

解説



S. HIROSAWA

熱処理型アルミニウム合金の微視的組織と析出強化

Microstructures and Precipitation Hardening of Heat-Treatable Aluminum Alloys

廣澤 渉一*

1. はじめに

アルミニウム (Al) の強化機構としては、転位強化 (加工硬化)、結晶粒微細化強化、固溶強化、析出強化などが挙げられ、これらを適切に組み合わせることで、工業製品に求められる強度や延性などの機械的性質を満足させている。図 1 に、各種アルミニウム合金展伸材の引張強さと破断伸びの関係を示す¹⁾。白抜きのプロット点で示した非熱処理型合金 (1000 系工業用純アルミニウム, 3000 系 Al-Mn 合金, 5000 系 Al-Mg 合金) と比較して、黒塗りのプロット点で示した熱処理型合金 (2000 系 Al-Cu-Mg 合金, 6000 系 Al-Mg-Si 合金, 7000 系 Al-Zn-Mg 合金) は強度が高く、引張強さ / 密度で表される比強度も 100-200 kPa/kg 程度と、980 MPa 級高張力鋼 (ハイテン) の ~125 kPa/kg や 1.5 GPa 級超高張力鋼 (超ハイテン) の ~190 kPa/kg に匹敵するレベルとなっている。このような高強度は、後述する時

効処理によって形成する様々な析出相によるためであり、1906 年の Wilm による時効硬化現象の発見²⁾以来、最適な合金組成や熱処理条件の探索が精力的に進められてきた。本稿では、自動車などの輸送機器の軽量化に欠かせない熱処理型アルミニウム合金の製造プロセスや機械的性質、特徴、用途例を紹介し、対応する微視的組織との関係を強化機構の観点から解説する。圧延材や押し出し材、押し出し形材などのアルミニウム合金展伸材を利用されている読者の参考になれば幸いである。

2. 熱処理型アルミニウム合金の製造プロセス

図 2 に、アルミニウムメーカーで製造される熱処理型合金展伸材の温度ならびに加工履歴を模式的に示す。まず、半連続铸造で得られたスラブやビレットを面削後、固相線温度以下の高温に保持することで、主要な合金元素である Cu や Mg, Si, Zn を母相中に固溶させつつ (均質化処理)、铸造時の急冷によって母相中に固溶した Fe や Mn などを分散相として析出させる。この分散相は、その後の熱間加工時や焼なまし時、溶体化処理時において結晶粒の粗大化を抑制する役割を担っており、結晶粒微細化強化による最終製品の強度増加を図る上で、その分散状態を適切に制御することは重要である。その後、熱間または冷間加工で得られた圧延材や押し出し材、押し出し形材を、再度加熱して合金元素を再固溶させ (溶体化処理)、焼入れ後の過飽和固溶体を中程度の温度で時効処理して、様々な析出相を形成、強度を最大化させる (T6 処理)。その際、時効処理を室温で行うと T4 処理となり、Wilm が発見した Al-4.2%Cu-0.5

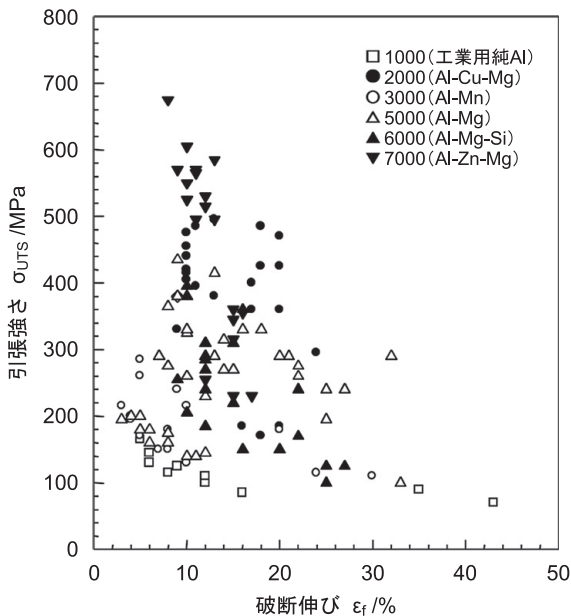


図 1 各種アルミニウム合金展伸材の引張強さと破断伸びの関係¹⁾

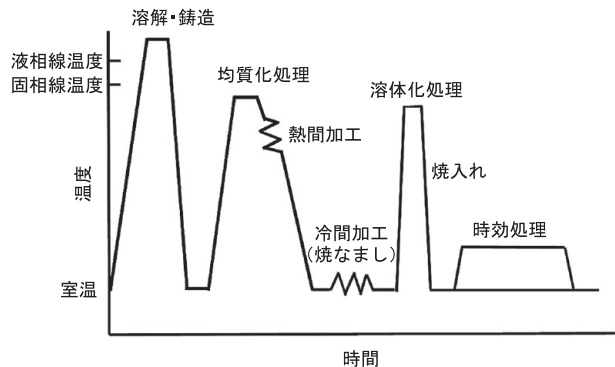


図 2 熱処理型アルミニウム合金展伸材の製造プロセス

原稿受付 2023 年 7 月 17 日
 * 横浜国立大学 大学院工学研究院
 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5
 E-mail: hirosawa@ynu.ac.jp

%Mg 合金の時効硬化現象も、週末をまたいで硬さ試験を実施したために、偶然室温保持中の顕著な強度増加を検出できたことに由来する²⁾。なお、前述した非熱処理型合金であっても、展伸材製造時に均質化処理や焼なましは施されており、単に時効処理を行っても強度が増加しないために溶体化処理以降の熱処理は実施しない、という意味で“非熱処理型”の名称が使われている点に注意が必要である。

3. 熱処理型アルミニウム合金の化学組成と標準的な熱処理条件

表 1 に、各種熱処理型アルミニウム合金展伸材の化学組成ならびに標準的な熱処理条件を示す¹⁾。基本的に、各三元系平衡状態図で現れる α -Al 単相領域内において、できるだけ合金元素濃度が高く、かつ（共晶温度以下で）できるだけ溶体化処理温度を高温化できるように設定されており、例えば Al-Cu-Mg 系合金³⁾ の場合には、図 3 (d) の点線で囲まれた色の濃い領域にある化学組成や溶体化処理温度が採用されることが多い。これは、その後の時効処理による析出相の形成量を最大化させるためであり、焼入れ後も同程度の固溶合金元素濃度を維持するために（すなわち、過飽和固溶体を得るために）、水焼入れや熱湯焼入れなどの急冷が施される。一方、各合金の時効処理温度や時間については、高温化による析出相形成の促進（すなわち、操業効率の向上）と T6 強度の低減といった長所と短所を天秤にかけながら、各アルミニウムメーカーが条件設定を行っているのが実状である。

4. 熱処理型アルミニウム合金の機械的性質と用途例

表 2 に、各種熱処理型アルミニウム合金展伸材の機械的性質を示す¹⁾。超々ジュラルミンの化学組成 (Al-(6.0-9.0)

表 1 熱処理型アルミニウム合金展伸材の化学組成および標準的な熱処理条件¹⁾

合金	主要合金元素の化学組成(mass%)					形状	質別	標準的な熱処理条件			
	Cu	Mg	Si	Zn	その他			ST温度 (°C)	焼入れ	AA or NA 温度 (°C)	AA or NA 時間(h)
2014	3.9-5.0	0.20-0.8	0.50-1.2		0.40-1.2Mn	P	T6	495-505	WQ	170-180	~10
2017	3.5-4.5	0.40-0.8	0.20-0.8		0.40-1.0Mn	P	T4	495-510	WQ	RT	>96
2024	3.8-4.9	1.2-1.8			0.30-0.9Mn	P	T4	490-500	WQ	RT	>96
2018	3.5-4.5	0.45-0.9			1.7-2.3Ni	F	T61	505-520	HQ	165-175	~10
2218	3.5-4.5	1.2-1.8			1.7-2.3Ni	F	T61	505-520	HQ	165-175	~10
2618	1.9-2.7	1.3-1.8			0.9-1.2Ni, 0.9-1.3Fe	F	T61	525-535	HQ	195-205	~20
2219	5.8-6.8				0.20-0.40Mn	P	T62	530-540	WQ	185-195	~36
2025	3.9-5.0		0.50-1.2		0.40-1.2Mn	F	T6	510-520	WQ	165-175	~10
6061	0.8-1.2	0.15-0.40	0.8		0.04-0.35Cr	P	T6	515-550	WQ	155-165	~18
6005C (6N01)		0.40-0.8	0.9			S	T6	525-535	WQ	170-180	~8
6063		0.45-0.9	0.6			BE	T6	515-525	WQ	205	~8
7075	1.2-2.0	2.1-2.9		5.1-6.1	0.18-0.28Cr	P	T6	450-500	WQ	115-125	>24
7050	2.0-2.6	1.9-2.6		5.7-6.7	0.08-0.15Zr	F	T74	470-480	HQ(60-82°C)	115-125, 3-6 + 170-180, 6-8	
7204 (7N01)		1.0-2.0		4.0-5.0	0.7Ni	P	T6	~450	AC or FC	115-125	>24
7003		0.5-1.0		5.0-6.5	0.05-0.25Zr	BE	T5			~90, 5-8 + 150-160, 8-16	

P: 板, W: 線, F: 鍛造品, S: 押出型材, BE: 押出棒, ST: 溶体化処理, WQ: 水焼入れ, HQ: 熱湯焼入れ, AC: 空冷, FC: 炉冷, AA: 人工時効処理, NA: 自然時効処理

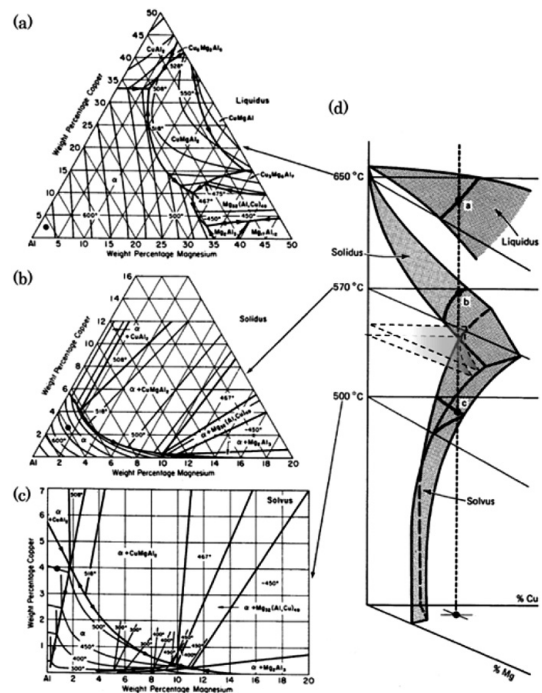


図 3 Al-Cu-Mg 系平衡状態図 (Al 側). (a)液相線, (b), (c)溶解度線, (d) α -Al 単相領域の 3 次元表示³⁾

表 2 熱処理型アルミニウム合金展伸材の機械的性質¹⁾

合金	質別	引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	破断伸び (%)	ブリネル硬さ (HB W 10/500)	ヤング率 (GPa)
2014	T6	485	415	11	135	72.4
2017	T4	425	275	20	105	71.6
2024	T4	470	325	20	120	72.4
2018	T61	420	315	10	120	—
2218	T61	405	305	13	—	74.4
2618	T61	440	370	10	115	74.4
2219	T62	415	290	10	—	—
2025	T6	400	255	17	110	—
6061	T6	310	275	12	95	68.9
6005C (6N01)	T6	285	255	12	95	68.9
6063	T6	240	215	12	73	68.3
7075	T6	570	505	11	150	71.0
7050	T74	525	470	10	—	70.3
7204 (7N01)	T6	360	295	15	100	—
7003	T5	315	255	15	85	72.3

%Zn-(1.2-1.8%)Mg-(1.5-2.5)%Cu⁴⁾ に近い 7075 合金や 7050 合金で最も強度が高くなっており、次いで超ジュラルミンと呼ばれる 2024 合金やジュラルミンと呼ばれる 2014 合金などの 2000 系 Al-Cu-Mg 合金が引張強さ 400-485 MPa で続いている。ちなみに、航空機の主翼上面には圧縮応力に優れる 7000 系合金が、主翼下面には引張応力に対する疲労特性に優れる 2000 系合金が使用されており、各部位の要求特性に応じて合金系が使い分けられている。さらに、240-310 MPa という中程度の強度をもつ 6000 系 Al-Mg-Si 合金については、その優れたプレス成形性や押し出し加工性、耐食性のために、自動車や鉄道車両などの外板に多用されており、国内で最も生産量が多い合金系となっている⁵⁾。表 3 に、各合金の材料特性と用途例を示す。

表3 熱処理型アルミニウム合金展伸材の材料特性と用途例¹⁾

合金	材料特性の概要	用途例
2014	Cuを多く含むために耐食性に劣るが、強度が高く、構造用部材、鍛造品として使用される	航空機、ギヤー、油圧部品、ハブ
2017		
2024		
2018 2218	鍛造性に優れ、高温強度が高い。耐食性は劣る	シリンダーヘッド、ピストン
2618	鍛造用合金。高温強度に優れるが、耐食性は劣る	ピストン、一般耐熱用途部品
2219	強度が高く、低温および高温特性に優れる。溶接性にも優れるが耐食性は劣る	低温用タンク、航空宇宙機器
2025	鍛造用合金。鍛造性良好で強度は高いが、耐食性は劣る	プロペラ、磁気ドラム
6061	T6処理で高い耐力が得られ、耐食性にも優れる	船舶、車両、陸上構造物、ボルト、リベット
6005C (6N01)	6061と6063の中間の強度を有し、押し出し性、プレス焼入れ性に優れる。耐食性、溶接性もよい	車両、陸上構造物、船舶
6063	6061より強度は低いが、押し出し性に優れる。耐食性、表面処理性も良好	建築、ガードレール、車両、家具、家電製品、装飾品
7075	規格合金中最高の強度を有する。耐食性は劣るが、7072とのクラッドにより改善される	航空機、スキーストック
7050	7075の焼入れ性を改善した合金で、耐応力腐食割れ性に優れる。厚板、鍛造品に適している	航空機、高速回転体
7204 (7N01)	強度が高く、常温放置により溶接部の強度が母材強度近くまで回復する。耐食性も良好	車両、陸上構造物、航空機
7003	溶接構造用押し出し合金。7204より強度は低いが、押し出し性がよく、薄肉の大型材材が得られる	車両、オートバイリム

5. 熱処理型アルミニウム合金の微視的組織

図4に、熱処理型アルミニウム合金の微視的組織の例を示す。透過型電子顕微鏡で撮影された各合金のT6処理材の明視野像には、強度増加の原因となる各種析出相が観察され、その形状や対応する電子線回折図形から、例えば2017合金では{100}_α面に平行な板状のGPゾーンやθ'-Al₂Cu相(図4(a))、2024合金では<100>_αに伸びた棒状のGPBゾーンや{021}_α面上を<100>_α方向に成長したラス状のS'-Al₂CuMg相(図4(b))、6061合金では<100>_αに伸びた針状のβ''相(図4(c))、7075合金では球状または塊状のη'相(図4(d))が主要な強化相として同定される。また、これまでの研究で、各合金系の時効処理に伴う析出相

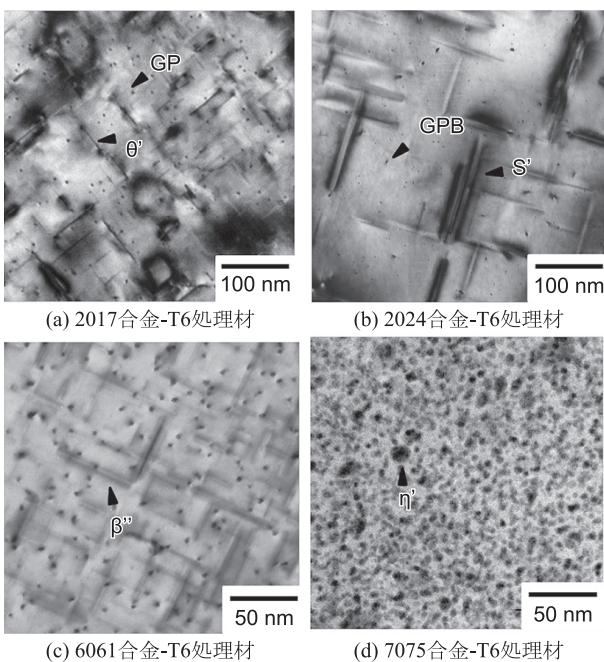


図4 熱処理型アルミニウム合金の微視的組織の例

変化(析出過程)は以下のように報告されており、

Al-Cu-Mg系合金

過飽和固溶体 → GP(1)ゾーン → GP(2)ゾーン



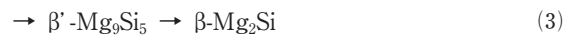
過飽和固溶体 → GPB(1)ゾーン → GPB(2)ゾーン



(ただし、Cu/Mg(重量比) > 8では(1)の反応が、Cu/Mg < 1.5では(2)の反応が、1.5 < Cu/Mg < 8では(1)と(2)の反応が同時に進行する)

Al-Mg-Si系合金

過飽和固溶体 → GPゾーン → β''-Mg₅Si₆



Al-Mg-Zn系合金

過飽和固溶体 → GPゾーン → η'-Mg₂Zn_{5-x}Al_{2+x}



過飽和固溶体 → GPゾーン → T'-(Al, Zn)₄₉Mg₃₂



(ただし、高Zn/Mg(重量比)や低温時効では(4)の反応が、低Zn/Mgや高温時効では(5)の反応が進行する)

平衡状態図に現れる安定相が最終的に形成する前に、母相と整合なGP(B)ゾーンや半整合な準安定相が、サイズや数密度を様々に変えながら順に析出する。図5に、Al-Cu二元合金の準安定状態図ならびに対応する時間-温度-相変態(Time-Temperature-Transformation: TTT)曲線を模式的に示す。例えば、Al-4%Cu合金を溶体化処理・焼入れ後に130℃で時効処理した場合には、一点鎖線で示したように時刻t₁でGP(1)ゾーンが、t₂でGP(2)ゾーンが、t₃でθ相が析出することが予測され、仮に析出相形成の促進(すなわち、操業効率の向上)を図るために200℃で時効処理しても、GP(1)ゾーンの復元(ソルバス)温度以上のために、初めからGP(2)ゾーンが析出、その分散状態が粗大で疎になってT6強度が低減してしまう。そのため、製品に求められる強度を満足するためには、時効処理で形成される微視的組織と合金強度との関係を定量的に結びつけることが不可欠であり、6章に示した強化機構の理解が重要となる。

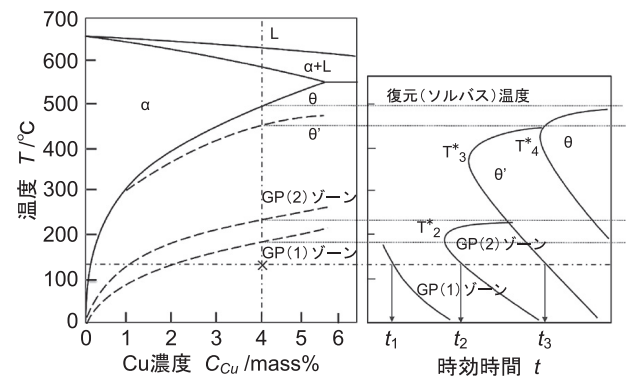


図5 Al-Cu二元合金の準安定状態図ならびに時間-温度-相変態(TTT)曲線

6. 熱処理型アルミニウム合金の 時効硬化曲線と析出強化

図6に、Al-4%Cu合金を150℃で時効処理した際の0.2%耐力の変化を示す⁶⁾。~100hまでの重時効段階では、主にGPゾーンやθ'相(GP(2)ゾーン)の析出によって強度が増加し、一方ピーク時効(T6処理材)を迎えた後はθ相、θ相の形成とともに過時効軟化する。このような強度変化は、変形を担う転位のすべり運動に対して、合金の強化機構が①過飽和に固溶した合金元素原子による固溶強化から、②周囲に整合ひずみを伴うGPゾーンによるせん断抵抗(粒子カッティング機構)、そして③半整合な析出粒子のピン止め効果による転位の張り出し抵抗(粒子バイパス(Orowan)機構)に推移することに対応しており、図7に示した両強化機構の強化量の算出式⁷⁾からも、時効時間の増加に伴って析出粒子のサイズや体積率が増加すると、 $\Delta\tau_{cut}$ が増加して次第に合金強度が増加するものの、粒子間隔も増加して $\Delta\tau_{oro}$ が減少、両者の兼ね合いでピーク強度ならびに過時効軟化が現れることがわかる(図7(c))。そのため、強化を担う析出相の種類や体積率、サイズなどを適切に制御するためには、準安定状態図や析出過程、TTT曲線などの知見を生かして、時効処理温度や時間を最適化することが不可欠となる。

7. おわりに

本稿では、各種熱処理型アルミニウム合金に関して、①工業的に行われている熱処理プロセスと状態図で示される相領域の関係、②時効時間の増加に伴う相分解過程(析出過程)と合金強度の変化、③合金組成や時効温度を最適化して析出強化を最大化する方策を中心に解説を行なった。アルミニウム合金は、環境・エネルギー、リサイクルの観点からも今後積極的な利用拡大が見込まれており、結晶粒微細化強化と析出強化を並立させた新規材料の開発も進められている⁸⁾。計算材料学を用いた熱力学的アプローチ⁹⁾も含め、これまであまり報告のない準安定状態図を整備することが、加工熱処理による組織制御ならびに特性改善への

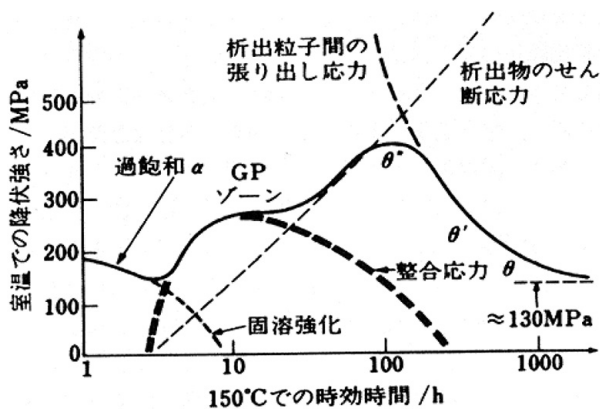
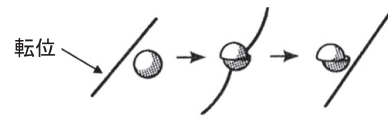


図6 Al-4%Cu合金の150℃時効に伴う0.2%耐力(降伏強さ)の変化と出現する析出相⁶⁾

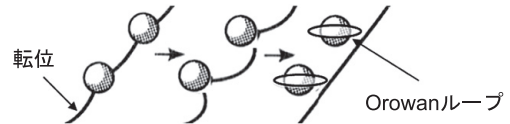


Gerold-Herberkornの式

$$\Delta\tau_{cut} = \alpha \epsilon^{3/2} V_f^{1/2} r^{1/2}$$

$\Delta\tau_{cut}$:せん断応力の増加量 α :定数(=G/√b) G:母相の剛性率 b:パーガースペクトル ϵ :弾性歪エネルギー V_f :析出相の体積率 r:粒子半径

(a) 粒子カッティング機構



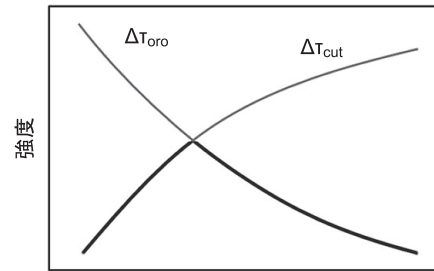
Orowan応力

$$\Delta\tau_{oro} = GbV_f^{1/2}/\sqrt{2}r = Gb/\lambda$$

$\Delta\tau_{oro}$:せん断応力の増加量 G:母相の剛性率 b:パーガースペクトル V_f :析出相の体積率 r:粒子半径 λ :粒子間隔($\lambda = \sqrt{2}/V_f r$)

*転位がフレキシブルに曲がる場合

(b) 粒子バイパス(Orowan)機構



(c) 時効硬化曲線の模式図

図7 析出相形成による合金の強化⁷⁾

のブレイクスルーになるものと期待される。アルミニウム合金のさらなる適用範囲拡大を図るべく、引き続き尽力していきたいと思っている。

参考文献

- 1) 日本アルミニウム協会標準化総合委員会:アルミニウムハンドブック(第8版),(2017),9-44,日本アルミニウム協会.
- 2) Wilm, A.: Metallurgie, 8 (1911), 223.
- 3) Brooks, C. R.: Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys, (1982), 95-137, American Society for Metals.
- 4) 吉田英雄:超々ジュラルミンと零戦 なぜ日本は世界最強のアルミニウム合金を開発できたのか?, (2020), 126, 昭栄社印刷所.
- 5) 廣澤渉一:電気加工学会誌, 56-142 (2022), 101-105.
- 6) 堀内良・金子純一・大塚正久訳:材料工学第三版,(1996), 126, 内田老鶴園.
- 7) 里達雄:アルミニウム大全,(2016), 218, 日刊工業新聞社.
- 8) 廣澤渉一・唐永鵬・堀田善治・松田健二・李昇原・寺田大将:まてりあ, 55-2 (2016), 45-52.
- 9) 廣澤渉一:ふえらむ, 24-5 (2019), 43-48.