 組織。無析出帯 (PFZ) および粒界析出物が観察される

図 21 Al-4.9%Zn-1.8%Mg および 0.3%Ag 添加合金を 433 K で時効したときの 0.2% 耐力と破断伸びの関係

図 22 Al 中の Mg および空孔 (vacancy) と各種原子との相互作用エネルギーマップ (第一原理計算により評価)

図 23 Al-Cu 合金に Mg あるいは (Mg+Ag) を添加した合金において計算機シミュレーションしたときに得られたナノクラスタ。Mg, Ag, 空孔を含むナノクラスタが形成される

いて、縦軸に空孔との相互作用の大きさ、横軸に Mg との相互作用の大きさを取り、プロットしたものである。この図で正の値は斥力を、負の値は引力を示す。ここでは、原子の拡散現象と Mg 原子との結びつきを見るため、各原子と空孔および Mg との相互作用に着目している。この図において、例えば、Ag は空孔や Mg と引力の相互作用を及ぼし、さらに、Mg は Cu と引力の相互作用を及ぼすことがわかる。したがって、Ag は Mg および空孔とナノクラスタを容易に形成し、また、このナノクラスタは Cu を引き付けることがわかる。これらは、さらに 3 体間の相互作用を考慮するとより明確になる。著者らは、図 22 のような原子の配置を相互作用エネルギーマップ (Interaction Energy Map: IE Map) と呼び、マイクロアロイング元素の役割を理解し、さらには予測する上で重要であると考えている。この図はモンテカルロシミュレーションを行う上でも、重要である。図 23 に、Al-Cu 合金に Mg あるいは (Mg+Ag) を添加して、モンテカルロシミュレーションしたときに認められるナノクラスタの例を示す。これらのことから確かにナノクラスタが形成されることを計算からも示すことができる。空孔の挙動を実験的に把握することは容易ではなく、また、空孔は 3DAP では検出できない。空孔検出には陽電子消滅法による寿命計測に基づく解析などが有効である。

6. ナノマルチ組織の創出とナノクラスタ支援組織制御

ナノクラスタを活用する組織制御の有用性を述べたが、重要なことはナノクラスタが存在することを実験的に検証し、また、計算科学から合理的に説明が行えることである。実験的な検証においては、3DAP はきわめて有効である。しかしながら、3DAP のみで必要十分な検証を行うことは容易ではなく、また、場合によってはできないこともある。したがって、多面的な実験手法を活用して実証していくことが重要である。そのような多面的実験手法ならびに計算科学に基づき、著者らがナノクラスタ支援組織制御によりナノマルチ組織の創出に結びついていると考えている例を表 1 にまとめた。表 1 において、いずれの場合もナノクラスタが形成され、次の段階の GP ゾーンや中間相の析出に影響を及ぼすことが示されている。

Al-Mg-Si 系合金などにおいて、室温放置中 (自然時効, T4 処理) に強度や硬さが徐々に増大し、一方、延性が低下する現象が観測されている。これらの変化はナノクラスタの形成に起因するものと考えられ、微小なナノクラスタや粒界近傍でのナノ偏析などがどのように材料の延性に影響を及ぼすのかは不明であり、今後の解明が必要である。

7. ま と め

アルミニウム合金の高強度化、高延性化のための析出組織制御について、ナノクラスタに着目して紹介した。従来からも時効初期、あるいは低温時効においては溶質クラスタの形成が推測され、これらが時効硬化に影響を及ぼすことが考察されてきた。しかしながら、クラスタの存在の実験的検証やマイクロアロイング原子との関連については系統的にはほとんど検討されていない。さらに、これらのナノクラスタが高次の析出に有効に作用する場合と逆に有害に作用する場合と

表 1 各種アルミニウム合金におけるナノクラスタとナノクラスタによる異質核生成挙動 (ナノクラスタ支援組織制御)

過飽和固溶体 過剰空孔		ナノクラスタ	GPゾーン	中間相	安定相
熱処理プロセス Al-Mg-Si		Cluster(1)			
		Cluster(2)			
マイクロアロイング Al-Cu (Mg, Ag)		Mg/vacancy			
		Mg/Ag/vacancy			
	Al-Mg-Si (Cu, Ag)	Mg/Cu/vacancy			
		Mg/Ag/vacancy			
Al-Zn-Mg (Ag)		Mg/Cu/Ag/vacancy			
		Mg/Ag/vacancy			

があることは十分には明らかにされてこなかった。近年の、原子レベルの解析技術や計算科学の進展により、ようやく微細なクラスタに関し、構造、組成、安定性、異質核生成作用などについて実証的な検討が可能となりつつある。そのような背景のもと、ナノクラスタに着目し、ナノクラスタを活用する組織制御が新たな可能性をもたらすことが期待される。ナノクラスタは室温などの低温でも十分に形成されるため、自動車ボディシートの製造工程において、強度、延性、成形性、曲げ特性などにどのように影響するか、また、粒界近傍などでのナノ偏析が耐食性にどのように影響するかなど、興味深い重要テーマが多く存在する。今後、組織形成のナノクラスタ科学がより進展することを期待したい。

謝辞

本研究は、NEDO/JRCM の「実用材料分野におけるナノメタル技術の研究開発」および「自動車軽量化のためのアルミニウム合金高度加工・形成技術の開発」の一部として実施されたものである。また、財団法人軽金属奨学会の教育研究補助金の支援を受け、実施したものである。ここに深甚なる謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 白木秀樹：まてりあ, **43** (2004), 388.
- 2) 水田明能, 木村敏宣：まてりあ, **43** (2004), 392.
- 3) 都築隆之：まてりあ, **43** (2004), 396.
- 4) 井上明久監修：「ナノマテリアル工学大系」第 2 巻 (ナノ金属), フジ・テクノシステム, (2006), 310.
- 5) 里 達雄：まてりあ, **43** (2004), 400.
- 6) 里 達雄：「ナノマテリアル工学大系」第 2 巻 (ナノ金属), 井上明久監修, フジ・テクノシステム, (2006), 74.
- 7) 里 達雄：「ナノメタルの最新技術と応用開発」, 井上明久編集, シーエムシー出版, (2003), 259.
- 8) T. Sato, K. Hirose, S. Hirose: Proc. 9th Int. Conf. Aluminum Alloys (ICAA9), Ed. J. F. Nie, A. J. Morton and B. C. Muddle, (2004), 956.
- 9) J. F. Nie and B. C. Muddle: J. Phase Equilibria, **19** (1998), 543.
- 10) T. Sato, T. Takahashi, N. Tanaka and K. Mihama: Jpn. J. Appl. Phys., **21** (1982), L209.
- 11) T. Honma, D. W. Saxey and S. P. Ringer: Mater. Sci. Forum, 519-521 (2006), 203.
- 12) H. Inoue, T. Sato, Y. Kojima and T. Takahashi: Met. Trans., A, **12A** (1981), 1429.
- 13) 前口貴治, 山田健太郎, 里 達雄：日本金属学会誌, **66** (2002), 127.

- 14) 松田健二, 池野 進: 軽金属, **50** (2000), 23.
- 15) 山田健太郎, 里 達雄, 神尾彰彦: 軽金属, **51** (2001), 215.
- 16) A. Serizawa, S. Hirosawa and T. Sato: Mater. Sci. Forum, 519–521 (2006), 245.
- 17) S. Hirosawa, T. Omura, Y. Suzuki and T. Sato: Mater. Sci. Forum, 519–521 (2006), 215.
- 18) T. Ogura, S. Hirosawa and T. Sato: Sci. Tech. Advanced Mater., **5** (2004), 491.
- 19) T. Ogura, S. Hirosawa, A. Cerezo and T. Sato: Mater. Sci. Forum, 519–521 (2006), 431.
- 20) 廣澤渉一, 里 達雄: 軽金属, **54** (2004), 121.
- 21) 廣澤渉一, 里 達雄: 「ナノマテリアル工学大系」第2巻 (ナノ金属), 井上明久監修, フジ・テクノシステム, (2006), 465.