



ミニ特集・4

## 相分解研究の最前線

## 高強度アルミニウム合金の相分解と組織制御

Phase Decomposition and Microstructure Control of High Strength Aluminum Alloys

里 達雄  
Tatsuo Sato東京工業大学 理工学研究科  
材料工学専攻 教授

## 1 はじめに

アルミニウムは軽量でリサイクル性に優れ、また、合金調質により種々の材料特性を発現しうることから近年特に注目されている。さらに高強度アルミニウム合金は車両用、建築用、航空宇宙用はじめ各種の構造用材料として有望視されている。アルミニウム合金の高強度化には種々の方法があるが、中でも析出強化法は機械的強度を著しく増大させる最も有効な手法である。アルミニウム合金の相分解、析出現象、微視的組織制御ならびに強靱化法に関してはこれまで多数の研究が行われ、とりわけ相分解初期現象を把握し制御することがきわめて重要であることが明らかにされている。Mgを含むAl-Cu系合金では時効初期に著しい硬化を示すことが従来知られているが、その機構は必ずしも明らかではなく、最近“cluster hardening”（クラスタ硬化）によるとする解釈<sup>1)</sup>が提案され、溶質クラスタ形成の重要性が指摘されている。一方、析出硬化型アルミニウム合金に対する微量添加元素、すなわち、マイクロアロイング元素の役割を基礎的観点から解明することは微視的組織制御および強度特性向上の観点からきわめて重要である。Sn、In、Cdなどのマイクロアロイング元素は空孔と強く相互作用するためAl-Cu合金の相分解速度を遅滞させる。また、Agの微量添加は逆にAl-Zn合金の相分解を促進する効果がある。一方、Mgは複雑な役割を演ずる。すなわち、Mgはある場合には相分解を抑制し、また、ある場合には逆に促進する効果をもつ。このような現象に関する基本的な理解はまだ十分には得られていない。アルミニウムのリサイクルに伴い、今後様々な不純物元素が混入してくることが予測され、マイクロアロイング元素や不純物元素に関する基礎的な理解が重要となる。

Al-Mg-Si系合金は自動車用材料として魅力的であり、国内外において注目され、精力的に研究されているが、合金組成や時効条件に依存して複雑な析出現象および組織変化を呈

することから、基礎現象の解明が急務となっている合金である。とりわけ、実用上においては、二段時効現象の解明およびその制御が重大な課題となっている。

本報告では、紙面に限りがあるので高強度アルミニウム合金の一例としてAl-Cu-Li系合金の高強度化とマイクロアロイング元素の役割に関する最近の研究について、また、Al-Mg-Si系合金の複雑な相分解現象に関する著者らの最近の研究について紹介する。

## 2 析出強化型アルミニウム合金の強度

展伸用（加工用）アルミニウム合金として実用規格（JIS規格）合金として1000系から7000系まで存在する。そこで、規格の中の標準的機械的性質を抜き出し、各合金の種々の調質材について引張強さと伸びの関係をFig.1にまとめて示す。Fig.1には高比強度合金として注目されるAl-Li系合金についても併せて示す。全体的に高強度化すると伸びが小さくなる傾向が認められる。ここで塗りつぶしていない記号は非熱処理型合金を、塗りつぶしている記号は熱処理型合金を示す。これより熱処理型合金が全般的に高強度であることが分かる。特に2000系合金（Al-Cu-Mg系合金）および7000系合金（Al-Zn-Mg-Cu系合金）は強度が大きく、また、Al-Li系合金はきわめて高い強度を示すことが分かる。6000系合金（Al-Mg-Si系合金）は中強度の合金である。以下にAl-Cu、Al-Li-Cu系合金に対するマイクロアロイング元素の効果について述べ、続いてAl-Mg-Si系合金について紹介することとする。

## 3 マイクロアロイング元素の効果

アルミニウム合金の相分解はマイクロアロイング元素によ

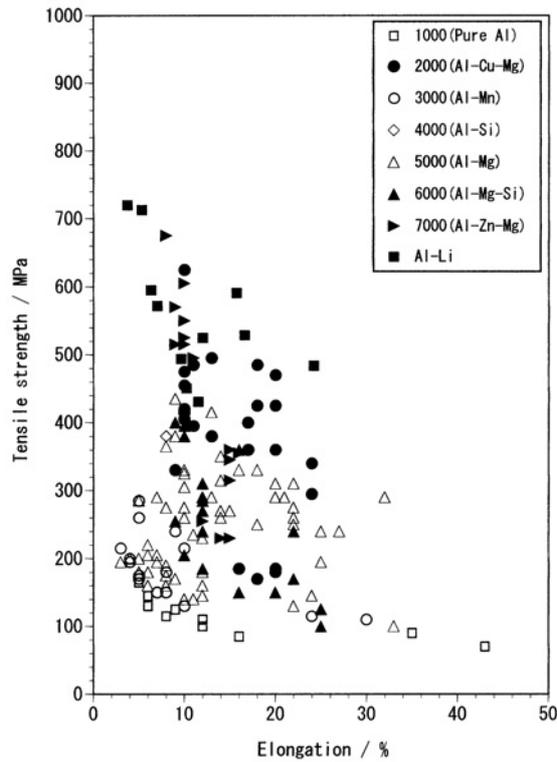


Fig. 1 Relationships between tensile strength and elongation for various commercial wrought aluminum alloys including Al-Li based alloys.

って著しく影響を受ける。Al-4%Cu合金 (mass%, 以下同じ) の時効に伴う比抵抗変化に及ぼす種々のマイクロロイニング元素の影響をFig.2に示す<sup>2)</sup>。Sn, Zr, Mgなどのマイクロロイニング元素は初期の比抵抗増加を抑制し、一方、Agはわずかに促進する。Mgは比抵抗ピークに特徴的な影響を及ぼす。すなわち、比抵抗ピークはMgの添加によって著しく増大する。Fig.3はAl-1.3%Li-5.3%Cu-0.12%Zr合金の室温での時効硬化に及ぼす種々のマイクロロイニング元素の役割を示す<sup>2)</sup>。MgおよびMg+Agを含む合金は顕著に硬化することが明瞭に示されている。Al-Li-Cu合金においてMgの添加はGPゾーンの形成を著しく促進する効果を持ち、一方、Si, Zn, Geの添加はほとんど効果がない。さらに、同一合金を463Kで時効したときの時効効果曲線をFig.4に示す。ここでも、MgおよびMg+Ag添加合金の最高硬さは他の合金に比べて著しく大きいことが分かる。また、この時効温度ではMg+Ag添加の方がMg単独添加よりも硬さが大きくなり、Agの複合添加の効果が現れている。

### 3.1 マイクロロイニング元素の役割

アルミニウム合金を溶体化温度 (通常750~830K) より焼入れすると多量の空孔が凍結される (焼入れ凍結過剰空孔)。この焼入れ過剰空孔およびマイクロロイニング元素は時効硬化型アルミニウム合金の相分解初期に大きな影響を与える。

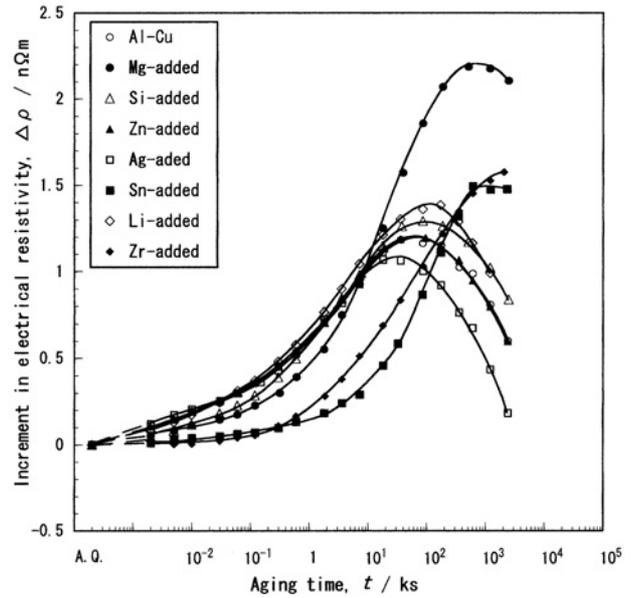


Fig. 2 Increments in electrical resistivity from as-quenched values during aging at 278K for the Al-Cu alloys containing various additional elements.

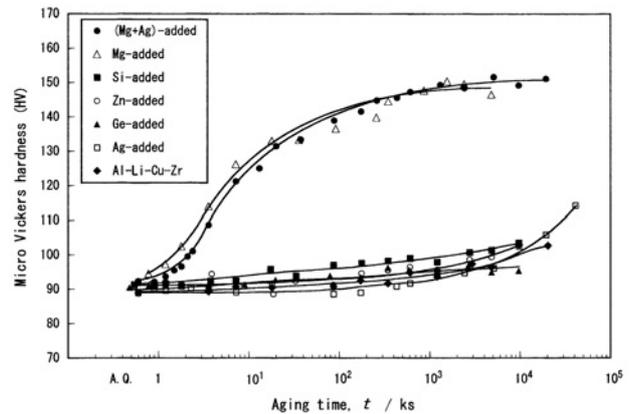


Fig. 3 Natural aging curves of hardness for the Al-Li-Cu-Zr alloys containing various additional elements.

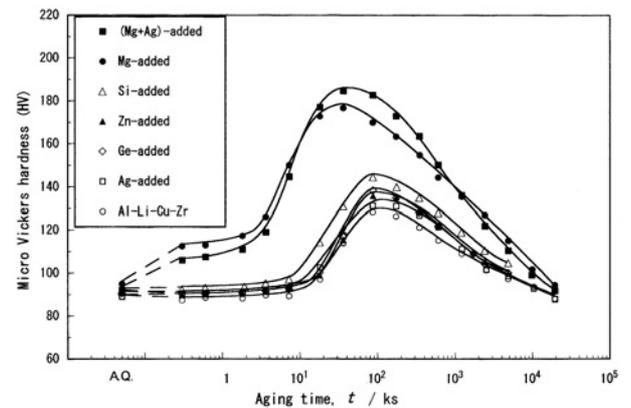


Fig. 4 Isothermal aging curves of hardness at 463K for Al-Li-Cu-Zr alloys containing various elements.

これらのメカニズムを理解するために溶質原子およびマイクロロイニング原子間、空孔およびマイクロロイニング原子間などの相互作用を考慮することが重要である。そこで、これらの相互作用を平衡状態図、凝集エネルギーおよび空孔形成エネルギーを用いて評価し、計算機シミュレーションを行うことにより検討した。相分解初期の溶質原子クラスタや空孔クラスタを実験的に観察し、解析することはきわめてむずかしく、このような場合に計算機を用いたシミュレーションがきわめて有効である<sup>2,3)</sup>。一例をFig.5に示す。Fig.5はAl-4%Cu合金および0.3%Mg添加合金について著者らが構築したモンテカルロシミュレーション法により、溶質原子のクラスタ出現をシミュレートしたものを3次的に示したものである。なお、原子の移動はすべて空孔を介して行っている。黒い点はCu原子を、また、カラーでないで判然としないが空孔とMgを異なる色で示してある。Fig.5 (a)は焼入れ直後で、溶質原子がランダムに分布している様子が示されている。一方、Fig.5 (b)、(c)はAl-Cu二元合金とMg添加合金を273K、 $5 \times 10^6$ MCS (MCS:モンテカルロステップ数)のシミュレーションを行ったものである。ランダムに分布していた溶質原子が集合し、クラスタを形成している様子が分かる。ここでMg添加の有無を比較するとMg添加より、クラスタがより繊細で高密度に分布していることが分かる。詳しい解析によればMg添加により、クラスタ平均サイズが約0.28倍に、密度は約3.2倍となっていることが分かった。従って、Fig.2に示したように、Mg添加合金において、途中段階から比抵抗が急速に増加し、極大値が高くなるのは、クラスタ(あるいは微細GPゾーン)が高密・微細に形成されるためであることが分かった。このことはFig.3のAl-Li-Cu合金においても当てはまり、Mg添加合金において室温で著しい時効硬化が生ずるのは微細なクラスタが多数形成されるためであると推測される。このことは合金の組織制御および強度増大において重要であり、なぜ、Mg添加により高密微細となるかがポイントとなる。そこで、Mg添加合金についてシミュレーション中の原子の動きを詳しく観察し、解析す

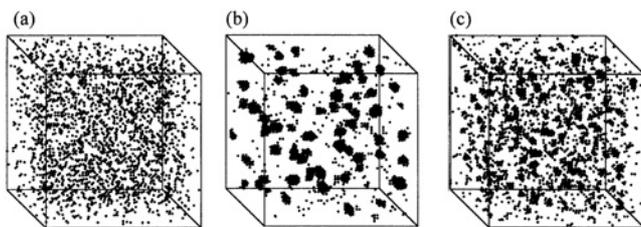


Fig. 5 3-dimensional illustrations of atom configurations produced by computer simulation for Al-4%Cu alloys containing a microalloying element of Mg. The black dots represent solute and microalloying atoms. (a)Al-4%Cu alloy (0 MCS), (b)Al-4%Cu alloy (273K,  $5 \times 10^6$ MCS), (c)Al-4%Cu-0.3% Mg alloy (273K,  $5 \times 10^6$ MCS), (in mass%).

ると、特徴的なクラスタがしばしば観察される。すなわちCu、Mgおよび空孔を含むクラスタである。このようなクラスタのもとになるものを著者ら<sup>4)</sup>はCu/Mg/Vacancy complex (複合体)とよんでいる。この複合体が形成されると周囲の溶質Cu原子が集合しやすくなり、クラスタさらにはGPゾーンへと成長するものと考えられる。このような複合体は、Mgが空孔と結合しやすく、同時にCuとも結合しやすいため形成されたものと推測される。なお、Cuと空孔の結合力はあまり大きくない。そこで、種々の元素についてCuとの相互作用および空孔との相互作用を規則化パラメータとして評価し、両者をFig.6にプロットした。ここで、Cuとの相互作用は横軸の左側に行くほど大きくなり、空孔との相互作用は縦軸の下側に行くほど大きくなる。たとえば、Mg、Li、ZnはCuとの相互作用が強く、一方Zr、In、Sn、Mg、Cd、Liは空孔との相互作用が強い。したがって、両方との相互作用が強い元素として、たとえば、Mgがあることが分かる。Fig.6の図を著者らは規則化パラメータマップと呼び、マイクロロイニング元素あるいは不純物元素の影響を知る上できわめて有効であると考えている。

### 3.2 析出組織

マイクロロイニング元素は上述のようにクラスタ形成、ひいてはGPゾーンの核生成挙動に影響を与えることが分かったが、さらに、析出の形態にも影響する。Fig.7はAl-4%Cu-0.3%Mg-0.3%Ag合金を焼入れ後、423Kで86.4ks時効

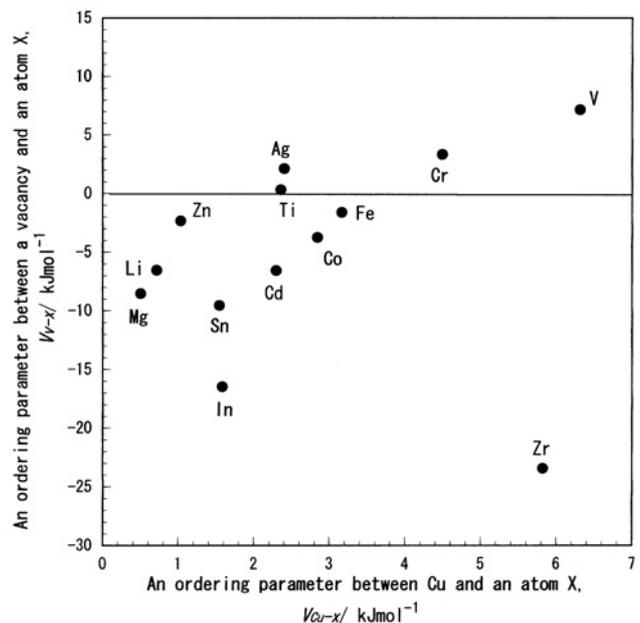


Fig. 6 Relationships between  $V_{v-x}$  and  $V_{cu-x}$  for various elemental atoms X ( $V_{v-x}$ : an ordering parameter between a vacancy and an atom X,  $V_{cu-x}$ : an ordering parameter between Cu and an atom X.)

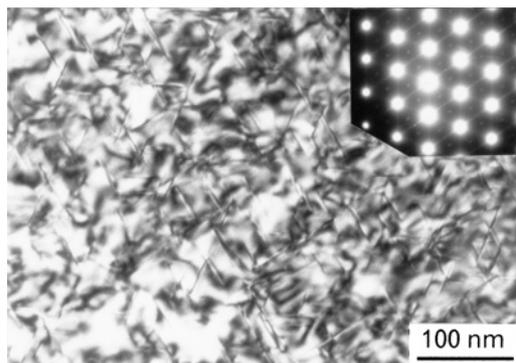


Fig. 7 A transmission electron micrograph with a corresponding diffraction pattern for an Al-4% Cu-0.3% Mg-0.3% Ag (in mass%) alloy aged at 423K for 86.4ks.

したときのTEM明視野像および回折パターンを示す。通常のAl-Cu系のGPゾーン ( $\{100\}$ 面に形成)の他に、 $\{111\}$ 面上に微細な析出相 $\Omega$ 相 ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ 相)が形成されていることが分かる。 $\Omega$ 相は $\{111\}$ 面 (fccのすべり面)上に板状に形成されていることから析出強化にきわめて有効であり、 $\Omega$ 相はAl-Cu合金中にMgやAgが含まれていると形成されやすい<sup>5)</sup>。

Al-Li-CuおよびAl-Li-Cu-Mg-Ag合金の463K時効の電顕組織をFig.8およびFig.9に示す。これらの析出相は $T_1$ 相 ( $\text{Al}_2\text{CuLi}$ 相)で、hcp構造を有し、母相の $\{111\}$ 面上に厚さの薄い板状に形成される。析出強化にきわめて有効である。Al-Li-Cu合金の場合、 $T_1$ 相はFig.8 (a)のように転位や亜粒界上に不均一に析出する。そこで、時効前に変形 (たとえば、数%のストレッチ)を加えて時効するとFig.8 (b)のように粒内に均一に析出する。ところで、MgおよびAgを添加するとストレッチなしでもFig.9に示すように $T_1$ 相が粒内に均一に析出する。Fig.4の463Kでの時効硬化でピーク硬さが高いのは、このように $T_1$ 相が均一に析出することによる。マイクロアロイング元素の有効性が電顕組織からも分かる。

### 3.3 Al-Li-Cu合金の高強度化

Fig.6に示した規則化パラメータマップをMgとX元素についても求め、これに基づいてZnを選定し、さらに結晶粒組織の安定化のためにMnを微量添加した合金を作製し、時効硬化挙動を調べた。Fig.10にAl-5.3%Cu合金にMg量を変化させた合金およびZn添加合金の433K時効硬化曲線を示す。これより、Zn添加合金はピーク硬さがさらに増大し、HV220のきわめて大きな値が得られることが分かる。引張試験の結果、引張強さ約660MPaが得られた。これは $T_1$ 相のより均一な析出によるものである。このように、アルミニウム合金においては、マイクロアロイング元素の添加により

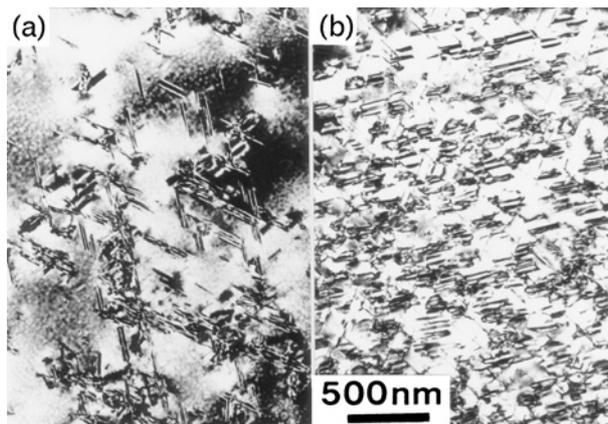


Fig. 8 Transmission electron micrographs for an Al-2.5% Li-3% Cu (in mass%) alloy aged at 463K for (a) 10.8ks and (b) 864ks. The specimen for (b) was stretched by 8% before aging.

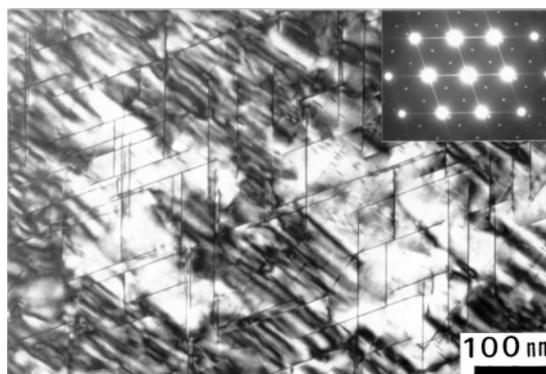


Fig. 9 A transmission electron micrograph with a corresponding diffraction pattern for an Al-5.3% Cu-1.3% Li-0.5% Mg-0.4% Ag (in mass%) alloy aged at 463K for 50.4ks.

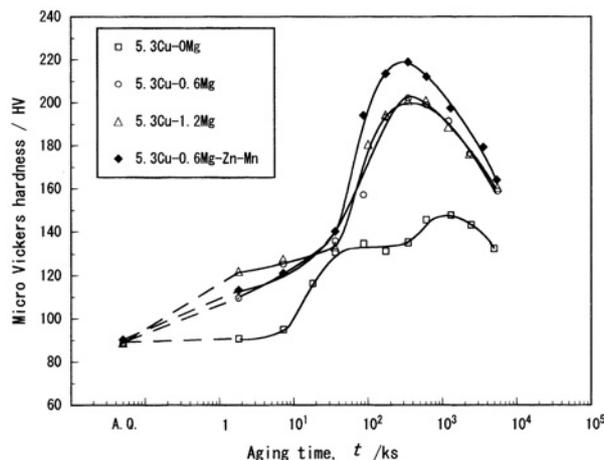


Fig. 10 Isothermal aging curves of hardness for Al-5.3% Cu, Al-5.3% Cu-0.6% Mg, Al-5.3% Cu-1.2% Mg and Al-5.3% Cu-0.6% Mg-Zn-Mn (in mass%) alloys aged at 433K.

析出相の核生成を制御し、さらに $\{111\}$ 面上に板状に析出する相を制御することにより、高強度化されることが示された。

## 4 Al-Mg-Si合金の二段時効挙動と制御

相分解初期の構造変化は時効硬化型アルミニウム合金の二段時効挙動においてもまた重要である。Al-Zn-Mg合金において低温での予備時効は最終時効における時効硬化の増大に有効であり（正の効果）、一方、Al-Mg-Si合金においては予備時効は時効硬化を減少させる（負の効果）。これらの現象は予備時効中のクラスタ形成に深く関係している。ここでは、最近自動車のボディシート材として注目されているAl-Mg-Si合金について述べる。Fig.11はAl-1.4% $Mg_2Si$ 合金（14B合金）およびAl-1.4% $Mg_2Si$ -0.3%Si合金（14S合金）について、453K時効に及ぼす予備時効（RT、86.4ks）の影響を示す。いずれの合金ともRTでの予備時効を行うとピーク硬さが低下する負の効果が認められる。Fig.12は予備時効温度をRTのほかに373Kとしたとき、さらに、RT予備時効の前に373K、7.2ks保持した場合の二段時効での硬さ変化を

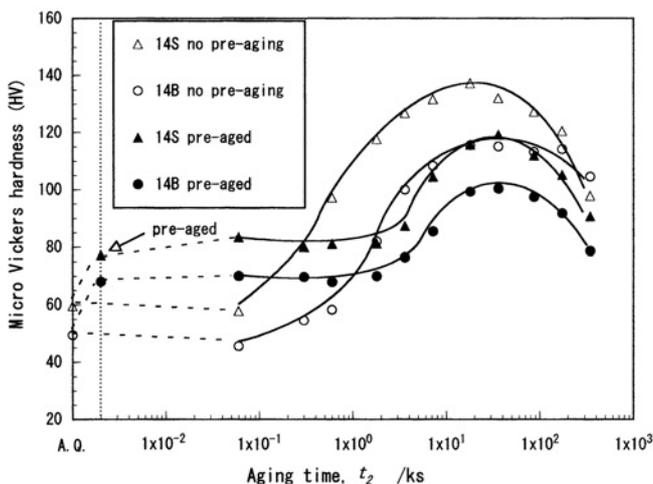


Fig. 11 Isothermal aging curves of hardness for Al-1.4mass%  $Mg_2Si$  and Al-1.4mass%  $Mg_2Si$ -0.3mass% Si alloys aged at 453K after pre-aging at RT for 86.4ks.

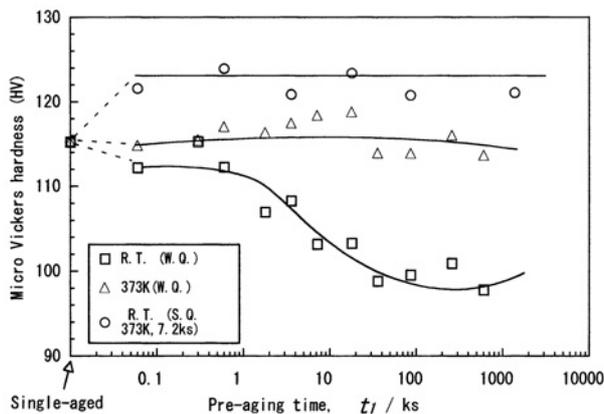


Fig. 12 Hardness changes as a function of pre-aging time,  $t_i$ , for an Al-1.4mass%  $Mg_2Si$  alloy finally aged at 453K for 36ks.

示す。RTでは明瞭な負の効果が認められ、373Kでは負の効果はほとんど認められなくなる。一方、RT予備時効前に373Kで保持した場合は、RT予備時効は正の効果となり、その有効性が分かる<sup>6,7)</sup>。Fig.13に二段時効による電顕組織変化を示す。Al-1.4% $Mg_2Si$ 合金について水焼入れ後、453Kで時効した場合（a）、焼入れ後RTに保持してから453Kで二段時効する場合（b）および323、373Kで約1週間予備時効後453Kで二段時効する場合（c、d）の明視野像を示す。水焼入れ材に比べ、RT保持の場合は析出物が粗くなり、323Kあるいは373Kで予備時効した場合は水焼入れ材と同程度かやや細かくなっている。すなわち、RTの負の効果は析出組織が粗くなるためであることが分かる。予備時効温度保持の有効性を最適化するため、種々の温度 $T_b$ について求めたものをFig.14に示す<sup>6)</sup>。Fig.14より予備時効温度が約

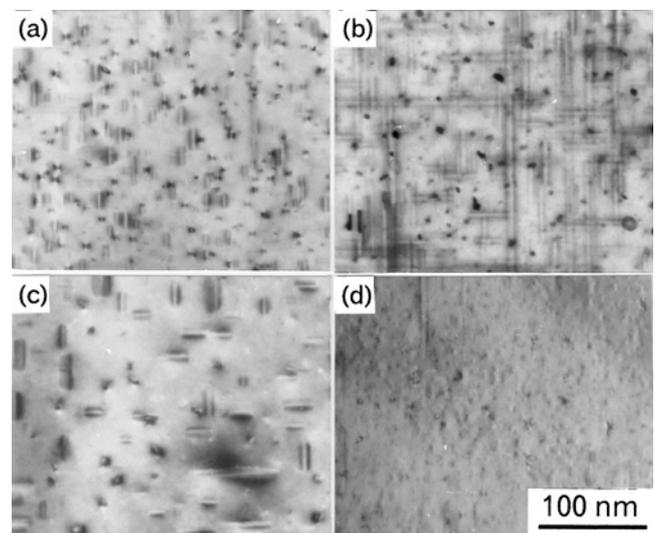


Fig. 13 Transmission electron micrographs of an Al-1.4mass%  $Mg_2Si$  alloy two-step aged at 453K for 86.4ks after (a) as water quenched, (b) pre-aged at RT for 605ks, (c) pre-aged at 323K for 605ks and (d) pre-aged at 373K for 605ks.

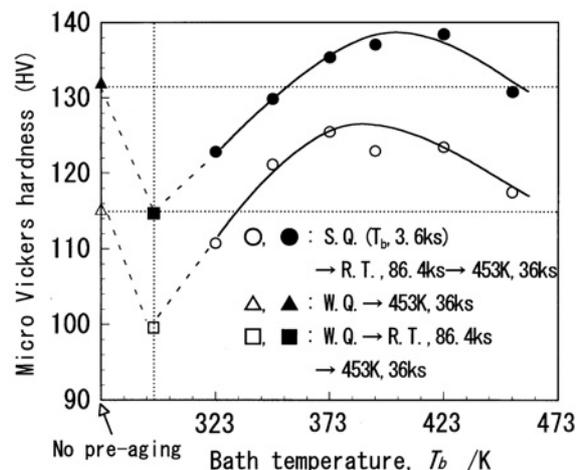


Fig. 14 Hardness changes as a function of bath temperature,  $T_b$ , for 14B (open symbol) and 14S (solid symbol) alloys final-aged at 453K for 36ks after pre-aging at RT for 86.4ks.

343Kよりも低い場合には硬さは焼入れ合金（予備時効なしの合金）よりも低くなる。すなわち、予備時効の負の効果である。しかしながら、約343K以上の予備時効温度の場合は焼入れ合金よりも高い硬さが得られる。すなわち、正の効果である。これらの現象は約343Kの温度を境に、予備時効中に異なる構造変化がおこっていることを示唆しており、著者ら<sup>7)</sup>は比熱変化からこのことを推察している。異なる構造がどのようなものであるのかは実証しておらず、今後の課題であるが、著者らは現在2種類のクラスタを考え、低温側ではSi-vacancyクラスタ（Si-richクラスタ）を、高温側ではMg/Siクラスタ（GPゾーン）を仮定している。従って、

低温側： $\alpha \rightarrow \text{Si-vacancyクラスタ} \rightarrow \beta''$  ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ )

：負の効果

高温側： $\alpha \rightarrow \text{Mg/Siクラスタ} \rightarrow \beta''$  ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) : 正の効果

となるものと予測している。Si-richクラスタとMg/Siクラスタは競合形成されるものと考えられ、Si-vacancyクラスタ形成を抑制し、Mg/Siクラスタを促進する予備時効処理を施せば、Al-Mg-Si合金の負の効果は解消可能であり、さらに正の効果に転ずることもできると考えている。

## 5 おわりに

アルミニウム合金の相分解初期過程において、溶質原子および空孔を含む複数の種類のクラスタが急速に形成される。マイクロロイニング元素はこれらのクラスタやGPゾーンの形成に二体間相互作用に応じて強く影響を与える。溶質原子/マイクロロイニング原子/空孔の複合体が形成されること

が見出され、GPゾーンの有効な核生成サイトとして働く。これにより、析出組織の制御が可能であり、合金特性の向上を図ることが可能である。これらの挙動は溶質原子、マイクロロイニング原子および空孔間の規則化パラメータに基づいて理解し、また、予測することが可能であり、合金設計ならびに組織制御に有用な情報を提供する。

## 謝辞

本記事のデータは、研究室の廣澤渉一君（現：オックスフォード大学）、山田健太郎君および廣瀬清慈君に負うところが大きい。記して謝意を表します。また、研究の一部は（社）日本鉄鋼協会「材料の組織と特性部会」の研究会費で実施されました。深甚なる謝意を表します。

## 参考文献

- 1) S. P. Ringer, K. Hono, T. Sakurai and I. J. Polmear : Scripta Mater., 36 (1997), 517.
- 2) S. Hirose, T. Sato, J. Yokota and A. Kamio : Mater. Trans., JIM, 39 (1998), 139.
- 3) 横田純一, 廣澤渉一, 里 達雄, 神尾彰彦 : 軽金属, 49 (1999), 51.
- 4) T. Sato : Mater. Sci. Forum (ICAA7), 331-337 (2000), 85.
- 5) I. J. Polmear : Trans. Metall. Soc. AIME, 230 (1964), 1331.
- 6) 山田健太郎, 里 達雄, 神尾彰彦 : 軽金属, 49 (1999), 450.
- 7) 山田健太郎, 里 達雄, 神尾彰彦 : 軽金属, 51 (2001), 215.

(2001年7月27日受付)