

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820009

研究課題名(和文)超音波計測と第一原理計算によるアルミニウム合金の高温粒界脆化機構の解明

研究課題名(英文) Study on high-temperature embrittlement of aluminum alloys using ultrasound measurement and ab-initio calculation

研究代表者

谷垣 健一 (TANIGAKI, Kenichi)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：40631875

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではアルミニウム合金の高温粒界脆化現象を解明するために、異なるNa不純物量の実用アルミニウム合金に対する実験と、第一原理計算の両面から研究を行った。5083合金は数ppmオーダーのNaを含んでも高温で極端に脆化しないこと、Na量237 ppmの試料では室温で顕著な脆化を生じることなどを明らかにした。さらに、第一原理計算により、Naが粒界結合力を弱めること、添加元素によりそれが大きく改善されうることを見出した。本研究で得られた知見は、アルミニウム合金の粒界脆化機構の解明に大きく寄与すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, the effect of a trace sodium at high temperature ductility of aluminum alloys was experimentally measured and theoretically studied by ab-initio calculations. It was found that a trace of sodium plays an important role in high temperature ductility loss of 5083 Aluminum alloys. On the other hand, 237ppm of sodium brought about severe embitterment even at room temperature. In addition, it was suggested that Na segregation at Al grain boundary reduces grain-boundary cohesion and additional element inhibits Na's effect.

研究分野：工学

キーワード：材料力学 高温脆化 第一原理計算

### 1. 研究開始当初の背景

Na 不純物を 2ppm 含む Al-5%Mg 合金は 200~400°C で高温延性が大幅に低下し、このとき破断面における粒界破壊が顕著となる高温脆化現象を示すことで知られている。この原因として、粒界に偏析した Na が高温下において Al の粒界結合を弱める、もしくは低融点である Na が粒界に沿って融解することにより粒界割れが誘起されるというメカニズムが提唱されている。しかしこれらのシナリオについては、脆化の要因となる Na の量が非常に少ないことから決定的な実験観察がなされていないため両論とも未だ仮説の域を出ておらず、これに対する抑制方法の探索も手探りで行われている。

前述のように、問題となる Na 量が非常に少なくこれ以上 Na 量を減らすという対策は容易ではないため、従来は熱処理による結晶粒の微細化や、鋳造時に Bi や Sb など Na と親和性の高い元素を添加して結合させることにより Na を無害化する試みが行われてきた。

これに対し近年、溶融した低融点金属に Na を含む Al 合金を浸漬することにより結晶粒界に液体金属を外部から導入し、Na と結合させて高温脆化を抑制する試みが行われている。その結果、液体 In 浸漬により Al-5%Mg 合金の高温脆化を抑制することもあるが、条件によっては逆に粒界割れを促進することもあると報告されており、低融点液体金属がそもそも Al 粒界にどのような影響を及ぼすかについては未だに不明である。

### 2. 研究の目的

Na に起因するアルミニウム合金の高温脆化に関する調査は、これまで主に Al-5%Mg 合金のような 2 元系合金に対して行われてきた。そのため、幾つか提案されている脆化メカニズムのいずれも、実用系合金にも適用されるかについての調査例は殆ど無い。実用系合金は多量の添加元素を含むため、粒界の形状、平均粒径など高温脆化に関わるとされている重要な要因が 2 元系合金とは異なる。また粒界に金属間化合物が多く存在することから、Na の影響を受けにくいと予測される。実用合金に対して大量の Na を添加して試験を実施することにより、粒界破壊が起こった際の破面上で Na の直接観察が可能となる。

本研究では実用系合金として 5083 アルミニウム合金を用い、2 元系合金よりも多量の Na を添加した試料を用意し、Na 量が高温における機械的特性に及ぼす影響を調査した。また、Al 結晶粒界のモデルを用いた第一原理計算により、不純物原子が Al 結晶粒界の結合力に及ぼす影響を調査し、高温延性や弾性に関する実験結果と理論計算を組み合わせることで粒界脆化メカニズムの解明を目指す。

### 3. 研究の方法

Na 含有量 1-237ppm の 5083 アルミニウム合金を試験に供した。過去の研究により、Al-5%Mg 合金では Na による高温脆化に結晶粒径が大きな影響を及ぼすことが知られている。そこで本研究では熱処理および加工条件を変えることで結晶粒径の異なる丸棒引張試験片(平行部  $\phi 4 \times 10$  mm)を作製し、Na 量および結晶粒径の違いが延性や弾性率などの機械的性質に及ぼす影響を調査した。標準材の作製条件を以下に示す。

- ・均質化処理 (703 K, 18 h)
- ・冷間スエーピング加工 (加工度 50%)
- ・試験片切削加工
- ・焼きなまし (783 K, 0.5 h)

次に粗粒材の作製条件を示す。

- ・均質化処理 (703 K, 18 h)
- ・試験片切削加工
- ・焼きなまし (803 K, 8 h)

第一原理計算は汎用コード QUANTUM ESPRESSO (PWscf) を用いた。Na 原子および、Na と親和性が高いとされる In 原子を粒界に含む Al 結晶粒界モデルを作成し、不純物原子が粒界の結合力に及ぼす影響を調査した。

### 4. 研究成果

(1) Na 不純物量および熱処理の条件が 5083 合金の組織に及ぼす影響

試料表面を鏡面研磨後に 40% リン酸を用いてエッチングを行い、SEM および EDX を用いて表面組織観察を行った。いずれの試料からも母相からは Na が検出されなかったが、粒界晶出物 ( $Al_6Mn$ ,  $Al_6Fe$ ,  $Mg_2Si$  などの金属間化合物) からは Na が検出された。Fig. 1 に Na 含有量と平均結晶粒径の関係を示す。平均粒径や粒界晶出物の形態などに対して Na 量の差による影響は認められなかった。

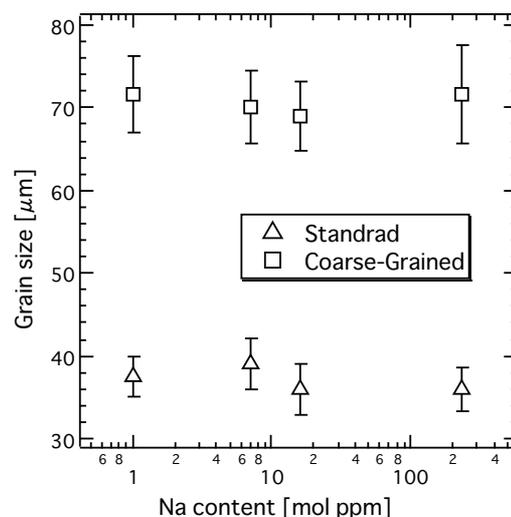


Fig. 1 Na 含有量が 5083 合金の平均結晶粒径に及ぼす影響

(2) Na 含有量が 5083 合金の機械的性質に及ぼす影響

本研究では過去の研究例に倣い、断面減少率で延性を評価した。Fig. 2 に断面減少率と温度の関係を示す。粗粒材は標準材よりも低延性であるが、温度の上昇とともに延性が上昇するという傾向に関しては同様であった。数 ppm の Na 量ではわずかに延性が低下するものの、Al-5%Mg 合金で見られるような顕著な高温脆化は見られなかった。また、高温では Na 量の多い試料ほどヤング率が低下した。

Na を 237 ppm 含む試料に関しては、高温にかぎらず室温においても極めて延性が低く、粒界割れを伴う脆性破壊を示すことが確認された。また破面上では小さなディンプル近傍から Na が検出された。室温で脆化が起こることから Na の融解による破壊という説は考えにくく、また破壊の起点に関連が深いディンプル近傍で Na が観察されたという実験事実により、原子状 Na が粒界結合力を弱めることにより脆化するというメカニズムが強く支持される。

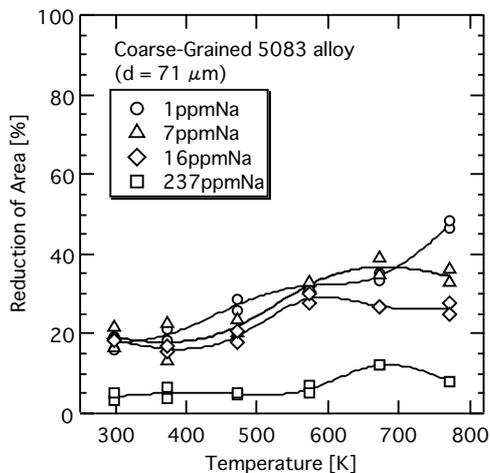
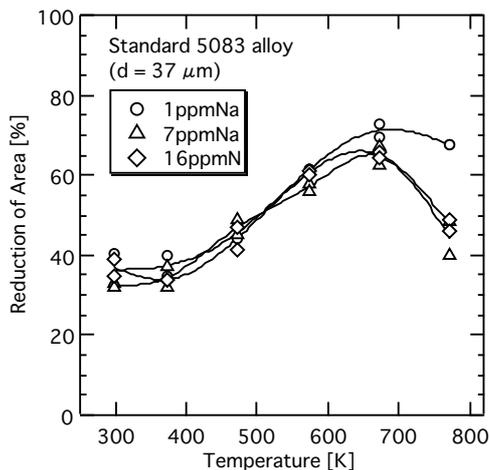


Fig. 2 Na 含有量が 5083 合金の高温延性に及ぼす影響

(3) 不純物原子が Al 粒界の結合力に及ぼす影響

Fig. 4 に示す  $\Sigma 5(310)/[001]$  モデルを用い、粒界に Na および In 原子を配置した。粒界面での変位のみを仮定した粒界凝集エネルギーと単位面積あたりのばね定数(垂直, せん断)を計算し、不純物原子がこれらの値に及ぼす影響について調査した。

Na は粒界凝集エネルギー、垂直およびせん断ばね定数のいずれも低下させるが、In 原子と組み合わせにより、せん断のばね定数を増加させることが示された。Na による高温脆化メカニズムにおいては高温での粒界滑りが重要な役割を果たすとされていることから、Na と親和性の高い元素の導入により粒界滑りが起こりにくくなるために高温脆化が抑制されると考えられる。しかし In のみ、および In と Na の組み合わせのいずれにおいても粒界凝集エネルギーは低下したことから、In の導入により粒界の結合力自体は低下することが示唆される。これらの結果は、In 浸漬により一旦は高温脆化が抑制されるものの、大量の In 導入により高温延性が再び低下するという実験結果と矛盾しない。

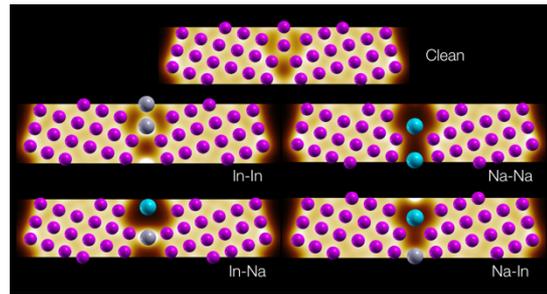


Fig. 4  $\Sigma 5(310)/[001]$  Al 粒界モデルの電荷密度分布。粒界面上に不純物原子を配置した、

(4) まとめ

本研究ではアルミニウム合金の高温粒界脆化現象を解明するために、異なる Na 不純物量の実用アルミニウム合金に対する実験と、第一原理計算の両面から研究を行った。5083 合金は数 ppm オーダーの Na を含んでも高温で極端に脆化しないこと、Na 量 237 ppm の試料では室温で顕著な脆化を生じることなどを明らかにした。さらに、第一原理計算により、Na が粒界結合力を弱めること、添加元素によりそれが大きく改善されることを見出した。本研究の 5083 合金に対する研究結果と過去の 2 元系合金に対する報告との違いは、5083 合金に含まれる多くの添加元素の働きによることが強く示唆される。本研究で得られた知見は、アルミニウム合金の粒界脆化機構の解明に大きく寄与すると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

- ① 藤原祐樹, 堀川敬太郎, 谷垣健一, 小林秀敏 「5083 アルミニウム合金の高温延性に与える微量ナトリウムおよび結晶粒径の影響」, 軽金属学会関西支部若手研究者・院生による研究発表会, 2015 年 12 月 16 日, (大阪)
- ② 谷垣健一, 平健介, 堀川敬太郎, 小林秀敏, 「不純物元素の偏析が Al 結晶粒界の結合力に及ぼす影響に関する第一原理計算」 日本機械学会 M&M2015 材料力学カンファレンス, 2015 年 11 月 21 日, 慶應義塾大学 (横浜)
- ③ 藤原祐樹, 谷垣健一, 堀川敬太郎, 小林秀敏, 「5083 アルミニウム合金の高温延性に微量ナトリウムが与える影響」, 第 128 回軽金属学会春期大会, 2015 年 5 月 16 日東北大学 (仙台)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷垣 健一 (TANIGAKI Kenichi)  
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教  
研究者番号 : 40631875

(2) 研究分担者

( )

研究者番号 :

(3) 連携研究者

( )

研究者番号 :