Al-Zn-Mg-Cu 系合金の応力腐食割れ感受性を低下させる熱処理法

大西 忠一*・塩田 秀昭**

Heat treatment to reduce the susceptibility of Al-Zn-Mg-Cu alloy to stress corrosion cracking

Tadakazu OHNISHI* and Hideaki SHIOTA**

A three-step aging process to reduce the susceptibility of 7475 aluminum alloy to stress corrosion cracking, and to keep high strength, was investigated. This process includes the first low temperature aging, the second retrogression at higher temperatures, and the third reaging at low temperature once again. For the condition applied to the first step the usual T6 treatment is most suitable. For the second step the higher the retrogression temperature was adopted and the longer the time is done, the lower the susceptibility is effected, although a complete recovery to the original T6 strength level is only found in the time region up to about the minimum in the retrogression curve, and in longer time the strength is gradually decreases. For the final reaging the usual T6 treatment is suitable. The maintenance of high strength and improvement of susceptibility may be attributed to different effects of the process on the precipitation structure of innergrains and of grain boundary. The fine precipitation structure of innergrains which is kept by reversion and reprecipitation may serve to hold high strength, while the coarse grain boundary structure formed by growth of precipitates may serve to improve the susceptibility.

Keywords: high-strength aluminium alloy, stress corrosion cracking, heat treatment condition, retrogression and reaging, reversion

(Received March 31, 1986)

1. 緒 言

Al-Zn-Mg-Cu 系のアルミニウム合金は時効処理を施すことにより高い強度をうることができるが、反面、応力腐食割れ (SCC) を起こしやすい欠点を有する。この傾向は特に T6 と称されるピーク強度近くまで時効した場合に著しい。そこで、SCC 特性の改善を主目的に T76 あるいは T73 と称される過時効処理の採用されることが多いが、この場合には通常 10~15% の強度損失が避けられない。

強度を犠牲にすることなく SCC 特性を改善するための熱処理法として最近、RRA (retrogression and reaging) と称される新しい熱処理法が工夫されている^{1), 2)}。この熱処理法の基本は T6 処理材を高温で短時間復元処理*¹⁾した後に再び低温で再時効処理すること

である。Fig. 1 にはこの処理による強度の変化を模式的に示している。T6 材をより高温で加熱すれば復元現象により強度は最小値まで急速に低下し、次いで二次ピークまで増加する。復元処理後により低温で再時効すると、復元処理の初期段階では元の T6 強度を回復し、同時にこの処理によつて SCC 抵抗性が高まる。最適条件は復元の最小値より再時効することであるとされるが¹⁾、この場合の実際的な問題点は処理時間が数秒から数分と極めて短くなることで¹⁾、工業の利用には大きな障害となる。

*¹⁾ いわゆる復元現象による強度低下と、それに続く二次硬化が生じる。この過程を retrogression と呼んでいるが、本報では復元、二次硬化、およびその後の過時効の全過程を含めて復元処理と記すことにする。

* 大阪府立大学工学部 (堺市)。Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture (Sakai).

** 大阪府立大学大学院 (堺市)。Graduate Student, University of Osaka Prefecture (Sakai).

Fig. 1 Schematic representation of changes in strength and hardness during retrogression and reaging for T6 specimen.

その後, Wallace ら^{3)~6)}は最適条件が必ずしも復元の最小値とは対応せず, より長い復元処理によっても十分な効果の期待できることを明らかにした。もし, 工業的に容易に利用できる条件下でこの処理の効果が発揮できるならば, SCC 特性を改善するため強度を犠牲にした過時効処理の採用されている現状からみて, 利用価値は大きいと考えられる。そこで本報では, 7475合金を素材にこの3段からなる熱処理法の効果について検討した。RRA 処理は T6 処理, より高温での復元処理, および T6 類似条件での再時効, から成ることを基本としているが, 本実験では各時効段階の条件を変化させて検討した。

2. 実験方法

供試材は1.6 mm 厚圧延材として入手した市販の7475合金で, その化学組成は Table 1 に示している。試験片に施す熱処理としては470°C×1 hr の溶体化処理後3段の時効処理を施した。第1段の処理は100~160°Cで, 第2段は160~240°Cで, そして第3段は再び100~160°Cで行い, 時効はすべてオイル・バス加熱, 冷水焼入れとした。また, 各時効段階への移行はできるだけ速やかに行つた。時効挙動はビッカース硬度 (負荷20 kg) で測定し, 時効挙動の検討後, 適当な条件を選択して引張試験と SCC 試験を実施した。引張試験は圧延方向と直角に採取したゲージ寸法6×30 mm の試験片をインストロン試験機により室温, 0.5 mm/min の引張速度で試験した。SCC 試験はゲージ寸法3×15 mm の試験片に単軸引張りで0.2%耐力の95%の負荷を与え, 30°Cの

Fig. 2 The aging curve of 7475 alloy at 120°C.

3.5%NaCl 水溶液に静置浸漬することで試験した。なお, ゲージ部は10 mm 幅を残してシールし, 1 mA/cm² のアノード電流を負荷した促進試験とした。

3. 実験結果

3.1 復元処理の効果

7000系合金の T6 処理としては120°C×24 hr 時効程度の条件の採用されていることが多い。Fig. 2 には470°C×1 hr の溶体化処理後, 120°Cで時効した場合の時効曲線を示す。普通に認められる挙動を示しており, 24 hr 程度の時効で最大硬度に達する。本実験では120°C×24 hr 時効材を T6 とし, 比較基準処理の一つとした。

T6 材を160°C で復元処理し, さらに120°C×24 hr の再時効を施した場合の変化は Fig. 3 に示す。160°C で再加熱すると初期段階では硬度が次第に低下し, 最小値を形成する。これはよく知られているように, GP ゾーンや中間相で硬化している T6 材の整合な析出相が高温で再固溶するいわゆる復元現象によるものである⁷⁾。復元処理時間が長くなると再び硬化が始まり, 二次ピークを形成して後過時効となつて硬度低下を生じる。この時の二次ピーク到達硬度は通常の160°C時効によつて達する最大硬度よりもかなり高い (Fig. 7 参照)。本実験では T6 材からの再加熱による過時効処理として, 160°C×18 hr 再加熱したものを T76 材 (硬度値で T6 材より約10%低下), 160°C×30 hr 再加熱したものを T73 材 (同じく約15%低下) とし, 前記した T6 材とともに比較の基準とした。

Table 1 Chemical composition of the specimen (wt%)

alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
7475	0.052	0.092	1.40	0.009	2.34	0.20	5.45	0.039	bal.

Fig. 3 Effects of retrogression time at 160°C on retrogression and reaging curves.

160°Cで所定時間復元処理した後に120°C×24 hrの再時効を施すと、Fig. 3に示したように最小値近傍までの復元処理の初期段階においては元のT6硬度レベルを完全に回復する。その後は硬度が次第に低下し再時効の効果は小さくなっていくが、復元処理の二次ピークより再時効した場合でT6材に比べて2～3%の硬度低下にとどまっており、この程度の復元処理条件まででは再時効によつて高い強度を維持できる。

復元処理温度を180～240°Cで変化させた場合の挙動はFig. 4に示している。各温度ともに類似の挙動を示し、最小値までの復元による硬度低下の後二次硬化を生じる。復元は高温ほど短時間で生じ、その程度も大きい。二次硬化も高温ほど短時間で生じるが、到達硬度は低くなる。復元処理後120°C×24 hrの再時効を施すと、やはり復元処理の初期では元のT6硬度を回復し、二次ピーク近傍で2～3%の低下、それ以降の長時間側では徐々に低下する。再時効の効果は高温で復元処理した場

Fig. 4 Effects of retrogression time at 180, 200, 220 and 240°C on retrogression and reaging curves.

合ほど大きく、このため温度によらず復元処理時の状態が類似していれば再時効後の硬度はほぼ同じとなつている (Fig. 10 参照)。

基準処理材と200°Cで復元処理したいくつかの試料についての引張試験、SCC試験、および電気伝導度測定の結果をTable 2に示す。T6、T76およびT73材の特性値は7475合金の標準的な値となつている。T76材の引張強さはT6材に比べ約7%程低く（硬度では約10%低

Table 2 Effects of retrogression time at 200°C on tensile properties, stress corrosion cracking life and electrical conductivity

specimen	heat treatment			Tensile properties* ¹			average* ² SCC life (hr)	electrical conductivity (%IACS)
	1st. (°C-hr)	2nd. (°C-min)	3rd. (°C-hr)	σ_B (kg/mm ²)	$\sigma_{0.2}$ (kg/mm ²)	δ (%)		
T6	120-24	—	—	57.4	49.6	11.6	21.0	34.6
T76	120-24	160-1080	—	53.4	46.9	9.6	27.9	40.2
T73	120-24	160-1800	—	50.9	45.0	9.8	54.8	42.0
RRA200A	120-24	200-1	120-24	57.1	50.1	10.3	30.7	35.3
RRA200B* ³	120-24	200-4	120-24	57.9	50.1	10.6	34.3	36.9
RRA200C	120-24	200-10	120-24	58.2	50.4	11.0	36.6	38.9
RRA200D* ⁴	120-24	200-20	120-24	57.2	49.5	9.8	42.0	40.5
RRA200E	120-24	200-50	120-24	53.7	48.6	9.0	48.9	41.4

*¹ measured in transverse direction.

*² tested by the direct-tensile-load method in 3.5%NaCl at 30°C, applied 95% of 0.2% proof stress, and applied anodic current of 1 mA/cm².

*³ corresponded to the minimum of retrogression curve.

*⁴ corresponded to the secondary peak of retrogression curve.

Table 3 Effects of retrogression temperature on tensile properties, stress corrosion cracking life and electrical conductivity

specimen*	heat treatment			Tensile properties			average SCC life (hr)	electrical conductivity (%IACS)
	1st. (°C-hr)	2nd. (°C-min)	3rd. (°C-hr)	σ_B (kg/mm ²)	$\sigma_{0.2}$ (kg/mm ²)	δ (%)		
RRA160B	120-24	160-20	120-24	57.4	49.8	11.4	23.2	34.9
RRA180B	120-24	180-10	120-24	58.7	50.0	11.6	28.2	36.1
RRA200B	120-24	200-4	120-24	57.9	50.1	10.6	34.3	36.9
RRA220B	120-24	220-1.5	120-24	57.8	50.4	10.1	39.9	38.5
RRA240B	120-24	240-0.8	120-24	57.6	51.0	9.5	45.5	39.8
RRA160D	120-24	160-300	120-24	57.5	49.5	10.3	27.6	39.1
RRA180D	120-24	180-80	120-24	56.9	48.1	10.5	33.4	39.7
RRA200D	120-24	200-20	120-24	57.2	49.5	9.8	42.0	40.5
RRA220D	120-24	220-4	120-24	56.8	49.7	7.6	44.2	40.6
RRA240D	120-24	240-1.5	120-24	57.5	51.6	9.4	47.3	40.8

* the final symbol "B" represents the state of minimum in retrogression curve, and the symbol "D" does the state of secondary peak.

い、T73 材では約11% (硬度では約15%) 低い。また、T76、T73材の伸び値は強度低下にもかかわらず回復せず、T6 材より幾分低くなっている。SCC 寿命は T6<T76<T73 材の順で、特に T73 材の特性は優れている。200°C で復元処理した試料では、二次ピーク程度までの復元処理材では実質的に T6 の強度レベルが維持されている。伸び値は処理時間の長いほどわずかながら低下する傾向にある。SCC 寿命はすべての復元処理状態で T6 材の寿命を上回っており、処理時間の長いほど寿命の伸びも著しい。すなわち、復元曲線の最小値より再時効した試料 (RRA200B) では T6 強度を完全に保持しつつ SCC 寿命は T76 を上回る。二次ピークより再時効したもの (RRA200D) では 1% 程度の強度低下で SCC 寿命はさらに向上し、再時効後の強度が T76 相当となるように過時効復元処理した試料 (RRA200E) では T73 材にかなり近い SCC 特性が得られている。

なお、Table 2 には電気伝導度も示している。Wallace ら^{3),5)}によれば、SCC 特性は材料の強度特性とは独立で、電気伝導度の変化に比例しているとしている。Table 2 の範囲では概ねその傾向にあるが、以下の測定結果 (Table 3~6) を併せると必ずしも比例しているとはいえず、単に析出量変化を反映したものに過ぎないと思われる。本報では参考値として併記した。

復元処理温度の影響については最小値 (RRAXXXB) と二次ピーク (RRAXXXD) で処理したものについて Table 3 に示している。最小値より再時効した場合、いずれの処理温度でも強度は T6 レベルを完全に維持し、むしろ幾分高くなる傾向すらある。伸び値は処理温度の高いほどわずかに低下している。SCC 寿命はすべて

T6 材を上回り、処理温度が高いほど長寿命となつている。この傾向は二次ピークより再時効した場合も同様で、強度はわずかに低下するが実質的にはほぼ T6 強度を維持しており、SCC 寿命の伸びはさらに大きくなっている。

以上のように、T6 材をより高温で復元処理した後にさらに T6 処理と同じ条件で再時効することにより、高い強度を維持したまま SCC 特性を改善することができる。この際、復元処理温度は可能な限り高いほど良く、処理時間は必要な強度の得られる範囲で長いほど SCC 特性の改善効果が大い。強度の維持を主眼にするならば復元処理の最小値から二次ピーク近傍までの条件を採用することが望ましく、一方、SCC 特性の改善を中心にするならばさらに過時効な復元処理条件を用いてもよい。いずれにせよ、必要な強度と SCC 特性のバランスを考慮しながら適切な条件を選択することで、従来の調質材 (T6、T76、T73) を上回る強度と SCC 特性のより良い組合せをもつ材料を得ることができる。

3.2 初段時効条件の影響

RRA と称されている 3 段時効処理法は第 1 段と第 3 段に通常の T6 類似処理を用いることが基本となつている^{1)~6)}。しかし必ずしもこれに限る必要はなく、また、最適の処理条件を求めるには各段の時効条件の効果を十分明らかにしておく必要がある。そこでまず、第 1 段の時効条件を変化させてその影響を検討した。なお、第 2 段は 200°C での復元処理、第 3 段は 120°C × 24 hr の再時効とした。

時効温度を 120°C として時間を変えた場合の挙動を Fig. 5、Fig. 6 に示す。短時間時効の亜時効状態より復

Fig. 5 Effects of first step aging time at 120°C on retrogression and reaging curves. In the cases of shorter aging time than the usual T6 condition (120°C×24 hr).

Fig. 6 Effects of first step aging time at 120°C on retrogression and reaging curves. In the cases of longer aging time than the usual T6 condition (120°C×24 hr).

元処理した場合 (Fig. 5), 初期硬度が低いために復元時の硬度は低く, 二次硬化での到達硬度も T6 材を処理した場合に比べて低くなっている。この状態から再時効

しても到達硬度はやはり低く, T6 レベルには達しない。この傾向はより亜時効な状態より始めた場合ほど著しい。時効時間を T6 処理 (24 hr) より長くした場合 (Fig. 6) の変化は T6 材より始めた場合に比べて復元, 再時効挙動ともにほとんど差異がない。本実験の範囲 (最長 72 hr) では Fig. 2 よりも分かるように初期硬度に大きな差異はなく, 類似したミクロ組織を有するためにその挙動もまた類似していると考えられる。

引張性質と SCC 特性の変化は **Table 4** に示している。亜時効状態より出発した試料ほど引張性質も SCC 特性も劣ることが分かる。一方, 第 1 段時効時間を長くしても引張強さはほとんど変わらず, SCC 特性はわずかに向上するのみである。従つて, 初段の時効状態を亜時効にすることは好ましくなく, また, 長時間処理を施すことの利点も小さいことが分かる。

次に時効温度を変えた場合について検討した。100~160°C での時効曲線を **Fig. 7** に示す。低温で時効するほど到達硬度は高くなるが長時間の時効を必要とし, 100, 120, 140 および 160°C の各温度に対してそれぞれ 120, 24, 12 および 5 hr で最大硬度となる。この最大硬度のえられる状態より復元, 再時効した時の挙動は **Fig. 8** に示す。100°C と 120°C で時効した場合には明瞭な復元現象と二次硬化を生じ, 再時効後には高い硬度を回復する。100°C 時効材の方がやや最終到達硬度が高いが, これは低温時効ほど最大到達硬度が高く (Fig. 7), 再時効処理によつてほぼそれに匹敵する硬度を回復するためと考えられる。一方, 140°C と 160°C で時効した試料ではもはや復元現象も二次硬化も認められず (140°C の場合には若干その傾向があるが), 単調な硬度低下を示す。再時効による硬化も小さくて到達硬度は低いままである。

十分な硬度のえられる 100°C と 120°C での時効材について引張試験と SCC 試験を行つた結果は **Table 5** に示す。100°C で時効した場合の方が高い引張強さをうることができるが, SCC 特性は 120°C 時効材より劣っている。強度増加の程度はたかだか 1~2% で, これを実現

Table 4 Effects of first step aging time at 120°C on tensile properties, stress corrosion cracking life and electrical conductivity

specimen	heat treatment			Tensile properties			average SCC life (hr)	electrical conductivity (%IACS)
	1st. (°C-hr)	2nd. (°C-min)	3rd. (°C-hr)	σ_B (kg/mm ²)	$\sigma_{0.2}$ (kg/mm ²)	δ (%)		
RRA200B	120-24	200-4	120-24	57.9	50.1	10.6	34.3	36.9
2.5RRA200B	120-2.5	200-4	120-24	57.1	49.5	10.2	30.0	37.5
1RRA200B	120-1	200-4	120-24	56.6	48.5	10.0	24.4	37.6
RRA200B	120-24	200-4	120-24	57.9	50.1	10.6	34.3	36.9
48RRA200B	120-48	200-4	120-24	57.5	49.9	10.1	33.9	37.1
72RRA200B	120-72	200-4	120-24	57.2	50.2	9.8	36.1	37.5

Fig. 7 Aging curves of 7475 alloy at 100, 120, 140 and 160°C.

Fig. 8 Effects of first step aging temperature on retrogression and reaging curves.

するには非常に長い時効時間を必要とする。したがって、SCC 特性の劣ることと併せ考えると低い時効温度を用いることの利点は少ない。

以上のように、第1段の時効状態として亜時効は望ましくなく、T6状態を過ぎた処理の利点も少ない。時効温度が低いと強度は増すがSCC特性は低下し、一方、温度が高過ぎると必要な強度が得られない。結局、初段の時効条件としては十分な強度の得られる温度と時間を

Fig. 9 Effects of final reaging condition on reaging curves of the specimens aged at 120°C for 24 hr and retrogressed at 200°C for 4 min (corresponded to the minimum; top) and 20 min (corresponded to the secondary peak; bottom).

選定すれば必要にして十分であり、これは通常のT6処理条件近傍が最も適していることを示している。

3.3 再時効条件の影響

T6材を200°Cで4 min (最小値) および20 min (二次ピーク) 復元処理した試料の再時効特性をFig. 9に示す。最小値より再時効した場合、再時効温度が高いほど到達硬度は高く、120°C再時効ではT6レベルを完全に回復し、100°Cではさらに高くなる。最大硬度に到達する再時効時間は通常の時効硬化で観察される時間 (Fig. 7) とほぼ同じである。しかしFig. 7と比較すればわかるように、温度や時間に対する再時効硬度の変化はかなり緩やかで、多少の時間の長短や温度上昇があつても比較的高い再時効硬度を維持できる。復元処理の二次ピークより再時効した場合には到達硬度が全体的にやや低くなるが、ほぼ同様の傾向が認められる。

再時効条件を変化させた場合の引張性質とSCC特性はTable 6に示している。温度を120°Cとし再時効時間を変えた場合、引張性質はほぼ類似しているがSCC寿

Table 5 Effects of first step aging temperature on tensile properties, stress corrosion cracking life and electrical conductivity.

specimen	heat treatment			Tensile properties			average SCC life (hr)	electrical conductivity (%IACS)
	1st. (°C-hr)	2nd. (°C-min)	3rd. (°C-hr)	σ_B (kg/mm ²)	$\sigma_{0.2}$ (kg/mm ²)	δ (%)		
RRA200B	120-24	200-4	120-24	57.9	50.1	10.6	34.3	36.9
RRA200D	120-24	200-20	120-24	57.2	49.5	9.8	42.0	40.5
100RRA200B	100-120	200-4	120-24	58.8	48.4	13.5	20.5	36.1
100RRA200D	100-120	200-20	120-24	58.4	49.6	11.2	23.9	39.4

Table 6 Effects of final reaging time and temperature on tensile properties, stress corrosion cracking life, and electrical conductivity

specimen	heat treatment			tensile properties			average SCC life (hr)	electrical conductivity (%IACS)
	1st. (°C-hr)	2nd. (°C-min)	3rd. (°C-hr)	σ_B (kg/mm ²)	$\sigma_{0.2}$ (kg/mm ²)	δ (%)		
RRA200B16	120-24	200-4	120-16	57.5	49.2	12.7	29.6	36.7
RRA200B	120-24	200-4	120-24	57.9	50.1	10.6	34.3	36.9
RRA200B48	120-24	200-4	120-48	58.4	51.3	11.0	39.3	37.4
RRA200B72	120-24	200-4	120-72	57.6	48.8	11.5	44.1	37.3
RRA200B100	120-24	200-4	100-120	58.6	49.3	12.3	30.8	36.3
RRA200B	120-24	200-4	120-24	57.9	50.1	10.6	34.3	36.9
RRA200B140	120-24	200-4	140-12	57.4	49.1	12.1	34.3	37.2
RRA200B160	120-24	200-4	160-5	56.8	49.6	12.4	36.2	38.5

命は長時間再時効ほど長くなることが分かる。また温度を変えて最大硬度まで再時効した場合には、高温再時効ほど引張性質はわずかながら低下するものの SCC 特性は向上することが認められる。

以上のように、再時効条件としては通常の T6 類似条件を用いることで十分ではあるが、温度や時間に対する変化は比較的緩やかであり、高温長時間の再時効ほど SCC 特性は良くなるので、数%程度の強度損失を許容すればかなり広い再時効条件を採用することができる。

4. 考 察

4.1 復元，再時効過程

以上述べたごとく、高温での復元処理を含む 3 段時効処理を行うことで強度損失を抑えながら SCC 特性の改善を計ることができる。第 1 段の時効条件としては十分な強度のえられる状態が望ましく、通常の T6 処理が適している。T6 材をより高温で加熱すると Fig. 3~6, 8 に示したように復元現象による強度低下とそれに続く二次硬化を生じる。Al-Zn-Mg(-Cu) 系合金の析出過程は多くの研究によつて通常、過飽和固溶体→G.P. ゾーン→ η' 中間相→ η (MgZn₂) 安定相の順であるとされ、T6 状態の高い強度の主たる原因は G.P. ゾーンや η' 相などの整合性を有する化合物の存在に起因していると考えられている^{7),8)}。こうした整合相は時効温度よりも高い温度に加熱されると再固溶し、いわゆる復元現象を生じることもよく知られている^{7),9),10)}。Fig. 3~6, 8 に見られる硬度低下はこの復元によるものである。加熱温度が高いほど復元の程度は大きく、かつ短時間で生じるが、これは再固溶がより速やかに生じるためである³⁾。しかしながら、本実験の範囲では溶体化処理状態に戻る完全な復元は生じず、部分復元にとどまっている。整合相の再固溶と平行して存在する析出相の成長と加熱温度での新たな析出とが同時に起こりうるが¹¹⁾、初期段階では再固

Fig. 10 Replotted reaging curves as a function of the retrogression state. The minimum and the secondary peaks of retrogression curves in Fig. 3 and Fig. 4 were coincided with each other.

溶の優先することが認められており^{8),10)}、このため硬度変化にはある復元処理時間で最小値ができる。

二次硬化は加熱温度での新たな析出と成長に起因している。この際、既に存在する粒子や再固溶した粒子もまた有力な析出核として働くことが知られており⁷⁾、これらがその後の時効挙動を支配するのに十分であればいわゆる二段時効の効果が発揮されて、当初から高い温度で析出させた場合に比べてより析出組織が微細となり、高い強度を得ることができる。これが高温での復元処理でも比較的高い二次ピークに達する理由であり、また、Fig. 9 に示したように高い再時効温度を用いても比較的低硬度低下の小さい原因であると考えられる。しかしながら、高温で加熱するほど粒子の成長は著しくなるので、その分だけ二次硬化の程度は小さくなっていく。また、初期の析出状態がその後の析出挙動を支配するのに十分でなければ、高温での析出挙動が優先的となつて二次硬化の程度は小さくなる。亜時効状態より復元，再時効したときの強度低下はこれに起因していると考えられる。

復元処理した試料に T6 相当の再時効を施すと、少な

Fig. 11 Microstructures of T6, T76 and T73 specimens as criteria. (a) T6, (b) T76, (c) T73.

Fig. 12 Microstructures of three-step aged specimens.

- (a) $120^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ hr} + 200^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ min} + 120^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ hr}$.
- (b) $120^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ hr} + 200^{\circ}\text{C} \times 4 \text{ min} + 120^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ hr}$ (minimum).
- (c) $120^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ hr} + 200^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ min} + 120^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ hr}$.
- (d) $120^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ hr} + 200^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ min} + 120^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ hr}$ (secondary peak).
- (e) $120^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ hr} + 200^{\circ}\text{C} \times 50 \text{ min} + 120^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ hr}$.

くとも最小値近傍の復元状態まででは完全に元の T6 レベルを回復する (Fig. 3~6, 8)。最小値近傍までの復元処理では整合相の再固溶が優先しており、析出物の寸法や体積分率に大きな変化の生じないことが認められている¹⁰⁾。したがって、この過程での主たる変化は過飽和度の回復で、その後低温で再時効することにより再び残存粒子および再固溶粒子を核とした析出が継続され、その温度での最大到達硬度にまで達する、すなわち T6 レベルを回復すると考えられる。復元処理温度での新たな析出と成長を生じる二次硬化段階になると次第に過飽和度が低下し、その分再時効硬化能が低下し、二次ピーク到達以降では処理温度差に相当する過飽和度の違いに起因したわずかな硬化を生じるだけとなる。過飽和度の差異

は処理温度差の大きいほど大であるから、復元処理温度が高いほど再時効硬化能は大きくなる。Fig. 10 には Fig. 3, 4 に示した再時効曲線を復元処理時の最小値と二次ピークが一致するように時間軸を変更して再プロットしたものを示している。これより復元処理時の状態が類似していれば再時効後の到達硬度も類似してくることがわかる。これは復元処理温度が高くなれば再固溶の促進により強度低下を生じるが、同時に過飽和度の増大による再時効能が増すので、結果として復元処理温度に依存しない類似した強度が得られるものと考えられる。

なお、このような復元、再時効挙動は第 1 段時効による析出粒子が再固溶する場合に生じるもので、再固溶しない安定相が析出している場合には高温加熱によつて

粒子の成長が優先する。第1段で高温時効した場合の低い硬化能 (Fig. 8) はこれに起因するものと考えられる。

4.2 SCC 特性の改善

適切な3段時効処理を施すことで高い強度が維持できると同時に、Table 2~6 に示したように SCC 特性が改善される。これは粒界析出の凝集粗大化と結び付けることができる。SCC 特性とマイクロ組織との関係については数多くの研究が行われているものの、完全な理解には至っていない。しかし、一般的傾向として粒界析出物が粗大化するほど SCC 特性の良くなることでは一致している^{4), 9), 12)~14)}。Fig. 11 には T6, T76 および T73 の基準処理材のマイクロ組織を示す。T6 材では粒内、粒界析出ともに微細で、過時効処理した T76, T73 材では両者ともにより粗大な組織となつている。過時効材における粒内析出の粗大化は強度の低下をもたらし、一方、粒界析出の粗大化は SCC 特性の改善を導くと理解されている^{4), 12)~14)}。

T6 材を200°C で復元処理し、さらに120°C × 24 hr 再時効した場合のマイクロ組織は Fig. 12 に示す。粒内析出に関しては、短時間復元処理材 (RRA200A,B) ではその組織が非常に微細で T6 材と変わらない。復元処理時間が長くなると次第に粗大な組織となるが、二次ピークを過ぎた過時効復元処理材 (RRA200E) でなお T76 材にほぼ匹敵する粒内組織となっており (強度もほぼ同等である)、高温加熱を含むにもかかわらずかなり微細な組織が保たれている。こうしたマイクロ組織の変化は4.1節で述べた考察を裏付けるもので、復元処理を含む3段時効処理が微細な粒内組織を保つのに非常に有効であることがわかる。

粒界析出に関しては、1 min の短時間復元処理材 (RRA200A) でさえ T6 材の粒界析出に比べて粗大化している。この傾向は処理時間の長いほど著しく、50 min 処理材 (RRA200E) では T73 材に比肩しうるほどの粗大な粒界析出となつている。アルミニウム合金では一般に粒界優先析出の傾向があり、最大強度の得られる状態では既に粒界は過時効状態に達している^{9), 12), 15)}。さらに、Al-Zn-Mg 系合金の粒界析出は整合相が少く、大部分が η 安定相となつていることが知られている^{9), 15)}。このため、高温での復元処理によつても再固溶が起こらず、むしろ粒子の成長すなわち凝集粗大化が生じる。したがって、粒界析出の粗大化が SCC 特性の改善をもたらすとすれば、このような3段時効処理は高い強度を維持しつつ SCC 特性を改善するのに有効な寄与をなす。粒界粒子の成長は当然復元処理温度が高いほど、処理時間が長いほど、さらには第1段時効時の粒界析出が進んでいるほど著しい。これは本実験で認められた結果をよ

く説明する。

5. 結 論

7475 アルミニウム合金について、高い強度を維持しつつ SCC 特性を改善する熱処理法としての3段時効処理法を検討した。結果は、適切な処理条件を選択すれば T6 状態に近い高い強度を維持しながら T73 状態に近い優れた SCC 特性を得ることができ、従来の T76 や T73 処理のように10~15%もの強度損失を伴う過時効処理を施す必要のないことを示していた。この熱処理法は低温での時効硬化、より高温での復元処理、および再び低温での再時効、の3段よりなる。

第1段の処理条件としては、その後の復元処理によつて再固溶を生じるような整合相の微細析出によつて高い強度の得られることが望ましく、通常の T6 処理条件近傍が最も適している。

第2段の復元処理条件としては、処理温度は高いほど SCC の改善効果が大きいので望ましい。処理時間は長いほど SCC 特性が向上するが、T6 強度を完全に維持するには復元処理によつて生じる最小値近傍の条件が良い。しかし、その後の二次硬化により形成される二次ピーク近傍までなら強度低下は2~3%以下にとどまるので、多少の強度損失を許容すればかなり長時間の復元処理も利用できる。この場合には SCC 特性がさらに良くなる。

第3段の再時効条件としては、通常の T6 類似条件で十分な強度の回復を計れる。しかし、高温、長時間の処理ほど SCC 特性は良くなり、この際生じる強度低下は通常の時効時に比べて小さい。ゆえに、強度特性の許容範囲内でより高温、あるいはより長時間の再時効を行つてもよい。

このような3段時効処理の効果は復元、再時効処理の粒内および粒界析出に及ぼす効果の違いに起因している。粒内析出は再固溶・再析出を生じることで元の微細組織を保ち、高い強度の維持に役立つ。粒界析出はこの過程に凝集粗大化し、粗大な粒界析出組織を作ることによって SCC 特性の改善をもたらす。

終りに、本研究の一部は財団法人金属奨励会の御援助によつたものであることを記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) M. B. Cina: U. S. Patent, 3856584, Dec. 24, (1974).
- 2) M. H. Brown: 日本特許, 昭56-15463, Apr. 10, (1981).
- 3) W. Wallace, J. C. Beddoes and M. C. deMalherbe: *Can. Aeronaut. Space J.*, **27** (1981), 222.
- 4) K. Rajan, W. Wallace and J. C. Beddoes: *J. Materials Science*, **17** (1982), 2817.

- 5) M. U. Islam and W. Wallace: *Metals Technology*, **10** (1983), 386.
- 6) M. U. Islam and W. Wallace: *Metals Technology*, **11** (1984), 320.
- 7) H. Löffler, I. Kovács and J. Lendvai: *J. Material Science*, **18** (1983), 2215.
- 8) P. N. Adler, R. DeIasi and G. Geschwind: *Met. Trans.*, **3** (1972), 3191.
- 9) J. K. Park and A. J. Ardell: *Met. Trans. A.*, **15A** (1984), 1531.
- 10) H. C. Dank, K. Rajan and W. Wallace: *Met. Trans. A.*, **14A** (1983), 1843.
- 11) T. Ungar, J. Lendvai and I. Kovács: *Aluminium*, **55** (1979), 663.
- 12) 大西忠一, 中谷義三, 坂本英和: 軽金属, **26** (1976), 8.
- 13) 宮本 学, 村上陽太郎: 日本金属学会誌, **37** (1973), 394.
- 14) M. O. Speidel and M. V. Hyatt: *Advances in Corrosion Science and Technology*, Vol. 2, Plenum Press, (1972), 115.
- 15) P. N. T. Unwin and R. B. Nicholson: *Acta Met.*, **17** (1969), 1379.