Al-Mg-Si 合金の全伸びと破断形態に対する銅、銀および金添加の影響

松田 健二*・木戸 耕介**・川畑 常眞*
上谷 保裕***・池野 進*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 53, No. 11 (2003), pp. 528-533

Effects of Cu, Ag and Au addition on total elongation and fracture morphology in Al-Mg-Si alloys

Kenji MATSUDA*, Kousuke KIDO**, Tokimasa KAWABATA*
Yasuhiro UETANI*** and Susumu IKENO*

The effect of the addition of copper, silver and gold on age-hardening, total elongation and fracture morphology of Al-Mg-Si alloys was investigated by hardness measurement, tensile test, observation of fracture surface by scanning electron microscopy, and transmission electron microscopy. The addition of copper for the base and excess Si alloys increased the peak hardness of alloys, while the addition of silver or gold did not show any modification of peak hardness. The total elongation of alloys bearing copper, silver or gold was improved, when the tensile test was performed for peak aged alloys. Fracture surfaces of alloys bearing copper, silver or gold included the region of transgranular fracture, while those of alloys without additional elements were mainly intergranular fracture. Surface relief and fine slip bands were observed on fractured samples of alloys bearing additional elements. Mean width of precipitate free zones (PFZ) in alloys bearing additional elements was narrower than that without additional elements. According to results of this work, it is considered that additional elements of Cu, Ag and Au improve total elongation of peak-aged Al-Mg-Si alloy because prior deformation around grain boundaries during tensile deformation was controlled by the formation of narrower PFZ than alloys without these elements.

(Received May 6, 2003)

Keywords: Al-Mg-Si alloy, addition of copper, silver and gold, tensile test, fracture surface, grain boundary precipitate, precipitate free zone

1. 緒 言

Al-Mg-Si 合金の伸びの改善方法として、各種の添加元素の効果が調べられている。著者らは先に、銅を添加した Al-1.0mass%Mg₂Si 合金を 423 K で最高硬さまで時効して引張試験をしたところ、銅を含まない合金に比較して粒界近傍での優先変形が抑制されていることを推察して報告している¹⁾。またこのとき、結晶粒界近傍の無析出物帯 (PFZ) の幅も狭くなっていることを見出して報告した。さらに、軽金属学会「粒界近傍の材料物性部会」より提供された擬二元系および過剰 Si 組成の合金を基合金として用いて、銅添加した合金の時効析出過程と引張挙動を調べたところ、やはり同様の結果が得られた²⁾。本合金の伸びの改善に対する貴金属添加に関しては、以前に報告がなされており、金の添加は強度と伸びを増加させ³⁾、銅の添加も強度と伸びを増加させる^{1), 4), 5)}。また、銀の添加は硬さを増加させる⁴⁾とされている。

本実験では、擬二元系および過剰シリコン組成の Al-Mg-Si

合金に対する銅、銀および金添加が引張試験における全伸びと破断形態に与える影響を理解するために、同一の時効温度で時効した試料を用いて、硬さ測定、引張試験、電子顕微鏡観察によって調べたので、それらの結果について報告する。

2. 実験方法

Al-1.0mass%Mg₂Si 合金を基合金として、シリコンを過剰に含むタイプを過剰 Si 合金、そして両者に Cu, Ag そして Au を添加した 8 種類の合金を、純度 99.9% 以上の Al, Mg, Si, Ag, Au および Cu 地金を使用して作製した。その化学組成を **Table 1** に示す。得られた鋳塊は熱間および冷間圧延によって所定の厚さの板材とした。硬さ測定および引張試験用には 1.0 mm 厚さに、そして透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察のための試料用には 0.2 mm 厚さとした。その後 848 K で 3.6 ks の溶体化処理をほどこし、氷水中に焼入れ、そして 423 K のシリコン油浴中で時効した。

硬さ測定には AKASI MVK-E II を用い、荷重 0.98 N、保持時間 15 s で測定した。引張試験は、標点間距離 17.5 mm、

* 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 System Engineering for Materials and Life Science, Faculty of Engineering, Toyama University (3190 Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555). E-mail: matsuda@eng.toyama-u.ac.jp

** 富山大学大学院 [現: アイシン軽金属㈱] (富山市)。Graduate student, Toyama University [Present: Aishin Keikinzoku. Co. Ltd.] (Toyama-shi, Toyama).

*** 富山県立大学 (富山市)。Toyama Prefectural University (Toyama-shi, Toyama).

Table 1 Chemical compositions of alloys (mass%)

Alloys	Mg	Si	Mg ₂ Si	ex.Si	Cu	Ag	Au	Al
Base	0.7	0.44	1.1	—	—	—	—	bal.
Base+Cu	0.68	0.38	1.04	—	0.52	—	—	bal.
Base+Ag	0.66	0.37	1.01	—	—	0.18	—	bal.
Base+Au	0.59	0.34	0.93	—	—	—	0.11	bal.
ex.Si	0.71	0.76	1.12	0.35	—	—	—	bal.
ex.Si+Cu	0.68	0.77	1.07	0.38	0.46	—	—	bal.
ex.Si+Ag	0.65	0.74	1.03	0.36	—	0.18	—	bal.
ex.Si+Au	0.62	0.71	0.98	0.35	—	—	0.11	bal.

平行部の幅 6 mm, 厚さ 0.8 mm の板状試料を機械加工で作製し, 前述の熱処理でピーク時効を施した後にインストロン型島津製 DSS5000 で初期ひずみ速度 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ にて引張った。TEM 観察にはトプコン製 EM-002B を加速電圧 200 kV で使用した。TEM 観察用の試料は, 各合金をピーク時効した後, 硝酸: メチルアルコール = 1:4 の研磨液を用いたツイングジェット電解研磨法により薄膜とした。また結晶粒界近傍の変形挙動は光学顕微鏡, 走査型電子顕微鏡 (SEM) および走査トンネル顕微鏡 (STM) にて観察した。SEM は日立 S-3500H を, STM はデジタルインスツルメンツ社 Nano-Probe III を使用した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 は各合金を 423 K で時効したときの硬さ変化曲線である。○印と △印はそれぞれ添加元素を含まない基合金と過剰 Si 合金を示し, ●印と ▲印はそれぞれ添加元素を含む合金を示している。基合金に比較して過剰 Si 合金の硬さ変化曲線は硬さが高くなっており, また, 銅を含む合金は, 含まない合金に比較して硬さが高い。しかし, 銀と金を添加した合金では傾向が異なった。銀あるいは金を含む基合金では, 時効初期における時効時間に対する硬さの増加率は速くなったが, 最高硬さ自体にはほとんど変化がなかった。また, 銀や金を含む過剰 Si 合金では, 硬さ変化曲線に大きな変化は見られずむしろ最高硬さは若干減少する傾向が見られた。

続いて各合金の引張試験結果を **Fig. 2**~**Fig. 4** に示す。硬さ変化曲線と同様, 銅を添加した基合金と過剰 Si 合金では, 0.2% 耐力と最高引張強さが無添加合金に比較して増加した。また, 全伸びも増加しており, とくに均一伸びが増加した。銀および金を添加した合金では強度にほとんど変化はなかったが, 均一伸びが増加した。とくに基合金に銀あるいは金を添加した合金での均一伸びの増加が大きく, また過剰 Si 合金でも, 銀あるいは金を含む合金ではわずかながら均一伸びが増加した。**Table 2** には引張試験した試料の破断面を SEM 観察した結果をまとめた。**Fig. 2** で銅の添加によって全伸びと引張強さが増加した銅添加過剰 Si 合金の破断面を **Fig. 5** に示す。**Fig. 5(a)** に示すように, 過剰 Si 合金では顕著な粒界破壊を示したが, Cu 添加過剰 Si 合金では粒界破壊が主であるのに対して, 過剰 Si 合金に比較して粒内破壊の部分も多く見られた。また, 基合金に比較して均一伸びが増加した銀および金添加基合金の破断面を **Fig. 6** に示すが, いずれも粒内破壊と粒界破壊が混在していた。これに対して銀および金添加過剰 Si 合金では, 写真は省略するが粒界破壊が

Fig. 1 Age-hardening curves of alloys aged at 423 K. (a) Cu-bearing, (b) Ag-bearing and (c) Au-bearing alloys.

主であった。このように, 添加元素を含まない合金に比較して全伸びが増加した合金では, 粒内破壊の割合が増加する傾向があることがわかった。前報²⁾において, 銅を添加した過剰 Si 合金では完全に粒内破壊へと破壊様式が変化した, 今回使用した合金ではそうはならなかった。その理由は, 合金の製造工程, 熱処理条件と化学組成が異なること, 特に今回使用した合金では鉄のような遷移金属が 0.01 mass% 未満と非常に少ないためであると考えられる。

著者らの銅添加した擬二元系合金の結果¹⁾では, やはり銅

Fig. 2 Result of tensile test of Cu-bearing alloys aged at 423 K for peak hardness. (a) base and (b) excess Si alloys.

Fig. 3 Result of tensile test of Ag-bearing alloys aged at 423 K for peak hardness. (a) base and (b) excess Si alloys.

Fig. 4 Result of tensile test of Au-bearing alloys aged at 423 K for peak hardness. (a) base and (b) excess Si alloys.

添加合金で伸びが増加しており、その場合には試料表面に結晶粒内の塑性変形にともなう大きな起伏が観察されていた。そこで次に、均一伸びの増加が大きかった銅添加過剰 Si 合金と銀添加基合金について、その試料表面の変形状態と時効析出組織について調べた。**Fig. 7** は破断した過剰 Si 合金と銅添加過剰 Si 合金の試料表面を光顕観察したものである。銅添加過剰 Si 合金では、試料全面に表面起伏が見られ、変形が

Table 2 Summary of fractography of samples

Alloys	Fractured surface
Base	I
ex.Si	I
Base+Cu	I+T
Base+Ag	I+T
Base+Au	I+T
ex.Si+Cu	I+T
ex.Si+Ag	I
ex.Si+Au	I

*Letters T and I show the difference between transgranular and intergranular fracture in fractured specimens.

Fig. 5 SEM observation of fractured surfaces of excess Si alloys aged at 423 K for peak hardness. (a) the excess Si and (b) the Cu-bearing alloys.

粒界近傍の一部にのみ集中していないことがうかがえる。これに対して過剰 Si 合金ではそのような表面起伏は破断面近傍のみに観察されるだけであった。写真中の四角で囲った部分は、破断面と引張試験時のつかみ部との中間部分であり、ここをさらに高倍で光顕観察した写真を **Fig. 8** に示す。過剰 Si 合金ではいくつかの結晶粒にシャープなすべり帯が観察されるだけであるが、銅添加過剰 Si 合金では表面起伏とともにほとんどの結晶粒内に細かなすべり帯が観察された。また、この部分に存在した結晶粒界を STM 観察した結果を **Fig. 8(c)** と **(d)** に示すが、過剰 Si 合金では一部の粒界に明瞭な段差が確認されたのに対して、銅添加過剰 Si 合金では鋭い段差は確認できなかった。以上の結果より、過剰 Si 合金では著者らがこれまでに考察しているように^{1), 6), 7)}、特定の結晶粒界において、その近傍での優先的な変形が生ずることで粒界破壊

Fig. 6 SEM observation of fractured surfaces of base and excess Si alloys aged at 423 K for peak hardness. (a) and (b) are the Ag-bearing, and (c) and (d) are the Au-bearing alloys.

Fig. 7 Optical micrographs of fractured excess Si alloys aged at 423 K for peak hardness. (a) the excess Si and (b) the Cu-bearing alloys.

Fig. 8 Observation of fractured specimen surfaces of excess Si alloys by OM and STM. (a) and (b) are the excess Si alloy, and (c) and (d) are the Cu-bearing alloy.

Fig. 9 Transmission electron micrographs of excess Si alloys aged at 423 K for peak hardness. (a) and (c) are the excess Si alloy, and (b) and (d) are the Cu-bearing alloy. (a) and (b) show precipitates in the matrix, and (c) and (d) show their grain boundaries.

が誘発されるが、銅添加過剰 Si 合金では変形が特定の粒界近傍に集中せず、また粒内変形も進行することで全伸びが改善されたと考えられる。

Fig. 9 は過剰 Si 合金と銅添加過剰 Si 合金の結晶粒内の析出物および粒界の析出状態を TEM で観察した結果である。銅添加した合金で粒内析出物の数密度が若干多いようであり、硬さや引張強さのわずかな増加の原因であると考えられたが、析出物の形態やサイズ分布には大きな差異は認められなかった。しかし PFZ の平均幅は過剰 Si 合金が約 90 nm であるのに対して、銅添加過剰 Si 合金では約 70 nm と狭くなっていた。さらに結晶粒界上の析出物を調べたのが **Fig. 10** である。Fig. 10(a) 中に矢印で示す析出物から得られた高分解能 TEM 像を Fig. 10(b) に示す。この析出物中には約 1.04 nm でならぶ正六角形の輝点配列が観察されており、またこの析出物から得られた制限視野回折図形も同じく正六角形の配列であった。さらに EDS 分析結果から、この析出物の Mg:Si:Cu 比はほぼ 4:3:1 であった。4 元系 AlMgSiCu 化合物である Q 相は Mg:Al:Si:Cu 比が 8:4:7:2 あるいは 8:5:6:2 であることから、Al を除いた Mg:Si:Cu 比は今回得られた粒界上の析出物のそれと同じであることから、この析出物は Q 相あるいは Q' 相であると考えられた^{8),9)}。両者の違いは母相との整合性の程度であるとされるが、本実験では差異は検出できなかった。過剰 Si 合金に現れる粒界析出物は A 型析出物であることを以前報告しており¹⁰⁾、銅添加によって異なる粒界析出物が存在していること、さらに本実験のように、いわゆる過剰 Si タイプの合金においても完全に溶体化処理を行った後に 423 K で最高硬さまで時効した試料で

Fig. 10 TEM observation of grain boundary precipitate in the Cu-bearing excess Si alloy aged at 423 K for peak hardness. (a) bright field image, (b) high-resolution TEM image, (c) selected area diffraction pattern and (d) EDS profile.

は、粒界上に Si 析出物¹¹⁾ は観察されないことも明らかとなった。このように銅を含む析出物が結晶粒界に存在することは、その析出物の生成と成長に関与した銅原子の移動が粒界およびその近傍で生じていることが推察される。

Fig. 11 は基合金と銀添加基合金の粒内および粒界を TEM 観察した結果である。この場合も銅添加過剰 Si 合金と同様に銀添加によって粒内析出物の数密度は若干増加していた。さらに、銀添加合金でも PFZ の幅が狭くなっていた。**Fig. 12** は、前述の銅添加過剰 Si 合金と同様に、引張試験した銀添加基合金の破断面とつかみ部の中間部の表面を光顕観察した結果である。この場合も試料表面には起伏が観察され、ほとんどの結晶粒内に細かなすべり帯が観察された。したがって、伸びが増加して粒内破壊の割合が多くなった合金では、破断後の引張試験片の試料表面には、大きな表面起伏と細かなすべり帯が観察されるという共通の特徴があることがわかった。

著者らは本合金のクラックの発生については次のように考えている。引張変形中に粒界近傍の優先変形が生じ、これによって一方の粒界が隣接する結晶粒に応力を伝達する。このとき隣接する結晶内に向かってフォールドが形成される。そして限界になると粒界三重点にクラックが形成されるという機構である^{6), 7), 12), 13)}。本実験条件下では、PFZ の平均幅は基合金と過剰 Si 合金では約 90~110 nm であるのに対して、銅あるいは銀を添加した合金では、前述のように約 60~70 nm と狭くなっており、また写真は省略したが金を添加した合金でも約 70 nm と狭くなった。このことは変形時の結晶粒間の拘束力を増加させ、クラックの伝播を抑制する要因になると考えられる。Kawabata ら¹²⁾ の PFZ 内でのせん断変形による破断ひずみの計算式では PFZ の幅が広がると破断伸びは増加することになるが、彼らは Unwin らの結果¹⁴⁾ と対応させて、その式の適用限界は PFZ の幅が約 0.3 μm までと考察している¹³⁾。これは本研究のように PFZ の幅が 0.1 μm と狭くなると PFZ 内でのせん断が困難になり破断伸びが増加したというものであり、本実験においても同様の現象が起こっていると推察される。さらに前報において報告したように²⁾、銅

Fig. 11 Transmission electron micrographs of base alloys aged at 423 K for peak hardness. (a) and (c) are the base Si alloy, and (b) and (d) are the Ag-bearing alloy. (a) and (b) show matrix precipitates, and (c) and (d) show their grain boundaries.

Fig. 12 Optical micrograph of fractured specimen surface of the Ag-bearing base alloy aged at 423 K for peak hardness.

を添加した合金では、マイクロクラックが試料の 1 か所ではなく試料全体に分散して現れていたことから推察して、今回の銅、銀および金を添加した合金も同様の現象が起こっていると考えられる。また、本系合金において均一伸びが増加する例としては、Al-1.0mass%Mg₂Si 合金を基合金として 0.14mass% Mn を添加した合金において、結晶粒径が 400 μm から 60 μm へと微細化した際に均一伸びが大きく改善された

ことを著者らは報告している¹⁵⁾。このときも 0.2% 耐力や最高引張強さの増加はわずかであったが、伸び、特に均一伸びの増加が著しかった。さらに破断面は粒界破壊から粒内破壊をとまなう様相へと変化した。この理由としては、結晶粒径が微細な試料では、結晶粒径の大きい試料と比較すると、引張試験片の光顕と STM による表面観察において、粒界三重点でのフォールドの発生頻度が減少したことから、粒界近傍の優先変形ならびにクラックの伝播が抑制されていることを推察した。しかし、この場合には PFZ の幅は変化していなかった。したがって、PFZ を形成している本系合金で PFZ 内のせん断変形が抑制されることで粒界破壊が抑制され、そして伸びが増加する要因としては、(1) 結晶粒が微細化して結晶粒間の拘束力が増加する場合と、(2) PFZ の幅が減少して、粒界近傍での優先変形を生ずる領域が減少した場合が有力であると考えられる。また、たとえば純アルミニウムに金や銅を添加すると、金では 150 K、銅では 70 K 再結晶温度が増加するとされること、さらに金原子は粒界との結合エネルギーが高いことから^{16), 17)}、望月ら³⁾ が金添加した Al-Mg-Si 合金で提案したように、(3) 添加元素が結晶粒界そのものの結合力を増加させ粒界が安定化し、粒界析出物の生成を抑制し PFZ を狭くしたために、粒界を含んだその近傍での優先的な変形を抑制したとも考えられる。しかし、銀の添加は再結晶温度に変化を生じないこと¹⁸⁾、粒界との結合エネルギーが低い¹⁷⁾とされることから、異なる機構を考える必要がある。要因 (3) については粒界析出物の同定ならびに粒界部分の元素分析を含めて今後検討する予定である。

5. 結 言

Al-Mg-Si 合金の時効硬化、全伸びならびに破断形態に対する銅、銀および金添加の影響について硬さ測定、引張試験、破断面の SEM 観察ならびに析出物の TEM 観察によって調べた。得られた結果は次のとおりである。

(1) 基合金と過剰 Si 合金への銅の添加は時効における最高硬さを増加させた。しかし銀と金の添加においては硬さの改善は見られなかった。

(2) 最高硬さまで時効した試料を引張試験すると、添加元素を含む合金では全伸びが増加した。また添加元素を含まない合金の破断面は粒界破壊が主であったのに対して、添加元素を含む合金のそれらは粒内破壊の部分を含んでいた。

(3) 添加元素を含む合金では、破断させた引張試験片の試料表面に、大きな表面起伏と細かなすべり帯が観察され、粒界近傍での優先変形が抑制されていると推察された。

(4) 添加元素を含む合金の PFZ の幅は、添加元素を含まない合金のそれよりも狭く、引張変形中の粒界近傍での優先変形を抑制する要因になっていると考えられた。

(5) 銅添加した過剰 Si 合金の結晶粒界には、Q 相もしくは Q' 相が存在した。

使用した合金の化学組成分析していただいた新日軽(株)北陸製造所・技術部の皆様、ならびに(株)クロタニコーポレーションに謝意を表します。また、本実験の一部に協力した元本学学生(現サンエツ金属(株))山崎 直君に感謝します。なお、本研究の一部は、NEDO ナノメタルプロジェクトの再委託研究として行われた。

参 考 文 献

- 1) 池野 進, 松田健二, 中島克之, 蓮覚寺聖一, 上谷保裕: 軽金属, **48** (1998), 207.
- 2) 松田健二, 名徳康晴, 木戸耕介, 上谷保裕, 池野 進: 軽金属, **53** (2003), 2.
- 3) 望月 博, 藤川辰一郎, 平野賢一: 軽金属, **21** (1971), 505.
- 4) 馬場義雄, 高島 章: 軽金属, **19** (1969), 90.
- 5) 横田耕太郎, 小松原俊雄, 里 達雄, 神尾彰彦: 軽金属, **42** (1992), 149.
- 6) 上谷保裕, 村瀬英樹, 松田健二, 穴田 博, 多々静夫, 池野進: 日本金属学会会誌, **58** (1994), 260.
- 7) 池野 進, 村瀬英樹, 松田健二, 穴田 博, 多々静夫, 上谷保裕: 日本金属学会会誌, **58** (1994), 1386.
- 8) L. Arnberg and B. Aurivillius: Acta Chem. Scand, A34 (1980), 3893.
- 9) C. Cayron, L. Sagalowicz, O. Beffort and P. A. Buffat: Philo. Mag. A, **79** (1999), 2833.
- 10) 上谷保裕, 石動正和, 松田健二, 多々静夫, 池野 進: 軽金属, **42** (1992), 578.
- 11) J. Aucote and D. W. Evance: Metal Sci., **5** (1978), 57.
- 12) T. Kawabata and O. Izumi: Acta Met., **24** (1976), 817.
- 13) 川畑 武: 軽金属, **33** (1983), 38.
- 14) P. N. T. Unwin and G. C. Smith: J. Inst. Metals, **97** (1969), 299.
- 15) 上谷保裕, 片山 暢, 松田健二, 寺山清志, 池野 進: 軽金属, **47** (1997), 104.
- 16) J. C. Blade, J. W. H. Clare and H. J. Lamb: J. Inst. Metals, **88** (1959/60), 365.
- 17) 小林 洋, 藤川辰一郎, 平野賢一: 軽金属, **19** (1969), 391.
- 18) P. Niessen, W. C. Winegard: J. Inst. Metals, **94** (1966), 31.