研究論文

Al-1 wt% Mg₂Si 基合金における時効析出物の 分析透過電子顕微鏡による観察

池野 進*・木島 信二**・上谷 保裕***
松田 健二****・多々 静夫****

Observation of precipitates in Al-1wt%Mg₂Si base alloys
by analytical electron microscope

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

Various kinds of precipitates were observed in Al-1%Mg₂Si base alloys by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Analysis of elements was performed simultaneously by the attached energy dispersive X-ray spectroscope (EDX). HRTEM observation showed that a needle like precipitate in Al-1 wt%Mg₂Si alloy had the hexagonal array of bright spots, corresponding to a hexagonal unit cell. The following orientation relationship with the matrix was obtained: (001)_m || (0001)_i. In a Mn addition alloy, a needle like precipitate was divided into several regions by the different array of bright spots. Thus a simple orientation relationship with the matrix was not obtained. In an excess Si alloy, some small precipitates with high Si content had been already coexisted among needle like precipitates at peak aged condition. In a Mn addition alloy, spherical precipitates with high Mn content were observed on the rod like precipitates which consist of Mg and Si at the early stage of aging at 400°C. At the later stage of aging, large flake or square shape precipitates containing Mn were observed after disappearance of rod like precipitates.

Keywords: Al-Mg-Si base alloy, HRTEM, lattice image, EDX-analysis, needle like precipitate, Si bearing precipitate, Mn bearing precipitate

(Received April 19, 1989)

1. 緒 言

近年、透過電子顕微鏡に元素分析装置を組み合わせた、いわゆる分析透過電子顕微鏡が発達し、種々の合金の相分解および時効析出過程の研究^{1),2)}に利用されている。同時に超高分解能透過電子顕微鏡を用いて、微細な時効析出物の構造像を観察する手法³⁾が盛んとなり、従来の透過電子顕微鏡では観察できなかったような原子のオーダーでの情報が得られることから、時効析出過程を理解する上で非常に有効な手段となってきた。

一方、Al-Mg₂Si 基合金は適度な時効処理により、針状析出物が析出して硬化する^{4),5)}と言われており、典型的な時効硬化型アルミニウム合金である。しかし、針状析出物の結晶構造を超高分解能透過電子顕微鏡で直接観察して、詳細に調べた研究はなされていない。また本系合金では、化学量論組成よりも過剰に Si を添加すると強度が増す^{6)~7)}現象がみられ、時効析出過程が調べられている。平衡状態図から考えると、Si を過剰に含む合金では、Mg₂Si 相の他に Si 相が析出することが推察される⁸⁾。菅野ら⁹⁾は時効析出する Si 相析出物として、比

* 富山大学地域共同研究センター (富山市)。Center for Cooperative Research, Toyama University (Toyama-shi, Toyama).

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

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

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

較的高温の処理において存在する三角形の析出物を見出しており、Al-Si 二元合金では Si 相の析出によりほとんど硬度の上昇がないことから考えて、この粗大な Si 相は強度の増加に直接寄与しないとしている。しかし、微細な針状析出物が高密度に存在し、時効処理により強度が顕著に上昇するような低温の時効処理で Si 相が析出しているかどうかについては直接確認した報告がみられない。さらに、以前に、Si を過剰に含む合金にさらに微量の Mn を添加したときの時効硬化挙動を調べ¹⁰⁾、最高強度時には針状の析出物しか観察されなかったことから、Mn 系の析出物は存在せず、微量の Mn を添加しても時効析出過程には変化がないと推論した。しかし、本系合金で高温時効中に析出する Mn 系析出物の形状、大きさ、分布の仕方および Mn 含有量等が明瞭ではなく、Mn 系析出物の実態は不明であるため、より詳細な検討ができなかった。このように Al-Mg₂Si 基合金は著名な実用合金であるにもかかわらず、いまだに不明な点が残されている。

そこで本研究では、まず、Al-1 wt%Mg₂Si 合金の中間相および平衡相析出物を高分解能の透過電子顕微鏡を用いて観察し、付属装置の元素分析器で析出物の元素分析を行った後、Si を過剰に含む合金および Mn を添加した合金について組織観察および元素分析を行って、本系合金の析出物について調べた結果について報告する。

2. 実験方法

試料は Table 1 に示すような成分を持つ 3 種類の Al-1 wt%Mg₂Si 合金（以下、基合金と称する）、Al-1 wt%Mg₂Si-0.4 wt%Si 合金（以下、Si 過剰合金と称する）、Al-1 wt%Mg₂Si-0.4 wt%Si-0.2 wt%Mn 合金（以下、Mn 添加合金と称する）とした。それぞれの試料は熱間および冷間圧延を経て、0.2 mm の厚さに仕上げた後、575°C で 1 時間の溶体化処理を施し、氷水中に焼入れた。その後、150 から 450°C の間で時効処理し、やはり氷水中に焼入れた。時効処理後の試料は電解研磨により、薄膜とし、ABT 製 EM-002B 型透過電子顕微鏡で観察し、微小部分の分析を EDAX 社製の EDX (EDAX-SW9100) で行った。また、試料の一部を 120×4×0.3 mm の短冊状に仕上げ、電顕観察試料に用いたと同様な

Table 1 Chemical compositions of the specimen used (wt%)

	Mg	Si	Mn	Al
Base	0.65	0.34	—	bal.
excess Si	0.66	0.72	—	bal.
0.2%Mn	0.68	0.72	0.22	bal.

Fig. 1 Transmission electron micrographs and EDX spectrum of precipitates in base alloy aged for 200 min at 250°C.

(a) bright field image, (b) high resolution image and (c) EDX spectrum.

時効処理をほどこして、液体ちっ素中で 4 端子法により電気比抵抗を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 基合金

Fig. 1(a) は基合金を 250°C で 200 分時効したときの透過電子顕微鏡組織であり、写真中に示したように、制限視野回折図形を解析すると入射ビームの方向は母相の (001)_m 面に対して垂直であった。写真から分かるように、通常の針状の析出物が母相の $\langle 100 \rangle_m$ 方向に並んでいる。組織中に小さく見える (矢印) のは析出物の断面方向から見たものと考えられ、このような析出物の一個から撮った高分解能像が Fig. 1(b) である。このときの観察条件は対物鏡中に母相の 200, 220 回折斑点八つが

同時に入るものである。また、000斑点とそれら八つの回折斑点の間には、析出物からと思われる回折斑点（六つの回折斑点が000を中心として正六角形に並ぶのを基準とした配置）が同時に存在している。析出物を取り囲む領域には母相の $\{200\}_m$ 面の間隔に相当すると思われる格子縞が直行して2方向に見えており、それぞれの格子縞の間隔は、母相の格子定数0.405 nmの約半分のはば0.203 nmであった。一方、写真中央にはば15 nmの大きさに見えるものが析出物であり、ここに用いた時効処理条件では析出物は中間相構造を取っていると考えられる⁹⁾。本系合金における中間相の結晶構造には六方晶¹¹⁾および面心立方晶¹²⁾が報告されているが、今回の結果では面心立方晶と解析されるような制限視野回折図形は観察されなかった。Jacobs¹¹⁾は中間相を六方晶($a=0.705$ nm, $c=0.405$ nm)としている。今回、Fig. 1(b)に観察されている析出物の像中には、白く見える斑点が正三角形を最小単位としてきれいに配列していることおよび白い斑点の間隔がほぼ0.705 nmであることなどから、この高分解能像はJacobsの提唱する六方晶構造の中間相を(0001)_i面から観察しているものと推察される。また母相の(001)_m面に見られる析出物の横断面が(0001)_i面であるならば、析出物の長手方向が中間相の $\langle 0001 \rangle_i$ 方向であり、母相の $\langle 001 \rangle_m$ 方向と平行であることが推察され、この結果はThomas¹²⁾によって報告されている結果と一致する。この析出物の直径は約15 nm程度であるが、これと同程度の大きさの析出物に約8 nmの照射ビーム径で直接元素分析を行った結果が、Fig. 1(c)である。析出物が小さくて母相のアルミニウムが回り込むためか、高いAlのピークが見られるが、同時にMgとSiに相当するピークが明瞭に分解されているのが認められた。本系合金の中間相は二つのMgの層と一つのSiの層から構成されているという過去の報告¹³⁾より、MgとSiの比率は2:1であることが考えられる。今回観察した中間相の分析結果を、分析装置付属の定量ソフトを使って分析した結果では、母相の回り込みのためかMgとSiの原子比は1:1から2:1の間でばらついてしまい、正確な値は分からなかった。しかし、中間相析出物にMgとSiが母相におけるよりも多く含まれていることは、元素分析の結果から明らかであった。

Fig. 2(a)は400°Cで2分保持した試料の透過電子顕微鏡組織である。非常にまばらで粗大化している板状の析出物(矢印)が観察される。この析出物を制限視野回折すると、Fig. 2(b)に示したように逆CaF₂型の平衡相Mg₂Siの特徴である二重回折を伴った回折図形¹⁴⁾が得られ、図形を解析すると、この析出物の観察面は平衡相Mg₂Siの(001)_eであることが推測される。Fig. 2(b)の

Fig. 2 Transmission electron micrograph, diffraction pattern and EDX spectrum of precipitates in base alloy aged for 2 min at 400°C.

(a) bright field image, (b) selected area diffraction pattern and (c) EDX spectrum.

回折図形をみると、このときの母相は(100)_m面をとっている。また析出物の界面は、Fig. 1(b)の中間相と異なり直線的で明瞭なのが特徴であり、今回見られた(100)_m|| (100)_e, (100)_m|| (110)_e, (110)_m|| (100)_eの方位関係は従来の報告¹¹⁾と一致する。この析出物を元素分析した結果をFig. 2(c)に示すが、MgとSiのピークが非常に鋭く高く検出され、Alのピークが非常に低いのが特徴である。このような小さなAlのピークは母相のAlがわずかに検出されている可能性があり、板状析出物はほとんどMgとSi原子から構成されていると推察している。この図の結果を定量分析すると、MgとSiの原子比はほぼ2:1あったので、過去に報告されている板状の平衡相の成分がMg₂Siである¹⁴⁾という推察と、この析出物の場合はよく対応していると思われる。

3.2 Si 過剰合金

Fig. 3は基合金とSi過剰合金を250°Cで熱処理したときの電気比抵抗の変化曲線である。図から分かるように、溶体化処理直後の電気比抵抗は基合金よりもSi過剰合金の方が高い。Al中におけるSiの1 wt%あたりの電気比抵抗に対する寄与率は約1 μΩ·cmである¹⁵⁾から、両者の差である約0.4 μΩ·cmは、過剰に含まれる約0.4 wt%の固溶Siがその原因と思われる。熱処理時間が経過するといずれの合金も電気比抵抗が減少し、10万分経過すると基合金とSi過剰合金の電気比抵抗の値に差が

Fig. 3 Electrical resistivity (ρ) as a function of aging time at 250°C in base and excess Si alloys.

なくなる。したがって、 Mg_2Si 系の析出の他に過剰に含まれた Si が何らかの形で析出することが推察される。

Fig. 4(a)にみるごとく、250°Cで200分の時効時間ではいわゆる針状析出物が周期的に配列した通常の組織である。Fig. 4(b)にみるごとく、これらの中にほぼ25 nm程度の大きさの析出物が観察された。Fig. 4(c)の元素分析結果では、Al と Si がほぼ1:1の割合で検出されている。Al は母相からの回り込みもあるのでこの析出物の正確な組成比は分からないが、明らかに Si の量が多く、これはいわゆる Si 相析出物ではないかと思われる。制限視野回折図形から解析すると、Al-Si 二元合金に存在する Si 相の結晶構造であるダイヤモンド構造 ($a = 0.543 \text{ nm}$)¹⁶⁾に近いと思われるが、本結果では $a = 0.496 \text{ nm}$ となり、正確には一致せず、結晶構造についてはさらに詳細な検討が必要である。しかし、非常に小さく形状のうえでは中間相と区別がつかなくて、化学組成は中間相とも平衡相とも異なる Si に富んだ析出物が、高密度に存在している中間相と混在して存在していることが今回の観察で明らかとなった。

3.3 Mn 添加合金

以前に Si 過剰合金に0.2 wt%の Mn 添加を行うと、250°C時効の最高強度時(約200分)に0.2%耐力が Si 過剰合金におけるそれよりも高くなることを報告¹⁷⁾した。そのときに、析出物の大きさ、分布などに Si 過剰合金と Mn 添加合金の間に大きな差異がみられないことから、0.2%耐力の上昇は Mn の固溶硬化が主因であると推論した。しかし、そのときの観察に用いた透過電子顕微鏡は分解能が低く、元素分析装置もなかったために、個々の析出物の組成、構造などの詳細を観察することができなかった。そこで今回観察を行ったところ、250°Cで200分時効したときの組織では、Mn 系の析出物と思われるものは元素分析でも高分解能像でも観察されなかった。したがって、この合金の強度はやはり基合金および Si 過剰合金と同様な中間相析出物によってもたらさ

Fig. 4 Transmission electron micrographs and EDX spectrum of precipitates in excess Si alloy aged for 200 min at 250°C.

(a) bright field image, (b) high resolution image and (c) EDX spectrum.

れ、Si 過剰合金よりも0.2%耐力が高いのは Mn の固溶によると結論される。Mn 添加合金の中間相と思われる析出物にも高分解能像で白い斑点が六角形に配列した像が観察されるものもあった。しかし、Fig. 5にみるごとく、高分解能像には、析出物内部に白い斑点の配列があたかも異なっているかのように見られる析出物が多かった。図中には、三つの領域を X, Y, Z で示している。また、このような場合には析出物からの明瞭な回折斑点が得られず、結晶構造は決定できなかった。Mn 添加合金においては、これに類した一つの析出物の中で白い斑点の配列がさまざまに変化している領域を持つ析出物が多く観察され、母相との方位関係が単純でなく方位の異なる領域に分割されているのではないかと思われ、系統だった整理が困難であった。したがって、他の中間相と異なり、 $\langle 001 \rangle_m \parallel \langle 0001 \rangle_i$ のとき単純な関係を得ること

Fig. 5 High resolution image of a precipitate in 0.2%Mn alloy aged for 200 min at 250°C.

Fig. 6 Electrical resistivity (ρ) as a function of aging time at 400°C in base, excess Si and 0.2%Mn addition alloys.

はできなかった。これらの析出物を元素分析したところ、基合金の針状析出物と同じような Al, Mg, Si 成分が検出されたが、特に Mn は検出されなかったため、Mn 添加合金での中間相と成分は類似しているのではないかと考えている。

一方、Mn 系の析出物を観察するために、400°C と熱処理温度を高くして析出反応を促進したときの、Mn 添加合金の電気比抵抗変化曲線を Fig. 6 に示す。図中には比較のために、基合金および Si 過剰合金の結果も示している。Si 過剰合金と Mn 添加合金における、溶体化処理直後の電気比抵抗の値の違いは固溶 Mn のためであることは以前に推論¹⁰⁾した。図にみられるごとく、基合金および Si 過剰合金では時効時間の経過と共に電気比抵抗が急激に減少し、200 分を超える頃からほぼ $0.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と電気比抵抗の値が変化しなくなる。一方 Mn 添加合金においても、200 分を超える頃までに急激な電気比抵抗の減少がみられ、約 $1.2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と他の合金に比べると高い値であり変化がみられないような状態

Fig. 7 Transmission electron micrograph and EDX spectrum of precipitates in 0.2%Mn addition alloy aged for 10 min at 400°C.

(a) bright field image, (b) EDX spectrum of a rod shaped precipitate and (c) EDX spectrum of a dark spherical precipitate (arrow).

となる。図の横軸は整数プロットであるために同一のスケールで示すことはできないが、実際は Mn 添加合金では徐々に電気比抵抗は減少し続け、約 40000 分を超える頃によくはほぼ $0.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ という、他の合金と同じ程度の値となった。このように、Mn 添加合金では他の合金とは異なる析出現象が存在すると思われる。Fig. 7(a) は 0.2 wt%Mn 添加合金を 400°C で 10 分の時効処理を施した試料であり、粗大な棒状の析出物が観察される。Fig. 7(b) の元素分析結果では、この棒状析出物は Mg が 13.2 at%, Si が 7.7 at% 含まれていたため、組成比から Mg_2Si をとっていると思われた。また、写真中の棒状析出物の上に、矢印で示したように、黒い粒子が見られるが、Fig. 7(c) に示した元素分析結果では、Al, Mn, Si がそれぞれ検出されており、 $\text{Al}_{12}\text{Mn}_3\text{Si}^{18)}$ 類似の Mn 系の析出物であろうと考えられる。このような黒い粒状

Fig. 8 Transmission electron micrograph and EDX spectrum of precipitates in 0.2%Mn addition alloy aged for 20000 min at 400°C.
(a) bright field image, (b) EDX spectrum of a flake like precipitate labeled (A) and (c) EDX spectrum of a square shaped precipitate labeled (B).

析出物はほとんどが棒状の析出物と接しているように観察され、棒状析出物と母相の界面に核生成して成長しているのではないかと推察される。

Fig. 6 から分かるように、Mn 添加合金においてほぼ 200 分以降も電気比抵抗は非常に緩やかに減少し続けるので、電気比抵抗が基合金および Si 過剰合金の値と同じ値になったところとして 20000 分の試料を観察した (Fig. 8(a))。その結果では、10 分でみられた Mg と Si で構成された棒状の析出物は観察されなくなっており、その代わりに母相中に多角形で薄片状の析出物が多く見られる。それらの析出物からは、明瞭な回折図形がとりがたかったが、元素分析を行うことは可能であり、その結果が Fig. 8(b) および (c) である。Fig. 8(b) は図中に

Fig. 9 Concentration of Mg, Si and Mn as a function of aging time in 0.2%Mn addition alloy aged at 400°C.

A で示した薄片状の析出物を分析した結果であり、Al, Si, Mn がそれぞれ 96.0 at%, 1.4 at%, 2.3 at% 検出された。また、Fig. 8(c) は同試料中に B で示した、数は少ないが薄片状とは異なる形状である、四角状の析出物の分析結果である。この場合も、Al, Si, Mn がそれぞれ 69.8 at%, 11.3 at%, 18.5 at% 検出された。このように、本実験ではこの段階での析出物の組成を決定することはできず、したがって、組織から消費される Mn 量の推定をすることは困難であるが、いずれの析出物にも必ず Mn が検出され、Mn 系の析出が盛んであることが分かる。**Fig. 9** は 400°C で時効処理したときの母相中の溶質濃度を測定した結果である。溶体化処理直後の値では、母相中の濃度が低いためか、Mg と Si の値は化学分析値とは正確に一致しなかった。しかし、Mn はほぼ 0.2 wt% と化学分析値とよい一致を示している。Mg は分析値が非常にばらつくためにはっきりしないが、Si および Mn は明らかに時効時間の経過と共に濃度が減少している。とくに Mn は 20000 分の時効時間ではほとんど母相中に残存していないことが推察され、Mn 系の析出物が母相中に多数見られる電子顕微鏡組織と、電気比抵抗が大きく減少する現象と対応しているように思われる。一方、Mg の時効時間に対する変化はばらつきのためにはほとんど分からないが、少なくとも Mg が長時間時効で溶体化処理直後とほとんど変わらない値をとっていることは推定される。この原因としては、10 分で見られた棒状析出物が 20000 分では見られなくなることで、すなわち時効後期では棒状析出物が分解して Mg が母相中に再固溶するためであろうと推察される。事実、透過電子

Fig. 10 Transmission electron micrograph and EDX spectrum in 0.2%Mn addition alloy aged for 20000 min at 400°C.

(a) bright field image and (b) EDX spectrum.

顕微鏡の組織中では Mg の多く含まれる析出物は特に観察されなかった。そうすると棒状析出物に Mg と同時に含まれていた Si も再固溶するはずであるが、実際は Mg と異なり、新たに析出する Mn 系の析出物中に Si が消費されている。また、Fig. 10 に示したごとく、Mn 系の析出物と混在して、Al と Si のピークのみが検出される粗大な粒状（時効時間10分程度の短時間では三角形状がみられる）の析出物が観察され、この析出により母相中の Si がさらに消費されるものと考えられる。

4. 結 言

Al-1 wt%Mg₂Si 合金、これに0.4 wt%Si を過剰に加えた合金およびさらに0.2 wt%Mn を添加した合金の3種類の試料における、時効析出物の観察を分析透過電子顕微鏡を用いて行った。得られた結果を要約すると以下のごとくである。

(1) 高分解能透過電子顕微鏡による観察では、基合金において析出する中間相に Jacobs¹¹⁾ の提唱する六方晶 ($a=0.705$ nm) と思われる析出物が観察され、母相と中間相の方位関係は $(001)_m \parallel (0001)_i$ であると推察された。

一方、Mn を添加した合金では、高分解能像において、中間相の内部に見られる白い斑点の配列が異なる領域が観察され、基合金のごとく、母相と中間相が単純な方位関係で整理できなかった。

(2) Si を過剰に添加した合金では、すでに時効の最高強度時に、中間相と混在して Si 成分の非常に多い微小な析出物が元素分析結果から確認された。

(3) 400°C 時効では、Mn を添加した合金の電気比抵抗曲線が2段に減少し、1段目は主に Mg および Si 系の析出とわずかな Mn 系の析出が起こって生じたものであり、2段目は主に Mn 系の析出が原因と推察された。また、時効の初期には Mg と Si からなる棒状析出物の上に粒状の Mn を含む析出物がみられるが、時効の後期では、薄片状もしくは四角形状の Mn を含む析出物が棒状析出物の消失した後に存在していた。

本研究の遂行に当たり、試料の分析をして頂いた新日軽(株)高岡工場技術課の皆様深く感謝致します。また、試料の一部を提供頂いた吉田工業(株)および実験に協力した元本学学生（現 TDK）藤戸津哉君に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 唯木, 上田, 清水: 日本金属学会第102回大会講演概要, (1988), 71.
- 2) C. N. J. Tite, P. J. Gregson and P. D. Pitcher: *Scripta Met.*, **22** (1988), 1005.
- 3) J. M. Howe, D. E. Laughlin and A. K. Vasudevan: *Phil. Mag.*, **57** (1988), 955.
- 4) A. Lutts: *Acta Met.*, **9** (1961), 577.
- 5) 菅野, 白石, 鈴木: 軽金属, **28** (1978), 233.
- 6) J. Acote and D. W. Evans: *Metal Science*, **12** (1978), 57.
- 7) 池野, 山本, 上谷, 多々: 軽金属, **35** (1985), 154.
- 8) D. L. W. Collins: *J. Inst. Metals*, **86** (1957-58), 325.
- 9) 菅野, 鈴木, 白石: 軽金属, **28** (1978), 553.
- 10) 池野, 松田, 上谷, 多々: 軽金属, **38** (1988), 22.
- 11) M. H. Jacobs: *Phil. Mag.*, **26** (1972), 1.
- 12) G. Thomas: *J. Inst. Metals*, **90** (1961-62), 57.
- 13) A. Guinier and H. Lambot: *Compt. rend.*, **227** (1948), 74.
- 14) P. B. Hirsch, A. Howie, P. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan: *Electron Microscopy of Thin Crystals*, P. 151, Butter Worths, 1965.
- 15) 横田, 佐藤: 軽金属, **32** (1982), 432.
- 16) J. Marfaing and W. Marine: *Phil. Mag. Lett.*, **59** (1989), 87.
- 17) 池野, 福持, 上谷, 多々: 軽金属, **36** (1986), 429.
- 18) G. Phragmen: *J. Inst. Metals*, **77** (1950), 489.