Al-Mg-Si および Al-Zn-Mg 合金における Mn および Cr の析出機構

平沢 宏章*・磯部 昌司*

Precipitation process of Mn and Cr in Al-Mg-Si and Al-Zn-Mg alloys

UDC 669.715'721'782 : 669.715'721'5 : 621.785.7

HIRASAWA Hiroaki* and ISOBE Masashi*

Precipitation processes of Mn- and Cr-bearing phases in age-hardenable aluminum alloys, Al-Mg-Si and Al-Zn-Mg, were investigated by resistivity measurements and electron microscopy.

It was expected that preexisting precipitates of the age-hardening phase could act as nuclei for the precipitation of Mn- and Cr-bearing phases. In this work, it was found that the precipitation of Mn is accelerated drastically in the presence of Mg_2Si precipitates and some substantial evidences which support this mechanism were presented.

(Received November 7, 1975)

1. 緒 言

アルミニウム-遷移元素合金の過飽和固溶体からの析出の速度は、格子欠陥の少ない再結晶組織においてはきわめておそいことが知られている。しかし、析出にさきだつて冷間加工を加えると、析出がかなり促進されることが報告されている¹⁾。

本研究は、アルミニウム合金に時効硬化性をもたらす (Zn, Mg) および (Mg, Si) などの添加元素が存在する状態での、遷移元素の析出過程に関するものである。

名種の時効性アルミニウム合金には、一般に Mn, Cr, Zr などの遷移元素が副添加元素として添加されている。したがって、この種の合金中での遷移元素の挙動は、実用的な意味でもきわめて関心の多い問題であるが、これまで均質化熱処理過程に関するいくつかの研究があるだけであり、現象的にも未知の面が多い^{2), 3)}。著者らは、さきに Al-Zn-Mg 系などの実用合金を、均熱処理した場合のミクロ組織の変化を観察した結果、Mn を主体とする遷移元素系の析出相の分散状態が、昇温速度に依存し、ゆっくり昇温するほど分散が均一で、かつ細かいことを確かめた⁴⁾。この現象に対してはいろいろな解釈が可能であろうが、時効性アルミニウム合金中では、さき駆けて析出する $MgZn_2$ や Mg_2Si などの時効相が遷移元素の析出核として作用する可能性が考えられる。

Al-Zn-Mg 系の実用合金の均熱処理に関する Baecke-

rud²⁾ や Fortin の研究³⁾ は、このような機構の可能性を示唆しているのが、現在までのところこの点に関する立入った研究はなく、確証は得られていない。そこで Al-Zn-Mg, Al-Mg-Si 両系の合金に Mn, Cr を添加した場合について、上記のような仮説の可能性の確認に焦点をおいて検討を試みた。

2. 実験方法

供試合金は 99.995% Al 地金に、99.9% 純度の Mg, Si, Zn, Mn, Cr を直接または母合金法により添加し、アルミニウム・ルツボ中で溶解後、720°C で保持して、50 × 200 × 200 mm³ の寸法の金型に鋳造した。その化学分析値を Table 1 に示す。

実験の目的からみて、出発試料としては、主添加元素、遷移元素の両方がすべて固溶している必要があり、その意味では DC 鋳造機の as cast 材もそれにほぼあてはまるが、従来の実験からも明らかなように、凝固時のミクロ偏析の影響で見かけ上現象が複雑化する難点がある。

そこで、この実験では、通常の方法でいつたん必要な板厚まで圧延加工した材料を高温で加熱して、遷移元素を含むすべての元素を均質化固溶せしめた試料を用いた。

すなわち、鋳塊を面削予熱後、熱間圧延および冷間圧延を行なつて電気抵抗測定用の 8 mm 厚の板と、透過電顕観察用の 0.3 mm 厚の板とした後、流気式電気炉中で 615°C で 100 時間加熱保持後、室温水中に焼入れて出発試

* (株)日本軽金属総合研究所 (静岡県蒲原町)。Nippon Light Metal Research Laboratory, Ltd. (Kambara, Shizuoka-Ken).

Table 1 Chemical composition of specimens.
(unit: wt.%)

	Alloy	Zn	Mg	Si	Mn	Cr	Fe
Al-Mg-Si	0B	—	0.63	0.38	—	—	<0.01
	1B	—	0.64	0.39	0.52	—	<0.01
	2B	—	0.64	0.39	—	0.16	<0.01
Al-Zn-Mg	0A	4.28	1.27	<0.01	—	—	<0.01
	1A	4.33	1.33	<0.01	0.49	—	<0.01
	2A	4.24	1.30	<0.01	—	0.11	<0.01

料とした。これらの試料の析出過程を調べるため 150℃ から 550℃ までの 50℃ の各温度間隔の各温度で 2 時間ないし 20 時間加熱した後、直ちに水中に焼入れた。この場合 PID 制御式流気炉を用いて昇温速度を 100℃/hr とした。また試料の一部は昇温速度の影響を調べるため、50℃/hr, 500℃/hr, 急加熱の 3 水準で 500℃ において、2 時間ないし 20 時間加熱し同様に焼入れた。なお急加熱は、ソルトバスへの投入により行ない、所定の温度におおよそ 5 分で到達した。

電気抵抗はシグマテスターにより焼入れ後 3 分後に測定し、同じ試料からビッカース硬さを焼入れ後 10 分後に測定した。透過電子顕微鏡観察は日立製 HU-200 型電子顕微鏡により加速電圧 200 kV で行なつた。

3. 実験結果

3.1 析出過程

3.1.1 電気抵抗の変化

各合金の析出過程における電気抵抗の変化を Fig. 1,

Fig. 1 Isochronal heating curves of electrical resistivity in Al-0.6%Mg-0.4%Si alloys.
heating rate: 100°C/hr, holding time: 2hr.

Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 に示す。まず Fig. 1(a) は Al-Mg-Si 系合金の 2 時間保持の場合の等時変化曲線である。ここで遷移元素を添加しない合金（以下ブランク合金と略す）の電気抵抗の変化は、いうまでもなく Mg_2Si の析出と固溶だけによるものであるが、Mn や Cr を添加した合金では、主添加元素と副添加元素の両方の変化が重畳している。そこで主添加元素による寄与分を差し引いて遷移元素による分だけを Fig. 1(b) に示している。これによると Al-Mg-Si 系合金では Cr の析出は認められないが Mn は 350℃ 位から析出が始まり、450℃~500℃ で析出量が最大となる。Fig. 2 が示すように保持が 20 時間の場合にはこの曲線は、50℃ 程度低温側にずれることになる。一方 Al-Zn-Mg 系合金の結果をみると、まず 2 時間保持の場合、Fig. 3 が示すように Mn, Cr とともに析出は認められない。Fig. 4 の 20 時間保持では、Mn が 400℃ から 500℃ の範囲でかろうじて析出しているのが認められるが、析出量としては先の Al-Mg-Si 合金に比べて、きわめて小さい。

以上のように、時効性合金中における遷移元素の析出を電気抵抗により検討した結果、Al-Mg-Si-Mn 系合金においてのみ、明確な形で析出が認められた。

さて Al-Mn 系 2 元合金に関する過去のデータとこの Al-Mg-Si-Mn 合金のそれを比較すると、Mn の析出が Mg と Si の存在によつて劇的に促進されることがわかる。例えば Fig. 1 に示すように Al-0.6%Mg-0.4%Si-0.5%Mn 合金では、450℃ 2 時間の加熱で析出量にほぼ最大となるが、Al-1.3%Mn 合金では、長浜らによると加工組織のない場合、同一条件での析出はほとんど無視できるほど小さい¹⁾。

Fig. 2 Isochronal heating curves of electrical resistivity in Al-0.6%Mg-0.4%Si alloys.
heating rate: 100°C/hr, holding time: 20hr.

Fig. 3 Isochronal heating curves of electrical resistivity in Al-4.3%Zn-1.4%Mg alloys. heating rate: 100 $^{\circ}\text{C/hr}$, holding time: 2hr

Fig. 4 Isochronal heating curves of electrical resistivity in Al-4.3%Zn-1.4%Mg alloys. heating rate: 100 $^{\circ}\text{C/hr}$, holding time: 20hr

3.1.2 硬さの変化

Al-Mg-Si 系合金の析出過程におけるビッカース硬さの等時変化曲線を **Fig. 5** および **Fig. 6** に示す。まず **Fig. 5** の保持時間 2 時間の結果をみると、Cr 添加合金ならびにブランク合金では時効硬化相によるピークが 200 $^{\circ}\text{C}$ 付近に認められるだけであるが、Mn 添加合金では Mn を含む相による析出硬化と思われるいま一つのピークが 450 $^{\circ}\text{C}$ 付近に存在する。保持時間が 20 時間となるとさきの電気抵抗の場合と同様、50 $^{\circ}\text{C}$ 程度ずれて 400 $^{\circ}\text{C}$ がピークとなる。このことは 400 $^{\circ}\text{C}$ においてすでに Mn 系析出相がかなり微細に析出していることを示すものである。Al-Zn-Mg 系においては、このような遷移元素の析出による硬さの変化は認められない。

3.1.3 電子顕微鏡観察

電気抵抗および硬さの測定結果から Al-Mg-Si-Mn 系

合金において、Mn の析出が Mg と Si の存在によって著しく促進されることが、しかもその析出状態がきわめて微細であることが明らかになり、冒頭で述べたように時効相が Mn 系析出相の析出核として作用している可能性がたつよくなってきた。そこで主として、Al-0.6%Mg-0.4%Si-0.5%Mn 合金に関して透過電子顕微鏡により内部組織の観察を行なった。**Photo 1** はまず出発試料の透過電顕組織である。さきの電気抵抗の測定値からもこの出発試料においては Mn および Cr がマトリックス中にほぼ全量固溶していることがわかるが、念のため電顕により確認した。その結果 **Photo 1** が示すように、粒界上の少量の金属間化合物を除き、マトリックスではなんら析出相は認められない。またこのような既存の相は、後に析出してくる相に比べてサイズも大きく形も丸いので十分区別できる。

Fig. 5 Isochronal heating curves of hardness in Al-0.6%Mg-0.4%Si alloys. heating rate: 100 $^{\circ}\text{C/hr}$, holding time: 2hr.

Fig. 6 Isochronal heating curves of hardness in Al-0.6%Mg-0.4%Si alloys. heating rate: 100 $^{\circ}\text{C/hr}$, holding time: 20hr.

Photo 1 TEM micrograph of Al-0.6%₀Mg-0.4%₀Si-0.5%₀Mn alloy solutionized at 615°C for 100hr.

Photo 2 は同じ合金を 100 °C/hr の速度で 350 °C まで加熱し 2 時間保持した場合の電顕組織である。直交する針状の相はマトリックスの〈100〉方向を晶癖とする Mg_2Si 析出物の中間相である。ちなみにこの中間相は、さらに高温では (100) 面上の板状の平衡相へと変化する^{3),6)}。さてこの 350 °C, 2 時間の段階では、針状の Mg_2Si の他には、析出相は認められない。

(a)

(b)

Photo 2 TEM micrograph Al-0.6%₀Mg-0.4%₀Si-0.5%₀Mn alloy heated at 350°C for 2hr after heating-up at a rate of 100°C/hr.

Photo 3 は同様に 350 °C で 20 時間保持した試料の組織である。この段階ではさきの針状の Mg_2Si はオストワルド成長により粗大化して Photo 3 では、その視野外にあり、その代わりひじょうに細かい析出相があらわれる。電気抵抗や硬さの結果からみてこれは Mn 系の析出相に他ならない。Photo 3(a) をみるとわかるように、この細かい析出物の分布は完全に at random ではなくある方向にそって配列している。制限視野回折の結果、その方向とはマトリックスの〈100〉方向であり、さきの針状 Mg_2Si 相の晶癖方向と一致することがわかった。Photo 3(b) は Photo 3(a) の高倍率の視野であるが、Mn 系析出相の周辺マトリックスには歪場によると思われる回折コントラストが観察される。制限視野回折を試みたが結晶構造に関する情報は得られず、多分擬安定相と思われる。このような微細かつ均一な Mn 系析出物の分布状態は、Mg および Si を含まない、いわゆる Al-Mn 系合金におけるそれとは対照的であり全く異質といえる⁷⁾。Mn 系析出相の分散状態からみてこの合金

(a)

(b)

Photo 3 TEM micrograph of Al-0.6%₀Mg-0.4%₀Si-0.5%₀Mn alloy heated at 350°C for 20hr after heating-up at a rate of 100°C/hr.

では、さきに析出する針状の Mg_2Si 中間相の界面はその輪郭をなぞるように数個の Mn 系析出相が不均質核生成し、 Mg_2Si がオストワルド成長により消滅した後もその場所で成長したものと考えられる。

Photo 4(a) は同一合金を $100^\circ C/hr$ の速度で $400^\circ C$ まで加熱し 2 時間保持した時の組織である。Mn 系析出相の分布状態は、さきの Photo 3 と同様に $\langle 100 \rangle$ 方向にそって配列する傾向がみられる。この Mn 系析出物の分布状態からまさに核生成が起こった時点における Mg_2Si 析出物の大きさを大体推定することができる。Photo 4(a) の場合、核生成時の Mg_2Si 析出物は Photo 3 に比べて明らかに大きく、より高温で核生成したことを示している。**Photo 4(b)** は(a)をさらに長時間保持した場合の組織である。オストワルド成長により Mn 系析出物が粗大化する一方核生成時にみられた方向性が徐々に失われている。また粒子の形状は不規則であり一定しない。この段階では Photo 3(b) でみられたような歪場をしめすコントラストはもはや失われている。この Mn 系

(a) at $400^\circ C$ for 2hr

(b) at $400^\circ C$ for 20hr

Photo 4 Advanced stage of precipitation in Al-0.6%Mg-0.4%Si-0.5%Mn alloy.

Photo 5 TEM micrograph of Al-4.3%Zn-1.4%Mg-0.5%Mn alloy heated at $500^\circ C$ for 20hr after heating-up at a rate of $100^\circ C/hr$.

の析出粒子はさらに高温で、 $\alpha-AlMnSi$ 化合物 ($AlMn_{12}Si$, Cubic $a = 12.670\text{\AA}$) となるのが電子回折で確かめられた⁸⁾。

Photo 5 には参考のために Al-4.3%Zn-1.3%Mg-0.5%Mn 合金を $100^\circ C/hr$ の速度で $500^\circ C$ まで加熱し 20 時間保持した場合の組織をしめす。この合金系では Mn のマトリックス中での析出はほとんどなく、粒界にそつた不均質析出がみられるだけである。

3.2 昇温速度の影響

Al-Zn-Mg 系および Al-Mg-Si 系合金中における Mn の析出量と、昇温速度との関係を電気抵抗により検討した結果を **Fig. 7** に示す。まず Al-Zn-Mg 系合金では、

Fig. 7 Effect of heating rate on the resistivity change due to precipitation of Mn.

昇温速度のいかんによらず Mn はほとんど析出しなない。保持時間を20時間としても昇温速度をゆつくりした条件で析出量がわずかにふえる程度で析出はほとんど進まない。これは核の発生数がきわめて少ないことに対応している。一方、Al-Mg-Si 系合金では昇温速度の影響はきわめて大きく、ゆつくり昇温するほど析出量が大となる。500°C/hr および 50°C/hr で昇温した場合は保持時間を20時間としても析出量はさほど増加せず、2時間ですでに飽和値にかなり近いことを示している。これは析出状態が微細で均一であることにも対応している。急加熱の場合の析出量がこのように少ないのは、一気にMg₂Si 相の析出温度域を通過するために Mg₂Si による核生成の促進効果が得られないことを意味している。このことは、500°Cにおいては、Mn の拡散速度はかなり速く、ある程度の析出核の密度さえ存在していれば、その核が成長し、2時間程度ではほぼ析出が完了してしまうことを示している。また Al-Zn-Mg 合金での対応するデータと比べればわかるように、このために核作用が期待できない加熱条件下でも Al-Mg-Si 系合金の方が Al-Zn-Mg 系合金より Mn の析出がおきやすい点が注目される。つぎに Al-0.6%_{Mg}-0.4%_{Si}-0.5%_{Mn} 合金を急加熱、500°C/hr、50°C/hr の3つの速度で500°Cまで昇温し2時間保持した場合の組織を Photo 6 にしめす。電気抵抗の測定結果がしめすように、急加熱ではマトリックス中にはほとんど析出は認められず、粒界にそつて核生成がみられるだけである(Photo 6(a))。一方500°C/hr の場合は、Photo 6(b) のように例の方向性をもつたかなり細かい析出状態をしめしており、この程度で加熱した場合でも Mg₂Si が核として有効に働くことをしめす。50°C/hr での析出状態は三者のうち最も微細である(Photo 6(c))。

3.3 Mg₂Si 添加量の影響

Al-Mg-Si-Mn 系において、析出核となる Mg₂Si の添加量が、Mn 系析出相の分布状態に及ぼす影響を検討した結果を Photo 7 に示した。

3つの合金とも Mn 添加量は0.5%と一定であるが(a)は Mg; 0.4%, Si; 0.2%, (b)は Mg; 0.6%, Si; 0.4% (c)は Mg; 0.9%, Si; 0.5%。と時効硬化元素の添加量が異なっている。いずれも 100°C/hr の速度で 500°C まで加熱後2時間保持した場合の組織である。まず Mg₂Si 量の最も少ない(a)合金では、Mn 系析出物のサイズはあらく、分布もまばらである。またこの程度の合金濃度では〈100〉方向にそつた粒子の配列は認められない。それに対して(b), (c)と Mg₂Si 量が増えるほど Mn の析出状態は微細で均一となる。(c)合金では粒子の分布が密なために、粒子の配列の方向性は(b)合金よりかえつて不明瞭となる。

(a) up hill quench

(b) 500°C/hr

(c) 50°C/hr

Photo 6 TEM micrograph of Al-0.6%_{Mg}-0.4%_{Si}-0.5%_{Mn} alloy heated at 500°C for 2hr after heating-up at various rates.

以上のように Mg₂Si 濃度が高く、時効相の分布が均一、微細な合金ほど Mn 系析出相の分布も均一・微細となり、核生成場所の分布状態がそのまま反映されることを示している。

(a) Al-0.6%₀Mg₂Si-0.5%₀Mn alloy. (b) Al-1.0%₀Mg₂Si-0.5%₀Mn alloy. (c) Al-1.4%₀Mg₂Si-0.5%₀Mn alloy.**Photo 7** Effect of Mg₂Si content on the distribution of Mn-phase.

4. 考 察

今回の実験で、Al-Mg-Si-Mn 系合金において認められたような、時効硬化相とマトリックスとの界面に遷移元素が核生成するという過程においては、つぎのようないくつかの要因が関係していると考えられる。

まず時効相の表面が遷移元素による析出相によりぬれやすい場合には、よく知られているように核生成の際の界面エネルギー項が小さくなるが、いまの場合おそらくこの要因による効果もつとも重要と考えられる。また界面エネルギーの関係では、上記のような異質界面による寄与の他に、この合金では Photo 3(b) の析出の初期段階の電顕写真がしめすように、析出相がマトリックスとある程度の整合関係をもっていると考えられ、一般のアルミニウム-遷移元素系合金にみられるような不整合析出相に比べて界面エネルギーがかなり小さいことが考えられる。一方核生成の際の歪エネルギー項があるが、核生成場所である時効硬化相がこの周辺に弾性歪場をもつ場合には、遷移元素系の析出相の核生成に伴う歪場がそれを打消して、系の自由エネルギーを小さくすることが考えられる。すなわち J. W. Cahn が転位への不均一核生成で考えたモデルの転位による弾性歪場を時効硬化相による歪場でおきかえたものであり、この場合にも障壁なしにある大きさの核 (“Preformed Nucleus”) が発生する可能性がある⁹⁾。

さて今回の実験では Al-Zn-Mg 系合金での遷移元素の析出に関して、Al-Mg-Si 系でみられたような効果共認められなかった。この理由として Al-Zn-Mg 系合金の時効硬化相の溶解温度が Al-Mg-Si 系のそれに比べて 150℃程度低いことがあげられる (Fig. 1 および Fig. 3 参照)。もう一つの要因として Si の効果があげられる。Al-Mg-Si-Mn 系合金においては、すでに述べたように析出相が α-AlMnSi であり、あきらかに Si がその構成元素であることを示している。清水らによれば、Al-Mn 合金において微量の Si が Mn の析出を促進することが報告されているが¹⁰⁾、本実験でしめされたような析出初期における擬安定相らしき析出相の存在などと考え合せて、Si の添加が Mn の核生成に影響していると考えられる。また以前の報告⁴⁾で Al-Zn-Mg 合金においても Mn 等の析出状態が、昇温速度によつて異なることが観察されたが、これはこの合金の中に存在した 0.1% 程度の Si による作用であろうと推定される。このことは Al-Zn-Mg 合金における不純物元素である Si の量についても、遷移元素の析出という観点から見直す必要のあることを示唆している。

また今回の実験で Cr の析出が認められなかった理由としては、Cr の拡散が Mn に比べて遅い事実があげられる^{11), 12)}。いずれにせよ遷移元素のこのような析出機構は、今回実験した以外の時効硬化相と遷移元素との組み合わせにおいても起こりうる一般的な現象と考えられる。

5. 結 論

時効性アルミニウム合金中における Mn および Cr の析出機構について検討した結果つぎのような知見を得た。

- (1) Al-Mg-Si-Mn 合金においては、Mn の析出が著しく促進された。それ以外の合金系すなわち Al-Mg-Si-Cr, Al-Zn-Mg-Mn, Al-Zn-Mg-Cr 合金においては各遷移元素の析出はほとんど認められなかった。
- (2) Al-Mg-Si-Mn 系合金における Mn の析出は、昇温過程で先に析出する時効硬化相 Mg_2Si に Mn 相が不均質核生成する機構によることが透過電顕観察から明らかにされた。
- (3) Mn 系析出相はおおよそ $350^{\circ}C \sim 400^{\circ}C$ の温度域で核生成し、析出の初期段階では粒子の周辺に歪場によるとみられるバタフライ状のコントラストを呈する。この析出相ではより高温では $\alpha-AlMnSi$ 化合物となることがわかった。
- (4) Mn 系析出相は、マトリックスの $\langle 100 \rangle$ 方向にそって一列に配列する傾向が認められ、この方向は Mg_2Si の針状中間相の晶癖と一致した。これは Mg_2Si 相が Mn 系析出物の析出核であることを裏付けるものである。
- (5) 昇温速度については、Al-Zn-Mg 系合金ではもつとも遅い速度の $50^{\circ}C/hr$ で加熱した場合でも遷移元素の析出はきわめて少なかった。一方 Al-Mg-Si 合金では、昇温速度が析出量および析出状態に及ぼす影響はきわめて大であった。ゆつくり加熱するほど析出量は多くかつ微細に析出した。
- (6) Al-Mg-Si-Mn 系合金において Mg, Si の添加量と

Mn 系析出相の分布状態との関係を調べたところ $3Mg_2Si$ 量が多いほど、Mn 系析出相の分布は微細であった。

本研究の実施にあたり適切な助言と討論を頂いた三木功博士に心から感謝致します。電顕観察ならびにその試料作成に関しては棚井悟氏の努力に負うところが大きくここに感謝の意を表します。いろいろな面で実験に協力して頂いた㈱日本軽金属総合研究所の各位に心から謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) K. Nagahama and I. Miki: Trans. JIM, **15** (1974), 185.
- 2) L. Baeckerud: Z. Metallkde, **57** (1966), 260.
- 3) P. E. Fortin: Private communication.
- 4) 平沢, 三木: 軽金属学会, 第 39 回秋期大会講演概要 (昭和45年11月)。
- 5) G. Thomas: J. Inst. Metals, **90** (1961-1962), 57.
- 6) D. W. Pashely, J. W. Rhodes and A. Sendorek: J. Inst. Metals, **94** (1966), 41.
- 7) D. エール・シュレーゲル, 河野, 和泉: 軽金属, **20** (11) (1971), 531.
- 8) K. Robinson and M. Cooper: Acta Cryst., **20** (1966), 614.
- 9) J. W. Chan: Acta Met., **5** (1957) 169.
- 10) 清水, 中谷, 吉崎: 軽金属, **7** (2) 1957, 23.
- 11) W. G. Fricke: Jr., Aluminum (ed. by K. R. Van Horn), Vol. I, American Society for Metals Park, Ohio, (1967).
- 12) N. L. Peterson and S. J. Rothman: Phy. Rev., B1 (1970), 3264.