Al-4%Cu-1.5%Mg 合金の再結晶粒度および 時効現象に及ぼすクロム添加の影響*

鈴木 壽**・伊藤 吾朗*

Effect of chromium addition on the recrystallized grain size and
aging characteristics in an Al-4%Cu-1.5%Mg alloy*

Hisashi SUZUKI** and Goroh ITOH**

Recrystallized grain size, age-hardenability and quench-sensitivity have been examined for Al-4%Cu-1.5%Mg alloys containing chromium (0.10–0.49%), in comparison with the alloys containing manganese (0.30–1.28%). Cold-rolled specimens were solution-treated at 500°C, and then subjected to different aging treatments. Recrystallized grain size of the alloy containing chromium (0.31–0.49%) is nearly the same as that of usual manganese contained alloy (0.64%). There is no difference in the age-hardenability at natural aging between the two sorts of alloys. However, the chromium contained alloy is inferior in the age-hardenability at artificial aging and in the quench-sensitivity to the manganese contained alloy. These results are discussed in view of the differences in the density of insoluble compounds and the facility of loop formation mainly around the compounds.

Keywords: Al-Cu-Mg-Cr alloy, Al-Cu-Mg-Mn alloy, recrystallized grain size, age-hardenability, quench-sensitivity

(Received August 1, 1985)

1. 緒 言

高力7000系合金では、溶体化時の再結晶抑制の目的でCrやZrが添加されているが、それによる再結晶組織や時効現象（時効硬化性、焼入れ感受性など）などは、これまでに詳しく調べられてきている^{1)~3)}。これに対し、2024を始めとする高力2000系合金には同様の目的で、普通Mnが添加されている。そして近年はMnとCr、またはMnとZrの複合添加も検討されてきている⁴⁾。しかし複合添加の有効性や、CrまたはZr単独添加の影響は、まだ明らかになつていないようである。よつて本研究では2024相当の合金について、再結晶粒度および時効現象に及ぼすCr単独添加の影響を、Mn添加の場合と比較・検討することにした。

2. 試料および実験方法

Cr量、Mn量の異なる計10種のAl-4%Cu-1.5%Mg-Cr(Mn)合金を大気中で溶解し、内寸30×60×200mmの金型に鑄造した。各鑄塊の分析値はTable 1に示す通りで、Cr、Mnの添加量はそれぞれ7075、2024合金の規

Table 1 Chemical composition of specimens (wt%)

	Cu	Mg	Cr	Mn	Fe	Si
1	4.15	1.40	—	—	0.000	0.007
2	4.19	1.51	0.10	—	0.000	0.009
3	4.10	1.51	0.19	—	0.000	0.011
4	4.10	1.45	0.24	—	0.001	0.011
5	3.99	1.45	0.31	—	0.005	0.013
6	4.09	1.54	0.49	—	0.010	0.015
7	4.02	1.50	—	0.30	0.000	0.011
8	4.05	1.56	—	0.64	0.002	0.013
9	4.11	1.55	—	0.92	0.005	0.015
10	3.98	1.52	—	1.28	0.009	0.017

格添加量の範囲よりも広い範囲とした。各鑄塊を475°Cで12 hr均質化し、面削、熱延、冷延、中間焼鈍の後、最終的に約60%の冷延により1 mm厚の板材とした。これより10×10×1 mmの試片を切り出し、500°Cで1 hrの溶体化後、水焼入れし、主として200°Cで時効した。また必要により、水焼入れ後30°Cでの時効、および水

* 軽金属学会第68回春期大会（1985年5月）に一部発表。

** 東京大学工学部（東京都）。Faculty of Engineering, The University of Tokyo (Tokyo)。

焼入れせずに350°Cで30 secのステップ・クエンチ処理後200°Cでの時効(焼入れ感受性評価のため)も行った。熱処理後の試片は、組織観察、硬さ測定などに供した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1には各合金を溶体化した後の光顕組織(L-ST面)を示した。CrもMnも約0.2%以上添加することにより、再結晶粒が著しく微細化する(再結晶率はほぼ100%)。また理由はよく分からないが、結晶粒の形状はCr添加合金の方が等軸的となる。L-ST面においてST方向の粒度を求めた結果、約0.3%以上のCr添加合金は、Mn添加合金中で最も微粒化した0.64%Mn合金とほぼ同等の粒度(6~7 μm)となることが分かった。よって以下、主として0.31~0.49%Cr合金の時効現象を、0.64%Mn合金のそれと比較・検討した。

Fig. 2は、水焼入れ後200°Cで時効した時の時効硬化曲線である。図には参考のため、無添加合金の結果も示した。いずれの合金も(1.8~3.2) $\times 10^2$ minの時効により最高硬さに達するが、Cr添加合金の最高硬さは、無

添加合金やMn添加合金のそれよりもわずかに低い。320 min時効後のTEM組織をFig. 3に示した。いずれの合金にも、母相の〈100〉方向に成長したラス状中間相S'が見られるが、Cr, Mn添加合金ではこの他にそれ

Fig. 2 Hardness vs. aging time curves of specimens, solution-treated, water-quenched, and then aged at 200°C.

Fig. 1 Optical micrographs on L-ST plane for ten sorts of specimens. Ingots were homogenized at 475°C for 12 hr, hot-rolled, cold-rolled, annealed, and finally cold-rolled by 60% to sheet specimens of 1 mm thickness. The specimen was solution-treated at 500°C for 1 hr, and then quenched. Rolling direction is horizontal.

Fig. 3 TEM structures of specimens water-quenched and then aged at 200°C for 320 min. Foil orientation, [001]. Insoluble compounds are indicated by arrows.

ぞれCr, Mn系化合物(矢印, 詳しくは後述)が存在し, 一部のS'はこれら化合物をサイトとして不均一析出しているように見える。ここで上記化合物の密度は, 0.49%Cr合金で最も高く, 0.31%Cr, 0.64%Mn合金の順に低くなった。

Fig. 4は, 水焼入れ後200°Cで1min時効した時の二次欠陥組織を示す。Cr添加合金には無添加合金⁵⁾と同様, 転位ループを生じるが, ループ径がかなり小さく(ループ密度は大差なし), ループ中に吸収された空孔量は無添加合金より少ないようであった。他方Mn添加合金では実用2024, 2324合金⁶⁾と同様に, ループを生じない。Al-Cu-Mg合金においては, S'の不均一析出量を減少させ, GPBゾーンの生成量を増加させた方が, 最高硬さは高くなることが知られている^{7), 8)}。よってCr添加合金の最高硬さがMn添加合金よりやや低下し

たのは, Cr系化合物や転位ループ⁹⁾などのS'の析出サイト密度がMn添加合金よりも高くなり, GPBゾーンの生成量が減少したことによると思われる。

そこで0.31%Cr合金に生じたループの拡大写真例をFig. 5(a~d)に示した。(a~c)のように化合物の周囲に単数または複数のループを生じる場合が多く(とくに(b)に示した2個の場合が多い)見られ, (d)のように化合物と無関係に生じるループは全体の約15%程度であった。これより, 過剰空孔の一部は一旦母相と化合物との界面に吸収されるが, 界面が完全なsinkとして作用しないことにより, 時効初期に化合物の周囲にループを発生したと考えられた。ここで, 水焼入れ後30°Cで時効した場合の硬さ変化も調べたが, この場合はCr添加合金とMn添加合金の間にほとんど差が見られなかった。これは低温ではS'を生じないので, 化合物やループ*が存在していても, それらがGPBゾーンによる時効硬化に関係しなくなるためと思われる。

次に焼入れ感受性を評価する目的で, 溶体化後350°Cで30secのステップ・クエンチ処理後, 200°Cで時効した時の硬さ変化を調べた。この場合は, 水焼入れの場合(Fig. 2)に比べて, Cr添加合金もMn添加合金も硬さが著しく低下したが, その傾向はCr添加合金の方が, また高Cr合金ほど顕著となった。すなわち焼入れ感受性はCr添加合金の方が大きいことが分かる。Fig. 6はステップ・クエンチ直後のTEM組織であるが, どの合金でも化合物(矢印)上に安定S相の不均一析出が認められる。ここで1個の化合物から生じるS相の数や寸法は, 各合金間でほとんど変わらなかった。すなわち安定S相の析出総量は, 化合物密度の高い合金ほど多くなる。これより, Cr添加合金(とくに高Cr合金)

Fig. 4 TEM structures of specimens aged at 200°C for 1 min.

Fig. 5 An example of dislocation loop structures in 0.31%Cr alloy aged at 200°C for 1 min with high magnification. Refer to Fig. 4.

* 30°Cでは約 10^3 minの長時間時効により, Cr添加合金にもMn添加合金にもループを生じたが, 前者では化合物の周囲と化合物に無関係な母相中に, 後者では主として母相中にループを生じた。ループ密度はCr添加合金の方が高かった。

Fig. 6 TEM structures of specimens solution-treated, step-quenched at 350°C for 30 sec, and then water-quenched.

Fig. 7 Optical micrographs of ingots homogenized at 475°C for 12 hr and then water-quenched.

Fig. 8 TEM structures corresponding to Fig. 7.

の焼入れ感受性が大きかったのは、Cr 添加合金では化合物密度が高くなった(既述)ことによると結論された。

そこで化合物の形成について検討を加えた。7000系合金ではこれら化合物は鋳塊の均質化時に生じる¹⁰⁾ので、Cr, Mn 添加合金の鋳塊を均質化処理後水冷した後の光顕組織を調べ、Fig. 7 を得た。いずれの合金にも、最終凝固部に主溶質系の晶出相(EDS により確認)が未固溶状態で残っている。そして 0.31%Cr 合金は分りにくいが、Cr 添加合金では初晶部に化合物をほとんど生じない。また最終凝固部には化合物の PFZ が見られる¹¹⁾。Mn 添加合金では全体に Cr 添加合金よりも化合物を生じる領域が広い。

Fig. 8 には上記各合金について、比較的高密度に化合物を生じた領域の TEM 組織を示したが、Cr 添加合金

の方が Mn 添加合金よりも化合物*の密度が低い。そしてこの結果は、溶体化後の化合物密度の大小関係(既述)と矛盾する。そこで均質化後と溶体化後において化合物密度を比べた結果、Mn 添加合金の場合はそれらの間に大差がなかったが、Cr 添加合金では溶体化後に化合物がかなり高くなった。このことは均質化時に Cr 系化合物が十分に析出していないことを示す。これは、Cr の拡散が Mn に比べて遅い^{12), 13)}ためと思われたが、それと同時に Cr 添加合金は均質化条件により、化合物の分布が変化する可能性があると思われた。

それゆえ、次に 350°C で 18 hr → 475°C で 12 hr の二段均質化を行い、水焼入れ後の各合金の TEM 組織を観察し、Fig. 9 を得た。一段均質化の場合 (Fig. 8) と比較すると、Mn 添加合金は化合物の分布がほとんど変化しないが、Cr 添加合金は化合物が高密・微細に分布するようになる。上述した本研究結果によれば、化合物密度を高くすると、時効硬化性や焼入れ感受性に好結果をもたらさないとされた。しかし再結晶抑制効果はより大となるであろう¹⁴⁾。これらについては緒言で述べた複合

* 均質化時に生じる化合物を電子線回折により調べた結果は、既報¹²⁾の Al-Cu-Cr 合金に生じた化合物 ($\text{Cu}_2\text{Cr}_3\text{Al}_{20}$ と推定) とほぼ同様な構造と方位関係を示し、形態も類似した。なお Mn 添加合金には T 相 ($\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{Al}_{20}$) を生じるといわれる⁶⁾。

Fig. 9 TEM structures of ingots step-homogenized: at 350°C for 18 hr→at 475°C for 12 hr, and then water-quenched.

添加の有効性などとともに、今後詳しく検討の予定であるが、本研究の範囲内では、Cr 添加合金は Mn 添加合金よりも人工時効硬化性や焼入れ感受性が劣ることが示された。すなわち2000系合金に対して普通 Cr が添加されない理由の一つが明らかになったと考える。

4. 結 論

2024相当の Al-4%Cu-1.5%Mg 合金の再結晶粒度および時効現象に及ぼす Cr 添加の影響を、Mn 添加の場合と比較・検討し、以下の諸結果を得た。

(1) 約0.3%以上の Cr を添加した合金は、Mn を普通量添加した合金と同程度に再結晶粒が微細化した。

(2) 自然時効硬化性に対しては、Cr 添加と Mn 添加合金との間に差が認められなかった。

(3) しかし人工時効を行うと、Cr 添加合金は硬化性がやや劣り、焼入れ感受性が高くなることが示された。前者は、Cr 添加合金は Mn 添加合金よりも溶体化後の不溶性化合物密度が高く、また転位ループを生じやすいために、S' 相の析出量が多くなることによると思われた。他方後者は、Cr 添加合金は Mn 添加合金よりも溶体化後の不溶性化合物密度が高いために、焼入れ中の S 相の析出量が多くなることによると思われた。

(4) 2000系合金に対して普通 Cr が添加されない理由の一つは、上記の人工時効硬化性および焼入れ感受性が

Mn 添加の場合より劣ることにあると思われた。

終わりに、試料の分析に御配慮いただいた古河アルミニウム工業(株)技術研究所の関係各位、ならびに実験に協力された兵庫康之君に感謝します。

参 考 文 献

- 1) M. Conserva and P. Fiorini: *Met. Trans.*, **4** (1973), 857.
- 2) 吉田英雄, 馬場義雄: 軽金属, **31** (1981), 20.
- 3) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 斉藤 洋: 軽金属, **33** (1983), 399.
- 4) M. V. Hyatt: *Proc. Conf. Aluminium Alloys in the Aircraft Industries, ISML*, (1976), 31.
- 5) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 荒木一郎, 糸井一博: 軽金属, **25** (1975), 467.
- 6) 荒木一郎: 軽金属, **34** (1984), 221.
- 7) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 荒木一郎: 軽金属, **26** (1976), 606.
- 8) 高橋恒夫, 里 達雄: 軽金属, **35** (1985), 41.
- 9) R. N. Wilson and P. G. Partridge: *Acta Met.*, **13** (1965), 1321.
- 10) 例えば, 馬場義雄, 高島 章: 軽金属, **24** (1974), 216.
- 11) 鈴木 寿, 斉藤 洋: 軽金属, **36** (1986), 3.
- 12) 鈴木 寿, 伊藤吾朗, 小山克己: 軽金属, **34** (1984), 395.
- 13) 平野賢一: 軽金属, **29** (1979), 249.
- 14) 例えば, 伊藤邦夫: 軽金属, **31** (1981), 497.