6082アルミニウム合金の時効析出過程に及ぼす Mn および過剰 Si 量の影響

松田 健二*・藤井 良**・川畑 常眞*
上谷 保裕***・池野 進*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 51, No. 5 (2001), pp. 279-284

Effect of amounts of Mn and excess Si on precipitation of 6082 aluminum alloys

Kenji MATSUDA*, Ryo FUJII**, Tokimasa KAWABATA*
Yasuhiro UETANI*** and Susumu IKENO*

The effect of the amounts of Mn and excess Si on the precipitation sequence of 6082 aluminum alloys was investigated by a micro-vickers hardness measurement and transmission electron microscope observation. Peak hardness of specimens aged at 473 K increases with increasing amount of excess Si, while Mn content does not affect their peak hardness. Addition of Mn changes the types of precipitates in the specimens. The precipitates observed in the present study are similar to those in the balanced alloy, even though these alloys contain Si in excess. This tendency becomes marked when aging temperature becomes higher than 473 K. This is because Mn reacts Si in the matrix, forming the Mn-dispersoid and then excess Si content in the matrix decreases. On the other hand, the interface between the matrix and the Mn-dispersoid acts as the sink of the quenched-in vacancies, and the formation of GP zones is suppressed. Thus, the decrease of excess Si and the suppression of the GP zones formation lead to an inhomogeneous precipitation of the metastable phases in the matrix.

(Received September 13, 2000)

Keywords: 6082 aluminum alloys, precipitation, manganese, excess silicon, transmission electron microscopy

1. 緒 言

6082アルミニウム合金（以下6082合金）に関する研究報告は過去に多数なされているが、それらは溶接性の難易に主体をおいたものがほとんどであり^{1),2)}、6082合金の時効析出過程を詳細に調べた研究は少ない。本合金の化学組成は過剰シリコン領域に属し、マンガンも多く含むことが特徴である。著者らは以前に過剰Si型のAl-Mg-Si合金における時効析出過程を報告した³⁾。またマンガンを添加した合金についても以下のことを明らかにしている^{4),5)}。

(1) 電気比抵抗測定結果より、Al-1.0 mass% Mg₂Si-0.4 mass% Si合金に対しては、Mnは0.2 mass%まで母相に固溶し、それ以上の添加は不溶性のMn系分散物として母相中に存在する。

(2) Mn系分散物を含む合金を523 Kという比較的高温での時効を行うと、析出物は母相中に均一に析出するよりも、Mn系分散物と母相との界面に異種核生成したような状態になりやすく強度の低下を招く。このとき、溶体化処理直後から存在するMn分散物の数密度、大きさには変化がなく、

523 K以下の時効温度では固溶Mnの析出はないと推察された。

(3) Mnの添加は再結晶時の結晶粒を微細化する効果があり、平均粒径が約600 μmであったAl-1.0 mass% Mg₂Si-0.4 mass% Si合金は、0.2 mass%以上のMn添加で60 μm以下へと微細化された。

(4) 673 K以上で時効すると、固溶Mnが板状あるいは多面体の析出物として生じた。この母相からの固溶Mnの減少は、電気比抵抗測定およびEDS分析においても確認された。

本研究では、溶接構造用として開発された6082合金の時効析出過程が上記の結果と一致するかどうかといった知見を得るために、マンガン添加量と過剰Si量の異なる合金の時効析出物を透過電顕観察、特に高分解能電顕観察によって調べた。

2. 供試材および実験方法

試料はTable 1に示す(株)日本アルミニウム協会・溶接構造用アルミニウム合金開発委員会より提供された13種類のう

* 富山大学工学部物質生命システム工学科 (〒930-8555 富山県富山市五福3190)。Department of Materials System Engineering and Life Science, Faculty of Engineering, Toyama University (3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555)。

** 富山大学大学院生 (富山市)。Graduate student, Toyama University (Toyama-shi, Toyama)。

*** 富山県立大学総合研究所 (富山県)。Institute of Research and Technology, Toyama Prefectural University (Imizu-gun, Toyama)。

Table 1 Chemical compositions of alloys (mass%)

No.	Name of alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al	Mg ₂ Si	ex. Si
4	0.2exSi-0Mn	0.68	0.15	0.01	0.01	0.87	tr.	0.01	0.01	bal	1.4	0.2
5	0.2exSi-0.7Mn	0.67	0.15	0.01	0.71	0.87	0.01	0.01	0.02	bal	1.4	0.2
6	0.5exSi-0Mn	1.1	0.13	0.01	0.01	0.88	0.01	0.03	0.02	bal	1.4	0.5
7	0.5exSi-0.4Mn	1.11	0.13	0.01	0.4	0.91	0.01	0.02	0.02	bal	1.4	0.5
8	0.5exSi-0.7Mn	1.06	0.13	0.01	0.72	0.9	0.01	0.01	0.02	bal	1.4	0.5
10	0.8exSi-0.7Mn	1.34	0.15	0.01	0.71	1.02	0.01	tr.	0.01	bal	1.4	0.8

Fig. 1 Age-hardening curves of specimens aged at 473 K. (a) comparison between 0.2exSi-0.7Mn, 0.5exSi-0.7Mn and 0.8exSi-0.7Mn alloys having different excess Si content, and (b) comparison between 0.5exSi-0Mn, 0.5exSi-0.4Mn and 0.5exSi-0.7Mn alloys having different Mn content.

ち、時効硬化曲線で特徴的な No. 4, 5, 6, 7, 8 および 10 の合金を主に使用した。これらの合金は Mg₂Si 濃度がほぼ 1.4 mass% であり、No. 5, 8 および 10 合金は Mn 添加量 0.7 mass% 一定であるが過剰 Si 量が異なっており、また、No. 6, 7, 8 合金は過剰 Si 量が 0.5 mass% と一定であるが Mn 添加量が異なっており、これらの合金の微細組織を比較することで過剰 Si 量と Mn 添加量の影響が検討できる。以後、No. 4, 5, 6, 7, 8 および 10 の合金を、それぞれ 0.2exSi-0Mn 合金、0.2exSi-0.7Mn 合金、0.5exSi-0Mn 合金、0.5exSi-0.4Mn 合金、0.5exSi-0.7Mn 合金および 0.8exSi-0.7Mn 合金と称する。各合金は 813 K で 345.6 ks の均質化処理の後、熱間圧延と冷間圧延によって 1 mm 厚さの板材とした。TEM 試料は、さらに冷間圧延して 0.2 mm 厚さとした。溶体化処理は 848 K で 3.6 ks とし、氷水中に焼入れた。時効処理は、423~673 K で所定の時間行った。組織観察は、光学顕微鏡とトプコン製 EM002B 透過型電子顕微鏡を使用して行った。試料の観察方向は母相の [001] 方向とし、析出物の数については、収束電子回折法によって試料の厚さがほぼ同じである領域を確認した後、母相の [001] 方向に配列した析出物の断

Fig. 2 TEM images of alloys peak-aged at 473 K. (a) 0.2exSi-0.7Mn, (b) 0.5exSi-0.7Mn, (c) 0.8exSi-0.7Mn, (d) 0.5exSi-0.4Mn and (e) 0.5exSi-0Mn alloys.

面を暗視野法にて撮影して測定した。硬さ測定は明石製作所製 MVK-EII ピッカース微小硬さ計を使用して測定した。

3. 実験結果

3.1 低倍観察

Fig. 1 は、各合金を 473 K で時効したときの硬さ変化曲線である。(a)は過剰 Si 量の異なる合金、(b)は Mn 添加量が異なる合金を比較している。Fig. 1(a)においては、過剰 Si 量が 0.2% から 0.5% と増加すると、溶体化処理直後の値と最高硬さは増加したが、0.5% から 0.8% へと増加しても、それらは変化しなかった。一方、(b)においては Mn 添加量が増加すると溶体化処理直後の値はわずかに増加したが、最高硬さには影響がないことがわかる。各合金の最高硬さでの時効析出組織を Fig. 2 に示す。いずれの試料にも本合金に特徴的な針状析出物が観察されている。これら針状析出物の単位面積当たりの数密度を測定した結果を Fig. 3 に示した。Fig. 3(a)では過剰 Si 量が増加すると析出物の数が大きく増加していることがわかる。Fig. 3(b)においては、Mn 量が増加しても、析出物の数は誤差の範囲で変動しているが、顕著な変化は見られず、基本的に 0.5% もの過剰 Si を含んでいる 0.5exSi-0Mn, 0.5exSi-0.4Mn および 0.5exSi-0.7Mn 合金では、Mn 添加量の変化は析出物の析出密度に影響しないと思われる。

Fig. 3 Changes in the number of precipitates per unit area of peak-aged alloys at 473 K with (a) amounts of excess Si content (0.2exSi-0.7Mn, 0.5exSi-0.7Mn and 0.8exSi-0.7Mn alloys), and with (b) amounts of Mn content (0.5exSi-0Mn, 0.5exSi-0.4Mn and 0.5exSi-0.7Mn alloys).

3.2 高分解能観察

3.2.1 473 K 時効

Fig. 4 は、473 K で最高硬さまで時効した試料に存在した析出物の高分解能電顕像の一例である。ここでは0.8exSi-0.7Mn 合金の例を示すが、いずれも針状析出物の長手方向に対して垂直な断面を示している。大別してランダムタイプ^{6),7)}、平行四辺形タイプの析出物⁶⁾、 β'' 相^{6),8)}および β' 相^{3),9)}の4つのタイプの析出物が観察された。ランダムタイプの析出物とは、高分解能電顕像においては輝点の配列に結晶構造に対応すると思われる周期的な配列が観察しにくい析出物で、GP ゾーンが凝集し、原子空孔が多く含まれ、母相との界面における格子ひずみも大きい段階の生成物と考えられている^{6),7)}。これらの析出物は過剰 Si 組成では観察されにくく、いわゆる擬二元系合金においてその強度に最も大きく寄与する^{6),7)}。Fig. 5 は、先に示した Fig. 3 の析出物の数密度と同様に、過剰 Si 量と Mn 添加量に対して、これら4タイプの析出物と存在割合との関係を示したグラフである。Fig. 5(a)からわかるように、過剰 Si 量が増加すると平行四辺形タイプが減少して β'' 相が多くなるという、過剰 Si 合金特有の傾向を示している。Fig. 5(b)をみると、Mn 添加量が増加しても析出物の種類には極端な変化は見られないことがわかる。Mn が Si と反応して Fig. 6(b)中に矢印で示したような AlMnSi 系の分散物を形成して母相中の過剰 Si 量は減少していると考えられるが、Fig. 2(b)の硬さ変化曲線と Fig. 3(b)の析出物の数の変化が顕著でなかったことから473 K という時効温度では、時効析出過程を大きく変化させ

Fig. 4 Typical HRTEM images taken from cross-sections of precipitates in a peak-aged 0.8exSi-0.7Mn alloy at 473 K. (a) random-type, (b) parallelogram-type precipitates, (c) β'' phase and (d) β' phase.

Fig. 5 Changes in relative frequencies of precipitates in peak-aged alloys at 473 K with (a) amounts of excess Si content (0.2exSi-0.7Mn, 0.5exSi-0.7Mn and 0.8exSi-0.7Mn alloys), and with (b) amounts of Mn content (0.5exSi-0Mn, 0.5exSi-0.4Mn and 0.5exSi-0.7Mn alloys).

る要因とはなりにくいと考えられる。時効温度が比較的低温である場合に Mn 添加量の差異が時効析出組織には影響しないという同様の傾向は、Al-1.0 mass%Mg₂Si-0.4 mass%

Fig. 6 TEM images of 0.8exSi-0.7Mn alloy aged at 473 K for (a) 3.84 ks, (b) 6 ks, (c) 60 ks and (d) 600 ks. (e) the EDS profile obtained from the Mn-dispersoid marked by an arrow in (b).

Si 合金に Mn を添加した著者らの以前の研究⁴⁾でも確認されている。Fig. 6(e)は、Mn 系分散物の EDS 分析結果である。同じ分散物から明瞭な電子回折図形は得られなかったが、EDS による Al : Mn : Si 比は 6 : 1 : 1 であり、従来報告されている $\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$ に近いものであり、Al-Mn-Si の三元系化合物であると考えられる。過剰 Si 合金の時効析出過程が第 3 添加元素の存在により、基合金と同様になるという傾向は、Fe を添加した合金にも見られることを著者らは以前に報告¹⁰⁾している。今回の結果もそれと同様、過剰シリコンが Mn 系分散物形成のために消費され、その結果として母相中の過剰シリコン濃度が減少したものと考えられる。しかし、473 K という時効温度では 600 ks という長時間の時効処理をしても、Fig. 6 に示すように、時効析出物は時効時間の進行とともに粗大化し数が減少するだけで、析出物の形態には顕著な変化は見られない。そこで時効を進めて一連の時効析出過程を把握するため、より高温で時効した試料の TEM 観察を行った。

3.2.2 高温時効

Fig. 7 は各合金を 573 K で 0.6 ks 時効したときの TEM 像である。析出物は粗大な棒状を呈している。また、0.2exSi-0.7Mn、0.5exSi-0.7Mn および 0.8exSi-0.7Mn 合金を比較すると、473 K のときと同様、過剰 Si 量の多い合金ほど析出

Fig. 7 TEM images of alloys aged at 573 K for 0.6 ks. (a) 0.2exSi-0Mn, (b) 0.2exSi-0.7Mn, (c) 0.5exSi-0Mn, (d) 0.5exSi-0.4Mn, (e) 0.5exSi-0.7Mn and (f) 0.8exSi-0.7Mn alloys.

Fig. 8 HRTEM images taken from cross-sections of precipitates in the 0.5exSi-0.7Mn alloy aged at 573 K for 0.6 ks. (a) the β' phase, (b) complicated one combined with the TYPE-A, TYPE-B and the β' phase, (c) the TYPE-B precipitate, and (d) complicated one combined with the TYPE-B precipitate and the β' phase.

物が微細で数も多い。Mn 添加量の異なる 0.5exSi-0Mn、0.5exSi-0.4Mn および 0.5exSi-0.7Mn 合金を比較すると、473 K 時効のときの析出組織とは異なり、Mn 添加量の多い合金ほど析出物の分布状態は粗くなっている。Fig. 7(a) は Mn を含まない 0.2exSi-0Mn 合金の TEM 明視野像であるが、Mn 添加のない 0.5exSi-0Mn 合金あるいは Mn 添加量が少ない 0.5exSi-0.4Mn 合金と類似の組織であることから、前節で推察したように、高温時効では Mn 添加は時効析出組織を大きく変化させることが明らかである。また Fig. 7(e) の 0.5exSi-0.7Mn 合金に見られるように、析出物は非常に粗大化しており、図中に矢印で示したように Mn 系分散物と母相との界面に棒状析出物が異種核生成したような様相も頻

Fig. 9 Microstructures of the 0.8exSi-0.7Mn alloy. Pictures of 573 K and 623 K are optical micrographs and those of 473 K are TEM images.

繁に観察された。

573 K で0.6 ks 時効した試料に存在する析出物の高分解能電顕観察の一例として、Fig. 8 には0.5exSi-0.7Mn 合金の結果を示す。ここで特徴的であるのは β'' 相は観察されず、A型およびB型析出物という過剰Si合金の過時効段階で現れる特有の中間相³⁾が観察されたことである。さらにA型析出物は単独では存在せず、ほとんどの場合がB型や β' 相と組合さったような複雑な形態で存在している。これは、過剰Siを含まない擬二元系 Mg_2Si 合金や過剰Si合金を過時効したときに見られる特徴⁶⁾である。0.5exSi-0.7Mn合金で析出物が粗大化する原因は、0.7 mass%というMn添加によってMn系分散物を形成することで母相中の過剰Siが多く消費されると同時に、分散物と母相との界面に過剰空孔が吸収されて母相中のGPゾーンの生成が抑制される。一方、転位などの欠陥上や、分散物あるいは粗大な中間相と母相との界面などに中間相が優先的に析出するために、時効析出過程が促進された結果であると推測される。

3.3 TTP 曲線

Fig. 9 は、0.8exSi-0.7Mn合金を各時効温度と時効時間で観察した結果である。高温側は光顕写真である。以上の光顕観察、TEM観察および高分解能電顕観察の結果から、0.8exSi-0.7Mn合金について時効温度、時効時間と析出相との関係を示すTTP曲線を作成しFig. 10に示した。 β'' 相と β' 相の区別を長さの違いとし、20 nmを境としてそれより短いものを β'' 相、長いものを β' 相とした場合でも、この図における β' 相あるいは β'' 相の領域と一致した。また図中の点線は、硬さ変化曲線において最高硬さに到達した条件を結んだものであり、この場合も β'' 相として表記した領域と一致した。したがって、従来の報告において20 nm以下の長さを持つ針状析出物あるいは最高硬さに存在する析出物を β'' 相と仮定していたことはおおむね正しいと言える。しかし、過剰

Fig.10 TTP curves of the 0.8exSi-0.7Mn alloy taken from microstructure. The peak-hardening conditions were also plotted as a dotted line in this figure. There is a dotted line in the region of the β'' phase.

Siを含まない合金では、いわゆる β'' 相はほとんど存在しないので修正が必要である。0.8exSi-0.7Mn合金は Mg_2Si 濃度が高くかつ過剰Si量とMn添加量が最大であることから、これよりもそれらの量が少ない合金においては擬二元系合金の挙動に近くなり、 β'' 相の領域はせばまって、平行四辺形タイプのようなGPゾーンと中間相との遷移段階と考えられる析出物の存在領域が短時間時効側に現れ、各相の境界線がFig. 10のTTP曲線よりも低温で短時間側に移行すると考えられる。

4. 結 言

溶接構造用アルミニウム合金である過剰Si量とMn添加量の異なるAl-1.4 mass% Mg_2Si 合金の時効析出物について、透過型電顕観察を中心にして調べた。得られた結果は下記のとおりである。

(1) 硬さ測定において、過剰 Si 量の多い合金ほど溶体化処理直後の値と最高硬さが高くなった。一方、Mn 添加量が増加すると溶体化処理直後の値はわずかに増加したが、最高硬さには影響がなかった。

(2) TEM による微細組織観察では、過剰 Si 量が増加すると析出物の数が大きく増加していたが、Mn 添加量が増加しても、析出物の数は誤差の範囲で変動するものの顕著な変化は見られず、473 K 時効では Mn 添加量の変化は析出物の析出密度に影響しなかった。

(3) 473 K で最高硬さまで時効した 0.2exSi-0.7Mn, 0.5exSi-0.7Mn および 0.8exSi-0.7Mn 合金を高分解能電顕観察すると、過剰 Si 量の増加に伴って β'' 相が多く観察された。これは過剰 Si 合金の特徴であり、母相中に過剰 Si が存在していることを示唆する。しかし、過剰 Si 量が一定で Mn 添加量の異なる 0.5exSi-0Mn, 0.5exSi-0.4Mn および 0.5exSi-0.7Mn 合金では、過剰 Si を含むにもかかわらず Mn 添加量の増加に対して組織に顕著な変化は見られず、時効温度が 473 K 以下では時効析出過程に大きな影響を与えにくいと考えられた。

(4) Mn を添加した合金には、粒状の組織が観察され、EDS 分析の結果から Al-Mn-Si 系の分散物と考えられた。添加された余剰の Mn は母相中の過剰 Si と反応して铸造段階あるいは均質化処理段階にこのような化合物を形成して母相中の過剰 Si を消費することに加え、焼入れ時には分散物と母相との界面に過剰空孔が吸収されて母相中の GP ゾーン

の生成が抑制される。そして時効段階に転位などの欠陥上や、分散物あるいは粗大な中間相と母相との界面などに中間相が優先的に析出するため、過剰 Si 量の多い合金でも Mn 添加量の多い合金では 523 K 以上の高温時効で析出状態は粗くなったと考えられた。

(5) 0.8exSi-0.7Mn 合金について TTP 曲線を作成したところ、 β'' 相の存在する領域は、従来の報告において 20 nm 以下の長さを持つ針状析出物あるいは最高硬さに存在する析出物を β'' 相と仮定していたことは正しいと判断された。

参 考 文 献

- 1) O. R. Myhr and O. Grong: Acta Met. Mater., 39 (1991), 2693.
- 2) A. O. Kluken and B. Bjorneklett: Welding Journal, 76 (1997), 39.
- 3) K. Matsuda, et al.: J. Mater. Sci., 25 (2000), 179.
- 4) 池野 進, 松田健二, 上谷保裕, 多々静夫: 軽金属, 38 (1988), 22.
- 5) 池野 進, 木島信二, 上谷保裕, 松田健二, 多々静夫: 軽金属, 39 (1989), 710.
- 6) 松田健二, 蒲田裕志, 藤井 要, 吉田朋夫, 里 達雄, 神尾彰彦, 池野 進: 軽金属, 47 (1997), 493.
- 7) K. Matsuda, H. Gamada, K. Fujii, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno: Met. Mater. Trans., 29A (1998), 1161.
- 8) K. Matsuda, T. Naoi, K. Fujii, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno: Mater. Sci. Eng., A262 (1999), 232.
- 9) 松田健二, 池野 進, 多々静夫: 日本金属学会誌, 57 (1993), 1107.
- 10) H. Tanihata, K. Matsuda and S. Ikeno: Materials Science Forum, 217-222 (1996), 809.