Al–Cu–Mg 合金と Al–Zn–Mg–Cu 合金の粒界破壊に及ぼす Zr 添加の影響

大手 里奈¹・吉岡 浩司²・上杉 徳照^{3*}・瀧川 順庸³・東 健司³

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 69, No. 4 (2019), 235–241

© 2019 The Japan Institute of Light Metals

Effects of Zr-addition on intergranular fracture of Al–Cu–Mg and Al–Zn–Mg–Cu alloys

Rina OHTE¹, Koji YOSHIOKA², Tokuteru UESUGI^{3*}, Yorinobu TAKIGAWA³ and Kenji HIGASHI³

Effects of Zr addition on the intergranular fracture of Al–Cu–Mg and Al–Zn–Mg–Cu alloys were investigated. The alloys were Al–4.6 mass%Cu–1.5 mass%Mg (–0.17 mass%Zr) and Al–7.5 mass%Zn–2.9 mass%Mg–2.0 mass%Cu (–0.2 mass%Zr). All alloys were synthesized using high-purity aluminum with more than 99.999 mass%. The grain size and hardness of each alloy were made consistent by annealing and further aging treatment, respectively. It was revealed that the Zr addition suppresses intergranular fracture and improves the ductility under the condition that the grain size and hardness are the same. These effects of Zr addition appeared near the transition region from transgranular fracture to intergranular fracture. The first-principles calculation results indicated that Zr is the only element which segregates to the grain boundary and strengthens the grain boundary among alloying elements of Zn, Mg, Cu, and Zr in aluminum.

(Received November 14, 2018 Accepted January 23, 2019)

Keywords: Al–Cu–Mg alloy; Al–Zn–Mg–Cu alloy; intergranular fracture; Zr addition; first-principles calculation

1. 緒 言

高強度アルミニウム合金は、強度は高い反面、延性が低く、実用上問題になることがある。その原因の一つは、これらの合金では粒界破壊を生じやすいためであり、粒界破壊を抑制することが延性改善の重要な方法の一つとなる¹⁾。高強度アルミニウム合金の多くは、時効硬化型アルミニウム合金である。その中でも Al–Cu–Mg 合金と Al–Zn–Mg–Cu 合金は超ジュラルミン、超々ジュラルミンとして知られており、航空機などに用いられている。しかし、どちらの合金においても最高強度を与える時効条件において粒界破壊が生じ、延性が大きく低下することが問題となっている^{1), 2)}。

アルミニウム合金の延性は様々な因子の影響を受けて変化する。一般的に、強度が増加すると延性は低下する傾向にある。また、固溶していない Fe, Si 等の不純物元素が第二相粒子を生成し、破壊の起点となることから延性が低下する^{3)–6)}。さらに、結晶粒径が大きい場合、すべり帯から粒界への応力集中が大きくなるために粒界破壊が生じやすく、延性が低下すると言われている⁷⁾。これらの因子に加え、時

効硬化型合金においては、粒界に沿って析出する時効析出物のサイズや数が増大すると、粒界破壊が生じやすくなる^{8), 9)}。粒界析出物のサイズや数は時効条件によって変化し、時効硬化が進むと粒界破壊の割合が増加する。ただし、Al–Zn–Mg 系合金については、ピーク時効に達する以前に粒界破壊が観察されている¹⁰⁾。そのため、時効硬化型合金の粒界破壊が起こる条件については、不純物元素や結晶粒径以外に、時効条件についても考慮する必要がある。

粒界破壊を抑制する方法として、添加元素による結晶粒径の微細化^{11)–15)}や、加工熱処理による粒界析出物形態の制御^{1), 16)}がある。最も有効な方法は結晶粒径の微細化である。特に Zr, Cr, Mn といった遷移金属を添加すると、加工後の再結晶粒が微細化され、粒界破壊が抑制される^{11)–15)}。そのため、時効硬化型合金の JIS 規格成分内にも Zr, Cr, Mn は添加元素として含まれている。アルミニウムに Zr, Cr, Mn を添加すると、結晶粒が微細化されるだけでなく^{11)–15), 18)–22)}、時効硬化型合金では Zr, Cr, Mn の添加によって、高温時効硬化におけるピーク時効までの時間が遅滞し、Zr, Cr, Mn を溶体化温度での固溶限以上に添加した場合には、極大硬度値の

¹ 大阪府立大学大学院工学研究科 大学院生 (堺市) Graduate Student, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University (Sakai-shi, Osaka)

² 大阪府立大学大学院工学研究科 大学院生 (堺市) [現在: 三菱重工業株式会社] Graduate Student, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University (Sakai-shi, Osaka) [Present: Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.]

³ 大阪府立大学大学院工学研究科 (〒599–8531 大阪府堺市中区学園町 1–1) Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University (1–1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai-shi, Osaka 599–8531)

* 責任著者 E-mail: uesugi@mtr.osakafu-u.ac.jp

減少も見られる^{18), 19), 23), 24)}。これらの効果に加え, ZrやCrは, アルミニウム中において粒界偏析し, かつアルミニウムの粒界を強化することが, 第一原理計算により報告されている¹⁷⁾。

十分な加工熱処理を経ない製品があるため, 工業的には, 結晶粒が粗大な場合においても粒界破壊を抑制できることが重要である。第一原理計算の予測通りに, ZrやCrに粒界強化の効果があれば, 結晶粒径微細化に依存しない粒界破壊抑制手法の確立が可能となる。本研究では, 結晶粒が粗大な時効硬化型合金の粒界破壊を抑制する手法の確立に先駆け, まずはZrの粒界強化効果について検討した。

以上より本研究では, 粗大粒であるAl-Cu-Mg合金とAl-Zn-Mg-Cu合金の粒界破壊と延性に及ぼすZrの影響を明らかにする。本研究では, 不純物元素の影響を排除するため, 各不純物元素を1mass ppm以下にしたアルミニウム合金を用いた。また, 延性は結晶粒径と硬さに影響を受けることから, Zr添加合金とZr無添加合金の結晶粒径と硬さが同一になるよう, 加工熱処理条件を調整して評価を行った。

2. 実験方法

本研究では, 高純度アルミニウム地金(純度99.999mass%以上)で作製したAl-Cu-Mg合金と, Zrを添加したAl-Cu-Mg-Zr合金, そしてAl-Zn-Mg-Cu合金と, Zrを添加したAl-Zn-Mg-Cu-Zr合金の casting材を用いた。各合金の化学組成をTable 1に示す。

各合金の casting材に均質化処理, 圧延, 溶体化処理, 時効処理を施した。均質化処理と溶体化処理の各熱処理温度を決定する上で, 共晶融解の温度を確認するために示差走査熱量測定(DSC)を行った。加熱速度は4.1 K/minとした。均質化処理条件として, Al-Cu-Mg合金とAl-Cu-Mg-Zr合金には大気炉を用い, 500°Cまで12hかけて昇温した後に32h保持して水冷した。Al-Zn-Mg-Cu合金とAl-Zn-Mg-Cu-Zr合金の均質化処理条件には, 真空炉を用い, Al-Zn-Mg-Cu合金は465°Cまで12hかけて昇温した後に36h保持して水冷し, Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金は465°Cまで12hかけて昇温した後に135h保持して炉冷した。圧延条件として, Al-Cu-Mg合金には冷間圧延(圧下率: 90%)を施し, 圧延過程で生じる粗熱は冷却しなかった。その他の合金には温間圧延(圧下率: 80%, 280°C)を施した。いずれの合金でも圧延後の板厚は1.6mmであり, その後, 機械研磨で板厚を1.5mmに揃えた。

圧延後はソルトバスを用いて溶体化処理を行い, 氷水で急冷後ただちにオイルバスを用いて時効処理を行った。時効温度はAl-Cu-Mg合金とAl-Cu-Mg-Zr合金においては190°C, Al-Zn-Mg-Cu合金とAl-Zn-Mg-Cu-Zr合金においては120°C

とした。

時効処理後の硬さはビッカース硬さ試験によって測定した。試験条件は, 荷重500g, 荷重保持時間10sとした。後方散乱電子回折(SEM-EBSD)による組織観察を行った。一部の試料については, 粒界析出物の分析のために, 透過型電子顕微鏡(TEM)およびエネルギー分散X線分光(TEM-EDS)による観察ならびに組成分析を行った。TEM観察試料は機械研磨にて鏡面に仕上げた後, 硝酸とメタノールを1:4の体積割合で混合した電解液にて, ツインジェット電解研磨により作製した。電解条件は電圧10V, 電解液温度は-30°Cであった。

引張試験は大気中で温度25°C, ひずみ速度 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ にて行った。引張試験片形状は, 平行部の幅が6.0mm, 厚みが1.5mm, 長さが15mmの肩付き試験片を用いた。引張試験後, 破断面を走査型電子顕微鏡(FE-SEM)により観察した。破断伸びについては, JIS Z2241金属材料引張試験方法の破断伸びの測定法に従い, 引張試験後の試験片を突き合わせて測定したが, 応力-ひずみ曲線のひずみは, 引張試験機のクロスヘッド変位量から算出した。

3. 実験結果

3.1 熱処理温度

Fig. 1にAl-Cu-Mg-Zr合金とAl-Zn-Mg-Cu-Zr合金それぞれの casting材のDSC結果を示す。Al-Cu-Mg-Zr合金では505°Cで, Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金では475°Cで大きな吸熱ピークが見られた。このピークは, Al-Cu-Mg-Zr合金については, 次式のように三元共晶²⁵⁾が融解することによる吸熱反応を示している。

Fig. 1 The DSC curves of as cast Al-Cu-Mg-Zr alloy and as cast Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy.

Table 1 Chemical composition of alloys.

Alloys	Al	Cu	Mg	Zn	Zr	Si	Fe	Mn	Cr	Ti
	(mass%)					(mass ppm)				
Al-Cu-Mg	Bal.	4.6	1.5	0.0001	0.0001	1	1	1	<1	<1
Al-Cu-Mg-Zr	Bal.	4.6	1.5	0.0003	0.17	2	2	<1	<1	<1
Al-Zn-Mg-Cu	Bal.	2.0	2.9	7.5	<0.0001	1	1	1	<1	<1
Al-Zn-Mg-Cu-Zr	Bal.	1.9	2.8	7.3	0.2	1	1	1	<1	<1

Fig. 2 EBSD maps of Al-Cu-Mg alloys after annealing at 500°C for (a) 30 s, (b) 1 min and (c) 30 min.

Fig. 3 EBSD maps of Al-Cu-Mg-Zr alloys after annealing at 500°C for (a) 1 d, (b) 5 d and (c) 15 d.

Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金におけるピークは、次式のように四元共晶²⁶⁾が融解することによる吸熱反応を示している。

融解温度は各試料の熱処理温度の上限となる。Zrの過飽和固溶量をできる限り多くするため、本研究における均質化処理と溶体化処理の各熱処理温度は、Al-Cu-Mg 合金と Al-Cu-Mg-Zr 合金については 500°C、Al-Zn-Mg-Cu 合金と Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金については 465°C とした。

3.2 結晶粒径

各合金に対して、均質化処理と圧延加工を施した後、Zrの有無にかかわらず各合金の結晶粒径を同一にするために、様々な熱処理時間で溶体化処理を施した。溶体化処理後のSEM-EBSDマップをFig. 2～Fig. 5に示す。方位差が15°以上の粒界を大角粒界とした。Fig. 2, Fig. 4より、Zr無添加のAl-Cu-Mg 合金と Al-Zn-Mg-Cu 合金において、短時間の溶体化処理により再結晶が完了し、急速に粒成長が生じていることがわかる。一方で、Fig. 3, Fig. 5に示したように、Zrを添加することにより、Al-Cu-Mg-Zr 合金、Al-Zn-Mg-Cu 合金ともに粒成長が抑制されていたFig. 2(a), Fig. 3(c)に示したように、Al-Cu-Mg 合金において結晶粒径が $100 \pm 37 \mu\text{m}$ 、Al-Cu-Mg-Zr 合金において結晶粒径が $95 \pm 36 \mu\text{m}$ の等軸粒組織が得られ、2合金の結晶粒径をほぼ同一にすることができた。Fig. 4(b), Fig. 5(c)に示したように、Al-Zn-Mg-Cu 合金において結晶粒径が $41 \pm 16 \mu\text{m}$ 、Al-Zn-Mg-Cu-Zr 合金においては結晶粒径が $39 \pm 14 \mu\text{m}$ の等軸粒組織が得られ、こちらの2合金においても結晶粒径をほぼ同一にすることができた。以上より、時効処理および引張試験に供する、各合金で同一の結晶粒径を得るための溶体化処理条件を、Al-Cu-Mg 合

Fig. 4 EBSD maps of Al-Zn-Mg-Cu alloys after annealing at 465°C for (a) 10 s, (b) 13 s and (c) 30 s.

Fig. 5 EBSD images of Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys after annealing at 465°C for (a) 1 d, (b) 3 d, (c) 9 d.

Fig. 6 Age-hardening curves of Al-Cu-Mg and Al-Cu-Mg-Zr alloys aged at 190°C.

Fig. 7 Age-hardening curves of Al-Zn-Mg-Cu and Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys aged at 120°C.

金では500°C-30s, Al-Cu-Mg-Zr合金では500°C-15d, Al-Zn-Mg-Cu合金では465°C-13s, Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金では465°C-9dとした。

3.3 時効処理条件

結晶粒径を同一にした各合金の時効処理後のビッカース硬さ試験の結果を, Fig. 6, Fig. 7に示す。Al-Cu-Mg合金とAl-Zn-Mg-Cu合金のいずれでも, 時効後の硬さはZr添加の影響を受けていなかった。ただし, Fig. 6のAl-Cu-Mg合金とAl-Cu-Mg-Zr合金のピーク時効を比較すると, ピーク時効までの時効時間がAl-Cu-Mg合金では7hであるのに対して, Al-Cu-Mg-Zr合金では8hであった。そのため, Al-Cu-Mg合金とAl-Cu-Mg-Zr合金のピーク時効(7hもしくは8h)および, 1h, 2h, 4hの時効時間で引張特性を比較した。Al-Zn-Mg-Cu合金では亜時効材で粒界破壊が見られることから¹⁰⁾, Al-Zn-Mg-Cu合金とAl-Zn-Mg-Cu-Zr合金について時効時間が5min, 1h, 2h, 24hの亜時効条件で引張特性を評価した。

3.4 引張特性

3.4.1 Al-Cu-Mg合金

同一の結晶粒径と硬さを有していることが確認できたAl-Cu-Mg合金とAl-Cu-Mg-Zr合金において, 種々の時効処理後に引張試験を行った。Fig. 8に応力-ひずみ曲線, Fig. 9に代表的な引張破面写真を示す。溶体化まま材と1hの時効処理材において, 両合金とも全面で粒内破壊であった。しかし, Al-Cu-Mg合金では, 2h以上の時効処理材において一部で粒界破壊が見られ, ピーク時効である7hの時効処理材において全面が粒界破壊であった。一方で, Al-Cu-Mg-Zr合金

Fig. 8 Nominal stress-nominal strain curves of Al-Cu-Mg and Al-Cu-Mg-Zr alloys.

については, 2hの時効処理材において粒界破壊は起こらず, 全面が粒内破壊であった。粒界破壊が起きたのは4h以上の時効処理材においてであり, ピーク時効である8hの時効処理材においても粒界破壊が全面で起こることはなく, 一部で粒界破壊が見られた。以上のことから, 同一の結晶粒径と硬さの条件であっても, Zr添加によって粒界破壊は抑制されることが明らかとなった。

以下に, 引張試験後に試験片を突き合わせて測定した破断伸びに基づき, 時効時間および引張強度と伸びの関係について議論する。Fig. 10に時効時間と伸びの関係, および破面形態の違いを示す。破面形態については, 全面が粒内破壊であったものと粒界破壊が一部で見られたものを粒界破壊と区別して表記した。Zr添加の有無にかかわらず, 粒界破壊が一部でも起こると, 延性は大きく低下していた。Al-Cu-Mg合金が粒内破壊となる時効条件においては, Zrの添加による大きな伸びの向上は見られなかった。その一方で, Zr添加によって粒界破壊が抑制された2hの時効処理材については, Zr添加によって伸びが8%向上していた。

Fig. 11に引張強度と伸びの関係, および破面形態の違いを示す。破面形態の区別は, Fig. 10と同様である。時効硬化による引張強度の上昇に伴い, 粒内破壊から一部でも粒界破壊に遷移すると, 延性は大きく低下していた。Al-Cu-Mg合金において粒内破壊から一部でも粒界破壊へ遷移するときの引張強度は420MPa付近であったが, Al-Cu-Mg-Zr合金においては460MPa付近まで上昇していた。Zr添加が粒内破壊から

Fig. 10 Relationship between elongation and aging time of Al-Cu-Mg and Al-Cu-Mg-Zr alloys with different fracture surfaces.

Fig. 9 SEM images of fracture surfaces of Al-Cu-Mg and Al-Cu-Mg-Zr alloys.

粒界破壊へ遷移する引張強度を向上させることが明らかとなった。

以上の結果から、Zr添加による粒界破壊の抑制と延性向上の効果は、結晶粒径と硬さが同一であっても発現し、特に、Al-Cu-Mg合金が粒内破壊から粒界破壊に遷移する引張強度付近で最大限に発現することが明らかとなった。

3.4.2 Al-Zn-Mg-Cu合金

Al-Zn-Mg-Cu合金とAl-Zn-Mg-Cu-Zr合金についても種々の時効処理後に引張試験を行った。Fig. 12に応力-ひず

Fig. 11 Relationship between elongation and ultimate tensile strength of Al-Cu-Mg and Al-Cu-Mg-Zr alloys with different fracture surfaces.

Fig. 12 Nominal stress-nominal strain curves of Al-Zn-Mg-Cu and Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys.

み曲線、Fig. 13に代表的な引張破面の組織写真を示す。

溶体化まま材において、両合金ともに全面が粒内破壊であった。Al-Zn-Mg-Cu合金については、5 minの時効処理材において一部で粒界破壊が見られ、24 hの時効処理材において全面が粒界破壊であった。一方で、Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金については、5 minの時効処理材において粒界破壊は生じず、全面が粒内破壊であった。粒界破壊が起きたのは1 h以上の時効処理材においてであり、24 hの時効処理材においても粒界破壊が全面で起こることはなく、一部では粒内破壊が見られた。以上のことから、Al-Zn-Mg-Cu合金においても、同一の結晶粒径と硬さの条件で、Zr添加によって粒界破壊は抑制されることが明らかとなった。

以下に、引張試験後に試験片を突き合わせて測定した破断伸びに基づき、時効時間および引張強度と伸びの関係について議論する。Fig. 14に時効時間と伸び、および破面形態の関係を示す。破面形態については、全面が粒内破壊であったものと粒界破壊が一部でも見られたものを粒界破壊と区別して表記した。Zrの添加の有無にかかわらず、粒界破壊が一部でも起こると、延性は大きく低下していた。また、Al-Zn-Mg-Cu合金が全面で粒内破壊となる時効条件においては、Zr添加による大きな伸びの向上は見られなかった。その一方、Zrの添加によって粒界破壊が抑制された5 minの時効処理材については、Al-Zn-Mg-Cu合金と比べ、伸びが6%向上していた。

Fig. 15に引張強度と伸びの関係、および破面形態の違い

Fig. 14 Relationship between elongation and aging time of Al-Zn-Mg-Cu and Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys with different fracture surfaces.

Alloys	As solution	Aging time			
		5 min	1 h	2 h	24 h
Al-Zn-Mg-Cu					
Al-Zn-Mg-Cu-Zr					

Fig. 13 SEM images of fracture surfaces of Al-Zn-Mg-Cu and Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys.

を示す。時効硬化による引張強度の上昇に伴い、粒内破壊から一部でも粒界破壊に遷移すると、延性は大きく低下していた。Al-Zn-Mg-Cu合金において粒内破壊から一部でも粒界破壊へ遷移するときの引張強度は500MPa付近であったが、Al-Zn-Mg-Cu-Zr合金においては570MPa付近まで上昇しており、Zrの添加が粒内破壊から粒界破壊へ遷移する引張強度を向上させることが明らかとなった。

以上の結果から、Zr添加による粒界破壊の抑制と延性向上の効果は、結晶粒径と硬さが同一であっても発現し、特に、Al-Zn-Mg-Cu合金が粒内破壊から粒界破壊に遷移する引張強度付近で最大限に発現することが明らかとなった。

4. 考 察

Zrの添加により粒界破壊が抑制され、延性が向上した原因について考察を行う。結晶粒径と硬さが同一であることから、本研究では、Zrの粒界析出物への影響とZrの粒界偏析による影響を考察した。

4.1 Zrの粒界析出物への影響

Fig. 16に120°C・5minの時効処理後のAl-Zn-Mg-Cu合金とAl-Zn-Mg-Cu-Zr合金のTEM像を示す。粒界上の析出物は、EDS分析結果からMgZn₂と推定された。析出物の長軸方向の直径は、Al-Zn-Mg-Cu合金とAl-Zn-Mg-Cu-Zr合金それぞれ、142±9nm, 145±16nmであり、Zrの添加によって粒界析出物のサイズに変化は見られなかった。また、Fig. 6,

Fig. 15 Relationship between elongation and ultimate tensile strength of Al-Zn-Mg-Cu and Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloys with different fracture surfaces.

Fig. 7で示したように、Zrの添加は時効硬化曲線に大きく影響しなかったことから、他の時効条件や、Al-Cu-Mg合金とAl-Cu-Mg-Zr合金についても、Zrの添加は粒界析出物のサイズに影響しないと考えられる。

4.2 Zrの粒界偏析による影響

アルミニウムにおける合金元素の粒界偏析と粒界強化・脆化効果はこれまで、主に第一原理計算によって研究されてきた。Razumovskiyらはアルミニウム中のB, Si, P, Cr, Ni, Zr, MgについてΣ5(210)[100]粒界での粒界偏析エネルギーと粒界強化・脆化エネルギーを算出しており、ZrとMgはいずれも粒界偏析しやすく、Zrは粒界強化の効果があるが、Mgについては、粒界強化の効果は非常に小さいと報告している¹⁷⁾。ただし、RazumovskiyらはAl-Cu-Mg-Zr合金とAl-Zn-Mg-Cu-Zr合金を構成する重要元素であるZnとCuについては調査しておらず、これらの影響は不明である。一方で著者らはΣ11(113)[110]粒界についてMg, Na, Ca, K, Srの粒界偏析エネルギーと粒界強化・脆化エネルギーを算出しており、Mgは粒界偏析しやすいが、粒界脆化元素であると報告している²⁷⁾。Liuらは著者らと同じくΣ11(113)[110]粒界においてのMgは粒界を脆化させると報告している²⁸⁾。Mgの粒界強化・脆化効果は粒界構造に依存して弱い粒界強化か粒界脆化に変化しており、Zrにおいても同様の粒界構造依存性を示す可能性がある。そこで、Razumovskiyらによって報告されているΣ5(210)[100]粒界とは異なるΣ11(113)[110]粒界でのZrの粒界偏析エネルギーと粒界強化・脆化エネルギーを算出した。また、Razumovskiyらが対象としなかったZnとCuについても計算を行った。

第一原理計算に用いたΣ11(113)[110]粒界は既報²⁷⁾と同じスーパーセルモデルを用いた。第一原理計算に

Fig. 16 TEM images of (a) Al-Zn-Mg-Cu alloy and (b) Al-Zn-Mg-Cu-Zr alloy aged at 120°C for 5 min.

Table 2 The grain boundary segregation energies, ΔE_b , and surface segregation energies, ΔE_s , of solute X (X =Mg, Zn, Cu, and Zr) in aluminum Σ11(113)[110] and Σ5(210)[100] tilt grain boundaries. The embrittlement potency, $\Delta E_b - \Delta E_s$, is also listed.

Grain boundary	Solute X	ΔE_b (kJ/mol)	ΔE_s (kJ/mol)	$\Delta E_b - \Delta E_s$ (kJ/mol)
Σ11(113)[110]	Mg	$-6^{27)}, -6^{28)}$	$-19^{27)}, -18^{28)}$	$13^{27)}, 12^{28)}$
	Zn	$4^\dagger$	$-13^\dagger$	$17^\dagger$
	Cu	$14^\dagger$	$-3^\dagger$	$17^\dagger$
	Zr	$-17^\dagger$	$112^\dagger$	$-128^\dagger$
Σ5(210)[100]	Mg	$-37^{17)}$	$-21^{17)}$	$-15^{17)}$
	Zr	$-30^{17)}$	$134^{17)}$	$-164^{17)}$

[†]This work

は Cambridge Serial Total-Energy Package (CASTEP) を用い、擬ポテンシャルには既報²⁷⁾と同じくウルトラソフト型ポテンシャル、平面波基底の打ち切りエネルギーは $5.61 \times 10^{-17} \text{ J}$ (350 eV) とした。

Table 2に第一原理計算で得られた粒界偏析エネルギー ΔE_b 、表面偏析エネルギー ΔE_s 、粒界強化・脆化エネルギー $\Delta E_b - \Delta E_s$ を示す。粒界偏析エネルギーは負の値であれば溶質原子は粒内よりも粒界で安定であり、粒界偏析が起こり粒界エネルギーを下げることになる。粒界強化・脆化エネルギーは粒界偏析エネルギーと表面偏析エネルギーの差分である。粒界強化・脆化エネルギーが正の値、つまり表面偏析エネルギーが粒界偏析エネルギーよりも負に大きく、溶質原子が粒界よりも表面の方が安定な時は粒界脆化元素として働く²⁹⁾。逆に粒界強化・脆化エネルギーが負の値であれば粒界強化元素として働く²⁹⁾。Al-Cu-Mg-Zr合金とAl-Zn-Mg-Cu-Zr合金を構成する合金元素の中でZnとCuは、本計算結果において粒界偏析エネルギーが正の値であり、粒界偏析が起こらない。また、粒界偏析の可否にかかわらず、粒界強化・脆化エネルギーは正の値であるため、粒界脆化元素として働く。一方で、MgとZrは粒界偏析エネルギーが負の値であり、粒界偏析が起こる。しかし、Mgは $\Sigma 11$ (113) [110] 粒界において粒界脆化元素として働くので、粒界強化の寄与は考えられない。Zrは $\Sigma 11$ (113) [110] 粒界と $\Sigma 5$ (210) [100] 粒界のいずれでも粒界強化・脆化エネルギーは負に大きく、粒界強化元素として働くことがわかった。

本研究で調査したAl-Cu-Mg-Zr合金とAl-Zn-Mg-Cu-Zr合金を構成する合金元素の中で唯一、Zrは粒界偏析が起こり、かつ粒界強化の効果が得られる元素であった。本計算結果は、Zrの添加により粒界破壊が抑制され、延性が向上した原因はZrの粒界偏析とその粒界強化の効果であることを示している。今後は、原子分解能を有した元素分析手法でZrの粒界偏析を検証することが課題であると思われる。

5. 結 言

時効硬化型合金であるAl-Cu-Mg合金とAl-Zn-Mg-Cu合金の粒界破壊に及ぼすZrの影響を明らかにするために、Zrを添加した合金と添加していない合金の結晶粒径と硬さを同一にした高純度の試料を作製し、粒界破壊挙動と延性に及ぼす影響を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) Zrを添加すると、Al-Cu-Mg合金、Al-Zn-Mg-Cu合金ともに粒成長が抑制された。Al-Cu-Mg合金とAl-Zn-Mg-Cu合金のいずれでも、Zrの添加は時効硬化曲線に影響せず、Al-Zn-Mg-Cu合金の粒界上の析出物サイズにも影響しなかった。ただし、Al-Cu-Mg合金については、Zrの添加によりピーク時効が1h遅滞した。以上のことを注意して、Zrの添加の有無にかかわらず、結晶粒径と硬さを同一にした試料を作製することができた。

(2) Zrを添加すると、各合金の結晶粒径と硬さが同一であっても、粒界破壊が抑制されることが明らかとなった。また、粒界破壊が抑制されることにより、Al-Cu-Mg合金において伸びが最大で8%向上し、Al-Zn-Mg-Cu合金において最大で6%向上した。

(3) Zrを添加すると、粒内破壊から粒界破壊へ遷移する引張強度がAl-Cu-Mg合金において約40MPa上昇し、Al-Zn-Mg-Cu合金において約70MPa上昇することが明らかとなった。また、Zrの添加による粒界破壊の抑制と延性向上の効果は、いずれの合金においても、粒内破壊から粒界破壊へ遷移する引張強度付近で最大限に発現することが明らかとなった。

(4) Zrの粒界偏析による影響について、第一原理計算を用いて検討すると、Al-Cu-Mg-Zr合金とAl-Zn-Mg-Cu-Zr合金を構成する合金元素の中で唯一、Zrは粒界偏析が起こり、かつ粒界強化の効果が得られる元素であった。本計算結果は、Zrの添加により粒界破壊が抑制され、延性が向上した原因はZrの粒界偏析とその粒界強化の効果であることを示唆している。

謝 辞

本研究で用いた鋳造合金の作製に協力頂いた昭和電工株式会社の方々に深く感謝申し上げます。TEM観察については、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業を利用しており、名古屋大学 山本剛久教授に深く感謝申し上げます。本研究の一部は、JSPS 科研費15K21294の助成および財団法人軽金属奨学会の教育研究資金の援助を得たことを附記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 宇野照生, 馬場義雄: 日本金属学会誌, **44** (1980), 624-629.
- 2) 馬場義雄, 吉田英雄, 日本金属学会会報, **22** (1983), 115-120.
- 3) 小林俊郎: 軽金属, **32** (1982), 539-552.
- 4) 森山 勉, 吉田英雄, 土田 信: 軽金属, **39** (1989), 184-189.
- 5) 長谷川浩平, 土田 裕, 九津見啓之, 三田尾真司, 藤田 毅, 荒木健治, 大沢紘一, 新倉正和: 軽金属, **49** (1999), 107-111.
- 6) 伊藤 吾朗, 江藤武比古, 宮木美光, 菅野幹宏: 軽金属, **38** (1988), 818-839.
- 7) 古井光明, 飯代 彰, 佐治重興, 軽金属, **51** (2001), 409.
- 8) T. Kawabata and O. Izumi: Mater. Sci., **11** (1976), 892-907.
- 9) 志村宗昭: 軽金属, **18** (1968), 561-568.
- 10) T. Kawabata and O. Izumi: Acta Metall., **24** (1976), 817-825.
- 11) 馬場義雄, 吉田英雄: 軽金属, **31** (1981), 195-205.
- 12) J. D. Evensen, N. Ryum and J. D. Embury: Mater. Sci. Eng., **18** (1975), 221-229.
- 13) J. M. Dowling and J. W. Martin: Acta Metall., **24** (1976), 1147-1153.
- 14) K. C. Prince and J. W. Martin: Acta Metall., **27** (1979), 1401-1408.
- 15) P. V. Raymond and J. W. Martin: Z. Metallk., **70** (1979), 80-84.
- 16) 宇野照生, 馬場義雄: 日本金属学会誌, **42** (1978), 388-395.
- 17) Vsevolod I. Razumovskiy, A. V. Ruban, I. M. Razumovskii, A. Y. Lozovoi, V. N. Butrim and Y. K. Vekilov: Scr. Mater., **65** (2011), 926-929.
- 18) 鈴木 寿, 伊藤 吾朗: 軽金属, **36** (1986), 157-161.
- 19) 菅野幹宏, 鈴木 寿, 糸井一博: 軽金属, **36** (1986), 616-621.
- 20) 鈴木 寿, 菅野幹宏, 齊藤 洋: 軽金属, **34** (1984), 630-636.
- 21) 伊藤邦夫, 中島信昭: 軽金属, **35** (1985), 147-153.
- 22) 山田 始, 田中他喜男: 軽金属, **39** (1989), 32-37.
- 23) 馬場義雄: 日本金属学会誌, **31** (1967), 513-518.
- 24) 三木 功: 軽金属, **24** (1974), 270-278.
- 25) 里 達雄, 北岡山治, 神尾彰彦: 軽金属, **38** (1988), 558-578.
- 26) X.-g. Fan, D.-m. Jiang, Q.-c. Meng, B.-y. Zhang and T. Wang: Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **16** (2006), 577-581.
- 27) T. Uesugi and K. Higashi: Mater. Trans., **53** (2012), 1699-1705.
- 28) X. Liu, X. Wang, J. Wang and H. Zhang: J. Phys. Condens. Matter, **17** (2005), 4301-4308.
- 29) J. R. Rice and J. S. Wang: Mater. Sci. Eng. A, **107** (1989), 23-40.