

氏名 ワタベ カミ  
渡邊 克己

学位の種類 博士 (工学)

学位記番号 富理工博甲第 79 号

学位授与年月日 平成 27 年 3 月 24 日

専攻名 ナノ新機能物質科学専攻

学位授与の要件 富山大学学位規則第 3 条第 3 項該当

学位論文題目 時効硬化型 Al-Zn-Mg 系合金の時効析出とその機械的性質

論文審査委員  
(主査) 西村 克彦  
高辻 則夫  
柴柳 敏哉  
松田 健二  
池野 進

## 時効硬化型 Al-Zn-Mg 系合金の時効析出とその機械的性質

大学院理工学教育部博士課程 ナノ新機能物質科学専攻

渡邊 克己

### 概要

Al-Zn-Mg 系合金は Al 合金中で最高強度の合金系である。本系合金は一般に展伸材として航空機、鉄道車両、スポーツ用品など高い比強度が要求される構造部材に使用されている。本系合金は熱処理によって強度が顕著に変化する時効硬化型の合金である。実用合金の化学組成は、 $\alpha$  相と  $\eta$  相 ( $\text{MgZn}_2$ ) もしくは T 相 ( $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$ ) の 2 相、あるいは  $\alpha$  相と  $\eta$  相、T 相の 3 相域であり、本系合金の過飽和固溶体の相分解過程として、一般的に以下が提案されている。

過飽和固溶体  $\rightarrow$  GP ゾーン  $\rightarrow$  準安定相  $\eta'$   $\rightarrow$  安定相  $\eta$  ( $\rightarrow$  安定相 T)

$\eta$  ( $\text{MgZn}_2$ ), T ( $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$  or  $(\text{Al}, \text{Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$ )

L. K. Berg らは透過型電子顕微鏡(TEM)の観察により本系合金の GP ゾーンを、 $\{100\}_{\text{Al}}$ 面に平行に Zn 濃度の高い面と低い面が積層する AuCu II 型構造に類似した GP(I)ゾーンと、 $\{111\}_{\text{Al}}$ 面に平行に Zn 濃度の高い面と低い面が積層する GP(II)ゾーンとに分類した。また  $\eta'$ 相は  $\{111\}_{\text{Al}}$ 面に生じる板状で、母相との方位関係は  $(0001)_{\eta'} // (111)_{\text{Al}}$ ,  $[1010]_{\eta'} // [110]_{\text{Al}}$  である。 $\eta'$ 相の結晶構造は複数報告されているが、格子定数は多くの報告で共通しており、Al 母相と次の関係がある。 $d_{1010\eta'} = 3d_{220\text{Al}}$ ,  $d_{0001\eta'} = 6d_{111\text{Al}}$ 。平衡相  $\eta$  は六方 Laves 相であり、母相との方位関係、形状の異なる 9 種類の  $\eta$  相が存在することが知られている。T 相は  $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$  もしくは  $(\text{Al}, \text{Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$  であり、母相との方位関係は  $(100)_{\text{T}} // (111)_{\text{Al}}$ ,  $(010)_{\text{T}} // (112)_{\text{Al}}$  である。このように本系合金の析出物は複雑であり、主溶質である Zn および Mg 量の変化、熱処理条件によって析出物は変化すると考えられる。したがって、本系合金の Zn, Mg 量もしくは熱処理条件に対する機械的性質と析出組織を系統的に調査することは重要であると考えられる。本系合金への微量元素の添加は Ag, Cu, Cd に代表される析出硬化増大に効果をもつ元素と、Cr, V, Zr のように析出硬化を抑制する元素が知られている。微量元素の添加により、本系合金の析出挙動はさらに複雑になると予想され、本系合金の機械的性質改善のためには、析出挙動の理解が重要である。また、本系合金は、実用時用の問題として、高強度なのに対して低延性や低靱性であることが問題となる。これは、これらの合金が粒界破壊を生じやすいためであり、粒界破壊を防止することが、靱性改善の一つの重要な方法となる。したがって、高強度アルミニウム合金の粒界破壊機構と、それに関係する因子を明らかにすることは重要である。

本研究では①Al-Zn-Mg 系合金の機械的性質と析出組織に対する Zn と Mg の添加量の影響と、②本系合金の強度を増加させる元素として知られている Cu お

よび Ag の微量添加の機械的性質に対する影響を調べることに、さらに、③粒界破断の顕著な合金に対して、粒界破断に対する結晶方位依存性、そして④析出物に対する Cu もしくは Ag の影響を明らかにし、本系合金の析出過程を明らかにすることを目的としている。

第 1 章では、本研究における研究の背景と目的、一般的に提案されている Al-Zn-Mg 系合金の時効析出過程と時効析出物の紹介、そして本系合金における Cu もしくは Ag 添加の影響、粒界破断について述べる。

第 2 章では、本系合金の機械的性質および析出物に対する合金組成の影響について述べる。Zn/Mg が高くなると U.T.S.が高くなる傾向が得られ、析出物の数密度は増加した。Zn/Mg が低い合金では T'相、Zn/Mg が高い合金ではη'相が観察された。Zn+Mg 添加の総量を変化させ、機械的性質および析出物に対する Zn, Mg 添加量を変化させると、添加量の低い合金では T'相、添加量の高い合金ではη'相が観察された。

第 3 章では、典型的な粒界破断を示す合金に対して、SEM-EBSD 法で試料表面の全ての結晶方位を調べた後に破断させ、破断した結晶粒界について調査した。その結果、粒界を挟む 2 つの結晶粒のシュミット因子の差が小さく、かつ応力伝達係数の小さい粒界で割れが発生して、割れが伝播すると考えられた。

第 4 章では、Cu および Ag を含む合金母相の複数の方位から析出物を TEM 観察して、析出物の形状と、電子回折図形得て、報告例との比較検討を行った。その結果、添加元素を含まない合金では、GP(II)ゾーン、η', η1, Cu 添加合金では GP(I)ゾーン、GP(II)ゾーン、η', η1, Ag 添加合金では GP(II)ゾーン、η' の析出がそれぞれ確認された。

第 5 章では、 $\{111\}_{Al}$  面上に板状に析出するη'相を側面から観察する目的で、η'相の側面に対応する母相 $[112]_{Al}$ 方位もしくは $[110]_{Al}$ 方位からの HRTEM 観察、および HAADF-STEM 観察を行い、η'相に対する Cu および Ag 添加の影響を明らかにした。

第 6 章では、第 4 章および第 5 章の結果を考察して、本系合金の析出過程を提案し、本系合金の析出に対する Cu および Ag 添加の影響を明らかにする。

第 7 章では、以上を総括する。

[別 紙]

時効硬化型 Al-Zn-Mg 系合金の時効析出とその機械的性質

学位申請者 : 渡邊 克己、 主査 西村 克彦

審査結果要旨 :

一般に展伸材として航空機, 鉄道車両, スポーツ用品など高い比強度が要求される構造部材に使用されている Al 合金中で最高強度の Al-Zn-Mg 系合金は, 熱処理によって強度が顕著に変化する時効硬化型の合金である。実用合金の化学組成は,  $\alpha$  相と  $\eta$  相 ( $\text{MgZn}_2$ ) もしくは T 相 ( $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$ ) の 2 相, あるいは  $\alpha$  相と  $\eta$  相, T 相の 3 相域であり, 本系合金の過飽和固溶体の相分解過程は一般に以下のような過程が認められている。

過飽和固溶体  $\rightarrow$  GP ゾーン  $\rightarrow$  準安定相  $\eta'$   $\rightarrow$  安定相  $\eta$  ( $\rightarrow$  安定相 T)  
 $\eta$  ( $\text{MgZn}_2$ ), T ( $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$  or  $(\text{Al}, \text{Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$ )

本系合金の GP ゾーンについて, GP (I) ゾーンと GP (II) ゾーン,  $\{111\}_{\text{Al}}$  面に生じる板状の  $\eta'$  相とする報告など, 複数報告されている。平衡相  $\eta$  は六方 Laves 相であり, 母相との方位関係, 形状の異なる 9 種類の  $\eta$  相が存在すること, 同じく平衡相の T 相は  $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$  もしくは  $(\text{Al}, \text{Zn})_{49}\text{Mg}_{32}$  であり, 本系合金の析出物は複雑であり, 主溶質である Zn および Mg 量の変化, 熱処理条件によって析出物は変化すると考えられる。したがって, 本系合金の Zn, Mg 量, さらに微量添加元素の影響等, 熱処理条件に対する機械的性質と析出組織を系統的に調査することが重要であり, 本研究のメインテーマとなっている。本系合金の機械的性質のさらなる改善のためには, 析出挙動の理解が重要である。また, 高強度アルミニウム合金は, 強度は高いが延性や靱性が低く実用上問題である。したがって, 高強度アルミニウム合金の粒界破壊機構と, それに関係する因子を明らかにすることも重要である。

本研究では Al-Zn-Mg 系合金の機械的性質と析出組織に対する Zn, Mg 添加量の影響, 本系合金の強度を増加させる元素である Cu および Ag 微量添加の影響を調べることを目的とする。さらに, 粒界破断の顕著であった合金を用いて, 粒界破断に対する結晶方位依存性を調査した。また, 析出物に対する Cu もしくは Ag の影響を明らかにし, 本系合金の析出過程を明らかにすることを目的とした。

第 1 章では, 本研究における研究の背景と目的を述べる。Al-Zn-Mg 系合金の時効析出過程と時効析出物, 本系合金における Cu もしくは Ag 添加の影響, 粒界破断の過去の研究結果を総括して紹介した。

第 2 章では, 本系合金の機械的性質および析出物に対する合金組成の基本的な影響についての調査結果を述べた。たとえば機械的性質および析出物に対する Zn/Mg が高くなると U. T. S. が高くなる傾向が得られ, 析出物の数密度は増加ことや, 観察された析出物は Zn/Mg が低い合金では T' 相が, Zn/Mg が高い合金では  $\eta'$  相が観察されることを状態図に沿って明確にした。Zn と Mg の総添加量を変化させ, 添加量が低い合金では T' 相が, 添加量が高い合金では  $\eta'$  相が観察されたことを明らかにした。

第 3 章では, 第 2 章で調査した合金中で典型的な粒界破断が観察された合金を用いて, 引張破断前に SEM を用いて引張試験の表面の全ての結晶方位 EBSD 法を用いて調べ, 破断した結

晶粒界の特徴について調査した。この結果、シュミット因子の差が小さく、応力伝達係数の小さい粒界で割れが発生し、シュミット因子の差が小さく、応力伝達係数の小さな粒界で割れが伝播する機構を提案した。

第4章では、Cu および Ag を含む合金の析出物を母相の複数の方位から TEM 観察し、その形状、電子回折図形を報告例と比較検討を行った。この結果、無添加合金では、GP(II)ゾーン、 $\eta'$ 、 $\eta_1$  が、Cu 添加合金では GP(I)ゾーン、GP(II)ゾーン、 $\eta'$ 、 $\eta_1$  が、Ag 添加合金では GP(II)ゾーン、 $\eta'$  の析出を確認し、添加元素による析出への効果を明らかにした。

第5章では、 $\eta'$  相の側面に対応する母相  $[112]_{Al}$  方位もしくは  $[110]_{Al}$  方位から HRTEM 観察、および HAADF-STEM 観察を行い、 $\{111\}_{Al}$  面上に板状に析出する  $\eta'$  相の構造が Cu および Ag 添加によって受ける影響を明らかにした。

第6章では、第4章および第5章の結果を受けて、本系合金の析出過程および Cu, Ag を添加した合金の析出過程を提案した。これにより、本系合金の析出に対する Cu および Ag 添加の影響を明らかにした。

第7章では、以上を総括し、本合金の核生成機構に関して、系統的な整理と、新しい析出機構について提案した。

これらの研究内容を総合的に評価し、審査委員全員は、本申請者が博士の学位を有するに値すると判断した。