RRA(復元再時効)熱処理法による 7475 アルミニウム合金の破壊靱性の改善

大西 忠一* 茨木 良昭** 伊藤 太一郎*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 9 (1988), pp. 872-877

Improvement in Fracture Toughness of 7475 Aluminum Alloy
by Applying the RRA (Retrogression and Re-Aging) Process

Tadakazu Ohnishi*, Yoshiaki Ibaraki** and Taichiro Ito*

In order to improve fracture toughness and SCC properties and to keep high strength of the T6 level, a three-step aging process (RRA) was investigated for 7475 aluminum alloy. To keep the strength of the T6 level and simultaneously to improve both properties, the usual T6 condition was suitable for the first step aging. For the second step aging (retrogression), the improvement of the properties became more remarkable with increasing temperature and time. However, the strength decreased in the case of over-aging of the retrogression. For the final step aging (re-aging), it was preferable to increase the aging temperature and time to an extent within the permissible range of loss in strength. In conclusion, the present results suggest that the maintenance of high strength and improvements in fracture toughness and SCC properties can be simultaneously effected by the optimum RRA process, and the conventional over-aged treatments, accompanying a loss of strength, such as T76 and T73 may be replaced by the RRA process.

(Received March 4, 1988)

Keywords: heat treatment, retrogression and re-aging process, aluminum-zinc-magnesium-copper alloy, strength, fracture toughness, stress corrosion cracking

I. 緒 言

Al-Zn-Mg(-Cu)系などの高力アルミニウム合金は時効処理によって高い強度が得られる反面、応力腐食割れ(SCC)や破壊靱性などにやや劣る欠点を有する。これは最高強度の得られる T6 調質を施した場合に特に著しい。そこで実用的には、多少強度を犠牲にした過時効処理(T7)を施して使用することが多い。この過時効処理による強度損失を補う方法として RRA(Retrogression and Re-Aging)と呼ばれる熱処理法が工夫されている⁽¹⁾⁽²⁾。RRA 処理は一旦 T6 処理したものをより高温で短時間の復元処理(Retrogression)[†]を施し、さらに低温で再時効(Re-Aging)する 3 段の熱処理法を基本としている。各段階の処理条件を適切に選択することにより、T6 並の強度を保ちつつ T7 調質に近い SCC 特性を得ることが可能であ

るとされている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。筆者らも 7475 アルミニウム合金について同様の結果を得た⁽⁶⁾。しかし、Swanson ら⁽⁷⁾は採用する条件次第で必ずしも SCC 特性の改善は認められず、かえって脆性破壊を生じやすくなるので、この処理法の利用には注意が必要であると指摘している。高力アルミニウム合金における破壊靱性の向上は重要課題の一つであり、したがって、靱性低下が起きるとすれば RRA 処理の利用価値は大きく減退する。そこで本研究では、7475 アルミニウム合金に RRA 処理を施した場合の破壊靱性の変化を調べ、既に報告⁽⁶⁾した SCC 特性の変化と併せて、両性質を総合的にみた場合にどのような処理条件が適しているかについて検討した。

II. 実験方法

供試材は市販の 60 mm 厚 7475 アルミニウム合金圧延

* 大阪府立大学工学部金属工学科(Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

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

† 復元(reversion)のみでなく、復元後の再析出をも含む過程を retrogression と呼んでいる。本報では、復元現象を含み、さらに再析出過程をも含む処理段階を復元処理と記することにする。

材である。化学組成は 5.45Zn, 2.34Mg, 1.40Cu, 0.20Cr, 0.009Mn, 0.039Ti, 0.052Si, 0.092Fe(mass%), 残 Al であった。この板材より圧延方向と直角に 10 mm×10 mm×80 mm の角棒状試験片を切り出し、実験に供した。溶体化処理は 743 K-3.6 ks とし、3 段からなる RRA 処理としては第 1 段を 373~433 K で、第 2 段を 433~513 K で、そして第 3 段を再び 373~433 K で行った。溶体化処理は塩浴中加熱、RRA 処理は油浴中加熱で行い、すべて冷水焼入れとした。各段階への移行はできるだけ速やかに行っている。なお、比較のための標準熱処理としては T6(393 K-86.4 ks), T76(393 K-86.4 ks+433 K-64.8 ks) および T73(393 K-86.4 ks+433 K-108 ks)を用いた。

所定の熱処理を施した試験片には、中央部板厚方向に 1.5 mm 深さの 45°V-ノッチを切り、さらに平面曲げ疲労試験機を用いて圧延方向に平均 3.5 mm 深さまで疲労予き裂を導入した。この試験片を 3 点曲げ試験によって破断させ、平面ひずみ条件のほぼ満足されていると考えられる試験片中央部において予き裂先端に形成されたストレッチ・ゾーン高さ(SZH)を測定し、これより式(1)によって破壊靱性値 K_{IC} を求めた。

$$2 \cdot SZH = CTOD_e = (1-\nu^2) K_{IC}^2 / \lambda E \sigma_{ys} \quad (1)$$

ここで、 $CTOD_e$ は臨界き裂先端開口変位、 $\nu(=0.33)$ はポアソン比、 $\lambda(=2)$ は係数、 $E(=70.6 \text{ GPa})$ は合金のヤング率、 σ_{ys} は試料の降伏強さ (0.2% 耐力) である。

本報に示した硬度、強度特性および SCC 特性は、供試材を 1.6 mm 厚まで圧延した試料により測定したものである。引張性質は圧延方向と直角に切り出したゲージ寸法 6 mm×30 mm の試験片をインストロン試験機により室温、 $8.3 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ の引張速度で試験して求めた。SCC 試験はゲージ寸法 3 mm×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、303 K の 3.5% NaCl 水溶液に静置浸漬し、10 A/m² のアノード電流を負荷する促進法で破断寿命を求めることにより行った。これらの結果は既に別に報告⁽⁶⁾しているの、詳細は参照して頂くとして、本報では検討に必要な結果のみを示した。なお、板厚の差異による諸性質の変化は小さく、熱処理条件に対する変化傾向には変りないことを予備実験で確かめている。

III. 実験結果

1. 復元処理条件の影響

RRA 処理の基本は T6 材をより高温で短時間復元処理し、さらに再び低温再時効することである。そこで先ず、T6(393 K-86.4 ks)材を 473 K で復元処理し、その後再び T6 条件で再時効したときの強度、破壊靱性値および SCC 寿命の変化を調べた。結果は Fig.1 に示している。強度変化はビッカース硬度で示しているが、引張強さ、耐力の変化も同じ傾向を示していた。

T6 材を復元処理すると一旦硬度低下を生じた後に再硬

Fig.1 Effects of retrogression time at 473 K on hardness (c), SCC life (b) and fracture toughness (a) of the specimens RRA-treated. The RRA treatment consisted of three steps of agings. The first step aging carried out at 393 K for 86.4 ks, the second step (retrogression) made at 473 K, and the third step (re-aging) performed at 393 K for 86.4 ks. Symbols "T6", "T76" and "T73" in the figure represented the levels of these conventional treatments.

化し、2次ピークを経て過時効軟化する、Fig.1(c)参照。硬度低下はいわゆる復元現象によるものであり、復元と並行して処理温度での再析出が生じるため、硬度変化には最小値ができる。各復元状態から低温で再時効すると、復元曲線(本稿で定義した復元処理に伴う硬度変化を以後復元曲線と記す)の2次ピーク近傍までは元の T6 レベルをほぼ完全に回復する。2次ピークから再時効した場合は2~3%の硬度低下となる。このような RRA 処理を施した試料の SCC 寿命は Fig.1(b)に示したように、復元処理時間が長くなるほど長寿命となり、いずれの状態でも T6 レベルを上回っている。すなわち、この処理によって強度を損うことなく SCC 特性の改善を図れる。一方、試料の破壊靱性値もまた、復元処理時間が長くなるほど向上することが認められた、Fig.1(a)参照。復元曲線の最小値に達しない処理時間後に再時効した場合には T6 レベルとあまり変わらないが、最小値付近の処理状態から再時効すると T6 材を上回る値となり、やや過時効となって T76 並の強度となる状態から再時効すると T73 材に匹敵する破壊靱性値となっている。このことは RRA 処理の適用が破壊靱性値の改善にも有効であることを示しており、従来の T73

や T76 といった強度損失を伴う過時効処理が必ずしも必要ではないことを意味している。復元処理の時間としては、T6 状態に近い強度の維持を前提にすると、復元曲線の最小値から 2 次ピーク近傍にかけての範囲とすることが望ましい。

復元処理温度の影響は Fig.2 に示した。初段の時効と再時効は T6 条件 (393 K-86.4 ks) で、また、復元処理時間は再時効によって強度が完全に回復する復元曲線の最小値 (温度により処理時間は異なる。時間は Fig.2 中に示している) とした。既に報告⁽⁶⁾したように、温度が高くなるほど復元時の硬度低下は大きく、2 次ピークの到達硬度も低くなるが、再時効後には復元曲線の 2 次ピーク近傍までであれば元の T6 レベルを回復する。このとき、試料の破壊靱性値は温度が高くなるほど増加し、ある程度以上 (本実験では 453 K) 高い温度を採用することで T6 材を上回る。本実験範囲の最高温度 513 K では T7 並の破壊靱性値が得られている。この結果より復元処理温度は高いほど望ましいことが分かる。同じ改良傾向は SCC 寿命についても認められるので、処理時間が短くなる欠点はあるものの、可能な限り高い復元処理温度を用いることが両性質の改善には効果的である。

Fig.2 Effects of retrogression temperature on hardness, SCC life and fracture toughness of the specimens RRA-treated. The first and the third step agings carried out at 393 K for 86.4 ks, and the second step aging (retrogression) made for the time corresponding to the minimum in the retrogression at the indicated temperature. Symbols "T6K_{IC}", "T6K_{SC}", etc. in the figure represented the levels of the conventional treatments.

2. 初段時効条件の影響

復元処理過程の影響は上記の通りであるが、この効果を十分活用するには初段および再時効条件もまた適切に選択される必要がある。RRA 処理による最終的な強度特性を初段時効で達成されうる最高強度以上に高めることは困難であることが既に明らかにされ⁽⁶⁾、したがって、初段時効

温度を高くすることは強度損失につながる。また、低温での時効は処理時間が非常になくなって実用性に欠ける。そこで本実験では、初段時効温度は 393 K とし、時間を変えて種々の初期時効状態とした場合の影響について検討した。

復元処理を 473 K-240 s、再時効を T6 (393 K-86.4 ks) で行った場合の結果を Fig.3 に示す。ごく短時間の初段時効後に RRA 処理を出発した場合には最終的な到達硬度 (強度) は低く、性質の改善効果も小さい。過時効 (393 K では 86.4 ks 程度でピークとなる) から出発した場合にも硬度 (強度)、破壊靱性値は低下の傾向にある。しかし、10~100 ks 程度の範囲で初段時効を行った場合には、強度は T6 レベルを維持し、破壊靱性値は T6 をやや上回ったレベルではほぼ一定となっていた。この間 SCC 寿命は時間とともに増加しているの、強度、破壊靱性値、SCC 寿命の 3 者が最も望ましい状態となるのは 100 ks 前後の時効時間とした場合であることが分かる。すなわち、初段の時効状態としては亜時効も過時効も望ましくはなく、ピーク時効状態近傍を採用することが適している。このことは T6 条件として通常用いられている 393 K-86.4 ks 程度の条件が、RRA 処理における初段時効条件としても妥当であることを示している。

Fig.3 Effects of first aging time at 393 K on the properties of the specimens RRA-treated. The second step aging (retrogression) carried out at 473 K for 240 s, corresponding to the minimum in the retrogression at this temperature, and the third step (re-aging) made at 393 K for 86.4 ks.

3. 再時効条件の影響

第 3 段の再時効条件を変化させた場合の結果を Fig.4, Fig.5 に示す。初段は T6 (393 K-86.4 ks)、復元処理は 473 K-240 s とした。温度を変えてピーク強度 (処理時間は図中に示している) まで再時効した場合 (Fig.4)、温度が高くなるほど強度はわずかに低下してくるが、通常の時効時に比べるとその変化は非常に小さい⁽⁶⁾。これは既に初段時

Fig.4 Effects of re-aging (third step aging) temperature on the properties of the specimens RRA-treated. The first step aging carried out at 393 K for 86.4 ks, and the second step (retrogression) made at 473 K for 240 s. The third step aging performed until the peak hardness at the indicated temperature was reached.

Fig.5 Effects of re-aging (third step aging) time at 393 K on the properties of the specimens RRA-treated. The first step aging carried out at 393 K for 86.4 ks, and the second step (retrogression) made at 473 K for 240 s.

効と復元処理過程とを経てきているため、予備時効の効果が見られているからと考えられる。このとき、破壊靱性値は温度上昇とともに増加する傾向にあり、SCC 寿命についても同様であった。したがって、T6 近傍条件でも強度を維持しつつ性質の改善を図れるが、より高い再時効温度を用いることで少ない強度損失の下により大きな両性質の改良が期待できる。

再時効温度を 393 K として時間を変えた場合 (Fig.5) にも、強度の変化は少なく破壊靱性値も大きな変化を示さなかった。しかし、SCC 寿命は再時効時間とともに長くなっている。したがって、強度特性の許容される範囲でできるだけ長い再時効処理を施すことが、強度、破壊靱性値、SCC 寿命の最も良いバランスを得るためには望ましい。

IV. 考 察

以上述べたように、適切な条件を選定した 3 段の時効からなる RRA 処理を施すことにより、7475 合金の強度を損うことなく破壊靱性値および SCC 寿命の双方を改善することができる。このような効果のもたらされる原因については、RRA 処理によるミクロ組織的变化と SCC 特性との関係について既に考察し、報告した⁽⁶⁾。簡単に記すと、RRA 処理の効果は粒内析出と粒界析出とに与える影響が異なることに起因している。初段の時効で高い強度の得られる組織状態は、Al-Zn-Mg(-Cu)系合金にあっては GP ゾーンや η' 中間相の析出した段階であることが知られており⁽⁸⁾⁽⁹⁾、これらの整合性を有する析出相はその後の復元処理中に再固溶、再析出を起こす。この際、復元現象や 2 段時効についての研究によれば、再固溶しきれずに残存した粒子や再固溶した粒子も再析出の核として働くことが知られているので⁽⁸⁾、再時効後の組織は初期状態と大きくは変わらない微細分散を保つであろう。これが高い強度の回復維持に役立つ。このとき、粒界析出は通常粒内析出よりもかなり速く進行するため、初段時効のピーク強度状態では既に粒界は過時効状態になり、安定相の析出が中心になっていることが知られている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。これらはその後の過程で再固溶せず、凝集粗大化して粒界析出の密度低下をもたらす。アル

Fig.6 TEM microstructures of the specimens. (a) T6 (393 K-86.4 ks) specimen, (b) T73 (T6+433 K-108 ks) specimen, and (c) RRA (T6+473 K-240 s+T6) specimen.

ミニウム合金の SCC 破壊は通常粒界割れで、粒界析出の状態に強く依存しており、粒界析出物が粗大化してその間隔を広げるほど感受性の低下することがよく知られている⁽¹²⁾。それゆえ、RRA 処理による粒界析出物の粗大化がこれらの試料の SCC 特性改善に寄与していると考えられる。組織 (TEM) 変化の代表例を Fig. 6 に示した。T6 材 (Fig. 6(a)) の粒界析出物は微細であるが密に分布している。これに対し、RRA 材 (Fig. 6(b)) の粒界析出物は粗大になっているものの、その粒子間隔は T6 材のそれよりむしろ広がっており、T73 材 (Fig. 6(c)) の状態に近づいていることが分かる。このような粒界析出物の分布状態の変化が SCC 特性改善の原因となっている。

一方、破壊靱性値は強度特性同様、合金の平均的組織状態をより強く反映していると考えられる。本合金の破壊形態はいずれの熱処理条件においても粒内延性破壊であったので、主として粒内析出との関係について考察すれば良いであろう。破壊の進行過程は大略、き裂の核となるマイクロボイドの形成とリガメントの内部ネッキングによる連結合体とからなる。このうち、マイクロボイドの形成は比較的粗大な不溶性介在物等を起点に形成されることが知られており⁽¹³⁾、したがって、これらよりはるかに微細な時効析出粒子は副次的な役割りしか果さないと考えられる。ゆえに、RRA 処理によるマイクロボイド形成への影響は少ないと判断できる。これに対し、内部ネッキングはリガメントの塑性変形能に関係しており、析出粒子も影響する。微細な析出粒子もネッキング途中における 2 次ボイドの形成には関与し、ネッキングの打切りに影響をおよぼす。しかし、RRA 処理を施して高い強度の維持されている範囲内についてのみ考えるならば、析出組織の状態は比較的似通った範囲にあると想定できる。なぜならば、Park と Ardell⁽¹⁰⁾ による組織変化の詳細な検討によれば、複雑な RRA 処理が施されることによって析出状態全体としては粒子の種類、寸法および密度等に違いを生じるが、析出の中心となるのは η' 粒子の析出で、その平均寸法や密度にはあまり大きな変化のないことが示されているからである。また、析出物全体の平均寸法や密度は高くなるが (Fig. 6 でも RRA 材の粒内析出は T6 材に比べて幾分粗大化傾向にあることが認められる)、これは主として比較的少量の非整合な η 安定粒子の析出成長によるとされている。ゆえに、リガメントの塑性変形能はもちろん粒子の性状にも影響されるであろうが、主たる析出相 η' に大きな差異がないとすれば、ネッキングが打ち切られるまでのマトリックスの延性に関係していると推測され、少なくともその一部はマトリックス中の溶質濃度に依存しているであろう。

そこで RRA 処理を施した試料の電気伝導度を $2\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 120\text{ mm}$ の試片につき 4 端子法によって測定した。電気伝導度と破壊靱性値および SCC 寿命との関係は Fig. 7 に示す。Wallace ら⁽³⁾ は RRA 処理による SCC 寿命の変化は材料の強度特性とは独立で、電気伝導度の変化に比

Fig. 7 Correlations of fracture toughness values (top) and SCC lives (bottom) of the various RRA-treated specimens with electric conductivity of the specimens.

例していると報告している。Fig. 7 でも概ねその傾向が認められるが、回帰直線を引き相関係数を求めると $r = 0.76$ となり、それほど強い相関性があるとはいえない。これは電気伝導度が試料の平均的性質を反映しているのに対し、SCC 寿命は粒界析出の状態により強く依存しているためであると考えられる。一方、破壊靱性値と電気伝導度との間には Fig. 7 に示したようにより強い相関性 ($r = 0.95$) が認められる。このことは前述した組織変化の様相から考えて、電気伝導度増加の主たる部分は総析出量の増大を反映したものと推測され、その結果としてのマトリックス溶質濃度の低下が延性の増加に結び付き、ネッキングが打ち切られるまでの変形量を増し、破壊靱性値の向上につながっている可能性を示唆している。

V. 結 論

本実験では 7475 アルミニウム合金に 3 段の熱処理からなる RRA 処理を施したときの破壊靱性値の変化を調べ、既に別に報告⁽⁶⁾した SCC 特性の変化と併せて、これらの性質を改善するのに望ましい処理条件について検討した。

初段の時効条件としては、その後の復元再時効過程において粒内析出物は再固溶再析出して微細分散を保ち、粒界析出物は凝集粗大化していくような状態とすることが望ましい。このためには通常の T6 (393 K-86.4 ks) 近傍の条件が適している。第 2 段の復元処理条件は可能な限り高温長時間であることが望ましいが、処理時間は過時効軟化による強度損失を避けるために、復元曲線の最小値から 2 次ピー

ク近傍の範囲に採ることが適している。第3段の再時効条件は強度に及ぼす影響が比較的小さいため、強度損失の許される範囲で高温長時間の処理とすることが良い。

以上のようにして、3段の熱処理条件を適切に組み合わせた RRA 処理を施すことにより、強度の損失を伴うことなく破壊靱性値と SCC 寿命の双方を改善することができる。高い強度の維持は復元再時効過程において粒内析出物が再固溶再析出を生じ、強度を維持しうる析出物の微細分散状態が保たれることにある。SCC 寿命の改善は初段の時効時に既に安定相析出の段階までに到っていた粒界析出物が、その後の過程でさらに凝集粗大化していくことによる。破壊靱性値の改善はマトリックス塑性変形能増加がその一因であると考えられる。

最後に、本研究の一部は(財)軽金属奨学会の御援助によって行われたものであることを記し、謝意を表します。

文 献

(1) M.B.Cina : U.S.Patent, 3856584, Dec.24, (1974).

- (2) M.H.Brown : 日本特許, 特公昭 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 Sci., 17(1982), 2817.
- (5) M.U.Islam and W.Wallace : Metals Technology, 11(1984), 320.
- (6) 大西忠一, 塩田秀昭 : 軽金属, 36(1986), 647.
- (7) R. E. Swanson, I. M. Bernstein and A. W. Thompson : Scripta Met., 16(1982), 321.
- (8) H.Löffler, I.Kovács and J.Lendvai : J. Materials Sci., 18(1983), 2215.
- (9) P.N.Adler, R.DeFasi and G.Geschwind : Met. Trans., 3(1972), 3191.
- (10) J.K.Park and A.J.Ardell : Met. Trans. A., 15A(1984), 1531.
- (11) P.N.T.Unwin and R.B.Nicholson : Acta Met., 17(1969), 1379.
- (12) 大西忠一, 中谷義三, 坂本英和 : 軽金属, 26(1976), 8.
- (13) G.T.Hahn and A.R.Rosenfield : Met. Trans. A., 6A(1975), 653.