

アルミニウム合金の組織制御 (総論) — 結晶粒と析出の制御 —

吉田 英雄*

Sumitomo Light Metal Technical Reports, Vol. 54 No. 1 (2013), pp. 62-105

Microstructural Control in Aluminum Alloys — Control of Grains and Precipitation —

Hideo Yoshida

The microstructural controls used in the research and development at Sumitomo Light Metal were reviewed from the viewpoint of the control of grains and precipitation in aluminum and aluminum alloys. For the control of the grains, it is summarized that (1) the role of impurity elements, Fe and Si, and additional elements, Zr and Mn, on the formation of grains and subgrains, (2) thermomechanical treatment in the 7000 series alloy hot rolled plates, 7000 series alloy extrusions and high strength 6000 series alloys for forging stock, (3) grain refinement for superplasticity, thermomechanical treatment in 7475, 8090 and 2090 Al-Li alloys and Al-Mg alloys by static or dynamic recrystallization, (4) the development of 7075 alloy sheet by controlling the grain size and the precipitation, followed by taper rolling by Mitsubishi Heavy Industries for taper rolled stringer of the B767 airplanes, (5) subgrain structures stabilized by a controlled warm rolling process to obtain the high strength 7000 series alloy sheet, and (6) the surface appearance of the sheets, orange peel, looper marks, ridging marks, etc. For the control of precipitation, it is summarized that (1) the role of the precipitation of ring-like Si particles on the dislocation cell boundaries regarding the strength and elongation of pure aluminum, (2) heterogeneous and homogeneous deformations by partial annealing of pure aluminum, (3) work softening at the high reduction of cold rolling in Al-Fe alloys, (4) the comparison of the fracture toughness between Zr bearing 7000 series alloys and Cr bearing ones, (5) inhibition of pick-up formation by the small addition of Mn to 6000 alloys extrusions, (6) Comparison of quench sensitivity between Cr bearing 7000 series alloy and Zr bearing ones and its mechanism, (7) α transformation of AlFeMn compound to α -AlFeMnSi is important for galling in 3004 alloy, (8) the mechanism of two-step aging phenomenon on the strength in 6000 and 7000 series alloys, (9) the application of reversion phenomena to the bake hardenability for auto body panels and the increase in workability of 7000 series alloys, (10) artificial aging properties and stress corrosion cracking of Al-high Mg alloys, (11) high extrudability of portholes in our recently by developed alloy 2013 for airplanes, (12) the control of grain boundary precipitation and final thermomechanical treatment. Finally, it is concluded that the development of a theory for the recovery and recrystallization is required to analyze and simulate the process, especially in hot working.

1. はじめに

アルミニウム合金はその機械的性質を向上させ、安定

・ 研究開発センター 顧問, 工学博士

化させるために、組織観察をもとに結晶粒や析出の均一化を図る。さらには特定の集合組織の形成も重要になる。材料研究者の基本は金属組織学であり、まず組織観察するところから始まる。観察できない部分は、電気伝導度

や熱分析その他の結果をもとにある程度推測して行う。最近では計算科学も発達してきて、原子の結合状態もわかるようになってきている。金属組織学とその背景にある金属材料学をもとにあるべき組織状態を予測し、必要とされる材料特性を得るための製造プロセスを考案する。必要とされる特性には、強度と成形性に関する強度、靱性、疲労強度、耐応力腐食割れ性、耐熱性、クリープ特性、成形性、あるいは製造にかかわる押出性、焼入れ感受性、圧延性、鍛造性、表面欠陥あるいは加工に関する問題としては溶接割れ性、表面処理性、発色性、光沢性など多くの特性がある。材料研究者はこれら複数の要求に応えるべくその材料成分とその製造方法を日夜研究しているともいえる。

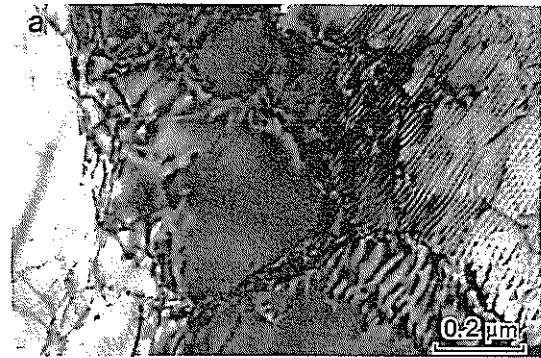
本稿では、その基本的な結晶粒と析出状態に関する組織制御について、住友軽金属で行われてきた組織制御に関する知見を整理し、今後の課題を明らかにする。なお、一部重複しているが、Al-Fe系合金に関しては田中宏樹博士、時効析出に関しては八太博士、押出材に関しては箕田博士、自動車ボディシートに関しては浅野氏の報告を参照していただきたい。

2. 結晶粒制御

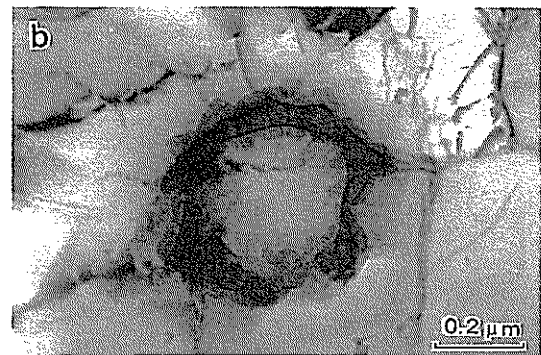
2.1 微量添加元素の影響

2.1.1 不純物元素

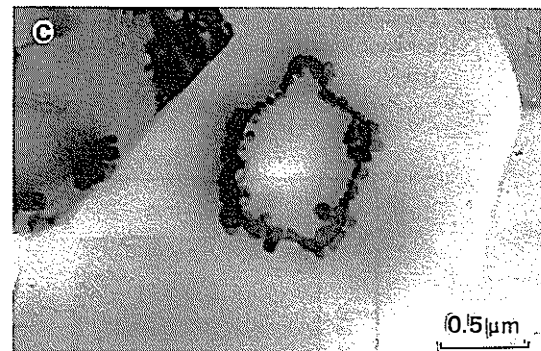
アルミニウム合金中には不純物元素としてSiやFeが含まれている。一般に、高純度になるほど結晶粒を微細にすることは難しい。たとえば99.999%の高純度地金による圧延材でも結晶粒150ミクロン程度に均一に微細化することは要求される。高純度のため微細化剤が添加されることはないので鑄塊の結晶組織の影響を受けやすい。不純物量が微量といえども熱間圧延前の均質化処理条件や圧延温度の影響も受ける。微量元素だけに材料中の分布を捕まえることは非常に難しいが、3N、4Nでの不純物元素の動きを観察していればたとえ観察できなくても十分理解できる。この微量元素の制御が材料開発の基本で、この固溶した微量元素こそがたとえ極微量であっても加工組織、回復・再結晶組織を制御していると考えられる。Fig. 1は1050合金中のSiの動きであるが、圧延中に転位に捕まったSiあるいは焼鈍中に転位セル上に捕まったSiは、セルを安定化させているが転位上を拡散して、Si単体として凝集化し始める。これらの単体Siがリング状に凝集化すると、セル境界はリング状Siから外れて移動しセルは成長し、亜結晶粒界となる¹⁾。同様に亜結晶粒界にもSiやFeが析出して安定化されるが、これも凝集化して α -AlFeSi粒子となることで粒界をはずれて再結晶粒形成となる。さらに再結晶粒界上にも不純物のSiやFeが析出して結晶粒成長を抑制しながら、凝集化により粒成長していくことが考えられる。これに関しては現在速度論的な観点から研究



(a) As Cold Rolled



(b) 150°C/1 h Annealed



(c) 200°C/1 h Annealed

Fig. 1 Ring-like aggregated Si crystals on the dislocation cell boundary and this Si-ring was left behind within subgrains at higher temperature¹⁾.

が進められている²⁾。

2.1.2 Zr添加

Al-Zn-Mg合金では、焼入れ感受性の観点からZrが添加されるようになっている。戦後、世界の合金開発では超々ジュラルミンの影響を受けてMnに加えてCrを添加することが行われていたが、住友軽金属では、馬場がCr添加材は焼入れ感受性が非常に敏感で、これに代わってZrを添加すると焼入れ感受性が鈍感となり空冷でも焼きが入ることを発見し、さらに応力腐食割れや溶接割れに対しても有効であることを見出し、Zr添加Al-Zn-Mg系合金を世界に先駆けて特許化した^{3~6)}。この

焼入れ感受性の原因は、後述する(3.2.1参照)が均質化処理時に析出するCr系化合物は非整合な不溶性化合物で、Fig.2に示すようにマトリクスとの界面で冷却中に溶質原子が析出しやすいことが焼入れ感受性を敏感にしていることを明らかにした^{7~10)}。

一方、Zr系化合物については、著者らがこの化合物が強度向上や耐応力腐食割れ性に効果的で、焼入れ感受性に鈍感である理由を金属組織形成の観点から検討した¹¹⁾。Fig.3はAl-6%Zn-1.8%Mg-0.2%Zr合金鑄塊の均質化処理条件と溶体化処理後の圧延材のマイクロ組織

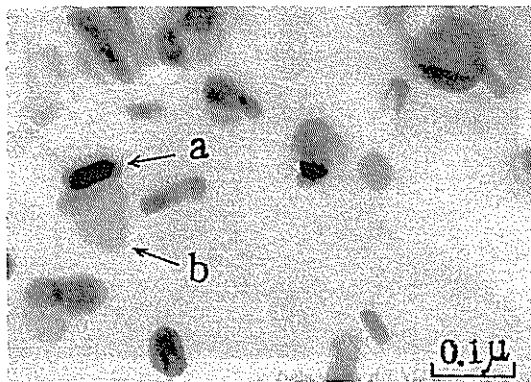


Fig. 2 Precipitation of η -phase (a) at the interface between E-phase containing Cr (b) and matrix⁸⁾.

である。400~450°Cの均質化処理条件で繊維状組織が形成されることがわかる。これはFig.4に示すようにこの温度域でL1₂構造を有するマトリクスと整合な準安定相Al₃Zrが形成されることと関連している。この化合物はすぐには凝集化せず、亜結晶粒界を比較的高温まで安定化させる。この温度域より高温になるとDO₂₃構造を有し非整合で粗大な安定相Al₃Zr化合物を形成し、結晶粒は再結晶粒となる。繊維状組織では強度や耐応力腐食割れ性が向上する。また整合な準安定相Al₃Zr化合物では界面での析出が抑制されるため、冷却中に析出がしにくく焼入れ感受性が鈍感となる。

Fig.5は、ZK60(Al-6%Zn-0.75%Mg-0.18%Zr)押出材の均質化条件と押出条件を変えて押出したときの材料組織である¹²⁾。均質化条件、押出条件が高温であると、押出後の結晶粒が粗大化しやすいことがわかる。こうした粗大化した組織では応力腐食割れ感受性も高まる。

2.1.3 Mn添加

古くから微量のMnが含まれた2S(1100)やAl-Mn系の3S(3003)での結晶粒粗大化が問題とされた¹³⁾。最近では鑄塊予備加熱(Pre-heating, ソーキングあるいは均質化処理ともいう)する機会が多いので問題とはなりにくい、特に圧延する前の鑄塊予備加熱がない場合や低温での予備加熱では生じやすい。Fig.6は金型に

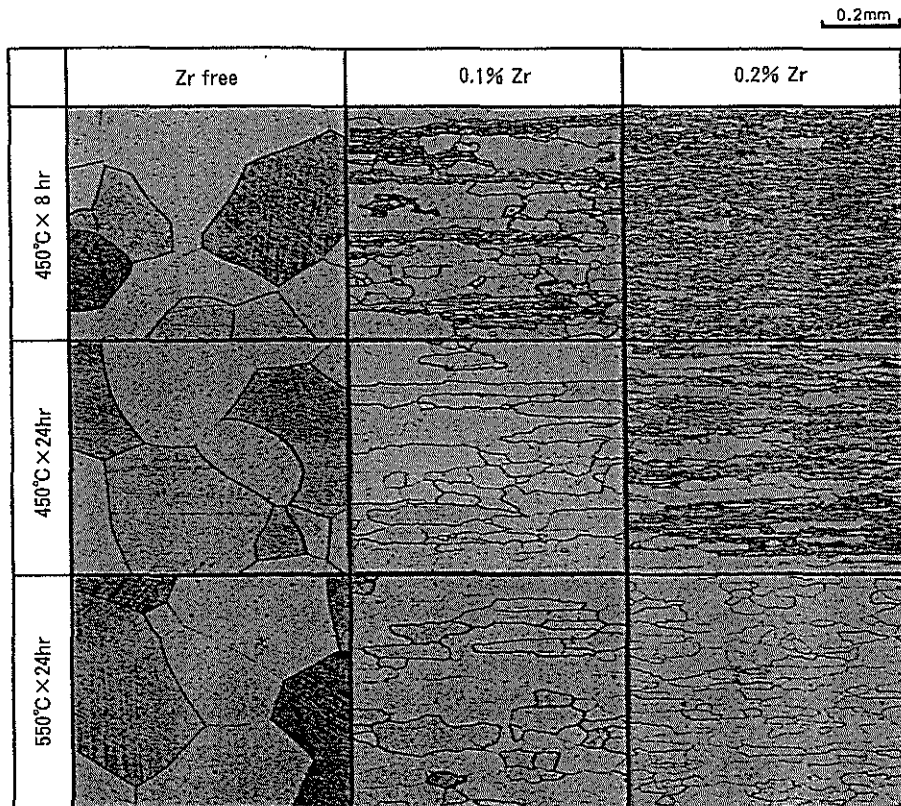


Fig. 3 Effect of Zr content and homogenizing conditions on the microstructures (cross-section) of Al-6%Zn-1.8%Mg alloy sheets¹¹⁾.

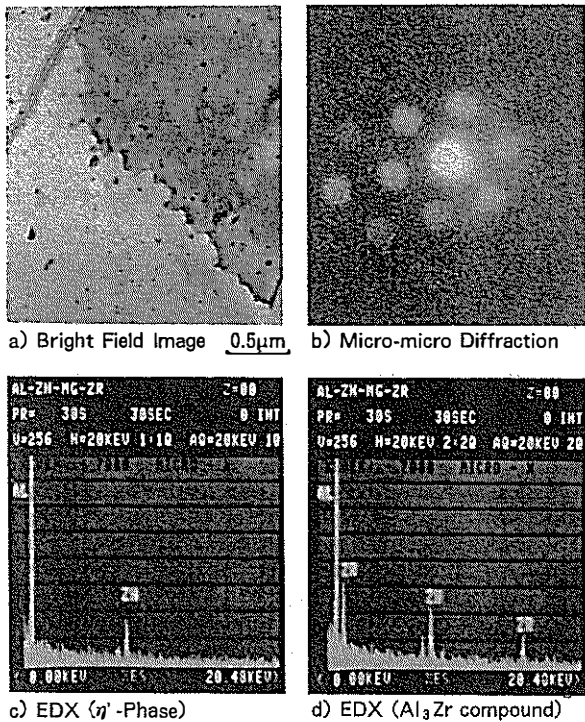


Fig. 4 Zr-bearing compounds dispersed in the subgrain and its boundary, a) bright field image, b) micro-micro diffraction of Zr-bearing compounds, c), d) analyses of compounds by EDX¹¹⁾.

铸込んだ微量 Mn を含む純アルミニウム (Fe, Si それぞれ 0.2% 程度) を铸塊予備加熱なしで 30mm から 4mm 間で熱間圧延し, その後 0.6mm まで冷間圧延した材料を焼鈍したときの結晶粒径である。一般に徐熱焼鈍した場合に結晶粒径は大きくなる。Mn の増加とともに著しい粗粒化が生じる。3S の結晶粒径に及ぼす铸塊予備加熱の有無, Fe 量の影響と焼鈍速度の影響を Fig. 7 に示す¹⁴⁾。ここでの予備加熱とは铸塊を 580°C に 1.5 時間加熱後, 同温度で圧延を開始したものである。最終焼鈍条件は 500°C 1 時間である。この図から, ①Fe の含有量の多いものは結晶粒が小さい。②Fe の含有量に拘らず, 予備加熱を行った方が結晶粒は小さい。③Fe 含有量の少ない 3S を予備加熱行わず製作し, これを徐熱軟化すると著しく結晶粒が粗大化することがわかる。Fe は Si 量にもよるが铸造時や铸塊予備加熱時に Mn と結びついて, $Al_6(MnFe)$ や $\alpha-Al(MnFe)Si$ 系化合物を生成することが知られている。Fig. 8 は Al-1%Mn-Fe 合金中の固溶体中の Mn 濃度変化に及ぼす Fe の影響を示す^{15, 16)}。Fe が増加するにつれて Mn の固溶度が減少する。畑は熱延板を再加熱して 630°C 2 時間保持後水冷した材料では再結晶温度は上昇し結晶粒径も大きくなるのに対して, 630°C より徐冷した材料や焼入れ後 570°C で 2 時間再加熱した材料の再結晶温度は低下し結晶粒径も小さくなることから, 铸塊予備加熱

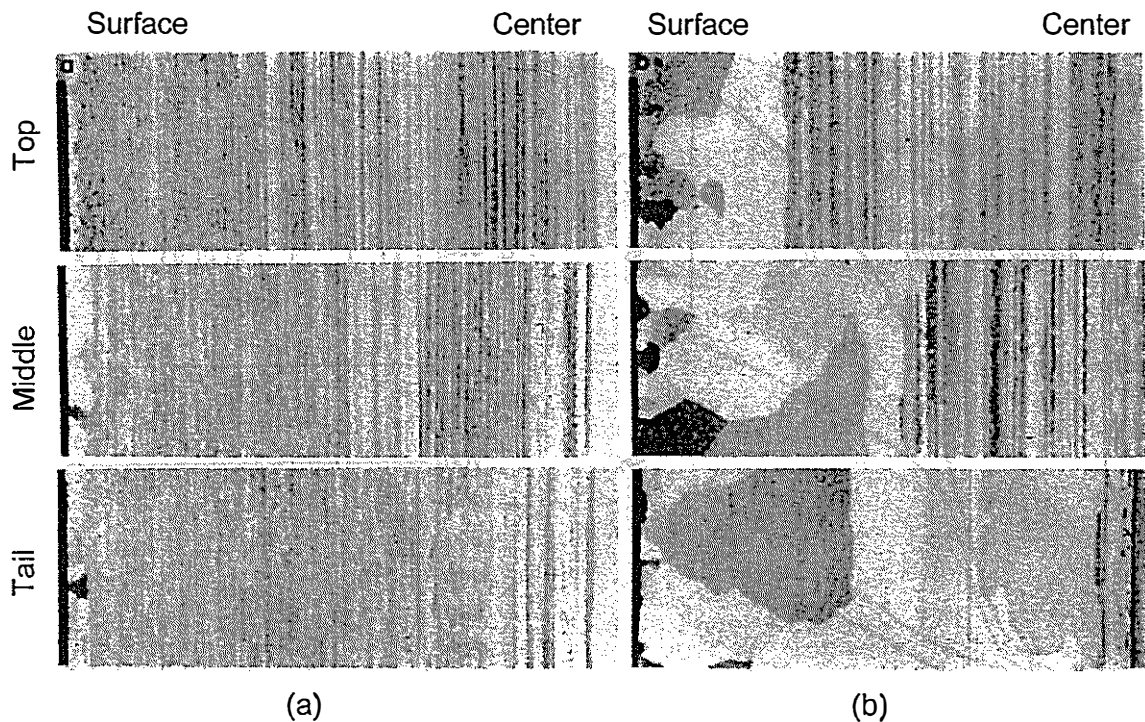


Fig. 5 Microstructures (cross-section) of 7003 alloy shapes extruded in the different conditions of (a), homogenization at 450°C, extrusion at 440°C and (b), homogenization at 560°C, extrusion at 520°C. The top, middle and tail of extrusion and each surface and center of cross-section were observed. In the condition of (b), grain growth occurred at the surface of extrusions¹²⁾.

は析出処理としての役割があると述べている。

2.2 熱間加工組織の制御

2.2.1 熱間圧延材の結晶粒微細化, 中間加工熱処理

1960年代の後半から1970年代にかけて, 航空機の軽量化をはかり, かつ安全性を高めるために, 航空機用高強度アルミニウム合金の強度, 破壊靱性, 疲労強度, 耐力腐食割れ性等を向上させる加工熱処理法が研究開発された¹⁷⁾。この加工熱処理法は鋳塊の熱処理をコントロールし熱間圧延での組織を改善するもので, 圧延の途中で行われるので中間加工熱処理 (ITMT: Intermediate Thermomechanical Treatment) と呼ばれた。通常

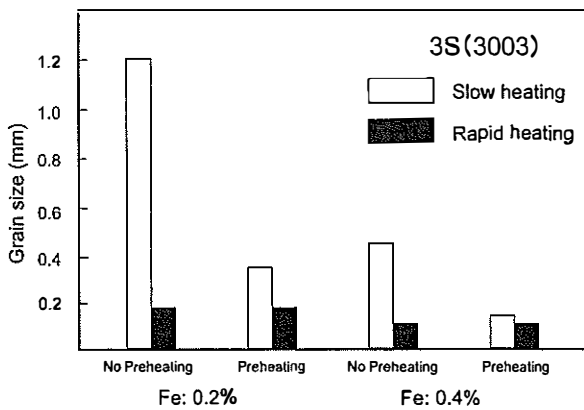


Fig. 6 Effect of preheating and Fe contents on the grain size of 3S (3003) alloy sheets¹³⁾

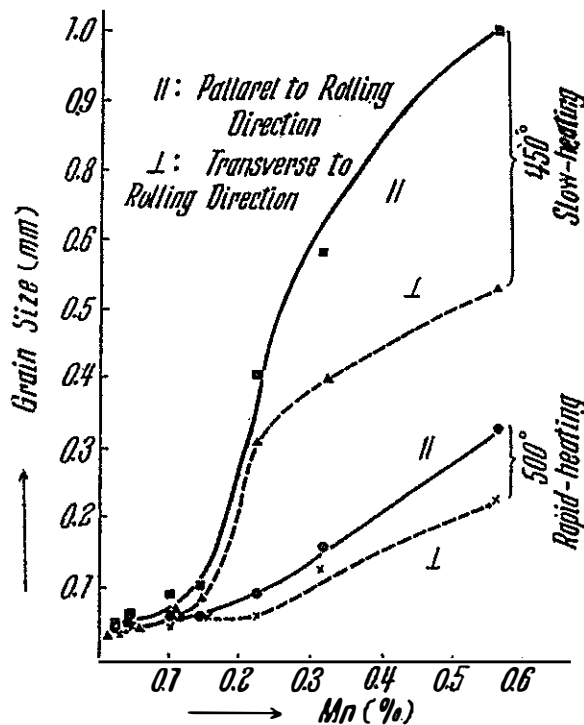


Fig. 7 Effect of Mn content on the grain size of commercially pure aluminum sheets¹⁴⁾.

の熱間圧延では, 再結晶しにくく 鋳造組織が板厚方向に潰された形状になり, その後の溶体化処理後もその場再結晶 (連続再結晶) してパンケーキ状組織になり, 晶出物や鋳造欠陥がそのまま結晶粒界に残存しやすく, 特に板厚方向の靱性が低いことが問題とされた。これを解決するために二つの中間加工熱処理法, それぞれの研究機関の名前をつけて ISML-ITMT 法と FA-ITMT 法が開発された^{18,19)}。

ISML-ITMT は, イタリアの ISML (Istituto Sperimentale dei Metalli Leggeri) の Russo らが開発した方法²⁰⁾で, Fig. 9 (a) に示すように 400°C の低温均質化処理後, 330°C で温間圧延を行い, その後急速加熱により再結晶と溶体化処理水冷を行った後に通常の

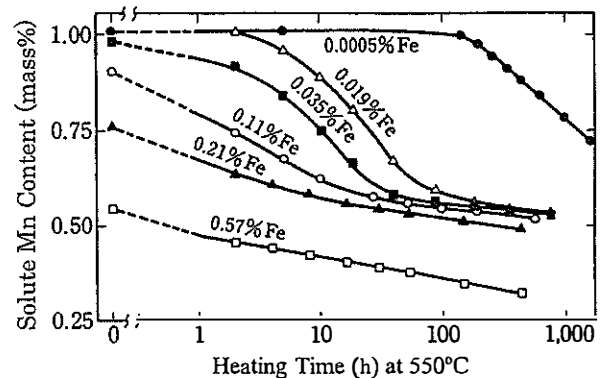
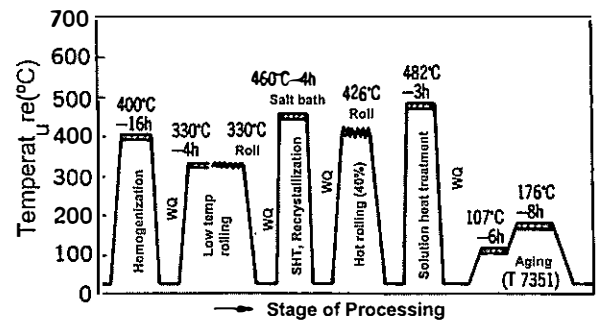
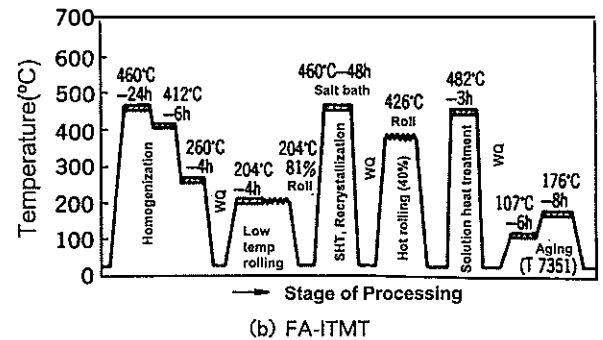


Fig. 8 Effect of Fe content on the solute Mn content in Al-1%Mn-Fe alloy during heating at 550°C^{15,16)}.



(a) ISML-ITMT



(b) FA-ITMT

Fig. 9 Two types of ITMT (Intermediate Thermomechanical Treatment)^{18,19)}.

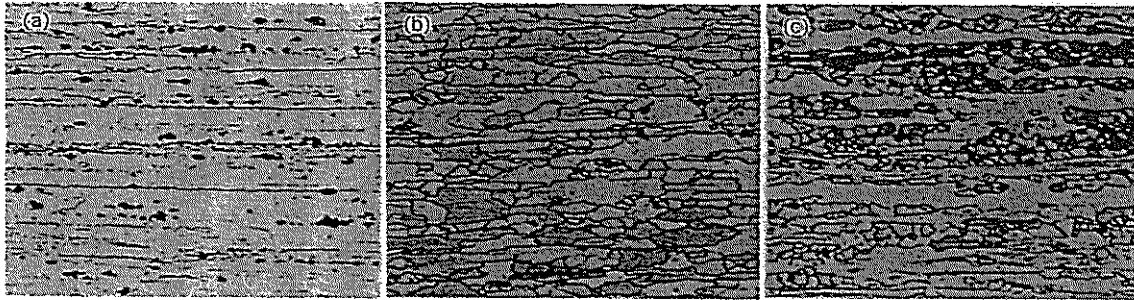


Fig. 10 Effect of thermomechanical treatment on microstructures in the cross section of thick plates, (a) conventional process, (b) FA-ITMT, (c) ISML-ITMT^{21, 22}).

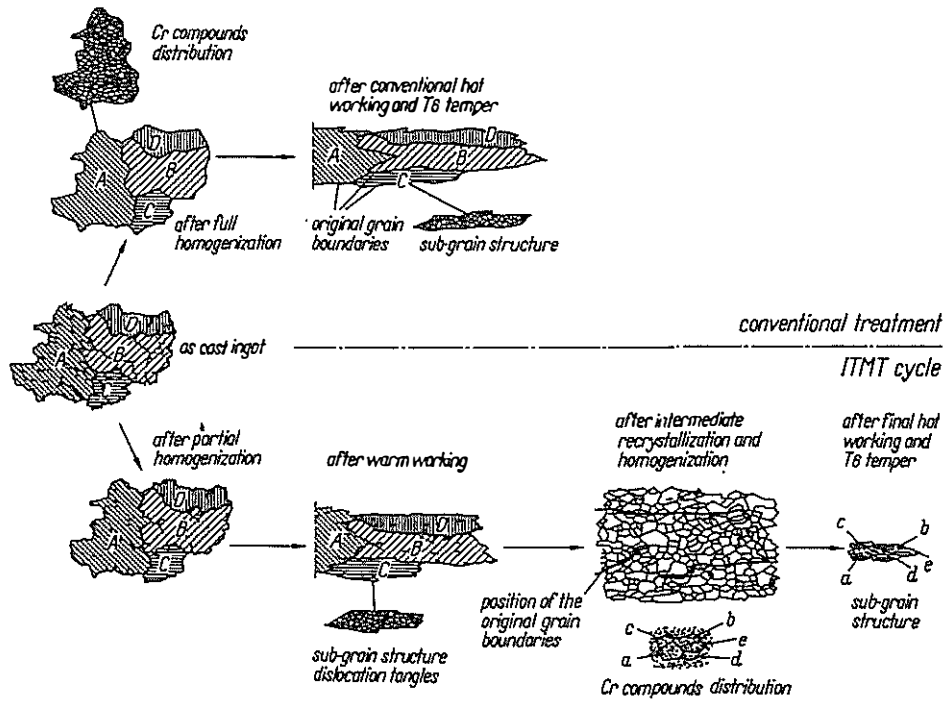
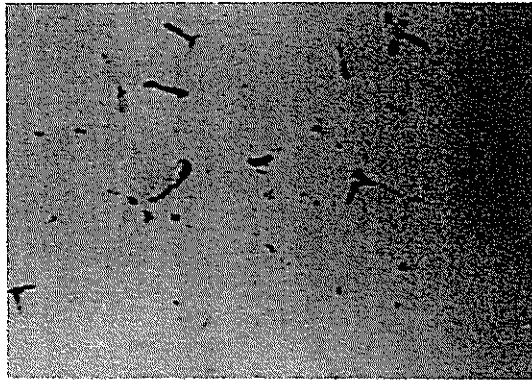


Fig. 11 Comparison of microstructural change (schematic diagram) between conventional and ITMT processes^{18, 19}).

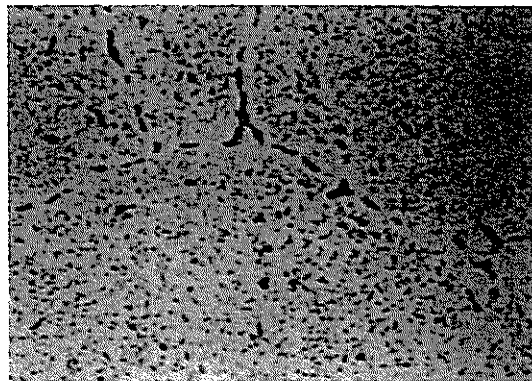
426°Cで熱間圧延を行う方法である。一方、FA-ITMTは米国のFA (Frankford-Arsenal) のWaldmanらが開発した方法²¹⁾で、Fig. 9 (b)に示すように、通常の均質化処理後段階的に冷却し、その後204°Cで81%の加工度で温間圧延を行った後、急速加熱で再結晶と溶体化処理水冷を行って、通常の熱間圧延を行う方法である。熱間圧延後溶体化処理した組織をFig. 10に示す^{21, 22)}が、従来法に比べて結晶粒は微細化されている。いずれの方法でも均質化処理で固溶原子を徹底的に析出させてから高加工度の温間圧延していて、このことで次の急速加熱で微細に再結晶させやすくしていることである。この微細化が生じる模式図をFig. 11に示す²³⁾。住友軽金属では、戦前、超々ジュラルミンの熱間圧延を行う前に、「押え圧延」と称して、スラブを約30%熱間圧延した後に加熱して熱間圧延を行っていた²⁴⁾。これも現在から見れば加工熱処理法の一つと考えられ、時代の先端を行っていたとも言える。

2.2.2 押出材の加工熱処理

航空機用高力アルミニウム合金は高強度高靱性のため二輪車のフロントフォーク用合金としても用いられている。しかしながら押出速度が極めて低いために生産性が問題とされる。このため、この系合金のZn, Mg, Cu系化合物の析出ノーズが350°C付近にあり、Fig. 12に示すように約1μm程度の第二相粒子が最も多く均一に分散するので、均質化処理後この温度で固溶成分を徹底的に析出させる熱処理を行い、その析出物が再固溶しない温度で押出することで速度を向上させることができた^{19, 25, 26)}。これは数μm程度に析出させた化合物近傍で動的回復が生じやすくなり、このため変形抵抗が減少し変形能が向上したからである。鑄塊の析出処理の有無で引張試験を行った結果をFig. 13に示す。析出処理した材料の変形抵抗が小さく、変形能が向上していることがわかる。特に、この系の合金では表層近傍で結晶粒粗大化が生じやすいが、第二相粒子を分散させ押出中に再固



(a) Conventional process



(b) Improved process

Fig. 12 Microstructures in the ingots preheated by conventional process and improved precipitation-controlled one^{25, 26)}.

溶させなければ動的回復が生じて、剪断変形は抑制され結晶粒の粗大化は防止できる。

2. 2. 3 高強度鍛造品の加工熱処理

自動車の足回りのサスペンション部品では高強度高靱性、高疲労強度で耐食性が要求される。このため 6000 系合金の高強度化を図るために、Mg, Si, Cu などを多く添加するが、再結晶すると粒界析出を伴いやすく靱性が低下する。従来の铸造棒から鍛造する場合は再結晶組織となるが、押出棒を用いると Mn, Cr, Zr の添加により繊維状組織とすることができる^{27, 28)}。この場合の

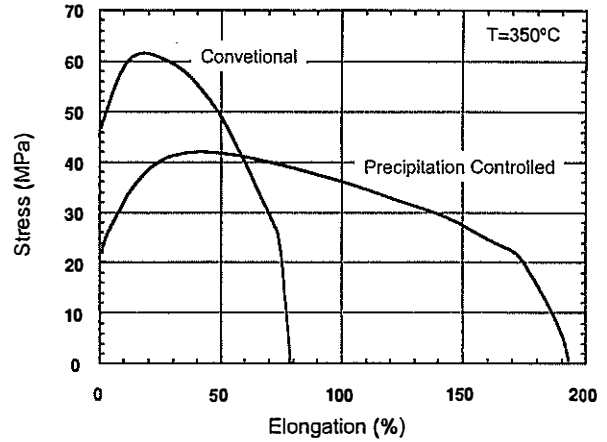


Fig. 13 Effect of pre-heating conditions on stress-strain curves at 350°C^{19, 25, 26)}

製造工程を Fig. 14 に示す²⁸⁾。押出で繊維状組織を形成させるには Mn, Cr, Zr の添加と適正な添加量と均質化処理が必要である。こうして押出で形成された繊維状組織を鍛造後も維持できるかどうか重要である。鍛造温度が低い場合にはその後の溶体化処理でグレインコロ

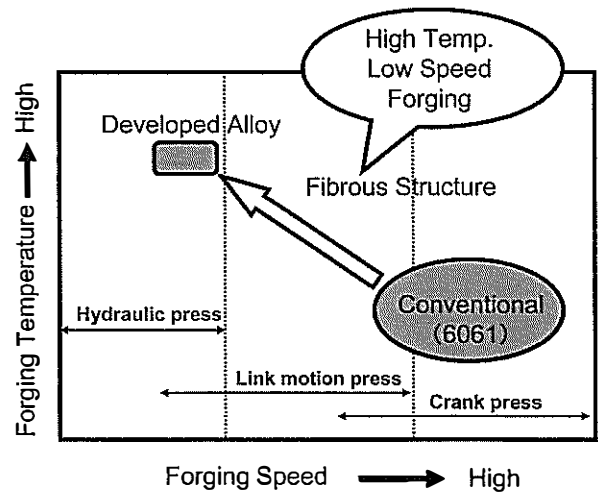


Fig. 15 Optimum forging conditions for high strength aluminum alloy with fine controlled microstructures²⁸⁾.

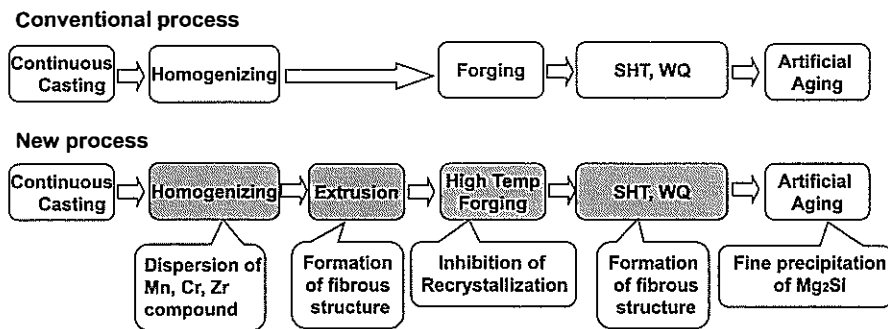


Fig. 14 Thermomechanical treatment for forged suspension arms with high strength 6000 alloys²⁸⁾.

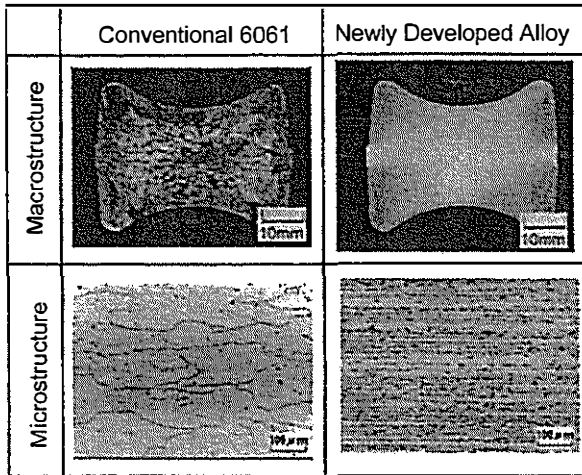


Fig.16 Macro and micro structures in forged stocks using conventional 6061 alloy and newly developed one²⁸⁾.

スが生じて強度や疲労強度が低下する。また鍛造の加工速度も重要で、歪み速度の遅い油圧プレスが最適である。これを Fig. 15 に示す。最適な鍛造温度と加工速度を選択することで Fig. 16 に示すような鍛造組織を得ることが出来る。Fig. 17 はこうして開発された開発材の強度と靱性を従来工程の 6061 材と比較して示す。

2.3 結晶粒微細化と超塑性特性

2.3.1 7475 合金超塑性材, 静的再結晶と超塑性

前述の中間加工熱処理を 7075 合金に適用して結晶粒径 10µm 程度の微細粒を有する超塑性材の開発に成功したのが、Rockwell International の Wert らである。彼らの結晶粒微細化プロセスを Fig. 18 に示す^{29,36)}。厚板を溶体化処理後水冷した後、400°C で 8 時間の過時効処理を行い、0.75~1µm の第二相粒子を析出させて水冷する。その後 220°C の温間圧延で 90% の強加工を与え、これを急速加熱して再結晶させる工程である。本プロセスで結晶粒が微細化するメカニズムを検討するために、7075 合金の不純物量を減らした 7475 合金の析出条件を変えて、90% の冷間圧延を行った。この加工熱処理による結晶粒径の結果を Table 1 に示す³¹⁾。結晶粒が最も微細化するのはいくつかの条件に、400°C で 8~16 時間あるいは 420°C で 16 時間水冷で、6.5µm の結晶粒が形成される。炉冷材では 400°C で 4 時間以上 420°C から炉冷でほぼ 11µm の結晶粒が形成される。400°C 8 時間の水冷材と炉冷材と 480°C 2 時間の水冷材に関して冷間圧延後の電子顕微鏡観察を行った結果を Fig. 19 に示す^{19,31,52)}。水冷材の光学顕微鏡組織には剪断帯が数多く観察されるが、電子顕微鏡ではマイクロバンドが観察される。第二相粒子のない 480°C からの水冷材には圧延方向と直角な方向にマイクロバンドが発達しているのが観察されるが、1µm 程度の第二相粒子が存

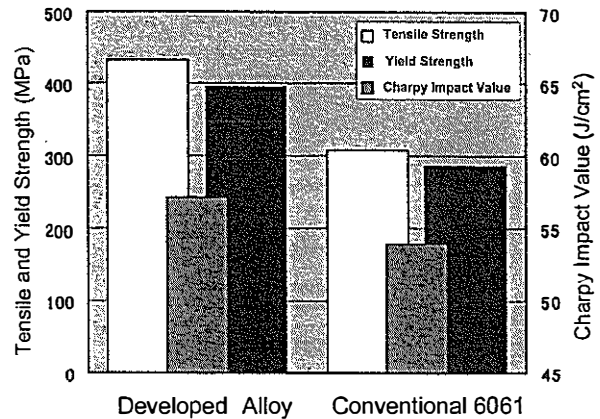


Fig.17 Comparison of the mechanical properties between 6061 and developed alloys²⁸⁾.

在するとそのマイクロバンドの方向が第二相粒子の周りで複雑に変化していることがわかる。一方、炉冷材ではマイクロバンドは観察されず、動的回復が進行し転位セルや亜結晶粒が形成されている。圧延前後の電気伝導度を計ると、炉冷材では導電率が減少していたが、水冷材では導電率が増加していたので固溶した溶質原子が転位上に析出して転位組織を安定化していたものと考えられる。400°C 8 時間水冷材が最も結晶粒が微細化したのは、第二相粒子近傍で多重に生じた微細なバンドで形成された転位組織上に、冷間加工中に Zn, Mg, Cu の溶質原子が析出し、さらに焼鈍中にこれらの原子の粒界析出が促進されセル組織や亜結晶粒の成長が抑制される。さらに溶体化温度まで高温になると、粒界析出した第二相粒子は再固溶するが、この温度では Cr が析出してきて再結晶粒の成長を抑制するために結晶粒は微細化されたものと考えられる。第二相粒子がない 480°C 水冷材ではマイクロバンドが比較的粗大な間隔で成長し、そのバンドの間隔で結晶粒径が決まってくる。一方、炉冷材は圧延中に既に転位セルが形成され、焼鈍

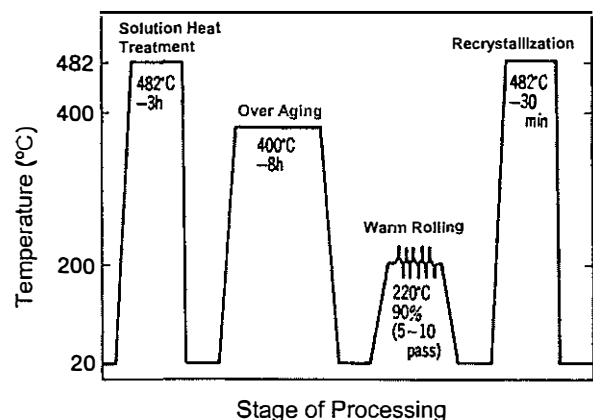
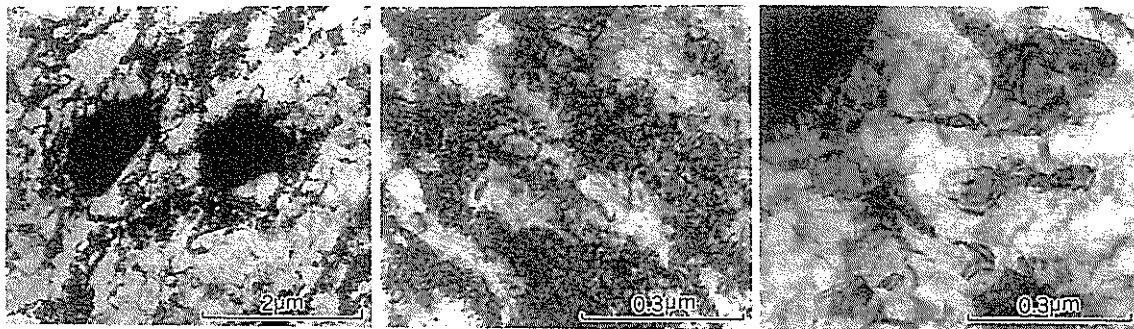


Fig. 18 Grain refinement process developed by Rockwell International for superplastic 7075 alloy sheets^{29,30)}.

Table 1 Effect of intermediate heat treatment on the grain size in L-LT plane of recrystallized sheets³¹⁾.

		Grain size (μm) in L-LT plane after recrystallization											
Solution treatment	Precipitation treatment												
	Temperature	Cooling rate	Holding time					Cooling rate	Holding time				
			1 h	2 h	4 h	8 h	16h		1 h	2 h	4 h	8 h	16h
753K- 1.5ks WQ	633K	WQ	—	—	11	9.5	9.5	FC	—	—	19	19	16
	653K	WQ	—	—	8	8	8	FC	—	—	16	16	13
	673K	WQ	—	8	8	6.5	6.5	FC	—	13	11	11	11
	693K	WQ	—	9.5	9.5	8	6.5	FC	—	11	11	11	11
	713K	WQ	—	9.5	9.5	9.5	11	FC	—	11	11	11	11
	733K	WQ	—	11	11	—	—	FC	—	11	11	—	—
	753K	WQ	15	15	—	—	—	FC	11	11	—	—	—
Without treatment	673K	WQ	—	—	—	8	—	FC	—	—	—	11	—
	753K	WQ	—	15	—	—	—	FC	—	11	—	—	—

Grain refinement process adopted in this investigation : Hot rolled plate \rightarrow Intermediate heat treatment (Solution heat treatment \rightarrow Precipitation treatment) \rightarrow Cold rolling (reduction : 90%) \rightarrow Recrystallization (753K/0.3ks Water quenching)



(a) 400°C/8 h WQ

(b) 400°C/8 h WQ

(c) 400°C/8 h FC

Fig. 19 Effect of intermediate heat treatment on the TEM structures in the cold rolled sheets (90% reduction), (a)(b) : 400°C/8 h WQ, (c) : 400°C/8 h FC^{19,31,32)}.

中に亜結晶粒が形成されるが、固溶原子が少ないために、400°C 8時間水冷材よりは結晶粒径が大きくなる。これを図式化したのが Fig. 20 である^{31,32)}。工業的にはコイル化した厚板の水冷や温間圧延が困難なため、水冷材より結晶粒径は大きくなるが、Fig. 21 のような加工プロセスで超塑性材を製造して三菱重工に供試した^{33,34)}。この方法で製造した高温伸びを Fig. 22 に示す³³⁾。13 μm の結晶粒を有する材料は 10^{-4}s^{-1} オーダーの歪み速度で超塑性変形を示す。このような方法で製造した超塑性材も、高温予備加熱処理すなわち超塑性変形前に長時間保持することで高温伸びが大きく変化することが明らかとなった。これは変形中のキャビティの発生と関連している。伸びの低い材料ほど、変形の初期からキャビティが発生し、これが変形中に連結して伸びを低下させる。Fig. 23 は高温保持温度（保持時間はいずれもソルトバス中で 32 時間）とキャビティの発生量の関係を示す³⁵⁾。

これは結晶粒微細化のために粗大な第二相粒子を析出させたが、これが溶体化処理でも結晶粒界に残存し容易に再固溶しないことを意味する。キャビティは 500°C 以上に保持するとまた増加し始めるが、これは結晶粒径の増大と関連しているものと考えられる。また高温予備加熱した材料は 10^{-3}s^{-1} オーダーでも優れた伸びを示す。これは結晶粒界に析出相や不純物が少ないためと考えられる。

2.3.2 7475 合金の動的再結晶と超塑性

静的再結晶させた 7475 合金は通常に製造した超塑性材は 10^{-4}s^{-1} オーダーで優れた成形性を示すため、成形時間が 1 時予びずみ間程度要する。このため成形速度を上げることが要求される。このため昇温成形法や二段成形法が開発された。前者は温間加工温度から超塑性変形温度まで温度を上げながら連続的に変形する方法で、後

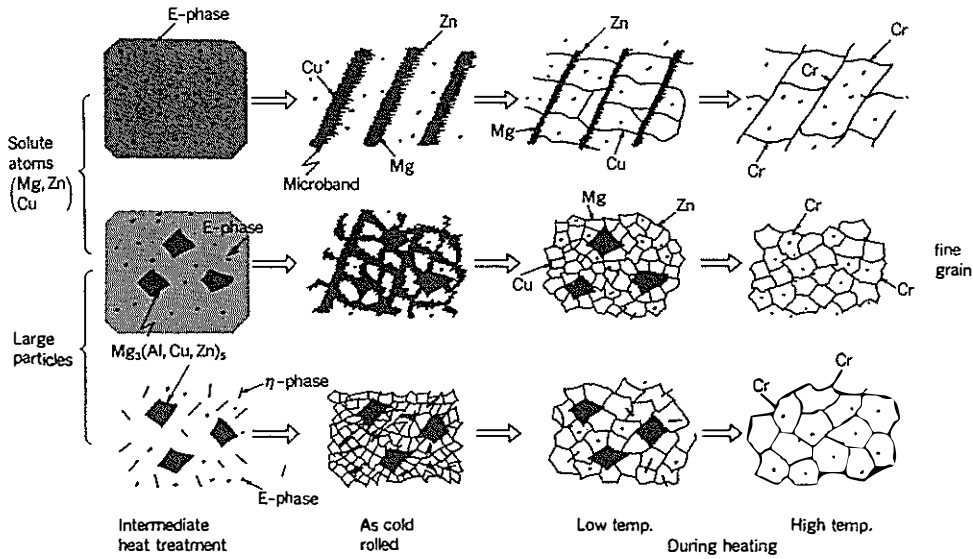


Fig. 20 Schematic model of grain refinement in 7075 alloy sheet^{31, 32)}.

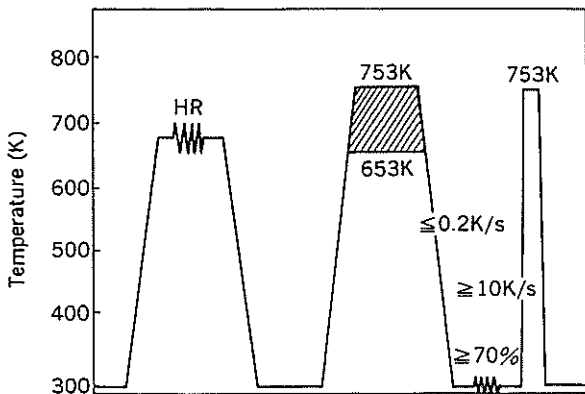


Fig. 21 Grain refinement process developed at Sumitomo Light Metal for superplastic 7075 alloy sheet^{33, 34)}.

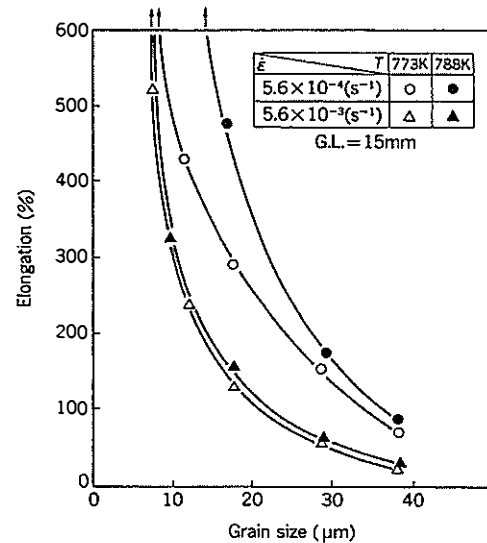


Fig. 22 Effect of grain size and tensile test conditions on the elongation to failure at high temperature³⁵⁾.

者は温間加工で予ひずみを与えた後、超塑性温度で変形する方法である。これらの方法により、 $10^{-3}s^{-1}$ オーダーで成形が可能になる。二段成形法のマニピュレーションを調べるために、結晶粒径を超塑性材の製造プロセスを用いてある程度小さくした材料を用いて、固溶量と第二相粒子の分布を変えて20~80%の加工度で冷間圧延した。この材料の製造プロセスを Fig. 24 に示す³⁶⁾。この冷間圧延材を一段目の予ひずみ（付加したひずみ量は65%）の成形温度を変え、二段目は500℃でひずみ速度 $2.7 \times 10^{-3}s^{-1}$ にて成形する二段成形を行った。50%冷間圧延材の二段目での引張り伸びと冷間圧延前の固溶量、第二相粒子を変えた熱処理条件との関係を Fig. 25 に示す³⁶⁾。いずれも水冷材が大幅な伸びを示すことがわかる。予ひずみ付加の有無と高温で成形後のマイクロ組織を Fig. 26 に示す³⁶⁾。予ひずみの付加がないと100 μm 程度の結晶粒径となるが、予ひずみ付加した材料は10 μm 以下の結晶粒径となった。この結果は冷間圧延の加工度によらず予ひずみ付加により $2.7 \times 10^{-3}s^{-1}$ の歪み速度で900%の

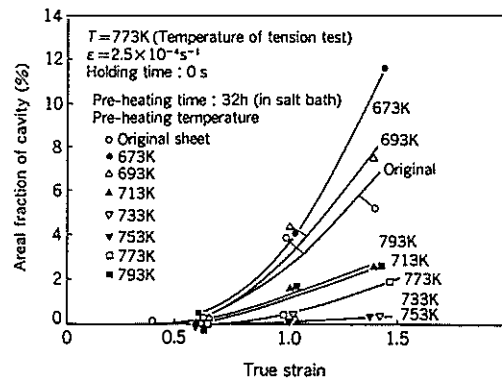


Fig. 23 Effect of preheating temperatures in a salt bath on cavitation during superplastic deformation at 773K and $2.5 \times 10^{-4}s^{-1}$ without holding at 773K before tensile test³⁵⁾.

伸びを示す。ただし予歪み付加の温度は変わり、熱分析の結果から再結晶温度以下で付加することが必要であることがわかった。これは Fig. 27 に示すように予歪みで安定な亜結晶粒を生成させることが必要なためである。この安定な亜結晶粒生成のために固溶原子が必要である。

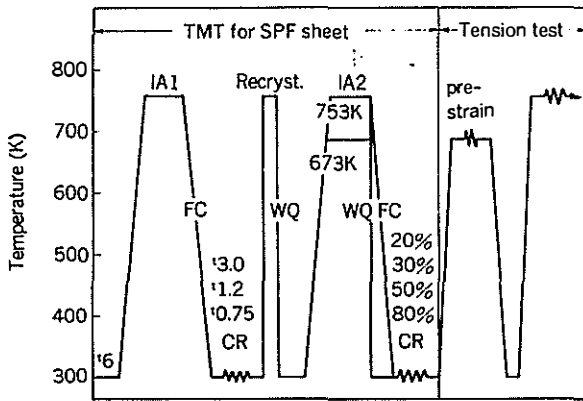


Fig. 24 Process and its conditions of thermomechanical treatment for superplastic forming and tensile test for two-step deformation (FC : furnace cooling, WQ : water quenching, CR : cold rolling, IA : intermediate annealing)³⁶⁾.

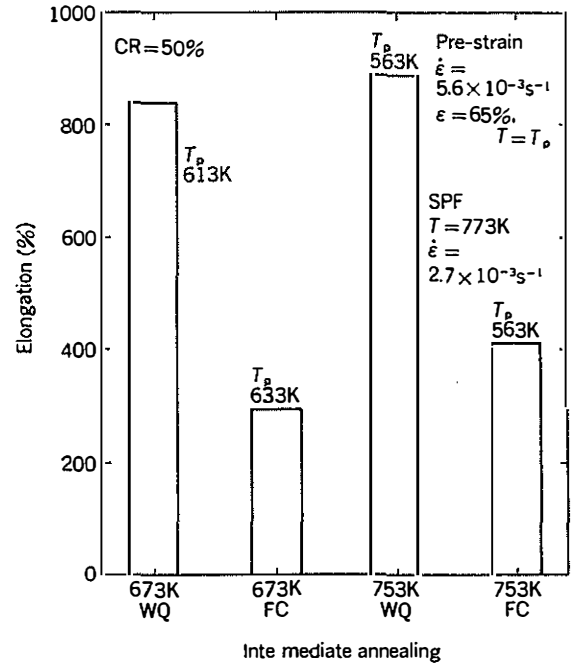


Fig. 25 Effect of excess solute atoms before cold rolling in thermomechanical treatment on total elongation in superplastic tensile test (T_p : temperature of pre-straining)³⁶⁾.

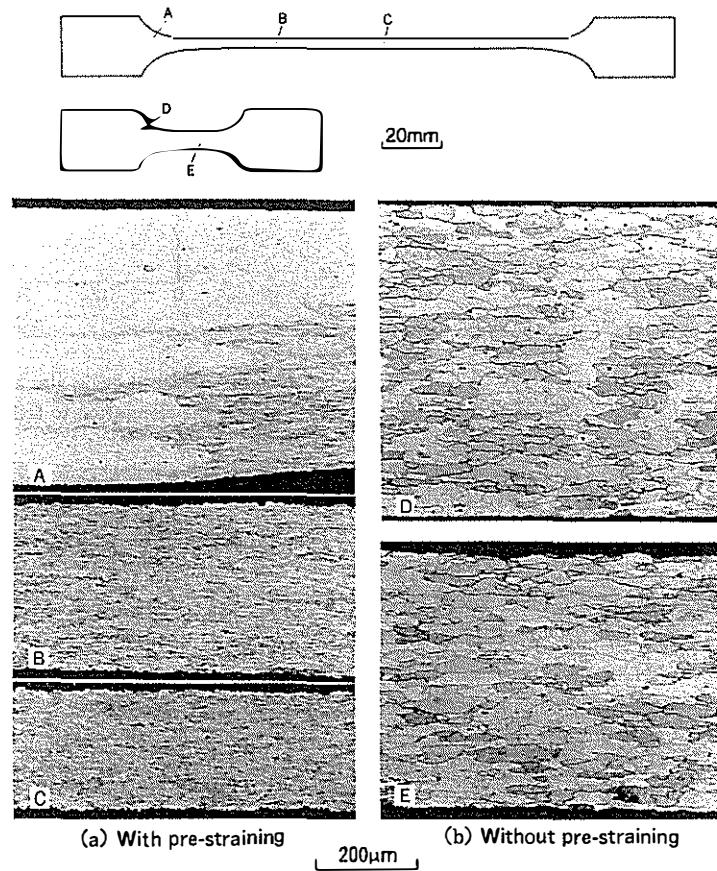


Fig. 26 Microstructures in the cross section parallel to tensile direction (corresponding to L-LT plane in the sheet) after superplastic forming with or without pre-straining³⁶⁾.

この安定な亜結晶粒はさらに高温の引張試験中に動的再結晶で微細粒が形成され、この微細粒のため 10^{-3}s^{-1} オーダーで成形できるものと考えられる。これはまた高温で

動的に再結晶させたため、静的再結晶に比べて粒界析出物や不純物が少ないことも関係しているであろう。

2.3.3 Al-Li合金

Al-Li 合金も高温で超塑性を示すことはよく知られている。このため 7475 合金で開発した加工プロセス (Fig. 21) を Al-Li-Cu-Mg-Zr 系 8090 合金に適用したところ、圧延方向では 10^{-3}s^{-1} オーダーで 700% 程度の伸びを示すが、圧延直角方向では 300% 程度と異方性を示すことが明らかとなった。この圧延材の超塑性変形中のマイクロ組織と集合組織の変化を Fig. 28 に示す^{32,37)}。この組織変化から 8090 合金は動的再結晶により結晶粒は微細化し高い伸びを示すことがわかった。また最も高い伸びが得られる温度とひずみ速度は 500°C , 10^{-3}s^{-1} であったが、この条件は Fig. 29 からわかるように結晶粒径が微細で粒界析出の少ない条件である³²⁾。なお、結晶粒径は粒界析出と関連していて、粒界析出によって結晶粒成長が抑制され微細になるが、粒界析出が多すぎても伸びを低下させる。異方性に関しては圧延方向に沿って元の結晶粒界近傍で静的再結晶した粗大な結晶粒が変形前から存在するため圧延直角方向の伸びは低くなったと考えられる。この異方性をなくするために新たに加工熱処理法を検討した。最適な熱間圧延条件を探るために、それぞれの合金の析出挙動を調査した。8090 と 2090 合金鑄塊の $300\sim 450^\circ\text{C}$ での導電率と硬度を測定した。Fig. 30 に示すように 2090 合金は 400°C 以上の高温長時間ほど析出量が増加し硬度は低下する。一方、8090 合金は 300°C の低温ほど析出量が増加し硬度も高いが、この温度で硬度が減少するのは 31 時間以上の長時間であ

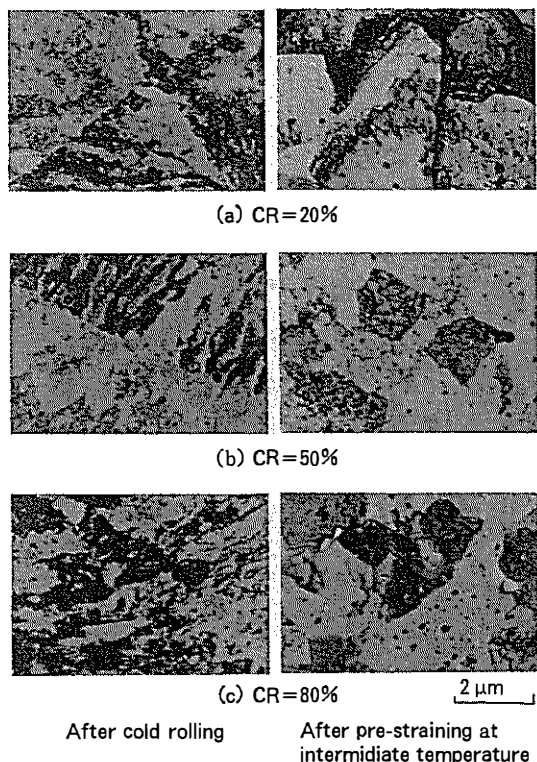


Fig. 27 TEM structures of cold rolled sheets and their pre-strained specimens. The formation of subgrains are observed after pre-straining at intermediate temperatures³⁶⁾.

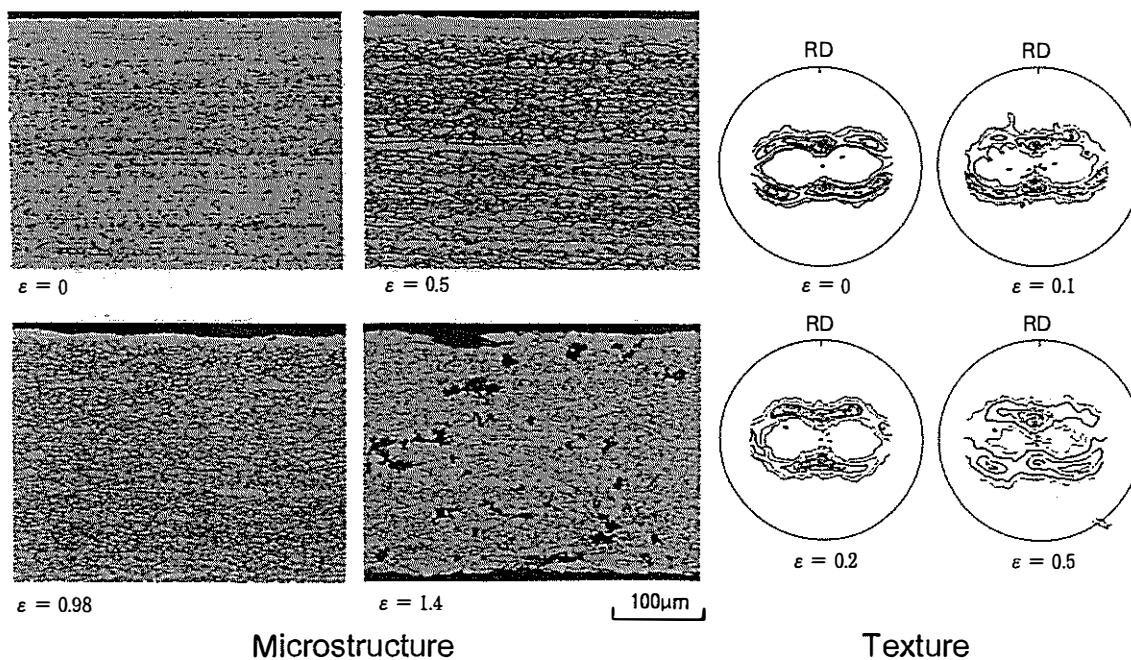


Fig. 28 Changes of microstructures and (111) pole figure of 8090 alloy sheet during superplastic deformation at 773K and $4.2 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ^{32,37)}.

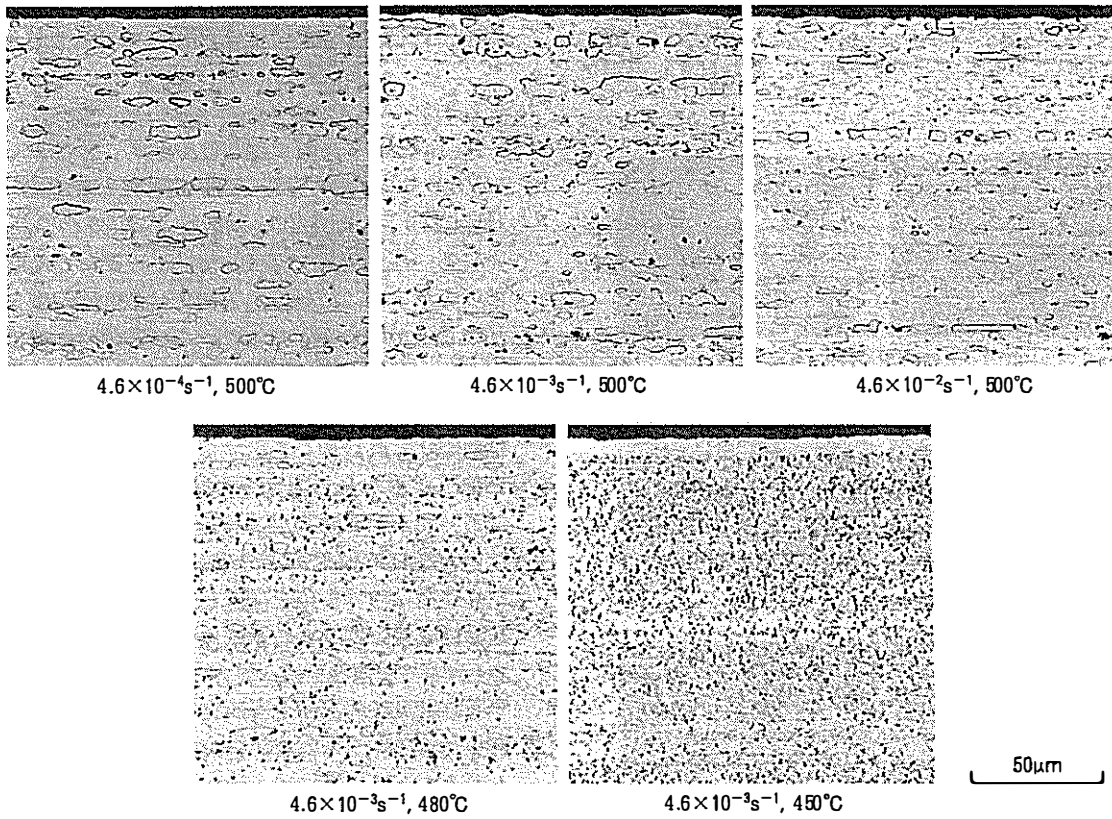


Fig. 29 Effect of temperature and strain rate in tensile test on the grain size and grain boundary precipitation at the deformation of strain 0.3. Optimum condition to obtain maximum elongation is $4.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 500°C because both small grain size and few grain boundary precipitation are fulfilled in its condition³²⁾.

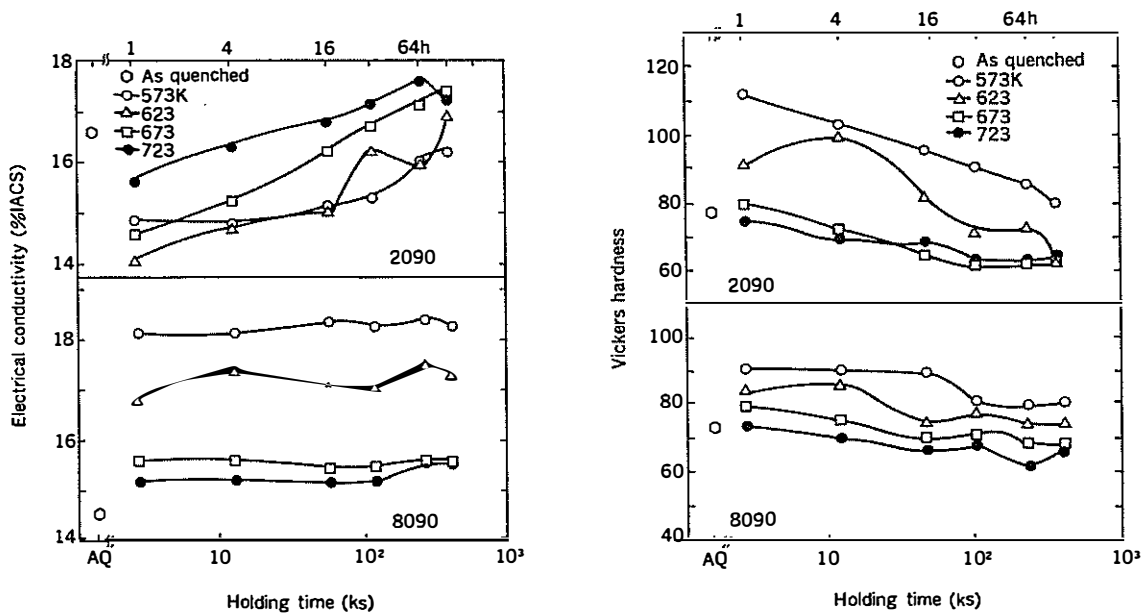


Fig. 30 Isothermal changes of electrical conductivity and Vickers hardness in 8090 and 2090 alloy ingots heated at 573~723K³⁸⁾.

る。電子顕微鏡観察から 2090 合金では主要には板状析出物の T_1 相で、8090 合金では塊状(棒状)析出物の T_2 相であった。8090 合金の DSC 熱分析から T_2 相の析出のピークが 320°C であることがわかった。最適な熱間加

工条件を探るために押出材で押出温度を変えてその超塑性特性を調査した。その結果を Fig. 31 に示す³⁶⁾。8090 合金は 320°C で Al-Cu-Li-Zr 系 2090 合金は 400°C の押出で最も高い伸びを示し、同じ Al-Li 合金でも最適温度

が異なることがわかった。超塑性挙動はこれらの析出が変形中の亜結晶粒生成に影響を及ぼしていることが明らかとなった。Fig. 31 に示したように 2090 合金は 450°C では超塑性挙動を示さなかったが、これは押出での加工熱で温度上昇を伴い、 T_1 相が析出しにくく安定な亜結晶が形成されなくなったものと考えられる。この析出挙動を前提に圧延の加工熱処理条件を検討した。2090 合金では 400°C 12 時間の予備加熱後 350°C で温間圧延を行うと異方性も少なく 500°C、 $5.6 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ で 1000% の伸びが得られた。8090 合金では、温間圧延前の保持時間の影響を受け、320°C で 86 時間以上の保持後 320°C で温間圧延した材料が最も異方性が少なく、500°C 到達後 10 分保持後、 $5.6 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ で引張試験すると 1100% の伸びが得られた。8090 合金について、7475 合金で用いたプロセス (従来プロセス) と温間圧延によるプロセス (新プロセス) による伸びの比較を Fig. 32 に、500°C

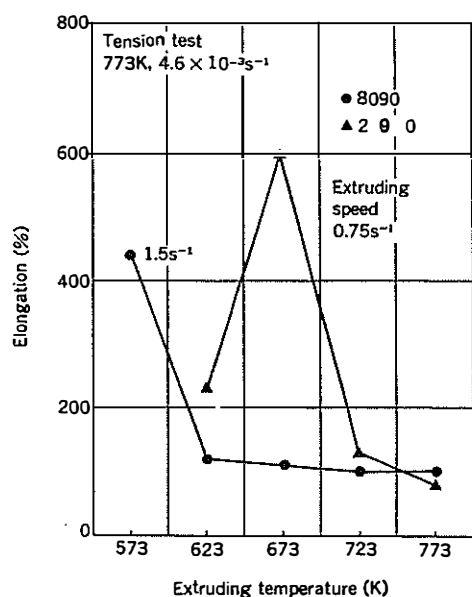


Fig. 31 Effect of extruding temperature on superplastic elongation in 8090 and 2090 alloy extruded bars³⁸⁾.

で 5 分間ソルトバスにて加熱後の組織を Fig. 33 に示す。温間圧延プロセスでは元の結晶粒界が消失し、均一微細な組織の得られることがわかる。さらに温間圧延前に熱間鍛造プロセスを加えた材料はさらに高温伸びが増加し、Fig. 34 に示すように室温強度の異方性もなく、室温での伸びも高いことがわかった^{19,34)}。

2.3.4 Al-Mg 合金

田中らは Al-5.5%Mg 合金 (C-0) と Al-5.5%Mg-0.3%Cu 合金 (C-3) を押出、抽伸加工、熱処理で結晶粒径 350 μm と 100 μm の丸棒を製作し、300~480°C で 10^{-2}s^{-1} の引張速度で試験した。このときの伸びを Fig. 35 に示す^{39,40)}。結晶粒径 100 μm を有する Al-5.5%Mg-0.3%Cu 合金の試料は 400°C 以上で超塑性伸びの指標である 300% 以上の伸びを示した。Cu 添加で伸びの向上は顕著である。変形途中の SEM によるチャンネルングコントラストを Fig. 36 に示す^{39,40)}。元の結晶粒界でキャ

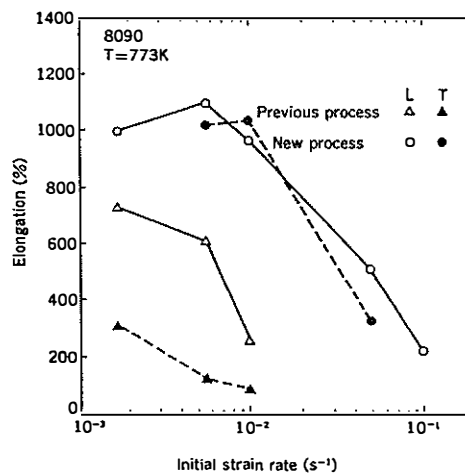


Fig. 32 Superplasticity of an 8090 sheet produced by a new process (controlled warm rolling at 573K) compared with one by a previous process (hot rolling, annealing followed by furnace cooling, cold rolling with high reduction and finally rapid heating at 773K)^{32,38)}.

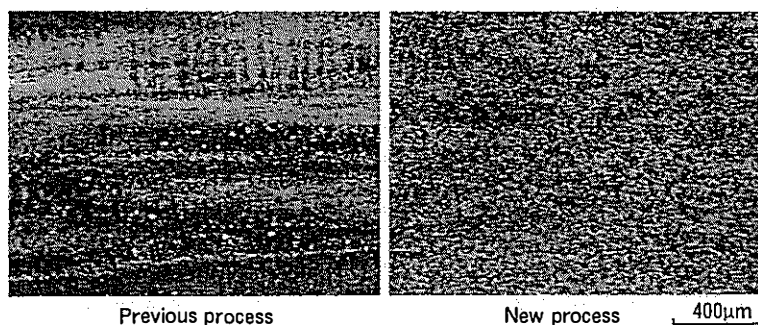


Fig. 33 Microstructures of 8090 sheets rapid heated at 773K for 0.3 ks, produced by two kind of process, previous process (hot rolling, annealing followed by furnace cooling, cold rolling with high reduction) and new one (controlled warm rolling at 573K). In a previous one, original grain and their grain boundaries remain³⁸⁾.

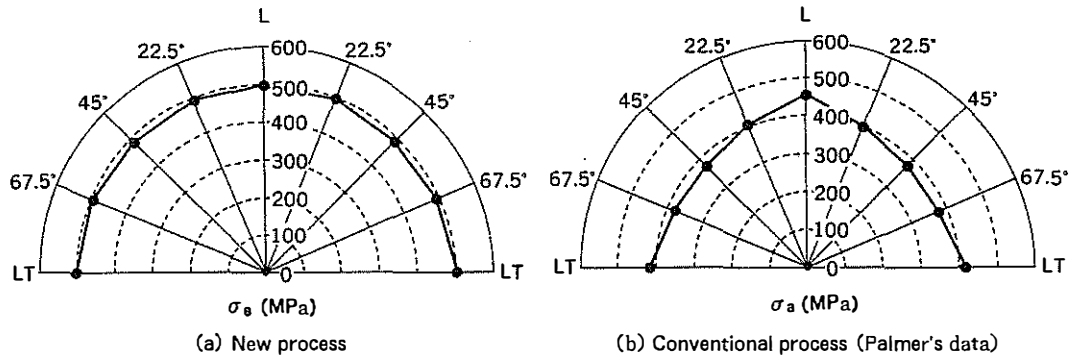


Fig. 34 Comparison of anisotropy in tensile strength at room temperature between new (controlled warm rolling at 573K) and conventional processes³⁴⁾.

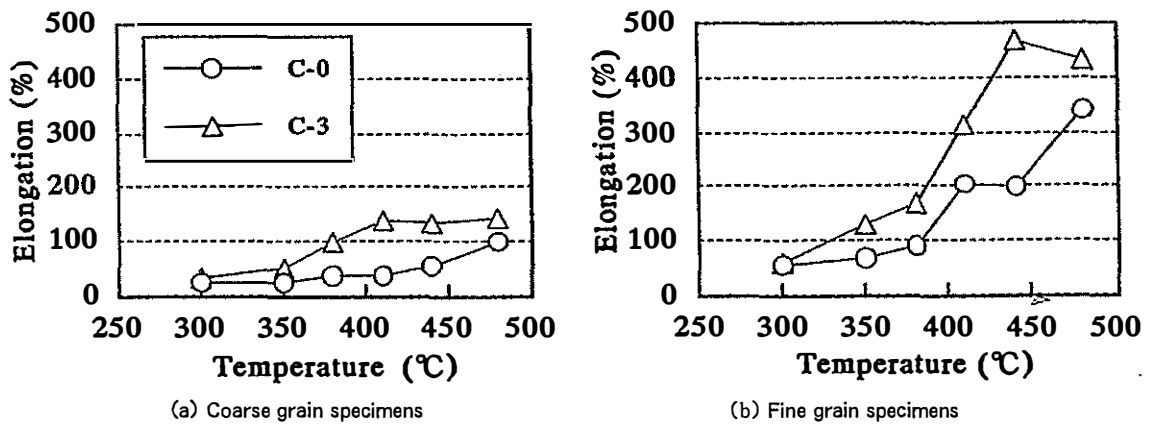


Fig. 35 Changes of elongation at elevated temperature and a strain of 10^{-2}s^{-1} in Al-5.5%Mg (C-0) and Al-5.5%Mg-0.3%Cu (C-3) alloy extruded rod with coarse grains (grain size: $\sim 350 \mu\text{m}$) and fine ones ($\sim 100 \mu\text{m}$)³⁹⁾.

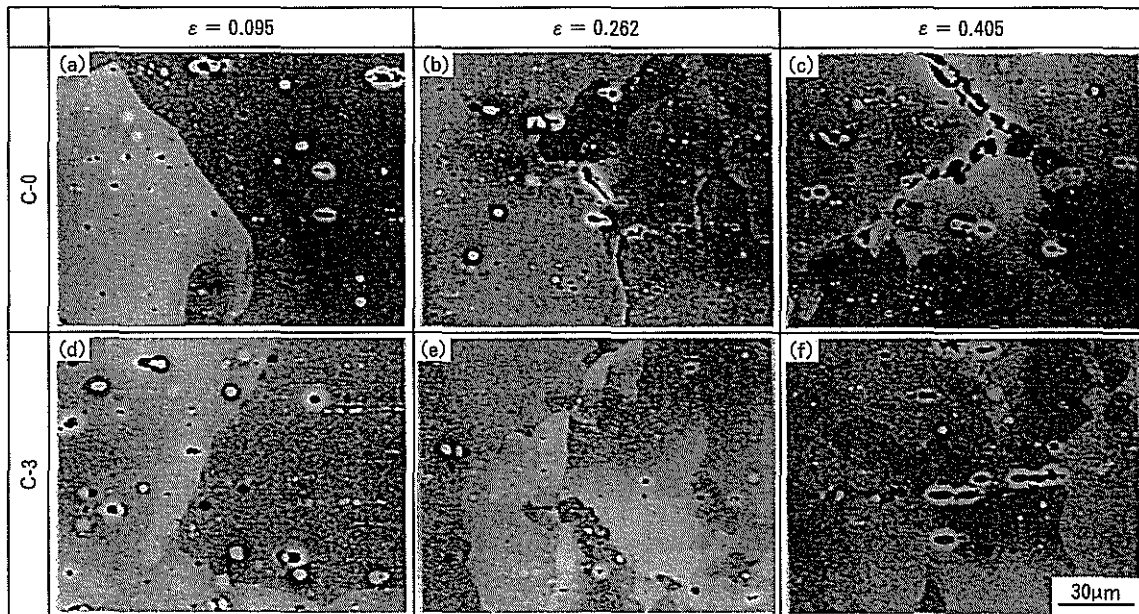


Fig. 36 SEM-ECC (electron channeling contrast) images of Al-5.5%Mg (C-0) and Al-5.5%Mg-0.3%Cu (C-3) alloy extruded rod with grain size of $\sim 100 \mu\text{m}$ deformed at 440°C and the true strain of 0.095, 0.262 and 0.40539⁴⁰⁾.

ビティが生成し、歪み量が増すにつれて連結していく様子がわかる。また元の結晶粒界は波打ち、粒内に亜結晶粒が観察され、本実験範囲内では動的再結晶は観察されなかった。なお、Fig. 37 に示すように 380°C で引張試験した材料の結晶粒界には試験前には存在しなかった T 相 ($\text{Al}_6\text{Mg}_4\text{Cu}$) が観察された^{39,41)}。滝口らは Mg 量を 3~8% と変えて同様な試験を行い、電顕観察から Al-8%Mg 合金で粒界に Mg が偏析し β 相を形成していることを明らかにした⁴²⁾。Cu 添加で伸びが向上した理由は、Fig. 38 に模式的に示すように変形中に β 相は粒界に連続的に析出してポイドを形成し、粒界破壊しやすくするのに対し、Cu が添加されると Mg は Cu と結合して T 相 ($\text{Al}_6\text{Mg}_4\text{Cu}$) を形成し、 β 相の連続析出を抑制し、伸びを向上させていると考えられる^{39~42)}。内田らは Al-5.5%Mg-0.3%Cu 合金の結晶粒径約 50 μm を有する板材を作製し、ひずみ速度を変えて高温引張試験を行ったところ、通常の超塑性 5083 合金に比べ、比較的低温でかつ 10^{-2} ~ 10^{-1}s^{-1} の高ひずみ速度で高伸びが得られた⁴³⁾。この Al-5.5%Mg-0.3%Cu 合金は 5083 合金に比べてキャビティの発生が極端に少ないことが特徴である。

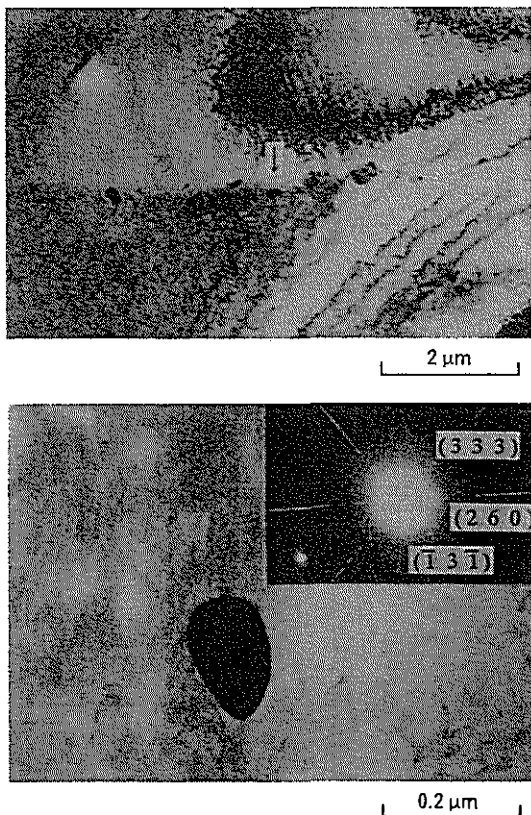


Fig. 37 TEM images and diffraction pattern of T-phase in Al-5.5Mg-Cu alloy deformed at 380°C and a strain of 0.05^{39,41)}.

2.4 7075 合金の結晶粒粗大化抑制、ストリンガー材ボーイングの B767 機体の製造では、従来、7075 押出型材を用いたストリンガー (縦通し材) の重量を軽減するため、Fig. 39 に示すように、板材を圧延により長手方向で肉厚を変動させ、継手部分のみを厚くしたテーパーストリンガーを全面的に用いようとした。しかしながら、従来の海外製 7075 板材では、テーパ圧延で弱加工された部分は溶体化処理で結晶粒粗大化が生じて、その後のハット型加工で割れが発生し、疲労強度の低下する問題が発生した。このため弱加工でも結晶粒粗大化しない材料の開発が求められた。住友の馬場、宇野らは連続焼鈍炉を用い急速加熱、急速冷却処理で結晶粒を 50 μm 以下に微細化し、その後適正な析出処理により軟化させることで、テーパ圧延の弱加工・溶体化処理で結晶粒粗大化が生じない加工熱処理法を開発し国産化した^{5,44)}。Fig. 40 にその開発プロセスを従来プロセスと比較して示す⁴⁵⁾。開発プロセスの製造条件を Table 2 に示す。従来プロセスと開発プロセスによる冷間加工度と結晶粒径の関係性を Fig. 41 に示す。開発プロセスで結晶粒粗大化が生じなかった理由は、O 材のための再加熱条件が大きく異なることである。海外材は O 材処理を通常の 400°C で行っているが、住友は CAL を用いて一旦溶体化処理して結晶粒径を 40 μm と小さくし、溶質原子を再固溶させ、その後 300°C の低温で焼鈍している。このことで Fig. 42 に示すように、第二相粒子の析出状態が異なる。従来プロセスの O 材 (400°C 炉冷) を加工すると粗大な第二相粒子の近傍で固溶度が少ないために O 材処理後の加工で動的回復が進行しやすく、弱加工では溶質原子の析出も少ないために結晶粒成長を抑制できず粗大な再結晶粒となる。一方、開発プロセスでは、

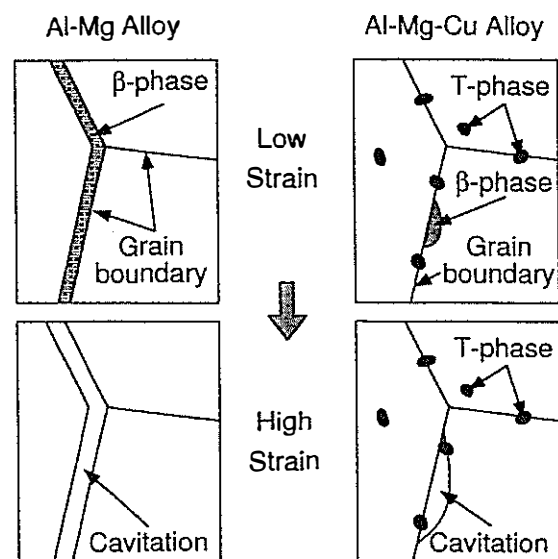


Fig. 38 Schematic model of cavitation in Al-Mg and Al-Mg-Cu alloys deformed at high temperature^{39~42)}.

低温焼鈍 (300°C 炉冷) で析出相が微細で動的回復の進行が遅く、焼入れ工程で再固溶した溶質原子は低温焼鈍のため残存し、加工中あるいは加工後の溶体化処理時にセル組織や亜結晶粒界等に析出して再結晶粒の成長を抑制し、20%の弱加工では Fig.43 に示すように元の結晶粒界を残して亜結晶粒を含む結晶粒 (その場再結晶) となったと考えられる。三菱重工はこの加工熱処理を施した板材をハット型に成形し、ボーイング B767, B777 のストリンガーに用いることができた。Fig. 44 は B767 機の胴体部で、ハット型に成形されたテーパーストリンガーと湾曲したフレームと外板がリベットで組み合わされている様子がわかる。

2.5 温間圧延材の組織, スーパーメタル研究

「3 μm 程度以下の極微細結晶粒を有する組織制御材料で、工業的特性 (強度, 耐食性) が現在使用されている

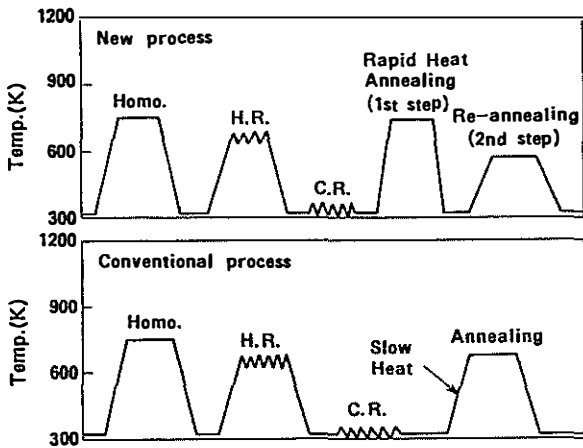


Fig. 40 Schematic diagram of the production of 7075 alloy sheet coil for taper-rolled stringer⁴⁵⁾.

Table 2 Manufacturing conditions for taper-rolled stringer⁴⁵⁾.

(1) Material	: 7075-O Sheet (3 ~ 4 t mm × 150 w mm × 10 l m)
(2) Taper Rolling	: Cold Rolling by 0 ~ 80%
(3) Solution Treatment	: 733 ~ 772K × 2.4Ks → W.Q.
(4) Roll Forming	
(5) Jogging	
(6) Aging	: 393K × 86.4Ks

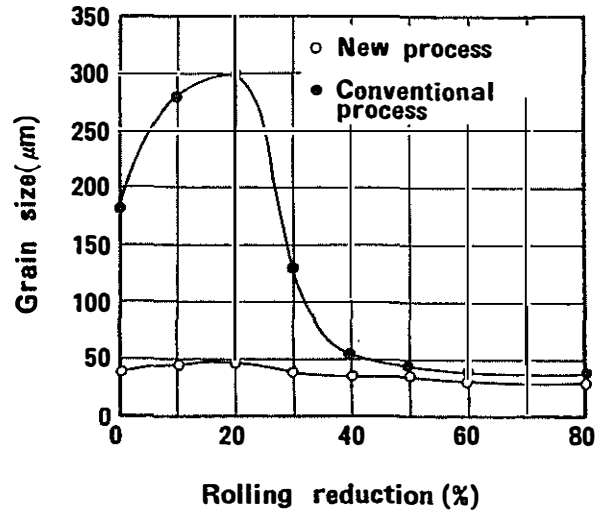


Fig. 41 Effect of taper rolling reduction on grain size of 7075 alloy sheet taper-rolled by 0 ~ 80% and solutionized at 750K for 2ks. (process, referred to Fig. 41)⁴⁵⁾

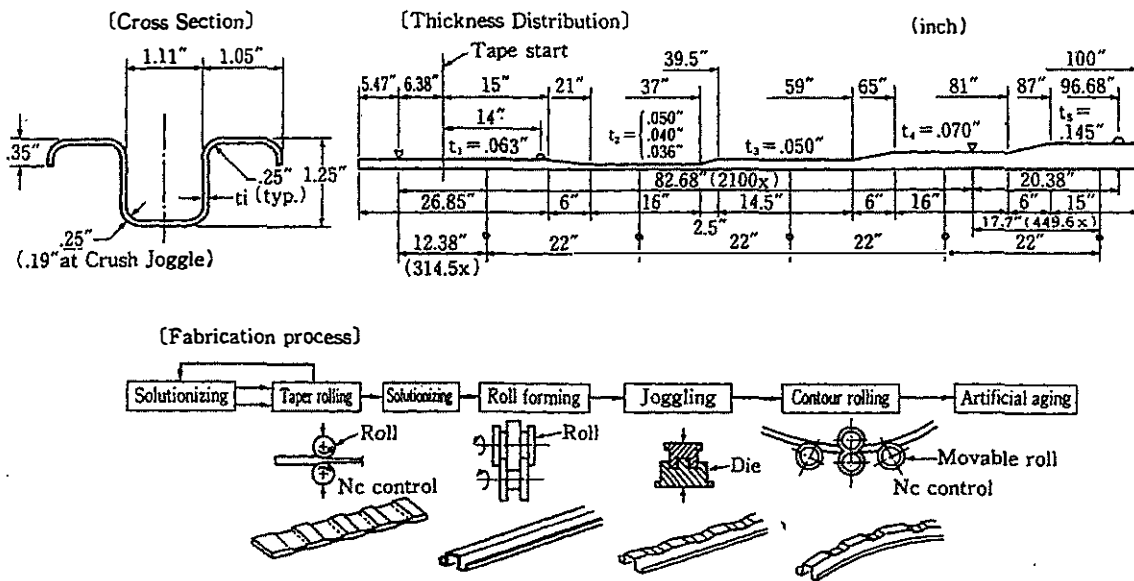


Fig. 39 Shape and dimension of taper-rolled stringer and its manufacturing process⁴⁴⁾.

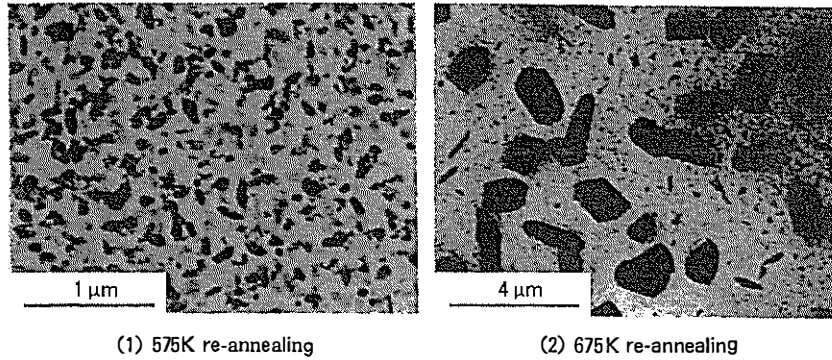


Fig. 42 TEM structures of 7075 alloy cold-rolled by 50%, then, rapid heated ($3.3 \times 10^3 \text{ K/ks}$) to 740K for 300s and rapid-cooled ($6.6 \times 10^3 \text{ K/ks}$) and finally re-annealed for 3.6ks⁴⁶⁾.

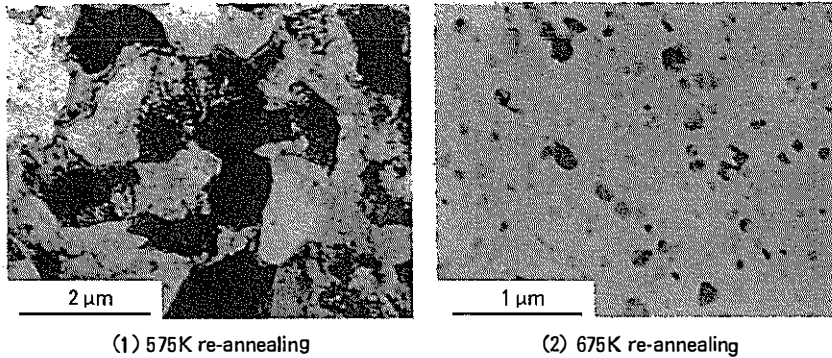


Fig. 43 TEM structures of 7075 alloy cold-rolled by 50%, rapid heated ($3.3 \times 10^3 \text{ K/ks}$) to 740K for 300s and rapid-cooled ($6.6 \times 10^3 \text{ K/ks}$), re-annealed for 3.6ks and finally cold rolled by 20%⁴⁵⁾.

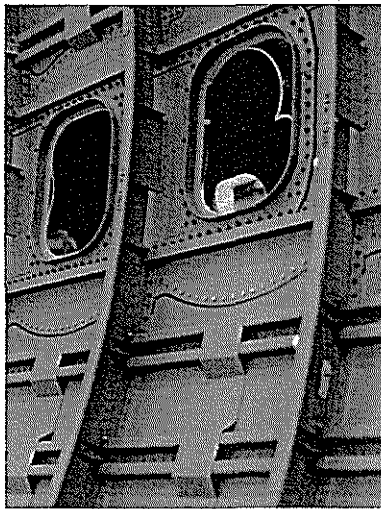


Fig. 44 Fuselage of B767 made of taper-rolled stringer^{4, 5, 44)}.

る同種材料の1.5倍以上、かつ板幅が200mm以上のアルミニウム系大型素材の創製技術を確立する」ことを目標としたスーパーメタルの技術開発プロジェクトがNEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）のもとで平成9年度から5ヵ年計画で行われた⁴⁷⁾。基礎研究として、各種の結晶粒微細化手法、すなわち低温圧延、

ECAP, ARB, 異周速圧延, 溶湯圧延, 温間圧延が試みられた。この中の低温圧延では, Al-Mn系, Al-Mg系合金の -196°C での圧縮試験では常温での圧縮に比べて加工硬化を示すが, 加工硬化の程度はAl-Mn系合金の方が大きいことがわかった⁴⁷⁾。その後加工温度 -100°C から室温まで上げていくと加工硬化量は減少し, Al-Mg系合金では極低温と室温圧延を組み合わせた圧延は, 室温だけで加工したものよりも加工硬化量が減ることがわかった。これは室温での圧延ではMgが転位と固着しやすいが, 低温では固着しにくいと考えられた。これらの低温加工の影響を圧延で確認するために, 低温圧延装置を考案した⁴⁸⁾。これは, 圧延装置本体のほかに, ロール表面に液体窒素を噴霧する冷却装置, 圧延前後に取り付けたアンコイラー, コイラーおよびコイルを通板させながら連続して冷却するための液体窒素槽からなる。まずシート圧延で材料温度を確認したところ, -170°C で開始したが, 板厚が2mm以下になると材料温度が急激に上がることがわかった。これはロール温度が 4°C にしているため, ロールからの抜熱が大きいためと考えられた。コイル圧延でも圧延速度が速いほうが抜熱の少ないことがわかったが, いずれにしてもロールによる抜熱は避けられず, 冷温での蓄積された歪を室温まで維持することは困難であるとの結論になった。その後プロジェクトでは大型素材の実用化可能性の高い溶湯

圧延法と温間圧延法に絞られた。

双ロール式溶湯圧延法では 300°C/s 以上の冷却速度で圧延することができ、DC 法 (10°C/s) では巨大化合物を晶出するため健全な素材が得られない Al-2~3%Mn 系合金の板材の製造に成功した^{49,50)}。その結果、適切な熱処理と 90% の冷間圧延後、急速加熱することで 15° 以上の方位差をもつ、いわゆる大角粒界の比率が高い 3 μm 以下の微細再結晶粒組織が得られた。Al-2~3%Mn-2.5%Mg 合金は 5083 合金に匹敵する強度と 5083 合金よりも優れた耐応力腐食割れ性を有することも判明した。

温間圧延は押出材で得られるような溶体化処理後も安定な亜結晶粒を板材で形成させて、強度アップを図ろうとする目的で用いられた圧延方法である。通常安定な亜結晶粒を得るには Cr や Zr が添加される。箕田らは 7475 系合金をベースに Cr, Zr, Cr と Zr の複合添加した鋳塊を 470°C 10 時間の均質化処理後、350°C 10 時間の析出処理を行い、100mm から 40mm まで 350°C で温間鍛造後、350°C で温間恒温圧延した。その結果、Zr のみを 0.17% 添加した合金が溶体化処理後も安定な亜結晶粒を有した組織 (Fig. 45) となった⁵¹⁾。これは、均質化処理時や析出処理時に Cr が安定相で母相と非整合な E 相 (Al₁₈Mg₃Cr₂) を形成し回復・再結晶を促進しやすいのに対し、Zr は準安定相で母相と整合性を有する微細な Al₃Zr を形成しその凝集化速度は遅くかつ固溶度を有して再結晶を抑制するためと考えられた。470°C 100 時間の均質化処理を行うと結晶粒径約 2 μm

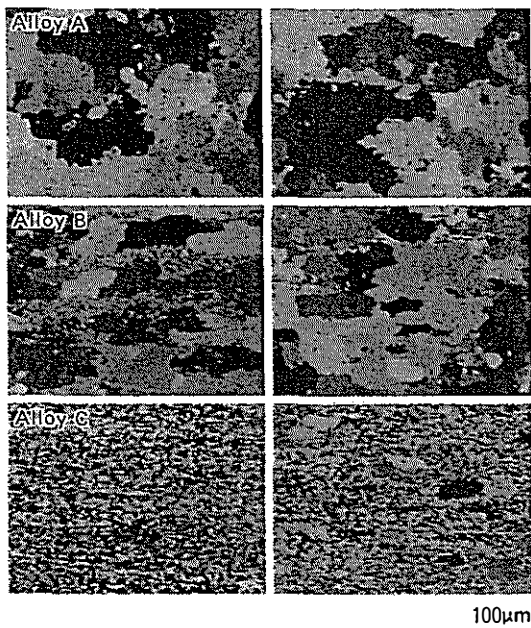


Fig. 45 Microstructures after solution heat treatment of warm rolled 7475 based sheet. Sample thickness of 1.2mm (left) and 0.8mm (right). Alloy A contains 0.21%Cr, alloy B, 0.21%Cr and 0.15%Zr, and alloy C, 0.17%Zr⁵¹⁾.

の全面再結晶組織となった。これは均質化処理時に Zr の固溶度が低下したため再結晶しやすくなったと考えられた。田中らは温間恒温圧延温度を 300, 350, 400°C と変えて圧延した結果、350°C が最も安定な亜結晶粒を形成することがわかった⁵²⁾。350°C 圧延材は集合組織からは β 方位群の集積が先鋭で、従来の再結晶組織に比べて T6 強度が 10% 向上した。また耐応力腐食割れ性も極めて良好な特性を示した。この温間恒温圧延では、溶体化処理時の表層での結晶粒粗大化が生じやすいことが問題であった。特に冬場に粗大化しやすいことが分かり、ロール温度の影響が考えられた。Fig. 46 はロール温度を変えて温間恒温圧延を行い、480°C 5 分間ソルトバスで熱処理し水冷した時の断面マイクロ組織である。低温ほど中心部まで結晶粒粗大化が生じることが明らかとなった⁵³⁾。これは Fig. 47 に示すようにロール温度が低温であればあるほど表層で剪断変形が生じ、加工硬化し再加熱時に表層だけが軟化して、中心付近は弱加工状態にな

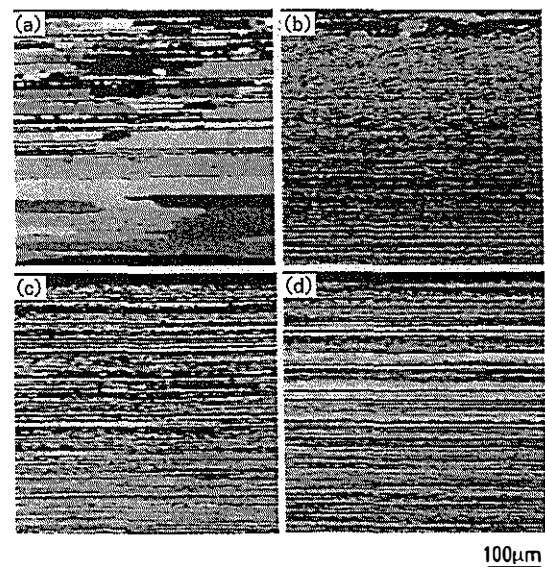


Fig. 46 Microstructures after solution heat treatment in the sheets rolled with the roll temperature at (a) 2-10°C, (b) 20-30°C, (c) 60-80°C and (d) 90-110°C⁵³⁾.

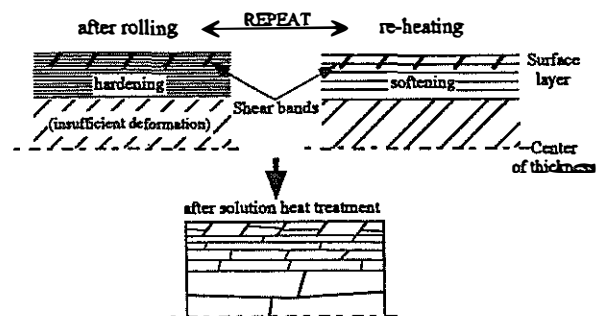


Fig. 47 Schematic diagram of the coarsening mechanism in rolling with roll temperature, 2-10°C⁵³⁾.

るためと考えられた⁵⁸⁾。このため、ロールにヒーターを埋め込んだ Fig. 48 に示すような温間圧延機を開発した⁵⁴⁾。この方法で製造された Zr を添加した 7475 系圧延板は Brass 方位 $\{011\} \langle 211 \rangle$ の方位密度が高く、 45° 方向の r 値が 3 を超える値を示した。本プロセスを Zr が添加された 5083 系合金に適用した結果、 400°C での恒温圧延が 350°C の最終焼鈍で最も安定な亜結晶粒組織が形成され、従来の 5083 合金の耐力に比べて約 40% 以上の高い H22 材相当の耐力が得られた。

2.6 成形時の肌荒れ

工業的の結晶粒径が問題となるのは、成形するとき成形された表面に肌荒れを生じる場合である。肌荒れにもいくつか種類があり、ルーパーマークと呼ばれる波状の模様が生じる場合、みかんの肌 (袖子肌) のようになるオレンジピールと呼ばれる模様が生じる場合や Al-Mg-Si 系の自動車ボディシートを成形するとき問題となるリジングマークあるいは Al-Mg 系合金を成形するとき生じるストレッチャーストレインマークなどがある。

Mn や Cr などの遷移元素を含む合金では、铸塊予備加熱 (あるいはソーキング) がない場合や低温予備加熱の場合には、共晶系の Mn, Fe などが铸塊で粒界偏析して残存したり、包晶系の Cr が粒内で固溶された状態であると、Fig. 49 に示すような深絞り成形時にルーパーライン (Looper Lines) あるいはローピング (Roping) とも呼ばれる筋状の表面欠陥が生じやすい^{55,56)}。これは铸造組織が圧延で細長く伸びて繊維状組織となるが、粒界偏析や遷移元素の固溶のために、再結晶が生じにくいからその場再結晶 (連続再結晶) のために铸造組織が伸びたまま、あるいはその繊維状組織の内部で微細結晶粒が形成されてもほとんど同じ集合組織を有するため見かけ上一個の結晶粒として挙動するためにルーパーラインを形成する。高温での铸塊予備加熱や熱延条件の適正化や中間焼鈍で再結晶させることでなくすることができる。

ルーパーラインとよく似たのが、Al-Mg-Si 系の自動車ボディシートの成形で問題とされるリジング (Ridging) あるいはリジングマークである。これもローピングとも呼ばれている。小関らは、6016 合金のリジングマークを集合組織の観点から調査して、Goss 方位に強

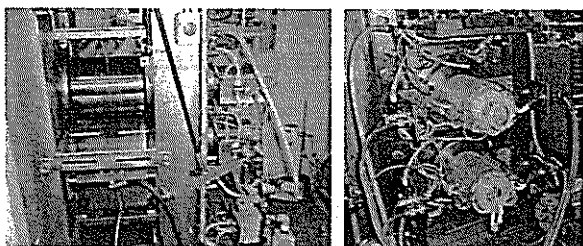


Fig. 48 New developed rolling machine with heating system^{48,54)}.

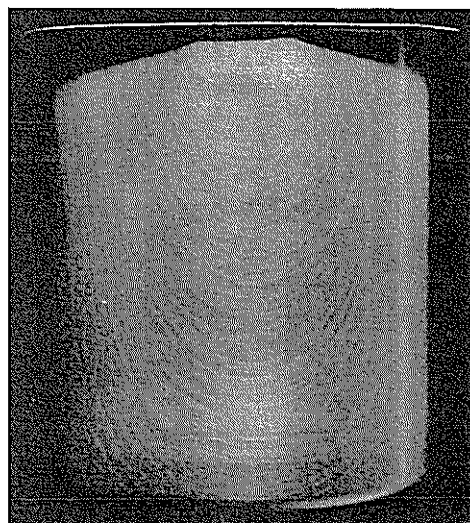


Fig. 49 Deep drawn aluminum sheet showing looper lines (roping)⁵⁵⁾.

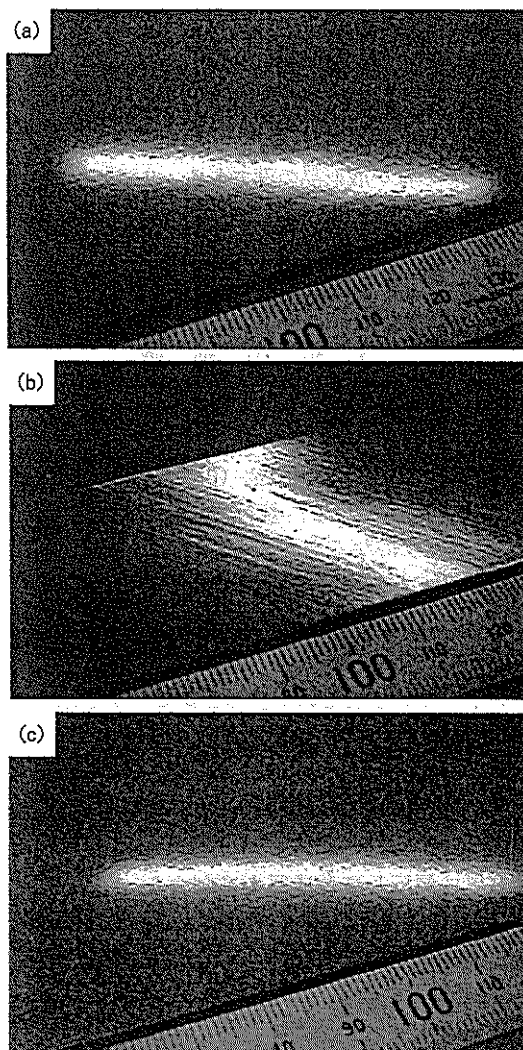


Fig. 50 Surface appearance of 6016 alloy sheet showing ridging mark (roping) after tensile test. The tensile direction is (a) 0° , (b) 45° and (c) 90° to the rolling one⁵⁷⁾.

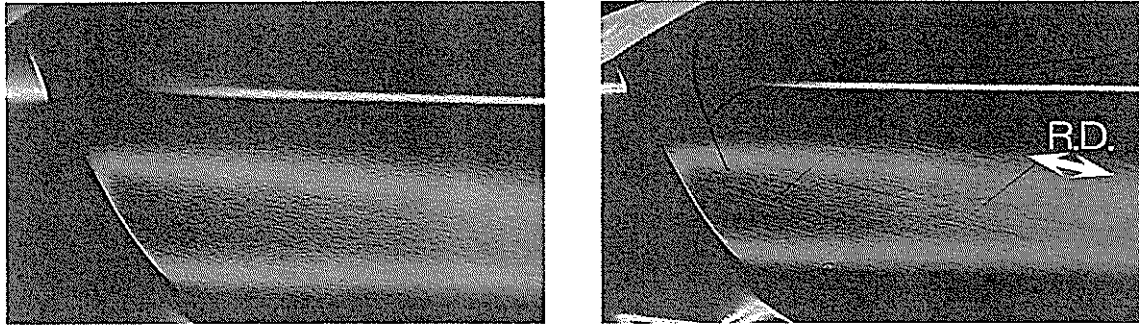


Fig. 51 Appearance of auto body panel after press forming. Ridging Mark occurred in the right. Left is normal.

い集積がある場合に顕著なリジングマークが発生し、Fig. 50 に示すように圧延方向と 45° 方向に引張変形を受けると特に顕著になることを明らかにした⁵⁷⁾。これは Cube 方位と Goss 方位が圧延方向に沿ってバンド状に存在し、Cube 方位の方位密度は特に 45° 方向に引張ると大きく低下することと関連していることが明らかとなった。リジングマーク防止には、熱間圧延条件や中間焼鈍による方位のランダム化が重要である。Fig. 51 は自動車ボディパネルに成形したときに生じた表面模様である。右はリジングマーク発生した成形品で、左はリジングマークのない成形品の例である。リジングやストレッチャーストレインマークについての詳細は本号の浅野の解説を参考にされたい。

3. 析出制御

3.1 不純物元素, Si, Fe の析出

3.1.1 純アルミニウムと不均一変形, 延性

純アルミニウム 1050 合金 (0.29%Fe, 0.11%Si) 冷間圧延材を焼鈍すると、焼鈍温度と引張特性の関係は Fig. 52 のようになる場合がある¹⁾。引張強さや耐力は温度の上昇とともに低下していくが、伸びは 150°C 付近で一旦低下してから上昇し始め 275°C 付近でピークを迎え、その後低下して一定となる。 150°C 付近でほとんど伸びを示さない場合もある。伸びがピークを示すのは、Fig. 1 で説明したように転位セル上に偏析した Si が温度上昇とともに凝集化しリング状となり、粒界から外れて粒内に取り込まれた状態になったときである。 300°C 以上では凝集化した Si が再固溶し、Fe とともに再び再結晶粒界に偏析して粒成長を抑制する。偏析した Si や Fe が $\alpha\text{-AlFeSi}$ として凝集化が始まると再び結晶粒成長が始まると考えられる。Fig. 53 は 1050 合金の 200°C 焼鈍での荷重-伸び曲線と焼鈍時間の関係を示す⁵⁸⁾。圧延ままと 100 分までは加工硬化を示すが、1000 分では降伏点降下を示し 5000 分以上では荷重が一定となり伸びが増加して行く。この高伸びは Si が粒内に凝集化して析出し固溶度が減少するため、加工硬化しても動的回復が同時進行し、見かけ上加工硬化がほとんど見られず延

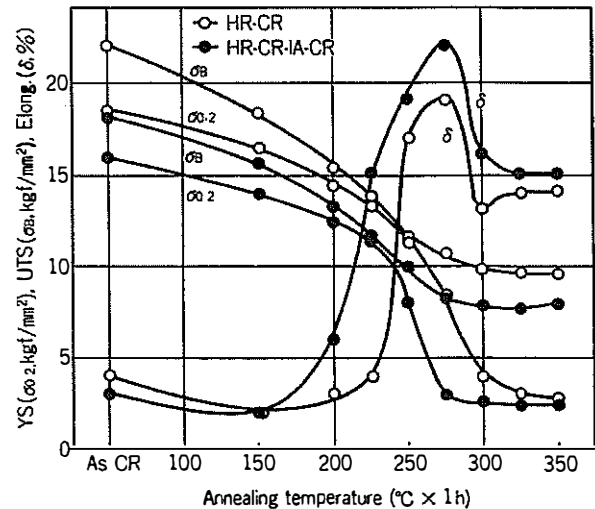


Fig. 52 Effect of final annealing temperature on the tensile properties of 1050 alloy sheet¹⁾.

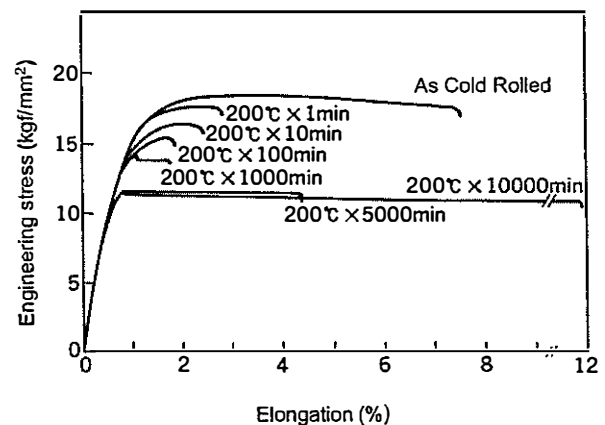


Fig. 53 Effect of annealing time on the engineering stress-strain curves of 1050 alloy sheet annealed at 200°C ⁵⁸⁾

性が向上する。Fig. 54 は 1200 合金 (0.8%Fe, 0.06%Si) の 250°C 焼鈍での応力-ひずみ曲線である⁵⁹⁾。 250°C で 20~150 分での降伏点降下は引張試験での局所くびれと関係していることが Fig. 55 からわかる。中村等は組織観察からこの局所的なくびれの発生は、全面が

亜結晶粒組織となりこの亜結晶粒界上に析出が生じて粒内の固溶度が減少するために、動的回復が生じやすくなって生じたと報告している。さらの長時間焼鈍では部分再結晶となり、その再結晶内部に新たに亜結晶粒が形成され加工硬化が進行するため延性が向上すると考えている。材料の延性は加工硬化と動的回復のバランスで決まってくる。変形の伝播の観点から加工硬化がわずかでも必要であるが、動的回復が局所的に急激に生じるとくびれが生じて破断に至る。

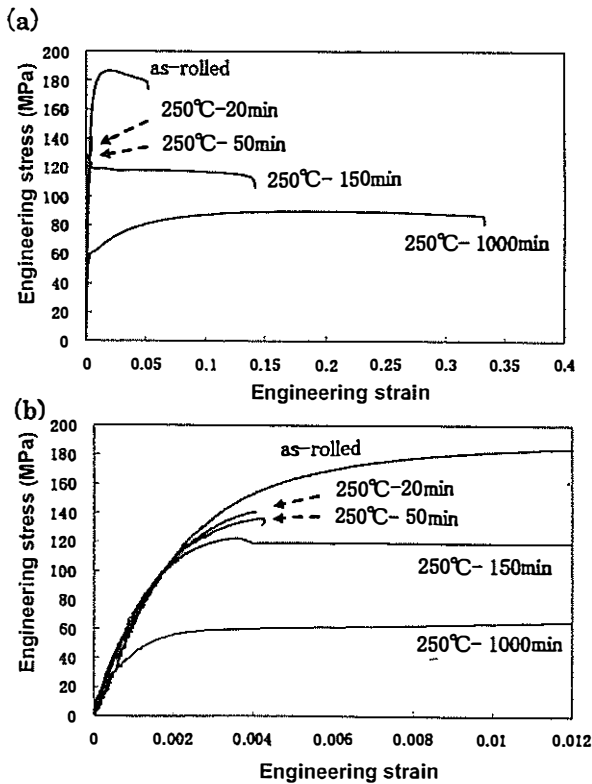


Fig. 54 Effect of annealing time on engineering stress-strain curve of 1200 alloy sheet annealed at 250°C⁵⁹⁾.

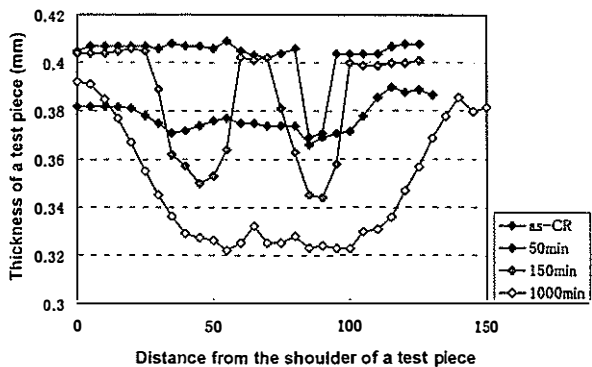


Fig. 55 Thickness distribution in tensile test pieces of 1200 alloy sheet annealed at 250°C⁵⁹⁾.

3.1.2 加工硬化と加工軟化

アルミニウム材料は通常加工硬化を示すが、ある加工条件下では加工硬化せずに軟化を示す。これを加工軟化と呼んでいる⁶⁰⁾。この現象は古くから知られており、この加工軟化現象はいくつかに分類される。第一に、変形温度を高くしたり、変形速度を遅くしたり、変形方法を変えたときに現れる。この場合は変形条件を変える前の変形量が大きい時、すなわち十分加工硬化した状態で現れるのが特徴である。第二に加工材を低温で焼鈍した場合にその後数%のスキンプスを行うと、Fig. 56に示すように7%以下のスキンプス材の強度は焼鈍材の強度より低下し伸びが増加することが生じる⁶¹⁾。これは普通純度のアルミニウムで鋳塊予備加熱処理をした材料に現れる。この加工軟化現象は、低温焼鈍材では降伏点降下現象が現れる場合があるが、降伏時に生じるひずみ程度の予ひずみを与えることで、応力-ひずみ曲線ではFig. 57のように降伏点降下現象がなくなり均一伸びが増加することが関連している⁶²⁾。第三に、冷間圧延の強加工域で加工とともに軟化する現象^{60, 63-65)}で、Fig. 58に示すようにAl-Fe, Al-Co, Al-Ni合金では約

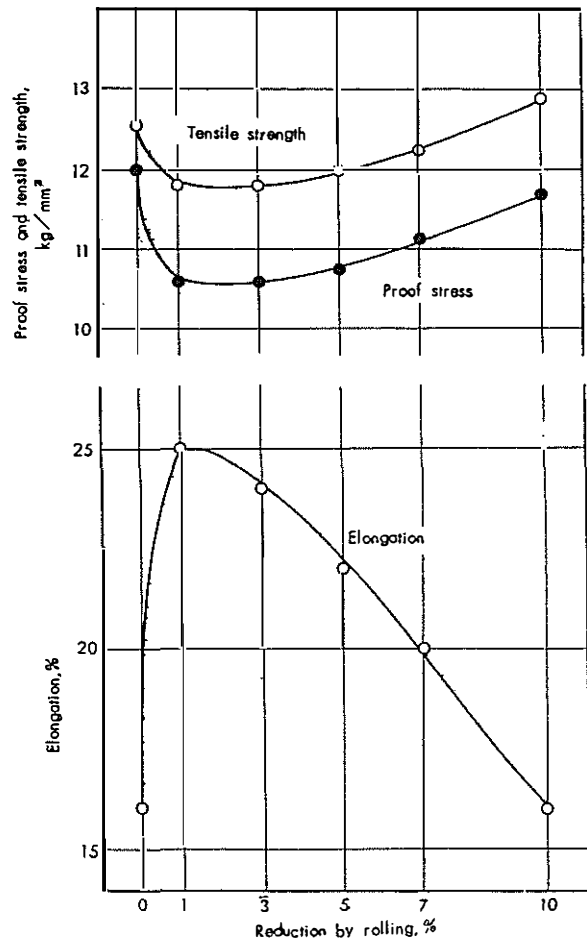


Fig. 56 Effect of rolling reduction on the tensile properties of 99.2% aluminum sheet annealed at 240°C for 30min⁶¹⁾.

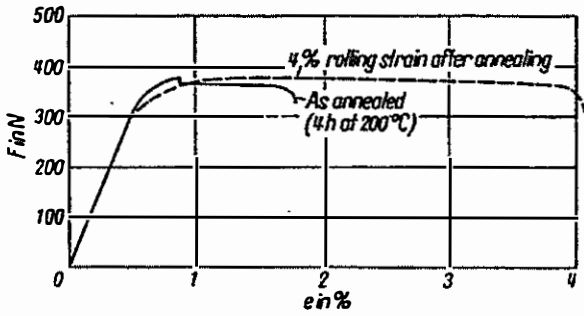


Fig. 57 Effect of a slight rolling deformation on the load-elongation curve of the partially annealed 1100 aluminum sheet ; solid line : as annealed (200°C/4h), dashed line : rolling strain after annealing⁶²⁾.

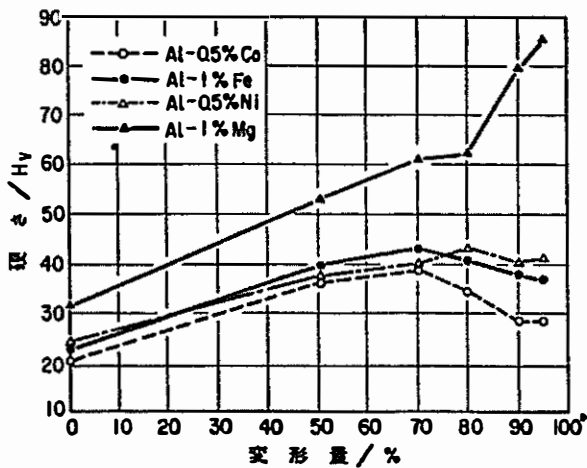


Fig. 58 Effect of cold rolling reduction on the Vickers hardness of several aluminum sheets⁶⁰⁾.

80%程度以上の強加工した後で軟化が起きている^{64,67)}。Feを0.75%以上に増やした合金で75%以上の高加工度域で加工硬化率が低下して十分な延性が得られる特許が1966年レイノルズから出願されている^{64,68)}。大野らは高純度99.998%のアルミニウム地金と99.9%のFeを用いAl-0.5%Fe合金を金型に鋳込んだ後、520°Cで予備加熱後熱間圧延し、260°Cで16時間の中間焼鈍を施して50と85%の冷間圧延を行った。Fig. 59は冷間圧延後室温に72時間まで放置した時の硬度変化である。50%圧延材は軟化しなかったが、85%圧延材はすぐに軟化を開始し24時間で完了した⁶⁰⁾。85%圧延材はほぼ室温で再結晶する。この再結晶挙動は地金の純度が99.995%と不純物量が微量増えると再結晶温度は100°Cになると大野らは述べている。Fig. 60は微量のSiをAl-2.0%Feに添加したときの硬度変化である⁶⁹⁾。Fe量が増えると加工軟化する加工度が小さくなり、2.0%Feでは加工度50%で加工軟化が始まる。Si量が増えてくると加工軟化しにくくなる。Fig. 61は1.7%Fe合金の中間焼鈍の影響である^{70,71)}。400°C1時間焼鈍材では

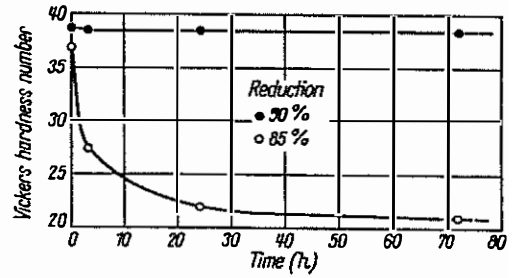


Fig. 59 Softening of Al-0.5%Fe sheets cold rolled and held at room temperature⁶⁹⁾.

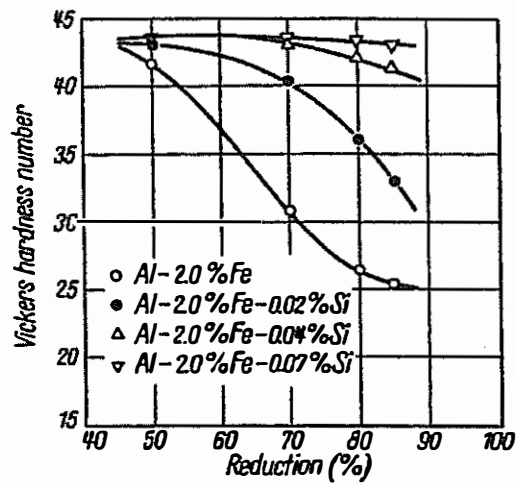


Fig. 60 Effect of cold rolling reduction on Vickers hardness of Al-2.0%Fe sheets containing different amount of Si⁶⁰⁾.

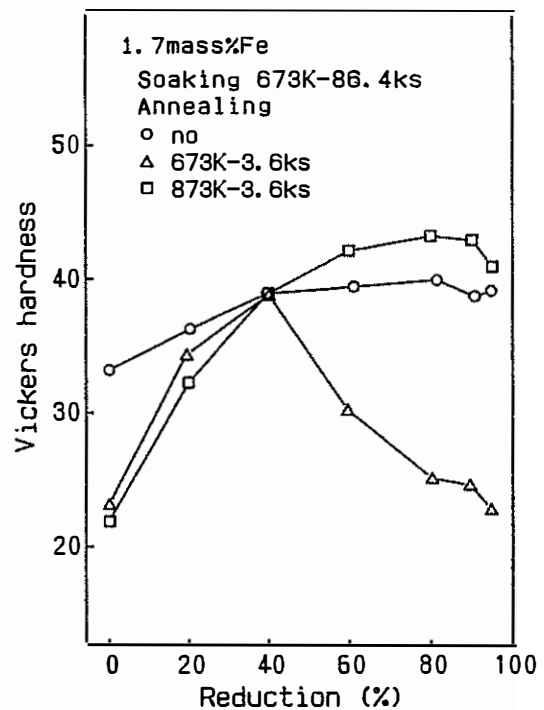


Fig. 61 Effect of annealing conditions on Vickers hardness of Al-1.7%Fe^{70,71)}.

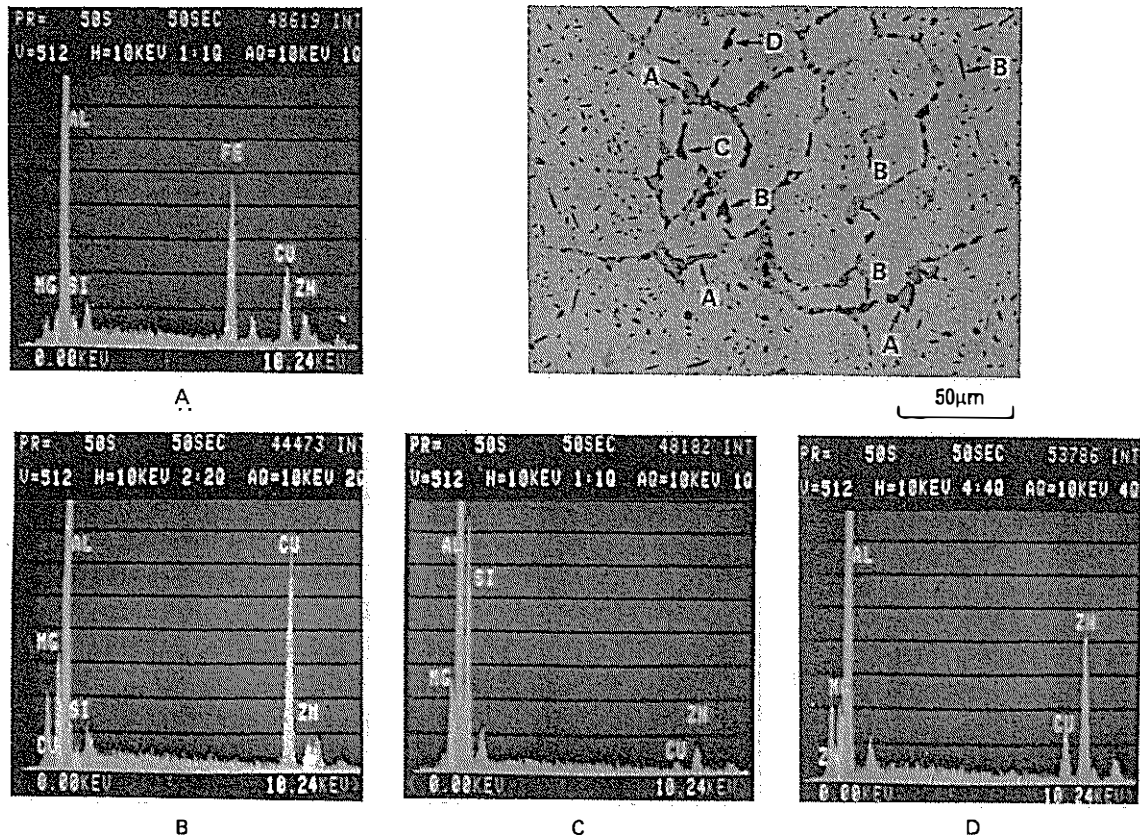


Fig. 62 EDX analyses of second-phase particles in a 7150 alloy ingot⁷⁴⁾.

40%加工度で加工軟化が始まるが600℃ 1時間では90%以上の加工度で軟化が始まる。これはマトリックス中のFeの固溶量と関係していてFeが Al_3Fe として十分析出することが加工軟化にとって必要なことがわかる。

3.1.3 2000, 7000系合金と靱性, 疲労亀裂進展速度
2000系合金と7000系合金の破壊靱性は地金の純度を上げれば破壊靱性値が向上する^{72,73)}。Fig. 62に示すように不純物元素や添加元素による Al_7Cu_2Fe , $\alpha(AlFeSi)$, $(Fe, Mn)Al_6$ など化合物が1~10 μm 程度の大きな晶析物となって casting時に形成され、母相中に第二相粒子となって分散する⁷⁴⁾。これらの第二相粒子は脆かったり、母相との界面が剥離しやすいため低応力でボイドが発生し亀裂の伝播経路となるため破壊靱性が低下すると言われている。Fig. 63は7075合金T6材のST方向の破壊靱性に及ぼす第二相粒子の体積率の影響を示す⁷⁵⁾。これらの体積率が増えると破壊靱性値は低下している。Fig. 64は7475合金と7150合金の破壊靱性に及ぼす使用した地金純度の影響を示す⁷⁴⁾。7475合金はT651, T7351いずれの調質でも地金の純度が上がると破壊靱性は向上するが、7150合金T651調質では必ずしも向上しなかった。これは第二相粒子以外にもFig. 65に示すような再結晶を制御するCrやZr系化合物も破壊靱性に

影響を及ぼすことがあることを意味する⁷⁴⁾。Fig. 66はこれらの合金の破壊靱性値測定後の破面観察結果である⁷⁴⁾。いずれの合金でも約5~10 μm の間隔で鋸刃状の起伏が観察されるが、7075, 7475合金が7150合金に比べて破面に0.1~0.5 μm 間隔の微細なディンプルが観察される。これはCr系粒子(E相, $Al_{18}Mg_3Cr_2$)に対応するもので、このCr系粒子は母相と非整合で粒子近傍にPFZを形成しやすいことがディンプル形成に関係していると考えられる。一方Zr系粒子は整合粒子でPFZを形成しにくく、破面もディンプルのない剪断破面となったものと考えられる。この影響は母相の強度が高いT651ほど大きい。岩村らは靱性に及ぼす主要元素のMgとCuの影響を調べ、1at%添加当たりのシャルピー衝撃値の減少量はそれぞれ25J/cm²および23J/mm²であり、(Mg+Cu)が4.0mass%を超えると粗大なS相や η 相が溶体化処理後も残存し、これらを起点とした粒内での破断が主となって低い靱性を示すことを明らかにした⁷⁶⁾。

Table 3は、2000系合金の第二相粒子量と破壊靱性、耐力との関係である。2124合金は2024合金の高純度化を図った合金で、2048合金はCuの添加量を減らすことで第二相粒子の量を少なくした合金である。Cuを減らすことで耐力はやや小さくなるが、いずれの方向の破壊靱性値も高くなることが分かる。Fig. 67に示すよう

に、疲労亀裂進展速度においても 2024 合金よりも不純物を減らして第二相分散粒子を少なくした Alcoa C188 (2524) 合金の疲労亀裂進展速度は 2024 合金の約 1/4 程度になることがわかる⁷⁷⁾。

3.1.4 6000 系合金中の Fe 量とピックアップ、曲げ特性

6000 系合金において Fe は主要添加元素の Si と結びついて casting 時に晶出する。Fe 量が多いほど Si と結びついて、固溶した Si を減らすために強度が得られにくくなる。 casting 時に晶出する化合物には、 FeAl_3 、 α - AlFeSi 、 β - AlFeSi 、 Mg_2Si 、 AlMgFeSi 、Si などがあり、冷却に従い、Fig. 68 のように晶出してくる⁷⁸⁾。凝固速度が増してくると FeAl_3 や α - AlFeSi の晶出は抑制

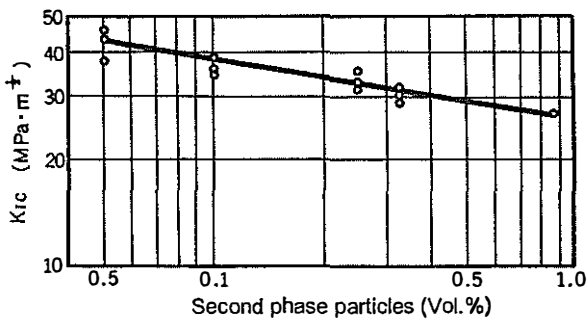


Fig. 63 Effect of the concentration of second phases particles in 7075-T6 aluminum alloy on the plane strain fracture toughness in the short transverse direction^{72, 73, 75)}.

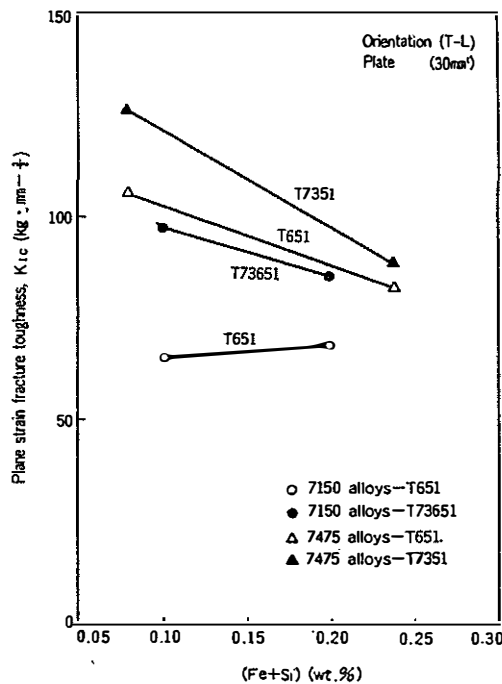


Fig. 64 Effect of impurity levels on the fracture toughness, K_{1c} ⁷⁴⁾.

され、 β - AlFeSi や Mg_2Si が主として晶出する。均質化処理は強度だけでなく押出表面欠陥にも影響してくる。押出性に関しては casting 時に晶出する β - AlFeSi が多くと押出表面にピックアップや筋欠陥が発生の原因になって押出速度が低下することが知られている⁷⁹⁾。ピックアップ発生には β - AlFeSi 晶出物が Mg_2Si 晶出物と共存している鑄塊表層が影響していて、これらの晶出物の共晶融解が原因で生じることを明らかにした。このため高温加熱で、 Mg_2Si 晶出物を消失させるか、 β から α - AlFeSi への相変態をはかることでこの共晶融解を抑制でき押出欠陥が少なくなる。また微量の Mn 添加が板状の β から塊状の α - AlFeSi への相変態を促進することが知られている。詳細は箕田らの解説を参照のこと。

鑄塊予備加熱処理 (preheating)、均質化処理 (Homogenization) は強度や押出性の向上の観点から数多くの研究がなされている^{80, 82-84)}。堀内らは、主として熱間ねじり試験より検討し、高温での加熱で casting 偏析の均質化と溶質原子の溶体化をはかり、ついでやや低温の析出温度によって溶質原子を Mg_2Si として析出させることで変形抵抗を減少させて熱間加工性が大きく改善されることを明らかにした^{85, 60)}。工業的には、均質化処理後の冷却速度の制御が重要で、冷却が遅すぎると粗大に析出し、押出速度は増すが押出中に再固溶できなくなり強度低下をもたらす。Gruhl らは冷却速度として 200~500°C/h が適当であると述べている^{82, 84, 87)}。

板材ではボディシートの成形性と Fe 量の関係が問題となる。Fe 量が増加すると 6016 系合金 T4 の曲げ性は低下するが、0.5% 以上になると剪断帯が形成されにくくなり、曲げ性が低下しなくなったことが報告されている⁸⁸⁾。

3.2 Cr, Zr, Mn 系化合物の析出

3.2.1 焼入れ感受性、耐応力腐食割れ性に及ぼす

Cr, Zr 添加の影響

Fig. 69 は Al-6%Zn-1.8%Mg (Al-2.5at%Zn-2 at%Mg) 合金の焼入れ感受性に及ぼす添加元素とその添加量の影響を示す^{81, 89)}。応力腐食割れ防止のために Cr 添加が一般的になっていたが、焼入れ感受性の観点

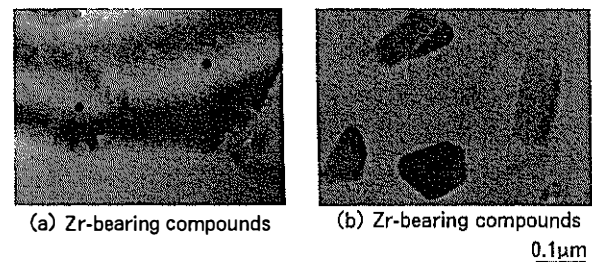


Fig. 65 Precipitation of Zr bearing compounds in 7150 alloy and Cr bearing ones in 7475 alloy (as water quenched)⁷⁴⁾.

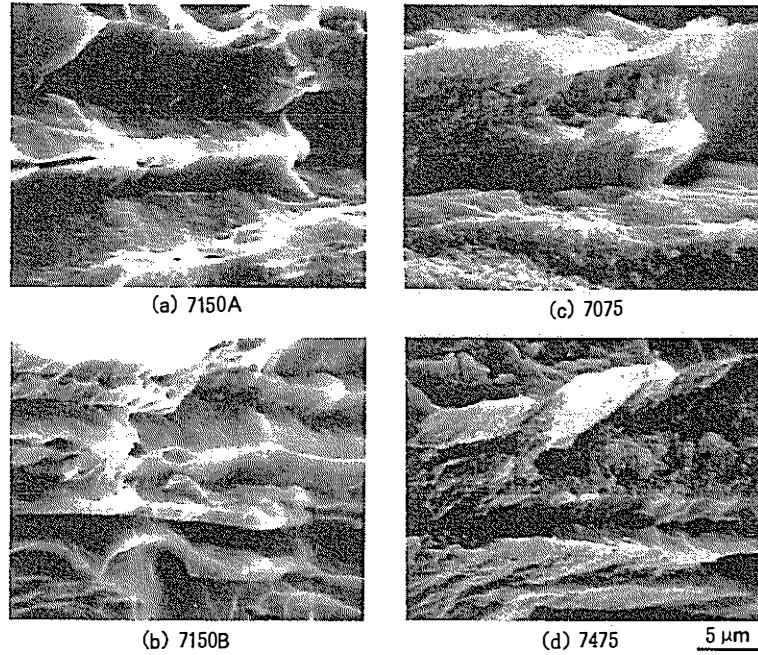


Fig.66 Fractographs of fracture toughness specimens (T651 plates, T-L direction). Characteristic dimple are shown in 7475 alloy, however, few dimples and smooth surfaces are shown in 7150 one independent of purity levels⁷⁴⁾.

Table 3 Relationship between fracture toughness, yield strength and the amount of second phase particles in 2024, 2124 and 2048 alloys^{72, 73)}.

Alloy		2024	2124	2048
Amount of second phase particles (Vol.%)	direction	2.5	1	>0.5
Fracture toughness K_{Ic} (MPa · m ^{1/2})	L-T	24	31	38
	T-L	22	26	33
	S-L	19	25	27
0.2%Proof Stress (MPa)	LT	395	395	385

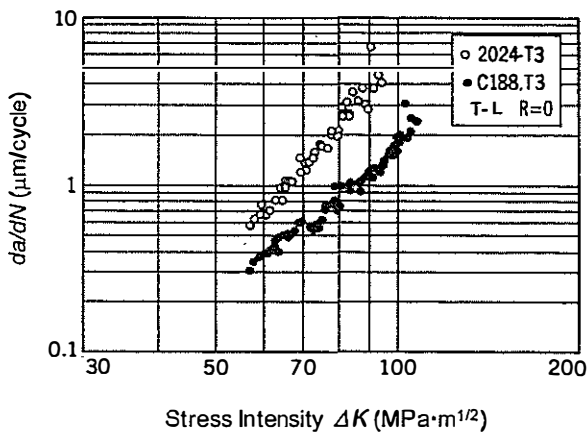


Fig. 67 Comparison of fatigue crack propagation rate between 2024 and C188 (2524) T3 alloy for fuselage⁷⁷⁾.

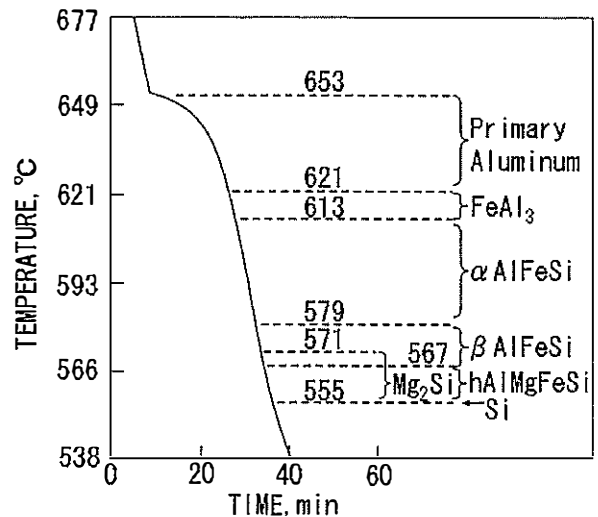


Fig. 68 Phases in 6063 alloy (Al-0.67%Mg-0.38%Si-0.20%Fe alloy) as related to the cooling curve, cooled at an average rate of 4 K/min⁷⁸⁾.

からみると Cr は Zr に比べて非常に感受性が高いことがわかる。これは押出後のダイクエンチでは空冷ではなく水冷が必要になることを意味する。Fig. 70 はフィッシュボーン試験による Al-5%Zn-2%Mg 系合金の溶接割れに及ぼす添加元素の影響を示す^{81,90)}。Zr0.2% 添加が割れ防止には最も効果的であることが分かる。馬場らは Al-Zn-Mg 系合金において Zr 添加は溶接割れが防止でき空冷でも焼きが入るために Cr 添加よりも効果的であること明らかにし、住友軽金属の Al-Zn-Mg 系合

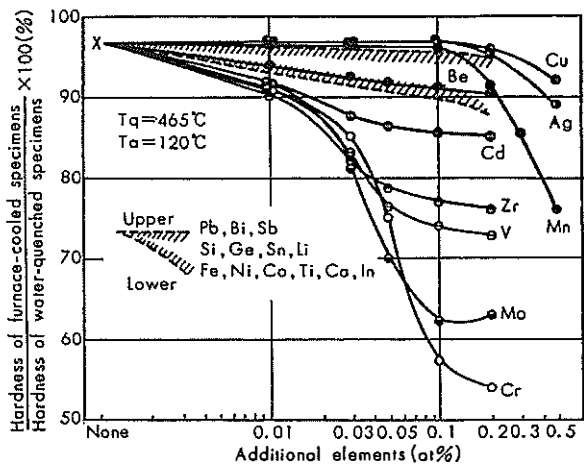


Fig. 69 Effect of additional elements on the quench sensitivity of Al-6%Zn-1.8%Mg (Al-2.5at%Zn-2at%Mg) alloys sheets aged at 120°C to maximum hardness after water quenching or furnace cooling (15°C/min)^{8, 80, 81}.

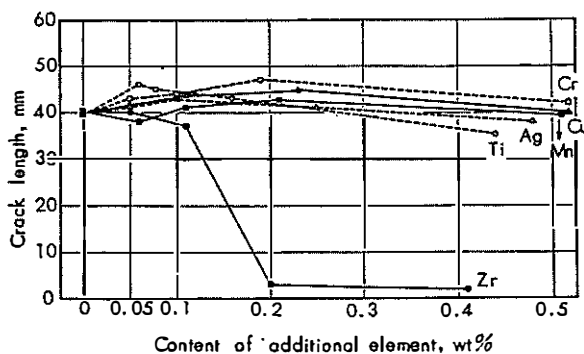


Fig. 70 Effect of additional elements on the weld cracking of Al-5%Zn-2%Mg alloys (fish bone crack test with parent metal filler)^{81, 90}.

金には世界に先駆けて Zr を添加した合金を開発した^{91, 93}。

しかしながら、Cr の役割については不明なことも多く、馬場等は Al-6%Zn-1.8%Mg 合金と Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu 合金に Cr を 0.1~0.7% 添加して時効特性や耐力力腐食割れ性などを調査した⁹³。その結果、Fig. 71 に示すように耐力力腐食割れ性の向上には 0.2% 以上の Cr を添加し均質化温度 450°C での熱処理が最も効果的であり、T4 材より T6 材が優れていること、Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu 合金 T6 材では 1000 時間でも全く割れを生じないことがわかった。しかしながら、この均質化温度で製造した材料の 150°C 時効では室温時効時間が少ないと強度がでにくいことも明らかとなった。電子顕微鏡観察から 450°C 均質化処理すると Cr 系化合物 (E 相) が最も析出し、亜結晶粒を形成して耐力力腐食割れ性が向上すること、しかし E 相近傍では PFZ が

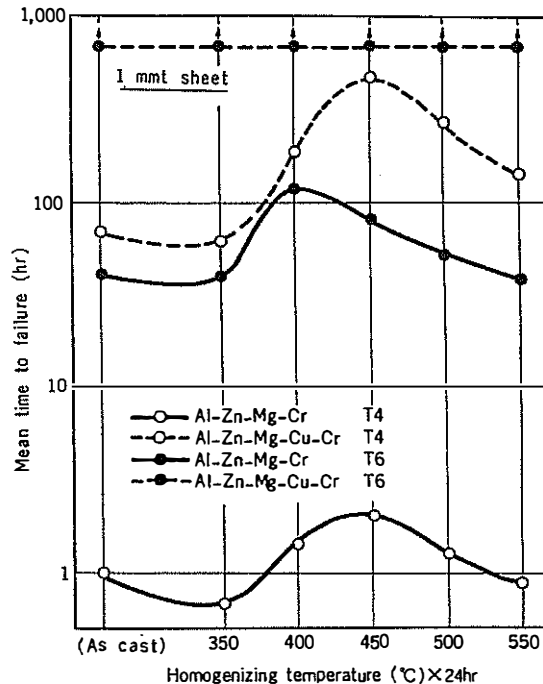


Fig. 71 Effects of homogenizing temperature on the resistance to stress corrosion of Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu-0.1%Cr alloys, water quenched from 450°C and aged at room temperature for 30 days (T4) or aged at 150°C for 20hrs after the natural aging⁹³.

形成されやすく、Mg や Zn が E 相界面で η 相として析出しやすいため強度がでにくいと考えられた。一方、Zr の役割については、著者等は Al-6%Zn-1.8%Mg 合金と Al-6%Zn-1.8%Mg-1.5%Cu 合金に Zr を 0.1~0.3% 添加して同様に時効特性と焼入れ感受性、耐力力腐食割れ性などを調べた⁹⁴。その結果、いずれの合金系も 450°C の均質化処理で最も高い強度が得られ、耐力力腐食割れ性も優れていることがわかった。特に 0.2%Zr が添加された Al-Zn-Mg 合金では Fig. 72 に示すように、450°C だけでなく、400°C の均質化処理でも安定な亜結晶粒が生成する。またこの条件下では Zr は准安定相で L1₂ 構造を有し、マトリックスと整合性を持つ面心立方晶 Al₃Zr として析出することと関係している。この化合物界面では Cr 系化合物と違って η 相が析出しにくいいため、焼入れ感受性が鈍い。なお、500°C 以上での高温での均質化処理では平衡相 DO₂₃ の構造をもつ体心正方晶 Al₃Zr となり再結晶粒が生成しやすくなる⁹⁵。

なお、馬場らは Cr, Mn, Zr, Ti が添加された合金に Cu 添加が 0.2% 以下であれば、溶接性あるいは押出性に特に悪い影響を与えることなく肉厚方向の耐力力腐食割れ性が向上することを見出した^{96~98}。住友の Al-Zn-Mg 系合金には微量の Cu が添加されている。

3.2.2 Mn 添加と機械的特性

3003 や 3004 合金では製造時に Al₆(Fe, Mn) の化合

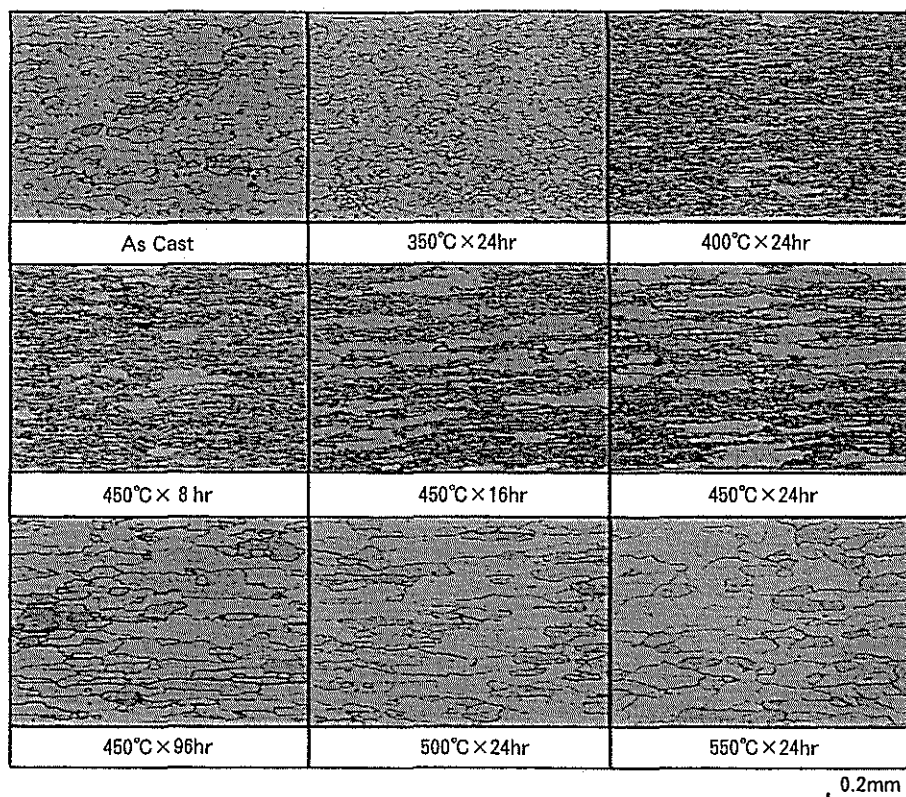


Fig. 72 Effect of homogenizing conditions on the microstructures (cross-section) of Al-6%Zn-1.8%Mg-0.2%Zr alloy sheet⁹⁴⁾.

物が晶出するが、この晶出物は高温加熱時に α -Al(Fe, Mn)Si 相 ($\text{Al}_{12}(\text{Fe, Mn})_3\text{Si}$) に相変態する⁹⁹⁾。3004 合金におけるこの相変態の TTT 曲線は 550°C 付近に C 形曲線を示す。Mg が増えると Mg_2Si が優先して晶出するため α 相の生成は抑制される。一方、Si が増えると α 相が多く晶出する。この α 相が多いと缶材などの DI 加工でのゴーリングの発生を抑制できる。ゴーリングは工具表面への素材の焼きつき現象であり、潤滑条件はもとより素材の影響も大きい。なお、高温加熱温度、時間、冷却速度で粒内の析出状態も変化する。Fig. 73 はその一例で、高温加熱 530°C 保持なし、610°C 9 時間保持、610°C 27 時間保持で、いずれも 20°C/h で冷却した鋳塊の電顕組織である^{100~102)}。析出相はいずれも α -Al(Fe, Mn)Si である。析出物は低温ほどまた時間が短いほど微細になる。高温長時間ほど析出物の密度が減少し、PFZ が増大し、立方体方位ができやすくなるといわれている¹⁰²⁾。

Mn を含む 3000 系合金は室温で使用される部品だけでなく複写機のヒートローラー等の 200°C 程度まで加熱される部材としても使用されるようになってきている。高温でのクリープ特性が要求されるために結晶組織や Mn の固溶・析出状態の影響を明らかにすることは重要である。八太らは再結晶組織と繊維状組織の違いの影響

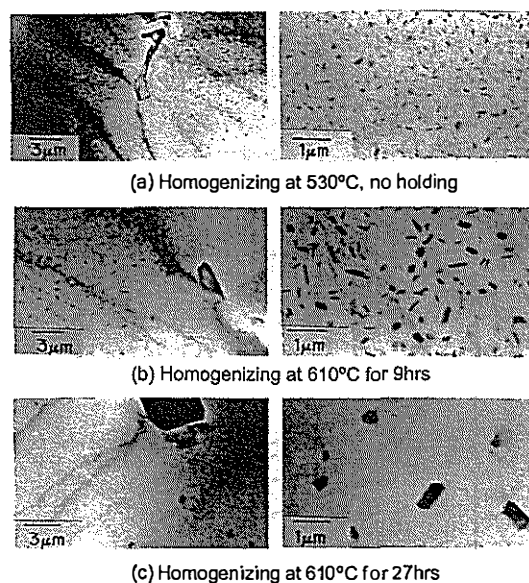


Fig. 73 TEM micrographs of Al-1.05%Mn-1.20%Mg-0.45%Fe-0.20%Si alloy homogenized slabs^{100~102)}.

を明らかにするために、固溶度をほぼ同じとし 200°C で 49MPa の応力負荷状態でクリープ試験したところ、再結晶組織が早くクリープ変形することがわかった。また繊維状組織であっても、Mn の固溶度の大きい方がクリープ破断までの時間が長いことがわかった¹⁹³⁾。

Mn 微量添加により耐軟化特性を高めることもできる。缶蓋材には Al-Mg-Mn 系合金が使用され、一般には冷間圧延された蓋材は防食効果のために高分子樹脂の塗装が施される。塗装焼付け温度は 200°C 以上であるが、この熱処理温度域では素材強度が低下してしまう。このため、田中らは第二相粒子の析出状態を変えることを目的として中間焼鈍条件の影響を調べたところ、Fig. 74 のように 200°C で中間焼鈍を施した材料では軟化の程度が小さいことがわかった。200°C での析出を電子顕微鏡で観察すると、0.1 μ m の析出物に混じって従来報告されたことのない 0.01 μ m 以下の微細な析出物が多く観察された。サイズは違うが、これらは Fig. 75 に示す電子線回折から正十角形相と呼ばれる準結晶構造を有する化合物であることがわかった¹⁰⁴⁾。これらの析出物は、転位組織を安定化させ、耐軟化特性を高めたと考えられている。

3.3 主要添加元素

3.3.1 二段時効特性

(1) Al-Zn-Mg 系合金

7000 系合金は焼入れ後室温で保持すればするほど高温時効後の強度が高くなることが知られている。このため Aluminum Association の Aluminum Standards and Data では 7005 合金の場合、熱処理条件として室温で 72 時間保持後、107°C/8h+149°C/16h の二段時効が推奨されている。室温予備時効の効果は Zn, Mg が少ないほど顕著であることも知られている。神田らは 7% の亜鉛を含有する Al-Zn-Mg 合金において、50°C/h の昇温速度で 160°C の高温時効を行うと、0.36%Mg では室温予備時効で高温時効後の硬度が高くなったが、

1.09%Mg では室温予備時効の効果がなかったことを報告している¹⁰⁶⁾。竹村らも 4.6~4.7%Zn を含有した 7N01 合金鍛造材で Mg 量が 1.1~1.9% の範囲では室温予備時効の効果がなくことを報告している¹⁰⁶⁾。

このため、箕田らは 7N01 合金 (Zn: 4~5%, Mg: 1~2%) の化学成分で Zn, Mg 量の影響を調べた。この結果を Fig. 76 に示す¹⁰⁷⁾。室温予備時効 (PA) は 5°C, 20°C, 40°C で行い、その後高温時効は 150°C/8h の一段時効と、100°C/3h+150°C/8h の二段時効の二条件で行った。この結果から Zn, Mg 量が多くなればなるほど室温予備時効の影響が少なくなることが分かる。また一段時効のほうが二段時効より室温予備時効の影響の大きいことが分かる。Zn, Mg が少ない場合、室温予備時効の影響が大きいのは室温予備時効温度が高く、時間が長いほど GP(I) が多く生成し、室温で生成した GP(I) は昇温過程で一旦分解するが、そのまま 70°C 以上になると GP(II) へ遷移する。100°C でさらに GP(II) が生成するが、150°C への昇温過程で η' 相に遷移すると考えられる。高 Zn, 高 Mg 合金で室温予備時効の影響が少ないのは、マトリックス中の Zn, Mg 量が十分多いために、高温時効の昇温過程で GP(I) および GP(II) が十分に生成した結果と考えられた。150°C への昇温速度が早い場合には高 Zn, 高 Mg 合金でも一段時効では高い硬度が得られないので、昇温過程での GP(II) の生成が重要であることがわかる。この析出過程を模式化したのが Fig. 77 である¹⁰⁷⁾。

著者等は Al-6%Zn-0.75%Mg 合金の時効析出過程を反応速度の観点から明らかにした。Fig. 78 に示したのは室温で 120 分と 10220 分保持後 160°C で高温時効したときの硬度変化とそれらを新しい速度式 (1)

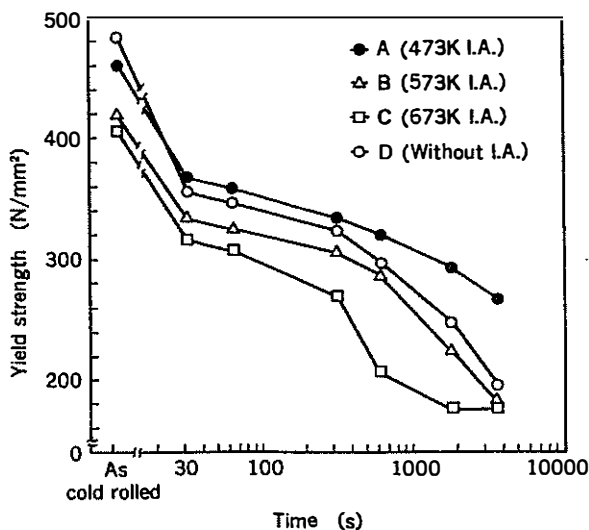


Fig. 74 Effect of annealing conditions on the yield strength of Al-5%Mg-0.65%Mn alloy cold rolled sheet followed by annealing at 523K (250°C)¹⁰⁴⁾.

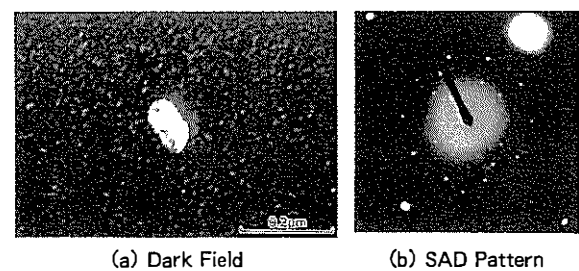


Fig. 75 Precipitation in the annealed sheet at 473K (and re-annealed at 723K for 10s to remove the dislocations). Precipitates with 0.1 μ m diameter and less than 0.01 μ m diameter are observed. These precipitates have same structure, quasi-crystal with Decagonal from diffraction pattern¹⁰⁴⁾.

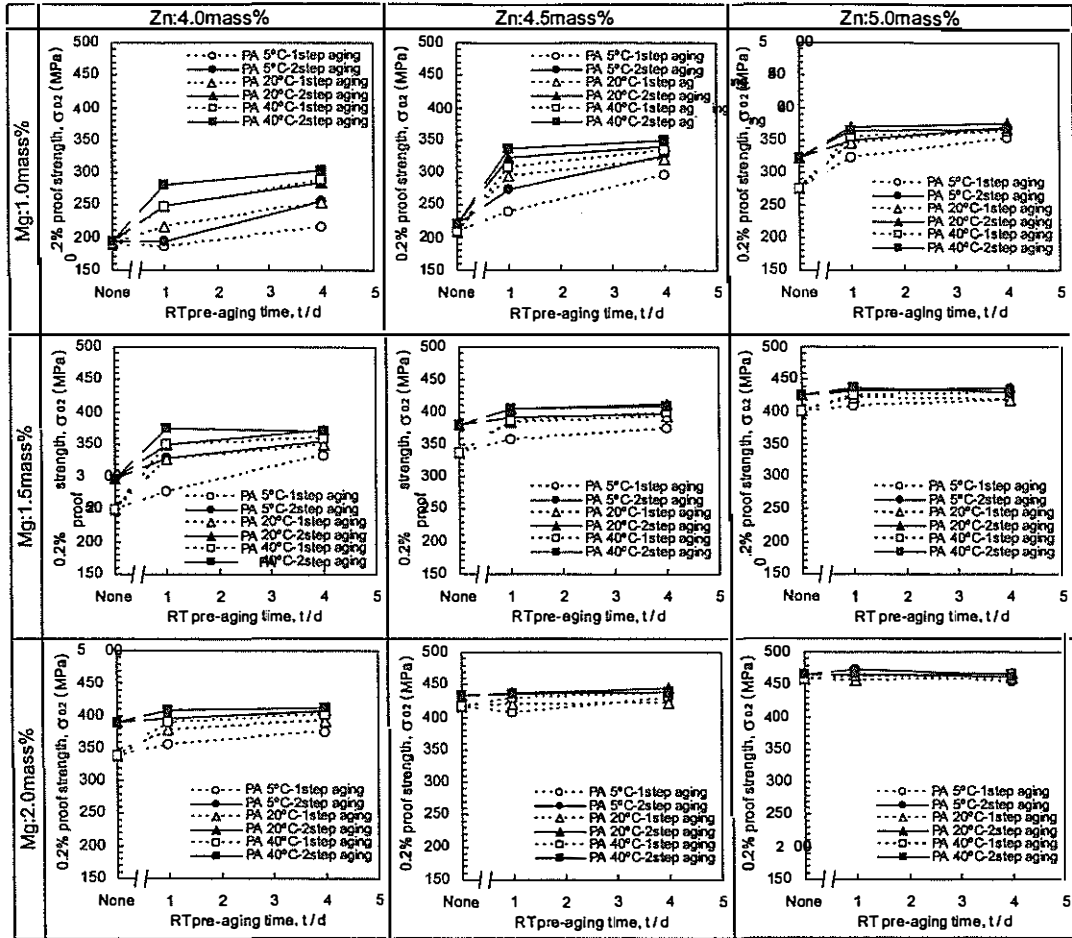


Fig. 76 Effect of pre-aging at room temperature, artificial aging conditions and the contents of Zn and Mg within the range of 7N01 on the 0.2% proof strength of 7N01 aluminum alloys¹⁰⁷⁾.

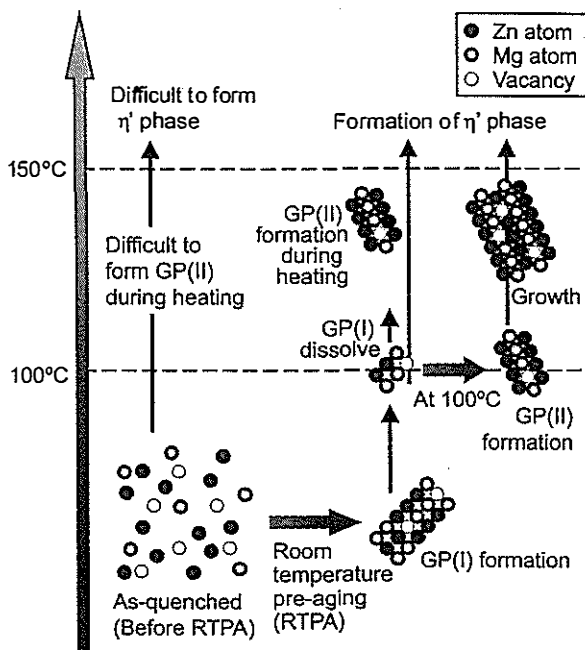


Fig. 77 Schematic diagram of the sequence of clustering and precipitation in an Al-4.0%Zn-1.0%Mg alloy¹⁰⁷⁾.

$$y = Ay_1 + By_2$$

$$= A \left[1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_1} \right)^{n_1} \left[1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_2} \right) \right]^{n_2} \right\} \right]$$

$$= B \left[1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_3} \right)^{n_3} \left[1 - \exp \left(- \frac{t}{\tau_4} \right) \right]^{n_4} \right\} \right] \quad (1)$$

でカーブフィッティングさせた結果である¹⁰⁸⁾。いずれも二種類の析出が生じていることを示している。前半の析出は微細な板状(塊状)析出物η'に対応し、後半は棒状(針状)析出物ηに対応している。

(2) Al-Mg-Si 系合金

Al-Mg-Si 系合金の高温時効後の強度は室温での保持時間の影響を受けることがよく知られている。馬場らは、30°C と 90°C で時効させた後に 175°C, 200°C で時効させたときの結果を Fig. 79 にまとめており、6061 合金 (Al-1.0%Mg-0.6%Si) で二段時効の負の効果を示し、6063 合金 (Al-0.5%Mg-0.4%Si) では正の効果を示す¹⁰⁹⁾。工業的には 6063 や 6N01 合金では冬場と夏場で強度が異なり、冬場ではなかなか強度が上がらず、規格を満たさない場合もある。八太は実際の条件に近い 5°C,

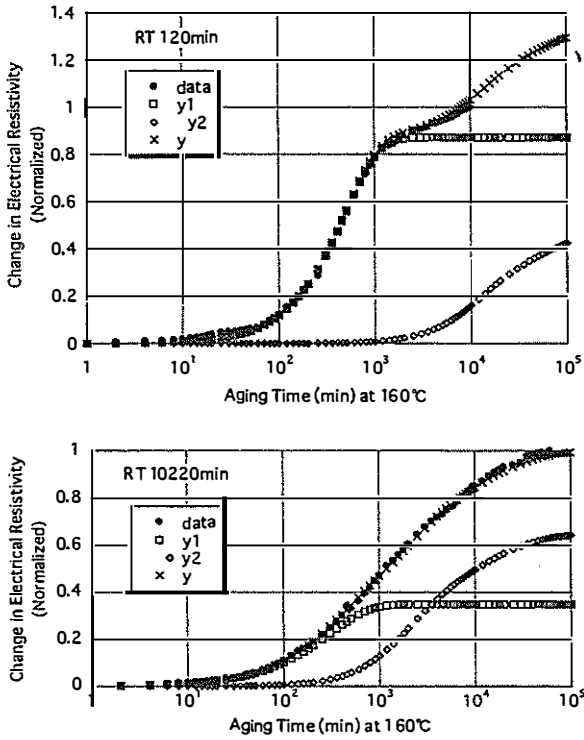


Fig. 78 Calculated curves superimposed on the electrical resistivity data using a new equation for holding at 120min and 10220min at room temperature (RT) followed by aging at 160°C¹⁰⁸⁾.

Values of the parameters in equation (1) for the 160°C aging.

Holding time at RT (min)	A	τ_1	n_1	τ_2	n_2	B	τ_3	n_3	τ_4	n_4
120	0.64	490	1.2	1	1	0.36	25000	0.5	10000	1
10220	0.35	290	1	1	1	0.65	4800	0.5	1500	1

20°C, 40°C で一日保持後, 180°C で 8 時間時効後の強度と保持なしで時効した時の強度を比較した。この結果を Fig. 80 に示す¹¹⁰⁾。6063 合金では, 5°C の場合には負の効果, 40°C では正の効果を示すことがわかる。最近の研究から, 室温で形成される Mg 原子と Si 原子でできたクラスター (I) と 70°C 以上で形成されるクラスター (II) が存在することが明らかになってきた¹¹¹⁾。これを模式的に Fig. 81 に示す。クラスター (I) (図では Si-rich cluster と表記) は β' に遷移し, クラスター (II) (図では GP_{zone} と表記) は β'' に遷移すると考えられる。強度には β'' の寄与が大きい。八太らは, 低温ほど抵抗の上昇量が大きくなることから, 自然時効温度が低温ほど, また室温時効時間が長いほど, 高濃度 Mg₂Si 合金ほど時効硬化に寄与する β'' に遷移しないクラスター (I) の形成が多いと考えている。さらに 0.5%Mg₂Si 程度の低濃度合金の DSC 分析では室温保持の有無にかかわらず β'' の析出がほとんどなく, β' の析出のみで, 室

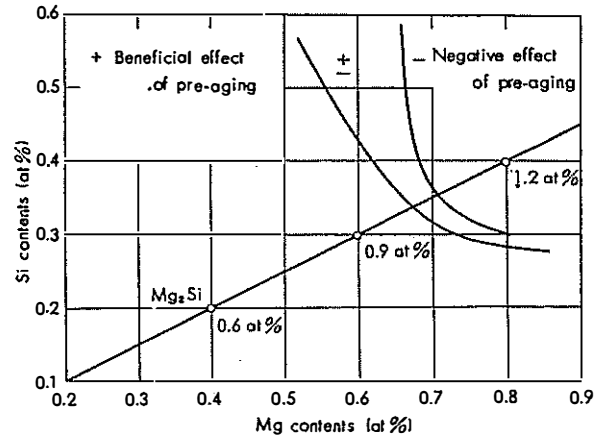


Fig. 79 Effect of the content of Mg and Si on the two-step aging of Al-Mg-Si alloy aged at 175°C and 200°C after pre-aging at 30°C and 90°C¹⁰⁹⁾.

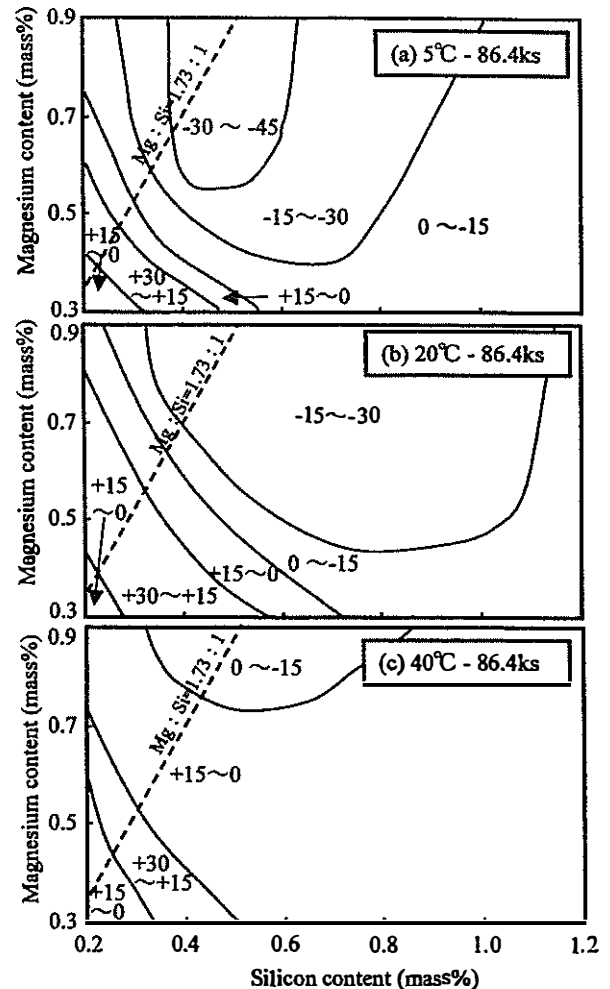


Fig. 80 Effect of natural aging conditions on the tensile strength of various Al-Mg-Si alloys after aging at 180°C for 21.6ks, natural aging for 86.4ks, (a) at 5°C, (b) at 20°C and (c) at 40°C. Numeric values in the figure show the difference between the strength of artificial aging with natural aging and without one¹¹⁰⁾.

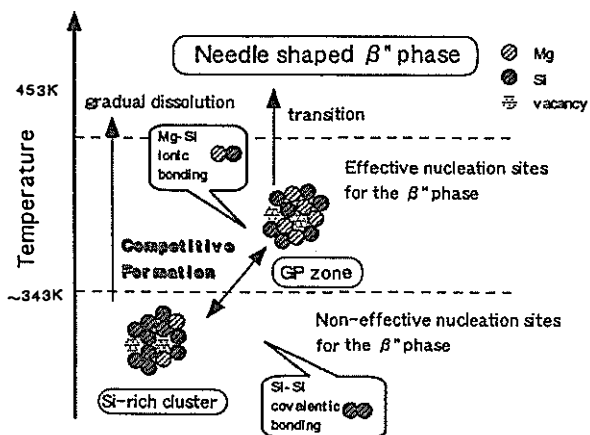


Fig. 81 Schematic diagram of the mechanism for two-step aging behavior of Al-Mg-Si alloys, Si-rich cluster is now named as cluster (I) and GP zone is as cluster (II) by Prof. Sato (J. JILM, 56 (2006), 592.)¹¹¹⁾

温でできるクラスターが多いほど β' に遷移して β'' ほどではないが強度を上げて正の効果となる。

自動車のペークハード性では、T4状態で成形でき、成形後の塗装焼付けで170°Cから180°Cの短時間で耐力を上げることが要求される。ボディシートに使用されるAl-0.5%Mg-1.0%Si合金では負の効果を示す。このため、室温で保持せずに、すぐに100°C近傍で予備時効するか、225°C近傍で復元処理をすると室温でできるクラスター(I)が形成されず、その分解過程がないために、時効速度が速く、短時間で時効硬化する^{112~114)}。

3.3.2 復元現象とその利用

室温で形成されたクラスターやGPゾーンは高温に加熱されると分解して、焼入れ直後の硬度に戻ることがある。この現象は古くから知られており、復元と呼ばれている。最近、復元現象を利用して加工性や時効硬化性を高めることが行われている¹¹⁵⁾。前述のAl-Mg-Si系の自動車ボディシートのペークハード性向上においても復元現象が利用されている¹¹⁶⁾。

加工性向上の観点から、Al-Zn-Mg-Cu系合金への復元現象の適用例を示す^{115,117)}。航空機のフレームには7075合金が用いられているが、このフレームの加工では通常O材コイル材が用いられ、曲げ加工を主としたロール成形の後に焼入れ、ストレッチ矯正、人工時効を行う。この工程の製造コスト低減のために、W材(またはT4材)を用いることができれば焼入れ、矯正が省けてコスト低減になる。しかしながらW材、T4材ともに自然時効で強度が高くなるために、加工前に復元処理を行って曲げ加工性を調査した。その結果、復元処理を入れることで曲げ加工性が改善されたが、Fig. 82に示すように復元処理後の硬度は焼入れ直後の値まで低下しないことがわかった。これはCu添加の影響と考えら

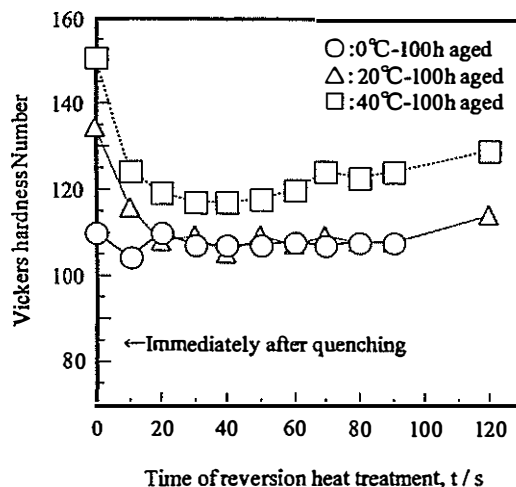


Fig. 82 Effect of reversion time at 180°C on the Vickers hardness of 7475 aluminum alloy sheet aged at 0, 20 and 40°C for 200h^{115, 117)}.

れたので、Al-5.7%Zn-2.5%Mg合金にCu添加を0~1.6%と変化させた合金を作製し180°C40秒間の復元処理の影響を調べたのがFig. 83である。Cuが無添加の場合にはほぼ焼入れ直後の硬度になるが、Cu添加が多いほど復元処理後の硬度低下は小さい。Fig. 84は各種7000系合金について、460°Cから水焼入れ後、直ちに150°Cで人工時効したときの硬度変化である¹¹⁸⁾。Cu添加量の増加に伴い、30秒程度の時効でも急激な硬さの上昇が見られた。これはCuを含有することにより、 η および η' 相の析出が促進され、復元と同時に析出硬化も起こったためと考えられる。

また、7050-T4材の押出管においても拡管加工性の向上を目的に復元処理の検討も行われた¹¹⁹⁾。自然時効とともに強度は上昇するが限界拡管率は低下するが、120°C600秒または160°C45秒の復元処理で限界拡管率は向上した。なお、復元処理時間を長くすると、強度は復元処理前と同じで限界拡管率の向上することも明らかとなった。これは復元処理中に η 相が析出し、多重すべりが生じて均一変形が向上したためと考えられた。

復元処理の応用として耐応力腐食割れ性向上がある。7000系合金の応力腐食割れ性はT4調質が最も悪く、次いでT6調質で、過時効処理したT7調質が最も良好である。最近ではT6調質と同等の強度を有しつつ、T73調質と同等の耐応力腐食割れ性を付与できるRRA(Retrogression and Re-aging)処理が開発され、T77処理として実用化されている^{115,120)}。この処理はFig. 85に示すように、T6調質後に171-260°Cで短時間の復元処理を行い、さらにT6調質と同等の人工時効処理を行うものである。T6調質後に粒内のGPゾーンは復元処理によって分解するが、再時効処理でT6と同様な組織に戻ることで強度が上昇する。一方、粒界ではT6処理で生成した η 相があるが、復元処理では分解せずに、

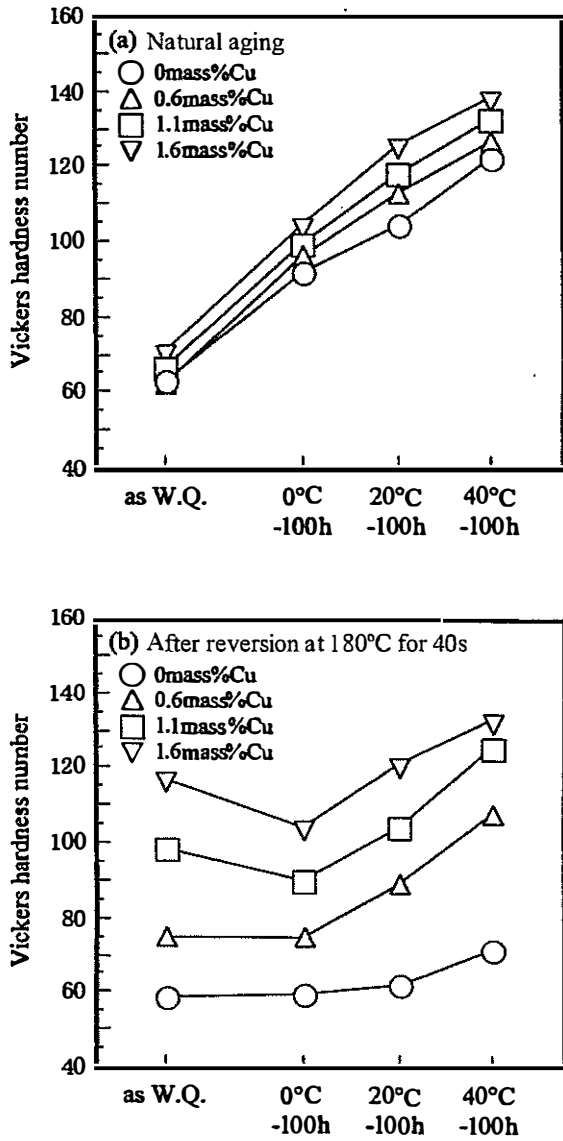


Fig. 83 Effect of copper content on the natural aging properties (a) and the reversion one (b) at 180°C for 40s of Al-Zn-Mg alloys in several natural aging conditions^{115, 117}.

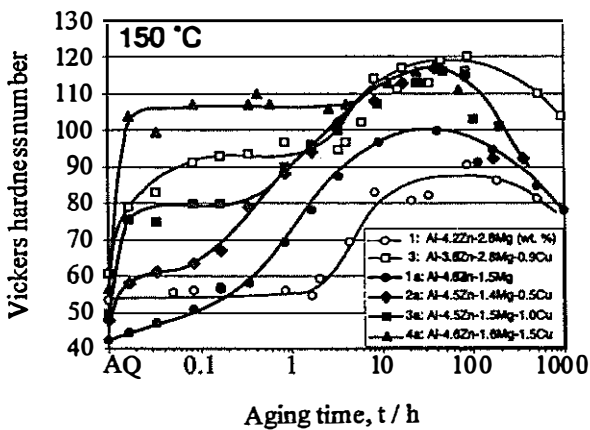


Fig. 84 Aging curves of various 7000 series alloys at 150°C¹¹⁸.

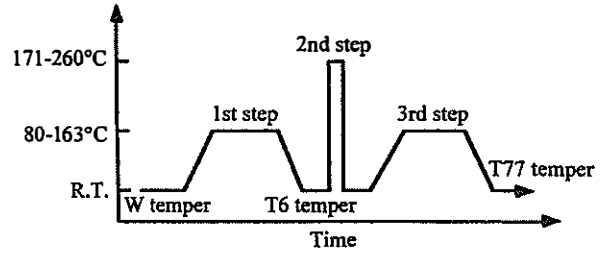


Fig. 85 Schematic diagram of RRA (Retrosession and Re-aging) treatment¹²⁰.

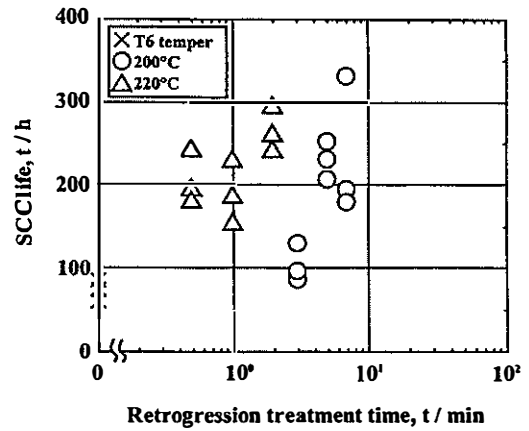


Fig. 86 Effect of RRA treatment on the SCC life of 7475 alloy sheet^{120, 121}.

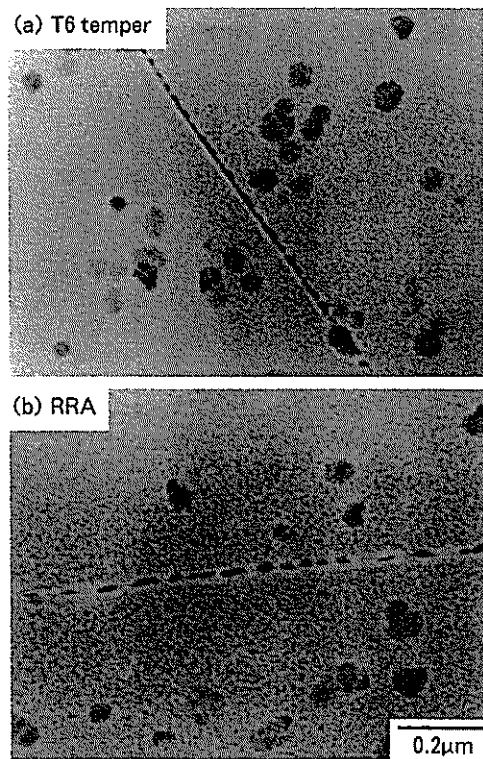


Fig. 87 Microstructures of the grain boundaries in 7475 alloy sheet, (a) T6 temper and (b) RRA treated^{120, 121}.

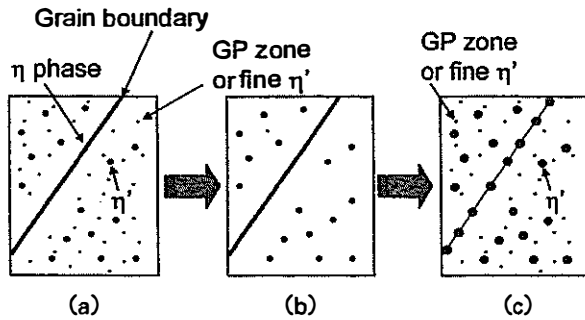


Fig. 88 Schematic diagram of the changes in the microstructure by RRA treatment, (a) T6 temper, (b) after retrogression and (c) after re-aging¹²⁰⁾.

再時効で η 相が粗大化して T73 状態と同等な分散状態になる。Fig. 86 に 7475 合金の耐応力腐食割れ性に及ぼす RRA 処理の影響を示す^{120, 121)}。RRA 処理することで割れまでの寿命がのびていることがわかる。Fig. 87 に T6 材と RRA 処理材の結晶粒界の電頭組織を示す^{120, 121)}。またその模式図を Fig. 88 に示す¹²⁰⁾。

3.3.3 Al-Mg 系合金の粒界腐食, 応力腐食割れ

Al-Mg 合金は実用的には Mg が 6% までで、それ以上添加されると加工硬化のため圧延が困難であることと応力腐食割れ感受性が高まるために利用されていない。Mg が多く添加されると時効硬化特性を示す。馬場は Al-9 at%Mg 合金に微量元素を添加してその時効硬化特性を調べた。Fig. 89 は Cr, Ag, Be, Cu, Zr を 0.1at% 添加して 400°C あるいは 450°C から焼入れし 200°C で時効させたときの硬度変化である¹²²⁾。Cr や Zr は時効初期から高い硬度を示す。Ag, Be も 300 分から急激に時効硬化する。これに対し, Cu は無添加の場合とあまり変わらない。Fig. 90 は 450°C から焼入れし, 等時焼鈍したときの電気抵抗変化である。Cu 以外の添加元素では無添加の場合と同様に -20°C にピークを持つが, Cu が添加されると 40°C と 110°C 近傍に二つのピークが観察される。最初のピークが他の添加元素より高温であることは, Cu 原子が凍結原子空孔の濃度減少をもたらす sink として作用するために Mg のクラスタリングが遅くなることと関連している。第二のピークは Cu 原子を含むクラスター生成と関連していると馬場は考察している。Cr, Zr は転位, 亜粒界, 不溶性化合物を形成し, β 相の優先析出サイトとして析出を促進させる。Ag, Be などは PFZ の形成を抑制し微細析出に寄与するとしている。

以上の添加元素の中で Cu や Zr 添加は Al-Mg 合金の耐応力腐食割れを改善することを馬場は見出した。Fig. 91 は Al-8 %Mg 合金に Cu と Zr を単独及び複合添加して 400°C から焼入れ (空冷) して 130°C で 7 日間時効させた試料に応力を負荷して 3.5%NaCl 中で割れ

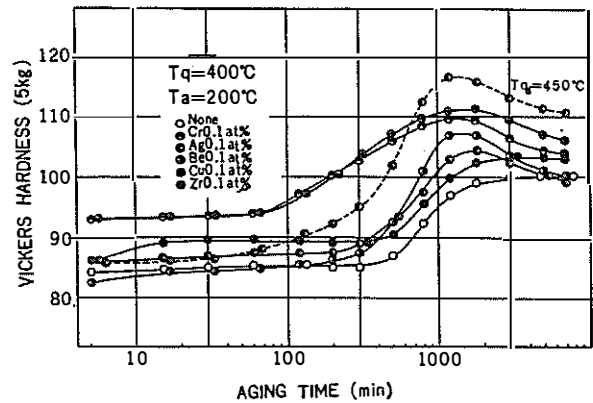


Fig. 89 Effect of additional elements on the age hardening at 200°C in Al-9 at%Mg alloy quenched from 400°C or 450°C¹²²⁾.

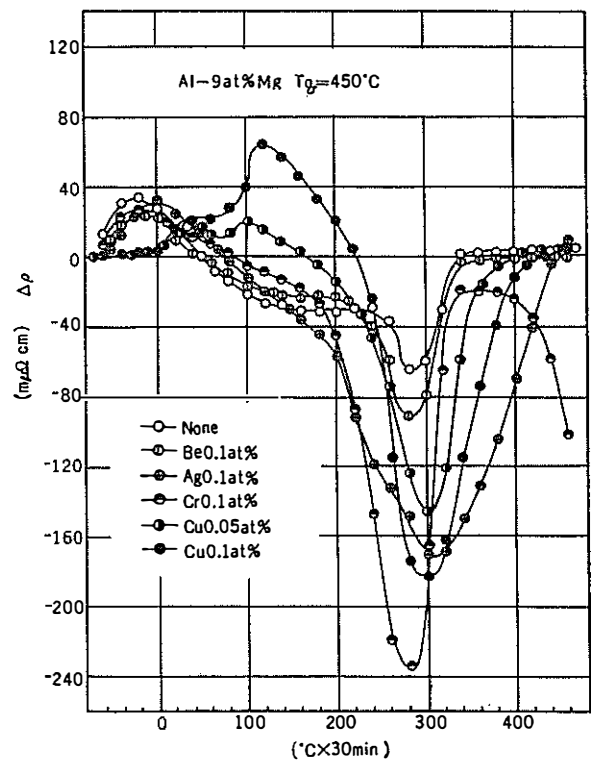


Fig. 90 Effects of Cu and some additional elements on the isochronal annealing for Al-9 %Mg alloy quenched from 450°C¹²²⁾.

までの寿命を示している¹²³⁾。複合添加した合金の寿命が大きく伸びて割れのしきい応力も高くなっている。水冷よりも空冷の方がしきい応力が高くなることも明らかとなった。さらに Bi と Zr が同時添加されると Cu と Zr の同時添加よりも応力腐食割れが改善される¹²⁴⁾。Bi は Bi_2Mg_3 を形成し, この金属間化合物の優先溶解が結晶粒界に析出した β 相の優先溶解を抑制しているため応力腐食割れ感受性が低下したと考えられた。

実用合金でも応力腐食割れが問題となる¹²⁵⁾。土田らは冷間圧延した 5182 合金の粒界腐食試験して応力腐食

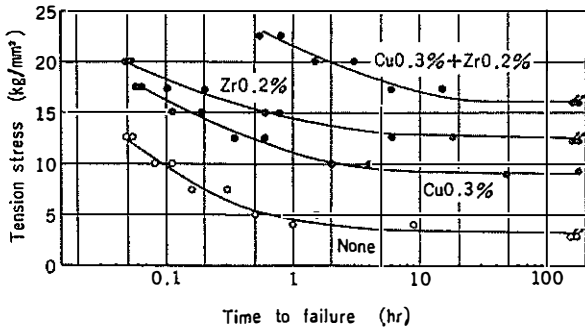


Fig. 91 Effects of Cu and Zr on the stress corrosion cracking of Al-8%Mg alloy air-cooled from 400°C and aged at 130°C for 7 days, tested by the constant load method in 3.5%NaCl alternate immersion¹²³⁾.

割れの原因になることを明らかにした。5182合金を60%の冷間圧延を行い、150°C~350°Cで1~1000分加熱し、NaCl 0.1%、クエン酸 0.3%を脱イオン水に溶かしてpH=2.5にした液を95°Cに加熱して、この中に30mm角に切断した冷間圧延板を入れて40°Cに15日間放置して腐食減量を調べた。その結果をFig. 92に示す¹²⁶⁾。1000分間放置した試料では175°Cで熱処理したときが腐食量最大となる。このときのマイクロ組織をFig. 93に示す。粒界が優先溶解して結晶粒が脱落した様子がわかる。粒界に析出したβ相をFig. 94に示す。β相の自然電極電位はマトリックスに比べて著しく卑で、塩素イオンが存在する水溶液中では優先的にアノード溶解する。田中らは、5182合金に0.15~0.5%Cu、0.10~2.0%Zn添加して粒界腐食試験を行った。CuはMgと化合物を形成し、β相の粒界析出を抑制したため粒界腐食感受性が低下したが、ZnはMgZn₂の析出状態で変わり、MgZn₂が粒界析出すると感受性が高まり、中間焼鈍で粒内析出させれば感受性が低下することが明らかとなった。

3.3.4 Al-Cu系合金

Al-Cu系合金の時効析出については古くから多くの研究があり、微量添加元素のCd, Sn, Inなどは室温時効を抑制し、高温時効を促進することが報告されている。Fig. 95はAl-4.5%Cu合金にZr, Cr, Mn, Cd, Agを添加したときの170°Cでの時効特性に及ぼす添加元素の影響を示す¹²⁷⁾。0.44%Cd (0.1at%)が170°Cでの初期の時効硬化は抑制するが、その後の時効を促進し結果的に高温での時効硬化を増加させる。Fig. 96はAl-4.5%Cu-1.5%Mg合金にCr, Cd, Agを添加したときの170°Cでの時効特性に及ぼす影響を示す¹²⁷⁾。二つの極大が現れるが、最初はGPゾーンの形成で、第二は中間相の析出によるものと考えられる。第二の極大がCd, Ag添加で大きく増大する。AgはAl-Cu合金ではほとんど影響を及ぼさなかったが、Mgが添加されていると

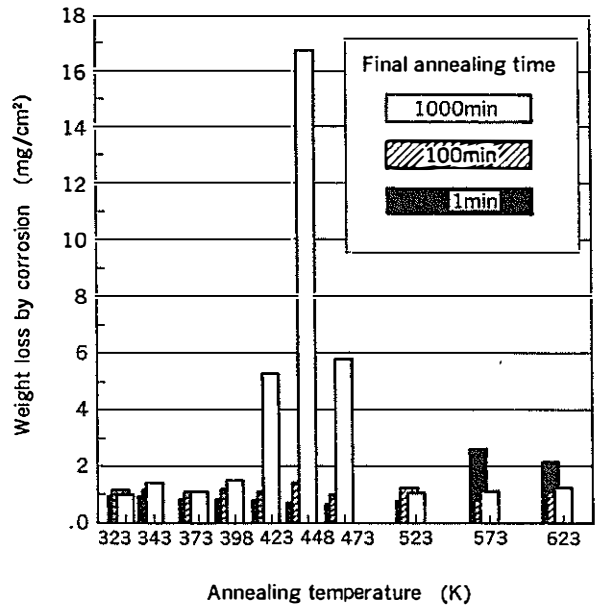


Fig. 92 Weight loss of the strain hardened 5182 sheets in the immersion test in the model solution^{125, 126)}.

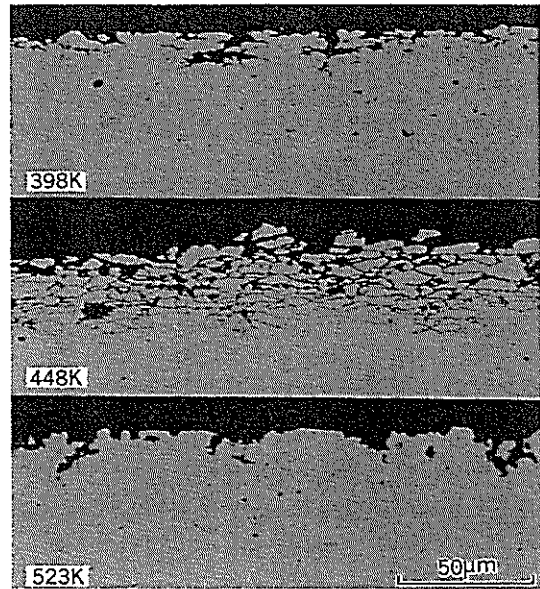


Fig. 93 Cross sections (LT-ST) of the corroded portions in the 5182 hardened sheets annealed at 398, 448 and 523K for 1000min^{125, 126)}.

高い硬度を示す。Cd, Snの室温時効抑制に関しては、木村らのSn原子が空孔との結合エネルギーが高いために焼入れ過剰原子空孔を捕獲するVacancy-trappingモデルが一般的であった¹²⁸⁾が、これに対し、鈴木らはSnやCdは添加されると、α中のCu固溶量は著しく減少し、時効速度が低下すると考えた¹²⁹⁾。最近では分子軌道法を用いてGPゾーンの安定性を検討することも行われている^{71,130,131)}。GPゾーン中に添加元素を含有させ

て凝集エネルギーとエネルギーの揺らぎ (動的安定性, 反応の起こりやすさ) を計算すると, Ge, Cd, In, Sn が添加された場合, エネルギーの揺らぎが大きくなるということがわかった。すなわち GP ゾーンとして安定的に存在できないことが計算からも裏付けられた。

3.3.5 航空機用 2013 合金

航空機用 Al-Cu 系合金としては, 歴史的にジュラルミンが 2017 合金, 超ジュラルミンが 2024 合金として登録され, 古くから用いられてきた。しかしながら, 航空機用として使用する場合, 板材で成形するには一度 0 材にして成形し, その後焼入れ処理をする必要があった。

焼入れ処理をするとひずみ矯正工程が大変でコストアップの要因となっていた。一方, 自動車ボディシート材では通常 T4 状態で成形するのでこのような問題が発生しない。この自動車ボディシートの考え方が航空機材に適用できないかどうか川崎重工業と共同で研究した。この結果 6000 系合金に Cu を添加し Cu 量が 1.7% 程度であれば, 十分 T4 で成形できることが確認でき, 強度も 2024-T3 の規格を満足できることがわかった¹³²⁾。また押出にもこの合金を適用したところ中空押出形材が製造できることが明らかとなった^{133, 134)}。Fig. 97 に示すように従来の 2024 合金では押出可能な範囲が狭くて中空押出が困難であったのに対し, 2013 合金の中空押出の可能な範囲は広い¹³⁵⁾。このため同じく川崎重工業と共同

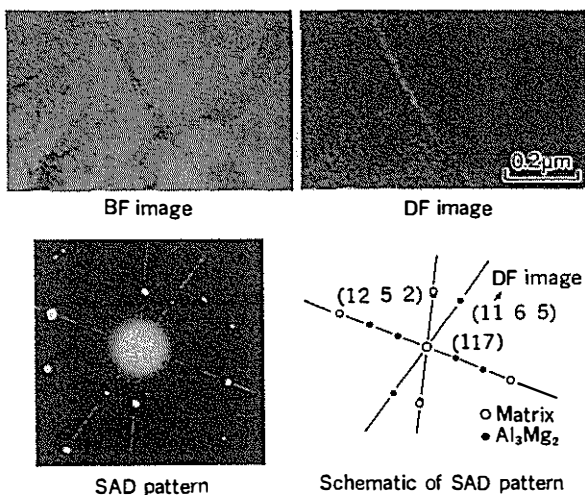


Fig. 94 Precipitates of β -phase along the grain boundary in the strain hardened 5182 sheet^{125, 126)}.

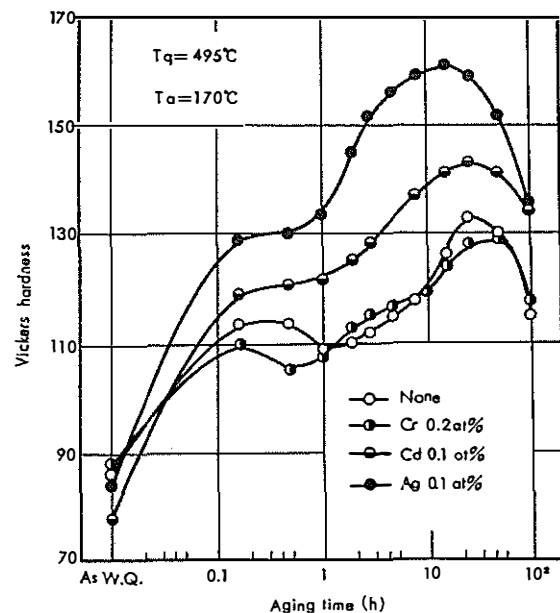


Fig. 96 Effect of the additional elements, Cr, Cd and Ag on the age hardening at 170°C in Al-4.64%Cu-1.45%Mg (Al-1.9at%Cu-1.7at%Mg) alloys quenched from 495°C¹²⁷⁾.

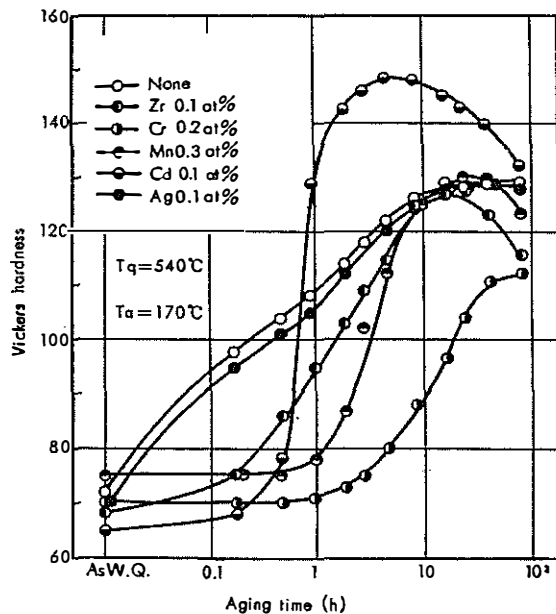


Fig. 95 Effect of additional elements on the age-hardening at 170°C in Al-4.64%Cu (Al-1.9at%Cu) alloy quenched from 540°C¹²⁷⁾.

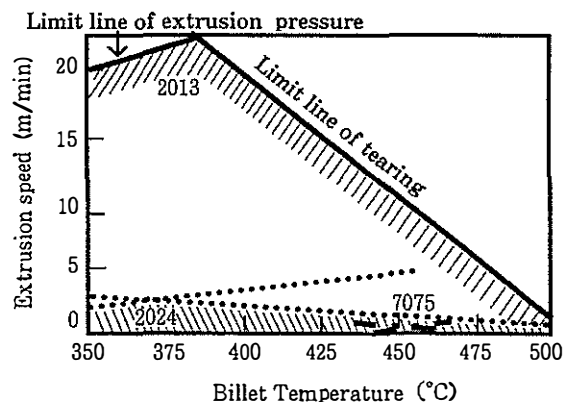


Fig. 97 Extrusion diagram of hollow pipes in 2013, 2024 and 7075 alloys from laboratory test¹³⁵⁾.

で航空機部品の一体化成形の開発を行い、重量低減、コスト低減に寄与できる合金であることがわかり、Aluminum Association に国際登録し 2013 合金となった¹³⁵⁻¹³⁸⁾。戦後わが国初めての航空機用アルミニウム合金の国際登録となった。またこの合金押出材はアメリカの規格 MMPDS (Metallic Materials Properties Development and Standardization) に登録された。

3.3.6 焼入れと粒界析出

熱処理型合金は一般に水焼入れを行いその後の焼戻しで高い強度を得ることが出来る。合金によっては水焼入れをしなくても良い合金もある。6000 系合金では 6063 や 6N01 合金が、7000 系合金では 7003 合金や 7N01 合金が空冷でも焼きが入るため生産性がよく多方面で利用されている。これは溶質原子の濃度が低く過飽和固溶体の分解過程が遅いため空冷程度 (1~10°C/秒) の速度でも安定相の析出が少ないことによる。溶質原子の濃度が高くなると過飽和固溶体の分解が速く、冷却中に安定相が析出してくるため、水冷する必要がある。大角粒界の結晶粒界や Cr 系化合物などの第二相粒子界面が析出サイトとなる。

6000 系合金では 6N01 合金のように過剰 Si 合金にすると、ファン冷却などの強制空冷で高い強度が得られるが、粒界析出を伴って伸びが減少しやすい¹³⁹⁻¹⁴³⁾。粒界析出は Mg や Si 量とも関係し、Fig. 98 はバランス合金と過剰 Si 型合金の引張強さや伸びと時効時間との関係を示す。過剰 Si 型合金は Si が Mg₂Si を微細析出させるため高い強度が得られるが、粒界析出も伴いやすいのでピーク時効になると伸びは極端に低下しやすい^{139, 143)}。Fig. 99 はこれら合金の粒界破壊と粒内破壊の比率と時効時間の関係を示すが、過剰 Si 型ほど粒界破壊の比率が高い。Fig. 100 は過剰 Si 型合金押出材 (強制空冷) の引張試験後の破断部であるが、極端な粒界破壊を示し、

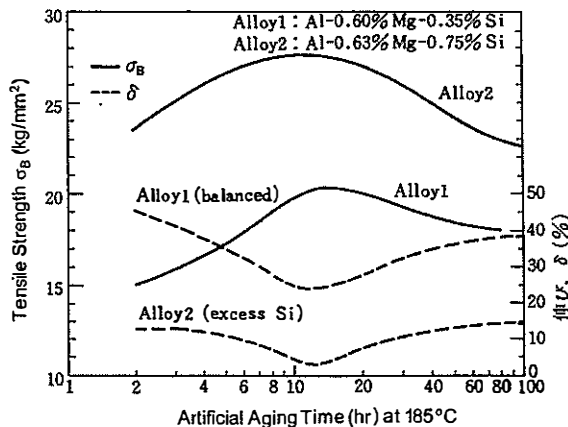


Fig. 98 Relationship between tensile strength and artificial aging at 185°C in Alloy 1 (Al-0.60%Mg-0.35%Si) and Alloy 2 (Al-0.63%Mg-0.75%Si)^{139, 143)}.

伸びがほとんどない場合もある¹³⁹⁾。

なお、Al-Li 合金は焼入れ感受性が極めて鈍感で Fig. 101 に示すように、200°C 24 時間後の時効強度を比較すると炉冷でも水冷材とほぼ同等の強度を示す¹⁴⁴⁾。これは焼入れの冷却中に δ' (Al₃Li) 相が析出してくるが、この相は比較的安定で、安定相の δ 相に遷移しないためである。従って炉冷材では冷却ままで T6 処理材と同等の強度が得られる。実用合金 8090 や 2090 合金では Zr や Cr が添加されるとこれらの化合物に優先的に析出し、Cr の場合には PFZ が形成され、若干焼入れ感受性が増すが 7000 系合金ほど敏感ではない¹⁴⁴⁾。

3.3.7 最終加工熱処理法

航空機用アルミニウム合金は焼入れの熱処理を行うが、焼入れで問題となるのは材料のひずみはもとより焼入れ

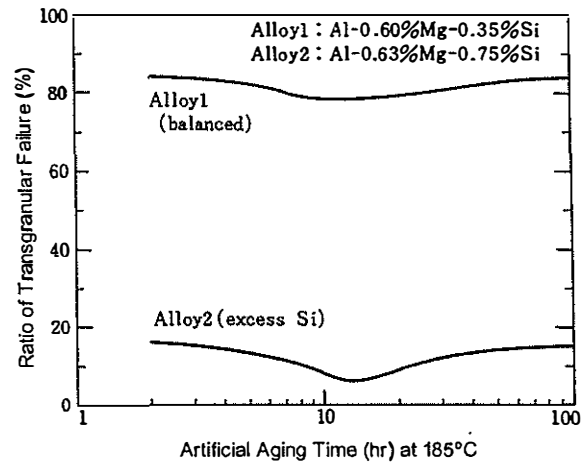


Fig. 99 Effect of aging time at 185°C on the ratio of transgranular failure to the fracture surface in Alloy 1 (Al-0.60%Mg-0.35%Si) and Alloy 2 (Al-0.63%Mg-0.75%Si)^{139, 143)}.

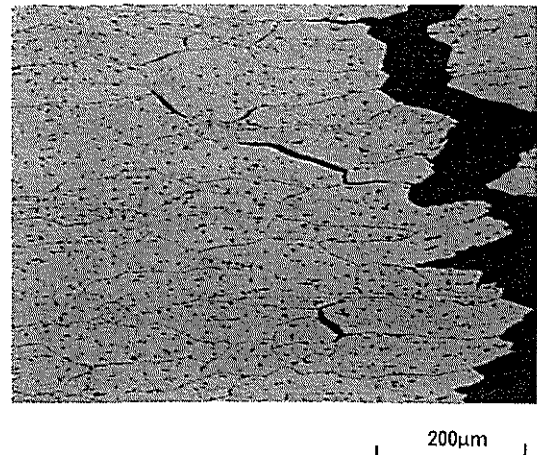


Fig. 100 Microstructure near the failure of the tensile test specimen in excess Si type Al-Mg-Si alloy aged at the peak strength¹³⁹⁾.

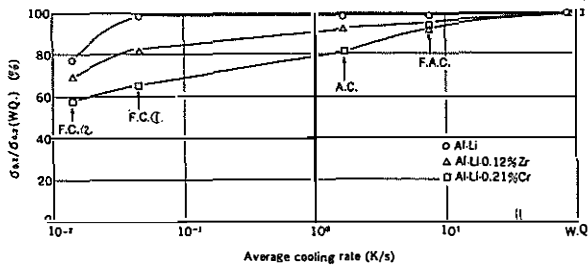


Fig. 101 Effect of cooling rates on yield strength of Al-2.5%Li based alloys, solutionized at 813K for 3.6ks followed by cooled and aged at 473K for 86.4ks¹⁴⁴⁾.

遅れである。焼入れ遅れが生じると粒界腐食が生じやすくなる問題がある。焼入れ遅れ時間とは炉出ししてから水槽に入るまでの時間であるが、この時間は規格で決められている。最近ではシャワー焼入れを備えた連続焼入れラインを用いるようになってきていて、溶体化処理時間は従来のバッチ式炉に比べて短時間であるので、十分固溶させて強度が得られるかどうかの確認と炉から出てシャワーがかかるまでに焼入れ遅れが生じないかの確認が必要である。このため宇野らは連続焼入れ炉を模擬してソルトバスにて加熱し水冷して連続焼入れ炉の使用が可能化調査した。Fig. 102 は 7075 合金厚さ 2.5mm 板を 480°C で 5 分間溶体化処理を行って焼入れした時の焼入れ遅れ時間と強度 (T6) の関係である¹⁴⁵⁾。規格の焼入れ遅れ時間が 15 秒以内であればこの溶体化処理条件で十分なことがわかる。またこの時間内であれば粒界腐食も生じないことが Fig. 103 からわかる。2024 合金もほぼ同様な結果であった¹⁴⁶⁾。

焼入れ遅れを生じずに焼入れができて、人工時効後の粒界近傍には Fig. 104 に示すように PFZ が形成され粒界析出を伴う¹⁴⁷⁾。Al-6%Zn-1.5%Mg 合金を 460°C から焼入れし 120°C で 96 時間時効したときの引張破面を Fig. 105 (a) に示す¹⁴⁸⁾。典型的な粒界破壊である。(b) は破面 (a) を拡大した SEM 像である。0.3μm 間隔のマイクロディンプルが観察される。伸びは Fig. 106 にも示すが 1% 程度である。460°C で焼入れ後 150°C 16 時間時効させた試料に引張変形を加えたときの粒界近傍の変形状態を Fig. 107 に示す¹⁴¹⁾。Fig. 107 (a) に示すように塑性変形の容易な PFZ で優先変形する。さらに外力が加わると (b) のように粒内変形するが、粒内は整合性を有した析出物のために高い変形応力が必要となる。このため PFZ で塑性変形が進行して転位が集積される。この転位の一部は粒界に吸収されるが、一部は PFZ と粒内の境界に集積して転位壁が生じる。マイクロディンプルは粒界析出物との界面できこの PFZ 内で形成され粒界延性破壊を示す。このような粒界破壊を防止するために焼入れ後冷間圧延してその後人工時効する最終加工熱処理法 (FTMT: Final Thermomechanical Treatment) が開発された^{17, 19, 142)}。

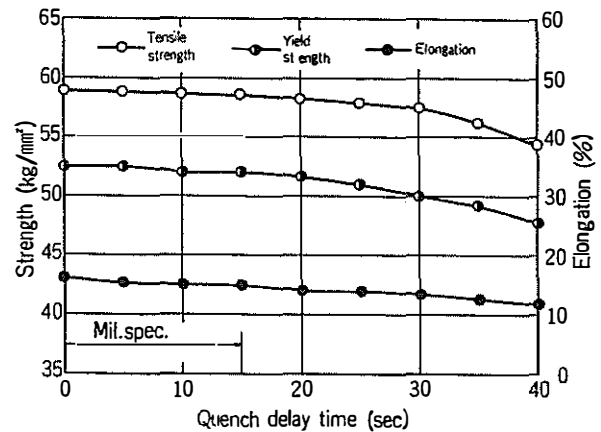


Fig. 102 Effect of quench delay time on the tensile properties in 7075-T6 sheet¹⁴⁵⁾.

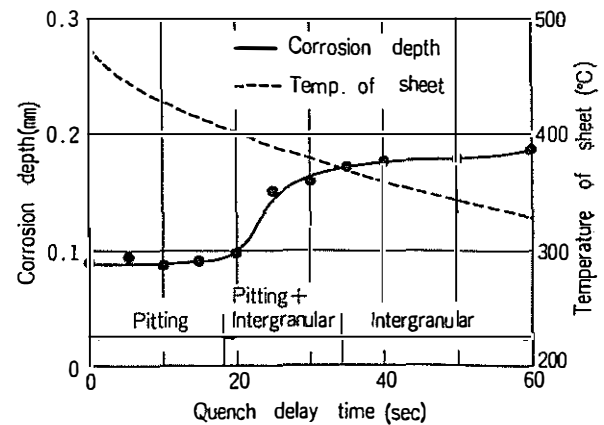


Fig. 103 Effect of quench delay time on intergranular corrosion depth in 7075-T6 sheet¹⁴⁵⁾.

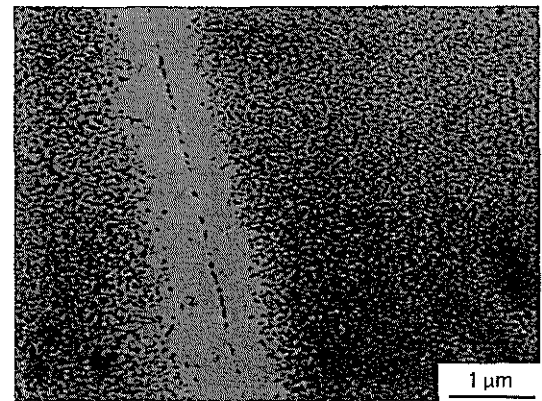
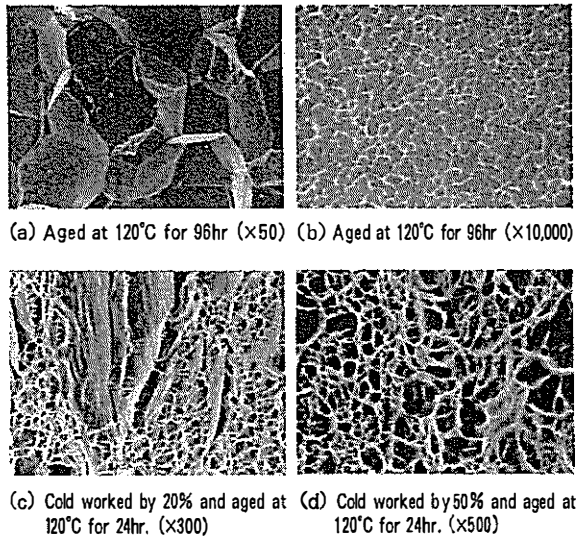
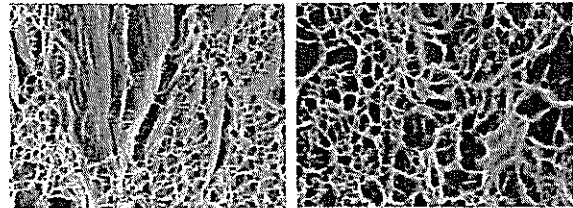


Fig. 104 PFZ (precipitate free zone) in Al-6%Zn-1.8%Mg alloy quenched into water from 465°C and immediately aged at 200°C for 1 h¹⁴⁷⁾.

上記合金で焼入れ後 20%, 50% の冷間圧延を行い人工時効させたときの耐力と伸びを Fig. 106 に示す。最高の耐力は同じ程度であるが、圧延なし材の 1% に対し、7~10% となり、伸びの向上していることがわかる。破



(a) Aged at 120°C for 96hr (×50) (b) Aged at 120°C for 96hr (×10,000)



(c) Cold worked by 20% and aged at 120°C for 24hr. (×300) (d) Cold worked by 50% and aged at 120°C for 24hr. (×500)

Fig. 105 SEM micrographs of fracture surface in Al-6%Zn-1.5%Mg alloy quenched into water from 460°C. (a), (b) aged at 120°C for 96hrs, (c), (d) cold rolled by 20% (c) and 50% (d) followed by aging at 120°C for 24hrs^{148, 149)}.

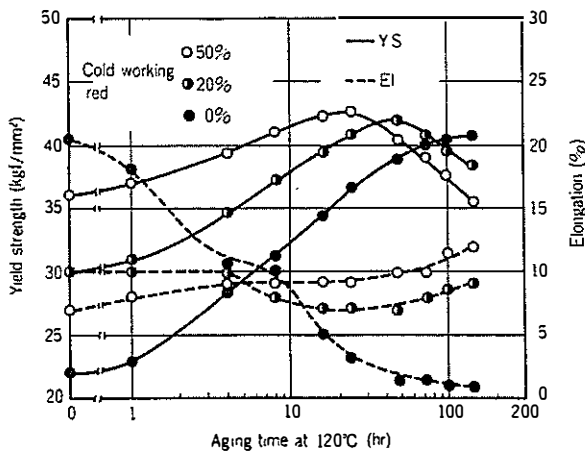


Fig. 106 Effect of cold rolling and aging on tensile properties in Al-6%Zn-1.5%Mg alloy quenched into water from 460°C, cold rolled and aged at 120°C^{148, 149)}.

壊形態も粒界破壊から、Fig. 105 (c), (d) に示すように粒内破壊に移行していることもわかる。Fig. 108 から粒界近傍では粗大な粒界析出物も PFZ もなくなっていることがわかる^{141, 149)}。このような加工熱処理法は Al-Cu 系, Al-Mg-Si 系でも同様な結果を示すが, Zr が添加された合金ではこのような加工熱処理による伸びの改善効果があまり見られなかった¹⁴⁹⁾。

実用合金 7075 や 7178 合金でこの加工熱処理法を適用した場合, 加工の前に 100°C で予備時効を行うと強度も伸びも向上することが報告されている。予備時効で微細均一な析出組織が形成され, さらに加工による転位組織も均一になるためと考えられている¹⁵⁰⁾。

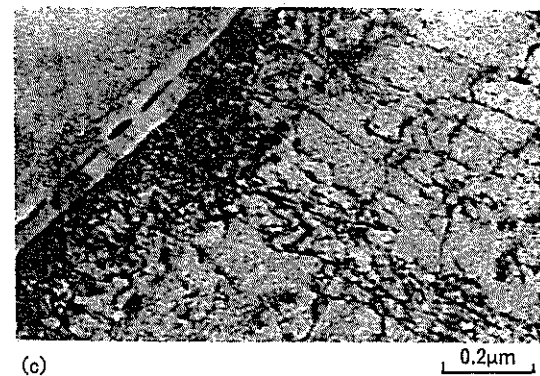
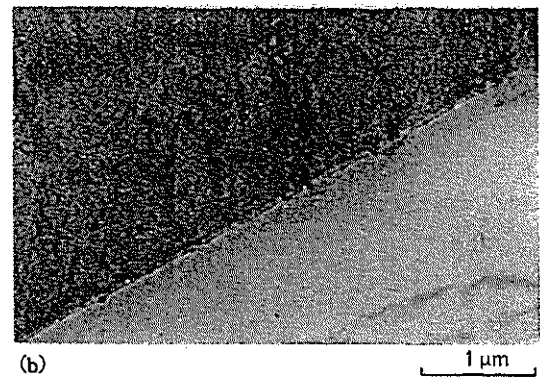
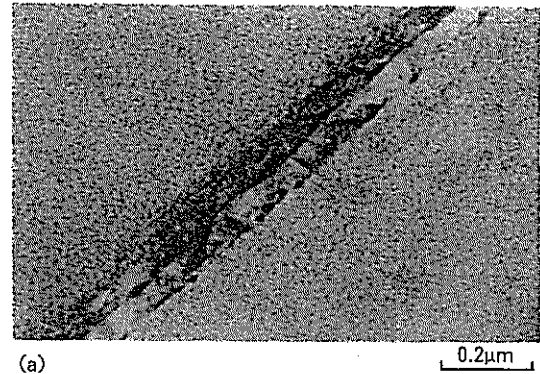


Fig. 107 Deformation near the PFZ along the grain boundary in Al-6%Zn-1.5%Mg alloy quenched into water from 460°C for 1hr, aged at 150°C for 16hrs and then stretched by 0.5% (a), (b) and 2% (c)¹⁴¹⁾.

3.3.8 Al-Zn-Mg(-Cu)系合金の析出処理と成形性, 加工性

自動車ボディシートのような 6000 系合金は T4 状態でも成形可能であるが, 7075 合金のような高強度合金板は通常焼鈍して軟化させた O 材でプレス成形に供する。平野等は微細再結晶粒を有する 7075 合金の調質と引張性質や成形性の関係を調べた。この結果を Table 4 に示す¹⁵¹⁾。ここで調べた O 材の条件は 350°C で 6h 時間と 410°C で 1 時間の 2 条件である。T4 材は焼入れ後室温で 2 週間保持したものである。この表からわかるように T4 材の伸びは高いがエリクセン高さとか曲げ加工性は O 材に比べて劣ることがわかる。また O 材でも 350°C 焼鈍材の方が 410°C 焼鈍材より成形性に優れてい

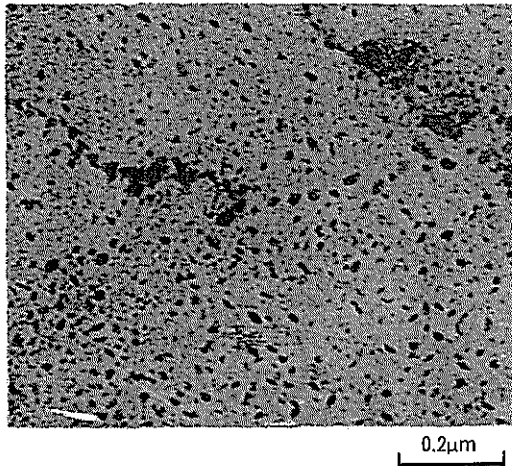


Fig.108 TEM micrograph near the grain boundary in Al-6%Zn-1.5%Mg alloy quenched from 460°C and immediately cold rolled by 50% followed by aging at 120°C for 24hrs^{140, 141, 149)}.

Table 4 Effect of temper conditions on tensile and formability properties in 7475 alloy sheet with fine grains¹⁵¹⁾.

Material	Tensile direction (degree)	σ_B (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	e_t (%)	e_u (%)	$e_t - e_u$ (%)	Erichsen cup height (mm)	Bending *)	
								R=0 _t	R=1 _t
O-350	0	209	90	22	16	6	10.4	○	○
	45	206	91	22	17	5			
	90	209	92	22	17	5			
O-410	0	207	88	20	17	3	9.4	×	○
	45	204	87	18	16	2			
	90	204	88	18	16	2			
T 4	0	479	310	23	22	1	8.4	×	×
	45	472	309	26	25	1			
	90	477	312	24	22	2			

*) ○ : No fracture
× : Fracture

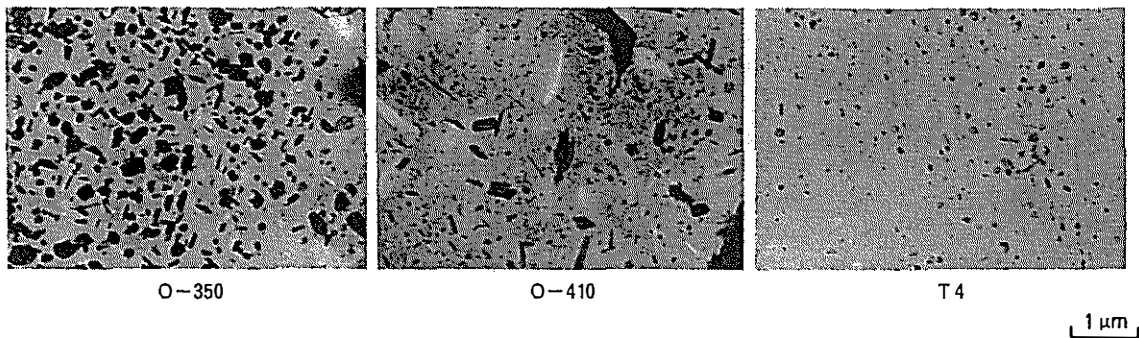


Fig. 109 Effect of temper conditions on the precipitation in 7475 alloy sheet¹⁵¹⁾.

る。T 4 材では一様伸びは高いが局部伸びは少ない。このためエリクセン試験や曲げ試験のように変形が局部的に集中する場合には剪断変形が形成され破断しやすい。また同じ O 材でも 350°C 焼鈍材の方が析出量は多く、また Fig. 109 に示すように第二相粒子の分布も均一で、

固溶量の少ないだけ変形中の動的回復が容易で一様伸びも局部伸びも高くなると考えられる。

Al-Zn-Mg 系 7N01 合金押出材について冷間加工を行う場合、JIS 規格では 415°C での熱処理後炉冷が推奨されているが、この条件で熱処理すると O 材の規格を満足せず、加工性が低下してしまうことがある。このため、松田等は適正な熱処理条件を検討した。220~410°C で 1 時間熱処理後炉冷 (25°C/h) し、熱処理後 1 週間後に引張試験した結果を Fig. 110 に示す¹⁵²⁾。330°C 以上の高温で熱処理すると引張強さが高く、伸びが低いことがわかる。高温での熱処理では熱処理直後では O 材の規

格を満足し、強度も低く伸びも高いが、室温で保持して行くと、保持時間とともに強度が増加する。

各温度で熱処理後の室温時効による硬度変化を Fig. 111 に示す。300°C 以下の低温であればほとんど室温時効の影響を受けないことがわかる。各熱処理後の導電率を Fig. 112 に示すが、高温ではまだ固溶した溶質原子が多く存在していることがわかる。このため炉冷でも焼きが入り室温時効硬化を示したのと考えられる。低温では 0.1μm オーダーの η 相析出物が均一に分散し、動的回復を促進した結果、加工硬化を抑制し伸びの増加に繋がったのと考えられる。

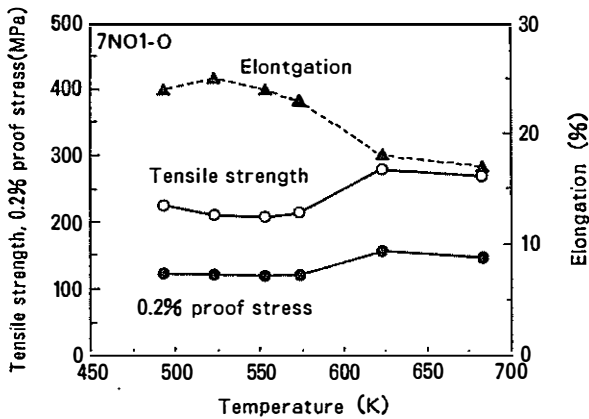


Fig. 110 Effect of annealing temperature on the tensile properties in 7N01 alloy extrude bar.¹⁵²⁾

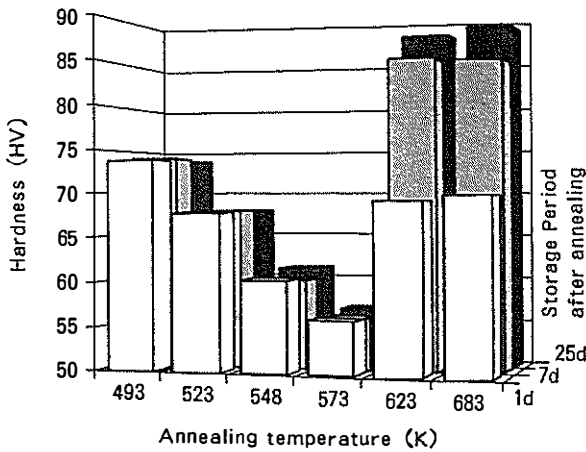


Fig. 111 Effect of annealing temperature on increase of hardness during room temperature aging 1, 7 and 25d after annealing.¹⁵²⁾

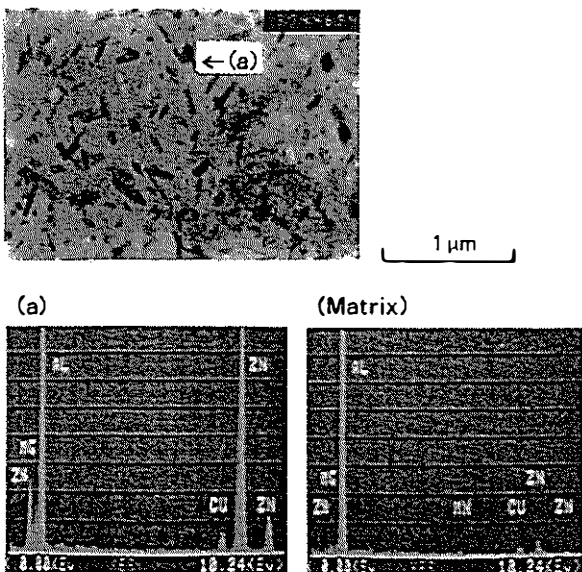


Fig. 112 EDX analyses of the precipitates in the specimen annealed at 548K. (a) η-phase and (b) matrix.¹⁵²⁾

4. ま と め

住友軽金属で研究されてきた組織制御について、住友軽金属技報に掲載されてきた論文や解説を中心にまとめてきた。我々が最も利用している組織制御としては結晶粒と析出状態があり、それらは相互に関係している切り離して議論はできないが、それぞれ、その解析手法はほぼ確立されてきている。結晶粒については画像処理法が発達してきて、その結晶粒測定が簡単にでき、また結晶方位の測定でも X 線での三次元結晶方位分布関数 ODF や EBSD での結晶方位のマッピングが当たり前の時代になってきた。析出状態についても硬度、電気抵抗測定や熱分析による温度や時間による析出過程、X 線や電子顕微鏡による析出物の構造解析、方位解析、EDX による微小部の成分分析も日常的に行われている。さらには、三次元アトムプローブ (3DAP) 装置を用いて原子の 3 次元的空間分布と原子の種類も解析できる。最近では、放射光を用いて三次元的な解析も行われ、動的な変化も非破壊で測定出来るようになってきている。このように機器が発達してくると、昔考えられてきたような金属組織学の古典的な基本概念の再構成も必要になってくるものと考えられる。アルミニウム合金の回復・再結晶過程など金属組織の形成過程を考察するうえで、温度、時間変化に対して何が安定性をもたらしているかを考えることは非常に重要で、不純物や溶質原子が関与しているかは経験的には明らかであるが、不純物や溶質原子の役割を検討に入れた考察や速度論的な解析は不十分であるといわざるを得ない。特に熱間加工では回復・再結晶と析出が同時進行しているので、これらを視野に入れた理論構築が必要である。またこれらに寄与する不純物は非常に微量で効果を発揮することがわかっている。微量であるために粒界偏析などその存在状態を把握することが難しいのが現状であるが、いずれ分析機器の発達で原子オーダーでの存在位置も明確となるであろう。またそもそも、溶質濃度が粒内で均一であるかどうかも十分検討しておく必要がある。不均一であれば加工組織も不均一とならざるを得ないであろう。最終的には、理論とは普遍性を求められるので、高純度アルミニウムから 7000 系合金まで回復・再結晶過程が統一的に説明できることが必要である。また析出過程での焼入れ空孔の関与が当たり前のようにならされているが、Al-Li 合金や Al-Zn-Mg 合金で冷却速度が遅くても十分強度が得られる場合の空孔の存在状態や役割は何であるのかも基本に立ち返って考察することが求められる。さらにアルミニウム合金にとって GP ゾーンの役割は重要で、その安定性も不純物や溶質原子で変化するので、その構造安定性も化学結合論的な視点での検討が必要である。

現在観察できたものだけで説明しようとするのが難しいことも多い。現在は観察が困難かもしれないがいずれ見えてくると考え、見えない部分も想定しながら、観察で

きた部分も含んだ理論構築が必要である。以上のような基本的な問題に関して産学でさらに検討していく環境が重要と考えられる。産側の我々はこうした日頃接している課題を抽出して学に伝え、学は新たな学問の課題として捉え、産学連携で金属学の更なる深化を図っていくことを期待するものである。

参 考 文 献

- 1) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信: 軽金属, 39 (1989), 184., 本誌, 30 (1989), 1.
- 2) 吉田英雄, 大久保喜正: 軽金属学会第 124 回春期大会講演概要, (2013), 201.
- 3) 日本国特許庁: 特許番号第 886002 号, 出願昭 40-14292, 公告昭 45-87781.
- 4) 馬場義雄: アルミニウム, Vol. 7, No.35, Mar/Apr. (2000), 80.
- 5) 馬場義雄: 本誌, 41 (2000), 91.
- 6) Y. Baba: Trans. JIM, 7 (1966), 224.
- 7) Y. Baba: Proc. ICSMA, Supplement to Trans. JIM, 9 (1968), 356.
- 8) 馬場義雄: 日本金属学会誌, 31 (1967), 910., 本誌, 9 (1968), 24.
- 9) 馬場義雄: 日本金属学会会報, 17 (1978), 498.
- 10) 馬場義雄, 高島 章: 軽金属, 24 (1974), 216., 本誌, 15 (1974), 287.
- 11) 吉田英雄, 馬場義雄: 同上, 31 (1981), 20., 同上, 22 (1981), 42.
- 12) 馬場義雄, 吉田英雄: 本誌, 18 (1977), 68.
- 13) 軽金属研究会昭和 29 年第 6 回春季講演会第一回分科会記録: 軽金属, 13 (1954), 102.
- 14) 畑 榮一: 日本金属学会誌, 16 (1952), 355., 住友金属, 4 (1952), 424.
- 15) 鈴木 覚: 軽金属, 61 (2011), 421.
- 16) J. J. Th ler und P. Furrer: Aluminium, 50 (1974), 467.
- 17) 馬場義雄, 宇野照生, 吉田英雄: 本誌, 21 (1980), 123.
- 18) 吉田英雄, 田中宏樹, 土田 信: 同上, 29 (1988), 58.
- 19) 吉田英雄: 塑性と加工, 34 (1993), 764., 本誌, 36 (1995), 37.
- 20) E. di Russo, M. Coserva, M. Buratti and F. Gatto: Mater. Sci. Eng., 14 (1974), 23.
- 21) J. Waldman, H. Sulinski and H. Markus: Met. Trans., 5 (1974), 573.
- 22) J. Waldman, H. Sulinski and H. Markus: *Aluminium Alloys in the Aircraft Industry*, AIM and ISML, Technology Limited, (1978), 105.
- 23) R. J. Wanhill and G. F. J. A. van Gestel: Aluminium, 54 (1978), 573.
- 24) 吉田英雄: 本誌, 54 (2013), 「超々ジュラルミンと零戦」, 264.
- 25) 松田眞一, 平野清一, 吉田英雄: 軽金属学会第 38 回秋期大会講演概要, (1992), 47.
- 26) 松田眞一, 吉田英雄: 本誌, 39 (1998), 116.
- 27) 山田 徹, 藤田秀嗣, 武笠秀利, 山川英人, 吉田英雄, 松田眞一: アルトピア, 29 (1999), 9.
- 28) 早坂敬明, 壇 博貴, 松田眞一, 藤田浩一, 薬科永充: アルミニウム 15 (2008), 81.
- 29) J. A. Wert, N. E. Paton, C. H. Hamilton and M. W. Mahoney: Met. Tran., 12A (1981), 1267.
- 30) J. A. Wert: *Superplastic Forming of Structural Alloys*, ed. by N. E. Paton and C. H. Hamilton, TMS-AIME (1982), 69.
- 31) 吉田英雄: 軽金属, 41 (1991), 331., 本誌, 32 (1991), 151.
- 32) 吉田英雄: 本誌, 37 (1996), 90.
- 33) 吉田英雄: 軽金属, 41 (1991), 338., 同上, 32 (1991), 228.
- 34) H. Yoshida, M. Kumagai and Shi-ichi Matsuda: Sumitomo Light Metal Technical Reports, 31 (1990), 203.
- 35) 吉田英雄: 軽金属, 41 (1991), 446., 本誌, 33 (1992), 36.
- 36) 吉田英雄: 同上, 41 (1991), 453., 同上, 33 (1992), 67.
- 37) H. Yoshida, S. Hirano, Y. Baba, T. Tsuzuku and A. Takahashi: 4th Int. Al-Li Conf., Ed. by Champier et al., J. de Physique, C3 (1987), 269., 本誌, 28 (1987), 119.
- 38) 吉田英雄, 田中宏樹, 土田 信: 軽金属, 39 (1989), 817., 本誌, 30 (1989), 169.
- 39) H. Tanaka, H. Yoshida and S. Tsuchida: Mater. Sci. Forum, 204-206 (1996), 467.
- 40) 吉田英雄, 内田秀俊: 軽金属, 61 (2011), 568, 684., 本誌, 52 (2011), 57.
- 41) K. Takiguchi, H. Uchida and H. Yoshida: Sumitomo Light Metal Technical Reports, 39 (1998), 7.
- 42) 吉田英雄, 田中宏樹: 本誌, 49 (2008), 87.
- 43) H. Uchida, M. Asano and H. Yoshida: Sumitomo Light Metal Technical Reports, 40 (1999), 12.
- 44) 馬場義雄: 本誌, 31 (1990), 65.
- 45) T. Uno, H. Yoshida and Y. Baba: *Aluminum Alloys, Their Physical and Mechanical Properties*, Vol. 1, Conference Proceedings (ICAA 1), Ed. by E.A. Starke, Jr and T. H. Sanders, Jr., EMAS, (1986), 371.
- 46) 田中宏樹, 吉田英雄: 本誌, 42 (2001), 164.
- 47) 江崎宏樹, 波江和久, 吉田英雄: 同上, 42 (2001), 43.
- 48) 江崎宏樹, 田中宏樹, 波江和久, 神鳥基哉, 吉田英雄: 同上, 42 (2001), 175.
- 49) 渡辺良夫, 波江和久, 吉田英雄: 同上, 42 (2001), 168.
- 50) 江崎宏樹, 田中宏樹, 波江和久, 吉田英雄: 同上, 42 (2001), 181.
- 51) 箕田 正, 田中宏樹, 波江和久, 吉田英雄: 同上, 42 (2001), 31.
- 52) 田中宏樹, 箕田 正, 江崎宏樹, 波江和久, 吉田英雄: 同上, 42 (2001), 37.
- 53) 田中宏樹, 江崎宏樹, 箕田 正, 波江和久, 吉田英雄: 同上, 43 (2002), 7.
- 54) 田中宏樹, 吉田英雄: 同上, 43 (2002), 133.
- 55) *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*, ed. by J. E. Hatch, ASM, (1984), 131.
- 56) D. G. Altenpohl: *Aluminum: Technology, Applications, and Environment, A Profile of a Modern Metal*, 6th Edition, TMS, (1998), 159.
- 57) Y. Ozeki, T. Minoda, H. Tanaka and H. Yoshida: Sumitomo Light Metal Technical Reports, 49 (2008), 46.
- 58) 土田 信, 吉田英雄: 軽金属, 39 (1989), 587., 本誌, 31

- (1990), 126.
- 59) 中村拓郎, 浅野峰生, 吉田英雄: 軽金属学会第121回秋期大会講演概要, (2011), 59.
- 60) 当摩 建, 竹内 庸: 日本金属学会会報, 18 (1979), 349.
- 61) 寺井士郎, 馬場義雄: 日本金属学会誌, 27 (1963), 79., 本誌, 4 (1963), 255.
- 62) I. Dover, St. Lucia and H. Westengen: *Aluminium*, 60 (1984), E668.
- 63) 大野恭男: アルトピア, 7号, (1979), 26.
- 64) 畑 榮一, 馬場義雄: 日本金属学会会報, 12 (1973), 21., 本誌, 16 (1975), 38.
- 65) 円谷和雄, 本間一光, 渡辺俊一: 軽金属, 27 (1977), 599.
- 66) 武井広見, 佐藤謙一, 横田 稔: 同上, 30 (1980), 826.
- 67) 当摩 建, 竹内 庸: 同上, 26 (1976), 510.
- 68) US Patent 3, 397, 044, (1968).
- 69) Y. Ohno and H. Nakamura: *Aluminium*, 53 (1977), 539.
- 70) 山本 悟, 水野正隆, 切畑敦詞, 日本金属学会誌, 56 (1992), 142, 757.
- 71) 山本 悟: テモクリトスの原子論と材料学, 電子・光子の相互作用と材料の結合, 構造, 物性, 反応, 昭和堂, (2005), 166.
- 72) 馬場義雄, 宇野照生, 吉田英雄: 本誌, 21 (1980), 123.
- 73) 馬場義雄: 同上, 29 (1988), 29.
- 74) 吉田英雄, 宇野照生, 馬場義雄: 軽金属, 34 (1984), 698., 同上, 25 (1984), 221.
- 75) J. H. Mulherin and H. Rosenthal: *Met. Trans.*, 2 (1971), 427.
- 76) 岩村信吾, 箕田 正, 吉田英雄: 軽金属, 60 (2010), 75., 本誌, 51 (2010), 68.
- 77) 吉田英雄, 内田秀俊: 本誌, 34 (1993), 87.
- 78) E. C. Beatty: *International Extrusion Technology Seminar*, sponsored by The Aluminum association and The Aluminum Extruder's Council, Paper No.10, (1969).
- 79) 箕田 正, 早川秀哉, 吉田英雄: 軽金属, 49 (1999), 253., 本誌, 40 (1999), 22.
- 80) 寺井士郎: 本誌, 10 (1969), 119.
- 81) 寺井士郎, 馬場義雄: 同上, 10 (1969), 42.
- 82) 馬場義雄, 高島 章: 軽金属, 20 (1970), 468., 同上, 11 (1970), 293.
- 83) 馬場義雄: 軽金属, 27 (1977), 616.
- 84) 馬場義雄: 同上, 30 (1980), 520.
- 85) 堀内 良: 同上, 23 (1973), 556.
- 86) 堀内 良, 金子純一: 同上, 20 (1970), 213.
- 87) W. Grule and G. Scharf: *Z. Metallkde*, 57 (1966), 597.
- 88) 箕田 正, 内田秀俊, 渋谷和久, 吉田英雄: 同上, 53 (2003), 523., 本誌, 44 (2003), 6.
- 89) 馬場義雄: 日本金属学会誌, 31 (1967), 910., 本誌, 9 (1968), 24.
- 90) 寺井士郎, 杉山禎彦, 馬場義雄, 福井利安: 本誌, 7 (1966), 197.
- 91) 馬場義雄: 同上, 41 (2000), 91.
- 92) 馬場義雄: アルミニウム, 7 (2000), 80.
- 93) 馬場義雄, 高島 章: 軽金属, 24 (1974), 216., 本誌, 15 (1974), 287.
- 94) 吉田英雄, 馬場義雄: 同上, 31 (1981), 20., 同上, 22 (1981), 42.
- 95) 堀 茂徳, 佐治重興, 小林富夫: 軽金属, 23 (1973), 194.
- 96) 馬場義雄, 高島 章: 本誌, 17 (1976), 28.
- 97) 吉田英雄, 福井利安, 馬場義雄: 軽金属, 28 (1978), 57., 本誌, 19 (1978), 95.
- 98) 馬場義雄: 日本金属学会会報, 17 (1978), 498.
- 99) 渡辺英雄, 大堀絏一, 竹内 庸: 軽金属, 33 (1983), 149.
- 100) 梶山 毅, 深田和博: アルミニウムの組織と性質, 軽金属学会, (1991), 217.
- 101) 鈴木 覚: 軽金属, 61 (2011), 421.
- 102) K. Fukada, M. Mizouchi and T. Kajiyama: *Aluminum Alloys, Their Physical and Mechanical Properties, Vol. 1, Conference Proceedings (ICAA 1)*, Ed. by E. A. Starke, Jr and T. H. Sanders, Jr., EMAS, (1986), 483.
- 103) 八太秀周, 松田眞一, 吉田英雄: 軽金属, 52 (2002), 417., 本誌, 43 (2002), 24.
- 104) 田中宏樹, 土田 信: 本誌, 33 (1992), 217.
- 105) 神田知之, 松田眞一, 吉田英雄: 軽金属学会第104回春期大会講演概要, (2003), 291.
- 106) 竹村英貴, 橋内 透: 軽金属学会第116回春期大会講演概要, (2009), 279.
- 107) 箕田 正, 吉田英雄: 軽金属, 61 (2011), 718., 本誌, 53 (2012), 1.
- 108) H. Yoshida and S. Yamamoto: *Sumitomo Light Metal Technical Reports*, 51 (2010), 25.
- 109) 馬場義雄, 高島 章: 軽金属, 19 (1969), 90., 本誌, 10 (1969), 210.
- 110) 八太秀周, 松田眞一, 吉田英雄: 本誌, 47 (2006), 66., 49 (2008), 24.
- 111) 山田健太郎, 里 達雄, 神尾彰彦: 軽金属, 51 (2001), 215.
- 112) 八太秀周, 田中宏樹, 松田眞一, 吉田英雄: 同上, 54 (2004), 412. 本誌, 45 (2004), 29.
- 113) H. Hatta, S. Matsuda, H. Tanaka and H. Yoshida: *Sumitomo Light Metal Technical Reports*, 6 (2005), 55.
- 114) 八太秀周, 松田眞一, 田中宏樹, 吉田英雄: 軽金属, 59 (2009), 248. 本誌, 50 (2009), 25.
- 115) 箕田 正, 吉田英雄: 同上, 56 (2006), 602., 同上, 47 (2006), 110.
- 116) 内田秀俊, 吉田英雄: 同上, 46 (1996), 427., 同上, 39 (1998), 1.
- 117) 箕田 正, 吉田英雄, 都筑隆之: 同上, 49 (1999), 161., 同上, 40 (1999), 1.
- 118) S. K. Maloney, I. J. Polmear and S. P. Ringer: *Mater. Sci. Forum*, 331 (2000), 1055.
- 119) 中井康博, 箕田 正, 松田眞一, 吉田英雄: 軽金属, 56 (2006), 651., 本誌, 47 (2006), 73.
- 120) 箕田正: 軽金属溶接, 45-2 (2007), 1., 本誌, 48 (2007), 95.
- 121) 箕田 正, 吉田英雄, 榎原木幹成ほか: 低コスト胴体構造部品加工法の開発, 航空機部品・素材産業振興に関する調査研究成果報告書, No.807, 日本航空宇宙工業会, (1994), 67.
- 122) 馬場義雄: *Tran. JIM*, 13 (1972), 76, 本誌, 13 (1972), 210.
- 123) 馬場義雄: 日本金属学会誌, 36 (1972), 341., 本誌, 14 (1973), 15.
- 124) 馬場義雄, 萩原理樹, 浜田淳司: 日本金属学会誌, 36 (1972), 1070., 本誌, 14 (1973), 63.
- 125) 吉田英雄, 内田秀俊: 軽金属, 61 (2011), 568, 684., 本誌, 52 (2011), 57.

- 126)土田 信, 田中宏樹:本誌, 34 (1993), 128.
127)馬場義雄:本誌, 10 (1969), 91.
128)木村 宏:軽金属, 24 (1974), 126.
129)鈴木 寿, 菅野幹宏ら:同上, 22 (1972), 576, 599, 23 (1973), 120, 24 (1974), 279. など.
130)S. Yamamoto: Acta mater. 45 (1997), 3825.
131)山本 悟:軽金属, 44 (1994), 733.
132)(社)日本航空宇宙工業会, 航空機部品・素材産業振興に関する調査研究, 成果報告書, No.806 (1994), No.903 (1995).
133)(社)日本航空宇宙工業会, 航空機部品・素材産業振興に関する調査研究, 成果報告書, No.1004 (1996), No.1102 (1997).
134)佐野秀男, 谷 真一, 吉田英雄, 駒沢真一, 岩上敏男, 吉野保明:本誌, 38 (1997), 44.
135)佐野秀男, 松田真一, 吉田英雄:軽金属, 53 (2003), 513., 本誌, 45 (2004), 168.
136)佐野秀男, 加藤勝也:本誌, 46 (2005), 126. 51 (2010), 166.
137)小関好和, 岩村信吾, 上向賢一, 山田悦子:同上, 51 (2010), 61.
138)岩村信吾, 小関好和, 吉田英雄:同上, 51 (2010), 32.
139)馬場義雄, 吉田英雄:軽金属, 31 (1981), 195.
140)馬場義雄, 吉田英雄:日本金属学会誌, 22 (1983), 115.
141)吉田英雄:本誌, 24 (1983), 141.
142)吉田英雄, 内田秀俊:軽金属, 45 (1995), 41., 同上, 38 (1997), 177.
143)J. Aucote and D. W. Evans: Metal Sci., 12 (1978), 57.
144)平野清一, 吉田英雄, 宇野照生:本誌, 30 (1989), 59.
145)宇野照生, 吉田英雄, 馬場義雄:同上, 25 (1984), 16.
146)宇野照生, 吉田英雄, 馬場義雄:同上, 25 (1984), 153.
147)畑 榮一, 馬場義雄:日本金属学会会報, 18 (1979), 478.
148)宇野照生, 馬場義雄:本誌, 26 (1985), 203.
149)宇野照生, 馬場義雄:同上, 20 (1979), 3.
150)宇野照生, 馬場義雄:軽金属, 26 (1976), 347, 同上, 17 (1976), 116.
151)平野清一, 吉田英雄:本誌, 38 (1997), 95.
152)松田真一, 吉田英雄:同上, 37 (1996), 7.