

Al-Mg-Si 合金押出材の二段時効特性*

八太 秀周**・松田 眞一**・吉田 英雄**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 56, No. 11 (2006), 667-672

Two-step aging behaviors of Al-Mg-Si alloy extrusions*

Hidenori HATTA**, Shinichi MATSUDA** and Hideo YOSHIDA**

The two-step aging behaviors of various Al-Mg-Si alloy extrusions have been studied mainly by tensile testing, differential scanning calorimetric analysis (DSC) and electrical resistance measurements. The natural aging at 5°C, 20°C and 40°C for 86.4 ks has a beneficial effect on the strength after artificial aging of the low Mg₂Si containing alloys. On the other hand, the natural aging has a negative effect on the strength after artificial aging of the high Mg₂Si containing alloys. The β'' peak on the DSC curve shifts to a higher temperature with natural aging for the high Mg₂Si alloy. However, no β'' peak was found for the low Mg₂Si alloy. This suggests that there is no negative effect dominated by β'' phase for the lower Mg₂Si alloys.

(Received March 28, 2006 Accepted August 24, 2006)

Keywords: Al-Mg-Si alloy, heat treatment, two-step aging, natural aging, DSC analysis

1. 緒 言

Al-Mg-Si 系合金は代表的な熱処理型合金であり、溶体化処理後に人工時効すると強度が上昇する¹⁾。本合金は溶体化処理後から人工時効を開始するまでの間に、室温で保管（以下、自然時効と称す）すると、人工時効後の強度が変化する複雑な時効挙動を示すことが知られている^{2)~6)}。自然時効により人工時効後の強度が上昇する現象を「正の効果」、逆に強度が低下する場合は「負の効果」と呼ばれており、マグネシウムおよびシリコン添加量の多い高濃度合金では負の効果が、添加量の少ない低濃度合金では正の効果が生じやすいと報告^{2),3)}されている。これらの報告では、自然時効条件との関係は明確になっていなかったが、最近、自然時効の温度により「正負の効果」が変化すること⁵⁾や短時間の人工時効であるバークハード性と自然時効条件との関係⁶⁾などが明らかにされた。しかしながら、それらの研究において調査された合金組成は限定的なものである。

そこで本研究では、マグネシウムおよびシリコン添加量を広範囲に変化させた Al-Mg-Si 系合金押出材について、自然時効温度および時間を管理して二段時効を施し、自然時効による正・負の効果について検討した。

2. 実験方法

まず、Table 1 に示す組成の 24 種類の合金を直径 90 mm のピレットに DC 鋳造した。なお、Al-Mg-Si 合金中に含有する鉄は、Al-Fe-Si 系晶出物を形成し、Mg₂Si 化合物の形成量に影響を及ぼすと考えられるため、本実験ではいずれの合金とも一般的な工業純度の 0.1 mass% 程度で一定とした。Table

1 における Mg₂Si 量、過剰シリコン量、過剰マグネシウム量については、実際の Al-Fe-Si 系晶出物形成量が特定できていないことから、マグネシウムとシリコン添加量から計算した

Table 1 Chemical composition of the alloys (mass%)

Symbol	Mg	Si	Fe	Al	Mg ₂ Si	ex.Si	ex.Mg
3M2S	0.32	0.18	0.08	bal.	0.49	—	0.01
3M4S	0.32	0.37	0.09	bal.	0.50	0.19	—
3M6S	0.33	0.61	0.09	bal.	0.52	0.42	—
3M8S	0.31	0.77	0.09	bal.	0.49	0.59	—
3M10S	0.33	0.94	0.13	bal.	0.52	0.75	—
3M12S	0.31	1.14	0.12	bal.	0.49	0.96	—
5M2S	0.47	0.19	0.09	bal.	0.52	—	0.14
5M4S	0.50	0.38	0.10	bal.	0.79	0.09	—
5M6S	0.52	0.58	0.09	bal.	0.82	0.28	—
5M8S	0.47	0.77	0.09	bal.	0.74	0.50	—
5M10S	0.56	0.98	0.14	bal.	0.88	0.66	—
5M12S	0.51	1.14	0.12	bal.	0.80	0.85	—
7M2S	0.68	0.19	0.09	bal.	0.52	—	0.35
7M4S	0.69	0.38	0.10	bal.	1.04	—	0.03
7M6S	0.70	0.58	0.10	bal.	1.10	0.18	—
7M8S	0.71	0.79	0.10	bal.	1.12	0.38	—
7M10S	0.73	0.95	0.13	bal.	1.15	0.53	—
7M12S	0.72	1.15	0.12	bal.	1.14	0.73	—
9M2S	0.88	0.20	0.10	bal.	0.55	—	0.53
9M4S	0.88	0.40	0.11	bal.	1.09	—	0.19
9M6S	0.91	0.61	0.11	bal.	1.44	0.08	—
9M8S	0.90	0.81	0.11	bal.	1.42	0.29	—
9M10S	0.91	0.94	0.12	bal.	1.44	0.41	—
9M12S	0.93	1.17	0.13	bal.	1.47	0.63	—

* 第 109 回秋期大会（平成 17 年 11 月）で一部発表。

** 住友軽金属工業(株)研究開発センター（〒 455-8670 愛知県名古屋港区千原 3-1-12）。（Research and Development Center, Sumitomo Light Metal Industries, LTD. (3-1-12 Chitose, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi 455-8670). E-mail: hidenori_hatta@mail.sumitomo-LM.co.jp

値である。その後、均質化処理を行った後、500°Cに誘導加熱して幅35mm×厚さ2mmの形状に押し出し、供試材とした。

溶体化処理以降の熱処理の概略をFig. 1に示す。まず、供試材を540°Cの温度で3.6ks保持の溶体化処理後、0°Cの水水中へ投入した。水中での保持時間も自然時効と考えられることから、自然時効の影響を最小限に留める目的で、水水中へ投入後60s以内に取出し、ただちに液体窒素中で保管した。液体窒素中での保管が実験に影響を与えないように、保管時間は3.6ks以内とした。その後、液体窒素から取出し、自然時効なしあるいは5°C、20°C、40°Cの恒温槽で86.4ks保持の自然時効を施した後、オイルバスを用いて180°Cで人工時効を行った。なお、T6材の強度比較においては180°Cで21.6ks保持の条件を標準とした。さらに自然時効なし材については昇温速度制御可能なオープンを用いて、13.9°C/ksの昇温速度にて180°Cまで加熱し、続いて21.6ks保持する人工時効も実施した。

得られた試料より押し出し方向と平行にJIS 5号引張試験片を採取し、室温中で初期ひずみ速度 1.39×10^{-3} /sにて引張試験を行った。一部の合金組成の試料では、同様の溶体化処理を行った後、自然時効なしあるいは20°Cで86.4ksの自然時効

を施した後に180°Cで人工時効し、ビッカース硬さ(荷重49N)を測定して時効曲線を作成した。

時効析出挙動の解析としてDSC分析および電気抵抗測定を行った。DSC分析は溶体化処理直後および20°Cで86.4ksの自然時効した試料について、入力補償型DSCを用いて、昇温速度40°C/min、測定温度0~500°Cの条件で行った。本系合金の時効中の電気抵抗変化は詳細な報告がある⁷⁾が、本実験では同一試験片で時効中の連続的な変化を測定することを目的として、1×2×200mmの試験片を用いて、時効中に1.0Aの直流電流を通電し、その際の電位差を連続的に(初期の3.6ksは60s間隔、その後は3.6ks間隔)四端子法により測定して電気抵抗を求めた。電気抵抗測定の時効条件は、①溶体化処理直後に恒温水槽中で20°Cの自然時効、②溶体化処理後に自然時効なしあるいは自然時効した後の試験片をオイルバス中で180°Cの人工時効とした。それらの自然時効および人工時効処理の前後について、ダブルブリッジを用いて液体窒素中で電気抵抗を測定し、上述の自然時効および人工時効温度中で測定した時効前後の値を液体窒素中の電気抵抗に対応させて簡易的に換算した。

3. 結 果

3.1 T6処理後の強度に及ぼす自然時効の影響

自然時効なしあるいは20°Cで86.4ksの自然時効後に、180°Cのオイルバスで21.6ks人工時効した後の引張強さをFig. 2に示す。自然時効の有無にかかわらず、マグネシウムおよびシリコン添加量に伴い引張強さが増加し、Mg₂Siのバランス組成(Mg(mass%):Si(mass%)=1.73:1)よりも過剰シリコン側において引張強さが高くなる。自然時効の有無の比較において、高濃度合金では自然時効した後に人工時効処

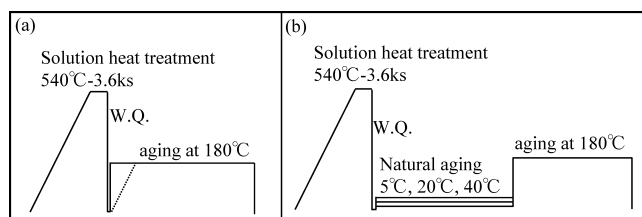


Fig. 1 Schematic diagram of heat treatment, (a) without natural aging, (b) with natural aging.

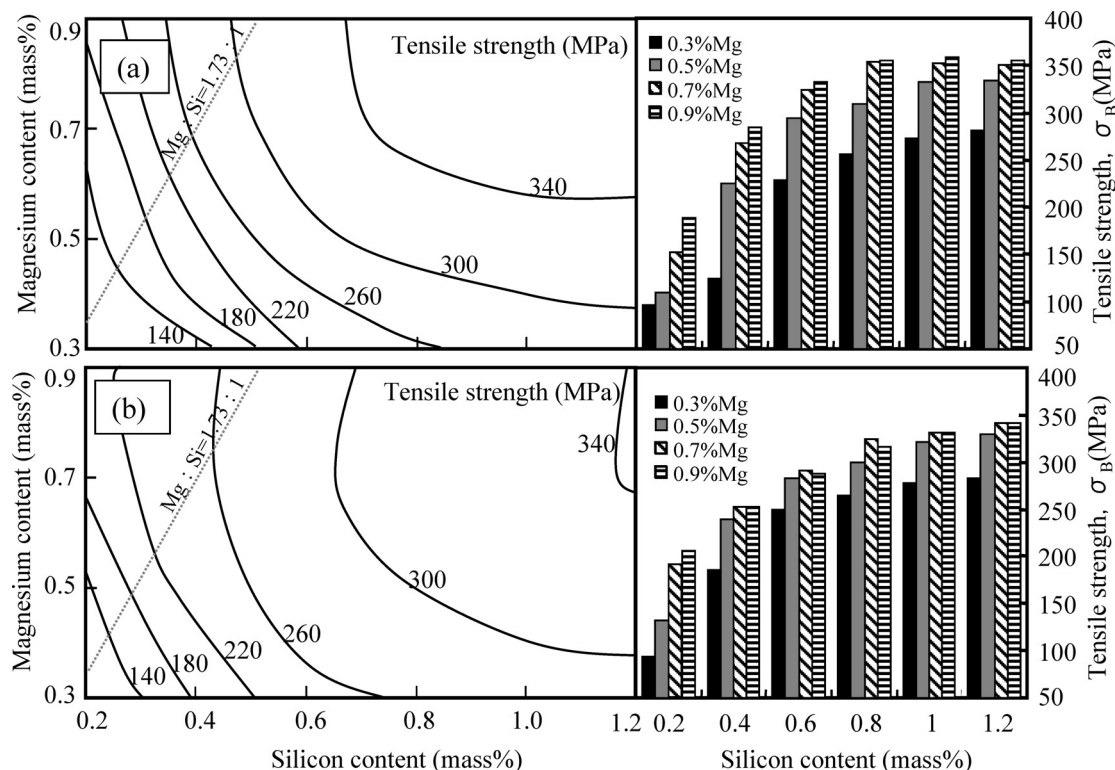


Fig. 2 Tensile strength of the alloys aged at 180°C for 21.6ks using an oil bath, (a) without natural aging and (b) with natural aging at 20°C for 86.4ks.

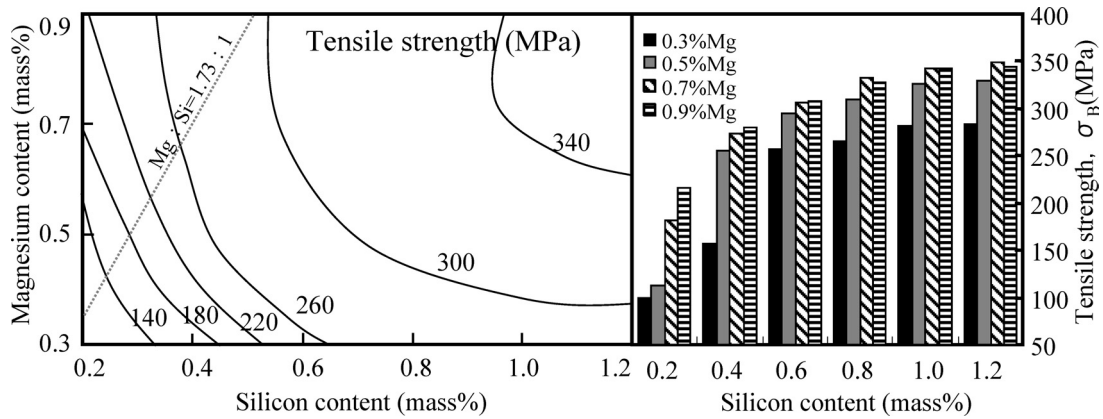


Fig. 3 Tensile strength of the artificially aged alloys without natural aging, the alloys were heated 13.9°C/ks until 180°C, then held at 180°C for 21.6ks during artificial aging using a fine oven.

理した場合の強度の方が低くなる傾向がみられる。すなわち、2段時効による負の効果が現れている。

さらに工業的に利用される大気炉ではオイルバス等に比較して、人工時効の際の昇温速度が遅くなる。そこで自然時効なし材についてオープンを用いて 13.9°C/ks で昇温し 180°C で 21.6ks の人工時効を施した。引張強さを Fig. 3 に示すが、上述の Fig. 2 (a) の自然時効なし材をオイルバスにより人工時効した場合に比べ、高濃度合金では強度が若干低くなる傾向がみられる。このことから人工時効の昇温速度が遅い場合には、昇温時の時効の影響があることがわかる。

自然時効なしに 180°C で 21.6ks 人工時効（以降、すべてオイルバスを使用）したときの引張強さと、5°C、20°C および 40°C で 86.4ks の自然時効を施した後に同様の人工時効した後の引張強さとの差を Fig. 4 に示す。5°C で 86.4ks の自然時効を施すと、20°C の場合に比べて高濃度側で負の効果が大きくなり、逆に 40°C では負の効果が小さくなる。このように負の効果は自然時効温度が大きく影響する。それに対し、正の効果が生じる低濃度合金では自然時効温度の影響は小さい。この低濃度合金の正の効果は、低濃度側ほど正の効果が顕著にはならず、3M2S 合金のように非常に低濃度になる場合は、5M2S や 3M4S 合金より正の効果が小さくなる。ただし、これは極めて低濃度のため引張強さ自体が小さいことが一因であると推測される。

3.2 「正負の効果」が発現する合金比較

Fig. 5 に正の効果が見られる 5M2S 合金、正負の効果が軽微である 5M4S 合金、負の効果が見られる 9M6S 合金の時効曲線を示す。9M6S 合金のピーク硬さに達するまでの時間は 5M2S 合金よりも短く、また、自然時効なしでは時効初期段階での硬化量が大きくなる。それぞれの合金をピーク硬さで比較すると 5M2S 合金は正の効果、9M6S 合金では負の効果が確認され、正負の効果が確実に生じていると言える。

溶体化処理直後から 20°C で自然時効したときの比抵抗の変化を Fig. 6 に示す。比抵抗の上昇がはじまるまでの時間は、9M6S 合金が最も短く、最終的な上昇量も大きくなる。逆に 5M2S 合金は上昇がはじまるまでの時間が長く、最終的な上昇量も少ない。比抵抗の変化は固溶・析出挙動をマクロ的に捉えており析出相の同定は困難であるが、合金組成にかかわらず同一種類のクラスタ形成が自然時効中に生じ、その影響で比抵抗が変化すると仮定すると、低濃度合金の 5M2S

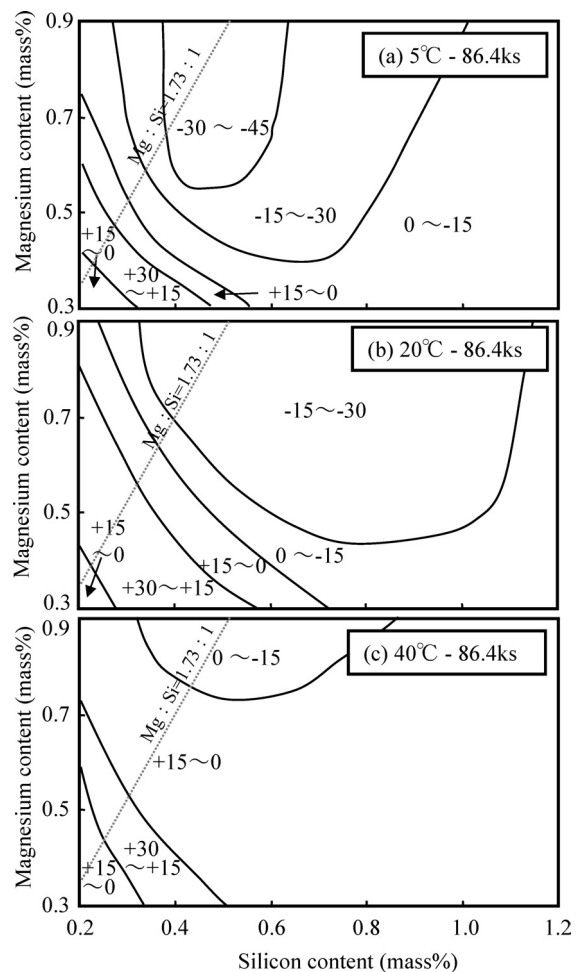


Fig. 4 Influence of natural aging compared with the samples without natural aging on the tensile strength of various Al-Mg-Si alloys after aging at 180°C for 21.6ks, (a) natural aging at 5°C for 86.4ks, (b) at 20°C for 86.4ks and (c) at 40°C for 86.4ks.

合金でも、9M6S 合金よりもクラスタの生成速度が小さく形成量も少ないものの、クラスタ形成は生じていると考えられる。なお、ここでのクラスタとは従来の報告^{8)~12)}を参照し、強度に寄与する β'' 相へ遷移しにくい原子の集まりを指し、GP ゾーンとは β'' へ遷移する原子の集合体とする。Fig. 7 に 180°C の人工時効中の比抵抗変化を示す。各合金とも長時間

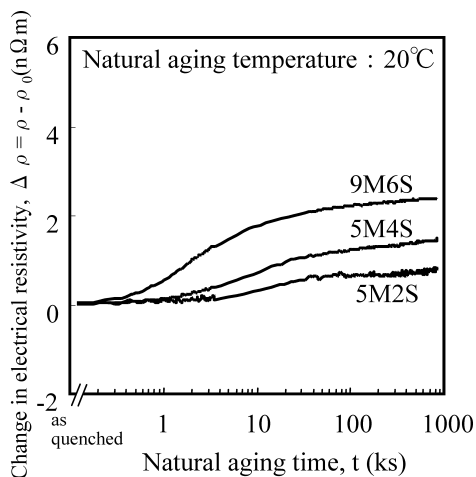


Fig. 6 Changes in the electrical resistivity at -196°C during natural aging at 20°C after quenching.

の人工時効を施すと、自然時効の有無により比抵抗変化に差が認められる。しかし、今回の人工時効の標準条件である 180°C 、21.6ks において、その変化量の絶対値の差はわずかである。

Fig. 8 に負の効果がみられる 9M6S 合金の、自然時効なし材と自然時効あり材の DSC 曲線を示す。過去の報告^{8)~13)}を参照して、A はクラスタの形成、B はクラスタの溶解、C は β'' 相の析出、D は β' 相の析出、E は β 相の析出とする。自然時効した試料は自然時効なし材に比較して、クラスタの形成に伴う発熱ピークが小さく、逆にクラスタの溶解に相当する吸熱ピークが大きい。これは自然時効中にクラスタの形成が進んだことを示唆している。また、自然時効した試料では β'' 相のピークが高温側で出現し、 β' 相のピークと重なっていることがわかる。

Fig. 9 に正の効果がみられる 5M2S 合金における自然時効なしと自然時効あり材の DSC 曲線を示す。9M6S 合金に比較して極度にピークが小さいため、Fig. 8 よりもスケールを 5 倍

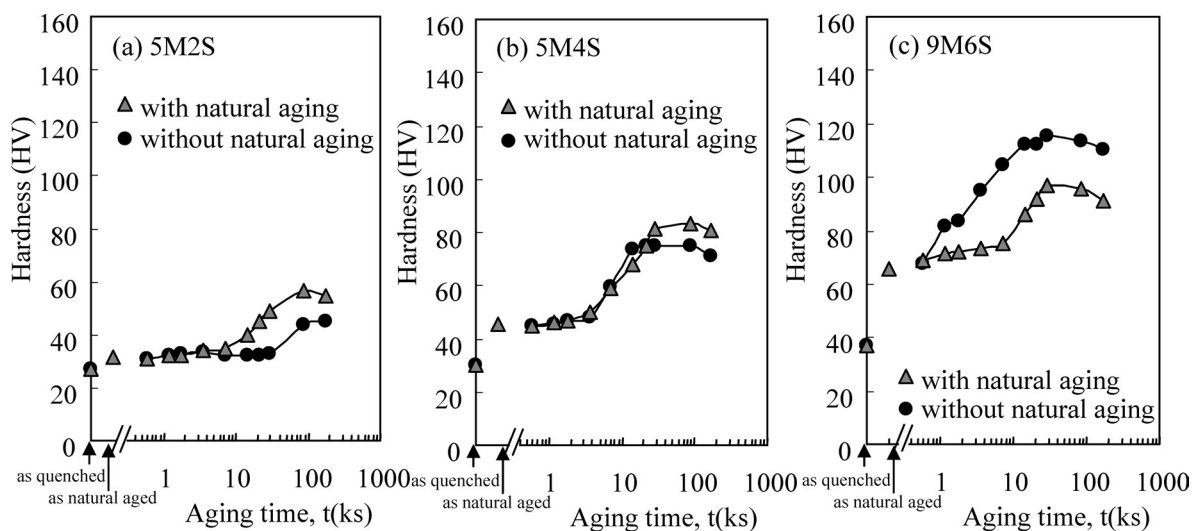


Fig. 5 Aging curves at 180°C without natural aging or with natural aging at 20°C for 86.4 ks, (a) 5M2S, (b) 5M4S and (c) 9M6S alloys.

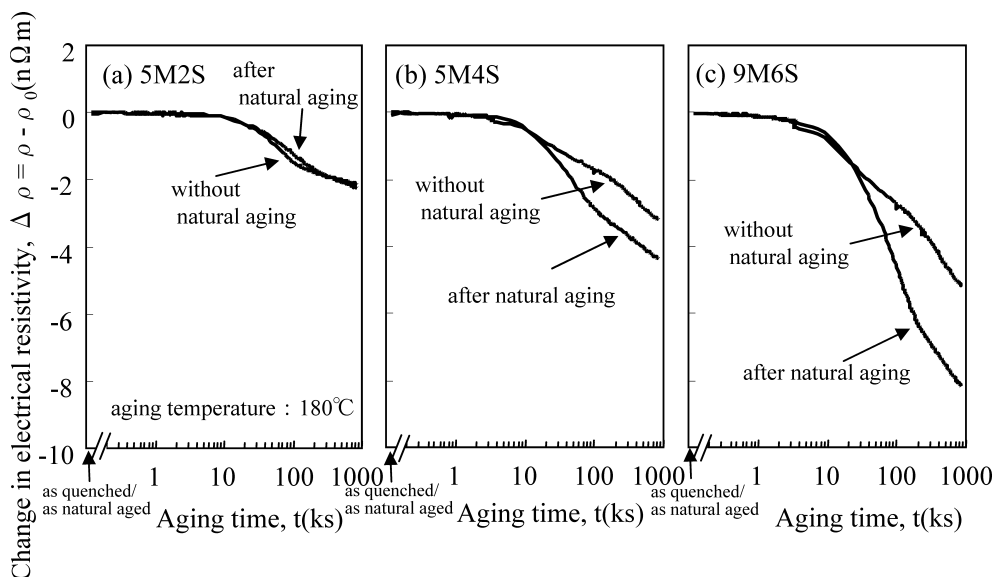


Fig. 7 Changes in the electrical resistivity at -196°C during aging at 180°C after quenching without natural aging or with natural aging, (a) 5M2S alloy, (b) 5M4S alloy and (c) 9M6S alloy.

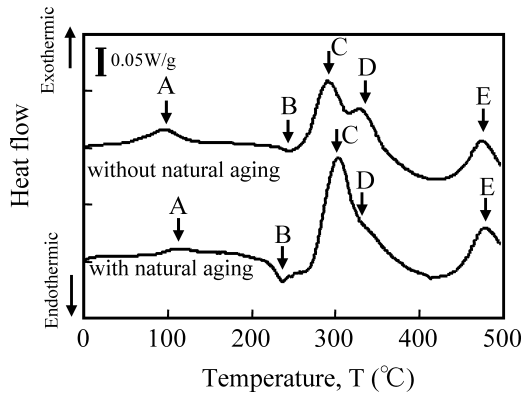


Fig. 8 DSC curves of the quenched 9M6S alloy without natural aging and with natural aging at 20°C for 86.4 ks.

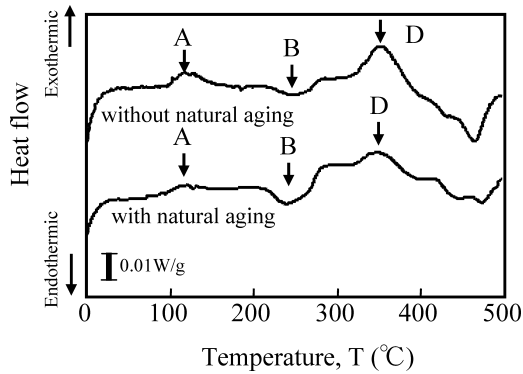


Fig. 9 DSC curves of the quenched 5M2S alloy without natural aging and with natural aging at 20°C for 86.4 ks.

に拡大してある。すなわちいずれのピークもとても小さく、析出量が少ないことを意味している。また、5M2S合金ではクラスタ形成およびその溶解に相当するピークがみられるが、 β'' 相に対応すると言われているCのピークは検出できなかった。このことから、正の効果が見られる5M2S合金では、 β'' 相の析出が極めて少ないか析出しにくい可能性がある。

4. 考 察

過剰シリコン量および過剰マグネシウム量が0.3mass%以内の比較的バランス組成に近い合金のDSC曲線より、 β' 相と β'' 相のピーク出現温度をFig. 10に示す。大部分の Mg_2Si 量において、自然時効なし材の β'' 相の出現温度は自然時効ありの場合より低く、また、 Mg_2Si 量が多いほど β'' 相の出現ピーク温度が低くなる傾向にある。今回のDSC分析では昇温中の測定であり、人工時効のような等温保持ではないことから、直接T6材の析出物を表現はしていないが、最も強度に寄与するとされる β'' 相の出現ピークと引張強さを対応付けると、DSC曲線において低い温度から出現する β'' 相は強度向上に寄与しやすいと推測される。しかし、この低温から出現するピークは、自然時効を施した試料ではより高温側で出現する。Fig. 6に示す自然時効中の電気抵抗において、高濃度合金は比抵抗変化が大きいく、さらに著者らは5~40°Cの範囲において低温ほど比抵抗の上昇量が大きくなることを報告していること⁶⁾から、 Mg_2Si 量の増加、自然時効時間の増加および自然時効温度が低温ほど β'' 相に遷移しないクラスタが自然時効中に形成されやすいと推測される。これは見

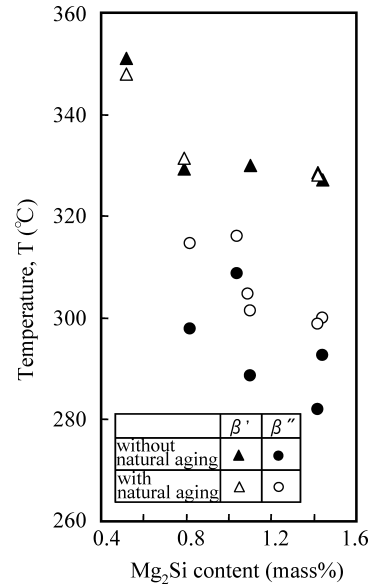


Fig. 10 The peak temperature of β' phase and β'' phase on the DSC curves of balanced alloys with different Mg_2Si content.

かけ上、本来 β'' として析出すべき溶質原子および焼入れ凍結空孔が、自然時効に伴うクラスタの形成により費やされ、 β'' 相の析出温度域が高温側へ変化することを意味する。

一方、大部分の合金の β' 相は、自然時効の有無にかかわらずDSC曲線では320~340°Cの温度域で出現する。このことは β' 相の析出挙動は自然時効の影響を受けにくく、 Mg_2Si 量の影響により変化しにくいことを示唆している。ただし、正の効果が見られた低濃度合金では高濃度合金よりも出現温度が高い傾向にあることから、正の効果が生じる試料では β' 相に何らかの変化が生じている可能性がある。この β' 相がT6材の強度に与える影響については、さらに検討が必要である。

さらに過剰マグネシウム合金および過剰シリコン合金について、DSC曲線における β' 相と β'' 相の出現ピーク温度を過剰シリコン量あるいは過剰マグネシウム量でまとめたものをFig. 11に示す。過剰マグネシウム合金では β' 相が過剰マグネシウム量に伴い低温で析出するが、 β' 相の強度への寄与は β'' 相に比較して小さいことから、この変化が強度へ与える影響は明確でない。一方、過剰シリコン合金において、自然時効なし材では過剰シリコン量が多いほど β'' 相ピークの出現温度が低くなるが、自然時効あり材では β'' のピークの出現温度は過剰シリコン量にかかわらず300°C付近ではほぼ一定となる。さらに、自然時効中の比抵抗変化において、著者らは同一 Mg_2Si 含有量とした合金でも、過剰シリコン合金の比抵抗変化はバランス合金よりも大きくなることを報告している⁶⁾。これらのことから、過剰シリコン量が多いほど溶体化処理直後には β'' 相の析出が低温から生じるような析出挙動を示すが、自然時効に伴うクラスタの形成によって β'' 相の析出温度が高温側へ移行すると考えられる。

本実験によるDSC分析を中心とする解析および従来の報告を参考にすると、低濃度合金と高濃度合金において以下のような析出の違いがあると考えられる。まず、低濃度合金ではクラスタの形成あるいは β' 相の析出により硬化量は小さい

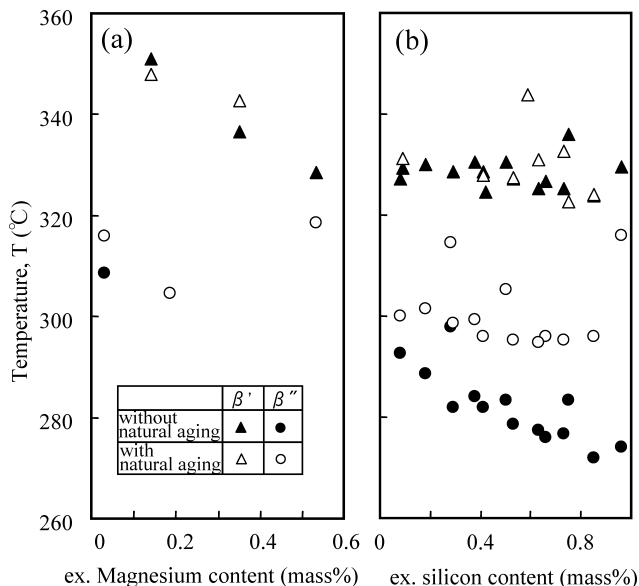


Fig. 11 The peak temperature of β' phase and β'' phase on the DSC curves, (a) excess magnesium alloys and (b) excess silicon alloys.

ものの強度が上昇する。また、DSC分析の結果より自然時効の影響を受けやすいと考えられる β'' 相の析出は、本合金では極めて少ないことから、総合して正の効果となる。一方、高濃度合金では、クラスタの形成、 β'' 相、 β' 相の析出がある。クラスタの形成および β' 相によるわずかな硬化もあるが、 β'' 相が最も強度に寄与するといわれている。しかし、DSC曲線において、 β'' 相のピーク温度は自然時効に伴い高温側へ移行するような変化がみられることから、自然時効の影響を受けやすいことは明らかである。このことから総合して β'' 相の析出温度あるいは速度が自然時効の影響を受けて変化するために、負の効果となると推測される。

5. 結 言

本研究ではマグネシウムおよびシリコン添加量を広範囲に変化させたAl-Mg-Si系合金押出材について、自然時効による正・負の効果について検討した。その結果、以下に示す結論を得た。

(1) 低濃度合金では5~40°Cのいずれの自然時効温度でも正の効果がみられ、自然時効温度の影響は小さい。一方、高濃度合金では、 Mg_2Si 量が多いほど、また自然時効温度が低いほど負の効果は顕著になる。

(2) DSC分析において、高濃度合金では溶体化処理後の自然時効により β'' 相に対応するピークの出現温度が高温になる。このことから、自然時効により主要強化相である β'' 相の析出温度もしくは速度が変化すると推測される。それに対し、低濃度合金では β'' 相に相当するピークは認められないことから、自然時効に影響されやすい β'' 相の析出は極めて少ないと考えられる。

参 考 文 献

- 1) アルミニウムの組織と性質：軽金属学会，(1991)，278-295.
- 2) 馬場義雄，高島 章：軽金属，**19** (1969)，90-98.
- 3) J. Langerweger: Proc. Aluminium Technology '86, (ed. T. Sheppard), The Institute of Metals, (1986), 216-222.
- 4) 中山栄浩，中西茂紀：軽金属，**55** (2005)，199-203.
- 5) 山田健太郎，里 達雄，神尾彰彦：軽金属，**51** (2001)，215-221.
- 6) 八太秀周，田中宏樹，松田眞一，吉田英雄：軽金属，**54** (2004)，412-417.
- 7) 阿部晴彦，小松伸也，浜岡真人，池田勝彦，桜井健夫：軽金属，**56** (2006)，88-93.
- 8) 松田健二，池野 進：軽金属，**50** (2000)，23-36.
- 9) A. K. Gupta and D. J. Lloyd: Proceedings of the 3rd International Conference on Aluminum Alloys, **2** (1994)，21-25.
- 10) 鈴木 寿，菅野幹宏，白石泰久：軽金属，**28** (1979)，233-240.
- 11) 菅野幹宏，鈴木 寿，白石泰久：軽金属，**28** (1978)，553-557.
- 12) 鈴木 寿，菅野幹宏，白石泰久：軽金属，**29** (1979)，197-203.
- 13) G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop and M. J. Couper: Acta mater., **46** (1998)，3893-3904.