高純度 Al-Zn-Mg 合金の靱性に及ぼす Zr, Cr 添加量の影響

加藤 鋭次*・上田 倅完*・森 英視**

Effect of Zr or Cr content on the fracture toughness of
the high purity Al-Zn-Mg alloys

Eiji KATO*, Yoshisada UEDA*
and Hideshi MORI**

Relationship between the microstructure and the fracture toughness of high purity Al-Zn-Mg alloys, to which the Zr and Cr were added changing the quantity, was investigated. Adding the Zr content, it is observed that the grain size becomes smaller and the fracture toughness becomes bigger as the increased quantity. But as for the fracture toughness, it's maximum is seen when the Zr content is added with 0.18%. This is why, in case of Zr content is little in quantity, recrystallization is not controlled and the grain size becomes large, consequently the concentration in grain boundary localization occurs and it gives a intergranular fracture. In case of the addition more than 0.18% Zr, the distributive density of η' phase becomes low as soon as the large dispersoids appears in the matrix, and the fracture toughness decreases. As for the Cr content, the tensile strength falls in accordance with the increase of the added quantity, but the fracture toughness increases up to 0.32%. Because of the prior precipitating of η phase in the Cr dispersoid uniformly in matrix. In comparison with Zr and Cr content, Zr content is superior to Cr content on the tensile strength. On the other hand, Cr content is superior to Zr content on the absorbed energy.

Keywords: Al-Zn-Mg alloy, fracture toughness, Zr or Cr dispersoid, precipitation particle

(Received December 19, 1986)

1. 緒 言

高純度アルミニウム合金は、強度のわりに靱性が低いという難点がある。この靱性の減少は、主に不純物元素に起因する介在物粒子の存在に伴っている^{1)~3)}。これの改善を目的として、高純度地金の使用によつて介在物粒子の低減が図られているが、高純度地金を使用した合金は、加工後の熱処理によつて結晶粒が粗大化し、粒界破壊が生じ、靱性の減少をひきおこす^{4),5)}。このため Zr, Cr 等を添加し、加工後の熱処理によつて生ずる結晶粒の粗大化を抑制しているが、この Zr, Cr の添加は、均質化熱処理、熱間加工中に不溶性化合物を形成し^{4),6)}、粒界や生地中に、0.05~0.5 μm の大きさの分散粒子として存在する。

一般にアルミニウム合金の破壊は延性破壊であり、その破壊挙動は、合金中の第二相粒子を起点とするボイド

の形成、成長および合体という過程を経るが^{7),8)}、この Zr, Cr 系の分散粒子も、ボイドの形成、成長に大きな役割を演じ、破壊靱性に影響を与え、ここでは、Zr, Cr 添加量を変化させた高純度 Al-Zn-Mg 合金の破壊靱性とミクロ組織について調べた。

2. 実験方法

Al-5%Zn-2%Mg を目標組成とした基本合金に、Zr, Cr 量を変えて添加した。この場合、不純物元素の混入を防ぐため高純度地金 (99.99Al, 99.9Zn, 99.9Mg, Al-5%Zr : 0.10%Fe, Al-3.4%Cr : 0.13%Fe) を用い溶製し、水冷銅チルプレート上に置いた金型 (30×60×110 mm) に鋳込み、鋳塊を作製した。この鋳塊の化学組成は、Table 1 に示す。この鋳塊を 720 K, 12 hr 均質化処理後水冷し、573 K で 30% 熱間圧延を行い、その後 20% の冷間圧延を施し、供試材とした。

* 名古屋大学工学部 (名古屋市)。Faculty of Engineering, Nagoya Univ. (Nagoya).

** 名古屋大学工学部大学院 (現日本電装㈱)。Graduate School, Nagoya Univ. (Present: Nippon Denso Co., Ltd.).

Table 1 Chemical composition of materials (wt%)

Material	Zn	Mg	Cu	Zr	Cr	Fe	Si	Al
A	4.49	1.89	0.25	0.07	—	0.04	0.01	bal
B	4.78	2.06	0.26	0.13	—	0.03	0.01	bal
C	4.66	1.86	0.29	0.18	—	0.04	0.01	bal
D	4.70	1.95	0.27	0.22	—	0.04	0.01	bal
E	4.74	1.95	0.26	—	0.17	0.04	0.01	bal
F	4.85	1.98	0.26	—	0.32	0.04	0.00	bal
G	4.80	1.97	0.26	—	0.61	0.04	0.01	bal

Fig. 1 Specimen geometries (mm).

各試験は、圧延方向に切り出した、Fig. 1 に示す形状の試験片を用い、引張り試験、標準Vノッチシャルピー試験、計装化シャルピー試験による破壊靱性の簡便評価⁹⁾を行つた。引張り試験は、インストロン型引張り試験機 (歪速度 $4.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) で、その他の試験は、98 J 計装化シャルピー試験機 (ハンマースピード、Vノッチ試験 $4.4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、破壊靱性試験 $2.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) で行つた。試験温度はすべて室温である。

試験片の熱処理条件は、723 K、1 hr の溶体化後393 K、32 hr の完全時効を施した。

組織観察は、光学顕微鏡、透過型電子顕微鏡 (TEM)、破面観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、粒子の分析は、X線マイクロアナライザー (EPMA)、エネルギー分散型マイクロアナライザー (EDXS) を用いて

行つた。

3. 実験結果と考察

3.1 引張り特性と Zr 添加量, Cr 添加量の関係

Fig. 2 に Zr 添加量, Cr 添加量を変えた場合の引張り試験結果を示す。

Zr 添加材では、最大引張り強さ (σ_B)、0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$) とともに添加量の増加で徐々に上昇し、0.18% 添加で最高値を示した後、0.22% 添加で急激に減少する。伸び (δ) は、添加量の変化によつてほとんど変わらない。

Cr 添加材では、 σ_B 、 $\sigma_{0.2}$ とともに添加量の増加によつて減少する。 δ は、0.32% 添加まで増加し、それ以上の添加では一定値を示す。

Zr, Cr 添加の違いでは、 σ_B 、 $\sigma_{0.2}$ は Zr 添加材が高い値を、 δ は、Cr 添加材がわずかに高い値を示す。

Fig. 2 Effect of Zr and Cr content on the tensile properties.

Fig. 3 Effect of Zr and Cr content on the Charpy V-notch test.

3.2 靱性と Zr 添加量, Cr 添加量の関係

Fig. 3 に, Zr 添加量, Cr 添加量の違いによる V ノッチシャルピー試験の荷重-変位曲線より求めた結果を示す。この場合, 最大荷重 (P_m) までの吸収エネルギーを公称き裂発生エネルギー (E_i), 最大荷重以後の吸収エネルギーを公称き裂伝播エネルギー (E_p) とし, 荷重-変位曲線が直線から大きくずれる点の荷重を降伏荷重 (P_f) とした。なお変位 (D) は, シャルピー試験機の回転軸に付けたポテンシオメーターで求めた。

Zr 添加材で, E_i , E_p も 0.18% 添加まで増加する。それ以上の添加で急激に減少する。特に E_p の減少が大きい。このうち 0.07%, 0.22% 添加材では, 最大荷重点以後の変位の小さい高速不安定破壊を示す。 P_m は, 0.18% 添加まで増加傾向を示すが P_f は, ほとんど変化しない。

Cr 添加では, 0.32% 添加まで E_i , E_p も増加する。特に 0.32% で E_p 値が高くなっている。

Zr, Cr 添加の比較で, 吸収エネルギーに大きな差が見られ, Cr 添加が高い値を示す。特に E_p 値が Zr 添加に比べ Cr 添加は, 約 2 倍の高い値を示している。

3.3 破壊靱性と Zr 添加量, Cr 添加量との関係

Fig. 4 に, Zr 添加量, Cr 添加量の違いによる計装化シャルピー試験での破壊靱性の簡便評価の結果を示す。

Zr 添加で, 破壊靱性 (J_{IC}) は, 0.18% 添加まで増加傾向を示し, それ以上の添加で急激に減少する。

Cr 添加材では, 添加量の増加に伴って J_{IC} 値は急激に増加し, 0.32% 添加で最適値を示した後, 徐々に減少する。

Zr, Cr 添加の違いにより比較すると, Cr 添加材が, 最大値で高い値を示す。これは V ノッチシャルピー試験の吸収エネルギーの結果と同じである。

3.4 ミクロ組織と破面観察

上述のように, 本合金に Zr, Cr の添加量を変えて添加すると靱性の向上がうかがえる。しかし過剰の添加では逆に靱性値の低下をもたらす結果となる。これは,

Fig. 4 Effect of Zr and Cr content on the fracture toughness.

Zr, Cr 添加によるミクロ組織の相違に由来すると考えられる。Fig. 5 は, 各試料の光顕による組織写真である。

Zr 添加の場合, 添加量の増加によつて結晶粒径は小さくなる。C 材 (0.18%Zr, 平均粒径 $31.8 \mu\text{m}$) は, A 材 (0.07%Zr, 平均粒径 $64.6 \mu\text{m}$) に比べ約半分である。しかし D 材 (0.22%Zr, 平均粒径 $29.3 \mu\text{m}$) は, C 材とほとんど変わらない。

Cr 添加の場合, F 材 (0.32%Cr, 平均粒径 $17.6 \mu\text{m}$) は, E 材 (0.17%Cr, 平均粒径 $41.9 \mu\text{m}$) に比べ約半分となる。Cr 添加量のさらに多い G 材 (0.61%Cr) は, 粒界が明瞭でなく, 測定できなかつた。これは, 均質化熱処理を塩浴中で行つたため, 昇温速度が早く Cr 系化合物が均一析出せず, 粒界近傍に偏析したためと考えられる¹⁰⁾。

Fig. 6 は, Zr 添加材の破面観察写真である。A 材では, 粒界破壊が大部分を占める破面形態である。そして結晶粒径が大きいため, 破面単位も大きい。B 材では, ディンプル部と平坦部が混在する破面となり, その平坦部の稜になる部分(a)に, 粒界介在物によると思われるディンプルが観察される。C 材では, 大部分をディンプルが占める破面となるが, 一部に粒界を稜としたような破面も観察される(b)。このうちディンプル部の平均深さ, 平均径は, B 材で $22.9 \mu\text{m}$ (平均径), $7.9 \mu\text{m}$ (平均深さ) と比較的凹凸の小さい破面である。C 材では, $22.1 \mu\text{m}$ (平均径), $13.9 \mu\text{m}$ (平均深さ) と B 材に比べ, 径に違いがないが, 凹凸の大きい破面となつている。D 材では, 平坦な破面が大部分を占めている。しかし A 材に比べ, その破面単位は小さい。これは結晶粒径の大きさに違いがあり, D 材は A 材に比べその径が, 約半分であることによると考えられる。

Cr 添加の場合の破面 (Fig. 7) は, E 材で平坦な部分が多い破面であるが, F および G 材では, ディンプルの深い延性的な破面となる。そのディンプルの大きさは, F 材で平均径 $17.1 \mu\text{m}$, 平均深さ $6.5 \mu\text{m}$, G 材で平均径 $14.9 \mu\text{m}$, 平均深さ $5.8 \mu\text{m}$ である。

このように破壊靱性値は, 結晶粒径が小さくなると高くなる傾向を示す。しかし同一結晶粒径でも同じ破壊靱性値にならない。これは粒内および粒界の析出状態が異なる結果, この違いが現れると考えられるので, 粒内および粒界での時効析出相, 分散粒子について調べた。

Fig. 8 は, Zr 添加材の TEM 観察写真である。B および C 材では, 粒内での時効析出相もしくは Al_3Zr の形態ならびに分布密度の相違はほとんど観察されない。この場合の粒内時効析出相の大きさは, $0.01 \mu\text{m}$ 以下である。しかし D 材では, Zr 系分散粒子もしくは, その上に不均一析出した η 相と思われる大きな粒子 ($0.2 \sim 0.3$

Fig. 5 Effect of Zr and Cr content on the microstructure of Al-Zn-Mg alloys.

Fig. 6 SME fractographs of the peak-aged Zr content materials.

Fig. 7 SEM fractographs of the peak-aged Cr content materials.

μ) が、かなり多く析出すると同時に、細かい時効析出相の分布密度が B, C 材に比べ小さい。一方粒界部の析出状態は、Zr 添加量がふえると、粒界析出粒子の数が増え、PFZ 幅も狭くなる (B 材でその幅は約 $1.2 \mu\text{m}$, C 材では約 $0.5 \mu\text{m}$, D 材では約 $0.2 \mu\text{m}$)。

延性破壊での破壊靱性値は、材料内部に存在する切欠きの先端が鈍化し、き裂先端近傍で第二相粒子を起点としたボイドの形成、成長がおり、合体し、き裂進展するまでに材料が示す抵抗値であるが、き裂先端に鈍化が生じた場合、き裂端の三軸応力状態が緩和され、最大引張応力は、き裂端前方に生じることになり、ボイド形成、成長がこの位置で促される^{(11),(12)}。このため、この

領域でボイド形成を促す粒子の同定を行つた。Zr 添加の場合、Fig. 9 に示されるように、き裂端前方になると思われるディンプル底にある粒子には、大きいディンプル底の粒子と小さいディンプル底の粒子の 2 種類がある (なお Fig. 9 に示される粒子の同定のうち、粒界部と粒内部の粒子の判別はできなかつた。ここでの粒界部の粒子は、顕微鏡試料で同定したものを示す)。このうち小さいディンプル底の粒子は、時効析出粒子 (η' 相で径は $0.01 \mu\text{m}$ 以下) と Zr 系分散粒子 (Al_3Zr で径は約 $0.01 \sim 0.02 \mu\text{m}$) と思われるが、同定できなかつた。大きなディンプル底の粒子は、その粒子径が約 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ もあることから、介在物粒子 (Al-Fe 系化合物で径は約

Fig. 8 TEM microstructures of the peak-aged Zr content materials.

Fig. 9 EPMA analysis of inclusions at the region ahead of crack tip (sample C material).

0.2~0.5 μm)である。破壊靱性を支配する粒子の大きさは、川畑ら^{13),14)}によると、約0.4 μm 以上の粒子としている。このためこれらの大きさ以上の粒子が粒内あるいは粒界のいずれかに多く存在するかによって破壊靱性が決定されと考えられる。Zr添加材の場合、TEM写

真から考えてみても、粒内には0.01 μm 以下の粒子しか存在せず、ボイド形成をおこすことは考えられず裂進展のみに作用するものと考えられる。一方粒界には、0.2~0.3 μm の大きさの粒子があり、この粒子の割れもしくは界面剥離によるボイド形成がおこりやすく、またこの粒界に沿って変形抵抗の小さいPFZがあることから、ボイド形成、成長がしやすくなり、これが破壊を支配すると考えた方が妥当である。しかしD材のようにZr含有量が高い場合、粒界と同時に粒内にもボイド形成を促す大きな粒子があり、これが破壊靱性を低下させるものと考えられる。一方A材のようにZr含有量が低いと粒界移動が抑制されず、結晶粒が大きくなり、粒界破壊をおこすことになるため、破壊靱性を低下させる。B, C材での破壊靱性の差は、粒界析出相の大きさや量、PFZ幅の違いによる相互作用によつておこると思われるが、この点の組織定量については、今後さらに詳細に検討したい。

Cr添加材の場合、粒内に細かい時効析出粒子だけでなく、Cr系分散粒子上に析出したと考えられる0.2~0.4 μm の大きさの粒子が存在する。これは、粒界析出粒子と比較して同じ程度か、もしくはそれ以上の大きさである (Fig. 10)。この粒子によつてもボイド形成が考えられる。き裂端前方の大きいディンプル底の粒子は、主にCrを含む時効析出相であり (Fig. 11) Zr添加材とは異なっている。このことからCr添加材の破壊は、粒内粒子が関係していると考えられる。

一般に第2相粒子支配型の破壊靱性は、第2相粒子の径と体積率によつて次式のように表される^{15),16)}。

$$J_{IC} = G_{IC} = [2\sigma_y \cdot (1-r^2) (\pi/6)^{1/3} \cdot D] f^{-1/3} \quad (1)$$

ここで σ_y は降伏応力、 f は第2相粒子体積率、 D は破壊に関与する粒子径、 r はポアソン比である。ここで $J_{IC}/$

Fig. 10 TEM microstructure of the peak-aged Cr content materials.

	Al	Zn	Mg	Si	Fe	Cr
Grain boundary particle	66.03	8.64	7.34	2.54	14.19	0.11
Particle in dimple bottom	58.12	10.54	11.16	14.92	0.27	3.27

Fig. 11 EPMA analysis of inclusion at the region ahead of crack tip (sample F material).

$\sigma_y \cdot D$ と f の関係を Fig. 12 に示す。 f の増加によつて $J_{IC} / \sigma_y \cdot D$ は減少し、その傾きは約 $-1/3$ 乗であり、(1) 式とよい相関を示すことから、Cr 添加材の破壊靱性は、粒内にある Cr 系分散粒子上に析出した時効粒子によつて支配されることが考えられる。

Fig. 12 Relationship between $J_{IC} / \sigma_y \cdot D$ and volume fraction f .

4. 結 論

高純度 Al-Zn-Mg 合金に、Zr, Cr 量を変え添加し、靱性とミクロ組織について調べた結論を得た。

(1) Zr 添加で、靱性は、0.18% 添加で最高値を示す。引張り強度も同様の添加量で最高値を示す。

これは、0.18% 以下の添加では、粒界移動が抑制されず結晶粒径が大きくなり、粒界局部に応力集中をおこし、粒界破壊を優先されるためである。0.18% 以上の添加では、粒内に大きな分散粒子が現れると同時に、 η' 相の分布密度が低くなり、靱性値を低くする。

(2) Cr 添加では、引張り強度は、Cr 添加量が増すにしたがい減少する。しかし靱性は、0.32% 添加まで増加する。そして 0.32% 添加で最高値を示す。これは、Cr

系分散粒子上に平衡相が優先析出し、粒内に均一に分散し、応力集中を和らげるためと考えられる。しかし 0.32% 以上の添加では、粒子数が多く体積率が増加し、靱性を低下させる。

(3) Zr, Cr 添加の比較では、引張り強度で Zr 添加材が優れている。しかし靱性は、Cr 添加材が優れている。これは、破壊様式の違いによると考えられる。

最後に、組成分析に御協力下さった(株)神戸製鋼所名古屋研究室に深く感謝します。また TEM 観察に御協力下さった津山工業高等専門学校助教授柴田政勝氏に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) J. S. Santner: *Met. Trans.*, **9A** (1978), 768.
- 2) 大平, 岸: 軽金属, **34** (1984), 411.
- 3) 加藤, 上田, 小林: 軽金属, **35** (1985), 359.
- 4) 吉田, 馬場: 軽金属, **31** (1981), 195.
- 5) G. M. Ludtha and D. E. Langhlin: *Met. Trans.*, **13A** (1982), 411.
- 6) 吉田, 宇野, 馬場: 軽金属, **34** (1984), 689.
- 7) J. R. Rice and D. M. Tracey: *J Mech. Phys. Sol.*, **17** (1969), 201.
- 8) D. S. Thompson: *Met. Trans.*, **6A** (1975) 671.
- 9) 小林, 加藤, 清水, 上田: 軽金属, **31** (1981), 248.
- 10) 馬場, 高島: 軽金属, **24** (1974), 216.
- 11) J. R. Rice: *Trans. ASME J. Appl. Mech.*, **35** (1968), 378.
- 12) M. F. Asly: *Phil. Mag.*, **14** (1966), 1157.
- 13) T. Kawabata and O. Izumi: *J. Mater. Sci.*, **11** (1976), 892.
- 14) T. Kawabata and O. Izumi: *Acta Met.*, **24** (1976), 817.
- 15) G. T. Hahn and A. R. Rosenfield: *Met. Trans.*, **6A** (1975), 653.
- 16) E. Hornbogen and K. H. Zungahr: *Metallography* **8** (1975), 181.