Cu-10 mass%Zn 合金の高温粒界破壊と粒界性格

柴柳敏哉* 吉本篤人** 堀 茂徳*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 1 (1990), pp. 9-16

Relation between High Temperature Grain Boundary Failure and the Grain Boundary Character in Cu-10 mass%Zn Alloy

Toshiya Shibayanagi*, Atsuhito Yoshimoto** and Shigenori Hori*

Void formation on grain boundaries in Cu-9.7 mass%Zn alloy has been investigated in connection with the grain boundary character. The alloy was prepared by melting electrolytic copper and pure zinc (99.9%) in high purity argon gas atmosphere. The ingot was hot rolled at 1093 K and then cold rolled to 1 mm in thickness. Tensile tests were performed on an Instron type testing machine in argon gas atmosphere. The initial strain rates were 3.5×10^{-3} , 3.5×10^{-4} and $3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Microstructure and fracture surfaces of the specimens were observed with an optical microscope and a scanning electron microscope. Grain boundaries were characterized from their boundary misorientations by analysing ECPs (Electron Channeling Patterns) taken from two grains.

A ductility minimum appeared at 673 K at any strain rate and the elongation to fracture decreased with decreasing strain rate. The observed ductility loss is attributed to the initiation, growth and coalescence of voids on grain boundaries during deformation. This void formation occurred at smaller strain with increasing test temperature. The minimum sigma value of the cavitated coincidence boundaries was 31 when deformed at 673 K and the initial strain rate of $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Meanwhile, the sigma value was small as 9 at the initial strain rate of $3.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Therefore, it was suggested that the strain rate affected the relationship between the propensity to void formation and the grain boundary character.

(Received July 14, 1989)

Keywords: copper-zinc alloy, void formation, grain boundary character, sigma value, high temperature deformation

I. 緒 言

金属材料の高温変形中に生じる脆性破壊は結晶粒界でのボイドの形成および合体に起因するものが多い。このような高温粒界破壊現象の一つに中間温度脆性⁽¹⁾がある。これは延性と変形温度の関係においある温度で延性が極小値を示す現象で、純銅⁽²⁾、銅合金⁽³⁾、ニッケル⁽⁴⁾およびAl-Mg合金⁽⁵⁾などについて報告されている。この場合ボイド形成は結晶粒界への応力集中と集中した応力の緩和といった二つの機構のバランスによるものと考えられ、変形温度や添加元素との関連についても多くの研究がなされている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。これらの研究によれば銅合金の中間温度脆性を抑制するには、粒界上でのボイド形成の主因となる粒界すべりを抑制する、あるいは粒内変形の均一性をはかる、または、粒界移動を促進して、粒界での応力集中を緩和させるなどが考えられる。これらは個々の結晶粒界ごとに粒界挙動が異なることを平均化してとらえているものである。

一方、粒界の性格と粒界破壊あるいはボイド形成の関係がFe-Sn合金⁽⁸⁾やニッケル⁽⁹⁾で調べられている。また、微量の希土類元素を銅に添加して粒界の結合力を増加させて延性改善を図った報告⁽¹⁰⁾もある。このように、個々の結晶粒界が持つ特性を利用した本現象の抑制も期待されるが、粒界性格と中間温度脆性の関連についてはなお不明な点が多い。

本研究では粒界への応力集中が主として粒内のすべり転位の粒界への集中によると考えられる場合を取り扱うこととし、この変形モードが主として働く材料としてCu-10Zn合金を採用し、粒界の性格とボイド形成の関係を明らかにすることを目的とした。

II. 実験方法

電解銅(99.9%)および純亜鉛(99.99%)を用いて高純度アルゴンガス雰囲気中でCu-10 mass%Zn合金を溶製した。得られたインゴットの表面を約1 mm面削後、1093 K

* 大阪大学工学部材料物性工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka)

** 大阪大学大学院生 (Graduate Student, Osaka University, Osaka)

Table 1 Chemical composition of the specimen (ppm).

Zn (mass%)	S	Fe	Pb	Bi	Sb	Cu
9.7	10	20	10	10	10	bal.

での熱間圧延および90%の冷間圧延を施し約1mmの板材を得た。試料の化学組成をTable 1に示す。次にゲージ長さ20mm, 幅4mmの引張試験片を切り出し, 石英管にアルゴンガス封入して973Kで3.6ks焼鈍した。平均結晶粒径は線分法を用いて算出し, 135 μ mであった。

引張試験はインストロン型引張試験機(東洋ボールドウィン社製)に赤外線イメージ炉(真空理工製)を取り付けたシステムで, アルゴンガス雰囲気中で行なった。試験温度は室温から973Kまでの種々の温度で, 初期ひずみ速度は 3.5×10^{-5} , 3.5×10^{-4} および $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であった。

様々なひずみで引張変形後, 試験片をとりはずしてその表面をエメリー紙で研磨し, 続いて30%ナイトール液で電解研磨を施し, 光学顕微鏡および走査電子顕微鏡観察に供した。結晶粒界の性格の表現には対応粒界の概念⁽¹⁾を採用し, 粒界における原子配列の規則性を表わす Σ 値をもってその指標とした。結晶粒界をはさむ両側の結晶粒からのECP (electron channeling pattern)を解析することにより Σ 値を決定した。なお, 前報⁽¹²⁾に記したように用いたECP装置は直径5 μ mの範囲からの結晶学的情報を得ることができる。また, 変形前にダイヤモンドペーストで試験片表面にスクラッチを入れておき, 変形後のそれらの変位から変形中の結晶粒界の挙動すなわち粒界すべりおよび粒界移動を観察した。

III. 実験結果

1. 高温変形挙動

Fig. 1に本合金の破断伸びと試験温度の関係を示す。変形温度の上昇に伴い延性は次第に減少していき, 673Kで極小値をとった後, ふたたび急激に増大した。いずれのひずみ速度の場合も延性極小となる温度域は変化したようにはみられなかった。試験温度673Kでの破断伸びの値は高ひずみ速度側からそれぞれ29, 15および8.5%となり, ひずみ速度の減少にともない延性極小値が低下した。このようなひずみ速度の影響については従来報告されてきたもの⁽⁷⁾と同じ傾向にあった。

次に, 延性極小となる673Kにおいて, 初期ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の場合の粒界上におけるボイド形成の様子を各変形段階で観察した結果をFig. 2に示した。(a)はひずみ量が7.8%の場合であるが, 矢印で示された双晶が粒界と交叉する部分に小さなボイドの形成が認められる。(b)においても類似のことがみられる。さらに変形が進むと(c)および(d)に見られるように, 双晶の関与がない粒界上にも多数のボイドが形成されるようになる。ボイ

Fig. 1 Temperature dependence of ductility in Cu-10 mass%Zn alloy.

ドを形成した粒界と応力軸とのなす角度は約30から40度が最も多かった。本引張条件下では破断伸びの値は約29%であったから, 26.7%変形は破断直前にあたる。この(d)では一つの粒界全体がクラックで覆われているところもみられた。また, ひずみ量が増大するに伴い, (d)では673Kで数十秒保持されることになり, わずかながら粒界移動による粒界の波打ちが見られたところもある。ボイドは三重点にも形成されたが, 粒界と双晶境界の交点でのボイド形成が多く観察された。

これらのボイド形成を認めた粒界数の1mm²にわたる観察視野内に含まれる全粒界数に対する割合を $N_{\text{void}}/N_{\text{tot}}$ と表わし, この値でボイド形成挙動を評価することを試みた。Fig. 3は初期ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の場合である。いずれの変形温度の場合もあるひずみ量で曲線は急激に立ち上がっており, この時にいっせいにボイドが形成されることを示している。さらに変形量が増加すると, 曲線の傾きが小さくなった。同一ひずみ量で比較すると変形温度が高いほどボイドを形成した粒界が多いことがわかる。このボイドの形成が認められない限界のひずみ量は変形温度が673, 773および873Kと上昇するにつれて, 5.8, 5.5および4.5%と減少した。初期ひずみ速度が低下する場合についてみるとFig. 4に示すように, 673Kでは5.8, 2.0および1.0%と減少した。Fig. 3の結果を真応力について整理したのがFig. 5であり, この場合もボイド形成のためのみかけの臨界応力値があり, この値は変形温度の上昇とともに120, 74および60MPaと減少していった。初期ひずみ速度が変化した場合も, Fig. 6に見られるよう

Fig. 2 Optical micrographs of Cu-10 mass%Zn alloy tensile strained at 673 K by; (a) 7.8, (b) 16.6, (c) 19.0 and (d) 26.7%. The initial strain rate is $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Fig. 3 Effect of test temperature on the relationship between the frequency of cavitated grain boundaries and the amount of strain in Cu-10 mass%Zn alloy.

Fig. 4 Effect of the initial strain rate on the relationship between the frequency of cavitated grain boundaries and the amount of strain in Cu-10 mass%Zn alloy.

Fig. 5 Effect of test temperature on the relationship between the frequency of cavitated grain boundaries and true stress in Cu-10 mass%Zn alloy.

Fig. 6 Effect of the initial strain rate on the relationship between the frequency of cavitated grain boundaries and the true stress in Cu-10 mass%Zn alloy.

に、ひずみ速度の減少はこれらの臨界応力値の低下をもたらした。

2. 結晶粒界性格とボイド形成

Fig. 7 に初期ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で試験温度 673 K で 18.8% の引張り変形を与えた試料の表面を示し

た。図中の数字は Σ 値を意味し、引張開始に先立って ECP 法で測定された。上記の引張変形中に丸で囲っている粒界でボイド形成が認められたことを示している。ボイド形成の有無は、変形後、電解研磨により試料表面より約 $6 \mu\text{m}$ 下の組織を観察した結果をもとに決定した。この結果、 Σ 値が大きい粒界でのボイド形成が認められる。特に、矢印で示されたランダム粒界ではクラックが存在している。本実験条件下では Σ 値が 11 までの粒界でボイドが認められなかった。また、表面のけがき線の変位よりこの変形条件では粒界すべりがほとんど起きていないことがわかる。また、ランダム粒界では粒界移動量が多いがボイドを形成したことが示されている。

673 K におけるこれらの結果をヒストグラムで示したのが Fig. 8 から Fig. 10 である。採取した試料による粒界性格分布に大きな差は見受けられない。銅-亜鉛合金は圧延再結晶集合組織を持つことが知られているが⁽¹³⁾、本実験条件下では強い集合組織は認められなかった。図中で斜線を施した部分はボイド形成が認められたことを示す。

Fig. 8 および Fig. 9 は初期ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ でそれぞれ 6.3 および 11% まで変形させたときのボイド形成と Σ 値の関係を示したものである。Fig. 8 のように変形の初期では $\Sigma 45$ 以上の粒界でボイド形成が観察されたが、さらに変形が進行すると Fig. 9 に見られるように、 $\Sigma 9$ 以上の粒界でボイドを形成をみた。これに対して、ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ になると、Fig. 10 のように 18.8% のひずみ量で、ボイド形成が $\Sigma 31$ 以上の粒界で認められた。すなわち、ひずみ速度が小さくなるとより規則性の高い粒界でもボイドを形成することがわかった。

IV. 考 察

1. 引張変形とボイド形成

これまで銅および銅合金の中間温度脆性について多くの研究がなされてきた⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。本現象を引き起こす要因と考えられる粒界上への応力集中は、粒界すべりによるものと粒内のすべり転位の粒界への堆積によるものとに大別されている。この粒界に集中した応力が粒界の結合力を上回るとボイドが形成される。いずれの応力集中機構が優勢に働くかはその材料の持つ積層欠陥エネルギーや変形中の結晶粒界の挙動によって決定されると考えられている。純銅は粒界すべりが起こりやすいことから三重点や粒界レジなどでのボイド形成が支配的になる⁽¹⁴⁾。一方、銅に亜鉛を添加すると粒界すべりを抑制するようになる。しかし、他方で、積層欠陥エネルギーが減少し⁽¹⁵⁾、その結果として変形の不均一性すなわち平面すべりが助長され、やはり粒界でのボイド形成を促進することになる⁽⁶⁾。Fig. 11 に示したように、変形温度の上昇とともに粒界すべり量が増加していくが、延性が最小になる温度で粒界すべり量は極大をとるのではない。したがって、本合金の中間温度脆性の原因

Fig. 7 Surface of the specimen tensile strained at 673 K by 18.8%. The initial strain rate is $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Displacement of fine scratched lines show grain boundary migration and sliding. The numbers and R denote Σ values for coincidence boundaries and random boundary, respectively. Σ values of the cavitated grain boundaries are enclosed with a circle.

であるボイド形成は粒界すべりの影響が少ない状態で生じているといえる。ただし、結晶粒の変形は、周囲の結晶粒の拘束のもとで生じるので⁽¹⁶⁾、方位の組み合わせによっては互いにひずみを分散できなくなり、Fig. 2のように三重点でボイドを形成することが考えられる。したがって、三重点でのボイド形成に対して粒界すべりは必要条件ではないと思われる。高温になってボイドを形成しながらも延性が増加していくのは、粒界移動が頻繁に起こることが原因であろう。このように、結晶粒界を同じ性格とみなしてボイド形成挙動を解析した場合、本合金では、粒内のすべり挙動と粒界移動が中間温度脆性の主因子と考えられた。

以前の研究より、高延性条件で破断した試料の結晶粒は引張り方向に伸長していたが、脆化温度域では比較的等軸

粒に近かった⁽⁶⁾⁽⁷⁾。このことより結晶粒自体の変形能を残して粒界の割れが先に起きたと考えられる。さらに Fig. 3で、ひずみ量が同じ場合で変形温度の高い方がボイドを形成している粒界が多くなるようであった。したがって、ボイド形成に対する外的因子のほかに粒界の破壊応力の低下も強く作用したことも考えなければならない。

2. 粒界性格とボイド形成

ボイド形成が粒界性格の影響を受けることはすでに Fe-Sn 合金⁽⁸⁾やニッケル⁽⁹⁾などで報告されている。本研究でも Fig. 8から Fig. 10に示したように、ランダム粒界および規則性の低い粒界でのボイド形成が多く観察された。さらに、変形温度とともに変形応力は低下していったことおよび Fig. 6に見られたように変形温度が上昇するとボイ

Fig. 8 The effect of grain boundary character (Σ value) on the void formation at grain boundaries in Cu-10 mass%Zn alloy. The hatched boxes represent the frequency of the grain boundary with voids.

Fig. 10 The effect of grain boundary character (Σ value) on the void formation at grain boundaries in Cu-10 mass%Zn alloy. The hatched boxes represent the frequency of the grain boundary with voids.

Fig. 9 The effect of grain boundary character (Σ value) on the void formation at grain boundaries in Cu-10 mass%Zn alloy. The hatched boxes represent the frequency of the grain boundary with voids.

Fig. 11 Temperature dependence of grain boundary sliding in Cu-10 mass%Zn alloy. The initial strain rate is $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

ドを形成し始める臨界応力値も低下したことから、粒界の破壊応力が温度とともに低下したことが考えられる。この粒界の破壊応力はボイド形成の前後における界面エネルギーの変化でその大きさを評価できる⁽¹⁷⁾。すなわち、粒界エ

エネルギーと新たに生成される表面エネルギーの差が大きいほどボイド形成に要する応力が大きくなり、粒界破壊を起こしにくいと考えられる。銅および銅合金では整合双晶界面はランダム粒界に比べて約1/70の界面エネルギーをもつことが調べられており⁽¹⁸⁾、また他の対応粒界もランダム粒界よりも低い界面エネルギーを有する⁽¹⁹⁾。したがって、規則性の高い粒界はランダム粒界に比べてボイドを形成するためにはより大きな応力が必要になる。一方、表面エネルギーおよび粒界エネルギーは温度の関数でもあり⁽²⁰⁾、一般に高温になるほど減少する。それぞれの温度依存性は材料によって異なり、各エネルギーの差が小さくなれば、ボイド形成は粒界性格の影響を受け難くなり、規則性の高い粒界でもボイドを形成することになるであろう。ところで、粒界に集中した応力を緩和する効果がある粒界移動についても粒界性格依存性があることが知られており、静的再結晶においては対応粒界がランダム粒界に比べて移動速度が大きい⁽²¹⁾、高温変形時ではランダム粒界の移動速度が大きいことが確かめられている⁽⁸⁾⁽²²⁾。本実験条件の場合は後者の関係が当てはまり、ランダム粒界の方が応力緩和能が高いと考えられる。しかしながら、Fig. 7に見られたように、ランダム粒界は移動した後にクラックを形成している。このことから、粒界破壊は粒界性格に依存した粒界破壊応力と応力緩和のための粒界易動度の二つの因子の競合結果として現われると考えられ、本合金の場合は、対応粒界は易動度が低いと粒界破壊応力が高いためにボイド形成が変形の後期に観察され、これに対してランダム粒界は易動度が高いと破壊応力が低いために比較的低いひずみでボイドを形成するものと解釈される。

粒界移動にも粒界性格が影響をおよぼしているが、両者の関係も温度依存性があり、 $0.7T_m$ (T_m は融点)以上の温度では粒界性格による移動速度の差がなくなるといわれている⁽²³⁾。本実験の変形温度はそれぞれ固相線温度の0.52, 0.59および0.67倍にあたる。また、本実験結果では変形の初期において $\Sigma 31$ 以下の粒界ではボイドを形成し難い傾向にあったが、この結果はShvindlermanら⁽²³⁾の報告と良い対応を示している。したがって、高温になるほど粒界による応力緩和能の差が少なくなり、先の粒界破壊応力の温度依存性を考えるとより多くの粒界でボイドを形成することになる。このような状態になれば粒界性格よりもむしろ各結晶粒の応力軸に対する方位や三重点での応力状態、さらに前述の粒内変形挙動が粒界破壊に粒界性格よりも大きな影響をおよぼすようになると考えられる。したがって、粒界破壊に粒界性格が影響するのは、このように適合した変形条件が存在する場合であり、さらにこれらの温度依存性の差が材料の特性として現われると考えられる。

一方、中間温度脆性がひずみ速度の影響を受けることはすでに報告されている⁽²⁴⁾。銅および銅合金はひずみ速度の低下とともに破断伸びが減少するが、延性極小を示す温度はほぼ一定であるとされている。本研究でも Fig. 1に

示したように、同様の結果が得られた。ボイド形成機構の一つに空孔の粒界への拡散および凝集過程が考えられているが、この機構では本合金のようにひずみ速度に対して延性極小温度が不変であることを説明できない。大森ら⁽²⁴⁾は粒内と粒界の変形能がそれぞれ異なるひずみ速度依存性を持ち、あるひずみ速度以下になると粒界の変形能が相対的に低くなるので粒界割れが顕著になると考えた。また、ひずみ速度の減少につれて粒界すべり量が増加したことから⁽⁶⁾⁽⁷⁾、高温でボイド形成の臨界応力が低下したことと同じように、粒界すべりによる応力集中の寄与が大きくなっていることも考えられる。

他方、ひずみ速度が低下すると延性が低下したことに対応して、Fig. 4に見られるように同一ひずみ量で比較すると、ひずみ速度の低下はより多くの粒界でボイドを形成するに至った。また、Fig. 9とFig. 10に見られたように、比較的規則性の高い $\Sigma 9$ の結晶粒界でもボイド形成が観察された。変形応力は減少しているのだから、粒界に作用する応力も小さいはずであるが、粒界性格の違いによるボイド形成挙動の差が少なくなっている。このことは、粒界の性格とボイド形成の関係がひずみ速度に影響されることを示唆する。また、前出のShvindlermanらの結果によると、温度が高くなると粒界の特殊性がなくなる傾向にあることを考えると、ひずみ速度の低下は変形温度が上昇した場合と類似の効果を現わしたとも考えられる。ただし、粒界性格と粒界破壊応力の関係がすべて同じひずみ速度依存性を有するかに関しては本研究では明らかにされなかった。

V. 結 言

Cu-10%Zn 合金について室温から973 Kまでの種々の温度で引張試験を行ない、結晶粒界でのボイド形成を粒界性格との関連において調べた結果以下のことが明らかになった。

(1) 本合金は673 K付近に延性の極小値を持ち、ひずみ速度が小さくなると破断伸びは小さくなったが延性極小を示す温度域は変わらなかった。

(2) ひずみ量または応力値とボイド形成の関係はある臨界の値が存在し、この値は変形温度の上昇あるいはひずみ速度の減少にともなって低下した。

(3) 初期ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の場合、 $\Sigma 31$ 以上の粒界でのボイド形成が顕著であった。しかし、ひずみ速度が $3.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ になると $\Sigma 9$ 以上の粒界でボイドを形成するようになり、ひずみ速度の低下により規則性のよい粒界でもボイドを形成するようになった。

最後に、本研究は文部省科学研究補助費(No. 62420047)の援助を受けて遂行されたことを付記し、深く感謝します。

文 献

- (1) 和泉 修: 日本金属学会会報, **18**(1979), 15.
- (2) 大森正信, 吉永芳豊, 間庭秀世: 日本金属学会誌, **32**(1968), 686.
- (3) 山県 裕, 和泉 修: 伸銅技術研究会誌, **17**(1978), 165.
- (4) 大森正信, 伊藤 藻, 吉田総仁: 日本金属学会誌, **47**(1983), 775.
- (5) 大塚正久, 堀内 良: 日本金属学会誌, **48**(1984), 688.
- (6) T. Shibayanagi, S. Saji and S. Hori: *Proc. 4th JIM Int. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena*, The Japan Inst. Metals, Supplement to Trans. JIM, Vol. 27 (1986), p. 943.
- (7) 柴柳敏哉, 佐治重興, 堀 茂徳: 伸銅技術研究会誌, **27**(1988), 99.
- (8) T. Watanabe: *Met. Trans.*, **14A**(1983), 531.
- (9) L. C. Lim and R. Raj: *Acta Metall.*, **32**(1984), 1183.
- (10) 管野幹宏, 下平憲昭: 日本金属学会誌, **51**(1987), 530.
- (11) 石田洋一: 日本金属学会会報, **22**(1983), 80.
- (12) 柴柳敏哉, 南 一郎, 堀 茂徳: 日本金属学会誌, **53**(1989), 873.
- (13) A. Merlini and P. A. Beck: *J. Metals*, **7**(1955), 385.
- (14) S. Saji, T. Shibayanagi and S. Hori: *Proc. 4th JIM Int. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena*, The Japan Inst. Metals, Supplement to Trans. JIM, Vol. 27 (1986), p. 473.
- (15) P. R. Thornton: *Phil. Mag.*, **7A**(1962), 1349.
- (16) S. Miyazaki, K. Shibata and H. Fujita: *Acta Metall.*, **27**(1979), 1016.
- (17) L. E. Murr: *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, Addison-Wesley publishing Co., (1975), 308.
- (18) *ibid.*, p. 124, 131, 138.
- (19) G. Hasson, J. Y. Boos, I. Herbeuval, M. Biscondi and C. Goux: *Surface Sci.*, **31**(1972), 115.
- (20) L. E. Murr, G. I. Wong and R. J. Horylev: *Acta Metall.*, **21**(1973), 595.
- (21) K. T. Aust and J. W. Rutter: *Trans. Met. Soc. AIME*, **224**(1962), 111.
- (22) V. Raman, T. Watanabe and T. G. Langdon: *Acta Metall.*, **37**(1989), 705.
- (23) L. S. Shvindlerman and B. B. Straumal: *Acta Metall.*, **32**(1985), 1735.
- (24) 大森正信, 吉永芳豊, 間庭秀世: 日本金属学会誌, **34**(1970), 791.