鑄造用 Al-7%Si-0.3%Mg 合金の 473 K における時効析出物の 透過型電子顕微鏡観察

TEM Observation of Precipitates in Cast Al-7%Si-0.3%Mg Alloy Aged at 473 K

土屋大樹*・牧田悠暉**・李昇原*
才川清二*・池野進***・松田健二*
Taiki TSUCHIYA, Yuki MAKITA, Seungwon LEE,
Seiji SAIKAWA, Susumu IKENO, Kenji MATSUDA

(Received March 4, 2019)

Al-Si-Mg casting alloys are widely used as practical materials due to their good castability, pressure resistance, corrosion resistance and excellent mechanical properties. Many researches have investigated about Al-Si-Mg casting alloy for improving the properties mentioned above. However, few reports are available about precipitation sequence and types of precipitates using transmission electron microscopy (TEM). Previously, we have reported the age-hardening of Al-10mass%Si-0.3mass%Mg alloy from the aspect of mechanical property improvement. It is needed to investigate the shape of precipitate, the distribution of precipitate and the structure of precipitate to understand precipitation hardening of Al-Si-Mg casting alloys. In this research, Al-7mass%Si-0.3mass%Mg alloy was selected and investigated due to chemical composition similarity of A356. Alloy was prepared by casting and demolded at 773 K. Then, ice-water quenched. Aging treatment was conducted at the temperature of 473 K and 20 Hv of age-hardenability was obtained. With TEM observation, several precipitates were observed during aging treatment. Close inspection of SAED pattern and inverse fast Fourier transformation (IFFT) confirmed parallelogram type precipitate, Type-A precipitate, β' precipitate, and Si phase.

Key Words: Al-Si-Mg Alloy, Age-hardening, Precipitates, TEM

1. 緒言

鑄造用 Al-Si-Mg 系合金は、実用材として著名な合金であり、鑄物に時効処理を施し、その時効硬化挙動及び析出過程について研究を行った報告が幾つかある^{1)~4)}。井上らは Al-9%Si-0.3%Mg 合金で T5 処理における二段時効挙動について調査し、示差走査熱分析 (DSC) 測定の結果から、透過型電子顕微鏡 (以下 TEM と称する) 観察で観られる組織の中に β'' 相が存在することを推察した³⁾。Mishra らは、Cu を含む 339 アルミニウム合金で T5 処理及び T6 処理を行った析出過程を調査しており、T5 処理した場合は、 S' (Al_2CuMg) 相と Si 相、T6 処理では β' (Mg_2Si) 相と Si 相の存在を見出している⁴⁾。いずれの報告にも展伸材である 6000 系 Al-Mg-Si 合金の中間相である β'' 相と β' 相の存在が指摘されており、鑄造用 Al-Si-Mg 系合金の時効硬化挙動を理解するには、これら二つの相の存在が重要であると考えられる。

我々は、過去に Al-10mass%Si-0.3mass%Mg 合金における

析出過程が本質的にどのような過程を取るかを調べる目的で、鑄造後に加工し、溶体化処理を加えた試料を作成して時効析出過程を調べて、本質的な時効析出過程が、6000 系アルミニウム合金の過剰 Si 型合金 (以後、過剰 Si 型合金と称する) の時効過程に類似していることを明らかにして報告した²⁾。さらに、溶体化処理後に所定の時効温度に直接焼入れを行う処理と、一旦氷水中に焼き入れた後に所定の時効温度に保持する処理を比較して、時効温度が高くなるにつれて両者の最高硬さに差異が生ずることを明らかにし、その差が時効初期に G. P. ゾーンが生成するか否かで発生すると推論した³⁾。また、様々な二段時効処理を行い、加工後に溶体化処理を施した試料では、過剰 Si 型合金で見られるいわゆる“負の効果”が顕著ではないこともすでに報告している³⁾。こうした結果は、鑄造後に直ちに溶体化処理した試料においても類似した傾向にあった³⁾。一方、溶体化処理を行わずに時効した場合にも、時効硬化が顕著に起こることは報告したとおりであるが²⁾、その時の時効析出物の形状や結晶構造、結晶粒内部における析出物の分

* 富山大学大学院 理工学研究部 (〒 930-8555 富山県富山市五福 3190)

Graduate School of Science and Engineering, for Research, University of Toyama (3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555, Japan)

** 富山大学大学院 理工学教育部 (〒 930-8555 富山県富山市五福 3190)

Graduate School of Science and Engineering, for Education, University of Toyama (3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555, Japan)

*** 富山大学名誉教授

Prof. Emeritus, University of Toyama

布及び、共晶内部での析出等は詳細には調べていなかった。

そこで、本研究では、Fe や Sr を含む JIS 規格の AC4C 合金相当の Al-7mass%Si-0.3mass%Mg 合金を鋳造し、所定の温度に到達したのちに、直ちに離型して水冷した試料を 473 K で時効した時の析出物を TEM で観察してその時効析出過程を明らかにしようと試みた。

2. 実験方法

本実験で用いた合金の化学組成を Table 1 に示す。欠陥の無い鋳塊を得る為に、用いた鋳造法はこれまでに報告してきたものと同様な方法である^{1),5)}。Y ブロック形状のキャビティを有する金型を用い、溶湯温度約 973 K、鋳型温度 473 K ~ 483 K で鋳造した。K タイプ熱電対を用いて、押し湯部の温度を測定し、注湯後、773 K まで温度降下した時点で、鋳物を鋳型から離型し、氷水中に焼入れを行った。Y ブロック形状鋳物の押し湯部分を除いた下部を切り出して実験に用いた。硬さ測定用の試料は、マイクロカッターを用いて、およそ縦 10 mm × 横 10 mm × 厚み 30 mm のブロックに切り出した後、ダイヤモンドカッターを用いて、厚み 1.5 mm の板材に切り出し、耐水研磨紙で研磨後、アルミナ粒子を用いたバフ研磨で試料表面を鏡面にして用いた。硬さ測定は、ミットヨ製ビッカース微小硬さ試験機を荷重 0.98 N、保持時間 15 s で用いて、試料中に観られる共晶 Si 相を避けて α -Al 相のみに圧痕が入るように圧下し測定した。組織観察用の試料は、上述のマイクロカッターで切り出したブロックを 473 K のオイルバスで時効処理を施し、その後、ダイヤモンドカッターを用いて、厚さ約 1 mm の板材に切り出した。日立ハイテクノロジーズ製 FB-2100 型集束イオンビーム加工観察装置（以下 FIB と称する）を用いて観察を行った。観察用の試料は 1 mm の板材を機械研磨後、試料表面の α -Al 相のエッチングを行うために電解研磨を行って作製した。TEM 観察用の試料は 1 mm 板材を 0.1 mm まで機械研磨後、電解研磨により作製した。TEM 観察には、トプコン製 EM-002B を加速電圧 120 kV で用いた。TEM 観察を行った試料の観察位置を確認するために、日立製 S-3500H 型走査型電子顕微鏡（以下 SEM と称する）を加速電圧 20 kV で用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 硬さ測定

Fig. 1 は本合金の 473 K における硬さ変化曲線である。本合金を鋳造後、773 K で急冷すると、鋳造直後では約 58 HV であった硬さが、時効するに従って上昇し、最高硬さ時では、約 80 HV にまで上昇し、その後、過時効段階で減

Table 1 Chemical composition of alloy (mass%).

Sample	Si	Mg	Sr	Fe	Mn	Al
Al-7%Si-0.3%Mg	7.2	0.31	0.013	0.11	0.005	Bal.

少するといったように、前報と同様に顕著な時効硬化過程を示すことが分かる²⁾。最高硬さから鋳造直後の硬さを引いた時効硬化能の値は約 20 HV であった。

3.2 亜時効での組織観察

Fig. 2 は、鋳造直後の試料から得られた TEM 明視野像であり、析出物に相当すると思われるコントラストは観察されない。また 6000 系アルミニウム合金で時効の初期に見られる G. P. ゾーンに相当するストリークも Fig. 2 (b) の回折図形では認めにくく、鋳造直後では析出反応は生じていないことが推察される。

Fig. 3 (a) は 1.8 ks 時効後の TEM 明視野像であるが、試料全面に微細な析出物が観察される。Fig. 1 で示した硬さ変化曲線と対応させると、この時効時間は、硬さが上昇し始める時間である。Fig. 3 (b) および (c) は (a) の B 部および C 部を拡大した写真であるが、(b) にみられるのは、粒状の析出物がみられる領域であり、(c) では初晶 α -Al 母相の $\langle 100 \rangle$ 方向に配列した棒状の析出物が細かく均一に分布している領域である。このように、同一視野内でも、析出物の形状、分布等が著しく異なることが本合金の大きな特徴である。

さらに時効時間が進み 3.6 ks となると、Fig. 4 (a) に見られるように、析出物は若干、密になったかのような組織と

Fig. 1 Age-hardening curve in Al-7%Si-0.3%Mg alloy aged at 473 K.

Fig. 2 Microstructure of as-cast (a) bright field image, (b) SAED pattern.

Fig. 3 TEM image in alloy aged at 473 K, 1.8 ks (a) low magnification image, (b) and (c) high magnification image.

Fig. 4 Microstructure in alloy aged at 473 K, 3.6 ks (a) TEM image, (b) IFFT image.

なる。この時、黒矢印で示す 2 nm 程度の小さな粒状コントラストを拡大した、高倍像に画像処理を施し得た像を **Fig. 4 (b)** に示すが、この時に白くみられる斑点を図中に示すように、解析すると、斑点の間隔が 0.64 nm と 0.76 nm となり、斑点の配列の傾きが写真中に示すように 80° の角度を持っている。このような斑点の配列は、松田らが報告している擬二元系 Al-Mg₂Si 合金の最高硬さで多くみられる平行四辺形タイプの析出物と類似したものと推察される⁶⁾。

3.3 最高硬さでの組織観察

Fig. 3 で説明したように、本合金では観察する場所により析出状態が異なっている。そこで 7.2 ks 時効 (硬さ変化曲線の最高硬さ時) において、FIB を用いて、試料表面をビームで、若干エッチングを行いながら組織観察を行った。その結果を **Fig. 5** に示す。白矢印で示した初晶 α -Al の中心部近くでは、粒状の析出物らしきコントラストが明瞭にみられるが、共晶近傍となると、析出物に相当する様なコントラストが非常に観察しにくく、析出物が見られないような様相を呈している。共晶近傍では析出物が見られないのか、あるいは初晶 α -Al 内と共晶近傍では析出に差異があって SIM 像のような結果が見られるのかどうかを明らかにするため、系統的に組織観察を行ったのが、**Fig. 6** である。**Fig. 6 (a)** から (d) までは TEM 観察した試料の SEM 像であり、写真中に白枠で囲んだ場所が TEM 観察した位置である。**Fig. 6 (e)** から (h) はそれぞれの場所において観察した TEM 明視野像である。共晶近傍の **Fig. 6 (e)** から初晶 α -Al 内部へと移動するに従い、矢印で示した析出物は明らかに粗大化している。観察された棒状析出物の平均長さを図中に記載しているが、**Fig. 6 (e)** では約 40 nm であった平均長さが初晶 α -Al 中へと行くに従い、約 50 nm、80 nm と長く

Fig. 5 SIM images in alloy peak aged at 473 K, 7.2 ks

Fig. 6 Microstructure in alloy peak aged at 473 K, 7.2 ks (a)-(d) SEM images, (e)-(h) TEM images.

なっていく、最も共晶から遠い **Fig. 6 (h)** では約 90 nm と **Fig. 6 (e)** に比べて 2 倍近い長さとなっている。このような TEM 観察の結果から、SIM では観察し難かった共晶近傍でも析出は起こっていること、共晶近傍から初晶 α -Al 内に行くに従い析出物は粗大になることから、SIM 像で初晶 α -Al 領域内の中央部付近で析出物らしきコントラストが観察されたことが分かる。本試料において観察される粒状析出物は、分布が不均一であり、大きさも様々であるため、大きさ、

析出密度等の整理は今後の課題である。

Fig. 7 (a) は 473 K で 7.2 ks の時効処理を施した試料の TEM 明視野像であり、棒状析出物が観察される。TEM 付属のエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) で分析を行った結果、約 Al: 87.1 at%、Si: 10.2 at% 及び Mg: 2.7 at% と析出物の正確な元素構成までは分からなかったが、析出物中に Al、Si および Mg 元素が共存していることがわかり、過剰 Si 型合金で松田らが報告している A 型析出物 (結晶構造: 六方晶、格子定数 $a = b = 0.405$, $c = 0.67$ nm) の特徴に類似している⁷⁾。写真中に○印で示した領域から得られた制限視野回折図形中 (Fig. 8 (c)) の矢印で示した回折斑点から得られた暗視野像が Fig. 7 (b) である。Fig. 7 (c) は得られた制限視野回折図形であり、母相からの回折斑点以外に析出物からと思われる回折斑点が認められ、解析した結果から、A 型析出物の $[10\bar{1}2]$ からの回折斑点であると考えられる。しかしながら、Fig. 7 (c) の制限視野回折図形中には解析ができなかった回折斑点が存在し、Fig. 7 (a) 中の白丸内に A 型析出物以外の析出物が観察されており、それらからの回折斑点である可能性があり、これらの解析は今後の課題である。

試料中には、粒状析出物も数多く観察されたことから、Fig. 8 に Fig. 7 と同試料中で観察された析出物の解析結果を示す。Fig. 8 (a) に示す明視野像中に○印で囲んだ粒状析出物から得られた制限視野回折図形中 (Fig. 8 (c)) に矢印で示した斑点から得られた暗視野像が Fig. 8 (b) である。Fig. 8 (c) の回折図形を解析したところ、母相の回折斑点以外の回折斑点は Si 相の $[110]$ からの回折斑点であると考えられる^{8),9)}。こうした粒状析出物からの EDS 分析結果は、Si 濃度が高く Si 単体の析出が起きていると考えられた。

以上のように、典型的な棒状及び粒状の析出物の解析を

Fig. 7 Microstructure in alloy peak aged at 473 K, 7.2 ks (a) bright field image, (b) dark field image, (c) SAED pattern.

Fig. 8 Microstructure in alloy peak aged at 473 K, 7.2 ks (a) bright field image, (b) dark field image, (c) SAED pattern.

行ったが、本合金には様々な大きさや形状の析出物が混在しており、解析結果から推定される A 型析出物や Si 析出物の他に、なお異なる結晶構造および構成元素を持つ析出物が存在することが予想されるため、正確な析出物の種類や分布については今後明らかにする必要がある。過剰 Si 型合金においては、通常、過飽和固溶体 $\rightarrow$ G. P. ゾーン $\rightarrow$ β'' 相、平行四辺形タイプ $\rightarrow$ β' 相、B 型析出物 $\rightarrow$ A 型析出物、C 型析出物 $\rightarrow$ β 相、Si 相という析出過程をたどり、粒状の Si 粒子が析出するのは過時効状態においてであり、硬さが減少した時点で生成するものである^{7),8)}。同じように A 型析出物も過剰 Si 型合金において過時効状態で生成しており⁷⁾、いずれも時効のピーク時では観察されない種類の析出物である。なお、B 型析出物、C 型析出物は過剰 Si 型合金の時効過程で観察される、Si 濃度の高い中間相である⁷⁾。

一方、本合金では、これらの析出物がピーク時効状態で観察されており、しかも Fig. 1 に示したように、時効硬化の量が多い。従って、亜時効状態の Fig. 4 で見られた平行四辺形タイプの中間相析出物などが残存している可能性は十分考えられる。

また、共晶内部で析出が生じているか否かを調べる目的で TEM 観察を行った。Fig. 9 (a) は、共晶内部の観察位置を示す TEM 明視野像であり、Fig. 9 (b) は (a) 中に黒枠で囲んだ位置での TEM 明視野像である。写真から分かる通り、明らかに析出物は存在し、その平均長さも約 35 nm と Fig. 6 (e) の約 40 nm と非常に近い値であった。本結果で明らかのように、本合金では初晶 α -Al 内での析出反応と同時に共晶内の α 相内でも同様の析出反応が生じていることがわかった。

共晶近傍で析出物の大きさが微細になり、初晶 α -Al 内に行くに従い粗大化するという現象が観察されたので、溶質濃度の分布について SEM 付属の EDS で元素分析を行った。分析した結果を Fig. 10 に示す。Fig. 10 (a) は測定した部分の組織であり、図中の各点は分析した位置を示す。Fig. 10 (b) は (a) に対応した位置での元素分析結果を示しており、初晶 α -Al 中で Si 及び Mg の濃度が特別に富化されている傾向は認めにくい。

Fig. 9 Microstructure in alloy peak aged at 473 K, 7.2 ks (a) TEM image of eutectic region, (b) high magnification image of square region.

Fig. 10 Result of EDS analysis of α -matrix (a) analysis point, (b) concentration of Mg and Si.

3.4 過時効での組織観察

Fig. 11 は本合金を 473 K で 39.6 ks 時効した時の TEM 像であり、過時効状態における観察像である。Fig. 11 (a) の明視野像において、過時効状態で明らかに異なる析出物が生成しているのではなく、ピーク状態で見られた各種の析出物がそのまま粗大化しているのではないかと推測された。Fig. 11 (b) の拡大写真中で黒枠で囲った小さな析出物を拡大し、画像処理を行った像が Fig. 11 (c) である。写真中で示したように、白い斑点が約 0.41 nm の間隔で正六角形を示しており、6000 系アルミニウム合金および過剰 Si 型合金で見られる中間相 β' 相であると推察される^{6),7)}。

過去の結果によると、過剰 Si 型合金では、中間相として β'' 相、 β' 相、A 型、B 型、C 型析出物が存在するが、それらの中で β' 相は比較的に初期の時効段階で生成した後、A 型析出物等の他の析出物に取って代われ、過時効段階では消滅する⁷⁾。従って、本合金は通常の過剰 Si 型合金とは若干異なる析出過程を取っていると推定される。過時効段階で β' 相が存在することも含めて、本合金の析出物をさらに詳細に調べて報告する予定である。

4. 結言

铸造用 Al-7mass%Si-0.3mass%Mg 合金の時効析出過程を調べるために、铸造して 773 K で離型後に氷水中に急冷し、直ちに 473 K で時効処理した試料の TEM 観察を行った。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

- 1) 本合金を 473 K で時効すると、最高硬さ時で約 20 HV の時効硬化能があった。
- 2) 時効処理を施すと、硬さの上昇に伴い試料全面に析出

Fig. 11 Microstructure in alloy aged at 473 K, 39.6 ks (a) bright field image, (b) high magnification image, (c) IFFT image.

物が観察された。析出物は初晶 α -Al 母相の $\langle 100 \rangle$ 方向に配列した棒状析出物が観察され、同時に粒状の析出物も存在した。これらの析出物断面の高倍像から得られた画像処理像および制限視野回折像を解析すると、過剰 Si 型合金で見られる平行四辺形タイプの析出物、A 型析出物、 β' 中間相や Si 単体相と推察される、様々な析出物が存在していた。

- 3) 铸造まま材である本試料では、析出物の分布が非常に不均一であり、特に共晶近傍での析出物が比較的に微細であるのに対して、初晶 α -Al 母相の中央部では長さにして 2 倍以上の析出物が存在した。
- 4) 本合金の α 相は初晶 α と共晶内部の小さな α 相がある。その共晶内部の α 相中にも初晶 α -Al 中にみられる析出物と類似した析出物が存在することが明らかとなり、初晶 α -Al と共晶部分が時効処理で同時に硬化することが裏付けられた。共晶内部での時効析出物の大きさや分布は、初晶 α -Al 中の共晶近傍のそれに近いものであった。

参考文献

- 1) 才川清二、森岡竜一、松田健二、寺山清志、池野進：軽金属 **64** (2014) 457-462.
- 2) 才川清二、森岡竜一、松田健二、寺山清志、池野進：軽金属 **64** (2014) 633-637.
- 3) 井上達也、後藤真英、山口篤司、大竹哲夫、黒田明浩、吉田誠：軽金属 **61** (2011) 507-512.
- 4) R.K. Mishra, G.W. Smith, W.J. Baxter, A.K. Sachdev, V. Franetovic: J. Mater. Sci, **36** (2001) 461-468.
- 5) 才川清二、森岡竜一、松田健二、池野進、柳原恵美、折井晋：軽金属 **65** (2015) 218-223.
- 6) 松田健二、蒲田裕志、藤井要、吉田朋夫、里達夫、神尾彰彦、池野進：軽金属 **47** (1997) 493-499.
- 7) K. Matsuda, Y. Sakaguchi, Y. Miyata, Y. Uetani, T. Sato A. Kamio and S. Ikeno: J. Mater. Sci, **35** (2000) 179-189.
- 8) 松田健二、多々静夫、池野進：日本金属学会誌 **58** (1994) 252-259.
- 9) J. Marfaing, W. Marine: Philosophical Magazine Letter, **59** (1989) 87-94.

代表者メールアドレス

土屋大樹 tsuchiya@sus.u-toyama.ac.jp