

「材料」(J. Soc. Mat. Sci., Japan), Vol. 43, No. 495, pp. 1571-1577, Dec. 1994

論 文

耐応力腐食割れ性に優れた高力 Al-Zn-Mg-Cu-La 系 押出合金の破壊じん性と第二相粒子の関係[†]

岸 陽一* 広瀬 幸雄** 佃 市三***
永井 滋一*** 東 健司****

Relationship between Fracture Toughness and Second Phase
Particles in Extruded High Strength Al-Zn-Mg-Cu-La System
Alloys with High Stress Corrosion Cracking Resistance

by

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

Extruded Al-8 wt.%Zn-1~2.5 wt.%Mg-1.2 wt.%Cu-4 wt.%La alloys with high tensile strength and good stress corrosion cracking resistance were developed and their fracture toughness was investigated. The effect of metallurgical parameter on the fracture toughness value was examined. The main results are as follows;

- (1) The fracture toughness values of the extruded Al-8 wt.%Zn-1~2.5 wt.%Mg-1.2 wt.%Cu-4 wt.%La, which were about $20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ without anisotropy, were not influenced by Mg content.
- (2) The second phase particles in the extruded alloys, which consisted of Zn and La, were estimated quantitatively. The mean diameter was about $4.7 \mu\text{m}$ and the volume fraction of the particles was 1.6~2.3 vol. %.
- (3) The second phase particles consisting of Zn and La in the extruded alloys cracked easily, and became the nucleus of voids when the matrix fractured. The fracture toughness of the extruded alloys was affected by the particles. The fracture toughness value, K_{Ic} , was related to the volume fraction of the second phase particles, f_v , and the mean diameter of the particles, D , as follows:

$$K_{Ic} = [\zeta \sigma_{0.2} E (\pi/6)^{1/3} D]^{1/2} \cdot f_v^{-1/6} \propto (DE\sigma_{0.2})^{1/2} \cdot f_v^{-1/6}$$

where ζ is constant, $\sigma_{0.2}$ is 0.2% proof stress and E is Young's modulus.

Key words : Fracture mechanics, Fracture toughness test, Al-Zn-Mg-La system alloys, Extrusion, High strength aluminum alloy, Second phase particles

1 緒 言

高い引張強度と低い応力腐食割れ(SCC)感受性を兼ね備えた Al-8~10 wt.% Zn-1~2.5 wt.% Mg 系押出合金の開発を最終目的とし、これまで一連の研究を実施してきた。その結果、Al-8~10 wt.% Zn-1~2.5 wt.% Mg に La, Cu, Cr および Mn 等を適切量添加することにより、市販の 7075T73 押出合金より 10% 程度高強度で、なおかつ、7075T73 押出合金とほぼ同程度の耐 SCC 特性を有する押出合金が開発で

きた。これらの開発した押出合金の特徴は、その強度が一般的な T6 处理で得られること、そして、7075 合金等では不可能な薄肉成形が可能であることである。

これまでの研究で扱ってきた Al-Zn-Mg(-Cu) 系合金のような時効硬化型合金は、引張強度に対してじん性が低く、その製造および実用においてじん性に対する考慮が不可欠となっている。この系の合金の室温大気中での破壊は、主として延性破壊形態をとり、その破壊挙動においては、基地中に存在している種々の第

† 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4報)」(Development and Estimate of Extruded High Strength Al-Zn-Mg-La System Alloys with High Stress Corrosion Cracking Resistance, IV)とする。また、前報は材料43巻492号(1994年)に掲載済である。

原稿受理 平成6年1月24日 Received Jan. 24, 1994

* 正会員 日本工業大学材料試験研究センタ 〒345 埼玉県南埼玉郡宮代町, Mat. Res. & Testing Center, Nippon Inst. of Tech., Miyashiro-machi, Saitama, 345

** 正会員 金沢大学大学院自然科学研究科 〒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 Corp., 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

二相粒子が重要な役割を演じている。本系合金に限らず、アルミニウム合金中に含まれている第二相粒子は、大別して以下の三つのタイプがある。すなわち、(1) 鋳造時の凝固過程で形成される大きな（直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上）不溶性化合物または、鋳造とそれに引続く処理においても固溶しない化合物、(2) 均質化処理中に形成される直径 $0.01\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の Cr, Mn, Zr 等が主体の分散相および(3) 時効析出粒子である。これらの第二相粒子のうち、破壊に対しては(1)に示した粗大化合物が大きく影響し、その量が増加するにしたがいじん性は低下する。この粗大化合物は、それ自身がせい弱であったり、基地との界面がはく離しやすいため低応力でボイドが形成され、き裂伝ば経路となるからである。これまで扱ってきた Al-Zn-Mg-Cu-La 系合金の基地中には、水素吸蔵能を有する比較的粗大な ZnLa 系の第二相粒子（平均直径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 程度）が分散しているので、上述の理由によりこの粒子の分散状態が材料のじん性を左右するものと考えられる。つまり、これまでの一連の研究¹⁾⁻³⁾で開発してきた押出合金を実用材料として発展させるには、その破壊時における第二相粒子の役割を定量的に把握し、これら押出合金の強じん化法に関して検討・考察する必要がある。

本研究においては、これまで開発してきた押出合金中で引張強度と耐 SCC 特性に優れていた Al-8 wt.% Zn-1~2.5 wt.% Mg-1.2 wt.% Cu-4 wt.% La 押出合金を用い、破壊じん性値と第二相粒子との関連について調査した。まず、基地中に分散している第二相粒子の体積率、粒子間距離、平均粒径等を画像解析装置により定量的に求めた。つぎに破壊じん性試験を行い、走査型電子顕微鏡を用いて破面解析した。さらに、破壊力学パラメータと画像解析で得られたパラメータとの関連について検討し、Al-Zn-Mg-Cu-La 系押出合金の第二相粒子の制御による強じん化手法について考察した。

2 実験方法

2・1 供試材

実験には、Al-8 wt.% Zn-1.2 wt.% Cu-4 wt.%

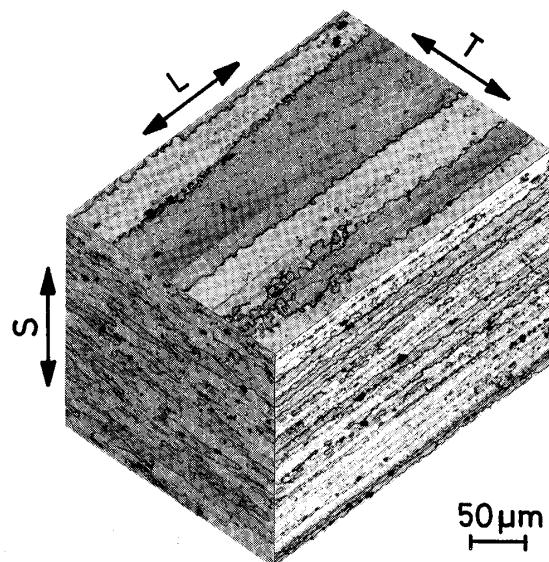


Fig. 1. Typical microstructure of commercial 7075T6 alloy.

La に Mg を 1.0, 1.5, 2.5 wt.% 添加した押出合金を用いた。これまでの報告²⁾と同様に、各合金を溶解・鋳造後、均質化処理、押出加工、T6 処理を施し実験に供した。押出形状は 5 mm (板厚) × 45 mm (板幅) の角柱とした。また比較材として、断面形状が 5 mm (板厚) × 45 mm (板幅) の 7075 押出合金 (T6 材) を用いた。供試材のコード名、化学成分および熱処理 (T6) 後の機械的性質を Table I に示す。

Fig. 1 に 7075T6 押出合金の結晶粒組織を示す。結晶粒は、押出方向に伸長した纖維状組織が得られており、その寸法は $15\times50\times200\text{ }\mu\text{m}$ 程度で、パンケーキ状の形態をしている。Al-8 wt.% Zn-x wt.% Mg-1.2 wt.% Cu-4 wt.% La 押出合金の T6 処理後の結晶粒については既報²⁾で詳細に示しているが、その粒径が $10\sim20\text{ }\mu\text{m}$ 程度の等軸微細粒となっている。

2・2 第二相粒子の定量解析

前述しているように、アルミニウム合金中には種々の第二相粒子が分散している。その中で破壊時のボイド形成の核として作用するのは、ある大きさ以上の第二相粒子であることが知られている。本供試材中に分

Table I. Alloy code, chemical composition and mechanical properties of Al-8 wt.% Zn-x wt.% Mg-1.2 wt.% Cu-4 wt.% La and 7075T6 alloys.

Code	Chemical composition (wt. %)									Mechanical properties				
	Zn	Mg	Cu	Cr	Mn	Fe	Si	La	Al	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	ε_1 (%)	E (GPa)	ν
10Mg	7.80	1.00	1.20	—	—	0.11	0.06	3.80	Bal.	448	389	14.4	71.5	0.307
15Mg	7.40	1.50	1.20	—	—	0.11	0.06	3.80	Bal.	495	450	11.6	69.8	0.305
25Mg	8.00	2.50	1.20	—	—	0.11	0.06	3.70	Bal.	568	516	8.2	68.9	0.311
7075T6	5.14	2.52	1.50	0.18	0.05	0.15	0.07	—	Bal.	614	563	8.4	66.7	0.311

σ_b : Tensile strength. E: Young's modulus. $\sigma_{0.2}$: 0.2% proof stress.

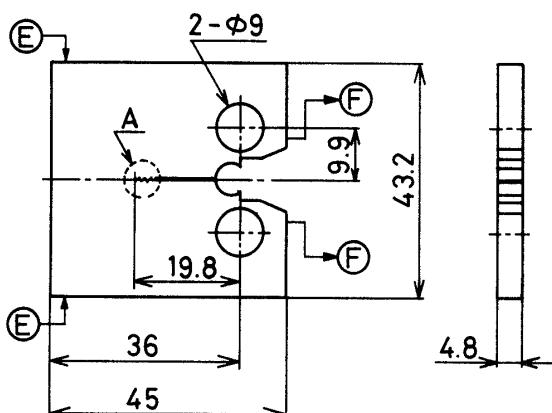
ν : Poisson's ratio. ε_1 : Elongation.

散している第二相粒子に関して、まず破壊時のボイド形成の核となるものをあらかじめ実験的に同定した。実験は板幅 8 mm, 板厚 5 mm, 標点間距離 22 mm の平滑試験片を用いて行った。負荷速度 8.33×10^{-6} m/sec で試験片平行部に 0.2% 耐力の 20% および 80% まで負荷し、直ちに除荷した試験片を用い、第二相粒子の割れあるいは基地とのはく離を SEM により観察した。観察倍率は、2000~5000 倍とした。

以上の観察結果に基づき、破壊時のボイド形成の核となる第二相粒子を寸法的に同定し、その寸法以上のものに関して、粒子径、粒子間距離、体積率等の第二相粒子の分散状態を示すパラメータを画像解析により求めた。画像解析には市販の画像解析装置を用い、原画像を CCD カメラにより入力し、入力画像に対して、輝度変換、フィルタ処理、画像補正等の前処理を施した二次元画像を用いて第二相粒子の三次元的な形態および分散状態を定量的に解析した。原画像の入力サイズは 256 pixel × 512 pixel で、画像入力時の倍率は 0.3967 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ である。なお、第二相粒子は凸で、かつ球体であると想定するとともに、平均に関する基本仮定（不規則分布の仮定）に基づいて、二次元画像より第二相粒子の三次元形態を推定した。

2・3 破壊じん性試験

破壊じん性試験は JSME 規格¹¹⁾に準拠し、Fig. 2 に



(E) Electrical current in-put
(F) Electrical potential pick-up

Detail of part A

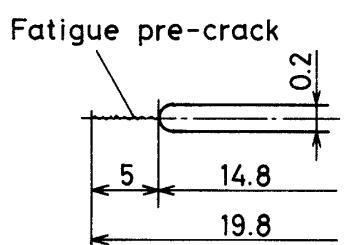


Fig. 2. Shape and dimensions of CT specimen.

示す CT 試験片（板幅 $W = 36$ mm, 板厚 $B = 4.8$ mm）を用いて実施した。試験片採取方向は、負荷方向が板幅方向 (T) でき裂進展方向が押出し方向 (L) の TL 方向、および負荷方向が L 方向でき裂進展方向が T 方向の LT 方向の二方向である。疲労予き裂は、JSME 規格¹¹⁾を満足する条件で切欠き先端より 5 mm 導入した。実験は負荷速度 8.33×10^{-6} m/sec で行い、き裂発生点の検出には交流電位差法を適用した。平面ひずみ破壊じん性 K_{Ic} 値は次式により算出した。

$$K_{Ic} = \frac{P}{B \cdot W^{1/2}} \cdot F(a/W) \quad (1)$$

ここで、 P は荷重、 B は試験片板厚、 W は試験片板幅、 a は予き裂長さ、 $F(a/W)$ は修正項である。

3 実験結果および考察

3・1 第二相粒子の定量解析結果

Fig. 3 は、25Mg 材の第二相粒子の割れ観察例（試験片板厚中央部）である。Fig. 3 (a) は 0.2% 耐力の 20% の負荷を与えた場合であるが、き裂が発生している第二相粒子（図中矢印）が観察された。この負荷量においては、第二相粒子と基地とのはく離は認められなかった。Fig. 3 (b) は 0.2% 耐力の 80% の負荷を与えた場合であるが、第二相粒子が脱落した穴が観察される。この穴は、試験片を板厚中央部で切断し研磨した際に、基地との界面にはく離が生じた第二相粒子が脱落したために形成されたと考えられる。Fig. 3 に示したような破損した第二相粒子を EDAX により定性分析したところ、その主成分は Zn と La であることが明らかとなった。すなわち、耐 SCC 特性向上に寄与した第二相粒子が、破壊時にはボイド形成の核として作用するものと考えられる。

25Mg 材に関して、破損した粒子の等価円の直径と破損率（破損粒子数を観察対象とした全粒子数で除した商）との関係を Fig. 4 (a) および (b) に示す。最も破損率の高い等価円の直径は 2.00~2.50 μm の範囲にあり、1.50 μm 以下の第二相粒子はほとんど破損していない。この傾向は、10Mg, 15Mg および 7075T6 においてもほぼ同様であった。すなわち、La が添加してある 10Mg~25Mg 材に関して、その破壊時にボイド形成の核として作用する第二相粒子は、その等価円の直径が 1.5 μm 以上で、Zn と La を主体に構成されたものといえる。

Fig. 4 の結果に基づいて、測定対象とした第二相粒子の等価円の直径は 1.5 μm 以上とし、約 1000 個の第二相粒子を計測した。Fig. 5 に各供試材の第二相粒子の等価円の直径の計測結果を示す。10Mg~25Mg 材において、一回の測定範囲内で計測される粒子個数は 140~190 個程度で、Mg 添加量が増加するにしたがい計測個数が若干増加する傾向にあった。また Mg

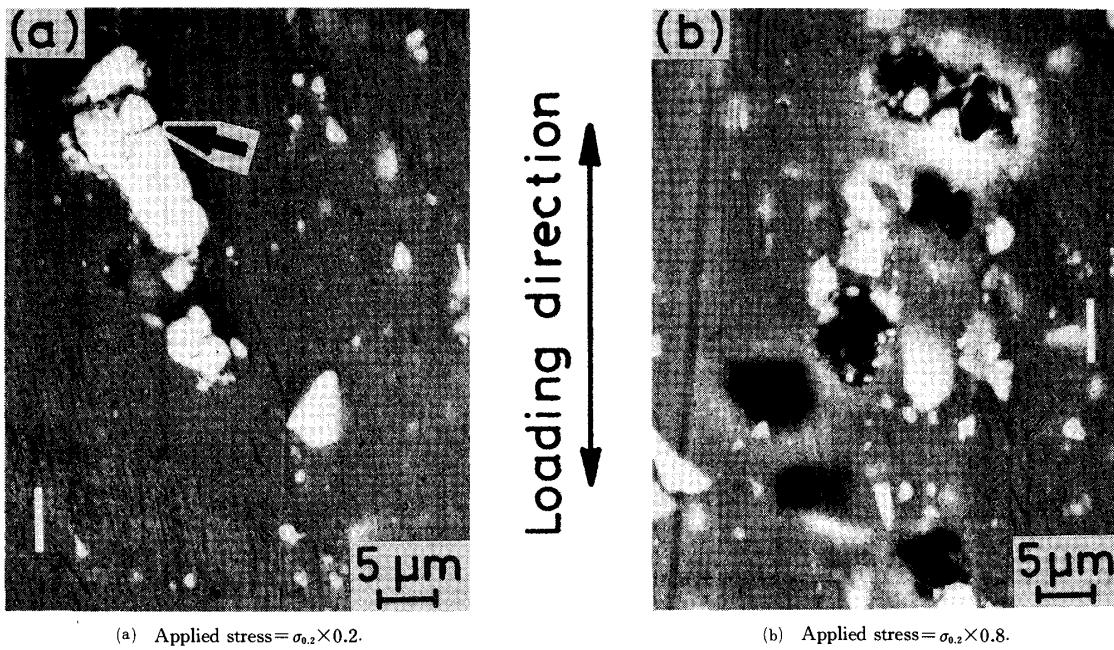


Fig. 3. Scanning electron micrographs of fractured second phase particles of Al-8 wt% Zn-2.5 wt% Mg-1.2 wt% Cu-4 wt% La.

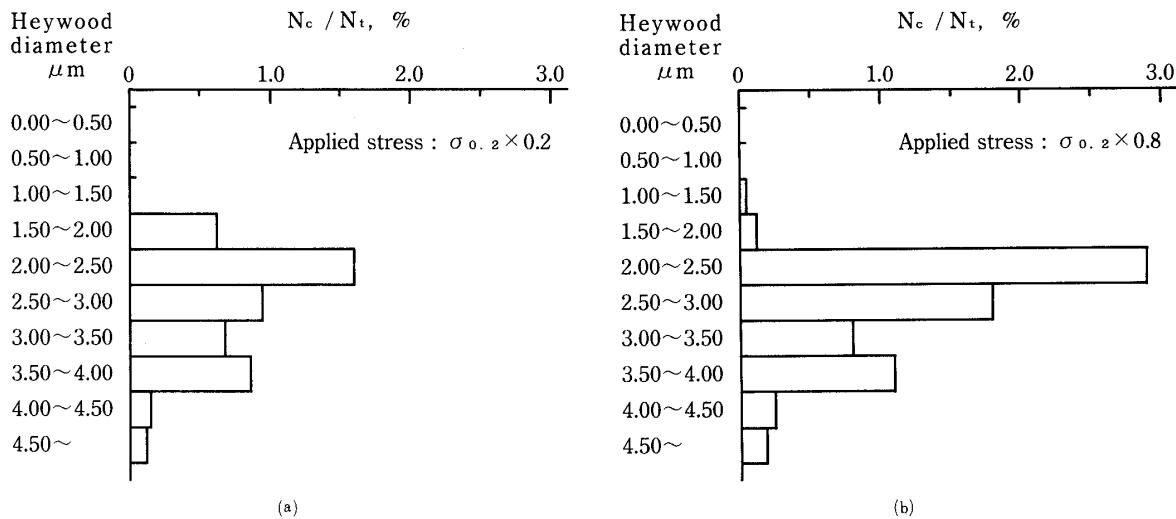


Fig. 4. Relation between heywood diameter of the second phase particle and N_c / N_t (N_c : number of fractured second phase particles, N_t : total number of second phase particles).

添加量が同じ場合、異なる画像間での第二相粒子の計測個数の差は認められなかった。すなわち、同一試料内では第二相粒子はほぼ均一に分散していた。一方7075T6 押出合金の場合、一回の測定で得られる粒子個数は30個程度で、ほぼ均一に分散していた。

3・2 破壊じん性値

Fig. 6に破壊じん性試験で得られた荷重 P および交流電位差 ΔV と荷重着力点変位 u の関係の一例を示す。Fig. 6(a)は25Mg材TL方向、(b)は7075T6押出合金TL方向で得られた結果である。Fig. 6(a), (b)とともに、 $P-u$ 線図はほぼ直線的に増加した後ポップインを示し、その後も数回のポップインを示しながら増加し、最高荷重点に達した後破断した。一方 $\Delta V-u$ 曲線は、負荷にともない初期値よりわずかに

増加した後ほぼ一定値をとり、その後急激に上昇した。この変曲点は、 $P-u$ 線図上で観察されたポップイン点とほぼ一致していた。Mg 添加量の違いあるいは試験片採取方向の違いによって、 $P-u$ および $\Delta V-u$ 線図の挙動の違いは認められなかった。 $\Delta V-u$ 線図の変曲点の荷重で求めた各供試材の破壊じん性値は、JSME 規格に示される条件式を満足しているので、平面ひずみ破壊じん性 K_{Ic} 値として扱うことができる。¹¹⁾

Table IIに各供試材の平面ひずみ破壊じん性 K_{Ic} 値を示す。10Mg～25Mg材の K_{Ic} 値は、Mg 添加量にかかわらずほぼ同程度の値が得られている。また、その値は試験片採取方向に依存していない。 K_{Ic} 値に異方性が認められないのは、10Mg～25Mg材の結晶粒形態が微細かつ等軸であるためと考えられる。一方、

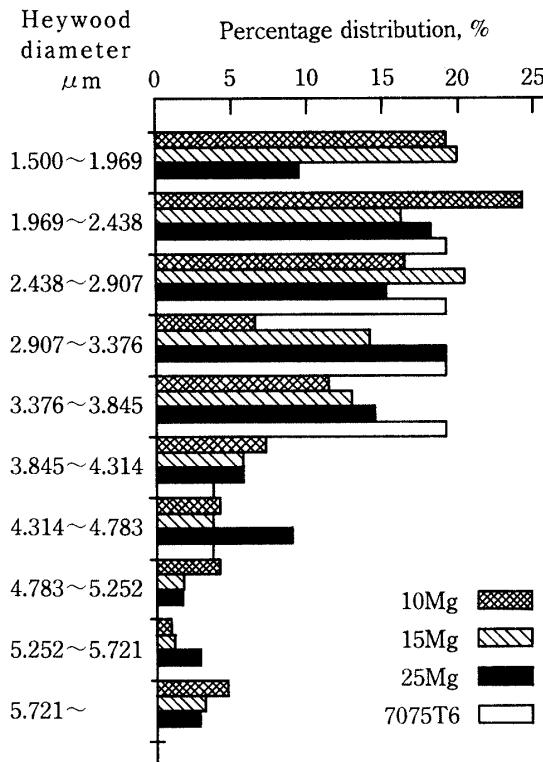


Fig. 5. Distribution of Heywood diameter of the second phase particle for Al-8 wt.% Zn- x wt.% Mg-1.2 wt.% Cu-4 wt.% La and 7075T6 alloys.

Table II. Plane strain fracture toughness of Al-8 wt. % Zn- x wt. % Mg-1.2 wt. % Cu-4 wt. % La and 7075T6 alloys.

Code	Plane strain fracture toughness K_{Ic} (MPa $\sqrt{\text{m}}$)	
	TL	LT
10 Mg	20.00	20.08
15 Mg	20.58	20.46
25 Mg	21.43	20.50
7075T6	26.63	28.57

7075T6 押出合金の場合は、その結晶粒形態が繊維状であるため、 K_{Ic} 値は TL 方向より LT 方向の方が大きくなった。

3・3 破面のフラクトグラフィ

Fig. 7 (a), (b) は、25Mg 材 TL 方向と 7075T6 押出合金 TL 方向の破壊じん性破面板厚中央部の SEM 観察例である。どちらの破面においても、ディンプル主体の延性破壊形態をとっている。25Mg 材の場合、ネッキングがよく発達した直径 10 μm 程度のディンプルが観察される。この破面形態は、10Mg 材および 15Mg 材の破面でも同様に観察された。一方 7075T6 の場合、ディンプルの大きさは直径 10 μm 程度のものと 1 μm 程度のものの二種類混在している。Fig. 7 (a), (b) に示すどちらの破面においても、ディンプルの

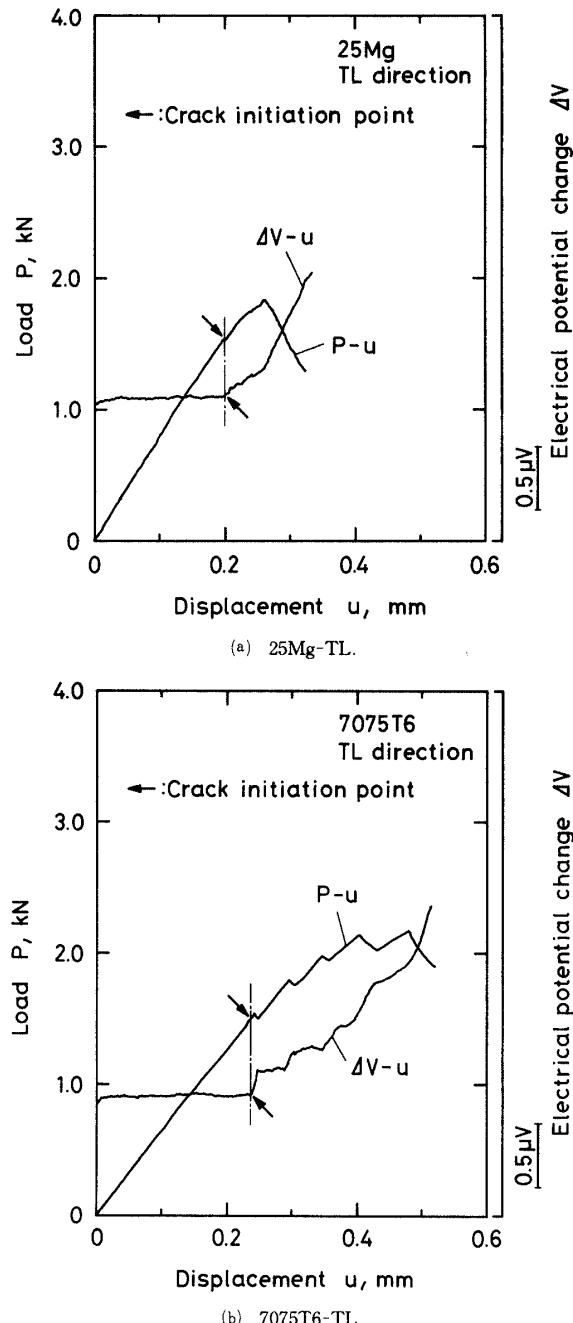


Fig. 6. Load and electrical potential change versus load point displacement.

ほぼ中央には第二相粒子が存在しており、ディンプル形成時の核になったと考えられる。

通常、破壊じん性破面には、き裂鈍化の痕跡が認められ、その痕跡は疲労予き裂と延性破壊との間に SZ (Stretched Zone) として帶状に存在する。SZ の限界幅 SZW^* を用いて破壊じん性値を決定することもできる。¹¹⁾ Fig. 7 (a) に示す 25Mg 材においては、本来 SZ が観察される領域に第二相粒子を起点としたディンプルが混入しており、SZ を明確に判断することはできなかった。この傾向は、10Mg 材および 15Mg 材においても同様であった。一方 Fig. 7 (b) に示す 7075T6 押出合金においては SZ が認められ（図中矢印）、その幅はおよそ 5 μm 程度であった。

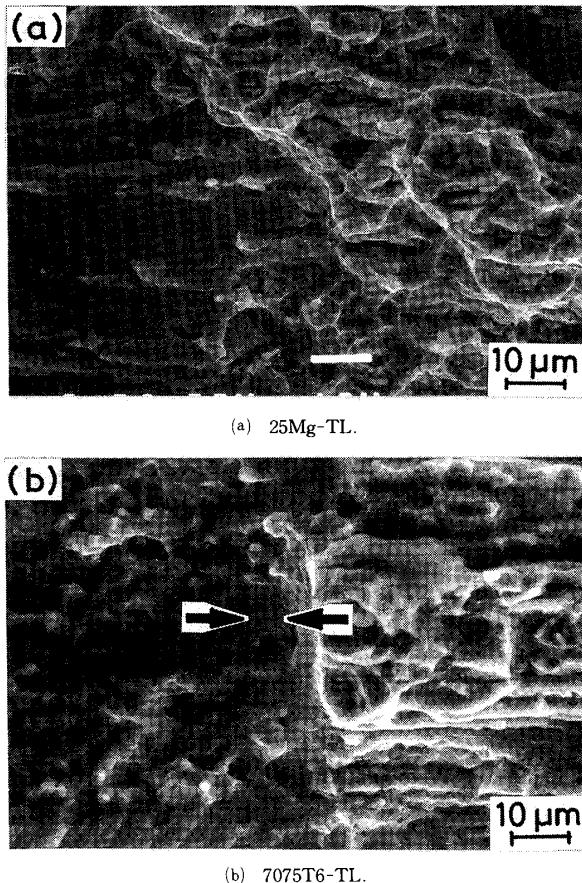


Fig. 7. Scanning electron micrographs of fracture surfaces for fracture toughness tests of Al-8 wt% Zn-2.5 wt% Mg-1.2 wt% Cu-4 wt% La and 7075T6 alloys. SZ is shown by a space between arrow marks (crack growth direction is from left to right).

3・4 第二相粒子の分布状態と破壊じん性値

基地中に第二相粒子が分散している場合、その破壊強度は第二相粒子の分散状態に強く影響され、破壊モデルも種々提案されている。¹²⁾これら破壊モデルの中で、本研究材料のように延性破壊形態をとり加工硬化の小さい材料を対象にしたものは、Hahn らのモデル⁵⁾が代表的である。Hahn らは、き裂先端の強変形領域の寸法 δ^* と第二相粒子の間隔 ξ がほぼ等しくなったときに第二相粒子を起点とした破壊が進行し、このときの臨界き裂先端開口変位 CTOD* と δ^* および ξ との関係は

$$\delta^* \approx \xi \approx CTOD^* \quad (2)$$

であることを示した。

ところで CTOD* と平面ひずみ破壊じん性 K_{Ic} 値との関係は、材料のヤング率 E 、ポアソン比 ν 、0.2% 耐力 $\sigma_{0.2}$ および定数 ζ を用いて

$$CTOD^* \approx \frac{(1-\nu^2)K_{Ic}^2}{\zeta \cdot E \cdot \sigma_{0.2}} \quad (3)$$

と表せる。¹¹⁾一方、第二相粒子が基地中に一様に分布しているとすると、第二相粒子の平均間隔 ξ は、第二

Table III. Experimental parameters obtained from fracture toughness tests and metallographic parameters of Al-8 wt% Zn-x wt% Mg-1.2 wt% Cu-4 wt% La and 7075T6 alloys.

Code	Experimental data				Metallographic parameter		
	TL direction		LT direction				
	K_{Ic}	CTOD*	K_{Ic}	CTOD*	D	f_v	ξ
10 Mg	20.00	6.5	20.08	6.6	4.69	1.59	8.33
15 Mg	20.58	6.1	20.46	6.0	4.64	1.75	7.97
25 Mg	21.43	5.8	20.50	5.3	4.88	2.33	7.63
7075T6	26.63	8.5	28.57	9.8	5.19	0.329	15.6

K_{Ic} : Plane strain fracture toughness value (MPa $\sqrt{\text{m}}$).

CTOD*: Critical crack opening displacement (μm , given by Eq. (3)).

D : Mean diameter of second phase particles (μm).

f_v : Volume fraction of second phase particles (vol. %).

ξ : Center to center spacing of second phase particles (μm).

相粒子の体積率 f_v と平均直径 D とを用いて次式で表^{12), 13)}せる。

$$\xi = D \left[\frac{\pi}{6f_v} \right]^{1/3} \quad (4)$$

したがって、式(2)は式(5)のように変形できる。

$$K_{Ic} \approx [\zeta \sigma_{0.2} E (\pi/6)^{1/3} D]^{1/2} f_v^{-1/6} \\ \propto (DE \sigma_{0.2})^{1/2} \cdot f_v^{-1/6} \quad (5)$$

Table III は、破壊じん性試験によって得られたパラメータと画像解析により求めた第二相粒子の三次元的な分布パラメータを示している。10Mg~25Mg 材に分散している第二相粒子の平均粒子径は $4.7 \mu\text{m}$ 程度、体積率は $1.6 \sim 2.3 \text{ vol. \%}$ 、平均粒子間距離は $7.6 \sim 8.3 \mu\text{m}$ であった。これらの値は、Mg 添加量に影響されているようであるが、この原因については、現時点において説明できていない。破壊じん性試験結果より算出した臨界き裂先端開口変位 CTOD* と画像解析より求めた第二相粒子間隔 ξ との関係は、破壊のクライテリオン（式(2)）を充分満足しているとは言い難い。しかしながら、各合金の CTOD* の大小関係と ξ のそれとはよく対応している。また破面のフラクトグラフィの結果、その破壊形式は延性ディンプルを主体としたものであり、さらに、ディンプル底には第二相粒子が残留していた。本供試材は、Hahn ら⁵⁾が扱った材料と類似のものであり、なおかつ破面形態もよく似ている。したがって、本供試材の破壊も基本的には Hahn らのモデルで説明できると考えられる。

Fig. 8 は、本供試材において式(5)の関係を調査した結果である。10Mg~25Mg 材の $K_{Ic}/(DE \sigma_{0.2})^{1/2}$ の値と第二相粒子の体積率 f_v との関係は、両対数線図上で傾き $-1/6$ の直線でよく近似できる。すなわち本供試材においても前述の式(5)が成立している。言い換えれば、本供試材の破壊じん性値は、第二相粒子の分散形態に依存しているといえる。

