

徐冷焼入れした Al-Zn-Mg 合金におけるナノ組織の形成

Nanostructure formation in the slowly cooled Al-Zn-Mg alloy

(日本金属学会推薦)

名古屋工業大学

成田麻未

Nagoya Institute of Technology

Mami MIHARA-NARITA

This study investigates the nanostructure formation and age-hardening behavior of the slowly cooled Al-6%Zn-0.75%Mg aluminum alloy. Typically, such alloys require rapid cooling (quenching) for strengthening through the formation of GP zones and η' phases. However, it was found that even with slow cooling, significant nanostructures contributing to hardness can form. The research used 3D Atom Probe (3DAP) and Transmission Electron Microscopy (TEM) to analyze nanostructures developed during controlled cooling from 450°C to room temperature. Needle-shaped specimens were prepared using plasma FIB to avoid ion damage and underwent in-situ TEM heat treatment. Post-treatment 3DAP analysis revealed numerous Zn- and Mg-rich clusters. Hardness tests confirmed that slow-cooled samples exhibited greater hardness than water-quenched ones, indicating that nanostructures formed during furnace cooling enhance strength. The optimized process promotes nanocluster formation while suppressing grain boundary precipitation. Future research is needed for quantitative comparison with quenched samples and to understand the effects of composition variations on cluster formation and mechanical properties.

研究目的

アルミニウムに亜鉛およびマグネシウムを添加した7000系合金は、航空機、鉄道車両および自動車等の構造部材に適用されている。その強化機構は析出強化であり、GPゾーンの形成および η' 相の微細析出により達成されている。Al-Zn-Mg合金の析出過程は以下のように報告されている。



GPゾーンについては、GP(I)とGP(II)の二種類があることが報告されている^{1), 2)}。GP(I)は溶体化処理温度に依存せず室温時効により生成し、393 K以下の温度で存在する。一方で、GP(II)は η' 相の前駆段階であり、723 K以上の溶体化処理温度からの焼入れ後に343~443 Kで生成し、443 K以上で分解する。また、GP(I)は球状であり、GP(II)は板状であると報告されている^{1), 2)}。

本合金を含む熱処理型のアルミニウム合金では、通常、調質により硬化（時効硬化）するが、溶体化処

理において急速に冷却（水冷）することが要求される。しかし本合金では、徐冷しても高い強度が得られ、炉冷時に既にGP(I)を含むナノ組織が形成し、硬さ増加に寄与することが分かっている[3]。そのメカニズムや、更なる高強度化に向けたプロセス開発が急務となっている。

水冷および徐冷により作製した試料で観察されるナノ組織は、いずれもZnおよびMg原子から成る。徐冷した場合は熱処理後の早い段階から明確な構造を持つナノ組織が形成するが、水冷した場合に形成するものとの差異は明確でない。

そこで本研究では、溶体化処理温度から徐冷したAl-Zn-Mg合金の時効硬化挙動およびナノ組織について詳細に調査することを目的とした。試料はAl-6%Zn-0.75%Mg合金（厚さ1mmの冷間圧延板）をベースとし、Mg添加量を変化させた試料を用意した。

ナノ組織の観察としては、3次元アトムプローブ(3DAP: 3 Dimensional Atom Probe)を採用した。本手法は、微小領域において原子レベルの空間分解能と高い検出感度を有する。3DAP測定においては、針状試料に~10kV程度の正電圧をかけ、電界蒸发现象を生じさせる。それにより蒸発したイオンを深さ方向へ連続的に検出し、原子分布やイオン種を特定してデータを再構築することで、3次元の原子分布を得ることが出来る。これにより、Al-6%Zn-0.75%Mg合金を徐冷した際に生成するナノ組織を調査することとした。

研究経過

1cm角の供試材を元に、FIB(集束イオンビーム加工機、SOLARIS X(TESCAN社製))にて加工を行い先端径100nm程度の先鋭な針状試料を作製した。針状試料の作製時には加熱を伴うが、今回の観察対象は450°Cから室温に試料を徐冷した際に形成する組織であるため、針状試料を作製後に熱処理を実施する方法を採用した。熱処理後に針状試料に加工すると、加工時のひずみの導入や温度上昇の影響が避けられないためである。また、対象がアルミニウム合金であるため、Ga加工ビームによるダメージを避けるためにプラズマFIB加工を実施した。得られた針状試料について、加熱下でその場観察のできる透過型電子顕微鏡(TEM、TalosF200X(FEI製))内にて熱処理を実施した。熱処理条件は、450°Cに急速加熱後1h保持し、その後室温まで20°C/hを目安に徐冷(100°Cまで5時間で冷却し、30°Cまで5時間で冷却)とした。参考に、図1に熱処理時の温度プロファイルを示す。実際の試料温度の測定は不可能であったため、あくまでプログラムの温度である。

熱処理後の針状試料の先端部のTEM像を図2に示す。熱処理によって微細な組織が材料内部に形成している様子が見られた。熱処理後の試料について、CAMECA社LEAP5000XSを用いて3DAP測定を実施した。

3DAP測定によって得られたデータに対して、解析ソフトIVAS6.xにて解析を実施した。基本解析では検出イオン種を同定し、各元素の3次元分布マップを取得した。詳細解析では、等濃度面を用いて目的のクラスタ分布を評価した。より詳細なクラスタの存在状態(サイズや密度、原子種)については、クラスタ解析を行った。着目元素はAl,Zn,Mgとした。

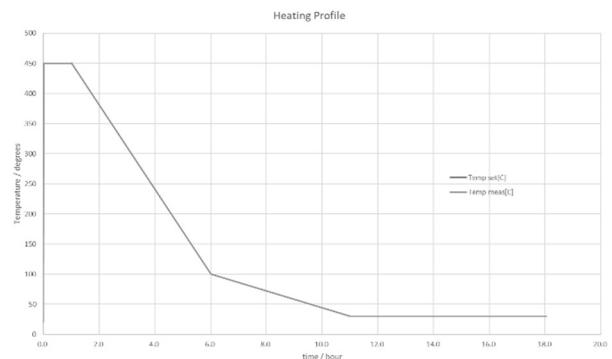


図1 TEM内で熱処理時の温度プロファイル

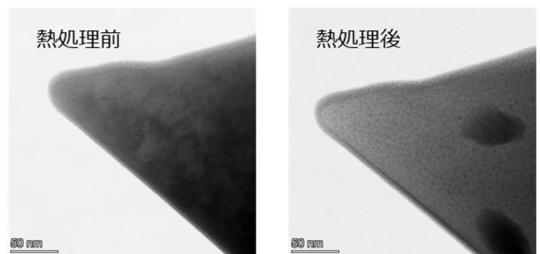


図2 TEM内で加熱前後の針状試料先端部のTEM明視野像

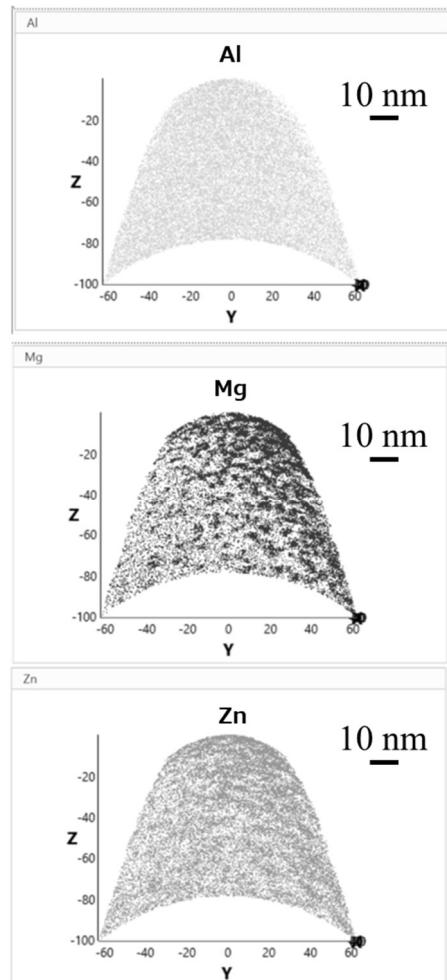


図3 3DAP測定によって得られた原子マップ

実験結果および考察

Al-6%Zn-0.75%Mg 合金の 3DAP 測定によって得られた原子マップを図 3 に示す。Zn および Mg から成るクラスタが多数観察された。この試料は、図 1 で示した熱処理を行った後、3DAP 測定までの室温保管時間は約 78 時間であり、徐冷後に室温で一定の時間保管されたこととなる。室温保管時にもナノ組織の形成は進行するため、徐冷で形成したものとその後の室温保持で形成したものとの区別が今後の課題である。

得られた原子マップに対して、クラスタ解析を実施した。クラスタ解析範囲は $\Phi 45 \times 35\text{mm}$ (図 4 に示す円柱の範囲)とした。解析により得られたクラスタについて、個々のクラスタを色分けして表示したのが図 5 である。Zn および Mg から成るクラスタが多数存在している様子が分かる。クラスタ解析結果の詳細は表 1 に示した。クラスタの平均半径 : 2.7nm (体積から球を仮定して半径を算出) であり、数密度は 37.01×10^{23} 個/ m^3 (= クラスタ個数/解析範囲の体積) であった。クラスタ内では母相 (マトリックス) と比較して Zn および Mg が濃化しており、クラスタに含まれる Zn/Mg 比は約 2.97 であった。

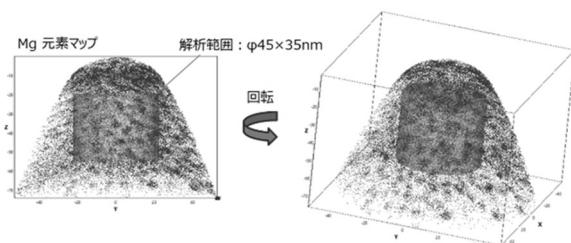


図 4 クラスタ解析範囲
(サイズは $\Phi 45 \times 35\text{mm}$)

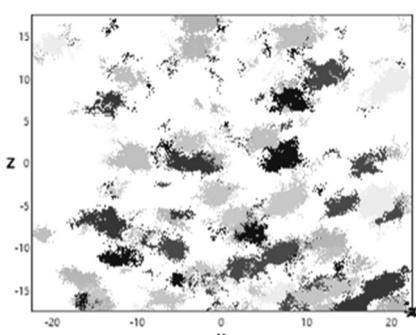


図 5 クラスタの分散状態

表 1 クラスタ解析結果

	Bulk	クラスタ	マトリックス
元素	濃度 / atomic%	濃度 / atomic%	濃度 / atomic%
Al	98.24	83.50	98.64
Mg	0.25	4.16	0.15
Zn	1.50	12.34	1.21

過去の研究では、同合金を溶体化処理温度から焼入れた際、その後の自然時効中に形成するクラスタ中に含まれる Zn/Mg 比は 2.0 程度[3]であり、一方で GPI ゾーンに含まれる Zn/Mg 比は 3.75~3.87 程度[4]と報告されている。図 4 ならびに表 1 に示したクラスタ解析結果から得られた Zn/Mg 比は、これらの中間程度の値となっていた。

3DAP 測定の前に実施した熱処理条件と同様の条件で、板状の小片試料を電気炉内にて熱処理を行った。その後、ビッカース硬さ試験にて時効処理に伴う硬さ変化を調査した。その結果、焼入れままの状態で、硬さは水冷した場合よりも大きく、炉冷中に形成したナノ組織 (図 5) が硬さに寄与していることが予想された。また、今回の熱処理条件は、溶体化処理温度から冷却する際に高温側 (約 450°C~約 250°C) における冷却速度を比較的速くし、低温側 (~約 40°C) での冷却速度を徐冷としている。これによって、高温側での粒界析出を抑制しつつ、低温側でのナノ組織の形成を促進するプロセスとなっており、図 5 の結果からそれが達成されたと考えられる。しかしながら、水冷材との定量的な比較や合金組成の影響について詳細な調査が実施できていないため、これらは今後の課題である。

参考文献

1. L. K. Berg, J Gjønnes, V. Hansen, X. Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers and L. R. Wallenberg: *Acta Mater.*, 49 (2001), 3443-3451.
2. V. Hansen, O. B. Karlsen, Y. Langsrud and J. Gjønnes: *Mater. Sci. Technol.*, 20 (2004), 185-193.
3. C. Rowolt, B. Milkereit, A. Springer, M. Mihara-Narita, H. Yoshida, K. Yamashita, K. Oldenburg and O. Kessler: *J. Mater. Sci.*, 56 (2021), 20181-20196.
4. E. Thronsen, S. Shah, C. Hatzoglou, C.D. Marioara, S. Wenner, S. Andersen, B. Holmedal and R. Holmestad: *Journal of Materials Research and Technology*, 23 (2023), 5666-5680.

5. E. Thronsen, J. Frafjord, J. Friis, , C.D. Marioara, S. Wenner, S. Andersen and R. Holmestad: Materials Characterization, 185(2022), 111675.

効硬化挙動, 第 146 回春期大会講演大会, 2024
年 5 月, 名古屋大学

研究の発表

口頭発表

1. 成田麻未, 山下賢哉, 吉田英雄, 焼入れ速度を変化させた Al-6%Zn-0.75%Mg 合金のナノ組織と時

誌上発表

1. 成田麻未, 山下賢哉, 吉田英雄, 焼入れ速度を変化させた Al-6%Zn-0.75%Mg 合金のナノ組織と時効硬化挙動, 第 146 回春期大会講演概要集, p 255-256.