

転位強化と析出強化を両立した
アルミニウム合金の高強度化
プロセスとマイクロメカニクス解析

東京工業大学 物質理工学院・材料系

准教授 村石信二

目次

研究成果の概要	15
研究成果の公表	15
【学術雑誌】	15
【学会発表】	16
研究成果 I　A7050 合金の転位強化と析出強化の両立	17
I-1 はじめに	17
A7050 合金の時効析出挙動	17
予ひずみと予備時効の加工熱処理プロセス	17
実験目的	18
I-2 実験方法	18
供試材	18
加工熱処理条件	19
導電率測定	20
透過型電子顕微鏡観察	20
I-3 実験結果と考察	22
単純時効処理による時効析出挙動	22
予備時効温度が二段階時効の析出組織と硬さに及ぼす影響	24
予備時効後の予ひずみ加工による 2 段階時効熱処理	28
予ひずみ導入直後の転位組織の透過型電子顕微鏡観察	32
析出強化と転位強化に及ぼす予備時効の効果	34
予備時効処理による硬さの増分に相当する予ひずみ量	36
I-4 結言	36
参考文献	37
研究成果 II　D7K50 合金への予備時効後の加工熱処理プロセスの適用	39
II-1 はじめに	39
II-2 実験方法	39
熱処理条件	39
圧縮試験	40
II-3 実験結果と考察	40
単純時効処理に及ぼす溶体化処理温度の影響	40
時効時間の異なる単純時効材の降伏直後の転位組織観察	41
非予備時効材の予ひずみ量と時効硬化の関係	43
予備時効材の予ひずみ量と時効硬化の関係	44

溶体化処理材, 予備時効材, ピーク時効材の延性	45
非予備時効材の延性に及ぼす時効時間の影響.....	46
予備時効材の延性に及ぼす 2 段目時効時間の影響	48
予備時効の有無が延性にもたらす影響.....	49
予備時効材と非予備時効材のピーク時効における応力ひずみ曲線の比較.....	50
予備時効後の加工熱処理のエネルギー効率について.....	51
II-4 結言	52
研究成果 III 転位と析出バリエーションの相互作用のマイクロメカニクス解析	54
III-1 はじめに.....	54
III-2 理論的背景.....	54
転位と<001>針状析出物の相互作用の幾何学.....	54
転位と<001>析出物の相互作用のシミュレーションモデル.....	55
III-3 解析結果.....	55
<001> 針状析出物のすべり面上での応力場	55
<001> 針状析出物の内部応力場に影響された転位運動.....	58
III-4 考察.....	59
転位が析出バリエーションを乗り越える際の外力と相互作用エネルギーについて	59
III-5 結論.....	62
参考文献.....	63
謝辞.....	64

I. 研究の概要

転位強化と析出強化を両立したアルミニウム合金の高強度化プロセスと マイクロメカニクス解析

研究成果の概要

析出強化型アルミニウム合金の中でも優れた時効硬化性を示す析出強化型 Al-Zn-Mg 系合金は、多くの輸送機器の構造部材として実用されている。本課題研究では、析出強化と転位強化を両立した高強度化プロセスに着目し、A7050 合金の更なる高強度化を目的とした予備時効と予ひずみ加工の複合的な加工熱処理プロセスによる析出組織制御に取り組み、高強度化を達成する為のプロセス条件を系統的に調査するとともに、予ひずみ加工に起因した時効時間の短縮など多くの知見を得た。また、これら知見の有効性は改良型合金である D7K50 合金の調査研究により実証している。マイクロメカニクスの数値解析では、転位とミスフィット析出物の弾性的な相互作用に着目し、内部応力場中の転位運動のシミュレーション技術の開発、析出強化に及ぼす析出バリエーションの幾何学の影響、転位強化と析出強化の相乗効果についての理解を深めた。

本課題研究の主だった成果を研究成果 I～III として、報告書内に詳細を記載した。

研究成果 I : A7050 合金の転位強化と析出強化の両立

研究成果 II : D7K50 合金への予備時効後の加工熱処理プロセスの適用

研究成果 III : 転位と析出バリエーションの相互作用のマイクロメカニクス解析

研究成果の公表

【学術雑誌】

- [1] Jianbin Liu, Shinji Muraishi. Energy analysis of misfit hardening by parametric dislocation dynamics simulation, Computational Materials Science, Mar. 2020.
- [2] SungJin Park, Shinji Muraishi. Micromechanical analysis of residual stress around coarse precipitates under cold rolling condition, Mechanics of Materials, Volume 157, Page 103841, Mar. 2021.
- [3] SungJin Park, Shinji Muraishi. Influence of Residual Stress Around Constituent Particles on Recrystallization and Grain Growth in Al-Mn-Based Alloy during Annealing, Materials, vol. 14, page 1701, Mar. 2021.
- [4] Jianbin Liu, Shinji Muraishi. Orientation dependent hardening of {111} plate precipitate by parametric dislocation dynamics, Mechanics of Materials, vol. 160, page 103968, June 2021.
- [5] Shinji Muraishi. Internal Stress and Dislocation Interaction of Plate - Shaped Misfitting Precipitates in Aluminum Alloys, Materials, vol. 14, Page 5811, Oct. 2021.

- [6] Haiwei Zheng, Jianbin Liu, Shinji Muraishi. Dislocation topological evolution and energy analysis in misfit hardening of spherical precipitate by the parametric dislocation dynamics simulation, *Materials*, vol. 14, Page 6368, Oct. 2021.
- [7] Jianbin Liu, Shinji Muraishi. Orientation Dependent Hardening by <001> Rod-Shaped Misfitting Precipitates in Aluminium Alloys, *Materials*, MDPI, vol. 15, Issue 4, Page 1380, Feb. 2022.

【学会発表】

- [1] Yuta Sano, Shinji Muraishi, Yohei Harada, Shinji Kumai. Effect of GP(I) and GP(II) Zones on Precipitation Microstructure and Hardness in A7050 Aluminum Alloy by Means of Two Step Aging, The 10th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Aug. 2019.
- [2] Ryo Muramatsu, Shinji Muraishi, Shinji Kumai. Indentation Microstructure and Stress Analysis of Age-Hardenable 7050 Aluminum Alloy, The 10th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Aug. 2019.
- [3] Shinji Muraishi, Jianbin Liu. Micromechanics Based Precipitation Hardening Analysis in Aluminum Alloys, The 10th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Aug. 2019.
- [4] Jianbin Liu, Shinji Muraishi. Dislocation dynamics analysis of dislocation-particle bypassing process, 2019 Tokyo tech-Dalian University of Technology Joint Workshop on Advanced Materials, Abstract book of 2019 Tokyo tech-Dalian University of Technology Joint Workshop on Advanced Materials, Nov. 2019.
- [5] Jianbin Liu, Shinji Muraishi. Dislocation Dynamics Simulation of Strengthening by Fine Misfit Precipitates in Age-Hardenable Aluminum Alloys, IUMRS-ICA2021, Oct. 2021.
- [6] Liu Jianbin, 村石 信二. {111}板状析出物と転位の相互作用の転位動力学シミュレーション, 日本金属学会 2021 秋期第 169 回講演大会, Sept. 2021.

研究成果 I

研究成果 I A7050 合金の転位強化と析出強化の両立

I-1 はじめに

析出強化型アルミニウム合金の中で優れた時効硬化性を示す Al-Zn-Mg 系合金は、輸送機器などの構造部材に多く用いられている。近年では、強ひずみ加工による結晶粒微細化プロセスによる高強度が多方面で検討されており、また多くの知見が得られている。ここでは、析出強化と転位強化を両立することを目的とした材料プロセスに着目し、予備時効と予ひずみプロセスのタイミングが、その後の時効挙動や最大強度に及ぼす影響について系統的に調査を行っている。

A7050 合金の時効析出挙動

Al-Zn-Mg を主要な構成元素とする 7000 系アルミニウム合金の中でも、A7050 アルミニウム合金は A7075 アルミニウム合金の焼き入れ性を改善し、耐応力腐食性に優れるなどの特性から鍛造加工に必要な部材に用いられてきた。本合金の時効過程は下記のような [1]。



ここで主たる強化相は η' 相であり、この η' 相を母相に微細析出させることが肝要である。また、 η' 相はその前駆段階として GP ゾーンが存在し、仮に GP ゾーンに η' 相の核生成を促す効果があるとすると、1 段目の予備時効で GP ゾーンを微細析出させ、2 段目の時効で η' 相の微細析出を促すことができれば、最適な析出組織と力学特性が得られる。しかしながら、従来から報告されてきた $\{100\}$ に生成する GP(I) ゾーン [2] に加えて、 $\{111\}$ に生成する GP(II) ゾーンが発見されており [3]、分析機器や第一原理計算の手法が発達したことも相まって、 η' 相の析出過程の議論が再び盛り上がりを見せている。以上より、GP ゾーンと η' 相の析出組織と強度の関係について、2 段階時効による初期組織の形成と硬さの変化から、高強度化の可能性について検討する必要があるといえる。

予ひずみと予備時効の加工熱処理プロセス

一般的に金属の強化機構は固溶強化、粒界強化、析出強化（分散強化）および転位強化の 4 つに大別される。いずれの強化機構においても、障害物が塑性変形を担う転位の移動に影響を与えることで高強度化が達成される。

- (a) 固溶強化：原子半径の異なる固溶原子の寸法効果によって、転位の固着や動的ひずみ時効を生じる
- (b) 粒界強化：隣り合った結晶粒のすべり系が連続ではなく、粒界で転位が堆積する。ホールペッチ則
- (c) 析出強化（分散強化）：析出分散相がピン止め点となって転位の移動を妨げる。析出相と母相の格子ミスフィットや異相界面効果により、転位と弾性的な相互作用を生じ

る。析出物がせん断されない場合には、オロワン機構により転位が迂回する。

(d) 転位強化：転位同士の切り合い、相互作用による強化

ここで、複数の強化機構が働く場合、内部応力場は加算則が成り立つのに対して、それぞれの強化機構が単純に加算できないことがある。転位のピン止め点の間隔が本質的であれば、より間隔の狭い強化機構が強度レベルを支配すると考えられるからである。一般的に障害物による強化機構は、強い障害物と弱い障害物に大別される。本合金では、固溶強化や GP ゾーンによる析出強化が弱い障害物、 η' 相の析出分散強化や林立転位の転位強化は強い障害物にあてはまる。本研究のように、せん断されにくい η' 相のミスフィット析出物が微細分散した強化を考える場合、析出相や転位のピン止め点の間隔以外にも、析出相と転位の内部応力の影響を考慮する必要が生じる。

近年、時効析出型アルミニウム合金では、溶体化の後に塑性加工を加え、時効処理を施すことで、析出密度の向上や転位上の析出による機械的特性の向上を目的とした TMT 処理 (thermomechanical treatment) が研究されている [4-5]。しかし塑性加工前に、予備時効処理を行うことによる析出過程や機械的特性への影響を報告している例は少なく、時効熱処理と加工処理の順序の影響については未だ不明瞭であるといえる。本合金では、熱処理によって導入される析出物と加工によって導入される転位が、互いの組織形成に影響を及ぼし合うため、加工と熱処理の順序や条件を変化させた 2 段階時効処理によって最大硬さが向上する可能性は大いにある。従って、予備時効ならびに予ひずみ加工が、その後の時効処理での最大硬さに及ぼす影響を調査することは重要である。

実験目的

本研究の目的は、異なる熱処理温度の組み合わせによる 2 段階時効の析出組織と硬さを調査し、予備時効が η' 相の析出組織に及ぼす影響を検討する。

また、2 段階時効における予ひずみのタイミングと予ひずみ量の影響を調査し、本合金の最大硬さの増大に最適な加工熱処理条件を模索する。

I-2 実験方法

供試材

供試材は、SUS 株式会社より提供を受けた 7050 アルミニウム合金である。本合金の合金組成を表 I-1 に示す。なお本文中の合金組成の表記は全て wt% である。本実験で用いた試料は、7050 アルミニウム合金の引き抜き材、これに焼鈍処理を施したのち円筒状に成形加工したサンプルの 2 種である。試験片寸法を図 I-1 に示す。引き抜き材の直径 9mm、加工後の試験片直径 5.9mm、全長 17mm である。引き抜き材は導電率の測定、成形加工試験片は硬さ測定および観察に用いた。

加工熱処理条件

本実験では、溶体化、加工、時効熱処理を組み合わせることで、図 I-2 に示すような 4 種類の加工熱処理プロセスを行った。それら熱履歴と目的を以下に示す。

- | | |
|----------------|------------------------|
| (a)単純時効処理 | 溶体化→時効処理 |
| (b)2 段階時効処理 | 溶体化→予備時効→2 段階時効処理 |
| (c)加工熱処理 | 溶体化→圧縮加工→時効処理 |
| (d)予備時効後の加工熱処理 | 溶体化→予備時効→圧縮加工→2 段階時効処理 |

(a)単純時効処理では、硬さおよび導電率に及ぼす熱処理温度の影響を調査することを目的として、異なる温度で時効処理を施した。

(b)二段階時効処理では、予備時効の析出組織がその後の最大硬さに及ぼす影響について調査することを目的として、同一条件での 2 段階時効処理に対して、異なる条件での予備時効処理を施した。

(c)加工熱処理では、溶体化→圧縮加工→時効処理のプロセスにて、予ひずみ量が硬さの変化に及ぼす影響を調査することを目的として、圧縮加工による予ひずみ量を変化させた。

(d)予備時効後の加工熱処理では、溶体化→予備時効→圧縮加工→2 段階時効処理のプロセスにて、予備時効および圧縮加工の有無による硬さ変化への影響を調べることを目的として、(b)および(c)と各種条件を統一した。

溶体化処理

全ての試料に対して塩浴中で溶体化処理を用いて行った。塩浴の化学組成は $\text{KNO}_3:\text{NaNO}_3 = 1:1$ とし、 465°C の塩浴中に試料を 30 分間保持した後、 0°C の氷水で焼き入れ処理を行った。

時効熱処理

予備時効温度は、室温(20°C)、60、80、120、 150°C とし、2 段階時効処理の温度は 80、100、120、 150°C とした。室温での時効処理は、溶体化処理を施した試料を 20°C の室内に保持することで行った。また 60、80、100、120 および 150°C の予備時効処理はシリコンオイルの油浴中で行った。試料は所定の温度・時間で油浴中に保持し、 0°C の氷水に入れて冷却した後、エタノールで洗浄した。

圧縮加工処理

図 I-3 に圧縮加工の模式図を示す。圧縮加工は、インストロン型試験機（島津製作所、AX-100kn）を用いて、室温下で、クロスヘッド速度を $0.1\text{mm}/\text{min}$ の条件で行った。圧縮方向は成型加工材の円筒状の長手方法とした。加えた予ひずみは 25、45、65、85%である。

マイクロビッカース硬さ測定

マイクロビッカース硬度計(MMT-X, MAYSUZAWA)により硬さ測定を行った。成形加工後の試験片を輪切りにした直系 5.9mm 、厚さ 3mm の円盤状試料を作成し、その表面をエ

メリー研磨紙で#120～#4000 番まで研磨することで硬さ測定用試料とした。この時の測定条件は荷重 300gf, 荷重負荷時間 15 秒とした。測定は 7 点の硬さを計測し、最大値と最小値を除外した 5 点の平均値によりマイクロビッカース硬さとした。

導電率測定

溶質原子と空孔の拡散による導電率の変化をシグマテスター(AutoSigma3000, GE センシング&インスペクション・テクノロジーズ)により測定した。導電率測定用の試料は、直系 9mm の引き抜き材を長さ 20mm に切断し、その断面をエメリー研磨紙で#120～#4000 番まで研磨した。溶体化処理後のサンプルは、所定の温度・時間で時効を施したのち、室温下で導電率を測定した。

透過型電子顕微鏡観察

7050 アルミニウム合金で観察される GP ゾーンや η' 相の寸法は数 nm～数十 nm のオーダーであり、これら微細な析出物を観察するために透過型電子顕微鏡(TEM, Transmission Electron Microscopy, JEM-3010, 日本電子株式会社)による高分解能観察を用いた。TEM 観察用試料は、以下の手順で作成した。まず円筒状サンプルを切断して厚さ 1mm の薄板とし、所定の溶体化処理、時効処理を施した。続いて#120～#4000 番のエメリー研磨紙で薄板表面を研磨し、厚さ約 100 μ m の薄膜とした後、直径 3mm の円盤に打ち抜いた。この試料に対して、テヌポール(金属薄片作成用電解研磨装置・テヌポール-5 型, 丸本ストルアス株式会社)を用いて、液体窒素で-35 $^{\circ}$ C～-25 $^{\circ}$ Cに冷却した硝酸メタノール溶液(硝酸:メタノール=1:3)中にてツイングレット法による電解研磨を行い TEM 観察用試料とした。

表 I-1 A7050 合金の化学組成(wt%)

成分		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Zr	Al
A7050		<0.12	<0.15	2.0～ 2.6	<0.10	1.9～ 2.6	0.04	5.7～ 6.7	0.06	0.08～ 0.15	Bal.

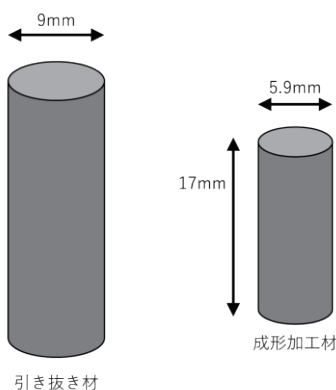
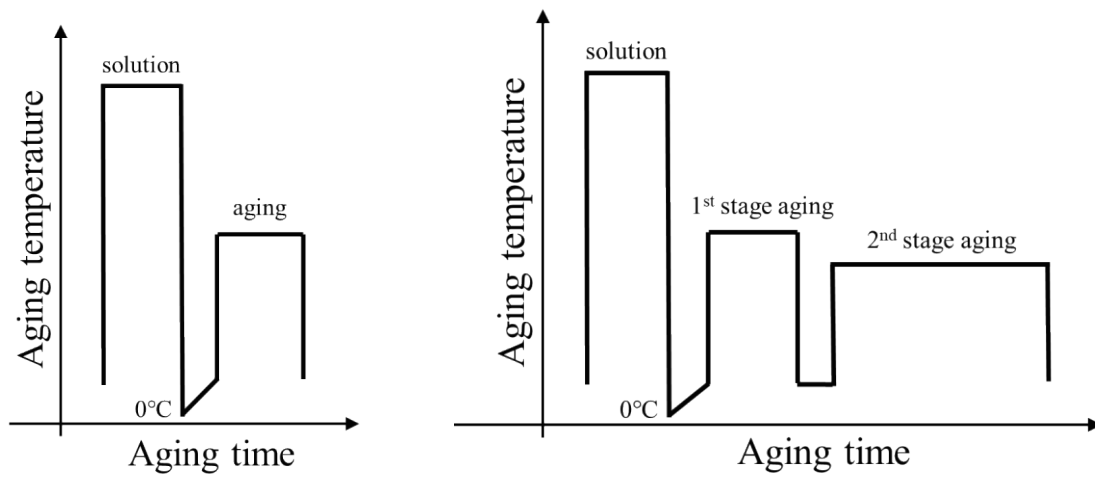
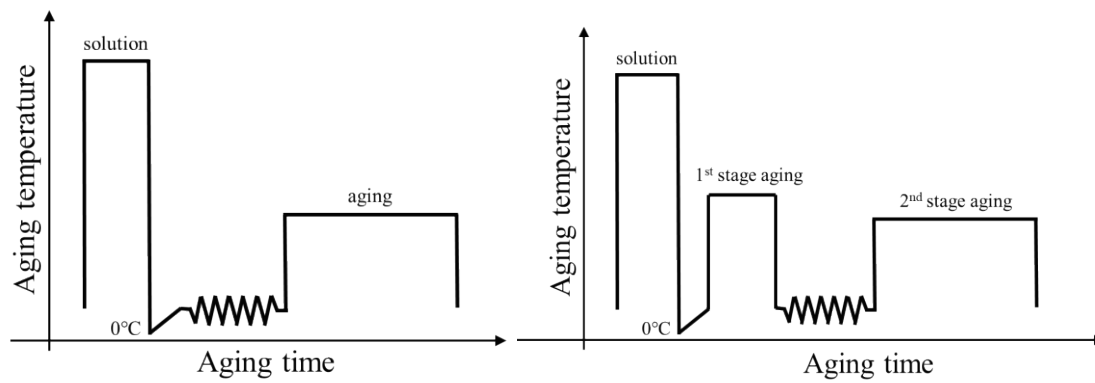


図 I-1 引抜材と成形加工材



(a)単純時効処理

(b)2段階時効処理



(c)加工熱処理

(d)予備時効後の加工熱処理

図 I -2 (a)単純時効処理, (b)2段階時効処理, (c)加工熱処理, (d)予備時効後の加工熱処理の熱加工履歴

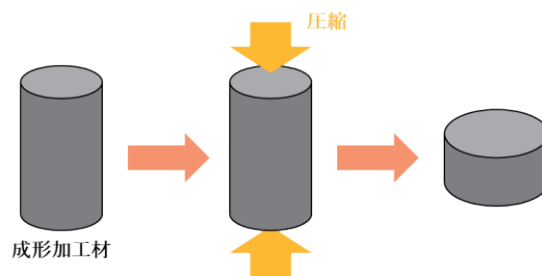


図 I-3 圧縮加工処理の方法

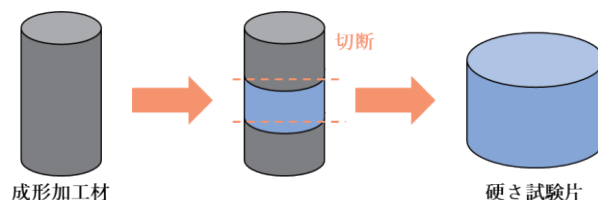


図 I-4 硬さ試験片の作成方法

I-3 実験結果と考察

単純時効処理による時効析出挙動

本合金は時効の進展にともなう強化相の析出で強度を向上させることが知られている。時効析出現象は時効温度と密接に関係していることから、時効温度条件によって析出挙動が変化し、強度の向上を達成できる可能性がある。そこで室温、60°C、120°Cおよび150°Cの時効を施した時効材を作成し、それらの硬さ、導電率および微細組織を調査した。

硬さに及ぼす時効温度の影響

図 I-5 に 150°C、120°C、60°Cおよび室温での時効時間に対する硬さの変化を示す。いずれの時効温度においても析出強化が進み、溶体化直後に比べて時効の進展にともない硬さは大幅に上昇することが明らかとなった。最大硬さとなる時効時間は時効条件によって異なっており、150°C>120°C>60°Cの順で早かった。また150°C、120°Cおよび60°Cでは、最大硬さは異なっており、120°C>150°C=60°Cの順で大きくなったが、その硬さの差の絶対値はわずかであった。本実験では、室温時効の硬さは上昇の途中であり、時効時間1726hrにおいても未だ最大硬さには至っていない。

またこのことから、最高硬さでの析出密度は120°C>150°C=60°Cであると考えられる。異なる時効温度条件による著しい硬さの向上は見られなかった。

導電率に及ぼす時効温度の影響

図 I-6 に 150°C、120°C、60°C、室温での時効時間に対する導電率の変化を示す。いずれの時効温度においても、溶体化直後に比べて時効の進展にともない導電率は大幅に低下することが明らかとなった。しかし時効温度によって導電率の減少量に差が認められ、150°Cと120°Cでは2.5%IACS、60°Cと室温の時は5%IACS程度であった。導電率が最小値を迎えるまでの時間は、時効条件全てで異なっており、150°C、120°C、60°C、室温の順で早かった。また最小値となった後増加に転じる傾向にも差が生じ、150°C、120°Cでは明らかに増加が認められるのに対し、60°Cでは極めて緩やかに増加しており、また室温ではほとんど

変化していないことがわかる。母相内の溶質原子の減少によって導電率は増加することから、150°C5min の時間、120°C6min の時効温度から、析出物の生成があったと考えらえる。

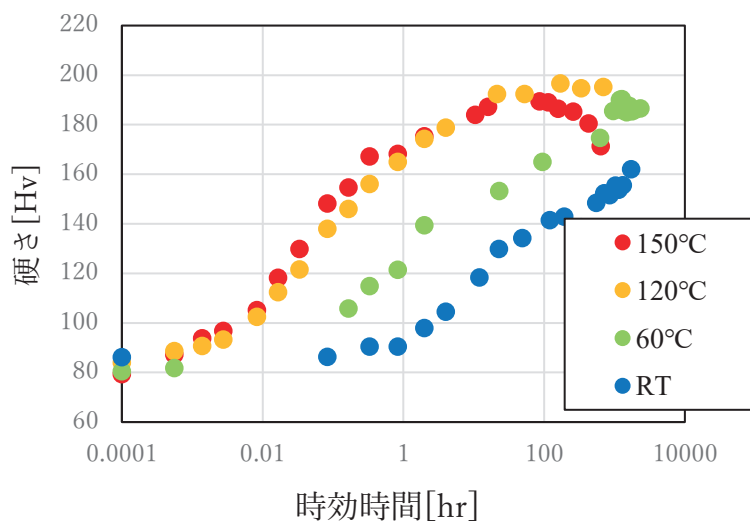


図 I -5 異なる時効温度での時効時間に対するマイクロビッカース硬さ変化

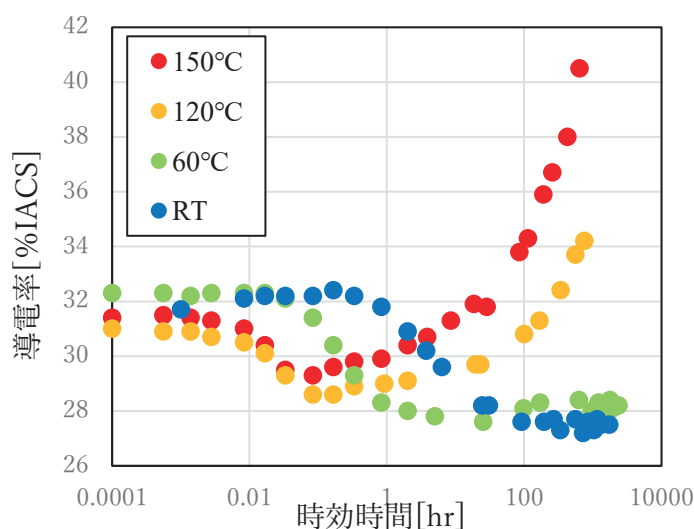


図 I -6 異なる時効温度での時効時間に対する導電率変化

単純時効処理による微細組織

図 I -7 に 120°C×24hr 時効材の高分解能像の析出組織を示す。尚、低倍率の観察像ならびに回折像には η' 相の析出を示すコントラスト、回折スポットが観察された (HANSEN ら [6])。球状ならびに棒状の析出物のコントラスト、さらに{111}面に沿った層状のコントラストが多数観察され、棒状のコントラスト像は長軸が 5~8.5nm、厚さが 1.5~2nm 程度、比較して大きな球状コントラストの直径は 5~7nm 程度、やや小さめの球状コントラストの直径は 2nm 程度、{111} に沿った層状コントラストの長さは 3~6nm 程度であった。ま

た，析出物の数密度を表 I -2 に示す．

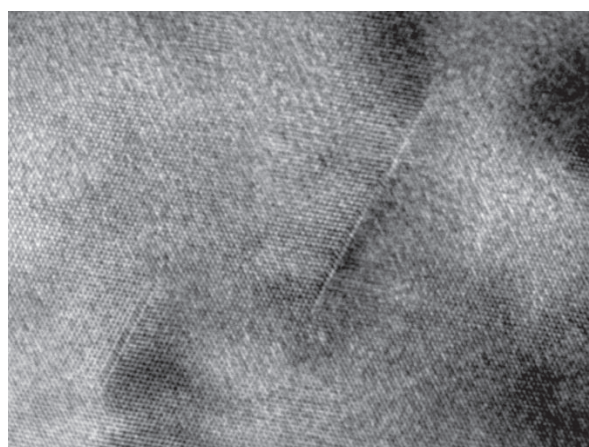
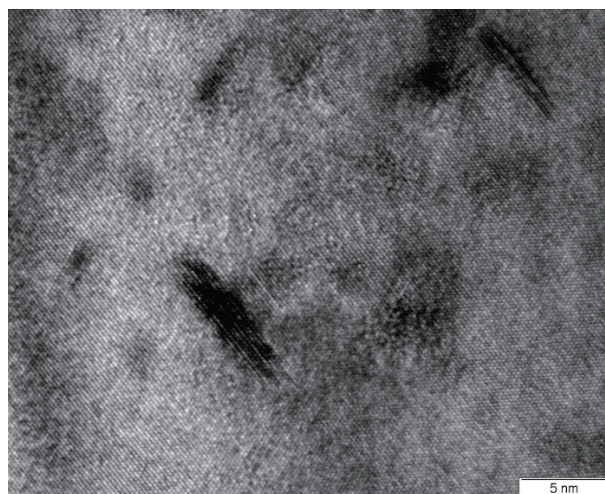


図 I -7 120°C×24hr で観察された析出相：(a) η' 相と GP (I)，(b){111}GP(II)ゾーン

表 I -2 120°C24hr で時効した微細組織の析出物の数密度

	球状析出物	全ての析出物のコントラスト
数密度	3.405×10^{23}	4.852×10^{23}

予備時効温度が二段階時効の析出組織と硬さに及ぼす影響

図 I -5 の室温から 150°Cまでの単一温度での熱処理条件では，120°Cの最大硬さを上回ることは無かった．以下で 2 段階時効処理についての検討を行った．

予備時効条件での析出組織

図 I -5, -6 に示す異なる時効温度での硬さと導電率の推移から，導電率が最小値となる時効時間ではおおよそ同一の硬さとなることが明らかとなった．この硬さはピーク硬さの半

分程度であり、さらに時効が進むにつれて導電率が上昇することから、時効材の組織では高密度な GP ゾーンの生成とともに η' が核生成していることが期待される。そこで本実験では、 $150^{\circ}\text{C}\times 5\text{min}$ 、 $120^{\circ}\text{C}\times 6\text{min}$ 、 $60^{\circ}\text{C}\times 24\text{hr}$ および $\text{RT}\times 200\text{hr}$ を予備時効条件とした。ここで、時効温度が析出組織に与える影響を調査する為、導電率が最小値となる異なる温度での時効条件について TEM 観察を行った。

図 I-8 に 150°C で 5min 時効した試料の TEM 組織を示す。入射方向が $\langle 110 \rangle$ の時、層状組織が $\{111\}$ に細かく生成している様子が観察された。これらの層状組織の大きさを測ると、長さは約 4.5~5nm であった。また球状と棒状コントラストも観察され、それら寸法は球状で直径 3.5~4nm 程度、棒状で長軸 4nm 程度、厚さ 1.5nm 程度であった。

図 I-9 に 120°C で 6min 時効した試料の TEM 組織を示す。入射方向 $\langle 110 \rangle$ の明視野像にて大小 2 種類の球状コントラストが観察され、小さいもので直径 2nm 程度、大きいもので直径 3.5~4nm 程度の寸法であった。また球状析出物とは別に $\langle 111 \rangle$ と平行な棒状コントラストは、厚さ 1nm 長さ 4nm 程度、格子像から 4~5 原子層分の厚さであった。

図 I-10 に室温で 200hr 時効した試料の TEM 組織を示す。入射方向が $\langle 100 \rangle$ の時、全体にまばらな黒点が確認され、これらの球状コントラストの直径は 1.5~2nm であった。

Mukhopadhyay らは[7]、Al-5.75Zn-0.75Mg および Al-5.75Zn-0.75Mg-0.14Zr の合金組成の試料において、室温および 135°C の時効処理を施すことで、球状の GP(I) が生成することを報告している。Sha らは[8]、7050 アルミニウム合金の 121°C 時効において、 η' 相は $\{111\}$ 面に析出する板状析出物であることを報告している。Berg らは、Al-5.36% Zn-1.21%Mg-0.16% Zr 合金を 480°C で溶体化後、 100°C の予備時効と 150°C の 2 段階時効を施すことで、室温から $140\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では GP(I)、 70°C 以上では GP(II) が生成すると述べている[2]。これらを踏まえ、本研究の各時効条件で観察された析出相の種別を表 I-3 にまとめた。

表 I-3 $150^{\circ}\text{C}5\text{min}$ 、 $120^{\circ}\text{C}6\text{min}$ 、 $\text{RT}200\text{hr}$ の予備時効での析出物

時効条件	析出物および生成物
$150^{\circ}\text{C}5\text{min}$	η' 相の析出核 (棒状：長軸 4nm 程度、厚さ 1.5nm 程度) GP(II) ゾーン (層状：4.5~5nm)
$120^{\circ}\text{C}24\text{hr}$	η' 相 (棒状：長軸 5~8.5nm、厚さ 1.5~2nm)) GP(I) ゾーン (直径：2~7nm) GP(II) ゾーン (層状：長さ 3nm~6nm)
$120^{\circ}\text{C}6\text{min}$	η' 相の析出核 (棒状：長さ 4nm 程度、厚さ 1nm 程度) GP(I) ゾーン (球状：直径 2nm 程度) GP(II) ゾーン (層状)
$\text{RT}200\text{hr}$	GP(I) ゾーン (球状：直径 1.5~2nm)

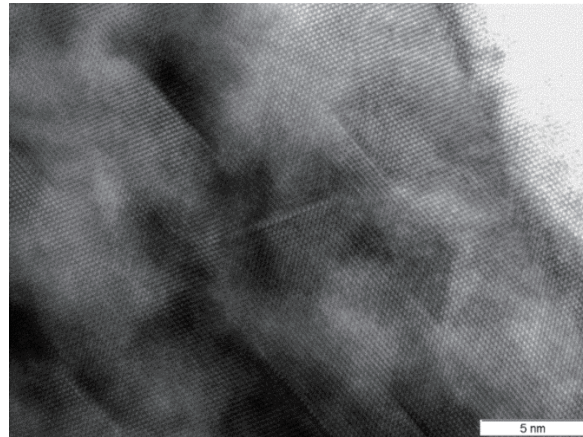


図 I -8 150°C×5min で観察された析出組織

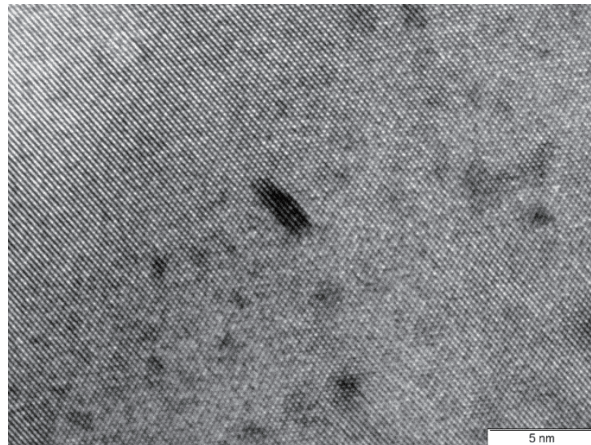


図 I -9 120°C×6min で観察された析出組織

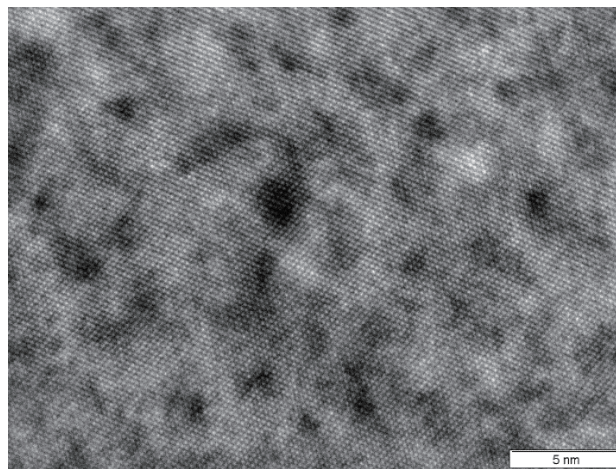


図 I -10 室温時効 (200 hr) で観察された析出組織

異なる予備時効温度での二段階時効による硬さ変化

異なる予備時効温度で GP (I) ゾーン, $\{111\}$ GP (II) もしくは η' の前駆体を微細に生成することができれば, その後の 120°C での 2 段階時効処理によって高密度な η' 相の生成ならびに強度の向上が期待される. 従って, 異なる予備時効温度が 2 段階時効の硬さに及ぼす影響を調査した. 図 I-11 に 150°C, 120°C, 80°C, 60°C 及び室温で予備時効材をした後の, 120°C の時効時間に対する硬さ変化を示す. いずれの時効温度でも, 時効に伴い硬さが上昇し, 最大硬さは 190~195 [Hv] となった. 予備時効温度によって最大硬さは異なり, 予備時効温度 120°C > 80°C = 室温 > 150°C > 60°C の順で高くなった. 図 I-12 に 2 段階時効時の最大硬さを迎える時効時間と予備時効温度の関係を示す. 最大硬さとなる時効時間も予備時効温度によって異なり, 60°C = 80°C < 120°C << 150°C < 室温 の順で時効時間に差が生じ, 60~80°C で析出を促進するような C 曲線を呈した. また, 80°C, 60°C および室温では 2 段階時効に伴う硬さの軟化が確認され, 高密度な GP ゾーンの回復挙動と思われる. 2 段階時効と同じ 120°C での予備時効で最大硬さが最も高いことから, 室温で微細高密度に生成した GP (I) ゾーンは 2 段階時効の強度向上には寄与しなかったと推察される. 単純時効材と比較して, 最大硬さに著しい向上は見られず, 期待した効果を得ることは出来なかった.

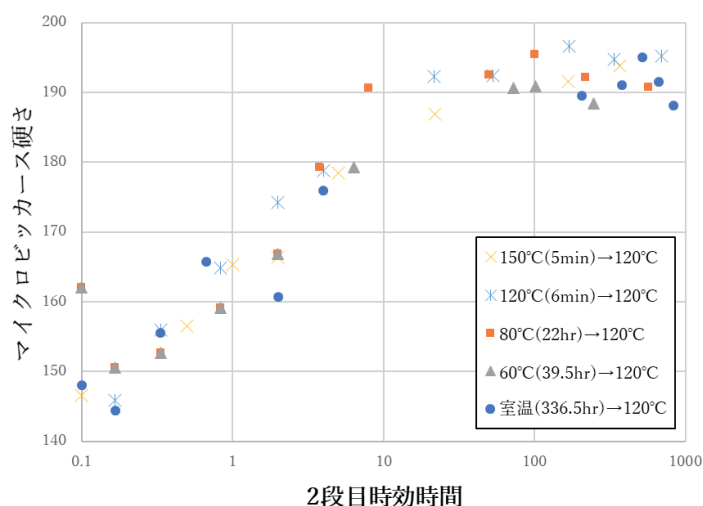


図 I-11 予備時効温度が 120°C の 2 段階時効挙動に及ぼす影響

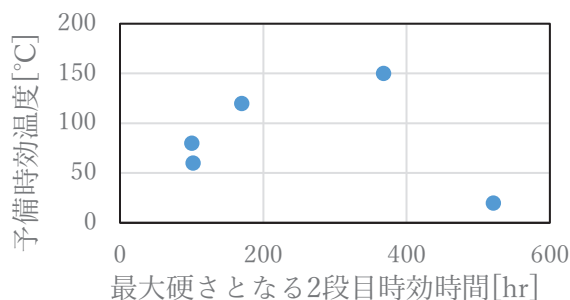


図 I-12 予備時効温度と 2 段階時効時間の関係

予備時効後の予ひずみ加工による 2 段階時効熱処理

図 I-11 の結果より、2 段階時効のみでは最大硬さの向上は見られないことが分かった。以降では、予ひずみの加工熱処理プロセスに着目し、転位と析出物の複合的な強化による硬さ向上について検討を行った。

予備時効後の加工熱処理の硬さ変化に及ぼす予備時効条件の影響

予備時効の温度条件によって生成する G P ゾーンの種別が異なることは既に述べた。異なる温度で熱処理した予備時効材について所定の予ひずみと 2 段階目時効処理を施すことで、硬さ変化に及ぼす予備時効温度の影響を調査した。図 I-13 に 150°C(5min)、120°C(6min)、60°C(24hr)および RT(175hr)の予備時効材について、15%の予ひずみ加工と 120°Cの 2 段階目時効をした際の硬さ変化を示す。予備時効条件の違いによる加工直後(=0hr)の硬さの変化は見られなかった。またいずれの予備時効条件においても、時効に伴い硬さが一度低下し、その後増加に転じる傾向が明らかとなった。ここで、硬さの減少量は予備時効条件によって異なっており、RT(175hr) > 60°C(24hr) > 120°C(6min) > 150°C(5min)の順で大きく減少する。また 2 段階目時効時の最大硬さも予備時効温度に影響されており、120°C > 150°C = 60°C > RT の順で硬さに差がみられ、120°C(6min)での予備時効が硬さを向上させることが分かった。予ひずみを加えない 2 段階時効材との比較例を図 I-14 に示す。予ひずみを導入することで最大硬さが増加するとともに、ピーク時効に至る時間は約 20 倍短縮されており、予ひずみが時効時間を大幅に短縮する効果が明らかとなった。

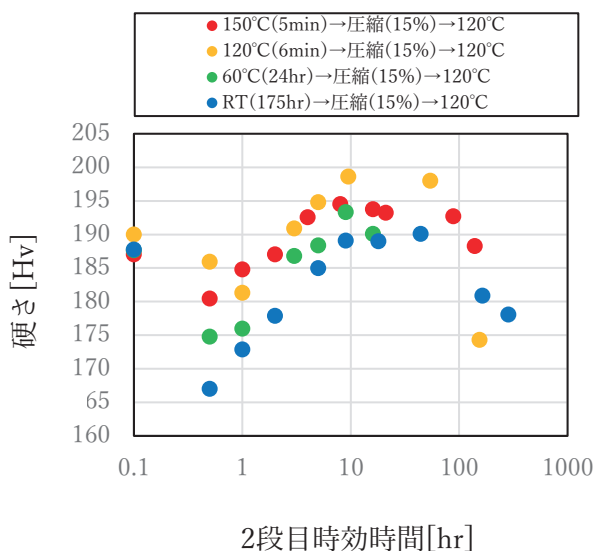


図 I-13 予備時効後の予ひずみ加工による 2 段階目時効の硬さと予備時効温度の関係

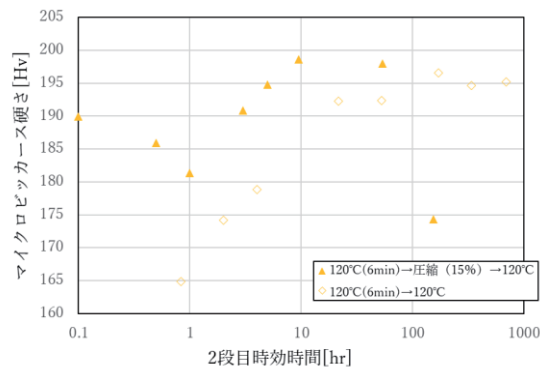


図 I -14 予備時効後の予ひずみ加工が 2 段階時効の硬さ変化に及ぼす影響

予備時効後の加工熱処理の硬さ変化に及ぼす予ひずみ量の影響

予備時効と予ひずみ加工の条件を同一として、異なる温度で 2 段階時効を施すことで、2 段階時効温度が硬さ変化に及ぼす影響を調査した。図 I -15 に、120°C×6min の予備時効後に 15%の予ひずみを加えた予備時効材材について、120°C、100°C、80°Cの異なる温度で 2 段階時効した際の硬さ変化を示す。いずれの 2 段階時効温度においても、時効初期に硬さが一旦低下し、その後増加に転じる傾向が見られた。ここで、最大硬さは 2 段階時効を低温とすることで硬さが増大した。また軟化量も 2 段階時効温度が低下することで抑制されていた。図 I -16 に 120°C×6min の予備時効条件および 80°Cの 2 段階時効条件を一定とした際の予ひずみ加工の影響を示す。図 I -14 と図 I -16 を比較すると、ひずみ加工の有無による最大硬さの変化は、2 段階時効温度に依って異なり、高温の時効は減少傾向に推移した。また、ひずみ加工の有無による最大硬さの時効時間の変化は、2 段階時効温度に依って異なり、高温の時効は短時間側に推移した。従って、図 I -15 にて、軟化・硬化がいずれも短時間側に推移する原因は、2 段階時効温度の上昇による析出現象の促進と考えられる。

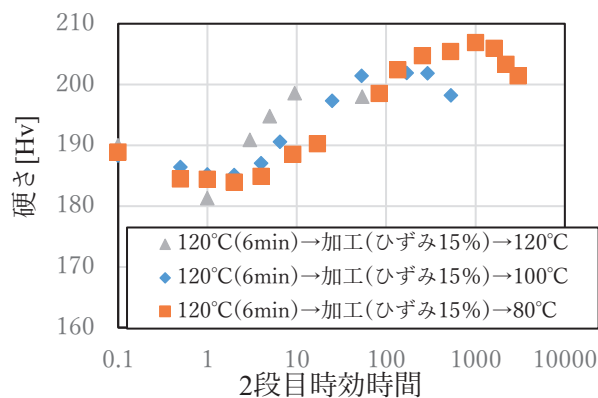


図 I -15 120°C(6min)での予備時効処理と 15%のひずみ加工処理を施した試料の 120°C、100°C、80°Cでの 2 段階時効時間に対するマイクロビッカース硬さ変化

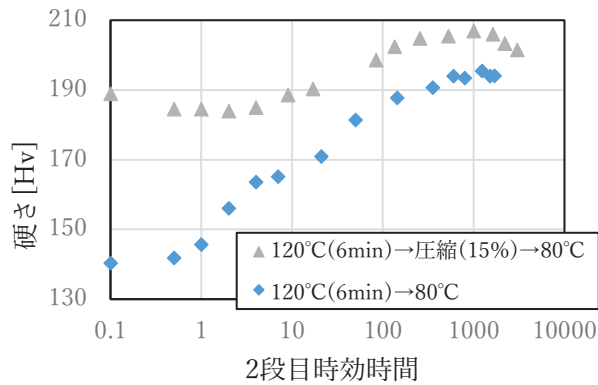


図 I -16 120°C(6min)での予備時効処理材にひずみ加工処理を施した試料と施さない試料の2段階時効時間に対するマイクロビッカース硬さ変化

予備時効後の加工熱処理の硬さ変化に及ぼす二段目時効条件の影響

図 I -15 の結果から、予備時効後の加工熱処理プロセスでは、120°Cでの予備時効と80°Cの2段階時効の条件で、最大硬さが上昇することが分かった。ここでは、予備時効と二段目時効の条件を一定として、予ひずみ量が2段階時効の硬さ変化に及ぼす影響を調査した。

図 I -17 に、予備時効後に予ひずみ加工した試料の2段階時効による硬さ変化を示す。予ひずみの増加によって、2段階時効の最大硬さの増加と時効時間の短縮効果が顕著であり、加工直後の初期硬さはGPゾーンと転位強化による複合的な強化が働いていると考えられる。つまり、時効初期の硬さが一様となる時間帯では、その強度レベルを転位組織が担っており予ひずみ量に比例する。また、時効の進展に伴って η' の析出密度が増加することで、その後の強度増加が見込まれることとなる。

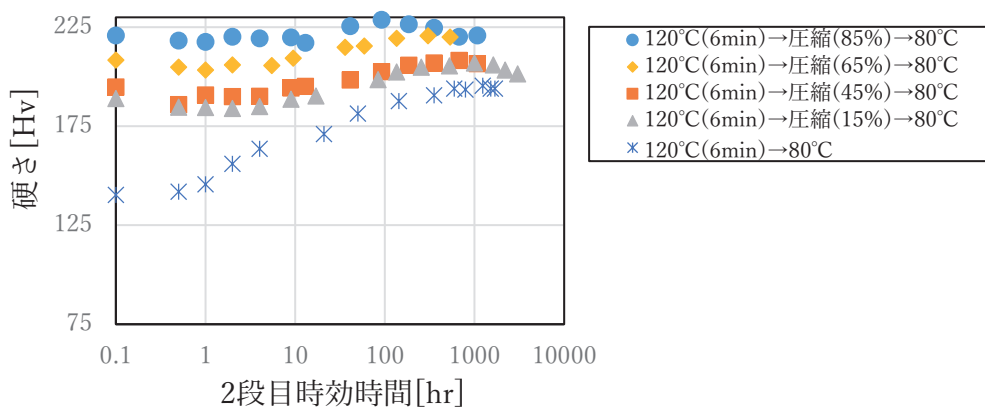


図 I -17 予備時効後の予ひずみが2段階時効の硬さ変化に及ぼす影響

図 I -18 に、予ひずみ量と加工直後の硬さ、および2段階時効の最大硬さの関係を示す。予ひずみ量の増加とともに強度レベルが増加するのは転位強化と析出強化の複合効果であ

る。予ひずみ 0%の条件で、予備時効後の G P ゾーンによる初期硬さと 2 段目時効による η 'による最大硬さの差が極めて大きく、また初期硬さと時効による最大硬さの差が予ひずみ量の増加とともに減少しているように見えるのは、析出の微細分散組織は大きく変化せずにピン止め効果が転位組織の変化に大きく依存することに起因する為である。

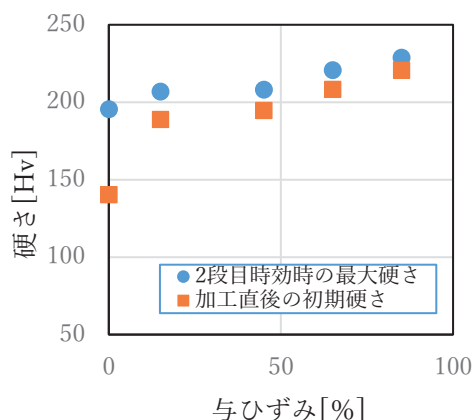


図 I -18 120°C6min の予備時効後の加工熱処理にて、0%、15%、45%、65%および 85%の与ひずみに対する加工直後の初期硬さと 80°Cの 2 段目時効時の最大硬さ

加工熱処理の硬さ変化に及ぼす予ひずみ加工の影響

図 I -19 に予ひずみを加えた後に 80°Cでの時効を施した際の硬さ変化を示す。予ひずみの増加とともに最大硬さが上昇し、時効時間が短縮される傾向は予備時効材と同様であるが、予ひずみ 15%では時効初期から緩やかに硬さが増加するなど、予備時効材との違いがみられる。また後述するように最大硬さと時効時間の短縮効果は予備時効材で顕著であった。

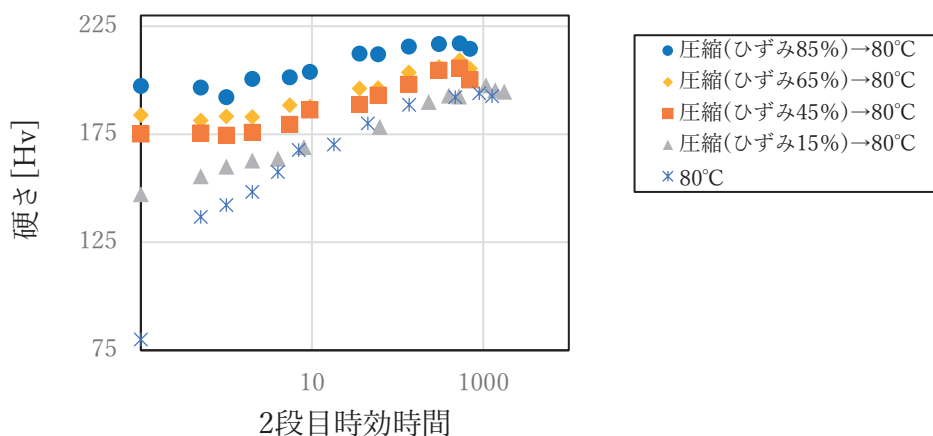


図 I -19 非予備時効材に 0%、15%、45%、65%および 85%のひずみ加工処理を施した試料の 80°Cでの 2 段目時効時間に対する硬さ変化

これは図 I -20 に示すように、予ひずみ加工後の初期硬さに起因している。予ひずみ加工

直後の初期硬さは、予ひずみに対して放物線的に増加しており、これは溶体化された固溶体合金の加工硬化である。予備時効によって析出相を含む合金を塑性変形させた図 I -18 と比較すると、同じ予ひずみ量で導入された転位密度に違いが生じた結果と考えられる。

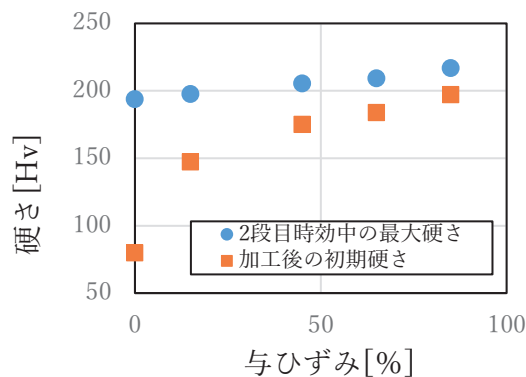


図 I -20 非予備時効材の加工熱処理にて、0%、15%、45%、65%および85%の与ひずみに対する加工直後の初期硬さと2段目時効時の最大硬さ

以上の予備時効材と非予備時効材の硬さ変化について、予ひずみ85%に着目した結果を図 I -21 に示す。いずれも同じ85%の予ひずみ量であるが、予備時効材で明らかに最大硬さの上昇と時効時間の短縮効果が顕著となった。

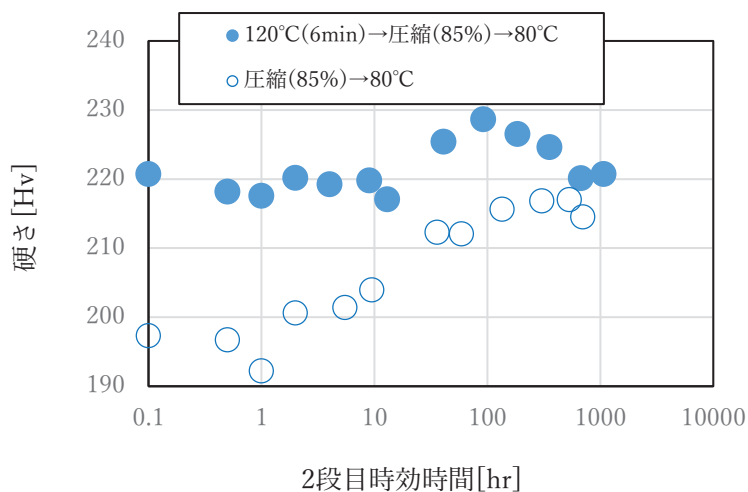


図 I -21 予備時効材と非予備時効材の2段目時効による硬さ変化

予ひずみ導入直後の転位組織の透過型電子顕微鏡観察

これまでの結果から、120°C×6minの予備時効と予ひずみ加工が2段目時効の最大硬さの増加と時効時間の短縮に効果的であることが明らかとなった。また、予備時効と非予備時効材では予ひずみ加工直後の硬さに大きな差が生じており、同じ予ひずみ量でも転位組織の違いがあると予想される。

図 I-22-23 に 15%の予ひずみ導入直後の非予備時効材と予備時効材の TEM 暗視野像を示す。いずれも同様なコントラストとなるような膜厚と回折条件で撮像している。また、図 I-24 の画像解析により転位の総長さを計測して算出した転位密度を表 I-4 に示す。図 I-24 から明らかなように予備時効材では曲率半径のより小さな転位が多く観察されており、また暗視野像においても転位セグメント上に微細な白い輝点が分布している様子が観察され、GPゾーンや η' の析出核と思われる。また、転位線を挟んだ領域で暗視野像にコントラストが確認できることから転位のせん断によって局所の変形勾配が結晶方位差として観察されたと考えられる。以上より、予備時効によって生成した微細な析出相が予ひずみ加工による転位密度と転位の曲率半径に大きく影響を及ぼしていることから、その後の析出強化と転位強化の相乗効果によって強度レベルが大きく増加したものと考えられる。

表 I-4 予備時効材と非予備時効材の転位密度（予ひずみ 15%）

	非予備時効材	予備時効材
転位密度 [$/m^2$]	6.324×10^{14}	8.215×10^{14}

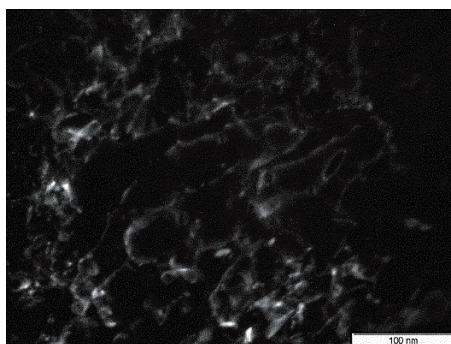


図 I-22 溶体化後に予ひずみ加工した試料の TEM 暗視野像（予ひずみ 15%）

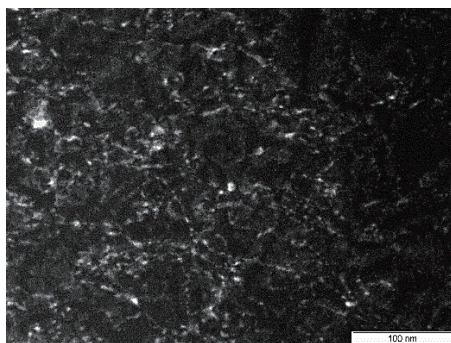


図 I-23 予備時効後に予ひずみ加工した試料の TEM 暗視野像（予ひずみ 15%）

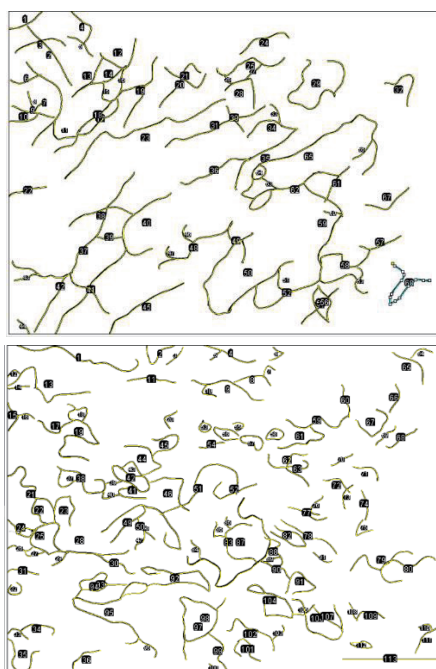


図 I -24 画像解析で判別した転位線

析出強化と転位強化に及ぼす予備時効の効果

前節の TEM 観察の結果では、予備時効材後に予ひずみ加工を行うことで転位が密に導入されることが明らかとなった。また予備時効の有無によって結晶方位差による回折コントラストに差が生じ微弱な明暗の様様となって観察されている。従って、予備時効材で転位間隔が密であり、またせん断による変形勾配も急峻であるといえる。

さらに、予ひずみ量の増加にともなって、予備時効材で最大硬さの増加と時効時間の短縮効果が顕著であり、予備時効後の予ひずみ加工でより多くの転位が導入されたと考えて間違いない。転位密度が増大する要因は、GP ゾーンの初期組織が予ひずみ加工のせん断抵抗となって転位のピン止め効果と加工硬化に有効に働いたためと考えられる

図 I-18, 図 I-20 より、加工直後の初期硬さと比較して、その後の 2 段目時効の析出強化によって最大硬さが増大し、その効果は予備時効材で顕著であった。また予ひずみ量が増加することで、初期硬さから最大硬さまでの増加量の幅が減少する傾向にあることが分かった。予ひずみ導入後の 2 段目時効の硬さ増分は、転位が存在する状況下での析出強化であるため、析出物と転位の複合的な強化と考えられる。しかし加工直後の初期硬さと比較した最大硬さの増分にて、転位強化と析出強化のどちらが支配的であるかを判別することは難しいが、転位と析出物をピン止め点と考える場合には以下のような議論が成り立つ。

一般的に、マイクロビッカース硬さ(= H_v)と降伏応力(= σ_y)の間には、以下のような比例関係が成り立つことが知られている[10]。

$$\sigma_y = cH_v \quad (1)$$

また、多結晶の降伏応力(= σ_y)と分解せん断応力(= τ_y)には以下の関係が成り立つ[11]。

$$\tau_y = \frac{\sigma_y}{M} \quad (2)$$

ここで M は Taylor 因子である(=3.08). ピーク時効の析出物が降伏時に容易にはせん断できない強い障害物に分類されるとすれば, 転位の張出し間隔 λ は, 析出物と林立転位からなる障害物の平均間隔とみなされ, せん断応力はオロワンの式に従う[11].

$$\tau_m = \tau_0 + \frac{\alpha Gb}{\lambda} \quad (3)$$

G は剛性率(26.9GPa), b はバーガースベクトルの大きさ($2.86 \times 10^{-10}m$)である. これら障害物がピン止め点として働く場合, 障害物の平均間隔 $\langle L \rangle$ は, 単位面積当たりの障害物の数の足し算の形で表されるであろう[11].

$$\frac{1}{\lambda} \approx \frac{1}{\langle L \rangle} = \sqrt{\frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{L_{dis}^2} + \frac{1}{L_A^2} \right)} \quad (4)$$

ここで, (4) 式は転位の曲率を与えるもので, 弱い障害物が混在した場合でも転位と障害物 A の局所での曲率の平均を用いるのが適切と考えられる. そのような補正の為に係数 β を用いた. 図 I-20 に示す非予備時効材について,

(3) (4) 式から強化量を算出した結果を図 I-25 に示す. ここで非予備時効材の初期硬さ転位強化, 2 段階時効後の最大硬さは転位強化と η' 相の析出強化であり, 固溶強化や結晶粒微細化は一定量とみなされる. (4) 式の障害物間隔は析出物の数密度 (表 I-2: 4.8×10^{23}) ならびに転位密度 (表 I-4: 6.3×10^{14}) の実測値から算出し, 補正係数は $\alpha=0.7072$, $\alpha=2.0$ の値を用いた. 転位密度は予ひずみに比例して増加すると仮定したが, 初期硬さと 2 段階時効後の

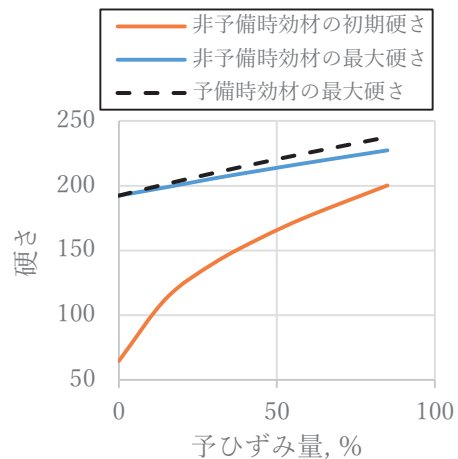


図 I-25 非予備時効材と予備時効材の最大硬さの予測値

最大硬さの予測値は, 実験結果とよく一致しているように見える. 一方, 図 I-18 に示す予備時効材では, 予備時効後の初期硬さは G P ゾーンの析出強化であり, (4) 式をそのまま適用できない. 2 段階時効後の最大硬さについて, η' 相の析出分布に変化はなく, 転位密度の違いが最大硬さに影響すると仮定すると, 予備時効材の転位密度 (表 I-4: 8.2×10^{14}) から算出した最大硬さは, 図 I-25 の点線となり, 予備時効材の硬さ増分は, 予ひずみ加工の転位密度の増分に起因するとして間違いないように思われる.

予備時効材や非予備時効材の転位密度の差について, 塑性変形仕事(=W)の観点で考察し

てみる。塑性変形仕事は外力と塑性ひずみの積で以下のように表される。

$$W = (\sigma_0 + \sigma_{int})\varepsilon^* \quad (5)$$

σ_0 を外部応力、 σ_{int} は内部応力、 ε^* は塑性ひずみである。転位と析出物に起因する内部応力 σ^d 、 σ^p は、それぞれの分布状況に依存した場所の関数として以下に表される。

$$\sigma_{int} = \sigma^d + \sigma^p \quad (6)$$

ここで、予ひずみを加えるタイミングでは、予備時効材ではG Pゾーンによる内部応力 σ^p が発生しており、予備時効材の塑性変形には大きな外力が必要とされる。これは、曲率半径の小さく、高密度な転位組織が予備時効材で形成されることを意味する。また、予備時効材と非予備時効材で η' の析出密度が変わらないとすれば、導入された転位密度が内部応力を左右することとなり、(4)式に従った析出物と転位の複合強化となる。これは析出強化と転位強化の強化量が単純な足し算ではないことを意味している。

予備時効処理による硬さの増分に相当する予ひずみ量

予ひずみ加工のタイミングによって導入される転位密度が異なり、最終的な析出強化と転位強化の強度レベルを決定することが分かった。本プロセスは、予備時効を前処理とすることで、少ない予ひずみ量で高強度化が見込まれる利点がある。そこで本節では、予備時効プロセスによる強度増分に相当する予ひずみ量を考察した。

図 I-26 に示すように、予備時効後に予ひずみ加工した試料を、再び外力を加えて塑性変形させた状況を考える。明らかに変形試料の降伏応力は、塑性ひずみに依存して増加するであろう。図 I-27 に非予備時効材と予備時効材の予ひずみ量に対する最大硬さを示す。図に示すように、非予備時効材と予備時効材の硬さの傾きを一定と近似した場合、予備時効材の硬さ増分に相当する予ひずみ量は約 37%に相当することが分かった。

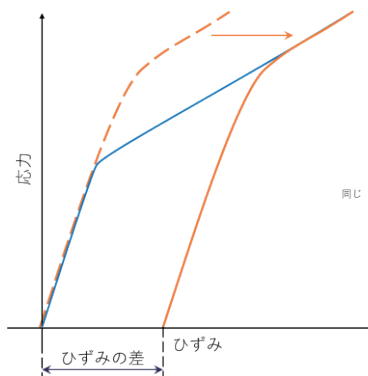


図 I-26 初期ひずみと応力ひずみ線図

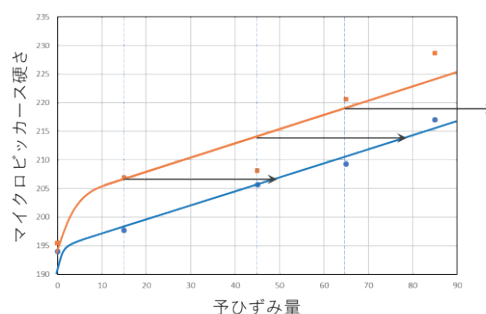


図 I-27 非予備時効材(青線)と予備時効材(赤線)の最大硬さと予ひずみ

I-4 結言

本研究では、加工熱処理による転位強化と析出強化の複合的な効果を得ることを目的とした 7050 アルミニウム合金の析出組織制御に取り組み、2 段時効プロセスにおいて予ひず

みを加えるタイミングと予ひずみ量が最大硬さに及ぼす影響を調査した。以下に得られた結果を示す。

1. 単純時効材では、室温から～150°Cの時効条件下での最大硬さの差はわずかであり、ピーク時効での析出密度には大きな差が無いと考えられる。また導電率は、いずれの時効温度でも時効初期に大幅に低下した後に増加する傾向が明らかとなり、導電率の増加するタイミングを η' の核生成に対応するとして、室温(336.5hr)、60°C(39.5hr)、80°C(22hr)、120°C(6min)、150°C(5min)を予備時効の条件に選定した。
2. 異なる温度での予備時効の後に、15%の予ひずみ加工と120°Cでの2段目時効処理を施すと、いずれの予備時効条件でも、時効の進展に伴い硬さが一度低下する軟化が観察され、その後増加に転じた。ここで、低温度の予備時効条件で軟化量が增大することから、GP(I)ゾーンが支配的な予備時効条件で軟化しやすいと考えられる。また予ひずみ加工によって2段目時効の硬さ曲線が短時間側に推移し、その差はおよそ10倍程度であった。
3. 120°C×6minの予備時効の後に15%の予ひずみを付与した加工処理材について、2段目時効の熱処理温度を変化させたところ、80°Cの低温で2段目時効を行うことで最大硬さが増加すること、また2段目時効初期の軟化量も抑制されることが明らかとなった。
4. 予備時効(120×6min)と2段目時効温度(80°C)の条件を一定として、予ひずみ加工量が最大硬さに及ぼす影響を調査した結果、予備時効後の予ひずみ量の増加とともに2段目時効の最大硬さは増大し、また最大硬さに至るまでの時効時間が短縮された。非予備時効材と比較して、予備時効材で最大硬さの増加と時効時間の短縮の効果が顕著であり、これは予備時効後の析出組織に予ひずみ加工することで、より多くの転位が導入された結果と結論される。

以上のように、予備時効後の加工熱処理プロセスでは、析出強化と転位強化の相乗効果による最大硬さの増大、導入された転位組織による時効時間の短縮などの優れた特徴が明らかとなった。また、予備時効を経由しないプロセスと比較して、より低い予ひずみで同様な効果が期待できる点で、今後の加工熱処理プロセスへの応用が期待される。

参考文献

1. Itoh, G., Eto, T., Miyagi, Y. & Kanno, M. Al-Zn-Mg系合金. 軽金属 **38**, 818 (1988).
2. Berg, L. K., Schryvers, D. & Wallenberg, L. R. GP-ZONES IN Al-Zn-Mg ALLOYS

- AND THEIR ROLE IN ARTIFICIAL AGING. *Acta Mater.* **4**, 3443–3451 (2001).
3. Stiller, K., Warren, P. J., Hansen, V., Angenete, J. & Gjønnes, J. Investigation of precipitation in an Al-Zn-Mg alloy after two-step ageing treatment at 100° and 150° C. *Mater. Sci. Eng. A* **270**, 55–63 (1999).
 4. LI, H. zhong *et al.* Effect of pre-deformation on microstructures and mechanical properties of high purity Al-Cu-Mg alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* **26**, 1482–1490 (2016).
 5. An, L. H. *et al.* Effect of pre-deformation on microstructure and mechanical properties of 2219 aluminum alloy sheet by thermomechanical treatment. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* **22**, s370–s375 (2012).
 6. Li, X. Z., Hansen, V., Gjønnes, J. & Wallenberg, L. R. HREM study and structure modeling of the η' phase, the hardening precipitates in commercial Al-Zn-Mg alloys. *Acta Mater.* **47**, 2651–2659 (1999).
 7. Mukhopadhyay, A. K., Yang, Q. B. & Singh, S. R. The influence of zirconium on the early stages of aging of a ternary AlZnMg alloy. *Acta Metall. Mater.* **42**, 3083–3091 (1994).
 8. Sha, G. & Cerezo, A. Early-stage precipitation in Al-Zn-Mg-Cu alloy (7050). *Acta Mater.* **52**, 4503–4516 (2004).
 9. 佐野悠太. 東京工業大学 学士論文 (2018)
 10. *The Hardness of Metals.*
 11. 加藤雅治. 新教科書シリーズ 入門転位論. (1999).

研究成果 II

研究成果 II D7K50 合金への予備時効後の加工熱処理プロセスの適用

II-1 はじめに

研究成果 I において、短時間の予備時効後に加工熱処理を施すことで、A7050 合金の最大強度の増加、ならびに時効時間が大幅に短縮できるという、プロセス上有用な知見が得られた。これは、微細な G P ゾーンの初期組織が予ひずみ加工の転位密度を増大することで、析出強化と転位強化が両立され、溶質原子の拡散速度が促進されることで説明される。

本研究が見出した予備時効後の加工熱処理プロセスの有用性を検証することを目的として、改良型合金である D7K50 合金について同様な加工熱処理を施し、析出硬化への影響を検討した。また、研究成果 I では硬さを指標とした強度の上昇を議論したが、実用材においては「延性」や「靱性」の指標で材料の信頼性を評価する必要がある。

研究成果 II では、D7K50 合金の析出挙動と強度に及ぼす予備時効後の予ひずみ加工プロセスの効果に着目し、特に圧縮試験の応力ひずみ線図から、延性を含めた力学特性と析出強化の系統的な調査を行った。

II-2 実験方法

本研究では、D7K50 引抜材 (SUS 株式会社より提供) を供試材とした。円筒状試料を硬さ測定用試料として用いるために直径約 9mm、厚さ 2mm の円盤に切り出した。また、直径 9mm、長さ約 17mm の円柱に切り出した試料を圧縮加工用試料とした。また所定の熱加工処理を行った円柱状試料の中心部から切り出した底面積が約 4mm² の正方形、高さ 4mm の直方体状試料を塑性ひずみ測定用試料とした。D7K50 の化学組成を表 2-1 に示す。

表 II-1 D7K50 合金の化学組成 (wt%)

成分	Cu	Si	Fe	Mg	Zn	Mn	Ti	Cr	Zr	Al
D7K50	1.18	0.02	0.12	2.87	7.70	0.00	0.03	0.17	-	残部

熱処理条件

溶体化処理は、全ての試料に対して化学組成 $\text{KNO}_3 : \text{NaNO}_3 = 1 : 3$ である塩浴を用いて行った。475°C の塩浴中に試料を 30 分間保持した後、0°C の氷水で焼入れ処理を行った。また本実験では圧縮加工処理と時効熱処理を組み合わせることで以下に示す 4 種類の熱加工処理を行った。

- | | |
|--------------|---------------------|
| (a) 単純時効処理 | 溶体化処理→時効処理 |
| (b) 2 段階時効処理 | 溶体化処理→予備時効→2 段階時効処理 |
| (c) 加工熱処理 | 溶体化処理→圧縮加工→2 段階時効処理 |

(d) 予備時効後の加工熱処理 溶体化処理→予備時効→圧縮加工→2 段目時効処理

(a) 単純時効処理では 465°Cと 475°Cの 2 種類の溶体化処理温度を施した試料の 120°Cでの時効硬化曲線を測定することで、高強度化において適切な溶体化処理温度を決定することを目的とした。

(b) 2 段階時効処理では予備時効の有無が単純時効処理の時効硬化にもたらす影響を調査することを目的とした。

(c) 加工熱処理では、圧縮加工により導入されたひずみが非予備時効材の時効硬化や延性にもたらす影響について調査することを目的とした。時効硬化曲線測定用試料には 8.70%、14.5%、25.0%、そして 30.2%のひずみを導入した。

(d) 予備時効後の加工熱処理では、圧縮加工により導入されたひずみによる転位強化と予備時効による析出強化が時効硬化や延性に与える影響について調査することを目的とした。

時効硬化曲線測定用試料には 5.10%、9.04%、15.3%、そして 18.3%のひずみを導入した。なお、本実験では時効処理は全て 120°Cの時効温度で行った。

圧縮試験

予ひずみ加工と破断ひずみの測定を目的として圧縮試験を行った。圧縮試験はインストロン型試験機（島津製作所 AX-100kn）により室温下で行った。荷重負荷方向は円柱状試料、直方体状試料の長手方向とし、ひずみ速度が同一となるようにクロスヘッド速度を調整し、円柱状試料では 0.1mm/min、直方体試料では 0.025mm/min とした。

その他、電子顕微鏡観察、硬さ試験等の実験条件や手法は、研究成果 I で述べたとおりであり、ここでは詳細を割愛する。

II-3 実験結果と考察

単純時効処理に及ぼす溶体化処理温度の影響

図 II-1 に 120°Cの時効温度における溶体化処理温度が 465°Cの場合と 475°Cの場合の時効時間に対するマイクロビッカース硬さの変化を示す。最初の測定点を除くと、溶体化処理温度が 475°Cの場合の方が大きな硬さを示したことが分かる。最大硬さに達するまでの時間には変化が見られず、どちらの場合も 96 時間で最大硬さに達した。また最大硬さは 475°Cの場合では 215.48Hv、465°Cの場合では 205.76Hv となった。また図 3-2 に D7K50 と A7050 の 120°Cの時効温度における時効時間に対するマイクロビッカース硬さの変化を示す。なお、A7050 の溶体化処理は 465°Cで 30 分行ったものである。A7050 は最大硬さに達するまでに D7K50 よりも長い時間がかかり、170 時間を要した。また最大硬さも D7K50 よりも小さくなっており、196.56Hv であった。以降の結果は全て 475°Cの溶体化処理を用いることとする。

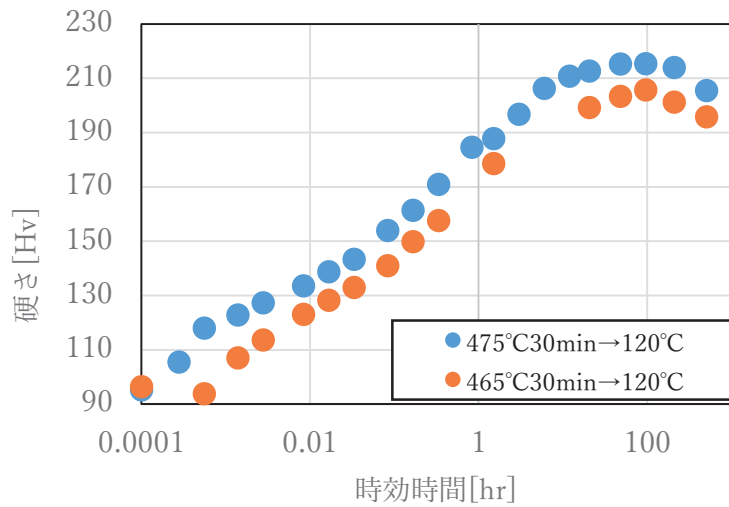


図 II-1 120°Cの時効硬化曲線におよぼす溶体化処理温度の影響

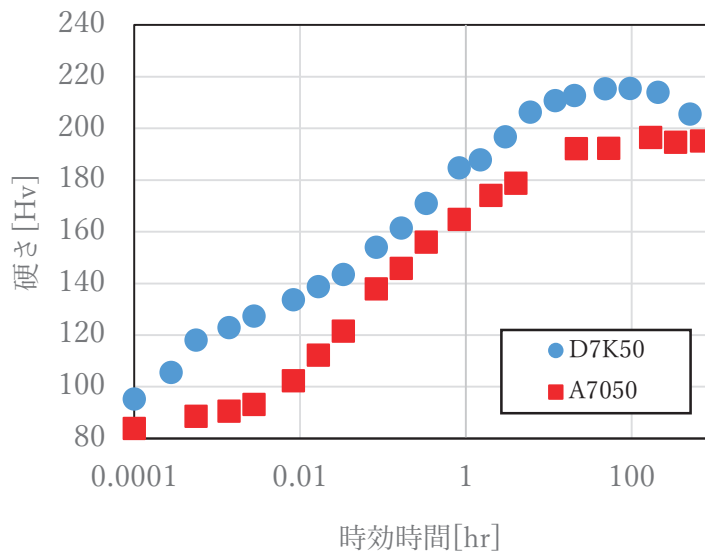


図 II-2 D7K50 及び A7050 の 120°Cにおける時効硬化曲線

時効時間の異なる単純時効材の降伏直後の転位組織観察

A 7050 合金の研究結果 I の結果より、短時間でも予備時効を施した後に予ひずみ加工を施すことで、より多くの転位が導入され強度が増加することが明らかとなった。そこで D7K50 の降伏直後の転位組織を明らかとすることを目的として、溶体化まま、予備時効材 (120°C6 分)、単純時効のピーク時効材 (120°C) に対して TEM 観察を行った。図 II-3~II-5 に各熱処理条件における TEM 観察結果を示す。

溶体化まま材(図 II-6)、120°C6 分の予備時効材(図 II-7)では、直径約 10~20nm の球状の

析出組織が観察された。これら球状組織は時効温度 120°Cの単純時効によるピーク時効材では観察されなかった。また析出物をピン止め点とする半円状に張り出す転位も多く観察されており、ピーク時効材では明らかに転位の曲率半径の小さな箇所が存在することが見て取れる。このような視点で溶体化処理材(図 II-8)、予備時効材(図 II-9)を比較すると、予備時効材では大きく張り出した転位セグメントは一樣ではなく、局所でピン止めされているようにも見える。

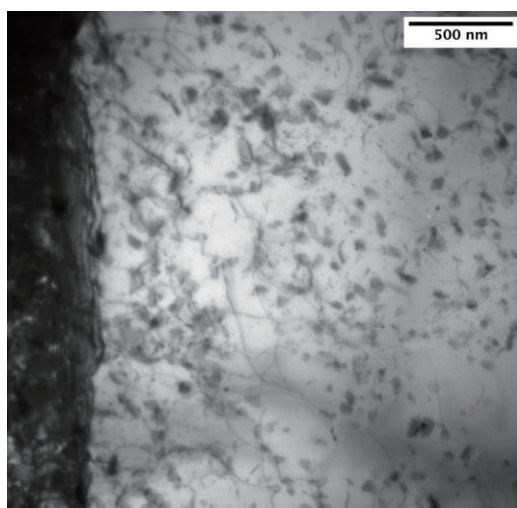


図 II-3 溶体化まま材の析出組織と転位組織

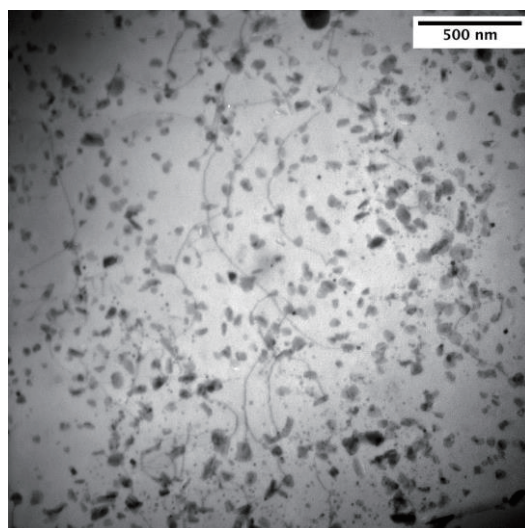


図 II-4 予備時効材 (120°C 6min) の析出組織と転位組織

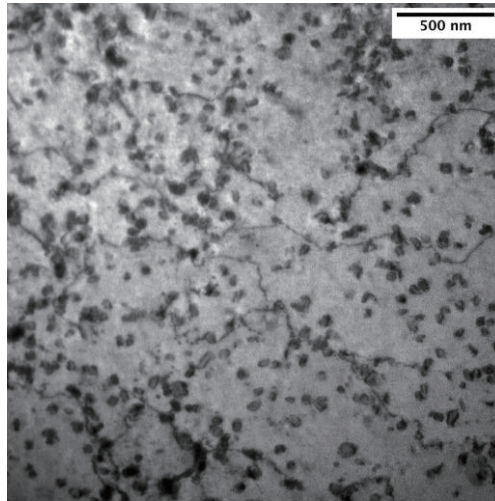


図 II-5 単純時効のピーク時効材（120°C96 時間）の析出組織と転位組織

非予備時効材の予ひずみ量と時効硬化の関係

図 II-6 に、溶体化後に予ひずみ（0%， 8.70%， 14.5%， 25.0%， 30.2%）を加えた非予備時効材の 120°Cの時効曲線を示す。予ひずみを加えることで、時効初期の 2～10 分で硬さが一時的に減少した後に硬さが上昇すること、また予ひずみ量の増加にともない最大硬さが増加すること、最大硬さに要する時効時間が短時間側に推移することが明らかである。図 II-7 に予ひずみ加工後の初期硬さと時効による最大硬さの関係を示す。予ひずみの増加に対して最大硬さの上昇が見て取れる。

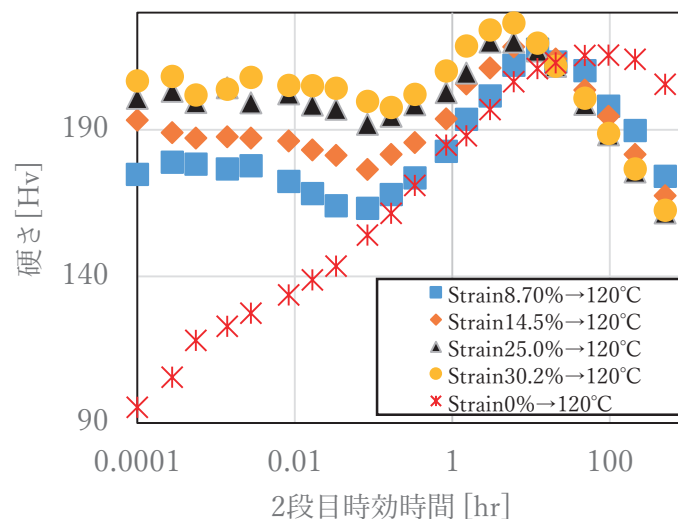


図 II-6 非予備時効材の 2 段目時効における硬さの推移

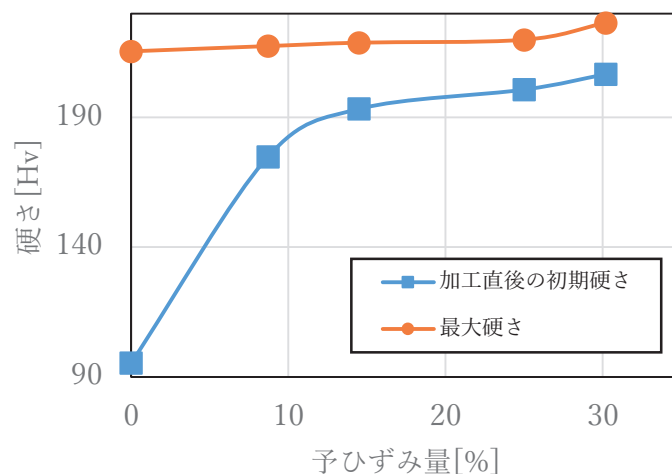


図 II-7 非予備時効材の予ひずみ加工後の初期硬さと最大硬さの関係

予備時効材の予ひずみ量と時効硬化の関係

図 II-8 に、予備時効処理後（120°C6min）に予ひずみ加工（0%、5.10%、9.04%、15.3%、および 18.3%）を加えた試料の、120°Cでの 2 段階時効の硬さ変化を示す。非予備時効材で観察された時効初期の軟化挙動は予備時効材では観察されなかった。予ひずみの増加とともに、最大硬さが増加するとともに、時効時間が短時間側に推移することがわかる。図 II-9 に予ひずみ導入後の初期硬さと 2 段階時効による最大硬さの関係を示す。非予備時効材に比べて、予備時効により同じ予ひずみ量の初期硬さが増加していること、また予ひずみ量が低いにもかかわらず、強度上昇の効果が表れていることが分かる。

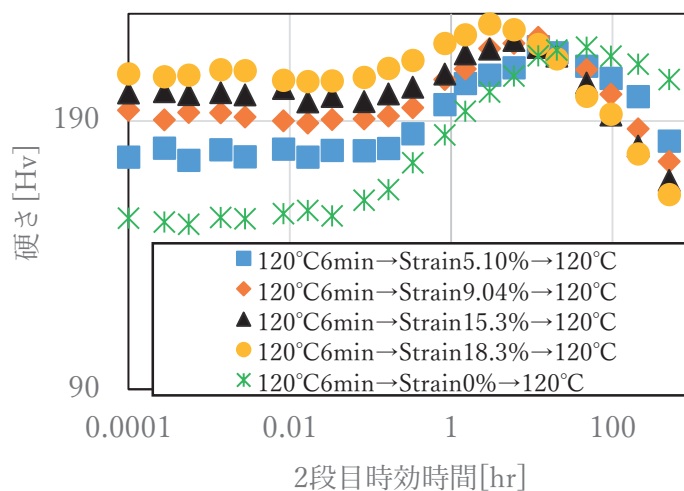


図 II-8 予備時効材の 120°Cにおける 2 段階時効の硬さ変化

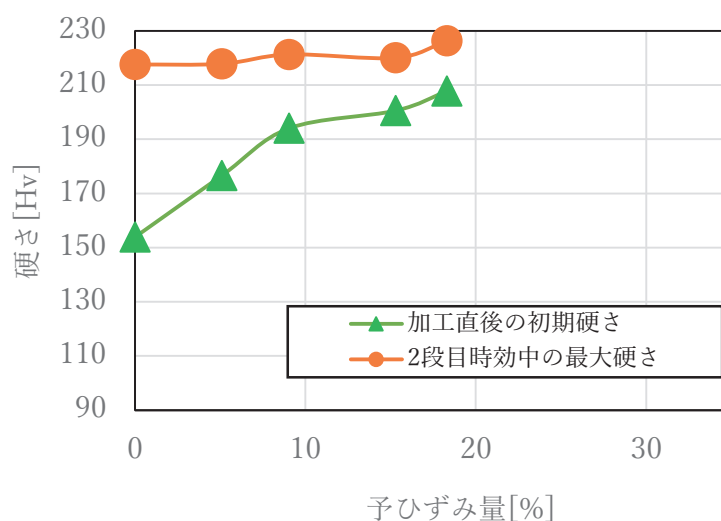


図 II-9 予備時効材の予ひずみ加工後の初期硬さと最大硬さの関係

溶体化処理材，予備時効材，ピーク時効材の延性

前述のように，硬さ試験のみでは予ひずみ加工が延性或は靱性に及ぼす影響を推し量することはできない．従って，本研究では熱処理後に圧縮試験を行うことで，破断に至るまでの塑性ひずみを算出し，延性と靱性を評価した．まず，単純時効の熱処理条件として，溶体化まま， $120^{\circ}\text{C}\times 6\text{min}$ (予備時効条件)， $120^{\circ}\text{C}\times 96\text{hr}$ (ピーク時効条件)の応力ひずみ曲線図を，図 3-10 に示す．ピーク時効材の硬さと 0.2%耐力の関係を図 II-11 に，破断ひずみと 0.2%耐力の関係を図 II-12 に示す．図に示すように，予備時効材は溶体化処理材よりも 0.2%耐力は高い値となったが，破断に至るまでの塑性ひずみは減少することが分かる．これは $120^{\circ}\text{C}6$ 分の予備時効により GP ゾーンの形成初期段階であることが原因であると考えた．原因の詳細については考察 4-1 で述べる．またピーク時効材は溶体化処理材よりも優れた

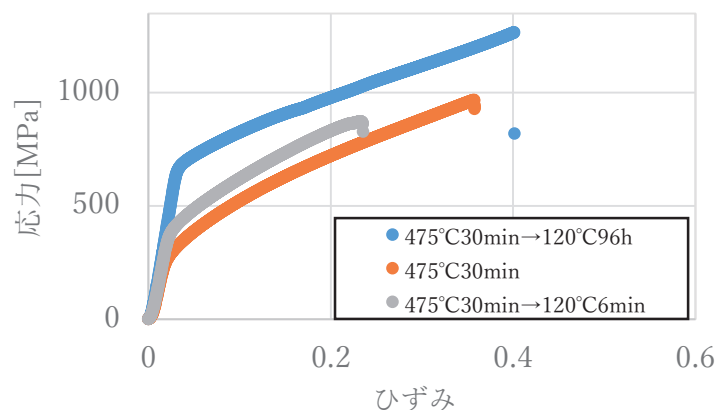


図 II-10 120°C における単純時効の熱処理時間と応力ひずみ線図

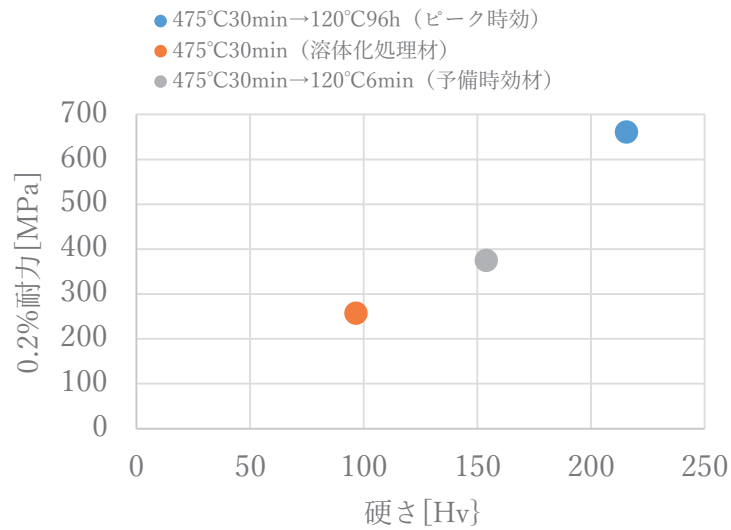


図 II-11 時効時間の異なる単純時効材の 0.2%耐力と硬さの関係

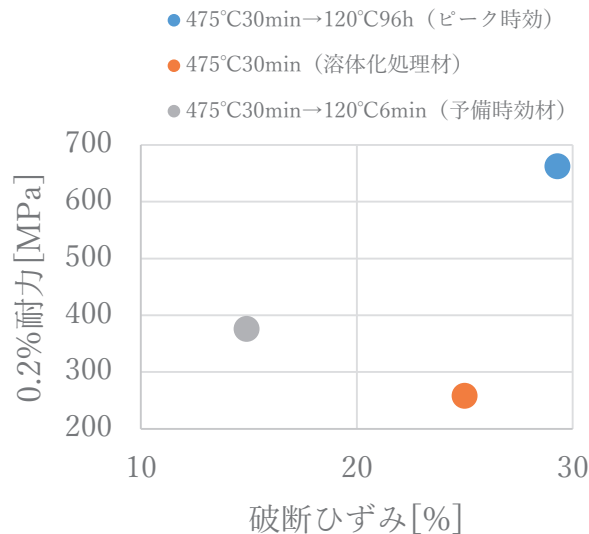


図 II-12 時効時間の異なる単純時効材の破断ひずみと 0.2%耐力の関係

強度と延性を示した。特に応力ひずみ線図の最大応力に注目すると、ピーク時効材の最大応力は 1266MPa となっており、非常に高い強度であることが分かった。

非予備時効材の延性に及ぼす時効時間の影響

次に、圧縮加工によって転位を導入した非予備時効材の延性が時効の進展に伴い、どのように変化するかを調査することを目的として実験を行なった。図 II-13 に圧縮加工処理でひずみ 30%を加え、120°Cで 10 分、6 時間、48 時間の時効処理を施した非予備時効材の

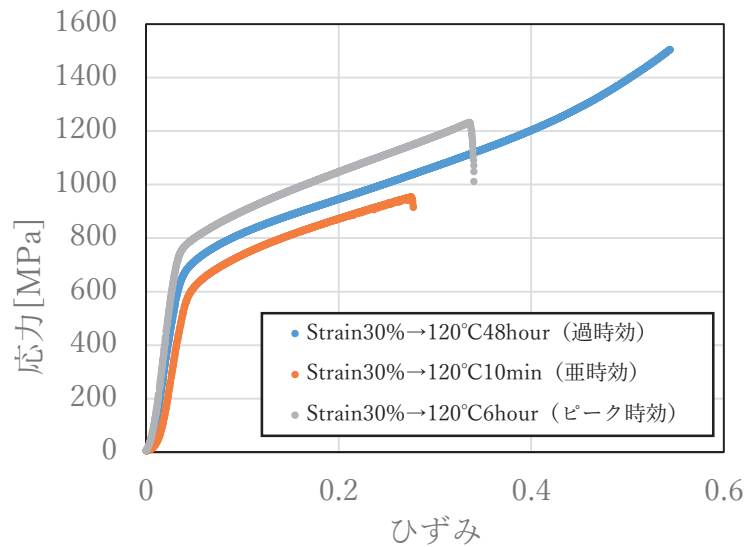


図 II-13 120°Cの非予備時効材に 30%のひずみ加工処理を施し、120°Cで 10min, 6hr, 48hr の時効処理を施した試料の応力ひずみ線図

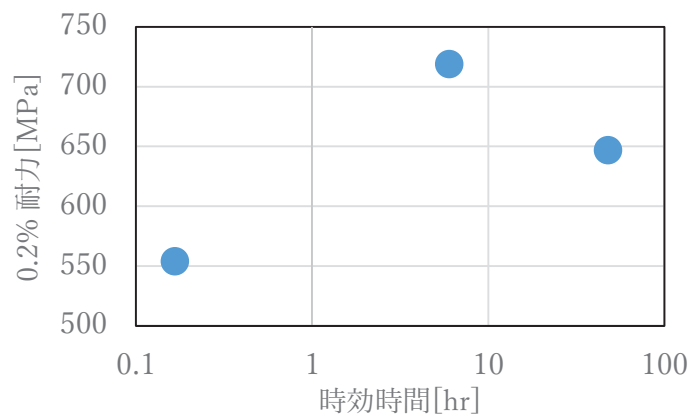


図 II-14 30%の予ひずみ加工を施した非予備時効材の 0.2%耐力と時効時間の関係

応力ひずみ線図を示す。また図 II-14, II-15 に応力ひずみ線図から算出した 0.2%耐力, 塑性ひずみの時効時間に対する変化を示す。亜時効状態である 120°C10 分の時効処理を施した非予備時効材は 0.2%耐力が 554MPa, 塑性ひずみが 17.9%という値を示した。ピーク時効状態である 120°C 6 時間の時効処理を施した非予備時効材は 0.2%耐力が 719MPa, 塑性ひずみが 24.2%という値を示し, 亜時効状態と比較すると強度だけではなく, 延性も向上していることが判明した。過時効状態である 120°C×48 時間の時効処理を施した非予備時効材は 0.2%耐力が 647MPa, 塑性ひずみが 39.2%という値を示した。ピーク時効状態と比較すると強度は低下したが, 延性はさらに向上していることが判明した。図 II-15 から時効が進むにつれて延性は向上していくことが分かる。従って, 非予備時効材の予ひずみによっ

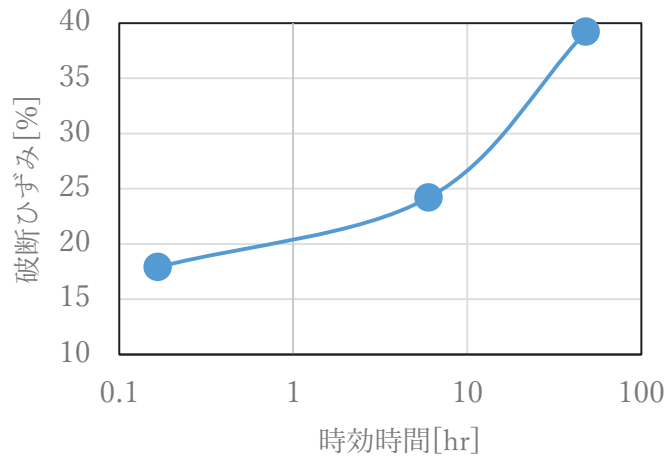


図 II-15 30%の予ひずみ加工を施した非予備時効材の破断ひずみと時効時間の関係

て導入された転位が、その後の時効処理によって回復したと考えられる。亜時効状態と過時効状態を比較すると、強度と延性は共に過時効状態の方が優れていることが判明した。

予備時効材の延性に及ぼす 2 段階時効時間の影響

図 II-16 に、予備時効材の応力ひずみ線図を示す。ここで、 $120^{\circ}\text{C} \times 6\text{min}$ の予備時効後の予ひずみ 20% は共通条件として、2 段階の時効時間のみを変化させている ($120^{\circ}\text{C} \times 1\text{min}$, 50min , 3hr , 48hr)。また、2 段階時効の時間と 0.2% 耐力、塑性ひずみの関係を図 II-17, II-18 に示す。これら図より、亜時効状態からピーク時効状態にかけて、強度の増加と延性の回復が明らかである。 $120^{\circ}\text{C} \times 1$ 分の 2 段階時効を施した予備時効材では、0.2% 耐力が

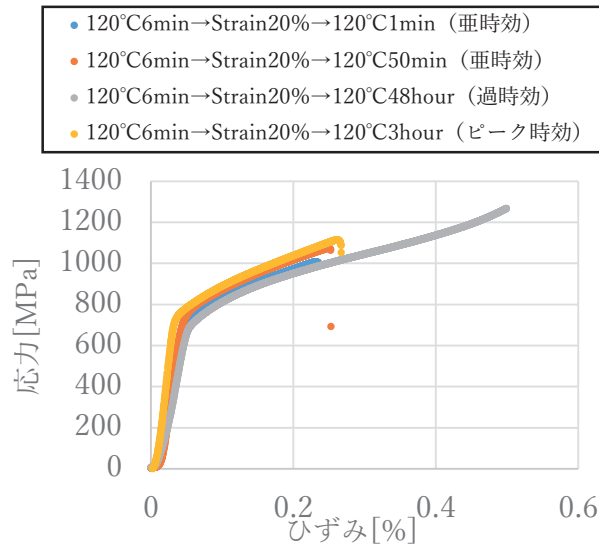


図 II-16 予備時効材 ($120^{\circ}\text{C} \times 6\text{min} + 20\%$ 予ひずみ) の応力ひずみ線図に及ぼす 2 段階時効の影響

651MPa となっており，時効初期段階からピーク時効状態にかけて優れた強度を維持している．延性についてはピーク時効状態まで改善するが，ピーク時効でも破断ひずみは 20% を下回り，非予備時効材の破断ひずみと比較して，延性に劣ることが明らかとなった．また非予備時効材と同様に，過時効状態ではピーク時効状態と比較して強度の低下がみられるが延性は向上することが分かる．

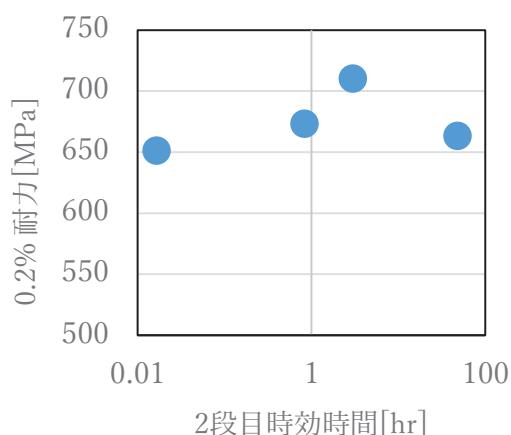


図 II-17 予備時効材 (120°C x 6min + 20%予ひずみ) の 0.2%耐力と 2 段目時効の関係

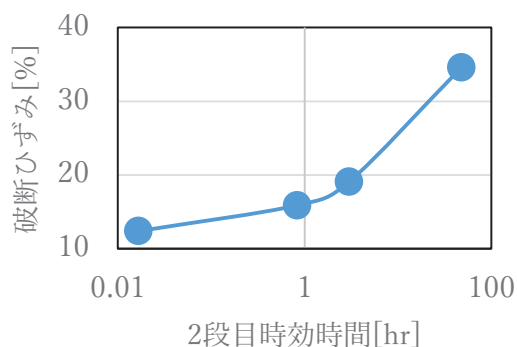


図 II-18 予備時効材 (120°C x 6min + 20%予ひずみ) の破断ひずみと 2 段目時効の関係

予備時効の有無が延性にもたらす影響

図 II-19, 20 に圧縮加工により 20%のひずみを加えた非予備時効材と予備時効材の 120°C の時効温度における時効時間に対する 0.2%耐力と塑性ひずみの変化を示す．時効処理 3 時間を施した場合，どちらの試料も同程度の 0.2%耐力と塑性ひずみとなった．一方で亜時効状態では明確な差が観察された．まず図 II-19 が示すように，時効処理 1 分，50 分を施した場合は予備時効材の方が非予備時効材よりも優れた強度となった．また，どちらの試料も時効時間 1 分よりも 50 分の方が 0.2%耐力は上昇していたが，非予備時効材の上昇量は

6MPaであったのに対して、予備時効材の上昇量は22MPaであった。図II-20より亜時効状態では非予備時効材の方が予備時効材よりも延性が優れていることが分かる。また、予ひずみ20%の非予備時効材は時効時間1分と50分を比較すると、50分の試料で破断ひずみが小さく、亜時効の段階で一度延性が低下していた。

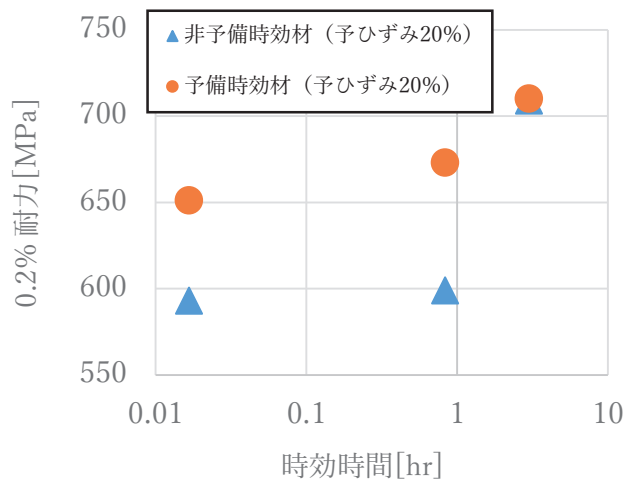


図 II-19 予備時効材と非予備時効材の0.2%耐力と2段階目時効時間の関係

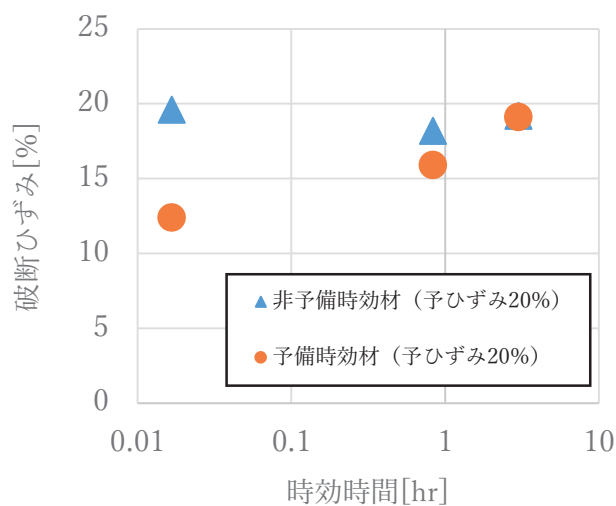


図 II-20 予備時効材と非予備時効材の破断ひずみと2段階目時効時間の関係

予備時効材と非予備時効材のピーク時効における応力ひずみ曲線の比較

単純時効、20%の予ひずみを加えた予備時効材、30%の予ひずみを加えた非予備時効材について、それぞれのピーク時効の応力ひずみ曲線を図II-21に、これら熱処理材の力学特性と時効時間の関係を表II-2に示す。まず、同じ塑性ひずみで比較した場合には、単純時効では他の2種よりも強度レベルが低く、破断ひずみが最も大きいことが明らかである。

また、予備時効材では予ひずみが少ないにもかかわらず、非予備時効材と同等の強度レベルであり、且つ延性に劣ることがわかる。図 3-15 の重時効条件での破断ひずみがピーク時効に比べて低下していることを併せて考えると、予備時効後の加工熱処理で得た強度増分は加工による転位強化に影響された結果であり、延性とのトレードオフであるが、ピーク時効までの時効時間を大幅に短縮する効果が期待できるといえる。

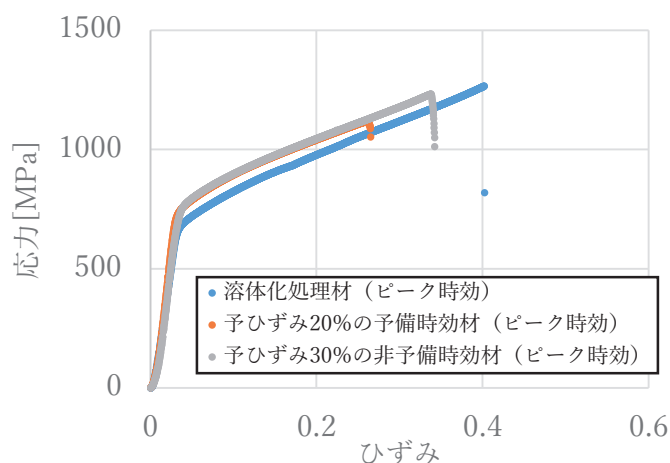


図 II-26 単純時効材，非予備時効材（予ひずみ 30%），予備時効材（予ひずみ 20%）のピーク時効での応力ひずみ線図

表 II-2 加工熱処理プロセスによる時効硬化の強度と延性，熱処理時間

	0.2% 耐力 [MPa]	最大応力 [MPa]	破断ひずみ [%]	ピーク時間 [hr]
単純時効	661.9	1266	34.5	96
予備時効（予ひずみ 20%）	710	1116	22.5	3
非予備時効（予ひずみ 30%）	719	1232	28.7	6

予備時効後の加工熱処理のエネルギー効率について

図 II-26 の応力ひずみ線図の応力と塑性ひずみの面積から、単位体積あたりの塑性変形仕事のエネルギーを算出した。表 II-3 に、図 II-26 の塑性変形仕事、これをピーク時効に要した時効時間で割った熱処理のエネルギー効率を示す。溶体化処理材で塑性変形仕事は最も大きいですが、エネルギー効率の観点では、予ひずみ 20%の予備時効材で最もエネルギー効率に優れていることが分かる。予備時効材では、ピーク時効に達するまでの時効時間はわずか 3 時間であり、予備時効後の加工熱処理がエネルギー効率に極めて優れた加工熱処理プロセ

スであると言える。

表 II-3 各種熱処理材の塑性変形仕事と熱処理のエネルギー効率

	塑性変形仕事 [J/m ³]	エネルギー効率 [J/m ³ ・hr]
単純時効	3.78×10^8	3.94×10^6
予備時効 (予ひずみ 20%)	2.34×10^8	7.80×10^7
非予備時効 (予ひずみ 30%)	3.25×10^8	5.41×10^7

II-4 結言

A7050 合金で得られた転位強化と析出強化の知見をもとに、改良型合金である D7K50 合金の予備時効後の加工熱処理プロセスと強度の関係を調査した。また、圧縮試験により応力ひずみ応答を調査すること、降伏応力、破断ひずみ、熱処理のエネルギー効率など、硬さ以外の指標により、本加工熱処理プロセスの特徴を多角的な側面から明らかとした。ここに本研究で得られた結果を示す。

1. D7K50 合金の単純時効処理に及ぼす溶体化温度の影響を検討し、A7050 合金での熱処理温度 465°C から 475°C とすることで最大硬さが増大し、ピーク時効に達するまでの時効時間が短縮された。
2. 120°C × 6min の短時間の予備時効後に予ひずみを加えた試料では、非予備時効材と比べて 120°C での 2 段目時効による最大硬さが増大し、また時効時間の短縮の効果も顕著となった。また、予備時効材では予ひずみを加えた直後の 2 段目時効の軟化挙動も抑制されることがわかった。
3. 単純時効による D7K50 合金の応力ひずみ応答を評価した結果、予備時効条件の亜時効材で最も破断ひずみが低く延性が低下することが明らかとなった。これは、溶体化まま、 η' のピーク時効の条件では転位のすべり運動が材料中で均一となるのに対して、せん断型の GP ゾーンでは材料中のすべりが不均一となり、試験片が巨視的にせん断されやすい傾向にある為と考えられる。
5. 予備時効後の予ひずみが二段目時効にともなう強度と延性に及ぼす影響を調査した結果、亜時効状態からピーク時効にかけて延性と強度が共に上昇すること、また過時効状態で強度は低下するものの延性は引続き増加する結果が得られた。また、予ひずみ 20% の予備時効材では、予ひずみ 30% の非予備時効材と比べて短時間で同程度のピーク強度

が得られるが、破断ひずみの延性に劣ることが明らかとなった。

6. ピーク時効とした単純時効材，非予備時効材，予備時効材の応力ひずみ線図から塑性変形仕事を算出し，加工熱処理プロセスのエネルギー効率を評価した。ピーク時効に達するまでの時効時間を考慮すると，予備時効後の加工熱処理が最もエネルギー効率に優れることが明らかとなった。

以上の結果より、予備時効後の加工熱処理が最大硬さと時効時間の短縮に有効であるとす研究結果 I の A7050 合金による知見が、D7K50 の改良型合金で実証された。また、本稿で扱った D7K50 合金は、圧縮試験による破断ひずみが明らかに A7050 合金よりも低く、予備時効後の予ひずみ加工の許容量にも限りがあった。応力ひずみ応答から亜時効の条件で延性が低下することが一つの要因であり、硬さ以外の延性や靱性の重要性を改めて感じさせられた研究である。

研究成果 III 転位と析出バリエーションの相互作用のマイクロメカニクス解析

III-1 はじめに

予備時効後の予ひずみ加工プロセスは、析出強化型アルミニウム合金の高強度化と熱処理プロセスの効率化に有効な手段である、との A7050 合金と D7K50 合金についての調査結果を研究成果 I と II で報告した。

析出強化型合金では、微細で高密な析出分散を可能とする合金成分、また最適な析出組織に制御するための加工熱処理プロセスが重要であり、そのような観点で多くの研究報告が為されてきた。しかしながら、析出物の形状や結晶学的方位をはじめとする析出物の幾何学的な特徴が、析出強化にどのような影響を及ぼすかについての統一的な見解は無いように思われる。近年では、転位動力学[1-2], 分子動力学[3], フェイズフィールド法[4]を用いて、転位と析出物の相互作用から変形強度を推量するシミュレーション解析が盛んとなりつつある。

本稿では、マイクロメカニクス・グリーン関数法による解析結果のうち[5-7], アルミニウム合金に典型的な $\{001\}$ 針状析出物による析出強化について紹介する。

III-2 理論的背景

転位と $\langle 001 \rangle$ 針状析出物の相互作用の幾何学

図 III-1 に示すように、 $\langle 001 \rangle$ 析出物には 3 つのバリエーションが存在し、転位との幾何学的な相互作用は Type-A, -B の 2 種類に分類される。Type-A では、バーガースベクトルが針状析出物の長手方向と垂直に、Type-B では長手方向と斜めに交錯する。針状析出物のミスフィットひずみは、長手方向の成分がゼロとなるような 2 軸性のミスフィットであり[8], 例えばすべり面でのせん断応力と析出物のミスフィットひずみの相互作用エネルギーは、

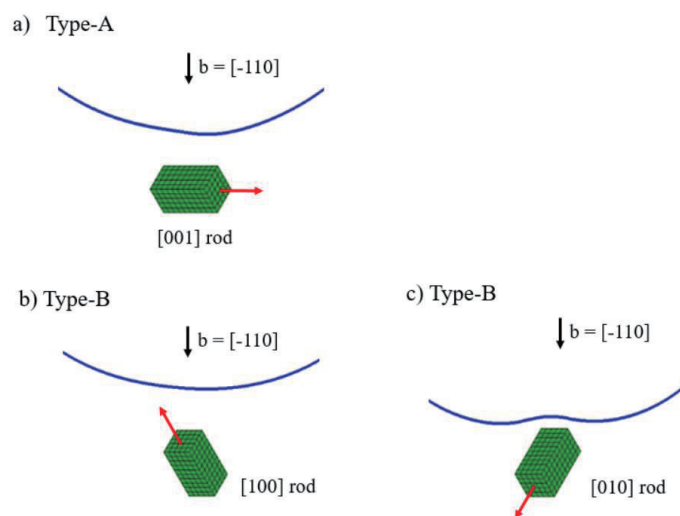


図 III-1 (111) すべり面上の転位と $\langle 001 \rangle$ 針状析出物の幾何学的関係

Type-A でゼロ，Type-Bでは絶対値が等しく正負の符号の違いが生じ，転位と析出物の相互作用はバリエーションの幾何学によって異なることが予想される．このType-A, -Bの幾何学的な相互作用の違いは，{001} や {111} の1軸性のミスフィットを有する板状析出物でも同様で，針状析出物の長手方向と板状析出物の板面法線を読替えることで，Type-A, -Bの違いが表現されることは興味深い[9]．

転位と<001>析出物の相互作用のシミュレーションモデル

図 III-2 に，<001>析出物と転位の相互作用の模式図を示す．Al-Mg-Si合金の<001> β 相の弾性ステイフネスは母相とのミスマッチが小さく[8]，格子ミスマッチが内部応力の主要因である．格子ミスマッチに起因した内部応力を析出物の座標系で計算を行い，すべり系の座標系での応力に座標変換することで，転位との相互作用力とした．内部応力場の計算には，Eshelby 介在物法を基本とし，析出物の内側と外側の応力を計算した．転位は，両端がピン止めされた刃状転位(1400 b)を計算の初期状態として，一定ひずみ速度 ($10^3/\text{sec}$) の条件下で転位運動をシミュレートし，ある一定体積中での転位運動を仮定することで，転位の移動距離を塑性ひずみに換算した．転位が析出物を乗り越える際の外力と塑性ひずみの関係，相互作用エネルギー等を算出することで，析出バリエーションの幾何学が転位との相互作用の及ぼす影響を評価した[5-7]．

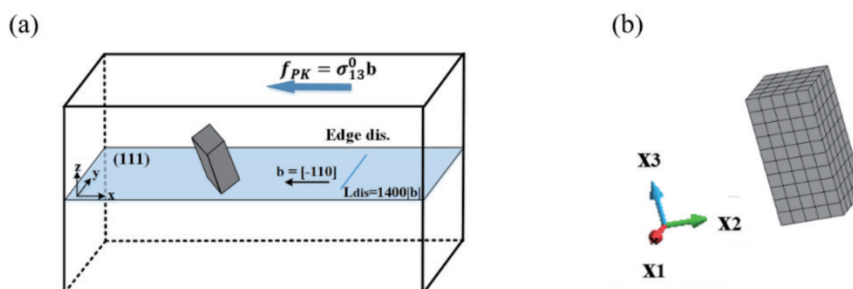


図 III-2 転位と<001>バリエーションの相互作用のシミュレーションモデル (a) すべり系を基本座標系とした析出物と転位セグメントの配置 (全体座標系) (b) [001]を長手方向とした析出物 (局所座標系)

III-3 解析結果

<001> 針状析出物のすべり面上での応力場

転位と析出物の相互作用を考える上で，析出物に起因した内部応力場を理解することは重要である．析出物の座標系で考えた場合，その内部応力は析出物の形状やミスフィットひずみなどの幾何学的な特徴で定まる．析出物の応力は場所の関数であるとともに，その応力成分は観察する座標系によって値が異なる．つまり結晶学的に等価なバリエーションと転位の相互作用を考える場合には，すべり系の座標系に座標変換した応力成分を用いて相互に比較するのが直接的である．

図 III-3 ~ III-5 に，それぞれ[100], [010], [001]の針状析出物の(111)面上での応力を示す．析出物と(111)すべり面の法線方向に対する相対位置を $z/|b| = -180 \sim 180$ で表してい

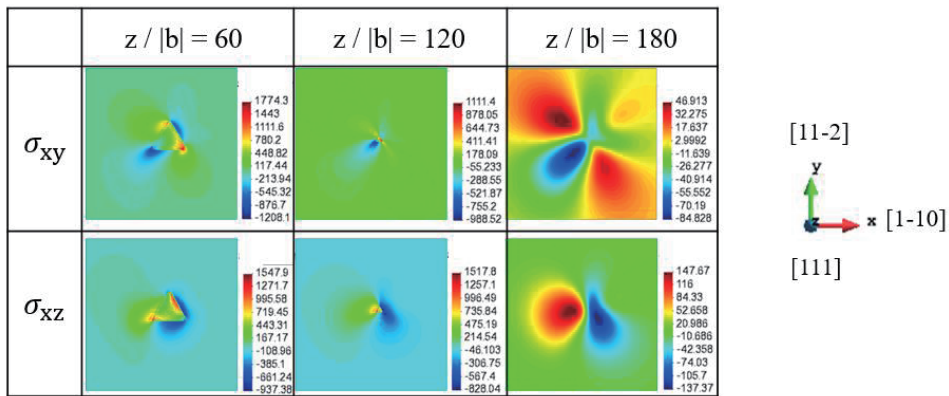
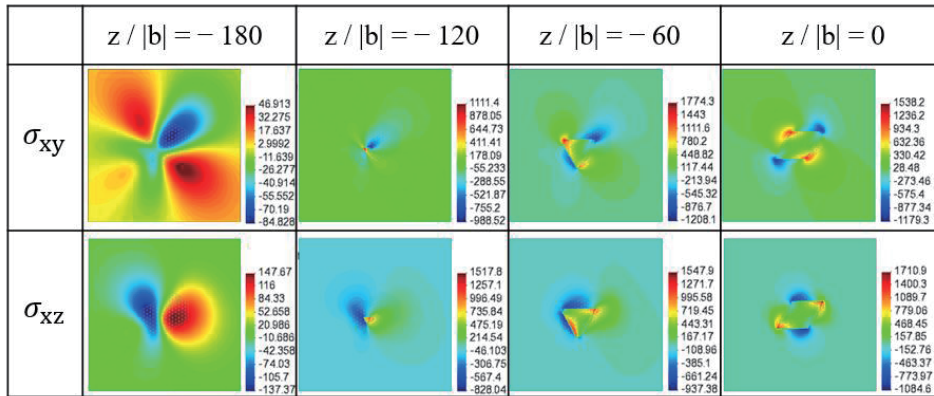


図 III-3 [100]析出物のすべり面上での応力場 (Type-B variant). すべり運動と交差すべりに寄与する σ_{xz} と σ_{xy} の応力成分をすべり面の相対位置 ($z/|b| = -180$ to 180) で表示.

る (z 軸に投影した析出物の端点の位置: $z/|b| = -137$ および 137). 図 III-2 に示すように, σ_{xz} は転位のすべり運動, σ_{xy} は交差すべりに寄与する応力成分をそれぞれ表している. 応力のスケールバーは MPa の単位であり, それぞれのすべり面で観測された最大と最小の応力値を表示範囲としている. すべり面が析出物と交錯する相対位置で応力値が高いこと ($-120 < z/|b| < 120$) がわかる. また, また, すべり面の相対位置の符号が逆転すると, 析出物の長手方向の midpoint ($z/|b| = 0$) を境にして応力分布が点対象の位置関係となることがわかる. これは析出物の長手方向の midpoint を境に, 転位が受ける相互作用力が反転することを意味する. 補足として, 膨張性ミスフィットを有する回転楕円体状の析出物の長軸とすべり面の法線方向が平行となる場合には, 析出物の midpoint でせん断応力成分がゼロとなり, 転位は内部応力場の相互作用を受けない[5,6]. 交差すべりの応力成分 σ_{xy} についても, σ_{xz} と同等の応力レベルとなることがわかる. 転位の接線成分がらせん転位と並行であり, 且つ主すべり系よりも大きな相互作用力となった場合に交差すべりが生じる.

図 III-4 に [010] バリエントの (111) 面上での応力分布を示す. 図 III-3 と相互に比較すると, 符号は異なるが絶対値の等しい応力が x 面に面対象で分布していることがわかる (紙面では左右対称). 従って, [100] と [010] バリエントは同符号の転位に対しては正負反

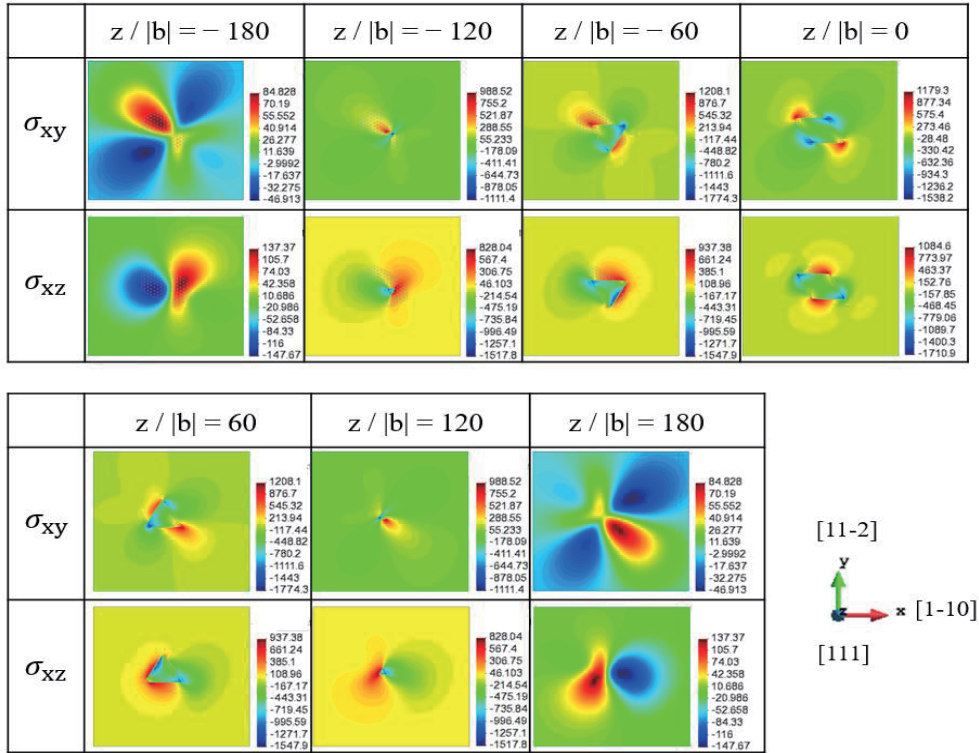


図 III-4 [010]析出物のすべり面上での応力場 (Type-B variant). すべり運動と交差すべりに寄与する σ_{xz} と σ_{xy} の応力成分をすべり面の相対位置 ($z/|b| = -180$ to 180) で表示.

転した相互作用を示すが、異符号の転位まで含めると全く同様な相互作用であり、Type-B として分類した (図 III-1) .

図 III-5 に、[001]バリエントの (111) 面上の応力場を示す. ここで、[001]バリエントの応力場は図 III-3、-4 とはその分布が異なり、絶対値の等しい正負の応力が隣り合っていることがわかる. また析出物の内側の応力はほぼゼロとなる. これは、[001]バリエントの長手方向と $[-110]$ のバーガースベクトルが直交関係にあることに起因している. 同じすべり面内で σ_{xz} の強度が等しく、 x 面について正負反転した応力が分布するのが Type-A バリエントの特徴である. 特に、すべり面がバリエントの midpoint で交錯する場合には ($z/|b| = 0$) , y 面についても反転した応力分布となることがわかる.

詳細は割愛するが、 $\langle 001 \rangle$ 針状析出物と $\{111\}$ 板状析出物の内部応力を比較すると (Liu and Muraishi, 2021), ミスフィットひずみの対角成分の和が等しくなる条件では、 $\langle 001 \rangle$ 針状析出物の応力の絶対値は $\{111\}$ 板状析出物よりも高い傾向にある ($\epsilon_{11}^* + \epsilon_{22}^* + \epsilon_{33}^* = 0.1$). しかし、平均的な相互作用エネルギーを比較すると $\{111\}$ 板状析出物で大きな値を示すことから、針状析出物の周囲では正負の内部応力が局所化して分布していることが考えられる. また、 $\langle 001 \rangle$ 析出物では交差すべりに関係する σ_{xy} が $\{111\}$ 板状析出物に比べて小さい傾向にあり、バリエントの幾何学が交差すべりにも影響する可能性がある.

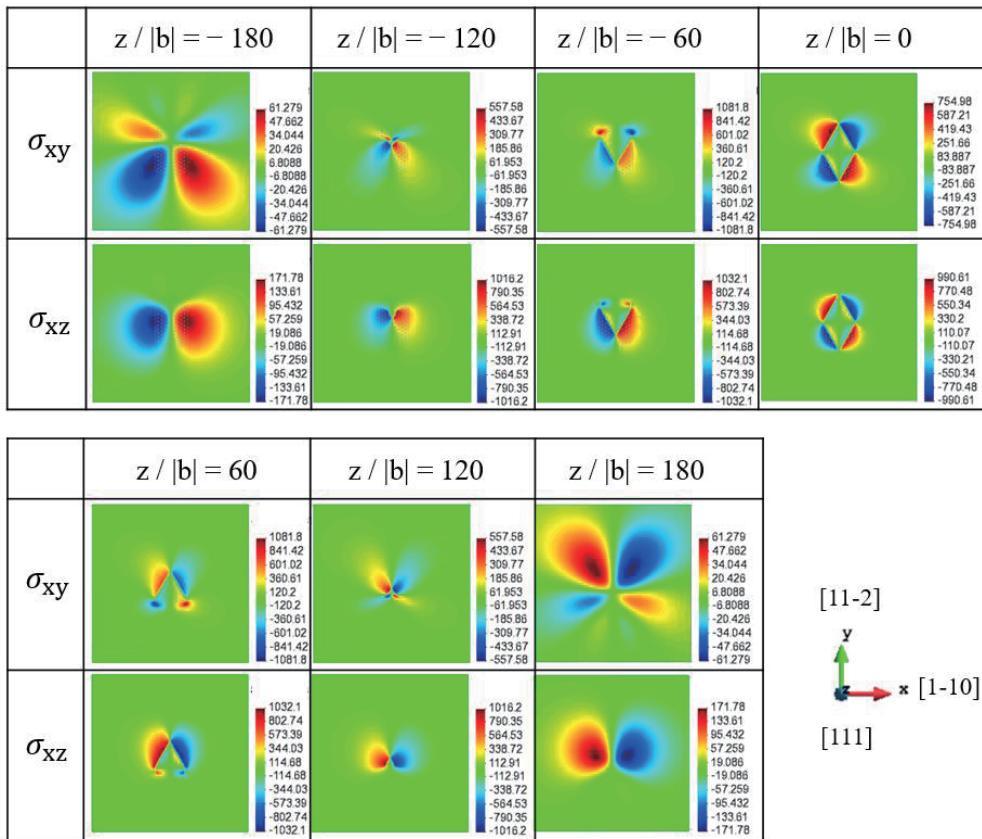


図 III-5 [001]析出物のすべり面上での応力場 (Type-A variant). すべり運動と交差すべりに寄与する σ_{xz} と σ_{xy} の応力成分をすべり面の相対位置 ($z/|b| = -180$ to 180) で表示.

<001>針状析出物の内部応力場に影響された転位運動

図 III-6 の(a)~(c)では、3種類の<001>バリエントの周囲を刃状転位が張り出しながら運動する様子を段階的に示している。いずれも析出バリエントの中心部を交錯するすべり面 ($z/|b| = 0$) での結果を示しているが、外力によってピン止めた転位が張り出す過程において、析出バリエントの内部応力に応じて引力や斥力の相互作用力が働くことで、転位の張出しの形状に違いが表れていることがわかる。例えば、(a)の[100]バリエントではx軸方向の転位運動に対して引力型の相互作用力が働くことで転位が析出物内部に侵入する動きが、また(b)の[010]バリエントでは斥力型の相互作用力が働き、転位運動が阻害されている様子が見て取れる。図 III-3~5の応力場と比較すると、外力と同じ符号を意味する正(赤色)の内部応力場で転位運動を促進され、負(青色)の応力では転位運動が阻害されることが理解できる。転位の張出しに必要な外力が増加すると、らせん成分の転位セグメントで交差すべりを生じ、新たなピン止め点となることも確認できる。(c)の[001]バリエントでは、転位の運動方向に対して正負の応力が分布するため(図 III-5)、紙面下側で応力が正となる領域で引力が働くことで転位が張り出す様子が見て取れる。また、これら<001>バリエントに対

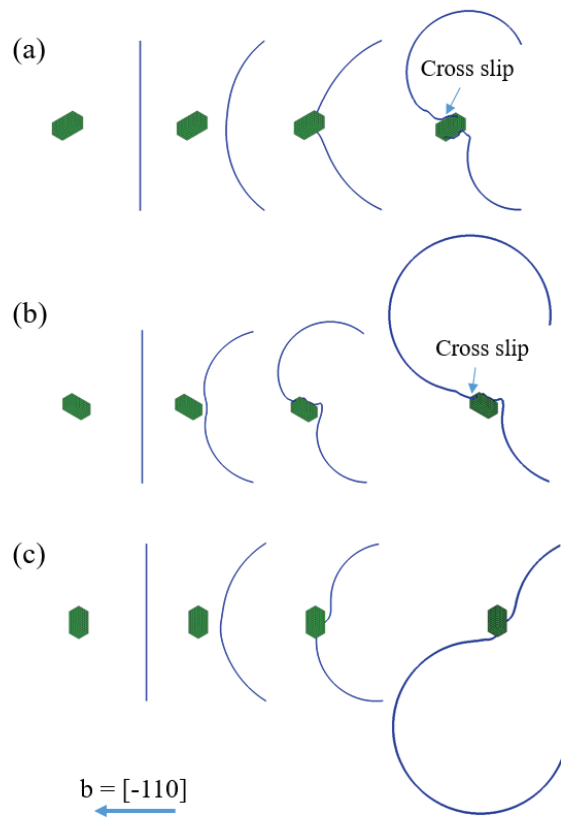


図 III-6 刃状転位が針状析出物を迂回する様子 (a) [100], (b) [010], (c) [001]

する転位運動の様子は、シミュレーションの時間軸に対して近しい時間での断続的なスナップショットであるが、転位の曲率半径や掃引面積を考慮すると、(a)に示す[100]バリエーションで析出物を乗越える為の外力レベルが最も高く、また塑性ひずみが少ないことが伺える。

III-4 考察

転位が析出バリエーションを乗越える際の外力と相互作用エネルギーについて

近年の文献で[1,2,4]、転位と析出物の相互作用に関連した CRSS(臨界せん断応力)に及ぼす格子ミスフィットの効果は無視できるほど小さいとの報告がある。しかしながら、 $\langle 001 \rangle$ 析出物の内部応力や転位運動は明らかにバリエーションの幾何学的な方位に影響されたもので、またすべり面との相対的な位置関係 ($z/|b|$) によって大きく異なることは明白である。個々の析出バリエーションの相互作用の違いは、転位のピン止め点として効果がバリエーションによって異なることを意味しており、転位の曲率を与える障害物間隔の見積りにも影響すると考えられる

ここで $\langle 001 \rangle$ 針状析出物の幾何学的に影響された析出強化をより明確にするために、転位が $\langle 001 \rangle$ バリエーションを乗越える際の外力、ならびに各種相互作用エネルギーの変化を塑性ひずみに対してプロットした (図 III-10)。いずれも析出物の中心を交錯するすべり面上

の結果であり ($z/|b| = 0$), 析出物を考慮しない刃状転位の張出しのみの結果を参考の為に破線でプロットしている. 図 III-10 (a) の応力ひずみ線図に示すように, [100]と [010]バリエーション(Type-B)では, 正負の強い相互作用力が転位に働く結果として, 外力の最大値に大きな差が生じ, また[001]バリエーション (Type-A)は Type-B バリエーションの中間的な応力値を示すことがわかる. 破線で示した析出物を含まない場合と比較すると, 転位の張出しに必要な外力が内部応力の影響を受けて増加, あるいは減少していることが理解できる. Type-A, -B バリエーションの外力の最大値に違いはあるにしても, これら値は転位線のみを仮定した場合よりも明らかに増加しており, 転位運動に影響する正負の内部応力がすべり面上に分布したことで, 析出強化の強度レベルが増加することは明らかである. 更に, 塑性ひずみに対する外力の傾きに注目すると, その傾きには斥力と引力の違いが明瞭に表れている. 図 III-10 (b) に示す析出物と転位の相互作用エネルギーの正負の値をみても, 析出物を考慮しない場合には常にゼロとなるが, 斥力を受けると相互作用エネルギーが正に増大するが, 基本的にピン止め点となるような強い斥力の領域では転位が移動しない為, 相互作用エネルギーは正に大きく増加することはない, 転位がより動きやすく方向に移動することで, 相互作用エネルギーは負の値へと変化する. 図 III-10 (b) に示すように, 外力レベルの高い[100]バリエーションでは, 転位間の相互作用エネルギーも高く, これは転位セグメントの曲率や長さの変化が, 転位の自己エネルギーの増分として検出されたことによる.

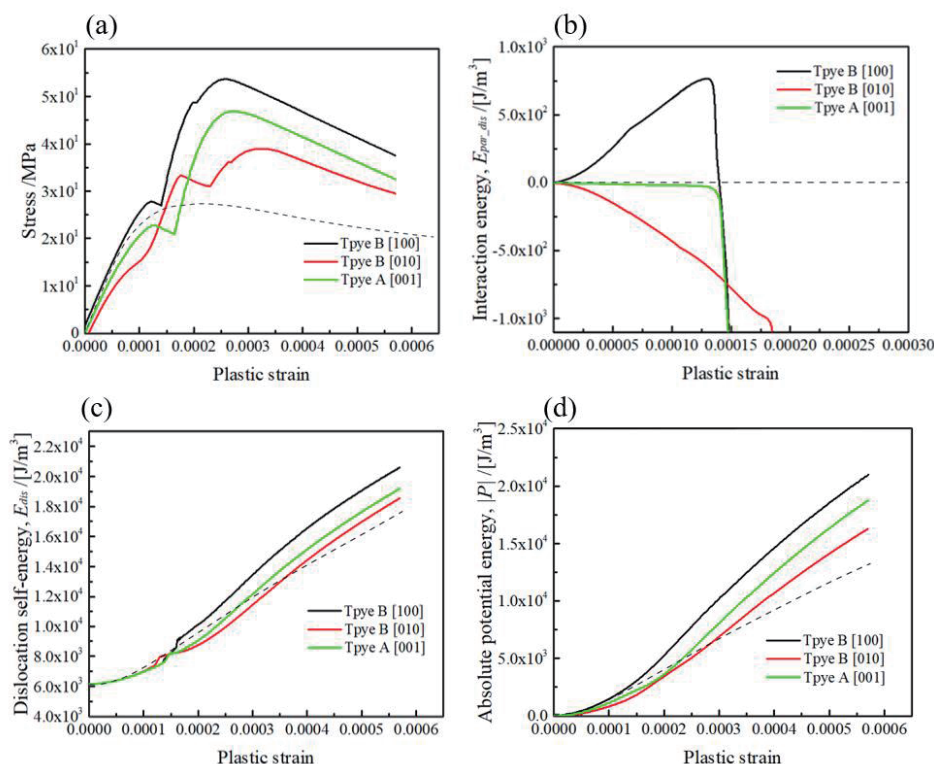


図 III-7 転位と<001>析出物バリエーションの相互作用の比較 (a) 応力ひずみ線図, (b) 析出物と転位の相互作用エネルギー, (c) 転位間の相互作用エネルギー, (d) 外力のポテンシャルエネルギー変化. (破線: 析出物を含まない場合)

ここで、析出物の応力場が転位に及ぼす平均的な相互作用エネルギーは、Type-A のバリエーションでゼロ、また Type-B バリエーションでは正と負の値をとる[6,7]. これは、すべり面上での析出物内部の格子ミスフィットの符号に関係しており、材料中の内部応力は平均すれば必ずゼロとなる事実を考慮すると、析出物の外側で転位の運動のしやすさに違いがあると解釈して間違いない. いずれのバリエーションでも、破線で示した刃状転位のオロワン応力以上の外力レベルとなったことは、図 III-6 に示すように析出物が新たなピン止め点として作用した為と考えられる. いずれにしても、図 III-7 に示す塑性ひずみに対する外力や相互作用エネルギーの変化は、転位と析出バリエーションの幾何学的な特徴によるもので、図 III-3~5 に示すような内部応力の局所的な分布に従って転位の運動方向が影響された結果である.

これまでに、析出バリエーションの方位によって転位の障害物としての性質が異なることを述べた. 例えば、Type-B に分類される二つのバリエーションでは相互作用力の符号に正負の違いがあったが、転位の接線方向が変わった場合には、外力下での転位の運動方向が逆転するため、転位の移動方向前方の内部応力の符号が重要となる.

図 III-8 に、外力と内部での影響を受けた転位の相互作用力を模式的に示す. ここで外力と内部応力による相互作用力は、それぞれ F^{ext} および F^{int} として太線の矢印、転位線とその接線方向の違いを細線の矢印で示している. また、バリエーションの内部応力の符号の違いを $+$ - の符号で表している. 図 III-8(a) について、外力の符号を $+$ として話をすすめると、転位線の接線方向が逆転することで F^{ext} の符号が反転する. F^{int} の向きが、転位の移動方向前方の内部応力の符号に影響されるとすると、 $+$ の内部応力は外力の符号と一致するため、 F^{ext} と F^{int} の向きが揃うことで転位の運動を助けることとなる. 一方で、 $-$ の内部応力は外力の符号と異なり転位の移動を妨げる. つまり、符号の異なる内部応力が分布した場合には、同じ外力レベルであっても転位の移動方向によって障害物の性質に差が生じることを意味する. 図 III-8(b) では、転位の移動方向に対する内部応力の符号の順序が図 III-8(a) と異なっており、模式的ではあるが 2 つの Type-B バリエーションの違いを端的に表している. 一

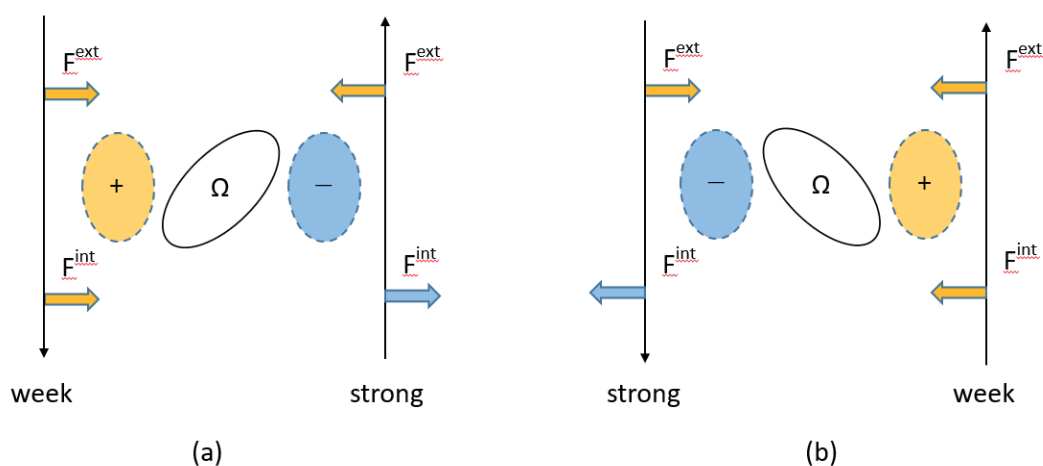


図 III-11 転位と 2 つの Type-B バリエーションの相互作用力の模式図 (外力の符号は $+$ とした). 転位の移動方向前方の内部応力の符号によって相互作用力の向きと強度が異なる.

般的には正負の転位が材料中に存在し、それら転位に囲まれた面積領域が塑性ひずみとして定義される。二つのバリエーションの障害物の性質は転位の移動方向に左右されるので、Type-A, -B からなる3つの析出バリエーションが均等に分布する場合には、強い相互作用力と弱い相互作用力の双方が存在し、強い相互作用力の障害物がより有効なピン止め点として全体の強度レベルに貢献する筈である。ここで、Al-Cu 合金単結晶の GP-II ゾーンの配列効果による析出強化の実験例に挙げると、Type-B バリエーションの析出強化量が Type-A バリエーションよりも低下することが明らかとなっている[9,10]。単一のバリエーションに配列制御した場合には、転位が特定の方向に運動しやすいとすれば、図 III-11 の模式図に示すような弱い相互作用力の障害物のみがせん断・迂回される状況となり、Type-B バリエーションで強度が減少する理由を説明できる。転位が移動した面積が塑性ひずみとして定義されることから、このような選択的な転位運動は不可能ではない。

Al-Mg-Si 合金の β'' 針状析出物に関する転位動力学シミュレーションの研究報告では[2]、格子ミスフィットによる母相の内部応力、体積率ならびに析出物形状は、分解せん断応力に大きな影響を及ぼさないこと、強度の上限値はオロワン機構で推量できるとの結論を得ている。しかしながら、今回の転位動力学の解析結果では、格子ミスフィットの内部応力のみを転位運動の障害物として考慮しており、すべり面上の内部応力の分布の違いによって Type-A と2つの Type-B バリエーションの強度レベルに大きな差が生じ、それら強度レベルの違いは内部応力に影響された転位運動の違いに起因する。従って内部応力の影響は極めて重要であり無視できない。

最後に、 $\langle 001 \rangle$ 針状析出物と転位の幾何学的な相互作用についての結果を表 III-1 にまとめた。図 III-7 から得られた最大せん断応力の値は、ピン止めされた転位のオロワン応力 (28 MPa) に析出強化の影響を含めたものである。またその序列は平均的な相互作用エネルギーの予測値とも一致している。

表 III-1 $\langle 001 \rangle$ 針状析出物と転位の幾何学的な相互作用。ピン止めされた刃状転位が異なる方位の析出バリエーションを乗越える際の最大応力と平均的な相互作用エネルギーの関係 ($z/|b| = 0$)。

Type of interaction	Orientation	Maximum of flow stress, σ_{Max}/MPa	Average interaction energy
Type-B	[100]	54	>0
Type-B	[010]	39	<0
Type-A	[001]	46	=0

III-5 結論

本稿の研究成果 III では、析出強化の幾何学と方位依存の転位動力学シミュレーションの成果として、主に $\langle 001 \rangle$ 針状析出物の結果を紹介した。析出物の格子ひずみに起因した内部応力場中の転位運動の詳細を明らかにすることを目的とした、マイクロメカニクス・グリーン関数法にもとづく離散化数値解析プログラムの開発は大きな成果であった。転位と析出バリエーションの相互作用の解析の結果、析出バリエーションと転位の相互作用は、すべり系と針状析出物の幾何学的関係に大きく依存することが明らかとなった。バーガースペクトルが

針状析出物の長手方向と斜めに交錯する[100]と[010]の二つのバリエーションでは (Type-B) , すべり面上の内部応力場の符号と分布が反転しており, 転位の移動方向に依存して相互作用力の大小に差を生じること, 一方でバーガースベクトルが針状析出物の長手方向と垂直に交錯する[001]バリエーションでは (Type-A) , 平均的な相互作用エネルギーはゼロとなり, 二つの Type-B バリエーションの強度レベルの中間的な値となるなど, 析出強化における析出バリエーションの幾何学的配置や方位の影響についての重要な知見が明らかとなった。

参考文献

- [1] Santos-Güemes, R., Esteban-Manzanares, G., Papadimitriou, I., Segurado, J., Capolungo, L., LLorca, J., 2018. Discrete dislocation dynamics simulations of dislocation- θ' precipitate interaction in Al-Cu alloys. *J. Mech. Phys. Solids* 118, 228–244. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2018.05.015>.
- [2] Hu, Y., Curtin, W.A., 2021. Modeling peak-aged precipitate strengthening in Al-Mg-Si alloys. *J. Mech. Phys. Solids* 151, 104378. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2021.104378>.
- [3] Singh, C.V., Mateos, A.J., Warner, D.H., 2011. Atomistic simulations of dislocation-precipitate interactions emphasize importance of cross-slip. *Script. Mater.* 64, 398–401. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.10.041>.
- [4] Liu, H., Gao, Y., Qi, L., Nie, J.F., 2015. Phase-field simulation of Orowan strengthening by coherent precipitate plates in an aluminum alloy. *Metall. Mater. Trans. A* 46, 3287–3301. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-2895-3>.
- [5] Liu, J., Muraishi, S., 2020. Energy analysis of misfit hardening by parametric dislocation dynamics simulation. *Comp. Mater. Sci.* 178, 109630. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109630>.
- [6] Liu, J., Muraishi, S., 2021. Orientation dependent hardening of {111} plate precipitate by parametric dislocation dynamics. *Mech. Mater.* 160, 103968. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2021.103968>.
- [7] Liu, J., Muraishi, S., 2022. Orientation Dependent Hardening by <001> Rod-Shaped Misfitting Precipitates in Aluminium Alloys. *Materials*, 2022, 15, 1380. <https://doi.org/10.3390/ma15041380>
- [8] Zandbergen, H.W., Andersen, S.J., Jansen, J., 1997. Structure determination of Mg₅Si₆ particles in Al by dynamic electron diffraction studies. *Science* 277, 1221–1225. <https://doi.org/10.1126/science.277.5330.1221>.
- [9] Muraishi, S., Niwa, N., Maekawa, A., Kumai, S., Sato, A., 2002. Strengthening of Al-Cu single crystals by stress-oriented Guinier-Preston zones, *Phil. Mag. A* 82:14, 2755–2771. <https://doi.org/10.1080/01418610208240064>.
- [10] Eto, T., 1980. Hardening due to oriented G.P. zones in Al-Cu single crystals. *Scr. Metall.* 14, 133–135. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(80\)90141-6](https://doi.org/10.1016/0036-9748(80)90141-6).

III. 謝 辭

謝辞

本研究は、2019 年度に採択された公益社団法人軽金属奨学会課題研究からの助成により遂行されました。多大なるご支援に心より感謝を申し上げます。

本研究で使用した合金は、S U S 株式会社からご提供いただきました。また多くの助言をいただいた渡辺真己 氏に謝意を表します。

本研究の遂行にあたり、研究室学生の劉建斌君、朴聖鎮君、佐野悠太君、村松遼君、河本愛矢君の協力を厚く御礼いたします。

また、共同で学生指導に当たっていただきました東京工業大学 熊井真次教授、原田陽平助教に深く感謝いたします。