

Al-Zn-Mg 合金における時効直後に形成される 溶質クラスタの小角散乱測定 SAXS Measurements of Solute Clusters Formed in as-Quenched Al-Zn-Mg Alloy

足立 大樹^a, 西出 創^a, 田中 芹奈^a
Hiroki Adachi^a, Sou Nishide^a, Serina Tanaka^a

^a兵庫県立大学
^aUniversity of Hyogo

Al-Zn-Mg 合金は溶体化急冷直後に大きな反磁性成分を示すが、室温保持により速やかに消失する。この原因を明らかにするため、小角散乱測定により室温保持に伴う析出相の変化について調べた。その結果、GP zone の形成に伴い反磁性成分が消失することが明らかとなったことから、GP zone 形成前に存在する溶質クラスタが反磁性を示すと予想される。また、この溶質クラスタは小角散乱により検知できなかったことから、Mg 原子を多く含むものではないかと推察される。

キーワード： Al-Zn-Mg 合金、小角散乱、クラスター、GP zone、反磁性

背景と研究目的：

Al 合金は鉄鋼とは異なり、同素変態を利用した強化が出来ないため、強度が必要な部品には主に析出強化による機械的性質の改善が行われている。そのため、機械的性質の制御には析出挙動を制御することが非常に重要である。現在、自動車用アウターパネルに用いられている鉄鋼の代替材料として Al-Mg-Si 合金が候補に挙げられているが、この合金は溶体化処理後直ちに 448 K で人工時効することによって β'' 相が析出し、強化する。しかしながら、溶体化処理後に室温で放置すると溶質クラスタが形成され、このクラスタは人工時効時における β'' 相の核生成を阻害し最高強度が低下する。これは「室温時効の負の効果」と呼ばれており[1]、Al 合金において時効析出挙動を精密制御するためにこのようなクラスタの制御を行うことが非常に重要であることが最近、強く意識されつつある。

逆に、航空機材料として使用されている超々ジュラルミンである Al-Zn-Mg 合金では溶体化処理後の室温保持によって 373~423 K における人工時効時の最高強度が向上する「室温時効の正の効果」が現れる。これは室温時効によって形成される規則構造を有する GP zone が形成、成長し、この zone が人工時効時における η' 析出強化相の核生成を促進させるためであると考えられてきた[2]。しかし、最近、申請者の共同研究者である Nishimura らは Al-Zn-Mg 合金を溶体化急冷した直後に溶質クラスタが形成されている可能性を示唆している[3]。

Nishimura らは Al-Zn-Mg 合金は溶体化急冷直後から室温時効の進行によって磁化が大きく変化することを発見した。Al と Mg は常磁性、Zn は反磁性であり、Al-Zn-Mg 合金組成比から単純計算した磁化は、Al-Zn-Mg 合金のピーク時効条件 (η' 相が析出した状態) における磁化とほぼ同じである。しかし、急冷直後の Al-Zn-Mg 合金の磁化は、それらよりも非常に低い。これは反磁性成分を示す“何か”が急冷直後の Al-Zn-Mg 合金中に形成されていることを示している。これを Nishimura らは急冷直後に形成された溶質クラスタにより生じたものではないかと考えている。また、合金中に単体で反磁性を示す成分元素は Zn のみであるが、Al-Zn 二元系合金では急冷直後であってもこの反磁性成分は発生せず、Zn と Mg が共存している時のみに形成されていることから Zn と Mg を含んだクラスタではないかと推測されている。

Al-Zn-Mg 合金急冷直後からの室温保持による磁化変化は、特に Al-4Zn-1Mg (ZM41)、Al-3Zn-3Mg (ZM33) 合金では室温保持による反磁性成分の消滅が大きく、クラスタの消滅と GP zone 形成が進行していることを示唆している。一方、Al-1Zn-4Mg (ZM14) 合金では急冷直後の反磁性成分こそ小さいものの、室温保持による減少は少ない。これは 423 K 人工時効における η' 相析出による強化挙動と大きな関係があり、クラスタの分解が早いと予想される ZM41 合金では人工時効

による強化が時効初期から発生するが、分解が遅いと予想される ZM14 合金では人工時効による強化には長い潜伏期が存在し、クラスタの存在により η' 強化相の析出が阻害されている可能性が示唆される。この結果から、Al-Zn-Mg 合金において「室温時効の正の効果」が現れる理由として、GP zone が η' 析出強化相の核生成を促進させるためだけでなく、Al-Mg-Si 合金と同様に、クラスタが η' 析出強化相の核生成を阻害している可能性が考えられる。

以上のことから、本研究では、SPring-8 放射光を用いた小角散乱測定を行うことによって、Al-Zn-Mg 合金における急冷直後に形成されるクラスタサイズや体積分率、また、室温時効の進行による変化とそれに伴う GP zone 形成挙動の関係を明らかにすることを目的として行った。

実験：

鑄造により Al-4%Zn-1%Mg, Al-1%Zn-4%Mg と、比較用に Al-5%Zn の計三種類を作製した。これらの Al 合金を厚さを 1 mm の板状に研磨した後、大気炉にて 753 K, 3.6 ks の溶体化水焼入れを行った。その後、ただちに BL19B2 の試料ステージに設置し、室温保持を行いながら小角散乱を 9.9 ks まで連続測定した。露光時間は 30 s である。入射 X 線エネルギーは 25 keV、カメラ長は 3,046 mm、検出器は PILATUS-2M を用いた。また、カメラ長を 746 mm に変更し、溶体化急冷した別の試料に対し、広角散乱を連続測定した。なお、カメラ長以外の条件は変更していない。カメラ長の校正はベヘン酸銀とグラッシーカーボンを用いて行った。二種類のカメラ長で測定を行った理由は、クラスタは透過電子顕微鏡等で観察不可能であることから、クラスタサイズが判明していないためである。

結果および考察：

Al-4Zn-1Mg, Al-1Zn-4Mg, Al-4Zn 合金の二次元検出器による測定結果を円周積分することによって一次元化した結果を Fig.1 に示す。横軸は散乱ベクトルの大きさ、縦軸は散乱強度である。

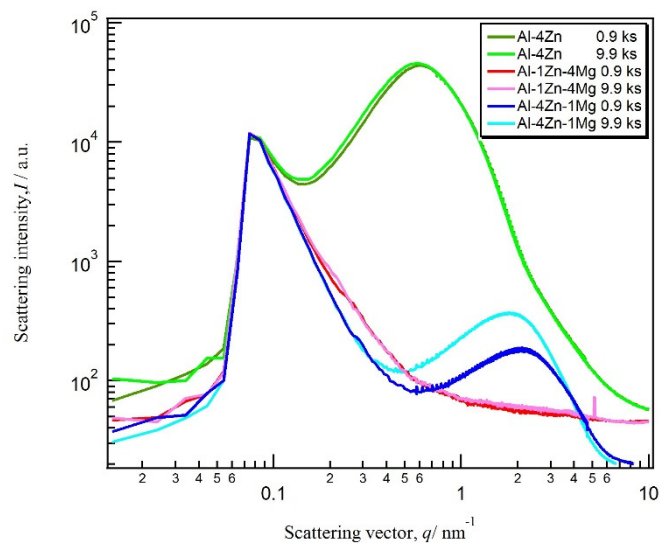


Fig.1 Al-4Zn, Al-1Zn-4Mg, Al-4Zn-1Mg 合金の室温保持に伴う散乱プロファイルの変化

Al-4Zn 合金は急冷直後である 0.9 ks において $q \sim 0.6 \text{ nm}^{-1}$ 付近に大きな散乱が見られ、室温保持 9.9 ks においてもほとんど散乱に変化は見られなかった。Fig.2 にギニエプロットにより求めたギニエ半径の変化を示すが、G.P. zone の半径は室温保持によりほとんど変化がなく、析出は極めて短時間で終了していると考えられ、スピノーダル分解によって G.P. zone が速やかに形成されたと考えられる。一方、Al-4Zn-1Mg 合金では急冷直後である 0.9 ks において $q \sim 2 \text{ nm}^{-1}$ ピークとする散乱が見られたが、その積分強度は Al-4Zn 合金と比べて非常に小さいことが分かる。また、室温保持 9.9 ks ではピークは低散乱ベクトル側に移行し、積分強度は増加した。また、ギニエ半径の変化を Fig.3 示す。Al-4Zn-1Mg 合金では Al-4Zn 合金とは異なり、室温保持により半径の増加がみられたことから、GP zone が室温保持によって徐々に成長し、形成量も増加したことが分かる。つまり、バイノーダル分解が生じたと考えられる。

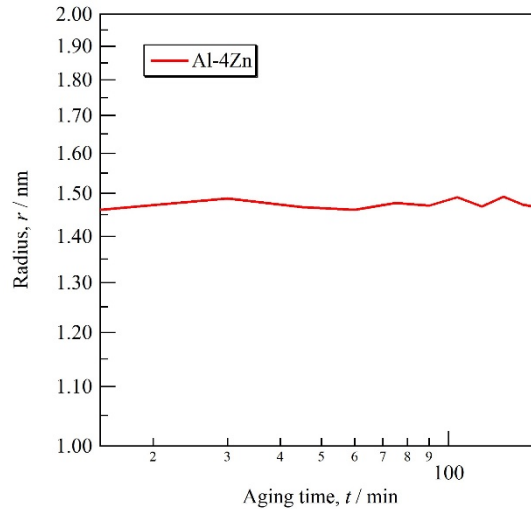


Fig.2 Al-4Zn 合金の室温保持に伴う GP zone のギニエ半径変化

一方、Al-1Zn-4Mg 合金では急冷直後である 0.9 ks においてクラスタや析出物からと思われる散乱は見られず、急冷直後においては G.P.zone は全く形成されていないと考えられる。また、9.9 ks の室温保持によっても散乱プロファイルの変化はほとんど見られず、GP zone の形成はなかったと考えられる。

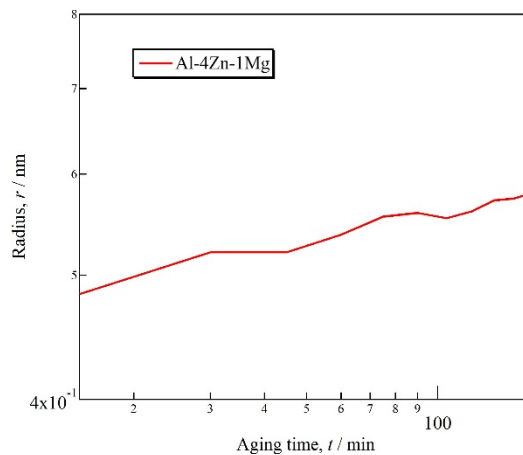


Fig.3 Al-4Zn-1Mg 合金の室温保持に伴う GP zone のギニエ半径変化

以上のことから、Al-1Zn-4Mg 合金、Al-4Zn 合金は室温保持によりほとんど磁性が変化しないが、その理由は同じではない。つまり、前者では GP zone の形成が非常に遅く、室温保持 0.9~9.9 ks の間では反磁性を示すと予想されるクラスタの分解がほとんど生じないこと、後者はスピノーダル分解により速やかに GP zone 形成が終了し、クラスタが存在しないことが原因であることが明らかになった。また、上記のように GP zone からの散乱は Al-4Zn-1Mg 合金や Al-5Zn 合金において見られたが、その前段階のクラスタによる散乱は Al-1Zn-4Mg 合金において観察されなかったことから、クラスタはそもそも存在しないか、Mg 原子を主体とするクラスタであるかの、いずれかであろうと予想される。

今後の課題：

小角散乱測定の結果、Mg 原子を主成分とするクラスタの可能性が示唆された。しかし、Mg 原子は Al 原子と原子番号が隣接していることから、異常散乱を用いることによってのみ散乱コントラストを得られるが、吸収端エネルギーが低いため、そのような軟 X 線では試料の透過が困難である。一方、X 線回折や透過電子顕微鏡観察等からもクラスタが検知できないため、どのような手法により構造解析が可能となるかについての検討が必要である。

参考文献：

- [1] 里達雄、軽金属、**56**, 592 (2006).
- [2] N. Ryum, *Z. Metallk.*, **66**, 344 (1975).
- [3] K.Nishimura et al., *J. Alloy. Compd.*, **774**, 405 (2019).