

# 晶出第二相粒子の分布状態制御によるアルミニウム合金の力学特性改善

新居浜工業高等専門学校 環境材料工学科

講師 真中 俊明

(2019 年度 奨励研究助成 (若手研究者枠) AF-2019042-C2)

キーワード : Al-Zn-Mg-Cu 合金, 晶出第二相粒子, ステップ溶体化処理

## 1. 研究の目的と背景

カーボンニュートラルの実現に向けて、航空機、鉄道車両や自動車などの輸送機器において、より一層の二酸化炭素排出量の削減が求められている。この対策として、輸送機器の軽量化による燃費向上が進められており、構造材料として使用される金属材料の高強度・高延性化に関する研究が盛んに行われている。比強度に優れるアルミニウム合金は航空機や鉄道車両に採用されてきた実績があり、自動車パネル材への適用も期待されているが、まだ広く採用されるには至っていない。この理由の一つとして、現在用いられている冷延鋼板と比べて、アルミニウム合金はまだ強度や加工性に劣ることが挙げられる。そのため、現在実用されているアルミニウム合金を超える高強度かつ高延性なアルミニウム合金を開発できれば、従来の航空機や鉄道車両のみならず、自動車分野への適用拡大も期待でき、カーボンニュートラルの実現に大きく貢献できる。

アルミニウム合金展伸材では、化学成分、塑性加工および熱処理を組み合わせ、力学特性を制御する。代表的な高強度アルミニウム合金である Al-Zn-Mg-Cu 系合金は溶体化処理後に人工時効処理を施し、ナノメートルサイズの微細な析出物を形成させることで高強度化する。本合金系では、添加元素量を増大させると、析出物の数密度が増加し、高強度化が図れることが知られている。実用アルミニウム合金には、不純物として Fe や Si が含まれているが、これらは製造時には晶出物を形成する。これらの元素はアルミニウムに対する固溶限が小さいため、それらの第二相粒子は加工熱処理工程で分断され、粒子サイズは形成時と比べて小さくなるものの、最終熱処理後も数 $\mu$ mから 10 $\mu$ m程度の粗大な粒子として材料中に残存し、応力が負荷された場合には破壊の起点となり、延性や靱性の劣化を招く。また、合金の高強度化に寄与する元素 (Zn, Mg, Cu) も晶出物を形成するため、最終熱処理工程でこれらの元素を含む粒子を固溶させる必要がある。添加元素量の多い Al-Zn-Mg-Cu 合金では、溶体化処理後も強化に寄与する元素を含んだ晶出第二相粒子が残存していることがある<sup>1)</sup>。すなわち、晶出第二相粒子の分布状態を制御することで、アルミニウム合金の力学特性を改善する余地がまだ残されていると考える。

本研究では通常の溶体化処理後も残存する晶出第二相

粒子の分布状態を制御することで、アルミニウム合金の力学特性を改善することを目的とする。これを達成するために、ステップ溶体化処理<sup>2)</sup>を行う。ステップ溶体化処理とは最終溶体化温度まで直接昇温するのではなく、段階的に昇温していくことで、共晶融解を生じさせることなく、通常の条件よりも高温で溶体化処理を行う方法である。これにより、溶質元素量を増やし、時効硬化による強化量の増大、さらに破壊の起点となる粒子のサイズおよび量を減少させることで延性の向上を狙う。

## 2. 実験方法

### 2-1 供試材

本研究で用いた試料の化学組成を表 1 に示す。強化に寄与する元素の内、Zn 量を変化させ、Mg と Cu は同程度の量に調整されている。また、不純物元素として、Fe と Si を含んでいる。以降では、それぞれ“4.5Zn 合金”、“8Zn 合金”と呼称する。試料は厚さ 15mm の冷間圧延板材として受け入れた。まず、受け入れ材について、L-ST 面を鏡面仕上げ後に、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、第二相粒子の分布状態を観察した例を図 1 に示す。大きさの異なる白色粒子が多数観察され、それらについて、SEM に付属のエネルギー分散型 X 線分析装置により、化学組成を分析すると、図 1(b)に示すように、Al<sub>7</sub>FeCu<sub>2</sub>相、MgZn<sub>2</sub>相、Al<sub>2</sub>CuMg 相であると推定された。これらの内、MgZn<sub>2</sub>相、Al<sub>2</sub>CuMg 相について、溶体化処理により母相に固溶させることが可能であるが、それぞれ融点は 478°C、508°C と報告されている。通常 Al-Zn-Mg-Cu 系合金の溶体化処理は 480°C以下で行われる。Al 中で Mg と Zn の拡散速度は速く、MgZn<sub>2</sub>相は短時間で固溶するが、Al<sub>2</sub>CuMg 相の一部は未固溶の状態となる。高温で保持すれば、拡散速度が速くなり固溶量も増えるが、急速に高温まで昇温すると共晶融解が生じる恐れがある。本研究では、共晶融解を生じさせることなく、段階的に昇温することで溶体化温度を高めた。

表 1 用いた試料の化学組成 (mass%) .

Specimen	Si	Fe	Cu	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
4.5Zn	0.08	0.16	2.5	2.03	4.50	0.16	0.01	Bal.
8Zn	0.08	0.16	2.5	1.98	8.0	0.16	0.01	Bal.

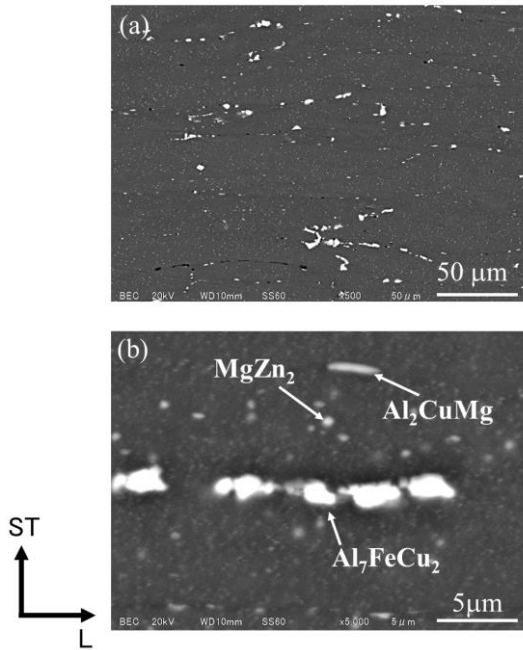


図1 4.5Zn合金受け入れ材のSEM像。  
(a):低倍率,(b):高倍率。

## 2・2 ステップ溶体化処理と人工時効条件

本研究では、受け入れ材に対して、4種類の異なる溶体化処理 (P1~P4) を施した。通常の溶体化処理として、P1: 200°C/h の昇温速度で 460°Cまで昇温し、460°Cで 2h 保持後に水冷、ステップ溶体化処理として、P2: P1+10°C/h の昇温速度で 475°Cまで昇温し、475°Cで 2h 保持後に水冷、P3: P1+10°C/h の昇温速度で 485°Cまで昇温し、485°Cで 2h 保持後に水冷、P4: P2+10°C/h の昇温速度で 485°Cまで昇温し、485°Cで 2h 保持、さらに 10°C/h の昇温速度で 495°Cまで昇温し、495°Cで 2h 保持後に水冷の4条件を実施した。なお、これらの溶体化処理は空気中で行った。これらの処理における温度と時間関係を図2に示す。

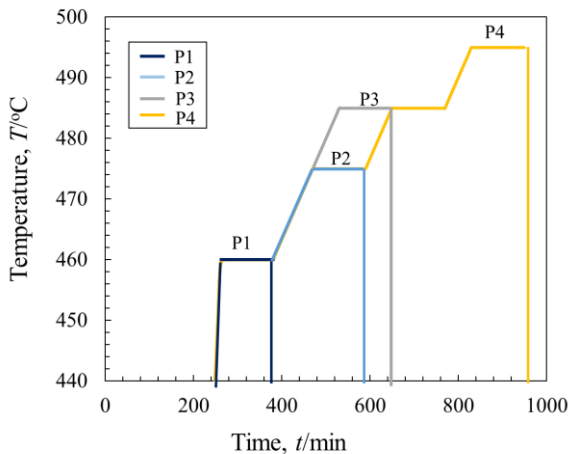


図2 本研究で行った溶体化処理工程。

各溶体化処理を施した試験片から組織観察用試験片を切り出し、L-ST面を鏡面仕上げした後に、SEMを用いて第二相粒子の観察を行った。得られたSEM像について、画像解析ソフトを用いて、観察面積に対する第二相粒子の面積率を算出した。4視野において測定を行い、その平均値を採用した。また、鏡面仕上げした試験片をケラー氏液によりエッチングを施したのちに、光学顕微鏡を用いて結晶粒の観察を行った。力学特性を評価する試験片については、溶体化処理後に130°Cで24hの人工時効処理をオイルバス中で行った。なお、室温時効を避けるために、溶体化処理後はなるべく室温に置くことなく、人工時効を行った。

## 2・3 力学特性の評価

人工時効を施した試験片について、力学特性をビッカース硬さ試験と引張試験により評価した。ビッカース硬さ試験では、L-ST面を鏡面仕上げとして測定面とした。荷重4.9N、保持時間10sの条件で各試料について7点の測定を行った。そして、最大・最小を除いた5点の平均値を測定値とした。引張試験は、平行部寸法がw3×L12×t1mmの平滑引張試験片を切り出し、試験片表面を#800まで乾式研磨を行った。そして、実験室大気中室温でひずみ速度 $1.39 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ の条件で引張試験を行った。各条件について、3本の試験を行い、破断伸びが最小となったものを除いた2本について、引張強さと破断伸びの平均値を採用した。また、引張試験後の破面はSEMを用いて観察し、破壊形態を調べた。

## 3. 実験結果および考察

図3に各溶体化処理を施した試験片の表面SEM像を示す。両合金ともに白色粒子が観察されるが、最終溶体化温度が高くなるにつれて、その数は減少する傾向にある。しかしながら、粗大な白色粒子は最も溶体化温度が高いP4においても残存している。これらの粒子は、 $\text{Al}_7\text{FeCu}_2$ 相と推定される。また、共晶融解が生じた形跡はいずれの条件でも観察されなかった。両合金ともに図4にはエッチングを施して光学顕微鏡で観察した結晶粒組織を示す。両合金ともに、溶体化温度が最も低いP1の処理においても、再結晶した組織となっていることがわかる。図中の黒い点は、第二相粒子がエッチングにより脱落してできた穴であり、図3のSEM像と同様に溶体化処理温度が高くなるにつれて、その数は減少している。図5にはこれらの画像から算出した第二相粒子の面積率と平均結晶粒径を示す。両合金ともに、P1が最も次第に相粒子の面積率が多く、溶体化処理温度が高くなるにつれて、面積率は低下していく傾向にあることがわかる。一方で、結晶粒径は溶体化処理温度が高くなるにつれて、粗大化していくことがわかる。これは到達温度が高いほど、再結晶後の粒成長が進んだためと考えられる。以上のことから、本研究で適用したステップ溶体化処理により、未固溶の第二相粒子の量を減少させることができたが、結晶粒径は粗大化していくことがなかった。ここで、合金元素添加量に着目すると、4.5Zn合

金の方が、ステップ溶体化処理により、より効率的に第二相粒子が減少しており、さらに結晶粒径も小さくなっている。Znの添加量がCuやMgの固溶限には大きな影響を与えないという報告<sup>3)</sup>があるため、これは均質化処理、熱間加工、冷間圧延などの試料受領前の製造プロセスの違い、本研究の範囲では明らかにできなかった。

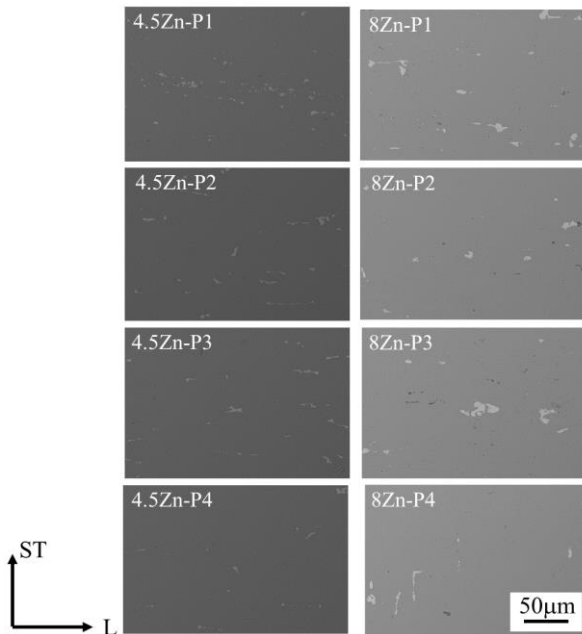


図3 各溶体化処理を施した試験片のSEM像。

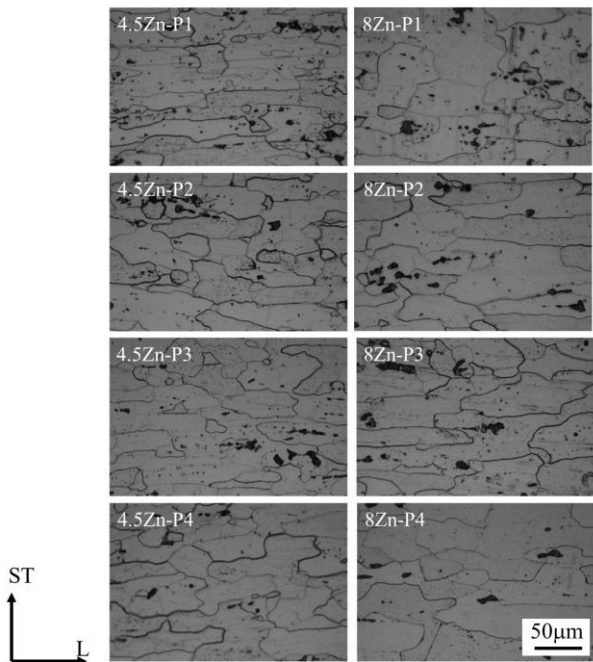


図4 各溶体化処理を施した試験片の光学顕微鏡組織。

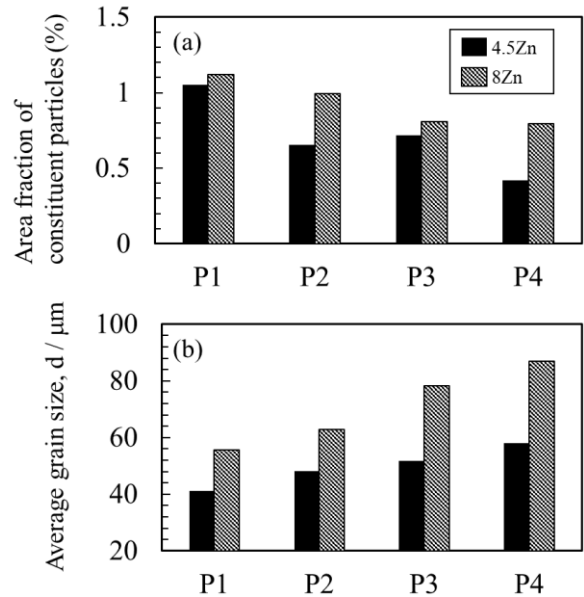


図5 各溶体化処理を施した試験片の第二相粒子の面積率(a)と平均結晶粒径(b)。

図6には溶体化処理後に人工時効を施した試験片の力学特性を示す。まず、ビッカース硬さを見ると、溶体化処理条件によらず、Zn量の多い8Zn合金の方が、硬さが高くなっていることがわかる。これは、溶体化処理時にZnを含む粒子は容易に固溶し、その後の時効処理過程で微細な析出物が高密度に析出したためであると考えられる。4.5Zn合金について、溶体化処理条件の影響を見ると、わずかながら溶体化処理温度が高くなるにつれて、硬さが上がる傾向があることがわかる。8Zn合金についても、同様である。次に、引張強さに注目すると、P1の引張強さ465MPaに対して、P4では503MPaまで増加しており、約40MPaの高強度化が達成された。一方で、8Zn合金では、P1の引張強さ602MPaに対して、P4では620MPaまで増加し、約20MPaの高強度化が達成された。最大到達強度は8Zn合金の方が高いものの、強度の増加量はZn量の少ない4.5Zn合金の方が大きくなることがわかった。

次に、破断伸びについて見ると、4.5Zn合金ではP1の破断伸びが14.4%であるのに対して、P4で15.2%を示しており、強度が向上しているにもかかわらず、延性が低下していない点が注目される。これに対して、8Zn合金では、P1の破断伸びが12.4%であるのに対して、P4では10.4%に低下している。この破断伸びの違いを調べるために、破面をSEMで観察した結果を図7に示す。溶体化処理P1では、両合金ともに破面は全面ディンプルで覆われており、延性的な破壊であったことがわかる。一方で、P4の溶体化処理では、4.5Zn合金ではディンプル形成型の延性破面であったのに対して、8Zn合金では一部粒界割れが混在した破面となっていた。

ステップ溶体化処理を適用することで、4.5Zn合金では最大約40MPaの高強度化しながら、延性は維持された。

一方で、8Zn 合金では強化量は約 20MPa に留まり、延性は低下した。これらの要因を考える。まず、強度上昇量が 4.5Zn 合金の方が大きかったのは、溶体化処理温度を上げて固溶させた Cu が人工時効時の析出物の生成を促進したためと推察される。渡邊ら<sup>4)</sup>は Al-Zn-Mg 合金の析出におよぼす添加元素の影響を調査し、Cu 添加した合金では時効後の析出物の数密度が増加することを透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により示している。8Zn 合金では、溶質元素量が多いため、時効時の析出物の生成量が多く、Cu の固溶量が増えても、析出物の生成を促進する効果が小さかったものと推察される。破断伸びが維持されたのは、4.5Zn 合金ではステップ溶体化処理により、破壊の起点となる第二相粒子が少なくなったためと考える。8Zn 合金では、元々の強度が 4.5Zn 合金よりも高く、さらにステップ溶体化処理により結晶粒径が粗大化したことにより、粒界への応力集中により、粒界破壊が誘起され、結果として低延性となったものと考えられる。これらを検証するためには、時効材や破断後の試験片の TEM 観察が必要である。

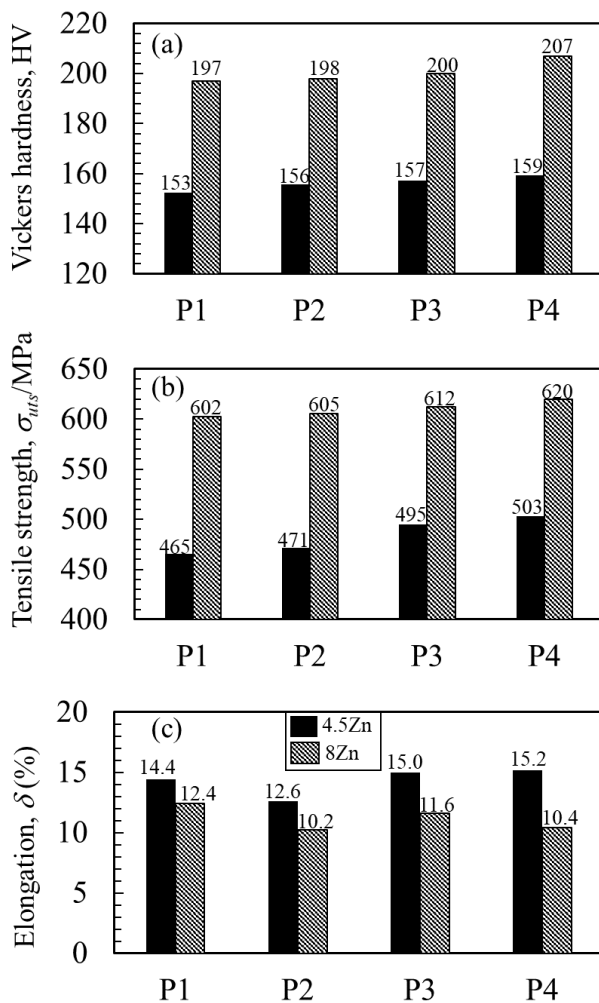


図 6 人工時効を施した試験片の力学特性。  
(a): ピッカース硬さ, (b): 引張強さ, (c): 破断伸び。

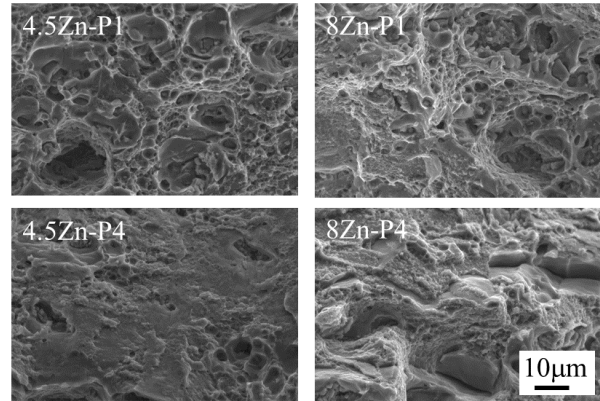


図 7 人工時効を施した試験片の破面。

本研究では、受け入れ材に対して、ステップ溶体化処理を施すことで、Al-Zn-Mg-Cu 合金の力学特性を改善することが可能であることを示した。しかしながら、今回の実験条件では、熱処理に要する時間が通常の条件と比べて、非常に長くなってしまっている。より短時間で第二相粒子を固溶させることのできる手法の開発が必要である。例えば、ステップ溶体化処理の前に、塑性加工により、あらかじめ第二相粒子をより微細化しておけば、保持時間の短縮化が可能であるものと期待される。

#### 4. 結言

本研究では、Al-Zn-Mg-Cu 合金に対して、ステップ溶体化処理を適用し、組織や力学特性への影響を調査し、以下の結果を得た。

- (1) ステップ溶体化処理によって、共晶融解を生じさせることなく、残存する第二相粒子の量を減少させることができた。
- (2) 溶体化処理温度が高くなるにつれて、結晶粒径は粗大化し、8Zn 合金では粒界割れが誘起された。
- (3) 4.5Zn 合金では、最大約 40MPa の高強度化を達成しながら、延性を維持することができた。

#### 謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団 2019 年度奨励研究助成の下で行われたものであり、ここに深く謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) D.K.Xu, P.A.Rometsch, N.Birbilis : Materials Science and Engineering A, **534** (2012), 234-233.
- 2) K.Chen, H.Liu, Z.Zhang, S.Li, R.I.Todd : Journal of Materials Processing Technology, **142** (2003), 190-196.
- 3) 岩村信吾, 箕田正, 吉田英雄 : 軽金属, **60** (2010), 75-80.
- 4) 渡邊克己, 松田健二, 吉田朋夫, 村上哲, 池野進 : 軽金属, **64** (2014), 413-417.