高純度アルミニウム双結晶の恒温定荷重 せん断における粒界にり*

加 藤 道 友**

Michitomo Kato: Grain Boundary Sliding in High-Purity Aluminium Bicrystals during the Shear Test under Constant Load and Temperature. Grain boundary sliding and migration at various constant temperatures under constant shear load were observed in high-purity aluminium bicrystals with the boundary misorientation angles of $4^{\circ}58'$ and $32^{\circ}13'$. The bicrystal specimen was prepared by the Bridgeman method. The constant temperature shear test was carried out in the temperature range from 250° to 400°C .

The grain boundary sliding versus time curve changes stepwise in the constant load test, i.e., the active boundary sliding period and boundary migration period (horizontal part of the curve) proceeded alternately. Grain boundary sliding was observed to take place accompanied by the localized deformation in a region adjacent to grain boundary. The contribution of grain boundary sliding to the deformation amount of the specimen became smaller with the test time, and the maximum value was found to be about 34% at 400°C for 100 minutes. A plot of the logarithm of the amount of grain boundary sliding per second versus the reciprocal of the absolute temperature resulted in a series of straight lines. The activation energies for grain boundary sliding which were calculated from the slope of the straight lines were 10200 cal/mol in the case of the misorientation angle of $32^{\circ}13'$, and 8600 cal/mol in the case of $4^{\circ}58'$, respectively.

(Received December 10, 1965)

** 愛媛大学工学部 (Faculty of Engineering, Ehime University, Matuyama)

* 1965年10月本会福岡大会に発表

I. 緒 言

本実験は金属の塑性加工と粒界沁り、粒界移動ならびに粒界に接する領域での変形との関係を検討することを目的とした一連の研究の一つである。

前報⁽¹⁾においては再結晶法で製作した双結晶を使用して粒界に平行にせん断応力を与え、定速加熱および定速負荷した場合の粒界沁りと温度および応力との関係を報告した。すなわち定速負荷方式における粒界沁りは不連続であり、定速加熱方式では高温においてしだいに不連続となる。いずれの場合も粒界沁りは粒界に接した領域での変形をとらない、粒界移動は高温で大荷重の場合におこりやすく、局部的に進行し、その方向は一定でないことなどを明らかにした。

本報告は溶融法により製作した双結晶の粒界に平行に定荷重を負荷してせん断変形させ、試験途中における粒界沁り、ならびに粒界に接した領域での変形および粒界移動を検討したものである。

II. 試料および実験方法

高純度アルミニウム素材(99.99%)を真空溶解して50×150×35 mmの铸塊をつくり、それを厚さ4.2 mmの板に冷間圧延したのち10×130×4.2 mmの短冊型に切り取った。短冊型の試片はFig.1に示す形に成形し、0.4 エメリ

Fig.1 Schema of Al plate.

一紙で仕上げたのち大型タンマン管中に装入し周囲を高純度アルミナ粉末でつき固め、溶融法により製作した。電気炉は下から上へ30 mm/hrの速度で移動させた。なお炉の中央部には10 mmの幅の高温帯があり、その温度は720°Cに保持した。Photo.1はこの方法によつて製作した直線の粒界をもつ双結晶板の一例である。つぎにこれを腐食切

Photo. 1 High-purity aluminium bicrystal with a straight boundary.

Photo. 2 Macro-etched bicrystal specimen.

(1) 加藤：本誌，29(1965)，898.

断法により10×10×4.2 mmに切り取り、さらに0.4，0.6 エメリ紙で粗仕上げをしたのち、化学腐食によりエメリ紙による表面の加工層を除いて8×8×4 mmの双結晶試片に仕上げた。Photo.2はその一例である。双結晶の相対傾角の測定は山本式結晶方位決定装置を使用して光像法⁽²⁾で行なった。

粒界の沁り距離を測定するためには、電解研磨した表面にLP用ダイヤモンド針で粒界に直角に600 μ間隔で参考線をつけた。ダイヤモンド針の重量は0.37 gである。実験に使用した双結晶の相対傾角は4°58'†および32°13'であつて、いずれも{100}面についての傾角である。

せん断試験機の構造は前報⁽¹⁾に述べたものと同じであるから略する。試験雰囲気はアルゴンガスであつて、せん断当初の荷重は50 g/mm²とし粒界に平行に負荷した。せん断温度は250°，300°，350°，400°C，せん断時間はいずれの温度においても600 minである。

III. 実 験 結 果

1. 粒界沁り-時間曲線

各試験温度における粒界沁り-時間曲線はFig.2, 3に示した。Fig.2は相対傾角が4°58'の場合である。300°C以上における粒界沁りは変形の開始とほぼ同時にはじまり、それぞれの温度に応じて急激に、かつ直線的に進行するが、しだいに緩慢になつてほとんど停滯状態に近づく。ある時間後には再び沁りを開始するが、その速さは初期速度より小さい。たとえば400°Cの場合100 minまでは0.77 μ/minで進行し、100~150 minでは0.1 μ/min、150~200 minでは0.02 μ/minとなつてほとんど停滯するが、200~250 minでは再び0.2 μ/minと増加している。したがつて曲線は図のように階段状をなしこの傾向は高温ほど顕著である。粒界沁りの停滯は一般に低温ほど早く現われ長時間続くようであり、また直線的に沁る時間、距離ともに低温ほど短か

Fig.2 Grain boundary sliding vs. time curves at indicated temperature.

(2) 山本，渡辺：金属物理，5(1959)，196.

† 前報 {本誌，29(1965)，898} の傾角 85°2' をこのように訂正する。

い。このように粒界迂りは温度依存性がきわめて大きい
が、250°C での停滞期における粒界の挙動は高温とは異な

Fig. 3 Grain boundary sliding vs. time curves at indicated temperature.

ついていると考えられるので、このことについては組織観察の結果ともあわせ考えて後述する。Fig. 3 は相対傾角が 32°13' の場合であつて、4°58' と同じような傾向を示しており、ただ初期の迂り速度が幾分小さいようである。Rhine⁽³⁾ らのせん断-時間曲線はすべて周期的な曲線を示し、また Chang⁽⁴⁾ らは粒界迂りの優先活動期と粒界移動の優先活動期との二つの期間にわかれた周期的な曲線を示した。本実験の曲線は Chang らの型に近いものである。Fig. 4 は各温度での定時間範囲における平均迂り距離の変化を

Fig. 4 Relation between test temperature and relative mean velocity of sliding.

示す図である。縦軸は粒界迂り距離の比であつて、傾角 4°58' の試片の 400°C、0~50 min における平均迂り距離を 1 として算出した。温度の影響は迂り開始後 50 min 内の場合に最もいちじるしく、200 min 以上ではわずかに認められるだけである。

つぎに双結晶のせん断変形に対する粒界迂りの寄与を検討した。試片に単純せん断応力を与えることは非常に困難であつて、ほとんどの場合せん断、圧縮、曲げなどの各種応力が複合された結果としてせん断変形が示されることになる。本実験においてもその例にもれなかつたが、Fig. 5

Fig. 5 Contribution of grain boundary sliding to deformation amount of specimen.

G : Grain boundary sliding
S : Deformation amount of specimen

はこれらのことを前提として参考までに示したものである。この図に示された限りでは粒界迂りの寄与は高温ほど大きいといえる。また各温度において 100 min 近傍までは急激に増加するが、それ以後は減少を示し、この傾向は高温ほど明らかになる。これは後述する理由により試片の迂りは増加しても粒界迂りの進行が妨害されるためである。相対傾角が 4°58' の場合は、約 35% がその最大値であつて、この値は時間の経過とともに減少するから、変形の主役は複雑な応力による粒内の迂りであることが考えられる。

2. 粒界迂りの活性化エネルギー

前述したように定荷重せん断における粒界迂り-時間曲線は階段状をなして変化する。そこで直線的に変化している初期迂りの部分について単位時間当りの粒界迂り量を計算し温度との関係を示すと Fig. 6 のようになり、温度の上昇につれて初期速度が急増するのが認められる。つぎに単位時間当りの粒界迂り量の対数を絶対温度の逆数の函数として示すと Fig. 7 のように負の直線関係を示した。これは

$$dx/dt = A \exp(-Q/RT)$$

の関係式が成立すると考えることができる。直線の傾斜が

(3) F.N.Rhine, W.E.Bond and M.A.Kissel: Trans. ASM, **48**(1956), 919.

(4) H.C.Chang and N.J.Grant: Trans. AIME, **194**(1952), 619.

ら活性化エネルギーを計算して、 $32^{\circ}13'$ の場合に 10200 cal/mol 、 $4^{\circ}58'$ の場合には 8600 cal/mol を得た。

Fig. 6 Grain boundary sliding per second as a function of temperature.

Fig. 7 Logarithm of grain boundary sliding per second as function of reciprocal of absolute temperature.

3. 粒界および粒界付近の光学顕微鏡組織

相対傾角 $4^{\circ}58'$ の双結晶を 250°C でせん断した場合の表面組織を **Photo. 3** に示した。8 min で約 6μ じり、粒界の幅、黒色度がわずかに増加している。かつ局部的変形により粒界の一部から粒内方向へ“しわ”が形成され、粒界にそって帯状の変形層を形成しつつある。上述の“しわ”は 120 min になると粒界の各部から発生し、この時間ではさらに粒界の黒色度ならびに幅が増している。時間の経過とともにじりの漸増が認められ、また 210 min では粒界の幅の不均一な増加、変形層の発達を観察される。570 min の写真で明らかに 250°C では粒界に接した極めて狭い帯状領域で変形が認められるのみで、粒内ではほとんど変形は観察されない。

Photo. 4 は $4^{\circ}58'$ の傾角をもつ双結晶を 400°C でせん断した場合である。10 min で 20μ ていどじりついているが、250

Photo. 3 Grain boundary slidings due to shear at the indicated times from the application of load. Tested at 250°C under shear stress of 50 g/mm^2 . ($\times 120 \times 2/3$)

$^{\circ}\text{C}$ の場合と異なりもはや粒界の一部に変形層が形成されている。20 min ではじりの増加とともに粒界付近の変形が発達しているのが認められる。すなわち“しわ”の形成、参考線より下の凹凸をなした変形層の形成などである。35 min では全粒界にわたって変形層を形成し旧粒界が明らかでない。この変形層はその後の写真から明らかにように、かなり深い谷と山を形成し、しだいに幅を増していく。また 105 min ていどから変形層付近の粒内でかなり広い領域にわたり網目様の変形模様が形成されはじめる。

Photo. 5 は試験終了時の表面組織および再研摩した内部組織である。 250°C では粒界にそって細い谷が形成し、一部ではくびれているが粒内の変形はほとんど認められない。また粒界移動はわずかに進行しているが、高温のようなジグザグではない。 350°C では粒界に接した領域の変形ならびに粒内の変形も大きい。粒界は波形をなして移動しているが、変形層の端まで移動した部分と変形層の幅とは無関係な部分もあり、必ずしも変形層が粒界の移動領域を示すとはいえない。 400°C では変形層が広くかつ深くなり移動も極めて大きい。変形層の表面は部分的に縦縞状の模様をなしているのが認められる。この模様は高温腐食により示された粒界移動の痕跡であるといわれているが、前報①で詳細に述べたように必ずしも痕跡とはいえない。前報①および本実験結果から考えれば、縦縞状の模様が細い線で示されているときには、痕跡と考えられる場合が多く、太い線模様のときには変形層の発達による表面の凹凸と考

えられる場合が多い。いずれにしても複雑な応力状態での現象であるから推察の域を出ない。

しながらりが増加する。この間における試片の表面組織は、粒界の幅の増加、ついで粒界から発する“しわ”の生

Photo. 4 Grain boundary slidings due to shear at the indicated times from the application of load. Tested at 400°C under shear stress of 50 g/mm^2 . ($\times 120 \times 2/3$)

Photo. 5 Microstructures of surfaces after shear test and after being electro-repolished. (a) 250°C (b) 350°C (c) 400°C (a') ~ (c') repolished ($\times 160 \times 2/3$)

IV. 考 察

一般に単純せん断をおこなうのは非常に困難であつて、ほとんどの場合、せん断、曲げ、圧縮などの種々の応力が作用する。本実験で観察した粒界の挙動も、上述の各種応力が作用した複雑な応力状態におけるせん断変形の場合であつて、純せん断変形における粒界の挙動と考えることは出来ない。これらのことを前提として考察を進めることにする。

粒界り-時間曲線はりりの初期には直線的な増加を示すがしだいに不連続となり、全体として階段状の変化を示

成、さらに進むと凹凸をなした帯状変形層の形成がおこり、この変形層は粒内へその幅を増していく。他方、試験片内部では、粒界は小さい波形からしだいに大きな波形をなして移動が進行した。これらの挙動についてはつぎのように考えられる。

試片に定荷重を負荷すると、試験当初の試片は温度、応力に応じた粒界りを生じ、この粒界りのために粒界に接した領域は局部的変形をおこす。さらに種々の複雑な応力の作用により粒内にも変形がおこり、これがまた粒界りを進行させることになる。かくて試片には種々の欠陥が

生じ、歪み硬化して、しだいに変形は停止する。しかし高温では歪み硬化が進行する一方では軟化が進行する。したがって試片は常に変形抵抗が低下している状態にあると考えられるから、恒温で定せん断応力が負荷されると、その温度と負荷応力に対する変形が進行する。

本実験は粒界にそうせん断であるから、粒界帯での応力分布状態は粒内より非常に複雑と考えられる。したがって粒内の変形より粒界入りにともなう局部的変形がいちじるしく大きい。この変形と与えられた熱エネルギーにより粒界に接する狭い領域はポリゴン化*として粒内の他の部分より軟化し、小粒子組織となり、粒界は局部的に移動する。また前述した歪み硬化のていどは試験温度の高いほど低下するから、負荷が一定であれば、高温ほど変形がいちじるしく、かつ粒界付近の変形領域も広くなり、ひいてはポリゴン化による軟化範囲も拡大することになる。つぎに定温、定荷重のもとでは温度、荷重に応じた変形が進行し、それによってもなつて粒界に接する軟化領域も時間の経過とともに広くなり粒界移動が進行する。このように粒界入り-粒界にそう帯領域の変形-ポリゴン化-粒界移動の一連の過程のくりかえしにより、粒界に接した変形層は凹凸をなしながら幅を増していくのである。以上のことにより Photo.3, 4 に示した粒界に接する変形領域の形成は説明しうる。

つぎに 250°C と 400°C における粒界入り-時間曲線の形の相違について説明する。高温における負荷直後の粒界入りは、試片の軟化、粒界への応力集中により急激に増加するが、粒界に接する領域の変形が進行し、その領域でポリゴン化、続いて局部的な粒界移動がおこると粒界はジグザグになるため応力方向への入り抵抗は元の粒界にくらべていちじるしく増加する。そのため、ある時間後にはしだいに停滞の傾向を示すようになる。しかし高温では粒界に接した軟化領域が広いから、移動したあとの粒界に接する領域の変形をともなつて、つぎの段階の粒界入りが進行する。これに対して、250°C のような比較的低温では試片の軟化が高温より少ないため粒界入りの進行がおそく、かつ Photo.3 のように粒界入りにともなつて粒界の幅が少し増すていどで、粒界にそう変形領域、変形程度は非常に小さい。したがってポリゴン化による軟化範囲は狭い。この状態は粒界移動による粒界入りへの抵抗は少ないが、移動した位置でのつぎの段階の入りが困難になり、停滞期が長くなるのである。結局、低温では粒界および粒界に接する狭い領域内でせん断し、粒内では変形しがたく、高温では粒界およびこれに接する広い範囲でせん断することになり、この相違が粒界入り曲線の形状の相違として表われるのである。

試片内部の検鏡では一部の試片で粒界付近に細粒組織が部分的に観察されたが (Photo.6 参照)、大部分の試片では粒界移動のみが観察された。美馬⁽⁵⁾もポリゴン化による

細粒組織が認められる場合と、そうでない場合のあることを報告している。これは生成した結晶が左右いずれかの結

Photo.6 Micro-structure of specimen which was electro-polished after shear test at 300°C for 600 min. (x160)

晶に吸収された場合には検鏡により観察されず、移動した粒界が波状にみえるのであろう。

負荷直後からの粒界入りが直線的に増加している範囲での入り速度を dx/dt とし、粒界入り反応が $K\dot{\epsilon}$ ⁽⁷⁾、Mott⁽⁸⁾により提案されたように一般の速度式にしたがうとすれば

$$dx/dt = A \exp[-Q/RT]$$

が成立する。この式によれば dx/dt の対数と絶対温度の逆数とは直線関係にあるべきで、Fig.7 に示したように負の直線になる。この直線関係から粒界入り反応の活性化エネルギーを計算して、4°58' の傾角で 8600 cal/mol, 32°13' で 10200 cal/mol を得た。後者の値は美馬⁽⁵⁾が定速加熱法で求めた値よりわずかに小さく、また Rhines⁽⁹⁾らが応力方向と 45°をなす粒界をもつ双結晶で得た値と近似的に一致する。

V. 結 言

高純アルミニウム双結晶の粒界に平行に恒温で定荷重を負荷してせん断試験を行ない、粒界入りと粒界移動および粒界に接する領域の変形を観察した。その結果を要約するとつぎのようである。

(1) 定荷重-恒温せん断における粒界入りは、入りの開始とともに直線的に増加するが、しだいに速度を減じその後は階段状に変化する。この傾向は一般に高温ほど顕著である。

(2) 粒界入り-時間曲線における直線的増加を示す期間は粒界入りが主なる挙動であり、停滞期は粒界移動が主で

(5) 美馬, 岡: 本誌, **29**(1965), 534.

(6) T.S.Kê: J. Appl. Phys., **19**(1948), 285.

(7) T.S.Kê: Phys. Rev., **73**(1948), 267.

(8) N.F.Mott: Proc. Phys. Soc., **60**(1948), 391.

(9) F.N.Rhines, W.E.Bond and M.A.Kissel: Trans. ASM, **48**(1956), 919.

* 粒界に接した領域でのサブグレインの形成は美馬, Chang, 著者, その他多くの 人によりすでに報告されている。

あると考えられる。しかし 250°C における停滞は粒界に接した軟化領域の狭いことが主因である。

(3) 粒界迂りはまず粒界の幅を増し、ついで粒界近傍の局部的変形、すなわち“しわ”結節部の形成などを経て、しだいに全粒界に接する狭い帯状領域の変形をともなつて進行する。

(4) 粒界移動は、粒界迂りにともなつておこる粒界に接した帯状領域の変形が回復する結果としておこると考えられる。

(5) 試片の変形に対する粒界迂りの寄与は負荷後 100 min から減少の傾向を示す。これは粒界移動による迂り抵

抗の増加が主因である。

(6) 粒界迂り反応の活性化エネルギーを迂りの初期速度と温度との関係から計算し、 $4^{\circ}58'$ の傾角をもつ双結晶で 8600 cal/mol, $32^{\circ}13'$ の傾角で 10200 cal/mol を得た。

終りにのぞみ、本研究を終始御指導いただいた大阪大学教授、美馬源次郎博士、ならびに本学教授故渡辺晴夫博士に厚く感謝いたします。また試片の圧延に御高配をいただいた東洋アルミニウム株式会社研究課の各位に厚くお礼申し上げます。

なお本実験の一部は軽金属奨学会の御援助によることを付記して感謝の意を表します。