Al-Mg-Si 合金のバークハード性に及ぼす高温予備時効とその前後の自然時効の影響*

八太 秀周**・松田 眞一**・田中 宏樹**・吉田 英雄**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 59, No. 5 (2009), pp. 248-253

Effects of pre-aging at elevated temperature and natural aging on the bake hardenability of Al-Mg-Si alloy*

Hidenori HATTA**, Shinichi MATSUDA**, Hiroki TANAKA** and Hideo YOSHIDA**

Effects of natural aging before pre-aging, pre-aging and natural aging after pre-aging on the bake hardenability of the Al-0.62mass%Mg-0.96mass%Si alloy have been studied by tension test, hardness measurement, electrical resistance measurement and differential scanning calorimetric analysis (DSC). The bake hardenability after natural aging at 20°C for 86.4 ks was improved by pre-aging between 100°C and 170°C. In the case of short pre-aging at 100°C, the bake hardenability started to decrease after natural aging for more than 86.4 ks, because the amount of clusters of solute atoms increased. Natural aging before pre-aging causes decreasing the bake hardenability because the clusters formed during natural aging before pre-aging.

(Received October 24, 2008 Accepted December 26, 2009)

Keywords: Al-Mg-Si alloy, bake hardening, natural aging, DSC analysis

1. 緒 言

自動車の燃費向上を目的として車両の軽量化が進められており、アルミニウム合金板の自動車ボディへの適用が増加しつつある¹⁾。6000系アルミニウム合金の自動車ボディ材には、プレス成形時には耐力が低く成形性が良好なこと、塗装焼付け工程の加熱を利用して硬化し (Bake hardening, 以下 BH 処理と称す)、最終製品では高い耐力であることが求められている。しかし 6000系アルミニウム合金では溶体化処理後から BH 処理されるまでの自然時効により、バークハード性が低下することが知られていること^{2)~5)}から、その対策として高温予備時効処理^{6)~9)}と復元処理¹⁰⁾を行う方法が開発された。特に高温予備時効処理に関しては研究が盛んであり、溶体化処理後に直接高温予備時効処理温度に焼入れしその温度で保持する方法が詳細に検討されてきた^{6)~9)}。一方、溶体化処理後にいったん室温付近に焼入れし、その後再加熱して高温予備時効処理する方法⁷⁾もあるが、溶体化処理後に室温付近の温度へ焼入れするため、焼入れ直後から高温予備時効の開始までが自然時効となる。さらに 6000系自動車ボディパネル材では、アルミニウムメーカより T4 調質で出荷され、その後 BH 処理されるまでに、運搬やプレス工程などがあることから、溶体化処理後塗装焼付けを開始するまでが自然時効状態となる。すなわち熱履歴としては、焼入れ直後から高温予備時効を開始するまでの自然時効、高温予備時効、その後 BH 処理を開始するまでの保管による自然時効、最後に BH 処理の合計四段階の時効処理になる。そのため時効挙動の制

御が一層複雑になると思われる。それらの時効の相互関係を明確にすることはバークハード性を利用する上で不可欠である。

そこで本研究ではバークハード性に及ぼす高温予備時効前の自然時効、高温予備時効、その後の自然時効の影響について、三段および四段時効での挙動を調査した。

2. 実験方法

半連続鑄造により **Table 1** に示す化学組成の鋳塊を作製し、560°C で 36 ks の均質化処理をした後、500°C の温度にて厚さ 30 mm から 4 mm まで熱間圧延した。その後、厚さ 4 mm から 1 mm まで冷間圧延を行い供試材とした。**Fig. 1** に熱処理条件を示す。ソルトバスを用いて、冷間圧延板を 550°C で 0.06 ks 保持の条件で溶体化処理を行った後、氷水中に焼入れした。本系合金は焼入れ後のわずかな室温保持でもバークハード性の低下が報告⁴⁾されているため、焼入れた氷水中での保持を 0.01 ks とした。続けて自然時効なしにオイルバスを用いて 80°C から 170°C の温度で 0.24 ks から 7.2 ks 保持の高温予備時効処理を行った。比較として高温予備時効処理なし材も作製した。その後、直ちに 20°C の恒温槽 (大気) で自然時効を最大 604.8 ks まで行い、最後にオイルバスを用いて

Table 1 Chemical composition of the alloy (mass%)

Mg	Si	Fe	Al
0.62	0.96	0.03	Bal.

* 第 106 回春期大会 (平成 16 年 5 月) で一部発表。

** 住友軽金属工業(株)研究開発センター (〒 455-8670 愛知県名古屋市中区千代 3-1-12)。Research and Development Center, Sumitomo Light Metal Industries, LTD. (3-1-12 Chitose, Minato-ku, Nagoya, Aichi 455-8670). E-mail: hidenori_hatta@mail.sumitomo-LM.co.jp

Fig. 1 Schematic diagram of heat treatment, (a) three step aging, (b) four step aging.

170°Cで1.2ksのBH処理の合計三段の時効処理を行った。さらに焼入れ後から高温予備時効を開始するまでの自然時効を想定し、恒温水槽を用いて20°Cで最大3.6ksの自然時効を高温予備時効前に追加して合計四段の時効処理を行った試料も作製した。

引張性質の調査は、圧延方向に対して平行方向に採取したJIS 5号引張試験片を用いてBH処理前(20°C自然時効後)およびBH処理後に実施した。ビッカース硬さ測定は負荷荷重49Nの条件で、BH処理前およびBH処理後に測定した。時効挙動の解析には電気抵抗測定と熱分析を用いた。電気抵抗測定では1×2×200mmの試験片を用いて、恒温水槽中で20°Cの自然時効を行っている際の電気抵抗変化を四端子法によりその場測定した。熱分析は入力補償型DSCを用いて、BH処理前の試料について測定した。従来、昇温速度は5~20°C/minにて測定した報告^{9),12)}が多いが、室温付近での測定中の時間経過に伴う自然時効の影響をさけるために、昇温速度の大きい40°C/minにて測定した。

3. 結果および考察

焼入れした後、直ちに高温予備時効、続いて20°Cで86.4ksの自然時効を行い、最後に170°Cで1.2ksのBH処理の三段時効を行った。そのBH処理前後の耐力に及ぼす高温予備時効の影響をFig. 2に示す。BH処理前の耐力は高温予備時効温度が高いほど、保持時間の増加に伴い急激に上昇した。高温予備時効の温度が80°Cの場合には高温予備時効時間を増加してもBH処理後の耐力に大きな変化がみられなかったのに対し、100°C以上の温度で高温予備時効を行った場合には、高温予備時効時間の増加に伴い、緩やかにBH後の耐力が上昇した。これらのことから、BH処理前後の耐力ともに高温予備時効の温度と保持時間に大きく影響されることが確認できた。

BH処理前の耐力とBH処理後の耐力の差で表されるベーク

Fig. 2 Effect of pre-aging condition on the 0.2% proof stress of the alloy before BH treatment and after BH treatment. The samples were pre-aged after water quenching followed by 2nd natural aging at 20°C for 86.4ks, then baked at 170°C for 1.2ks.

Fig. 3 Effect of pre-aging condition on the bake hardenability for 0.2% proof stress. The samples were pre-aged after water quenching followed by 2nd natural aging at 20°C for 86.4ks, then baked at 170°C for 1.2ks.

クハード量と高温予備時効の関係をFig. 3に示す。高温予備時効の温度が高いほど短時間で大きなベークハード量に達した。しかし170°Cのような高温での予備時効は、保持時間の増加に伴うベークハード量の低下は顕著であった。今回の試験条件の範囲において、各高温予備時効温度の最も大きいベークハード量を比較すると、80°Cより100°C以上の高温予備時効の方が、大きいベークハード量に達していた。高温予備時効温度100°C、120°C、140°C、170°Cの比較では大きな差はみられなかった。以上の結果より100°Cから170°Cのいずれの高温予備時効処理温度でも高いベークハード性が得られるものの、温度が高い場合には高温予備時効中の保持時間が

Fig. 4 Changes in hardness with pre-aging time at 100°C before BH treatment and after BH treatment at 170°C for 1.2ks. The samples were pre-aged at 100°C for various times after water quenching followed by 2nd natural aging at 20°C for 86.4ks or 604.8ks, then baked at 170°C for 1.2ks.

短時間になることから、工業的に一定のバークハード性を安定して得るためには、高温予備時効の温度と時間の管理が重要であることが明らかになった。そこで以降の実験においては、高温予備時効処理の保持時間の影響が小さく、大きなバークハード量が得られる 100°C の高温予備時効にてさらに評価を行った。

100°C の高温予備時効後に 20°C で 86.4ks あるいは 604.8ks の自然時効を行った場合の高温予備時効時間と BH 処理前後の硬さ、さらに BH 処理前後の硬さの差で表されるバークハード量を **Fig. 4** に示す。自然時効時間が 86.4ks の場合、BH 処理前および BH 処理後の硬さは高温予備時効時間の増加に伴い上昇した。3.6ks までの 100°C の高温予備時効において、自然時効時間が 86.4ks と 604.8ks の場合を比較すると、604.8ks の方が BH 処理前の硬さは高くなり、BH 処理後の硬さは低くなった。高温予備時効が 3.6ks までのバークハード量は、自然時効 86.4ks の場合は高温予備時効時間に伴い緩やかに上昇、604.8ks の場合は大きく上昇した。一方、高温予備時効時間が 7.2ks を越える長時間の場合は、自然時効時間が 86.4ks と 604.8ks とほぼ同等の硬さになり、いずれも高温予備時効時間の増加に伴いバークハード量が低下した。したがって、604.8ks の自然時効の場合には、高温予備時効が 100°C で 7.2ks の条件において最大のバークハード量となった。これらのことから、バークハード量は 100°C での高温予備時効時間とその後の自然時効時間の両方に影響されていることが明らかになった。

さらにバークハード性に及ぼす高温予備時効時間とその後の自然時効時間の影響を明確にするために、100°C で 0.3ks および 7.2ks の高温予備時効を行った試料および比較として高温予備時効なしの試料について、その後の自然時効時間のバークハード性への影響を調査した。**Fig. 5** に BH 処理前後の耐力を示す。BH 処理前において、高温予備時効なし材の

Fig. 5 Effect of 2nd natural aging condition on the 0.2% proof stress of the alloy before BH treatment and after BH treatment. The samples were pre-aged at 100°C for 0.3ks or 7.2ks or not pre-aged after water quenching followed by 2nd natural aging at 20°C for various times, then baked at 170°C for 1.2ks.

Fig. 6 Effect of 2nd natural aging condition on the bake hardenability for 0.2% proof stress. The samples were pre-aged at 100°C for 0.3ks or 7.2ks or not pre-aged after water quenching followed by 2nd natural aging at 20°C for various times, then baked at 170°C for 1.2ks.

耐力は自然時効開始直後から自然時効時間の経過に伴い急激に上昇した。100°C で 0.3ks の高温予備時効した試料では 86.4ks までほぼ耐力が一定でその後上昇したのに対し、100°C で 7.2ks の高温予備時効を施した試料は自然時効が 604.8ks までほぼ一定の耐力であった。BH 処理後の耐力は、高温予備時効なしの試料は自然時効時間の経過に伴い耐力が低下し、100°C で 0.3ks の高温予備時効した試料では 86.4ks まで、100°C で 7.2ks の高温予備時効を施した試料では自然時効が 604.8ks まで高い耐力が得られた。**Fig. 6** に自然時効時間と

Fig. 7 In-situ measurement of the electrical resistivity during 2nd natural aging at 20°C after water quenching or pre-aging at 100°C for 0.3 ks and 7.2 ks.

ベークハード量の関係を示す。BH 処理前後の耐力の差で表されるベークハード量は、高温予備時効なしでは自然時効時間の増加に伴い低下したのに対し、100°C で 0.3 ks の高温予備時効した試料では 86.4 ks まで、100°C で 7.2 ks の高温予備時効を施した試料は自然時効が 604.8 ks まで大きなベークハード量が得られた。

このベークハード性の変化を解析するために、電気抵抗測定を行った。**Fig. 7** に高温予備時効後の自然時効中の電気抵抗についてその場測定した結果を示す。比較として高温予備時効を施さなかった試料も併せて示す。20°C での自然時効において、高温予備時効なし材の場合には、自然時効開始直後より電気抵抗の大きな上昇がみられた。電気抵抗はアルミニウムマトリックスの固溶量の変化や母相に整合な組織の形成などを総合して変化が生じる。本合金の焼入れ後の自然時効においては、従来の報告⁴⁾を参考にしてクラスタ (1) の生成の影響が大きいと仮定する。なお、ここでは山田らや芹澤らの報告^{7),11)}を参考に、自然時効中に生成され析出強化相の β'' 相に遷移しにくい原子の集合体をクラスタ (1)、 β'' 相の前駆段階をクラスタ (2) と定義する。高温予備時効なし材では自然時効時間の増加に伴い、電気抵抗が急激に上昇することからクラスタ (1) の生成が促進していると推測される。一方、100°C で 0.3 ks の高温予備時効を行った場合には、自然時効の初期には変化はみられず、100 ks 付近を越えると電気抵抗の急激な上昇がみられた。これは 100 ks 程度まではクラスタ (1) の生成が抑制され、それ以上自然時効するとクラスタ (1) が生成されることを示唆している。この結果は 100°C で 0.3 ks の高温予備時効を行った試料では、20°C での自然時効が 86.4 ks を越えるとベークハード性が低下した結果と一致した。100°C で 7.2 ks の高温予備時効を施した試料では、20°C で 1000 ks まで大きな電気抵抗の変化はみられなかったことから、自然時効中でもクラスタ (1) の生成が少なくと推測された。

これらの結果より、高温予備時効が十分でない場合には、ベークハード量の自然時効に伴う低下が電気抵抗の上昇と対応することから、自然時効は電気抵抗の上昇から推測される

Fig. 8 DSC curves of 2nd natural aged samples before BH treatment. The samples were pre-aged at 100°C for 0.3 ks or 7.2 ks or not pre-aged after water quenching followed by 2nd natural aging at 20°C for 604.8 ks.

クラスタ (1) の生成を促進させていると考えられる。本来、強化相である β'' 相を形成するためのアルミニウムマトリックス中に固溶しているマグネシウム、シリコンおよび凍結空孔が、室温で安定なクラスタ (1) を生成するため、見かけ上それらの溶質原子および凍結空孔が減少し、ベークハード性が低くなるものと考えられる。

高温予備時効なしあるいは 100°C で 0.3 ks および 7.2 ks の高温予備時効を行った後、604.8 ks の自然時効を施した BH 処理前試料の DSC 分析結果を **Fig. 8** に示す。矢印 A の温度は、焼入れ直後材においてクラスタ (本報でクラスタ (1) と称している) の生成が発熱ピークとして観察される温度である。本調査の高温予備時効なし材は、自然時効されてクラスタ (1) がすでに生成しているため、発熱ピークはほとんど観察されなかった。吸熱ピーク B はクラスタの溶解、発熱ピーク C と D はそれぞれ β'' 相と β' 相の析出と言われている¹²⁾。高温予備時効なし材ではクラスタ (1) の溶解による吸熱ピークがみられ、 β'' 相の析出に相当する発熱ピークが明瞭にみられた。このことは高温予備時効なしの場合には自然時効中にクラスタ (1) が生成したことおよびクラスタ (1) が溶解した後に β'' 相が析出することを示唆している。100°C で 0.3 ks の高温予備時効を施した試料ではわずかにクラスタ (1) の溶解による吸熱がみられたのに対し、100°C で 7.2 ks の高温予備時効を施した試料では吸熱ピークはみられなかった。このことから、100°C で 7.2 ks の高温予備時効により、20°C での自然時効中のクラスタ (1) の生成が抑制されたものと推測できる。

上述の電気抵抗測定において、高温予備時効なしの試料では自然時効の開始直後より電気抵抗の上昇がみられることから、自然時効初期よりクラスタ (1) の生成が始まっていることを推測した。そこで、焼入れ後 100°C の高温予備時効を開始する前に自然時効を施した四段階時効を行い、高温予備時効前の自然時効の影響を調査した。高温予備時効開始前の 20°C での自然時効時間と BH 処理前後の耐力およびベークハード量を **Fig. 9** に示す。焼入れ直後に 100°C で高温予備時効した場合には、BH 処理前の耐力が低く BH 処理後の耐力

は高かった。しかし、高温予備時効開始前の 20°C での自然時効時間の増加に伴い BH 処理前の耐力は上昇し、BH 処理後の耐力は小さくなった。BH 前後の耐力の差で表されるベークハード量は高温予備時効開始前の 20°C での自然時効時間の増加に伴い、短時間で減少した。この結果は、従来報告されている二段時効におけるベークハード性に及ぼす自然時効の影響^{4),9)}と一致した。

焼入れ直後に 100°C で 7.2ks の高温予備時効を行った試料と、焼入れ後に 20°C で 1.8ks の自然時効を行った後に同様の

Fig. 9 Effect of 1st natural aging condition on the 0.2% proof stress of the alloy before BH treatment and after BH treatment. The samples were pre-aged at 100°C for 3.6ks after water quenching and 1st natural aging followed by 2nd natural aging at 20°C for 86.4ks, then baked at 170°C for 1.2ks.

高温予備時効を行った試料について、高温予備時効後の自然時効中の電気抵抗を **Fig. 10** に示す。いずれの試料でも、自然時効中に大きな電気抵抗変化はみられなかったが、焼入れ後に 20°C で 1.8ks の自然時効を行った後に高温予備時効を行った場合は、初期から高い電気抵抗を示した。これは高温予備時効前の 20°C で 1.8ks の自然時効中に、安定なクラスタ (1) が生成したため電気抵抗が高くなり、その後の高温予備時効でも溶解されず残存したためと考えられる。そのため、焼入れ後に 20°C で 1.8ks の自然時効を行った後に 100°C で 7.2ks の高温予備時効を行った試料は、ベークハード性が低かったと考えられた。

クラスタ (1) および (2) の生成に及ぼす高温予備時効時間と高温予備時効前後の自然時効の影響を模式図として **Fig. 11** に示す。焼入れ後、直ちに十分な時間の高温予備時効が施されると、クラスタ (2) が多く生成され、クラスタを生

Fig. 10 In-situ measurement of the electrical resistivity during 2nd natural aging at 20°C after pre-aging at 100°C for 7.2ks.

Fig. 11 The proposed mechanism for the formation of cluster (1) and cluster (2)^{7),11)} during various aging treatments.

成していない溶質原子および凍結空孔濃度が減少する。そのため、後に続く自然時効においてクラスタ (1) の生成を抑制できると考えられる。一方、高温予備時効時間が短い場合にはクラスタ (2) の生成が少なく、クラスタを生成していない溶質原子および凍結空孔が母相中に多く残存するために、潜伏期間の後にクラスタ (1) の生成が開始する。その結果、長時間の自然時効の後にベークハード性が低下する。また、高温予備時効前に自然時効が存在する場合には、自然時効においてクラスタ (1) が優先して生成し、高温予備時効およびその後の自然時効、さらに BH 処理中でもクラスタ (1) が安定して存在する。そのために高いベークハード性が得られないと考えられる。これらことから、焼入れ後にクラスタ (1) が生成する前に適切な条件で十分な高温予備時効処理を行うことが高いベークハード性を得るためには重要であると考えられる。

4. 結 言

Al-0.62%Mg-0.96%Si 合金について、ベークハード性に及ぼす高温予備時効とその前後の自然時効の影響について調査した。得られた結果を以下にまとめる。

(1) 焼入れ直後に 100°C から 170°C の高温予備時効処理を行うことにより、86.4ks の自然時効後でも高いベークハード性が得られる。

(2) 100°C の高温予備時効処理において、高温予備時効時間が短い場合には高ベークハード性を得るための自然時効時間が限定される。これは自然時効が一定時間を越えると β'' 相に遷移しないクラスタの生成が生じるためと考えられる。

(3) 焼入れ後から高温予備時効処理を開始するまでに自然

時効が存在すると、高温予備時効を施しても高いベークハード性が得られない。これは高温予備時効前の自然時効において優先して β'' 相に遷移しないクラスタが生成され、高温予備時効しても残存しているためと推測される。

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から軽金属系材料研究開発センター (JRCM) への委託研究「実用金属材料分野ナノメタル技術開発 (アルミニウム系サブグループ)」の一環として行ったものである。

参 考 文 献

- 1) 宇都秀之：住友軽金属技報, **47** (2006), 128-144.
- 2) J. Langerweger: Proc. Aluminium Technology '86, (ed. T. Sheppard), The Institute of Metals, (1986), 216-222.
- 3) 馬場義雄, 高島 章：軽金属, **19** (1969), 90-98.
- 4) 八太秀周, 田中宏樹, 松田真一, 吉田英雄：軽金属, **54** (2004), 412-417.
- 5) 八太秀周, 松田真一, 吉田英雄：軽金属, **56** (2006), 667-672.
- 6) 櫻井健夫, 高木康夫, 増田哲也：軽金属学会第 98 回春期大会講演概要, (2000), 187-188.
- 7) 山田健太郎, 里 達雄, 神尾彰彦：軽金属, **51** (2001), 215-221.
- 8) 里 達雄, 山田健太郎, 神尾彰彦：軽金属, **49** (1999), 450-451.
- 9) 佐賀 誠, 佐々木行雄, 菊地正夫, 日比野旭, 松尾 守：軽金属, **53** (2003), 516-522.
- 10) 内田秀俊, 吉田英雄：軽金属, **46** (1996), 427-431.
- 11) A. Serizawa, S. Hirose and T. Sato: Materials Science Forum, **519-521** (2006), 245-250.
- 12) A. K. Gupta and D. J. Lloyd: Proceedings of the 3rd International Conference on Aluminum Alloys, **2** (1994), 21-25.