クロム銅の高温脆性*

鈴木 寿** 菅野 幹宏** 北野 均**

Hisashi Suzuki, Motohiro Kanno and Hitoshi Kitano : High-Temperature Embrittlement of Cu-Cr Alloy. The phenomenon and mechanism of high-temperature embrittlement in Cu-Cr alloy were studied. Commercially available Cu-1.0% Cr alloys solution annealed, quenched, or subsequently cold-worked were aged at various temperatures up to 700°C. These specimens were tensile-tested in the temperature range as above. As for the mechanism, the microstructures of tensile-strained or fractured specimens were mainly examined by means of optical and electron microscopy, EPMA, etc.

The results obtained were as follows : (1) The alloy except in the over-aged state always showed marked embrittlement at about 500°C. (2) Although the phenomenon was associated with intergranular fracture, any abnormality at or near grain boundaries was never detected. (3) It was suggested from the microstructural studies that the embrittlement was due to (i) the high stress concentration at the grain boundaries caused by blocking of the slip bands and (ii) the decrease in strength of the grain boundaries with rising temperatures.

(Received January 19, 1970)

I. 緒 言

Cr 銅はその強度および導電性が優れることから、最近では溶接用電極材料をはじめ多方面に広い応用を見るに至っている。しかし Cr 銅には高温脆化現象の存在が一応知られ⁽¹⁾ており、これは本合金における大きな欠点の一つになっているようである。ところがこの現象に関する詳しい報告は勿論のこと、その後確認の報告も見当たらない。それ故本報ではまず現象確認の実験を行なった。結果として上記現象を認めたので、次いで原因究明に関する二、三の実験を行なった。

II. 試料および実験方法

16 mm ϕ の市販の 1.0% Cr 銅 (990°C $\times$ 2 hr の溶体化処理・水冷後約 40% の冷間加工) を入取し、これより入取状態、時効状態、溶体化処理・急冷の状態などの各引張試片 (平行部 30 mm の 6.5 mm ϕ 棒) を作製した。ついで種々の雰囲気 (Ar, N₂ ガス, 空気) 中、室温 $\sim$ 700°C の温度範囲で引張試験 (引張速度は通常 10 mm/min) を行ない、はじめに高温靱性の測定を行なった。この時伸びよりも断面減少率 (以下 RA と略記) の方が変化がより明瞭であることがわかったので本実験では靱性の目安として RA を測定した。

高温脆性の原因を探るためには上記試料のほか、0.26% ないし 1.0% Cr 銅の板材 (0.5 mm 厚) も用いた。そして組織観察、粒界近傍における微小硬度測定、X線マイクロ分析、さらに試料表面に生じるすべり帯の観察、電顕 (レプリカおよび透過) による内部組織の観察などを行なった。

** 東京大学工学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

* 1969 年 10 月本会広島大会に発表

(1) M.J.Saarivirta and P.P.Taubenblat : Trans.Met. Soc. AIME, 218(1960), 935.

III. 実験結果および考察

まず 475°C $\times$ 3 hr の普通の熱処理を行なった試料について RA と試験温度との関係を求め Fig.1 をえた。その破断後の外観を試験温度室温、500°, 700°C の場合につき Photo.1 に示した。また Fig.2 には参考のため Saarivirta⁽¹⁾ らによる結果を示した。Fig.1 および Fig.2 を見ると RA の絶対値は若干異なるが、本実験結果は Saarivirta らのそれと全く同様な傾向であり、Cr 銅の靱性は 500°C 付近で最小となることが確認された。なお本実験でも念のために Zr 銅 (0.30% Zr) についても調べたが、結果は Saarivirta らのそれ (Fig.2) とこの場合も同様となり、とくに高温脆化の現象は認められず Cr 銅と対照的であった。すなわち同じ

Fig.1 Tensile properties of Cu-1.0%Cr alloy as a function of testing temperature. Specimen, solution annealed at 990°C for 2 hr, quenched, cold-drawn to 16 mm ϕ rod, and aged at 475°C for 3 hr

析出硬化型合金でありながら、Cr 銅と Zr 銅とは高温靱性の点で著しく異なることがわかった。

(a) R.T. (b) 500°C (c) 700°C
Photo.1 Appearance of the fracture of Cu-1.0% Cr alloy tested at each temperature

Fig.2 High-temperature ductility of Cu-0.15% Zr and Cu-0.70% Cr alloys, according to M.J.Saarivirta (Ref.1)

ところで Cr 銅における脆化温度 500°C は Cr 銅の機械的性質が最高となる時効温度にほぼ一致する⁽²⁾ので、脆化現象と時効組織との間には密接な関係があるものと考えられた。よって次に引張試験前の熱処理を種々変化させ、この点を検討した。Fig.3 は溶体化処理・急冷・冷間加工後とりあえず 500°C までの各温度で 1 hr の時効を行ない、しかる後に各温度で 15 分保持 (Fig.1 の場合も 15 分保持、なお保持時間の影響については後述) 後引張試験を行なった結果である。この場合時効温度が高いほど全体的に RA は小さくなっているが、いずれの場合も試験温度が高くなると RA は減少し、500°C 付近ではほぼ一定の最少値を示し、さらに高温では増加する。また引張強さ (以下 σ_B と記す) の変化は試験温度が高くなる程減少の傾向にあるが、400°C 以下の時効材では試験温度 400~500°C にかけて析

出硬化によると思われる増加がありその後また減少する。

Fig.4 は脆化温度約 500°C 以上の高温時効を行なった場合の結果であるが、これによると時効温度が高いほど 500°C 脆性は緩和され全体として RA は大となり、他方 σ_B は単調に減少することがわかる。

Fig.3 Tensile properties of Cu-1.0% Cr alloy as a function of testing temperature. Each specimen, aged at indicated temperatures up to 500°C for 1 hr

Fig.4 Tensile properties of Cu-1.0% Cr alloy as a function of testing temperature. Each specimen, aged at temperatures higher than 500°C

そこで室温および 500°C における引張試験結果を、時効温度との関係でまとめると Fig.5 がえられる。ここで 2 種の試験温度について示したのはそれらの温度で靱性がほぼ最大、最小を示したからである。まず室温引張の結果につ

(2) 土井：金属学会誌，21(1957)，720。

いてみると、 RA 、 σ_B はそれぞれ 500°C 時効で最小、最大を示す。これは明らかにこの温度で時効硬化量が最大になっていることを示す（強加工材は普通 450°C で硬化量は最大となる⁽³⁾が、本実験の加工度は約 40% である）。次に脆化温度 500°C での引張結果を見ると、 RA および σ_B は 500°C 以下の時効温度に対しほぼ一定値を示し、もちろんのことその値は室温引張値に比べて小さい。しかし 600° 、 700°C の過時効処理を経たものは上記一定値に対し強度は低下し、 RA は急昇する。Fig. 6 は溶体化処理・急冷後の状

Fig. 5 Tensile properties of Cu-1.0%Cr alloy as a function of aging temperature. Tested at room temperature and at 500°C

Fig. 6 Tensile properties of the alloy as a function of testing temperature. Specimen with no cold reduction showed lower ductility than that of specimen with cold reduction at elevated temperature

態の試料についての結果であるが、併記したその後加工を加えた試料に比べると σ_B はもちろん低い、靱性低下がとくに著しいことが注目される。これに関連して、溶体化処理時間をさらに長くした試料についても調べたが、粗粒合金ほど脆化の度合いが大きくなったので、加工なしの試料におけるより著しい脆化は主として粒の粗大化によると思われる。

ところで以上の諸結果は各試験温度における保持時間をすべて 15 分一定としてえられた結果であるので次に保持時間の影響をしらべた。溶体化処理急冷後冷間加工した試料を用い、脆化温度 500°C の試験温度でえられた結果を Fig. 7 に示す。これによると RA 、 σ_B 共に保持時間約 10 分以上 1 hr までは少なくともほぼ一定であることが判る。したがってこれより、 $500^{\circ}\text{C} \times 15 \text{ min}$ と $500^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr}$ の時効組織はほとんど変わらないのでないかと考えられる。そこでそれぞれの試料の透過電顕組織を検討し、Photo. 2 をえた。すなわち予期の如く、いずれも大きさ約 $100 \text{ \AA}$ 程度の微細な析出物 (Cr 粒子⁽⁴⁾) が認められた。最後に以上の諸結果に対し雰囲気の影響もしらべたが、 N_2 および Ar ガスおよびそれらに空気を混ぜた場合のいずれにおいてもとくに変化は認められなかった。

以上より Cr 銅の約 500°C 脆性は溶体化処理急冷後の加工 (但しこの場合は約 40% と低加工度、加工度について

Fig. 7 Tensile properties of the alloy as a function of holding time. Non-aged specimen was tested at 500°C after holding at the temperature as above for various times

Photo. 2 Transmission electron micrographs of Cu-1.0%Cr alloy tensile-fractured at 500°C . Before testing non-aged specimen was hold at this temperature for 15 min (a), and for 1 hr (b)

(3) 鈴木, 川勝, 北野: 金属学会誌, 31(1967), 342.

(4) 鈴木, 菅野, 川勝: 金属学会誌, 33(1969), 629.

はさらに検討余地がある)の有無によらず、過時効状態にさえなければ普通の引張条件下において必ず出現することがわかった。よって以下に脆化機構を調べることにした。まず破断後の組織を検討し、その例を **Photo.3** に示した。室温引張の場合は (a) のように粒内割れが認められたが、試験温度が約 450°C 以上になると粒界割れが優先するようになり、とくに脆化温度 500°C 引張の場合は (b) の如く粒界に沿う多数のクラック発生のあることが特徴的であった。なお組織中の黒点は Cr 粒子である。

(a) R.T. (b) 500°C (c) 700°C
Photo.3 Microstructures of the specimen tensile-fractured at indicated temperatures. Specimen solution annealed, quenched and aged at 500°C for 1 hr was used ($\times 250$)

一般に粒界割れを示す脆性は“粒界における異常”に原因がある⁽⁵⁾。すなわち①粒界に析出相を生じこれと母相との剥離または析出相自体の劈開による場合⁽⁶⁾⁽⁷⁾、②粒界に軟質相を生じる場合 (Al-Zn-Mg 合金における PFZ、すなわち析出物を生じない領域⁽⁸⁾、鋼の低温焼戻し時に生じるフェライト薄膜⁽⁹⁾)、③粒界に不純物が偏析し脆化する場合 (鋼中の Sb の偏析⁽¹⁰⁾、純鉄中での酸素の偏析⁽¹¹⁾) などがそれである。それ故次に Cr 鋼の粒界に果して異常が認められるかどうかを一応調べることにした。溶体化処理急冷後 500°C $\times$ 20 min の時効を行ない再び急冷した粗粒の 0.26 および 1.0% Cr 鋼について、粒界近傍の微小硬度および X 線マイクロ分析 (ビーム径 1 μ) による Cr, Si の偏析を詳細に調べたが、その結果とくに異常を認めることができなかった。すなわち Cr 鋼の脆化の原因は少なくとも粒界への Cr または不純物 Si の偏析によるものでないと考えられた。

さらに粒界析出物および PFZ の検討を行なった。筆者らはすでに Cr 鋼は均一析出型であることを報告した⁽⁴⁾が、脆化条件で破断させた試料の透過電顕組織を改めて調べたところ **Photo.4** に示すようにやはり粒界析出物、PFZ のいずれも見当らなかった。また Al-Zn-Mg 合金などで最近問題視されている帯状のもつれ転位、その他の特異な転位配列⁽¹²⁾なども粒界付近でとくに観察されなかった。

Photo.4 Transmission electron micrograph of the specimen fractured at 500°C, showing non of abnormality was observed near the grain boundary

ところで組織的に粒界付近の異常を生じなくとも高温で粒界割れを生じ伸びの低下を示すことがある。例

えば Cu-Ni 合金のクリープ ($\dot{\epsilon}=0.017 \text{ hr}^{-1}$) の伸びは、Fig. 1~3 とよく似た変化を示す⁽¹³⁾ (脆化温度は 400°C)。原因は①温度が上昇するほど原子空孔濃度およびその移動度が大きくなり、粒界のポイドおよびクラックの成長を助長する。②しかし 400°C 以上では粒界移動により①の脆化が回復することにある。しかし本実験の Cr 鋼では短時間引張、引張速度 10 mm/min ($\dot{\epsilon}=20.0 \text{ hr}^{-1}$) であるので、その脆化機構は上述のクリープの場合とは異なるであろう。Photo.3 に示した粒界割れはクリープの場合とよく似て応力方向にはほぼ垂直な粒界に多く認められたが、それらクラックは予め粒界上に生じたポイドから発達したものと考えられなかったからである (未破壊の垂直方向の粒界上に高倍でもポイドらしきものを認めなかった)。また高速度の 50 mm/min, 200 mm/min の場合もしらべたが、RA, σ_B が Fig.1~3 の値とやや異なるだけで現象はまったく同一であったからである。

そこで次に、粒内および粒界近傍における変形挙動をしらべた。試料として 1.0% Cr 鋼の板材を用い、表面研磨後 Ar 中で 500°C 引張を行なって迂り線の観察を行なった。光顕組織例を **Photo.5** (a) (b) に示すが、(a) は引張前 500°C 時効のもの、(b) は 700°C 過時効のものである。もちろんこの場合歪量は約 4% 一定とした。これによると脆化条

(5) J.R.Low : Prog. Mat. Sci., **12**(1963), 22.

(6) H.S.Spacil and J.Wulff : *The Metal Molybdenum*, Amer. Soc. for Metals, (1958), p.262.

(7) J.Plaeau, G.Henry and C.Crussard : Rev., Metall, **54**(1957), 3.

(8) G.Thomas and J.Nutting : J.Inst.Metals, **88**(1959/60), 60.

(9) E.Mencarelli and Hde Leiris : Mém. Sci., Rev. Mét., **64**(1967), 111.

(10) D.McLean : J.Inst. Metals, **81**(1952), 121.

(11) J.R.Low and R.G.Feustel : Acta Met., **1**(1953), 185.

(12) N.Ryum : Acta Met., **17**(1969), 821.

(13) B.J.Reid and N.J.Greenwood : Trans. Met. Soc. AIME, **212**(1958), 503.

件下にある組織はじり帯がシャープであるのに対し、他は幅広い形態を示す。Photo.6 には Photo.5(a) に対応するレプリカ電顕組織を示すが、じり帯が粒界と交差するところ(矢印)にクラックを生じている。破断後の試料についても検討したがじり帯の形態については上記と同様であった。

Photo.5 Appearance of slip bands formed on the surface of specimen strained at 500°C by about 4%. (a), aged at 500°C for 1 hr before straining; (b), aged at 700°C for 1 hr ($\times 500$)

Photo.6 Electron micrograph of slip bands corresponding to those in Photo.5(a) ($\times 3000$)

Cr 銅の高温脆性についていろいろ調べてきたが、結局のところ原因はじり帯の形態にあるようである。500°C で生じるじり帯の形態におよぼす各時効温度の影響を調べたところ、ほぼ最高の機械的性質を示す時効組織下においてじり帯はもっともシャープであった。

すなわち過時効である場合を除き、他はほとんど同程度に幅広いものであった。以下に以上の現象を考察する。時効硬化が最大になる条件下では運動転位と析出物との相互作用は最大になるはずである。Al-Zn-Mg 合金ではそのような場合、転位が狭いバンド中に存在することが知られている⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾。Hornbogen⁽¹⁵⁾らは、地と整合な球状 GP などを含む合金中で 1 度特定じり面上を転位が運動すると、後続の転位は同じじり面上を運動した方が GP カットによる界面エネルギーの増加が少なくすむので結果として同一じり面上を集中的に転位が運動し狭いじり帯を形成するとする。Cr 銅は時効硬化最大の条件下で、{111} 面上に地と整合な円板状の Cr 析出物を生じるので、上述の Al 合金とはやや異なるであろうが、おそらくほぼ同様な機構でじり帯の幅が狭くなったものと思われる。ところで時効硬化最大の条件下すなわち高応力下で狭いすべり帯が形成される場合、および過時効状態などの低応力下で幅広いじり帯が形

成される場合のいずれにおいてもそれらが粒界によって阻止される時、じり帯先端には大きな応力集中を生じよう。集積転位によって粒界に大きな集中応力を生じる時二つの場合が考えられる。一つは集中応力によって隣の結晶粒の F.R. 源を活動させ応力緩和が起こる場合、他の一つはこの集中応力によって粒界近傍にクラックを生じる場合である。なお高温引張であるので粒界じりを生じる場合も考えられるが、脆化条件では粒界じりの形跡はみられなかった。今問題にしている狭いじり帯が形成される場合は、転位の運動が容易に行なわれない場合であるので前者はおこりにくく、したがって応力緩和もおこりにくいので、生じた大きな応力集中の結果小さな歪量において粒界にクラックが発生しよう[†]。過時効材では集中応力が粒界の破壊強度に達するには、多くのじり線を生じるか、あるいはじり帯が幅広りをしないならば各じり線に多くの転位の集積を必要とし、また一方では転位が動きやすいことから応力緩和もおこりやすく、結果として塑性変形量が大となろう。

ところで幅狭いじり帯は 500°C 以下の試験温度で形成されたが、転位の運動は熱活性的であるので試験温度が低いほど上述の応力集中は大となる。しかし他方粒界強度は高温となるほど低下する⁽¹⁷⁾。すなわち高温強度と粒界への応力集中度との関係において、Cr 銅では約 500°C が脆化温度になったと考えられる。500°C 以上の試験温度では直ちに過時効組織になるので脆化しない。要するに Cr 銅における 500°C 脆性の原因はまずその時効組織が転位と強い相互作用を示すことにあり、併せてその粒界強度も関係すると結論された。

IV. 結 論

主として市販の 1.0% Cr 銅を用いて Cr 銅の高温脆性を検討し、次のような結論をえた。

(1) Cr 銅は溶体化処理後の時効処理の有無にかかわらず、過時効材でないかぎりすべて 500°C 付近で著しく脆化する。この現象は粗粒合金ほど著しい。(2) 脆化時の破壊様式は粒界割れであるが、その原因としての粒界の異常はとくに検出されなかった。(3) 組織およびじり線観察などの結果から上記の 500°C 脆性は粒内に幅狭いじり帯を生じることによって誘起される粒界での応力集中と、高温における粒界の強度低下に主な原因があると考えられた。

† Stroh⁽¹⁶⁾によれば粒界によって阻止されたじり帯先端における応力集中は $\sigma_{ci} = n_i \sigma_{oi} (D_i/r_i)^{1/2} \cdot f(\theta) \approx n_i \sigma_{oi} K$ で表わされる。ここで n_i はじり帯中のじり線の数、 σ_{oi} はじり面に作用する剪断応力、 D_i はじり線長、 r_i はじり帯先端からの距離である。 $D_i, r_i, f(\theta)$ を一応一定とすれば K なる定数を用いることができる。粒界にクラックを生じる場合、 $\sigma_{ci} = \sigma_f$ (σ_f は粒界の破壊強度) とならなければならないが、幅狭いじり帯の場合は σ_{oi} が幅広い場合よりも大なる故 n_i は逆に小となる。一方一つのじり帯における歪量は $\epsilon_i = n_i \cdot \frac{N_i \cdot b}{D_i}$ (ただし N_i は 1 本のじり線中の集積転位数、 b はバーガースベクトル) で与えられるので粒内のじり帯密度を一定とすればじり帯の幅狭い場合の方が歪量は小となる。

(16) A.N. Stroh: Proc. Roy. Soc., A 232 (1955), 549.

(17) たとえば R. A. Swalin: Thermodynamics of Solid, John Wiley and Sons, (1962), p. 182.

(14) N. Ryum: Acta Met., 16 (1968), 327.

(15) E. Hornbogen: Z. Metallk., 58 (1967), 28.