

Influence of Aging Products on Tensile Deformation Behavior of Al-0.62 mass%Mg-0.32 mass%Si Alloy

Akiyoshi, Ryutaro; Ikeda, Ken-ichi; Hata, Satoshi; Nakashima, Hideharu; Kasama, Takeshi; Takata, Ken; Takahashi, Jun; Ushioda, Kohsaku; Kaneko, Kenji

Published in:
Japan Institute of Metals and Materials. Journal

Link to article, DOI:
[10.2320/jinstmet.J2014063](https://doi.org/10.2320/jinstmet.J2014063)

Publication date:
2015

Document Version
Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Akiyoshi, R., Ikeda, K., Hata, S., Nakashima, H., Kasama, T., Takata, K., ... Kaneko, K. (2015). Influence of Aging Products on Tensile Deformation Behavior of Al-0.62 mass%Mg-0.32 mass%Si Alloy. Japan Institute of Metals and Materials. Journal, 79(5), 273-279. DOI: 10.2320/jinstmet.J2014063

DTU Library

Technical Information Center of Denmark

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Al-0.62 mass%Mg-0.32 mass%Si 合金の引張変形特性に及ぼす時効析出形態の影響

秋吉竜太郎^{1,*1} 池田賢一^{2,*2} 波多 聡² 中島英治² 笠間丈史³
高田 健⁴ 高橋 淳⁴ 潮田浩作⁴ 金子賢治⁵

¹九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻

²九州大学大学院総合理工学府融合創造理工学部門

³デンマーク工科大学電子顕微鏡センター

⁴新日鐵住金株式会社技術開発本部鉄鋼研究所

⁵九州大学大学院工学府材料工学部門

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 5 (2015), pp. 273-279
© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

Influence of Aging Products on Tensile Deformation Behavior of Al-0.62 mass%Mg-0.32 mass%Si Alloy

Ryutaro Akiyoshi^{1,*1}, Ken-ichi Ikeda^{2,*2}, Satoshi Hata², Hideharu Nakashima², Takeshi Kasama³, Ken Takata⁴, Jun Takahashi⁴, Kohsaku Ushioda⁴ and Kenji Kaneko⁵

¹Department of Molecular and Materials Science, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga 816-8580

²Department of Engineering Sciences for Electronics and Materials, Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Kasuga 816-8580

³Center for Electron Nanoscopy, Technical University of Denmark, Kongens Lyngby 2800, Denmark

⁴Steel Research Laboratories, Technical Research & Development Bureau, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, Futtsu 293-8511

⁵Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

Tensile tests and microstructural observations were carried out to investigate the influence of aging products on tensile deformation behavior of Al-0.62 mass%Mg-0.32 mass%Si alloy. Solution-treated alloys were aged to form needle-like β'' precipitates or Mg-Si clusters. The aged alloy with β'' precipitates showed higher yield stress than that with Mg-Si clusters. Transmission electron microscopy observations revealed that the β'' precipitates pinned dislocations. It was suggested that the strengthening types of the alloy with β'' precipitates were both Orowan and cutting mechanism, by estimating the Orowan stress and considering crystal structure of β'' precipitates. In contrast, the aged alloys with Mg-Si clusters showed excellent performance of uniform elongation due to large work hardening compared to those of the alloy with β'' precipitates. Dislocations in the alloy with Mg-Si clusters were wavy in morphology. The yield stress of the alloy with Mg-Si clusters was higher than that of the solution-treated alloy and much lower than the estimated Orowan stress. This result indicated that the cutting mechanism was the main strengthening type of the aged alloy with Mg-Si clusters, and this strengthening mechanism gave a good balance of strength and elongation. [doi:10.2320/jinstmet.J2014063]

(Received December 17, 2014; Accepted February 9, 2015; Published May 1, 2015)

Keywords: aluminum-magnesium-silicon alloy, magnesium-silicon cluster, needle-like β'' precipitate, tensile deformation behavior, dislocation substructure, cutting mechanism

1. 緒 言

近年、地球環境保護の観点から、燃費向上を目指した自動車の軽量化が注目され、従来の鉄鋼材料に比べて比重が小さいアルミニウム合金を自動車のボディパネルなどに適用する事例が増加している。なかでも、6000系アルミニウム合金であるAl-Mg-Si系合金は、成形性、耐食性ならびに塗装焼

付け硬化性(時効硬化性)が他のアルミニウム合金に比べて優れており、自動車のボディパネル用材料として使用されている。このうち、塗装焼付け硬化性とは、自動車の車体成形後の塗装焼付け熱処理で強度が上昇する性質のことであり、自動車の車体として必要な強度を材料に与える。一般に、塗装焼付け硬化性の発現は、熱処理で形成する時効生成物が寄与すると考えられている。ゆえに、Al-Mg-Si系合金を自動車用材料としてさらに適した材料にするために、時効生成物が降伏強度を含む力学特性に与える影響を詳細に理解することが必要不可欠である。

*1 九州大学大学院生(Graduate Student, Kyushu University)

*2 現在:北海道大学(Present address: Hokkaido University)

Al-Mg-Si 系合金では、時効処理を施すことで、以下に示す過程で種々の時効生成物が形成することが知られている¹⁻⁵⁾。

過飽和固溶体 → Mg-Si クラスタ → GP ゾーン
→ 針状 β'' (単斜晶構造) → 棒状 β' (六方晶構造)
→ β (Mg₂Si, 逆蛍石構造)

このうち、Mg-Si クラスタおよび針状 β'' 粒子は自動車の車体製造工程で関与する時効生成物である。Mg-Si クラスタは、空孔と Mg および Si の集合体で、大きさは数 nm ほどとされている⁶⁾。これまでに、3次元アトムプローブ(3DAP)や示差走査熱量分析による Mg-Si クラスタの解析^{4,6-10)}が多く行われており、例えば Serizawa ら⁸⁾は、Mg-Si クラスタには室温から 343 K 以下の時効処理温度で形成するクラスタ(1)(以下、低温クラスタ)、および 343 K 以上で形成するクラスタ(2)(高温クラスタ)の2種類が存在することを報告している。さらに、低温クラスタの形成は、塗装焼付け処理時における針状 β'' 粒子の数密度低下や粗大化をもたらす時効硬化性を低下させる“負の効果”を、高温クラスタの形成は、 β'' 粒子を微細分散させ時効硬化性を向上させる“正の効果”を示すことが報告されている¹⁰⁻¹³⁾。強化相である β'' 粒子は、アルミニウム母相の<100>方向に平行に形成する準安定析出粒子である³⁾。Matsuda ら^{3,14)}は、透過電子顕微鏡法(TEM)を用いて β'' 粒子の高分解能観察を行い、形成初期は格子配列に明瞭な周期性がなく、時効の進行に伴い独自の規則的な周期構造となることを報告している。

これまでの Al-Mg-Si 系合金に関する研究の多くは、以上のように各種時効生成物、特に実用上で重要となるクラスタと β'' 粒子の形成挙動、および正と負の効果による時効硬化挙動に主眼が置かれている。一方、各種時効生成物が降伏強度や延性といった力学特性に与える影響については Ramesh ら¹⁵⁾の報告があり、強化機構および転位との相互作用については Delmas ら¹⁶⁾や Misumi ら¹⁷⁾の報告があるものの、その数は少ない。また、このような研究で着目する時効生成物は、強化相の β'' 粒子であることがほとんどで、特にクラスタが形成した合金の引張変形特性や β'' 粒子が形成した合金の引張変形特性との違い、およびクラスタと β'' 粒子の強化機構の違いを調査した報告はない。

本研究では、Al-Mg-Si 系合金で形成する時効生成物、特に、自動車の車体に適用する際に重要となる低温クラスタ、高温クラスタおよび針状 β'' 粒子に着目し、時効処理で時効生成物を制御した Al-Mg-Si 系合金について引張試験および微細組織観察を行い、各種生成物が引張変形特性に与える影響を調査した。さらに、各種生成物と転位の相互作用を観察することで、これらによる強化機構および引張変形特性との関係について考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材および加工熱処理

供試材は、Al-0.62 mass%Mg-0.32 mass%Si 合金の熱間圧延材(厚さ 4 mm)である。詳細な合金組成を Table 1 に示す。この供試材は、原子組成比で Mg/Si \approx 2 のバランス組成

Table 1 Chemical composition of the alloy.

	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
(mass%)	0.05	0.32	0.13	0.05	0.62	0.01	0.04	0.01	Bal.
(at%)	0.02	0.31	0.06	0.03	0.69	0.004	0.005	0.02	Bal.

と呼ばれる成分に調整されている。供試材は、溶製後、803 K で 21.6 ks の均質化処理、803 K での熱間圧延および冷間圧延を施し、試料の板厚を 1 mm とした。この冷間圧延板から、平行部長さ 12 mm、幅 4 mm の引張試験片、および 20 mm \times 30 mm のビッカース硬さ試験片を、圧延方向と引張方向が一致するように打ち抜いた。この引張試験片およびビッカース硬さ試験片に対し、大気炉を用いて 823 K で 1.8 ks の溶体化処理を施し、氷水中に焼入れた後、オイルバスを用いて 323 K、373 K および 453 K にて種々の時間の時効処理を行った。なお、室温時効の影響を最小限にするために、溶体化処理後の氷水中焼入れから時効処理までの間、各試料は液体窒素中に保管した。

2.2 ビッカース硬さ試験および引張試験

(株)ア卡西(現：(株)ミットヨ)製のビッカース硬さ試験機(MVK-G3)を用い、負荷荷重 9.8 N、負荷時間 15 s の条件で硬さ試験を行った。測定では、試料中の 7~10 点に圧子を打ち込み、測定値の最大値および最小値の 2 点を除いた 5~8 点の平均値を硬度とした。引張試験では、(株)島津製作所製の AG-10TA を用いて室温、ひずみ速度 $6.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の条件で、降伏応力、最大引張応力および均一変形量の測定、ならびに加工硬化指数の算出を行った。なお、降伏応力は 0.2% 耐力、均一変形量は降伏応力から最大引張応力までの変形量とした。加工硬化指数は、真応力-真ひずみ曲線の均一変形領域を指数近似した式(1)¹⁸⁾をもとに求めた。

$$\sigma_t = \sigma_{ty} + C\varepsilon_t^n \quad (1)$$

ここで、 σ_t は真応力、 σ_{ty} は真応力で示した降伏応力、 ε_t は真ひずみ、 C は定数、 n は加工硬化指数を表す。式(1)は、両辺に対数を取り、 $C\varepsilon_t^n$ が σ_{ty} に対して十分大きいと近似すると式(2)のように変形できる。

$$\ln \sigma_t = \ln(\sigma_{ty} + C\varepsilon_t^n) \cong \ln C + n \ln \varepsilon_t \quad (2)$$

実際の算出では、式(2)をもとに、両対数プロットした真応力-真ひずみ曲線の降伏応力から最大引張応力までの区間(直線)の傾きを加工硬化指数とした。

2.3 微細組織観察

各種時効処理材および引張試験にて塑性ひずみを 2% 導入した変形材に対して、TEM、走査透過電子顕微鏡法(STEM)ならびに 3DAP による微細組織観察を行った。TEM および STEM 観察では、各種時効生成物および変形材に形成した転位組織の観察を行い、前者については各生成物の数密度と体積分率の算出も実施した。各生成物の数密度と体積分率を求める際に必要となる試料膜厚は、収束電子ビーム回折法を用いて測定した。使用した顕微鏡は、(株)日本電子製の JEM-2000EX/T と JEM-ARM200F、FEI 社製の TECNAI-F20 と TECNAI-T20 で、加速電圧は 200 kV と

した。観察に供した試料は、機械研磨で厚さを約 100 μm とした後、硝酸およびメタノールが容積比 3:7 の電解液を使用し、Twin-jet 電解研磨法にて薄膜化した。Mg-Si クラスターの解析では、Oxford NanoScience 製の 3DAP を用い、測定原子数を 500 万原子、試料温度を 20 K 以下に設定し複数箇所測定した。3DAP 解析では、クラスターの大きさ、数密度および体積分率を Maximum separation method¹⁹⁾ にて求めた。本研究では、溶質原子 (Mg および Si) の数が 20 個以上で、かつ最も近接した溶質原子の原子間隔が 0.8 nm 以下の集合体をクラスターと定義した²⁰⁾。また、針状 β'' 粒子の体積分率について、熱平衡状態図計算を通してその平衡値を算出し、TEM で求められる実測値との比較を行った。体積分率の平衡値は、Thermo-Calc Software AB 社製の Thermo-Calc Ver. 3.1 で求め、熱力学データベースは SSOL5 を用いた。

3. 結果および考察

3.1 時効時間と硬度の関係

Fig. 1 に、323 K、373 K および 453 K で時効処理を施した試料の時効時間とビッカース硬度の関係を示す。時効開始直後のビッカース硬度は約 40 H_V であるが、323 K、373 K および 453 K での時効処理により、それぞれ約 720 ks、36 ks ならびに 3.6 ks で硬化が開始し、時効時間の増大に伴い硬度が上昇している。最大到達硬度に着目すると、最も短時間で硬化する 453 K 時効材では、時効開始 36 ks で 75 H_V の最大硬度を示す。373 K 時効材では、およそ 10.8 Ms (約 4 ヶ月) で最大硬度 102 H_V をとり、時効時間が 160 Ms (約 5 年) を超えてもその値を維持する。また、323 K 時効材では、硬化が開始して 160 Ms を超えて 85 H_V を示すまで単調増加している。

以上の結果を考慮し、本研究では 453 K 時効における最大到達硬度 (75 H_V) に相当する、453 K-36 ks、373 K-432 ks および 323 K-52.9 Ms (612 日) 時効材に着目した。以後、それぞれ 453 K 材、373 K 材、ならびに 323 K 材と称する。

3.2 時効材の初期組織観察

Fig. 2(a) に、453 K 材の TEM 明視野像を示す。母相の

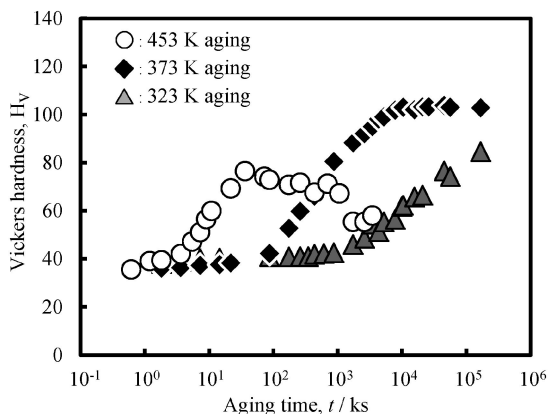


Fig. 1 Age-hardening curves of samples aged at 323 K, 373 K and 453 K.

$\langle 100 \rangle$ 方向に沿った直線状のひずみコントラストや、大きさ 5 nm 程の粒状のコントラストを多数確認できる。観察された直線状コントラストの平均長さは 22 nm で、2 種類のコントラストの数密度は、試料膜厚が 96 nm の領域で算出した結果 $1.5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ であった。Fig. 2(b) および (c) に、粒状コントラストに着目した高分解能 TEM 像を示す。母相では $\{100\}$ 面に相当する格子縞が規則正しく配列している反面、粒子部分は母相と異なる格子縞を有している。具体的には、格子配列に周期性がない粒子 (b) や、格子配列に周期性があり、配列の交差角度が 72° である粒子 (c) が見られる。これらの特徴は、Matsuda ら¹⁴⁾ や Yang ら²¹⁾ が示した針状 β'' 粒子の格子配列の特徴と合致しており、453 K 材では時効処理により針状 β'' 粒子が形成したといえる。なお、高分解能 TEM 像から求めた β'' 粒子の平均半径は 2.8 nm であり、453 K 材での β'' 粒子の体積分率は、この粒子平均半径、平均長さおよび数密度より求められる総体積から、0.79% と算出された。

Fig. 3 に、373 K 材および 323 K 材の TEM 明視野像を示す。両試料ともに 453 K 材とは異なり、 β'' 粒子のような析出粒子に起因した像コントラストは確認されない。しかし、視野中には場所によってコントラストに明暗があり、特に 373 K 材 (a) では、矢印で示す領域で斑点状のコントラストを確認することができる。この斑点状のコントラストに着目した高分解能 TEM 像 (b) では、大きさが 2~3 nm ほどで、母相の格子配列に近い配列を有することがわかる。Fig. 4 に、3DAP による 373 K 材の Mg および Si 原子のアトム

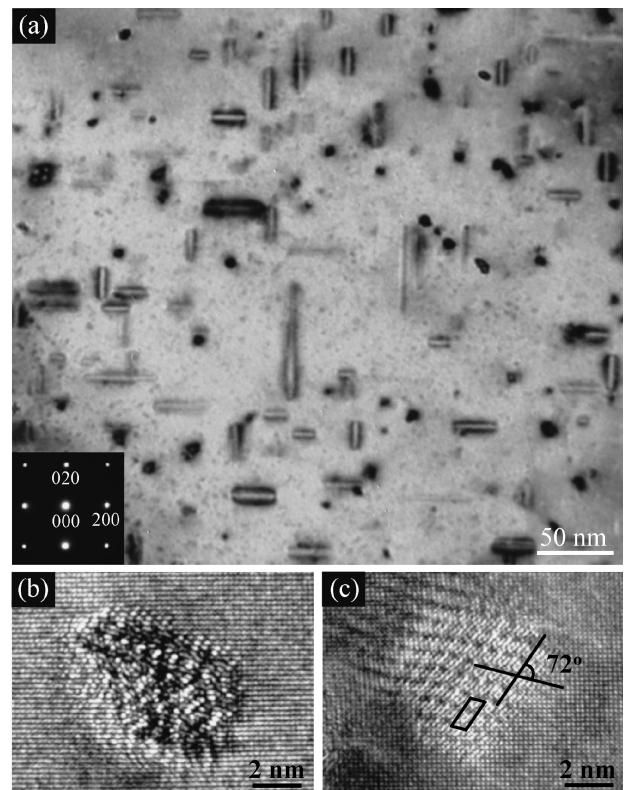


Fig. 2 TEM images and selected area diffraction (SAD) pattern of 453 K sample. (a) bright-field (BF)-TEM image, (b) and (c) high-resolution (HR)-TEM images.

マップを示す. 点で示される Mg ならびに Si 原子が, 丸で囲った領域などで凝集している. この凝集体を解析したところ, 大きさは 1~2 nm ほどであることが判明し, TEM 観察で見られた斑点状のコントラストの大きさとほぼ一致した. また, 凝集体の体積分率は 0.26%, 数密度は $7.7 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ で, 453 K 材の β'' 粒子と比べて母相内に高密度で分散することがわかった. これらの特徴と, 溶体化処理後ただちに 373 K の時効処理を施したことを考慮すると, 373 K 材では Serizawa ら⁸⁾が報告するように, 343 K 以上の時効温度で形成する高温クラスタが存在するといえる. 同様に, 373 K 材と似た組織を有する 323 K 材(Fig. 3(c))では, 時効処理温度の違いから, 343 K 以下で形成する低温クラスタの存在⁸⁾

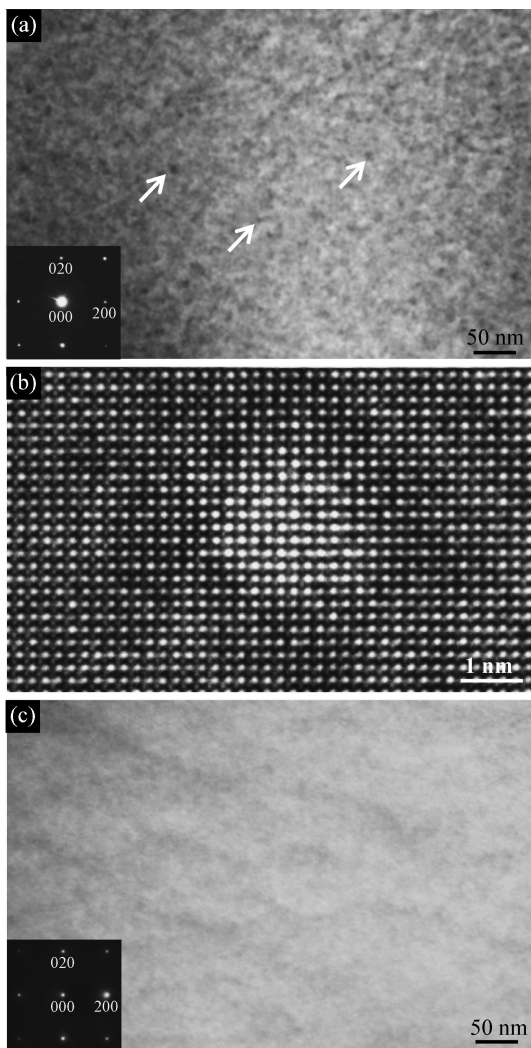


Fig. 3 TEM images and SAD patterns of samples. (a) BF-TEM image of 373 K sample, (b) HR-TEM image of 373 K sample and (c) BF-TEM image of 323 K sample. The arrows drawn in (a) indicate dot-like contrasts.

が考えられる.

以上のように, ビッカース硬さがおよそ 75 H_V と等しい 453 K 材, 373 K 材および 323 K 材のうち, 453 K 材と 373 K 材で β'' 粒子, 高温クラスタがそれぞれ観察され, 323 K 材では低温クラスタの形成が推察された. Table 2 に, 組織観察を通して算出した β'' 粒子の平均半径と平均長さ, 高温クラスタの平均半径, 両生成物の数密度および体積分率をまとめる. なお, 453 K 材で形成する β'' 粒子の体積分率の平衡値は, 状態図計算より 0.92% と算出された. この値は, TEM 像から求めた β'' 粒子の体積分率の実測値に近く, 実測値は妥当な値といえる.

3.3 引張変形特性

時効処理を施した 453 K 材, 373 K 材および 323 K 材と, 時効処理を行っていない溶体化材の引張試験から得た応力-ひずみ曲線を Fig. 5 に示す. また, これらの応力-ひずみ曲線から求めた降伏応力, 最大引張応力, 均一変形量および加工硬化指数を Table 3 にまとめる. 3 種類の時効材では, 溶体化材と比較して降伏応力および最大引張応力が高い反面, 破断ひずみが溶体化材の 7 割以下に減少している. 各種時効材の引張変形特性を詳しく見ると, ビッカース硬度を 75 H_V 前後に統一していることから想定されたように, 最大引張応力は約 220 MPa と同程度の値を示している. 一方, 各時効材の降伏応力, 均一変形量および加工硬化指数は, 存在する時効生成物の種類によって差が見られる. 具体的には, 高温クラスタおよび低温クラスタがそれぞれ形成し

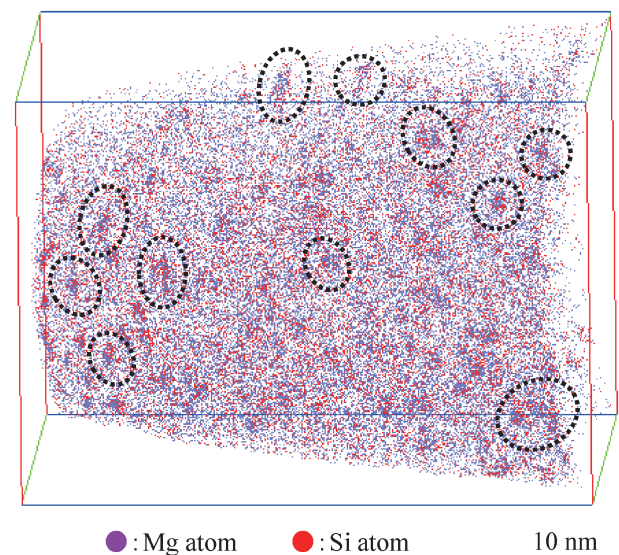


Fig. 4 3DAP elemental map for Mg and Si atoms obtained from 373 K sample. The circles indicate the high-temperature clusters.

Table 2 The type, size, number density and volume fraction of aging products.

	Aging condition	Aging product	Radius of β'' , r_1/nm	Length of β'' , l/nm	Radius of clusters, r_2/nm	Number density, N/m^3	Volume fraction, f
453 K sample	453 K-36 ks	Needle-like β'' precipitates	2.8	22.0	—	1.5×10^{22}	7.9×10^{-3}
373 K sample	373 K-432 ks	High-temperature clusters	—	—	0.8	7.7×10^{23}	2.6×10^{-3}

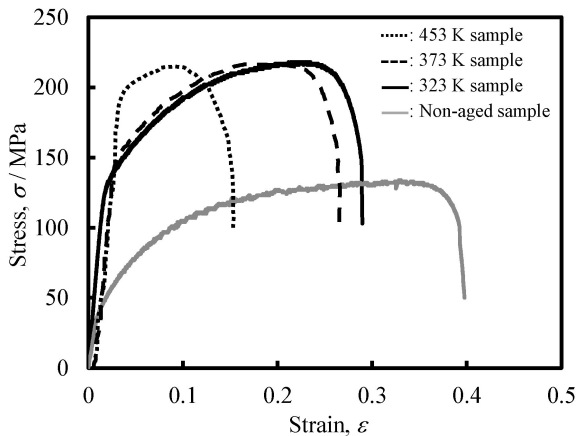


Fig. 5 Stress-strain curves of the aged and non-aged samples.

Table 3 Mechanical properties of aged and non-aged samples obtained by tensile tests.

	Yield stress, σ_y /MPa	Maximal tensile stress, σ_M /MPa	Uniform elongation	Strain hardening exponent, n
453 K sample	203	222	0.85	0.15
373 K sample	146	216	2.20	0.28
323 K sample	141	218	2.52	0.32
Non-aged sample	34	133	3.68	0.46

た 373 K 材および 323 K 材は、 β'' 粒子が形成した 453 K 材と比べて降伏応力が 3 割ほど低いものの、均一変形量ならびに加工硬化指数は 2 倍ほど高い値を示している。特に、373 K 材と 323 K 材の均一変形量および加工硬化指数は、溶体化材の 6~7 割の値をそれぞれ有している。一般に、強度が上昇すると延性は低下するが、クラスタが形成した 373 K 材ならびに 323 K 材では、固溶状態からの強度上昇に伴う延性低下量が小さいといえる。さらに、373 K 材および 323 K 材では、形成したクラスタに違いがあるものの、降伏応力、均一変形量および加工硬化指数に明瞭な違いは見られない。これより、今回の時効条件では、高温クラスタと低温クラスタの違いで引張変形特性に差は生じないと考えられる。以上のように、各種時効材の引張試験を通して、時効生成物の種類に応じて引張変形特性に違いが生じることがわかった。具体的には、 β'' 粒子が形成する時効材では降伏強度が著しく増大するが、塑性変形領域での加工硬化は小さく早期に破断へと至る。一方で、高温クラスタおよび低温クラスタが形成する時効材では降伏応力の上昇とともに塑性変形時の加工硬化が大きいため、強度と延性のバランスが向上する傾向が示唆された。

3.4 変形材の微細組織観察

Fig. 6 に、塑性ひずみを 2% 導入した 453 K 材、373 K 材および 323 K 材の STEM 明視野像を示す。453 K 材 (a) では、矢印で示す領域のように、 $\langle 100 \rangle$ 方向に配向した β'' 粒子の箇所で転位が鋭く折れ曲がっている。また、1 本の転位は β'' 粒子により複数箇所で複雑に折れ曲がっており、折れ曲がる間隔は 373 K 材 (b) ならびに 323 K 材 (c) 中での転位

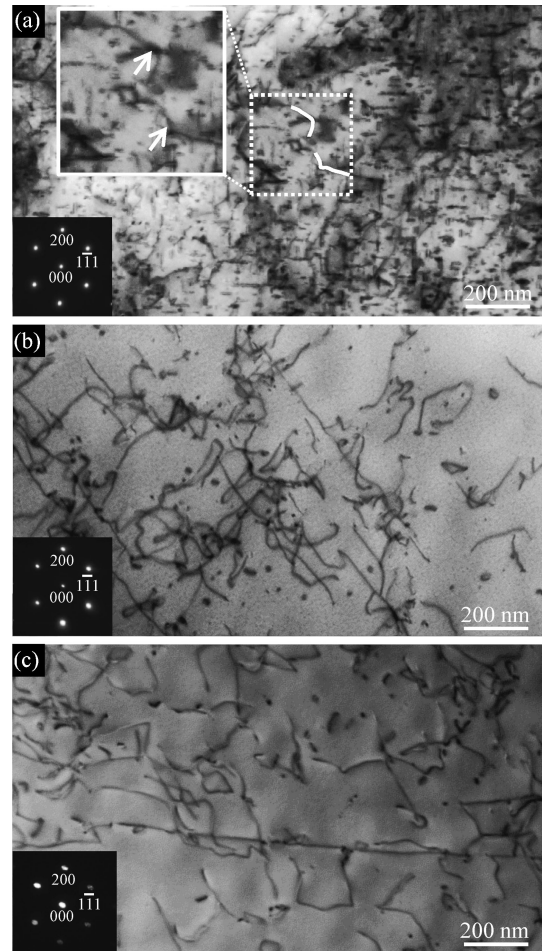


Fig. 6 BF-STEM images and SAD patterns of samples after 2% tensile deformation. (a) 453 K sample, (b) 373 K sample and (c) 323 K sample. The allows in (a) indicate the interaction points between β'' precipitates and dislocations.

の間隔に比べて短い。これより、 β'' 粒子は転位の運動を強くピン止めし、強度上昇に寄与することが推察される。クラスタが形成する 373 K 材 (b) と 323 K 材 (c) では、 β'' 粒子のような析出粒子が確認されない領域で転位が折れ曲がっている。著者らは、電子線トモグラフィによる転位組織の 3 次元観察を通して、373 K 材および 323 K 材では析出粒子が見られない領域で転位が交差すべりすることを確認²²⁾しており、この点を考慮すると、373 K 材ならびに 323 K 材の転位組織観察で見られる転位の折れ曲がりには交差すべりに起因すると考えられる。また、両時効材における転位には、453 K 材での転位と比べて直線状の形態を有するものが多く、高温クラスタおよび低温クラスタは β'' 粒子に比べて転位運動に対する抵抗力が小さいことが示唆される。

3.5 微細組織と引張変形特性に基づく強化機構の検討

以上のように、Al-Mg-Si 系合金に形成する β'' 粒子とクラスタは、引張強度、延性ならびに転位組織に対して異なる影響を与える。以下では、微細組織観察から得た各時効生成物の粒子半径および体積分率をもとに降伏応力を算出し、降伏応力の実測値 (Table 3) との比較により、 β'' 粒子とクラスタの強化機構および転位と各時効生成物の相互作用について

考察する. なお, ここでは初期組織観察で粒子半径および体積分率が測定された, β'' 粒子が形成する 453 K 材ならびに高温クラスタが形成する 373 K 材に着目する. 低温クラスタが形成する 323 K 材については, 引張変形特性および転位組織が 373 K 材とはほぼ同じであるため, 373 K 材と同等の強化機構であるとみなした.

一般的に, 金属材料は種々の機構で強化されている. Al-Mg-Si 系合金では, 母相の強化能, および固溶元素や各時効生成物の分散状態が引張変形特性に影響すると予想され, 降伏応力 σ_y への寄与として,

$$\sigma_y = \sigma_i + \sigma_s + \sigma_p \quad (3)$$

で示される加算則が成り立つと考えられる²³⁾. ここで, σ_i は純アルミニウムの降伏応力, σ_s および σ_p はそれぞれ固溶元素, 析出粒子による強化寄与分を示す. この式を用いると, 引張試験における降伏応力の実測値 $\sigma_{y,exp}$ から時効生成物による粒子強化量の実験値 $\sigma_{p,exp}$ を, 下記のように計算することができる.

$$\sigma_{p,exp} = \sigma_{y,exp} - (\sigma_i + \sigma_s) \quad (4)$$

本研究では, σ_i は純アルミニウムの降伏応力として 23 MPa¹⁷⁾ と仮定した. σ_s は, Takata らの報告²⁴⁾ を考慮し, 各時効生成物の平均半径および体積分率をもとに算出される固溶原子量から, 453 K 材および 373 K 材でそれぞれ 25 MPa, 29 MPa と予測した. 析出粒子による強化寄与分の計算値 $\sigma_{p,cal}$ は, 各種生成物と転位の相互作用を Orowan 機構と仮定し, Scattergood ら²⁵⁾ が定義した理論式を用いることにより, 下記のように見積もることができる. この $\sigma_{p,cal}$ は, Orowan 機構に起因するしきい応力に相当する.

$$\sigma_{p,cal} = AE \frac{Mb}{4\pi(1+\nu)\lambda} \left[\ln \left(\frac{\bar{D}}{r_0} \right) + B \right] \quad (5)$$

ここで, E はヤング率 (72.4 GPa), M はテイラー因子 (3.06), b はバーガースベクトルの大きさ (0.286 nm), ν はポアソン比 (0.34), λ は粒子表面間平均距離, \bar{D} は λ と粒子平均直径の調和平均, r_0 は転位芯の cut-off 半径で $3b$ ほど (0.858 nm) の値, A と B は定数でらせん転位と刃状転位で値が異なる²⁶⁾.

$$A = \frac{1}{1-\nu}, \quad B = 0.6 \quad (\text{らせん転位})$$

$$A = 1, \quad B = 0.7 \quad (\text{刃状転位})$$

式(5)における λ は, 下記の関係²⁶⁾ を用いて算出した.

$$\lambda = 1.25l_s - 2\bar{r}_s \quad (6)$$

ここで, l_s はすべり面 {111} 上での平均粒子中心間距離, \bar{r}_s は粒子半径の分布が平均化されたすべり面上での粒子平均半径を表し, 粒子の半径 r ならびに体積分率 f を用いると, それぞれ式(7)と式(8)のように示される²⁶⁾.

$$l_s = \sqrt{\frac{2\pi}{3f} \frac{\bar{r}^3}{r}} \quad (7)$$

$$\bar{r}_s = \frac{\pi}{4} \frac{r^2}{\bar{r}} \quad (8)$$

本研究では, r をすべり面 {111} 上での各時効生成物の粒子半径とした. 453 K 材の場合, $\langle 100 \rangle$ 方向に配向した β'' 粒子の {111} 面での粒子断面は楕円であることから, r はその楕円状断面積の円相当半径とした. 373 K 材では, 高温クラ

スタを球状の析出粒子とみなし, r は 3DAP 解析から求めた半径とした. また, f は Table 2 に示す値を参照した.

Table 4 に, 453 K 材および 373 K 材における, 引張試験から得た降伏応力の測定値 $\sigma_{y,exp}$, 母相の強化寄与分 σ_i , 固溶元素による強化寄与分 σ_s , 式(4)から求めた粒子強化量の実験値 $\sigma_{p,exp}$, および式(5)から式(8)までの関係をもとに算出した粒子強化量の計算値 $\sigma_{p,cal}$ を示す. 453 K 材では, $\sigma_{y,exp}$ は 203 MPa であり, β'' 粒子による $\sigma_{p,exp}$ は 155 MPa と推測される. これに対し, β'' 粒子の半径および体積分率から算出した $\sigma_{p,cal}$ は 217 MPa で, $\sigma_{p,exp}$ と比較して 4 割ほど高い値を示している. 373 K 材については, 降伏応力の実測値を考慮すると, 高温クラスタが及ぼす強化寄与分の実験値 ($\sigma_{p,exp}$) は式(4)より 94 MPa と見積もられる. 一方, 計算値 ($\sigma_{p,cal}$) は 279 MPa と算出され, 実験値と計算値に約 3 倍の差が見られる. この差は, 前述の 453 K 材での結果と比較しても大きい.

以上のように, 453 K 材では, Orowan 機構を仮定して算出した粒子強化寄与分の $\sigma_{p,cal}$ は, $\sigma_{p,exp}$ と比べて高い値を示すことがわかった. 453 K 材における $\sigma_{p,exp}$ と $\sigma_{p,cal}$ の差は約 60 MPa で, 185 MPa の差が生じた 373 K 材と比較すると小さい. また, 転位組織観察 (Fig. 6(a)) を通して, 453 K 材の転位は β'' 粒子を起点に短い間隔で折れ曲がることが確認されており, 転位運動に対する β'' 粒子の抵抗力はクラスタによる抵抗力に比べて高いと考えられる. ここで, 453 K 材の β'' 粒子には, 格子配列に規則性がある粒子 (Fig. 2(c)) と, 規則性がない粒子 (Fig. 2(b)) があり, 転位と β'' 粒子の間では異なる相互作用を示すことが推察される. 具体的には, 格子配列に規則性を有する β'' 粒子では, 粒子内部に存在するすべり面を転位が通過する必要があるため²⁷⁾, 結果として転位は通過することができず Orowan 型に匹敵する高い抵抗力を示し, 格子配列に規則性がない β'' 粒子では, 粒子内部を転位が比較的容易に通過するため, 転位運動に対して弱い抵抗力を示すと考えられる¹⁷⁾. ゆえに, 453 K 材では, 転位と β'' 粒子の間で Orowan 型強化機構に相当する相互作用を示す粒子と, 転位によってせん断される粒子が混在し, 特に後者のような Cutting 型強化機構の発現により, $\sigma_{p,exp}$ は $\sigma_{p,cal}$ に比べてわずかに低い値を示したと考えられる.

373 K 材では, 高温クラスタによる強化寄与分の $\sigma_{p,exp}$ が $\sigma_{p,cal}$ を大きく下回ることから, Orowan 型ではなく Cutting 型の強化機構が支配的で, かつ, クラスタは β'' 粒子に比べて転位運動に対する抵抗力が特に弱いことが推察される. とここで, 初期組織観察にて, 373 K 材や 323 K 材で形成したクラスタは大きさ 2~3 nm ほどで, 母相の fcc 構造に近い構造であることが確認されている. また, 両時効材中の転位は交差すべりを起こすことが示唆されている²²⁾. このことから, 転位は微細で fcc 構造に近いクラスタを容易にせん

Table 4 Measured and calculated values of yield stress.

	$\sigma_{y,exp}/\text{MPa}$	σ_i/MPa	σ_s/MPa	$\sigma_{p,cal}/\text{MPa}$	$\sigma_{p,exp}/\text{MPa}$
453 K sample	203	23	25	217	155
373 K sample	146	23	29	279	94

断, またはクラスタ付近で交差すべしやすくと考えられ, 転位運動に対するクラスタの抵抗力は小さいことが推察される. そして, このような転位とクラスタの弱い相互作用が生じることで, 373 K 材や類似した形態を有する 323 K 材では, 溶体化材に比べると高い降伏応力であるものの, 453 K 材ほどの高い降伏応力を示さないと考えられる.

上述したクラスタと転位の関係は, 373 K 材および 323 K 材の加工硬化挙動にも影響を与えることが考えられる. Table 3 に示したように, 両時効材の加工硬化指数は, 453 K 材と比較して 2 倍前後の高い値を示している. このことから, 373 K 材および 323 K 材では, クラスタ付近での転位の交差すべりが発生しやすく, 降伏以降増殖した転位がすべり面を変えながら転位同士で相互作用する頻度が増えることで, 加工硬化が促進されると考えられる. これらの時効材にて交差すべりが生じる要因としては, 高温クラスタおよび低温クラスタに含まれる空孔の影響や, Al-Cu 系合金における溶質原子クラスタ(GP ゾーン)と転位の相互作用に関する報告²⁸⁾を考慮すると, 各クラスタが転位との相互作用で母相に溶解し固溶状態に近づくことによる, 交差すべりの発生頻度の増加などが考えられる. その詳細は, 今後明らかにすべき点といえる. 以上のような機構により, クラスタの存在は, 転位との相互作用で降伏強度を上昇させるだけでなく, 加工硬化を通じた延性の確保にも寄与すると考えられる.

4. 結 論

本研究では, Al-0.62 mass%Mg-0.32 mass%Si 合金に対し, 323 K, 373 K および 453 K で時効処理を施し, ビッカース硬さ試験, 引張試験, 微細組織観察ならびに理論式を用いた強化機構の予測を行い, 各種時効生成物が引張変形特性に与える影響, および転位との相互作用について検討した. その結果, 以下の知見が得られた.

(1) 高温で時効するほど硬化が短時間で進行し, 他方で, 最大到達硬度は時効温度が低い 373 K および 323 K 時効材がより高い値を示す.

(2) 針状 β'' 粒子が形成した 453 K-36 ks 時効材は, 降伏応力が著しく高い値を示す. 転位組織観察では, β'' 粒子を起点に転位が折れ曲がることが確認され, β'' 粒子が強度の向上に寄与することがわかった. また, 強度予測を通して β'' 粒子による強化機構を検討した結果, Orowan 型の強化機構と Cutting 型の強化機構の双方が発現することが推察される. 転位運動に対する β'' 粒子の抵抗力はクラスタに比べて強く, この点が降伏強度の増大に大きく寄与したと考えられる.

(3) 大きさ 2 nm 程の高温クラスタが形成した 373 K-432 ks 時効材, ならびに低温クラスタが形成したと考えられる 323 K-52.9 Ms 時効材では, クラスタの種類にかかわらず, 強度上昇に伴う延性の低下を抑制する傾向があることがわかった. これらの時効材では, Cutting 型の強化機構が発現し, 各クラスタの転位運動に対する抵抗力は弱いと考えられる. 一方で, 転位と各クラスタの間の相互作用が弱いため, 転位によるクラスタのせん断や転位の交差すべりが生じやす

く, 加工硬化が増大し強度上昇と延性保持の両立が可能となることが示唆される.

本研究の遂行にあたり, 菊池正夫教授(九州大学鉄鋼リサーチセンター)および Sadegh Yazdi 博士(デンマーク工科大学電子顕微鏡センター)より, 貴重な助言ならびにご協力をいただきました. 本研究の一部は, (公財)軽金属奨学会, ならびに独日本学術振興会・若手研究者戦略的海外派遣事業費補助金(頭脳循環を加速する若手研究者戦略的海外派遣プログラム)の支援を受けました. また, 本研究で用いた供試材は, 古河スカイ(株)(現: 株UACJ)より提供いただきました. この場をお借りし, 関係各位に感謝申し上げます.

文 献

- 1) L. Zhen, W. D. Fei, S. B. Kang, H and W. Kin: *J. Mater. Sci.* **32** (1997) 1895-1902.
- 2) C. D. Marioara, S. J. Andersen, J. Jansen and H. W. Zandbergen: *Acta Mater.* **51**(2003) 789-796.
- 3) K. Matsuda and S. Ikeno: *J. JILM* **53**(2003) 457-462.
- 4) M. Murayama, K. Hono, M. Saga and M. Kikuchi: *Mater. Sci. Eng. A* **250**(1998) 127-132.
- 5) G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop and M. J. Couper: *Acta Mater.* **46**(1998) 3893-3904.
- 6) T. Sato: *J. JILM* **56**(2006) 592-601.
- 7) M. Murayama and K. Hono: *Acta Mater.* **47**(1999) 1537-1548.
- 8) A. Serizawa, S. Hirose and T. Sato: *Mater. Sci. Eng. A* **39** (2008) 243-251.
- 9) C. S. T. Chang, I. Wieler, N. Wanderka and J. Banhart: *Ultramicroscopy* **109**(2009) 585-592.
- 10) K. Yamada, T. Sato and A. Kamio: *J. JILM* **51**(2001) 215-221.
- 11) T. Muramatsu: *J. JILM* **53**(2003) 490-495.
- 12) Y. Takaki, T. Masuda and T. Sato: *J. JILM* **63**(2013) 245-252.
- 13) H. Hatta, S. Matsuda, H. Tanaka and H. Yoshida: *J. JILM* **59** (2009) 248-253.
- 14) K. Matsuda, H. Gamada, K. Fijii, T. Yoshida, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno: *J. JILM* **47** (1997) 493-499.
- 15) R. Ramesh, R. Bhattacharya and G. Williams: *Mater. Sci. Eng. A* **541**(2012) 128-134.
- 16) F. Delmas, M. Vivas, P. Lours, M. Casanove, A. Couret and A. Coujou: *Mater. Sci. Eng. A* **340**(286-291).
- 17) K. Misumi, K. Kaneko, T. Nishiyama, T. Maeda, K. Yamada, K. Ikeda, M. Kikuchi, K. Takata, M. Saga and K. Ushioda: *J. Alloy. Compd.* **600**(2014) 29-33.
- 18) M. Y. N'Jock, D. Chicot, X. Decoopman, J. Lesage, J. M. Ndjaka and A. Pertuz: *International Journal of Mechanical Sciences* **75**(2013) 257-264.
- 19) D. Vaumousse, A. Cerezo and P. J. Warren: *Ultramicroscopy* **95** (2003) 215-221.
- 20) K. Takata, J. Takahashi, M. Saga, K. Ushioda, K. Ikeda, M. Mitsuhashi, K. Terada, S. Hata, H. Nakashima, K. Kaneko and M. Kikuchi: *Proc. 12th Int. Conf. on Aluminum Alloys (ICAA12)*, (2010) pp. 1179-1183.
- 21) W. Yang, L. Huang, R. Zhang, M. Wang, Z. Li and Y. Jia: *J. Alloy. Compd.* **514**(2012) 220-233.
- 22) R. Akiyoshi, K. Ikeda, M. Mitsuhashi, S. Hata, H. Nakashima, K. Takata, M. Saga, K. Ushioda, K. Kaneko and M. Kikuchi: *Proc. 13th Int. Conf. on Aluminum Alloys (ICAA13)*, (2012) pp. 1229-1234.
- 23) O. R. Myhr, Ø. Grong and K. O. Pedersen: *Metall. Mater. Trans. A* **41**(2010) 2276-2289.
- 24) K. Takata, J. Takahashi, M. Saga, K. Ushioda, K. Ikeda, M. Mitsuhashi, S. Hata, H. Nakashima, K. Kaneko and M. Kikuchi: *Abstracts of the 122nd Conference of Japan Institute of Light Metals*, (2012) pp. 85-86.
- 25) R. O. Scattergood and M. J. Bacon: *Acta Metall.* **30**(1982) 1665-1677.
- 26) H. Nakashima and H. Yoshinaga: *Tetsu-to-Hagané* **77**(1991) 1399-1406.
- 27) S. Koda: *J. JILM* **36**(1986) 594-606.
- 28) R. K. W. Marceau, L. T. Stephenson, C. R. Hutchison and S. P. Ringer: *Ultramicroscopy* **111**(2011) 738-742.