研究論文

Al-1% Mg_2Si 基合金の粒界近傍における
局部変形に及ぼす結晶粒径の影響上谷 保裕*・片山 暢**・松田 健二***
寺山 清志***・池野 進***Effect of grain size on localized deformation near grain
boundaries in Al-1 mass% Mg_2Si base alloysYasuhiro UETANI*, Tohru KATAYAMA**, Kenji MATSUDA***
Kiyoshi TERAYAMA*** and Susumu IKENO***

Localized deformation near grain boundaries in Al-1 mass% Mg_2Si -0.4 mass%Si alloys with and without 0.14 mass% Mn were investigated by scanning tunneling microscopy in relation to the grain size. Test pieces with gage length of 18 mm and width of 6 mm were cut from cold-rolled sheets, solutionized at 848 K, water-quenched peak-aged at 423 K and finally deformed in tension at room temperature at a strain rate of $1.86 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. The average grain size of the Mn-bearing and Mn-free alloys was 60 (small-grained) and 400 μm (large-grained) after heat treatment, respectively. Although elongation was increased upto about 8% strain by the manganese addition, the small-grained specimen had an intergranular fracture surface as well as the large-grained one. Fold formation mechanism in the small-grained specimen seemed to be the same as that in the large-grained specimen, and small surface cracks were observed occasionally at the grain boundaries having folds. In the small-grained specimen, step height at some grain boundaries attained a large value of about 1.5 μm . Frequencies of fold formation in the large-grained specimen reached to about 40% of all triple points in the gage area, while it was only about 10% in the small-grained specimen.

Keywords: Al-Mg-Si alloy, intergranular fracture, grain size, fold, scanning tunneling microscopy

(Received July 12, 1996)

1. 緒 言

シリコンを過剰に含む Al-Mg-Si 合金は時効の最高硬さ近傍で顕著な粒界破断を生じて極端に延性が劣化することが知られている^{1)~3)}。また、粒界破断を生じる状態では試料表面の結晶粒界に鋭い起伏を伴うずれが見られ、粒界三重点にしばしばフォールドと呼ばれる表面模様が観察される⁴⁾。我々はこれまでこのフォールドを走査トンネル顕微鏡を用いて観察し、その形態的特徴を明らかにするとともに、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二つの結晶粒界の個々の相互関係によりフォールド形成が大きく影響されることを報告している^{5),6)}。また、ずれなどの結晶粒界近傍の局部変形が結晶粒界内における負荷応力の分解せん断応力の大きさと方向に強く依存することも併せて示している^{5),6)}。一方、我々は以前に本系合金にマンガン微量添加すると結晶粒が微細化して延性が向上することを明らかにして報告している⁷⁾。しかし、微細化した結晶粒

を持つ試料におけるフォールドやその立体形状および発生状況は不明であった。

そこで本研究では、微量にマンガンを添加して結晶粒径を60 μm に調整した試料を用いて、延性の優れた本系合金において粒界の局部変形およびフォールドがどのようになるのかを、変形量の増大に伴う粒界三重点近傍における局部変形を走査トンネル顕微鏡観察により調べ、上記の延性が極端に低い粗大結晶粒試料の場合と比較、検討した結果について報告する。

2. 実験方法

化学分析値が Al-0.95% Mg_2Si -0.39%Si-0.14%Mn (%は mass%) の鋳塊を、99.99%純度のアルミニウム、99.9%純度のマグネシウムおよびシリコンを用いて、大気中で溶解して作製した。化学量論組成より過剰の 0.39%Si は、粒界破断が顕著に生じる²⁾ように添加したものである。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 3 mm、厚さ 0.8 mm の引張試験片⁶⁾を切

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

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

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

出した。試験片は848 Kで3.6 ks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423 Kで600 ksの時効処理を施した。試験片表面を電解研磨で鏡面に仕上げ、表面に公称0.3 μm 直径のアルミナ粒子を用いて、引張軸に平行と直角の方向にけがき線を引きつけた。その後、島津製 DSS-5000型の引張試験機により、所定のひずみ量まで変形し、DI製ナノスコープⅢ型の走査トンネル顕微鏡 (STM と略す) を用いての観察を、表面の凹凸が激しくなって観察ができなくなるひずみ量まで繰返し行った。正確な伸び測定と破断面観察をするために、STM 観察とは別に幅 6 mm で平行部長さ 18 mm の引張試験片も作成し、破断まで引張った。両試験ともに室温にて、それぞれ引張速度 3.33×10^{-6} m/s と 1.67×10^{-4} m/s で行った。

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することにより、結晶粒界の位置の移動を測定し、試料表面から試料内部へ結晶粒界が入っている角度を決定した。また、結晶粒界近傍の STM 観察により、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 を、前報に示した次式^{3),6)}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、それぞれ、試

Fig. 1 Nominal stress-strain curves and SEM images of fracture surface for small-grained ($\bar{d}=60 \mu\text{m}$) and large-grained ($\bar{d}=400 \mu\text{m}$) specimens.

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 は試料表面における結晶粒界に対して直角の方向を基点として、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

3.1 STM 観察

Fig. 1 は本研究に用いた結晶粒径が 2 種類の合金を室温で変形したときの、応力-伸び曲線を示した図である。結晶粒径の大きい $400 \mu\text{m}$ の試料では、変形開始後の約 0.4% といったわずかな伸びで破断している。図中に示した破断面の SEM 組織から明らかのように、顕著な粒界破断の様相が見られる。一方、結晶粒径が $60 \mu\text{m}$ の試料は $400 \mu\text{m}$ の試料に比べて高い応力で塑性変形が開始しており、その後変形が進行して約 7% を越えるまで変形した後、破断している。その破断面は図中の SEM 写真からわかるように一部粒内破壊の様相も見られるがほとんどが粒界破断である。一方、STM 観察用の試験片では、試験片中央部の $2 \times 2 \text{ mm}$ の観察領域における伸び変位を実測してひずみ量を求めており、Fig. 1 の平行部試験片よりも破断伸びの値が大きくなった。特に結晶粒径が $60 \mu\text{m}$ と小さい試料では、平行部試験片よりもかなり大きい 13% 程度のひずみ量で破断が生じていた。なお、これ以後に示すひずみ量は STM 観察試験片で得られた値を用いている。

Fig. 2(a) は結晶粒径が $60 \mu\text{m}$ の試料を変形を加える直前に表面を STM で観察した結果である。電解研磨で鏡面に仕上げているが、結晶粒界も明瞭に見られる。直線的に交差して見える表面模様はアルミナ粒子でけがいた傷跡であり、この変化から粒界近傍の局部変形量を算出した。変形を加えると、Fig. 2(b) に見るとおり、粒界に段差が見えはじめ、三重点から結晶粒内へ伸びたフォールド (矢印) が発生する。変形量が増すと Fig. 2(c) のように、粒界の段差およびフォールドが大きくなると同時に粒内の変形が大きくなり試料表面がうねったように見える。図中の X で示した部分を拡大したのが Fig. 3(a) であり、段差ずれ³⁾の典型例である。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。また、隣接する結晶粒界 B および C

Fig. 2 STM images at three strains for small-grained specimen. (a) before deformation, (b) $\varepsilon=1.05\%$ and (c) $\varepsilon=2.65\%$.

にはずれが見られないという特徴⁵⁾が見られる。ただし、粒界 B ではわずかに段差が見えるが、この段差は変形前にすでに存在しており、変形後も高さに差異がないことから試験片作成時における電解研磨の行程で生じたものと推測される。結晶粒径が $400\ \mu\text{m}$ の粗大結晶粒の試料にしばしば見られたが、この場合もフォールドが発生した三重点の反対側の三重点では粒界に段差が見られずフォールドも発生していない。したがって、後述するように、フォールドの発生は、三重点を構成する 3 本の粒界の特性とその組合せ、および応力のかかる方向に支配されるのであり、一本の粒界に発生した局部変形にのみ支配されて誘起するものでないことがうかがわれる。Fig. 3(b) は (1) 式に従って計算した結晶粒界内にかかる分解せん断応力の大きさを表す F の最大値 (以

Fig. 3 (a) Magnified STM image and (b) geometric illustration of a grain boundary that accompanies a step at the region labeled X in Fig. 2(c). The arrows show the direction of the maximum resolved shear stress and the maximum values of resolved shear stress factor F ($F_{\max}$) are also shown.

下、 $F_{\max}$ とする) とその方向を計算した結果である。結晶粒界 A で $F_{\max}$ がほぼ段差ずれの方で 0.485 と大きく、結晶粒界 C では 0.012 と非常に小さい。したがって、結晶粒界 A で優先的にずれが発生すると推察され、観察結果と一致している。一方、 $F_{\max}$ がほとんど同じ値を持つ結晶粒界 A と B で A のみにずれが観察されたのは、わずかに大きい $F_{\max}$ の値を持つ結晶粒界 A で優先的に発生する段差ずれのためにフォールドが形成され、結晶粒界 B におけるずれを抑制したものと推察している。

また、Fig. 2(c) 中の Y で示した部分を拡大したのが Fig. 4(a) であり、段差ずれと平行ずれが同時に生じているいわゆる混合ずれの典型例である。この場合は、結晶粒界 A での段差がその延長上の粒内に進行しているが、結晶粒界 C では何らのずれも起きておらず、段差ずれの特徴が見られる。一方、結晶粒界 B においては段差ずれが見られており、結晶粒界 B と段差ずれによるフォールドとの間でくぼんだ形態となっており、平行

Fig. 4 (a) STM image and (b) geometric illustration of a grain boundary that accompanies both step and displacement of scratch line at the region labeled Y in Fig. 2(c). The direction of the maximum resolved shear stress and the $F_{\max}$ values are shown as in Fig. 3(b).

Fig. 5 (a) STM image and (b) schematic illustration of two grain boundaries that meet each other at a triple point and accompany steps in small-grained specimen at $\varepsilon=4.30\%$. The direction of the maximum resolved shear stress and $F_{\max}$ values are shown as in Fig. 3(b).

ずれによるフォールドの特徴³⁾を有している。したがって、このフォールドには段差と平行ずれにより生じるときの双方の特徴が見られ、混合ずれにより発生するフォールドの一般的な様相となっている。Fig. 4(b)は、各結晶粒界における $F_{\max}$ とその方向を Fig. 3(b)と同様に模式的に示した結果である。結晶粒界Aでは $F_{\max}$ が混合ずれの方向で0.490と大きいので他の2本よりも優先的にずれが発生すると思われる。結晶粒界Bでは $F_{\max}$ が段差ずれの方向で0.406とかなり高い値を持っており、段差ずれが発生しやすい³⁾と思われる。一方、結晶粒界Cでは混合ずれの方向で約0.353と最も値が小さいので、ずれが生じないと考えたと現象と一致する。

Fig. 5(a)は粒界三重点で2本の粒界が同時に段差ずれを生じ、他の一本がずれを生じない場合の例であり、このケースでは粒内にフォールドが生じない。このときの $F_{\max}$ を計算して模式的に示したのが、Fig. 4(b)であり、段差の生じた結晶粒界B、Cいずれも $F_{\max}$ の値が

0.497および0.490と高く、ずれの生じなかった結晶粒界Cは0.068と極端に小さい。このように、結晶粒径が大きい場合とほとんど類似した結果を示しており、結晶粒径が小さく、延性をもって変形が進んだ場合もフォールドの発生機構に大きな差異はないものと推測している。

Fig. 6(a)は塑性変形量が5.34%と大きくなったときのSTM像であり、結晶粒界における段差およびフォールドが非常に大きくなると同時に試料表面の起伏が激しくなっているのがわかる。図中に書き込んだ直線は(b)、(c)および(d)の断面プロファイルを測定したときの位置を示すものである。(b)からわかるように、1.05%の塑性変形で結晶粒界AおよびDに明瞭な段差がみられ、結晶粒界BおよびCでは段差は見られない。変形が2.65%と大きくなるとAおよびDの段差が大きくなり、さらに変形量が5.34%と大きくなると結晶粒界Dの段差は一層大きくなっているが、結晶粒界Aでは段差の成長が止まって、Fig. 7のSTM像で明らかなように割れが

Fig. 6 (a) STM images at $\varepsilon=5.34\%$ of the same region as in Fig. 2, and (b-d) change in the surface profile along ZZ' line in (a) with increasing strain: (b) 1.05%, (c) 2.65% and (d) 5.34%.

試料表面から内部に進行していることがわかる。このような段階に至っても結晶粒界 B および C では結晶粒内の変形によりなだらかで大きな起伏は認められるが、段差は認められない。

3.2 段差ずれの大きさとフォールド発生頻度

Fig. 8(a)は結晶粒径が $400\mu\text{m}$ の試料における結晶粒界で純粋に段差によるずれのみを発生した結晶粒界の段差の高さを測定した結果を示している。2種類の結晶粒界で測定した結果、いずれの結晶粒界ともわずかな変形で段差が急激に大きくなり、0.5%ひずみ以下でほぼ $0.75\mu\text{m}$ 程度の高さに到達している。これ以上の変形量における測定は試料が破断したためできなかった。一方、Fig. 8(b)に示す結晶粒径が $60\mu\text{m}$ の本結果によると4種類の結晶粒界とも段差の高さは変形量とともに大きくなっているが、 $400\mu\text{m}$ のそれと比較すると0.5%程度のひずみ量では $0.25\mu\text{m}$ 程度の高さしかなく、明らかに小さい。結晶粒径が $400\mu\text{m}$ の試料における $0.75\mu\text{m}$ という大きさになるには段差の大きな結晶粒界でもひずみ量で2%，小さい結晶粒界では6%以上という大きな塑性変形が必要である。結晶粒界によっては段差は非常に大きくなり、 $1.5\mu\text{m}$ 近くまで成長するが、Fig. 6(d)に示したとおり、変形量が5.34%で段差の高さが $1\mu\text{m}$ 程度になると割れを伴う結晶粒界が発生している

Fig. 7 STM image at $\varepsilon=5.34\%$ in the same region as that labeled Y in Fig. 2.

Fig. 8 Changes in step height with deformation in (a) large- and (b) small-grained specimens.

(Fig. 7 参照)。したがって、結晶粒径が $60\mu\text{m}$ と小さい試料においては、結晶粒界における段差の成長速度が遅いことと、発生した割れが隣接する結晶粒界に伝播しにくいことが試料の全伸びの増加に対する要因のように思われる。

Fig. 9は試料表面を $2\times 2\text{mm}$ の領域で囲み、その中に存在する粒界三重点で発生しているフォールドの数を測定した結果である。結晶粒径が異なるので存在する三重点の平均数も大きく異なるので、縦軸は単位面積当たり存在する三重点に対するフォールドの数の割合に換算している。本結果では $400\mu\text{m}$ の試料では三重点が平均50個程度存在したが、 $60\mu\text{m}$ の試料では1400から1700個の三重点が存在した。図からわかるように、 $400\mu\text{m}$ の試料ではフォールドはごく小さいひずみで急激に増加し、0.5%程度のひずみで40%を越えるほどの割合で発生することがわかる。一方、 $60\mu\text{m}$ と小さい結晶粒の試料では、変形初期に数が増加するが、その後の変形で数

Fig. 9 Changes in frequencies of fold formation at triple points with deformation in large- and small-grained specimens. Two test pieces were examined for each specimen.

はほとんど増加せず、全体の10%程度にしかフォールドが存在しないことがわかる。一般にフォールドが発生するのに関与する結晶粒界では段差が非常に大きくなる傾向があり⁸⁾、Fig. 7におけるような割れが発生する頻度も高い。したがってフォールドが全体の10%程度しか存在しないという結果から、割れの発生場所が限られており、伝播も困難であることが推察される。この結果からは結晶粒径が小さい試料における伸びの増加には、割れの発生頻度の減少も関与していることが推察される。

4. 結 言

時効処理した Al-1%Mg₂Si-0.4%Si 合金にマンガンを添加した試料を引張変形し、走査トンネル顕微鏡で粒界三重点近傍の局部変形を測定した。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

- (1) マンガン添加により結晶粒径は約60 μm と小さく

なり、伸びがほぼ8%近くまで大きくなった。その破断面は大部分が粒界破断の様相を示したが、一部ディンプルを伴う延性破断も観察された。

- (2) 明瞭な粒界破断を示す結晶粒径が400 μm と大きい試料で典型的なフォールドの発生機構は結晶粒径が60 μm と小さく、伸びの大きい試料でも同じように整理できることがわかった。

- (3) 60 μm の試料で、全体の破断に至る前に、フォールドを伴う結晶粒界で1 μm 程度の段差が成長した結晶粒界に表面から内部へ割れが観察された。

- (4) 結晶粒径が400 μm の試料では段差がいずれもほぼ1 μm 程度で破断に至ったが、結晶粒径が60 μm と小さい試料では結晶粒界に生じた段差が1.5 μm という大きな値に成長するものも認められた。

- (5) フォールドの発生頻度は結晶粒径が400 μm と大きい場合には40%以上にもなったが、結晶粒径が小さいと極端に少なくなり、変形後期においても、全体の10%程度しか存在しなかった。

参 考 文 献

- 1) J. D. Evensen, N. Ryum and J. D. Embury: Mater. Sci. Eng., **18** (1975), 221.
- 2) J. W. Dowling and J. W. Martin: Acta Met., **24** (1976), 1147.
- 3) 馬場義雄, 吉田英雄: 軽金属, **31** (1981), 195.
- 4) 上谷保裕, 尾崎幸樹, 穴田 博, 松田健二, 多々静夫, 池野 進: 軽金属, **42** (1992), 400.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 池野 進, 福持泰明, 上谷保裕, 多々静夫: 軽金属, **36** (1986), 429.
- 8) 松田健二, 上谷保裕, 多々静夫, 池野 進: 軽金属, **40** (1990), 580.