研究報告

Al-Mg-Si 合金の直接時効およびそれによぼす Au 添加の影響*

—Al-Mg-Si 合金の時効におよぼす Au 添加の影響 (第1報)—

望月 博**・藤川辰一郎**・平野 賢一***

Effect of Au addition on direct ageing of Al-Mg-Si alloys*

—Effects of Au addition on ageing of Al-Mg-Si alloys (1st reports)—

UDC 669. 715'721'782'21:621. 785. 6. 7

MOCHIZUKI Hiroshi,** FUJIKAWA Tatsuichiro*** and HIRANO Kenichi***

Effects of Au addition (0.004~0.25wt%) on age-hardening of Al-1.4wt%Mg₂Si pseudo-binary alloy were investigated by measurements of hardness, tensile tests, and electron microscopy.

It was found that the effects of Au on age-hardening of Al-Mg-Si alloys were not so remarkable as those on age-hardening of Al-Zn-Mg alloys, but the maximum strength of Al-1.4wt%Mg₂Si pseudo-binary alloy attainable by the age-hardening was increased with the increase of Au content up to 0.084wt%, but was decreased with further increase of Au content.

The most remarkable effect of Au addition to Al-Mg-Si alloys was to improve their ductility (elongation) in age-hardened state. The above effect would be attributed to the inhibition of grain boundary precipitation due to the stabilization of the grain boundary by the addition of Au.

(Received April 1, 1971)

1. 緒 言

Al-Mg-Si 系合金は近年注目をあびている時効性アルミニウム合金の一つである。しかしこの合金系の時効析出の研究は、Al, Mg および Si の X線に対する原子散乱因子が互いにほとんど差がないため、X線回折による研究が困難で、まだ不明な点が多く残されている。現在、この合金、主として Al-Mg₂Si 擬二元系合金の時効過程としては **Table 1** に示されているように2つの説が提唱されている¹⁻⁵⁾。最高強度近くで強度に寄与するものが空孔濃度の低い針状 G.P. 帯であるか^{3,4)}、あるいは球状の G.P. 帯である⁵⁾ とするかが両説の主なる相異点である。

市販の Al-Mg-Si 合金では、室温での予備時効による二段時効処理をすると、Al-Zn-Mg 合金の場合とは逆に、機械的性質が劣下することが知られている。この現象は実用的な面ばかりでなく過飽和固溶体の分解過程の機構の面からも注目されているが、詳細な点についてはまだ解明されていない。

ところで、析出時効性アルミニウム合金の諸性質におよぼす貴金属元素の微量添加の影響については、Cu および Ag の添加については詳細に調べられているが、Au

Table 1 Proposed precipitation sequence in Al-Mg₂Si pseudo-binary alloy

(A) Thomas et al.	(B) Cordier et al.
Acicular G.P. zone (Having high concentration of vacancy and rich in Mg and Si.)	Spheroidal G.P. zone
Acicular G.P. zone (Having regularity in atomic arrangement and low concentration of vacancy.)	Acicular precipitate
Rod-form intermediate phase (β'-phase)	Rod-form intermediate phase (β'-phase)
Equilibrium phase (β-phase)	Equilibrium (β-phase)

* 軽金属学会第38回春期大会 (45-5-12) にて発表した。

** 東北大学大学院工学研究科 (仙台市) (現在: 日本軽金属株式会社)
Graduate School, Tohoku University (Sendai) (at present, Nippon Light Metal Co., Ltd)

*** 東北大学工学部 (仙台市) Faculty of Engineering, Tohoku University (Sendai)

Table 2 Compositions of specimens (wt.%)

Alloy Mark	Mg	Si	Au	Mg ₂ Si	Excess Si
A	0.87	0.54	—	1.37	0.04
B	0.89	0.54	0.004	1.40	0.03
C	0.89	0.55	0.047	1.40	0.04
D	0.91	0.55	0.084	1.43	0.03
E	0.89	0.56	0.25	1.40	0.05

に関してはほとんど研究されていない。

Au は Al 中には非常にわずかししか固溶しないが⁹⁾ (最大固溶度は640°Cで 0.3wt.%)、Al-Au 合金は顕著な時効硬化性を示し^{6,7,8)}、また G.P. 帯の形成も示唆されている⁹⁾。また微量の Au が、純 Al の再結晶を著しく抑制し、0.01wt.% の Au の添加によつて再結晶温度が150°C 程度上昇することが示されている⁹⁾。さらに、微量の Au は、Al-Zn-Mg 合金の時効硬化を促進し、時効硬化状態においても靱性を保持させる効果があることが示されている¹⁰⁾。このように、微量の Au は純 Al および Al 合金の種々の性質に大きな影響を与える。このような理由で、時効性 Al-Mg-Si 合金の時効過程、機械的性質、および二段時効におよぼす Au 添加の影響を調べることは、きわめて興味深いものと思われる。

以上の観点から、硬度測定、引張り試験、および透過電顕観察により、Al-1.4wt.%Mg₂Si 擬二元系合金の時効過程およびこれにおよぼす Au 添加の影響を調べることを目的として本研究を行なった。第1報では直接時効、第2報では二段時効の結果について報告する。

2. 実験方法

試料は 99.99%Al, 99.9%Mg, 99.8%Si, および高純度の Au をアルミナ製ルツボにて、KCl:NaCl = 1:1 のフラックスを用いて大気中で溶解し、予熱した金型に鑄込んで作製した。鑄造後、約 8% の圧延をしてから、500°Cにて10日間の均質化焼鈍を行ない、硬度測定用試料および電顕観察用試料はそれぞれ厚さ 3 mm および 0.1 mm まで圧延し、また引張り試験用試料は直径 3.5 mm までスウェーピングした後、直径 1 mm まで線引きした。なお、各試料とも中間焼鈍を行ないながら加工した。

試料の分析結果を **Table 2** に示す。試料はすべて擬二元系 Al-1.4wt.%Mg₂Si の組成より少しずれて、Si 過剰となっている。

すべての試料は 570°C で溶体化処理した後、0°C の氷水中に焼入れ、直ちに所定の時効処理を行なった。

硬度測定は微小硬度計によつて行ない、荷重は 200 g とした。各時効処理に対して11個の圧痕を測定し、その最大と最小を除いた 9 個の値の平均値を採用した。引張り試験は直径 1 mm ゲージ・レンジ 50 mm の線を用

い、インストロン型の引張り試験機により、歪速度 2% /min で室温にて行なった。各時効処理に対して 4 本から 6 本の試料について測定し、それらの結果の平均値をとった。透過電顕観察は、各時効処理後、窓枠法により薄膜を作製し、日本電子製 JEM-6A 型の電子顕微鏡を用いて、加速電圧 100 kV で行なった。電解研磨は過塩素酸:エチルアルコール (2:8) の電解液を 0°C の氷水にて冷却しながら行なった。

3. 実験結果

3.1 時効硬化におよぼす Au 添加の影響

Fig. 1 は Al-1.4wt.%Mg₂Si 合金に Au を 0.004, 0.084 および 0.25wt.% をそれぞれ添加した試料を 130°C にて時効させた場合の引張り試験の結果であり、0.2% 耐力の時効による変化を示したものである。この結果より、すべての試料が一段の時効硬化を示し、またこの温度では 100 日間時効してもまだ最高耐力に達しないことがわかる。Au の添加が Al-Mg-Si 合金の時効硬化におよぼす影響は、Al-Zn-Mg 合金の場合と異なり、きわめて小さいことがわかる。この結果は、Al-Cu-Mg 合金に Au を添加した場合の影響の程度と似ている¹¹⁾。

まず本実験結果でみられた時効硬化のわずかな変化が微量の Au によるものなのか、それとも各試料の基本組成の差異によるものかをはずりさせる必要がある。これについては後述するが、それを踏まえて、Al-Mg-Si 合金の 130°C における時効硬化におよぼす Au 添加の影響をまとめるとつぎのようになる。

- (1) Au 添加は硬化曲線の形をほとんど変化させず、時効の促進、あるいは抑制の効果もほとんどみられない。
- (2) 0.084wt.% の Au 量までの添加によつて、0.2% 耐力は増大するが、それ以上の 0.25wt.% Au の添加によつては耐力はかえつて減少する。しかしな

Fig. 1 Effects of Au addition on age-hardening of Al-1.4 wt.% Mg₂Si alloy which has been quenched from 570°C and aged at 130°C.

がこれらの変化はあまり大きくはない。

Fig. 2 に示すように、160℃時効においても、上と同様な結果がえられた。最高耐力はどの合金においても、時効時間が3日頃からえられ、約 27.5 kg/mm² である。

Fig. 2 には焼入れ直後の0.2%耐力の値も示した。Au の添加に伴う固溶強化の寄与と考えられる耐力の増加がみられ、その大きさは約 1.5 kg/mm² である。

Fig. 3 は190℃における時効硬化曲線である。Au 添加の影響は130℃および160℃にて時効した場合とほとんど同じである。最高強度は0.08日ごろからえられ、比較的長く持続する。

3.2 靱性におよぼす Au 添加の影響

Fig. 4 は130℃時効において時効時間を10日から100日まで変化させた時の伸び率の変化を示したものである。時効時間とともにすべての試料の伸び率は減少している。一方、この間の耐力は **Fig. 1** に示されているように増大する。Au の添加による靱性の増加は 0.084wt.% Au までは徐々にあるが、0.25wt.% Au の添加によつて急激に大きくなっている。

Fig. 5 は160℃時効の結果である。Au の添加の靱性に

Fig. 2 Effects of Au addition on age-hardening of Al-1.4 wt.%Mg₂Si alloy which has been quenched from 570°C and aged at 160°C.

Fig. 3 Effects of Au addition on age-hardening of Al-1.4 wt.%Mg₂Si alloy which has been quenched from 570°C and aged at 190°C.

およぼす影響は130℃時効の場合と同じであるが、Au の添加量による靱性の増大が一そう顕著になつている。すなわち、Au の添加量が少ないときには最高強度付近での伸び率は1%前後であるのに対し、0.25wt.% の Au の添加によつて約4%まで増大している。

Fig. 6 は190℃時効の結果であるが、130℃ および 160℃の場合と同様に、伸び率におよぼす Au 添加の影響がみられる。

以上の結果から、Au の添加が靱性におよぼす影響は強度への影響と同様に、0.084wt.%Au までの添加と、0.25wt.%Au の添加とは大きな差があることがわかった。

3.3 電顕観察の結果

電顕観察は Al-1.4wt.%Mg₂Si 合金、および強度に対する影響が比較的大きかつた 0.084wt.%Au 添加合金、さらに靱性の改善に著しい効果を示した 0.25wt.%Au 添加合金の三種類の合金について行なつた。

焼入れ直後の試料の観察では、三種類の合金とも粒界および粒内において析出物と断定できるものは観察されなかつた。

160℃で1日時効した試料は、**Fig. 2** および **Fig. 3** に示されているように、最高強度より少し前の状態にある。**Photo. 1** は Al-1.4wt.%Mg₂Si 合金のこの状態における組織写真である。**Photo. 1 (a)** では異常に大きなヘリカル転位に沿つて析出物が形成しており、粒内全体に

Fig. 4 Effects of Au additions on elongation of Al-1.4 wt.%Mg₂Si alloy which has been quenched from 570°C and aged at 130°C.

(a)

(b)

Photo. 1 (a) and (b) Electron micrographs of thin foil of Al-1.4 wt.% Mg₂Si alloy aged at 160°C for 1 day.

は均一に G.P. 帯が形成している。これは Cordier⁵⁾らが Al-1.47wt.% Mg₂Si-0.34wt.% Si 合金を 160°C で 2 日時効してえた組織写真と似ている。彼らは、この場合に存在するのが球状の G.P. 帯であろうと報告しているが、本実験結果の **Photo. 1 (a)** からは G.P. 帯の形状を判断することはできなかったさらに倍率をあげて観察した結果が **Photo. 1 (b)** である。((b) で観察している結晶粒は (a) の場合とは異なる)。この結果によれば、粒内に存在する粒子の形状は少なくとも球状ではなく、針状らしいことがわかる。これは Thomas⁴⁾ が Al-1.53% Mg₂Si-0.04% Si 合金を 204°C にて 4 時間時効したときに観察したものと同一であると思われる。**Photo. 1 (b)** には、

粒界にそつて約 0.1 μ の幅をもつた無析出帯 (P. F. Z.) および多数の粒界析出物が観察される。一方、粒内では (a) と同様に均一に G.P. 帯が析出している。

Photo. 2 は 0.084wt.% の Au を添加した合金を 160°C で 1 日時効した場合の電顕写真である。粒界にはきわめて幅の狭い P.F.Z. および粒界析出物がみえ、粒内には均一に G.P. 帯が存在し、また転位線上にも析出物がみられる。

G.P. 帯の大きさとその分布状態に対する Au 添加の影響は、観察面および試料の厚さが **Photo. 1** と異なるため、明確に比較検討することはできなかった。しかし Au 添加の影響があまり大きくないことは明らかであ

Fig. 5 Effects of Au addition on elongation of Al-1.4 wt.% Mg₂Si alloy which has been quenched from 570°C and aged at 160°C.

Fig. 6 Effects of Au addition on elongation of Al-1.4 wt.% Mg₂Si alloy which has been quenched from 570°C and aged at 190°C.

る。

Photo. 3 は 0.25wt.% の Au を添加した合金を 160°C で 1 日時効した場合の組織写真である。この場合には、前の 2 つの場合と異なり、粒界析出物がほとんどみられない。しかし、粒内には、他の場合と同様に G.P. 帯が均一に存在し、転位線に沿つても析出物がみられる。また G.P. 帯が Thomas ら⁴⁾の観察結果と同様に針状であることがわかる。

以上の組織観察の結果から、Au 添加の影響としては、粒界析出物の形成を抑制する効果、および P.F.Z. の幅を幾分せばめる効果がみられたが、G.P. 帯の大きさおよびその分布状態には顕著な影響をおよぼさないことが明らかになった。

4. 考 察

4.1 時効硬化におよぼす Au 添加の影響について

Fig. 1 から **Fig. 3** までに示されているように、高温時効で達成される最高強度付近での強度は、Au の添加量の増加とともに増大し、0.084wt.%Au で最大になり、0.25wt.%Au では逆に減少する。しかし、その程度はあまり大きくはない。また Au の添加によつて時効硬化曲線の形そのものは変化しなかつた。これらの結果について以下で考察する。

Au の添加量が微量であるため、えられた時効硬化挙動の変化が純粋に Au の添加によるものなのか、あるいは基本合金組成のちがいによるものであるのか、検討する必要がある。基本合金組成は **Table 2** に示したように、0% Au の場合には 1.37wt.%Mg₂Si, 0.084wt.% の Au を添加した合金では 1.43wt.%Mg₂Si, またその他の合金では 1.40wt.%Mg₂Si であり、Si の過剰量はどの合金も同じ程度である。この点を考慮に入れて **Fig. 2** の結果をみ

Photo. 2 Electron micrograph of thin foil of Al-1.4 wt.% Mg₂Si-0.084 wt.%Au alloy aged at 160°C for 1 day.

ると、Au 無添加の場合と 0.004% の Au を添加した合金の時効硬化曲線がほとんど同じであることから、Mg₂Si 量のこの程度の差は、耐力あるいは硬度には大きな変化を与えないことがわかる。したがつて合金による時効挙動の差は、主として Au 添加量による影響であると考えてよいだろう。このような Au 添加による時効硬化挙動の変化は添加した Au 自身の時効析出によつては説明できない。すなわち、もし Au が Al-Au 合金でみられるよ

(a)

(b)

(c)

Photo. 3 (a), (b) and (c) Electron micrographs of thin foil of Al-1.4 wt.% Mg₂Si-0.25 wt.%Au alloy aged at 160°C for 1 day.

うな時効硬化を起こすとすれば、本実験の結果は Al-1.4wt.%Mg₂Si 合金と Al-Au 合金の時効硬化を相加したものとなることが予想され、また時効硬化曲線の形も Au の添加によつて変化するはずであるが、このような事は全くみられなかった。

ところで、同じ合金の場合には、時効硬化量は粒内での時効析出に寄与する溶質量によつて決まる。本研究の電顕観察の結果によつて、時効によつて形成される粒界への Mg₂Si あるいは Si の優先析出は Au の添加によつて抑制される。このため Au の添加によつて粒内での時効析出に寄与する溶質量が増加し、その結果、時効硬化量が増大したものと考えられる。0.25wt.% の Au を添加した場合に、逆に時効硬化量が減少したのは、この添加量が溶体化温度 (570°C) における Au の固溶限を越えているため、Mg あるいは Si を含んだ未溶解析出物を生じ、このため時効硬化に寄与する有効溶質量が減少したことによるものと思われる (この未溶解析出物を電顕観察で確認することはできなかった)。この考え方によると Au 添加によつて硬化曲線の形が変化しない実験事実も説明できる。

Au の添加の時効硬化曲線におよぼす影響は、Al-Mg-Si 合金に対する本実験の結果、および Al-Cu-Mg 合金に対する結果¹¹⁾においてはきわめてわずかであるのに対して、Al-Zn-Mg 合金¹⁰⁾ではきわめて著しく、しかも最高強度を増大させている。このように合金系によつて Au の影響のしかたが異なっているのは、Au が Cu と全率固溶合金を形成し、Si と単純な共晶合金を形成するのに対し、Zn とは金属間化合物を形成するという性質をもっていることと関係があるように思われる。すなわち、Al 合金中に存在している場合でも、Au と Cu, Si, および Zn の間の相互作用は互にかなり異なっているものと考えられる。

4.2 靱性におよぼす Au 添加の影響について

Fig. 5, 6 および 7 に示したように、最高強度付近での靱性は Au の添加量の増大につれて向上し、特に 0.25wt.% の Au を添加した場合には著しい。

粒界破壊が支配的になる最高強度付近での靱性は、無析出帯 (P.F.Z.) および粒界強度、特に粒界析出物とその分布状態に関連していると考えられる。しかし P.F.Z. の靱性におよぼす影響については現在、P.F.Z. の有害説^{12, 13, 14)}と無害説^{15, 16, 17)}とが唱えられている。本研究の電顕観察の結果によれば、Au の添加量を増加すると P.F.Z. の幅はわずかながら狭くなり、同時に粒界への優先析出が抑制されるようになる。特に粒界析出物は 0.25wt.% の Au を添加した場合にはほとんど形成されなくなる。本研究で用いた試料の粒径は Au 無添加合金で 0.4 mm, 0.25wt.% Au 添加合金で 0.3 mm 程度であり、Au の添

加による結晶粒の寸法の変化は大きくはなかつた。したがつて Au の添加による靱性の変化は、結晶粒の微細化に起因するとは考えられず、また P.F.Z. の幅の変化の小さい事をみると、P.F.Z. の有害説の立場によつたとしても十分に説明することができない。結局、Au の添加による靱性の変化は粒界析出物の変化によるものと考えられる。すなわち、Au の添加が Mg₂Si あるいは Si の粒界析出を抑制し、特に 0.25wt.% Au の添加ではその効果が著しいために粒界強度が増し、粒界破壊が起こりにくくなつたと考えられる。つぎに Au の添加により粒界への優先析出がなぜ抑制されるかを考えてみよう。これは純 Al の再結晶に Au の微量添加が著しい影響をおよぼすこと⁹⁾と関係しているようである。帯溶融精製した純 Al の再結晶温度が 0.01wt.% Au の添加によつて 150°C も上昇することが示されており⁹⁾、これは Au の添加によつて Al の粒界エネルギーが低下し、粒界が安定化するためと考えられる。純 Al の場合と異なり、Al-1.4wt.%Mg₂Si 合金の粒界を安定させるためには比較的多量の Au の添加が必要であり、本研究で示されたように 0.25wt.% の Au の添加によつて始めてその効果が著しく現われたものと考えられる。

4.3 電顕観察の結果について

最高強度より少し前の状態、すなわち 160°C にて 1 日時効した試料では針状の G. P. 帯が観察された。この事より、この合金のこの温度での時効過程は Table 1 の (B) よりむしろ (A) であると思われる。Photo. 1 (a) でみられた異常に大きなヘリカル転位は、空孔濃度の高い針状 G.P. 帯から空孔濃度の低い針状 G.P. 帯へ移行する際、放出される空孔をラセン転位が吸収することによつて成長したものと考えられる。

5. 総括

Al-1.4wt.%Mg₂Si 合金の時効硬化挙動におよぼす Au 添加の影響について硬度測定、引張り試験、および透過電顕観察によつて調べ、つぎの結果をえた：

(1) Al-Zn-Mg 合金の場合と異なり、Au の添加は、Al-Mg-Si 合金の 130°C ~ 190°C の温度範囲における時効硬化には大きな影響を与えなかつた。しかしながら、Au の添加量を増すと最高強度は漸次増大し、0.084wt.% Au の添加で最大になり、0.25wt.% Au では逆に減少することが示された。

(2) 最高強度付近での靱性は Au の添加量とともに向上し、特に 0.25wt.% の Au を添加すると靱性増大の効果が著しくなる。これは Au の添加によつて母相の粒界が安定化され、Mg₂Si あるいは Si の粒界析出が抑制されるためと考えられる。

本研究のため助成して下さつた軽金属奨学会に深く感

謝する。また本研究の過程において種々の有益な討論をして下さった浅野和彦氏に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) H. K. Hardy and T. J. Heal: *Progress in Metal Physics*, Vol. **5** (1954), p. 143, Pergamon Press.
- 2) A. Kelly and R. B. Nicholson: *Progress in Materials Science*, Vol. **10** (1963), p. 151, Pergamon Press.
- 3) A. Lutts: *Acta Met.* **9** (1961) 577.
- 4) G. Thomas: *J. Inst. Metals* **90** (1961-62) 57.
- 5) H. Cordier and W. Gruhl: *Z. Metallkde.* **56** (1965) 669.
- 6) M. V. Heimendahl: *Z. Metallkde.* **58** (1967) 230.
- 7) M. V. Heimendahl: *Acta Met.* **15** (1967) 1441.
- 8) S. Fujikawa, K. Hirano and M. Hirabayashi: *Z. Metallkde.* **59** (1968) 782.
- 9) 小林, 藤川, 平野: *軽金属* **19** (1969) 391.
- 10) S. Fujikawa and K. Hirano: To be published.
- 11) 望月: 東北大学工学部卒業論文 (1968).
- 12) N. Ryum: *Acta Met.* **16** (1968) 327.
- 13) N. Ryum and K. Baardseth: *J. Inst. Met.* **96** (1968) 92.
- 14) N. Ryum, B. Haegland and T. Lindtviert: *Z. Metallkde.* **58** (1967) 28.
- 15) G. Thomas and J. Nutting: *J. Inst. Met.* **88** (1959-60) 81.
- 16) A. J. Sedriks, P. W. Slattery and E. N. Pugh: *Trans. ASM* **62** (1969) 815.
- 17) A. J. Sedriks, P. W. Slattery and E. N. Pugh: *Trans. ASM* **62** (1969) 238.