

自動車用Al-Mg-Si系合金のナノ析出物解析

Characterization of Nano-Scale Fine Precipitates in Al-Mg-Si Alloys for Automotive Applications

佐 賀 誠^{*(1)}
Makoto SAGA丸 山 直 紀^{*(2)}
Naoki MARUYAMA

抄 録

自動車のボディパネルに適用されるAl-Mg-Si合金の時効析出過程に関する研究は数多く行われているが、各時効過程における析出相の組成および構造については必ずしも明確であるとは言い難い。優れた塗装焼付け硬化性を有する合金設計に資するために、nm領域における組成および構造に関する情報を得ることが可能な電界放射型透過電子顕微鏡を用いて、本系合金の析出挙動を調査した結果について報告した。

Abstract

Bake-hardenable Al-Mg-Si alloys are well used for the automotive body sheets. There are many reports concerned about the precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys, although the chemical composition and the structure of the precipitates are not fully clarified. The purpose of this study is to investigate the chemical composition and the structure of the precipitates by using field emission transmission electron microscope equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

1. 緒 言

近年、自動車の車体軽量化を目的としたアルミニウム合金のボディパネルへの適用が進展しつつある。日本国内においては、成形加工性の観点からAl-Mg系合金が使用される場合が従来は多かったが、今後は塗装焼付け硬化性を有することからさらなる薄肉軽量化を可能とし得るAl-Mg-Si系合金がボディパネル用アルミニウム合金の主流となる傾向にある。新日本製鐵は、このような需要家動向に対して最適な材料提供を行うべく、自動車用アルミニウム合金の開発を行っている。

本系合金の塗装焼付け硬化性は、析出強化により発現する。現状の自動車製造ラインにおける塗装焼付け工程の熱処理条件という制約の中で大きな析出強化量を得るために、合金成分や熱処理方法に関する研究が国内外で行われてきている¹⁻⁴⁾。合金成分としては、Al-Mg₂Siの擬二元系バランス合金に対して、過剰にSiを添加することによって時効性が大きく向上することが知られており^{5,6)}、実用材は殆どがこの過剰Si型合金である。

優れた塗装焼付け硬化性を備えた合金設計を行うためには、塗装焼付け処理中に形成される析出相の構造や組成に関する情報を得ることは極めて重要となる。時効析出過程に関する研究も数多く行われてきており、析出相の構造や組成に関しては種々の報告⁷⁻¹⁰⁾があるものの、必ずしも明確になっているとは言えない。これは塗装焼付

け処理時に形成される析出物のサイズが高々数nm程度と極めて微細であることが大きな障害になっているためと考えられる。

そこで、nm領域における組成および構造に関する情報を得ることが可能な電界放射型透過電子顕微鏡を用いて、Al-Mg-Si系合金の塗装焼付け硬化性を左右するnmオーダーの微細析出物のキャラクタリゼーションを行った結果について報告する。

2. 実験方法

表1に示した化学組成を有するMg₂Si量約1%のバランス合金Aおよびこれに約0.5%過剰にSiを含有させた過剰Si合金Bを溶製し、大気中にて803Kで46.8ksの均質化処理を施した後、熱間圧延および冷間圧延により1mm厚さの板を作製し、供試材とした。

本系合金の析出過程は過飽和固溶体→G.P. Iゾーン→ "中間相→ "中間相→ 平衡相を経るとされており、443~453Kの塗装焼付け温度で析出して強度上昇に寄与するのは "中間相(準安定相)である⁴⁾。そこで、 "相のキャラクタリゼーションを中心に "相および "平衡相と比較して行うために、 "相、 "相および "平衡相を、供試材に対して823Kで1.8ksの溶体化処理を施して水焼入れを行った後に直ちに以下の人工時効処理を行うことによって析出させた。人工時効処理条件は、 "相、 "相および "平衡相それぞれ、448Kで32.4ks(最高硬度近傍)、523Kで3.6ks、623Kで7.2ks(ともに過時効段階)である。析出状態は示差走査型熱量計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)を用いて評価した。昇温速度は20K/sとした。

^{*(1)} 鉄鋼研究所 マネージャー
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL: (0439)80-2029

^{*(2)} 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主任研究員 Ph.D.

表 1 供試材の化学成分
Chemical compositions of the used alloys (mass%)

	Mg	Fe	Si	Cr	Zn	Ti	Al	Mg ₂ Si	Excess Si
Balanced alloy	0.63	0.05	0.35	<0.01	<0.01	0.01	Bal.	0.96	0.02
Excess-Si alloy	0.64	0.01	0.81	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.	0.95	0.45

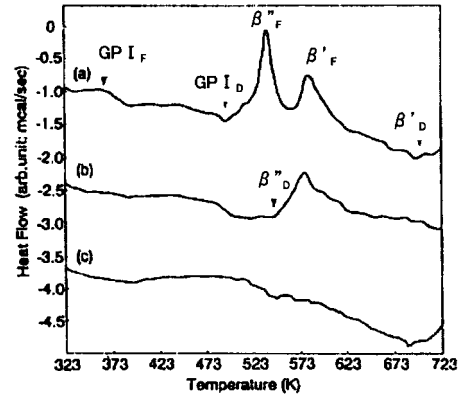
また、透過電子顕微鏡観察用の薄膜試料は、1 mm厚の上記時効材を50 μmまで機械研磨した後、253Kに冷却したメタノール：硝酸 = 2 : 1の混合溶液中で電解研磨を行うことによって作製した。

析出物のキャラクタリゼーションは、加速電圧200keVのエネルギ分散型X線分析機能を備えた電界放射型透過電子顕微鏡(日立製作所HF-2000)により、構造および組成解析を通して行った。組成定量分析はkeveX-QUANTEXによるEDSスタンダードレス法を用い、また構造解析はnmプローブ電子回折法により行った。

3. 実験結果および考察

図1に過剰Si合金Bの溶体化・焼き入れ処理を行ったままの場合(a)、溶体化・焼き入れ処理後448Kで32.4ksの時効処理を行った場合(b)、溶体化・焼き入れ処理後523Kで3.6ksの時効処理を行った場合(c)のDSC曲線を示した。熱分析とTEM観察を併用した研究報告に基づき^{2,10,11)}、DSC曲線上に認められる360K、540K、580K近傍の発熱ピークはそれぞれG.P. Iゾーン、 β'' 相、 β' 相の析出と対応しており、490K、550K近傍の吸熱ピークはG.P. Iゾーンの溶解に対応すると考えた。

溶体化処理のままのDSC曲線(a)には β' 相の析出に相当する540K近傍の発熱ピーク、 β'' 相の析出に相当する580K近傍の発熱ピークが認められるが、溶体化後448K時効材には β' 相の析出に相当する発熱ピークがなくなり、 β'' 相の溶解に相当する吸熱ピークが550K近傍に認められるようになる。また溶体化後523K時効材にはさらに β'' 相の析出に相当する580K近傍の発熱ピークが認められなくなる。一方、バランス合金Aの場合もピーク温度がやはずれるものの、ほぼ同様な傾向を示した。DSC分析の結果を基に、両合金ともに448K時効材、523K時効材の主析出相は、それぞれ β'' 相、 β' 相であると判断した。



GP_F: formation of G.P. zone,
GP_D: dissolution of G.P. zone
''_F: formation of β'' phase
'_F: formation of β' phase
'_D: dissolution of β' phase

図1 過剰Si合金Bの溶体化処理のまま(a)、448K時効材(b)、523K時効材(c)のDSC曲線

DSC curves for the alloy B as solutionized and quenched (a), aged at 448K for 32.4ks (b), and aged at 523K for 3.6ks (c)

3.1 448K時効材中の β'' 析出相の構造

バランス合金Aおよび過剰Si合金Bの448K時効材には、針状析出物が多数観察される。図2にバランス合金A 448K時効材に認められる β'' 析出物の長手方向から観察した高分解能電子顕微鏡像(結晶格子像)、nmプローブ電子回折図形、および制限視野電子回折図形を示す。電子線入射方向は $\langle 001 \rangle_{\text{Al}}$ である。図2(b)のnmプローブ電子回折図形を解析した結果、 β'' 相は単斜晶、 $a = 0.714 \pm 0.017\text{nm}$ 、 $b = 0.658 \pm 0.013\text{nm}$ 、 $c = 0.405\text{nm}$ 、 $\gamma = 75 \pm 1^\circ$ の結晶格

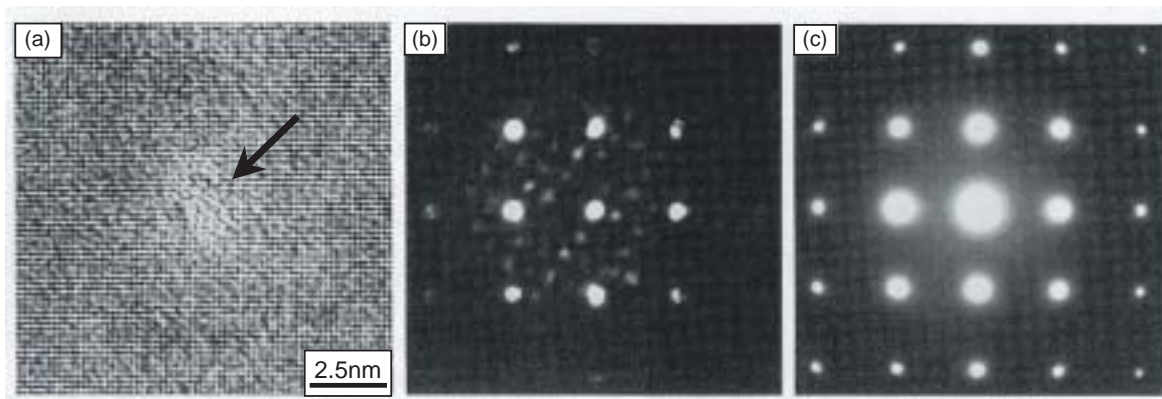


図2 バランス合金A 448K時効材の高分解能電子顕微鏡像、nmプローブ電子回折図形、制限視野電子回折図形
High resolution electron micrograph (a), nano-diffraction pattern (b), and selected area diffraction pattern (c) of β'' phase in the alloy A aged at 448K for 32.4ks

子を有しており、 $-Al$ 母相に対して $(100) \parallel (3-10)_{-Al}$ 、 $(010) \parallel (230)_{-Al}$ の結晶方位関係を有していることがわかった。また $-Al$ 母相3つの $\langle 100 \rangle_{-Al}$ に対して4つの等価な方向が存在するので、合計12種類の可能な方位関係が存在することになる。過剰Si合金Bにおける β' 相においても同様な電子回折図形が得られ、結晶格子および格子定数の相違は認められなかった。

3.2 523K時効材中の β' 析出相の構造

バランス合金A、過剰Si合金Bともに523K時効材中には、六方晶および斜方晶の2種類の結晶格子を有した棒状の析出物が観察された。六方晶の結晶格子を有した β' 相は、松田ら¹²⁾の報告とほぼ符合する。一方、斜方晶の β' 相については典型的なnmプローブ電子回折図形およびその模式図を図3に示す。nmプローブ電子回折図形より求めた格子定数は $a = 0.672 \pm 0.003\text{nm}$ 、 $b = 0.787 \pm 0.003\text{nm}$ 、 $c = 0.405\text{nm}$ であり、また $(100) \parallel (3-10)_{-Al}$ の方位関係を持っていることがわかった。 β' 相の結果とともに、表2に結晶格子および $-Al$ 母相との方位関係をまとめて示す。

3.3 nmプローブEDSによる各析出相の組成分析

バランス合金Aおよび過剰Si合金Bの448K、523K時効材中の β' 相、 β 相のnmプローブEDS分析を行った。また、623K時効材中には CaF_2 型の平衡相 β が認められ、この β 相の組成分析も比較として行った。電子線は析出物の $\langle 001 \rangle_{-Al}$ 方向(長手方向)に沿って入射した。図4に448K時効材中の β' 相および523K時効材中の β' 相の結晶格子像およびnmプローブEDSスペクトルを示す。図4より、数nmサイズの析出物からMgおよびSiと同定されるピークが明瞭に認められる。なお、AlピークはAl母相からのものと考えられる。析出相のMg/Si組成比(原子比)はAl母相からの影響を排除するためにMg-Al、Si-Al間でそれぞれ濃度の直線回帰式を定め、Al濃度0%に外挿した縦軸切片の値をそれぞれMgおよびSi濃度として求めた。

表3に各析出相のMg/Si組成比(原子比)を示す。448K時効材に認められる β' 相のMg/Si組成比は、過剰Si合金Bでは1程度であるのに対して、バランス合金Aでは2に近い値を示し、明確に異なっている。また過剰Si合金Bでは448K時効材中の β' 相に対して523K時効材に認められる β' 相のMg/Si組成比は大きくなるが、バランス合金Aではほぼ同じである。なお β' 相には六方晶と斜方晶が存在するが、Mg/Si組成比の結晶系による差異は認められない。そして623K時効材中に認められる平衡相のMg/Si組成比は、過剰Si合金B、バ

ランス合金Aともほぼ平衡組成比2となる。

以上のように、 β' 相は単斜晶、 β は六方晶および斜方晶の結晶格子を有し、 $-Al$ 母相に対して結晶方位関係を持った半整合析出相である。そして、そのMg/Si組成比は合金成分によって異なり、平衡組成比2に対してSi過剰側にずれる。そしてこのずれは過剰Si合金Bの方が大きいことがわかった。このように合金成分によってMg/Si組成比に違いが認められるが、 β' 相および β 相の結晶格子

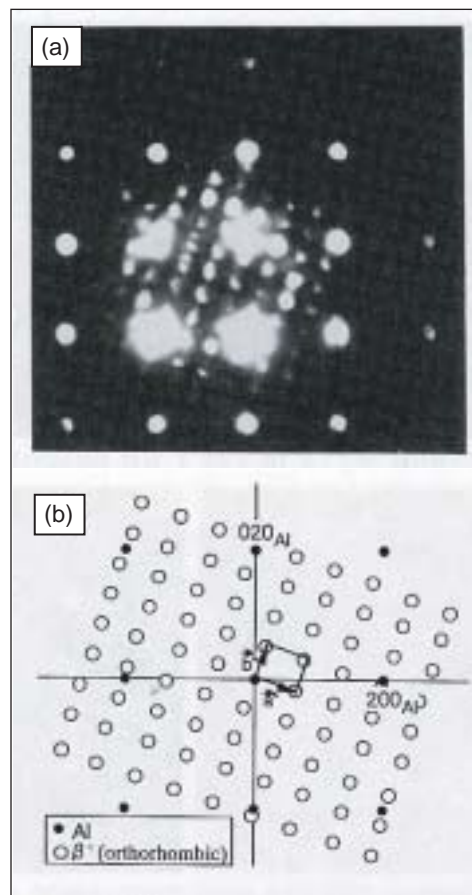


図3 斜方晶 β' 析出相のnmプローブ回折図形(a)とその模式図(b)
(電子線入射方向: $\langle 001 \rangle_{-Al}$ 方向)
Nano-diffraction pattern of a orthorhombic type β' phase (a) and the schematic representation (b).
The electron beam direction was $\langle 001 \rangle_{-Al}$.

表2 各析出相の結晶格子およびAl母相との結晶方位関係
Crystal lattice of the precipitates, and orientation relationship between precipitates and $-Al$

Precipitate	Crystal lattice	Orientation relationship
"	Monoclinic $a = 0.714 \pm 0.017\text{nm}$, $b = 0.658 \pm 0.013\text{nm}$, $c = 0.405\text{nm}$, $\beta = 75 \pm 1^\circ$	$(100) \parallel (3-10)_{-Al}$
		$(010) \parallel (230)_{-Al}$
,	Hexagonal $a = 0.705\text{nm}$, $c = 0.405\text{nm}$	$(-1010) \parallel (200)_{-Al}$
		$(-12-10) \parallel (020)_{-Al}$
		$(-1100) \parallel (220)_{-Al}$
		$(11-20) \parallel (220)_{-Al}$
		$(01-10) \parallel (310)_{-Al}$
Orthorhombic $a = 0.672 \pm 0.003\text{nm}$, $b = 0.787 \pm 0.003\text{nm}$, $c = 0.405\text{nm}$	$(100) \parallel (3-10)_{-Al}$	
	$(010) \parallel (230)_{-Al}$	

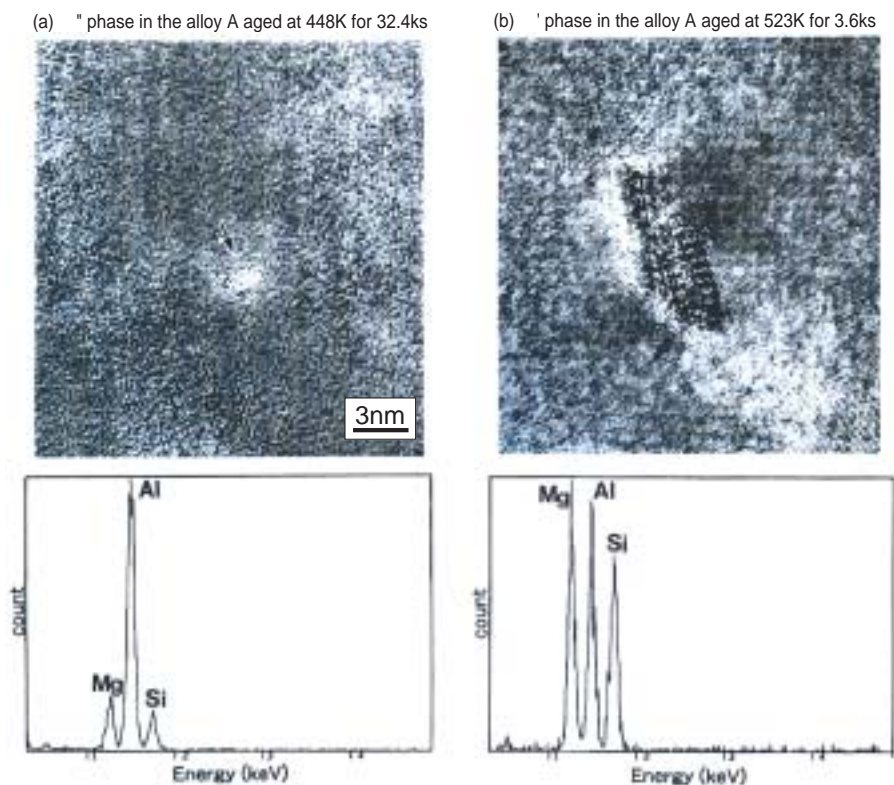


図4 バランス合金A中の θ' 相 (448K × 32.4ks時効材) および θ' 相 (523K × 3.6ks時効材) の高分解能電子顕微鏡像およびnmプローブEDSスペクトル(電子線入射方向: $\langle 001 \rangle_{\text{Al}}$)
High resolution electron micrographs and EDS spectrums of θ' and θ' phase in the alloy A. The electron beam direction was $\langle 001 \rangle_{\text{Al}}$.

表3 析出相のMg/Si比
Mg/Si atomic ratio of precipitates

Alloy	θ' phase (448K × 32.4ks)	θ' phase (523K × 3.6ks)	θ' -Mg ₂ Si phase (623K × 7.2ks)
Balanced alloy A	1.74 ± 0.07	1.75 ± 0.03	2.10 ± 0.15
Excess-Si alloy B	1.00 ± 0.04	1.21 ± 0.04	2.13 ± 0.05

は同じであり、格子定数も殆ど同じである。したがって、過飽和固溶体(G.P.ゾーン) θ' 相 θ' 相 平衡相という析出過程そのものは、合金成分によって影響されないと考えられる。バランス合金に対して過剰Si化することによって塗装焼付け温度での時効が大きく促進され、微細な析出組織が形成されるようになるが、これは析出物の θ' 析出相のMg/Si組成比が平衡組成比2からSi過剰側へ大幅にずれることが大きく影響していると考えられる。

新日本製鐵では、本研究に代表されるAl-Mg-Si系合金の析出過程に関する基礎的な知見をはじめとして、塗装焼付け硬化性に影響を及ぼす種々の時効析出挙動を総括して材料設計を行っており、自動車用塗装焼付け硬化型Al-Mg-Si系合金の実用化に結びつけている。

4. 結 言

本研究では、電界放射型電子顕微鏡を用いたnmプローブ電子回折法、ならびにnmプローブEDS分析法により、Al-Mg-Si系合金の微細析出物のキャラクタリゼーションを行い、以下の知見を得た。

(1)過剰Si合金、バランス合金ともに、448K時効で形成される θ' 相

は単斜晶であり、523K時効で形成される θ' 相には六方晶、斜方晶の2種類が存在する。

(2) θ' 相および θ' 相のMg/Si組成比は平衡組成比2よりもSi過剰側にずれる。その平衡組成比2からのずれは過剰Si合金の方がバランス合金に比べて大きい。

参考文献

- 1) Zhen, L., Kang, S.B.: Scripta Mater. 36, 1089 (1979)
- 2) Miao, W.F., Laughlin, D.E.: Scripta Mater. 40, 873 (1999)
- 3) 山田健太郎, 里達雄, 神尾彰彦: 軽金属 30, 215 (2001)
- 4) 佐賀誠, 佐々木行雄, 菊池正夫, 日比野旭, 松尾守: 軽金属 53 (11) 516 (2003)
- 5) 鈴木寿, 菅野幹宏, 白石泰久: 軽金属 28, 233 (1978)
- 6) Langerweger, J.: Proc. Aluminium Technology '86. Paper No.49, 1986, p.216
- 7) Thomas, G.: J. Inst. Metals. 90, 57 (1961-62)
- 8) Kelly, A., Nicholson, R.B.: Pro. Mater. Sci. 10, 151 (1963)
- 9) Lynch, J.P., Brown, L.M., Jacobs, M.H.: Acta Metall. 30, 1389 (1982)
- 10) 菅野幹宏, 鈴木寿, 白石泰久: 軽金属 28, 553 (1978)
- 11) Burger, G.B., Guputa, A.K., Jeffrey, P.W., Lloyd, D.J.: Mater. Charact. 3523 (1995)
- 12) Matsuda, K., Tada, S., Ikeno, S.: J. Electron Microsc. 42, 1 (1993)