

(論文)

自動車パネル用Al-Mg-Si系合金のベークハード性に及ぼす予ひずみ付与と予備時効処理の複合効果

Combined Effect of Pre-straining and Pre-aging on Bake-hardening Behavior of Al-Mg-Si Alloy for Automobile Body Panels



増田哲也*1(工博)
Dr. Tetsuya MASUDA



高木康夫*1
Yasuo TAKAKI



櫻井健夫*2(工博)
Dr. Takeo SAKURAI



廣澤渉一*3(工博)
Dr. Shoichi HIROSAWA

In order to develop a new Al-Mg-Si alloy for automotive body panels, the effect of pre-straining in combination with pre-aging on the bake-hardening behavior of an Al-0.6mass%Mg-1.0mass%Si alloy was investigated by means of the Vickers hardness test, electrical conductivity measurement, differential scanning calorimetry (DSC) and transmission electron microscopy (TEM). The hardness test and DSC analysis revealed that, with a pre-aging at 343K, a pre-strain as small as 3% was found to improve the bake-hardening response during final aging at 443K. The TEM observation confirmed that the improvement of the bake-hardening response is mainly due to the enhanced precipitation of the β'' phase in the matrix. These results are explained by the consideration that dislocations induced by pre-straining reduce the concentration of quenched-in excess vacancies, resulting in both the suppressed clustering of solute atoms during pre-aging and the accelerated precipitation of the β'' phase during final aging.

まえがき＝近年、自動車の軽量化および燃費向上のため、車体へのアルミニウム合金の適用が積極的に進められている。とくに車体外板には、プレス時の優れた成形性およびへム加工性、塗装焼付け熱処理（例えば443K×1.2ks）後の高強度化が求められる。このために、プレスおよびへム加工工程においては耐力を低く、その後の塗装焼付け熱処理時に優れた時効硬化性を発揮して高強度化を図ることができ、優れた表面品質および耐食性を兼備するAl-Mg-Si系合金が適用されている。このように比較的低温、短時間の熱処理条件における時効硬化性を、とくに本稿ではベークハード性と呼ぶ。本系合金の主な析出強化相は β'' 相であり、過剰Si型Al-Mg-Si系合金組成において優れたベークハード性が得られることが知られている^{1)~3)}。

溶体化・焼入れ処理後、最終時効処理までの間に施される予備時効処理は、相分解過程初期におけるクラスタ形成挙動およびその後のベークハード性に大きな影響を及ぼし^{4)~6)}、とくに芹澤ら⁷⁾は、室温を含む343K以下の低温域で形成されるクラスタ（クラスタ(1)）は高い熱的安定性をもち、最終時効時における β'' 相の析出分布密度を低下させて強度上昇を妨げる二段時効の負の効果をもたらすのに対して、高温域（例えば373K）で形成されるクラスタ（クラスタ(2)）は、連続的な遷移により β'' 相の形成を促進すること、さらにこれら2種類のクラスタは競合形成することなどを明らかにした。本稿では、種々の予備時効条件下で形成されるクラスタを、芹澤ら

の報告⁷⁾に従ってそれぞれクラスタ(1)、クラスタ(2)と称することとする。

溶体化・焼入れ処理後、最終時効処理までの間に施される予ひずみ付与は析出速度や析出過程に大きな影響を及ぼし、Al-Mg-Si系合金においては予ひずみ付与により析出物成長のための活性化エネルギーが減少して析出過程が促進されることが報告されている^{8)~9)}。松田ら¹⁰⁾はAl-0.37mass%Mg-0.62mass%Si合金において、423Kで60ksの予備時効処理後5%の予ひずみ付与により473Kでのベークハード性が向上し、ピーク硬さが増加することを、Biroiら^{11), 12)}は溶体化処理後短時間のうちに予ひずみを付与することにより、室温でのクラスタ形成が抑制され、453Kでの最終時効中の β'' 相の析出が促進されることを報告している。

これらの結果は、自動車パネル用Al-Mg-Si系合金のベークハード性を向上させるためには、予ひずみ付与と予備時効処理の複合プロセスが非常に有効であることを示しており、予ひずみ量と予備時効条件を最適化する必要があると考えられる。本論文では、自動車パネル用Al-0.6mass%Mg-1.0mass%Si合金のベークハード性に及ぼす0.5、3%の予ひずみ付与および298-343Kにおける予備時効処理の複合プロセスの影響について調査した。

1. 実験方法

本研究で用いた合金の化学組成を表1に示す。供試材には、鋳塊に均質化処理を行い、熱間および冷間圧延に

*1アルミ・銅事業部門 真岡製造所 アルミ板研究部 *2アルミ・銅事業部門 技術部 *3横浜国立大学 大学院工学研究院

表 1 供試材の化学成分
Table 1 Chemical composition of studied alloy (mass%)

Si	Fe	Mn	Mg	Al
1.02	0.17	0.07	0.57	Bal.

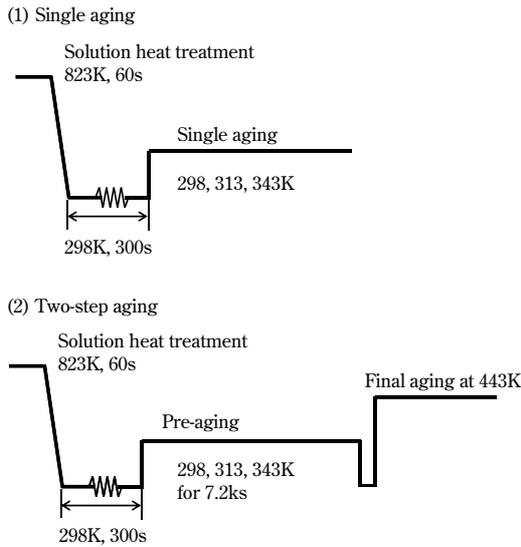


図 1 熱処理フローチャート
Fig. 1 Heat treatment flow charts

より最終板厚1.0mmとした板材を用いた。この板材を、823Kで60s保持する溶体化処理を施し、水中で焼入れた。切片法により測定した溶体化まま材の平均結晶粒径は約40 μ mであった。また、焼入れ後の供試材に対し、引張試験機を用いて0.5、3%の予ひずみを付与した。さらに比較として予ひずみを付与しない試料も作製した。

これら予ひずみを付与または予ひずみを付与しなかった試料に対して、298K、313Kおよび343Kの等温時効を施した(一段時効と称する)。なお、焼入れから時効開始までの室温での保持時間は300sとした。時効処理中、荷重19.6N、保持時間15sの条件下でピッカース硬さ試験を、また渦電流法による導電率測定を行った。代表的な試料については、示差走査熱分析(Differential scanning calorimetry, 以下DSC分析という)を昇温速度0.17K/sにて行った。さらに、298~343Kで7.2ks保持する予備時効処理後、443Kで最長1.2ksの最終時効を施して(二段時効と称する)、バークハード性を調査した。熱処理のフローチャートを図1に示す。代表的な試料に対しては、透過電子顕微鏡(TEM)による組織観察を、加速電圧200kVにて行った。

2. 実験結果

2.1 一段時効挙動に及ぼす予ひずみ付与の影響

予ひずみを0.5%、3%付与、および予ひずみを付与しなかった試料を対象に、その後の298~343Kでの一段時効中の硬さおよび導電率の変化量を図2に示す。298Kおよび313K時効により硬さは単調に増加した後一定となった。このときの硬さ変化量は、298K時効と比較して313K時効の方が高い値を示した。また、343K時効における硬さ変化量は二段階の増加を示し、二段目の急激な増加はそれぞれ10⁵sおよび10⁴s付近にて認められた。さらに、今回試験したすべての一段時効条件において、予

ひずみ量の増加とともに硬さ変化量は減少した。

導電率は、298Kおよび313K時効では時効時間の増加とともに低下した一方、343K時効では、3 \times 10³s付近でわずかに増加した後急激に減少した。さらに、今回試験したすべての一段時効条件において、予ひずみ量の増加とともに導電率変化量は減少した。導電率変化は供試材中の固溶・析出状態の変化を示唆していることから、予ひずみ付与により本試験条件下における一段時効中の時効硬化性は遅滞することが明らかとなった。

一段時効における相分解過程を明らかにするため、DSC分析を行った結果を図3に示す。クラスタ(1)の再固溶を示唆する480K付近の吸熱ピーク(ピーク1)^{2)~4)}は、時効温度の高温化とともに小さくなった。予ひずみを付与しなかった試料と比較し、予ひずみを3%付与し

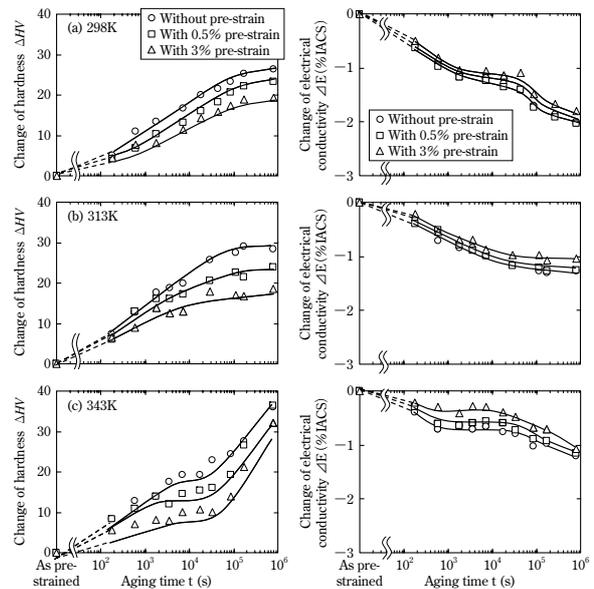


図 2 一段時効中の硬さおよび導電率の変化量
Fig. 2 Changes of hardness and electrical conductivity during single aging

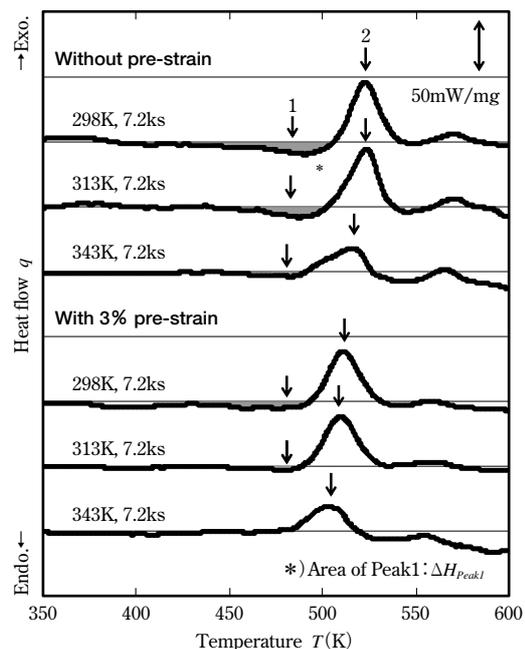


図 3 DSC 曲線
Fig. 3 DSC curves

た試料ではピーク1の面積は大幅に減少した。これらの実験結果は、予備時効温度の高温化だけでなく、予ひずみ付与によってもピーク1の面積、すなわち343K以下の一段時効中に形成するクラスタ(1)の量が減少することを示している。一方、 β'' 相の形成を示唆する510K付近の発熱ピーク(ピーク2)^{2)~4), 13), 14)}は、いずれの予備時効条件においても3%の予ひずみ付与により低温側にシフトした。

2.2 二段時効材の最終時効挙動に及ぼす予ひずみ付与の影響

予ひずみを0.5%, 3%付与、および予ひずみを付与しなかった試料を用いて種々の予備時効処理を施し、443Kでの最終時効を行った際の硬さおよび導電率の変化量を図4に示す。いずれの試料も443K時効中に硬さは増加するが、予ひずみ量の増加とともにベークハード性は顕著に向上し、導電率変化量も大きくなった。3%予ひずみ付与後に343Kで7.2ks保持する予備時効処理を行った場合に最も優れたベークハード性が得られ(図4(c)), このときの導電率変化量は予備時効を施さなかった試料の値を上回った。以上の結果より、予ひずみ付与と予備時効処理の効果的な組合せにより、443Kでの最終時効中の相分解過程が促進され、ベークハード性が向上することが明らかになった。

予ひずみ0.5%, 3%を付与、または予ひずみを付与しなかった試料に343Kで7.2ks予備時効処理を施した後、443Kで3.6ks最終時効処理した際のTEM明視野像および制限視野回折パターンを図5に示す。なお、予ひずみ付与および予備時効処理による二段時効材の硬さ変化量の増加(図4(c))は、これらの微細組織に起因するものである。低倍率での観察結果より、予ひずみ量の増加と

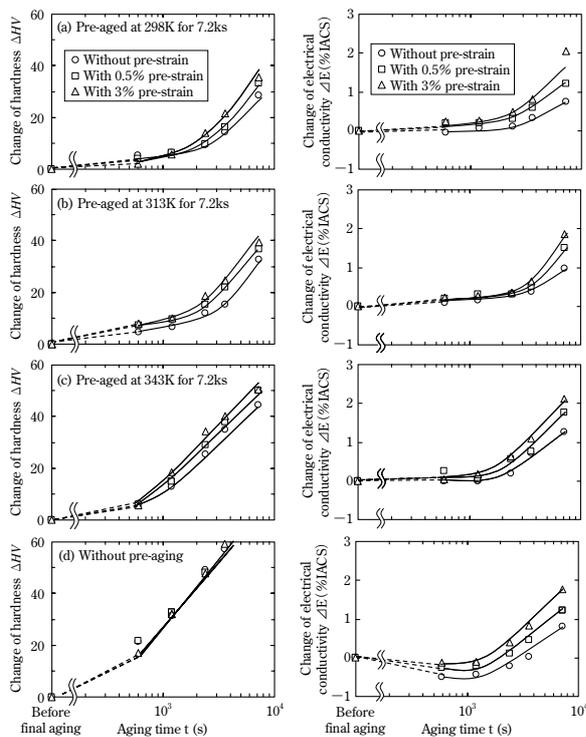


図4 443K最終時効中の硬さおよび導電率の変化量
Fig. 4 Changes of hardness and electrical conductivity during final aging at 443K

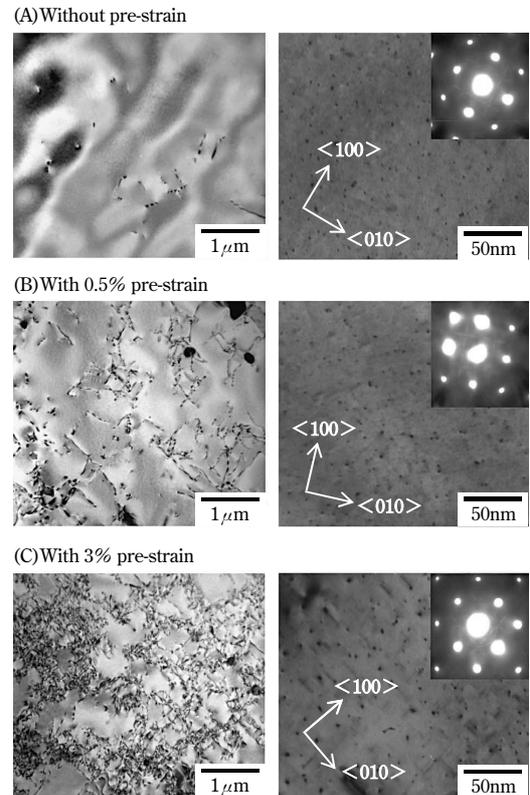


図5 TEM明視野像および制限視野回折図形
Fig. 5 TEM bright-field images and selected area diffraction patterns

もに転位密度が増加することが確認された。さらに、高倍率でのTEM観察によって認められた球状または針状析出物は、 $[010]_{Al}$ および $[100]_{Al}$ に沿ったストリークより β'' 相と推定された。予ひずみ量0.5%, 3%を付与した試料において、より強いひずみコントラストが観察されたことから、予ひずみ付与により相分解過程が促進されたものと思われる。

以上の結果より、予ひずみ付与と予備時効処理の複合プロセスによるベークハード性の向上は、主に母相中での β'' 相の析出促進によるものと考えられる。なお、暗視野像において析出物は転位線上にも認められたが、付与されるひずみ量が小さいことから、そのほとんどは母相中に存在していた。

3. 考察

3.1 予ひずみ付与によるクラスタ(1)の形成抑制について

芹澤らは3次元アトムプローブを用いた調査により、Al-0.95mass%Mg-0.81mass%Si合金の室温時効中の硬さ変化⁶⁾がクラスタ(1)の形成に起因することを報告しており⁷⁾、本調査で用いた試料の一段時効においても同種のクラスタが形成されているものと考えられる。

図2に示したとおり、予ひずみ量の増加とともに一段時効中の硬さおよび導電率の変化量が低下することから、予ひずみ付与によりその後の一段時効中の溶質原子のクラスタリング、すなわちクラスタ(1)の形成が抑制されたものと考えられる。このことは、DSC分析結果(図3)において、予ひずみ量の増加とともにクラスタ(1)の再固溶を示唆するピーク1が小さくなったことか

らも確認される。

相分解過程初期における溶質原子のクラスタリング挙動は、合金中の空孔濃度の影響を受けるものと考えられ、一方で予ひずみにより導入された転位は、焼入れ過剰空孔の消滅場所として働くものと考えられる¹⁵⁾。一般に、よく焼なました金属の転位密度 $N_{annealed}$ は $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{12} \text{m}^{-2}$ ¹⁶⁾と報告されている。小松ら¹⁷⁾は、変形による転位密度の増加 ΔN は真ひずみ ϵ と単位転位密度あたりの電気比抵抗の変化 $\Delta \rho$ から次式で求められることを報告している。

$$\Delta N = A \epsilon^n / \Delta \rho \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $A = 0.185 \text{n} \Omega \text{m}$, $n = 0.648$ (Al-0.47mass%Mg合金の場合)、 $\Delta \rho = 3 \times 10^{-25} \Omega \text{m}^3$ (99.996%高純度アルミニウムの場合)¹⁸⁾である。上記の定数が本系合金にも適用できるものと仮定すると、予ひずみ3% ($\epsilon = 0.0296$)を付与した試料の転位密度 $N_{pre-strain}$ は、 ΔN が $N_{annealed}$ よりも十分大きいために $\sim 1 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ と推定される。さらに、予ひずみ3%付与、または予ひずみを付与しなかった試料の平均転位間距離 L は

$$L = 1/N^{1/2} \quad \dots \dots \dots (2)$$

より¹⁹⁾、それぞれ $1 \times 10^{-7} \text{m}$ および $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6} \text{m}$ となる。以上の結果より、298Kにおいて焼入れ過剰空孔が転位で消滅するまでの寿命 τ は次式で表わされる。

$$\tau = L^2/D_v \quad \dots \dots \dots (3)$$

式(3)より²⁰⁾、予ひずみ3%を付与した試料で7s、予ひずみを付与しなかった試料で $4 \times 10^2 \sim 4 \times 10^3 \text{s}$ と計算される。なお、空孔の拡散係数 D_v は、温度 T におけるアルミニウムの自己拡散係数 $D(T)$ と、熱平衡空孔濃度 $C_v(T)$ を用いて式(4)のように求められる²¹⁾。

$$D_v = D(T)/C_v(T) \quad \dots \dots \dots (4)$$

ここで $D(T)$ は、アルミニウムの自己拡散の振動数因子 $D_0 = 1.37 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 、活性化エネルギー $Q = 123 \text{kJmol}^{-1}$ 、ガス定数 $R = 8.31 \text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ を用いて式(5)のように表わされる。

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/RT) \quad \dots \dots \dots (5)$$

一方、 $C_v(T)$ は次式により求めた²²⁾。

$$C_v(T) = \exp(2.4) \exp(-73.3[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]/RT) \quad \dots \dots (6)$$

なお、溶体化処理により試料に導入された焼入れ過剰空孔は転位以外の欠陥(例えば結晶粒界など)においても消滅する可能性があるが、上述した空孔寿命 τ の推定より、主として予ひずみ付与によって導入された転位が焼入れ過剰空孔濃度を効果的に減少させ、溶質原子の拡散遅滞をもたらすものと考えられる。その結果、一段時効中のクラスタ(1)の形成が抑制され、母相中の溶質原子の過飽和度が高く維持されたものと結論付けられる。

3.2 予ひずみ付与による β'' 相の形成促進について

図4に示したとおり、予ひずみ付与と予備時効処理の効果的な組合せにより、その後の443Kにおけるベークハード性が向上し、とくに343Kで7.2ks保持した場合に予ひずみ付与の効果が最も顕著となることが明らかとなった。予ひずみ付与によるベークハード性の改善効果は、DSC分析結果(図3)において β'' 相の形成を示すピーク2が低温側にシフトしていることから確認される。し

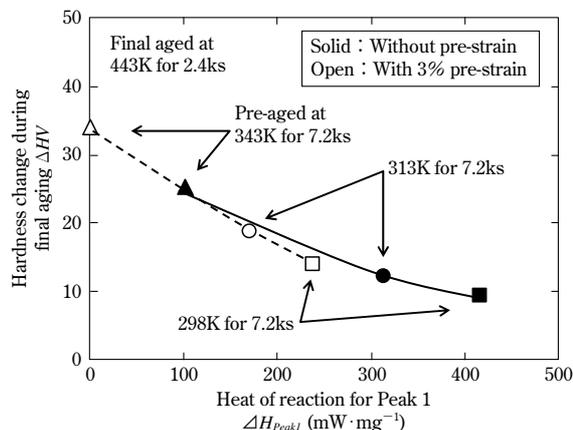


図6 443Kで2.4ks最終時効中の硬さ変化量 ΔHV とピーク1反応熱量 ΔH_{Peak1} の関係

Fig. 6 Relationship between hardness change during final aging at 443K for 2.4ks; ΔHV , and heat of reaction for Peak 1; ΔH_{Peak1}

たがって、わずか0.5~3%の予ひずみ付与および予備時効処理の複合プロセスは、成形性を低下させずに自動車パネル材の強度向上を実現するための新しい製造プロセスとして有効であるものと考えられる。

予ひずみ付与と予備時効処理の複合プロセスによる β'' 相の形成促進は、一段時効中の硬さ変化挙動と同様に(3.1節を参照)、クラスタ(1)の形成量の違いにより説明することができる。予ひずみ3%を付与、または予ひずみを付与しなかった試料について、図4に示す種々の予備時効処理後の443K最終時効における硬さ変化量 ΔHV と図3に示すDSC曲線とベースラインで囲まれる面積により求めたピーク1の反応熱量 ΔH_{Peak1} の関係を図6に示す。予ひずみの有無によらず、 ΔH_{Peak1} の減少につれて ΔHV が増加している。このことから、443Kでのベークハード性は、予備時効中のクラスタ(1)の形成量でほぼ決定されているものといえる。すなわち、予ひずみ付与によってその後の予備時効中のクラスタ(1)の形成が抑制され、溶質原子の過飽和度が高く維持された結果、443Kでの最終時効時における β'' 相の析出が促進され、ベークハード性が向上したものと考えられる。

むすび = 自動車パネル用Al-0.6mass%Mg-1.0mass%Si合金のベークハード性を向上させるために、予ひずみおよび予備時効処理の複合プロセスの有効性について、硬さ、導電率測定、DSC分析、およびTEM観察による調査を行った。予ひずみ量の増加に伴って、その後の一段時効中の硬さや導電率変化量、DSC分析における480K付近の吸熱ピーク面積が減少することが明らかとなった。これらの結果は、予ひずみ量の増加とともに343K以下での一段時効中に形成するクラスタ(1)の量が減少することを示唆している。一方、TEM観察およびDSC分析により、443Kで7.2ksの最終時効における β'' 相の析出が予ひずみ付与によって促進されることが明らかとなった。ベークハード性に及ぼす予ひずみ付与の影響は、その後の予備時効条件に依存し、予ひずみ量3%の場合、343Kで7.2ks保持する予備時効処理との組合せが最も有効であった。以上の結果は、予ひずみによって導入された転

位での焼入れ過剰空孔の急速な消滅により、その後の予備時効中のクラスタ形成が抑制されることで説明できる。

参 考 文 献

- 1) J. Langerweger. Aluminium Technol. 1986, Vol.49, p.216-222.
- 2) W. F. Miao et al. Scr. Mater. 1999, Vol.40, p.873-878.
- 3) A. K. Gupta et al. Mater. Sci. Eng. A. 2001, Vol.316, p.11-17.
- 4) G. A. Edwards et al. Acta Mater. 1998, Vol.46, p.3893-3904.
- 5) M. Murayama et al. Acta Mater. 1999, Vol.47, p.1537-1548.
- 6) S. Hirose et al. Mater. Sci. Forum. 2005, Vol.475-479, p.357-360.
- 7) A. Serizawa et al. Metall. Mater. Trans. A. 2008, Vol.39A, p.243-251.
- 8) H-L. Lee et al. Scr. Metall. Mater. 1991, Vol.25, p.2165-2170.
- 9) R. S. Yassar et al. Metall. Mater. Trans. A. 2005, Vol.36A, p.2059-2065.
- 10) 松田健二ほか. 軽金属. 1995, Vol.45, p.95-100.
- 11) Y. Birol. Scr. Mater. 2005, Vol.52, p.169-173.
- 12) Y. Birol et al. Scr. Mater. 2006, Vol.55, p.625-628.
- 13) I. Dutta et al. J. Mater. Sci. Lett. 1991, Vol.10, p.323-326.
- 14) N. Maruyama et al. Scr. Mater. 1997, Vol.36, p.89-93.
- 15) M. Murakami et al. Philos. Mag. 1970, p.1119-1126.
- 16) W. D., Jr. Callister. Materials Science and Engineering, An Introduction. John Wiley & Sons, 2007, p.166.
- 17) S. Komatsu et al. Proceedings of ICAA-6, 1998, p.991-996.
- 18) J. G. Rider et al. Philos. Mag. 1966, Vol.13, p.289-303.
- 19) J. Friedel. Dislocations. Pergamon Press, 1964, p.239.
- 20) 伊藤吾郎. 熱処理. 1998, Vol.38, p.165-173.
- 21) R. O. Williams. Acta Metall. 1957, Vol.5, p.55-56.
- 22) R. O. Simmons et al. Phys. Rev. 1960, Vol.117, p.52-61.