5083合金の液体ガリウムによる脆化

前 健彦*・堀 茂徳**

Embrittlement of 5083 alloy by liquid gallium

UDC: 669.715'721'74'26: 539.56

Takehiko MAE* and Shigenori HORI**

The effect of grain boundary precipitates on the embrittlement of 5083 alloy solutionized, aged at 150°C for various periods and coated with liquid Ga was investigated by means of tensile test and microscopy. Ga coated 5083 alloy fractures along grain boundaries. The shorter the aging time, the lower the fracture stress of Ga coated alloy, though ultimate tensile strength of the alloy uncoated is independent of the aging time. When the alloy was held at 35°C for various periods after Ga coating, the fracture stress becomes to be zero after a critical holding period t_f . A relation between fracture stress σ_f and holding time t is expressed as $\sigma_f = \sigma_0 - k \cdot t^{1/2}$, where σ_0 and k are constants.

Keywords: liquid metal embrittlement, Al-alloy, heat-treatment, intergranular-fracture, boundary precipitate

(Received March 20, 1985)

1. 緒 言

アルミニウムの耐環境強度のひとつとして、水銀、ガリウムなどの液体金属による脆化現象が知られている。我々は前報^{1),2)}で液体ガリウムによる脆化現象は試験条件に敏感であることに注目して、液体ガリウムとの接触時間によるアルミニウムの脆化現象への影響を明らかにした。すなわち、アルミニウムの引張強度は、液体ガリウムとの接触時間が長くなると、著しく低下し、延性から脆性破壊に移る遷移温度は接触時間を十分長く取ると、ガリウムの融点 (29.8°C) や Al-Ga 合金の共晶温度 (26.4°C) よりもかなり低温側で現れる¹⁾。また試験片に塗布するガリウム量が限定される場合、接触時間を長くすると、かえって脆化を緩和することがあり、アルミニウムは延性を回復する¹⁾。前者はガリウムを含むアルミニウム固溶体合金に中間温度脆性が存在することに基因し、後者の現象は結晶粒界に沿って、優先的に拡散したガリウムが粒界から結晶粒内に次第に拡散していくことに基づくと考えられた^{1),2)}。液体金属脆性は純アルミニウムに限らず、Al-Mg 系などの固溶体合金にも現れ、また析出型合金にもみられることが報告されている^{3),4)}。

5083合金は種々な環境下で広く使用されている。この

合金の液体金属脆性に関する研究も比較的多くなされ^{5),6)}、特に熱処理による脆化感受性が指摘されている⁷⁾。Al-Mg 系合金の熱処理では粒界析出がおりやすく、また液体金属脆性が通常、結晶粒界破壊を伴うことを特徴としていることから、両者は互いに関連している可能性が考えられる。ところがこれまでのアルミニウム合金についての研究では、液体金属脆性と析出組織との関係について調べたものがほとんどみあたらない。そこで析出組織の異なる5083合金について液体金属脆性を検討したので、その結果について報告する。

2. 実験方法

市販の5083合金板 (厚さ1.6 mm) を1 mmまで冷間圧延して、これより平行部の幅4.5 mm、ゲージ長さ15 mmの引張試験片を切り出した。Table 1に化学分析結果を示す。これをアルミニウム箔に包んで450°Cで2 hr加熱後、水冷した。このとき試料の平均結晶粒径は約10 μm であった。時効処理は150°Cで種々な時間行い、その後電解研磨して試験片表面を清浄にし、液体ガリウムを試験片の片面に全面塗布して引張試験を行った。引張試験機はインストロン型試験機にて、35°Cに保ったアセトン中に試験片を浸漬して、ひずみ速度 $1.1 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ で行つた。塗布したガリウムは30~50

* 富山工業高等専門学校 (富山市)。Toyama National College of Technology (Toyama).

** 大阪大学工学部 (吹田市)。Faculty of Engineering, Osaka University (Suita).

Fig. 1 Electron micrographs of 5083 alloys (a) as quenched (b) aged for 3 days (c) 10 days (d) 30 days at 150°C.

Table 1 Chemical compositions of 5083 alloy

Element	Mg	Cr	Mn	Zn	Cu	Fe	Si	Al
wt. %	4.80	0.13	0.75	0.02	0.03	0.02	0.18	bal.

mg で、塗布の仕方や、ガリウム塗布後試験するまでの試験片の保持方法は前報¹⁾に述べたとおりである。またガリウムを塗布して35°Cに保持した試験片の断面を切断して研磨後、前報¹⁾に記したと同じ方法によって、ガリウムのアルミニウム中への拡散深さを測定した。なお、この測定中にガリウムの拡散が進行しないように、ときどき試験片を液体窒素中に浸して試験片の温度が上昇してガリウムの融解がおきないように注意した。試験片表面を電解研磨する際の電解液は10°C以下の温度に保った。

3. 実験結果

実験には3種の時効処理を行った試料を用いた。450°Cで溶体化加熱後に水冷したままのものでは、よく知られているように、固溶限を越えるマンガンやクロムの含有による不溶性化合物が塊状を呈して分散している。Fig. 1 にみるように結晶粒界には、これら化合物はあまり観察されない。これを時効すると粒界での析出が進み、時効時間をさらに長くすると粒界析出物の数と大きさが増していく。粒界上の析出物は厚さがある値になると、その方向の成長は止まるようで、粒界に沿って急速に広がっていく。それゆえ、これらの粒界析出物は複雑な曲面を呈していると考えられる。写真上で地質結晶粒

Fig. 2 Relation between aging time and boundary precipitates fraction R.

の粒界長さに対する粒界に占める析出物の長さとの比 R を測定すると Fig. 2 のようになる。時効時間に対するこの比 R は放物線状になり、30 day 時効試料ではほとんどの粒界が Al_3Mg_2 化合物で占められているようである。

つぎに、これらの時効処理した試験片について、ガリウムなしとガリウム塗布下での応力-ひずみ曲線を求めた。ガリウムを塗布しない試験片では、Al-Mg 合金によく知られているように、応力-ひずみ曲線上にセレーションが現れた。35°Cで $1.1 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ の引張条件下では、明瞭な降伏現象についでセレーションが現れ、引張変形量が増すにつれ、ノコギリ歯状の負荷応力の降下量が大きくなっていく。これまでの研究によれば^{8),9),10)} Al-Mg 系合金のセレーションは Mg 原子と転位との相互作用によって生じるとされる。このノコギリ

Fig. 3 Stress-strain curves of 5083 alloys aged at 150°C for 10 days, after quenching from 450°C into ice-water. Holding at 35°C for 1 min. after coating with or without Ga. Strain rate: $1.1 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$, testing temperature: 35°C.

Fig. 4 The effect of aging period on the fracture stress of specimens held at 35°C for various periods, after coated with Ga. ■: as quenched, □: aged for 3 days, ●: for 10 days, ○: for 30 days.

Fig. 5 Fracture surface of 5083 alloys, (a) quenched into ice-water, (b) aged at 150°C for 10 days, (c) quenched and then held at 35°C for 1 min. after coated with Ga, (d) aged for 10 days and then held for 1 min after coated with Ga.

歯状のセレーション変形には本研究に用いた時効処理の異なる各試験片について大きな差異はみられなかった。また降伏応力および引張強さにも時効処理によるちがいはほとんど示されなかった。これは本実験の熱処理の範囲では Al_3Mg_2 化合物が結晶粒界上に優先析出し、これらの不均一析出物はセレーション変形および合金の強度に大きな影響を及ぼさないためであろうと考えられる。一方これら熱処理の異なる各試験片に対してガリウムを塗布した場合、応力-ひずみ曲線上でひずみの増加につれて応力は増すが、比較的小さいひずみで破断が急激に

進み、破断の進行につれて、曲線の形状は複雑に現れる。

Fig. 3 は 10 day 時効材のガリウムなしとガリウム塗布後 1 min 保持したときの応力-ひずみ曲線である。ガリウム塗布下での引張試験では本 5083 合金の降伏応力約 16 kg/mm^2 より著しく低い応力で変位が大きくなっている。これはガリウムが浸透した結晶粒界が低応力で破断し始めたためである。いま応力-ひずみ曲線上で最初の応力低下を示す値を破断応力 σ_f とし、35°C での保持時間との関係を、時効の異なる各試験片についてまとめる

Fig. 6 Cross-section of 5083 alloy aged at 150°C for 30 days and then held at 35°C for 100 min after coated with Ga.

Fig. 7 Relation between penetration depth of Ga and the square root of holding period (t). ■: aged for 3 days, ●: for 10 days, ▲: for 30 days.

と Fig. 4 となる。まず時効条件の影響をみてみると、溶体化処理のみをした試料では、ガリウムを塗布すると塗布後 1 min 保持で σ_f は約 1 kg/mm^2 と非常に低くなる。時効処理を長時間行つた試料ほど、ガリウム塗布後 1 min 後の σ_f は、溶体化処理のみのものより高くなつており、前述したように本合金は時効処理によつて引張強さの変化がほとんど現れないことから考えて、本合金の時効処理は液体金属脆性を鈍感にするといえる。

つぎに保持時間の影響をみると、いずれの試料においても σ_f は保持時間と共に単調減少し、やがて零になつた。また σ_f が零になるまでの保持時間は時効時間の長い試料ほど長くなつた。この現象を調べるために破断試料の破面観察を行つた。Fig. 5(a), (b)にみるように、ガリウムなしの溶体化材と 10 day 時効材の破断面はともにリップル状をなし、その中に多数のデンプルを形成している。これらに対してガリウムを塗布して引張試験を行うと、いずれの試料も Fig. 5(c), (d)に示すように結晶粒界破面を呈した。時効時間の長い(d)では破面が荒れているようであるが、これは粒界析出物 Al_3Mg_2 の影響によるものと考えられる。

Fig. 8 Relation between t_f and R. t_f : The period when the fracture stress is zero after coated with Ga and held at 35°C, R: Boundary precipitates fraction.

つぎにガリウム塗布後、35°Cでの保持中にガリウムが拡散した深さを測定した。Fig. 6はその一例で、150°Cで 30 day 時効した試料のガリウム塗布後 100 min 保持のものである。ガリウムの5083合金中への拡散は試料表面にほぼ平行に進展している。前報¹⁾でみたように、この拡散層内では粒界上のガリウム濃度が粒内のそれより高く、Fig. 6にみる拡散層はガリウムの粒界拡散の深さを示している。粒界拡散による純アルミニウム中へのガリウムの拡散深さは保持時間 t の $1/2$ 乗に比例して大きくなつたが、5083合金においても同様の結果が得られた。Fig. 7はその結果であるが、いずれの時効試料とも、この拡散層の厚さは t の $1/2$ 乗とよい直線関係を持ち、時効時間の長い試料ほど拡散の進行は遅くなつていくということができる。これらの各直線を拡散深さ零に外挿したとき、 $t=0$ とならないのは前報^{1),2)}で観察したように、試料表面上にガリウムを塗布するに要した時間や塗布したガリウムがアルミニウムを良好に濡らすために要する時間にかかわるものと考えられる。もとより、この時間はアルミニウム表面の酸化膜の状態などに大きく関連するであろう。つぎに Fig. 4において $\sigma_f=0$ を示す保持時間は Fig. 7から明らかなように、時効処理の異なる各試料とも約 0.8 mm の拡散深さとなるまでの時間にほぼ一致している。この理由は明らかではないが、少なくとも t_f の値は脆化しにくさの目安を表すということができよう。Fig. 8は時効処理の異なる各試料の t_f と R 値との関係である。粒界上の析出が進むと t_f は次第に大きくなり、曲線はやや下に凸となつていく。

4. 考 察

溶体化処理した後、種々な程度に析出処理を行つた各試料とも、引張試験する前に十分長い時間保持して液体ガリウムを接触しておけば、破断応力は零になることが

Fig. 9 Relation between σ_f and $t^{1/2}$, σ_f : fracture stress.

明らかとなった。このことは5083合金の同相結晶粒界はもちろんのこと、析出相と地質相との異相粒界も脆化していることを示している。なぜならば、150°Cで30 dayの時効試料では地質結晶粒界の約90%が粒界析出物によって覆われているからである。

破断応力 σ_f が零を示すガリウムの拡散深さは、35°Cに保持し35°Cで引張った場合に、時効条件によらず約0.8 mmでほぼ等しかった。このことはガリウムによる液体金属脆性が引張試験前のガリウムの結晶粒界拡散のみによる脆化ではないということを示している。たとえ5083合金にガリウムが拡散して粒界強度を著しく低くしたとしても、なお引張強さの20%程度の破断応力を要するはずだからである。前報で述べたように純アルミニウムに対してガリウムの拡散はアルミニウムを固溶硬化させ、ある濃度以上のガリウムの固溶はかえって粒界強度を低くする。またガリウムを塗布して35°Cに保持しアルミニウム中に十分拡散させた試料であつても、引張試験に先立つて残存する液体ガリウムを除去すると、液体ガリウム残存のまま引張ったものに比して破断応力は高く現れる¹⁾。これらのことより、液体金属脆性は一度生成した粒界クラック先端に残存液体ガリウムが入り込んで、つぎつぎに粒界脆性破壊へと導く過程と考えられる。このことによつて Fig. 5(c), (d) でみられたように、ガリウム塗布1 min後の破断面はすべて粒界破壊であつた事実も理解できる。

Fig. 3とFig. 4から時効試料は約0.8 mmの拡散深さのとき $\sigma_f=0$ を与えることが知られた。またガリウムの5083合金中への拡散深さは $t^{1/2}$ に比例して直線的に増大することも明らかになった。このことより σ_f を $t^{1/2}$ に対してプロットすると両者は直線関係をとることが期待される。Fig. 9にそれを示すが

$$\sigma_f = \sigma_0 - k \cdot t^{1/2}$$

が成立する。 k の値は3種の試料ともほぼ等しい。ここで σ_f を $t=0$ に外挿すると、保持時間が零すなわちアル

Fig. 10 Relation between σ_0 and t_f . σ_f : fracture stress when t is zero.

ミニウム表面をガリウムが濡らしたことによる引張応力 σ_0 を与え、この値は3 day、10 dayおよび30 day時効材でそれぞれ10 kg/mm²、14 kg/mm²および17 kg/mm²であつた。これらの値はFig. 2にみられたGaを塗布しないときの本合金の引張応力約33 kg/mm²に比べると著しく低い。これらの値は時効状態によつて異なっており、かつ σ_0 は液体ガリウムが引張開始前には5083合金中に全く拡散していないときの破断応力で、これら各試料の液体金属脆性の程度を示すともいえる。Fig. 10に示すように、 σ_0 の大きな試料ほど、前述の $\sigma_f=0$ となるために要した保持時間 t_f は大きくなっている。

5. 結 言

溶体化処理後に150°Cで種々な時間時効した5083合金板について、液体ガリウムによる脆化試験を35°Cで行い、結晶粒界析出物の役割について検討した。主な結果はつぎのようである。

- 1) 時効処理の相異によつても本合金の引張強さに差はなかつたが、これにガリウムを塗布して引張ると脆化した。時効時間の短い試料ほど、その破断応力は低い。
- 2) ガリウム塗布後35°Cに種々な時間保持した後に引張ると、ある保持時間の後に破断応力は零となつた。この破断応力零を与える保持時間 t_f は時効時間が長いと大きい。
- 3) 結晶粒界析出の程度の異なる各試料とも、ガリウムの拡散する深さは保持時間 t の1/2乗に対して直線的に増加した。拡散速度は時効すると遅くなる。
- 4) 35°Cでの引張試験では、析出した各試料とも延性破断したが、ガリウムを塗布した試料は粒界脆性破断を呈した。
- 5) $t^{1/2}$ と σ_f との関係から $t=0$ に外挿した破断応力 σ_0 は液体金属脆性のひとつの尺度を与えられと考えられた。
- 6) 粒界析出物と地質結晶粒との異相界面では、ガリ

ウムの拡散速度は低い。またこの異相界面は同相粒界に比べてガリウムによる破断応力の低下を鈍感にすると考えられた。

最後に本実験の遂行にあたり、SEM 観察に非常に有益なご助言とご協力をしていただきました大阪大学溶接工学研究所教授岡本郁男先生および竹本正博士に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 前, 堀: 軽金属, **34** (1984), 3.
- 2) 前, 堀: 材料, **34** (1985), 70.
- 3) H. Nichols and W. Rostoker: *Trans. ASM*, **56** (1963), 494.
- 4) S. P. Lynch: *Acta Met.*, **29** (1981), 325.
- 5) H. Nichols and W. Rostoker: *Trans. Met. Soci. AIME*, **230** (1964), 251.
- 6) M. K. Malu and C. M. Preece: *Mater. Scie. Eng.*, **11** (1973), 223.
- 7) H. Nichols and W. Rostoker: *Trans. Met. Soci. AIME*, **224** (1962), 1258.
- 8) A. M. Cottrell: *Phil. Mag.*, **44** (1953), 829.
- 9) J. Friedel: *Dislocations*, Pergamon Press (1964), 405.
- 10) 池野, 上谷, 多々: 日本金属学会誌, **48** (1984), 1163.