Al-Mg-Si 合金の多段階時効における時効硬化挙動に及ぼす
自然時効の影響*

高木 康夫****・増田 哲也**・小林 郁夫****・里 達雄*****

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 65, No. 3 (2015), 86-93

© 2015 The Japan Institute of Light Metals

Effects of natural aging on bake hardening behavior of Al-Mg-Si alloys
with multi-step aging process*

Yasuo TAKAKI****, Tetsuya MASUDA**, Equo KOBAYASHI**** and Tatsuo SATO*****

In the present paper, the effects of natural aging on the bake hardening behavior of four Al-Mg-Si alloys, i.e., Alloy A (Al-0.6Mg-0.6Si) (mass%), Alloy B (Al-0.6Mg-1.0Si), Alloy C (Al-1.0Mg-0.6Si) and Alloy D (Al-1.0Mg-1.0Si), were investigated by means of Vickers hardness test, tensile test, differential scanning calorimetry analysis (DSC) and transmission electron microscopy (TEM). Two kinds of nanoclusters, i.e., Cluster (1) and Cluster (2) were controlled with the multi-step aging process. As the results, it was found that Cluster (1) formed during natural aging caused the decreased bake hardening response even though the pre-aging was conducted before natural aging. The decrease of the bake hardening response with increasing the natural aging time was markedly higher in the later stage of bake hardening than in the early stage. Exothermic peaks of Peak 2 and Peak 2' were observed in all of four alloys pre-aged at 343 and 363 K. Peak 2' became larger with the natural aging time. The size distribution of the β'' precipitates became wider with the natural aging time for Alloy A heated up to the temperature of Peak 2'. This is well understood by the following model. The transition from Cluster (2) formed during pre-aging to β'' occurs preferentially at the early stage of bake hardening or during heating up to the temperature of Peak 2. Then the growth of β'' is inhibited by the presence of Cluster (1) at the later stage of bake hardening. The secondary nucleation of β'' occurs just after the dissolution of Cluster (1) into the matrix during heating up to the temperature of Peak 2'. The combined formation of Cluster (1) and Cluster (2) by the multi-step aging essentially affects the BH response and the β'' precipitates in Al-Mg-Si alloys.

(Received November 3, 2014 Accepted December 29, 2014)

Keywords: Al-Mg-Si alloy, pre-aging, bake-hardening response, nanocluster, β'' phase

1. 緒 言

近年、自動車の軽量化による燃費向上の目的で自動車ボディパネルにAl-Mg-Si系合金が多く用いられている。Al-Mg-Si系合金は、成形性、耐食性、表面外観品質に優れ、さらに443~458Kで処理される塗装焼付け時の時効硬化性（バークハード性、以下BH性）を持つことから、このボディパネル用途に特に適している。一方、Al-Mg-Si系合金では時効処理前に室温で保管した場合に、顕著にBH性が低下する「二段時効の負の効果」を生じることがよく知られている。これは、自然時効中に溶質原子クラスタ（または析出物の前駆構造）が形成され、これが最終時効時の β'' 相の析出に影響を及ぼすためであると考えられている^{1)~5)}。Yamadaら⁴⁾は比熱測定の結果から、343K以下と343Kを超える温

度では、2つの異なるクラスタが形成されることを報告している。またSerizawaら⁵⁾は三次元アトムプローブ法（3DAP）を用いて、これら2つのクラスタの特徴を明らかにしている。すなわち、室温で形成されるCluster（1）はBH温度でも変化しないのに対し、373Kで形成されるCluster（2）は β'' 相の形成を促進する。

一方、負の効果を抑制するために予備時効処理を行う方法が工業的に提案されており、このプロセスでは溶体化処理後に予備時効、自然時効、最終時効（BH処理）の多段階時効過程となる。このような多段階時効処理において、Kimら⁶⁾は予備時効処理中に形成したCluster（2）によってその後の自然時効中のCluster（1）の形成は抑制されると報告している。しかしながら、これらの多段階時効処理についてのこれまでの報告^{6),7)}では、自然時効時間が必ずしも十分な長さでは

*本論文はMaterials Transactions, Vol. 55, No. 8 (2014), pp. 1257-1265に掲載したものである。

** (株)神戸製鋼所 (〒321-4367 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘15) Kobe Steel, Ltd. (15 Kinugaoka, Moka-shi, Tochigi, 321-4367)

E-mail: takaki.yasuo@kobelco.com

*** 東京工業大学大学院生（東京都） Graduate student, Tokyo Institute of Technology (Meguro-ku, Tokyo)

**** 東京工業大学（東京都） Tokyo Institute of Technology (Meguro-ku, Tokyo)

***** 東京工業大学（横浜市） Tokyo Institute of Technology (Yokohama-shi, Kanagawa)

なく、自然時効の影響は明らかとは言えない。著者ら⁸⁾は長時間の自然時効においては343~383 Kの予備時効処理後であっても自然時効硬化を生じること、また、最終時効時にBH性の低下が生じることを報告している。この結果は、予備時効処理を行った場合であっても、その後の自然時効で形成されたCluster (1) がBH性を低下させることを示している。しかしながら、多段時効におけるクラスタ形成挙動および最終時効処理時の β'' 相形成に及ぼすクラスタの影響は依然として明らかではない。さらに、合金組成もクラスタ形成や時効挙動に影響すると考えられるが、これまで多段時効処理について調べた報告では、そのほとんどが1種類のAl-Mg-Si系合金組成を用いている。したがって、本研究では長時間の自然時効が最終時効中の β'' 相形成に及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、Mg, Si添加量の異なる4種類の合金を用いて多段時効挙動を調べた。これらの合金組成は自動車ボディパネルに多く用いられているAA6022, AA6014およびAA6182にそれぞれ相当するものである。

2. 実験方法

本研究ではTable 1に示す4種類のAl-Mg-Si系合金を用いた。合金A, 合金Bおよび合金DのMg, Si添加量はそれぞれAA6014, AA6022およびAA6182合金に相当する。合金CはAl-Mg₂Si擬二元系合金組成である。各合金の鋳塊に833 Kで均質化熱処理を施した後、熱間圧延および冷間圧延により板厚1.0 mmとした。これらの圧延板を843 Kのソルトバス中で1.8 ks保持する溶体化処理を行い、室温の水中に焼入れた後、

Fig. 1 Heat treatment flow chart of the multi-step aging process (the three-step aging process).

ただちに温水中またはオイルバス中で343, 363および383 Kでそれぞれ18 ks保持する予備時効処理を行って供試材とした。比較として予備時効処理を行わない供試材も作製した。その後、 4.5×10^4 ks (約1.5年) までの自然時効を行い、最終時効処理として443 Kで0.6~3.6 ksの人工時効処理を行った。自然時効後および最終時効後に引張試験、硬さ試験、示差走査熱量測定 (DSC) を行った。多段時効処理の熱処理フロー模式図をFig. 1に示す。また、合金Aについて、86.4, 673, および 1.26×10^3 ks自然時効後にDSC測定と同じ昇温時効処理を行った試験片について透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。引張試験はShimadzu製引張試験機AG-1により圧延直角方向に採取したJIS 5号試験片を用いて行った。TEM観察には日本電子製JEM200CXを用いた。DSC測定はSeiko Instruments製DSC 220Cを用い、昇温速度は0.167 K/s (10 K/min) とした。ビッカース硬さはAkashi製AVK-C2を用いて板表面にて荷重49 N, 加圧時間15 sで測定した。

3. 実験結果

3.1 自然時効硬化およびBH性

343, 363および383 Kで予備時効処理を行った合金Aについて、自然時効による硬さ変化をFig. 2(a)に示す。図中には予備時効処理を行わなかった結果も併せて示す。予備時効処理を行わない試料では自然時効初期に大きな硬化が生じるのに対して、予備時効処理を行った試料では、いずれも 1×10^2 ksまでの自然時効で硬化は見られない。しかしながら、予備時効処理を行った試料でも、さらに長時間の自然時効後では硬さが増加する。最も短時間での測定値 (HV_0) からの硬さ増加量: $\Delta HV_{NA} = HV - HV_0$ を自然時効時間に対してプロットした図をFig. 2(b)に示す。硬さが増加し始める自然時効時間は予備時効温度に伴って長くなる。343, 363, 383 Kで予備時効した試料での ΔHV が増加開始する時間は、それぞれ約 2.5×10^2 , 1.5×10^3 および 1×10^4 ksであった。このFig. 2は著者らが前報⁸⁾にて報告しているものであるが、本報において自然時効硬化により示唆されるクラスタ形成挙動を詳細に調べたDSC測定の時効時間を硬化曲線と対比して示すために再掲した。Fig. 2(b)中の矢印はDSC測定を行った各自然時効時間を示す。

予備時効および自然時効後のBH性として調べた合金Aの443 Kでの人工時効時間に伴う0.2%耐力の変化をFig. 3に示す。(a) 343 K, (b) 363 K, (c) 383 Kの各温度で予備時効した

Table 1 Chemical compositions of the alloy specimens.

Alloys		Mg	Si	Fe	Al	Mg/Si	Mg ₂ Si	ex. Si
A	mass%	0.62	0.62	0.08	Bal.			
	mol%	0.69	0.60	0.04	Bal.	1.15	1.03	0.25
B	mass%	0.62	0.93	0.09	Bal.			
	mol%	0.70	0.90	0.04	Bal.	0.78	1.05	0.55
C	mass%	1.06	0.59	0.09	Bal.			
	mol%	1.19	0.57	0.04	Bal.	2.09	1.79	-0.03
D	mass%	1.07	0.96	0.09	Bal.			
	mol%	1.20	0.93	0.04	Bal.	1.30	1.81	0.33

Fig. 2 Hardness changes during natural aging in Alloy A pre-aged at 343, 363 and 383 K, (a) Vickers hardness and (b) increments of hardness, ΔHV_{NA} ⁸⁾. Arrows in (b) indicate the natural aging times when DSC measurements were performed.

Fig. 3 0.2% proof stress changes during final artificial aging (BH) at 443 K in Alloy A pre-aged at (a) 343, (b) 363, (c) 383 K and (d) no pre-aging. Final artificial aging (BH) was performed after natural aging for 86.4, 2.68×10^3 and 1.04×10^4 ks, respectively⁸⁾.

試料および (d) 予備時効なしの各試料を、それぞれ 86.4ks, 2.68×10^3 ks および 1.04×10^4 ks 自然時効した後に人工時効処理を行ったものである。予備時効処理を行ったものでは、いずれも予備時効を行わない場合よりも高い BH 性を示す。343 K で予備時効を行った試料において、人工時効前の耐力は自然時効時間に伴って高くなるが、人工時効による耐力増加は自然時効時間に伴って減少する。343 K で予備時効した試料において、人工時効前の耐力は自然時効時間に伴って増加しているが、人工時効時間に伴う耐力の増加量は自然時効時間に伴って減少し、 1.04×10^4 ks 自然時効した後に 443 K で 3.6ks 時効した際の耐力増加量は 86.4ks 自然時効した後に人工時効した場合の約半分まで低下する。自然時効時間に伴う BH 性の低下は、予備時効温度が高いほど小さくなる。著者らはこの結果を前報⁸⁾にて報告しているが、本報で新しく見出した重要な視点がこの図中に含まれており、これを詳述するために再掲した。すなわち、343 K および 363 K で予備時効した試料において、3.6ks 時効後の耐力増加は顕著に低下する

にもかかわらず、人工時効初期 (0.6ks まで) の耐力増加はほとんど変化していない点である。

Fig. 4 に 343 K および 363 K で予備時効した合金 A, 合金 B, 合金 C および合金 D について、それぞれ 86.4ks, 2.68×10^3 ks および 1.04×10^4 ks 自然時効した後に 443 K で 3.6ks の人工時効処理を行った際の耐力増加量 ΔPS_{BH} を示す。各合金の ΔPS_{BH} は前報⁸⁾ですでに報告したものであるが、Fig. 4 では、これを人工時効初期の 0.6ks までの硬化量と後期の 0.6 ~ 3.6ks での硬化量に分けて示している。合金 B, 合金 C および合金 D においても、合金 A と同様に自然時効時間に伴って BH 性が低下する傾向を示し、いずれの合金も 343 K 予備時効条件の方が 363 K 予備時効条件よりも ΔPS_{BH} 低下量が大きい。343 K 予備時効条件では人工時効初期の硬化量も自然時効時間に伴ってやや低下する傾向が見られるが、363 K 予備時効条件では人工時効初期の硬化量はほとんど変化しない。

人工時効初期の硬化が β'' 相の形成に、人工時効後期の硬化が β'' 相の成長によるものと仮定すると、363 K 予備時

Fig. 4 Changes of 0.2% proof stress during final artificial aging at 443 K for 0 to 0.6 ks and for 0.6 to 3.6 ks in Alloy A, Alloy B, Alloy C and Alloy D pre-aged at (a)–(d): 343 K, (e)–(h): 363 K. Final artificial aging (BH) was performed after natural aging for 86.4, 2.68×10^3 and 1.04×10^4 ks, respectively.

効条件においては、 β'' 相の成長が自然時効中に形成される Cluster (1) によって抑制されるものと推測される。この仮説によれば、特に合金Bおよび合金Dにおいて、343 Kで予備時効を行った場合には、Cluster (1) によって β'' 相の形成も抑制されるものと考えられる。

3.2 DSC測定から調べた β'' 相形成に及ぼす自然時効の影響

343 Kで予備時効した合金Aについて、種々の時間自然時効した後のDSC曲線をFig. 5に示す。Fig. 5の一部は前報⁸⁾にて掲載したもので、各DSC曲線はFig. 2中に矢印で示した自然時効時間にそれぞれ相当している。86.4 ksおよび259 ks自然時効後では495 K付近の吸熱ピークであるPeak 1が見られないが、605 ks以上の自然時効後ではPeak 1が観察され、自然時効時間に伴って大きくなる。この吸熱ピークは自然時効中に形成されたクラスターの分解によるものと報告されている⁹⁾ことから、605 ks以上の自然時効では新規にCluster (1) が形成され、その形成量は自然時効時間に伴って大きくなるものと考えられる。

DSC曲線に見られる2つの発熱ピークPeak 2およびPeak 2'について、著者らは前報⁸⁾にて合金Aにおける86.4 ksおよび 5.77×10^3 ks自然時効後のDSC曲線の比較から、自然時効時間に伴ってPeak 2からPeak 2'へと遷移すると報告した。しかしながら、Fig. 5中のDSC曲線にはPeak 2とPeak 2'が同時に

Fig. 5 DSC results at various natural aging times for Alloy A pre-aged at 343 K. Peak 1, Peak 2 and Peak 2' are indicated by 1, 2 and 2' in the DSC curves.

みが見られるが、259 ks以上の自然時効後ではPeak 2'が認められるようになり、これと同時にPeak 2も見られる。Peak 2'は自然時効時間に伴って大きくなり、 5.77×10^3 ks自然時効後では、ほぼ一つのピークのみであるかのように見られる。しかしながら、 1.04×10^4 ksおよび 4.48×10^4 ks自然時効後のDSC曲線にもショルダとしてPeak 2は依然として残っていることが示される。Peak 2およびPeak 2'はいずれも β'' 相の形成に相当する^{2), 10)}ことから、これらの場合には β'' 相の形成が2段階に生じるものと考えられる。また、この β'' 相の形成には自然時効が大きく影響することも明らかである。

Fig. 6に(a) 343 Kおよび(b) 363 Kで予備時効した合金Bにおいて、種々の時間自然時効した後のDSC曲線を示す。363 Kで予備時効した合金Bにおいて、86.4 ksから 1.04×10^4 ksまでの自然時効後に測定したDSC曲線のいずれにもPeak 2およびPeak 2'がともに認められる。Peak 2'は自然時効時間に伴って大きくなるが、Peak 2の大きさは自然時効時間によらずほぼ一定である。この363 K予備時効条件では、吸熱ピークPeak 1はすべての自然時効後で認められる。これと対照的に343 Kで予備時効した合金Bでは、86.4 ksから 1.04×10^4 ksまでの自然時効後でPeak 2のみが観察され、 4.48×10^4 ks自然時効後で初めてPeak 2とPeak 2'がともに認められる。本研究で測定したすべてのDSC曲線から、Peak 2およびPeak 2'の温度を求め、自然時効時間に対してプロットした図をFig. 7に示す。いずれの合金でも多くの条件でPeak 2およびPeak 2'が認められており、このような2つのピークに分かれる現象は予備時効後に自然時効を行う多段階時効においては、むしろ一般的なことであることがわかる。2つのピーク温度は自然時効時間に対してそれぞれほぼ一定かまたはわずかに上昇する傾向が認められる。また、ピーク温度は343 Kおよび

Fig. 6 DSC results at various natural aging times for the Alloy B pre-aged at (a) 343 K and (b) 363 K. Peak 1, Peak 2 and Peak 2' are indicated by 1, 2 and 2' in the DSC curves.

Fig. 7 Changes of peak temperatures of Peak 2 and Peak 2' during the natural aging time in all DSC curves in this study. (a) Alloy A, (b) Alloy B, (c) Alloy C and (d) Alloy D.

363 Kでほぼ同じであり、予備時効温度に依存しないこともわかる。この結果は、Cluster (2) の形成量が異なる場合でも、 β'' 相の形成する温度が変化しないことを示す。343 Kで予備時効した (b) 合金Bおよび (d) 合金Dにおいては、 1.04×10^4 ksまでの自然時効後でPeak 2のみが観察され、これらの条件では自然時効時間に伴うPeak 2の温度の上昇が他の条件に比較して大きい。この結果から、これらの条件では自然時効中に

形成されるCluster (1) がより効果的に β'' 相の形成を抑制することがわかる。

3.3 TEM観察により調べた β'' 相の形成

2つに分離した発熱ピークで示される β'' 相の形成挙動を調べるために、DSC測定と同じ昇温時効を行った試料についてTEM観察を行った。343 Kで予備時効した合金Aについて、86.4, 673, 1.26×10^3 ks自然時効後に、Peak 2およびPeak 2'に相

Fig. 8 TEM bright field images of the Alloy A pre-aged at 343 K after heating up to 523 K and 543 K, then quenched into water. Heating rate: 0.167 K/s (10 K/min). The heat treatment was conducted for the specimens naturally aged for 86.4, 673 and 1.26×10^3 ks.

Fig. 9 Enlarged TEM bright field image of the Alloy A pre-aged at 343 K, then naturally aged for 1.26×10^3 ks and heated up to 543 K. The arrows indicate small β'' which are newly nucleated during heating 523 to 543 K.

当する 523 K, 543 K まで昇温時効し、その後水中に焼入れた。このときの昇温速度は DSC 測定と同じ 0.167 K/s (10 K/min) とした。

TEM 観察の結果を **Fig. 8** に示す。523 K までの昇温時効後の観察結果から、 β'' 析出粒子のサイズおよび数密度は自然時効時間に伴って低下することがわかる。これと対照的に 543 K までの昇温時効後では、 β'' 析出粒子の数密度はやはり自然時効時間に伴って低下するものの、そのサイズはむしろ大きくなっている。つまり、86.4 ks 自然時効後よりも 673 および 1.26×10^3 ks 自然時効後の方が、523 K から 543 K までの昇温時効中に β'' 相の一部が急速に粗大化している。 1.26×10^3 ks 自然時効後に 543 K まで昇温時効した条件の TEM 写真 **Fig.**

Fig. 10 Size distribution of precipitates in Alloy A heated up to 543 K after natural aging for (a) 86.4, (b) 673 and (c) 1.26×10^3 ks.

8(f) を拡大して **Fig. 9** に示す。顕著に粗大化した析出粒子が隣接して存在するにも関わらず、図中に矢印で示すように非常に小さな析出物が明瞭に観察される。このような小さい析出粒子は、粗大化した析出粒子よりも遅れて核生成したものと考えられる。543 K まで昇温時効した試料の TEM 写真より析出粒子のサイズ分布を測定した結果を **Fig. 10** に示す。本測定においては、針状析出粒子の長さのみを粒子サイズとして測定した。自然時効時間に伴って、40 nm を超えるサイズの析出粒子の割合が増加し、最も頻度の大きい 10~20 nm のサイズの割合は低下する。この結果、自然時効時間に伴って β'' 析出粒子のサイズ分布はより広がる傾向を示す。

また、673 ks 自然時効後では、86.4 ks 自然時効後と比較して 10 nm 以下の析出粒子の割合が増加していることがわか

る。これらの結果は、673ksおよび 1.26×10^3 ks自然時効した合金Aにおいては、 β'' 相の形成が昇温時効中に523K付近および543K付近の二段階で生じることを示唆する。これに対して、86.4ks自然時効後においては、 β'' 相の形成は主として523K付近のみの一段で生じ、その後543Kまでの昇温時効中にはこれらの粒子が成長する一般的な相変化を示す。

4. 考 察

本研究において、予備時効処理を行った条件では、いずれも予備時効を行わない条件よりも高いBH性が得られた。しかしながら、BH性は予備時効処理後の自然時効時間に伴って低下する。DSC測定結果から、この自然時効に伴うBH性の低下（負の効果）は自然時効中に形成されるCluster (1) によるものと考えられる。

自然時効硬化およびBH性の低下が生じる条件の多くで、DSC曲線の発熱ピークが2つに分離するという測定結果が見られた。Fig. 11にPeak 2およびPeak 2'が見られる条件として合金Bにて363K予備時効後に 1.26×10^3 ks自然時効した条件（以降PANAと称す）のDSC曲線と363K予備時効のみを行った合金B（以降PA）および予備時効を行わずに 1.26×10^3 ks自然時効した合金B（以降NA）のDSC曲線を併せて示す。363K予備時効（PA）はPeak 2を生じさせ、一方で自然時効のみ（NA）はPeak 2'を生じさせる。したがって、Peak 2は予備時効中に形成されたCluster (2) から β'' 相が形成する変化に相当し、一方でPeak 2'は自然時効中に形成されたCluster (1) の分解再固溶後に β'' 相が形成される変化に相当するものと考えられる。したがって、本研究の多段時効においては、これらの2つの β'' 相形成が競合的に起こるものと考えられる。このモデルはFig. 4で示される自然時効に伴うBH性の変化およびFig. 8～Fig. 10に示されるTEM観察の結果を上手く説明できる。人工時効の後期における硬化量は

人工時効初期の硬化量よりも明瞭に自然時効時間に伴って低下する。これは、人工時効の初期にはCluster (1) が共存する場合でもPA条件と同様にCluster (2) から β'' 相への変化が生じるが、人工時効の後期における β'' 相の成長に対してCluster (1) がこれを抑制するように働くものと推測され、このCluster (1) の抑制効果はCluster (1) の形成量に依存すると考えられる。TEM観察の結果から推測される β'' 相の二段階の形成は、Cluster (2) から β'' 相への遷移とCluster (1) の分解後の β'' 相の核生成にそれぞれ相当するものと考えら

Fig. 11 The result of DSC for Alloy B pre-aged at 363 K and then naturally aged for 1.2×10^3 ks (PANA), exhibiting two separated peaks, Peak 2 and Peak 2'. The results of DSC for Alloy B only pre-aged at 363 K (PA) and only natural aged for 1.2×10^3 ks (NA) are also shown in the figure.

Fig. 12 Schematic illustration showing the microstructure transition during heating similar to the condition for the DSC measurement. Cluster(2) formed by pre-aging transforms into β'' . The combined Cluster(2) and Cluster(1) formed by pre-aging and long time natural aging affect the formation of coarsened β'' and secondary nucleation of β'' .

れる。

Fig. 12に本研究より推察される、昇温時効中の組織変化モデルの模式図を示す。Cluster (2) のみが形成されているときには、これまで報告^{4)~6)}されているモデルと同様に β'' 相への遷移とその後の成長が生じる。これに対して、Cluster (1) と Cluster (2) が共存している場合には、Peak 2 までの昇温時効でCluster (2) から β'' 相への遷移が生じるが、その後の成長および母相からの核生成は抑制される。これは、Cluster (1) の分解を示す吸熱Peak 1 よりも高い温度においてもCluster (1) が部分的に残留しており、 β'' 相の形成を妨げるように働くことを示唆する。その後、Peak 2' までの昇温によりCluster (1) が完全に分解再固溶して溶質および空孔を供給することにより、 β'' 相の急速な粗大化と新規の核生成を促進させる。この2つの発熱ピークを説明するモデルは、Matsudaら¹¹⁾がHRTEMを用いてDSC曲線のピークに関連付けていくつかの析出物を観察しているように、より直接的な観察によって検証ができるものと考えられる。

本研究における合金組成の比較について、自然時効時間に伴うBH処理初期の硬化量低下が343 Kで予備時効した合金Bおよび合金Dで他の条件よりも特に大きいことが特徴として挙げられる。これらの条件では、自然時効に伴うPeak 2 温度の上昇が他の条件よりも大きい。Fig. 5, Fig. 6に示したように 1.21×10^3 ks以上自然時効した合金Bでは、同条件の合金Aよりも吸熱ピークPeak 1 の面積が大きい。同様に合金DにおけるPeak 1 の面積は合金Aおよび合金Cよりも大きいことから、これらの条件では自然時効中に形成されるCluster (1) の量が他の条件よりも大きく、したがってCluster (2) から β'' 相への遷移に対してもより強く抑制する効果が働いたものと考えられる。

5. 結 言

Mg, Si量の異なる4種類のAl-Mg-Si合金を用いて、多段

時効におけるBH挙動を調べた結果、以下の知見を得た。

(1) 自然時効時間に伴ってBH性は低下する。BH性の低下はBH処理時間の初期よりもBH処理時間の後期の方が顕著に大きい。BH初期の硬化量低下は予備時効温度および合金組成に依存する。

(2) 343 Kおよび363 Kで予備時効した4種類の合金すべてでDSC曲線に2つの発熱ピーク、Peak 2 およびPeak 2' が見られ、Peak 2' は自然時効時間に伴って大きくなる。Peak 2' の温度まで昇温時効した合金Aにおける β'' 相のサイズ分布は自然時効時間に伴って広がる傾向を示す。

(3) 多段時効過程によって共に形成されたCluster (1) と Cluster (2) の共存は2段階の β'' 相形成、すなわちCluster (2) から β'' 相への遷移とCluster (1) 分解後の β'' 相核生成を生じさせるものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) G. A. Edwards, K. Stiller, G. L. Dunlop and M. J. Couper: *Acta Mater.*, **46** (1998), 3893–3904.
- 2) A. K. Gupta and D. J. Lloyd: *Met. Mater. Sci. Trans.*, **30A** (1999), 879–884.
- 3) I. Dutta and S. M. Allen: *J. Mater. Sci. Lett.*, **10** (1991), 323–326.
- 4) K. Yamada, T. Sato and A. Kamio: *Mater. Sci. Forum*, 331–337 (2000), 669–674.
- 5) A. Serizawa, S. Hirose and T. Sato: *Metall. Mater. Trans.*, **39A** (2008), 243–251.
- 6) J. H. Kim, E. Kobayashi and T. Sato: *Mater. Trans.*, **52** (2011), 906–913.
- 7) H. Hatta, S. Matsuda, H. Tanaka and H. Yoshida: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **59** (2009), 248–253.
- 8) Y. Takaki, T. Masuda and T. Sato: *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **63** (2013), 245–252.
- 9) W. F. Miao and D. E. Laughlin: *Scr. Mater.*, **40** (1999), 873–878.
- 10) A. K. Gupta, D. J. Lloyd and S. A. Court: *Mater. Sci. Eng. A*, **316** (2001), 11–17.
- 11) K. Matsuda, H. Matsui, K. Terayama, Y. Uetani and S. Ikeno: *J. Jpn. Inst. Met.*, **65** (2001), 409–413.