温間圧延による7475系アルミニウム合金板材の 結晶粒微細化*

箕田 正**・田中 宏樹**
渋谷 和久**・吉田 英雄**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 51, No. 12 (2001), pp. 651-655

Grain refinement of 7475 based aluminum alloy sheet by warm rolling*

Tadashi MINODA**, Hiroki TANAKA**
Kazuhisa SHIBUE** and Hideo YOSHIDA**

The effect of transition element on grain refinement of 7475 aluminum alloy sheet produced by warm rolling was investigated. The alloy which contains zirconium instead of chromium showed ultra fine structure with stable subgrain structure after warm rolling at 350°C, followed by solution heat treatment at 480°C. The average size of subgrains was about 2 μm in diameter. Furthermore, it became clear that zirconium in solution has the effect of stabilizing subgrains. That is, fine Al₃Zr compounds precipitate during warm rolling, inhibit recrystallization and stabilize subgrains. While, in the case of the 7475 alloy with only chromium, recrystallization occurs during warm rolling, because chromium-bearing compounds precipitate in relatively large size and they have less effect of inhibiting recrystallization. Moreover, the alloy containing both chromium and zirconium showed a duplex structure with recrystallized grains and subgrains.

(Received April 2, 2001)

Keywords: super metal, warm rolling, Al-Zn-Mg, grain refinement, transition element

1. 緒 言

Al-Zn-Mg-Cu 系合金は、実用アルミニウム合金の中で最高強度を有することから、航空機や自動二輪車等の構造材として広く用いられている。本系合金において、高強度を保ちながら靱性や耐食性を向上させるには、組織の微細化が有効であると考えられ、これまで様々な加工熱処理法が開発されてきた^{1)~4)}。本系合金は時効硬化型であるため、通常450~490°Cの高温で溶体化処理を行うが、冷間圧延板の場合、ここで再結晶が起こる。そのため著者らは以前の研究において、溶体化処理前の高ひずみ蓄積による再結晶粒微細化を検討し、冷間圧延前に第2相粒子と固溶元素をバランスよく存在させ、せん断帯やマイクロバンドと、第2相粒子を再結晶核生成サイトとして利用することにより、常温圧延で7 μmの平均結晶粒径が得られることを明らかにした^{5),6)}。しかし、さらに結晶粒の微細化を行うには、他のメカニズムを応用する必要がある。

そこで本研究では、温間圧延を行うことで変形転位組織の回復を通してサブグレイン形成を促し、固溶元素の析出によってサブグレイン組織を安定化させれば微細組織が形成され则认为、温間圧延による結晶粒微細化を目的として、7475合金をベースに遷移元素の影響を検討した。

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%)

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al
A	0.03	0.03	1.53	Tr.	2.47	0.21	5.74	0.03	Tr.	Bal.
B	0.04	0.04	1.59	Tr.	2.51	0.21	5.74	0.03	0.15	Bal.
C	0.02	0.03	1.64	Tr.	2.40	Tr.	5.55	0.03	0.17	Bal.

2. 実験方法

温間圧延によるサブグレインの形成および安定化を検討するにあたり、7475合金をベースとして遷移元素の影響を調査した。供試材として、Table 1に示すように、7475合金をベースに遷移元素を、(A) Cr 単独添加、(B) Cr+Zr 複合添加、(C) Zr 単独添加とした3種類を用いた。CrおよびZr添加量は、 casting時に粗大化合物が晶出しないよう、Cr量を0.20 mass%, Zr量を0.15 mass%になるように添加した。製造条件をTable 2に示す。これらの合金を半連続铸造法によって直径90 mmの丸棒状インゴットに铸造し、得られたインゴットを100 mm長さに切断した。切断後、大気炉によって470°C-10 hの均質化処理を行った後、350°C-10 hの熱処理を行い、さらに250°Cで厚さ40 mmまで鍛造を行った。そして厚さ30 mmまで面削を行った後、100×100 mmに切断し、

* 軽金属学会第99回秋期大会（平成12年11月）にて一部発表。

** 住友軽金属工業株式会社研究開発センター（〒455-8670 愛知県名古屋市中区千代3-1-12）。Research & Development Center, Sumitomo Light Metal Industries, Ltd. (3-1-12, Chitose, Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi 455-8670)。

Table 2 Processing conditions for the specimens

Process	Condition
Casting	DC, $\phi 90$ mm $\times$ 100 mm
Homo.	470°C–10 h (FC)
Heat treatment	350°C–10 h (FC)
Forging	250°C, 40 mm thick
Machining	$t 30 \times w 100 \times 100$ mm
Warm rolling	350°C, Reheating for 30 min before every pass 16 passes for 0.8 mm thick
Heat treatment	350°C–30 min
SHT	480°C–5 min (WQ)

FC : Furnace Cooling

WQ: Water Quench

Fig. 1 Optical microstructures after solution heat treatment. The thickness of the samples are 1.2 mm for the micrographs in the left column and 0.8 mm for those in the right.

350°Cで温間圧延を行った。このとき、350°Cに昇温保持した大気炉を用い、パスごとに30分間の再加熱を行った。圧延は厚さ1.2 mm, 0.8 mm まで行い、圧延後に350°C–30 minの熱処理を行った後、さらに塩浴炉で480°C–5 minの溶体化処理を行い、常温で水焼入れを行った後、組織観察に供試し、板表面の偏光光学顕微鏡組織観察を行った。

また、サブグレイン形成のメカニズムを検討するにあたり、Zr 固溶成分がサブグレイン形成に及ぼす影響を検討するため、鋳塊 C を用いて470°C–100 hの均質化処理を行い、その後は Table 2 に示す条件で加工を行った。また鋳塊 A～C を用い、470°C–1 hの均質化処理後、350°Cで鍛造を行った。さらにこれを350°Cで0～100 hの熱処理を行うことによって遷移元素の析出状態を変化させた。ただし、熱処理のままで

Fig. 2 L-ST cross section of the warm rolled sheet of alloy C after solution heat treatment (0.8 mm thick).

Fig. 3 Temperature changes of the sheets of alloy C with different thickness before and after warm rolling.

は主要元素である Zn, Mg, Cu の析出物も形成されていることから、これらを再固溶させるため、470°C–5 min の溶体化処理を塩浴炉を用いて行い、水焼入れを行って供試材とした。得られた供試材について、シグマテスターによる導電率測定を行い、遷移元素の固溶量変化を概算した。さらに透過電子顕微鏡による組織観察を行い、サブグレイン形成メカニズムを考察した。このとき透過電子顕微鏡は日本電子製 JEM-200CX を用い、加速電圧200 kV で観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 溶体化処理後のミクロ組織

供試材 A～C について、溶体化処理後の光学顕微鏡組織を Fig. 1 に示す。Cr 単独添加材 A には未再結晶サブグレイン組織はほとんど観察されず、全面再結晶組織が観察される。これに対し、Cr+Zr 複合添加材 B はサブグレイン組織と再結晶組織の混在組織が観察される。さらに、Zr 単独添加材 C ではほぼ全面サブグレイン組織が観察されるが、板厚0.8 mm では再結晶粒の混在も認められる。ただし、このときの L-ST 断面光学顕微鏡組織を Fig. 2 に示すが、再結晶粒は表層から約100 μm の範囲でのみ形成されており、それより内部では全面サブグレイン組織が形成されている。Zr 単独添加材 C の温間圧延前後における試料温度測定結果を Fig. 3

Fig. 4 Transmission electron micrograph of the sheet of alloy C with 1.2 mm thick after solution heat treatment.

Fig. 5 Optical microstructures of the warm rolled samples before solution heat treatment.

に示す。圧延ロールが常温であるため、板厚が小さくなるとロールへの抜熱が大きくなり、圧延後の材料温度低下量が増大する傾向がみられる。特に板厚0.8 mmの場合には170°C程度まで低下し、回復が不十分になるために、表層付近では再結晶粒の混在が発生したと考えられる。また、Zr単独添加材Cの板厚1.2 mm材について、透過電子顕微鏡組織をFig. 4に示すが、1~2 μm程度のサイズのサブグレイン組織が観察される。このように、遷移元素としてZrを単独添加し、350°Cで温間圧延することによって、溶体化処理後も安定なサブグレイン組織を保持することが可能となった。

3.2 サブグレイン組織の安定性に及ぼす遷移元素の役割

Cr単独添加では再結晶組織が得られ、Zr単独添加材ではサブグレイン組織が得られた。板厚1.2 mmのサンプルについて、溶体化処理前のL-LT面の光学顕微鏡組織をFig. 5に示すが、Cr単独添加材（合金A）ではすでに比較的大きな再結晶粒が観察され、Zr単独添加材（合金C）では観察されない。また、Cr+Zr複合添加材（合金B）ではCr単独添加材と同様、比較的大きな再結晶粒が観察され、温間圧延および再加熱時の再結晶を抑制することがサブグレイン組織を得るのに重要であることがわかる。CrとZrの添加効果の違いは、それぞれの固溶析出挙動の違いによるものと考えられる。鋳塊C（Zr単独添加材）について、均質化処理を470

Fig. 6 Optical microstructure of alloy C after solution heat treatment. Homogenization heat treatment was carried out at 470°C for 100 h.

Fig. 7 Transmission electron micrographs of the forged samples after solution heat treatment. The micrographs in the left column were not heat treated at 350°C and those in the right were heat treated at 350°C for 100 h before solution heat treatment.

°C-100 hの長時間に変更した場合に、温間圧延で得られた板材の溶体化処理後の光学顕微鏡組織をFig. 6に示す。470°C-10hの結果と異なり、全面再結晶組織が得られた。堀らによって、Al-0.22 mass%Zrを450°Cで135 h熱処理すると、L1₂構造のAl₃Zr準安定相の析出が起こることが報告されている⁷⁾。温間圧延前にZrの固溶量が減少することによって、サブグレインの安定性が低下したと考えられる。さらに、Cr単独添加材AおよびZr単独添加材Cについて、350°Cで鍛造後、350°Cで0 hおよび100 hの熱処理を行い、470°C-5 min (WQ)の溶体化処理を行った。そのときの透過電子顕微鏡組織をFig. 7に示す。Cr単独添加材では350°C-0 hでも粒界および粒内に0.1 μm以下のサイズの析出物が多数分散しており、350°C-100 h熱処理材では、これらが最大0.2 μm程度まで粗大化している。これら析出物の電子線回折によるパターン解析結果の一例をFig. 8に示すが、Al₁₈Cr₂Mg₃ (D0₂₃, a = 14.53 × 10⁻¹⁰ m)に一致した。このことから、Cr単独添加材では、初期段階からE相 (Al₁₈Cr₂Mg₃)の析出が起こっており、350°C保持においてこれらが成長するも

Fig. 8 Transmission electron micrographs and selected area diffraction patterns of the forged samples after solution heat treatment. Precipitation heat treatments were carried out at 350°C for 100 h before solution heat treatment. Note that the precipitate of Alloy A is identified as E phase and the one of Alloy C is identified as L_{12} structure.

のとみられる。これに対し、Zr 単独添加材の場合には、Fig. 7 にみられるように、350°C-0 h では0.1 μm 以下のサイズの析出物が観察され、350°C-100 h では0.2 μm 程度まで粗大化しているが、いずれも Cr 単独添加材に比べると圧倒的に析出物の数は少ない。Fig. 8 に示すように、Zr 単独添加材に

Fig. 9 Change of electrical conductivity and decrease of solute Cr (Alloy A) and Zr (Alloy C) concentration after heat treatment at 350°C.

おける析出粒子は準安定相の Al_3Zr (L_{12} , $a = 4.05 \times 10^{-10}$ m) に一致する。このことから、Zr 単独添加材の場合には、初期段階での Al_3Zr の析出量が少なく、350°Cの保持によって徐々に析出と粒成長が進行することが推測される。それぞれの溶体化処理後について、導電率測定を行い、さらに導電率変化量がすべて Cr あるいは Zr の析出によるものと単純に仮定し、それぞれの固溶減少量を概算した。このとき、Cr および Zr の固溶量と体積抵抗率の係数は、

$$Cr: 7.70 \mu\Omega/\text{at } \%$$

$$Zr: 5.85 \mu\Omega/\text{at } \%$$

をそれぞれ用いた⁸⁾。導電率測定値および固溶減少量を Fig. 9 に示す。100 h まで熱処理を行った場合の析出量は、Cr 単独添加材では0.04 mass% (0.02 at%)、一方 Zr 単独添加材では0.07 mass% (0.02 at%) である。原子%で考えれば同程度の析出が起きているといえる。しかし、鈴木らによれば、回復のみが起った未再結晶領域では、 L_{12} 構造の Al_3Zr は母相と整合であるのに対し、E 相 ($Al_{18}Cr_2Mg_3$) は母相と非整合であることが報告されている⁹⁾。したがって、析出粒子と母相との整合性の違いによって、サブグレインの安定性に差が生じたと考えられる。

3.3 サブグレイン組織の形成過程

Cr 単独添加材と Zr 単独添加材のサブグレイン形成過程は次のように推測される。温間圧延を行うことによって材料中に加工転位が導入されるが、温間圧延直後あるいは圧延パス

Fig. 10 Schematic drawings representing the models for the inhibiting effects of chromium and zirconium on recrystallization.

間の再加熱中に、回復あるいは再結晶が起ころうとする。しかし、母相と整合な微細化合物が存在すれば再結晶が抑制され、変形転位組織の回復が起こり、結果としてサブグレインが形成される。形成されたサブグレインの境界は、微細化合物によって安定化される。Cr 単独添加材の場合には、Cr 系化合物が均質化処理ですでに粗大に析出し、温間圧延中はこれら Cr 系化合物の成長が起こり、さらに Cr 系化合物は母相と非整合なため、それらによる再結晶抑制効果はさほど期待できず、Fig. 10に模式的に示すようにサブグレインを安定化させられず、比較的粗大に再結晶する。一方、Zr 単独添加材は均質化処理中の析出が少量微細であり、さらに温間圧延中にも微細に析出し、Zr 系化合物 Al_3Zr が母相と整合であるために、再結晶抑制効果が大きく、サブグレインの安定化が起こる。Cr + Zr 複合添加の場合には、温間圧延中の Zr 系化合物の均一微細析出が阻害されているために、再結晶組織とサブグレイン組織の混在組織が得られたと推測されるが、詳細なメカニズムは検討の余地がある。

4. 結 言

7475合金をベースとして、温間圧延でのサブグレイン組織形成による結晶粒微細化機構を検討した結果、以下の結論を

得た。

(1) 7475 + Zr (単独添加) 合金の350℃温間圧延により、470℃の溶体化処理を行った後でも安定なサブグレイン組織が形成される。

(2) 安定なサブグレイン組織の形成には、固溶 Zr が影響を及ぼす。 L_{12} 型の Al_3Zr が温間圧延中に微細析出し、さらにこの化合物は母相と整合かつ微細であることから再結晶を効果的に抑制し、サブグレインを安定化することで、微細組織が形成される。

(3) Cr 単独添加材の場合には、Cr 系化合物が初期段階で比較的粗大に析出し、温間圧延中はこれが成長し、さらにこの Cr 系化合物が母相と非整合であることから、再結晶抑制効果が小さく、温間圧延中に再結晶が起こる。

(4) Cr + Zr 複合添加の場合、再結晶組織とサブグレイン組織の混在組織が形成される。

なお、この内容は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から財金属系材料研究開発センター (JRCM) への委託研究「スーパーメタルの技術開発」の一端を紹介したものである。

参 考 文 献

- 1) E. di Russo, M. Conserva, M. Butatti and F. Gatto: Mater. Sci. Eng., **14** (1974), 23.
- 2) J. Waldman, H. Sulinski and H. Markus: Met. Trans., **5** (1974), 573.
- 3) J. Waldman, H. Sulinski and H. Markus: "Aluminum Alloys in the Aircraft Industry", AIM and ISML, Technocopy Limited, (1978), 105, Met. Trans., **5** (1974), 573.
- 4) J. A. Wert: "Microstructural Control in Aluminum Alloys", ed. by E. H. Chia and H. J. McQueen, TMS, (1986), 67.
- 5) 吉田英雄: 軽金属, **41** (1991), 331.
- 6) 箕田 正, 渋谷和久, 吉田英雄: 軽金属学会第98回春期大会講演概要集, (2000), 317.
- 7) 堀 茂徳, 佐治重興, 小林富夫: 軽金属, **23** (1973), 194.
- 8) J. E. Hatch: Aluminum, Properties and Physical Metallurgy, ASM, (1984), 29.
- 9) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 斉藤 洋: 軽金属, **33** (1983), 399.