

令和 4 年 5 月 25 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15015

研究課題名（和文）ABF-STEM直接観察による6000系Al合金におけるナノクラスター構造解析

研究課題名（英文）Structural analysis of nano clusters formed in 6XXX Al alloys by ABF-STEM direct observations

研究代表者

江草 大佑（Egusa, Daisuke）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・助教

研究者番号：80815944

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：自動車材等への適用が近年拡大している6000系アルミニウム（Al）合金は、Alに微量のMgおよびSiを添加した合金であり、低温・短時間の塗装焼付処理による時効硬化挙動の制御が重要である。特にMg/Si元素の短距離秩序（溶質SRO）としてあらわされるナノクラスターは時効挙動に強く影響すると考えられているが、その詳細は明らかとなっていない。本研究では、6000系Al合金で形成される多様な時効析出物の構造が溶質SROと格子欠陥の組合せとして理解できることに着目し、ナノクラスターの構造解析を行い、6000系Al合金における時効挙動の本質的な理解に資する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な開発目標（SDGs）の一環として、エネルギー利用の効率化に対する社会的要請は強くなっている。特に、アルミニウム（Al）合金を始めとした軽金属材料の適用による輸送機器向け構造部材の軽量化は効果的であり、世界的に広く取り組まれている。特に6000系Al合金は優れた特性および実用性の高さにより現在広く使われているが、特性発現の鍵となる析出強化現象の詳細は明らかとなっておらず、実用に際しての熱処理条件等は経験的に定められている。本検討では、6000系合金における析出相およびその前駆状態を原子スケールで解析し、時効析出に伴う強化発現メカニズムの詳細を明らかとすることを目的としている。

研究成果の概要（英文）：The 6000 series aluminum (Al) alloys, whose application to automotive and other materials has been expanding in recent years, are alloys with small amounts of Mg and Si added to Al. It is important to control the age-hardening behavior of the alloys through low-temperature and short-time paint baking treatment. Nanoclusters, which are represented as a short-range order of Mg/Si elements (solute SRO), are considered to strongly affect the aging behavior, but the details have not been clarified. In this study, we have investigated the structure of nanoclusters by ABF-STEM observations, based on the fact that the structure of various aging precipitates formed in 6000 series Al alloys can be understood as a combination of solute SRO and lattice defects.

研究分野：金属材料

キーワード：アルミニウム 6000系合金 時効析出 クラスターステム

1. 研究開始当初の背景

持続可能な開発目標（SDGs）の一環として、エネルギー利用の効率化に対する社会的要請は強くなっている。特に、アルミニウム(AI)合金を始めとした軽金属材料の適用による輸送機器向け構造部材の軽量化は効果的であり、世界的に広く取り組まれている。中でも AI に 1 at.%程度 の Mg および Si を添加した 6000 系 AI 合金は加工性・耐食性に優れるとともに、熱処理によって時効硬化を発現することから自動車材（ボディパネル材など）への適用が近年拡大している。一般的な AI 合金の時効硬化挙動は以下の段階を経ることが知られており、準安定相を微細・高密度に析出させることで高強度が実現される。

過飽和固溶体⇒クラスター/GP ゾーン⇒準安定相⇒安定相

自動車材などでは、成形性のよい過飽和固溶体の段階で成形を行った後に、塗装焼付時の入熱を利用して製品強度を高める製造プロセス（BH：Bake Hardening）が用いられる。BH における熱処理条件は一般に低温・短時間であり（例えば 180°Cx20min 程度）、時効初期での硬化挙動が重要となる[1-3]。溶体化処理直後に時効を施した場合には顕著に硬化する一方で、溶体化処理後に室温で保持した材料に時効を施した場合、硬化は非常に緩やかである。こうした変化は「自然時効による負の効果」と呼ばれており、室温保持中でのクラスター/GP ゾーンの状態変化が時効挙動に影響したと考えられている。室温保持時間を 0 にすることは実用上困難であるため、時効挙動に影響する状態変化の詳細を明らかにすることは重要である。

2. 研究の目的

本研究では 6000 系 AI 合金の時効初期に形成されるナノクラスターの構造解析を目的とする。構造解析にあたって、時効過程で形成される準安定相の構造に着目する。6000 系 AI 合金では合金組成および熱処理条件によって析出する準安定相が異なることが実験的に報告されている[4]。興味深いことに、各準安定相の構造は溶質 SRO を含む fcc 構造に対して、格子欠陥を導入した構造として系統的に理解できる。例えば、溶質 SRO に対して B²では特定の Mg サイトに局在した[100]変位、U2 では[100]方向への部分転位導入、によりその構造変化が説明される。このような fcc 構造と準安定相の構造の対応は、溶質 SRO として理解されてきたナノクラスターにおいても、格子欠陥が重要な役割を果たしていることを示唆している。本研究では、溶質 SRO と格子欠陥の相互作用により形成される多様な局所構造が、6000 系 AI 合金におけるナノクラスター状態変化の要因であると考えられる。上記考察をもとに下記のアプローチにより課題解決に取り組む。

準安定相中の構造ゆらぎに基づくナノクラスター構造モデルの推定

各準安定相の構造モデルは溶質 SRO を含む fcc 構造に対して単一種類の格子欠陥を導入した構造として理解できる。しかしながら実験的に観察される準安定相では構造モデルから逸脱した局所構造がしばしば含まれる。一般に、こうした局所構造は準安定相と母相との界面に起因する欠陥などとして認識されているが、本研究ではナノクラスターにおける状態の多様性もその一因であると考えられる。すなわち準安定相に含まれる特徴的な欠陥構造を詳細に解析することにより、溶質 SRO と格子欠陥から構成されるナノクラスター構造モデルが推定できると考える。

推定構造モデルの検証では、fcc 構造中に埋め込まれたナノクラスターの実験的観察が必要である。一般に電子顕微鏡法による観察では、投影方向の情報は平均化されるため、試料中に埋め込まれた構造の情報抽出は困難である。しかしながら近年の収差補正 STEM 法では高収束角の適用により被写界深度を浅く設定でき、適切な結像条件の設定により試料厚さ方向を含めた選択的な情報抽出が可能になりつつある[5]。本研究では軽元素検出能に優れる ABF-STEM 法による直接観察、構造モデルを用いた像シミュレーションの併用によりナノクラスター構造情報の選択的な抽出を試みる。

3. 研究の方法

6000系 Al 合金を対象に下記計画でナノクラスターの構造解析を実施した。

令和2年度：準安定相中の構造ゆらぎに基づくナノクラスター構造モデルの推定

- ・硬さ測定により準安定相の状態変化を推定し、観察に供する試料を作製する。
- ・準安定相中の欠陥を含む局所構造について、軽元素検出感度に優れた ABF-STEM 法により原子位置を高精度に決定する。

令和3年度：ナノクラスター構造情報の抽出と構造モデルの検証

- ・推定構造モデルと観察結果の比較検証を行うとともに、第一原理計算等によるエネルギー評価から構造の妥当性を検証する。

4. 研究成果

試料選定

本検討では $\text{Al}_{98.5}\text{Mg}_{1.0}\text{Si}_{0.5}$ 、 $\text{Al}_{98.5}\text{Mg}_{0.8}\text{Si}_{0.7}$ (at.%) (以下順にバランス型、Si 過剰型と称する) 合金圧延材を初期材とした。析出処理として、溶体化処理 (843 K × 2 h) 後に 4 時間の自然時効を施し、その後 448 K × 3, 6, 12, 24, 36, 48, 96, 192 時間の人工時効を施した。各時効材に対してビッカース硬さ測定を実施し、析出挙動の変化を推定した。図 1 にビッカース硬さ測定結果を示す。いずれの試料についても人工時効 36 時間にて硬さの極大を示した。本検討では、準安定相の構造多様性を観察する必要があるため、析出物が高密度に分散していることが期待されるピーク時効材を観察に供した。

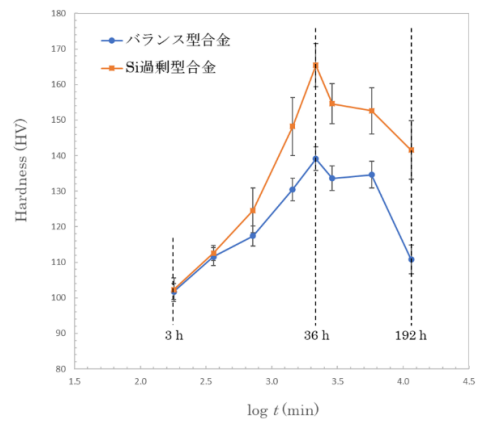


図1 ビッカース硬さ変化

ABF-STEM 法による準安定相中の欠陥構造観察

ピーク時効条件に相当する 448K × 36h 保持の試料について ABF-STEM 法により微細析出物を観察した。図 2 (a) に β'' 相を含む領域から取得した ABF-STEM 像を示す。図 2 (b, c) に示すように β'' 相は Mg/Si から構成される析出物であり、特徴的な構造ユニットとして β'' -eye と呼ばれる八角形の原子配置を含む。観察された ABF-STEM 像においては β'' -eye に相当する原子配列が確認できるとともに黄色矢印で示す領域において欠陥に相当する原子配列が確認できる。欠陥近傍の原子配列詳細を明らかとするために、複数の β'' 相から取得した ABF-STEM 像を対象に原子サイトの分類を実施した。原子サイトの分類に際しては ABF-STEM 像中の強度の極値位置が原子位置に相当すると考え、画像処理により β'' 相中の各原子サイトの $[001]_{\text{Al}}$ 投影での原子位置を抽出した。抽出された各原子位置について、最近接 8 原子サイトとの投影距離および結合方向を算出し、原子サイト分類のための特徴量として用いた。図 3 に上記特徴量を主成分分析により直交させた変数を用いて原子サイトを分類した結果を示す (画像数=12, 原子サイト数=3079)。

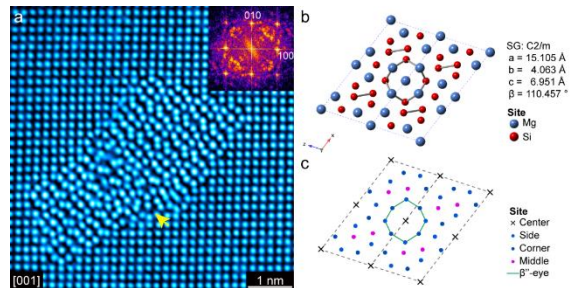


図2 Si過剰型合金中の β'' 相より取得したABF-STEM像 (強度反転) および β'' 相構造モデル

分類に際しては k-means 法によるクラスター分割を用いるとともに、ベイズ情報量基準 (BIC) に基づいて最適分割数を決定した。分類された原子サイトについては β'' 相構造モデルと対応する名称を付けている。図 3(b) に各原子サイトでの最近接 8 サイトに対する平均投影距離の分布を示す。 β'' 相構造モデル

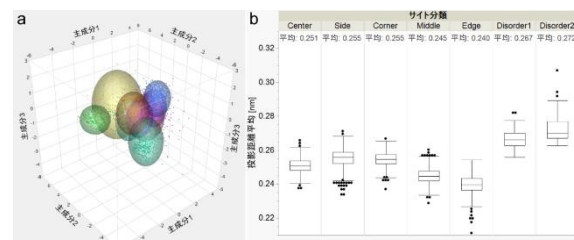


図3 最近接8原子配置の特徴に基づく β'' 相中の原子サイト分類

ルに対応する原子サイトおよび β'' 相と Al 母相の境界に対応する原子サイト (Edge) については、0.25 nm 程度の平均距離に対応する一方で、欠陥に相当する原子サイト (Disorder1, 2) では平均投影距離がおおよそ 0.28 nm 程度であり、原子密度が局所的に低下していることが示唆される。

図 2 に示す ABF-STEM 像を対象に原子サイト分類結果をプロットした結果を図 4 に示す。図 4 (a, b) に示すように β'' -eye に相当する構造ユニットおよびその配列が明瞭に再現されていることから、原子サイト分類が適切に実施されていることが理解できる。また、 β'' 相の中央部に Disorder に相当するサイトが複数存在するとともに、左右の領域では β'' -eye 配列が異なるバリエーションを取っていることが確認できる。この結果は、抽出された Disorder サイトが β'' 相形成過程に寄与していることを示唆している。Disorder サイトに相当する領域の ABF-STEM 像拡大図を図 4 (c) に示す。分類結果より Disorder サイトは 2 種類の環境を有していると考えられるが、Disorder 1 サイトは第一近接距離が通常の β'' 相構造中のサイトと比較して短いこと、また周辺の原子配置の対称性が低いことが示唆される。このような特徴は原子空孔などの欠陥に起因する顕著な緩和が存在することを示唆している。

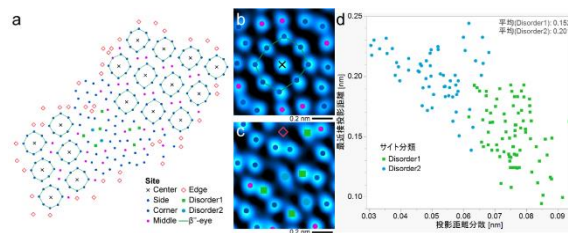


図4 観察された β'' 相における各原子サイトの分布

第一原理計算に基づく構造モデル評価

欠陥近傍の原子配置詳細を明らかとするために、溶質および空孔を含む構造モデルを対象に第一原理計算による構造緩和を実施し、原子配置と緩和挙動との対応を検討した。まず、溶質・空孔間の相互作用を調査するために、第一原理計算により *fcc*-Al (サイズ: $4 \times 4 \times 4$, 全 256 原子) 中における溶質・空孔を二体配置した場合のエネルギーを算出し、エネルギー変化からペアポテンシャルを算出した (図 5)。計算には VASP コードを使用した (GGA-PAW, cut-off = 320 eV, convergence = 1.0×10^{-6} eV, k mesh = $4 \times 4 \times 4$)。ペアポテンシャルより、主に第一から第二近接距離にかけて相互作用が強く、第四近接距離以降では相互作用がほぼ見られないことを確認した。算出したペアポテンシャルを用いて、溶質 SRO および空孔を含む欠陥構造モデルを検討した。

欠陥構造のモデルとして、*fcc*-Al 超格子構造 (サイズ: $3 \times 3 \times 3$ 全 108 サイト) 中の八面体中心 (O-center) を基準点とした際の第 1 近接サイト 6 点 (1NNsite) を Mg, Si, 空孔で置換した構造 (全 12 種)、加えて第 2 近接サイト 8 点 (2NNsite) を Mg, Si, 空孔で置換した構造を候補とし (図 6 (a))、第一原理計算を行った。置換の際の条件として、モデル中の置換可能な 6, 14 サイトはそれぞれすべて Mg, Si, 空孔で置換し、空孔は 1NNsite のうち 1 サイトを必ず置換し、それ以外のサイトは Mg, Si のみで置換した。1NNsite と 2NNsite の置換について、空孔 1 サイトを除いた 13 サイトを Mg, Si で置換する場合、対称性を考慮した候補構造は 1274 種考えられるが、その中で Mg/Si 比は 14 通り存在する。各 Mg/Si 比に相当する構造のエネルギーについてペアポテンシャルに基づいてプロットした結果を図 6 (b) に示す。Mg-Si の引力相互作用に起因して、Mg/(Mg+Si) 比が 0.2~0.6 近傍のモデルにおいてエネルギー利得が期待できることが示唆される。本検討では計算コストの観点から、図 6 (b) において赤色で示す構造モデル (Convex モデル: 全 14 種) を対象に、第一原理計算による原子緩和を実施し、緩和に伴うエネルギー利得を

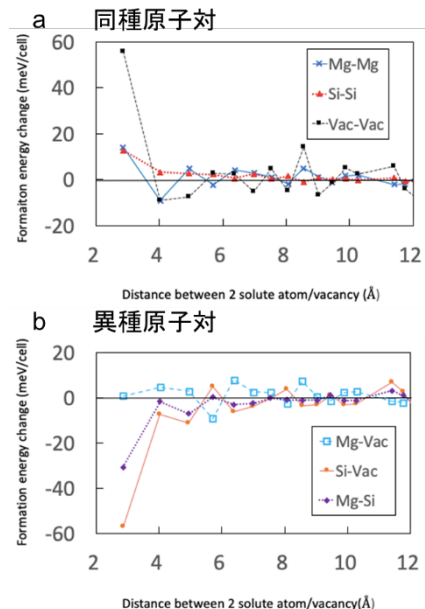


図5 *fcc*-Al 構造中における Mg, Si, 空孔間のペアポテンシャル

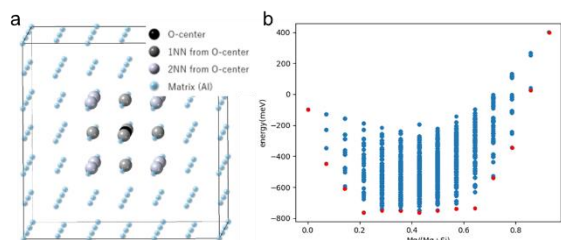


図6 欠陥構造モデル模式図および各組成比における構造モデル選定

を

算出した。図 7 (a)に示す計算結果より、青点線で示す組成比の構造モデルにおいて 1 eV を超えるエネルギー利得が得られ、安定な欠陥構造として存在し得ることが示唆された。対応する構造モデルにおける緩和後の溶質配置 (図 7 (b)) を見ると、空孔近傍の Si 元素が fcc 格子の原子位置から明瞭に変位した構造を取っており、面内変位量は最大で約 0.6 Å であった。fcc-Al 格子において最近接原子間の投影距離は約 2 Å であることから、顕著な緩和が見られる Si 原子の配位環境は、サイト分類で確認された Disorder 1 サイトに対応すると考えられる。また、右に示す $Mg_9Si_4Vac_1$ モデルにおいては、面心位置に配置された Mg 原子が O-Center 位置まで変位した Interstitial-Vacancy ペア構造を取っていることが分かる。この構造は、 β'' 相における β'' -eye 構造に対応しており、空孔-溶質相互作用に起因する原子緩和が欠陥を含めた β'' 相構造形成に寄与していることが示唆される。

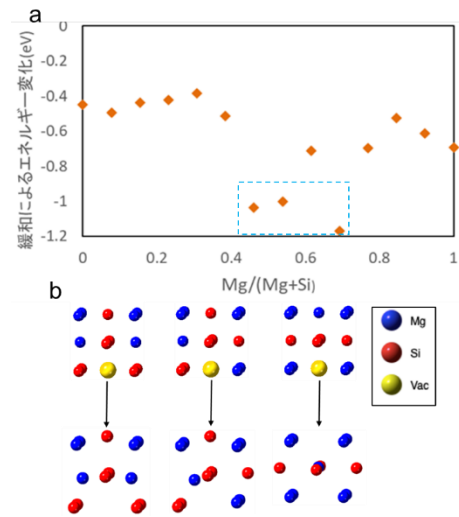


図7 緩和によるエネルギー利得および緩和後構造モデル

総括

Al-Mg-Si 合金に形成される溶質ナノクラスターの構造について、 β'' 相中に形成される欠陥構造の電子顕微鏡法による解析および第一原理計算に基づく緩和挙動の調査により検討した。主な調査結果を以下に示す。

- ABF-STEM 法を用いて Al-Mg-Si 合金中に形成された β'' 相の原子配列を直接観察し、局所的に原子密度が疎となる欠陥領域が存在することを明らかとした。観察結果に対して機械学習法を適用し、最近接原子の配置環境を特徴量とした原子サイトの分類からも、 β'' 相中に特異な欠陥サイトが存在することが確認された。
- 第一原理計算に基づいて溶質・空孔から構成される構造モデルを検討し、実験的に観察された欠陥サイトに対応する原子緩和を実現する構造を検討した。Mg-Si および Si-空孔間の引力相互作用に起因して、Mg/(Mg+Si)比が 0.4~0.6 に相当する領域では顕著な原子緩和が発現するとともに、1 eV 程度の高いエネルギー利得が得られることを確認した。
- 実験および計算結果より、 β'' 相中で確認された欠陥構造の一部は空孔と隣接した Si 原子と類似した原子配置を有することが示された。また、特定の溶質配置に対して空孔を導入することにより、 β'' 相に含まれる特徴的な構造ユニット (β'' -eye) が自発的に形成されることを確認した。上記結果は、空孔-溶質相互作用に起因する原子緩和が β'' 相構造形成に強く寄与することを示しており、今後のクラスター構造解析に際して重要な知見であると考えられる。

【参考文献】

- [1] M. W. Zandbergen et al., Acta Mater., Vol. 101 (2015), p136-148.
- [2] S. N. Kim et al., Mater. Trans., Vol. 54 (2013), p297-303.
- [3] 山田ら 軽金属, Vol. 51 (2001), p215-221.
- [4] M. A. Huis et al., Acta Mater., Vol 54 (2006), p2945-2955.
- [5] T. Seki et al., Ultramicroscopy, Vol.194 (2018). P193-198.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hara Toshihiro, Egusa Daisuke, Mihara Mami, Tanaka Hiroki, Ohnuma Ikuo, Abe Eiji	4. 巻 62
2. 論文標題 Work Softening Phenomena in Al ₃ Fe Alloys: The Impurity-Scavenging Effect of the - Al ₁₃ Fe ₄ Phase	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 532 ~ 538
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2020349	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 KINOSHITA Ryouhei, EGUSA Daisuke, SASAKI Taisuke, HONO Kazuhiro, TATEYAMA Shinji, MINODA Tadashi, TANAKA Hiroki, ABE Eiji
2. 発表標題 STEM/3DAP analysis of solute clusters and precipitates in 6xxx-series aluminum alloys
3. 学会等名 ICAA 17 (17th International Conference on Aluminium Alloys) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木下亮平、江草大佑、佐々木泰祐、宝野和博、立山真司、箕田正、田中宏樹、阿部英司
2. 発表標題 Al-Mg-Si合金の自然時効及び予備時効中に形成する溶質クラスタの特徴
3. 学会等名 日本金属学会2021年春季（第168回）講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 江草大佑、青木義雄、愛須優輝、箕田正、阿部英司
2. 発表標題 Al-Mg-Sc-Zr 合金押出材における溶質クラスタの形成挙動
3. 学会等名 軽金属学会第141回秋期大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 日吉憲祐, 江草大佑, 山口正剛, 阿部英司
2. 発表標題 計算科学によるAl-Mg-Si合金における溶質クラスタ形成の検討
3. 学会等名 軽金属学会第140回春期大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関