Al-4% Cu-1.5% Mg 合金の初期時効と構造変化*

高橋 恒夫**・里 達雄**

Pre-precipitation phenomena and structural changes in
an Al-4% Cu-1.5% Mg alloy*

UDC : 669.715'3'721 : 621.785.7

Tsuneo TAKAHASHI**, Tatsuo SATO**

Hardness measurements, Laue method X-ray diffraction and high resolution electron microscopy were made on Al-4% Cu-1.5% Mg alloy (Al-S pseudo-binary alloy). The alloy is extremely age-hardened in the temperature range 0° to 200°C even at low temperatures 0° to 50°C. Both the rate of initial hardening and maximum hardness depend on such quenching conditions as water quenching, direct quenching and step quenching. The extremely high age-hardenability is caused by fine G.P.B. zones which are separated into two types, i.e. G.P.B. (1) zones in the initial stage of aging and G.P.B. (2) zones in the later stage. The former has the structure of random atomic arrangements within the zone, and the latter is considered to have the structure of highly ordered atomic arrangements.

(Received May 16, 1984)

1. 緒 言

Al-Cu-Mg 系合金は代表的な時効硬化型合金として従来から研究され、Hardy¹⁾の時効硬化特性の研究、Beton ら²⁾の復元に関する研究、また、Bagaryatsky³⁾、Lambot⁴⁾、Gerold ら⁵⁾および Silcock⁶⁾によるX線回折を用いた析出相の構造に関する研究などがある。また、最近では堀内ら⁷⁾ および趙ら⁸⁾の電気抵抗と硬さ変化をもとにした時効の kinetics の研究および鈴木ら^{9),10)}による一連の時効組織の研究などがあり、本合金系の時効析出挙動は詳細に調べられている。X線回折の結果によれば、時効初期に Al-Cu 二元合金とは異なる三元合金特有の構造変化、すなわち Cu と Mg 原子を含む G.P.B. ゾーンや規則構造などの形成が起るとされ^{5),6)}、また、堀内ら⁷⁾は初期の時効速度は二段に変化することを明らかにし、本三元合金での構造変化との対応関係を指摘している。しかしながら、時効初期の G.P.B. ゾーンは微細であり、像コントラストも得られにくいことなどから、透過電顕による直接観察および像と対応した構造解析は容易ではなく、明瞭な G.P.B. ゾーン組織はこれまでに鈴木ら^{9),10)}および著者ら^{11),12)}が観察しているのみである。

Al-Cu-Mg 系合金は実用合金として時効硬化能が著しく大きく、合金の時効初期における基本的な構造変化を明確にすることは重要である。そこで、本研究では Al-S 化合物擬二元組成の合金を用い、特に低温から高温における時効初期の硬化挙動を調べ、また、焼入れ方法による硬化の差異を検討し、これらの時効硬化過程と対応させて詳細な組織解析を行い、Al-Cu-Mg 合金の時効に伴う微細な構造変化を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

純度99.99%のアルミニウムと99.9%のマグネシウムおよび Al-33wt% Cu 母合金を用い、Al-4wt% Cu-1.5 wt% Mg 三元合金を溶製した。試料の化学分析値は Cu : 3.90%, Mg : 1.50%であり、Fe, Si, Mn はいずれも 0.01%以下であった。铸塊は480°Cにて 48 hr、さらに500°Cにて 48 hr 均質化処理し、熱間および冷間圧延により硬さ測定用試料として 1.3 mm 厚、X線回折用として 0.5 mm厚、電顕観察用として0.2 mm厚の板材をそれぞれ作成した。硬さ測定は試料表面をさらにバフ研磨し、マイクロビッカース硬度計を用い荷重500 gとして行った。X線回折用には、0.5 mm 厚の板材から歪焼鈍法で単結晶試料を作成し、透過ラウエ写真を撮影した。線源

* 軽金属学会第65回秋期大会 (58-11) にて一部発表した。

** 東京工業大学工学部 (東京都)。Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology (Tokyo)。

には Mo 対陰極からの白色 X 線を用い、試料は MoK α 線のエバルト球が 110 逆格子点を切断するようにセットした。撮影は室温で行い、露出時間は 2 hr とした。電顕用薄膜はジェットポリッシュ法で作成し（硝酸：メタノール = 1 : 4, 液温 -20°C , 電圧 10 V), 組織は JEM-200 CX 高分解能電顕を用いて観察した。

熱処理は、塩浴中で 505°C , 1 hr の溶体化処理を行い、3 種類の焼入れ方法、すなわち 0°C 氷水中に焼入れる水焼入れ (W.Q. 処理), 時効浴に直接焼入れる直接焼入れ (D.Q. 処理) および 300°C に 1 min 保持後 0°C 氷水中に焼入れる中断焼入れ (S.Q. 処理) を行った。時効処理は水およびシリコン油浴中で行った。

3. 実験結果

3.1 時効硬化過程

Al-4%Cu-1.5%Mg 合金について、比較的広い温度範囲における時効硬化挙動を始めに調べた。ここでは、時効温度による差異に加え、特に焼入れ方法の違いによる硬化挙動の変化に注目し検討した。Fig. 1~Fig. 4 に、水焼入れ (W.Q. 処理), 直接焼入れ (D.Q. 処理) およ

び中断焼入れ (S.Q. 処理) を行い、それぞれ $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の各温度で時効したときの硬さ変化を示す。Fig. 1 の 0°C 時効の場合、はじめは徐々に硬さが増し、その後 $10 \sim 50$ hr で著しい硬さの増加が起こり、次いで緩慢な変化となる。硬化は S.Q. 処理の場合、W.Q. 処理 (0°C では D.Q. も同一処理) に比べ遅れている。Fig. 2 の室温 (R.T.) 時効の場合も 0°C と同様な傾向にあるが、硬化は 0°C 時効に比べ全体的に速くなり、また、W.Q. および D.Q. 処理ではごく初期に急激に硬化し、S.Q. 処理では 2 hr 以降に著しく硬化する。このように、 0°C および R.T. のような低温時効においても本三元合金は著しい時効硬化性を示す。Fig. 3 および Fig. 4 の 50 および 100°C 時効では、30 min で急激な硬化が起こり、その後ゆるやかに硬化する。また、30 min 以前の硬さ変化については、すでに 5 min で急激な硬化が起こっていた。このような低温での急激な時効硬化は Al-4%Cu 二元合金の場合とは異なり、本合金の特徴的な構造変化と対応しているものと考えられる。一方、Fig. 5 および Fig. 6 には比較的高温の 150 および 200°C で時効したときの硬さ変化を示す。これらの時効温度ではいずれの焼入れ方法の

Fig. 1 Isothermal aging curves of hardness at 0°C . Specimens were water-quenched (W.Q.), direct-quenched (D.Q.) and step-quenched from 505°C , respectively.

Fig. 2 Isothermal aging curves of hardness at room temperature (R.T.).

Fig. 3 Isothermal aging curves of hardness at 50°C .

Fig. 4 Isothermal aging curves of hardness at 100°C .

Fig. 5 Isothermal aging curves of hardness at 150°C.

Fig. 6 Isothermal aging curves of hardness at 200°C.

場合も初期に急激な硬化が起こり、その後徐々に増加し、最高硬さ（ピーク硬さ）を示して軟化する。

以上示したように、本合金では0～200°Cの時効温度においていずれの場合も顕著な時効硬化が起こり、Hardyの結果をはじめ従来知られているように時効硬化能が極めて大きいことがわかった。また、焼入れ方法が異なる場合、硬化速度および硬化量にはそれぞれ差異が生じた。硬化速度は、たとえば、Fig. 1およびFig. 2の0°CおよびR.T.時効からわかるように、W.Q. > D.Q. > S.Q. の順になり、一方、硬化量は、たとえば、Fig. 5およびFig. 6の150および200°C時効でのピーク硬さからわかるように、硬化速度とは逆に W.Q. < D.Q. < S.Q. の順に大きくなっている。0～100°Cの場合はピーク硬さは現れていないが、各焼入れ方法について測定した時間範囲での最高硬さは上述の W.Q. < D.Q. < S.Q. の順序となっている。そこで、以上の点に関して各時効硬化曲線から硬化速度および最高硬さを求め、詳しく比較した。Fig. 7に各焼入れ方法について0°CおよびR.T.時効の場合の硬化速度を時効時間に対して示した。ここで、硬化速度は、時効時間 t_1 および t_2 のときの硬さをそれぞれ H_{V1} および H_{V2} としたとき、 $\Delta H_V / \Delta t = (H_{V2} - H_{V1}) / (t_2 - t_1)$ として求め、この値を $(t_2 + t_1) / 2$

Fig. 7 Time derivative of hardness curves (rate of hardening) for the specimens aged at (a) 0°C and (b) R.T.

の時間にプロットしてある。時効初期の硬化速度は前述のように W.Q. > D.Q. > S.Q. の順になっていることがわかる（ただし、0°C時効の場合は W.Q. = D.Q.）。時効初期の硬化は溶質原子の集合化によるものと考えられ、この集合過程が主として溶質原子の拡散速度に律速されていることを考慮すれば、上述の W.Q. > D.Q. > S.Q. の順に焼入れ凍結空孔量が少ないため、それだけ溶質原子の拡散が遅くなっていることに対応していると解釈できる。また、Fig. 7の硬化速度においても一つ注目すべきことは、硬化速度が時間とともに減少した後再び増大してピークをとる二段の変化を示すことである。すなわち、ごく初期（一段目）とある時間経過後（二段目）にそれぞれ硬化速度が大きくなっている。通常、二元合金では時効速度はいわゆる fast reaction に続いて slow reaction となる一段の変化をすることが知られており、ここで示される二段の変化は Al-Cu-Mg 三元合金の一つの特徴であると考えられる。堀内ら⁷⁾も電気比抵抗変化をもとに Al-4.2%Cu-1.4%Mg 合金の時効速度は二段になることを示している。このような二段の変化は考察で述べるように合金内部の何らかの構造変化と対応しているものと考えられる。

次に、0～200°Cの各温度における最高硬さ（ここで、0～100°Cでは測定時間範囲での最高硬さを、150および200°Cではピーク硬さを指す）をそれぞれの焼入れ方法、すなわち、W.Q.、D.Q. および S.Q. 処理について Fig. 8にまとめて示す。Fig. 8には比較のため Al-4%Cu 二元合金の結果も一部示してある。Al-4%Cu 二元合金の最高硬さは W.Q. 処理と D.Q. 処理とはほとんど同じ程度（50、150°Cの場合）か D.Q. 処理の方が小さくなっている（200°Cの場合）のに対し、Al-4%Cu-1.5%Mg 三元合金では150、200°Cで特にはっきりしているが、いずれもほぼ W.Q. < D.Q. < S.Q. の順に大きくなっている。このことも、本合金の特徴の一つである。このような焼入れ方法による差異は、鈴木ら^{9),10)}も

Fig. 8 Maximum hardness ($H_v^{\max}$) in Al-4%Cu and Al-4%Cu-1.5%Mg alloys aged at 0~200°C after water-quenched (W.Q.), direct-quenched (D.Q.) and step-quenched (S.Q.), respectively.

述べているように本合金の時効組織と密接に関係しており、考察の項で詳述する。

3.2 時効初期の構造変化

3.2.1 X線透過ラウエ写真

本合金は低温から高温にわたる広い温度範囲で著しく時効硬化することを3.1に示した。そこで、まず、低温時効での構造変化を調べるため、X線透過ラウエ写真を撮影した。Photo 1(a)および(b)に W.Q. および S.Q. 処理したときの焼入れ時のラウエ写真を示す。写真撮影は室温で行い、露出時間を 2 hr とした。従つて、この撮影時間中に合金はすでに室温である程度時効が進行した状態にあることになる。写真内の矢印の位置は110逆格子点に対応し、この近傍に散乱強度が存在する。Photo 1(a)の W.Q. 処理では比較的強い散漫散乱が現れているが、(b)の S.Q. 処理では散漫散乱はほとんど現れない (Photo 1(b) で110付近に弱いスポットが認められるが、これは300°Cで 1 min の中断処理中にわずかに析出した S' 相によるものであることを確認している)。Photo 1(a)の散漫散乱は非常にブロードであり、G.P.B. ゾーンの初期構造に起因するものと考えられる。そこで、この G.P.B. ゾーンの初期構造をその後期構造と対応させて著者らは G.P.B. (1) ゾーンとよぶことにした。S.Q. 処理した Photo 1(b) では散漫散乱はほとんど現れておらず、G.P.B. (1) ゾーンの生成が W.Q. 処理に比べ遅れていることがわかり、これは硬さ変化とも対応している。この S.Q. 処理の焼入れ時の試料は室温での露出時間を考慮すれば、Fig. 7(b) の硬化速度で一段目に相当するものと考えられ、この段階での構造変化は 110 付

Photo 1 X-ray Laue photographs of Al-4%Cu-1.5%Mg alloy single crystal of as-quenched state: (a) W.Q., (b) S.Q.

Photo 2 X-ray Laue photographs of Al-4%Cu-1.5%Mg alloy single crystal aged at room temperature (R.T.) and 200°C after step-quenched (S.Q.):

(a) R.T., 4 hr, (b) R.T., 20 hr, (c) R.T., 44 hr, (d) 200°C, 6 hr.

近に散漫散乱を与えるほどではないことになる。

Photo 2 には S.Q. 処理後、室温で各時間時効した場合および200°Cで 6 hr 時効した場合の透過ラウエ写真を示す。室温での時効に伴い110逆格子点付近に次第に強い散漫散乱が現れ、G.P.B. (1) ゾーンの生成・成長が起こっていることがわかる。ここで、Photo 2(a)の室温、4 hr 時効は Fig. 7(b) の硬化速度の二段目の山にほぼ対応し、この段階以降では多数の G.P.B. (1) ゾーンが生成していることがわかる。一方、Photo 2(d)のラウエ写真には110逆格子点付近に鋭いスポットが現れている。このスポットは S' 中間相とは異なっており、G.P.B. ゾーンの後期構造が現れる。著者らはこれを G.P.B. (2) ゾーン

Photo 3 Electron micrographs and corresponding diffraction patterns of direct-quenched specimen:
(a) R.T., 24 hr, (b) 100°C, 24 hr, (c) 150°C, 24 hr.

ンと名付けた。すなわち、この鋭いスポットは G. P. B. (2)ゾーンに対応するものと考えている。

以上のように、X線透過ラウエ法を用いて散漫散乱の検出から本合金の時効初期の構造変化を明確にとらえることができた。

3.2.2 電顕組織

Photo 3 に本合金を D. Q. 処理後、室温 (R. T.), 100 および 150°C でそれぞれ 24 hr 時効したときの電顕組織と回折パターンを示す。Photo 3(a) の R. T. の場合は電顕組織には認め難いが、Photo 3(b) の 100°C の場合は 1 ~ 2 nm の大きさの微細な黒点が高密度に分布しているのが観察される。また、Photo 3(c) の 150°C ではそれらの黒点はやや大きくなっている。一方、回折パターンにおいては (a) では非常に弱い散漫散乱が 000 および 110 逆格子点から $\langle 100 \rangle$ 方向に伸びているのが認められ、微小な構造変化がすでに起こっていることが確認できる。(b) および (c) では明瞭なストリークが (a) と同様に 000 および 110 逆格子点から $\langle 100 \rangle$ 方向に伸びているのが観察できる。この場合のストリークの強度はほぼ一様になっている。このように、極めて微細で、かつ、回折パターンに一樣なストリークを与える構造を 3.2.1 で述べたように、本研究では G. P. B. (1) ゾーンとよぶことにした。G. P. B. (1) ゾーンは微小黒点として観察されているが、詳しい観察によれば実際は棒状になっている。**Photo 4** (a) は Photo 3(b) の一部を拡大した組織を示し、また、Photo 4(b) は同一組織を [010] 軸まわりに 45° 傾斜して撮影した組織を示す。Photo 4(a) では黒点として観察されるが、(b) では矢印で示すように [010] 方向に伸びた棒状として観察され、G. P. B. (1) ゾーンはすでに棒状の形状になっていることが明らかである。ここで、棒状の長さは 5 nm 程度である。また、黒点として観察されるものは棒状 G. P. B. (1) ゾーンの断面であることがわかる。**Photo 5** は、

Photo 4 Enlarged electron micrographs of G.P.B. (1) zones in the specimen of Photo 3(b). Incident beam direction is different between (a) and (b).

Photo 5 Electron micrographs and corresponding diffraction patterns of the specimen direct-quenched and aged at 200°C for:
(a) 10 min, (b) 8 hr, (c) 24 hr.

D. Q. 処理後200°Cで各時間時効したときの電顕組織と回折パターンを示す。時効硬化曲線において、Photo 5 (a)は硬化途中、Photo 5(b)はほぼピーク硬さ、Photo 5 (c)は過時効軟化時の組織に対応する。回折パターンによれば Photo 5 (a)ではそれほど明瞭ではないが、(b)および(c)においては110逆格子点から<100>方向に伸びるストリークが矢印で示すように分裂して散漫なスポット状になっているのが明瞭に観察される。このように、回折スポットが散漫であることとスポットの強度極大の位置は中間相 S' とは異なっており、また、Photo 3で示した一様なストリークを与える G. P. B. (1)ゾーンとも異なっており、G. P. B. ゾーンの後期構造すなわちG. P. B. (2)ゾーンである。Photo 5 からわかるように、G. P. B. (2)ゾーンは G. P. B. (1)ゾーンよりはサイズが大きく、時効とともに次第に成長する。Photo 5(c)からはG. P. B. (2)ゾーンは<100>方向に長く伸びた棒状であることがわかる。なお、Photo 5(b)および(c)で一部観察される粗大析出物は転位ループ上に不均一析出した S' 相である。S' 相は Photo 6 に示すように、転位ループなどの二次欠陥上にラス状に粗大析出しやすく、時効硬化にはほとんど寄与しない。

以上のことから、Al-4%Cu-1.5%Mg 合金の時効では低温時効初期において明確な内部構造をもたない棒状の G. P. B. (1)ゾーンが高密度・微細に生成し、高温時効では内部にある一定の規則的構造をもつ棒状の G. P. B. (2)が高密度に生成することを明らかにした。これらの微細な G. P. B. ゾーンの生成により、本合金では3.1で示したように硬さが著しく増大する。

4. 考 察

Al-4%Cu-1.5%Mg 合金を0~200°Cで時効すると著しく時効硬化し、その硬化速度および硬化量は焼入れ方法により異なることがわかった。組織観察からわかるように、本合金の時効硬化は主として微細な G. P. B. ゾーンによるものであることを考えれば、焼入れ方法の差異により G. P. B. ゾーンの生成が直接的あるいは間接的に影響を受けたことになる。焼入れ方法を W. Q.、D. Q. および S. Q. 処理とした場合、最も大きな差異は焼入れ凍結空孔量である。一般的に、これらの3種類の焼入れ方法で凍結される空孔量は W. Q. > D. Q. > S. Q. の順となるものと考えられる。過剰な凍結空孔は急速に集合し転位ループを形成することから時効後の転位ループ密度の大小を調べれば凍結空孔量を逆に評価できる。Photo 7 は各焼入れを行った後、R. T. および100°Cで24 hr 時効したとき形成された転位ループ組織である。R. T. と100°Cでは100°Cの方が転位ループは大きい、いずれの温度でも転位ループ密度は W. Q. > D. Q. > S. Q.

Photo 6 Electron micrograph of S' precipitates formed heterogeneously (200°C, 8 hr aging).

Photo 7 Electron micrographs of dislocation loops. Specimens were water-quenched (W.Q.), (D.Q.) and step-quenched (S.Q.), and subsequently aged at R.T. and 100°C for 24 hr.

の順に著しく小さくなっている。このことから、焼入れ時の凍結空孔量の差異が確認できる。時効初期においては凍結空孔の助けにより溶質原子の拡散集合が促進されており、それゆえ、凍結空孔量の多い順に拡散は速く、従って、初期の硬化速度が大きくなることがわかる (Fig. 7)。

一方、最高硬さは硬化速度とはちょうど逆の関係になっている (Fig. 8)。電顕組織で示したように、本合金の主要な硬化要素は微細析出する G. P. B. (1)および G. P. B. (2)ゾーンである。S' 相は転位ループなどの二次欠陥上に不均一かつラス状に粗大析出しやすく (Photo 6)、S' 相そのものは硬化には寄与せず、かえって母相濃度を低下させて G. P. B. ゾーンの析出密度を低くする。すなわち、転位ループが多いとそれだけ S' 相の不均一析出が起りやすくなり、その結果、G. P. B. ゾーンの析出密度は低下し、硬化量は減少する。低温時効の場合は、S' 相が析出するまでには至らないが、転位ループ上には溶質原子の偏析が起こっているものと考えられ、このため

に同様に G. P. B. ゾーンの析出密度を低下させるものと考えられる。この効果は低温時効よりも高温時効の方が大きく、それゆえ、高温時効の方が焼入れ方法の違いによる硬化の差異は大きくなる。以上の理由から、最高硬さは Fig. 8 に示したように転位ループの少ない焼入れ方法の順に大きくなったものと解される。

本合金の構造変化に関しては Bagaryatsky³⁹, Lambot⁴⁰, Gerold ら⁵⁾および Silcock⁶⁾ が X線回折を用いこれまでに調べている。Bagaryatsky は時効初期には Cu と Mg 原子が{100}面上に集合した短範囲規則構造が形成され、その後、S 相の歪んだ構造である S' および S' 相が形成されるとし、また、Lambot も時効初期には溶質原子の集合が起こることを認めている。これに対し、Silcock は単結晶を用いた振動結晶法により種々の時効条件での構造変化を詳細に調べ、S' 相に先立つ構造として散漫ストリークおよび鋭いスポットを与える G. P. B. ゾーンおよび G. P. B. (2) ゾーンを見だし、また、散漫ストリークは円板状に現れることから、G. P. B. ゾーンは円柱状の形状をもつとした。

本研究の透過電顕観察によれば、時効初期の構造変化は Silcock の結果と比較的よく対応する結果が得られ、また、微細な形状変化をも直接的に明らかにすることができた。G. P. B. ゾーンについては、Silcock の結果をさらに押し進め、Al-Cu 二元合金の G. P. (1) ゾーンおよび G. P. (2) ゾーンと同様な関係で著者らは初期構造を G. P. B. (1) ゾーン、後期構造を G. P. B. (2) ゾーンとするべきであると考えた。G. P. B. (1) ゾーンでは一様な散漫ストリークのみが<100>方向に現れることから、ゾーンは<100>方向に細長く伸びた棒状で、内部には Cu と Mg が集合し、ランダムに配置する構造をもつものと考えられる。しかしながら、より詳しく見れば、<100>方向のストリークの強度は000の位置よりも110の位置の方がやや強くなっており、原子配置は完全にランダムではなく何らかの短範囲規則が存在するのかもしれない。G. P. B. (1) ゾーンの棒状の断面形状は Photo 4 に示したように不定形をしている。しかし、時効が進行すると断面形状は次第に矩形となり、矩形の辺は母相の<210>と平行になる。このような形状変化と相まって、回折パターン上のストリークは分裂してスポット状となり、G. P. B. (2) ゾーン内部にある一定の規則的な原子配列ができ上がる。G. P. B. (2) ゾーンの回折パターン (Photo 5) には母相の110の位置から[100]方向に2つの回折スポットが現れ、これらの回折スポットはその位置は異なるものの S' 相の回折スポットと非常に類似しており、G. P. B. (2) ゾーンの構造を知る手がかりを与える。S' 相の場合、これらの回折スポットは112および131反射に対応している。そこで、G. P. B. (2) ゾーンの場合に S' 相と同一の指数を

仮定して回折スポットの位置から格子定数を逆算すると、それぞれ0.903および0.723 nm となり、これらは Al 母格子内に S' 相と同じ単位胞をとつたときの格子定数と一致する。従つて、G. P. B. (2) ゾーンは母相とは整合関係を維持し、原子配列は S' 相に近い配列をとっているものと推測される。すなわち、S' 相は母相に対して a 軸は整合であるが b および c 軸は非整合になつているのに対して、G. P. B. (2) ゾーンは完全な整合性を有し、母相の<120>方向に Al 層と Cu リッチ層および Mg リッチ層が周期的にくり返される構造をとっているものと考えることができる。

高分解能格子像を用いて実際に1個の G. P. B. (2) ゾーンおよび S' 相を観察した例を Photo 8 に示す。Photo 8 (a) は G. P. B. (2) ゾーンの、(b) は S' 相の長手方向の格子像をそれぞれ示し、矢印の方向にそれぞれ格子縞周期が明瞭にとらえられている。これらの格子縞周期は観察面における原子配列の周期を示しており、(a) と (b) の写真を比較すると周期の方向および間隔は若干異なるが、よく似た原子列を示していることがわかる。このことは G. P. B. (2) ゾーンと S' 相内の原子配列の周期性が比較的類似していることを示し、G. P. B. (2) ゾーン内には上述のように<120>方向に周期性が存在することを示唆する。G. P. B. (2) ゾーンと S' 相で周期の方向および間隔が若干異なるのは、G. P. B. (2) ゾーンは母相と整合であるのに対して S' 相は部分整合であることによるものである。格子像内の周期の方向および間隔は写真の下に示した光回折パターンからも読みとれる。

以上のように、Al-S 擬二元組成の Al-Cu-Mg 合金の時効析出過程は

$\alpha \rightarrow \text{G. P. B. (1) ゾーン} \rightarrow \text{G. P. B. (2) ゾーン} \rightarrow \text{S' 相} \rightarrow \text{S 相}$ となることを示した。さらに、Fig. 7 に示した時効硬化速度は二段に変化し、二段目の山は G. P. B. (1) ゾーンの生成に対応することを考慮すれば、一段目は G. P. B. (1) ゾーンよりさらに初期過程の Cu および Mg 原子による微細クラスタの生成と関連している可能性がある。Photo 4 で観察された G. P. B. (1) ゾーンはすでに棒状の形状をしており、これよりさらに前駆段階として不定形のクラスタが過剰空孔の助けにより急速に生成し、硬化をもたらしたのと考えられることができる。このように、Al-Cu-Mg 三元合金では Al-Cu 二元合金とは異なる特徴的な構造変化が起こり、これらを一連の sequence として明らかにするには、時効初期過程に関してさらに詳細な検討を行う必要がある。

5. 結 言

Al-4%Cu-1.5%Mg 合金 (Al-S 化合物擬二元組成) の初期時効過程ならびに構造変化を硬さ測定、X線透過

Photo 8 High resolution lattice images of G.P.B. (2) zone and S' precipitate. Lattice fringes are observed along the arrows.

ラウエ法および高分解能透過電顕法により調べ、以下の結果を得た。

(1) 本合金は $0 \sim 200^\circ\text{C}$ の広い時効温度範囲において、顕著な時効硬化の起こることを確認した。特に、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ の低温時効においても著しく時効硬化した。

(2) 焼入れ方法を水焼入れ (W.Q. 処理)、直接焼入れ (D.Q. 処理) および中断焼入れ (S.Q. 処理) とした場合、初期の硬化速度は $\text{W.Q.} > \text{D.Q.} > \text{S.Q.}$ の順となり最高硬さは、逆に、 $\text{W.Q.} < \text{D.Q.} < \text{S.Q.}$ の順となった。これらは焼入れ方法により凍結空孔量が異なること、また、そのために転位ループ密度が異なることによるものであることを確かめた。

(3) 本合金の顕著な時効硬化は微細析出する G.P.B. ゾーンによるものであり、S' 相は転位ループ上にラス状に不均一析出しやすいことがわかった。G.P.B. ゾーン

は初期構造の G.P.B. (1) ゾーンおよび後期構造の G.P.B. (2) ゾーンに分けられ、G.P.B. (1) ゾーンはランダムな原子配列をとっているのに対し、G.P.B. (2) ゾーンは S' 相に類似する規則的な原子配列をとっていると考えられた。形状はいずれのゾーンも $\langle 100 \rangle$ 方向に伸びた棒状である。また、時効硬化速度が二段に変化することから、G.P.B. (1) ゾーンの前駆段階に溶質原子の微細クラスタの存在の可能性がある。

終りに、本研究の遂行にあたりご協力いただきました黒岩慶造君に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) H. K. Hardy: *J. Inst. Metals*, **83** (1954-55), 17.
- 2) R. H. Beton and E. C. Rollason: *J. Inst. Metals*, **86** (1957-58), 77.

- 3) Y. A. Bagaryatsky: *Zhur. Tech. Fiziki*, **18** (1948), 827.
- 4) H. Lambot: *Rev. Met.*, **47** (1950), 709.
- 5) V. Gerold and H. Haberkorn: *Z. Metallk.*, **50** (1959), 568.
- 6) J. M. Silcock: *J. Inst. Metals*, **89** (1960–61), 203.
- 7) 堀内, 箕西: 日本金属学会誌, **34** (1970), 936.
- 8) 趙, 藤川, 平野: 軽金属, **27** (1977), 263.
- 9) 鈴木, 菅野, 荒木, 糸井: 軽金属, **25** (1975), 467.
- 10) 鈴木, 菅野, 荒木: 軽金属, **26** (1976), 606.
- 11) 高橋, 里, 小島: 日本金属学会講演概要 (90回), (1982), 34.
- 12) 高橋, 里, 小島: 日本金属学会講演概要 (90回), (1982), 264.