

高力 Al-8Zn-1Mg 系押出合金の引張特性と 耐応力腐食割れ性[†]

岸 陽 一* 広瀬 幸雄** 佃 市三***
永井 滋 一*** 東 健 司****

Tensile Properties and Stress Corrosion Cracking Resistance of Extruded High Strength Al-8Zn-1Mg System Alloys

by

Yoichi KISHI*, Yukio HIROSE**, Ichizoh TSUKUDA***
Shigekazu NAGAI*** and Kenji HIGASHI****

Tensile properties and stress corrosion cracking (SCC) resistance of Al-8 wt. % Zn-1 wt. % Mg system alloys with various Cu and La contents were investigated. The influences of additional elements on mechanical properties and SCC life were discussed on the basis of experimental results. The results obtained in the present work are as follows;

(1) Additions of elements of Cu and La were effective to decrease the grain size of those materials. In particular, the grain sizes in alloys containing La contents of more than 1.7 wt. % were small at 20 μm , comparing with that in the master alloy.

(2) For the present alloys containing La, the second phase particles, consisting of Zn and La, have the capacity of hydrogen storage. These particles were between 5 and 10 μm in size, and were dispersed in the matrix homogeneously.

(3) Tensile properties were improved with increasing Cu or La content. For the alloys with Cu and La, the tensile strength was from 450 to 500 MPa, and the elongation between 14 and 17%.

(4) The alloys containing La had high resistance to SCC. Their SCC lives were about 15 times as long as that of the master alloy. In conclusion, the alloys added Cu more than 0.6 wt. % and La 4.0 wt. % were much superior to the master alloy in both the tensile properties and the SCC resistance.

Key words : SCC, Additional elements, Al-Zn-Mg-La system alloys, Extrusion,
Hydrogen embrittlement

1 緒 言

優れた押出性を有する Al-Zn-Mg 合金は強度も高く、かつ適度な延性も有し、実用材として広く供されている。しかしながら、応力腐食割れ (SCC) 感受性の高さがこの材料の広範囲な使用を制限している最大の問題となっている。この合金系の SCC 機構として、陽極溶解によるき裂の発生、およびそれに引続く水素ぜい化によるき裂伝ばモデルが一般的な定説になりつつある¹⁾。

この SCC の実用的対策として二手法の有効性が報告されている。ひとつは熱処理による SCC 感受性の抑制である^{2),3)}。その代表的なものは T7 処理のような過時効処理を施す方法である。しかしながら、この過時

効処理は、最大強度を示す T6 処理で得られる強度を 15~20% 程度犠牲にするものであり、SCC にたいする積極的かつ本質的な対策とは言いがたい。いまひとつの対策は、Cr, Mn, Zr 等の遷移元素を微量添加する^{4)~6)}方法である。この高融点元素の添加により非再結晶組織に組織制御することで SCC 感受性を抑制することができる。しかしながら、非再結晶組織であるために、本質的に熱間加工性に劣り、薄肉成形材料が得難い。また、強加工を施した場合には、その巨視的な結晶粒組織は圧延あるいは押出等の加工方向に伸長した繊維状組織となる。それゆえ、強度、じん性などの機械的性質に顕著な異方性が現れ、使用時に大きな問題となる。耐 SCC 特性をも含めた強度特性は、圧延

[†] 本報を「応力腐食割れ特性に優れた高力 Al-Zn-Mg-La 系合金の開発とその評価 (第 1 報)」(Development and Estimate of Extruded High Strength Al-Zn-Mg-La System Alloys with High Stress Corrosion Cracking Resistance (1)) とする。

原稿受理 平成 4 年 12 月 16 日 Received Dec. 16, 1992

* 学生会員 金沢大学自然科学研究科 〒920-11 金沢市角間町, Graduate Student, Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-11

** 正会員 金沢大学自然科学研究科 〒920-11 金沢市角間町, Dept. of Mat. Sci., Kanazawa Univ., Kakuma-machi, Kanazawa, 920-11

*** 正会員 昭和アルミニウム(株) 〒590 堺市海山町, Showa Aluminum Co., Kaisan-cho, Sakai, 590

**** 正会員 大阪府立大学工学部機械システム工学科 〒593 堺市学園町, Dept. of Mech. Systems Eng., Univ. of Osaka Prefecture, Gakuen-cho, Sakai, 593

・押出方向に平行な L 方向が最も優れ、板厚方向の ST 方向が著しく劣る⁷⁾。こうした理由から、遷移元素の微量添加という対策も万全であるとは言い難い。

他方、SCC の本質的原因である水素ぜい性を軽減する方法として、水素吸蔵能力を有する第二相粒子を微細分散させる方法が東ら⁸⁾によって報告された。すなわち、き裂先端に集積する水素が第二相粒子にトラップされることによって水素ぜい性に寄与する有効水素濃度が減少し、水素ぜい性が起こり難くなることで耐 SCC 特性が向上すると考えた。この報告によれば、種々の希土類元素を添加した Al-8 wt.% Zn-1 wt.% Mg 押出材 (T6 処理材) の結晶粒は無添加材と比較して微細かつ等軸であった。さらに、引張強さ 400~420 MPa、破断伸び値 10~15% 等の優れた機械的性質が得られた。しかも希土類元素の添加によって耐 SCC 特性の向上が認められ、特に La 添加による耐 SCC 特性改善の効果は著しかった。この La を添加した Al-8 wt.% Zn-1 wt.% Mg 押出合金は優れた押出成形性と引張強度、かつ耐 SCC 特性を兼ね備えた材料である。

本研究では、Al-8 wt.% Zn-1 wt.% Mg 合金を基本組成にして、東ら⁸⁾が得たものよりさらに高強度 (450~500 MPa) でかつ耐 SCC 特性の優れた押出材の開発とその強度評価を行った。すなわち、Al-8 wt.% Zn-1 wt.% Mg 合金にたいして強度を増加させる元素のひとつである Cu および La の添加量とその組合せを変えた押出材を作製し、その強度評価試験を行い、この合金の強度特性に及ぼす添加元素の影響等について検討した。

2 実験方法

2・1 供試材

実験に用いた材料は、Al-8 wt.% Zn-1 wt.% Mg を基本組成に、Cu を 4 段階、La を 3 段階に添加量を変えて調整した合計 12 種類の押出材料である。供試材のコード名、化学成分、熱処理条件および押出条件を Table I に示す。各合金は添加元素を目標量添加し直径 76 mm、長さ 100 mm のピレットに铸造した後、738K × 43.2 ksec の均質化処理を行った。その後、押出温度 743K、押出速度 45.4 mm/sec で板厚 2 mm、板幅 30 mm の角柱に押出加工した。さらに、Table I に示す T6 処理を施し、供試材とした。

Fig. 1 に T6 処理後の第二相粒

子の分布(左)と結晶粒組織(右)の観察例を示す。Fig. 1 (a) は本研究の出発点となる Al-8 wt.% Zn-1 wt.% Mg 押出合金であるが、結晶粒が非常に粗大であることがわかる。一方、Fig. 1 (b)~(e) に示した La を 4.0 wt.%、Cu を 0, 0.3, 0.6, 1.5 wt.% 添加した合金の結晶粒は、ベース材料に比べ非常に微細でかつ等軸な結晶粒が得られていることがわかる。また、La 添加材には Fig. 1 中矢印で示したような第二相粒子が多数認められる。この粒子について EDAX による定性分析を行った結果、主に Zn と La を主体とする化合物であることがわかった。

Fig. 2 に線分法によって測定した供試材の結晶粒径 d と Cu 添加量との関係を示す。まず、La の添加によって Cu 添加量のいかんにかかわらず結晶粒の微細化が起こっている。Cu 無添加材においては、La を添加した材料の結晶粒径は La が無添加のもののおよそ 1/10 程度となった。一方、La 無添加材については、Cu 添加の効果による結晶粒の微細化が認められるが、Cu 添加量が 0.6 wt.% 以上ではその効果が小さいことがわかる。他方、La 添加材では Cu 添加の影響はほとんどみられず、それらの結晶粒径は 20 μ m 前後であった。

2・2 強度評価試験

本実験に用いた供試材の強度評価試験として、引張試験と応力腐食割れ (SCC) 試験を行った。引張試験は板厚 2 mm、板幅 8 mm、標点間距離 25 mm の JIS 14B 号試験片を用い、引張速度 8.33×10^{-6} m/sec で室温、大気中で行った。

SCC 試験においては、板厚 2 mm、板幅 4 mm、平行部長さ 22 mm の平滑試験片を用いた。SCC 試験は定変位型負荷ジグを用い、 358 ± 2 K に調整したクロ

Table I. Chemical composition and heat-treatment conditions.

Code	Chemical composition (wt. %)				Conditions of heat-treatment and extrusion
	Zn	Mg	Cu	La	
0C0L	8.13	1.02	Tr.	—	Homogenization : 738K × 43.2 ksec Extrusion : 743K, 45.4 mm/sec Solution treatment : 743K × 7.2 ksec → Water quenching Aging : 393K × 86.4 ksec
0C17L	7.83	0.97	Tr.	1.72	
0C40L	7.97	1.01	Tr.	4.01	
03C0L	8.03	1.06	0.29	—	
03C17L	7.87	1.00	0.30	1.72	
03C40L	7.90	1.03	0.30	4.02	
06C0L	8.01	0.98	0.61	—	
06C17L	8.09	0.97	0.61	1.73	
06C40L	7.97	1.00	0.61	3.99	
15C0L	8.07	0.96	1.50	—	
15C17L	7.93	0.99	1.50	1.77	
15C40L	7.98	0.98	1.50	4.05	

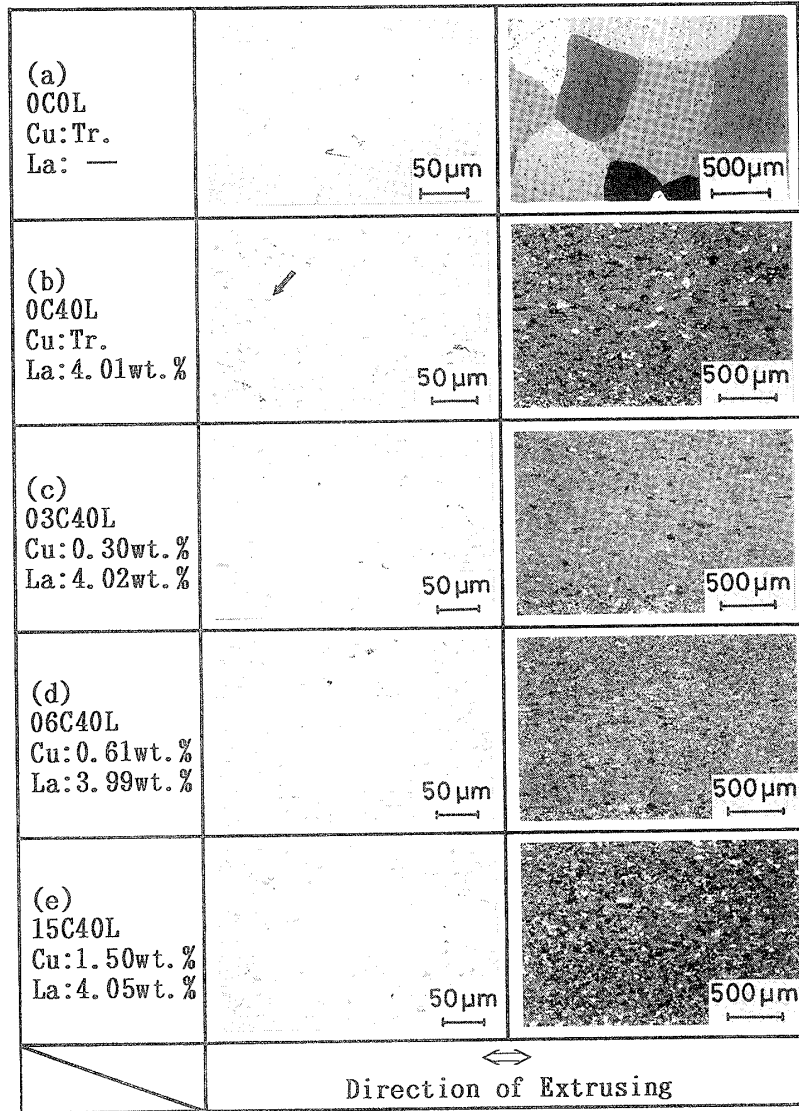


Fig. 1. Typical microstructures of test materials.

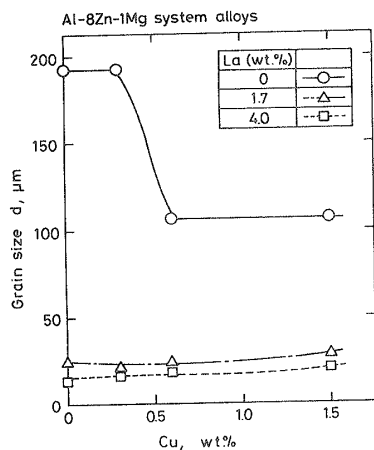


Fig. 2. Relation between grain size and Cu content.

△酸混液 (CrO₃: 3.37 wt.%, K₂Cr₂O₇: 2.81 wt.%, NaCl: 0.281 wt.%) 中で行った. 試験片への初期負荷応力量は, 各供試材の 0.2% 耐力の 80% とし, 負荷ジグに取付けたひずみゲージの出力により調整した.

耐 SCC 特性の評価には試験片の破断寿命を採用した.

3 実験結果

3.1 引張試験結果

Fig. 3 に引張試験によって得られた引張特性と Cu 添加量との関係を示す. 引張強さ σ_B および 0.2% 耐力 $\sigma_{0.2}$ の値は, La 添加量が同じ場合, Cu 添加量の増加に伴って増加する傾向にある. 破断伸び値 ϵ_1 は, La 無添加材では, Cu 添加量が 0.6 wt.% までは添加量の増加に伴って ϵ_1 も向上し, Cu 添加の効果が認められる. しかし, それ以上の Cu 添加では ϵ_1 の向上は認められず, ほぼ一定の値をとっている. 一方, La 添加材については, Cu 添加量の増加に伴って ϵ_1 も若干増加する傾向にあるが, Cu 添加の効果は La 無添加材ほど顕著ではなく, その値はおよそ 14~17% 程度となった. 本材料においては, σ_B および $\sigma_{0.2}$ の最大値は 1.5 wt.% Cu, 1.7 wt.% La 添加材で得られ, それぞれ $\sigma_B=492$ MPa, $\sigma_{0.2}=434$ MPa となった. また, ϵ_1 の最大値は 0.6 wt.% Cu, 1.7 wt.% La 添加

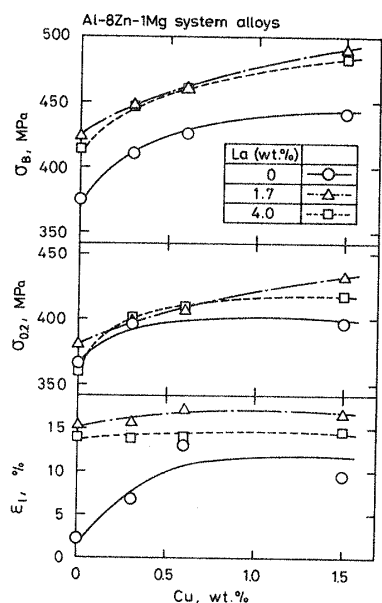


Fig. 3. Relation between mechanical properties and Cu content.

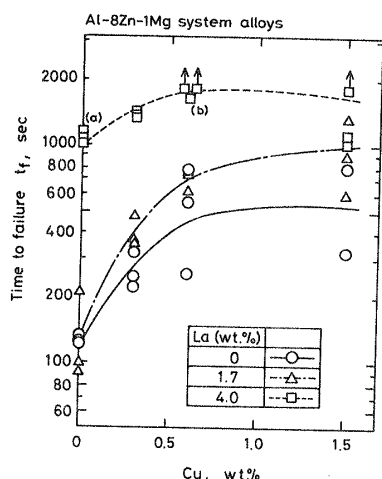


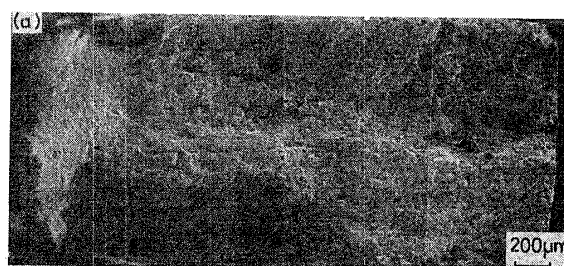
Fig. 4. Relation between SCC life and Cu content.

材で得られた 17.2% であった。

3・2 SCC 試験結果

Fig. 4 に SCC 試験によって得られた各材料の破断寿命 t_f と Cu 添加量との関係を示す。破断寿命 t_f の値は、Cu 添加量と同じ場合、La 添加量の増加とともに向上する。また、La 添加量と同じ場合、Cu 添加量の増加とともに耐 SCC 特性が向上する。特に、Cu 添加量が 0~0.6 wt.% まではその改善効果が著しく、Cu 添加量の増加とともに t_f は急激に上昇した。しかし、Cu 添加量が 0.6 wt.% 以上ではその効果はさほど顕著ではなく、4.0 wt.% La 添加材では Cu 添加量が 1.5 wt.% のものよりも 0.6 wt.% のものの方が、耐 SCC 特性はわずかではあるが、優れていた。

本材料の SCC き裂進展形態を明らかにするために、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて破面観察を行った。その観察例を Fig. 5 に示す。Fig. 5 (a), (b) は Fig. 4 中



(a) 0C40L (Cu: Tr., La: 4.01 wt.%), $t_f = 1140$ sec.



(b) 06C40L (Cu: 0.61 wt.%, La: 3.99 wt.%), $t_f = 1620$ sec.

Fig. 5. Scanning electron micrographs of SCC fracture surfaces.

の (a) および (b) で示した試験片での観察結果である。どの供試材の SCC 破面も非常に凹凸が大きく、き裂進展経路の複雑さを予測させる破面形態をしている。また破面は、試験片外周部の SCC 特有の粒界破壊、および中央部での最終破断時に形成された延性ディンプルにより構成されている。Fig. 5 (b) 中 A, B, C で示した各部分での詳細な観察結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 (a) は試験片最外周部であるが、腐食作用によって形成されたピットより SCC き裂が成長していることがわかる。また Fig. 6 (b) には、複雑な SCC き裂の進展によってできたと予測される段差 (図中矢印) が観察される。Fig. 6 (c) は Fig. 6 (b) で示した SCC き裂進展部をさらに詳細に観察した結果であるが、二次き裂の発生が認められる。したがって、本材料における SCC 破壊プロセスは、腐食ピットより発生したき裂が多数の二次き裂を伴いながら成長し、やがて負荷に耐えられなくなり最終破断に至ったことが予測される。

4 考 察

4・1 合金添加元素と引張特性および耐 SCC 特性との関係

まず、引張特性について検討する。Fig. 3 に引張特性と Cu 添加量との関係を示したが、Cu 添加量の増加とともに引張強さ σ_B および 0.2% 耐力 $\sigma_{0.2}$ の各値は向上した。これは他の研究者らの結果とよく一致している。引張特性で注目すべき点は、Cu 添加によって引張強度が向上しているにもかかわらず、破断伸び値 ϵ_1 も向上している点である。この点については菅野らの報告とよく一致している。菅野らは Al-Zn-Mg 三元合金に Cu を添加することによって、粒界上の析出相が微細化し、材料に引張負荷を加えた場合、

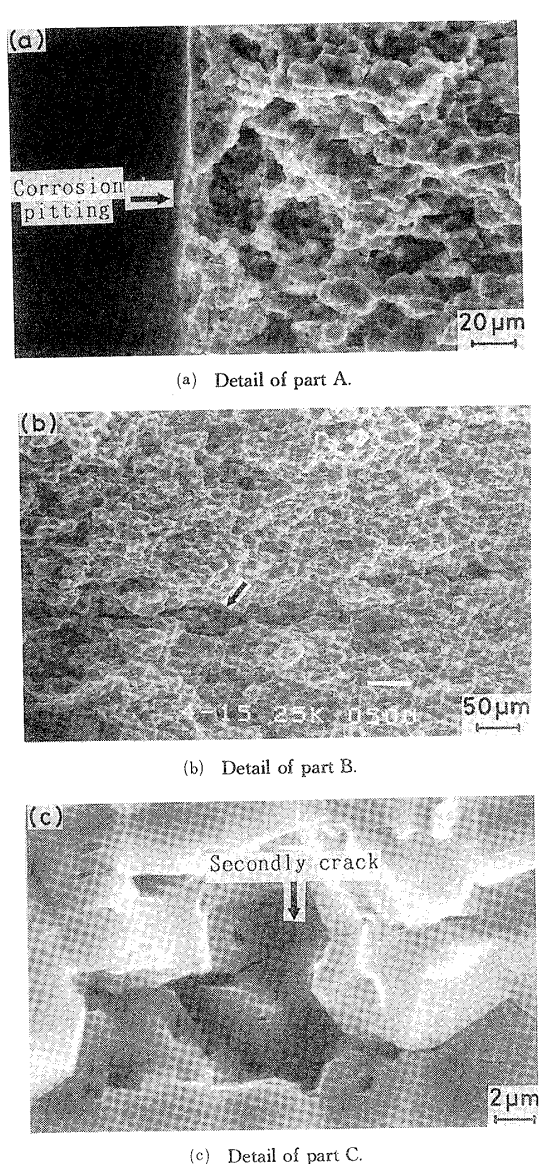


Fig. 6. Scanning electron micrographs of SCC fracture surfaces.

析出相と母相との界面はく離によるポイド形成とその連続が抑制されることを報告している。そして、この系の合金で通常認められている粒界破壊が抑制され、破断伸び値が向上するという結論を得ている。本研究の実験条件は菅野らの実験条件と類似しており、本研究における Cu 添加量の増加にともなう ϵ_1 の向上は、菅野らの得た結論で説明できると考えられる。

La 添加材は無添加材に比べ、非常に大きな破断伸び値を有し、その値は Cu および La の添加量にあまり左右されず $\epsilon_1 = 14 \sim 17\%$ の値が得られている。Fig. 7 に La 添加材の引張破面の SEM 観察結果の一例を示す。通常、Al-Zn-Mg 三元合金では粒界破壊が観察され¹⁰⁾、本材料でも La 無添加材の破面は、粒界ぜい性破面を呈していた。ところが Fig. 7 に示す La 添加材の破面形態は、ほぼ全域が延性ディンプルによって占められている。Fig. 8 は Fig. 7 をさらに高倍率で観

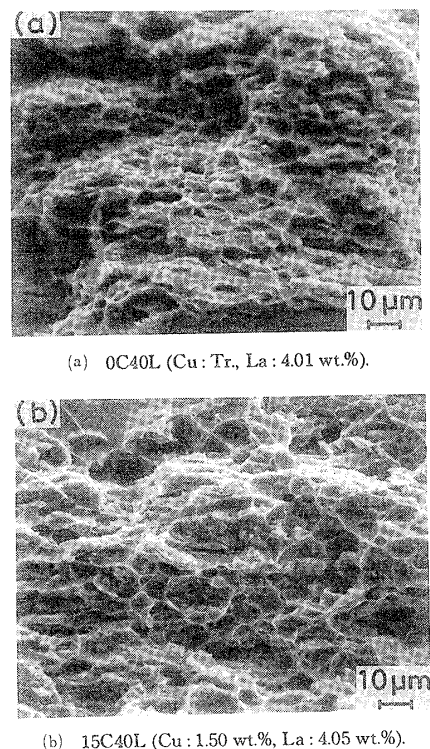
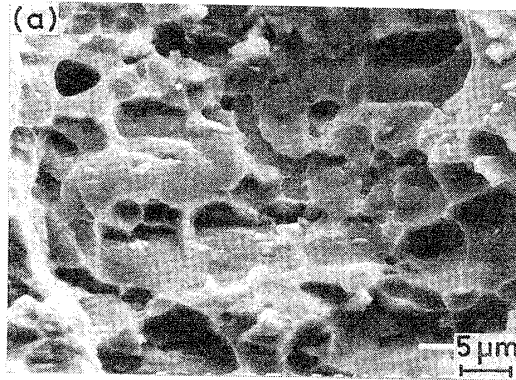


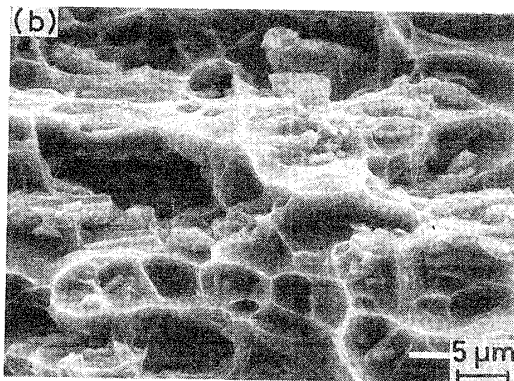
Fig. 7. Scanning electron micrographs of fracture surfaces after tensile test.

察した結果であるが、ディンプル内には第二相粒子が認められる。すなわち、La 添加材で認められた第二相粒子がディンプル形成の核となったと考えられる。したがって、La 添加材の引張破壊は、第二相粒子がディンプル形成の核となって延性破壊形態をとり、しかもその粒子の分布は Fig. 1 に示したように材料間に大きな差異は認められなかったために、La 添加材の ϵ_1 は、その添加量にかかわらず 15% 前後のほぼ一定の高い値が得られたものと考えられる。

つぎに耐 SCC 特性について検討する。La の添加は、引張特性の向上のみならず、耐 SCC 特性の向上にも非常に有効であることが明確となった。La を添加した材料には Zn と La を主体とする第二相粒子が存在しているが、この La 系の化合物には水素吸蔵特性を有するものが多い^{11), 12)}。本研究の出発点となった Al-8 wt.% Zn-1 wt.% Mg 系合金の SCC 破壊の支配的要因である水素ぜい化が、この第二相粒子の存在によって改善されたのではないかと考えられる。La 添加材の耐 SCC 特性の向上を説明するために Fig. 9 に示すモデルが西口¹⁴⁾によって提案されている。まず、腐食環境中にある材料にはピットが形成 (Fig. 9(a)) されその部分が応力集中源となり、Fig. 9(b) に示すように塑性領域ができる。その塑性領域には転位によってトラップされた水素によるぜい化領域ができ、このぜい化領域の強度とその部分への応力集中度合いとのバランスが崩れたときこの領域よりき裂が発生する



(a) 0C40L (Cu: Tr, La: 4.01 wt.%).



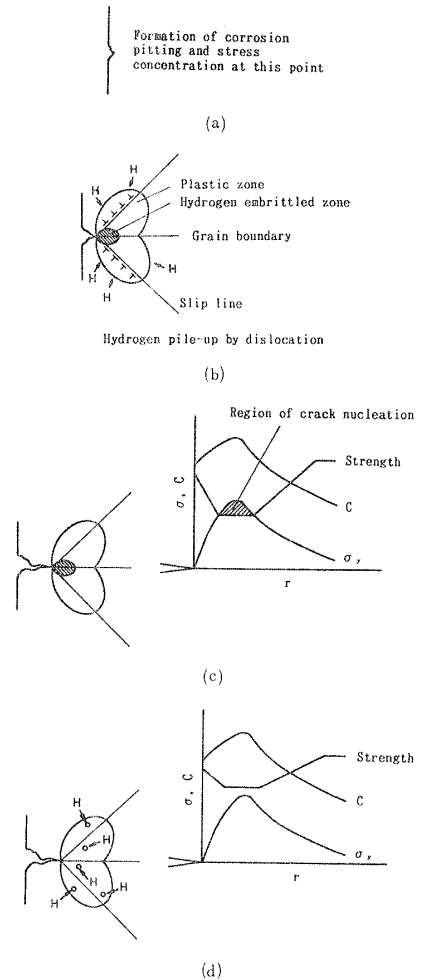
(b) 15C40L (Cu: 1.50 wt.%, La: 4.05 wt.%).

Fig. 8. Scanning electron micrographs of typical dimples on tensile fracture surfaces.

(Fig. 9 (c)). 以上のようなサイクルを繰返して通常 SCC き裂は進展しているものと考えられる。しかしながら、本研究材料の基地中には水素吸蔵能力を有すると考えられる第二相粒子が存在しているために、転位によってトラップされた水素はこの粒子に吸収される (Fig. 9 (d)). そのため、水素ぜい化領域の形成スピードは第二相粒子を含まないものに比べ非常に遅くなり、結果的に SCC き裂の進展が抑制され、本研究結果のような優れた耐 SCC 特性が得られたものと考えられる。

4・2 結晶粒と強度特性との関係

金属組織学的なメカニズムは今後の検討課題としなければならないが、Fig. 2 にも示したように La には結晶粒の微細化の効果が認められ、Cu 添加量が同じ場合、La 添加量が多いものほど結晶粒径は小さくなった。また、Fig. 3 に示したように、La 添加材の引張強さは無添加材のそれよりも大きな値が得られた。この引張強さと前述の La 添加による結晶粒の微細化の効果との間には明らかな相関がある。Fig. 10 は、結晶粒径 d と引張強さ σ_B との関係をまとめたものである。Cu 添加量が同じ場合、 d が小さくなるほど σ_B は大きくなる傾向が認められる。したがって、La 添加による σ_B の向上は結晶粒の微細化に起因したものと結論できる。



(C: Hydrogen concentration, r : Distance from the crack-tip, σ : Stress, σ_y : Applied stress, \circ : Second phase particle)

Fig. 9. Schematic explanation of nucleation and propagation of SCC for present materials.

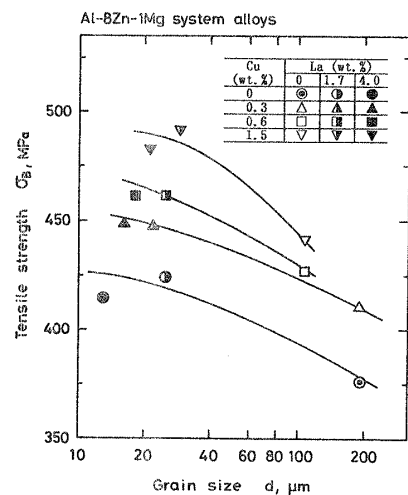


Fig. 10. Relation between tensile strength and grain size.

Al-Zn-Mg 三元合金において、一般的に言われている耐 SCC 特性の向上方法に結晶粒の微細化が挙げられているが、本材料の場合においてもこのアプローチが有効かどうか考察した。Fig. 11 に結晶粒径 d と

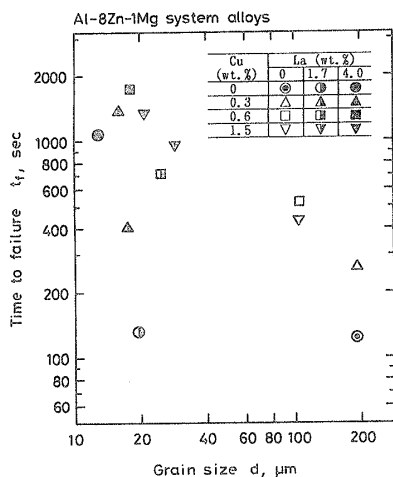


Fig. 11. Relation between SCC life and grain size.

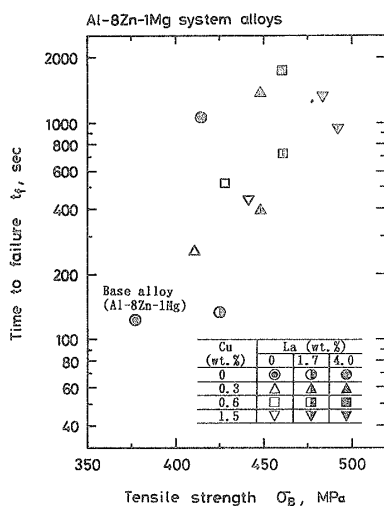


Fig. 12. Relation between SCC life and tensile strength.

SCC 試験で得られた破断寿命 t_f との関係を示す。Cu 添加量が同じ場合、 d が小さいものほど、すなわち La 添加量が多いものほど t_f は長くなることは明らかである。つぎに、La 添加量の同じ場合について d と t_f との関係を検討すると、 d が小さいからといって必ずしも t_f が長くなるとは限らない。つまり、La を添加した材料の場合には、結晶粒径よりもむしろ合金元素の添加量とその組合せによって決まる第二相粒子の分散状態および寸法形状等の形態学的因子の方がより支配的である。本実験範囲においては、耐 SCC 特性にたいして最も効果的な組合せは、Cu 添加量が 0.6 wt.%, La 添加量が 4.0 wt.% の場合であった。

本実験で得られた各材料の引張強さ σ_B と SCC 試験で得られた破断寿命 t_f との関係を整理すると Fig. 12 のようになる。本研究の出発点となった Al-8 wt.%Zn-1 wt.%Mg 押出合金 (図中 ●) にたいして、引張強度については最大 1.3 倍、破断寿命は最大 15

倍の強度を有する材料を得ることができた。すなわち、Cu および La を適切量添加することによって良好な引張強度と耐 SCC 特性を兼ね備えた押出材の開発が可能となった。

5 結 言

引張強度に優れ、かつ SCC 感受性の低い押出材を開発するために、Al-8 wt.%Zn-1 wt.%Mg 合金をベースに Cu および La を添加した種々の押出材料を製作し、その引張特性および SCC 特性を評価した結果、以下の結論を得た。

(1) Al-8 wt.%Zn-1 wt.%Mg 系合金にたいして La を添加することによって結晶粒は微細化し、その結晶粒径と引張強さの間には相関が認められた。すなわち、Cu 添加量が同じ場合、La 添加量が多いものほど、つまり結晶粒径が小さいものほど引張強さは高い値を示した。

(2) La 添加材の破断伸び値は La 無添加のそれよりも大きな値を示し、その値は Cu および La の添加量には大きく影響されず 14~17% であった。破面観察の結果、La 添加材の引張破壊は、母相中に含まれている第二相粒子がデンプル形成の核となって延性破壊形態となるため、粒界ぜい性破壊する La 無添加材よりも大きな破断伸び値が得られた。

(3) SCC 試験結果より、Al-8 wt.%Zn-1 wt.%Mg 合金の耐 SCC 特性向上には La の添加が有効であることが明らかとなった。La 添加材には水素吸蔵特性を有する第二相粒子が存在するため、材料の水素ぜい化スピードが遅延し、その結果、耐 SCC 特性が向上したと考えられる。本材料の場合、Cu 添加量が 0.6 wt.%, La 添加量が 4.0 wt.% の材料が最も優れた性能が得られた。

参 考 文 献

- 1) 村上陽太郎, 軽金属, **31**, 748 (1981).
- 2) M. O. Speidel, Metall. Trans., **6A**, 631 (1975).
- 3) W. King, B. W. Liffka and L. A. Willey, Materials Evaluation, **23**, 89 (1965).
- 4) 平松剛毅, 筑田昌宏, 宮木美光, 軽金属, **23**, 210 (1973).
- 5) 馬場義雄, 高島 章, 住友軽金属技報, **15**, 287 (1974).
- 6) 吉田英雄, 馬場義雄, 住友軽金属技報, **22**, 42 (1981).
- 7) 宮木美光, "アルミニウム材料の基礎と工業技術", p. 298 (1985) 軽金属協会
- 8) K. Higashi and T. Ito, Proceedings of the First International Conference on the Metallurgy and Materials Science of Tungsten, Titanium, Rare Earths and Antimony, **2**, 1229 (1988).
- 9) 例えば鈴木 寿, 菅野幹宏, 浅見重則, 軽金属, **22**, 661 (1972).
- 10) 菅野幹宏, 齊藤 洋, 鈴木 寿, 軽金属, **37**, 375 (1987).
- 11) 北田正弘, "レア・アース", p. 343 (1980) 技報堂出版
- 12) 伊藤勝久, 中村英次, 住友軽金属技報, **28**, 109 (1987).
- 13) 大西忠一, 軽金属, **39**, 235 (1989).
- 14) 西口昌志, 大阪府立大学修士論文 (1987).