Al-Zn 多結晶合金の破断面の電顕観察

中 川 毅* 幸 田 成 康**

Takeshi Nakagawa and Shigeyasu Koda: Electron Microscope Observation of Fracture Surface in Al-Zn Polycrystalline Alloys. An electron microscope observation of tensile fracture surface has been made on some heat-treated alloys of Al-10 wt% Zn and 20 wt% Zn. Specimens for the electron microscope observation were made by the one-stage carbon replica method. The results obtained are as follows: (1) In all cases, tensile fracture occurs in or near grain boundaries. (2) The main characteristic of tensile fracture is common to both room temperature aged and furnace-cooled alloys. In both cases, cracks occur at first between the matrix and the thin layer at boundaries in which solute atoms preferably segregate or precipitate and they propagate until intergranular fracture occurs. (3) As for the alloys aged at 200°C, the main characteristic of fracture is that the materials fractionate in the denude zone at the grain boundaries or between the denuded zone and the matrix.

(Received October 21, 1966)

I. ま え が き

金属および合金の延性破壊の破面の電子顕微鏡観察による研究は過去 10 年ぐらい前から発表されはじめたばかりで、その数は少ない^{(1)~(8)}。しかしそのうち、純 Al および Al 合金を使用した実験が比較的多い^{(3)~(8)}。それらの中で最も詳しいのは Ryder と Smale⁽³⁾の研究である。それによると、合金元素の種類、量および熱処理の方法によつていろいろな破壊の様相があらわれる。たとえば、Al-7.3 Zn-2.6

Mg 合金において溶体化処理したものは粒内破壊を示し、十分に時効硬化させたものは粒界破壊を起こした。また彼らは、商業用 Al-Mg-Cu 合金では、slip band crack の連結による粒内破壊の起きることを報告している。このように、時効性合金では時効の進行状況が破壊の様相に大きく影響することが考えられる。

そこで、筆者らは Al-Zn 合金について時効の進行に伴う破壊様相の変化を主として電子顕微鏡により観察し、その変化の原因を調べることにした。合金元素 Zn の量は 10 および 20 wt% を選び、時効の進行状況が破壊におよぼす影響を知るために、常温時効、炉冷および 200°C 時効 (20% Zn 合金について) の三通りの熱処理条件について調べた。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

使用した材料は 10 wt% および 20 wt% Zn の Al 合金で、20% Zn の合金では圧延丸棒より採取した平行部が直径 6 mm、長さ 40 mm の試験片を用い、10% Zn 合金では直径 2 mm の線材そのままを試験片とした。それらをそれぞれ、500°~550°C に焼なましして加工歪を除いたのち、それぞれ必要な熱処理を施してから常温で引張破断させた。破断面はカーボン 1 段レプリカにとり、電子顕微鏡で観察した。

時効析出物の大きさ、分布を知るためには、試料表面を

* 長岡工業高等専門学校 (Nagaoka Technical College, Nagaoka)

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

- (1) J. Plateau, G. Henry and C. Crussard: Rev. Mét., **54** (1957), 200.
- (2) H. C. Rogers: Trans. AIME, **218** (1960), 498.
- (3) D. A. Ryder and A. C. Smale: Int. Conf. on Fracture, AIME, Seattle Wash. (Aug. 1962).
- (4) C. J. Beevers and R. W. K. Honeycombe: *Fracture*, (1959), 474.
- (5) C. J. Beevers and R. W. K. Honeycombe: Acta Met., **10** (1962), 17.
- (6) R. J. Price and A. Kelly: Acta Met., **12** (1964), 979.
- (7) R. M. N. Pelloux and J. C. McMillan: Int. Conf. on Fracture, Sendai (Sept. 1965).
- (8) H. C. Burghard, Jr. and D. L. Davidson: *ibid.*

電解研磨後、酸化被膜法で電顕観察用のレプリカをつくつた。電解研磨は過塩素酸+エチルアルコール溶液を用い、酸化被膜はリン酸アンモニウム飽和水溶液で陽極酸化させてつくつた。使用した電子顕微鏡は日本電子株式会社のスーパースコープである。

III. 実 験 結 果

Photo.1 (a), (b) は 20% Zn 合金試験片の破断全景である。Photo.1(a) は 500°C から焼入後、室温に 19 hr 放置し

(a)

(b)

Photo.1 Tensile specimens of polycrystalline Al-20% Zn alloy. Diameter 6 mm, length of parallel portion 40 mm.

(a) Aged at room temperature for 19 hr after quenching from 500°C. $\sigma = 28 \text{ kg/mm}^2$.

(b) Aged at 200°C for 70 hr after quenching from 500°C. $\sigma = 20 \text{ kg/mm}^2$.

てから引張り破断させたもので、側面にはほとんど塑性変形のあとがみられない。この破断が粒界であることは **Photo.2** の破断試験片の縦断面の写真からも明らかである。写真の右端が破面である。室温に 130 hr 放置した試験片の破断状況もほとんど同じであつた

Photo.2 Fracture of Al-20% Zn alloy aged at room temperature (longitudinal section).

Photo.1(b) は 500°C から焼入後、200°C にて 70 hr 時効させた試験片の引張り破断の一例であり、マクロ的に引張

り軸に対してだいたい 45° の破断面を示しているが、つねにそうであるとは限らない。側面には相当に塑性変形したあとがみられ、約 30% の伸びが得られている。この場合も、粒界破断が破壊の主要なものであることが、縦断面の写真 (省略) からうかがえる。**Photo.3** はおよそ引張り軸

Photo.3 Crack propagation in denuded zone.

方向の粒界に生じた crack の拡大写真である。粒界で白い帯状にみえるのは denuded zone であり、破断した粒界ではこの白い帯状部が一方に偏していることから、denuded zone と matrix との境界を crack の多くが進んでいると判断される。

Photo.4 (a), (b) および (c) は常温時効材の破面を電子顕微鏡でとつたものである。(a), (b) は 20% Zn 合金の例で、(a) に見られるような細かくちぎれた不規則なしわ状の模様が時効の進行につれて網目状の模様になり、さらに網目のサイズが大きくなる傾向がある。10% Zn 合金についてもその傾向は同じで、**Photo.4** (c) は同合金において常温時効が相当進んだときの破面である。

Photo.5 (a), (b) はいずれも 20% Zn 合金を 550°C にて十分焼なまししてから炉内で徐冷させたものの破面である。常温時効材と同質の模様にまじつて、直線状または弧状の起伏があらいい間隔 (10~15 μ のものからもつとあらいい間隔のものまで) で分布している。

Photo.6 は 500°C で水焼入れ後、200°C で 70 hr 時効させた 20% Zn 合金の破面である。この場合はまだ常温時効材の模様に近い。同じく **Photo.7** (a), (b) は 200°C で 141 hr 時効させたものの破面である。面がザラザラに荒れてきて、起伏の大きい破面 (a) と平らな破面 (b) とが同時にみられるのが特徴である。**Photo.8** (a), (b) は 20% Zn 合金の試料を 200°C で 48 hr と 141 hr 時効させたときの粒界付近の析出状況を電子顕微鏡で観察したものである。

IV. 考 察

1. 常温時効材

Photo.4 にみるとおり、その模様は今まで多くの研究者たちによつて発表されている dimple の成長によつてできる典型的な延性破壊の模様とは趣を異にしている。この模様が粒界破断によるものであることは **Photo.2** からまちが

いない。なおこの場合、粒界の crack は **Photo. 9** に見られるとおり、引張り軸に対し比較的大きな角度をもつ粒界

↓ Irregular pattern

(a)

(b) ↑ Irregular pattern

(c) Net-like pattern

Photo.4 Electron micrograph of fracture surface of specimens aged at room temperature.

- (a) Al-20% Zn alloy aged for 19 hrs,
- (b) Al-20% Zn alloy aged for 130 hrs,
- (c) Al-10% Zn alloy aged for a long time.

に優先的に生じやすい。

一方、長時間常温時効させた合金は、粒界に析出層が成長し、相当な厚さをもつようになる (**Photo. 9, A 部**)。また適当な温度で時効させると、粒界に異常な析出物の成長 (粒界反応と呼ばれている) をみるのが発表されてい

る⁽⁹⁾。このような事情から判断して、常温時効には溶質原子 Zn が粒界に優先集合して、時効の進行につれて、**Fig.1**

(a)

(b)

Photo.5 Electron micrograph of fracture surface of furnace cooled Al-20% Zn alloy.

Photo.6 Electron micrograph of fracture surface of Al-20% Zn alloy aged at 200°C for 70 hrs.

の (a), (b) および (c) のように析出層が厚さを増しながら、粒界に沿って成長していくことが予想される。**Photo.10** は 10% Zn 合金において室温に 60 日間放置し、さらに 50 °C に 5 hr 保つたときの粒界析出の状況で、以上の考えを実証する。

(9) 渡辺, 泉, 幸田: 本誌, 20 (1956), 707.

また、介在物が存在するときは、それと matrix の間に crack ができることを Photo.4(a) は示している。このこと

(a)

(b)

Photo.7 Electron micrograph of fracture surface of Al-20% Zn alloy aged at 200°C for 141 hrs.

(a)

(b)

Photo.8 Two types of precipitation around the grain boundary of specimens corresponding to Al-20% Zn alloy aged at 200°C for 48 hrs and 141 hrs.

(a) Aged for 48 hrs. (b) Aged for 141 hrs.

から、粒界析出物と matrix との間にも initial crack ができると判断してよいであろう。そう考えれば、いまの場合

の破壊は、Fig.2(a), (b) のように粒界に優先的にできた析出層と matrix との間に引張り応力による不連続な initial

Photo.9 The intergranular crack developed inside the specimen after tension fracture of Al-20% Zn alloy aged at room temperature for 60 days. Mark "A" shows boundary precipitates.

Fig.1 Schematic figures of the precipitation at a grain boundary of Al-Zn alloys aged at room temperature at the various stages of aging.

Photo.10 The precipitation at the grain boundary in a specimen of Al-10% Zn alloy aged at 50°C for 5 hrs after 60 days in room temperature aging.

crack が生じ、続いて crack と crack との間が伸びてそこで最終破断が起きると考えられる。その際、normal な応力のほかに粒界に沿うせん断応力が伴うと crack 間の最終伸びは Fig.2(c) のようになる。Photo.4 の網目は、このような経過で生じたものであろう。

2. 炉 冷 材

炉冷材の場合は、常温時効における同様の粒界析出層に加えて、その析出層のところどころに粒界に垂直な方向

に延びた異常析出(粒界反応)があらわれ、それが Photo.6 の方向性をもった特異な模様出現に対応すると考えられ

Fig.2 Schematic figures of the developmental process of boundary fracture of the material aged at room temperature.

る。すでに述べたように Al-Zn 合金の粒界反応は炉冷材にも見られることが発表されていること⁽⁹⁾からも、前述の考えは真実性をもっていると考えられる。

3. 200°C 炉冷材

Al 20% Zn 合金を 200°C にて時効させたとき、時効時間が短い間は常温時効材と本質的に同じ特徴の破面を生じ、すべり変形が大きくあらわれるだけである (Photo.6)。時効時間が 141 hr のものになると、様相は変つてきて、起伏の大きい casp 状の破面 (Photo.7(a)) と平らな破面 (Photo.7(b)) とが同時に見いだされ、平らな破面もザラザラな荒れた面になつており、起伏の大きい破面での casp の中心は多くのものがザラザラな面になつている。このときの時効条件における粒界付近の析出状況を見ると、Photo.8(b) のように denuded zone ができていると同時に、matrix 内の析出物が球状化しており、そのサイズが破面のザラザラな月面状のくぼみのサイズに対応するようである。

以上の結果から判断して、このときの破壊は denuded

Photo.11 An another example of fracture surface of Al-20% Zn alloy aged at 200°C for 141 hrs.

zone と matrix との境界または境界に近い zone 内に起き、しかも球状析出物の表面と matrix との間に initial crack

ができ、それらが連結して、一方では平らな破面をつくり、denuded zone を含む側では破断までに大きく伸びて

Photo.12 Photo-micrograph showing the boundary sliding in a specimen of Al-10% Zn alloy aged at room temperature for 60 days.

casp 状の破面を形成すると考えられる。Photo.3 (b) は denuded zone における crack の発生・発達状況について、以上の説明を裏づける証拠となるであろう。

4. 粒界すべり

以上のように本合金の破壊には、粒界あるいはその近傍における変形が寄与して特異な模様を生じていると考えられる。Photo.11 も、initial crack のできた段階で粒界すべりを起こしながら伸びて破断したための模様であろう。このような粒界すべりは常温時効材においても Photo.12 のように見られたから、いずれの場合でも、破壊にいたる crack の形成・成長の過程において粒界すべりが破面の模様に参加していると思われる。

V. ま と め

Al-Zn 10%, 20% 合金の引張り破断面を電子顕微鏡によつて観察した結果、以下のことが明らかにされた。

1. 常温時効材の破面の特徴

(1) 粒界破断であり、時効の進行につれて破面に見られる不規則にちぎれたしわ状の模様が網目状の模様に変化する。網目のサイズも大きくなり、同時にしわの高さと幅を

増す。(2) initial crack は粒界の析出物と matrix との間にはじまる。

2. 炉冷材の破面の特徴

(1) 本質的には常温時効材と同じである。(2) 不規則な網目状の模様ほかに粒界反応型析出による規則的に配列した直線状または弧状のあらい間隔のしماが見られる。(3) crack の発生個所は常温時効材と同じく、粒界析出物と matrix との間である。

3. 200°C 時効材の破面の特徴

(1) 時効時間が長くなるにつれて、網目状の模様から月面の肌のようにザラザラな面になる。(2) それと前後して、平らな感じの面と、起伏の大きい面がともに見られるようになる。(3) initial crack は粒界の denuded zone 内またはそれと matrix との間にできる。

最後に、実験に協力された長岡工専技術員、金山秀男君および、引張り試験に同所所属の試験機の使用を許してくださった北越製紙・長岡研究所、またとくにその際ご協力いただいた同研究員、反町氏らに心から謝意を表します。