



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Al-Mg-Si合金の再結晶挙動に及ぼすスカンジウムとジルコニウム添加の影響
Author(s)	池田, 賢一; 高下, 拓也; 秋吉, 竜太郎 他
Citation	軽金属, 66(11), 609-616 https://doi.org/10.2464/jilm.66.609
Issue Date	2016-11-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75349
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Light Met. 66(11)_ 609-616 (2016).pdf



Al-Mg-Si 合金の再結晶挙動に及ぼす スカンジウムとジルコニウム添加の影響

池田 賢一*・高下 拓也**・秋吉 竜太郎***・波多 聡****
中島 英治****・山田 和広*****・金子 賢治*****

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 66, No. 11 (2016), 609-616
© 2016 The Japan Institute of Light Metals

Effects of Scandium and Zirconium addition on recrystallization behavior of Al-Mg-Si alloy

Ken-ichi IKEDA*, Takuya TAKASHITA**, Ryutaro AKIYOSHI***, Satoshi HATA****
Hideharu NAKASHIMA*****, Kazuhiro YAMADA***** and Kenji KANEKO*****

The effects of thermally stabilized particles in Al-Mg-Si alloy on recrystallization behavior were investigated to obtain fundamental knowledge to control microstructure, texture and mechanical properties of this alloy. In this study, the Al-Mg-Si-Sc-Zr alloy was cast, homogenized and hot rolled. Three types of spherical $Al_3(Sc, Zr)$ particles with $L1_2$ structure: rod-like incoherent, spherical semi-coherent and spherical incoherent particles were observed in the hot-rolled sample in the Al-Mg-Si-Sc-Zr alloy by using TEM, STEM and EDS. In addition, it was found that all particles have the core-shell structure with the core enriched with Sc and the shell enriched with Zr atoms by 3D-ET and STEM-EDS. It is considered that these particles are formed during casting, homogenized treatment and hot rolling. The results of crystal orientation distribution of annealed sample after cold rolling indicated that the presence of $Al_3(Sc, Zr)$ particles may interfere with the recrystallization (the grain growth) until 600°C. From the comparison with the driving force of primary recrystallization and grain growth, and the pinning force of $Al_3(Sc, Zr)$ particles, it was suggested that these particles mainly contribute to the suppression of grain growth. The results of *in-situ* heating SEM/EBSD analysis of cold rolled Al-Mg-Si-Sc-Zr alloy supported the suggestion.

(Received May 10, 2016 Accepted July 20, 2016)

Keywords: Al-Mg-Si alloy, recrystallization, precipitation, grain growth, pinning force

1. 緒 言

近年、車体軽量化の観点から、自動車用構造部材へのアルミニウム合金の適用が増加している。自動車用板材においては、その成形性と強度の両立が重要である。Al-Mg-Si系合金は、成形性が良好な焼なまし状態でプレス成形を行い、その後の塗装焼付け時に形成されるMg-Si相の β'' で、さらなる高強度化が可能な合金であり、アルミニウム合金の中では自動車用板材に適した合金であると言える¹⁾。しかし、その強

度はいまだ340MPa級や440MPa級の鋼板²⁾に比べて劣るため、塗装焼付けによる高強度化を利用しつつ、プレス成形性を損なわない強度-延性バランスのよいAl-Mg-Si系合金を開発できれば、さらなる需要拡大につながると考えられる。

一般に材料の強化手法は、固溶強化、析出強化および結晶粒微細化強化などが挙げられる。析出強化の場合、熱的に安定な析出物を利用すると、結晶粒微細化強化による高強度化との複合的な高強度化が期待される。析出強化型アルミニウム合金の代表例としては7000系アルミニウム合金として知

*北海道大学 大学院工学研究院 材料科学部門 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目) Division of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University (Kita 13, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)
E-mail: ikeda.ken-ichi@eng.hokudai.ac.jp

**九州大学 大学院総合理工学府 物質理工学専攻大学院生 (春日市) [現在: JFEスチール株式会社] Graduate Student, Department of Molecular and Material Sciences, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University (Kasuga-shi, Fukuoka) [Present: JFE Steel Corporation]

***九州大学 大学院総合理工学府 物質理工学専攻大学院生 (春日市) [現在: 株式会社神戸製鋼所] Graduate Student, Department of Molecular and Material Sciences, Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University (Kasuga-shi, Fukuoka) [Present: Kobe Steel, Ltd.]

****九州大学 大学院総合理工学研究院 融合創造理工学部門 (春日市) Department of Engineering Sciences for Electronics and Materials, Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University (Kasuga-shi, Fukuoka)

*****九州大学 大学院工学研究院 材料工学部門 (福岡市) Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University (Fukuoka-shi, Fukuoka)

られるAl-Zn-Mg系合金が挙げられるが、延性に乏しく上記のようなプレス成形には適さない。そこで、Al-Mg-Si系合金の組成を基本としたうえで、熱的に安定な析出物を析出させる元素を考慮した材料設計が必要である。本研究では、以下に示す理由からアルミニウムとの金属間化合物を形成するスカンジウム (Sc) とジルコニウム (Zr) を選択した。アルミニウムへScとZrを複合添加した合金は、優れた力学特性を示すことから注目されて研究がなされてきた。500℃と600℃におけるAl-Sc-Zr三元系状態図によると、母相に加えてAl₃ScとAl₃Zrが共存する領域が広範囲に存在することなどが報告されている³⁾。この時、Al₃ScとAl₃ZrはAl₃(Sc, Zr)という複合相を形成する³⁾。特にAl₃(Sc, Zr)は、Al₃Scよりもエネルギー的、熱的および電子構造が安定であり、高温でも粗大化の速度が遅く、非常に安定な相であることが知られている⁴⁾。Al-Sc-Zr合金中のAl₃(Sc, Zr)の析出形態は球状であり、中心部はSc濃度が高く、外周部はZr濃度が高いコアシェル構造を形成する⁵⁾。これはアルミニウム中のScの拡散速度がZrに比べて極めて速く、その拡散速度の差によりAl₃Scの析出の後にAl₃Zrが被覆するように析出することによって報告されている。また、Al-Sc合金の研究において、Scを含んだアルミニウム過飽和固溶体は熱的に不安定なため、その分解速度が著しく速いことが示されている⁴⁾。したがって、Al₃Scは母相内に短時間で均一に析出するため、Al₃(Sc, Zr)も均一に析出することが考えられる。Al₃(Sc, Zr)の結晶構造はL1₂構造を有しており、母相のアルミニウムとの格子ミスフィットが約+1.3%と小さく、界面エネルギーが低いので整合に析出する。そのうえ、凝固中に晶出した場合は有効な再結晶粒の核生成サイトとしても働くと考えられる。

このように、Al₃(Sc, Zr)は「母相内に均一に析出する」、「母相との整合性が高い」、「熱的安定性が高い」という3つの特長を有していることから、析出強化と結晶粒微細化強化による強度向上が期待される。結晶粒微細化強化は他の強化法に比べて延性の低下が少ないため、複合添加による延性を維持したままの高強度化が可能であると考えられる。

これまで、Al-Sc-Zr系三元合金においては過飽和固溶体からの時効析出挙動についての詳細な研究^{5)~9)}が行われている。その結果、Al₃(Sc, Zr)は優れた特性を示す反面、熱的安定性が高いゆえに過飽和固溶体への分解に高温長時間を有することが明らかとなっている。例えば、岩村らの検討⁵⁾ではAl₃(Sc, Zr)の分解のために650℃で200hという高温長時間の溶体化処理を行っているが、このような熱処理は実用上非現実的である。実用材料への展開を考えるうえでは、上記のような高温かつ長時間の溶体化処理と析出処理を考えるのではなく、凝固組織中に第二相粒子（晶出物や析出物）が存在する状態での最適な加工熱処理を検討することが現実的である。本研究では上記の理由でこれまでほとんど研究がなされていなかったSc, Zr複合添加Al-Mg-Si系合金を作製し粒子の存在状態と加工熱処理に伴う再結晶粒成長挙動を詳細に調査することで、Sc, Zr複合添加Al-Mg-Si系合金の実用材料としての可能性について検討した。

2. 実験方法

本研究では、Al-Mg-Si合金にScとZrを複合添加した

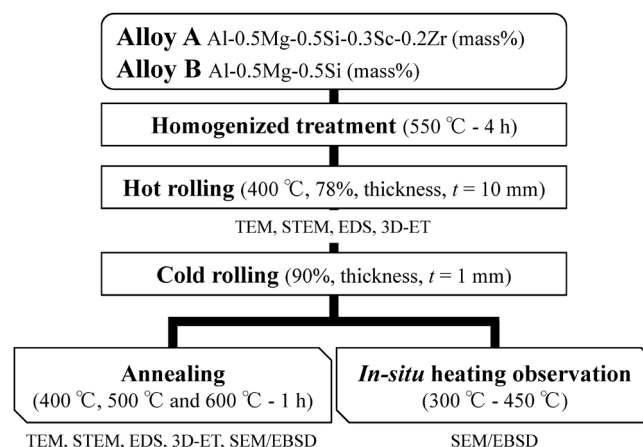


Fig. 1 Production and experimental process of samples.

Al-0.5Mg-0.5Si-0.3Sc-0.2Zr (数字はmass%) 合金 (以下A合金) とAl-0.5Mg-0.5Si合金 (以下B合金) を用いた。両合金を、均質化処理 (550℃-4h) および熱間圧延 (圧延開始温度400℃, 圧下率78%, 厚さ10mm) を施した。両合金の熱間圧延試料については、内部に存在する第二相粒子の分布状態や組成を明らかにするために、透過電子顕微鏡法 (Transmission Electron Microscopy: TEM) および走査透過電子顕微鏡法 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) による観察ならびにエネルギー分散X線分光法による組成分析 (STEM-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS) を行った。また、第二相粒子の形態を明らかにするために三次元電子線トモグラフィ (3 Dimensional Electron Tomography: 3D-ET) 法を用いたSTEM観察も実施した。3D-ET観察にはMel-Build社製HATA-8075を試料ホルダとして用い、傾斜角度範囲±75°, STEM像取得角度1~2°で連続傾斜像を取得し、逐次反復再構成法 (Simultaneous Iterative Reconstruction Technique: SIRT) により三次元再構築を行った。

熱間圧延試料に、圧下率90%の冷間圧延を施した冷間圧延試料を対象として、再結晶挙動の評価を目的として加工熱処理に伴う組織変化の観察を行った。冷間圧延試料に加えて、冷間圧延後に400℃, 500℃および600℃で1hの熱処理を施した冷間圧延-焼なまし試料について、圧延方向断面 (RD面) の電子線後方散乱回折 (SEM/EBSD: Electron Back Scatter Diffraction) 法による結晶方位解析を行った。一部の試料については、粒子の分布状態等を明らかにするために、TEM/STEM観察と3D-ET法による組織評価を行った。また、同一視野の熱処理による組織変化を明らかにするために、SEM用加熱ステージを用いたその場加熱SEM/EBSD解析を300℃から450℃まで50℃間隔で行った。各温度での保持時間は1.5hとし、解析面は圧延面 (ND面) とした。SEM/EBSD法による観察試料の作製手法はAl-Mg-Si系合金の結晶方位解析を行った著者らの研究グループの手法¹⁰⁾と同様の手法を用いた。以上で得られた、A合金の組織情報すなわち、冷間圧延試料の組織、第二相粒子の存在状態および冷間圧延-焼なまし試料の組織から再結晶挙動に及ぼすScとZr添加の影響について検討した。Fig. 1に試料の製造工程と実験の流れを示す。

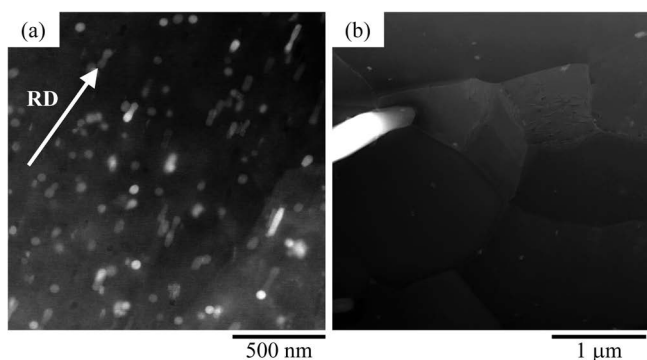


Fig. 2 HAADF-STEM images of hot-rolled sheets: (a) Al-Mg-Si-Sc-Zr (Alloy A) and (b) Al-Mg-Si (Alloy B).

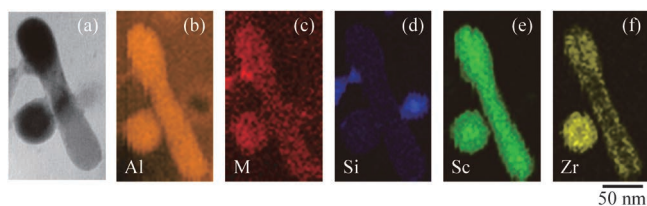


Fig. 3 (a) HAADF-STEM image and (b)–(f) STEM-EDS elemental maps of particles in hot-rolled sheet of Alloy A.

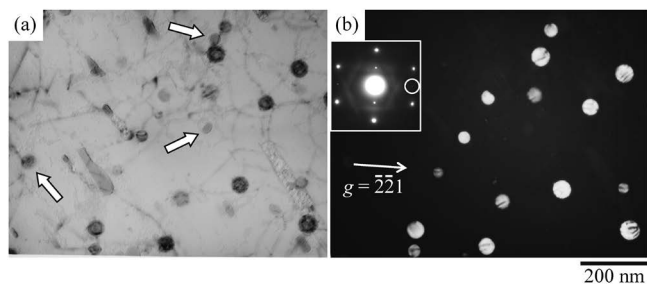


Fig. 4 (a) BF-TEM image and (b) DF-TEM of particles in hot-rolled sheets of Alloy A.

3. 実験結果および考察

3.1 熱間圧延試料の微視組織解析

A合金とB合金の熱間圧延試料の圧延方向平行横断面 (TD面) からの観察の結果, A合金のND方向の結晶粒幅は6~18 μm, B合金の結晶粒幅は65~300 μmであり, ScとZrを複合添加することによって, 熱間圧延の段階で結晶粒が微細化することが明らかになった。その理由としては, 鑄造段階においてA合金では $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ が凝固中に晶出し, 結晶粒が微細化したと考えられる。Fig. 2は, 両合金の熱間圧延試料の結晶粒内部組織のHAADF (High-Angle Annular Dark-Field)-STEM像である。図中で明るいコントラストで示される領域は, 原子番号の大きな元素が存在することを示しており, A合金中には, 球状や棒状などの様々な形態の第二相粒子が存在することが明らかになった。Fig. 2(a)のHAADF-STEM像から第二相粒子のアスペクト比を求めた結果, 1.5以下の球状粒子と1.5以上の棒状粒子が混在しており, 棒状粒子の長軸が圧延方向に配向していることがわかった。各粒子のEDS点分析の結果, 球状粒子の主要成分はAl, ScおよびZrであり, 棒状粒子はAlとSiもしくは, Al, ScおよびZrで

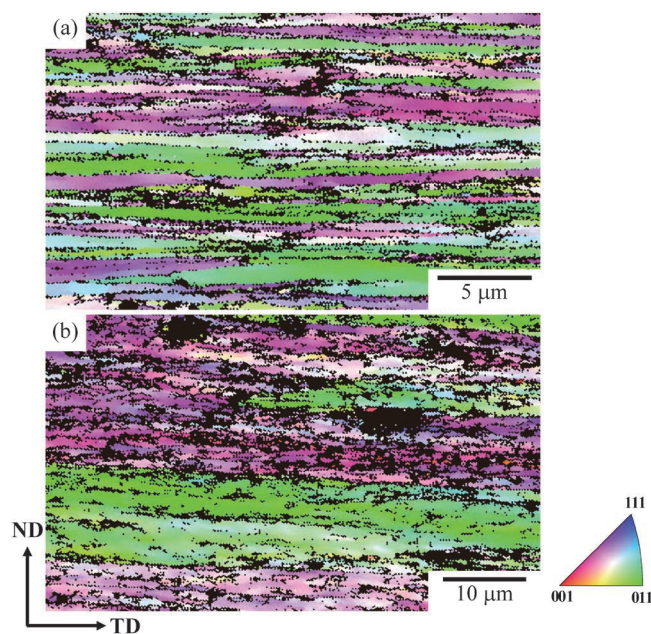


Fig. 5 ND plane crystal orientation distribution maps of cold rolled sheets: (a) Alloy A and (b) Alloy B.

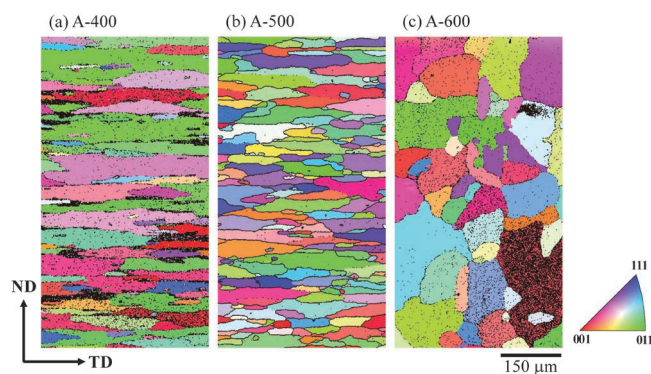


Fig. 6 ND plane crystal orientation distribution maps of cold rolled and annealed sheets of Alloy A: (a) A-400, (b) A-500 and (c) A-600.

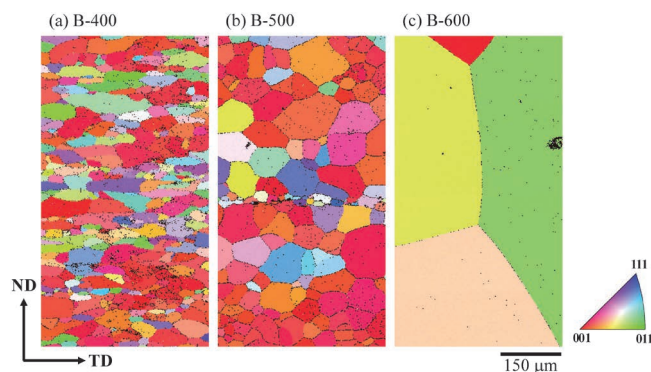


Fig. 7 ND plane crystal orientation distribution maps of cold rolled and annealed sheets of Alloy B: (a) B-400, (b) B-500 and (c) B-600.

あった。本研究で用いた合金は Mg_2Si 安定相が存在することを考えると過剰Si合金に分類される合金組成であるため, Si単体で晶出もしくは析出することも予想される。したがって, 棒状粒子に上記の2種類の組成が存在したことが考え

られる。Fig. 3にA合金の熱間圧延試料に存在するとともにAl, ScおよびZr組成を有する球状粒子と棒状粒子のSTEM-EDS元素マッピングを示す。ScとZrのマッピング像において、Al-Sc-Zr三元系合金で報告された $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 析出物⁵⁾と同様のコアシェル構造が観察された。Fig. 4(a)に球状粒子と棒状粒子が同一結晶粒内に存在する領域において観察したTEM明視野像を示す。また、Fig. 4(b)の内挿図にはこの領域の電子線入射方向〈114〉の電子回折図形を示しているが、 L_{12} 構造に起因する規則格子反射が確認できる。内挿図中の白丸で示した規則格子反射の回折波で結像したTEM暗視野像をFig. 4(b)に示す。明視野像中に存在する球状粒子の多くはこの回折波により励起されていることから、母相と特定の方位関係を持って析出した $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ と考えられる。これらの球状粒子について母相の220回折波を用いた二波励起条件での明視野観察を行った結果、波状のモアレを確認することができた。整合粒子の場合、粒子の位置にAshby-Brownコントラストと呼ばれるコーヒー豆状のひずみコントラストが観察されるが、非整合化が進むにつれて、波状のコントラストに変化することが報告されている¹¹⁾。したがって、Fig. 4(b)で励起された球状粒子は非整合粒子であることが明らかになった。一方、明視野像中の白矢印で示した球状粒子や棒状粒子は、暗視野像には励起されなかった。棒状粒子が L_{12} 構造を有する $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ であるかどうかを判別するために抽出レプリカ法によりTEM試料作製を行い、析出物のみの電子回折図形を解析した。その結果、 L_{12} 構造を有する $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ であることが確認できた。球状粒子と異なるのは母相との方位関係を有していない点のみである。Normanらが報告したAl-Sc-Zr三元合金鑄造材やFullerらが報告したSc, Zr複合添加5754アルミニウム合金熱間圧延材の研究結果^{12), 13)}をふまえると、棒状粒子は鑄造後の凝固の際に共晶反応により生成したと考えられる。また、励起されなかった球状粒子（白矢印）においては、STEM-EDSの結果、Sc濃化領域が球状粒子内に存在することがわかった。さらに、STEM-EDSと3D-ETを組み合わせで元素分析を行ったところ、Sc濃化領域は円筒状に存在することが確認された¹⁴⁾。これは棒状粒子が熱間圧延中に分断され、球状化したことが予想される。

以上の結果より、Al-Mg-Si合金にScとZrを微量添加すると、 L_{12} 構造を有する $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ が存在することが明らかになった。加工熱処理工程において、その存在形態が異なり、熱間圧延試料中に存在するのは、2種類の球状粒子および棒状粒子であった。棒状粒子と母相との方位関係を有しない球状粒子は凝固時に形成され、母相との方位関係を有する球状粒子は、均質化処理中に生じたことが示唆された。

3.2 冷間圧延試料と焼なまし試料の微視組織解析

Fig. 5は各合金の冷間圧延後のRD面の結晶方位分布図である。各結晶のND面の方位で色づけを行っている（以下、同様の方法で結晶方位分布を示す）。A合金の方が、結晶粒幅が小さいことがわかる。3.1節で述べたように、熱間圧延後にA合金には $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ が存在していることで結晶粒幅が微細化しており、冷間圧延後にもその影響が残っていることになる。両合金ともにアルミニウム合金の典型的な強圧延集合組織であるBrass方位、Copper方位およびS方位で占められており、冷間圧延後の集合組織に大きな違いは見られな

かった。

Fig. 6は、A合金の冷間圧延試料に400°C (A-400)、500°C (A-500) および600°C (A-600) で1hの焼なましを施した後のRD面での結晶方位分布図である。A-400とA-500は伸長した結晶粒が確認され、冷間圧延の影響が残存していることが考えられるが、A-600では、ND方向への粒成長が生じていることがわかった。一方、Fig. 7には、B合金の各熱処理後 (B-400, B-500 および B-600) のRD面の結晶方位分布図を示している。B-400には冷間圧延の影響が残り伸長した結晶粒が見受けられるが、B-500では等軸粒に成長していた。また、B-600の観察視野には、4個の結晶粒しか確認できなかったことから、1mmの板厚方向には2~3個の結晶粒のみ存在していると考えられる。

Fig. 6とFig. 7で示した結晶方位情報より、集合組織成分の分布状態を確認したところ、B合金の焼なまし試料ではCube方位粒の占有率が高い再結晶集合組織を形成していたが、A合金ではランダムな結晶方位分布となっていた。以上の結果より、 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ は冷間圧延後の焼なまし過程において、無添加のAl-Mg-Si合金とは異なる再結晶粒成長挙動を示すことが明らかになった。また、集合組織のランダム化が起きていることから、成形性の向上に寄与する組織制御の可能性を有することが示唆された。

3.3 再結晶粒成長に及ぼす $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子の影響

3.2節で示したように、 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子によってAl-Mg-Si合金は加工熱処理に伴う組織形成過程が変化することが明らかになった。そこで、 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子が組織形成にどのように影響を及ぼすのかについて組織観察結果をもとに定量的に評価を行う。冷間圧延後の焼なましによって、加工組織は回復過程を経て、一次再結晶、正常粒成長もしくは二次再結晶へと組織形成が進行する。この過程において、再結晶の駆動力と粒子によるZener force (粒界ピンング力) の大小関係によって再結晶の進行もしくは遅延が決定する。すなわち、『再結晶の駆動力>Zener force』となれば、再結晶は進行し、『再結晶の駆動力<Zener force』となれば再結晶は遅延する。本研究では、再結晶の駆動力をSEM/EBSD法によって得られた結晶方位情報から、 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子のZener forceをTEM/STEM観察と3D-ET法によって得られた粒子の空間分布情報から求め、両者の比較を行った。

3.3.1 冷間圧延試料の一次再結晶の駆動力

冷間加工が施された金属材料の焼なまし（熱処理）に伴う再結晶は一次再結晶と呼ばれており、加工により導入された蓄積ひずみエネルギーが一次再結晶の駆動力となる。冷間圧延により導入される転位下部組織は焼なまし初期において回復が起るため、結晶粒内は亜結晶粒が多く存在すると考えられる。本研究では、SEM/EBSD法で得られた冷間圧延試料の亜結晶粒界エネルギーを蓄積ひずみエネルギーとみなして駆動力を評価した¹⁵⁾。Fig. 5で示したA合金の冷間圧延試料の方位情報より、測定点間の方位差が15°以下となる境界を観察面に対して垂直な亜結晶粒界とみなし、式(1)に示すRead-Shockleyの式^{16), 17)}を用いて方位差、 θ_i における粒界エネルギー、 γ_i を算出した。

$$\gamma_i = \gamma_m \frac{\theta_i}{\theta_m} \left(1 - \ln \frac{\theta_i}{\theta_m} \right) \quad (1)$$

ここで、 γ_m と θ_m は大角粒界のエネルギーと方位差であり、本研究ではそれぞれ 0.32J/m^2 と 15° とした¹⁸⁾。SEM/EBSD法では、正六角形ピクセルを用いた結晶方位分布図を作成しており、測定点間距離、 x を用いると、測定点間の境界長さは $x/\sqrt{3}$ となる。この長さを単位長さとして、観察視野内の方位差 θ_i を有する亜結晶粒界の個数、 n_i を用いて、単位長さあたりの亜結晶粒界エネルギーは $n_i \cdot \gamma_i \cdot x/\sqrt{3}$ で求めることができる。観察視野内の 15° 以下の亜結晶粒界エネルギーの総和、 γ_t は、 $\gamma_t = \sum \gamma_i$ となる。 γ_t を観察面積で除することで、一次再結晶の駆動力を求める。Fig. 5中の黒の測定点は、方位解析の信頼性が悪い点であることから、解析対象の面積から除外したうえで求めた観察視野面積、 S を用いると、次式により一次再結晶の駆動力、 $P_1[\text{J/m}^3=\text{Pa}]$ を求めることができる。

$$P_1 = \frac{\gamma_t}{S} \quad (2)$$

Fig. 5(a) に示すA合金冷間圧延試料の方位差 15° 以下の亜結晶粒界長さより、 γ_t と S を求めたところ、それぞれ $7.69 \times 10^{-4}\text{J/m}$ と $6.49 \times 10^{-10}\text{m}^2$ となり、式(2)から P_1 を求めたところ、 1.18MPa となった。この値と次項で示す粒子によるZener forceおよび正常粒成長の駆動力との比較を行う。

3.3.2 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子によるZener force

結晶粒内に存在する析出物などの分散粒子は、転位の移動を阻害することで粒子分散強化による強度増加に寄与するが、結晶粒径と集合組織制御の観点からも重要な組織因子でもある。再結晶の素過程は粒界移動であるため、結晶粒内の分散粒子が粒界移動を阻害することで、結晶粒微細化などの諸現象に繋がることになる。本研究で用いたAl-Mg-Si合金にScとZrを微量添加すると、晶出物や析出物などの多くの $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子が存在する。本項では、 500°C と 600°C で焼なましを施した試料について、試料内に存在する粒子のZener force^{18),19)}について検討する。粒子と粒界の相互作用は両者が形成する界面の整合性によって大きく変化する。Fig. 8(a) は母相と非整合な方位関係となる粒子が粒界移動に及ぼす影響を示した模式図である。粒界移動の方向は図中のY方向であり、移動方向と逆向きに働く力が粒子によるZener forceである。Fig. 8(a) より粒界エネルギー、 γ_{gb} と析出粒子径、 d を用いてZener forceを表すことができ、非整合粒子1個あたりのZener force、 F_i は、

$$F_i = \pi d \cos \alpha \cdot \gamma_{gb} \sin \alpha \quad (3)$$

となる。ここで α は粒界と粒子のなす角度である。 $\alpha=45^\circ$ のとき、最大値 F_{is} をとり、その値は、

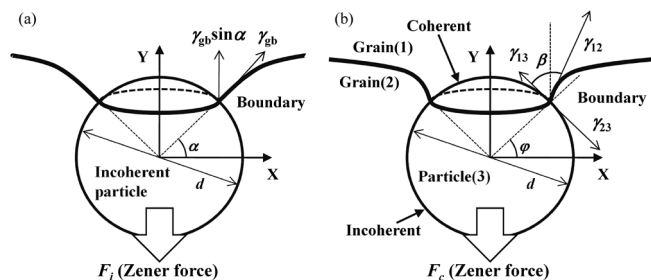


Fig. 8 The interaction between a grain boundary and a spherical particle: (a) an incoherent particle and (b) a coherent particle.

$$F_{is} = \frac{\pi d \gamma_{gb}}{2} \quad (4)$$

となる。これをもとに単位体積あたりの非整合粒子のZener force、 P_i を求める。単位体積あたりの非整合粒子の数を N_v とすると、粒界が単位面積あたりに接触する粒子の数、 N_s は、 $N_s = d \cdot N_v$ となる。これより、存在する粒子に明瞭な大きさ分布がない場合、粒界の単位面積あたりに対して非整合粒子が有するZener force、 P_i は式(5)で示される。

$$P_i = N_s \cdot F_{is} = \frac{N_v \pi d^2 \gamma_{gb}}{2} \quad (5)$$

Fig. 8(b) は、母相と整合な方位関係を有する粒子と粒界移動の関係を示した模式図である。粒界移動の方向は非整合粒子の場合と同様であり、この粒子はGrain (1) に対して整合関係、Grain (2) に対して非整合関係になる。粒子表面と粒界の接点において、界面エネルギーの釣り合いを考えると、

$$\gamma_{23} = \gamma_{13} + \gamma_{12} \cos \beta \quad (6)$$

となる。ここで、 γ_{12} は粒界エネルギー、 γ_{13} はGrain (1) と粒子の整合界面エネルギーおよび γ_{23} はGrain (2) と粒子の非整合界面エネルギーであり、 β はFig. 8(b) に示す角度となる。これより、整合粒子1個あたりのZener force、 F_c は粒界と整合粒子のなす角度、 ϕ を用いると

$$F_c = \pi d \cos \phi \cdot \gamma_{12} \cos(\beta - \phi) \quad (7)$$

で表される。 $\phi=\beta/2$ および $\beta=0$ のとき、最大値 F_{cs} をとり、その値は、

$$F_{cs} = \pi d \gamma_{12} \quad (8)$$

となる。非整合粒子の場合と同様に、粒界の単位面積あたりに対して整合粒子が有するZener force、 P_c は式(9)で示される。

$$P_c = N_s \cdot F_{cs} = N_v \pi d^2 \gamma_{12} \quad (9)$$

式(5)と式(9)を比較すると、粒界と粒子のなす角度が 90° 以下となる場合、整合粒子のZener forceが大きくなる。

本研究では、A合金の 500°C および 600°C 焼なまし試料中(A-500, A-600)の粒子のTEM/STEM観察および3D-ET法による解析から、粒子の整合性および平均粒子径、 d と数密度、 N_v を求めた。Fig. 9(a)と(c)は、それぞれA-500とA-600のHAADF-STEM像である。また、Fig. 9(b)と(d)は、3D-ET法を用いて取得したA-500とA-600中に存在する粒子の三次元再構築像であり、同一領域を 45° 回転させた像を並列させて示している。これらの視野を含め、複数視野の空間分布情報をもとに両者の d と N_v を求めたところ、A-500では $d=45.7\text{nm}$ 、 $N_v=1.15 \times 10^{20}$ 個/ m^3 となり、A-600では $d=89.9\text{nm}$ 、 $N_v=3.25 \times 10^{19}$ 個/ m^3 となった。また、棒状粒子の存在頻度は大きく減少していることが明らかになった。したがって、Zener forceの算出には棒状粒子は無視できると考えた。また、TEM観察により、球状粒子の整合性を評価した結果、A-600中の粒子はほぼすべてが非整合粒子となっており、A-500では、半整合粒子と非整合粒子が混在することが

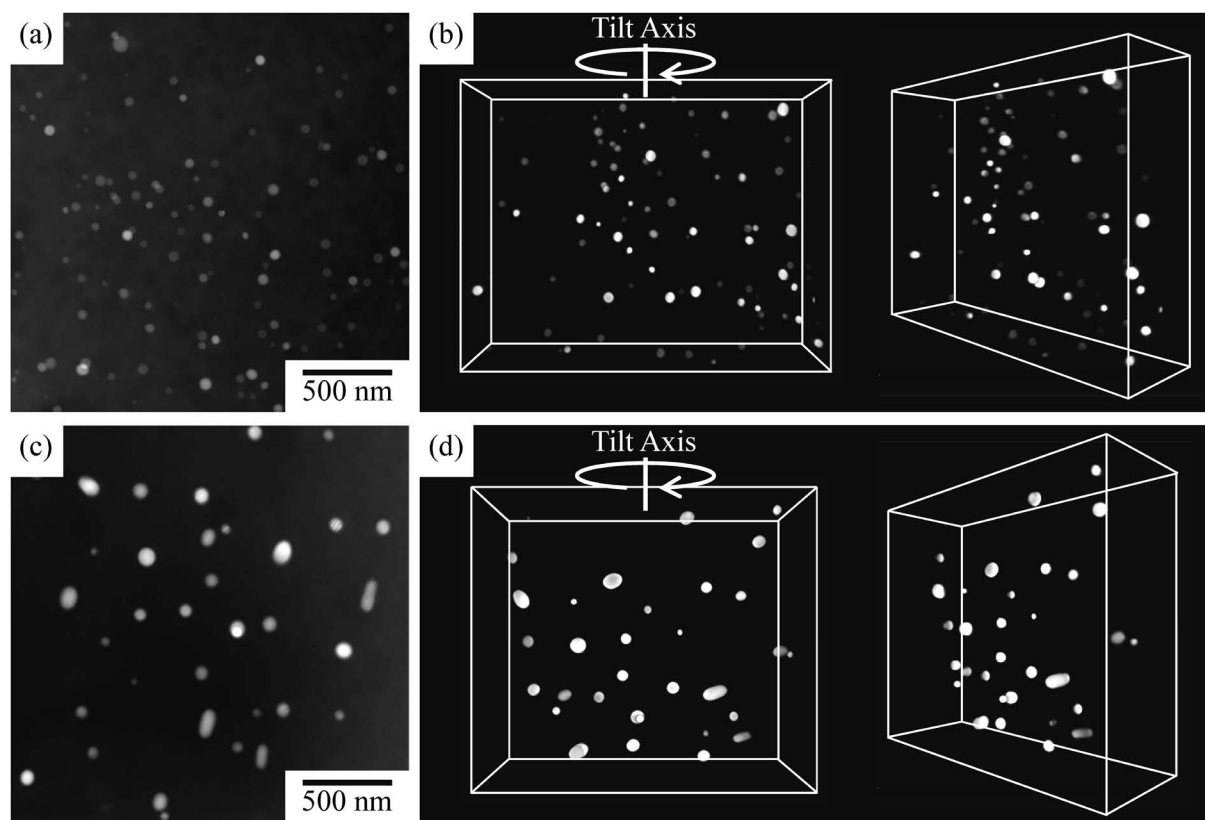


Fig. 9 HAADF-STEM images of cold-rolled and annealed sheets of Alloy A: (a) A-500 and (b) A-600.

わかった。解析の結果、A-500の半整合粒子は、 $d=46.3\text{ nm}$ 、 $N_v=3.10\times 10^{19}\text{ 個/m}^3$ 、非整合粒子は $d=45.1\text{ nm}$ 、 $N_v=8.38\times 10^{19}\text{ 個/m}^3$ であった。したがって、A-500のZener forceの評価には、非整合粒子には式(5)を、半整合粒子には式(9)を用いて算出した。また、粒界エネルギー、 γ_{gb} および γ_{12} は大角粒界の粒界エネルギーとみなし、 0.32 J/m^2 を用いた。その結果、A-500試料のZener force、 $P_{z500}(=P_t+P_c)$ は 0.16 MPa 、A-600のZener force、 $P_{z600}(=P_t)$ は 0.13 MPa となった。

3.3.3 焼なましに伴う粒成長の駆動力

一次再結晶後には、焼なましに伴い結晶粒の成長が生じる。粒成長過程では、その駆動力は湾曲した粒界が平面になろうとする力であり、粒界エネルギーに依存する。正常粒成長および二次再結晶（異常粒成長）の駆動力は式(10)で示される¹⁸⁾。

$$P_{II} = \frac{A\gamma_{gb}}{R} \quad (10)$$

ここで、 R は粒界の曲率半径であり、結晶粒径にも比例することが示されており、 A は定数である。式(10)より、結晶粒径が小さくなるほど、粒成長の駆動力は大きくなることわかる。そこで本研究では、A-500とA-600の最小結晶粒径より、粒成長の最大駆動力を求めた。Fig. 6の結晶方位分布図より、A-500、A-600の最小結晶粒径はそれぞれ $4.1\text{ }\mu\text{m}$ と $7.9\text{ }\mu\text{m}$ であった。 $A=1$ として、 $\gamma_{gb}=0.32\text{ J/m}^2$ を用いると、両試料の駆動力は、A-500で $P_{II500}=0.078\text{ MPa}$ 、A-600で $P_{II600}=0.041\text{ MPa}$ となった。

以上の各項の検討により、一次再結晶の駆動力 $P_I(=1.18\text{ MPa})$ は、Zener forceよりも極めて大きいことがわかる。すなわち、A合金の 500°C と 600°C の焼なまし過程に

おいて $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 球状粒子は一次再結晶への強い障害にはならないことが予想される。一方、一次再結晶後の粒成長の駆動力と比較すると、Zener forceは大きいため、 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 球状粒子は粒成長の障害になり得ることが示唆された。

3.4 その場加熱SEM/EBSD解析による再結晶挙動の評価

3.3節で検討したように、 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 球状粒子は、一次再結晶よりもその後の粒成長挙動に影響を及ぼすことが示唆された。そこで、同一視野の加熱SEM/EBSD解析による再結晶挙動を明らかにすることで上記予測結果について検討する。

Fig. 10は、A合金の冷間圧延試料の解析結果である。図中の黒で示されている領域は、高ひずみ帯や粒界の存在などの理由で解析信頼性が悪い領域である。熱処理前の試料は、典型的な冷間圧延組織であることがわかる。 300°C での熱処理後は、冷間圧延組織とはほぼ同様の組織であり、大きな変化は見られなかったが、 350°C の熱処理で粒成長が開始した。 350°C の熱処理で視野中の冷間圧延組織はほぼ消滅したが、 450°C までの熱処理でその後の粒成長が生じていないことがわかる。また、再結晶粒界が湾曲している部分が多く、 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子による粒界のピン止めが起きていることが示唆された。

一方、Fig. 11はB合金の冷間圧延試料の解析結果である。熱処理前の試料はA合金と同様に冷間圧延組織を有していたが、 300°C の熱処理で急激に粒成長しており、この段階ではほぼ冷間圧延組織は蚕食されていた。また、その後の温度保持過程、 $350\sim 450^\circ\text{C}$ での熱処理においてその組織が大きく変化する様子を捉えることができた。

アルミニウム合金の主な圧延集合組織と再結晶集合組織

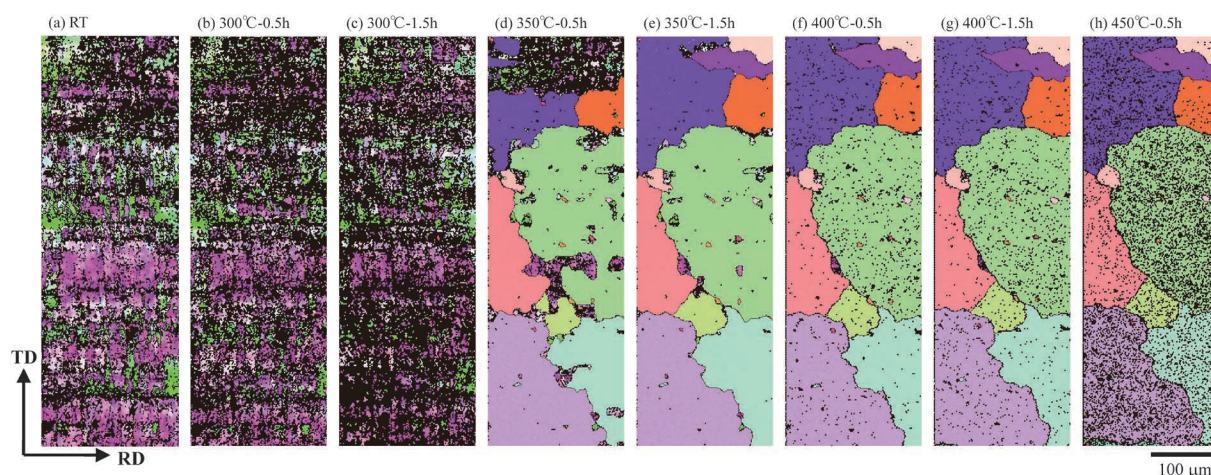


Fig. 10 ND plane crystal orientation distribution maps of cold rolled sheets of Alloy A by using *in-situ* heating EBSD analysis.

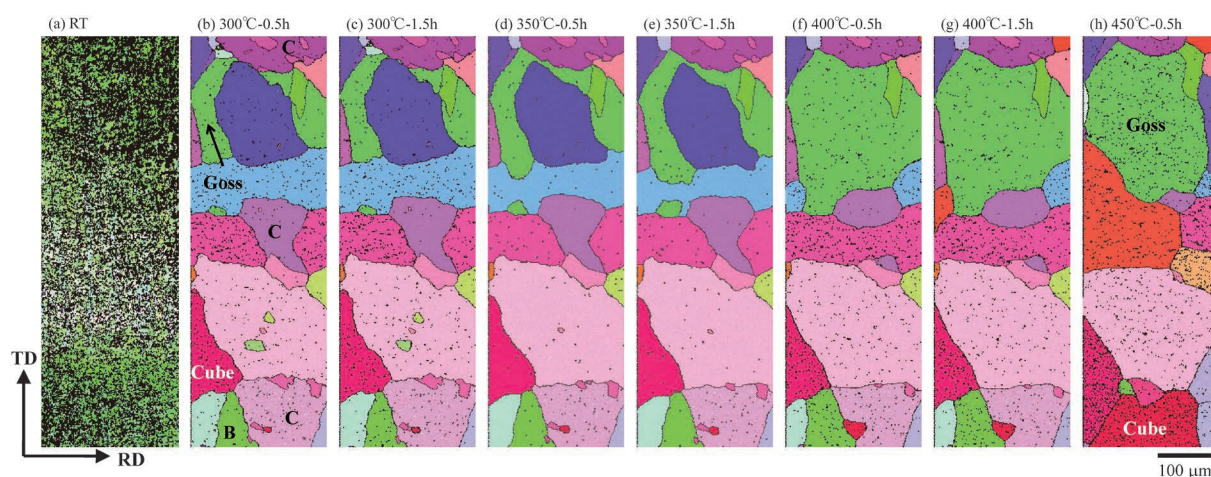


Fig. 11 ND plane crystal orientation distribution maps of cold rolled sheets of Alloy B by using *in-situ* heating EBSD analysis.

成分の存在状態を確認した結果、A合金ではこれらに属さない結晶粒が成長するのに対して、B合金ではその挙動はまったく異なっていた。すなわち、350°Cの熱処理までは、Brass方位（ $\{110\} \langle 112 \rangle$ ）とCopper方位（ $\{112\} \langle 111 \rangle$ ）の圧延集合組織成分をもつ再結晶粒が成長しているが、400°C以降では、熱処理初期から存在していたCube方位（ $\{100\} \langle 001 \rangle$ ）とGoss方位（ $\{110\} \langle 001 \rangle$ ）が周りの粒を蚕食して成長していることが明らかになった。

以上の結果より、 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子が存在することによって、Al-Mg-Si合金の再結晶挙動は大きく変化し、一次再結晶終了後の結晶粒形状を450°Cまでは維持することが明らかになった。また、この観察結果より、 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子は一次再結晶後の粒成長の抵抗だけでなく、一次再結晶開始温度の高温化、すなわち回復過程に影響を及ぼしていることが明らかになった。Al-Mg-Si合金において、Mg-Si系化合物やSi相の存在を無視することはできない。 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子は500°C、600°Cの温度保持においても平均粒子径が100 nm以下の粒子として存在することからも熱的に安定な粒子であるため、Mg-Si化合物等よりも結晶粒組織の制御に有効であると考えられる。組織制御の可能性や時効硬化挙動や引張変形挙動の評価など、さらなる検討が必要ではあるが、熱的に安定

な $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子は、特別な加工熱処理工程を施さなくても集合組織のランダム化や結晶粒微細化に寄与することが示され、これらの組織変化がAl-Mg-Si合金の成形性および強度の向上に寄与することが期待される。

4. 結 言

Al-Mg-Si合金の再結晶挙動に及ぼすScとZrの影響を明らかにするために、ScとZrを微量添加した合金を作製し、第二相粒子の存在状態や再結晶粒成長挙動について調査した結果、以下のことが明らかになった。

(1) Sc, Zrを複合添加した熱間圧延試料は、無添加合金よりも結晶粒が微細化し、結晶粒内の第二相粒子には母相と半整合と非整合関係にある2種類の球状 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子、棒状 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子および棒状Si粒子が存在することが明らかになった。棒状 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子は casting 時の晶出、半整合の球状 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子は均質化処理時の析出、非整合の球状 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子は棒状粒子が熱間圧延で分断することで生成したと考えられる。

(2) 複合添加合金冷間圧延試料に焼なまし処理を行った結果、500°Cまでは伸長結晶粒で構成されるが、600°Cでは等軸化することが明らかになった。一方、無添加合金冷間圧

延試料では、400°Cですでに等軸化が生じており、再結晶集合組織成分を持つ結晶粒が多く占めていた。

(3) 観察結果をもとに冷間圧延による蓄積ひずみエネルギーによる一次再結晶の駆動力、 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子による Zener force および再結晶粒径による粒成長の駆動力を評価した結果、 $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子は、一次再結晶後の粒成長の抵抗となることが予測された。

(4) 300~450°Cにおける再結晶粒成長過程を明らかにするために、その場加熱 SEM/EBSD 解析を行った結果、複合添加合金では再結晶開始温度が高温化すること、一次再結晶粒の粒成長が抑制されることが明らかになった。一方、無添加合金では300°Cの段階で一次再結晶がほぼ終了していること、圧延集合組織成分および再結晶集合組織成分が優先成長することが確認された。

(5) $\text{Al}_3(\text{Sc}, \text{Zr})$ 粒子は、特別な加工熱処理を施すことなく、Al-Mg-Si 合金の集合組織のランダム化や結晶粒微細化が期待できることから、組織制御による材料特性向上へ有効な粒子であることがわかった。

謝 辞

本研究の試料作製に際し、株式会社神戸製鋼所真岡製造所および九州大学の西畑義則氏、横手達夫氏にご協力いただきました。深く感謝申し上げます。なお、本研究の一部は、一般社団法人日本アルミニウム協会「アルミニウム研究助成事業」、公益財団法人軽金属奨学会「研究補助金」の支援、ならびに JSPS 科研費 16H04502 により行われました。ここに特記して感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) たとえば、櫻井健夫：神戸製鋼技報, **57** (2007), 45–50.
- 2) 瀬戸一洋：自動車の軽量化テクノロジー, NTS, (2014), 23–30.
- 3) J. Røyset and N. Ryum: Int. Mater. Rev., **50** (2005), 19–44.
- 4) 藤川辰一郎：軽金属, **49** (1999), 128–144.
- 5) 岩村信吾, 美浦康宏：軽金属, **56** (2006), 100–104.
- 6) A. Tolley, V. Radmilovic and U. Dahmen: Scr. Mater., **52** (2005), 621–625.
- 7) C. B. Fuller, J. L. Murray and D. N. Seidman: Acta Mater., **53** (2005), 5401–5413.
- 8) V. Radmilovic, A. Tolley, E. A. Marquis, M. D. Rossell, Z. Lee and U. Dahmen: Scr. Mater., **58** (2008), 529–532.
- 9) B. Forbord, H. Hallem, J. Røyset and K. Marthinsen: Mater. Sci. Eng. A, **475** (2008), 241–248.
- 10) 池田賢一, 宮田幸昌, 吉原隆浩, 高田尚記, 中島英治：軽金属, **64** (2014), 353–360.
- 11) S. Iwamura and Y. Miura: Acta Mater., **52** (2004), 591–600.
- 12) A. F. Norman, P. B. Prangnell and R. S. McEwen: Acta Mater., **46** (1998), 5715–5732.
- 13) C. B. Fuller, A. R. Krause, D. C. Dunand and D. N. Seidman: Mater. Sci. Eng. A, **338** (2002), 8–16.
- 14) K. Ikeda, R. Akiyoshi, T. Takashita, M. Mitsuhashi, S. Hata, H. Nakashima, K. Yamada and K. Kaneko: Proc. of 13th International Conference on Aluminum Alloys (ICAA13), (2012), 1181–1185.
- 15) M. J. Jones and F. J. Humphreys: Acta Mater., **51** (2003), 2149–2159.
- 16) W. T. Read and W. Shockley: Phys. Rev., **78** (1950), 275–289.
- 17) W. T. Read: Dislocation in Crystals, McGraw Hill, (1953).
- 18) F. J. Humphreys and M. Hatherly: Recrystallization and Related Annealing Phenomena, Second Edition, Elsevier, (2004).
- 19) E. Nes, N. Ryum and O. Hunderi: Acta Metall., **33** (1985), 11–22.