

Al-Mg-Si 基合金におけるひずみ模様の形成に及ぼす微細組織と加工条件の影響

山梨大学大学院医学工学総合研究部

助教授 中山栄浩

(平成13年度研究開発助成 AF-2001013)

キーワード：セレーション、復元処理、時効処理

1. 研究の目的と背景

自動車の軽量化やリサイクル性の向上は、資源循環型社会の構築に対して重要と考えられる。自動車業界では、乗用車のフレームやボディパネルに Al-Mg-Si 系合金を採用する試みが近年行われている。Al-Mg-Si 系合金の引張試験で得られる荷重-変位曲線には、鋸歯状の荷重変動（セレーション）が生じる^{1), 2)}ことが数例報告されており、セレーションは試料表面に形成されるひずみ模様と密接な関係を有することから、セレーションに関する理解を深めることは学術的のみならず工業的にも重要である。アルミニウム合金のセレーションに関する研究は従来から精力的に行われてきたが、Al-Mg や Al-Zn 系合金に関する報告が大部分^{3), 4)}で、Al-Mg-Si 系合金に関する研究は非常に少ない^{1), 2), 5)}。著者らは Al-Mg-Si 系合金のセレーションに関する研究の中で、試験温度やひずみ速度および溶質原子の固溶・析出状態がセレーションに及ぼす影響について報告^{1), 6)~9)}してきた。先の報告¹⁾では時効処理に伴うセレーションの変化に関して検討を行った結果、時効温度によらず相分解の進展に伴いセレーションが消滅することを確認した。見かけ上、時効処理の進展に伴う固溶濃度の低下によりセレーションは消滅するようと思われるが、その消滅理由に関しては不明な点が多いので、この点に関して理解を深めることを本実験の主目的とした。以下では、時効処理によりセレーションが消滅した試料を供試材に選び、復元処理に類似の短時間の加熱処理に伴う組織変化がセレーションに及ぼす影響を検討した。

2. 実験試料

実験試料には 6061 合金相当¹⁾の板材を用いた。化学成分の分析結果を表 1 に示す。Mg と Si 量からみかけの Mg₂Si 量を計算により求めると 1.51mass% (以下, %) となり、バランス組成より Si を 0.16% 過剰に含有する合金である。熱処理の手順を図 1 に示す。803K で 1.8×10^3 s の溶体化処理を施した後、氷水中へ急冷し、直ちに 403K²⁾で最長 1.08×10^6 s まで時効処理を

表 1 実験試料の化学組成 (mass%)

	Si	Mg	Cu	Fe	Cr	Mn	Al	Mg ₂ Si
Applied specimen	0.72	0.97	0.42	0.20	0.13	0.06	Bal.	1.51
JIS6061	0.40 ~0.8	0.8 ~1.2	0.15 ~0.40	~0.7	0.04 ~0.35	~0.15	Bal.	1.08 ~1.87

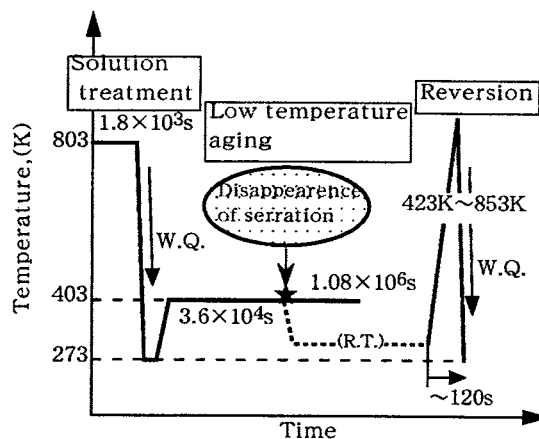


図 1 熱処理工程

施した。これらの試料について、セレーションの消滅過程を確認した。一方、時効処理によりセレーションが消滅した試料（詳細は後述（図 4）するが、時効時間： 3.6×10^4 s）に、短時間の加熱処理（以下、復元処理）を施した場合について、セレーションの発生状況を検討した。復元処理では、120s 程度で室温から目標温度（423 ~ 853K）まで升温し、直後に氷水中へ急冷した。なお、溶体化処理後の平均結晶粒径は約 $30 \mu\text{m}$ であった。

3. 実験方法

引張試験はインストロンタイプの引張試験機を用い、303K³⁾および初期ひずみ速度が $8.5 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ で実施した。JIS7 号引張試験片（板厚：1mm，幅：6mm，標点間距離：9.8mm）は、長手方向が圧延方向と平行となるように採取した。時効処理や復元処理に伴う組織変化を捉えるために、電気比抵抗や熱分析および透過型電子顕微鏡による組織観察を行った。電気比抵抗は、 $3^{\#} \times 1^{\#} \times 120^{\#}$ mm の棒状試験片を用いて、直流四端子法により 100mA を通電した際の電位差を液

体窒素中 (77K) で測定することにより求めた。示差熱分析では、質量を 10.0mg に調整した純アルミニウム (99.99%) をリファレンスとして昇温速度が 10K/min (0.167K/s) で行った。日本電子製の透過型電子顕微鏡 JEM-2000FX II (加速電圧: 200kV) を用いて微細析出物の直接観察を行った。薄膜は 253K に保持した 25% 硝酸-75% メタノール溶液を用いてツイージェット法により作製した。

4. 実験結果

4.1 時効処理に伴うセレーションおよび組織の変化

403K での時効処理に伴う電気比抵抗 ρ_{77K} の変化を図 2 に示す。溶体化処理直後 (S.T. 材) と比較して、比抵抗は時効の進展に伴い増大し、 10^4 s 付近で極大値を示したのち、更なる時効時間の延長に伴い減少した。 10^6 s 付近で減少傾向は飽和する傾向を示すが、依然として S.T. 材よりも高い比抵抗を示す。時効処理に伴うこのような電気比抵抗の変化は、先の報告¹⁾ とほぼ一致する。以下では、池野や松田らの報告¹⁾ に準じて、本合金で生じる相分解過程を次のように考え、検討を進める。すなわち、過飽和固溶体 \rightarrow GP ゾーン \rightarrow ランダムタイプ析出物 $\rightarrow \beta''$ 相 $\rightarrow \beta'$ 相 $\rightarrow \beta$ 相である⁴⁾。いずれの析出物が形成されても溶質元素の固溶濃度は低下するので、析出物の形成に伴い比抵抗は低下することが予想される。しかし GP ゾーンは比抵抗を増大する効果を有することが知られているので、GP ゾーン形成の場合には、母相中の固溶濃度が低下しているにもかかわらず、比抵抗は増大する。以上に配慮すれば、比抵抗の変化から、 10^4 s 以前の時効時間では GP ゾーンが、 10^4 s 以降の時効時間ではランダムタイプ析出物

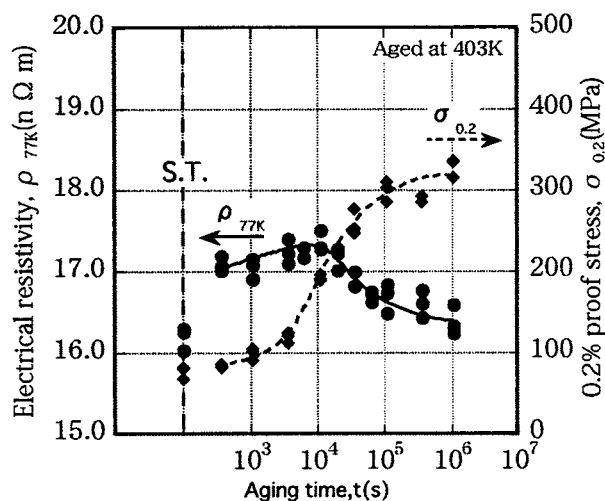


図2 時効処理 (403 K) に伴う電気比抵抗と耐力の変化

あるいは β'' 相の形成が顕著であると推測される。

図 2 には 0.2% 耐力の変化も同時に示した。0.2% 耐力は、 3.6×10^3 s 以降の時効時間で著しく増大したが、 10^5 s 以降では増大傾向が緩やかになった。0.2% 耐力と比抵抗の変化を比較すると、比抵抗が極大値を示す時効時間と 0.2% 耐力が著しい増大を開始する時効時間はほぼ一致するようである。上述のように、比抵抗が極大値を示す時効時間では、GP ゾーンの形成が飽和しランダムタイプ析出物および β'' 相の生成に移行すると思われる。これらの析出相は、強度向上に対する効果が大きいと報告¹⁾ されていることから、 10^4 s 以降の時効時間ではランダムタイプ析出物と β'' 相の生成が著しい状況が示唆される。 10^5 s 以降の比抵抗の変化から予想されるように、ランダムタイプ析出物や β'' 相の析出量が飽和すると 0.2% 耐力の増大割合も低下するようである。

時効処理に伴う組織変化に関する検討を進めるため、示差熱分析を行った。図 3 に時効処理に伴う DSC 曲線を示す。本系合金の DSC 曲線に関する報告^{11), 12)} を参照すると、図 3 の DSC 曲線上に A ~ D で示した発熱および吸熱反応は次のように解釈される。図では不明瞭であるが、373K 付近に現れる発熱反応 A は GP ゾーンの析出、493K および 573K 付近の発熱反応 C および D はそれぞれ β'' 相および β' 相の析出に対応する。さらに 3.6×10^4 s 以降の時効時間でみられる 473K 付近の吸熱反応 B は、GP ゾーンの再固溶に対応する。比抵抗が極大を示し 0.2% 耐力の増大が著しい時効時間 (1.08×10^4 s 付近) では、 β'' 相の析出に相当する発

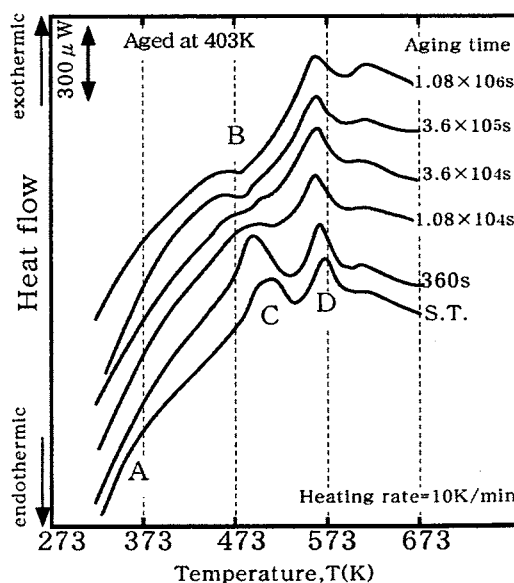


図3 時効処理 (403 K) に伴う DSC 曲線の変化

熱反応Cが消滅していることから、時効処理により β'' 相の析出が支配的になった状況が示唆される。時効時間を延長すると発熱反応Cが消滅するため、GPゾーンの再固溶に相当する吸熱反応Bが明瞭となる。つまり 10^5 sを越える時効時間では、GPゾーンと β'' 相が共存している状況が示唆される。

時効処理に伴う公称応力-公称ひずみ曲線の変化を図4に示す。S.T.材では、うねり成分と鋸歯成分とが混在する最も激しいセレーションが発生した。時効時間が 1.08×10^3 sに至ると、鋸歯成分は明らかに低減するが、うねり成分は残存する。 3.6×10^3 sの時効時間までは比較的小きなひずみからセレーションが発生したが、 1.08×10^4 sではひずみが20%程度に達した時点でうねり成分が僅かに確認されるセレーションとなる。さらに時効時間を延長すると、 3.6×10^4 sでセレーションが消滅した。時効処理に伴うこのようなセレーションの消滅過程は、先の報告¹⁾と同様であった。なお、図4および図2の結果から明らかなように、セレーションは亜時効段階で消滅するようである。

4.2 復元処理に伴うセレーションの発生状況

図5に復元処理後の試料の公称応力-公称ひずみ曲線を示す。図中のAs agedは、時効処理によりセレーションが消滅した試料(時効時間: 3.6×10^4 s)を表す。復元温度が423から573Kまでの試料ではセレーションは確認されなかった。623Kの復元温度では、20%を超えるひずみでうねり成分のセレーションが僅かに発生した。623K以上の復元温度では、温度上昇に伴い応力変動は次第に激しくなり、823Kに至るとS.T.材と同様なセレーションが観察された。

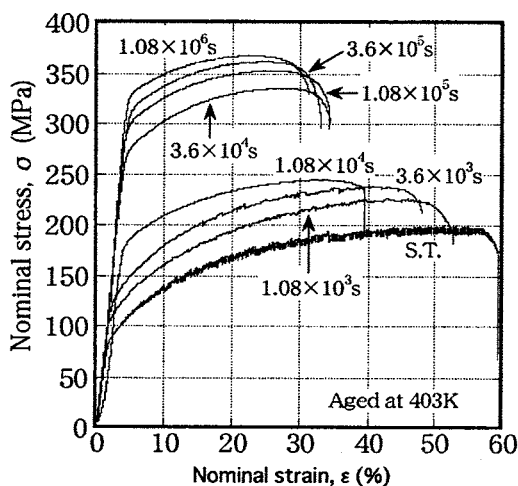


図4 時効処理(403K)に伴う公称応力-公称ひずみ曲線の変化

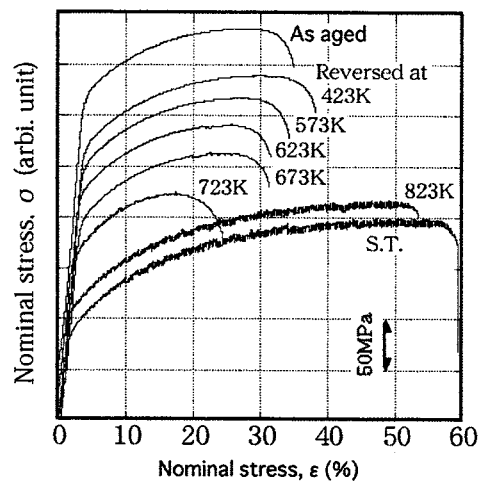


図5 復元温度が公称応力-公称ひずみ曲線に及ぼす影響(試料には予め403Kで 3.6×10^4 sの時効処理が施されている)

5. 考察

以下では、復元処理に伴うセレーションと組織変化との対応関係について検討を進めた。

復元処理に伴う電気比抵抗の変化を図6に示す。図に示した析出物の存在状況については後述する。復元温度が423および473Kでの比抵抗には明確な変化はみられず、As agedと同等の比抵抗値を示した。復元温度が523Kを超えると比抵抗は急激に減少し、623から723K付近で極小値を示し、S.T.材と比較しても20%程度減少した。723Kを超える復元温度では比抵抗は急激に増大し、773KでS.T.材と同等、823および

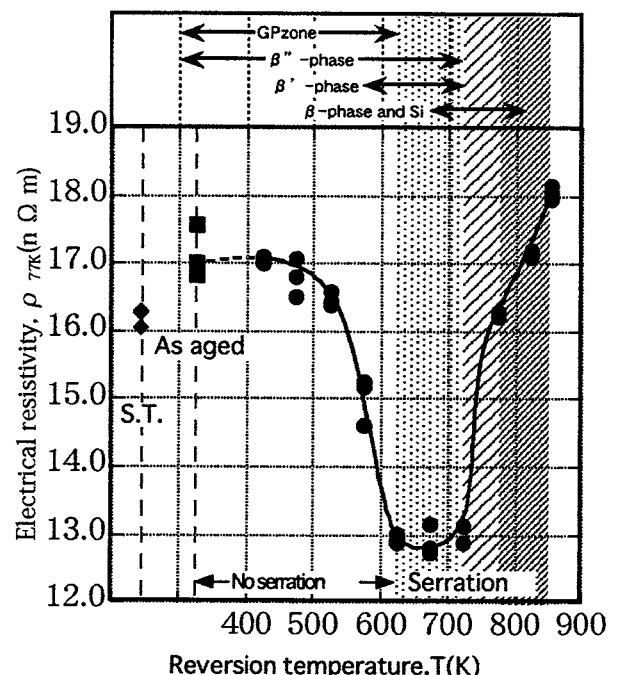


図6 復元温度が電気比抵抗と析出状態に及ぼす影響

び 853K では S.T. 材を大きく上回った。523 ~ 723K までの復元温度では、GP ゾーンあるいは β'' 相の生成・成長などにより固溶濃度が低減した状況が示唆される。一方、723K 以上の復元温度では復元処理に伴い、固溶原子濃度が増大したと考えられる。

溶質元素の固溶・析出状態に関する検討を進めるため、熱分析を行った。復元処理に伴う DSC 曲線を図 7 に示す。前述のように、As aged では β'' 相の析出に相当する発熱反応 C がみられないことから時効処理により β'' 相の析出が著しい状況が示唆される。復元温度が 423K では、As aged と同様の DSC 曲線が得られるが、523K に至ると 500K 付近に吸熱反応が現れた。時効処理により形成された GP ゾーンが 523K の復元処理を施すことで成長し、熱的に安定化したため、GP ゾーンの再固溶に対応する吸熱反応 B (図 3 中: 473K) が高温側にシフトしたと思われる。573K の復元温度では、上述の GP ゾーンが成長したため吸熱反応 B はさらに高温側へ移動し、同時に β'' 相が β' 相へ変化したために、発熱反応 D が消滅したと考えられる。復元温度が 673 や 723K に至ると、吸熱反応 B は消滅するが、550 ~ 570K 付近に新たな発熱反応が現れた。詳細は省略するが、この発熱反応前後で透過型電子顕微鏡による組織観察と熱分析を行った結果によれば、発熱反応以前の試料では粒内に β'' 相と粒界に β' 相が観察されたが、発熱反応以降の試料では粒内に新たな 50 ~ 260nm 程度の針状析出物の形成と既存析出物 (β'' 相と β' 相) の成長が観察された。図 7 から明らかのように、時効処理で形成された GP ゾー

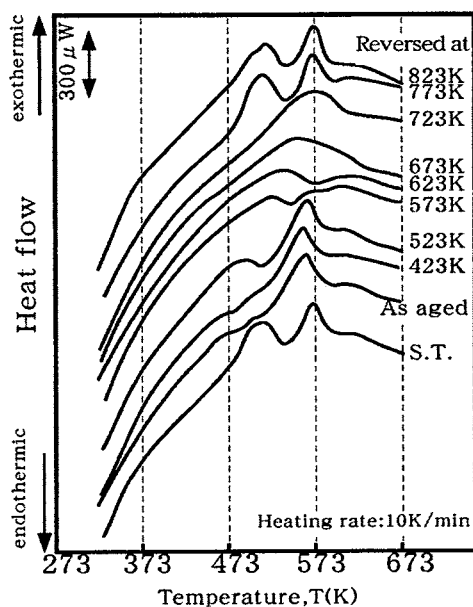


図 7 DSC 曲線へ及ぼす復元処理温度の影響

ンは 673 や 723K の復元処理により母相中に固溶する と考える。このような状況では、 β'' 相の析出を助長するランダムタイプ析出物が形成されやすいことが報告¹³⁾されている。つまり、熱分析の昇温過程で形成されたランダムタイプ析出物から β'' 相 (上述の針状析出物) への変化と既存析出物 (β'' 相と β' 相) の成長が 550 ~ 570K の発熱反応に相当する組織変化と考えられる。773K 以上の復元処理では、発熱反応 C および D が明瞭に観察されることから、時効処理で形成された析出物が復元処理により固溶した状況が推察される。

573 ~ 773K の復元温度に関して、透過型電子顕微鏡による組織観察を行った。観察結果を図 8 に示す。As aged 材では、GP ゾーンとランダムタイプ析出物および β'' 相の析出が予想されるが、析出の初期段階におけるこれらの析出物は非常に微細であり、明瞭に観察することは一般に困難であることが知られている¹⁰⁾。573K で復元処理した試料では、比較的明瞭な針状あるいは棒状の析出物が多数観察された。これらは示差熱分析の結果から成長した β' 相 (あるいは β'' 相) と推察される。623K の試料では、結晶粒内に針状析出物、粒界には比較的成長した棒状析出物が観察された。図 6 の比抵抗が示すように、この復元温度では相分解が顕著に進展している。復元温度が 673K に至ると、粒内および粒界の析出物は一段と粗大化し、板状あるいは粒状へと変化した。EDX による分析結果と析出物の形状や存在状態、および過去の報告¹⁰⁾などを参考にすると、粒界の粒状析出物は β 相であると考えられる。723K の復元温度では、粒界析出物 (β 相) は著しく粗大化するが、粒内析出物の数密度は低減するようである。673 および 723K の復元温度では、DSC 曲線から予想されるように時効により形成された GP ゾーンは復元処理により母相中に固溶したと考えられる。つまり、 β'' 、 β' および β 相の成長と一部の固溶および GP ゾーンの固溶が同時に生じた結果、比抵抗は一定値を示したと思われる。復元温度が 773K を超えると、 β 相の数は顕著に減少し、また組織写真にみられるような粗大な析出物 (Si 相)⁵⁾ が形成された¹⁰⁾。

上述の熱分析と電子顕微鏡による検討結果に基づき、復元温度に対する析出相の存在状況を整理すると、図 6 中に示す結果となる。

以上に述べた固溶・析出状態とセレーションの対応

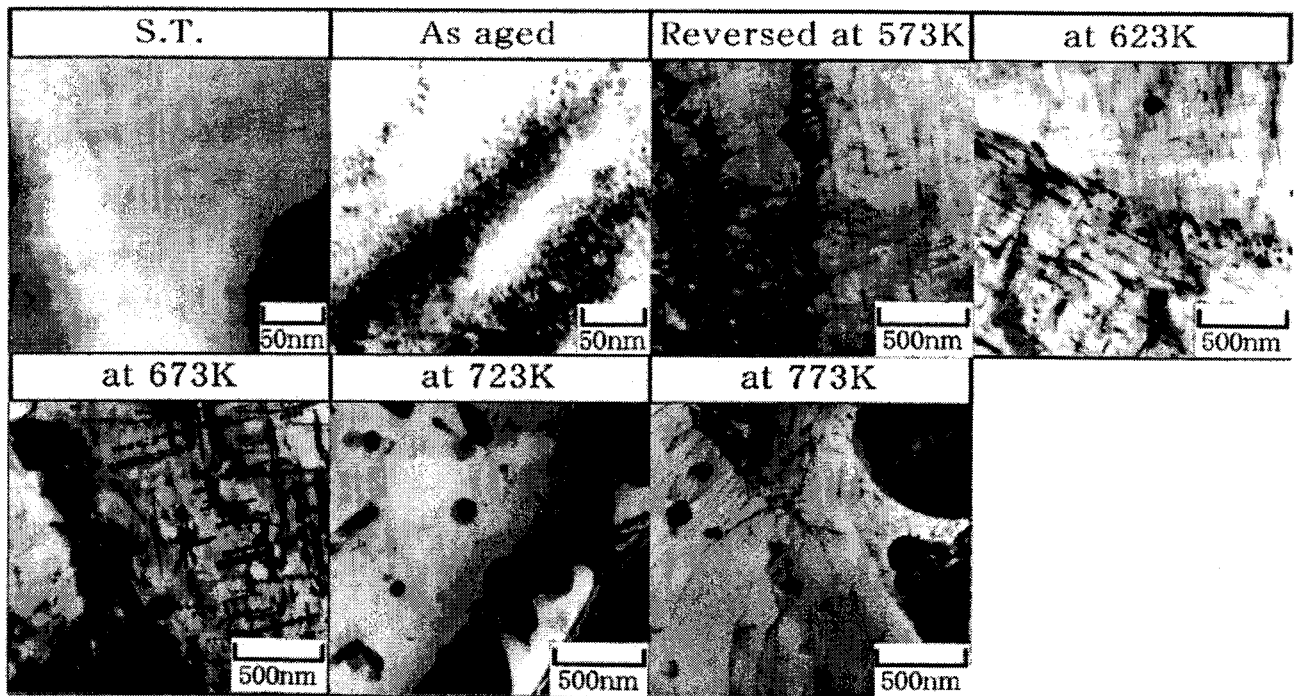


図8 復元処理温度がマイクロ組織に及ぼす影響 (TEM 観察)

関係をまとめると、623K 付近で復元処理を施した試料では、大きく成長した GP ゾーンや β'' 相および β' 相が多数存在し、溶質元素の固溶濃度が大きく低下した状況でセレーションが再発生したと考えられる。つまり、時効処理に伴うセレーションの消滅を溶質元素の固溶濃度低下で説明することは難しく、他の要因について検討することが必要と思われる。

6. 結言

時効処理によりセレーションが消滅した 6061 合金を供試材に選び、種々の温度で復元処理を施した場合について、セレーションの発生状況ならびに組織変化を調べた。その結果、以下の内容が明らかとなった。

(1) 時効処理によりセレーションが消滅した試料に種々の温度で復元処理を施したところ、623K の復元温度からセレーションが再発生した。セレーションは復元温度の上昇に伴い明瞭になる傾向を示し、823K の復元温度では溶体化処理材に類似の激しいセレーションが発生した。

(2) セレーションの再発生が始まる 623 から 723K で復元処理した試料の組織を、電気比抵抗や熱分析および透過型電子顕微鏡により検討したところ、GP ゾーン、ランダムタイプ析出物、 β'' 相および β' 相の析出に伴い、母相中の固溶濃度が大きく低下している状況が示唆された。固溶濃度が低下した状況でセレーション

が再発生する実験事実を説明するには、セレーションの消滅を支配する因子として、溶質元素の固溶濃度低下以外の他の因子を考える必要があると思われる。

謝辞

以上は採択された研究「Al-Mg-Si 基合金におけるひずみ模様の形成に及ぼす微細組織と成形条件の影響」で得られた成果の一端を紹介したものである。他にも幾つかの研究成果が得られているので、それらについては今後研究論文として纏める予定である。最後に、本研究を助成して頂いた (財) 天田金属加工機械技術振興財団に深甚なる謝意を申し添える。

参考文献

- 1) 中山栄浩, 成毛康一郎: 軽金属, 51(2001), 346.
- 2) 中井 学, 江藤武比古: 軽金属学会第 97 回秋期大会講演概要, (1999), 37.
- 3) 池野 進, 渡邊徹也, 多々静夫: 日本金属学会誌, 47(1983), 231.
- 4) 金谷輝人, 吉岡和樹, 田代 勤: 軽金属, 47(1997), 110.
- 5) 横田耕太郎, 小松原俊雄, 里 達雄, 神尾彰彦: 軽金属, 42(1992), 149.
- 6) 成毛康一郎, 中山栄浩: 軽金属学会第 98 回春期

大会講演概要, (2000), 221.

7) 成毛康一郎, 中山栄浩: 軽金属学会第 99 回秋期大会講演概要, (2000), 11.

8) 成毛康一郎, 中山栄浩: 軽金属学会第 100 回春期大会講演概要, (2001), 7.

9) 成毛康一郎, 中山栄浩: 軽金属学会第 101 回秋期大会講演概要, (2001), 231.

10) 松田健二, 池野 進: 軽金属, 50(2000), 23.

11) 池野進, 松井宏昭, 松田健二, 寺山清志, 上谷保裕: 日本金属学会誌, 65(2001), 404.

12) 鈴木 寿, 管野幹宏, 白石泰久: 軽金属, 28(1978), 233.

13) 山田健太郎, 里 達雄, 神尾彰彦: 軽金属, 51(2001), 215.

¹ 実験試料には規格を越える Cu が含まれているため, 熱処理に伴う Cu の存在状態の変化がセレーションに及ぼす影響を今後検討する必要があると思われる.

² 先の研究結果, 復元処理の容易度などを考慮して, 時効処理温度は 403K とした.

³ 詳細は後述するが, この温度で溶体化処理材に生じるセレーションは, 高温 (垂直的な荷重変動; 鋸歯成分) および低温 (周期の長い荷重変動; うねり成分) で観察される荷重変動が混在した形態を有する.

⁴ 本研究では池野や松田らの報告に準じて, 主に 353K 以下の時効温度で形成される析出物を “GP ゾーン”, 353K 以上の温度で時効の初期段階に形成される析出物を “ランダムタイプ析出物と呼ぶことにする.

⁵ EDX で分析したところ, Si の強度が Al や Mg と比較して著しく強いため, Si 相と考えた.