Cu-Mn合金の高温定常変形

菊池 潮美* 松村 茂樹** 足立 正雄*

Shiomi Kikuchi, Shigeki Matsumura and Masao Adachi: Steady State Deformation of Cu-Mn Solid Solutions at High Temperatures. Polycrystals of Cu-Mn solid solutions containing 3 to 20 at%Mn were deformed in tension at 873, 923 and 973 K, at strain rates of $1.7 \times 10^{-5} \sim 1.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. The results obtained are as follows:

(1) In the steady state deformation stage, the strain rate is represented by the relationship, $\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-Q/RT)$, where $n=2.7 \sim 3.7$ in high manganese alloys and $n=4.3 \sim 5.7$ in low manganese alloys. The apparent activation energies for the high temperature deformation, Q , are 203~214 kJ/mol and consistent with the activation energies for the inter-diffusion in Cu-Mn alloys.

(2) In the high Mn alloys showing the alloy-type behavior, yielding phenomena at high temperature were always observed.

(3) The high temperature deformation in Cu-Mn alloys is controlled by the dragging of solute atomosphere for dislocation motion. The normalized strain rate in Cu-Mn alloys is about ten times as large as that in Cu-Sn alloys under the same normalized stress. The difference in the normalized strain rate between Cu-Mn and Cu-Sn alloys is derived from the difference in the size factor between these alloy systems.

(Received September 19, 1977)

I. 緒 言

固溶体合金の高温変形では合金濃度の増加に伴い、応力指数 n が減少し、 $n \sim 3$ になる合金型の変形挙動を示す場合がある。このような変形挙動を示す合金は Sherby ら⁽¹⁾ の分類に従い class I 合金と呼ばれている。一方、純金属と同じ応力指数 ($n \sim 5$) を示す合金は class II 合金と呼ばれている。class I 合金には溶質原子と溶媒原子の原子半径差 (寸法因子) が大きく、積層欠陥エネルギーの大きな合金が多い⁽²⁾。銅合金については固溶限が大きく、高濃度合金を作ることができるにもかかわらず、従来の高温変形に関する研究では class I 合金に含まれる合金系はほとんどない。これは積層欠陥エネルギーが小さいことも関係しているかもしれない。しかし、前報⁽³⁾において著者らは Cu-Sn 合金が合金型の変形挙動をするを見出した。合金型の変形挙動をするためには、転位が粘性的な運動をすることと、転位のすべり運動の速度と上昇運動の速度が同じ程度の速さになることが必要とされている⁽⁴⁾。Cu-Sn 合金の場合は、大きな寸法因子 ($\epsilon_0 = 0.282$) をもつため、転位と溶質原子の相互作用力が大きく、転位の運動に対して強い粘性抵抗がある。このため、合金型の変形挙動をする条件が満たされていると考えられる。

本研究では Cu-Sn 合金に比較して寸法因子がかなり小さい Cu-Mn 合金 ($\epsilon_0 = 0.097$) について、高温定常変形において合金型の変形挙動が生じることを報告するとともに、その変形機構を考察する。また、Cu-Mn 合金と Cu-Sn 合金の寸法因子の相違に基づく粘性抵抗の相違が定常変形速度に与える効果について検討する。

II. 試料ならびに実験方法

99.99% Cu と 99.9% Mn の原料をアルミナるつば中で高周波溶解し、Mn を 3, 5, 10 および 20 at% 含む合金試料を作製した。組成の均質化のため 973 K で 86.4 ks 焼なましを行なった後、圧延と焼なましを繰り返し、さらに線引きを行ない、1.5 mm ϕ の線状試料とした。この試片を 1073 K で 3.6 ks 焼なましを行ない、粒径が約 0.1 mm の粒度に調整した。この試片を引張試験に供した。試料の標点間距離は 50 mm である。なお溶解および焼なましはすべてアルゴン雰囲気中で行なった。

引張試験はインストロン型の引張試験機を用い、変形初期のひずみ速度が $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の範囲、873, 923 および 973 K の各温度でアルゴン雰囲気中で試験を行なった。また定常変形状態において dip test を行ない、内部応力および有効応力の測定を行なった。

III. 実験結果および考察

1. 応力-ひずみ曲線と高温降伏現象

Cu-Mn 合金の高温における応力-ひずみ曲線はひずみ速度、変形温度および合金濃度により種々の曲線を示すこ

* 京都大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

** 京都大学大学院、現在：三菱自動車工業株式会社 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto, Present address: Mitsubishi Motors Corporation, Okazaki)

とが認められた。その例として、Cu-10at% Mn 合金を 923 K で種々の初期ひずみ速度で変形させた場合の応力-ひずみ曲線を Fig.1(a)に示す。初期ひずみ速度が $\dot{\epsilon}_0 = 3.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 以下の場合、高温降伏現象が生じ、降伏後、下降伏点に達した後にやや応力を増し、約 5% ひずみ以後はほぼ一定応力の下で変形が進行する定常変形状態になる。また降伏現象が生じないひずみ速度範囲では、変形初期において急激な加工硬化が起こり、ひずみとともに加工硬化率は低下し、あるひずみ量以上では定常変形状態になる。また定常変形応力はひずみ速度に依存し、ひずみ速度

が小さい程低下することがわかる。

Cu-10at% Mn 合金を初期ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_0 = 1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で、種々の温度で変形させた場合の応力-ひずみ曲線を Fig.1(b)に示す。定常変形応力は温度上昇とともに低下する。また、923 および 973 K では高温降伏現象が生じる。種々の合金濃度の Cu-Mn 合金を 923 K で初期ひずみ速度 $\dot{\epsilon}_0 = 1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で変形させた場合の応力-ひずみ曲線を Fig.1(c)に示す。この変形条件の下では、10 at% Mn および 20 at% Mn 合金で高温降伏現象が生じ、定常変形応力は合金濃度が増加するに伴い減少する。

これらの応力-ひずみ曲線から、前報⁽³⁾の Cu-Sn 合金と同じく、Cu-Mn 合金の高温における定常変形状態に至る過程には 2 種類あることがわかる。1 つは、変形開始直後に急激な加工硬化を示し、定常変形状態になる場合であり、他は、変形開始直後の高温降伏現象を経て、ほとんど加工硬化をしないで定常変形状態になる場合である。

高温降伏現象は合金濃度が高い時、変形温度が高い時、およびひずみ速度が小さい時にあらわれる。この現象は固溶体硬化の大きな合金でしばしばみられる。たとえば、Al-Mg⁽⁵⁾、Al-Cu⁽⁵⁾、Cu-Zn⁽⁶⁾、Cu-Sn⁽³⁾、V-Fe⁽⁷⁾、Fe-Mo⁽⁸⁾合金などで報告されている。

高温降伏現象が生じるためには、ある初期ひずみ速度で変形させた場合、臨界温度が存在する。Cu-10at% Mn 合金において初期ひずみ速度と温度が高温降伏現象に及ぼす関係を Fig.2 に示す。図で、○印は高温降伏現象が生じない場合を示し、●印は生じた場合を示す。臨界条件は○印と●印の境界線で示される。またこの高温降伏現象が生じる臨界条件は次式で近似されることが知られている⁽⁷⁾。

$$\dot{\epsilon}_0 = \dot{\epsilon}_a \exp(-Q_A/RT_c) \quad (1)$$

Fig.1 Stress strain curves of Cu-Mn alloys.
(a) Cu-10at% Mn alloys at 923 K
(b) Cu-10at% Mn alloys at $\dot{\epsilon}_0 = 1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
(c) Cu-Mn alloys at 923 K and $\dot{\epsilon}_0 = 1.67 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Fig.2 Initial strain rate and temperature dependence of the onset of yielding phenomena in Cu-10at% Mn alloys. Marks ● and ○ correspond to the cases where yielding phenomena were observed and unobserved respectively. The solid line shows the critical condition in the alloy.

ここで T_c はあるひずみ速度における臨界温度, Q_A は降伏現象開始のみかけの活性化エネルギーである. Fig. 2 より Q_A と $\dot{\epsilon}_a$ を求めると $Q_A = 200 \text{ kJ/mol}$, $\dot{\epsilon}_a = 1.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ である. このみかけの活性化エネルギーの値は飯島ら⁽⁹⁾による Cu-10 at% Mn 合金の相互拡散の活性化エネルギー 207 kJ/mol とほぼ一致している. この結果, 高温降伏現象は溶質原子の拡散によって支配されていることがわかる. この高温降伏現象は Johnston-Gilman の降伏理論⁽¹⁰⁾によって説明できると考えられている. すなわち, ひずみ速度は可動転位密度と平均転位速度の積に比例するので, 一定のひずみ速度の条件下では変形開始直後の急激な可動転位密度の増加に対して, 平均転位速度の減少が生じる. この転位速度の減少に対応して変形応力は低下して降伏現象が生じる. Cu-Mn 合金などの固溶硬化の大きな合金の高温変形では転位の運動に対して溶質原子の雰囲気を引きずるための粘性抵抗が生じ, 転位速度の変化に対して大きな応力変化が得られ, 大きな降伏現象が見られる.

2. 定常変形応力とひずみ速度

Cu-3~20 at% Mn 合金の 873, 923 および 973 K における定常変形応力とひずみ速度の関係を両対数グラフにして Fig. 3(a)~(d) に示す. ひずみ速度としては定常変形状態になった時点におけるひずみ速度を用いた(以後特に断らない限り, ひずみ速度としてはこの定常変形状態における値を用いる). 図において, ○, △ および □印は変形開始後, 加工硬化して定常変形状態になった場合を示し, ●, ▲ および ■印は変形直後, 降伏現象が生じた後, 定常変形状態になった場合を示している. 定常変形状態における変形の状態方程式は定常クリープの速度式と同様に次式であらわされる.

$$\dot{\epsilon} = A \sigma_s^n \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

ここで $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度, σ_s は定常変形応力, n は応力指数,

Fig. 3 Relation between steady-state strain rate and steady-state stress in Cu-Mn alloys. Solid marks and open marks show that yielding phenomena were observed and unobserved at the initial deformation stage, respectively.

- (a) Cu-3 at% Mn alloys
(b) Cu-5 at% Mn alloys
(c) Cu-10 at% Mn alloys
(d) Cu-20 at% Mn alloys

Table 1 Stress exponents, n , in Cu-Mn alloys.

	Cu-3 at% Mn	Cu-5 at% Mn	Cu-10 at% Mn	Cu-20 at% Mn
873 K	5.1	5.7	5.1, 2.7*	3.7*
923 K	5.4	5.7	5.6, 3.3*	3.4*
973 K	4.3	5.1, 3.3*	3.2*	3.4*

* Values for conditions in which the yielding phenomenon was observed.

Q はみかけの活性化エネルギー, R は気体定数, T は変形温度である.

Cu-Mn 合金の応力指数 n を Fig. 3(a)~(d) より求めた結果を Table 1 に示す. 高温降伏現象が生じた場合, n 値は 3 に近い値をとり, 合金型の変形挙動を示す. また降伏現象がみられない場合, n 値は 5 に近い値をとり, 純金属型の挙動を示す. この結果, Cu-Mn 合金は合金濃度の増加に伴い合金型の変形挙動を示す合金であることが見出された. Cu-Mn 合金の高温変形挙動は前報⁽³⁾の Cu-Sn 合金の変形挙動と非常に類似している.

Cu-3~20 at% Mn 合金の定常ひずみ速度の温度依存性を Fig. 4 に示す. 図における直線の勾配より式(2)に基づき変形のみかけの活性化エネルギーを求めた結果を Table 2 に示す. また表中に飯島ら⁽⁹⁾によって求められた Cu-Mn 合金の相互拡散の活性化エネルギーを同時に示す. 高温における定常変形のみかけの活性化エネルギーは $203 \sim 214 \text{ kJ/mol}$ の値をとり, ほぼ相互拡散の活性化エネルギーと一致する. このことより, Cu-Mn 合金の高温変形は溶質原子の拡散によって支配されていると考えられる.

ないことが報告されている。したがって、Cu-Mn 合金における合金型から純金属型への変形挙動の遷移は Cu-Sn 合金と同様に変形機構の変化に対応したものではないと考えられる。この高応力側における変形挙動の遷移過程については更に詳細な研究が望まれる。一方、Mohamed ら⁽²⁾は低応力側において応力増加に伴う純金属型から合金型への変形挙動の変化を In-Pb 合金などについて詳細に調べ、変形の律速過程が転位の上昇運動からすべり運動に変化することによってこの遷移過程を説明できることを示している。

3. 高温変形機構

Cu-Mn 合金の高温定常変形状態における変形機構を調べるため、まず内部応力 σ_i と有効応力 σ^* を dip test に外挿法を用いて求めた。923 K における Cu-Mn 合金の定常変形応力 σ_s と σ_i/σ_s の関係を Fig. 6 に示す。図において、 $\blacktriangle$ 、 $\blacklozenge$ と $\bullet$ 印は合金型の変形挙動をする場合である。合金型の変形挙動を示す場合は純金属型の変形挙動を示す場合と比較して、 σ_i/σ_s の値の応力依存性はやや小さくほぼ 0.5 に近い値をとっている。合金型および純金属型のいずれの変形挙動の場合でも、Cu-Mn 合金では有効応力が変形応力の 30~50% を占め、変形は転位のすべり運動により律速されている。

Fig. 6 The average internal stress levels obtained by dip-test using a back-extrapolation technique as a function of steady state stress in Cu-Mn alloys at 923 K. Solid marks and open marks correspond to the alloy type behavior and the pure metal type behavior, respectively.

合金型の高温変形では転位は運動するとき溶質原子の雰囲気による粘性抵抗を受ける。このとき転位速度は

$$v = b \tau^* / B_d \quad (4)$$

で示される⁽¹⁸⁾。ここで B_d は粘性抵抗を示す定数、 τ^* は有効せん断応力である。

Cu-Mn 合金について、溶質原子と転位の相互作用を考えた場合、Cu 原子と Mn 原子の原子半径差が大きいので、寸法効果による相互作用を考えると、刃状転位に対して B_d は次式で与えられる⁽¹⁹⁾。

$$B_d = (68 N C \mu^2 \epsilon_b^2 R^6 b^2) / D_s k T \quad (5)$$

ここで D_s は溶質原子の拡散係数、 N は単位体積当たりの原子数、 C は溶質原子濃度、 ϵ_b は寸法因子、 R は溶質原子の半径である。

合金型の変形挙動を示す場合について、式(4)で与えられる転位の運動速度式から導かれる定常変形速度と実験結果の比較を行う。Cu-Mn 合金では合金型の変形挙動をする時、内部応力は外部応力にほぼ比例し、 $\sigma^* = f \sigma$ とすることができる。また動きうる転位密度 ρ_m を $\rho_m = (\sigma / 2 \alpha \mu b)^2$ であらわされるとする。ここで f と α は定数である。このとき式(4)と(5)より定常ひずみ速度は

$$\dot{\epsilon} = \rho_m b v \\ = (f D_s k T / 544 \alpha^2 \mu N C \epsilon_b^2 R^6 b^2) (\sigma / \mu)^3 \quad (6)$$

で示される。合金濃度依存性を除くため式(6)を次式のように変形する。

$$\dot{\epsilon} C \mu / D_s k T = (f / 544 \alpha^2 N \epsilon_b^2 R^6 b^2) (\sigma / \mu)^3 \quad (7)$$

$\dot{\epsilon} C \mu / D_s k T$ と σ / μ の関係を Fig. 7 に示す。Fig. 6 の結果より $f = 0.5$ とし、また $\alpha = 0.5$ と仮定したときの式(7)によって与えられる直線を図中に示す。ここで D_s としては相互拡散係数を用い、 $N = 8.53 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ 、 $\epsilon_b = 0.097$ 、 $R = 1.275 \times 10^{-10} \text{ m}$ 、 $b = 2.55 \times 10^{-10} \text{ m}$ である。実験値と式(7)による計算結果とは良く一致している。実験値の勾配がやや大きいのは、実験結果では応力指数は $n \approx 3.4$ であり、式(7)における3乗則よりやや指数が大きいためである。

Fig. 7 Relation between normalized strain rate and normalized steady state stress in Cu-10at% Mn and Cu-20at% Mn alloys. The calculated line by eq. (7) in Cu-Mn alloys and the data in Cu-Sn alloys are also shown.

合金型の変形挙動を示す高 Mn 濃度の Cu-Mn 合金の高温変形では、その変形機構としては Cu-Sn 合金と同じく、Cottrell 雰囲気を引きずる転位の粘性運動によって変形が支配されている。Fig.7 に Cu-3 および -4 at% Sn 合金の実験結果を同時に示す。Cu-Mn 合金と Cu-Sn 合金の結果を比較すると、一定の σ_s/μ 値では $\dot{\epsilon} C \mu / D_s k T$ の値は Cu-Mn 合金の方が約 10 倍大きく、Cu-Mn 合金の方が転位の運動に対する粘性抵抗が小さいことがわかる。両合金の変形速度の比は一定の σ_s/μ の下で比較すると式 (7) により

$$\begin{aligned} & (\dot{\epsilon} C \mu / D_s k T)_{\text{Cu-Mn}} / (\dot{\epsilon} C \mu / D_s k T)_{\text{Cu-Sn}} \\ & = (\epsilon_b, \text{Cu-Sn} / \epsilon_b, \text{Cu-Mn})^2 = 8.5 \end{aligned} \quad (8)$$

で与えられる。ここで $\epsilon_b, \text{Cu-Sn}$ および $\epsilon_b, \text{Cu-Mn}$ はそれぞれ Cu-Sn 合金と Cu-Mn 合金の寸法因子である。式 (8) によって得られた値は Cu-Mn 合金は Cu-Sn 合金より 8.5 倍ひずみ速度が大きいことを示している。これは実験結果とかなり良い一致を示している。したがって、Cu-Mn 合金と Cu-Sn 合金の高温変形におけるひずみ速度の相違は寸法因子の相違による粘性抵抗の相違によっていると結論できる。このことは Cu-Mn 合金および Cu-Sn 合金の高温変形機構としては、寸法効果による転位と溶質原子の相互作用に基づく溶質原子の雰囲気を引きずる転位の粘性運動であることをさらに強く示唆するものである。

IV. 総 括

Cu-3~20 at% Mn 合金の高温における定常変形挙動を調べ、次のような結果を得た。

(1) Cu-Mn 合金の応力指数は低 Mn 濃度範囲では $n \sim 5$ 、高 Mn 濃度範囲では $n \sim 3$ となり、その変形挙動は合金濃度増加に伴い、純金属型から合金型へ変化する。また合金型の変形挙動を示す場合は必ず変形開始直後に高温降伏現象が生じる。

(2) 高温における定常変形のみかけの活性化エネルギーは 203~214 kJ/mol であり、相互拡散の活性化エネルギーと一致する。したがって、Cu-Mn 合金の高温変形は溶質原子の拡散によって支配されている。

(3) 外部応力に占める有効応力の割合は 30~50% であって、純金属型と合金型の変形挙動によらず、変形は転位

のすべり運動によって律速される。また合金型の変形挙動を示す場合は内部応力は外部応力のほぼ 50% を占める。

(4) 合金型の変形挙動は転位が溶質原子の雰囲気を引きずる粘性運動によって支配されている。また、Cottrell 雰囲気を引きずる機構に基づく理論式と実験結果は良い一致を示す。

(5) Cu-Mn 合金の高温における一定応力下でのひずみ速度は Cu-Sn 合金における値より約 10 倍大きい。この結果は、両合金の寸法因子の相違より予測される値である 8.5 倍とかなり一致する。

文 献

- (1) O.D.Sherby and P.M.Burke: Prog. Mater. Sci., **13**(1967), 325.
- (2) F.A.Mohamed and G.Langdon: Acta Met., **22**(1974), 779.
- (3) 菊池潮美, 谷 登志夫, 足立正雄: 日本金属学会誌, **41**(1977), 1265.
- (4) S.Takeuchi and A.S.Argon: Acta Met., **24**(1976), 883.
- (5) 堀内 良, 吉永日出男, 浜 保夫: 日本金属学会誌, **29**(1965), 85.
- (6) M.Asano, O.Izumi and E.Tanaka: Trans. JIM, **9**(1968), 349.
- (7) 阿部勝憲, 吉永日出男, 諸住正太郎: 日本金属学会誌, **41**(1977), 202.
- (8) H.Oikawa, N.Kuriyama, D.Mizukoshi and S.Karashima: Mater. Sci. Eng., **29**(1977), 131.
- (9) 飯島嘉明, 平野賢一, 佐藤和生: 日本金属学会誌, **41**(1977), 142.
- (10) W.G.Johnston and J.J.Gilman: J. Appl. Phys., **30**(1959), 129.
- (11) A.K.Mukherjee, J.E.Bird and J.E.Dorn: Trans. ASM, **62**(1969), 155.
- (12) P.C.J.Gallagher: Met. Trans., **1**(1970), 2429.
- (13) K.Nakajima and K.Numakura: Phil. Mag., **12**(1965), 361.
- (14) K.L.Murty: Scripta Met., **7**(1973), 899.
- (15) H.Oikawa, K.Sugawara and S.Karashima: Scripta Met., **10**(1976), 885.
- (16) C.R.Barrett and O.D.Sherby: Trans. AIME, **230**(1964), 1322.
- (17) L.M.T.Hopkin, H.Pursey and M.F.Markham: Z. Metallk., **61**(1970), 535.
- (18) J.Weertman: J. Appl. Phys., **28**(1957), 1185.
- (19) R.Horiuchi and H.Yoshinaga: Trans. JIM, **6**(1965), 131.