

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/046010 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 21/02 (2006.01) C22F 1/05 (2006.01)
C22C 21/06 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/074700
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 12 日(12.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-205839 2012 年 9 月 19 日(19.09.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBELCO STEEL, LTD.))
[JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目 2 番 4 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 夙戸 久郎(SHISHIDO, Hisao). 松本 克史(MATSUMOTO, Katsushi). 有賀 康博(ARUGA, Yasuhiro).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.);
〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所
Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ALUMINUM ALLOY PLATE EXHIBITING EXCELLENT BAKING FINISH HARDENING PROPERTIES

(54) 発明の名称: 焼付け塗装硬化性に優れたアルミニウム合金板

(57) Abstract: The BH properties of a specific 6000-series aluminum alloy plate after aging at room temperature is further improved by including a predetermined density or greater of a specific cluster having a large effect on BH properties, and by controlling the proportion of clusters having a large Mg atom number, as measured by means of a 3D atom probe field ion microscope, to be greater than other clusters of atoms satisfying prescribed conditions. Provided is a 6000-series aluminum alloy plate exhibiting excellent BH properties and molding properties after aging at room temperature.

(57) 要約: 特定の 6000 系アルミニウム合金板の、3 次元アトムプローブ電界イオン顕微鏡により測定された、BH 性に効果が大きい特定のクラスターを一定の数密度以上含ませるとともに、これらの条件を満たす原子の集合体のうち、Mg の原子数が大きなクラスターの割合を多くすべく制御して、室温時効後の BH 性を更に向上させる。室温時効後の BH 性や、室温時効後の成形性をも兼備する 6000 系アルミニウム合金板を提供する。



WO 2014/046010 A1

明 細 書

発明の名称： 焼付け塗装硬化性に優れたアルミニウム合金板

技術分野

[0001] 本発明は A l - M g - S i 系アルミニウム合金板に関するものである。本発明で言うアルミニウム合金板とは、熱間圧延板や冷間圧延板などの圧延板であって、溶体化処理および焼入れ処理などの調質が施された後で、焼付け塗装硬化処理などの人工時効硬化処理前のアルミニウム合金板を言う。また、以下の記載では、アルミニウムを A l とも言う。

背景技術

[0002] 近年、地球環境などへの配慮から、自動車等の車両の軽量化の社会的要求はますます高まってきている。かかる要求に答えるべく、自動車パネル、特にフード、ドア、ルーフなどの大型ボディパネル（アウトパネル、インナパネル）の材料として、鋼板等の鉄鋼材料にかえて、成形性や焼付け塗装硬化性に優れた、より軽量のアルミニウム合金材の適用が増加しつつある。

[0003] この内、自動車のフード、フェンダー、ドア、ルーフ、トランクリッドなどのパネル構造体の、アウトパネル（外板）やインナパネル（内板）等のパネルには、薄肉でかつ高強度アルミニウム合金板として、A l - M g - S i 系の A A 乃至 J I S 6 0 0 0 系（以下、単に 6 0 0 0 系とも言う）アルミニウム合金板の使用が検討されている。

[0004] この 6 0 0 0 系アルミニウム合金板は、S i、M g を必須として含み、特に過剰 S i 型の 6 0 0 0 系アルミニウム合金は、これら S i / M g が質量比で 1 以上である組成を有し、優れた時効硬化能を有している。このため、プレス成形や曲げ加工時には低耐力化により成形性を確保するとともに、成形後のパネルの塗装焼付処理などの、人工時効（硬化）処理時の加熱により時効硬化して耐力が向上し、パネルとしての必要な強度を確保できる焼付け塗装硬化性（以下、ベークハード性＝B H 性、焼付硬化性とも言う）がある。

[0005] また、6 0 0 0 系アルミニウム合金板は、M g 量などの合金量が多い他の

5000系アルミニウム合金などに比して、合金元素量が比較的少ない。このため、これら6000系アルミニウム合金板のスクラップを、アルミニウム合金溶解材（溶解原料）として再利用する際に、元の6000系アルミニウム合金鋳塊が得やすく、リサイクル性にも優れている。

[0006] 一方、自動車のアウトパネルは、周知の通り、アルミニウム合金板に対し、プレス成形における張出成形時や曲げ成形などの成形加工が複合して行われて製作される。例えば、フードやドアなどの大型のアウトパネルでは、張出などのプレス成形によって、アウトパネルとしての成形品形状となされ、次いで、このアウトパネル周縁部のフラットヘムなどのヘム（ヘミング）加工によって、インナパネルとの接合が行われ、パネル構造体とされる。

[0007] ここで、6000系アルミニウム合金は、優れたBH性を有するという利点がある反面で、室温時効性を有し、溶体化焼入れ処理後、数ヶ月間の室温保持で時効硬化して強度が増加することにより、パネルへの成形性、特に曲げ加工性が低下する課題があった。例えば、6000系アルミニウム合金板を自動車パネル用途に用いる場合、アルミメーカーで溶体化焼入れ処理された後（製造後）、自動車メーカーでパネルに成形加工されるまでに、通常は1～4ヶ月間程度室温におかれ（室温放置され）、この間で、かなり時効硬化（室温時効）することとなる。特に、厳しい曲げ加工が入るアウトパネルにおいては、製造直後は問題無く成形可能であっても、時効硬化（室温時効）後にはヘム加工時に割れが生じるなどの問題があった。

[0008] 更に、このような室温時効が大きい場合には、BH性が低下して、前記した成形後のパネルの塗装焼付処理などの人工時効（硬化）処理時の加熱によっても、パネルとしての必要な強度までに、耐力が向上しなくなるという問題も生じる。

[0009] このため、従来から、6000系アルミニウム合金のBH性の向上および室温時効の抑制については、種々の提案がなされている。例えば、特許文献1では、溶体化および焼入れ処理時に、冷却速度を段階的に変化させることにより、製造後の室温での経過7日後から90日後の強度変化を抑制する提

案がなされている。また、特許文献2では、溶体化および焼入れ処理後、60分以内に、50～150℃の温度に10～300分保持することにより、BH性と形状凍結性を得る提案がなされている。また、特許文献3には、溶体化および焼入れ処理の際に、1段目の冷却温度とその後の冷却速度を規定することで、BH性と形状凍結性を得る提案がなされている。

[0010] また、特許文献4では溶体化焼入れ後の熱処理でBH性を向上させることが提案されている。特許文献5ではDSC (Differential scanning calorimetry、示差走査熱量測定) 法の吸熱ピーク規定によるBH性向上が提案されている。特許文献6では同じくDSCの発熱ピーク規定によるBH性向上が提案されている。

[0011] しかし、これら特許文献1～6は、6000系アルミニウム合金板のBH性や室温時効性に直接影響するクラスタ（原子の集合体）については、あくまでその挙動を間接的に類推するものに過ぎなかった。

[0012] これに対して、特許文献7では、6000系アルミニウム合金板のBH性や室温時効性に影響するクラスタ（原子の集合体）を直接測定して、規定する試みがなされている。すなわち、6000系アルミニウム合金板の組織を100万倍の透過型電子顕微鏡によって分析した際に観察されるクラスタ（原子の集合体）の内、円等価直径が1～5 nmの範囲のクラスタの平均数密度を4000～30000個/ μm^2 の範囲で規定して、BH性に優れ、室温時効を抑制したものとしている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開2000-160310号公報

特許文献2：特許第3207413号公報

特許文献3：特許第2614686号公報

特許文献4：特開平4-210456号公報

特許文献5：特開平10-219382号公報

特許文献6：特開2005-139537号公報

特許文献7：特開2009-242904号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] ただし、自動車の燃費向上の要求は以前高く、より一層の軽量化が促進しつつある。これにより、アルミニウム合金板の薄肉化が要求される傾向にあるが、従来のアルミニウム合金では、BH性が不十分であった。これは、これら従来技術が、原子の集合体（クラスタ）について、特性やDSC測定による間接的な挙動を類推しているか、またはTEM観察にて評価した比較的大きな原子の集合体の大きさや数密度を制御するにとどまっていることにもよる。すなわち、これら従来技術が、原子の集合体を詳細に評価できていないため、原子集合体の緻密な制御が不十分であったことにもよる。

[0015] このような課題に鑑み、本発明の目的は、組織中の原子の集合体をより詳細に評価することによって、室温時効後の車体塗装焼付け処理であっても、高いBH性と良好な加工性が発揮できるAl-Si-Mg系アルミニウム合金板を提供することである。

課題を解決するための手段

[0016] この目的を達成するために、本発明の焼付け塗装硬化性に優れたアルミニウム合金板の要旨は、質量%で、Mg：0.2～2.0%、Si：0.3～2.0%、を含み、残部がAlおよび不可避免的不純物からなるAl-Mg-Si系アルミニウム合金板であって、3次元アトムプローブ電界イオン顕微鏡により測定された原子の集合体として、Mg原子かSi原子かのいずれか又は両方を合計で10個以上含むとともに、これらに含まれるMg原子かSi原子のいずれの原子を基準としても、その基準となる原子と隣り合う他の原子のうちのいずれかの原子との互いの距離が0.75nm以下である条件を満たす、原子の集合体の平均数密度が 1.0×10^{24} 個/m³以上であって、かつ、これらの条件を満たす原子の集合体のうち、Mg原子数とSi原子数の比(Mg/Si)が2/3以上である原子の集合体の平均割合が0.65以上であることとする。

発明の効果

[0017] 本発明では、3DAPにより測定される原子の集合体（クラスタ）のうち、前記原子間の互いの距離が0.75nm以下の微細なクラスタを数多く存在させることを前提とする。そして、更に、これら微細なクラスタを構成する元素のうち、Mgの原子数が大きなクラスタの割合を増して、BH性を高める。

[0018] 本発明者らは、同じクラスタであっても、その組成によってBH性への影響が異なり、Si原子がリッチなクラスタはBH性に悪影響を及ぼす一方、Mg原子がリッチなクラスタはBH性を促進することを知見した。このため、本発明では、3DAPにより測定されるクラスタのうち、前記原子間の互いの距離が小さなクラスタが多くなるように制御するとともに、このクラスタのうち、Mgの原子数が大きなクラスタの割合が多くすべく制御して、BH性を高める。

[0019] これによって、本発明では、室温時効した場合であっても、より高いBH性が発揮できるAl-Si-Mg系アルミニウム合金板を提供できる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下に、本発明の実施の形態につき、要件ごとに具体的に説明する。

[0021] クラスタ（原子の集合体）：

先ず、本発明でいうクラスタの意味につき説明する。本発明でいうクラスタとは、後述する3DAPにより測定される原子の集合体（クラスタ）を言い、以下の記載では主としてクラスタと表現する。6000系アルミニウム合金においては、溶体化および焼入れ処理後に、室温保持、あるいは50～150℃の熱処理中に、Mg、Siがクラスタと呼ばれる原子の集合体を形成することが知られている。但し、これら室温保持と50～150℃の熱処理中とで生成するクラスタは、全くその挙動（性質）が異なる。

[0022] 室温保持で形成されるクラスタは、その後の人工時効又は焼付塗装処理において強度を上昇させるGPゾーン或いはβ'相の析出を抑制する。一方、50～150℃で形成されるクラスタ（或いはMg/Siクラスタ）は、逆

に、G Pゾーン或いは β' 相の析出を促進することが示されている（例えば、山田ら：軽金属vol. 51、第215頁に記載）。

[0023] ちなみに、前記特許文献7では、その段落0021～0025にかけて、これらのクラスタが、従来では、比熱測定や3DAP（3次元アトムプローブ）等によって解析されていると記載されている。そして、同時に、3DAPによるクラスタの解析では、観察されることによって、クラスタ自体の存在は裏付けられても、本発明で規定する前記クラスタのサイズや数密度までは不明或いは限定的にしか測定できなかったと記載されている。

[0024] 確かに、6000系アルミニウム合金において、前記クラスタを3DAP（3次元アトムプローブ）によって解析する試みは従来からされている。しかし、前記特許文献7の記載する通り、クラスタ自体の存在は裏付けられても、そのクラスタのサイズや数密度までは不明であった。これは、3DAPにより測定される原子の集合体（クラスタ）のうちの、どのクラスタとBH性とが大きく相関するのか不明であり、BH性に大きく関わる原子の集合体がどれであるのか不明であったことによる。

[0025] これに対して、本発明者らは、先に本発明者らが出願した特願2011-56960号において、BH性に大きく関わるクラスタを明確化した。すなわち、3DAPにより測定されるクラスタのうち、前記規定の通り、Mg原子かSi原子かを合計で特定以上含み、これらに含まれる隣り合う原子同士の互いの距離が特定以下であるような特定のクラスタと、BH性とが大きく相関することを知見した。そして、これらの条件を満たす原子の集合体の数密度を増すことによって、室温時効後に車体塗装焼付け処理された場合でも、高いBH性が発揮できることを知見した。

[0026] 具体的には、前記特願2011-56960号において、質量%で、Mg：0.2～2.0%、Si：0.3～2.0%、を含み、残部がAlおよび不可避免的不純物からなるAl-Mg-Si系アルミニウム合金板であって、3次元アトムプローブ電界イオン顕微鏡により測定された原子の集合体として、その原子の集合体が、Mg原子かSi原子かのいずれか又は両方を合計で3

0個以上含み、これらに含まれるMg原子かSi原子のいずれの原子を基準としても、その基準となる原子と隣り合う他の原子のうちのいずれかの原子との互いの距離が0.75nm以下であり、これらの条件を満たす原子の集合体を 1.0×10^5 個/ μm^3 以上の平均数密度で含む、焼付け塗装硬化性に優れたアルミニウム合金板として出願した。

[0027] この特願2011-56960号によれば、Mg原子かSi原子かのいずれか又は両方を合計で30個以上含み、互いに隣り合う原子同士の距離が0.75nm以下であるクラスタの存在が、BH性を向上させる。そして、これらクラスタを一定量以上存在させることで、室温時効したAl-Si-Mg系アルミニウム合金板を、150℃×20分の低温、短時間化された車体塗装焼付け処理の場合であっても、より高いBH性を発揮させることができるとしている。

[0028] これに対して、本発明者らは、3DAPにより測定されるクラスタのうち、前記クラスタを多く存在させることは、確かにBH性を向上させるものの、それだけではまだ向上効果が十分ではないことを知見した。言い換えると、前記クラスタを多く存在させることは、BH性向上の前提条件（必要条件）ではあるものの、必ずしも十分条件ではないことを知見した。

[0029] このため、本発明者らは、特願2011-199769号（平成23年9月13日出願）を出願した。すなわち、前記特定の条件を満たす原子の集合体を 6.0×10^{23} 個/ m^3 以上の平均数密度で含むことを前提に、これらの条件を満たす原子の集合体のうち、最大となる円相当径の半径が1.5nm未満のサイズの原子の集合体の平均数密度を 10.0×10^{23} 個/ m^3 以下に規制する一方、この最大となる円相当径の半径が1.5nm未満のサイズの原子の集合体の平均数密度aと、最大となる円相当径の半径が1.5nm以上のサイズの原子の集合体の平均数密度bとの比a/bが3.5以下となるように、前記最大となる円相当径の半径が1.5nm以上のサイズの原子の集合体を含むこととした。

[0030] この出願は、Mg原子かSi原子かのいずれか又は両方を含むクラスタに

は当然ながら、そのサイズ（大きさ）の違い（分布）があり、クラスタの大きさによるBH性への作用の大きな違いがあるという考え方に基づく。比較的小さなサイズのクラスタはBH性を阻害する一方で、比較的大きなサイズのクラスタはBH性を促進するという、クラスタの大きさによるBH性への作用の正反対の違いがある。これに基づけば、前記特定のクラスタのうち、比較的小さなサイズのクラスタを少なくし、比較的大きなサイズのクラスタを多くすれば、よりBH性が向上できることとなる。比較的小さなサイズのクラスタは、BH処理時（人工時効硬化処理時）には消滅するものの、却って、このBH時に、強度向上に効果の高い大きなクラスタの析出を阻害してBH性を低くしていると推考される。一方で、比較的大きなサイズのクラスタは、BH処理時に成長して、BH処理時の析出物の析出を促進して、BH性を高くすると推考される。

[0031] ただ、その後の研究によって、この比較的大きなサイズのクラスタであっても、大きすぎるクラスタは、BH処理時に成長すると、サイズが大きくなりすぎてしまい、逆にBH性を低下させるとともに、BH処理前の強度が高くなりすぎてしまい、加工性が劣化することも見出した。つまり、加工性を劣化させずにBH性を高くするためには、最適なサイズのクラスタが存在する。前記特定の原子の集合体のサイズの分布状態は重要だが、これら前記特定の原子の集合体の平均サイズである円相当径の平均半径と、この円相当径の半径の標準偏差とがBH性に大きく影響することも知見した。この内容を、本発明者らは、更に特願2012-051821号（平成24年3月8日出願）として出願した。この特願2012-051821号では、クラスタの円相当径の平均半径が1.2 nm以上、1.5 nm以下であるとともに、この円相当径の半径の標準偏差を0.35 nm以下として、最適なサイズのクラスタのみを生成させている。

[0032] ただ、その後の更なる研究により、前記した通り、同じクラスタであっても、その組成によってBH性への影響が異なり、Si原子がリッチなクラスタはBH性に悪影響を及ぼす一方、Mg原子がリッチなクラスタはBH性を

促進することを知見した。これが、本発明の考え方であり、このため、本発明では、3DAPにより測定されるクラスタのうち、前記原子間の互いの距離が小さなクラスタが多くなるように制御するとともに、このクラスタのうち、Mgの原子数が大きなクラスタの割合が多くすべく制御して、BH性を高める。

[0033] (本発明のクラスタ規定)

以下に、本発明のクラスタの規定につき具体的に説明する。

本発明がクラスタを規定するアルミニウム合金板は、前記した通り、圧延後に溶体化および焼入れ処理、再加熱処理などの一連の調質が施された後の板であって、焼付け塗装硬化処理などの人工時効硬化処理される前のアルミニウム合金板を言う。ただ、前記自動車パネルなどとしてプレス成形されるには、板の製造後0.5～4ヶ月間程度の比較的長期に亘って室温放置されることが多い。このため、この長期に亘って室温放置された後の板の組織状態であっても、本発明で規定する組織とすることが好ましい。この点、長期の室温経時後の特性を問題とする場合には、100日程度の室温経時後では特性が変化せず、組織も変化していないことが予想されるため、十分に室温経時が進行した、前記一連の調質が施された後、100日以上が経過した後の板の組織と特性を、調査および評価することがより好ましい。

[0034] (本発明のクラスタの定義)

このようなアルミニウム合金板の任意の板厚中央部における組織を、3次元アトムプローブ電界イオン顕微鏡により測定する。この測定された組織に存在するクラスタとして、本発明では、先ず、そのクラスタが、Mg原子かSi原子かのいずれか又は両方を合計で10個以上含むものとする。なお、この原子の集合体に含まれるMg原子やSi原子の個数は多いほどよく、その上限は特に規定しないが、製造限界からすると、このクラスタに含まれるMg原子やSi原子の個数の上限は概ね10000個程度である。

[0035] 前記特願2011-56960号では、そのクラスタが、Mg原子かSi原子かのいずれか又は両方を合計で30個以上含むものとしている。しかし

、本発明は、前記した通り、比較的小さなサイズのクラスタはBH性を阻害するので、これを規制して少なくする。このため、この規制すべき比較的小さなサイズのクラスタを、測定可能な範囲で制御するために、Mg原子かSi原子かのいずれか又は両方を合計で10個以上含むものと規定する。

[0036] 本発明では、前記特願2011-56960号と同様に、さらに、これらクラスタに含まれるMg原子かSi原子のいずれの原子を基準としても、その基準となる原子と隣り合う他の原子のうちのいずれかの原子との互いの距離が0.75nm以下であるものを、本発明で規定する（本発明の規定を満たす）原子の集合体（クラスタ）とする。この互いの距離0.75nmは、MgやSiの互いの原子間の距離が近接し、室温時効後のBH性向上効果がある大きなサイズのクラスタの数密度を保障し、逆に、小さなサイズのクラスタを規制し、数密度を少なく制御するために定めた数値である。本発明者らは、これまでに車体塗装焼付け処理で高いBH性を発揮できるアルミ合金板と原子レベルの集合体の関係を詳細に検討した結果、上記定義で規定される原子集合体の数密度が大きいことが、高いBH性を発揮する組織形態であることを実験的に見出した。従って、原子間の距離0.75nmの技術的意味合いは十分に明らかになっていないが、高いBH性を発揮する原子集合体の数密度を厳密に保証するために必要であり、そのために定めた数値である。

[0037] 本発明で規定するクラスタは、Mg原子とSi原子とを両方含む場合が最も多いものの、Mg原子を含むがSi原子を含まない場合や、Si原子を含むがMg原子を含まない場合を含む。また、Mg原子やSi原子だけで構成されとは限らず、これらに加えて、非常に高い確率でAl原子を含む。

[0038] 更に、アルミニウム合金板の成分組成によっては、合金元素や不純物として含む、Fe、Mn、Cu、Cr、Zr、V、Ti、ZnあるいはAgなどの原子がクラスタ中に含まれ、これらその他の原子が3DAP分析によりカウントされる場合が必然的に生じる。しかし、これらその他の原子（合金元素や不純物由来）がクラスタに含まれるとしても、Mg原子やSi原子の総

数に比べると少ないレベルである。それゆえ、このような、その他の原子をクラスタ中に含む場合でも、前記規定（条件）を満たすものは、本発明のクラスタとして、Mg原子やSi原子のみからなるクラスタと同様に機能する。したがって、本発明で規定するクラスタは、前記した規定さえ満足すれば、他にどんな原子を含んでも良い。

[0039] また、本発明の「これらに含まれるMg原子かSi原子のいずれの原子を基準としても、その基準となる原子と隣り合う他の原子のうちのいずれかの原子との互いの距離が0.75nm以下である」とは、クラスタに存在する全てのMg原子やSi原子が、その周囲に互いの距離が0.75nm以下であるMg原子やSi原子を少なくとも1つ有しているという意味である。

[0040] 本発明のクラスタにおける、原子同士の距離の規定は、これらに含まれるMg原子かSi原子のいずれの原子を基準としても、その基準となる原子と隣り合う他の原子のうちの全ての原子の距離が各々全て0.75nm以下にならなくてもよく、反対に、各々全て0.75nm以下になっていてもよい。言い換えると、距離が0.75nmを超える他のMg原子やSi原子が隣り合っているとしても良く、特定の（基準となる）Mg原子かSi原子の周りに、この規定距離（間隔）を満たす、他のMg原子かSi原子が最低1個あればいい。

[0041] そして、この規定距離を満たす隣り合う他のMg原子かSi原子が1個ある場合には、距離の条件を満たす、カウントすべきMg原子かSi原子の数は、特定の（基準となる）Mg原子かSi原子を含めて2個となる。また、この規定距離を満たす隣り合う他のMg原子かSi原子が2個ある場合には、距離の条件を満たす、カウントすべきMg原子かSi原子の数は、特定の（基準となる）Mg原子かSi原子を含めて3個となる。

[0042] 以上説明したクラスタは、前記し、また詳しくは後述する、圧延後の調質における、溶体化および高温での焼入れ停止後の温度保持処理によって生成させるクラスタである。すなわち、本発明でのクラスタは、溶体化および高温での焼入れ停止後の温度保持処理によって生成させる原子の集合体であっ

て、Mg原子かSi原子かのいずれか又は両方を合計で10個以上含み、これらに含まれるMg原子かSi原子のいずれの原子を基準としても、その基準となる原子と隣り合う他の原子のうちのいずれかの原子との互いの距離が0.75nm以下のクラスタである。

[0043] これまで、人工時効又は焼付塗装処理において強度を上昇させるGPゾーン或いは β' 相の析出を促進するクラスタは、前述したようにMg/Siクラスタであり、このクラスタは溶体化および焼入処理後に50～150℃の熱処理で形成される。これに対して、人工時効処理又は焼付塗装処理においてGPゾーン或いは β' 相の析出を抑制するクラスタは、Siリッチクラスタであり、このクラスタは溶体化焼入後に室温保持（室温時効）で形成されることが報告されている（例えば、里：軽金属vol. 56、第595頁に記載）。

[0044] しかし、一般的なアルミニウム合金の製造工程では、板の製造後、自動車メーカーでパネルに成形加工されるまでに、前記した通り、通常は1～4ヶ月間程度室温におかれ（室温放置され）るため、必然的に板の製造時に生成するMg-Siクラスタと、室温時効で生成するSiリッチクラスタが共存する組織となり、BH性を促進するMg-Siクラスタのみを生成させることは難しい。

[0045] そこで、発明者らはBH性を向上させるためには、BH性に悪影響を及ぼすSiリッチクラスタと、BH性を促進するMg-Siクラスタの割合を制御することが重要と考え、クラスタの数密度とその成分を詳細に評価を行い、BH性を向上させるためのクラスタ形態を明らかにした。

[0046] （クラスタの密度の規定）

以上説明した定義されるクラスタ乃至前提条件を満たすクラスタを、本発明では 1.0×10^{24} 個/ m^3 以上の平均数密度で含むものとする。このクラスタの平均数密度が 1.0×10^{24} 個/ m^3 よりも少なすぎると、室温経時中に新たに小さすぎるクラスタが生成してしまい、BH性の低下および加工性の劣化を引き起こしてしまう。一方、クラスタの平均数密度の上限は特に規

定しないが、その製造限界からすると、 25.0×10^{23} 個/ m^3 程度 (2.5×10^{24} 個/ m^3 程度)である。

[0047] 本発明で定義されるクラスタの平均数密度が少なければ、このクラスタ自体の形成量が不十分となり、前記室温時効で形成されるクラスタに、添加した(含有する)MgやSiの多くが消費されていることを意味する。このため、GPゾーン或いは β' 相の析出を促進し、BH性を向上する効果が例え有ったとしても、室温放置(室温時効)後では、BH性の向上は0.2%耐力で従来の30~40MPa程度にとどまる。したがって、このような条件下で、より高い所望のBH性を得ることができなくなる。

[0048] (本発明クラスタの組成規定)

本発明で定義されるクラスタ乃至前提条件を満たすクラスタであっても、その組成によってBH性への影響が前記した通り異なる。Si原子がリッチなクラスタは、BH性に悪影響を及ぼすが、これはSiリッチなクラスタは、焼付け塗装時に生成し、BH性を向上させる β'' あるいは β' などの強化相とMg/Si組成の違いが比較的大きいため、焼付け塗装時に強化相の生成を促進することが無く、むしろ強化相の生成を抑制する。

[0049] 一方、Mg原子がリッチなクラスタは、BH性を向上させるが、これはMgリッチなクラスタは、焼付け塗装時に生成し、BH性を向上させる β'' あるいは β' などの強化相とMg/Si組成が比較的近いいため、焼付け塗装時に強化相の生成を促進する。

[0050] 本発明では、このようなクラスタの組成のに基づき、このクラスタのうちMgの原子数が大きなクラスタの割合が多くすべく制御して、BH性を高める。このため、本発明では、Mg原子かSi原子かのいずれか又は両方を合計で10個以上含むとともに、これらに含まれるMg原子かSi原子のいずれの原子を基準としても、その基準となる原子と隣り合う他の原子のうちのいずれかの原子との互いの距離が0.75nm以下である条件を満たす、原子の集合体のうち、Mg/Si比が2/3以上であるMg原子がリッチな原子集合体の割合を0.65以上と規定する。Mg/Si比が2/3以上

の原子集合体の割合が0.65未満であると、Si原子がリッチなクラスタが多くなり、前記した機構によって、BH性が小さくなりやすい。

[0051] ここで、Mg/Si比が2/3以上の原子集合体の割合の上限は特に定めないが、0.90程度が製造上の限界である。

[0052] (3DAPの測定原理と測定方法)

3DAP(3次元アトムプローブ)は、電界イオン顕微鏡(FIM)に、飛行時間型質量分析器を取り付けたものである。このような構成により、電界イオン顕微鏡で金属表面の個々の原子を観察し、飛行時間質量分析により、これらの原子を同定することのできる局所分析装置である。また、3DAPは、試料から放出される原子の種類と位置とを同時に分析可能であるため、原子の集合体の構造解析上、非常に有効な手段となる。このため、公知技術として、前記した通り、磁気記録膜や電子デバイスあるいは鋼材の組織分析などに使用されている。また、最近では、前記した通り、アルミニウム合金板の組織のクラスタの判別などにも使用されている。

[0053] この3DAPでは、電界蒸発とよばれる高電界下における試料原子そのもののイオン化現象を利用する。試料原子が電界蒸発するために必要な高電圧を試料に印加すると、試料表面から原子がイオン化されこれがプローブホールを通りぬけて検出器に到達する。

[0054] この検出器は、位置敏感型検出器であり、個々のイオンの質量分析(原子種である元素の同定)とともに、個々のイオンの検出器に至るまでの飛行時間を測定することによって、その検出された位置(原子構造位置)を同時に決定できるようにしたものである。したがって、3DAPは、試料先端の原子の位置及び原子種を同時に測定できるため、試料先端の原子構造を、3次元的に再構成、観察できる特長を有する。また、電界蒸発は、試料の先端面から順次起こっていくため、試料先端からの原子の深さ方向分布を原子レベルの分解能で調べることができる。

[0055] この3DAPは高電界を利用するため、分析する試料は、金属等の導電性が高いことが必要で、しかも、試料の形状は、一般的には、先端径が100

n m φ 前後あるいはそれ以下の極細の針状にする必要がある。このため、測定対象となるアルミニウム合金板の板厚中央部などから試料を採取して、この試料を精密切削装置で切削および電解研磨して、分析用の極細の針状先端部を有する試料を作製する。測定方法としては、例えば、Imago Scientific Instruments社製の「LEAP 3000」を用いて、この先端を針状に成形したアルミニウム合金板試料に、1 k V オーダーの高パルス電圧を印加し、試料先端から数百万個の原子を継続的にイオン化して行う。イオンは、位置敏感型検出器によって検出し、パルス電圧を印加されて、試料先端から個々のイオンが飛び出してから、検出器に到達するまでの飛行時間から、イオンの質量分析（原子種である元素の同定）を行う。

[0056] 更に、電界蒸発が、試料の先端面から順次規則的に起こっていく性質を利用して、イオンの到達場所を示す、2次元マップに適宜深さ方向の座標を与え、解析ソフトウェア「IVAS」を用いて、3次元マッピング（3次元での原子構造：アトムマップの構築）を行う。これによって、試料先端の3次元アトムマップが得られる。

[0057] この3次元アトムマップを、更に、析出物やクラスタに属する原子を定義する方法であるMaximum Separation Methodを用いて、原子の集合体（クラスタ）の解析を行う。この解析に際しては、M g 原子かS i 原子かのいずれか又は両方の数（合計で10個以上）と、互いに隣り合うM g 原子かS i 原子か同士の距離（間隔）、そして、前記特定の狭い間隔（0.75 nm以下）を有するM g 原子かS i 原子かの数をパラメータとして与える。

[0058] そして、M g 原子かS i 原子かのいずれか又は両方を合計で10個以上含み、これらに含まれるM g 原子かS i 原子のいずれの原子を基準としても、その基準となる原子と隣り合う他の原子のうちのいずれかの原子との互いの距離が0.75 nm以下であり、これらの条件を満たすクラスタを、本発明の原子の集合体と定義する。その上で、この定義に当てはまる原子の集合体の分散状態を評価して、原子の集合体の数密度を、測定試料数が3個以上で平均化して、1 m³当たりの平均密度（個／m³）として計測し、定量化する

。

[0059] (3DAPによる原子の検出効率)

これら3DAPによる原子の検出効率は、現在のところ、イオン化した原子のうちの50%程度が限界であり、残りの原子は検出できない。この3DAPによる原子の検出効率が、将来的に向上するなど、大きく変動すると、本発明が規定する各サイズのクラスタの平均個数密度(個/ μm^3)の3DAPによる測定結果が変動してくる可能性がある。したがって、この測定に再現性を持たせるためには、3DAPによる原子の検出効率は約50%と略一定にすることが好ましい。

[0060] (化学成分組成)

次に、6000系アルミニウム合金板の化学成分組成について、以下に説明する。本発明が対象とする6000系アルミニウム合金板は、前記した自動車の外板用の板などとして、優れた成形性やBH性、強度、溶接性、耐食性などの諸特性が要求される。

[0061] このような要求を満足するために、アルミニウム合金板の組成は、質量%で、Mg: 0.2~2.0%、Si: 0.3~2.0%を含み、残部がAlおよび不可避免的不純物からなるものとする。なお、各元素の含有量の%表示は全て質量%の意味である。

[0062] 本発明が対象とする6000系アルミニウム合金板は、BH性がより優れた、SiとMgとの質量比Si/Mgが1以上であるような過剰Si型の6000系アルミニウム合金板とされるのが好ましい。6000系アルミニウム合金板は、プレス成形や曲げ加工時には低耐力化により成形性を確保するとともに、成形後のパネルの塗装焼付処理などの、人工時効処理時の加熱により時効硬化して耐力が向上し、必要な強度を確保できる優れた時効硬化能(BH性)を有している。この中でも、過剰Si型の6000系アルミニウム合金板は、質量比Si/Mgが1未満の6000系アルミニウム合金板に比して、このBH性がより優れている。

[0063] 本発明では、これらMg、Si以外のその他の元素は基本的には不純物あ

るいは含まれても良い元素であり、AA乃至JIS 規格などに沿った各元素レベルの含有量（許容量）とする。

[0064] すなわち、資源リサイクルの観点から、本発明でも、合金の溶解原料として、高純度Al地金だけではなく、Mg、Si以外のその他の元素を添加元素（合金元素）として多く含む6000系合金やその他のアルミニウム合金スクラップ材、低純度Al地金などを多量に使用した場合には、下記のような他の元素が必然的に実質量混入される。そして、これらの元素を敢えて低減する精錬自体がコストアップとなり、ある程度含有する許容が必要となる。また、実質量含有しても、本発明目的や効果を阻害しない含有範囲がある。

[0065] したがって、本発明では、このような下記元素を各々以下に規定するAA乃至JIS 規格などに沿った上限量以下の範囲での含有を許容（規制）する。具体的には、Mn：1.0%以下（但し、0%を含まず）好ましくは0.8%以下、Cu：1.0%以下（但し、0%を含まず）好ましくは0.8%以下、Fe：1.0%以下（但し、0%を含まず）好ましくは0.5%以下、Cr：0.3%以下（但し、0%を含まず）好ましくは0.1%以下、Zr：0.3%以下（但し、0%を含まず）好ましくは0.1%以下、V：0.3%以下（但し、0%を含まず）好ましくは0.1%以下、Ti：0.1%以下（但し、0%を含まず）、好ましくは0.05%以下、さらに好ましくは0.03%以下、Zn：1.0%以下（但し、0%を含まず）好ましくは0.5%以下、Ag：0.2%以下（但し、0%を含まず）好ましくは0.1%以下の1種または2種以上を、この範囲で、上記した基本組成に加えて、更に含んでも良い。上記6000系アルミニウム合金における、各元素の含有範囲と意義、あるいは許容量について以下に説明する。

[0066] Si：0.3～2.0%

SiはMgとともに、本発明で規定する前記クラスタ形成の重要元素である。また、固溶強化と、塗装焼き付け処理などの人工時効処理時に、強度向上に寄与する時効析出物を形成して、時効硬化能を発揮し、自動車のアウト

パネルとして必要な強度（耐力）を得るための必須の元素である。更に、本発明6000系アルミニウム合金板にあって、プレス成形性に影響する全伸びなどの諸特性を兼備させるための最重要元素である。

[0067] また、パネルへの成形後の塗装焼き付け処理での優れた時効硬化能を発揮させるためには、 Si / Mg を質量比で1.0以上とし、一般に言われる過剰 Si 型よりも更に Si を Mg に対し過剰に含有させた6000系アルミニウム合金組成とすることが好ましい。

[0068] Si 含有量が少なすぎると、 Si の絶対量が不足するため、本発明で規定する前記クラスタを規定する数密度だけ形成させることができず、塗装焼付け硬化性が著しく低下する。更には、各用途に要求される全伸びなどの諸特性を兼備することができない。一方、 Si 含有量が多すぎると、粗大な晶出物および析出物が形成されて、曲げ加工性や全伸び等が著しく低下する。更に、溶接性も著しく阻害される。したがって、 Si は0.3～2.0%の範囲、好ましくは0.5%～1.5%の範囲、より好ましくは0.6%～1.2%の範囲とする。

[0069] Mg : 0.2～2.0%

Mg も、 Si とともに本発明で規定する前記クラスタ形成の重要元素である。また、固溶強化と、塗装焼き付け処理などの前記人工時効処理時に、 Si とともに強度向上に寄与する時効析出物を形成して、時効硬化能を発揮し、パネルとしての必要耐力を得るための必須の元素である。

[0070] Mg 含有量が少なすぎると、 Mg の絶対量が不足するため、本発明で規定する前記クラスタを規定する数密度だけ形成させることができず、塗装焼付け硬化性が著しく低下する。このためパネルとして必要な耐力が得られない。一方、 Mg 含有量が多すぎると、粗大な晶出物および析出物が形成されて、曲げ加工性や全伸び等が著しく低下する。したがって、 Mg の含有量は0.2～2.0%の範囲、好ましくは0.3%～1.0%の範囲、より好ましくは0.3%～0.7%の範囲とする。また、 Si / Mg が質量比で1.0以上となるような量とすることが好ましい。

[0071] (製造方法)

次に、本発明アルミニウム合金板の製造方法について以下に説明する。本発明アルミニウム合金板は、製造工程自体は常法あるいは公知の方法であり、上記6000系成分組成のアルミニウム合金鋳塊を鋳造後に均質化熱処理し、熱間圧延、冷間圧延が施されて所定の板厚とされ、更に溶体化焼入れなどの調質処理が施されて製造される。

[0072] 但し、これらの製造工程中で、BH性を向上させるために本発明のクラスタを制御するためには、後述する通り、溶体化および焼入れ処理および適正な焼入れ（冷却）停止温度と、その温度範囲での保持をより適正に制御する必要がある。また、他の工程においても、本発明の規定範囲内に前記クラスタを制御するための好ましい条件もある。

[0073] (溶解、鋳造冷却速度)

先ず、溶解、鋳造工程では、上記6000系成分組成範囲内に溶解調整されたアルミニウム合金溶湯を、連続鋳造法、半連続鋳造法（DC鋳造法）等の通常の溶解鋳造法を適宜選択して鋳造する。ここで、本発明の規定範囲内にクラスタを制御するために、鋳造時の平均冷却速度について、液相線温度から固相線温度までを30℃/分以上と、できるだけ大きく（速く）することが好ましい。

[0074] このような、鋳造時の高温領域での温度（冷却速度）制御を行わない場合、この高温領域での冷却速度は必然的に遅くなる。このように高温領域での平均冷却速度が遅くなった場合、この高温領域での温度範囲で粗大に生成する晶出物の量が多くなって、鋳塊の板幅方向、厚さ方向での晶出物のサイズや量のばらつきも大きくなる。この結果、本発明の範囲に前記規定クラスタを制御することができなくなる可能性が高くなる。

[0075] (均質化熱処理)

次いで、前記鋳造されたアルミニウム合金鋳塊に、熱間圧延に先立って、均質化熱処理を施す。この均質化熱処理（均熱処理）は、組織の均質化、すなわち、鋳塊組織中の結晶粒内の偏析をなくすことを目的とする。この目的

を達成する条件であれば、特に限定されるものではなく、通常の１回または１段の処理でも良い。

[0076] 均質化熱処理温度は、 500°C 以上で融点未満、均質化時間は４時間以上の範囲から適宜選択される。この均質化温度が低いと結晶粒内の偏析を十分に無くすることができず、これが破壊の起点として作用するために、伸びフラジリティや曲げ加工性が低下する。この後、直ちに熱間圧延を開始又は、適当な温度まで冷却保持した後に熱間圧延を開始しても、本発明で規定するクラスタの数密度に制御することはできる。

[0077] この均質化熱処理を行った後、 $300^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ の間を $20\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の平均冷却速度で室温まで冷却し、次いで $20\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の平均加熱速度で $350^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ まで再加熱し、この温度域で熱間圧延を開始することもできる。

[0078] この均質化熱処理後の平均冷却速度および、その後の再加熱速度の条件を外れると、粗大なMg-Si化合物が形成される可能性が高くなる。

[0079] (熱間圧延)

熱間圧延は、圧延する板厚に応じて、鋳塊（スラブ）の粗圧延工程と、仕上げ圧延工程とから構成される。これら粗圧延工程や仕上げ圧延工程では、リバーズ式あるいはタンデム式などの圧延機が適宜用いられる。

[0080] この際、熱延（粗圧延）開始温度が固相線温度を超える条件では、バーニングが起こるため熱延自体が困難となる。また、熱延開始温度が 350°C 未満では熱延時の荷重が高くなりすぎ、熱延自体が困難となる。したがって、熱延開始温度は $350^{\circ}\text{C}\sim$ 固相線温度、更に好ましくは $400^{\circ}\text{C}\sim$ 固相線温度の範囲とする。

[0081] (熱延板の焼鈍)

この熱延板の冷間圧延前の焼鈍（荒鈍）は必ずしも必要ではないが、結晶粒の微細化や集合組織の適正化によって、成形性などの特性を更に向上させる為に実施しても良い。

[0082] (冷間圧延)

冷間圧延では、上記熱延板を圧延して、所望の最終板厚の冷延板（コイルも含む）に製作する。但し、結晶粒をより微細化させるためには、冷間圧延率は60%以上であることが望ましく、また前記荒鈍と同様の目的で、冷間圧延パス間で中間焼鈍を行っても良い。

[0083]（溶体化および焼入れ処理）

冷間圧延後、溶体化焼入れ処理を行う。溶体化処理焼入れ処理については、通常の連続熱処理ラインによる加熱、冷却でよく、特に限定はされない。ただ、各元素の十分な固溶量を得ること、および前記した通り、結晶粒はより微細であることが望ましいことから、520℃以上、溶融温度以下の溶体化処理温度に、加熱速度5℃/秒以上で加熱して、0～10秒保持する条件で行うことが望ましい。

[0084] また、成形性やヘム加工性を低下させる粗大な粒界化合物形成を抑制する観点から、溶体化温度から焼入れ停止温度までの平均冷却速度が3℃/s以上とすることが望ましい。溶体化の冷却速度が小さいと、冷却中に粗大なMg₂Siおよび単体Siが生成してしまい、成形性が劣化してしまう。また溶体化後の固溶量が低下し、BH性が低下してしまう。この冷却速度を確保するために、焼入れ処理は、ファンなどの空冷、ミスト、スプレー、浸漬等の水冷手段や条件を各々選択して用いる。

[0085]（歪み量0.1～5%の加工）

ここで、BH性をより高めるためには、溶体化および焼入れ処理終了後から、後述する再加熱処理を行うまでに、歪量で0.1～5%の加工を板に施すことが望ましい。手段としては、レベラー矯正、スキンプス圧延等により、適宜選択される。溶体化および焼入れ処理終了後から再加熱処理を行うまでに歪量で0.1～5%の加工を板に施すことで、前記規定条件を満たす原子の集合体のうち、Si原子がリッチなクラスタよりも、Mg原子がリッチなクラスタが生成しやすくなって、Mg/Si比が2/3以上の原子集合体の割合を0.65以上としやすくなる。一方、この歪量が5%を超えて大きいとヘム加工性が悪くなりやすい。このメカニズムは未だ不明な点が多いが

、以下の通り推測される。すなわち、溶体化処理後に歪量で0.1～5%の加工を板に施すことで、溶体化処理後の板の凍結空孔が減少し、その結果、室温での拡散が抑制される。このため、室温で生成するSiリッチなクラスタが生成されにくくなり、Mg/Si比が2/3以上の原子集合体の割合を0.65以上としやすくなるものである。

[0086] (室温保持)

また、BH性をより高くするために、溶体化および焼入れ処理終了後から、前記歪量で0.1～5%の加工工程を含めた、再加熱処理を開始するまでの室温保持時間を、60分以内とすることが望ましい。この室温保持時間を短くすることで、Mg/Si比が2/3以上の原子集合体の割合が0.65以上となりやすくなる。この室温保持時間は短いほど良く、溶体化および焼入れ処理と再加熱処理とが、時間差が殆ど無いように連続していても良く、下限の時間は特に設定しない。

[0087] (再加熱処理)

再加熱処理の到達温度は80～160℃の温度範囲かつ、保持時間は3～24hrの範囲であることが望ましい。再加熱の到達温度が80℃以下または3hr未満であると、BH性を促進するMg-Siクラスタが十分に生成されず、その結果Mg/Si比が2/3以上のクラスタの割合が0.65未満となりやすい。一方、再加熱の到達温度が160℃を超えるまたは保持時間が24hrを超える条件では、クラスタとは異なる β' や β' などの金属間化合物相が一部形成するため、クラスタの数密度が未満となりやすく、BH性が低くなりすぎてしまう。また β' や β' が原因で、成形性が悪くなりやすい。

[0088] 前記再加熱処理後の室温までの冷却は、放冷でも、生産の効率化のために前記焼入れ時の冷却手段を用いて強制急冷しても良い。すなわち、本発明で規定するサイズが均等あるいは類似のクラスタを前記温度保持処理によって出尽くさせているため、従来の再加熱処理のような強制急冷や、数段にわたる複雑な平均冷却速度の制御は不要である。

[0089] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらは何れも本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0090] 次に本発明の実施例を説明する。本発明で規定する組成やクラスタ条件が異なる6000系アルミニウム合金板を、溶体化および焼入れ処理終了後から再加熱処理開始までの時間と、溶体化および焼入れ処理終了後から再加熱処理を開始するまでにスキンプス圧延の加工率によって作り分けた。そして、これらの各例の室温に100日間保持後のBH性（塗装焼付け硬化性）を各々評価した。合わせて曲げ加工性としてのヘム加工性も評価した。

[0091] 各例の6000系アルミニウム合金板の組成を示す表1中の各元素の含有量の表示において、各元素における数値をブランクとしている表示は、その含有量が検出限界以下であることを示す。

[0092] アルミニウム合金板の具体的な製造条件は以下の通りとした。表1に示す各組成のアルミニウム合金鋳塊を、DC鋳造法により共通して溶製した。この際、各例とも共通して、鋳造時の平均冷却速度について、液相線温度から固相線温度までを50℃/分とした。続いて、鋳塊を、各例とも共通して、540℃×4時間均熱処理した後、熱間粗圧延を開始した。そして、各例とも共通して、続く仕上げ圧延にて、厚さ3.5mmまで熱延し、熱間圧延板とした。熱間圧延後のアルミニウム合金板を、各例とも共通して、500℃×1分の荒焼鈍を施した後、冷延パス途中の中間焼鈍無しで加工率70%の冷間圧延を行い、各例とも共通して、厚さ1.0mmの冷延板とした。

[0093] 更に、この各冷延板を、各例とも共通して、550℃の硝石炉にて溶体化処理を行い、目標温度に到達後10秒保持し、水冷にて焼入れ処理した。この焼入れ処理が終了後、直ちに圧延機にて、表2に示す0～5%のひずみ量のスキンプス圧延を加え、表2に記載の時間だけ、再加熱処理の開始まで室温で保持した。その後大気焼鈍炉を用いて、表2に示す温度、保持条件にて

再加熱処理を行い、所定時間保持した後に水冷を行った。

[0094] これら調質処理後 100 日間室温放置した後の各最終製品板から供試板（ブランク）を切り出し、各供試板の特性を測定、評価した。また 3DAP を用いた組織観察は調質処理後 100 日後の試料についてのみ実施した。これらの結果を表 3 に示す。

[0095] （クラスタ）

先ず、前記供試板の板厚中央部における組織を前記 3DAP 法により分析し、本発明で規定するクラスタの、平均数密度（ $\times 10^{23}$ 個/ m^3 ）、Mg 原子数と Si 原子数の比（Mg/Si）が 2/3 以上である原子集合体の平均割合を各々前記した方法で各々求めた。これらの結果を表 3 に示す。

[0096] なお、表 3 では、前記本発明規定のクラスタ条件のうち、Mg 原子か Si 原子かのいずれか又は両方を合計で 10 個以上含みを、単に「Mg、Si 原子 10 個以上」と簡略化して記載している。また、これらに含まれる Mg 原子か Si 原子のいずれの原子を基準としても、その基準となる原子と隣り合う他の原子のうちのいずれかの原子との互いの距離が 0.75 nm 以下を、単に「距離 0.75 nm 以下」と簡略化して記載している。

[0097] （塗装焼付硬化性）

前記調質処理後、100 日間室温放置した後の各供試板の機械的特性として、0.2% 耐力（As 耐力）を引張試験により求めた。また、これらの各供試板を各々共通して、100 日間の室温時効させた後に、185℃ $\times$ 20 分の人工時効硬化処理した後（BH 後）の、供試板の 0.2% 耐力（BH 後耐力）を引張試験により求めた。そして、これら 0.2% 耐力同士の差（耐力の増加量）から各供試板の BH 性を評価した。

[0098] 前記引張試験は、前記各供試板から、各々 JIS Z 2201 の 5 号試験片（25 mm $\times$ 50 mm GL $\times$ 板厚）を採取し、室温にて引張り試験を行った。このときの試験片の引張り方向を圧延方向の直角方向とした。引張り速度は、0.2% 耐力までは 5 mm/分、耐力以降は 20 mm/分とした。機械的特性測定の数値は 5 とし、各々平均値で算出した。なお、前記 BH 後の耐力

測定用の試験片には、この試験片に、板のプレス成形を模擬した2%の予歪をこの引張試験機により与えた後に、前記BH処理を行った。

[0099] (ヘム加工性)

ヘム加工性は、前記調質処理後100日間放置後の各供試板について行った。試験は、30mm幅の短冊状試験片を用い、ダウンフランジによる内曲げR1.0mmの90°曲げ加工後、1.0mm厚のインナを挟み、折り曲げ部を更に内側に、順に約130度に折り曲げるプリヘム加工、180度折り曲げて端部をインナに密着させるフラットヘム加工を行った。

[0100] このフラットヘムの曲げ部(縁曲部)の、肌荒れ、微小な割れ、大きな割れの発生などの表面状態を目視観察し、以下の基準にて目視評価した。

0; 割れ、肌荒れ無し、1; 軽度の肌荒れ、2; 深い肌荒れ、3; 微小表面割れ、4; 線状に連続した表面割れ、5; 破断

[0101] 表1の合金番号0~9、表2の番号0、1、7、13、19~24に各々示す通り、各発明例は、本発明成分組成範囲内で、かつ好ましい条件範囲で製造、調質処理を行なっている。このため、これら各発明例は、表2に示す通り、本発明で規定するクラスタ条件を満たしている。すなわち、本発明で既定する条件を満たす原子の集合体の平均数密度が 1.0×10^{24} 個/ m^3 以上であって、かつ、これらの条件を満たす原子の集合体のうち、Mg原子数とSi原子数の比(Mg/Si)が2/3以上である原子集合体の平均割合が0.65以上である。この結果、各発明例は、表3に示す通り、前記調質処理後の室温時効後であっても、BH性に優れている。また、前記調質処理後の室温時効後であっても、ヘム加工性に優れている。

[0102] 表2の比較例2、8、14は、表1の発明合金例1、2、3を用いている。しかし、これら各比較例は、表2に示す通り、溶体化および焼入れ処理終了後から再加熱処理開始までにかかった時間が長すぎる。この結果、表3に示す通り、本発明で規定するクラスタの平均数密度($\times 10^{23}$ 個/ m^3)は規定を満たすものの、Mg原子数とSi原子数の比(Mg/Si)が2/3以上である原子集合体の平均割合が少なすぎ、同じ合金組成である発明例1、2

、3に各々比較して、室温経時変化が大きく、BH性が劣っている。

[0103] 表2の比較例3、9、15は、表1の発明合金例1、2、3を用いている。しかし、これら各比較例は、表2に示す通り、溶体化焼入れ処理後のスキンプラス圧延以外は好ましい製造条件で製造されている。このため、本発明で規定するクラスタの平均数密度 ($\times 10^{23}$ 個/ m^3) は規定を満たす。しかし、スキンプラス圧延(加工)していないため、表3に示す通り、これらの条件を満たす原子の集合体のうち、Mg原子数とSi原子数の比(Mg/Si)が2/3以上である原子集合体の平均割合が少なすぎ、同じ合金組成である発明例1、2、3に各々比較して、室温経時変化が大きく、BH性が劣っている。

[0104] 表2の比較例4～6、10～12、16～18は、表1の発明合金例1、2、3を用いている。しかし、これら各比較例は、表2に示す通り、再加熱処理条件が好ましい範囲を外れている。その結果、原子集合体の平均数密度か、Mg原子数とSi原子数の比(Mg/Si)が2/3以上である原子集合体の平均割合が少なすぎ、同じ合金組成である発明例1、2、3に比して、BH性やヘム加工性が劣っている。

[0105] また、表2の比較例25～32は、前記調質処理を含めて好ましい範囲で製造しているものの、表1の合金番号10～17を用いており、必須元素のMgあるいはSiの含有量が各々本発明範囲を外れているか、あるいは不純物元素量が多すぎる。このため、これら比較例は、表3に示す通り、各発明例に比して、BH性やヘム加工性が各々劣っている。

[0106] 比較例25は表1の合金10であり、Siが少なすぎる。

比較例26は表1の合金11であり、Siが多すぎる。

比較例27は表1の合金12であり、Feが多すぎる。

比較例28は表1の合金13であり、Mnが多すぎる。

比較例29は表1の合金14であり、Crが多すぎる。

比較例30は表1の合金15であり、Cuが多すぎる。

比較例31は表1の合金16であり、Znが多すぎる。

比較例 32 は表 1 の合金 17 であり、Zr と V が多すぎる。

[0107] 以上の実施例の結果から、室温時効後の B H 性向上に対して、前記本発明で規定するクラスタの各条件を全て満たす必要性があることが裏付けられる。また、このようなクラスタ条件や B H 性などを得るための、本発明における成分組成の各要件あるいは好ましい製造条件の臨界的な意義乃至効果も裏付けられる。

[0108] [表1]

区分	合金番号	Al-Mg-Si合金板の化学成分（質量%、残部Al）										
		Mg	Si	Fe	Mn	Cr	Zr	V	Ti	Cu	Zn	Ag
発明例	0	0.55	1.05									
	1	0.50	1.10	0.20								
	2	0.45	1.10	0.20	0.12					0.2		
	3	0.60	0.90	0.20			0.01		0.01			
	4	0.35	1.00	0.20						0.7		
	5	0.50	1.20	0.20	0.7		0.05					
	6	0.50	0.90	0.20	0.07							
	7	0.40	0.85	0.20							0.15	
	8	0.60	1.15	0.20		0.05		0.05				
	9	0.80	0.70	0.20						0.1		0.01
比較例	10	0.80	0.20	0.20								
	11	0.40	2.10	0.20								
	12	0.50	0.90	1.30								
	13	0.50	1.10	0.20	1.1							
	14	0.45	0.80	0.20		0.4						
	15	0.50	0.80	0.20						1.3		0.01
	16	0.40	0.90	0.20					0.08		1.2	
	17	0.60	1.00	0.20			0.4	0.4				

* 各元素における数値がブランクの欄は検出限界以下を意味する

[0109] [表2]

区分	番号	表1の合金番号	溶体化焼入れ 終了後 再加熱開始までの時間	スキンプラス 圧延 加工率	再加熱処理	
			min	%	温度 ℃	保持 h
発明例	0	0	5	3	100	5
発明例	1	1	5	3	100	5
比較例	2	1	80	3	100	5
比較例	3	1	5	—	100	5
比較例	4	1	5	3	70	5
比較例	5	1	5	3	180	3
比較例	6	1	5	3	100	1
発明例	7	2	5	3	100	5
比較例	8	2	80	3	100	5
比較例	9	2	5	—	100	5
比較例	10	2	5	3	70	5
比較例	11	2	5	3	180	3
比較例	12	2	5	3	100	1
発明例	13	3	5	3	100	5
比較例	14	3	80	3	100	5
比較例	15	3	5	—	100	5
比較例	16	3	5	3	70	5
比較例	17	3	5	3	180	3
比較例	18	3	5	3	100	1
発明例	19	4	2	3	100	5
発明例	20	5	7	3	100	5
発明例	21	6	5	1	100	5
発明例	22	7	5	5	100	5
発明例	23	8	5	3	90	12
発明例	24	9	5	3	120	3
比較例	25	10	5	3	100	5
比較例	26	11	5	3	100	5
比較例	27	12	5	3	100	5
比較例	28	13	5	3	100	5
比較例	29	14	5	3	100	5
比較例	30	15	5	3	100	5
比較例	31	16	5	3	100	5
比較例	32	17	5	3	100	5

[0110]

[表3]

区分	番号	表1の合金番号	室温100日保持後の アルミニウム合金板組織		室温100日保持後の アルミニウム合金板特性			
			規定クラスタ (Mg、Si原子10個以上、 距離0.75nm以下)		As 0.2%耐力 MPa	BH後 0.2%耐力 MPa	耐力 増加量 MPa	ヘム 加工性
			平均密度 $\times 10^{23}$ 個 / m^3	Mg/Si比 2/3以上の 割合				
発明例	0	0	16	0.73	132	233	101	2
発明例	1	1	18	0.77	134	240	106	2
比較例	2	1	20	0.58	131	210	79	2
比較例	3	1	13	0.62	124	212	88	1
比較例	4	1	18	0.59	119	197	78	1
比較例	5	1	9	0.81	168	231	63	4
比較例	6	1	12	0.63	130	209	79	2
発明例	7	2	17	0.81	134	236	102	2
比較例	8	2	19	0.61	136	213	77	2
比較例	9	2	19	0.63	134	224	90	2
比較例	10	2	20	0.61	129	212	83	2
比較例	11	2	9	0.83	167	226	59	4
比較例	12	2	13	0.62	134	211	77	2
発明例	13	3	19	0.79	129	232	103	2
比較例	14	3	17	0.60	129	210	81	2
比較例	15	3	18	0.64	132	221	89	2
比較例	16	3	16	0.63	135	220	85	2
比較例	17	3	9	0.72	165	231	66	4
比較例	18	3	14	0.63	136	217	81	3
発明例	19	4	15	0.82	146	250	104	2
発明例	20	5	17	0.78	143	243	100	2
発明例	21	6	18	0.74	128	230	102	2
発明例	22	7	16	0.76	133	234	101	2
発明例	23	8	20	0.81	133	242	109	2
発明例	24	9	15	0.72	130	237	107	2
比較例	25	10	7	0.51	123	174	51	2
比較例	26	11	14	0.81	143	226	83	4
比較例	27	12	11	0.80	146	233	87	4
比較例	28	13	12	0.73	145	225	80	4
比較例	29	14	11	0.75	144	222	78	4
比較例	30	15	13	0.77	156	258	102	4
比較例	31	16	12	0.71	147	233	86	4
比較例	32	17	12	0.81	146	229	83	4

産業上の利用可能性

[0111] 本発明によれば、室温時効後のBH性や成形性をも兼備する6000系ア

ルミニウム合金板を提供できる。この結果、自動車、船舶あるいは車両などの輸送機、家電製品、建築、構造物の部材や部品用として、また、特に、自動車などの輸送機の部材に6000系アルミニウム合金板の適用を拡大できる。

請求の範囲

[請求項1] 質量%で、Mg : 0.2 ~ 2.0%、Si : 0.3 ~ 2.0%、を含み、残部がAlおよび不可避免的不純物からなるAl-Mg-Si系アルミニウム合金板であって、3次元アトムプローブ電界イオン顕微鏡により測定された原子の集合体として、Mg原子かSi原子かのいずれか又は両方を合計で10個以上含むとともに、これらに含まれるMg原子かSi原子のいずれの原子を基準としても、その基準となる原子と隣り合う他の原子のうちのいずれかの原子との互いの距離が0.75nm以下である条件を満たす、原子の集合体の平均数密度が 1.0×10^{24} 個/m³以上であって、かつ、これらの条件を満たす原子の集合体のうち、Mg原子数とSi原子数の比(Mg/Si)が2/3以上である原子の集合体の平均割合が0.65以上であることを特徴とする焼付け塗装硬化性に優れたアルミニウム合金板。

[請求項2] 前記アルミニウム合金板が、更に、Mn : 1.0%以下（但し、0%を含まず）、Cu : 1.0%以下（但し、0%を含まず）、Fe : 1.0%以下（但し、0%を含まず）、Cr : 0.3%以下（但し、0%を含まず）、Zr : 0.3%以下（但し、0%を含まず）、V : 0.3%以下（但し、0%を含まず）、Ti : 0.1%以下（但し、0%を含まず）、Zn : 1.0%以下（但し、0%を含まず）、Ag : 0.2%以下（但し、0%を含まず）の1種または2種以上を含む請求項1に記載の焼付け塗装硬化性に優れたアルミニウム合金板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074700

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C21/02(2006.01)i, C22C21/06(2006.01)i, C22F1/05(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C21/02, C22C21/06, C22F1/05, C22F1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-9140 A (Nippon Steel Corp.), 12 January 2006 (12.01.2006), claims 1 to 10; paragraphs [0014] to [0020], [0036], [0037], [0039] to [0047]; tables 1, 7 (Family: none)	1, 2
A	JP 2009-242904 A (Kobe Steel, Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims 1 to 5; paragraphs [0006] to [0008], [0029] to [0040], [0060] to [0078]; tables 1 to 5 & US 2009/0242088 A1 & CN 101550509 A	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 December, 2013 (02.12.13)

Date of mailing of the international search report
10 December, 2013 (10.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074700

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-169740 A (Kobe Steel, Ltd.), 05 July 2007 (05.07.2007), claims 1 to 5; paragraphs [0044] to [0085]; tables 1 to 3 (Family: none)	1, 2
A	JP 2005-240083 A (Kobe Steel, Ltd.), 08 September 2005 (08.09.2005), claims 1 to 10; paragraphs [0028] to [0052]; table 2 (Family: none)	1, 2
A	JP 2003-247040 A (Kobe Steel, Ltd.), 05 September 2003 (05.09.2003), claims 1 to 8; paragraphs [0020] to [0034]; table 2 (Family: none)	1, 2
A	JP 2007-239005 A (Nippon Steel Corp.), 20 September 2007 (20.09.2007), claims 1, 2; paragraph [0017] (Family: none)	1, 2
A	JP 2006-9066 A (Aisin Keikinzoku Co., Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), claims 1 to 4; paragraphs [0010], [0015] (Family: none)	1, 2
P, A	WO 2012/124676 A1 (Kobe Steel, Ltd.), 20 September 2012 (20.09.2012), entire text; particularly, claims 1, 2; tables 1, 2 & AU 2012227455 A	1, 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C21/02(2006.01)i, C22C21/06(2006.01)i, C22F1/05(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C21/02, C22C21/06, C22F1/05, C22F1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-9140 A（新日本製鐵株式会社）2006.01.12, 請求項 1-10, 【0014】 - 【0020】, 【0036】, 【0037】, 【0039】 - 【0047】, 【表 1】, 【表 7】 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2009-242904 A（株式会社神戸製鋼所）2009.10.22, 請求項 1-5, 【0006】 - 【0008】, 【0029】 - 【0040】, 【0060】 - 【0078】, 【表 1】 - 【表 5】 & US 2009/0242088 A1 & CN 101550509 A	1, 2

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

河口 展明

4 K

3 7 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-169740 A (株式会社神戸製鋼所) 2007. 07. 05, 請求項 1-5, 【0044】 - 【0085】, 【表 1】 - 【表 3】 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2005-240083 A (株式会社神戸製鋼所) 2005. 09. 08, 請求項 1-10, 【0028】 - 【0052】, 【表 2】 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2003-247040 A (株式会社神戸製鋼所) 2003. 09. 05, 請求項 1-8, 【0020】 - 【0034】, 【表 2】 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2007-239005 A (新日本製鐵株式会社) 2007. 09. 20, 請求項 1, 2, 【0017】 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2006-9066 A (アイシン軽金属株式会社) 2006. 01. 12, 請求項 1-4, 【0010】, 【0015】 (ファミリーなし)	1, 2
P, A	WO 2012/124676 A1 (株式会社神戸製鋼所) 2012. 09. 20, 全文, 特 に[請求項 1], [請求項 2], [表 1], [表 2] & AU 2012227455 A	1, 2