

②

アルミニウム合金の
組織制御に関する研究

1991年3月

吉田 英雄

第1章 序 論

1.1. 本研究の目的	1
1.2. 研究の背景	2
1.2.1. 概 要	2
1.2.2. 航空機用アルミニウム合金の動向	3
1.2.3. 粒界破壊に関する研究	6
1.2.4. 超塑性に関する研究	10

第2章 不純物元素の制御による高延性化・高靱性化の研究

2.1. 純アルミニウムの延性に及ぼす不純物元素の影響	19
2.1.1. 目 的	19
2.1.2. 実験方法	19
2.1.3. 実験結果	20
2.1.4. 考 察	28
2.1.5. 小 括	29
2.2. Al-Zn-Mg-Cu系合金の靱性に及ぼす不純物元素の影響	31
2.2.1. 目 的	31
2.2.2. 実験方法	31
2.2.3. 実験結果	33
2.2.4. 考 察	46
2.2.5. 小 括	54
2.3. 総 括	56

第3章 遷移金属元素の微量添加による強度・靱性向上に関する研究

3.1. Al-Zn-Mg-(Cu)系合金の高強度化・耐応力腐食割れ性向上に及ぼすジルコニウム元素添加の影響	57
3.1.1. 目 的	57
3.1.2. 実験方法	57
3.1.3. 実験結果	58
3.1.4. 考 察	64
3.1.5. 小 括	75

3.2. Al-Zn-Mg-Cu系合金の破壊靱性に及ぼす遷移金属元素添加の影響	77
3.2.1. 目的	77
3.2.2. 実験方法	77
3.2.3. 実験結果	79
3.2.4. 考察	88
3.2.5. 小括	102
3.3. 総括	104
第4章. 結晶粒制御による超塑性特性向上に関する研究	
4.1. Al-Zn-Mg-Cu系合金の加工熱処理による結晶粒微細化と超塑性	105
4.1.1. 目的	105
4.1.2. 実験方法	105
4.1.3. 実験結果	108
4.1.4. 考察	118
4.1.5. 小括	130
4.2. Al-Zn-Mg-Cu系合金の高温予備加熱による超塑性特性の向上	132
4.2.1. 目的	132
4.2.2. 実験方法	132
4.2.3. 実験結果	135
4.2.4. 考察	140
4.2.5. 小括	148
4.3. Al-Zn-Mg-Cu系合金の二段変形による超塑性特性の向上	150
4.3.1. 目的	150
4.3.2. 実験方法	150
4.3.3. 実験結果	151
4.3.4. 考察	154
4.3.5. 小括	161
4.4. 総括	163

第5章. 下部組織制御による超塑性特性向上に関する研究	
5.1. Al-Li系合金の超塑性に及ぼす鑄塊均質化熱処理と冷間加工度の影響	164
5.1.1. 目的	164
5.1.2. 実験方法	164
5.1.3. 実験結果	165
5.1.4. 考察	170
5.1.5. 小括	180
5.2. Al-Li系合金の超塑性に及ぼす熱間加工条件の影響	182
5.2.1. 目的	182
5.2.2. 実験方法	182
5.2.3. 実験結果	182
5.2.4. 考察	185
5.2.5. 小括	199
5.3. Al-Li系合金の温間での制御圧延による異方性の改善	201
5.3.1. 目的	201
5.3.2. 実験方法	201
5.3.3. 実験結果	204
5.3.4. 考察	211
5.3.5. 小括	220
5.4. 総括	222
第6章. 結論	224

謝辞

論文・技術報告書・解説一覧

1.1 本研究の目的

本研究の目的は、組織制御によりアルミニウム合金の機械的性質の向上をはかることにある。

本研究では、アルミニウム合金の組織制御による機械的特性向上として、以下の四点について検討する。

- (1) 不純物元素の制御による高延性化・高靱性化
- (2) 遷移金属元素の微量添加による高強度・高靱性化
- (3) 結晶粒の制御による超塑性特性の向上
- (4) 下部組織の制御による超塑性特性の向上

第一の不純物元素の制御では、アルミニウム合金には不純物元素として、ケイ素、鉄が不可避免的に含まれるが、加工熱処理により不純物元素の存在状態を変えることにより延性が向上できることを、工業用純アルミニウム JIS A1050 で明らかにする。さらに、高力アルミニウム合金である 7075、7475 合金で不純物元素量と延性・靱性の関係を明らかにする。

第二の遷移金属元素の微量添加の制御では、まず、Al-Zn-Mg-(Cu)系合金の強度や耐応力腐食割れ性へのジルコニウムの添加量とその析出状態の影響を明らかにし、クロム添加の場合との違いについて比較検討する。次に、ジルコニウムが添加された 7150 合金とクロムが添加された 7475 合金について引張強度、破壊靱性、疲労特性、耐応力腐食割れ性、焼入れ感受性の特性を比較検討し、微量添加されたジルコニウムとクロムの役割の違いについて考察する。

第三の結晶粒の制御では、工業的な観点から、加工熱処理法により 7475 合金の結晶粒微細化の条件を明らかにする。さらに、その結晶粒微細化の機構を考察する。次に、このようにして得られる超塑性材の結晶粒径と超塑性特性の関係を明らかにする。また、超塑性特性を向上させるために、粒界析出の抑制の観点から、製造工程ならびに引張試験条件を検討する。さらに、超塑性変形時の成形速度を高めるために、二段階の変形方法とその条件の確立ならびに機構の解明を行う。

第四の下部組織の制御では、まず、代表的な Al-Li 合金である 8090 合金において、7475 合金で開発した結晶粒微細化の加工熱処理法を適用し、超塑性特性を得るための製造条件を明らかにする。特に、Al-Li 合金で超塑性を得るには、下部組織の形成が重要な役割を果たすことを明らかにする。次に、さらに超塑性特性を向上させるために、8090 と 2090 合金押出材の超塑性に及ぼす最適押出条件を検討することによって、安定な下部組織形成の条件を明らかにし、最適熱間加工条件の確立をはかる。この熱間加工条件に基づき、異方性の少ない超塑性板材を製造し、板の超塑性特性と室温での引張強度の面内異方性を明らかにする。

以上の四つの観点から、アルミニウム合金において高強度、高延性、高靱性、超塑性を得るための組織制御法を明らかにする。

1.2 研究の背景

1.2.1 概要

アルミニウム合金の機械的性質、たとえば強度、延性、靱性などの性能向上は工業製品の品質向上の観点から常に求められている課題である。

強度の向上に関しては、溶質原子の増加による析出強化や固溶体強化、あるいは微量元素添加による結晶組織制御で強化がはかれる。溶質原子の増加による強化は、DC (Direct Chill) 鋳塊を用いる I/M (Ingot Metallurgy) 法の場合には限界がある。すなわち、I/M法では溶質原子が一定濃度以上に増加すると健全な鋳塊が得られないとか、熱間加工が困難であるとか、あるいは、加工ができては応力腐食割れの懸念があるからである。このため、最近では航空機用高強度アルミニウム合金の開発において、多量の溶質原子を強制固溶させたアルミニウム合金粉末を固化成形する P/M (Powder Metallurgy) 法が研究されている。なお、本研究ではこのP/M法については検討していない。微量元素添加による結晶組織制御では、ジルコニウム、マンガン、クロムなどの遷移金属元素を添加し、その後の熱間加工で亜結晶などの下部組織を形成させて、強度を高めることが行われる。特に、押出材では押出方向に繊維状組織が形成されて、強度が高くなるがよく知られている。表1-2-1に、アルミニウム合金中に存在する代表的な第二相化合物の種類とその特徴をまとめる^{1)~10)}。Type I は鋳造時に晶出する化合物である。Type II は主に鋳塊均質化熱処理時に析出する化合物で、繊維状組織の形成や再結晶粒の微細化に寄与する。Type III は焼入れあるいは焼戻しの時効過程で析出する化合物で、析出で強度を高める役割を果たす。

表1-2-1 アルミニウム合金中に存在する代表的な化合物の種類と特徴

	TYPE I	TYPE II	TYPE III
粒 径	1~10 μm	0.03~0.6 μm	<0.01 μm
化合物の生成過程	凝固過程で晶出	鋳塊均質化熱処理時に析出	時効処理で析出
化合物の組成と代表例	Fe, Si, Cuなどを含む共晶系化合物 Al ₃ Cu ₂ Fe, Al ₃ Fe, Al ₆ (Fe, Mn, Cu), Mg ₂ Si, Al ₂ CuMg ₄ , T相	Fe, Mn, Cr, Zrを含む金属間化合物 α(AlFeSi), Al ₁₃ Mg ₃ Cr ₂ , Al ₁₀ Cu ₂ Mn ₃ , Al ₆ Mn, Al ₃ Zr	GPゾーン, 準安定相 θ', S', η', β' (約0.5 μmにまで成長すると安定相(平衡相)となる θ, S, η, β)
化合物の特徴	非常に脆く、低応力で破壊、ポイドを発生、破壊靱性等に影響	再結晶の程度および再結晶の粒径・形状に影響を及ぼす	マトリックスと整合性や方位関係を有する、強度に影響
化合物の生成量	合金組成、不純物量、凝固の冷却速度に影響	添加量、均質化温度と時間に影響	添加量、焼入れ条件、時効条件に影響

延性や靱性の向上に関しては、第一に、不純物元素を少なくすることである。アルミニウム合金には鉄やケイ素などの不純物元素が含まれている。延性や靱性を高めるために、鉄やケイ素の少ない地金を用いると、それだけコスト高となり、工業製品としては不純物元素を少なくすることはおのずと限界がある。むしろ不可避免的に存在するものとして、その存在状態を加工や熱処理により変えて、延性や靱性を高める研究が必要になっている。第二には、結晶粒径あるいは結晶粒界を制御することである。鋳造のままの結晶粒界やセル境界には、不純物や溶質原子が偏析あるいは共晶系化合物として晶出している。溶質原子を多く含む高力アルミニウム合金では、これらの偏析や晶出のために鋳造のままでは延性や靱性がなく、鋳造のまま放置しておくとき割れを生じたり、熱間加工時に割れを生じることがある。これを防止するために鋳塊の熱処理が行なわれる。鋳塊の熱処理により、不純物や溶質原子は再固溶あるいは固溶限以上の場合には析出する。または、鋳造時の共晶系化合物に集まり、共晶系化合物が凝集化あるいは相変態したりする。適切な鋳塊の熱処理では、溶質成分がセル内で均一な濃度になるために均質化熱処理 (Homogenizing) と呼ばれている^{11)~13)}。この均質化熱処理で熱間加工性は一般に改善される。しかし厚板などの加工度の小さい場合には、鋳造組織が残存しやすく、鋳造時に形成された共晶系化合物や不純物が圧延後の結晶粒界に存在して、特に、肉厚方向での延性・靱性を低下させる。このため、航空機用アルミニウム合金を対象に、肉厚方向での延性・靱性を向上させる方法として、各種の加工熱処理法 (Thermomechanical Treatment) が開発されている^{14)~21)}。加工熱処理法により適切な再結晶化過程を経ることで鋳造組織を消失させ、延性・靱性を向上させることができる。さらに、この加工熱処理法の結果、再結晶粒は微細化する。アルミニウム合金の場合、再結晶粒が微細化するのには、クロムやジルコニウムなどの遷移金属が微量添加されているためである。7475合金では、加工熱処理の前の析出状態や加工熱処理条件をコントロールすることにより、この再結晶粒径を約10 μm程度にまで微細にすることが可能である。このように結晶粒径を制御することにより、高温で超塑性を得ることができ^{23)~25)}。以下に、航空機用アルミニウム合金の動向、粒界破壊と超塑性に関する最近の研究の動向をまとめる。

1.2.2 航空機用アルミニウム合金の動向¹⁾

1906年にWilmによりAl-Cu-Mg系合金の時効硬化現象が発見²⁶⁾されて以来、ジュラルミン (2017)、超ジュラルミン (2024)、超々ジュラルミン²⁷⁾ (ESD, 7075) 等を初めとして種々の高力アルミニウム合金が開発され、航空機用材料として使用されてきた。航空機用材料としては、まず比強度 (強度/比重) の高いことが要求されるため、ジュラルミンの開発以来、主として静的強度の向上を目標とした合金開発が行われ、1940~1950年代までに2014, 2024, 7075, 7079などの合金が開発され、今日でも主要な航空機用材料として使用されている。7075合金はこれらの合金で最も強度の高い合金であるが、さらに高い強度を得る目的で、7075合金より (Zn+Mg+Cu) 含有量の高い7178合金および7001合金が開発された。しかしながら、これらの高強度合金には応力腐食割れ性、靱性等の点で問題があり、限定的に使用されているにすぎ

ず、高強度合金の開発についてはESD以来顕著な進歩はなかった。

2024, 7075, 7079合金等に代表される従来合金については、7079-T6 および7075-T6 厚肉材の応力腐食割れ事故が1950～1960年代に頻発したこと³⁶⁾、および厚肉材の使用に伴いST方向の靱性が低いことなどが問題とされたことで、材料の信頼性に関しては必ずしも十分とはいえず、航空機技術の進歩に伴い材料の信頼性を向上させることが要求された。このような従来合金における問題点を解決するため、1960年代より応力腐食割れ性の改良、靱性の向上、疲労強度の向上などの材料の信頼性向上をはかることに合金開発の重点がおかれ、2124, 2224, 2324, 2048, 7010, 7012, 7175, 7475, 7049, 7050, 7150等の新合金が開発された^{36)～38)}。表1-2-2にこれらの合金の成分を示す³⁴⁾。また航空機用アルミニウム合金の開発の歴史を図1-2-1に示す。

表1-2-2 航空機用高力アルミニウム合金の化学成分 (mass%)

合金	登録年	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	その他	Al	
2017	1916	0.20-0.8	0.7	3.5-4.5	0.40-1.0	0.40-0.8	0.10		0.25	0.15	0.20Zr+Ti	残	
3117	1921	0.8	0.7	2.2-3.0	0.20	0.20-0.50	0.10		0.25		0.05	残	
2025	1921	0.50-1.2	1.0	3.9-5.0	0.40-1.2	0.05	0.10		0.25	0.15	0.05	残	
2014	1928	0.50-1.2	0.7	3.9-5.0	0.40-1.2	0.20-0.8	0.10		0.25	0.15	0.05	残	
2018	1932	0.9	1.0	3.5-4.5	0.20	0.45-0.9	0.10	1.7-2.3	0.25		0.05	残	
2024	1932	0.50	0.50	3.8-4.9		0.30-0.9	1.2-1.8	0.10	0.25	0.15	0.20Zr+Ti	残	
2214	1954	0.50-1.2	0.30	3.9-5.0	0.40-1.2	0.20-0.8	0.10		0.25	0.15	0.20Zr+Ti	残	
2218	1954	0.9	1.0	3.5-4.5	0.20	1.2-1.8	0.10	1.7-2.3	0.25		0.05	残	
2618	1954	0.10-0.20	0.9-1.3	1.9-2.7	1.3-1.8	0.10		0.9-1.2	0.10	0.04-0.10	0.05	残	
2219	1954	0.20	0.30	5.8-6.8	0.20-0.40	0.02		0.10	0.02-0.10	0.05-0.15V, 0.10-0.25Zr	0.05	残	
2020	1958	0.40	0.40	4.0-5.0	0.30-0.8	0.03		0.25	0.10	0.9-1.7Li, 0.10-0.35Cd	0.05	残	
2021	1965	0.20	0.30	5.4-6.8	0.20-0.40	0.02		0.10	0.02-0.10	0.05-0.15V, 0.10-0.25Zr	0.05	残	
2124	1970	0.20	0.30	3.8-4.9	0.30-0.9	1.2-1.8	0.10		0.25	0.15	0.05-0.20Cd, 0.03-0.08Sn	0.05	残
2017A	1972	0.20-0.8	0.7	3.5-4.5	0.40-1.0	0.40-1.0	0.10		0.25	0.15	0.20Zr+Ti	0.05	残
2618A	1972	0.15-0.25	0.9-1.4	1.8-2.7	0.25	1.2-1.8		0.8-1.4	0.15	0.20	0.25Zr+Ti	0.05	残
2419	1972	0.15	0.18	5.8-6.8	0.20-0.40	0.02		0.10	0.02-0.10	0.05-0.15V, 0.10-0.25Zr	0.05	残	
2048	1972	0.15	0.20	2.8-3.8	0.20-0.6	1.2-1.8		0.25	0.10	0.10	0.05	残	
2224	1978	0.12	0.15	3.8-4.4	0.30-0.9	1.2-1.8	0.10		0.25	0.15	0.05	残	
2324	1978	0.10	0.12	3.8-4.4	0.30-0.9	1.2-1.8	0.10		0.25	0.15	0.05	残	
2001	1979	0.20	0.20	5.2-6.0	0.15-0.50	0.20-0.45	0.10	0.05	0.10	0.20	0.05Zr	0.05	残
2003	1979	0.30	0.30	4.0-5.0	0.30-0.8	0.02		0.10	0.15	0.05-0.20V, 0.05-0.20Cd, 0.10-0.25Zr	0.05	残	
2004	1980	0.20	0.20	5.5-6.5	0.10	0.50		0.10	0.05	0.30-0.50Zr	0.05	残	
2034	1983	0.10	0.12	4.2-4.8	0.8-1.3	1.3-1.9	0.05	0.20	0.15	0.08-0.15Zr	0.05	残	
2090	1984	0.10	0.12	2.4-3.0	0.05	0.25	0.05	0.10	0.15	1.9-2.6Li, 0.08-0.15Zr	0.05	残	
2091	1985	0.20	0.30	1.8-2.5	0.10	1.1-1.9	0.10	0.25	0.10	1.7-2.3Li, 0.04-0.16Zr	0.05	残	
7076	1940	0.40	0.6	0.30-1.0	0.30-0.8	1.2-2.0		7.0-8.0	0.20		0.05	残	
7075	1943	0.40	0.50	1.2-2.0	0.30	2.1-2.9	0.18-0.28	5.1-6.1	0.20	0.25Zr+Ti	0.05	残	
7178	1950	0.40	0.50	1.6-2.4	0.30	2.4-3.1	0.18-0.28	6.3-7.3	0.20		0.05	残	
7001	1954	0.35	0.40	1.6-2.6	0.20	2.6-3.4	0.18-0.35	6.8-8.0	0.20		0.05	残	
7079	1954	0.30	0.40	0.40-0.8	0.10-0.30	2.9-3.7	0.10-0.25	3.8-4.8	0.10		0.05	残	
7175	1957	0.15	0.20	1.2-2.0	0.10	2.1-2.9	0.18-0.28	5.1-6.1	0.10		0.05	残	
7179	1957	0.15	0.20	0.40-0.8	0.10-0.30	2.9-3.7	0.10-0.25	3.8-4.8	0.10	0.20Zr+Ti	0.05	残	
7049	1968	0.25	0.35	1.2-1.9	0.20	2.0-2.9	0.10-0.22	7.2-8.2	0.10		0.05	残	
7475	1969	0.10	0.12	1.2-1.9	0.06	1.9-2.6	0.18-0.25	5.2-6.2	0.06		0.05	残	
7050	1971	0.12	0.15	2.0-2.6	0.10	1.9-2.6	0.04	5.7-6.7	0.06	0.08-0.15Zr	0.05	残	
7049A	1972	0.40	0.50	1.2-1.9	0.50	2.1-3.1	0.05-0.25	7.2-8.4		0.25Zr+Ti	0.05	残	
7009	1974	0.20	0.20	0.6-1.3	0.10	2.1-2.9	0.10-0.25	5.5-6.5	0.10	0.25-0.40Ag	0.05	残	
7109	1974	0.10	0.15	0.8-1.3	0.10	2.2-2.9	0.04-0.08	5.8-6.5	0.10	0.25-0.40Ag, 0.10-0.20Zr	0.05	残	
7010	1975	0.12	0.15	1.5-2.0	0.10	2.1-2.6	0.05	5.7-6.7		0.10-0.16Zr	0.05	残	
7012	1975	0.15	0.25	0.8-1.2	0.08-0.15	1.8-2.2	0.04	5.8-6.5	0.04-0.08	0.10-0.18Zr	0.05	残	
7149	1975	0.15	0.20	1.2-1.9	0.20	2.0-2.9	0.10-0.22	7.2-8.2	0.10		0.05	残	
7150	1978	0.12	0.15	1.9-2.5	0.10	2.0-2.7	0.04	5.9-6.9	0.06	0.08-0.15Zr	0.05	残	
7090	1980	0.12	0.15	0.6-1.3		2.0-3.0		7.3-8.7		1.0-1.9Cu, 0.20-0.50O	0.05	残	
7091	1980	0.12	0.15	1.1-1.8		2.0-3.0		5.8-7.1		0.20-0.6Cu, 0.20-0.50O	0.05	残	
7278	1981	0.15	0.20	1.6-2.2	0.02	2.5-3.2	0.17-0.25	6.6-7.4	0.03		0.05	残	
7064	1985	0.12	0.15	1.8-2.4		1.9-2.9	0.06-0.25	6.8-8.0		0.10-0.50Zr, 0.10-0.40Cu, 0.05-0.30O	0.05	残	
8090	1984	0.20	0.30	1.0-1.6	0.10	0.6-1.3	0.10	0.25		2.2-2.7Li, 0.04-0.16Zr	0.05	残	
8091	1985	0.30	0.50	1.6-2.2	0.10	0.50-1.2	0.10	0.25		2.4-2.8Li, 0.08-0.16Zr	0.05	残	
8092	1985	0.10	0.15	0.50-0.8	0.05	0.9-1.4	0.05	0.10		2.1-2.7Li, 0.08-0.15Zr	0.05	残	
8192	1985	0.10	0.15	0.40-0.7	0.05	0.9-1.4	0.05	0.10		2.3-2.9Li, 0.08-0.15Zr	0.05	残	

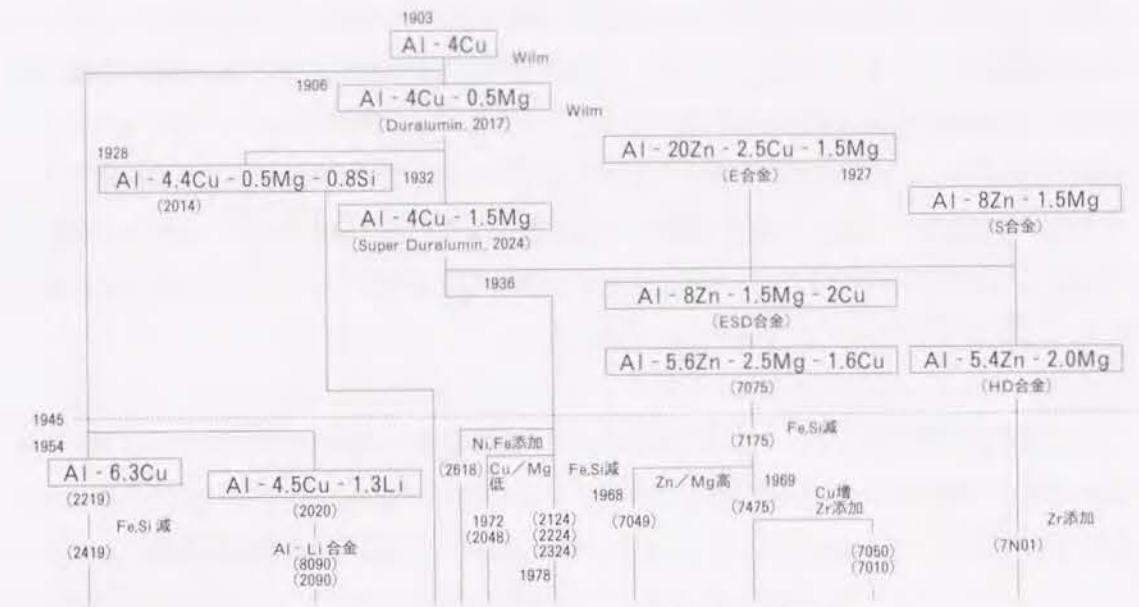


図1-2-1 航空機用アルミニウム合金の開発の歴史

2000系合金は7000系合金に比べて静的強度は劣るが、疲労性、耐熱性等に優れている特徴がある。厚肉材のST方向の靱性を向上させる目的で新合金の開発が行なわれ、代表的な2000系合金である2024合金の靱性改良合金として、2124, 2224, 2324, 2048合金が開発されている³⁶⁾。2124合金は、鉄、ケイ素等の不純物元素量を規制することにより、また、2224, 2324, 2048合金は、鉄、ケイ素等の不純物元素量の規制とさらに主添加元素の量を調整することにより合金中の共晶系化合物を減少させ、靱性、特にST方向の破壊靱性値の向上や疲労強度を向上させた合金である。

2024系合金とならぶ代表的な2000系合金である2219合金は、溶接性、耐熱性、靱性等に優れた合金であり、耐熱性、破壊靱性等を要求される宇宙機器燃料タンク用溶接構造材として使用されている³⁷⁾。2219合金についてもその改良合金として2419合金および2021合金が開発されている。2419合金は2219合金の鉄およびケイ素含有量を規制することにより靱性の向上をはかった合金であり、2021合金は2219合金に微量のカドミウムおよび錫を添加することにより強度の向上をはかった合金である。

7000系合金における最大の問題は7079-T6, 7075-T6等のST方向で応力腐食割れが発生しやすいことであった³⁸⁾。この対策として熱処理によって応力腐食割れ性を改良することが試みられ、従来の7075-T6材を過時効させたT73処理が開発された³⁹⁾。T73処理は、7075合金のST方向の応力腐食割れの防止に非常に効果的であり、今日でも航空機用材料に多用されている。さらに、7000系合金の剥離腐食を防止するための熱処理法としてT76処理が開発された。しかしながらT73処理は過時効処理であるため、T6材に比べて強度が10～15%低下する問題があり、さらに高強度を有する合金の開発が必要とされた。このような背景から開発されたのが7049, 7050, 7150合金である。7049合金は7001合金の銅およびクロム含有量を減少させ、Zn/Mg量

比を高めることにより、T73状態における優れた耐応力腐食割れ性と高強度を得ることを目的として開発された合金である⁴⁰⁾。7050および7150合金は、7049合金と同様に、過時効状態において優れた耐応力腐食割れ性と高強度を得ることを目的として開発された^{41)~44)}。また、7050および7150合金は、これまでの7000系合金と異なり、クロムに代ってジルコニウムを添加しているため、優れた焼入れ性（焼入れ感受性が鈍感であること）に特徴がある⁴⁵⁾⁴⁶⁾。欧州においても7000系合金のクロムに代ってジルコニウムを添加した7010合金⁴⁷⁾や7012合金⁴⁸⁾が開発されているが、その目的は7050合金とほぼ同じである。

応力腐食割れ性の改良と共に靱性の改良も重要な課題である。特に、軍用機においては機体構造部材が厚板、鍛造材等の厚肉材より機械加工して製作されるため、厚肉材のST方向の靱性が問題で、靱性の向上が必要とされる。7000系合金については7075合金靱性改良として7175合金および7475合金⁴⁹⁾が、7049合金に対しては7149合金が開発されている。これらの新合金は、すべて鉄、ケイ素等の不純物含有量を抑制し、合金中の共晶系化合物の量を減少させることで破壊靱性値 K_{Ic} の改善を目的とした合金である。

最近、粉末冶金的手法による強度、耐応力腐食割れ性、靱性、疲労強度に優れた合金の開発が行われ、7090、7091あるいは7064合金が登録された。さらに、低密度、高弾性を有する Al-Li系合金が、次世代の航空機材料として開発されている。現在、Al-Li-Cu-Mg-Zr系の8090、8091、2091合金や、Al-Cu-Li-Zr系の2090合金が国際登録された段階である^{50)~52)}。

1.2.3 粒界破壊に関する研究^{53)~57)}

アルミニウムおよびアルミニウム合金は一般には延性に富む材料として知られているが、実際の製造工程では、鋳造割れ、熱間及び冷間加工割れ、焼き割れが、また成形加工では、プレス加工、溶接割れ、使用時には応力腐食割れ、低温脆性、液体脆性などがある。これらの割れは粒界破壊を示すことが多い。この粒界破壊を整理しておくことは延性向上にとって重要な課題である⁵⁶⁾。

純アルミニウムでは、高純度になればなる程、粒界破壊を示すことがある。鋳塊を高温で熱処理した後で熱間圧延すると粒界で破壊しやすい。鋳塊の熱処理時にキャビティが粒界に形成されることが多いことや、脱ガス処理である程度割れの発生を軽減できることから、水素が粒界に拡散して粒界破壊の原因になっているものと考えられる。不純物元素が多くなればなる程、粒界破壊は起こりにくくなる。これは不純物元素に水素がトラップされて粒界に拡散しにくくなるためと考えられる⁵⁷⁾。

アルミニウム合金では粒界破壊を示すのは、時効析出型アルミニウム合金である。実用合金では、Al-Cu系（2000系）、Al-Mg-Si系（6000系）、Al-Zn-Mg系（7000系）、Al-Li系である。

Al-Mg系でもマグネシウム量が増え、5%以上になると熱間加工中に粒界割れを生じやすい。以上のような時効析出型アルミニウム合金が粒界破壊を示すのは次のような場合に多い。第一に、熱処理により材料強度を高くした場合である。第二に、変形速度の大きい加工方法をとる場合である。等軸晶で結晶粒径が数100 μm と大きい場合に粒界破壊しやすい。第三に、腐食環境下で生じる。材料の降伏応力以下の負荷応力でも特殊な環境下では一定時間経過すると粒界破壊を生じる。すなわち応力腐食割れ現象を示す。第四に、温度の影響を受ける場合がある。Al-Zn-Mg系合金では低温で脆性を示す。Al-Mg系合金では前述のように高温で脆性を示すことがある。以上の4つの場合をまとめると、アルミニウム合金の粒界破壊は材料の内部構造とその材料の外的環境（変形速度、腐食環境、温度）とが結びついて生じる現象であるということが出来る。材料の内部構造として粒界破壊に大きく影響を及ぼすのは、粒界析出とPFZ、粒界構造、結晶粒径がある。表1-2-3に代表的なアルミニウム合金の機械的性質と応力腐食割れ性のランクを示す⁵⁸⁾。

表1-2-3 代表的なアルミニウム合金の機械的性質と応力腐食割れ性

合金・調質	機械的性質						耐食性	
	引張強さ (MPa)	耐力 (MPa)	伸び (%)	硬度 HRB	剪断強さ (MPa)	疲労限 (MPa)	一般 腐食	応力 腐食
1100-O	90	35	43	23	60	35	A	A
1100-H14	124	115	12	32	75	48	A	A
1100-H18	130	125	6	44	90	62	A	A
2014-O	185	95	18	45	125	90	-	-
2014-T4	425	290	20	105	260	140	D	C
2014-T6	485	415	13	135	290	125	D	C
2017-O	180	70	22	45	125	90	-	-
2017-T4	425	275	22	105	260	125	D	C
2024-O	186	75	20	47	125	90	-	-
2024-T3	485	345	18	120	280	140	D	C
2024-T4	470	325	20	120	280	140	D	B
2024-T81	485	450	6	135	310	125	D	B
3003-O	110	40	30	28	75	50	A	A
3003-H18	200	185	4	55	110	70	A	A
4032-T6	380	315	9	120	260	110	C	B
5052-O	195	90	25	47	125	110	A	A
5056-O	290	150	35	65	180	140	A	B
5056-H18	435	405	10	105	235	150	A	C
5083-O	290	145	22	-	170	-	A	A
6061-O	125	55	25	30	85	60	B	A
6061-T4	240	145	22	65	165	95	B	B
6061-T6	310	275	12	95	205	95	B	A
6063-T5	185	145	12	60	115	70	A	A
7075-O	230	105	17	60	150	-	-	-
7075-T6	570	505	11	150	330	160	C	C
7050-T73	495	435	12	-	-	-	C	B
7050-T74	525	470	11	-	300	-	C	B
7050-T76	550	490	11	-	325	-	C	B
7178-O	225	105	15	-	-	-	-	-
7178-T6	605	535	10	-	-	-	C	C

優 A ←→ D 劣

(1) 材料の内部構造

時効析出型アルミニウム合金の場合、焼入れ焼戻しすると粒界近傍に析出物のないP F Z (precipitate free zone) が生じる。このP F Zの幅は、溶質原子の量、溶体化処理温度、焼入れ方法、時効温度・時間によって変化する⁹⁰⁾。また、P F Zが形成される原因に粒界析出物の生成がある。急速に冷却すると粒界析出物の生成が少なく、その結果焼戻し処理した時のP F Zの幅も狭く、ゆっくり冷却するとその反対になる。当然のことであるが粒内の析出状態も変化する。さらに、粒界析出物の種類も冷却中に析出した化合物と焼戻し処理で析出した化合物では異なる。従来からP F Zの幅と延性・靱性の関係が議論され、P F Zは延性・靱性にとっては有害だとする説とむしろ有益だとする説にわかれてきた。前者はマトリックスより軟らかいP F Zで優先的に塑性変形が進行するため、この領域でき裂が形成され延性が低下するという考え方⁹¹⁾で、後者はP F Zが存在すると粒界に堆積した転位の応力集中を緩和することができ延性が向上するという考え方である⁹²⁾。このように見解が分かれているが、これは実験方法が研究者で異なるためである。すなわち、P F Zの幅を変えようとする粒内の析出状態が変わるため粒内の析出状態を同じにしてP F Zの幅だけを変えることが難しいことによる^{93)~96)}。延性・靱性との関係を明らかにしようとするならば、粒内析出や粒界析出物の種類をも含めた観点で粒界破壊を考えることが必要である^{97)~99)}。

一般的には、粒内析出が微細均一で硬く、かつ粒界析出が生じていると粒界破壊が生じやすい。P F Zが存在していると、マトリックスより軟らかいP F Zで優先的に塑性変形が進行し、P F Zの強度が粒内の降伏強度と同じ程度になった段階で粒内の変形が始まると考えられる。マトリックスとP F Zの境界に、転位壁 (dislocation wall) が観察されることもある¹⁰⁰⁾。粒界析出物との界面で破壊が進行しやすい。粒界析出物の粒界に占める割合が大きくなればなるほど延性は低下する。破面観察からは、結晶粒界面にディンプルが観察されることからP F Z内での延性破壊が生じている。このため粒界延性破壊ともいわれている。このような粒界破壊を防止し、延性を向上させるには、水焼入れ後直ちに冷間加工を行い、その後焼戻し処理を行うF T M T (Final Thermomechanical Treatment) が効果的であり、破壊様式が粒界破壊から粒内破壊に移行する。Al-Zn-Mg合金を焼入れ後に冷間加工を行わないで時効したものには、0.05~0.1 μm 程度のP F Zが認められ、引張試験では典型的な粒界破壊を示し、最高強度では伸びは1%程度まで低下する。一方、焼入れ後に50%の冷間加工を行なったものには、粒界近傍にほとんどP F Zは認められず、粒内析出物が粗大化しやすい。これは焼入れ後の加工により転位が多数導入され、特に転位密度の高いセル組織上に析出物が優先析出するためと考えられる。この加工熱処理によりほぼ完全に延性的なディンプル破面を示し、同程度の強度で比較した時に伸びは約10%にまで向上する¹⁰¹⁾。

粒界析出は粒界構造に影響される。Al-Zn-Mg合金では 2° 以下の小傾角粒界あるいは対応方位関係に近い大傾角粒界にはほとんど析出物が観察されず、規則性のない大傾角粒界で析出物

が多く観察される¹⁰²⁾。このため大傾角粒界の多い等軸な再結晶粒より、ジルコニウムなどの遷移金属元素の添加により繊維状あるいはパンケーキ状組織にして、小傾角粒界を多く形成させた方が延性・靱性は向上する。しかしながら、板の肉厚方向では層状でこの方向に直角な粒界は大傾角粒界となり、肉厚方向の延性・靱性が低下しやすくなる。

結晶粒径に関しては、結晶粒が大きくなるにつれて結晶粒界で割れやすくなる。最高強度で引張変形させるとP F Zにひずみが集中しこの部分ですべり変形により塑性変形が生じ粒界破壊に至る¹⁰³⁾が、結晶粒径が小さいと粒界面積が増大しP F Zでのひずみの緩和が容易になり延性が向上する。粒界破壊に至るかどうかは、粒界析出物や不純物の粒界面積に占める割合で決まってくる。一般的には結晶粒径が小さいと粒界面積が増大し、粒界析出物や不純物の粒界面積に占める割合は小さくなり、粒界破壊から粒内破壊に移行するものと考えられる。

(2) 外的条件

塑性変形が生じるか破壊に至るかは、変形速度との兼ね合いで決まってくる。一般的に発生するひずみの緩和を容易にするように小さな変形速度で加工すれば、延性が向上することは経験的に知られている。粒界析出物が多くかつP F Zの幅が狭ければ、P F Zでのひずみの緩和が生じにくく衝撃的な高速変形では粒界破壊を示す。また一方、強度を高めたAl-Zn-Mg-Cu系合金を3.5%NaClの環境中で 10^{-5}s^{-1} 以下の小さなひずみ速度で引張試験すると、粒界破壊を示し伸びがほとんどなくなる¹⁰⁴⁾。この現象は応力腐食割れの一つである。応力腐食割れの評価法として、このような定ひずみ速度試験法が近年注目されている^{105)~106)}。また、応力腐食割れの機構に関しては、特に、Al-Zn-Mg-(Cu)系合金で湿度が高い場合にき裂伝播が速いこと、水素の透過性とき裂の伝播速度に相関があること、水蒸気中で長期間放置した試料を真空中で引張試験を行うと引張りの初期に水素が放出されることなどから、応力腐食割れには水素が重要な役割を果たしていると考えられている^{107)~109)}。

変形温度を上げることで延性を向上させることもできる。特に結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 程度まで微細になると高温で数100%の伸びが得られ超塑性を示す。変形条件によっては超塑性変形中にキャビティを形成する。キャビティは粒界破壊の一種で、キャビティが連結すると伸びの低下を招く。キャビティは粒界に存在した不純物や第二相粒子の界面で生成する。粒内に固溶していた水素が粒界に拡散して、これらの不純物や第二相粒子の界面でガス化してキャビティが形成されるとも考えられている¹¹⁰⁾。高温では一般に延性が向上するが、合金系では熱間脆性を示すことがある。Al-Mg系合金ではマグネシウム量が増えるに従って熱間加工中に粒界割れを生じやすくなる。この熱間脆性はナトリウムで加速され、イットリウムなどの希土類元素で抑制される^{98)~100)}。

一方、変形温度を極低温にすれば一般的に変形抵抗も増加するが延性も向上する。これは一様伸びが増加するからと考えられている。しかしながらAl-Zn-Mg系合金では、143Kぐらいから破壊応力が急激に低下し、顕著な粒界破壊が生じる¹⁰⁰⁾。延性や靱性の温度依存性は十

分解明されていないことも多く今後の研究課題である。

1.2.4 超塑性に関する研究

超塑性とは、ある条件下で変形すると、低応力で異常に大きな延性を示す現象である。引張変形ではネッキングを生じないで数100%の伸びを示す。この異常に大きな延性を初めて見出したのは、Zn-Al-Cu三元共晶合金の曲げ加工性を研究していた Rosenhainら(1920年)である。共晶合金の異常伸びに着目して詳細な検討を行なったのは Pearson(1934年)で、Bi-Pb共晶合金が高温で2,000%にも及ぶ伸びを示すことを報告している。1945年、ソ連邦において、BochvarはZn-15~25%Al合金で異常に大きな延性を認めることになり、これを「超塑性」と名づけた。ソ連邦の研究が、1962年Underwoodによって紹介されたのを契機として、米国のBackofenらはその機構を含めた本格的な研究を始めた^{(95)~(96)}。一方、実用化研究も始まり、IBMでZn-22%Al共析合金が工業化された。これは今日、SPZの名称で知られている合金である。1970年代に入り、航空機関係では、オイルショックを契機に、省エネルギーの観点から機体材料の軽量化とともに、超塑性成形による機体部分の一体化加工が注目を浴びることとなった。現在、特にチタン合金やアルミニウム合金の超塑性を利用した一体化加工法の実用化研究が、航空機メーカーを中心に精力的に行われている^{(97)~(98)}。図1-2-2は本研究の成果に基づいて製造された超塑性7475合金を用い、一体化加工法で超塑性成形した航空機のドアのモデルである。従来の板金プレス成形とリベットによる接合方法では、45個の部品と400個のリベットで組み立てられていたが、この超塑性一体化加工法では3個の部品と80個のリベットででき、15%の重量軽減と30%のコストの節約が可能となる。

また、航空機のジェットエンジン用タービンディスクには、ニッケル基合金が用いられている。これは通常の熱間加工法では加工が困難であるが、超塑性恒温鍛造を利用すると加工が可能となるもので、現在要求されている高温強度の改良にも、超塑性加工の利用が鍵となっている^{(99)~(103)}。以上のように、複雑部品の一体化加工や難加工材の加工への超塑性利用の関心が高まっている。

超塑性は、結晶粒径が約10 μ m以下である場合、特定の温度とひずみ速度で生じる。また、変態を生じる合金では、変態点を上下するような熱サイクルを与えると超塑性を生じる。前者の場合は微細結晶粒超塑性あるいは恒温超塑性、後者は変態超塑性とよばれている。アルミニウム合金の場合は一般的に微細結晶粒で超塑性が生じる。

微細結晶粒を有する材料を、ある温度で引張変形すると、変形応力が一定の定常変形を示す。この時の変形応力 σ とひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ の関係は次式で表される。

$$\sigma = K \cdot \dot{\epsilon}^m \quad (1)$$

ここで、 K は定数、 m はひずみ速度感受性を示すパラメータである。

一方、定常変形での荷重 P 、断面積を A (元の断面積を A_0)とすると、ひずみ速度は次式

Conventional Structure
(45 Parts, 400 Rivets) \longrightarrow SPF Structure
(3 Parts, 80 Rivets)
Cost Saving 30%
Weight Reduction 15%

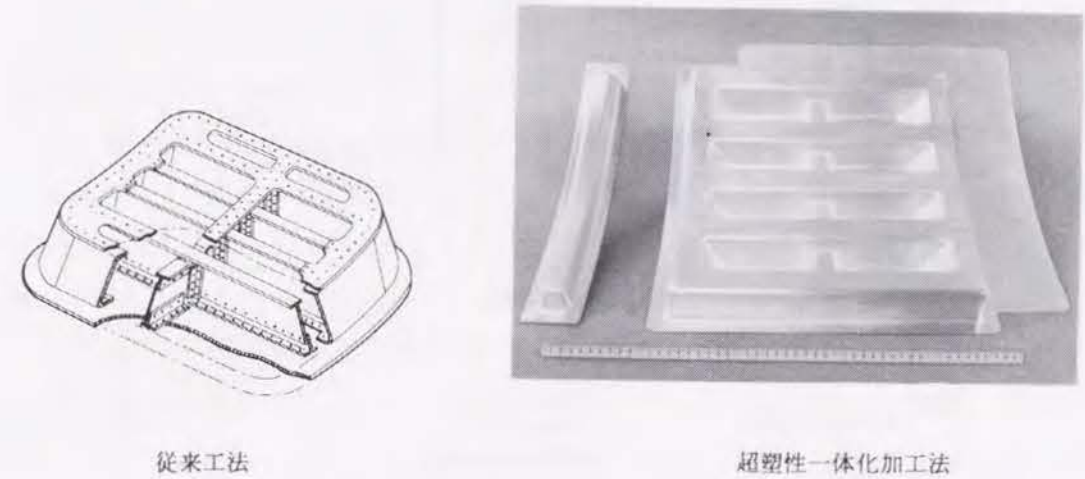


図1-2-2 一体化加工法で超塑性成形した航空機のドアのモデル
(本研究の成果に基づいて製造された超塑性7475合金を用いている。従来の板金プレス成形とリベットによる接合方法では45個の部品と400個のリベットで組み立てられていたが、この超塑性一体化加工法では3個の部品と80個のリベットででき、15%の重量軽減と30%のコストの節約が可能となる。)

で表される。

$$\dot{\epsilon} = \frac{d}{dt} \ln(A_0/A) = - (1/A) \cdot dA/dt \quad (2)$$

式(1)、(2)より

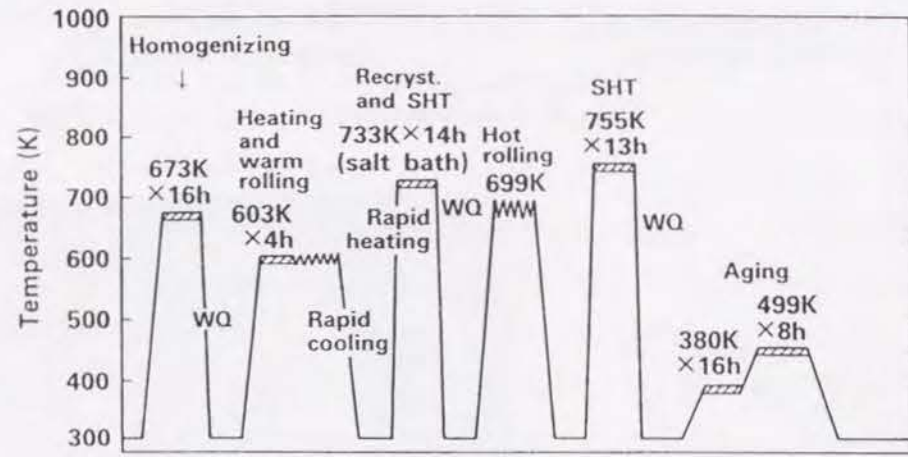
$$-dA/dt = A \cdot \dot{\epsilon} = (P/K)^{1/m} / A^{(1-m)/m} \quad (3)$$

式(3)より、 $m=1$ の場合は

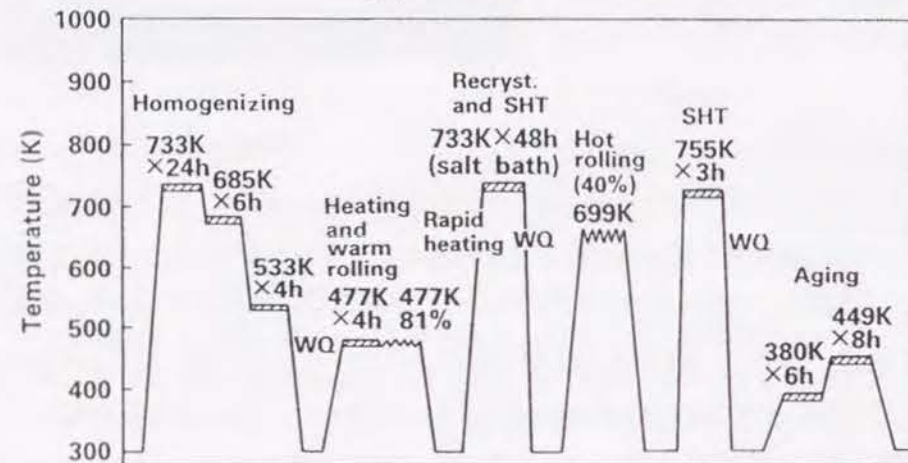
$$-dA/dt = P/K \text{ (const.)} \quad (4)$$

となり、断面積が変化しても、断面積の減少速度は一定に保たれ、大きな伸びの得られることがわかる。一方、 $m < 1$ であると、変形が進み A が減少するにつれて、断面減少速度が増大し、より早期に破断することになる。Backofenは、 m 値と伸びのおおよその対応関係を示した上で、超塑性と称し得る伸びは $m \geq 0.3$ の変形条件下で得られるとした。

アルミニウム合金の結晶粒微細化の研究は、航空機用高力アルミニウム合金の加工熱処理法の研究から始まった。1970年代は航空機の軽量化をはかり、かつ安全性を高める必要から強度、



(a) ISML-ITMT



(b) FA-ITMT

図1-2-3 7075合金厚板の代表的な中間加工熱処理法
(SHT: Solution heat treatment)

破壊靱性、疲労特性、耐応力腐食割れ性等を向上させるために、航空機用高力アルミニウム合金の加工熱処理が研究された時期である。特に、厚板材では、板厚方向の靱性が低いのが問題であった。このため、図1-2-3に示すような加工熱処理法が開発された¹⁹⁾。この研究過程で結晶粒が微細化されることが明らかとなった。従来の熱間圧延では、圧延温度が比較的高いため、熱間圧延後でも再結晶しにくく、鑄造欠陥（不純物の偏析など）が結晶粒界に残存しやすい欠点があった。このため、ISML (Istituto Sperimentale dei Metalli Leggeri) のDi Russoらは図1-2-3 (a)に示すように鑄塊を低温で熱処理した後、603Kで温間加工を行い、その温度から急冷し、さらに高温へ急熱して再結晶させる加工法を開発した。この処理により鑄造組織は完全に消失し、微細な再結晶粒の得られることが明らかになった。このようにして得られた圧延板を、従来と同様な方法で熱間・冷間加工、熱処理すると、従来材より靱性・延性に優れた材料が得られた^{14)~16)}。また、FA (Frankford Arsenal) のWaldmanらは図1-2-3 (b)に

示すように鑄塊を高温で熱処理後急冷し、温間加工→急熱再結晶というプロセスを開発し、同じような微細結晶粒を得ることに成功した¹⁷⁾¹⁸⁾。Di Russo や Waldmanらの加工熱処理は中間加工熱処理法 (Intermediate Thermomechanical Treatment: ITMT) と呼ばれているが、彼らの方法を区別するためにそれぞれの研究機関の略称を付けて、前者をISML-ITMT、後者をFA-ITMTと称している。いずれの方法でも、鑄塊の熱処理により亜鉛、マグネシウム、銅などの溶質原子をマトリックスから析出させた後、温間加工により亜結晶粒組織を形成させて急冷し、さらに急速加熱により再結晶化させている。この考え方を発展させ、粒径10 μ m程度の微細結晶粒を作ることに成功したのが、Rockwell International社で研究を進めていたWertらである。Wertらは、高力アルミニウム合金である7075、あるいはその不純物量を減らした7475で適切な加工熱処理を選べば、結晶粒径を10 μ mにできることを明らかにした²⁰⁾。彼らの結晶粒微細化工程は、図1-2-4に示すように厚板をまず溶体化処理後水焼入れし、それを673Kで過時効して0.75~1 μ mの第二相粒子を析出させた後、水冷する。その後、493Kの温間圧延で90%の強加工を与え、急速加熱により再結晶させる工程である。このプロセスで超塑性板を製造することに成功した。このように加工熱処理前の第二相粒子の析出状態が最終板の結晶粒径の制御に重要であることが明らかにされた。また、馬場や宇野は航空機のテーパ・ストリンガー用素材として、この第二相粒子の析出状態を制御して、弱加工後に高温に加熱しても結晶粒が成長しない高強度アルミニウム合金を開発した¹¹⁷⁾。本研究の超塑性材の開発はこの

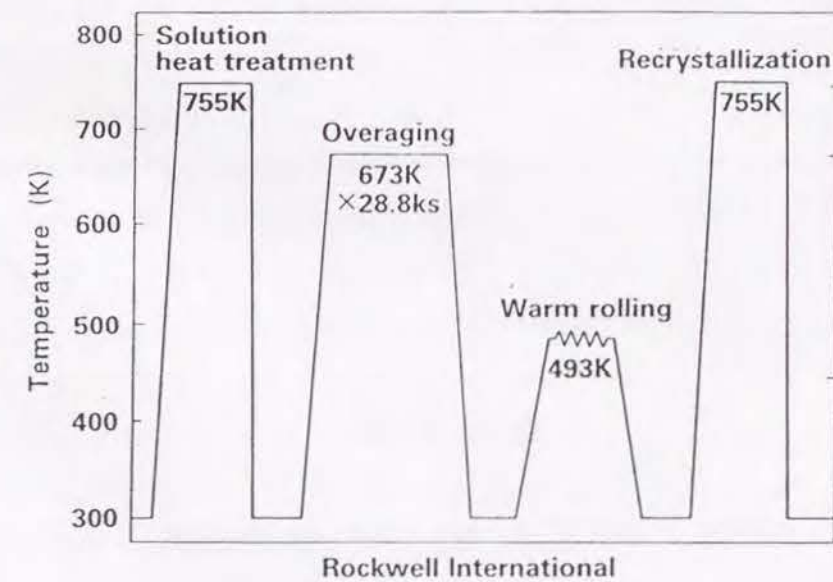


図1-2-4 Rockwell International社の結晶粒微細化プロセス

(厚板をまず溶体化処理後水焼入れし、それを673Kで過時効して0.75~1 μ mの第二相粒子を析出させた後、水冷する。その後、493Kの温間圧延で90%の強加工を与え、急速加熱により再結晶させる工程)

研究を基礎になされた¹⁰⁷⁾。

最近では、1990年代の新しい航空機用アルミニウム合金として注目を浴びているAl-Li系合金が、高温で優れた超塑性を示すことが明らかになっている¹¹³⁾¹¹⁴⁾。さらに、P/M合金やSiCで強化したP/M合金、メカニカルアロイング法で製造した合金も超塑性を示し、高ひずみ速度で成形できることが明らかになっている¹¹⁵⁾¹²⁰⁾。超塑性の利用により、難加工材といわれている複合材料の成形加工においても新たな活路が見出されている。代表的な超塑性アルミニウム合金の特性を表1-2-4に示す¹²¹⁾¹²⁵⁾。

表1-2-4 代表的な超塑性アルミニウム合金の特性

合金	機械的性質 (室温)			超塑性特性			文献
	引張強さ (MPa)	耐力 (MPa)	伸び (%)	最適温度 (K)	最大伸び (%)	歪速度 (1/s)	
Al-78%Zn	250	200	60	525	1500	10^{-2}	
Al-5%Zn-5%Ca	180	158	12	825	600	10^{-2}	122)
2004(T6)	420	300	8	745	1600	10^{-3}	121)
Supral 220(T6)	510	450	6	725	1100	10^{-3}	121)
7475(T6)	550	470	15	790	1000	10^{-4}	
8090(Al-Li)	441	367	5	775	875	10^{-3}	
Neopral(Al-Mg)	334	172	25	775	800	10^{-3}	123)
7475-0.7Zr(P/M)	630	580	12	755	1500	10^{-1}	
SiC/2124(MMC)	-	-	-	795	300	10^{-1}	115)
IN90211(MA)	-	-	-	750	200	10^1	118)

MMC : Metal Matrix Composite, MA : Mechanical Alloying

参 考 文 献

- 1) 馬場義雄, 宇野照生, 吉田英雄 : 住友軽金属技報, **21**(1980),123.
- 2) L. F. Mondolfo : *Aluminum Alloys, Structures and Properties*, Butterworths, London, (1976), 311.
- 3) I. Kirman : *Met. Trans.*, **2** (1971), 1761
- 4) J. H. Mulherin and H. Rosenthal : *Met. Trans.*, **2** (1971), 427.
- 5) H. C. Burghard : *Met. Trans.*, **5** (1974), 2083.
- 6) G. T. Hahn and A. R. Rosenfield : *Met. Trans.*, **6A** (1975), 653.

- 7) D. S. Thompson : *Met. Trans.*, **6A** (1975), 671.
- 8) M. Buratti and E. di Russo : *Alluminio*, (1979), 31.
- 9) J. T. Staley : *Aluminium*, **55** (1979), 277.
- 10) R. Poganitsch, L. Sigl, F. Jeglitch and F. Kunter : *Aluminium*, **57** (1981), 804.
- 11) S. N. Singh and M. C. Fleming : *Trans. TMS-AIME*, **245** (1969), 1803.
- 12) H. W. Antos and H. Markus : *Met. Eng. Quart.*, Nov. (1974), 9.
- 13) 土田 信, 吉田英雄 : 軽金属, **39** (1989), 587.
- 14) E. di Russo, M. Conserva, F. Gatto and H. Markus : *Met. Trans.*, **4** (1973), 1133.
- 15) E. di Russo, M. Conserva, M. Buratti and F. Gatto : *Mater. Sci. Eng.*, **14** (1974), 23.
- 16) U. S. Patent 3,743,549
- 17) J. Waldman, H. Sulinski and H. Markus : *Met. Trans.*, **5** (1974), 573.
- 18) U. S. Patent 3,847,681
- 19) M. V. Hyatt : *Aluminium Alloys in the Aircraft Industry*, AIM and ISML, Technicopy Limited, (1978), 31.
- 20) E. di Russo : *ibid*, 71.
- 21) J. Waldman, H. Sulinski and H. Markus : *ibid*, 105.
- 22) R. J. H. Wanhill and G. F. J. A. van Gestel : *Aluminium*, **54** (1978), 573.
- 23) J. A. Wert, N. E. Paton, C. H. Hamilton and M. W. Mahoney : *Met. Trans.*, **12A** (1981), 1267.
- 24) U. S. Patent 4,092,181
- 25) U. S. Patent 4,222,797
- 26) A. Wilm : *Metallurgie*, **8** (1911), 225.
- 27) 五十嵐 勇, 北原五郎 : 日本金属学会誌, **3** (1939), 60.
- 28) 馬場義雄 : 住友軽金属技報, **29** (1988), 29.
- 29) M. O. Speidel : *Proceedings of 6th International Conference on Light Metals*, Leoben, (1975), 671.
- 30) M. Markworth : *Aluminium*, **48** (1972), 724.
- 31) R. J. H. Wanhill : *Aluminium*, **54** (1978), 455.
- 32) J. T. Staley : *Met. Eng. Quart.*, May (1976), 52.
- 33) M. O. Speidel : *Met. Trans.*, **6A** (1975), 631.
- 34) *Registration Record of International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys* : the Aluminum Association, Inc., (1989).
- 35) D. S. Thompson and S. A. Levy : *Aluminium Alloys in the Aircraft Industry*, AIM and ISML, Technicopy Limited, (1978), 95., *Light Metal Age*, Aug. (1977), 11.

- 36) D. S. Thompson, B. S. Subramanya and S. A. Levy : Met. Trans., **2** (1971), 1149.
- 37) Alcoa Green Letter : Alcoa Aluminum Alloy 2219, (1967).
- 38) D. O. Sprowls : Aluminium, **54** (1978), 214.
- 39) U. S. Patent 3,791,880
- 40) J. V. Luhan and T. J. Summerson : Met. Eng. Quart., Nov. (1970), 35.
- 41) U. S. Patent 4,305,763
- 42) Alcoa Green Letter : Alcoa Alloy 7050, (1976).
- 43) J. T. Staley : Met. Eng. Quart., Nov. (1974), 50.
- 44) J. T. Staley, W. G. Truckner, R. J. Bussi and A. B. Thakker : Aluminium, **53** (1977), 667.
- 45) M. Conserva, E. di Russo and O. Caloni : Met. Trans., **2** (1971), 1227.
- 46) J. W. Evancho and J. T. Staley : *ibid.*, **5** (1974), 43.
- 47) M. A. Reynolds, P. E. Fitzimmons and J. G. Harris : Aluminium Alloys in the Aircraft Industry, AIM and ISML Technicopy Limited, (1978), 115.
- 48) E. di Russo : *ibid.*, 71.
- 49) U. S. Patent 3,881,966
- 50) 馬場義雄 : 住友軽金属技報, **31** (1990), 65.
- 51) 山内重徳 : 同上, **29** (1988), 69.
- 52) 宇野照生, 平野清一 : 同上, **29** (1988), 47.
- 53) 馬場義雄 : 日本金属学会会報, **17** (1978), 498.
- 54) 馬場義雄, 吉田英雄 : 軽金属, **31** (1981), 195.
- 55) 馬場義雄, 吉田英雄 : 日本金属学会会報, **22** (1983), 115.
- 56) 吉田英雄, 馬場義雄 : 日本金属学会昭和59年度秋期(第95回)大会シンポジウム講演, S1・18, (1984) 65.
- 57) 吉田英雄 : 住友軽金属技報, **24** (1983), 141.
- 58) Aluminum standards and data 1988, the Aluminum Association, (1988), 30, 51
- 59) 畑 栄一, 馬場義雄 : 日本金属学会会報, **18** (1979), 478.
- 60) G. Thomas and J. Nutting : J. Inst. Metals, **88** (1959-60), 81.
- 61) N. Ryum, B. Naegland and T. Lindtveit : Z. Metallkde., **58** (1967), 28.
- 62) N. Ryum : Acta Met., **16** (1968), 327.
- 63) P. C. Varley, M. K. B. Day and A. Sendorek : J. Inst. Metals, **86** (1957-58), 337.
- 64) P. N. T. Unwin and G. C. Smith : J. Inst. Metals, **97** (1969), 299.
- 65) M. Abe, K. Asano and A. Fujiwara : Met. Trans., **4** (1973), 1499.
- 66) A. J. Sendriks, P. W. Slattery and E. N. Pugh : Trans. ASM, **62** (1969), 815.
- 67) P. N. T. Unwin and R. B. Nicholson : Acta Met., **17** (1969), 1379.
- 68) T. Kawabata and O. Izumi : Acta Met., **24** (1976), 817.
- 69) 川畑 武 : 軽金属, **33** (1976), 38.
- 70) G. Ludtka and D. E. Laughlin : Acta Met., **13A** (1982), 411.
- 71) J. Aucote and D. W. Evans : Metal Sci., **12** (1978), 57.
- 72) E. P. Butler and P. R. Swann : Acta Met., **24** (1976), 343.
- 73) P. Shwellinger : Aluminium, **55** (1979), 136 ; Z. Metallkde., **71** (1980), 520.
- 74) 宇野照生, 馬場義雄 : 日本金属学会誌, **42** (1978), 388 ; **44** (1980), 624 ; **45** (1981), 405.
- 75) 宇野照生, 馬場義雄 : 軽金属, **26** (1976), 347.
- 76) M. Graef and E. Hornbogen : Acta Met., **25** (1977), 883.
- 77) K. Welpmann, A. Gysler and G. Luetjering : Z. Metallkde., **71** (1980), 7.
- 78) ASTM, STP **665** (1979).
- 79) 安部 睦ら : 日本金属学会誌, **45** (1981), 1161.
- 80) 高野道典ら : 鉄と鋼, **65** (1979), 121 ; 防食技術, **32** (1983), 456.
- 81) 村上陽太郎 : 軽金属, **31** (1981), 748.
- 82) A. W. Thompson : Mater. Sci. Eng., **43** (1980), 41.
- 83) M. O. Speidel and M. V. Hyatt : *Advances in Corrosion Science and Technology*, Vol. 2, Plenum Press, New York, (1972), 115.
- 84) M. O. Speidel : *Hydrogen in Metal*, ASM, (1974), 249 ; Met. Tans., **6A** (1975), 631.
- 85) R. J. Gest and A. R. Troiano : Corrosion, **30** (1974), 274.
- 86) W. Gruhl : 軽金属, **21** (1971), 46.
- 87) D. Brungs und W. Gruhl : Werkstoffe und Korrosion, **20** (1969), 314.
- 88) G. M. Scamans, R. Alani and P. R. Swann : Corros. Sci., **16** (1976), 443.
- 89) J. Albrecht et al. : Met. Trans., **10A** (1979), 1759 ; **13A** (1982), 235, 811.
- 90) N. A. ガラクチノア : 金属内の水素, 日ソ通信社, (1972), 48.
- 91) 大西忠一ら : 軽金属, **27** (1977), 367, 473 ; **28** (1978), 123 ; **30** (1980), 551, 560 ; **31** (1981), 386.
- 92) G. M. Scamans : Aluminium, **58** (1982), 332 ; Met. Trans., **11A** (1980), 846.
- 93) R. Alani and P. R. Swann : Br. Corros. J., **12** (1977), 80.
- 94) L. Christodoulou and H. M. Flower : Acta Met., **28** (1980), 481.
- 95) R. K. Viswandham, T. S. Sun and J. A. S. Green : Met. Trans., **11A** (1980), 85.
- 96) R. M. Latanision et al. : *Atomistics of Fracture*, ed. by R. M. Latanision, Plenum Press, New York (1982), 3.
- 97) C. C. Bampton and J. W. Eddington : Met. Trans., **13A** (1982), 1721.
- 98) 大塚正久, 堀内 良 : 日本金属学会誌, **48** (1984), 688, 1143.
- 99) D. E. Talbot and C. E. Ransley : Met. Trans., **8A** (1977), 1149.
- 100) 伊藤吾朗, 鈴木 寿, 小山克巳 : 軽金属, **35** (1985), 501.
- 101) 伊藤吾朗, 鈴木 寿 : 同上, **36** (1986), 63.

- 102) 福井利安, 竹島義雄, 中村 授, 馬場義雄: 同上, **25** (1975), 459.
- 103) 超塑性研究会編: **超塑性と金属加工技術**, 日刊工業新聞社, (1980).
- 104) J. P. Poirier: **結晶の高温塑性**, 舟久保熙康監修・小口醇訳, 養賢堂, (1976), 191.
- 105) J. W. Edington et al.: *Prog. Mater. Sci.*, **21** (1976), 61.
- 106) K. A. Padmanabhan: *Superplasticity*, Springer-Verlag (1980).
- 107) **革新航空機技術開発に関する研究調査**, 成果報告書, 日本航空宇宙工業会, No.802 (1984), No.901 (1985), No.6001 (1986).
- 108) 日本塑性加工学会編: **塑性と加工**, 27-302 (1986-3).
- 109) 鳥阪泰憲: **素形材の高機能化をめざして**, 産業図書 (1987).
- 110) 宮川松男, 小林 勝: 日本金属学会会報, **25** (1986), 8; **鉄と鋼**, **15** (1986), 2001.
- 111) 日本塑性加工学会編: **日本の塑性加工 II**, (1986), 725.
- 112) T. Uno, H. Yoshida, Y. Baba: *Aluminum Alloys-Their Physical and Mechanical Properties*, ed. by E. A. Starke, Jr. and T. H. Sanders, Jr., EMAS, (1986), 371.
- 113) R. Grimes and W. S. Miller: *Aluminum-Lithium Alloys II*, ed. by E. A. Starke, Jr. et al, AIME (1983), 153.
- 114) R. Grimes: *Superplasticity*, ed. by B. Baudalet and. Suery, CNRS, (1985) 13. 1.
- 115) T. G. Nieh, C. A. Henshall and J. Wadworth: *Scripta Met.*, **18** (1984), 1405.
- 116) J. Wadworth, C. A. Henshall, T. G. Nieh, A. R. Pelton: *High Strength Powder Metallurgy Aluminum Alloys II*, ed. by, G. J. Hildeman and M. J. Koczak, TMS, (1986), 137.
- 117) J. Wadworth, T. G. Nieh and A. K. Mukherjee: *Aluminum Alloys-Their Physical and Mechanical Properties*, ed. by E. A. Starke, Jr. and T. H. Sanders, Jr., EMAS, (1986), 1239.
- 118) T. R. Bieler, T. G. Nieh, J. Wadsworth and A. K. Mukherjee: *Scripta Met.* **22** (1988), 81.
- 119) T. G. Nieh and J. Wadsworth: *Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Material, Vol. 7, Superplasticity*, MRS, (1989), 43.
- 120) M. W. Mahoney and A. K. Ghosh: *Met. Trans.*, **18A** (1987), 653.
- 121) D. W. Sawle: *Superplastic Forming of Structural Alloys*, ed. by N. E. Paton and C. H. Hamilton, TMS-AIME, (1982), 307.
- 122) D. J. Lloyd and D. M. Moore: *ibid.*, 147.
- 123) 大堀紘一, 向尾三男, 渡辺英雄, 遠藤幸雄: **A I ある**, No.7, (1984), 14.
- 124) 馬場義雄, 吉田英雄: **塑性と加工**, **27** (1986), 333; **住友軽金属技報**, **27** (1986), 44.
- 125) 吉田英雄, 田中宏樹, 土田 信: **住友軽金属技報**, **29** (1988), 58.

第2章 不純物元素の制御による高延性化・高靱性化の研究

2.1 純アルミニウムの延性に及ぼす不純物元素の影響

2.1.1 目的

工業用純アルミニウムは、延性にすぐれているために伸びを必要とする器物の成形などに用いられている。最近では、純アルミニウムはすぐれた熱伝導性を有するため、熱交換器のフィン材などに用いられている。フィン材には、通常の器物に用いられる板よりもはるかに薄いアルミニウム板材が用いられている。このフィン用板材には強度が比較的高く、また張出し加工を含むために高い伸びが要求されている¹⁾。しかしながら、高い伸びを得ようとすると、引張強さや耐力などの強度が低下する問題がある。

本研究では、適度な強度と延性を得るために、工業用純アルミニウムの冷間圧延板の焼鈍軟化特性を調査し、強度と伸びに及ぼす焼鈍温度の影響を検討した。さらにこの焼鈍軟化特性について、金属組織学的な観点から検討した。近年、電子顕微鏡による分析技術の発達に伴い、純アルミニウムに含まれている不純物元素である鉄、ケイ素の晶出や析出挙動が詳しく研究されている^{2) 3)}。しかし、延性に関して、鉄、ケイ素の析出挙動から研究されたものは少ない。特に、523~573Kでの焼鈍で伸びが最大になる特異な現象が過去に見いだされている^{4) 5)}が、詳細な検討はなされていない。そこで、まず523~573Kにおける伸びのピークの発生の再現性を確認し、さらに、そのピークの発生原因を純アルミニウムに含まれている不純物元素である鉄、ケイ素の析出の観点から考察した。

2.1.2 実験方法

表2-1-1の化学成分を有する工業用純アルミニウム JIS A1050と99.99%高純度アルミニウム(4NAI)のDC鋳塊を、熱間圧延し厚さ4.8mmとした後、中間焼鈍の影響を調べるために、次の2通りの工程で冷間圧延板を製造した。第1の工程(process I)では、50%の加工度で2.4mmまで冷間圧延した後、653K×1hの中間焼鈍を行い、厚さ0.115mmに冷間圧延した。第2の工程(process II)では、中間焼鈍を行わず、厚さ0.115mmに冷間圧延した。最終焼鈍条件は、いずれの冷間圧延板も、423~623Kで1hとした。焼鈍時の加熱速度は50K/h、冷却速度は25K/hである。これらの焼鈍材から、圧延方向に沿って引張試験片を採取した。試験片の形状はJIS5号である。そして、 $6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で引張試験を行い、引張強さ、0.2%耐力、破断伸びを求め、焼鈍軟化曲線を作成した。

表2-1-1 工業用純アルミニウム JIS A1050と高純度アルミニウムの化学成分

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
1050 (mass%)	0.11	0.28	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	bal.
4NAI (ppm)	4	6	48	2	0	1	0	0	bal.

焼鈍軟化曲線を検討するにあたり、焼鈍による化合物の析出状態を、光学顕微鏡、JSM-50A走査型電子顕微鏡（SEM）とJEM-200CX透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察した。TEM試料は、過塩素酸エタノールの電解浴で窓枠法により作成した。化合物の同定を、エネルギー分散型分析法（EDS）による成分分析と、制限視野回折による構造解析で行った。また、不純物元素の固溶・析出の程度を検討するために、電気抵抗を液体窒素中にて四端子法で測定した。

2.1.3 実験結果

(1) 焼鈍軟化特性

図2-1-1にJIS A1050の焼鈍軟化特性を示す。中間焼鈍の有無にかかわらず、548Kで伸びのピークを得ることが認められた。また、中間焼鈍により伸びは向上し強度は低下した。図2-1-2に99.99%高純度アルミニウムの焼鈍軟化特性を示す。JIS A1050で得られたような顕著な伸びのピークは認められなかった。図中には、中間焼鈍なしの process II の材料の結果を示してあるが、中間焼鈍を行った process I の場合もほぼ同様の結果を得た。

(2) 析出状態および回復・再結晶過程

工業用純アルミニウムの中間焼鈍を行なった process I の材料についての組織調査を行った。

第一に、析出状態に関して図2-1-3にマイクロ組織を示す。数 μm 径の晶出物以外に、 $1\mu\text{m}$ 以下の黒い斑点状の微細粒子が観察される。特に、548Kにおいて多く存在している。マイクロ組織において板表面の微細粒子（約 $1\mu\text{m}$ 以下）の分布密度を測定した結果を、図2-1-4に示す。伸びがピークとなる548K焼鈍材には、圧延のままや、あるいは、さらに高温の573K、623K焼鈍材より微細粒子が多く分布しているのがわかった。この548K焼鈍材に観察される微細粒子を、SEM観察しEDS分析した結果を図2-1-5に示す。微細粒子は、約 $1\mu\text{m}$ の径のリングであることがわかり、ケイ素の存在が認められた。さらに、その組成と構造を明確にするために、TEM観察と制限視野回折による構造解析を行った。その結果を図2-1-6に示す。 $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ の径の単体ケイ素 Si (fcc, $a=0.542\text{nm}$)⁹⁾ がリング状に集積していることがわかった。また、図2-1-7に、中間焼鈍前後のマイクロ組織を示す。中間焼鈍後に認められる微細粒子のTEM観察と制限視野回折による構造解析の結果を図2-1-8に示す。この粒子は約 $0.2\mu\text{m}$ の径の α' -AlFeSi (hexagonal, $a=1.230\text{nm}$, $c=2.620\text{nm}$, $P6_3/mmc$)⁸⁾ であることが明らかになった。第二に、回復、再結晶過程に関して、図2-1-9に偏光顕微鏡による結晶粒組織を示す。548Kで再結晶粒が一部形成され、573~623Kで $20\sim 30\mu\text{m}$ の径の再結晶粒が全面に認められた。さらに、図2-1-10にTEMによる結晶粒の観察結果を示す。圧延のままで約 $1\mu\text{m}$ の径の転位セルが認められ、548Kでは、サブグレインと再結晶粒からなる混粒組織と粒内のリング状に集積した単体ケイ素が認められた。573K以上では、再結晶粒が認められた。また、623Kにおいてはリング状に集積した単体ケイ素は認められなかった。リング状のケイ素が転

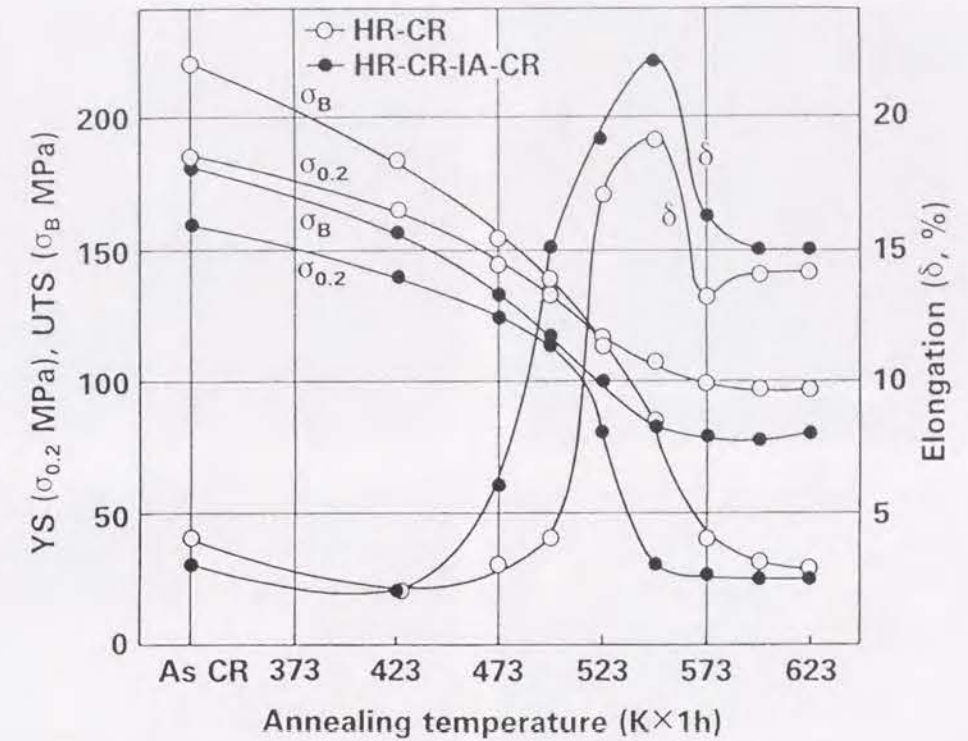


図2-1-1 JIS 1050板の引張特性に及ぼす最終焼鈍の影響
(HR: 熱間圧延, CR: 冷間圧延, IA: 中間焼鈍,
YS: Yield strength (耐力), UTS: Ultimate tensile strength (引張強さ))

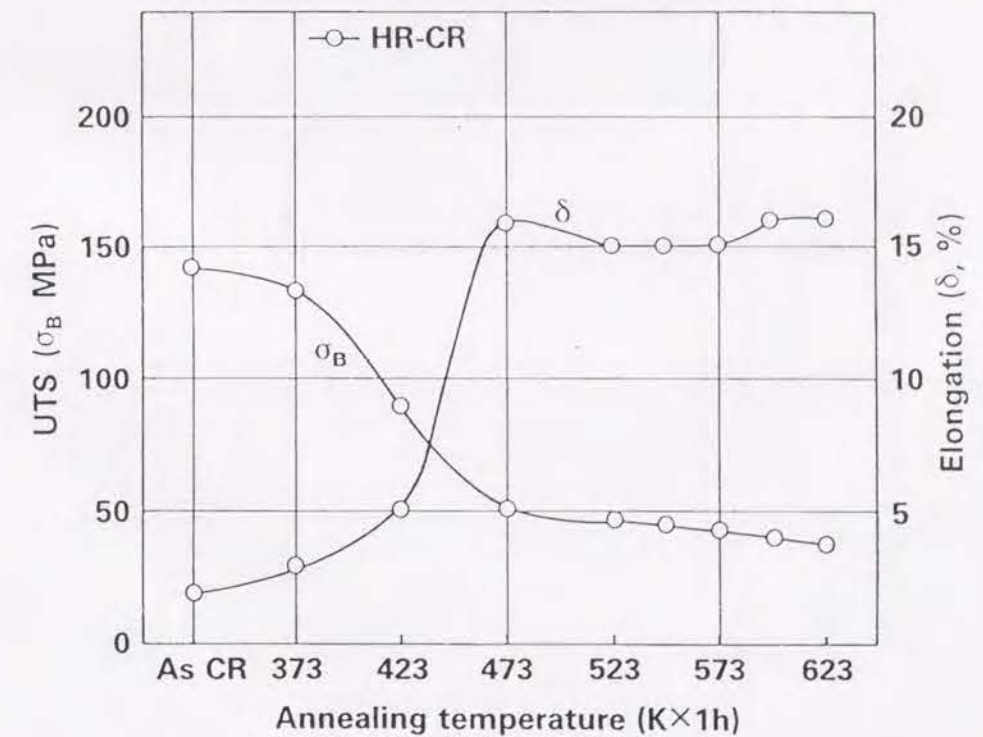


図2-1-2 99.99%高純度アルミニウムの引張特性に及ぼす最終焼鈍の影響

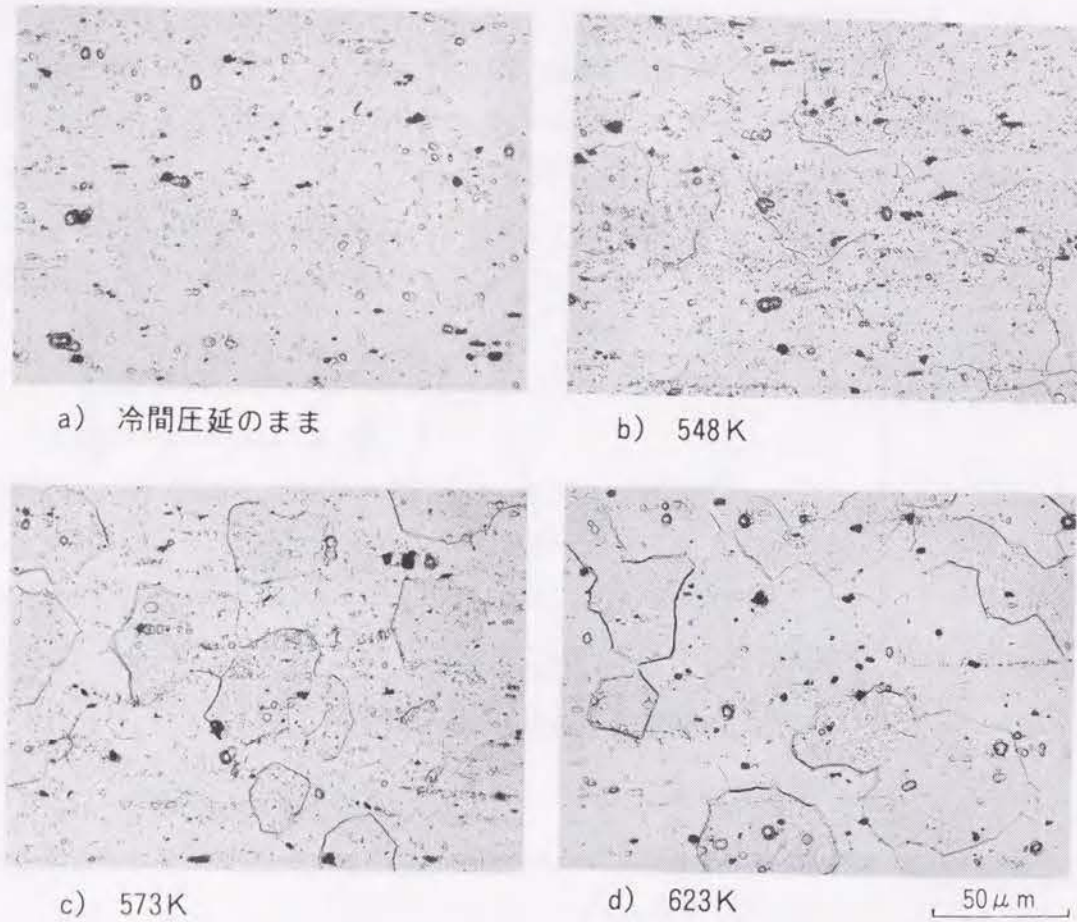


図2-1-3 最終焼鈍後の析出状態に関する1050板 (process I の材料) のマイクロ組織

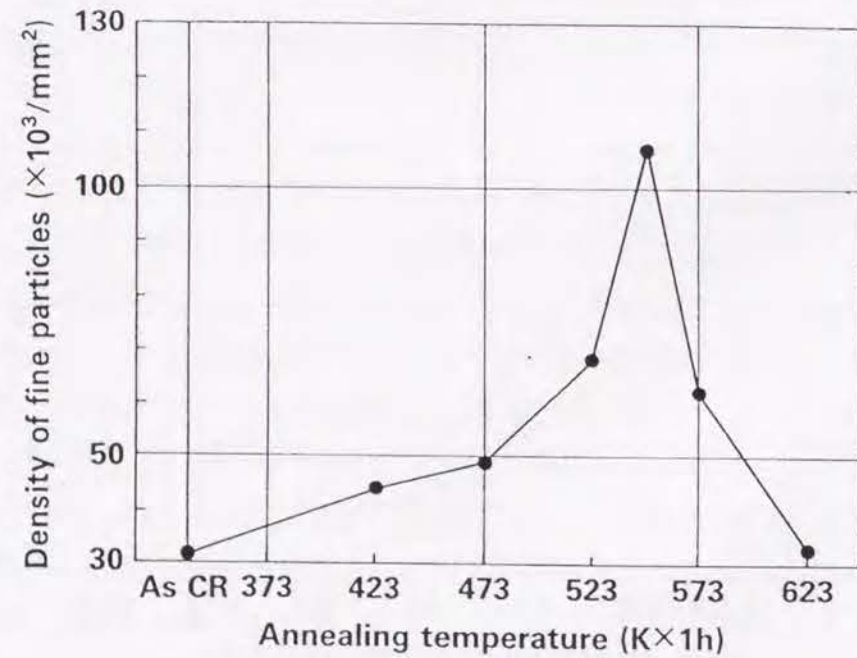


図2-1-4 1050板表面の微細粒子 (約1 μm 以下) の分布密度に及ぼす最終焼鈍の影響

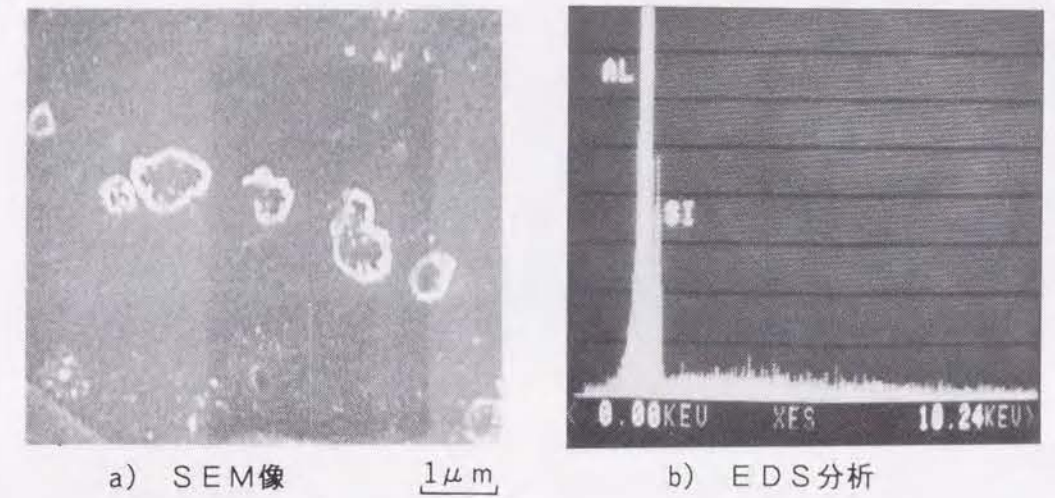


図2-1-5 548K焼鈍材に観察される微細粒子のSEM像とEDS分析



図2-1-6 リング状析出物のTEM像と制限視野回折

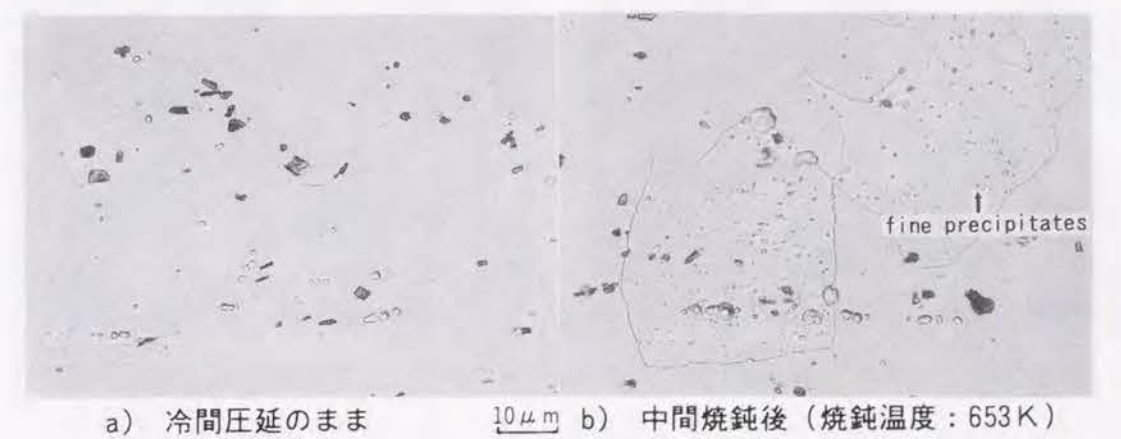


図2-1-7 中間焼鈍前後のマイクロ組織



図2-1-8 中間焼鈍後に存在する微細粒子のTEM像と制限視野回折
(この微細粒子は約0.2 μmの径の α' -AlFeSiである)

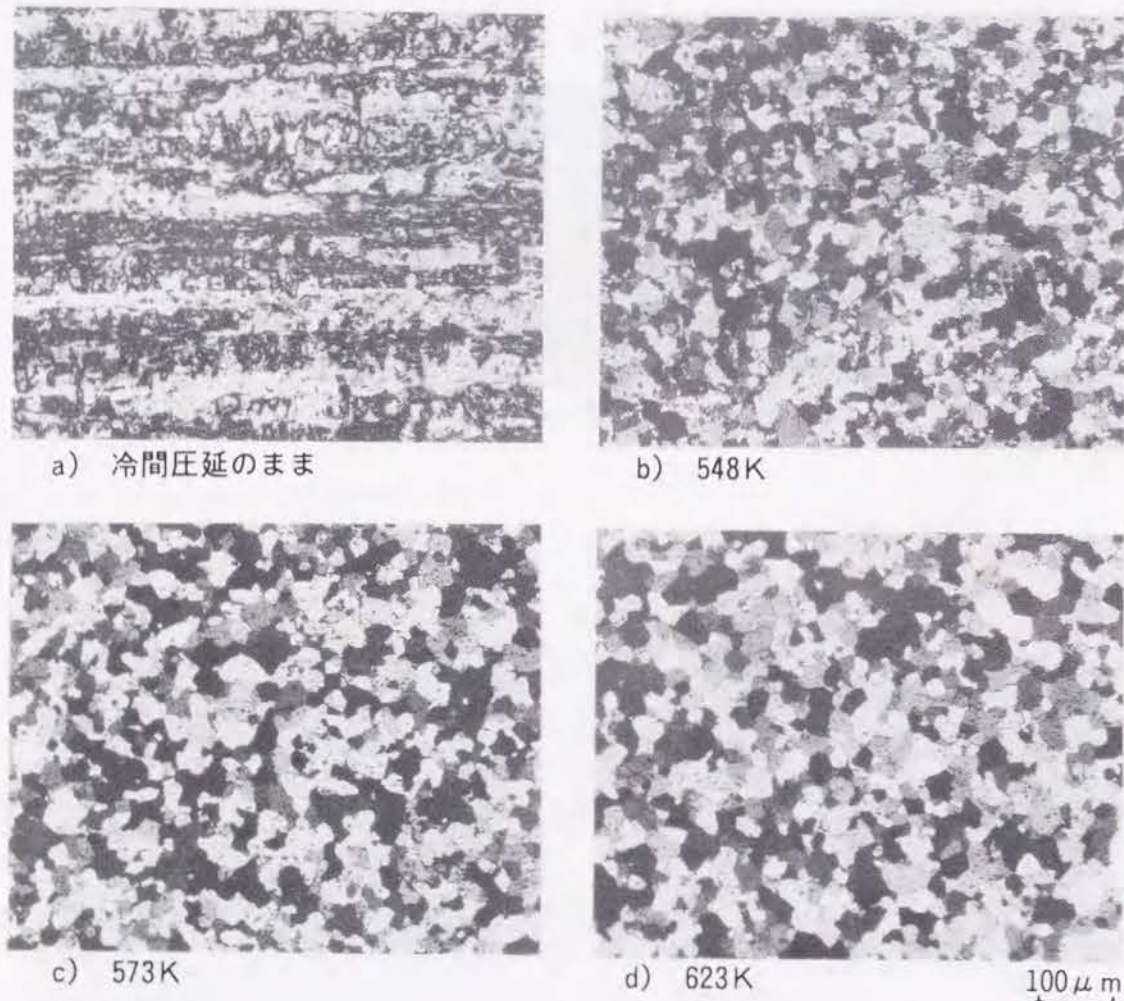


図2-1-9 結晶粒組織に及ぼす最終焼鈍の影響

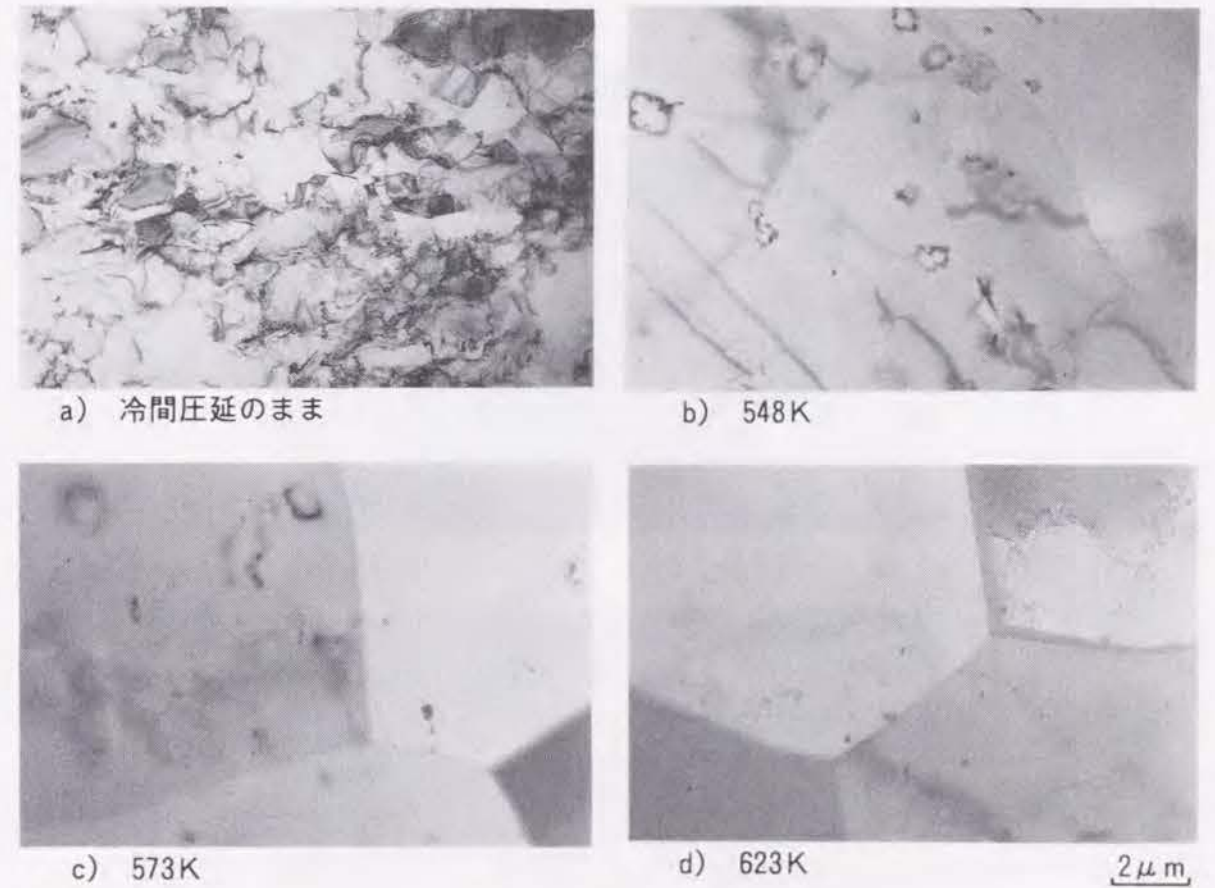
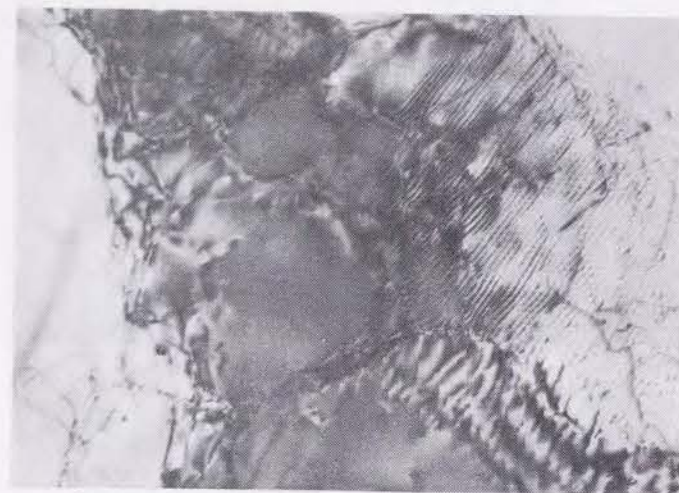


図2-1-10 最終焼鈍後の結晶粒のTEM観察
(圧延のままで約1 μmの径の転位セルが認められ、548 Kではサブグレインと再結晶粒の混粒組織と粒内のリング状に集積した単体ケイ素が認められる)

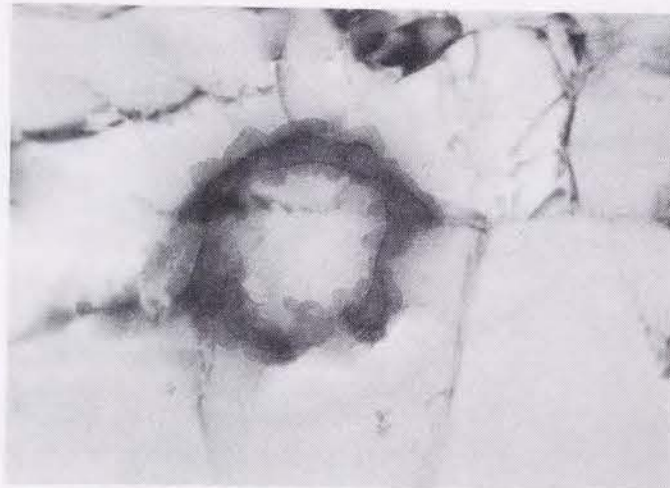
位セル上に形成され、結晶粒の成長とともにリング状のケイ素は粒界が移動するため、相対的に粒内に残存していく。この過程を図2-1-11に示す。なお焼鈍温度による転位セル、サブグレイン、再結晶のサイズの変化を図2-1-12に示す。約1 μmのリング状のケイ素の径は、転位セルサイズあるいは423~473 K焼鈍材のサブグレインサイズと同じであることがわかる。

(2) 電気抵抗変化

図2-1-13に、焼鈍時の電気抵抗の変化を示す。中間焼鈍なしの材料の圧延のままのときの電気抵抗を0とし、それとの差で表示している。中間焼鈍の有無にかかわらず、548 Kで電気抵抗は最小となり、それ以上の温度で電気抵抗は増加した。また、中間焼鈍を行った材料の電気抵抗が中間焼鈍を行わない場合に比べ約0.2 μΩ・mm小さかった。この電気抵抗の結果と組織観察の結果から、最終焼鈍において、ケイ素が548 Kまでで析出し、それ以上の温度では再固溶していくものと考えられる。また、中間焼鈍により α' -AlFeSiが析出しているため、中間焼鈍を行った材料の電気抵抗は小さくなるものと考えられる。



a) 冷間圧延のまま 0.2 μm



b) 423K × 1h 0.2 μm



c) 473K × 1h 0.5 μm

図2-1-11 リング状のケイ素の形成過程と析出状態の変化
(リング状のケイ素は結晶粒の成長とともに粒内に移動)

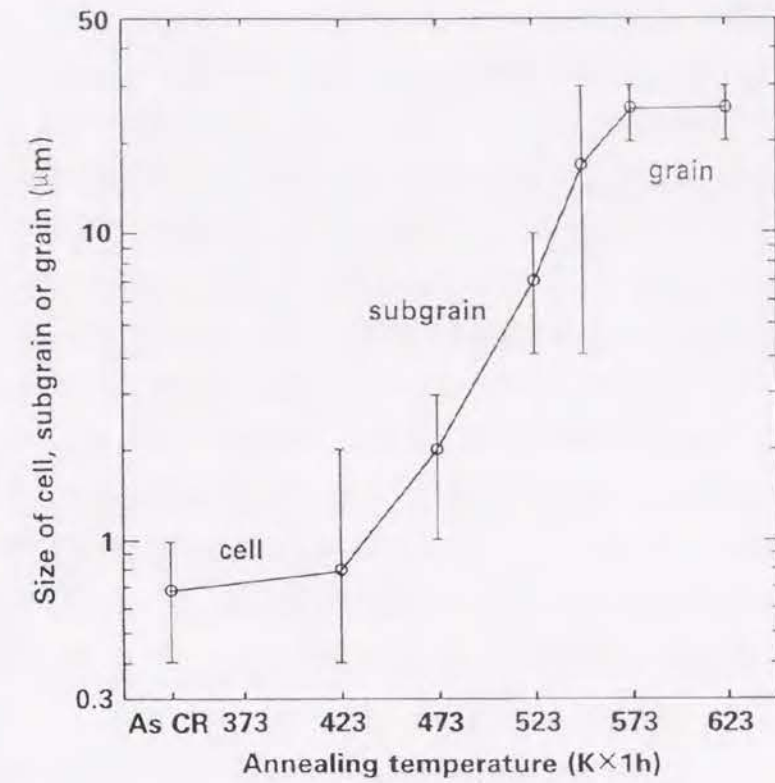


図2-1-12 転位セル, サブグレイン, 再結晶のサイズに及ぼす最終焼鈍温度の影響

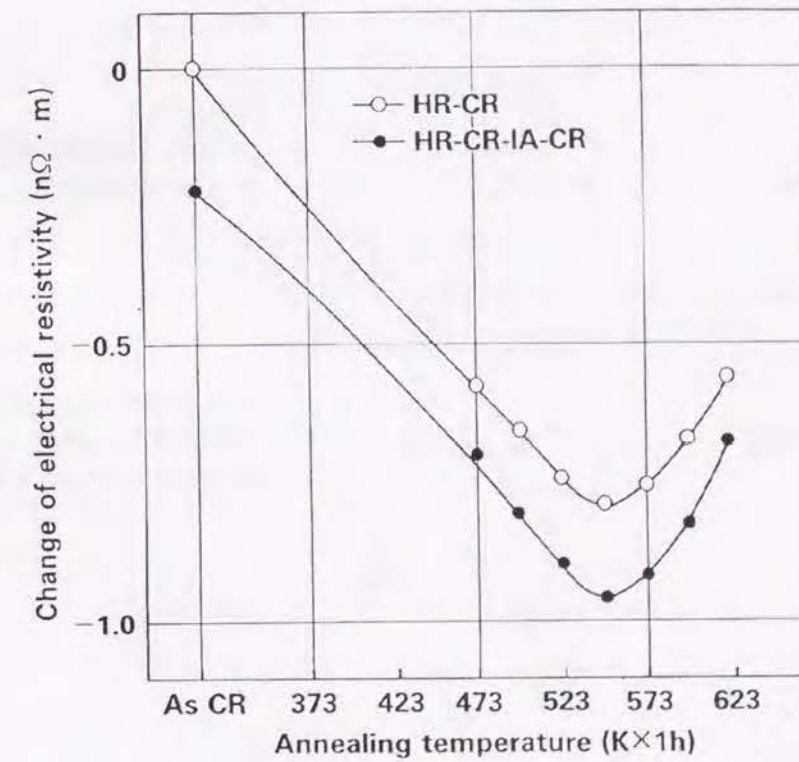


図2-1-13 電気抵抗の変化に及ぼす最終焼鈍の影響 (中間焼鈍なしの材料の圧延のままの状態の電気抵抗を0とし, それとの差で表示)

2.1.4 考察

工業用純アルミニウムの焼鈍軟化曲線において、548Kで伸びがピークとなり、高純度アルミニウムの焼鈍軟化曲線では、このような顕著な伸びのピークは観察されなかった。金属組織や電気抵抗変化から、このピークの発生には最終焼鈍における不純物元素の析出挙動が関係していることが明らかになった。特に、548Kでの伸びのピークは単体ケイ素の析出が関係し、中間焼鈍での伸びの向上は、 α' -AlFeSiの析出が関係していることがわかった。

次に、548Kで伸びがピークを示す機構を考察する。単体ケイ素のリングの径が約1 μ mという値は、転位セルあるいは焼鈍初期のサブグレインの径とほぼ同じであることから、圧延のままでは固溶あるいは転位に固着していたケイ素が、焼鈍温度の上昇に伴い、転位セル境界あるいはサブグレイン粒界上に偏析あるいは析出し、リングが形成されたものと考えられる。そして、548K焼鈍材においては、このリングは焼鈍温度の上昇に伴う結晶粒成長のため粒界からはずれ、粒内に析出した状態になり、その結果伸びが向上したのと考えられる。この延性向上の機構を、図2-1-14に模式的に示す。これに対して、ケイ素の少ない高純度アルミニ

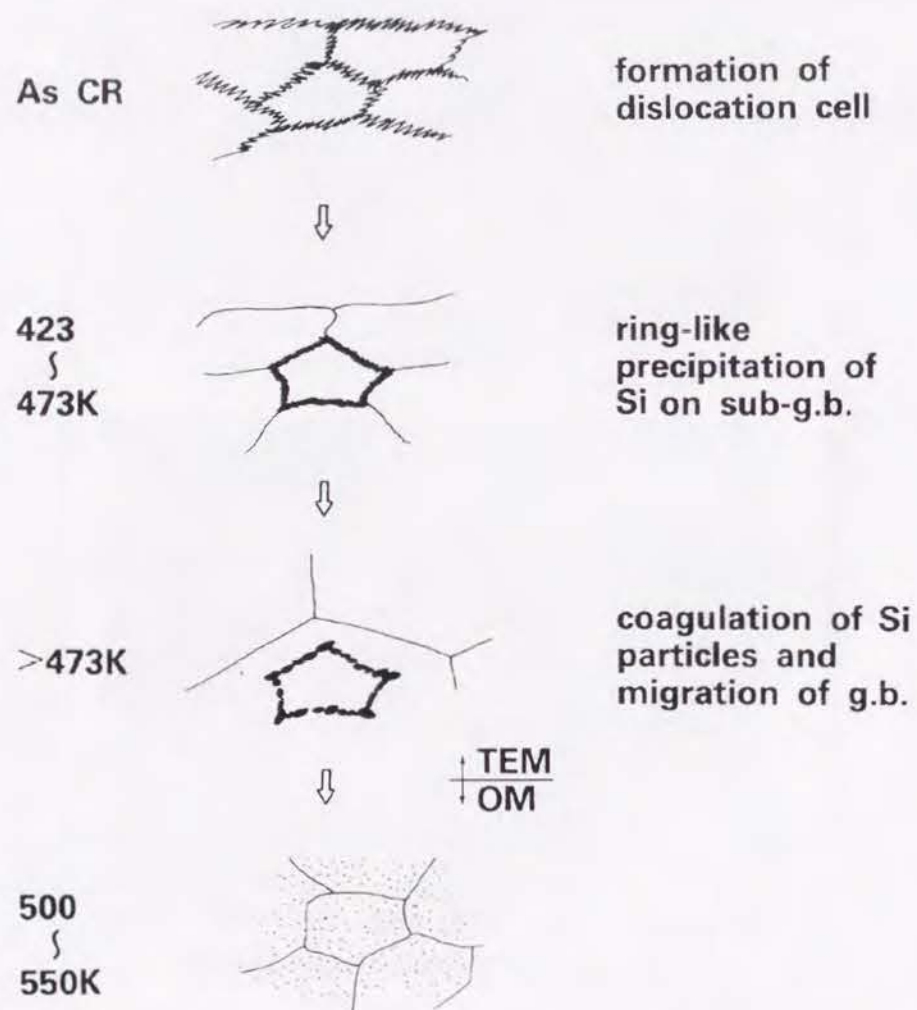


図2-1-14 延性向上に関する機構の模式図

ウムの場合には、ケイ素の析出がほとんどないため、伸びのピークが生じなかったものと考えられる。なお、工業用純アルミニウムの焼鈍軟化曲線において、423Kでの若干の伸びの低下があるが、これは不均一変形のためと考えられている⁸⁾。この伸びの低下には固溶していたSiなどが関係しているものと考えられる。また、573Kや623K焼鈍材では548K焼鈍材に比べ伸びの低下がみられるが、この理由についてはさらに検討を要する。

中間焼鈍により、伸びが若干増加し、強度が低下しているが、これは中間焼鈍時の α' -AlFeSiの析出による強度低下と、それに伴う不純物減少による伸びの増加と考えられる。

2.1.5 小括

工業用純アルミニウム (JIS A1050) の焼鈍軟化特性を調査し、523~573Kでの伸びのピークの発生とその原因を金属組織から検討し、以下の結論を得た。

- (1) 工業用純アルミニウムの焼鈍材に、中間焼鈍の有無にかかわらず、伸びのピークが生成することが確認された。99.99%高純度アルミニウムには伸びのピークは得られなかった。
- (2) 工業用純アルミニウムの中間焼鈍を施した材料の伸びは、中間焼鈍がない材料より大きく、また強度は小さかった。
- (3) 伸びのピークを得る548K焼鈍材には、0.1~0.2 μ mの径の粒状の単体ケイ素Siが、リング状に集積して約1 μ mの径のリングが生成している。このリングの径は、転位セル、あるいは焼鈍初期のサブグレインの径と同じであった。
- (4) 伸びのピークの発生は、固溶していたケイ素が焼鈍温度の上昇に伴い転位セル境界あるいは焼鈍初期のサブグレイン粒界に析出しリング状に凝集化するが、このリング状のケイ素は結晶粒成長と共に粒内に移動するため、粒界のケイ素が減少し、かつ粒内の固溶したケイ素も減少することに起因するものと考えられる。
- (5) 中間焼鈍時に、約0.2 μ mの径の α' -AlFeSiの析出が認められる。中間焼鈍材の伸びが、中間焼鈍なし材より大きいことに関しては、中間焼鈍の α' -AlFeSiの析出によって固溶した鉄量の減少が原因と考えられる。

参考文献

- 1) 小菅張弓: 軽金属, 38 (1988), 292.
- 2) 浅見重則, 土公武宜: 軽金属, 38 (1988), 319.
- 3) 松尾 守, 村松俊樹, 浅沼 彰, 梶山 毅, 福田政志: 軽金属, 38 (1988), 401.
- 4) 松尾 守, 村松俊樹, 梶山 毅, 小松伸也, 立松一穂, 村上陽太郎: 軽金属, 38 (1988), 401.
- 5) H. Westengen: Z. Metallkde, 73 (1982), 360.
- 6) A. L. Dons: Z. Metallkde, 75 (1984), 170.
- 7) P. Skjerpe: Met. Trans., 18A (1987), 189.
- 8) V. Göler and G. Sachs: Z. Metallkde, 19 (1927), 90.

- 9) 幸田成康：アルミニウム，2 (1942), 32.
- 10) N. Kawashima and Y. Nakamura：日本金属学会誌，B-15 (1951), 11.
- 11) N. Kawashima and Y. Nakamura：日本金属学会誌，B-15 (1951), 195.
- 12) 池野尚志，横本定三，野原 修：日本金属学会誌，17 (1953), 292.

2.2 Al-Zn-Mg-Cu系合金の靱性に及ぼす不純物元素の影響

2.2.1 目的

近年の航空機用アルミニウム合金の研究開発には，靱性や耐応力腐食割れ性の改善でめざましいものがある。これは，特に米国を中心とした軍用機の開発，あるいは民間輸送機の大型化に伴い材料の信頼性や安全性が問題とされたからである¹³⁾。

最近の材料開発の特徴の一つは，不純物を少なくすることで，2024や7075などの従来合金よりも高い破壊靱性を有する2124や2048，7475のような合金が開発されたことがあげられる³⁾。これらの新合金の開発に伴い，従来下部ウィング・スキンや胴体に用いられてきた2000系合金に代わり，高強度で高靱性7475合金を使用する傾向も出てきた。下部ウィング・スキンや胴体の主な材料設計の基準は，強度，剛性，耐食性，耐応力腐食割れ性，疲労強度，疲労き裂伝播特性および破壊靱性であり，特に疲労特性が問題とされた。7475合金が用いられるようになってきたのは，従来使用されてきた2024合金よりも強度が高く，また，7075合金よりも靱性，疲労き裂伝播特性に優れ，さらにサンドイッチ構造や積層構造のパネルにすることで，一層優れた疲労き裂伝播特性の得られることが明らかとなってきたからである。

ここでは，7475合金の強度，破壊靱性，疲労き裂伝播特性および耐応力腐食割れ性について，従来合金の7075合金と比較検討しその特徴を明らかにする。特に，破壊靱性に関しては不純物量，結晶組織，析出相などの金属組織学的な観点から考察を加える。

2.2.2 実験方法

(1) 供試材の製造条件⁴⁾

a. 化学成分および鑄塊

7475合金は，従来の7075合金よりも鉄，ケイ素などの不純物を少なくしている。本研究では，この鉄，ケイ素による共晶系化合物の晶出を抑えるために，99.9%の高純度のアルミニウム地金を使用した。また，銅，マグネシウムについても，これらの元素を含む共晶系化合物も鑄造時に晶出しやすいため，強度を低下させない程度にまで減少させた。特に，本研究では，鉄，ケイ素の影響を明らかにするために，7475合金と比較材の7075合金の銅，マグネシウムをほぼ一致させた。鑄造は工業的な規模で行い，3トン大型鑄塊を半連続鑄造法で造塊した。鑄造時には，介在物を除去するためにフィルター処理を行い，脱ガスのためにインライン方式の脱ガス処理を実施した。また，鑄造組織の微細化と均一化のために，Al-Ti-B中間合金を添加した。この添加量や冷却水量のコントロールにより，鑄塊割れを防止した。鑄塊の化学成分の分析結果を表2-2-1に示す。

b. 鑄塊の均質化熱処理および圧延

鑄造時に晶出する共晶系化合物を分解・固溶させ，また主要な溶質元素を母相中に均一に拡散させ，さらに再結晶粒微細化に寄与するクロム系化合物を析出させる目的で，760 Kで40hの均質化熱処理を行った。760 Kの熱処理では，鑄塊割れや共晶融解を防止するために，700 K

表2-2-1 7475と7075合金鋳塊の化学成分(mass%)

合金	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
7475 分析値	0.04	0.04	1.57	<0.01	2.37	0.20	5.58	0.05	bal.
範囲	<0.10	<0.12	1.2-1.9	<0.09	1.9-2.6	0.18-0.25	5.2-6.2	<0.06	
7075 分析値	0.06	0.18	1.60	<0.01	2.42	0.20	5.70	0.05	bal.
範囲	<0.40	<0.50	1.2-2.0	<0.30	2.1-2.9	0.18-0.28	5.1-6.1	<0.20	

近傍で数時間保持後、階段上に760Kまで昇温し保持した。均質化熱処理後、鋳塊鋳肌部の偏析層を除去するために、片面約15mmの面切削を行った。鋳塊の両面を切削後、厚み約270mmの鋳塊を熱間粗圧延機で30mmの板厚にして、厚板の試験材を採取した。残りの板は熱間仕上げ圧延機で6mmまで圧延し、さらに冷間圧延機を用いて3mmの板厚に仕上げて試験材とした。

c. 熱処理

熱処理条件は米軍規格である MIL-H-6088Fに準拠した。溶体化処理は、ソルトバスにて755±5Kに所定時間（板厚30mmは90min, 3mmは30min）保持後、水焼入れを行った。焼入れ遅れ時間も、規定時間内（いずれの板厚も15s以内）になるように留意した。水焼入れ後、焼入れによる残留応力を除去するために2%引張矯正し、焼入れ後、T651, T7651, T7351の材料規格（表2-2-3, 表2-2-4参照）を満たすように、人工時効処理を行った。T651は最高強度の得られる調質で、T7651とT7351は過時効処理により、剥離腐食や応力腐食割れを防止した調質である。前者は過時効の時間が短く、剥離腐食防止をはかった調質で、後者は過時効の時間が長く、剥離腐食のみならず応力腐食割れの防止も考慮に入れた調質である。後者の方が強度の低下が大きい。人工時効処理は、MIL-H-6088Fに推奨された温度で実施した。T651は393Kで人工時効を行い、T7651は393Kで4hの一段目の時効後、436Kで二段目の人工時効を行った。T7351は381Kで8hの一段目の時効後、436Kで二段目の人工時効を行った。引張性質や電気伝導度に関する人工時効曲線から、時効処理後の引張性質や電気伝導度などの材料特性が、ASTM B 209などの材料規格に決められたT651, T7651, T7351の規格値を満足する最適な時効時間を、人工時効曲線から求めた。

(2) 試験方法

a. 機械的性質

圧延材の機械的性質の試験項目とその試験方法、試験方法に関する規格、試験片の種類を、表2-2-2にまとめる。図2-2-1には、破壊靱性測定用のC T (Compact Tension) 型試験片、応力腐食割れ試験用試験片の形状と寸法を示す。なお、疲労き裂伝播特性測定用試験片には図

表2-2-2 機械的性質に関する試験項目と試験規格、試験片の形状

特性	評価方法	規格	試験片形状
時効特性	引張試験($\sigma_b, \sigma_{0.2}, \delta$)	JIS Z 2241	JIS5号試験片
	電気伝導度(IACS%)	JIS W 1202	
破壊靱性	平面ひずみ破壊靱性値(K_{IC})	ASTM E 399	C T型試験片
疲労特性	き裂伝播速度($da/dn-\Delta K$)	ASTM E 647	縮小C T型試験片
応力腐食	定ひずみ型交互浸漬試験	JIS H 8711	C-リング試験片
	定応力型交互浸漬試験	ASTM G 44	縮小丸棒試験片

2-2-1に示す縮小C T試験片の切り込み深さを9mmに厚みを3mmにしたものを用いた。圧延板でのC T試験片、C-リング試験片の採取方向を図2-2-2に示す。応力腐食割れ試験は、厚板のみ実施し、肉厚方向はC-リング試験片を用いた定ひずみ型試験法で、圧延方向(L)と圧延直角方向(LT)は丸棒試験片を用いた定荷重型引張試験法で行った。C-リング試験片あるいは丸棒試験片に所定の応力を負荷後、JIS H 8711に準拠した3.5%食塩水中で30日間交互浸漬(10分間浸漬, 50分間乾燥)して、割れの発生を調べた。

b. 電気伝導度、組織調査

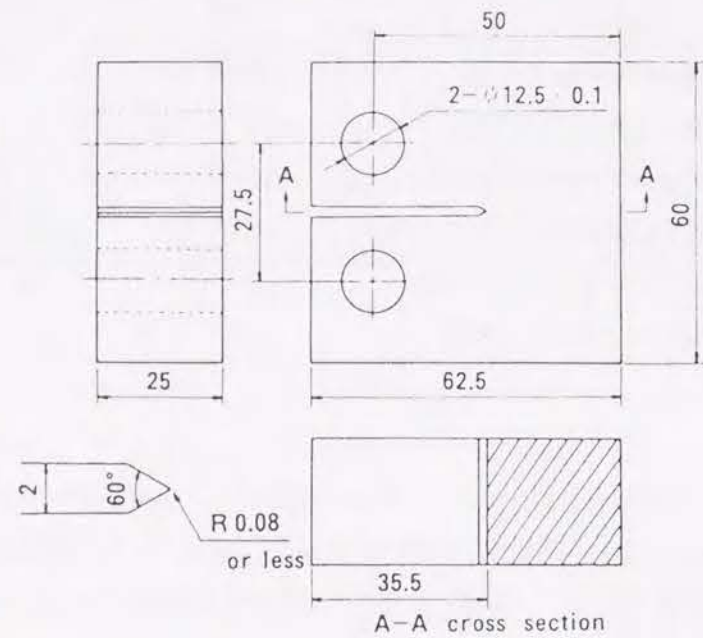
T7651, T7351の調質の条件設定や析出状態の指標として電気伝導度を測定した。測定にはシグマテスタ (INSTIUT DR FÖRSTER REUTLINGEN Typ.2•063) を使用した。第二相粒子の画像解析には、日本レギュレータ製 Luzex 500を、組織観察には光学顕微鏡の他にJEM-200CX分析電子顕微鏡やJEM-50A走査型電子顕微鏡を用いた。

2.2.3 試験結果

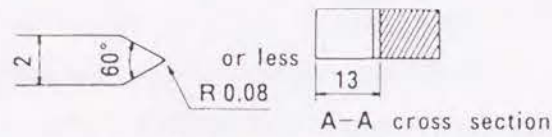
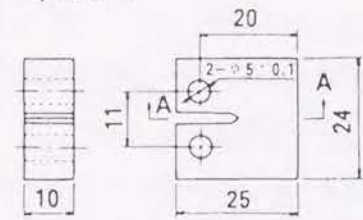
(1) 時効特性

T651, T7651, T7351の調質の材料特性を明らかにする前に、それぞれの調質の最適な人工時効時間を求めた。

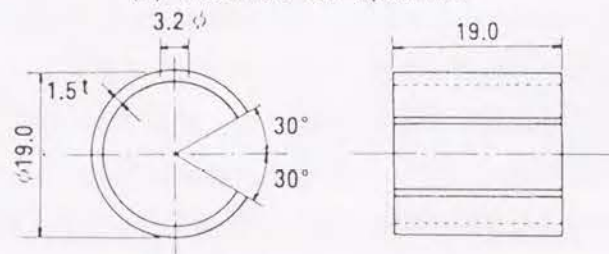
まずT651の熱処理条件を決めるために、板厚30mm(熱間圧延上がり厚板)と3mm(冷間圧延上がり薄板)の7475と7075合金の393Kでの引張特性に関する時効特性を求めた。これを図2-2-3, 図2-2-4に示す。厚板も薄板も強度はほぼ単調増加を示した。時効初期の耐力はやや薄板の方が大きい、30hで強度の増加はほぼ完了した。7475と7075合金では、不純物の多い7075合金の方が耐力が高く、引張強さや伸びは低かった。材料強度は8h以上であればASTM B 209の7075合金の材料規格を満足した。7475合金については7075合金に準拠した。この材料規格に基づいて、T651の時効時間をMIL規格推奨の24hとした。



(a) CT specimen



(b) modified CT specimen



(c) C-ring specimen

図2-2-1 破壊靱性測定用のCT試験片，応力腐食割れ試験用試験片の形状と寸法

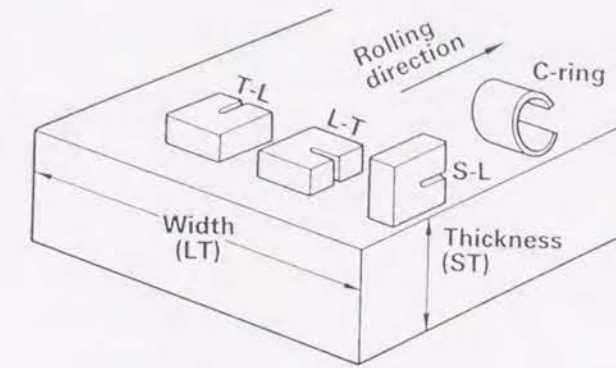


図2-2-2 CT試験片，C-リング試験片の圧延板での採取方向

次に，T7651の時効時間を決めるために，393Kで4hの一段目の時効後，436Kでの二段目の人工時効を行った。図2-2-5は厚板，図2-2-6は薄板の人工時効特性である。T7651であるためには，ASTM B 209, B 597によれば電気伝導度がIACSで38%以上で，かつ耐力が規格値を満たせば合格で，36.0%未満は不合格である。36.0%以上で37.9%以下の場合，耐力が規格値を満たして，かつ剥離腐食試験の実施をするか，再度の熱処理が必要とされている。図2-2-5，図2-2-6の結果から，電気伝導度がほぼ38%あるいはそれ以上になる20hをT7651の人工時効時間とした。

また，T7351の時効時間を決めるために，381Kで8hの一段目の時効後，436Kでの二段目の人工時効を行った。図2-2-7は厚板，図2-2-8は薄板の人工時効特性である。T7351であるためには，電気伝導度が40%以上で，かつ耐力が規格値以上であれば合格，38.0%未満で不合格，38.0%以上39.9%以下で，耐力が規格値の最小値より82MPaを越えなければ合格，82MPaを越す場合には再度の熱処理が必要とされている。図2-2-7，図2-2-8より電気伝導度が40%あるいはそれ以上になる32hをT7351の人工時効時間とした。T7651，T7351のいずれの調質も材料強度はASTMの規格を満足している。参考までに，材料強度の規格値を，表2-2-3，表2-2-4にまとめて示す。以上の時効特性の結果から得られた各調質の時効処理条件を，次にまとめる。

T651 : 393K × 24h

T7651: 393K × 4h + 436K × 20h

T7351: 381K × 8h + 436K × 32h

なおこれらの条件で熱処理後，ASTM G 34 (EXCO test) に基づいて剥離腐食試験したが，7475，7075合金ともにT651では剥離腐食が生じたが，T7651やT7351ではピット腐食のみで剥離は生じなかった。

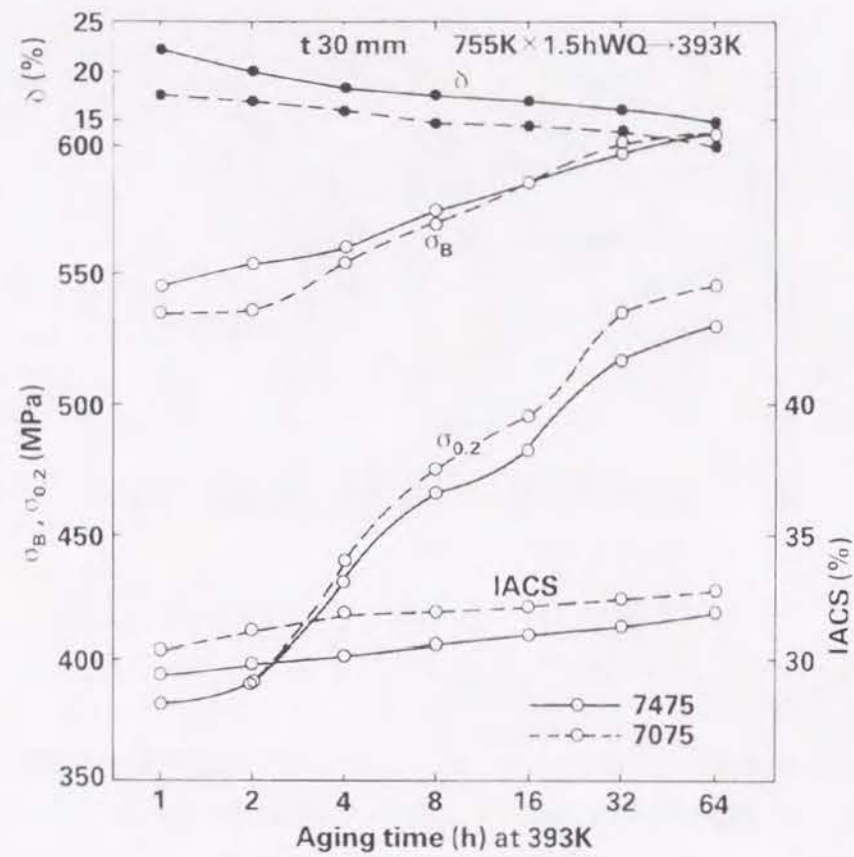


図2-2-3 7475と7075合金厚板の393Kでの時効特性

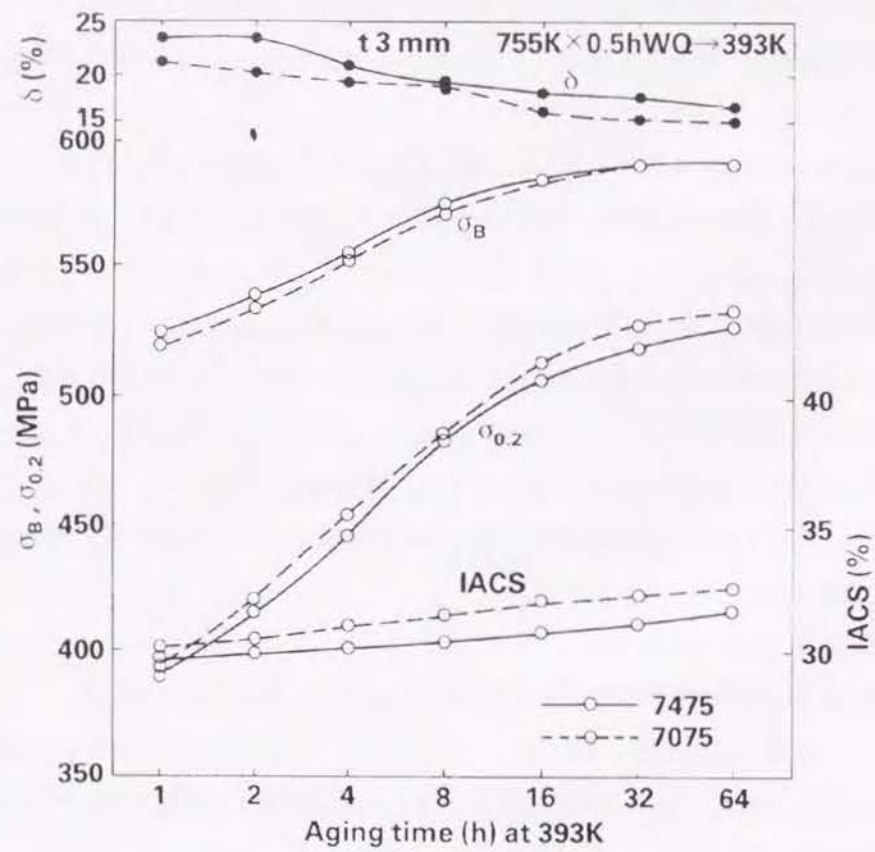


図2-2-4 7475と7075合金薄板の393Kでの時効特性

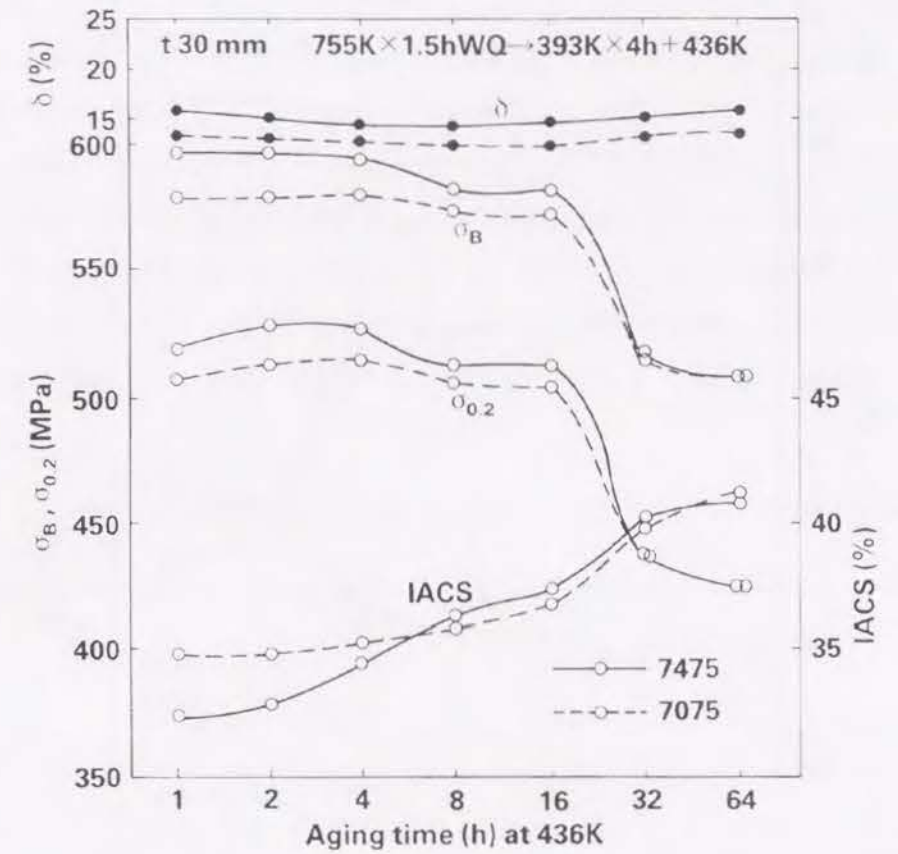


図2-2-5 7475と7075合金厚板の436Kでの時効特性 (一段目時効393K x 4h)

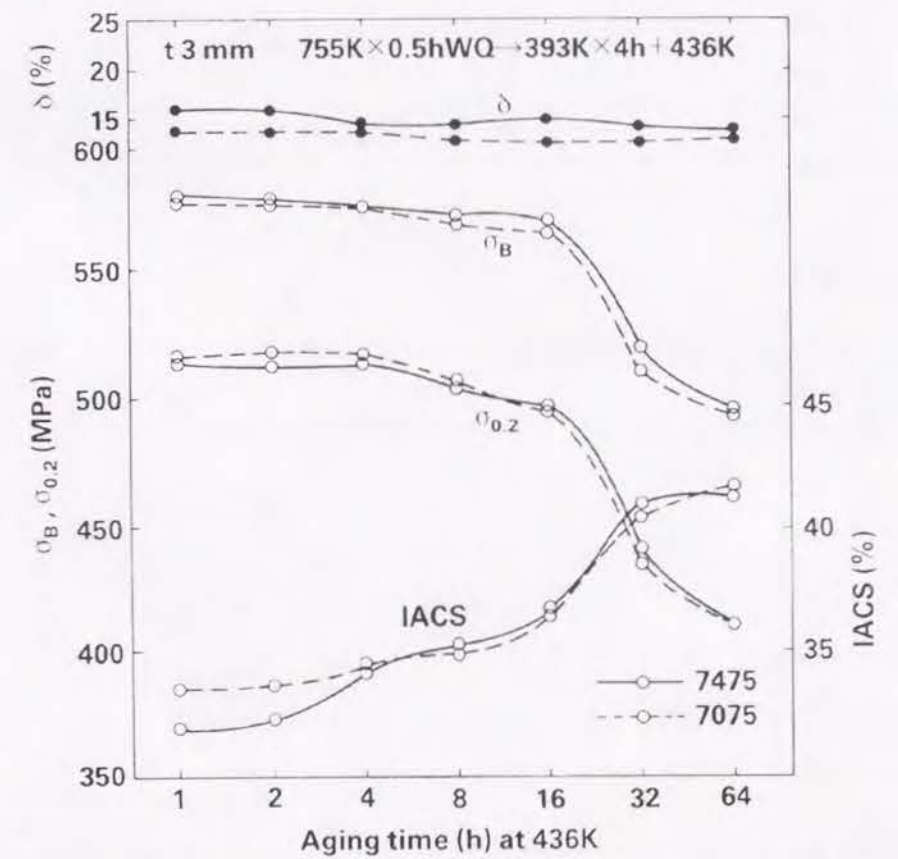


図2-2-6 7475と7075合金薄板の436Kでの時効特性 (一段目時効393K x 4h)

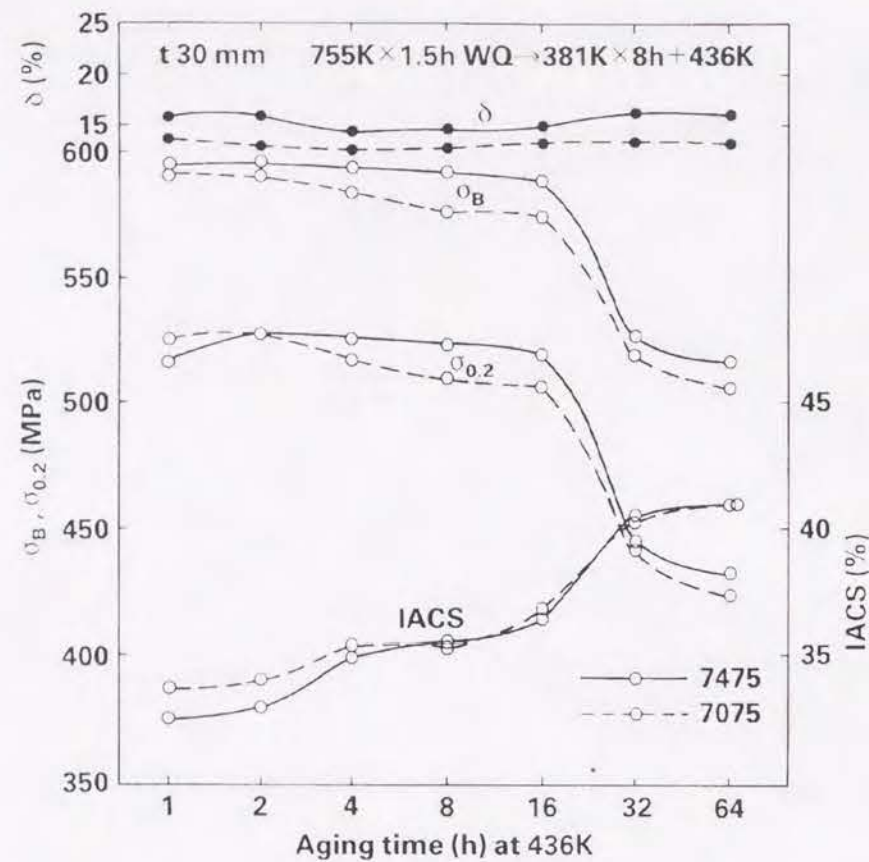


図2-2-7 7475と7075合金厚板の436Kでの時効特性 (一段目時効381K×8h)

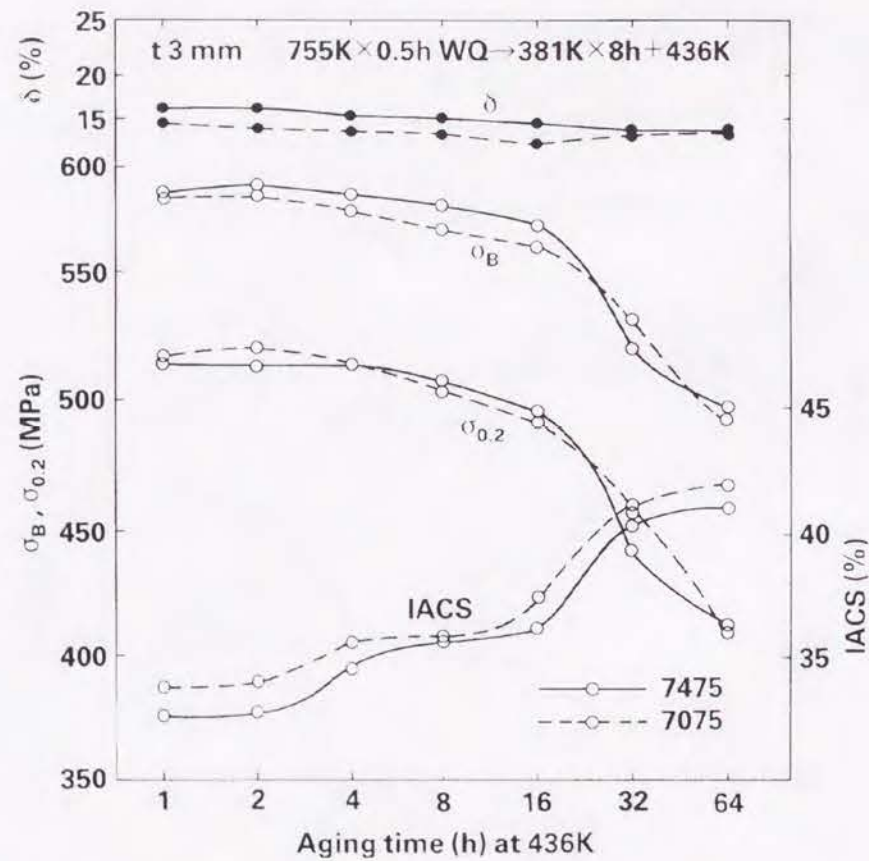


図2-2-8 7475と7075合金薄板の436Kでの時効特性 (一段目時効381K×8h)

(2) 引張性質

表2-2-3、表2-2-4に、7475と7075合金厚板及び薄板の、試験片方向と各調質に関する引張試験結果をまとめる。図2-2-9、図2-2-10は、この結果を図示したものである。厚板と薄板を比較すると、厚板のT651材で強度も伸びも異方性が生じやすいことがわかる。特に、ST方向の強度も伸びも低くなった。合金間で比較すると、不純物の多い7075合金厚板の引張強さと伸びが、7475合金に比べて低くなった。薄板の伸びでも、7075合金の方がやや低かった。全般に不純物が多いと伸びは低下する傾向にあるといえよう。この傾向は、厚板になるほどまた強度が高くなるほど顕著になり、薄板で過時効になるほど小さくなった。各調質間で比較すると、引

表2-2-3 7475と7075合金厚板の引張特性に及ぼす調質と試験片引張方向の影響

合金	方向	T651			T7651			T7351		
		σ_B (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	σ_B (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	σ_B (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)
7475	L	635	543	16	580	514	14	544	469	16
	LT	594	515	16	563	502	15	529	458	15
	ST	572	478	8	559	477	8	515	444	11
7075	L	635	543	16	580	514	14	544	469	16
	LT	594	515	16	563	502	15	529	458	15
	ST	572	478	8	559	477	8	515	444	11
7075規格*	LT	530	460	5	490	415	5	475	390	5

* 最小値

表2-2-4 7475と7075合金薄板の引張特性に及ぼす調質と試験片引張方向の影響

合金	方向	T651			T7651			T7351		
		σ_B (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	σ_B (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	σ_B (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)
7475	L	596	545	18	568	502	16	526	444	15
	LT	593	507	19	544	457	15	527	445	15
7075	L	593	547	16	560	493	15	519	441	15
	LT	591	514	16	544	476	14	524	440	14
7075規格*	LT	540	470	8	500	420	8	460	385	8

* 最小値

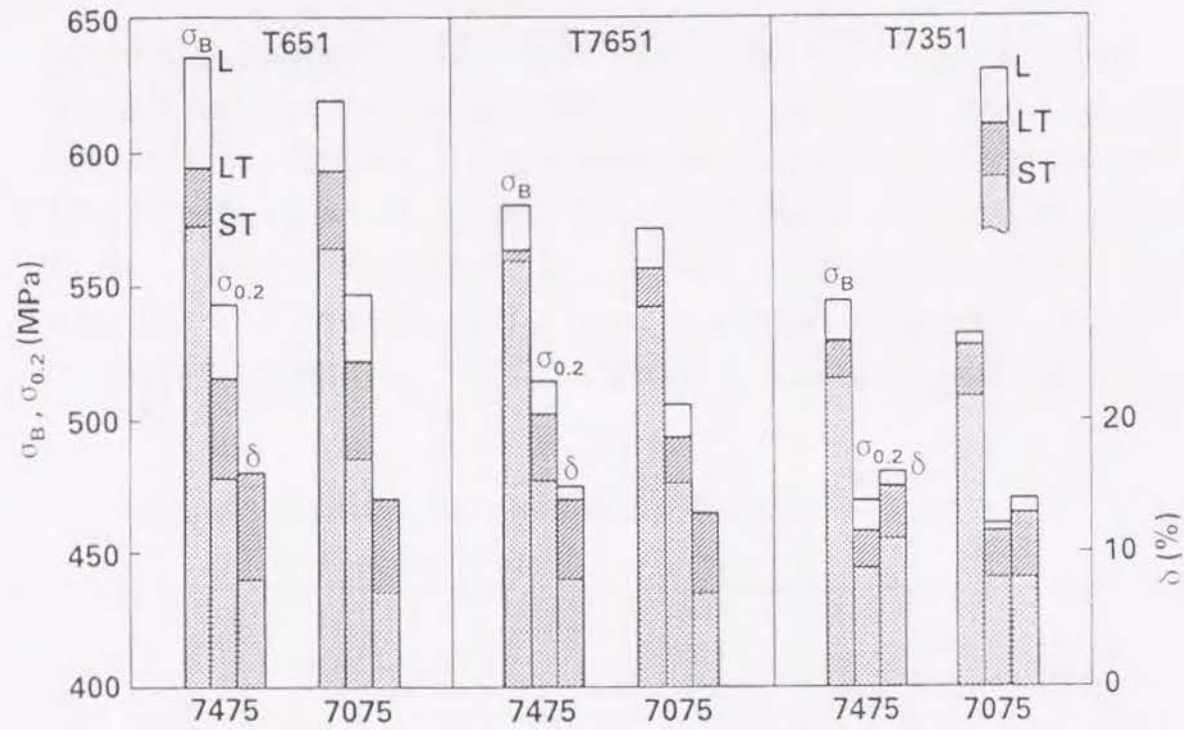


図2-2-9 7475と7075合金厚板の引張特性に及ぼす調質と試験片引張方向の影響

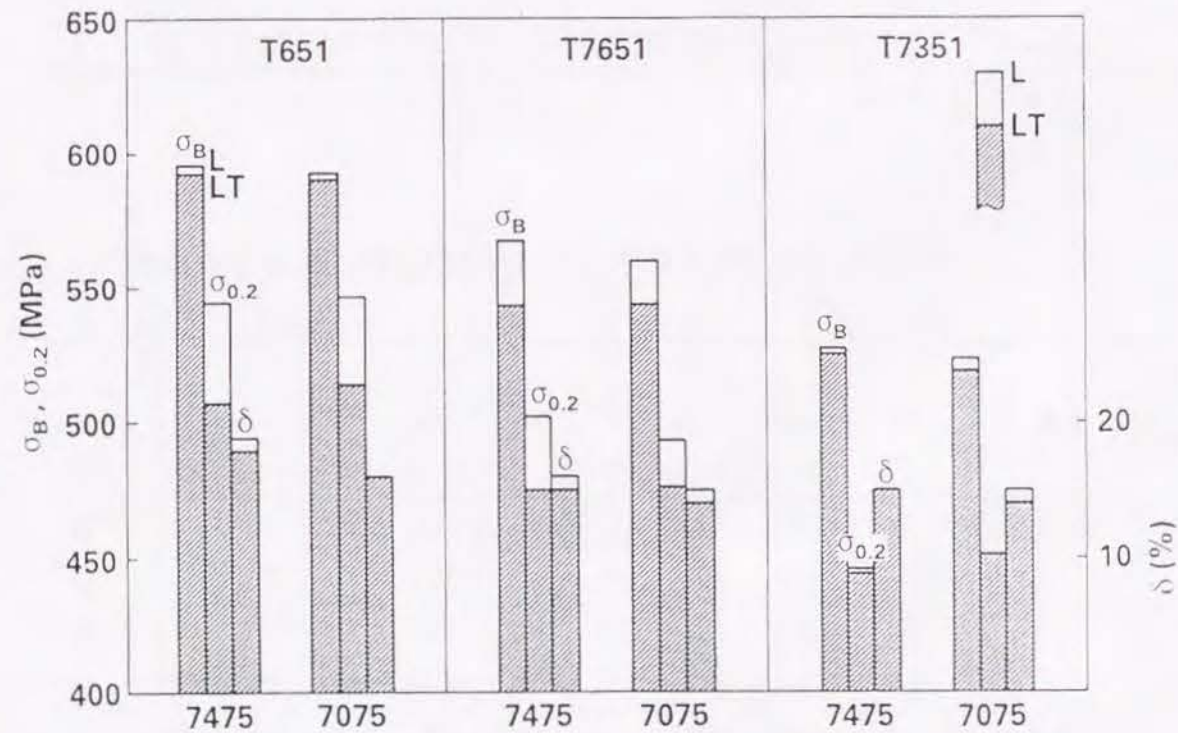


図2-2-10 7475と7075合金薄板の引張特性に及ぼす調質と試験片引張方向の影響

張強さでは、T7651はT651に比べ30~60MPa、比率で5~9%程度低下し、T7351はT651に比べ70~100MPa、比率で10~15%程度低下した。伸びでは、厚板のST方向が過時効になるほど高くなった。

(3) 破壊靱性

破壊靱性値 K_{Ic} は、ASTM E 399に準拠して測定した。試験結果を表2-2-5に示す。()内は、測定結果がASTMの基準を満たしていないために K_{Ic} と判定できなかった値、すなわち K_Q である。これらの値は、4個の試験片による測定結果の平均値である。

7475と7075合金厚板のT-L方向の破壊靱性を比較すると、T651では7075の $25.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ に対して、7475は $32.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ となり、T7351では7075の $27.6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ に対して、7475は $39.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ となった。破壊靱性は、不純物が減少することで、それぞれの調質で27%、42%増加した。特に、T7351で靱性の向上が著しい。図2-2-11は、7475と7075合金厚板の耐力と破壊靱性の関係を図示したものである。厚板のどの方向でも、高純化しかつT7351のレベルの過時効処理を行うことによって、靱性が向上することが明らかになった。

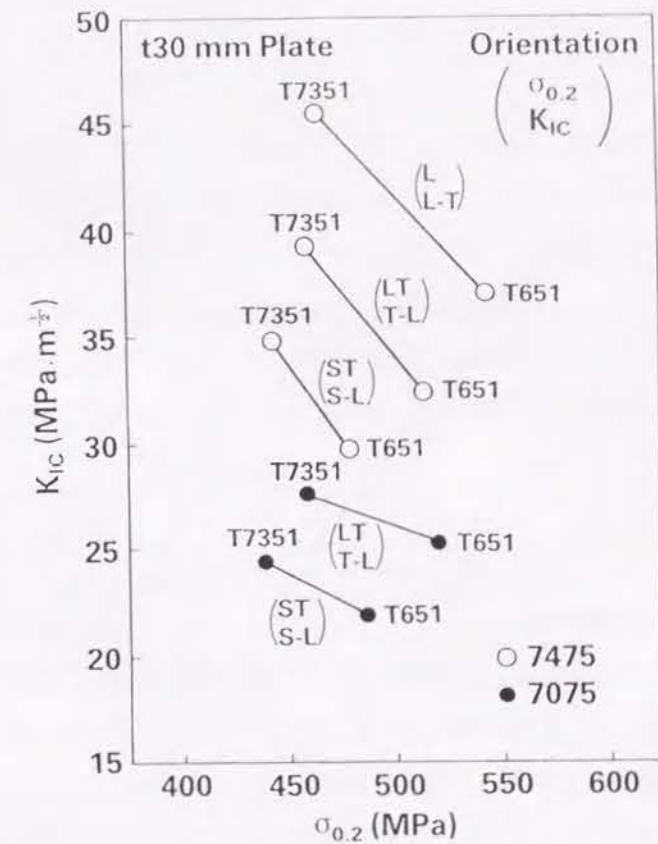


図2-2-11 7475と7075合金厚板の耐力と破壊靱性の関係

薄板についても、CT試験片にて破壊靱性値を測定した。この値も表2-2-5に示す。なお比較のために、厚板の板厚中央部より3mm厚のCT試験片を切りだして、破壊靱性値を測定した。いずれも K_{Ic} の基準を満たさず、 K_Q 値となった。この結果から、厚板に比べ薄板の方が靱性は低くなることがわかった。また、厚板でも試験片の厚さが薄くなると破壊靱性値は高くなったが、これは板厚の効果によるもので、一般に試験片の板厚が小さくなると K_Q 値は高くなり、ある板厚以上ではほぼ一定値を示すようになることはよく知られている。

表2-2-5 7475と7075合金の破壊靱性 K_{Ic} 値、()内は K_Q (単位: $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)

圧延板	方向	試験片の 厚さ(mm)	7475			7075		
			T651	T7651	T7351	T651	T7651	T7351
厚板	L-T	25	37.3	38.6	45.4	—	—	—
	T-L	25	32.5	33.2	39.2	25.5	24.5	27.6
	S-L	10	29.7	(33.5)	(34.8)	22.0	20.9	24.3
	T-L	3	(34.5)	(34.4)	(38.6)	—	—	—
薄板	T-L	3	(30.7)	(30.0)	(32.7)	—	—	—

(4) 疲労き裂伝播特性

疲労き裂伝播速度の測定は、薄板のT-L方向のCT試験片を用いて、大気中にて応力比 $R=1/3$ 、周波数 $f=10\text{Hz}$ の条件で行った。 $da/dn-\Delta K$ 曲線を図2-2-12に示す。調質の影響では、7475、7075合金いずれもT7351材は、T651材に比べて ΔK の全領域でき裂伝播速度が小さくなった。また、不純物の影響では、不純物の少ない7475合金が ΔK の大きい領域(不安定破壊の段階⁹⁾)でき裂の伝播が遅くなる。さらに、板厚の影響に関しては、厚板と薄板の7475-T651、L-T、T-L方向の $da/dn-\Delta K$ 曲線を比較したものを図2-2-13に示す。特に、薄板のL-T方向のき裂の伝播が速いことがわかった。

(5) 耐応力腐食割れ性

a. 肉厚方向の耐応力腐食割れ性

図2-2-14は、C-リング試験片による応力腐食割れ試験結果である。負荷応力は450、350、250MPaの三段階で試験した。試験期間は1ヶ月(30日)で、1ヶ月を過ぎても割れない場合は→印で示した。この結果から、調質がT651、T7651、T7351の順に割れにくくなっていることがわかった。過時効処理のT7351でも、負荷応力が450MPaになると割れが生じた。この負荷応力はT7351の耐力にほぼ匹敵する。7475と7075合金では、7075合金の方が若干割れにくいようであるが、大差はなかった。試験終了後の割れた7475-T651のC-リング試験片の断面ミク

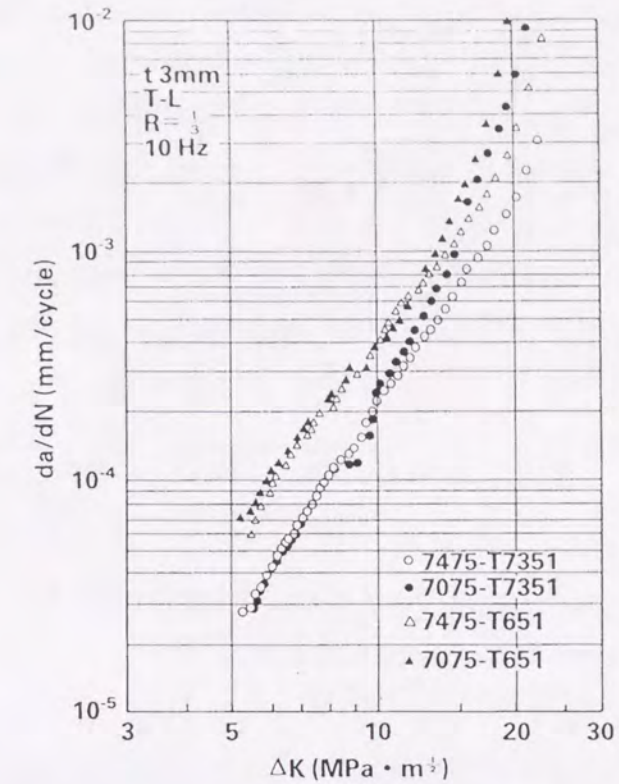


図2-2-12 薄板のT-L方向の疲労き裂伝播特性に及ぼす不純物と調質の影響

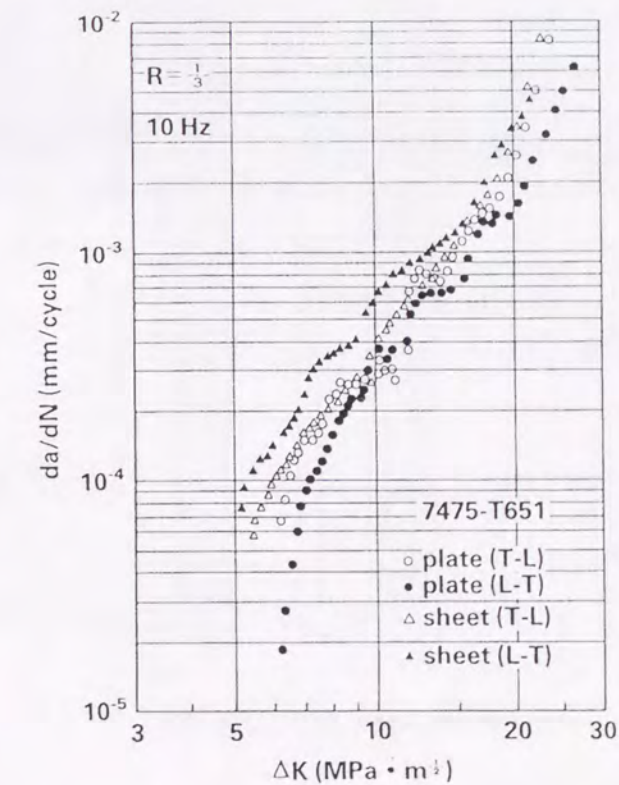


図2-2-13 7475-T651の疲労き裂伝播特性に及ぼす板厚と試験片方向の影響

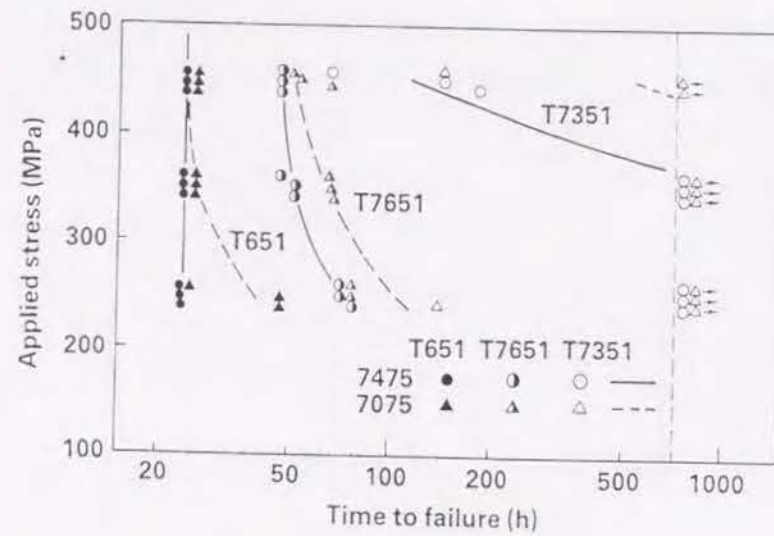


図2-2-14 7475と7075合金厚板の板厚方向の応力腐食割れ性に及ぼす調質の影響

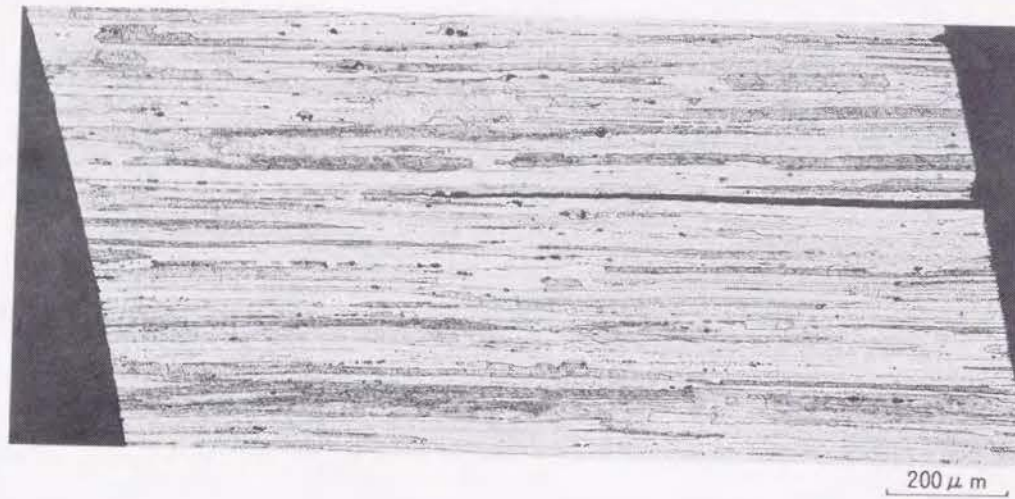


図2-2-15 7475-T651厚板のC-リング試験片の断面マイクロ組織
(ST方向に250MPaの応力を負荷後交互浸漬試験で21h以内に破断した試料)

口組織を図2-2-15に示す。この割れは、厚板のST方向に直角に伝播する粒界破壊であることがわかる。

b. 圧延方向、圧延直角方向の耐力腐食割れ性

7475, 7075合金厚板材のT651について、丸棒試験片を用いて450MPaの応力を負荷し、1ヶ月間交互浸漬した時の応力腐食割れ試験結果を、図2-2-16に示す。比較のために、前述のST方向のC-リングによる試験結果もあわせて示す。一般には、丸棒試験片を用いた試験法は、定荷重試験のため、き裂が入るにしたがって負荷応力が増加するので、定ひずみ型のC-リング試験のように負荷応力が減少する試験法よりも厳しいと考えられる。7475, 7075合金いずれも、L方向では、全く割れは発生しなかった。LT方向では、7075合金の方が若干割れやすいが、大差はなかった。なお、過時効処理のT7651, T7351では、L方向およびLT方向に関しては、応力腐食割れは発生しなかった。

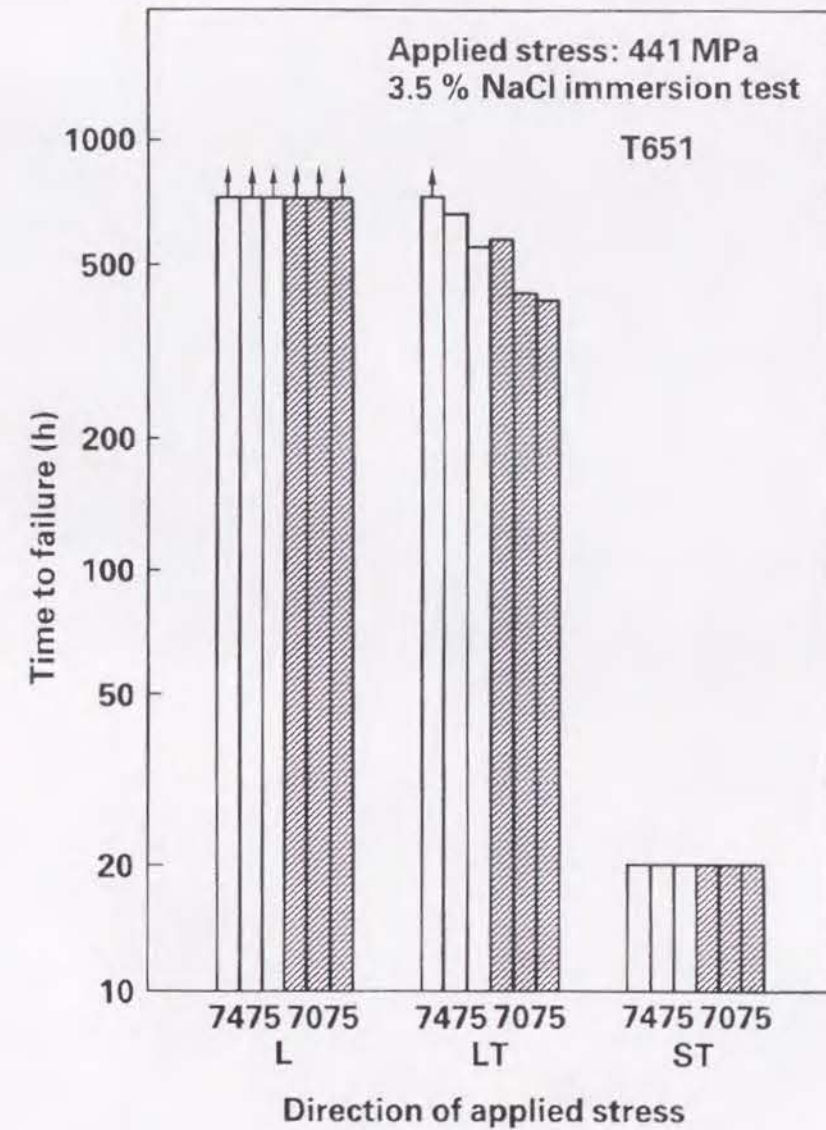


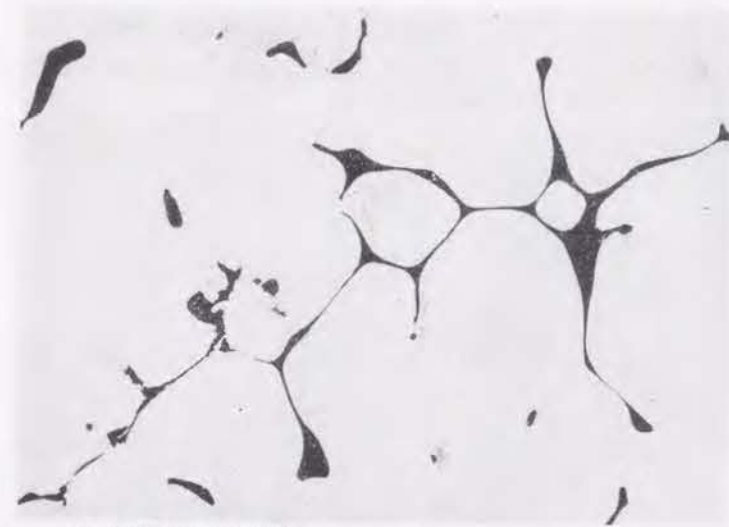
図2-2-16 7475, 7075-T651厚板の応力腐食割れ性に及ぼす負荷応力の方向の影響

2.2.4 考 察

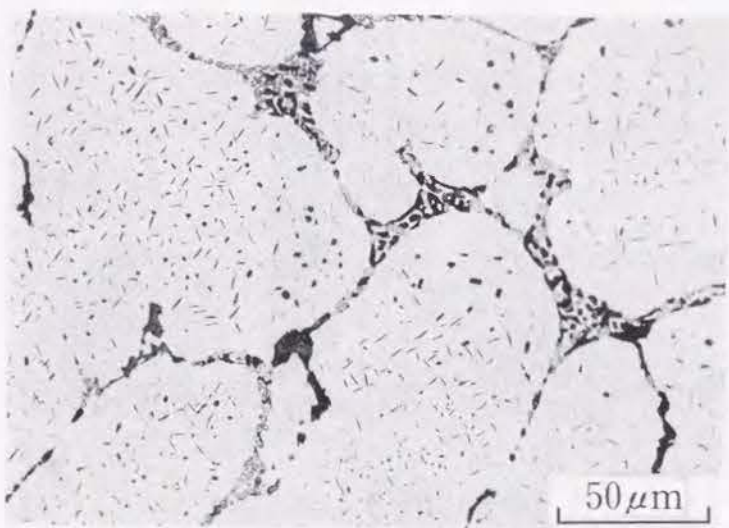
ここでは、特に、破壊靱性に及ぼす不純物、結晶組織や析出相の影響について考察する。

(1) 破壊靱性と共晶系化合物の分散との関係

7075合金鋳塊の均質化熱処理前後のマイクロ組織を、図2-2-17に示す。均質化熱処理前の組織から明らかなように、鋳造時の結晶粒界やセル境界に、成分の偏析が生じている。均質化熱処理によって、一部の溶質元素は粒内に拡散して成分偏析は減少するが、共晶系化合物として結晶粒界やセル境界に残存するものも多い。7475合金鋳塊の場合も同様で、7475合金鋳塊中の化合物のEDS分析結果の一例を、図2-2-18に示す。これらは、主にAl-Cu-Fe系、Al-Cu-Mg系、Mg-Si系の化合物である。組成比からみると、Al₂Cu₃Fe、Al₂CuMg、Al₃CuMg、Mg₂Siと推定される⁶⁾。これら以外にも、Al-Fe-Si系の化合物も存在すると考えられる。これ

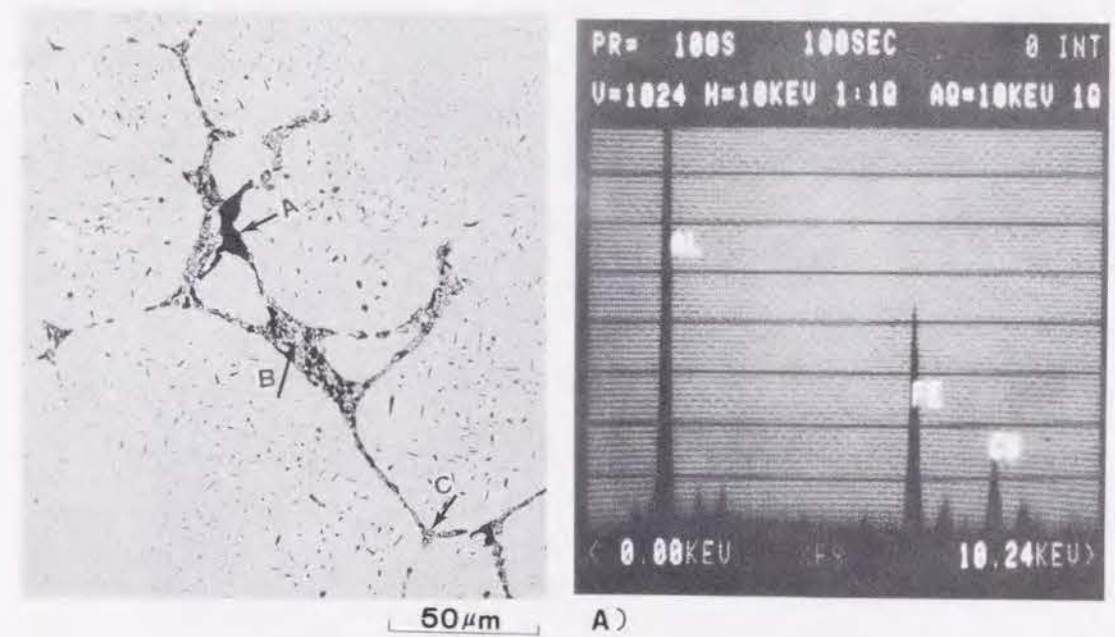


a) 均質化熱処理前

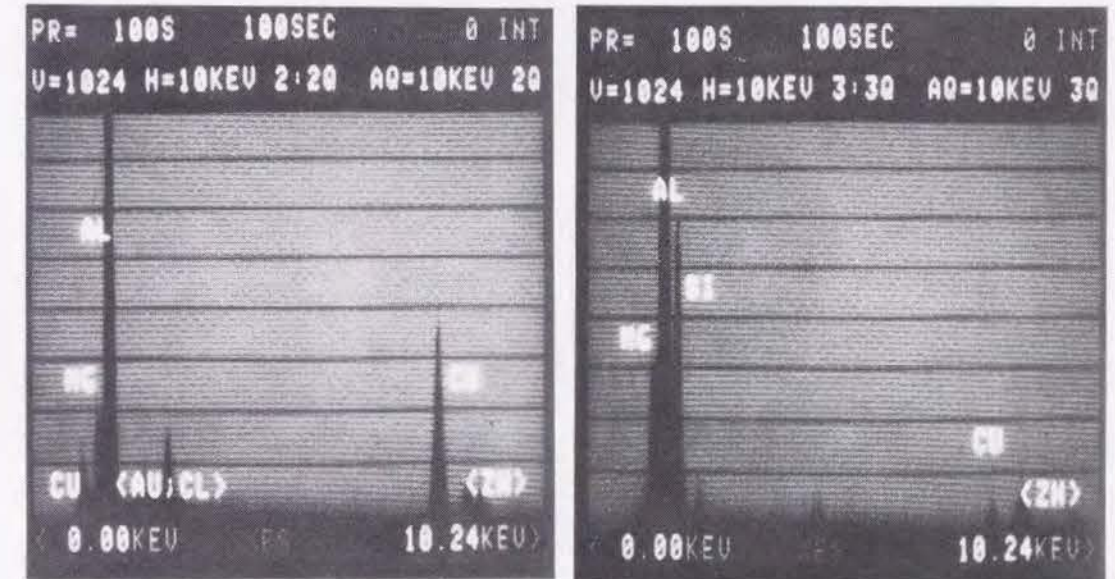


b) 均質化熱処理後

図2-2-17 7075合金鋳塊の均質化熱処理前後のマイクロ組織



A)



B)

C)

図2-2-18 7475合金鋳塊中の共晶系化合物のEDS分析

らの化合物は、均質化熱処理で分解・固溶させるのが望ましいが、上記の共晶系化合物は、特に、数種類共存すると、融点を下げ共晶融解を生じやすいので、鋳塊均質化熱処理温度を高くすることはできない。本研究に用いた鋳塊の共晶融解温度は、約768Kであった。このため、本研究では、鋳塊均質化熱処理温度を753Kとした。圧延等の加工により、上記の化合物が分散したり固溶できる程度に微細になると、共晶融解温度は上がることはよく知られているので、溶体化処理の温度は、鋳塊均質化熱処理温度よりもやや高くなっている。

上記の化合物の量を画像処理により定量的に求めた。この結果を表2-2-6に示す。値は面積率を示している。なお、本研究で用いた画像処理では、約 $0.5\mu\text{m}$ 以上の径が計測可能である。この表からわかるように、鋳塊の化合物の量が圧延材に比べ多い。これは前述したように、圧延加工やその後の熱処理で微細に分散して計測できなかったためか、あるいは固溶したためであると考えられる。

表2-2-6 7475と7075合金中の化合物の面積率 (%)*

合金		7475			7075		
鋳塊		4.608			6.004		
圧延板	測定面	L-LT	LT-ST	L-ST	L-LT	LT-ST	L-ST
	厚板	0.470	0.541	0.508	2.743	2.967	1.971
	薄板	1.176	1.268	0.721	2.133	2.336	2.860

* : 径が約 $0.5\mu\text{m}$ 以上が計測可能

さて、不純物量の少ない7475圧延材の化合物の量は、7075圧延材に比べて、鉄やケイ素を含む共晶系化合物が減少するために、面積率で1/2~1/5に減少している。7475と7075合金の厚板中の化合物分布を示すマイクロ組織を、図2-2-19に示す。

以上のように、共晶系化合物の量が少ないと、図2-2-11にみられるように、破壊靱性値は向上し、共晶系化合物量と破壊靱性値は比較的良好な相関のあることがわかった。このような相関があるのは、鋳造時に晶出する共晶系化合物が、鋳造組織の結晶粒界やセル境界に形成され、その後の加工が十分でないと元の結晶粒界を残したまま再結晶するため、共晶系化合物が結晶粒界に残存しやすいこと、また、共晶系化合物は図2-2-20に示すように脆いことが多いため、き裂の伝播を容易にしていることが考えられる。特に、厚板のST方向の破壊靱性値が小さいのは、図2-2-19からもわかるように、圧延方向に列状あるいは肉厚方向に層状に連なった共晶系化合物の分布に起因するものと考えられる。このき裂の伝播の容易さは、図2-2-12の $da/dn-\Delta K$ 曲線の ΔK の大きい領域で、不純物の多い7075合金のき裂の伝播が速くなることにもあらわれている。また、表2-2-3や図2-2-9に示された厚板のST方向の伸びが、LやLT方向に比べ、極端に低いのも同様に考えられる。

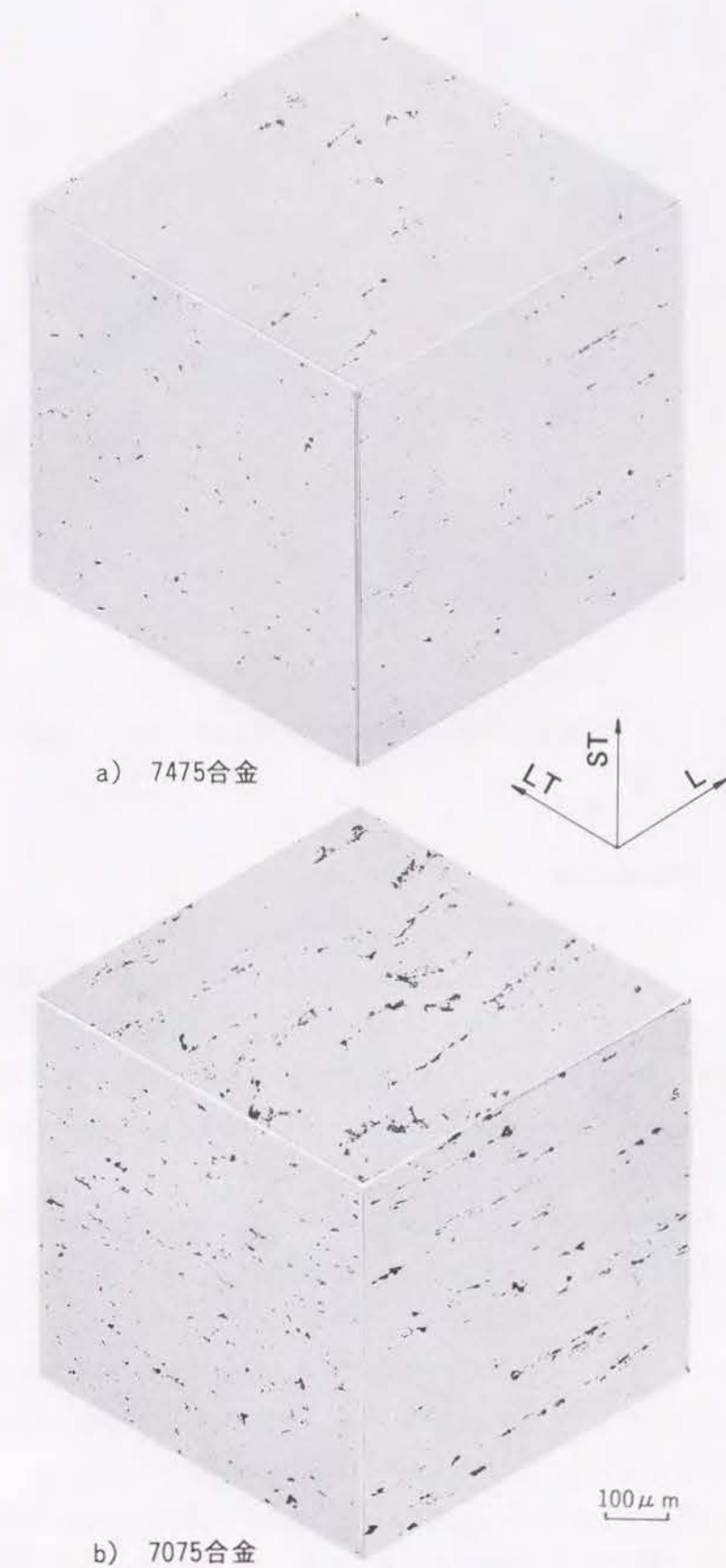
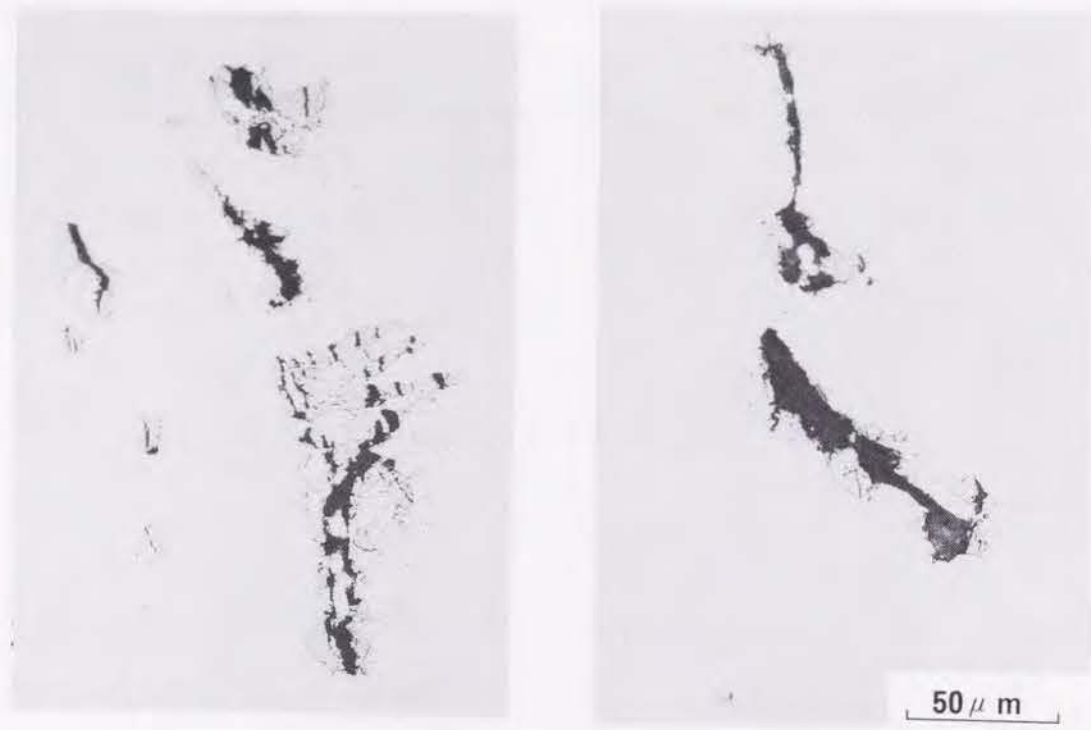


図2-2-19 7475と7075合金の厚板中の化合物分布



⇔ 引張方向

図2-2-20 7075-T651厚板の引張試験後の破断部近傍のマイクロ組織

(2) 破壊靱性と結晶組織の関係

圧延加工により鋳塊の化合物分布は変わるが、同時に、加工と熱処理により結晶粒の形態も変化する。図2-2-21は、7475合金の厚板と薄板の結晶粒の形態を示すマイクロ組織である。厚板は、7475と7075合金ともに、 $t10 \sim 20 \times w100 \times l400 \mu\text{m}$ の扁平な（パンケーキ状）結晶粒組織となり、薄板は $t10 \times w40 \times l40 \mu\text{m}$ の再結晶粒組織となっている。図2-2-22は、7475合金厚板と薄板における板厚中央部の焼入れのままのTEM組織である。厚板では、 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の亜結晶粒を有していることがわかった。

図2-2-23は、7475合金の焼入れのままの状態を、さらに高倍率に拡大したTEM組織である。この焼入れ状態で析出している化合物は、EDS分析からE相 ($\text{Al}_3\text{Mg}_3\text{Cr}_2$)と推定される。このクロム系化合物は、不純物量や板厚に依存せず、ほぼ $0.1 \sim 0.15 \mu\text{m}$ のサイズで、 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の間隔で分散している。この化合物の大半は、鋳塊の均質化熱処理時に析出し、亜結晶粒形成や再結晶粒微細化に寄与している。厚板のT-L方向の破壊靱性値が薄板に比べて大きい、これは厚板では圧延方向に延びた扁平な結晶粒組織となっていて、さらにこの結晶粒内に亜結晶粒を含むことと関連があると考えられる。また、厚板のL-T方向の疲労き裂伝播が薄板のそれに比べて遅いことや、厚板の引張強さが高いことも上記の結晶組織と関係があると考えられる。

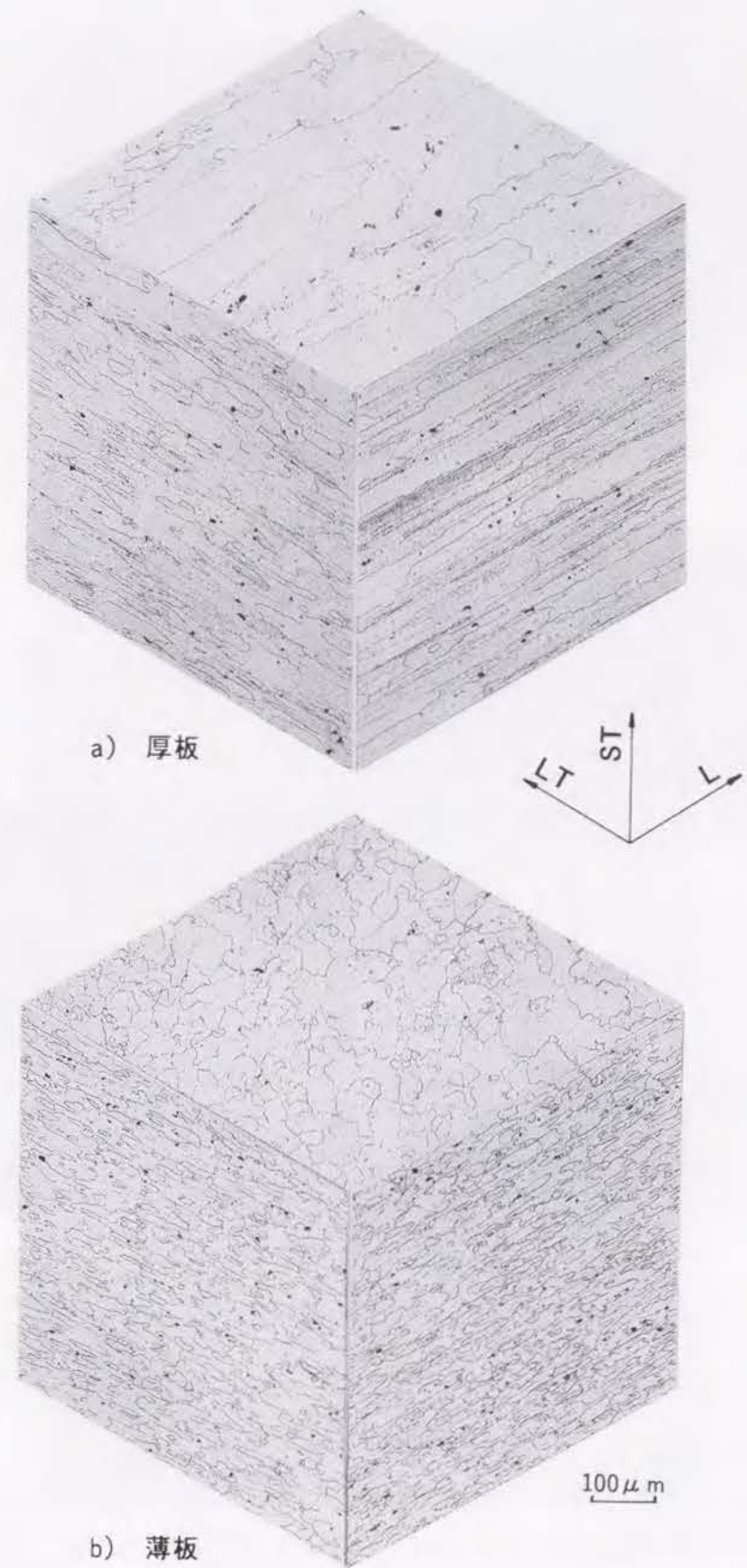


図2-2-21 7475合金(T451)の厚板と薄板の結晶粒の形態

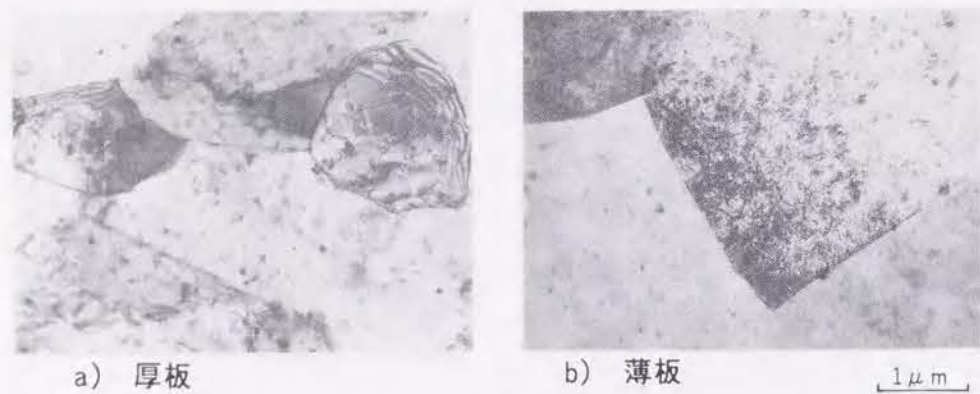


図2-2-22 7475と7075合金厚板と薄板の板厚中央部の焼入れのままのTEM組織

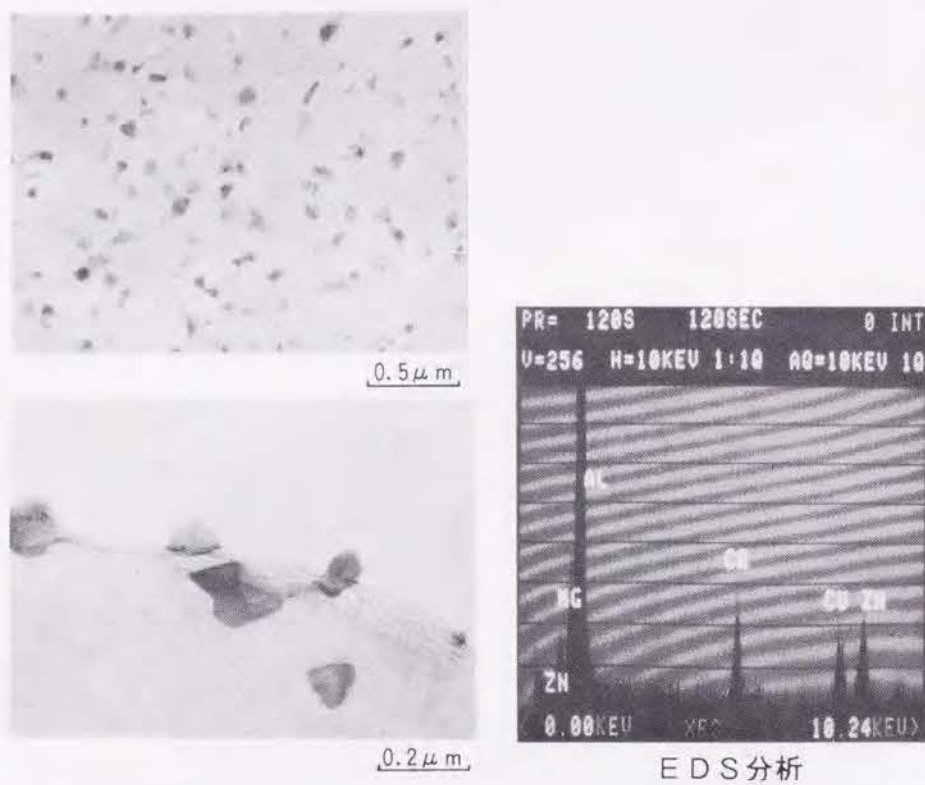
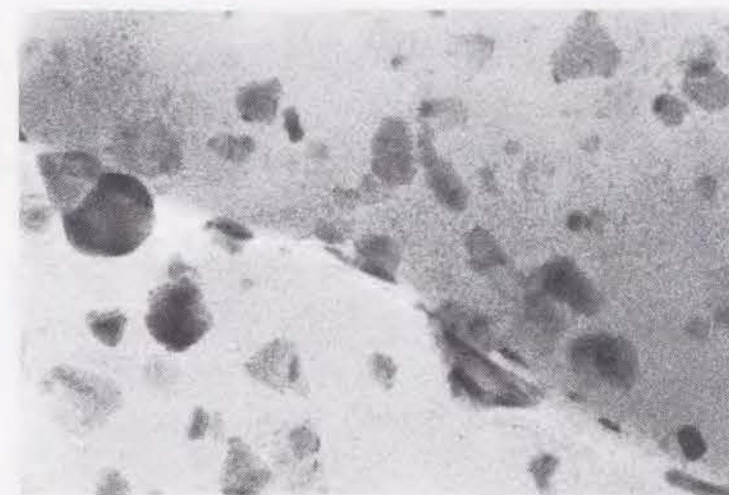


図2-2-23 7475合金のクロム系化合物，E相 ($Al_{18}Mg_3Cr_2$) の分布 (焼入れのまま)

(3) 破壊靱性と析出相

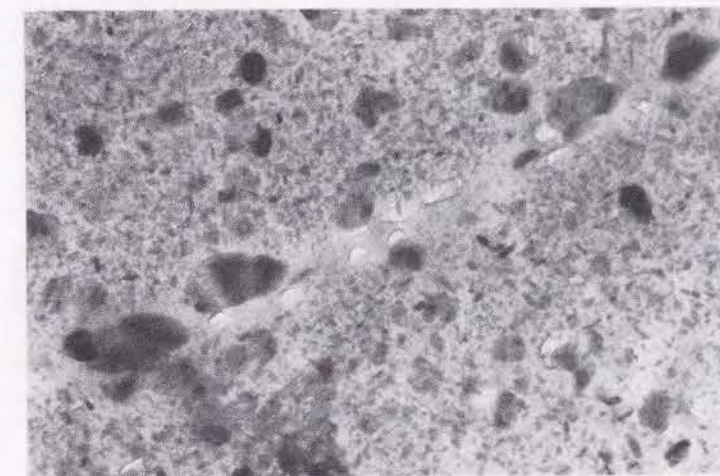
図2-2-24 は，7475合金薄板の時効処理後のTEM組織である。T651からT7351へと過時効になるにつれて，粒内の微細な析出物もそのサイズは大きくなっている。また，粒界においても， $0.1\mu m$ 程度の析出物が過時効になるにつれてその数を増し，かつ大きく成長していることがわかった。この化合物は，主に η' ， η 相 ($MgZn_2$ ，M相) である。この傾向は厚板や7075合金でも同じであった。破壊靱性が過時効処理T7351で向上するのは，粒内の析出相のサイズが大



a) T651



b) T7651



c) T7351

0.2 μm

図2-2-24 7475合金薄板の人工時効処理後のTEM組織

きくなり、変形の均一化が進行することと関連があるものと考えられる。T651では η' 相が析出し、強度は増加するが靱性は低下する。これは、粒内の変形におけるすべり系が析出相の整合性のため限定され、このため不均一変形が生じ剪断破壊しやすいことによる。さらに、時効温度を上げるか時効時間を長くすると、粒界にも平衡相の η 相が析出して、破壊様式が粒内破壊から粒界破壊へと移行し、引張試験での伸びが最も低下する領域となり、破壊靱性も低下することがある。表2-2-5の7075合金厚板のT7651で破壊靱性が低下したのもこのような理由によるものであろう。さらに過時効にすると、粒内の析出相が大きくなり整合性が失われ強度が低下する。これに伴い、粒内の均一変形が増すものと考えられる。しかしながら、図2-2-11に示されているように、T7351でも不純物の多い7075合金の破壊靱性は7475合金ほど向上しなかったが、これは共晶系化合物の分散の影響があるためと思われる。

2.2.5 小 括

7475と7075合金の引張性質、破壊靱性、疲労き裂伝播特性、耐応力腐食割れ性に関する試験結果を、鉄、ケイ素などの不純物元素の観点からまとめると、次の諸点が明らかとなった。

(1) 不純物量が減少すると、第一に、全般に延性が向上した。特に薄板のT651材の伸びが向上した。反対に、不純物元素が多くなると、厚板のT651材ST方向の伸びが低下した。第二に、破壊靱性値が向上した。特にT7351材でその傾向が著しかった。また、薄板よりも厚板の方が高い靱性値を示した。第三に、疲労き裂伝播特性では、 ΔK の大きい領域（不安定破壊の段階）でのき裂の伝播が遅くなった。第四に、耐応力腐食割れ性では、不純物量の影響は小さかった。

(2) 不純物量が減ると破壊靱性値は向上した理由は次のように考えられる。不純物量の少ない7475圧延材の化合物の量は、7075圧延材に比べて鉄やケイ素を含む共晶系化合物が減るために、面積率で1/2~1/5に減少した。これらの共晶系化合物量と破壊靱性値は、比較的良い相関がある。このような相関があるのは、鋳造時に形成される共晶系化合物が、鋳造組織の結晶粒界やセル境界に形成され、その後の加工で元の結晶粒界を残したまま再結晶しやすいために、共晶系化合物が結晶粒界に残存しやすく、また共晶系化合物は脆いことが多いため、き裂の伝播を容易にしていると考えられる。特に、厚板のST方向の破壊靱性値が小さいのは、圧延方向に列状あるいは肉厚方向で層状に連なった共晶系化合物の分布に起因するものと考えられる。

(3) 厚板の破壊靱性値が薄板に比べて大きかったのは、厚板では、扁平な結晶粒組織となっているため異方性が顕著で、さらに、この結晶粒内に亜結晶粒を含むことと関連があると考えられる。これは厚板のL-T方向の疲労き裂伝播が遅いことや、厚板の引張強さが高いことも関係があると考えられる。

(4) 過時効処理T7351で破壊靱性が向上するのは、粒内の析出相のサイズが大きくなり変形の均一化が進行することと関連があると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 葎田雄二郎, 笹島幹雄: 軽金属, 33 (1983), 749.
- 2) 馬場義雄, 宇野照生, 吉田英雄: 住友軽金属技報: 21 (1980), 123.
- 3) U. S. Patent 3,791,880 (1974).
- 4) 革新航空機技術開発に関する研究調査, 日本航空宇宙工業会, No.603 (1982), 77.
- 5) 村上裕則, 大南正瑛: 破壊力学入門, オーム社, 1979, 121.
- 6) M. Buratti and E. di Russo: Alluminio, 48 (1979), 31.

2.3. 総括

本章では、不純物元素の制御による高延性化・高靱性化について検討した。その結果、次のことが明らかになった。

第一に、工業的純アルミニウムにおいては、不純物元素として含まれているケイ素を粒内に析出させておくことが、延性向上にとって重要であることがわかった。固溶したケイ素を、加工熱処理により転位セルなどの格子欠陥上に析出させ、かつ粒界移動で粒内に析出した状態にできることが、本研究で明らかになった。さらに、加工熱処理の途中で固溶した鉄と結合させ、金属間化合物として析出させる中間焼鈍も、延性向上にとって重要であることがわかった。

第二に、工業的高力アルミニウム合金においては、鉄やケイ素の不純物量を減少させることで、高力アルミ合金の靱性や疲労き裂伝播抵抗の向上することが明らかになった。高力アルミ合金では、不純物元素は主要な添加元素である銅やマグネシウムと結合して、共晶系化合物として晶出していることが多い。これらの化合物は、脆くて圧延で分散するが、加工度の小さい厚板では、加工熱処理後でも元の結晶粒界に残存し、き裂の伝播を容易にしていることがわかった。このため、不純物元素を減少させることで、晶出物の量を減らすことができ、靱性ならびに疲労き裂伝播抵抗を向上させることが可能になった。

以上をまとめると、純アルミニウムでは、固溶した不純物は加工熱処理で単体あるいは化合物として粒内に析出させることにより、高力アルミニウム合金では、鑄造時の晶出物を減らすことにより、延性や靱性を向上させることが可能であることがわかった。

第3章 微量添加元素による強度・靱性向上に関する研究

3.1 Al-Zn-Mg-(Cu)系合金の高強度化・耐応力腐食割れ性向上に及ぼすジルコニウム元素添加の影響

3.1.1 目的

近年、一般溶接構造用のAl-Zn-Mg系合金(7003, 7021)のみならず、航空機用のAl-Zn-Mg-Cu系合金(7010, 7050)にも、微量添加元素としてクロムにかわってジルコニウムが用いられようになってきている¹⁾。その最大の理由は、ジルコニウム添加合金はクロム添加合金ほど焼入れ感受性が敏感でなく、したがって、強度の改善が比較的容易であり、しかも耐応力腐食割れ性にすぐれているからと考えられる。

通常、ジルコニウム添加量は0.1~0.2%であるが、その下限値と上限値ではその効果にかなりの差のあることが予想されるし、鑄塊の均質化熱処理などによってもかなりの影響を受けるものと思われるが、これまでその詳細は明らかにされていない。また、ジルコニウムの焼入れ感受性あるいは耐応力腐食割れ性に影響する程度が、クロムと異なる理由についても明確ではない。クロム添加合金は焼入れ感受性に敏感である。言い換えると、焼入れ性が悪い。この理由として、溶体化処理温度でも不溶性のまま存在するクロム系化合物(Al₃Mg₂Cr₃)とマトリックスの界面(misfit surface)に、溶質原子が徐冷中に平衡相として優先析出し、その後の時効硬化に寄与しないためと考えられている²⁾³⁾が、ジルコニウムの作用についてはあまり明確ではない⁴⁾。

本研究では、Al-Zn-MgおよびAl-Zn-Mg-Cu系合金の強度と耐応力腐食割れ性を向上させる最適なジルコニウム添加量と鑄塊熱処理条件を調査し、本系合金におけるジルコニウムの役割について、クロム添加合金⁵⁾と比較検討する。

3.1.2 実験方法

高純度アルミニウム地金をベースとして、Al-6%Zn-1.8%Mg合金とAl-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu合金に、それぞれジルコニウムを添加しない試料と0.1, 0.2, 0.3%添加した試料を、さらに、比較合金として、Al-6%Zn-1.8%Mg-0.22%Cr合金を造塊した。鑄塊はt100×w200×ℓ800mmの小型連鑄塊で、各試料の化学成分の分析結果を、表3-1-1に示す。各鑄塊を長さ方向に切断して、厚さ16mmのスライスとして、それぞれ空気炉中で623, 673, 723, 773, 823Kに24h保持し、温度の影響を調べた。特に、723Kでは8, 16, 96h保持も追加して、時間の影響についても調べた。空気炉では昇温時間に約6h要し、所定時間保持後焼入した。熱間圧延は、ジルコニウムの析出をできるだけ抑えるために、623Kで加工し、一方向に厚さ2mmまで圧延した。その後、さらに1mmまで冷間加工して、最終の試験板厚とした。時効特性を調べるために、引張試験を行った。引張試験用に、圧延方向に沿って長さ200mm、幅20mmの板を採取して熱処理した。溶体化処理は、723Kで2h保持後水冷した。人工時効は、焼入れ後室温で

表3-1-1 Al-6%Zn-1.8%Mg-(1.5%Cu)系合金の化学成分 (mass%)

合金番号	Zn	Mg	Cu	Zr	Cr	Si	Fe	Al
1	5.93	1.80	—	0.01	—	<0.01	<0.01	bal.
2	5.98	1.81	—	0.10	—	<0.01	<0.01	bal.
3	5.95	1.85	—	0.18	—	<0.01	<0.01	bal.
4	5.92	1.84	—	0.31	—	<0.01	<0.01	bal.
5	5.91	1.85	1.55	0.01	—	<0.01	<0.01	bal.
6	5.92	1.86	1.52	0.10	—	<0.01	<0.01	bal.
7	6.01	1.85	1.52	0.20	—	<0.01	<0.01	bal.
8	6.00	1.88	1.58	0.30	—	<0.01	<0.01	bal.
9	5.93	1.85	—	—	0.22	<0.01	<0.01	bal.

7日間放置し、その後423Kで焼戻し処理を行った。熱処理した試験片を、平行部12.5mm、ゲージ長さ50mmに成形して、引張試験片とした。なお、焼入れ感受性についても、焼入れ時の冷却速度を変えて調べた。調査方法は、723K×2hの溶体化処理後、0.1、1、10K/sの平均冷却速度（723Kから473Kまでの平均速度）で冷却して、水冷時の強度（硬度）と比較した。室温で1ヵ月放置した試料（T4材）については硬度（Hv）で、室温放置7日後423K×8hで焼戻した試料（T6材）については耐力で比較した。応力腐食割れ試験には、引張試験と同様に、圧延方向に沿って長さ200mm、幅20mmの試験片を採取して、723K×2hの溶体化処理後水冷し、室温放置7日後に423K×8hの焼戻した試験片を用いた。応力腐食割れ試験は、試験片を内半径12.5mmで180°曲げ加工し、圧延方向に沿って引張応力を負荷して（定ひずみ状態）、クロム酸混合液（CrO₃: 36kg・m⁻³, K₂Cr₂O₇: 30kg・m⁻³, NaCl: 3kg・m⁻³）中で30min煮沸した。煮沸後、ダイマークチェックにて割れの発生状況を調べた。

ジルコニウムの役割を調べるために、JEM 200CX分析電子顕微鏡を用いて、ジルコニウム化合物の同定や分散状態を観察した。TEM試料は、熱処理を施した1mm厚の板を50μmまでペーパーで研磨し、その後、窓枠法にて電解研磨して作成した。

3.1.3 実験結果

(1) 時効特性

図3-1-1は、代表的な鋳塊均質化熱処理を行ったとき、Al-Zn-Mg系合金（以下三元合金と呼称）およびAl-Zn-Mg-Cu系合金（以下四元合金と呼称）について、耐力に関する423Kでの時効曲線に及ぼすジルコニウム添加量の影響を示している。三元合金では、0.1~0.3%Zrの添加によりピーク時効が若干短時間側に移動し、ピーク時の耐力が40~50MPa上昇した。四元合金では、0.1%Zrの添加による効果はほとんど認められず、0.2~0.3%Zrの添加により、ピー

ク時の耐力が約30MPa上昇した。図3-1-2は、423Kの時効で最高の耐力値を示した0.2%Zr添加合金の時効曲線を示す。423K時効での最高強度到達時間は、三元合金では3~8h、四元合

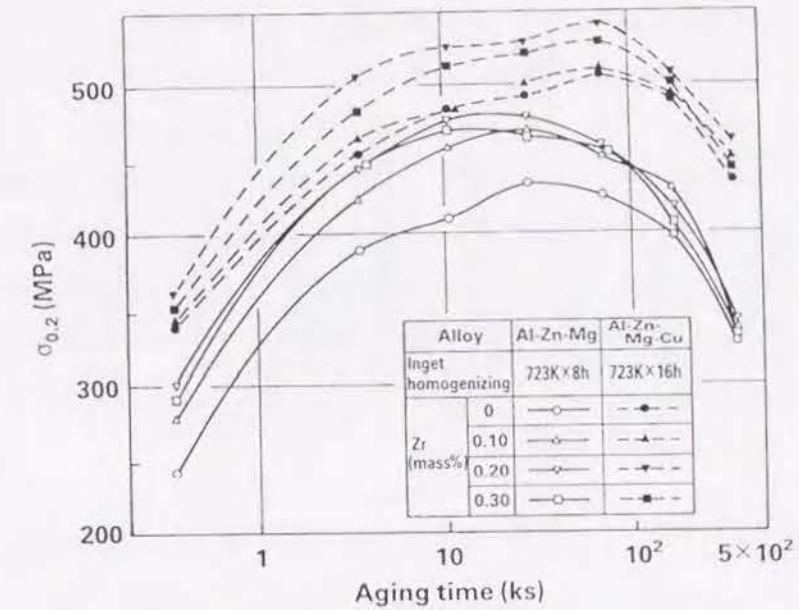


図3-1-1 Al-Zn-Mg系合金およびAl-Zn-Mg-Cu系合金の423Kでの時効曲線に及ぼすジルコニウム添加量の影響

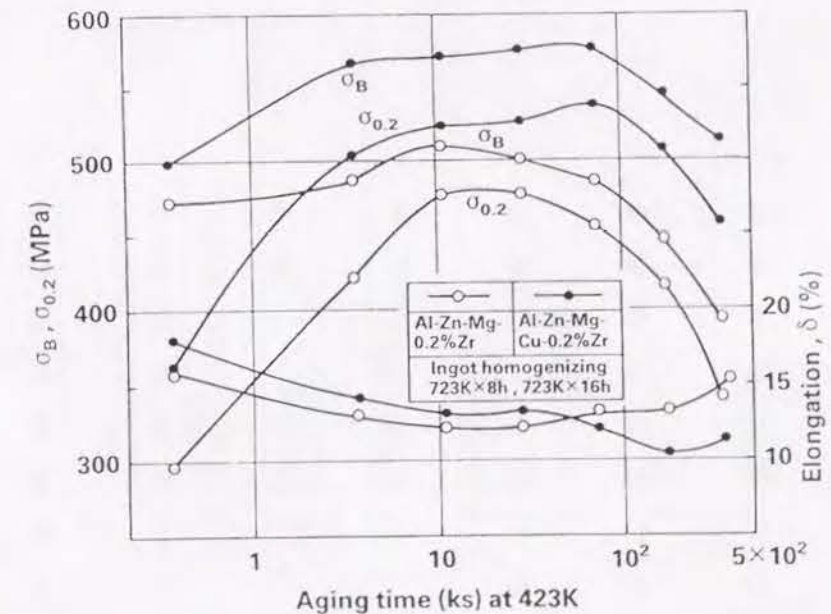


図3-1-2 0.2%Zr添加合金の423Kでの引張性質に関する時効特性

金では8~16hで、それぞれの引張強さは510MPaおよび580MPaであった。伸びは、最高強度を少し過ぎた時間で最も低下していた。

次に、ジルコニウムを含む合金について、時効特性と鑄塊の均質化熱処理の関係を調べた。図3-1-3 および図3-1-4 は、0.2%Zrを添加した三元合金と四元合金について、それぞれ焼入れ後室温で1ヶ月時効した後の、引張性質と鑄塊均質化熱処理の関係を示したものである。いずれも、623~823Kの鑄塊均質化熱処理により、強度は増大し、伸びは減少したが、723Kでの影響が最も著しいことがわかった。鑄塊均質化熱処理なしのものに比べて、三元合金では、723K×8hの鑄塊均質化熱処理により、引張強さが90MPa増大し、四元合金では、723K×16hの鑄塊均質化熱処理により、引張強さが5MPa増大した。図3-1-5 および図3-1-6 は、0.2%Zrを添加した三元合金と四元合金について、それぞれ、423Kでの時効曲線のピーク時の引張性質に及ぼす鑄塊均質化熱処理の影響を示している。室温時効の場合と同じ傾向で、鑄塊均質化熱処理が723Kの場合の影響が最も著しかった。723Kで鑄塊均質化熱処理して作られた板の引張強さは、鑄塊均質化熱処理なしのものに比べて、三元合金(723K×8h)では70MPaの増大、四元合金(723K×16h)では50MPaの増大が認められた。

(2) 応力腐食割れ性

応力腐食割れ性に及ぼすジルコニウム添加と鑄塊均質化熱処理の影響を、表3-1-2 に示す。

表3-1-2 応力腐食割れ性におよぼすジルコニウム添加
およびクロム添加と鑄塊均質化熱処理の影響

合金 番号	均質化 熱処理 なし	623K	673K	723K			773K	823K
		24h	24h	8h	16h	24h	24h	24h
1	●	●	●	●	●	●	●	●
2	●	●	●	●	●	●	●	●
3	●	●	○	○	○	●	●	●
4	●	●	○	○	○	●	●	●
5	●	●	●	●	●	●	●	●
6	●	●	●	●	●	●	●	●
7	●	●	●	○	○	●	●	●
8	●	●	●	○	○	●	●	●
9	●	●	●	●	●	●	●	●

割れの程度：割れ ● - ● - ● - ● - ○ 割れなし

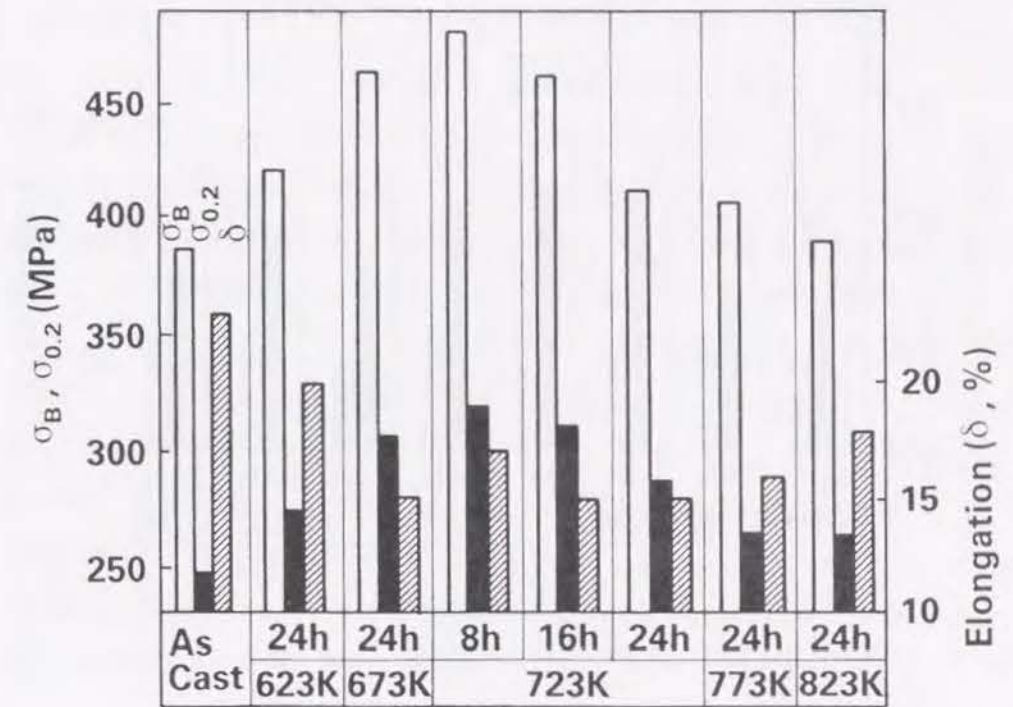


図3-1-3 0.2%Zr添加した三元合金のT4材の引張性質に及ぼす鑄塊均質化熱処理の影響

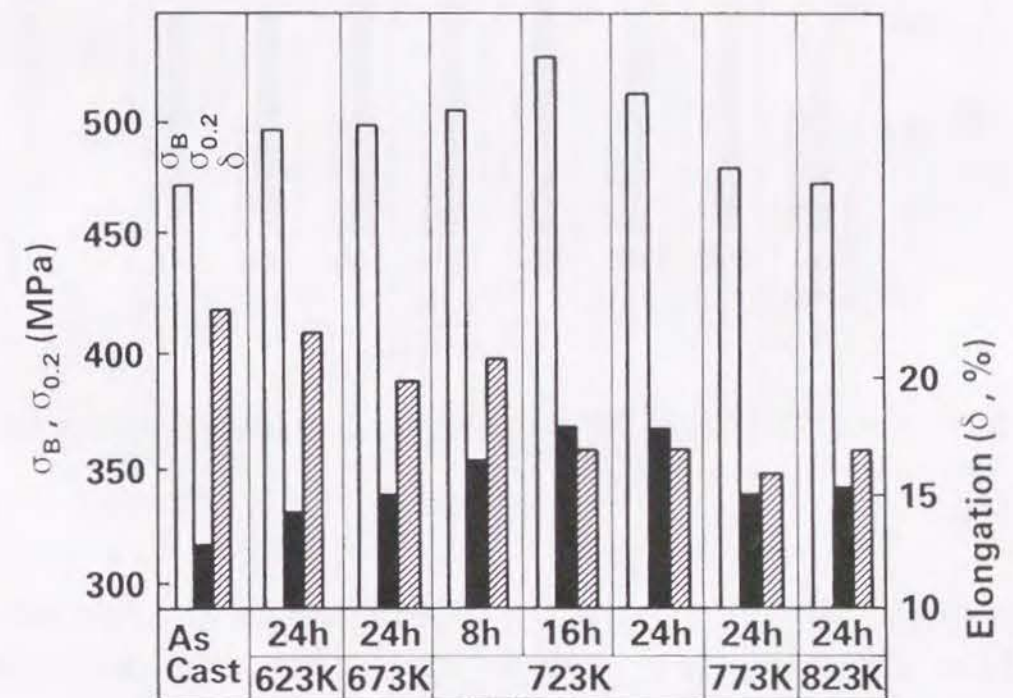


図3-1-4 0.2%Zr添加した四元合金のT4材の引張性質に及ぼす鑄塊均質化熱処理の影響

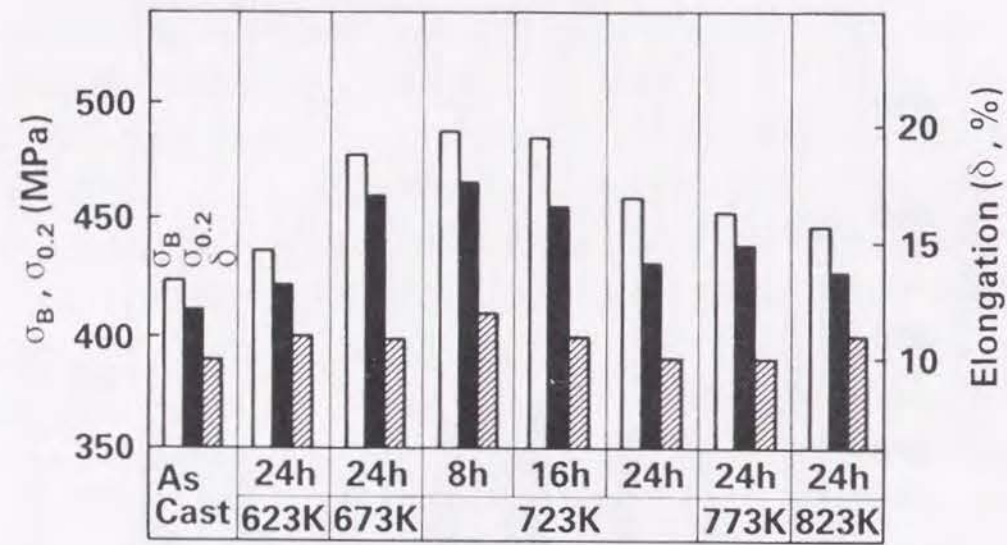


図3-1-5 0.2%Zr添加した三元合金のT6材の引張性質に及ぼす鋳塊均質化熱処理の影響

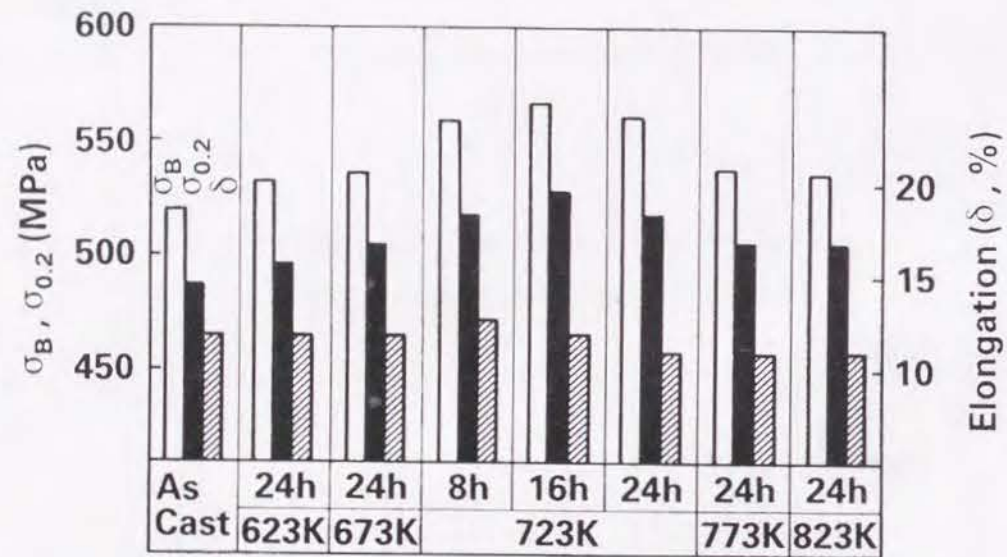


図3-1-6 0.2%Zr添加した四元合金のT6材の引張性質に及ぼす鋳塊均質化熱処理の影響

423Kで8h焼戻した試料をループ状に曲げ、クロム酸混合液で促進試験を行い、割れを五段階で評価した。三元合金、四元合金ともに、0.1%Zr添加では、割れが発生し、耐応力腐食割れ性は充分ではなく、全く応力腐食割れを生じないためには、ジルコニウム量が約0.2%あるいはそれ以上必要であり、しかも、鋳塊の均質化熱処理として、三元合金では、673K×24hあるいは723K×8~16h、四元合金では、723K×8~16hが最適であることがわかった。

(3) 焼入れ感受性

焼入れ感受性に及ぼすジルコニウム添加と鋳塊均質化熱処理の影響については、三元合金についてのみ検討した。図3-1-7および図3-1-8は、焼入れ後室温で1ヶ月時効したT4材と、焼入れ後室温で1週間放置した後423Kで8h焼き戻したT6材について、それぞれの焼入れ感受性に及ぼすジルコニウム添加と鋳塊均質化熱処理の影響を調べた結果である。横軸は、723Kから473Kまでの平均冷却速度で、縦軸は、水冷材(10³K/s以上)の時効後の硬度あるいは耐力を100として、徐冷材(10⁻¹~10K/s)の耐力を百分率で示したものである。通常の押出材の冷却速度が1~3K/s程度では、水冷材に比べてほとんど強度低下は認められないが、冷却速度が0.1K/sでは、0.2%Zrの添加でかなりの強度低下が認められた。すなわち、T4材では、Zrが無添加の純三元合金が水冷材の95%に対して、0.2%Zr添加材では77%にまで低下した。一方、423K時効材では、純三元合金が水冷材の90%に対して、0.2%Zr添加材では61%にまで低下した。鋳塊均質化熱処理によってもかなりの影響を受け、673~723K×8~24h熱処理したもの

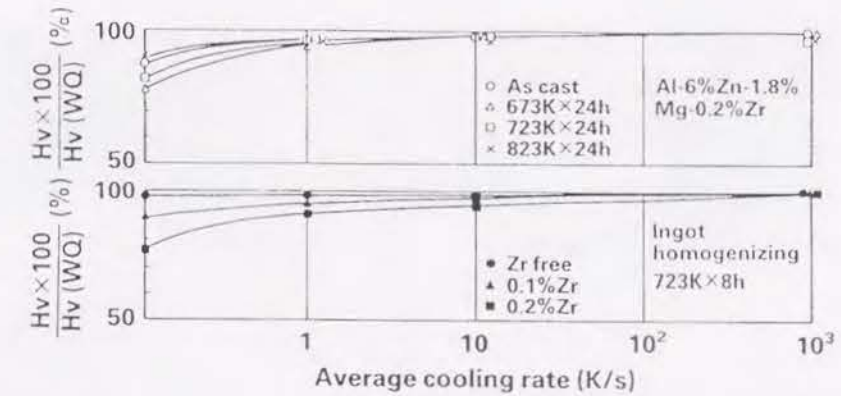


図3-1-7 Al-6%Zn-1.8%Mg系合金T4材の焼入れ感受性におよぼすジルコニウム添加量と鋳塊均質化熱処理の影響

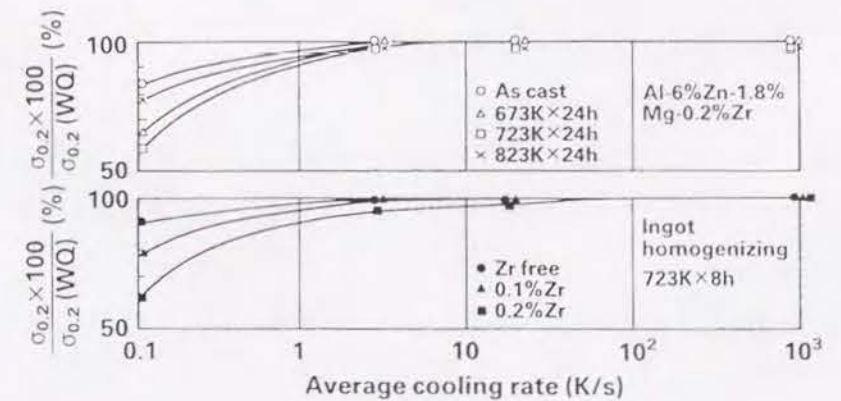


図3-1-8 Al-6%Zn-1.8%Mg系合金T6材の焼入れ感受性におよぼすジルコニウム添加量と鋳塊均質化熱処理の影響

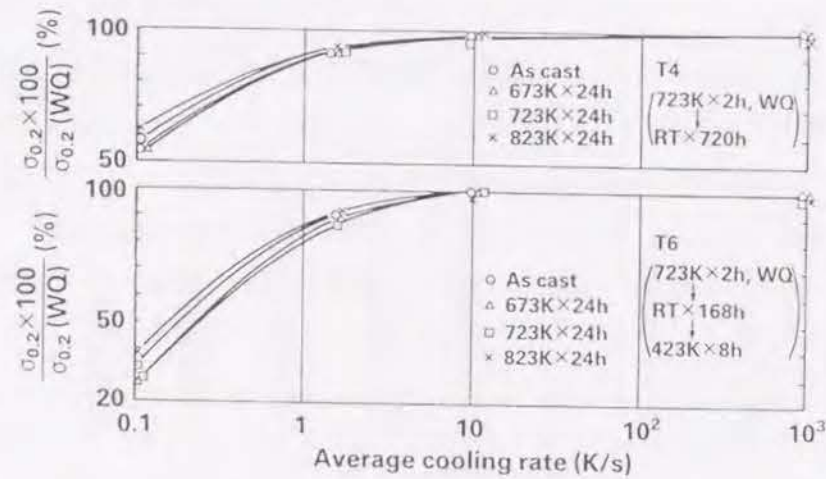


図3-1-9 クロム添加合金のT4, T6材の焼入れ感受性に及ぼす鋳塊均質化熱処理の影響

は、特に強度低下が著しかった。

図3-1-9は、クロム添加合金のT4, T6材の焼入れ感受性に及ぼす鋳塊均質化熱処理の影響を示す。冷却速度が0.1K/sの時、T4材で水冷材の耐力の50~60%、T6材で25~40%となった。したがって、焼入れ感受性は、クロム添加材の方がジルコニウム添加材よりも敏感である。以上のように、ジルコニウムの添加により焼入れ感受性は敏感になるが、クロムの添加に比べるとその影響はかなり小さい。この影響の違いについては後で考察する。

3.1.4 考察

実験結果から、Al-Zn-Mg系三元合金あるいはAl-Zn-Mg-Cu系四元合金の強度と耐応力腐食割れ性改善には、0.1%Zr添加では充分ではなく、約0.2%Zrの添加と、鋳塊の均質化熱処理として、723K×8~16h必要であることが明らかになった。また、この場合クロム添加の影響ほど顕著ではないが、焼入れ感受性に若干の影響を与えることも明らかになった。以下には、組織観察の結果をもとに、それぞれの理由について考察する。

(1) ジルコニウム添加合金の金属組織学的特徴

a. 鋳塊の組織

図3-1-10は、鋳塊の顕微鏡組織に及ぼすジルコニウム添加量と均質化熱処理条件の影響を示す。三元合金と四元合金の結果はほぼ同じなので、前者についてのみ示す。0.2%Zrが添加されると、鋳塊の結晶粒は100μm以下の大きさに微細化される。0.3%Zr添加材には、50~100μmの化合物が晶出していて、EPMAで分析した結果、ジルコニウムとアルミニウムが確認されたので、AlZrと推定される。このEPMAの結果を、図3-1-11に示す。図3-1-12と図3-1-13は、0.2%Zrが添加された三元合金と四元合金の鋳塊均質化熱処理の効果をも、EPMAで分析した結果である。マグネシウムと亜鉛については、673K×24h以上の均質化熱処理ではぼ

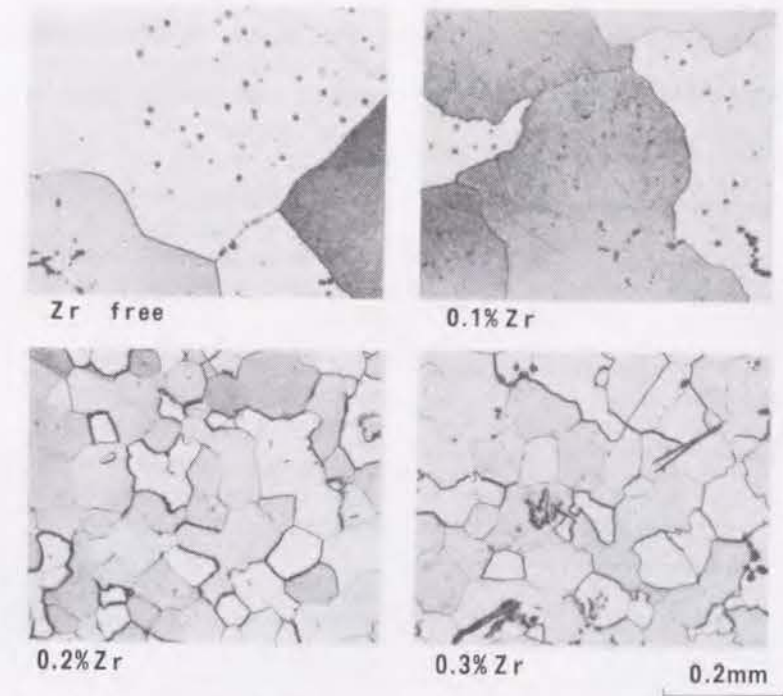


図3-1-10 鋳塊のマイクロ組織に及ぼすジルコニウム添加量の影響

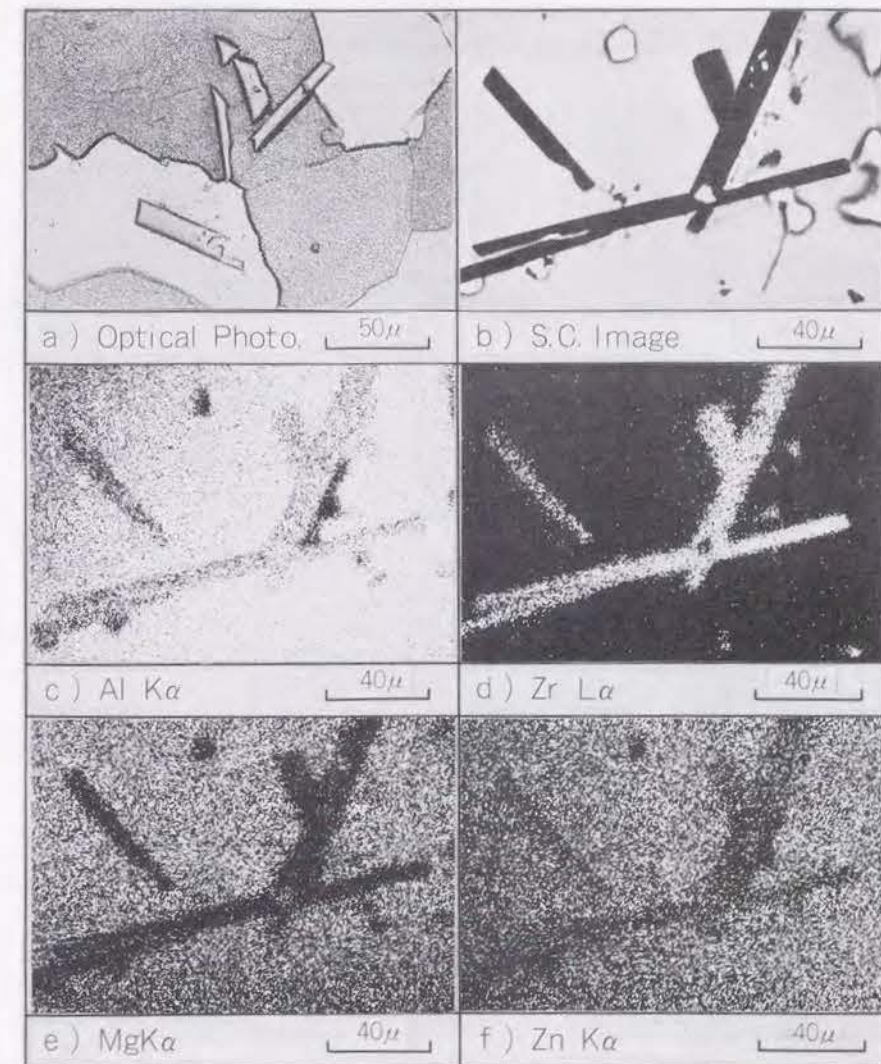


図3-1-11 巨大晶出化合物のEPMA分析、a)はb)~f)と異なる場所のマイクロ組織

均一に拡散するが、銅については、均一に拡散するためには、最低723K×8hの均質化熱処理が必要であることが明らかになった。

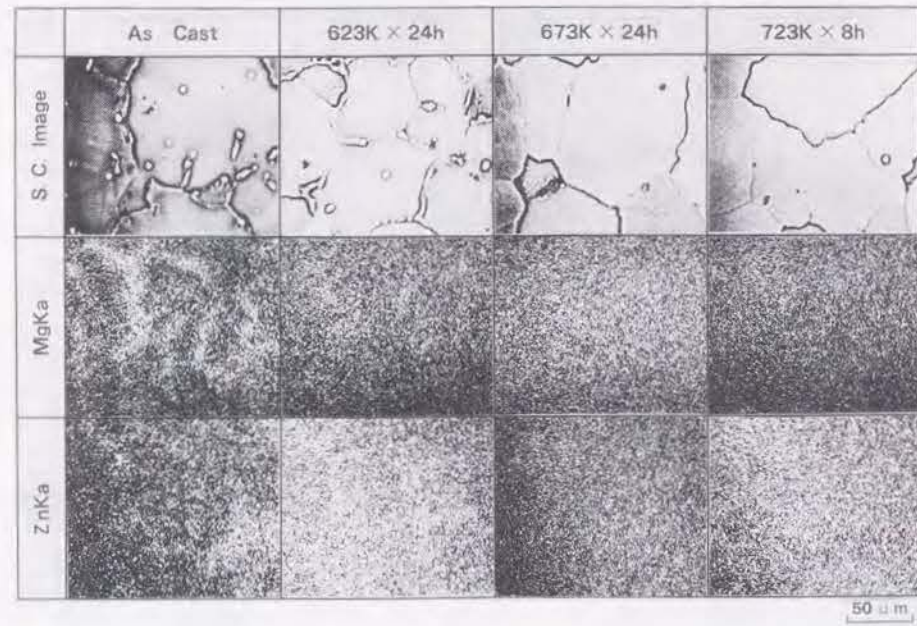


図3-1-12 0.2%Zr添加の三元合金の成分偏析に及ぼす均質化熱処理の影響

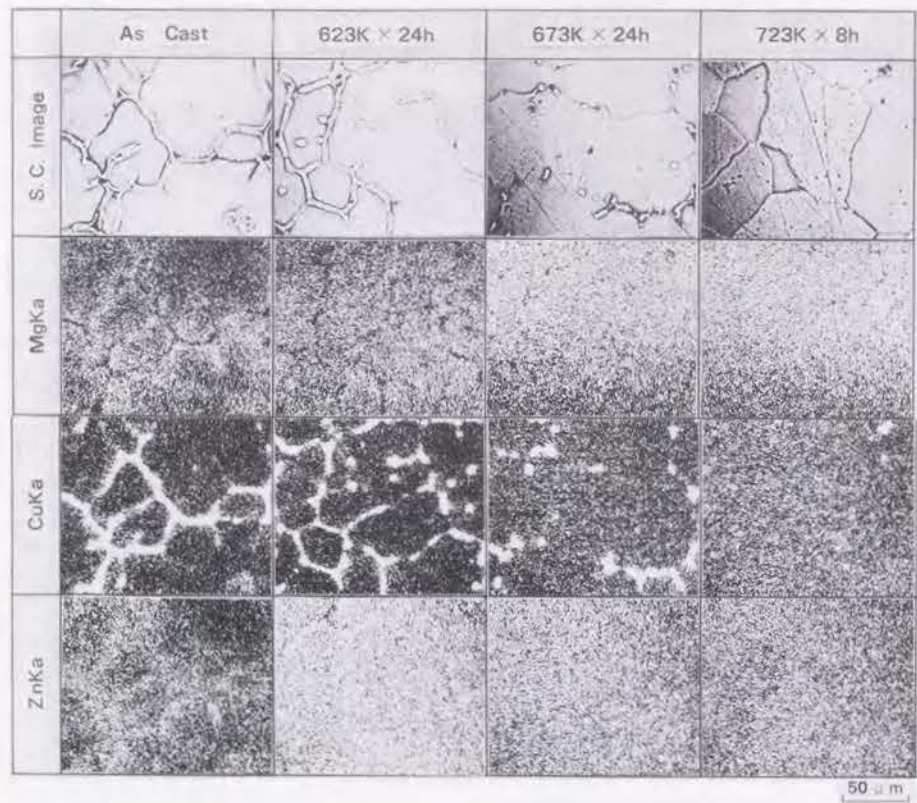


図3-1-13 0.2%Zr添加の四元合金の成分偏析に及ぼす均質化熱処理の影響

b. 圧延板の組織

図3-1-14は、三元合金板材の断面顕微鏡組織に及ぼすジルコニウム添加量と鋳塊均質化処理の影響を示している。ジルコニウムが添加されないと、鋳塊組織と同様200~400 μ m程度の大きな等軸の再結晶粒となる。一方、ジルコニウムが添加されると、大部分が圧延方向に細長く伸びた繊維状組織(亜結晶粒からなる非再結晶組織)あるいは再結晶組織となる。この細長く伸びた再結晶粒の大きさは、ジルコニウムの添加量によって変わり、0.1%Zrでは、圧延方向で200~400 μ mの大きさ、0.2%Zrでは、200 μ mあるいはそれ以下となる。なお、0.3%Zr添加材の組織は、0.2%Zr添加材とほとんど変わらないので、写真は省略した。また、ジルコニウムの添加量の少ないほど、あるいは均質化熱処理温度が高温で時間が長いほど、再結晶粒になりやすい。こうした結晶粒に及ぼす鋳塊均質化熱処理条件の影響を、0.2%Zrを含む三元合金および四元合金についてさらに詳しく調べたのが、図3-1-15および図3-1-16である。三元合金では、鋳造のまま、あるいは623K×24hの均質化熱処理材は、ほぼ完全な再結晶組織を示しており、結晶粒径は50~100 μ mと比較的小さい。均質化熱処理温度が673~723Kでは、

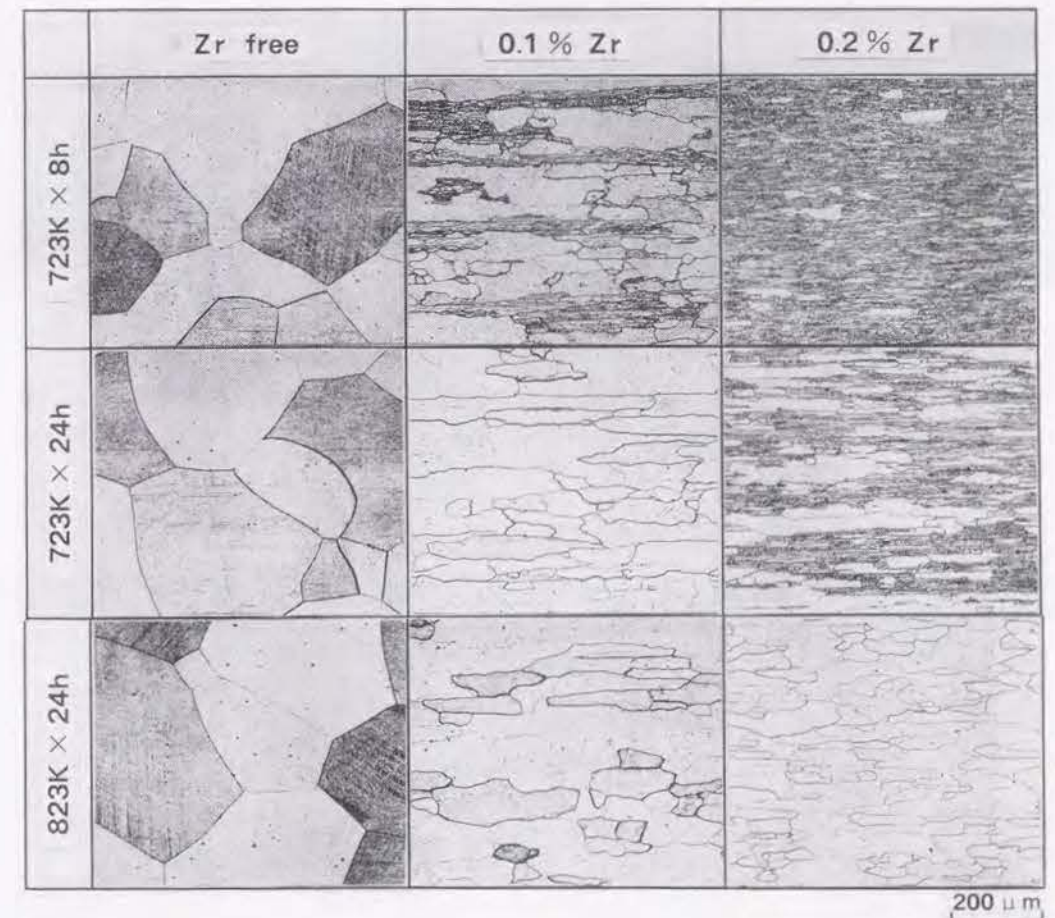


図3-1-14 三元合金板材の断面マイクロ組織に及ぼすジルコニウム添加量と鋳塊均質化熱処理の影響

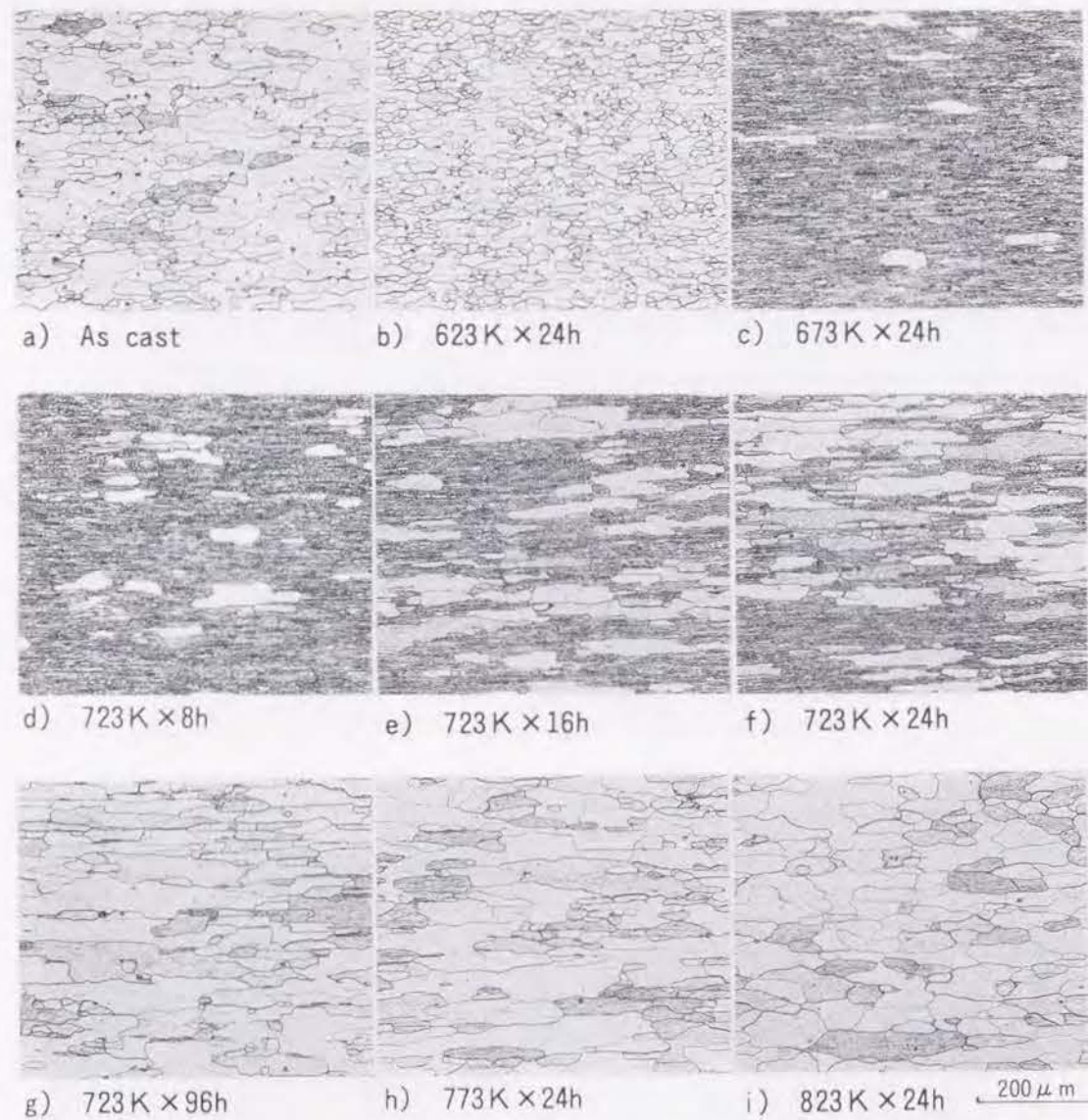


図3-1-15 0.2%Zr添加の三元合金の断面マイクロ組織に及ぼす鋳塊均質化熱処理の影響

再結晶が完了せず繊維状組織が残存する。673 K × 24h または 723 K × 8h では、再結晶粒が少なく、大部分が繊維状組織となっている。723 K × 96h、あるいは 773 K 以上で均質化熱処理したものは、再びほぼ完全な再結晶組織となっており、結晶粒径は 100~200 μm とやや粗大化している。四元合金の場合も、三元合金と傾向は似ているが、繊維状組織の残存がかなり少ないのが特徴である。

これに対しクロム添加合金では、鋳塊均質化温度に依らず圧延材の熱処理後の組織は再結晶している。その結晶粒径は、均質化温度が 673 K 以上では、図3-1-17に示すように 100~200 μm であった。

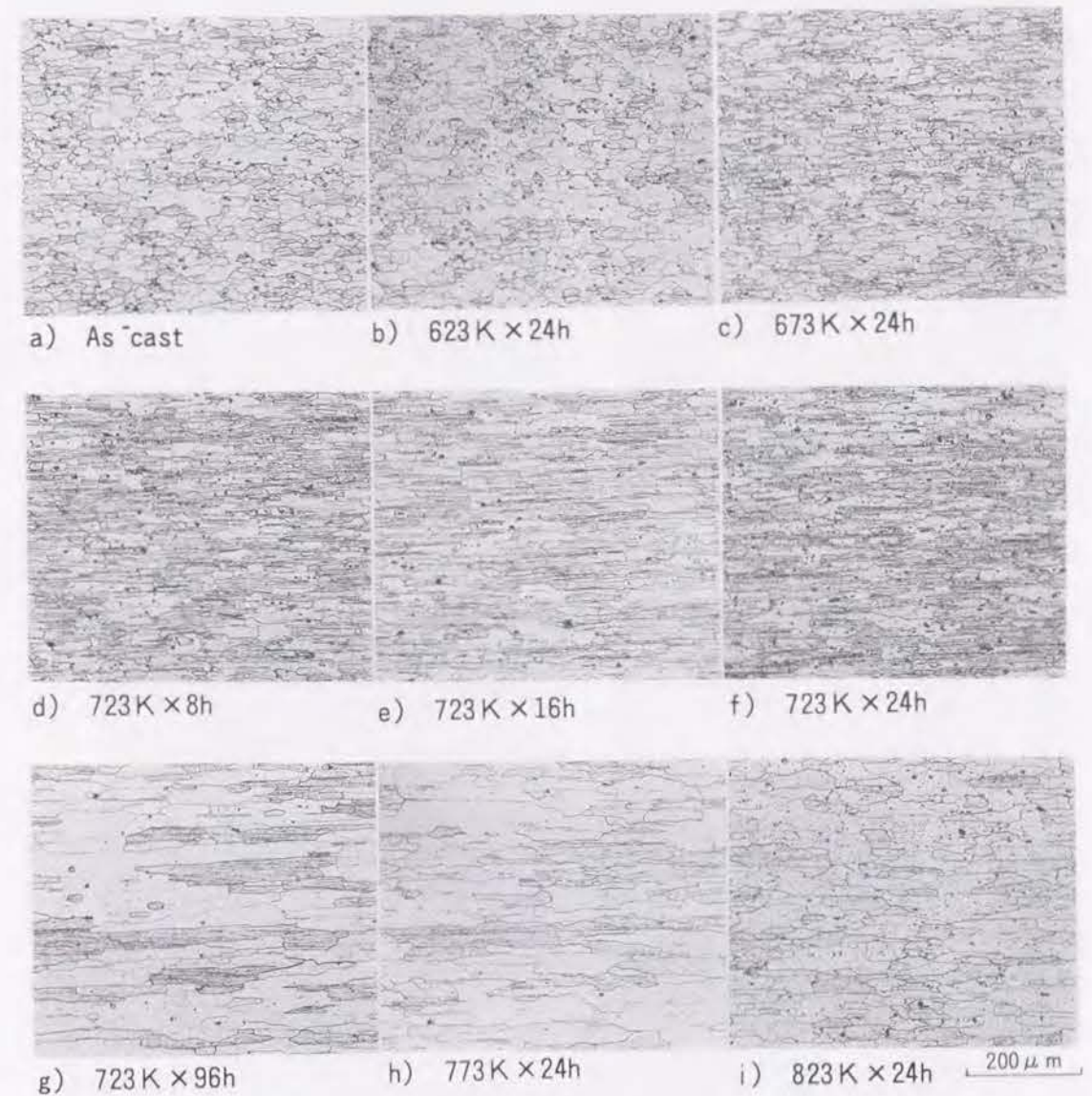


図3-1-16 0.2%Zr添加の四元合金の断面マイクロ組織に及ぼす鋳塊均質化熱処理の影響

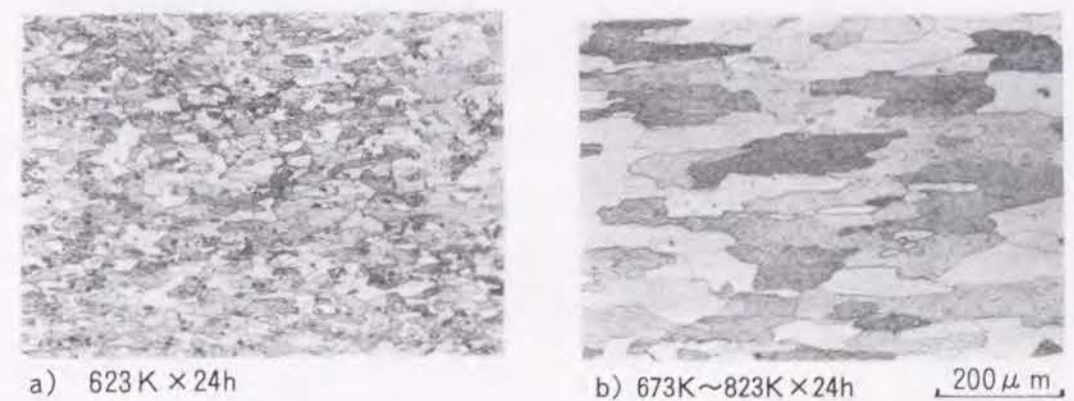


図3-1-17 0.2%Cr添加の三元合金の断面マイクロ組織に及ぼす鋳塊均質化熱処理の影響

c. ジルコニウム系化合物の析出状態

0.2%Zrの添加と673~723K×8~24hの鋳塊均質化熱処理が、繊維状組織の保持に効果的であることが明らかにされたが、さらに、TEM観察によりその理由を考察してみた。図3-1-18は、0.2%Zr添加の三元合金板を用いて、溶体化処理後水焼入れした試料のジルコニウム系化合物のサイズと分散状態を観察した結果である。焼入れ直後観察しているのに、ジルコニウム以外はほとんど析出していないものと考えられる。鋳造のままの鋳塊を用いて圧延した試料では、ジルコニウム系化合物はほとんど確認できなかった。723K×24h均質化熱処理した試料には、大きさ10~15nmと推定されるジルコニウム系化合物が析出しており、熱処理温度が773K、823Kと高温になるにつれて、析出物は粗大化し、形状も球状から棒状に成長していくのが観察される。また、723K熱処理材には、1~5μmの大きさの亜結晶粒が数多く観察される。この亜結晶粒界とジルコニウム系化合物間に相互作用が認められた。図3-1-19は、溶体化処理水焼入れ後、η'相を微細に析出させるために、373K×16hの高温時効した試料について分析電子顕微鏡で元素分析を行った結果である。10nm以下の微細な析出物としてマトリックス内に分散しているのが、η' (MgZn₂)相で、10~50nmの球状あるいは楕円体状の化合物が、ジルコニウム系化合物であることがEDS分析と微小部電子線回折で確認された。元素分析ではジルコニウムとともに亜鉛も検出されているが、これは化合物周囲のマトリックスの影響に

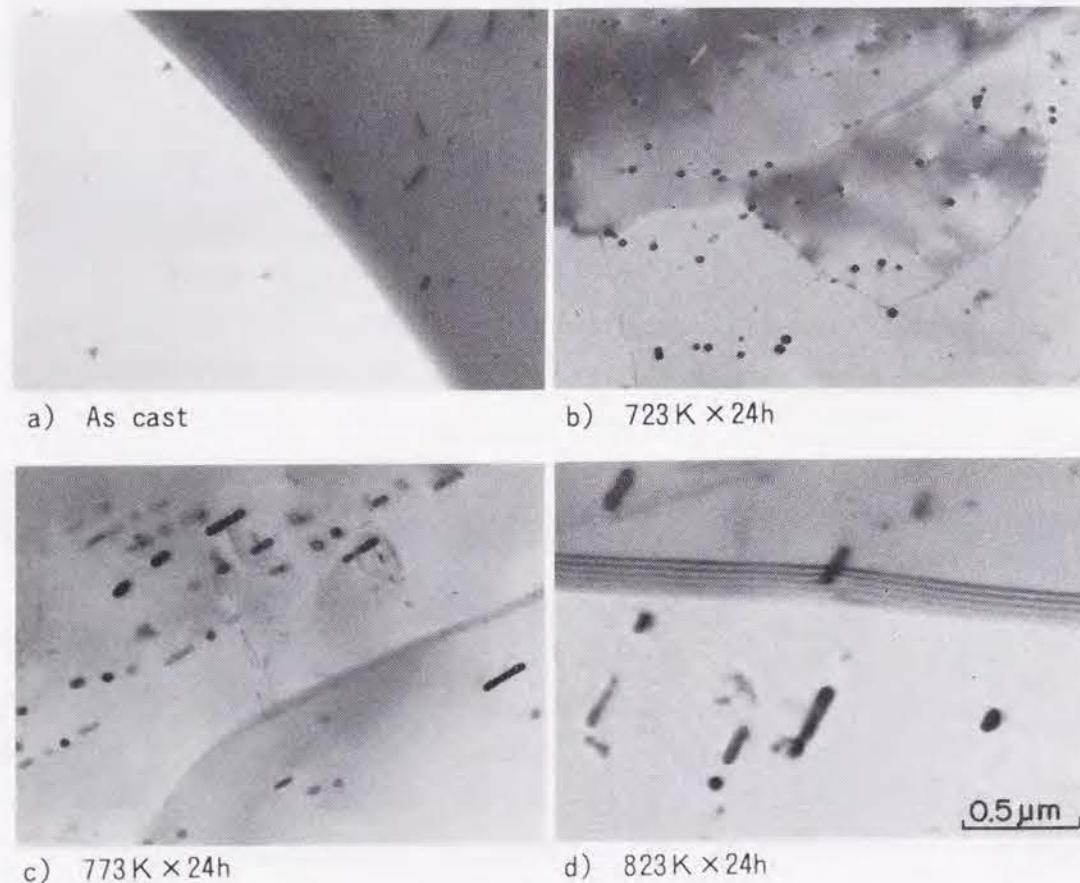


図3-1-18 0.2%Zr添加の三元合金のT4材のジルコニウム系化合物のサイズと分散状態

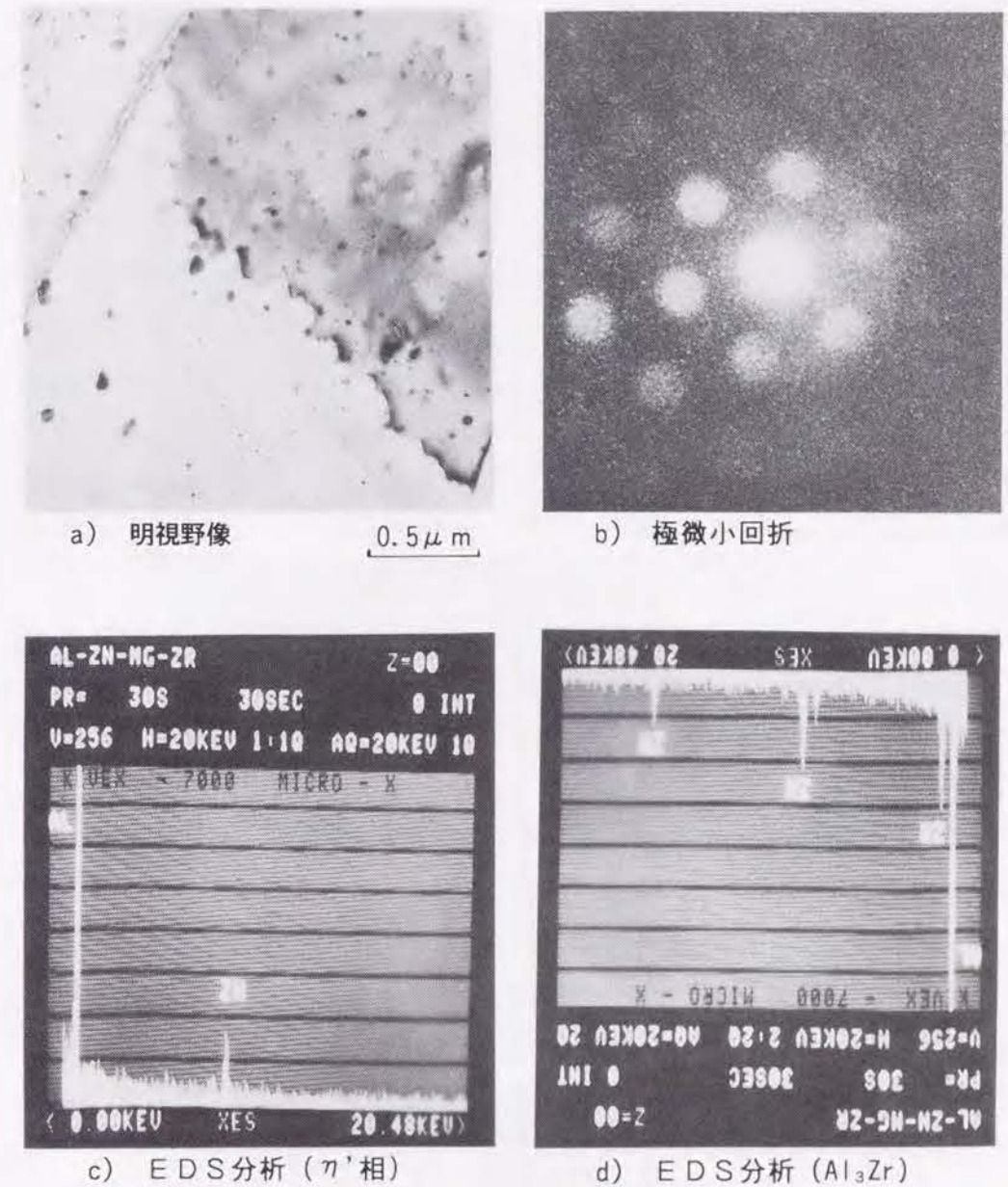


図3-1-19 ジルコニウム系化合物の微小部回折とEDS分析

よるものと考えられる。

Al-Zr系合金の析出に関する従来の研究^{6) (5)}から、623~823Kの熱処理温度で析出する化合物はAl₃Zrで、この化合物は、時効初期でアルミニウムと同じ格子定数 (a=0.405nm) をもつ面心立方晶であり、長時間時効すると、平衡相の体心正方晶 (a=0.4013nm, c=1.732nm) に変化することがわかっている。本研究で観察されたジルコニウムの析出に関しても、ほぼこの純二元系における析出挙動と同じと考えてよいと思われる。特に、723Kで均質化熱処理した試料については、ほぼ準安定相の構造を保持しているものと推定される。以上のTEM観察から、0.2%Zrを含む三元合金の鋳塊の均質化熱処理を行うとAl₃Zrを析出して、723K×8

～24hの熱処理では、10～50nmに成長する。この大きさが0.1～0.5 μm の間隔で分散した球状粒子が、亜結晶粒などの下部組織の形成を促進していると考えられる。

以上のTEM観察と図3-1-15、図3-1-16で示した板の断面組織と対比して考えると、板組織が繊維状もしくは微細再結晶粒組織になるのは、ジルコニウムあるいはジルコニウム系化合物の析出によって安定な下部組織が形成され、亜結晶粒や結晶粒の成長が抑制されるからといえることができる。繊維状組織になるか微細な再結晶粒組織になるかは、熱間圧延における下部組織形成時のジルコニウム系化合物の分散状態やジルコニウムの析出速度、冷間圧延後の昇温過程におけるジルコニウムの析出速度に依存する。ジルコニウムの固溶度が低下して、安定な下部組織が形成されにくい場合や冷間圧延後の昇温過程でジルコニウムの析出が遅い場合には亜結晶粒の成長を抑制できず、微細な再結晶粒となるものと考えられる。

また、Al₃Zrが凝集して球状から棒状に変わり、安定相が形成されるような高温での均質化熱処理条件では、下部組織形成に寄与する第二相粒子が減少し、またジルコニウムの固溶度も減少するため、板の断面組織も100～200 μm の細長い再結晶粒となる。なお、Al-Zn-Mg-Cu合金では繊維状組織があまり観察されずにむしろ微細な再結晶粒組織になりやすい理由については、第四章のAl-Zn-Mg-Cu合金の結晶粒微細化でも触れるが、Al-Zn-Mg-Cu合金では銅を含む第二相粒子が析出しやすく、この第二相粒子の近傍で再結晶しやすいためと考えられる。

(2) 強度と耐応力腐食割れ性に向上に及ぼすジルコニウムの役割

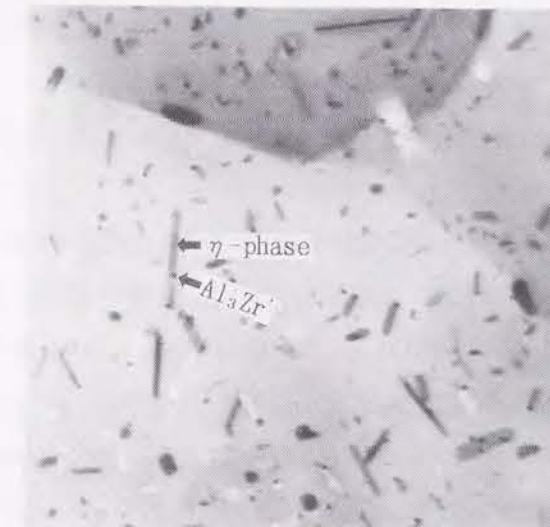
TEM組織観察と時効特性あるいは耐応力腐食割れ性の調査結果から、ジルコニウムの役割について考察する。強度特性、耐応力腐食割れ性に関しては、結晶組織、結晶粒の形状と大きさに依存することが従来の研究から明らかになっている。強度と結晶組織の関係については、微細な結晶粒でかつ亜結晶粒のような下部組織が発達していると、一般に強度は高くなり、また、その組織が繊維状組織のように一方向に細長く伸びた組織であれば、その伸びた方向の強度は高くなることはよく知られている^{5),14)-17)}。本研究も同じ結果で、繊維状組織あるいは微細な再結晶粒組織であれば、時効後の引張強度は高い値を示す。また、耐応力腐食割れ性に関しても、組織との関連が明らかにされており、一般に、繊維状組織ほど耐応力腐食割れ性に優れ、再結晶組織になるほど劣る。Dayらの研究¹⁹⁾によれば、これは粒界構造の違いからくるものと説明されている。すなわち、大傾角粒界よりも小傾角粒界の方が耐応力腐食割れ性に優れているとされている。本研究の結果も、Dayらの実験結果と同様に、繊維状組織が耐応力腐食割れ性に優れている。以上の強度特性あるいは耐応力腐食割れ性に関しては、ジルコニウムは、直接的に耐応力腐食割れを防止するのではなく、むしろ、結晶組織を繊維状組織あるいは微細な再結晶粒にして、時効後の引張強度を高めたり耐応力腐食割れ性を向上させるという間接的な役割を担っているものと考えられる。

(3) 焼入れ感受性に及ぼすジルコニウムの役割

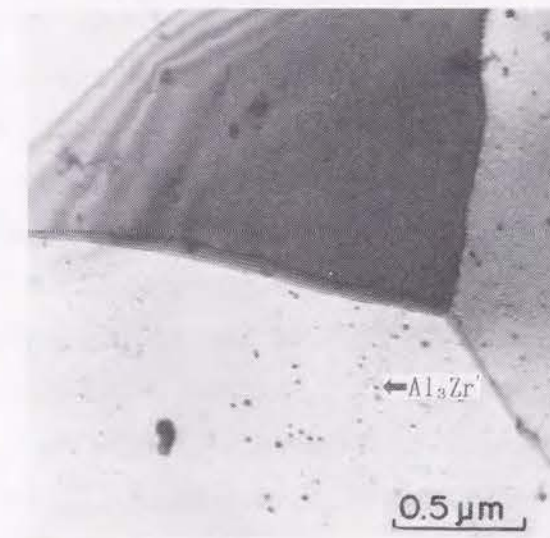
図3-1-20は、723K×8hの均質化熱処理したAl-Zn-Mg合金板を、723Kで溶体化処理して焼



a) Zr添加なし, 0.1K/s



b) 0.2%Zr, 0.1K/s



c) 0.2%Zr, 水冷

図3-1-20 723K×8h均質化熱処理したAl-Zn-Mg合金板の焼入れのままの析出に及ぼすジルコニウム添加量と冷却速度の影響



図3-1-21 0.22%Cr添加の三元合金(723K×24h均質化熱処理) T4材のクロム系化合物の大きさと分散状態

入れしたままの TEM 写真である。a), b)は、焼入れ時の平均冷却速度が0.1K/sの時のTEM組織で、a)はジルコニウムが添加されていない場合で、b)は0.2%Zrが添加された場合である。c)は0.2%Zrされた場合の水冷時の組織である。これらの写真からわかるように、ジルコニウムが添加されていないと、焼入れ時の冷却速度が遅くても、粒内には平衡相は全く析出していないことがわかる。一方、ジルコニウムが添加されると、水冷材では微細な Al_3Zr の析出物が観察されるのであるが、0.1K/sの空冷材では、 Al_3Zr の析出サイトから矢印に示すような平衡相(η 相)が焼入れ中に析出してくることが観察される。すなわち、 Al_3Zr とマトリックスとの界面(misfit surface)が平衡相の析出サイトになり、焼入れ中に平衡相が析出するために、焼入れ感受性が敏感になるものと考えられる。また、 Al_3Zr が高温での熱処理により凝集し始めると、 Al_3Zr の数が減少するため平衡相の析出サイトが減少し、misfit界面の面積も減少する。したがって平衡相の析出量も減少して、焼入れ感受性は鈍くなるものと考えられる。こうしたmisfit界面での析出は、クロム添加の場合にも観察されている²⁾。図3-1-21は、0.22%Crが添加されたAl-6%Zn-1.8%Mg合金を、723K×24hの均質化熱処理して水焼入れした時のTEM写真である。クロム系化合物、E相($Al_6Mg_3Cr_2$)が析出しているのがわかる。この化合物は平衡相でマトリックスとは整合性をもたず、粒径はジルコニウム系化合物より大きく100~200nmである。クロム添加したAl-Zn-Mg合金の方がジルコニウム添加の場合に比べて焼入れ感受性が敏感なのは、クロム系化合物の方が、析出サイトの数は大差ないにもかかわらず、ジルコニウム系化合物に比べて粒径が2倍以上大きく、そのためmisfit界面の占める面積が大きいためと考えられる。

3.1.5 小 括

Al-6%Zn-1.8%MgおよびAl-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu合金について、強度と耐応力腐食割れ性を向上させるジルコニウム添加量と鋳塊の最適均質化熱処理を検討し、ジルコニウム添加の効果を検討した。さらに、焼入れ感受性に及ぼすジルコニウムの役割も考察した。

- (1) 強度と耐応力腐食割れ性を改善するには、ジルコニウム添加と鋳塊の均質化熱処理の組合せが重要であることがわかった。ジルコニウム添加量が0.1%では、性能改善に不十分で、0.3%では、ジルコニウム系の巨大化合物が鋳造時に晶出し材料欠陥となる。適量は0.2%近傍で、その時の鋳塊の均質化熱処理条件としては、723K×8~16hが最適であった。
- (2) ジルコニウムは、鋳塊を673K以上で均質化熱処理することにより、Al-Zr系の微細な化合物として析出した。Al-Zn-Mg-Zr系合金では、10~50nmの大きさの球状粒子 Al_3Zr が、0.1~0.5 μ mの間隔で分散し、これが高温まで安定な亜結晶粒などの下部組織を発達させ、繊維状組織が形成されることがわかった。強度と耐応力腐食割れ性の改善は、主として繊維状組織の形成によるものと考えられる。均質化熱処理温度がより高くなると、析出粒子が凝集し球状から棒状に大きく成長するとともに、密度が減少するためにその効果が少なくなる。
- (3) Al-Zr系の微細化合物とマトリックスの界面(misfit surface)は、徐冷中に平衡相の析出サイトとなるため、ジルコニウム添加合金は、ジルコニウム系化合物が強度と耐応力腐食割れ性に最も効果のある析出状態で、焼入れ感受性が最も敏感であった。しかしながら、クロム添加に比べると、ジルコニウムの焼入れ感受性に及ぼす影響はかなり小さいことがわかった。この理由は、析出サイトの数には大差ないにもかかわらず、クロム系化合物の方が、ジルコニウム系化合物に比べて粒径が2倍以上大きく、そのためmisfit界面の占める面積が大きくなるからと考えられる。

参 考 文 献

- 1) アルミニウムハンドブック(第三版): 軽金属協会(1985), 202.
- 2) Y. Baba: Proc. I. C. S. M. A., Supplement to Trans. JIM, **9** (1968), 356.
- 3) Y. Baba: Trans. JIM, **11** (1970), 404.
- 4) 馬場義雄: 日本金属学会会報, **17** (1978), 498.
- 5) 馬場義雄, 高島 章: 住友軽金属技報, **15** (1974), 287.
- 6) 堀 茂徳, 佐治重興, 小林富夫: 軽金属, **23** (1973), 194.
- 7) 堀 茂徳, 佐治重興, 小林富夫: 日本金属学会会誌, **37** (1973), 1134.
- 8) W. Dahl, W. Grule, W. G. Burchard, G. Ibe und C. Dumitrescu: Z. Metallkde, **68** (1977), 188.
- 9) S. Rystad and N. Ryum: Aluminium, **53** (1977), 193.
- 10) B. Thundal and R. Sundberg: J. Inst. Metals, **97** (1969), 160.
- 11) E. Nes: Met. Sci., **13** (1979), 211.
- 12) 西川精一, 長田和男, 梅津 清, 小林繁美: 軽金属, **27** (1977), 493.

- 13) *Powder Diffraction File*, JCPDS International Centre for Diffraction Data, 1979.
- 14) A. Sendorek and A. W. Pearson : *J. Inst. Metals*, **99** (1971), 33.
- 15) M. K. B. Day, A. J. Cornish and T. P. Dent : *Met. Sci. J.*, **3** (1969), 175.
- 16) 平松剛毅, 筑田昌宏, 宮木義光, 長尾 清 : *軽金属*, **22** (1972), 702.
- 17) 馬場義雄, 高島 章 : *住友軽金属技報*, **16** (1975), 60.

3.2 Al-Zn-Mg-Cu系合金の破壊靱性に及ぼす遷移金属元素添加の影響

3.2.1 目的

軽量化と安全性の観点から、従来の航空機用アルミニウム合金である7075合金に代わって、高強度で高靱性のアルミニウム合金が開発されている¹⁾。強度の向上に関しては、主要添加元素である亜鉛、マグネシウム、銅の量やそれらの元素の量比が検討され、靱性の向上に関しては、地金に含まれる鉄、ケイ素などの不純物元素の量が検討されてきた。さらに、疲労き裂伝播特性、焼入れ感受性、耐応力腐食割れ性などの特性についても改良が行われてきた。その結果、7475あるいは7050, 7150, 7010といった新しい合金が開発された²⁾。7475合金は、第2章(2.2)の『Al-Zn-Mg-Cu系合金の靱性に及ぼす不純物元素の影響』でも述べたように、不純物元素の量を少なくすることにより靱性を向上させた合金である。また、7050, 7150, 7010合金は主要添加元素の量や量比を変え、不純物を少なくすることにより強度や靱性を改善し、さらに、従来7075合金などに添加されてきたクロムの代わりにジルコニウムを添加し、耐応力腐食割れ性の改善と同時に焼入れ感受性を鈍くして、厚板や大型の鍛造品の強度低下を防止したといわれている。本研究では、7150合金について不純物量を変えて、その時効特性、引張性質、破壊靱性、疲労き裂伝播特性、耐応力腐食割れ性、焼入れ感受性を明らかにする。さらに、クロム添加された7475や7075合金と比較検討し、その違いを考察する。

3.2.2 実験方法

(1) 供試材の製造条件

本研究で用いた7150合金の成分を表3-2-1に示す。不純物の多い方を7150A, 少ない方を7150Bと表示した。比較材として第2章(2.2)の7475系合金(7475と7075)を用いた。7150系合金は、7475系合金に比べて銅、亜鉛が多いのが特徴である。

上記の成分を有する300mm厚のDC鋳塊を造塊し、723K×2h+743K×30hの均質化熱処理を施した後、偏析層を除去するために片面15mmの外削を行った。その後再加熱して厚み30mmまで熱間圧延し、一部はさらに6mmまで熱間圧延後、6mmから3mm厚まで冷間圧延した。30mm厚の厚板と3mm厚の薄板について、焼入れ焼戻しの熱処理を行った。米軍MIL規格に従って750Kで溶体化処理を行い、水焼入れした。溶体化温度は、7475系合金の場合の755Kよりも低いが、これは図3-2-1の熱分析結果において、矢印で示したように、7150系合金は755~765Kで共晶融解し、水焼入れ時に焼き割れを生じやすいからである。

水焼入れ後、焼入れによる残留応力を除去するために、約2%引張矯正した後、焼戻しの時効処理を行った。時効処理として、最高強度の得られるT651と過時効処理のT7451(旧呼称: T73651)を選んだ。焼戻しの時効温度は、7150-T651に関してはBMS(Boeing Material Specification)規格、T7451に関してはMIL規格を参照した。焼戻しの時効時間は、時効特性を調べた後、材料規格を満たす時間とした。材料規格は、T651に関してはBMS規格を、T7451に関してはAMS(Aerospace Material Specification)規格を参照した。この規格を表3-2-

表3-2-1 7150系と7475系の合金の化学成分 (mass%)

合金	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al
7150A	0.07	0.13	1.96	0.02	2.38	0.00	6.00	0.03	0.14	bal.
7150B	0.05	0.05	2.04	<0.01	2.38	0.00	6.00	0.03	0.14	bal.
7075	0.06	0.18	1.60	<0.01	2.42	0.20	5.70	0.05	0.00	bal.
7475	0.04	0.04	1.57	<0.01	2.37	0.20	5.58	0.05	0.00	bal.

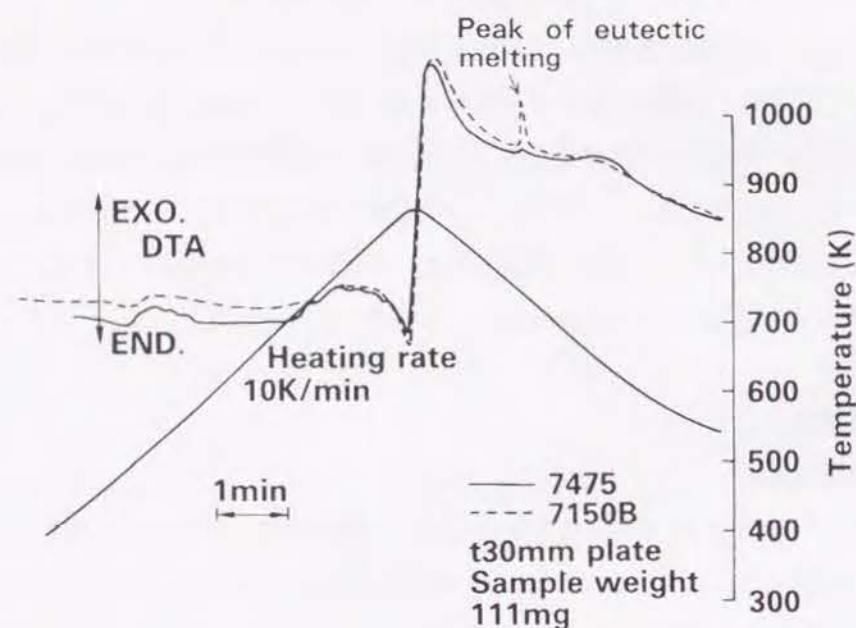


図3-2-1 厚板材の熱分析

2に示す。

(2) 試験方法

引張試験はJIS 4号, 5号試験片で行い, 破壊靱性, 疲労き裂伝播特性はASTM E 399, E 647に準拠して測定した。応力腐食割れ試験は, 厚板のST方向からC-リング試験を採取し, 所定の応力を負荷後, 3.5%食塩水中で30日間交互浸漬(10分間浸漬, 50分間乾燥)して, 割れの発生を調べた。試験片の形状は2.2で用いたものと同じである。

化合物の量は, 日本レギュレータ製Luzex500を用いて画像処理法で求めた。極点図の作成

表3-2-2 7150-T651と7050-T7451の材料規格 (最小値)

合金	調質	板厚範囲 mm	方向	引張性質			電気伝 導度 %IACS	規格
				引張強さ MPa	耐力 MPa	伸び %		
7150	T651	25.4-38.1	L	571	530	6.0	34	BMS
			LT	571	516	6.0		7-256
7050	T7451	6.4-50.8	L	489	427	9	40	AMS
			LT	496	427	6		4050A

には, 理学電機製ガイガーフレックスRAD-ⅢAを用いた。

3.2.3 実験結果

(1) 時効特性

時効特性は, 圧延材の最適熱処理条件を求めるために行った。T651に関しては, 393K×24hの一段目の時効処理を行った後, 427Kで二段目の時効処理を行い, 引張性質と電気伝導度に関する時効曲線を作成した。一方, T7451に関しては, 393K×6hの一段目の時効後, 436Kで二段目の時効処理を行い時効曲線を作成した。図3-2-2に, 7150B合金厚板の427Kと436Kの時効曲線を示す。図3-2-3は同じく薄板の時効曲線である。T651の電気伝導度は, BMS規格でIACSが34%以上とあるため, この規格を満たすには20h以上が, また, T7451はAMS規格でIACSが40%以上とあるため, 44h以上の時効時間が必要であることがわかった。さらに, 引張性質を満たすことを条件に, 各調質の時効時間を次のようにした。

T651 : 393K×24h+427K×20h

T7451 : 393K×6h+436K×44h

(2) 引張性質

7150系合金厚板と薄板の各調質の引張性質を, 表3-2-3, 表3-2-4に示す。これら結果を, 7475系合金の結果と合わせて, 図3-2-4, 図3-2-5に図示する。7150Aと7150B合金では, 不純物の少ない7150B合金の方が, 厚板のL, LT方向で伸びが1~2%高い。また, 引張強さはT651で7150B合金がやや高い。T651とT7451では, T7451はT651に比べ60~100MPa, 比率で10~15%程度低下する。7150B合金の引張性質を同じ純度の7475合金と比較すると, T651では, 7475合金より引張強さが10~30MPa, 耐力で40~80MPa高く, T7451では, 7475合金のT7651とT7351の中間の強度を示した。伸びは全般に7475合金の方が高い値を示した。

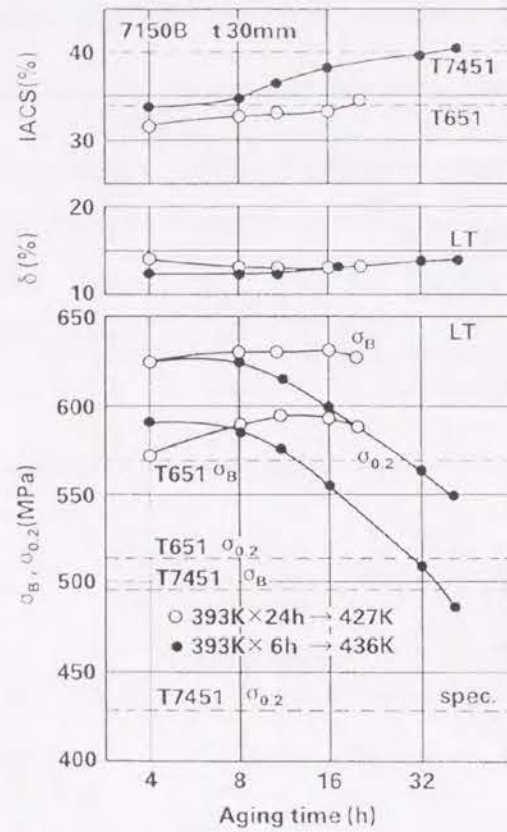


図3-2-2 7150B合金厚板の427Kと436Kでの時効特性

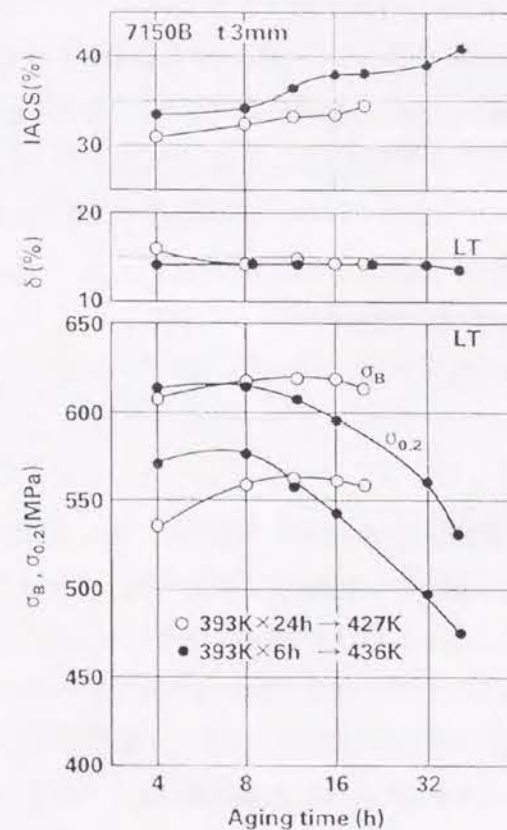


図3-2-3 7150B合金薄板の427Kと436Kでの時効特性

表3-2-3 7150系合金厚板の引張特性

合金	方向	T651			T7451		
		σ_B (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	σ_B (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)
7150A	L	623	579	12	556	494	14
	LT	611	547	12	542	483	13
	ST	607	555	8	540	485	9
7150B	L	648	600	15	562	500	15
	LT	623	585	13	546	484	14
	ST	606	549	7	544	476	8

表3-2-4 7150系合金薄板の引張特性

合金	方向	T651			T7451		
		σ_B (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	σ_B (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)
7150	AL	596	559	13	535	471	13
	LT	599	562	14	536	480	14
7150	BL	609	568	13	530	478	13
	LT	610	558	14	532	476	14

(3) 破壊靱性

ASTM E 399に準拠して測定した結果を、表3-2-5に示す。()内は K_{Ic} と判定できなかった値、 K_{Ic} 値を示す。

7150Aと7150B合金厚板の破壊靱性値を比較すると、T651では7150Aが、T7451では7150Bが高めの値を示した。薄板では7150Bの方が高い。7150系と7475系合金の不純物量と破壊靱性の関係を、図3-2-6にまとめる。7150系合金厚板のT651材では、不純物が減少しても、7475系合金のように破壊靱性が向上しなかった。この理由については、後で考察する。

図3-2-7は、7150B合金と7475合金に関する破壊靱性値と耐力の関係を示す。7150B合金は、7475合金よりも耐力は高いが、破壊靱性値は低いことがわかる。また、7150B合金の破壊靱性値は、T7451の過時効処理すると、T651に比べて高くなるが、7475合金の過時効処理材ほどには向上しなかった。

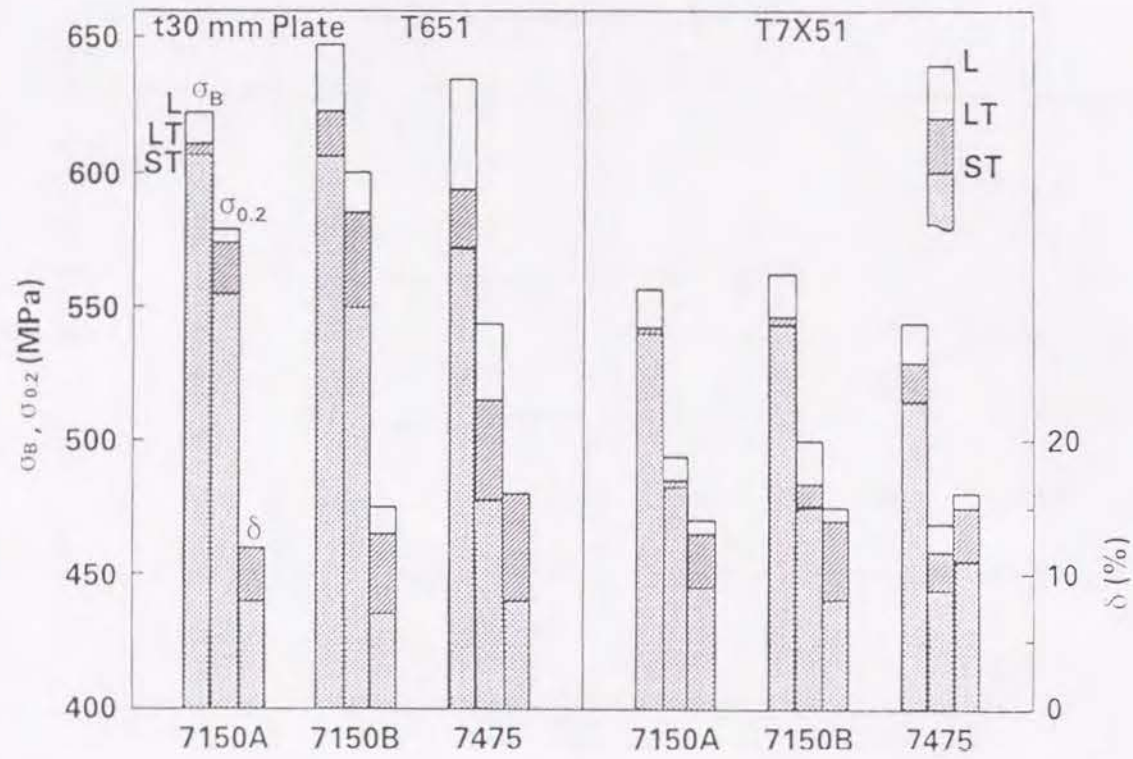


図3-2-4 7150系合金厚板の引張特性に及ぼす試験片方向の影響 (比較材: 7475合金)

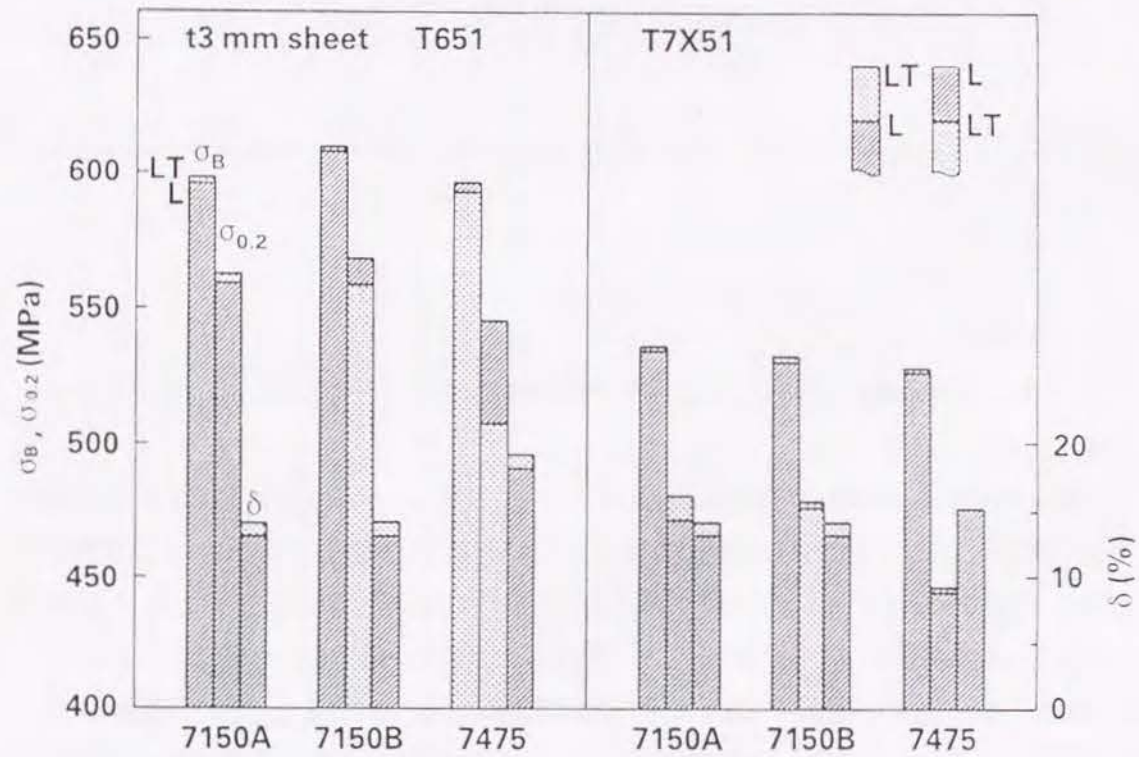


図3-2-5 7150系合金薄板の引張特性に及ぼす試験片方向の影響 (比較材: 7475合金)

表3-2-5 7150系合金板の破壊靱性 K_{Ic} 値, ()内は K_{Ic} 値 (単位: $\text{MPa}\cdot\text{mm}^{3/2}$)

圧延板	方向	試験片 板厚:mm	7150A		7150B		7475	
			T651	T7451	T651	T7451	T651	T7351
厚板	L-T	25	27.9	35.0	25.1	35.7	37.3	45.4
	T-L	25	21.1	26.0	20.2	30.1	32.5	39.2
	S-L	10	22.6	27.0	21.4	27.6	29.7	(34.8)
	T-L	3	(27.6)	(29.1)	(30.4)	(32.9)	(30.4)	(38.6)
薄板	T-L	3	(24.2)	(28.5)	(26.0)	(31.6)	(26.0)	(32.7)

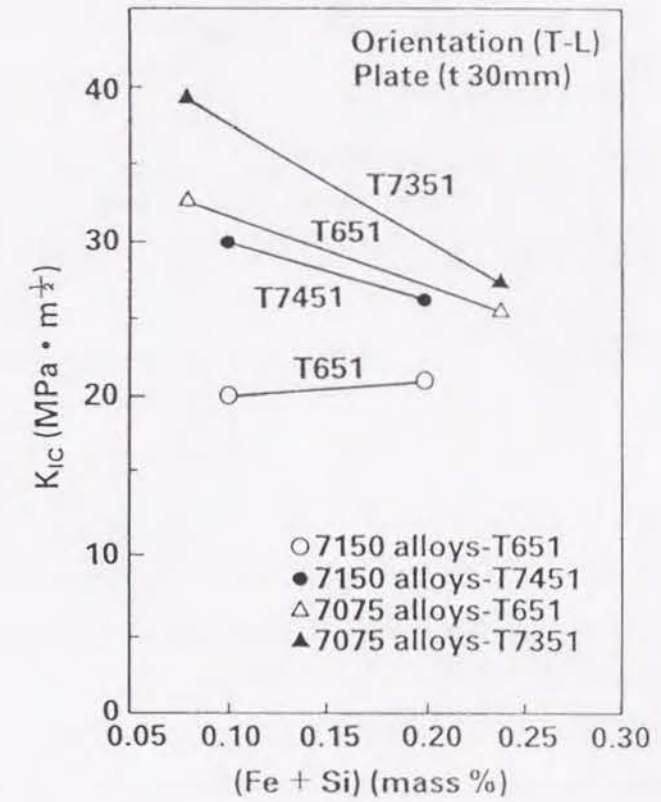


図3-2-6 7150系合金と7475 (7075) 系合金厚板の破壊靱性値に及ぼす不純物の影響

7150系合金厚板について、試験片の採取方向で比較すると、全般に、L-T方向、S-L方向、T-L方向の順に低くなる。これに対し、7475合金ではS-L方向が最も低かった。

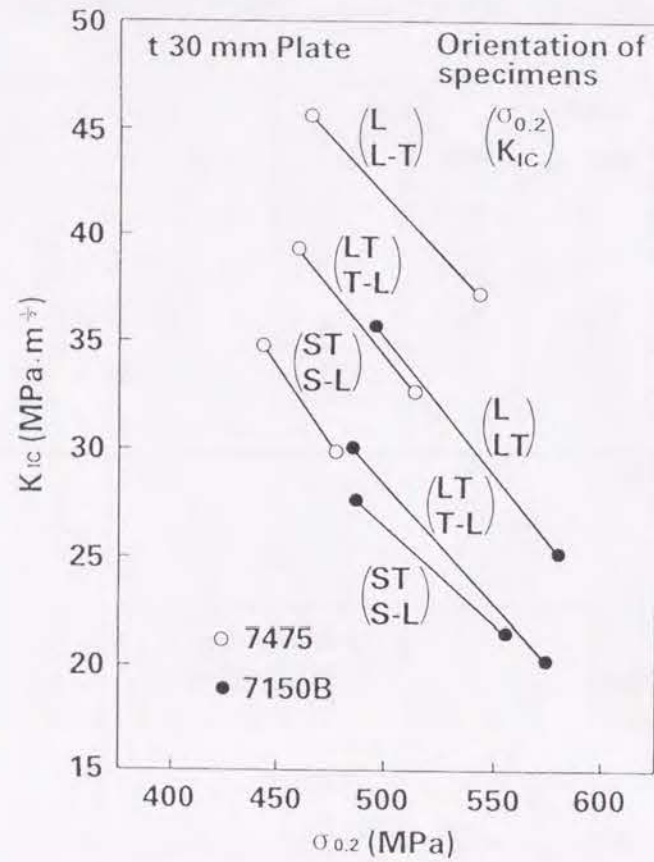


図3-2-7 7150B合金と7475合金厚板の破壊靱性値と耐力の関係

(4) 疲労き裂伝播特性

疲労き裂伝播特性は、縮小したCT試験片で測定した。試験条件は、大気中で応力比 $R=1/3$ 、周波数 $f=10\text{Hz}$ で行なった。厚板と薄板の疲労き裂伝播速度を示す $da/dN-\Delta K$ 曲線を、図3-2-8～図3-2-10に示す。

図3-2-8は、7150B合金厚板のT7451材の疲労き裂伝播速度に及ぼす試験片の採取方向の影響を示す。S-L方向のき裂伝播が最も速く、次いでT-L、L-Tの順に遅くなった。この結果は、T651材についても同様であった。図3-2-9は、7150系厚板材T-L方向の疲労き裂伝播速度に及ぼす不純物量と時効条件の影響を調べた結果である。T7451では、不純物の影響は小さいが、T651材では、応力拡大係数範囲 ΔK が $12\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上でその影響が大きく、不純物量の少ない7150B合金の疲労き裂伝播が速くなっている。これは、7150B合金厚板のT651材の破壊靱性の低いことと関連しているものと考えられる。

一方、薄板材のT-L方向の疲労き裂伝播速度に及ぼす不純物量と時効条件の影響を図3-2-10に示す。薄板では、不純物が少なくなると、第Ⅲ領域（急速に疲労き裂が伝播する不安定破壊の段階）⁵⁾⁶⁾での疲労き裂の伝播は遅くなった。この傾向は7475系合金の場合と同様である。次に、時効条件の影響では、応力拡大係数の範囲 ΔK が $12\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上では、T651処理材の疲

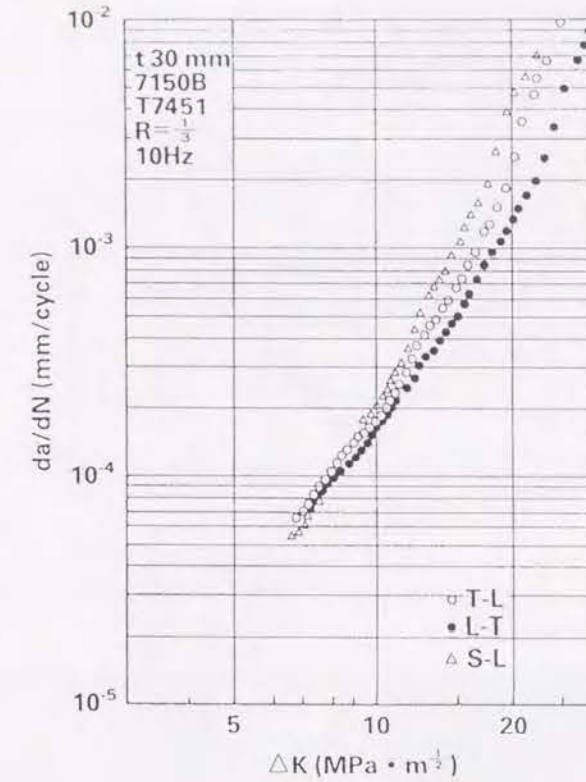


図3-2-8 7150B合金-T7451厚板の疲労き裂伝播特性

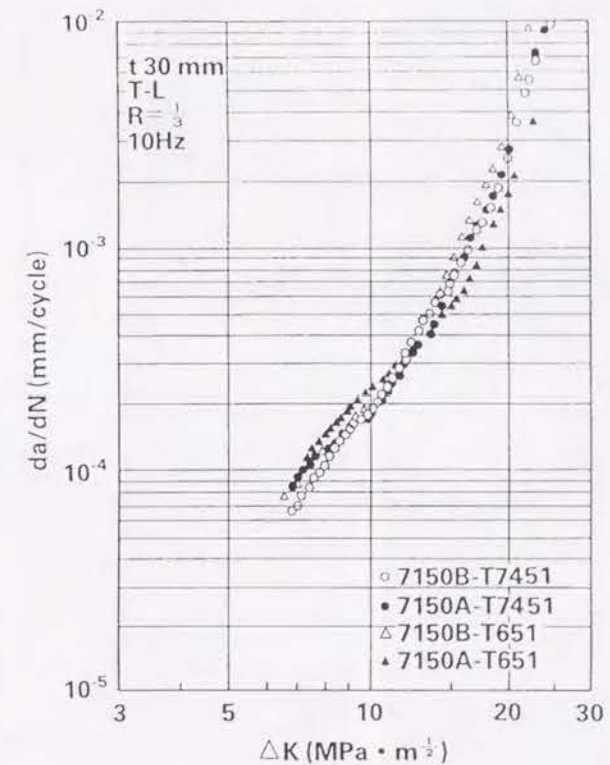


図3-2-9 7150系合金厚板の疲労き裂伝播特性に及ぼす不純物と調質の影響

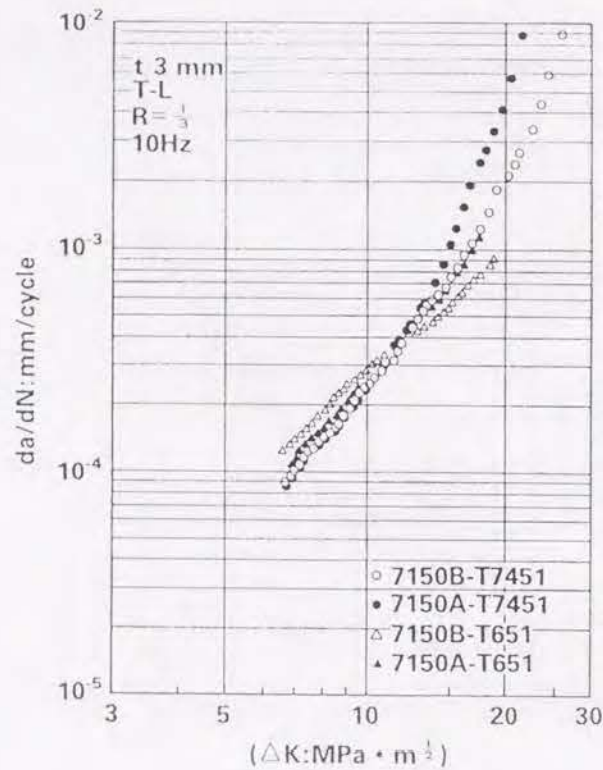


図3-2-10 7150系合金薄板の疲労き裂伝播特性に及ぼす不純物と調質の影響

疲労き裂伝播が遅くなり、これより以下では、T7451処理材の方が遅くなった。これに対し、7475系合金の場合には、 ΔK の全領域で、過時効処理のT7351材の方がピーク時効のT651材よりも疲労き裂伝播が遅いことを2.2で述べたが、7150系合金においては、時効条件の疲労き裂伝播速度に及ぼす影響は、7475系合金の場合ほど顕著でないといえる。

(5) 耐応力腐食割れ性

7150系合金厚板T651材の肉厚方向(S-L方向)の応力腐食割れ試験結果を7475系合金の結果と比較して図3-2-11に示す。縦軸が負荷応力を、横軸は割れの発生した時間を示している。この結果から、合金系の耐応力腐食割れ性を比較すると、7475系合金の方が若干優れていると考えられるが、応力腐食割れの限界応力の σ_{SC} で比較すると75MPa程度でほぼ同等といえよう。なお、T651材のL-T、T-L方向や過時効材では、いずれの方向でも、負荷応力が450MPa以下では割れは生じなかった。図3-2-12は、7150A合金厚板材の応力腐食割れ試験後のS-L方向の試験片断面のマイクロ組織である。T651材では、結晶粒界に沿って割れが伝播しているが、T7451材では、ピット腐食のみで割れは生じていないことがわかる。

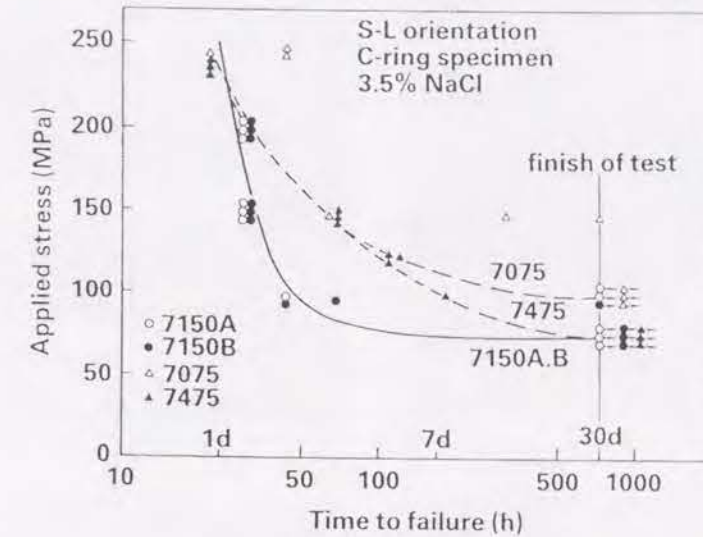


図3-2-11 7150系合金と7475系合金厚板T651材の肉厚方向の応力腐食割れ性の比較

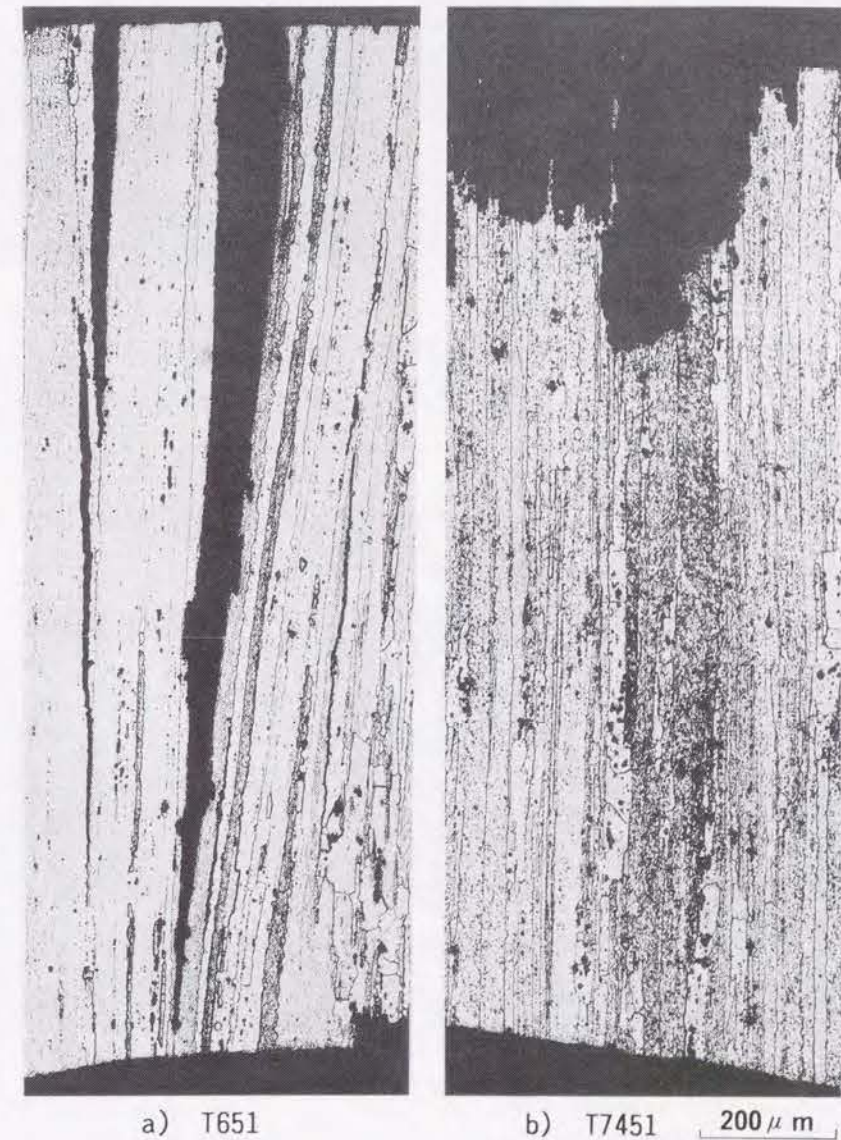


図3-2-12 7150A合金厚板材の応力腐食割れ試験後の肉厚方向の断面のマイクロ組織

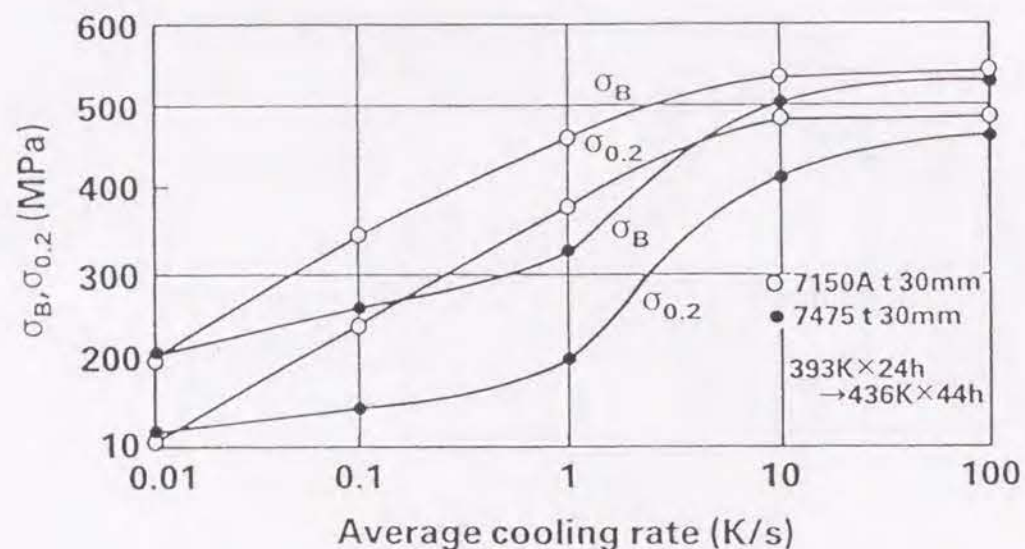


図3-2-13 7150A合金と7475合金の焼入れ感受性の比較

(6) 焼入れ感受性

7150系合金と7475系合金の最も大きな違いの一つは、焼入れ感受性が異なることである。焼入れ時の冷却速度を変えて、過時効処理（393K×6h+436K×44h）後の引張強度を比較したのが、図3-2-13である。焼入れ感受性は、7150系合金（7150A）の方が7475系合金（7475）よりも鈍感であることがわかる。

3.2.4 考察

7150系合金は、高靱性合金として開発されたにもかかわらず、7475合金に比べて靱性が向上しなかった。この問題を中心に組織観察の面から考察する。

(1) 破面観察

破壊靱性試験後の破面観察の結果を、図3-2-14に示す。試料は厚板のT651材のT-L方向で試験したもので、観察した領域はストレッチゾーン近傍である。観察面は圧延方向に平行な断面（L-ST）面に相当する。いずれの合金系でも、約5~10 μ mの鋸歯状の起伏が観察される。また、7150系合金は、破壊した面が平滑でディンプルがほとんど観察されないのに対して、7475系合金では、0.1~0.5 μ mの間隔のディンプル模様が観察される。このような観察結果は、引張試験後の破面を観察しても同様であった。図3-2-15に、過時効処理（T7X51）の場合の結果を示す。この観察面は引張破断後の破面中央部に相当する領域で、圧延直角方向で引張試験しているために、上述の破壊靱性試験後と同じ方向の面になっている。過時効処理により、7150B合金ではディンプル領域がやや増加するものの、なお平滑な破面を有している。一方、7475合金は、過時効処理により、数 μ mの大きさのディンプルも観察されるようになる。

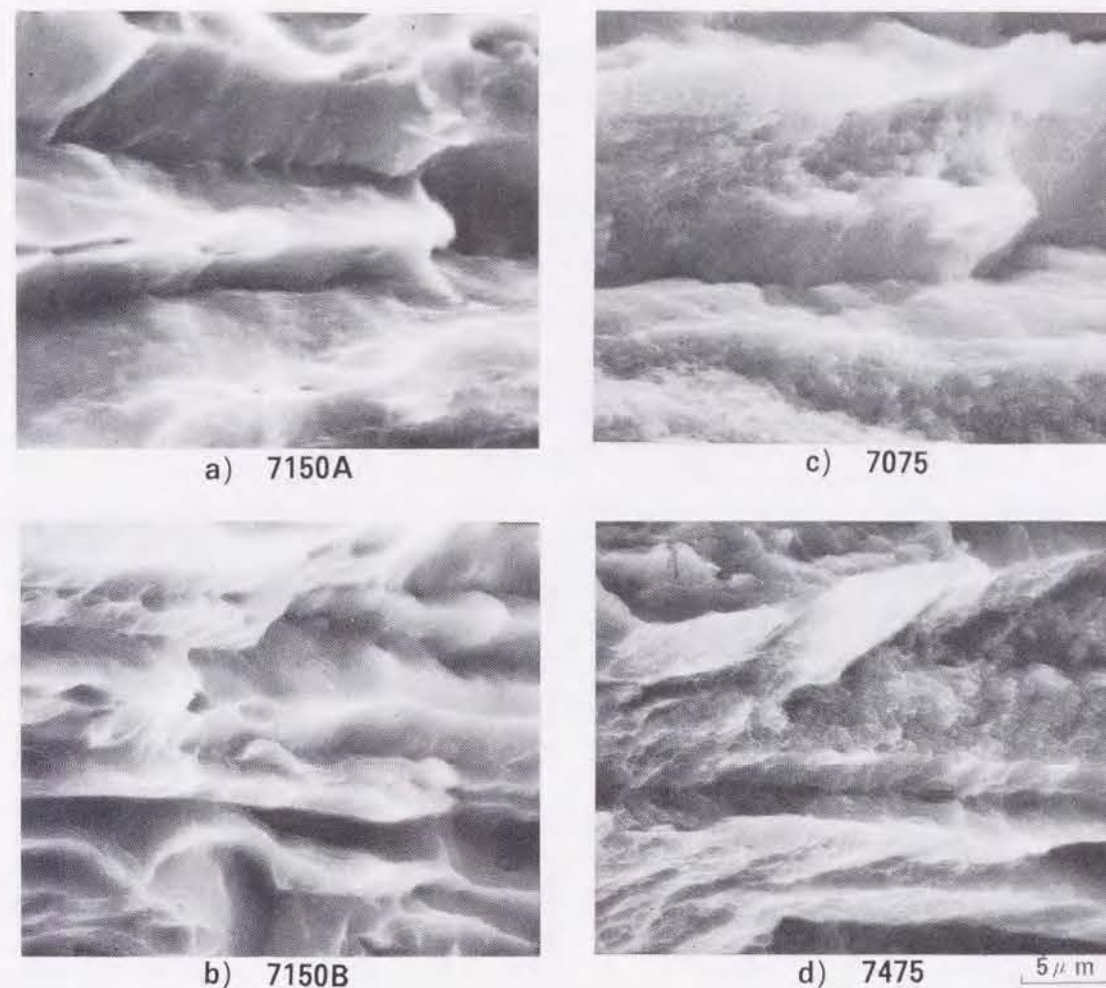


図3-2-14 7150系合金と7475系合金の破壊靱性試験後の破面のSEM像
(試験片は厚板T651材のT-L方向)

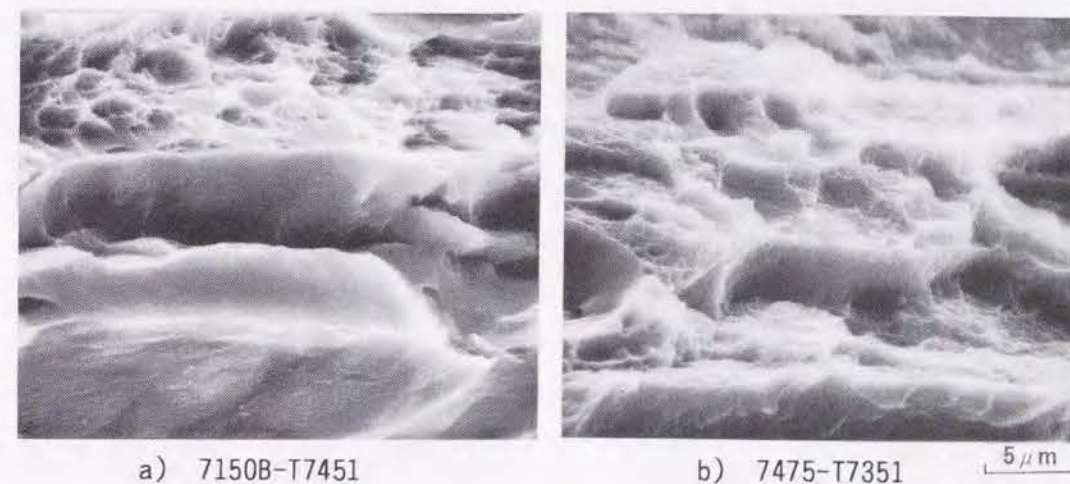


図3-2-15 7150B合金と7475合金過時効材の引張試験後の破面のSEM像
(引張方向は圧延直角方向)

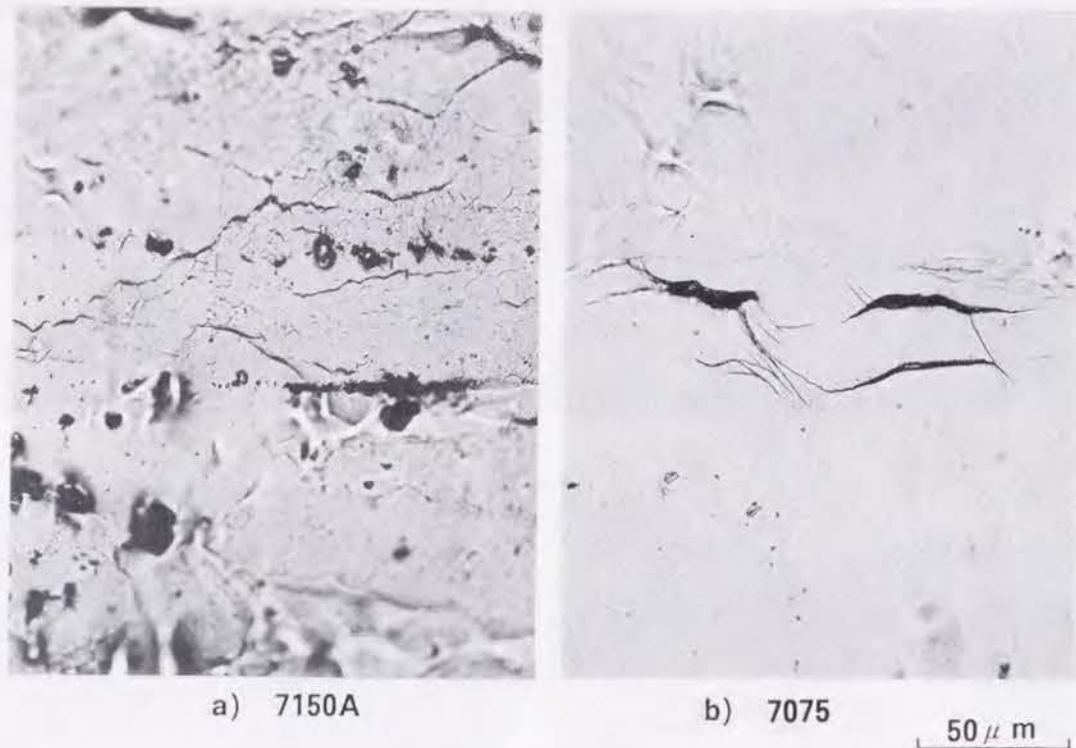


図3-2-16 7150A合金と7075合金T651材の引張試験後の破断部近傍表面のき裂伝播状況

図3-2-16は、厚板の引張試験後の破断部近傍表面のき裂の伝播状況を示す。7150系合金(7150A)では、大きな結晶粒界の近傍の共晶系化合物や亜結晶粒界を、き裂が伝播しやすいことがわかる。これに対し、7475系合金(7075)では、結晶粒内を剪断破壊しながらき裂が伝播する。また、上記の破壊靱性試験後の破断部の断面マイクロ組織を、図3-2-17に示す。この場合も、7475系合金では、き裂の伝播経路はほぼ粒内であるが、7150系合金では、亜結晶粒界あるいは粒内であることがわかる。

図3-2-18は、薄板材の疲労き裂伝播試験後の破面のSEM組織である。観察した部分は $da/dn-\Delta K$ 曲線の第II領域で、応力拡大係数範囲 ΔK が $12\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上の個所である。この段階の破壊様相は、ディンプル形成、へき開、粒界割れなどの静的破壊に類似した破壊機構で特徴づけられる。このSEM組織から、7150B合金では、亜結晶粒界あるいは結晶粒界破壊を、7475合金では、粒内破壊を生じているのがわかる。

以上のように、破面の状況やき裂の伝播経路が、7150系合金と7475系合金では異なっている。これをさらにマイクロ組織とTEM組織により検討する。

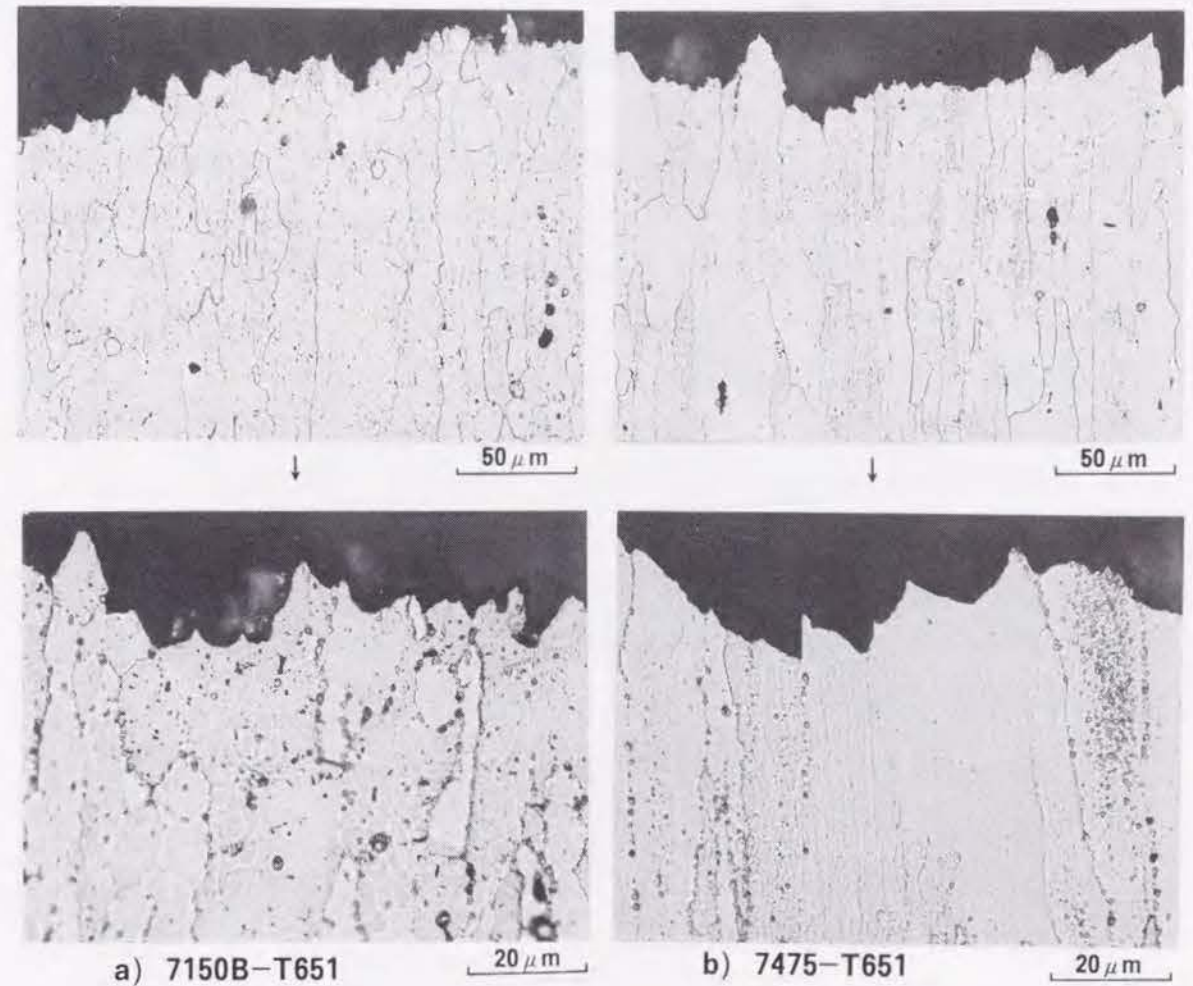


図3-2-17 7150B合金と7475合金T651材の破壊靱性試験後の破断部の断面マイクロ組織

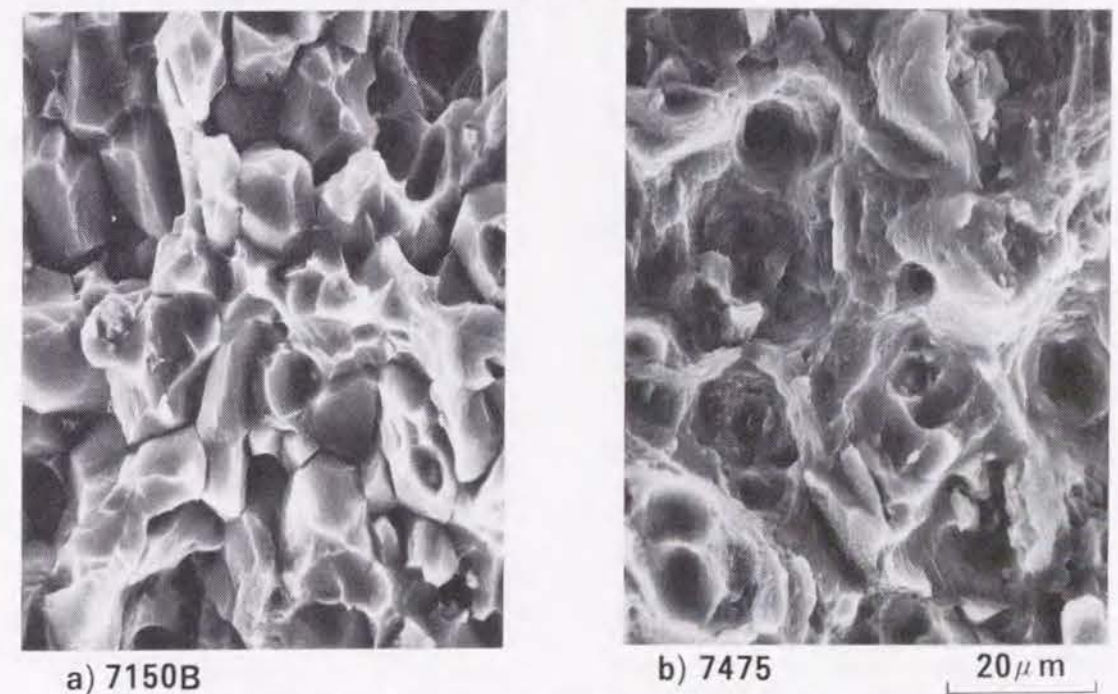


図3-2-18 7150B合金と7475合金T651材薄板材(T-L方向)の疲労き裂伝播試験後の破面のSEM像

(2) 共晶系化合物の量と分散

圧延材には、図3-2-19に示すように、金属間化合物が数多く存在する。(a)は不純物量の多い7150Aで、(b)は7150Bである。不純物量を減らせば、(b)のように金属間化合物は少なくなる。これらの化合物は、共晶系化合物で、凝固時にセル境界上に晶出し、鋳塊の均質化熱処理で、図3-2-20に示すように、各種の組成の平衡相に分解し、そのまま圧延材に残存したものである。これらの化合物は、EDX分析の結果、AlCu₂Fe、AlCuMg、Mg₂Si、(Mg,Cu)Zn、T相(AlMgCuZn)と推定される⁷⁾。圧延材の単位面積中の粒子数、平均粒径、面積率を画像処理により解析した結果が、表3-2-6である。この解析装置では、径が約0.5μm以上のものが解析できる。いずれの合金系でも、不純物量を減らすと、共晶系化合物の面積率が約1/3に減少する。不純物量が減れば、共晶系化合物が減少して、破壊靱性は向上するといわれているが、7150系合金厚板のT651では、この傾向が得られなかった。7150系合金のように、ジルコニウムを添加した合金の靱性が(Fe+Si)量の減少とともに必ずしも向上していかないことには、Santnerの切欠付き引張試験結果でも報告されている⁸⁾。以上のように、7150系合金の破壊靱性の低さは共晶系化合物の量で説明することができないと考えられる。

表3-2-6 7150系合金と7475系合金圧延材の共晶系化合物の単位面積中の粒子数、平均粒径、面積率

圧延板	測定項目	7150系合金		7475系合金	
		7150A	7150B	7075	7475
厚板	粒子数(1/mm ²)	249	137	402	166
	平均粒径(μm)	6.44	4.55	5.84	5.01
	面積率(%)	1.22	0.30	1.41	0.43
薄板	粒子数(1/mm ²)	388	182	403	225
	平均粒径(μm)	5.13	4.42	5.67	4.72
	面積率(%)	1.09	0.36	1.36	0.51

(3) 結晶粒

結晶粒の観点から圧延材の組織を調べたのが、図3-2-21である。厚板は、薄板に比べ、結晶粒径が非常に大きく、なかでも7150系合金の厚板が最も大きい。結晶粒径を板面で比較すると、7150系合金で0.5~1mm、7475系合金厚板で0.2~0.4mmである。薄板はいずれも、30~50μmで、7150系合金では未再結晶領域も存在する。なお、このような合金系の圧延材は、組織に異方性を生じやすく、観察する方向で結晶粒径や形状が異なる。特に、厚板でその傾向が著

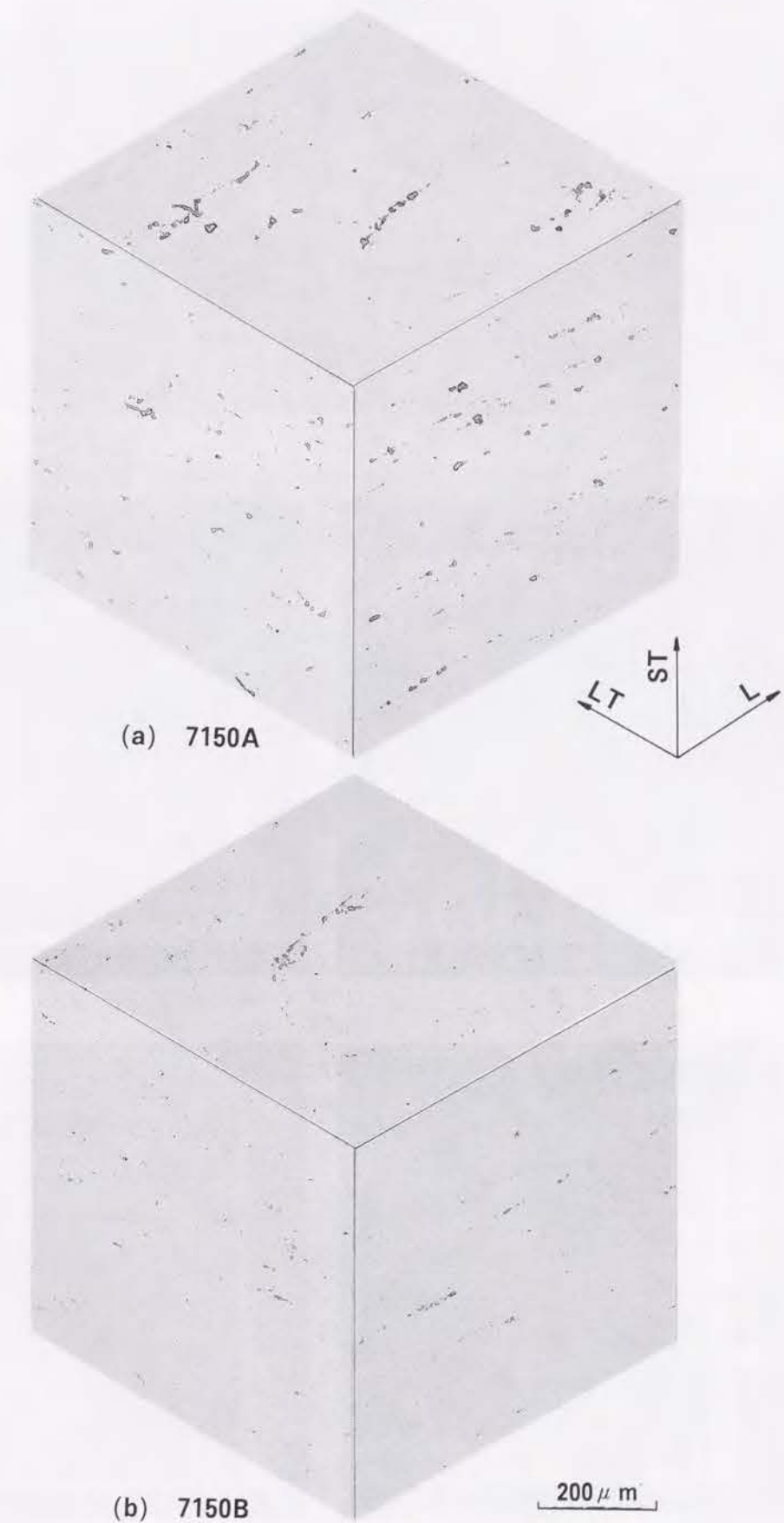
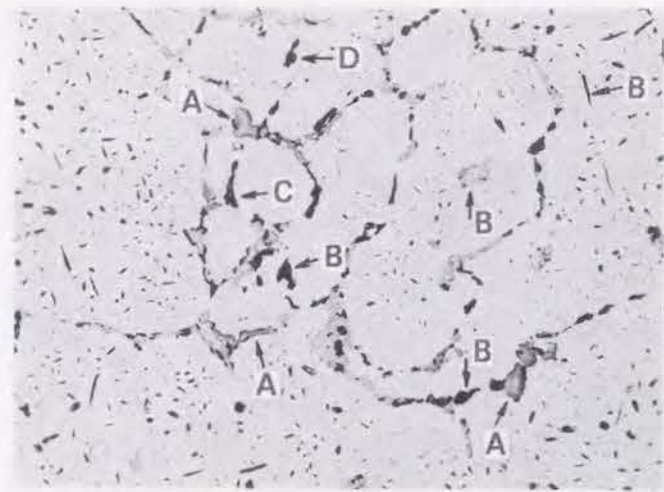
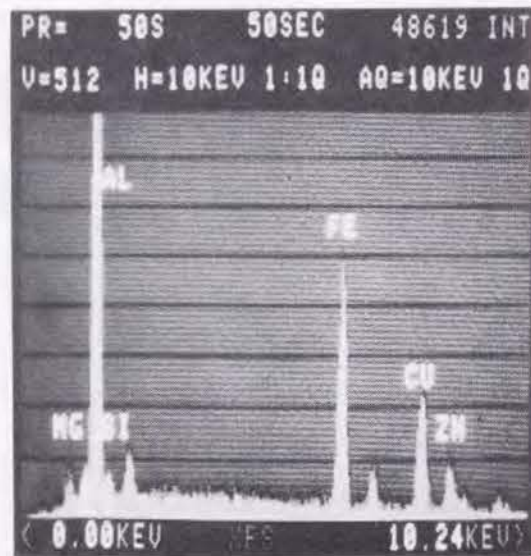


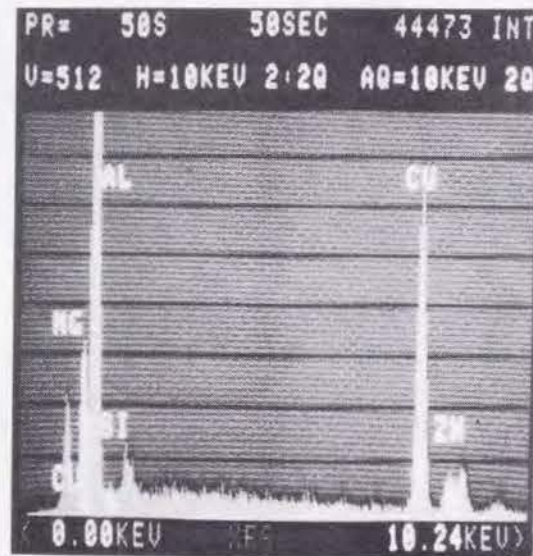
図3-2-19 7150系合金厚板中の共晶系化合物の分散状態



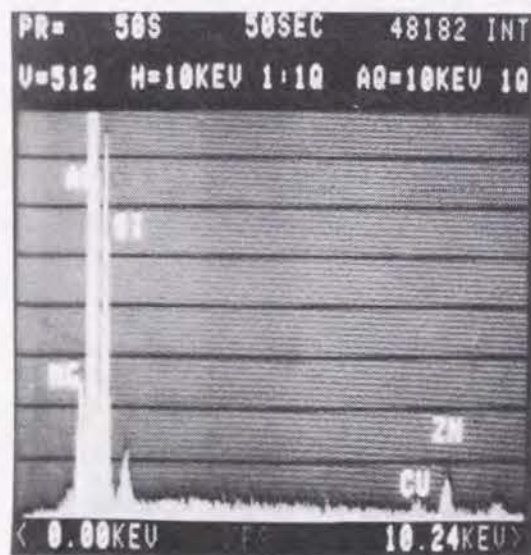
50 μm



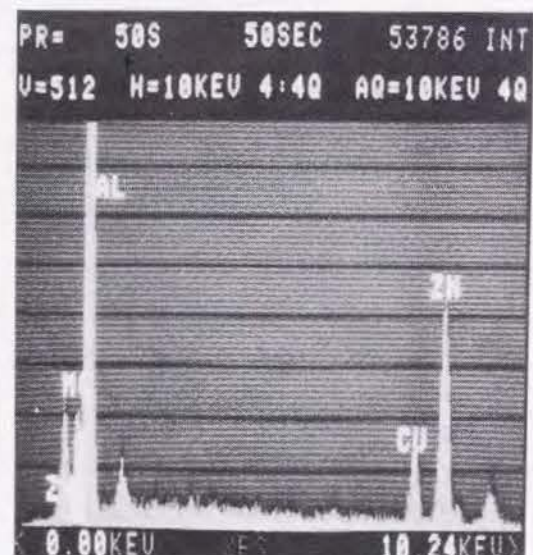
A



B

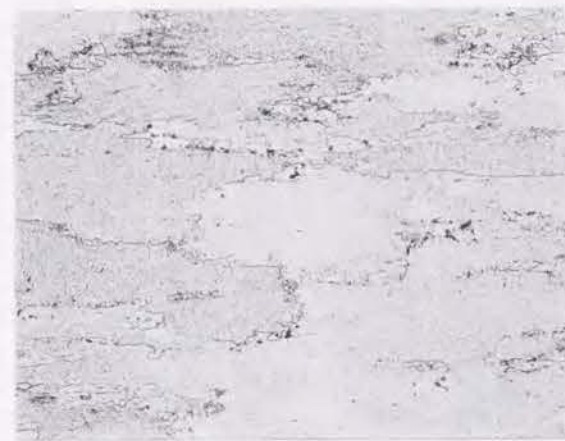


C

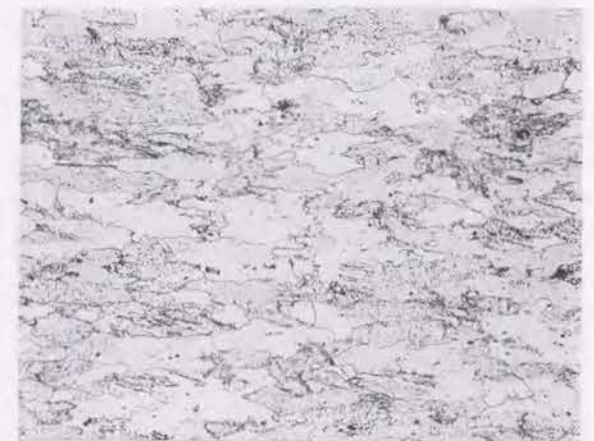


D

図3-2-20 7150A合金鑄塊中の共晶系化合物のEDS分析



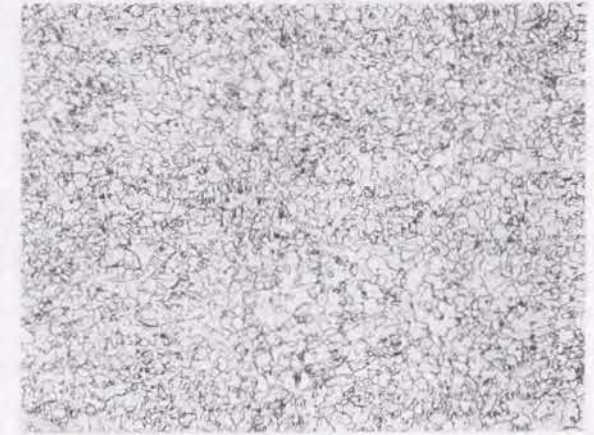
a) 7150B 30mm^t



c) 7475 30mm^t



b) 7150B 3mm^t



d) 7475 3mm^t

400 μm

図3-2-21 7150B合金と7475合金圧延材の板厚中央部（板表面に平行面）のマイクロ組織

しく、機械的性質や耐応力腐食割れ性に大きな影響を及ぼす。図3-2-22に、7150B合金厚板の3方向から観察したマイクロ組織を示す。実験結果で明らかになった厚板の引張性能や破壊靱性の異方性、肉厚方向での応力腐食割れの発生などが、組織の異方性で説明し得るものと考えられる。

図3-2-23は、厚板の板厚中央面（L-LT面）のマイクロ組織である。7475合金では、共晶系化合物は粒内に分散しているが、7150B合金では、これらの化合物が結晶粒界あるいはその近傍の亜結晶粒界に集まっていることがわかる。この厚板の板厚中央部の再結晶の程度をX線解析装置で調べたのが、図3-2-24である。測定面は圧延面に平行である。いずれも（111）極点図であるが、7150B合金の方が圧延集合組織を強く残存しているのがわかる。7150B合金では、再結晶の進行が遅いため、共晶系化合物や不純物が元の結晶粒界あるいはその近傍に集まりやすく、これに対し、7475合金では再結晶化が比較的容易で、再結晶により新粒界が形成されて共晶系化合物や不純物を粒内に取込みやすいものと考えられる。いずれの合金も厚板の結晶粒

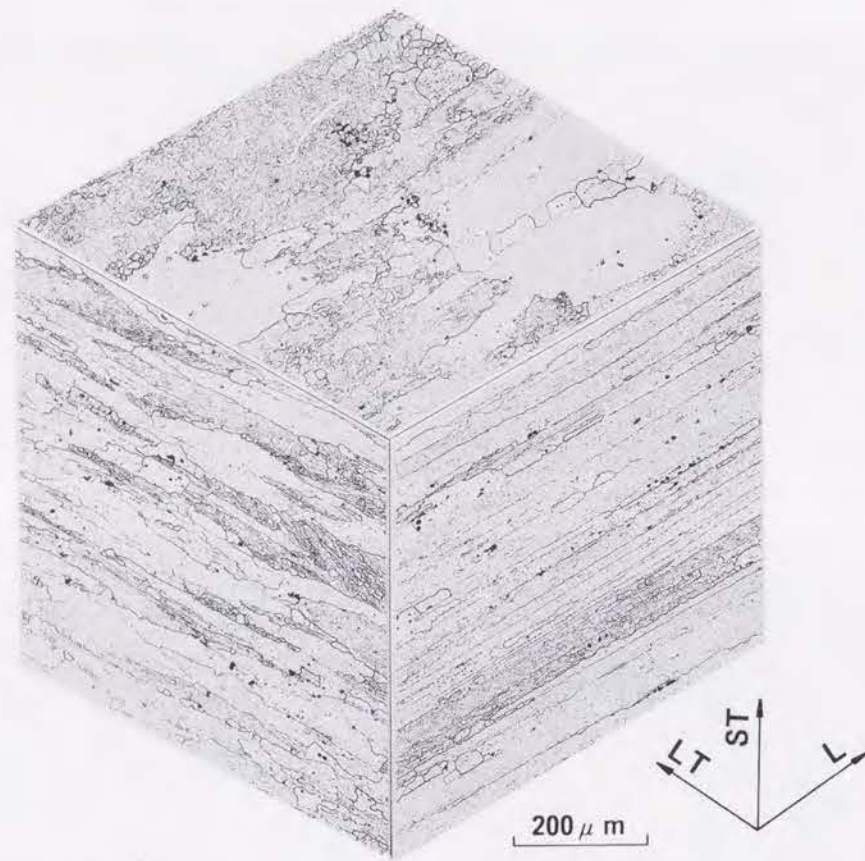


図3-2-22 7150B厚板の3方向から観察したマイクロ組織

内部には、7475系合金も数 μm の亜結晶粒組織を有するのが、図3-2-25のTEM組織(L-ST面)からわかる。特に、7150B合金厚板の板面に平行な粒界には、共晶系化合物の残存していることが、図3-2-26のTEM組織からわかる。

(4) 遷移金属系化合物

いずれの合金系の厚板には亜結晶粒が観察されたが、亜結晶粒を生成し再結晶の成長を制御しているのが、微量添加されているジルコニウムやクロムである。その一部は図3-2-27に示すように、 Al_3Zr や $\text{Al}_{10}\text{Mg}_3\text{Cr}_2$ の化合物として析出する。 Al_3Zr は、時効初期には、 $O'_h\text{-Pm}3m$ の空間群で、 $L1_2$ 規則構造をもつ準安定相として析出し、マトリックスとは整合性を有している⁹⁾¹³⁾。整合性を有することは、粒内に析出した球状粒子の Al_3Zr のまわりのAshby-Brown型のひずみ模様からわかる。一方、 $\text{Al}_{10}\text{Mg}_3\text{Cr}_2$ は、 $O'_h\text{-Fd}3m$ の空間群をもつ安定相として析出し、マトリックスとは整合性をもたない¹⁴⁾。このためクロム系化合物の界面は、平衡相(MgZn_2 など)の析出するサイトになりやすい¹⁵⁾。これは図3-2-27からも明らかなように、クロム系化合物の場合は、水焼入れしても、溶質原子の一部は平衡相として界面に析出するのがわかる。当然のことながら、板厚が増すと、冷却速度が遅くなり析出しやすくなる。焼戻し(T651材)後のTEM組織を、図3-2-28に示す。ジルコニウム系化合物は、径が $0.01\sim 0.02\mu\text{m}$

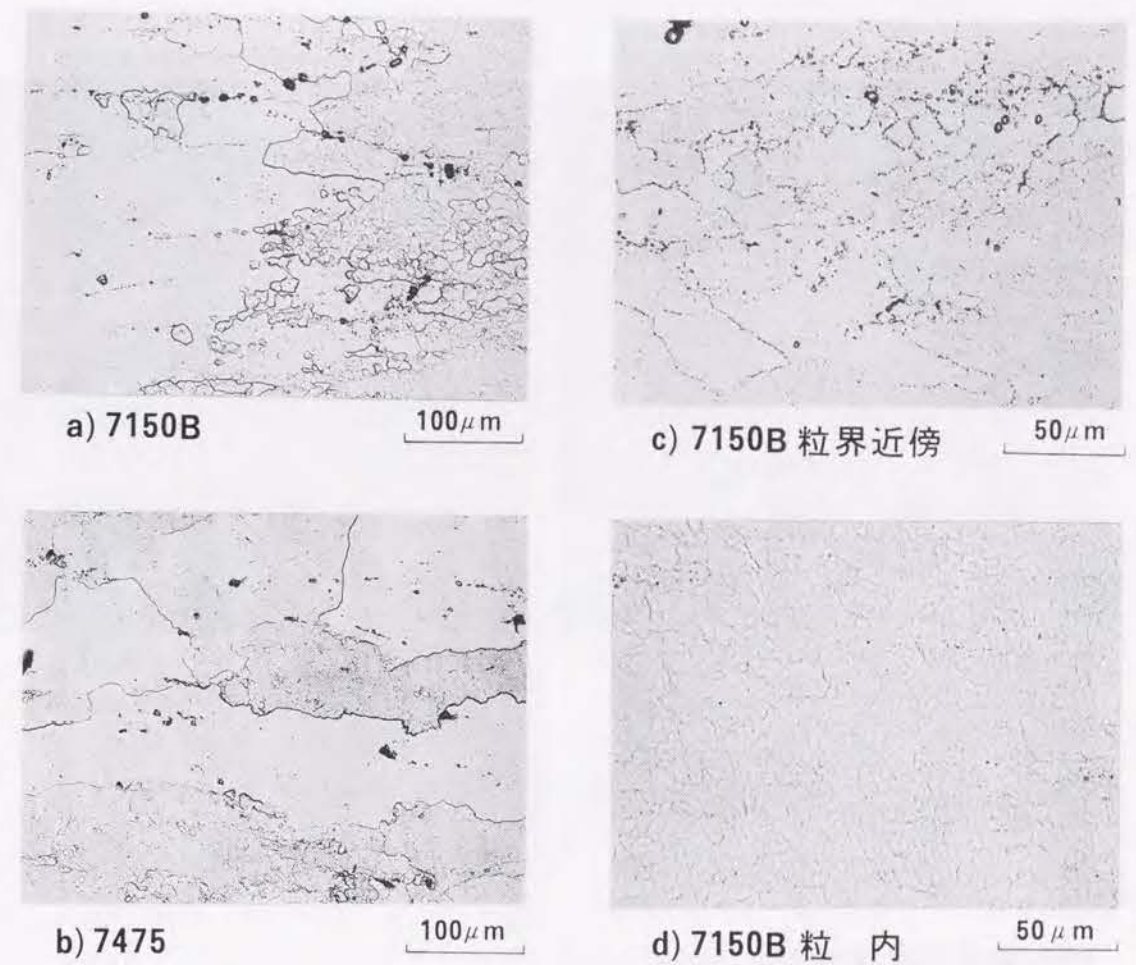


図3-2-23 7150B合金と7475合金厚板の板厚中央面のマイクロ組織

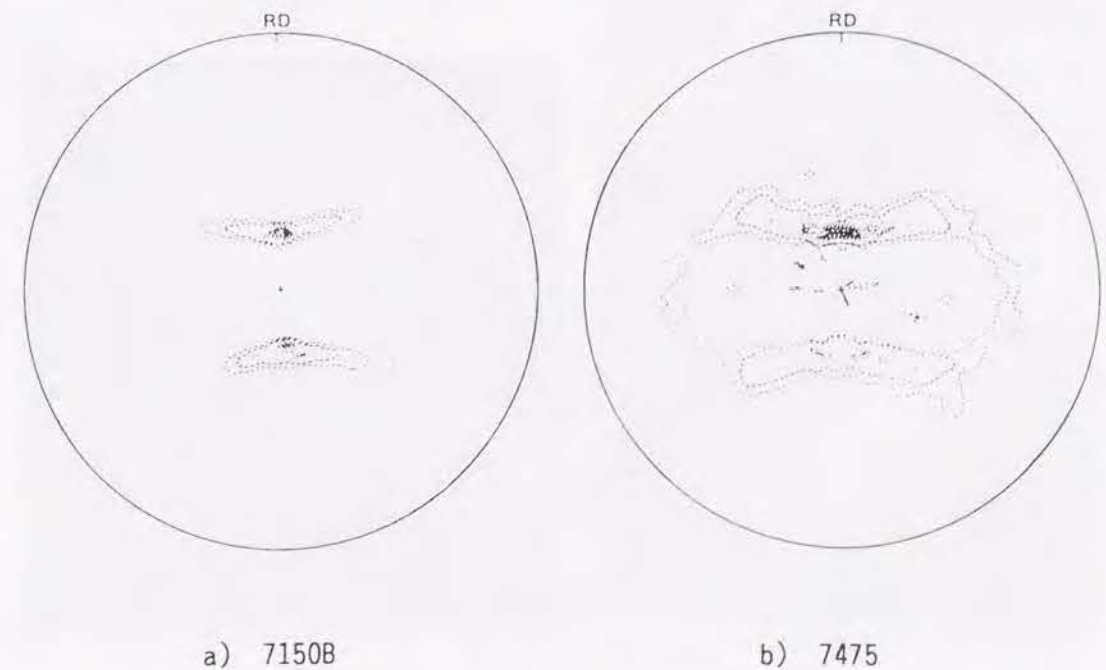


図3-2-24 7150B合金と7475合金厚板の板厚中央面の(111)極点図

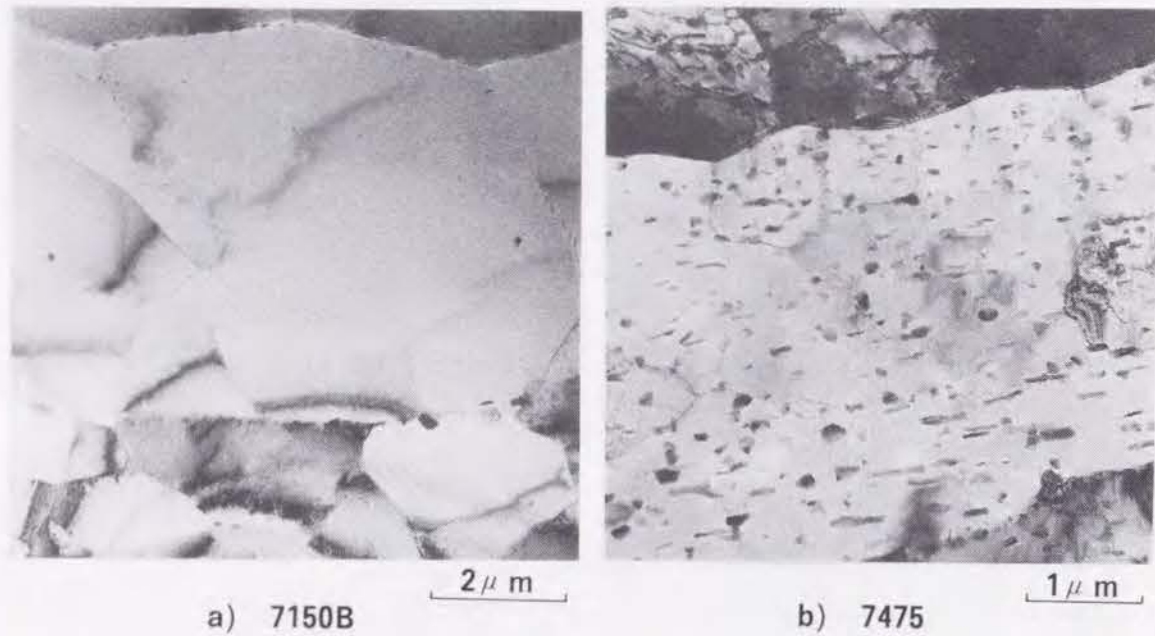


図3-2-25 7150B合金と7475合金厚板の平行断面(L-ST面)のTEM組織

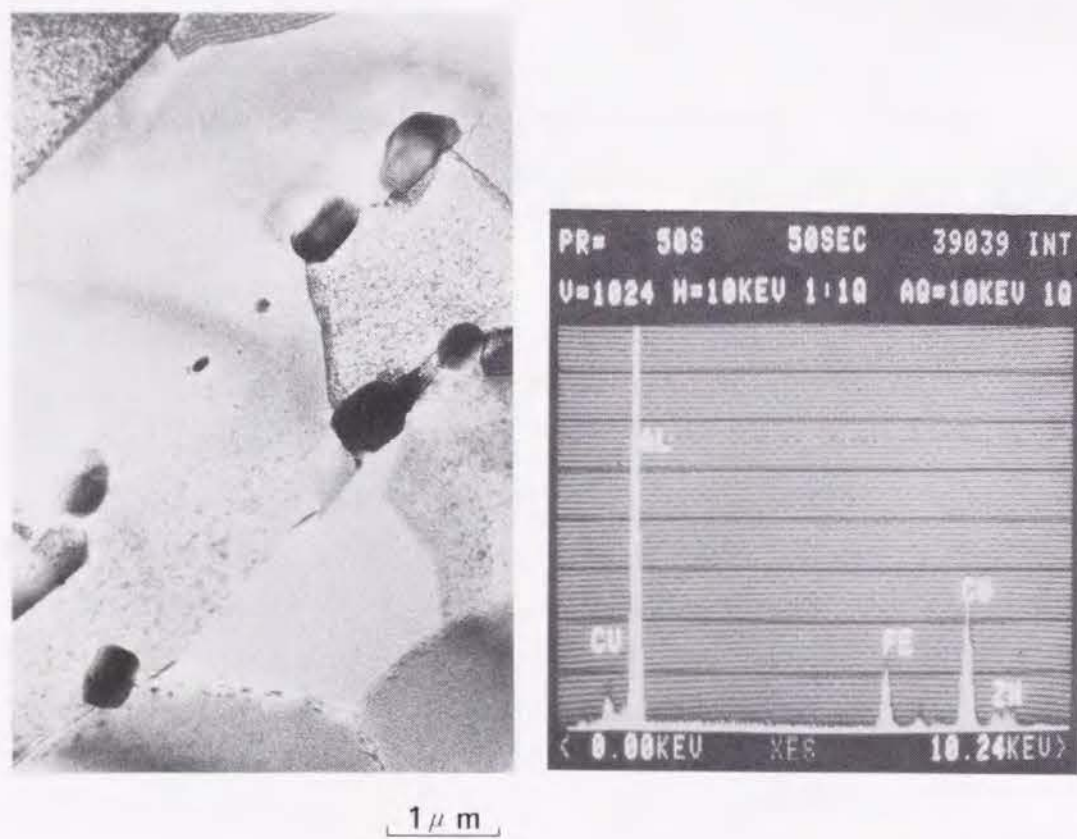


図3-2-26 7150B厚板の平行断面(L-ST面)の共晶系化合物のEDS分析

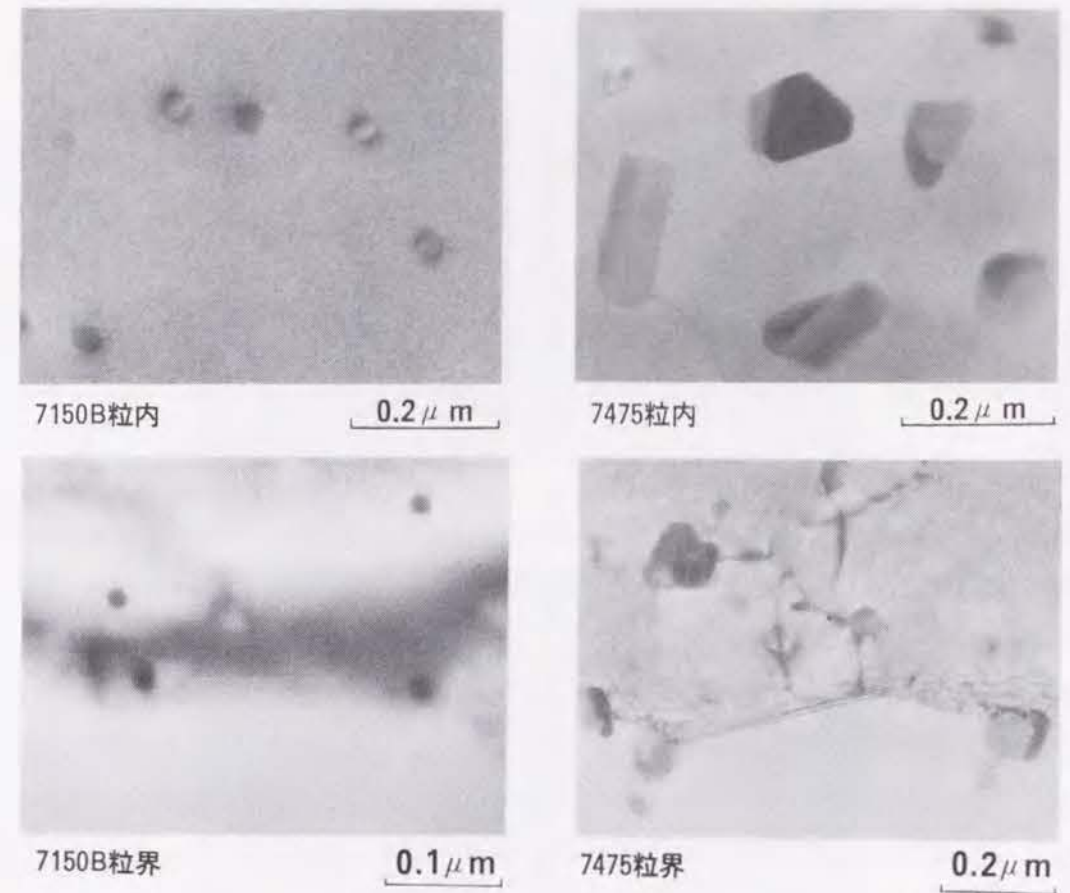


図3-2-27 7150B合金と7475合金厚板中の粒内と粒界でのZr系およびCr系化合物の析出状態

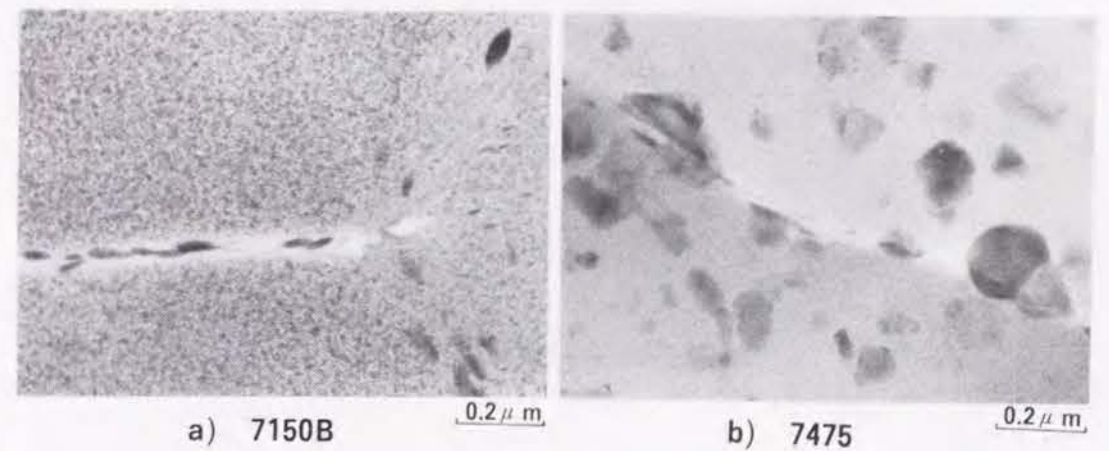


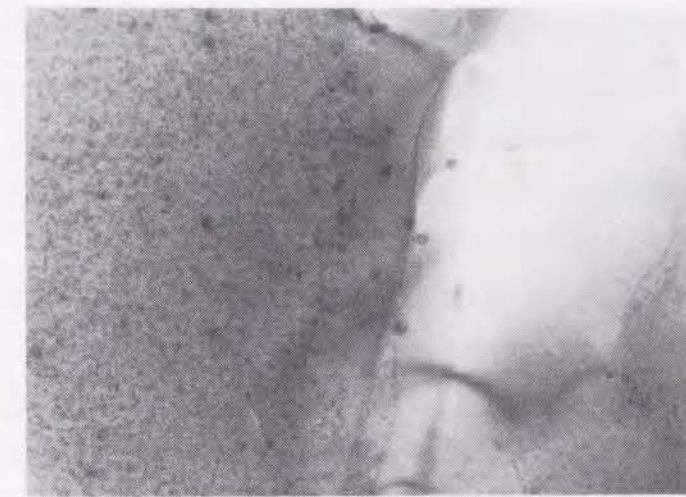
図3-2-28 7150B合金と7475合金厚板水冷材の焼戻し(T651材)後のTEM組織

と小さいために、焼戻しによるMgZn₂などの析出物と区別が付きにくい。クロム系化合物は、径が0.1~0.2 μ mで、ほぼ同程度の間隔で、粒内や粒界に分散しているのがわかる。図3-2-28は水冷材であるが、空冷材の(1 K/s)の焼戻し組織を図3-2-29に示す。(a)、(b)はジルコニウム系化合物を含む場合であるが、(a)のように、結晶粒(亜結晶粒を含む)によっては、粗大な平衡相を全く析出しない領域もある。これに対し、クロム系化合物を含む場合には、どの結晶粒でも、クロム系化合物の界面に粗大な平衡相を析出し、そのまわりにはPFZ (precipitate-free zone)も観察される。このようにジルコニウム系化合物とクロム系化合物では、その析出状態や界面の状態により、亜鉛、マグネシウム、銅などの溶質原子の析出挙動が異なる。このことが、焼入れ感受性の差となってあらわれてくる。

(5) 破壊靱性と遷移金属系化合物

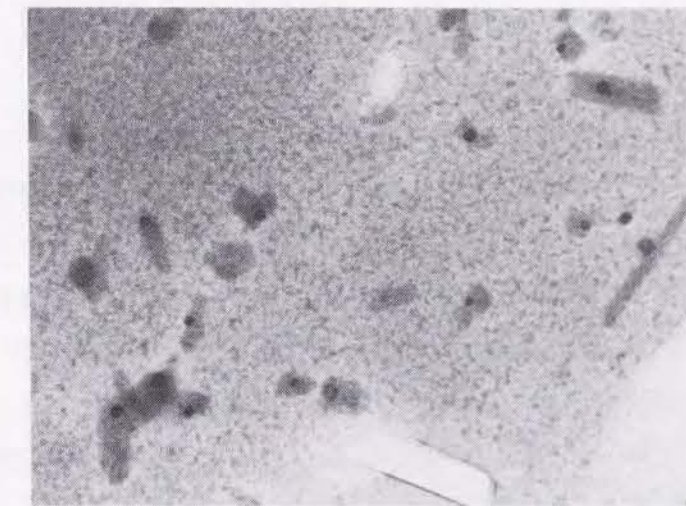
以上のようなジルコニウム系化合物やクロム系化合物の析出状態、さらにはこれらの化合物近傍での溶質原子の析出状態は、7150系や7475系合金の破壊靱性あるいは破面の形態と密接な関係にあるものと考えられる。すなわち、ジルコニウム系化合物はL1₂構造をもつために、一般に、塑性変形が容易でなく¹⁰⁾、かつ、その界面もマトリックスと整合性を有しやすいために界面近傍の塑性変形は困難となり、平滑な破面を形成したのと同じと考えることができる。これに対し、クロム系化合物は、その界面が溶質原子の析出サイトになりやすい。このために、塑性変形させた場合にも、転位の発生や消滅源としても有効に働くことが考えられる。さらに、焼戻し後は、PFZが化合物近傍に形成されやすい。したがって、クロム系化合物の近傍は、塑性変形が比較的容易で、ディンプル模様が多くの観察される結果になったものと考えられる。もちろん、過時効になれば、マトリックスの塑性変形がさらに容易になり、過時効により形成された析出物と、その析出状態に応じたディンプル模様も観察されるようになるものと考えられる。

本研究では、亜鉛、マグネシウム、銅の量や量比が必ずしも同じでなく、かつ熱処理条件も同じでないために、7150系合金の靱性の低さをジルコニウムだけの原因に帰することはできないが、破面状態やジルコニウムの固溶・析出状態の塑性変形に与える影響は無視できないものと考えられる。



a) 7150B粒界近傍

0.2 μ m



b) 7150B粒内

0.2 μ m



c) 7475

0.2 μ m

図3-2-29 7150B合金と7475合金厚板空冷材の(1 K/s)の焼戻し後のTEM組織

3.2.5 小 括

本研究では、不純物量を変えた7150合金について、その時効特性、引張性質、破壊靱性、疲労き裂伝播特性、耐応力腐食割れ性、焼入れ感受性を明らかにした。さらに、これらの諸性質について、クロム添加された7475や7075合金と比較検討し、その違いを考察した。

(1) 引張性能では、純度の高い7150B合金のL方向で、厚板のT651で引張強さ660MPa、耐力610MPa、伸び15%、T7451で引張強さ570MPa、耐力510MPa、伸び15%であった。同じく薄板のT651で引張強さ620MPa、耐力580MPa、伸び13%、T7451で引張強さ540MPa、耐力490MPa、伸び13%であった。過時効処理で引張強さ約13%、耐力で約16%減少した。7150系合金は、7475系合金に比べて引張強さで1~3MPa、耐力で3~8MPa高い。特に、T651材でその差が大きい。一方、伸びは、7075系合金厚板のST方向を除いて、7475系合金の方が高い値を示した。

(2) 破壊靱性では、7150系合金はT7451の過時効処理すると、T651に比べT7451の方が高い値を示したが、7475合金の過時効処理材ほどには破壊靱性値は向上しなかった。また厚板のT651材では鉄、ケイ素などの不純物を減少させても破壊靱性は向上しなかった。

(3) 疲労き裂伝播特性では、7150系合金厚板材の疲労き裂伝播速度は、T651、T7451 いずれもS-L方向が最も速く、次いでT-L、L-Tの順に遅くなった。T7451では不純物の影響は小さいが、T651材では応力拡大係数範囲 ΔK が $12\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上でその影響が大きく、不純物量の少ない7150B合金の疲労き裂伝播が速くなった。一方、薄板材では、不純物が少なくなると、第Ⅲ領域（急速に疲労き裂が伝播する不安定破壊の段階）での疲労き裂の伝播は遅くなった。また、応力拡大係数の範囲 ΔK が $12\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上ではT651処理材の疲労き裂伝播が遅くなり、これより以下では、T7451処理材の方が遅くなった。7150系合金における時効条件の影響は、7475系合金ほど顕著でなかった。

(4) 焼入れ感受性では、ジルコニウムの添加された7150系合金の方が、クロムの添加された7475系合金より鈍感であった。これはジルコニウムとクロムの析出物の界面状態の違いに起因するものと考えられた。

(5) 耐応力腐食割れ性では、厚板T651材の肉厚方向での応力腐食割れの限界応力で比較すると、7475系合金とほぼ同等と考えられた。T651材のL-T、T-L方向や、過時効材ではいずれの方向でも、負荷応力が450MPa以下では割れは生じなかった。

(6) 7150系合金が7475系合金より破壊靱性が劣り、不純物量を減じて、破壊靱性が向上しなかったのは、第一に、7150合金ではジルコニウムが添加されているために再結晶が抑制され、不純物の多い元の結晶粒界が残存しやすいことがあげられる。第二に、微量添加されているジルコニウムとクロムの析出状態による影響の大きいことが考えられた。すなわち、ジルコニウム系化合物はL1₂規則構造をもつ準安定相で、マトリックスと整合性を有しやすく、他方、クロム系化合物は安定相として析出し、界面は整合性を有していない。このことは、焼入れ性と同時に、これらの化合物近傍の塑性変形能にも大きな影響を及ぼす。すなわち、クロム系化合物を有する7475系合金では、焼入れ中に化合物界面に溶質原子の析出を生じやすく、このこ

とが焼入れ感受性を高める原因ともなっている。さらに、焼戻し後は、化合物近傍にPFZを生じやすくなって、塑性変形をすれば、ディンプル模様を形成しやすくなる。一方、ジルコニウム系化合物を含む7150系合金では、こうした化合物近傍でのPFZが生じにくく、平滑な破面を形成しやすくなるものと考えられる。以上のような塑性変形能の差が、延性や破壊靱性の差になってあらわれてくるものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 馬場義雄, 宇野照生, 吉田英雄: 住友軽金属技報: **21** (1980), 123.
- 2) U.S. Patent 3,881,966 (1975).
- 3) U.S. Patent 4,305,763 (1981).
- 4) 革新航空機技術開発に関する研究調査, 日本航空宇宙工業会, No.702 (1983), 207.
- 5) 村上裕則, 大南正瑛: 破壊力学入門, オーム社, 1979, 121.
- 6) 西谷弘信: 材料, **33** (1984), 361.
- 7) M. Buratti and E. di Russo: *Aluminio*, **48** (1979), 31.
- 8) J. S. Santner: *Met. Trans.*, **9A** (1978), 769.
- 9) 堀 茂徳, 佐治重興, 小林富夫: 軽金属, **23** (1973), 194.
- 10) 吉田英雄, 馬場義雄: 軽金属, **31** (1981), 20.
- 11) H. Yoshida and Y. Baba: *Trans. JIM*, **23** (1982), 620.
- 12) 鈴木 壽, 菅野幹宏, 齊藤 洋, 糸井一博: 軽金属, **33** (1983), 29.
- 13) 鈴木 壽, 菅野幹宏, 齊藤 洋: 軽金属, **33** (1983), 399, 729.
- 14) S. Samson: *Acta Cryst.*, **11** (1958), 851.
- 15) Y. Baba: *Proc. I. C. S. M. A., Supplement to Trans. JIM*, **9** (1968), 356.
- 16) 鈴木朝夫: 日本金属学会会報, **21** (1982), 19.

3.3 総括

本章でのAl-Zn-Mg-(Cu)系高力アルミ合金におけるジルコニウム添加の効果について、次にまとめる。

第一に、高力アルミ合金の強度を向上させることができる。強度の向上にとって、約0.2%のジルコニウムの添加が最も効果的で、このジルコニウムを、鋳塊の均質化熱処理によって、10~50nmのサイズでかつ0.1~0.5 μ mの間隔で分散させた場合が、強度が最も高くなる。この時の結晶組織は、圧延方向に伸びた繊維状組織になる。溶体化処理後も亜結晶粒などの下部組織が残ることで、人工時効時の析出が促進され、強度が増加するものと考えられる。

第二に、上記の条件で製造された板の耐応力腐食割れ性は向上する。これは、結晶組織が繊維状になることで大傾角の結晶粒ができにくく、応力腐食割れが伝播しにくいためであると考えられる。

第三に、焼入れ感受性が、クロムが添加された7475合金よりも鈍感になることである。これは、ジルコニウム系の析出物Al₃Zrがマトリックスと整合性を有しやすく、高温からの冷却中に、この界面でMgZn₂や(AlZnMg)あるいは銅を含む平衡相が析出しにくいためと考えられる。

第四に、ジルコニウムが添加された7150合金厚板の強度は、7475合金に比べて銅、マグネシウムの成分量が若干の多いこともあるが、特に、耐力において向上する。これに対し、伸びは低下する。伸びが低い原因として、ジルコニウム系析出物が微細で、かつ、マトリックスと整合性を有しやすいために、整合性を持たないクロム系析出物に比べて、析出物近傍で塑性緩和が生じにくいことがあげられる。このことは、破壊面で7475合金に比べてディンプルが極めて少ないことにも現われている。また、不純物量が減少すると、7475合金では破壊靱性が向上するが、7150合金ではこの影響が小さい。これは、7150合金ではジルコニウムが添加されているために再結晶が抑制され、不純物の多い元の結晶粒界が残存しやすいことがあげられる。

第4章 結晶粒制御による超塑性特性向上に関する研究

4.1 Al-Zn-Mg-Cu系合金の結晶粒微細化と超塑性

4.1.1 目的

航空機の軽量化の要請に伴い、航空機の構造様式の再検討が行なわれてきている。従来は、リベットなどの機械的接合法で組立てられてきたが、この方法では、補強材などが必要で、重量増加の原因となってきた。このため、構造物を一体化して部品点数を減らすことができれば、大幅な軽量化ならびにトータルコストが低減できる。このような一体化加工技術には、いくつかの方法があるが、なかでも注目を浴びているのが、超塑性成形である。超塑性成形の一体化加工への適用は、チタン合金でその有効性が確かめられているが、さらに、軽量化とコスト低減の観点から、高力アルミニウム合金でもその適用が試みられている¹⁾。

アルミニウム合金の場合、結晶粒を20 μ m以下に微細化すると、高温で超塑性の得られることはよく知られている。Rockwell International社はこの観点から、代表的な航空機用アルミニウム合金7075、7475に加工熱処理を施して、その結晶粒を微細化し、超塑性の得られることを明らかにした。Rockwell社の微細粒製造プロセスは、まず、厚板を溶体化処理後、673Kで8hの過時効処理で析出相を0.75 μ m以上に粗大化させ水焼入れする。その後、493Kで90%の温間加工することにある²⁾⁻⁵⁾。この方法での工業的な量産化には、いくつかの問題がある。第一に、673Kで8hの過時効処理後の水焼入れは、厚板をコイル状にしてバッチ式の熱処理で実施するが、その後の均一な水焼入れが困難である。第二に、水冷が可能としても、水冷によって焼きが入り室温で時効硬化するため、冷間圧延する場合には、焼入れから比較的短時間内に圧延加工する必要がある。第三に、このため復元温度以上で温間加工するには、現状では圧延中に温度が低下しないようにするための特別な設備が必要である。このように工業的に量産化を行なう場合には、技術的に解決を要する課題がいくつかあり、現状の設備を前提にした新しい加工熱処理の開発が必要になっている¹⁾。本研究では、7475合金に関する加工熱処理の要因を検討し、工業的に量産可能な結晶粒微細化法を検討し、その方法で製造した板の結晶粒径と超塑性の関係を明らかにする。

4.1.2 実験方法

本研究に用いた7475合金の化学成分を、表4-1-1に示す。本合金は、不純物元素である鉄、ケイ素を7075合金よりも少なくすることで鋳造時に晶出する共晶系化合物(Al₃Cu₂Fe, Al₃CuMg, Mg₂Siなど)を減らして、靱性を高めた合金である。99.9%の地金のアルミニウムを用いて、連続鋳造法で造塊した300mm厚の鋳塊を、753Kで30hの均質化処理した。均質化処理後、表面の偏析層を除去するために、片面15mmの切削を行った。その後、加熱し熱間圧延により板厚6mmの熱間圧延板を製造した。本研究では、すべてこの熱間圧延板を用いて試験した。この熱間圧延板のマイクロ組織を、図4-1-1に示す。

表4-1-1 7475合金の化学成分 (mass%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
分析値	0.04	0.04	1.57	<0.01	2.37	0.20	5.58	0.05	bal.
			1.2		1.9	0.18	5.2		
範囲	<0.10	<0.12	~	<0.01	~	~	~	<0.06	bal.
			1.9		2.5	0.25	6.2		

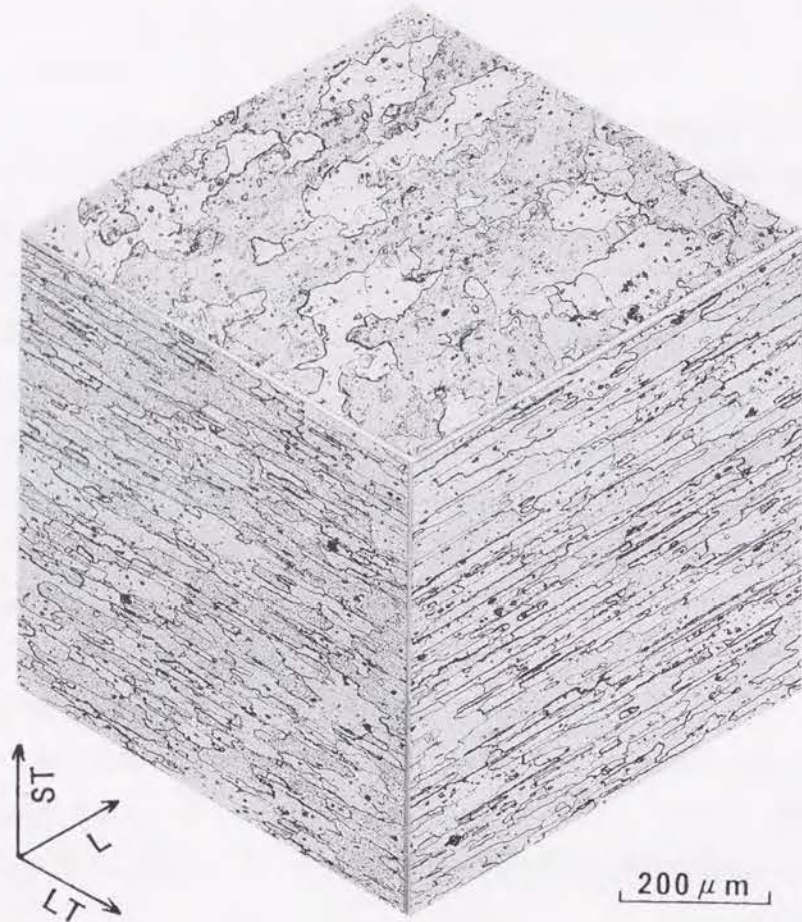


図4-1-1 7475合金熱間圧延板のマイクロ組織 (753 K ソルトバス中で300s水冷後)

結晶粒の微細化は、熱間圧延板を加工熱処理することにより実施した。加工熱処理工程を、図4-1-2に示す。(a)の工程は、以下のとおりである。冷間圧延後、急速加熱する。その後、焼入れして、さらに、高温で中間熱処理を行う。熱処理温度は633~793 Kで実施した。当然のことながら、753 K以上では溶体化温度領域となっている。熱処理後は、冷却速度の結晶粒徑

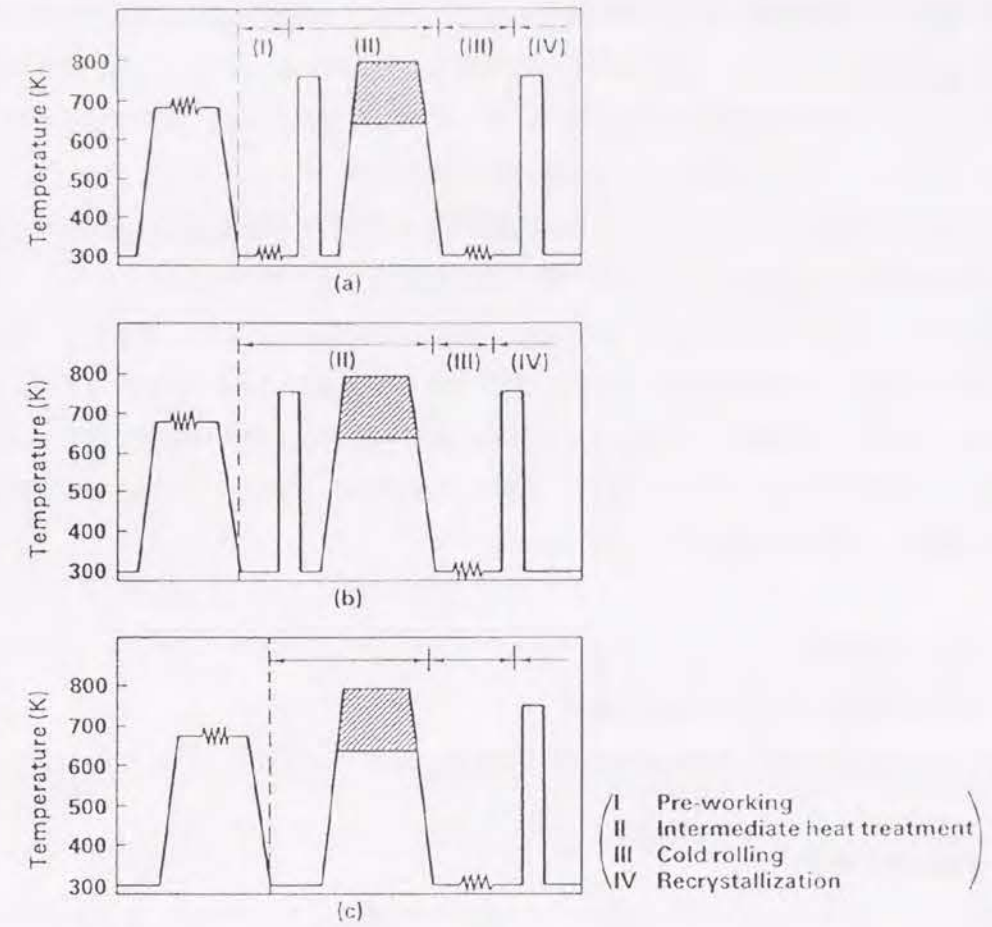


図4-1-2 本研究で用いた加工熱処理工程

に及ぼす影響を調べた。室温で一定時間保持した後、冷間圧延(加工度, 50~90%)を行い、最後に、昇温速度を変えて753 Kまで加熱し、この温度で0.3ks保持して、水焼入れをした。(b)は、最初の冷間圧延を省いた工程であり、(c)は、最初の冷間圧延と急速加熱を省いた工程である。以上の各熱処理法における工程の区分と、その工程の内容、結晶粒微細化に及ぼす要因を、表4-1-2にまとめる。

表4-1-2 加工熱処理法における工程の区分とその内容、結晶粒微細化に及ぼす要因

工 程	要 因
I 中間熱処理前の予備圧延	• 冷間加工度(0~50%)
II 中間熱処理	• 溶体化処理(急熱, 水冷) • 析出処理 • 加熱温度633 K以上 • 加熱時間 • 冷却速度(水冷, 炉冷)
III 中間熱処理後の冷間圧延	• 冷間加工度(50~90%)
IV 再結晶化処理(溶体化処理)	• 昇温速度

熱処理では、急速加熱に関してはソルトバスを、析出を目的とした高温での熱処理に関しては、空気炉を用いた。また、最終工程の昇温速度の影響を調べるにあたっては、赤外線加熱装置を使用した。最終熱処理板の結晶粒径は、主に板厚中央面で調べた。測定法は、比較法と切断法を併用した。なお、切断法では画像処理装置を用いた。

超塑性特性を明らかにするために、超塑性伸びとキャビティを測定した。高温引張試験の温度は773及び788K、引張速度は、初期ひずみ速度換算で、 $5.6 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ と $5.6 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ である。試験片は、平行部の長さを15mm、幅を8mm、標点長さを10mmとした。キャビティ量は、試験片の平行部に5mm間隔毎に標点を付け、標点間のひずみ量がほぼ0.6, 1.0, 1.4になる位置で引張りを停止し、試験片中央部あるいはその近傍の引張方向と直角な断面で測定した。測定温度は、いずれも773K、ひずみ速度は、平均で $2.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ になるように、一定時間後に引張速度を変えた。測定は画像処理法で行った。

4.1.3 実験結果

(1) 結晶粒微細化に及ぼす各因子の検討

表4-1-2 にまとめた結晶粒微細化に及ぼす各要因の影響を、次に明らかにする。

a. 予備圧延の影響

表4-1-3 に、最終板の結晶粒径に及ぼす予備圧延の影響を示す。この時の加工熱処理の工程は、図4-1-2 (a) に示している。6mm厚の熱間圧延板を、4mm(冷間加工度、33%)と3mm(冷間加工度、50%)にまで冷間圧延した後、各種の中間熱処理をして、さらに、冷間圧延(加工度、70%)を行い、最後に、ソルトバスで753K×0.3ks水冷で再結晶化させた。この結果から判断する限り、50%までの予備圧延では、その影響は小さいことがわかった。

b. 中間熱処理の効果

7475合金のような高力アルミニウム合金の場合、工業的には通常50%以上の強加工の冷間圧

表4-1-3 最終板の結晶粒径に及ぼす予備圧延の影響

中間熱処理	板面の結晶粒径 (μm)						
	溶体化処理	753K×0.3ks WQ				—	
	析出処理	—	673K ×8hWQ	673K ×8hFC	753K ×2hWQ	753K ×2hFC	
予備圧延の 冷間加工度	0% (t6)	26	16	19	30	19	
	33% (t6→t4)	26	16	19	26	19	
	50% (t6→t3)	22	16	19	26	19	

Process (a) : 予備圧延→中間熱処理→冷間圧延<70%>→再結晶化<753K×0.3ksWQ

表4-1-4 最終板の結晶粒径に及ぼす中間熱処理の影響 (冷間加工度が90%の場合)

溶体化 処理 条件	析出処理 条件	板面の結晶粒径 (μm)									
		保 持 時 間 (h)									
		1	2	4	8	16	1	2	4	8	16
水 冷					炉 冷						
753K 0.3ks 水冷	633K	-	-	11	9.5	9.5	-	-	19	19	16
	653K	-	-	8	8	8	-	-	16	16	13
	673K	-	8	8	6.5	6.5	-	13	11	11	11
	693K	-	9.5	9.5	8	6.5	-	11	11	11	11
	713K	-	9.5	9.5	9.5	11	-	11	11	11	11
—	733K	-	11	11	-	-	-	11	11	-	-
	753K	15	15	-	-	-	11	11	-	-	-
	673K	-	-	-	8	-	-	-	-	11	-
	753K	-	15	-	-	-	-	11	-	-	-

Process (b), (c) : 中間熱処理→冷間圧延<90%>→再結晶化<753K×0.3ksWQ>

延は困難であり、強加工を施す場合には、何らかの特殊な熱処理が必要になっている。この熱処理法として考えられるのは、Wertらが行なったように、高温で平衡相を十分に析出させ、母相を変形しやすい状態にすることである。このため、本研究では、633~793Kの高温度領域で、20K毎に1~16hの熱処理を施し、その中間熱処理の影響を調べた。加工熱処理は、図4-1-2 (b), (c) の工程で行った。さらに、中間熱処理後の冷却条件によっては、冷却中にも平衡相が析出してくるために、水冷(WQ)と炉冷(FC, 25K/h)の場合について、冷却速度の影響を比較検討した。中間熱処理後は、加工度50, 70, 80, 90%で冷間圧延し、冷間圧延後の再結晶化の熱処理は、すべてソルトバスで753K×0.3ks水冷で行った。なお、水焼入れの場合は焼入れ直後に冷間圧延した。表4-1-4には、冷間加工度が90%の場合の結晶粒径を示す。冷間加工度が50~80%の場合も、90%の場合と同じ傾向を示した。表4-1-4からわかるように、高温熱処理後水冷の場合には、673~693K×8~16hの場合が、最も結晶粒径は小さくなった。一方、炉冷の場合には、673Kで8h以上、あるいは、693K以上であれば、いずれも同じく微細な結晶粒径となった。

以上のような傾向は、中間熱処理前に溶体化処理を行っても行わなくてもほぼ同様であった。753Kより上の温度では、753Kと同じ結果であるので省略した。

c. 中間熱処理時の冷却速度の影響

前述したように、結晶粒径は中間熱処理時の冷却方法でも変化することが明らかになった。

このため、中間熱処理の代表的な条件である673K×8hと753K×2hの場合について、中間熱処理後の冷却速度の結晶粒径に及ぼす影響を調べた。加工熱処理は、図4-1-2(c)の工程で行った。冷間加工度を50%、90%とし、最後に、ソルトバスで再結晶化させた時の結晶粒径を、図4-1-3に示す。673K×8hでは、冷却速度が大きいほど微細になり、753K×2hでは、冷却速度が小さいほど微細になった。

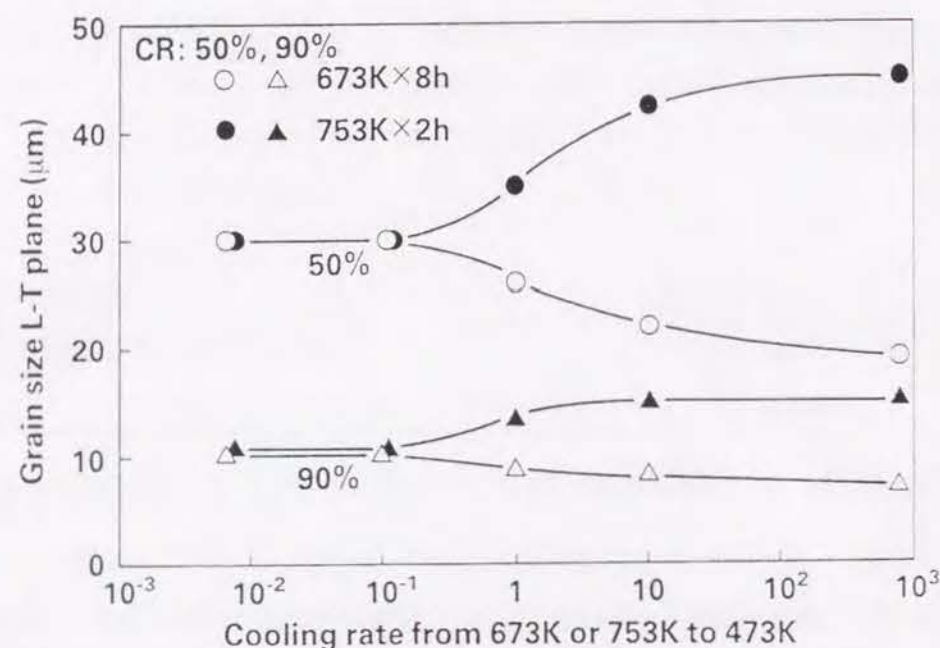


図4-1-3 最終板の結晶粒径に及ぼす中間熱処理時の冷却速度の影響

d. 中間熱処理後の室温時効の影響

中間熱処理後の冷却条件によっては、過飽和溶質原子のために、室温で時効硬化することが予想される。このため、水冷と炉冷の場合について、冷却後の室温時効特性を調べた。硬度(Hv)と電気伝導度(%IACS)に関する室温時効特性を、図4-1-4に示す。水冷の場合には、673K×8hの過時効処理の場合でも、室温時効硬化は著しかった。これに対し、炉冷の場合には、1ヶ月経っても全く室温時効硬化を示さなかった。

結晶粒径は、炉冷の場合には、室温時効時間にほとんど影響されないが、水冷の場合には、室温時効してから冷間加工する方が、若干微細になった。

以上のような室温時効硬化性は、材料の冷間圧延性、特に、板端面の耳部の割れを生じ、圧延中の板の破断の原因となり、安全上も問題がある。図4-1-5に、板面の割れの状況を示す。いずれの場合も、冷間圧延前に耳部端面を旋盤で仕上げている。この結果からわかるように、80%の加工度では、特に、753K×2h水冷材で、焼入れ直後の圧延ですでに耳割れを生じていた。また、圧延直角方向には、強加工により剪断帯と考えられる縞模様が観察される。一方、炉冷材では、室温時効が1ヶ月経っても、耳割れなどは全く観察されなかった。このように、

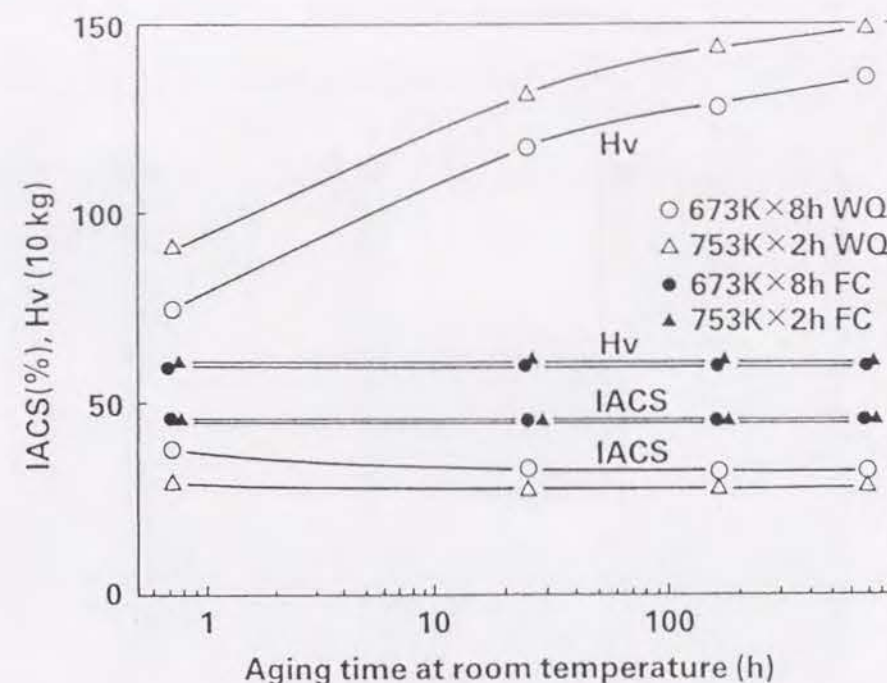


図4-1-4 中間熱処理後の硬度(Hv)と電気伝導度(IACS%)に関する室温時効特性

冷間圧延を前提とした加工を行う場合には、水冷材は冷間加工性に劣り、工業生産上問題が多いことがわかった。したがって、以後の試験は炉冷材についてのみ検討した。

e. 冷間加工度の影響

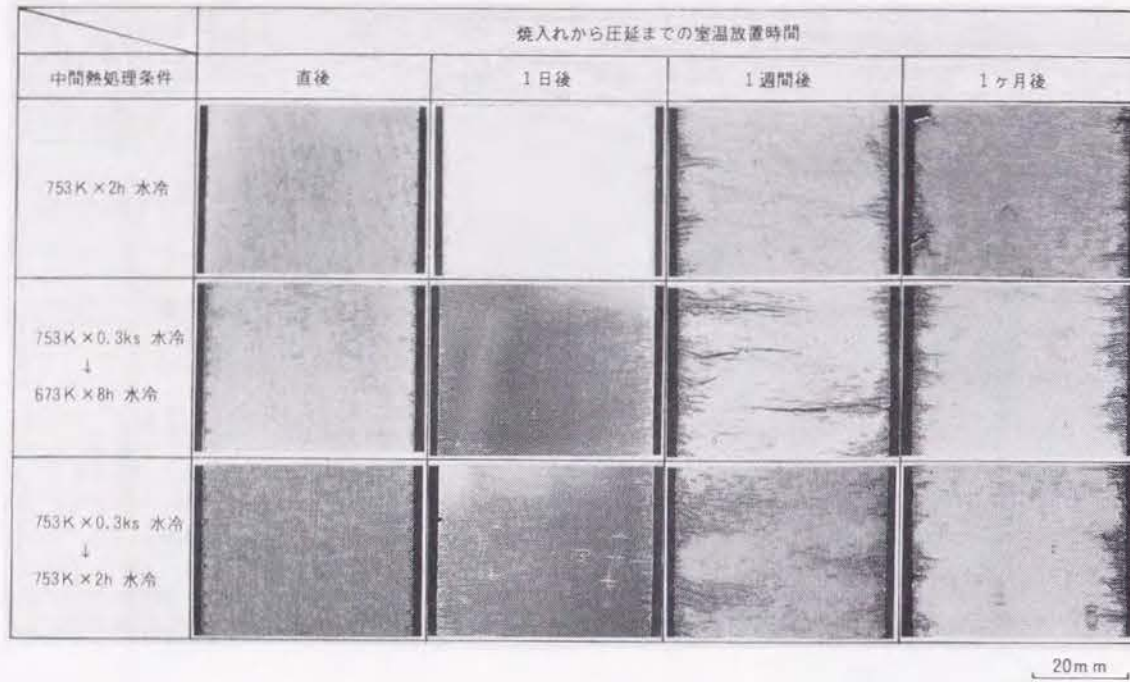
中間熱処理として753K×2h加熱後炉冷処理を施した材料について、最終板の結晶粒径に及ぼす冷間加工度の影響を、図4-1-6に示す。冷間加工度70%以上で、20μm以下の結晶粒径となった。

f. 昇温速度の影響

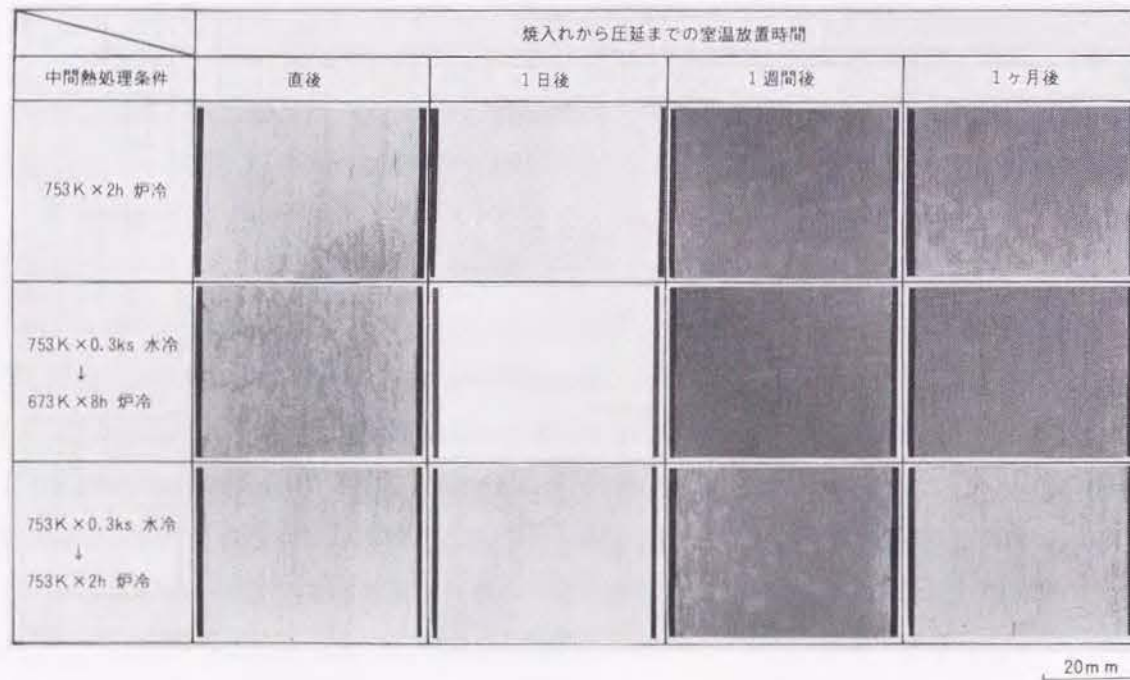
冷間加工後、微細粒にするため加熱して再結晶化させるが、この時の昇温速度は、結晶粒径に大きな影響を与える。いままで述べてきた試験では、最終焼鈍はすべてソルトバスにて、753K×0.3ksの急速加熱処理を行ってきたが、昇温速度の影響に関しては、赤外線加熱装置を用いた。昇温速度を、0.05~100K/sまで11段階に分けて、それぞれの昇温速度の時の結晶粒径を、図4-1-7に示す。冷間加工度は、70%と90%の時の結果である。70%の冷間加工で、20μm以下の結晶粒径を得ようとするならば、昇温速度を5K/s以上にする必要がある。

g. まとめ

結晶粒径を微細化するために、予備圧延、中間熱処理とその冷却速度、室温時効、冷間加工度、最終焼鈍時の昇温速度の影響について主として検討した結果、次の諸点が明らかとなった。



(a) 高温熱処理後水冷の場合



(b) 高温熱処理後炉冷の場合

図4-1-5 冷間圧延性に及ぼす高温熱処理後の室温時効の影響

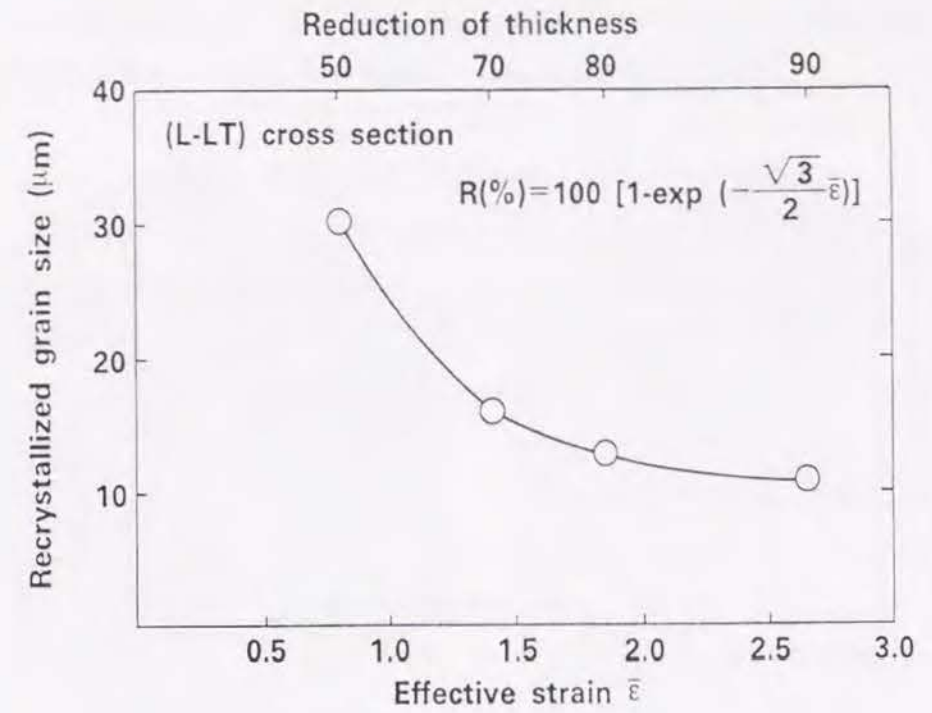


図4-1-6 最終板の結晶粒径に及ぼす冷間加工度の影響
(中間熱処理: 753K × 2h 炉冷, 図4-1-2 (c)のプロセスで加工, 最終板厚は異なる)

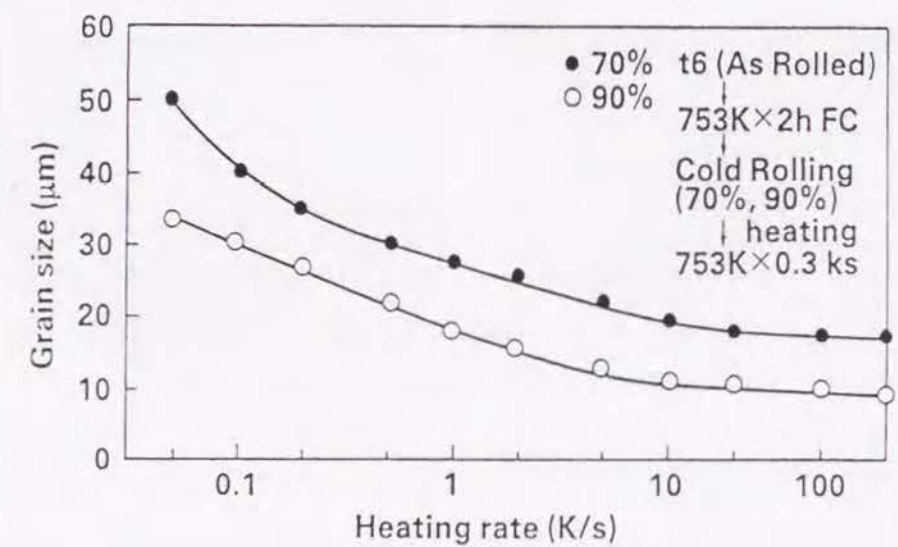


図4-1-7 最終板の結晶粒径に及ぼす昇温速度の影響 (冷間加工度: 70%, 90%)

① 中間熱処理条件として最も効果的なのは、673~693K×8~16hの熱処理後に水冷することである。しかしながら、冷間加工を前提とする場合には、水冷後、比較的短時間に加工しなければ、強加工はできないことがわかった。

② 673K以上の高温から冷却すれば、結晶粒径は①の条件に比べて若干大きくなるが、室温時効硬化性はなく、工業的に安定した生産が可能となる。

③ 如冷材の場合、超塑性材として必要な20μm以下の結晶粒を得るためには、冷間加工度が70%以上、再結晶化のための昇温速度が5K/5以上が必要である。なお、中間熱処理前の予備圧延(50%以下)や、溶体化処理の結晶粒径に及ぼす影響は小さかった。

(2) 超塑性に及ぼす結晶粒径の影響

(1)で明らかにした加工熱処理法を用いて、冷間加工度を50%、70%、80%、90%と変えて結晶粒径を変化させた。この結晶粒径の測定結果を表4-1-5に、ミクロ組織を図4-1-8に示す。

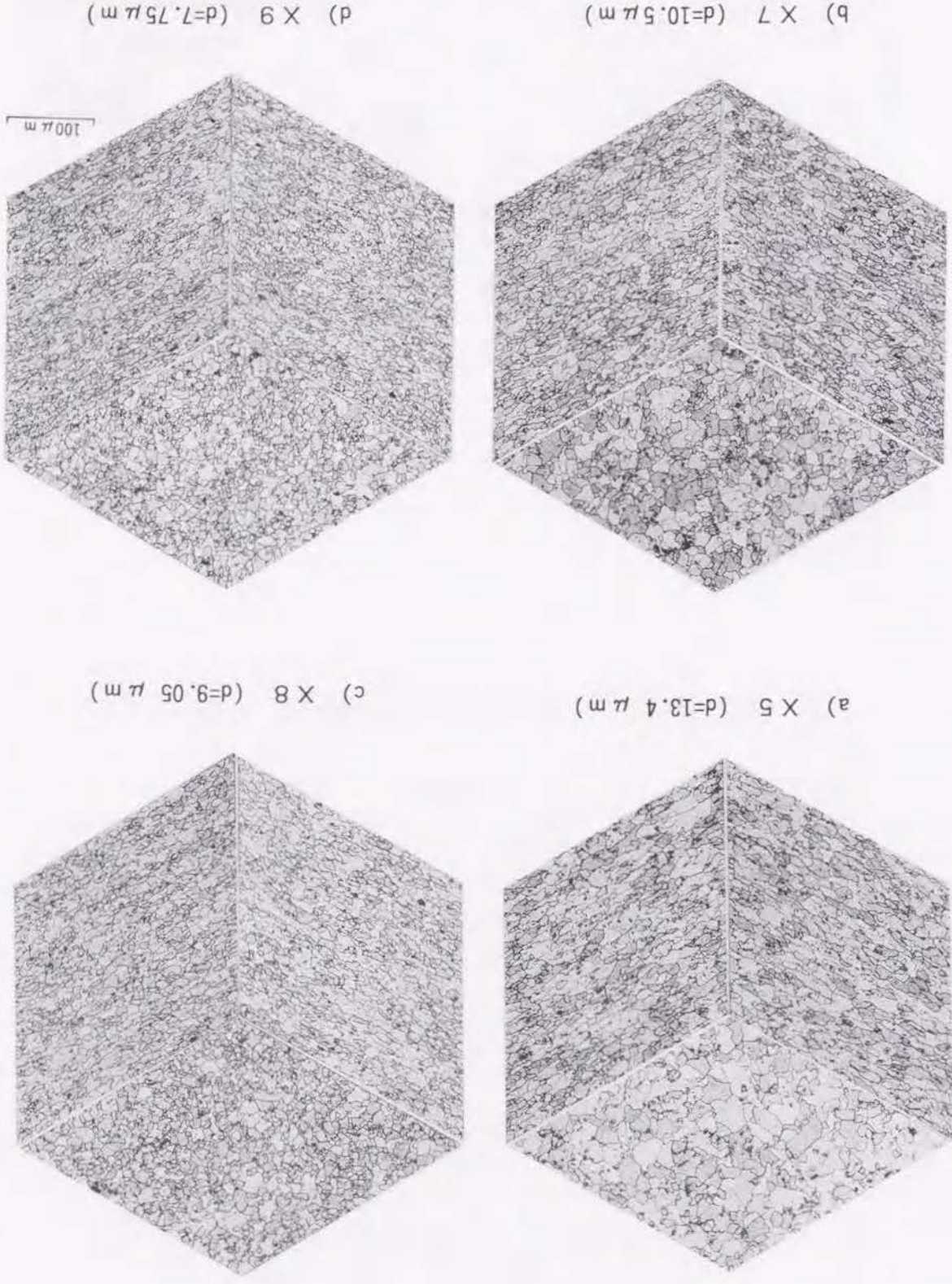
7475合金板の超塑性伸びに及ぼす結晶粒径の影響を、図4-1-9に示す。縦軸は破断までの伸びで、横軸は結晶粒径である。この実験範囲では、引張試験の温度が788K、引張速度が5.6×10⁻⁵の場合が、最も大きな伸びを示した。

表4-1-5 冷間加工度を変えた超塑性材の結晶粒径 (板厚はすべて0.6mm)

記号	冷間加工度(*1)	d ₁ (μm)	d _{LT} (μm)	d _{ST} (μm)	d (*2)
X 5	50%	15.5	16.2	13.4	13.4
X 7	70%	11.1	12.8	10.5	10.5
X 8	80%	9.78	10.5	9.05	9.05
X 9	90%	8.98	8.24	7.75	7.75

*1 HR(t6mm)→753K×2h FC→CR(X5<1.2>, X7<12.0>, X8<13.0>, X9<16.0>)
 *2 $\frac{d}{3} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_{LT}} + \frac{1}{d_{ST}} \right)$
 d: 平均結晶粒径, d₁, d_{LT}, d_{ST}: L, LT, ST方向の結晶粒径

図4-1-8 冷間加工度を変えた超塑性材のミクロ組織



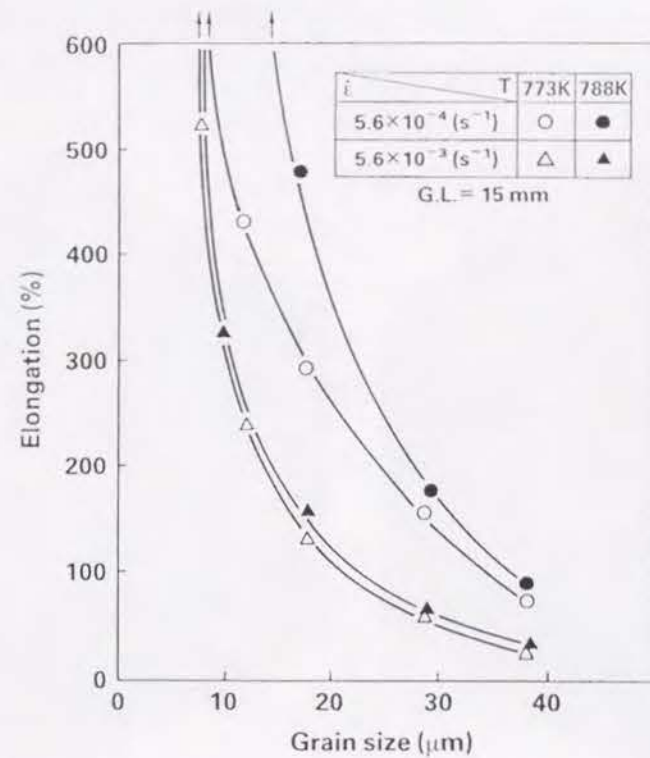


図4-1-9 7475合金板の超塑性伸びに及ぼす結晶粒径の影響

超塑性材を高温引張試験すると、図4-1-10に示すようなキャビティが生成・成長する。こうしたキャビティの存在は、超塑性成形後の成形体の強度や靱性あるいは疲労強度の低下の原因となるといわれている。ここでは、このキャビティの成長に及ぼす結晶粒径の影響を調べた。

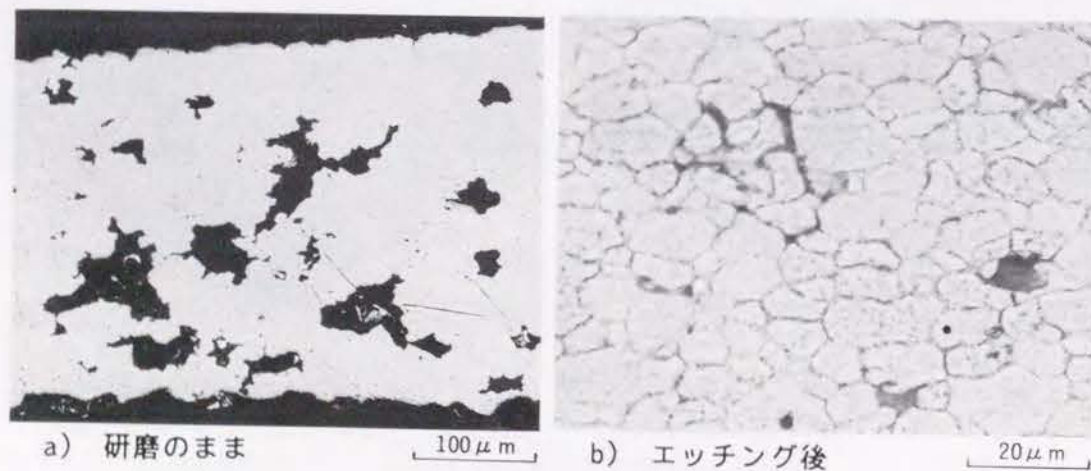
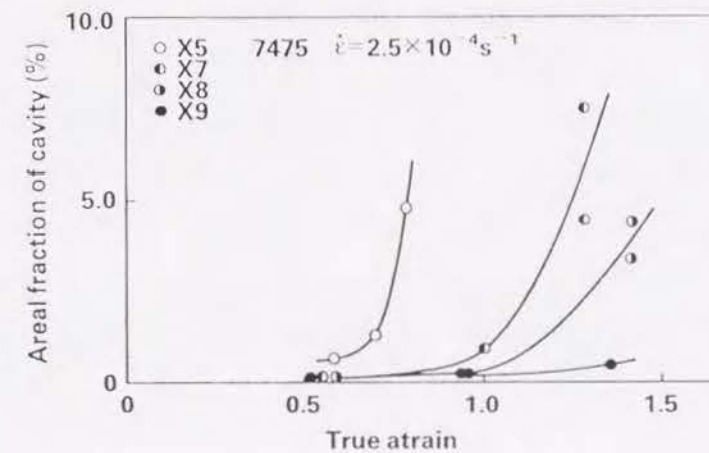
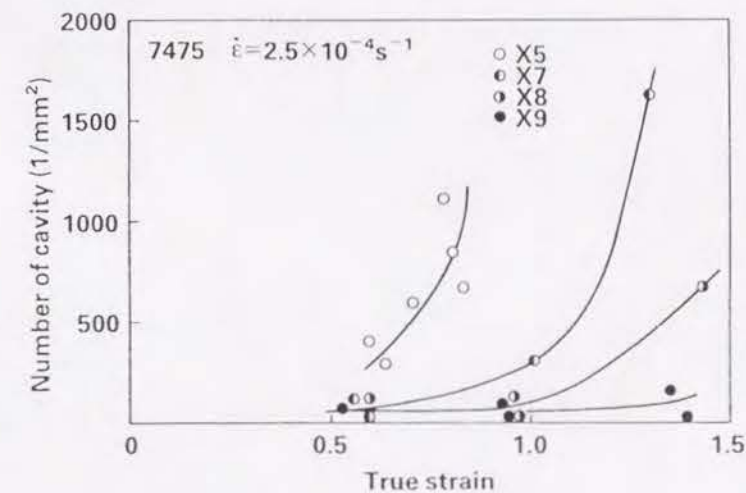


図4-1-10 高温引張試験後のキャビティの生成状況

7475合金の超塑性変形中のキャビティの成長を、キャビティ面積率と真ひずみ量との関係で、各結晶粒径毎に調べた結果を図4-1-11に示す。面積率の増加は、結晶粒径の大きいものほど、低ひずみ領域から指数関数的に増加している。



a) キャビティ面積率と真ひずみ量との関係



b) キャビティ個数と真ひずみ量との関係

図4-1-11 7475合金の超塑性変形中のキャビティ生成・成長に及ぼす結晶粒径の影響

4.1.4 考 察

前節の結果から、中間熱処理が673K×8h水冷の場合に、結晶粒は最も微細になった。これに対し、753K×2h水冷の場合は、結晶粒が大きくなる。ここでは、この代表的な熱処理条件673K×8hと753K×2hの水冷と炉冷の場合について、その結晶粒の微細化機構を検討する。

673K×8hと753K×2hの水冷と炉冷の場合について、90%の冷間圧延材の、再結晶後の板面のマイクロ組織を図4-1-12に示す。この4条件で結晶粒径を比較すると、673K×8h水冷の場合が最も小さく、753K×2h水冷の場合が最も大きくなる。炉冷の場合は、いずれの条件でも同じで、673K×8h水冷の場合より大きく、753K×2h水冷の場合よりも小さくなる。上記の4条件について、90%冷間圧延前後の板平行断面のマイクロ組織を、図4-1-13に示す。水冷材を冷間圧延すると、剪断帯(変形帯)を形成し、変形の不均一化が生じやすいことがわかる。特に、753K×2h水冷の場合が著しい。このような剪断帯の形成が、図4-1-5に示したような、冷間圧延時の割れの発生の原因となるものと考えられる。一方、炉冷材の場合には、中間熱処理時に析出した粗大な化合物が、冷間圧延により分断されており、水冷材に観られたような剪断帯は観察されず、変形が均一化している。この粗大な化合物は、図4-1-14に示す電子線回折とEDS分析から、 (Al,Mg_3Zn_5) 、(または $(AlZn)_{10}Mg_3$ と表記) [cubic, $Im\bar{3}, a=1.415-1.471$

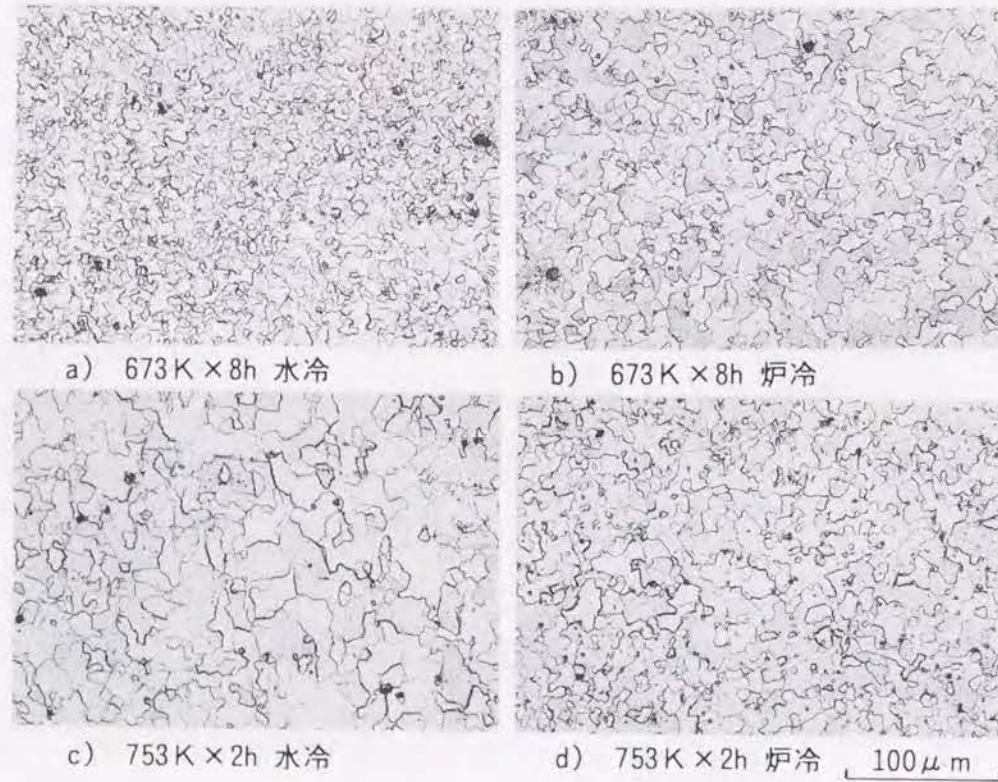


図4-1-12 冷間加工度90%後再結晶させた板面のマイクロ組織に及ぼす中間熱処理の影響

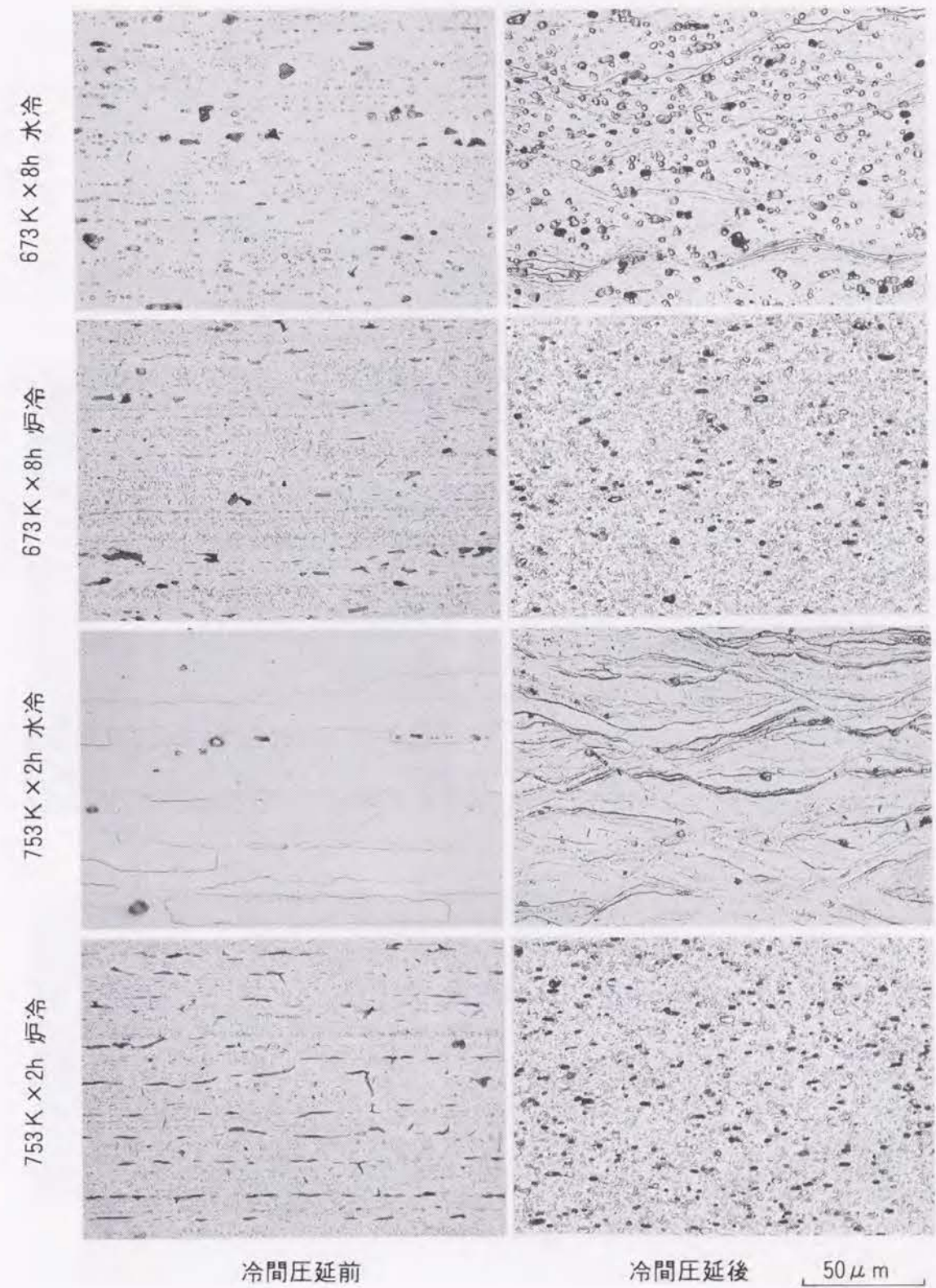


図4-1-13 90%冷間圧延前後の板平行断面のマイクロ組織に及ぼす中間熱処理の影響

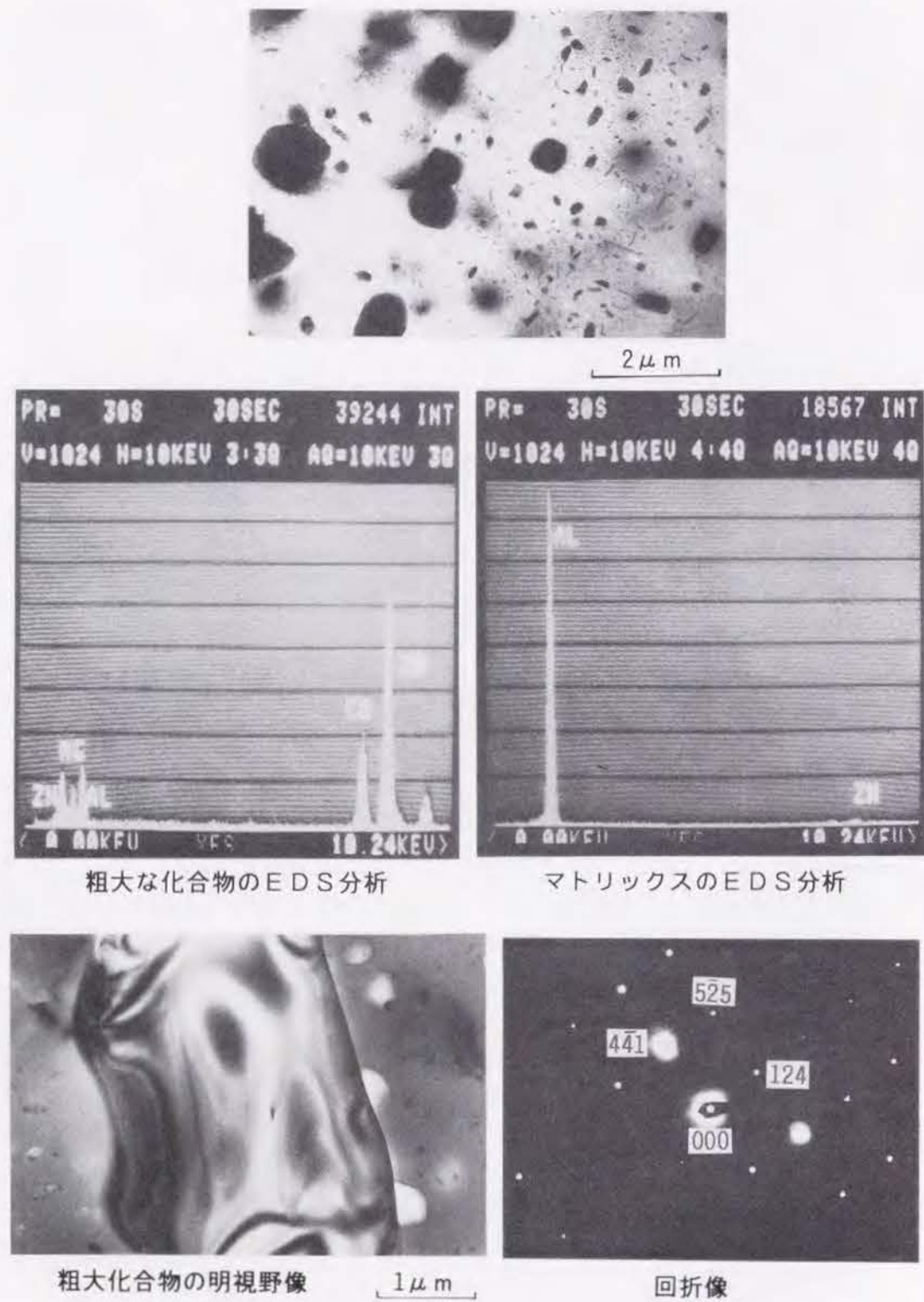


図4-1-14 粗大な化合物のEDS分析と電子線回折

粗大な化合物は $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ (T相) と Al_2CuMg_6 が全率固溶した化合物¹⁾

nm) あるいはこの化合物と (Al,CuMg₆) との固溶体でできた化合物 $\text{Mg}_3(\text{Al,Cu,Zn})_2$ と推定される¹⁾。673 K × 8h 水冷材と 753 K × 2h 炉冷材の冷間圧延後の TEM 組織を図4-1-15 に示す。

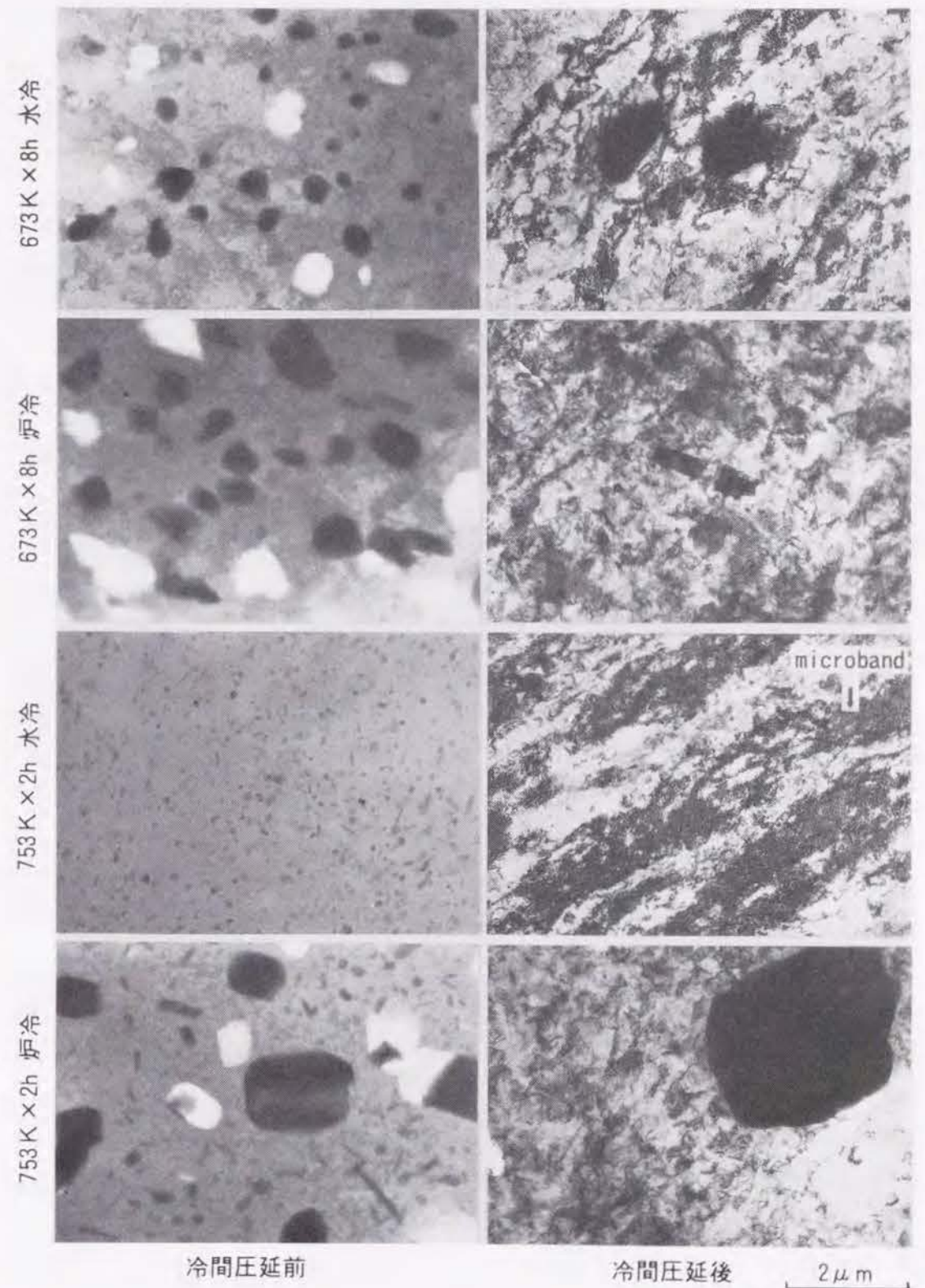


図4-1-15 90%冷間圧延前後のTEM組織に及ぼす中間熱処理の影響

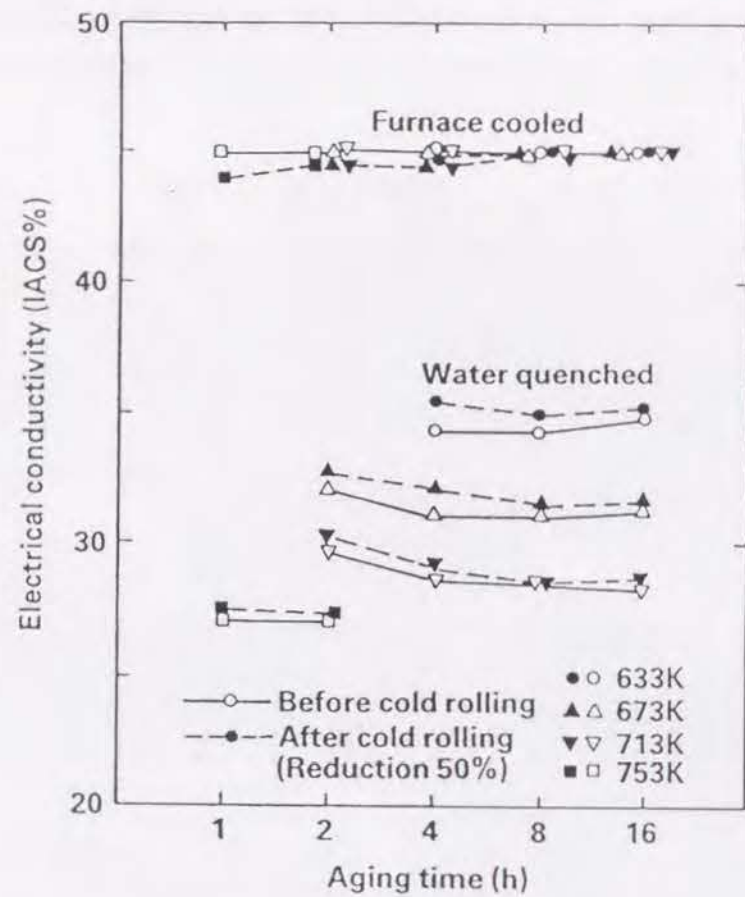


図4-1-16 50%冷間圧延前後の電気伝導度に及ぼす中間熱処理の影響

673K×8h水冷材のTEM組織では、圧延直角方向に転位密度の高いマイクロバンドが発達しているのがわかり、ミクロ組織で観察された剪断帯に対応しているものと考えられる。特に、第二相粒子近傍では、その方向が複雑に変化している。一方、753K×2h炉冷材では、転位セル組織や亜結晶粒の形成が観察された。

冷間圧延前後の電気抵抗の測定結果を、図4-1-16に示す。冷間圧延により、水冷材では電気抵抗が減少し、炉冷材では増加している。一般には、冷間加工による転位密度の増加とともに電気抵抗は増加するが、水冷材のように減少したのは、固溶していた溶質原子が転位上に析出したことに対応するものと考えられる。水冷材のTEM組織でマイクロバンドのような高密度の転位が観察されたのと、上記の電気抵抗の結果は対応するものと思われる。

次に、再結晶化過程について、示差熱分析DTAで測定した結果を、図4-1-17に示す。この図は昇温速度が1K/sの場合であるが、昇温速度が大きくなれば、ピークを示す温度は高温側にシフトする。水冷材では、低温側(473~573K)に析出に対応する発熱ピークがみられるが、炉冷材では、この発熱ピークは観察されない。また、水冷材、炉冷材いずれにも高温側(573~673K)に発熱ピークが観察されるが、このピークは再結晶に対応するもので、特に、753K×2h水冷材では、このピーク温度が他条件に比べて高い。これは、約1μmの析出相の

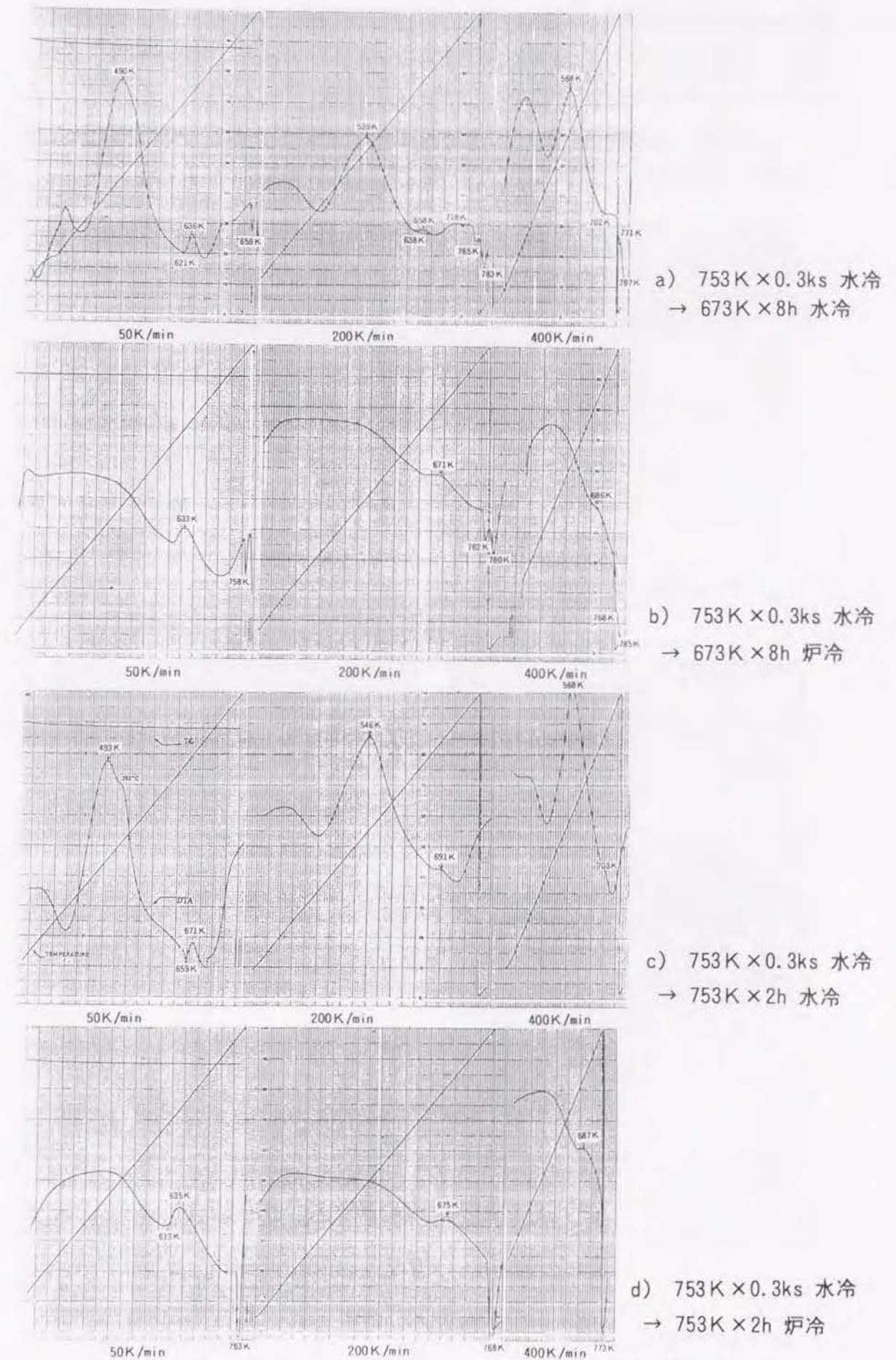


図4-1-17 90%冷間圧延材の示差熱分析DTA曲線に及ぼす中間熱処理の影響

存在と関係があるものと考えられる。すなわち、粗大な析出相の存在は、冷間加工で導入された転位の消滅を促進させているが、753K×2h水冷材では、この粗大な析出相が存在せず、むしろ、溶質原子と転位の固着が強固で、再結晶温度が他の条件に比べて高くなるものと考えられる。以上のDTA曲線の発熱ピーク温度を、表4-1-6にまとめる。753K×2h水冷材の、DTA曲線における再結晶ピークである671Kの前後の組織変化を図4-1-18に示す。いずれも、

表4-1-6 示差熱分析DTA曲線の発熱ピーク温度

中間熱処理		発熱ピーク温度 (K)					
溶体化処理	昇温速度	50K/min		200K/min		400K/min	
	析出処理						
753K×0.3ks水冷	673K×8h水冷	490	636	539	658	568	-
	673K×8hか冷	-	633	-	671	-	686
	753K×2h水冷	492	671	546	691	568	703
	753K×2hか冷	-	635	-	675	-	687

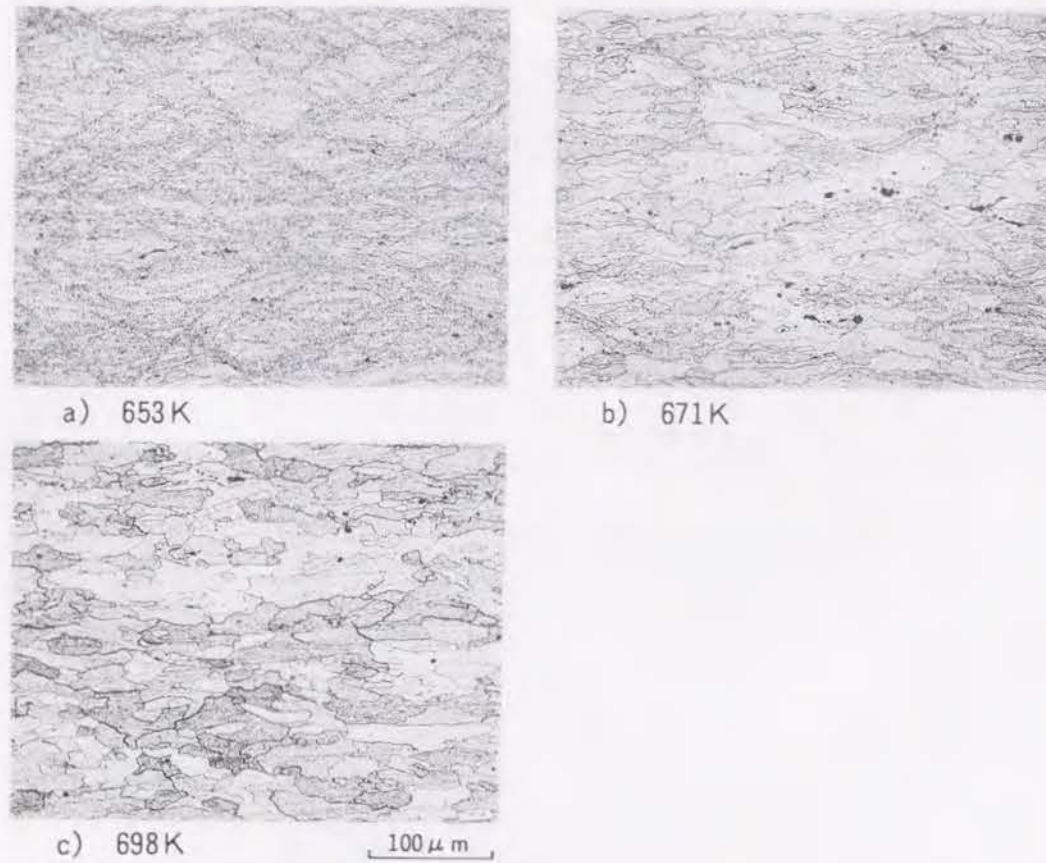


図4-1-18 753K×2h水冷材のDTA曲線における再結晶ピーク671K前後の組織変化 (平行断面)

昇温速度は50K/minで、昇温直後に水焼入れしている。653Kでは、冷間圧延で形成された剪断帯がまだ明瞭に観察されるが、671Kでは、再結晶粒の形状から、再結晶が剪断帯に沿って進行したことが示唆される。698Kでは、ほぼ完全に再結晶が完了している。図4-1-19と図4-1-20は、同じく753K×2h水冷材の、再結晶過程の初期に関するマイクロ組織とTEM組織である。

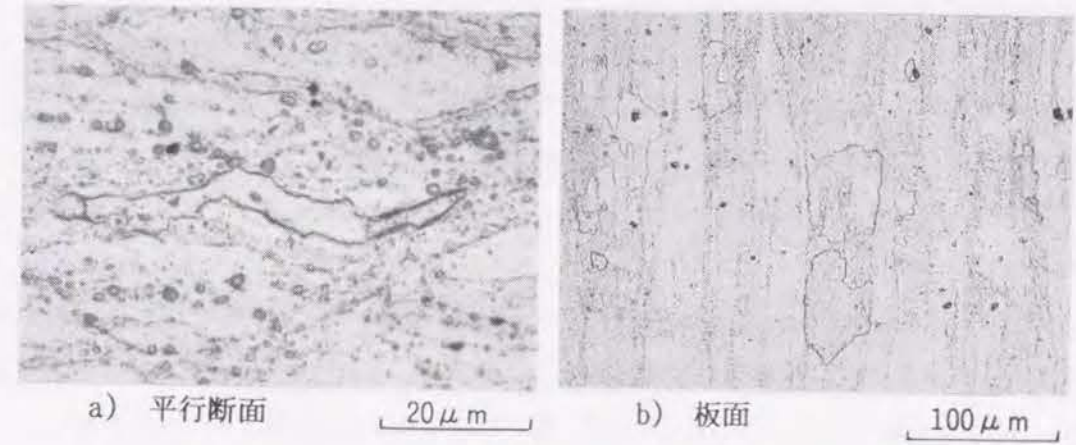


図4-1-19 753K×2h水冷材の再結晶過程初期のマイクロ組織 (ソルトバス中に633K×90s浸漬後)

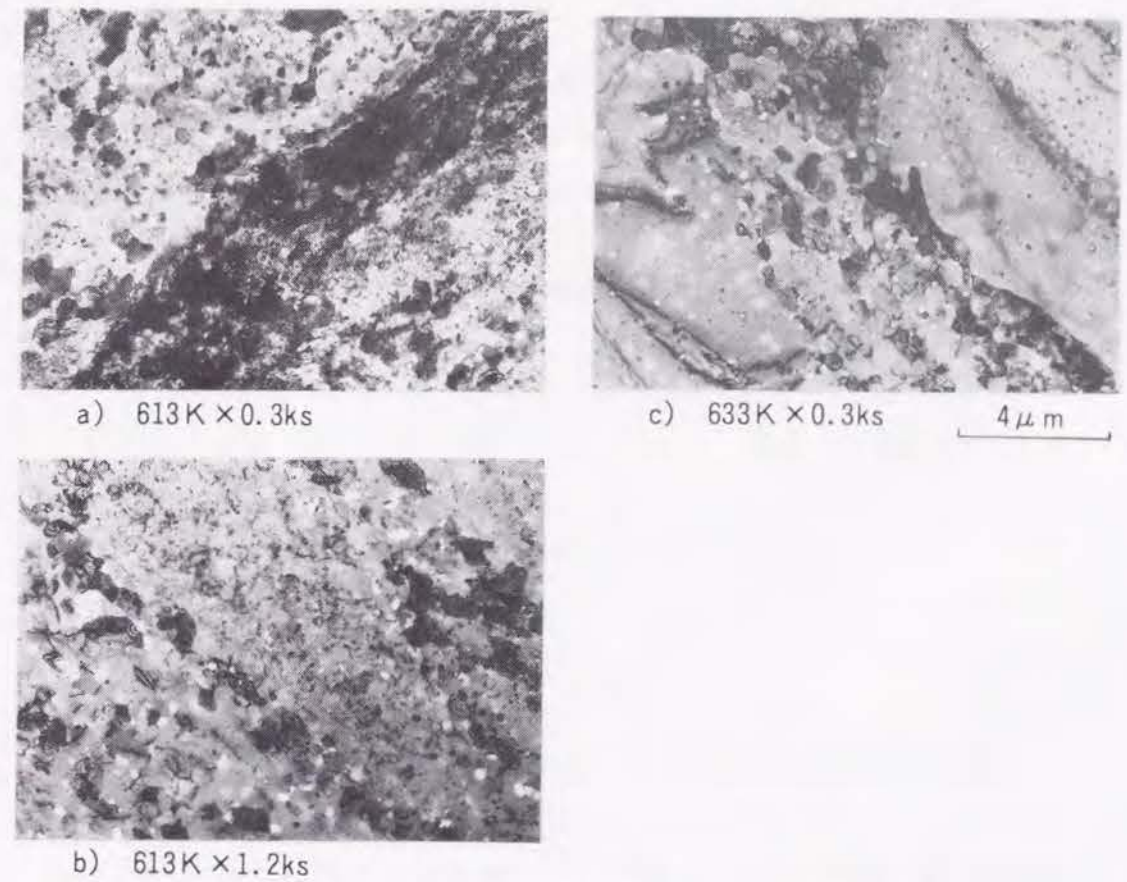


図4-1-20 753K×2h水冷材の再結晶過程初期のTEM組織

これらの図から、再結晶は剪断帯（変形帯）から進行することがわかった。

以上の組織観察、電気抵抗、熱分析の結果を、表4-1-7にまとめる。673K×8h水冷材で再結晶粒が最も微細化したのは、中間熱処理で、溶質原子の一部が約1μmの粗大化合物として析出し、その後の強加工の冷間圧延で、第二相粒子近傍に、多重すべりにより転位組織が形成されて⁹⁾、変形は板断面内ではほぼ均一化し、さらに、残りの固溶した溶質原子は強加工で導入された転位と相互作用して、セルの安定化が生じて再結晶粒の成長が抑制されたためと考えられる。一方、753K×2h水冷材では、変形の不均一化により変形帯が生じ、変形帯から再結晶が進行するが、この変形帯の間隔は、粗大化合物同士の分散間隔より大きいので、再結晶粒は粗大化するものと考えられる。また、炉冷材では、673K×8h水冷材と同じように、約1μmの粗大化合物が存在しているにもかかわらず、結晶粒径が大きくなるのは、強加工前に固溶していた溶質原子が少なかったために、673K×8h水冷材の場合に比べて結晶粒成長が抑制できなかったものと考えられる。これらの結晶粒の成長過程は、集合組織にも反映されている。図4-1-21は、90%冷間圧延材と再結晶過程初期の集合組織に及ぼす中間熱処理の影響を示している。昇温の途中の(111)極点図で比較すると、753K×2h水冷材の場合が最も圧延集合組織が残存しやすい。これに対し炉冷材では、立方体方位(cube texture)が比較的低温で生成しやすいことがわかる。以上、主に比較的低温域での亜鉛、マグネシウム、銅の溶質原子に着目して考察してきたが、753K近傍での高温域では、亜鉛、マグネシウム、銅の溶質原子は再固

表4-1-7 高温熱処理と結晶粒微細化に及ぼす各種要因の関係

中間熱処理	析出状態			加工組織, 再結晶			最終板の結晶粒径	
	粗大粒子 (~1μm)	微細粒子 (<0.5μm)	溶質原子	変形組織	冷間圧延中の析出	再結晶温度		
673K	水冷	多	少	多	ほぼ均一	多	低	小
	炉冷	多	多	少	均一	少	低	中
753K	水冷	少	少	多**	不均一	多	高	大
	炉冷	多	多	少	均一	少	低	中

* E相を除く径が0.5μm以下の粒子

** 過飽和固溶体かGPゾーン

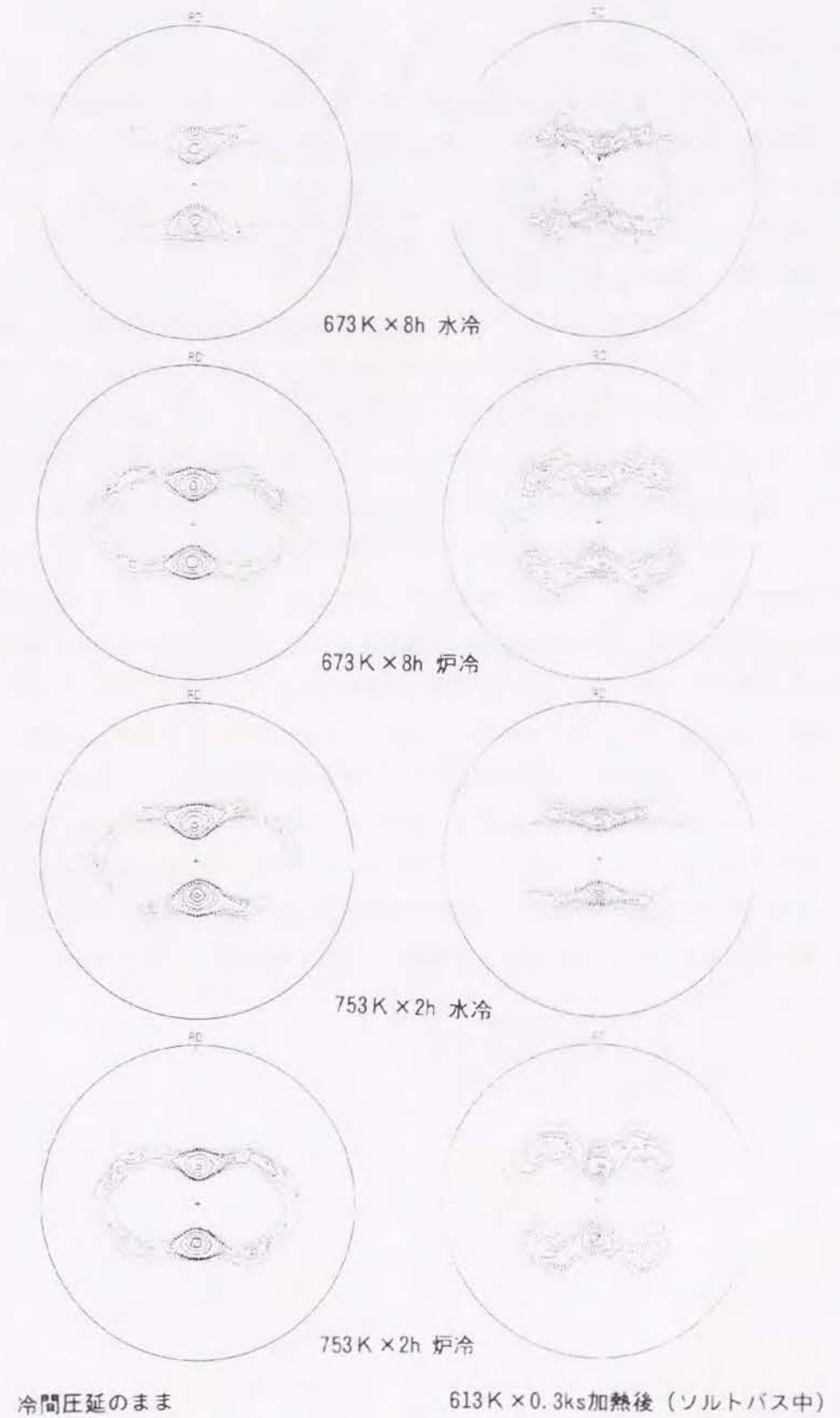


図4-1-21 90%冷間圧延材と再結晶過程初期の集合組織((111)極点図)に及ぼす中間熱処理の影響

溶し再結晶粒成長抑制の効果はなく、クロムの役割が重要である。クロムも上記に検討した亜鉛、マグネシウム、銅の溶質原子と同様に、その固溶・析出の状態が関係しているものと考えられる。特に、クロムは亜鉛、マグネシウム、銅の溶質原子と異なり、高温で析出しやすいため、急速加熱してクロムの析出を促進することが必要と考えられる。昇温速度が大きいほど微細粒が得られるのは、クロムによる結晶粒成長抑制と考えられる。以上の考察に基づく結晶粒微細化のモデルを、図4-1-22に示す⁹⁾。

(2) 超塑性特性に及ぼす結晶粒径の影響

実験結果から、超塑性変形中のキャビティ量の増加は結晶粒径に大きく影響され、大きな結晶粒径ほどキャビティ量が増加しやすいことがわかった。ここでは、このキャビティ量の増加を、キャビティの個数やサイズ分布の観点から考察する。

図4-1-23は、結晶粒径が最も大きな場合(13 μm)について、超塑性変形のひずみ量が0.588と0.779、0.824の場合の、キャビティのサイズ分布と相対度数を示したものである。ひずみ量が0.588から0.779へと大きくなるにつれて、キャビティのサイズ分布も広がり、大きなキャビティの比率が増してくる。すなわち、微細なキャビティが、連結あるいは合体により成長していることが考えられる。ひずみ量が0.824で破断近くなると、微細なキャビティが減り10 μm 以上の径のキャビティが増加してくる。試料の結晶粒径が小さくなればなるほど、このキャビティの量も少なく、かつ、そのサイズ分布も広がりにくい。また、キャビティの増加率は結晶粒径により異なる。結晶粒径が大きい場合には、ひずみ量が増加するとキャビティの個数は減少し、キャビティの合体が生じるが、結晶粒径が小さい場合には、本実験範囲内ではひずみ量が増加するとともにキャビティの個数は増加し続けている。もちろん、破断部近傍では、キャビティが急激に合体し破壊に至る。この破壊は粒界破壊の一種で、粒界に存在したキャビティが合体したものと考えられる。析出物の生成・成長と類似な機構が考えられるが、詳細は今後の課題としたい。

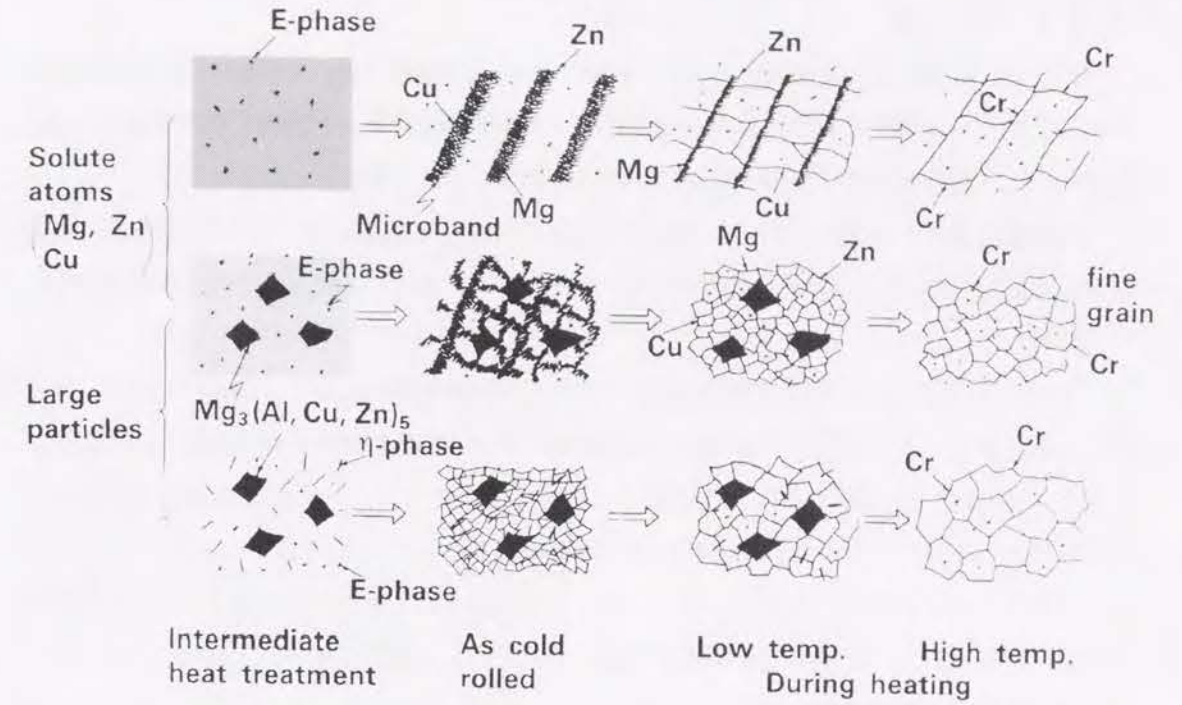


図4-1-22 結晶粒微細化のモデル

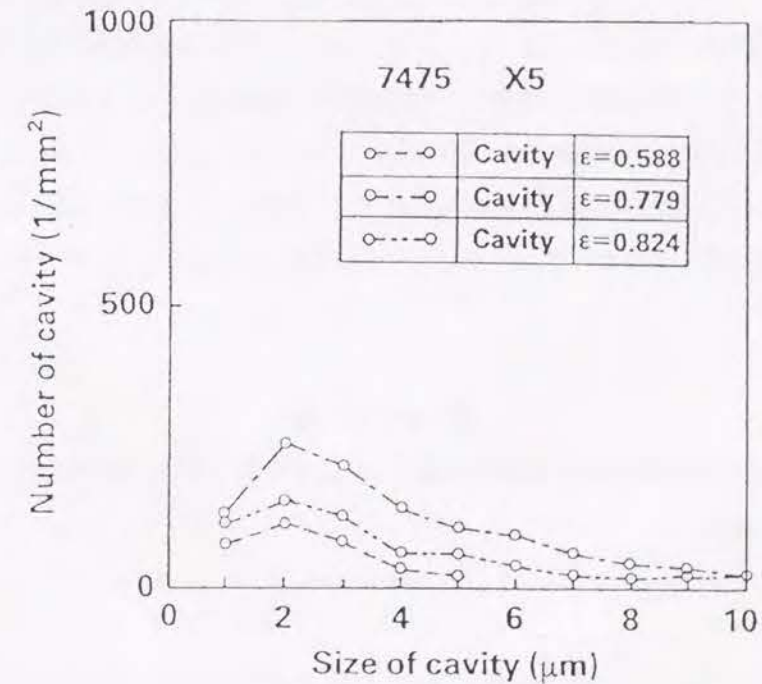


図4-1-23 超塑性変形中のキャビティのサイズ分布

4.1.5 小 括

7475合金に関する加工熱処理の要因, すなわち, 中間熱処理とその冷却条件, 室温時効特性, 冷間加工度, 昇温速度などの結晶粒微細化に及ぼす影響を検討し, 工業的に量産可能な結晶粒微細化法と, 超塑性特性に及ぼす結晶粒径の影響を明らかにした。

(1) 中間熱処理とその冷却条件では, 673~693 K×8~16hで熱処理後水冷する場合は, 結晶粒は最も微細化した。しかしながら, 水冷すると室温時効硬化し, 強加工では剪断帯を生成し, 冷間圧延で割れを生じやすかった。

(2) 室温時効硬化による冷間圧延割れを防ぐには, 中間熱処理時に炉冷 (25 K/h以下) が必要である。炉冷を行なう場合, 結晶粒が最も微細化する中間熱処理条件は, 673 Kで8h以上, あるいは693 K以上の温度から炉冷する時で, これらの条件では, いずれの場合も同じような結晶粒径が得られた。この時の結晶粒径は, (1)の場合よりも約1.5倍大きくなった。

(3) 冷間加工度が大きくなればなるほど, また, 再結晶化のための昇温は速ければ速い程微細な結晶粒が得られた。(2)の中間熱処理炉冷後, 加工度90%の冷間圧延をし, 最後に, 約10 K/s以上の昇温速度で急速加熱を行なうことで, 10 μm以下の結晶粒を得ることができた。この製造方法は, 工業的にも可能なプロセスである。

(4) 再結晶粒が微細化するために, 約1 μmの粗大な化合物が必要で, 673~693 K×8~16hの中間熱処理, あるいは, 673 Kで8h以上あるいは693 K以上の温度から炉冷で析出する。この粗大な化合物が存在することで, 冷間加工において, 均一変形が可能となり, 微細な下部組織が形成され, 急速加熱により微細な再結晶粒が得られるものと考えられる。

(5) 673~693 K×8~16h水冷材の結晶粒が, 炉冷材よりも微細になるのは, 固溶した溶質原子が冷間加工中に析出し, より微細で安定な下部組織を形成するのに寄与し, さらに, 昇温中にも再結晶粒の粒界などに析出することにより, 結晶粒の成長を抑制するものと考えられる。

(6) 超塑性に及ぼす結晶粒径の影響では, 結晶粒径が微細になればなるほど伸びは増加した。引張試験の温度が788 K, 引張速度が $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の場合が, 最も大きな伸びを示した。超塑性変形中のキャビティ量の増加は, 結晶粒径に大きく影響され, 大きな結晶粒径ほどキャビティ量が増加しやすいことがわかった。キャビティの面積率の増加は, キャビティの個数の増加によって生じていた。

参 考 文 献

- 1) 革新航空機技術開発に関する研究調査, 日本航空宇宙工業会, No.802 (1984), No.901 (1985).
- 2) J. A. Wert, N. E. Paton, C. H. Hamilton and M. W. Mahoney : Met. Trans., **12A** (1981), 1267.
- 3) J. A. Wert : *Superplastic Forming of Structural Alloys*, ed. by N. E. Paton and C. H. Hamilton, TMS-AIME, (1982), 69., J. Metals, Sep. (1982), 35.
- 4) N. E. Paton, C. H. Hamilton, J. Wert and M. Mahoney : J. Metals, Aug. (1982),

21.

- 5) C. C. Bampton, J. A. Wert and M. W. Mahoney : Met. Trans., **13A** (1982), 193.
- 6) 革新航空機技術開発に関する研究調査, 日本航空宇宙工業会, No.603, (1982).
- 7) L. F. Mondolfo : *Aluminum Alloys, Structures and Properties*, Butterworths, London, (1976), 652.
- 8) D. J. Lloyd : *Microstructural Control in Aluminum Alloys*, ed. by E. H. Chia and H. J. McQueen, TMS, (1986), 45.
- 9) H. Yoshida, T. Uno and Y. Baba : *Grain Boundary Structure and Related Phenomena*, Proceedings of JIMIS-4, Trans. JIM, **27** (1986), 875.

4.2 7475合金の高温予備加熱による超塑性特性の向上

4.2.1 目的

7475合金で超塑性特性を得るには、結晶粒を微細にすることが必要である。結晶粒微細化のプロセスとしては、Rockwell International社で開発された方法がよく知られている¹⁾が、この方法では、673Kで8hの過時効の熱処理後に水焼入れを行い、さらに、493Kで温間圧延を行うなど工業的には高度な技術が要求される。このため、著者らは工業的に量産可能な方法を開発した²⁾。この方法は、4.1で明らかにしたように、673K以上に加熱後炉冷により約1 μ mの粗大な化合物を析出させた後に、強度の冷間圧延と急速加熱で微細な再結晶粒を得る加工熱処理法である。本研究では、著者等が開発した加工熱処理法により製造した板に関して、超塑性特性を向上させるためのプロセスを検討する。第一に、結晶粒を微細化させた後の焼入れ方法や矯正方法の影響について検討する。すなわち、焼入れ時の粒界析出の超塑性に及ぼす影響や、焼入れひずみ矯正のためにおこなわれるスキンパスあるいは重しを載せて矯正する焼鈍軟化の超塑性に及ぼす影響を明らかにする。第二に、超塑性変形前の高温での予備加熱処理が、超塑性特性向上に効果的であることが知られている³⁾ので、その熱処理方法と条件についても検討し、その効果を金属組織学的な観点から考察する。

4.2.2 実験方法

本研究では、第一に、超塑性特性向上に及ぼす板製造条件、特に、焼入れ方法や矯正方法の影響を明らかにするために、工業的に製造した7475合金の熱間圧延板に、著者等が開発した加工熱処理プロセスを適用し、再結晶粒を微細化した。試料の化学成分を表4-2-1に示す。著者等が開発した加工熱処理プロセスは、4.1に示した通りである。厚み10mmの熱間圧延板を753K \times 2h炉冷し、加工度90%で冷間圧延した後、ソルトバスで753K \times 0.3ks急速加熱処理し、厚み1mmの板を製造した。この超塑性板のマイクロ組織を図4-2-1に示す。結晶粒径はL方向で8.1 μ m、LT方向で8.5 μ m、ST方向で6.7 μ mで、平均粒径は7.8 μ mである。この板を元板として、焼入れ時の冷却速度を水冷、強制空冷、空冷と三段階に変えた場合、さらに、焼入れ後の矯正方法として、スキンパスの場合と焼鈍軟化の場合について、超塑性特性に及ぼす影響

表4-2-1 試料の化学成分 (mass %)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
分析値	0.04	0.04	1.57	<0.01	2.37	0.20	5.58	0.05	bal.
範囲	<0.10	<0.12	~	<0.01	~	~	~	<0.06	bal.
			1.2		1.9	0.18	5.2		
			1.9		2.5	0.25	6.2		

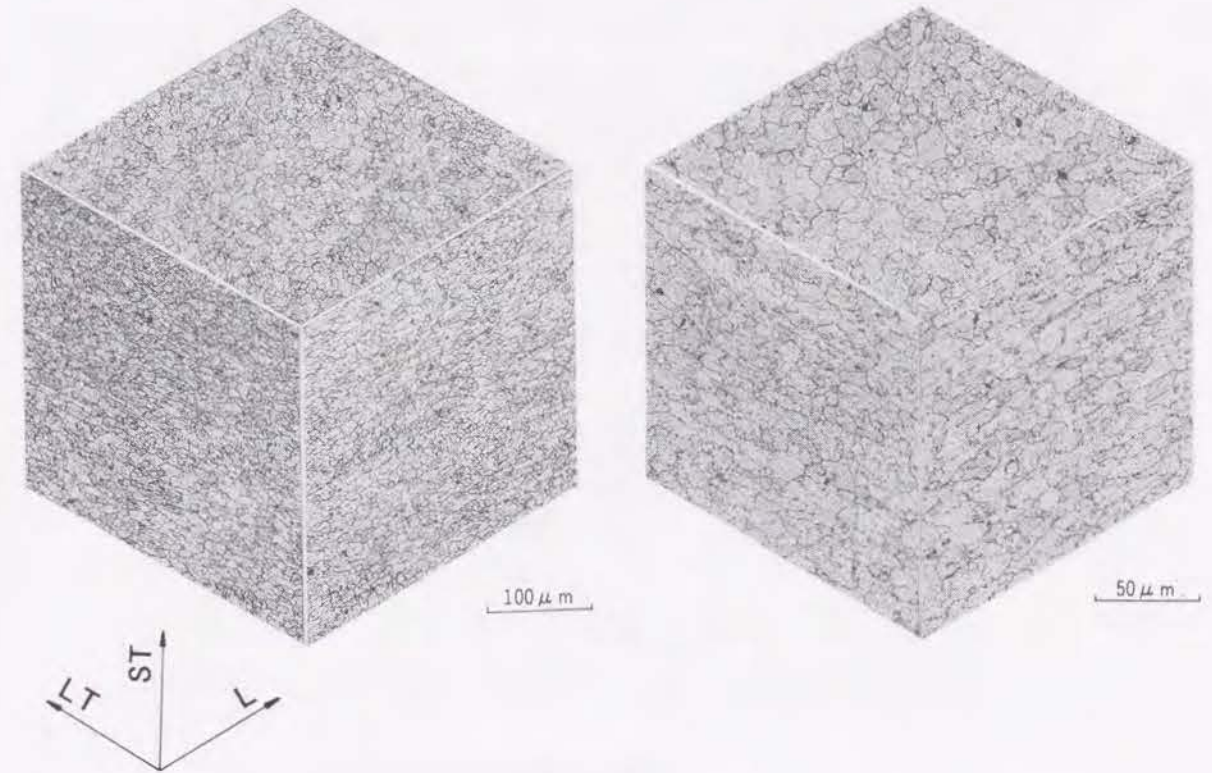


図4-2-1 超塑性材のマイクロ組織 (元板)

を調べた。これらの条件を表4-2-2に示す。

第二に、この元板を超塑性変形前に高温で予備加熱処理して、超塑性特性に及ぼす影響を調べた。高温予備加熱の処理方法とその条件を、図4-2-2に示す。加熱はソルトバス中で673~793K、20K毎に32h保持放冷した。なお、773Kに関してはソルトバスと空気がで加熱し、加熱時間を2、8、32hの三条件で保持した。

高温引張試験は、温度が773Kで、初期ひずみ速度 $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と $5.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で試験した。なお、図4-2-3に示すように、773Kに加熱してから引張開始までの保持時間の影響も調べた。なぜなら、実際の成形では型の温度分布が安定するまで一定時間保持せざるをえず、この保持中に伸びが低下の可能性があるかどうかを確認する必要があるからである。本実験に使用した高温引張用試験片の形状と寸法を図4-2-4に示す。

キャビティ量測定のために実施した引張試験方法とその条件を図4-2-5に示す。測定温度は、いずれも773K、ひずみ速度は平均で $2.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ になるように、一定時間後に引張速度を変えた。キャビティ量は、試験片の平行部に5mm間隔毎に標点を付け、標点間のひずみ量が、ほぼ0.6、1.0、1.4になる位置で引張りを停止し、試験片中央部あるいはその近傍の引張方向と直角な断面で測定した。測定は画像処理法で行った。

表4-2-2 超塑性材の焼入れ速度と矯正方法とその条件

焼入れ条件	753K × 0.3ks	水冷 (>10°K/s), 強制空冷(10K/s), 空冷(1K/s)
矯正方法	① 753K × 0.3ks	水冷, 強制空冷 → スキンパス 3%
	② 753K × 0.3ks	水冷 → 重し軟化 473K × 1h
		573K × 1h 633K × 1h

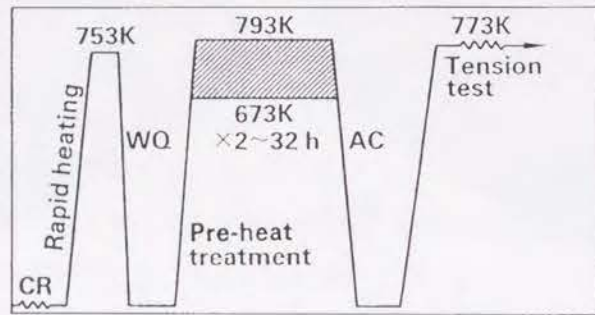


図4-2-2 予備加熱の処理方法とその条件

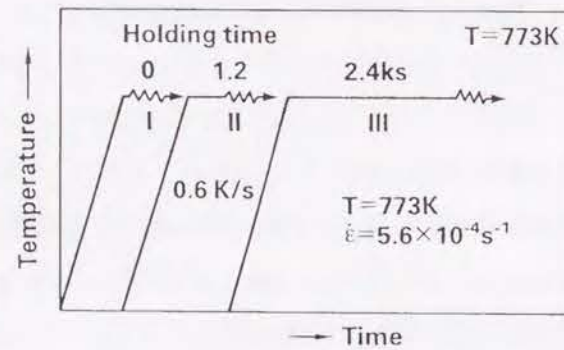


図4-2-3 引張試験までの昇温時間と保持時間

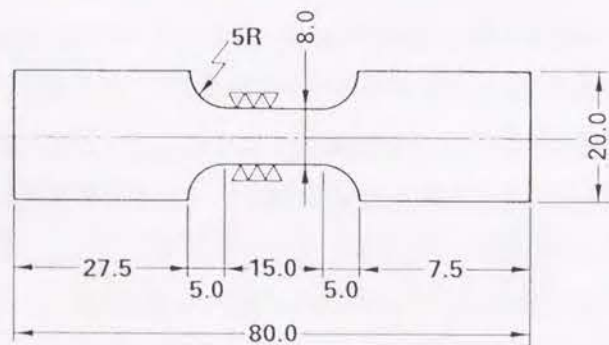


図4-2-4 高温引張用試験片の形状と寸法

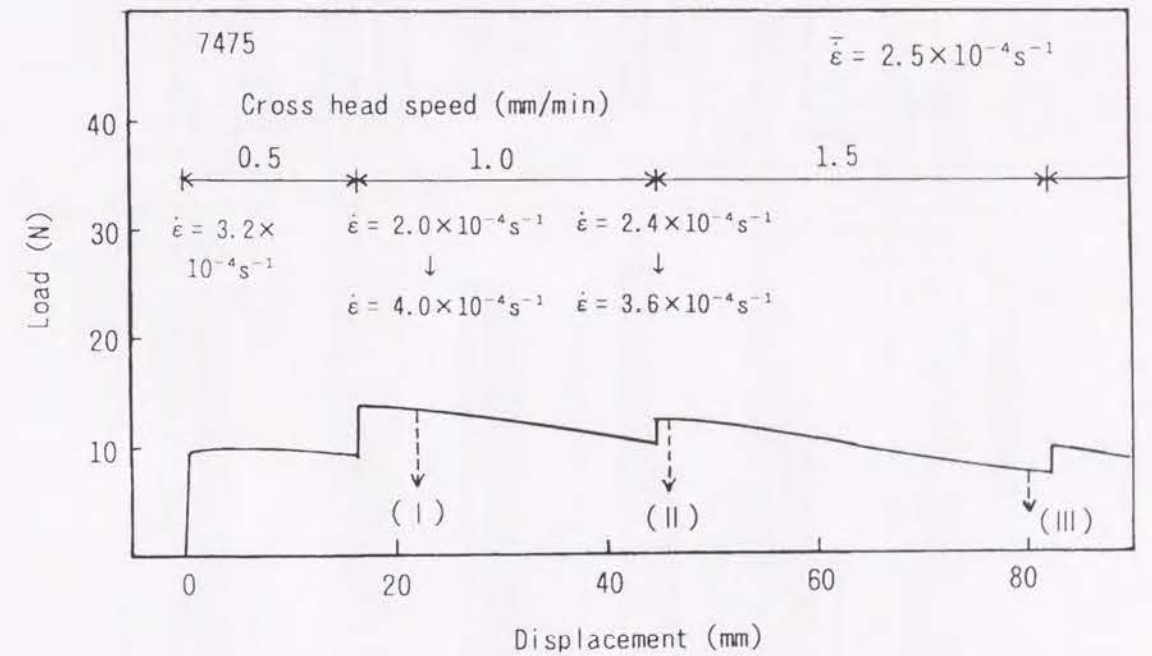
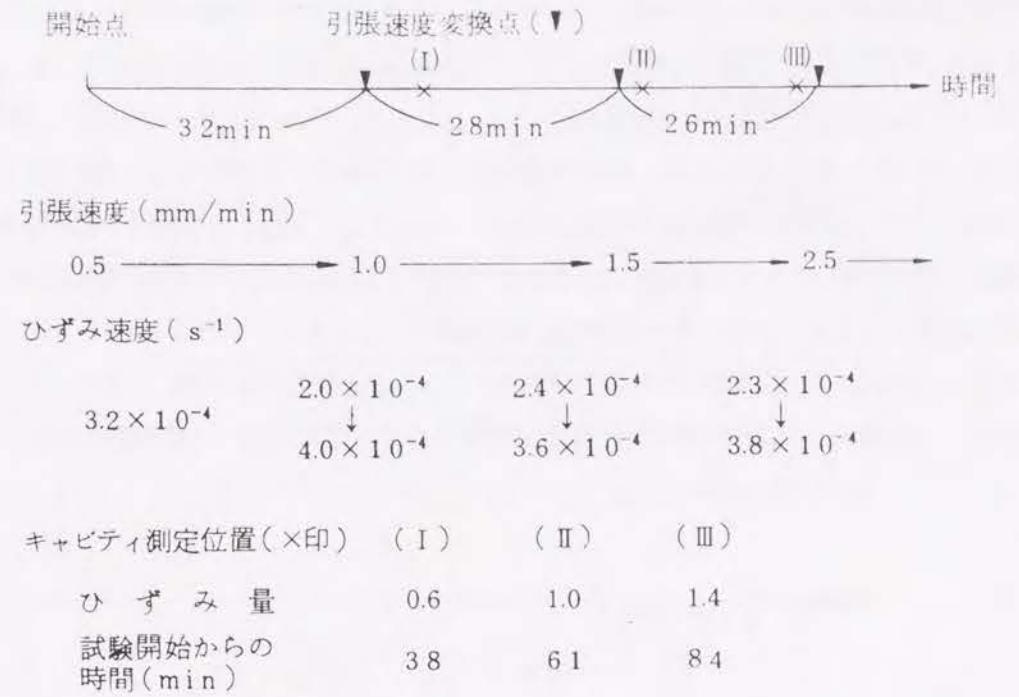


図4-2-5 キャビティ量測定のための引張試験方法とその条件

4.2.3 実験結果

(1) 超塑性特性におよぼす焼入れ速度・矯正方法の影響

焼入れ速度とその後のスキンパスの超塑性伸びに及ぼす影響を図4-2-6に示す。この結果からわかるように、焼入れ速度や焼入れ後のスキンパスは超塑性伸びにあまり影響を与えない。

引張速度が $5.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の場合では、いずれの冷却速度でも700%前後の伸びが得られた。 $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の場合には、773Kに昇温してから引張開始までの時間の影響が大きい。特に、保持なしで引張試験した場合は低い伸びを示した。ところが、773Kで2.4ks保持すると約500%の伸びを示した。伸びに関しては、焼入れ速度よりも引張温度での保持時間の影響が大きいことがわかった。この原因を明らかにするために、キャビティの生成状況を検討した。図4-2-7は、強制空冷材に関してキャビティ生成に及ぼす773Kでの引張開始までの保持時間の影響を示す。2.4ks保持することにより、キャビティが大幅に減少していることがわかる。 $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の場合に、引張温度での保持することで伸びが向上することと関連があるものと考えられる。図4-2-8は、超塑性伸びに及ぼす焼鈍軟化温度の影響を示す。この場合も、焼鈍軟化温度の影響は

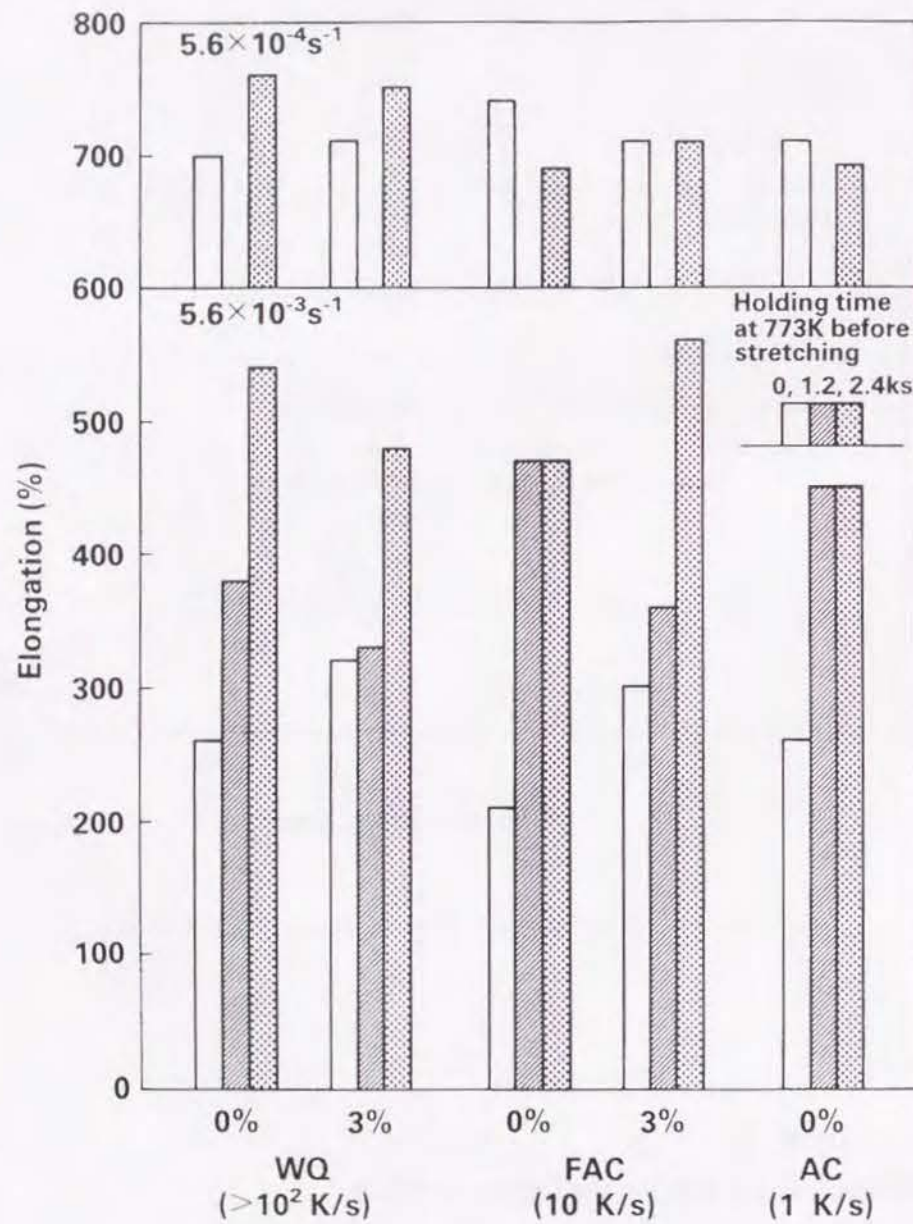


図4-2-6 焼入れ速度とその後のスキンプスの超塑性伸びに及ぼす影響

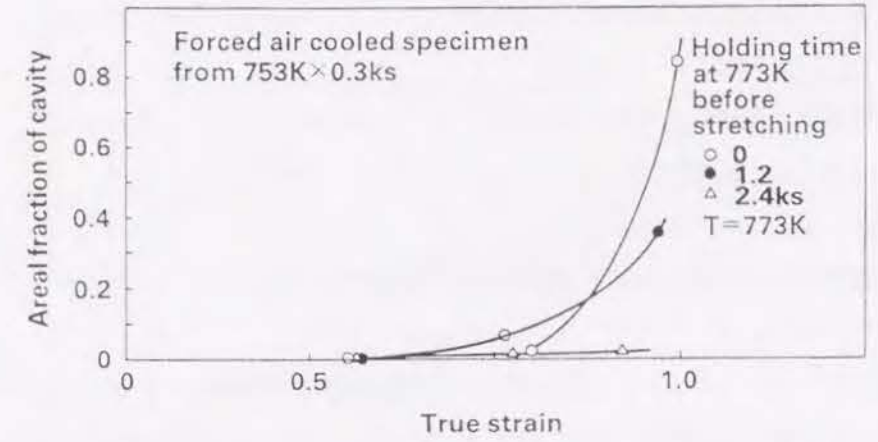


図4-2-7 キャビティの生成に及ぼす引張温度での保持時間の影響

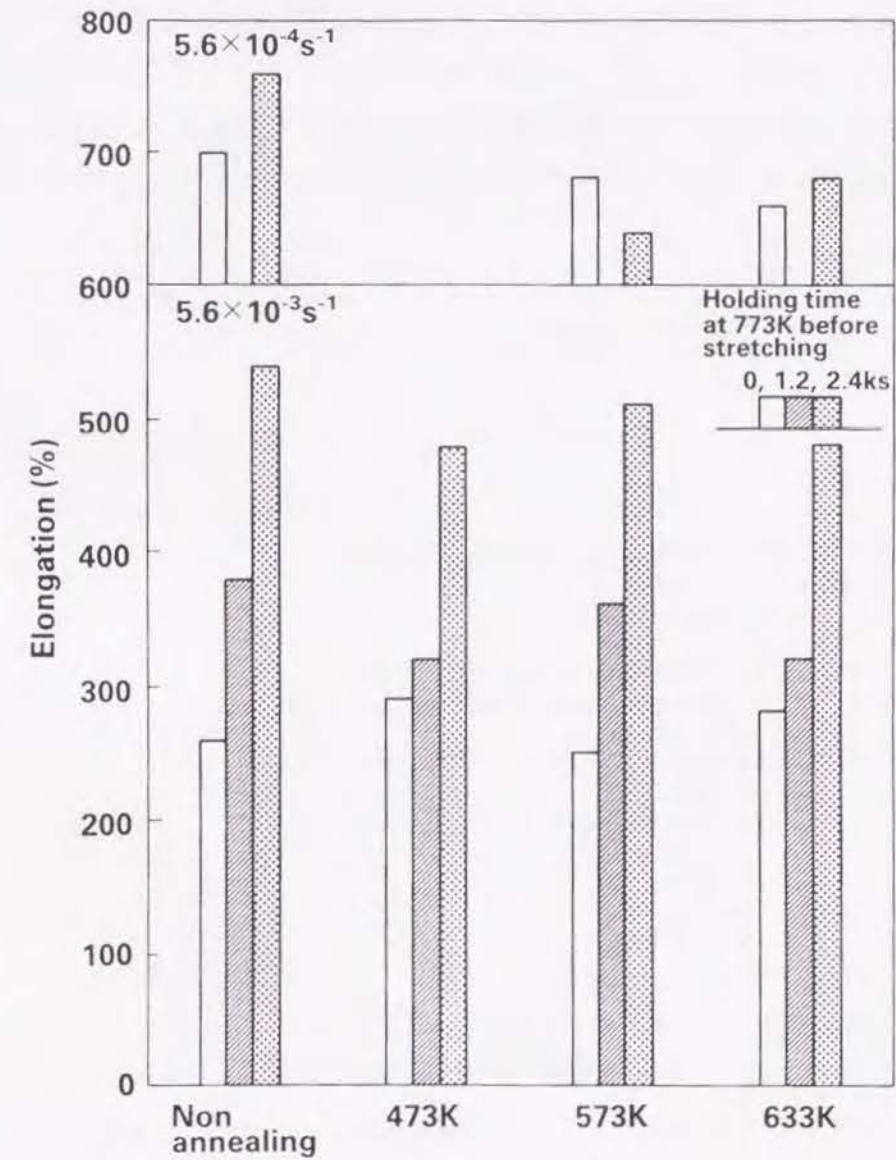


図4-2-8 超塑性伸びに及ぼす焼鈍軟化温度の影響

みられなかった。むしろ引張開始まで影響が大きく、引張温度で保持した方が高い伸びが得られた。

以上の結果より超塑性材を製造する場合、再結晶後の焼入れ時の冷却速度や矯正方法は、超塑性伸びにはあまり影響を及ぼさないことがわかった。

(2) 超塑性特性におよぼす高温予備加熱処理の影響

a. キャビテーション

(1)で明らかになったように、引張試験温度で引張開始まで保持した方がキャビティが少なく、伸びも向上する傾向があった。このため、むしろ予め高温で加熱すれば伸びが向上することが予想された。図4-2-9は、各種の条件で高温予備加熱後、試験温度の773Kに昇温してから直後に引張試験した場合のひずみ量に対するキャビティ量の増加を示す。ひずみ速度は平均で $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ である。一定のひずみ量でキャビティ量を比較すると、673~753Kまでは、温度が高くなるほどキャビティ量は少なくなった。しかしながら、773, 793Kと高温になると、キャビティ量は増加し始めた。さらに、773Kで保持時間を2, 8, 32hと変え、加熱方式をソルトバスと空気炉とした時のキャビティ量を比較したのが、図4-2-10である。ひずみ量1.5で比較した時、キャビティ量が1%以下になるのは、ソルトバス加熱では2hに対し、空気炉加熱では8h要した。

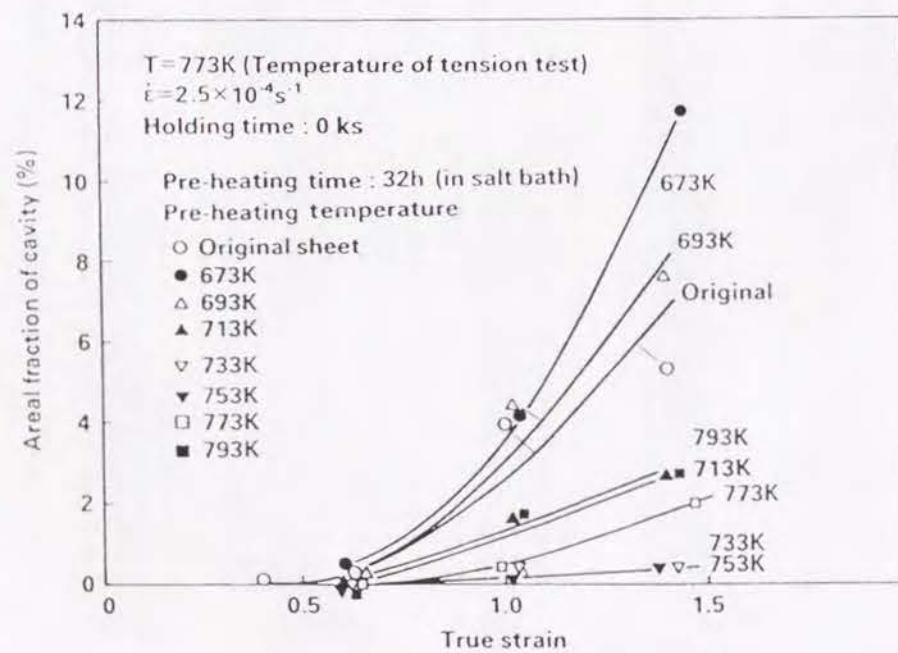


図4-2-9 キャビティ生成に及ぼす高温予備加熱の影響（保持時間がない場合）

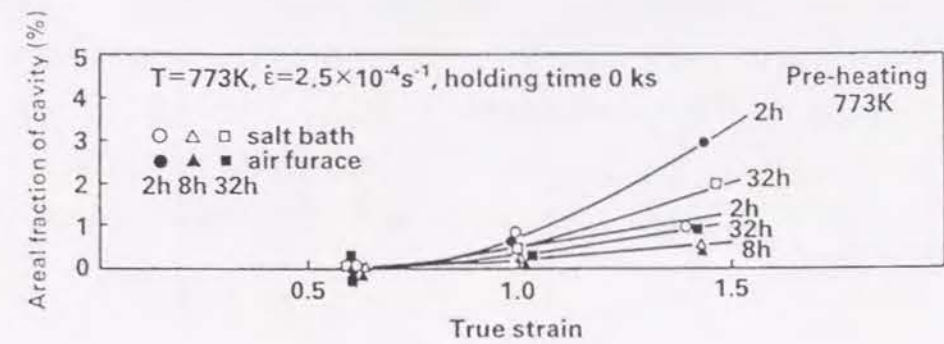


図4-2-10 キャビティ生成に及ぼす高温予備加熱媒体の影響

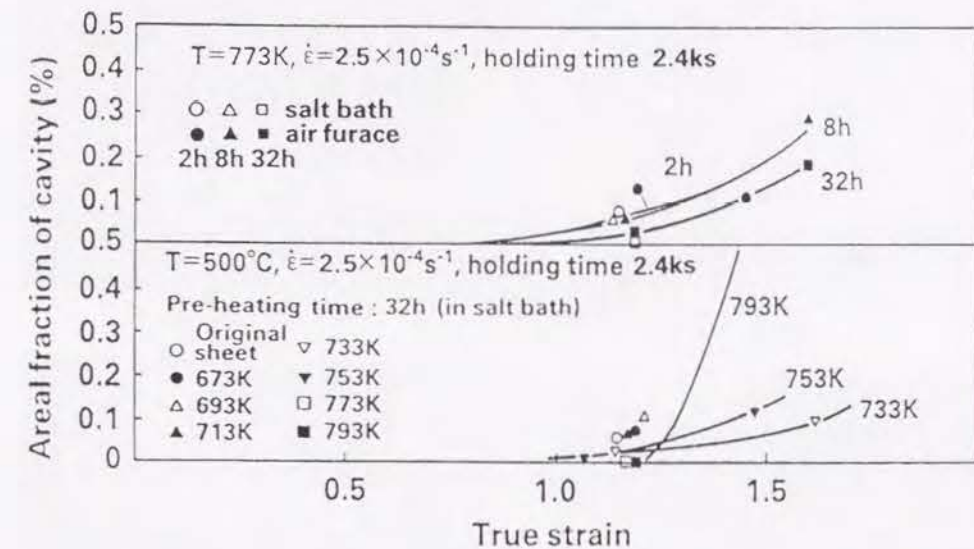


図4-2-11 キャビティ生成に及ぼす高温予備加熱の影響（保持時間が2.4ksの場合）

次に、引張開始までの保持時間を2.4ksとした時の結果を、図4-2-11に示す。引張開始まで高温で保持することにより、キャビティ量を大幅に減少させることができる。793Kの場合を除いて、ひずみ量が1.5でキャビティ量は0.3%以下となった。

b. 超塑性伸び

キャビティ量は予備加熱温度753Kで最も少なくなることが、図4-2-9から明らかになったので、この温度での予備加熱処理の超塑性伸びに及ぼす影響を調べた。予備加熱時間は2, 8, 32hとし、加熱方式をソルトバスと空気炉とした。図4-2-12は、753Kで予備加熱後、試験温度773K、ひずみ速度 $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で引張試験した時の伸びと保持時間の関係である。昇温直後に引張試験しても、500%以上の伸びを示した。むしろ引張開始までの保持時間の長いほうが伸びは低下した。ソルトバスでは予備加熱時間が長いと伸びは低下し、空気炉では予備加熱時

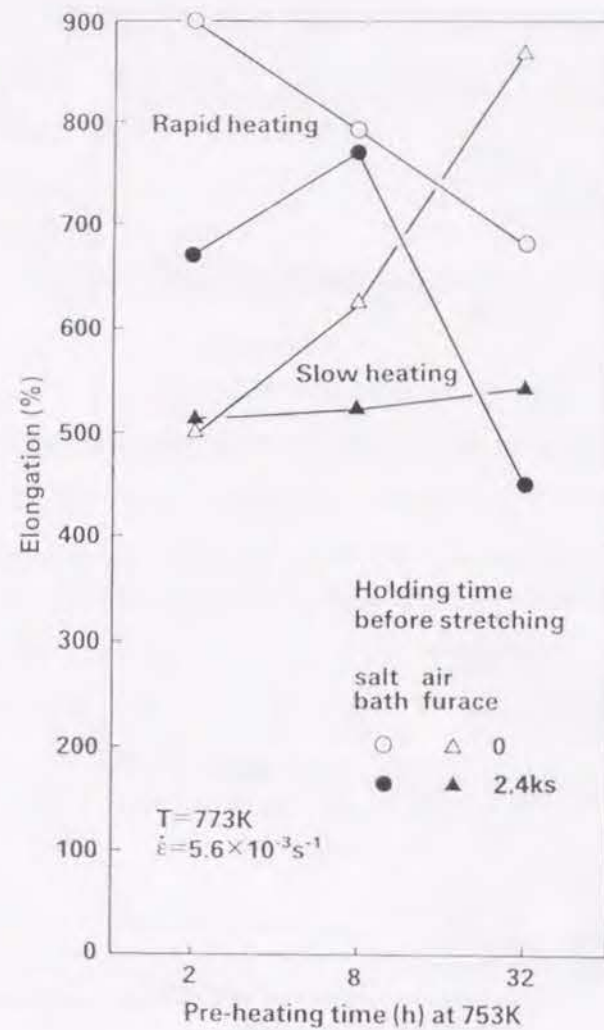


図4-2-12 753Kで予備加熱後引張試験した時の伸びと保持時間の関係

間が長いと伸びは上昇するといった傾向がみられた。ソルトバスでは2h, 空気炉では32h加熱し, 昇温直後に引張試験すると, 約900%前後の伸びを示した。この結果を図4-2-6, 図4-2-8と比較すると, 高温予備加熱処理により $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の場合よりも一桁大きな速度で, かつ伸びも大きくなることがわかった。

4.2.4 考察

(1) 超塑性特性におよぼす焼入れ速度・矯正方法の影響

焼入れ速度や焼入れ後のスキンバスあるいは焼鈍軟化は, 超塑性伸びにあまり影響を与えず, 引張温度での引張開始までの保持時間の影響が大きいことがわかった。焼入れ速度が小さいと, 粒界に析出しやすく, 焼鈍軟化でも粒内・粒界に析出してくる。この時の析出状態に関するミ

クロ組織とTEM組織を, 図4-2-13, 図4-2-14に示す。冷却速度が小さい場合や焼鈍温度が高いと, 特に, 結晶粒界に $1 \mu\text{m}$ あるいはそれ以下のサイズの粒界析出物が増加してくるのがわかる。また, スキンバスについても, 加工ひずみを付加することで, 析出形態を変えることが可能であるが, 上記の冷却条件で析出するような析出物は, そのサイズが小さいためか, 高温に加熱すると比較的速く再固溶し, 超塑性伸びには影響を与えにくいものと考えられる。むし

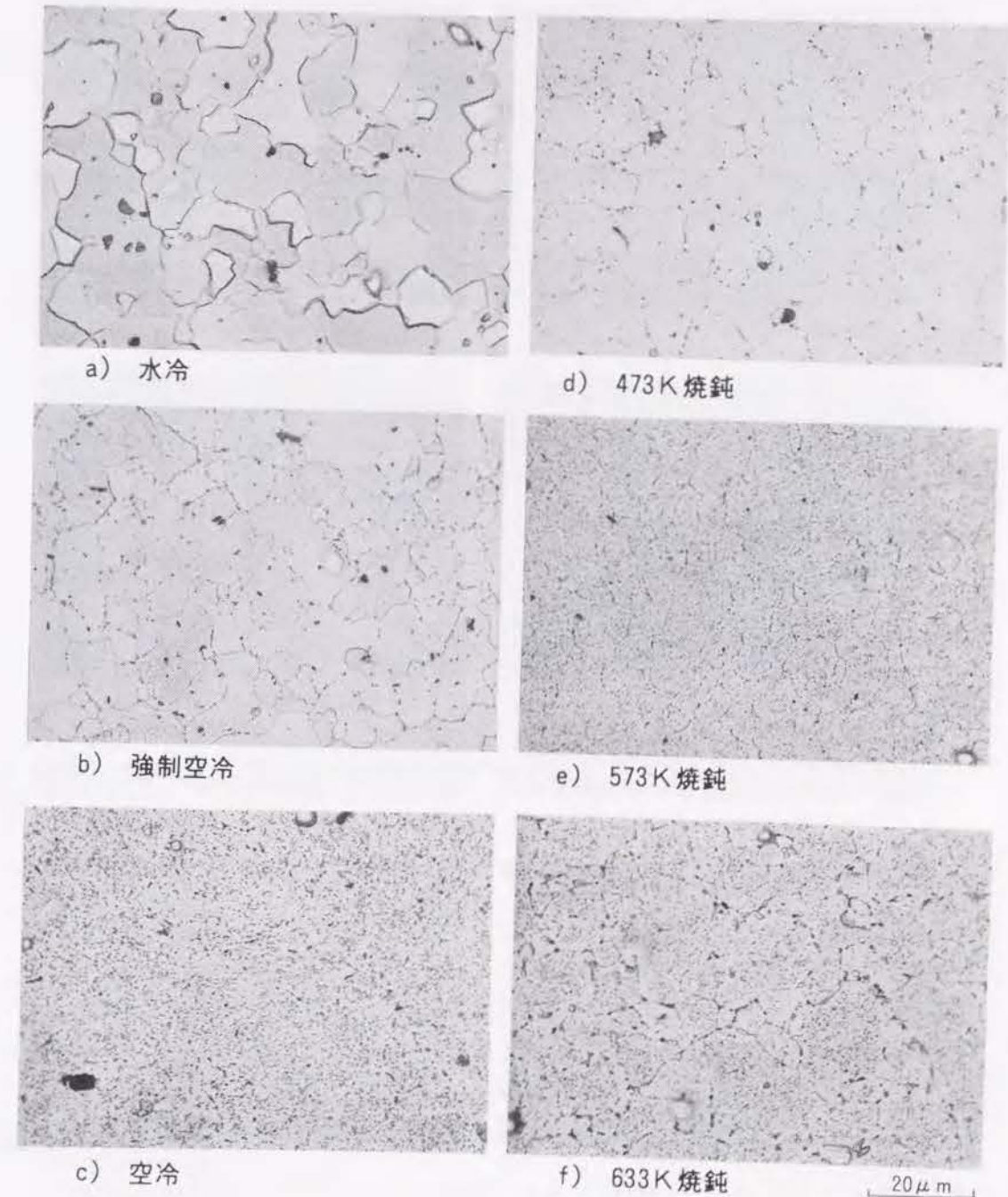


図4-2-13 再結晶後の焼入れ速度や焼入れ後の焼鈍軟化温度の析出に及ぼす影響 (マイクロ組織)

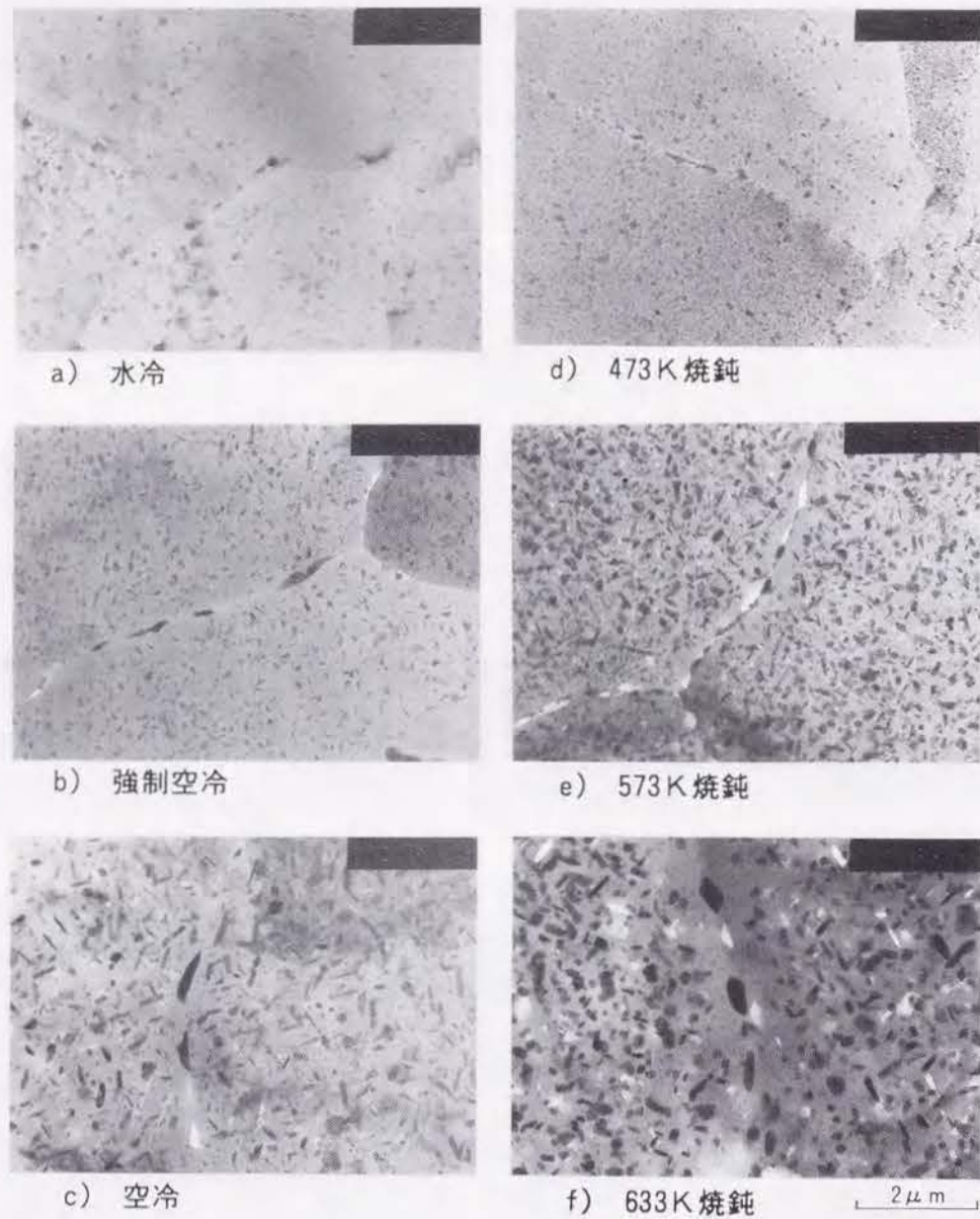


図4-2-14 再結晶後の焼入れ速度や焼入れ後の焼鈍軟化温度の析出に及ぼす影響 (TEM組織)

ろ、引張開始まで高温で保持することで超塑性伸びが向上したが、これは引張温度のような高温で再固溶していく析出物が関与していることが考えられる。本研究では、熱延板を高温で再結晶させ、十分に溶体化処理してから炉冷過程で第二相粒子を析出させるプロセスを用いているが、ここで析出する化合物は数 μm に成長し、かつ粒界析出しやすい。この化合物が冷間圧延とその後の再結晶処理でも残存し、その化合物の再固溶の程度が超塑性特性に影響を与えているものと考えられる。この点に関してさらに次節で検討する。

2) 超塑性特性におよぼす高温予備加熱処理の影響

図4-2-15、図4-2-16に、ひずみ量が約1.4の時の断面のマイクロ組織を示す。図4-2-15は、温

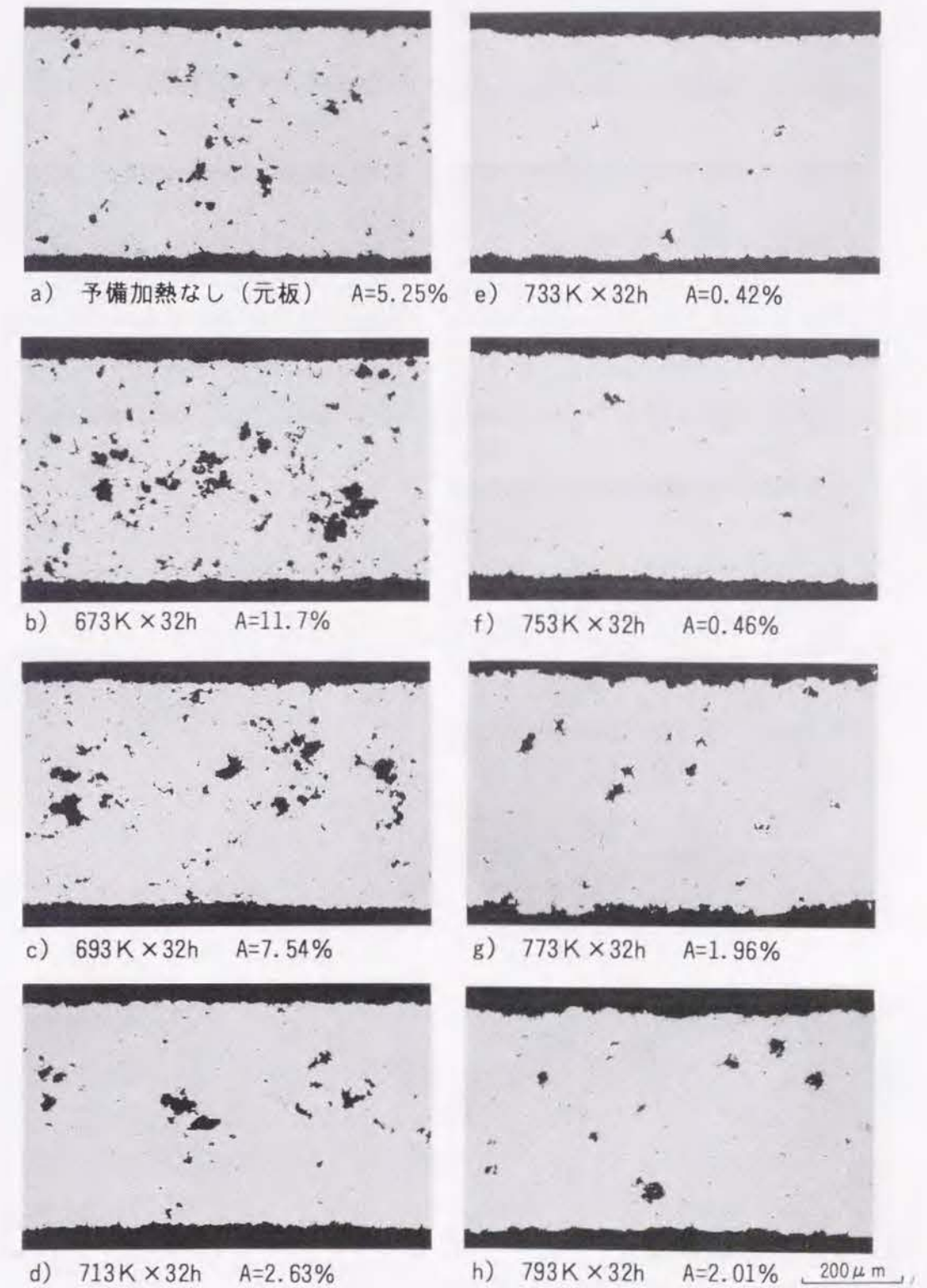


図4-2-15 キャビティ生成に及ぼす高温予備加熱温度の影響 (ソルトバス加熱)
(超塑性変形のひずみ量は約1.4, Aはキャビティの面積率を示す)



図4-2-16 キャビティ生成に及ぼす高温予備加熱時間の影響
(超塑性変形のひずみ量は約1.4, Aはキャビティの面積率を示す)
773K×32h(ソルトバス)は図4-2-15 g)と同じ

度の影響を、図4-2-16は773Kでの加熱時間の影響を示す。このように、一定のひずみ量でキャビティ量を比較すると、673~753Kまでは温度が高くなるほどキャビティ量は少なくなった。この事実は第二相粒子の析出と固溶の関係で理解できる。図4-2-17(a), (b), (c)は、高温予備加熱後のマイクロ組織(板面(a), 平行断面(b), 直角断面(c))である。673Kでは(AIZnMgCu)系の粗大な第二相粒子が析出しているのがわかる⁷⁾。一般に、本系合金の析出に関するC曲線のノーズは623K近傍にあり⁸⁾、623Kより高温になるほど、析出物は粗大化・凝集化し、小さい析出物は固溶していく。753Kになると、(AlZnMgCu)系の第二相はほぼ固溶する。この固溶の程度に従って、キャビティは減少していくことがわかった。元板には、マイクロ組織上は

粗大な第二相粒子は観察されないが、キャビティの測定結果から、電顕オーダーでは第二相粒子が多数残存していることが推定される。しかしながら、773, 793Kとさらに高温になると、

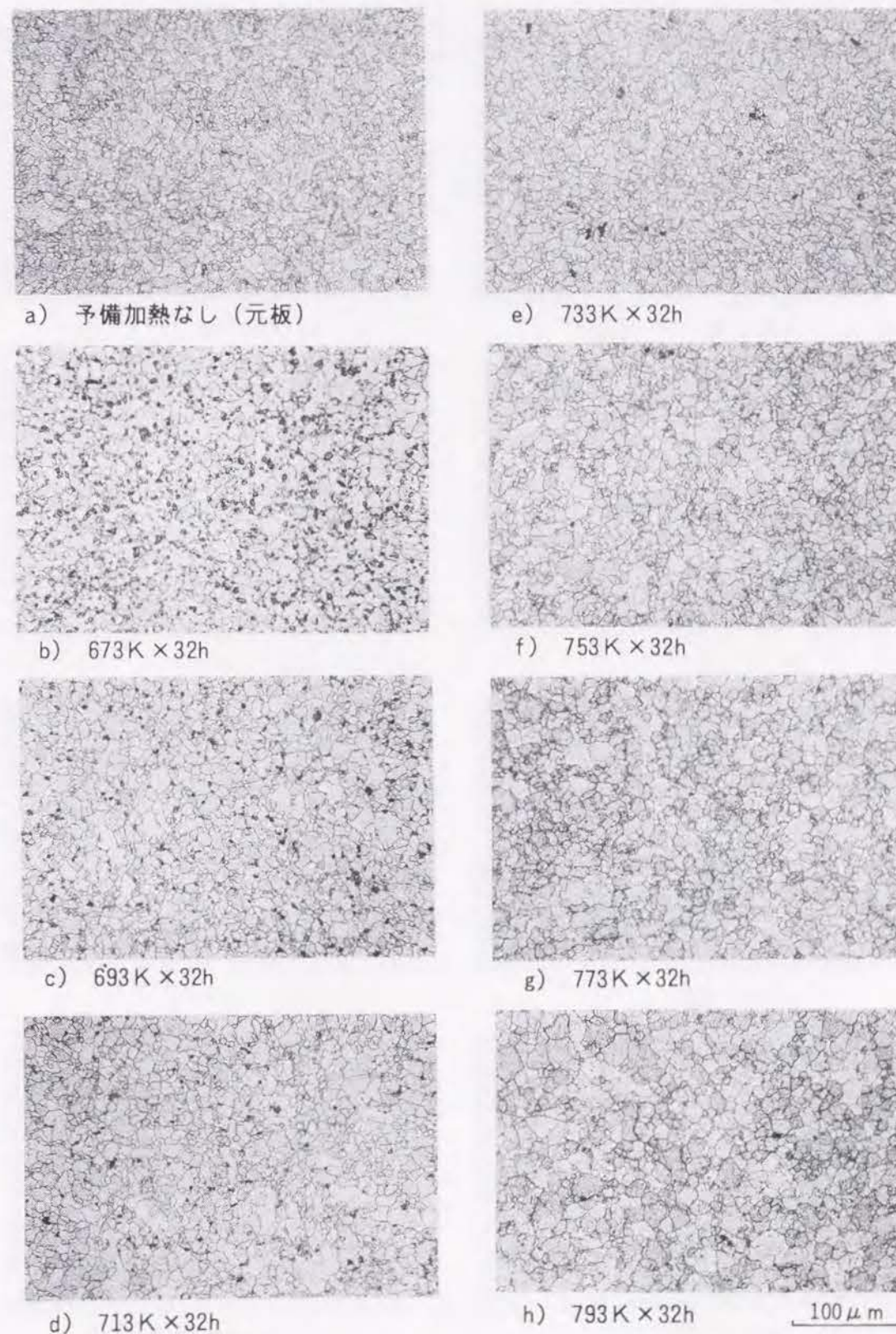


図4-2-17(a) 高温予備加熱後の析出状態と結晶粒径の変化: 板面(L-LT面)

キャビティ量は増加し始めた。これは図4-2-17からもわかるように773、793 Kと高温になると結晶粒がやや大きくなることや原因の一つとして考えられる。さらに、結晶粒成長したとき

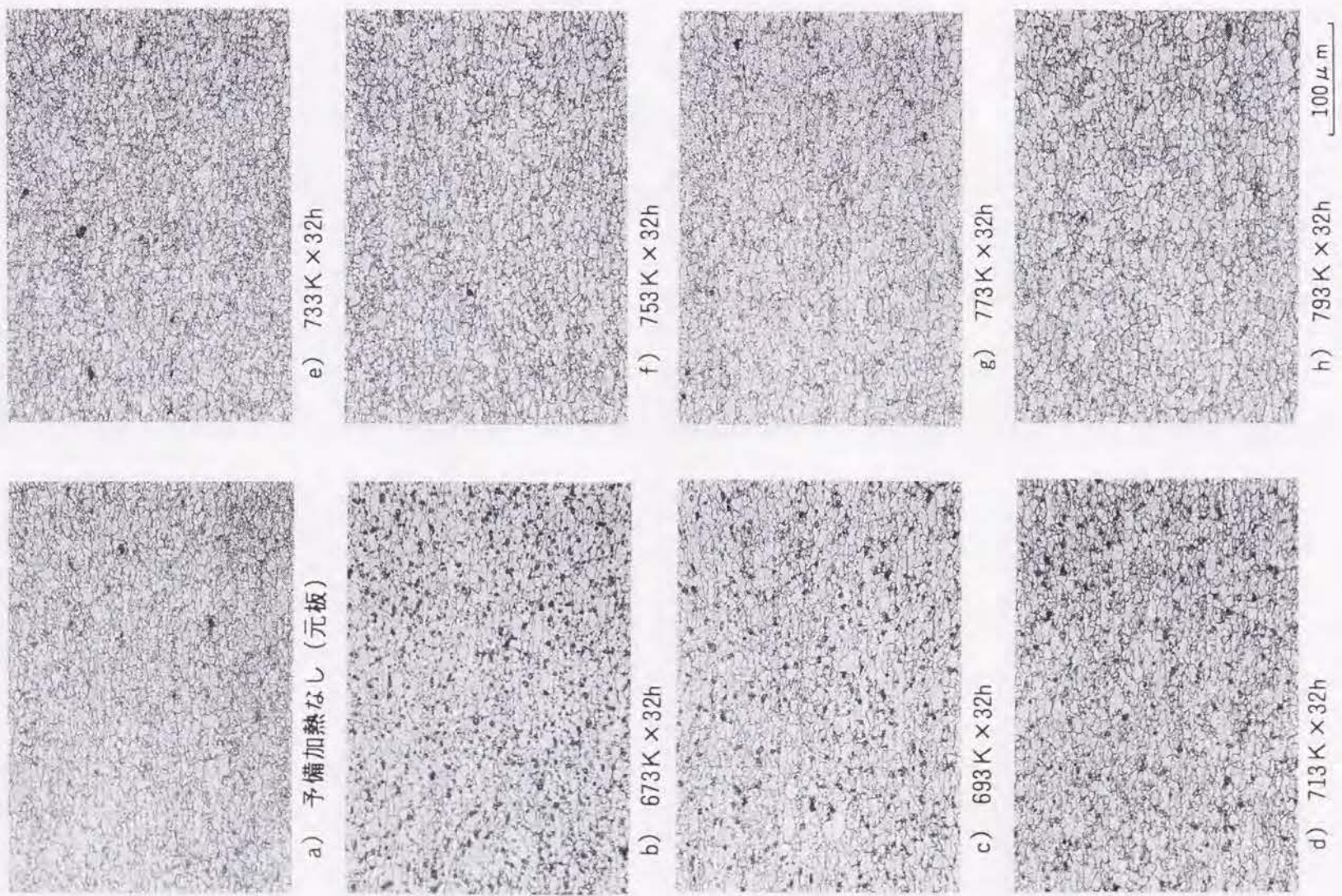


図4-2-17(b) 高温予備加熱後の析出状態と結晶粒径の変化：平行断面 (L-ST面)

た粒界上に再び不純物元素やクロム元素等が析出してキャビティが増加したことも考えられる。また、773 Kにおいて、ソルトバスの方が空気が比べて短時間でキャビティが少なくな

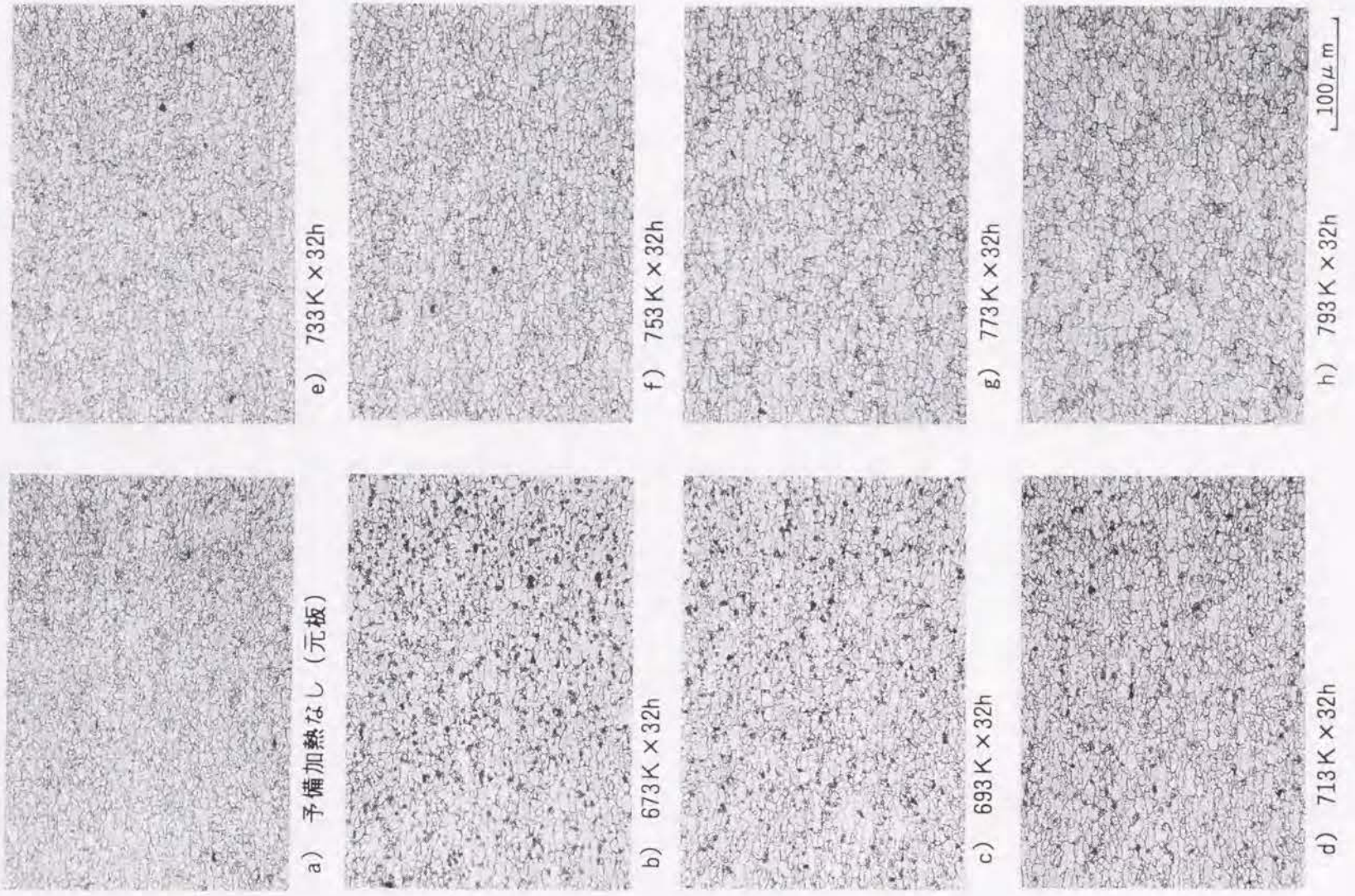


図4-2-17(c) 高温予備加熱後の析出状態と結晶粒径の変化：直角断面 (LT-ST面)

のは、ソルトバスは昇温速度が大きく昇温中の析出が少ないのに対し、空気炉では低温で析出した化合物が、昇温中に粗大化・凝集化した後再固溶するが、この再固溶に要する時間が長くなったためと考えられる。空気炉の場合、通常の溶体化時間より長いのは、(AlZnMgCu)系の析出物以外に、不純物元素やクロム元素等の粒界析出があり、これらの元素の化合物の凝集化して、結晶粒成長とともに粒内に移動するのに時間がかかるためと考えられる。この推論は、2.1で述べた純アルミニウム中のケイ素の析出挙動に基づくものである¹¹⁾。

キャビティに関して、引張り開始までの保持時間の長い方がキャビティが少なくなるのは、室温から引張試験温度までの昇温中の析出が、上述の議論と同様、問題になるためと考えられる。しかしながら、伸びに関しては、引張り開始までの保持時間の長い方が小さくなった(この時の伸び値は、図4-2-6、図4-2-8での保持時間の長い方の伸びとほぼ同じであることに注意)が、これは結晶粒成長とその後の超塑性変形中の粒界析出等が原因(ひずみ速度が大きいと、粒界析出が生じやすくなること、5.1のAl-Li合金の超塑性で明らかになっている)と考えられる。

4.2.5 小 括

本研究では、超塑性特性を向上させるためのプロセス、特に、結晶粒を微細化させた後の焼入れ方法や矯正方法の影響と、超塑性変形前の高温で予備加熱処理方法と条件について検討した。以下、得られた結果を要約する。

- (1) 超塑性特性におよぼす焼入れ速度・矯正方法(スキンバス、焼鈍軟化)の影響では、再結晶後の焼入れ時の冷却速度や矯正方法は、超塑性伸びにはあまり影響を及ぼさなかった。
- (2) 超塑性特性におよぼす高温予備加熱処理の影響では、一定のひずみ量でキャビティ量を比較すると、673~753Kまでは、温度が高くなる程キャビティ量は少なくなった。しかしながら、773, 793Kとさらに高温になると、キャビティ量は増加し始めた。また、引張り開始まで高温で保持することにより、キャビティ量を大幅に減少させることができた。超塑性伸びに及ぼす753Kでの予備加熱時間の影響では、ソルトバスでは予備加熱時間が長いと伸びは低下し、空気炉では予備加熱時間が長いと伸びは上昇し、加熱方式に依存する傾向がみられた。ソルトバスでは2h、空気炉では32h加熱し、試験温度773K、ひずみ速度 $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で昇温直後に引張試験すると、約900%前後の伸びを示した。高温予備加熱処理により、従来の引張速度よりも一桁大きな速度でかつ伸びも大きくなることが明らかとなった。
- (3) 一定のひずみ量でキャビティ量を比較すると、673~753Kまでは温度が高くなるほどキャビティ量は少なくなったが、この事実は、第二相の析出と固溶の関係で理解できた。673Kでは、(AlZnMgCu)系の粗大な第二相粒子が析出しているのがわかった。一般に、本系合金に関する析出のC曲線のノーズは623K近傍にあり、623Kより高温になるほど、析出物は粗大化・凝集化し、小さい析出物は固溶していく。753Kになると、(AlZnMgCu)系の第二相はほぼ固溶する。この固溶の程度に従って、キャビティは減少した。しかしながら773, 793Kとさらに

高温になると、キャビティ量は増加し始めたが、これは773, 793Kと高温になると結晶粒の粗大化が生じていることが原因の一つとして考えられる。

(4) 773Kでソルトバスの方が、空気炉に比べて短時間でキャビティが少なくなったのは、ソルトバスは、昇温速度が大きく昇温中の析出が少ないのに対し、空気炉では、低温で析出した化合物が昇温中に粗大化・凝集化した後、再固溶に要する時間が長くなるためと考えられる。空気炉の場合、通常の溶体化時間より長いのは、(AlZnMgCu)系の析出物以外に、不純物元素やクロム元素等の粒界析出があり、これらの元素の化合物が凝集化し、粒界をはずれ粒内に移動するのに時間がかかるためと考えられる。

参 考 文 献

- 1) J. A. Wert, N. E. Paton, C. H. Hamilton and M. W. Mahoney : Met. Trans., **12A** (1981), 1267.
- 2) 革新航空機技術開発に関する研究調査, 日本航空宇宙工業会, No.802 (1984), No.901 (1985).
- 3) A. K. Ghosh and C. H. Hamilton : Met. Trans., **13A** (1982), 733.
- 4) A. Varloteaux and M. Suery : *Superplasticity in Aerospace-Aluminium*, ed. by R. Pearce and L. Kelly, Cranfield, (1985), 1.
- 5) C. C. Bampton and J. W. Eddington : Met. Trans., **13A** (1982), 1721.
- 6) C. C. Bampton, A. K. Ghosh and M. W. Mahoney : *Superplasticity in Aerospace-Aluminium*, ed. by R. Pearce and L. Kelly, Cranfield, (1985), 1.
- 7) L. F. Mondolfo : *Aluminum Alloys, Structures and Properties*, Butterworths, London, (1976), 311.
- 8) R. Poganitsch, L. Sigl, F. Jeglitch and F. Kunter : *Aluminium*, **57** (1981), 804.
- 9) J. W. Evancho and J. T. Staley : Met. Trans., **5** (1974), 43.
- 10) R. R. Sawtell : *Aluminium*, **60** (1984), E172.
- 11) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信 : 軽金属, **39** (1989), 184.

4.3 Al-Zn-Mg-Cu 系合金の二段変形による超塑性特性の向上

4.3.1 目的

前章でも明らかにしたように、7475合金の最適成形速度は 10^{-4} s $^{-1}$ オーダーで、ビーム型形状を成形する場合には約1時間要する。この成形速度を高めることは工業的に重要な課題になっている。成形速度を高める方法として、昇温変形法や二段変形法がある^{1)・4)}。前者は、温間加工温度から超塑性変形温度まで温度を上げながら連続的に変形する方法であり、後者は、温間加工で予ひずみを与えた後、超塑性温度で変形する方法である。これらの方法により、従来より一桁大きい 10^{-3} s $^{-1}$ のオーダーのひずみ速度で変形が可能である。7475合金の二段変形法で変形速度が大きくなるのは、温間予ひずみ中に形成される下部組織が高温まで安定であることと関連があるといわれている⁵⁾。前章でも述べたように、再結晶粒の微細化に関しては、冷間加工前の固溶と析出のバランスが重要であることを明らかにしてきた³⁾⁶⁾。本研究では、この観点から冷間加工前の固溶と析出の状態を変え、さらに冷間加工度を変えた試料を用いて二段階の引張変形を行い、超塑性特性と下部組織形成に及ぼす溶質原子の固溶・析出および冷間加工度の影響を明らかにする。

4.3.2 実験方法

工業的に製造した厚さ6mmの7475合金熱間圧延板を用い、図4-3-1に示す加工熱処理を行った。まず、熱間圧延板を753K×2h加熱後炉冷し、0.75、1.2、3.0mmの厚みまで冷間圧延した。この圧延板を、ソルトバス中で753K×300s水冷で再結晶処理ならびに溶体化・焼入れ処理を

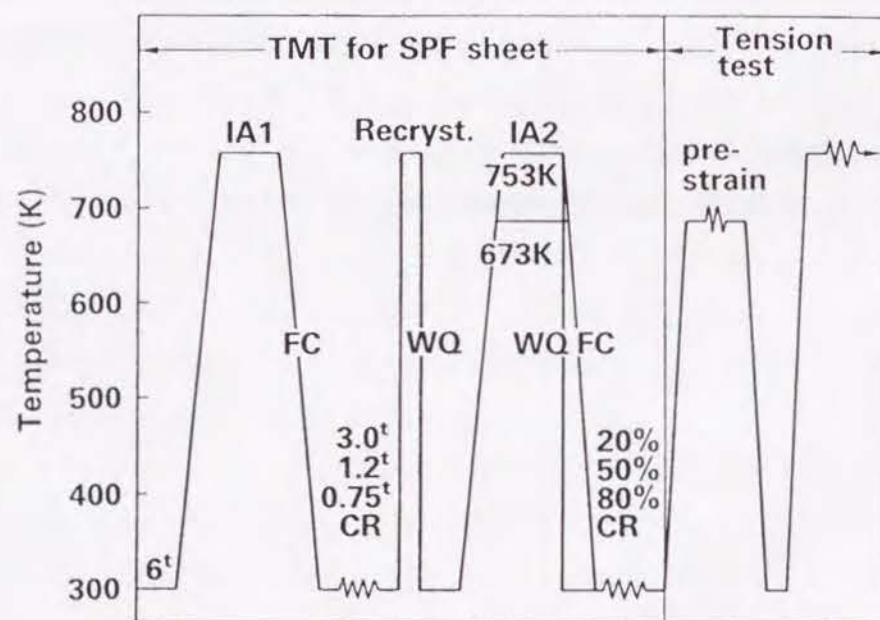


図4-3-1 試験材の加工熱処理工程

行った後、固溶・析出状態を変えるために、4.1で用いた673K×8hと753K×2hで加熱後水冷と炉冷した。673K×8h水冷では、粗大な第二相粒子と固溶した溶質原子が存在し、753K×2h水冷では、焼入れ直後は大半の溶質原子は固溶した状態である。これに対し、いずれの温度からも炉冷した場合には、大半の溶質原子は第二相粒子として析出している。このように析出状態を変えた直後に、厚み0.6mmまで冷間圧延した。冷間加工度は、それぞれ20%、50%、80%となる。冷間圧延板から圧延方向に試験片を採取し、二段変形を行った。一段目の温間加工では、573~703K、初期ひずみ速度 $5.6 \times 10^{-4} \sim 5.6 \times 10^{-3}$ s $^{-1}$ で30~90%の予ひずみを加えた。二段目は、すべて773Kで $2 \sim 4 \times 10^{-3}$ s $^{-1}$ のひずみ速度で変形させた。伸びは、一段目の予ひずみ量と二段目の伸びをあわせた全伸びを測定した。なお、本実験に用いた試料は、4.1で用いた板と同一材料で、化学成分は表4-1-1に示されている。

4.3.3 実験結果

(1) 一段変形と二段変形

図4-3-2に、二段変形後の伸びに及ぼす一段目の成形温度の影響を示す。一段目は、613~

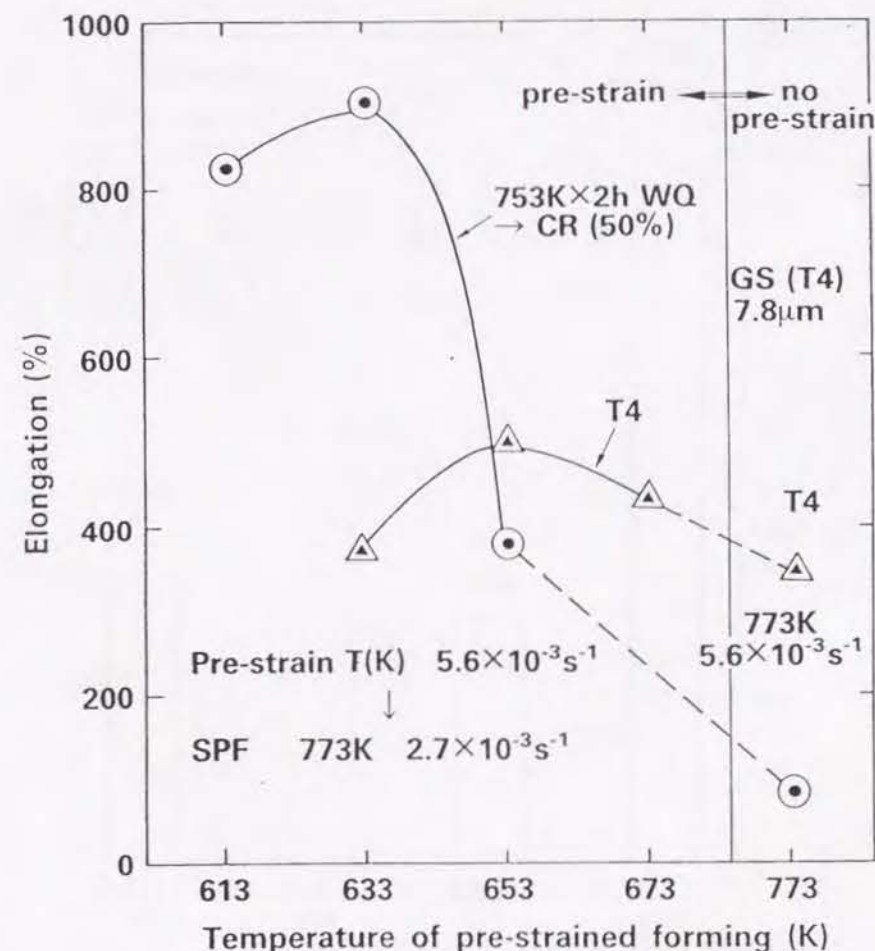


図4-3-2 二段変形後の伸びに及ぼす一段目の成形温度の影響

673K, $5.6 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ で、30~90%の引張変形で予ひずみを付加後室温まで下げ、再び773Kまで加熱し、約 $3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ のひずみ速度で二段目の引張変形を行った。○印は753K×2h水冷後50%の冷間圧延を行った試料に関するもので、△印は753K×300s加熱後水冷したT4材の二段変形試験の結果を示している。T4材の結晶粒径は平均粒径で $7.8 \mu\text{m}$ である。比較のために、冷間圧延材とT4材のいずれについても、直接773Kに加熱し、 $5.6 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ の一段階だけで変形(一段変形)した結果もあわせて示す。T4材は、一段変形、二段変形のいずれにおいても、400~500%の伸びを示して伸びに大差はなかったが、冷間圧延材は、一段変形では伸びは100%以下であるのに対し、633Kで一段目の引張変形した後、773Kで二段目の引張変形する二段変形では全体で900%もの伸びを示した。なお、一段目の変形温度が653K以上では、伸びが急激に低下し、その変形温度には適性な温度範囲があることがわかった。

(2) 二段変形後の伸びに及ぼす冷間圧延前の固溶・析出の影響

成形前の固溶・析出状態を変えて50%の冷間圧延した板材について、二段変形した時の全伸びを図4-3-3に示す。横軸に熱処理の条件を、縦軸に二段変形後の全伸びを示す。673K, 753Kいずれの場合も、水冷では800%以上の高い伸びが得られたのに対し、炉冷では伸びは400%

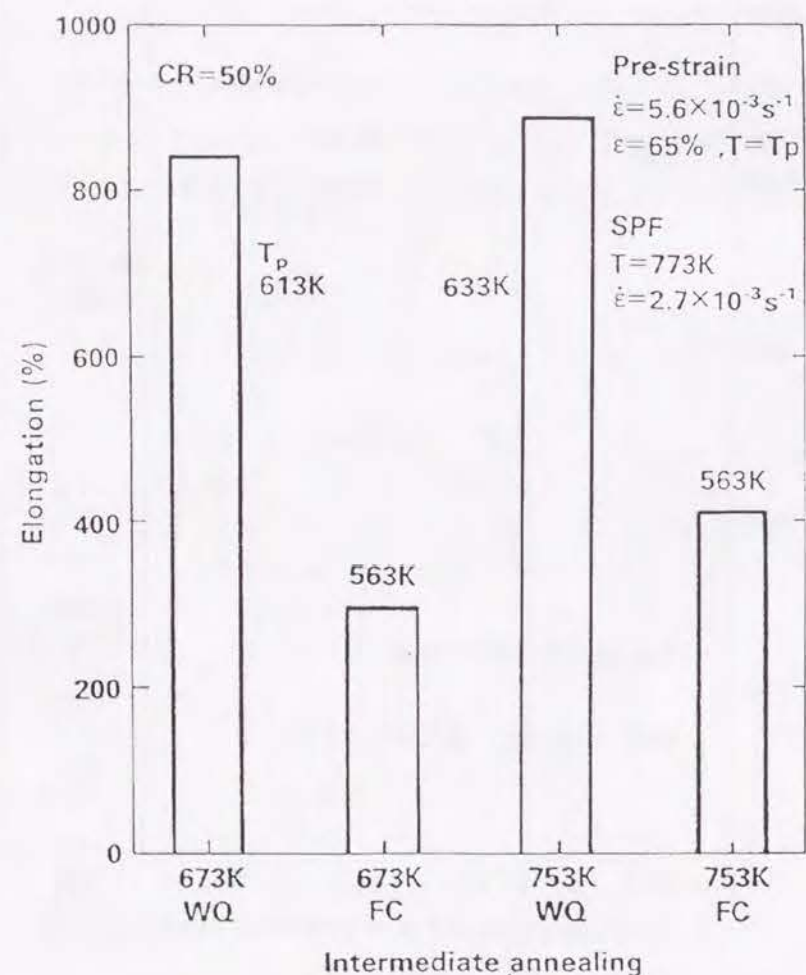


図4-3-3 二段変形後の伸びに及ぼす冷間圧延前の固溶・析出の影響

以下で低い伸びしか得られなかった。また、一段目の引張変形の最適温度は水冷材の方が炉冷材よりも高く、673K×8h水冷材で613K, 753K×2h水冷材で633Kであるのに対し、炉冷材ではいずれも563Kである。このように二段変形で高い伸びを得るには、冷間圧延前に溶質原子を固溶させておくことが必要であることがわかった。

(3) 二段変形後の伸びに及ぼす成形前の冷間加工度の影響

溶質原子を固溶させてから冷間圧延すると、その後の二段変形で高い伸びが得られたが、この時の冷間圧延の加工度と二段変形後の伸びについて調べたのが図4-3-4である。横軸に一段目の引張変形の温度を、縦軸に二段変形後の全伸びを示す。高い伸びを得るには、一段目の引張温度に最適温度値があり、本実験範囲内では、冷間加工度が20%の時は683K, 50%で633K, 80%で593Kであった。冷間加工度が大きくなるにつれて、一段目の引張変形の最適温度は低

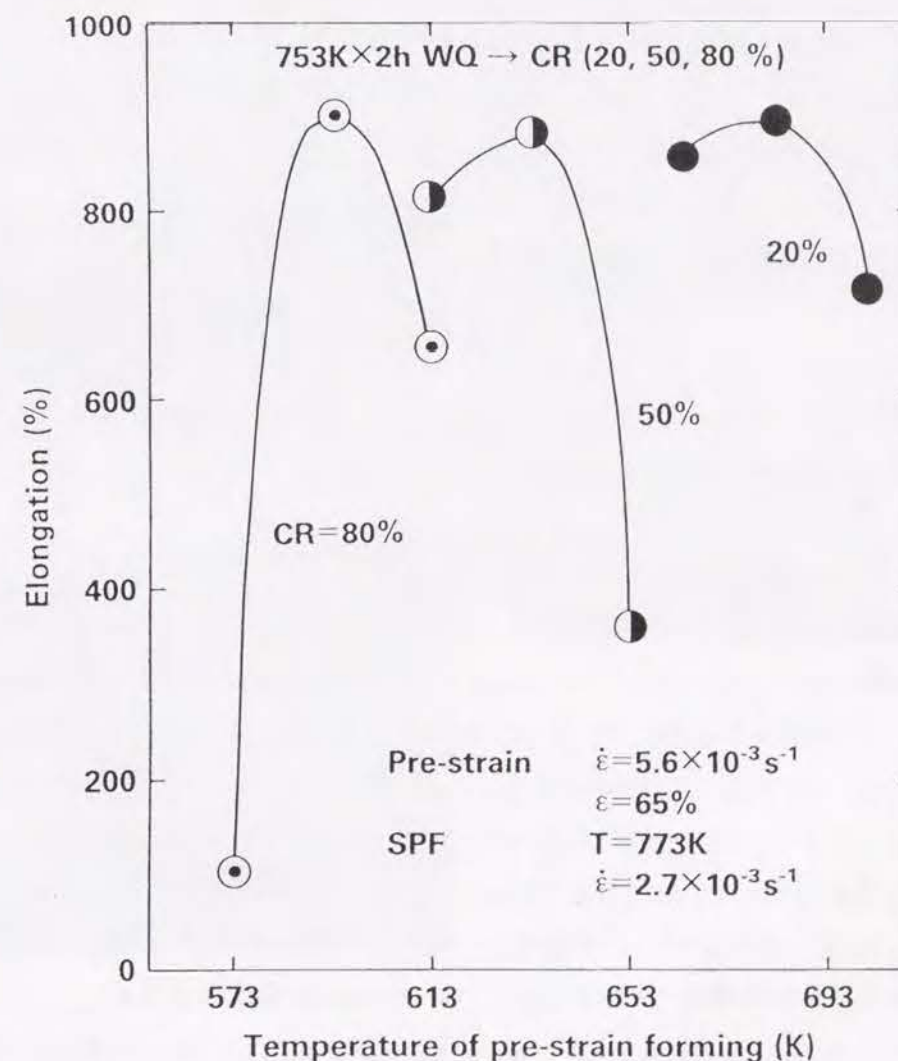


図4-3-4 二段変形後の伸びに及ぼす成形前の冷間加工度の影響

くなることがわかった。この最適温度で65%の予ひずみを付加した後、再加熱して温度773 Kでかつ $2.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で引張変形すると、いずれの冷間加工度の時も約900%の全伸びが得られる。

4.3.4 考 察

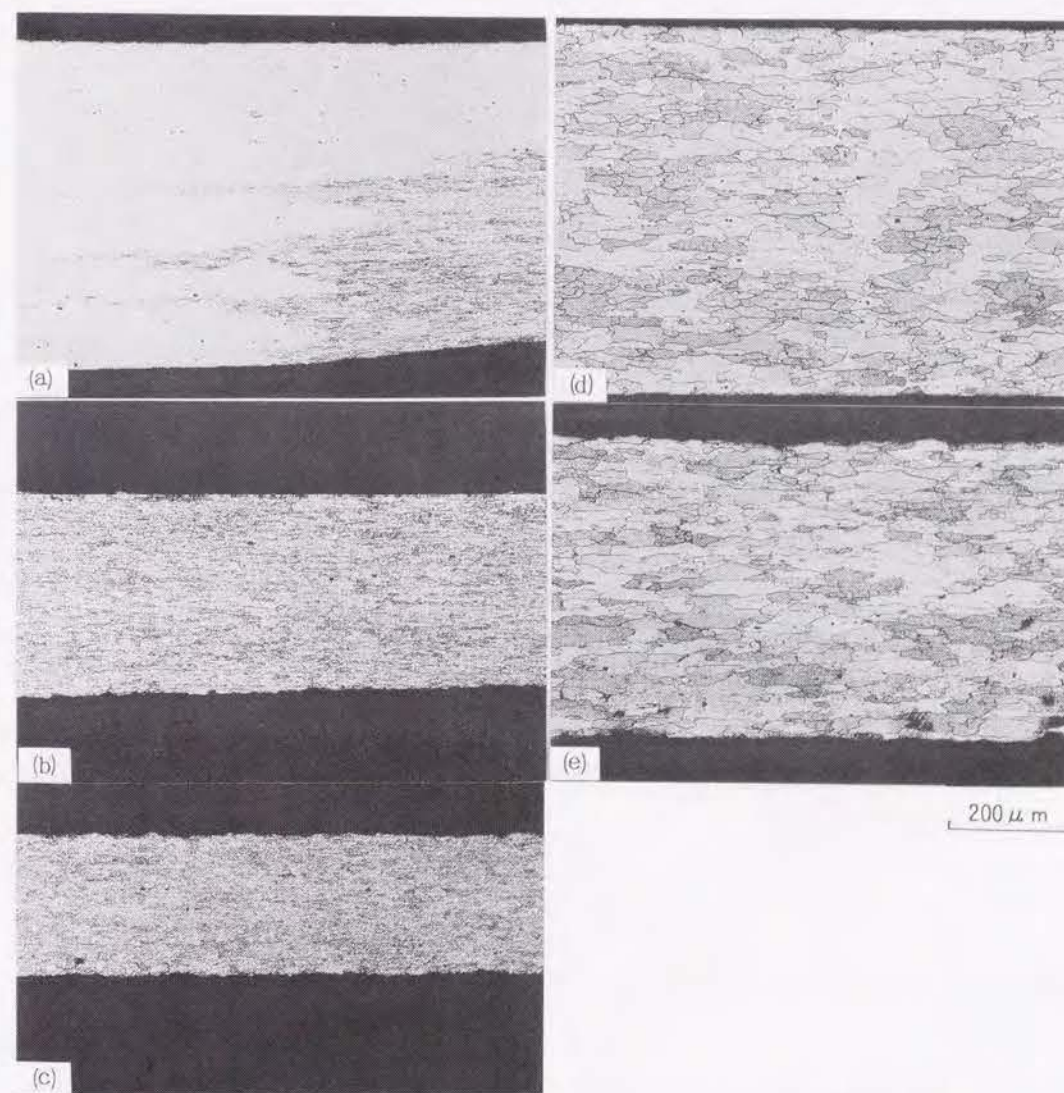
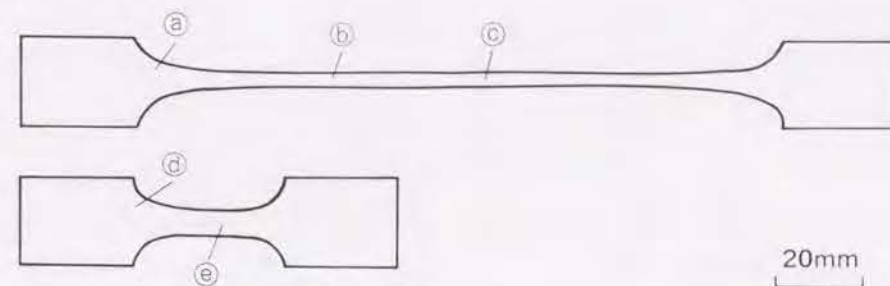
(1) 一段変形と二段変形

753K×2h水冷後50%の冷間圧延した板について、一段変形と二段変形した時の引張試験後の断面マイクロ組織を図4-3-5に示す。一段変形では、チャック部も変形中央部も圧延方向で100 μmの長さの結晶粒径となっていることがわかる。これは、一段変形の変形温度である773 Kまで昇温中に再結晶したことを推測させる。一方、二段変形ではチャック部やコーナーR部は粗大結晶粒となったが、予ひずみを付加した変形部分は10 μm以下の結晶粒となっている。図4-3-6は、50%の冷間圧延材と、一段目の予ひずみを付加した後の板面のマイクロ組織である。冷間圧延後に圧延方向と直角に剪断帯が形成され、予ひずみ付加すると、粒界や剪断帯上に析出が生じることがわかる。後述するように、電顕組織では亜結晶粒の存在が確認されており、予ひずみの付加で下部組織が形成されることがわかる。

冷間圧延材と633 Kで予ひずみ付加した板のDSC分析を、図4-3-7に示す。冷間圧延材は、473~523 Kと673 K近傍に発熱ピークがある。前者は η' 、 η 相等の析出に、後者は再結晶に対応するものと考えられる。これに対し、一段目の引張変形後の試料は緩やかな析出のピークのみみられるだけで再結晶のピークは観察されなかった。これは、比較的低温で予ひずみを付加すると、773 Kの高温に昇温しても再結晶しにくいことがわかった。図4-3-5で観察された10 μm以下の結晶粒は、773 Kの二段目の変形中に形成されたもので、いわゆる動的再結晶機構により結晶粒が形成されたと考えることができる。この点に関しては、第5章のAl-Li合金の超塑性で、さらに詳細に検討する。

(2) 二段変形後の伸びに及ぼす冷間圧延前の固溶・析出の影響

冷間圧延前の固溶・析出状態に関しては、すでに4.1の『Al-Zn-Mg-Cu系合金の結晶粒微細化と超塑性』で明らかにしている。前述したように、673 K×8h水冷では粗大な第二相粒子と固溶した溶質原子が存在し、753 K×2h水冷では、焼入れ直後は大半の溶質原子は固溶した状態である。これに対し、いずれの温度からも炉冷した場合には、大半の溶質原子は第二相粒子として析出している。これらの固溶・析出状態に対して、50%の冷間加工を加えた板のDSC分析を図4-3-8に示す。溶質原子が固溶していると、473~523 Kに析出の発熱ピークがある。特に、673 K×8h水冷では一つの発熱ピークに対し、753 K×2h水冷では二つの発熱ピークがみられる。これは、673 K×8h水冷では、既に(AlZnMgCu)系の銅原子を含む第二相が析出しているために、一つの発熱ピークになったものと考えられる。一方、溶質原子の大半が析出している炉冷材では、明確な析出による発熱ピークはみられなかった。また、再結晶による発熱ピークは、溶質原子の大半が固溶している753 K×2h水冷が最も高く、675 Kで、次いで、



a) 二段変形の場合

b) 一段変形の場合

図4-3-5 一段変形と二段変形した時の引張試験後の断面マイクロ組織
(753K×2h水冷後50%冷間圧延板)

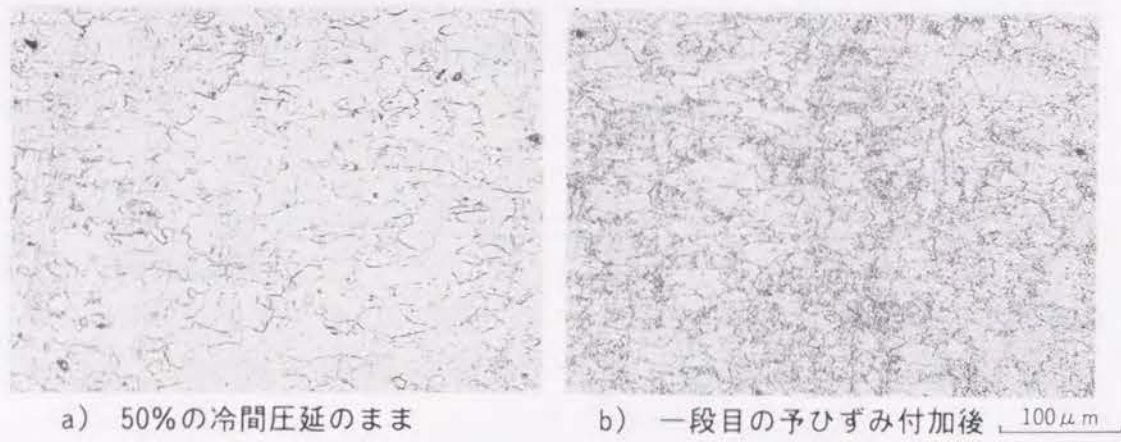


図4-3-6 50%の冷間圧延材と一段目の予ひずみ付加後の板面マイクロ組織

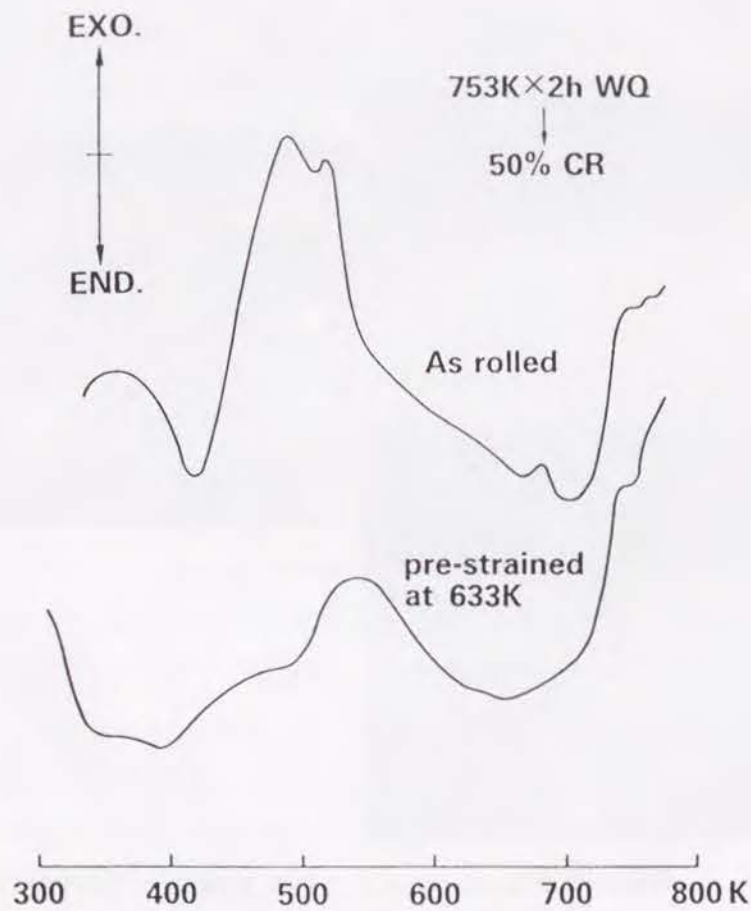


図4-3-7 冷間圧延材と633Kで予ひずみ付加した板のDSC曲線

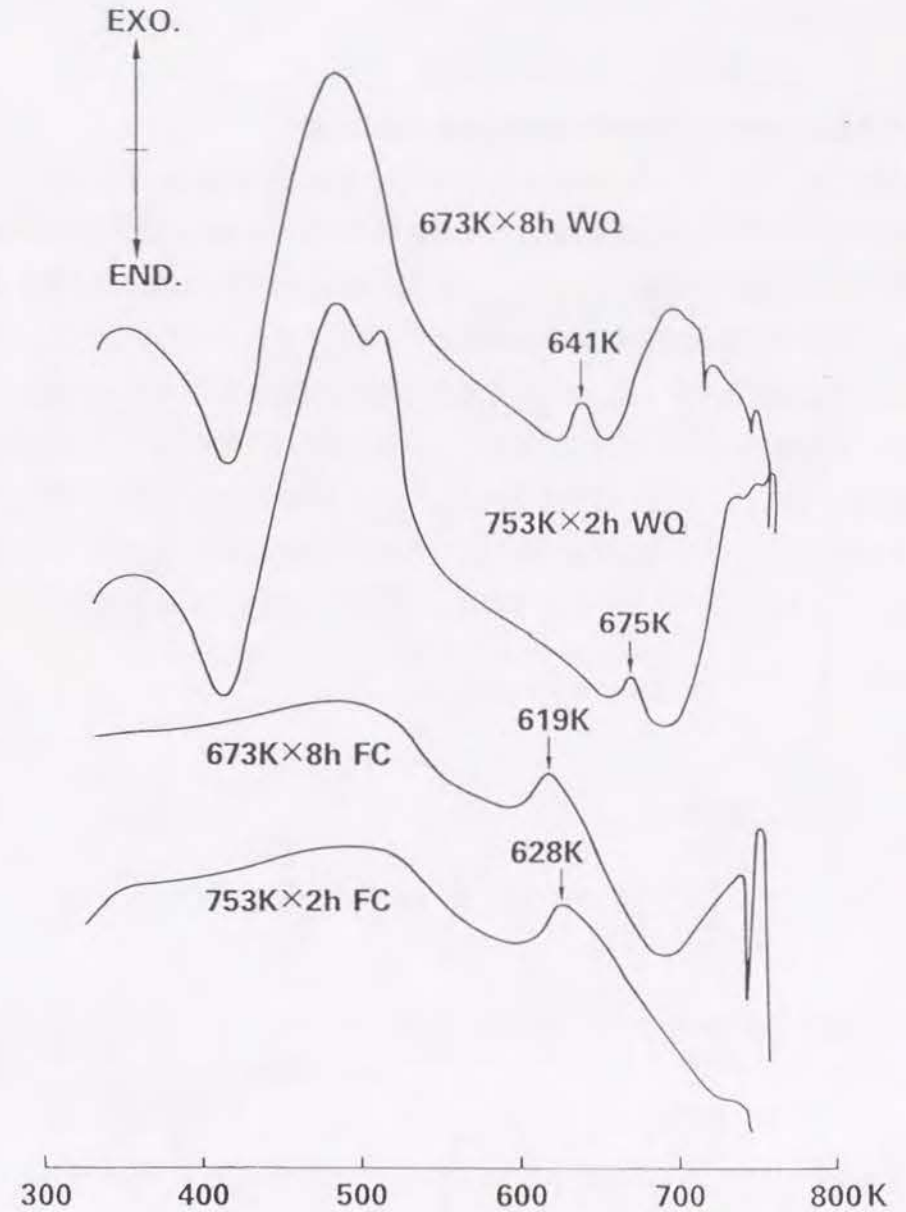


図4-3-8 50%冷間圧延板のDSC曲線に及ぼす冷間圧延前の固溶・析出の影響

673K×8h水冷で、641Kであった。が冷材では、さらに低く623K近傍であった。第二相粒子が存在すると、再結晶温度は低下することがわかった。

図4-3-3より、冷間圧延前に溶質原子が固溶した場合の方が高い伸びが得られ、この原因には、高温まで安定な下部組織形成の関連していることがDSC分析で明らかになっている。この安定な下部組織の形成には、固溶した溶質原子が重要な役割を果たしていると考えられる。すなわち、一段変形時に冷間加工で導入された格子欠陥上に溶質原子が析出して安定な亜結晶粒組織が形成され、二段変形の加熱時にも亜結晶粒が成長しにくくなっていると考え

られる。

(3) 二段変形後の伸びに及ぼす変形前の冷間加工度の影響

二段変形では、図4-3-2よりわかるように、T4材より冷間圧延材の方が高い伸びを示した。このことは、二段変形にとって冷間加工ひずみが重要な役割を果たしていることを意味している。二段変形時で得られる最高の伸びは、この冷間加工の加工度にはあまり影響を受けないが、一段目の引張変形の最適温度は、冷間加工度が大きくなるにつれて低くなること、図4-3-4の結果から明らかになっている。加工度を変えた冷間圧延板のDSC分析結果を、図4-3-9に示す。析出の発熱ピークは加工度では変化しないが、再結晶の発熱ピークは、冷間加工度が20%では719K、50%では675K、80%では660Kとなり、冷間加工度が大きくなるにつれて低下することがわかった。再結晶温度と一段目の引張変形の最適温度とは対応しているものと考えられる。これを図示したのが図4-3-10である。一段目の引張変形の最適温度は、DSC分析

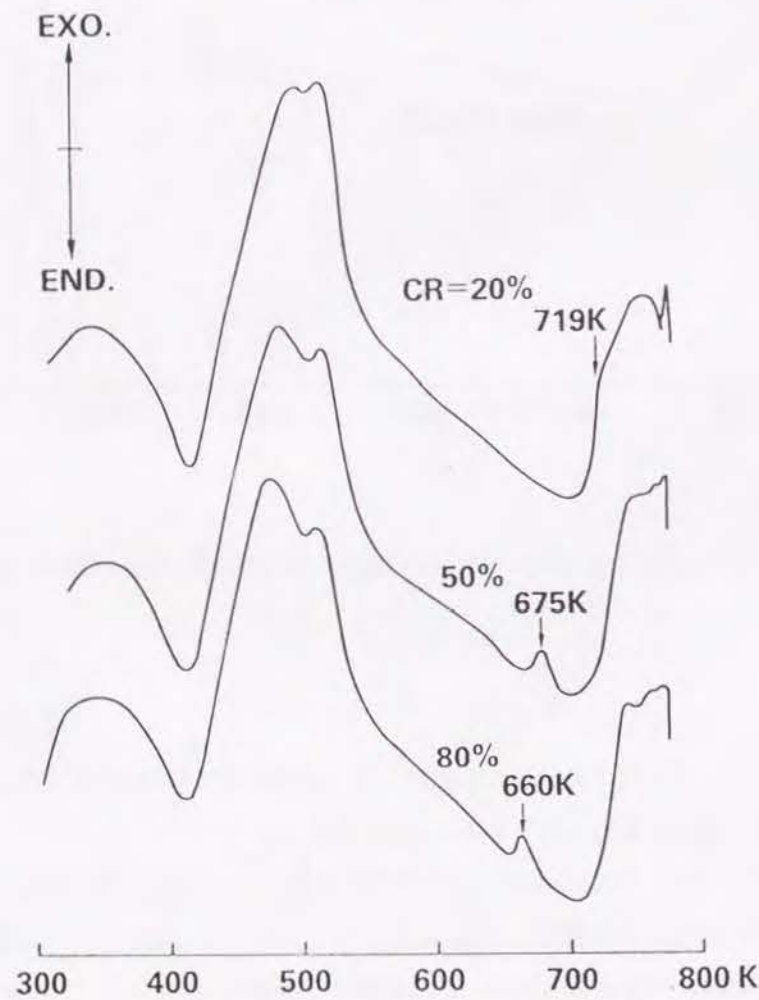


図4-3-9 冷間圧延板のDSC曲線に及ぼす冷間加工度の影響

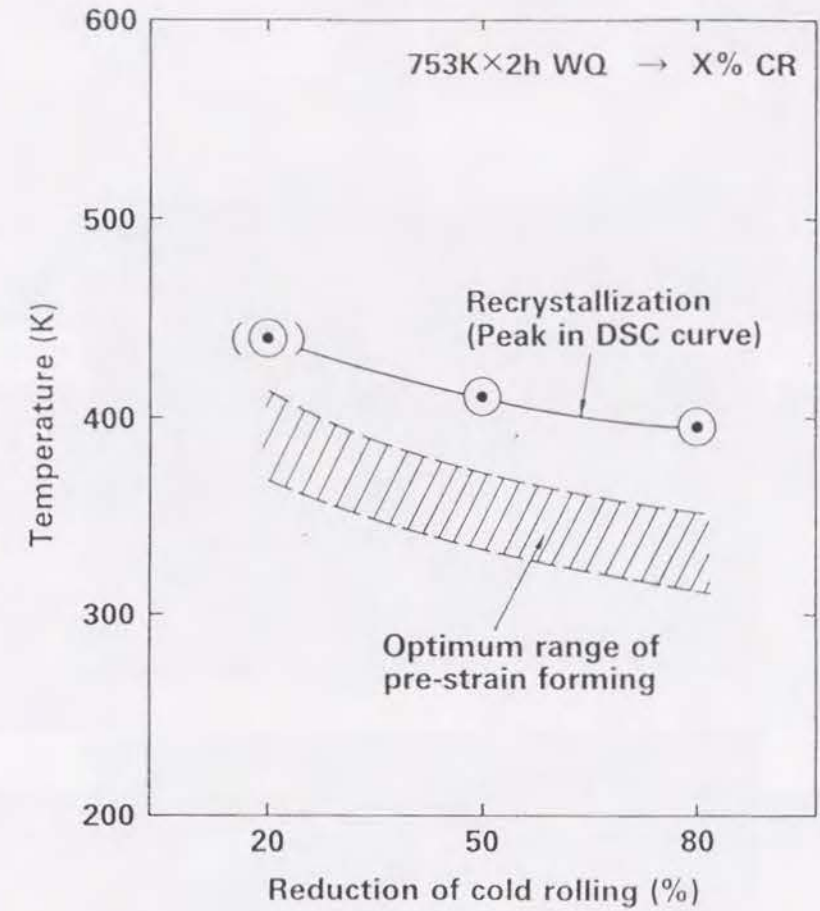
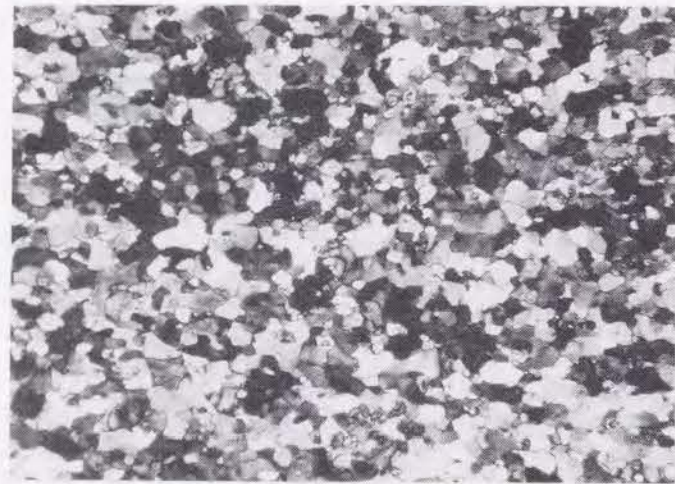


図4-3-10 熱分析による再結晶温度と一段目の引張変形の最適温度の関係

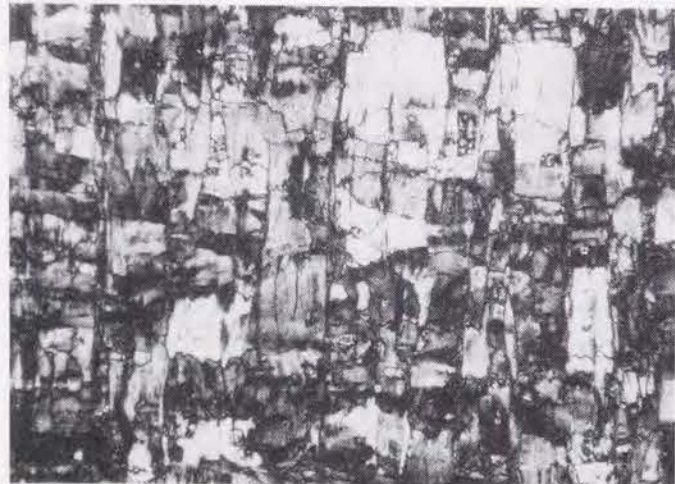
で得られた再結晶温度より40~70K低いことがわかる。冷間圧延後の板面のマイクロ組織を、図4-3-11に、冷間圧延後と一段目の引張変形後の電顕組織を、図4-3-12に示す。冷間圧延後のマイクロ組織から加工度が大きくなると、圧延方向と直角に、粒内あるいは粒界を貫いて剪断帯が形成されやすいことがわかる。また、電顕組織からいずれの加工度の場合も、冷間圧延後は粒内に多数の転位が導入され、一段目の変形後は2~3μm径の亜結晶粒の形成されているのがわかる。一段目の引張変形の最適温度は、上記の数μmの安定な亜結晶粒の形成される温度領域となっており、再結晶温度より高くなると、数10μm径の大傾角の結晶粒が形成されて、このような安定な亜結晶粒は形成されなくなる。このため、予ひずみ付加の最適な温度域が再結晶温度よりやや低い所にあるものと考えられる。



a) 加工度20%



b) 加工度50%



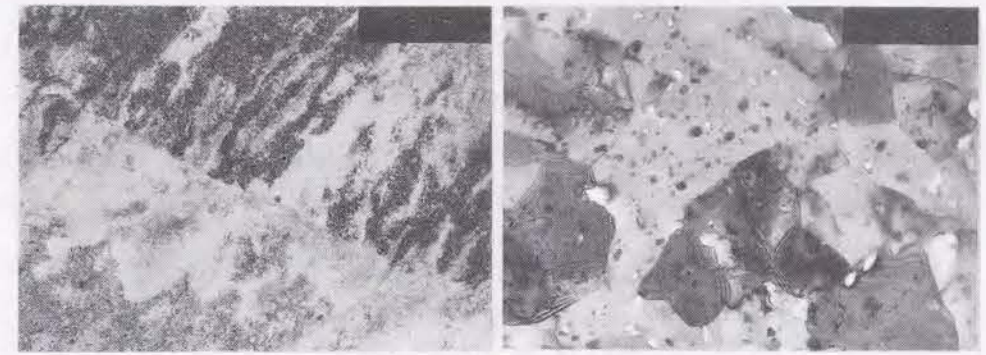
c) 加工度80%

100 μm

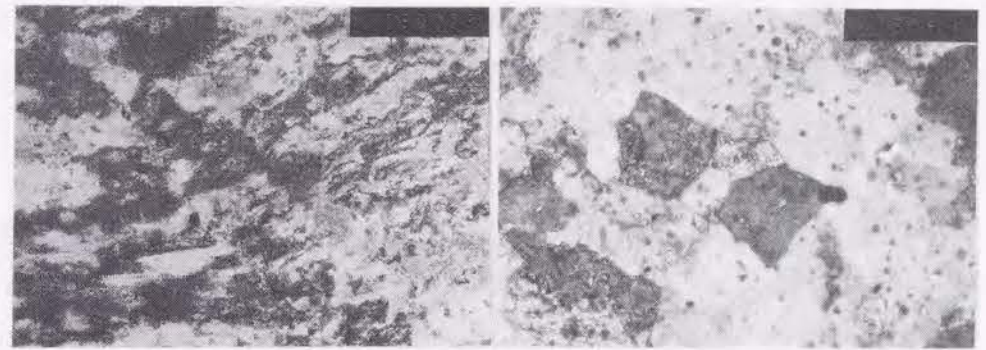
図4-3-11 冷間圧延後の板面のマイクロ組織



a) 冷間圧延 20%



b) 冷間圧延 50%



c) 冷間圧延 80%

2 μm

冷間圧延後

一段目の予ひずみ付加後

図4-3-12 冷間圧延後と一段目の引張変形後のTEM組織

4.3.5 小 括

本研究では、冷間加工前の溶質原子の固溶と析出の状態を変え、さらに、冷間加工度を変えた試料を用いて二段階の引張変形を行い、超塑性特性と下部組織形成に及ぼす溶質原子の固溶・析出および冷間加工度の影響を明らかにした。得られた結果を要約する。

(1) 冷間圧延材は(加工度:50%)、そのまま773Kへ加熱して引張変形する一段変形では伸びは100%以下であるのに対し、633Kで一段目の引張変形した後773Kで二段目の引張変形する二段変形では、全体で900%もの伸びを示した。これに対し再結晶させたT4材は一段変形、二段変形いずれの変形方法でも、400~500%の伸びを示して伸びに大差はなかった。

(2) 二段変形で高い伸びを得るには、冷間圧延前に溶質原子を固溶させておくことが必要である。粗大な第二相粒子と固溶した溶質原子が存在する673K×8h水冷材や、大半の溶質原子は固溶した状態にある753K×2h水冷材では、800%以上の高い伸びが得られたのに対し、大半の溶質原子は第二相粒子として析出している673K×8hや753K×2hからの炉冷材では、伸びは400%以下にとどまった。

(3) 高い伸びを得るには、一段目の引張温度に最適温度値があり、本実験範囲内では冷間加工度が20%の時は683K、50%で633K、80%で593Kであった。冷間加工度が大きくなるにつれて、一段目の引張変形の最適温度は低くなることがわかった。この最適温度で65%の予ひずみを付加した後再加熱して、温度773Kでかつ $2.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で引張変形すると、いずれの冷間加工度の時も、約900%の全伸びが得られた。

(4) 予ひずみ付加により下部組織(2~3 μm 径の亜結晶粒)が形成され、予ひずみを付加した変形部分は、二段変形後に10 μm 以下の結晶粒となった。予ひずみを付加した変形部分は、DSC分析では再結晶のピークが観察されなかったことから、動的再結晶機構により高温変形中に10 μm 以下の結晶粒が形成され、これが高ひずみ速度での高い伸びにつながったものと考えられる。

(5) 高温まで再結晶しない安定な下部組織形成には、固溶した溶質原子が重要な役割を果たしていると考えられる。すなわち、一段変形時に冷間加工で導入された格子欠陥上に溶質原子が析出して安定な亜結晶粒組織が形成され、さらに、高温に加熱されても成長しにくくなっていると考えられる。

(6) 一段目の引張変形の最適温度は、数 μm の安定な亜結晶粒の形成される温度領域となっており、再結晶温度より高くなると、数10 μm 径の大傾角の結晶粒が形成されて、このような安定な亜結晶粒は形成されなくなる。このため、予ひずみ付加の最適な温度域が再結晶温度よりやや低い所にあるものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 東 健司, 永井滋一, 前田雅生, 大西忠一: 軽金属, 36 (1986), 361.
- 2) 小林保夫, 後藤博己, 竹内 庸: 軽金属, 36 (1986), 36.
- 3) 松木賢司: 第110回塑性加工シンポジウム, 塑性加工連合講演会, 富山大学 (1987), 23
- 4) A. K. Ghosh and R. Raj: *Superplasticity*, ed. by B. Baudalet and M. Suery, CNRS 11. 1.
- 5) H. Yoshida, T. Uno and Y. Baba: *Grain Boundary Structure and Related Phenomena*, Proceedings of JIMIS-4, Trans. JIM, 27 (1986), 875.
- 6) 革新航空機技術開発に関する研究調査, 日本航空宇宙工業会, No.802 (1984), No.901 (1985).

4. 4 総 括

本章では、結晶粒の制御により、Al-Zn-Mg-Cu系7475合金の超塑性特性の向上をはかることになった。その結果、次のことが明らかとなった。

第一に、7475合金の結晶粒微細化に関する基礎研究の結果、約1 μm の粗大な第二相粒子を高温での熱処理あるいは徐冷中に析出させた後、70%以上の強加工度で冷間圧延を行い、さらに、急速に溶体化温度まで加熱することで、20 μm 以下の再結晶粒を得られることが明らかとなった。冷間加工度が90%では、10 μm 以下の結晶粒径となる。この加工熱処理法は、現状の工業的な量産設備で対応が可能であることがわかった。結晶粒径が微細であればあるほど、高温での伸びが大きくなるが、これはキャビティが発生しても合体しにくいことと関連があるものと考えられる。

第二に、再結晶粒が微細化の機構は次のように考えられる。組織観察から、中間熱処理により粗大な第二相化合物を分散させることで、冷間加工で均一な加工組織を得ることができ、その結果、均一な亜結晶粒などの下部組織が形成されることがわかった。この下部組織は、その後の昇温過程において、比較的低温では固溶していた亜鉛、マグネシウム、銅がこの下部組織上に析出するために亜結晶粒の成長が抑制され、さらに、溶体化温度のような高温に急速に加熱されることでクロムの析出が促進されて、再結晶粒の成長が抑制されるものと推論される。

第三に、超塑性特性は、超塑性変形温度の773K近傍に加熱してこの温度で十分加熱処理しておくこと、伸びは向上することが明らかとなった。特に、予め超塑性変形前に高温で十分加熱処理しておくことが効果的であった。この理由として、短時間で再結晶させた粒界には、冷間圧延前に析出させた粗大な第二相粒子が残存しやすく、また、超塑性変形前に加熱冷却すると不純物が粒界にできたり、さらに、再結晶抑制のために析出したクロムなどの遷移金属系化合物が存在している。高温加熱では、これらの析出物が固溶したり、あるいは粒界移動により粒内析出型になることで粒界の析出物や不純物が減るために、超塑性変形時にキャビティの生成しにくい結晶粒界となり、超塑性特性が向上したものと考えられる。

第四に、冷間圧延後に再結晶温度以下の温間で数10%の予備加工を行うと、その後の超塑性変形では、従来よりも一桁大きなひずみ速度で大きな伸びが得られることが明らかとなった。これは、温間加工中に高温まで安定な下部組織(2~3 μm の亜結晶粒)が形成され、超塑性変形時に10 μm 以下の微細粒となるためである。冷間圧延前には、溶質原子をできるだけ固溶させておくことが必要で、これらの溶質原子が、温間加工中に転位あるいは転位セル上に析出し、下部組織の成長を抑制しているものと考えられる。また、冷間加工度に応じて最適な温間加工温度は決まってくる。冷間加工度が大きくなるにつれて再結晶温度も低下するために、最適な温間加工温度も低下した。

第5章 下部組織制御による超塑性特性向上に関する研究

5.1 Al-Li系合金の超塑性に及ぼす鋳塊均質化熱処理と冷間加工度の影響

5.1.1 目的

Al-Li系合金は、一般の航空機用アルミニウム合金に比べ、低密度で高剛性のため、1990年代の航空機用材料として期待されている。さらに、最近の研究では高温で超塑性を示し、7475合金よりも成形速度が大きいことが報告されている²⁾。超塑性を利用することで、航空機の製造においては、機体重量の軽減だけでなく製造コストの低減にもなるといわれている。Al-Li合金の価格は、一般の航空機用アルミニウム合金に比べ高いと言われている現状では、特に、製造コストの低減は重要になっている。

本研究の目的は、第一に、Al-Li系合金において、7475合金で開発した加工熱処理法³⁾を適用し、その加工熱処理条件と超塑性特性の関係を明らかにする。第二に、これらの合金の超塑性の機構を金属組織の観点から考察することである。

5.1.2 実験方法

(1) 供試材の製造方法⁴⁾

本研究で用いたAl-Li系合金は、8090合金でその組成を表5-1-1に示す。造塊はアルゴンガス雰囲気中で行った。造塊後の加工熱処理工程を、図5-1-1に示す。鋳塊の均質化熱処理は、アルゴンガス雰囲気中にて、733K×8hと793K×8hの2条件で行った。面削により30mm厚とした後、熱間圧延で6mm厚にした。熱間圧延後は、アルゴンガス中で673K×8h炉冷の焼鈍し、冷間加工度80%、90%の冷間圧延を行い、板厚1.2、0.6mmとした。最終的には、結晶粒を微細化させる目的で、ソルトバス中で773K×300sの急速加熱を施し、その後強制空冷し、引張試験用の供試材とした。

(2) 高温引張試験

前述の工程で製造した圧延板 (t=1.2, 0.6mm) から、圧延方向に沿って引張試験片を採取した。試験片の平行部の長さは20mm、幅は10mmである。破断伸びは標点距離15mmとして

表5-1-1 8090合金の化学成分 (mass%)

	Li	Cu	Mg	Zr	Si	Fe
分析値	2.34	1.20	0.59	0.12	0.03	0.07
範囲*	2.3~2.6	1.0~1.6	0.5~1.0	0.08~0.16	<0.2	<0.3

* : 1986年の規格範囲

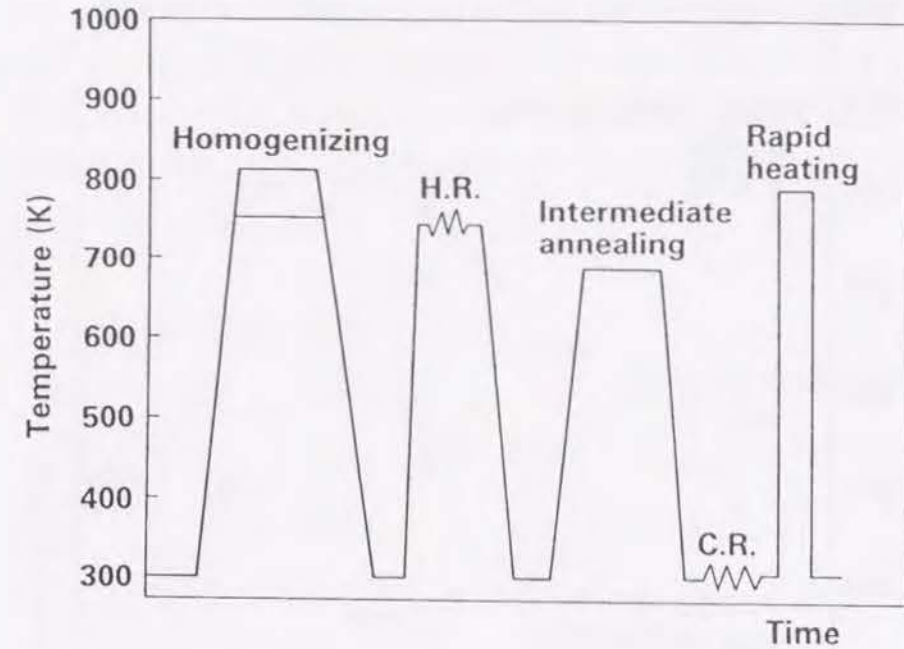


図5-1-1 加工熱処理工程

測定した。高温引張試験は、723, 753, 773, 793Kで初期ひずみ速度 $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で試験した。また、773Kでは $2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \sim 1.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ と初期ひずみ速度を変えて試験した。結晶粒径、析出物、キャビティ量については、高温変形後の破断部近傍の直角断面 (引張方向に垂直な断面) で観察あるいは測定した。

5.1.3 実験結果

(1) 高温引張試験結果⁵⁾

図5-1-2は、加工度が90%の冷間圧延材について、高温引張試験での破断伸びに及ぼす鋳塊均質化熱処理温度と、引張試験温度の影響を調べた結果である。引張試験の初期ひずみ速度は、いずれも $4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ である。733Kでの均質化熱処理材については、引張試験温度が773~793Kでは、破断伸びに大差がなく、引張温度が上昇するにつれて若干低下する傾向がみられた。一方、793Kでの均質化熱処理材は、733Kでの均質化熱処理材よりも超塑性を示し、引張温度が773K近傍で、最大の伸びが得られた。

この773Kの引張試験温度において、均質化熱処理温度と冷間加工度を変えて、破断伸びに及ぼす引張速度の影響を調べたのが図5-1-3である。大きな超塑性伸びは、鋳塊の均質化温度が733Kよりも793Kで、冷間加工度が80%よりも90%の場合に得られた。最も超塑性が得られた均質化熱処理温度が793Kで冷間加工度が90%の試料では、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で600%以上の最大の伸びが得られ、このひずみ速度以上になると伸びが低下した。また、このひずみ速度より小さくても伸びが低下したが、この場合には試料表面での酸化と脱リチウムの影響も考えられた。

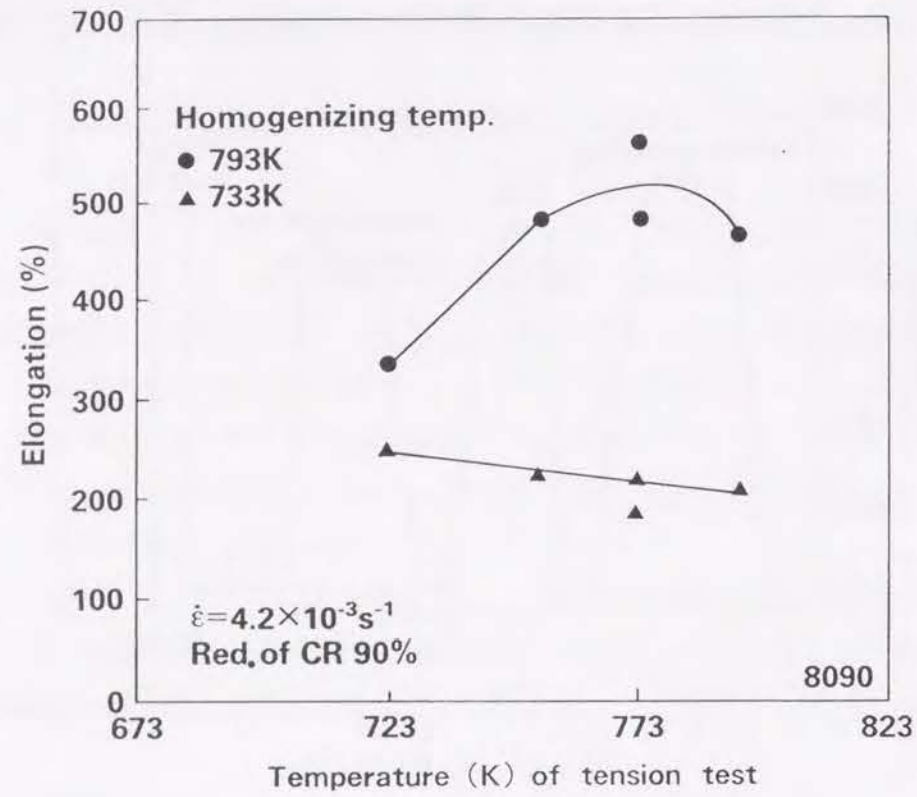


図5-1-2 超塑性伸びに及ぼす鋳塊均質化熱処理温度と引張試験温度の影響

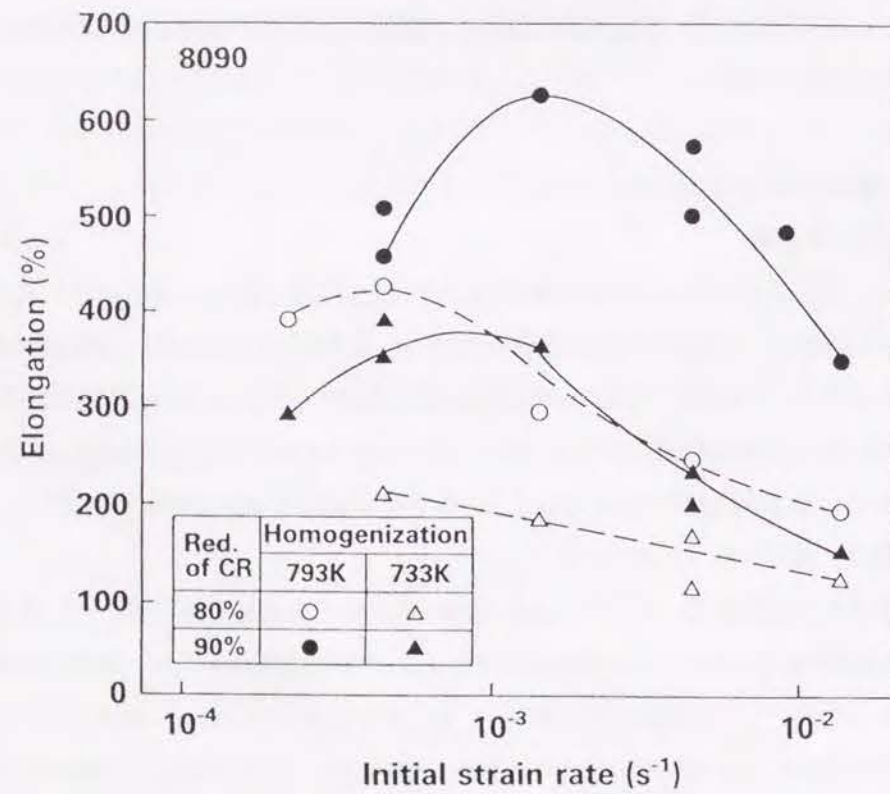


図5-1-3 超塑性伸びに及ぼす引張速度の影響

図5-1-4に、上記の試料の引張温度とひずみ速度を変えた場合の変形応力と伸びの関係を示す。変形に要する応力は、引張温度が低いほど、またひずみ速度が大きいほど大きくなった。これらの曲線から求めたm値は、0.4~0.5であり、また、試料の加工履歴を変えた試料でもほぼ同じ値を示した。さらに、ひずみ速度変換法で求めてもほぼ同様の値であった。

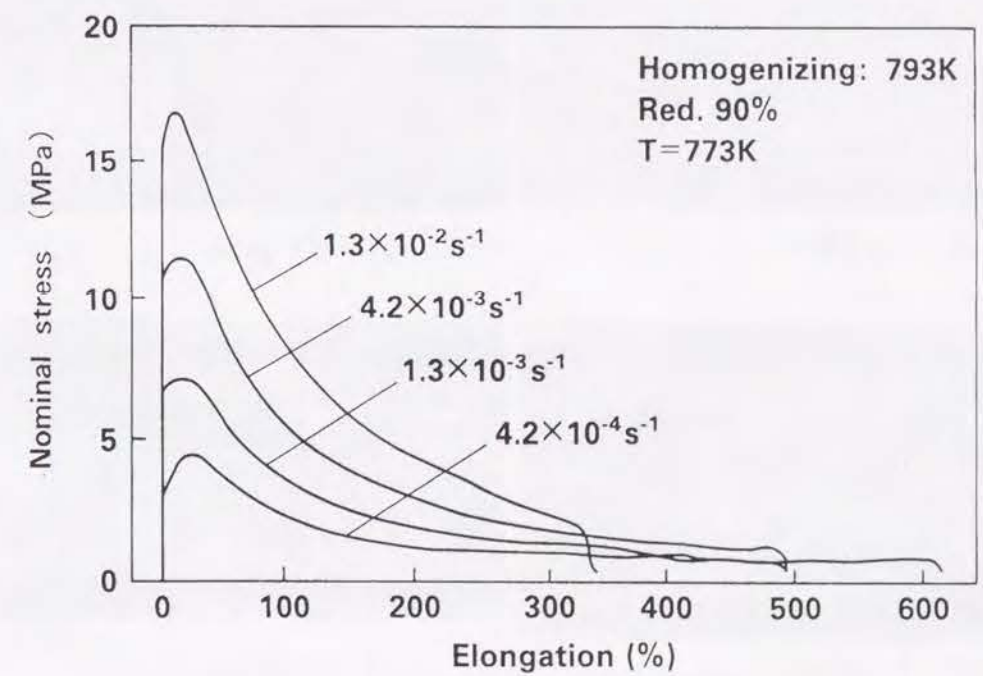
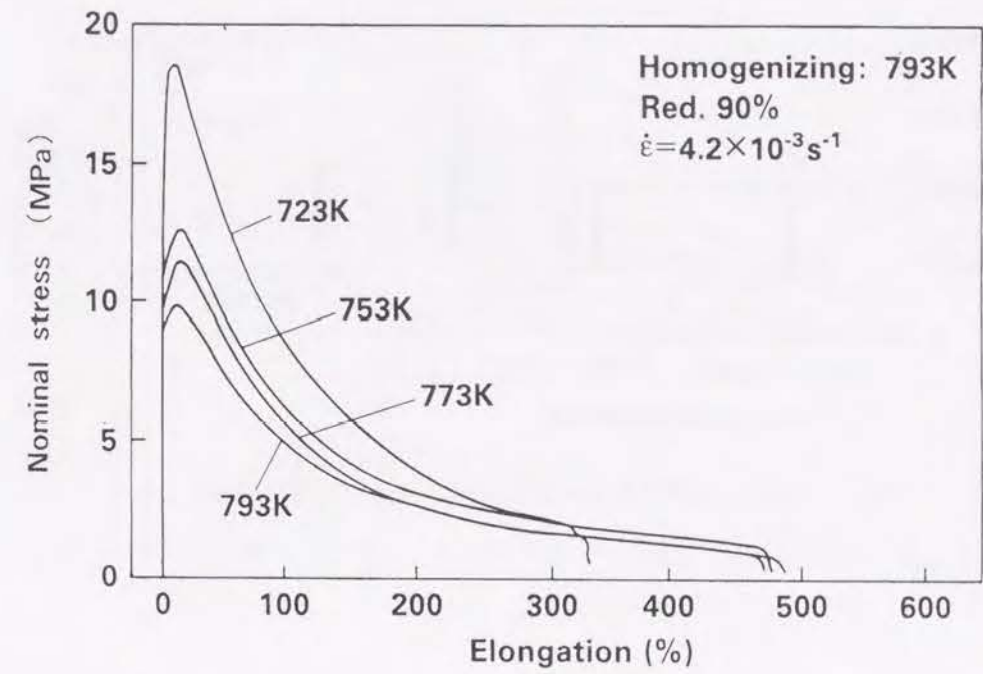


図5-1-4 応力-伸び曲線に及ぼす引張温度とひずみ速度の影響

(2) 結晶粒径, キャビティ⁴⁾

図5-1-5は、引張試験温度を変えた時の伸びと破断部近傍の結晶粒径である。図5-1-6に、均質化熱処理温度が793Kで冷間加工度が90%の試料の、高温引張試験後の引張方向に垂直な断面(LT-ST)のマイクロ組織を示す。引張試験温度が低いほど、破断部近傍の結晶粒径は小

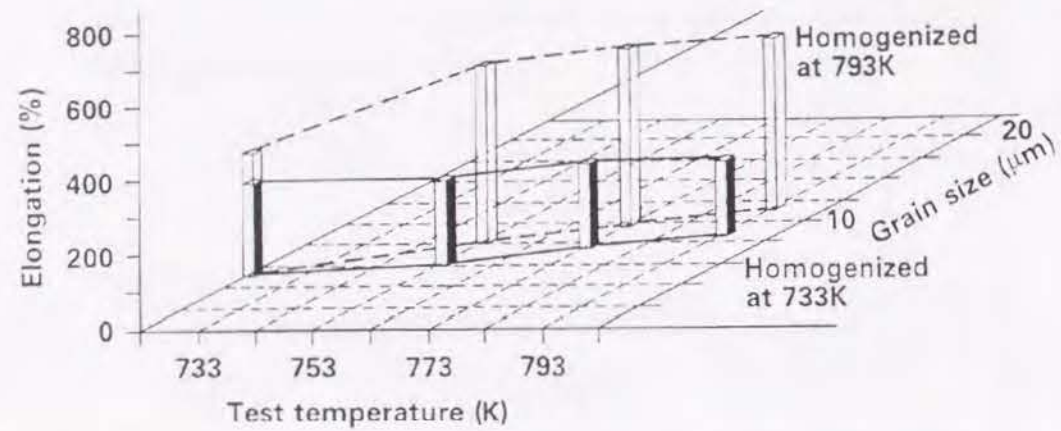


図5-1-5 伸びと破断部近傍の結晶粒径の及ぼす引張試験温度の影響

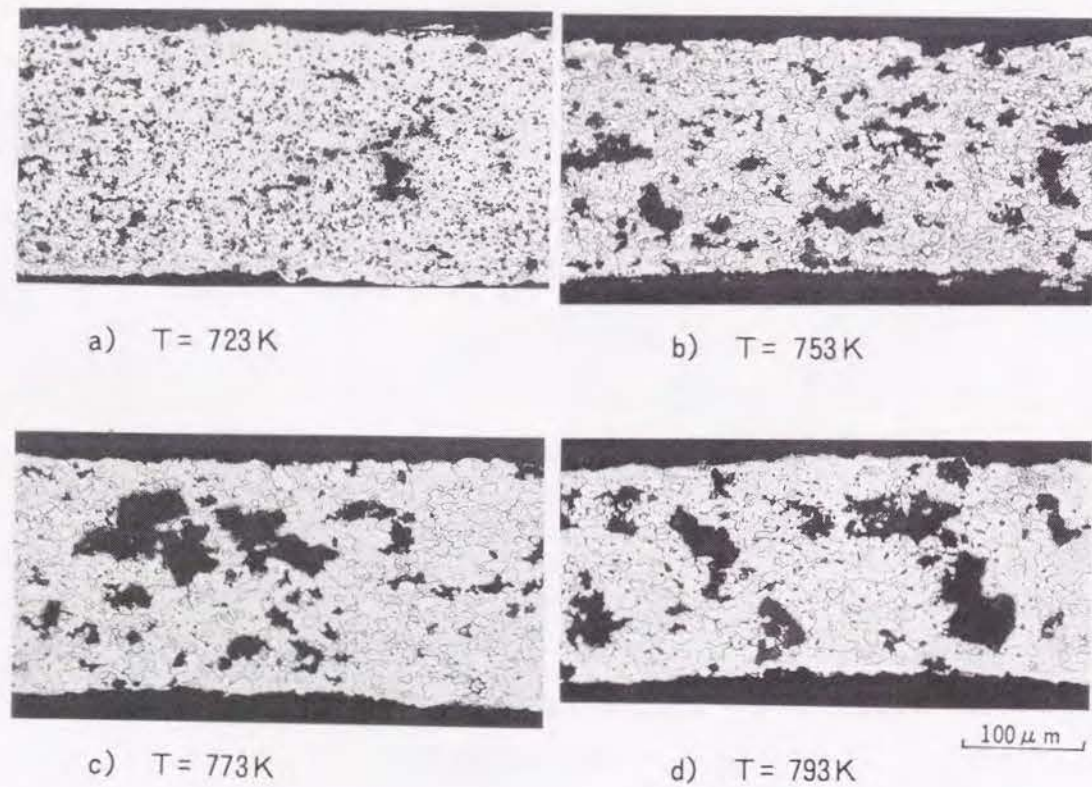


図5-1-6 引張試験温度と引張試験後の断面(LT-ST)のマイクロ組織

さくなくなった。図5-1-7は、引張試験速度を変えた時の、破断時のひずみ速度と伸びと破断部近傍の結晶粒径の関係を示す。ひずみ速度が大きいほど、破断部近傍の結晶粒径は小さくなった。図5-1-8に、均質化温度が793Kで冷間加工度が90%の試料の、高温引張試験後の引張方向に垂直な断面(LT-ST)のマイクロ組織を示す。引張のひずみ速度が大きいほど、破断部近傍の

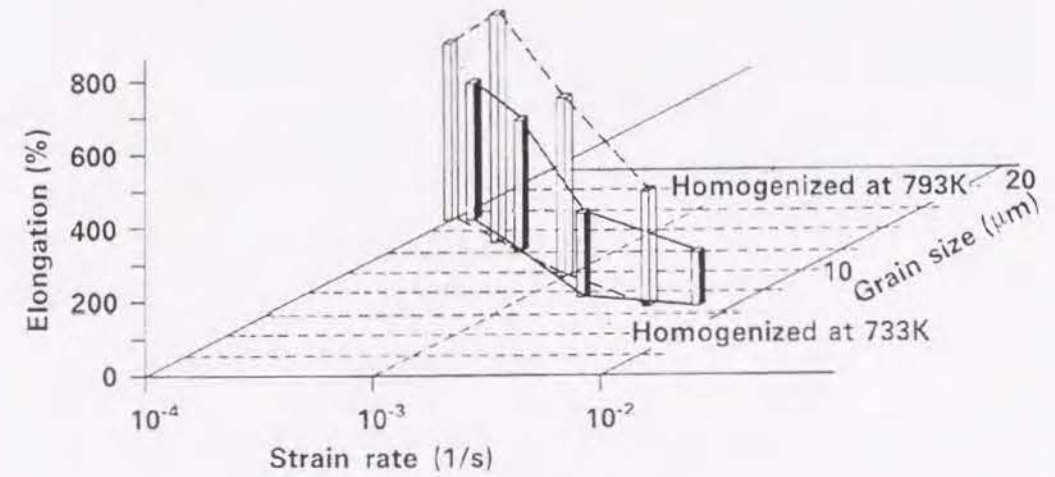


図5-1-7 破断時のひずみ速度と伸びと破断部近傍の結晶粒径の関係

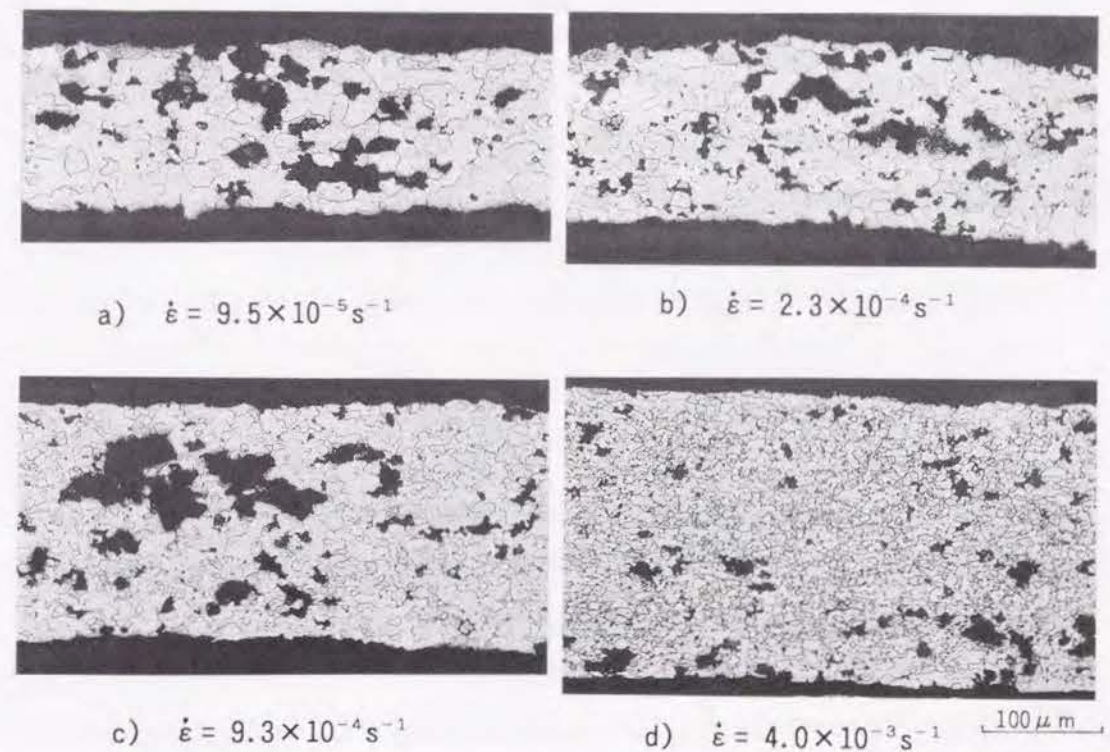


図5-1-8 引張試験速度と引張試験後の断面(LT-ST)のマイクロ組織

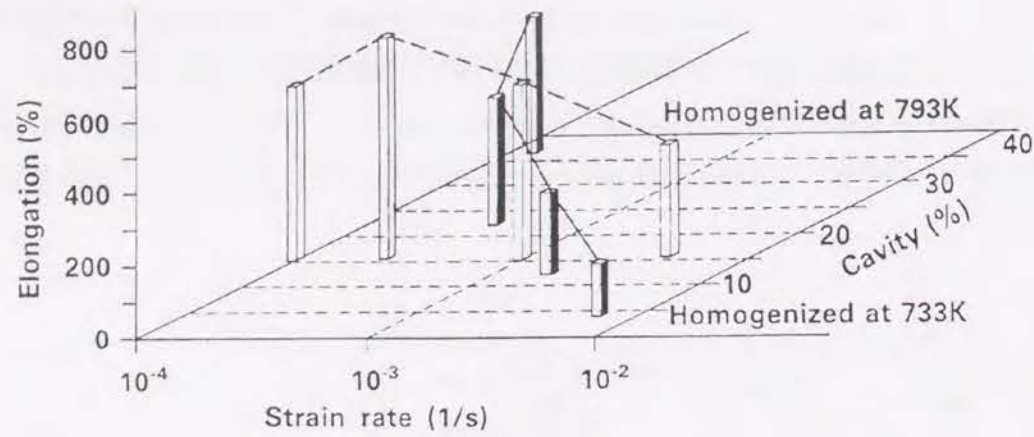


図5-1-9 破断時のひずみ速度と伸びとキャビティ量の関係

結晶粒径は小さくなった。

図5-1-9は、二種類の均質化熱処理条件について、破断時のひずみ速度と伸びとキャビティ量の関係を示す。793Kでの均質化熱処理材は、ひずみ速度が変わっても破断時のキャビティ量は変化しないが、733Kでの均質化熱処理材は、ひずみ速度が小さくなるほど伸びも増えるが、キャビティ量も増すことがわかった。

以上の結果を次にまとめる。

- ① 鋳塊の均質化熱処理温度が、793Kと733Kを比較すると、793Kの方が高い伸びを示した。
- ② 冷間加工度が80%と90%を比較すると、90%の方が高い伸びを示した。
- ③ 均質化熱処理温度が793Kで90%の冷間加工材は、773K、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で高い伸びを示した。
- ④ 破断時の結晶粒径はひずみ速度が大きいほど、また、引張変形の温度が低いほど微細になる傾向があった。

5.1.4 考察

前節の結果から、第一に、超塑性伸びに及ぼす鋳塊均質化熱処理温度と冷間加工度の影響について、第二に、引張変形の温度とひずみ速度の影響について若干の考察を加える。

(1) 鋳塊均質化熱処理温度と冷間加工度の影響

高温変形前の板面のマイクロ組織を、図5-1-10に示す。733K均質化熱処理材の方が未固溶の化合物が多いことがわかる。画像処理による面積率で比較すると733K均質化熱処理材が1.4%に対し、793K均質化熱処理材が0.7%であった。これらの化合物は図5-1-11のEPMA分析結果から、Al-Cu系あるいはAl-Cu-Li系化合物と考えられる。各均質化熱処理時の鋳塊のミクロ

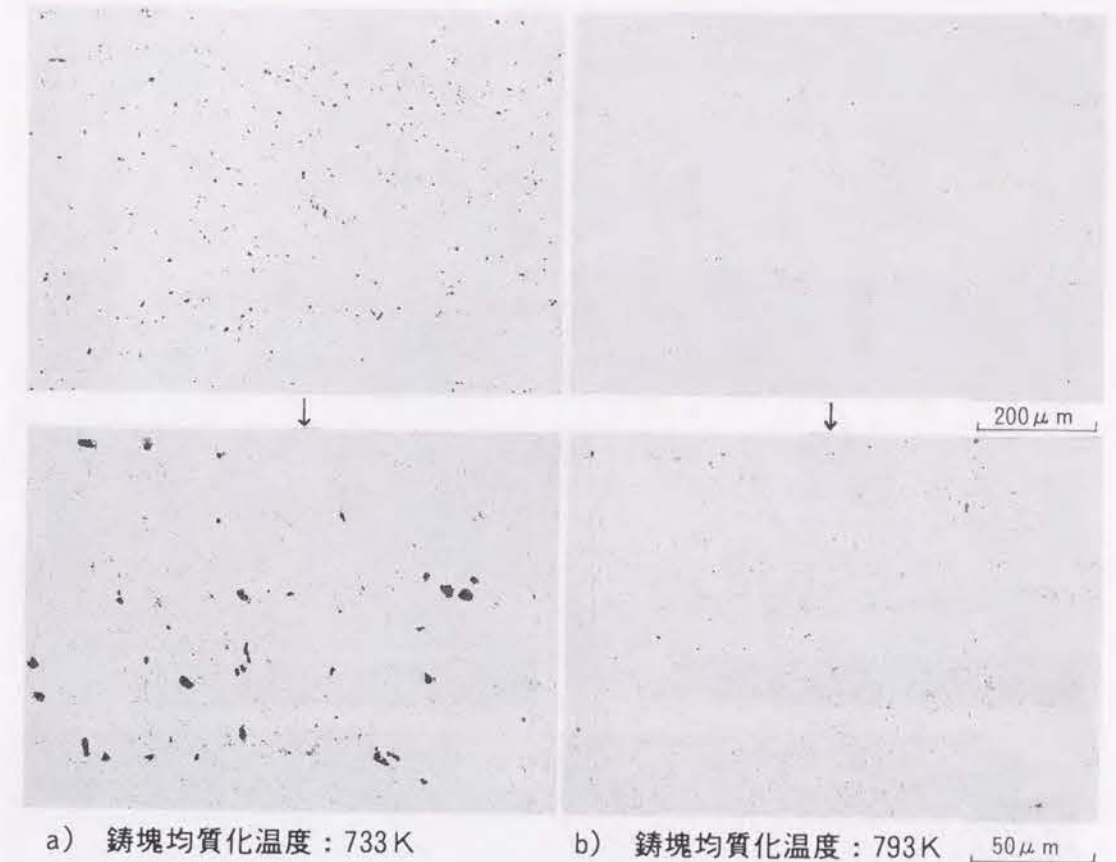


図5-1-10 高温変形前の板面のマイクロ組織

組織を図5-1-12に示す。733K均質化熱処理材の方が化合物量が多いのは、鋳造時に晶出した共晶系化合物が、低い均質化温度のために、固溶できずに残存したものと考えられる。図5-1-13に、熱間圧延後の焼鈍した板のミクロとTEM組織を示す。733K均質化熱処理材の方が析出が少なく、かつ不均一で、また亜結晶粒も大きいことがわかった。図5-1-14に、733K均質化熱処理材のソルトバスによる急速加熱処理前後のマイクロ組織を示す。このマイクロ組織が示すように、残存した化合物は、圧延板の結晶粒界またはその近傍に存在している場合が多い。急速加熱処理後も、このように残存した化合物の近傍で再結晶しやすいことがわかる。この再結晶の程度は、冷間加工度によっても変化する。図5-1-15は、急速加熱処理後のマイクロ組織に及ぼす冷間加工度の影響を示す。冷間加工度が小さいと、いずれの均質化熱処理材でも再結晶領域の結晶粒径は大きくなり、結晶粒成長を生じやすいことがわかる。また、急熱処理後のTEM組織を、図5-1-16に示す。結晶粒内に微細な亜結晶粒を含む非再結晶組織となっていることがわかる。特に、733K均質化熱処理材に関しては、不均一な結晶粒径になっている。

以上の組織観察の結果から、鋳塊均質化熱処理温度が低いと、化合物や不純物が結晶粒界に残存しやすいために、変形の比較的初期にキャビティが生成・合体して伸びを低下させているものと考えられる。さらに、冷間加工度が小さいと、急速加熱時や高温変形時の昇温過程で結晶粒成長がしやすい。このようにして形成された結晶粒界には、冷却中や加熱中に析出のノー

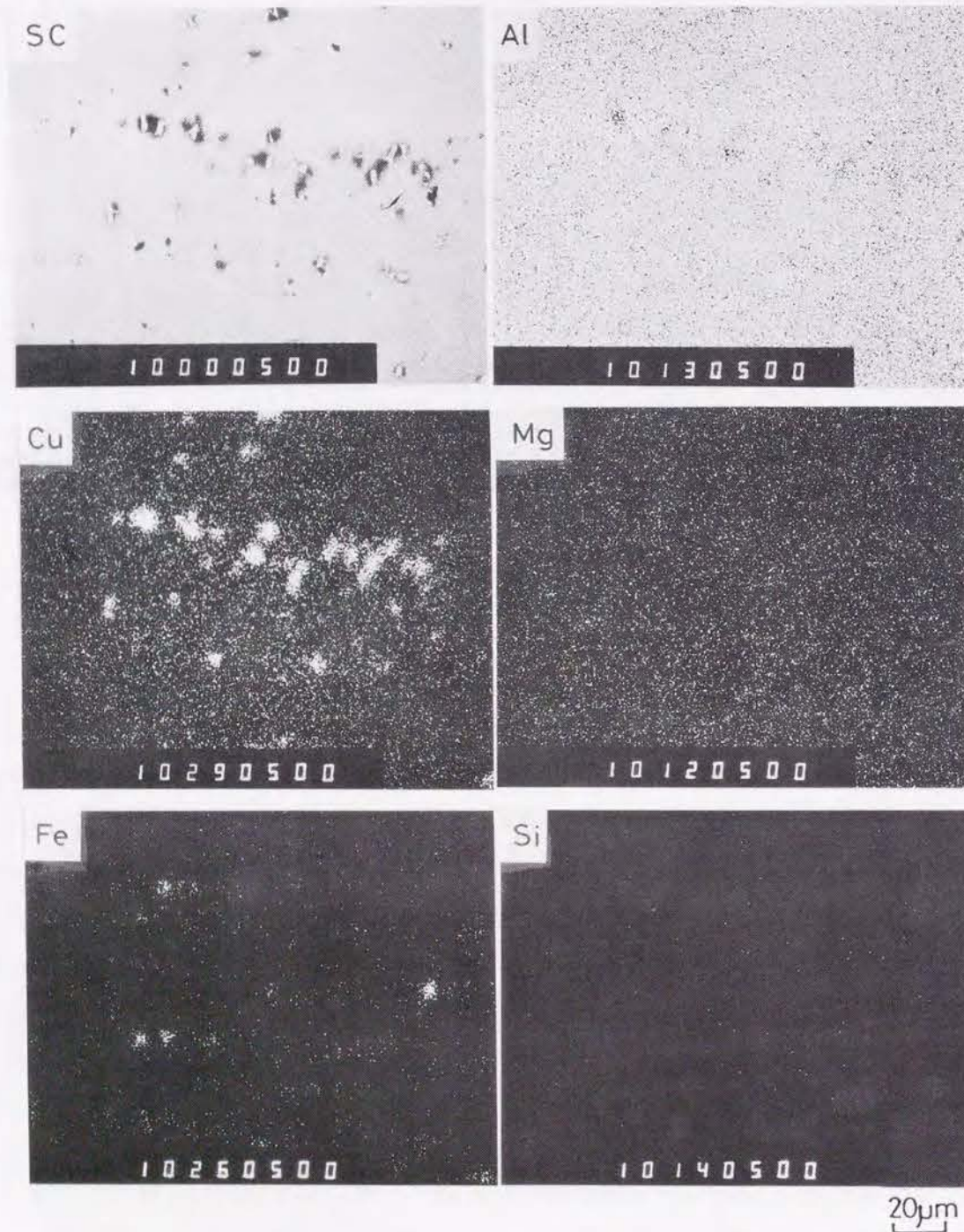


図5-1-11 共晶系化合物のEPMA分析

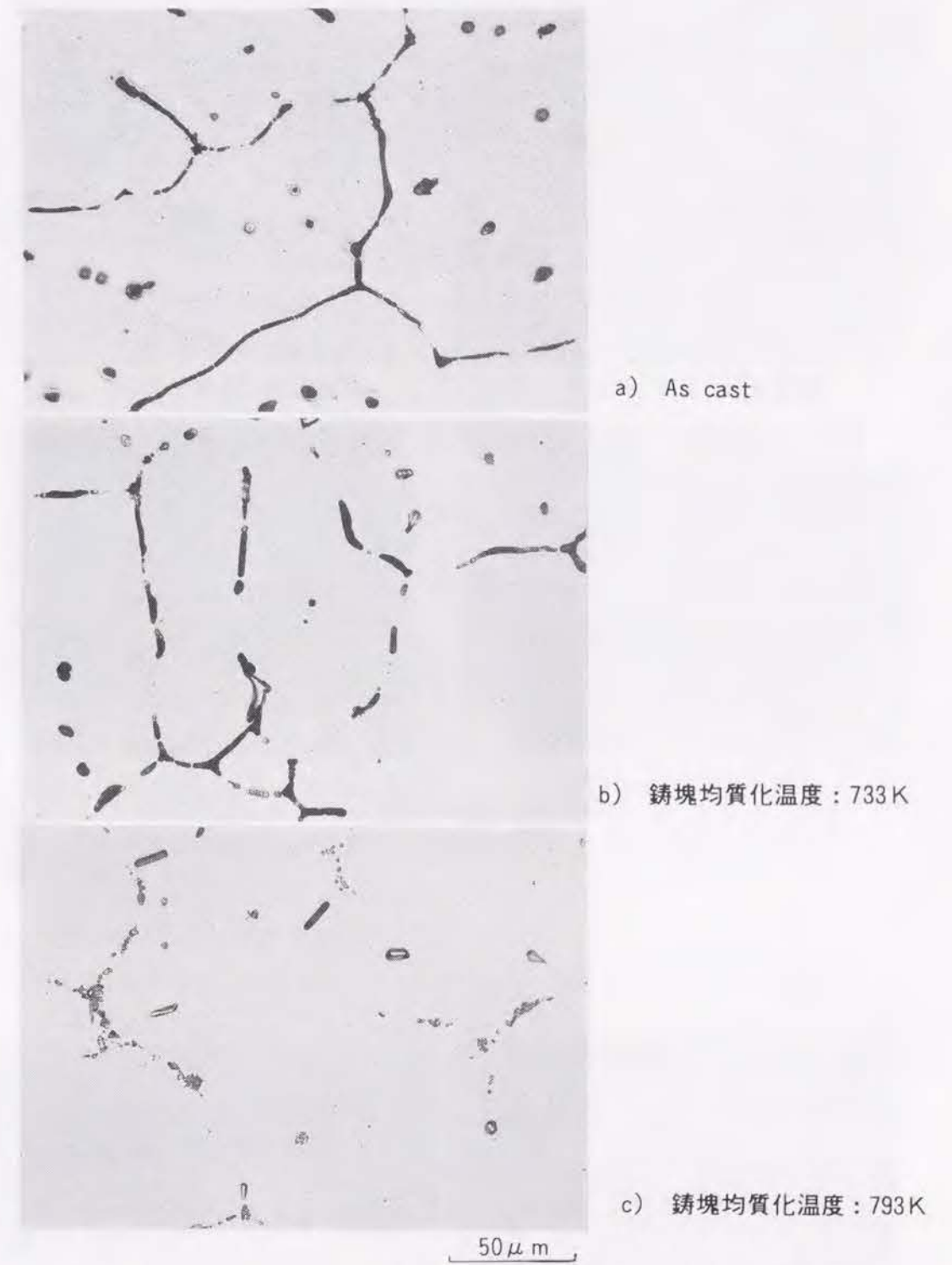
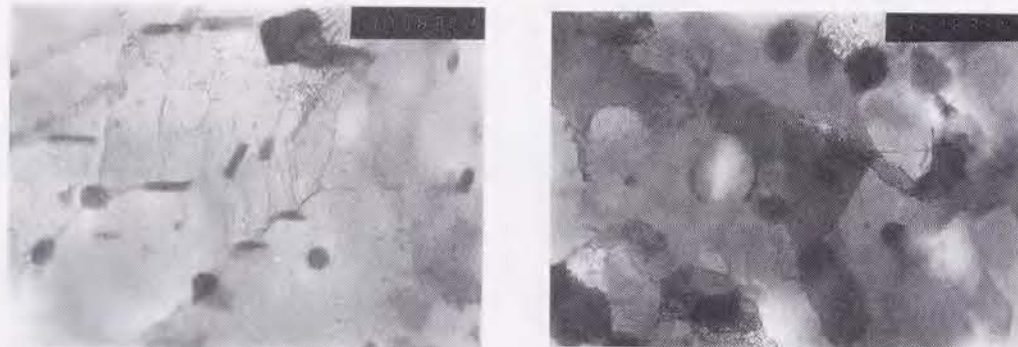


図5-1-12 鑄塊のマイクロ組織に及ぼす均質化熱処理の影響（均質化熱処理後水冷）

ズを通過するため粒界析出を伴いやすい。このこともまた伸びの低下の原因になっているものと考えられる。また、733K均質化熱処理材では、溶質原子の均質化が不十分なため、熱間圧延時や中間焼鈍時の析出が不均一で、その後の冷間加工で安定な下部組織が形成されにくいことも伸びの低下の原因と考えられる。

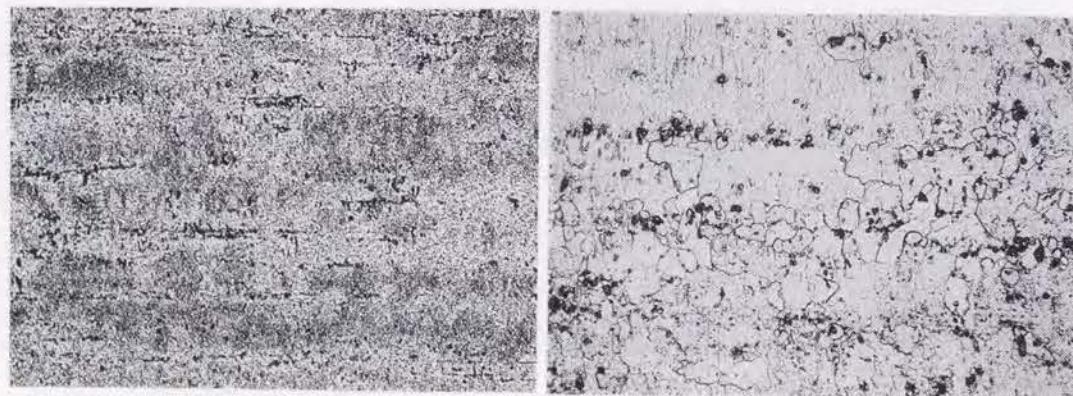


a) 鑄塊均質化温度：733 K c) 鑄塊均質化温度：793 K $200\mu\text{m}$



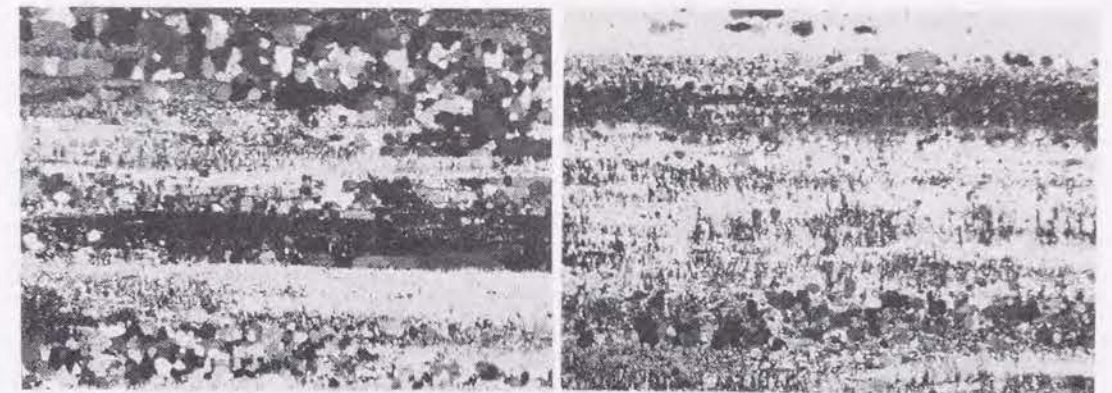
b) 同上TEM d) 同上TEM $2\mu\text{m}$

図5-1-13 熱間圧延後の焼鈍した板のマイクロとTEM組織



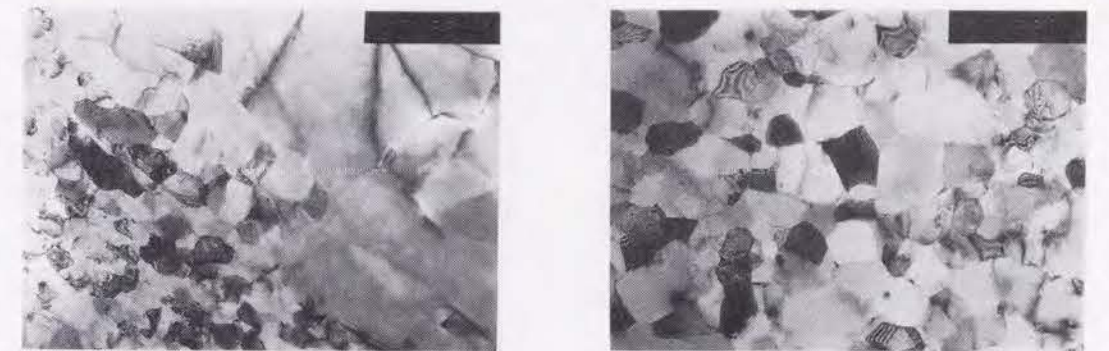
a) 急速加熱処理前（冷間圧延のまま） b) 急速加熱処理後

図5-1-14 733 K均質化熱処理材の急速加熱処理前後のマイクロ組織



a) 冷間加工度：80% b) 冷間加工度：90% $100\mu\text{m}$

図5-1-15 急速加熱処理後のマイクロ組織に及ぼす冷間加工度の影響

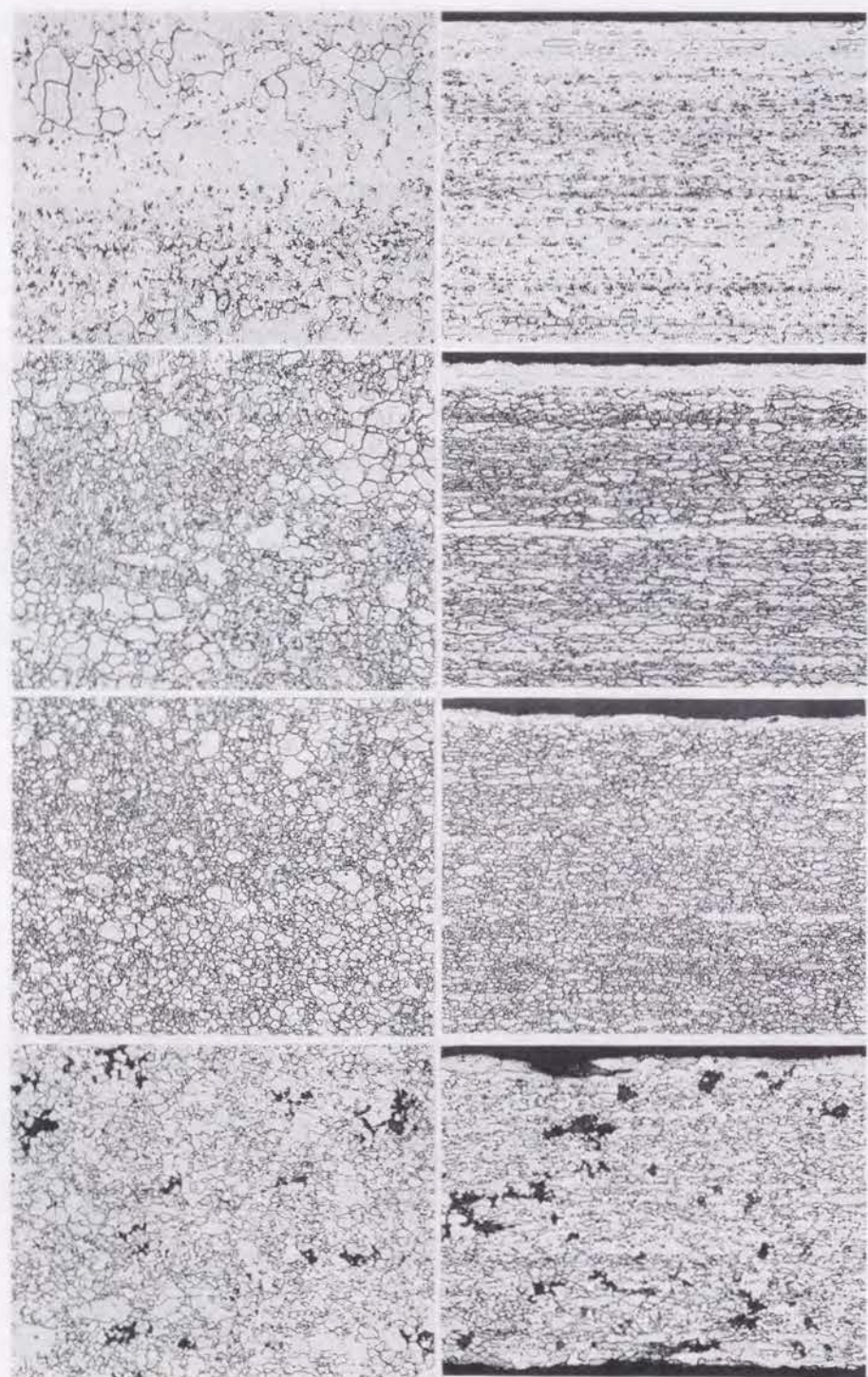


a) 鑄塊均質化温度：733 K b) 鑄塊均質化温度：793 K $2\mu\text{m}$

図5-1-16 急速加熱処理後の非再結晶領域のTEM組織

(2) 変形温度、ひずみ速度の影響

773 Kで引張変形させた時の組織の変化を図5-1-17に示す。高温変形前は非再結晶組織となっているが、 $\epsilon=0.5$ 前後で $10\mu\text{m}$ 以下の微細粒が形成されている。この変形初期の集合組織が、図5-1-18である。733 K均質化処理材では、初期から圧延集合組織以外の方位が比較的多く観察されるのに対し、793 K均質化処理材では、 $\epsilon=0.5$ でも集合組織はあまり変化していない。この再結晶機構は、初期の圧延集合組織を残存したままの連続再結晶（その場再結晶）であると考えられる。また、このようにして得られる再結晶粒は高温変形中に形成されるもので、Grimesらは動的再結晶（Dynamic Recrystallization）と呼んでいる¹⁾。こうして形成される結晶粒界は溶体化処理温度域で形成され、そのまま引張変形するために粒界析出が少なく、高速変形が可能になるものと考えられる。この点が7475合金超塑性材と異なっている。しかしながら、変形温度が低い場合や変形速度が大きい場合には伸びが低下する。図5-1-19に高温引張試験時のひずみ速度と温度を変えて、ひずみ量が0.3になった時点で水焼入れした時の平行断面のマイクロ組織である。この実験範囲内で結晶粒径を比較すると、同一温度ではひずみ速度が大きいほど、また、同一ひずみ速度で比較すると、変形温度が低いほど動的再結晶粒は細くなることがわかった。また、図5-1-20からも明らかなようにひずみ速度が大きいほど、



板表面

平行断面(L-ST面)

図5-1-17 773Kで引張変形させた時のマイクロ組織の変化

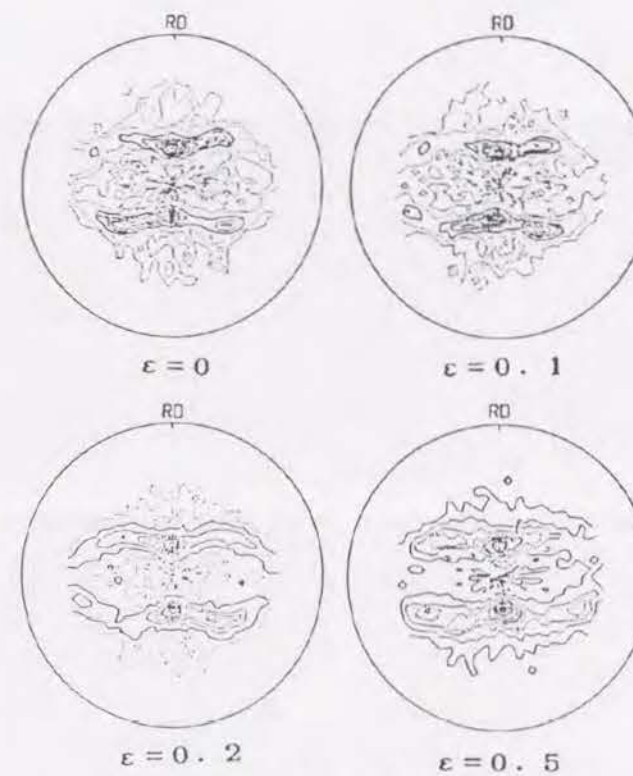
$\epsilon = 0$

$\epsilon = 0.5$

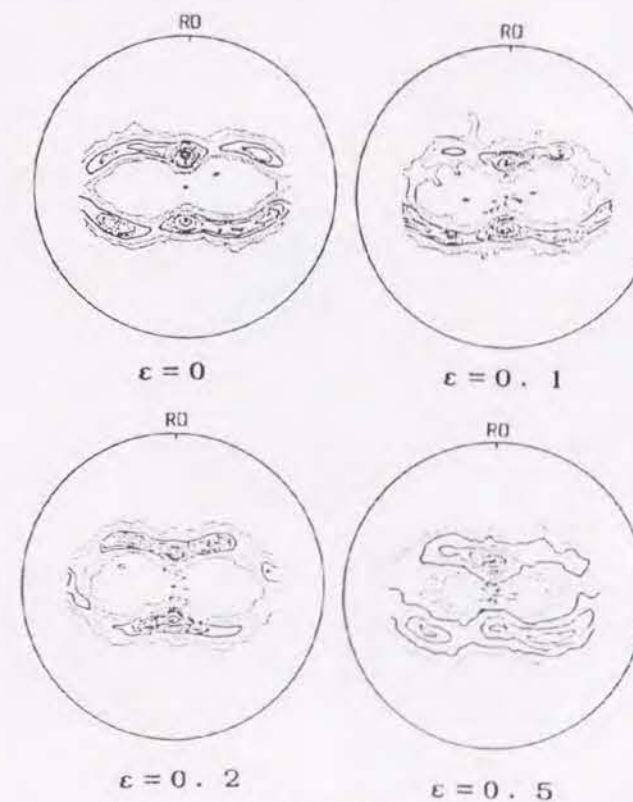
$\epsilon = 0.98$

$\epsilon = 1.4$

100 μm



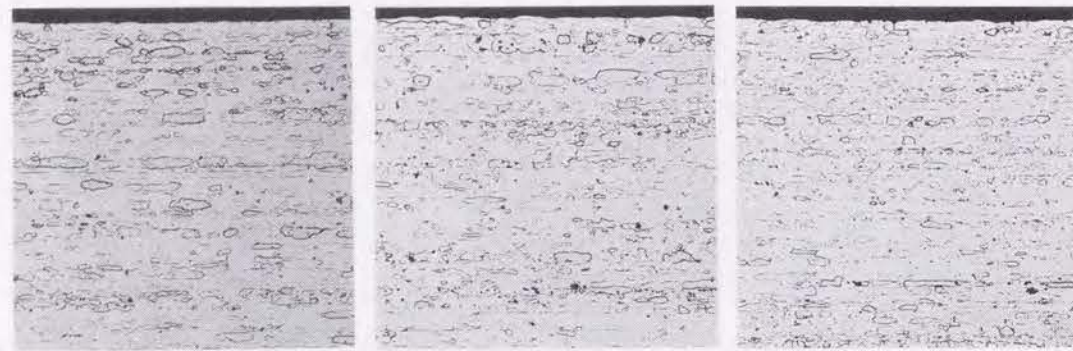
a) 鑄塊均質化温度: 733K



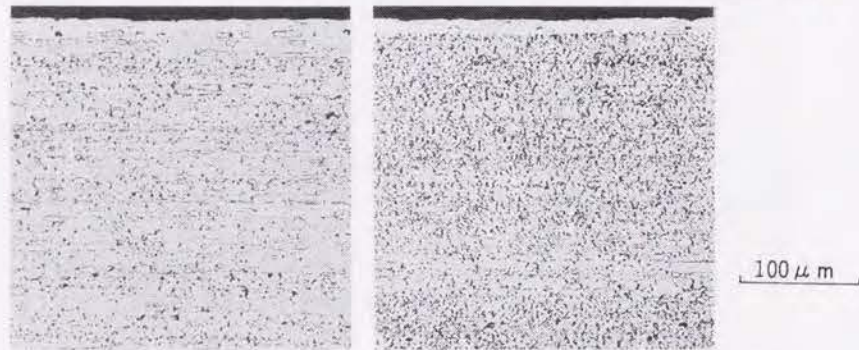
b) 鑄塊均質化温度: 793K

図5-1-18 引張変形初期の集合組織〔(111)極点図〕の変化

変形温度が低くなるほど粒界析出物は増加する傾向にある。図5-1-21は、(a)が変形温度の低い場合、(b)がひずみ速度の大きい場合、および(c)が500%前後の超塑性を示しよく伸びた場合



$\dot{\epsilon} = 4.6 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, $T = 773 \text{K}$ $\dot{\epsilon} = 4.6 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, $T = 773 \text{K}$ $\dot{\epsilon} = 4.6 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$, $T = 773 \text{K}$

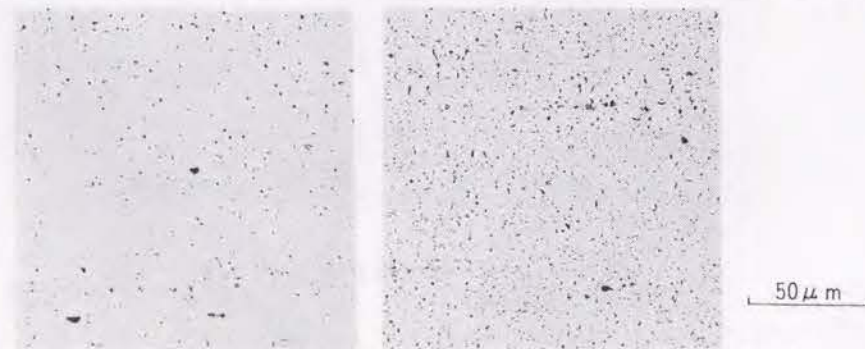


$\dot{\epsilon} = 4.6 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, $T = 753 \text{K}$ $\dot{\epsilon} = 4.6 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, $T = 723 \text{K}$

図5-1-19 ひずみ量が0.3での結晶粒径に及ぼす引張試験速度と温度の影響

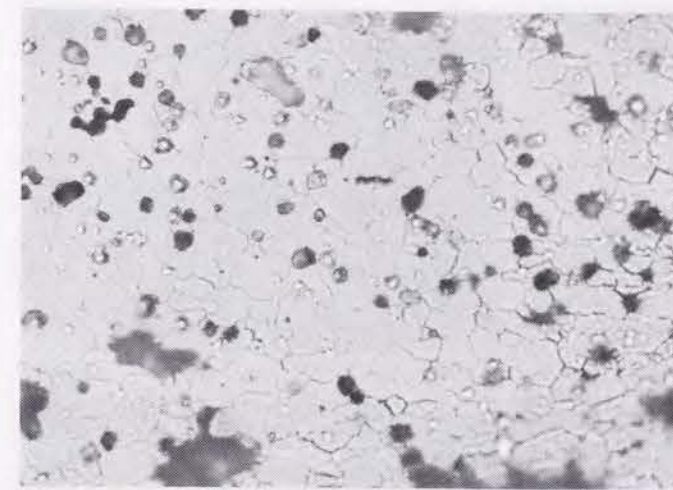


$\dot{\epsilon} = 4.6 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, $T = 773 \text{K}$ $\dot{\epsilon} = 4.6 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, $T = 773 \text{K}$ $\dot{\epsilon} = 4.6 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$, $T = 773 \text{K}$

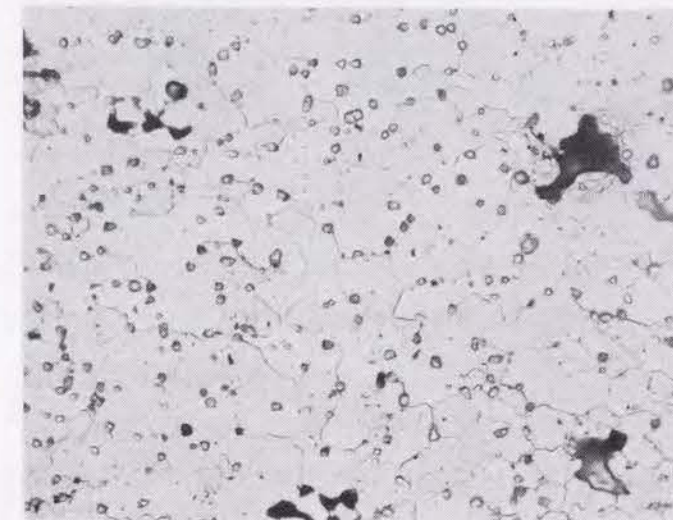


$\dot{\epsilon} = 4.6 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, $T = 753 \text{K}$ $\dot{\epsilon} = 4.6 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, $T = 723 \text{K}$

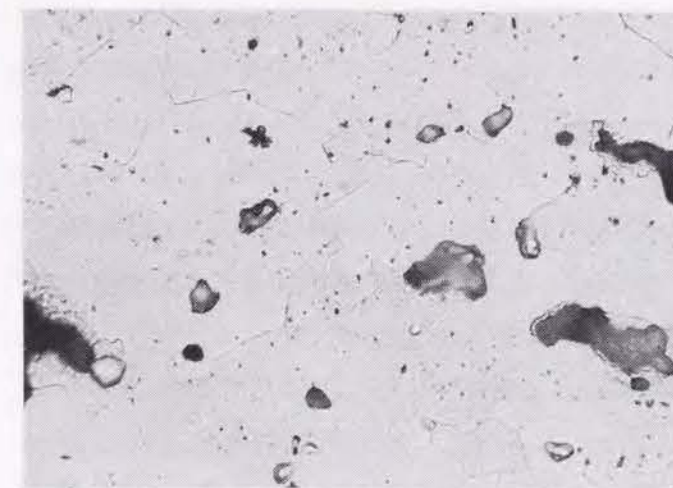
図5-1-20 ひずみ量が0.3での析出状態に及ぼす引張試験速度と温度の影響



a) $\dot{\epsilon}_i = 4.3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$
 $\dot{\epsilon}_t = 1.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$
 $T = 723 \text{K}$, $\delta = 330\%$



b) $\dot{\epsilon}_i = 1.3 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$
 $\dot{\epsilon}_t = 3.2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$
 $T = 773 \text{K}$, $\delta = 320\%$



c) $\dot{\epsilon}_i = 4.2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$
 $\dot{\epsilon}_t = 2.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$
 $T = 773 \text{K}$, $\delta = 490\%$

図5-1-21 破断部近傍のマイクロ組織、(a)変形温度の低い場合、(b)ひずみ速度の大きい場合、(c)500%前後の超塑性を示しよく伸びた場合

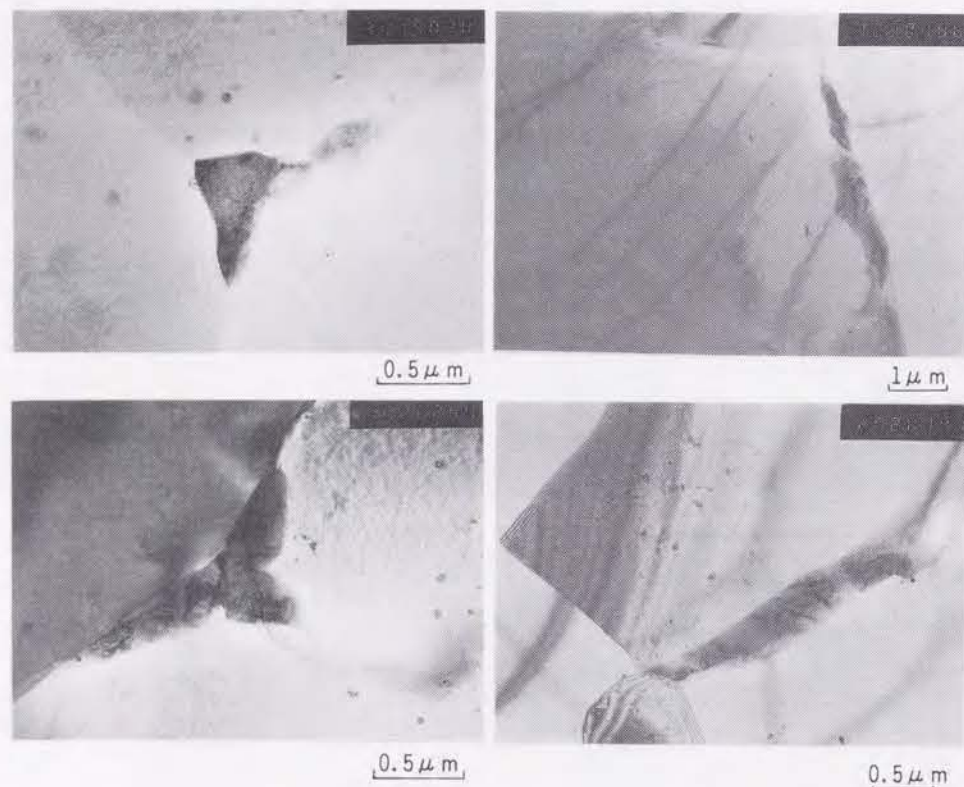


図5-1-22 粒界析出物のTEM組織

合の破断部近傍のマイクロ組織を示す。(a),(b)の場合には粒界析出が多く観察され、これが伸びの低下の一因になったものと思われる。図5-1-22に、この粒界析出物のTEM組織を示す。これらの粒界析出物は電子線回折像から(AlCuLi)系のT₁相やT₂相あるいはAl₂MgLiと推定された。この粒界析出物には、格子欠陥が相当含まれていることが暗視野像から観察されたが、これは変形中に析出したことを裏付けるものと考えられる。高ひずみ領域での超塑性条件を得るためにはこうした粒界析出を抑制することが重要と考えられる。

以上の考察から、粒界偏析あるいは粒界析出を伴った状態で高温引張すると、延性が低下するものと考えられる。本系合金は再結晶温度が高く、しかも溶体化温度領域で微細粒が形成されるために、粒界偏析、粒界析出が抑制される。この再結晶挙動に鋳塊均質化熱処理条件や冷間加工度が関与しているものと考えられる。

5.1.5 小 括

本研究では、Al-Li系合金である8090合金に7475合金で開発した加工熱処理法を適用し、その加工熱処理条件と超塑性特性の関係を明らかにし、この合金の超塑性の機構を金属組織の観点から考察した。以下に得られた成果をまとめる。

(1) 鋳塊の均質化熱処理温度が、793Kと733Kを比較すると、793Kの方が高い伸びを示した。冷間加工度が80%と90%を比較すると、90%の方が高い伸びを示した。均質化熱処理温度が793

Kで90%の冷間加工材は、773K、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で高い伸びを示した。破断時の結晶粒径は、ひずみ速度が大きいほど、また引張変形の温度が低いほど微細になる傾向があった。

(2) 鋳塊均質化熱処理温度が低いと、化合物や不純物が結晶粒界に残存して、変形の比較的初期にキャビティが生成・合体しやすくなり伸びを低下させているものと考えられる。さらに、冷間加工度が低いと、急速加熱時や高温変形時の昇温過程で結晶粒成長がしやすく、このようにして形成された結晶粒界には、冷却中や加熱中に析出のノーズを通過するため粒界析出を伴いやすい。このこともまた伸びの低下の原因になっているものと考えられる。

(3) 集合組織から、793K均質化処理材では、圧延集合組織が $\epsilon = 0.5$ の超塑性変形後もあまり変化しないことから、この再結晶機構は初期の圧延集合組織を残したままの連続再結晶(その場再結晶)の特徴を有し、また、再結晶粒は高温変形中に形成されるので、動的再結晶機構により微細粒が形成されたと考えられる。

(4) 高温変形中に形成される結晶粒界は、溶体化処理温度域で形成されるため、粒界析出が少なく、高速変形が可能になるものと考えられる。また、このようにしてできた結晶粒は微細でもあるために、キャビティも生成しにくいものと考えられる。しかしながら、変形温度が低い場合や変形速度が大きい場合には、粒界析出が多く観察され、これが伸び低下の一因になったものと考えられる。高ひずみ領域での超塑性条件を得るためには、こうした粒界析出を抑制することが重要と考えられる。

参 考 文 献

- 1) R. Grimes and W. S. Miller : *Aluminum-Lithium Alloys II*, ed. by E. A. Starke, Jr. et al, AIME (1983), 153.
- 2) 革新航空機技術開発に関する研究調査, 日本航空宇宙工業会, No.802 (1984), No.901 (1985), No.6001 (1986).
- 3) H. Yoshida, T. Uno and Y. Baba : *Grain Boundary Structure and Related Phenomena*, Proceedings of JIMIS-4, Trans. JIM, 27 (1986), 875.
- 4) 吉田英雄, 平野清一 : 軽金属学会第28回シンポジウム, (1986), 61.
- 5) 航空機部品, 素材産業振興に関する研究調査 成果報告書, "Al-Li合金の超塑性材料開発・超塑性加工法の研究", No.105 (1987).

5.2 Al-Li系合金の超塑性に及ぼす熱間加工条件の影響

5.2.1 目的

Al-Li系の8090合金が高温で超塑性を示すことは、5.1で明らかにした。この合金に対して、Al-Zn-Mg-Cu系の7475合金で開発した中間焼鈍と強加工の冷間圧延のプロセスを適用した板は、7475合金と異なり、高温で超塑性変形中に動的再結晶により微細な再結晶粒を生成し超塑性を示すことがわかった¹⁾²⁾。しかしながら、90%の強加工の冷間圧延では圧延割れが生じやすく、さらに、適切な加工熱処理が必要になった。超塑性材の加工熱処理に関しては、7475合金での過時効処理後493Kで温間加工する方法³⁾や、Al-10%Mg合金における573Kでの加工熱処理法⁴⁾において、熱間加工あるいは温間加工条件の制御が超塑性材を製造する上で重要な因子となることが知られている。

本研究では、代表的な二種類のAl-Li-Cu-Mg-Zr系の8090合金とAl-Cu-Li-Zr系の2090合金に関して、押出材の超塑性特性に及ぼす熱間加工条件を明らかにし、超塑性に及ぼす熱間加工条件の影響を金属組織学的な観点から検討する⁵⁾。

5.2.2 実験方法

8090と2090合金をアルゴンガス雰囲気中で溶解し、68mm径の押出用の丸棒ピレットを金型に鋳込んで造塊した。これらの鋳塊の化学成分を、表5-2-1に示す。793K×24hの鋳塊均質化熱処理後、鋳塊表面を切削して偏析層や酸化層を除去し押出に供した。押出用のピレットは、70mm径のコンテナに挿入し、間接押出法により12mm径の丸棒に押出した。間接押出法では、ピレットとコンテナとの摩擦がないために、押出時の温度変化が小さくすることができ、また、押出速度を変えることにより、熱間加工のひずみ速度を制御できる。さらに、押出した材料を高温で引張試験することにより、超塑性特性も評価できるメリットがある。押出温度は、623、673、723、773Kの四段階で、押出速度はFelthamの式⁶⁾で換算して、0.015~1.5s⁻¹の範囲で変えて押出した。高温引張試験では、図5-2-1に示すような試験片を採取して試験に供した。高温引張試験条件は、試験温度が773K、803Kで、引張速度が初期ひずみ速度で4.6×10⁻³s⁻¹とした。なお、試験片の高温への昇温時間は約1ksであった。

5.2.3 実験結果

図5-2-2、図5-2-3は、8090合金と2090合金のT1材（押出後、室温時効させた材料）の押出

表5-2-1 8090と2090合金鋳塊の化学成分 (mass%)

合金	Li	Cu	Mg	Zr	Si	Fe	Ti	Al
8090	2.42	1.15	0.68	0.12	0.04	0.04	0.01	bal.
2090	2.21	2.65	<0.01	0.12	0.04	0.04	0.01	bal.

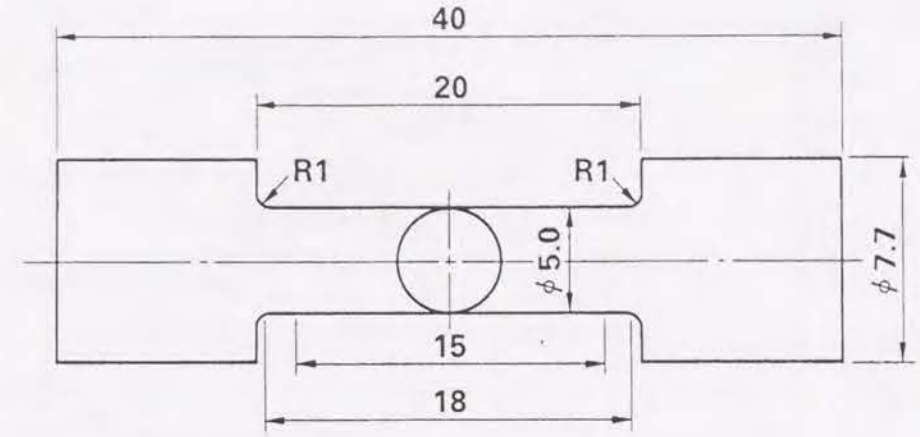


図5-2-1 高温引張試験用試験片の形状と寸法

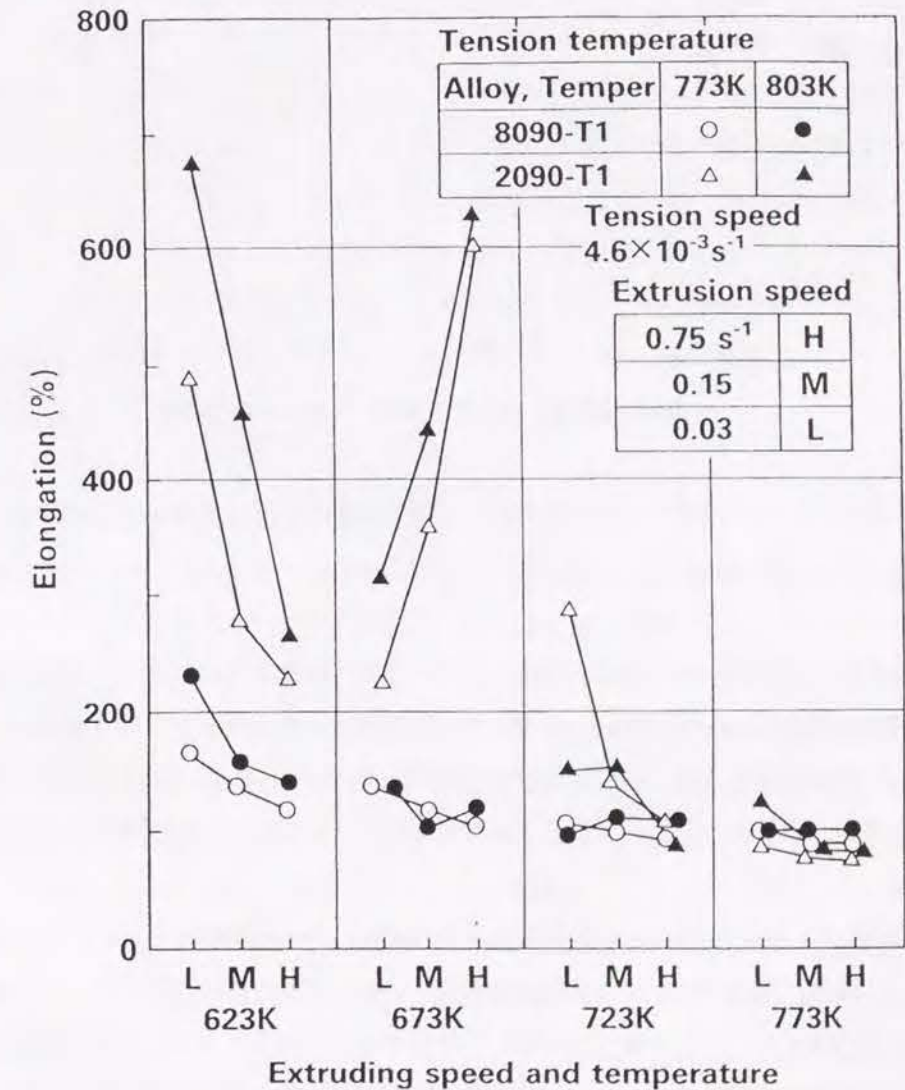


図5-2-2 8090合金と2090合金のT1材の押出温度と伸びの関係

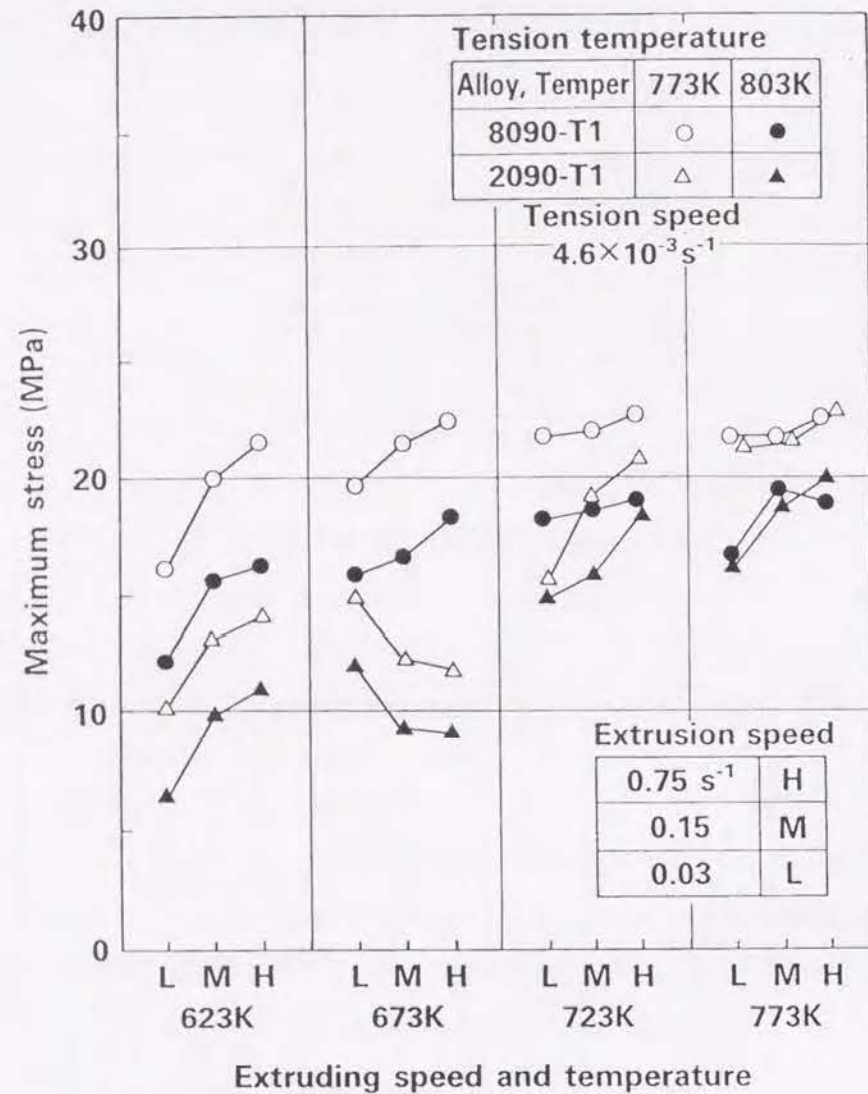


図5-2-3 8090合金と2090合金のT1材の押出温度と最大引張応力の関係

温度と伸びや最大引張応力との関係を示す。8090合金と2090合金を比較すると、8090合金押出材は673K以上ではほとんど超塑性を示さず、623Kで伸びが若干増加する程度である。一方、2090合金は、押出速度が大きい場合は673Kの押出温度で、押出速度が小さい場合には623Kの押出温度で優れた超塑性を示した。このような伸びが高くなる時は、最大引張応力は小さくなった。

Al-Li系合金でも、その組成により超塑性を示す押出条件が若干異なることが明らかになった。なお、引張試験前にあらかじめ溶体化処理温度まで加熱処理したT4材では、T1材で超塑性を示しても、昇温速度によっては加熱処理時に再結晶しやすくなることもあり、高温変形で伸びの低下する場合があった。このように、高温変形前の予備加熱の条件では、高温加熱あるいは高温変形時に下部組織の安定性が変化することがわかった。

5.2.4. 考察

(1) 超塑性特性に及ぼす金属組織の影響

2090合金は673K以下の低温押出で超塑性特性を示したので、ここでは、2090合金について、その押出温度の金属組織に及ぼす影響を検討する。

a. 2090合金押出材の組織

押出前の铸塊の析出状態を、図5-2-4に示す。均質化熱処理後の冷却過程で板状の析出物が観察されるが、これはT相 (Al_2CuLi) である⁷⁸⁾。図5-2-5は各押出温度でのマイクロ組織 (押出方向の断面) である。押出温度が高温になるほど結晶粒が大きくまた析出も少ない。高温押出で結晶粒界に観察される板状の析出物はT相で、押出後の冷却過程で析出したものと考えられる。一方、低温押出材は結晶粒は細かくまた析出物も多い。塊状の析出物は板状のT相が押出中に凝集かつ粗大化したものと考えられる。図5-2-6 a), b) は673Kと773Kで押出した棒材の平行断面の偏光組織である。引張直前の組織を観察するため、試料はいずれも引張試験機内で加熱し773Kに昇温した後、ただちに水焼入れしている。いずれの温度で押出した場合も、押出方向に伸びた繊維状組織となっている。673K押出材は細い径の繊維状の結晶粒となっていて、铸造組織が細かく分断されている。一方、773K押出材はその繊維状の結晶粒が太く、铸造組織がそのまま伸びたものと推定される。図5-2-7はさらに電子顕微鏡で観察した組織である。押出方向と直角方向の断面を観察しているが、繊維状組織の内部に亜結晶粒の形成されていることがわかる。押出直角方向の断面でその径を測定した結果を図5-2-8に示す。673K押出材では1~2 μm 、773K押出材では2~4 μm であった。押出温度が低温ほど亜結晶粒も小さくなった。

b. 2090合金押出材の高温変形中の組織変化

2090合金の673Kと773Kでの押出材を773Kで引張試験し、ひずみ量 ϵ が0.5となる位置で試験を停止し、ただちに水焼入れして高温変形中の組織変化を観察した。このときの平行断面組織が、図5-2-9 a), b) である。高温(773K)押出材では結晶粒界でわずかに再結晶する程度で、元の結晶粒が変形ないしは分断された状態である。一方、低温(673K)押出材では、高温での引張変形中に再結晶し微細粒が生成する。この微細組織をさらに高倍率で観察したのが、図5-2-10である。押出方向でも細かく分断され、10 μm 以下の結晶粒となっている。また高温での引張変形後のTEM組織を図5-2-11に示す。低温押出材には、図5-2-7に示したような転位網が存在し、このような転位網は、図5-2-11に示すように、高温での引張変形中 ($\epsilon = 0.5$, 水冷) にも存在する。これらの(亜)結晶粒や転位網中には、 Al_2Zr と推定される微細な析出物も数多く観察された。比較的低温で押出しすることにより転位網等の下部組織が形成され、これらの下部組織は、Zr系化合物の析出のため、773Kの引張温度まで比較的安定に存在でき、この温度での引張変形により微細な再結晶粒に変化したと考えられる。再結晶粒のサイズについては高温引張条件によって決まってくる。高温・高速度や比較的低温での引張試験で

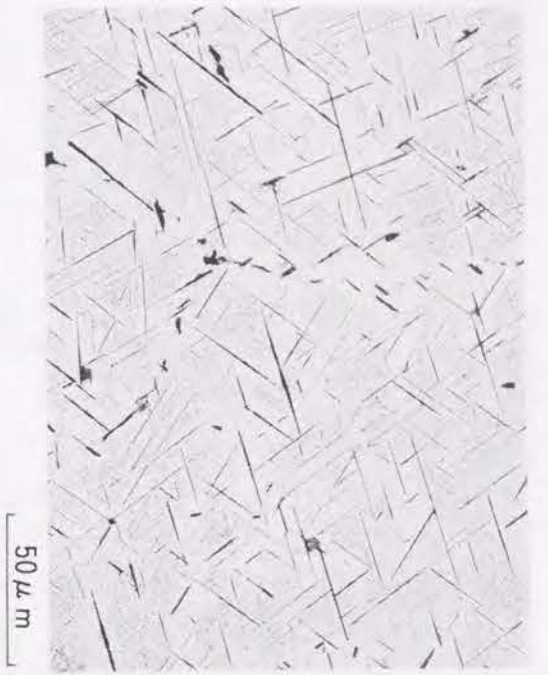


図5-2-4 2090合金押出前の鋳塊の析出状態

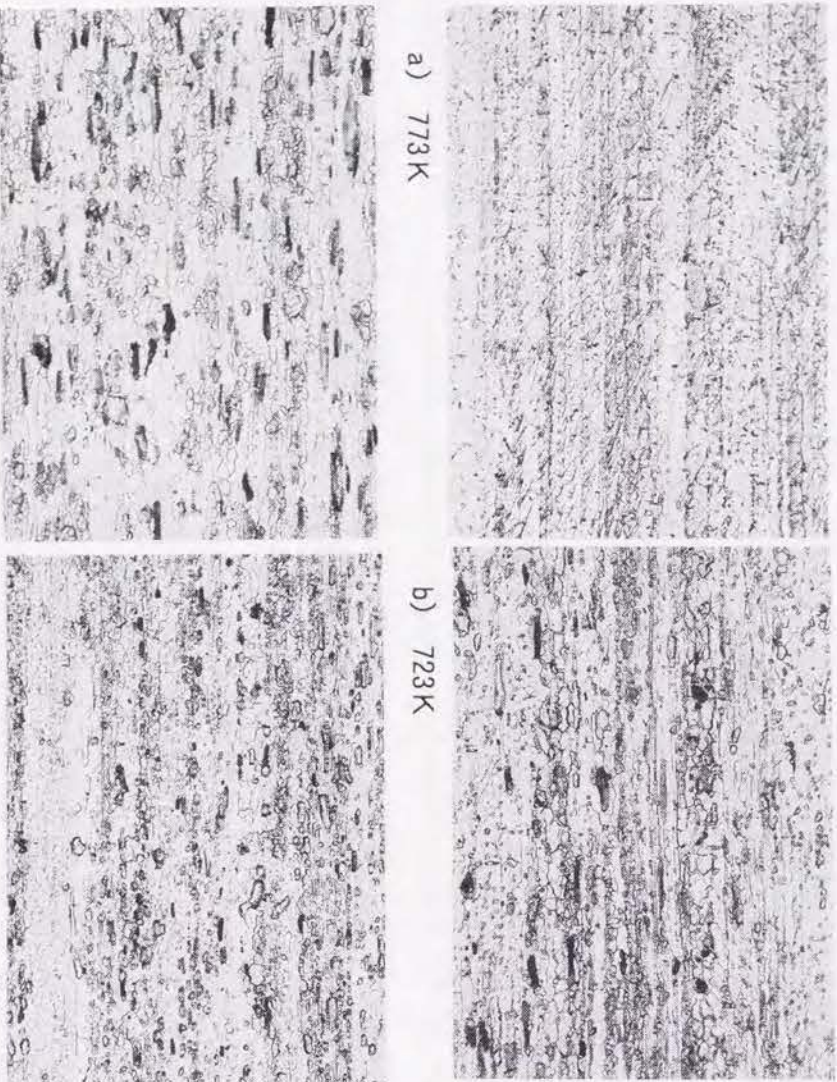


図5-2-5 押出材のミクロ組織（押出方向の断面）に及ぼす押出温度の影響
（押出速度は相当ひすみ速度に換算して $0.75s^{-1}$ の場合）

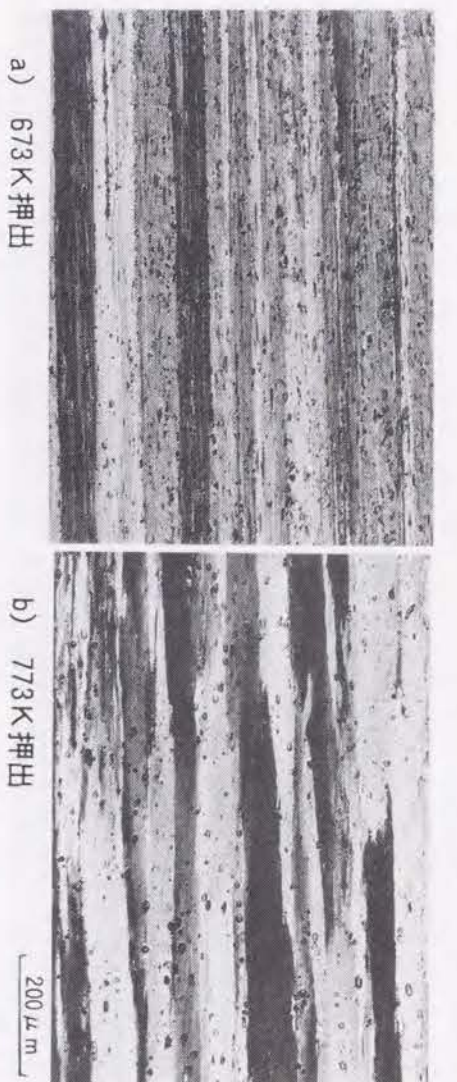


図5-2-6 673Kと773Kで押出した棒材の押出ままの平行断面の偏光組織

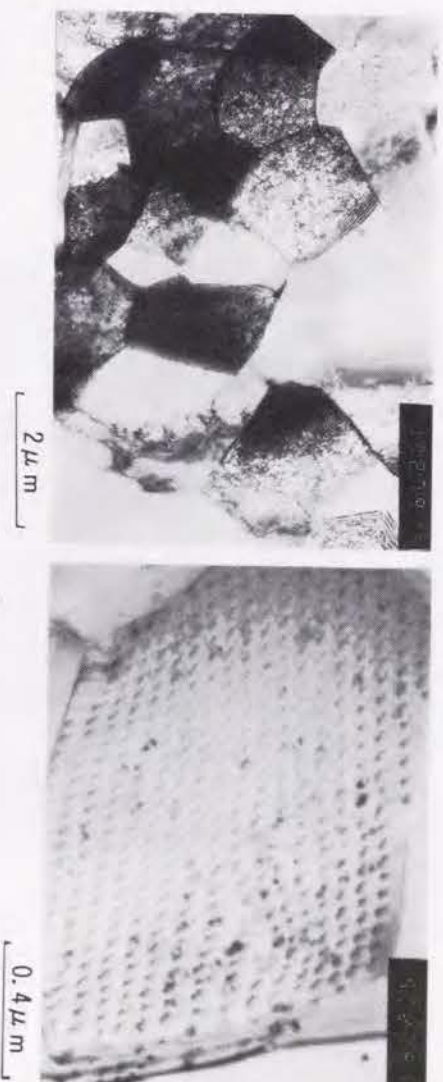


図5-2-7 673Kで押出した棒材のTEM組織

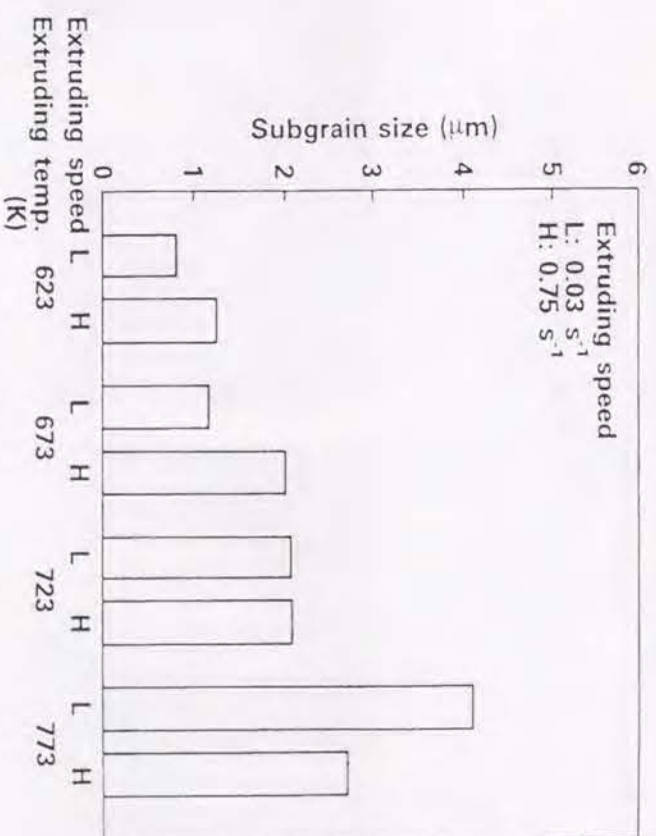


図5-2-8 押出温度と押出直角方向の断面での亜結晶粒径の関係

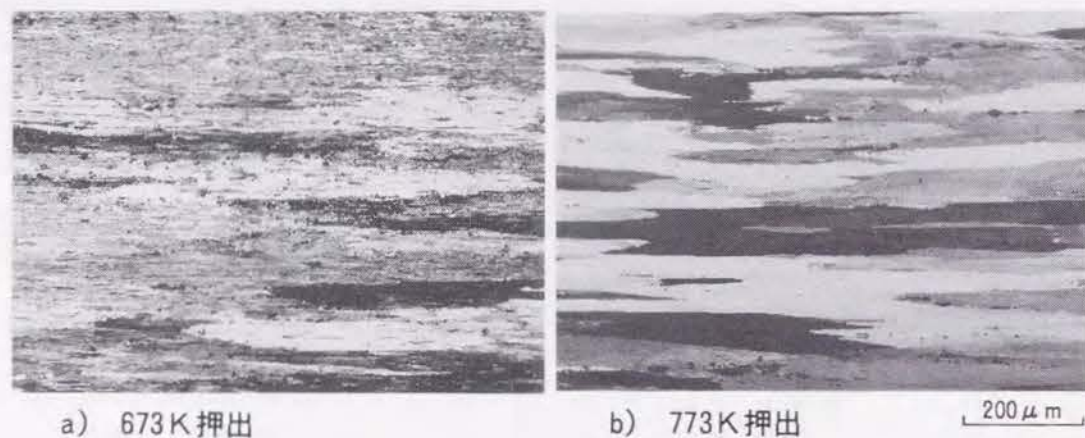


図5-2-9 673 Kと773 Kで押出した棒材の高温変形途中($\epsilon = 0.5$, 水冷)の平行断面の偏光組織

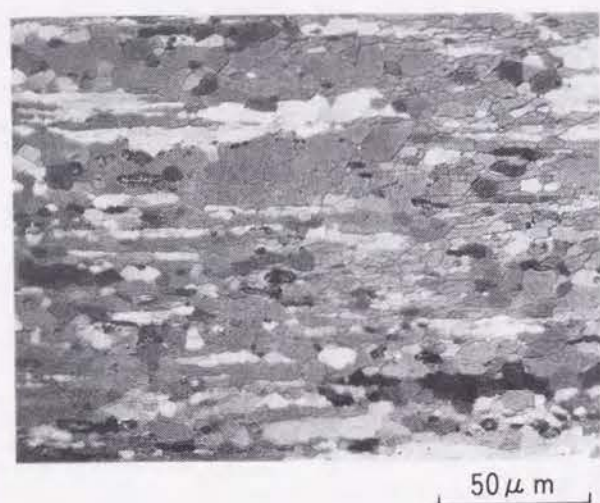


図5-2-10 低温押出材の高温変形中の微細粒の生成

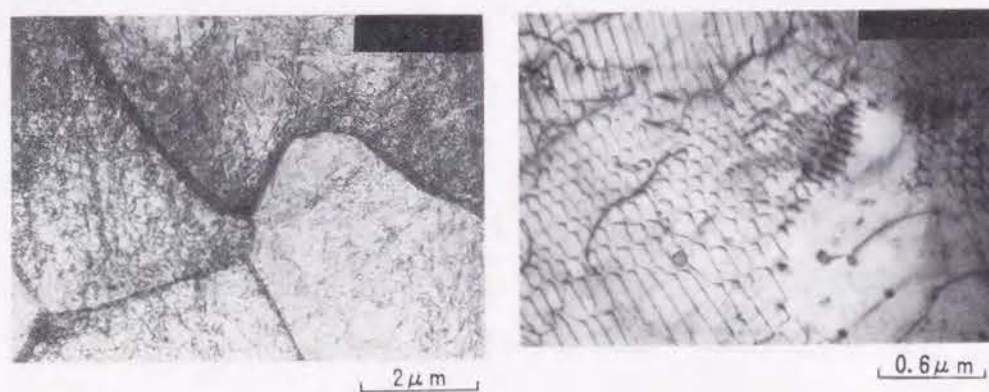


図5-2-11 673 K押出材の高温変形途中($\epsilon = 0.5$, 水冷)のTEM組織

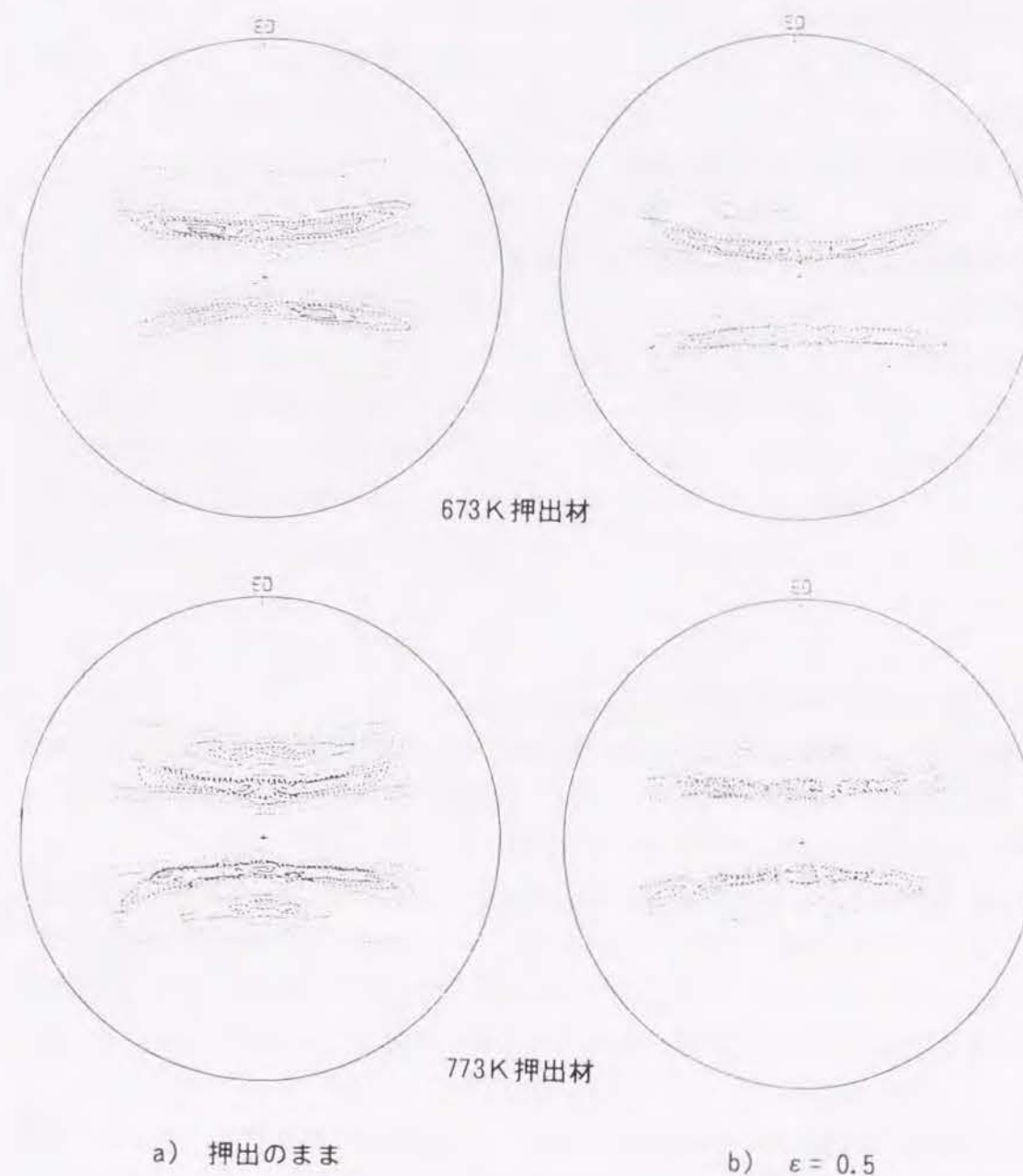


図5-2-12 773 Kと673 Kでの押出材の押出のままと773 Kで引張変形時($\epsilon = 0.5$)の平行断面の{111}極点図

は、Zr系化合物の析出以外に、T相あるいは δ 相などが高温変形中に析出し、結晶粒の成長を抑制する。一方、高温でかつ低速度の引張試験や、あるいは単に高温保持する場合には、T相あるいは δ 相は固溶するので、高温で析出するZr系化合物のみが結晶粒の成長を抑制すると考えられる。

さらに、集合組織の観点から再結晶挙動を調べた。図5-2-12は773 Kと673 Kでの押出材の押出のままとさらに773 Kで引張変形時($\epsilon = 0.5$, 水冷)の平行断面の{111}極点図である。

高温での押出材では〈111〉と〈100〉の二重繊維組織⁹⁾¹⁰⁾であるのに対し、低温での押出材では、ほぼ〈111〉単一繊維組織となっている。高温での押出材でも高温引張変形が進むと〈100〉繊維組織が少なくなる傾向にある。低温での押出材では、押出中でも再結晶が進行しにくく、また高温変形中も元の集合組織を保持しながら再結晶していくことがわかった。

(2) 最適押出条件に及ぼす第二相粒子析出の影響

超塑性を示す最適押出条件は、図5-2-2から、2090合金押出材では、押出速度が大きい場合には押出温度673Kで、小さい場合には623Kであることがわかった。また、これらの低温での押出では安定な下部組織が形成され、これが高温変形中の再結晶粒微細化をもたらす優れた超塑性につながっていることが前節から明らかとなった。このため上記の最適押出条件を第二相粒子の析出との関連で調べた。以下に、鋳塊における第二相粒子の析出挙動を明らかにする。なお比較のために、8090合金についてもその析出挙動を調べ、超塑性のための最適押出条件を明らかにする。

a. 2090, 8090合金鋳塊の高温での第二相粒子析出

図5-2-13および図5-2-14は2090, 8090合金鋳塊の高温での析出反応時の電気伝導度と硬度の等温変化を示す。試料は793Kで24hの均質化処理後、10×40×40mmの試験片を切り出し、793K×1hの溶体化処理・水焼入れ後、573~723Kで50Kごとに保持されたソルトバスにて、一定時間保持後水焼入れした。電気伝導度と硬度は、水焼入れ後2h以内に室温で測定した。

これらの測定結果から、2090合金と8090合金では第二相粒子の析出挙動が大きく異なることがわかった。2090合金では、573~723Kの範囲内で、温度が高くなればなるほど、また保持時間が長くなればなるほど、電気伝導度は大きくなる。すなわち、第二相粒子の析出が増加する。この析出に伴い硬度は低下していくことが、図5-2-14よりわかる。一方、8090合金では低温ほど、電気伝導度は大きく、保持温度ではほぼ一定の値を示す。すなわち、低温ほど第二相粒子の析出量は増加するが、その析出反応は時効初期でほぼ完了し、それ以後は凝集化が進行しているものと考えられる。最も析出量の多い573Kでの硬度は、他の温度よりも高く、凝集化に伴って硬度の低下がみられるのは102ks以上であることがわかる。

以上のように、2090合金と8090合金で析出挙動が大きく異なるのは、析出する第二相粒子の種類の違いによるものと考えられる。このためTEMで析出状態の比較と析出物の同定を行った。

b. 第二相粒子の同定

図5-2-15, 図5-2-16は、2090, 8090合金の析出状態を示す鋳塊のマイクロ組織である。2090合金には、高温あるいは長時間の熱処理ほど、粗大な板状の析出物が観察される。板状の析出物以外に、塊状の析出物も観察されるが比較的少ない。一方、8090合金では、粒内には粒状析出物が観察され、低温ほど微細で多い。また、粒界には高温になるほど粗大な塊状の析出物が観

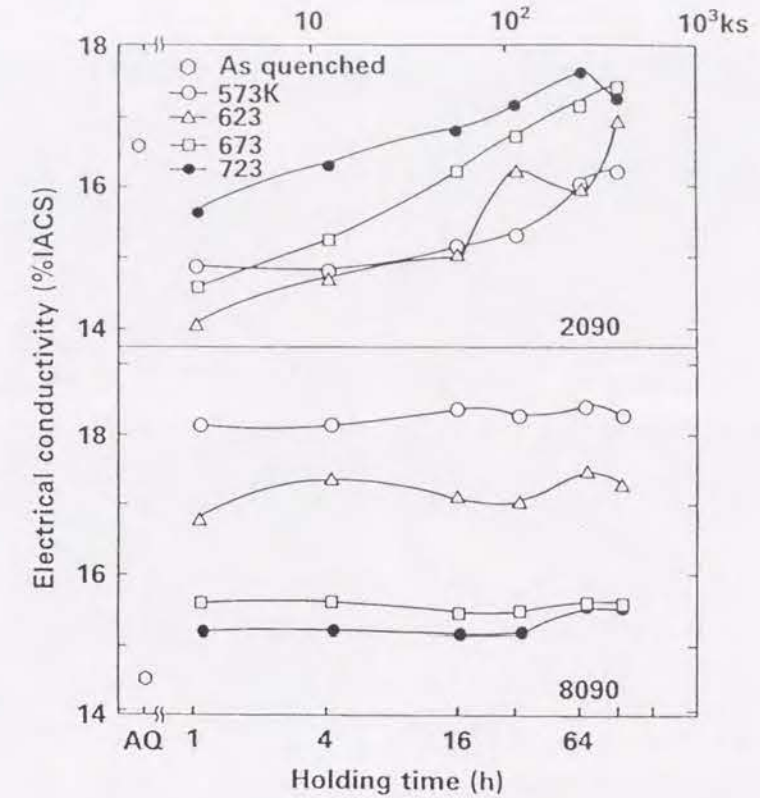


図5-2-13 2090, 8090合金鋳塊の高温での析出反応時の電気伝導度の等温変化

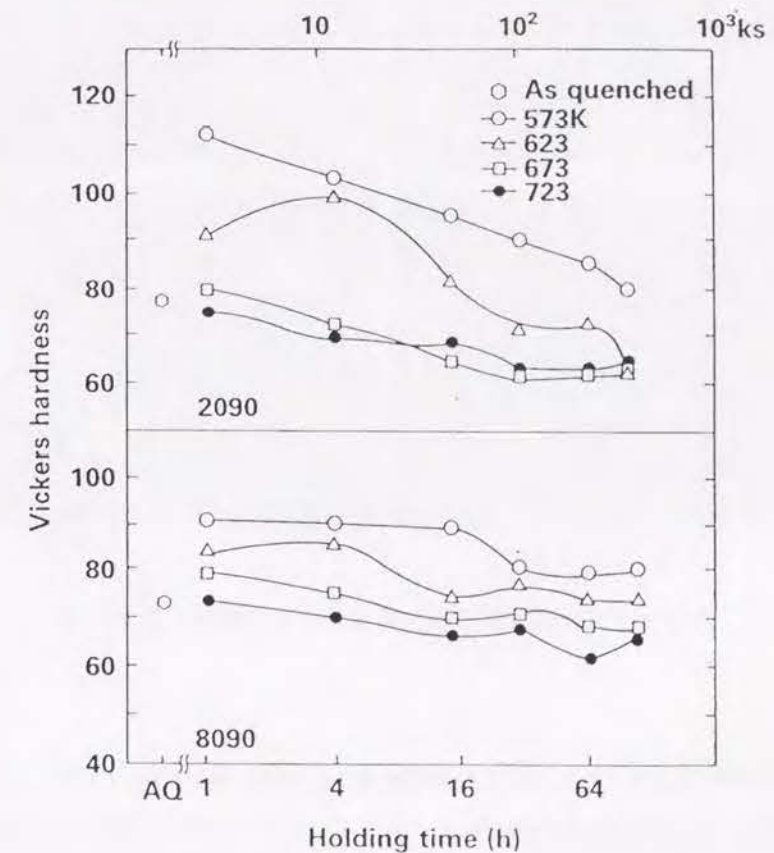


図5-2-14 2090, 8090合金鋳塊の高温での析出反応時の硬度の等温変化

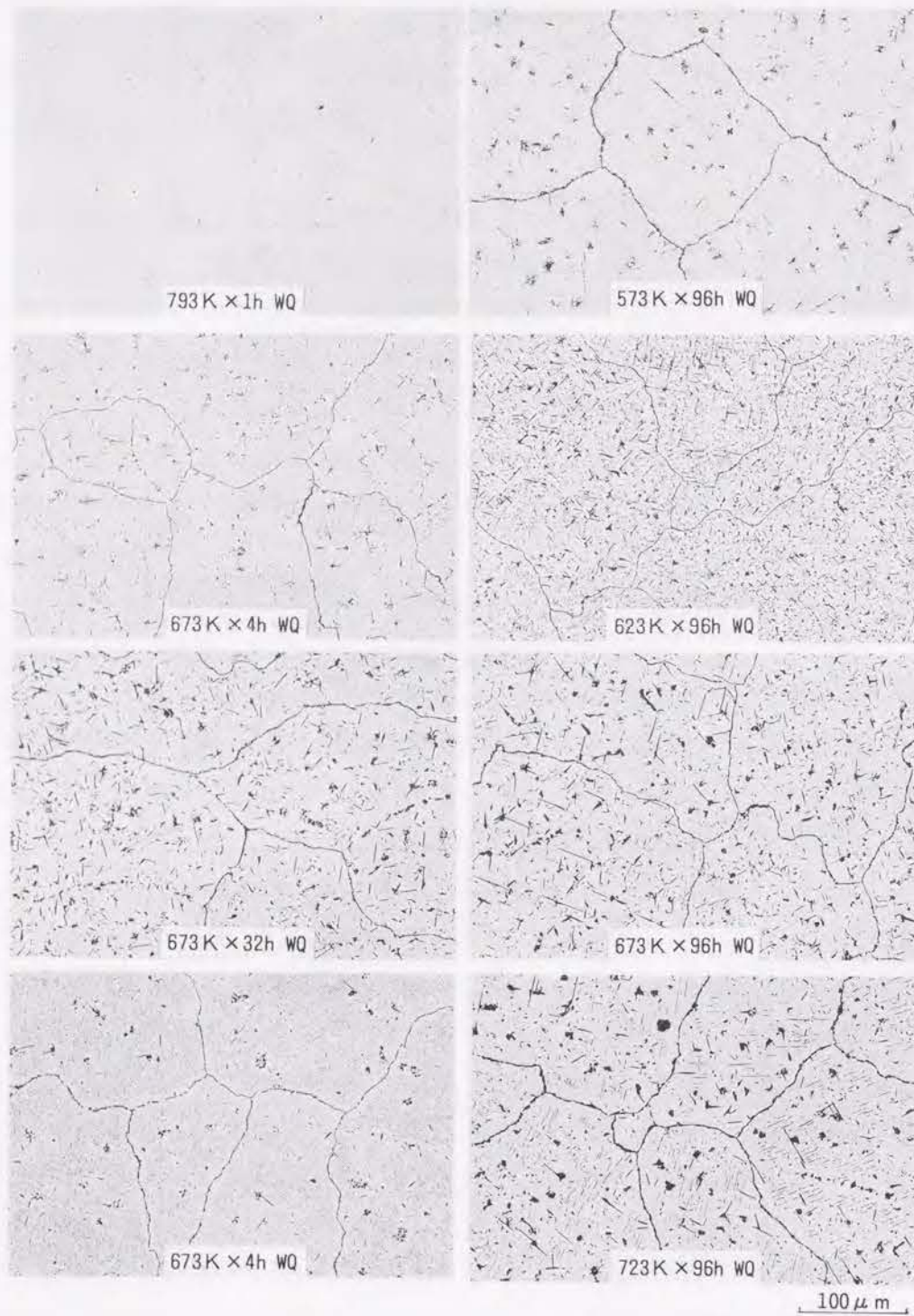


図5-2-15 2090合金の析出状態を示す鋳塊のマイクロ組織

察される。図5-2-17, 図5-2-18 は, 同じ鋳塊を573~723Kで各4, 96h保持した後のTEM組織である。2090合金では, 板状の析出物がマトリックスと方位関係を有していることがわかる。上記の温度範囲ではほとんどこの板状の析出物である。8090合金では, このような方位関係を有する化合物は少ない。図5-2-19, 図5-2-20 は, それぞれの合金の析出物のTEM組織である。

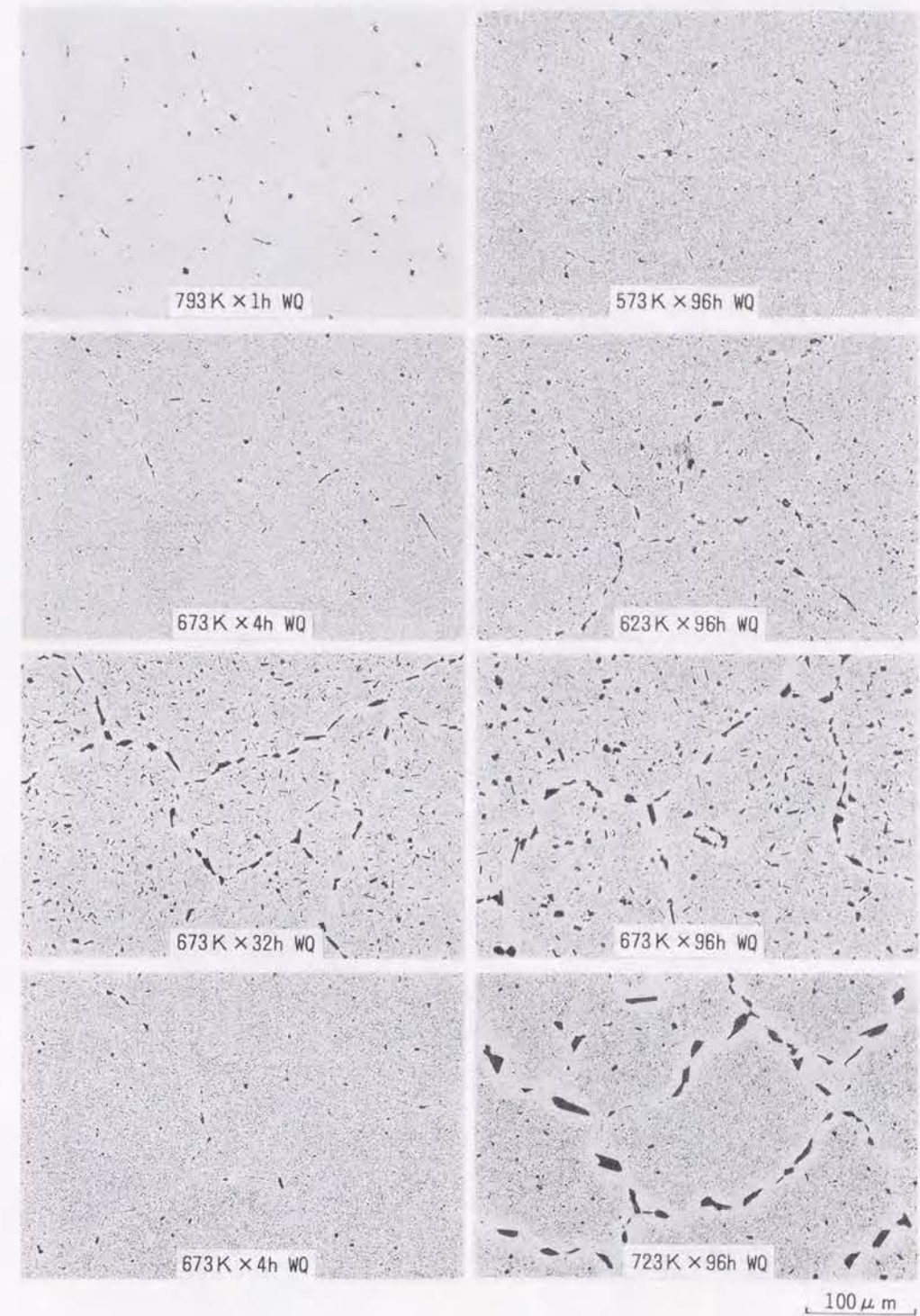


図5-2-16 8090合金の析出状態を示す鋳塊のマイクロ組織

2090合金の573Kと723Kで, 96h熱処理したときの析出物はいずれもT₁相であることがわかった。T₁相はマトリックスと方位関係をもっている。その他, T₂相 (AlLi₂Cu) も観察されたが, 主要な析出相はT₁相であった。一方, 8090合金では, 5回対称を有する準結晶の析出物が多く観察された。これらの析出物は, EDS分析や Sainfortらの研究から, T₁相 (AlCu(Li,

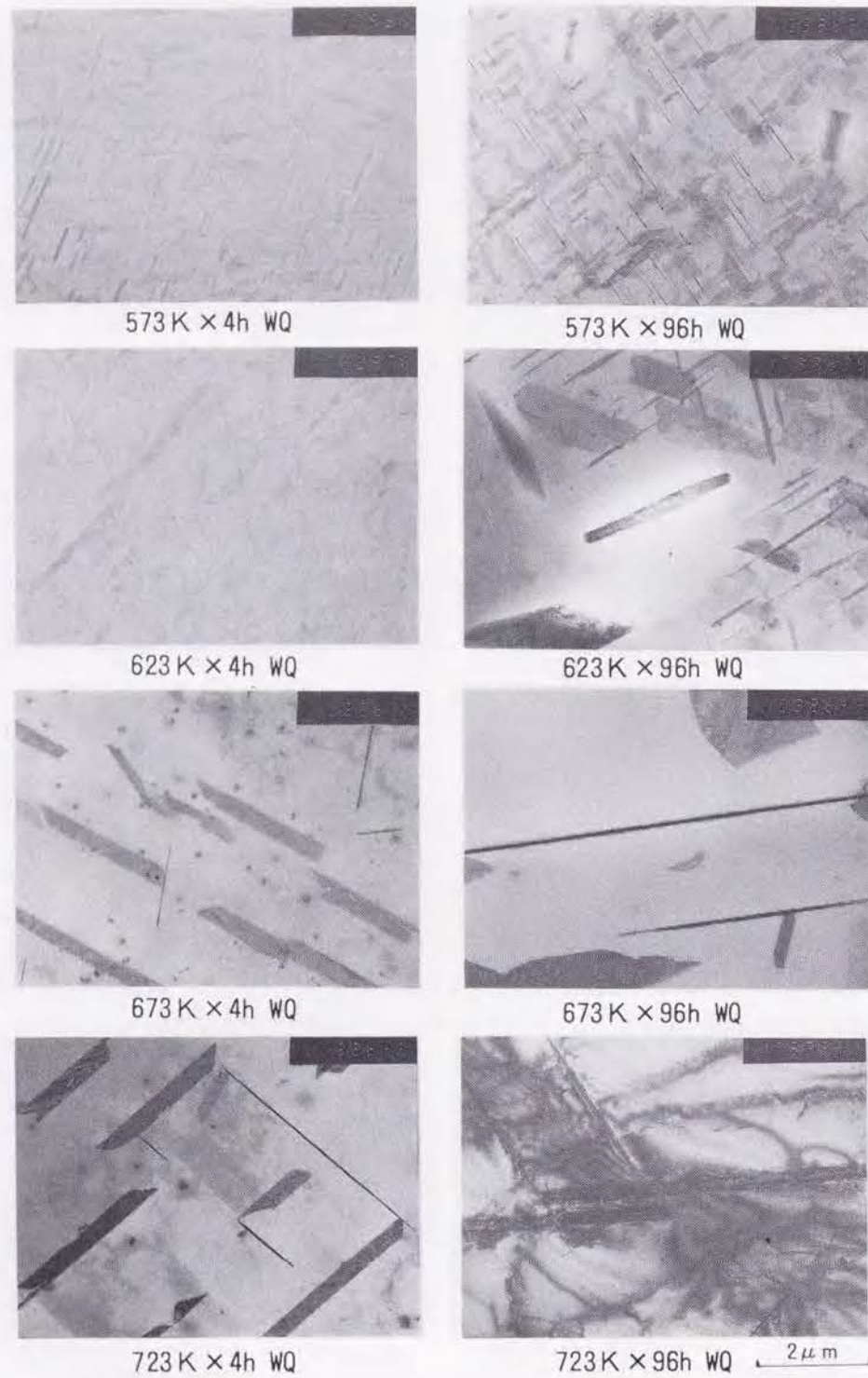


図5-2-17 2090合金鋳塊の573~723Kで各4, 96h保持後のTEM組織

Mg)³⁾と推定される¹¹¹⁾。その他、T₁相(AlCuLi)のような析出物も観察されたが、T₂相に比べて少なかった。以上のTEM観察から、573~723Kの温度範囲では、2090合金でT₁相、8090合金でT₂相が代表的な析出相であることがわかった。

2090, 8090合金鋳塊を793K×2hの溶体化処理・水焼入れ後、DSCで測定した結果が図5-2-

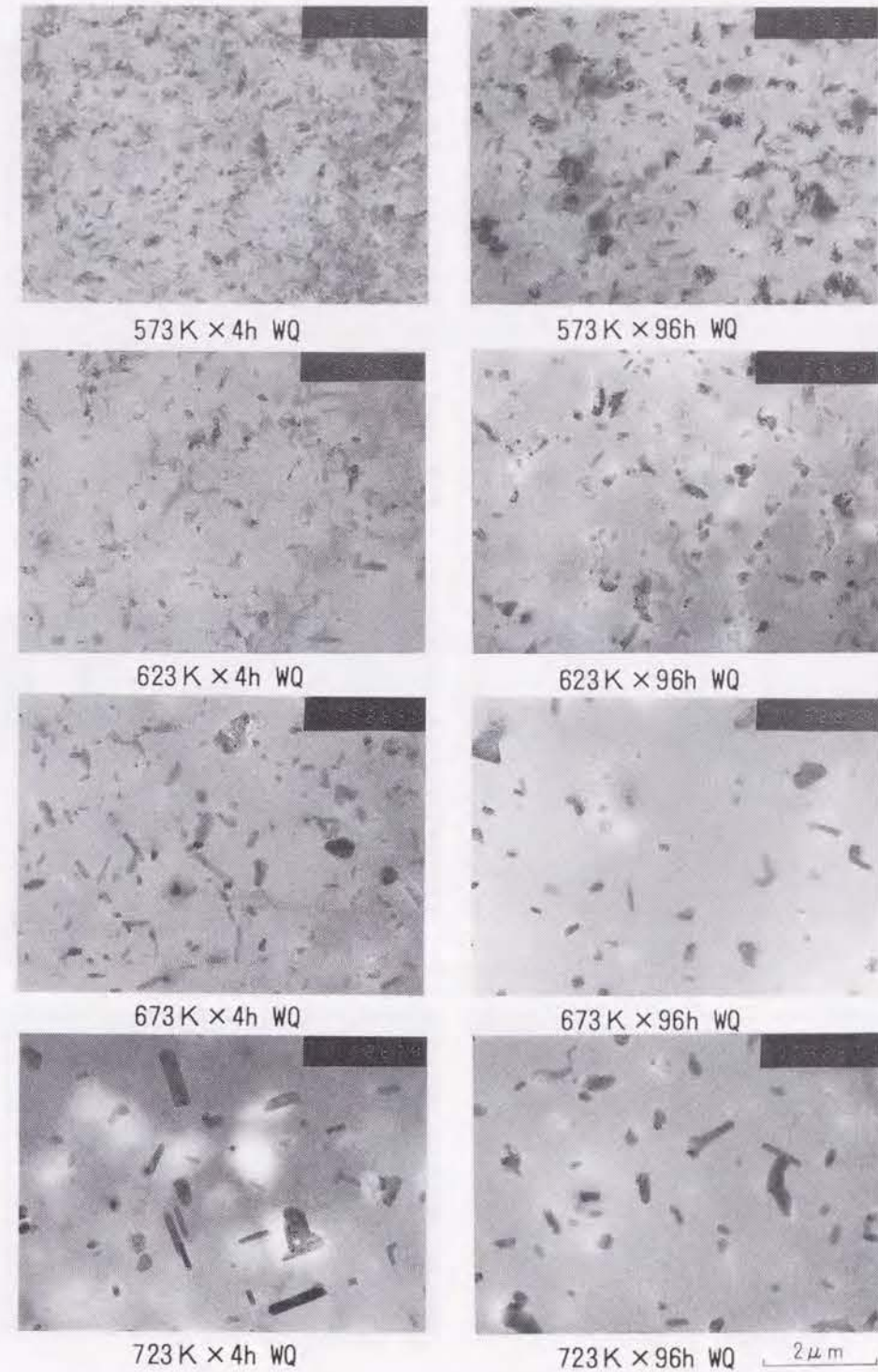


図5-2-18 8090合金鋳塊の573~723Kで各4, 96h保持後のTEM組織

21である。特に、8090合金の593K近傍での発熱反応によるピークはきわめて高い。このピークは、図5-2-13の電気伝導度やTEM観察結果から判断してT₂相の析出相と考えられるが、時効初期に析出する相の可能性もある^{12),14)}。これらの析出相も含めた各析出相の同定とその量的割合は、今後の検討が必要である。

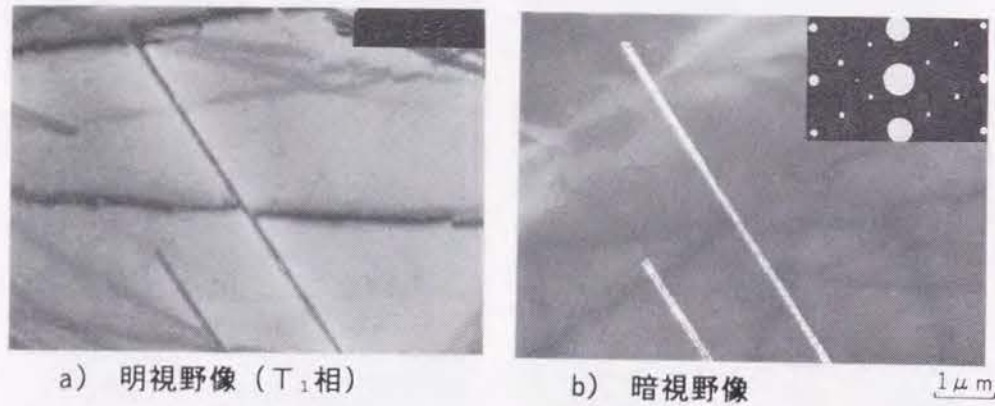


図5-2-19 2090合金鋳塊中の析出物のTEM組織

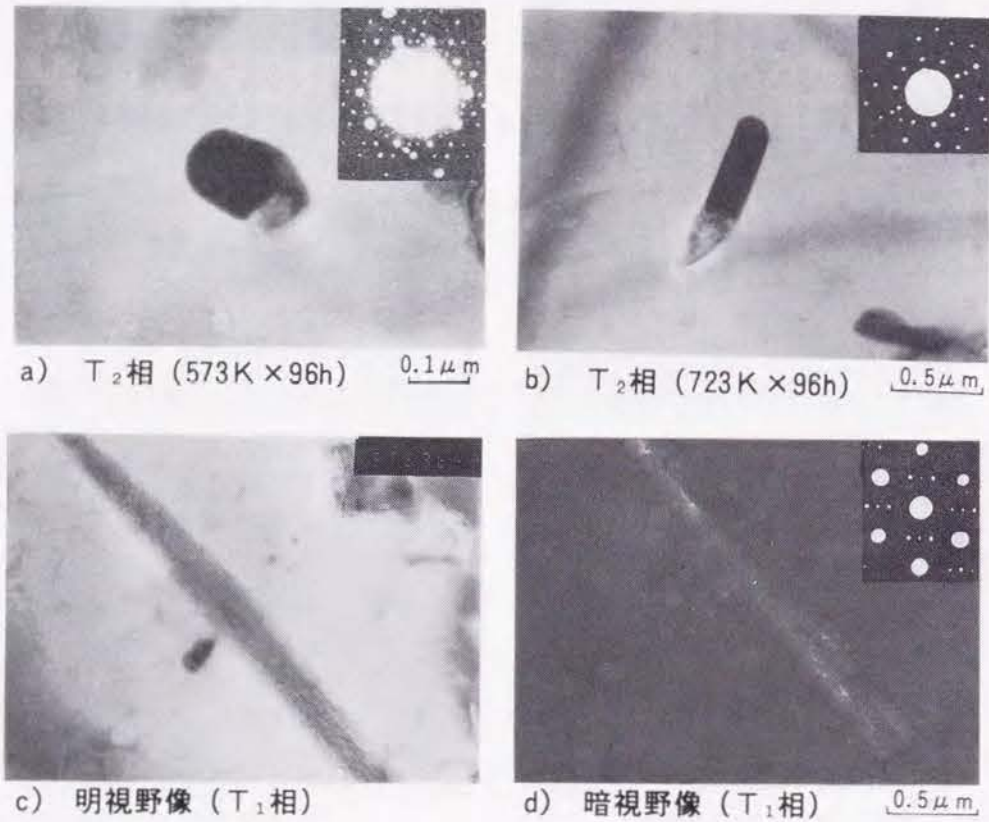


図5-2-20 8090合金鋳塊中の析出物のTEM組織

c. 2090合金の最適押出条件

2090合金の場合に、鋳塊では723K以下の温度範囲では高温ほど析出しやすいにもかかわらず、723Kでの押出材が超塑性を示さなかったのは、押出中の発熱により第二相粒子の析出物が再固溶(T₁相は約750K以上では再固溶)するためか、あるいは、回復が速くて安定な下部

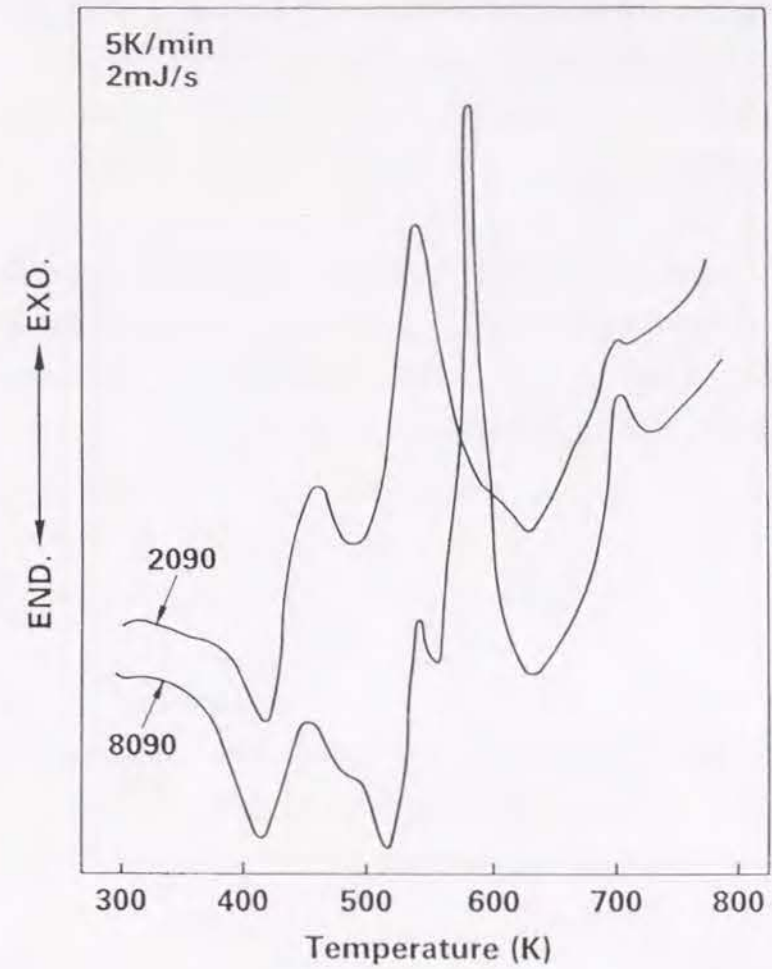


図5-2-21 2090, 8090合金鋳塊の溶体化・水冷処理材のDSC曲線

組織の形成に寄与する溶質原子の析出が遅れ、亜結晶粒は合体し結晶粒成長が促進されるためと考えられる。

また、2090押出材の超塑性の場合に、最適押出温度は押出速度にも影響されたが、これは押出により、押出前あるいは押出中に析出した第二相粒子の近傍に下部組織が形成されるが、その下部組織の安定性は、押出前あるいは押出中の溶質原子の析出速度と格子欠陥の回復速度(これらは押出温度と速度に依存)のバランスで決まってくるためと考えられる。すなわち、673K押出では、押出速度を大きくしないと回復速度の方が速くなり、一方、623K押出では、析出速度が小さいため押出速度を小さくしないと、溶質原子が析出してこなくなり、微細で高温まで安定な下部組織を形成することができなくなるためと考えられる。

d. 8090合金の最適押出条件

8090合金では、T₂相などの第二相が573~600Kで最も析出しやすいことが明らかになったため、593Kの温度で、図5-2-14で硬度がやや低下し始める時間である102ks以上の長時間加

熱して、第二相粒子を十分に析出させて変形抵抗を低下させた後に、この温度で押し出した。押し出速度は $1.5s^{-1}$ とした。この条件で押し出した8090合金は、773 Kで $4.6 \times 10^{-3}s^{-1}$ の初期ひずみ速度で400%以上の伸びを示した。この結果を、図5-2-2の押し出速度の大きい場合の結果とあわせて、図5-2-22に示す。

以上をまとめると、2090押し出材は押し出温度が673 Kあるいは623 Kで、8090押し出材は押し出温度が593 Kの場合に773 Kの高温で超塑性を示すのは、各合金の第二相粒子の析出挙動、すなわち2090合金では T_1 相、8090合金では T_2 相が、この押し出温度近傍で最適なサイズ・分布で析出し、下部組成の形成を促進させるためと考えられる。

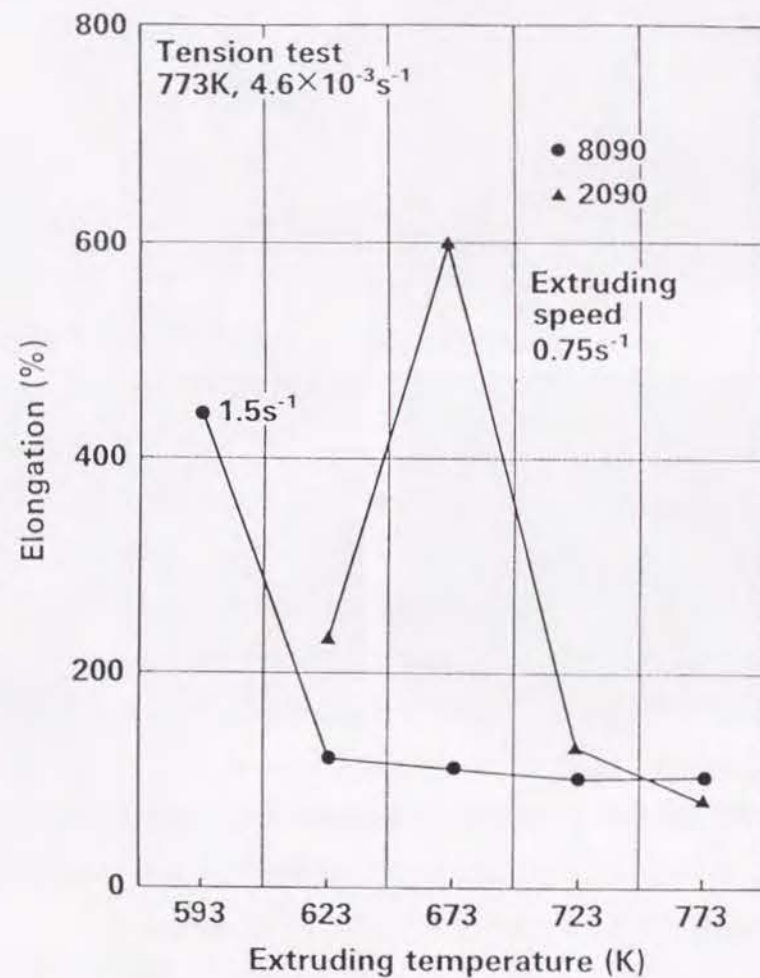


図5-2-22 超塑性伸びと押し出温度の関係（押し出速度の大きい場合）

5.2.6 小 括

本研究では、代表的な二種類のAl-Li-Cu-Mg-Zr系の8090合金とAl-Cu-Li-Zr系の2090合金に関して、押し出材の超塑性特性に及ぼす熱間加工条件を明らかにした。さらに、超塑性に及ぼす熱間加工条件の影響を金属組織学的な観点から検討した。以下、得られた結果を要約する。

(1) 8090と2090合金の押し出材（ T_1 材）の超塑性に及ぼす押し出温度の影響では、8090合金は、673 K以上ではほとんど超塑性を示さず、623 Kで伸びが若干増加する程度であるが、2090合金は、押し出速度が大きい場合は673 Kの押し出温度で、押し出速度が小さい場合には623 Kの押し出温度で優れた超塑性を示した。

(2) 2090合金の673 K以下の低温押し出材では、高温押し出材に比べ、細い径の繊維状の結晶粒となっていて、鑄造組織が細かく分断されていた。また、その内部には $1 \sim 2 \mu m$ 径の亜結晶粒や転位網が形成されていた。これらの下部組織は、ジルコニウム系化合物の析出のため、773 Kの引張温度まで比較的安定に存在でき、この温度での引張変形により、 $10 \mu m$ 以下の微細な再結晶粒になった。

(3) 2090、8090合金の573~723 Kでの第二相粒子の析出挙動は大きく異なり、2090合金では温度が高くなればなるほど、また保持時間が長くなればなるほど第二相粒子の析出が増加するのに対し、8090合金では低温ほど第二相粒子の析出量は増加した。最も析出量の多い573 Kでの硬度は他の温度よりも高く、凝集化に伴って硬度の低下がみられるのは102ks以上であった。573~723 Kの温度範囲では、2090合金で T_1 相（Al₂CuLi）、8090合金で T_2 相（AlCu(Li, Mg)）が主要な析出相であることがわかった。

(4) 8090合金において、DSC曲線上の発熱ピークである593 Kで、硬度がやや低下し始める時間である102ks以上の長時間加熱して、第二相粒子を十分に析出させて変形抵抗を低下させた後に、この温度で押し出すと、773 Kで $4.6 \times 10^{-3}s^{-1}$ の初期ひずみ速度で、400%以上の伸びを示した。

(5) 2090押し出材は、押し出温度が673 Kあるいは623 Kで、8090押し出材は、押し出温度が593 Kの場合に773 Kの高温で超塑性を示すのは、各合金の第二相粒子の析出挙動、すなわち2090合金では T_1 相、8090合金では T_2 相が、この押し出温度近傍で最適なサイズ・分布で析出し、押し出中に下部組成の形成を促進させるためと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 吉田英雄, 平野清一: 軽金属学会第28回シンポジウム, (1986), 61.
- 2) H. Yoshida, S. Hirano, Y. Baba, T. Tuzuku and A. Takahashi: *4th Int. Al-Li Conf.*, ed. by G. Champier et al., J. de Physique, (1987), C3, 269.
- 3) J. A. Wert, N. E. Paton, C. H. Hamilton and M. W. Mahoney: *Met. Trans.*, **12A** (1981), 1267.
- 4) T. R. McNelley, E. W. Lee and M. E. Mills: *Met. Trans.*, **17A** (1986), 1035.
- 5) 航空機部品, 素材産業振興に関する研究調査 成果報告書, "Al-Li合金の超塑性材料開

発・超塑性加工法の研究”, No.105 (1987), No.205 (1988).

- 6) P. Feltham : Metal Treatment, **23** (1956), 440.
- 7) R. J. Rioja and E. A. Ludwiczak : *Al-Li Alloy III*, ed. by C. Baker et al., The Institute of Metals, (1986), 471.
- 8) M. H. Tosten, A. K. Vasudevan and P. R. Howell : *Al-Li Alloy III*, ed. by C. Baker et al., The Institute of Metals, (1986), 483, 490. ; Met. Trans., **19A** (1988), 51
- 9) 広沢英一 : 日本金属学会誌, **27** (1963), 95.
- 10) 稲数直次 : 金属引抜, 近代編集社, (1985), 131.
- 11) K. S. Vecchio and D. B. Williams : Met. Trans., **19A** (1988), 2875.
- 12) P. Sainfort and B. Dubost : *4th Int. Al-Li Conf.*, ed. by G. Champier et al., J. de Physique, (1987), C3, 407.
- 13) G. N. Colvin and E. A. Starke, Jr. : SAMPE Quarterly, July, (1988), 10.
- 14) S. Abis, E. Evangelista, P. Mengucci and G. Riontino : *4th Int. Al-Li Conf.*, ed. by G. Champier et al., J. de Physique, (1987), C3, 447.

5.3 Al-Li系合金の温間での制御圧延による異方性の改善

5.3.1 目的

Al-Li系合金は、Al-Zn-Mg-Cu系の7475合金と異なり、高温で超塑性変形中に動的再結晶により微細な再結晶粒を生成し超塑性を示すことを、5.1で明らかにしてきた。さらに、5.2では、代表的な二種類のAl-Li系合金であるAl-Cu-Li-Zr系の2090合金とAl-Li-Cu-Mg-Zr系の8090合金の押出材で、超塑性を得るための最適な熱間加工条件の検討を行った。2090合金では、673K以下の押出で優れた超塑性を示すことが明らかになった。一方、8090合金は、673K以上ではほとんど超塑性を示さず、最も析出が容易な593Kの温度で長時間加熱して、第二相粒子を十分に析出させ変形抵抗を低下させた後、この温度で押出した8090合金は、773Kで $4.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の初期ひずみ速度で、400%以上の伸びを示すことがわかった。

この結果をもとに、熱間圧延温度を2090合金では673Kで、8090合金では673Kで熱間圧延後さらに593Kで温間圧延した後、5.1で用いたプロセス(中間焼鈍→冷間圧延)で超塑性板を試作し評価したところ、超塑性変形で伸びに異方性が生じ、また、実際の超塑性成形では、圧延方向に沿った一種のフローマークが発生することが、その後の研究で明らかになってきた⁹⁾。

このため、超塑性伸びに関して異方性が生じにくいための新しい加工熱処理プロセスを検討した。本研究では、押出材で得られた熱間加工条件をもとに、圧延温度と圧延のひずみ速度を一定に制御した温間圧延を試み、温間圧延材の超塑性特性を明らかにし、冷間圧延を行う従来プロセスとの比較し、異方性の原因を考察する。

5.3.2 実験方法

2090と8090合金を、アルゴンガス雰囲気中で溶解し、圧延用のスラブとして $40 \times 270 \times 170$ mmの形状の金型に鋳込んで造塊した。これらの鋳塊の化学成分を表5-3-1に示す。793K×24hの鋳塊均質化熱処理後、鋳塊表面を切削して偏析層や酸化物層を除去し圧延に供した。圧延の工程とその条件を表5-3-2に示す。

(1) 従来プロセス

従来プロセスは冷間圧延を行うプロセスで具体的条件は次のとおりである。

2090合金は、圧延前の析出状態によっては熱間圧延割れ、特に図5-3-1(a)に示すワニ口が生じやすく、この割れは図5-3-1(b)のミクロ組織にみられるようなT₁相とマトリックスとの界面を伝播しているため、圧延前にT₁相を固溶させた状態で圧延する方式とマトリックスからできるだけ溶質原子を第二相化合物として積極的に析出させてから圧延する方式の二通りの熱間圧延を試みた。第一の工程は、25mm厚に表面切削したスラブを一度793Kで2h加熱して溶質原子を固溶させて693Kまで空冷し693Kで10mmまで熱間圧延し、さらに、673Kで4h予備加熱後673Kで6mmまで圧延した。第二の工程は、鋳塊均質化処理後さらに析出を十分させ

るため673Kで8hの予備加熱して、673Kで圧延開始して6mmまで熱間圧延した。いずれのプロセスでもワニ口割れは防止することができた。6mm以下はどちらも同じ工程で、673Kで8hの中間焼鈍を施した後、加工度80%の冷間圧延を行い1.2mm厚の板とした。

一方、8090合金では、693Kで4hの予備加熱後、693Kで圧延開始し25mmから10mmまで熱間圧延した。さらに10mm板を593Kで4h加熱後593Kで温間圧延して6mmにし、その後673Kで8hの中間焼鈍を施した後、加工度80%の冷間圧延を行い1.2mm厚とした。

(2) 新プロセス

新プロセスは析出温度である程度析出させた後に、その温度から圧延開始し50~60K低下すると再加熱してほぼ一定の温度範囲で、かつ加工度を10±5%/パスおよびひずみ速度を0.5~5.0s⁻¹に制御した圧延方式で板を製造するプロセスで、以下この圧延方式を制御圧延と呼ぶことにする。

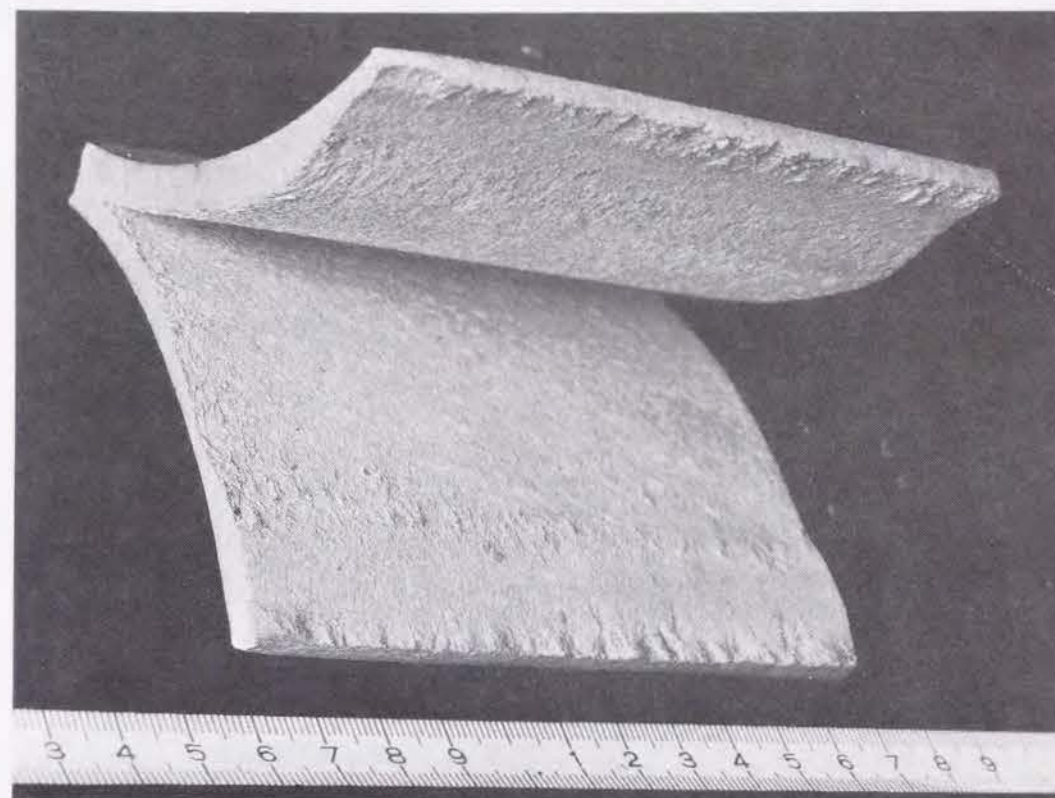
2090合金は、673Kで12hの予備加熱後673Kで圧延開始し、厚さ30mmから12mmまで熱間圧延を行った。厚さ12mmから1.5mmまでは三水準の温間圧延を試みた。673K、623K、593Kで8hの予備加熱後、それぞれの温度で温間圧延を行った。1パス当たりの圧下率は約10%とした。

表5-3-1 2090と8090合金鋳塊の化学成分 (mass%)

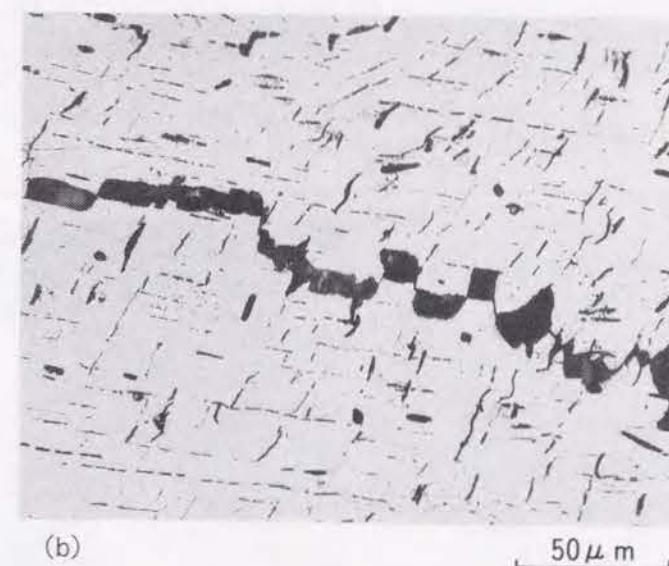
合金		Li	Cu	Mg	Zr	Si	Fe	Ti	Al
2090	分析値	2.26	2.66	<0.01	0.09	0.01	0.03	0.03	bal.
	範囲	1.9-2.6	2.4-3.0	<0.25	0.08-0.15	<0.10	<0.12	<0.15	
8090	分析値	2.51	1.26	0.71	0.12	0.04	0.05	0.04	bal.
	範囲	2.1-2.7	1.0-1.6	0.6-1.3	0.08-0.15	<0.20	<0.30	<0.10	bal.

表5-3-2 加工熱処理工程

	合金	板厚	予備加熱 → 熱延 → 中間熱処理 → 熱延 → 中間熱処理 → 冷延					
従来プロセス	2090	t25	①793K×2h	t10	673K×4h	t6	673K×8h	t1.5,1.2
			②673K×8h		-	t6	673K×8h	t1.5,1.2
	8090	t25	693K×4h	t10	593K×4h	t6	673K×8h	t1.5,1.2
新プロセス	合金	板厚	予備加熱 → 熱延 → 中間熱処理 → 温間圧延					
			2090	t30	673K×12h	t12	(673,623,593)K×8h	t1.5
	8090	t30	693K×12h	t12	593K×(4,64,86)h	t1.5		



(a)



(b)

図5-3-1 2090合金の熱間圧延割れ(ワニ口) (a) と割れ部のマイクロ組織 (b)

8090合金は693Kで12hの予備加熱後に693Kで圧延開始し、厚さ30mmから12mmまで熱間圧延を行った。その後厚さ12mmから1.5mmまで温間圧延を行った。593Kで三水準の時間で4h、64h、86hの予備加熱後、593Kで温間圧延を開始した。1パス当たりの圧下率は約10%とした。

なお、8090合金に関しては、実際の形状に即した超塑性成形を行うために、比較的大きな薄板を試作した。特に、性能の安定をはかるために、連続鋳造による鋳塊(150×300×1000mm)を用い、均質化熱処理後面切削により120mm厚さにしてから、693Kで12hの予備加熱し40mmまで鍛造加工した。厚さ40mmから12mmまで693Kで熱間圧延を行った。その593Kで86hの予備加熱後、593Kで厚さ12mmから温間圧延で厚さ1.5mmとした。

高温引張試験では、板材から平行部長さ15mm、標点間隔10mmの試験片を採取して試験に供した。引張試験条件はいずれも773Kで、ひずみ速度は $5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ を標準とした。

5.3.3 実験結果

(1) 従来プロセス材の超塑性特性

a. 2090合金

冷間圧延のままの試料を773Kで引張試験した時の伸び値を表5-3-3に示す。溶質原子を固溶させて熱間圧延した場合の圧延方向の伸びは、予め析出させてから熱間圧延した場合に比べ低かった。また、いずれの方式の圧延でも圧延直角方向の伸びが低く、伸びに異方性が生じることがわかった。また、特に溶質原子を固溶させて熱間圧延した時には、圧延直角方向に引張試験すると、図5-3-2に示す8090合金の場合のように、試験片表面には著しい凹凸が観察された。

表5-3-3 2090合金冷間圧延材の高温引張試験時の最大応力と伸び値

予備 加熱	熱間圧延 温度	中間 熱処理	冷間圧延 加工度	L		L T	
				σ_{B} (MPa)	δ (%)	σ_{B} (MPa)	δ (%)
793K ×2h	673K	673K ×8h	75%	10.5	482	10.3	204
673K ×8h	673K	673K ×8h	80%	10.2	415	10.3	184
			75%	5.9	860	7.2	304
			80%	6.4	815	6.5	425

b. 8090合金

表5-3-4に冷間圧延材の高温引張試験でのひずみ速度と伸びの関係を示す。5.1で、急速加熱処理したT4材の超塑性では、優れた超塑性を得るには冷間加工度90%が必要であることが明らかにしたが、本研究では、冷間加工度が80%でも、冷間圧延のままを高温引張試験するとひずみ速度 $1.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で優れた超塑性を示すことがわかった。しかしながら、8090合金も圧延直角方向の伸びが圧延方向に比べて小さく、伸びの異方性を示した。また、圧延直角方向の高

表5-3-4 8090合金冷間圧延材の高温引張試験でのひずみ速度と伸びの関係

初期ひずみ速度 (s^{-1})	L		L T	
	σ_{B} (MPa)	δ (%)	σ_{B} (MPa)	δ (%)
1.6×10^{-3}	5.2	730	4.9	310
5.6×10^{-3}	8.1	615	7.3	125
1.0×10^{-2}	11.5	265	10.6	90

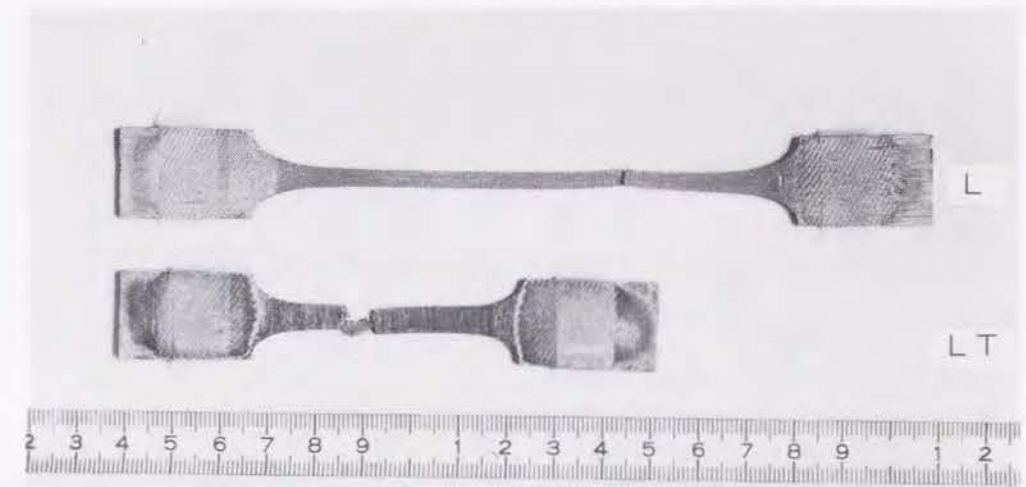


図5-3-2 圧延直角方向の高温引張試験後の表面

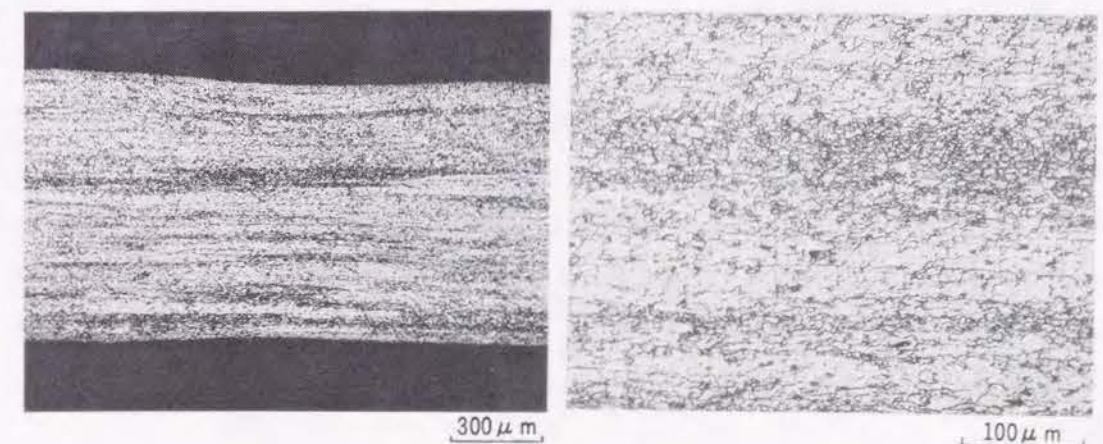


図5-3-3 圧延直角方向の高温引張試験で表面に生じた凹凸部分の断面マイクロ組織

温引張試験後の表面には、図5-3-2に示すように著しい凹凸が観察された。この凹凸部分の断面マイクロ組織を図5-3-3に示す。凹部には微細な結晶粒が多く観察された。

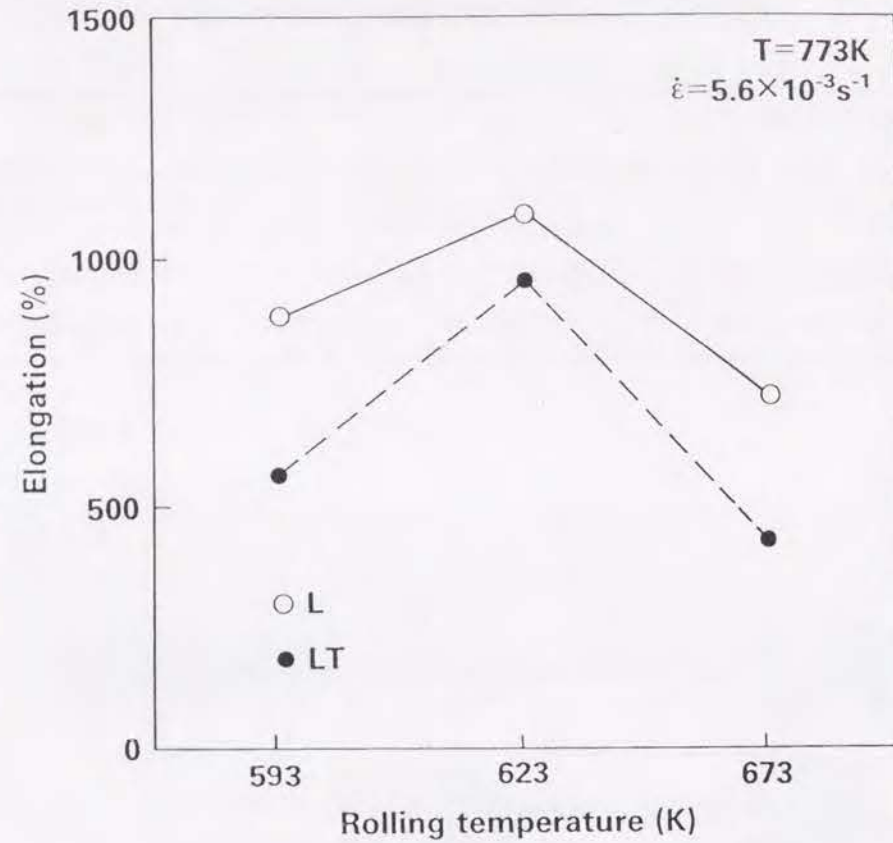


図5-3-4 2090合金温間圧延材の高温引張試験での伸びに及ぼす圧延温度の影響

(2) 新プロセス材の超塑性特性

a. 2090合金

2090合金の673Kでの圧延材を、773K、 $5.6 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ の初期ひずみ速度で引張試験を行うと、圧延方向(L方向)で977%、圧延直角方向(LT方向)で575%の伸びを示した。623Kでの圧延材では、圧延方向で1170%以上、圧延直角方向で943%の伸びを示した。さらに、593Kでの圧延材では圧延方向で880%、圧延直角方向で580%の伸びを示した。この結果を図5-3-4に示す。2090合金の673K圧延材は伸びに関して異方性を示したが、さらに低温の623K圧延材では伸びの異方性も小さく、従来プロセス材よりもさらに優れた超塑性を示すことがわかった。

b. 8090合金

温間圧延前の593Kでの予備加熱時間の超塑性伸びに及ぼす影響を、図5-3-5に示す。予備加熱時間が長くなればなるほど、L方向もLT方向も伸びが向上し、異方性がなくなった。86h熱処理材は、引張試験温度に達してから10min保持後に引張を開始することで、L方向もLT方向も1100%の伸びが得られた。この86h熱処理材の超塑性特性を、従来プロセス材の超塑性特性(表5-3-4)とあわせて図5-3-6に示す。従来プロセス材では、LT方向の伸びが極端に低いが、

本研究で製造した新プロセス材はきわめて異方性が小さく、引張温度773K、 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{s}^{-1}$ のひずみ速度で、L、LT方向とも約1000%の伸びを示した。なお、m値の測定結果については図5-3-7に示す。新プロセス材のm値のピークは、773K、ひずみ速度 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{s}^{-1}$ で0.5となり、従来プロセス材よりも大きくかつ高ひずみ速度側に位置している。さらに、連続鋳造鋳塊を用いかつ熱間鍛造加工後に制御圧延した板のm値を図5-3-8に示す。L、LT方向ともにm値は0.58とさらに高い値を示すことがわかった。この超塑性板のT6処理材について、室温での引張強さの面内異方性を調べた結果を図5-3-9に示す。従来の結果と比較材するために、Palmerらの引張強さのデータもあわせて示す²⁾。Al-Li系合金は一般に異方性が生じやすい²⁰⁾が、新プロセスで製造した板は、室温での引張強さに関してもほぼ等方的であることがわかった。

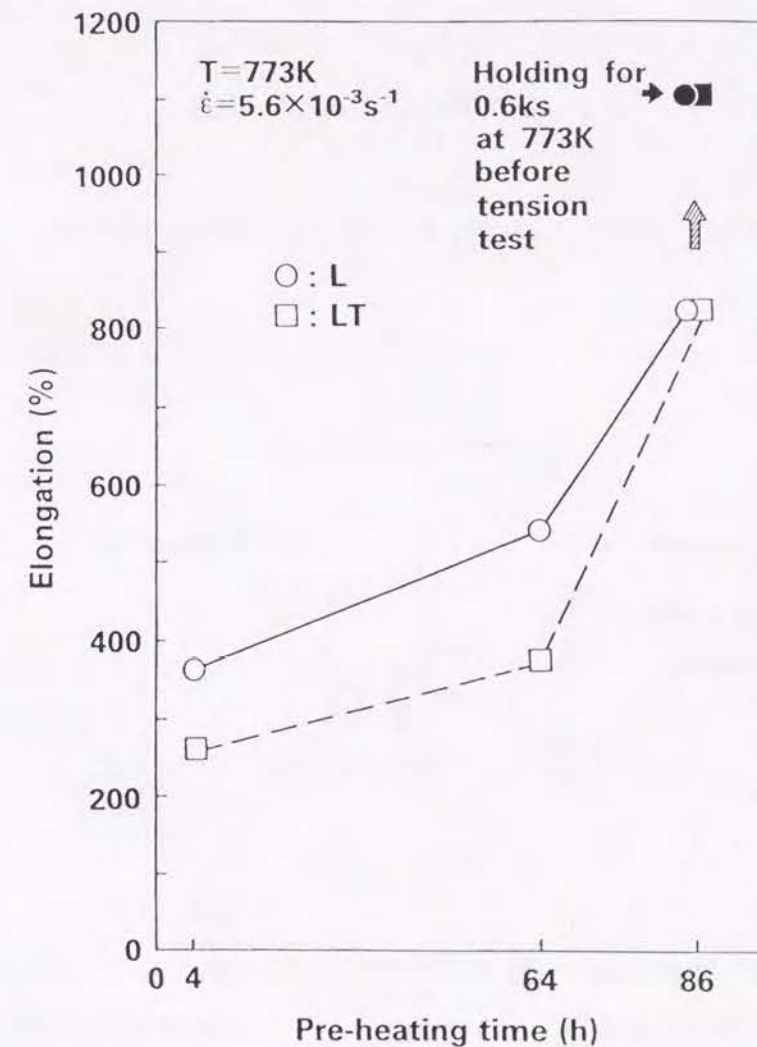


図5-3-5 8090合金温間圧延前の593Kでの予備加熱時間の超塑性伸びに及ぼす影響

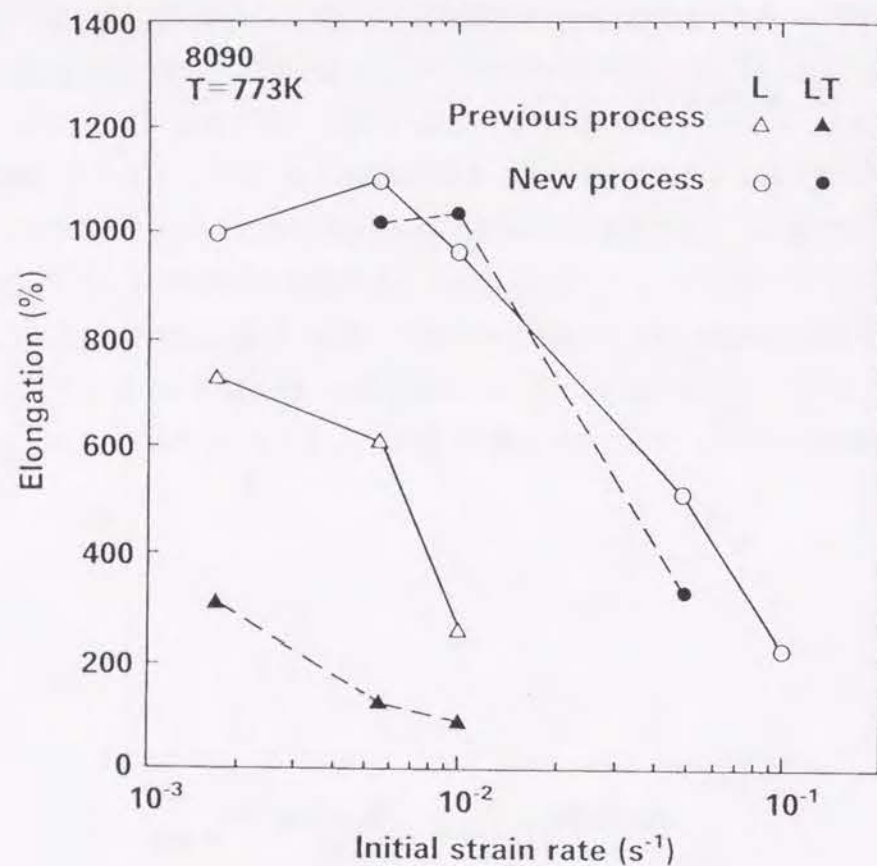


図5-3-6 新プロセス材と従来プロセス材の超塑性伸びの比較

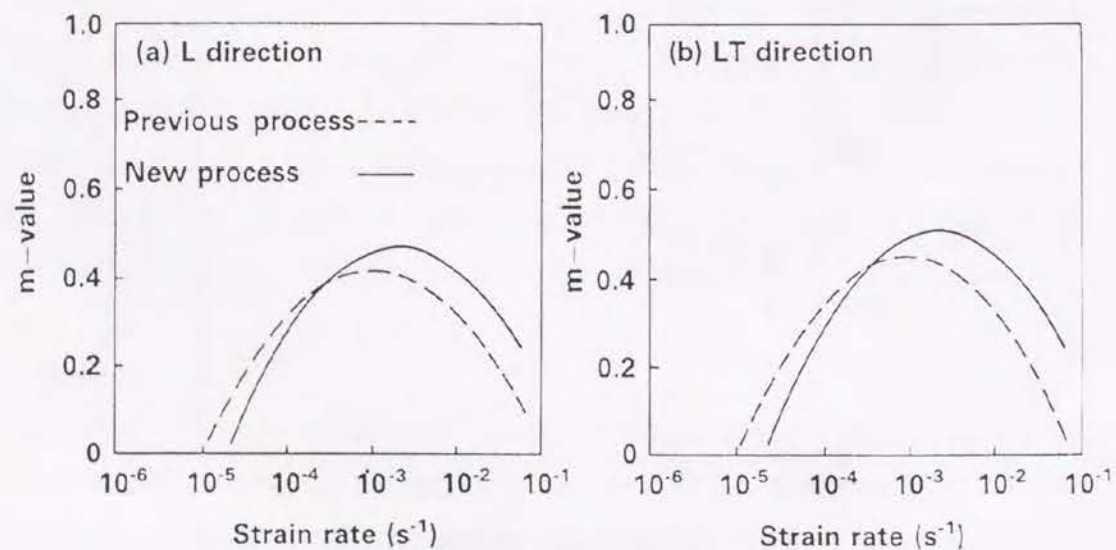


図5-3-7 新プロセス材のひずみ速度とm値の関係

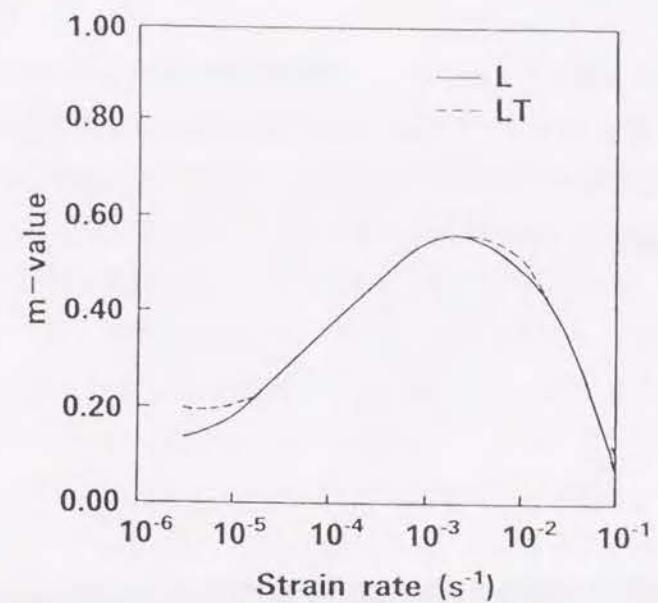


図5-3-8 新プロセス材（連続鋳造鋳塊を用いた時）のひずみ速度とm値の関係

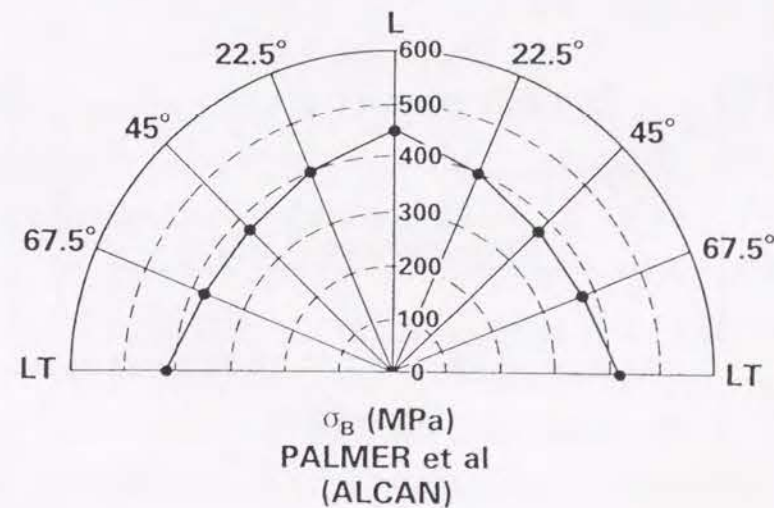
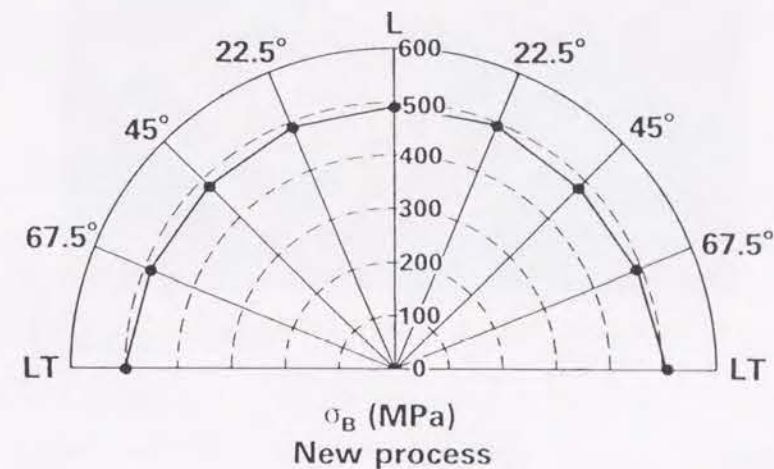
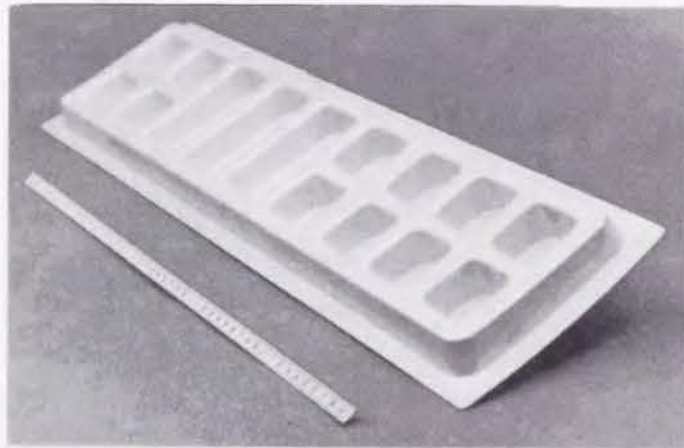


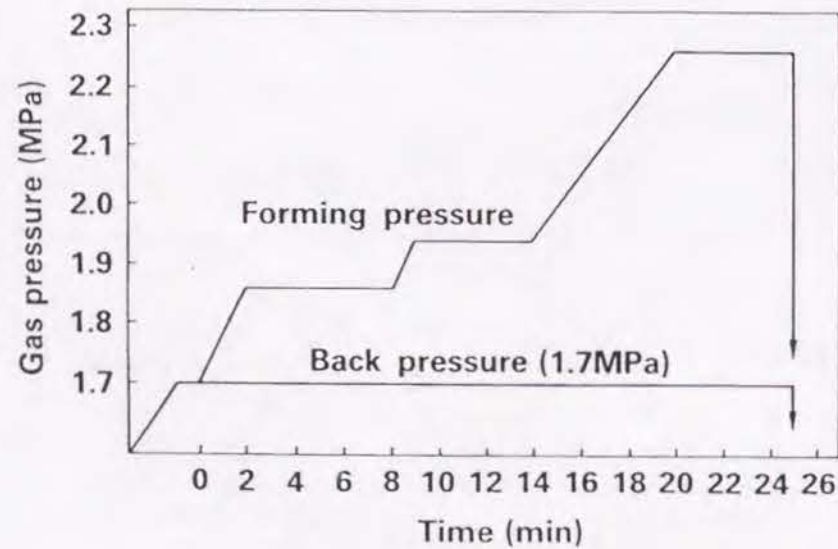
図5-3-9 超塑性板のT6処理後の室温での引張強さの面内異方性

(3) 超塑性成形¹⁴⁾

連続鋳造鋳塊をもとに製造した板を用い、背圧成形法で成形したドア・パネルの1/3モデルを図5-3-10に示す。図5-3-10(a)は超塑性成形後、曲率をもった板と接着剤により接合したパネルである。(b)は成形時のガス圧パターンである。背圧として流動応力の約40%も負荷するとキャビティの発生は防止できた。



(a) 超塑性成形後、曲率をもった板と接着剤により接合したパネル



(b) 成形時のガス圧パターン

図5-3-10 背圧成形法で成形したドア・パネルの1/3モデル(連続鋳造鋳塊材を使用)

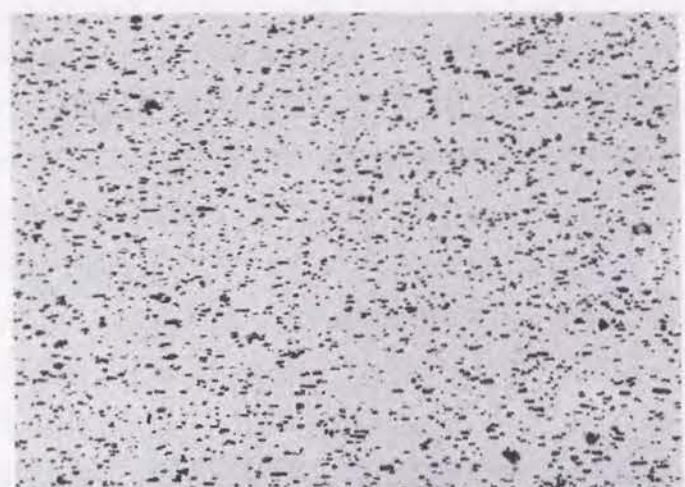
5.3.4 考察

(1) 2090合金の新プロセスでの圧延温度の影響

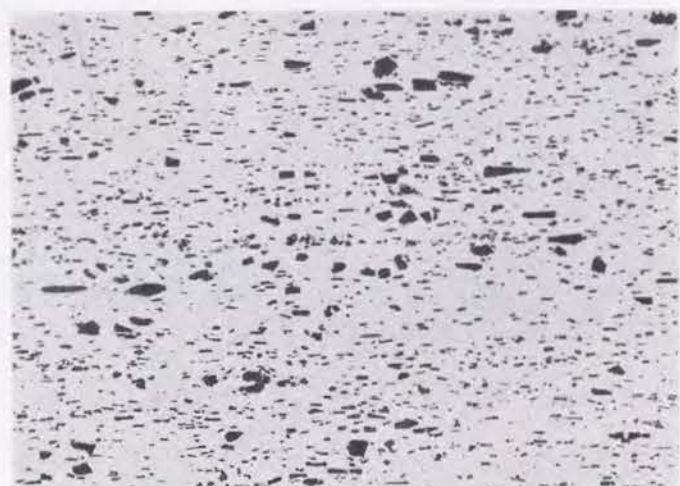
図5-3-11は各圧延温度での圧延のままの断面組織を示す。圧延温度が623Kの場合、析出物のサイズが最も大きい。各供試材の導電率は、圧延温度が593Kで18.9%、623Kで19.4%、673Kで19.0%IACSで、圧延温度が623Kの時に析出量が最も多いことがわかった。図5-3-12は、各圧延温度の圧延板を昇温速度を変えて、773Kまで加熱し300s保持後焼入れした板の表面のマイクロ組織(偏光)を示す。昇温速度が大きいと、粗大再結晶粒を生じやすく、特に、圧延温度が673Kの場合に、ほぼ全体に再結晶粒が大きくなった。圧延温度が593Kと623Kでは、部分的に圧延方向に沿って列状に再結晶粒の粗大化が生じていたが、その割合は593Kの方が多かった。図5-3-13は、623Kと673Kでの圧延材の圧延のままのTEM組織であるが、623Kの方が微細な亜結晶粒を有している。これらの組織観察から、圧延温度が623Kの時に形成される下部組織が、高温まで最も安定であることがわかる。図5-3-14は623Kでの圧延材の析出物のEDS分析結果である。マトリックスからは、銅原子はほぼ排除されていることがわかった。粗大な化合物は $T_2(AlCuLi)$ か $T_3(AlCuLi)$ 相と考えられる。マトリックスから固溶した溶質原子を十分析出させながら温間加工すると、高温まで安定な異方性の少ない下部組織が形成されるものと考えられる。

(2) 8090合金の超塑性伸びの異方性

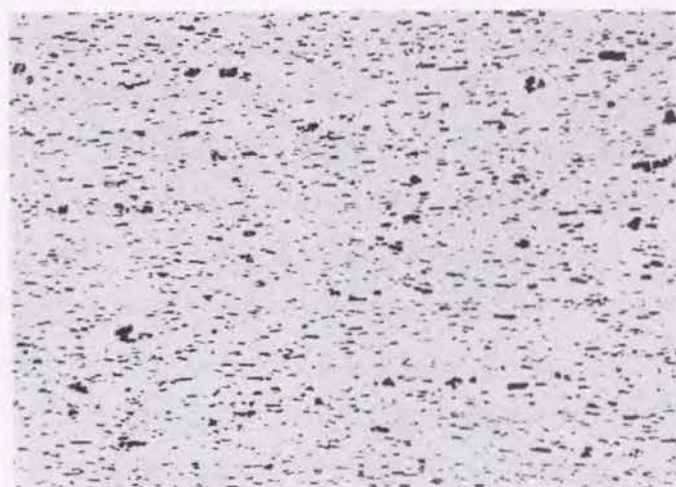
8090合金の従来プロセス材では、高温で引張試験すると圧延方向と圧延直角方向で伸びが著しく異なる。これに対し、本研究で明らかにした超塑性用押出材の製造条件を基礎に、圧延温度や圧延速度・圧下率を制御した新プロセス材では、伸びに関して、面内で異方性がほとんどなかった。その原因を考察するため、従来プロセスと新プロセスで製造した板を、ソルトバス中で773K×300s加熱し、その板面の偏光顕微鏡組織を比較した。これを図5-3-15に示す。なお、以下の新プロセス材には、連続鋳造鋳塊を用いて制御圧延した板について調べた。従来プロセス材では、鋳塊の結晶粒が伸ばされた状態で残存し、鋳塊の結晶粒が圧延方向に伸びているのがわかる。一方、新プロセス材では、鋳塊の結晶粒界はほぼ消失して、均一微細な結晶粒組織となっている。これらの従来プロセス材と新プロセス材について、板面の結晶粒径に及ぼす昇温速度の影響を図5-3-16に示す。従来プロセス材は、昇温速度が大きいと部分的であるが、結晶粒毎にあるいは結晶粒界で再結晶粒が成長しやすいことがわかった。図5-3-17は、従来プロセス材と新プロセス材の圧延のまま板の圧延直角方向を、773Kで300s保持後、ひずみ速度 $5.6 \times 10^{-3} s^{-1}$ で引張試験した時の、ひずみ量0.2と破断部での断面組織である。従来プロセス材では、ひずみ量0.2で再結晶粒の成長速度が元の結晶粒毎で異なっている。さらに、破断部近傍を観察すると、板厚中心付近の結晶粒成長が速く、結晶粒が粗大化してキャビティが生成しやすいことがわかる。従来プロセス材を圧延直角方向に引張試験すると、図5-3-3に示したように、変形中に形成される再結晶粒径が不均一になったが、この不均一は鋳塊の結晶粒毎に生じていて、鋳塊の結晶粒の残存と関連があるものと考えられる。圧延直角方向の超塑



a) 573 K



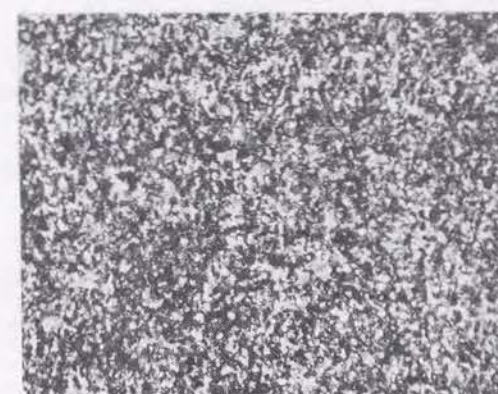
b) 623 K



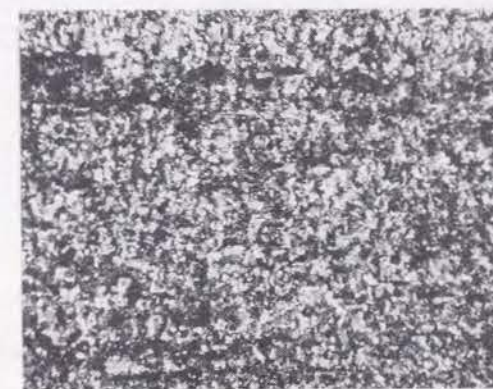
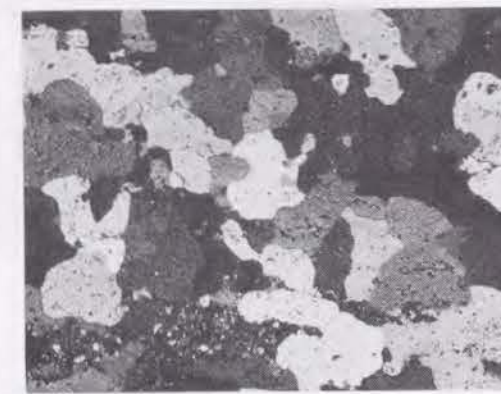
c) 673 K

50 μm

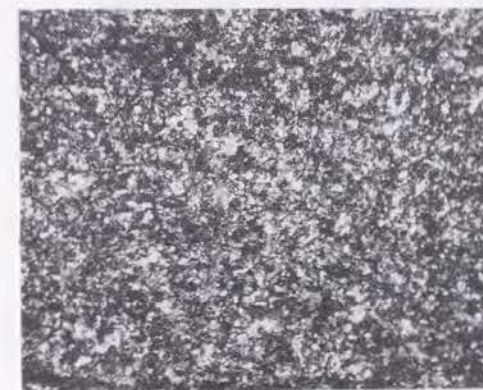
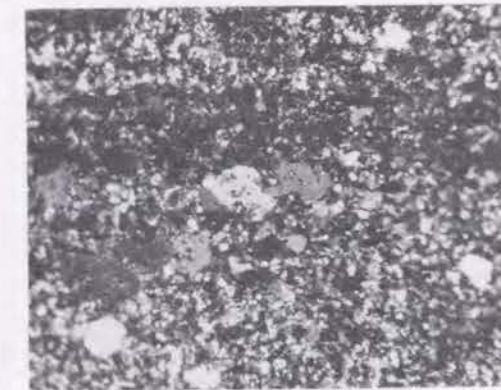
図5-3-11 2090合金の新プロセス材の超塑性特性に及ぼす圧延温度の影響



673 K 圧延

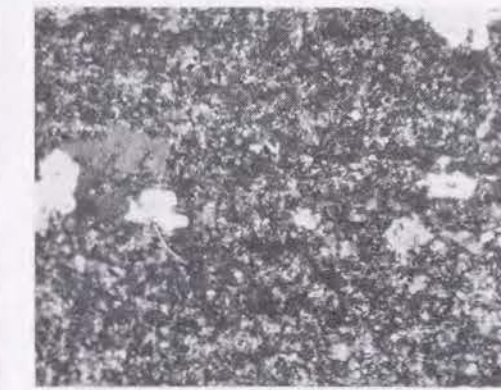


623 K 圧延



1 K/s

573 K 圧延



100 K/s

50 μm

図5-3-12 2090合金の新プロセス材のマイクロ組織に及ぼす圧延温度の影響

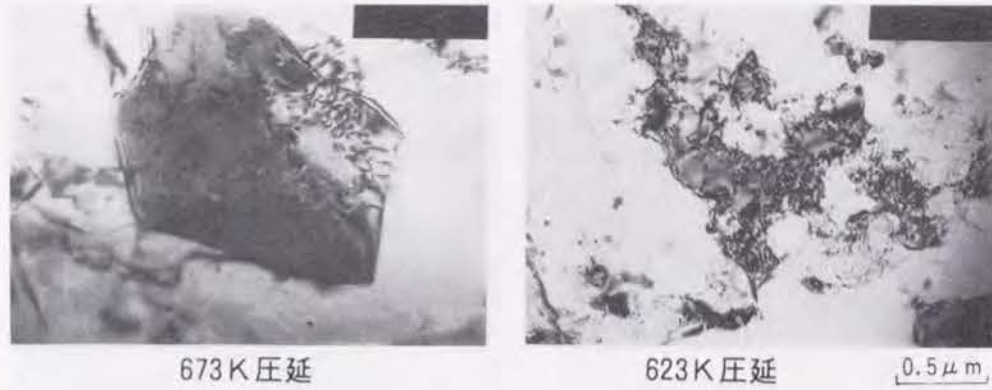
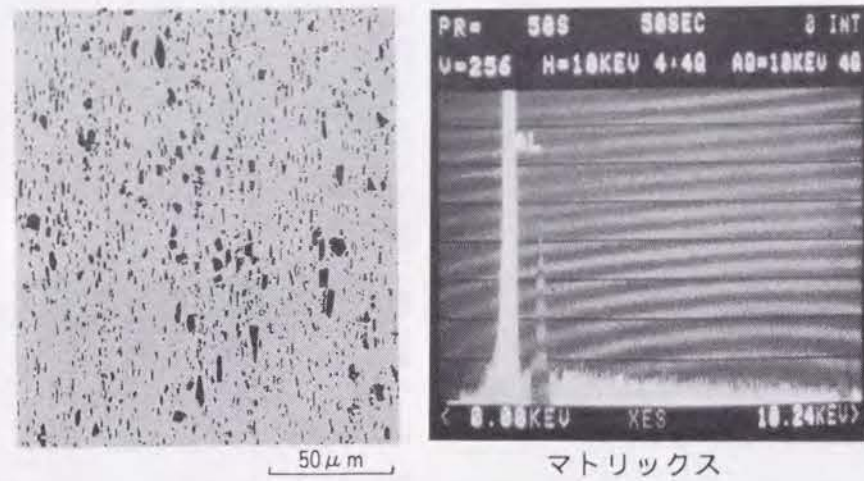
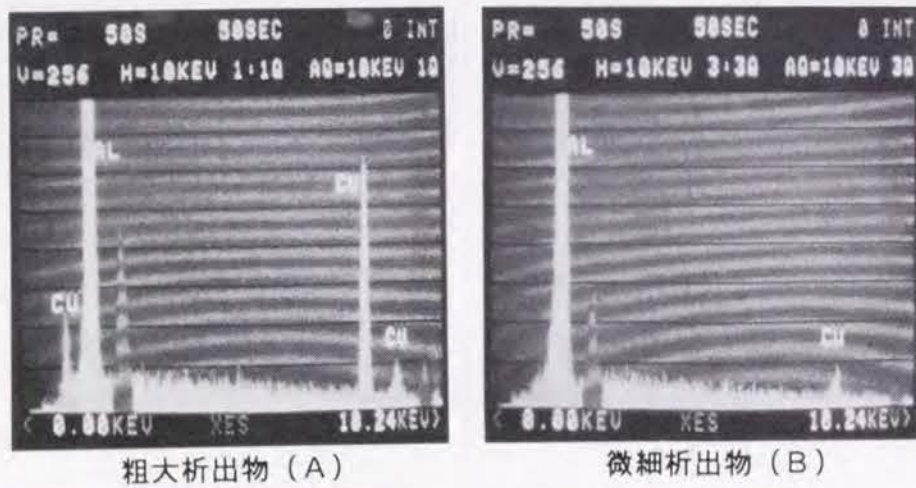


図5-3-13 2090合金の623Kと673Kでの圧延材の圧延ままのTEM組織



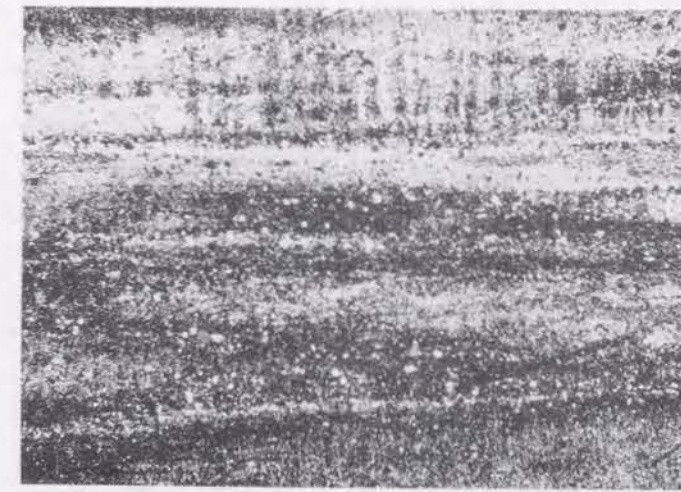
マトリックス



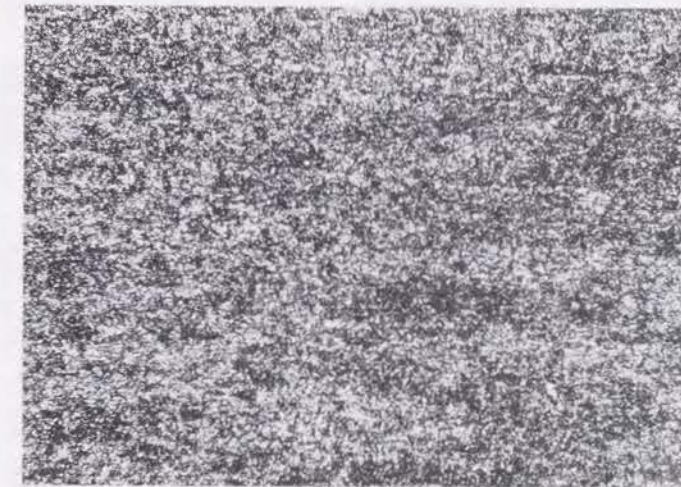
粗大析出物 (A)

微細析出物 (B)

図5-3-14 2090合金の623Kでの圧延材に観察された析出物のEDS分析結果



a) 従来プロセス材

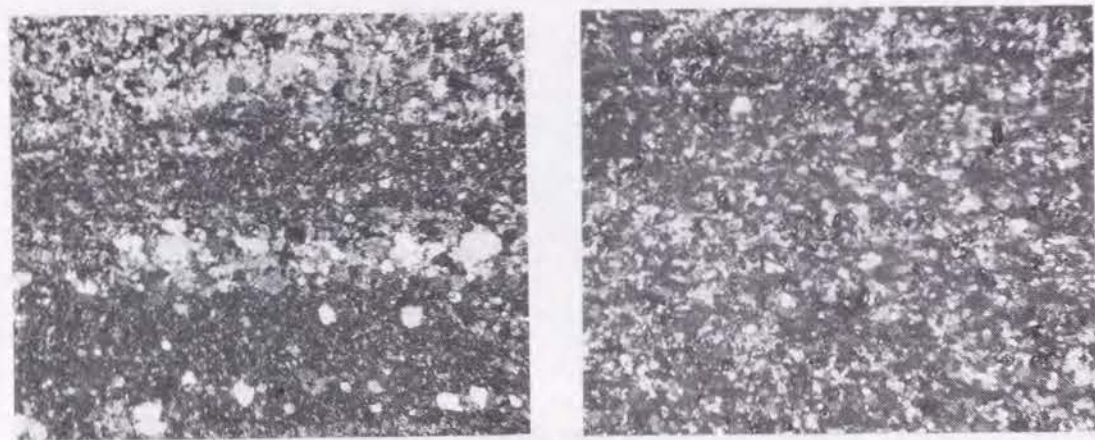


b) 新プロセス材

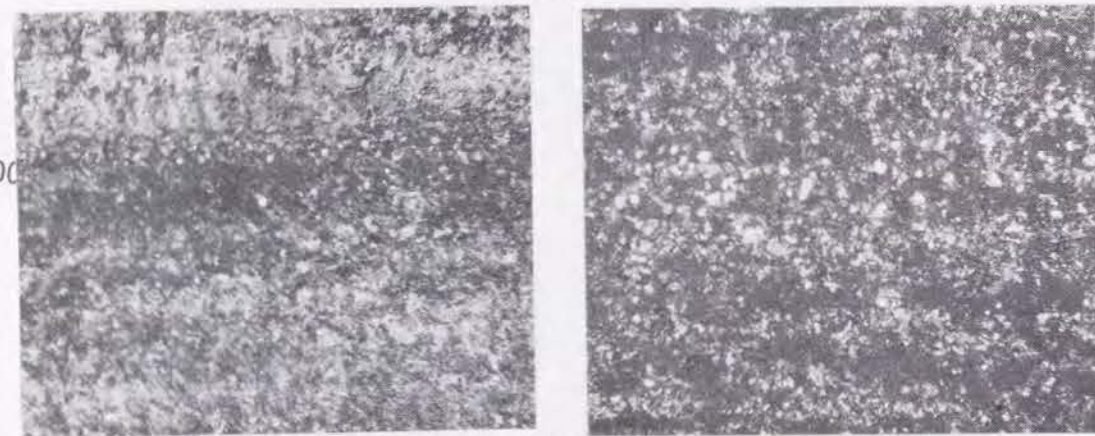
400 μm

図5-3-15 8090合金従来プロセスと新プロセスで製造した板の急速加熱後の板面の偏光顕微鏡組織の比較

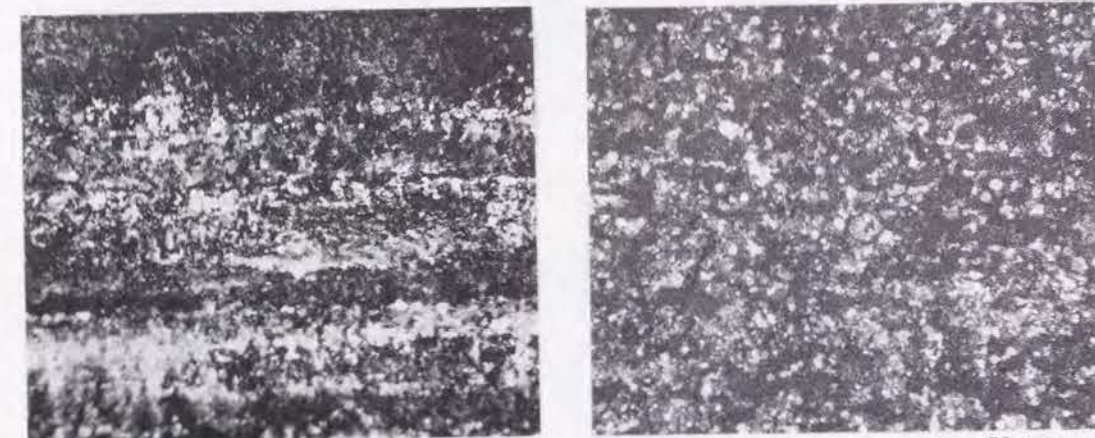
性変形時の板面の凹凸は、この不均一な再結晶に起因していると考えられる。板面の凹凸は圧延方向引張試験では生じないことから、変形による再結晶挙動が引張方向で異なっていることが推測される。



100 K/s



1 K/s



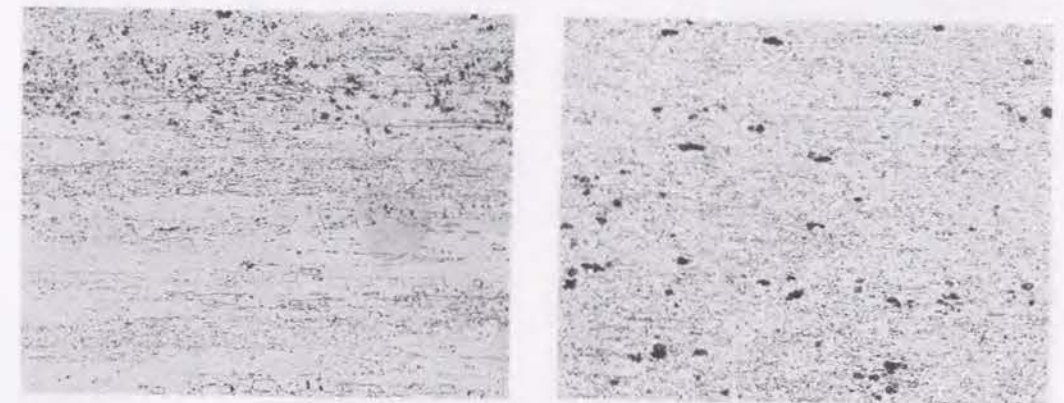
0.1 K/s

50 μm

従来プロセス材

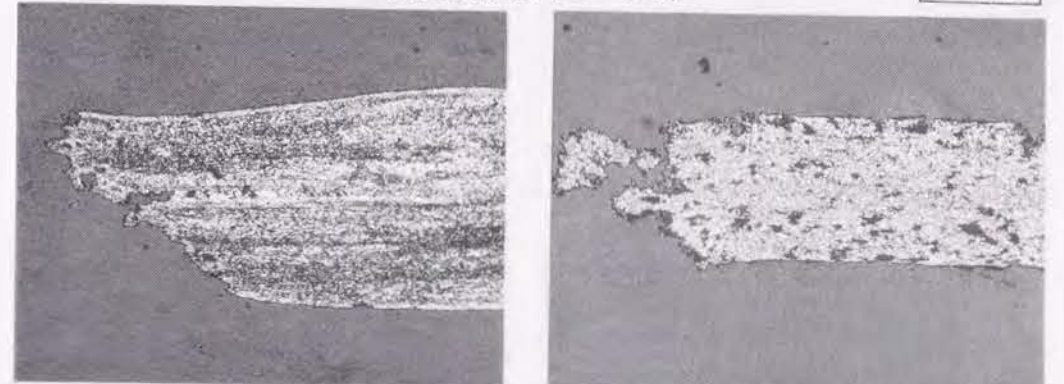
新プロセス材

図5-3-16 8090合金従来プロセス材と新プロセス材の板面の偏光顕微鏡組織に及ぼす昇温速度の影響 (板面, 773K×300sWQ)



高温変形後 (ε = 0.2)

100 μm



従来プロセス材

破断部

新プロセス材

200 μm

図5-3-17 8090合金の圧延直角方向での引張試験におけるひずみ量が0.2と破断部での断面組織

図5-3-18は、従来プロセス材と新プロセス材の圧延のままの断面の析出状態を示す。従来プロセスでは、数μm程度の粗い析出物と1μm以下の細かい析出物が、圧延方向に沿って交互に並んでいるのがわかる。これは、元の結晶粒毎に析出速度が異なるからと考えられる。これに対し、新プロセス材では、光学顕微鏡で確認できる範囲で、1μm以下の細かい析出物はほとんど見られず、1~10μm程度の粗い析出物が、ほぼ均一に存在していた。各プロセスの圧延時の導電率に大きな差はなかった。図5-3-19は、8090合金新プロセス材の圧延のままの板に観察された析出物のEDS分析結果である。この場合もマトリックスからは銅は検出されなかった。これらの析出物はT₂相と考えられる。図5-3-20は、従来プロセス材と新プロセス材の圧延のままのTEM組織である。新プロセス材の亜結晶の粒径は0.5μm以下で、従来プロセスに比べて細かいことがわかる。この新プロセス材の集合組織を図5-3-21に示す。板表面はいわゆる表面集合組織といわれるもので、中心部は圧延集合組織となっていた。これらの集合組織は、引張変形中も維持されていた。

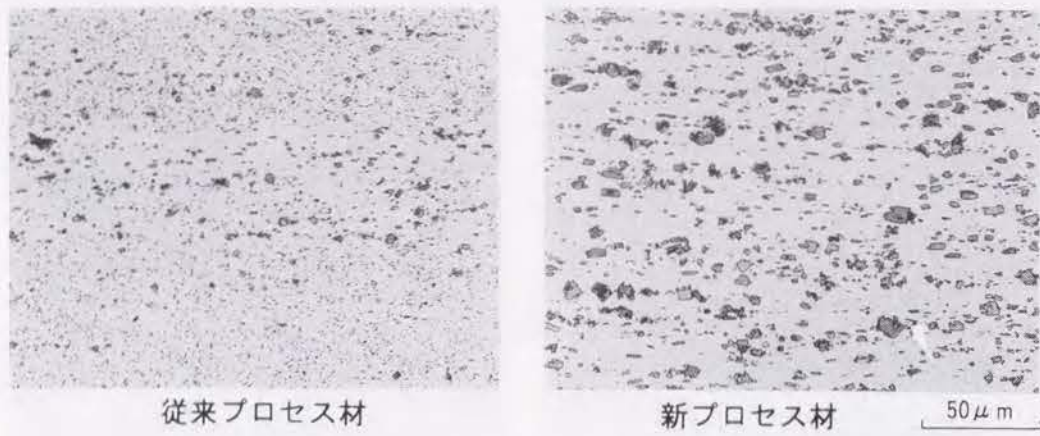
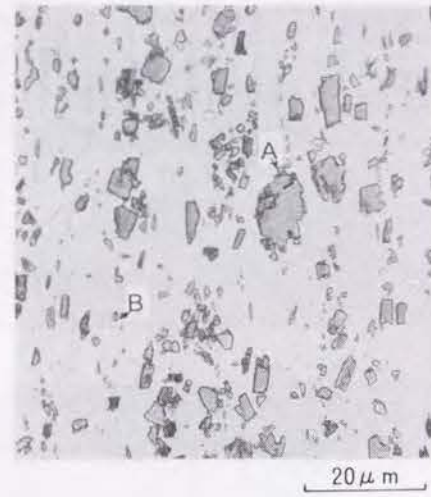
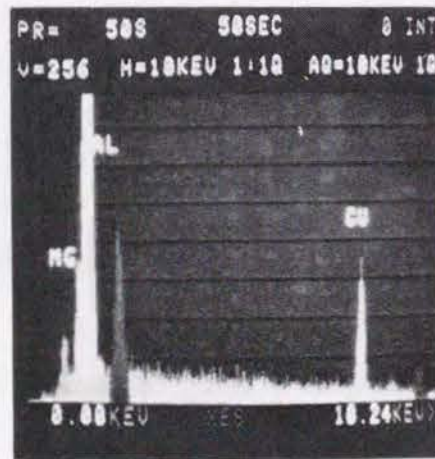


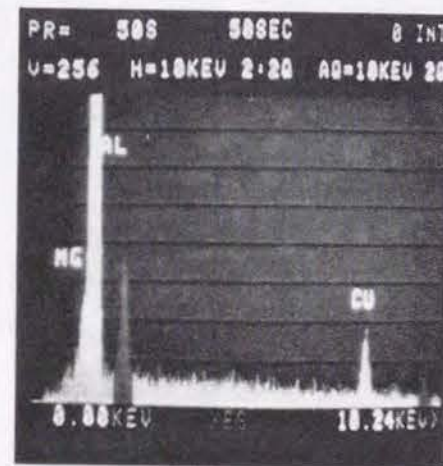
図5-3-18 8090合金従来プロセス材と新プロセス材の圧延のままの断面の析出状態



マトリックス



粗大析出物 (A)



微細析出物 (B)

図5-3-19 8090合金新プロセス材の圧延のままに観察された析出物のEDS分析結果

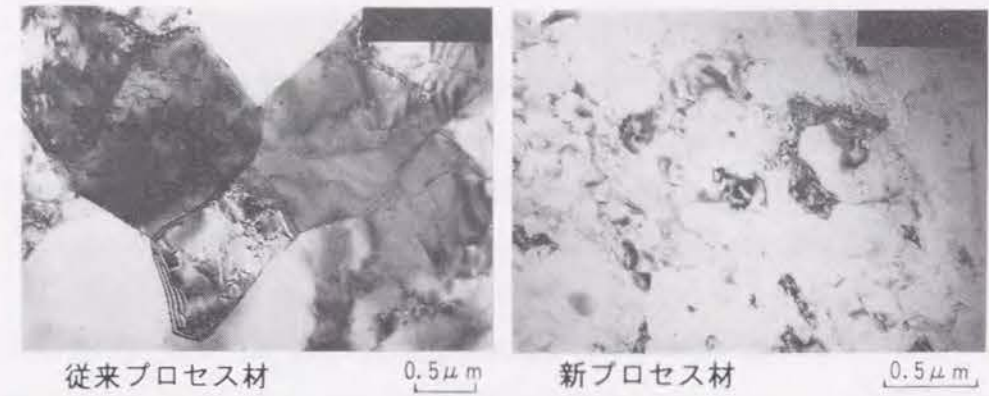


図5-3-20 8090合金従来プロセス材と新プロセス材の圧延のままのTEM組織

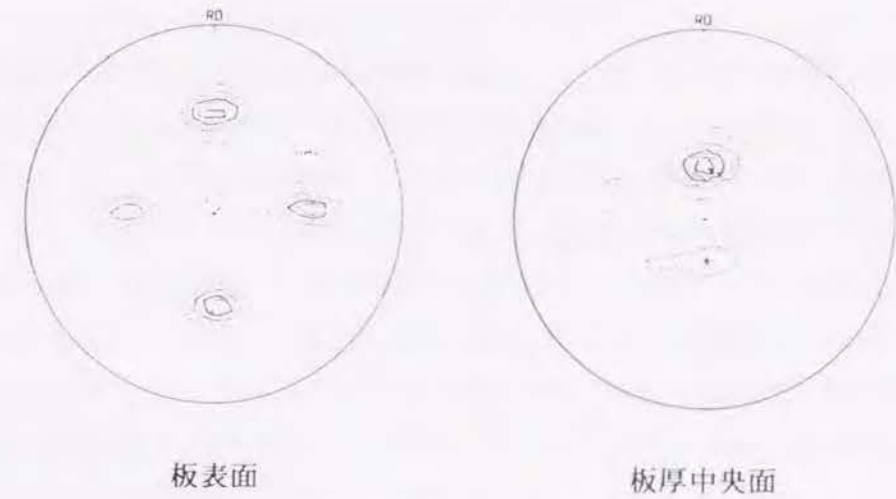


図5-3-21 8090合金新プロセス材の集合組織

以上のように、新プロセス材で鋳塊の結晶粒が消失したのは、第二相粒子の析出状態と熱間加工条件をコントロールすることにより均一な析出が生じて、この析出物のまわりに均一な下部組織、さらには、均一微細な結晶粒組織が形成されたためであり、その結果として伸びの異方性がなくなったと考えられる。

5.3.5 小 括

本研究では、超塑性伸びに関して従来の冷間圧延を行うプロセスでは異方性が生じるために、新しい加工熱処理プロセスを検討した。特に、押出材で得られた熱間加工条件をもとに、圧延温度と圧延のひずみ速度を一定に制御した温間圧延を試みた。この温間圧延材の超塑性特性を明らかにし、冷間圧延を行う従来プロセスとの比較し、異方性の原因を考察した。以下、得られた結果を要約する。

(1) 2090合金で、従来プロセスで発生しやすい熱間圧延割れを防止するために、溶質原子を固溶させて熱間圧延する方法と、予め析出させてから熱間圧延した方法の二つを試み、いずれの方法でも圧延割れは防止できた。また、いずれの方式の圧延でも冷間圧延を前提とした加工熱処理では、圧延直角方向の伸びが低く、伸びに異方性が生じることがわかった。特に、溶質原子を固溶させて熱間圧延した材料を、圧延直角方向に引張試験すると試験片表面には著しい凹凸が観察された。

(2) 8090合金の従来プロセスにおいて、冷間加工度が80%でも冷間圧延のままを高温引張試験すると、ひずみ速度 $1.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で優れた超塑性を示すことがわかった。しかしながら、8090合金も圧延直角方向の伸びが圧延方向に比べて小さく、伸びの異方性を示した。また、圧延直角方向の高温引張試験後の表面には著しい凹凸が観察された。

(3) 2090合金の新プロセス材では、低温の623Kで制御圧延した材料が、最も伸びの異方性も小さく、従来の冷間圧延材よりもさらに優れた超塑性を示すことがわかった。圧延温度が623Kよりも高くても低くても、高温に急速加熱すると、圧延方向に沿って部分的に再結晶しやすかった。圧延温度が623Kの時に形成される下部組織が、高温まで最も安定であることがわかった。623Kでの圧延材では、粗大な化合物が多数析出し、EDS分析により、マトリックスからは銅原子はほぼ排除されていることがわかった。マトリックスから固溶した溶質原子を十分析出させながら温間加工すると、高温まで安定な異方性の少ない下部組織が形成されるものと考えられる。

(4) 8090合金の593Kで制御圧延した新プロセス材は、超塑性に関して極めて異方性が小さく、引張温度773K、 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で、L、LT方向とも約1000%の伸びを示した。また、m値はピーク位置で0.5となり、従来プロセス材よりも大きくかつ高ひずみ速度側に位置している。さらに、連続鋳造鋳塊を用いかつ熱間鍛造加工後に制御圧延した板のm値は、L、LT方向ともにm値は0.58とさらに高い値を示すことがわかった。この超塑性板のT6処理後の室温での引張強さに関しても、ほぼ等方的であることがわかった。

(5) 8090合金新プロセス材の急速加熱処理後の組織は、鋳塊の結晶粒界がほぼ消失して、均一微細な結晶粒組織となっていた。従来プロセス材では、鋳塊の結晶粒が圧延方向に延ばされた状態で残存し、急速加熱後は元の結晶粒によっては結晶粒毎に、あるいは圧延方向に伸びた結晶粒界で再結晶粒が成長しやすいことがわかった。さらに、従来プロセス材では、肉厚方向で再結晶粒の成長速度が元の結晶粒毎で異なっていた。このような材料をLT方向に引張試験すると、キャビティ生成による伸びの低下や、表面の凹凸模様発生になるものと考えられる。新

プロセス材で鋳塊の結晶粒が消失したのは、第二相粒子の初期の析出状態と熱間加工条件をコントロールすることにより均一な析出物の分布が生じて、この析出物のまわりに均一な下部組織、さらには均一微細な結晶粒組織が形成されたためであり、その結果として伸びの異方性もなくなったと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 航空機部品、素材産業振興に関する研究調査 成果報告書, "Al-Li合金の超塑性材料開発・超塑性加工法の研究", No.105 (1987), No.205 (1988).
- 2) I. G. Palmer, W. S. Miller, D. J. Lloyd and M. J. Bull: *Al-Li Alloy III*, ed. by C. Baker et al., The Institute of Metals, (1986), 565.
- 3) K. Welpmann, H. Buhl, R. Braun and M. Peters: *4th Int. Al-Li Conf.*, ed. by G. Champier et al., J. de Physique, (1987), C3, 677.
- 4) 都筑隆之, 高橋明男: 軽金属, 39 (1989), 824.
- 5) 上城太一, 関根和喜, 松川 靖, 野口延夫: 日本金属学会誌, 36 (1972), 669.

5.4 総括

本章では、Al-Li系合金である8090合金に、7475合金で開発した加工熱処理法を適用し、その加工熱処理条件と超塑性特性の関係を明らかにし、この合金の超塑性の機構を金属組織の観点から考察した。上記の加工熱処理法では、冷間での圧延加工性に問題があるために、さらに新しい加工熱処理法を検討した。特に、加工熱処理の温度をAl-Li合金の第二相粒子の析出の観点から検討し、異方性を減少させる最適条件を明らかにした。以下に得られた成果をまとめる。

第一に、8090合金に7475合金で開発した加工熱処理法を適用した結果、鋳塊の均質化熱処理温度が793 Kで90%の冷間加工材は、773 K、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で高い伸びを示した。鋳塊均質化熱処理温度が低いと化合物や不純物が結晶粒界に残存しやすく、変形の比較的初期にキャビティが生成・合体しやすくなり伸びを低下させているものと考えられる。さらに、冷間加工度が低いと急速加熱時や高温変形時の昇温過程で結晶粒成長がしやすく、このようにして形成された結晶粒界には、冷却中や加熱中に析出のノーズを通過するため粒界析出を伴いやすい。このこともまた伸びの低下の原因になっているものと考えられる。

第二に、集合組織から圧延集合組織が超塑性変形後もあまり変化しないことから、この再結晶機構は初期の圧延集合組織を残したままの連続再結晶（その場再結晶）の特徴を有し、また再結晶粒は高温変形中に形成されるので動的再結晶機構により微細粒が形成されたと考えられる。この再結晶粒は一定の変形後でその結晶粒径を比較すると、超塑性の変形温度が低いほどまた変形速度が大きいほど微細になった。同時に、またこの微細になる条件では粒界析出も伴いやすいことがわかった。この粒界析出が最も少なくなる条件が最も伸びの大きい条件になるものと考えられる。

第三に、最適な熱間加工条件を、代表的な二種類のAl-Li-Cu-Mg-Zr系の8090合金とAl-Cu-Li-Zr系の2090合金の押出材で検討した結果、超塑性を示す押出温度は8090合金では593 Kの場合に対し、2090押出材は673 Kあるいは623 Kの場合に超塑性を示した。これは各合金の第二相の析出挙動、すなわち、8090合金では T_2 相 ($\text{Al}_2\text{Cu}(\text{Li},\text{Mg})_3$) が、2090合金では T_1 相 (Al_2CuLi) がこの押出温度近傍で最適なサイズ・分布で析出し、押出中に下部組成の形成を促進させるためと考えられる。

第四に、上記の条件で熱間あるいは温間加工を行い、冷間圧延で仕上げた超塑性板を評価したところ、超塑性変形で伸びに異方性が生じた。このため、超塑性伸びに関して異方性が生じにくいための新しい加工熱処理プロセスを検討した結果、8090合金の593 Kで加工温度と加工速度を制御して圧延した新プロセス材では、超塑性に関して極めて異方性が小さく、従来の冷間圧延によるプロセス材よりも大きなひずみ速度で大きな伸びが得られた。この超塑性板のT6処理後の室温での引張強さに関してもほぼ等方的であることがわかった。2090合金の新プロセス材では、低温の623 Kで制御圧延した材料が、最も伸びの異方性も小さく、従来の冷間圧延材よりもさらに優れた超塑性を示すことがわかった。

第五に、8090合金新プロセス材の急速加熱処理後の組織は、鋳塊の結晶粒界がほぼ消失して、

均一微細な結晶粒組織となっていたが、従来プロセス材では、鋳塊の結晶粒が圧延方向に伸ばされた状態で残存し、急速加熱後は元の結晶粒によっては、結晶粒毎にあるいは圧延方向に伸びた結晶粒界で、再結晶粒が成長しやすいことがわかった。新プロセス材で鋳塊の結晶粒が消失したのは、第二相粒子の析出状態と熱間加工条件をコントロールすることにより均一な析出が生じて、この析出物のまわりに均一な下部組織、さらには均一微細な結晶粒組織が形成されたためであり、その結果として伸びの異方性もなくなったと考えられる。

第6章 結 論

本研究の目的は、組織制御によりアルミニウム合金の機械的性質の向上をはかることにある。特に、アルミニウム合金の組織制御による機械的特性向上として以下の四点について検討した。

- (1) 不純物元素の制御による高延性化・高靱性化
 - (2) 遷移金属元素の微量添加による高強度・高靱性化
 - (3) 結晶粒の制御による超塑性特性の向上
 - (4) 下部組織の制御による超塑性特性の向上
- (1) 不純物元素の制御では、固溶した不純物は加工熱処理で単体あるいは化合物として粒内に析出させること、鑄造時の晶出物を減らすことで、延性、靱性を向上させることが可能であることがわかった。
- 第一に、固溶した不純物、特に固溶したケイ素を加工熱処理により転位セルなどの格子欠陥上に析出させ、かつ粒界移動で粒内に析出した状態にすれば、延性が向上することが本研究で明らかになった。さらに、加工熱処理の途中で固溶した鉄と結合させ金属間化合物として析出させる中間熱処理も、延性向上にとって重要であることがわかった。
- 第二に、高力アルミニウム合金では、鑄造時に生成する晶出物は、不純物元素である鉄やケイ素が主要な添加元素である銅やマグネシウムと結合した共晶系化合物であることが多い。これらの化合物は脆く圧延で分散するが、加工度の小さい厚板では加工熱処理後でも結晶粒界に残存し、き裂の伝播を容易にしていることがわかった。このため、不純物元素を減少させることで、晶出物の量を減らすことができ、靱性ならびに疲労き裂伝播抵抗は向上することが明らかになった。

(2) 遷移金属元素の微量添加の制御では、特にAl-Zn-Mg-(Cu)系高力アルミニウム合金におけるジルコニウム添加の効果についてクロム添加の場合と比較検討した

第一に、ジルコニウム添加で高力アルミニウム合金の強度や耐応力腐食割れ性を向上させることができた。約0.2%のジルコニウムの添加が最も効果的で、このジルコニウムを鑄塊の均質化熱処理で10~50nmのサイズで、かつ、0.1~0.5 μ mの間隔で分散させた場合が、強度が最も高くなった。この時の結晶組織は、圧延方向に伸びた繊維状組織になる。繊維状組織では、下部組織が発達し準安定相の析出が促進されて強度が高くなり、かつ大傾角の結晶粒ができにくいため応力腐食割れが伝播しにくく考えられた。

第二に、上記の繊維状組織はジルコニウムの析出によるものである。ジルコニウム系の析出物は、773K以下の比較的低温では準安定相のAl₃Zrが析出する。この析出物はマトリックスと整合性を有しやすいため、整合性を持たないクロム系析出物に比べて、高温からの冷却中にこの界面でMgZn₂や(AlZnMg)あるいは銅を含む平衡相が析出しにくく、焼入れ感受性が鈍感で、

焼入れ時の冷却が遅くても比較的高い強度が得られた。しかしながら、マトリックスと整合性を有すると、析出物近傍で塑性緩和が生じにくい。このため、破壊面で、クロム系化合物を有する合金に比べて、ディンプルが極めて少なく伸びが低くなりやすいことがわかった。また、ジルコニウムが添加されていると再結晶が抑制されるため、不純物の多い元の結晶粒界が残存しやすいことも延性や靱性を低下させる一因と考えられた。

(3) 結晶粒の制御による超塑性特性の向上では、工業的な観点から、加工熱処理法により7475合金の結晶粒を微細化する条件を明らかにし、その超塑性特性を調査した。また、その結晶粒微細化の機構を考察した。さらに、超塑性特性を向上させるための方法を検討した。

第一に、結晶粒微細化に関する基礎研究の結果、約1 μ mの粗大な第二相粒子を高温での熱処理あるいは徐冷中に析出させた後、70%以上の強加工度で冷間圧延を行い、さらに、急速に溶体化温度まで加熱することで、20 μ m以下の再結晶粒を得られることが明らかとなった。冷間加工度が90%では、10 μ m以下の結晶粒径となった。この加工熱処理法は現状の工業的な量産設備で対応が可能である。結晶粒径が微細であればあるほど、高温での伸びが大きくなるが、これはキャビティが発生しても合体しにくいことと関連があるものと考えられた。

第二に、再結晶粒微細化の機構は次のように考えられる。組織観察から、中間熱処理により粗大な第二相粒子を分散させることで冷間加工で均一な加工組織を得ることができ、その結果、均一な亜結晶粒などの下部組織が形成されることがわかった。この下部組織は、その後の昇温過程において、比較的低温では固溶していた亜鉛、マグネシウム、銅がこの下部組織上に析出するために亜結晶粒の成長が抑制され、さらに、溶体化温度のような高温に急速に加熱されることで、クロムの析出が促進されて再結晶粒の成長が抑制されるものと考えられた。

第三に、超塑性特性は、超塑性変形温度の773K近傍に加熱してこの温度で十分加熱処理しておくこと、伸びは向上することが明らかとなった。特に、予め超塑性変形前に高温で十分加熱処理しておくことが効果的であった。高温長時間加熱により超塑性特性が向上したのは、結晶粒界に存在する粗大析出物や不純物あるいは遷移金属系化合物が固溶、あるいは粒界移動で粒内析出とになり結晶粒界が清浄になり、超塑性変形時にキャビティの生成しにくくなったためと考えられた。

第四に、溶質原子を固溶させて冷間圧延した板を、再結晶温度以下の温間で数10%の予備加工を行うと、その後の超塑性変形では従来よりも一桁大きなひずみ速度で高い伸びが得られた。これは、圧延前に固溶していた溶質原子が、温間加工中に転位あるいは転位セル上に析出し下部組織の成長を抑制するために、温間加工で安定な下部組織(2~3 μ mの亜結晶粒)が形成され、超塑性変形時に10 μ m以下の微細粒となるためと考えられた。

(4) 下部組織の制御では、Al-Li合金の超塑性特性を向上させるための製造条件を明らかにし、この合金の超塑性の機構を金属組織の観点から考察した。さらに、超塑性特性を向上させるために、Al-Li合金の第二相の析出の観点から新しい加工熱処理法を検討し、特に、伸びの異方

性を減少させる最適条件を明らかにした。

第一に、代表的なAl-Li合金である8090合金に、7475合金で開発した加工熱処理法を適用すると、7475合金よりも大きなひずみ速度で高い伸びを示した。適切な鋳塊均質化熱処理温度と冷間加工度では、高温に加熱しても容易には再結晶せずに、高温での超塑性変形時に、冷間圧延時の集合組織を保持したままで、 $10\mu\text{m}$ 以下の微細粒が形成された。また、7475合金のように素材の製造の最終段階で加熱冷却により微細粒を形成させるのと異なり、高温で再結晶粒が形成されるために、加熱冷却過程での粒界析出もない。このために大きなひずみ速度で変形できるものと考えられた。

第二に、Al-Li-Cu-Mg-Zr系の8090合金とAl-Cu-Li-Zr系の2090合金の最適な熱間加工条件を押し出材で検討した結果、超塑性を示す押し出温度は8090合金では593Kの場合に対し、2090押し出材は673Kあるいは623Kの場合に超塑性を示した。これは各合金の第二相粒子の析出挙動、すなわち、8090合金では T_2 相 ($\text{Al}_2\text{Cu}(\text{Li},\text{Mg})_3$) が、2090合金では T_1 相 (Al_2CuLi) が、この押し出温度近傍で最適なサイズ・分布で析出し、押し出中に下部組成の形成を促進させるためと考えられた。

第三に、上記の条件で熱間あるいは温間加工を行い、冷間圧延で仕上げた超塑性板では超塑性変形で伸びに異方性が生じたが、8090合金の593Kで加工温度と加工速度を制御して圧延した温間圧延による新プロセス材では、超塑性に関して極めて異方性が小さく、従来の冷間圧延によるプロセス材よりも大きなひずみ速度で高い伸びが得られた。この超塑性板のT6処理後の室温での引張強さに関しても、ほぼ等方的であることがわかった。2090合金では、623Kで温間圧延した材料が最も伸びの異方性も小さかった。8090合金新プロセス材の急速加熱処理後の組織は、鋳塊の結晶粒界がほぼ消失して均一微細な結晶粒組織となっていたが、従来プロセス材では鋳塊の結晶粒が圧延方向に伸ばされた状態で残存し、急速加熱後はこの結晶粒界で再結晶粒が成長しやすく、この組織が伸びの異方性の原因になったものと考えられた。

以上の不純物、遷移金属元素、結晶粒、下部組織の四つの制御の観点から、展伸用アルミニウム合金の高延性、高靱性、高強度、超塑性を得るための組織制御法を明らかにしてきた。

高延性、高靱性を得るには、不純物量を規制して鋳造時の晶出物を減らすこと、あるいは、固溶している不純物を後の加工熱処理工程で単体あるいは化合物として粒内に析出させることが必要である。また、再結晶粒が微細粒であると延性は向上する傾向にあるが、この再結晶粒成長の抑制に利用する遷移金属としてはクロムが有効である。

高強度を得るには、再結晶を抑制するジルコニウム添加が有効である。ジルコニウム添加では下部組織が残りやすく、人工時効で析出が促進されるために高い強度が得られる。また耐応力腐食割れ性に優れ、焼入れ感受性が鈍感で厚肉材に適している特徴がある。しかしながら、延性・靱性の向上ではクロム添加ほど効果的でない場合が多い。ジルコニウム添加合金で延性・靱性の向上をはかるにはさらに適性な加工熱処理法の検討が必要である。

超塑性の向上では、まず第二相粒子の析出を利用して最適な加工熱処理条件により鋳造組織

を徹底的に消失させることが重要である。この過程で、再結晶粒を微細にするか、あるいは、安定な下部組織を形成して高温の超塑性変形時に微細粒にすることで超塑性特性を向上させることができる。再結晶させる場合には特に粒界析出や不純物の偏析を抑制して結晶粒界の清浄度を高めることが超塑性の向上に重要と考えられる。

謝 辞

本研究の論文の作成にあたり、終始御指導と御鞭撻を賜った京都大学工学部・長村光造教授に、また、有益な御助言を賜った山口正治教授ならびに牧正志教授に心から感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、終始深い御理解と御高配を賜った住友軽金属工業株式会社・専務取締役・技術研究所所長・佐藤史郎博士、同取締役・技術研究所副所長・馬場義雄博士、同技術研究所・金属材料研究部部長・永田公二博士、同金属材料研究部次長・土田信氏、同プロセス研究部次長・宇野照生博士の各位に謹んで深厚なる感謝の意を表します。

また、京都大学在学中より今日まで終始御指導して頂いた村上陽太郎京都大学名誉教授ならびに山本悟博士には心より御礼申し上げます。さらに、電子顕微鏡法に関して、御指導頂いた、故吉田博行博士、竹田真帆人博士、超塑性に関して、有益な御教示を頂いた大阪府立大学工学部・東健司助教授に厚く御礼申し上げます。

なお、本研究の大半は日本航空宇宙工業会の委託研究により実施したもので、研究の機会を与えて頂いた同工業会に、さらに、超塑性に関する共同研究を行った三菱重工業株式会社・名古屋航空宇宙システム製作所・研究部加工研究課・主務高橋明男氏、同課・主任都筑隆之氏に感謝の意を表します。

最後に、本研究の実験にあたり御協力を頂いた住友軽金属工業株式会社・技術研究所の森山勉氏、平野清一氏、熊谷正樹氏、田中宏樹氏、また、徳丸関男氏をはじめとする軽合金センター、物理センターならびに名古屋製造所の関係各位には厚く御礼申し上げます。

(1991年3月)

論文・技術報告書・解説一覧

論 文

1. 押出性のすぐれたAl-Zn-Mg系三元合金, 住友軽金属技報, **18** (1977), 68.
2. Recent Development of 7003 Extrusion Alloy, *Proceedings of the Second International Aluminum Extrusion Technology Seminar*, Atlanta, November, 15-17 (1977), Vol.1, 301.
3. すみ肉溶接された実用Al-Zn-Mg系合金厚板端面の応力腐食割れに関する研究, 軽金属, **28**, (1978), 57., 住友軽金属技報, **19** (1978), 95.
4. Al-Zn-MgおよびAl-Zn-Mg-Cu合金の強度と応力腐食抵抗の改善に及ぼすジルコニウムの役割, 軽金属, **31** (1981), 20., 住友軽金属技報, **22** (1981), 42.
5. The Role of Zirconium to Improve Strength and Stress-corrosion Resistance of Al-Zn-Mg and Al-Zn-Mg-Cu Alloys, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, **23** (1982), 620.
6. 高靱性アルミニウム合金の機械的性質と微量元素の役割, 軽金属, **34** (1984), 689. 住友軽金属技報, **25** (1984), 221.
7. 航空機用7075合金薄板の連続焼入れに関する研究, 住友軽金属技報, **25** (1984), 16.
8. 航空機用2024合金薄板の連続熱処理に関する研究, 住友軽金属技報, **25** (1984), 153.
9. 核融合用Al-Mg-Li合金の研究, 軽金属, **35** (1985), 197.
10. Development of Low Activation Al Alloys for D-T Burning Fusion Device, *Journal of Nuclear Materials* **122 & 123** (1984) 845.
11. Development of Low Activation Al Alloys for D-T Burning Fusion Device., *Fabrication and Characterization of A Large Plate*, *Journal of Nuclear Materials* **133 & 134** (1985) 897.
12. Grain Refinement and Superplasticity of a High Strength Aluminum Alloy, *Grain Boundary Structure and Related Phenomena*, *Proceedings of JIMIS-4*, Supplement to *Transactions of the Japan Institute of Metals*, (1986), 875., 住友軽金属技報, **27** (1986), 127.
13. Development of Fine-grained 7075-O Sheet for Aircraft Taper Rolled Stringer: *Aluminum Alloys-Physical and Mechanical Properties*, EMAS (1986), 371.
14. The Effect of Grain Boundary Precipitation on the Superplasticity of Al-Li Alloys, *Journal de Physique*, Colloque C3, Supplement au n 9, 48 (1987), C3-269.
15. Superplasticity of Al-Li Alloys, *ALUMINUM-LITHIUM ALLOYS*, ed.by T.H. Sanders Jr. and E. A. Starke Jr., *Proceedings of the Fifth International Aluminum-Lithium Conference*, MCEP, (1989), 179.

- 1 6. Quench Sensitivity in Al-Li Based Alloys, *ALUMINUM-LITHIUM ALLOYS*, ed. by T. H. Sanders Jr. and E. A. Starke Jr., Proceedings of the Fifth International Aluminum-Lithium Conference, MCEP, (1989), 335., 住友軽金属技報, **30** (1989), 59.
- 1 7. 工業用純アルミニウムの延性に及ぼすSiの析出の影響, 軽金属, **39** (1989), 184.
- 1 8. Al-Li系合金の超塑性特性に及ぼす熱間加工条件の影響, 軽金属, **39** (1989), 817.
- 1 9. Superplasticity of Aluminum Alloys, Proc. 1st Japan International SAMPE Symposium, Nov. 28, Dec. 1. (1989), 237., 住友軽金属技報, **31** (1990), 41.
- 2 0. 7475合金の結晶粒微細化に及ぼす第二相粒子と溶質原子の役割, 軽金属, 投稿中.
- 2 1. 超塑性7475合金の工業的加工熱処理法と超塑性, 軽金属, 投稿中.
- 2 2. 7475合金の超塑性特性向上に及ぼす高温予備加熱の影響, 軽金属, 投稿中.
- 2 3. 7475合金の下部組織形成による超塑性特性の向上, 軽金属, 投稿中.

技術報告書

1. 7050系押出材の研究, 高靱性アルミニウムの開発に関する研究, 革新航空機技術開発に関する研究調査成果報告書, 日本航空宇宙工業会, **No.506** (1981)107.
2. 7475系圧延材の研究, 高靱性アルミニウムの開発に関する研究, 革新航空機技術開発に関する研究調査成果報告書, 日本航空宇宙工業会, **No.603** (1982) 77.
3. 7150系厚板の研究, 高靱性アルミニウムの開発に関する研究, 革新航空機技術開発に関する研究調査成果報告書, 日本航空宇宙工業会, **No.702** (1983) 207.
4. 高純度アルミニウムと航空機材料, 高純度アルミニウムの製造と用途開発, 第25回シンポジウム, 軽金属学会 (1984) 62.
5. 高靱性アルミニウム合金7150と7475の特徴と諸性質の比較, 高強度・高靱性アルミニウム合金の諸性質, 軽金属学会 研究委員会 研究部会報告書 **No.13** (1985) 2
6. 航空機用7050合金押出材の諸特性, 住友軽金属技報, **25** (1984), 118.
7. 超塑性高力アルミニウム合金の開発および一体化加工法の研究, 革新航空機技術開発に関する研究調査 成果報告書, 日本航空宇宙工業会, **No.802** (1984), 1.
8. 超塑性高力アルミニウム合金の開発および一体化加工法の研究, 革新航空機技術開発に関する研究調査 成果報告書, 日本航空宇宙工業会, **No.901** (1985), 1.
9. 超塑性高力アルミニウム合金の開発および一体化加工法の研究, 革新航空機技術開発に関する研究調査 成果報告書, 日本航空宇宙工業会, **No.6001** (1986), 1.
- 1 0. アルミニウム系超塑性材料, 塑性と加工, **27** (1986), 333.
- 1 1. Al-Li系合金の超塑性, リチウムを含むアルミニウム合金, 第28回シンポジウム軽金属学会, (1986) 62.
- 1 2. Al-Li合金の超塑性材料開発及び超塑性加工法の研究, 航空機部品・素材産業振興に関

する研究調査成果報告書, No.105 (1987), 1.

- 1 3. Al-Li合金の超塑性材料開発及び超塑性加工法の研究, 航空機部品・素材産業振興に関する研究調査成果報告書, No.205 (1988), 1.
- 1 4. Al-Li合金の超塑性材料開発及び超塑性加工法の研究, 航空機部品・素材産業振興に関する研究調査成果報告書, No.307 (1989), 1.
- 1 5. Al-2.5%Li系合金の焼入れ感受性, Al-Li合金 軽金属学会 研究委員会 研究部会報告書 No.21 (1989) 18.

解 説

1. アルミニウム材料, 金属表面技術, **31** (1980), 266.
2. 最近の航空機用アルミニウム合金, 住友軽金属技報, **21** (1980), 123.
3. 難加工アルミニウム合金およびその二, 三の加工実例, 塑性と加工, **19** (1978), 261., 住友軽金属技報, **23** (1982), 21.
4. 時効硬化性アルミニウム合金の粒界脆化とその防止, 軽金属, **31** (1981), 195.
5. 分析電子顕微鏡とその応用, 住友軽金属技報, **23** (1982), 192.
6. アルミニウム合金の粒界破壊, 日本金属学会会報, **22** (1983), 115., 住友軽金属技報, **24** (1983), 141
7. 自動車ボディシート用アルミニウム合金の最近の動向, 住友軽金属技報, **27** (1986) 198.
8. 超塑性合金, 最近の機能性材料とその応用, 日本金属学会東海支部, (1987) 17.
9. 超塑性アルミニウム合金とその成形方法, 電工技術, **35** (1987), 113.
- 1 0. 航空機用アルミニウム合金の最近の研究 その2. 超塑性合金とその成形, 住友軽金属技報, **29** (1988), 58.
- 1 1. Al-Mg系合金, 軽金属, **38** (1988), 496.
- 1 2. 第5回Al-Li合金国際会議に出席して, 軽金属, **39** (1989), 584.
- 1 3. 第5回Al-Li合金国際会議帰朝報告, アルトピア (1989) 8月号, 29.
- 1 4. アルミニウムの熱処理, 軽金属, **39** (1989), 587.
- 1 5. 高比強度合金, 新素材, **1** (1990-2), 19.

そ の 他 (論文で発表したものは除く)

1. アルミニウム合金の粒界破壊, 日本金属学会昭和59年度秋期 (第95回) 大会シンポジウム講演, S1・18, (1984), 65.
2. Al-Li合金の機械的性質に及ぼす熱間加工条件の影響, 第72回春期大会講演概要, 軽金属学会, (1987), 149.

3. 低温焼鈍した工業用純アルミニウムの延性について, 第70回春期大会講演概要, 軽金属学会, (1986), 89.
4. 焼鈍された工業用純アルミニウム板の延性に及ぼす加熱速度の影響, 第71回秋期大会講演概要, 軽金属学会, (1987), 123.
5. 低温焼鈍した工業用純アルミニウムの加工硬化性, 第73回秋期大会講演概要, 軽金属学会, (1988), 61.
6. 高力アルミニウム合金の超塑性, 材料とプロセス, 第116回秋季講演大会, 日本鉄鋼協会, 5 (1988), 1313.
7. 高力アルミニウム合金の超塑性, 関西支部第66期定期総会講演会, 講演論文集, 日本機械学会関西支部 (No.914-1) (1991), 10.