HPT加工により結晶粒を超微細化した Al–Mg–Si–X (X=Cu, Ag, Pt, Pd) 合金の時効挙動

赤間 大地*・李 昇原*・堀田 善治***
松田 健二***・廣澤 渉一****

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 62, No. 11 (2012), 448–453
© 2012 The Japan Institute of Light Metals

Aging behavior of ultrafine-grained Al–Mg–Si–X (X=Cu, Ag, Pt, Pd) alloys produced by high-pressure torsion

Daichi AKAMA*, Seungwon LEE*, Zenji HORITA***
Kenji MATSUDA*** and Shoichi HIROSAWA****

Age-hardenable Al–Mg–Si alloys containing an additional element of either Ag, Cu, Pt or Pd were processed by high-pressure torsion (HPT) and they were subsequently aged at a temperature of 373 K for up to a total period of 5400 ks. It was found that, in all alloys, the grain sizes after HPT were refined to 300–400 nm and there were significant increases in the hardness through the HPT processing. The hardness was further increased by the subsequent aging treatment, confirming the simultaneous strengthening by grain refinement and fine precipitation. However, the aging behavior was different depending on the alloying compositions. In the Cu-added excess Mg alloy, the hardness increase was large and the higher hardness retained for longer aging time when compared with those of non-added alloys. It was suggested that the precipitation of a few particles within a single grain with the size of a few hundred nanometer contributes to appreciable age hardening.

(Received July 22, 2012 Accepted August 29, 2012)

Keywords: high-pressure torsion, grain refinement, precipitation, Al–Mg–Si alloy, transmission electron microscopy

1. 緒 言

Al–Mg–Si 合金は熱処理型の合金であり、時効熱処理を施すと微細な第二相析出物が母相中に分散し強度が上昇する^{1)–5)}。しかしながら、構造物材料として適用する際、更なる強度の向上が望まれているため、現在その強度をいかに改善するか盛んに研究されている。

一般的に金属材料の強化機構は固溶強化、粒子分散強化、転位強化、結晶粒微細化強化である。この中で結晶粒微細化強化は添加元素を加えることなく、また靱性を保ったまま強度を向上させることができる強化機構として注目されている。結晶粒を微細化させる手法の一つとして巨大ひずみ加工法 (Severe Plastic Deformation: SPD) がある^{6), 7)}。加工前後で試料の形状を変えることなく変形できるため、大きなひずみを試料に付与し、多量の格子欠陥を導入し、結晶粒をサブミクロンレベルに超微細化することができる。本研究では、Fig. 1 に示すような⁸⁾、高圧下でねじり変形を加えて巨大ひ

ずみが付与できる高圧ねじり変形 (High-Pressure Torsion: HPT) 法を利用する。

時効硬化型の Al–Mg–Si 合金は溶体化処理直後に加工して

Fig. 1 Schematic illustration of HPT.

*九州大学大学院工学研究院 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744 番地)。Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University (744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395).

**九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 (福岡市)。WPI, International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (I2CNER), Kyushu University (Fukuoka-shi, Fukuoka).

***富山大学大学院理工学研究部 (富山市)。Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama (Toyama-shi, Toyama).

****横浜国立大学大学院工学研究院 (横浜市)。Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Yokohama National University (Yokohama-shi, Yokohama).

Table 1 Chemical compositions of Al–Mg–Si–X (X=Ag, Cu, Pt, Pd) alloys

(mass%)

合金名	Mg	Si	Ag	Cu	Pt	Pd	Al
bs	0.63	0.37					bal.
bs-Cu	0.63	0.37		0.50			bal.
bs-Pt	0.63	0.37			0.10		bal.
bs-Pd	0.63	0.37				0.10	bal.
exMg	1.03	0.37					bal.
exMg–Ag	1.03	0.37	0.50				bal.
exMg–Cu	1.03	0.37		0.50			bal.
exMg–Pt	1.03	0.37			0.10		bal.
exMg–Pd	1.03	0.37				0.10	bal.

時効を施すと、未加工材に比べ時効による硬さの増加量が減少するとの報告がある⁹⁾。これは加工により導入された転位や結晶粒界上に析出相が優先的に析出することが原因とされている^{10),11)}。

また、Al–Mg–Si合金にCuやAgのようなMgと引力型の相互作用がある他元素を微量添加すると、時効時の硬さや伸びが増加するという報告がある^{12)~14)}。これは添加した微量元素が新たな相を析出させることや、既存の相の析出を促進させ、析出物を微細に分散させるためと報告されている¹⁵⁾。

本実験では、CuやAgのほかにもMgと強い引力型の相互作用を示すPtやPdを微量添加したAl–Mg–Si–X (X=Cu, Ag, Pt, Pd)合金を準備し、HPT加工を施して結晶粒をサブミクロンレベルに超微細化した。この後、時効熱処理を行い、微細な結晶粒内部に析出相を分散させることで、結晶粒微細化強化と時効析出強化の同時強化が達成されるかを調べた。なお、本研究の一部は別途国際会議議事録として報告した¹⁶⁾。

2. 実験方法

実験試料として、高純度のAl (99.99%)と99.9%純度のMg, Si, Ag, Cu, Pt, Pd地金を用いて、ベース (bs) 組成のAl–1.0mass%Mg₂Siと過剰Mg (exMg) 組成のAl–1.0 mass%Mg₂Si–0.4 mass%Mgに対しAg, Cu, Pt, Pdを添加した**Table 1**の組成をもつ合金を作製した。本文中ではそれぞれbs, bs-Cu, bs-Pt, bs-Pd, exMg, exMg–Ag, exMg–Cu, exMg–Pt, exMg–Pd合金と称する。これらの合金は熱間圧延および冷間圧延にて約1mm厚さの板材とし、 $\phi 10\text{mm} \times 0.85\text{mm}$ の円盤状試料に切出した。その後848Kの大気炉で3.6ks溶体化処理し、氷水中に急冷した。

溶体化処理後は圧力 $P=6\text{GPa}$ のもと、回転速度1 r.p.m.にてHPT加工を施した。加工は室温 (298 K) で、回転数を $N=5$ とした。さらに、373 Kの大気中で時効処理を行った。

加工および時効処理した試料に対し、硬さ試験および組織観察を行った。硬さ試験用試料は表面をエメリー紙で研磨した後、アルミナ懸濁液を用いてバフ研磨し、鏡面に仕上げた。装置はAkashi MVK-E3 ビッカース硬さ計を用いて、荷重100 gf、負荷時間15sの条件下で測定した。透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた組織観察のために、まず、エメリー紙で厚さを約0.2mmまで研磨した後、バフ研磨にて鏡面にし、直径3mmの円盤状に切出した。さらに、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 70%– HClO_4 20%– $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ 10%溶液、もしくは CH_3OH 90%– HNO_3 10%溶液を用いてツイングジェット電解研磨法によりTEM観

Fig. 2 Positions for microhardness measurements and locations for TEM samples.

察用薄膜試料とした。TEM観察は加速電圧200kV (HITACHI H-8100) もしくは120kV (トプコンEM002B)を用いた。**Fig. 2**に硬さ試験およびTEMによる組織観察位置を示す。

結晶粒径の測定は、明瞭に観察できるコントラストをもつ結晶粒の長軸と短軸を計測し、その平均値を1つの結晶粒径として行った。この測定法により計測した50個の粒径の最大値と最小値を除く48個の平均値をその試料の平均結晶粒径とした。

3. 実験結果

3.1 硬さ試験

Fig. 3にHPT加工前後の硬さ試験結果を示す。HPT加工を施すと中心からの距離 (r) が長くなるにつれて硬さが増加し、 $r \approx 1\text{mm}$ 以上では硬さがいずれの試料も一定値に達し飽和する。飽和硬さレベルはexMg–Cu合金が最も高く、exMg合金とexMg–Ag合金が同程度で次に高く、bs–Pt合金とbs–Pd合金が最も低い硬さとなっている。HPT加工のような巨大ひずみ加工では、溶体化処理なしでも第二相粒子を再固溶させ過飽和状態にしてしまうことが可能であるため¹⁷⁾、HPT加工直後の各合金の飽和硬さ値の差は固溶元素による固溶強化量の差に起因するものと考えられる。固溶強化は格子ひず

Fig. 3 Vickers microhardness plotted against distance from disk center after HPT processing.

Fig. 4 Aging curves of HPT-processed Al-Mg-Si-X alloys at 373 K.

みが大きいほど、すなわち母相であるAlの原子半径に対しその差が大きいほど強化量が大きくなる。微量添加元素Xの中ではCuが最もAlとの原子半径の差が大きく、逆にAgの原子半径はAlとほとんど変わらない。このことはexMg-Cu合金の飽和硬さが最も高いこと、またexMg-Ag合金の飽和硬さがexMg合金とほとんど変わらないこととよく一致している。また、MgもAlとの原子半径の差が大きく固溶の際にAlの格子定数を大きく変化させ固溶強化をもたらすことが知られている¹⁸⁾。exMg合金の硬さレベルが他のbs系合金に比べて高いことにも一致している。他の4種類の合金に関しても、飽和硬さレベルは固溶元素に応じた結果が得られた。

時効に際しても、 $r \approx 1$ mm以上では硬さは r に依存せず、およそ一定を保った。したがって、 $r \approx 1$ mmから $r \approx 4$ mmまでの測定硬さのうち最小値と最大値を除いた5点の平均を飽和硬さとした。この平均硬さの373 Kにおける時効挙動を調べた結果をFig. 4に示す。またFig. 5には、HPT加工直後の平均硬さとの差(ΔHV)を373 K時効に伴ってプロットした。HPT加工試料はすべての組成において短時間の時効により硬さは増加した。 ΔHV が最大であった合金はexMg-Cu合金であり、時効時間 $t = 0.6$ ksにおいて $\Delta HV \approx 19$ HVとなり、硬さは ~ 190 HVに達した。

さらに時効を進行させると組成により異なる時効挙動を示した。ベース系合金はbs-Cu合金を除き軟化現象が顕著であり、bs-Pt合金およびbs-Pd合金は $t = 5400$ ksにおいて時効処理

Fig. 5 Change in hardness from as-HPT-processed level for Al-Mg-Si-X alloys by aging at 373 K.

Fig. 6 Microstructure of base alloy (bs) after HPT processing without aging treatment: (a) bright-field image and (b) dark-field image.

前の各溶体化材の硬さよりも軟化した。一方、exMg系合金はすべての組成においてbs系合金よりも軟化現象が抑制されており、特にexMg-Ag合金およびexMg-Cu合金では $t = 5400$ ksまでの時効においても正の時効硬化($\Delta HV > 0$)が保持された。

3.2 組織観察

HPT加工直後のbs合金およびexMg合金のTEM組織をそれぞれFig. 6とFig. 7に示す。いずれの図も明視野像と暗視野像をそれぞれ(a), (b)に示し、制限視野回折(SAED)パターンを各明視野像中に挿入した。暗視野像より測定した結晶粒径はbs合金およびexMg合金でそれぞれ400 nmと

Fig. 7 Microstructure of exMg alloy after HPT processing without aging treatment: (a) bright-field image and (b) dark-field image.

Fig. 8 Microstructure of HPT-processed exMg alloy after aging for 0.6 ks at 373 K: (a) grain containing particles as indicated by arrow. Inset for SAED pattern; (b) magnified view of (a).

430 nmでサブミクロンレベルに微細化されており、どちらのSAEDパターンもリング状になっているため、各結晶粒の方位差は大きい。他の合金に関しても加工直後の組織は、添加元素の種類により多少の違いはあるものの、どの合金もHPT加工により結晶粒が300~430 nmに微細化されていることを確認した。

Fig. 8にexMg合金のHPT加工材を373 Kにて $t=0.6$ ks時効した試料の組織を示す。結晶粒内には矢印で示すような大きさ10~20 nmのコントラストをもつ領域が確認された¹⁶⁾。

Fig. 9 Microstructure of HPT-processed exMg-Ag alloy after aging for 1.92 ks at 373 K. Inset for SAED pattern.

Fig. 10 Microstructure of HPT-processed exMg-Cu alloy after aging for 0.6 ks at 373 K. Inset for SAED pattern.

SAEDパターンにはAl母相の回折斑点のほかに多重回折による斑点が確認され、析出相の生成によるものと考えられる。exMg-Ag合金のHPT加工材を373 Kにて $t=1.92$ ks時効した試料やexMg-Cu合金のHPT加工材を373 Kにて $t=0.6$ ks時効した試料においても、それぞれ**Fig. 9**および**Fig. 10**に示すように析出物(図中の矢印)に起因する10~20 nmサイズのコントラストが観察された¹⁶⁾。bs-Pt合金のHPT加工材を373 Kにて $t=1800$ ks時効した試料の組織を**Fig. 11**に示す。(a), (b)はそれぞれ明視野像と暗視野像で、(c)は(a)の明視野像中の四角で囲んだ領域を拡大したものである。また、(b)の暗視野像は(a)の明視野像中に挿入したSAEDパターン中の矢印で示した回折ビームより撮影したものである。結晶粒

Fig. 11 Microstructure of HPT-processed bs-Pt alloy after aging for 1800 ks at 373 K: (a) bright-field image and (b) dark-field and (c) magnified view of bright-field image.

径は～950 nm と加工直後に比べて粗大化されている。また粒内には10～20 nm サイズの析出物（図中の矢印）も観察された。

4. 考 察

本研究においてHPT加工を施し、ピーク硬さまで時効した試料では、溶体化材の時効析出で観察される母相の〈100〉方向に平行な析出相^{14),19)}は確認できず、Fig. 8～Fig. 11で観察されたように10～20 nmの析出粒子が存在していた。いずれの試料もマトリックスとの整合性は見られず、また形状も不均一で規則的な方位関係は存在しない。ここでは、このような析出粒子が時効硬化に及ぼす影響について以下に考察した。

微細粒子が転位に働くオローワン応力 τ は一般に次式で与えられる。

$$\tau = \frac{Gb}{\lambda} \quad (1)$$

ここで、 G は剛性率（Al: $G \approx 26$ GPa）、 b はバーガースベクトル（Al: $b \approx 0.286$ nm）、 λ は分散粒子間の正味の距離（ $\lambda = L - d_p$: L は粒子間距離、 d_p は粒子の直径）である。Fig. 10より結晶粒径 $d \approx 300$ nmの内部に $d_p \approx 20$ nmの分散粒子が3つ均一に分散していると考え、分散粒子-粒界間や分散粒子-分散粒子間の平均距離は $\lambda \approx 130$ nmとなり、式(1)より $\tau \approx 57$ MPaとなる。ここで、 $\sigma \approx 2\tau$ および $HV \approx 3\sigma$ の近似を用いると、 $\Delta HV \approx 340$ MPa（ $= 35$ kg/mm² = 35 HV）の硬化量に対応する。この計算結果からサブミクロンレベルに超微細化した結晶粒内部に分散粒子が数個存在するだけで強化に大きく寄与することが知られる。実験では、exMg-Cu合金で $\Delta HV \approx 19$ HVであることから、理論的な強度上昇よりも小さいことになる。これは、全結晶粒のうち約60%の結晶粒内に3つ程度の析出物が存在すればよいことを意味している。Fig. 10から観察された分散粒子は明らかに粒内に均一に分散はしていない。また低倍率観察からはこのような分散粒子がすべての結晶粒内に存在しているとは限らず、粒子が存在しない微細結晶粒も確認された。さらに粒内に転位が導入されていると時効硬化量

Fig. 12 The relationship between aging time and grain size of Al-Mg-Si-X alloys after HPT processing.

が減少するとの報告もある⁹⁾。これは転位上に析出物が優先的に析出し、粗大化するため、析出物の微細分散が達成されず時効硬化に寄与しないためと考えられる。これらの要因により、実際の硬化量は計算上の硬化量に比べ小さくなったと考えられる。

また、Fig. 5よりexMg系合金では時効により硬さはいったん軟化するものの、その軟化現象はbs系合金に比べて緩やかであり、 $t \approx 6$ ks以降では硬さの変化はほとんどない。特にexMg-Ag合金とexMg-Cu合金は時効によりHPT加工直後の硬さ以下にはならず、高い時効硬化性を保持している。Fig. 12にTEM観察から測定した各合金の結晶粒径と時効時間の関係を示す。 $t = 1800$ ksの時効においてexMg-Cu合金の結晶粒径は時効前とほとんど変化せず微細なままであるのに対し、bs-Pt合金およびbs-Pd合金は結晶粒が粗大化していることがわかる。このことからbs系合金に対しCu、Agもしくは過剰なMgを添加すると結晶粒の粗大化を抑制させる効果があるといえる。

本研究では、CuやAgとともにPtやPdのようなMgと引力型の相互作用がある元素を添加して時効挙動を調べたが、CuやAgは無添加のものに比べて一定の強化は得られたものの、PtやPdの添加では効果は小さく、むしろ長時間の時効では逆に軟化した。このことから、巨大ひずみ加工材の時効挙動は少なくとも添加元素とMgとの相互作用だけでは十分に説明がつかないことがわかった。一方、Mgを過剰に添加することで、時効硬化は大きくなる傾向にあり、特にCu添加の場合で顕著になることが示された。長時間時効に伴う軟化は、析出粒子の粗大化によるものか結晶粒径の粗大化によるものか本実験だけでは不明である。PtやPdを添加した過剰Mg合金ではFig. 12に示されるように結晶粒の粗大化は他の合金に比べて著しい。したがって、これらの合金での硬さの低下は結晶粒粗大化が一因であることは予測できる。しかし、結晶粒粗大化は100 ks以降に起こっているのに対して硬さ低下は時効初期から徐々に生じており、すべて結晶粒粗大化によるものではない。結晶粒内の析出粒子の大きさや分散度など時効に伴う系統的な研究がさらに必要である。

5. 結 言

時効硬化型Al-Mg-Si合金に微量元素X（X=Cu, Ag, Pt, Pd）

を添加したAl-Mg-Si-X合金をHPT加工し、373 Kにて時効熱処理を施すことで以下の結果を得た。

(1) Al-Mg-Si-X合金にHPT加工を施すと、すべての組成において硬さが増加し、一定の飽和硬さに達する。また、いずれの組成の合金も結晶粒は300~430 nmに微細化される。

(2) 加工後はすべての合金組成において短時間の時効により飽和硬さは増加し、その後は組成によって異なる軟化現象を示す。

(3) exMg-Cu合金は特に時効硬化が大きく、最大で~19HVの時効硬化を示す。

(4) 溶体化材のピーク時効で析出する析出物はHPT加工材では観察されず、微細な結晶粒内に~20 nmの析出粒子が確認される。

(5) Cu, Agもしくは過剰なMgを添加したAl-Mg-Si-X合金は無添加のbs系合金に比べ時効軟化が抑制される。これは、これらの添加元素が時効による結晶粒の粗大化を抑制するためである。

謝 辞

本論文は、公益財団法人軽金属奨学会の統合的先端研究成果の一部をまとめたものである。ここに記して謝意を表す。また、本研究を遂行するにあたり、九州大学教育研究プログラム・研究拠点形成プロジェクト (P&P)、文部科学省新学術領域研究「バルクナノメタル」、(独) 科学技術振興機構 (JST) 産学共創基礎基盤研究「ヘテロ構造制御」の支援も受けて一部行った。ここに記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) G. B. Burger, A. K. Gupta, P. W. Jeffrey and D. J. Lloyd: Mater. Charact., **35** (1995), 23-39.
- 2) R. P. Wahi and M. von Heimendahl: Phys. Stat. Sol. (a), **24** (1974), 607-612.
- 3) S. J. Andersen, H. W. Zandbergen, J. Jansen, C. Treholt, U. Tundal and O. Reiso: Acta Mater., **46** (1998), 3283-3298.
- 4) K. Matsuda, S. Tada, S. Ikeno, T. Sato and A. Kamio: Scr. Metall. Mater., **32** (1995), 1175-1180.
- 5) M. H. Jacobs: Philos. Mag., **26** (1972), 1-13.
- 6) R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev and I. V. Alexandrov: Prog. Mater. Sci., **45** (2000), 103-189.
- 7) R. Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T. G. Langdon, M. J. Zehetbauer and Y. T. Zhu: JOM **58** (2006), 33-39.
- 8) G. Sakai, Z. Horita and T. G. Langdon: Mater. Sci. Eng. A, **393** (2005), 344-351.
- 9) 金子純一: 軽金属, **27** (1977), 384-390.
- 10) H. J. Rack and R. W. Krenzer: Met. Trans., **8A** (1977), 335-346.
- 11) J. Aucote and D. W. Evans: Metal Sci., **12** (1978), 57-63.
- 12) 前口貴治, 山田健太郎, 里 達雄: 日本金属学会誌, **66** (2002), 127-130.
- 13) 松田健二, 木戸耕介, 川畑常真, 上谷保裕, 池野 進: 軽金属, **53** (2003), 528-533.
- 14) 中村純也, 松田健二, 降旗あづさ, 丹羽健史, 川畑常真, 池野進: 軽金属, **60** (2010), 164-169.
- 15) 廣澤渉一, 中村文滋, 里 達雄, 星野敏春: 軽金属, **56** (2006), 621-628.
- 16) D. Akama, Z. Horita, K. Matsuda and S. Hirose: Mater. Sci. Forum, **667-669** (2011), 259-264.
- 17) H. Kimura and R. R. Hasiguti: Acta Metall., **16** (1975), 361-368.
- 18) T. Sato, S. Hirose, K. Hirose and T. Maeguchi: Metall. Mater. Trans., **34A** (2003), 2745-2755.
- 19) 松田健二, 池野 進: 軽金属, **50** (2000), 23-36.
- 20) E. Orowan: Symposium on Internal Stresses, Inst. of Metal, London, (1947), 451.

1) G. B. Burger, A. K. Gupta, P. W. Jeffrey and D. J. Lloyd: Mater. Char-