研究論文

引張変形した Al-Zn-Mg 合金における
粒界近傍の STM 観察池野 進*・片山 暢**・松田 健二*
寺山 清志*・上谷 保裕***

STM observations near grain boundaries in deformed Al-Zn-Mg alloy

Susumu IKENO*, Tohru KATAYAMA**, Kenji MATSUDA*

Kiyoshi TERAYAMA* and Yasuhiro UETANI***

Age-hardened Al-5.4 mass%Zn-1.8 mass%Mg alloy specimens were deformed to 0.3% strain at room temperature. The accurate surface topography in the vicinity of the grain boundaries including folds which was generated in the grain interior from the triple point was observed by scanning tunneling microscopy. At a triple point, a fold was generated along the extension of the grain boundary having a larger step as well as a higher maximum resolved shear stress on the boundary plane than the other two. At another triple point, when a fold was generated ahead of a grain boundary by a shear displacement parallel to the specimen surface, one of the adjacent grain boundaries had a step. In this case, the surface topography had a sunk shape between the fold and the step. When two steps were formed simultaneously at two neighboring grain boundaries, fold was not generated. Among the grain boundaries surrounding a single grain, displacement was observed only in part. When a large step occurred at one of these boundaries, it caused a deformation at the grain interior up to a distance about 200 μm .

Keywords: Al-Zn-Mg alloy, intergranular fracture, surface deformation pattern, peak aged condition, scanning tunneling microscopy

(Received July 2, 1996)

1. 緒 言

Al-Mg-Si 系合金を最高強度まで時効処理して引張変形を行うと、粒界破断が生じて伸びが極端に減少し、試料表面に粒界すべりに類似した局部的変形が見られる¹⁾。その局部的変形に起因して粒界三重点にフォールドが観察され、走査トンネル顕微鏡で立体的な形状を観察すると、フォールドの発生因となる結晶粒界と三重点を構成する他の2本の結晶粒界の特性によりフォールドの形成が大きく影響される²⁾ことがわかった。また、結晶粒界近傍における局部的変形が結晶粒界内における分解せん断応力の大きさと方向に強く依存している²⁾ことも判明した。一方、時効硬化型アルミニウム合金に粒界破断が生じて伸びが極端に劣化する場合に結晶粒界に局所変形によるずれが見られ、フォールドが発生する例はAl-Zn-Mg合金においても報告されている³⁾が、それらをトンネル顕微鏡で観察して立体的な形状を調べた報告はなく、Al-Mg-Si合金で明らかとなったフォールドの形態や結晶粒界との相互関係がAl-Zn-Mg合金にも存在

するかどうかは不明である。

そこで本研究では、試料としてAl-Zn-Mg合金を用い、微小の変形量を加えて試料の表面を走査トンネル顕微鏡により観察し、結晶粒界近傍の立体的な変化を調べた結果について報告する。

2. 実験方法

化学分析値がAl-5.4%Zn-1.8%Mg(%はmass%)の鋳塊を、99.99%純度のアルミニウム、99.9%純度の亜鉛およびマグネシウムのインゴットを大気中で溶解して作製した。鋳塊は熱間および冷間圧延で板材とし、板材から中央部幅3mm、厚さ0.8mmの引張試験片⁴⁾を切出した。試験片は748Kで10.8ksの溶体化処理後に氷水中に急冷し、粒界破断が顕著に生じるように373Kで259.2ksの予備時効後にさらに423Kで60ksの最終時効処理を施した⁵⁾。試験片表面に公称0.3 μm 直径のアルミナ粒子で引張軸に平行と直角の両方向にけがき線を引き、島津製DSS-5000型の引張試験機により、室温にて引張速度 3.33×10^{-6} m/sで粒界破断を起こす直前のひ

* 富山大学工学部 (富山市)。Faculty of Engineering, Toyama University (Toyama-shi, Toyama).

** 富山大学大学院 (富山市)。Graduate School, Toyama University (Toyama-shi, Toyama).

*** 富山県立大学総合研究所 (射水郡)。Research Institute for Technology, Toyama Prefectural University (Imizu-gun, Toyama).

ずみ量 (約0.3%) まで変形した。

また、試料表面から15 μm ずつ電解研磨を行って結晶粒界を観察して結晶粒界の位置の移動を測定し、結晶粒界が試料内部へ入っている角度を決定した。結晶粒界近傍の立体像の観察をDI製ナノスコープⅢ型の走査トンネル顕微鏡 (STM と略す) を用いて行い、段差の厳密な大きさおよび結晶粒界の試料内部への傾きを併せて測定した。変形中に結晶粒界にかかる分解せん断応力の大きさを表す $F^{(2), (6)}$ は次式によって算出した。

$$F = |(\sin \lambda \sin \theta)(\sin \lambda \cos \theta \cos \phi - \cos \lambda \sin \phi)| \quad (1)$$

ここで、 $F = \tau_R / \sigma_A$ (τ_R は粒界面にかかる分解せん断応力、 σ_A は負荷応力) であり、 λ と θ は Fig. 1 に示すように、それぞれ、試料表面における結晶粒界が引張軸となす角度および粒界面が試料表面となす角度である。また、角度 ϕ は結晶粒界内にかかる分解せん断応力の方向を表すものであり、 ϕ が 0 および 180° で分解せん断応力が最大となる場合は結晶粒界に純粋な段差ずれを起こす方向に力がかかり、 90° の場合は純粋な平行ずれ (試料表面に対して平行にずれること) を起こす方向に力がかかることを示す。両者の間の角度では双方が混合している混合ずれを起こす方向に力がかかることを意味する。

3. 結果および考察

Fig. 2 には、373 K で259.2 ks の予備時効した後、423 K で最終時効したときの引張特性を示している。引張強さは時効時間に伴いほとんど変化していないように

Fig. 1 Schematic illustration of a grain boundary. A resolved shear stress τ_R on the grain boundary plane has an angle ϕ with y axis which also lies on the boundary plane and perpendicular to the surface trace of the boundary. The surface trace makes an angle λ to the tensile direction, and the grain boundary plane makes an angle θ to the surface.

見られるが、伸びは時効時間とともにいったん上昇し、0.2%耐力が最高値を示している60 ks のときに最も低い約0.3%の値となっている。そのときの破断面には、Fig. 3 に見られるような顕著な粒界破断の様相が認められた。

Fig. 4(a)は試料が破断する直前で塑性変形を止め、表面の結晶粒界三重点近傍に発生したフォールドをSTMで観察した結果であり、結晶粒界をA、BおよびCと図中に記号で示している。図にはAl-Mg-Si合金で報告した²⁾典型的な段差ずれに起因するフォールドが見られている。すなわち、段差ずれを起こした結晶粒界Aからその延長上に連続して試料表面に対し段差を持ったフォールドが結晶粒の中に伸びており、結晶粒の中へ進むとともに高さが低くなっている。このとき、隣接する結晶粒界BおよびCにはずれが見られないというのが大きな特徴である。Fig. 4(b)は(1)式に従い角度 ϕ に対する分解せん断応力の大きさ F を計算した結果であり、結晶粒界Aが 180° 近傍で非常に大きな値を持って

Fig. 2 Elongation, 0.2% proof stress (0.2% P.S.) and ultimate tensile strength (U.T.S.) as a function of final aging time at 423 K.

Fig. 3 SEM image of a fracture surface of the specimen finally aged at 423 K for 60 ks.

Fig. 4 (a) STM image, (b) resolved shear stress factor (F) as a function of ϕ in Fig. 1 and (c) geometric illustration of three boundaries A, B and C. The arrows in (c) show the direction of the maximum resolved shear stress which is attained when F takes its maximum ($F_{\max}$). The values of $F_{\max}$ are also shown.

いることがわかる。一方、結晶粒界 B および C では F が ϕ のどの値に対しても非常に小さいことも同時にわかり、分解せん断応力から考えると結晶粒界 A が優先して変形を起こす能力を持っていることが推察される。Fig. 4(c) は各結晶粒界の最大分解せん断応力の値 (以下、 $F_{\max}$ とする。) とその方向を結晶粒界面上に模式的に図示したものである。図示したように、結晶粒界 A

Fig. 5 (a) STM image and (b) geometric illustration of another set of three boundaries: boundaries A and B accompany displacement of scratch line and a step, respectively. The arrows show the direction of the maximum resolved shear stress, and the values of $F_{\max}$ are also shown.

が試料表面に対して約 37° の角度を持って試料内に傾斜して入っており、また粒界面内における $F_{\max}$ が $\phi = 180^\circ$ の段差ずれの方向に近く、実際に結晶粒界 A が段差を持ってずれていることに一致している。結晶粒界 B および C においては、 $F_{\max}$ はそれぞれ、ほぼ平行ずれと混合ずれの方向にあるが、その大きさは B において 0.064、C では 0.025 と結晶粒界 A に比べて格段に小さく、実際に両結晶粒界で何らのずれも見られなかったことに対応している。

Al-Mg-Si 合金においては試料表面に対し平行にずれた結晶粒界から生じるフォールドも存在したが、試料表面に対し純粋に平行にずれる結晶粒界はその発生頻度が極端に少なかった²⁾。本合金においても同様な傾向があり、試験片を 14 本引張り、55 個のフォールドを観察したが、純粋な平行ずれを生じた結晶粒界により発生したフォールドは観察されなかった。ただし、混合ずれを生じた結晶粒界から発生したフォールドの中に、平行ずれを持つ結晶粒界から発生したものと同一傾向を持つフォ

ルドが観察された。その一例を Fig. 5(a)に示す。結晶粒界 A で水平と段差の双方向にずれが見られたが、結晶粒界 A に連続してフォールドが結晶粒界三重点から結晶粒内部へ伸びており、徐々にその高さが低くなっている。注目されるのは結晶粒界 B であり、このとき、同時に結晶粒界 B において顕著な段差ずれが発生している。すなわち、この場合はフォールドと結晶粒界 B によりはさまれた結晶粒内における特定の領域がくぼむという独特の挙動²⁾を示すのである。また結晶粒界三重点を構成する残りの結晶粒界 C が何らのずれを示さないのも特徴の一つである。Fig. 5(b)は各結晶粒界における $F_{\max}$ とその方向を模式図にして示したものである。結晶粒界 A では $F_{\max}$ が 0.477 と大きく、その方向は $\phi=122.3^\circ$ と混合ずれの方向にある。結晶粒界 B も 0.473 と $F_{\max}$ が高く、その方向は $\phi=133.3^\circ$ と混合ずれに近いが、段差ずれの方向においても F が 0.325 とかなり大きい値を持っていることから段差ずれが発生してもよい条件下にあると思われる。結晶粒界 C は $F_{\max}$ の方向がほぼ平行ずれの方向にあり、その値が 0.078 と非常に小さく、実際に何らのずれも観察されなかったことと一致する。

Fig. 6(a)は結晶粒界に大きなずれが発生しても結晶粒内にフォールドが発生しない場合の典型的な例であり、三重点を構成する結晶粒界の内 2 本が同時に同方向に大きな段差ずれを生じたためにフォールドが発生せず、同時に残りの一本である結晶粒界 A にはまったくずれが見られない。このときの $F_{\max}$ の大きさと方向を図示したのが Fig. 6(b)である。このような場合の大きな特徴として、Al-Mg-Si 合金においては、実際には段差ずれしか見られない隣接する 2 本の結晶粒界の最大分解せん断応力の方向が、いずれも混合ずれを生じるような方向にあった²⁾。Fig. 6(b)からわかるように、本合金においても段差ずれの見られた結晶粒界 B および C における $F_{\max}$ の方向はそれぞれ $\phi=123.4^\circ$ および $\phi=129.4^\circ$ と混合ずれを起こす方が容易であると思われる方向を向いている。残りの 1 本である結晶粒界 A の $F_{\max}$ の方向は $\phi=90.0^\circ$ と平行ずれの方向にあり、その値も 0.121 と小さく、実際にずれが生じなかったことと一致する。また結晶粒界 A の引張方向に対する方向はほぼ平行（この場合は 7° ）であることも Al-Mg-Si 合金における場合²⁾と同様であった。

Fig. 7(a)は一つの結晶粒の周囲を連続的に観察した一例であり、観察された結晶粒界を A から L までと印を付けている。図からわかるように、一つの結晶粒を構成する周囲の結晶粒界 C, E, K および L に段差ずれが見られるが、A, G および I にはずれが見られず、結晶粒界におけるずれが一つの結晶粒の周囲ですべて発生す

Fig. 6 (a) STM image and (b) geometric illustration of another set of three boundaries: boundaries B and C accompany steps. The arrows show the direction of the maximum resolved shear stress, and the values of $F_{\max}$ are also shown.

るわけではないことがわかり、Al-Mg-Si 合金の結果⁷⁾とここでも一致していた。Fig. 7(b)は結晶粒界 E と K を横切る直線 XX' における断面プロファイルを示したものである。図からわかるように、結晶粒界 K の近傍で結晶粒内の方向に大きくくぼむ段差が見られ、結晶粒内へ行くに従い高さが高くなり、再びなだらかに低くなっていき、結晶粒界 E で急激に高くなっている。このプロファイルから明らかなように、結晶粒界近傍で段差方向へのずれとして発生した激しい局部変形は結晶粒内部へ向かって 150 ないし 200 μm の領域で影響を与えている。

以上のとおり、時効処理により伸びが極端に減少し、粒界破断が生じる場合は、Al-Mg-Si 合金および Al-Zn-Mg 合金ともに結晶粒界に局部変形によるずれが見られ同時にフォールドが発生する。その発生機構は両合金とも共通しており、結晶粒界における分解せん断応力の大きさと方向により支配される結晶粒界のずれの特性と、三重点を構成する結晶粒界のそれぞれの特性が大き

Fig. 7 (a) STM images of grain boundaries surrounding a single grain, and (b) surface profile along XX' line in (a).

な因子であることが明らかとなった。

4. 結 言

時効処理した Al-5.4%Zn-1.8%Mg 合金を引張変形し、結晶粒界近傍の局所変形を STM で観察した。また一つの結晶粒を取り囲んだ結晶粒界全部が変形とともにどのように変形しているかを調べた。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

(1) 試料表面に対して段差を持ってずれる結晶粒界に連続して発生するフォールドは、結晶粒内に段差をもって進行し徐々に高さが低くなる。そのとき、三重点を構成する他の 2 本の結晶粒界には何らのずれも発生しない。このときの結晶粒界における最大分解せん断応力はずれの発生する結晶粒界で最も高く、他の 2 本では非常に小さい。

(2) 試料表面に対して平行にずれる成分が多い結晶粒界から発生するフォールドと、隣接する結晶粒界で発生する段差ずれではさまれた領域にはくぼみが発生する。残された 1 本の結晶粒界ではずれが発生しない。

(3) 2 本の結晶粒界が同時に大きな段差を持ってず

れ、他の 1 本がまったくずれなかった場合はフォールドが発生しない。

(4) 一つの結晶粒を構成する周囲の結晶粒界では一部の結晶粒界にずれが見られ、他ではずれが見られなかった。また、大きな段差ずれが結晶粒界で発生した場合は結晶粒内へ約 200 μm もの範囲で影響を及ぼす場合があった。

参 考 文 献

- 1) 池野 進, 松田健二, 上谷保裕, 多々静夫: 軽金属, 38 (1988), 394.
- 2) 上谷保裕, 村瀬英樹, 松田健二, 穴田 博, 多々静夫, 池野 進: 日本金属学会誌, 58 (1994), 260.
- 3) P. N. T. Unwin and G. C. Smith: J. Inst. Metals, 97 (1969), 299.
- 4) 上谷保裕, 安保定幸, 多々静夫, 池野 進: 軽金属, 40 (1990), 896.
- 5) T. Kawabata and O. Izumi: Acta Met., 25 (1977), 505.
- 6) A. W. Mullendore and N. J. Grant: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), 319.
- 7) 池野 進, 村瀬英樹, 松田健二, 穴田 博, 多々静夫, 上谷保裕: 日本金属学会誌, 58 (1994), 1386