Al-Mg₂Si 基合金の時効に及ぼす加工の影響

松田 健二*・寺崎 稔**
多々 静夫*・池野 進***

Effect of deformation on aging in Al–Mg₂Si alloys

Kenji MATSUDA*, Minoru TERASAKI**
Shizuo TADA* and Susumu IKENO***

The effects of deformation on the aging in five kinds of Al-Mg₂Si alloys have been investigated by Vickers microhardness test and electron microscopy. In Al-0.4% Mg₂Si alloy, the maximum hardness during aging was small. Both intermediate and equilibrium phases were detected in the specimen peak-aged at 473 K without predeformation, though no equilibrium phase was observed in cold-rolled and peak-aged specimen. In Al-1.0% Mg₂Si and Al-1.6% Mg₂Si alloys, there were several combinations of cold-rolling and aging condition under which the maximum hardness of the non-deformed specimens was nearly equal to that of the deformed specimens. In Al-0.4% Mg₂Si and Al-0.6% Mg₂Si alloys, the age hardenability, which is given by the difference between the maximum hardness and the initial hardness is larger in cold-rolled specimen than in non-rolled specimen. However, the age hardenability of both Al-1.0% Mg₂Si and Al-1.6% Mg₂Si alloys is larger in non-rolled specimens than in rolled specimens.

Keywords: Al-Mg-Si alloy, aging, deformation, hardness, precipitate

(Received August 12, 1992)

1. 緒 言

Al-Mg₂Si 系合金の加工熱処理に関しては、いくつかの研究報告^{1)~4)}があり、著者らも以前に Al-1%Mg₂Si 合金の加工熱処理効果について調べて報告^{5),6)}した。その結果では加工と熱処理を組み合わせることで最も有益な効果は、時効による最高強度の到達時間の著しい短縮にあった。この合金系に加工を加えた場合、溶質元素の濃度が低い合金で時効析出現象に対して効果があるように思われる。なぜならば、本系合金では 2 段時効による負の効果⁷⁾があり、時効処理条件によっては 2 段時効によって得られる最高強度よりも、単なる時効処理によって得られる強度の方が高くなる。この負の効果が生まれる条件は GP ソルバスと密接に関係しており⁸⁾、GP ソル

パス内での温度における前時効処理時間が短いと、それに続く GP ソルバスより高い温度での 2 段目の時効処理によって、前時効段階でいったん生成した GP ゾーンが再溶解し、別に粗大な中間相が生成することから強度の上昇効果が得られないと説明されている。GP ソルバスは時効温度のみならず溶質元素の濃度によっても左右され⁹⁾、元素濃度の低い合金では時効初期から中間相が析出する¹⁰⁾ので 2 段時効における負の効果は小さくなる。また、本系合金の中間相は転位等の欠陥上に生成しやすい^{1), 11)}ので、加工により転位等の欠陥をあらかじめ導入しておくとき効過程が促進されると同時に析出場所の増大が起こり、時効硬化能の向上が期待されると思われる。

そこで本研究では、 Mg_2Si 濃度を変化させ、加工熱処

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

** 新日輕(株)北陸製造所 (高岡市)。Hokuriku Fabrication Center, Shin nikkei Company, Ltd. (Takaoka-shi, Toyama).

*** 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).

理効果により時効挙動がどのように変わるかを系統的に調べると同時に、おもに低溶質濃度の合金で加工後の時効によって硬さが期待どおり向上するかどうかを調べた。

2. 実験方法

純度99.99 mass%のアルミニウムと99.9 mass%のマグネシウムおよびシリコンのインゴットから大気溶解で5種類の合金を作製した。用いた試料の化学分析値はTable 1に示した。本文中ではそれぞれ0.2%合金, 0.4%合金, 0.6%合金, 1.0%合金および1.6%合金と仮称する。

それぞれの合金試料は熱間および冷間圧延で、硬さ測定用には1 mm厚さ、透過電子顕微鏡（以下、電顕と称す）観察用には0.2 mmの厚さに仕上げた。得られた板材を848 K、3.6 ksの溶体化処理を施した。溶体化処理直後のそれぞれの合金の結晶粒径はほぼ570, 664, 644, 627 および590 μm であった。溶体化処理後の加工は、冷間圧延で5から60%までの各加工度で施した（本文では加工材と称す）が、試料によっては2%の加工を引張りによって施した。これらの冷間加工に要した時間は10分以内であった。加工後の時効処理は423, 473および523 Kの各温度を用いた。比較のために加工を施さない単純な時効処理のみの試料（本文では単純時効材と称す）についても実験した。

電顕観察はトプコン製 EM-002B 型を用いて行った。硬度計は明石製作所製 MVK-E II 型を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 単純時効

Fig. 1は、各合金の単純時効材における硬さ測定の結果である。時効温度が423 Kの場合には、いずれの合金も時効時間が長くなるとともに硬さが高くなっている。また、 Mg_2Si の量が低くなるほど最高硬さが低く、同時に最高硬さに到達する時間が長くなっている。時効温度が473 Kと高くなると、特に0.6%以下の Mg_2Si 量の合金で最高硬さに到達する時間が長くなり、最高硬さも低

くなり、0.2%合金では硬さの上昇が見られない。さらに523 Kと時効温度が高くなると、0.6% Mg_2Si 濃度以下の合金の最高硬さは低い。Fig. 2は、横軸に Mg_2Si

Fig. 1 Changes in Vickers micro hardness during aging.

Fig. 2 Effect of Mg_2Si content on maximum hardness of Al- Mg_2Si alloys aged at various temperatures.

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%)

Specimen	Element	Mg	Si	Al	Mg_2Si
0.2% Mg_2Si alloy		0.12	0.08	bal.	0.19
0.4% Mg_2Si alloy		0.27	0.16	bal.	0.43
0.6% Mg_2Si alloy		0.37	0.21	bal.	0.58
1.0% Mg_2Si alloy		0.58	0.35	bal.	0.91
1.6% Mg_2Si alloy		1.00	0.58	bal.	1.58

量、縦軸に各時効温度の最高硬さをとったものである。比較のために△印で図中に併記した溶体化処理直後の硬さを見ると分かるように、時効処理を施さないと、 Mg_2Si 量が増加するに従い硬さが単調に上昇している。一方、時効処理を施すと423 K という低温では、最高硬さはやはり Mg_2Si 量の増加とともに増加しているが、473 および523 K と時効温度が上昇すると、各値をつなげた曲線は Mg_2Si 量が増加すると最初はあまり増加せず、0.6% 合金を境として大きく上昇する。

つぎに473 K で時効した各合金の電顕観察結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a) は0.2% 合金を60 ks 時効したときの組織であるが、析出物らしきコントラストは観察されない。Fig. 1(b) の硬さ変化曲線から分かるようにこの温度では0.2% 合金は時効硬化しないので、結果がよく対応している。Fig. 3(b) は0.4% 合金の最高硬さ時の組織であり、まばらで粗大な棒状析出物が母相の〈100〉方向に沿って観察されており、同時に粒状（矢印）の析出物がみられる。Fig. 3(c) はその析出物から得た制限視野回折図形であり、これは逆 CaF_2 構造の平衡相 $\text{Mg}_2\text{Si}^{(2)}$ であることが分かった。Fig. 3(d) は0.6% 合金の最高硬さ時の組織であり、0.4% 合金のような平衡相は認められないが、粗大な棒状析出物が認められる。Fig. 3(e) は1.0% 合金の結果であるが、0.4% 合金や0.6% 合金と異なり非常に微細な棒状析出物が均一に析出している。Fig. 3(f) に見られる1.6% 合金の場合も微細な棒状

Fig. 3 Transmission electron micrographs (aging temperature: 473 K).

- (a) 0.2% alloy aged for 60 ks
- (b) 0.4% alloy aged for maximum hardness
- (c) selected area diffraction pattern taken from a plate-shaped precipitate
- (d) 0.6% alloy aged for maximum hardness
- (e) 1.0% alloy aged for maximum hardness
- (f) 1.6% alloy aged for maximum hardness

析出物が密に分布している。

3.2 加工の影響

Fig. 4 に0.4% 合金を溶体化処理直後に10, 30, 60% の各加工度で圧延した後、423, 473 および523 K の各温度で時効した加工材の硬さ変化を示す。Fig. 4(a) の423 K の結果では、加工度が高くなるとともに最高硬さが高くなり、同時に最高硬さに到達する時間が短くなっている。時効温度を473 K と高くとしたときの結果を Fig. 4(b) に示す。図中には5% 加工した試料の結果も載せた。この場合も Fig. 4(a) の423 K と同様、加工度が高くなると最高硬さが高くなり、最高硬さに到達する時間も短くなる。しかし、最も加工度の高い60% 加工材では加工後の時効硬化が非常に小さい。さらに時効温度が高い523 K となると、Fig. 4(c) から分かるように、加工後の時効により初め硬さが減少した後、時効時間が長くなっても硬化がほとんど見られない。一方、Fig. 1(b) に見られたように、0.4% 合金の473 K における単純時効の結果では、硬さの上昇が少なく、析出組織は粗大な β' と若干の平衡相 β の混在であった (Fig. 3(b) 参照) が、Fig. 4(b) に示すように、10% という加工度でかなり最高硬さが高くなっているの、組織観察を行った結果が Fig. 5(a) である。写真は473 K で24 ks のときのものであり、加工により導入された転位とともに棒状析出物が全面に見られ、平衡相 β は観察されない。また、この棒状析出物と単純時効材で見られた棒状析出物を比較すると、前者の方が明らかに大きさが小さく、密度高く析出していることが分かる。

時効温度が523 K と高い場合には、Fig. 4(c) に見られるように、加工材ではほとんど時効硬化が認められない。Fig. 5(b) は0.4% 合金を523 K で0.48 ks 時効したと

Fig. 4 Changes in Vickers micro hardness for the deformed 0.4% alloy.

Fig. 5 Transmission electron micrographs for the 0.4% alloy.

- (a) aged at 473 K for maximum hardness after 10% cold-rolling
- (b) aged at 523 K for maximum hardness after 10% cold-rolling
- (c) a dark field image of (b)

Fig. 6 Changes in Vickers micro hardness for the deformed 0.6% alloy.

きの電顕組織である。加工により導入された転位が少量見られると同時に、Fig. 5(c)に矢印で示した小さな析出物がわずかに見られる。この析出物からは明瞭な電子線回折図形が得られていないが、一部観察された回折斑点から推察すると中間相 β' である¹³⁾と思われる。

0.6%合金に対する加工の影響をFig. 6に示す。473, 523 Kで時効した場合 (Fig. 6(b)および(c)), 各加工度の試料とも0.4%合金に比べて、最高硬さと時効による硬さの上昇量が高いことを除いてほとんど同じ傾向を描いている。Fig. 6(b)中には、2%の引張り変形を室温中で施した後に時効した試料の結果 (□印) も示したが、この場合も単純時効材の場合より最高硬さは高く、最高硬さに達する時間も短縮されている。ただし、Fig. 6(a)の423 Kの場合で、単純時効材による最高硬さが10

Fig. 7 Changes in Vickers micro hardness for the deformed 1.0% alloy.

%加工材のそれよりも高くなる傾向があるようである。

このように単純時効材の最高硬さより加工材の最高硬さがあまり大きくならない現象は、Fig. 7(a)の1.0%合金でいっそう顕著となる。1.0%合金においては、Fig. 7(b)に見られるように、473 Kで単純時効材の最高硬さが10および30%加工材におけるそれとほぼ同じ値を示している。しかし、523 Kでは加工材の最高硬さの方が、単純時効材のそれよりも大きくなった。Fig. 8に1.0%合金を30%加工した後473 Kで1.8 ksまで時効処理した試料の電顕組織を示す。棒状析出物が母相の $\langle 100 \rangle$ 方向に配列している様子が明瞭であるが、Fig. 3(e)の単純時

Fig. 8 Transmission electron micrograph of the 1.0% alloy aged at 473 K for maximum hardness after 30% cold-rolling.

効材の場合と比べると明らかに析出物が粗大化していることが分かる。

1.6%合金の加工材 (Fig. 9 参照) も、1.0%合金と同様の傾向を示す。しかしこの合金では523 Kでも単純時効材の最高硬さが加工材のそれとほぼ同じ値を示した。Fig. 10は1.6%合金を10%加工した後473 Kで最高硬さまで時効したときの電顕組織であり、やはり棒状の中間相 β' が配列しているのが分かる。これら棒状析出物を Fig. 3(f)の単純時効材と比較すると明らかに加工材の方が粗大化しているのが分かる。

4. 考 察

Fig. 4, Fig. 6, Fig. 7 および Fig. 9 の硬さ測定において明らかなように、加工したすべての合金において、最高硬さに到達する時間が、加工なしの場合よりも短縮される傾向が見られた。この現象は、平田と松尾¹⁾によって以下のように説明されている。すなわち、本系合金の中間相 β' は転位等の欠陥に析出しやすいため、加工により導入された転位等が析出場所を提供することおよび転位に沿った短回路拡散による溶質原子の移動の促進等が析出物 β' の生成および成長を加速させた結果、最高硬さに到達する時間が短くなるのである。

一方、最高硬さについては、Fig. 1 の単純時効材で見られたように、合金濃度が増加すると最高硬さも高くなった。Fig. 3 の電顕観察において明かなように、合金濃度が増加すると時効析出物が小さく、かつ数が多く析出するようになる。単位面積あたりの析出物の数 (N) と析出物の平均長さ ($\bar{L}$) を調べたのが、Fig. 11 であり、473 K 時効したときの結果が示されている。単純時効材の場合 (図の左端)、析出物の数は合金濃度が高いほど多く、その長さは合金濃度が高いほど短いことか

Fig. 9 Changes in Vickers micro hardness for the deformed 1.6% alloy.

Fig. 10 Transmission electron micrograph of the 1.6% alloy aged at 473 K for maximum hardness after 10% cold-rolling.

ら、最高硬さと組織との対応が明瞭であると思われる。これに対して、加工後時効した各合金の最高硬さの変化は単純ではない。たとえば10%加工で時効温度を473 Kとした場合、0.4合金は、加工材の方が単純時効材の場合よりもその最高硬さは高いが、合金濃度の高い1.0%合金では、単純時効材の方が加工材よりも最高硬さがわずかに高い。ただし、析出物の数と長さの変化から考えると、0.4%合金では析出物の数がわずかに増加する傾向があり、かつ析出物の長さが減少しているが、1.0%合金では逆に析出物の数が大きく減少し、析出物の長さが増加していることから、単純時効材の場合と同様に硬

Fig. 11 Effect of cold-rolling on the number of precipitates per unit area (a) and mean length of precipitates (b). Specimens were aged at 473 K for maximum hardness.

さと析出物の数と長さとは何らかの対応関係にあると考えられる。合金濃度を固定した場合においても、加工材が常に最高硬さが高くなるわけではない。10%加工した0.6%合金では、423 K 時効すると単純時効材の方が加工材よりも最高硬さが高い。しかし時効温度が高い473 K と523 K では、加工材の方が単純時効材よりも高くなっている。合金濃度が高い1.6%合金では、時効温度が423から523 K へと変化しても、単純時効材と加工材の最高硬さはほとんど同じ値をとっている。この合金ではさらに加工度を増しても、最高硬さはあまり増加していない。

Fig. 12は最高硬さから加工直後の硬さ（単純時効材の場合は溶体化処理直後の硬さ）を差し引いた値 ΔH で、各合金の時効硬化能を便宜的に推定しようと試みた結果である。Fig. 12(a)は423 Kの結果であるが、単純時効材による時効硬化能 ΔH が最も高く、加工度が増すに従い時効硬化能 ΔH が減少している。0.4%合金となると加工度が増加しても ΔH はあまり変化しなくなる。一方、Fig. 12(b)の473 Kの結果では、1.0および

Fig. 12 Effect of cold-rolling on ability of age-hardening.

1.6%合金においては423 Kと同様に単純時効材における ΔH が最も高い。しかし、0.4および0.6%合金では加工度が5および10%と小さいときに加工材における方が ΔH が高く、加工度が60%と高い場合にのみ単純時効材の方が ΔH が高くなっている。このFig. 12(b)とFig. 11に示した析出物の数と長さの関係を比較して考えると、0.4と0.6%合金の低加工度での ΔH の増加は析出物の若干の数の増加と析出物が小さくなったことに起因し、加工した1.0と1.6%合金での低い ΔH は、加工による析出物の数の減少と長さの増加に起因すると考えられる。Fig. 12(c)に見るごとく、523 Kと時効温度が高くなっても、0.6%合金では単純時効材よりも加工材の方が ΔH が高くみられる加工度が存在する。

5. 結 言

濃度の異なるAl-Mg₂Si系合金を用い、時効析出過程に対する加工の影響を硬さ測定および電顕観察により明らかにしようと試みた。得られた結果を要約すると以下のごとくである。

(1) 含有Mg₂Si量が約0.4%と低い場合、時効による硬さの上昇量は小さく、473 Kで時効した場合は、最高硬さ近傍で粗大な中間相と平衡相の混在組織となった。この試料を溶体化処理直後に加工し、時効すると棒状中間相が微細化され同時に平衡相は存在しなくなった。

(2) 1.0および1.6%Mg₂Siを含む合金では、加工度

と時効処理条件によっては、単純に時効した試料と加工後時効した試料の最高硬さがほぼ同じになる場合があった。

(3) 時効による最高硬さから加工直後の硬さを差し引いた値（時効硬化能）で比べてみると、低加工をした0.4%および0.6%Mg₂Si合金で、単純に時効したときよりも時効硬化能が高い場合があったが、1.0%および1.6%とMg₂Si添加量が高い場合は時効硬化能はいずれも単純に時効した場合が最も大きい結果となった。

本研究に協力した元大学院生 成田宏治君（現：三協アルミニウム工業㈱）に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 平田俊也, 松尾 茂: 日本金属学会誌, **36** (1972), 1159.
- 2) H. J. Rack and R. W. Krenzer: Met. Trans. A, **8A** (1977), 335.
- 3) 金子純一: 軽金属, **27** (1977), 384.
- 4) 宇野照生, 馬場義雄: 日本金属学会誌, **45** (1981), 405.
- 5) 池野 進, 角地秀介, 前 健彦, 多々静夫: 軽金属, **33** (1983), 3.
- 6) 池野 進, 山本有一, 上谷保裕, 多々静夫: 軽金属, **35** (1985), 154.
- 7) D. W. Pashley, J. W. Rhodes and A. Sendorek: J. Inst. Metals, **94** (1966), 41.
- 8) D. W. Pashley, M. H. Jacobs and J. T. Vietz: Phil. Mag., **16** (1967), 51.
- 9) 室町繁雄, 前 健彦: 日本金属学会誌, **38** (1974), 130.
- 10) 馬場義雄, 高島 章: 軽金属, **19** (1969), 90.
- 11) S. Muromachi and T. Mae: J. Japan. Inst. Metals, **11** (1971), 1021.
- 12) P. B. Hirsch, A. Howie, P. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan: Electron Microscopy of Thin Crystals, 151, Butter Worths, 1965.
- 13) K. Matsuda, S. Tada and S. Ikeno: RASELM '91, 899.