研究論文

7000系高力アルミニウム合金の過時効処理における
分散相上の不均一析出*

荒木 一郎**・菅野 幹宏***・崔 禎****

Heterogeneous precipitation on dispersoids in 7000 high strength
aluminum alloys during overaged temper*

Ichiro ARAKI**, Motohiro KANNO*** and Qi CUI****

Preferred precipitation of the η phase on dispersoids was examined in the 7075, 7050 alloys and 7075 (Zr) alloy containing Zr instead of Cr under the conventional overaged temper. Specimens were solution treated at 470°C, preaged at 120°C for 86.4 ks and finally aged at (163–170)°C. The η precipitates nucleate on incoherent dispersoid of the E(Al₁₈Cr₂Mg₃) phase inside the grain of the 7075 alloy. This causes serious loss of strength during overaging. Coherent dispersoids of the Al₃Zr phase do not act as the nucleation site for η precipitates in the 7050. Therefore, η precipitates appear only on grain boundaries in the 7050 alloy. The substitution of Cr by Zr in 7075 alloy is found to improve the strength after the conventional overaged temper.

Keywords: Al₃Zr dispersoid, recrystallization, heterogeneous nucleation, coherency, overaging

(Received March 29, 1993)

1. 緒 言

実用高力アルミニウム合金には再結晶抑制の目的で、Cr, Zr, Mnなどが添加されてきている。これらの遷移元素は固相のアルミニウムに対する固溶度がきわめて小さいため、鑄塊の均質化処理の際に析出し、いわゆるDispersoid(分散相)を形成する。この分散相はその後の溶体化処理時における再結晶を抑制¹⁾し、延性、韌性、耐SCC性を向上させるとされる。

実用合金のうち最も高力となる7000系合金では、T6処理状態での耐SCC性がきわめて悪いので、いわゆる過時効処理として知られるT73調質およびT76調質が開発されている^{2)~4)}。これらはいずれも高温での二段時効処理を含んでおり、その結果粒界上析出物が粗大化するため、耐SCC性や耐剥離性が向上するが⁵⁾、強度はT6に比べてかなり低下する(T73で約10~15%, T76で約10%)^{2), 3)}。この過時効処理による強度低下については

粒内析出相の粗大化⁶⁾あるいは準安定相の安定相への変態⁴⁾などが原因と考えられている。しかし、焼入れ感受性に関連する諸結果^{7)~9)}を参照すると、分散相の界面が安定相の不均一析出サイトとなる可能性があり、このことも過時効処理での強度低下と関連があるものと思われる。しかし、これまでそのような観点からの検討はほとんどなされていない。そこで、本研究ではこれら過時効処理における不均一析出と分散相との関係を調べることにした。

2. 試料および実験方法

試料としては、市販の7075合金および7050合金(いずれも熱間圧延板、板厚7mm)を用いた。また参考のために7075合金相当の溶製材7075(Cr)、および7075合金のCrをZrで置換した溶製材7075(Zr)をそれぞれ熱間圧延した状態で使用した。各合金の分析値をTable 1に示す。これらの板の一部を冷間圧延(加工度80%)し

* 軽金属学会第80回春期大会(平成3年5月)で一部発表。

** 新潟大学教育学部(新潟市)。Faculty of Education, Niigata University (Niigata-shi, Niigata)。

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

**** 東京大学大学院(東京都)。Graduate School, The University of Tokyo (Bunkyo-ku, Tokyo)。

Table 1 Chemical compositions of specimens (mass%)

Specimens	Zn	Mg	Cu	Cr	Zr
7075 alloy	5.6	2.5	1.5	0.2	—
7050 alloy	6.0	2.2	2.0	—	0.12
7075 (Zr)	5.5	2.3	1.5	—	0.12
7075 (Cr)	5.6	2.4	1.5	0.21	—

Fig. 1 Vickers hardness of 7075 and 7050 alloy, preaged at 120°C for 86.4 ks (solid line) or 173 ks (broken line), and subsequently aged at 170°C for various times.

た試料も用いた。

溶体化処理は470°Cで7.2 ksとし、水焼入れ後、はじめにT6時効処理（120°Cで86.4 ks, 173 ks長時間時効も併用）を行い、続いて高温での時効（170°C時効）を行って過時効化させた。なお熱延材、冷延材のいずれの場合も溶体化、焼入れ時の試料の厚さは1.5 mmとなるようにあらかじめ研削調整した。

これらの熱処理を行った試料に対し、ビッカース硬さ測定およびTEMによる内部組織の観察を行った。TEM用薄膜は機械研磨、電解研磨によって作製し、200 kVの透過電子顕微鏡（H-700）を用いて観察した。

3. 実験結果および考察

まずはじめに二段時効の概要を見るために、7075合金および7050合金について、120°Cで86.4 ksのT6時効後、170°Cで最終時効したときの硬さ変化を調べた。結果をFig. 1に実線で示す。いずれも二段時効の初期には硬さの低下すなわち復元現象が認められるが、その後やや硬化して、3~7 ksでピークに達し、その後軟化する。過時効処理はいずれもこの軟化した部分（18~36 ks）で行われるので、T6よりも硬さがかなり低くなる。7050合金は7075合金と比べて全体に硬さレベルが高かったが、これは前者の方が溶質元素量が多いためと思われる。また両合金において過時効処理による強度の低下量には大差がないように見える。

Fig. 2 Grain boundary precipitates of 7075 and 7050 alloy, preaged at 120°C for 86.4 ks and aged at 170°C for 18 ks.

なお初段時効時間を173 ksと長くしたときの硬さ変化も調べ、図中に破線で併記した。これは初段時効時間を長くすることによってマトリックス中の溶質量が低下し、最終時効での安定相の析出が遅くなるという効果をねらったものである。この場合いずれの合金も二段時効初期の復元軟化にやや時間がかかるようであるが、過時効軟化速度には初段時効時間の影響はほとんど見られなかった。

Fig. 2には7075合金、7050合金のそれぞれについて、120°C-86.4 ksの初段時効後、170°Cで18 ks時効したときのTEM組織を示した。これらの組織によれば、7075合金、7050合金のいずれにおいても、未再結晶組織（亜結晶粒径数 μm ）となっており、サブバウンダリー上には安定相 η の不均一析出が認められる。また7075合金の場合、分散相として直径約0.1~0.2 μm のE相（ $\text{Al}_{18}\text{Cr}_2\text{Mg}_3$ ）¹⁰⁾が数多く分布する（分布密度は約 $4 \times 10^{15}/\text{m}^3$ ）。

Fig. 3はFig. 2と同一の試料についての高倍率の組織を示す。いずれの合金においてもマトリックスに η' 相が高密度微細に析出している。さらに、7075合金で見られるE相はマトリックスに対して非整合な界面を持ち、二段時効処理によって表面に安定相 η の不均一析出を生じている（a図に矢印で示す）。7050合金の場合には、安定相の析出は粒界およびサブバウンダリーにのみ認められ、マトリックスに存在する直径約10 nmの微細な Al_3Zr 相（b図矢印）への不均一析出は生じていない。これら未再結晶組織内の Al_3Zr 相は格子像によっても整合であることが確認されており¹¹⁾、b図に矢印で示

Fig. 3 TEM micrographs of 7075 and 7050 alloy corresponding to Fig. 2. Heterogeneous precipitation of η on E phase is shown by the arrows in (a). Coherent Al_3Zr phase (arrow in b) has no stable phase on its surface.

したように整合歪みが観察される。このような組織観察から、Zr添加合金で見られる Al_3Zr 相は熱間加工材を熱処理した場合には再結晶を生じないためマトリックスと整合であり、Cr含有合金で見られるE相と異なっており、安定相の析出サイトにはならない⁷⁾。

このように見てくると、7050合金は7075合金と比べて安定相の析出サイトがかなり少ないと考えられる。もし、過時効処理時の強度低下の一因が安定相の析出（硬化相の体積率減少）にもあるとするならば、7050合金は安定相の析出サイトが少ない分だけ強度低下が抑えられるはずである。しかし、7050合金と7075合金とでは既述のように溶質量が異なるので、時効後の強度（硬さ）を直接比較することができない。そこで、7075合金のCrをZrと置換した7075 (Zr) 合金と、7075合金に相当する7075 (Cr) 合金の熱間圧延材を二段時効したときの硬さ変化を調べた。結果をFig. 4に示す。この場合の熱処理は7075合金の通常のT73処理にあわせて、初段時効は107°Cで25.2 ks行い、二段目は163°Cで時効した⁷⁾。T73に相当する長時間の時効（約108 ks）では、予想どおりZr含有合金の方が硬さの低下が少なく、Cr含有合金に比べて過時効処理後においても高い強度を保持することが実証された。

これらの合金の初段時効後の組織をFig. 5に、またその後163°Cで108 ks時効したときの過時効組織をFig. 6に示す。初段時効組織では、Cr含有合金はE相が、

Fig. 4 Vickers hardness of 7075 (Cr) and 7075 (Zr) alloy, preaged at 107°C for 25.2 ks and finally aged at 163°C for various times: T73 condition is also indicated.

Fig. 5 TEM micrographs of 7075 (Cr) and 7075 (Zr) alloy preaged at 107°C for 25.2 ks.

またZr含有合金は整合な Al_3Zr 相がいずれも微細なGPゾーンや η' 相とともに認められる。過時効組織ではマトリックス中の η' が粗大化するとともに、サブバウンダリー上に安定相の析出が見られる。Cr含有合金ではE相上にも安定相が不均一析出する（Fig. 6-b図矢印）。これに対しZr含有合金ではサブバウンダリー上に安定相が析出するのみで、マトリックスでは Al_3Zr が整合のため安定相の不均一析出が見られない。その結果、安定相の析出量はCr含有合金より少なくなる。このような時効組織はZr含有合金が過時効処理後においても比較的硬さが高いという上記の結果（Fig. 4）をよく説明している。

以上のように、7000系合金の過時効処理においては、安定相の析出に分散相の整合性が重要であることがわか

Fig. 6 TEM micrographs of 7075 (Cr) and 7075 (Zr) alloy after T73 treatment: preaged at 107°C for 25.2 ks and aged at 163°C for 108 ks. η phases (arrows in b) preferably formed on E phase.

Fig. 7 Vickers hardness of 7050 alloy, preaged at 120°C for 86.4 ks and aged at 170°C for various times: hot rolled specimen has higher softening rate during 170°C aging than cold rolled one.

Fig. 8 TEM micrographs of 7050 alloy (a; hot-rolled, b; cold-rolled), quench-interrupted at 350°C for 30 s and aged at 120°C for 86.4 ks.

った。ところで、焼入れ感受性に関する研究から7050合金では冷間加工された場合、溶体化処理後の徐冷中に350°C付近で安定相が不均一析出しやすくなることがわかっている⁷⁾。そこで過時効処理の場合にも冷間加工材の方が不均一析出量が多くなるかどうかについて調べてみた。7050合金の熱延材、冷延材を120°C-86.4 ksのT6時効後170°Cで二段時効したときの硬さ測定の結果をFig. 7に示した。これによれば過時効処理後において、冷延材の方が硬さレベルが高くなった。以下この理由について検討する。

まず、熱延材、冷延材の両試料について、既報⁷⁾と同様に350°Cで30 sの焼入れ中断処理を行い、その後の時効硬さ(120°C-86.4 ks)を調べた。その結果時効硬さは

熱延材でHV=143、冷延材でHV=119となり、本研究で用いた7050合金の場合も冷延材の時効硬化能がきわめて低くなることが確かめられた。これらに対応する時効組織(Fig. 8)によれば熱延材(a図)はサブバウンダリー上に安定相を生じるのみであるのに対し、冷延材(b図)では粒界上のみならず粒内の Al_3Zr 相(非整合)上へ析出した安定相が数多く認められる。これらの安定相はいずれも焼入れ中断処理中に生じたものであるが、

Fig. 9 TEM micrographs of 7050 alloy (cold rolled), preaged at 120°C for 86.4 ks and aged at 170°C for 18 ks.

その全析出量は写真からも明らかのように冷延材の方が多くっており、時効硬化能が冷延材で低下した結果をよく説明している。

次に冷延材の焼入れ中断処理を行わなかったときの過時効組織について検討した。Fig. 9には7050合金の冷延材について Fig. 2, Fig. 3に対応する時効組織を示した。低倍組織 (a 図) では再結晶組織となっていることがわかり、粒界上析出も見られる。粒内の高倍組織 (b 図) では高密度に η' 相が析出した組織となっているが、非整合な Al_3Zr 相も数多く見られ、それらに不均一析出した安定相 η がわずかに認められる。二段時効をさらに長時間行った場合の組織 (170°C-108 ks) を Fig. 10に示したが、ここでは非整合な Al_3Zr 相上に不均一析出した η 相の成長していることがわかる。このように7050合金の冷延材を過時効処理した場合、非整合な Al_3Zr 相上へ η 相が不均一析出する現象は、焼入れ中断処理 (Fig. 8) と共通する結果といえる。しかし、その不均一析出量は焼入れ中断処理の場合と比べるとかなり少ない。これは焼入れ中断処理の場合の350°C-30 s保持中の拡散が170°C時効中のそれより速かったことによる。熱延材と冷延材とを比較すると、後者においてのみ安定相の非整合 Al_3Zr 相への不均一析出がみられるので、冷延材の方が過時効軟化しにくいという結果 (Fig. 7) は今のところよくわからない。冷延材では粒界 (亜粒界) 上への安定相の析出が熱延材より少ないので、結果的に安定相の析出総量が少なくなったとも考えられる。いずれにしても、靱性、耐 SCC 性を向上させるために一般

Fig. 10 Heterogeneous precipitation of η at incoherent Al_3Zr phases in 7050 alloy (cold rolled) after overaging: preaged at 120°C and aged at 170°C for 108 ks.

に未再結晶組織とすることが多いので、冷延材にみるような再結晶組織には問題が残る。

以上のことから7050合金をはじめとして Zr を含有する合金では、 Al_3Zr 相の整合性が安定相の不均一析出に大きな影響を及ぼすことがわかった。すなわち、安定相 η は整合な Al_3Zr 相へは不均一析出しなが、非整合な Al_3Zr 相に不均一析出することが確かめられた。また過時効処理 (T73, T76) では結晶粒界上の析出相が粗大化するため SCC 特性が向上するとされるが⁽²⁾、この場合粒内析出相も粗大化して強度低下をきたす。このとき Cr 系分散相は非整合であるため、分散相上に安定相の不均一析出を生じ強度はさらに低下する。これに対し Zr 系分散相は再結晶を生じない熱延材などでは整合性を保つため、このような安定相の不均一析出を生じず、過時効処理による強度低下の程度は小さい。したがって、Cr に替わって Zr を添加した合金の方が焼入れ感受性に優れるだけでなく、過時効処理後においても比較的高い強度を保持でき、実用上有利であると判断される。

4. 結 言

7075合金, 7050合金, および遷移元素 (Cr, Zr) に注目して特別調製した7075類似合金について、いわゆる過時効処理における安定相 η の不均一析出挙動を調べた。その結果、 η 相はいずれの合金でも結晶粒界 (サブバウンダリーを含む) および第二相としての非整合な分散相界面上へ優先的に析出することがわかった。しかし、Zr 系分散相は未再結晶組織の場合マトリックスと整合であり、安定相の析出サイトとはならない。そのため Zr 含有合金では過時効処理で強度低下が起きにくくなることが示された。よって Cr を Zr に置き換えて整合分散相を多く生じさせれば、過時効処理を行っても比較的高い強度を保持できるという実用上興味ある知見が得られた。

参 考 文 献

- 1) Recrystallization of Metallic Materials, (ed. by F. Haessner), Dr. Riederer-Verlag, (1978).
- 2) M. O. Speidel and M. V. Hyatt: Advances in Corrosion Science and Technology, vol. 2, Plenum Press, New York, (1972), 115.
- 3) M. O. Speidel: Met. Trans., **6A** (1975), 631.
- 4) J. T. Staley: Aluminum, ASM, (1984), 185.
- 5) 宮本 学, 村上陽太郎: 日本金属学会誌, **37** (1973), 394.
- 6) P. N. Adler, R. Delasi and G. Geschwind: Metall. Trans., **3** (1972), 3191.
- 7) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 斉藤 洋, 糸井一博: 軽金属, **33** (1983), 29.
- 8) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 斉藤 洋: 軽金属, **33** (1983), 399.
- 9) W. F. Smith and N. J. Grant: Met. Trans., **1** (1970), 1735.
- 10) K. Little, H. J. Axon and W. Hume-Rothery: J. Inst. Metals, **75** (1948), 39.
- 11) M. Kanno and B-L. Ou: Materials Trans. JIM, **32** (1991), 445.