研究論文

Al-1%Mg₂Si-0.4%Si 合金の時効挙動に及ぼす Mn 添加の影響

池野 進* ・ 松田 健二**
上谷 保裕*** ・ 多々 静夫*

Effects of Mn addition on aging behavior in Al-1%Mg₂Si-0.4%Si alloys

Susumu IKENO*, Kenji MATSUDA**
Yasuhiro UETANI*** and Shizuo TADA*

Aging phenomena of Al-1%Mg₂Si-0.4%Si alloys containing Mn up to 0.8% were studied by means of electrical resistivity measurement, transmission electron microscopy and tensile test. With an increase of Mn contents, the aging rate once decreases and then increases at 150 and 200°C aging. At the peak aging condition at 200°C, mean spacing of precipitates once decreases and then increases with increasing Mn content. In the 0.8% Mn additional alloy aged at 250°C, the aging rate decreases as compared with that of Mn free alloy. This alloy shows absolutely low age-hardenability because extremely coarse precipitates distribute randomly in the matrix. The interface between insoluble particles and matrix act as sinks for excess vacancies, so the heterogeneous nucleation of precipitates and a decrease of aging rate occur due to reduce the excess vacancies in the matrix.

Keywords: Al-Mg-Si alloy, Mn addition, Mn bearing dispersoid, electrical resistivity, tensile test, aging rate

(Received May 25, 1987)

1. 緒 言

Si 過剰型 Al-Mg₂Si 合金においては時効硬化すると共に延性が極端に劣化するが^{1)~3)}, その延性の改善に Mn の添加が有効であることはよく知られている^{4)~7)}。我々は以前に Mn 添加による延性の改善には結晶粒度の微細化が大きな役割を果たすことを報告した⁶⁾。そのとき同時に Mn の添加量が増すと溶体化処理直後に Mn 系の分散物が未固溶で存在し、時効硬化能が減少することと合わせて報告した。

Mn 系分散物が存在すると時効硬化能が減少することについては、Dowling と Martin⁴⁾は Si を過剰に含んだ場合その過剰の Si が Mn と反応し Al₁₂Mn₃Si 化合物を作るために過飽和に含まれる Si の量が少なくなり、時効硬化能が減少すると報告している。しかし、すでに述べたごとく⁴⁾, 本合金では時効温度が150°Cと低いと、

Mn 系分散物が存在する合金において、時効硬化能の減少がほとんど見られないので、彼等の推論のみではこの現象は理解が困難である。

一方、時効性アルミニウム基合金において不溶性の分散粒子が存在する場合、粒子と母相の界面に焼入れ時に導入された過剰空孔が吸収され、空孔濃度の減少が生じて GP ゾーンの生成が抑制され^{8),9)}, 転位などの欠陥上に粗大な中間相が成長することにより、時効硬化能の減少が起こるという報告もある¹⁰⁾。したがって本系合金に Mn 系分散物が存在するときの時効硬化能の減少を系統的に調べて検討する必要があると思われるが、これまで詳細な研究は少なく^{11),12)}, Mn 添加の影響ははっきりとは分かっていないようである。

そこで、本報告では Si を過剰に含む Al-Mg₂Si 合金に Mn を添加し、Mn 系の分散物を分布させた試料を作製し、まず電気抵抗の変化より時効過程を調べ、続いて

* 富山大学工学部 (富山市)。Faculty of Engineering, Toyama University (Toyama)。

** 富山大学大学院 (富山市)。Graduate School, Toyama University (Toyama)。

*** 富山県立技術短期大学 (射水郡)。Toyama Prefectural College of Technology (Imizu)。

Table 1 Analysis of alloys used (wt%)

Specimen	Si	Mg	Mn	Mg ₂ Si	ex.Si
1%Mg ₂ Si	0.37	0.62	—	0.97	0.02
ex.0.4%Si	0.74	0.61	—	0.95	0.39
0.02%Mn	0.74	0.66	0.02	1.04	0.36
0.08%Mn	0.76	0.70	0.08	1.10	0.36
0.18%Mn	0.75	0.61	0.18	0.99	0.40
0.2%Mn	0.72	0.68	0.22	1.07	0.33
0.3%Mn	0.71	0.65	0.27	1.02	0.33
0.4%Mn	0.72	0.67	0.37	1.06	0.33
0.5%Mn	0.72	0.69	0.44	1.06	0.34
0.6%Mn	0.68	0.68	0.61	1.07	0.29
0.8%Mn	0.70	0.64	0.77	1.01	0.33

Mn 系分散物の時効硬化挙動に及ぼす影響を調べた結果について報告する。

2. 実験方法

Table 1 に示すごとき 11 種類の組成の試料を大気中に溶解し、金型へ鋳造した。

得られた鋳塊は 575°C で 6 時間の均質化処理後に熱間および冷間圧延を施し、さらに 575°C で 1 時間の溶体化処理を行って氷水中に焼入れ、試料とした。時効温度は 150, 200 および 250°C とし、150 および 200°C はシリコン油中、250°C は塩浴中で行った。

引張試験片は平行部 18 mm、幅 6 mm および厚さ 0.8 mm の板状とし、インストロン型の島津製 DSS5000 型試験機で引張った。用いた初期ひずみ速度は 9.5×10^{-4} /sec である。Mn 系の分散物は日本電子製 JEM120 型で観察し、数、大きさおよび形状を調べた。電気抵抗は $4 \times 150 \times 0.2$ mm の短冊状試料を作製し、4 端子法によって液体ちっ素中で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 時効過程に及ぼす Mn 添加の影響

Fig. 1(a) は 0.5%Mn 添加合金の溶体化処理直後に存在する分散粒子の透過電子顕微鏡像であり、粒子はいずれも粒界、粒内をとわず様に分散していた。また、これらの粒子の制限視野回折図形が **Fig. 1(b)** であり、**Fig. 1(c)** にその一部を拡大した模式図を示すが、Cooper と Robinson¹³⁾ が報告している立方晶 ($\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}$) に対応する回折図形を示していた。

Fig. 2 は溶体化処理直後での各試料の電気抵抗を測定した結果である。電気抵抗は Mn 添加量が増すと共に上昇し、約 0.2% をこえるとほぼ一定の値を示している。0.2% までの電気抵抗の上昇から計算した単位 Mn (wt%) 当たりの電気抵抗の上昇量は、ほぼ $3.47 \mu\Omega \text{ cm/wt\% Mn}$

Fig. 1 Transmission electron micrographs of 0.5% Mn addition alloy after solid solution treatment. (a) bright field image, (b) selected area diffraction pattern of insoluble particles, (c) schematic diagram of (b).

Fig. 2 Effect of Mn content on electrical resistivity of solution treated specimens in excess Si alloys.

であった。この値は純アルミニウムに Mn を添加したときの値 $2.94 \mu\Omega \text{ cm/wt\% Mn}$ ¹⁴⁾ よりもわずかに大きく、Al-Cu 合金で報告されている松尾と平田¹⁵⁾ の $3.55 \mu\Omega \text{ cm/wt\% Mn}$ とほぼ等しく、菅野¹⁶⁾ が同じく Al-Cu 合金で報告している $4.04 \mu\Omega \text{ cm/wt\% Mn}$ よりわずかに小さいものであった。(X 線測定による格子定数を同時に調べたが、0.02 および 0.08%Mn 合金においては格子定数の値が大きくばらついたため、正確な傾向はつかみ難かった。しかし Mn 添加量が 0.2% を越えると、明らかに Mn を添加していない合金よりも格子定数の値は小さくなり、それ以上の Mn 添加によっても格子定数の

Fig. 3 Effect of Mn content on number and mean size of insoluble particles of solution treated specimens and of the specimens aged at 150, 200 and 250°C for maximum strength.

値はほぼ一定であった)。Fig. 3は透過電子顕微鏡の観察から溶体化処理直後のMn系の分散物と思われる粒子の平均直径と数(白丸印)を測定した結果である。粒子の平均直径はMn添加量が増してもほぼ $0.2\mu\text{m}$ と一定であったが、粒子の数はMn添加量と共に直線的に上昇し、その直線の延長線と横軸との交点は約 $0.2\text{wt}\%$ を取っている。以上の結果から、本実験の溶体化処理時におけるMnの固溶量は 0.2% と推察される。

Fig. 3の図中には、各時効温度における最高強度時での、Mn系粒子の平均直径および数の変化を同時に示している。Mn系粒子の平均直径はいずれの時効温度および合金においてもほぼ $0.2\mu\text{m}$ と一定であり、また数は、いずれの時効温度においても、Mn添加量と同じであれば、溶体化処理直後のそれと比べてほとんど差異が認められない。したがって、時効中におけるMn系の粒子の新たな核生成、粒子の成長がほとんどないと思われる。

Fig. 4(a)および(b)は室温(約 25°C)に各試料を保持したときの電気比抵抗測定を行った結果である。図の電気比抵抗は、各合金において、溶体化処理直後の値(ρ_0)を測定値(ρ)から差し引いた変化量で示してある。図から分かるように、室温時効においては、本実験時間の間では、いずれの合金も電気比抵抗が時効時間の進行と共に上昇している。またFig. 4(a)から分かるごとく、Mn添加量が 0.18% ないし 0.3% まではMn添加量が増えると、電気比抵抗の上昇量が增加している。しかしFig. 4(b)にみられるごとく、 0.4% 以上では電気比抵抗の上昇量がMn添加量の増大と共に逆に少なくなっていく。電気比抵抗の上昇量がMn添加量の増加と共に

Fig. 4 Variations in electrical resistivity during aging at room temperature. (a) for the alloys containing Mn up to 0.3% , (b) for the alloys containing Mn 0.4 to 0.8% .

Fig. 5 Variations in electrical resistivity during aging at 150°C in various Mn addition alloys.

に上昇する原因は現時点では分らない。

一方、Mnの母相に対する固溶限を越えたと思われる 0.4% Mn以上で、上昇量が逆に減少しているのは、試料中に存在するMn系分散物の増加と関係しているのではないかと考えられる。Fig. 5は 150°C 時効の結果であり、電気比抵抗が時効時間の増大と共にいったん上昇した後、減少している。電気比抵抗の減少は過飽和固溶体からの溶質原子の析出や焼入れ空孔の消滅による¹⁷⁾と思われる。この減少曲線が 0.08% MnまではMn添加量の増加と共に少し長時間側に移行するようであり、 0.18% Mnを越えると逆に短時間側に移動しているようにみられる。

Fig. 6 Variations in electrical resistivity during aging at 200°C in various Mn addition alloys.

Mn 添加による析出過程の遅延は、菅野ら¹⁶⁾が Al-4%Cu 合金で報告しているごとく、Al 中の Mn の拡散速度が極端に低いためであると考えれば理解しやすい現象である。

一方、そう考えると 150°C にみられる 0.18% 以上の Mn 添加による析出過程の促進は理解し難い。いま、本系合金では中間相の析出が複空孔や転位のような欠陥上に起こりやすいとされていること^{17),18)}から考えると、Mn 系分散物が存在する場合には、Mn 系分散物と母相の界面に焼入れ時の過剰空孔が吸収され、GP ゾーン形成のための駆動力が減少し、転位あるいは複空孔などの欠陥上に生成した中間相の成長が促進され⁹⁾、電気比抵抗の減少が早くなったと考えるのは矛盾が少ないように思われる。ただし 150°C 時効において、ほぼ固溶限と思われる 0.18% Mn を添加した合金が、0.08% Mn 添加合金よりも電気比抵抗の初期の上昇量が小さいことや電気比抵抗の減少（したがって固溶原子の析出および空孔の消滅）が短時間側に移動するようにみられることの説明はできない。

Fig. 6 は 200°C 時効の結果であるが、時効温度が高くなったため、時効析出過程が促進され、150°C 時効に比べ電気比抵抗の減少はいずれの合金も短時間で起こっているようにみられる。

Fig. 7 は 250°C 時効の結果であり、室温時効で見られた電気比抵抗の上昇は見られず、時効時間の進行と共に電気比抵抗が時効初期から減少している。ここで、Mn 添加量が 0.02 から 0.4% までは添加量が増大すると共に電気比抵抗の減少曲線が短時間側に移動しているのに、0.6% 以上では逆に長時間側に移動している。いま 250°C、16 分での Mn 添加をしていない合金と 0.5 および 0.8% Mn 添加合金の析出状態を観察すると、Fig. 8 (a)

Fig. 7 Variations in electrical resistivity during aging at 250°C in various Mn addition alloys.

Fig. 8 Transmission electron micrographs of the specimens aged at 250°C for 16 min. (a) Al-1%Mg₂Si-0.4%Si alloy, (b) 0.5%Mn addition alloy, (c) 0.8%Mn addition alloy.

にみるごとく、Mn 添加をしていない合金では中間相と思われる微細な析出物が均一に認められる。Mn 添加量の多い 0.5% Mn 添加合金においては比較的小さい析出物がみられる場所と、非常に粗大化した析出物がまばらにみられる領域が混在していた (Fig. 8 (b) 参照)。一

Fig. 9 Effect of Mn content on 0.2% yield stress, ultimate tensile strength and elongation of solution treated specimens in excess Si alloys.

方, さらに Mn 添加量が増した0.8%Mn 添加合金となると, Fig. 8(c) にみるごとく, Mn を添加していない合金や0.5%Mn 添加合金で見られた比較的小さな析出物は観察されなくなり, 粗大でまばらな析出物が試料全面にみられる。このような粗大な析出物は, 時効初期ではその数が非常に少なく観察され, 時効時間の経過と共に粗大な析出物の数が増し, 試料全面に観察されるようになった。粗大な析出物は電子線回折の結果から中間相であろうと推察される。いま, 0.8%Mn 添加合金にみられるような粗大な析出物が形成されるときには, Mn 系分散物の界面に吸収される空孔の量が多く, 結果的に母相中に比較的小さい大きさで生成する中間相が抑えられたのであろう。

3.2 時効硬化に及ぼす Mn 系分散物の影響

Fig. 9 は各合金における溶体化処理直後の引張強さ, 0.2%降伏応力, 伸びの変化を示したものである。図から分かるごとく, 0.2%降伏応力は最初 Mn 添加量の増加と共に上昇する。これはすでに報告⁶⁾したごとく, Mn が過飽和に固溶した結果であると思われる。一方ほぼ0.3%Mn 以上では引張強さおよび0.2%降伏応力はほぼ一定となる。これは Mn が母相中に固溶しきれずに, Mn 系分散粒子として存在するようになるためであらう。

150°C時効における最高強度時での, 引張特性の Mn 量に対する依存性を見たのが Fig. 10 である。ほぼ0.3%までは Mn の添加量が増すに従い0.2%降伏応力, 引張強さ共に増加するが, さらに Mn 量が増すと, ほとんど一定となっており, 溶体化処理直後の Fig. 9 とよく似た傾向を示している。このときの透過電子顕微鏡

Fig. 10 Effect of Mn content on 0.2% yield stress, ultimate tensile strength and elongation of the specimens aged at 150°C for maximum strength in excess Si alloys.

Fig. 11 Effect of Mn content on 0.2% yield stress and mean spacing of precipitates for the specimens aged at 200°C. (a) variation in 0.2% yield stress, (b) variation in mean spacing of precipitates.

の観察結果では粒内析出物の形状, 分布, 間隔などに顕著な変化は認め難かった。

いま, 時効温度が200°Cと高くなったときの0.2%降伏応力の変化の結果を Fig. 11(a) に示すが, ほぼ0.2%Mn を越えると0.2%降伏応力が減少している。このときの粒内析出物の間隔を測定した結果を Fig. 11(b) に示す。図から分かるごとく, 析出物の間隔は Mn を添加していない合金では約400 Åであるが, Mn 添加量が増すと共にいったん狭くなる。さらに Mn 添加量が増すと再び間隔が大きくなっており, 0.2%降伏応力が

Fig. 12 Effect of Mn content on increments of 0.2% yield stress in the specimens aged at 250°C for maximum strength. $\sigma_{0.2}^0$: 0.2% yield stress after solid solution treatment. $\sigma_{0.2}$: 0.2% yield stress of the specimen aged at 250°C for maximum strength.

Mn 添加量が増すと共に増加した後、減少する傾向と対応しているように思われる。

時効温度がさらに高くなり、250°Cとなると Mn 添加量の大きい合金においては、粒内析出物の分布、形状などは明らかに析出物が粗大化し、異なってくる (Fig. 8 参照)。このような変化と同時に 0.2% 降伏応力、引張強さは大きく減少する。Fig. 12 は溶体化処理直後の 0.2% 降伏応力 ($\sigma_{0.2}^0$) の値を 250°C 時効における最高強度の値 ($\sigma_{0.2}$) から差し引いた、いわゆる時効硬化量を示したものである。図から分かるごとく、0.8% Mn 添加合金においては、Mn を添加しておらず、また過剰に Si も含んでいない Al-1% Mg₂Si 合金に比べてさえ、時効による硬化量が小さくなっている。

本系合金において、Mn 系分散物が存在することによる時効硬化能の減少ということについては Dowling と Martin⁴⁾ が Al₁₂Mn₃Si 化合物が存在することにより過剰に含まれる Si が減少し、その結果時効の最高強度時における強度が減少すると報告している。しかし、本実験条件下で Mn の固溶限が 0.2% であるので、0.8% Mn 添加合金においては約 0.1% の Si しか化合物に食われなことになる。母相中にはなお約 0.3% の過剰な Si が存在することになる。実際に 150°C で Mn 添加量が増してもほとんど強度が下がらないことからみて、過剰 Si 量の減少がその原因とは考えにくい。

したがって、Mn 系分散物が存在すると生ずる 200, 250°C における時効硬化能の減少については以下のような他の原因を考える必要があろう。

① Mn 系分散物の時効過程における成長、もしくは新しい核生成により、母相中の溶質元素 (特に Si および Mn) 濃度が減少し、硬化に寄与する Mg₂Si 系析出物および固溶 Mn の濃度が減少する。

② Mn 系分散物や Mg₂Si 系析出物とは異なり、しかも硬化に寄与しない Mn 系析出物の時効処理中における生成により、時効硬化をもたらず Mg₂Si 系析出物および固溶 Mn の濃度が減少する。

③ Mn 系分散物が存在することにより析出過程が変化し、その結果時効析出物の形状、大きさ、分布などが変化し、硬化に寄与が少ない組織となる。

① の要因については、本来、溶体化処理直後に未固溶で存在する分散物粒子がより低温の時効温度で保持する間に成長あるいは凝集する可能性は少ないと思われる。また、分散粒子の大きさ、数などを測定した結果、Mn 系分散粒子そのものは時効温度が変化してもその数、大きさ等にはほとんど変化がなかった (Fig. 3 参照)。

② については、平沢と磯部¹⁹⁾が、350°C で長時間の処理を行うと、Mn の析出が起こると報告しているように、時効処理中の Mn の析出は非常に遅く、その可能性は少ないと思われる。

事実、本実験条件においては時効の最高強度時において Mg₂Si 系と異なると思われる析出物は観察できなかった。

したがって本合金の Mn 系分散物が存在することによる時効硬化能の減少は、焼入れ時の過剰空孔が Mn 系分散物の界面に吸収されて減少することにより、転位や複空孔といった欠陥上に生成した中間相が粗大化して成長するために起こる析出状態の変化という、主に③の要因で生ずるものと推察される。

4. 結 言

Al-1% Mg₂Si-0.4% Si 合金に Mn 添加を行い、主に Mn 系分散物の時効硬化に及ぼす影響を電気抵抗、透過電子顕微鏡および引張り試験により調べた。得られた結果は以下のごとくに要約される。

(1) 本実験条件下における Mn 原子の固溶量は約 0.2% と推定され、Mn 添加量が約 0.2% を越えるといずれの試料においてもほぼ 0.2 μm 直径の Mn 系分散物が試料の粒界、粒内を問わず分散された。

(2) 室温時効において、0.3% Mn までは、Mn 添加量が増大すると電気抵抗の上昇量が大きくなった。一方、Mn 添加量 0.4% 以上の合金では、Mn 添加量の増大と共に逆に電気抵抗の上昇量が小さくなった。

(3) Mn 添加量が 0.2% ないし 0.3% を越えると、200°C 以上の時効で最高強度の減少が見られた。この現象は固溶しきれなかった Mn 原子が不溶性の Al-Mn-Si 系の

分散物を形成し、その界面に焼入れ時の空孔が吸収されることが主因と考えられる。

(4) 時効温度が高い250°CにおいてはMn添加量約0.5%以上では結晶粒内に比較的小さい析出物と粗大でまばらな析出物が混在する組織となった。また0.8%Mn添加合金においては、粗大でまばらな析出物のみが観察され、同時に時効硬化量は非常に小さくなった。

本実験の遂行に当たり、試料の分析をしていただいたホクセイアルミニウム(株)技術課の皆様に感謝致します。また、実験の一部に協力してもらった学部学生木島信二君に感謝します。

参 考 文 献

- 1) J. Aucote and D. W. Evans: *Metal Scie.*, **12** (1978), 57.
- 2) P. Schwellinger: *Z. Metallkde.*, **71** (1980), 520.
- 3) 池野, 山本, 上谷, 多々: 軽金属, **35** (1985), 154.
- 4) J. M. Dowling and J. W. Martin: *Acta Met.*, **24** (1976), 1147.
- 5) L. Edwards and J. W. Martin: *Metal Scie.*, **17** (1983), 511.
- 6) 池野, 福持, 上谷, 多々: 軽金属, **36** (1986), 429.
- 7) 池野, 福持, 上谷, 多々: 軽金属, **37** (1987), 192.
- 8) 馬場: 日本金属学会誌, **31** (1967), 279.
- 9) 馬場: 日本金属学会誌, **31** (1967), 507.
- 10) 馬場: 日本金属学会誌, **31** (1967), 513.
- 11) 寺井, 馬場: 軽金属, **13** (1963), 34.
- 12) 馬場, 高島: 軽金属, **19** (1969), 90.
- 13) M. Cooper and K. Robinson: *Acta Cryst.*, **20** (1966), 614.
- 14) 横田, 佐藤: 軽金属, **32** (1982), 432.
- 15) 松尾, 平田: 軽金属, **25** (1975), 18.
- 16) 菅野, 鈴木, 叶野: 軽金属, **30** (1980), 684.
- 17) 室町, 前: 日本金属学会誌, **35** (1971), 1021.
- 18) 宇野, 馬場: 日本金属学会誌, **45** (1981), 405.
- 19) 平沢, 磯部: 軽金属, **26** (1976), 88.