Al–Mg–Si系合金の粒界割れに及ぼす粒界近傍組織の影響

石澤 真悟*・倉本 繁**・伊藤 吾朗**

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 68, No. 12 (2018), 667–672

© 2018 The Japan Institute of Light Metals

Influence of microstructure adjacent to grain boundary on intergranular cracking in Al–Mg–Si alloys

Shingo ISHIZAWA*, Shigeru KURAMOTO** and Goroh ITOH**

The Al–Mg–Si alloys with excess Si without copper addition have recently been found to suffer from intergranular cracking. In the present study, we have investigated the effects of microstructure adjacent to grain boundaries on the intergranular cracking. It was confirmed that the alloy with excess Si without Cu addition had lower elongation to failure caused by higher fraction of intergranular fracture surface consisting of many dimples than balanced alloy and alloy with excess Si and Cu. Fractographic observations on the pair of fractured test pieces revealed that a grain boundary precipitate was present at the bottom of a dimple in either pieces. In the alloy with excess Si without Cu, difference in the number of grain boundary precipitates was found within the pair of the pieces, while equal number of precipitates were found in the pair in the other two alloys. Both the size of the precipitates and the amount of precipitation were larger in the alloy with excess Si without Cu than the other two alloys. The larger amount of precipitation meant the larger width of PFZ in the alloy. Thus, the larger fraction of intergranular fracture was closely correlated with the larger size of grain boundary precipitates and wider PFZ.

(Received July 5, 2018 Accepted September 25, 2018)

Keywords: Al–Mg–Si alloy; grain boundary; precipitate; cracking; precipitate free zone

1. 緒 言

近年、燃料電池自動車 (FCV: Fuel Cell Vehicle) の普及開始と国際競争力強化の観点から、FCVに関して国内の規制適正化や、国際基準調和の必要性が高まり、FCV関連の研究開発等の事業が開始されている¹⁾。現在の国内基準ではFCV用圧縮水素容器のアルミニウムライナー材は、6061アルミニウム合金のみが使用可能となっている²⁾。しかし、6061合金よりも高強度な6066、6069合金等の材料が使用可能になれば補強材であるCFRPを削減することができ低コスト化につながる¹⁾。最近の関係研究により、水素容器の内面は腐食環境とならず、またアルミニウムは水素ガスにより脆化しないので、水素中の不純物水分による長期負荷割れを考慮すればよいこと¹⁾が示された。その試験法として湿潤ガス中での一種の応力腐食割れ (HG-SCC) 試験が提案されている。

実用Al–Mg–Si系合金には合金・不純物元素ごとに様々な組成範囲が規定されており、ある合金が使用可能と結論するためには、その組成範囲の中で最も耐HG-SCC性に劣る組成について試験をして合格となることを確認する必要がある。Fig. 1に比較的高強度の実用Al–Mg–Si系合金のMg, Siの組成範囲と本研究で用いる試験材の組成を示す³⁾。この合金系の時効析出現象は、しばしばMgとSiの原子比が2:1の擬2

元系で論じられるので、Fig. 1には参考のため、その原子比が2になる組成 (バランス組成) を破線で表記した。荷重漸増試験でのHG-SCC亀裂進展開始直後の破面観察結果によれば、過剰Si合金で粒界割れ破面になり、過剰Si合金へのCuの添加は粒界割れを抑制するとされている⁴⁾。また、90日間

Fig. 1 Mg and Si compositions of the specimens and of several 6000 series commercial alloys.

* 茨城大学大学院理工学研究科 大学院生 (〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1) Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University (4-12-1 Nakanarusawa-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 316-8511) E-mail: 16nd201g@vc.ibaraki.ac.jp

** 茨城大学工学部 (日立市) College of Engineering, Ibaraki University (Hitachi-shi, Ibaraki)

のHG-SCC試験における亀裂進展量の合格基準から、No. 7は不合格、No. 4、No. 9は合格と判断された⁴⁾。

Al-Mg-Si系合金において、強度を左右する粒内の析出組織については、これまでに多くの研究がなされ、基礎的にかなり解明が進んでいる⁵⁾。一方、最高強度を示す時効段階における粒界析出組織については、バランス組成合金では β -Mg₂Si相が、過剰Si合金では β 相のほかにSi相が析出するとの報告がある⁶⁾が、Si相に関してはそうでないという報告も多い^{7),8)}。粒界析出組織や粒界に沿って生じる無析出帯 (PFZ) は、粒界割れの起こりやすさに関係し⁹⁾、耐疲労特性^{10)~12)}、耐応力腐食割れ (SCC) 性^{13)~16)}、靱性・延性^{9), 15), 17)}などの信頼性に大きく影響を及ぼすことが報告されているにもかかわらず、粒界析出組織は粒内より粗大で、サイズのには捕らえやすいが、粒界が視野内にない場合があることと、方位関係の解析が粒内より複雑なことから機械的特性との関係で系統的に調べた例はほとんどない。前述のように本系合金のHG-SCC特性は過剰Si組成にすることやCu添加により変化する。引張特性についても同様である¹⁸⁾。本研究では粒界析出組織の観点からの特性向上の原理を調査する基礎的段階として、主要元素のうちMg量が一定で、Si、Cu量の異なるAl-Mg-Si系合金を用いて実験室大気環境で引張試験を行い、おもに走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた破面観察により、粒界破壊に及ぼす粒界近傍の析出組織の影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

供試材料の組成をTable 1に示す。No. 4はバランス合金、

Fig. 2 Example of the orientation relationship between a grain boundary precipitate and two adjacent matrix grains. The precipitate is semi-coherent with the left-side grain and incoherent with the right-side grain.

No. 7とNo. 9は過剰Si合金である。No. 9は、No. 7とMg、Si量が同じであるが、耐HG-SCC特性改善に有効であると報告されている⁴⁾ Cuが添加されている。これらの合金の7mm厚のT6材を430°Cで1h焼なましし、冷間圧延により1mm厚とした。この板材を長手方向が圧延方向と平行になるように、平行部寸法：幅5mm×長さ6mmの引張試験片を機械加工により切り出した。その後T6調質 (No. 4は570°C、No. 7は555°C、No. 9は545°Cでそれぞれ1h溶体化処理・水冷後、175°CでNo. 4は32h、No. 7、No. 9は14hの人工時効処理) を施した。溶体化温度は、示差走査熱分析により熔融開始温度を求め、その温度より約15°C低い温度を溶体化温度と決め、一方人工時効条件は、時効温度を175°Cとして、等温時効を行い0.2%耐力が最大となる時間をT6処理条件とした。

試験片の前処理として、両面を#2000まで湿式研磨し、さらにアルカリ洗浄 (10%NaOH水溶液)・デスマット処理 (10%HNO₃水溶液)を行った。

2.2 引張試験および破面観察

引張試験は、実験室大気中温度25°C、ひずみ速度 $1.39 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で行った。破断後、破面観察を実施することにより、機械的特性と破面様相および粒界析出物との関係を調査した。また、過去の多くの研究により金属材料の粒界はランダム粒界がほとんどである¹⁹⁾ので、粒界析出物はFig. 2に示すように一方の母相結晶粒と方位関係をもち、他方の母相とは非整合になる場合が一般的と考えられる²⁰⁾。そこで破断前に同一の粒界面でも、破面に残る粒界析出物の状況が、破断後の試験片ごとに異なる可能性があると考えた。そこで破断した試験片破面の両面を対応させ粒界上析出物の分布や寸法を比較・検討した。試験片ごとのSEM観察を行った領域の面積は合計で約 $560 \mu\text{m}^2$ である。

3. 実験結果および考察

Fig. 3に引張試験で得られた各試料の応力-ひずみ線図を示す。引張強さや0.2%耐力は、バランス組成のNo. 4より、過剰Si組成のNo. 7が高く、またNo. 7にCuを添加したNo.

Fig. 3 Stress-strain curves of the three specimens tensile-tested at ambient temperature at a strain rate of $1.39 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Table 1 Composition of the specimens in mass%.

Specimens	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Al
No. 4	0.70	0.10	<0.01	<0.01	1.21	<0.01	Bal.
No. 7	1.43	0.10	<0.01	<0.01	1.20	<0.01	Bal.
No. 9	1.43	0.10	0.98	<0.01	1.18	<0.01	Bal.

Fig. 4 Fracture surfaces of the three specimens at a low magnification. (a) No. 4, (b) No. 7, and (c) No. 9. Examples of intergranular and transgranular fracture surfaces are indicated as 'I' and 'T', respectively, in (b).

9がさらに高い値を示している。Al-Mg-Si合金で、同じMg量(Mg₂Si量)ならば、Si過剰合金のほうが、またCuを添加したほうが高強度(高硬度)になることはよく知られており^{8), 18), 21)}、本研究における各試料ごとの引張強さや0.2%耐力の大小関係もこれに合致している。一方、破断伸びは、No. 7が最も小さく、No. 4, No. 9の順に大きくなる。この傾向も松田らの報告¹⁸⁾に一致している。

Fig. 4は各試料の低倍率の破断面の全体像であり、どの試料も破面全域で粒界割れが見られる。また、結晶粒径に差が見られるが、この要因として合金組成の違いと、調質時の溶体化温度の違いが挙げられる。すなわちNo. 4は溶体化温度が570°Cと高かったため結晶粒が粗大となり²²⁾、No. 9は545°Cと低いこととCu添加材であるため第二相が完全溶体化できず粒成長が抑制されたと推察できる²³⁾。次に、各試料の破面の各箇所を粒界割れ破面か、粒内ディンプル破面であるかで仕分け、粒界か粒内かを判別し、それぞれの破面率を求め、**Fig. 5**に棒グラフで示した。粒界破壊の割合は、バランス組成であるNo. 4が最も少なく、過剰Si組成でCu無添加のNo. 7が最も多い。No. 9はNo. 7同様に過剰Si組成であるが、前述の荷重漸増試験での報告⁴⁾に一致して、Cuを添加しているため粒界割れが抑制され、No. 7に比べ粒界割れ破面率が20%減少している。

Fig. 4の破面の一部をより高倍率で観察してみたところ、いずれの試料においても、粒界破面のほとんどが**Fig. 6**に示されているようにディンプル形成型の粒界破壊であり、ディンプルの底に粒界析出物を確認することができた。

Fig. 7に、破断した1対の試験片の対応部分の破面観察結果を示す。No. 4, No. 9では対応する各面ともにほぼ同数の粒界析出物が分布している。しかしNo. 7では例えば白丸で囲んだ領域では、左側の破面(ディンプル底)に多くの粒界

Fig. 5 Fraction of transgranular and intergranular fracture surfaces. Upper (open): transgranular, lower (solid): intergranular.

析出物が見られるのに対して、右側ではほとんど析出物が見られない。これは、既述のように左側の面の母相結晶粒と析出物が方位関係を持ち、右側の母相とは非整合であることが要因と考えられる。しかし他の領域では、No. 4, No. 9と同様に偏りが少ない部分も確認できた。

次に粒界析出物の平均寸法 d および観察領域における合計体積 V (粒界析出量に対応する)を求め、**Fig. 8**に示した。すべてのディンプルの底に析出物があると考えられるが、ディンプルの深さや析出物の寸法によっては、底に析出物が確認できなかったディンプルもあった。これを考慮し、 V の算出は、

Fig. 6 Fracture surfaces at medium ((a) to (c)) and high ((d) to (f)) magnifications. (a) and (d) No. 4, (b) and (e) No. 7, (c) and (f) No. 9.

Fig. 7 Fracture surfaces at a high magnification. Corresponding areas of the two fractured pieces are shown. (a) No. 4, (b) No. 7, and (c) No. 9.

Fig. 8 Average size and the total volume of grain boundary precipitates observed in area of $560\mu\text{m}^2$.

Fig. 9 Fraction of the intergranular fracture plotted against d and V .

個々の析出物の体積を求めず、デンプル数に平均析出物体積 $((4/3)\pi(d/2)^3)$ を乗じることにより行った。No. 7では d も V も、No. 4、No. 9 より大きいことが明らかである。Fig. 6 で求めた粒界破面率を d および V に対してプロットし、Fig. 9 を得た。この図に示されるように粒界析出物寸法および粒界析出量が増加するほど粒界割れの割合も多くなる傾向がわかる。

Fig. 10 に粒界近傍部の TEM 観察結果を示す。この像から測定された PFZ 幅は、No. 4: $0.07\mu\text{m}$ 、No. 7: $0.12\mu\text{m}$ 、No. 9: $0.08\mu\text{m}$ であり、最も広い No. 7 でも最も狭い No. 4 のただか 1.7 倍である。Fig. 8 (b) の粒界析出物の総体積 (粒界析出量) では、No. 7 は No. 4 や No. 9 の 4 倍以上大きかった。PFZ は、主に溶質枯渇域に対応し、溶質枯渇域の幅は粒界析出量に比例するので²⁴⁾、Fig. 8 (b) からは、No. 7 の PFZ 幅は No. 4 や No. 9 のおよそ 4 倍と予測される。この予測結果は、TEM 観察結果と比べると大小関係は一致しているが、定量的には異なる結果となっている。これは、本合金の粒内析出物が針状であるため、核生成した場所から粒界に向かって成長する場合もあり、TEM では PFZ を明確に測定しにくいと考えられる。

一方、TEM 観察結果から測定された粒界析出物寸法は、No. 4: $0.041\mu\text{m}$ 、No. 7: $0.044\mu\text{m}$ 、No. 9: $0.053\mu\text{m}$ であった。これらの値は、Fig. 8 (a) の破面上で測定した寸法の 1/5 以下である。これは、TEM では、薄膜を観察しているため数多くの析出物について測定できないことや、薄膜の厚さより大きい析出物は寸法を過小評価する可能性が高いこと、大きい析出物が薄膜作製過程で脱落することなどの理由によると推察される。したがって SEM による破面観察 (Fig. 8 (a)) で

Fig. 10 TEM micrographs of a grain boundary area. Ends of precipitate free zone (PFZ) are indicated by lines or curves, and PFZ width is indicated by arrows.

得られた平均析出物寸法のほうが信頼性が高いと考えられる。

以上のように、TEM 観察では顕著に見えないが、No. 7 は No. 4 や No. 9 に比べて粒界析出物寸法が大きく、PFZ 幅が広いという特徴があることが明らかになった。Al-Zn-Mg、Al-Cu、Al-Li 合金の粒界近傍組織と破壊形態との関係を調査した Kuramoto らの報告⁹⁾によれば、粒界析出物寸法が大きく PFZ 幅が広い組織の場合には、デンプルを伴う粒界割れが起りやすく低延性になるとされ、本研究結果と一致する。さらに彼らは、粒界析出物が微細で PFZ 幅が狭い場合に、粒内のすべりが粒界に堆積した場所で粒界拡散により粒界転位に組み込まれる時間が十分にある場合には粒内延性破壊を示し、それがない場合 (極低温または高速変形) には、レジ形成型の粒界割れを示すと報告している⁹⁾。合金系は異なるが、Al-Mg-Si 系に関する本研究結果でも、粒界析出物寸法が小さく PFZ が狭い No. 4 や No. 9 で粒界破面率が低くなったこと (Fig. 9) は、彼らの考えが合金系を問わず成立することを支持している。

上記に関係し、他の観察領域では Fig. 11 に示すように、No. 4 でレジ形成型に近い (デンプルも共存) 粒界破壊が一部で観察された。これは、No. 4 では、粒界析出物寸法が小さく PFZ 幅が狭かったことに関係していると思われる。No. 7 や No. 9 ではこのようなレジ形成型に近い破面は観察されなかったが、No. 7 では粒界析出物寸法が大きく PFZ 幅が広がったためレジ形成型ではなくデンプル形成型になったとしてよい。No. 9 では No. 4 と同程度に粒界析出物寸法が小さく PFZ 幅が狭かったが、粒界破面率が高いにもかかわらず高延性となり、Fig. 11 に示されるレジ形成型破面は見られなかった。これらのことは、No. 4 ではすべりが少数のすべり帯に集中するのに対して、No. 9 では比較的変形の早期から分散したすべり帯ですべりが起り、粒界への応力集中が No. 4 に比べて少なかったと考ええると、矛盾なく理解できる。本研究の No. 4 のような組成との比較ではないが、Si 過剰合金に Cu を添加することにより、すべりが分散することが報告されている¹⁸⁾。

最後にしばしば議論される Si 過剰合金における Si 相の析出の有無について調べた。過剰 Si 組成である No. 7、No. 9 の粒界析出物の EDX 解析の結果を Fig. 12 に示す。両試料共に Si のピークは認められるが、Al や Mg のピークよりも低いので、Si 単相の粒界上析出物ではなく Mg_2Si 相だと判断される。ほかにも各試料について 10 個の粒界上析出物を分析したが、Si のピークが Al や Mg より高くなる析出物は確認できなかった。したがって 175°C 程度のピーク時効では過剰 Si 合金でも Si 相は析出しないと判断された。

Fig. 11 Intergranular fracture surface of No. 4, showing a ledge-type intergranular fracture surface.

Fig. 12 EDX spectra taken from the precipitates and matrix shown in Fig. 7, (a) precipitate in No. 7, (b) precipitate in No. 9, (c) matrix in No. 7. Peak positions of Cu, Mg, Al and Si are indicated in the figure.

4. 結 言

本研究では主要元素のうち、Mg量が同一でCu、Si量の異なるAl-Mg-Si系合金を用いて、実験室大気環境で引張試験を行った後、主にSEMによる破面観察を行い、粒界破壊に及ぼす粒界近傍組織の影響を検討した。得られた結果を以下に示す。

(1) 同じMg量(Mg₂Si量)ならば、Si過剰合金のほうが、またCuを添加したほうが高強度(高硬度)であることが確認された。一方破断伸びは、Si過剰でCu無添加のNo. 7が最も小さく、バランス組成のNo. 4、Si過剰でCu添加のNo. 9の順に大きくなった。

(2) どの試料も粒界割れが支配的であったが、バランス組成のNo. 4が最も粒界破面率が低く、Si過剰Cu無添加のNo. 7が最も粒界破面の率が高くなること、Si過剰でCu添加のNo. 9で粒界割れが抑制されることが確認された。

(3) いずれの試料においても、粒界破面のほとんどがデンプル形成型の粒界破面であり、ほぼすべてのデンプルの底に粒界析出物を確認することができた。

(4) No. 4、No. 9では、対応する各面ともに場所によらずほぼ同数の粒界析出物が分布していたが、No. 7では片側の面により多くの粒界析出物が存在する領域が見られた。

(5) No. 7はNo. 4やNo. 9に比べて粒界析出物寸法および粒界析出量が著しく大きかった。粒界析出量から、PFZ幅が著しく広いと判断された。粒界析出物寸法が大きくPFZ幅が

広いほど、粒界破面率が高くなる傾向が確認された。

(6) No. 4でレッジ形成に近い粒界破壊が一部で観察された。これは、粒界析出物寸法が小さくPFZ幅が狭いことに関係していると思われた。

(7) 過剰Si組成であるNo. 7、No. 9の粒界析出物のEDX解析の結果、ピーク時効程度の条件で粒界上にSi相は析出しないと判断された。

以上より、Al-Mg-Si系合金でSi過剰にするとバランス合金と比較して粒界析出量が増大しPFZ幅が広がることで粒界割れが起きやすくなり、Cuを添加すると粒界析出物を微細にしPFZ幅が狭くなるので粒界割れが少なくなると結論された。

謝 辞

本研究の一部は、公益財団法人軽金属奨学会の教育研究資金およびJSPS科研費JP17K06854により行われました。また試料作製およびTEM観察を日本軽金属株式会社にご協力いただきました。関係各位に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 伊藤吾朗：材料と環境，**65** (2016)，432-437.
- 2) NEDO：「水素利用技術研究開発事業／燃料電池自動車及び水素供給インフラの国内規制適正化，国際基準調和・国際標準化に関する研究開発／自動車用圧縮水素容器の基準整備・国際基準調和に関する研究開発」，平成25年度～平成29年度のうち平成25年度分中間年報，(2014)，1.
- 3) NEDO：「水素利用技術研究開発事業／燃料電池自動車及び水素供給インフラの国内規制適正化，国際基準調和・国際標準化に関する研究開発／自動車用圧縮水素容器の基準整備・国際基準調和に関する研究開発」，平成25年度～平成29年度のうち平成27年度分中間年報，(2016)，16.
- 4) NEDO：「水素利用技術研究開発事業／燃料電池自動車及び水素供給インフラの国内規制適正化，国際基準調和・国際標準化に関する研究開発／自動車用圧縮水素容器の基準整備・国際基準調和に関する研究開発」，平成25年度～平成29年度のうち平成28年度分中間年報，(2017)，11-15.
- 5) 松田健二，池野 進：軽金属，**53** (2003)，457-462.
- 6) J. Aucote and D. W. Evans: Met. Sci., **12** (1978)，57-63.
- 7) 上谷裕裕，石動正和，松田健二，多々静夫，池野 進：軽金属，**42** (1992)，578-584.
- 8) 菅野幹宏，鈴木 寿，白石泰久：軽金属，**28** (1978)，553-557.
- 9) S. Kuramoto, G. Itoh and M. Kanno: Metall. Mater. Trans. A, **27A** (1996)，3081-3088.
- 10) 中川恵友，金谷輝人，細川智生，谷本 雅：軽金属，**50** (2000)，650-654.
- 11) 中川恵友，金谷輝人，伊藤吾朗，細川智生，谷本 雅：軽金属，**53** (2003)，104-109.
- 12) 中川恵友，金谷輝人，長岡幸幸，榊原 精，伊藤吾朗：日本金属学会誌，**70** (2006)，897-904.
- 13) K. G. Kent: J. Inst. Met., **97** (1969)，127-128.
- 14) 村上陽太郎：軽金属，**31** (1981)，748-757.
- 15) 伊藤吾朗，江藤武比古，宮木美光，菅野幹宏：軽金属，**38** (1988)，818-839.
- 16) 大西忠一，茨木良昭：軽金属，**40** (1990)，82-87.
- 17) 川畑 武：軽金属，**33** (1983)，38-54.
- 18) 松田健二，名徳康晴，木戸耕介，上谷裕裕，池野 進：軽金属，**53** (2003)，2-7.
- 19) 渡辺忠雄：日本金属学会会報，**22** (1983)，95-102.
- 20) G. A. Chadwick: Metallography of Phase Transformations, Butterworths, (1972)，195-200.
- 21) 大堀絃一：軽金属，**38** (1988)，748-763.
- 22) 馬場義雄：軽金属，**30** (1990)，520-532.
- 23) 菅野幹宏，斎藤 洋，鈴木 寿：軽金属，**37** (1987)，375-380.
- 24) 畑 栄一，馬場義雄：日本金属学会会報，**18** (1979)，478-482.