過剰マグネシウム型 Al-Mg₂Si 合金に対する加工熱処理の影響†

松田 健二* 橋本 功一** 上谷 保裕***
蓮覚寺 聖一**** 品川 不二雄**** 池野 進****

Effect of Thermo Mechanical Treatment on Al-Mg₂Si Alloy Containing Magnesium in Excess

by

Kenji MATSUDA*, Kouichi HASHIMOTO**, Yasuhiro UETANI***, Seiichi RENGAKUJI****,
Fujio SHINAGAWA**** and Susumu IKENO****

The effects of the pre aging and the deformation on the Al-1.0mass%Mg₂Si-0.4mass% Mg (excess Mg) alloy were investigated by hardness measurement, tensile test and transmission and scanning electron microscopy to improve its mechanical properties, especially elongation. The time achieving to the maximum hardness ($t_{\max}$) in the specimen with deformation by 1% prior to final aging at 473K was shortened and the value of maximum hardness ($HV_{\max}$) was not changed to be compared with that in the specimen without deformation. In the tensile test of this specimen, the value of the elongation was higher, and values of the ultimate tensile strength (U.T.S.) and the 0.2% proof stress (0.2% P.S.) were slightly lower than those of the specimen without deformation. The value of U.T.S., 0.2% P.S. and elongation of the specimen final aged at 473K to $HV_{\max}$ after pre aging at 423K for 6ks were higher than those of the specimen without pre aging. The thermo mechanical treatment (TMT), which means combination of the deformation by 1%, pre aging at 423K for 6ks and final aging at 473K to $HV_{\max}$, improved U.T.S., 0.2%P.S. and elongation of the specimen and a total time of aging treatment was shortened. The TMT specimen was almost revealed the fracture surface of the transgranular fracture, while fracture surfaces of specimens improved their elongation by pre aging or deformation prior to final aging at 473K to $HV_{\max}$ was mixed feature with the transgranular fracture in the intergranular fracture. The width of the precipitate free zone in the TMT specimen was more narrow than those of specimens either with deformation or with pre aging. When manganese of 0.5mass% was added to the excess Mg alloy, the grain size of this alloy was refined from 550 μ m to 50 μ m and its U.T.S., 0.2%P.S. and elongation were further improved. Finally, 290MPa of U.T.S. and 18% of the total elongation were obtained in the excess Mg alloy containing 0.5mass%Mn by TMT.

Key words: Aluminum-magnesium-silicon alloy, Excess magnesium, Thermo-mechanical treatment, Tensile test, Elongation, Electron microscopy

1 緒 言

本系合金に加工熱処理法を適用する研究は古くからなされている^{1)~3)}が、未だにその結果が系統的に整理されていない。その理由は、本系合金はアルミニウムサッシ材等に実用されてきたため、アルミニウム合金中で中程度の強度であれば実用上問題がなく、極限までの機械的特性の向上が緊急な課題ではなかったためと推察される。しかし近年、本系合金は自動車や鉄道車両の車体用材料としての使用^{4), 5)}が注目され、さらなる機械的性質の改善が望まれている。

著者らは以前に、本系合金に一連の加工熱処理を適応して、擬二元系組成、過剰シリコンおよび過剰マグネシウム組成の合金において、加工熱処理を適用することにより硬さの改善が見られることを報告した。⁶⁾ そのとき、過剰シリコン組成の合金の伸びを改善するためには大き

な前加工が必要であったのに対して、過剰マグネシウム組成の合金では、加工熱処理した過剰シリコン組成の合金と同程度の伸びを得るために特別の処理を必要とせず、延性で見ると過剰マグネシウム組成の合金が非常に有利であるという可能性を見出した。

本研究では、特に過剰マグネシウム組成の合金に対する予備時効および時効前の前加工の影響について、硬さ測定、引張り試験およびTEM観察によって調べ、加工熱処理効果を明らかにすると同時に、加工と熱処理の組み合わせで伸びを改善した結果について報告する。

2 実験方法

使用した Al-1.0mass%Mg₂Si 合金 (擬二元合金)、Al-1.0mass%Mg₂Si-0.4mass%Mg 合金 (過剰マグネシウム合金)、Al-1.0mass%Mg₂Si-0.4mass%Si 合金 (過剰シリコン合金) は、99.99mass% アルミニウム、99.9mass% マグネ

† 原稿受理 平成 10 年 3 月 9 日 Received Mar. 9, 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 東京タングステン(株)) 〒930-8555 富山市五福, Undergraduate Student, Toyama Univ., Gofuku, Toyama, 930-8555

*** 正 会 員 富山県立大学総合研究所 〒939-0189 富山県射水郡小杉町, Res. Inst. Tech., Toyama Pref. Univ., Kosugi-machi, Toyama, 939-0189

**** 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

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。また、0.5mass% のマンガンを追加した過剰マグネシウム合金は、99.9mass% 電解マンガンを使用して同様に作製した。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。この板材から引張試験片と硬さ測定用試料、電顕観察用試料をそれぞれ切り出した。引張試験片は、既報⁷⁾と同様、標点間距離 75mm、幅 6mm、厚さ 0.8mm の平行部を持つ板状試験片とした。溶体化処理は、848K で 3.6ks 行った後、氷水中に焼き入れた。時効処理は最終時効温度を 473K とし、時効の前の加工（前加工）を硬さ測定用試料と電顕観察用試料に対してほどこす場合は、溶体化処理の後に冷間圧延によってほどこし、引張試験片に対しては初期ひずみ速度 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で所定のひずみ量まで引張ってほどこした。予備時効をほどこす場合は、343、373 および 423K の温度で 0.6、6 および 60ks を溶体化処理の後にそれぞれ行った。硬さ測定は明石製作所製 MVK-BII を荷重 0.98N で使用し、引張試験は、インストロン型の島津製作所製 DSS-5000 型を使用した。時効析出組織の観察には、透過型電子顕微鏡 (TEM) はトプコン製 EM-002B 型を 200kV で使用し、破断面観察にはトプコン製 ECP-1 型走査型電子顕微鏡を使用した。

Fig. 1. Effect of the amount of deformation on age hardening curves in the excess Mg alloy aged at 473K after deformation.

Fig. 2. Transmission electron micrographs in the excess Mg alloy without deformation (a) and with deformation by 1% (b) prior to final aging at 473K to their maximum hardness.

3 実験結果

3.1 加工の影響

Fig. 1 は、過剰マグネシウム合金を 0 ~ 60% までの加工後に 473K で時効したときの時効硬化曲線であり、いずれの試料も加工による硬さが上昇した後、時効によ

Fig. 3. A result of the tensile test of four kinds of specimens with deformation by 1% (a) and without deformation in the excess Mg alloy (b), and without deformation in the balanced alloy (c) and in the excess Si alloy (d) prior to final aging at 473K to their maximum hardness. ϵ_{total} and ϵ_{uts} mean the total amount of elongation and the elongation to U.T.S., respectively.

Fig. 4. Scanning electron micrographs of the fracture surfaces in the excess Mg alloy with deformation by 1% (a) and without deformation (b) prior to final aging at 473K to their maximum hardness.

Fig. 5. A result of the tensile test of three kinds of specimens final aged at 473K to their maximum hardness after pre aging at 423K for 6ks. (a) the excess Mg, (b) the balanced and (c) the excess Si alloys.

で硬さはさらに増加し最高硬さを迎えて減少している。時効の前に 10% 以下の加工をした試料の最高硬さは、加工のない試料と比較して大きな差異はなかったが、30 および 60% 加工した試料では、わずかに最高硬さは増加した。本論文では、加工後の時効硬化能が高く、最高硬さに到達する時間の短縮が認められた 1% 加工の試料について観察した結果について述べる。Fig. 2 は、過剰マグネシウム合金を 473K で最高硬さまで時効した試料と、1% 加工後 473K で最高硬さまで時効した試料の時効析出状態を TEM 観察により確認した結果を示している。加工なしの Fig. 2 (a) に比較して、1% の加工後に時効した Fig. 2 (b) では転位と思われるコントラストの部分に粗大な析出物が析出して組織が荒くなっており、加工にともなう時効硬化能の低下の原因が時効析出組織の不均一性に起因していると考えられる。次にこれらの試料を引張試験した結果を示す。Fig. 3 (a) は 1% 加工後、473K で最高硬さに達する時効処理をした過剰マグネシウム合金における引張試験の結果である。比較のために、加工のない試料を 473K で最高硬さまで時効した過剰マグネシウム合金 (Fig. 3 (b)), 擬二元合金 (Fig. 3 (c)) および過剰シリコン合金 (Fig. 3 (d)) の結果も示す。Fig. 3 (a) と (b) を比較すると、最高引張強さおよび 0.2% 耐力にはほとんど変化がなかった。しかし、最高引張強さまでの伸び (ϵ_{UTS}) および全伸び (ϵ_{total}) はともに加工した試料の方が大きい。また、Fig. 3 (a) の時効の前に加工した過剰マグネシウム合金は、Fig. 3 (c) の擬二元合金よりも強度、伸びともに高い値を持っていた。Fig. 3 (d) の過剰シリコン合金との比較では、Fig. 3 (a) の時効の前に加工した過剰マグネシウム合金の強度は過剰シリコン合金のそれよりも低い、伸びは約 4 倍も改善されている。Fig. 4 は Fig. 3 (a) と (b) に対応する過剰マグネシウム合金の破断面をそれぞれ SEM 観察した結果である。Fig. 4 (a) の時効の前に加工した試料では、粒界破断と粒内破断が混在しているのに対して、前加工のない試料では大部分が粒界破断であった。写真は省略するが、Fig. 4 (b) の粒界破面を高倍率で観察すると微細な

ディンプルをともなった粒界延性破断⁷⁾であることが確認された。

3・2 二段時効の影響

過剰マグネシウム合金においても二段時効の処理条件によっては、通常の単なる時効処理におけるよりも硬さが低下するいわゆる負の効果⁸⁾が見られるが、ここでは止の効果がみられる 423K で 6ks の予備時効後、473K で最高硬さに達するまで最終時効する方法を二段時効処理として採用した。そのときの引張試験の結果を Fig. 5 に示す。過剰マグネシウム合金 (Fig. 5 (a)) の強度は、擬二元合金 (Fig. 5 (b)) よりも高いが、過剰シリコン合金 (Fig. 5 (c)) よりも低い。一方、過剰マグネシウム合金の伸びに注目すると、二段時効したことによって伸びは低下しておらず、いずれの合金よりも大きくなっている。また、二段時効しない Fig. 3 (b), (c) および (d) と、Fig. 5 (a), (b) および (c) をそれぞれ比較すると明らかのように、過剰マグネシウム合金だけが、予備時効によって強度と伸びの両方が改善されていることがわかる。Fig. 6 は Fig. 5 (a) と同じ処理をほどこした試料を TEM 観察した結果である。二段時効した過剰マグネシウム合金の

Fig. 6. A transmission electron micrograph in the excess Mg alloy final aged at 473K to its maximum hardness after pre aging at 423K for 6ks.

Fig. 7. Scanning electron micrographs of the fracture surfaces in the excess Mg alloy final aged at 473K to its maximum hardness after pre aging at 423K for 6ks.

時効析出組織は、Fig. 2 (a) の通常の時効をほどこした試料よりも微細になっていることが分り、強度の増加の原因が組織の微細化にあると考えられる。二段時効した過剰マグネシウム合金の破断面を SEM 観察して Fig. 7 に示す。Fig. 4 (b) の二段時効していない試料に比較すると、粒内破断によると思われるディンプルの領域が多いように観察され、伸びの値が二段時効した試料の方が少し大きいことに対応していると思われる。

3・3 加工と二段時効の影響

以上の結果から、過剰マグネシウム合金は加工後に時効した場合は、伸びは向上したが強度は変化しなかったのに対して、二段時効をほどこすと、強さと伸びの両方が改善されることが分かった。しかし、二段時効は最終時効終了までに要する全時効時間が長くなるので、予備時効の前に加工をすることで 473K での最終時効段階における時効時間を短縮できるのではないかと考えた。そこで、溶体化処理後に 1, 5 および 10% の低加工を施し、

Fig. 8. Effect of the amount of deformation on the age hardening curves in the excess Mg alloy final aged at 473K after deformation and pre aging at 423K for 6ks.

Fig. 9. A result of the tensile test in the thermo mechanical treated (TMT) excess Mg alloy final aged at 473K to their maximum hardness. TMT with 1% (a), 5% (b) and 10% (c) deformation. (d) A scanning electron micrograph of the fracture surface of the specimen in (b).

引き続き 423K で 6ks の予備時効をして、473K で最終時効した（この節では、この処理を加工熱処理と称する。）ときの時効硬化曲線を Fig. 8 に示す。加工熱処理した試料の最高硬さは二段時効処理のみの試料（▲印）よりも若干低下したが、二段時効も加工熱処理もしない試料（◇印）に比較すると、最高硬さは高い。また、二段時効する場合は、最高硬さに到達する時間は予備時効段階も含めて約 30ks であるが、加工熱処理した試料では加工に約 0.6ks 要するとしても 12.6ks であり、全時効時間と

Fig. 10. Transmission electron micrographs of the precipitate free zones in the excess Mg alloys final aged at 473K to their maximum hardness. (a) conventional aging at 473K, (b) [1% deformation] + [final aged at 473K], (c) [pre aged at 423K for 6ks] + [final aged at 473K] and (d) [1% deformation] + [pre aged at 423K for 6ks] + [final aged at 473K].

Fig. 11. Results of the tensile tests in the excess Mg alloy containing 0.5mass% Mn aged at 473K to their maximum hardness. (a) conventional aged at 473K and (b) [1% deformation] + [pre aged at 423K for 6ks] + [final aged at 473K].

して1/3の短縮になっている。したがって、加工熱処理した試料では最高硬さと到達時間が短縮されるという予想が適切であったことが分かる。Fig. 9はこのときの引張試験の結果である。強度はFig. 5 (a)に示した二段時効のみの試料のほうが、Fig. 9 (a)～(c)の加工熱処理した試料よりもわずかに高いが、伸びはFig. 9 (a)に示した加工熱処理において1%の前加工した試料が最も高くなっており、わずか1%の前加工と二段時効の組合せによって強度と伸びが同時に改善されることが明らかになった。また、この試料の破断面をSEM観察したのがFig. 9 (d)であるが、これまでのような粒界破断と粒内破断の混在ではなく、大部分が粒内破断と破断形態が大きく変化した。

一般に、時効硬化型アルミニウム合金の伸びに対しては粒界近傍に形成される無析出物帯 (PFZ) が大きく寄与することが知られており^{9), 10)} Al-Mg-Si 合金においても同様の報告¹¹⁾ がなされている。そこで、本実験条件で用いた各処理を施した試料の結晶粒界をTEM観察した結果をFig. 10に示す。Fig. 10 (a)の加工後に時効した試料のPFZの幅は約 $0.17\mu\text{m}$ で、Fig. 10 (b)の加工なしの場合は約 $0.2\mu\text{m}$ とほぼ同じであった。また、二段時効したときの結晶粒界をTEM観察した結果がFig. 10 (c)であるが、PFZの幅は約 $0.1\mu\text{m}$ であり、Fig. 10 (a)および(b)に比較して約1/2に減少した。加工後に二段時効した試料のPFZをFig. 10 (d)に示すが、PFZの幅はこれまでの処理の中で最も狭い $0.08\mu\text{m}$ であった。また、PFZの幅が広い試料において粒界析出物がとくに増加するといった傾向は見られなかった。したがって、PFZの幅が狭い試料では粒界近傍での優先的な変形が妨げられ、粒界での割れの発生頻度が抑えられるとともに、粒界での優先的な割れの伝ばも妨げられて延性が改善されたのではないかと推察される。しかし、粒界破断がPFZの幅のみに支配されるとはいえないので詳細な機構については今後の課題である。

3・4 マンガン添加の影響

$0.2\text{mass}\%$ 以上のマンガンの添加による結晶粒径の微細化が伸びの改善に有効であることが著者らの過去の研究^{7), 12)～14)}から推測されたので、過剰マグネシウム合金にマンガンを追加して更なる伸びの改善を試みた。写真は省略するが、 $0.5\text{mass}\%$ のマンガンを追加した結果、マンガン無添加の試料で約 $550\mu\text{m}$ であった平均結晶粒径は約 $50\mu\text{m}$ に微細化され、著者らの従来の結果から伸びの改善に非常に有望であることが期待できた。この試料を473Kで最高硬さまで時効して引張試験を行った結果をFig. 11 (a)に示す。マンガン無添加のFig. 3 (b)の結果と比較して、マンガン添加した合金では強度と伸びの両方が改善されていることがわかる。また、Fig. 9 (a)のマンガン添加していない過剰マグネシウム合金を加工熱処理した結果とFig. 11 (a)とを比較すると、マンガン添加するだけで強度と伸びは大きく改善されることが明らかである。さらに、Fig. 11 (b)はマンガン添加した合金

Fig. 12. Scanning electron micrographs in the excess Mg alloy containing 0.5mass% Mn aged at 473K to their maximum hardness. (a) conventional aged at 473K, (b) [1% deformation] + [pre aged at 423K for 6ks] + [final aged at 473K]. (c) an enlarged photograph of (b). (d) a transmission electron micrograph of the PFZ in the specimen of (b).

に1%加工の加工熱処理をほどこした試料の結果であるが、強度と伸びはさらに改善され、最高引張強さで約290MPa、全伸び約18%が得られた。このときの破断面をFig. 12 (a)～(c)に示す。マンガン添加した過剰マグネシウム合金では、Fig. 12 (a)の加工熱処理していない試料もFig. 12 (b)の加工熱処理した試料のいずれも、Fig. 12 (c)に示したようなディンプルをともなった粒内破断の形態を示した。また、このときのPFZをFig. 12 (d)に示すが、幅は約 $0.08\mu\text{m}$ と狭いものであった。

4 結 言

Al-Mg-Si系合金、特にマグネシウムを過剰に含むAl-1.0mass%Mg₂Si合金の機械的性質を改善するために、二段時効および時効前の前加工をほどこし、その影響を硬さ測定、引張試験、TEMおよびSEM観察によって調べた。得られた結果を要約すると次の通りである。

(1) 時効前に加工した試料では、最高硬さの値は変化せず、最高硬さと到達時間が短縮された。その試料の引張試験では、0.2%耐力および最高引張強さが若干低下したが、伸びは改善された。

(2) 423Kで6ksの予備時効の後、473Kで最終時効をおこなうと、過剰マグネシウム合金では予備時効なしの場合よりも最高硬さ、0.2%耐力、最高引張強さおよび伸びが改善された。

(3) 二段時効と加工の組合せ処理を行うと、最高硬さ、0.2%耐力、最高引張強さおよび伸びがいずれも改善され、さらに全時効時間の短縮が可能となった。

(4) 二段時効あるいは加工のいずれかによって伸びが改善された試料では、破断面は粒内破断と粒界破断の混在状態であった。加工と二段時効の両方を組合せた場合には、大部分が粒内破断となり、PFZの幅は二段時効あるいは加工のない場合に比較して狭くなっていた。

(5) 過剰マグネシウム合金にマンガンを微量添加すると、結晶粒径は 50 μ m にまで微細化され、最高硬さ、0.2% 耐力、最高引張強さおよび伸びが大きく改善された。さらにこの合金に加工と二段時効をほどこすと、さらに強度と伸びは改善され、最高引張強さで 290MPa、全伸びで 18% が得られた。

実験に使用した合金の化学組成分析をしていただいた、新日軽(株)北陸製造所技術課の皆様に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 金子純一, 軽金属, **27**, 384 (1977).
- 2) 宇野照生, 馬場義雄, 日本金属学会誌, **45**, 465 (1981).
- 3) H. J. Rack and R. W. Krenzer, Met. Trans., **8A**, 335 (1977).
- 4) A. K. Gupta, D. J. Lloyd and M. J. Bull, SAE Technical paper, No.960164, 39 (1996).
- 5) 細見彌重, 金属, **65**, 24 (1995).
- 6) 池野 進, 角地秀介, 前 健彦, 多々静夫, 軽金属, **33**, 3 (1983).
- 7) 池野 進, 松田健二, 上谷保裕, 多々静夫, 軽金属, **38**, 394 (1988).
- 8) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 白石泰久, 軽金属, **29**, 197 (1979).
- 9) 川畑 武, 軽金属, **33**, 38 (1983).
- 10) M. Abe, K. Asano and A. Fujiwara, Met. Trans., **4**, 1499 (1973).
- 11) J. M. Dowling and J. W. Martin, Acta Met., **24**, 1147 (1976).
- 12) 池野 進, 福持泰明, 上谷保裕, 多々静夫, 軽金属, **36**, 429 (1986).
- 13) 池野 進, 福持泰明, 上谷保裕, 多々静夫, 軽金属, **37**, 192 (1987).
- 14) 松田健二, 上谷保裕, 多々静夫, 池野 進, 軽金属, **40**, 580 (1990).

書 評

“人と金属と技術の昭和史” — 雑誌「金属」の 67 年 —

長崎 誠三 (編著)

(1998 年, アグネ技術センター発行, A5 判, 301 ページ, 定価 2500 円)

本書は我が国の金属工学の昭和期の発展の道程を雑誌「金属」に掲載された記事を中心に辿ったものである。雑誌「金属」は 1931 年 (昭和 6 年) に創刊され現在まで続いている長い歴史を有し、広汎な材料技術分野を取り扱った特徴ある技術雑誌である。従って本書では、“金属工学”の歴史を軸として技術と人そして文化の流れを広範囲に紹介している。

本書の内容の概略を示すと、“「金属」誌 67 年のあゆみ”, “先輩達の足跡”, “「金属」誌が伝える学会誕生のいきさつ”, “「金属」誌にみる戦後の学園事情”, “「金属」誌に載ったちょっと変わった記事”, “大仏鑄造をめぐる論争”, “御首のとれた薬師寺月光菩薩修理秘話”, “追悼記”である。“「金属」誌 67 年…”では、創刊の経緯から今日に至るまでを様々な人の記事に基づいて紹介している。そこにはまさに、日本の歴史の流れを垣間見ることができる。また、「先輩達の足跡」では、近重眞澄, 村上武次郎, 茅 誠司, 増本 量先生など偉大な先人の研究生活と研究の流れが各々の先生本人の筆で書かれた記事として紹介され、各先生の研究フィロソフィーと研究姿勢を読み取ることが出来、大変興味深い。さらに“「金属」誌が伝える学会誕生…”では、1937 年 (昭和 12 年) 金属学会の設立などにまつわる貴重な話が展開されている。“大仏鑄造…”と“御首の…”では白鳳や天平の工人の技術の高さに驚かされ、加えて現代の科学による分析・解析および修理の仕事に敬服する。ところで、我が国が次世代の世界の科学技術を先導できるかどうか不透明な現在、我々の先達の歩みを振り返ることも必要と考える。この点で、本書は時機を得たもので、我々に示唆に富む多くのことを与えてくれる。

このように本書は、「金属工学」を中心とした多様な内容が多角的に編れ、専門書とは全く趣を異にしているので、金属分野に限らず多くの分野の研究・技術者に、また若い学生の人たちにもご一読をお薦めしたい。

(岡山大学 高田 潤)