文 献

- (1) 山縣 裕, 和泉 修 : 日本金属学会誌, **42**(1978), 1096.
- (2) 山縣 裕, 和泉 修 : 日本金属学会誌, **42**(1978), 1012.
- (3) G.T.Horne and R.F.Mehl : Trans. AIME, **191**(1955), 155.
- (4) J.J.Hauser and K.A.Jackson : Acta Met., **9**(1961), 1.
- (5) 山縣 裕 : 東北大学博士学位論文, (1978).
- (6) 川崎正之 : 新版材料篇, 非鉄材料 I, 日本金属学会, (1962), 74.
- (7) C.C.Koch and A.R.Troiano : Trans. ASM, **57**(1954), 519.
- (8) H.Suzuki and E.Kuramoto : Proc. Int. Conf. on Strength of Metals and Alloys, Supplement to Trans. JIM, Vol. 9, (1968), 697.
- (9) 大森正信, 若狭邦男, 吉永芳豊 : 日本金属学会誌, **37**(1973), 1188.
- (10) S.Sato, T.Otsu and E.Hata : J.Inst. Metals, **99**(1971), 118.
- (11) J.N.Greenwood, D.R.Miller and J.W.Suiter : Acta Met., **2**(1954), 250.
- (12) 横堀武夫 : 材料強度学, 岩波書店, (1970), 51.

中間温度領域における Cu-Zn, Cu-Al α 固溶体合金の変形および破壊組織*

山 縣 裕** 和 泉 修**

Hiroshi Yamagata and Osamu Izumi : Effects of Deformation Temperature and Alloying Content on the Deformation and Fracture Behaviours of α Cu-Zn, α Cu-Al Alloys. Deformation and fracture behaviour of α Cu-Zn, α Cu-Al alloys were examined by microstructural observations. The results are summarized as follows :

(1) The distribution of slip bands of 70/30 brass changes remarkably as the deformation temperature is raised. Though the straightness of slip bands does not change upto about 720 K, the distribution of them becomes coarser as the deformation temperature is raised at intermediate temperatures. Also, the deformation structure at high temperatures (above about 720 K) is characterized by subboundaries and recrystallization, however, free dislocations are observed in the regions surrounded by subboundaries.

(2) Though remarkable intergranular fractures are observed at the intermediate temperature range, the fractured surfaces show dimple patterns. Also, similar facet structures and dimple arrangements to those observed in α brass bicrystals are found even in α brass and α Cu-Al polycrystals.

(3) In high concentrations of alloys planar arrangements and pile ups of dislocations are observed, but cell structures are observed in low concentrations of alloys.

(4) All the structural observations correspond to the behaviour of deformation and fracture of the alloys reported in the preceding papers.

(Received June 21, 1978)

I. 目 的

前報で α 黄銅単結晶⁽¹⁾および双結晶⁽²⁾を用い, 中間温度領域における変形挙動と延性について検討した。その結果, 中間温度脆化は主として顕著な粒界破壊によるものであり, それには動的ひずみ時効現象が重要な役割りを果たすことを明らかにした。

従来, 中間温度脆化も含め, 一般の高温破壊の研究において, 延性の低下を招く主要な個所であるとされる粒界および相境界の移動やすべりについては, 多くの検討がなさ

れている。しかし, 高温変形では回復再結晶等が顕著なこともあり, 粒内の高温変形挙動を考慮した報告は少ない。結晶性固体の破壊においては, 塑性変形の不均一さが重要な役割りをするとされており, 低温での破壊現象は個々の材料に個有なすべり変形の不均一さと関連づけ検討されていることが多い⁽⁴⁾。また前報で中間温度脆化には, 動的ひずみ時効現象の生じる温度領域での粒内変形挙動が重要な役割りを果たすことを示した⁽²⁾⁽³⁾。そこで本報告では, 中間温度付近における粒内変形組織の特徴について検討するのを第一の目的とした。

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1977 年 10 月日本金属学会広島大会および 10 月伸銅技術研究会東京大会に一部発表; 銅合金 α 固溶体の変形挙動の温度依存性に関する研究 (第 4 報)

第二に中間温度脆化領域における破壊組織に関しては、従来、二、三の特徴が報告されているが、その多くは光学顕微鏡的尺度での研究であり、検討が依然不十分と考えられる。

本報告は、以上の2点について検討するのを目的としている。

II. 実 験 方 法

本実験で用いた試料素材は、Cu-30 wt%Zn, Cu-0.1 wt%Al, Cu-0.5 wt%Al, Cu-6 wt%Al である。組織観察は、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡(JSM-T 20型)および透過電子顕微鏡(JEM-200B型)によって行なった。それぞれの試料作製方法および観察方法は以下の通りである。

光学顕微鏡は、 α 黄銅の転位ピットを観察するのに用いた。試料は、粒径約400 μm の多結晶材丸棒試験片(平行部4 ϕ ×30 mm)を室温および高温塩浴中で、初期ひずみ速度

$5.55 \times 10^{-4}/\text{s}$ で引張り10%のひずみを与えた。そして高温引張りした材料については、30 s以内に冷水中へ焼入れた。その後、各試料は長手方向に半割りに切断し、エメリー紙で1000番まで磨いた後、リン酸系の液を用いて電解研磨した。転位ピットは、チオ硫酸ナトリウム水溶液を用い⁽⁵⁾、電解腐食によって現出した。

走査型電子顕微鏡は、破面観察に用いた。 α 黄銅は、前述の丸棒試験片で初期ひずみ速度 $5.55 \times 10^{-4}/\text{s}$ で引張り破断したものであり、 αAl 青銅については粒径約510 μm の板状試験片(平行部2 mm×4 mm×350 mm)を $4.76 \times 10^{-4}/\text{s}$ の初期ひずみ速度で引張り破断したものである。一部比較に供した α 黄銅双結晶は前報⁽²⁾と同様の方法で試料を作製し、試験を行なった。これらの試験は、いずれも試料の汚れを防ぐため、精製アルゴン中で外熱式電気炉を用いて行なった。

透過型電子顕微鏡は、 αAl 青銅の転位配列を観察するの

Photo.1 Optical micrographs of 70/30 brass deformed 10% at various temperatures; R.T. (a), 483 K (b), 723 K (c), 873 K (d) (e) (f).

に用いた。試料は各組成とも粒径約 25 μm の板材 (1 mm $\times$ 30 mm $\times$ 200 mm) を塩浴中で 4.16×10^{-4} /s の初期ひずみ速度で引張り、5% のひずみを与えた後、30 s 以内に冷水中に焼入れた。その後、約 30 mm $\times$ 30 mm に切断し、まず硝酸水溶液にて約 0.1 mm まで薄くした。次に窓わく法によってリン酸系水溶液中で電解研磨により薄膜とし観察に用いた。以上の引張り試験には、いずれもインストロン型試験機を用いた。

III. 実験結果

1. 変形組織の温度依存性

Photo.1(a)~(f)は、変形組織および転位配列の変形温度による差異を見たものである。観察した試料は 70/30 黄銅であり、初期粒径約 400 μm のものを各温度で 10% 変形後のものである。写真中の転位ピットの並びが、すべり帯の位置を表わしているものと考えられるが、各温度で大きな差が見られる。以下、その特徴を述べる。

室温 (291 K) におけるすべり帯は直線的であり、転位が平面的配列をしている様子が観察される (Photo.1(a))。その特徴は 483 K における写真 (Photo.1(b)) においても大差ないが、723 K (Photo.1(c)) になると、すべり帯は長く粗い。また室温および 483 K においては、見られなかつ

た粒界割れが、すべり帯先端の粒界上にボイドの列として観察される。さらに変形温度が上昇すると Photo.1(d) の 873 K の組織に見られるように元の粒界部に黒くボイドの列が出来ており、その近傍には、小さい再結晶粒が多く観察される。この温度付近は延性の極小温度よりやや高めで、延性の回復して来る温度付近にあたるが、Photo.1(e) に見られるように粒内の転位組織は、ひも状のサブバウンダリーを形成している。また、部分的に転位がすべり線に沿って並んでいると思われる所も観察される (Photo.1(f))。Photo.2(a) と (b) はさらに微視的に Cu-6 wt% Al の 673 K と 823 K における粒界近傍の転位配列を電子顕微鏡によって観察したものである。両方の写真とも 5% 変形後のものである。転位の配列は、いずれも高温であるが平面的であり、Photo.2(b) の集積転位先端には粒界部に黒く応力場が観察される。

2. 破面観察

Photo.3(a)~(d) は 473, 573, 723 および 873 K における 70/30 黄銅の破断面を走査型電子顕微鏡によって観察したものである。試料は初期粒径約 400 μm のものを初期ひずみ速度 5.55×10^{-4} /s で引張り破断したものであるが、各温度における伸びは、それぞれ約 70, 30, 10, 20% であった。

473 K では破面は比較的平らであり、粒内割れが大部分を占めるが、部分的に粒界割れが混在している (Photo.3(a))。温度上昇につれ粒界割れの破面に占める率が高くなり (Photo.3(b))、723 K においては粒界割れが殆どである (Photo.3(c))。しかしさらに高温の 873 K においては、多少の脱亜鉛を伴うため微細組織は明瞭でないが、粘性的に引きちぎられたような様相を呈し、粒界割れ部やディンプル模様を明瞭には確認できない (Photo.3(d))。以上のような傾向は Cu-6 wt% Al 合金においても同様であった。

Photo.4(a)~(e) に 673 K で引張り破断した Cu-6 wt% Al 合金に見られる典型的な破面組織を示す。Photo.4(a) は粒界の三重点における割れであり、Photo.4(b) は三重点において二つの粒界が割れたものである。Photo.4(c) は両端を三重点に挟まれた停留割れである。粒界破面には全てディンプル模様が観察されるが、Photo.4(d) はその形成途中のものと考えられる。Photo.4(e) は双晶界面近くに形成された割れを示す (図中の矢印)。

多結晶材の粒界ディンプルの形状は、破面に観察される粒によって種々の形状を持っているが、前報の双結晶に観察されたファセット⁽²⁾と類似のものが多く見受けられる。

Photo.5(a) は 70/30 黄銅多結晶材の粒界破面に見られたファセット状の模様である。Photo.5(b) は 70/30 黄銅双結晶に見られるファセットを Photo.5(a) と同様にファセット面の上から観察したものであるが、両者は極めて類似している。Photo.6 は Cu-6 wt% Al に見られたファセット状の模様である。また粒界面上に低倍率で見られるディン

Photo.2 Transmission electron micrographs of Cu-6%Al deformed 5% at 673 K (a) and 823 K (b).

Photo.3 Scanning electron micrographs of the fractured surface of 70/30 brass deformed at various temperatures ; 473 K (a) , 573 K (b) , 723 K (c) , 873 K (d) . The elongations up to fracture are 70, 30, 10 and 20% from the low temperature side, respectively.

Photo.4 Scanning electron micrographs of the intergranularly fractured surface of Cu-6%Al deformed at 673 K.

Photo.5 Scanning electron micrographs of the intergranularly fractured surface of 70/30 brass.

- (a) polycrystal deformed at 723 K
(b) bicrystal deformed at 723 K

Photo.6 Scanning electron micrographs of the intergranularly fractured surface of Cu-6%Al deformed at 673 K.

ブル模様は、その配列が **Photo.7(a)** のように規則的であり、この写真のような線状の配列を取ることが多く見受けられる。これは双結晶の破面にも観察される特徴である

Photo.7 Scanning electron micrographs of the intergranularly fractured surface.

- (a) Cu-6%Al polycrystal deformed at 673 K
(b) 70/30 brass bicrystal deformed at 723 K

(Photo.7(b)). Photo.7(b)中の斜めに横切る所は粒界の端部であり、右上にはすべり帯が一部観察される。

3. 中間温度領域における転位配列の合金濃度依存性

中間温度脆化は、高濃度合金の方が顕著に生じる⁽⁶⁾。

Photo.8(a)~(c)は三種の濃度の α Al 青銅を 673 K で 5% 変形後の転位配列の差を示したものである。低濃度の Cu-0.1 wt%Al(a) および Cu-0.5 wt%Al(b) では、不明瞭ではあるがセル状の配列をしているのに比べ、高濃度の Cu-6 wt%Al(c) はセル状とならず配列は平面的である。

IV. 考 察

従来、中間温度脆化の機構としては粒界のすべり挙動に着目したものが多く、各温度および組成で特徴的に見られる粒内の転位配列の変化に着目した研究は、見受けられない。

Photo.1 で見たように高濃度合金のすべり帯の配列は、中間温度において粗く直線的であり、粒内にはサブバウン

Photo.8 Transmission electron micrographs of α Cu-Al deformed at 673 K. The dislocation arrangements are compared with three concentrations of Cu-Al; Cu-0.1%Al(a), Cu-0.5%Al(b) and Cu-6%Al(c).

ダリーの形成を伴わない。このような不均一な配列は、組織上粒界への応力集中効果が最も大きいと考えられる。一方、低濃度合金は中間温度において転位配列がセル状の分布を取り (Photo.8), このような場合は粒内でもつれた転位のため、粒界への応力集中効果は低い。Portevin-LeChatelier 効果の見られる温度領域では、高濃度合金の場合、セル状組織を形成し難いことがしばしば観察されている⁽⁷⁾。これは動的ひずみ時効現象に由来するものと考えられるが、その理由についてはあまり明らかでない。しかし中間温度において高濃度合金が顕著な延性低下を生じる原因はすべり帯の分布が粗く粒界での不均一な応力集中が大となり、変形応力の逆温度依存性が顕著に生じるため、

粒界割れが生じ易いことによるものであると結論される。

中間温度より高温側で延性が回復して来る理由については、元の粒界に生じた割れの近傍に再結晶が生じ割れが伝播し難くなって来ることにもよる (Photo.1(d))。しかしより本質的には Cu-15at%Al 合金に見られているように⁽⁸⁾、高温降伏現象の生じて来る高温領域においては、サブバウンダリー内に自由な転位も見られ (Photo.1(f))、これが溶質原子雰囲気を伴って粘性的運動をすることによるものと考えられる⁽¹⁾⁽⁹⁾。またこれは破面の様子が高温領域では粘性的に引きちぎれたような挙動を取ることもからも推察される (Photo.3(d))。

粒界三重重点の割れ (Photo.4(a),(b)) については、従来粒界すべりによる破壊機構の一つの立脚点となっている⁽⁹⁾。しかし粒界すべりを考えなくとも三重重点は最も転位集積による応力集中効果の高い所であり、優先的に破壊が生じても不思議ではない。また双結晶で見られたように三重重点がなくても粒界破断は生じる⁽²⁾。Photo.4(c)に見られるような両端を三重重点に挟まれた割れについては、両端の粒界が割れ易い時は、粒界を通じて割れが伝播して行くであろうし、割れ難い時は前報で検討したように粒内割れを生じる⁽³⁾。Photo.7に見られるような粒界ディンプルは、中間温度脆化の延性的破壊の性質を示すものである。Photo.4(e)に見られるような双晶境界近傍の割れは、双晶境界といえども転位の集積点となり、微小な割れが生じるのを示している。

双結晶では、巨視的粒界破断に至るまでの伸びに大小が見られるものの、いずれにせよ中間温度では粒界で破断した⁽²⁾。しかし多結晶材では Photo.3(a)~(d)に特徴を示したように伸びが低下するにつれ、粒界割れの占める率が多くなる。これは多結晶材の場合、割れ易い粒界が先に割れ、後は粒内破断を生じるためである⁽³⁾。すなわち粒界割れが最も生じ易くなった時は、破面に占める粒界割れの率が最も高くなる。

V. 結 論

α 黄銅および α Al 青銅の変形組織におよぼす合金組成と変形温度の影響を検討した。その結果は次のように要約される。

(1) 中間温度領域におけるすべり帯の分布は、粗くかつ直線的であるのに比べ、低温では直線的であるが、その分布は細かい。また高温では再結晶およびサブバウンダリーを形成する傾向にあるが、部分的には自由な転位も見られる。

(2) 中間温度脆化領域では、顕著な粒界破壊が見られるが、粒界破面は延性的なディンプル模様を呈する。また多結晶材においても双結晶において観察されるのと類似したフェセット状模様やディンプル模様の配列が見られる。

(3) 高濃度合金は中間温度において、平面的な転位配列を伴うが、低濃度合金はセル状組織を形成する。

(4) これらの組織観察結果は、前報の本合金の変形および破壊挙動と対応するものである。

本実験で用いた試料の作製にあたっては、遠藤運一氏、和田繁男氏を始め東北大学金属材料研究所工場および同所工業化試験室の小原和夫氏のお世話になった、ここに付記しお礼申し上げる。

文 献

- (1) 山縣 裕, 和泉 修: 日本金属学会誌, **42**(1978), 1012.
- (2) 山縣 裕, 和泉 修: 日本金属学会誌, **42**(1978), 1096.
- (3) 山縣 裕, 和泉 修: 日本金属学会誌, **42**(1978), 1167.
- (4) T.L. Johnston, R.G. Davis and N.S. Stoloff: *Phil. Mag.*, **12**(1965), 305.
- (5) 辛島誠一: 日本金属学会誌, **25**(1961), A-273.
- (6) 山縣 裕: 東北大学博士学位論文, (1978).
- (7) 例えば, 松浦圭助, 西山丈司, 幸田成康: 日本金属学会誌, **31**(1967), 1042.
- (8) 菊池潮美, 杉江善典, 横山秀樹, 足立正雄: 日本金属学会誌, **41**(1977), 944.
- (9) H.C. Chang and N.J. Grant: *Trans. AIME*, **191**(1951), 909.

熔融 $\text{ZnCl}_2\text{-MCl}$ ($\text{M}=\text{Li, Na, K, Cs}$) 2 成分系混合塩の密度

横 尾 俊 信* Rene Crescent*
塚 越 康 弘** 江 島 辰 彦***

Toshinobu Yoko, Rene Crescent, Yasuhiro Tsukagoshi and Tatsuhiko Ejima : Density Measurements in the Molten $\text{ZnCl}_2\text{-MCl}$ ($\text{M}=\text{Li, Na, K, Cs}$) Binary Systems. Densities of the molten $\text{ZnCl}_2\text{-MCl}$ ($\text{M}=\text{Li, Na, K, Cs}$) binary systems on the alkali chloride-rich side have been measured by means of the Archimedeian method with two spherical bobs of different sizes made of platinum. From the experimental results obtained in the present work and the density data on the ZnCl_2 -rich side obtained by Bloom and Weeks with a pycnometer, the composition dependences of the molar volume, excess molar volume, partial molar volume and thermal expansion coefficient of these melts were calculated for the whole composition range.

The excess molar volume and the partial molar volume of these binary melts exhibit very complicated behavior with the changes in both temperature and composition. These results may be attributed to the peculiar properties of molten ZnCl_2 .

The thermal expansion coefficients increase markedly with increasing content of MCl in the composition range of 0~50 mol% MCl and change monotonously in the composition range of 50~100 mol% MCl . This fact implies that these melts are associated liquids on the ZnCl_2 -rich side and become ionic ones in the composition range of more than 50 mol% MCl .

The change of the species involved in these melts is briefly inferred.

(Received July 18, 1978)

I. 緒 言

熔融 ZnCl_2 は極めて特異な性質を有するので⁽¹⁾, その物性および融体構造を知ることは非常に興味深い。著者らはこのような観点から、熔融 ZnCl_2 -アルカリ塩化物 2 成分系に関する系統的研究を行ってきた⁽²⁾⁽³⁾。

種々の物理化学的性質のうち、密度は最も基礎的な物性値で、モル体積、部分モル体積、熱膨張係数あるいは充填率など融体構造を知る上で有用な情報が得られるほか、ず

り粘性や体積粘性、モル電気伝導度、断熱および等温圧縮率など種々の物性値を算出するのに必要不可欠な基礎量でもある。このように密度の値は他の物性値の精度にも大きな影響を与えるので、できるだけ精度の高い測定が望まれる。

本研究で対象とした 2 成分系については、 ZnCl_2 富側において Bloom と Weeks⁽⁴⁾ がピクノメータ法を用いて密度を測定しているが、アルカリ塩化物富側については融点お

* 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学工学部, 現在: 三共電器株式会社 (Undergraduate School, Tohoku University, Sendai. Present address: Sankyo Electric Co., Ltd., Isezaki)

*** 東北大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)