

双結晶を用いたFe粒子分散強化Cu合金の 高温加工性に関する研究

電気通信大学 機械制御工学科
助教授 三浦博己

(平成7年度奨励研究助成 AF-95035)

キーワード: Cu-Fe合金、高温加工、粒界破壊

1. 緒言

銅合金は中間温度域において延性が低下し、粒界割れを生ずる。この現象は中間温度脆性と呼ばれ、鍛造や圧延等の熱間加工や溶接などの様々な場面で問題となっている。この現象については、これまで種々の研究が行われてきた。尾中らはCu-GeO₂多結晶を用いた実験から、粒界すべりによる粒界上粒子近傍での応力集中によるポイドの発生が脆化の原因であり、高温での延性回復は動的再結晶の発現によることを示した⁽¹⁾。一般的には、延性低下の原因は粒界すべりであり、高温での延性回復の原因は動的再結晶であるという説が有力であるが、その脆化挙動は合金の構成元素とその組成によって異なっており⁽²⁾、すべての銅合金が同じ脆化挙動を示すわけではない。この様々な銅合金を用いて中間温度脆化挙動とその発現機構についての調査・検討が行われてきている。しかし、従来の多結晶を用いた実験ではパラメーター(結晶粒径、シュミット因子、粒界三重点、粒界性格等)が多く、その発現機構についての明瞭な検討は非常に困難であった。その意味で、粒界を制御した双結晶を用いることは中間温度域での粒界破壊機構を単純化して考えることを可能とし、有力な実験手法と言える。Miura et al.⁽³⁾は双結晶を用いた実験から、変形破壊挙動は粒界方位差とひずみ速度によって変化し、高方位差粒界、低ひずみ速度ほど脆化が起こりやすくなることを明らかにしている。そして、延性低下の原因は粒界すべりによる粒界上粒子への応力集中であるとした。

本研究では、分散強化Cu-Fe合金双結晶の高温変形破壊挙動を調査する。本合金は大規模集積回路のフレーム材として注目されており、時効処理により母相内及び粒界上にFe粒子を析出させ、機械的性質の調整が容易である⁽⁴⁾。このような時効析出合金の変形破壊挙動を、双結晶を用いて粒界方位差ごとに調査したものは現在のところ見あたらない。本研究では、種々の粒界方位差の[001]ねじれ粒界を持つCu-Fe合金双結晶の引張試験を行い、材料強度と加工性が最も低下すると考えられる中間温度域における粒界破壊の発現と延性を調査した。また、時効時間が変形破壊挙動に及ぼす影響も併せて調査した。

2. 実験方法

種結晶を用い[001]ねじれ粒界を持つCu-1.6mass%Fe合金双結晶を黒鉛ルツボ中でBridgman法により作製した。粒界方位差は、3°、7°、11°、20°の計4種類である。完成した双結晶の結晶面方位をX線背面反射ラウエ法で測定し、所定方位からの誤差は±1°以内であることを確認した。放電加工機を用いてこれらの双結晶からFig.1に示す様な肩付試験片を打ち抜いた。粒界すべりが起こりやすいよう粒界は引張り軸に対して45°とした。この試料を真空炉中で1273Kで4h溶体化処理を行い、続いて1073Kで種々の時間時効処理を行いCu母相内および粒界にFe粒子を析出させた。粒内および粒界上の分散Fe粒子を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。これら双結晶試料を試験温度773K、初期ひずみ速度 $4.17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ でInstron型引張試験機により試験を行った。試験後、粒界破断面を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。

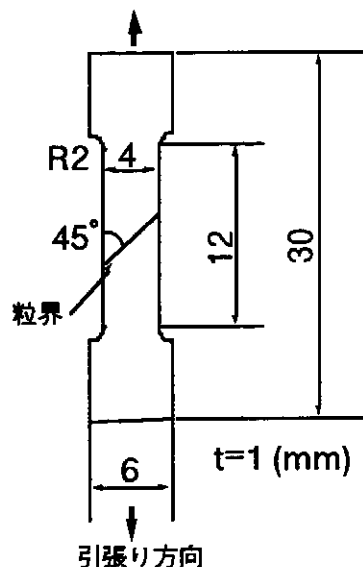


Fig.1 引張試験片形状

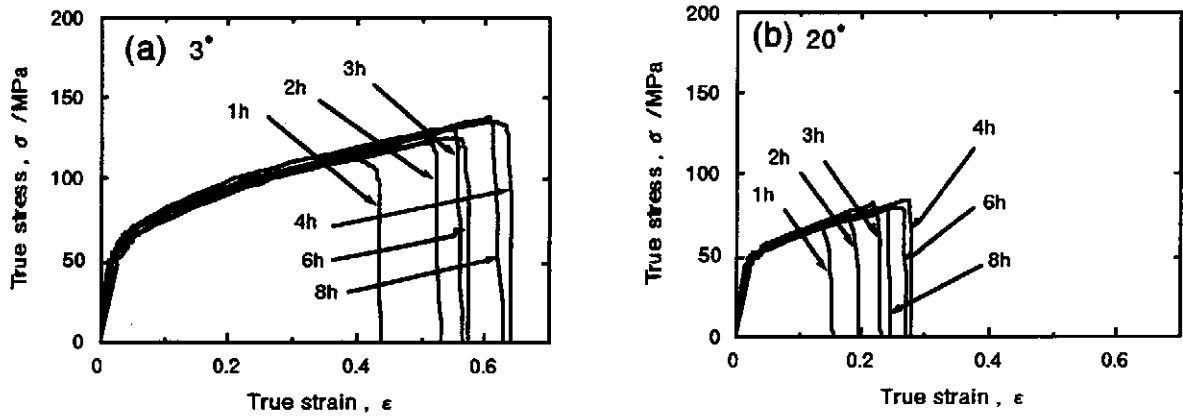


Fig.5 真応力-真ひずみ曲線

Fig.5(a), (b)に3°、20°双結晶を1h~8hの時効処理後、粒界脆性破壊が最も起こりやすい中間温度域の773K、初期ひずみ速度 $4.17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で引張試験した時の真ひずみ-真応力曲線を示す。全ての真ひずみ-真応力曲線で、降伏後、ひずみの増加と共に加工硬化により応力レベルが単調に増大していき、最大応力後、破断に伴う急激な応力減少を示す。20°双結晶より3°双結晶の方の応力レベルが高い傾向があるが、これは後者のSchmid数(0.42)が前者より小さい(0.45)ためだと考えられる。また、破断ひずみは時効時間の増加と共に大きくなる傾向があり、3°双結晶の方が20°双結晶より大きい。

時効時間に対する破断ひずみを双結晶試料ごとにまとめた結果をFig.6に示す。白抜き印、黒印はそれぞれ粒内破壊、粒界破壊を示す。3°双結晶試料はすべて粒内で破壊した。7°双結晶試料は長時間の時効によって、破壊モードが粒内破壊から粒界破壊へと変化した。11°と20°双結晶試料では、すべての時効時間で粒界破壊を起こした。したがって、高方位差粒界ほど粒界破壊が起こりやすい傾向があることがわかる。

すべての双結晶試料で破断ひずみは時効時間の増加と共に増加するが、4h以降はほとんど増加せず、長時間の時効では破断ひずみの若干の低下も見られる。これらの結果は、時効による粒界上粒子の析出と成長と密接な相関関係にあると考えられる。すなわち、時効初期には粒界破壊の原因となる粒界すべりを抑制するように微細な粒子が析出し、その効果は時効時間の増大と共に顕著となり、したがって、破断ひずみが増加する。また、粒内粒子の成長も材料強度を上昇させているため、例えば粒界破壊が起こらない3°双結晶のような試料でも延性が増加している。しかし、さらに長時間の時効によっては、粒子が粗大になりすぎると延性を回復させるように動くCu/Fe界面での応力緩和の効果が小さくなり、したがって破断ひずみが低下すると推定される。さらには、PFZ幅が時効時間の増大と共に大きく

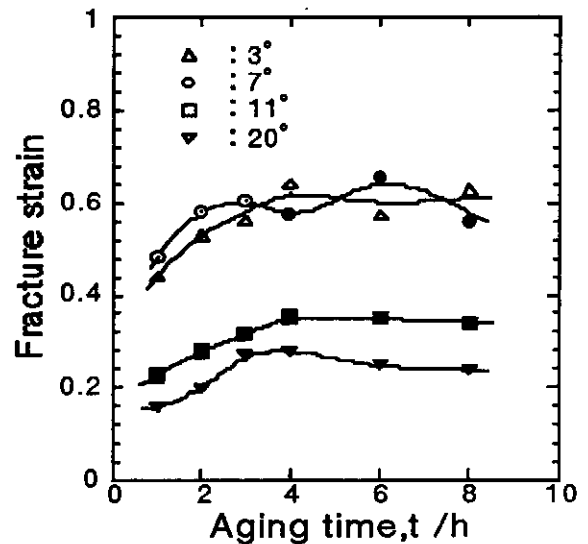


Fig.6 破断ひずみと時効時間の関係

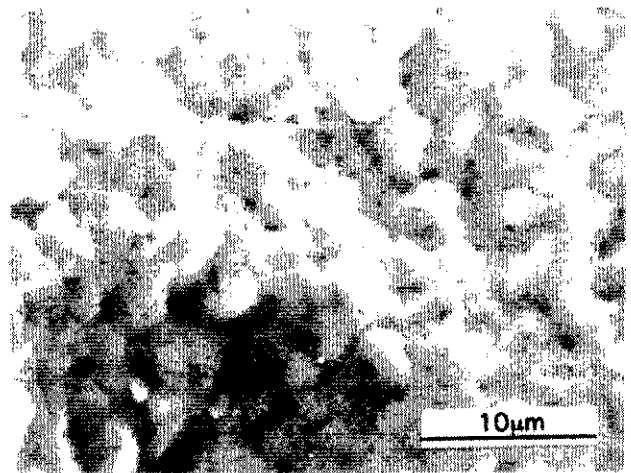


Fig.7 20° 粒界の破断面のSEM写真

3. 結果と考察

粒内Fe粒子をTEM観察した結果をFig2 (a), (b)に示す。どちらの時効時間においても、コーヒー豆状のコントラストを示す整合 γ -Fe粒子が見られる。Fe粒子の粒子径は、時効時間の増加とともに大きくなるのがわかる。このFe粒子の成長動力学はLifshitz-Slyozov-Wagnerによるオストワルド成長則に従うことが知られている⁶⁾。それによると時効時間 t と平均粒子径 \bar{r} の関係は次式で表される。

$$\bar{r} = K t^{1/n} \quad (K: \text{定数}) \quad (1)$$

時効時間1h~8hの試料の粒内Fe粒子径をTEM観察から測定し、時効時間 t に対する粒内Fe粒子の平均粒子半径 \bar{r} の変化をまとめたものをFig.3に示す。時効共に粒子径が増加している。対数で表すと、 \bar{r} と t の関係はほぼ直線で表される。この直線の傾きから(1)式における n を求めると $n=3.3$ であった。松浦らはCu-1.2mass%Fe、Cu-0.4mass%Fe合金単結晶を用いて温度873Kと973Kで粒内Fe粒子の析出を調査し、粒内析出粒子の成長は温度、合金濃度に依存せず $\bar{r}=Kt^{1/3}$ で表されることを示した⁶⁾。本研究の結果はこの結果と良く一致しており、より高温においてもオストワルド成長則に従って γ -Fe粒子が成長することを示している。すなわち三次元固体拡散により本合金の粒内Fe粒子は成長したと言える。

4h時効処理を施した後の11°粒界のTEM写真をFig4に示す。粒界上の粗大な非整合 α -Fe粒子と粒内の微細 γ -Fe粒子が観察される。また、Fig4には、粒界近傍で粒内Fe粒子がほとんど析出していない領域、いわゆるPrecipitate Free Zone(PFZ)が観察できる。後述するように、このPFZは分散粒子が無いために周囲の分散強化部分より相対的に強度が低く、したがって機械的性質の低下を招くと予想される。粒界上Fe粒子の成長に関しては、粒界上Fe粒子は粒界上粒子数が極端に少ないために統計的な調査が行えなかった。FujiiらはCu-Fe-Co合金双結晶を用いて[011]対称傾角粒界の粒界上粒子成長を調査している⁶⁾。それによれば、粒界上Fe-Co粒子の成長は(1)式のオストワルド成長則にしたがって成長し、粒界方位差の増加とともに(1)式において、 n は $n=3$ から $n=5$ まで変化する。 $n=5$ は一次元粒界拡散を表す。粒界方位差が増加するほど、粒界における析出粒子の核生成初期では粒子径は大きくなる⁷⁾。しかしながら、粒界方位差が増加するほど一次元粒界拡散の相対寄与が強くなり $n=5$ となるため、粒界Fe-Co粒子成長速度は粒内Fe-Co粒子成長速度より遅くなる。本合金における粒界上Fe粒子の成長は、このCu-Fe-Co合金双結晶と同様の成長則により成長すると考えられる。しかしながら本合金は[001]ねじれ粒界であるため、粒界上に刃状転位を含まない。そのため、高方位差粒界では二次元粒界拡散となり、 $n=4$ に近づく⁶⁾と考えられる。このように、粒界上析出粒子もオストワルド成長則によって成長することが明らかとなっており、本研究の粒界上Fe粒子も時効、あるいは高温変形中に同様に成長すると考えられる。

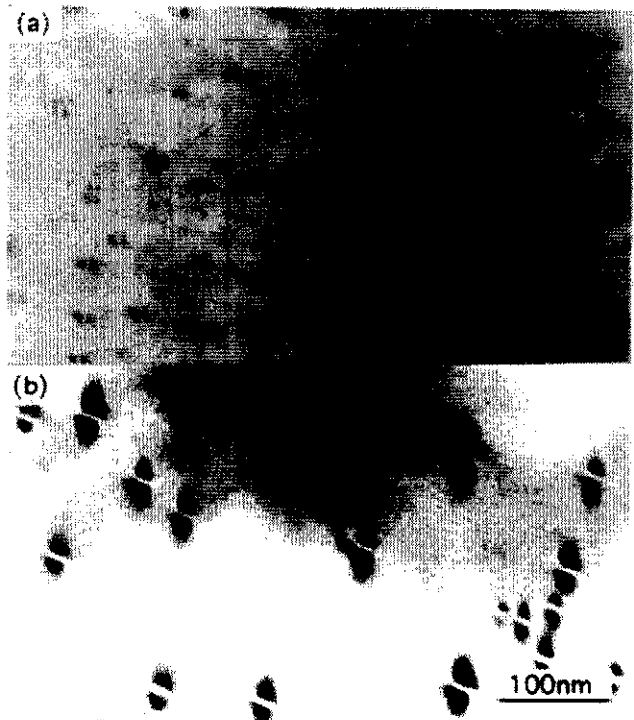


Fig.2 粒内Fe粒子、時効時間(a) 1h, (b) 6h.

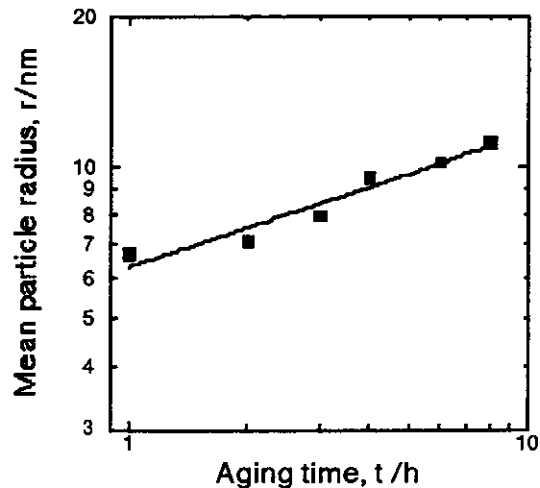


Fig.3 粒内Fe粒子の成長

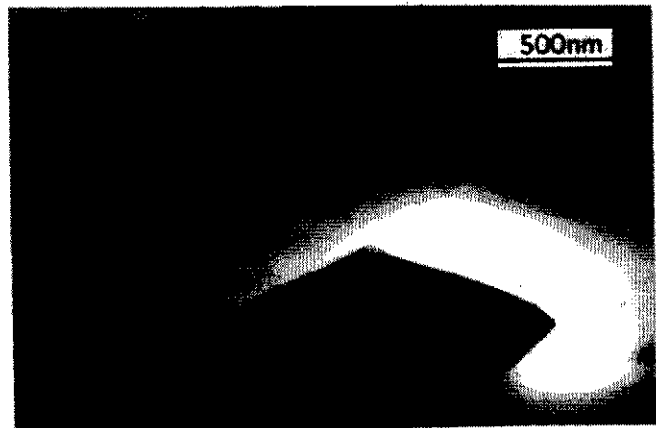


Fig.4 粒界上Fe粒子のTEM写真

なり、粒界近傍の強度低下を招く。

Fig.7に20° 双結晶の粒界破断面のSEM写真の一例を示す。巨視的には粒界破壊のように見えるが、巨大な粒界上の非整合 α -Fe粒子の他に微細な粒内の整合 γ -Fe粒子も観察できることから、厳密には粒界面を含む粒界近傍での破壊であったことが理解できる。すなわち長時間の時効によって特にPFZの拡大による粒界近傍での強度低下が起こり、PFZに沿った破壊が起こりやすくなるため延性が低下する。多結晶材料中には様々な粒界が分散しているが、破壊を起こしやすい粒界がその材料の機械的性質を決定していると言える。例えば本研究で3°、7°粒界は長時間時効によっても大きな延性は認められなかったが、20°粒界では4時間以上の時効では明らかな延性低下が現れた。したがって、Fe粒子を分散させた多結晶Cu合金では、この様な高方位差粒界が合金の機械的性質や加工性を支配すると考えられる。以上より、Fe粒子を分散させたCuの高温加工性には最適な時効条件が存在し、本研究では4時間の時効によって最良の加工性が得られたと結論できる。

4. まとめ

1. 高方位差粒界ほど粒界破壊を起こしやすく、材料の延性低下を招く。

2. 時効時間の増加によって延性は大きくなるが、時効時間4h以上では、逆に低下するようになる。

3. 長時間時効ではParticle Free Zoneの幅が広がり、粒界近傍の強度低下を引き起こす。

5. 謝辞

本研究は天田金属加工機械技術財団の1995年度研究助成金によって行なわれたものであり、同財団に心より感謝申し上げます。

6. 参考文献

- 1) 尾中 晋、加藤雅治、田中良平：日本金属学会誌，50 (1986), 141.
- 2) 菅野幹宏、伊藤吾朗：日本金属学会会報，27 (1988), 532.
- 3) H.Miura, T.Sakai, N.Tada, M.Kato and T.Mori : Acta Metall. Mater., 41 (1993), 1207.
- 4) 美馬源次郎、佐治重興：日本金属学会誌，31 (1967), 761.
- 5) 松浦圭助、北村 真、渡辺勝也：日本金属学会誌，41 (1977), 1285.
- 6) T.Fujii, M.Moriyama, M.Kato and T.Mori : Phil Mag. A, 68 (1993), 137.
- 7) 門前亮一、北川和夫、加藤雅治、森 勉：日本金属学会誌，54 (1990), 1308.