

処理型傾斜機能性構造材料設計のための傾斜組成条件での
界面近傍組織の検証
Scanning Simultaneous SAXS and Fluorescence Measurements of
Precipitation Hardening Alloys at the Interdiffusion Layers.

奥田 浩司^a, 林 杉^a, 田中 浩登^a, 松本 克史^b, 佐藤 和史^b
Hiroshi Okuda^a, Shan Lin^a, Hiroto Tanaka^a, Katsushi Matsumoto^b, Kazufumi Sato^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—小角同時測定により、接合界面近傍の組織分布に着目した測定を進めた。本課題ではモデル材料である Al/Al-Zn 複層材では 10 μm 分解能でのナノ組織分布評価を、各点での析出物サイズ分布評価まで可能であることを示した。

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：

本申請では界面近傍の組成傾斜によって形成されるナノ析出物組織がバルク材とどのように異なるかを析出機構の観点から明らかにするために、微小ビームによる小角散乱強度を測定し、組織分布の特徴を定量化することを目的とする。2015A 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 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ついた[1][2]。今期はさらに相互拡散層、さらに熱処理条件によってはより接合領域近傍での組織分布変化について詳細な組織解析を実現することを目的とした。このような界面の組成傾斜は複層構造合金板を製造する場合には必ず現れるが、その組織特性の制御についてはほとんど明確な知見がない。前申請では GP ゾーンの形成過程の組成依存性が調べられている Al-Zn 合金[3][4]をモデル系として採用し、Al-Zn/Al 組成傾斜試料について慣性半径や析出量の分布状態を定量化できた。本申請では実用合金での複合多層材の評価を念頭にさらに組織の分布状態評価の精密化と相互拡散領域での組織分布についての検証をおこなった。得られた小角散乱強度の変化から界面領域での組織の遷移について定量的な評価がどの程度可能かについての検討をおこない、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。測定試料として工業純度の純 Al 板と Al-13wt%Zn2 元合金板の積層材を用い、相互拡散領域での組織分布の評価の精密化を図るとともに、結晶粒の影響についても検討した。また、3 元相互拡散層を形成する 7000 系多層モデル材についての予備検討をおこなった。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散乱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での振動構造が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。

本申請では、実用合金への適用拡大を目指す材料開発的要素をもつ多元系複合材での組成傾斜領域での組織特性探査と、多元系複合材で予想される粒界での不均一析出、成長と 1 次元的な組

成傾斜の共存により分離評価方法の検討が必要になる結晶粒位置情報を含めた組織分布の2次元マッピング評価を想定していたが、実際のビームタイム配分が前者を計画通りにおこなうにも不足するものであったため、後者は今回の測定では実施できなかった。

結果および考察：

図1はAl-Zn合金の拡散接合領域における蛍光による組成分布と、この相互拡散材料を溶体化処理後異なる熱処理を施すことによって得られた小角散乱の積分強度の分布の対応関係を示している。図より高温での相互拡散処理により、拡散層は300 μm程度形成されているのに対し、GPゾーンの析出量に対応する積分強度の分布は熱処理条件(赤：14.4 ks,青：86.4 ks)によらず同じであり、およそ文献報告されている固溶限近傍の位置で積分強度が消失していることがわかる。すなわち、本熱処理条件ではGPゾーンの析出量については準安定状態図から期待される析出完了、粗大化の状態に至っていることがわかる。このような条件での平均サイズ分布はモデル系として採用したAlZn合金では徐冷条件では界面近傍で平均サイズが増加する、駆動力が弱い析出過程において古典核生成成長理論から期待される初期状態の影響を残した組織分布になるのに対して、急冷(焼入)状態からの相分離組織においてはMCシミュレーション[5][6]から期待される固溶限に近づくほど平均サイズが小さい、成長過程に支配された析出物分布組織が認められる。ここで実用材料評価の観点から重要なのは組成傾斜領域が100 μm単位で形成される実用積層材において、強化に寄与する析出物サイズは数nm程度以下であることである。前課題までの報告において平均半径の変化として、慣性半径(R_g)の分布が得られることを示したが、局所強度などの材料特性とナノ組織の相関をより詳しく調べるためにサイズ分布解析をおこなった。図2は得られた散乱強度から求めたサイズ分布を示している。急冷熱処理によって形成された相互拡散層の組織の場合には析出開始位置である約350 μmの位置から平均組成の増加に伴って徐々にサイズ分布の中の平均半径、ピーク半径ともに増加し、組成がほぼ一定になった550 μmの位置からはサイズ分布の形状も変化しない、ほぼ均質な組織になっている様子がわかる。

準安定状態図で決まる組成、析出量の単一種類のGPゾーンが形成されるモデル系であるAl-Zn/Al積層材では、上述のように組成傾斜領域形成による組織分布は傾斜組成領域の長さスケールより十分に微細な分解能での定量的な評価が可能であることが示され、さらに熱処理状態によって、徐冷では界面近傍組織が粗大化、急冷では微細化するといった組織分布のシミュレーション[5][6]などから期待される組織分布と対応付けられる結果が得られることが示された。このような組織分布と組織の局所強度の関係を示す簡単な指標として図3にマイクロビッカース硬度の分布を示す。図より、組成傾斜領域

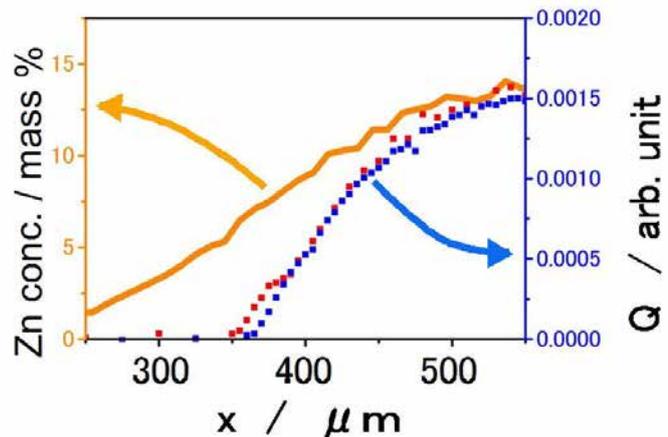


図1. EPMA/蛍光により決定した各測定位置での組成とGPゾーンの析出量に対応する小角散乱の積分強度分布の対応関係。

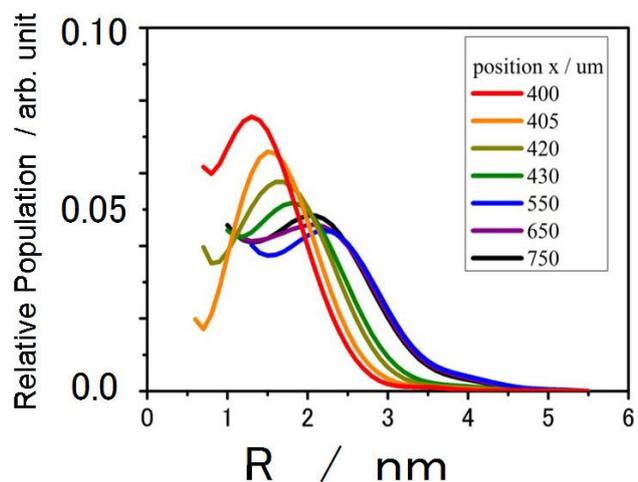


図2. 各位置での小角散乱強度より計算したそれぞれの位置でのGPゾーンのサイズ分布。

では試料中の組成増加に従い析出量、析出半径ともに単調増加する Al-Zn モデル合金系においては硬度も界面からの距離に従い単調増加していることがわかる。ただし、現段階では硬度測定 of 分解能が組織分解能との整合性からは不足しており、本課題の組織解析結果を直接特性解釈に結び付けるにはマクロ(数 μm ~10 μm)領域平均硬度を、同位置分解能程度で測定することが将来的な課題である。一方、実用熱処理では意図的に高強度領域を過時効条件に設定する、あるいは強度を担う析出物が2種類以上存在するという組織を設計する場合があります、特に多元系相互拡散処理においては界面強度と強化層強度のバランスを最適化するための組織設計が重要になる。本課題では割当てビームタイムの関係で多元系多層材について上述2元系と同レベルの解析をおこなえるデータ取得はおこなえなかったものの、簡素化したいくつかの条件での測定を試行した。その解析結果を元に現在特許出願準備中である。

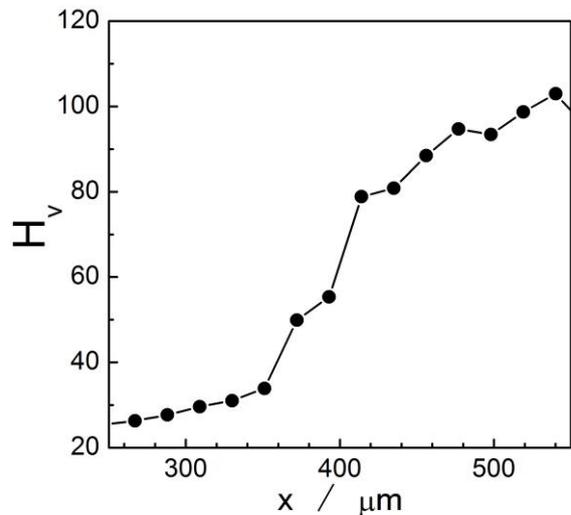


図3. 各位置でのマイクロビッカース硬度の分布。

まとめと今後の課題：

今回の AlZn 急冷材料での組成傾斜領域の組織分布では、析出臨界核半径が十分に小さい DeepQuench の条件での組織形成が進んだと結論付けられた。界面の組成傾斜領域の微細組織の違いは熱処理履歴によって一般的には異なり、多元系になると単純な熱力学的な推定からの予測は難しくなる。したがって今回示された AlZn 系での組織分布の評価を多元実用材料系に適用することは、熱履歴における析出過程の評価の観点からも有効であると考えられる。しかし破壊機構、疲労強度などの特性解明までを考えると更に微小なビームでの連続走査測定の検討と、より実用材料条件(過時効)も含めた組織評価を同時におこなう観点からはより広い散乱ベクトル範囲の同時測定(検出器大面積化)も必要となる。今後は本課題で実証できた手法をそのまま適用する事による材料開発の観点からの迅速な走査解析と、より微小な部分の局所解析の開発の2方向が共に必要となると考えられる。BL性能に鑑み、BL40XUへのPILATUS 1Mクラスの導入を強く希望する。本研究は、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)の委託業務として行われたものである。

参考文献：

- [1] 奥田浩司 他、平成 26 年度 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] 松本克史 他、平成 27 年度 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] 奥田浩司、長村光造、日本金属学会誌, **49**, 825 (1985).
- [4] Hennion et al., *Acta Metall.*, **30**, 599 (1982).
- [5] 奥田浩司、落合庄治郎、日本金属学会誌, **68**, 1026 (2004).
- [6] H.Okuda, S.Ochiai, *Mater. Trans.* **45**, 1455 (2004).