

総合強度と加工設計・機能特性を両立させる熱処理型アルミニウム基
3-4 元系多層合金の最適化設計のための組織分布評価
**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, 浴畑 嶺^a, 松本 克史^b, 山口 真弘^b, 三宅 乾太^b
Hiroshi Okuda^a, Rei Sakohata^a, Katsushi Matsumoto^b, Masahiro Yamaguchi^b, Kanta Miyake^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。今回実用材の検討という観点から重要になる AlMgZn+Cu の 3-4 元系の相互拡散組織に着目した評価を行った。

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 2016B 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たった[1-4]。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。そこで今期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 [3,5] 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。前回 Al-Mg/Al-Zn 系多層材において、その相互拡散に伴う Mg/Zn 比の空間変化に伴う析出組織変化を評価することに成功したが、現実合金で重要な添加元素である Cu を含む 4 元合金での組織の詳細との比較が必要となる。本申請ではより実用高強度多層材に近い構成を念頭に Al-Mg と Al-Zn-Cu の多層構造材料を利用した従来より薄板化した試料を用いた。

これに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、Pilatus 100K 検出器を用いた SPring-8 の BL40XU での測定をおこなった。試料として 7000 系高強度合金を形成する積層材として AlMg および AlZnCu 板材の多層構造を作成し、高温熱処理による相互拡散層の形成後時効熱処理により析出組織を形成した。今回は微量添加元素として 7000 系の基本元素 (AlMgZn) に強化能が高く拡散の遅い Cu を添加した効果を検討した。測定は BL40XU において積層材断面試料を作成し、5 μm ピンホールによる μ ビーム小角散乱・蛍光同時一次元スキャン測定をおこなった。測定配置は基本的に前課題を踏襲した。

測定はBL40XUにおいて前課題まで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蛍光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は高組成試料を相互拡散処理(743 K/54 ks)後のZnとCuの蛍光分布を示す。この条件では内部AlMg層に十分Znが拡散する時間であることから、中央のAlMg層中に十分なZnが拡散していることが認められる。これと比較してCuは微量であることから蛍光強度が低いものの、そのプロファイルではAlMg層中のCuの相対濃度が明確に低くなっており、Cuの拡散がZnと比較して遅いことがわかる。また、Znの蛍光が2箇所ですべて急激に低下しているが、 $x = 400 \mu\text{m}$ での減少は透過率の急上昇を伴っており、一方 $x = 600 \mu\text{m}$ での減少はCuの蛍光の上昇を伴い、透過率は大きく変化していない。これは前者の減少は元の層界面近傍での界面われ、後者はヘテロ核生成によるCuの粗大析出物形成によるものであると考えられる。また、400 μm の位置で厚さが200 μm 以上ある断面材であるにもかかわらず蛍光強度が急減していることは、これが界面剥離に類似した界面に平行な欠陥であることを示している。一方今回の測定での問題点として、前回までは蛍光強度は規格化により良好なキャリブレーションができたのに対し、今回の測定では

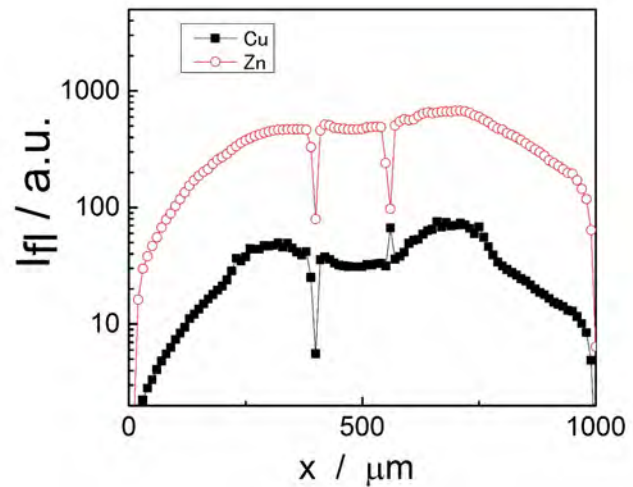


図1. 積層材(5層：AlMg/AlZnCu/AlMg/AlZnCu/AlMg)の相互拡散処理(743K/54ks)後の板厚方向のZnとCuの蛍光分布。

図1のように左右非対称となる場合があった。その原因として透過光モニタの安定性、モニタとビームの相対位置の変動(あるいはモニタ上の感度ムラ)が疑われたが、原因ははっきりしなかった。この点に関してはダイオード更新などのBLの対応をいただけ

るので、次回以降は解決されていると期待される。図2は図1の試料に対する小角散乱プロファイルである。熱処理条件は2週間室温時効である。位置による散乱強度分布の変化を見やすいように縦軸に散乱ベクトル、横軸に試料位置を示して散乱強度を色表示(対数)している。このプロファイルをAlZnMg3元系のものと比較した場合の特徴として、3元では明確に認められる粒子間干渉ピークが認められないことが挙げられる。これはこの合金系の析出物形状が2元、3元系と比較して異方性の強い形状を持っており、球あるいは楕円体のような形状の場合と

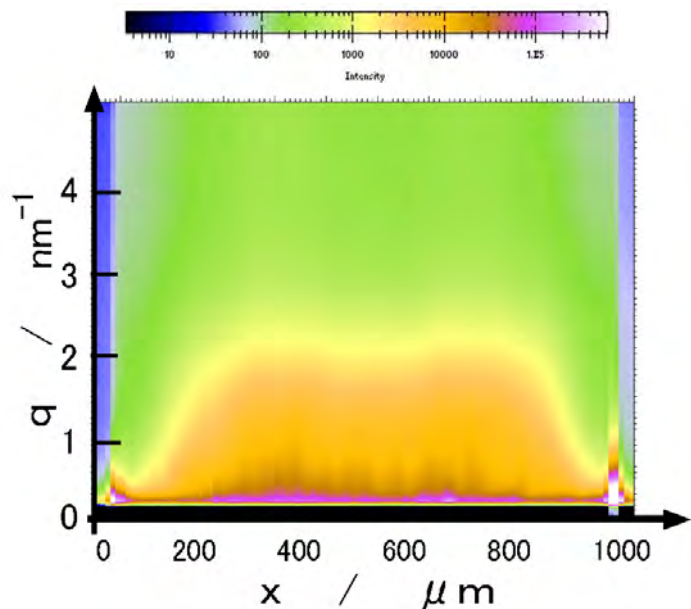


図2. 積層材(5層：AlMg/AlZnCu/AlMg/AlZnCu/AlMg)の相互拡散処理(743K/54ks)後の板厚方向の小角散乱強度プロファイル。

比べると粒子間干渉が現れにくくなっていると考えられる。また、Znの蛍光強度が急減している400 μm 、600 μm の位置に注目すると、400 μm の位置では明確な小角散乱の低下が見られるのに対し、600 μm の位置ではストリーク的な強度成分の存在は見られるものの、明確な小角散乱強度の低下は確認できなかった。この点についてはCuの小角散乱強度の寄与だけで説明することが可能かを含め、現在原因の検討を進めている。散乱強度に粒子間干渉ピークを持たないという特徴は393 Kでの人工時効の熱処理後も同様であり、例えば図3に示す393K-1.8ks, 86ks熱処理材でも散乱ベクトルに対して単調に減少する強度プロファイルを示すことがわかる。従ってCu添加試料での析出物形状の変化により、3元系では自然時効、低温人工時効で常に観察された球状/楕円体状析出物の粒子間干渉効果が認められず、長時間熱処理に伴い板状析出物の同時形成を示す散乱強度成分がAlZnCu領域に強く現れることが示唆された。これは従来のよりZnMg低濃度試料での報告例[6]とは多少異なっており、これが組成の効果であるか、熱履歴の効果であるかについては現状では明確ではない。

まとめと今後の課題：

実用強力Al合金多層板のモデル構造試料としてAl-Mg/Al-Zn-Cu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Pilatus1Mクラスの導入を強く希望する。

今回Cuを添加元素として相互拡散熱処理によって形成される組成傾斜高強度多層材の組織分布についての解析を比較的調範囲の組成傾斜領域を形成する条件で試みた。得られた結果は高強度のための高組成側への極端な傾斜によって接合界面近傍の欠陥や粗大析出などの制御すべき課題が組織分布と同時に検出されることが確認され、今後強度特性との相関を詰めていく予定である。

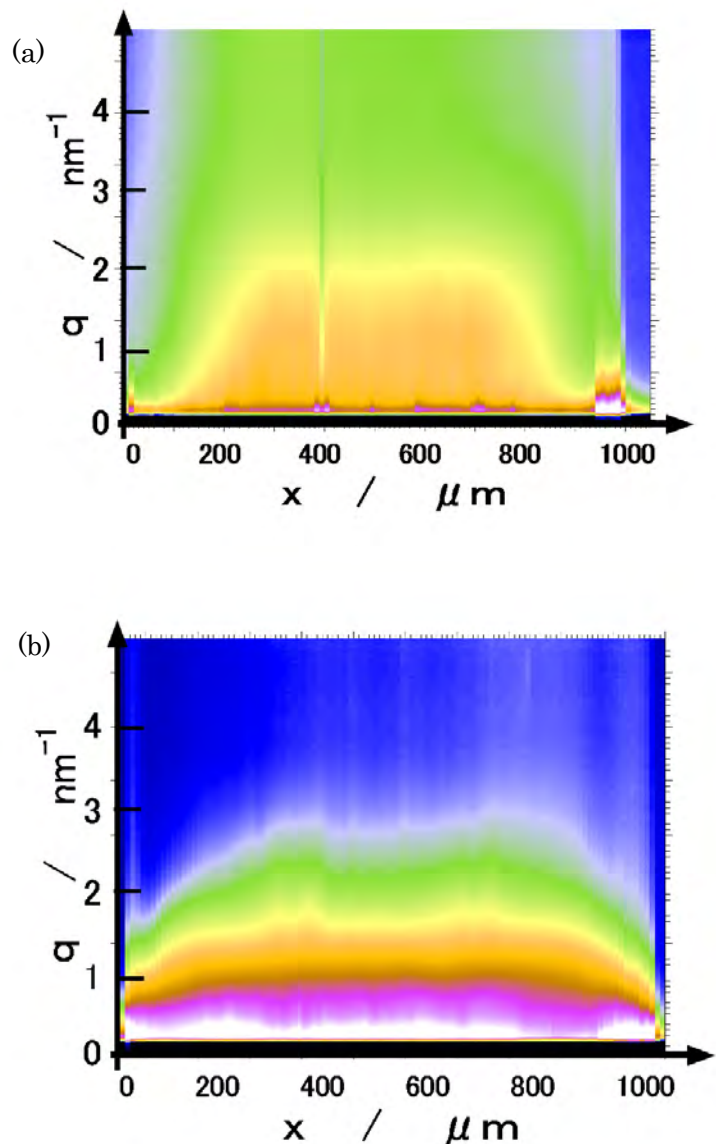


図3. 393 K時効材((a)1.8ks, (b)86ks)の小角散乱強度分布の時間変化。2元および3元系との大きな違いは粒子間干渉が認められないことであり、自然時効時から人工時効まで、Cu添加材では析出物形状が変化している。

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業未来開拓プログラムの結果得られたものである。

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] 平成 28 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(2016B), 2016B1580.
- [5] Hennion et al., *Acta Metall.*, 30 599 (1982).
- [6] 例えば Sha et al., *Acta Mater.* 52 4503 (2004).