(1) グラファイト電極のアノード分極時における反応については、低電位(0.2~0.702 V)では(C-OH)の溶液中への溶解の拡散過程、高電位(0.81~1.09 V)ではガス発生反応(おもに CO₂)の遷移反応とそれらの溶液中への拡散が共に支配的である。さらに高電位(1.18~1.44 V)になるとガス被膜中の CO₂ の拡散支配となる。カソード分極時には溶存酸素の還元反応の遷移とこれの電極への拡散が支配的となる。

(2) グラファイトと β -ZnS の混合電極の反応においては、溶存酸素還元反応および水素放電反応(H₂S 発生もわずかに含む)領域、ガルバニック反応による β -ZnS 溶解領域、電解酸素による β -ZnS の溶解領域の3つの電位領域に区別されることが認められた。

文 献

- (1) 真嶋 宏：金属学会会報，**14**(1975)，657.
- (2) 国枝義彦，沢本八衛，沖 猛雄：金属学会誌，**35**(1971)，657.
- (3) 国枝義彦，沢本八衛，沖 猛雄：金属学会誌，**35**(1971)，1017.
- (4) 国枝義彦，沢本八衛，沖 猛雄：金属学会誌，**37**(1973)，803.
- (5) 国枝義彦，沢本八衛，沖 猛雄：金属学会誌，**38**(1974)，587.
- (6) T. Oki and R. Kammel：Trans. of SME of AIME，**258**(1975)，343.
- (7) 沢本八衛，沖 猛雄：日本鉱業会誌，**81**(1965)，87.
- (8) 沖 猛雄，小野重樹：日本鉱業会誌，**83**(1967)，1159.
- (9) Y. Kunieda and T. Oki：Memoirs of the Faculty of Engineering, Nagoya University，**22**(1970)，147.
- (10) Y. Kunieda, H. Sawamoto and T. Oki：Memoirs of the Suzuka College of Technology，**4**(1970)，313.
- (11) P. Delahay：New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience Publishers, New York, (1954)，147.
- (12) 外島 忍，岡庭 宏：金属表面技術，**15**(1964)，161.
- (13) 春山志郎：電気化学，**39**(1971)，536.
- (14) J. H. Sluyters：Recueil，**79**(1960)，1092.
- (15) K. J. Vetter：Electrochemical Kinetics, theoretical aspects, Academic Press, New York, (1967)，203.
- (16) 春山志郎：電気化学，**39**(1971)，658.
- (17) R. D. Armstrong and H. R. Thirsk：Electrochim. Acta，**17**(1972)，171.
- (18) H. Binder, A. Kökling, K. Richter und G. Sandstede：Electrochim. Acta，**9**(1964)，255.
- (19) B. Wallen and G. Wranglen：Electrochim. Acta，**10**(1965)，43.
- (20) N. Ibl and D. Landolt：J. Electrochem. Soc., **115**(1968)，713.
- (21) D. Landolt and N. Ibl：Electrochim. Acta，**15**(1970)，1165.
- (22) F. Hine and M. Yasuda：J. Electrochem. Soc., **121**(1974)，1289.
- (23) G. Mamantov, D. B. Freeman, F. J. Miller and H. E. Zittel：J. Electroanal. Chem., **9**(1965)，305.
- (24) L. E. Vaaler：Electrochem. Technol., **5**(1967)，170.
- (25) L. J. J. Janssen and J. G. Hoogland：Electrochim. Acta，**14**(1969)，1097.
- (26) K. F. Blurton：Electrochim. Acta，**18**(1973)，869.
- (27) F. Hine, M. Yamada and M. Iwata：J. Electrochem. Soc., **121**(1974)，749.
- (28) P. Drossbach und P. Schmittinger：Electrochim. Acta，**11**(1966)，687.

タフピッチ銅および焼結銅予ひずみ材を用いた 延性破壊過程の研究

大 路 清 嗣* 小 倉 敬 二* 武 藤 睦 治**

Kiyotsugu Ohji, Keiji Ogura and Yoshiharu Mutoh：An Investigation of Processes of Ductile Fracture Using Prestrained Tough-Pitch and Sintered Coppers. Details of the processes of void initiation, growth and coalescence in ductile fracture were investigated by using a tough-pitch copper and a void-controlled sintered copper. The initial shape and volume fraction of voids were controlled by compressive and tensile prestraining, work hardening of the matrix being eliminated by annealing. The tensile fracture ductility of these coppers decreased with increasing volume fraction of voids which were generated by prestraining, but it was little affected by the initial shape of the voids. The work hardening of the matrix

* 大阪大学工学部産業機械科(Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

** 大阪大学大学院，現在：大阪大学工学部溶接工学科(Graduate School, Osaka University, Suita). Present address：Department of Welding Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

promoted void initiation and decreased the ductility. The microvoids produced by highly prestraining remarkably decreased the fracture ductility of the prestrained specimen. This result also supports the previously reported conclusion that the final stage of coalescence of voids in copper subjected to tension is triggered by the initiation of microvoids.

(Received May 25, 1976)

I. 緒 言

延性破壊の基本的過程は一般にボイドの発生・成長・連結であることが知られている。従来の破断直前の試料断面の観察によれば、成長したボイドは内部くびれ(internal necking)あるいはせん断き裂により連結するという報告が多く^{(1)~(7)}、現在試みられている延性破壊の力学的取扱もこれらの観察結果にもとづいたものが多い。しかし、破面の詳細な観察によれば、成長したボイドに対応するディンプルとそれらに対応しない微小なディンプルの存在する場合も多く^{(8)~(11)}、単にボイドが成長しそのまま連結に至るという機構のみでは説明できない。

著者らはこれまでに、タフピッチ銅および焼結銅を用いた詳細な延性破壊過程の観察により、成長したボイドが破壊の最終段階において発生した微小ボイドの成長・連結を介して連なり破断に至る場合が多く、微小ボイドの発生が延性破壊を支配する重要な因子となっていることを明らかにし⁽¹²⁾、さらに静水圧力が延性破壊機構におよぼす影響を調べ、この破壊の最終段階において微小ボイドが発生するという破壊モデルによれば、よく知られている静水圧力下での延性値の増加も矛盾なく説明しうることを示した⁽¹³⁾。

本研究は上記のような著者らの主張をさらに実証・補強するために行われたものである。本報告では延性破壊過程に対するボイドおよび微小ボイドの発生時期、ボイド形状、加工硬化などの因子の影響を調べることを目的とした。そのために、まず第1段階として、すでに詳しく調べられており、かつ上記の諸因子の影響が比較的単純に現われると予想される銅を供試材に選んだ。上記の諸因子を制御するために、タフピッチ銅と既知の初期ボイド体積率を有する焼結銅を用意し、圧縮あるいは引張りの予ひずみを加えた。また加工硬化の影響を他の因子のそれから分離して考察できるよう、予ひずみ材に焼なまし処理を施した試験片も用意した。

II. 試験片および実験方法

1. 圧縮予ひずみ材の試験

供試材はタフピッチ銅と、前報⁽¹²⁾において示した方法により製作した初期ボイド体積率 $V_f=0.03$ を有する焼結銅である。タフピッチ銅に関しては、圧縮予ひずみ(以後ひずみは対数ひずみで表示する)を加えるため Fig.1 に示した形状寸法の圧縮試験片に機械加工し、これを案内円筒内で油圧プレスにより所要の圧縮変形を加えた。その後

Fig.2 に示す引張試験片を削り出した。また、圧縮予ひずみが $\epsilon_{pr}=2.0$ を越える大きな場合には、試験片表面が乱れ、ひずみを正確に測定することが困難となるため、Fig.1 の試験片にて一次圧縮として $\epsilon_{pr}=1.9\sim 2.0$ の変形を与え、その後 Fig.2 に示す試験片に加工し、所要の予ひずみまで島津オートグラフ (IS-10 T) により圧縮変形を加え、再加工程はせずそのまま引張試験に供した。一方焼結銅に関しては、製作した焼結体の寸法の制約もあり、始めより Fig.2 の形状に加工し島津オートグラフにより圧縮変形を加え、再加工程はせずそのまま引張試験に供した。圧縮予ひずみを加えた後再加工程をした場合としない場合の試験片形状寸法の相違が延性値(破断部対数ひずみで表わす、以後同様)におよぼす影響を、タフピッチ銅を用い圧縮予ひずみ $\epsilon_{pr}=0.6\sim 1.1$ の範囲で調べたが、両者の相違は材料自身のばらつき程度であった。このようにして用意した圧縮予ひずみ試験片は圧縮変形によるボイドの発生およびボイド形状の変化と母材部の加工硬化の影響を分けて検討するため、真空中で 600°C 1 hr の焼なましを加えた場合と加えない場合の2種類について引張試験を行った。引張試験は島津オートグラフを用い、クロスヘッド速度 1.0 mm/min で行った。各圧縮変形段階におけるボイドの発生ならびに形状変化の様子などを試験片中心部縦断面の光学顕微鏡観察により調べた。また引張破面を走査電子顕微鏡により観察した。

Fig.1 Compressive specimen.

Fig.2 Tensile specimen.

2. 引張予ひずみ材の試験

供試材としてタフピッチ銅を用い、Fig.2 に示す引張試験片を製作した。試験片に所要の引張予ひずみを加えた

後、再加工はせずそのまま真空中で 600°C 1 hr の焼なましを加え、引張試験に供した。引張試験は島津オートグラフを用い、クロスヘッド速度 1.0 mm/min で行った。

III. 圧縮予ひずみ材の試験結果

1. タフピッチ銅の実験結果

タフピッチ銅の延性値の圧縮予ひずみ依存性を Fig.3 に示した。また、各予ひずみ段階における試験片中心部の光学顕微鏡による組織観察例を Photo.1 に、予ひずみ後焼なましを加えた試験片の引張破面の走査電子顕微鏡による観察例を Photo.2 に示した。

以下では圧縮予ひずみの影響を形式上4つの段階に分けて考えることにする。すなわち、予ひずみが $\epsilon_{pr}=0\sim 0.5$ の予ひずみ後焼なましを加えた場合と加えない場合の差がほとんどなく、両者とも予ひずみの増加とともに延性値が徐々に減少する第1段階、予ひずみが $\epsilon_{pr}=0.5\sim 1.2$ の、焼なましを加えない試験片が予ひずみの増加とともに延性値の低下を示すのに対し、焼なましを加えた試験片はほぼ一定の延性値まで回復する第2段階、さらに予ひずみが

Fig.3 Effect of compressive prestrain on tensile fracture ductility of tough-pitch copper.
○ prestrained, ● prestrained and annealed

Photo.2 Scanning electron fractographs of precompressed and annealed tough-pitch copper.
(a) $\epsilon_{pr}=0.48$, (b) $\epsilon_{pr}=0.75$, (c) $\epsilon_{pr}=1.87$, (d) $\epsilon_{pr}=2.50$

$\epsilon_{pr}=1.2\sim 2.3$ の焼なましを加えた場合も加えない場合も予ひずみの増加とともに延性値低下の傾向を示すが、焼なましを加えると延性値が大きく回復する第3段階、および予ひずみが $\epsilon_{pr}=2.3$ を越えた延性値の低下が著しい第4段階である。

Fig.3において、予ひずみを加えない試験片に対する予ひずみ後焼なましを加えた試験片の延性値の低下は、予ひずみにより生じた内部欠陥すなわちボイドの発生および形状変化などによるものであり、さらに焼なましを加えた試

Photo.1 Microstructures of precompressed tough-pitch copper.

試験片に対する焼なましを加えない試験片の延性値低下は、母材部の圧縮変形による加工硬化によるものと考えられる。このような観点から、第1段階での延性値低下には加工硬化の影響は小さく、主に内部欠陥の増大であることが推定される。実際、この段階での組織観察(Photo.1(a))によると、結晶粒の変形は小さく、またボイドの発生は多くみられるが、圧縮変形によるボイド形状の変化は顕著ではない。このようなボイドの発生状況および形状は引張試験の同ひずみ段階の状態とほぼ同一であった⁽¹³⁾。このことから、第1段階での延性値低下は主にボイドの発生によるものと考えられる。また、破面全体の様相(Photo.2(a))も、予ひずみを加えない試験片と明確な相違は認められず、上述の組織観察結果からの推論と矛盾しない。

第2段階になると Fig. 3 からも明らかなごとく、逆に延性値に関する内部欠陥の影響はきわめて小さく、加工硬化の影響は一定の割合いで増大している。この段階の初期($\epsilon_{pr}=0.75$)での組織観察(Photo.1(b))によると、ボイドの数、大きさおよび形状は第1段階の状態と大きな違いは認められないが、結晶粒の変形は大きくなっている。一方、この段階の後期($\epsilon_{pr}=1.2$)における組織観察(Photo.1(c))では、結晶粒はさらに変形し、また軸方向に押しつぶされた形状のボイドも観察された。しかし、ボイドの数および大きさにはそれほど明確な変化は認められなかった。以上のことから、この段階で圧縮予ひずみ材の延性値が予ひずみ量とともに減少するのは、主に母材部の加工硬化によるものであると思われ、ボイド形状の変化による影響は小さいようである。

第3段階では延性値低下に関する内部欠陥の影響は大きく、加工硬化による影響も予ひずみ量とともに増大している。この段階における組織観察(Photo.1(d))によると、第2段階までに観察された比較的大きなボイドの形状は大部分が横方向に長くつぶれている。また、新たに発生したと思われる微小ボイドも観察される。破面の様相(Photo.2(c))については前段階までに比べ、比較的大きな介在物はさらに細かく割れており、また微小なディンプルが多く観察される。このようにこの段階における内部欠陥の増大の内容は、ボイドの形状変化と新たな微小ボイドの発生であり、どちらが主要な因子であるかはより詳細な検討が必要であり、その検討は次節で行う。

最後に、第4段階では延性値低下に内部欠陥の増大が大きく関与している。この段階における破面(Photo.2(d))は、予ひずみ後焼なましを加えた試験片においても、その中に細かく割れた介在物を有する大きなディンプルと、小さな介在物を有する多数のマイクロディンプルから構成されており、大きな圧縮変形により微小な介在物から新たに微小なボイドが多数発生し(Photo.1(e))、その後の引張変形により容易に最終破断を起こし得る状態に至っていることが推定される。これらの微小なボイドの発生は、前報⁽¹²⁾で示したごとく、タフピッチ銅では引張試験の最終段階に

起こる現象であり、この発生の容易さが延性破壊を促進させる重要な因子となっていることから、この第4段階で延性値が急速に低下することは予測されることである。また、このような微小ボイドの発生に対応した延性値の急速な低下は、前報⁽¹³⁾で述べた引張変形途中で静水圧力を変化させた実験結果とも符合している。すなわち、常圧下であるひずみまで変形させた後静水圧力下で変形させると、破断ひずみはそのまま常圧下で変形させた場合に比べ大きく増加するが、常圧下でのひずみが大きく、微小ボイドが発生した段階で静水圧力を付加しても、もはや破断ひずみは増加しない。

2. 焼結銅の実験結果

タフピッチ銅に関する上述の観察結果をさらに検討するため、形が球状で分布が場所的に比較的均一な体積率 $V_f = 0.03$ のボイドを有する焼結銅を用い同様の実験を行った。Fig. 4 に延性値の圧縮予ひずみ依存性を示した。また、Photo. 3 に圧縮変形前と変形後($\epsilon_{pr}=0.39$)の組織観察例を、Photo. 4 には、圧縮予ひずみ $\epsilon_{pr}=0.40$ を加えたのち焼なましを加えた場合と加えない場合の試験片の引張破断部近傍のボイド形状の様子を示した。

圧縮予ひずみ $\epsilon_{pr}=0.39$ における組織観察(Photo.3(b))によると、圧縮変形により初期ボイドはつぶれ横方向へ長く伸びている。しかし、新たに発生したと思われるような微小なボイドは観察されなかった。したがって、このような観察結果と、Fig. 4 において焼なましを加えた場合の延性値が圧縮予ひずみ量が増加してもほぼ一定であることを考え合わせると、ボイド形状の延性値におよぼす影響は小さいことが推定される。一方、圧縮予ひずみ付与後焼なましを加えた試験片と加えないその破断部近傍におけるボイド形状を比較すると(Photo.4)、焼なましを加えた試験

Fig. 4 Effect of compressive prestrain on the tensile fracture ductility of sintered copper ($V_f = 0.03$, V_f : initial volume fraction of voids).
○ prestrained
● prestrained and annealed

片ではボイドの伸長比 $\lambda^\dagger$ は2程度であるのに対し、焼なましを加えない場合のそれは1程度であった。このこと

Photo.3 Microstructures of precompressed sintered copper ($V_f=0.03$).
(a) $\epsilon_{pr}=0$, (b) $\epsilon_{pr}=0.39$

Photo.4 Microstructures of longitudinal sections in the vicinity of the fracture surface of precompressed sintered copper ($V_f=0.03$, $\epsilon_{pr}=0.40$).
(a) prestrained, (b) prestrained and annealed

$\dagger$ ボイドの引張方向への長さを $2a$, これに直角方向の長さを $2b$ とするとき, $\lambda=a/b$ を伸長比と称している。

は、焼なましを加えない試験片においてはボイド間母材部の加工硬化が大きく、焼なましを加えた場合に比べ小さな引張変形段階において微小ボイドが発生し破断に至っていることを示しているものと考えられ、Fig.4において、焼なましを加えない場合の延性値が圧縮ひずみの増加とともに低下することとも対応している。

このような焼結銅によるボイドの形状変化および微小ボイド発生などの延性値におよぼす影響に関する結果を考慮すると、タフピッチ銅の圧縮ひずみ材の試験の第3段階における焼なましを加えた試験片の延性値低下に関する内部欠陥の増大の主要な因子としては、新たな微小ボイドの発生であると思われる。

IV. 引張予ひずみ材の試験結果

Fig.5に引張変形の種々の段階において、焼なましを加え、引張破断したときの残留延性値の変化の様子を示した。図より明らかなごとく、引張予ひずみ $\epsilon_{pr}=1.0$ 程度までのひずみ段階での残留延性値は、低下の傾向は認められるがそれほど大きくなく、それを越えると急激な低下を示す。この図において引張予ひずみの増大にともなう残留延性値の低下は、圧縮予ひずみ材の試験の場合と同様、焼なましにより消失しない欠陥の増大、すなわちボイドの発生・成長などを示しているものと考えられる。タフピッチ銅の引張変形途中におけるボイド挙動の詳細についてはすでに報告⁽¹³⁾しているが、概述すると、ひずみが $\epsilon_{pr}=1.0$ 程度までは主に変形の初期に発生したボイドの成長段階であり、それを越えると微小ボイドの発生・連結を介したマクロな中央き裂の形成が行われる。このことから、Fig.5において比較的残留延性値の低下が小さな部分では主にボイドの成長により延性低下を示す部分であり、急激な延性値の低下を示す部分では微小ボイドの発生および連結が起こっているものと推定される。このような結果は、微小ボイドが発生するような大きな圧縮予ひずみ段階において延性値の低下が大きくなるという、圧縮予ひずみ材の試験結果(Fig.3)と対応している。

Fig.5 Effect of tensile prestrain on the residual tensile fracture strain of tough-pitch copper annealed after prestrained.

V. 介在物およびボイドの形状の影響に関する考察

以上の圧縮および引張り予ひずみ材の試験により、延性破壊におよぼすボイド形状の影響は小さく、微小ボイド発生の影響が大きいことを明らかにしてきた。Edelson ら⁽¹⁴⁾、Roesch⁽¹⁵⁾ ならびに Pickering⁽¹⁶⁾ などにより介在物の種類ならびに形状などの延性値におよぼす影響に関する研究が行われている。Edelson らは粉末冶金法により製作した銅を母材とした種々の第2相粒子を含む材料の引張試験を行い、それらの材料の延性値が第2相粒子の体積率で一義的に決まることを示した。また、Roesch も鉄を母材とし第2相粒子として形状および大きさを制御した Al_2O_3 を含む材料を粉末冶金法により製作して、その引張試験を行い、延性値が第2相粒子の形状および大きさによらず体積率のみに依存していることを示した。しかし、これらの実験において使用された材料は、焼結法により作製されているため母材と第2相粒子の結合力はきわめて弱いと推測され、近似的には初期の段階からボイドの存在する材料と考えることができる⁽¹⁸⁾。したがって、第2相粒子の体積率の等しい材料が第2相粒子の大きさ・形状などによらずほぼ同一の延性値を示すことから、ボイド形状の延性破壊におよぼす影響は小さいことが推定される。このように Edelson らあるいは Roesch の実験結果は、本実験結果と同一の傾向を示すものと見ることができる。

一方、Pickering は引き伸ばされた硫化物を含む鋼を用意し、その長軸が引張軸方向の場合と横方向の場合のそれぞれについて延性値の体積率依存性を調べた。その結果は両者とも体積率の増加とともに延性値低下の傾向を示しているが、軸方向に比べ横方向に伸ばされた硫化物を含む試験片の方が小さな延性値を示している。この場合、他の含有物などの影響がどのようなものかも考慮せねばならないが、延性値におよぼすボイド形状の影響が小さいことを考慮すると、延性値の差は主に介在物形状(引張軸に対する介在物の方位)の相違によるボイド発生までのひずみの差によるものであり、パーライト粒の形態の変化とともにボイド発生時期が変化し、それに応じて延性値が変化する炭素鋼に関する実験結果⁽¹⁷⁾と同傾向を示しているものと考えられる。

以上のごとく、銅あるいは鉄などの延性材料においては、ボイド形状の延性破壊への影響は顕著ではない。また、介在物と母材との結合力が強い場合には、介在物形状はボイド発生までのひずみに大きく関与しているものと考えられる。介在物からのボイド発生にはその形状のみならず、さらに種類、寸法あるいは間隔などの諸因子が関与し

ているものと考えられるが、現段階においてはその詳細は必ずしも明らかではなく今後の研究にまたねばならない。

VI. 結 言

延性破壊におよぼすボイドの発生、形状変化あるいは母材部の加工硬化などの諸因子の影響を調べるため、タフピッチ銅および焼結銅を用いた圧縮予ひずみ材および引張り予ひずみ材の引張試験を行い、変形過程の試料の縦割り断面および破面を観察した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 銅あるいは鉄などの延性材料においては、ボイド形状の延性破壊への影響は顕著ではない。
- (2) 母材部の加工硬化は微小ボイドの発生時期を早め、延性値を低下させる。
- (3) 圧縮予ひずみ材および引張り予ひずみ材のいずれにおいても、予ひずみにより微小ボイドの発生が起こると延性値は顕著な低下を示した。このことは、引張破壊の最終段階における微小ボイドの発生が延性破壊を支配する重要な因子であるという前報⁽¹²⁾の結論を支持している。

文 献

- (1) K.E. Puttick : *Phil. Mag.*, **4**(1959), 964.
- (2) P. Clausing : *Trans. ASM*, **60**(1967), 504.
- (3) C. Crussard : *J. Iron Steel Inst.*, **183**(1956), 146.
- (4) C. T. Liu and J. Gurland : *Trans. ASM*, **61**(1968), 156.
- (5) M. Nagumo : *Acta Met.*, **21**(1973), 1661.
- (6) 丹羽直毅, 大久保忠恒 : *金属学会誌*, **39**(1975), 635.
- (7) 小野寺龍太, 豊島清三 : *金属学会誌*, **39**(1975), 648.
- (8) C. D. Calhoun and N. S. Stoloff : *Met. Trans.*, **1**(1970), 997.
- (9) 小指軍夫, 清水輝彦, 久保田広行 : *鉄と鋼*, **57**(1971), 2029.
- (10) 寺崎富久長, 岡本節男, 邦武立郎 : *金属学会シンポジウム講演予稿集*, (1972・10月), 122.
- (11) D. Broek : *Eng. Frac. Mech.*, **5**(1973), 55.
- (12) 大路清嗣, 小倉敬二, 武藤陸治 : *機械学会論文集*, **40**(1974), 2979.
- (13) 大路清嗣, 小倉敬二, 武藤陸治 : *機械学会論文集*, **42**(1976), 31.
- (14) B. I. Edelson and W. M. Baldwin, Jr. : *Trans. ASM*, **55**(1962), 230.
- (15) L. Roesch : *Mem. Sci. Rev. Met.*, **66**(1969), 29.
- (16) F. B. Pickering : *鉄の強靱性に関する国際会議予稿*, (1971), 9.
- (17) 大路清嗣, 小倉敬二, 武藤陸治 : *機械学会講演論文集*, No. 750-1(1975), 203.
- (18) J. F. Knott : *Fundamentals of Fracture Mechanics*, Butterworths, London, (1973), 212.