

Title	銅合金の高温破壊および析出における結晶粒界の役割に関する研究
Author(s)	柴柳, 敏哉
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/654
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

銅合金の高温破壊および析出における
結晶粒界の役割に関する研究

1989年

柴 柳 敏 哉

目 次

第一章	序論	1
第二章	Cu-Ni, Cu-AlおよびCu-Al-Ni合金の中間温度脆性	
1.	緒言	8
2.	実験方法	8
3.	実験結果	11
4.	考察	22
5.	結言	25
6.	参考文献	26
第三章	純銅の粒界移動キャビテーション	
1.	緒言	27
2.	実験方法	27
3.	実験結果	28
4.	考察	36
5.	結言	43
6.	参考文献	43
第四章	銅の中間温度脆性の抑制	
1.	緒言	45
2.	実験方法	46
3.	実験結果	46
4.	考察	54
5.	結言	60
6.	参考文献	61
第五章	Cu-9.7mass%Zn合金の粒界破壊と粒界性格	
1.	緒言	62
2.	実験方法	62

3.	実験結果	67
4.	考察	77
5.	結言	81
6.	参考文献	82

第六章 粒界破面のフラクタル次元解析

1.	緒言	84
2.	実験方法	85
3.	実験結果	88
4.	考察	93
5.	結言	95
6.	参考文献	96

第七章 Cu-Be合金の粒界反応析出と粒界性格

1.	緒言	97
2.	実験方法	97
3.	実験結果	99
4.	考察	107
5.	結言	111
6.	参考文献	112

第八章 粒界反応析出を利用したCu-Be合金の結晶粒微細化

1.	緒言	114
2.	実験方法	114
3.	実験結果	115
4.	考察	125
5.	結言	129
6.	参考文献	129

第九章 粒成長過程における低易動度粒界の挙動のモンテカルロ
シミュレーション

1. 緒言	131
2. 実験方法	132
3. 実験結果	133
4. 考察	140
5. 結言	144
6. 参考文献	145

第十章 総括146

発表論文一覧151

謝辞152

第一章 序論

金属材料学における結晶粒界の研究はD. McLeanによれば⁽¹⁾、1887年に Sorby⁽²⁾が光学顕微鏡で多結晶の鉄を観察したことに端を発する。これは材料科学に最初に組織観察を導入した研究ともいえる。材料科学は材料の特性を最大限に引き出し、さらに新たな機能を付与することをその目的とする。微細組織を理解することに始まりそれを制御する方向で進歩してきた。光学顕微鏡観察から透過型電子顕微鏡法を経て原子配列を直接観察するようにまで成熟したこの分野は、現在では人工格子界面に代表されるような自然界には存在しない材料を原子尺度で創製するに至った。

金属組織学の発達と同時に、結晶粒界もその正体および種々の物性値との関連が明らかにされてきた。材料特性と粒界の関係で代表的なものを挙げると、Hall Petchの関係⁽³⁾⁽⁴⁾がある。これは結晶粒界が粒内のすべり転位の障害として働いた結果である。

ここで、結晶粒界をMcLeanにしたがって次のように定義する⁽⁵⁾。

“結晶方位、組成または格子定数のいずれかひとつまたは二つ以上の性質が異なる二つの結晶を隔てている境界”

この定義により、析出物とマトリクス、接合界面やAlGa/AlGaAs界面⁽⁶⁾のような人工格子界面も広義の“結晶粒界”の範疇に含まれる。

現在に至るまでの材料科学における結晶粒界の研究を、その内容を大きく三つに分けると次のようになる。

- (1) 純粹に粒界の構造すなわち原子配列を観察し、さらには理論的にその構造を計算すること。
- (2) 材料の諸性質と粒界の関係を粒界性格の関連において明らかにすること
- (3) 個々の粒界の特性を積極的に利用して今までにはなかった材料を設計、制御すること。

(1)については泡模型に始まり、高分解能電子顕微鏡法に至る観察手法の発達⁽⁷⁾-(¹¹)に伴い、さまざまな粒界構造理論が構築され

てきている⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾。これまでに規則構造を持つ粒界⁽¹⁶⁾やその界面特有の欠陥構造⁽¹⁷⁾さらに異相界面や接合界面などの構造が明らかにされてきた⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。(2)については拡散⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾、粒界偏析⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾、界面エネルギー⁽²⁶⁾⁻⁽²⁸⁾、粒界移動⁽²⁹⁾⁻⁽³²⁾や再結晶挙動⁽³³⁾⁽³⁴⁾、高温変形における粒界上のボイド形成⁽³⁵⁾⁻⁽³⁸⁾、粒界反応析出⁽³⁹⁾⁻⁽⁴²⁾、応力腐蝕割れ⁽⁴³⁾、超塑性⁽⁴⁴⁾などの諸現象におよぼす粒界構造の影響が調べられており、規則性のよい粒界すなわち対応粒界が効果的であることが指摘されている。(3)については、集合組織の研究⁽⁴⁵⁾のように結晶粒の方位分布を対象にしたものは多いが、粒界構造分布はまだその研究が始まったばかりである。集合組織との関連では、結晶粒方位分布関数と粒界構造分布関数との間には数学的な相関があるといわれている⁽⁴⁶⁾。また、純ニッケルのひずみ焼鈍⁽⁴⁷⁾やFe-6Si合金の急冷材⁽⁴⁸⁾においては対応粒界の存在確率の増大が報告されているがその詳細は明らかでない。

つぎに、これらの材料物性のなかで、本研究の対象とした現象の概観を説明しその問題点を述べる。

高温変形における結晶粒界の挙動は高温脆化を引き起こす場合と逆に超塑性のような高い延性を示す場合があることが知られている。前者は結晶粒界での欠陥形成に起因しており、後者は粒界すべりが重要な因子である。この粒界の破壊は工業的にも重要な問題であり、その現象が起こる条件および影響因子を明確にすることが本現象の抑制につながる。まず、脆化の原因となる素過程を明らかにし、次にそのメカニズムに影響をおよぼす諸因子を調べるのが今までの研究手法であった。一方、この破壊の起点ともいえる粒界の性格も粒界の結合力となんらかの関係がある。したがってボイド形成に対する粒界性格の寄与を明確にし、さらに粒界を制御して高温脆化を防ぐことも可能になるが、その詳細は明らかでない。

材料の強度を上げるために行なう熱処理として析出硬化を利用する方法がある。これは過飽和固溶体を溶質原子の固溶温度以下の温度に保持することにより母相中に微細な析出物を均一に分散させるものであり、多くの合金で用いられている熱処理方法である。銅合

金の中ではCu-Be合金が最も硬化するが、この効果を減少させるものに粒界反応析出現象がある。これは結晶粒界からラメラ状の析出物が粒内に向かって成長していく析出形態をいうものであり、一般にラメラの層間隔が粒内の析出物の間隔よりも大きいことから、粒界反応析出が生じると硬度が低下する⁽⁴⁹⁾。従来、第三元素の添加による本現象の抑制が主たる熱処理方法であり、Cu-Be合金の場合には少量のCo添加が最も効果的で⁽⁵⁰⁾、工業的にも採用されている。

一方、先にも述べたように、セルを形成しないかあるいは形成しても成長速度の遅い粒界の存在が報告されている。したがって、この粒界を利用して本現象を抑制する新たな組織制御法が期待されるが、そのためにはまず、粒界性格と粒界反応析出の関係を明らかにし、さらに粒界の性格が影響する時効条件を材料の物性値と結び付けて理解しなければならない。

ところで、セルが粒界の両側から成長していく場合があり、本合金でもこれは確認されている。この時、セル内のマトリクスの方位は粒界を隔てた反対側のマトリクスの方位になっている⁽⁵¹⁾。また、試料全面がセルで覆われた場合、元の結晶粒はいくつかのセルで分割された状態になっていると考えられる。この状態から再度析出物を固溶させると結晶粒が分割数の分だけ微細化されることになる。すなわち、従来抑制の対象としてしかとらえられていなかった粒界反応析出現象を組織制御に利用できる可能性がある。

このように、高温変形や粒界反応析出と粒界の関係が明らかになれば、次にこれらの関係を逆に利用して、特殊な性格の粒界を用いた材料特性の改善が期待される。この新たな材料設計を実現するためには特殊な性格の粒界を材料中に効率よく導入しなければならない。現在、バルク材を得るには溶解鑄造法と粉末冶金法に大別される。いずれの方法も熱処理中の粒成長を伴う。したがって、粒成長過程における組織変化が材料の特性を左右する。ところで、ある結晶粒界が移動していき別の粒界と接触したとする。粒界の性格はその両側の結晶粒の方位関係で規定されるからこの場合はそこには存在しなかった粒界が新たに形成され、移動してきた双方の粒界は消滅することになる。すなわち、粒成長過程で粒界の性格分布が動的

に変化することになる。しかしながら、現在のところこの変化を定量的に取り扱った研究は見当たらず、粒界を選択的に材料に導入するためには是非とも必要な研究である。

本研究ではこのような材料の諸性質にとって非常に重要な役割を担っている結晶粒界の高温変形および析出現象における挙動を明らかにし、さらに結晶粒界を制御した材料を得るための基礎的知見を与えることを目的とした。この研究により、粒界制御による新しい材料設計制御が実現されることが期待される。

本研究の各章は次のようにまとめられる。

第二章では工業用材料でありかつ貨幣用合金である銅ニッケル、銅アルミニウム合金の中間温度脆性について調べた。

第三章では純銅の高温変形中の粒界挙動とそれに関連したボイド形成について調べ、銅の中間温度脆性における粒界の役割を考察することにより、第二章の実用合金で得られた結果をより明確に理解することとした。

第四章では銅に亜鉛を添加した場合の中間温度脆化挙動を種々の変形条件の下で詳細に調べ、これらの結果を第三章で調べた純銅の粒界挙動とボイド形成の関係をもとにして、粒界挙動に対する亜鉛添加効果を理解し、銅の中間温度脆性の抑制法について検討する。ただし、この章までは個々の粒界の挙動を平均化して取り扱うことにする。

第五章では銅-亜鉛合金の粒界破壊と粒界性格の関係を変形条件を変化させて調べ、個々の粒界の性格がボイド形成に影響をおよぼす条件を明確にし、粒界性格を利用した材料設計の可能性について検討する。

第六章では高温破壊をおこした材料の破面をフラクタル次元を用いて解析し、この概念の材料学における役割を検討し、また粒界挙動やボイド形成、合体さらにクラック伝播過程への組織の影響を破面解析から評価する試みを行なう。

第七章では銅ベリリウム合金の粒界反応析出現象において粒界構造と析出量との関係を過飽和度および粒界の易動度との関連において詳細に調べ、粒界の性格を利用した組織制御の立場から本現象の抑

制のための指針を示す。

第八章では粒界反応析出を利用してCu-Be合金の結晶粒微細化を試み、微細化過程における組織変化を粒界の挙動に注目して調べ、本法の組織制御への可能性について検討する。

第九章では特殊な粒界を積極的に材料に導入するという組織制御を目的として、粒成長過程における粒界移動とそれに伴う方位分布および粒界性格分布の動的な変化を調べ、粒界制御の可能性について検討する。

第十章では本研究の総括を述べる。

参考文献

- (1) D. McLean : Supplement to the Trans. JIM, "Grain Boundary Structure and Related Phenomena", 1985, p.1
- (2) H. C. Sorby : J. Iron and Steel Inst., (1887 part 1), 255
- (3) E. O. Hall : Proc. Phys. Soc., London 64(1951), 747
- (4) N. I. Petch : J. Iron Steel Inst., 174(1953), 25
- (5) D. McLean "Grain Boundaries in Metals", Oxford at the Clarendon Press, 1954, 1
- (6) 新庄輝也 : 「新素材」、藤田英一編著、朝倉書店 (1987), 198
- (7) Y. Ishida : "Grain Boundary Structure and Properties", D. A. Smith and G. A. Chadwick ed., Academic Press, (1976), chapter 3
- (8) Y. Ishida, S. Okamoto and S. Hachisu : Acta Metall., 26(1978), 651
- (9) J. J. Hren : "Field-Ion Microscopy", K. M. Bowkett and D. A. Smith ed., North-Holland (1970), 143
- (10) R. W. Balluffi, Y. Komen and T. Schober : Surface Sci., 31(1976), 68
- (11) 市野瀬英喜、石田洋一 : 日本金属学会報、22(1983), 165
- (12) G. H. Bishop and B. Chalmers : Scripta Metall., 2(1968), 133
- (13) P. H. Pumphrey : Scripta Metall., 6(1972), 107

- (14) G. Friedel : Lecons de Cristallographie, Paris, 1926
- (15) M. L. Kronberg and F. H. Wilson : Trans. AIME,
185(1949), 501
- (16) D. A. Porter and K. E. Easterling : "Phase Transformations
in Metals and Alloys", Van Nostrand Reinhold,
(1981), 129
- (17) G. Bao, H. Gleiter and E. Hornbogen : Materi. Sci. Engng.,
3(1968), 92
- (18) M. Bouchard, R. J. Livak and G. Thomas : Surface Sci.,
31(1972), 275
- (19) 円城敏男、池内健二、古川 潔 : 軽金属、35(1985), 388
- (20) S. Yukawa and M. J. Sinnott : Trans. AIME, 203(1955), 996
- (21) W. R. Upthegrove and M. J. Sinnott : Trans. ASM,
50(1958), 1031
- (22) L. E. Murr : "Interfacial Phenomena in Metals and Alloys"
Addison-Wesley Publishing Co., (1975), p. 296
- (23) G. F. Bolling and W. C. Winegard : J. Inst. of Metals,
496(1957-58), 86
- (24) R. W. Balluffi : "Interfacial Segregation",
W. C. Johnson ed., ASM, (1979), 193
- (25) H. Gleiter : Acta Metall., 18(1970), 117
- (26) N. Gjostein and F. N. Rhines : Acta Metall., 7(1959), 319
- (27) R. J. Wagner and B. Chalmers : J. Appl. Phys., 31(1960), 581
- (28) L. E. Murr : Phys. Status Solidi (a)3 (1970), 447
- (29) L. L. Bauer, J. Gastaldo, C. Jourdan and G. Grange :
"Interfacial Structure, Properties and Design",
M. H. Yoo ed., MRS vol. 122(1988), 199
- (30) K. T. Aust and J. W. Rutter : Trans. AIME, 215(1959), 820
- (31) K. T. Aust and J. W. Rutter : "Recovery and Recrystalliza-
tion of Metals", L. Himmel ed., (1963), 131
- (32) C. J. Simpson and K. T. Aust : Surface Sci., 31(1972), 479
- (33) R. V. Belluz and K. T. Aust : Met. Trans., 6A(1975), 1975

- (34) R. Shimizu and J. Harase : *Acta Metall.*, 37(1989), 1241
- (35) P. M. Anderson and J. R. Rice : *Scripta Metall.*,
20(1986), 1467
- (36) T. Watanabe : *Met. Trans.*, 14A(1983), 531
- (37) L. C. Lim and R. Raj : *Acta Metall.*, 32(1984), 1183
- (38) L. E. Murr : "Interfacial Phenomena in Metals and Alloys"
Addison-Wesley Publishing Co., (1975), p. 308
- (39) M. Frebel and J. Schnk : *Z. Metallkde.*, 70(1979), 230
- (40) W. Gruhl and D. Amman : *Acta Metall.*, 3(1955), 347
- (41) M. H. Ainsley, G. J. Cocks and D. R. Miller : *Met. Sci.*,
13(1979), 20
- (42) 三木雅道、山崎 徹、荻野喜清 : *日本金属学会誌*,
53(1989), 388
- (43) T. Asahi, F. Yabusaki, K. Osamura and Y. Murakami : *Proc.*
6th. Int. Conf. on Light Metals., (1975), 64
- (44) P. M. Hazzledine and D. E. Newbury : "Grain Boundary
Structure and Properties", G. A. Chadwick and D. A. Smith
ed., Academic Press, (1976), 235
- (45) 長崎普一 : 「集合組織」、丸善 など
- (46) V. Randle, B. Ralph and D. Dingley : *Acta Metall.*,
36(1988), 267
- (47) L. C. Lim and R. Raj : *Acta Metall.*, 32(1988),
- (48) T. Watanabe, H. Fujii, H. Oikawa and K. I. Arai :
Acta Metall., 37(1989), 941
- (49) H. Thomas and U. W. Dorfurt : *Z. Metallkde.*, 50(1959), 466
- (50) 和泉 修、福田 弘 : *日本金属学会誌*, 25(1961), 84
- (51) R. Watanabe and S. Koda : *J. Hokaido Gakugei Univ.*,
(B)11(1960), 38

第二章

Cu-Ni, Cu-AlおよびCu-Al-Ni合金の中間温度脆性

1. 緒言

純銅はあるひずみ速度下の引張りで、中間温度脆性を示すことが知られている⁽¹⁾。この現象は延性の温度依存性を示す曲線がある温度で極小値をとるものであり、無酸素銅でも見られ⁽²⁾、また大気中、真空中でも同様に生じ⁽³⁾、ひずみ速度が低下するにつれて顕著になる。特徴的なことは脆化を示す温度はひずみ速度に依存しないとされていることである。

Kochら⁽⁴⁾によれば、黄銅については脆化を示す二つの谷があるとしている。低温側の谷は応力ひずみ曲線上にセレーションが生じることから、溶質原子と転位の相互作用にもとづくこととされている。高温側に現われる谷は、粒界すべりによってひきおこされた粒界割れにもとづく。Cu-Zn合金については、このほか、亜鉛濃度を変え、また変形温度をかえた場合について多くの研究がなされている⁽⁵⁾。Cu-Zn合金系の中間温度脆性については単結晶、双結晶を用いた詳細な検討も行なわれている⁽⁶⁾。類似の中間温度脆性はCu-Al, Cu-Snなどの他の銅合金 α 固溶体にも見られた⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

Al-Mg系合金の中間温度で生じる脆化は変形速度依存性を示し、延性が極小となる温度も変わるが⁽⁹⁾、ニッケルにみられる中間温度脆性は、ひずみ速度の増大によっても変形極小を示す温度が変わらず、現象的には銅でみられたそれと類似している⁽¹⁰⁾。

貨幣に用いられる白銅はほとんどCu-25Ni合金であり、白銅以外では各国でCu-Al系あるいはCu-Al-Ni系合金も使われる例が多い。これらの合金においても中間温度脆性が生じるが研究例は少ない。本章ではこれらの合金系について高温における延性、脆性について比較検討することとした。

2. 実験方法

白銅は貨幣に供しているものを使用した。厚さ140mmの半連続

鑄造鑄塊を1323Kで110分間均質化のための加熱を行ない、これを1253Kで熱間圧延し、6.6mm厚の板とした。圧延上がりの温度はおよそ823Kであった。この板の両面を面削してから1.42mmまで冷間圧延した。この一部に973K、0.5hおよび1173K、0.5hの焼鈍をほどこした。引張試験には圧延のままのもの、973K、0.5hおよび1173K、0.5h焼鈍したものについて行なった。

Cu-8AlおよびCu-6Al-2Ni合金試料は高周波真空溶解炉で溶製した。厚さ16mmの鑄塊を1073Kで均質化加熱したあと6mmまで熱間圧延し、引き続いて1.42mmまで冷間圧延した。これらの一部を1073K、0.5h焼鈍して再結晶させた。その平均結晶粒径はCu-8Al合金で120 μ mおよびCu-6Al-2Ni合金で140 μ mであった。各試料の化学組成を表2-1に示した。

表2-1 試料の化学組成(mass%)

Nominal	Ni	Al	Fe	Cu
Cu-25Ni	24.5	---	0.008	bal.
Cu-8Al	---	7.65	0.01	bal.
Cu-6Al-2Ni	2.05	5.74	0.01	bal.

引張試験片は、いずれの合金についても圧延方向に切り出した。引張試験片の形状および寸法は図2-1に示したように、試験片平行部の幅4mm、標点間距離を20mmとした。

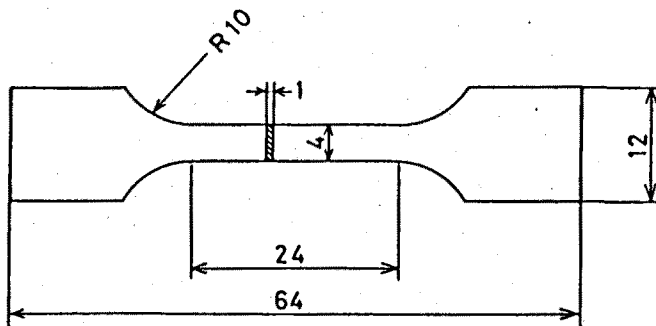


図2-1 引張試験片の形状と寸法

この試験片をテンシロン試験機(東洋ボールドウイン社製 UTM1)にとりつけ、加熱に先立って高純度アルゴンガス(99.999%)を流した。引張試験機の概要を図2-2に示す。赤外線加熱炉(真空理工社製 BHL-E410)による昇温速度は4K/sに一定とした。所定の引張温度に達してから5分間保持したあと引張を開始した。初期ひずみ速度は 3.5×10^{-2} , 3.5×10^{-3} および $3.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であった。各試験片は引張破断後30s以内に氷水中に焼き入れた。

組織観察はまず、試料表面をエメリー紙で研磨した後に30%ナイトール液(硝酸+メチルアルコール)で電解研磨(-35℃, 直流7V)を施して光学顕微鏡(オリンパス社製)を用いた。破面観察は走査型電子顕微鏡(日本電子 JSM840A)を用いた。微小領域の組成分析はEPMA(日立 X650)を用いた。

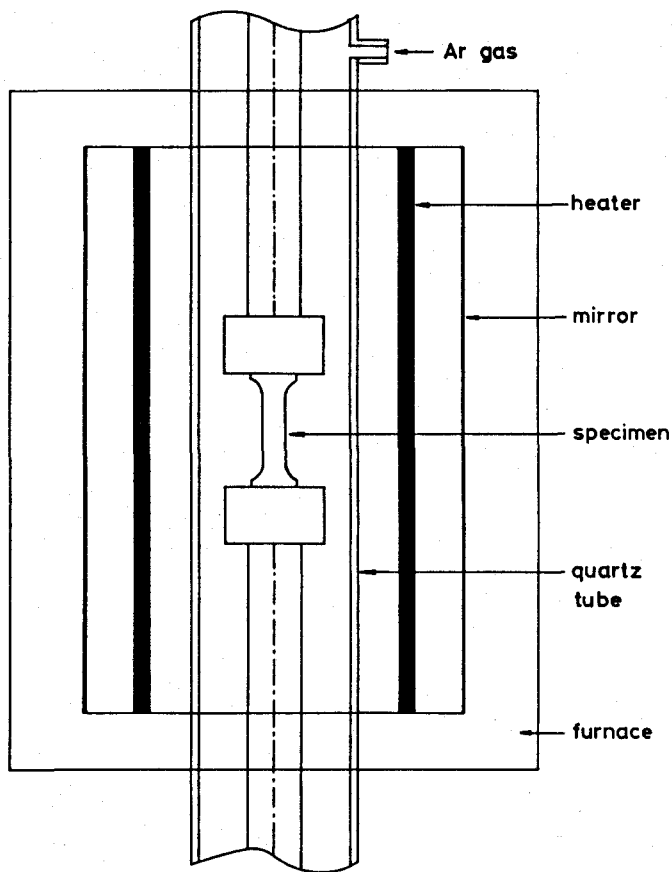


図2-2 引張試験装置の概要図

3. 実験結果

3-1 白銅の中間温度脆性

冷間加工度76%の白銅板に0.5hの等時焼鈍を施した。硬度測定結果を示すと図2-3のとおりで、773~873Kでは再結晶にともなう急激な軟化が現われ、さらに高温になると硬度値はゆるやかに低下した。再結晶粒の成長は1023Kあたりから著しくなった。なお、図2-1から再結晶が開始する温度よりも低い温度で焼鈍しても、いわゆる低温焼きなまし硬化現象⁽¹¹⁾はみられなかった。

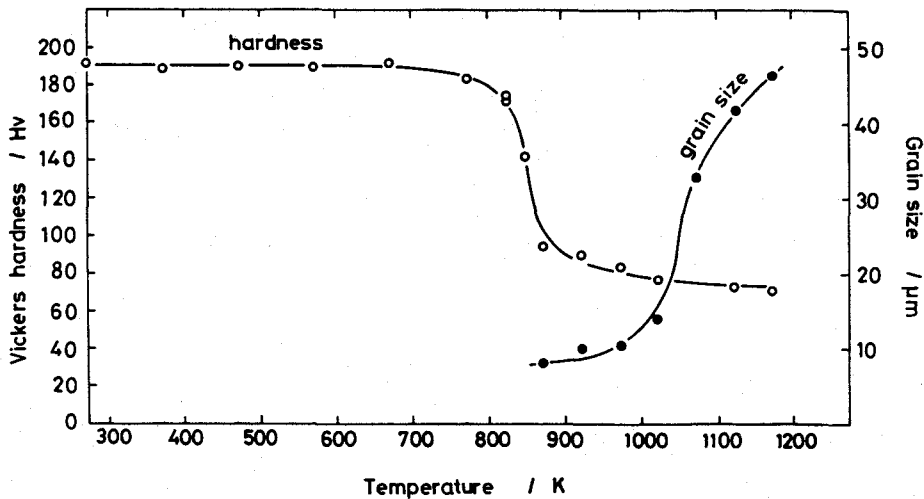


図2-3 白銅の軟化曲線

はじめに、これら冷間圧延材について高温引張試験を行なった。各温度における応力-ひずみ曲線は図2-4のようで、試験温度が高くなると変形応力は次第に低くなる。853Kでは変形応力はさらに低く、伸びは大きい。このように得られた応力-ひずみ曲線から、破断のびの値(δ)を変形温度に対して示したのが図2-5で、873Kあたりに伸びのピークが現われている。再結晶の進展にもとづく伸びの増大を示す温度は、ひずみ速度が大きくなると高温側にずれ、伸びのピークを示す温度も高温側へ移っていく。

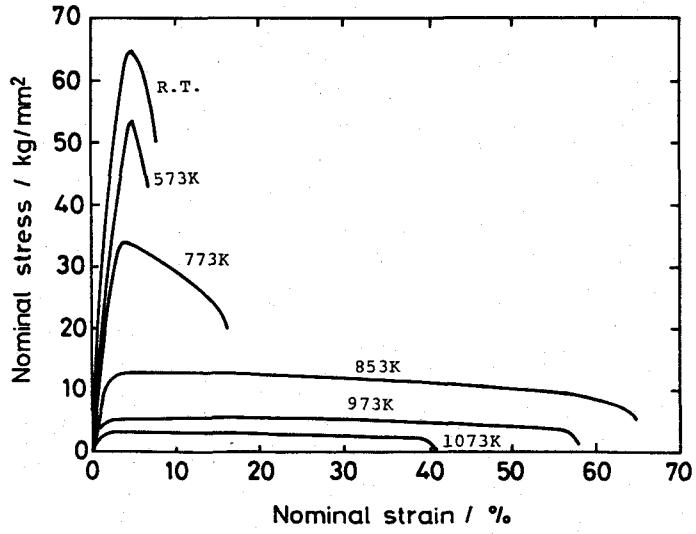


図2-4 白銅の冷間加工材の各温度における応力ひずみ曲線

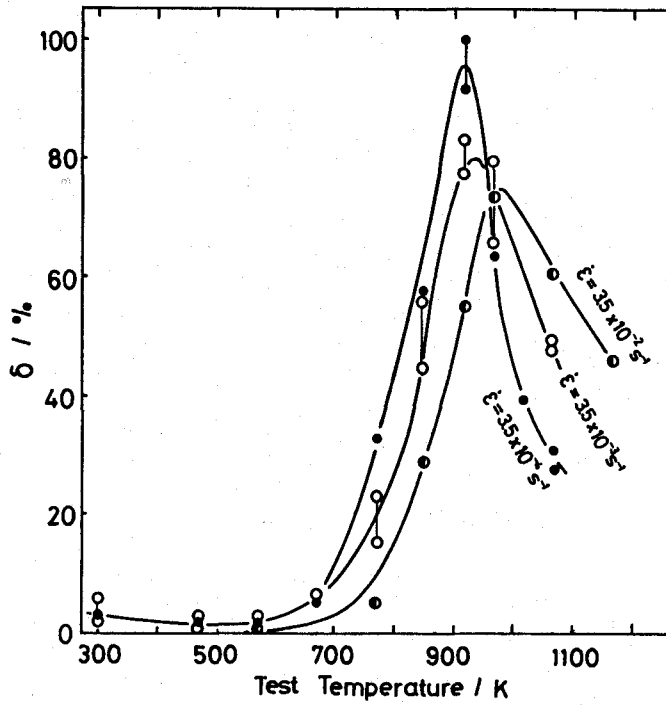


図2-5 白銅の冷間加工材の延性の温度依存性

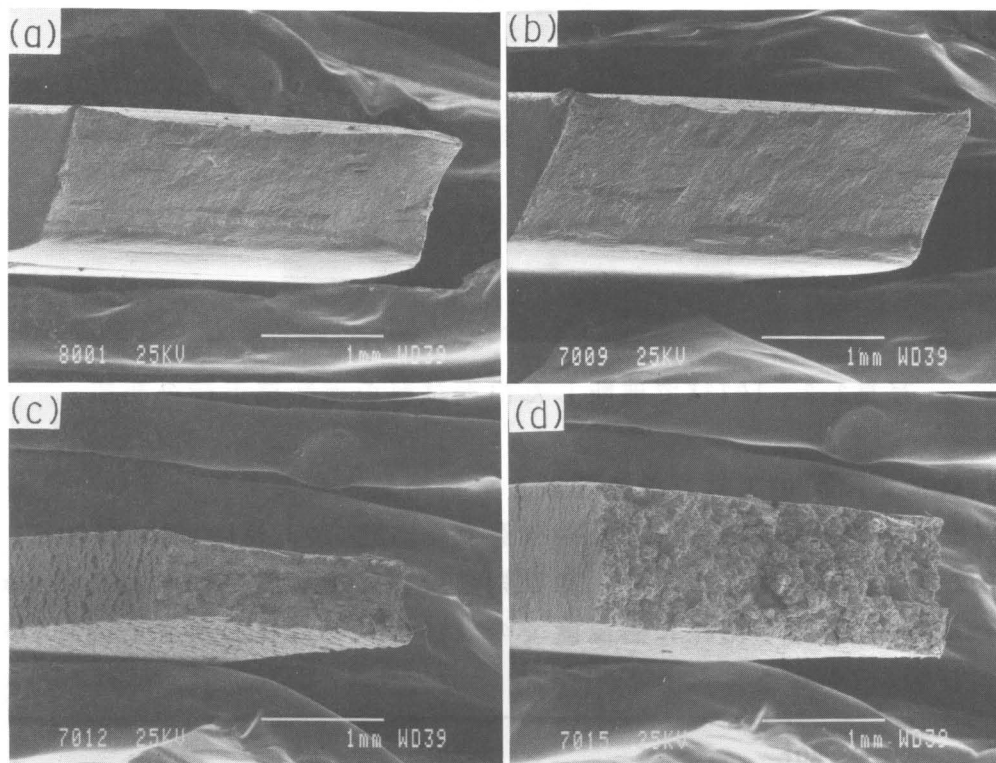


写真2-1 白銅試料の各変形温度における破面(SEM)

(a) : R.T., (b) : 473K, (c) : 873K, (d) : 1073K

各変形温度における破断面の形状を写真2-1に示す。室温および473Kでは最大せん断面に沿った破壊を呈している。延性が最大になる873Kの場合は断面収縮率が大きく、破面において結晶粒が引き伸ばされたように見え、延性破壊であることを示しているが、側面にみられるような大きなクラックもみられる。1073Kでは完全な脆性破面を呈した。

次に、1073Kで破断した試料の破断面近傍の組織の一例を写真2-2に示す。結晶粒界に沿って、多数のボイドあるいはクラックの存在がみられ、粒界三重点では大きなボイドがみられた。

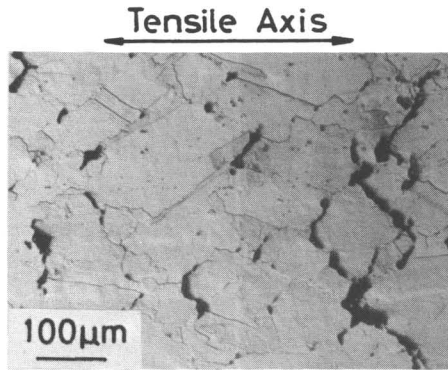


写真2-2 1073Kで破断した白銅試料の破断部近傍の組織

次に、冷間加工材を予め焼鈍して再結晶させたものについて、各温度で引張試験を行なった。焼鈍温度を973K および1173Kに選ぶと、図2-3から知られるとおり、初期結晶粒径はそれぞれ10および50 μm となる。図2-5と同様に各温度での破断伸びの変化を示すと図2-6および図2-7のようになる。

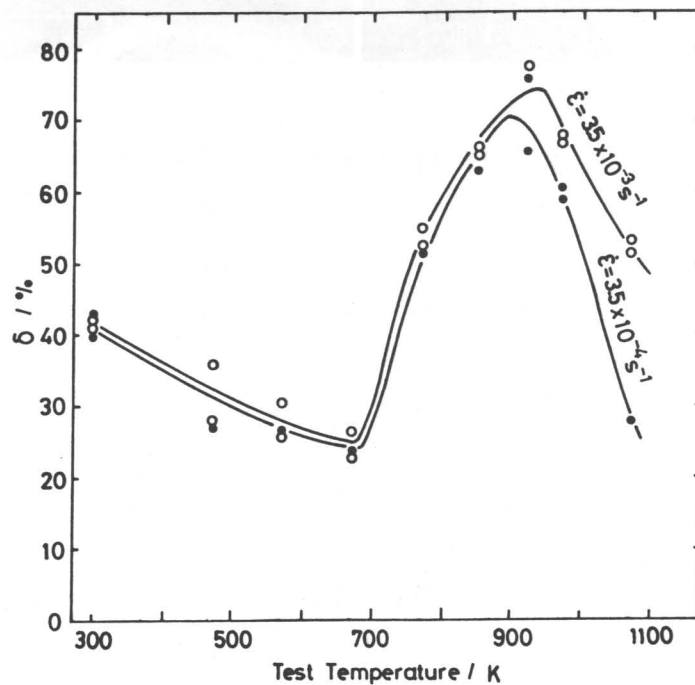


図2-6 白銅の再結晶材(粒径10 μm)の延性の温度依存性

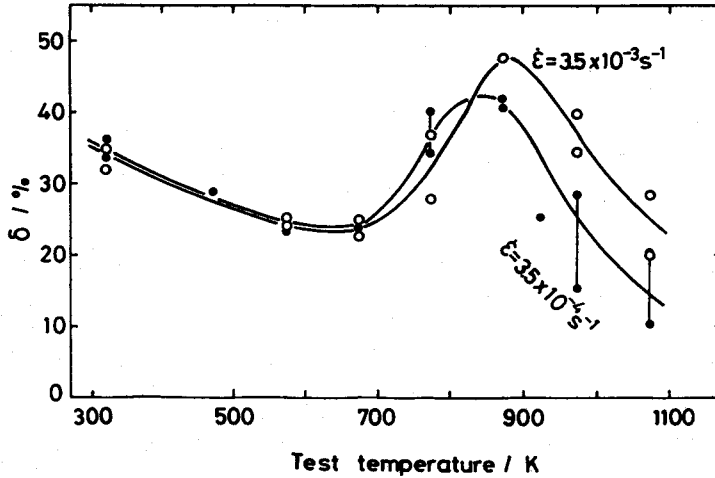


図2-7 白銅(粒径50 μm)の延性の温度依存性

これらの図から再結晶試料では、引張温度が高くなると破断伸びが次第に低下していき、初期結晶粒の大きさが異なった二種類の試料ともに673Kあたりで伸びが極小をとり、さらに温度が高くなるとピークを示して再び低下した。ピーク伸びを示す温度も加工材同様にひずみ速度に依存して移動している。

つぎに、延性の変化と破面形状の変化の対応を調べた結果を写真2-3に示す。これは各温度で破断した試料の破面をSEMで観察したものである。図2-7の延性の変化に対応して破面形態が変化しており、室温では延性破壊面であるが、写真2-1に見られたような最大せん断面ではなくネッキングの後に破断したと考えられる。脆化温度である673Kでは粒界で破壊が進行したと思われる。図2-3での再結晶が始まる温度よりも高い変形温度の場合の破面形状は冷間加工材も再結晶材も大きな違いはないようであった。

破断試料の内部組織を観察した結果を写真2-4に示す。これは初期結晶粒径50 μm の試料についての873Kと1073Kでの引張破断後の組織で、破断伸びの大きい873K引張材でも、破断時には粒界上に小さなボイドの形成が見られた。しかし、1073K引張ではボイドの大きさが大きく、粒界近傍に分布しているボイドの数も多い。写真2-4(b)は約30%伸びで破断した試験片の組織であったので、変形の

初期における粒界近傍の変形状態を観察することにした。写真2-5は引張前に試験片表面を研磨し、表面に細かな多数のスクラッチをダイヤモンドペースト(ダイヤモンド粒子径は約 $2.5\mu\text{m}$)にてつけたもので、これによって引張変形による粒界すべりや粒界移動を認知することができる。5%引張により写真中矢印で示したように、粒界すべりとわずかな粒界移動が認められた。

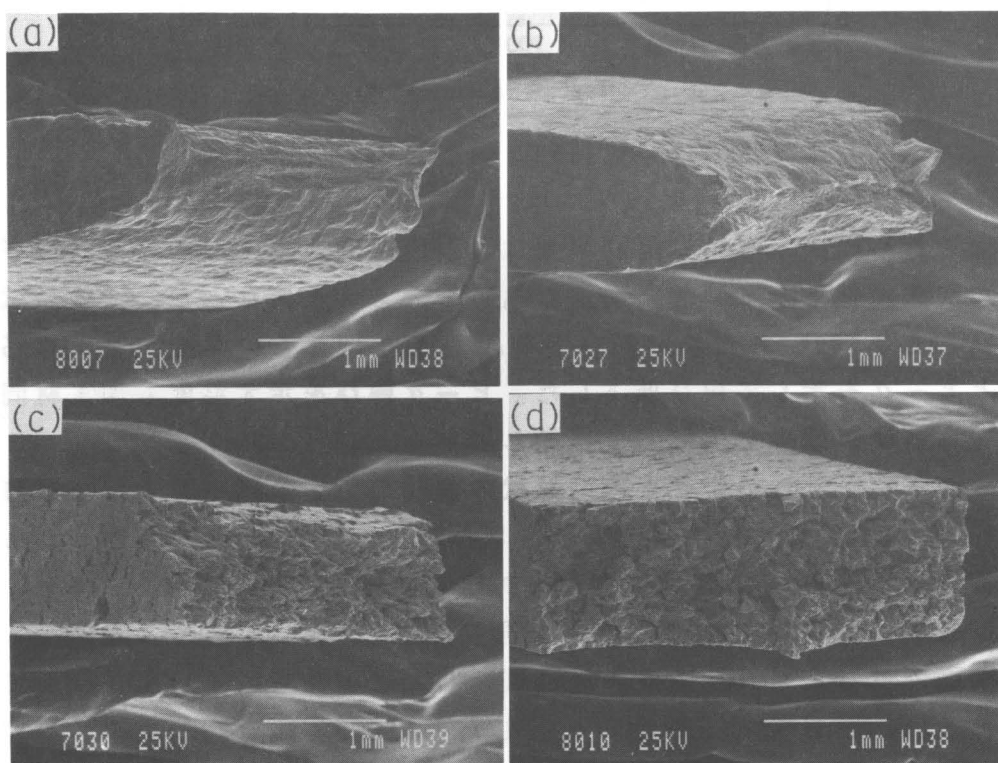


写真2-3 白銅(粒径 $50\mu\text{m}$)の各変形温度における破面
(a) : R.T., (b) : 673K, (c) : 873K, (d) : 1073K

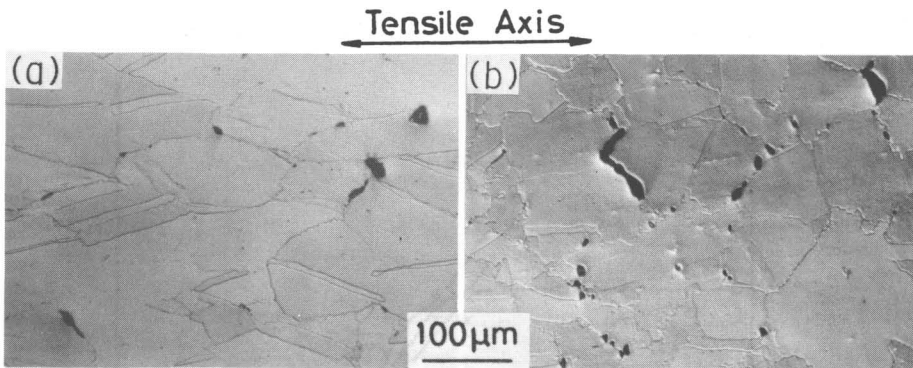


写真2-4 白銅試験片の破断部近傍の組織(粒径 $50\mu\text{m}$)
 (a) : 873K, (b) : 1073K

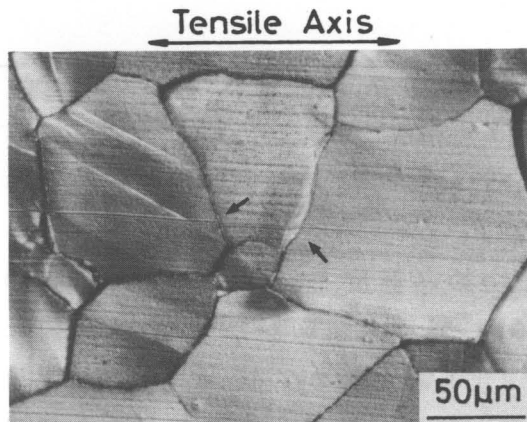


写真2-5 1073Kで5%変形後の白銅試験片の表面組織

3-2 Cu-8Al, Cu-6Al-2Ni合金の中間温度脆性

図2-8はCu-8AlおよびCu-6Al-2Ni合金の圧延材の等時焼鈍による硬度変化を示している。図中には比較のために白銅についての結果も記入した。両合金とも加工硬化状態では白銅に比べて硬度が著しく高い。はじめ焼鈍温度を高くするとともに硬度が増大し、銅合金 α 固溶体で知られている低温焼鈍硬化現象を呈した。軟化の開始は白銅よりも低い温度でみられ、再結晶完了を示す硬度値が一定値を示す温度は白銅と類似している。したがって、再結晶温度領域は白

銅と比較して著しく広がっている。

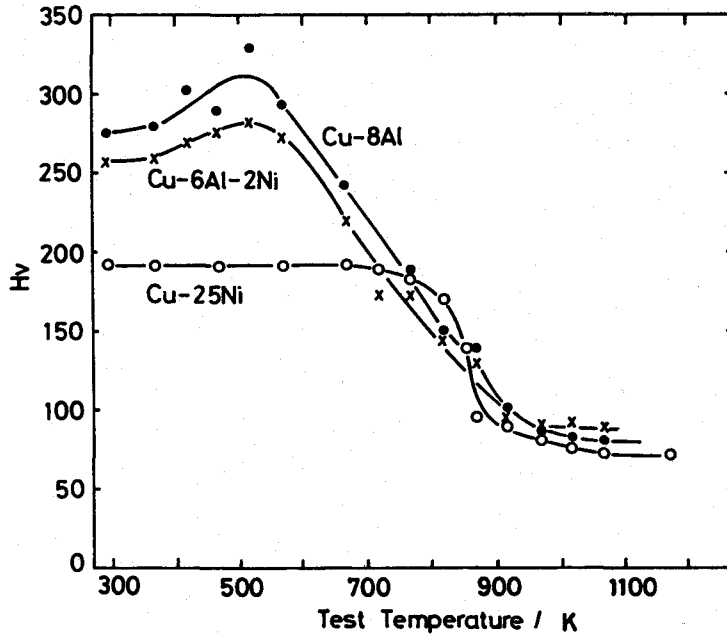


図2-8 各種試料の軟化曲線

つぎに、1073Kまでの各温度で引張試験したときの抗張力と破断伸びを引張温度に対して示すと図2-9となる。耐力については両合金ともに低温焼鈍硬化を示したが、抗張力は焼鈍温度が高くなるとともに低下し、つづいて再結晶の進行に対応して大きな低下につながっていった。破断伸びの曲線についても両合金とも白銅と同様にピークをもって変化した。伸びの値は200%で白銅よりも著しく高い。図2-8において完全に軟化したと考えられる1073Kで両合金を1h焼鈍し、再結晶材について高温引張試験した結果をまとめると図2-10となる。Cu-8AlおよびCu-6Al-2Ni合金では明瞭な中間温度脆性を示している。延性の谷はそれぞれ、673および773Kにあり、脆化の度合いは両合金で差はなかった。Cu-8Al合金は873Kで延性が最大になり、これより高温になると再び脆化し、1073Kでは18%で冷間圧延材よりも低い値を示した。Cu-6Al-2Ni合金は本実験範囲内ではCu-8Alのように1073K以上での脆化は示さなかった。

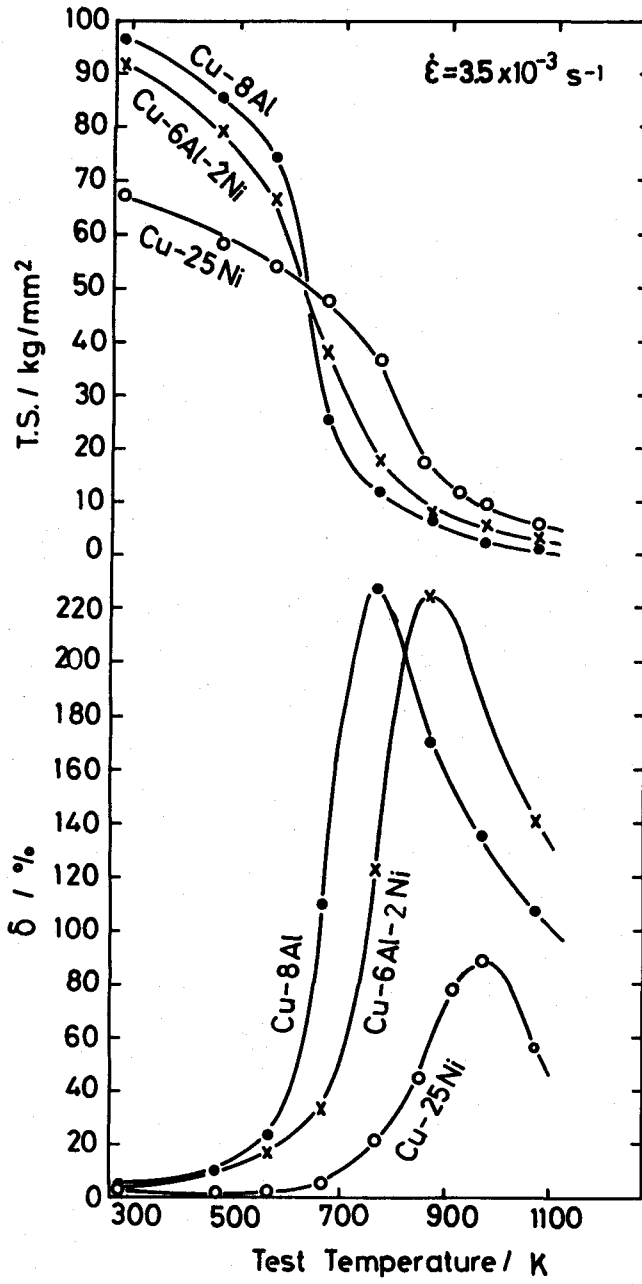


図2-9 Cu-25Ni, Cu-8Al, Cu-6Al-2Ni合金の冷間加工材の引張強さおよび破断伸びの温度依存性

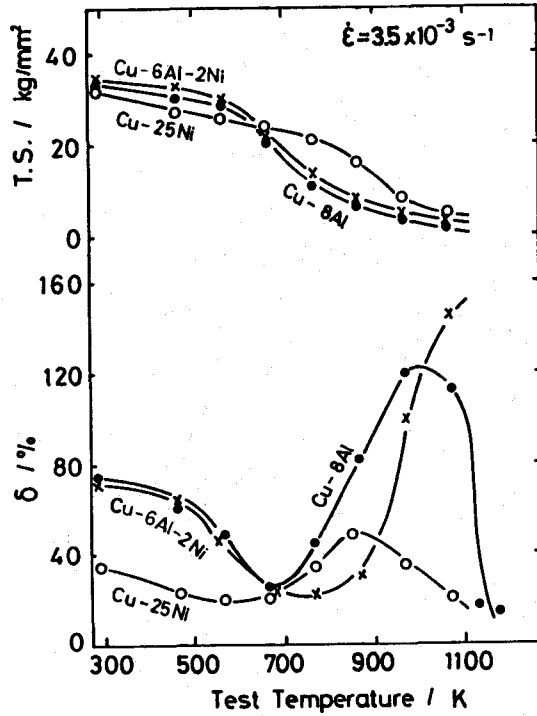


図2-10 各種銅合金の延性の温度依存性

これらの合金の各温度で破断した試料の破面を、Cu-8Al合金の場合を写真2-6に、またCu-6Al-2Ni合金の場合を写真2-7に示した。両合金ともに室温では延性破面がみられたが、673Kになると脆性破面となり、1073Kでは再び延性破面になった。Cu-8Al合金は1123Kでは脆化したことに対応して破面も脆性破面を呈した。

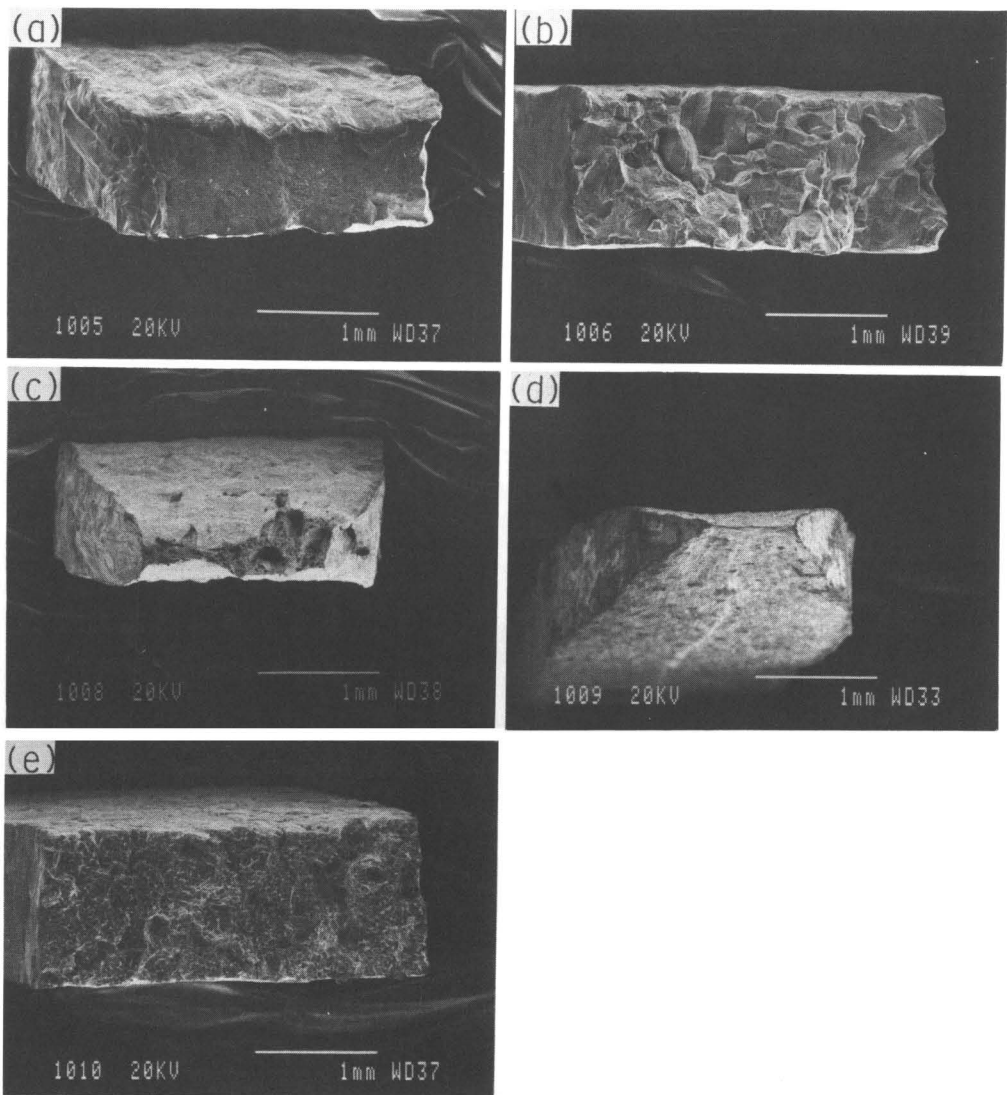


写真2-6 Cu-8Al合金の各試験温度における破面
(a) : R.T. (b) : 673K, (c) : 873K
(d) : 973K, (e) : 1173K

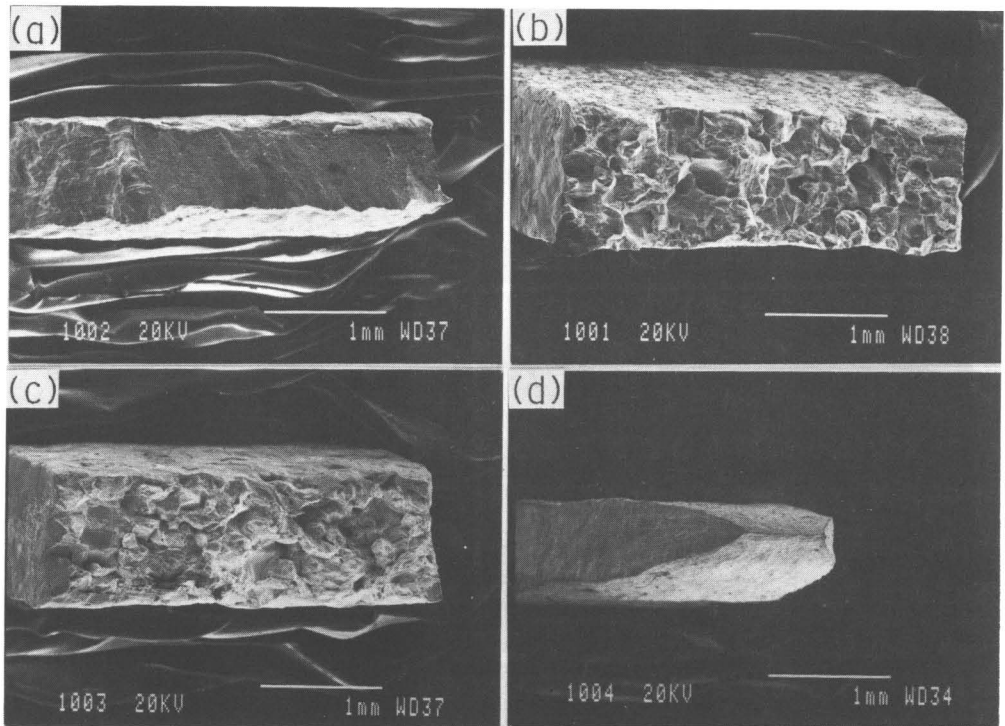


写真2-7 Cu-6Al-2Ni合金の各変形温度における破面
 (a) : R.T., (b) : 673K, (c) : 873K, (d) : 1073K

4. 考察

4-1 白銅の中間温度脆性

図2-5に示したように、冷間圧延材は853K付近で伸びが極大になった。図2-3からもわかるとおり、773Kまでは軟化をしなかったことに対応して破断伸びが小さい。これに対して、軟化し始める温度よりも高い温度で引張ると大きな伸びを示すようになったことから、引張変形の初期に再結晶が進展したことにもとづく延性の増大と考えられる。

図2-6および図2-7に見られたような伸びが極小ののち、温度の上昇とともに増大しピーク値を現わすところは図2-5の冷間加工材の伸びの上昇と対応した現象であると考えられる。すなわち、変形中

に材料内に蓄積されるひずみエネルギーが粒界移動の形で開放している。しかしながら、引張に先立つ焼鈍が1173Kであったので、1073K引張試料の破断時でも結晶粒径は873Kの引張試験片のものとほとんど差異がなかった。したがって、再結晶処理を施した白銅の場合は動的再結晶というよりもむしろ動的回復あるいは粒界移動で粒界に集中したひずみを緩和していると考えられる。

高温で脆化する原因としては写真2-3にみられたように粒界すべりがかかわると考えられる。一般に高温になるほど粒界すべりは起こり易くなる。粒界すべりが生ずると、粒界三重点での各結晶粒の変形が互いのひずみを分散できない場合があり、このような時に三重点でポイドあるいはクラックを形成すると考えられている。また、粒界は平坦な界面であることは稀であり、変形にともなうすべり転位の堆積によって段差(ledge)やわずかな粒界移動によって形成された湾曲部分を持っている。このような凹凸のある部分では粒界すべり方向の応力がかかると大きな応力集中を生じることが計算されている⁽¹²⁾。写真2-3に粒界移動が確認されたことは本合金の高温側の脆化は銅や銅亜鉛合金などと類似の機構であると考えられる。

4-2 Cu-8Al, Cu-6Al-2Ni合金の中間温度脆性

図2-8にみられたように、Cu-8AlおよびCu-6Al-2Ni合金の再結晶開始から終了までの温度範囲は白銅に比べて広がった。銅にアルミニウムを添加すると積層欠陥エネルギーが下がることはよく知られている⁽¹³⁾。一方ニッケルを合金した白銅の積層欠陥エネルギーを正確に測定した報告は見当たらないが、Mather⁽¹⁴⁾によれば、その値は銅のそれとほとんど変わらないか、むしろいくらか高くなるという。Cu-Al系合金は加工によって転位が容易にクロススリップし難く、プラナー配列をとり、不均質な変形下部組織となる。再結晶は加工による蓄積エネルギーが熱エネルギーの助けを得て開放される過程であるから、局所的な転位密度の高い領域では、低い温度で再結晶を生成するものと理解される。これに対して積層欠陥エネルギーの高い白銅では、加工による転位組織はより均質であり、再結晶の進展も場所的に一様に進むものと考えられ、その温度範囲は狭くなる。

Cu-8AlおよびCu-6Al-2Ni合金は773~873Kで動的再結晶が進行し

た。白銅では再結晶温度が高いので、中間温度で生じる粒界すべりにかかわるボイド形成を抑制できない。3種の合金の1073Kにおける引張破断試料の光学顕微鏡組織を写真2-8に示す。

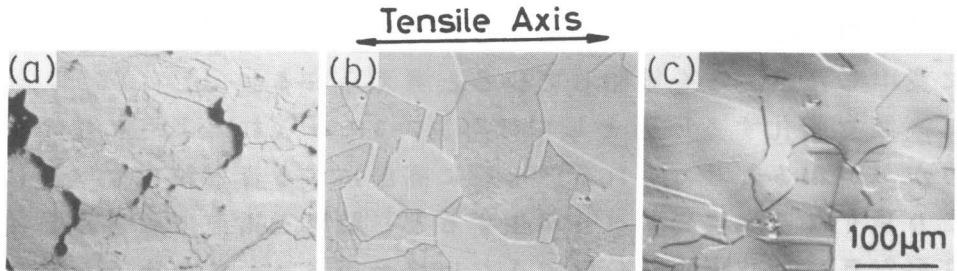


写真2-8 白銅、Cu-8AlおよびCu-6Al-2Ni合金の破断試料の組織
(a) : 白銅, (b) : Cu-8Al合金, (c) : Cu-6Al-2Ni合金

Cu-Al系合金は動的再結晶をおこし、ほとんどボイドが見られないのに対して、白銅は粒界上のボイド形成が顕著に観察される。このように、白銅とCu-Al系合金の高温での延性に違いがみられたのは、静的再結晶のデータに示されたように積層欠陥エネルギーの大小が加工組織の不均一性に影響をおよぼしており、この再結晶挙動の違いが高温変形中の粒界への集中した応力緩和能に差異をもたらしたためであると考えられる。

Cu-8Al合金では高温になると、このようにして増大した伸び値が再び大きく低下した。これは平衡状態図⁽¹⁵⁾では二相領域に入って

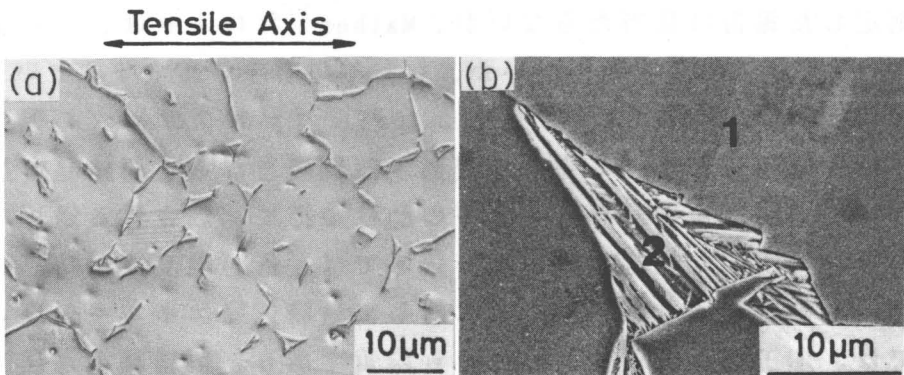


写真2-9 Cu-8Al合金を1173Kで300s保持後水冷した組織

おり、実際写真2-9に示すように、 β 相が現われ、高温での $\alpha + \beta$ 二相組織となることが原因であると考えられる。

写真2-9(b)中の各領域および試料の平均組成をEPMAを用いて分析した結果は表2-2に示されたように、 β 相と思われる領域内でAl濃度が高くなっている。この領域内はラメラ状になっているので各相の分析は困難であったが状態図から予想される濃度に近かった。

表2-2 写真5-2中の各領域のAl濃度 (mass%)

平均組成	6.68
領域 1	6.98
領域 2	12.11

Cu-6Al-2Ni合金は1173Kにおいても α 単相であったので高い伸びを示した。二相組織の場合、第二相の体積分率にもよるが、本合金のように第二相の割合が少ない場合はマトリクスの変形が第二相との相境界に集中することがある。これはマトリクスと第二相の変形能に差があるからである。Cu-8Al合金の場合はこの応力集中が原因でボイド形成による脆化を引き起こしたと考えられる。

5. 結言

Cu-25Ni, Cu-8AlおよびCu-6Al-2Ni合金多結晶材料用いて室温から1073Kまでの種々の温度で引張試験を行ない、延性増大および脆化現象について検討した。主な結果は次のようである。

(1)強圧延材を焼鈍すると、Cu-8AlおよびCu-6Al-2Ni合金では著しい低温焼鈍硬化現象を示すが、白銅では認められなかった。高温引張によって再結晶の進展に伴って破断伸びが増大した。さらに高温になると、粒界にボイドを形成し、伸びが低下した。

(2)再結晶試料を高温引張すると、白銅では約673Kに延性の極小値を示した。この温度は結晶粒径、ひずみ速度を変えても変わらなかった。Cu-8AlおよびCu-6Al-2Ni合金でも中間温度脆性を生じた。両合金では、さらに高温で伸びの著しい増大がみられた。これは動

的再結晶の起こりやすさと密接に関係している。

(3) 白銅では再結晶温度が高く、かつ等時焼鈍での再結晶の温度区間が狭い。Cu-8AlおよびCu-6Al-2Ni合金では再結晶の開始温度が低く、かつ再結晶開始から終了までの温度区間が著しく広い。これは銅にニッケルあるいはアルミニウムを合金することによって変化した積層欠陥エネルギーにもとづく変形組織の不均一性によって説明される。

6. 参考文献

- (1) 和泉 修 : 日本金属学会報、18(1979)、15
- (2) 大森正信、吉永芳豊、間庭秀世 : 日本金属学会誌、34(1980)、791
- (3) 大森正信、榊原安英、金子謙治、吉永芳豊 : 日本金属学会誌、40(1976)、802
- (4) C. C. Koch and A. R. Troiano : Trans. ASM., 57(1964)、519
- (5) 大森正信、若狭邦男、吉永芳豊 : 日本金属学会誌、37(1973) 1188
- (6) 和泉 修、山懸 裕 : 伸銅技術研究会誌、17(1978)、165
- (7) 山懸 裕 : 東北大学学位論文、(1978)
- (8) 鈴木 寿、菅野幹宏、大迫敏行 : 伸銅技術研究会誌、25(1986)、34
- (9) F. N. Hines and P. J. Wray : Trans. ASM., 54(1961)、117
- (10) 大森正信、伊藤 操、吉田総仁 : 日本金属学会誌、47(1983) 775
- (11) 堀 茂徳 : 「非鉄材料」、日本金属学会編、(1987)、47
- (12) R. Raj and M. F. Ashby : Met Trans., 2(1971)、1113
- (13) A. Howie and P. R. Swann : Phil. Mag. 6(1961)、1215
- (14) B. K. Mathur : Indian J. Pure Appl. Phy., 19(1981)、277
- (15) Binary Alloy Phase Diagram , T. B. Massalski ed., ASM vol.1 (1988)、103

第三章

純銅の粒界移動キャビテーション

1. 緒言

前章では実用材である銅合金の中間温度脆性を調べ、粒界上でのボイド形成が重要な原因であることを指摘した。このボイド形成の原因である応力集中は中間温度脆性に限らず、クリープ変形⁽¹⁾や超塑性変形⁽²⁾などでも重要な問題であり、粒界に限らず、第二相との界面⁽³⁾や酸化物粒子とマトリクスとの界面⁽⁴⁾などもボイド形成のサイトになりうる。また、変形中の組織変化たとえば粒界移動は動的に応力集中サイトを変化させたりする可能性がある。このように高温脆化は実にさまざまな組織因子の影響を受け、材料によってその現われ方が異なるのである。

銅合金についても合金によって粒界割れの挙動が異なり、第二相粒子を含む場合⁽⁵⁾にも中間温度脆性が生じることが報告されている。中間温度脆性を抑制するにはこのようにさまざまに報告されている現象を統一的に理解する必要がある。そのためにはまず、溶質原子や不純物元素を含まない状態の変形挙動とボイド形成の関係を明らかにしなければならない。

そこで、本章ではこれらの観点から、99.99%程度の純銅を用いて種々の温度で引張試験を行ない、変形中に形成される粒界上のボイドと粒界挙動の関係を変形条件の影響も考慮しながら詳細に調べることを目的とする。

2. 実験方法

2-1 試料

電気銅(99.9%)を黒鉛るつばに装填し、高周波真空溶解炉内で溶解した後、鉄鑄型に鑄造した。鑄造時の真空度は 3×10^{-3} Torrであった。得られたインゴットの表面をシェーパーにて約1mm面削し、分塊した。つぎに、1093Kで熱間圧延を施し、さらに90%の冷間圧延を経て約1mm厚の板を得た。これより、ゲージ長さ24mm および巾4mm

の引張試験片を切り出した。試験片の化学組成を表3-1に示した。再結晶処理は1093Kで1800s行ない、平均結晶粒径を108 μ mに調整した。なお、平均結晶粒径の算出には線分法を用いた。

表3-1 試験片の化学組成 (ppm)

S	O	Fe	Pb	Bi	Sb	As	Ni	Ag	Cu
4	19	175	2.8	0.3	ND	ND	4.1	2.1	bal.

2-2 引張試験

引張試験はインストロン型万能試験機（東洋ボールドウィン社製 UTM1）に赤外線瞬間加熱装置（真空理工社製）を取り付けたシステムにおいて行ない、雰囲気は高純度アルゴンガス（99.999%）に保った。試験温度は室温から973Kまでの種々の温度であり、初期ひずみ速度は 3.5×10^{-3} 、 3.5×10^{-4} および $3.5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ であった。引張試験は所定の温度に達した後5分保持してから行ない、昇温速度は10 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ であった。破断または所定のひずみ量まで変形させた後、30s以内に試験片を取り出し、氷水中に焼き入れて組織観察に供した。ただし、変形中の粒界挙動を観察することが目的である場合は、試験片の温度が473K以下になってから取り出した。これは表面に酸化膜が生成して組織観察の妨げになるのを防ぐためである。この場合の冷却時間は約30分であった。

2-3 組織観察

引張試験後の組織は30%ナイトール（硝酸+メチルアルコール）を用いて電解研磨を施した後に光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡にて観察した。電解研磨の条件は、陰極にステンレスを用い、 -35°C 、直流7Vである。また、変形中に形成されたボイドの大きさは画像処理装置を用いて算出した。

3 実験結果

3-1 純銅の高温変形挙動

図1に純銅の破断伸びの試験温度に対する変化を3種類の初期ひず

み速度の場合について示した。初期ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ の場合、473Kで約24%の伸びを示し、変形温度が上昇すると次第に延性が低下していき中間温度域である673Kから773Kの間で極小値を示した。さらに温度が上昇すると再び延性は回復していき973Kでは473Kとほぼ同じ伸びであった。ひずみ速度が低下すると破断伸びが低下し、中間温度域での延性に谷が深くなった。この延性極小を示す温度はひずみ速度が変化しても変わらなかった。ただし、初期ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ の場合は高温領域における延性の回復量が少なかった。

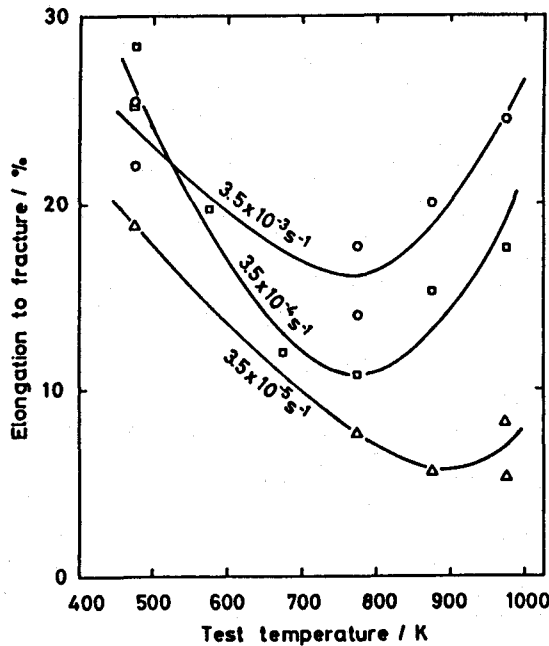


図3-1 純銅の破断伸びの温度依存性

3-2 ボイド形成挙動

写真3-1に各変形条件における光学顕微鏡組織を示した。(a)は773Kで0.7%変形後の組織である。矢印で示した領域には多数の微細なボイドが観察された。この領域は粒界移動により生成されたものと考えられる。本章ではこのような粒界移動を伴う微細なボイドを移動しない粒界上でのボイド形成と区別する意味で粒界移動キャビ

ティと呼ぶことにする。

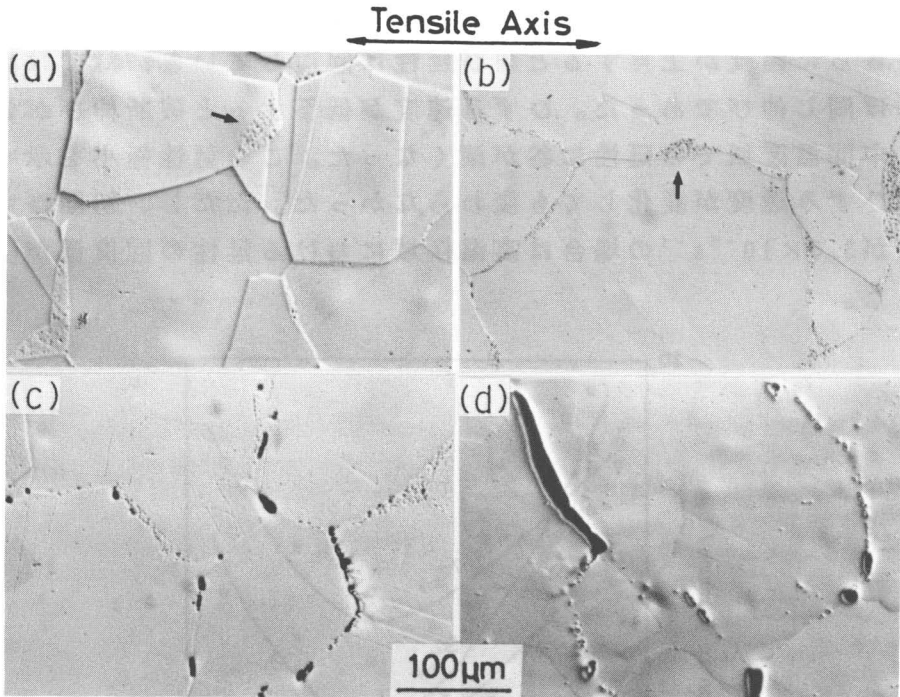


写真3-1 各変形条件における組織

(a) 773K, $\dot{\epsilon} = 3.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, $\epsilon = 0.7\%$

(b) 773K, $\dot{\epsilon} = 3.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, $\epsilon = 4.5\%$

(c) 773K, $\dot{\epsilon} = 3.5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, $\epsilon = 5.1\%$

(d) 973K, $\dot{\epsilon} = 3.5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, $\epsilon = 5.2\%$

(b)および(c)においても同様に粒界移動キャビティが認められたが、ひずみ速度が小さくなると(c)にみられるように粒界三重点や粒界上でのボイド形成さらにはボイドの連結が観察されるようになった。これらのことより変形量の増加やひずみ速度の変化がキャビティの形成量に変化をもたらしていることがわかる。また、粒界移動キャビテーションは全ての粒界で生じてはいなかった。キャビティ形成量も写真3-2にみられるように、粒界による差異が認められた。

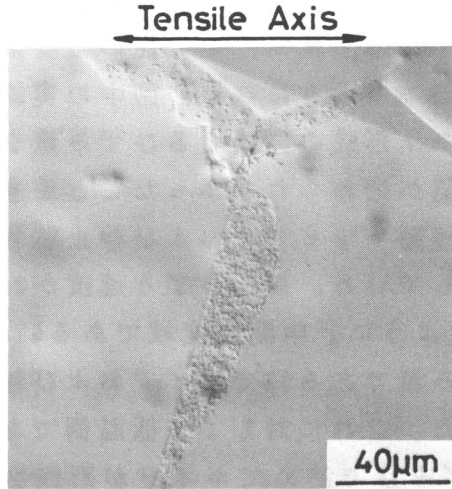


写真3-2 純銅を773Kで10%まで変形させた時の光学顕微鏡組織
粒界移動キャビティの密度が粒界によって異なる。

光学顕微鏡写真を画像処理装置を用いてこのキャビティの大きさの分布を計測した結果をヒストグラムで図3-2に示した。平均直径は約 $0.7\mu\text{m}$ であった。分布形状はほぼ正規分布に近いことがわかる。

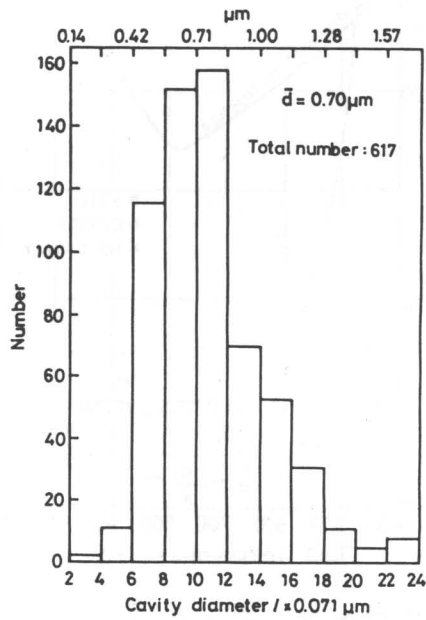


図3-2 粒界移動キャビティの直径の分布

これらの粒界移動キャビティおよび粒界三重点や移動しない粒界上に形成されるボイドの出現条件を延性の温度依存性のグラフに書き込むと図3-3から3-5のようになる。図中の実線は破断伸びを表わし、破線はキャビティ形成の開始するひずみ量を意味する。また、×印は粒界上に欠陥が認められなかったことを意味し、○および●印はそれぞれ粒界移動キャビティおよび静止粒界上でのボイドが認められたことを示している。初期ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ の場合は図3-3にみられたように、中間温度域である673から773Kの温度範囲で最も低いひずみ量である3%でボイドおよび粒界移動キャビティの形成が観察された。これに対して、低温側である573Kで変形させた場合は10%のひずみ量で初めてボイドが形成され、この温度域では粒界の変形能が高くキャビティを形成し難いことを示している。また、高温側である973Kの場合は低温側とは違って、粒界移動キャビティよりもむしろ静止粒界上のボイド形成がより多く観察された。

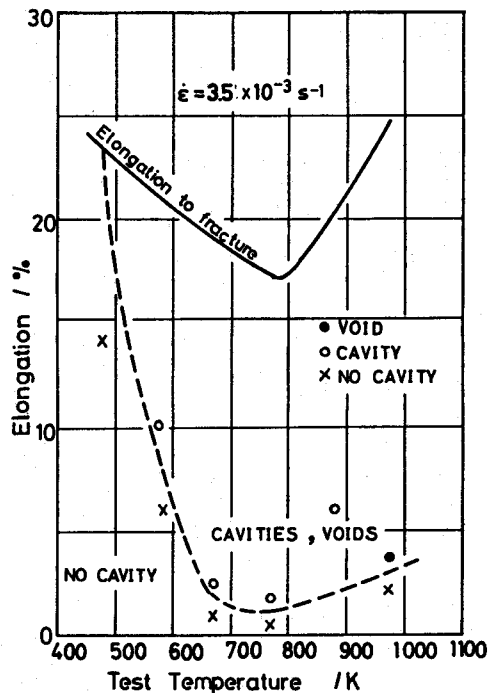


図3-3 粒界移動キャビティおよびボイドの発現条件
($\dot{\epsilon} = 3.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ の場合)

ひずみ速度が小さくなくても中間温度脆性が現われる温度域で粒界移動キャビティの形成が他の温度よりも低い変形量から現われるという傾向は同じであった。ひずみ速度が低下すると破断伸びが減少するので中間温度域におけるボイド形成ならびにキャビティ形成の認められた臨界のひずみ量が減少し、 $3.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の場合では773Kにおいては0.5%ひずみですでに粒界移動キャビティが観察された。さらに低温側の673Kの場合でもひずみ速度の低下に伴うキャビティ形成の最小ひずみ量の減少が顕著にみられた。ひずみ速度の低下により高温側でも三重点などでのボイド形成がより多く観察されるようになった。

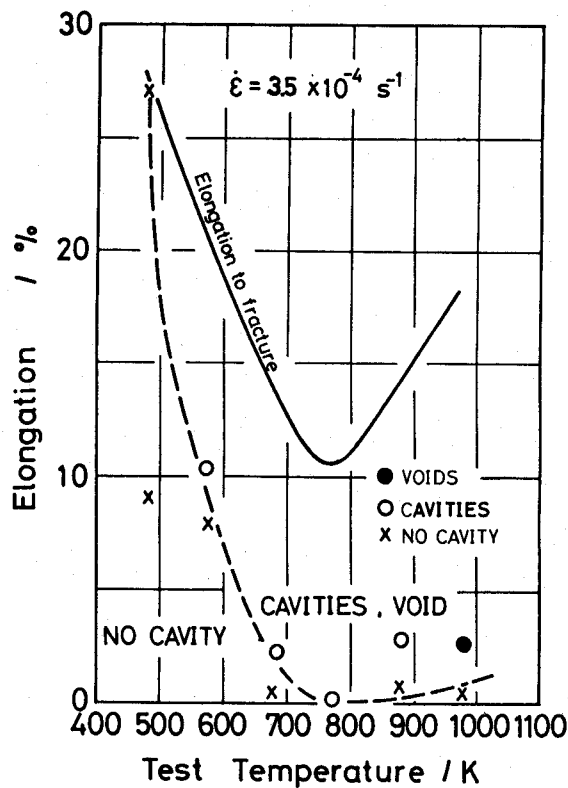


図3-4 粒界移動キャビティおよびボイドの発現条件
($\dot{\epsilon} = 3.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の場合)

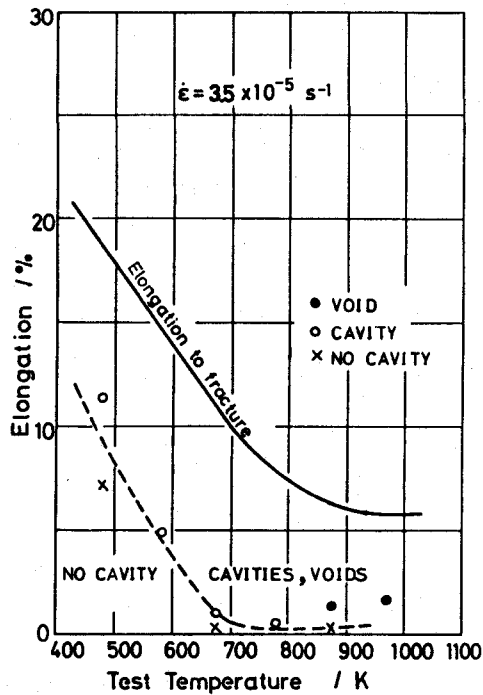


図3-5 粒界移動キャビティおよびボイドの発現条件
 ($\dot{\epsilon} = 3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の場合)

これらの粒界移動キャビティを含む領域の面積率の変化をつぎに示す。図3-6は初期ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で引張温度が673, 773および873Kの場合におけるひずみ量と粒界移動キャビティ面積率との関係を示したものである。各温度とも変形の初期では面積率が急激に増加するがやがて飽和する傾向にあった。延性極小となる773Kでのこの面積率の変化とひずみ速度の関係を図3-7に示した。いずれのひずみ速度においても、図3-6のように飽和値が存在する傾向にあった。また、この飽和値はひずみ速度が $3.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ の場合が最も大きかった。この面積率の変化を変形応力に対して整理したものが図3-8である。この場合も先のひずみ量で整理した場合と同じように、大きな変化を示した後一定の値で飽和した。

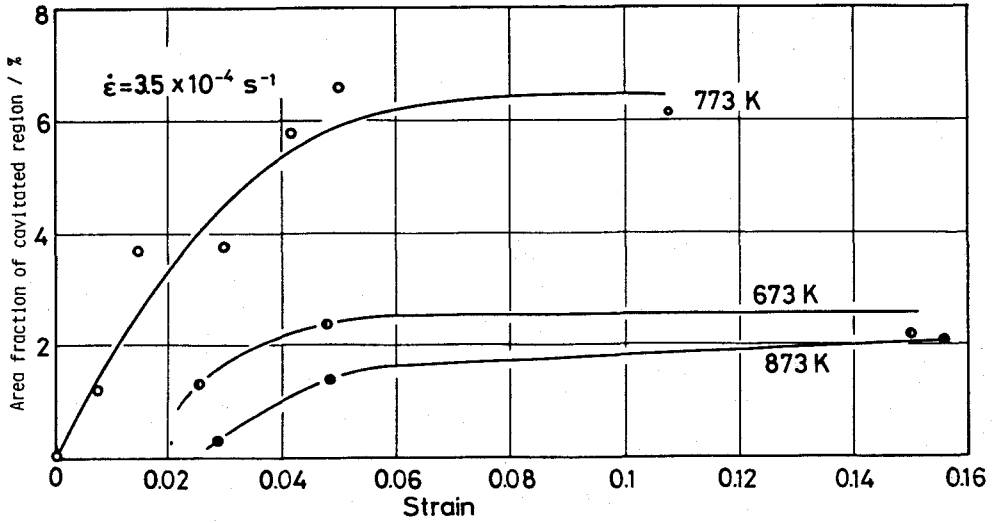


図3-6 粒界移動キャビティ領域の面積率の変化と温度の関係

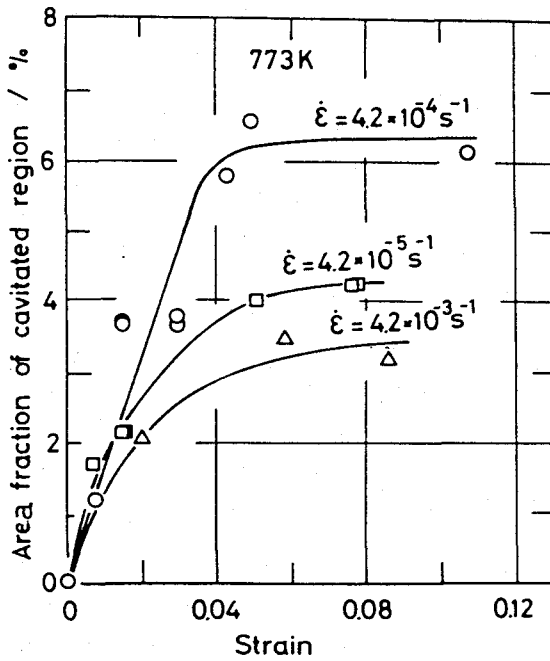


図3-7 粒界移動キャビティ領域の面積率の変化とひずみ速度の関係

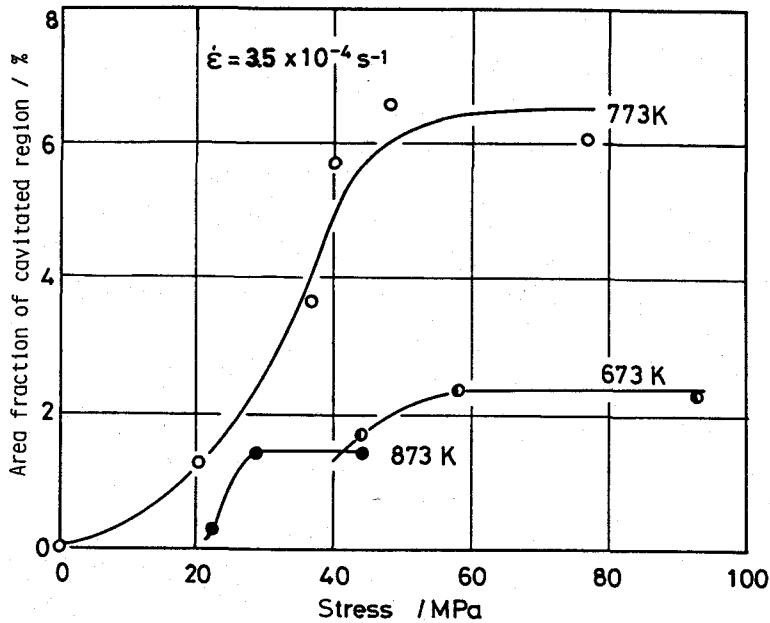


図3-8 粒界移動キャビティ領域の面積率の変化と温度の関係

4. 考察

4-1 純銅の中間温度脆性

前章でも述べたように、銅⁽⁶⁾、銅合金⁽⁷⁾、ニッケル⁽⁸⁾、Al-Mg合金⁽⁹⁾などは中間温度脆性を示すことが知られており、特に銅や銅合金は研究例が多い。大森ら⁽¹⁰⁾は銅の単結晶を室温から973Kまでの種々の温度で引張試験を行なった結果、中間温度脆性を示すような延性低下が観察されなかったことを報告している。このことは銅の中間温度脆性は多結晶材特有の現象すなわち粒界割れが関与した現象であることを示している。

中間温度脆性の主因である粒界ポイド形成は材料および変形条件によってその挙動が変化することが知られている。純銅の場合は、結晶粒径⁽¹¹⁾やひずみ速度⁽¹²⁾さらに引張試験の雰囲気⁽¹³⁾の影響が調べられている。それらの結果によると、結晶粒径が20 μ m以下になると中間温度脆性が現われなくなり、また高ひずみ速度になるほど延性の谷が浅くなる。真空中で引張試験を行なった結果による

と、大気中の場合と大きな違いはなかった。このように中間温度脆性はある特定の組織と変形条件の下で現われる現象であるといえる。ここでは中間温度脆性が顕著に現われる条件下での粒界挙動とボイドあるいはキャビティ形成挙動を中心に考察をすすめる。

4-2 粒界移動キャビティ形成機構

粒界移動キャビテーションの発現条件が中間温度脆性の現われる条件と良い一致をみたことはこの現象が中間温度脆性と類似した素過程を経て生じるものと推察される。高温変形中の粒界におけるボイド形成の原因としては、

(1) 粒界上への粒内のすべり転位の堆積^{(1) (14)}

(2) 粒界すべりによる粒界三重点や

粒界レッジへの応力集中^{(15) (16)}

(3) 粒内の空孔の粒界への拡散⁽¹⁷⁾

などのモデルが提唱されている。

純銅の中間温度脆性は主として(2)の機構によるものと考えられているので⁽¹⁸⁾、粒界移動キャビテーションもこの粒界すべりが関与しているものと考えられる。そこで、変形中の粒界挙動と本現象の関係を調べることにした。変形前に予め試験片表面にダイヤモンドペーストを用いてスクラッチを入れておき、変形後のその変位より粒界すべりおよび粒界移動を観察した。その結果を写真3-3に示した。(a)は773K、初期ひずみ速度 $3.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ で3.9%まで変形させた時の試験片表面の光学顕微鏡組織である。矢印で示した部分に粒界すべりと粒界移動が認められる。粒界すべりを示す変位が断続的であることから粒界移動はある量のひずみが蓄積された後にいっせいに起こり、しばらくは移動しないという過程をとるものと考えられる。このように粒界移動と粒界すべりが交互に起きることが明らかになった。この表面組織の下部組織を(b)に示した。これは電解研磨により表面より約 $10 \mu\text{m}$ 下の組織である。写真(a)で粒界へすべり帯が交叉した部分またはその部分にさらに粒界すべりが重なって生じた部分に対応したところにキャビティの形成が認められる。

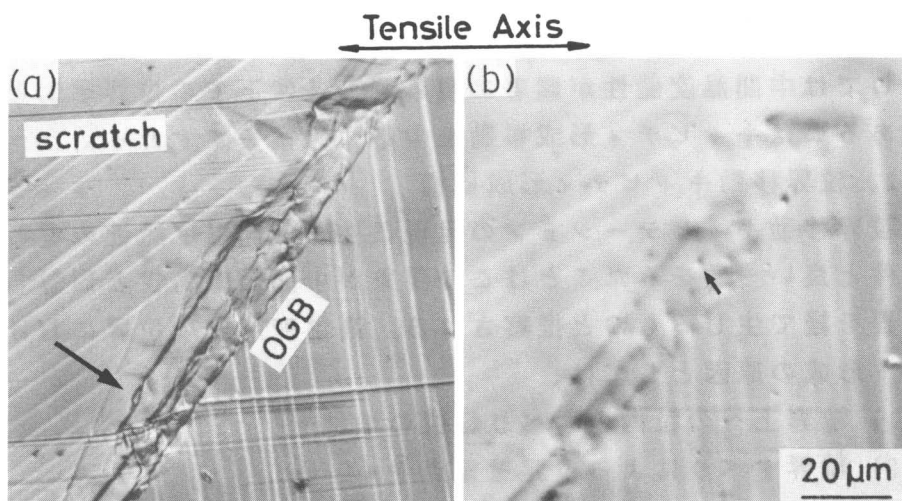


写真3-3 純銅を773Kで10%変形後の試料表面の組織(a)と同じ視野を電解研磨した後の組織(b)

このことより、粒界移動キャビテーションは粒内のすべり転位の粒界への堆積、粒界すべりおよび粒界移動が交互に働いた結果として生じたものであると考えられる。以上のことをまとめて本現象のメカニズムを模式的に示したのが図3-9である。

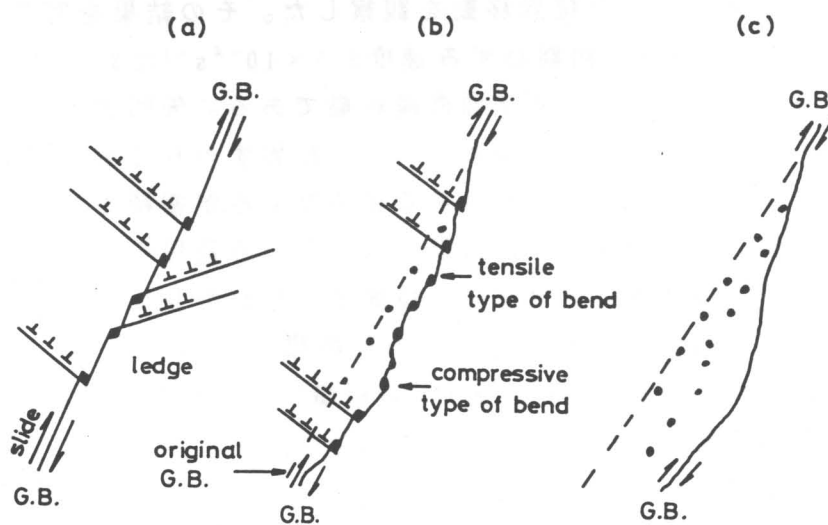


図3-9 粒界移動キャビティ形成の機構

まず、変形の開始とともに粒内のすべり転位が粒界に堆積し、それによる応力により粒界にレッジが形成される。このレッジに対して粒界すべりが与える応力集中がレッジ部での原子の結合力を上回るとキャビティが形成されることになる。また、レッジ以外に、わずかな量の粒界移動によってできた湾曲部 (bend) にも同様な機構でキャビティが形成される。このbendは粒界すべり方向に対する向きによって図中に示したようにtensile typeとcompressive typeに分けられる。つぎに、粒界がこれらのキャビティを残して移動し、また新たなキャビティ形成サイトを提供する。この過程の繰り返しで本現象が生ずるものと考えられる。

4-3 粒界移動キャビティと中間温度脆性

粒界移動キャビテーションは、破壊には至らない微細なキャビティを形成しながら粒界移動で集中した応力を緩和しているので、中間温度脆性に至る破壊の主因子とは考え難い。すなわち、本現象は中間温度脆性をむしろ抑制する効果があると考えられる。

この粒界移動キャビテーションが生じる条件が中間温度脆性の発現条件と一致していた理由をつぎに考察する。粒界移動キャビテーションは粒界上でのキャビティ形成とこれらのキャビティを残して粒界が移動するというプロセスの繰り返しにより起こると考えられた。したがって、粒界上でのキャビティ形成が起こりやすい条件が必要条件として挙げられる。先にも述べたように、中間温度脆性は粒界上でのキャビティあるいはボイド形成が主因である。これより脆化の顕著に現われる条件で粒界移動キャビテーションも起こりやすいことになる。さて、粒界移動キャビテーションのもう一つの素過程である粒界移動は粒界あるいは粒界近傍における原子の拡散過程によるものであるから、変形温度が高くなるほど粒界移動は活発になる。写真3-4に各温度で初期ひずみ速度 $3.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の下で4%引張り変形した時の試料表面の組織を示した。

473Kでは粒界すべりも粒界移動も観察されないが変形温度が上昇すると写真3-4(b)および(c)にみられるように粒界すべりや粒界移動が起こり易くなり、973Kでは矢印で示されたように大きな粒界移動がみられた。

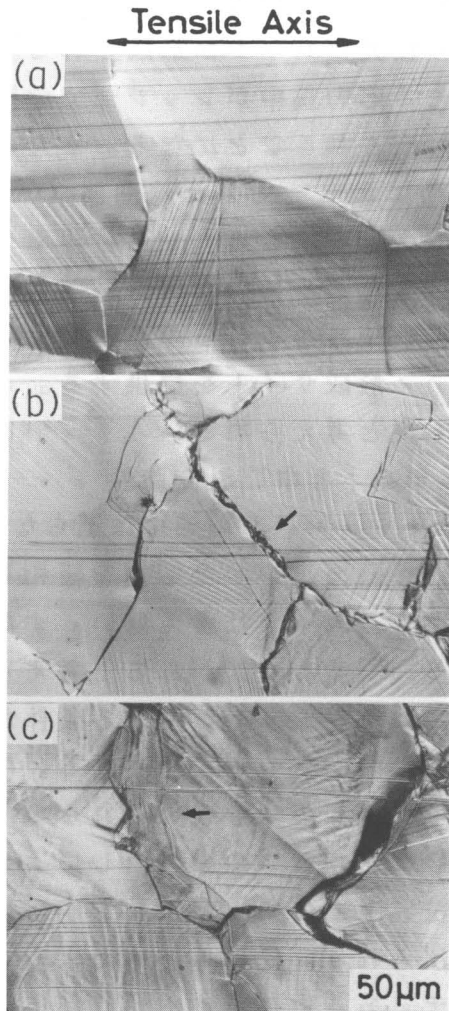


写真3-4 各変形温度における粒界挙動
(a) : 473K, (b) : 673K, (c) : 973K

このことから高温になるほど粒界移動キャビテーションが生じ易いと考えられる。しかしながら、本実験結果では延性の谷となる673~773Kで最も多くの粒界移動キャビテーションが観察された。粒界移動速度の増加により粒界に集中した応力を緩和あるいは除去することが容易になる。このことは最初に挙げた粒界上でのキャビティ形成を抑制する効果がより大きくなることを意味する。すなわち、変形温度の上昇は粒界すべりを容易にして粒界への応力集中量

を増す反面、粒界移動による応力緩和機構を活性化することにもなる。これらの相反する機構の変形条件に対する応答の差が粒界ボイド形成あるいは粒界移動キャビテーションとして現われたものと理解できる。

さて、ボイド形成に二種類の形態があることを観察したが、いずれの機構が働くかは粒界の易動度に依存すると考えられる。粒界の易動度は温度⁽¹⁹⁾、溶質原子や微量不純物元素の偏析⁽²⁰⁾、粒界構造または粒界性格⁽²¹⁾などと深くかかわっていることが知られている。本研究で用いた純銅の主な不純物は表3-1に示したように、低融点金属である錫などは少なく、鉄が多くまた微量であるが硫黄も含まれている。粒界にこれらの元素が偏析あるいは銅の化合物を生成すると粒界移動の障害物になる。この粒界偏析は結晶粒界の性格とも関係していることはすでに多くの研究例⁽²²⁾がある。それらの結果によると粒界上の原子配列の規則性が高いほど偏析量は少ない。また、不純物を含まない場合の粒界の易動度は粒界性格に依存することもPb-Sn合金⁽²¹⁾などで調べられており、規則性の高い粒界が移動速度が大きい。実際の材料中にはいろいろな構造を有する粒界が含まれているので、高温変形中におこる粒界移動は当然これら粒界性格の影響を受け、さらに粒界偏析による影響度も異なる。同じ変形条件下で二つのボイド形成機構が存在したのは変形中の粒界挙動が粒界によって異なることに起因すると考えられる。

粒界ボイド形成に影響する粒界割れは、低融点金属の粒界上での融解による液体金属脆性⁽²³⁾や粒界の強度すなわち粒界における原子の結合力の変化も考察しなければならない。本実験では低融点金属である錫は表3-1に示したように非常に少ないし、中間温度脆性はこれらの元素の融点よりも高い温度で生ずるので液体金属が粒界をフィルム状に覆って粒界割れを引き起こす可能性は少ないと考えている。鉄あるいは硫黄などが粒界に偏析して粒界の強度すなわち粒界における原子の結合力を弱めることについても偏析量と偏析したことによる粒界強度の変化がやはり粒界性格の影響を受けるので粒界ボイド形成が粒界によって異なる可能性は否定できない。この点については第五章で述べる。

粒界移動キャビティを含む領域の面積率は図3-6に示したように、変形の初期では大きく増加し、やがて飽和した。粒界が移動するとそれに伴って粒界面積が増加し、その結果として粒界エネルギーが増す。したがって、曲率が増加すると粒界の移動していく方向とは逆の方向への移動の駆動力が増加すると考えられる。このことより、ある曲率以上になると正逆両方向の移動に対する駆動力が足りなくてそれ以上の粒界移動は起こり難くなり、粒界移動キャビテーションがそれ以上進行しなくなる。

移動を停止した粒界では粒界すべりやすべり転位の堆積による応力集中機構は依然として働いているのでボイド形成は続くものと考えられる。したがって、このような粒界ではそれまでの微細なキャビティに代わってより大きなボイドの形成に至る。また、これらのボイドのまわりではキャビティ密度が少なかったことは、粒界上のボイドへ空孔がキャビティより拡散していったことを示唆する。このことより、移動を停止した粒界あるいは移動速度の遅い粒界では、移動しない粒界よりも大きなボイドを形成する可能性がある。

大森ら⁽¹²⁾はひずみ速度が低下すると粒界の変形能が粒内のそれに対して相対的に小さくなるために粒界破壊がおき易くなり、中間温度脆性が顕著になると考えた。本研究でも図3-1に示したように、ひずみ速度の低下は延性の谷を深くした。また、粒界移動キャビティの形成量も $3.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ よりも $3.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ で変形したほうが多かった。このことは、粒界ボイド形成と粒界移動キャビテーションが、粒界すべりや粒内の転位の粒界への堆積による応力集中が主な原因であるという点においてその形成メカニズムが類似していることから理解される。しかしながら、さらにひずみ速度が小さくなり、 $3.5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ になると高温側での延性の回復が鈍り、また粒界移動キャビティ形成よりも静止粒界でのボイド形成が目立った。このことは変形応力が低下するために粒界移動の駆動力が減少することが原因であると考えられるが、ひずみ速度が小さくなりすぎるとクリープ変形に近い状態になり高ひずみ速度側では問題にならなかった空孔の拡散の寄与が大きくなってくる可能性もある。

第二章にみられた実用合金の高温脆化は本章でみられた純銅の粒

界破壊挙動に対してNiやAlが影響をおよぼした結果である。溶質原子の変形中の粒界挙動に対する効果については第四章で詳細に検討する。

5. 結言

純銅を室温から973Kまでの種々の温度で引張試験を行ない、変形の進行にともなう組織変化を観察した結果以下のことが明らかになった。

(1)純銅は673~773Kに延性の極小値を持ち、この延性極小を示す温度はひずみ速度が変化しても変わらなかった。中間温度脆性は変形中に粒界にボイドが形成され、それらの成長および合体による粒界破壊が主たる原因である。

(2)中間温度脆性を示す温度域で変形させた試験片には静止した粒界上でのボイド形成の他に、粒界が移動した領域で多数の微細なキャビティが観察された。このキャビティの大きさは0.7 μ m程度であった。

(3)粒界移動キャビティの存在する領域は変形の進行とともに面積率が増大し、やがて飽和した。この飽和値は脆化温度でもっとも大きく、また同一温度で比較するとひずみ速度が小さくなるほど増加する傾向にあった。

(4)粒界移動キャビティは粒界すべりと粒内のすべり転位の粒界への堆積により粒界上に形成されたキャビティを残しながら粒界が移動していくことにより形成される。

6. 参考文献

- (1) P.W.Davis and R.Dutton : Acta Metall., 14(1966), 1138
- (2) 山崎秀樹 : 大阪大学修士論文(1986)
- (3) T.Chandra, J.J.Jonas and D.M.R.Taplin : J. Materi. Sci. 13(1978), 2380
- (4) R.Raj : Acta Metall., 26(1978), 995
- (5) 尾中 普、加藤雅治、田中良平 : 日本金属学会誌, 50(1986), 141

- (6) 和泉 修 : 日本金属学会報, 18(1979), 15
- (7) C. C. Koch and A. R. Troiano : Trans. ASM, 57(1964), 519
- (8) 大森正信、伊藤 藻、吉田総仁 : 日本金属学会誌,
47(1983), 775
- (9) 大塚正久、堀内 良 : 日本金属学会誌, 48(1984), 688
- (10) 大森正信、若狭邦男 : 日本金属学会誌, 37(1973), 1195
- (11) 井形直弘、佐東信司、森本立男、小倉忠利 : 伸銅技術研究会
誌, 17(1978), 156
- (12) 大森正信、吉永芳豊、間庭秀世 : 日本金属学会誌
34(1970), 791
- (13) 大森正信、榊原安英、金子謙治、吉永芳豊 : 日本金属学会誌
40(1976), 802
- (14) 山懸 裕 : 東北大学学位論文, (1978)
- (15) R. D. Gifkins : Acta Metall., 4(1956), 98
- (16) J. N. Greenwood, D. R. Miller and J. W. Suiter : Acta Metall.
2(1954), 250
- (17) Y. Ishida and D. Mclean : Metal Sci. J., 1(1967), 171
- (18) 菅野幹宏、伊藤吾郎 : 日本金属学会報, 27(1988), 532
- (19) L. S. Shivindlerman and B. B. Straumel : Acta Metall.,
32(1985), 1735
- (20) C. J. Simpson, W. C. Winegard and K. T. Aust : "Grain
Boundary Structure and Properties", G. A. Chadwick ed.,
Academic press, (1986), 450
- (21) K. T. Aust and J. W. Rutter : Trans. AIME 224(1962), 111
- (22) R. W. Balluffi : "Interfacial Segregation",
W. C. Johnson ed. ASM(1979), 193
- (23) M. G. Nicholas and C. F. Old : J. Materi. Sci., 14(1979), 1

第四章

銅の中間温度脆性の抑制

1. 緒言

前章までで銅および銅合金の中間温度脆性を変形中の粒界挙動と粒界ポイド形成の関係に着目しながら調べた。それらの結果から、中間温度脆性は粒界すべりあるいは粒界へのすべり転位の堆積による応力集中に起因したポイド形成が主因であると考えられた。

したがって、本現象を抑制するにはこの粒界ポイド形成が起こりにくい状態にすればよい。粒界に作用する応力集中を低減するには、粒界すべりおよび粒内のすべり転位の粒界への局所的な堆積をできるだけなくすような組織制御が望まれる。材料の変形は結晶粒が微細になるほどより均一になるので、粒径を小さくすることで本現象を軽減することが期待され、実際に粒径が $20\mu\text{m}$ 以下になると脆化を示さなかったという報告がある⁽¹⁾。

組織を微細にする方法以外に、合金元素の添加が考えられる。一般に、粒界すべりは溶質原子によって抑制され、銅合金においても亜鉛添加が有効であることが知られている⁽²⁾。しかしながら、亜鉛添加の効果についてはその原因や最も添加効果の高い組織および変形条件については明らかにされていない。

また、粒界に応力が集中してもそれをすぐに緩和できればポイド形成は抑制されるであろう。したがって、粒界の易動度を高めるような処理による本現象の抑制も可能であるが、この観点からの研究は行なわれていない。

本章では、上述の観点から亜鉛含有量が約10mass%までの各種銅亜鉛合金について、結晶粒度およびひずみ速度を変化させて引張試験を行ない、ポイド形成機構を結晶粒界の挙動との関連において詳細に調べることにより銅の中間温度脆性を理解し、本現象の抑制法に対する指針を得ることを目的とする。

2. 実験方法

電解銅(99.9%)および亜鉛を用いて純銅は高周波真空溶解炉内で、各種銅亜鉛合金はArガス雰囲気内で溶製した。1093Kでの熱間圧延および冷間圧延(圧下率90%)を施して約1mm厚の板材とした後、平行部24mm、幅4mmの引張試験片を切出した。各試料の化学組成を表4-1に示す。

表4-1 試料の化学組成(mass%, ppm)

specimen	Zn	S	O	Fe	Pb	Sn	Bi	Sb	As	Ni	Ag	Cu
pure Cu(A)	-	0.5	-	10	ND	ND	ND	ND	1	1	1	bal.
pure Cu(B)	1	2	6	3	1	1	-	-	-	3	8	bal.
pure Cu(C)	-	4	19	175	2.8	-	0.3	ND	ND	4.1	2.1	bal.
Cu-0.5%Zn	0.5(%)	10	-	7	1	1	1	-	0.1	2	6	bal.
Cu-1.2%Zn	1.2(%)	10	-	4	1	1	1	-	0.3	3	6	bal.
Cu-3.3%Zn	3.3(%)	10	-	6	2	3	1	-	0.2	5	7	bal.
Cu-9.7%Zn	9.7(%)	10	-	20	10	-	10	10	-	-	-	bal.

1093Kで種々の時間焼鈍を施し平均結晶粒径を25, 50, 100および200 μm に調製した。引張試験は赤外線瞬間加熱炉を取付たテンシロン試験機(Tensilon UTM-500)にて超高純度Arガス気流中で行った。破断あるいは変形を中断した試料をエメリー紙で研磨後、30%ナイトール液中での電解研磨を経て組織観察に供した。また、粒界すべりおよび粒界移動は粒子直径が2.5 μm のダイヤモンドペーストで試料表面に入れたスクラッチの変位より観察した。組織観察は主として光学顕微鏡を用いた。

3. 実験結果

図4-1は平均結晶粒径(d)50 μm を有する純銅および種々の銅亜鉛合金の初期ひずみ速度 $3.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ における破断伸びの温度依存性を示したものである。亜鉛添加量が1.2%までは破断伸びは上昇し、かつ延性の谷は浅くなっていき、1.2%添加材で最も浅くなり、室温の破断伸びと延性極小値との差は2%となり、純銅の場合の6.5%に比べて小さい。ところが、更に亜鉛の添加量を増やしていくと逆に脆

化が顕著になり、673KでCu-9.7%Zn合金は純銅よりも低い伸び値20%をとった。亜鉛添加による上述の挙動は大森らの報告⁽²⁾と一致している。

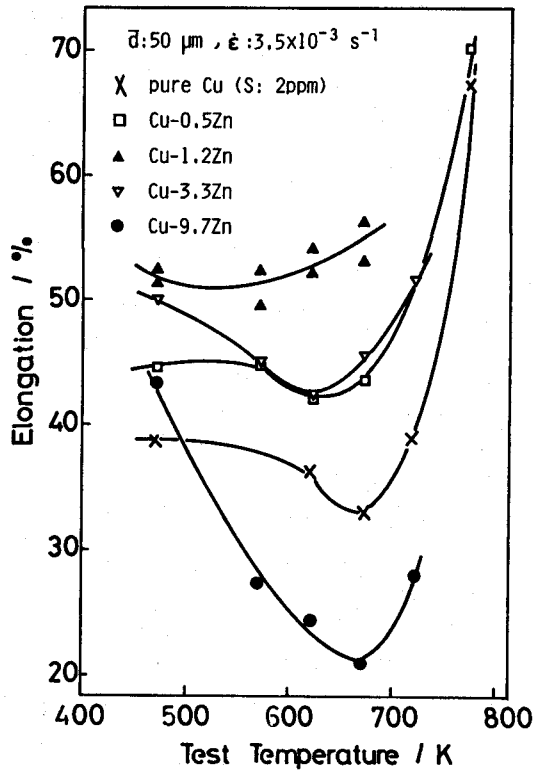


図4-1 純銅および各種銅亜鉛合金の延性の温度依存性

各変形温度で破断した試料の破断部近傍の表面を研磨して光学顕微鏡観察を行なったところ、写真4-1に示すように、473Kでは亜鉛添加量に関係なく、結晶粒は引張り方向に伸長し、ポイドは観察されなかった。中間温度域である673Kでは、いずれの試料にも粒界上にポイドが観察されたが、Cu-1.2%Zn合金のポイド量が最も少なく、Cu-9.7%Zn合金でのポイド形成が最も顕著であり、この合金ではポイドが合体して大きなクラックとなっている所もあった。さらに高温の773Kになると、純銅およびCu-1.2%Zn合金は共に延性破面を呈し、粒界上のポイドは存在しているものの673Kの場合よりも少なかった。ところが、Cu-9.7%Zn合金は673Kの場合よりもポイド量は少な

いが依然としてクラックが存在した。

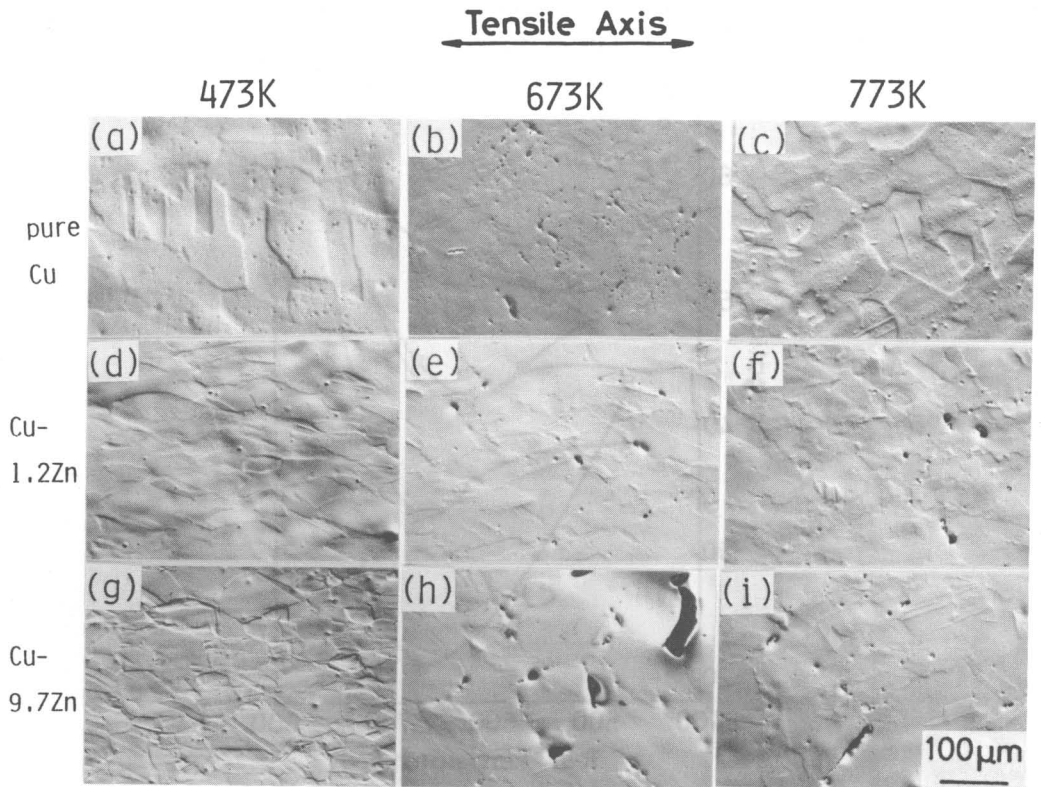


写真4-1 純銅、Cu-1.2Zn、Cu-9.7Zn合金の473, 673, 773Kにおける破断試料の組織。初期ひずみ速度は $3.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 、平均結晶粒径は $50 \mu\text{m}$

(a), (b), (c) : pure Cu

(d), (e), (f) : Cu-1.2Zn

(g), (h), (i) : Cu-9.7Zn

次にこれらのボイド形成の主因として考えている粒界すべり、粒内のすべり挙動を粒界移動にも注意しながら観察した結果を述べる。

写真4-2は純銅、Cu-1.2%ZnおよびCu-9.7%Zn合金について、473K、673Kでの粒界挙動を示したものである。平均結晶粒径は約 $50\mu\text{m}$ で、初期ひずみ速度は $3.5 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ である。

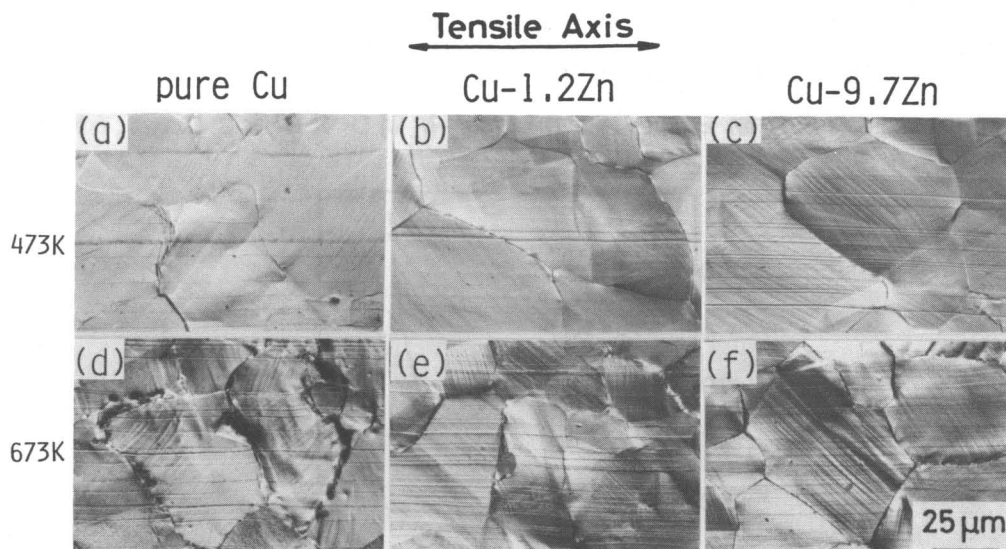


写真4-2 純銅、Cu-1.2Zn、Cu-9.7Zn合金の473および673Kにおける変形中の粒界挙動

初期ひずみ速度は $3.5 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ 、平均結晶粒径は $50\mu\text{m}$

(a), (d) : 純銅, (b), (e) : Cu-1.2Zn合金

(c), (d) : Cu-9.7Zn合金

473Kではいずれの試料にも粒界すべりは見られない。純銅ではわずかに粒界移動が観察された。673Kになると純銅では粒界すべりが頻繁に観察され、粒界移動も多い。これに対して、亜鉛を添加するとCu-1.2%Zn合金ではほとんど粒界すべりは観察されなかったが粒界移動はわずかに観察された。Cu-9.7%Znはほとんど粒界すべりおよび粒界移動を起こさなかった。次に、粒内のすべり挙動であるが、

Cu-9.7%Zn合金では粗大なすべり帯が純銅の場合に比べて粗くまた鋭く見え、平面すべりが助長されていることを示している。したがって、この合金ではすべり帯による粒界上への局所的な応力集中が大きいと考えられる。

これまでは平均結晶粒径およびひずみ速度を固定して現象を解析してきたが、中間温度脆性は両者の影響も受けることが知られている⁽¹⁾⁽²⁾。そこで、延性改善が最も顕著であったCu-1.2%Zn合金について本現象に対する粒径の影響を調べた結果を次に述べる。

Cu-1.2%Zn合金について、粒径(d)を25, 50, 100 μm と変化させた場合の延性消失挙動を図4-2に示した。初期ひずみ速度は、 $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ である。

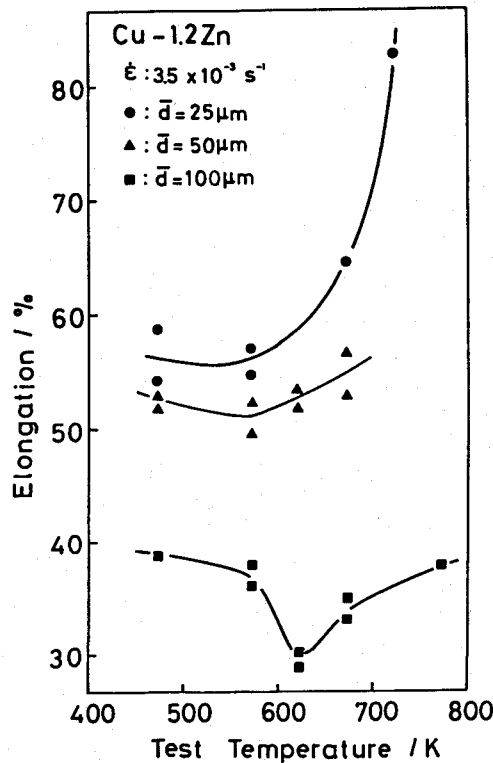


図4-2 Cu-1.2%Zn合金の中間温度脆性と結晶粒径の関係

粒径が増大するにつれて延性の谷は深くなっていった。延性が極小となる温度域は粒径が変化しても本実験範囲内では一定であった。脆化の顕著な温度である673Kで破断した試料についてボイド形成状

況を観察した結果を写真4-3に示した。粒径が大きくなると粒界上のポイド量は増加し、かつポイドの合体も見られるようになった。

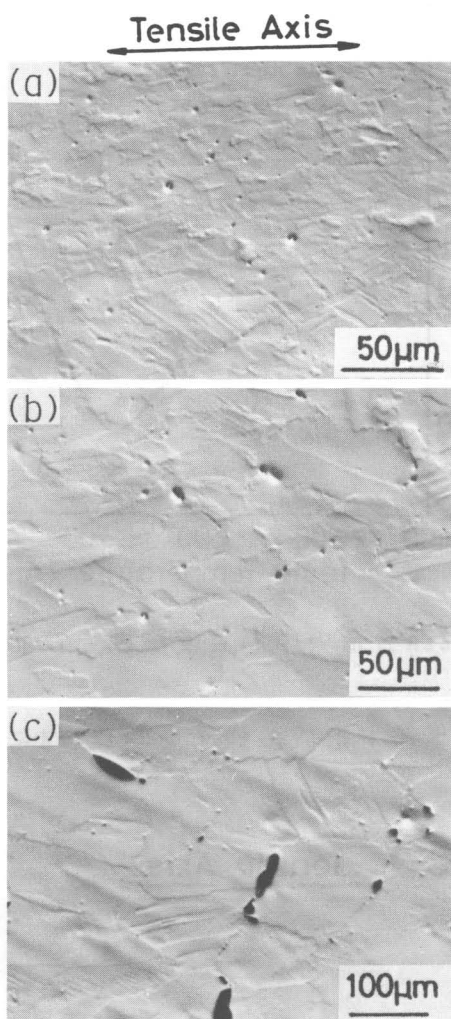


写真4-3 Cu-1.2Zn合金の673Kにおける破断試料の組織と結晶粒径の関係 (a) : 25 μ m, (b) : 50 μ m, (c) : 100 μ m

ひずみ速度の中間温度脆性に対する影響を調べた結果を図4-3に示す。平均結晶粒径は50 μ mである。ε = 3.5 × 10⁻³ s⁻¹では脆化を示さないのに対して、ε = 3.5 × 10⁻⁴ s⁻¹の場合は脆化温度での破断伸びは55%であったものが40%まで減少し、破断面は粒界脆性破面を呈

した。また、ひずみ速度が遅くなると延性極小を示す温度は約100K上昇した。

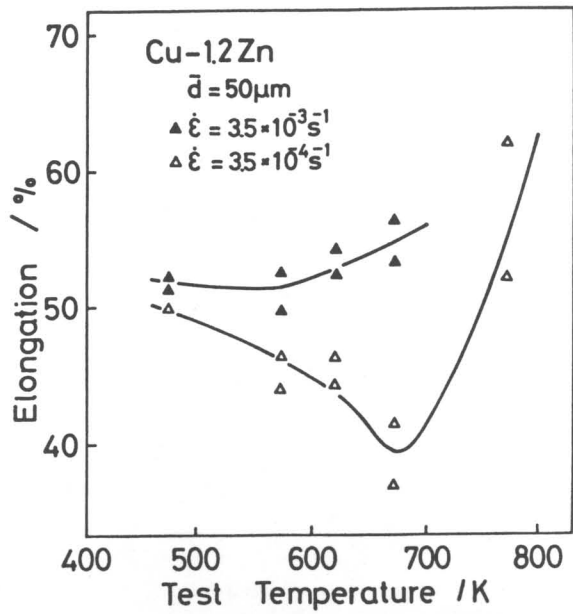


図4-3 Cu-1.2Zn合金の中間温度脆性とひずみ速度の関係

このときの粒界ポイド形成の様子を写真4-4に示す。写真4-1と比

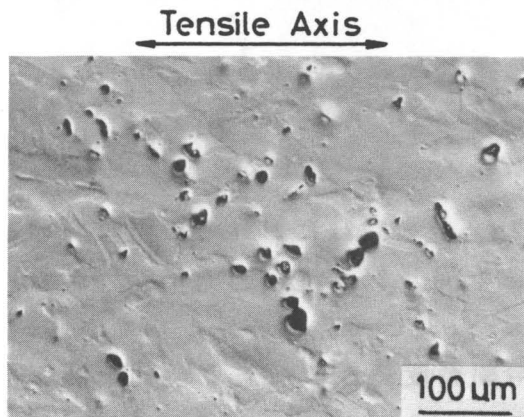


写真4-4 673Kで破断したCu-1.2Zn合金の破断部近傍の組織
 $\dot{\epsilon} = 3.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$

較すると、ひずみ速度の低下は明らかにポイド形成を活発にしていることがわかる。

最後に、応力緩和機構としての粒界移動に着目して行なった実験結果を述べる。図4-4は0.5, 2および4mass ppmの硫黄を不純物として含む純銅の破断伸びの温度依存性を、平均結晶粒径が約100および200 μm の場合について示したものである。

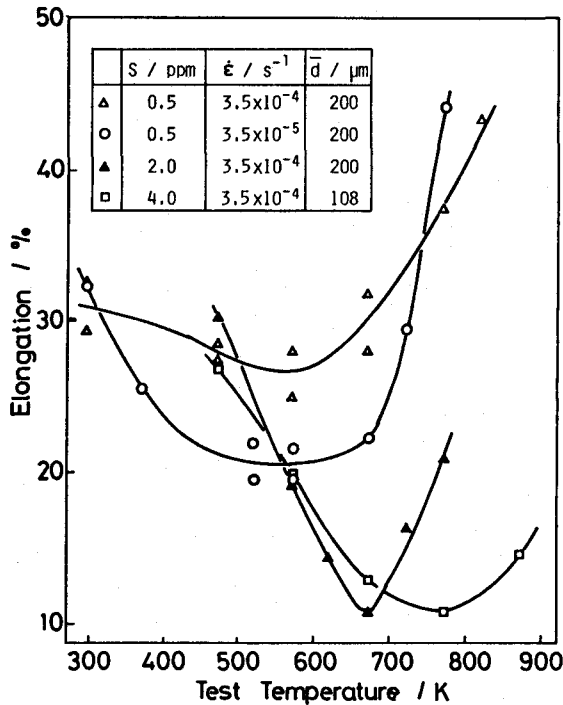


図4-4 純銅の延性の温度依存性と硫黄含有量の関係

硫黄含有量が4 mass ppmで粒径が100 μm の場合では約700K付近で最も脆化して、破断伸びは約10%であったのに対して、硫黄含有量が少なくなると延性の谷は浅くかつ広くなり、0.5mass ppmになるとほとんど脆化を示さなくなり、延性破面を呈するようになった。このときの不純物の総量は10mass ppm以下であった。このことは鈴木ら⁽³⁾の結果と一致している。延性の谷は銅の純化により約100Kほど低温側へ移行した。図4-5に上記の純銅およびCu-0.5%Zn, -1.2%Znおよび-9.7%Zn合金の673Kにおける応力-ひずみ曲線を示す。

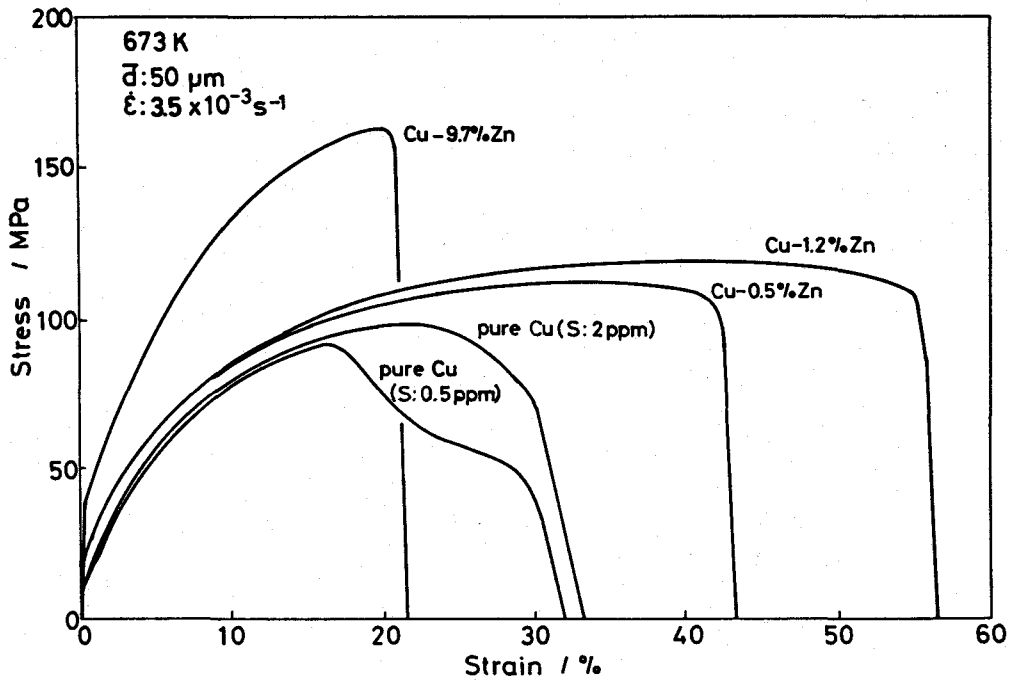


図4-5 純銅および各種銅合金の673Kにおける応力ひずみ曲線

亜鉛を添加すると1.2%までは均一伸びが増加しているが、9.7%では逆に少ない値をとる。この均一伸びの変化は先に考察したボイド形成を反映していると考えられる。次に注目すべき点は硫黄含有量が減少すると曲線が波打つようになることである。これは動的再結晶を起こしていることを示している。

4. 考察

4.1 亜鉛添加による応力集中の抑制

図4-1にみられたように1.2%の亜鉛添加は中間温度脆性を著しく軽減した。この原因は写真4-2に示されたように変形中の粒界すべりを抑制したことにある。粒界すべりは、粒界近傍での格子転位の上昇運動⁽⁴⁾あるいは粒界転位のすべり⁽⁵⁾により生じると考えられている。溶質原子はこれらの転位運動の障害となる⁽⁶⁾ので、亜鉛

の添加により粒界すべりが抑制されたと考えるのは妥当である。さらに、粒界移動についても溶質原子により抑制されることが種々報告されている。⁽⁷⁾すなわち亜鉛添加は応力集中の原因となる粒界すべりの抑制と同時に粒界移動も起こりにくくする効果がある。しかしながら、この二つの粒界挙動が異なる亜鉛添加量依存性を有するためにある特定の亜鉛量のときに粒界すべりは少なくなっているが粒界移動は生じており応力緩和が働いているという状態になることが考えられ、その特定の亜鉛添加量が銅の場合は約1%であると理解される。

一方、Thornton⁽⁸⁾の報告によると、銅に亜鉛を添加していった時の積層欠陥エネルギーの変化は約4 mass%の添加量までは急減し、それ以後は純銅の場合の約1/10でほぼ一定となる。積層欠陥エネルギーの低下はすべり転位の交叉すべりを困難にする。したがって、亜鉛を多く添加するとすべり帯が発達して変形はより不均一になり、粒界への局所的な応力集中は増加する。

亜鉛添加は、このような転位運動の抑制と積層欠陥エネルギーの低下による平面すべりの助長という二つの効果を通して、粒界への不均一な応力集中に影響をおよぼしていると考えられる。ただし、粒界の結合力に対する温度および添加元素の影響に関しては本実験では明らかにされていない。また、第5章で述べる粒界の構造との関係も考慮に入れなければならないが、破壊は試料中で最も弱い部分で発生、進行するものであるから、このような弱い場所でのボイド形成機構については今まで述べてきた議論が成立し、中間温度脆性の抑制には不均一な応力集中の軽減が重要な課題となる。

粒内のすべり転位の粒界上への堆積により生ずる応力場は粒径の $1/2$ 乗に比例するという弾性論による計算結果がStroh⁽⁹⁾により与えられている。このことから、粒径が大きくなるほど粒界上のボイド形成は容易になると考えられる。また、試料全体の変形の一部が粒界すべりにより賄われると考えると、断面あたりの粒界数が多いほどそれだけ個々の粒界が負担すべきすべり量が少なくてすむことにもなる。このことは粒界すべりによる応力集中量が小さいことを意味する。更に、これに関連して、一つの結晶粒が変形するときの

周辺の結晶粒からの拘束力は、板厚に対して粒径が大きくなると小さくなるという板厚効果⁽¹⁰⁾も考慮すると、粒径増大は結晶粒自身の変形を容易にしその結果として三重点などでの応力集中を促進したとも考えられる。粒径効果はこれらの様々な因子が働いて現われたものと考えられる。大森らは⁽¹¹⁾ひずみ速度の低下により粒界の変形能が粒内のそれに比べて相対的に減少すると考えた。本研究では写真4-5に示すように粒界すべりを起こす粒界が多数観察されたことから、粒界すべりによる応力集中の増加が原因であるとも考えられる。

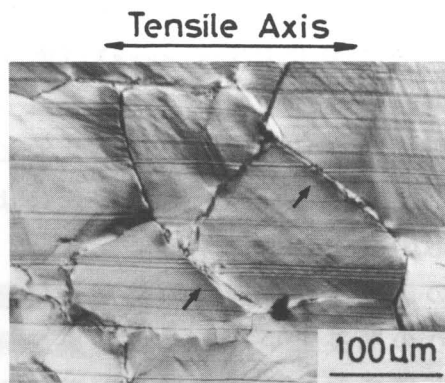


写真4-5 Cu-1.2Zn合金を673Kで10%変形した時の試料表面
初期ひずみ速度は $4.2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$

このように亜鉛の添加による中間温度脆性の抑制には約1%程度の添加量が最適であるが、この場合でも平均結晶粒径が大きくなるかあるいはひずみ速度が小さくなると亜鉛添加の効果は弱められることが明らかになった。

4.2 応力緩和機構

図4-4に示したように、銅中の微量不純物である硫黄の濃度を0.5 ppmまで減少させると中間温度脆性が顕著に抑制された。鈴木ら⁽³⁾は銅の中間温度脆性は銅本来の現象ではなく、銅中の不純物の粒界偏析または粒界での銅の硫化物の形成が粒界移動を抑制するために生ずる現象であると考えた。動的再結晶の直接的な証拠となる組織観察結果は得られなかったが、図4-5に示したように応力ひずみ曲

線上で動的再結晶を示唆する波打ちが生じたことから、脱硫によって粒界移動が活発になり、その結果として応力緩和機構が働き易くなっていると考えられる。したがって、銅の純化による中間温度脆性の改善は粒界移動が促進されたことによると考えられる。また、鈴木らは亜鉛添加は粒界に偏析した硫黄をZnSという形で除去するために粒界移動を妨げなくなると考えているが⁽³⁾粒界粒内どちらにもこの亜鉛の硫化物を確認した実験結果を与えておらず、本研究でも確認されなかった。応力ひずみ曲線の形状が図4-5に示したように亜鉛添加の場合は均一伸びが増大することによる延性改善であったのに対して脱硫した場合はより小さなひずみ量から動的再結晶が現われて伸びが増加した。この結果は、脱硫による延性改善は亜鉛添加のそれとは機構が異なることを示唆するものである。

さて、純銅中の硫黄含有量を低下させた場合にも図4-4にみられるように、銅亜鉛合金の場合と同様ひずみ速度が $4.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ になると再び脆化を起こした。これについては、前節で考察したような粒界すべりによる応力集中量の増加が純化による応力緩和量を上回ったことが原因だと考えている。したがって、銅中の不純物を減らすことによる効果も先の場合と同じくひずみ速度の影響を受けることが明らかになった。すなわち、銅の中間温度脆性は微量不純物の影響によるものではなく本質的に銅固有の現象であると考えられる。

銅の粒界割れは主として、粒界すべりおよび粒内の転位の堆積による粒界への応力集中と粒界移動による応力緩和との二つの機構の競合の結果を反映したものであると考えられる。したがって、中間温度脆性はこれら両者のバランスを変化させてやれば様々に変化することが予想され、粒界割れを抑制し、中間温度脆性を軽減する方策を見出せる可能性がある。図4-6に延性に対する応力集中機構と応力緩和機構の寄与温度依存性を模式的に示した。(a)のE-は本来得られる伸びから応力集中により減少する量を減じた残りを意味し、変形温度が上昇して粒界すべりなどで粒界にボイドを形成するようになると図のようにE-の項は減少していく。次に、E+は応力緩和によって伸びを回復させることにより得られる延性増大の項であり、これは変形温度が高くなると増加していく。延性の谷はこの二つの

項の和として与えられると考える。この状態に対して、(b)のように応力集中機構の寄与が相対的に大きくなると延性は低下し、(c)のように応力集中機構の寄与が大きくなれば延性低下は少なくなると考えられる。E₋およびE₊の変化のしかたによっては延性の谷が移動することも考えられ、Al-Mg合金がこの場合にあたる。亜鉛添加量が多くなり溶質原子が粒界移動を妨げる場合または不純物元素が粒界に偏析して粒界の易動度を低下させた場合はこの(a)の場合に当てはまると考えられる。これに対して、結晶粒微細化や純銅に亜鉛を約1%添加して粒界すべりをおさえた場合あるいは銅中の不純物を除いて粒界の易動度を増大させた場合は(b)に対応している。

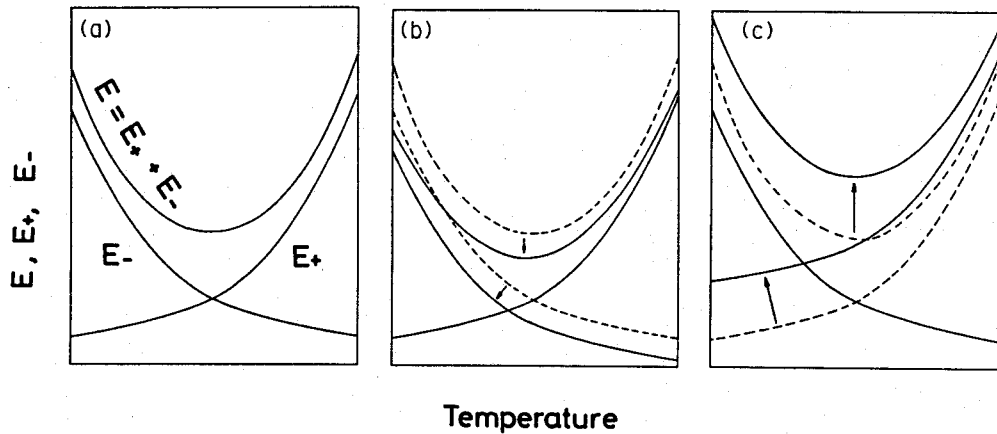


図4-6 応力集中機構と応力緩和機構の延性への寄与の温度依存性と延性の関係の模式図。

また、延性極小になる温度もこの二つの機構のバランスによって決定されるものと考えられ、銅および銅合金ではひずみ速度が変化しても各機構の寄与の大きさが同程度に変化したために延性極小を示す温度がひずみ速度に見かけ上は依存しなかったと考えるべきである。

図4-6に示した考え方より、応力集中量を減らすかあるいは応力緩和量を増やすための変形条件の選択あるいは組織制御を行なうこ

とで、第二章で取り扱った白銅、Cu-AlおよびCu-Al-Ni合金や中間温度脆性を示すとされるニッケル⁽¹²⁾やAl-Mg合金⁽¹³⁾など他の材料についても脆化を軽減できる可能性がある。その具体的な方法としては、変形速度の高速化、結晶粒微細化や粒界易動度の増大などが挙げられる。

ところで、高温脆化は中間温度脆性以外の呼び方でも知られており、18-8ステンレス鋼⁽¹⁴⁾や鉄の青熱脆性⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾、赤熱脆性、白熱脆性⁽¹⁸⁾などがある。18-8ステンレス鋼の場合は約1300Kに延性極小値が存在し、その後延性は回復するが、さらに融点近傍になると再び伸びが小さくなる。この1300K近傍の脆化はやはり粒界ボイド形成を伴うが、粒界すべりは確認されていない。

青熱脆性は473K付近で室温より低い伸びを示す現象であり⁽¹⁵⁾、Cottrellらは鉄中の固溶炭素および窒素による動的ひずみ時効が原因であると考えている。すなわち、動的ひずみ時効のように粒内の変形応力が高くなって粒界に作用する応力が高くなりこれが粒界の強度を上回ると破壊がおこると考える。赤熱脆性は硫黄を含む軟鋼が873から1273Kの間で脆化するもので、これは硫黄の粒界偏析が粒界強度を低下させたことによって生ずると考えられている。実際、Mnを添加してMnSという形で粒界近傍の硫黄濃度を下げることで脆化の程度が少なくなる⁽¹⁹⁾ことはこの考えを支持するものである。また、偏析が粒界移動を抑制している効果も一因であると考えられている。白熱脆性は1473K以上で粒界に液相が発生するために起こる現象である。これは粒界強度が液膜発生のために急激に減少するからである。その他に、Pの粒界偏析などは粒界で特殊な構造の格子を形成して粒界を脆弱にすると考えられている⁽²⁰⁾。粒界に析出物などが存在する場合は粒界の強度が減少することが考えられ、Taciowskiら⁽²¹⁾は鉄の粒界にAlNが析出すると粒界破壊を起こすことを確認している。

以上のことからこのような合金の場合でも粒界破壊はなんらかの形で粒界に発生したひずみあるいは応力集中を緩和あるいは解放できない時に起こるものと理解され、この意味においては純銅や銅合金などの中間温度脆性と同じであると考えられる。ただし、粒界強

度自体の低下が主たる原因となっているので、第五章で取り扱うように、粒界強度の中で粒界性格の寄与を考慮に入れた材料設計がこれらの合金に対しては有効であろう。

5. 結言

不純物含有量の異なる純銅および10%までの亜鉛を添加した銅亜鉛合金の中間温度脆性について、結晶粒界で起こる欠陥形成挙動を粒界への応力集中機構および応力緩和機構の二つの観点から詳しく調べた結果、以下の結論を得た。

(1) 銅の中間温度脆性の軽減には約1%の亜鉛添加が最も効果的であった。亜鉛を1.2%添加すると応力集中機構である粒界すべりが抑制され、一方では粒界移動を強く抑制するほどの添加量ではなかったことが原因である。

(2) 亜鉛を1%を越えてさらに添加すると再び脆化を示し、9.7mass%では純銅よりも低い伸びを中間温度域で示した。延性の低下に伴って粒界でのボイド形成量も増加した。添加亜鉛量の増加は積層欠陥エネルギーの低下につながり、その結果として平面すべりの活性化をもたらし、粒界の易動度が低下した。すなわち、応力集中機構が粒界すべり型から粒内の平面すべり型へ移行して依然として粒界への応力集中が生じているのに対して、応力緩和機構が働き難くなっていくことが粒界ボイド形成を再び活性化した原因である。

(3) 銅中の不純物特に硫黄を0.5 mass ppmまで低下させることにより、粒界ボイド形成は減少し、中間温度脆性は著しく軽減された。硫黄含有量が減少すると応力ひずみ曲線に動的再結晶を示す波打ちを生じるようになった。これは脱硫により粒界移動が容易に起こるようになり、応力緩和機構が促進されたことを示唆する。

(4) 亜鉛の添加および銅の純化による延性改善効果は結晶粒径の増加により弱められた。これは粒径の増大により粒界すべり量が増加したためである。

(5) ひずみ速度の減少は脆化を顕著にし、Cu-1.2Zn合金および不純物濃度の最も低い純銅でも中間温度脆性を示した。これは粒界すべりがひずみ速度の低下により活性化しことに起因している。

6. 参考文献

- (1) 井形直弘、佐東信司、森本立男、小倉忠利 : 伸銅技術研究会誌, 17(1978), 156
- (2) 大森正信、若狭邦男、吉永芳豊 : 日本金属学会誌 37(1973), 1188
- (3) 鈴木 寿、伊藤吾郎 : 日本金属学会誌 48(1984), 1016
- (4) Y. Ishida and D. Maclean : Metal. Sci. J. 1(1967), 171
- (5) 高橋 徹、堀内 良 : 日本金属学会誌 48(1984), 1035
- (6) 日本金属学会編「材料強度の原子論」(1985), 28
- (7) C. J. Simpson and G. A. Chadwick, "Grain Boundary Structure and Properties", (1976), 201
- (8) P. R. Thornton : Phil. Mag. 7A(1962), 1349
- (9) A. N. Stroh : Phil. Mag. 3(1958), 625
- (10) S. Miyazaki, K. Shibata and H. Fujita : Acta Metall., 27(1979), 1016
- (11) 大森正信、吉永芳豊、間庭秀世 : 日本金属学会誌 34(1970), 791
- (12) 大森正信、伊藤 藻、吉田総仁 : 日本金属学会誌 47(1983), 775
- (13) 大塚正久、堀内 良 : 日本金属学会誌 48(1984), 688
- (14) A. Guessier and R. Castro : Metal Treatment and Drop Forging. 26(1959), 255
- (15) 安藤卓雄 : 「合金の析出」、丸善, (1970), 341
- (16) A. H. Cottrell : Phil. Mag., 74(1953), 829
- (17) A. S. Keh, Y. Nakada and W. Leslie : "Dislocation dynamics" McGraw-Hill, (1968), 381
- (18) 須藤 一、佐久間健人 : 「鉄鋼材料」、日本金属学会編 (1985), 9
- (19) W. T. Lankford : Metall Trans., 3(1972), 1333
- (20) 森 実、石田洋一 : 日本金属学会報, 22(1983), 102
- (21) M. Tacikowski, G. A. Osinkolu and A. Kobylanski : Acta Metall., 36(1988), 995

第五章

Cu-9.7mass%Zn合金の粒界破壊と粒界性格

1 緒言

金属材料の高温変形中に生じる脆性破壊は結晶粒界でのボイドの形成および合体に起因するものが多い。このような高温粒界破壊現象の一つに中間温度脆性⁽¹⁾がある。これは延性と変形温度の関係においてある温度で延性が極小値を示す現象で、純銅⁽²⁾、銅合金⁽³⁾、ニッケル⁽⁴⁾およびAl-Mg合金⁽⁵⁾などについて報告されている。銅および銅合金の場合、ボイド形成は結晶粒界への応力集中と集中した応力の緩和といった二つの機構のバランスによるものであり、変形条件や添加元素の影響を受けることを第四章で指摘した。さらに、これらの研究より銅合金の中間温度脆性を抑制するには、粒界上でのボイド形成の主因となる粒界すべりの抑制あるいは粒内変形の均一性増大または、粒界移動の促進による応力緩和が考えられる。しかしながら、これらはいずれも結晶粒界挙動を平均化してとらえたものである。

一方、粒界の性格と粒界破壊あるいはボイド形成の関係がFe-Sn合金⁽⁶⁾やニッケル⁽⁷⁾で調べられている。また、微量の希土類元素を銅に添加することにより粒界の結合力を増加させて延性改善を図った報告⁽⁸⁾もある。このように、個々の結晶粒界が持つ特性を利用した本現象の抑制も期待されるが、粒界性格と中間温度脆性の関連については不明な点が多い。

本章では粒界への応力集中が主として粒内のすべり転位の粒界への集中による場合を取り扱うこととし、この変形モードが主として働く材料としてCu-9.7mass%Zn合金を採用し、粒界の性格とボイド形成の関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

電解銅(99.9%)および純亜鉛(99.99%)を用いて高純度アルゴンガス雰囲気中でCu-9.7Zn合金を溶製した。得られたインゴットの表面

を約1mm面削後、1093Kでの熱間圧延および90%の冷間圧延を施し約1mmの板材を得た。試料の化学組成を表5-1に示す。

表5-1 試料の化学組成 (mass%, ppm)

Zn (mass %)	S	Fe	Pb	Bi	Sb	Cu (ppm)
9.7	10	20	10	10	10	bal.

次にゲージ長さ20mm、巾4mmの引張試験片を切り出し、石英管にアルゴンガスとともに封入して973Kで3.6Ks焼鈍した。平均結晶粒径は線分法を用いて算出し、135 μ mであった。

引張試験はインストロン型引張試験機（東洋ボールドウイン社製）に赤外線イメージ炉（真空理工製）を取り付けたシステムで、アルゴンガス雰囲気中に行なった。試験温度は室温から973Kまでの種々の温度で、初期ひずみ速度は 3.5×10^{-5} 、 3.5×10^{-4} および 3.5×10^{-3} s⁻¹であった。

様々なひずみ量まで引っ張り変形後試験片をとりはずしてその表面をエメリー紙で研磨し、続いて30%ナイタール液で電解研磨を施し、光学顕微鏡および走査電子顕微鏡観察に供した。また、変形前にダイヤモンドペーストで試験片表面にスクラッチを入れておき、変形後のそれらの変位から変形中の結晶粒界の挙動すなわち粒界すべりおよび粒界移動を観察した。

結晶粒界の性格の表現には対応粒界の概念⁽⁹⁾を採用し、粒界における原子配列の規則性を表わす Σ 値をもってその指標とした。結晶粒界をはさむ両側の結晶粒からのECP (Electron Channeling Pattern)を解析することにより Σ 値を決定した。なお、用いたECP装置は直径5 μ mの範囲からの結晶学的情報を得ることができる。

ECP解析の概略をつぎに述べる。

走査型電子顕微鏡で撮影したECP写真を解析するにはまず、目的とする極を囲む三つの既知の極を見つけなければならない。本実験で用いたSACP (Selected Area Electron Channeling Pattern)装置は最小ロッキング領域が5 μ mの場合で ± 15 度のロッキング角度が得

られる。したがって、写真の中央から15度の範囲にある極しか写らないことになるので特殊な場合を除いて完全に三つの極が一枚の写真にのっていることは少ない。そこで、いくつかの解析方法が提案されている⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。三組の平行線が交わってできる角度と各平行線の間隔の比から未知の極を計算した例があるが⁽¹²⁾、この方法は写真上のピントのボケの問題や測定に時間がかかるという欠点があり現在では用いられていない。これに対して、写真5-1に示したように、予め何枚かのECPを撮影し、それらを組み合わせて標準となるECP mapを作成してこのmap上で写真上にはのっていない極を探す方法がある。この方法は簡便であるが、写真を張り合わせるときのずれによって精度が落ちるという欠点がある。

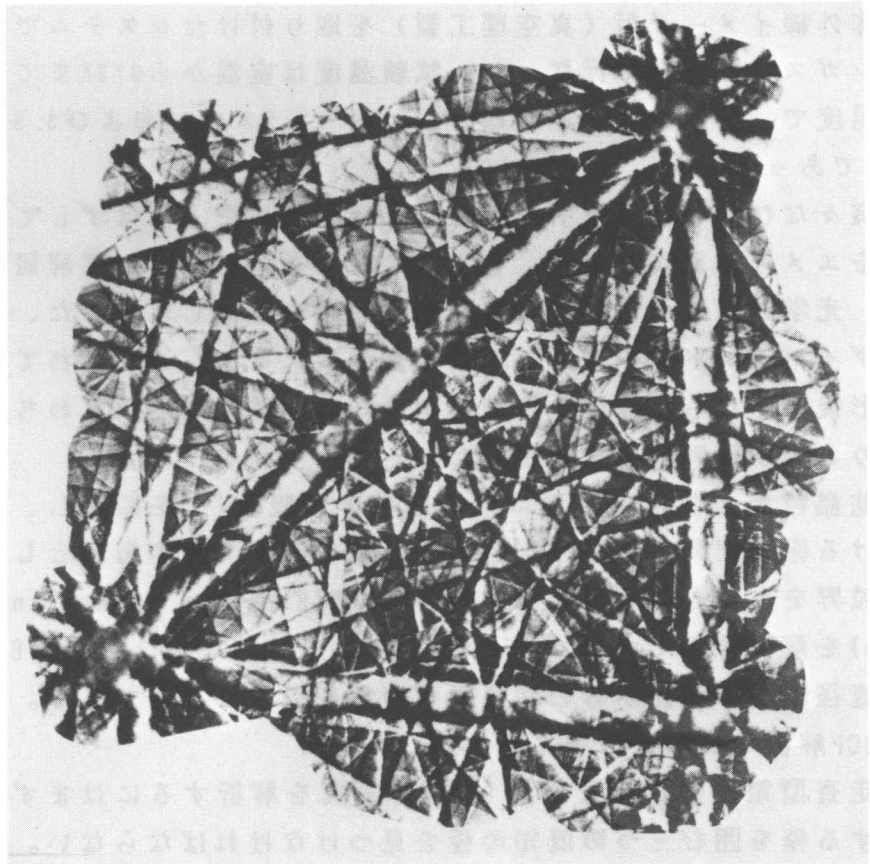


写真5-1 FCC構造のECPmap (純銅、加速電圧20kV)

Electron Channeling Map

(FCC)

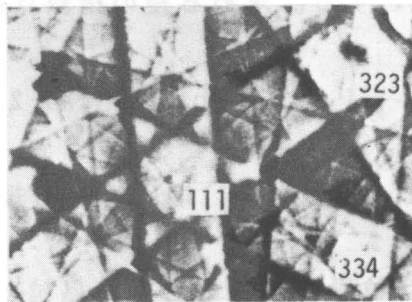
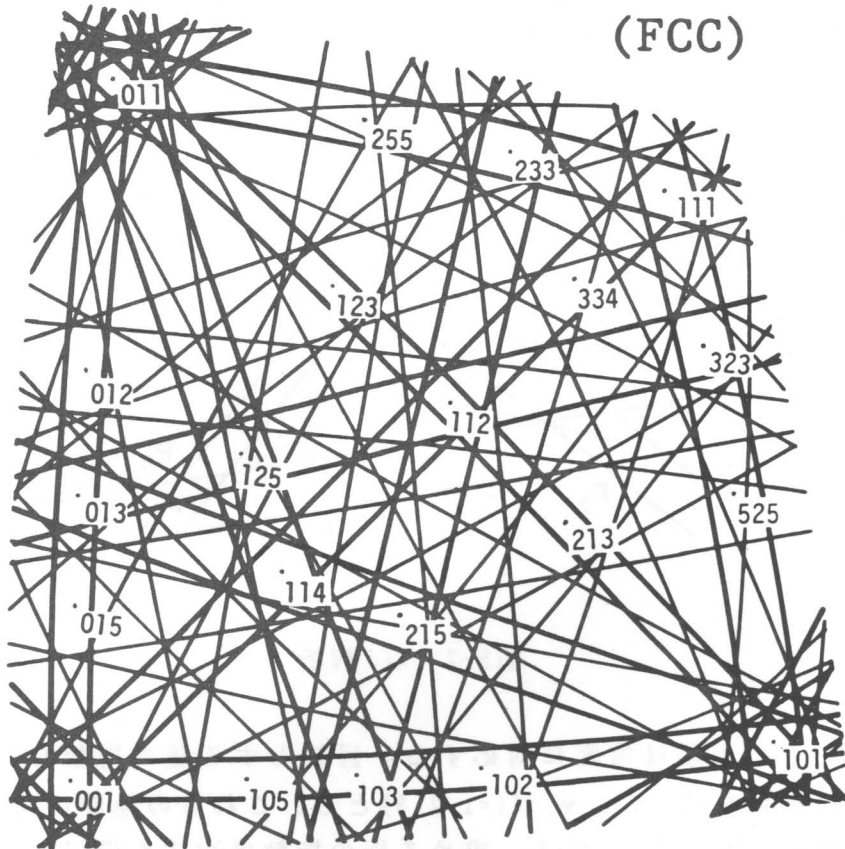


図5-1 FCC構造のElectron Channeling map(計算結果)とECP像の一例

そこで、本研究では図5-1に示したように、各結晶系と格子定数を入力すれば任意の極のまわりのECP mapが作図できるプログラムを自作した。このようにして得られたmapをトレーシングペーパーにコピーして撮影したECP写真に合致する場所を探した。つぎに任意の極の指数付の方法を図5-2に示す。

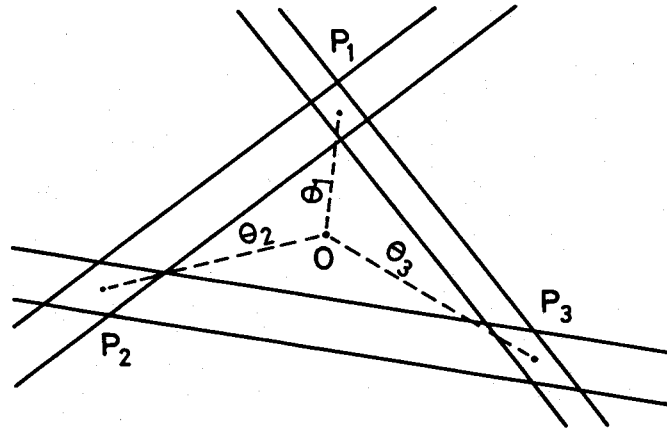


図5-2 ECP解析

各極からの距離は角度に対応する。目的とする極の指数を $h k l$ 、各極の指数を u_i, v_i, w_i ($i=1, 2, 3$)とし、これらの極間の角度をそれぞれ $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ とする。求める極の指数は次式を満足する。

$$h_i \cdot u_i + k_i \cdot v_i + l_i \cdot w_i = \cos \theta_i \quad (i=1, 2, 3) \quad \dots\dots\dots(1)$$

ただし、 $(h k l), (u_i, v_i, w_i)$ はいずれも規格化した表現を用いる。

結晶粒界の性格は粒界の両側にある結晶粒の指数と入射方向を回転軸とした時の回転角度の差をもとに、対応粒界理論で用いられている粒界での原子配列の規則性を表わす Σ 値をもって評価する。まず、一方の結晶粒からもう一方の結晶粒への座標変化を表わす回転行列を求め、その行列が既知の方位関係の行列とどれだけ近いか

を計算する。行列間の遠近の評価は高橋ら⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾の用いた四元数表示法を採用した。この方法により計算に用いる変数の数が9個から4個に減り、計算時間の大幅な短縮が可能になる。これは、対象とする行列の各要素からその行列とおなじ群関係にある四元数を算出し、この値と各 Σ 値に対応する四元数の間の距離(二次元で用いられているいわゆる距離の定義を拡張したもので、二つの四元数の対応する各要素の差の二乗の総和の平方根で表わす。)を $\Sigma 51$ までの全 Σ 値について計算し、その中で最も距離の少ないものをもって Σ 値とした。ただし、あまりにもその距離が大きいと Σ 値の意味する原子配列の周期性を表わさなくなるので、Brandon⁽¹⁵⁾の提案した上限を採用し、この値以内ならば対応粒界として取り扱うことにした。このBrandonの条件は(2)式で与えられる。

$$\Delta \theta \leq 15/(\Sigma^{1/2}) \dots\dots\dots (2)$$

ランダム粒界は $\Sigma 51$ 以下のどの Σ 値にも近くない場合と $\Sigma 52$ 以上のものの総称とした。四元数と Σ 値の対応はMykura⁽¹⁶⁾の作成した表を参考にした。ECP写真からのデータ入力にはデジタイザ(Logitech社製 KD510mk2)を用い、指数および Σ 値の計算にはパーソナルコンピュータ(NEC製 PC9801VX4)を使用した。

3. 実験結果

3-1 高温変形挙動

図5-3に本合金の破断伸びと試験温度の関係を示す。変形温度の上昇に伴い延性は次第に減少していき、673Kで極小値をとった後、ふたたび急激に増大した。いずれのひずみ速度の場合も延性極小となる温度域は変化しなかった。試験温度673Kでの破断伸びの値は高ひずみ速度側からそれぞれ29, 15および8.5%となり、ひずみ速度の減少にともない延性極小値が低下した。このようなひずみ速度の影響については従来報告されてきたもの⁽⁴⁾と同じ傾向にあった。

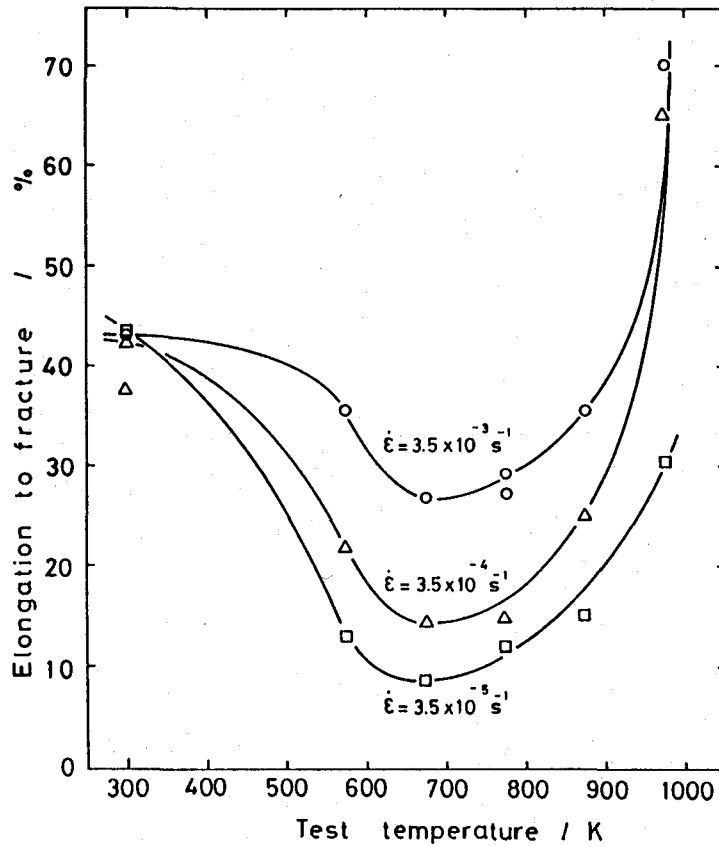


図5-2 各ひずみ速度における延性の温度依存性

次に、延性極小となる673Kにおいて、初期ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の場合の粒界上におけるボイド形成の様子を各変形段階で観察した結果を写真5-2に示した。(a)はひずみ量が7.8%の場合であるが、矢印で示された双晶が粒界と交叉する部分に小さなボイドの形成が認められる。(b)においても類似のことがみられる。さらに変形が進むと(c)および(d)に見られるように、双晶の関与がない粒界上にも多数のボイドが形成されるようになる。本引張条件下では破断伸びの値は約29%であったから、26.7%変形は破断直前にあたる。この(d)では一つの粒界全体がクラックで覆われているところもみられた。

Tensile Axis

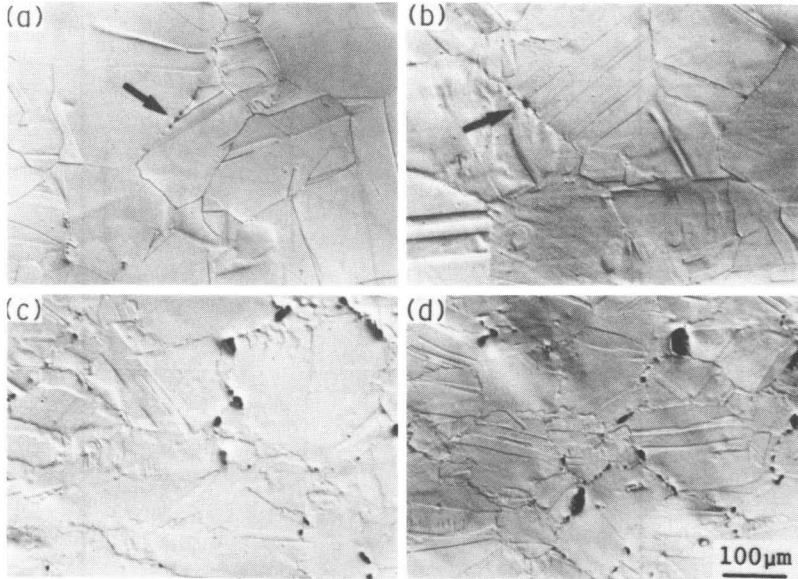


写真5-2 673Kでの変形に伴う組織変化

(a) : 7.8%, (b) : 9.6%, (c) : 18.5%, (d) : 26.7%

また、ひずみ量が増大するに伴い、(d)では673Kで数十秒保持されることになり、わずかながら粒界移動による粒界の波打ちが見られたところもある。ポイドは三重点にも形成されたが、粒界と双晶境界の交点でのポイド形成が多く観察された。

これらのポイド形成が確認された粒界数の 1mm^2 にわたる観察視野内に含まれる全粒界数に対する割合を $N_{\text{void}}/N_{\text{tot}}$ と表わし、この値でポイド形成挙動を評価することを試みた。図5-4は初期ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ の場合である。いずれの変形温度の場合もあるひずみ量で曲線は急激に立ち上がっており、この時にいっせいにポイドが形成されることを示している。さらに変形量が増加すると、曲線の傾きが小さくなった。同一ひずみ量で比較すると変形温度が高いほどポイドを形成した粒界が多いことがわかる。このポイドの形成が認められない臨界ひずみ量は変形温度が673, 773および873Kと上昇するにつれて、5.8, 5.5および4.5と減少した。

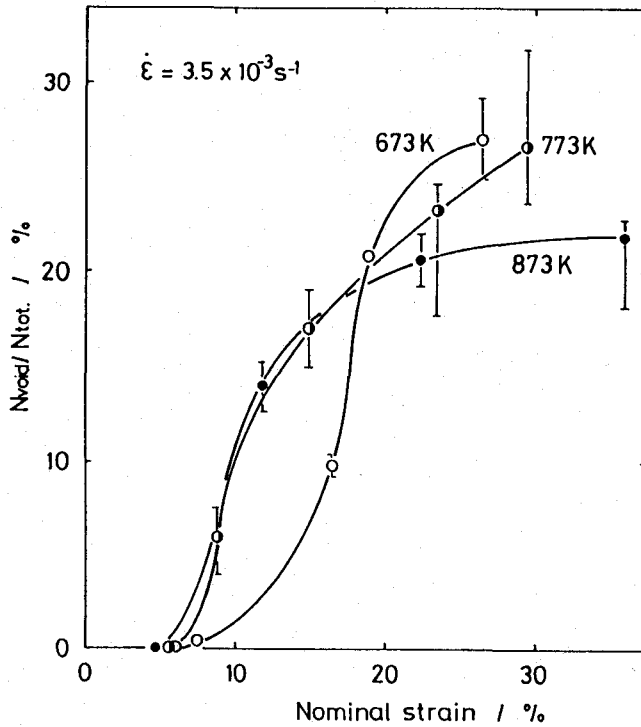


図5-4 ボイドを形成した粒界数(N_{void})の全粒界数($N_{tot.}$)に対する割合とひずみ量の関係

初期ひずみ速度が低下する場合についてみると図5-5に示すように、673Kでは5.8, 2.0および1.0%と減少した。図5-4の結果を真応力で整理したのが図5-6であり、この場合もボイド形成のためのみかけの臨界応力値があり、この値は変形温度の上昇とともに120, 74および60MPaと減少した。初期ひずみ速度が変化した場合も、図5-7に見られるように、ひずみ速度の減少はこれらの臨界応力値の低下をもたらした。

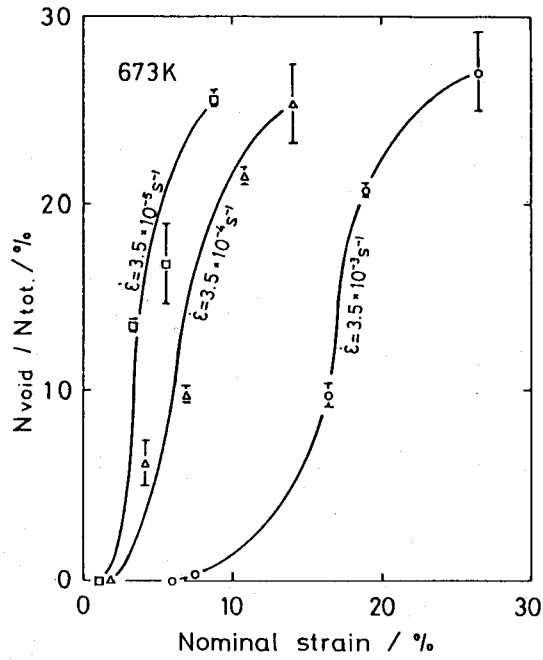


図5-5 ボイドを形成した粒界の全粒界に対する割合 ($N_{\text{void}}/N_{\text{tot}}$) の変化

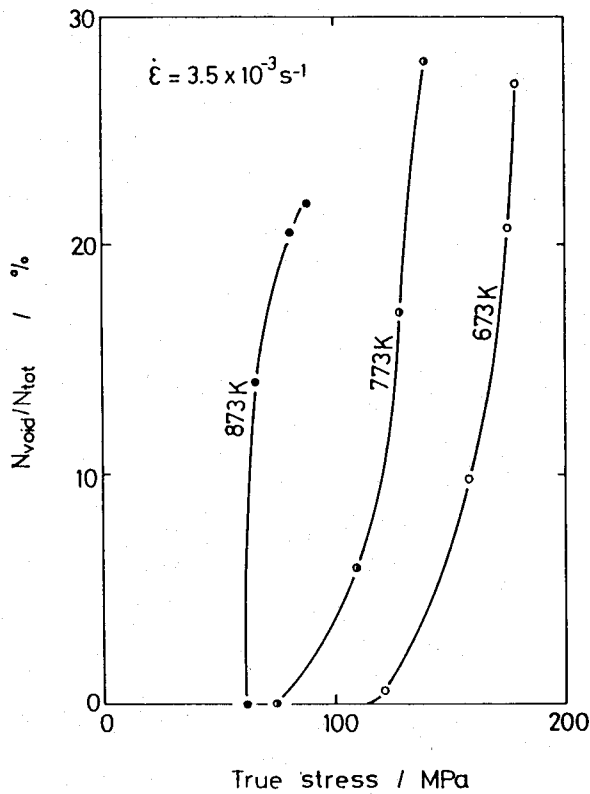


図5-6 ボイドを形成した粒界の全粒界に対する割合 ($N_{\text{void}}/N_{\text{tot}}$) の変化

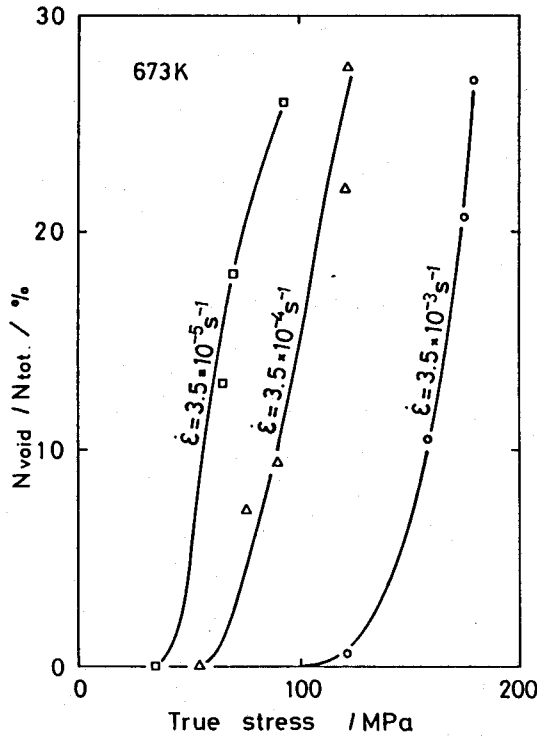


図5-7 ボイドを形成した粒界数(N_{void})の全粒界数($N_{\text{tot.}}$)に対する割合と変形応力の関係

3-2 結晶粒界性格とボイド形成

写真5-3に初期ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で試験温度673Kで18.8%の引張り変形を与えた試料の表面を示した。図中の数字は Σ 値を意味し、引張開始に先立ってECP法で測定した。上記の引張変形中に丸で囲っている粒界でボイド形成が認められたことを示している。ボイド形成の有無は、変形後、電解研磨により試料表面より約 $6 \mu\text{m}$ 下の組織を観察した結果をもとに決定した。この結果、 Σ 値が大きい粒界でのボイド形成が認められる。特に、矢印で示したランダム粒界ではクラックが存在している。本実験条件下では Σ 値が11までの粒界でボイドが認めらなかった。また、表面のけがき線の変位よりこの変形条件では粒界すべりがほとんど起きていないことがわかった。粒界移動は対応粒界で比較的多くみられるが、ランダム粒界でも移動量の大きいものが見られた。

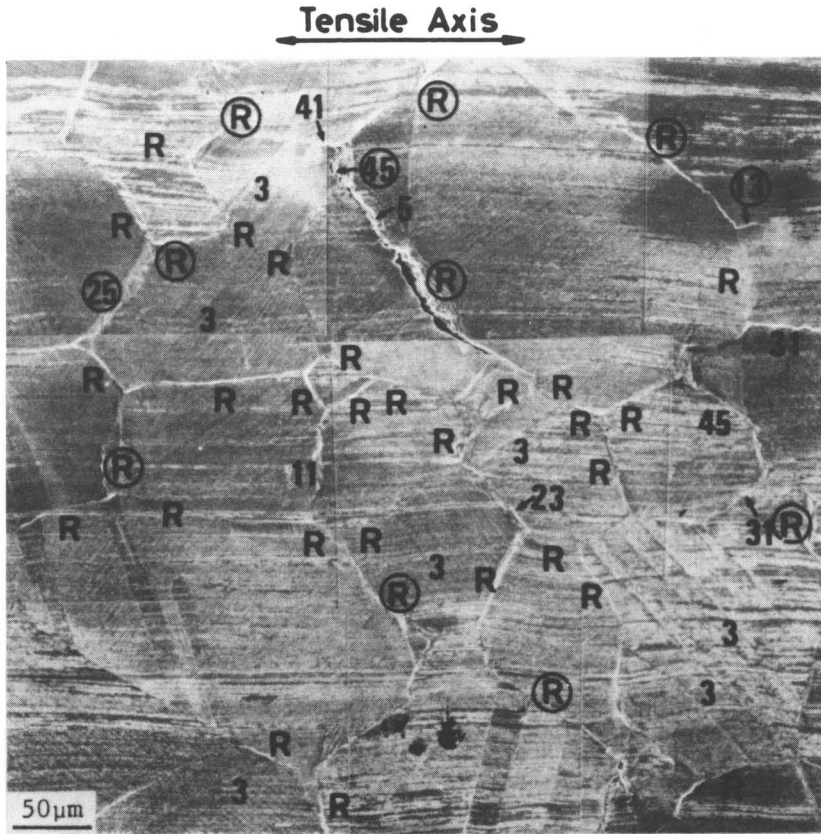


写真5-3 673Kで18.8%変形後の試料表面のSEM像。

673Kにおけるこれらの結果をヒストグラムで示したのが図5-8から図5-10である。図中横軸の数字は Σ 値を現わし、Rは Σ 52以上の粒界で本研究ではランダム粒界とした。5つの試料から約700個の粒界の性格を調べたが、採取した試料による粒界性格分布に大きな差は見受けられない。銅-亜鉛合金は圧延再結晶集合組織を持つことが知られているが⁽¹⁷⁾、本実験条件下では強い集合組織は認められなかった。図中で斜線を施した部分はボイド形成が認められたことを示す。図5-8および図5-9は初期ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ でそれぞれ6.3および11%まで変形させたときのボイド形成と Σ 値の関係を示したものである。図5-8のように変形の初期では Σ 45以上の粒界

でボイド形成が観察されたが、さらに変形が進行すると図5-9に見られるように、 $\Sigma 9$ 以上の粒界でボイドを形成がみられた。これに対してひずみ速度が $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ になると、図5-10のように18.8%のひずみ量で、ボイド形成が $\Sigma 31$ 以上の粒界で認められた。すなわち、ひずみ速度が小さくなるとより規則性の高い粒界でボイドを形成することがわかった。

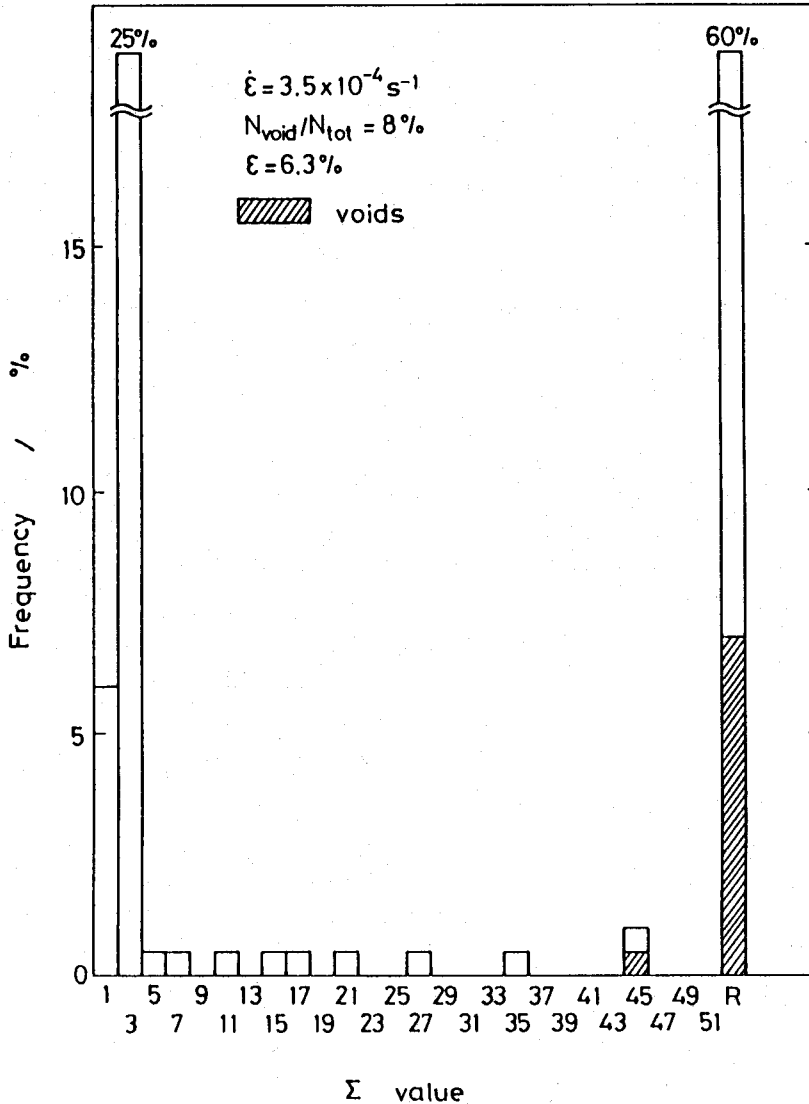


図5-8 ボイド形成におよぼす粒界性格の影響

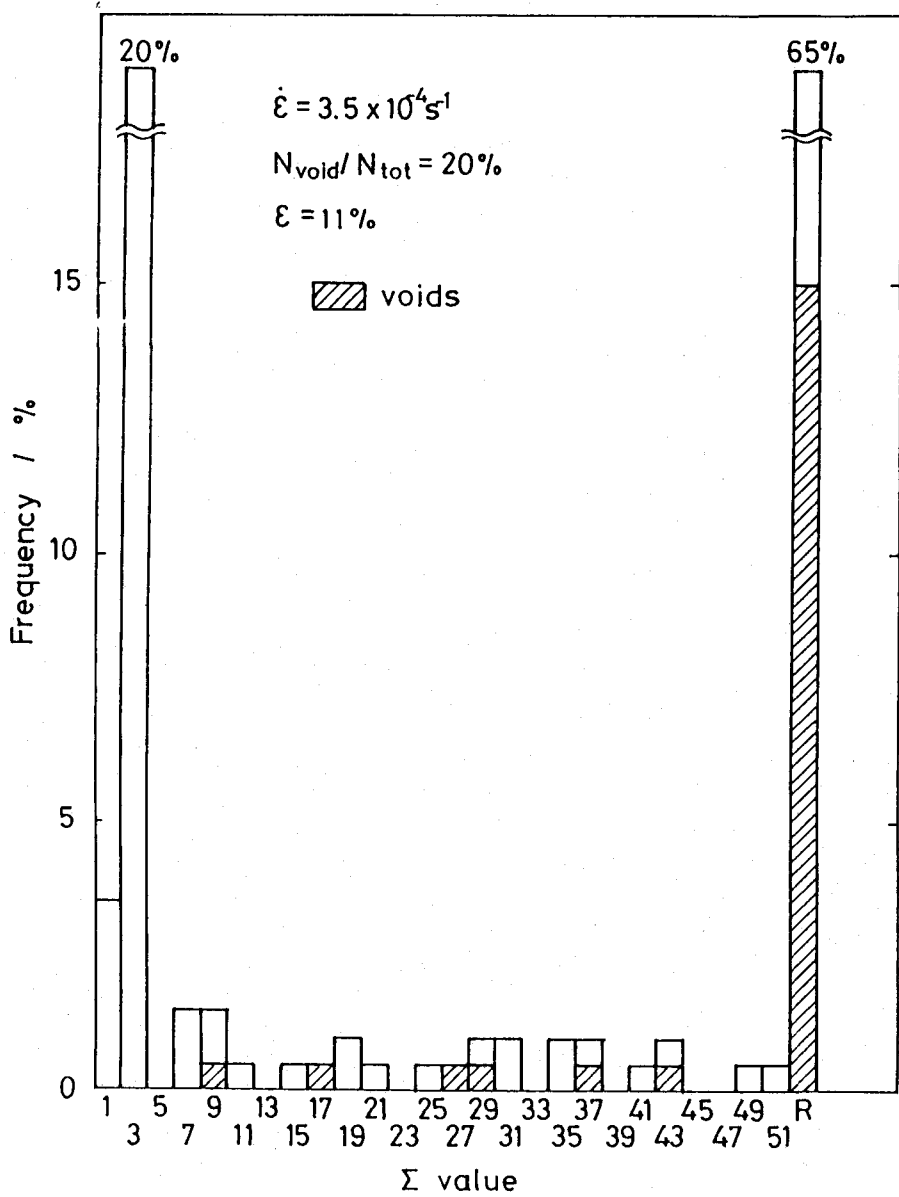


図5-9 ボイド形成におよぼす粒界性格の影響

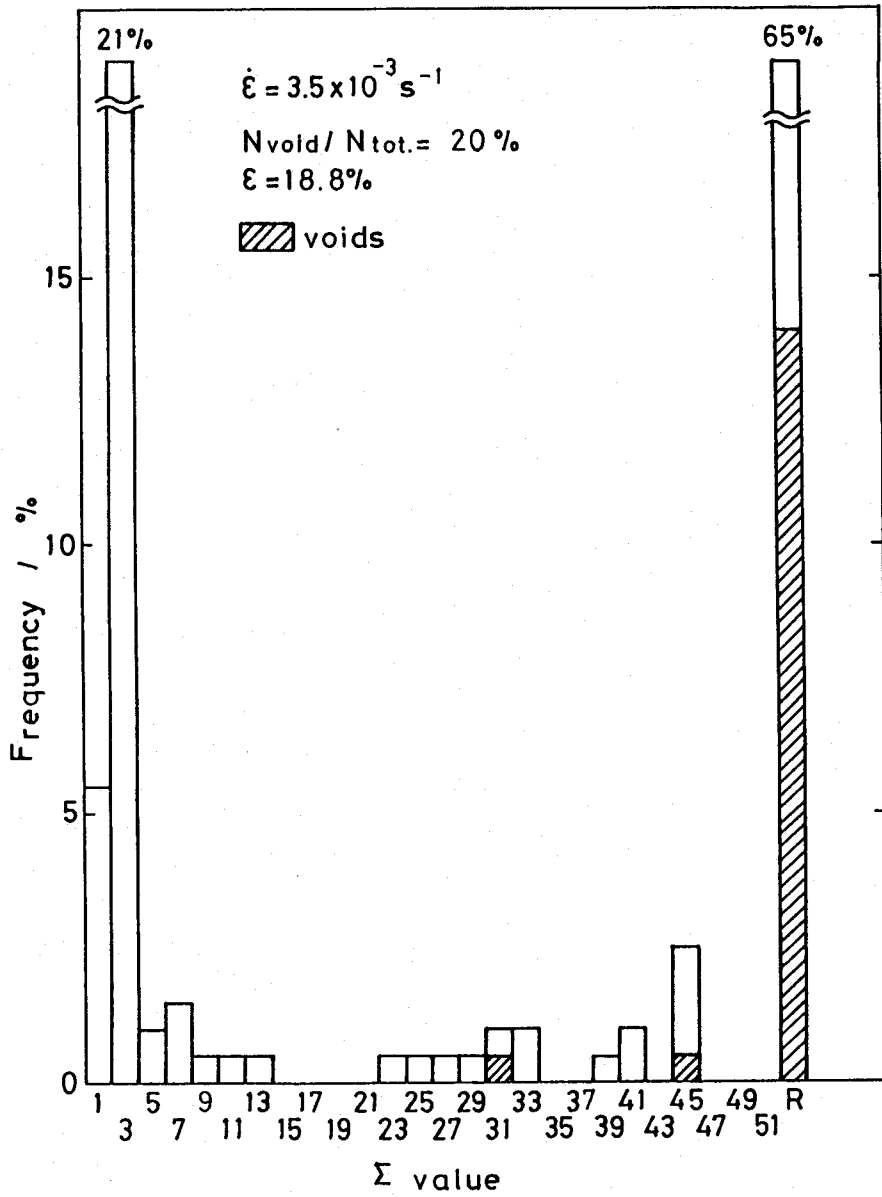


図5-10 ボイド形成におよぼす粒界性格の影響

4. 考察

4-1 引張変形とボイド形成

これまで銅および銅合金の中間温度脆性について多くの研究がなされてきた⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。本現象を引き起こす要因と考えられる粒界上への応力集中は、粒界すべりによるものと粒内のすべり転位の粒界への堆積によるものとに大別されている。この粒界に集中した応力が粒界の破壊応力を上回るとボイドが形成される。いずれの応力集中機構が優勢に働くかはその材料の持つ積層欠陥エネルギーや変形中の結晶粒界の挙動によって決定されると考えられている。純銅は粒界すべりが起こりやすいことから三重点や粒界レッジなどでのボイド形成が支配的になることを前章までで明らかにした。一方、銅に亜鉛を添加すると粒界すべりを抑制するようになる。しかし、他方で、積層欠陥エネルギーが減少し⁽¹⁹⁾、その結果として変形の不均一性すなわち平面すべりが助長され、やはり粒界でのボイド形成を促進することになる。

図5-11に示したように、変形温度の上昇とともに粒界すべり量が増加していくが、延性が最小になる温度で極大をとるのではない。したがって、本合金の中間温度脆性の原因であるボイド形成は粒界すべりの影響が少ない状態で生じている。ただし、結晶粒の変形は、周囲の結晶粒の拘束のもとで生じるので⁽¹⁹⁾、方位の組み合わせによっては互いにひずみを分散できなくなり、写真5-2のように三重点でボイドを形成することが考えられる。したがって、三重点でのボイド形成に対して粒界すべりは必要条件ではないと思われる。高温になってボイドを形成しながらも延性が増加していくのは、粒界移動が頻繁に起こるようになることが原因であろう。このように、結晶粒界を同じ性格とみなしてボイド形成挙動を解析した場合、本合金では、粒内のすべり挙動と粒界移動が中間温度脆性の主因子と考えられた。

以前の研究より、高延性条件で破断した試料の結晶粒は引張り方向に伸長しているが、脆化温度域では比較的等軸粒に近い。このことより結晶粒自体の変形能を残して粒界の割れが先に起きたと考えられる。さらに図5-4にみられたように、ひずみ量が同じ場

合では変形温度の上昇とともにボイドを形成する粒界が多くなった。したがって、ボイド形成に対する外的因子のほかに粒界の破壊応力の低下も強く作用したことも考えなければならない。

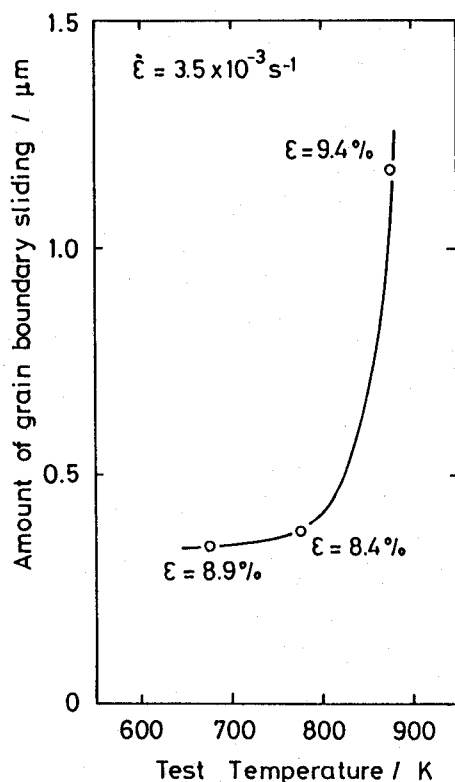


図5-11 粒界すべり量と変形温度の関係

4-2 粒界性格とボイド形成

ボイド形成が粒界性格の影響を受けることはすでにFe-Sn合金⁽⁶⁾やニッケル⁽⁷⁾などで報告されている。本研究でも図5-8から図5-10に示したように、ランダム粒界および規則性の低い粒界でのボイド形成が多く観察された。さらに、変形温度とともに変形応力は低下していったことおよび図5-6に見られたように変形温度が上昇するとボイドを形成し始める臨界応力値も低下したことから、粒界の破壊応力が温度とともに低下したことが考えられる。この粒界の破壊応力はボイド形成の前後における界面エネルギーの変化でその大きさを評価できる⁽²⁰⁾。すなわち、粒界エネルギーと新たに生成される表

面エネルギーの差が大きいほどボイド形成に要する応力が大きくなり、粒界破壊を起こしにくいと考えられる。銅および銅合金では整合双晶界面はランダム粒界に比べて約1/70の界面エネルギーをもつことが報告されており⁽²¹⁾、また他の対応粒界もランダム粒界よりも低い界面エネルギーを有する⁽²²⁾。したがって、規則性の高い粒界はランダム粒界に比べてボイドを形成するためにはより大きな応力が必要になる。一方、表面エネルギーおよび粒界エネルギーは温度の関数でもあり⁽²³⁾、一般に高温になるほど減少する。それぞれの温度依存性は材料によって異なり、各エネルギーの差が小さくなれば、ボイド形成は粒界性格の影響を受け難くなり、規則性の高い粒界でもボイドを形成することになる可能性がある。一方、粒界に集中した応力を緩和する効果がある粒界移動についても粒界性格依存性があることが知られており、静的再結晶においては対応粒界がランダム粒界に比べて移動速度が大きく⁽²⁴⁾、高温変形時にはランダム粒界の移動速度が大きい⁽²⁵⁾。本実験は後者の場合になる。このように粒界移動にも粒界性格が影響をおよぼしているが、両者の関係も温度依存性があり、 $0.7T_m$ (T_m は融点)以上の温度では粒界性格による移動速度の差がなくなるといわれている⁽²⁶⁾。本実験の変形温度はそれぞれ固相線温度の0.52, 0.59および0.67倍である。したがって、高温になるほど粒界による応力緩和能の差が少なくなり、先の破壊応力の温度依存性を考えるとより多くの粒界でボイドを形成することになる。このような状態になれば粒界性格よりもむしろ各結晶粒の応力軸に対する方位や三重点での応力状態、さらに前述の粒内変形挙動が粒界破壊に粒界性格よりも大きな影響をおよぼすようになると考えられる。したがって、粒界破壊に粒界性格が影響するのはこのように適当な変形条件が存在する場合であり、さらにこれらの温度依存性の差が材料の特性として反映されると考えられる。

中間温度脆性がひずみ速度の影響を受けることはすでに報告されている⁽²⁷⁾。銅および銅合金はひずみ速度の低下とともに破断伸びが減少するが、延性極小を示す温度はほぼ一定であるとされている。本研究でも図5-3に示したように、同様の結果が得られた。ボイド形成機構の一つに空孔の粒界への拡散および凝集過程が考えられて

いるが、この機構では本合金のようにひずみ速度に対して延性極小温度が不変であることを説明できない。大森ら⁽²⁷⁾は粒内と粒界の変形能がそれぞれ異なるひずみ速度依存性を持ち、あるひずみ速度以下になると粒界の変形能が相対的に低くなるので粒界割れが顕著になると考えた。また、第四章で示したように、ひずみ速度の減少につれて粒界すべり量が増加したことから、高温でボイド形成の臨界応力が低下したことと同じように、粒界すべりによる応力集中の寄与が大きくなっていることも考えられる。

一方、ひずみ速度が低下すると延性が低下したことに対応して、図5-9と図5-10に見られたように、比較的規則性の高い $\Sigma 9$ の結晶粒界でもボイド形成が観察された。変形応力は減少しているので、粒界に作用する応力も小さいはずであるが、粒界性格の違いによるボイド形成挙動の差が少なくなっている。このことは、粒界の破壊応力がひずみ速度依存性を持っており、さらに粒界の性格とボイド形成の関係もひずみ速度に敏感であることを示唆する。ただし、粒界性格と粒界破壊応力との関係が全て同じひずみ速度依存性を有するかに関しては今後さらに詳しい検討を要する課題である。

ところで、図5-10をみると $\Sigma 9n$ (n は整数)の粒界でボイドを形成したとも解釈できる。M. H. Yooら⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾は $L1_2$ 構造の粒界に格子転位がぶつかると、 $\Sigma 3n$ (n は整数)の構造の粒界はその界面構造の規則性をくずすことにより規則状態に比べて多くの転位を吸収あるいは反対側の結晶粒へ透過させることが容易になることを示し、その結果としてこの構造の材料では $\Sigma 3n$ の粒界はボイドを形成し難いと考えた。この考えは本実験結果に反するが、特定の構造の粒界がボイド形成に対して他の対応粒界よりも特異な挙動を示す可能性があり、本実験結果においても粒界性格とボイド形成の関係をこの観点から検討する必要があることを示唆する。

まず、高温変形中に規則粒界へ転位が到達した場合を考える。粒界がこの転位を吸収するには、規則粒界自体の持つ粒内とは異なるバーガスベクトルを持つ界面転位に分解しなければならない。規則性の高い粒界ほどこの制約が厳しくなるのでランダム粒界の方が高温変形中の易動度が高いという結果になる。ところで、規則構造

を有する粒界はファセッティングなどによりいくつかの異なる規則構造の粒界に分かれることがあり、A. Gragら⁽³⁰⁾は、非常に微小な長さではあるが、 $\Sigma 27$ の粒界が $\Sigma 3$ と $\Sigma 9$ の粒界にファセッティングにより分解することを示した。このことは、変形中に粒界移動などでも粒界がいくつかの異なる構造の粒界の集合体に変化することを示唆する。したがって、 $\Sigma 3n$ の粒界は変形中に $\Sigma 3$ の小粒界を形成する可能性がある。先に述べたように Σ 値の小さな粒界ほど易動度が低いので、このタイプの粒界は粒界移動が起こり難くなる。さらに、ファセッティングなどで粒界が波打つような形状になるので応力集中サイトを新たに形成することにもなり、これらの効果が重なって粒界ポイド形成を起こす可能性がある。これに対して、 $\Sigma 3n$ 以外の対応粒界には $\Sigma 3$ に分かれるという効果が現われないので、粒界移動による応力緩和が $\Sigma 3n$ 粒界に比べて容易になるために粒界破壊を起こし難くなるという解釈も可能である。ただし、この場合にも $\Sigma 3$ 粒界や他の対応粒界の易動度が変形条件によって変化することの影響も受け、必ずしも常にこの機構がポイド形成に影響をおよぼすのではないと理解すべきである。

5. 結言

Cu-9.7mass%Zn合金について室温から973Kまでの種々の温度で引張試験を行ない、結晶粒界でのポイド形成を粒界構造との関連において調べた結果以下のことが明らかになった。

(1) 本合金は673K付近に延性の極小値を持ち、ひずみ速度が小さくなると破断伸びは小さくなったが延性極小を示す温度域は変わらなかった。

(2) ひずみ量または応力値とポイド形成の関係はある臨界の値が存在し、この値は変形温度の上昇あるいはひずみ速度の減少にともなって低下した。

(3) 初期ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の場合、 $\Sigma 31$ 以上の粒界でのポイド形成が顕著であった。しかし、ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ になると $\Sigma 9$ 以上の粒界でポイドを形成するようになり、ひずみ速度の低下により規則性のよい粒界でもポイドを形成するようになった。

6. 参考文献

- (1) 和泉 修 : 日本金属学会報 : 18(1979), 15
- (2) 大森正信、吉永芳豊、間庭秀世 : 日本金属学会誌
32(1968), 686
- (3) 山県 裕、和泉 修 : 伸銅技術研究会誌 17(1978), 165
- (4) 大森正信、伊藤 藻、吉田総仁 : 日本金属学会誌
47(1983), 775
- (5) 大塚正久、堀内 良 : 日本金属学会誌 48(1984), 688
- (6) T. Watanabe : Met. Trans. 14A(1983), 531
- (7) L. C. Lim and R. Raj : Acta Metall. 32(1984), 1183
- (8) 菅野幹宏、下平憲昭 : 日本金属学会誌 51(1987), 530
- (9) 石田洋一 : 日本金属学会報 , 22(1983), 80
- (10) "Advanced Scanning Electron Microscopy and X-ray
Microanalysis", D. E. Newbury ed., Plenum Press,
(1986), 142
- (11) 岩崎義光、井口征夫、嶋中 浩、藤元克巳 : 日本金属学会報
18(1979), 632
- (12) 柳沢 満、古君 修 : 「画像処理による材料組織解析の現状」
日本鉄鋼協会編、(1986)、77
- (13) 高橋 裕、森 実、石田洋一 : 生産研究, 37(1985), 103
- (14) 高橋 裕、森 実、石田洋一 : 日本金属学会誌 ,
49(1985), 386
- (15) D. G. Brandon : Acta Metall., 14(1966), 1479
- (16) H. Mykura : "Grain Boundary Structure and Kinetics",
ASM, (1980), 445
- (17) A. Merlini and P. A. Beck : J. Metals 7(1955), 385
- (18) P. R. Thornton : Phil. Mag. 7A(1962), 1349
- (19) S. Miyazaki, K. Shibata and H. Fujita :
Acta Metall., 27(1979), 1016
- (20) L. E. Murr : "Interfacial Phenomena in Metals and Alloys",
Addison-Wesley Publishing Co. (1975), 308

- (21) *ibid.* 124, 131, 138
- (22) G. Hasson, J. Y. Boot, I. Herbeuval, M. Biscondi and C. Goux : *Surface Sci.* 31(1972), 115
- (23) L. E. Murr, G. I. Wong and R. J. Horylev : *Acta Metall.*, 21(1973), 595
- (24) K. T. Aust and J. W. Rutter : *Trans. AIME* 224(1962), 111
- (25) V. Raman, T. Watanabe and T. G. Langdon : *Acta Metall.*, 36(1989), 711
- (26) L. S. Shivindlerman and B. B. Straumel : *Acta Metall.*, 32(1985), 1735
- (27) 大森正信、吉永芳豊、間庭秀世 : *日本金属学会誌* 34(1970), 791
- (28) M. H. Yoo and A. H. King : "Interfacial Structure, Properties and Design", M. H. Yoo, W. A. T. Clark and C. L. Briant ed., *M. R. S* (1988), 305
- (29) A. H. King and M. H. Yoo : *MRS Symp. Proc. "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II"*, N. S. Stroff, C. C. Koch, C. T. Liu and O. Izumi ed., *MRS* (1987), 99
- (30) A. Grag and W. A. T. Clark : "Interfacial Structure, Properties and Design", M. H. Yoo, W. A. T. Clark and C. L. Briant ed., *M. R. S* (1988), 75

第六章

粒界破面のフラクタル解析

1. 緒言

近年、複雑な形状を表現するのにフラクタル次元という概念を用いることが提唱されている⁽¹⁾。フラクタルとは自己相似性を意味し、部分が全体と相似である形状もしくは現象を言う。図6-1に代表的なフラクタル図形であるコッホ曲線を示した。この曲線は直線その全長の $1/3$ の長さで区切り、真ん中の線分をその長さの正三角形の二辺に置き換える操作を繰り返すにより得られる図形である。一回の操作で元になる線分の長さの $1/3$ の部分が4つできるので、全長は $4/3$ 倍になる。この図形の特長はそのいかなる部分を取り出しても全体の形状と相似であるところにある。コッホ曲線以外にもフラクタル性を示す図形は数多く知られており、それぞれの図形で一回の操作で変化する長さの割合が異なる。この図形の長さを測るものさしの大きさと測られる図形全長の関係とその図形の形状を評価する指標として定義し、これをフラクタル次元と呼ぶ。この概念は純粋に数学的な物であるが、その図形が多結晶体の破面形態に類似していることから破面の形状評価に応用されるようになり、破壊応力とフラクタル次元の関係が調べられた。以後、マルテンサイト変態の組織⁽²⁾やすべり帯の間隔⁽³⁾などにこの手法が適用されている。これらの報告の多くは、次元の求め方以外に、形状と破壊応力をフラクタル次元という新たなパラメータで結び付けるにとどまっており、この概念の材料学的意味についての詳細な議論は少ない。

本章では中間温度脆性を起こす合金の破面をフラクタルの概念を用いて解析し、変形中の粒界の挙動および粒界上でのボイドの形成および合体などの組織の変化を破面解析から定量的にとらえるための基礎的知見を得ることを主な目的とし、あわせてこの概念の材料学的な意味を検討する。

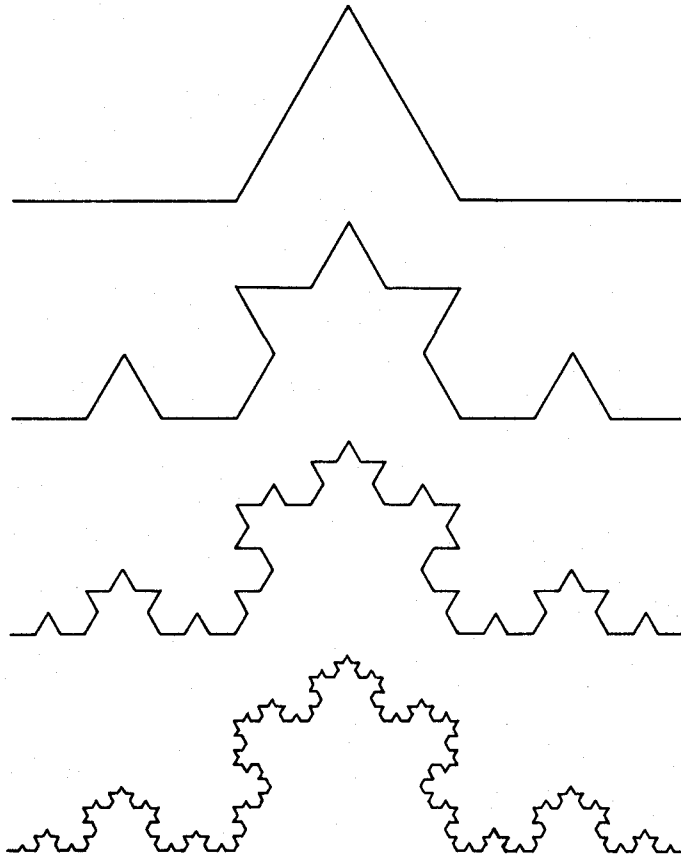


図6-1 コッホ曲線

2. 実験方法

電解銅(99.9%)および純亜鉛(99.99%)を用いてアルゴンガス雰囲気中でCu-9.7mass%Zn合金を溶製した。得られたインゴットに1093Kでの熱間圧延および90%の冷間圧延を施し約1mmの板材を得た。試料の化学組成を表6-1に示した。次にゲージ長さ24mm、巾4mmの引っ張り試験片を切り出し、石英管にアルゴンガス封入し、973Kで3.6Ks焼鈍した。平均結晶粒径は線分法で測定し、135 μ mであった。

引っ張り試験はインストロン型引っ張り試験機(東洋ボールドウイン社製)に赤外線イメージ炉(真空理工製)を取り付けたシステムで、高純度アルゴンガス雰囲気中で行なった。試験温度は室温から973Kまでの種々の温度であり、初期ひずみ速度は $3.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ であった。

変形後、試験片の破面を走査型電子顕微鏡(JSM840A)で観察した。次に、試料を樹脂に埋め込みエメリー紙およびバフで研磨を施した後、金パラジウムを蒸着させて走査電顕で試料の側面の形状を写真撮影し、次元解析に供した。

表6-1 試料の化学組成(mass%, ppm)

Zn(mass %)	S	Fe	Pb	Bi	Sb	Cu (ppm)
9.7	10	20	10	10	10	bal.

2-2 次元解析

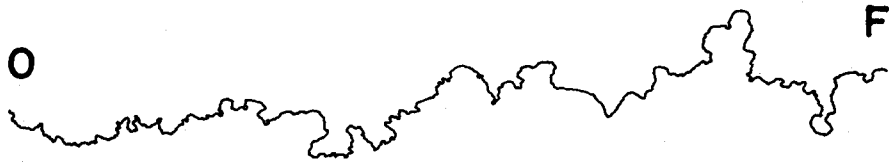
フラクタル次元解析には種々の方法が提案されているが⁽¹⁾⁻⁽³⁾、いずれも単位とする長さが増加した時にこの尺度で測られる全体の長さまた面積などの変化を取り扱うものである。本研究では比較的測定が容易であるVertical Section Method⁽¹⁾を用いた。

本方法の概要を簡単に説明する。今図6-2(a)に示す形状のフラクタル次元を計算することとする。まず、始点Oと終点Fとの距離をLとする。次にLをr等分した長さL/rでこの図形を始点から終点に向かって区切っていく。終点に到達する迄に区切った回数をnとするとこの図形のフラクタル次元(D_f)は次式で与えられる。

$$D_f = \log(n) / \log(r) \quad \dots \dots (1)$$

本章ではこのrのことを分割スケールと呼ぶ。このように分割スケール(r)とそれに対応する区切られた回数(n)との関係を両対数プロットすると図6-2(b)のようになる。図中の直線は傾きが1であり、測定の対象とする図形が単純な形であるほど両対数プロットした点群はこの傾きに近くなる。この1より大きな傾きを持つ部分の傾きから次元を算出する事ができる。本研究では破断した試料の断面に垂直な面の形状をデジタイザを用いて、計算機に入力し、自作のプログラムを使用して次元の値を算出した。

(a)



(b)

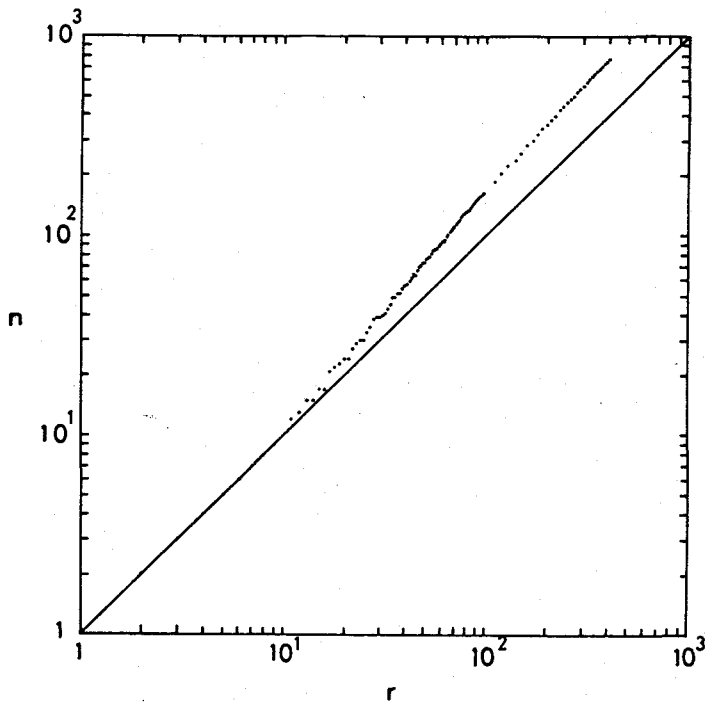


図6-2 フラクタル次元の求め方

3. 実験結果

3-1 延性の温度依存性と破面の形状

図6-3は本合金の破断伸びの試験温度に対する変化を示した。室温より変形温度が上昇するにつれて延性は低下していき673K付近で極小値を示した後再び延性が回復して、973Kでは室温よりも高い伸びが得られた。室温、673Kおよび973Kで破断した試料の破面をSEMで観察した結果を写真6-1に示した。室温の場合は(a)に示すように完全な延性破面であるのに対して、673Kの延性極小条件で破断すると(b)にみられるように粒界にディンプルを含む脆性破面となった。873Kで変形すると破断伸びは図6-3から知られるように完全に延性的であるが、破面は写真6-1(c)に示すように室温のものとは異なり、粒界破壊を起こしたように見える。したがって、破面観察からは破断伸びと破面形態が必ずしも一致してはいない。次にこれらの破面形状を定量的に評価する。

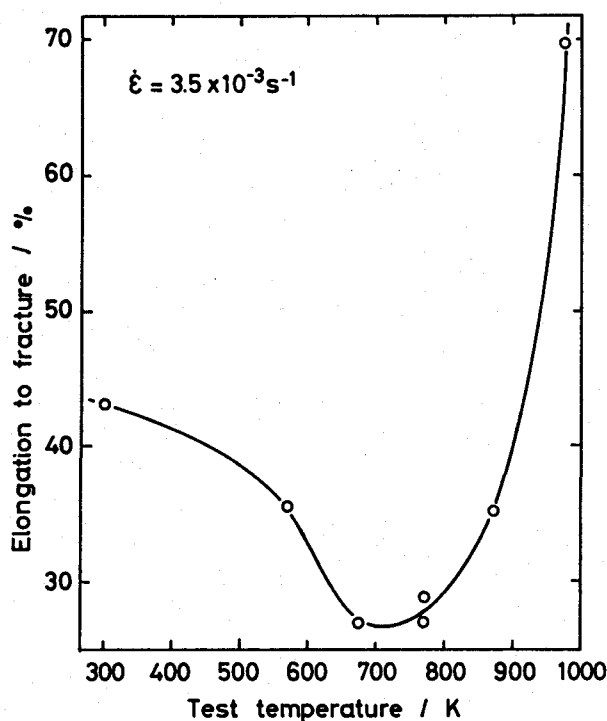


図6-3 Cu-9.7Zn合金の延性の温度依存性

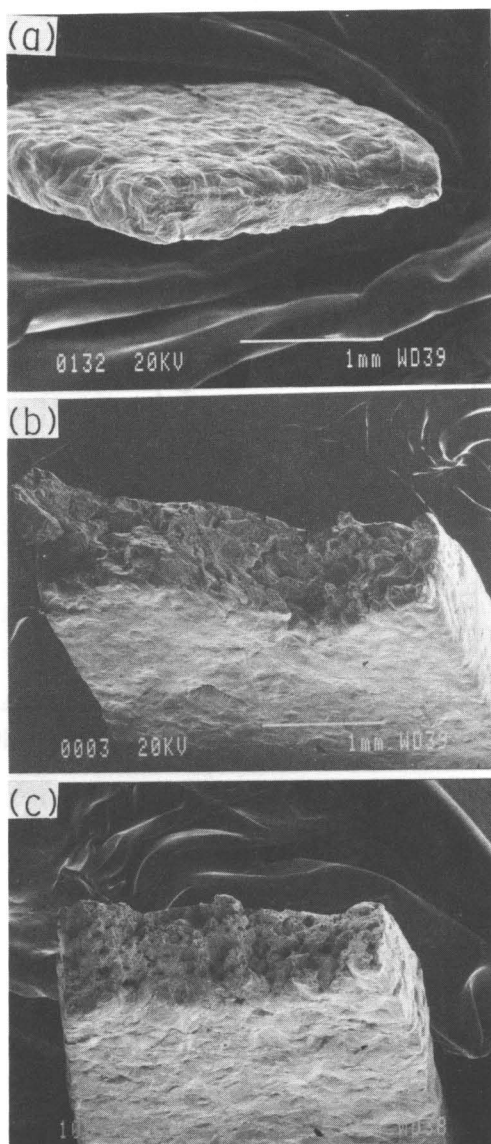


写真6-1 各試験温度における破面形態(SEM)

$$\dot{\epsilon} = 3.5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$$

(a) : R.T., (b) : 673K, (c) : 873K

3-2 フラクタル次元解析

図6-4に673Kで破断した試料の破面形状を解析した結果を両対数プロットで表わした。

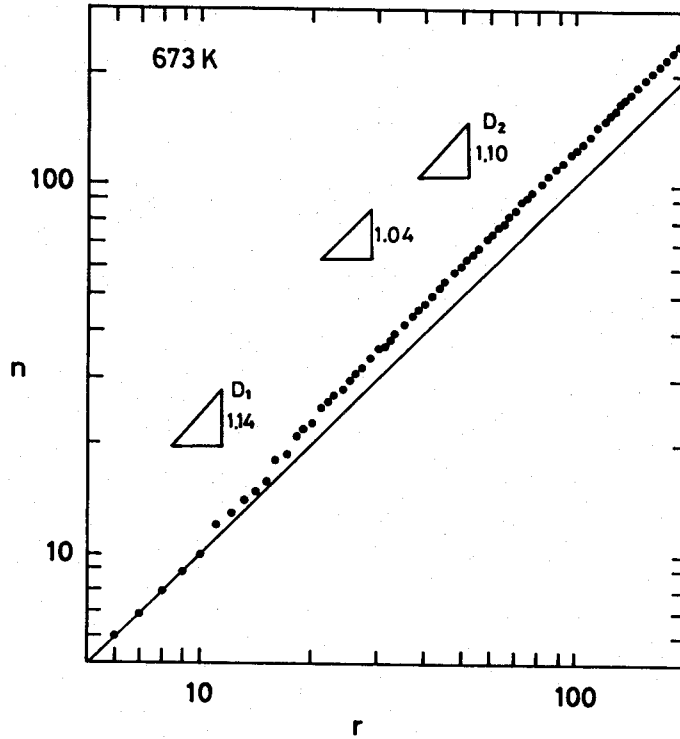


図6-4 分割スケール(r)と分割回数(n)の関係

この図において r の値が小さい部分と大きい部分は直線的であり、その傾きは1に近い。これに対して、単位長さが100から10 μm に対応する r が10から100の範囲は傾きが1よりも大きい。この範囲の曲線を計算機処理によりいくつかの直線性の良い部分に分けると、図に示したように大きく分けて三つの傾きの異なる部分から構成されていることがわかる。それぞれの傾きは1.14, 1.04および1.10であった。この中で、中央部の値(1.04)は1に近いが、傾きが1.14と1.10の部分はこの破面の形状の特徴値であると考えられる。本研究ではこれらの次元値をそれぞれ D_1 および D_2 と呼ぶことにする。このように両対数プロットにおいて複数の傾きの異なる直線部分が存在する

ことがわかった。

次元解析の計算において、長さを測る単位長さが被測定物体の長さよりもはるかに小さいかあるいは大きい場合は、次元値としては1に近くなる。したがって、形状の特徴を最もよく反映する単位長さの範囲がいくつか存在し、本実験では r の値が10から100の間すなわち、 $100\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の範囲に二つ存在していることになる。以下、この D_1 および D_2 の試験温度に対する変化を調べた結果を述べる。

3-3 変形温度と破面のフラクタル次元の関係

r の範囲の小さい方のフラクタル次元 D_1 の試験温度依存性を図6-5に示した。

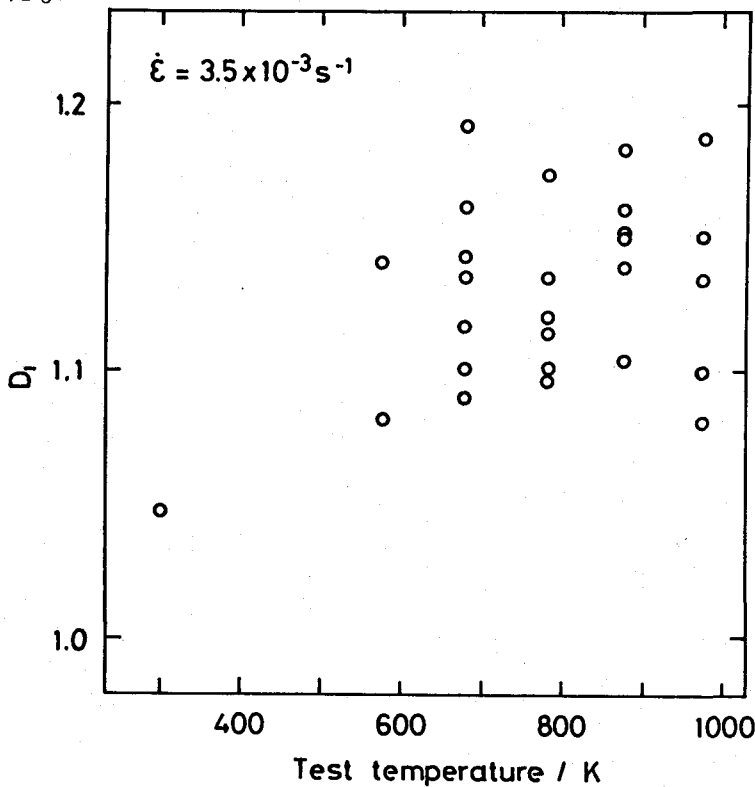


図6-5 D_1 と試験温度の関係

D_1 の値は300Kで1.01であったが、試験温度の上昇に伴い増加し、673Kになると1.20になった。さらに温度が上昇しても973Kにかけての変化は少なくほぼ一定であった。各データ点は試料の異なる場所

を解析した結果であり、各試験温度でのデータにかなりのばらつきが見られた。

r の大きい方の範囲にあるフラクタル次元 D_2 の変化を図6-6に示した。 D_1 の場合と同様データのばらつきはみられるが、試験温度の上昇に伴い、 D_2 は増加していき、973Kで約1.08の値を示した。図6-5と比較すると D_1 よりも低い値をとるが、試験温度が高くなるほどその差は小さくなっていく傾向がみられた。

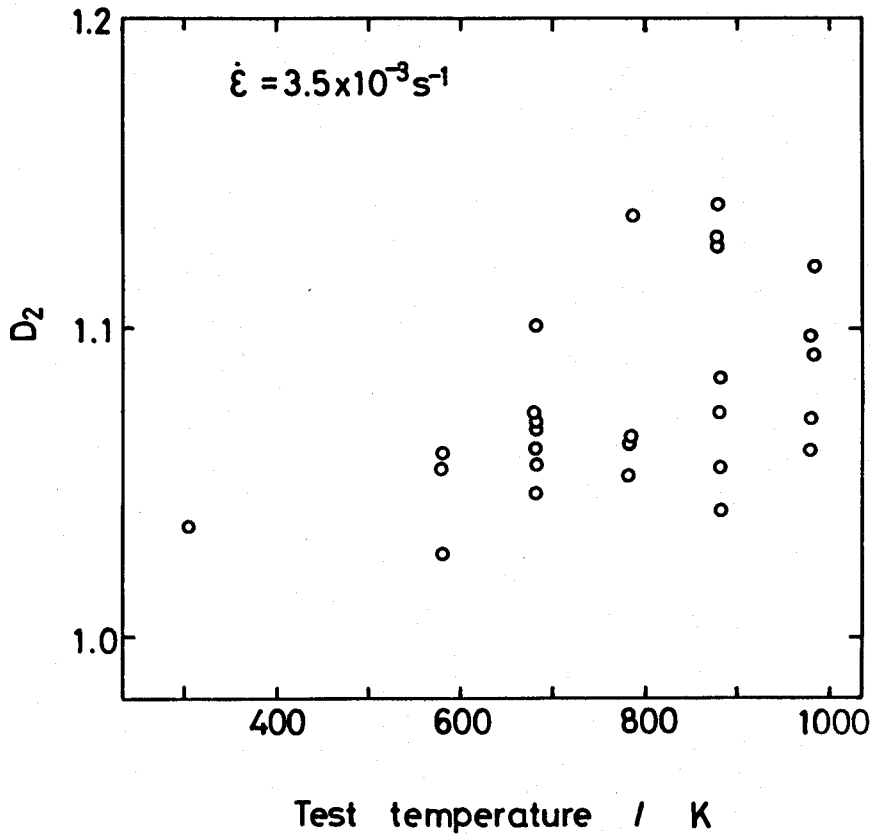


図6-6 D_2 と試験温度の関係

4. 考察

4-1 フラクタル次元の材料学的な意味

図6-3に示したように、 r と n の両対数プロットの曲線はその両端の傾きが1に近い部分を除くと、二つの傾きの異なる部分に分けることができた。このことは、コッホ曲線の例で示した場合とは曲線の形状にあらわれている物理的な意味が違うということを示唆する。以下、フラクタル次元の材料学的な意味を考察する。

数学におけるフラクタル次元の意味は自己相似性にある。ところが、この概念をそのまま材料学に適用することはできない。なぜなら次元解析の対象となる現象が必ずしも単一の素過程で成り立ってはいないからである。その一例が本現象のような高温変形の結果として得られた破面である。前章までで明らかにされたように、中間温度脆性は変形中に結晶粒界でボイドが形成され、それらの成長および合体が破壊に至ると考えらる。ボイド形成過程は転位の挙動、変形条件、粒界の性格など多くの因子が複雑に影響をおよぼしている。また、クラック伝播経路も同様に単純な過程ではない。さらに、これらの諸因子は互いに独立であることが多い。したがって、先に述べたような純粋に数学的な単一過程の繰り返しで構成される現象ではない。

本研究での次元解析手法の場合、長さを測る単位長さが被測定物体の長さよりもはるかに小さいかあるいは大きい場合は、次元値としては一次元になる。したがって、形状の特徴を最もよく反映する単位長さの範囲が存在する。単一過程で破壊が支配されているのならば両対数プロット上で傾きが一本の直線で表わされる。しかしながら、高温破壊の場合は、上述の理由からいくつかの傾きの異なる部分で全体が構成されていると考えられる。

これらの傾きの異なる直線部分が全体に占める割合が多いほどその機構が破壊により大きな寄与をしていると考えられる。または、ある範囲でのみ傾きが1よりも大きな部分が存在すれば、この単位長さの範囲で生じた素過程が破面形成に寄与したと考えられる。したがって、このことを逆に利用して、破面解析から破壊の主たる機構を定量的に評価できることが期待され、従来の破面解析のように

脆性破面の割合などのような情報よりもさらに詳細な考察が可能になると考えられる。

4-2 中間温度脆性とフラクタル次元

図6-5に示したように、 r の範囲が小さい方のフラクタル次元 D_i は延性が極小になる温度域で最大になり、延性の回復する温度になると減少する傾向にあった。ところで、図6-7に示したように、クラック伝播経路が最短距離になるように仮想的にその経路を設定してフラクタル次元を計算すると1.00から1.10までの値になった。

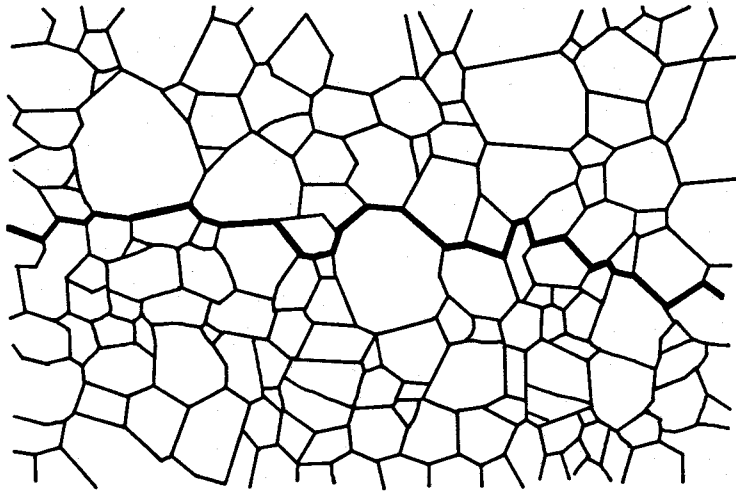


図6-7 最短距離でクラックが伝播する場合の模式図

これは全粒界が同じ結合力をもち、ある瞬間にいっせいに破壊すると仮定した場合である。実際の破面を解析すると図6-5および図6-6に示したようにこの値よりも大きい。この結果は、中間温度脆性が現われる条件で破断した試料のボイド形成、伝播過程は複雑であることを示唆する。

本合金の中間温度脆性は変形中において結晶粒界上でのボイド形成に起因する⁽⁵⁾⁽⁶⁾。このボイド形成に関して多くの研究があり、その発現条件や粒界性格との関係が明らかにされている。それらの報告によればボイドはランダム粒界や対応性の低い粒界で優先的に

形成される⁽⁷⁾⁽⁸⁾。また、ひずみ速度や変形温度が変化すると粒界性格とボイド形成の関係が変化することを第5章で明らかにした。これらの結果より、変形条件によって破面形状が異なり、図6-5に見られたような次元の変化につながったものと考えられる。したがって、粒界破壊応力の粒界性格依存性が大きい場合や粒界性格分布に偏りがあるような変形条件または試料組織の場合はその破面形状をこの概念を用いて解析すれば粒界破壊面であっても次元の値は異なることが予想され、その値によって破面形成に対する粒界性格分布の寄与などが推定できると考えられる。

次元の値がばらついたことは、破壊の起点やクラックの伝播経路が破断面内でも場所によって差異があることを意味する。

つぎに、 r の大きい方の範囲にあるフラクタル次元 D_2 は図6-6に示したように変化した。ボイドの形成が粒界移動にも影響されることを考えるとこの変化は試験温度の上昇とともに活発になる粒界移動の寄与を反映していると考えられる。すなわち、高温になるほど粒界移動を起こした後にボイドを形成するようになるか、あるいは変形温度の上昇に伴って粒界破壊応力が低下し、その結果として一部の粒界では変形の初期に破壊が生じてこのクラックが変形中に粒界移動を起こして波打っている粒界を伝播していき、クラックの発生または伝播に粒界移動が影響をおよぼすようになるので二つの次元値の差を少なくしたものと考えられる。

このように、破面の形状を脆性破面の割合の変化で評価するのにとどまらずにフラクタル次元という概念を用いて解析することで、破壊に寄与している諸機構をその寄与の程度を含めて推定することができると考えられる。

本章では、立体である破面を平面で切断した時に現われる形状を解析の対象としたが、画像解析の進歩に伴って直接破面形態の次元解析が可能になればさらに詳細な情報が得られることが期待される。

5. 結言

Cu-9.7mass%Zn合金を用いて室温から973Kまでの種々の温度で引張試験を行ない各温度で得られた破面の形状をフラクタル次元の概

念を用いて解析した。主な結果は次のとおりである。

(1)フラクタル次元を表わす曲線はいくつかの傾きの異なる直線部分で近似されると考えられ、本実験では三つの部分に分けられた。

(2)単位長さの範囲が $100\mu\text{m}$ 近傍の部分にある直線部分の傾きから得られる次元値は主にクラック伝播の複雑さおよびボイド形成の不均一性を反映している。

(3)単位長さの範囲が $10\mu\text{m}$ 以下の部分にある直線部分の傾きから得られる次元値はボイド形成と粒界移動を反映している。

6. 参考文献

- (1) B. B. Mandelbrot : Nature 308(1984), 721
- (2) C. S. Pande, L. E. Richards, N. Louat, B. D. Dempsy and
A. J. Schwoeble : Acta Metall., 35 (1987), 1633
- (3) E. E. Underwood and K. Banerji :
Mater. Sci. Enging., 80(1986), 1
- (4) E. Hornbogen : Z. Metallkde., 78(1987), 622
- (5) 和泉 修 : 日本金属学会報, 18(1979), 15
- (6) 管野幹宏、伊藤吾郎 : 日本金属学会報, 27(1988), 532
- (7) T. Watanabe : Met. Trans., 14A(1983), 531
- (8) L. C. Lim and R. Raj : Acta Metall., 32(1984), 1183

第七章

Cu-Be合金の粒界反応析出と粒界性格

1. 緒言

銅ベリリウム合金のような時効硬化を示す合金において粒界反応析出が生ずると材料の機械的性質を損なう場合がある⁽¹⁾。従来、粒界反応析出を抑制するには適当な時効条件を選ぶか⁽²⁾、あるいは第三元素を添加するといった方法⁽³⁾⁻⁽⁵⁾がとられて来た。一方、この析出サイトとなる結晶粒界については対応粒界理論など⁽⁶⁾による構造解析がなされており特定の規則構造が存在することが知られており、粒界構造に関連した諸現象が多数報告されている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。したがって、従来の熱処理は結晶粒界を平均化して現象を記述していることになり、結晶粒界の個性を考慮に入れていない点において本現象の理解が不十分であると考えられる。粒界反応析出と粒界構造との関係についてもいくつかの研究例があり⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾、Gruhlら⁽¹³⁾はCu-2Be合金について小傾角粒界以外は析出に対する差が見られなかったことを報告している。しかし、彼等は析出反応と粒界構造との関係が時効条件によりどのように変化するかについては明らかにしていない。このように、粒界反応析出現象における粒界性質の役割は必ずしも明らかにされていない。これらの関係を解明することは本現象をより詳しく理解することにつながり、また析出反応を起こし難い粒界を積極的に導入するといった新たな視点からの本現象の抑制に対する指針を得ることも期待される。

本章では銅ベリリウム合金の粒界反応析出を例にとり、析出現象を全体もしくは平均の現象として捉えるのではなく、個々の粒界での反応をそれが生じる結晶粒界の性格との関連において理解し、本現象におよぼす時効温度および添加元素の影響を調べることを目的とする。

2. 実験方法

電解銅(99.9%)、Cu-4mass%Be母合金および純コバルト(99.99%)を

用いて、高周波真空溶解炉内でCu-2mass%BeおよびCu-2mass%Be-0.15mass%Co合金を溶製した。得られたインゴットに1093Kで86.4ksの均質化焼鈍を施した。つぎに1023Kで約50%の熱間圧延および90%の冷間圧延を施して1mm厚の板材とした。試料の化学組成を表7-1に示す。

表7-1 試料の化学組成 (mass%)

Nominal	Be	Co	Al	Fe	Cu
Cu-2Be	1.93	ND	ND	0.05	bal.
Cu-2Be-0.15Co	2.00	0.15	0.01	0.01	bal.

これらの板材から時効用試験片を切り出し石英管に真空封入して1073kで、二元合金およびCo添加材それぞれ160sおよび86.4ksの溶体化処理を施した。得られた組織はおおむね等軸粒とみなされた。平均結晶粒径は線分法で測定し、いずれの試料も約70 μ mの値を得た。次に、試料をパイレックス管に真空封入して、573, 673, 773および873Kで等温時効を行ない氷水中に焼き入れた。773K以下の時効処理にはソルトバス（硝酸カリウムと硝酸ナトリウムの混合熔融塩）を用い、873Kの場合には空気炉を用いた。

時効材は、エメリー紙で研磨後30%ナイタールで電解研磨を施し、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡（JSM840A）および透過型電子顕微鏡（H-800）で組織を観察した。なお、光顕観察用の腐蝕液には塩酸+塩化第二鉄溶液を用いた。

結晶粒界の性格を評価する指標として Σ 値を採用し、この値は粒界をはさむ両側の結晶粒の電子チャンネルングパターン（以後ECPと略す）を解析することにより150から200個の結晶粒界について計算した。析出物およびマトリックスの格子定数はX線回折法を用いて決定した。

3. 実験結果

1 粒界反応析出の進展

図7-1にCu-2Be合金の573, 673, 773, 823K、そしてCo添加材については673Kおよび573Kにおける粒界反応析出物(以後ノジュールと呼ぶ)の試料全体に占める割合を示す。時効時間の増大に伴い、ノジュールの面積率は増加していくが、時効温度が高くなると潜伏期間が短くなり、かつ面積率が100%に到達する時間も短時間側に移行した。823Kの場合は約20%以上でその後の増加は見られなかった。高温になると粒内析出が優勢になり粒界反応析出が抑えられたことは椿野ら⁽¹⁴⁾の結果と一致している。

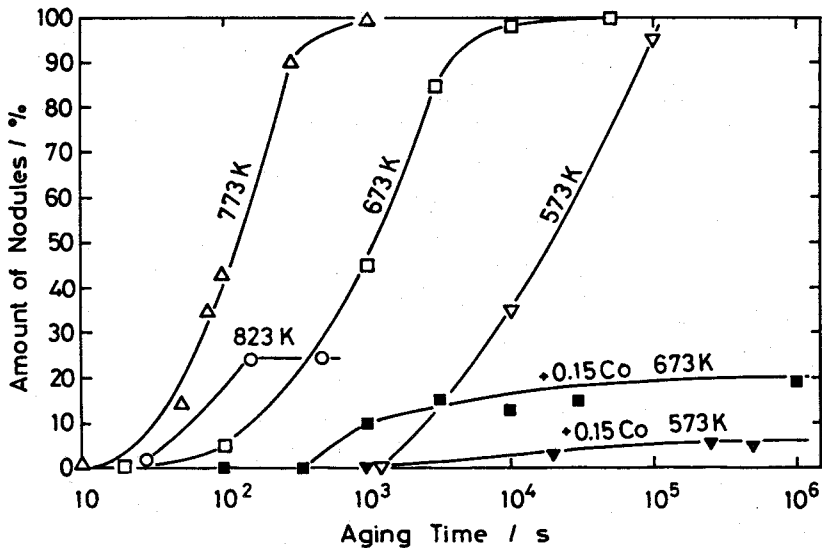


図7-1 各時効温度におけるノジュールの面積率の変化

Coを添加した場合は、析出反応が抑制され、10⁴s後はノジュールの増加はほとんどなく、573Kおよび673Kでそれぞれ約5%および約20%で飽和した。このように、0.15%のCoの添加は粒界反応析出の抑制に効果がある。

以上は試料全体における析出反応の進行を記述したものであるが、本現象と結晶粒界の関係を明確にするためには反応全体または平均値の評価だけではなく、個々の粒界における析出反応過程の違いを

調べる必要がある。図7-2に二元合金およびCo添加材の673Kにおける最大ノジュール巾の分布の時効時間に対する変化をヒストグラムで示した。

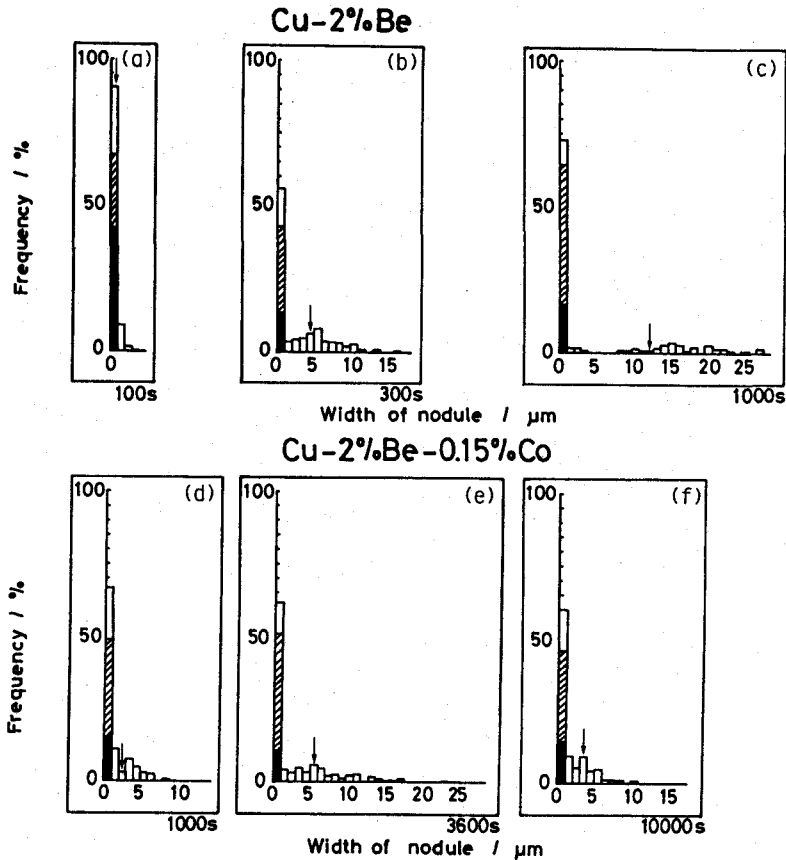


図7-2 各時効段階におけるノジュール巾の分布

図中矢印でノジュール巾の平均値を示した。斜線部と黒く塗り潰した部分それぞれ双晶境界とノジュールが認められなかった双晶境界以外の粒界の割合を示している。時効が進行するに伴い平均の析出反応量は増加していき、また個々の粒界についての析出量の分布は広がる傾向にあった。これは各粒界により潜伏期間または粒界移動量が異なることを意味する。これを見ると、析出反応は全ての結晶粒界で一様に進行しているのではなく、析出の初期からノジュール巾が大きいもの、または全体の析出反応がかなり進行した後でさ

えも反応量が少ないかあるいはまったく反応していない粒界が存在していることがわかる。ノジュールの形成がみられなかった粒界を電子顕微鏡で観察した結果を写真7-1に示した。これはCo添加材を673Kで 10^6 s時効した時のもとの結晶粒界で、粒界の両側では微細な粒内析出物が存在するが、粒界は直線的であり、ノジュールは認められない。この粒界の Σ 値は制限視野電子線回折図形の解析から $\Sigma 5$ であった。

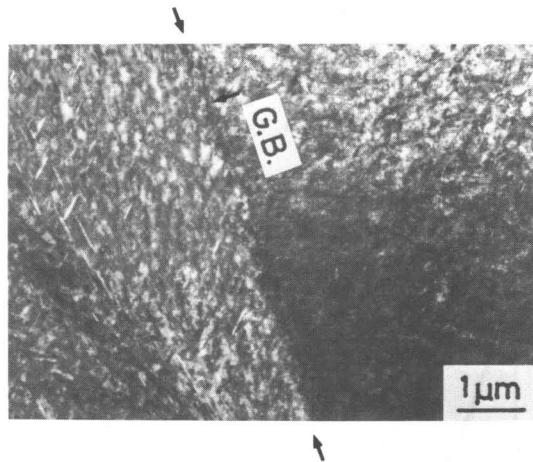


写真7-1 Cu-2Be-0.15Co合金にみられたノジュールの形成が認められなかった粒界のTEM像(明視野)

双晶境界にも粒界反応析出物は全く形成されなかった。Coを添加した場合は、双晶境界に代表される一部の粒界では反応量が少なかったことは二元合金の場合と同じであるが、ノジュール巾の平均および最大値はそれぞれ4および $11\mu\text{m}$ であり、Co無添加材の場合の12および $32\mu\text{m}$ に比べて小さかった。これらのノジュール巾の測定は光学顕微鏡写真上で行なったので、更にミクロなレベルで観察すると析出していないように見えた粒界でも、わずかに粒界反応析出していることもあろう。ここでは粒界反応析出量の非常に少ない結晶粒界(約 $1\mu\text{m}$ 以下)も含めて未反応粒界と呼ぶことにする。

次に、未反応粒界数(N_{NR})の全粒界数($N_{Tot.}$)に占める割合の時効時間に対する変化を調べた。図7-3はCu-2BeおよびCu-2Be-0.15Co合

金の673Kにおける未反応粒界の割合が時効時間とともに急速に変化していくことを示している。Co添加材の方では時効初期において未反応粒界の割合は大きいですが、時効が進展するといずれの試料もやがて約15%の値になった。Co添加材ではこれ以後ノジュールの成長は観察されなかったためこの値は変化しなかったが、二元合金では粒界反応が進行して面積率が50%近くになるとノジュールの先進界面間の接触や、未反応粒界へ到達することのために未反応粒界の数の正確な測定が困難になるためこれ以後の値は測定しなかった。0.15%のCo添加合金では粒界反応析出の進行に対して潜伏期間が長くなったり、あるいは粒界移動が抑制されたりする効果が現われたが、全粒界中の未反応粒界の割合について影響は少なかった。

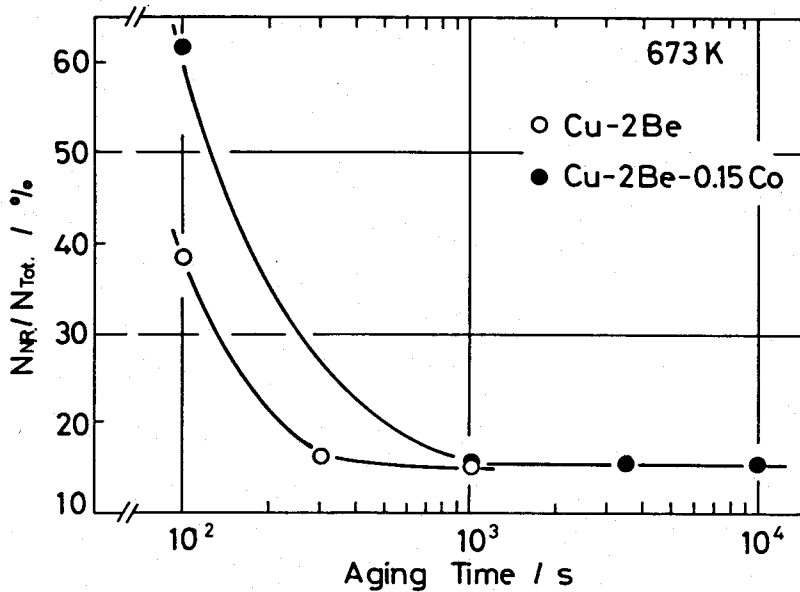


図7-3 673K時効における未反応粒界の割合の変化

つぎに、Cu-2Be合金について773Kにおける未反応粒界の割合の時効時間による変化を示すと図7-4になる。673Kの場合と同じように、時効時間とともにこの割合は減少して行き 50sあたりから減少率が小さくなり、約38%でほぼ一定となった。ここでこれらの各時効温

度において未反応粒界の割合が変化しないと思われた時効時間における組織を示す。

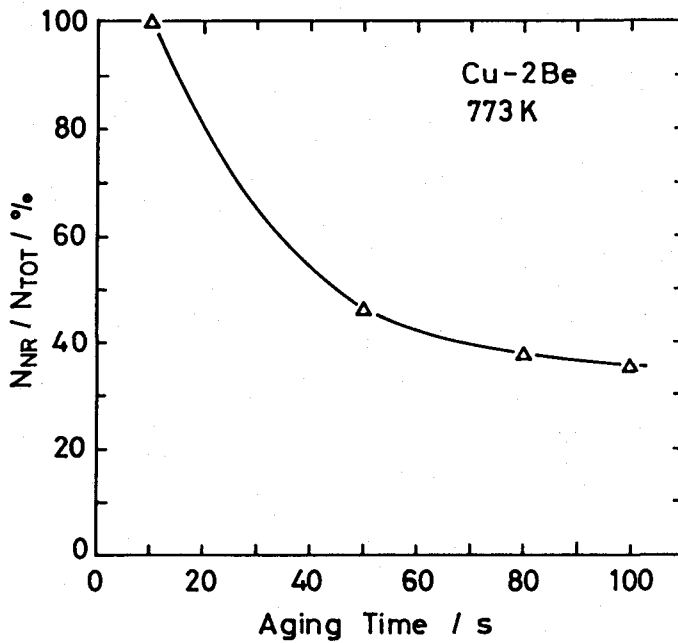


図7-4 773K時効における未反応粒界の割合の変化

写真7-2は573, 673, 773および823Kにおける時効処理材の光学顕微鏡組織である。先にも述べたように、いずれの時効温度においても双晶境界からのノジュールの形成は観察されなかった。673K時効の場合が最も未反応粒界の数が少ない。時効温度が高くなるほど、773Kや823K時効材にみられるように三重点からのノジュール形成量が増加した。823Kの場合はこれ以後のノジュールの成長は観察されなかった。

このような未反応粒界の割合の時効温度による変化をまとめて図7-5に示す。573, 673, 773および823Kの未反応粒界の割合はそれぞれ、25, 18, 37, 37%となり、673Kの場合が最も小さかった。図7-4および図7-5において個々の粒界について析出反応量を測定した。その結果、粒界反応析出量は粒界によって異なった。この原因は反応量が少ない場合、研磨した表面にノジュールが現われる確率が少ないこ

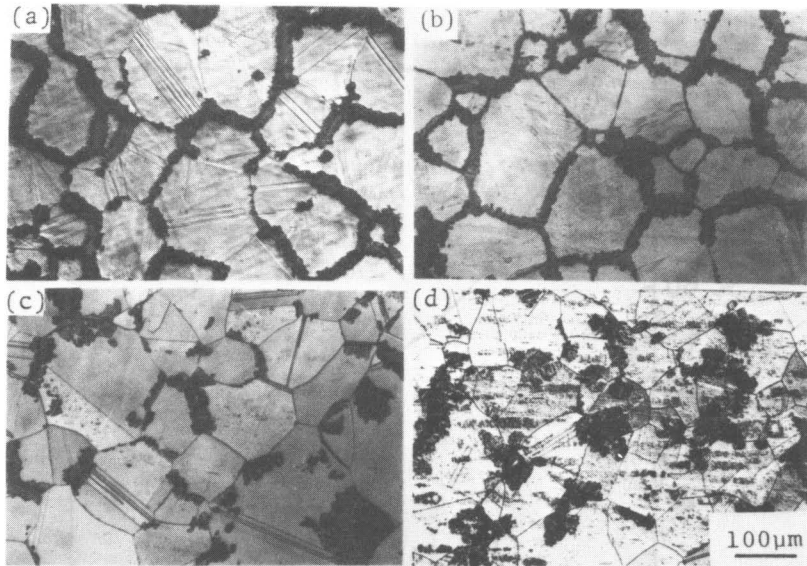


写真7-2 Cu-2Be合金の各時効条件における組織
 (a) : 573K- 10^4 s, (b) : 673K- 10^3 s
 (c) : 773K-80 s, (d) : 823K-160s

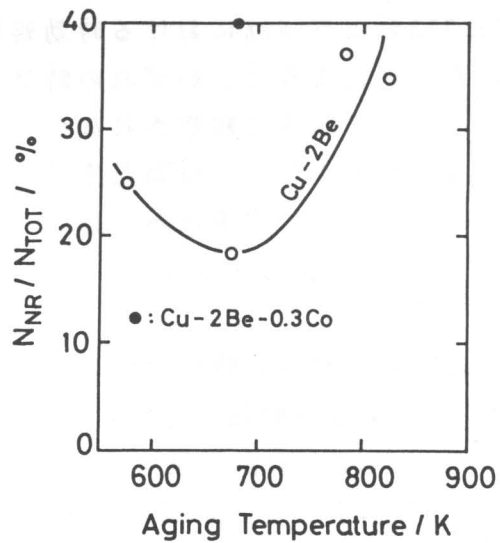


図7-5 時効温度と未反応粒界の割合の関係

とおよび粒界の性格に起因して析出量に差を生ずることにある。析出の初期においてはこれらの要因が混在しているので、現象を正確につかみ難いと思われる。そこで、本研究では、前者の影響の少ないと考えられる面積率が20~40%になったときの粒界反応析出量と粒界の性格との関係を調べることにした。

2 Σ 値と粒界反応析出の関係

図7-6にCu-2Be合金を773Kで析出反応の面積率が40%にあたる100s時効した時のノジュール巾と粒界の Σ 値との関係を示す。

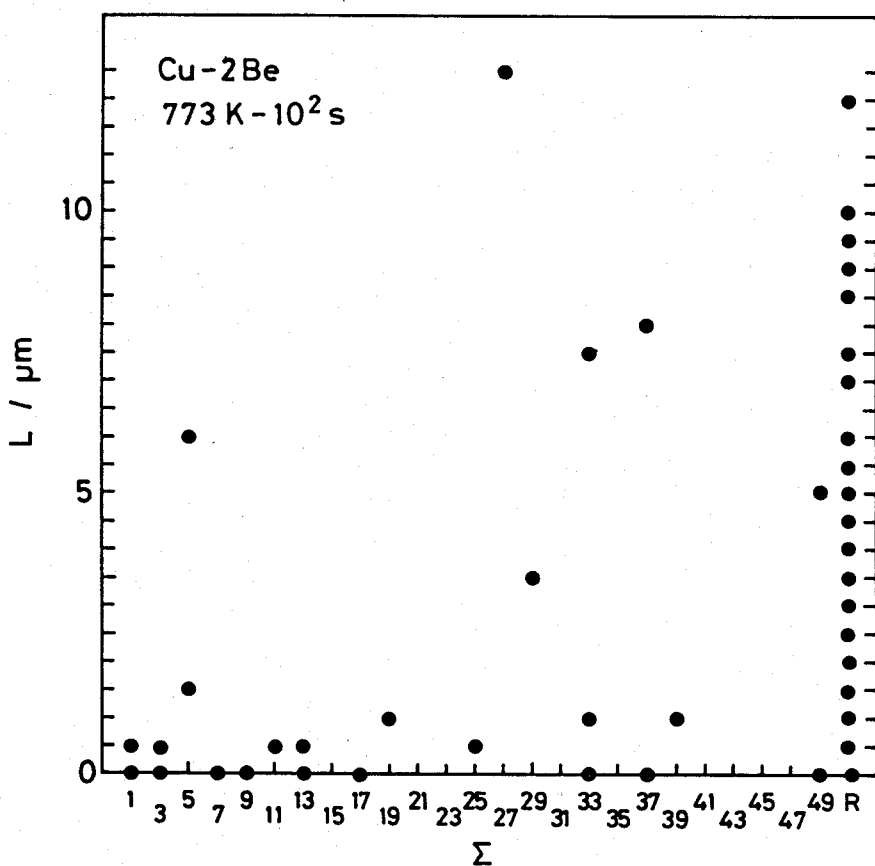


図7-6 Cu-2Be合金のノジュール巾と粒界性格(Σ 値)の関係
時効条件は773K-100sである。

Σ 29以上では反応量にばらつきが見られるがこれ以下の Σ 値では析出量は少ないとみられた。いかえれば、この時効条件の下では、粒界性格の影響が現われるのは Σ 29以下の粒界においてである。

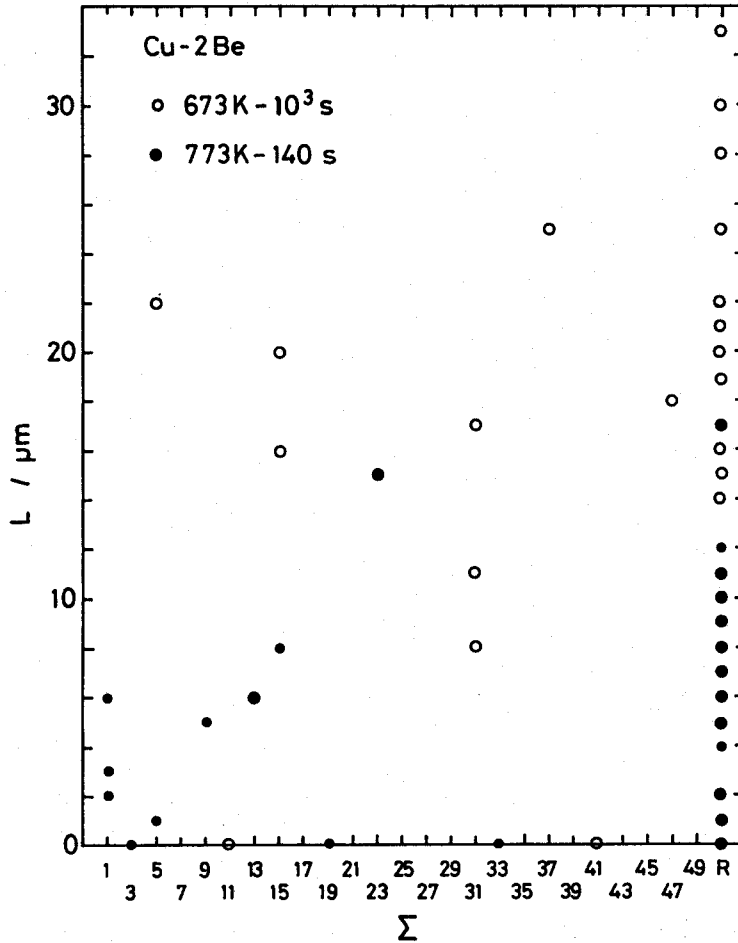


図7-7 Cu-2Be合金のノジュール巾と粒界性格(Σ 値)の関係
時効条件は673K-10³s, 773K-140sである。

次にCu-2Be合金で時効時間が長くなり未反応粒界の割合が一定になる673Kで10³sおよび773Kで140s間時効した時のノジュール巾と Σ 値との関係を調べた。結果は図7-7に示したとおりである。ただし、 Σ 51以上の粒界はランダム粒界として取り扱った。

673kの場合、 $\Sigma 3$ および $\Sigma 1$ の小角粒界での反応量はなしかまたは小さな値であるが、それ以上の Σ 値についてはノジュール巾の Σ 値依存性は鮮明ではない。これに対して時効温度が773Kの場合は Σ 値が小さいと粒界反応析出量が減少する傾向がみられた。一方ランダム粒界については、反応量の分布に大きなばらつきがあった。

4. 考察

1 粒界反応析出の駆動力

粒界反応析出は結晶粒界上での析出物の核生成と粒界移動の重畳により進行する。この進行過程に対して、二つの機構が提唱されている。まず粒界が移動してその後に析出物が形成されるとする場合⁽¹⁵⁾と、析出物が先に粒界上で核生成しマトリクスとの間に新たに生じた界面エネルギーを減少させるように粒界が移動するpucker機構⁽¹⁶⁾である。本合金では析出物とマトリクスとの間に方位関係が存在することが明らかにされているので⁽¹⁷⁾、後者の機構が働いていると考えられる。したがって、本合金の反応の駆動力の一つにこの界面エネルギーが考えられる。

Cahn⁽¹⁸⁾によれば、粒界反応析出の析出速度 G は次式で与えられる。

$$G = -M \cdot \Delta F \quad (1)$$

ここで、 M は粒界の易動度であり、 ΔF は反応の駆動力である。また、 ΔF は次のように表わされる。

$$\Delta F = \Delta F_c + \Delta F_m + \Delta F_\sigma \quad (2)$$

ここで、 ΔF_c は自由エネルギー変化による項、 ΔF_m は界面エネルギーによる項、 ΔF_σ は析出により生じたひずみエネルギーに起因した項であり、粒内の析出物により生じるとされている。これらの解析は”平均の粒界”を対象としたものである。この式を用いると ΔF または M が変化した場合全ての粒界が同程度に反応量を変えることにな

り、図7-5に見られたような時効温度による未反応粒界の割合の変化を説明し難い。したがって、これらの因子は粒界個々の性格によりその効果を異にすると考えるべきであろう。核生成ならびに粒界移動には粒界性格の関与が考えられる。

2 粒界反応析出と粒界性格

析出物の結晶粒界上での核生成はランダム粒界が優先析出サイトになる。Cu-2Be合金の平衡相である γ 相の格子定数は673Kでは2.5Åで、マトリクス α 相の格子定数の3.6Åに比べて30%も小さくランダム粒界での核生成頻度が高いと考えられる。規則構造あるいはそれに近い構造を有する結晶粒界の場合は、隙間は少ないが、粒界転位やステップ部などが核生成サイトとなる⁽¹⁹⁾。したがって、規則性の高い粒界すなわち低 Σ 値の粒界では核生成の確率は低くなると考えられる。また、溶質原子の結晶粒界への偏析量も粒界構造により異なり、対応粒界では偏析量が少ないことが知られている⁽²⁰⁾。粒界構造と偏析の関係は溶質の種類により異なることも考えられる。それゆえ、同じ Σ 値の結晶粒界でも合金系や時効条件によって析出サイトになったりならなかったりすることが考えられる。

Aust⁽²¹⁾・⁽²²⁾らは高純度鉛の二次再結晶における粒界移動の研究で、ランダム粒界に比べて対応粒界の移動速度が大きいことを見出している。また溶質原子⁽²³⁾、析出物なども粒界移動に影響をおよぼし、これらの粒界に対する効果も時効温度により変化する。

このように、結晶粒界の性格によって核生成および粒界移動に対する難易度すなわち ΔF および M が異なる。したがって、(1)式は次のように書き換えられる。

$$G_i = -M_i \cdot \Delta F^{eff} \quad (3)$$

ここで、 M_i と ΔF^{eff} はそれぞれ、第 i 番目の結晶粒界に対する易動度および有効駆動力であり、 ΔF^{eff} は次式で与えられるものとする。

$$\Delta F^{eff} = \Delta F - \Delta F^{crit} \quad (4)$$

ΔF^{crit} は先に述べたように、粒界個々の構造や合金系および時効条件に依存した項であり、この値を越えなければその機構が働かない臨界の値である。すなわち ΔF は(2)式で与えられるように結晶粒界の個性を反映した条件ではないので、実際の析出反応において個々の粒界に働く駆動力は粒界性格の寄与を差し引いたものが有効に作用すると考える。

時効性合金における溶質原子の固溶度は時効温度の上昇に伴い減少するので、 ΔF_c は時効温度によって変化する。また、 ΔF_m および ΔF_σ も変化するので全体として ΔF が変化することになる。Mについても同様である。一方先にも述べたように M_i および ΔF^{crit} にも温度依存性が考えられるので(4)式で与えられる M_i 、 ΔF^{eff} はこれらの因子の競合を反映することになる。その結果として、時効条件により粒界反応析出を起こす粒界の割合が変化し、また試料全体に占めるノジュールの面積率も変化することが考えられる。

3 Cu-Be合金の粒界反応析出

Beの銅中への固溶度は約723K以下ではほぼ等しいが、より高温側では減少する⁽²⁴⁾。したがって、本実験での573および673Kでの時効挙動は主として粒界移動を反映したもので、高温の時効では過飽和度の減少および粒界易動度の増加が混合した効果が現われたと考えられる。しかし、本合金は粒内析出も起こすのでこれらの ΔF およびMが直接的な効果を与えているとはいえない。

本系合金の時効過程は古くから研究され⁽²⁵⁾、GPゾーンの形成、準安定相 γ' を経て γ 平衡相が析出する。ノジュール内の析出物は γ 相である。 γ' 相はマトリクスと整合で、弾性ひずみ場を生ずる。萩原ら⁽²⁶⁾は623K以上では粒界反応析出が先に起こり、この温度以下では粒内析出が先行するとしている。三木⁽²⁷⁾は、ノジュール形成の駆動力は γ' の析出による弾性ひずみエネルギーであると考え、また、添加元素の影響については $(\Delta F_c + \Delta F_\sigma)$ の項の変化によって粒内析出との競合関係を説明した。このように時効条件により析出過程が変わるために ΔF^{eff} の変化も複雑になる。573Kの場合、粒内析出が先行し、 ΔF_c は減少するが、 ΔF_σ は増加する、また粒内析出物は粒界移動の障害になる。673K以上では先行する粒界反応析出に

よる ΔF_c の変化はないが、粒内析出が進むのでやはり ΔF_c は時効の進行に伴い減少して行く。

図7-5に見られたように573Kと673Kでの未反応粒界の数の差は、 M_i の変化および析出挙動の違いによる ΔF^{eff} の差を総合した結果で、高温時効において粒界反応析出量が少なくなったことは ΔF^{eff} の減少効果が M_i の増大効果を上回ったためだと考えられる。

図7-7に見られたように Σ 値と反応量の関係は時効温度により異なる。673Kにおいて Σ 値の粒界反応析出量におよぼす影響は少ないようである。このことは本合金において673Kで与えられる ΔF^{eff} および M_i には粒界の規則性を反映した効果が少なくランダム粒界のそれらの値と大差がないことを意味する。773Kでは $\Sigma 29$ 以下の粒界が反応初期において析出反応を起こし難いことを図7-6に示した。またそれ以後でも Σ 値の小さい粒界ほどノジュールの巾が小さくなる傾向にあった。本合金において粒界の性格が粒界反応析出に影響をおよぼすのは773K以上の時効条件においてであると考えられる。また、時効温度が高くなるとより規則性の低い粒界でノジュール形成が認められるようになったことは椿野ら⁽¹⁴⁾が高温時効ではノジュール形成サイトが粒界面から粒界エッジへと移行するとしたことにも対応していると考えられる。

本研究では特定の時効条件下での未反応粒界の Σ 値は小さいものが多いことが見出されたが、ランダム粒界も存在した。このことは粒界反応析出は粒界の規則性だけでは説明できない他の要因を含んでいることを示唆する。特に移動しつつある界面の構造は単に両側の結晶粒の方位関係で決まるものではない。今後、本現象と結晶粒界のかかわりをさらに深く理解するためにはこれらの不明な点を明らかにする必要がある。

Coの添加は図7-1に示したように、粒界反応析出を抑制する。この理由として、再結晶処理において同じ結晶粒径を得るのに要した時間からもわかるようにCoが結晶粒界の易動度を低下させたことが考えられる。これは M_i を減少させたことに対応している。しかしながら、図7-3に見られたように、Coを添加しても未反応粒界の割合は二元合金の場合に比べてあまり変化がなかった。これらは ΔF^{eff}

および M_i の減少量が未反応粒界を増加させるほど大きくはなかったからだと考えられる。

本研究では添加元素として0.15mass%のCoを選んだが、さらに添加量を増やして0.3mass%とした場合を図7-5に示した。時効条件は1073Kで86.4ks溶体化処理後673Kで 10^5 sである。ただし、この添加量で結晶粒径を $70\mu\text{m}$ 程度にすると粒界反応析出が抑えられて、ノジュールの面積率が小さくなり、測定誤差が大きくなることを考慮に入れて、結晶粒径を $40\mu\text{m}$ 程度に調整した。未反応粒界の割合は40%となりCo添加の効果が現われている。このことは、Coに関しては0.3mass%程度の添加は上述の M_i に影響を与えることを示唆するものである。

5. 結言

銅ベリリウム合金を種々の温度で時効して、得られた粒界反応析出組織を詳しく調べた結果以下の事柄が明らかになった。

(1)573K, 673K, 773kおよび823kの各時効温度における未反応粒界の割合は673Kの場合が最も少なかった。

(2)673Kよりも高温で未反応粒界の割合が増加したことは粒界の易動度の増加よりも析出の駆動力の減少による効果が大きかったことによる。

(3)双晶境界は粒界反応析出を起こさなかった。

(4)0.15mass%のコバルト添加は粒界反応析出の進行を抑制したが、未反応粒界の割合は二元合金にほぼ等しかった。しかし、添加量が0.3mass%になるとこの割合は増大した。

(5)Cu-2Be合金を773Kで時効した場合、 Σ 値が小さくなるほど粒界反応析出量は少なくなる傾向にあったが、673Kの場合は Σ 値の依存性が少なくなった。このことは粒界の性格が粒界反応析出に影響を及ぼす時効条件が存在し、本合金の場合は773K以上の温度においてである。

6. 参考文献

- (1) H. Thomas and U. W. Dorn: *Z. Metallkd.*, 50(1959), 466
- (2) H. Kreye: *Z. Metallkd.*, 62(1971), 556
- (3) W. Gruhl and G. Wassemann: *Metallkde.*, 5(1951), 141
- (4) 和泉 修、福田 弘: 日本金属学会誌, 25(1961), 84
- (5) 村上陽太郎、吉田博行、川島敏彦、山本 悟: 日本金属学会誌: 30(1966), 508
- (6) 渡辺忠雄: 日本金属学会報, 19(1980), 253
- (7) T. Watanabe: *Met. Trans.*, 14A(1983), 531
- (8) R. Shimizu and J. Harase: *Acta Metall.*, 37(1989) 1241
- (9) M. Frebel and J. Schnk: *Z. Metallkde.*, 70(1979), 230
- (10) B. B. Ralph and I. M. Bernstein: *Met. Trans.*, 2(1971), 2845
- (11) M. H. Ainsley, G. J. Cocks and D. R. Miller: *Met. Sci.*, 13(1979), 20
- (12) 三木雅道、山崎 徹、萩野喜清: 日本金属学会誌 53(1989), 388
- (13) W. Gruhl and D. Ammann: *Acta Metall.*, 3(1955), 347
- (14) 椿野晴繁、野里僚一: 日本金属学会誌 43(1979), 42
- (15) R. A. Fournell and J. B. Clark: *Met Trans.* 3(1972), 2757
- (16) K. T. Tu and D. Turnbull: *Acta Metall.* 15(1967), 369
- (17) R. Watanabe and S. Koda: *J. Hokkaido Univ.*, (B)11(1960), 38
- (18) J. W. Cahn: *Acta Metall.* 7(1959), 18
- (19) P. Czurratis, R. Kroggel and H. Löffler: *Z. Metallkd* 79(1988), 307
- (20) R. W. Balluffi: "Interfacial Segregation", W. C. Johnson and J. M. Blakely ed., ASM, (1979), 193
- (21) K. T. Aust and J. W. Rutter: *Trans. AIME*, 215(1959), 820
- (22) K. T. Aust and J. W. Rutter: "Recovery and Recrystallization of Metals", L. Himmel ed., (1963), 131
- (23) C. J. Simpson, W. C. Winegard and K. T. Aust: "Grain Boundary Structure and Properties", G. A. Chadwick ed., Academic

Press, (1976), 201

(24) Binary alloy Phase Diagram, vol.1 T.B.Massalski ed. ASM
(1986), 450

(25) 渡辺亮治 : 日本金属学会報 6(1976), 435

(26) 萩原久人、椿野晴繁、野里僚一 : 日本金属学会誌
41(1977), 1310

(27) 三木雅道 : 大阪大学学位論文 (1980), 104

第八章

粒界反応析出を利用したCu-Be合金の結晶粒微細化

1. 緒言

結晶粒の微細化をはかることは変形の均一性を増し、強度上昇をもたらすなど、材料の特性を改善するために重要である。方法として急冷凝固法⁽¹⁾⁽²⁾、メカニカルアロイング⁽³⁾⁽⁴⁾、加工熱処理法⁽⁵⁾および変態点上下の温度で熱処理を繰り返す方法⁽⁶⁾など種々のものがある。

時効性合金で粒界反応析出と再溶体化処理を繰り返すことにより微細結晶粒組織を得る方法はScharfenbergenら⁽⁷⁾がCu-Ag合金で試み、その後Cu-In合金についても研究された⁽⁸⁾。これまでは、粒界反応析出に関して多くの研究がなされてきたが、従来の研究は粒界反応析出現象を積極的に組織制御に利用しようとするものがなかった。Scharfenbergenらの研究においても、微細化の機構や再溶体化処理時の結晶粒界の役割については明らかでない点が多い。

本章では、銅合金中で最も硬度の高い時効性材料で、かつ粒界反応析出現象について研究資料の多い⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾Cu-Be合金を選び、粒界反応析出処理につづく再溶体化加熱時の組織変化を、主として結晶粒界とのかかわりにつき調べ、溶体化処理後の時効再溶体化加熱の繰り返し熱処理による結晶粒微細化の機構を解明することを目的とした。

2. 実験方法

電気銅(99.9%)とCu-4Be母合金および99.99%純度のコバルトを用いて、Cu-BeおよびCu-Be-Co合金を高周波真空溶解炉中で溶製した。得られた鑄塊の化学組成は表8-1のとおりである。この表面を約1mm面削した後、1093Kに均質化加熱し、60%の熱間圧延を施し、つづいて90%の冷間圧延を経て1mm厚の板材とした。これから時効用試験片を切り出して石英管に真空封入し、1073Kで溶体化処理を施した。溶体化材の平均結晶粒径は約100 μ mであった。

表8-1 試料の化学組成 (mass %)

Nominal	Be	Co	Al	Fe	Cu
Cu-2Be	1.93	ND	ND	0.05	bal.
Cu-2Be-0.15Co	2.00	0.15	0.01	0.01	bal.

繰り返し熱処理は、粒界反応析出物の面積率を100%まで進展させた後に、再び溶体化温度に保持して、この析出物を再固溶させる熱処理とし、この過程を1サイクルとした。本研究で用いた熱処理温度を表8-2に示す。各熱処理後、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡 (JSM 840A) および透過電子顕微鏡 (H-800) を用いて組織観察を行なった。結晶粒の方位はSEM-SACP (Selected Area Channeling Pattern) 法を用いて決定した。なお、結晶学的情報は最小直径5 μm の領域から得ることができる。

表8-2 熱処理条件

合金	Cu-2Be	Cu-2Be-0.15Co
時効温度	673K , 773K	
溶体化温度	1023K	

3. 実験結果

3-1. 再溶体化加熱時の組織変化

本系合金の粒界反応析出の進行過程については、これまでに多く研究されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。それらによれば粒界反応析出物の面積率は対数であらわした時効時間についてシグモイダル曲線を示す。図8-1は本研究で用いた初期結晶粒径約100 μm のCu-Be合金の673Kにおける時効時間による面積率の変化である。10⁴sではほぼ試料全面が粒界反応析出物によって覆われることを示している。これに対し、少量のコバルトを添加すると粒界反応析出が抑制される。初期粒径70 μm の試料についての結果をみると、673K時効で10⁶sでも面積率はたかだか20%程度であった。773K時効では析出の進展が短時間側にずれるが、面積率は20%をやや越える程度で以後ほぼ一定を保った。

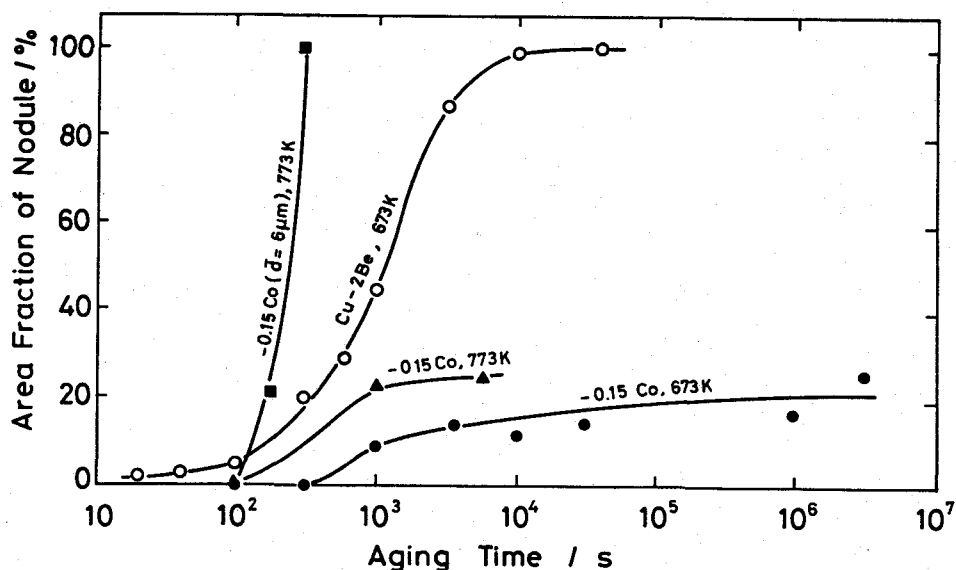


図8-1 時効時間に対するノジュールの面積率の変化

本実験では粒界反応析出におけるノジュールの先進界面同志が接触していない場合、および互いの先進界面が接触した場合の二種類の粒界反応析出の進展の異なった時効状態を出発組織に選び、再溶体化加熱による析出物の再固溶過程を観察した。

はじめにCu-Be合金試料の673K-60s時効による粒界反応析出の面積率が約30%の時点で時効処理を中断し、これを1023Kで再溶体化温度に加熱して析出物を再固溶させたときの組織を調べた。その結果を写真8-1に示す。(a)は溶体化処理後の組織であり、(b)は時効後の組織である。この時効材をみると、双晶界面や一部の結晶粒界を除き、ほとんどの粒界から粒界反応ノジュールが形成しており、その多くがdouble seam typeであった。写真8-1(c)および(d)にみられるように、再溶体化加熱時間が長くなるとともに粒界反応ノジュールの巾が狭くなり、ノジュール先進界面が時効処理時とは逆方向へ移動するとともに、析出物の再固溶が進行していく。また、再溶

体化温度で短時間の加熱を行なったものでも、ノジュール内は時効直後の(b)に比べて腐蝕の程度が弱い。これはノジュール内でもいっくらか再固溶が進んでいることを示唆している。1023Kの再溶体化温度で120s加熱すると、析出物は再固溶し、ノジュールは消失した。

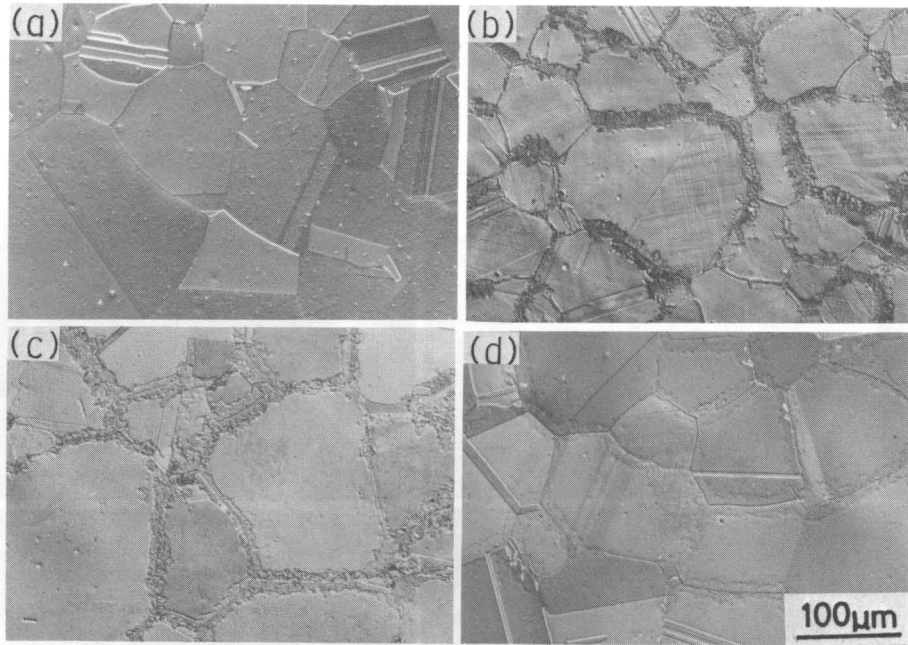


写真8-1 ノジュールの再固溶過程 (Cu-2Be alloy)

(a) : 溶体化処理材(1073K-160s), (b) : 溶体化処理後673K-600s時効, (c) : 時効材を1023Kで30s保持、(d) : 時効材を1023Kで40s保持

写真8-1(c)にみられた再固溶途中の組織をさらに調べるために、ノジュール領域をSEMの後方散乱電子像およびECPを用いて解析した結果を写真8-2に示す。領域1から5までのECP像がそれぞれ(b)から(e)に対応している。2の領域は微細な粒子が点在しており、かつて粒界反応ノジュールが存在していたと考えられる。ここは(b)と(c)からわかるように、地質結晶粒と同じ方位を示しているので、先進粒界がこの領域を掃いて時効時と逆方向に移動したと思われ、析出物の再固溶もほぼ完了に近いと考えられる。これに対してノジュール

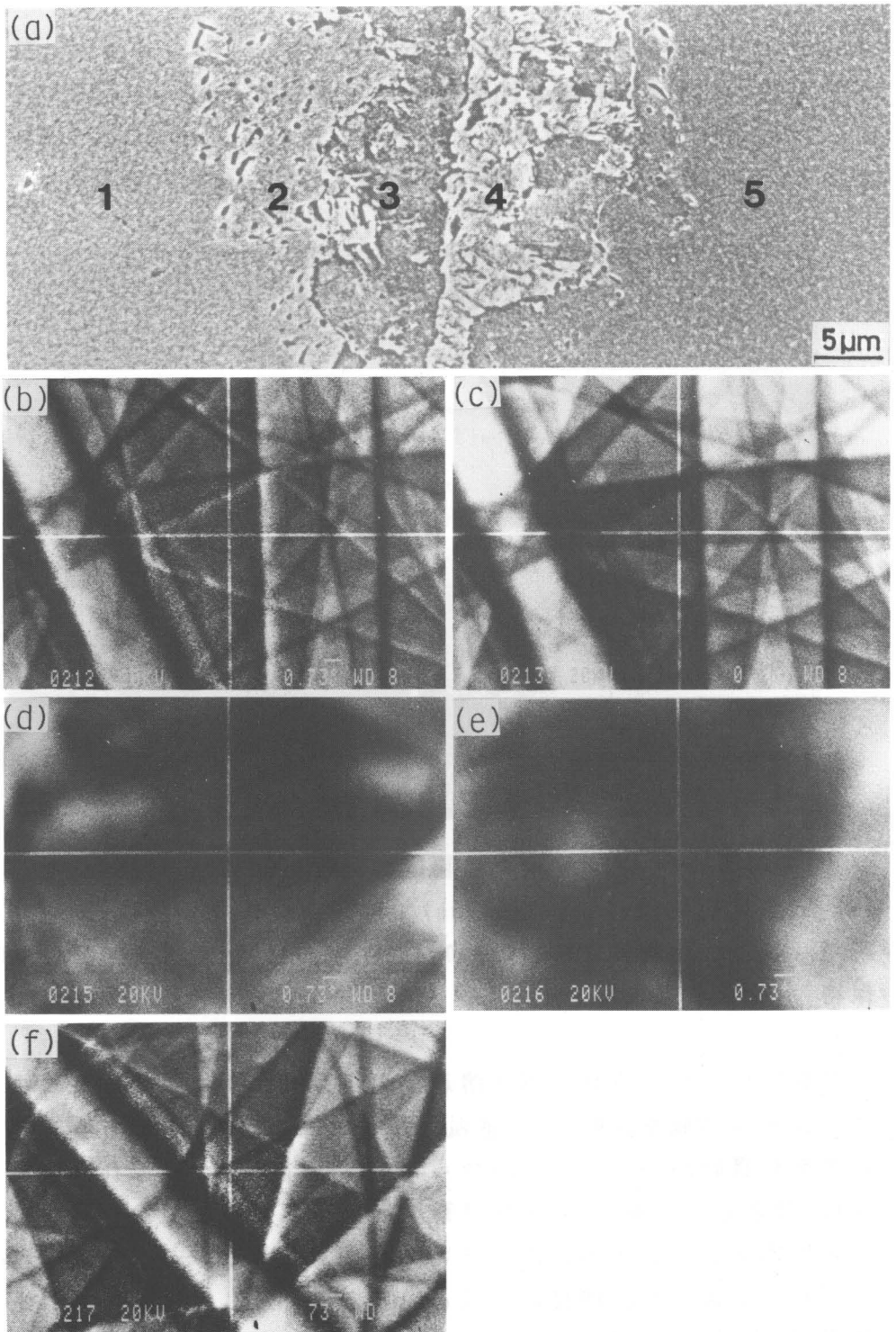


写真8-2 Cu-2Be合金を673K-600s, 1023K-30s熱処理した時の後方散乱電子像およびECP像. (b)から(f)は(a)の領域(1)から(5)に対応している.

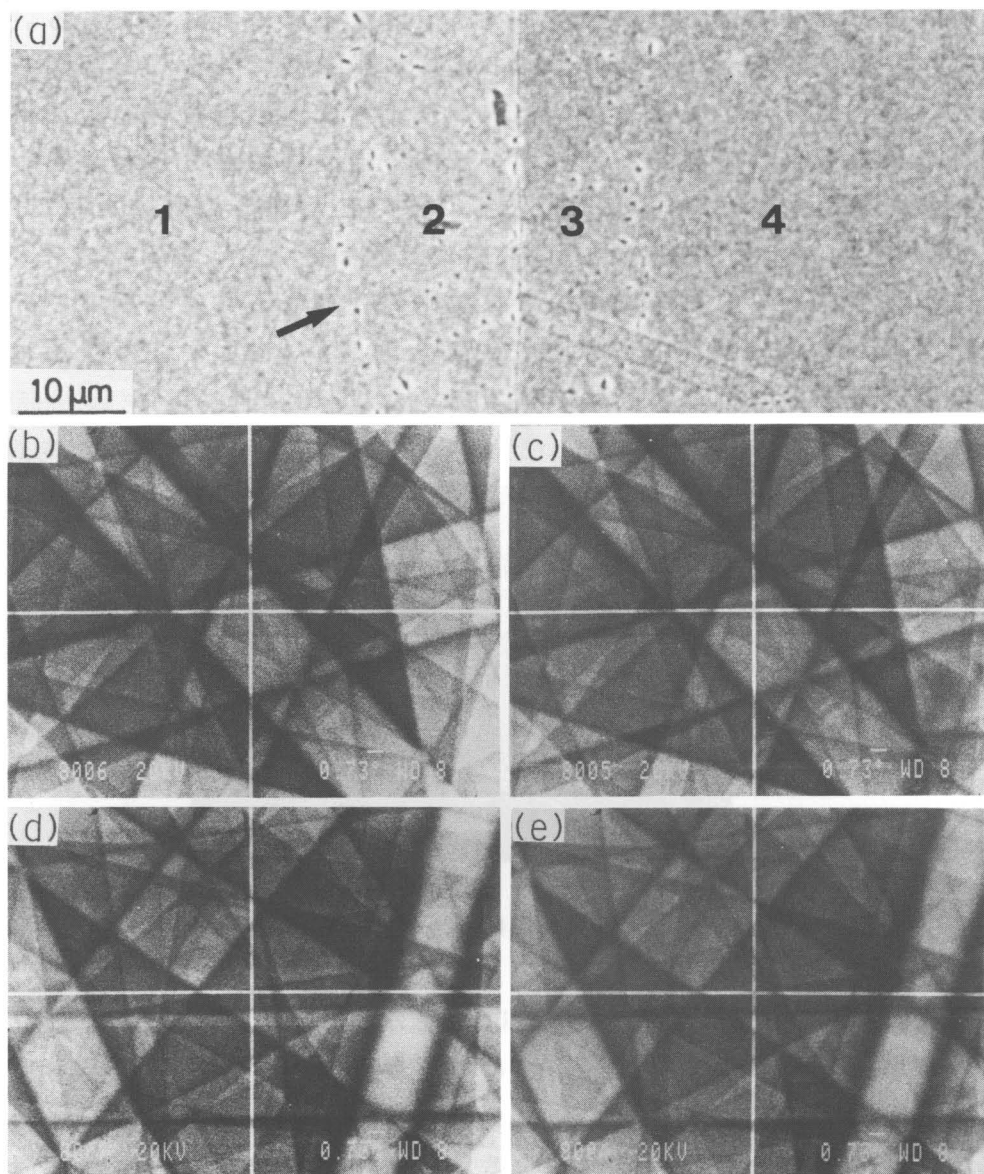


写真8-3 Cu-2Be合金を673K-600s, 1023K-60s熱処理した時の後方散乱電子像およびECP像。(b)から(d)は(a)の領域(1)から(4)に対応している。

ル内にあたる領域3および4からのECP像は非常に不鮮明である。ひずみや析出物のある領域からのECP像は不鮮明になることが知られている⁽¹¹⁾。しかし領域3および4では粒界反応析出特有の層状組織がかなりくずれており、ノジュール内で再固溶はいくらか進展していると思われる。加熱時間をさらに長くした場合の組織を写真8-4に示す。これは写真8-1の(d)の組織に対応している。粒界反応ノジュールが存在していた領域に小さな粒子の列がみられるのみで、析出物はほとんど再固溶した状態である。写真8-4に示すこの粒子は制限視野電子線回折によれば γ 相であった。

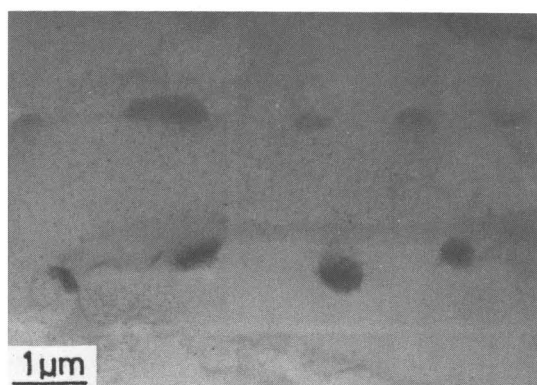


写真8-4 : 写真8-3にみられた粒子のTEM像

写真8-3の1から4の領域からのECP像をみると、1と2、3と4の方位が等しい。したがって写真8-1(d)にみられたコントラストの非常に弱い粒界反応ノジュールはすでに先進粒界がもとの結晶粒界へ移動した状態である。これらの点在する粒子は加熱を続けると完全に消失することはすでに述べたとおりである。つぎに、ノジュール先端の移動の影響を受けない部分での析出物の固溶過程を調べた結果を写真8-5に示す。これはCu-Be合金を673Kで 10^5 s時効したあと1023 Kで60s再溶体化加熱した組織である。析出物の形状は凹凸がはげしくなっており、いくつかの部分に分割されるように再固溶が進むことを示している。なお、もとの結晶粒界近傍では、析出物の再固溶が相対的に早く進展することが認められたが、もとの粒界の移動はほ

とんど認知されなかった。

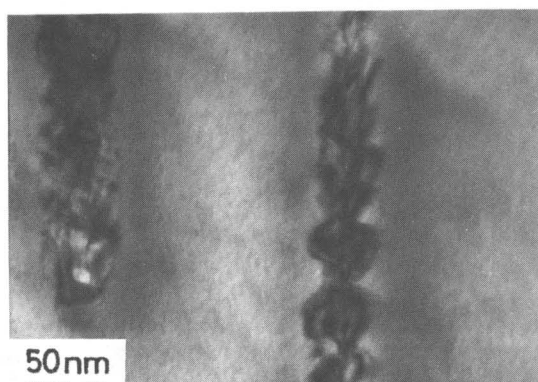


写真8-5 再固溶途中の析出物の形状(TEM像)

粒界拡散にもとづく析出物の再固溶反応は粒界の易動度の影響を受けるであろう。0.15mass%Co添加材について、773Kで5.4ks時効後、1023Kで120s保持した組織を写真8-6に示した。ノジュール内からのECP像は二元合金に比べて鮮明であった。これはコバルト添加合金では再固溶がノジュール内で優先的に進行したことを示している。また、図中の1と3、2と4の結晶方位が等しいことから、もとの粒界を境に両側の結晶粒の方位が入れ替わっていることがわかる。これはdouble seam type⁽¹²⁾をとる粒界反応析出において、従来いわれているノジュール内マトリクスと母相結晶粒との方位関係⁽¹³⁾に一致している。この合金でも、再溶体化加熱をさらに続けると、ノジュール内の析出物は再固溶により消失し、全粒界エネルギーが減少するように粒界の移動が進む。

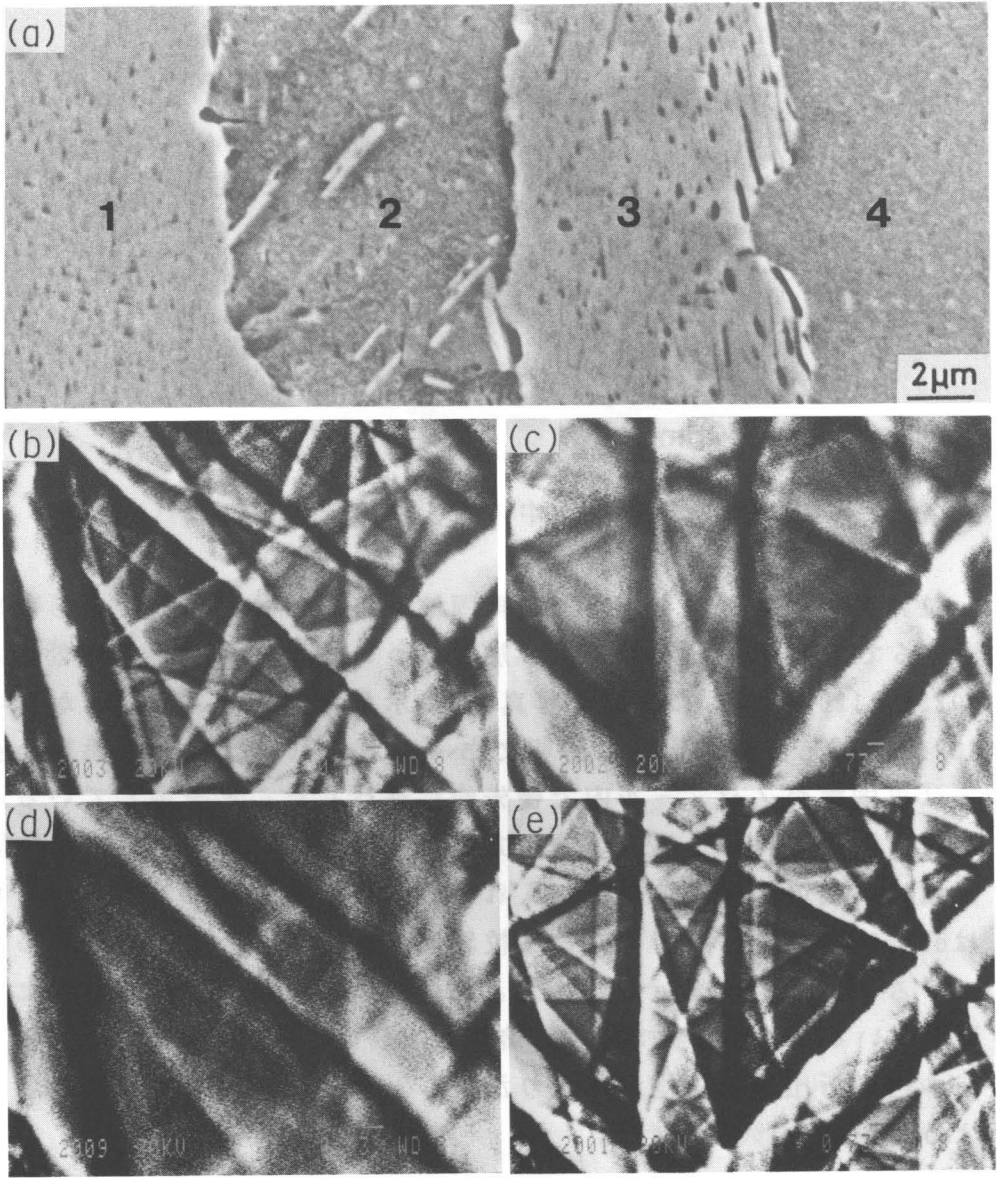


写真8-6 Cu-2Be-0.15Co合金を773K-10⁴s, 1023K-60s熱処理した時の後方散乱電子像およびECP像. (b)から(e)は(a)の領域(1)から(4)に対応している.

3-2. 結晶粒微細化

粒界反応析出ノジュールの面積率が100%となる時効処理の後に、再溶体化温度に加熱した場合の組織変化は写真8-7のようである。(a)は時効前の溶体化組織で、これを673Kで 10^5 s時効すると(b)のように、試料全面が粒界反応ノジュールで覆われる。つぎに1023Kで90s保持すると(c)のように析出物は再固溶し、もとの溶体化組織に比べて結晶粒が著しく細かくなった。

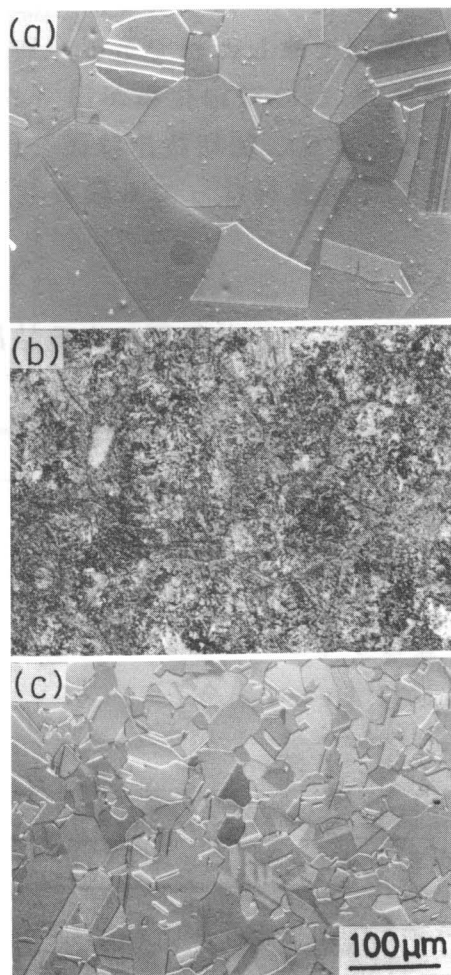


写真8-7 サイクル熱処理による結晶粒微細化(Cu-2Be alloy)

- (a) : 溶体化材(1073K-160s), (b) : 溶体化処理後673Kで 10^5 s時効
(c) : 時効材を1023Kで60s保持

この平均結晶粒径は $19.3\mu\text{m}$ で、1回の繰り返しサイクルにより結晶粒径が約1/5に微細化されたことになる。1サイクル後の溶体化処理時間をさらに長くすると、結晶粒の成長がおこる。一方、粒界反応析出の面積率を30%としたのちに1023Kで再溶体化加熱を行なったものでは、写真8-1からも知られるように、結晶粒の微細化効果はみられなかった。

繰り返しサイクル回数と結晶粒径および結晶粒微細化率の関係を表8-3と表8-4に示す。微細化率は繰り返し熱処理前後の結晶粒径の差をサイクル前の結晶粒径で除した値である。初期粒径が $100\mu\text{m}$ の場合、1サイクル後では80.7%の微細化率が得られたが、2サイクル後では17.1%に低下した。また、初期結晶粒径を $12.1\mu\text{m}$ とした場合は1サイクルの繰り返し加熱を行なっても顕著な微細化効果は得られなかった。

表8-3 Cu-2Be合金のサイクル熱処理による結晶粒径の変化
初期粒径が $100\mu\text{m}$ の場合

繰り返しサイクル回数	0	1	2
平均結晶粒径 / μm	100	19.3	16.0
結晶粒微細化率 / %	---	80.7	17.1

表8-4 Cu-2Be合金のサイクル熱処理による結晶粒径の変化
初期粒径が $12.1\mu\text{m}$ の場合

繰り返しサイクル回数	0	1
平均結晶粒径 / μm	12.1	10.1
結晶粒微細化率 / %	---	16.5

コバルト添加材については初期結晶粒径を $70\mu\text{m}$ とした場合、粒界反応ノジュールの面積率は約20%とほぼ一定になり、これを再溶体化で再固溶させても結晶粒は微細化されなかった。コバルト添加合金で初期粒径を約 $6\mu\text{m}$ と細かくし、粒界反応ノジュールの面積率をほぼ100%として、1サイクルの加熱を行なったが、顕著な微細化

効果をとらえることはできなかった。

4. 考察

4-1. 粒界反応析出物の再固溶

Cu-Be合金を溶体化温度に加熱して粒界反応析出物を再固溶させるとき、写真8-1にみられたように、ノジュール先進界面が析出反応をはじめた位置に向かって移動するようにみられた。本実験によれば、ノジュール先進粒界が析出反応のもとの方向へ戻ると同時に、ノジュール内でも再固溶が進んでいると考えられた。これまで、粒界反応析出は不連続析出とも呼ばれ、その進行は界面移動が律速するとして取り扱われている⁽¹⁰⁾。粒界反応析出と生成する組織形態が類似している炭素鋼のパーライト反応については、界面制御反応とされている。層状パーライト組織をもつ炭素鋼のオーステナイト化過程についての電子顕微鏡組織観察によれば⁽¹⁴⁾、オーステナイト化はパーライト反応のフロントが逆方向に進むことによって進展し、界面制御反応であることが確かめられた。鋼のオーステナイト化は $\alpha + \theta \rightarrow \gamma$ と母相の相変態を伴うのに対し、粒界反応析出の再固溶は $\alpha_1 + \beta \rightarrow \alpha_2$ で、ノジュール内での層状析出物の固溶も進行すると考えられる。これまでの多くの研究によれば⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾、過飽和固溶体からの粒界反応析出の進行において、母相の過飽和度はなお40-98%にも達するものがあるといわれている。事実、Cu-Ni-Fe合金では粒界反応析出ノジュール内で過飽和母相からの析出がつづくことが認められている⁽¹⁸⁾。したがって、溶体化温度への再加熱によって粒界反応析出の逆反応として先進粒界を通した析出物の再固溶が進むとともに、同時にノジュール内での固溶の進展も考えられるであろう。

Cu-Be合金の粒界反応析出がCo添加によって抑制される機構は、いまだ明らかであるとはいえないが、少量のCo添加によりノジュール先進界面の移動速度が低下することは知られている⁽¹⁹⁾。再度溶体化温度に加熱した時の逆反応としての再溶体化処理において、粒界の易動度が低いとすれば、ノジュール内での再固溶が相対的に早くなることが期待され、この点からみれば繰り返しサイクル熱処理

による結晶粒微細化効果が現われやすいことも考えられる。

析出物自体の形状変化は析出物とマトリクスとの界面がノジュール形成時に平滑でないことが原因であると考えられる。本合金の場合、析出物にはマトリクスと特定の方角関係をもっているため^{(20) - (21)}その界面構造も規則構造を有しているが、格子定数の違いから界面構造に依存した周期のステップを形成していると考えられる⁽²²⁾。このステップが析出物の分割の起点になる可能性がある。さらに、この界面構造はいくつかの種類が存在しており、それぞれ異なるエネルギーを持っているのでエネルギーの低い界面は比較的平滑なままで固溶が進行していくと考えられる。

以上のことから、再固溶時における溶質原子の体積拡散による析出物の固溶速度と粒界移動速度の大小関係より逆反応の形態をまとめて図8-2に示す。

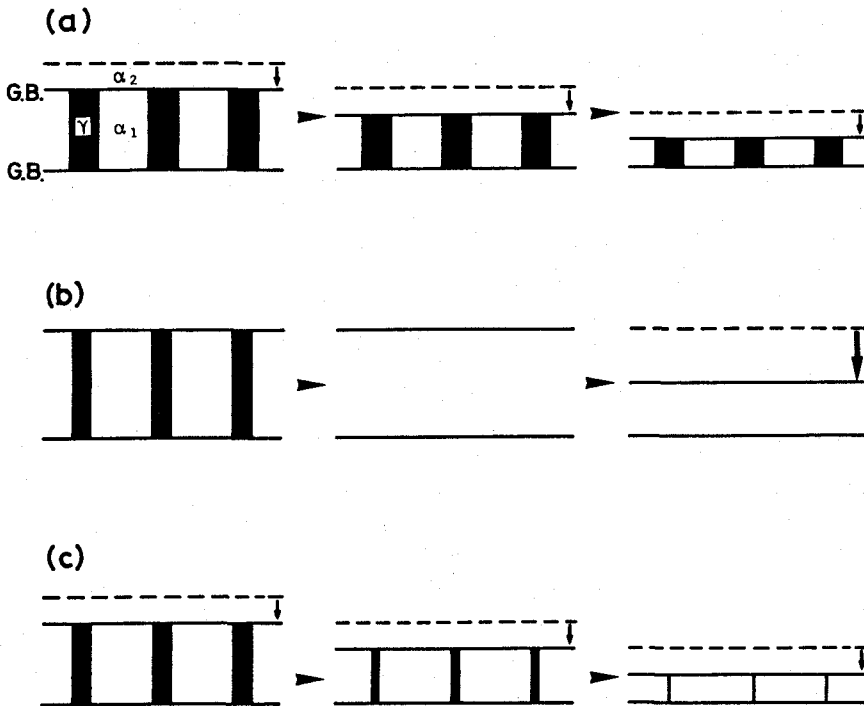


図8-2 ノジュール再固溶のモデル

(a)は粒界移動速度が大きい場合で析出物の固溶は主として粒界拡散にのみまかなわれる。(b)は粒界移動速度が相対的に遅い場合で、本実験ではCoを添加した場合に相当するが、ノジュール内で優先的に析出物が固溶する。(c)は両方の機構がほぼ同等の寄与をする場合である。

4-2. 結晶粒微細化機構

本系合金の粒界反応析出ではdouble seam typeをとって進展し、粒界反応析出の面積率100%では、ノジュール先進粒界は互いに接しているのので、これを再溶体化温度に加熱しても、析出物の再固溶が進むまでは、この互いのノジュール先端が接触して形成した粒界は移動し難いと考えられる。すなわち、これらの先進粒界が接して形成された新たな結晶粒界によって、もとの結晶粒内は分割されることになる。この状態では再溶体化処理によってノジュールの数だけの新たな結晶粒が現われることになり、その結果として結晶粒径は小さくなる。しかしながら、再溶体化時間が長くなると、粒成長を起こすことは既に述べたとおりである。

結晶粒の形状が14面体で⁽²²⁾、また全ての結晶粒界で粒界反応析出がおこると仮定すると、完全に粒界反応析出物で試料が覆われた時点では、一つの結晶粒は14ケの異なるノジュールで分割されていることになる。したがって、1回のサイクル熱処理により個々の結晶の平均粒体積は1/14になることが期待される。実際には全ての結晶粒界が粒界反応析出を起こすとは限らないことや、single seam typeの粒界反応析出もあることなどから、この値よりも大きくなると考えられる。

本研究によれば、溶体化処理材を面積率100%になるよう粒界反応析出処理後、1サイクル目の再溶体化加熱をしたところ、結晶粒径は100 μm から19.3 μm まで細粒化された。細粒化率は1/5であり、上述の理想値に達しなかった。また、2サイクルの熱処理で結晶粒径はさらに小さくなったが、その変化は小さかった。これは全ての結晶粒界のなかにノジュール形成しないものもあること⁽²³⁾、ノジュール先進粒界の移動速度が低いと、形成された結晶粒が小さく、再固溶後の粒成長過程で消滅するものもあり、本実験内では制御でき

ない短時間内の再固溶で微細化を確認し難いこともあろうと考えられる。なお、初期粒径を1サイクル後と同程度にした試料についても繰り返し熱処理による結晶粒微細化効果が得られなかった。それゆえ、繰り返しサイクル数よりも初期粒径の大きさが本細粒化法活用の適否を決める目安となる。また、結晶粒径が大きくなるとノジュールが進んでくる前に粒内析出が起きてしまうので試料全面がノジュールで覆われるなくなる。したがって、結晶粒微細化効果が得られる初期粒径には上限値も存在することになる。以上のことから結晶粒を効率よく微細化するには、初期粒径として、再固溶加熱処理時の粒成長の影響を受けないだけの大きさであり、かつノジュールが試料全面を覆えることが必要である。

4-3 サイクル熱処理の組織制御への可能性

以上のことより、粒界反応析出を利用した結晶粒微細化の機構およびその適用限界が明らかになった。ところで、前節でも述べたように時効条件によっては、全ての粒界からノジュールが形成されないことがある。粒界反応析出と粒界性格の関連は第7章で述べたように、対応粒界はノジュールの形成が遅れるかあるいは形成されない。たとえすべての粒界がノジュールを形成したとしてもサイクル熱処理を施す前の方位分布のままに結晶粒径を変化させることが可能になる。すなわち、本法によって方位分布と結晶粒径をそれぞれ独立に変化させることができる。また、特定の性格の粒界だけがノジュール形成反応を起こす場合、ノジュールを形成しながら移動してきた二つの粒界が互いに接触すると、それまでに存在しなかった性格の粒界をあらたに形成することが可能になる。この時に形成される粒界が対応粒界であれば、つぎのサイクル処理時にはノジュール形成が困難になるであろう。したがって、サイクル数を増加すると粒径の変化は少なくなるが、次第に対応粒界が増加するという効果が期待される。

本合金の場合、第七章の結果から、673K時効では $\Sigma 5$ 以上の粒界で、また773K時効では $\Sigma 31$ 以上の粒界でノジュール形成が認められた。このことより、773K時効と溶体化処理の繰り返し熱処理法を施せば粒界反応析出を積極的に利用して粒界反応析出の起こり難い粒

界を多く含む組織を設計することが可能になる。

5. 結言

Cu-2BeおよびCu-2Be-0.15Co合金に粒界反応析出と再溶体化を繰り返すサイクル熱処理を施し、得られた組織を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡を用いて観察した。得られた結果はつぎのとおりである。

(1) 全面が粒界反応析出物で覆われないたとえばノジュールの面積率が30%の場合、再溶体化温度に加熱すると、ノジュールの先進粒界が戻りながら析出物を再固溶した。同時にノジュール内でも再固溶が進行した。

(2) Coを添加した場合の再固溶反応は主としてノジュール内の体積拡散による析出物の固溶によるものであった。これは結晶粒界の易動度がCoの添加により低下したためである。

(3) 試料全面が粒界反応析出で覆われた場合に1023Kで再溶体化処理を施すと、初期結晶粒が $100\mu\text{m}$ から $19.3\mu\text{m}$ に減少したが、溶体化時間とともに粒成長を起こし、 10^4 秒後には元の大きさに戻った。2回目の繰り返し熱処理後の結晶粒径は $16.0\mu\text{m}$ となり、結晶粒微細化効果が低下した。

(4) 初期粒径を $12\mu\text{m}$ にした場合、一回の繰り返し時効処理により結晶粒径は $10\mu\text{m}$ になり、初期粒径が $100\mu\text{m}$ の試料に2回のサイクル熱処理を施した場合とほぼ同等の微細化率になった。すなわち、結晶粒微細化効果はサイクル数よりもむしろ初期粒径に依存する。

6. 参考文献

- (1) M. Lebo and N. J. Grant : Met. Trans., 5(1974), 1547
- (2) 新宮秀夫、小林紘二郎、下村純志、尾崎良平 :
日本金属学会誌 37(1973), 435
- (3) 師岡利政、湯浅栄二 : 軽金属 37(1980), 683
- (4) 黄 斌、小林紘二郎、新宮秀夫 : 軽金属 38(1988), 165
- (5) 佐治重興、堀 茂徳 : 鉄と鋼 70(1984), 2017
- (6) L. F. Porter and D. S. Dabkowski : "Ultrafine Grain Metals"

- Burke and Weiss ed. Syracuse Univ. Press (1970), 133
- (7) W. Scharfenbergen : Z. Metallkde 62(1971), 540
 - (8) S. P. Gupta : Materi. Sci. Enging., 21(1975), 211
 - (9) 堀 茂徳、佐治重興 : 日本金属学会報, 20(1981), 863
 - (10) 渡辺亮治 : 日本金属学会報, 6(1967), 435
 - (11) D. E. Newbury, D. C. Joy, P. Echlin, C. E. Fiori and
J. I. Goldstein : "Advanced Scanning Electron Microscopy
and X-Ray Microanalysis" , Plenum Press 1986, 87
 - (12) R. Watanabe and S. Koda : J. Hokkaido Gakugei Univ.,
(B)11(1960), 38
 - (13) C. S. Smith : Trans. ASM., 45(1953), 533
 - (14) 美馬源次郎、堀 茂徳、中桐明和 : 日本金属学会誌
24(1960), 805
 - (15) B. G. Sandquist : Met. Trans., 4(1973), 1919
 - (16) M. Frebel and K. Behler : Met. Trans., 8A(1977), 621
 - (17) K. Russeu and W. Gust : Z. Metallkde., 70(1979), 522
 - (18) 射場英紀、佐治重興、曾我部卓三、堀 茂徳 :
昭和61年日本金属学会秋期大会講演概要集 : (1986), 504
 - (19) 三木雅道、堀 茂徳、天野嘉次 : 日本金属学会誌
44(1980), 160
 - (20) R. J. Rioja and D. E. Laughlin : Acta Metall.,
28(1980), 1301
 - (21) W. Bonfield and B. C. Edwards : J. Materi. Sci.,
9(1974), 409
 - (22) R. E. Williams : Science, 161(1968), 276
 - (23) M. Frebel and J. Schnk : Z. Metallkde., 70(1979), 230

第九章

粒成長過程における低易動度粒界の挙動の モンテカルロシミュレーション

1. 緒言

材料の性質と結晶粒界の関係は多くの研究例があり、規則性の高い粒界いわゆる対応粒界では粒界破壊、粒界反応析出、応力腐蝕割れなどが生じ難いことが明らかにされている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。さらに、これらの現象と粒界性格の関係が種々の変形条件や時効条件などでも変化することを5章および7章で指摘した。このように、粒界性格は材料の特性に影響をおよぼすことが知られており、従来の組織制御において第三元素の添加などの手法⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾以外に結晶粒界そのものの特性を利用して材料の性質を改良することが可能であることを示唆する。

近年、この粒界性格を利用した材料設計が提案され⁽¹⁰⁾、その実現のための基礎研究が進められているが、多くの材料製造プロセスが粒成長を伴うことから、まず粒成長過程において種々の性格の粒界の存在形態の変化を把握する必要がある。従来集合組織や珪素鋼板にみられる結晶粒の結晶学的方位の制御に関しては多くの研究がある⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。最近T. Watanabeら⁽¹³⁾は急冷したFe-6.5mass%Si合金リボンを焼鈍すると粒成長とともに対応粒界の割合が増加し、試料の延性が向上したことを見出し、R. Shimizuら⁽¹⁴⁾はGoss粒の発達における対応粒界の役割を報告している。

これらの結果は粒成長において粒界制御による材料特性の改善が可能であることを示唆するが、溶質原子、析出物、焼鈍温度などの因子が重畳した結果を観察していることにもなる。これをさらに発展させて材料中の対応粒界の存在頻度を変化させるための指針を得るには、より基本的な機構を解明する意味で、いくつかの因子を抽出して粒成長過程をシミュレートする方法が考えられる。本章では粒成長をモンテカルロ法⁽¹⁵⁾を用いてシミュレートして粒成長時の粒界性格の割合の変化を調べることを目的とした。

2. 実験方法

2-1 多結晶粒モデル

正六角形のセルが4900個集まった状態を仮想的な多結晶試料の初期状態とし、結晶粒は複数のセルで構成されているとした。各結晶粒の方位に相当するものとして、0から $N(N=40, 90, 360)$ までの実数を各セルにランダムに割り当てた。

粒界性格の決定法は、実際には二つの結晶粒の間の方位関係を理想的な対応方位関係と比較することであるが、本研究のモデルの場合は二つの結晶粒に割り当てられた数字の差で評価することにした。本モデルの場合は与えられた数字が回転角度を表わしていると理解してよいので、粒界性格は傾角粒界での角度差で表現されることになる。したがって、二種類に分ける方法は数字の差の絶対値がある値より小さいものを特殊粒界と考え、それよりも数字の差が大きければランダム粒界とした。本実験ではこの臨界の数字の差を15としたが、これは二つの結晶粒の方位差が15度以内であればその間にある結晶粒界を小角粒界とすることに対応している。粒界の易動度が粒界性格に依存して二種類に分ける場合は、特殊粒界が低易動度粒界、ランダム粒界が高易動度粒界とした。

2-2 粒成長のシミュレーション

粒成長はAndersonら⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾の計算のアルゴリズムを参考にしてシミュレートした。シミュレーションの概要を以下に説明する。

図9-1は基本となるセルの集合体を示したもので、各セルにはそれぞれ方位に対応する数字が与えられている。ここでは数字の代わりにA, B, Cと記述している。各セルの状態量を E とするとこの値は次式で与えられる。

$$E = \sum (1 - \delta n_i n_j) \quad (1)$$

ただし、 n_i, n_j は方位を表わす数字で、 j は i の周りの6つのセルである。 δ はクロネッカデルタである。(1)式は、考えているセルとその周囲にある領域に対する状態量の寄与を評価するものである。次に、粒界移動の計算対象とするセルをランダムに選択する。たと

例えば、図中で丸印を付けたセルが対象となったとすると、そのセルに隣接する他のセルを任意に一つ選び出し、数字を入れ替える。

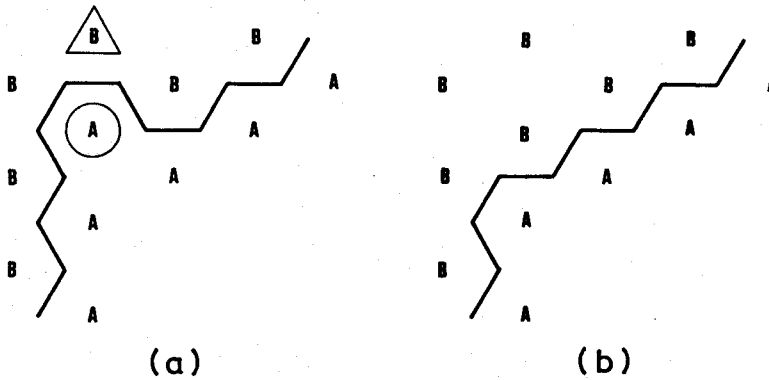


図9-1 粒界移動のモデル

この数字の入れ替えの前後で着目しているセルの状態量変化が0以下になれば、そのセル近傍の領域が安定な状態に向かうと考え、セルの数字をAからBへ代えることで粒界移動を表現した。全てのセルが確率的に一回は計算の対象となる 4900回の計算回数をもって 1MCS (Monte Carlo Step)とした。

粒界易動度が二種類の場合は、高易動度粒界は移動可能な条件では必ず移動させることとし、低易動度粒界については乱数を発生させてその値が所定の値より小さければその粒界を動かすこととした。したがって、粒界移動の確率は高易動度粒界の場合の最高値を1としてこれに対して0.1とか0.5といった値で表現されることになる。この所定の値が0.1の場合、確率1の1mcsがこの場合では10mcsに相当することとなり、同じ組織に至るまでの時間が長くなる。本研究では粒界易動度の比を1:1, 1:2, 1:10および1:100とした。

3. 実験結果

3-1 易動度が一種類の場合

図9-2に初期粒界がすべて同一易動度を有すると仮定した場合のモンテカルロステップ数と粒径の関係を両対数プロットで示した。

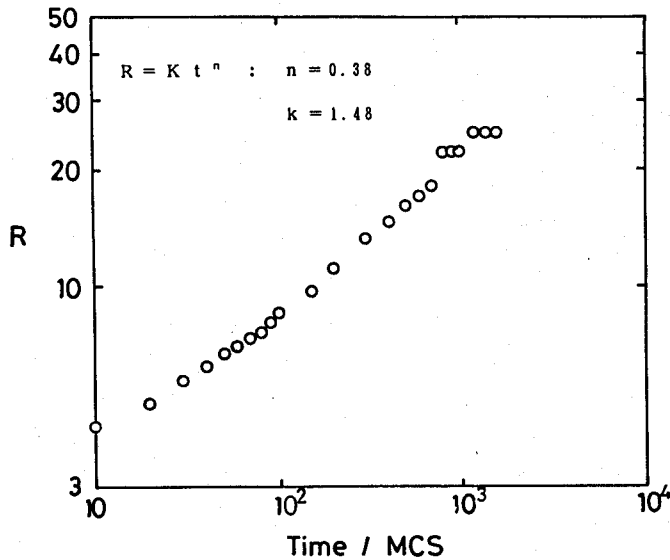


図9-2 モンテカルロステップと粒径の関係

ステップ数の少ないところおよび大きいところを除いて直線性の良い範囲があることがわかる。この範囲を直線近似した場合の傾きは0.38であり、Burkeら⁽¹⁸⁾の報告した正常粒成長時の傾きに近い。したがって、本研究におけるステップ数を実際の焼鈍時間に置き換えて考えることができる。

図9-3に図9-2の各ステップにおける状態を示した。図中、太線の粒界はその両側の粒の数字の差が15以内の粒界であることを表わしている。ただし、この場合は上述のように他のランダム粒界と同じ易動度を与えている。いずれのステップにおいても特定の結晶粒だけが異常に大きいという状態はなく、いわゆる正常粒成長を表わしていると考えられる。粒界移動により一方の粒界と反対側の粒界が接触すると新たな方位関係が発生し、その結果としてそれまで存在しなかった性格の粒界が現われるようになる。

図9-4は図9-3の粒成長にともなう特殊粒界の計算領域に含まれる全粒界に対する割合の変化を示した。図の横軸は各ステップでの平

均粒径(R)を初期状態の平均粒径(R_0)で除した値である。初期状態で36%であったがこの値はその後の粒成長の進行においても26%から40%の範囲で変動するだけであった。これより粒界易動度が粒界性格によらず一定である場合は粒成長による粒界性格の割合の変化は少ないと考えられる。

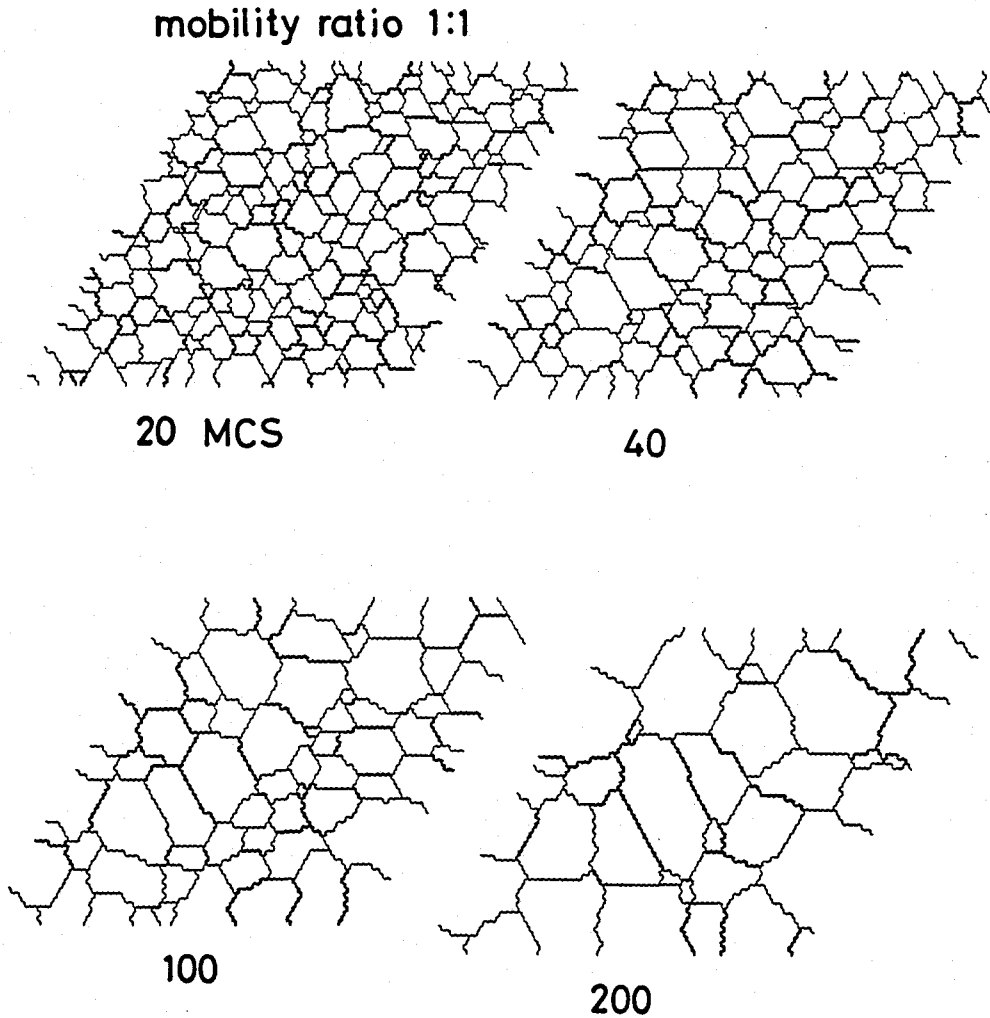


図9-3 易動度が1:1の場合の組織変化

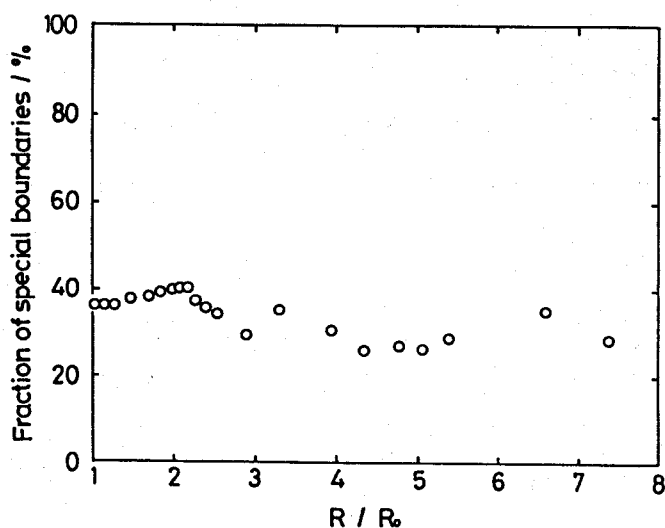


図9-4 粒成長にともなう特殊粒界の存在確率の変化
(易動度比は1:1)

3-2 易動度が二種類の場合

これまでは粒界易動度比が1:1の場合を示したが、次に粒界易動度が粒界性格により変化する場合の計算結果を示す。図9-5は初期状態において低易動度粒界が32%含まれている場合の粒成長にともなうこれらの粒界の割合の変化を示した。粒径が初期粒径の約4倍になるまでは低易動度粒界の割合が増加して行くことがわかる。また易動度比が大きくなるほど低易動度粒界の存在確率の増加率が増加する傾向にあり、易動度比が1:100の場合は初期状態の約2倍である58%に達した。粒径が初期状態の4倍以上になると、易動度比が1:2と1:10の場合は初期状態の値かそれ以下の値まで減少して行き、逆に1:100の場合は増加して粒径が6倍になると低易動度粒界は全体の60%になった。

図9-5の粒成長の各段階の組織を図9-6に示した。図中太い粒界は低易動度粒界を意味する。図中○印で囲まれた領域にあるいくつかの結晶粒は他の領域の結晶粒よりも多くの低易動度粒界を含んでおり、これらの結晶粒は粒成長の後期まで安定に存在していることが

わかる。

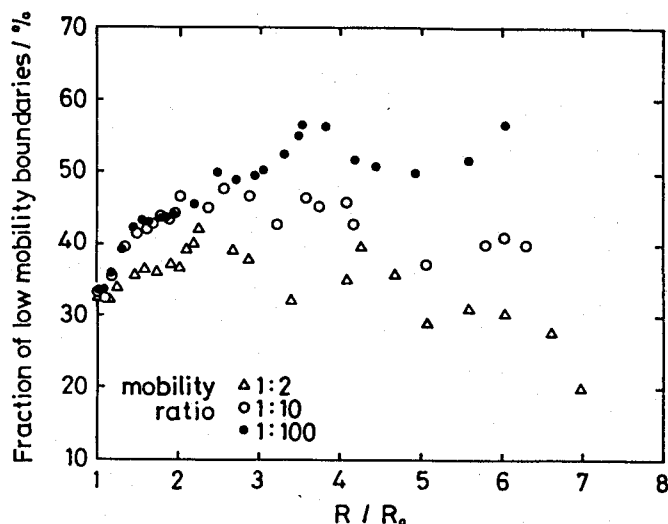


図9-5 粒成長に伴う低易動度粒界の存在割合の変化
(初期状態での低易動度粒界の割合は32%)

また、粒の食い合いあるいは粒の消滅により新たに形成された粒界の性格は消滅前のものと異なる場合があり、局所的ではあるが粒界性格分布が変化した領域がみられた。したがって、局所的な粒界性格分布の変化がその後の粒成長に影響を与えているようである。

初期状態における低易動度粒界の存在確率が73%の場合を図9-7に示した。図9-5と同様に低易動度粒界の割合は増加し、易動度比が1:100の場合は粒径が2倍になると約90%になった。さらに粒成長が続くと図9-5の場合と同じように、低易動度粒界は減少するようになり、易動度比が1:10の場合には粒径が7倍程度になると約40%まで減少した。

初期状態が8%の場合は、図9-8に示したように、いずれの易動度比の場合も粒径が4倍程度までは大きな変化が見られなかったが、これよりも大きくなると増加するようになり、粒径が8倍になると約20%になった。

mobility ratio 1:100

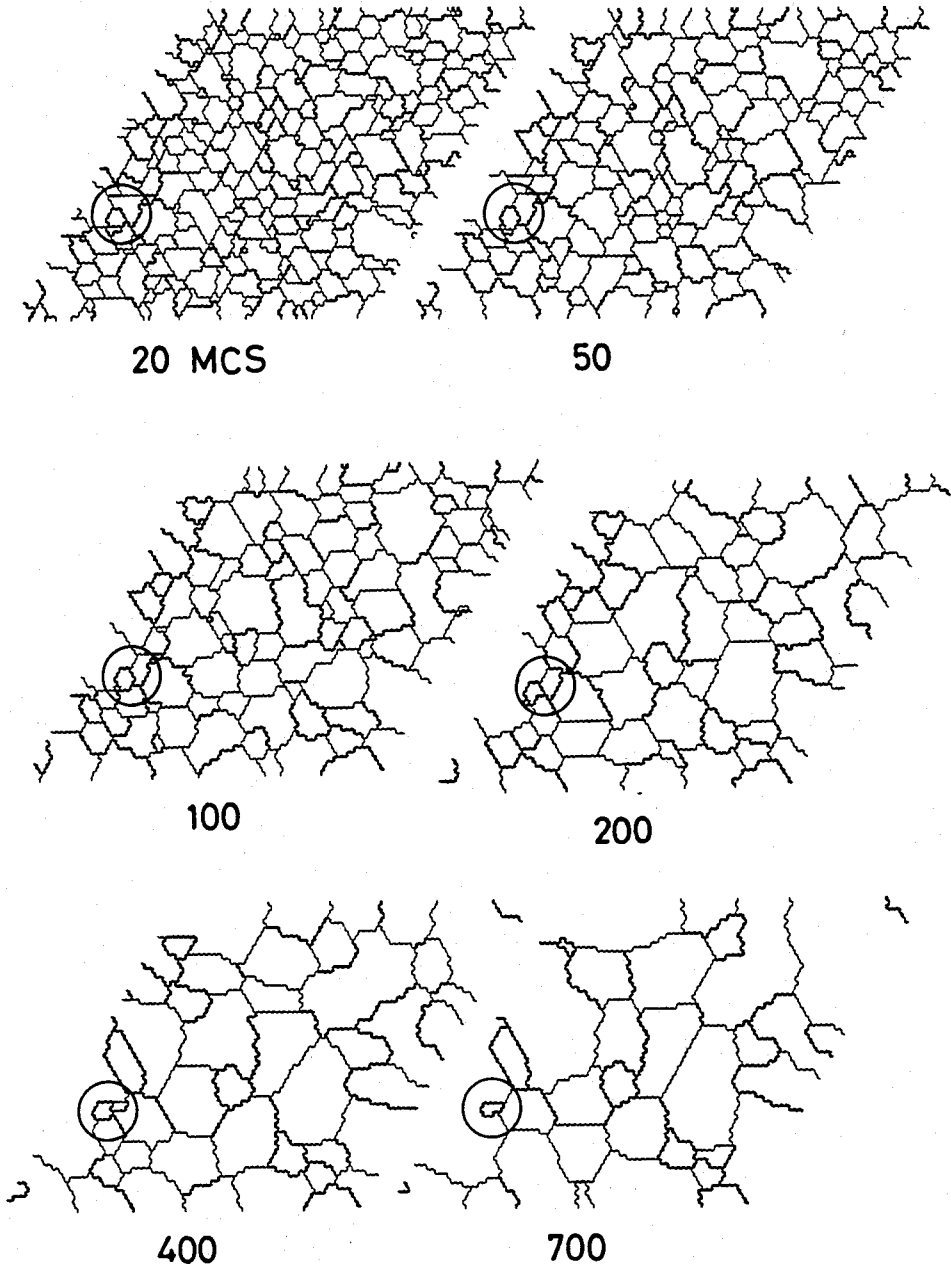


図9-6 粒界易動度が二種類の場合の粒成長に伴う組織変化
(初期状態での低易動度粒界の割合は32%)

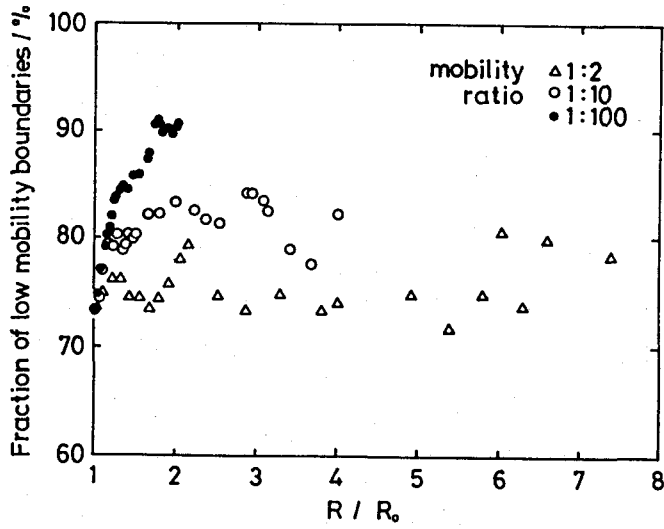


図9-7 粒成長に伴う低易動度粒界の割合の変化
(初期状態での低易動度粒界の割合は73%)

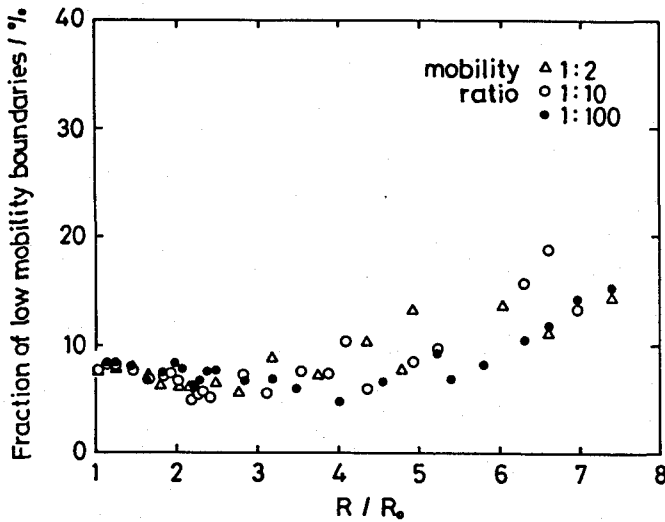


図9-8 粒成長に伴う低易動度粒界の割合の変化
(初期状態での低易動度粒界の割合は8%)

4. 考察

4-1 粒成長モデル

現実の粒成長にはさまざまな粒界易動度の粒界が関与しているので現象は複雑になる。粒界移動に影響をおよぼす因子は、温度、粒界構造、溶質原子・不純物原子の偏析、析出物・第二相粒子によるピン止め、格子欠陥（加工度など）、弾性応力、表面構造・酸化膜・雰囲気などがある。これらの影響因子は単独で作用する場合もあれば複数の因子が組み合わさって作用する場合もある。

本研究で用いたモデルでは粒界性格の種類を一種類および二種類とした。二種類に分けたためにシミュレーションの対象となる状態は粒界易動度の粒界性格依存性に対する上記の諸因子の効果のうち、方位差が15度以内の小角粒界とそれ以外の粒界での粒界易動度が異なるような場合になる。たとえば、高温での再結晶や集合組織の発達過程などがこの場合に当てはまる。

易動度比も同様に組織因子や外部因子の影響を受け、これらの因子の競合した結果を粒成長は反映していると考えられる。本研究の結果より、図9-5、図9-7および図9-8に示されたように、顕著な効果を得るには1:10以上の易動度の差が必要になる。

4-2 モンテカルロステップと粒径変化

図9-2でみられたように、ステップ数が小さいかあるいは大きい時には粒径とステップ数の間の直線関係からはずれるようであった。このことは粒成長の初期においては全てのセルが計算の対象となっていないことが原因であると考えられる。また、粒径が大きくなると計算の対象とする領域に対して大きくなるので計算領域の端部では中心部の場合と異なり、周囲の粒との食い合いが起り難くなるために見かけの粒成長が遅れること表わしていると考えられる。これは実際の粒成長においても試料の体積に対して結晶粒が大きくなる場合は粒径増加量が減少することに対応している。

4-3 粒成長における粒界性格の役割

図9-5から図9-8にみられたように粒界易動度が粒界によって異なる場合は粒径の変化とともに着目している性格の粒界の存在確率が変化した。また、易動度比によってその変化量に差異がみられた。

このように粒界性格に依存した易動度およびその比が粒成長過程において重要な役割を担っていると考えられる。各ステップにおける低易動度粒界の割合を α_i とするとこの値は次式で与えられる。

$$\alpha_i = S_i / (S_i + R_i) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 S_i 、 R_i はそれぞれ*i*ステップ目における低易動度粒界およびランダム粒界の数である。初期状態での低易動度粒界の割合すなわち α_0 については、図9-5から図9-8にみられたように、 α_0 が大きいほどその後の α_i も大きいことからこの値は重要な因子であると考えられる。また、 α_0 の値が8%と32%の間を境にして α_i が増加する場合とほとんど変化しない場合とに分かれたことからこの間に臨界の値 α_{crit} が存在し、低易動度粒界は増加するには α_{crit} よりも大きな α_0 が必要になる。

次に、粒成長の各段階において次々と新たに低易動度粒界になるような方位関係にある結晶粒と出会えることが必要であろう。粒成長中に新たに形成される粒界の性格は次式で与えられる。

$$\Sigma_{ab} + \Sigma_{bc} = \Sigma_{ac} \quad \dots\dots (3)$$

ここで、 Σ_{ij} は結晶粒*i*と結晶粒*j*の間にある粒界の性格であり、結晶粒の方位によっては異なる性格の粒界が出現することになる。この式より、初期状態および各粒成長段階において実際に存在している粒界ではなく、将来形成される可能性のある粒界すなわち潜在的に存在している粒界が問題となる。この潜在的に存在している低易動度粒界が多いほど α_i も大きくなる可能性がある。図9-5から図9-8で初期状態の α は計算条件の中に作成可能な方位の範囲の制限をもうけることで変化させている。したがって、 α_0 が大きいということは潜在的に存在している低易動度粒界の割合も大きいということになり、これらの図はその重要性を示唆するものである。

ところで、図9-6にみられたように、局所的には粒界性格分布に違いがあり、このことがその後の粒成長における組織変化に影響を

およぼしている。したがって、実在している低易動度粒界および潜在的に存在している低易動度粒界の割合だけでは粒成長における低易動度粒界の存在量の変化を完全に記述できない。

粒成長は結晶粒の消滅過程であるとも考えることができ、図9-9にその一例を示した。番号0の結晶粒が消滅するとその周囲にある5つの粒界が消失する。一方、(b)から(d)に示したように結晶粒0の消滅過程で、1-0と0-4および2-0と0-4の方位関係にある粒界がそれぞれ接触して新たに1-4および2-4の二つの粒界が形成される。

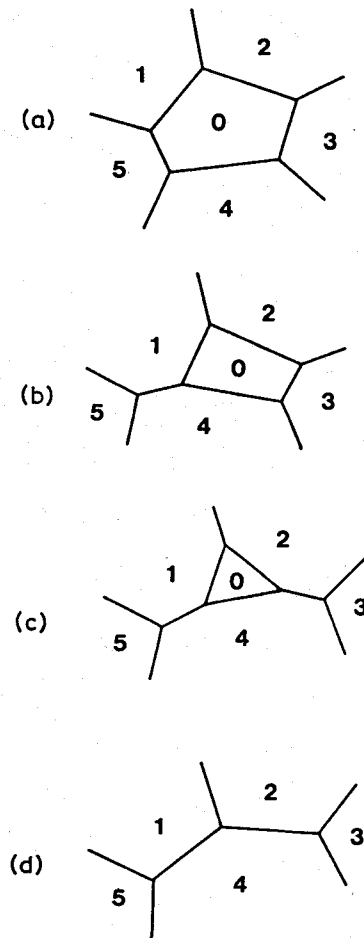


図9-9 結晶粒の消滅に伴う粒界の消滅と形成

粒界性格をrandomとspecialに二分した場合、図9-9のようにして新たに粒界を形成する方法は次の6つの組み合わせが考えられる。

$$\begin{aligned} \text{random} + \text{random} &= \text{special} \\ \text{random} + \text{special} &= \text{special} \\ \text{special} + \text{special} &= \text{special} \quad \dots\dots (4) \\ \text{random} + \text{random} &= \text{random} \\ \text{random} + \text{special} &= \text{random} \\ \text{special} + \text{special} &= \text{random} \end{aligned}$$

粒成長過程で(4)式の各反応が等確率で進行する場合は新たに形成される粒界の中でのspecialの割合は変化しない。ところが、消滅していく結晶粒の周囲にある結晶粒の方位によっては必ずしもこれらの各反応が等しく生じるとは限らないので、結晶粒の方位がどのように配置しているかが重要な因子となってくる。また、消滅する結晶粒に含まれる粒界の種類もspecial粒界の存在量の変化に影響をおよぼす。以下これらの観点から本実験結果の考察を進める。

粒界の消滅と形成の前後で、低易動度粒界の数の変化が少ない場合は粒成長中の α はほぼ一定であろう。粒界の易動度が同じ場合は、図9-3に示されたように着目している性格の粒界の割合はほぼ一定であった。この場合は消滅する粒界の中にspecialが含まれる確率と(4)式でspecial形成される確率が等しかったと考えられる。ところが、易動度が異なる場合は図9-4などにみられたように粒成長にともなって低易動度粒界が増加した。これは上述のバランスがくずれたことを意味する。

このように、消滅して行く結晶粒の持つ粒界とその粒が消滅する時に新たに生成される粒界の性格が粒界性格分布の変化にとって重要な意味を持つ。消滅していく粒の周りに高易動度粒界が存在しているか、または新たに生成される粒界が低移動度粒界であればその結果として低易動度粒界が増加することになる。この場合、低易動度粒界になるような方位関係にある粒の分布が粒成長過程における粒界性格分布を決定する因子であると考えられる。

さて、新しい粒界形成は結晶粒の消滅と関係があるので、粒界易動度も重要な因子となる。低易動度粒界を多く含む粒は消滅するのに時間がかかるのだから結果的に低易動度粒界が増加する可能性が高くなると考えられる。新たな性格の粒界形成についても同様に、高易動度粒界が多い粒の消滅は低易動度粒界が多い粒よりも早くおこると考えられるので、結晶粒によって異なってくる。また、計算領域端部近傍は周りからの粒の食い合いが起き難いので粒界性格の変化が少ないことに加えて、高易動度粒界は計算領域外へ抜け出してしまふ確率が低易動度粒界よりも高いことから低易動度粒界の割合が増加することになる。これらの効果は易動度比が大きくなるほど顕著になると考えられ、図9-5から図9-8にみられた易動度比の効果はこのことを支持するものである。

また、薄膜やバルク材の試料端部における粒成長では上述の効果が現われると考えられる。このように、いくつかの易動度の異なる粒界が存在する場合、それらの割合や易動度の比あるいは分布状態を制御することで、粒成長によって特定の性格の粒界を多く存在させることが可能である。

5. 結言

結晶粒成長過程をモンテカルロ法を用いて易動度が一種類または二種類の粒界が存在する場合について易動度比および初期状態における低易動度粒界の割合を変えてシミュレートした結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 粒界易動度が全ての粒界で同じである場合、粒成長による特殊粒界の割合の変化は少なかった。
- (2) 粒界易動度が二種類の場合、粒成長とともに低易動度粒界が増加する傾向にあり、易動度比が大きくなるほど変化量が大きかった。ただし、初期状態で低易動度粒界の割合が8%の場合は粒径が増加してもこの割合はほぼ一定であった。
- (3) 試料面積に対して粒径が大きくなってくると、計算領域の端部の影響を受けるために着目している性格の粒界の割合の大きな変化がみられた。

(4) 低易動度粒界は常に増加するのではなく、粒成長中の各状態における方位分布あるいは粒界性格の空間的な分布の影響を受ける。

6. 参考文献

- (1) T.Watanabe : Met. Trans., 14A(1983), 531
- (2) L.C.Lim and R.Raj : Acta Metall., 32(1984), 1183
- (3) M.Frebel and J.Schnk : Z.Metallkde., 70(1979), 230
- (4) W.Gruhl and D.Anman : Acta Metall., 3(1955), 347
- (5) M.H.Ainsley, G.J.Cocks and D.R.Miller : Met. Sci., 13(1979), 20
- (6) T.Asahi, F.Yabusaki, K.Osamura and Y.Murakami : Proc. 6th. Int. Conf. on Light Metals., (1975), 64
- (7) W.Gruhl and G.Wassemann: Metall., 5(1951), 141
- (8) 井形直弘、佐東信司、森本立男、小倉忠利 : 伸銅技術研究会誌, 17(1978), 156
- (9) 大森正信、若狭邦男、吉永芳豊 : 日本金属学会誌 37(1973), 1188
- (10) T.Watanabe : "Interfacial Structure, Properties and Design", M.H.Yoo, W.A.T.Clark and C.L.Briant ed., MRS, (1988), 443
- (11) 長崎普一 : 「集合組織」、丸善
- (12) 田口 悟 : 「電磁鋼板」、新日本製鉄(株)技術サービス、(1979)
- (13) T.Watanabe, H.Fujii, H.Oikawa and K.I.Arai : Acta Metall., 37(1989), 941
- (14) R.Shimizu, J.Harase : Acta Metall., 37(1989), 1241
- (15) 近藤次郎 : 「応用確率論」、日科技連, 265
- (16) M.P.Anderson, D.J.Srolovitz, G.S.Grest and P.S.Sahni : Acta Metall., 32(1984), 783
- (17) A.D.Rollett, D.J.Srolovitz and M.P.Anderson : Acta Metall., 37(1989), 1227
- (18) J.E.Burke and D.Turnbull : Prog. Metal Phys., 3(1952), 220

第十章 総括

材料学における界面の研究は約100年の歴史を有する。その間に多くの有益な実験事実に基づく理論の構築がなされてきた。

粒界の性格を有効に材料設計に取り入れるためには、さまざまな環境下で材料の示す特性の変化と粒界の関係を詳しく理解するとともに特徴のある粒界を積極的に導入するための基礎的知見を得ることが必要である。

本研究では、結晶粒界が関与している現象の中で高温変形中の粒界破壊および粒界反応析出を取り上げ、これらの現象における粒界の役割について、変形条件や添加元素あるいは不純物元素の影響、さらには粒界の性格にも着目しながら調べた。また、材料設計に対する粒界制御の効果を検討し、また粒界制御の基礎的指針を得るための粒成長に関する研究も行なった。

本研究で得られた主な結果を次にまとめる。

第一章では本研究の意義と目的を述べた。

第二章では実用銅合金である白銅、Cu-8AlおよびCu-6Al-2Ni合金の高温脆化現象を再結晶挙動と関連させ、また粒界挙動との関連についても調べた。主な結果は以下のとおりである。

(1) 強圧延材を焼鈍すると、Cu-8AlおよびCu-6Al-2Ni合金では著しい低温焼鈍硬化現象を示すが、白銅では認められなかった。高温引張によって再結晶の進展に伴って破断伸びが増大した。さらに高温になると、粒界にポイドを形成し、伸びが低下した。

(2) 再結晶試料を高温引張すると、白銅では約400℃に延性の極小値を示した。この温度は結晶粒径、ひずみ速度を変えても変わらなかった。Cu-8AlおよびCu-6Al-2Ni合金でも中間温度脆性を生じた。両合金では、さらに高温で伸びの著しい増大がみられた。これは動的再結晶の起こりやすさと密接に関係している。

(3) 白銅では再結晶温度が高く、かつ等時焼鈍での再結晶の温度区間が狭い。Cu-8AlおよびCu-6Al-2Ni合金では再結晶の開始温度が

低く、かつ再結晶開始から終了までの温度区間が著しく広い。これは銅にニッケルあるいはアルミニウムを合金することによって変化した積層欠陥エネルギーにもとづく変形組織の不均一性によって説明できる。

第三章では純銅の高温変形時に粒界で形成されるキャビティの形態を粒界移動と関連させながら調べた。主な結果は以下のとおりである。

(1) 純銅は673~773Kに延性の極小値を持ち、この延性極小を示す温度はひずみ速度が変化しても変わらなかった。中間温度脆性は変形中に粒界にボイドが形成され、それらの成長および合体による粒界破壊が主たる原因であった。

(2) 中間温度脆性を示す温度域で変形させた試験片には静止した粒界上でのボイド形成の他に、粒界が移動した領域で多数の微細なキャビティが観察された。このキャビティの大きさは0.7 μ m程度であった。

(3) 粒界移動キャビティの存在する領域は変形の進行とともに面積率が増大し、やがて飽和した。この飽和値は脆化温度でもっとも大きく、また同一温度で比較するとひずみ速度が小さくなるほど増加する傾向にあった。

(4) 粒界移動キャビティは粒界すべりと粒内のすべり転位の粒界への堆積により粒界上に形成されたキャビティを残しながら粒界が移動していくことにより形成されるものである。

第四章では銅の中間温度脆性の抑制方法の一つとして、亜鉛添加の効果を詳細に検討し、さらに微量不純物元素である硫黄の影響についても調べた。主な結果は以下のとおりである。

(1) 銅の中間温度脆性の軽減には約1%の亜鉛添加が最も効果的であった。亜鉛を1.2%添加すると粒界すべりが抑制されその結果として粒界への応力集中量が減少したことに加えて、この添加量では粒界移動を強く抑制しなかったことが原因である。

(2) 亜鉛を1%を越えてさらに添加すると再び脆化を示し、9.7mass

%では純銅よりも低い伸びを中間温度域で示した。延性の低下に伴って粒界でのボイド形成量も増加した。添加亜鉛量の増加は積層欠陥エネルギーの低下につながり、その結果として平面すべりの活性化をもたらした。粒界の易動度が低下した。すなわち、応力集中機構が粒界すべり型から粒内の平面すべり型へ移行して依然として粒界への応力集中が生じているのに対して、応力緩和機構が働き難くなっていくことが粒界ボイド形成を再び活性化した原因である。

(3)銅中の不純物、特に硫黄を0.5 mass ppmまで低下させることにより、粒界ボイド形成は減少し、中間温度脆性は著しく軽減された。硫黄含有量が減少すると応力ひずみ曲線に動的再結晶を示す波打ちを生じるようになった。これは脱硫により粒界移動が容易に起こるようになり、応力緩和機構が促進されたことを示唆する。

(4)亜鉛の添加および銅の純化による延性改善効果は結晶粒径の増加により弱められた。これは粒径の増大により粒界すべり量が増加したためである。

(5)ひずみ速度の減少は脆化を顕著にし、Cu-1.2Zn合金および不純物濃度の最も低い純銅でも中間温度脆性を示した。これは粒界すべりがひずみ速度の低下により活性化したためである。

第五章ではCu-10Zn合金の高温変形における粒界破壊と粒界性格の関係を調べた。主な結果は以下のとおりである。

(1)ひずみ量または応力値とボイド形成の関係はある臨界の値が存在し、この値は変形温度の上昇あるいはひずみ速度の減少にともなって低下した。

(2)初期ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の場合、 $\Sigma 31$ 以上の粒界でのボイド形成が顕著であった。しかし、ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ になると $\Sigma 9$ 以上の粒界でボイドを形成するようになり、ひずみ速度の低下により規則性のよい粒界でもボイドを形成するようになった。

第六章では粒界破面の形状をフラクタル次元の概念を用いて解析し、粒界破壊に影響をおよぼす諸因子の寄与を定量的に評価する試みを行なった。主な結果は以下の通りである。

(1) フラクタル次元を表わす曲線はいくつかの傾きの異なる部分に分けられると考えられ、本実験では二つの部分に分かれた。

(2) 単位長さの範囲が $100\mu\text{m}$ 近傍の部分にある直線部分の傾きから得られる次元値は主にクラック伝播の複雑さおよびボイド形成の不均一性を反映している。

(3) 単位長さの範囲が $10\mu\text{m}$ 以下の部分にある直線部分の傾きから得られる次元値はボイド形成と粒界移動を反映している。

第七章ではCu-Be合金の粒界反応析出と粒界性格の関係を時効温度を変えて調べた。主な結果は以下のとおりである。

(1) 573K, 673K, 773Kおよび823Kの各時効温度における未反応粒界の割合は673Kの場合が最も少なかった。

(2) 673Kよりも高温で未反応粒界の割合が増加したことは粒界の易動度の増加よりも析出の駆動力の減少による効果が大きかったことによる。

(3) 双晶境界は粒界反応析出を起こさなかった。

(4) 0.15mass%のコバルト添加は粒界反応析出の進行を抑制したが、未反応粒界の割合は二元合金にほぼ等しかった。しかし、添加量が0.3%になるとこの割合は増大した。

(5) Cu-2Be合金を773Kで時効した場合、 Σ 値が小さくなるほど粒界反応析出量は少なくなる傾向にあったが、673Kの場合は Σ 値の依存性が少なくなった。このことは粒界の性格が粒界反応析出に影響を及ぼす時効条件が存在し、本合金の場合は773K以上の温度においてである。

第八章では粒界反応析出を利用した結晶粒微細化機構を解明し、その摘要限界と組織制御への可能性を検討した。主な結果はつぎの通りである。

(1) 全面が粒界反応析出物で覆われない場合、再溶体化温度に加熱すると、セルの先進粒界が戻りながら析出物を再固溶した。同時にセル内でも再固溶が進行した。

(2) Coを添加して結晶粒界の易動度が低下した場合は再固溶反応

は主としてセル内の体積拡散による析出物の固溶によった。

(3) 試料全面が粒界反応析出で覆われた場合に再溶体化処理を施すと、初期結晶粒が $100\mu\text{m}$ から $19.3\mu\text{m}$ に減少した。2回目の繰り返し熱処理後の結晶粒径は $16.0\mu\text{m}$ となり、結晶粒微細化効果が低下した。

(4) 初期粒径を $12\mu\text{m}$ にした場合、一回の繰り返し時効処理により結晶粒径は $10\mu\text{m}$ になり、初期粒径が $100\mu\text{m}$ の試料に2回のサイクル熱処理を施した場合とほぼ同等の微細化率になった。すなわち、結晶粒微細化効果はサイクル数よりもむしろ初期粒径に依存する。

第九章では結晶粒成長過程をモンテカルロ法を用いて、二種類の移動速度の異なる粒界が存在する場合について、移動速度比および粒界の割合を変えてシミュレートした。主な結果は以下のとおりである。

(1) 粒界移動速度が全ての粒界で同じである場合、粒成長による特殊粒界の割合は変化が少なかった。

(2) 粒界移動速度が二種類の場合、粒成長とともに低移動速度粒界が増加する傾向にあり、移動速度比が大きくなるほど変化量が大きかった。ただし、初期状態で低移動速度粒界の割合が10%の場合は粒径が増加してもこの割合はほぼ一定であった。

(3) 試料面積に対して粒径が大きくなってくると、計算領域の端部の影響を受けるために着目している性格の粒界の割合の大きな変化がみられた。

(4) 低移動速度粒界は常に増加するのではなく、初期状態における方位分布あるいは粒界性格の空間的な分布によって変化の様子が異なる。

本研究に関連して発表した論文

1. Cavitation During Grain Boundary Migration in Stressed Copper : Supplement to the Trans JIM, (1986), 453
2. Improvement of Low Ductility Failure in Copper : Supplement to the Trans. JIM, (1986), 793
3. 銅の中間温度脆性とその抑制 : 伸銅技術研究会誌 27(1988), 99
4. Cu-Ni, Cu-AlおよびCu-Al-Ni合金の中間温度脆性 : 伸銅技術研究会誌、28(1989), 119
5. 粒界反応析出を利用したCu-Be合金の結晶粒微細化
日本金属学会誌 53(1989)、873
6. Cu-10mass%Zn合金の高温粒界破壊と粒界性格 : 日本金属学会誌
投稿中
7. Cu-Be合金の粒界反応析出と粒界性格 : 日本金属学会誌
投稿中
8. 粒成長過程における低易動度粒界の挙動のモンテカルロシミュレーション : 日本金属学会誌、投稿中
9. Fractal Analysis of Fractured Surfaces in Cu-9.7mass%Zn Alloy
Materials Transaction, JIM 投稿中

その他の発表論文

- 1 V_3Si 相の T_c におよぼすシリコン濃度の影響 :
大阪大学超伝導実験工学センター報告 第6巻(1987), 14
- 2 Preparation of YBaCuO Superconductor by Melt Spinning :
"New Developments in Applied Superconductivities",
Murakami ed., World Scientific, (1988), 99

謝辞

本研究を遂行するにあたり終始親切なご指導ご鞭達を賜わりました大阪大学教授堀 茂徳先生に深く感謝申し上げます。また、本論分作成にあたり有益なご助言を賜わりました大阪大学教授山根寿己先生、永井 宏先生、山本雅彦先生に深く感謝致します。

実験計画および実験結果の整理考察において適切なるご助言ご指導をいただきました佐治重興助教授、古城紀雄講師、藤谷 涉技官に感謝致します。

また、著者が学生のころより共に研究を続けてきた中国上海交通大学 張 荻、京都大学工学部 乾 晴行両君の助言に謝意を表します。

最後に、堀研究室の先輩、同僚そして後輩の皆様の援助に感謝します。特に、ECP解析などのプログラミングにご協力いただきました堀研究室ソフトウェア開発チームの春名拓弥、阿部俊一、高谷英明、谷沢恒幸の諸氏に深く感謝します。