

# Al-12mass%Zn 合金の疲労強度に及ぼす 微量 Cu 添加の影響

中 川 恵 友・金 谷 輝 人\*

岡山理科大学大学院博士課程システム科学専攻

\*岡山理科大学工学部機械工学科

(1995年9月30日 受理)

## 1. 緒 言

A7075材の基本2元合金であるAl-Zn合金は、典型的な時効硬化性合金であり、種々の熱処理後の機械的・物理的性質については、時効組織と関連してこれまで多数の研究が行われている。特に、673K程度の高温から氷水中へ焼入れ後、室温付近の温度に保持する、いわゆる低温時効の際には、溶質Zn原子に富む数nm程度の微小なGPゾーンが多数形成され、これが硬化の原因とされている。従来、GPゾーンは結晶粒界の極近傍を除いては、試料各部で均一に形成されると考えられていた。しかし、試料各部での時効硬化過程を詳しく調べた太田らの研究によれば、充分長く時効後にもかかわらず、試料表面及び表面付近の結晶粒界の近傍は、他の場所に比べて少し軟らかいままであることが見出されている<sup>1)</sup>。これについて彼らは、X線法等によるその後の研究結果から、時効の際に試料表面及び結晶粒界が焼入れによる凍結過剰空孔の消滅場所(sink)として作用し、これらの近傍での空孔濃度が他の場所に比べてより速く低下してGPゾーンの成長が著しく遅くなるか、事実上停止してしまうことによると解釈している<sup>2)</sup>。金谷らは、表面付近の硬度の少し低いこの領域、即ち軟らかい表面層の疲労への影響に注目し、種々の濃度のAl-Zn合金について種々の熱処理条件下で疲労試験を行った。その結果、軟らかい表面層の存在は、少なくとも繰返し引張り疲労強度を増大させることが明らかになった<sup>3)~7)</sup>。

ところで、Al-Zn合金中のGPゾーンの形成・成長が、第3元素を微量添加することにより大きく影響される場合のあることはよく知られている<sup>8)</sup>。例えば、Agを添加するとGPゾーンの溶解限度が上昇し、ゾーンの成長が促進されるが、軟らかい表面層の生成は抑制される<sup>8),9)</sup>。また、Cuを添加してもGPゾーンの溶解限度は変化しない<sup>8)</sup>。本研究では、Al-12mass%Zn合金に微量(0.01~0.5mass%)のCuを添加した場合の時効硬化過程、軟らかい表面層の状態及び疲労強度等について詳細に検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

用いた合金は、99.99%Al, 99.999%Zn 及び 99.999%Cu の純金属を、高アルミナ製るつぼ中にて空気中で溶解して作った配合成分 Al-12mass%Zn, Al-12mass%Zn-0.01mass%Cu, Al-12mass%Zn-0.05mass%Cu, Al-12mass%Zn-0.1mass%Cu 及び Al-12mass%Zn-0.5mass%Cu のものである (以下, それぞれ 2 元合金及び Cu 添加合金と略記)。それぞれの合金の化学成分を Table 1 に示す。得られたインゴットは 723K で 180ks 均一化焼鈍し, 皮むき後, 中間焼鈍を交えながら熱間鍛造及び冷間圧延により厚さ約 1.1, 0.7 及び 0.2 mm のストリップ (Strip) とした。これらの厚さの各ストリップより, それぞれ硬度測定用, 疲労試験用及び透過電子顕微鏡観察用の各試料を作製した。硬度測定用及び疲労試験用試験片の形状とサイズは, 既報<sup>1),3)</sup>の通りである。なお, 硬度測定用試料は, 歪焼鈍法により, 大略の直径が 3 ~ 4 mm になるまで結晶粒を粗大化させたものを用いた。

### 2.2 熱処理

焼入れの手順は, 次の通りである。即ち, 試料を電気炉中のアルミニウム・ブロックの割れ目に挿入し, 773K で 3.6ks 保持することにより溶体化処理した後, 各焼入れ温度 (以

Table 1 Chemical compositions of alloys used.

Alloys	Zn	Cu	Si	Fe	Al
Al-12%Zn	11.3	0.003	0.004	0.003	balance
Al-12%Zn-0.01%Cu	11.6	0.013	0.003	0.001	balance
Al-12%Zn-0.05%Cu	11.4	0.051	0.001	0.003	balance
Al-12%Zn-0.1%Cu	11.4	0.115	0.003	0.002	balance
Al-12%Zn-0.5%Cu	11.2	0.491	0.002	0.001	balance

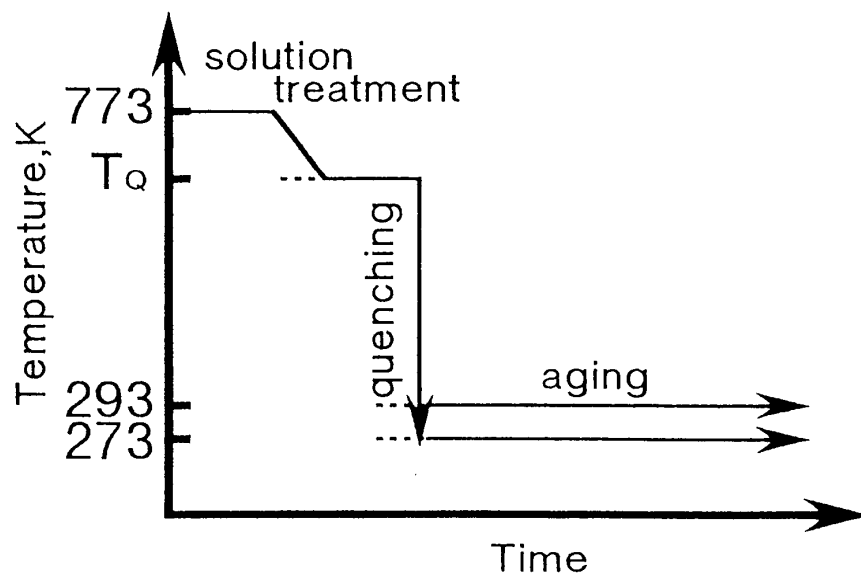


Fig. 1 Scheme of sequence of heat treatment.

下,  $T_Q$ と略記)まで炉中冷却し, その温度に3.6ks 保持後, 氷水中に焼入れた (Fig. 1)。時効は, 273Kまたは293Kの時効温度 (以下,  $T_A$ と略記) に保持したエタノール浴中で行った。

### 2.3 測定方法

硬度測定: 測定にはマイクロビッカース硬度計及び明石製超微小硬度測定装置(MZT-1)を用いた。時効硬化過程は荷重1.96Nで, また充分時効後の電解研磨前と数 $10\mu\text{m}$ 研磨後毎に粒界から $200\mu\text{m}$ 以上離れた場所について荷重を変えて(0.01~9.8N), 室温で硬度を測定した。

疲労試験: 時効後の試料を島津製疲労試験機 (UF-15) の繰返し引張り試験装置に取り付け, 種々の負荷下で破断までの繰返し数を求めた。

透過電子顕微鏡観察: Struers 製電解研磨装置 (テヌポール-3) を用いて, 時効後の各試料から薄膜作成後, JEM-2000EX 又は JEM-4000EX により加速電圧200 kV 又は400 kV にて観察を行った。

### 3. 実験結果及び考察

Fig. 2は, 二元合金及び Cu 添加合金を  $T_Q=673\text{K}$ より焼入れ,  $T_A=293\text{K}$ で時効した時の各等温時効硬化曲線である。図中4.8 ks 以上の時効時間 (以下,  $t_A$ と略記) については各8回以上の測定の平均値と標準偏差を示してあり, 2.4 ks 以下の $t_A$ については1~4回の測定の平均値のみを示した。両合金とも時効の進行と共に硬度は増加し, その後一定値となる。この一定値は Cu 添加合金の方が少し大きい, この値に到達するまでの時間は長くなる。馬場<sup>10)</sup>は, 6%程度の Zn を含む比較的濃度の低い合金についてこれとほぼ

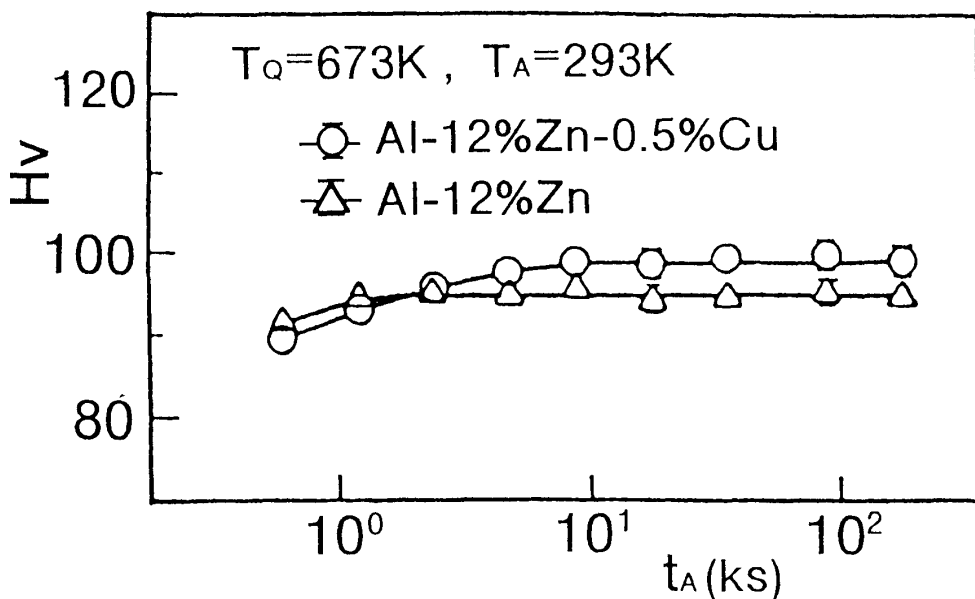


Fig. 2 Isothermal age-hardening curves ( $T_Q=673\text{K}$ ).

同様の傾向の結果を報告している。硬度が一定値に達するまでの時間が、Cu 添加により増大するのは、Cu 原子と原子空孔との結合エネルギーが Zn 原子と空孔との結合エネルギーよりも少し大きい<sup>14)</sup>ために、Zn 原子と結合している空孔の濃度が低下し、従って時効の初期速度が下ることによると考えられる。また、この一定値が Cu 添加により少し大きくなるのは、2 元合金独自の GP ゾーンの形成・成長に加えて Cu 原子の何らかの集合体が形成・成長することによると考えられる。

Fig. 3 は、2 元合金及び 0.5%Cu 添加合金をそれぞれ 623K から焼入れ、273K で約 360 ks 時効後、透過電子顕微鏡観察を行った結果を示す。2 元合金 (図中(a)) においては、大きさが 4 ~ 14 nm の球状又は回転楕円体状の GP ゾーンが多数認められる。これに対して、Cu 添加合金 (図中(b)) では、GP ゾーン大きさは 2 ~ 8 nm と少し小さいが、形状は 2 元合金と大体同様であることが解る。

Figs. 4 及び 5 は、それぞれ 2 元合金及び Cu 添加合金について、充分時効した試料の表面からの深さ方向での硬度変化を調べた結果である。○印は、573K から焼入れ、273K で 120 ks 時効後、0.01 ~ 9.8N の範囲で荷重を変えて硬度を測定した結果である。荷重が小さい場合に硬度が低いのは表面付近の硬度が低いことを示し、荷重が増すにつれて硬度が高くなっているのは試料内部に向かうにつれて硬度が高いことを示す。荷重が小さい場合には Cu 添加合金の方が硬度が少し低いが、両合金とも 4.9N 以上の荷重では荷重によらず硬度は一定である。さらに、50 $\mu$ m 研磨後毎に同様な測定を行った結果、荷重によらず硬度が一定となるには、両合金とも ~100 $\mu$ m 以上研磨する必要がある。他の T<sub>q</sub> の場合にもこれと同様の傾向の結果が得られたが、図は省略する。Fig. 6 は、673K から焼入れ、273K で時効後の軟らかい表面層の厚さと Cu 添加量との関係を示す。Cu 添加量にかかわらず、軟らかい表面層の厚さは約 75 $\mu$ m とほぼ一定であることが解る。この様に、Al-Zn 合金に微

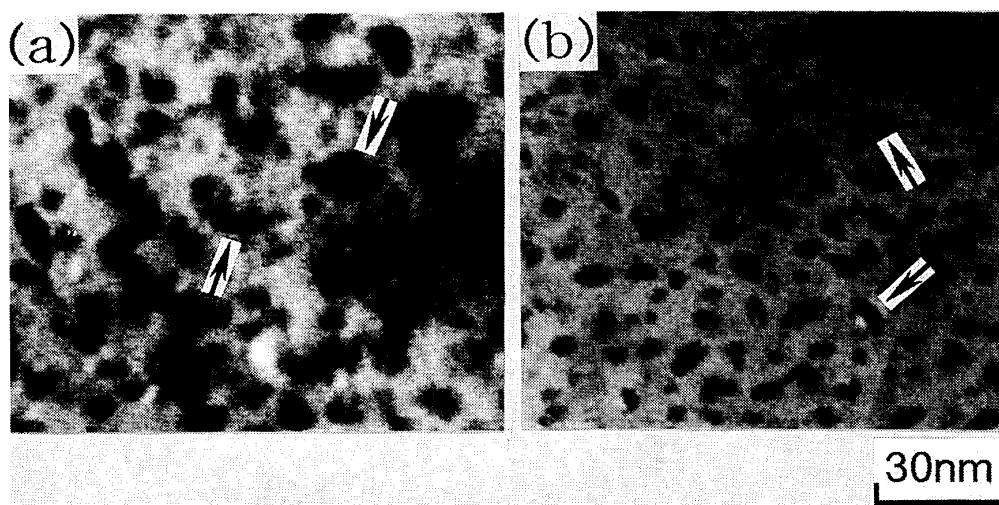
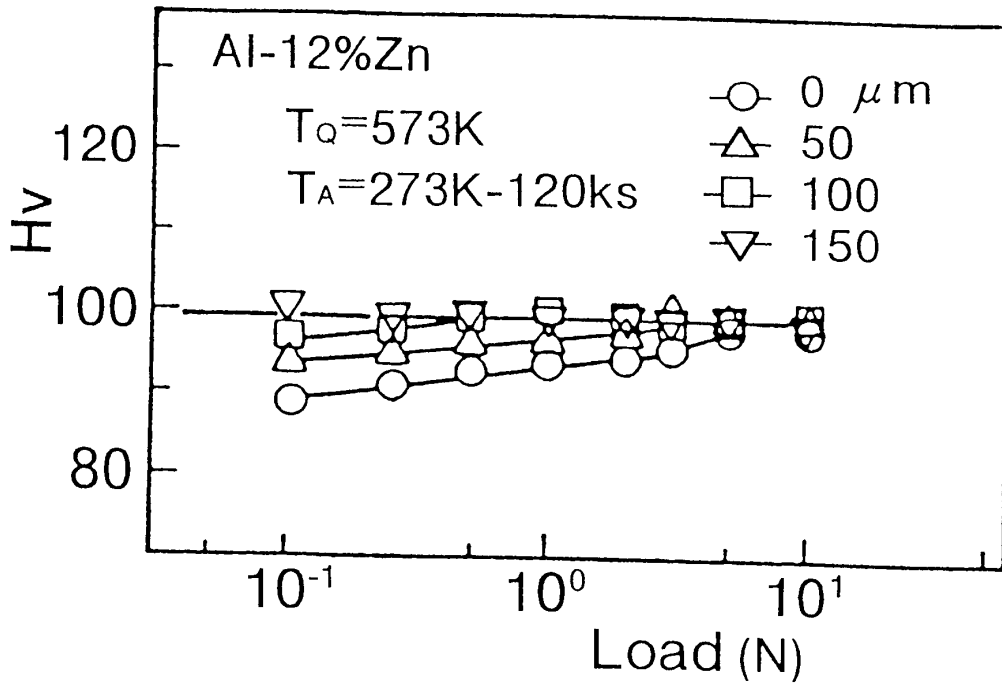
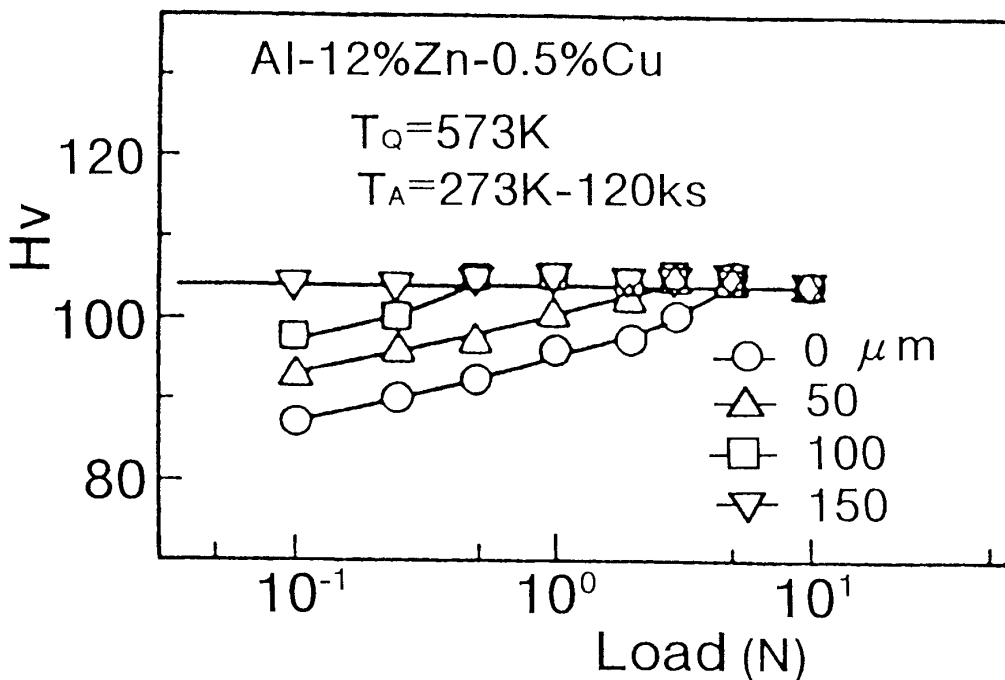


Fig. 3 Transmission electron micrographs of (a) Al-12%Zn and (b) Al-12%Zn-0.5%Cu alloys fully aged at 273K after quenching from 623K.

Fig. 4 Dependence of  $H_v$  on the load (Al-12%Zn).Fig. 5 Dependence of  $H_v$  on the load (Al-12%Zn-0.5%Cu).

量の Cu を添加しても、軟らかい表面層の厚さはほとんど変わらない。これは、Cu の微量添加によって GP ゾーンの溶解限度は殆ど変化せず、従って充分時効後の GP ゾーンの析出量、形状等が 2 元合金とあまり変わらないことによると考えられる。

Fig. 7 は、2 元合金及び Cu の添加量を種々変えた合金を 673K から焼入れ、273K で時効した後、疲労試験を行い、得られた破断までの繰返し数 ( $N$ ) に対して応力振幅 ( $\sigma$ ) を

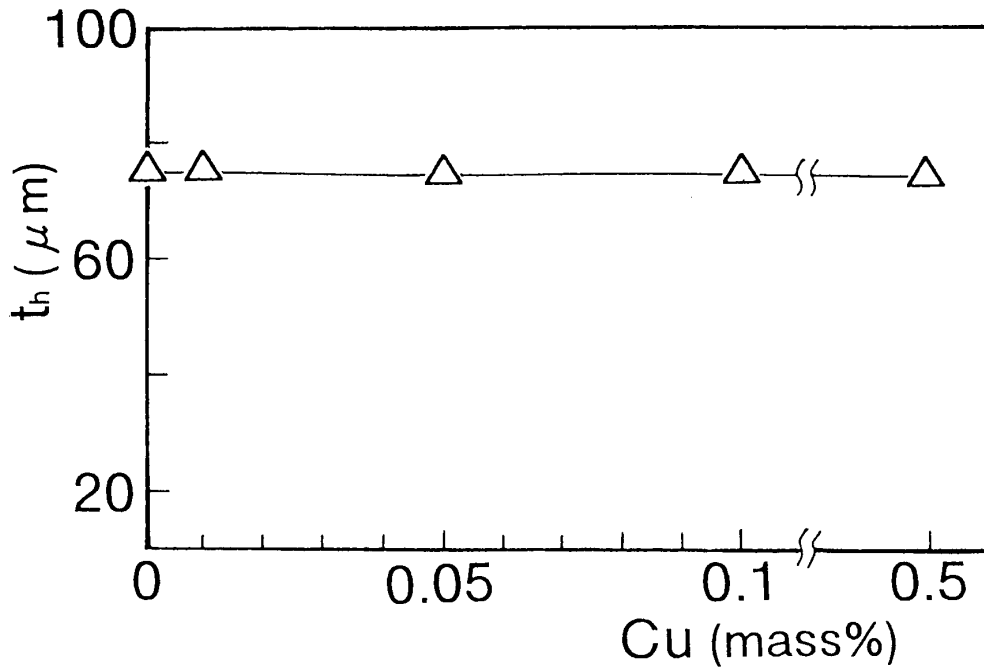


Fig. 6 Variation of the thickness of the soft surface layer with the concentration of Cu in the Al-12%Zn specimen aged at 273K after quenching from 673K.

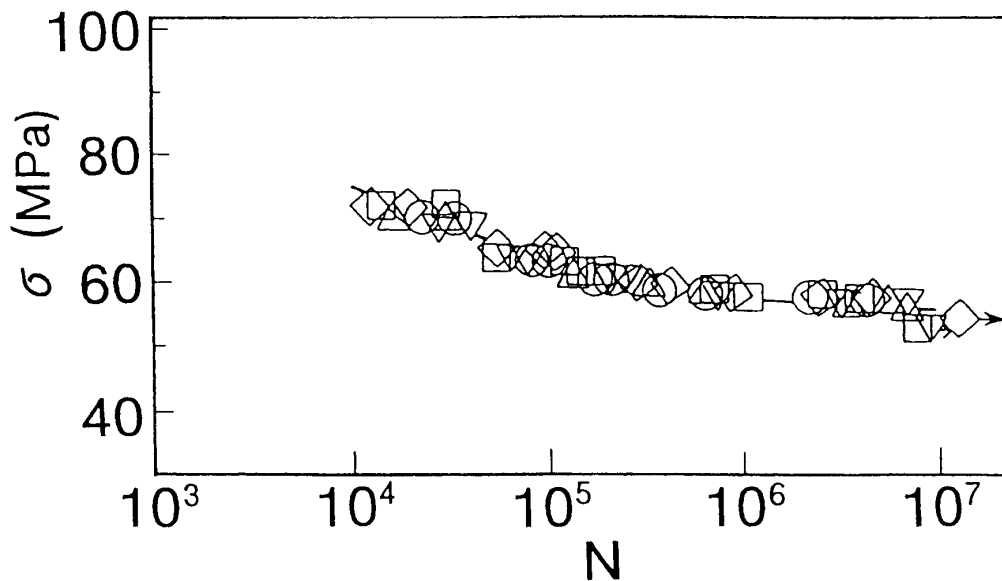
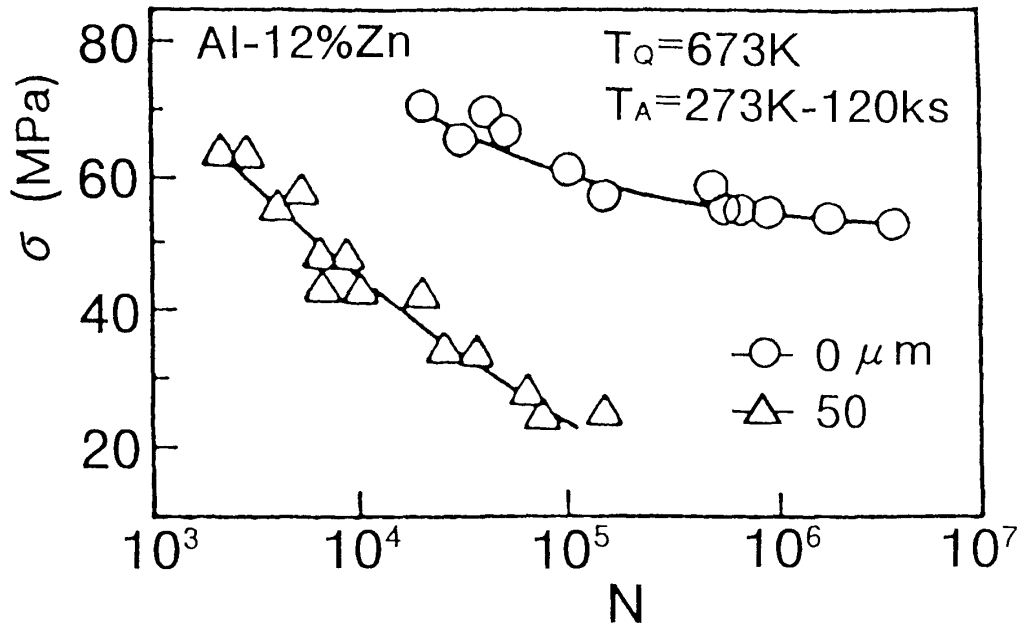
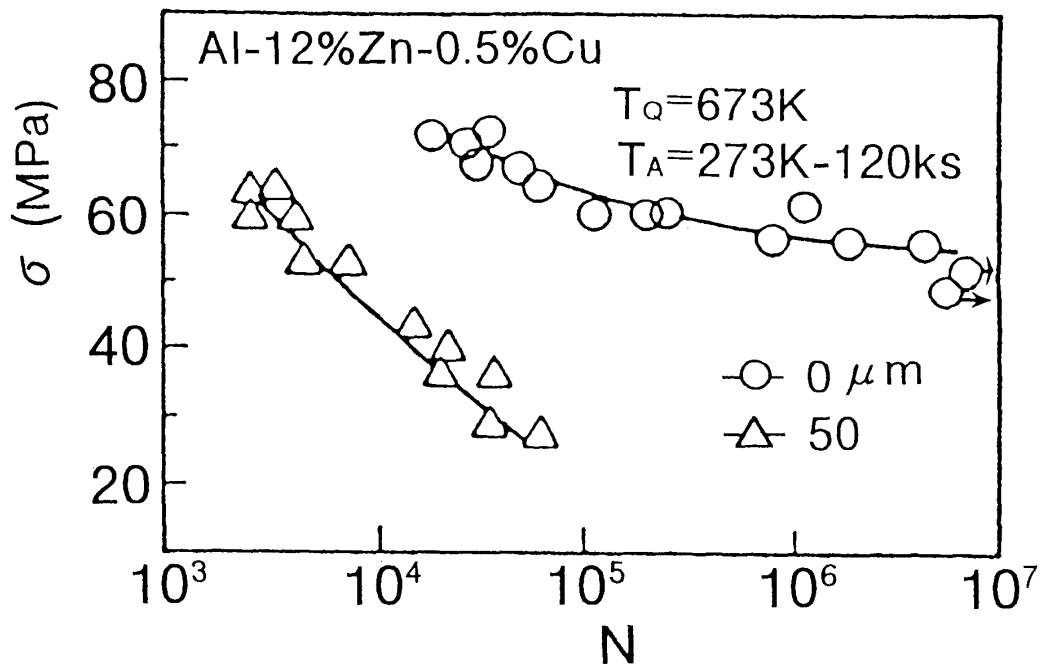


Fig. 7 Dependence of the fracture stress,  $\sigma$ , on the number of stress cycles,  $N$ , for the specimen aged at 273K after quenching from 673K.

○ Al-12%Zn, △ Al-12%Zn-0.01%Cu, □ Al-12%Zn-0.05%Cu, ▽ Al-12%Zn-0.1%Cu, ◇ Al-12%Zn-0.5%Cu.

プロットしたものである。図から解るように、2元合金及びいずれのCu添加合金も疲労強度はよく一致している。また、この $T_q$ の場合、Figs. 4及び5と同様な仕方で求めた軟らかい表面層の厚さは、 $75\mu\text{m}$ 程度であった。そこで、2元合金及び0.5%Cu添加合金の表面層を約 $50\mu\text{m}$ 研磨することにより軟らかい表面層の大部分を除去した後、疲労試験を行った結果がFigs. 8及び9である。図中の○印は表面層の除去前、△印は除去後の結果を示

Fig. 8  $\sigma$ - $N$  curves of age-hardened Al-12%Zn alloy.Fig. 9  $\sigma$ - $N$  curves of age-hardened Al-12%Zn-0.5%Cu alloy.

す。研磨により軟らかい表面層を除去すると、両合金とも疲労強度はかなり低下する。また、軟らかい表面層の除去の前後での疲労強度は、Cu 添加によらずほぼ一致している。従って、Cu 添加合金の場合にも軟らかい表面層の存在は、繰返し引張り疲労強度を増大させると考えられる。

#### 4. 結 言

773~573Kの範囲の種々の温度から焼入れ後の Al-12mass%Zn 合金の低温時効硬化過程、及び充分時効後の繰返し引張り疲労強度に及ぼす微量 Cu 添加の影響について調べた結果、以下の諸点が明らかとなった。

- (1) 0.5mass%程度の Cu 添加により、硬化速度は減少するが、充分時効後の硬度は少し増加する。
- (2) 試料表面付近に生成される内部より少し軟らかい表面層の程度は、2元合金の場合と大体一致する。
- (3) 繰返し引張り疲労強度は、2元合金の場合とほぼ一致し、軟らかい表面層の存在は疲労強度を増大させる。

#### 謝 辞

終わりに、本研究の遂行に御協力いただいた高林康德氏（岡山工高）及び滝英幸氏（三井精機株）に深く感謝いたします。また、電子顕微鏡の使用について種々便宜いただいた岡山理科大学総合機器センターにも深謝いたします。

#### 参 考 文 献

- 1) 太田, 山田, 金谷, 榊原, 山田: 軽金属, **33**, (1983), 212.
- 2) 太田, 金谷, 山田, 榊原: 日本金属学会誌, **50** (1986), 887.
- 3) T. Kanadani: Phys. Stat. Sol. (a)**115** (1989), K147.
- 4) 金谷: 日本金属学会講演概要 (1990, 4), 252.
- 5) 松島, 金谷, 細川, 金枝: 日本機械学会中四国・九州支部合同講演会論文集 (1990, 11), 7.
- 6) 松島, 金谷, 細川: 日本機械学会中四国支部講演会論文集 (1991, 3), 52.
- 7) T. Kanadani, T. Matsushima, N. Hosokawa, T. Kaneeda and A. Sakakibara: Phys. Stat. Sol. (a) **124** (1991), K97.
- 8) 藤川, 平野, 馬場: 日本金属学会会報, **7** (1968), 494.
- 9) T. Kanadani, A. Sakakibara, N. Hosokawa and T. Kaneeda: Phys. Stat. Sol. (a)**129** (1992), K1.
- 10) 馬場: 日本金属学会誌, **30** (1966), 679.
- 11) 太田, 橋本: 日本金属学会誌, **29** (1965), 93.



## Effect of a Small Addition of Copper on the Fatigue Strength of an Al-12mass%Zn Alloy

Keiyu NAKAGAWA and Teruto KANADANI\*

*Graduate School of Engineering,*

*\*Department of Mechanical Engineering,*

*Faculty of Engineering,*

*Okayama University of Science,*

*Ridai-cho 1-1, Okayama 700, Japan*

(Received September 30, 1995)

The fatigue strength under repetitive tensile stress and the age-hardening process were examined in the case of a small addition of copper to the Al-12mass%Zn alloy. The results obtained are summarized as follows.

- (1) In isothermal age-hardening curve the stationary hardness value of copper-added alloy was a little higher than that of the binary alloy, but the time to reach the value was longer.
- (2) A small addition of a copper did not alter the thickness of the soft surface layer.
- (3) A small addition of copper did not alter the fatigue strength. Accordingly the existence of the soft surface layer is considered to increase the fatigue strength of the copper-added alloy, too.