Al-8%Mg 合金の時効に及ぼす冷間加工の影響*

コテロ ブルノ** 伊藤 吾朗*** 菅野 幹宏***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 2 (1989), pp. 157-163

Effect of Cold-Working on the Aging Behavior of an Al-8%Mg Alloy

Bruno Cottureau**, Goroh Itoh*** and Motohiro Kanno***

Hardness measurements, and optical and transmission electron microscopic observations were made on Al-8%Mg alloy specimens subjected to two kinds of thermomechanical treatments: either cold-worked in a large range up to 75% just after quenching and then aged (Process I), or else pre-aged for various times after quenching, cold-worked and finally aged (Process II). After Process I, the hardness increased with increasing cold reduction, although the precipitate density in the cold-worked specimens was lower than that in the specimen without cold-work: the precipitate density initially decreased markedly and then gradually increased with increasing cold reduction. This variation was attributed to the loss in the precipitation that required quenched-in excess vacancies and to the gain in the preferential precipitation on deformation bands revealed by TEM observations. The pre-aging treatment before cold-working in Process II resulted in a greater increase in hardness than in Process I owing to dislocation hardening without any loss in precipitate density.

(Received May 25, 1988)

Keywords: aluminum-magnesium alloy, aging, cold-working, precipitation, thermomechanical treatment, deformation band, hardness, microstructure

I. 緒 言

Al-Mg 合金の中間相 β' については、古くは 2 次欠陥としての転位ループ上に不均一析出するといわれた⁽¹⁾が、その後ループとは無関係に生じるとする報告がなされ⁽²⁾⁽³⁾、この他にも β' の析出には不明な点がいくつか残されている。ここで、時効と加工を組み合わせた加工熱処理に注目すると大西ら⁽⁴⁾によれば、423 K で時効後 30~50% 冷間加工し、さらに 473 K で第 2 段の時効を行った場合は、単に 473 K で時効した場合よりも強度が増加するとされる。これに対して、水焼入れ後 2.5% の引張変形を加え、時効した場合は、り帯に沿って無析出帯が現われ、り帯帯そのものには β' が析出しないとされている⁽⁵⁾。

以上のように、加工熱処理を行った場合の β' の析出については必ずしも明らかになっていないようであるが、そ

の一因は加工熱処理条件が大きく異なっていることに関係していると思われる。そこで本研究では、Al-8%Mg 合金の β' の析出に及ぼす時効前および時効途中の冷間加工の影響について、加工度を大幅に変化させ、硬さ測定、光顕および電顕観察により詳しく調べた。

II. 実験方法

試料組成は Al-8.35 mass%Mg であり、その出発原料および大気中での溶解・溶湯処理方法は前報⁽⁶⁾と同じであるが、凝固時の冷却速度によって析出密度が大きく変化することが分かった⁽⁷⁾ので、Fig.1 に模式的に示した方法により一方向凝固鑄塊を作り、これを高さ方向に三等分して使用した。上から Top, Middle, Bottom と呼ぶことにしたが、デンドライトアーム間隔の測定を行うことにより、各鑄塊の下部の冷却速度はそれぞれ 0.26, 0.53, 2.19 K・

* 1987 年 11 月軽金属学会第 73 回秋期大会に発表

** 東京大学大学院生 (Graduate Student, The University of Tokyo, Tokyo)

*** 東京大学工学部金属材料学科 (Department of Metallurgy and Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

Fig.1 Schematic representation of the apparatus for unidirectional casting.

s^{-1} と見積もられた。そしてこれらを大気中 703 K で 65 ks 均質化した後、473 K 温間圧延、703 K で 3.6 ks の焼鈍、冷間圧延などを行ったが、Top 材は圧延不可能であった（ポロシティ量が著しく多い）ので、残る Middle, Bottom 材のみを 1, 1.3, 2, 4 mm 厚の板材とした。加工熱処理は、Fig.2 に示すように、時効前に加工を行う工程 I と時効途中に加工を行う工程 II の 2 種類とした。工程 I では、各板材を Ar 気流中主に 673 および 733 K で 10.8 ks 溶体化処理し、293 K の水中に焼入れした後、板材の厚さに応じて 0, 25, 50, 75% の冷間圧延を行い、いずれの加工度の場合も 1 mm 厚の板材とした。これらの板材より 10 mm×10 mm の試片を切り出した後、各試片を 473 K の塩浴中で 600 ks 以内の時間時効した。他方工程 II では 2~4 mm 厚の板材を 733 K で溶体化し、水焼入れした後、473 K でまず 18 ks 以内予備時効し、次に 50 および 75% 圧延により 1 mm 厚とし、再び 473 K で 600 ks 以内の時間時効した。最終時効処理後の各試片について、いずれももとの鑄塊の下部に対応する面を約 0.2 mm 研磨し、硬さ（荷重 4.9 N）を測定するとともに、光顕および透過電顕により L-LT 面の析出組織、転位組織などを観察した。

Fig.2 Process diagrams of thermomechanical treatments.

III. 結 果

1. 焼入れ後直ちに冷間加工した場合(工程 I)

Bottom および Middle 材を 673 および 733 K で溶体化し、0~75% の各冷間圧延を施した後、473 K で等温時効した時の硬さ変化を Fig.3 に示す。まず焼き入れた後直ちに時効した 0% 加工の場合は、溶体化温度によらず時効時間約 18 ks までは硬さはあまり変化しないが、その後硬化が始まり、約 60 ks で最高硬さに達する。透過電顕観察によれば、0.6~60 ks では析出物の密度はほぼ一定で、寸法は 18 ks 以降著しく増加したので、主に析出物の体積率の増加が 18 ks 以後の硬化に寄与していると思われる。また約 100 ks 以下の時効の場合は、粒内に生じる析出相は β' 粒子（六方晶、 $a = 1.002 \text{ nm}$, $c = 1.636 \text{ nm}$ ⁽⁸⁾）のみであることを確認した。なお硬化の程度はいずれの溶体化温度の場合も Bottom 材の方が著しく、普通の金型に鑄造した後の圧延板の表面部の方が内部よりも硬化するとした従来の結果⁽³⁾に矛盾しない。すなわち凝固時の冷却速度が速い部分において析出密度が高くなる。次に冷間加工を加えた試料の場合は、いずれも時効初期に急速に軟化し、その後も曲線に多少凹凸はあるが、ゆるやかな軟化が続く。

Fig.3 Change in hardness with aging time. Bottom and Middle specimens were solution-treated at 733 K(a) and 673 K(b), water-quenched, cold-rolled by 0~75%, and aged at 473 K (refer to Process I in Fig.2).

そして時効後も加工直後と同様，加工率が高くなるほど硬さは高くなり，Bottom 材と Middle 材との差は加工率とともに不明瞭となる。

次に析出組織を調べたが，析出密度が 7075 合金などに比べ著しく低いので，TEM 組織では十分な比較ができなかった。そこで研磨後の各試料を食刻し光顕観察を行った。Fig.4 には，Fig.3 の時効時間 60 ks に対応する Bottom 材の光顕組織を各加工率，各溶体化温度について示した。まず加工なしの時効材(以後無加工材と呼ぶ)の場合は，粒界

および焼入れ歪に基づくこり帯⁽⁵⁾に沿って PFZ が見られるが，それを除けば析出相(食刻により黒く見える)の分布は均一とみなされる。733 K で溶体化し 25% 加工した場合は，上述のこり帯に沿った PFZ の面積率が増加し平均的な析出密度は減少するが，定性的には無加工材の組織と大差ない。これに対しその他の加工材では，析出領域が細く帯状に分布し，加工率が低い場合(673 K 溶体化の 25%，733 K 溶体化の 50%)は，その析出帯の数は極めて少ないが，加工率の増加とともに析出帯の密度も増加する。しかし結果的に，25~75% 加工材の平均的な析出密度は無加工材よりも低くなっているとみなされる。また無加工材に見られた粒界近傍の PFZ は，加工率とともに不明瞭となる。

Fig.5 には Fig.4 の 75% 加工に対応する組織として，

Fig.4 Effect of solution-treatment temperature and cold-reduction on optical microstructures of Bottom specimen aged for 60 ks (Process I).

Fig.5 Optical microstructures of Bottom(a) and Middle(b~d) specimens cold-rolled by 75% and aged for 60 ks. Solution-treatment temperatures are shown.

Fig.6 TEM structures of Bottom specimen solution-treated at 773 K, cold-rolled by 50% and aged for 6 ks(a) and 60 ks(b). Note the nucleation of β' on a deformation band in (a).

溶体化温度をさらに 773 K と高くした Bottom 材, および 673~773 K で溶体化した Middle 材の組織を示した。これより加工率が高い場合は溶体化温度や凝固時の冷却速度を変えても, 析出組織はほとんど変化しないことが分かる。

Fig.6 には加工材の電顕組織の例を 2 種の時効時間について示した, まず Fig.6(b) 長時間時効の組織を見ると, 光顕組織の帯状析出域に対応し, 析出密度の高い細長い領域(矢印で 2 カ所例示)が見られる。Fig.6(a) の短時間時効の組織においては, 転位密度の高い帯状領域に β' 粒子(電子線回折で確認)が不均一析出していることが分かる。帯状域は長時間時効の組織における析出密度の高い細長い領域に対応すると思われるが, この帯状域の両側の図中の A 領域と B 領域の方位差を測定した結果, 約 2° であった。他の場合についても測定したが, 同程度の値が得られた。Fig.4 の光顕組織では結晶粒界をはさんで黒く見える析出帯は不連続となっており, これらのことから β' 粒子は変形帯(厳密には回復が多少進行し転位が整理された後の変形帯)上に不均一析出すると思われた⁽⁹⁾。ここで Fig.6(b) では分かりにくい, 回折条件を変化させることにより, 60 ks 時効後も多数の転位が残存していることを確認した。したがって時効時間 60 ks において, 平均的な析出密度が低いにもかかわらず, 加工・時効材の硬さが無加工材よりも高くなったのは, 上記残存転位の寄与によるとしてよい。なお本実験の範囲内では, 75% 加工の場合でも再結晶粒は全く認められなかった。一方亜結晶粒は約 6 ks 以上の時効により生じたが, その境界はあまり明瞭ではなく, 亜結晶粒界への β' 粒子の析出も認められなかった。また Fig.6(b) ではほとんどの β' 粒子(板状)が薄膜の上下面によって切られているので, Fig.6(a) よりも析出密度が高く見えるのは, 観察面以外に生じた β' 粒子が成長

し観察面内に進出してきたためと思われる。

さて以上述べてきたように焼入れ直後に冷間加工した場合, 加工により β' 粒子の析出サイトとして変形帯が導入されるが, β' 粒子の析出密度は高くならなかった。従来より β' 粒子の析出には過剰空孔が必要とされてきている⁽²⁾⁽³⁾⁽⁵⁾ので, この過剰空孔に関係した β' 粒子の析出が加工により起こりにくくなったために, 密度がむしろ低下したと考えられる。そこで冷間加工の前に予備時効を行うことにより, 変形帯を導入する前に過剰空孔に関係した β' 粒子の析出をある程度起こさせようと考え, 工程 II (Fig.2) の加工熱処理を行った。

2. 予備時効後に冷間加工した場合(工程 II)

予備時効時間を変化させ, 加工率を 50% 一定とした場合の最終時効時の硬さ変化曲線が無加工の場合の結果とともに, Fig.7 に示した。曲線が重なって見にくくなっているが, 極大硬さは概して予備時効時間とともに高くなり, 最も予備時効時間の長い 18 ks の場合は, 30~60 ks 付近で著しく硬化し無加工材と同様の硬化挙動を示す。そこで Fig.8 には 3 種の予備時効時間の試料について, 60 ks 最終時効後の光顕組織を示した。予備時効時間が長くなるとともに, 予備時効しない試料(Fig.4, 773 K-50% 参照)に不均一に見られた析出帯が不明瞭になり, 析出相の分布はおおむね均一になる^{††}。一方粒界近傍では, 予備時効時間とともに PFZ が明瞭に認められるようになり, 結果的に長時間予備時効した場合の組織には加工の影響がほとんど見られなくなっている。Fig.8 の 18 ks 予備時効の場合について, 最終時効前すなわち予備時効の後の冷間加工直後

† 菊池線は明瞭に認められなかったので, 通常の電子線回折図形から薄膜面内での傾角を測定した。

†† 最も予備時効時間の長い 18 ks の場合に粒内に白く見られる無析出領域においてはよく分からなかったが, おそらく Fig.4(773 K-0%) のじり帯に沿った PFZ が分断されたものではないかと推定された(t_{pa} が長いので PFZ 内に新しく β' 粒子が生成しない)。

Fig.7 Change in hardness with final aging time of Bottom specimen solution-treated at 733 K, pre-aged for various times (t_{pa}), cold-rolled by 50% and finally aged (Process II in Fig.2).

Fig.8 Effect of pre-aging time on optical microstructures of specimens corresponding to Fig.7 and finally aged for 60 ks.

の電顕組織を観察した結果によれば、予備時効によって生じた β' 粒子は加工によって分断されないことが確認された。また 18 ks 予備時効 - 50% 加工 - 0.6 ks 最終時効後の電顕組織を、焼入れ・加工材と比較した結果、変形帯の分布にとくに差異は見出せなかった。したがって 18 ks 以

内の予備時効では、 β' 粒子の寸法が小さい ($\leq 0.5 \mu\text{m}$) ため、加工時の変形帯の生成が困難になることはないと思われた。

加工率 75% の場合について、硬さに及ぼす予備時効の影響を Fig.9 に示した。硬さ変化はやや複雑であるが、予備時効は加工率 50% の場合ほど有効とはなっていないようである。予備時効時間 1.8 ks、最終時効時間 60 ks の光顕組織を Fig.10 に示したが、予備時効なしの組織 (Fig.4・733 K-75%) と比べると、50% 加工の場合と同様に、予備時効により変形帯上への析出が不明瞭となるのが分かる。しかし予備時効なしの 75% 加工の場合は、60 ks 時効後の析出密度が比較的高いので、予備時効を行っても硬化への影響があまりなかったものと思われる。加工率 25% の場合は実験しなかったが、Fig.4(733 K-25%) を見ると析出密度の著しく低い領域が認められるので、予備時効により、このような領域にも析出相が形成されると思われる、予備時効の効果は十分期待できる。

Fig.9 Change in hardness with final aging time of Bottom specimen solution-treated at 733 K, pre-aged for 1.8 ks, cold-rolled by 75% and finally aged (Process II).

Fig.10 Optical microstructure of pre-aged specimen corresponding to Fig.9 and finally aged for 60 ks.

IV. 考 察

1. 析 出 組 織

まず、冷間加工率 0~75% の範囲内で、概して加工度とともに時効後の硬さが高くなったが、加工材の平均的な析出密度は無加工材よりも低く、とくに 25~50% 加工の場合に著しく低くなったことについて考える。硬さについては Fig.6(b)に関連して述べたように、析出硬化ではなく残存転位の寄与によるものである。析出密度については既述の通り、粒内に生じる β' 粒子の析出が 2 種類あることに関係する。1 つは焼入れ過剰空孔に関係した析出(イ)であり、いま 1 つは加工により導入された変形帯への析出(ロ)である。焼入れ後直ちに冷間加工を加えると、過剰空孔が刃状転位に吸収されるため、加工率とともに(イ)の析出が抑制される一方で、(ロ)の析出は生じやすくなる。しかし過剰空孔は単独の転位に吸収されるのに対し、 β' 粒子の析出は多数の転位の集積した変形帯でのみ生じたので、結果的に β' 粒子の析出密度は 25~50% の加工率で最も低くなり、しかも 75% 加工の場合でも無加工材より低くなったと思われる。

これまで(イ)の析出に対して溶体化温度⁽³⁾や凝固時の冷却速度⁽⁷⁾が大きな影響を与えることが分かっているが、加工率が十分に高い場合(50% 以上)は、(イ)の析出はほとんど起こらないので、上記 2 つの因子の影響がほぼ完全に消滅する (Fig.5) のは当然と思われた。また無加工の場合に既に(イ)の析出が起こりにくく、析出密度が低い条件、すなわち凝固時の冷却速度が低い場合 (Middle 材) や、溶体化温度が低すぎたり (673 K)、高すぎた (773 K) 場合には、相対的に加工熱処理の効果が大きくなる。ところで Fig.4 によれば同じ 25% 加工でも、高温の 733 K で溶体化した場合は無加工材に近い時効組織を示し、平均的な析出密度も高いが、低温の 673 K で溶体化すると、析出密度は著しく低い。Fig.3 の硬さ測定結果 (Bottom 材) においても、高温溶体化材は 18~60 ks で無加工材とはほぼ同様に硬化するのに対して低温溶体化材は全く硬化していない。これについては、溶体化温度が高い場合は、25% 程度の加工率では過剰空孔が加工により導入された転位に吸収されきらずに、(イ)の析出を起こすのに十分な量が残存すると考えられる。(イ)の析出については、おそらく過剰空孔が単体ではなく、ループ以外の 2 次欠陥として関係していると推定しているが、その詳細については不明であり、目下検討中である。

2. 変形帯への析出

本研究により焼入れ後直ちに冷間加工し時効すると、

† 鈴木ら⁽³⁾によれば 773 K で溶体化後、473 K で 180 ks 時効した場合は、733 K の場合よりも析出密度が著しく低くなっており、本研究の無加工材においても同様な結果が得られた。

β' 粒子が変形帯上に不均一析出すること⁽⁹⁾が確認され、本研究で測定された変形帯の両側の傾角は 2° と測定された。この値は Unwin と Nicholson⁽¹⁰⁾ が Al-7.1% Mg 合金の小傾角粒界において、高密度の不均一析出を生じるための最小傾角として測定した値と一致している。このように β' 粒子が単独の転位線上には析出せずに、変形帯や小傾角粒界など局所的に転位密度の高い領域にのみ不均一析出する理由については、Unwin らが考えたように、 β' と母相とのミスフィットが著しく大きい⁽¹⁰⁾ためとするのが妥当であろう。そしてこの結果は、2 次欠陥としての転位ループが β' 粒子の核生成サイトとして作用しないとした結果⁽²⁾⁽³⁾を支持する。

3. 予備時効の影響

Fig.7 から明らかなように冷間加工前の予備時効処理は、水焼入れ直後の冷間加工よりもさらに硬化に有効であった。他方 Fig.8 の析出組織は、予備時効時間の増加とともに無加工材の時効組織に近くなり、このことは、予想通り既述の(イ)の析出(過剰空孔に関係した析出)が変形帯導入以前に生じるようになることを示すが、平均的な析出密度は無加工材より高くはなっていない。これは主に、733 K で溶体化した Bottom 材の場合は無加工材の析出密度が変形帯の密度よりもともと高いため、既述の(ロ)の析出(変形帯上の析出)が起こる余地が少ないこと、および予備時効後の冷間加工によって β' が分断されなかった、すなわち加工により β' の数が増加しなかったことに基づくと思われる。これらのことから、長時間予備時効 - 加工 - 最終時効材と無加工材との硬さの差は残存転位の寄与によると考えてよい。

以上の考察から、例えば溶体化温度 733 K、加工率 50%、予備時効時間 18 ks、最終時効時間 60 ks の条件の Bottom 材において、焼入れ直後に加工した場合および予備時効後に加工した場合の最終時効後の硬さの差はおおよ次のように説明できる。これを Fig.11 に模式的に示した。すなわち予備時効・加工材と無加工材の差は残存転位の寄与によ

Fig.11 Schematic explanation of hardness levels of three different thermomechanical treatments. (a): solution-treated at 733 K, quenched and aged for 60 ks, (b): treated as in (a) but cold-rolled by 50% after quenching, (c): treated as in (b) but pre-aged for 18 ks before cold-rolling.

るもの、焼入れ・加工材と無加工材の差は残存転位の寄与分から平均的な析出密度の減少分を差引いたもの、そして予備時効の有無による差は主に析出密度の差[†]として、それぞれ理解できる。

V. 結 論

Al-8%Mg 合金に対して、水焼入れ後直ちに 75% 以下の冷間加工を施し時効する、および水焼入れ後予備時効した後冷間加工を施し時効する、の 2 種類の加工熱処理を行い、本合金の時効挙動に及ぼす冷間加工の影響について詳しく調べ、次のような結果を得た。

(1) 焼入れ後直ちに冷間加工し時効すると、加工率とともに時効後の硬さが高くなった。しかし β' 相の析出密度は、加工率とともに一たん低下し、その後増加するものの、結果的にいずれの加工材においても単なる時効材よりも低かった。

(2) β' は加工により導入された変形帯上に不均一析出することが確認され、析出密度が上記のように加工度とともに変化するの、まず加工により焼入れ過剰空孔が消滅しやすくなり、過剰空孔に関係した β' の析出が起こりにくくなる一方で、上記の変形帯上への不均一析出が生じやすくなるためと思われた。

[†] 予備時効により β' 粒子を析出させてから加工した場合、最終時効における回復が遅滞すると思われる。定量的な評価は行わなかったが、予備時効の有無による差には、この回復速度の差(残存転位密度の差)も含まれていると思われる。

(3) 冷間加工前の予備時効処理により、水焼入れ直後の冷間加工よりもさらに最終時効後の硬さが増加したが、これは予備時効により、加工前に過剰空孔に関係した析出を生じさせることが可能となり、結果的に析出密度を低下させることなく転位の存在による硬化を付加することができるようになるためと思われた。

終わりに本研究の一部は、軽金属奨学会の研究補助金によって行なわれたことを記し、感謝の意を表する。

文 献

- (1) J.D. Embury and R.B. Nicholson: *Acta Met.*, 11(1963), 347.
- (2) A. Eikun and G. Thomas: *Acta Met.*, 12(1964), 537.
- (3) 鈴木 壽, 菅野幹宏, 北山 拓: *軽金属*, 28(1978), 292.
- (4) 大西忠一, 上門正樹, 居石文一, 中谷義三: *軽金属*, 27(1977), 63.
- (5) 小宮幸久, 渡辺勝也: *軽金属*, 30(1980), 271.
- (6) 伊藤吾朗, 鈴木 壽, 小山克己: *軽金属*, 35(1985), 501.
- (7) コテロ ブルノ, 吉田一人, 伊藤吾朗, 菅野幹宏: *軽金属学会第 72 回春期大講演概要*, (1987), 47.
- (8) M. Bernole et R. Graf: *Mén. sci. Rev. Mét.*, 69(1972), 123.
- (9) P. R. Sperry: *Trans. Met. Soc. AIME*, 224(1962), 191.
- (10) P. N. T. Unwin and R. B. Nicholson: *Acta Met.*, 17(1969), 1379.