Al-Zn-Mg 合金の PFZ 形成および機械的性質に及ぼす Sn 添加ならびに Ag, Sn 複合添加の影響*

小椋 智**・廣澤 渉一***・廣瀬 明夫**・里 達雄****

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 61, No. 7 (2011), pp. 316-321

Effects of microalloying tin and combined addition of silver and tin on the formation of precipitate free zones and mechanical properties in Al-Zn-Mg alloys*

Tomo OGURA**, Shoichi HIROSAWA***, Akio HIROSE** and Tatsuo SATO****

The additions of microalloying tin and (silver and tin)-combination were performed to modify the precipitate microstructure in the vicinity of grain boundaries with precipitate free zones (PFZs) and mechanical properties in Al-Zn-Mg alloys. In the Sn-containing alloy, TEM observation showed that some precipitates were sparsely formed within the region of PFZs of the Al-Zn-Mg ternary alloy. The quantitative analysis of the chemical compositions in precipitates showed that tin mainly contributes to nucleation in the vicinity of grain boundaries through the suppression of the vacancy depletion. This is well explained by the favorable interaction of tin with vacancies. The (Ag+Sn)-containing alloy formed a very narrow PFZ width and corresponding tensile properties were remarkably improved, which shows that tin enables to reduce the amount of microalloyed silver in Al-Zn-Mg alloys.

(Received March 7, 2011 Accepted April 18, 2011)

Keywords: precipitate free zones, microalloying element, Al-Zn-Mg alloy, transmission electron microscopy, three-dimensional atom probe

1. 緒 言

アルミニウム合金において、合金の機械的強度を増加させるのに最も重要な手法の一つとして析出強化法が挙げられる。しかしながら、結晶粒界近傍の析出形態は粒内側と比べて大きく異なる。すなわち、無析出帯 (Precipitate free zones (PFZs)) や粒界析出物が結晶粒界にて形成する。特に Al-Zn-Mg 合金は PFZ 幅が他の時効熱処理型アルミニウム合金のものよりも大きいという特徴がある。PFZ はこれら合金の機械的性質に大きく影響する^{1)~6)}と考えられているため、PFZ の特性に関する研究は不可欠である。著者らの過去の研究においても、機械的性質を組織パラメータと対応させることで、PFZ が合金の破壊形態に影響を及ぼすことを明らかにしている^{7)~9)}。

また、合金に微量元素 (マイクロアロイング元素) を添加すると、析出強化相の形態や分布状態、サイズがしばしば変化することが知られている^{10)~17)}。本系合金の結晶粒界近傍の析出形態変化に関して、Ag は同じ時効条件にもかかわらず Al-Zn-Mg 合金の PFZ 幅を著しく減少させることがこれまでに報告されている^{18)~23)}。これは、Ag が結晶粒界近傍の核生成サイトの密度を増加させる作用があるためであり、機械

的性質を著しく向上させるのに非常に有効である。しかし、この Ag 添加合金はコスト面から工業化には適さない。工業的に適用する際には、Ag と同様の効果があり、さらに低価格のマイクロアロイング元素を見つける必要がある。著者らの最近の研究において、Al-Zn-Mg 合金の PFZ 内部にはナノメートルサイズのクラスタ (ナノクラスタ) が形成していることを三次元アトムプローブ分析によって明らかにしている²⁴⁾。このナノクラスタの存在は、マイクロアロイング元素によって核生成・成長を促進させることで、結晶粒界近傍において析出物を形成させる可能性を示している。

ここで、Sn はアルミニウム合金中の空孔と引力作用が強いと考えられており²⁵⁾、Sn により合金の析出形態、特に PFZ のような空孔枯渇領域の析出形態が変化することが期待される。しかしながら、Sn を有する Al-Zn-Mg 合金の PFZ を含む析出形態に関する研究報告はない。さらに、Ag と Sn の複合添加による析出現象においても報告例はなく、このような PFZ を含む組織変化により機械的性質が向上することが期待される。そのため、本研究では、Al-Zn-Mg 合金の PFZ 形成に及ぼす Sn 添加ならびに (Ag+Sn) 複合添加の影響について、マイクロビッカース硬さ測定、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、3DAP 分析、引張試験を用いて評価した。

* 本論文は Materials Transactions, Vol. 52, No. 5 (2011), 900-905 に掲載したものである。

** 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)。Division of Materials and Manufacturing Science, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565-0871). E-mail: tomo.ogura@mapse.eng.osaka-u.ac.jp

*** 横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門 (横浜市)。Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Yokohama National University (Yokohama-shi, Kanagawa).

**** 東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻 (東京都)。Department of Metallurgy and Ceramics Science, Tokyo Institute of Technology (Meguro-ku, Tokyo).

2. 実験方法

本研究で用いた供試材の化学組成を **Table 1** に示す。Al-2%Zn-2%Mg 三元合金 (mol%, 以下, Al-Zn-Mg 三元合金と称する) とマイクロアロイング元素として Sn を 0.01 mol% 添加した合金 (以下, Sn 添加合金と称する) ならびに Ag, Sn をそれぞれ 0.04 mol%, 0.01 mol% 添加した合金 (以下, (Ag+Sn) 複合添加合金と称する) を用いた。各合金鑄塊を 743K にて 172.8ks 均質化処理を施し, 続いて 673K での熱間圧延後, 冷間圧延を施した。溶体化処理は 743K の塩浴中で 3.6ks 施し, 氷水中に焼入れ, 60s 保持した。時効処理はシリコン油浴中で 433K の各温度で所定の時間行った。硬さ試験はマイクロビッカース硬さ計を用いて行い, 負荷荷重は 500g, 負荷時間は 15s とした。TEM 観察および EDX 分析は JEM-3010 を用い, 加速電圧 300kV で行った。三次元アトムプローブ (3DAP) 分析は, 遅延線型検出器を装着した位置敏感型アトムプローブ装置 (Imago Scientific Instruments 社製, Madison, WI) を用い, 超高真空中 (10^{-8} Pa 以下) で測定温度 25K, パルス電圧 15% の条件で行った。引張試験はインストロン型万能試験機を用いて, 変形速度 (クロスヘッド速度) 0.017mm/s として室温で行った。

3. 実験結果

3.1 硬さ測定ならびに 3DAP 分析

Sn 添加ならびに (Ag+Sn) 複合添加合金の 433K における等温時効硬化曲線を **Fig. 1** に示す。比較として, Al-Zn-Mg 三元合金ならびに Ag 添加合金 (0.07 mol%Ag 添加) の時効

Table 1 Chemical compositions of the alloys used in this work (in mol%)

Alloy	Zn	Mg	Sn	Ag	Al
Sn-containing	2.14	2.08	0.01	<0.01	Bal.
(Ag+Sn)-containing	2.18	2.15	0.01	0.04	Bal.

Fig. 1 Isothermal aging curves of Al-Zn-Mg alloys containing various additional elements during aging at 433K.

曲線²³⁾ も合せてプロットする。焼入れまま (A.Q.) では全合金ともほぼ同程度の硬さを示した。最大硬さは Al-Zn-Mg 三元合金に比べて Sn 添加合金, (Ag+Sn) 複合添加合金でそれぞれ少し低くおよび高くなったが, 全体的に Ag 添加合金ほど著しい変化は起こらなかった。

時効初期に形成されるナノクラスタを定量的に評価するため, 3DAP 分析を Sn 添加ならびに (Ag+Sn) 複合添加合金に行った。**Fig. 2** および **Fig. 3** に 0.6ks 時効を施した Sn 添加ならびに (Ag+Sn) 複合添加合金の 3DAP マップを示す。溶質原子の分散状態をわかりやすく示すため, アルミニウム原子は示していない。いくつかのナノクラスタが確認され, それぞれのナノクラスタの化学組成を **Table 2** に示す。Zn/Mg 比は 2 以下で本合金の平衡相である η (MgZn₂) よりも

Fig. 2 3DAP maps for the Sn-containing alloy aged at 433K for 0.6ks. Spherical points show Zn, Mg and Sn atoms, respectively. The number of cluster 1, 2 and 3 quantified in Table 2 is also shown.

Fig. 3 3DAP maps for the (Ag+Sn)-containing alloy aged at 433K for 0.6ks. Spherical points show Zn, Mg, Ag and Sn atoms, respectively. The number of cluster 4, 5 and 6 quantified in Table 2 is also shown.

小さく、過去の報告^{7),22)}と同程度を示した。Sn 添加合金において Sn はクラスタ中にはほとんど含まれなかったが、(Ag+Sn) 複合添加合金では Sn と Ag の存在が認められた。

3.2 PFZ を有する結晶粒界近傍の TEM 組織および EDX 分析

Fig. 4(a)~(c) に Sn 添加合金の 433K 時効における結晶粒界近傍の組織変化を示す。比較として Al-Zn-Mg 三元合金の結果²³⁾ も **Fig. 4(d)** に示す。なお、Sn 添加にかかわらず、結晶粒内域の析出物は亜時効、ピーク時効、過時効でそれぞれ η' , η' と η , η であることが電子回折図形より確認されている。10.8ks (**Fig. 4(a)**) では Al-Zn-Mg 三元合金²³⁾と同様に幅広の PFZ が観察された。しかし、注目すべきは、Al-Zn-Mg 三元合金では時効中に PFZ 内部で析出物が TEM で観察されないのに対し (**Fig. 4(d)**)、Sn 添加合金では PFZ 内部に析出物が点在して観察され始めたことである (**Fig. 4(b)**)。そして、これらの析出物は時効に伴い徐々に粗大化した (**Fig. 4(c)**)。

結晶粒界近傍の微小領域を特定して溶質の分散状態を測定するのは通常の 3DAP 分析では非常に困難なため、ここでは PFZ 内部に形成した析出物の化学組成を EDX にて分析した。

Table 2 Chemical compositions of each cluster obtained from 3DAP maps (in mol%)

Cluster number	Zn	Mg	Sn	Ag	Zn/Mg
1	58.6	41.0	0.3	—	1.4
2	56.5	43.5	0.0	—	1.3
3	52.7	47.3	0.0	—	1.1
4	51.3	45.0	0.3	3.4	1.1
5	55.2	43.7	0.2	0.9	1.3
6	53.3	45.2	0.3	1.2	1.2

Fig. 5 に Sn 添加合金の 43.2ks と 259.2ks 時効における PFZ 内部の析出物の各溶質濃度を Al 濃度に対して Cliff-Lorimer プロットしたグラフを示す。Sn 濃度を示す直線の傾きはマイナスであり、これは析出物中に Sn がある程度含まれていることを示している。析出物の相対濃度は (a) Zn:49.7, Mg:49.2, Sn:0.4 (η'), (b) Zn:63.2, Mg:36.6, Sn:0.1 (η) となり、Sn は粒内の析出物にはほとんど含まれないのに対して (**Table 2**)、PFZ 内部の析出物には確かに含まれていることがわかった。

Fig. 6 に 433K, 10.8ks 時効での (Ag+Sn) 複合添加合金、Ag 低量添加合金、Ag 添加合金²³⁾ の結晶粒界近傍の TEM 組織を示す。ここで、Ag 低量添加合金とは、比較のために (Ag+Sn) 複合添加合金と同量の Ag を添加した Al-2%Zn-2%Mg-0.04%Ag 合金 (mol%) の略称である。(Ag+Sn) 複合添加合金では幅狭 (<50nm) の PFZ が観察された (**Fig. 6(a)**) が、Ag 低量添加合金では結晶粒界近傍に析出物が疎な状態で観察された (**Fig. 6(b)**)。ここで注目すべきは、(Ag+Sn) 複合添加合金のマイクロアロイング元素の総添加量 (Ag, Sn 合せて 0.05%) は Ag 添加合金の添加量 (0.07%) に対して小さいにもかかわらず、PFZ 幅は Ag 添加合金とほぼ等しいことである。

3.3 引張特性

433K 時効における Sn 添加ならびに (Ag+Sn) 複合添加合金の 0.2% 耐力と破断伸びの関係を **Fig. 7** に示す。比較として Al-Zn-Mg 三元合金と Ag 添加合金の結果⁷⁾ も合せてプロットする。A.Q. から始まる曲線は時効時間に対応する。433K 時効において、Sn 添加合金のプロットは Al-Zn-Mg 三元合金のものに隣接した、すなわち、時効による耐力の増加に伴い、伸びが減少し、続いて過時効では耐力、伸びともに減少した。一方、(Ag+Sn) 複合添加合金のプロットはこれら Al-Zn-Mg 三元合金および Sn 添加合金のものより右上に位置し、Ag 添加合金のものに近づいた。そして同耐力で比較すると、(Ag+Sn) 複合添加合金の伸びは Al-Zn-Mg 三元

Fig. 4 TEM images around grain boundaries in the (a)–(c) Sn-containing and (d) Al-Zn-Mg ternary²³⁾ alloys aged at 433K for (a) 10.8ks, (b) 86.4ks and ((c) and (d)) 259.2ks.

Fig. 5 Cliff-Lorimer plots showing relative ratios of solute concentrations within precipitates in the vicinity of grain boundaries in the Sn-containing alloy aged at 443K for (a) 43.2ks and (b) 259.2ks.

合金および Sn 添加合金よりも 1.5 倍以上もの大きさを示した。この結果は (Ag+Sn) 複合添加が Al-Zn-Mg 三元合金の耐力および伸びの両方を向上させるのに非常に有効であることを示している。

4. 考 察

4.1 Sn 添加の効果

硬さ測定ならびに 3DAP 分析結果から、Sn は Al-Zn-Mg 三元合金の結晶粒内の析出を促進させる効果はほとんどないと考えられる。しかし、TEM 観察ならびに EDX 分析結果は Sn を含む析出物が PFZ 内部に疎に形成し、時効時間の増加に伴い粗大化した (Fig. 4)。これは Al-Zn-Mg 三元合金には観察されないことである。このことは、Sn は結晶粒内の時効硬化には寄与しないが、結晶粒界近傍での核生成を促進させる作用があることを示している。Al-Zn-Mg 三元合金において、ナノクラスタは PFZ 内部に存在し、空孔が結晶粒界に拡散するため成長しない。一方、Ag 添加合金では Ag が結晶粒界に拡散する溶質原子と空孔を優先的にトラップし、微細な析出物を形成する²⁴⁾。そのため、本研究により得られた Sn 添加による結晶粒界近傍の組織変化は、Sn が結晶粒界に拡散する空孔をトラップすることで析出に寄与したためと考えられる。このことは (FP-KKR)-Green 関数法^{28),29)}を用いた第一原理計算により算出した溶質原子と空孔の相互作用エネルギーにより合理的に解釈できる。すなわち、Sn は空孔と非常に強い引力作用を持つ (-0.305eV)^{16),28)}。以上より、結晶粒界近傍の Sn の役割として以下のように考えられる。Sn は結晶粒

Fig. 6 TEM images around grain boundaries in the (a) (Ag+Sn)-containing, (b) low Ag-containing and (c) Ag-containing²³⁾ alloys aged at 433K for 10.8ks.

内の析出を促進させる作用はほとんどないが、結晶粒界近傍にて粒界拡散する空孔をトラップすることで、結晶粒界近傍での空孔枯渇を抑制する。そのため、結晶粒界近傍にて核生成したクラスタが徐々に成長することができる。時効の進展に伴い、Sn を含む析出物 (η') が TEM により観察され始め、平衡相 (η) へと成長する。しかしながら、Sn の添加量 (0.01%) が非常に微量であることから核生成サイトに限度があるため析出物は疎に分散する。

Sn 添加による PFZ を有する組織変化は引張特性にはほとんど寄与しなかった (Fig. 7)。ここで、粒界析出物が合金の破壊に大きく影響することはよく知られている^{30)~32)}。そこで、粒界析出物の平均サイズを評価し、その結果を Fig. 8 に示す。本研究では、TEM 観察により得られた粒界析出物面積を画像解析により円に換算した際の相当半径として定義した。エラーバーはそれぞれの値の標準誤差である。Al-Zn-Mg 三元合金では、PFZ 内部の溶質原子が結晶粒界に拡散する^{23),24)}ことで、粒界析出物サイズは単調に増加した。一方、Sn 添加合金では粒界析出物の成長速度は Al-Zn-Mg 三元合金に比べて小さくなった。これは溶質原子が結晶粒界だけでなく、PFZ 内部の析出物に拡散していることを示している。

Fig. 7 Relationship between 0.2% proof stress and elongation to fracture in Al-Zn-Mg alloys containing various additional elements aged at 433K. Each line starting from A.Q. (as-quenched) corresponds to the sequence of aging time.

しかしながら、このような粒界析出物サイズに変化があるにもかかわらず、Sn 添加合金の引張特性は Al-Zn-Mg 三元合金とほぼ同等であった。このことにより、結晶粒界近傍での高密微細な析出、すなわち、非常に幅狭な PFZ が引張特性に大きく寄与することがわかる。実際に、(Ag+Sn) 複合添加合金の PFZ 幅は Ag 添加合金とほぼ等しく (Fig. 6)、粒界析出物サイズならびに引張特性の結果もよく一致している (Fig. 7 および Fig. 8)。

4.2 Ag, Sn 複合添加の効果

(Ag+Sn) 複合添加合金において、3DAP 分析により結晶粒内のナノクラスタに Ag ならびに Sn が存在することが認められたが、その硬さ変化は Al-Zn-Mg 三元合金のものとほぼ同等であった。これらの結果より、Ag と Sn の複合添加は粒内の核生成にある程度影響するが、その添加量が少ない (Ag, Sn 合せて 0.05%) ことによる異質核生成サイト数に限りがあるため、粒内の時効硬化挙動は著しくは変化しないと考えられる。

一方、(Ag+Sn) 複合添加合金の結晶粒界近傍では非常に幅狭な PFZ が TEM により観察された (Fig. 6(a))。 (Ag+Sn) 複合添加合金の Ag 添加量 (0.04%) は Ag 添加合金 (0.07%) の約半分である。Vietz ら²⁰⁾ は、0.1 mol% まで Ag 添加量の増加に伴い PFZ 幅は徐々に減少すると報告している。しかしながら、433K での (Ag+Sn) 複合添加合金の PFZ 幅は Ag 添加合金とほぼ等しい。さらに、Ag 低量添加合金 (Fig. 6(b)) と Sn 添加合金 (Fig. 4(a)) のマイクロアロイング元素の総添加量と等しいにもかかわらず、(Ag+Sn) 複合添加合金の粒界近傍では、これらより高密微細に析出が起きている

Fig. 8 Average size of grain boundary precipitates in Al-Zn-Mg alloys containing various additional elements aged at 433K.

のは明らかである (Fig. 6(a))。そのため、Ag と Sn の複合添加が粒界近傍で異質核生成サイトとなり、その結果析出が高密微細になったと考えられる。この効果については 3DAP などの定量的な評価法を用いて詳細に検討する必要がある。

引張試験の結果により、Sn と Ag の複合添加は Al-Zn-Mg 三元合金の機械的特性向上に非常に有効であることがわかった。さらに、(Ag+Sn) 複合添加合金でのマイクロアロイング元素の総添加量 (Ag, Sn 合せて 0.05%) は Ag 添加合金の添加量 (0.07%) よりも小さい。よって、本研究により、Sn は Al-Zn-Mg 系合金の Ag 添加量を減らすことができ、コスト削減の面から工業化に向けて非常に有用であると結論づけることができる。

5. 結 言

Al-Zn-Mg 合金の結晶粒界近傍の析出組織に及ぼすマイクロアロイング元素の Sn 添加ならびに (Ag+Sn) 複合添加の影響について、マイクロビッカース硬さ測定、TEM 観察、3DAP 分析、引張試験を用いて調べた。Al-Zn-Mg 三元合金において時効を通して PFZ 内部に析出物が TEM で観察されないのに対し、Sn 添加合金では PFZ 内部に析出物が疎に形成し、時効に伴い粗大化した。これは空孔との強い引力作用により合理的に説明できる。すなわち、Sn が粒界拡散する空孔をトラップすることで結晶粒界近傍の空孔枯渇を抑制する。Ag と Sn の複合添加により、粒界近傍で高密微細な析出が起き、幅狭な PFZ を形成するため、引張特性が著しく向上する。本研究により、Sn は Al-Zn-Mg 系合金の Ag 添加量を減らすのに非常に有効であると結論づけられる。

最後に、本研究の一部はグローバル COE プログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」ならびに、財団法人軽金属奨学会の教育研究資金の支援によるものであることを付記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) G. Thomas and J. Nutting: J. Inst. Metals, **88** (1959-60), 81-90.
- 2) N. Ryum: Acta Metall., **17** (1969), 821-830.

- 3) P. N. T. Unwin and G. C. Smith: J. Inst. Metals, **97** (1969), 299–310.
- 4) 村木裕世, 吉永日出男, 幸田成康: 軽金属, **19** (1969), 344–351.
- 5) D. Domont, A. Deschamps and Y. Brechet: Acta Mater., **52** (2004), 2529–2540.
- 6) T. F. Morgeneyer, M. J. Starink, S. C. Wang and I. Sinclair: Acta Mater., **56** (2008), 2872–2884.
- 7) 小椋 智, 廣澤渉一, 里 達雄: 軽金属, **56** (2006), 644–650.
- 8) T. Ogura, S. Hirosawa, A. Cerezo and T. Sato: Mater. Sci. Forum, 519–521 (2006), 431–436.
- 9) T. Ogura, A. Hirose and T. Sato: Mater. Sci. Forum, 638–642 (2010), 297–302.
- 10) 馬場義雄: 軽金属, **24** (1974), 547–562.
- 11) L. Reich, M. Murayama and K. Hono: Acta Mater., **46** (1998), 6053–6062.
- 12) T. Sato, S. Hirosawa, K. Hirose and T. Maeguchi: Metall. Mater. Trans., **34A** (2003), 2745–2755.
- 13) T. Sato: *Nanostructure control for high-strength and high-ductility aluminum alloys*. In: H. Hosono, Y. Mishima, H. Takezoe and K. J. D. Mackenzie editors. Nanomaterials: Elsevier, (2006), 315–346.
- 14) 里 達雄: 軽金属, **56** (2006), 592–601.
- 15) S. Hirosawa, T. Omura, Y. Suzuki and T. Sato: Mater. Sci. Forum, 519–521 (2006), 215–220.
- 16) 廣澤渉一, 中村文滋, 里 達雄, 星野敏晴: 軽金属, **56** (2006), 621–628.
- 17) B. C. Muddle and J. F. Nie: Mater. Sci. Forum, 519–521 (2006), 191–196.
- 18) I. J. Polmear: Nature, **186** (1960), 303–304.
- 19) I. J. Polmear: J. Inst. Metals, **89** (1960–61), 51–59.
- 20) J. T. Vietz, K. R. Sargant and I. J. Polmear: J. Inst. Metals, **92** (1963–64), 327–333.
- 21) Y. Baba: Trans. JIM, **7** (1966), 224–234.
- 22) S. K. Maloney, K. Hono, I. J. Polmear and S. P. Ringer: Micron, **32** (2001), 741–747.
- 23) T. Ogura, S. Hirosawa and T. Sato: Sci. Technol. Adv. Mater., **5** (2004), 491–496.
- 24) T. Ogura, S. Hirosawa, A. Cerezo and T. Sato: Acta Mater., **58** (2010), 5714–5723.
- 25) 白井泰治: 軽金属, **56** (2006), 629–634.
- 26) J. D. Embury and R. B. Nicholson: Acta Metall., **13** (1965), 403–417.
- 27) G. W. Lorimer and R. B. Nicholson: Acta Metall., **14** (1966), 1009–1013.
- 28) T. Hoshino and F. Nakamura: J. Met. Nano. Mater., **24–25** (2005), 237–240.
- 29) F. Nakamura, T. Hoshino, S. Tanaka, K. Hirose, S. Hirosawa and T. Sato: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **30** (2005), 873–876.
- 30) A. K. Vasudean and R. D. Doherty: Acta Metall., **35** (1987), 1193–1219.
- 31) T. Kawabata and O. Izumi: Acta Met., **24** (1976), 817–825.
- 32) G. M. Ludtka and D. E. Laughlin: Metall. Mater. Trans., **13A** (1982), 411–425.