

# 分散強化 Cu-SiO<sub>2</sub> 合金の高温加工性におよぼす SiO<sub>2</sub> 体積率の影響

電気通信大学 機械制御工学科

助手 三浦博己

(平成4年度奨励研究助成 AF-92035)

## 1. 研究の背景

高温での強度を増すために、硬くて微細な第2相粒子を分散させた分散強化合金がある。第2相分散粒子は、転位の移動度の低下と粒界すべりの抑制により、変形応力の増大をもたらす。温度上昇に伴い、オロワンループの上昇と消滅により変形応力は低下するものの(1)、その高温強度は単相金属に比べて極めて大きいものとなる。しかし、その一方で、粒界すべりを抑制する粒界上第2相分散粒子は、ボイドやクラックの優先的な核形成サイトとなる応力集中箇所を生じるため、特に中間温度域では粒界破壊が起こりやすくなる(2)。粒界すべり量やそれに伴う粒界上第2相粒子近傍での応力集中の度合いは、粒子半径とその分散状況に依存することが知られている(2)。

分散強化合金の高温変形破壊挙動について数多くの研究がなされているが(2, 3)、高温変形破壊挙動に及ぼす第2相分散粒子の体積率の影響についての研究は極めて少ない。例えば、Gonzalez-DoncelとSherbyは、分散強化合金の高温クリープ試験を行ない、応力レベルが第2相分散粒子の体積率によって大きく変化することを報告した(4)。しかし、第2相分散粒子の体積率の変化による変形破壊挙動までを、しかも、粒界ごとに系統的に調査したものは、著者らが知るところまだない。

三浦らは、粒界の高温強度が粒界方位差に依存し、粒界エネルギーの大きい(粒界すべりの起こりやすい)粒界ほど、粒界破壊しやすいことを示した(5)。粒界すべりの起こりやすさは、粒界粘性率によって決定され、粒界すべり量は、粒界上第2相分散粒子の分散状況によって変化する。したがって、高温域での粒界破壊挙動は、粒界ごと、分散粒子体積率ごとに変化することが予想される。

そこで、本研究では方位抑制したCu-SiO<sub>2</sub>合金双結晶を用い、SiO<sub>2</sub>体積率を変化させ、高温変形破壊挙動に及ぼす粒界方位差とSiO<sub>2</sub>体積率の影響を調査することを目的とする。双結晶試料を用いることにより、多結晶材を用いたときに生ずる各粒界に対する引張方向や粒界三重点等の影響を排除することができる。これより、純粹に高温変形破壊挙動に及ぼす粒界方位差と分散粒子体積率の影響についての検討が可能となる。

## 2. 実験方法

種結晶を用い、種々の[001]ねじれ粒界を持つCu-0.05 mass % Si及びCu-0.2 mass % Si合金双結晶をBridgman法により作製した。粒界方位差は8°と30°である。Moriらの最近の研究により、8°粒界は低エネルギー粒界、30°粒界は高エネルギー粒界であることがわかっている(6)。これら双結晶に粉末バツク法により1223Kで24hの条件で内部酸化処理を施し、粒内および粒界にSiO<sub>2</sub>粒子を分散させた。この熱処理により、Cu-0.05 mass % Si、Cu-0.2 mass % Si合金はそれぞれ、Cu-0.43 vol % SiO<sub>2</sub>、Cu-1.7 vol % SiO<sub>2</sub>、合金となった。その後、1223Kで6hの条件で黒鉛ルツボ中で脱ガス処理を施した。今後、これらの双結晶を8°-0.43 vol %、8°-1.7 vol % 30°-0.43 vol % 30°-1.7 vol % 双結晶と呼ぶこととする。粒界上SiO<sub>2</sub>粒子の分散状況は粒界ごとと粒子体積率ごとに異なっていた。Table 1に各双結晶の粒界上SiO<sub>2</sub>粒子の平均粒径と分散状況をまとめて示す。8°-0.43 vol % 双結晶粒子の粒子分散状況は、後で示すように、平滑な粒界破断面が得られなかったため調査できなかった。これらの双結晶を、Fig. 1に示す試験片形状に放電加工機を用いて切断した。さらに、試験片表面を機械研磨・電解研磨によって平滑にした後、1223Kで0.5h

Table. 1 Size and distribution of grain-boundary SiO<sub>2</sub> particles.

Specimens	Particle radius r (μm)	Area fraction of grain-boundary particles A	Density of grain-boundary particles ρ (μm <sup>-2</sup> )	A/r (m <sup>-1</sup> )	r <sub>p</sub> (μm <sup>-1</sup> )
8°-0.43vol%	—	—	—	—	—
8°-1.7vol%	0.11	0.43	1.1x10	4.0x10 <sup>6</sup>	1.2
30°-0.43vol%	0.11	0.06	1.5	5.3x10 <sup>5</sup>	0.17
30°-1.7vol%	0.12	0.24	5.4	2.0x10 <sup>6</sup>	0.64

の条件で真空焼鈍した。これら双結晶試料を Instron 型引張試験機を用いて、473~1023K の温度範囲、初期ひずみ速度  $4.2 \times 10^{-4} / s$  で真空中で引張試験を行なった。

### 3. 実験結果

Fig. 2 (a)、(b) にそれぞれ  $8^\circ-0.43 \text{vol}\%$ 、 $30^\circ-0.43 \text{vol}\%$  双結晶試料の真ひずみ-真応力曲線を示す。両双結晶とも低温域での変形では、加工硬化が顕著に現われている。しかし、温度の上昇と共に加工硬化は少なくなってくる。これは加工硬化の原因となる粒子周囲のオロワンループが上昇し消滅しやすくなるためである (1)。また、温度上昇にともない破断応力も単調に減少する。Fig. 2 (a) で、高

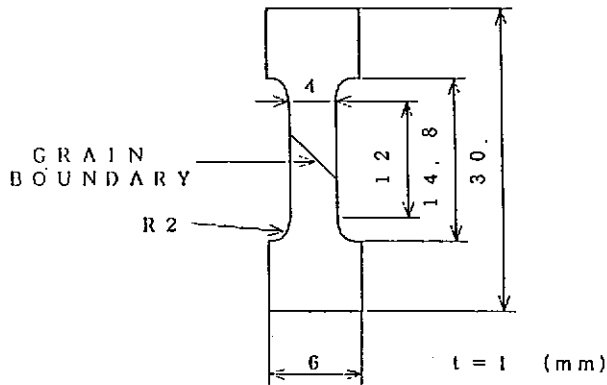


Fig. 1 Schematic illustration of a tensile specimen

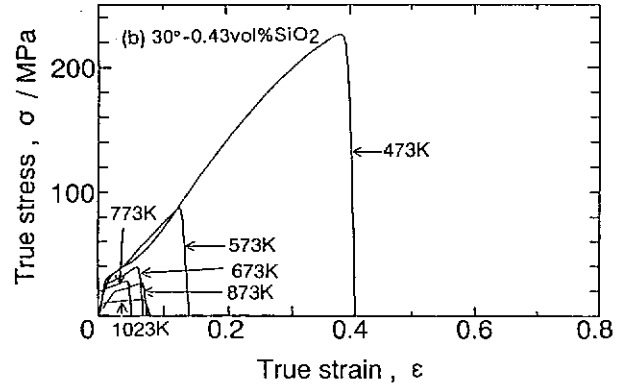
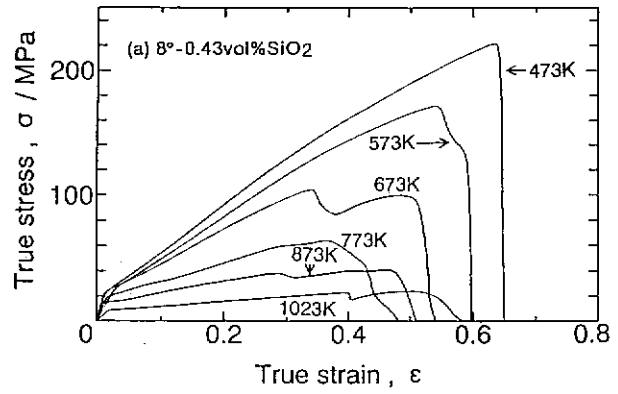


Fig. 2 True stress-true strain curves of (a)  $8^\circ-0.43 \text{vol}\%$  and (b)  $30^\circ-0.43 \text{vol}\%$  bicrystals deformed at various temperatures.

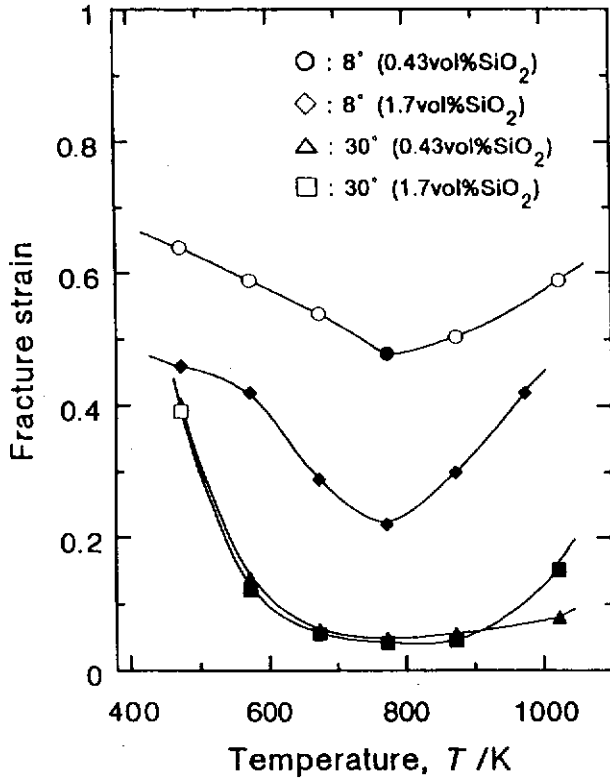


Fig. 3 Temperature dependence of fracture strain for different bicrystals and volume fractions. Open and solid symbols indicate transgranular and intergranular fracture, respectively.

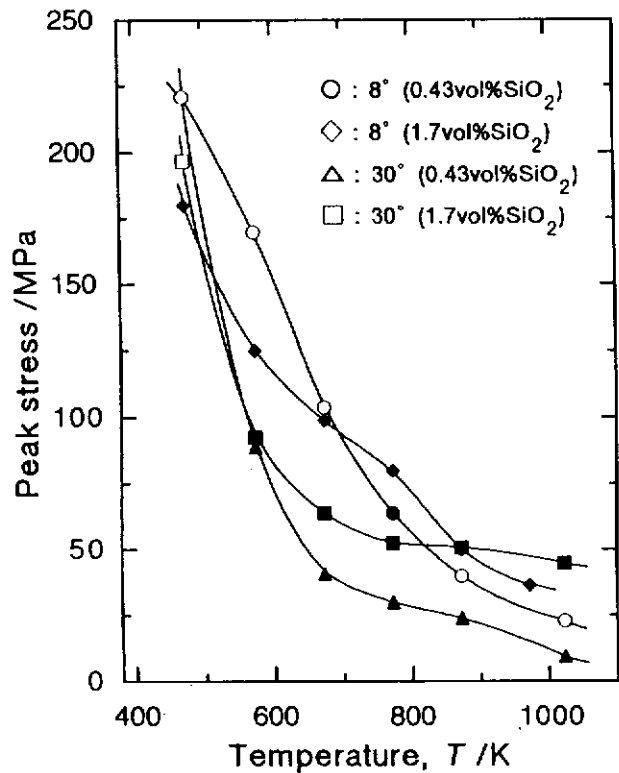


Fig. 4 Temperature dependence of peak stress for different bicrystals and volume fractions. Open and solid symbols indicate transgranular and intergranular fracture, respectively.

ひずみ・高温域で観察される応力振動は、動的再結晶の発現による。一方、 $30^{\circ}$ -0.43vol%双結晶試料 (Fig. 2 (b)) では、高温域においても動的再結晶は起こらなかった。興味深いのは、このような動的再結晶の有無にかかわらず、両双結晶試料とも、破断のびが初めに急激に減少し、770K付近で最小となり、そして高温域では反対に増加するということである。よって、高温変形挙動の温度依存性は明らかに異なるが、両双結晶試料において中間温度脆化が起こるといえる。

同様の引張試験を、残りの双結晶試料に対しても行なった。その結果を温度に対する破断ひずみの変化としてまとめたのが Fig. 3 である。白抜き印、黒印はそれぞれ粒内破壊、粒界破壊を示す。Fig. 3 の結果は以下のように要約される。(i) 粒界方位差 (粒界エネルギー) が大きいと、粒

界破壊が起こりやすくなると同時に、破断ひずみは小さくなる。(ii)  $\text{SiO}_2$  体積率の増大によって、低方位差粒界では、粒界破壊が起こりやすくなると同時に、全ての温度域において破断ひずみが低下する。しかし、高方位差粒界では、ほとんど変化が見られない。(iii) 粒界方位差、 $\text{SiO}_2$  体積率に関係なく、中間温度脆化の延性の極小は770K付近で見られる。(iv) 低延性領域は、粒界方位差の大きいほうが広い。これら、粒界方位差及び $\text{SiO}_2$ 体積率の違いによる高温変形破壊挙動の違いは、後で検討するように、粒界すべりと粒界上 $\text{SiO}_2$ 粒子の分散状況の違いによるものと考えられる。

Fig. 4 はピーク応力 (破断応力) の温度依存性をまとめたものである。全ての双結晶試料で、ピーク応力は温度の上昇とともに単調に低下する。同じ粒界方位差の場合、 $\text{SiO}_2$  体

$30^{\circ}$ -1.7vol%  $\text{SiO}_2$

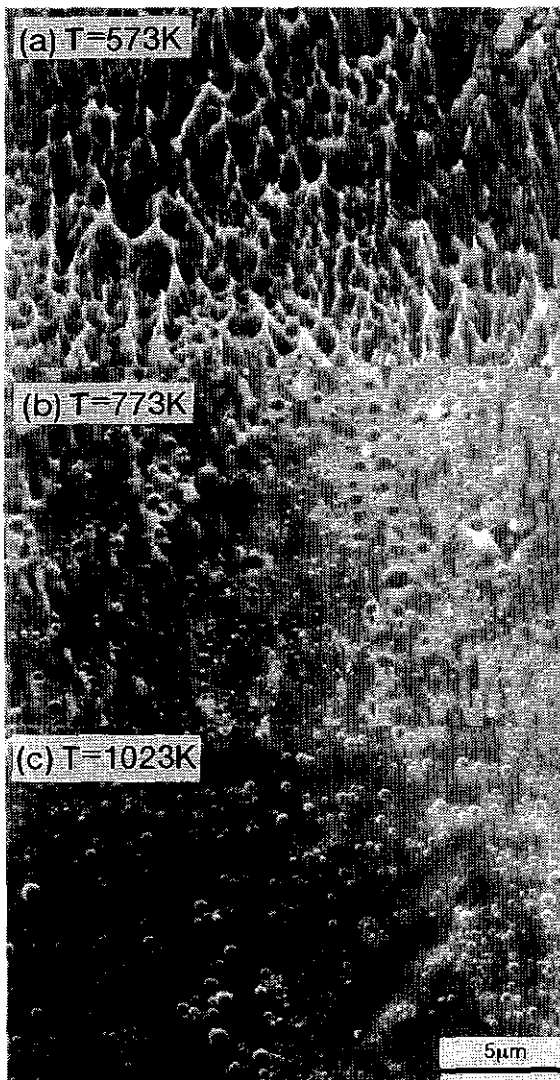


Fig. 5 Scanning electron micrographs of fracture surfaces for  $30^{\circ}$ -1.7vol% bicrystals deformed at (a) 573, (b) 773 and (c) 1023K.

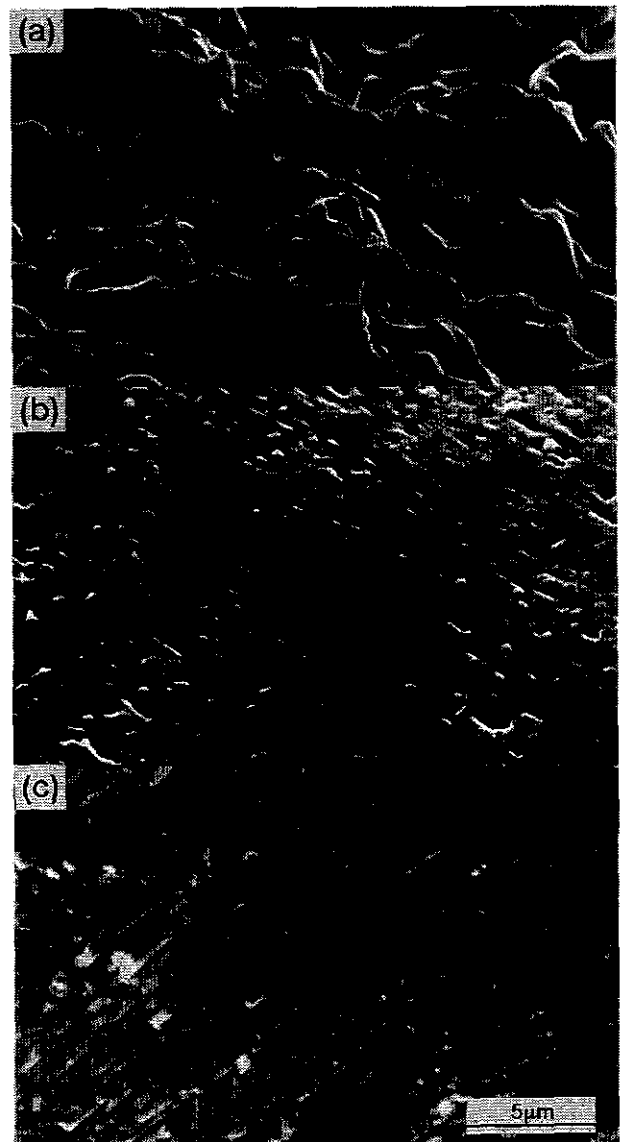


Fig. 6 Scanning electron micrographs of fracture surfaces for (a)  $8^{\circ}$ -43vol%, (b)  $8^{\circ}$ -1.7vol% and (c)  $30^{\circ}$ -0.43vol% bicrystals deformed at 773K.

積率の大きい方のピーク応力が大きい傾向があることがわかる。特に、30° 双結晶試料では、高温域で体積率の違いによるピーク応力の差が顕著であり、高温強度増大に第2相分散粒子体積率の増加が有効であることを示している。

試験温度を変化させたときの30°-1.7vol%双結晶粒界の破断面のSEM写真をFig. 5に示す。試験温度573Kでは、ディンプルの存在が粒界延性破壊の発生を示している。各ディンプルの中にはSiO<sub>2</sub>粒子が存在している。このことは、変形中にポイドが粒子表面で形成され、成長し、最終的にディンプルとなることを示唆している。一方、試験温度が773Kの粒界破断面には、粒子の片側一方向に伸びたポイドが見られるほかは、ほぼフラットな破面となっており、粒界脆性破壊が起こったことを示している。1023Kの破断面は、773Kのものより平滑で、典型的な粒界脆性破壊のものといえる。このことは、1023Kでの破断のびが773Kのものに比べて若干大きかったこと (Fig. 3) を考えると、少し奇妙に思われるかも知れない。しかし、1023Kでの平滑な破断面は、後で検討するように、粒界SiO<sub>2</sub>粒子周囲の応力緩和によるものと考えられる。

試験温度773Kでの各双結晶粒界の破断面のSEM写真をFig. 6に示す。すべて粒界破断面であるが、その様相は粒界ごと、SiO<sub>2</sub>体積率ごとに異なっている。8°-0.43vol%双結晶粒界では、起伏に富んだ延性破壊的な様相を示している。これは動的再結晶の発現によると考えられる。一方、8°-1.7vol%双結晶粒界は、微小な凹凸を伴った粒界脆性破断面となった。30°-0.43vol%双結晶粒界は、粒界脆性破壊を示すフラットな破面に、SiO<sub>2</sub>粒子が粒界すべりによって引きずられることによって形成された細長いポイドが確認される。ポイドの長さから破断までの粒界すべり量は、約5 μm程度と推察できる。これは破断ひずみのたかだか0.4%程度で、双結晶の塑性のびは主に結晶粒内の塑性変形による、ということの意味している。実際、Onakaら(2)は、銅合金双結晶のRandom粒界では、500Kでも粒界すべりが起こることを見いだしている。しかしながら、同一粒界の破断面であるFig. 5 (b) が観察されるポイドの長さはより短く、粒界上SiO<sub>2</sub>粒子密度の増加によって、粒界すべりが抑制されたことがわかる。以上から、同一試験温度においても、粒界破断面の様相は粒界ごと、SiO<sub>2</sub>体積率ごとに異なることがわかる。

#### 4. 考 察

以上の結果から、各双結晶の高温変形破壊挙動は、粒界性格または粒界上粒子の拡散状況に強く依存することがわかった。これら実験結果を粒界すべりと応力の拡散緩和とを関連づけて、以下で検討する。

##### 4. 1 低温域での延性の低下

直感的に、低方位差粒界での原子配列は規則正しく、粒界方位差の増大とともにこれら原子配列はより乱れたものになっていくと考えられる。その結果、粒界エネルギーは増加し、反対に、粒界強度は低下するであろう(5)。室温付近では粒界すべりは起こらず、もっぱら結晶粒内での交差すべり等による塑性変形が起こる。8°粒界は30°粒界に比べて強度が高いと考えられるが、実際、8°粒界は粒界破壊が起こりにくく、破断のびも大きくなったことは合理的に理解できる。

高温域においては、より不規則な格子配列を持つ粒界での粒界拡散速度がより大きいと考えられる。多くの研究者によって研究されてきたように(7-9)、もし粒界すべりが粒界拡散によって支配されているのであれば、高方位差粒界ほどより低い温度で粒界すべりが起こるのであろう。Moriらは連続体力学と速度論を用いて、粒界上に分散粒子を含むときの拡散支配の粒界すべりを理論的に解析した(8)。それによると、粒界すべりが飽和値[u]に達するまでの時間 $\tau_L$ は、それぞれ以下のように表される。

$$\tau_L = (4/\pi^2) \{ (1-\nu)/(2-\nu) \} (\eta/\mu r \rho c) \quad (1)$$

$$[u] = (8/\pi^2) \{ (1-\nu)/(2-\nu) \} (\sigma/\mu r \rho) \quad (2)$$

ただし、 $\nu$ : Poisson比、 $\eta$ : 粒界粘性、 $r$ : 粒子半径、 $\rho$ : 粒界単位面積当たりの粒子数、 $2c$ : 粒界厚さ、 $\sigma$ : 粒界せん断応力、である。

もし粒界すべりが粒界拡散によって支配されているのであれば、 $\eta$ は粒界拡散速度に反比例する(7-9)。 $\eta$ 値は粒界性格に依存し、一定温度条件下でも、粒界によって数桁異なる(10, 11)。そして、粒界方位差が大きくなるにしたがい、 $\eta$ は急激に、減少する。一方、SiO<sub>2</sub>体積率が一定の場合、 $r\rho$ 値は、粒界ごとに異なるものの、その違いはせいぜい2倍以内である。(Table 1)。したがって、(1)式より、一定温度条件下、一定SiO<sub>2</sub>体積率下では粒界方位差が大きくなるとともに、粒界粘性 $\eta$ の急激な変化によって、 $\tau_L$ は急激に小さくなると見積ることが出来る。

ここでCu多結晶中の $\eta$ の平均値として過去の研究から(2)、 $\eta = 2.1 \times 10^{-10} \times T \exp(2.4 \times 10^{-19} [J] / kT)$  [ $Ns/m^2$ ] を引用して $\tau_L$ を見積ってみる。ただし、 $T$ は温度、 $k$ はボルツマン定数である。 $\mu = 4.6 \times 10^{10} Pa$ 、 $\nu = 0.34$ 、 $c = 2.5 \times 10^{-10} m$ 、 $r\rho = 6.4 \times 10^5 m^{-1}$ を(1)式に代入すると、400Kで $\tau_L = 1.4 \times 10^4 s$ 、500Kで $\tau_L = 3s$ 、600Kで $\tau_L = 1 \times 10^{-2} s$ が得られる。このように粒界すべりは500K程度でも容易に起こることがわかる。

粒界すべりが起こると、粒界上SiO<sub>2</sub>粒子は粒界すべりを

阻止するように働くため、その近傍にポイドの核形成サイトとなるような応力集中箇所が生ずる。したがって、一定温度条件下では、粒界すべりが起こりやすいほど粒界は脆化すると言える。これより、8°粒界に比べて、30°粒界がより低温域で急激な延性の低下を示したことを説明できる (Fig. 3)。Onakaらは、粒界上粒子近傍の応力集中の度合いは、粒子半径 $r$ に反比例するとした (2)。しかし、本研究の場合、粒子半径は粒界や粒子体積率によらずほぼ一定であるため、応力集中の度合いに及ぼす粒子半径の影響は無視できる。同じ8°双結晶試料で、SiO<sub>2</sub>体積率の大きい試料の破断ひずみが小さくなったのは、 $r\rho$ の増大により $\tau_L$ が減少し、粒子近傍に応力集中がより速く起こったためである。

#### 4.2 高温域での延性回復

Onakaらは、Cu-GeO<sub>2</sub>多結晶を使った実験から、延性極小が現われる温度域以上での延性の回復は、粒界近傍での動的再結晶の発現によると結論した (2)。8°-0.43双結晶粒界では動的再結晶が発現し、このことにより高温域での延性の回復が現われたと考えられる。しかしながら、他の双結晶試料においては動的再結晶は全く観察されなかった。したがって、他の双結晶試料の高温域での延性の回復は動的再結晶の発現にはよらず、別の要因によるものと考えられる。

Bedenの基準 (12) にしたがえば、 $A/r > 3 \times 10^5 \text{m}^{-1}$ の条件下では粒界近傍での動的再結晶は発現を著しく遅延させることができる。ここで、 $A$ は粒界上粒子の面積率、 $r$ は粒子半径である。Table 1に示すように、8°-0.43vol%双結晶以外は全てこの条件を満たしている。一方、粒界方位差、SiO<sub>2</sub>体積率にかかわらず粒子半径はほぼ一定で、このことから8°-0.43vol%双結晶では、 $A/r < 3 \times 10^5 \text{m}^{-1}$ となることが容易に予想される。よって、Bedenの基準は本研究の実験結果とよく一致していると言える。

Moriら (8) は、十分な高温条件下では、粒界すべりによって引き起こされた粒界上粒子周囲の応力集中はSiO<sub>2</sub>粒子/Cu母相間の界面拡散により緩和されることを示した。この緩和により、界面拡散速度によって決まる速度で粒界すべりは持続される。そしてこの応力緩和により粒子表面のポイド核生成の駆動力が消滅し、延性の回復が可能となる (5)。8°-1.7vol%、30°-0.43vol%、30°-1.7vol%双結晶で観察された高温域での延性回復は、この界面拡散による応力緩和によって引き起こされたものと考えられる。当然、体積拡散もこの緩和過程に寄与するであろう。しかし、界面での緩和に必要な拡散距離は非常に短く、より低温域からの緩和が可能である。したがって、ここでは延性回復の主要因は界面拡散緩和であると考えられる。

このような球状粒子周りの界面拡散による緩和の動力学は、Moriら (13) によって検討されている。彼らによると、界面拡散による緩和時間 $\tau_p$ は、以下のように表される。

$$\tau_p = (20/\pi^2) \{ (1-\nu)/(7-5\nu) \} (kTr^3/DW\mu\Omega) \quad (3)$$

ただし、 $D$ は界面拡散速度、 $W$ は粒子/母相の界面厚さ、 $\Omega$ は原子体積である。 $D = 1.1 \times 10^{-2} \times \text{Texp}(-2.5 \times 10^{-19} [J]/kT)$ 、 $W = 2.5 \times 10^{-10} \text{m}$ として、 $r$ 値をTable 1から、残りの数値をIV-1のものを用いて $\tau_p$ を見積ってみる。(3)式より、 $\tau_p$ は温度上昇によって指数関数的に減少することがわかるが、ここでは各双結晶粒界で $\tau_p = 1.0 \text{s}$ となる温度を計算してみる。その温度は、粒界方位差やSiO<sub>2</sub>体積率にはよらずほぼ700K程度となる。これより、界面拡散による緩和は700K以上で十分可能となることがわかる。温度上昇により $\tau_p$ は急激に減少し、延性の回復が顕著に現われることが予想される。本研究で延性の回復は770K以上の温度で観察されたが、この結果は、以上の議論と一致する。

#### 5. 結言

[001] ねじれ粒界をもつCu-SiO<sub>2</sub>分散強化合金双結晶の変形破壊挙動の温度依存性を粒界方位差とSiO<sub>2</sub>体積率を変化させ調査した。双結晶の変形破壊挙動は、粒界方位差、粒子体積率、試験温度によって大きく変化した。結果は、以下のように要約される。

- (1) すべての双結晶で破断ひずみの極小は770K付近であった。
- (2) 粒界方位差 (粒界エネルギー) が小さい粒界で中間温度脆化現象がより明瞭に現われた。
- (3) SiO<sub>2</sub>体積率の増加によって、粒界すべりは抑制される傾向を示したが、低方位差粒界では粒界破壊が起こりやすくなった。
- (4) 破断応力は温度の上昇とともに単調に低下した。
- (5) 上記の結果は、粒界性格に依存する粒界すべりと応力緩和と考慮した議論によって、合理的に理解できた。最後に本研究が天田金属加工機械技術振興財団の奨励研究助成により行なわれたことを記して感謝の意を表します。

#### 参考文献

- (1) T.Mori and H.Tokushige : Acta Metall.25 (1977), 635..
- (2) S.Onaka,M.Kato and R.Tanaka : Trans.JM,28 (1987),32.
- (3) W.Pavinich and R.Raj : Met.Trans.A,8 (1977), 1917.

- (4) G.Gonzalez-Doncel and O.D.Sherby : Acta Metall. Mater.,41 (1993),2797.
- (5) H.Miura,T.Sakai,N.Tada,M.Kato and T.Mori : Acta Metall.Mater.,41 (1993),1207.
- (6) T.Mori,H.Miura,T.Tokita,J.Haji and M.Kato : Phil. Mag.Lett.,58 (1988),11.
- (7) R.Raj and M.F.Ashby : Metall.Trans.,2 (1971), 1113.
- (8) T.Mori,M.Koda,R.Monzen and T.Mura : Acta Metall.,31 (1983),275.
- (9) S.Onaka,M.Kato and T.Mori : Metall.Trans.,17A (1986),1949.
- (10) R.Monzen and M.Kato : Mater.Sci.Engng,A146 (1991),181.
- (11) R.Kato and T.Mori : Phil.Mag.A,68 (1993),939.
- (12) I.Beden : Scripta metall.,20 (1986),1.
- (13) T.Mori,M.Okabe and T.Mura : Acta Metall.,28 (1980),319.