Al-Zn-Mg-Cu 合金単結晶の硬さと応力-ひずみ曲線^{*1}

三浦 精^{1,*2} 御牧 拓郎² 森脇 新二^{2,*3} 小野 長門¹

¹ 崇城大学工学部機械工学科

² 同志社大学理工学部機械システム工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 2 (2010), pp. 114-118

© 2010 The Japan Institute of Metals

Hardness and Stress-Strain Curves of Al-Zn-Mg-Cu Alloy Single Crystals

Sei Miura^{1,*2}, Takuro Mimaki², Shinji Moriwaki^{2,*3} and Nagato Ono¹

¹Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Sojo University, Kumamoto 860-0082

²Department of Mechanical and Systems Engineering, Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Kyotanabe 610-0321

The present paper describes the variations in mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloy single crystals with various aging times. The cylindrical single crystals of 7475 aluminum alloys were produced at 1033 K by the Bridgman method, where the composition of initial material and the shape of carbon mold were modified for the growth of quaternary crystals. Specimens appropriate for tensile and hardness testing were obtained from the single crystal rod homogenized at 823 K for 900 ks using a spark-cutting method. Subsequently, they were aged at 393 K for 3.6, 86.4, 900 and 2880 ks after quenching in ice water from 773 K. In the stress-strain curves of the alloy single crystals, the yield stress increased remarkably with the increase of aging time. Also, a decrease of elongation for the aged specimens was seen accompanying a decrease in the rate of work hardening after yielding. Moreover, some serrations occurred particularly in the final plastic stage on the curves. Hardness of the alloy single crystals agreed with those of polycrystals due to the occurrence of multiple slips during loading. However, the alloy single crystals exhibited a marked decrease in yield strength in comparison to the polycrystals. In single crystals, a single glide was found to occur. If we compare the increase of critical resolved shear stress (CRSS) derived from two different theories of precipitation hardening with the experimental value, the present results were roughly in agreement with the theoretical values except for the specimen aged for 3.6 ks. This fact indicated that the maximum strength of Al-Zn-Mg-Cu alloy single crystals was achieved in the transition from the mechanism in which dislocations cut through the precipitated particles to the bypass mechanism of Orowan with the growth in particle size.

(Received September 9, 2009; Accepted November 5, 2009)

Keywords: aluminum-zinc-magnesium-copper alloy single crystals, hardness, plastic deformation, mechanical properties, crystal plasticity, precipitation hardening mechanisms

1. 緒 言

高力アルミニウム合金は、析出硬化で非常に高い強度が得られることはすでに広く知られている。例えば、Osamura^{ら¹⁾}や Kovács^{ら²⁾}, ならびに Poole^{ら³⁾}は 7000 系アルミニウム合金多結晶の時効処理時間と機械的性質との関係について研究し、このことを実証した。さらに、Chang と Huang⁴⁾ は Al-Cu-Li-Mg-Zr 合金の破壊が変形に伴うせん断帯に沿って起こることを報告している。また、応力腐食割れに関する研究も Al-Li 合金⁵⁾および Al-Zn-Mg 合金⁶⁾において行われている。

Al-Zn-Mg-Cu 合金多結晶の機械的性質は結晶方位の分布や結晶粒界の存在によって大きな影響を受けるので、その変

形挙動を理解するにはまず 7475 アルミニウム合金単結晶を用いた実験で検討すべきである。しかし、このような 4 元系合金単結晶の育成はかなり難しいことから、7475 合金単結晶の変形機構を実験事実に基づいて明らかにした研究は我々の知る限りほとんど見当たらない。そこで、本研究では合金組成を調節し、さらに新しく形を改良した鋳型の中で育成させた Al-Zn-Mg-Cu 合金単結晶の機械的性質を詳細に調べた。特に、溶体化処理後の時効時間が異なる 7475 アルミニウム合金単結晶を用意して引張試験と硬さ試験を行い、その機械的挙動の変化を確認した。

2. 実 験 方 法

2.1 単結晶の育成と試料の準備

Al-Zn-Mg-Cu 合金圧延材を用いて、まずブリッジマン法により温度 1033 K、引上げ速度 $3.6 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ で直径 28 mm および長さ 100 mm の円柱状単結晶を作製した。本研究における供試材の初期組成は、mass%表示で Al-5.47Zn-2.18Mg-1.42Cu のアルミニウム合金である。これは実用

^{*1} Mater. Trans. **49**(2008) 2709-2713 に掲載

^{*2} 崇城大学・京都大学名誉教授 (Professor Emeritus, Sojo University and Kyoto University)

^{*3} 同志社大学大学院生、現在：旭化成エンジニアリング㈱ (Graduate Student, Doshisha University, Present address: Asahi Kasei Engineering Corp.)

7475 アルミニウム合金の組成から、不純物および結晶粒微細化のための添加元素であるクロムとチタンを除去したものに相当する。単結晶の育成に使用した炭素製鋳型は二段階のシード部を有しており、複数の核生成が凝固途中で起こってもくびれ部分で単一核のみが成長するように設計したものである。さらに、溶解中の亜鉛の蒸発を低減させるため、炉中に 99.999% 純度のアルゴンガスを封入するとともに大気圧に保った。

育成したままの円柱状結晶の鋳塊ではデンドライト組織の界面に析出物の偏析が見られ、これを消滅させるためにアルゴンガス雰囲気中で 823 K の均質化処理を 900 ks 行った。その後、Al-Zn-Mg-Cu 合金単結晶の試験片に対して 773 K で 3.6 ks の溶体化処理と氷水中への焼入れ、さらに一定温度 393 K の時効処理を施した。なお本研究においては、焼入れたままの溶体化試料および 3.6, 86.4, 900, 2880 ks の各時効試料をそれぞれ S_q , S_1 , S_2 , S_3 , S_4 とする。

2.2 一軸引張および硬さ試験

長時間均質化処理した Al-Zn-Mg-Cu 合金単結晶の鋳塊から、放電加工により Fig. 1 に示すような 1 mm × 2 mm × 8 mm のゲージ寸法を有する引張用試験片を作製した。この試料の結晶方位を X 線背面反射ラウエ法で解析した結果、Al-Zn-Mg-Cu 合金の試験片の引張軸方向は $[5\ 3\ 1]$ である。上述した 4 元系合金の鋳塊はその断面上数箇所の結晶方位を調べたところ、約 9° の方位差を伴う亜粒界を 1 つ含むことが分かった。各試料は機械的挙動を検討する前に機械研磨と電解研磨を施してその表面を鏡面に仕上げた後、一軸引張および硬さ試験に供した。室温での引張試験は、インストロン型試験機を用いて $1.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で行った。

S_q , S_1 , S_2 , S_3 および S_4 の全試験片に対して硬さを測定した。このとき、マイクロビッカース硬度計を用いて荷重 500 gf, 保持時間 30 s の条件で各試料当たり 7 点測り、そのうち 5 点の平均を測定値とした。一方、均質化処理の効果を検討するために均質化した S_2 試験片とその未処理材を用意し、各試料表面の長手方向の硬さ分布を求めた。

Fig. 1 The orientation of tensile axis (T.A.) and the dimensions of the specimens prepared for tensile testing, where each unit of length is in millimeter.

3. 実験結果および考察

3.1 引張試験

引張試験で得られた Al-Zn-Mg-Cu 合金単結晶の公称応力-ひずみ曲線を Fig. 2 に示す。時効時間の増加に伴って試料の降伏応力は次第に大きくなるが、伸びは逆に小さくなる。とともに曲線の A-B 部分の傾きが正から負に変化していることが分かる。また、 S_1 の時効試料では Fig. 2 中の A' に示すように降伏後、応力-ひずみ曲線から下方に応力低下するセレーションが間欠的に発生している。その理由は、運動転位による析出物の切断あるいは強固に溶質原子に固着された転位の開放に起因するものと思われる。一方、Fig. 2 中の各曲線の最終 B-C 部分で見られるセレーションでは応力が曲線の下方向へ減少し、その応力低下の程度は時効時間の増加で小さくなり、 S_3 の時効試料において消失する。このようなくびれ変形に伴うセレーションの発生機構の詳細は不明であるが、 S_3 試料の破断面でディンプルが観察されないことから、析出物を基点としたボイドの発生やその連結には関係ないと思われる。

Al-Zn-Mg-Cu 合金単結晶の変形過程は、すべり系の活動に基づいて簡潔に表現できる。つまり時効時間にかかわらず、単結晶試料はまず主すべり系の単一すべりによって変形する。その後、二重すべりを生じながら大きなせん断帯が試料中央部に形成され、このようなせん断帯に沿って試料は破壊する。単一すべりによる変形は、応力-ひずみ曲線上の A-B 部分に相当する。

ところで、この合金単結晶の応力-ひずみ曲線の一般的な特徴について、すでに Ono ら⁷⁾ (文献 7) の Fig. 1) によって報告された同じ合金多結晶の結果と比較してみる。Fig. 3 は、平均粒径 83 μm の 7475 合金多結晶に対して得られた結果である。図中の S-3, A1-3, A2-3, A3-3 はそれぞれ 753 K から焼入れたままの溶体化試料、ならびに 393 K で 0.6,

Fig. 2 Stress-strain curves registered during tensile test of Al-Zn-Mg-Cu alloy single crystals. The as-quenched sample is defined by S_q , while the specimens aged at 393 K for 3.6, 86.4 and 900 ks are denoted by S_1 , S_2 and S_3 , respectively. The A, B, C and A' points indicate the characteristic features in the stress-strain curves.

3.6, 86.4 ks の各時効試料の応力-ひずみ曲線を表す。時効時間の増加に伴って降伏応力の上昇および伸びの低下が加工硬化率の減少とともに認められる。S-3 の溶体化試料において、応力上昇と低下を繰り返す型のセレーションが試料の降伏直後から破断に至るまで続いて発生し、セレーションの大きさは伸びの増加で次第に増す。これは、運動転位と変形ひずみで導入された空孔により拡散する溶質原子との相互作用に基づいて起こると考えられる。また、A1-3 の時効試料では上述した S₁ の単結晶試料と同様に降伏後、応力-ひずみ曲線から応力低下するセレーションが見られる。これらの特徴は、さらに長く時効した A2-3 および A3-3 (T6 時効処理) の試料においては確認できなかった。多結晶試料での時効時間の増加に伴ってセレーションが消失する傾向は、この合金単結晶の結果と同じであることが分かる。

3.2 硬さと降伏応力

0, 3.6, 86.4, 900 ks および 2880 ks の各時効試料のビッカース硬さを Osamura ら¹⁾による 7475 合金多結晶の結果と

Fig. 3 Stress-strain curves of Al-Zn-Mg-Cu alloy polycrystals having the mean grain size of 83 μm . The as-quenched sample is defined by S-3, while the specimens aged at 393 K for 0.6, 3.6 and 86.4 ks are denoted by A1-3, A2-3 and A3-3, respectively (by Ono *et al.*⁷⁾).

Fig. 4 Aging time dependence of Vickers hardness in Al-Zn-Mg-Cu alloy polycrystals (by Osamura *et al.*¹⁾) and single crystals.

ともに Fig. 4 に示す。Al-Zn-Mg-Cu 合金の硬さは、時効時間の増加に伴って大きくなることが認められる。この合金の硬さと後述する降伏応力は、393 K で 900 ks の時効処理によりおよそ最高の硬化状態に達し、さらに長時間の過時効で全試料は軟化するものと予想される。しかし、著者らは同一方位の単結晶板から引張試験片が 4 本しか切り取れなかったため、試料不足によりこの事実を詳細に確かめることはできなかった。Fig. 4 に示すように合金単結晶の硬さ値は、平均粒径 50 μm の 7475 合金多結晶で得られたものとよく一致する。本研究の硬さ測定において圧こん周辺のひずみはかなり大きく、多結晶と同様に単結晶試料でも負荷中に多重すべりが起こる。このため、多結晶試料の硬さに及ぼす粒界の影響は小さくなり、7475 合金多結晶と単結晶間に硬さ値の差異はおよそ現れないと考えられる。

一方、S_q, S₁, S₂ および S₃ の各試料の降伏応力を 0.5% 耐力として求め、その時効時間依存性を Osamura ら¹⁾による 7475 合金多結晶の結果と比較して Fig. 5 に示す。上述の硬さとは対照的に合金単結晶の降伏応力は多結晶の値に比べて顕著に減少しており、これは結晶粒界の影響によるものとい

Fig. 5 Aging time dependence of yield strength in Al-Zn-Mg-Cu alloy polycrystals (by Osamura *et al.*¹⁾) and single crystals.

Fig. 6 The distribution of Vickers hardness along the tensile axis in the homogenized and non-homogenized specimens of S₂.

える．最大シュミット因子 0.49 の単結晶試料では降伏時，単一すべりのみが活動する．しかし，引張軸の結晶方位がそれぞれの結晶粒で異なる多結晶試料においては粒界でのすべり伝播の障害作用や多重すべりの発生により，その降伏応力は単結晶の結果と比較して大きくなる．

Fig. 1 の単結晶試料は，2.2 節で述べたように実験結果に影響を及ぼす可能性のある亜粒界を 1 つ含んでいる．しかし，著者らは Al-Zn-Mg-Cu 合金の引張変形の間，すべり帯が亜粒界を貫通しているかまたは亜結晶が変形に影響のない位置にあることを観察した．この事実は本研究で得られる結論に関し，亜粒界の影響は無視できることを意味する．硬さ測定の結果から，823 K で 900 ks の均質化処理によってデンドライト状の析出物の偏析を生じないことも確認した．実際に，均質化処理した S₂ の時効試料の長手方向に沿った硬さ分布は，Fig. 6 のように一様な機械的性質を示す．

3.3 析出硬化理論と実験結果の比較

本研究に用いたアルミニウム合金の降伏挙動は，一般に最大の時効硬化に達する前の小さな析出粒子の範囲では転位が粒子を切断する機構が支配的であり，最高硬さ以降の過時効状態での粗大析出粒子に対しては転位が粒子の周りを迂回する，いわゆるオロワンのバイパス機構に従うと考えられる．Osamura ら¹⁾は彼らの実験結果に対し Brown と Ham⁸⁾ による粒子を切断する理論，ならびに Hirsch と Humphreys⁹⁾ によるオロワンの仮説を用いて両者の機構を解析した．彼らの多結晶合金での粒子半径は 393 K で 120 ks の時効条件によって約 2 nm になり，このとき降伏応力は最高に達する．この最大強度は転位論に基づく上述した 2 つの機構間の遷移過程で得られるかもしれないが，ここではオロワン機構を用いて評価してみる．

Hirsch と Humphreys⁹⁾ はオロワン機構が適合する場合，次の理論式を導出した．

$$\Delta\tau = \frac{0.81Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{\ln(2\bar{\mu}/r_0)}{(l_p - 2\bar{\mu})} \quad (1)$$

ここで G は剛性率 ($G = 26.2 \text{ GPa}^{10)}$ ， b はバーガースベクトル ($b = 0.29 \text{ nm}^{10)}$ ， r_0 は転位芯の半径 ($r_0 = 4b$)， ν はポアソン比 ($\nu = 1/3$)， $\bar{\mu}$ は析出粒子の平均半径である．式 (1) を用いて析出による臨界せん断応力 (CRSS) の上昇分 $\Delta\tau$ を見積ることができる．本研究の S₁, S₂ および S₃ 時効試料での粒子半径として，Osamura ら¹⁾による 7475 合金多結晶の結果から得られた $\bar{\mu}$ 値の 0.73, 1.36, 1.76 nm をそれぞれ採用した．同様に，単結晶の各時効試料における平均粒子間距離 l_p も Osamura ら¹⁾の多結晶合金で求めた 8.83, 12.1 および 14.2 nm の値を適用した．S₁, S₂, S₃ の各試料に対して得られた $\Delta\tau$ 値は，それぞれ 52, 134, 154 MPa である．これらの $\Delta\tau$ 値は時効間の析出による固溶強化の低下量を見積っているため，わずかに過大評価となる．しかし，その割合は析出に伴う全増加量のおよそ 4% にすぎない．一方，CRSS の増加を意味する $\Delta\tau$ の実験値は，各時効試料と溶体化試料 S₀ 間の 0.5% 耐力の差分からシュミット因子 0.49 を考慮して見積ることができる．その結果，S₁, S₂ および S₃ 時効試料に対する $\Delta\tau$ 値はそれぞれ 75, 127, 152 MPa となる．これ

らの実験値は，3.6 ks の時効試料 S₁ を除いて上述の理論値とおよそ一致することが分かる．

短い時効時間での微小な析出粒子の場合，析出に伴う CRSS の増加は Brown と Ham⁸⁾ による粒子の切断に基づく次の式から計算できる．

$$\Delta\tau = \frac{2\sqrt{2}\Gamma^{3/2}}{G^{1/2}b^2} \frac{\bar{\mu}^{3/2}}{(l_p - 2\bar{\mu})} \quad (2)$$

ここで Γ は，転位が粒子を切断して単位面積当たり新しい界面を作るためのエネルギーである．しかし，式 (2) 中の界面エネルギー Γ は 7475 アルミニウム合金においては不明である．そこで，Ono ら⁷⁾による 7475 合金多結晶の実験結果から算出した $232 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ の Γ 値を仮定として採用すれば，S₁, S₂ および S₃ 時効試料に対する $\Delta\tau$ 値はそれぞれ 62, 124, 161 MPa となる．S₁ の時効試料に対して得られた 62 MPa の値は，75 MPa の実験値に近いことが分かる．最も大きな強度を示す S₃ の時効試料は，粒子を切断する機構とオロワン機構間の遷移状態にあると思われる．両者の機構から見積もった理論値は 161 MPa および 154 MPa であり，152 MPa の実験値とよく対応する．

4. 結 言

(1) Al-Zn-Mg-Cu 合金単結晶をブリッジマン法により 1033 K で作製した．この 4 元系合金単結晶の育成のために供試材の初期組成を調節し，さらに炭素製鋳型の形を改良した．単結晶試料の様な機械的性質は，823 K で 900 ks の均質化処理によって達成された．

(2) 7475 合金単結晶の応力-ひずみ曲線では，時効時間の増加に伴って降伏応力の上昇および伸びの低下が加工硬化率の減少とともに認められる．特に，応力-ひずみ曲線の最終塑性段階においてもセレーションが発生する．時効時間にかかわらず，単結晶試料はまずすべり系によって変形する．その後，二重すべりの活動で大きなせん断帯が試料中央部に形成され，このせん断帯に沿って試料の破壊は起こる．

(3) 単結晶試料の硬さおよび降伏応力ともに時効時間の増加により上昇するが，その硬化割合は次第に減少する．7475 合金単結晶の硬さは，負荷中に多重すべりを生じるために多結晶のものとよく一致する．しかし，この合金単結晶の降伏応力は多結晶の結果に比べて顕著に減少する．これは，単結晶試料で起こる単一すべりに起因する．

(4) 2 種類の析出硬化理論から導出される臨界せん断応力 (CRSS) の増加量を実験値と比較すると，両者は最短の時効試料を除いておよそ一致することが分かる．この事実は，Al-Zn-Mg-Cu 合金単結晶の最大強度は粒子を切断する機構とオロワン機構間の遷移過程において達成されることを示唆する．

最後に，本論文の原稿を作成する上で有益な助言を賜ったヘルシンキ工科大学の Novak 教授に心から謝意を表す．

文 献

- 1) K. Osamura, S. Ochiai and T. Uehara: J. JILM **34**(1984) 517–524.
- 2) I. Kovács, J. Lendvai, T. Ungár, G. Groma and J. Lakner: Acta Metall. **28**(1980) 1621–1631.
- 3) W. J. Poole, J. A. Sæter, S. Skjervold and G. Waterloo: Metall. Mater. Trans. A **31**(2000) 2327–2338.
- 4) S. C. Chang and J. H. Huang: Acta Metall. **34**(1986) 1657–1662.
- 5) Y. L. Shen, J. J. Chan and S. C. Chang: J. Mater. Sci. Lett. **7**(1988) 787–792.
- 6) M. Hirano, K. Kobayashi and H. Tonda: J. Soc. Mater. Sci. Japan **49**(2000) 92–97.
- 7) N. Ono, J. Gouya and S. Miura: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A **68**(2002) 1136–1142.
- 8) L. M. Brown and R. K. Ham: *Strengthening Methods in Crystals*, ed. by A. Kelly and R. B. Nicholson, (Elsevier Book Co., 1971) pp. 9–135.
- 9) P. B. Hirsch and F. J. Humphreys: *Physics of Strength and Plasticity*, (MIT Press, 1969) pp. 189–216.
- 10) U. F. Kocks: Metall. Trans. **1**(1970) 1121–1143.