

金属三重結晶を用いた高温粒界すべりによる亀裂形成とその抑制に関する研究

徳島大学大学院 社会産業理工学研究部 理工学域 機械科学系
教授 岡田 達也

(2018 年度 一般研究開発助成 AF-2018003-B2)

キーワード：三重結晶，クリープ変形，粒界亀裂

1. 研究背景と目的

金属が高温変形する際に、隣接する結晶粒が結晶粒界に沿って相対的にずれる粒界すべりが発生することがある。この粒界すべりは、高温変形において重要な役割を担っている。金属は一般に極めて多数の結晶粒から構成されているため、粒界すべりは独立には起こらず、粒界の会合部において拘束を受ける。粒界すべりが粒界会合部で拘束されると応力集中が起こり、粒界に沿って亀裂が形成することがある。この亀裂形成は、最終的な材料の破断につながる可能性が高い。このため、粒界すべりと粒界会合部での拘束、および、会合部での亀裂形成について研究することは重要である。

粒界すべりについて研究するために、試験片全体が2つの結晶粒とその間にある1面の粒界から構成される双結晶が古くから用いられてきた。双結晶を用いた研究では、個々の粒界が持っている性質を調べることができる。しかしながら、粒界会合部における粒界すべりの拘束のような、多結晶中で重要な現象を全て再現できるわけではない。そこで本研究においては、3つの結晶粒とそれらの間に存在する3面の粒界が、1本の粒界三重線に沿って会合する三重結晶を用いて研究を行った。会合部における粒界すべりの拘束を直接観察できることが、三重結晶を実験に使用する最大の利点である。

同じせん断応力を作用させた場合でも、粒界すべり挙動は粒界の性格により大きく異なることが知られている。粒界の性格を記述する最も単純な理論は対応格子理論である。対応格子理論では、粒界を挟む2つの結晶粒の原子配列を仮想的に延長し、原子が元の原子の何個に1個の割合で重なるかを Σ 値とよばれる値で記述する。例えば、 $\Sigma 3$ 粒界では、粒界を挟む2つの結晶粒の原子は3個に1個の割合で重なることを示している。双結晶を用いた研究により、面心立方金属においては、 $\Sigma 3$ 粒界が最も低エネルギーであり、高温において粒界すべりを起こし難いことが分かっている。特に、積層欠陥エネルギーの低い金属、例えば銅合金において、この傾向が著しい。

多結晶中に占める低エネルギー粒界、例えば $\Sigma 3$ 粒界の割合を増やすことにより、多結晶全体の機械的性質を向上させることができるとする粒界工学の研究も古くから行われてきた。 $\Sigma 3$ 粒界の割合が増えると、2つの $\Sigma 3$ 粒界が会合する確率も高くなる。2つの $\Sigma 3$ 粒界が会合する場

所では、粒界分岐則に従って、 $\Sigma 9$ 粒界が形成する。この $\Sigma 9$ 粒界は $\Sigma 3$ 粒界と異なり、粒界エネルギーが高く、高温において粒界すべりが生じやすい。従って、2面の $\Sigma 3$ 粒界と1面の $\Sigma 9$ 粒界で構成され、これらの粒界が会合する $\Sigma 3, 3, 9$ 三重線を有する三重結晶の研究は、粒界工学の観点から意義がある。

我々の研究グループでは本助成を受けるまでに、純銅 (Cu) および純アルミニウム (Al) を用いて $\Sigma 3, 3, 9$ 粒界を有する三重結晶を育成し、結晶から切り出した試験片に対して、 $0.8T_M$ (T_M : 絶対温度で表示した金属の融点) 程度の高温でクリープ試験を行い、粒界三重線近傍での変形挙動について調べてきた¹⁾。その結果、純 Cu 三重結晶においては、 $\Sigma 9$ 粒界においてのみ粒界すべりが起こり、 $\Sigma 3$ 粒界は全く粒界すべりを起こさないことが分かった。そのため、粒界三重線における応力集中は大きくなると考えられる。一方、純 Al 三重結晶においては、 $\Sigma 9$ 粒界に向かい合う結晶粒内で、 $\Sigma 9$ 粒界と連続する {100} 面がすべりを起こし、fold とよばれる局所変形が生じて三重線の応力集中を緩和することが分かった。

以上の研究成果を踏まえ、本研究においては3つの研究目的を設定した。それらは以下のようにまとめられる。

- (1) 純Cu三重結晶および純Al三重結晶を高温クリープにより破断させて、両者における粒界すべりと応力集中緩和挙動の違いが、どのような破壊形態の違いをもたらすかについて調べること。
- (2) 高温クリープ試験を行った試験片を切断してその断面を観察し、試験片内部における、粒界すべりに伴うダメージについて知見を得ること。
- (3) 純金属から合金への展開を図ること。具体的には、Al-0.1wt.%Cu 合金三重結晶の育成とクリープ試験を行い、純Al三重結晶の結果と比較する。

2. 実験方法

2.1 三重結晶の育成および試験片作製

実験方法の概要を図1に示す。この手順は純Cu、純AlおよびAl-0.1wt.%Cu合金全てにおいて共通である。まず、単結晶からの切り出しにより、長手方向に $\langle 110 \rangle$ 方位を有する種結晶を3本準備した。これらを高純度黒鉛モールド下部に設置し、モールド上部のインゴットに種結晶の方位を継がせることにより、図1(a)に示すように $\langle 110 \rangle$ 傾角 Σ

3, 3, 9 粒界を有する三重結晶を育成した。単結晶および三重結晶の育成にはブリッジマン法を用いた。図 1 (b) に示すように、三重結晶の成長方向に垂直に厚さ 3.5 mm のスライスを作り出した。各スライスから、図 1 (c) に示すような、引張方位に対して $\Sigma 9$ 粒界が角度 45° をなす肩付き引張試験片を作り出した。

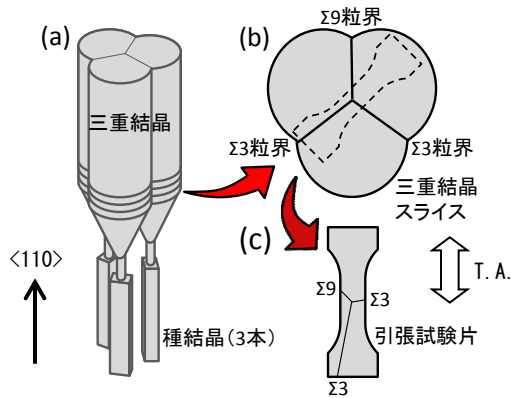


図 1 (a)ブリッジマン法による三重結晶育成。(b)三重結晶からスライス作製。(c)スライスから肩付き引張試験片作製。(T.A. : 引張軸)

2・2 クリーブ試験

純 Cu 試験片については温度 810°C ($0.80T_M$)、引張応力 4MPa 、純 Al 試験片および Al-0.1wt.%Cu 合金試験片については温度 527°C ($0.86T_M$)、引張応力 0.4MPa の条件で一部の試験片については破断までクリーブ試験を行った後、観察に供した。各試験片の試験時間を表 1 に示す。

表 1 各試験片の試験時間

試験片名称	クリーブ試験時間	備考
Cu-1	469 ks	破断
Cu-2	128 ks	破断
Cu-3	509 ks	
Cu-4	130 ks	
Al	616 ks	破断
Al-0.1wt.%Cu	1387 ks	破断

2・3 断面観察

破断が起こる前にクリーブ試験を終了した試験片の一部について、試験片内部での粒界の損傷状況を調べるため、試験片を切断し、断面をイオンミリングにより研磨した後、走査電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

3. 実験結果

3・1 試験片の破断

純 Cu 三重結晶については、2本の試験片を破断までクリーブ試験を行った。それらの試験片を Cu-1、Cu-2 と名付けた。また、他の 1本の試験片についてはクリーブ試験を中断して取り出したところ、 $\Sigma 9$ 粒界に沿って試験片を

貫通する亀裂が生じていたので、そのまま観察した。この試験片を Cu-3 と名付けた。以下、各試験片の破断の様相についてまとめる。

試験片 Cu-1 の破断後の SEM 写真を図 2 に示す²⁾。 $\Sigma 9$ 粒界に沿って割れた後、残りの部分で延性的に破壊した様相が読み取れる。最終的には $\Sigma 3-2$ 粒界ではなく、結晶粒内で大きく伸びて引きちぎられている。

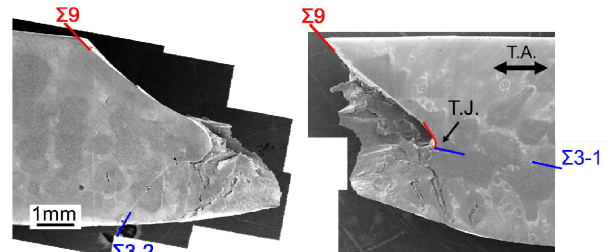


図 2 破断後の試験片 Cu-1 (SEM 写真)
(T.J. : 粒界三重線)

ところが、試験片 Cu-2 の破断の様相は試験片 Cu-1 とは異なっていた。図 3 に SEM 写真を示す。試験片 Cu-2 全体の伸びは試験片 Cu-1 と比べて小さく、粒界に沿った割れにより破断していることが明瞭に分かる。また、割れは $\Sigma 9$ 粒界だけでなく、 $\Sigma 3-2$ 粒界にも沿っている。

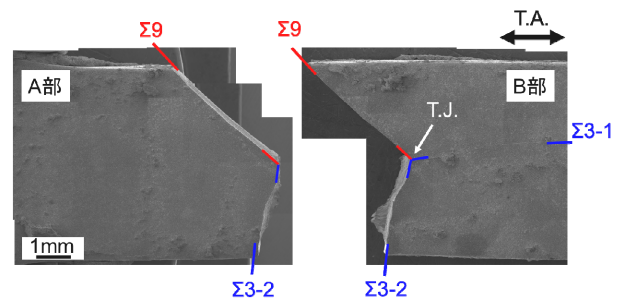


図 3 破断後の試験片 Cu-2 (SEM 写真)

試験片 Cu-2 の $\Sigma 9$ 粒界面および $\Sigma 3-2$ 粒界面を観察した。図 3 の A 部において観察した $\Sigma 9$ 粒界および $\Sigma 3-2$ 粒界破面の SEM 写真を図 4 および図 5 に示す。

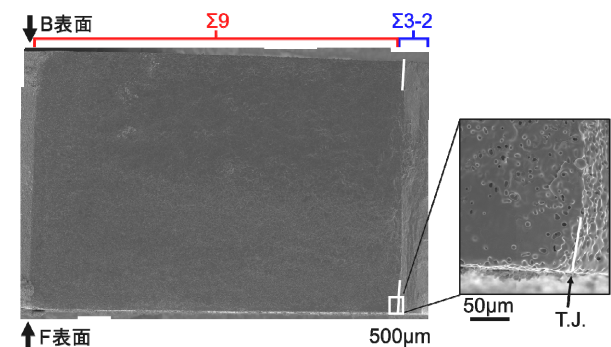


図 4 試験片 Cu-2 の破断面 SEM 写真 ($\Sigma 9$ 粒界面)。図 3 の A 部粒界面を観察した。図中の F 表面は図 3 の観察面側、B 表面は裏面側であることを示す。

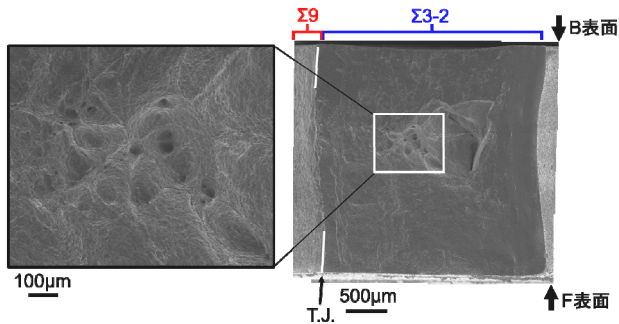


図5 試験片 Cu-2 の破断面 SEM 写真 (Σ3-2 粒界面)。図3のA部粒界面を観察した。図中のF表面は図3の観察面側、B表面は裏面側であることを示す。

Σ9 粒界に沿った破面 (図4) は平坦であった。一方、Σ3-2 粒界に沿った破面 (図5) には延性破面に特有のディンプルが多数見られた。以上の結果から、Σ9 粒界は大きな粒界すべりを起こし、粒界に沿ってすべり割れるような破壊が起こった後、割れは粒界三重線を通して、Σ3-2 粒界側に伝播したことが推定された。ただし、Σ3-2 粒界が全く粒界すべりを起こさず、粒界に沿って脆性的に破壊をするわけでもないの、破面にはディンプルが形成されたものと考えられる。

試験片 Cu-1 および Cu-2 の最終破断形態の違いは、試験片 Cu-2 においては、Σ3-2 粒界面が平面的であり引張軸に対してほぼ垂直に配置していたことが要因として考えられる。これに対して試験片 Cu-1 では、Σ3-2 粒界が大きく屈曲しており、粒界面の凹凸のため粒界面に沿った破断に至らなかったと考えられる。すなわち、粒界の性格だけでなく、その幾何学的形状が破断に大きく影響していることが分かった。

試験片 Cu-1、Cu-2 の破壊形態から推測される破断の過程は、破断に至る前にクリープ試験を中断した試験片 Cu-3 の変形挙動によっても裏付けられる。図6にクリープ試験後の試験片 Cu-3 の外観写真を示す。Σ9 粒界に沿って試験片を貫通する割れが生じていた。割れは粒界三重線を伝って Σ3-2 粒界に伝播し始めていたが、試験片の厚さ方向には貫通していなかった。すなわち、試験片の破断を引き起こすのは Σ9 粒界に沿った粒界すべりであり、その先に連続している Σ3 粒界 (本研究の三重結晶では Σ3-2 粒界) の引張方向に対する角度や平坦度が最終破断形態を決めることが、試験片 Cu-3 の観察結果からも明らかになった。

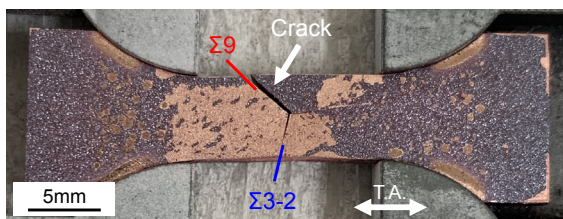


図6 試験片 Cu-3 (クリープ試験後)

以上により、純 Cu の Σ3, 3, 9 粒界三重線近傍のクリープ変形において、破壊の起点となるのは Σ9 粒界であること、Σ3 粒界は平坦ではなく凹凸が多い方が試験片全体の延性を引き出す可能性が示された。

同一方位をもつ純 Al 三重結晶試験片のクリープ破壊は純 Cu 三重結晶とは大きく異なっていた。破断後の SEM 写真を図7に示す。

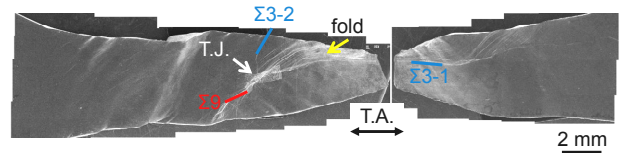


図7 破断後の純 Al 試験片 (SEM 写真)

試験片は大きく伸びており、粒界三重線から 6mm 程度離れた、Σ3-1 粒界を挟む 2つの結晶粒を横断する位置で破断している。粒界三重線からは多数の fold が形成しており、Σ9 粒界のすべりによる応力集中を緩和している。これに加えて、高倍率 SEM 観察により、Σ3-2 粒界に沿って Σ9 粒界の 3分の1程度の大きさの粒界すべりが認められた²⁾。粒界三重線からの fold 形成および Σ3 粒界の粒界すべりは、Cu に比べて Al が延性的にクリープ破壊する主要因であると考えられる。

Al-0.1wt.%Cu 合金三重結晶のクリープ破断後の SEM 写真を図8に示す。

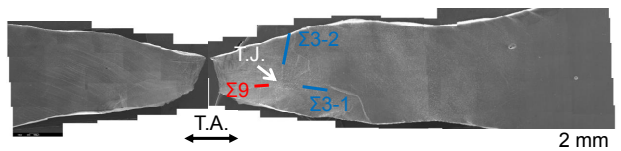


図8 破断後の Al-0.1wt.%Cu 合金試験片 (SEM 写真)

純 Al 試験片と同様に大きく伸びて1つの粒内で破断した。また、fold の形成は認められなかった。Al の高温変形においては、通常の {111} 面に加えて {100} 面においてもすべりが起こることがあり、Σ3, 3, 9 三重結晶の場合、この {100} 面のすべりが fold 形成をもたらしている。0.1wt.%Cu という微量の元素添加により fold 形成が見られなくなる結果は、{100} すべりが Al の純度に強く影響されることを示している。ただし、fold 形成が無い Al-0.1wt.%Cu 試験片も延性的に破壊したことから、Σ9 粒界の粒界すべりによる粒界三重線での応力集中を緩和する主たる機構は、Σ3 粒界での粒界すべりである可能性が高いことが分かった。

3・2 試験片内部における粒界損傷

試験片内部での粒界の損傷を評価するために、破断に至る前にクリープ試験を中断した試験片 Cu-4 の平行部を切断し、アルゴン (Ar) イオンミリングを行うことにより平

滑な面を得て、断面を SEM 観察した。加工過程の模式図を図 9 に示す。粒界三重線から遠い位置において断面観察を行った後、再び断面を研磨して、より粒界三重線に近い位置での観察を行うことを繰り返した。

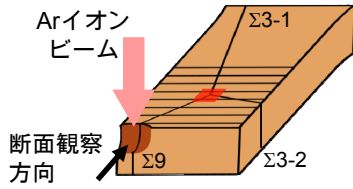


図 9 粒界損傷観察のための断面加工模式図

試験片 Cu-4 における断面 SEM 観察の例を図 10 に示す。

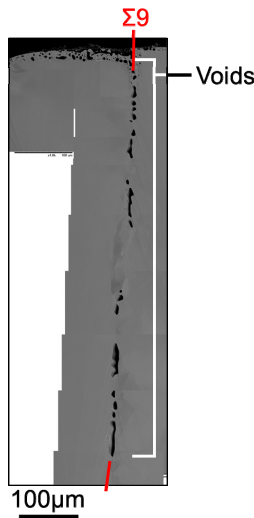


図 10 Σ9 粒界上に形成した空洞（試験片 Cu-4）

Σ9 粒界に沿って空洞（ボイド）が高密度に形成している。この試験片について、粒界三重線からの距離と空洞形成密度の関係を図 11 に示す。

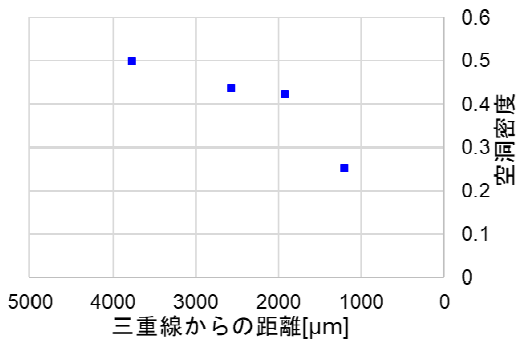


図 11 粒界三重線からの距離と空洞密度（試験片 Cu-4）

粒界三重線からの距離が大きいほど空洞密度が高くなっていることが明らかである。粒界三重線から遠ざかるほど粒界すべり量が大きくなることから、空洞は粒界すべり

に伴って発生し、連結して粒界亀裂へと発達していくことが内部損傷の観察から明らかになった。これは、Cu 三重結晶のクリープ後の試験片表面観察に基づいて推測した破壊過程と一致している。

4. 結言

<110>傾角 Σ3, 3, 9 粒界を有する純 Cu, 純 Al および Al-0.1wt.%Cu 合金三重結晶を育成し、切り出した試験片に対してクリープ試験を行った。高温粒界すべりおよびそれに起因する粒界亀裂について以下のような知見が得られた。

- (1) 純 Cu においては Σ9 粒界にのみ粒界すべりが起こった。粒界三重線から離れた位置では粒界すべり量が大きくなり、試験片内部で粒界に沿った空洞形成をもたらした。これらの空洞が連結して Σ9 粒界における亀裂へと発達した。
- (2) 純 Cu において Σ9 粒界に形成した亀裂は、粒界三重線を通して、引張軸に垂直に近い位置にある平坦な Σ3 粒界へと伝播した。ただし、純 Cu においては Σ3 粒界には粒界すべりが生じないため、最終的には Σ3 粒界面に沿って引きちぎれる延性的な破壊が生じた。
- (3) 純 Cu において Σ3 粒界面が平坦ではなく凹凸がある場合、Σ9 粒界に沿った亀裂は Σ3 粒界には伝播せず、粒内で延性破壊した。
- (4) 純 Al および Al-0.1wt.%Cu 合金三重結晶は大きく伸びて粒内で延性破壊した。Σ9 粒界すべりによる粒界三重線における応力集中緩和は、{100}すべりによる fold 形成よりも、Σ3 粒界に沿った粒界すべりが主であると考えられる。
- (5) 以上により、延性的なクリープ破壊を起こさせるには、積層欠陥エネルギーの高い材料（例えば Al 合金）では Σ3 粒界の粒界すべりを促進することが重要である。一方、積層欠陥エネルギーの低い材料（例えば Cu 合金）では、Σ3 粒界面が平坦ではなく、凹凸を示すように形態制御することが役立つ。

謝 辞

本研究のような、目の目を見るのが少ない基礎的な研究テーマに対して暖かいご支援をいただいた公益財団法人天田財団に心から感謝申し上げます。研究成果の一部は日本金属学会欧文誌にて発表しました。

参考文献

- 1) T. Okada, H. Hisazawa, A. Iwasaki, S. Amimoto, J. Miyaji, M. Shisawa, T. Ueki: Materials Transactions, Vol. 60, No. 1 (2019), 86.
- 2) T. Okada, H. Hisazawa, A. Iwasaki, K. Kawaguchi, H. Morimoto, K. Nakao, T. Ueki, T. Tomita: Materials Transactions, Vol. 62, No. 2 (2021), 239.