

組成傾斜をもつ多層アルミニウム合金の組織の基礎的解析 Analysis on Precipitation in Aluminum Multilayers Having Compositional Gradient

奥田 浩司^a, 松本 克史^b, 佐藤 和史^b, 宍戸 久郎^b,
常石 英雅^c, 北原 周^c, 稲葉 雅之^c
Hiroshi Okuda^a, Katsushi Matsumoto^b, Kazufumi Sato^b, Hisao Shishido^b,
Hidemasa Tsuneishi^c, Amane Kitahara^c, Masayuki Inaba^c

^a京都大学大学院工学研究科, ^b(株)神戸製鋼所, ^c(株)コベルコ科研
^aKyoto University, ^bKobe Steel, Ltd., ^cKobelco Research Institute, Inc.

組成傾斜を伴う多層アルミニウム合金積層板の特性を評価するための有効な手法として小角散乱測定を試みた。組成傾斜領域は百から数百 μm 程度になるように調整した。比較的コントラストが強く、異方性の少ない合金の組み合わせとして Al-Zn/Al を組成傾斜試料評価の基本合金系として選択した。組成傾斜による析出構造の違いを BL40XU におけるマイクロビーム小角散乱法により、試料走査に伴う散乱強度プロファイル変化として解析した。

キーワード： アルミニウム積層構造、マイクロビーム走査小角散乱

背景と研究目的：

本申請では界面近傍の組成傾斜によって形成されるナノ析出物組織がバルク材とどのように異なるかを析出機構の観点から明らかにするために微小ビームによる小角散乱強度を測定し、組織分布の特徴を定量化することを目的とする。組成傾斜した組織で形成される析出物の空間分布を精度良く評価するためには、最終的なビーム径のレベルは 10 μm 以下が必要である。そのようなビーム径での評価技術を確認するためには、極微小ビーム径での測定が可能な放射光施設での測定解析技術の確立が必要である。単にビーム径が小さいというだけでなく、析出量が非常に小さい部分から連続的に位置の関数として析出量、サイズともに変化する様子を定量的に評価するという本課題遂行に必要な小角散乱測定の分解能、ダイナミックレンジなどの性能を考慮し SPring-8 の BL40XU での測定をおこなった。このような界面の組成傾斜は複層構造合金板を製造する場合には必ず現れるが、その組織特性の制御についてはほとんど明確な知見がない。組成傾斜の存在する試料中での相分離過程についてはモンテカルロシミュレーションによる検討を以前行っている[1]が、実際の合金系においてこのような傾斜組成の影響がどのように現れるかについてシミュレーションと対応するような、あるいは定量的な析出過程の動力学的理論との整合性を議論できるような明確な実験結果はないため、材料評価の観点からはナノ組織の μm レベルでの分布状態を定量評価する手法の導入が必要である。そこで本申請ではその第一歩として比較的異方性が少ないクラスターである GP ゾーンが形成され、その電子密度コントラストも比較的高い Al-Zn 合金を利用し、積層板を高温で熱処理することにより界面での組成傾斜領域を制御し、その領域内での組織の変化をマイクロビーム小角散乱測定により評価した。得られた小角散乱強度の変化から界面領域での組織の遷移について定量的な評価がどの程度可能かについての検討をおこない、より実用合金に近い合金系や組成における組織-特性関係の把握のための基礎検討を行うことを目的とする。

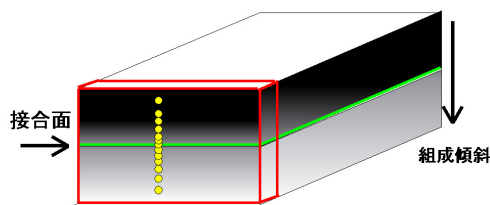


図 1. 積層材の模式図。積層後の熱処理により組成傾斜領域を作成。

実験：

測定試料として工業純度の純 Al 板と Al-Zn₂ 元合金板の積層材を用い、773 K で相互拡散熱処理を施した後焼入れしたものを出発材とした。図 1 に示すように試料の層界面領域に相互拡散による組成傾斜を作成した材料を積層方向が X 線入射方向と垂直になるよう試料片を切り出し、さらに溶体化処理後時効処理をおこない、測定試料として用いた。試料サイズは 3 層積層板の全厚が 2.4 mm から 2.7 mm の間であった。相互拡散処理後切り出した試料について SEM/EPMA 観察をおこなった。相互拡散層の幅は EPMA による Zn の分布の傾斜幅から平均 300 μm であった。SAXS 測定用に厚さ 150 μm 程度に研磨した試料に通常の Al-Zn 合金と同様に時効処理を施した。時効条件は 313 K、24 時間とした。

測定は BL40XU においてピンホール系を利用した微小ビーム小角散乱測定をおこなった。測定は 15 keV のエネルギーで ICCD による 2 次元小角散乱強度と SDD による蛍光強度の同時測定をおこなった。界面近傍を中心に 20 μm ステップで界面垂直方向にスキャンを行い、各位置での SDD による蛍光強度を SEM/EPMA の結果と付き合わせることで試料各位置と小角散乱強度分布との対応を決定した。

結果および考察：

図 2 は EPMA によって実験に先立ち測定した Zn 濃度分布と BL40XU での小角散乱測定で同時測定した蛍光 X 線強度(ZnKα)の対応関係を示している。得られた対応関係から試料の各位置での組成と小角散乱強度が決定できる。また、試料厚み方向の積算である蛍光強度の立ち上がりでの強度変化が試料表面近くの濃度を反映する EPMA 信号と比較し、同じ変化を示すことから、本申請で用いた試料では厚さ方向すなわち接合面に平行な方向には均一であることがわかる。得られた結果から本測定では十分な空間分解能を持った測定が実現されていることが確認できる。

図 3 は図 2 で示された測定において得られた小角散乱強度プロファイルの分布を示している。特徴的な結果として(1)組成傾斜のうち低濃度側では析出物起源の小角散乱が全く認められないこと、(2)析出物が認められ始める限界組成近傍では散乱強度が弱く、低角側に単調に増加するプロ

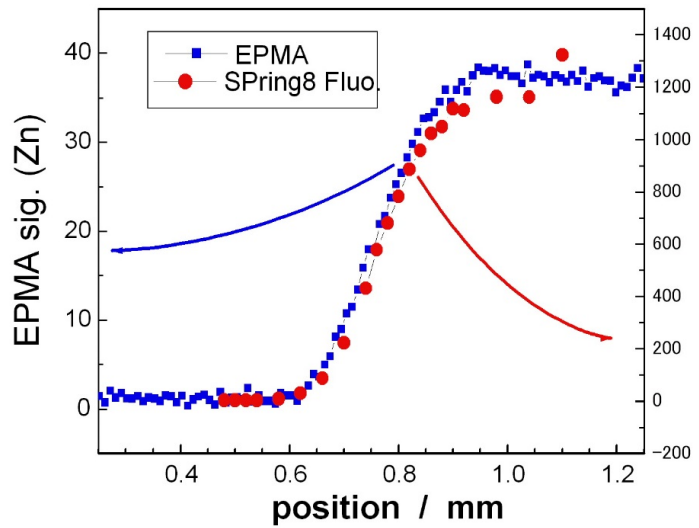


図 2. Zn に対する EPMA 信号強度と BL40XU での SSD による ZnKα 信号強度(相対値)の対応。

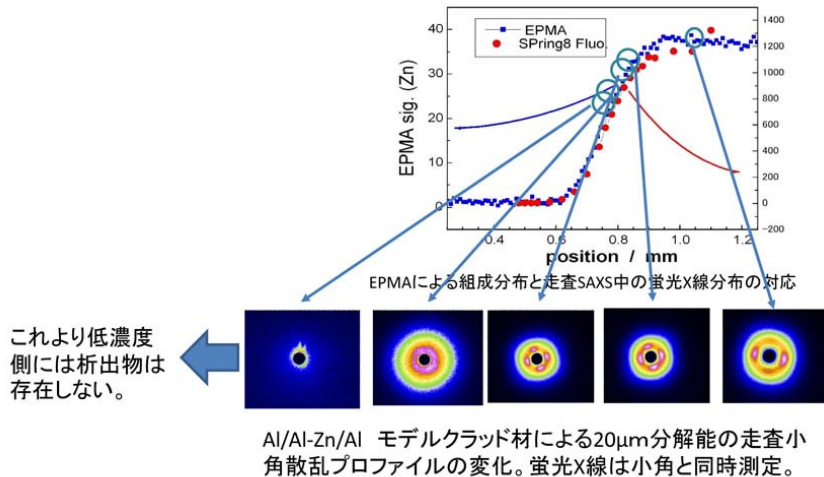


図 3. Al/Al-Zn/Al 多層材に対する組成分布に対応する小角散乱プロファイルの例。データは II-CCD により取得。

ファイルを持つ、の2点が挙げられる。

(1)の結果についてはAl-Znの固溶限を考えるとZnの組成分布(立ち上がり位置600 μm)と析出物分布の限界位置(760 μm)が一致しないのは妥当であり、組織制御の観点からは通常のEPMAによる組成分布観察だけでなく、走査小角散乱により組織の分布を調べる意義があると考えられる[2]。固溶限近傍では散乱強度を一次元化したプロファイルに対するGuinier近似から得られる慣性半径は図3に示す条件では約3.3 nmであり、より組成の高い部分での2.5 nm~2.8 nmと比較して大きくなる傾向が認められた。これは古典的な核生成理論から得られる、希薄領域では核生成頻度が下がり、臨界核半径が大きくなるためにより大きな析出物がまばらに存在するという結論と整合性が良い結果である。しかしAl-Zn合金は通常析出駆動力が大きく、非常に早い析出過程を示すことから臨界核半径の問題などはあまり意識されていなかった。本申請による組成傾斜材料の検証により、Al-Zn合金の組成傾斜材料においても古典的な析出理論による解釈と整合する組織分布が得られることが明らかになった。IICCDによる測定では検出器の特性から散乱強度のダイナミックレンジに制限があり、高角領域のべき乗則に対応する散乱強度が正しく出ない。そのため、高角のPorod領域での定量的なデータが要求される解析(積分強度、サイズ分布など)については大きな誤差を含むものになった。いくつかの条件についてはPilatus100 Kによる試験測定をおこなっており、IICCDと比較するとカバーできる領域が小さいなどの問題はあるものの、べき乗則領域をふくめた評価が可能な散乱プロファイルを得られることを確認できた。

今後の課題：

本課題で300 μm程度の組成傾斜をもつ材料にたいして十分な位置分解能を持って小角散乱強度の定量解析を行うことが可能であることを確認することができた。一方、より実用に近い合金系に適用する場合にはさらに試料の実位置特定を含めた位置分解能の向上、およびコントラストの弱い試料や異方性が強い材料への対応方法についての複合的測定方法を考慮する必要がある。また、ビームサイズをより絞って散乱強度分布を解析する場合、ビームライン性能からはビームを絞れる場合でも試料の厚さ方向の均一性についての検討が必要となる可能性が高い。本実験条件では散乱強度はほぼ試料厚さに比例しているため、さらなる微小ビーム化ではより薄い、すなわち小さな照射体積による測定も必要となり、この点に関する検討も必要になると予想される。析出のプロセスを追うという観点からは測定の自動化などに関してもより高速な連続測定に対する対応が必要になると予想され、この点に関してはBL側で現在ご対応を進めていただいている。また、実験結果の項で述べたように組織の定量解析という観点からは散乱データを高ダイナミックレンジかつ高速に連続測定することがビームライン性能をフルに利用するという観点からも重要であると期待される。この観点からはIICCD程度以上の検出領域を持つPilatus300 Kまたはそれ以上の多素子検出器の将来的なBLへの導入を期待している。

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務として行われたものである。

参考文献：

- [1] H.Okuda, S.Ochiai, *Mater.Trans.* **45**, 1455 (2004).
- [2] 奥田浩司、落合庄治郎、*日本金属学会誌*、**68**, 1026 (2004).