

強度・機能特性を両立させる熱処理型アルミニウム基3元系多層合金の 総合強度最適化のための組織分布の定量化

Scanning Simultaneous SAXS and Fluorescence Analysis of Precipitation Microstructure Distribution for Age-Hardenable Alloys in Al-based ternary Alloy Multilayers.

奥田 浩司^a, 林 杉^a, 浴畑 嶺^a, 松本 克史^b, 山口 真弘^b
Hiroshi Okuda^a, Shan Lin^a, Rei Sakohata^a, Katsushi Matsumoto^b, Masahiro Yamaguchi^b

^a京都大学大学院工学研究科, ^b(株)神戸製鋼所
^aKyoto University, ^bKobe Steel, Ltd.

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前課題までの測定で進めてきた、蛍光-小角同時測定法を利用し、接合界面近傍からさらに広い領域で人工的な組成分布を持つ多層材を形成し、その組織分布の定量化を試みた。組成分布をもつ多層材の熱処理で形成される複雑な組織の特徴を 10 μm 以下の位置分解能で得ることができた。

キーワード： アルミニウム積層構造材, マイクロビーム走査小角散乱法, 小角散乱蛍光同時測定法

背景と研究目的：

本申請では 2015 B 期までの実験により、組成分布と小角散乱強度分布、透過率分布を同時に測定することにより、2-3 元系の組成傾斜材料における組織分布を定量的に解析する方法の目処がついた[1,2]。一方、材料設計と言う観点からは接合時に不可避免的に形成される相互拡散層に限定されず、積極的に相互拡散処理による材料強度分布の制御も含めた材料の設計が求められる。そこで今回はさらに広い相互拡散層領域を持つような多層多元試料の組織と強度特性の評価を実現するための第一歩として、比較的短時間熱処理(完全相互拡散まで至らない試料)での組織評価を実現することを目的とした。狭い組成傾斜領域ではなく、より緩やかな組成傾斜領域が形成される場合の析出過程の検証は単純な 2 元系である Al-Zn 合金 [3,4] は測定解析ともにほぼ十分な結果が得られているが、Al-Zn/Al-Mg のように 3 元合金拡散多層材の場合には相互拡散に伴って単に強化析出物の体積率が変化するだけではなく、状態図上の平衡関係自体が位置によって変化するため、このような組成分布の設計は実用上の必要性が高くなるものの、その解析は複雑になる。本申請では実用合金での複合多層材の評価を念頭にさらに組織の分布状態評価の精密化と相互拡散領域での組織分布についての検証をおこなった。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組織評価の基礎検討を行うことを目的とする。

実験：

必要な位置分解能を得るためにビーム径が小さいというだけでなく、試料中の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、ピラタス 100K 検出器を用いた SPring-8 の BL40XU での測定をおこなった。測定試料として 3 元相互拡散層を形成する 7000 系多層モデル材について、比較的短時間相互拡散処理を行った材料の検討をおこなった。これは、Al-2.5mass%Mg/Al-10mass%Zn 多層材料の拡散により、状態図上で複数の相が出現する組成傾斜領域を生成して組織と状態図の関係を検討することが可能であると予想したからである。測定は BL40XU において前課題まで進めてきたピンホール系によるマイクロビーム小角散乱測定と蛍光 X 線測定、透過率測定を試料を移動しながら同時におこなう走査マイクロビーム小角散乱同時測定をおこない、組織解析の精密化を図るため、各点での測定統計と

してポロッド域が安定して観察される程度までの積算をおこなった。X線エネルギーは15 keV、カメラ距離は81 cmである。ピンホールは5 μm ならびに20 μm のものを用いた。

結果および考察：

図1はAl-Mg/Al-Zn/Al-Mg 3層合金多層板に対して相互拡散処理を施したときの、多層板の深さ方向濃度分布の状態図(部分概略)上での軌跡を示している。熱処理前はAl-Mg2元のライン上とAl-Zn2元のライン上の2点に存在するが、793 Kでの相互拡散熱処理によりZn、Mgがそれぞれ相互拡散を起こすことによって青線を連続的に組成が変化する。したがってこのような多層板を熱処理すると各位置により、析出強化相のサイズや体積率が変化するだけでなく、析出相自体が変化する複雑な組織分布状態を取ることが予想される。本測定ではこのような複雑な組織分布を持つ複合材料の組織設計を実現するための基板データとして、短時間相互拡散処理によってAl-Mg2元領域からAl-Zn2元領域までの組成分布を持つ複合材を作製し、熱処理による散

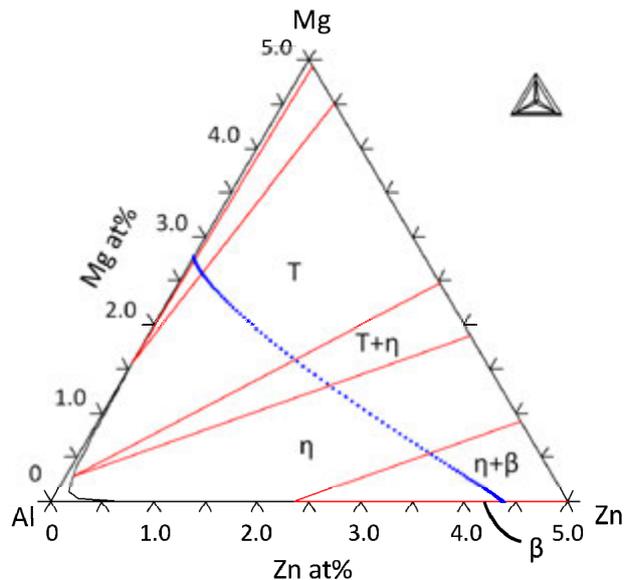


図1. EPMA 各測定位置での組成を濃度平面上に記入した組成分布図と主要析出強化相(η' 、 T')の平衡相(η 、 T 、 β)に対する α 相との共存領域の対応関係。Al-Mg、Al-Zn2元系との境界領域、 α は表記省略。

乱パターンの変化を検討した。なお、図1での表示は平衡相に対する計算結果であり、時効処理によって出現するのは準安定相であるため、相境界位置はこの図の通りではないことには注意が必要である。図2は得られた散乱パターンの例を示している。最上図が前回測定に用いたAl-ZnのGPゾーンからの散乱パターン(Al-Zn2元)の典型的なものである。形状はほぼ等方的であり、粒子間相関ピークにやや異方性が認められるという特徴を持っている。下の3つは393 Kでの時効処理後の $\alpha+\eta'$ 領域の組成に対応する位置での散乱パターンの特徴を示している。393 Kでの熱処理時間が長くなるにつれ、次第に低角領域に強度が集中し、析出粒子の成長を示しているとともに、その形状に異方性が表れていることが分かる。本熱処理条件では平衡相には至らないため、典型的な平衡相形状にはならないことは従来のTEM観察などで報告されているが、本測定での散乱強度異方性からもほとんどの組成域、熱処理条件では球状、あるいはそこからのわずかな異方性の出現程度の組織変化であることが分かった。また、形状異方性などを比較的敏感に反映する高角側のプロファイルの異方性もAl-Zn2元系の場合のような明確な粒子間干渉領域の強度異方性が認められないことから、析出物の配列異方性はそれほど明確には現れないものと考えられる。

図2に示すような2次元散乱パターンを、標準的には10 μm 間隔で試料断面(組成傾斜)方向に逐次測定を行っていき、同時に取得した蛍光X線強度分布のデータからZn組成のデータ、入射X線の透過率変化から

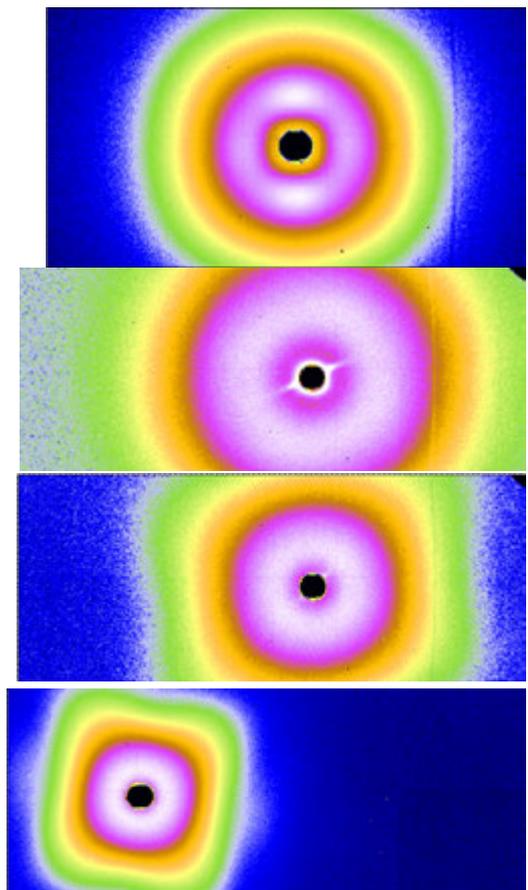


図2. 時効時間による典型的散乱パターンの変化の例。上よりAl-Zn2元系、5分時効、9時間時効、2日時効材。

厚さ分布のデータを得た。熱処理は初期の組織変化をも検討するという観点から比較的低温の熱処理条件を選定することとし、393 Kでの熱処理を短時間(5分)から逐次長時間側へ変化させたときの小角散乱パターン分布の変化を調べた。相互拡散熱処理温度と比較して時効熱処理温度は十分に低いため、時効中の多層材としてのマクロな組成分布には変化がないとしてよい。

図3は相互拡散処理4時間、時効熱処理1時間の試料の走査小角散乱強度の解析から得られた析出組織パラメータ(半径、積分強度)と組成の分布と微小硬度の分布の関係を示している。上述したように多元系で組成傾斜を持つ材料の場合には析出強化相のサイズ量だけでなく、共存相関係自体が変化するために特性(硬度)と組織の関係が非常に複雑になる。図3の場合には通常強化に寄与するとされる η' の最適組成領域より高Zn側に硬度の最高値を示す領域が現れ、さらに高Zn側では積分強度および半径は増加するにもかかわらず、硬度は低下することが分かる。この高Zn側はすでにこの熱処理条件で過時効条件さらには強化への寄与の低い相の出現(β)する領域に入っており、最高強度を得ると言う観点からは③の位置より高Zn側の領域のZn添加は強化に寄与していないことがわかる。このように相関係とサイズ、析出量が同時に変化する多元多層材の場合には、最大強度を示す位置、条件は均一な多元合金材の場合に利用する析出強化理論に基づく最大強度の条件から外れることになり、時間とともにその位置は変化する。したがって本報告に示すように組成と組織の変化を同時に評価できる手法はその熱処理条件での最大強度を与えている条件が何か(析出量、半径など)を調べ、最適条件を探索する上で重要であることが示された。

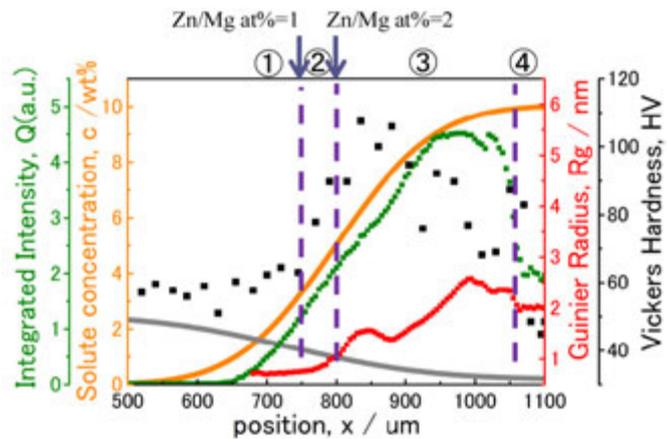


図3. 393 K 時効材の小角散乱強度分布から得られた組織パラメータ分布と組成(EPMA)分布ならびに微小硬度分布の関係。

まとめと今後の課題：

実用強力A1合金多層板のモデル構造試料としてAl-Mg/Al-Zn系多層合金試料を作製し、相互拡散熱処理と時効熱処理による組織制御の基礎データ取得を目的としてAl-Mg2元からAl-Zn2元領域にわたる組成傾斜をもつモデル試料を作製し、その熱処理に伴う組織分布を評価した。得られた結果はこのような複雑な組織変化を示す材料内部の強度分布状態の解釈をおこなううえで有効であることが示された。現在、より長時間の熱処理による組織変化と強度の関係についての検討を進めているところである。一方、長時間熱処理、実用上必要になると予想されるより高温の熱処理を考えると、より低角部分についての検討も必要となると予想される。BL性能からは十分信号が得られると期待できることから、現在ネックになっている検出器大面積化、具体的にはBL40XUへのPilatus 1Mクラスの導入を強く希望する。

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] 平成26年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2014B), 2014B1597.
- [2] 平成27年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2015A), 2015A1684.
- [3] 平成27年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2015B), 2015B1597.
- [4] Hennion et al., Acta Metall., 30 599 (1982).