

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06854

研究課題名(和文) 粒界析出組織制御によるアルミニウム合金の信頼性の向上

研究課題名(英文) Improvement of reliability of aluminum alloys by controlling the microstructure of grain-boundary precipitates

研究代表者

伊藤 吾朗 (ITO, Goroh)

茨城大学・理工学研究科(工学野)・教授

研究者番号：80158758

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：析出強化型でアルミニウム中最高強度を示すAl-Zn-Mg系合金では、粒界析出組織を粗くすることによりこの合金の欠点である応力腐食割れと水素脆性を軽減できることが知られているが、これまでの過時効を利用する方法では、強度の低下を招く。本研究では、粒界の方が粒内よりも析出が先行することを利用し、焼入れ途中に、粒界だけに析出を起こさせるステップ・クエンチ処理を180～300で行うことにより、粒界析出組織だけを粗くし、粒内析出組織をピーク時効と同等に微細にすることを試みた。その結果、耐力腐食割れ性・耐水素脆化性が過時効処理材と同程度に高く、かつ強度損失のない材料を調製することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで長年にわたり粒内の析出組織の解析にのみ注目が集まり、粒界析出組織は、好ましくないものの粒内析出に伴い不可避免的に決まるものとして、その制御がほとんど諦められてきた。しかし本研究では析出相の核生成に関する理論に基づき、析出組織を粒界と粒内別々に制御できることを示した点に、大きな学術的意義がある。一方、これまで水素脆性が懸念され最高強度状態での使用が制限されてきたAl-Zn-Mg系合金において、強度と耐水素脆化性の最善の状態での使用が可能となることを見出した社会的意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：It is known that Al-Zn-Mg alloys, having highest strength among the aluminum alloys arising from precipitation strengthening, suffer from stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen embrittlement (HE), and that HE can be alleviated by coarsening the microstructure of grain-boundary precipitates (GBPs). However, coarsening by means of over-aging that has been commercially used so far causes a decrease in strength by up to 15%. The goal of this study is to realize a combination of coarsened GBPs and strengthening precipitates inside grains, which leads to a best combination of strength and resistance to SCC/HE. For this goal, an Al-Zn-Mg alloy was step-quenched at temperatures from 160 to 300 degrees centigrade between solution treatment and water-quenching and then artificially aged in the same way as in peak aging. It was concluded that the material step-quenched at 180 degrees centigrade has resistance to SCC/HE as high as over-aged material, with no strength decrease.

研究分野：金属材料組織制御学

キーワード：7000系アルミニウム合金 時効析出 粒界 粒内 水素脆性 強度 応力腐食割れ

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

構造用金属材料にとって、強度とともに靱性・耐応力腐食割れ(耐 SCC)性・耐疲労特性といった信頼性が重要な特性となる。アルミニウム合金を強化する場合、多量に固溶する合金元素がほとんどないため、固溶強化が利用し難い。また、塑性加工を与えても、結晶粒を微細にしても、他の金属材料に比べて強化の程度が少ないことが分かっていた。従って 1906 年の Wilm のジュラルミンの発明以来、析出強化が主要な強化法となっている。しかし析出処理を行うと、必然的に結晶粒界に粒内よりやや粗大な相が析出するとともに、その近傍に無析出帯(PFZ)を生じる(図 1)。一般に、このような粒界析出組織の不均質性により、信頼性が低くなることが分かっていた[]。

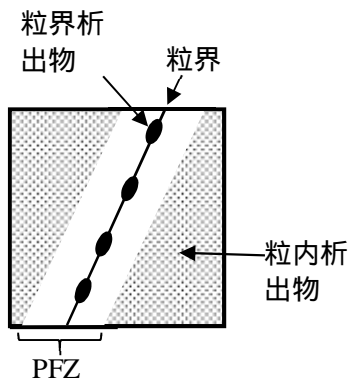


図 1 析出硬化型アルミニウム合金の粒界近傍の微視組織。

耐応力腐食割れ性については、高強度 7000(Al-Zn-Mg)系合金について、比較的多くの研究がなされ、この合金の SCC き裂伝播が水素脆化(HE)によること、粒界析出物が粗いほうが耐 SCC 性に優れることが分かっていた。そして耐 SCC 性向上の方法として、過時効により粒界析出物を粗くする T7 処理が開発されていた[]。しかし、T7 処理では粒内析出物も粗大化し、最高強度をもたらす T6 処理に比べて、強度低下を招いてしまう[]。

2. 研究の目的

本研究では、熱処理方法・粒界析出組織・信頼性の 3 者間の関係に関する基礎原理を確立し、これに基づいて、T6 処理材と同等の高強度を維持しながら信頼性を向上させる熱処理方法を開発することを目的とした。T7 処理のように低温から昇温すると、粒内析出組織が必然的に粗くなるが、アルミニウム合金における析出反応は、鉄鋼材料のパーライト反応と同じく拡散変態なので、析出開始までの時間と温度の関係は、図 2 に示したような C 曲線となる。ここで粒界と粒内に分けて考えると、粒界のほうが核生成に必要な障壁エネルギーが低いので、析出開始時間は短くなる[]。したがって図 2 に赤矢印で示した冷却を行えば、粒界だけに析出を起こさせ、粒内の析出を抑えて過飽和固溶体を得ることができる。これを適切に時効処理することにより、単純に急冷した場合(T6 処理材)と同程度の強度が得られる。粒界では冷却中の高温域で析出が開始するため、その密度は粗くなり、耐 SCC 性・耐 HE 性にとって好ましい状態となり、全体として強度と耐 SCC 性・耐 HE 性の両立が可能となる。本研究では、図 2 の赤矢印のような冷却を行う代わりに、図 2 に緑矢印で示した階段状の焼入れ(ステップ・クエンチ: SQ)を行うことにより、同様な効果を実験室的に再現性良く実現し、粒界と粒内の析出組織制御を別々に行うことを試み、その結果として T6 処理材と同等の最高強度を維持しつつ T7 処理材と同程度の耐 SCC 性・耐 HE 性を有する材料を得ることを目的とする。

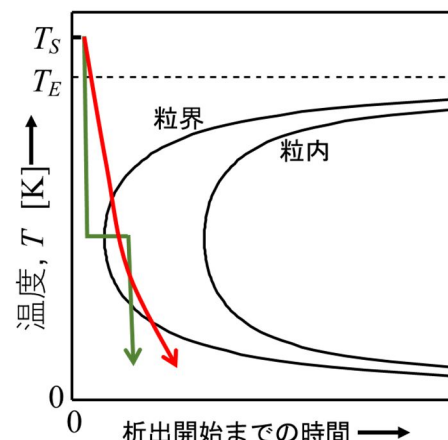


図 2 粒界析出だけを起こさせる 2 種類の冷却処理(矢印)と、粒界と粒内における析出開始までの時間と温度との関係(C 曲線)。

3. 研究の方法

表 1 に示す組成の Al-Zn-Mg 系合金を試料として用いた。この組成は 7000 系の代表的な市販合金である 7075 合金の企画範囲内の Zn、Mg、Cu を含むが、耐 SCC 改善効果のある Cr[]を除いてある。Cr を除くことにより、T6 状態での SCC や HE が顕著となり、粒界析出組織制御による耐 SCC ・耐 HE 性の改善効果を評価しやすくなると思った。

表 1 用いた Al-Zn-Mg 系合金の化学組成(mass%)

Zn	Mg	Cu	Cr	Si	Fe	Al
5.69	2.43	1.39	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.

この合金の 1mm 厚さの板材から、平行部長さ 12mm、幅 5mm の引張試験片を引張方向が板材の LT 方向になるように、長さ 23mm、幅 8mm の短冊状 SCC 試験片を張力方向が L 方向となるように切出した。そして図 3(a)に示す SQA 処理を行った。SQ 温度は 180 ~ 300°C、時間は 1min とした。この他に、比較のため、SQ を入れずに溶体化温度から直接水焼入れし、その後は SQA と同じ時効処理を行う T6 処理、および過時効処理として、それぞれ図 3(b)、(c)に示す T76、T73

処理も行った。

耐 HE 性の評価の目的で、相対湿度 90% の湿潤大気環境 (HA) および乾燥窒素気流環境 (DNG)、温度 25°C、ひずみ速度 $1.39 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ で引張試験を行い、測定された破断伸びから式 (1) により HE 感受性指数 $I(\delta)$ を求めた。

$$I(\delta) = (\delta_{\text{DNG}} - \delta_{\text{HA}}) / \delta_{\text{DNG}} \dots \dots \dots (1)$$

ここで δ_{DNG} と δ_{HA} は、それぞれ DNG、HA 中での破断伸びであり、 $I(\delta)$ が大きいほど HE 感受性が高い、すなわち耐 HE 性が低いことになる。

一方、耐 SCC 性の評価の目的で、前述の短冊状の試験片に 3 点曲げジグで長手方向の中央部表面に 0.2% 耐力に等しい引張応力を負荷した状態で、5.3% NaCl + 0.3% H₂O₂ 水溶液中に浸漬した。そして破断までの日数 (SCC 寿命) で耐 SCC 性を評価した。当然ながら SCC 寿命が長いほうが耐 SCC 性が高いことになる。

4. 研究成果

各 SQA 処理材の SCC 寿命および $I(\delta)$ を強度 (0.2% 耐力) との関係で図 4 にプロットした。図には、比較として実用的に用いられる T6、T76 ($I(\delta)$ のみ)、T73 についても試験した結果をプロットしてある。図中では、SQ 温度が例えば 200°C の SQA 処理材を SQ200 と表記した。これより SQA 処理材はいずれもほぼ T6 処理材と同等の強度を持ち、すなわち強度低下がなく、T6 処理材よりも耐 SCC 性および耐 HE 性が高いことが明らかである。過時効時間が長い T73 処理材は、耐 SCC 性も耐 HE 性も優れるが、強度が明らかに低くなっていることが確認される。180°C で SQ した SQ180 材は、SQA 処理材の中で最も耐 SCC 性と耐 HE 性に優れ、その特性は、ほぼ T73 処理材に匹敵する。結果 (透過電子顕微鏡写真) は省略したが、SQ180 材の粒界析出組織 (粒界析出物寸法) は、T73 処理材とほぼ同程度 (80nm) で、T6 処理材 (20nm) の 4 倍であり、SQA 処理により狙い通りの粒界析出組織制御が可能であることを確認した。したがって本研究により、析出相の核生成に関する理論に基づき、析出組織を粒界と粒内別々に制御できること、そして耐 SCC 性と耐 HE 性が過時効処理材と同程度に高く、かつ強度損失のない材料を調製することができることが、結論として示された。

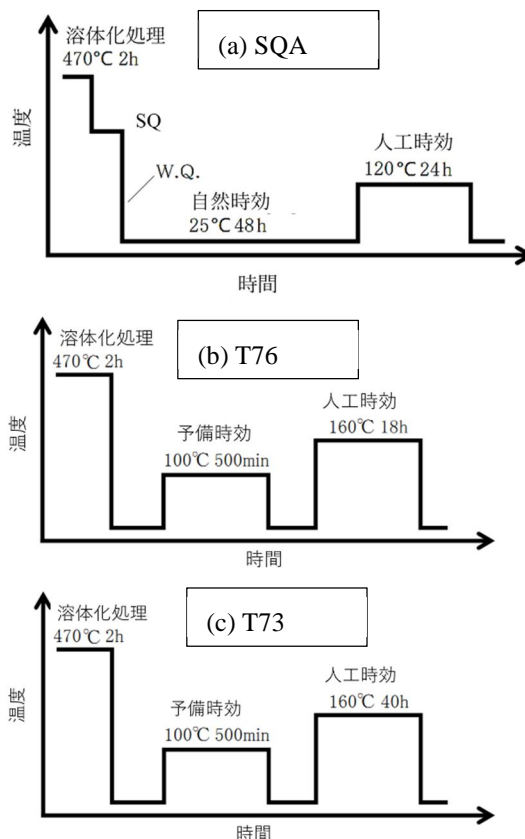


図 3 試料に対して行った熱処理。

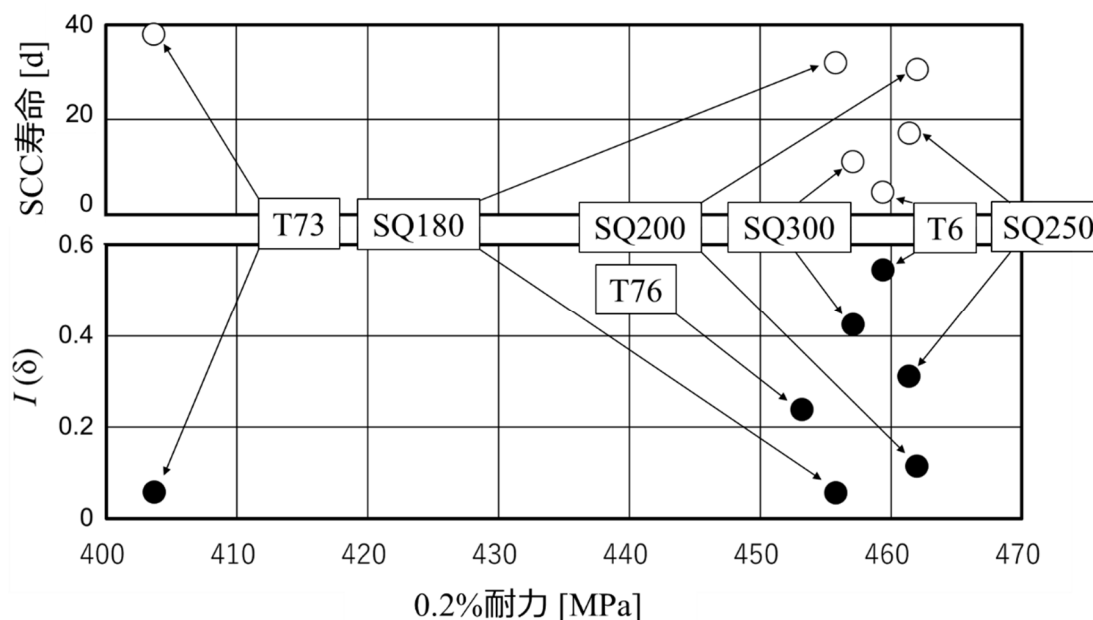


図 4 各熱処理材の SCC 寿命および $I(\delta)$ と 0.2% 耐力の関係。

<引用文献>

伊藤吾朗、江藤武比古、宮木美光、菅野幹宏、Al-Zn-Mg 合金、軽金属、38 巻、1988、818 - 839

M.O. Speidel, M.V. Hyatt, Stress-Corrosion Cracking of High-Strength Aluminum Alloys, in: M.G. Fontana, R.W. Staehle (Eds.), Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 2, Plenum Press, New York/ London, 1972, pp. 115-335

伊藤吾朗、アルミニウム合金の析出時効(2) 核生成論、熱処理、39 巻、1999、91 - 97

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Goroh ITOH, Keisuke HIYAMA, Bofan LYU, Junya KOBAYASHI, Shigeru KURAMOTO	4. 巻 -
2. 論文標題 Suppression of Intergranular Fracture in 7000 Series Aluminum Alloys	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） -	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 赤羽剛希, 石澤真悟, 伊藤吾朗, 倉本繁
2. 発表標題 Al-Zn-Mg合金の耐水素脆化特性に及ぼすステップ・クエンチ処理の影響
3. 学会等名 一般社団法人軽金属学会第134回春期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中島迪久, 伊藤吾朗, 倉本繁, 小林純也
2. 発表標題 粒界の形状制御による7075アルミニウム合金の粒界割れ抑制
3. 学会等名 一般社団法人軽金属学会第134回春期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 檜山佳祐, 赤羽剛希, 伊藤吾朗
2. 発表標題 焼入れ条件制御によるAl-Zn-Mg-Cu合金の耐水素脆化特性への影響
3. 学会等名 日本機械学会関東支部・精密工学会・茨城大学共催 茨城講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 赤羽剛希, 石澤真悟, 伊藤吾朗, 倉本繁
2. 発表標題 SQ処理によるAl-Zn-Mg合金の粒界析出組織制御が耐水素脆化特性に及ぼす影響
3. 学会等名 一般社団法人軽金属学会第135回秋期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中島迪久, 伊藤吾朗, 倉本繁, 小林純也
2. 発表標題 7075アルミニウム合金のSSRT引張特性に及ぼすひずみ誘起粒界移動の影響
3. 学会等名 一般社団法人軽金属学会第135回秋期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 檜山佳祐, 赤羽剛希, 伊藤吾朗, 石澤真悟, 倉本繁
2. 発表標題 焼入れ条件制御によるAl-Zn-Mg-Cu合金の耐SCC特性改善の試み
3. 学会等名 一般社団法人軽金属学会第136回春期大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中島迪久, 伊藤吾朗, 倉本繁, 小林純也
2. 発表標題 粒界の形状制御による7075アルミニウム合金の粒界割れ抑制
3. 学会等名 軽金属学会第134回春期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 赤羽剛希、石澤真悟、伊藤吾朗、倉本繁
2. 発表標題 Al-Zn-Mg-Cu合金の耐水素脆化特性に及ぼすステップ・クエンチ処理の影響
3. 学会等名 軽金属学会第134回春期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中島迪久、伊藤吾朗
2. 発表標題 7075アルミニウム合金における粒界の形状制御
3. 学会等名 軽金属学会第133回秋期大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 赤羽剛希、石澤真悟、伊藤吾朗、倉本繁
2. 発表標題 Al-Zn-Mg合金の耐水素脆化特性に及ぼす焼入れ条件の影響
3. 学会等名 軽金属学会第133回秋期大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Goroh ITOH, Keisuke HIYAMA, Bofan LYU, Junya KOBAYASHI, Shigeru KURAMOTO
2. 発表標題 Suppression of Intergranular Fracture in 7000 Series Aluminum Alloys
3. 学会等名 THERMEC (International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials) 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	岩本 知広 (IWAMOTO Chihiro) (60311635)	茨城大学・理工学研究科(工学野)・教授 (12101)	
研究分担者	倉本 繁 (KURAMOTO Shigeru) (10292773)	茨城大学・理工学研究科(工学野)・教授 (12101)	
研究分担者	小林 純也 (KOBAYASHI Junya) (20735104)	茨城大学・理工学研究科(工学野)・助教 (12101)	