シリコンを過剰に含む Al-Mg-Si 合金の 二段時効における析出挙動

松田 健二* 川畑 常真**† 直井 勉**† 上谷 保裕**
蓮覚寺聖一* 里 達雄*** 神尾 彰彦*** 池野 進*

*富山大学工学部物質生命システム工学科

**富山県立大学総合研究所

***東京工業大学工学部金属工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 9 (1998), pp. 827-833

Precipitation Behavior of a Two-Step Aged Al-Mg-Si Alloy with Excess Silicon

Kenji Matsuda*, Tokimasa Kawabata**, Tsutomu Naoi**†, Yasuhiro Uetani**,
Seichi Rengakuji*, Tatsuo Sato***, Akihiko Kamio*** and Susumu Ikeno*

*Department of System Engineering for Materials and Life Science, Faculty of Engineering, Toyama University,
Toyama 930-8555

**Research Institute for Technology, Toyama Prefectural University, Imizu-gun, Toyama, 939-0398

***Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology,
Tokyo 152-8552

The behavior of two step aging in an Al-1.0 mass%Mg₂Si-0.4 mass%Si alloy was investigated by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) together with hardness, electrical resistivity measurements. A number of primary G.P. zones with the diameter of about 1nm were observed in the specimen aged at 293 K for 60 ks. Both the mono- and multi-layer G.P. zones were detected in the specimen aged at 343 K for 60 ks. On the contrary, almost no G.P. zones were formed in the specimen aged at 423 K for 60 ks. Instead, a number of random type precipitates were observed. The aging at 473 K produced precipitates in the following sequences: the random type→parallelogram type→β" phase→TYPE-B→TYPE-A(→partially TYPE-C).

The maximum hardness (HV_{max}) of the specimen aged at 473 K after pre-aging at 293 K for 60 ks indicates a negative effect, i.e. the HV_{max} of the two step aged specimen is lower than that of the specimen only aged at 473 K. The HV_{max} of the specimen aged at 473 K after pre-aging at higher temperatures than 343 K shows a positive effect, i.e. the HV_{max} of the two step aged specimen is higher than that of the specimen only aged at 473 K. In the specimen pre-aged at 423 K which exhibits a positive effect, a number of the random type precipitates are formed. On the other hand, in the specimen pre-aged at 293 K, which exhibits a negative effect, a number of the β" phase are formed. It is concluded that the random type precipitates produced at 423 K pre-aging are stable at the 473 K final aging, while the primary G.P. zones produced after pre-aging at 293 K become unstable at the 473 K final aging due to dissolution into the matrix, resulting in the heterogeneous precipitation of the β" phase.

(Received March 16, 1998; In Final Form June 10, 1998)

Keywords: aluminum-magnesium-silicon alloy, two step aging, Guinier-Preston zone, precipitation, high resolution transmission electron microscopy

I. 緒 言

Al-Mg-Si 基合金を室温で保持した後に比較的高温で時効すると、直接高温で時効処理した場合に比べて最高硬さの値が高くなるいわゆる「正の効果」と逆に低くなる、「負の効果」が現れることが知られており⁽¹⁾特に Mg₂Si 濃度が高い場合にこの負の効果が顕著になる⁽²⁾。著者らは擬二元組成の

Al-Mg₂Si 合金(以後、擬二元合金と称する)における二段時効挙動について、予備時効直後および最終時効直後の析出物を高分解能透過型電顕(HRTEM)を用いて観察し、正の効果および負の効果に寄与すると考えられる析出物を明らかにし報告した⁽³⁾。その結果では、室温で予備時効した試料に GP ゾーンあるいは GP ゾーンの初期段階の生成物が存在し、最終時効ではそれらが再固溶して、新たに β' 中間相の前駆段階である平行四辺形タイプの析出物⁽⁴⁾が現れた。これに対して、より高温の 343~423 K の間で予備時効した試料には、GP ゾーンが複数集合した多層 GP ゾーン⁽⁵⁾や

† 富山大学大学院生 (Graduate Student, Toyama University)

HRTEM 像の輝点配列が明瞭ではない析出物⁽⁴⁾が存在しており、これらは最終時効段階でも再固溶しにくく、成長が促進されるとともに、新たに核生成することによって微細な析出物の数密度が増加して正の効果を導くと考えられた。一方、この現象は擬二元組成の合金よりも過剰にシリコンを含む組成の合金(以後、過剰シリコン合金と称する)でより顕著に出現すると報告されている⁽¹⁾。最近、過剰シリコン合金は強度が高く、押し出し成形性が良好である特性が注目され、車両の車体用材料あるいは構造物用材料としての使用が期待されているが⁽⁶⁾、そのためにはこの合金の二段時効現象を理解し、どのような処理で負の効果が出現するのかを明らかにすることが重要である。

本研究は、過剰シリコン型の Al-Mg-Si 合金の時効析出過程を HRTEM 観察によって調べるとともに、二段時効における析出挙動を調べたので、それらの結果について報告する。

II. 実験方法

本実験に使用した Al-1.0 mass%Mg₂Si-0.4 mass%Si 合金は、99.99%アルミニウム、99.9%マグネシウムおよび 99.9%シリコン地金を使用して作製した。得られた鋳塊を熱間および冷間圧延によって所定の厚さの板材とした。溶体化処理を 848 K で 3.6 ks 施して氷水中に焼入れた。予備時効処理を 293, 343 および 423 K でそれぞれ 60 ks 施し、続いて 473 K で最終時効処理した。60 ks の予備時効時間は前報⁽³⁾の擬二元合金と同一とした。293 K での予備時効は空調室にて行い、その他の温度での時効処理はシリコン油浴中に行った。時効処理した試料を硬さ測定、電気比抵抗測定および電子顕微鏡観察に用いた。硬さ測定は荷重 0.98 N にて行った。電気比抵抗測定は、幅 4 mm、厚さ 0.3 mm、長さ 120 mm の短冊状に加工した試験片を液体ちっ素中で直流四端子法にて測定した。電子顕微鏡観察は、時効処理を施した板材から電解研磨法により薄膜試料を作製し、トプコン製 EM-002B 型透過型電子顕微鏡を用いて加速電圧 200 kV にて行った。なお、予備時効処理直後の試料は、電子線照射による試料ダメージを防ぐため加速電圧を 100 kV とした。

III. 実験結果および考察

1. 予備時効温度における析出過程

Fig. 1(a) は、本合金を焼入れ後 293, 343, 423 および 473 K で時効したときの硬さ変化曲線である。本研究で測定した時効時間範囲では、423 および 473 K 時効で時間の経過とともに最高硬さが現れているが、293 および 343 K の時効温度は処理時間が短いため最高硬さが現れていない。Fig. 1(b) は、同温度で時効したときの電気比抵抗変化曲線である。423 K 以下の時効温度では時効初期に電気比抵抗の値が焼入れ直後(as Q.)の値に比べて増加しているが、473 K では電気比抵抗値はほとんど増加せず、時効時間の経過とともに

に減少している。図中に示したように、本実験の予備時効時間である 60 ks では、293 K 時効の電気比抵抗値が最も高く、343 K, 423 K と時効温度が高くなるにつれて低くなっており、423 K では溶体化処理直後の値よりも低くなっている。このような時効過程で生ずる析出物の種類を調べるために、HRTEM 観察した結果が Fig. 2, Fig. 3 および Fig. 4 であり、Fig. 2 は 293 K で時効した試料の HRTEM 像である。図中に○印で囲った部分は、写真では分かりにくいですが、詳細に見ると母相の結晶格子を基本として 0.405 nm の間隔で強く白く見られる輝点が配列している。また、輝点と輝点の間に必ず暗い点が見られ、この点も 0.405 nm の間隔で配列している。このように強く白く見られる輝点と暗い点が交互に配列するコントラストは前報⁽³⁾で報告したごとく、本合金での GP ゾーンの特徴である。この場合は、その領域が約 1 nm 内の大きさで観察された部分を示している。これは擬二元合金で観察された GP ゾーンの初期段階と同様のコントラストを示しており、前報⁽³⁾と同様に本論文でも初期 GP ゾーンと称する。Fig. 3 は 343 K で時効した試料の HRTEM 像であり、写真中に S で示して矢印で挟んだ部分には母相の {200} 面に沿って 0.405 nm の間隔で並ぶ輝点配列とそれらの輝点の間に暗い点が一列に配列している。この

Fig. 1 Changes in micro-Vickers hardness (a) and electrical resistivity, ρ , (b) for the specimen aged at 293, 343, 423 and 473 K.

Fig. 2 A HRTEM image of the specimen aged at 293 K for 60 ks. The primary G.P. zones are indicated with circles.

Fig. 3 A HRTEM image of the specimen aged at 343 K for 60 ks. The mono- and multi-layer G.P. zones are indicated by marks S and M, respectively.

写真で見られるもののほとんどは白い輝点の3ないし4個が直線的に並んでおり、その長さは1.2ないし1.6 nmとなる。これらの直線的に観察されるものは Fig. 2 の初期 GP ゾーンよりも長さが長いことから初期 GP ゾーンが成長したものと考えられ、単層 GP ゾーンと称する⁽³⁾⁽⁵⁾。また、Fig.

Fig. 4 A HRTEM image of the specimen aged at 423 K for 60 ks. The image shows a cross section of a needle-shaped precipitate designated as the random type precipitate.

3 中に○印で示した部分には単層 GP ゾーンが4ないし5列で周期的に配列して集合している GP ゾーン(以後、多層 GP ゾーンと称する)も観察されている。Fig. 4 は時効温度が最も高い423 Kでの試料に多く観察された析出物の HRTEM 像であり、針状析出物の長手方向に垂直な断面を観察したものである。輝点の配列に結晶構造に対応するような周期性が認められないので、ランダムタイプの析出物⁽⁴⁾と称する。写真では示していないが、この時効温度では β'' 相も同時に存在していた。

Fig. 1(b)から分かるように、473 K 時効では電気比抵抗値が時効時間の経過とともに減少しており、焼入れ直後の値よりも増加することはない、GP ゾーン以降の相が析出していると考えられる。そこで、それらの析出物を HRTEM 観察し、各析出物の存在割合を、観察したすべての析出物に対する割合として時効時間に対してプロットしたものを Fig. 5 に示す。この473 K 時効では結晶構造が異なると思われる複数の析出物が存在したが、それらのうち、図中に△印、□印および▽印でそれぞれ示した A 型、B 型および C 型の3種類の中間相は、本合金を523 Kで時効したときに β' 相と共存する相と同じである⁽⁷⁾。ここで、A 型析出物とは $a=0.405$ nm, $c=0.67$ nm の HCP 構造を持つ中間相であり、B 型析出物は $a=0.683$, $b=0.794$ nm, $c=0.405$ nm の斜方晶構造を持つ中間相そして C 型析出物は $a=1.04$ nm, $c=0.405$ nm の六方晶構造を持つ中間相である。また、平行四辺形タイプおよび β'' 相は、擬二元合金において β' 相の前駆段階に存在する相と同一である⁽⁴⁾。Fig. 5 から分かるように、時効初期には○印で示したランダムタイプの析出物が多く存在し、平行四辺形タイプの析出物が30%程度存在している。両者は時効時間の経過とともに減少し、続いて β'' 相が現れる。ここで注目されるのは、ランダムタイプの析出物と β''

Fig. 5 Changes in relative frequencies of six kinds of metastable phases in the specimen aged at 473 K with aging time.

相の割合がほぼ同じになる時効時間が、最高硬さに到達する時間にはほぼ一致することであり (Fig. 1(a) 参照), 473 K ではちょうどこの時間に β'' 相の存在割合がピークとなっている。 β'' 相の割合が減少すると B 型析出物が現れ、最後に A 型析出物が現れる。ここに示した時効時間よりもさらに長時間の時効を施すと、523 K 時効のときと同様に、A 型析出物が支配的となった。また C 型析出物が時効後期にわずかに現れることも 523 K 時効と類似の傾向⁽⁷⁾である。473 K 時効では β' 相はほとんど観察されなかった。また、予備時効時間として用いた 60 ks は 473 K 時効においては、 β'' 相が 60% と大半を占め、ランダムタイプあるいは平行四辺形タイプの析出物はそれぞれ約 20% であった。

以上に述べた 473 K 時効以下の温度における各時効温度での結果を総合すると、本研究に用いた予備時効温度における時効析出過程は次のようであると考えられる。

α 固溶体 $\rightarrow$ 初期 GP ゾーン $\rightarrow$ 単層 GP ゾーン $\rightarrow$ 多層 GP ゾーン $\rightarrow$ ランダムタイプ $\rightarrow$ (平行四辺形タイプ) $\rightarrow \beta''$ 相 $\rightarrow$ B 型析出物 $\rightarrow$ A 型析出物・(一部に C 型析出物)

一方、先に報告した擬二元合金の中間相までの析出過程は次のようであった。

α 固溶体 $\rightarrow$ 初期 GP ゾーン $\rightarrow$ 単相 GP ゾーン $\rightarrow$ 多層 GP ゾーン $\rightarrow$ ランダムタイプ $\rightarrow$ 平行四辺形タイプ $\rightarrow \beta'$ 相

このように、本過剰シリコン合金では β'' 相以降の析出過程が擬二元合金と大きく異なるにもかかわらず、初期段階は擬二元合金とはほぼ同じ析出過程をとると推測される。しかしながら、詳細については、今後生成物の化学組成等を考慮して構造に差がないかを調べ、GP ゾーンの生成・成長段階を明らかにする必要がある。

以上のように、本合金の予備時効温度における析出過程が明らかになったので、次に二段時効における析出挙動について調べた。

Fig. 6 Changes in micro-Vickers hardness of the specimens aged at 473 K after pre-aging at 293~423 K for 60 ks.

2. 二段時効における析出挙動

Fig. 6 は各温度で 60 ks 予備時効した後に、473 K で最終時効したときの硬さ変化曲線である。図から分かるように、473 K のみで時効した試料 (∇ 印) の最高硬さに比較して、293 K で予備時効した試料 ($\circ$ 印) の最高硬さは低くなっており、いわゆる「負の効果」を示している。これに対して 343 K ($\square$ 印)、373 K ($\diamond$ 印) および 423 K ($\triangle$ 印) で予備時効した試料の最高硬さはいずれも 473 K 時効のみの試料の最高硬さよりも高く、「正の効果」を示した。

同じ予備時効条件下で処理した後に 473 K で最終時効した Al-1.6 mass%Mg₂Si 合金においても 293 K 時効した試料は負の効果を示し、それ以上の温度で予備時効した試料では正の効果を示した⁽³⁾。したがって、擬二元合金と過剰シリコン合金の二段時効による挙動は基本的に類似しているものと思われる。

Fig. 7 は 293, 343 および 423 K で 60 ks 予備時効後に 473 K で最高硬さに到達する時間まで時効した試料を TEM 観察した結果である。Fig. 7(a) の 473 K 時効のみの場合と比較して、Fig. 7(b) の 293 K で予備時効した試料では針状析出物は粗大化し、析出物の数が減少している。予備時効温度が 343 K と高い場合は、Fig. 7(c) に見られるように析出物の大きさおよび数は Fig. 7(a) とほぼ同じであるが、予備時効温度が 423 K と最も高い場合は、Fig. 7(d) に示したように析出物の大きさが微細になり、数密度も増加している。擬二元合金においても二段時効で硬さに正の効果が現れる時は、試料中に微細な中間相が存在していると報告⁽⁸⁾されており両者に共通の傾向である。

Fig. 8(a) は Fig. 7(a) に見られた析出物を HRTEM 観察した結果であり、負の効果が見られるときに観察された典型的な析出物である。図中に示したごとく、析出物断面内に観察される輝点は 0.77 nm と 0.67 nm の二辺を持つ平行四辺形の周期的な配列を示し、この平行四辺形の一辺と母相の [100] 方向が 20° の方位関係を持っており、 β'' 相⁽⁴⁾であることが分かる。これに対して正の効果を示した Fig. 7(d) の

Fig. 7 Transmission electron micrographs of specimens aged at 473 K up to the maximum hardness. (a) aged at 473 K only (no pre-aging), (b) 293 K, 60 ks pre-aging, (c) 343 K, 60 ks pre-aging and (d) 423 K, 60 ks pre-aging.

HRTEM 像を Fig. 8(b)に示すが、輝点の配列には周期性が見られないランダムタイプの析出物⁽⁴⁾であった。これらの析出物の存在割合を予備時効温度に対して整理した結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 には同時に存在する平行四辺形タイプの析出物の存在割合も示してある。473 K のみで最高硬さまで時効したときは、 β'' 相が約50%と最も多く、ランダムタイプが約40%と次いでおり、平行四辺形タイプは約10%と最も低い割合で存在した。二段時効処理をすると、予備時効のない場合に多く存在した β'' 相は予備時効温度の増加とともに減少する傾向が見られる。これに対してランダムタイプの析出物は、予備時効温度が 373 K まではほとんど同じ存在割合であるが、正の効果が顕著となった 423 K 予備時効では急激に増加し、全体の70%近くに達していることが分かる。また、平行四辺形タイプの析出物は予備時効温度の上昇とともに増加するが、343 K 予備時効で40%近くに達した後は、予備時効温度の上昇とともに減少している。

以上の結果を総合すると、本実験に使用した過剰シリコン合金の二段時効における正あるいは負の効果の機構も擬二元合金⁽³⁾と同様に次のように説明できる。負の効果を示す 293 K での予備時効処理では、Fig. 6 に見られるように、473 K の最終時効開始直後に一旦硬さが低下していることから形成された初期 GP ゾーンの大半は 473 K の最終時効で再固溶し、二段目の時効中に 473 K のみの時効と同様の析出過程をたどるために 473 K 時効のみの場合と同じ種類の析出物が存在する。しかし、すでに形成されていたゾーンの存在のために、過剰空孔あるいは溶質原子が局在しており、それらを核として β'' 相あるいは平行四辺形タイプの相が不均一析出するため、析出組織は粗大となり、負の効果を示す。

一方、正の効果が顕著な 423 K 予備時効では、初期 GP ゾーンよりも大きなサイズに成長したランダムタイプの析出物が多数存在するため、473 K 時効中に再固溶するものは少なく、最終時効温度で成長する。さらに一部に存在する多層

Fig. 8 HRTEM images of precipitates in the specimens aged at 473 K up to the maximum hardness after pre-aging for 60 ks at 293 K (a) and 423 K (b).

GP ゾーンも 473 K 時効で成長が促進されるために時効組織は微細となり正の効果をもたらす。負の効果は認められないものの、正の効果も顕著ではない 343 K 予備時効では、これら 293 K と 423 K 予備時効の中間的な析出が生じたと考えられる。すなわち、343 K 予備時効で生成した初期あるいは単層 GP ゾーンは 473 K の最終時効で再固溶するが、293 K 予備時効での生成物に比較して構造が安定しているために、293 K 予備時効した試料ほど大量のゾーンが再固溶しない。そのため残存した多層 GP ゾーンは 473 K 最終時効で β'' 相よりも初期段階の析出物である平行四辺形タイプあるいはランダムタイプの析出物へと変化する。これに加えて最終時効中に平行四辺形タイプの新たな析出や β'' 相の不均一析出も起こる。このため時効析出物は 473 K 時効のみの場合とほぼ同じ数密度と大きさを示し、正の効果も少ないと考えられる。

Fig. 9 Changes in relative frequencies of three kinds of metastable phases in the specimen aged at 473 K up to the maximum hardness after pre-aging for 60 ks with pre-aging temperatures.

ここで、過剰シリコン合金と擬二元合金における二段時効挙動の最も大きな相違は、過剰シリコン合金では 423 K より低い温度で予備時効すると最終時効の開始直後に硬さの低下が見られているのに対して、擬二元合金ではいずれの予備時効温度においても最終時効の開始直後に一旦硬さが低下する現象が見られないことである。擬二元合金に生ずる GP ゾーンは、シリコン過剰型合金におけるよりもまばらで大きなサイズに成長しやすいために安定であり最終時効でより成長しやすいと考えれば、最終時効の初期で一旦硬さが減少しないことの説明はできるが、この推論が正しいかどうかは二段時効中の GP ゾーンの分布および数を定量的に把握して検討する必要がある。

IV. 結 言

0.4 mass% のシリコンを過剰に含む Al-1.0 mass% Mg_2Si 合金の二段時効挙動について高分解能電子顕微鏡による組織観察を行い検討した。得られた結果を要約すると次の通りである。

(1) 293 K で 60 ks 時効した試料には約 1 nm の初期 GP ゾーンが多く存在し、343 K で 60 ks 時効した試料には単層および多層 GP ゾーンが存在した。さらに 423 K と時効温度を高くすると、GP ゾーンはほとんど観察されず、HRTEM 像において輝点の配列に周期性の見られないランダムタイプの析出物が多く観察された。

(2) 473 K のみで時効した試料に現れる時効析出物は、時効時間に対して次の順序で現れた。

ランダムタイプ $\rightarrow$ (平行四辺形タイプ) $\rightarrow \beta''$ 相 $\rightarrow$ B 型析出物

→A 型析出物・(一部に C 型析出物)

(3) 293 K で 60 ks 予備時効後に 473 K で時効した試料の最高硬さは、473 K のみで時効した試料の最高硬さよりも低い負の効果を示し、343 K 以上の温度で予備時効した試料は 473 K のみで時効した試料の最高硬さよりも高い正の効果を示した。

(4) 正の効果を示した 423 K 予備時効した試料の時効析出物はランダムタイプが多く存在し、擬二元合金の場合と同じ傾向を示した。一方、負の効果を示した 293 K で予備時効した試料には β'' 相が多く観察された。423 K の予備時効で生成したランダムタイプの析出物は 473 K の最終時効温度でも安定であるのに対して、293 K の予備時効で生成した初期 GP ゾーンは 473 K の最終時効では再固溶し、新たに β'' 相が不均一析出するためであると考えられる。

使用した合金の化学組成分析をしていただいた、新日軽㈱

北陸製造所・技術課の皆様には感謝いたします。

文 献

- (1) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 白石泰久: 軽金属, **29**(1979), 197.
- (2) 軽金属学会: アルミニウムの組織と性質, (1991), 282.
- (3) 松田健二, 吉田朋夫, 蒲田裕志, 藤井 要, 上谷保裕, 里達雄, 神尾彰彦, 池野 進: 日本金属学会誌, **62**(1998), 133.
- (4) 松田健二, 蒲田裕志, 藤井 要, 吉田朋夫, 里 達雄, 神尾彰彦, 池野 進: 軽金属, **47**(1997), 493.
- (5) K. Matsuda, H. Gamada, K. Fujii, Y. Uetani, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno: Met. Mater. Trans A. (1998), in press.
- (6) S. J. Murtha, J. M. Story, D. J. Spinella, S. McCleary, L. Vega and E. L. Colvin: Body Design & Eng., Ed. by M. N. Uddin, IBEC'96, **20**(1996), 1.
- (7) K. Matsuda, T. Sato, A. Kamio and S. Ikeno: Aluminum Alloys, Their Physical & Mechanical Properties, Materials Science Forum, **217-222**(1996), 707.
- (8) G. W. Lorimer and R. B. Nicholson: Acta Met., **14**(1966), 1009.