研究論文

Al-Mg-Si 系合金のセレーションに及ぼす
熱処理条件と Cu 添加の影響*横田耕太郎**・小松原俊雄**
里 達雄***・神尾 彰彦***Effect of aging conditions and Cu content
on serrated flow of Al-Mg-Si alloys*Kotaro YOKOTA**, Toshio KOMATSUBARA**
Tatsuo SATO*** and Akihiko KAMIO***

The serration behavior of solution treated Al-Mg-Si alloys containing Cu up to 0.6% has been investigated in relation to precipitates. The strong serration is observed on each alloy at an early stage of room temperature aging and on fully annealed excess Mg alloys containing Cu. However, no serration can be observed on artificially aged specimens. It is thought that the serration is caused by dynamic segregation of solute atoms on moving dislocations and appearance of the serration seems to reduce with decrease in the amount of solute Mg and Cu atoms during aging. The results of TEM observation and EDX analysis indicate that the composition of precipitates of fully annealed specimens depends on Mg, Si and Cu contents. Q-phase precipitates are observed on excess Si alloys containing Cu. But in excess Mg alloys which show strong serration, Cu content of precipitates is less than Q-phase. Serration behavior of annealed specimens may be related to the solute Cu content.

Keywords: Al-Mg-Si alloy, serration, Cu contents, heat treatment, precipitates

(Received September 25, 1991)

1. 緒 言

金属を成形加工するとき変形モード、変形量により板表面に歪模様が生じることがある。この模様をリュウダースマークあるいはストレッチャーストレインマークといい外観品質を重視するような用途では嫌われている。

リュウダースマークは A タイプ（降伏伸び）と B タイプ（セレーション）に分けられ、これらに関する報告は数多い。A タイプリュウダースは Al-Mg 合金の場合、固溶 Mg がコットレル雰囲気をつくり転位を固着するためであるとされており、これを防止するにはスキンパス圧延、レベリング等の軽加工を行ったり結晶粒を粗大化

させる等の方法が知られている。これに対して B タイプリュウダースは変形中の歪時効によるものと考えられており、発生原因は溶質原子の拡散による運動転位上への繰返し偏析（Portevin-Le Chatelier 効果）によって説明されているもの^{1)~3)}が多いが、析出または短範囲規則領域生成など異なる説も報告されており、発生機構の詳細はまだ十分解明されてはいないようである。

アルミニウムのセレーションに関する研究は Al-Mg 系が最も多く、ほかにも種々の合金系において報告されているが^{3)~9)}、Al-Mg-Si 系合金のセレーションに関しては比較的少なく、特に熱処理条件の影響や Cu 添加の影響についての報告は見当たらない。そこで本研究では

* 軽金属学会第79回秋期大会（平成2年11月）で一部発表。

** スカイアルミニウム(株)（深谷市）。SKY Aluminum Co., Ltd. (Fukaya-shi, Saitama)。

*** 東京工業大学工学部（東京都）。Tokyo Institute of Technology (Meguro-ku, Tokyo)。

Table 1 Chemical Composition (wt%)

	Mg	Si	Cu	Fe	Cr	Ti	Mg ₂ Si
M1	1.53	0.63	0.01	0.23	0.20	0.02	
M2	1.53	0.57	0.31	0.22	0.21	0.02	Excess Mg
M3	1.52	0.61	0.59	0.23	0.22	0.02	
B1	0.99	0.58	0.01	0.22	0.21	0.02	
B2	0.98	0.58	0.33	0.22	0.22	0.02	Balanced
B3	0.98	0.58	0.55	0.23	0.22	0.02	
S1	1.04	1.11	0.01	0.22	0.21	0.02	
S2	1.05	1.07	0.32	0.22	0.20	0.02	Excess Si
S3	1.06	1.09	0.59	0.22	0.21	0.02	

Al-1.58%Mg₂Si合金を中心に過剰Mgおよび過剰Si組成合金、さらにこれらにCuを添加した合金についてセレーションの発生挙動に及ぼす時効条件、析出組織の影響を調査した。

2. 実験方法

Table 1に示すようにA6061合金に相当するMg₂Siバランス組成（以後B系合金）を中心に0.5%Mg過剰組成（以後M系合金）、0.5%Si過剰組成（以後S系合金）とMg/Si比を変動させ、各々につきCuを無添加、0.3%、0.6%と変化させた。これら9種類の合金を金型鑄造し、530°C、10hの均質化処理後、460°C、1h加熱して35mmから3mmまで熱間圧延した。つぎに0.5mmまで冷間圧延し、535°C、1h溶体化処理した後水焼入れした。室温時効は20°C一定とし、168h室温時効したものをT4とした。人工時効は溶体化処理後ただちに

175°Cで2~960h行った。最大強度は約8hの時効で得られ、これをT6とした。O材は溶体化処理後に400°C、2h加熱し25°C/hの冷却速度で室温まで徐冷して得た。

これらの材料の機械的性質およびセレーションの発生挙動は引張試験により調べた。試験片はJIS13号Bを用い、インストロン型10T引張試験機（島津製作所DSS-10T-S）で一定速度10mm/min（初期歪速度：2.8×10⁻³/s）で引張った。またJEM-200CX高分解能透過電顕を用いて組織観察しEDXで化合物相の組成分析を行った。電顕用薄膜試料はジェットポリッシュ法（硝酸：メタノール=1：4、液温-20°C、電圧10V）で作製した。

3. 実験結果

3.1 セレーションの発生傾向

各合金の時効硬化曲線をFig. 1に示す。室温時効、人工時効ともにその初期時効硬化速度はS系合金>B系合金>M系合金の順に遅くなっている。S系合金は初期時効硬化速度が速い分、過時効による強度低下も大きい。これに対してCu添加合金は初期時効硬化速度が速く、しかも過時効による強度低下も比較的遅いという特徴がある。

各合金の溶体化処理直後（A.Q.）、T4およびO材の荷重-伸び曲線をFig. 2に示す。A.Q.材はすべての合金で激しいセレーションが発生している。T4材では溶体化直後に比べセレーションはかなり弱くなり、しかも添加元素量の影響が明瞭に現れている。S系合金のセレーションは軽微であり、B系合金、M系合金の順に強くなる。いずれの系の合金もCuを添加することによりセレーションは激しくなる。室温時効時間が長くなるほ

Fig. 1 Changes in tensile strength during aging at room temperature and at 175°C.

(a) Excess Mg alloys, (b) Balanced alloys, (c) Excess Si alloys

Fig. 2 Typical stress-strain curves. M1, B1, S1: Cu free, M2, B2, S2: 0.3%Cu, M3, B3, S3: 0.6%Cu

どセレーションは弱くなり、Cuを添加していない合金では比較的短期間の室温時効でセレーションが現れなくなった。

175°Cで人工時効した材料はすべての合金でセレーションの発生はまったく認められなかった。

しかし完全過時効材であるO材ではCuを添加していない合金を除いて再びセレーションが発生した。発生傾向はT4と同様にM系合金で最も強く、ついでB系

Table 2 Appearance of serrations in the heat-treated specimens

	Excess Mg		Balanced		Excess Si	
	0% Cu	0.6% Cu	0% Cu	0.6% Cu	0% Cu	0.6% Cu
As Quenched	×	×	×	×	×	×
R.T., 1 h	△	×	△	×	○	△
4 h	△	△	△	△	◎	○
168 h	◎	△	◎	○	◎	◎
175°C, 8 h	◎	◎	◎	◎	◎	◎
360 h	◎	◎	◎	◎	◎	◎
960 h	◎	◎	◎	◎	◎	◎
400°C, 2 h	◎	△	◎	○	◎	◎

×: Very Strong △: Strong ○: Weak ◎: No

合金, S系合金の順であったが全体に溶体化直後やT4に比べるとその程度は弱かった。

合金組成, 熱処理におけるセレーションの発生傾向をTable 2にまとめた。各合金のセレーションは溶体化直後の固溶状態で最も強く、析出が進むと次第に弱くなり

Fig. 3 Electron micrographs of specimens aged for 8 h at 175°C.

(a) Al-1.5Mg-0.6Si alloy, (b) Al-1.5Mg-0.6Si-0.6Cu alloy, (c) Al-1.0Mg-0.6Si alloy
(d) Al-1.0Mg-0.6Si-0.6Cu alloy, (e) Al-1.0Mg-1.1Si alloy, (f) Al-1.0Mg-1.1Si-0.6Cu alloy

Fig. 4 Electron micrographs of specimens aged for 360 h at 175°C.

(a) Al-1.5Mg-0.6Si alloy, (b) Al-1.5Mg-0.6Si-0.6Cu alloy, (c) Al-1.0Mg-0.6Si alloy
(d) Al-1.0Mg-0.6Si-0.6Cu alloy, (e) Al-1.0Mg-1.1Si alloy, (f) Al-1.0Mg-1.1Si-0.6Cu alloy

消滅する。175°Cでの長時間時効により溶体化直後の強度にまで過時効析出が進んだものもセレーションの発生は認められない。しかしM系合金、B系合金のCu添加合金では完全析出処理したO材でセレーションが発生しており、析出量だけではこの現象を説明できない。

3.2 TEM組織

T6材のTEM組織をFig. 3に示す。Cu無添加合金(B1, M1, S1)の析出物サイズ、分布密度はS1合金が最も緻密微細であり、またCuを添加するといずれの合金系でも析出物は微細化している。電子線回折による詳細な同定は行っていないがこれらの析出物は析出方位、歪場の存在などから針状GPゾーンであると考えられる。

175°C, 360 h 過時効材 (Fig. 4) ではT6に比べて析出物は粗大化しており、Cu無添加のB1, S1合金ではGPゾーンから棒状 β' 相に変化している。これに対してCu添加合金の析出相は明らかに β' とは回折パターンが異なっている。

O材の組織をFig. 5に示す。Cu無添加合金の析出物はいずれの組成でもほとんどが板状 β 相 (図中A) であり、S1合金、B1合金ではこのほかに塊状Si (図中

B) が観察された。一方、Cu添加合金 (B3, M3, S3) では多数の棒状析出物が観察され、板状 β 相はM3合金でわずかに観察されたのみである。

これらの棒状析出物は形状的に細長いもの (図中C) とやや太く短いもの (図中D) の2種類に分けることができる。両者とも組成分析の結果Al-Mg-Si-Cuの4元化合物であったが、特に太く短い析出物についてはEDX分析と回折パターンの解析結果からQ相 ($\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Cu}_2\text{Si}_6$) と同定された。細長い析出物については数多くの分析を行ったが組成、および回折パターンに種々の異なるものがありS相、 θ 相とは一致しないことは確認した^{10)~12)}が今のところ明確には同定されていない。しかし、これらの析出物中のCu濃度はQ相に比べていずれも低かった。なお、状態図からも予測されるように¹³⁾ Q相は過剰SiタイプのS3合金で多く観察されたが過剰MgタイプのM3合金ではまったく観察されなかった。

4. 考 察

セレーションの発生挙動は転位の移動に対する抵抗力の大きさに影響される。この抵抗力には固溶原子雰囲気

の転位上への偏析と微細析出物による転位の移動速度の

Fig. 5 Electron micrographs of specimens annealed for 2 h at 400°C.

(a) Al-1.5Mg-0.6Si alloy, (b) Al-1.5Mg-0.6Si-0.6Cu alloy, (c) Al-1.0Mg-0.6Si alloy
(d) Al-1.0Mg-0.6Si-0.6Cu alloy, (e) Al-1.0Mg-1.1Si alloy, (f) Al-1.0Mg-1.1Si-0.6Cu alloy

低下が考えられる。すなわち溶体化焼入後、固溶量が多いほどセレーションは強く析出が進むにつれて弱くなる。また強度に寄与する微細析出が多くなると転位の移動がより均一化されセレーションは起こりにくいと推定される。

これらの点から本実験のセレーションの発生傾向と析出挙動をまとめると、

① 溶体化処理直後は Cu 添加の有無にかかわらずセレーションが発生した。これは固溶 Mg, Cu の運動転位上への偏析によるものと考えられる。

② T4 材のセレーションは M 系合金 > B 系合金 > S 系合金の順に弱くなった。室温時効が進むとセレーションは弱まり消滅するが、M 系合金は S 系合金に比べて、また Cu 添加合金は無添加合金に比べてセレーションの消滅までに長時間を要した。175°C で人工時効した場合はいずれの合金でもセレーションは発生しなかった。

菊地ら⁵⁾は Al-Cu 合金について種々の温度で引張試験を行いセレーション開始歪から原子空孔移動の活性化エネルギーを求め、この系の P-L 効果は Cottrell のモデルで説明できるとしている。すなわち転位の移動速度と溶質原子の拡散速度がほぼ等しくなったとき転位の周り

に溶質原子の雰囲気形成され繰返し固着されることによってセレーションが発生するとしている。また McCormick⁹⁾, Schwarz⁹⁾は 6063, 6061 合金で同様の報告をしているが時効の影響についてはほとんど触れられていない。

室温時効、人工時効ともにその初期時効硬化速度は S 系 > B 系 > M 系、および Cu 添加 > Cu 無添加合金の順に遅くなっており、セレーションの発生挙動とほぼ同様な傾向を示している。時効硬化つまり析出速度が速いものほど固溶原子が少なくなりセレーションの発生を抑制すると考えられる。これに加えて時効が進むと微細析出物による転位の移動阻止力が増加し、固溶原子による雰囲気から離脱した転位はすぐに析出物にピンニングされることが予想されセレーションの抑制に寄与していると思われる。Cu 添加合金では時効硬化速度は速いものの固溶 Cu 雰囲気による転位の固着力が大きいため Cu 無添加合金に比べてセレーションが強くなるものと推定される。

鈴木ら¹⁴⁾は比熱測定等により、0.1~0.75%Cu を含む 4 元合金の人工時効に関してクラスター → Q' 相への移行がクラスター → Mg₂Si 対応の針状 GP ゾーンへの移行

よりも速やかに起こることにより初期時効硬化速度が大きくなるとしている。今回、室温時効材の析出物は TEM で観察できなかったが、人工時効材では M 系合金 > B 系合金 > S 系合金、および Cu 無添加 > Cu 添加の順に中間相は微細化されており前述の時効速度の違いを裏付けている。

いずれにしても 6000 系合金のセレーションも固溶 Mg, Cu の P-L 効果で説明でき、過剰 Mg, Cu 添加が多いほど、さらに時効の初期段階ほどセレーションが生じやすい。

③ 完全析出材である O 材は本来溶質の固溶量は最も少ないはずであり、固溶元素雰囲気運動転位への偏析という機構だけから考えると T4, T6 以上にセレーションは生成しにくいはずである。しかし Cu 無添加合金を除き O 材で弱いセレーションが発生し、この傾向は T4 材と同じく M 系合金 > B 系合金 > S 系合金の順に弱くなった。Cu 添加合金の析出相は棒状の Al-Mg-Si-Cu₄ 元化合物で過剰 Si 組成の合金は Q 相が多く析出していた。Cu 含有の O 材でセレーションが発生する理由としては、

(1) O 材では析出物による転位のピンニング効果がなくなるために同じ溶質固溶量ならセレーションが発生しやすくなる。

(2) O 材ではフリーの固溶 Cu 量が逆に増加する。すなわち

a) GP ゾーンや中間相に比べ安定相の Cu 含有量が少ない。

b) GP ゾーンや中間相は周囲に歪場をもっており Cu はそこに先行偏析して自由に動けないが、安定相になると固溶 Cu はフリーになり運動転位に偏析できる。

等が考えられる。

O 材同士で比較した場合、S 系合金では Cu が Q 相として析出物中に取込まれ、B 系、M 系合金では θ 相、S 相よりさらに Cu 含有量の少ないと思われる 4 元化合物のみが認められる。このことから B 系、M 系合金では S 系合金に比べて相対的にマトリクス中の固溶 Cu 量が多くなるためセレーションが発生しやすいのであろう。

これらの仮説は今後実験的に確認していく必要がある

が、O 材同士の比較からも析出相の形態とフリーの固溶 Cu が現象に密接に関連していることは疑いない。

5. 結 言

(1) Al-Mg-Si(-Cu) 系合金のセレーションは溶体化処理直後が最も強く T4, T6 では発生しない。過時効でもセレーションは発生しないが完全析出材である O 材で一部セレーションが認められた。

(2) O 材でセレーションが発生したものは Cu を含有した過剰 Mg 組成、バランス組成合金であり過剰 Si 組成合金では発生しなかった。

(3) セレーション発生程度は Mg/Si 比に強く影響され、過剰 Mg > バランス組成 > 過剰 Si の順にセレーションは発生し難くなる。また Cu 添加によりセレーションの発生は強くなった。

(4) Al-Mg-Si(-Cu) 系合金のセレーションは基本的には Al-Mg 系と同様に、運動転位上への固溶 Mg, Cu の動的偏析が原因と考えられる。特に Cu を含有する場合析出相が多様でありこれが O 材のセレーションの挙動が複雑になる原因と考えられた。

参 考 文 献

- 1) A. H. Cottrell: *Phil. Mag.*, **44** (1953), 829.
- 2) 松浦, 西山, 幸田: *日本金属学会誌*, **31** (1967), 1042.
- 3) 池野, 渡部, 多々: *日本金属学会誌*, **47** (1983), 231.
- 4) 小野寺, 清水, 古賀: *日本金属学会誌*, **45** (1981), 965.
- 5) 菊地, 遠藤, 圓城, 足立: *軽金属*, **19** (1969), 258.
- 6) 小林, 新家, 池田: *軽金属*, **36** (1986), 555.
- 7) 吉岡, 中山, 細川: *軽金属*, **20** (1970), 509.
- 8) P. G. McCormick: *Acta Metall.*, **19** (1971), 463.
- 9) R. B. Schwarz and L. L. Funk: *Acta Metall.*, **33** (1985), 295.
- 10) 高橋, 里: *軽金属*, **35** (1985), 41.
- 11) T. Takahashi and T. Sato: *Trans J. I. M.*, **24** (1983), 386.
- 12) M. H. Jacob: *Phil. Mag.*, **26** (1972), 1.
- 13) V. Lancker: *Metallurgy of Aluminium alloys*, (1967), 134, 141.
- 14) 鈴木, 菅野, 白石, 塙: *軽金属*, **29** (1979), 575.