Bi 偏析による Cu[001]対称傾角粒界の 脆化と温度依存性[†]

三浦博巳* 中田博士**†† 酒井 拓*
加藤雅治** 森 勉**

*電気通信大学機械制御工学科

**東京工業大学大学院総合理工学研究科材料科学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 5 (1994), pp. 477-482

Temperature Dependence of Embrittlement of Cu[001] Symmetrical Tilt Boundaries Induced by Bi Segregation

Hiromi Miura*, Hiroshi Nakata**, Taku Sakai*,
Masaharu Kato** and Tsutomu Mori**

*Department of Mechanical and Control Engineering, The University of Electro-Communications, Chofu, Tokyo

**Department of Materials Science and Engineering, The Graduate School at Nagatsuta,
Tokyo Institute of Technology, Midori-ku, Yokohama

Cu bicrystals with various [001] symmetric tilt boundaries doped with Bi were tensile tested at several temperatures. The fracture behavior depended strongly on the misorientation angle, Bi doping time, aging conditions and testing temperature. Grain boundaries were more embrittled with increase in the Bi doping time and by the aging treatment depending on misorientation. As the testing temperature increases, the difference in the degree of embrittlement among different grain boundaries became more significant. These observations could be understood reasonably by considering the grain-boundary energy. The grain boundaries are more brittle and fracture more easily at lower tensile stresses with increasing grain-boundary energy.

(Received December 24, 1993)

Keywords: copper, [001] tilt boundary, bismuth, segregation, boundary fracture, embrittlement

I. 緒 言

微量の Bi 偏析によって Cu 結晶粒界が脆化することは良く知られている⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。最近では、Cu-Bi 合金の粒界破断面やそこでの Bi 偏析量が調べられ⁽²⁾⁻⁽⁴⁾、たとえばオージェ電子分光計(AES)によって測定した結果によると、Bi 濃度は結晶粒界によってかなり異なっていることがわかっている⁽²⁾。Fraczkiewics と Biscondi⁽⁵⁾は、Cu 双結晶を用いた実験によって、[110]対称傾角粒界に偏析した Bi 濃度は、粒界方位差に依存することを示した。また、三浦ら⁽⁶⁾は、[110]対称傾角粒界を持つ双結晶を用いた実験から、Cu 粒界での Bi 偏析量が粒界ごとに異なること、結晶粒界の脆化と Bi 偏析量との間には密接な関係があり、Bi 偏析量の多い粒界ほど脆化しやすいことを報告している。Russel と Winter⁽⁷⁾は同様に、Cu 双結晶を用いて Bi 偏析による粒界破壊の研究を行い、Bi を添加した Cu 粒界の破断応力は、粒界構造に強く依存すると結論している。また、Donald と Brown⁽⁸⁾は、結晶粒界に Bi が多量に

偏析すると、粒界はファセットを形成し、そのような粒界のみが脆性破壊すると言っている。三浦ら⁽⁶⁾の実験でも脆化の著しい粒界でファセットが形成されているものが観察された。

Bi の偏析量が高く、脆化した結晶粒界の破断面には、階段状のステップの存在が走査型電子顕微鏡(SEM)観察によって数多く報告されている⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。このステップ面は低指数面で構成されていることも報告されている⁽¹²⁾。このほか、Cu-Bi 双結晶の疲労破壊試験から、亀裂の伝播は粒界に沿ってではなく、粒界近傍をジグザグに進むという報告もあり⁽⁵⁾、Bi 偏析による粒界破壊は新しいタイプの粒界破壊だという意見もある⁽¹³⁾。

最近、このような粒界の種類に依存する諸現象と粒界エネルギーとを関連づけた研究がなされてきている。例えば、粒界エネルギーの高い粒界ほど、腐食⁽¹⁴⁾、第2相粒子の析出⁽¹⁵⁾、中間温度脆化⁽¹⁶⁾が起こりやすいと報告されている。粒界エネルギーで粒界を種別する方法は、これまでよく行われてきた対応格子理論⁽¹⁷⁾の Δ 値を用いた表現法より粒界性格を上手に表現していると考えられる⁽¹⁸⁾。

そこで本研究では、[001]対称傾角粒界を持つ Cu 双結晶に Bi を添加し、その粒界脆化挙動に対する、(1) Bi 添加時間の影

[†] 1993年10月日本金属学会秋期大会において発表

^{††} 東京工業大学大学院生、現在：NKK(株)京浜研究所

響, (2)時効処理の効果, (3)引張試験温度の影響, を系統的に調査し, さらに, 粒界脆化挙動と粒界エネルギーとの相関関係について検討することを目的とする。

II. 実験方法

純度 99.99 mass% Cu を母材として, 種結晶を用いた Bridgman 法により種々の方位差角 θ をもつ [001] 対称傾角粒界を含む Cu 双結晶を作製した。そして, X 線背面反射ラウエ法により, 実際の粒界方位差が予定していたものの $\pm 2^\circ$ 未満しか異なることを確認した。その双結晶を Fig. 1 に示した引張試験片形状に切り出した。粒界は試料中央に引張軸方向に対して垂直に入っている。表面加工層を取り除くため磷酸水溶液で酸研磨を行った。得られた双結晶試料を, Cu : Al₂O₃ : Bi (純度 99.999%) = 90 : 90 : 1 (質量比) の混合粉末にバックし, アルゴン雰囲気中で, 1173 K で 6~36 h の Bi 添加を行った。そして, その粉末中から取り出した試料を石英管に真空封入し, 1173 K で 48 h の均質化処理を施し, そのまま 773 K で 24 h の時効を行った。その後, 機械研磨と電解研磨により表面偏析層の除去と表面仕上を行った。この試料をインストロン型試験機を用いて, クロスヘッド速度 1 mm/min (初期ひずみ速度 8.3×10^{-4} /s) で引張試験を行った。試験温度は, 77~553 K である。特に, 77 K, 室温, 503 K, 553 K では, 粒界方位差を広範囲に変えた種々の [001] 対称傾角粒界を含む双結晶試料の引張試験を行った。引張試験は破断まで行い, 粒界破断した試料の破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。また, エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を用いて, 粒界析出物の元素分析を行った。以下では方位差 θ の粒界を θ

Fig. 1 Geometry of the bicrystal specimens.

粒界, また, そのような粒界を含む双結晶試料を θ 試料と呼ぶことにする。

III. 結果と検討

1. Bi 添加時間と破壊挙動

本研究で採用した Bi 添加方法による Bi 添加時間 t に対する破断応力 σ_f , 破断ひずみ ϵ_f の関係を室温での引張試験により 16.3° ($\Sigma 25$) と 36.9° ($\Sigma 5$) 試料について調べた結果を Fig. 2(a), (b) に示す。ここで, 破断応力 σ_f , 破断ひずみ ϵ_f は引張試験を行ったときの, 最大公称応力と試料の最終公称破断ひずみである。この 2 つの粒界を選んだ理由は, 18 h の Bi 添加を行った結果, 脆化が顕著であった粒界と脆化しにくかった粒界の典型であったからである。白印は粒内破壊, 黒印は粒界破壊を示す。Bi 添加を行わない純 Cu 双結晶試料 (図面上で 0 h の点) の場合, とともに粒界での脆性破壊は起こらず, 粒内延性破壊を起こした。Fig. 2(a), (b) より, 結晶粒界は Bi 添加時間の増加とともに脆化し, 破断応力, 破断ひずみが低下することがわかる。しかし, その低下の仕方は, 2 種類の試料で異なっている。

低温での時効処理により, 粒界脆化が進行することが知られ

Fig. 2 Variation of (a) fracture stress σ_f and (b) fracture strain ϵ_f with Bi doping time t at 1173 K, tested at room temperature. Open and solid symbols represent the transgranular and intergranular fractures, respectively.

ている⁽⁶⁾⁽¹⁹⁾。そこで、前出の2種類のBi添加双結晶試料を、1173 K-48 hの均質化処理後、773 K-24 hで時効処理を行った。時効温度を773 Kとしたのは、時効による脆化のピークは773 K付近にあるとの報告による⁽¹⁹⁾。これらを室温で引張試験したときの、Bi添加時間 t に対する破断応力 σ_f 、破断ひずみ ε_f の関係を示したものがFig. 3(a), (b)である。その結果、時効処理を加えることによって粒界は著しく脆化し、Bi添加時間が少なくても、粒界破壊しやすくなることがわかった。また、粒界による差はあるものの、破断応力、破断ひずみともに低下し、添加時間18 h以上では、ともにほぼ一定値を示すようになった。一方、Bi添加時間が36 hでは、破断応力は時効の有無によらなくなり、長時間のBi添加だけでも、粒界脆化が急激に進行することがわかる。

一般に、Bi添加時間が増加すれば、拡散によって粒界および粒界近傍のBi濃度も増加すると考えられる⁽²⁰⁾。粒界に含まれるBi濃度が高いほど結晶粒界は脆化すると考えると、773 Kでの時効処理をする場合、Biを18 h以上添加すれば、粒界のBi濃度はほぼ飽和濃度に達すると考えられる。16.3°試料で

Fig. 3 Effect of Bi doping time t and aging on (a) fracture stress σ_f and (b) fracture strain ε_f , tested at room temperature. Open and solid symbols represent the transgranular and intergranular fractures, respectively.

は、破断応力にBi添加時間依存性はあまり見られなく、36 hのBi添加でも依然高レベルの破断応力値を示しているが、この粒界にもBiは十分飽和していると考ええる。そこで、以下では、Bi添加条件を1173 K-18 hと定め、同じ温度で48 hの均質化処理後、773 K-24 hの時効を行った試料に対する結果を述べる。

室温での引張試験結果をFig. 4(a), (b)に示す。黒丸は粒界破壊、白丸は粒内破壊を示す。この図からわかるように、 $16.3^\circ \leq \theta \leq 61.9^\circ$ の粒界では、 16.3° ($\Sigma 25$), 22.6° ($\Sigma 13$), 28.1° ($\Sigma 17$), 36.9° ($\Sigma 5$), 43.6° ($\Sigma 29$), 46.4° ($\Sigma 29$), 53.1° ($\Sigma 5$)および 61.9° ($\Sigma 17$)のような比較的低 Σ 値の粒界でも結晶粒界に沿って破壊した。特に、方位差が $22.6^\circ \leq \theta \leq 53.1^\circ$ の範囲では粒界の破断応力、破断ひずみとも低く、Bi偏析によって著しい粒界脆化が起こったことがわかる。また、 $\theta = 16.3^\circ$ と 61.9° の試料ではかなりの塑性変形を示した後、粒界で破壊した。この場合、亀裂は粒界端より発生し、粒界を切り裂くような形で伝播し、最終的に粒界破壊となった。一方、その他の $\theta \leq 12.7^\circ$, $\theta \geq 67.4^\circ$ の試料では、すべて結晶粒内で延性的に破壊した。これらは、Biが添加されていない試料を引張試験したときの典型的な延性破壊と同様な破壊形態を示した。

Fig. 4 Dependence of (a) fracture stress σ_f and (b) fracture strain ε_f on misorientation θ , tested at room temperature. Open and solid symbols represent the transgranular and intergranular fractures, respectively.

2. SEM 観察結果

Fig. 5(a), (b), (c)に粒界破断面のSEM写真の例を示す。(a), (b)は 16.3° , 36.9° 試料に均質化処理のみを施した場合の, (c)は 16.3° 試料にさらに時効処理を加えて, 室温で引張試験を行った場合の粒界破断面である。まず, Fig. 5(a)と(b)を比べると, 16.3° 粒界では, その破断面に結晶の塑性変形の影響と見られるすべり線またはステップが観察される。それに対し, 36.9° 粒界の破断面は非常に平坦で, 著しい脆化が起こったことを示している。この違いは, 16.3° , 36.9° 粒界の破断応力と破断ひずみの相違と対応している。またどの写真にも析出粒子らしきものが見られるが, EDS分析によりこれらはBi粒子と判断された。Cu中へのBiの固溶限は非常に小さく⁽²¹⁾, Bi添加温度の1173 Kでも高々0.02 mass%程度, 室温ではほぼ0である。したがって, これら析出Bi粒子は, 固溶限を越えたBi添加後の冷却過程で, 粒界上に析出したものと考えることができる。析出Bi粒子の平均の大きさは 16.3° 粒界で約0.2

Fig. 5 Scanning electron micrographs of the intergranularly fractured surfaces. (a) $\theta=16.3^\circ$ and (b) $\theta=36.9^\circ$ as homogenized at 1173 K for 48 h. (c) $\theta=16.3^\circ$ aged at 773 K for 24 h after the homogenization.

μm , 36.9° 粒界で約1 μm であり, 36.9° 粒界の方が大きい。これは, Bi 偏析量の違いによるものと考えられる。

Fig. 5(a)と(c)を比較すると, 時効処理を施した場合の破断面の方がより平坦な破面となっており, 時効処理によって脆化が促進されたことがわかる。これは Fig. 3 の引張試験の結果と対応する。また, 時効処理によって析出Bi粒子数が増加していることがわかる。これは, 均質化温度(1173 K)と時効温度(773 K)におけるBiのCu中の固溶度の相違によるものと考ええる。

時効による粒子脆化の原因としては, 粒界のBi偏析量の増加と, 液体のBiが凝固するときの体積膨張の2つが考えられる。まず, 粒界のBi偏析量の増加についてであるが, Fraczkiwics と Biscondi⁽⁵⁾は, 粒界のBi偏析量は温度によって変化し, 低温ほど偏析効果が大いとしている。実際, この温度低下による溶質原子の粒界偏析量の増加は, いくつかの合金について報告されている⁽⁵⁾⁽²²⁾。しかし, (1) Menyhard ら⁽²⁾の報告のように, 673 K から 973 K で時効した銅粒界のBi濃度は, ほとんど変わらない, (2)析出Bi粒子の成長によって, 粒界偏析量の増加が起こりにくい⁽⁵⁾, 等のことを考慮すると, 時効処理による粒界脆化がBiの粒界偏析量の増加によると結論するのは難しい。一方, Biは融点が544 Kで, 凝固時に体積が3.5%程度膨張する。時効中には液体であったBiが試料冷却によって凝固し, 体積膨張を起こして粒子近傍に残留応力場を形成する可能性がある。あるいは, 粒子近傍に微小き裂がすでに形成され, これが低ひずみでの粒界破壊を促進させている可能性も考えられる。この場合, 前述のとおり, 粒界脆化が著しい粒界ほど析出Bi粒子の量や体積が大きい傾向があることから, その効果はより大きくなることが予想される。実際, SEM観察によっても, 破断ひずみ約4%で粒界破断した 36.9° 粒界の粒子近傍に微小き裂痕とも思われる塑性変形の見られない環状の領域が存在するのが観察された(Fig. 6)。

3. 破壊挙動に及ぼす試験温度の影響

Bi添加後の銅粒界の脆化挙動が引張試験温度によって変化することが報告されている。三浦ら⁽⁶⁾は, 試験温度上昇によって粒界破壊が起こりやすくなり, 破断応力, 破断ひずみが低下

Fig. 6 Scanning electron micrograph of the intergranularly fractured surface of 36.9° specimen aged at 773 K for 24 h. Non-deformed regions indicative of pre-existing microcracks are observed at around the Bi particles.

するとしている。粒界ごとの脆化の違いを明確にするためには、粒内変形の影響をできるかぎり少なくすることが必要である。粒内変形は、変形によって試料の回転や粒内転位の導入を引き起こし、粒界破断に対して影響を及ぼす。実際、Wang⁽¹³⁾は、[110]対称傾角粒界の粒界破壊靱性値が、母結晶のシュミット因子の違いによって変化することを示している。粒界ごとの脆化挙動の違いをより明確にするためには、破断ひずみ、あるいは、母結晶の塑性変形のできる限り小さい試料での実験が理想的である。

Fig. 7(a), (b)はそれぞれ、引張試験温度 T と破断応力 σ_f 、破断ひずみ ε_f の関係を示したものである。ここでも代表として、 16.3° 、 36.9° 試料の結果を示してある。 36.9° 試料は脆化が著しく、試験温度に関係なくほぼ一定の低破断応力、低破断ひずみを示した。これに対し 16.3° 試料では、試験温度上昇とともに破断応力、破断ひずみが単調に減少するが、Bi の融点 544 K 付近ではその減少が急激なものとなった。しかし、その減少の仕方は不連続なものではなく、粒界に偏析している Bi 偏析層の予融解などが起こったためによるものかの判定はできなかった。粒界の予融解についての報告は数多くあるが⁽²³⁾、予融解による粒界の破断応力レベルの変化についての報告は、筆者らが知るところまだない。

Fig. 8(a), (b), (c)は、試験温度 77 K 、 503 K 、 553 K で [001]対称傾角粒界の全般にわたって引張試験したときの、粒

Fig. 7 Effect of testing temperature T on (a) fracture stress σ_f and (b) fracture strain ε_f . All specimens fractured intergranularly.

界方位差に対する破断応力を示したものである。

まず、試験温度 77 K での結果 (Fig. 8(a)) を室温での結果 (Fig. 4(a)) と比較すると、 77 K の方が破断応力が高くなる粒界もあるが、粒界での破壊様式には変化がなかった。ただし、 67.4° ($\Sigma 13$) 試料は、室温で粒内延性破壊したものが、 77 K では粒界で脆性破壊した。

次に、試験温度が 503 K の結果 (Fig. 8(b)) であるが、室温での結果と比べてみると、曲線形状はよく似ているが、全体に破断応力が減少していることがわかる。また、粒界破断する粒界も増加した。三浦ら⁽⁶⁾は、Bi を添加した Cu[110]対称傾角粒界を持つ双結晶を用いた実験から、試験温度が室温より高くても低くても粒界破壊が起きやすくなることを見いだしているが、本研究の結果はこの報告と一致する。

さらに試験温度を Bi の融点より高い 553 K としたときの結果 (Fig. 8(c)) を室温および 503 K での結果と比べてみる。Bi 融点付近を境として、さらに急激に粒界脆化が進行し、より多くの粒界で粒界脆性破壊が起こるようになり、同時に、その脆

Fig. 8 Testing temperature dependence of fracture stress σ_f on misorientation θ , (a) $T = 77\text{ K}$, (b) $T = 503\text{ K}$ and (c) $T = 553\text{ K}$. Open and solid symbols represent the transgranular and intergranular fractures, respectively.

Fig. 9 Energy of Cu[001] symmetrical tilt grain boundaries vs. misorientation θ ⁽²⁴⁾.

化挙動が変化していることがわかる。22.6° $\leq\theta\leq$ 53.1°の粒界では、試験温度 77 K, 室温, 503 K ではほぼ一定の破断応力を示していたが, 553 K での試験では粒界ごとの脆化の度合いに明瞭な差異が現れている。特にいくつかの粒界(28.1°(Σ 17), 53.1°(Σ 5), 67.4°(Σ 13))では破断応力のピークが現れ, また, 温度上昇による急激な破断応力の増加が見られた。本研究では, この理由は明らかにできなかったが, 前述の Bi 析出物の影響を考え合わせた考慮が必要であろう。なお, ここでは示さないが, 各試験温度における破断ひずみ-粒界方位差曲線は, これら破断応力-粒界方位差曲線とはほぼ同様の曲線形状となり, 破断応力の大きい粒界ほど破断ひずみも大きくなった。

Fig. 9 は Hasson と Goux⁽²⁴⁾ のシミュレーションによる [001] 対称傾角粒界の粒界エネルギーの計算結果である。これによると 22.6°(Σ 13), 36.9°(Σ 5), 53.1°(Σ 5), 67.4°(Σ 13) 粒界にエネルギーカuspが存在する。これを 553 K での試験結果 (Fig. 8(c)) と比較してみると, 完全な対応関係にはならないが, 粒界エネルギーの高い 20° $\leq\theta\leq$ 70° 付近では, 破断応力 (および破断ひずみ) が低く, 粒界脆性破壊が起こりやすくなっていることがわかる。粒界エネルギーの小さい粒界は破断応力が高く, 粒界破壊も起きにくい。また, エネルギーカuspのあると思われる 53.1°(Σ 5), 67.4°(Σ 13) 粒界では, 破断応力のピークが見られ, 粒界脆性破壊がやや起こりにくいことを示している。このことから, Bi 偏析による粒界脆化の仕方は, 粒界エネルギーと密接な相関関係があり, 粒界エネルギーの大きい粒界ほど Bi 偏析による粒界脆化が著しいと言える。この意味から, 試験温度 553 K での結果 (Fig. 8(c)) は, Bi 偏析による粒界脆化と粒界エネルギーとの関係をよく表しているといえる。

IV. 結 論

[001] 対称傾角粒界を持つ Cu 双結晶に Bi を添加し, その変形破壊挙動を調べた。得られた結果は, 次のようにまとめられる。

(1) Bi 添加時間の増加とともに粒界破壊が起こりやすくなり, 破断応力, 破断ひずみは低下する。しかし, その脆化挙動は粒界によって異なる。

(2) Bi 添加後の時効処理によって粒界は著しく脆化し, 破断応力, 破断ひずみが小さくなり, 粒界破壊がより起こりやすくなる。

(3) 一部の粒界を除いて, 試験温度の上昇とともに破断応力, 破断ひずみが単調に減少し, より粒界脆化が顕著になる。特に高温 (553 K) では, 母結晶の塑性変形の影響は極めて小さく, 粒界ごとの Bi 偏析による脆化挙動の違いが明瞭に現れる。

(4) 低温 (77 K) では, 室温より破断応力, 破断ひずみともに増加するが, 粒界破壊が起こりやすくなる。

(5) 粒界の破断応力は粒界エネルギーと密接な相関関係がある。すなわち, 粒界エネルギーの高い粒界ほど破断応力が低く, Bi 添加による粒界脆化が顕著となる。

文 献

- (1) E. Voce and A. P. C. Hallows: J. Inst. Metals, **73** (1947), 323.
- (2) M. Menyhard, B. Blum and C. J. McMahon, Jr.: Acta Metall., **37** (1989), 549.
- (3) J. R. Michael and D. B. Williams: Metall. Trans., **15A** (1984), 99.
- (4) A. Joshi and D. F. Stein: J. Inst. Metals, **99** (1971), 178.
- (5) A. Fraczek and M. Biscondi: J. Phys. Colloque, **C4** (1985), 497.
- (6) 三浦博巳, 吉田 隆, 酒井 拓, 加藤雅治, 森 勉: 日本金属学会誌, **57** (1993), 479.
- (7) J. D. Russel and A. T. Winter: Scri. Metall., **19** (1988), 575.
- (8) A. M. Donald and L. M. Brown: Acta Metall., **27** (1979), 59.
- (9) B. D. Powell and H. Mykura: Acta Metall., **21** (1973), 1151.
- (10) Zong-quan Li, Quang-hai Li, Yung qin, Hui Shen and Xi-jun Wu: Scri. Metall. Mater., **25** (1991), 367.
- (11) G. Themelis, S. Chikwembani and J. Weertman: Mater. Characterization, **24** (1990), 27.
- (12) S. Chikwembani and J. Weertman: Metall. Trans., **A20** (1989), 1221.
- (13) J. S. Wang: J. Mater. Res., **3** (1988), 16.
- (14) M. Yamashita, S. Hashimoto, T. Mimaki and S. Miura: Mater. Trans., JIM, **32** (1991), 885.
- (15) R. Monzen, K. Kitagawa, H. Miura, M. Kato and T. Mori: Coll. Physique, **51** (1990), C1-269.
- (16) H. Miura, T. Sakai, N. Tada, M. Kato and T. Mori: Acta Metall. Mater., **41** (1993), 1207.
- (17) たとえば石田洋一: 日本金属学会会報, **22** (1983), 80.
- (18) 三浦博巳, 童 恵 君, 加藤雅治, 森 勉: 日本金属学会誌, **54** (1990), 1165.
- (19) C. Morinalli and J. C. Joud: Physical Chemistry of the Solid State: Applications to Metals and their Compounds, Elsevier Science Publishers, (1984), 151.
- (20) E. D. Hondros and D. McLean: Phil. Mag., **29** (1974), 771.
- (21) M. V. Vasi'lev: Russ. J. Inst. Metals, **69** (1981), 230.
- (22) P. Lejcek and S. Hofmann: Acta Metall. Mater., **39** (1991), 2469.
- (23) たとえば E. I. Rabkin, V. N. Semenov, L. S. Shivindlerman and B. B. Straumal: Acta Metall. Mater., **39** (1991), 627.
- (24) G. C. Hasson and C. Goux: Scri. Metall., **5** (1971), 889.