過剰にマグネシウムを含む Al-Mg-Si 合金の析出過程

松田 健二* 吉田 朋夫*† 和田 智美*†† 吉田 愛*†††
上谷 保裕** 里 達雄*** 神尾 彰彦*** 池野 進*

*富山大学工学部物質生命システム工学科

**富山県立大学総合研究所

***東京工業大学工学部金属工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 8 (1998), pp. 718-726

Precipitation Sequence in Al-Mg-Si Alloys with Excess Magnesium

Kenji Matsuda*, Tomoo Yoshida*†, Tomomi Wada*††, Megumi Yoshida*†††,
Yasuhiro Uetani**, Tatsuo Sato***, Akihiko Kamio*** and Susumu Ikeno*

*Department of System Engineering for Materials and Life Science, Faculty of Engineering,

Toyama University, 3190, Gofuku, Toyama 930-8555

**Research Institute of Technology, Toyama Prefectural University, 5180, Imizu, Toyama, 939-0398

***Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1, Tokyo, 152-8552

The precipitation sequence and the behavior of two-step aging in the Al-1.0 mass%Mg₂Si-0.4 mass%Mg (excess Mg alloy) alloy was investigated by hardness and electrical resistivity measurements, and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM).

In the excess Mg alloy at the early stage of aging at 473 K, two types of precipitates were observed as reported previously. First, the random type precipitates which indicate the non-periodic arrangement of bright dots in its HRTEM image; Second, the parallelogram-type precipitates which indicate a parallelogram arrangement of bright dots in its HRTEM image. A number of the parallelogram-type precipitates appeared near the maximum value of the hardness (HV_{max}). In the over-aged condition, many β' phase appeared and, especially, the parallelogram type precipitates having interior angles near 60° also were observed.

The HV_{max} in the excess Mg alloy aged at 473 K after pre-aging at 293 K for 6 ks was lower than that aged at only 473 K and this was a typical negative effect. The microstructure in this aging condition was coarse and there were a number of the random type precipitates with coarse β' phase and cube-shaped phase. The HV_{max} in the excess Mg alloy aged at 473 K after pre-aging at 343 and 423 K for 6 ks were higher than that only aged at 473 K and this was a typical positive effect. The microstructure in this aging condition was fine and there were a lot of the multilayer G.P. zones and the random type precipitates. These precipitates existed in the specimen just after pre aging at temperatures higher than 343 K.

(Received March 19, 1998)

Keywords: aluminum-magnesium-silicon alloy, precipitation sequence, two-step aging, excess magnesium, high resolution transmission electron microscopy

I. 緒 言

化学量論組成の Al-Mg₂Si 合金の時効析出過程では、いわ

† 富山大学大学院生, 現在: アイシン軽金属㈱ (Graduate Student, Toyama University, Present address: Aishin-Keikinzo Co. Ltd.)

†† 富山大学学部生, 現在: ㈱テクニカフクイ (Undergraduate Student, Toyama University, Present address: Technica Fukui Co. Ltd.)

††† 富山大学学部生, 現在: ㈱クロタニコーポレーション (Undergraduate Student, Toyama University, Present address: Kurotani Corp.)

ゆる GP ゾーンから中間相 β' が生成するが、著者らは β' 相の前駆的析出物として析出物断面内に高分解能電顕像に観察される輝点配列の特徴から、輝点配列が周期的に現れない析出物、平行四辺形の輝点配列を示す析出物、さらに平行四辺形の輝点配列でもその内角が75°である析出物の3種類が混在することを見いだして報告⁽¹⁾した。また、過剰シリコン型の Al-Mg-Si 合金は熱間加工性が良く強度が高い⁽²⁾ので、実用材として将来性が期待されるが、この合金系についても著者らの研究によって時効析出過程が明らかにされつつある⁽³⁾。

一方、過剰マグネシウム型合金は過剰シリコン型合金に比

べて熱間加工性が悪い⁽²⁾ので実用材としては余り注目されてこなかったが、最近、自動車用ボディシート材として過剰マグネシウム型の合金が開発され⁽⁴⁾実用化が期待されている。しかし、過剰マグネシウム型合金の時効過程についても詳細は知られておらず、平衡相段階の時効過程で化学量論組成の合金と相違があるという指摘が見られる程度である⁽⁵⁾。また、本合金は室温で予備時効した後に、443 K 以上の温度で最終時効する、いわゆる二段時効を施すと、その最高硬さが最終時効温度のみで時効したときの最高硬さよりも低くなる“負の効果”が生ずることが知られており⁽⁶⁾、過剰マグネシウム型の合金はこの点からも不利とされている。

そこで本研究では、まず過剰マグネシウム型の Al-Mg-Si 合金の時効析出過程を高分解能電顕観察を主体に調べて明らかにした後に、二段時効した本合金の析出挙動について調べたので、それらの結果について報告する。

II. 実験方法

今回使用した 0.4 mass% の過剰 Mg を含む Al-1.0 mass% Mg₂Si 合金(以下過剰 Mg 合金と称する)は、99.99% Al, 99.9% Mg および 99.9% Si インゴットを使用して作製した。また、比較となる Mg を過剰に含まない Al-1.0 mass% Mg₂Si 合金(以下擬二元合金と称する)を作製した。得られた鋳塊は、熱間および冷間圧延によって板材とした。硬さ測定用の試料は 1 mm 厚さに、電気比抵抗測定用の試料は 0.3 mm 厚さに、また、電顕観察用の試料は 0.2 mm 厚さにした。これらの板材を、848 K で 3.6 ks の溶体化処理後に氷水中に焼入れ、続いて所定の温度で所定の時間の時効処理を施した。

硬さ測定にはマイクロビッカース硬度計を使用し、荷重 0.98 N、保持時間 15 s で測定した。電気比抵抗値は、120 mm×4 mm×0.3 mm の短冊状試験片を用い、液体ちっ素中に直流 4 端子法で測定した。透過型電子顕微鏡(以後 TEM と呼ぶ)観察のための薄膜試料は、電解研磨法にて作製し、トプコン社製 EM-002B 型 TEM にて観察した。なお、予備時効直後の組織の高分解能透過型電子顕微鏡(以後 HRTEM と呼ぶ)観察は、電子線照射による試料へのダメージをさけるために加速電圧 100 kV で行った。

III. 実験結果

1. 473 K 時効における析出過程

Fig. 1(a)は過剰 Mg 合金を 473 K で時効したときの硬さ変化曲線である。比較のために擬二元合金の結果も併記している。図から分かるように、過剰 Mg 合金は明らかに擬二元合金よりも最高硬さが高く、最高硬さに到達する時間が若干早くなっている。一方、Fig. 1(b)に示した電気比抵抗測定の結果では、溶体化処理直後の電気比抵抗値が過剰 Mg 合金の方が約 $2\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ 程度高くなっている。マグネシウムの

Fig. 1 Changes in the micro-Vickers hardness (a) and electrical resistivity, ρ (b) with aging time in the excess Mg alloy and the pseudo-binary alloy.

電気抵抗寄与率約 $5\text{ n}\Omega\cdot\text{m}/\text{mass}\%\text{Mg}$ ⁽⁷⁾を考慮すると、0.4% の過剰 Mg 合金では $2\text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ だけ擬二元合金より高い値となることが予想され、実験値とはほぼ一致している。時効が進行するといずれの合金も電気比抵抗値が減少し始めるが、過剰 Mg 合金の方が擬二元合金よりも早く減少しており、Fig. 1(a)の硬さの上昇が過剰 Mg 合金において早いことと傾向が一致している。

Fig. 2は過剰 Mg 合金および擬二元合金を 473 K で最高硬さに到達する時間まで時効したときの TEM 明視野像である。Fig. 2(a)は過剰 Mg 合金を 473 K で最高硬さに達するまで時効した試料である。同様の処理をした Fig. 2(b)の擬二元合金と比較すると、析出物はいずれの合金も母相の〈100〉方向に配向した針状を呈しているが、過剰 Mg 合金の方が針状析出物の長さが短く、かつ、数密度が高いことが分り、Fig. 1(a)の最高硬さが過剰 Mg 合金の方が高いことと傾向が一致する。過剰 Mg 合金における析出過程を調べるために 473 K における最高硬さ前後の時効析出組織を TEM 観察した結果が Fig. 2(c)と(d)である。Fig. 2(c)は過剰 Mg 合金を 473 K で 0.6 ks 時効した時効初期の TEM 像である。この時効段階では粒状のコントラストが見られ、針状の明瞭なコントラストを持つ析出物は観察されていない。しかし、時効時間が進行し最高硬さまで時効すると Fig. 2(a)に示したように、針状の析出物が明瞭に観察されるようになる。さらに 240 ks と時間が長くなり過時効段階となると、Fig. 2(d)に示したように粗大な棒状析出物に混じって立方体状相(矢印)が観察され、本合金で過去に報告されている時効過程⁽⁵⁾と類似の変化を示した。通常の TEM 観察では析出物の形状と構造に関してこれ以上の情報は得られな

Fig. 2 Transmission electron micrographs of precipitates in the specimens aged at 473 K. (a) and (b) are the excess Mg alloy and the pseudo-binary alloy aged to the maximum hardness, (c) for 0.6 ks and (d) for 240 ks in the excess Mg alloy. Arrows in Fig. 2(d) indicate the cube-shaped phase.

ったので、次に HRTEM 像の観察を行った。

Fig. 3(a)は時効初期から最高硬さに到達するまでの時効時間に多く観察された針状の析出物の長手方向に垂直な断面(以後、析出物断面と呼ぶ)の HRTEM 像であり、写真から分かるように、析出物断面内に観察される輝点の配列に結晶構造に対応するような明瞭な周期性が見られない。これは擬二元合金⁽¹⁾においてランダムタイプの析出物と分類した析出物である。**Fig. 3(b)**は、最高硬さに到達する時間まで時効したときに多く観察された析出物断面の HRTEM 像であり、析出物断面は 0.70 nm と 0.80 nm の 2 辺をもつ平行四辺形の輝点配列を示し、平行四辺形の内角は約 70° である。また、平行四辺形の一辺と母相の [010] 方向に対しては約 16° の角度関係をもっていた。擬二元合金では、このような平行四辺形の内角の角度は一定ではなく、60~90° の角度範囲で存在していた。写真は省略するが過剰 Mg 合金におい

ても、**Fig. 3(b)**とは内角の大きさが異なる平行四辺形を持つ析出物も観察された。時効時間が長くなり最高硬さを過ぎた段階から、**Fig. 4(a)**に示すような平行四辺形の輝点配列を示す析出物が観察された。この平行四辺形の二つの辺は約 0.65 nm と 0.63 nm であり、内角は 63° であった。**Fig. 4(b)**には同じ時効時間に多く観察されるようになる β' 中間相の断面を示す。この析出物断面では、0.71 nm の間隔を持つ輝点が正六角形の配列をしていることが明らかである。そこで、これらの平行四辺形の内角と存在する頻度とを時効時間に対して調べた結果を **Fig. 5** に示す。**Fig. 5(a)**から分かるように、時効初期では内角が 70~85° に析出物の集積があり、時効時間が長くなると内角が小さい方に集積が移動する。**Fig. 5(b)**で分かるように、12 ks 時効では 60~70° に分布するものが現れ始め、時効の進行とともに 60~65° に分布する平行四辺形タイプの析出物の割合が増加し、**Fig. 5(d)**の

Fig. 3 HRTEM images in the excess Mg alloy aged at 473 K for 3.6 ks. (a) the random type precipitate and (b) the parallelogram type precipitate.

Fig. 4 HRTEM images in the excess Mg alloy aged at 473 K for 60 ks. (a) the parallelogram type precipitate having interior angles from 60 to 65° and (b) the β' phase.

120 ks 時効ではそれらの数が多くなっている。

以上の過剰 Mg 合金において観察された析出物を輝点配列の特徴ごとに分類して、時効時間に対する各析出物の割合

Fig. 5 The relation between the angular distribution θ and relative frequency of the parallelogram type precipitates having interior angles from 60 to 65°.

としてまとめた結果を Fig. 6 に示す。Fig. 3(a)に示した輝点配列に特徴のない析出物は時効初期に多く、時効の進行とともに減少する。一方、内角が一定ではない平行四辺形の輝点配列を示す析出物は、時効の進行とともに増加し、極大を示し減少する。それらの平行四辺形の中で60~65°の内角をもつ平行四辺形の輝点配列を示す析出物は、その他の角度を持つ平行四辺形タイプの析出物が最大となった時効時間から現れ、時効時間とともに増加して、 β' 相が急激に増加し始める時間に見られなくなることが分かる。 β' 相は時効の後期に急速に増加している。この増加の起こる時効時間に、内角が一定でない平行四辺形の輝点配列を示す析出物は大きく

減少している。また、Fig. 2(d)からも明らかなように、同時に立方体状相も現れ始める。

擬二元合金では時効の初期にランダムタイプの析出物が多く存在し、時効時間の経過にともなって平行四辺形タイプの析出物が多く存在するように変化した⁽¹⁾が、過剰 Mg 合金は擬二元合金に比較して、時効の早い段階からランダムタイプの析出物とほぼ同じ割合で平行四辺形タイプの析出物が現れ時効の進行にともなって増加する。平行四辺形の析出相が減少し始める頃に内角が 60° に近い析出物が増加し、その減少にともなって β' 相が急激に増加するのは平行四辺形の析出物と β' 相に大きな相関があることを示している。すなわち、 β' 相は六方晶⁽⁸⁾であり、平行四辺形の内角が 60° になることは平行四辺形の輝点配列が正六角形に移行することを意味し、輝点配列が平行四辺形から連続的に正六角形に変化することは平行四辺形の析出物が連続的に β' 中間相に移行していることを示している。また、過剰 Mg 合金の最高硬さが擬二元合金よりも高いことは、過剰 Mg 合金の方が析出

Fig. 6 Changes in the relative frequencies of several types of precipitates in the excess Mg alloy aged at 473 K with aging time. Symbols indicate: ○: the random type, ◇: the parallelogram type, ◆: β'' phase, ■: the parallelogram type having interior angles from 60° to 65° and □: the β' phase.

物の数密度が高いことに加えて、最高硬さでの β' 相の割合が擬二元合金に比較して低いことも一因であると推察している。

2. 二段時効における析出挙動

Fig. 7(a)は室温で種々の時間の予備時効をした後に 473 K で最終時効した試料の硬さ変化曲線である。○印で示した 473 K 時効のみの場合の最高硬さと比較して、6 ks(□), 60 ks(▽), 600 ks(△)および 6 Ms(◇)のいずれの予備時効

Fig. 7 Age-hardening curves in the pre-aged excess Mg alloy during final aging at 473 K. (a) pre-aged at 293 K for various aging times and (b) pre-aged at various temperatures for 6 ks.

Fig. 8 Transmission electron micrographs in the excess Mg alloy just after pre-aging for 6 ks. (a) pre-aged at 293 K and (b) pre-aged at 423 K.

Fig. 9 HRTEM images in the excess Mg alloy just after pre-aging for 6 ks. (a) pre-aged at 293 K, (b) and (c) are pre-aged at 423 K. The end-on marked by an arrow in Fig. 9(b) is the random type precipitate. In Fig. 9(c), regions surrounded by circles are the multi-layer G.P. zones and products marked by arrows are the mono-layer G.P. zones.

を施した試料も、最高硬さは 473 K のみで時効したときのそれよりも低い、いわゆる負の効果を示した。擬二元合金の場合は 2.4 Ms 未満の室温予備時効を施すと負の効果を示し、それ以上長く予備時効をすると予備時効した試料の最高硬さは、473 K のみで時効したときのそれよりも高い、いわゆる正の効果に変化した⁽⁹⁾。Fig. 7(b) は過剰 Mg 合金を 293, 343, 373 および 423 K で 6 ks の予備時効し、その後 473 K で最終時効した試料の硬さ変化曲線であり、室温よりも高温で予備時効すれば過剰 Mg 合金においても正の効果

Fig. 10 Transmission electron micrographs in the excess Mg alloy finally aged at 473 K to the maximum hardness. (a) pre-aged at 293 K for 6 ks and (b) pre-aged at 423 K for 6 ks.

が出現することが分かる。このような二段時効現象の生ずる原因と時効析出組織の関係について、次に TEM 観察によって調べた。

Fig. 8 は、293 および 423 K で 6 ks 予備時効した直後の試料の TEM 明視野像である。Fig. 8(a) の 293 K で予備時効した試料では明瞭なコントラストを持つ析出物は観察されないが、Fig. 8(b) の 423 K で予備時効した試料では、微細な針状析出物が観察される。Fig. 8(a) と (b) をそれぞれ HRTEM 観察した結果を Fig. 9 に示す。293 K で予備時効した直後の試料である Fig. 9(a) では、母相の {200} 面の格子縞は明瞭に観察されるが、著者らが前報⁽⁹⁾で擬二元合金において見いだした、いわゆる GP ゾーンと考えられる生成物は確認できなかった。それに対して 423 K で 6 ks 予備時効した直後の試料で Fig. 8(b) 中に矢印で示したような析出物断面を HRTEM 観察したものが Fig. 9(b) であるが、これは周期的な輝点の配列を示していない、ランダムタイプの析出物である⁽¹⁾。さらに、423 K で予備時効した試料の母相を HRTEM 観察すると、Fig. 9(c) 中に○で囲って示したように母相の {200} 面に沿ってコントラストが異なる領域が多く観察された。これは前報において多層 GP ゾーンとして分類したものであり、かなり成長したと考えられるものも見られる。また、図中に矢印で示したが、母相の一つの {200} 面に

Fig. 11 HRTEM images in the excess Mg alloy finally aged at 473 K to the maximum hardness. (a) and (b) pre-aged at 293 K for 6 ks, (c) pre-aged at 423 K for 6 ks.

沿って 0.405 nm の間隔で輝点が並ぶ単層 GP ゾーン⁽⁹⁾もわずかに観察された。

Fig. 10 は 293 および 423 K で 6 ks の予備時効しその後 473 K で最高硬さまで最終時効した試料の TEM 明視野像である。Fig. 2 の 473 K 時効のみの場合と比較して、Fig. 10(b) の 423 K で予備時効した試料では析出物の数密度は増加し大きさは小さくなった。とくに Fig. 10(a) の 293 K で予備時効した試料には写真中に矢印で示したように、473 K のみで長時間時効した、Fig. 2(d) と同様の立方体状相⁽⁵⁾が多数観察され、そのまわりには針状あるいは棒状析出物が比較的存在しない領域が観察されている。この立方体状相は平衡相 β の前駆相とされていることから、この試料の時効がかなり進行していることを示唆している。

Fig. 11(a) と (b) は負の効果を示した 293 K 予備時効後に 473 K で最終時効した試料に観察された析出物断面の HRTEM 像である。Fig. 11(a) は β' 相であり、この時効条件では複数の β' 相が合わさって内部の輝点配列が一部乱れたように観察されるものが多いことが特徴であった。Fig. 11(b) で図中に矢印で示した析出物はランダムタイプの析出物である。写真上部の [100] 方向に平行な針状析出物は、その長さおよび幅からランダムタイプの析出物の長手方向が観

察されていると考えられる。この図のようにランダムタイプの析出物は粗大な β' 相や立方体状相から離れた場所に局在している場合が多かった。また、Fig. 11(c) は正の効果を示した 423 K 予備時効後に 473 K で最終時効した試料に多く観察された析出物断面の HRTEM 像であり、輝点配列が明瞭な周期性を示さないというランダムタイプの析出物の特徴を示している。

各予備時効温度で 6 ks 時効した後に 473 K で最終時効したときの析出物の存在割合を予備時効温度に対してまとめた結果を Fig. 12 に示す。○印のランダムタイプの析出物は、473 K のみで時効した試料にはわずか 10% しか存在しなかったが、293 K で予備時効した試料では約 50% と多く存在し、予備時効温度が上昇するとその割合は増加した。◇印で示した平行四辺形タイプの析出物は 473 K のみで時効した試料には約 50% と多く存在したが、293 K で予備時効すると 10% 程度まで一旦減少し、343 K で約 30% まで増加するが、423 K 予備時効では再び減少して約 10% となった。473 K のみの時効では約 20% 存在した β'' 相(◆印)は 293 K で予備時効すると、平行四辺形タイプの析出物と同様に一旦 10% 程度まで減少する傾向があるが、予備時効温度が上昇しても約 10~15% 程度で推移するのみで大きな変動はなか

った。□印の β' 相は473 Kのみで時効した試料と343および423 Kで予備時効した試料では、10%程度存在したが、293 Kで予備時効した試料では、約20%と2倍以上存在した。 β' 相がわずかに存在する423 Kで時効した試料では、60°に近い内角を持つ平行四辺形タイプの析出物(■印)も存在した。立方体状相(△印)は293 Kで予備時効した試料に10%程度存在したが、他の試料ではほとんど観察されなかった。負の効果を示した293 Kで予備時効した試料には、○印で示したランダムタイプの析出物が約50%と多く存在していたことは、擬二元合金の結果と大きく異なる。一方、正の効果を示した343および423 Kで予備時効した試料では β' 相や立方体状相はほとんど観察されずランダムタイプの析出物が多く存在し、特に423 K予備時効した試料の場合

は全体の70%であった。

IV. 考 察

以上の結果から過剰マグネシウム合金の二段時効現象は擬二元合金と同様に、GPゾーンが関与した機構で生ずると考えられる⁽⁹⁾。擬二元合金における基本的な時効析出過程は、Table 1に示した順で進行すると考えられる。すなわち、擬二元合金では293 K予備時効で約1 nmの大きさを持つ初期GPゾーンが形成され、続いて母相の{200}面に一原子層の板状のGPゾーンが現れ、時効が進行するとそれらは複数集まった多層となる。過剰Mg合金ではそのようなゾーンが高分解能電顕観察でとらえにくいことから、初期GPゾーンに相当するような相は生成しにくい、あるいは生成したとしてもごくわずかであると考えられる。また、平行四辺形タイプの別種の析出物として60°に近い内角を持つ析出物が存在すること、過時効段階で立方体状相が現れることから、Table 1に示した時効過程が進行していると考えられる。本実験で用いた最終時効温度である473 Kのみで時効した場合は、観察結果(Fig. 6参照)よりランダムタイプの析出物(あるいは多層GPゾーンの後期)から析出が始まると考えられる。

次に二段時効の場合について検討する。負の効果が現れた293 Kで予備時効した場合、最終時効温度である473 Kでの時効過程はTable 1のように考えられる。293 Kでの予備時効直後にはGPゾーンのような生成物がほとんど観察されず、最終時効開始とともにランダムタイプの析出物が主として多く現れるが、同時に β' 中間相や平衡相に近い段階の立方体状相が不均一に母相中に析出する。これについては、わずかに存在する初期GPゾーンのような生成物が最終時効開始とともに再固溶するが、予備時効によってすでに原子空孔あるいは溶質原子がある程度局在しているために、そこを核生成場所として β' 相などの粗大な相が生成すると考えることが必要であろう。特に立方体状相の生成については母相中のマグネシウム濃度に敏感であるとする報告⁽⁵⁾があることから、そのような初期生成物はマグネシウム濃度が高い可能性も考えられる。TEM明視野像からも明らかなように、293

Fig. 12 Changes in the relative frequencies of each type of precipitate in the excess Mg alloy finally aged at 473 K to the maximum hardness with pre-aging temperature. Symbols indicate as follows, ○: the random type, ◇: the parallelogram type, ◆: β'' phase, ■: the parallelogram type having interior angles from 60 to 65° and □: the β' phase.

Table 1 Summary of precipitation sequence in the pseudo-binary alloy, in the excess Mg alloy and in the two-step aged excess Mg alloy.

【Pseudo-binary alloy】

$\alpha \rightarrow$ G.P. zone* $\rightarrow$ Random type $\rightarrow$ Parallelogram type, (β'' phase) $\rightarrow$ β' phase $\rightarrow$ β phase

【Excess Mg alloy】

$\alpha \rightarrow$ G.P. zone* $\rightarrow$ Random type $\rightarrow$ Parallelogram type, (β'' phase) $\rightarrow$ Parallelogram type ($60^\circ < \theta < 65^\circ$) $\rightarrow$ β' phase $\rightarrow$ Cube-phase $\rightarrow$ β phase

【Excess Mg alloy pre aged at 293 K】

just after pre aging at 293 K

start of finally aging at 473 K

(primary G.P. zone)

$\rightarrow$

(dissolution) $\rightarrow$ nucleation of β' phase $\rightarrow$ ----

$\rightarrow$ nucleation of Cube-phase $\rightarrow$ ----

nucleation of Random type $\rightarrow$ Parallelogram type $\rightarrow$ ----

* The G.P. zones include the following sequence⁽⁹⁾, primary G.P. zone $\rightarrow$ mono layer G.P. zone $\rightarrow$ multi layer G.P. zone.

K で予備時効した試料では最終時効後の組織は粗大な β' 相や、一部には立方体状相が混在している中にさらに微細な析出物が現れるという、473 K で長時間時効したときと類似した不均一な析出状態であるため、50%もの割合でランダムタイプが存在しても、硬さを正の効果に導くことができないと考えられる。

一方、予備時効温度が343あるいは423 K と上昇すると、擬二元合金で報告した⁽⁹⁾初期 GP ゾーンに比較して熱的に安定であると考えられる多層 GP ゾーンのような生成物の割合が増加するとともにランダムタイプの析出物も現れ、再固溶する生成物の割合が減少する。そのため最終時効段階では、一部に平行四辺形タイプの析出物も新たに現れるが、既に存在したランダムタイプの析出物に加えて多層 GP ゾーンから成長したランダムタイプの析出物が現れることにより、ランダムタイプの析出物の割合が増加して組織は微細になる。これが293 K よりも高い温度で予備時効した試料で正の効果を導く理由と考えられる。

V. 結 言

Al-1.0 mass%Mg₂Si 合金に Mg を過剰添加した合金の時効析出物について、硬さ測定、電気比抵抗測定および高分解能透過型電子顕微鏡によって調べ、擬二元組成の合金との比較を行うとともに、本合金の二段時効挙動について調べた。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

(1) 473 K で時効した時効初期の析出物断面を高分解能電顕観察すると、析出物断面内には輝点配列に周期性が認められないランダムタイプの析出物とともに、平行四辺形の輝点配列を示す析出物断面が多く観察された。最高硬さ近傍では、70~80°の内角を持つ平行四辺形の輝点配列を示す析出物断面が多く観察され、さらに β' 中間相が現れ始める時効

時間では、内角が60°に近い平行四辺形の輝点配列を示す析出物断面も多く観察された。

(2) 293 K で6 ks 予備時効した試料を473 K で最終時効した試料の最高硬さは473 K のみで時効した試料の最高硬さよりも低い負の効果を示した。また、293 K で6 ks 予備時効後に473 K で最終時効すると、組織は不均一となり粗大な β' 相や立方体状相とともにランダムタイプの析出物が観察された。

(3) 343および423 K で6 ks 予備時効し、473 K で最終時効した試料の硬さは473 K のみで時効した試料の最高硬さよりも高い正の効果を示した。343 K 以上の温度で6 ks 予備時効した試料には多層 GP ゾーンとランダムタイプの析出物が多く存在し、それらは473 K の最終時効後でも多く存在した。

使用した合金の化学組成分析をしていただいた、新日軽㈱北陸製造所高岡工場技術課の皆様にご感謝いたします。

文 献

- (1) 松田健二, 蒲田裕志, 吉田朋夫, 藤井 要, 上谷保裕, 里達雄, 神尾彰彦, 池野 進: 軽金属, **47**(1997), 493.
- (2) J. Langerweger: *Aluminium Technology*, '86, Ed. T. Sheppard, (1986), 216.
- (3) K. Matsuda, S. Ikeno, T. Sato and A. Kamio: Proc. THER-MEC '97, **1**(1998), 1027.
- (4) 小松泰典, 伊東孝紳, 新井彪雄, 村岡康雄, 阿部春樹, 山下幸洋: 軽金属, **41**(1991), 276.
- (5) 菅野幹宏, 鈴木 寿, 白石泰久: 日本金属学会誌, **43**(1979), 81.
- (6) 大根田 昇, 志村宗昭, 竹内 庸: 軽金属, **19**(1969), 41.
- (7) 横田 稔, 佐藤謙一: 軽金属学会研究部会報告書, No. 9, (1983), 108.
- (8) 松田健二, 池野 進, 多々静夫: 日本金属学会誌, **57**(1993), 1107.
- (9) 松田健二, 吉田朋夫, 蒲田裕志, 藤井 要, 上谷保裕, 里達雄, 神尾彰彦, 池野 進: 日本金属学会誌, **62**(1998), 133.