過剰シリコン型 Al-Mg₂Si 合金における中間相に対する 加工の影響†

松田 健二* 清水 聡** 蒲田 裕志***
上谷 保裕**** 品川 不二雄***** 池野 進*****

Effect of Deformation on the Precipitates in Al-Mg₂Si Alloys Containing Silicon in Excess

by

Kenji MATSUDA*, Satoshi SHIMIZU**, Hiroshi GAMADA***, Yasuhiro UETANI****,
Fujio SHINAGAWA***** and Susumu IKENO*****

Precipitates formed by aging in deformed Al-Mg₂Si alloys were classified using high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) in order to understand the effect of excess silicon contents and deformation on precipitation. Two types of precipitates appeared on the dislocation in the deformed Al-Mg₂Si alloy including 0.4mass% silicon in excess (excess Si alloy) at early stage during aging at 473K. First one is the string-like precipitate that consisted of a lot of small precipitates linked as a string-beads along the dislocation line. Second one is the elongated type precipitate that is the end-on of the needle- or rod-shaped precipitate having the elongated cross section. There were a lot of the TYPE-C precipitates on the dislocation after a peak aging. There were the random type precipitates and β'' phase in the matrix which were independent on the existence of the dislocation. At the early stage during aging, a lot of the random type precipitates appeared in the matrix. Next, the β'' phase appeared and the coarse TYPE-A precipitates finally appeared at the over aged condition. It has been clarified in our recent work that the β'' phase, the TYPE-A and the TYPE-C precipitates are typical precipitates in the excess Si alloy. It was considered that the string-like precipitate grows to the elongated-type precipitate and then those transforms to the TYPE-C precipitate with progress of aging, because there is similarity of the arrangement of bright dots and orientation relationship in their HRTEM images between the string-like and elongated-type precipitates, and the TYPE-C precipitate. The β' phase increased and the TYPE-C precipitate decreased on the dislocation in the over aged alloy with decreasing of excess silicon contents. There were no TYPE-C precipitates and the β' phase predominantly appeared on the dislocation in the over aged alloy without excess silicon contents. It was found that the TYPE-C precipitate is a typical precipitate which appears inhomogeneously in the deformed excess Si alloy.

Key words: Aluminum-magnesium-silicon alloy, Excess silicon, Deformation, Precipitation, High resolution transmission electron microscopy

1 緒 言

著者らは、高分解能透過電子顕微鏡を用いて本系合金の中間相およびその前駆段階の時効析出物について研究し、¹⁾ 過剰シリコン組成の合金に析出する中間相には、従来知られていた六方晶系の β' 相²⁾ のほかに、A 型、³⁾ B 型⁴⁾ および C 型析出物⁵⁾ が存在すること、そしてこれらの中間相が時効の進行にともなってその数を変化させていること、⁵⁾ さらに β' 中間相の前駆相が存在することなどを報告している。一方、本系合金は加工熱処理などの方法によって機械的性質の改善がなされているが、加工熱処理の影響を析出物の構造を考慮して調べた報告はない。著者らは本系合金の時効硬化に対する加工熱処理

のメカニズムを明らかにするために、処理方法を溶体化処理後に加工してその後時効するという単純な方法を採用して、擬二元組成⁷⁾ と過剰シリコン組成^{8), 9)} の合金について調べてきた。また、過剰シリコン組成の合金を加工後に時効すると、時効初期には通常の時効処理では観察されない特異な形態の析出物が存在することを見出し、これが時効の促進を担っていると考えた。¹⁰⁾ しかしそのときは、本合金の中間相よりも初期の段階に存在する時効析出物の種類が分かっておらず、加工による析出物の構造変化があるかどうかは確認できなかった。

本研究では高分解能透過型電顕を用いて、加工後の時効によって過剰にシリコンを含む合金の中間相および中

† 原稿受理 平成 10 年 3 月 4 日 Received Mar. 4, 1998

* 正 会 員 富山大学工学部物質生命システム工学科 〒930-8555 富山市五福, Dept. Mater. Sci. Eng., Toyama Univ., Gofuku, Toyama, 930-8555

** 富山大学学部生 (現在 新潟ステンス(株)), 〒930-8555 富山市五福, Undergraduate School, Toyama Univ., Gofuku, Toyama, 930-8555

*** 新日軽(株)北陸製造所, 〒933-0947 高岡市本郷, Hokuriku Fab. Center, Shin-Nikkei Co. Ltd., Hongou, Takaoka, 933-0947

**** 正 会 員 富山県立大学総合研究所 〒939-0398 富山県射水郡小杉町, Res. Inst. Tech, Toyama Pref. Univ., Kosugi-machi, Toyama, 939-0398

***** 富山大学工学部物質生命システム工学科 〒930-8555 富山市五福, Dept. Mater. Sci. Eng., Toyama Univ., Gofuku, Toyama, 930-8555

間相以前に存在する相がどのように変化するかについて調べ、それら析出物の過剰シリコン量による変化についても調べたので、それらの結果について報告する。

2 実験方法

Al-1.0mass%Mg₂Si-0.4mass%Si 合金 (過剰 Si 合金) は、99.99mass% 純度のアルミニウム、99.9mass% マグネシウムおよび 99.9mass% シリコンインゴットを使用して作製した。比較のために Al-1.0mass%Mg₂Si-0.2mass%Si 合金 (0.2% 過剰 Si 合金) および Al-1.0mass%Mg₂Si 合金 (擬二元合金) も作製した。得られた鋳塊は、熱間および冷間圧延によって所定の厚さの板材とした。溶体化処理は 848K で 3.6ks 行った後に、氷水中に焼入れた。時効処理は、溶体化処理後の試料を 473K のシリコン油浴中で所定の時間保持して施した。加工を施す場合は、溶体化処理後に冷間圧延によって施し、その後時効処理した。透

過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用の試料は、時効処理した試料を電解研磨法によって作製した。使用した高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) はトプコン製 EM-002B 型である。

3 実験結果

Fig. 1 は、0.4% 過剰 Si 合金を溶体化処理後に 10% の加工をし、その後 473K で各時間の時効をほどこした試料の電顕明視野像である。Fig. 1 (a) は、0.48ks という時効の初期であり、加工で導入された転位のコントラストは確認されるが、母相の [100] 方向に沿って伸びる針状析出物はまばらである。Fig. 2 (a) は Fig. 1 (a) に見られる転位を拡大して観察しているが、母相の 110 逆格子点付近に対物絞りを入れて暗視野像で観察すると、Fig. 2 (b) に示したように白いコントラストに反転した、 β' 相あるいは β'' 相など本合金の準安定相は、これと同じ方法で暗視野像が得られるので、この部分に析出物が存在する可能性がある。Fig. 2 (c) は Fig. 2 (a) の○で囲った部分の HRTEM 観察結果であり、転位に沿った輝点の配列が観察される。輝点は約 0.45nm の間隔で 2 個から 7 個が母相の [100] 方向と約 40° の方向に平行に一直列にならんでおり、それらが断続的に続いている。また、それら輝点列には約 2 個の間隔で図中に矢印で示したような暗いコントラストが輝点列と垂直方向に伸びているのが観察されている。この間隔を測定すると約 0.9 ~ 1.0nm であった。この析出物を本文中で便宜上、紐状タイプの析出物と呼ぶことにする。

Fig. 3 (a) は同一条件で観察された別のタイプの析出物であり、写真中に示したように、Fig. 2 とは異なり、細長い形態の輝点配列がそれぞれ異なる X、Y および Z で示した三つの領域が隣り合って観察され、あたかも紐状タイプが凝集したかのようなのである。よく見るとそれぞれの領域で紐状タイプとほぼ同じ約 0.45nm の間隔で輝点配列が観察され、その列の方向 P は母相の [100] 方向と約 40° の角度関係を持ち、Fig. 2 (c) の紐状タイプの析出物の場合と一致している。さらに図中に Q で示した部分では輝点が 1.04nm の間隔で一列に並び、その列の方向が母相の [100] 方向と約 10° の角度関係を持っている。この 1.04nm という間隔は過剰 Si 合金に特有の過時効段階で現れる中間相である六方晶の C 型析出物の a 軸の長さ⁵⁾に等しく、また母相との角度関係も C 型析出物と類似している。しかし、C 型析出物では一辺が 1.04nm の正六角形の輝点配列が見られるのに対し、ここでは明瞭な輝点配列が見られていない。これを紐状タイプと区別して細長タイプの析出物と分類する。また、Fig. 3 (b) は転位の端に粒状に現れた析出物の断面 (以後、析出物断面と称する) であり、輝点が結晶構造に対応すると考えられる周期的な配列を示さないランダムタイプの析出物である。時効が進行して最高硬さ付近になった 1.8ks の場合 (Fig. 1 (b) 参照)、針状析出物の密度は高くなるが Fig. 1 (a) に比較して析出物は粗大化しており、とくに転位と思われるコントラスト近傍に析出物が多く存在していることが分かる。そのときの HRTEM

Fig. 1. Transmission electron micrographs in the deformed 0.4% excess Si alloy aged at 473K for several time. (a) 0.48ks, (b) 1.8ks and (c) 240ks.

Fig. 2. Transmission electron micrographs of the contrast look like a dislocation in the deformed 0.4% excess Si alloy aged at 473K for 0.96ks. (a) a bright field image, (b) a dark field image and (c) a HRTEM image of a region marked by a circle in (a).

Fig. 3. HRTEM images of another types of precipitates on the dislocation in the deformed 0.4% excess Si alloy aged at 473K for 0.96ks. (a) the elongated-type consisted of three parts marked by X, Y and Z, and (b) the random type precipitates. The contrast marked by D is a dislocation.

Fig. 4. A HRTEM image of two β'' phase in the matrix and on the dislocation in the deformed 0.4% excess Si alloy aged at 473K for 3.6ks. The contrast marked by D is a dislocation.

像を Fig. 4 に示す。この析出物断面は 75° の内角をもつ平行四辺形の輝点配列を示しており、 β'' 相¹¹⁾ の輝点配列と一致している。この場合は転位に接して現れていたが、大部分の β'' 相は転位とは関係せず母相中に析出していた。過時効段階である Fig. 1 (c) では析出物はさらに粗大化して長くなっており、図中に矢印で示したように析出物の長手方向に平行な断面の直径が大きいたことが分かる。これらを HRTEM 観察した結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 (a) と (b) は著者が過剰 Si 合金における特有の中間相であることを確認した C 型析出物⁵⁾ と A 型析出物³⁾ である。また、Fig. 5 (c) も本合金特有の中間相で

Fig. 5. HRTEM images of another types of precipitates in the deformed 0.4% excess Si alloy over aged at 473K more than 24ks. (a) the TYPE-C, (b) the TYPE-A and (c) the TYPE-B precipitates.

ある B 型析出物⁴⁾ であるが、その数は本実験条件下ではわずかであった。

このような各種の析出物の変化を時効時間に対して整理したのが Fig. 6 (a) である。比較のために加工のない試料の結果を Fig. 6 (b) に示した。Fig. 6 (a) において、時効初期には加工しない試料には存在しない紐状タイプ (●印) および細長タイプ (☆印) が存在するのが特徴であり、とくに細長タイプが多く存在している。また加工しない試料にも同様に観察されるランダムタイプの析出物 (○印) も存在している。時効が進行するとこれらはいずれも減少し、 β'' 相 (◇印) が多く観察されるように

Fig. 6. Changes in the relative frequencies of each precipitate in the 0.4% excess Si alloy aged at 473K with aging time. (a) deformed and (b) non-deformed specimen prior to aging. Symbols indicate as follows, ☆: the elongated type, ○: the random type, ●: the string-like, ◇: the β' phase, ▽: the TYPE-C precipitate, □: the TYPE-B precipitate and △: the TYPE-A precipitate.

なる。β'相が多くなる時効時間近傍は硬さ変化曲線において最高硬さを示す時効時間¹¹⁾であり、この付近からC型析出物(▽印)が現れ始める。C型析出物はFig. 6(b)の加工のない場合と比較して非常に多く現れており、全体の70%を占めるにまで増加する。その後、A型析出物(△印)も現れるがFig. 6(b)の加工のない場合と比較して本実験の時効時間の範囲では非常に多くなり支配的な中間相となった。加工した試料ではB型析出物はわずしか確認できず、また、β'相は今回の観察では確認されなかった。

Fig. 7は10%加工後に473Kで時効した試料において観察された各種類の析出物の割合を過剰シリコン量に対してまとめた結果を示している。この図では転位近傍および母相に存在するか否かを区別せずにまとめている。Fig. 7(a)は最高硬さまで時効した試料を観察した結果であり、●印の紐状の析出物はいずれの合金にも5~10%程度存在した。細長い形態の析出物(☆印)は擬二元合金で最も多く、過剰シリコン量の増加とともに減少した。加工を施さない試料にも存在したランダムタイプの析出物(○印)はいずれの合金にも約20%存在した。◇印のβ'は擬二元系合金では非常に少ないが、過剰シリコン成分になると、その割合は急激に増加し、0.4%過剰Si合金では50%にまで達しており、過剰シリコン組成の影響が大きいことが分かる。Fig. 7(b)は10%加工した各合金を473Kで60ksの過時効を施したときの存在割合を示している。紐状、細長い形態、ランダムタイプ、平行四辺形タイプの析出物およびβ'相の割合は大きく

Fig. 7. Changes in the relative frequencies of each precipitate in the peak aged (a) and over aged (b) specimens at 473K with excess Si contents. Symbols indicate as follows, ☆: the elongated type, ○: the random type, ●: the string-like, ◇: the β' phase, ▽: the TYPE-C precipitate, □: the TYPE-B precipitate, △: the TYPE-A precipitate, ◆: the parallelgram type precipitate and ▼: β' phase.

減少し、擬二元合金ではβ'相が95%と主たる析出物として観察された。これに対してC型析出物は擬二元合金では観察されないが、0.2および0.4%過剰Si合金ではそれぞれ30%、70%と増加した。β'相、A型、B型およびC型析出物が過剰Si合金に現れやすいことは既に報告⁵⁾しているが、加工した試料においても同様に時効析出に対して過剰シリコン組成が影響することが分かった。特に加工した試料では、C型析出物の増加が著しくなることから、この析出物が過剰シリコン組成の合金系において加工によって導入された転位上、あるいはその近傍に析出しやすい性質を持つことが明らかになった。C型析出物については、銅を含む本系合金においてB'相として同じ格子定数を持つ析出物の存在がDumoltらによって報告されている。¹²⁾彼らによればこのB'相の格子定数はSiを含むAl-Cu-Mg合金に現れるQ相に似ていることから、本合金の中間相であるβ'相の構成元素として銅を含む場合、格子定数が変化しB'相として析出するとしている。しかし、本実験で用いた合金には0.01mass%以上の銅は含まれていないこと、C型析出物の化学組成分析において銅が検出されていない⁵⁾ことから、この析出物は本合金に不均一析出する性質を持つ特有の析出物であることが明らかになった。

4 考 察

本結果で加工熱処理を加えたときの大きな特徴の一つとして、加工しない場合にはわずしか観察されなかったC型析出物が全体の70%に達するほど多量に析出するという現象がある。加工によって増加するC型析出物に

Fig. 8. Comparison of changes in the relative frequencies of each precipitate in the deformed 0.4% excess Si alloy aged at 473K with aging time between (a) on the dislocation and (b) in the matrix.

Fig. 9. Schematic illustration of the crystallographic orientation relationship between the string-like-type, elongated-type and the TYPE-C precipitates. Symbol ● indicates lattice points of the TYPE-C precipitate and symbol ○ indicates typical arrangement of bright dots of the string-like-type and elongated-type precipitates. Subscripts of m and c indicate the matrix and the TYPE-C precipitate, respectively.

対して、加工の影響をより詳細に調べるために転位近傍で観察された析出物と転位から離れた母相中で観察された析出物とを区別して各析出物の時効時間に対する変化を整理し直したのが Fig. 8 である。紐状は HRTEM 像と暗視野像により、明らかに粒状の領域が異なる形状を取る場合は紐状とし、形状が明らかに直線的であると同時に HRTEM 像で C 型析出物の輝点配列を示さないものを細長タイプとしている。また、HRTEM 像で輝点配列が C 型析出物のそれと一致したときに C 型析出物として

いる。Fig. 8 (a) は転位近傍で観察された析出物の変化であるが、時効初期には細長タイプが多く、時効が進行すると C 型析出物が多く現れるが、 β'' 相はわずかしが観察されていない。これに対して、Fig. 8 (b) に示した転位と離れて観察された母相中の析出物は、時効初期にはランダムタイプと平行四辺形タイプが多く観察されている。ランダムタイプが多く観察され始める時効時間は、Fig. 8 (a) の細長タイプのそれと比較して若干遅れている。A 型析出物は転位の有無に関係なく、転位近傍と母相の両者において多く観察されている。母相中の C 型析出物に関しては、析出物近傍の転位が薄膜試料の表面に逃げた結果、あたかも転位とは無関係に母相中析出したかのように観察されたとも考えられ、詳細は今後の検討課題である。

本結果から、転位あるいはその近傍での時効析出物の変化は次のように考えられる。時効の初期に転位上に紐状タイプの析出物が現れ、それが細長タイプの析出物へと変化する、さらに C 型析出物へと移行する。また、C 型析出物の一部は過時効段階で A 型析出物に変化する可能性もある。一方、転位とは関係が少ない母相中では、ランダムタイプの析出物あるいは β'' 相が現れ、わずかに B 型析出物も析出し、それらすべては最終的に A 型析出物へと変化すると思われる。Fig. 9 は、先に示した紐状、細長タイプおよび C 型析出物の HRTEM 像における輝点配列を母相との角度関係を考慮して模式化して示した図である。○印で示した 0.45nm の輝点の配列は、紐状タイプおよび細長タイプの析出物に見られたものであり、母相の $[100]$ 方向と 40° の角度関係を持っている。また、●印は C 型析出物の格子点を示しているが、C 型析出物の $[2\bar{1}1]_c$ 方向は母相の $[100]$ 方向と 10° の角度関係を持っている。注目すべき点は、0.45nm の間隔でならぶ輝点列が六方晶である C 型析出物の $[10\bar{1}0]$ 方向に完全に一致していることと、0.45nm の間隔が C 型析出物の $(20\bar{2}0)$ 面の間隔と一致していることである。すなわち、転位上に現れる析出物は 0.45nm の間隔もしくはその整数倍の長さに対応する微細なものであり、それらが母相の $[100]$ 方向に対して 40° という角度関係を持って転位上にいくつも析出するため、紐状に連なって観察されることが考えられる。時効の進行にともなってこの微細な析出物は凝集して細長い形態となるために、部分部分で輝点配列の向きが異なるように見られる。しかし、これらはいずれも基本的に同一の輝点配列を持っており、時効の進行とともに C 型析出物の結晶格子をとるように変化している。さらに時効時間が進行すると析出物は粗大化するとともに結晶構造の再配列が起こり、最終的に単一の C 型析出物へと変化すると思われる。

5 結 言

Al-Mg₂-Si 系合金の時効析出物に対する加工と過剰シリコン濃度の影響を調べるために、高分解能電子顕微鏡を用いて析出物を分類した。得られた結果を要約すると次の通りである。

(1) 0.4% 過剰 Si 合金を加工後に時効すると、時効初期には転位上に紐状タイプと細長タイプの析出物が観察され、時効が進行すると C 型析出物が転位上に多く観察されるようになった。転位とは無関係に母相中に現れる析出物として、時効初期にはランダムタイプの析出物が多く、時効が進行すると β'' 相が多くなった。A 型析出物は転位の有無に関係なく時効後期に支配的な析出物となった。

(2) 紐状および細長タイプの析出物に観察された輝点配列は、それらの間隔および母相との角度関係において、C 型析出物のそれと類似した特徴が多く見出され、時効の進行に伴って、紐状タイプから細長タイプ、そして C 型析出物へと因果関係を持って変化していると考えられた。

(3) 過剰シリコン量が低くなると、過時効段階では転位上には C 型析出物の他に β' 相が多く観察されるようになり、過剰シリコンを含まない擬二元組成の合金では転位上に現れる析出物のほとんどが β' 相であった。

(4) C 型析出物は、銅を含まない過剰シリコン組成の本系合金を、加工後に時効すると不均一に現れる析出物であることが分かった。

使用した合金の化学分析をしていただいた新日軽株式会社技術課の皆様に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop and M. J. Couper, Materials Science Forum, **217-222**, 713 (1996).
- 2) 松田健二, 池野 進, 多々静夫, 日本金属学会誌, **57**, 1107 (1993).
- 3) K. Matsuda, S. Tada, S. Ikeno, T. Sato and A. Kamio, Scripta Met. Mater., **32**, 1175 (1995).
- 4) K. Matsuda, S. Ikeno, T. Sato and A. Kamio, Scripta Mater., **34**, 1797 (1996).
- 5) K. Matsuda, S. Ikeno, T. Sato and A. Kamio, Materials Science Forum, **217-222**, 707 (1996).
- 6) 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**, 493 (1997).
- 7) 松田健二, 寺崎 稔, 多々静夫, 池野 進, 軽金属, **43**, 127 (1993).
- 8) 松田健二, 寺崎 稔, 多々静夫, 池野 進, 軽金属, **45**, 95 (1995).
- 9) 松田健二, 岩下綱樹, 石動正和, 蓮覚寺聖一, 上谷保裕, 池野 進, 軽金属, **47**, 385 (1997).
- 10) K. Matsuda, S. Tada and S. Ikeno, Proceedings of ICAA-4, **1**, 605 (1994).
- 11) 池野 進, 松田健二, 寺木武志, 寺山清志, 蓮覚寺聖一, 品川不二雄, 上谷保裕, 軽金属, **47**, 527 (1997).
- 12) S. D. Dumolt, D. E. Laughlin and J. C. Williams, Scripta Met., **18**, 1347 (1984).