Al–Mg–Si合金の多段時効挙動に及ぼす予備時効温度の影響*

高木 康夫^{**,***}・増田 哲也^{***}・里 達雄^{****}Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 63, No. 7 (2013), 245–252
© 2013 The Japan Institute of Light Metals

Effect of pre-aging temperature on multi-step aging behavior of Al–Mg–Si alloys*

Yasuo TAKAKI^{**,***}, Tetsuya MASUDA^{***} and Tatsuo SATO^{****}

The effect of pre-aging temperature on the natural age hardening and bake hardening behavior of Al–Mg–Si alloys was investigated by means of Vickers hardness test, tensile test, differential scanning calorimetry analysis (DSC) and transmission electron microscopy (TEM). Both the hardness and yield strength change with the natural aging time indicating that the lower pre-aging temperature increases the natural age hardening and decreases the bake hardening response. The DSC analysis confirms that the cluster (1) is formed during natural aging after the pre-aging treatment and the amount increases with the natural aging time. And then, increased pre-aging temperature suppresses the formation of cluster (1), but even if the case of specimens pre-aged at 383 K, the formation of cluster (1) started after natural aging for a longer time than 10.4 Ms. These results are explained by taking into consideration that the remained solute Si, Mg atoms and excess vacancies depend on the amount of cluster (2) formed during pre-aging.

(Received December 3, 2012 Accepted April 4, 2013)

Keywords: Al–Mg–Si alloy, multi-step aging, pre-aging, bake hardening, clusters

1. 緒 言

Al–Mg–Si系合金は、時効硬化性、成形性および耐食性などに優れる点から種々の用途に用いられており、近年、特に自動車ボディへの適用が注目されている。自動車ボディパネル用6000系アルミニウム合金には、成形加工時には耐力が低く成形性に優れること、塗装焼付け時の加熱により高い時効硬化が得られる(Bake Hard response, 以下BH性)ことが望まれる。しかし、この合金系は複雑な二段時効挙動を示し^{1),2)}、実用合金組成の範囲では最終時効処理の前に室温で一段目の時効を加えると時効硬化が著しく低下すること(負の効果)、また一段目の時効を343 K以上の温度で行うと時効硬化性が改善されることがよく知られている³⁾。6000系合金の443 K程度のベーク温度における主な析出強化相は β'' 相であり、室温で形成されるクラスタ(1)は β'' 相の析出数密度を低下させて二段時効の負の効果をもたらすこと、一方、343 K以上の高温域で形成されるクラスタ(2)は β'' の形成を促進すること、さらにクラスタ(1)とクラスタ(2)は競合形成関係にあることなどが報告されている^{3),4)}。

しかし、これらの研究の多くは1種類の合金組成によって実験考察されたものであり、また、それぞれの研究で用いている合金組成や予備時効条件は異なっていることも多い。ク

ラスタ(1)、クラスタ(2)および β'' の析出挙動には合金組成も影響するものと考えられるが、合金組成の影響を調べた報告は少なく、さらに予備時効条件と合せて調査した研究はほとんどない。

一方、自動車ボディパネル用6000系合金では負の効果を抑制してBH性を向上させる観点から、予備時効処理を行う方法が提案されており、この実使用環境を想定した場合には、予備時効を含む熱処理後、数日～数か月間の室温保持を経てプレス成形、塗装焼付けが行われる3段階の時効過程となる。このような多段時効過程における時効挙動については、3次元アトムプローブ法(3DAP)によってクラスタ形成挙動を解明しようとする試みや⁴⁾、さらに予備時効処理前に室温時効を含む場合⁵⁾、ひずみを加えた場合の影響⁶⁾などが報告されているが十分明確にはされていない。

本研究では、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AA6111合金相当のMg、Si組成範囲から、Table 1に示す擬2元系バランス組成から過剰Si領域となる4種類のMg、Si合金組成を選定した。また、この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多く用いられている合金のMg、Si組成範囲をほぼ含むものとし、 Mg_2Si 量、Mg/Si比および過剰Si量の比較ができるものとした。このMg、Si添加量の異

*ICAA13 (2012年6月)で一部発表

**東京工業大学大学院生(〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)。Graduate Student, Tokyo Institute of Technology (2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552). E-mail: takaki.yasuo@kobelco.com

***(株)神戸製鋼所(真岡市)。Kobe Steel, Ltd. (Moka-shi, Tochigi).

****東京工業大学(横浜市)。Tokyo Institute of Technology (Yokohama-shi, Kanagawa)。

Table 1 Chemical composition of the specimens.

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

Fig. 1 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 ○).

なる4種類のAl-Mg-Si合金を用いて、溶体化焼入れ後、予備時効（Pre-aging，以降PA）-室温時効（Natural aging，以降NA）-最終時効（Bake hardening，以降BH）の3段階の熱履歴を想定し、予備時効温度を変えた際の室温時効およびその後のBH挙動を調べた。さらにこれらの時効挙動に及ぼす合金組成および予備時効温度の影響とその熱履歴中の組織変化について考察した。

2. 実験方法

Table 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、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、前述の通り343K以上で負の効果が抑制されること^{3),4)}、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⁵⁾からこの間の3水準とした。さらに本研究では予備時効処理を含む熱処理後に室温保管を経て塗装焼付けとされる実使用環境を想定して、この室温時効の影響も調べる目的から予備時効（PA）後に室温時効（NA）を行った後最終時効（BH）する熱処理を行った。供試材の熱処理フロー模式図をFig. 1に示す。

予備時効処理後、種々の時間室温（293K）で保持した後、また、さらにBH処理として443Kで0.6~3.6ksの熱処理を行った際の強度変化を引張試験ならびにビッカース硬さ試験

Fig. 2 Hardness changes with natural aging in the Alloy A pre-aged at 343, 363 and 383 K.

により調べた。また、各供試材について室温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。

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号試験片を用いて引張速度10mm/min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. 実験結果

3.1 室温時効硬化挙動

合金A（0.6%Si-0.6%Mg）について各温度で予備時効処理を行った後の室温時効に伴う硬さ変化をFig. 2に示す。いずれの予備時効温度でも、予備時効処理を行わない条件で見られる初期の室温時効硬化は見られないが、 $10^2 \sim 5 \times 10^3$ ksの比較的長い室温時効後で硬さの増加を生じている。この室温時効による硬さ増加の開始時間は予備時効温度が高くなるほど長くなる傾向が見られるが、硬化開始後の硬さの増加はいずれの予備時効温度条件でも時効時間 t_{NA} の対数に対してほぼ同じ傾きを示す。予備時効処理を行った場合にはいずれも 10^2 ks以下の短時間では室温時効硬化がほとんど見られないことから、各予備時効条件での最も短時間での硬さ測定値をそれぞれ初期硬さ HV_0 とし、室温時効硬化をより明確に示すために各室温時効時間後での測定値 HV_{NA} との差、すなわち、室温時効による硬さ増加量 ΔHV_{NA} を求めた。合金B~Dについても同様に ΔHV_{NA} を求めて、室温時効時間に伴う変化を整理した結果をFig. 3に示す。いずれの合金でも、343K予

Fig. 3 Increase of hardness for Alloy A to D pre-aged at 343–383 K, with natural aging.

備時効条件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、合金によって若干異なるものの、363K予備時効では343K予備時効材よりも硬さ増加の開始が遅く、さらに383K予備時効では顕著に硬さ増加の開始が遅くなる傾向は共通して見られる。

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がいずれの予備時効条件でも最も大きな室温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343K予備時効条件での硬化量が最も小さく、他の予備時効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予備時効温度による硬化量の変化が大きく、383K予備時効条件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、これに反して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。

なお、室温時効硬化挙動については引張試験も実施しており、耐力および引張強さでも硬さと同様の傾向が得られた。ここではより短い室温時効時間間隔で測定し、連続的な変化が詳細に得られた硬さの結果を示した。

3.2 室温時効後のBH挙動

Fig. 4に各温度で予備時効を行った合金Aについて、86.4ks (1日)、2.68Ms (約1か月) および10.4Ms (約4か月)

Fig. 4 Changes of 0.2% proof stress during final artificial aging at 443 K subjected to natural aging for 86.4, 2.68×10^3 and 1.04×10^4 ks for the Alloy A pre-aged at 343, 363 and 383 K.

の室温時効後に443Kで0.6～3.6ksのBH処理を行った際の耐力の変化を示す。硬さでもほぼ同じ結果が得られたが、ここでは自動車パネル用途においてBH後の特性として特に重要な耐力の値を示す。343K予備時効条件では、室温時効時間が長い条件ほどBH処理前 ($t_{BH}=0$) の耐力は高いが、BH処理による硬化は逆に小さく、1.8ksベーク後の耐力はいずれもほぼ同じ値となり、3.6ksベーク後ではむしろ86.4ks室温時効の条件が最も高い耐力を示す。これに対し、363K予備時効条件においては同様の傾向を示すものの、室温時効時間に伴うBH処理前の耐力増加およびBH量の低下とともに343K予備時効条件の場合よりも小さくなり、さらに、383K予備時効条件においては室温時効時間によらずほぼ同じBH性を示す。以後のBH挙動整理には、この予備時効温度および室温時効時間の影響がより明確に得られた3.6ks時効条件を用いた。これは一般的な塗装焼付け時間 (1.2～1.8ks) よりも長時間であるが、1.2～3.6ksの時効時間範囲における傾向は上記のとおり一定しており、これを明確に示す条件として選定した。

343Kで予備時効した合金A～Dについて、86.4ks、2.68Ms

Fig. 5 0.2% proof stress at each stage of the multi-step aging for Alloy A to D pre-aged at 343 K. The alloys are finally aged for 3.6 ks at 443 K subjected to natural aging for 86.4, 2.68×10^3 and 1.04×10^4 ks.

Fig. 6 0.2% proof stress at each stage of the multi-step aging for Alloy A to D pre-aged at 383 K. The alloys are finally aged for 3.6 ks at 443 K subjected to natural aging for 86.4, 2.68×10^3 and 1.04×10^4 ks.

Fig. 7 Effects of pre-aging temperature and natural aging time on ΔPS_{BH} of Alloy A to D finally aged for 3.6ks at 443 K.

および10.4Ms室温時効後に443Kで3.6ksのBH処理した後の耐力に対して、各熱履歴過程での耐力の増加を整理した図をFig. 5に示す。ここで、溶体化焼入れ直後(60s)に測定した耐力を PS_{0AQ} として、各時効過程での耐力値を以下のように表記した。同様に383K予備時効条件についてもFig. 6に示す。

$$\Delta PS_{PA} = PS_{PA} \text{ (各予備時効処理直後の耐力)} - PS_{0AQ}$$

$$\Delta PS_{NA} = PS_{NA} \text{ (各室温時効時間後の耐力)} - PS_{PA}$$

$$\Delta PS_{BH} = PS_{BH} \text{ (443Kで3.6ksBH処理後の耐力)} - PS_{NA}$$

これらの図から、BH処理後の耐力の値には4種類の合金間で50MPa程度の差異があるが、この差異は主として予備時効処理によって生じており、予備時効処理後の耐力の値 PS_{PA} はほぼMg, Si含有量および予備時効温度に伴って増加していることがわかる。343K予備時効条件においては、いずれの合金でも室温時効時間に伴って室温時効硬化量 ΔPS_{NA} が増加し、これに相反するようにBH量 ΔPS_{BH} は減少する。一方、383K予備時効条件においては、10.4Msまでの室温時効硬化量 ΔPS_{NA} は非常に小さく、BH量 ΔPS_{BH} はほぼ一定で変化が小さい。これらの結果は、予備時効処理を加えた場合でもBH性がその前の室温時効によって影響を受けることを示し、また室温時効前の予備時効処理条件によってもその影響が異なることを示す。

ここで、予備時効温度および室温時効時間に伴うBH量 ΔPS_{BH} の変化をより詳細に比較するため、363K予備時効条件での結果も加えて整理した図をFig. 7に示す。いずれの合金においても、343K予備時効条件においては室温時効時間の短い86.4ks条件で最も高いBH量を示すにもかかわらず、室温時効時間に伴って顕著に低下し、10.4Ms室温時効後ではほぼ半減した。これに対し、363K予備時効条件では343K予備時効条件と同様に室温時効時間に伴ってBH量が低下するものの、低下の割合は小さくなり、383K予備時効条件では室温時効時間に伴う低下はほとんど見られない。この343および363Kで見られた室温時効時間に伴うBH量の低下は合金Aで最も大きく、次いで合金B, D, Cの順に小さくなる。

3.3 室温時効およびBH処理による組織変化

343および383Kで予備時効した合金Aにおいて、室温時効86.4~44.8Ms(約1.5年)後にDSC測定を行った結果をFig. 8に示す。343K予備時効材において、86.4ks室温時効後には見られなかった495K付近の吸熱ピーク(矢印1)が室温時効5.77Ms以降の測定結果では見られるようになり、その後室温時効時間に伴って吸熱量が大きくなっている。この吸熱ピークは室温で形成されるクラスタ(1)の固溶・消滅を示すと考えられていることから⁷⁾、この条件では予備時効後86.4ksまでの室温時効ではクラスタ(1)が形成されていないか、またはDSC測定に現れない程度に少量であり、5.77Msの長時間の室温時効によって新規にクラスタ(1)が形成され、その形成量は室温時効時間に伴って増加しているものと考えられる。

また、BH処理における強化相 β'' の析出を示す^{2),8)}とされる発熱ピークが86.4ks室温時効後では520K付近(矢印2)であるのに対して、5.77Ms以降の測定では545K付近(矢印2')まで高温側に遷移している。これは86.4ks以下の短時間室温時効後と比較して5.77Ms程度の長時間室温時効後では β'' 相の析出が遅延されることを示すものと考えられる。ピーク2および2'が同じ β'' 相の析出を示すものか、または何らか異なる相によるものかは本研究では直接の検証を得ていないが、86.4ksのDSC曲線で明確に分離して見られるピーク3は β' の析出を示すものとされており⁷⁾、このピーク3はピーク2'が現れる5.77MsのDSC曲線でもほぼ同じ温度で認められる。このことから、ピーク2'は β' によるものではなく、クラスタ $\rightarrow \beta'' \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$ という析出過程が同じとすれば、ピーク2と2'はともに β'' の形成によるものと考えられる。このように同じ合金で β'' の析出ピーク温度が遷移する結果は、Miaoらによる焼入れ直後と30日の室温時効後での比較⁷⁾、八太らによる373K予備時効処理の有無と予備時効時間による比較⁵⁾、およびKimらによる焼入れ直後と604.8ks室温時効後、373K予備時効後の比較⁹⁾においても同様に見られる。なお、10.4Ms以降の発熱ピーク2'はほぼ発熱ピーク3を含む形となっており、Guptaら⁸⁾が報告しているように β'' と β' の複合ピークとみなすべきと考えられる。

これに対して383K予備時効材では5.77Ms室温時効後でも500K付近の吸熱ピークは認められず、10.4Ms後でわずかに見られるようになり、さらに44.8Ms室温時効後ではこの吸熱ピークがより大きくなる。すなわち、383K予備時効条件においては、室温におけるクラスタ(1)の形成開始時間が343K予備時効材よりも遅延されるものと考えられる。一方、発熱ピークについては343K予備時効条件での変化とは異なり、大きな変化は見られなかった。ただし、この発熱ピーク2はFig. 2(a)のピーク3に近い温度であること、これより高温側に発熱ピークが見られないことから、 β'' と β' の複合ピークと考えられ、 β'' の析出を示す低温側の部分はかなり小さい。

合金Aについて343および383Kで予備時効を行い、それぞれ86.4ksおよび5.6Ms室温時効後に443Kで3.6ksのBH処理した試料のTEM観察結果をFig. 9に示す。また、同様に熱処理を行った合金BについてのTEM観察結果をFig. 10に示す。合金Aおよび合金Bともに343K予備時効条件では、86.4ks室温時効後のBH処理で観察される析出組織と比較し

Fig. 8 DSC results of Alloy A pre-aged at (a) 343 K, (b) 383 K subjected to natural aging for 86.4–4.48×10⁴ ks

て5.6Ms室温時効後のBH処理では明らかに析出物のサイズが小さく、析出量としても少ない。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針状強化相 β'' と判断され、長時間の室温時効によって、その後同じく人工時効処理をした場合でも β'' 相の析出が抑制されることが示された。この結果は、DSC測定結果 (Fig. 6) から推測される長時間の室温時効によって β'' 相の析出が遅延される傾向と合致する。

一方、383 K予備時効条件においては、合金Aおよび合金Bともに86.4ksおよび5.6Ms室温時効後に443 K時効処理を行ったそれぞれの観察結果で析出組織に大きな差異は見られなかった。この結果は、383 K予備時効条件では343 K予備時効条件と異なり、 β'' 相の析出に対する室温時効の影響は小さいことを示しており、この点においても383 K予備時効条件ではDSC曲線の発熱ピークに対して室温時効時間の影響が小さいことに対応する。

4. 考 察

4.1 室温時効およびBH挙動に及ぼす予備時効温度の影響

Fig. 2およびFig. 3に見られるように、予備時効処理を行った場合では初期 (～10² ks) の室温時効硬化は生じないが、より長時間の室温時効によって硬化を生じ、この室温時効硬化はその前工程の予備時効温度に大きく影響を受ける。室温時効硬化を生じた条件でのDSC曲線にクラスタ (1) の形成を示す吸熱ピークが見られ、硬化を生じていない初期にはこのピークが見られないことから、室温時効硬化はクラスタ (1) が新規に形成されたことによるものと考えられる。この状態では、予備時効中にクラスタ (2) がすでに形成されており、これによって室温時効初期のクラスタ (1) の形成は抑制されるが、長時間の室温時効後ではクラスタ (1) が形成され、クラスタ (2) と共存している状態になると考えられる。Fig. 5およびFig. 6の ΔPS_{PA} によって示されるクラスタ (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室温時効硬化量 ΔPS_{NA} によって示されるクラスタ (1) の形成量は小さくなる。

同様の多段時効過程において予備時効時間の影響を調べた

八太らの報告⁵⁾では、予備時効時間が十分長い場合にはクラスタ (2) が多く生成され、クラスタを生成していない溶質原子および凍結空孔濃度が減少するため、クラスタ (1) の生成を抑制できる。一方、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濃度が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クラスタ (2) の形成量は少なく、そのためにクラスタリングしていない溶質原子が多く存在し、これが長期の室温時効によってクラスタ (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383 K、18 ksの予備時効条件は、これまで本研究と同様の多段時効過程について試験された報告^{5),9),10)}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10⁴ ksを超える室温時効では硬化を生じており、必ずしも十分にクラスタ (1) の形成を抑制するとは言えない。

Fig. 2において、潜伏期間の後に生じる室温時効硬化は予備時効温度条件によらず時効時間 t_{NA} の対数に対してほぼ同じ傾きを示し、Fig. 3においても同様にそれぞれの合金でいずれの予備時効温度条件でもほぼ同じ傾きとなった。すなわち、上記のとおりクラスタ (2) の形成量に伴って室温時効硬化の開始は遅延されるものの、硬化速度はこれに依存しない。クラスタ (1) 形成による室温時効硬化には空孔の寄与が必要と考えられることから、予備時効温度およびクラスタ (2) 形成量には依存しない空孔供給機構によって生じている可能性が推測されるが、実際にどのような機構によるものかを特定するにはさらに実験が必要である。

また、特に343 K予備時効条件において顕著に見られるように、室温時効時間に伴ってBH量 ΔPS_{BH} が低下する傾向を示し、これはDSC曲線の発熱ピーク温度変化およびTEM観察結果から強化相 β'' の析出が抑制、遅延されたことによるものと考えられた。この変化は、室温時効硬化およびクラスタ (1) の存在を示す吸熱ピークの出現とほぼ連動して生じており、クラスタ (1) によってもたらされたものと考えられる。これまでの二段時効過程について調べた報告の多くでは、クラスタ (1) が β'' の析出を抑制する一方で、クラス

Fig. 9 TEM bright field images of Alloy A finally aged for 3.6 ks at 443 K subjected to natural aging for 86.4 ks and 5.6×10^3 ks after pre-aging at 343 K and 383 K.

Fig. 10 TEM bright field images of Alloy B finally aged for 3.6 ks at 443 K subjected to natural aging for 86.4 ks and 5.6×10^3 ks after pre-aging at 343 K and 383 K.

タ (2) はその形成を助長するかまたは直接 β'' に遷移するとされている。このモデルはKimらによる報告⁹⁾でDSC曲線における β'' 析出ピークの変化として説明されており、焼入れ直後および室温時効後と比較して、373 Kで予備時効を行った場合には予備時効中に形成されたクラスタ (2) が β'' 相の形成エネルギーを低下させるために β'' 析出ピークは小さくなるとしている。 β'' の形成にはクラスタ (2) から変化するものと母相から核生成するものの2通りが存在すると仮定すると、本実験の結果でFig. 8 (a) と比較して (b) の発熱ピーク2が小さいことは、予備時効温度が高いほどクラスタ (2) の形成量が多く、クラスタ (2) から β'' へ変化する頻度が高くなって全エネルギー変化が小さくなった結果と理

解できる。さらに、室温時効時間に伴ってBH量が低下しBH処理での β'' 析出量が低下しているにもかかわらずFig. 8 (a) において発熱ピーク2'が大きくなっていることは、室温時効中に形成されたクラスタ (1) によって母相中の固溶溶質量が低下したために、クラスタ (2) から β'' への変化が生じにくくなり、これに伴ってクラスタ (1) の再固溶後に核生成する頻度が高くなったことでエネルギー変化量が高くなったものと考えられる。

4.2 室温時効およびBH挙動に及ぼす合金組成の影響

Fig. 3において、室温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が最も大きな室温時効硬化を示した。これは合金組成によって予備時効処

理時に形成するクラスタ (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及ぼす合金組成の影響を詳細に調べたKimらの報告¹¹⁾ から, クラスタ (1), クラスタ (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で最も形成しやすい。本実験では合金Dがこれに相当し, Fig. 5およびFig. 6において ΔPS_{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室温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, クラスタ (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, 最も大きな室温時効硬化を生じたものと推測される。また, 合金B, 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らの結果¹¹⁾ から, これらの組成領域ではクラスタ (2) に大きな差はなく, Fig. 5における ΔPS_{PA} もほぼ等しい。また, Serizawaら⁴⁾ は3DAPを用いた試験結果から, クラスタ (2) のMg/Siが1.5程度であることを示している。これらより, バランス組成である合金Cではクラスタ (2) 形成量の増加に伴う残留固溶Si量低下の影響が他の過剰Si組成合金よりも現れやすいと推測され, これは合金Cで予備時効温度に伴う室温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。

室温時効後のBH量についてもクラスタ (2) およびクラスタ (1) が形成した後で母相中に残存する固溶溶質量の変化によって同様に説明できる。Fig. 7において, クラスタ (1) の形成による影響が小さい室温時効86.4ks後では, 前述の室温時効に対する影響と同様に残存溶質量が多いことで合金Aの ΔPS_{BH} が最も大きく, 残存溶質量が低下した合金Dの ΔPS_{BH} は比較的低い値になったものと考えられる。343K予備時効, 室温時効86.4ksの条件で測定した各合金のDSC曲線を比較すると (Fig. 11), β'' の析出を示す発熱ピーク2は合金Dよりも合金Aの方が低温であり, BH時に β'' がより析出しやすい状態にあることを示す。また, 同条件で合金Cは発熱ピーク2がもっとも高温に位置し, ΔPS_{BH} が最も小さい値を示すが, これも前述のとおり予備時効後の残留固溶Si量が最も少なくなる結果と考えられる。さらに, より長時間の室温時効後ではいずれの合金でも前項のとおり, クラスタ (1) の形成に伴ってさらに残存溶質量が低下し, BH量も低下するものと考えられる。これらの結果から, 本研究に用いた合金の中では合金Aで383Kの予備時効条件とした場合に室温時効後でも高いBH量が得られる。

なお, 以上の推論における残留固溶溶質量の変化はクラスタ (2) 形成量を示す ΔPS_{PA} の相対的な比較から推測したものであり, より定量的な測定手法により検証する必要がある。また, Fig. 11中の合金Cおよび合金Dでは吸熱ピーク1が見られ, クラスタ (1) の存在が示されていることは, この推論から十分説明できない。この点についてもさらに検証が必要である。

合金組成, 予備時効温度および室温時効時間を変えた本研究の結果から, BH特性は長時間にわたる室温時効に大きく影響を受けることが明らかとなった。したがって, 室温時効を含む多段時効において高いBH性を得るためには, 室温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。

Fig. 11 DSC results of Alloy A, B, C and D pre-aged at 343 K subjected to natural aging for 86.4 ks.

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時効挙動を調べた結果, 以下の知見を得た。

(1) 予備時効処理を行った場合には $10^2 \sim 10^4$ ksの潜伏期の後に室温時効硬化が生じる。この室温時効硬化はクラスタ (1) が新規に形成されたことによる。室温時効硬化量はその前工程の予備時効温度が高い程小さくなる。

(2) 予備時効および室温時効後のBH量は, 予備時効温度および室温時効時間に依存し, 室温時効硬化量にほぼ相反して低下する。これはクラスタ (1) の形成によって β'' 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クラスタ (2) の形成量によるが, BH量と β'' 相の析出ピーク温度にも組成依存が見られ, 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室温時効後でも高いBH量を示した。

参 考 文 献

- 1) G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop and M. J. Couper: *Acta Mater.*, **46** (1998), 3893-3904.
- 2) A. K. Gupta and D. J. Lloyd: *Met. Mater. Trans. A*, **30A** (1999), 879-884.
- 3) 山田健太郎, 里 達雄, 神尾彰彦: *軽金属*, **51** (2001), 215-221.
- 4) A. Serizawa, S. Hirose and T. Sato: *Met. Mater. Trans.*, **39A** (2008), 243-251.
- 5) 八太秀周, 松田真一, 田中宏樹, 吉田秀雄: *軽金属*, **59** (2009), 248-253.
- 6) T. Masuda, Y. Takaki, T. Sakurai and S. Hirose: *Mater. Trans.*, **51** (2010), 325-332.
- 7) W. F. Miao, D. E. Laughlin: *Scr. Mater.*, **40** (1999), 873-878.
- 8) A. K. Gupta, D. J. Lloyd and S. A. Court: *Mater. Sci. Eng. A*, **A316** (2001), 11-17.
- 9) J. Kim, E. Kobayashi and T. Sato: *Mater. Trans.*, **52** (2011), 906-913.
- 10) K. Takata, K. Ushioda and M. Kikuchi: *Mater. Sci. Forum* 519-521 (2006), 233-238.
- 11) S. Kim, J. Kim, H. Tezuka, E. Kobayashi and T. Sato: *Mater. Trans.*, **54** (2013), 297-303.