研究報告

Al-Mg-Si 合金の時効析出過程*

宮内 忠一**・藤川辰一郎***・平野 賢一***

Precipitation process of Al-Mg-Si alloys by ageing*

UDC 669.715'721'782 : 621.785.6.7

MIYAUCHI Tadakazu**, FUJIKAWA Shinichiro*** and HIRANO Kenichi***

Precipitation process of Al-Mg-Si alloys during ageing was investigated by measurements of specific heat and by electron microscopy.

Specific heat-temperature curves were obtained during reheating after various age-hardening treatments in four kinds of approximate pseudo-binary Al-Mg₂Si system alloys; Al-0.60 wt% Mg₂Si-0.14 wt% Mg, Al-0.99 wt% Mg₂Si-0.06 wt% Mg, Al-1.31 wt% Mg₂Si-0.06 wt% Mg, and Al-1.08 wt% Mg₂Si-0.02 wt% Mg.

The results were discussed in comparison with those obtained by electron microscopy. Three portions for heat evolution and other three portions for heat absorption were detected on the specific heat-temperature curves of as-quenched alloys. The former portions were represented by the formation of acicular G.P. zones, rod-form β' precipitates, and tabular β precipitates. The latter portions were represented by the re-dissolution of the G.P. zones, β' and β precipitates. The effects of ageing temperature and time on the above heat evolution and absorption were examined to investigate the precipitation process of these alloys during ageing. The difference between β' and β precipitations was distinctly observed by the specific heat-temperature curves in comparison with the results obtained by electron microscopy. Clustering of the solute atoms or formation of the G.P. zones were found to occur during the process of quenching or just after quenching before specific heat measurements.

(Received April 1, 1971)

1. 序 論

Al-Mg₂Si 擬二元合金の時効析出過程については種々の方法で研究が行なわれ、つぎに示すような時効過程が一般的に認められている^{1,2)}。

安定相 β は高温時効によって形成されることが示されており、たとえば 260 °C にて 3 hrs. の時効によって形成

され、棒状の中間相から成長したものであることが電顕観察によつて見出されている。安定相の結晶構造が CaF₂ 型であることが X 線回折によつて明らかにされ、それと母相との間の方位関係は

$$(100)_{\beta} // (100)_{\text{母相}}, [100]_{\beta} // [100]_{\text{母相}}$$

である²⁾。棒状中間相 β' は 220 °C にて 5 hrs. 時効した試料で観察され、制限視野電子線回折により $<100>_{\text{母相}} // <110>_{\beta'}$ であることが示されている¹¹⁾。

一般に、低温時効の初期に形成される G.P. ゾーンの研究には X 線小角散乱法が用いられ、その大きさの定量的測定がなされている。ところが Al-Mg-Si 合金では Al 原子、Mg 原子および Si 原子の X 線散乱因子が互にきわめて近い値であるため X 線小角散乱法による G.P. ゾーンの測定は困難である。従つて本合金の時効析出過

* 軽金属学会第40回春期大会 (46-5-12) にて発表した。

** 東北大学工学部 (仙台市) (現在: 日本軽金属株式会社) Department of Materials Science, Tohoku University (Sendai) (at present, Nippon Keikinzoku K.K.)

*** 東北大学工学部 (仙台市) Faculty of Engineering, Tohoku University (Sendai)

程は主として電顕観察および電子線回折の結果にもとづいて推定されている。このため針状 G.P. ゾーンと棒状 β' 相および板状 β 相の間の相互関係, 針状 G.P. ゾーンおよび棒状 β' 相の復元の有無などに関しては不明な点が多く残されている。

時効析出過程における各々の生成物の間の関係や復元現象を解明するための実験手段として熱分析はかなり有力なものである。Al-Mg-Si 合金についての昇温比熱測定は Swindells ら³⁾ によつてなされて以来, 平野⁴⁾, 村上⁵⁾, 山根⁶⁾, 松尾⁷⁾ によつてなされているが, X線回折あるいは電顕観察との対応という点では明瞭な説明はまだなされていない。たとえば村上⁵⁾ および山根⁶⁾ の比熱測定の実験は温度範囲を十分にとつていないため, 比熱-温度曲線の標準となるベース・ラインの設定もあいまいであり, 従つて比熱-温度曲線にみられる発熱や吸熱のすべてを正しく把握しているとはいえない。たとえば村上⁵⁾ は Swindells ら³⁾ および平野⁴⁾ によつて示されている 400°C 付近での発熱を無視している。

本研究は Al-0.6 wt. % Mg₂Si, Al-1.0 wt. % Mg₂Si, および Al-1.3 wt. % Mg₂Si 合金について時効温度および時効時間をできるだけ広範囲にして比熱温度曲線を測定し, その結果を電顕観察によつて示される各時効生成物と関連づけて解釈することを目的としたものであり, また G.P. ゾーンや β' 相の復元に関する知見をもえようとしたものである。

2. 実験方法

試料は 99.99 % Al, 99.97 % Mg および 99.8 % Si を素材とし, アルミナ・ルツボにて溶解し, 予熱した金型に鑄込んで作製した。鑄造後, 450°C にて 7 日間均一化焼鈍を行ない, その後, 鍛造と焼鈍をくり返して, 比熱測定用試料および電顕観察用試料を作成した。比熱試料は直径 20 mm, 高さ 25 mm の円筒で, 加熱体および熱電対を挿入するための三つの孔を有するものである。電顕試料は厚さ 0.1 mm まで圧延したものを電解研磨して薄膜とした。

試料の分析結果を Table 1 に示す。どの試料も擬二元 Al-Mg₂Si 合金からわずかにずれた組成となつており, Mg が過剰である。比熱および電顕試料とも, 550°C ~ 570°C にて 2 時間の溶体化処理をした後, 0°C の氷水中に焼入れ, その後直ちに所定の時効処理を行なつた。各試料の平均粒径は約 2 μ m であつた。

比熱は高木-長崎式断熱型比熱測定装置 (アグネ技術センター製) を用いて室温より約 600°C までの温度範囲で測定した。

電顕観察の試料は, まず冷間圧延によつて 0.1 mm まで圧延した試料について所定の熱処理を施した後, ウィ

Table 1 Chemical analyses of specimens (wt.%)

Alloy	Mg	Si	Fe	Cu	Mg ₂ Si	Excess Mg
A	0.52	0.22	0.1	<0.005	0.60	0.14
B	0.69	0.36	0.1	<0.005	0.99	0.06
C	0.89	0.48	0.1	<0.005	1.31	0.06
D	0.70	0.40	0.002	<0.001	1.08	0.02

ンドウ法によつて電解研磨した。研磨液の組成は過塩素酸:エタノール=2:8 である。電解研磨の間, 研磨液は 0°C の氷水で冷却し, 浴電圧は 10~15 V とした。使用した電子顕微鏡は日本電子 K.K. 製の JEM-6A 型で, 加速電圧は 100 kV である。

3. 実験結果

(1) 焼入れ試料および徐冷試料の比熱-温度曲線

合金 A, B および C について焼入れ直後に比熱測定を開始することによつてえられた比熱-温度曲線 (以後 S-T 曲線と呼ぶ) と, 徐冷試料の S-T 曲線を Fig. 1, 2 および 3 に示す。徐冷試料は 550°C から室温まで 30 日を要して徐々に冷却したものである。図中の鎖線は Neumann-Kopp の法則によつて決定された基準線であつて, 純 Al, Mg および Si の比熱の値⁸⁾ を用いて計算したものである。この基準線は相変化がないと仮定した時の合金の S-T 曲線であり通常は直線で近似される。昇温比熱測定中に相変化に伴う発熱あるいは吸熱があれば比熱の値はみかけ上, 基準線から上あるいは下にずれる。

Fig. 1 は合金 A の S-T 曲線を示したものである。焼入れ直後のものについてみると, 130°C から 220°C までの間でわずかな吸熱 L がみられる。続いて 220°C から 320°C の間ではかなり大きな発熱が見られ, この発熱は図中に P および Q で示したように二段に分かれている。この温度領域における発熱が二段に分かれていることは Swindells ら³⁾ および村上⁵⁾ によつても報告されている。320°C から 390°C の温度範囲で再びわずかな吸熱 R が

Fig. 1 Specific heat versus temperature curves of Al-0.60wt.%Mg₂Si-0.14wt.%Mg alloy; As-quenched and slowly cooled.

現われ、390℃から430℃では発熱Sが現われる。この発熱SはSwindellesら³⁾および平野⁴⁾のデータにも見られる。430℃から530℃の間で最後の吸熱Tが現われ、530℃以上の温度ではS-T曲線は基準線と完全に一致している。徐冷試料のS-T曲線では単に一つの吸熱T'が見られるにすぎず、T'の現われる温度範囲は370℃から530℃の間である。

Fig. 2 および **Fig. 3** はそれぞれ合金Bおよび合金CのS-T曲線を示したものである。焼入れ直後のものについても、徐冷したものにおいても、S-T曲線の形状は合金AのS-T曲線とほとんど同じであり、焼入れ直後のものでは吸熱L,R,Tおよび発熱P,Q,Sが見られ、徐冷したものでは吸熱T'が見られる。合金組成の影響、すなわちMg₂Si含有量の差によるS-T曲線の相異は最後の吸熱反応T、あるいはT'が終了する温度にみられる。すなわち合金Aでは530℃、Bでは550℃、Cでは560℃となっており、Mg₂Siの含有量が増すにつれて高温側にずれてくる。またP+Qの発熱量およびTの吸熱量もMg₂Siの含有量が多くなるにつれて大きくなる。各合金の吸熱量L,R,T,T'および発熱量P+Q,Sの値を**Table 2**に示す。

(2) 100℃で時効した試料の比熱-温度曲線

Fig. 2 Specific heat versus temperature curves of Al-0.99wt.%Mg₂Si-0.06wt.%Mg alloy; As-quenched and slowly cooled.

(i) 合金A (Al-0.60 wt.% Mg₂Si-0.14 wt.% Mg)

Fig. 4 は合金Aを焼入れ後100℃で時効した後で比熱を測定した結果であり、時効時間によつてS-T曲線が変化してゆく経過を示したものである。図中の破線は焼入れ試料のS-T曲線である。高温部における発熱Sおよび吸熱Tは100℃時効によつてほとんど変化しないことがわかる。2日間時効したものでは焼入れ試料にくらべて発熱PとQがより明瞭に分かれ、その温度範囲も広がつて発熱Pが200℃から現われるようになる。時効時間が長くなつても発熱Qはほとんど変化しないが、発熱Pは徐々に減少し、100日間の時効をしたものではほとんど見られなくなる。発熱Pの減少は、この発熱に対応する時効析出物が100℃での時効の間に形成されることを意味している。60日および100日間の時効をした試料のS-T曲線を見ると、吸熱Lが増加しており、その温度範囲も130℃から260℃にわたつて広がっていることがわかる。60日時効した試料のS-T曲線を見ると、吸熱Lと発熱Pの重なりが明瞭であり、他の曲線においてもLとPが互に重なっているものと思われる。

(ii) 合金B (Al-0.99 wt.% Mg₂Si-0.06 wt.% Mg)

Fig. 5 は合金Bを100℃で時効させた場合のS-T曲線である。合金Aの場合とほぼ同様な変化を示している。

Fig. 3 Specific heat versus temperature curves of Al-1.31wt.%Mg₂Si-0.06wt.%Mg alloy; As-quenched and slowly cooled.

Table 2 Heat absorptions and evolutions observed in specific heat versus temperature curves of Al-Mg₂Si pseudo-binary alloys.

Alloy	Mg ₂ Si (wt.%)	As-quenched specimen					ΔH (cal/mol)*	Slowly cooled specimen
		Heat absorption (cal/mol)			Heat evolution (cal/mol)			Heat absorption (cal/mol)
		L	R	T	P+Q	S		T'
A	0.60	9.6	10.0	51.0	48.6	12.1	9.9	51.6
B	0.99	10.1	6.7	70.5	55.1	16.3	15.9	75.9
C	1.31	5.6	7.9	75.1	60.6	17.4	10.9	85.0

* ΔH is calculated by $\Delta H = |L| + |R| + |T| - |P+Q| - |S|$, and can be attributed to reversion of G. P. zones formed during quenching or before specific heat measurement.

発熱Qは焼入れ直後のものより大きくなっているが、時効時間によつてはほとんど変化しない。焼入れ試料と時効試料とで発熱Qがこのように予想とはむしろ相反する方向の変化をすることは、合金AおよびCの場合にも見られることであるが、これに関しては後で考察する。吸熱Lの増加は60日および100日の時効をした場合のS-T曲線にもみられる。

(iii) 合金C (Al-1.31 wt.% Mg_2Si -0.06 wt.% Mg)

Fig. 6 は合金Cを焼入れ後100°Cで時効した場合のS-T曲線である。S-T曲線の変化は合金AおよびBの場合とほとんど同じであるが、発熱Pは10日間時効した場合にはすでに見えなくなっており、吸熱Lの増加は20日時効した場合のS-T曲線から見られる。

(iv) まとめ

100°C時効で変化が見られるのは吸熱Lと発熱Pであつて、発熱Q、吸熱R、発熱Sおよび吸熱Tはほとんど変化しない。発熱Pの減少速度は Mg_2Si 量の増加と共に増加してゆく。

(3) 160°Cで時効した試料の比熱-温度曲線

(i) 合金A (Al-0.60 wt.% Mg_2Si -0.14 wt.% Mg)

Fig. 7 は合金Aを焼入れ後、160°Cで時効した場合のS-Tの曲線を示したものである。1日時効したものでは発熱Qはほとんど変化せず、発熱Pのみが減少してい

Fig. 4 Specific heat versus temperature curves of Al-0.60wt.% Mg_2Si -0.14wt.%Mg alloy, aged at 100°C after quenching.

る。2日間時効したものでは発熱Pは消えてしまい、吸熱Lが260°C付近まで広がっている。時効時間が2日以上になると発熱Qも減少し始め、60日間の後にはほとんど消えてしまう。吸熱Rも時効時間とともに減少してゆくが、発熱Sおよび吸熱Tはほとんど変化しない。

(ii) 合金B (Al-0.99wt.% Mg_2Si -0.06 wt.% Mg)

Fig. 8 は合金Bを焼入れ後、160°Cで時効した場合のS-T曲線である。1日時効したものでは発熱Pはすでに消えており、吸熱Lが250°C付近まで見られる。発熱Qは時効時間とともに減少してゆくが、より高温での熱変化R、SおよびTにはほとんど変化が見られない。

(iii) 合金C (Al-1.31 wt.% Mg_2Si -0.06 wt.% Mg)

Fig. 9 は合金Cを焼入れ後、160°Cで時効した場合のS-T曲線である。合金BのS-T曲線とほとんど変わらないが、発熱Qの減少速度が合金Bの場合にくらべていくらか速くなっている。

(iv) まとめ

160°C時効の場合、発熱Pに時効初期に消えてしまい、以後、時効時間とともに発熱Qが減少してゆく。この時効温度では高温部の熱変化R、SおよびTはほとんど影響を受けない。100°C時効の場合と同様に、 Mg_2S

Fig. 5 Specific heat versus temperature curves of Al-0.99wt.% Mg_2Si -0.06wt.%Mg alloy, aged at 100°C after quenching.

量の増加とともに時効進行速度ははやくなる。

(4) 220°Cで時効した試料の比熱-温度曲線

Fig. 10, 11 および **12** は焼入れ後 220°Cで時効した場合の各合金の S-T 曲線である。発熱 P および Q の減少速度は非常に大きく、5 時間の時効によつて P および Q は消えてしまう。また時効時間が短かくて、発熱 P および Q が見られる場合でも、その発熱は二段には分れていない。発熱 S はやや減少している。

(5) 320°Cで時効した試料の比熱-温度曲線

Fig. 13 は合金 D (Al-1.08 wt.% Mg₂Si-0.02 wt.% Mg) を焼入れ後、320°Cで時効した場合の S-T 曲線を焼入れ直後の S-T 曲線と比較して示したものである。焼入れ直後の S-T 曲線は合金 B のものとはほぼ同じである。2.5 時間時効した場合には、発熱 P および Q がほとんど消えており、発熱 S が焼入れ直後の場合にくらべて高温側にずれている。5 時間時効した場合には発熱 S もほとんど見られなくなる。

(6) 透過電顕観察

透過電顕観察は合金 D (Al-1.08 wt.% Mg₂Si-0.02 wt.% Mg) についてのみ行なった。

Fig. 6 Specific heat versus temperature curves of Al-1.31wt.%Mg₂Si-0.06wt.%Mg alloy, aged at 100°C after quenching.

Fig. 7 Specific heat versus temperature curves of Al-0.60wt.%Mg₂Si-0.14wt.%Mg alloy, aged at 160°C after quenching.

Fig. 8 Specific heat versus temperature curves of Al-0.99wt.%Mg₂Si-0.06wt.%Mg alloy, aged at 160°C after quenching.

Photo. 1 は 220°C で 5 時間時効した場合の透過電顕写真である。棒状析出物が母相の $\langle 100 \rangle$ 方向に成長しているのが見られる。

Photo. 2 は 220°C で 5 時間時効させた試料を 0°C の氷水中に投入した後、再度 420°C で 40 分間時効させた場合の透過電顕写真である。220°C で 5 時間時効させた試料で見られる棒状析出物は全く見られず、安定析出相と考

えられる析出粒子のみが観察された。

4. 考 察

(1) 安定相 $\text{Mg}_2\text{Si}(\beta)$ の形成と再固溶

徐冷試料の S-T 曲線にみられる吸熱 T' は安定析出物 $\text{Mg}_2\text{Si}(\beta)$ の再固溶に伴う吸熱である。焼入れ試料の S-T 曲線にみられる吸熱 T も安定析出物の再固溶に対応することは徐冷試料の S-T 曲線との比較から明らかである。**Fig. 14** は吸熱 T' のピーク温度および吸熱量を Mg_2Si の組成に対してプロットしたものである。このピーク温度は近似的に析出相の固溶線温度に対応すると

Fig. 9 Specific heat versus temperature curves of Al-1.31wt.% Mg_2Si -0.06wt.%Mg alloy, aged at 160°C after quenching.

Fig. 10 Specific heat versus temperature curves of Al-0.60wt.% Mg_2Si -0.14wt.%Mg alloy, aged at 220°C after quenching.

Fig. 11 Specific heat versus temperature curves of Al-0.99wt.% Mg_2Si -0.06wt.%Mg alloy, aged at 220°C after quenching.

Fig. 12 Specific versus temperature curves of Al-1.31wt.% Mg_2Si -0.06wt.%Mg alloy, aged at 220°C after quenching.

考えられるが、**Fig. 14** に示されているように本実験でえられたピーク温度は Al-Mg₂Si 系擬二元合金の平衡状態図として従来提唱されている固溶線⁹⁾ よりかなり高温側にずれている。何れが真の Al-Mg₂Si 系の固溶線に対応するものであるか現在のところ結論できないが、従来の固溶線はデータとしてはかなり古いものであり、当時の素材の純度や実験法などにも再検討の余地があるように思われる。

焼入れ試料で吸熱 T の前に現われる発熱 S は比熱測定中に安定相 β が析出形成されるためであることが予想されるが、これは透過電顕観察によつてつぎのように確かめることができた。**Photo. 1** は S-T 曲線において発熱 S 以外の発熱がすべて見られなくなつた時効段階に対応するものであり、この試料を発熱 S の現われる温度でさらに時効させた場合の組織写真が **Photo. 2** である。

Fig. 13 Specific heat versus temperature curves of Al-1.08wt.%Mg₂Si-0.02wt.%Mg alloy, aged at 320°C after quenching.

Photo. 1 Electron micrograph of thin foil of Al-1.08wt.%Mg₂Si alloy aged at 220°C for 5 hours.

Photo. 1 と **Photo. 2** の比較によつて、発熱 S は安定相 β の形成によるものと結論することができる。Thomas¹⁾ は 316°C で 2.5 時間時効した試料で板状析出物 (安定相 β) を観察している。著者らも、焼入れ後 320°C で 5 時間時効させた試料について板状析出物を観察したが、この時の S-T 曲線では発熱 S が見られない。このことから発熱 S が安定相 β の形成によるものであることがわかる。

(2) 発熱 P, Q および吸熱 R に関する考察

現在までに Al-Mg₂Si 合金について知られている時効生成物は針状析出物、棒状析出物および板状析出物である。板状析出物が S-T 曲線における発熱 S に対することはすでに述べた。220°C で 5 時間の時効をした試料では **Photo. 1** のように棒状析出物が形成されている。これと同じ観察が Thomas¹⁾ によつて行なわれており、これが中間相 β' であることも確認されている。220°C で 5 時間時効した試料の S-T 曲線を見ると、発熱 P および Q はほとんど消失している。このことから棒状中間相 β' の形成は発熱 P かあるいは Q に対応することがわかる。100°C で時効した場合の S-T 曲線の変化をみると、発熱 P のみが時効時間と共に変化しており、発熱 Q にはほとんど変化が見られない。160°C における時効でも初期には発熱 P のみが変わり、発熱 Q に変化が起るため

Photo. 2 Electron micrograph of thin foil of Al-1.08wt.%Mg₂Si alloy, heat treated according to diagram shown below.

Heat treatment for specimen in Photo. 2:

Fig. 14 (a) Solid solubility curve (solvus curve) of Mg₂Si in Al determined by Phillips, in comparison with peak temperature of the heat absorption T' in specific heat versus temperature curves.

(b) Heat absorption T' (heat of solution of Mg₂Si in Al) as function of Mg₂Si concentration.

には2日以上の時効が必要である。Thomas¹⁾によれば棒状中間相は200°C以下の時効温度では形成されにくい。以上のことから、棒状中間相β'の形成に伴う発熱はPではなくてQであるといえる。

Thomas¹⁾は204°Cで4時間時効した試料の透過電顕観察によつて針状析出物を見出しており、この針状析出物の形成に対応すると考えられるストリークを電子線回折像によつてえている。このストリークは71°Cにて1時間時効した試料でもえられている。本研究でえられたS-T曲線の発熱PはThomasの電顕観察の結果と比較することによつて、針状析出物の形成に対応するものと考えられる。

100°Cあるいは160°Cで時効した場合のS-T曲線において、時効試料の場合の方が焼入れ試料の場合よりも発熱Qが大きくなっている。これは時効によつて昇温比熱測定中に形成される棒状中間相の量が増加することを意味しており、時効中に中間相の核が形成されているため

と考えられる。この場合、針状中間相が棒状中間相の核の役割をなすものと考えられる。

吸熱Rは160°C以下の時効によつてはほとんど変化せず、220°Cおよび320°Cの時効でもその変化は明確なほどには起こらない。この吸熱Rは昇温比熱測定中に棒状中間相β'の一部が再固溶するために現われるものと考えられる。この吸熱はAl-Cu合金のS-T曲線において中間相θ'が安定相θへと変化する際にやはりその一部が再固溶する際にみられるものときわめて類似しており¹⁰⁾、同様な現象に対応するものである。

(3) Al-Mg₂Si合金におけるG.P.ゾーン

焼入れ試料を加熱しつつ比熱測定をする際に、最初に現われる熱変化は吸熱Lである。これは焼入れ中、あるいは焼入れ後、比熱測定を開始するまでの短い時間にすでに何らかのクラスターが形成されていて、比熱測定中にそれが復元再固溶することを意味している。試料を0°Cの氷水中に焼入れてから比熱測定を開始するまでに要した時間は約40分であり、また比熱測定のための断熱制御が安定になる温度は70°Cであつた。Panseriら¹¹⁾の電気抵抗測定の結果によれば、等温時効の場合には時効初期において急激な電気抵抗の増加が見られ、40°C時効の場合にはほぼ50分で電気抵抗の増加速度がゆるやかになる。

等時時効曲線においても電気抵抗は0°Cから増加し始めて80°Cでピークに達する。この電気抵抗測定の結果を考慮に入れて比熱測定の結果を見ると、焼入れ後、比熱測定が開始されるまでにすでにクラスターが形成されており、そのクラスターの再固溶による吸熱の一部がみかけ上吸熱Lとして観察されるものと考えられる。比熱測定が開始されるまでにクラスターが形成されていることは、Fig. 1, 2 および 3 の焼入れ試料のS-T曲線において吸熱量の合計と発熱量の合計とが等しくなく、吸熱量の方が大きいことから明らかである。クラスターの形成量に対応する熱量ΔHは次式によつて求められる。

$$\Delta H = |L| + |R| + |T| - |P + Q| - |S|$$

ただし|X|はみかけの発熱Xまたは吸熱Xの熱量の絶対値を表わす。ΔHの値はTable 2に示してあるが、これによればクラスターは合金Bにおいてもつとも形成されやすい。

このクラスターはG.P.ゾーンであると思われるが、Thomasらによる電顕観察では吸熱Lに対応するクラスターは観察されておらず、電子線回折像にみられる最初の変化は針状析出物の形成によるストリークである。吸熱Lが針状析出物の形成に伴う発熱Pよりも低温に現われていることから、吸熱LはG.P. (I)の再固溶に対応し、針状析出物はG.P. (II)のようなものと考えられる。100°Cで長時間時効した試料のS-T曲線を見ると、

発熱 P が消失した後にも吸熱 L が観察される。G.P. (I) の再固溶に対応すると考えられる吸熱 L が針状析出物の形成に対応する発熱 P の消失の後にも観察されるということは、長時間の時効の後には G.P. ゾーンと針状析出物が同時に存在していることを示すものである。

5. 結 論

本研究の結果を要約するとつぎのようになる。

- (1) 焼入れ試料の S-T 曲線にみられる 400°C 付近の発熱 S は安定相 β の形成に伴うものである。
- (2) 焼入れ試料の S-T 曲線にみられる発熱 P および Q はそれぞれ、針状析出物および棒状析出物 (中間相 β') の形成に伴うものである。
- (3) S-T 曲線にみられる吸熱 L および R はそれぞれクラスター (G.P. (I) のようなもの) および中間相 β' の再固溶によるものである。
- (4) 本合金の時効析出過程がつぎのように示されることが比熱測定の結果からも確かめられた。
過飽和固溶体 $\rightarrow$ G.P. (I) またはクラスター $\rightarrow$ G.P. (II) または針状析出物 $\rightarrow$ 中間相 β' (棒状) $\rightarrow$ 安定相 β (板状)

本研究は軽金属奨励学会の助成金によつて行なつたものである。同会に深く感謝する。試料の分析をして下さ

った神戸製鋼所中央研究所, また貴重な助言をして下さった東北大学大学院 (工学研究科) の町田正弘氏にも深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) G. Thomas: J. Inst. Metals **90** (1961-62) 57.
- 2) A. H. Geisler and J. K. Hill: Acta Cryst. **1** (1948) 238.
- 3) N. Swindells and C. Sykes: Proc. Roy. Soc. **A 168** (1938) 237.
- 4) 平野: 東京工業大学物理学教室 (1954), 未発表。
- 5) 村上, 大辻: 水曜会誌 **13** (1957) 273.
- 6) 山根, 川崎, 美馬: 軽金属 **19** (1969) 305.
- 7) T. Hirata and S. Matsuo: Trans. JIM **12** (1971) 101.
- 8) C. J. Smithells: Metals Reference Book, 4th ed., Butterworths, 1967.
- 9) H. W. L. Phillips: J. Inst. Metals **67** (1941) 257.
- 10) K. Hirano and H. Iwasaki: Trans. JIM **5** (1964) 162.
- 11) C. Panseri and T. Federighi: J. Inst. Metals **94** (1966) 99.