研 究

Cu-Mg-TiC ナノ結晶合金の半固体塑性変形および拡散接合

沈 宝龍^{☆1}, 山崎 徹^{☆2}, 荻野 喜清^{☆2}^{☆1} 姫路工業大学大学院, ([現] 東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.)^{☆2} 姫路工業大学工学部材料工学科, 〒671-2201 姫路市書写 2167.

Semi-solid Plasticity and Diffusion Bounding of Nanocrystalline Cu-Mg-TiC Alloys

Baolong Shen^{☆1}, Tohru Yamasaki^{☆2} and Yoshikiyo Ogino^{☆2}^{☆1} Graduate School, Himeji Institute of Technology, 2167 Shosha, Himeji 671-2201,
(Present Address: Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577.)^{☆2} Dept. Materials Science and Engineering, Fac. Eng., Himeji Institute of Technology, 2167 Shosha, Himeji 671-2201.

Received July 30, 1999

SYNOPSIS

Nanocrystalline materials structurally stabilized by hard second phases to those materials are usually difficult to make plastic deformation. The application of liquid-enhanced plasticity to those materials is particularly interesting since grain rearrangement by grain boundary diffusion during deformation, which involves sliding and rotation of grains, will be greatly enhanced in nanometer materials as compared with conventional fine-grained materials. In present study, the semi-solid plasticity and diffusion bounding of nanocrystalline Cu-Mg-TiC alloys were investigated. Nanocrystalline Cu-(5 at.%) Mg-(12 vol.%) TiC, Cu-(10 at.%) Mg-(12 vol.%) TiC and Cu-(14 at.%) Mg-(12 vol.%) TiC alloys with grain sizes of about 11 nm, 17 nm and 14 nm were prepared by mechanical alloying, HIP and hot rolling process. The test specimens were prepared from those bulk alloys. Tensile test and diffusion bounding were operated when partial melting occurred. The elongation drastically increased as the melting occurred, and maximum elongations of about 200 % were measured at the temperatures where the atomic fractions of the liquid phase were about 0.5. The diffusion bounding at partial melting temperatures also succeeded. After the deformation and bounding, nanocrystalline structures with average grain sizes of about 30 nm were retained.

KEY WORDS

mechanical alloying, nanocrystalline alloys, semi-solid plasticity, diffusion bounding

1 緒 言

硬質第二相粒子の分散により組織的に安定化したナノ結晶合金は、高硬度、高耐摩耗性などの有用な特性を持つが、一般に延性に欠け、塑性加工が困難である¹⁾。このような難加工材の塑性加工法として、半溶融状態における塑性加工が考えられる。すなわち、ナノ結晶合金においては、液相の存在下で変形中の結晶粒の粒界すべりと回転が著しく容易になり、大きな変形能を示すことが期待される。また、ナノ結晶材料は粒界や粒界三重点などの割合が高いため、粗粒材より拡散が容易に生じる²⁾。従って、粒界に液相存在下の状態で拡散接合が容易に達成される可能性を示唆している。

本研究では、これらの可能性を確かめることを目的として、メカニカルアロイング、HIP および熱間圧延により作製した Cu-Mg-TiC ナノ結晶合金の半溶融状態における引張り変形挙動および液相存在下の拡散接合について調べた。Mgの添加は

Fig.1 の Cu-Mg 系状態図に示した Cu-Mg 共晶温度 (995K) 以下の低温焼結およびその共晶温度付近に液相の存在下での塑性変形能の向上を意図したものである。

2 実験方法

Cu-(5 at.%) Mg-(12 vol.%) TiC, Cu-(10 at.%) Mg-(12 vol.%) TiC および Cu-(14 at.%) Mg-(12 vol.%) TiC 合金粉末をメカニカルアロイング法により作製し、923K, 873K および 823K の温度で HIP 処理することによりバルク材を得た (以下それぞれ 5Mg 試料, 10Mg 試料, 14Mg 試料とする)。X線回折測定によれば、10Mg および 14Mg 試料は金属間化合物 $MgCu_2$ も生成している。これら 5Mg 試料, 10Mg 試料, 14Mg 試料の HIP 材をそれぞれ 1073K, 873K, 973K の温度で圧下率 70% の熱間圧延をすることにより厚さ 1mm の板材を作製した。これらの板材から、標点間距離 5mm, 幅 4mm, 厚さ 0.7mm の引張り試験片を

切り出し、測定に供した。固液相共存域における引張り試験は、一定クロスヘッド速度でアルゴンガス雰囲気中で行った。拡散接合は厚さ 1mm の 10Mg 試料同士および 10Mg 試料と純 Cu の板材の表面をそれぞれ合わせ、ステンレス鋼板で挟むことにより固定した後、真空中で液相の出る温度の 1053K で 1.8ks 焼鈍処理することにより行った。塑性変形および拡散接合後の組織変化と成分元素のミクロ偏析を光学顕微鏡、FE-SEM および EPMA 観察により調べた。第二相粒子の観察は抽出レプリカ法により行った。

3 実験結果および考察

3.1 Cu-Mg-TiC ナノ結晶合金の半固体塑性変形

Fig.2 に 10Mg 試料における熱間圧延材の断面光顕写真を示す。熱間圧延により粉末粒子は圧延方向に押しつぶされている。組織は不均一であり、EPMA 観察より、白い領域は粉末粒子の界面で、Cu および Mg の濃度が高く、黒い領域は粉末粒子の内部で Ti および C の濃度が粉末粒子の界面より高くなっていることが明らかとなった。即ち、焼結過程において、粉末粒子界面に Cu が富化し、この部分の TiC 分布密度は粉末粒子内より低い。FE-SEM 観察した結果、粉末粒子界面での結晶粒径は三つの試料とも約 200nm であった。粉末粒子内部で

は Fig.3 の抽出レプリカ像に示すように平均粒径約 2.5nm の TiC 粒子が結晶粒界に均一に分散し、この領域の平均結晶粒径は Fig.4 に示した FE-SEM 像から測定した結果、約 17nm であった。5Mg および 14Mg 試料ではそれぞれ約 11nm, 14nm であった。

これらの合金は室温では固くて脆い。10Mg 試料の場合、室温ビッカース硬さは約 Hv 480 であったが、共晶点あるいは固相線以下の温度で引張り試験をすると、僅かな伸びで破断した。そこで、固相線 (5Mg 試料) および共晶温度 (10Mg, 14Mg 試料) 以上の温度で引張り試験を行った。Fig.5 に引張り試験の結果を示す。初期ひずみ速度は 1.3×10^{-4} (実線) および 4.2×10^{-3} (点線) である。固相線あるいは共晶点の温度を超えると、変形応力の低下に伴って、伸びが急増し、各合金とも液相の原子分率が約 0.4~0.5 の時に約 200% の最大伸びを示した。しかし、変形の後半になると、流動応力は次第に増大し破断した。後ほど示すように、これは変形中の組織変化によると考えられる。

Fig.1 Cu-Mg phase diagram and magnesium contents of specimen alloys.

Fig.2 Optical micrographs of the as-rolled 10 Mg alloy. (a) parallel and (b) perpendicular to the rolling plane.

Fig.3 Extraction-replica TEM micrograph and electron diffraction of TiC particles in the as-rolled 10 Mg alloy.

Fig.4 FE-SEM micrograph of the as-rolled 10 Mg alloy.

液相の原子分率が0.4~0.5であるにもかかわらず、引張り試験後の試験片の形は保たれている。いずれの温度においてもネッキングを生ぜずに破断した。Fig.6は10Mg合金において1113Kで最大伸びを示した試料の破断面のSEM写真である。破断は矢印で示した粉末粒子の界面から発生すると推定され、粘性流動の特徴が現れている。

定常クリープの式 $\dot{\epsilon} = K\sigma^n$ により歪み速度急変法で歪み速度感受性指数 $m (=1/n)$ 値を求めた。ここに、 $\dot{\epsilon}$ は真歪み速度、 σ は真流動応力、 n は応力指数、 K は温度と組織に依存する速度

Fig.5 True stress vs true strain curves measured at temperatures above the incipient melting temperatures. Initial strain rates are 1.3×10^{-4} (solid lines) and 4.2×10^{-4} (broken lines).

Fig.6 SEM micrograph of fracture surface of 10 Mg alloy tensile tested at 1113 K.

定数である。 $\ln \sigma$ と $\ln \dot{\epsilon}$ との直線関係から、 m 値が得られる。Fig.7にその結果を示す。図に示すように、いずれの試料においても真流動応力と真歪み速度との対数関係は直線になり、それら直線関係の勾配はその m 値である。Fig.8に歪み速度感受性指数 m 値と温度および液相原子分率との関係を示す。温度の上昇に伴って、従って、液相の増加に伴って、 m 値は増大する。最大伸びを示す液相の原子分率が0.4~0.5の温度での m 値は0.8~1.0の値であった。

Fig.9に定数 K と温度 T との関係をプロットした結果を示す。 m 値が0.8~1.0の高温範囲に入ると、直線の勾配は低下した。このことから、この範囲で変形機構は変わると考えられる。 K と T との関係 $K = A \exp(-Q/RT)$ から見かけの活性化エネルギー Q を求めた。10Mg合金において、最大伸びが得られた m 値0.8~1.0の高温範囲での活性化エネルギーは約330kJ/molになり、Cuの体積自己拡散の活性化エネルギー197kJ/molより高い値になる。これは結晶粒界に存在する第二相粒子TiCの粒界すべりに対する強い抑制効果によると考えられる。

引張った試料の組織観察を行った結果、変形に伴って、TiC粒子密度の高い領域と低い領域は混じり合うが、同時にTiC粒子の局所的な集積が進行し、局所的にTiC粒子密度の非常

Fig.7 The relations between $\ln \sigma$ and $\ln \dot{\epsilon}$ for 5 Mg, 10 Mg and 14 Mg alloys.

Fig.8 Strain rate sensitivities plotted as a function of temperature and atomic fraction of liquid. Arrows indicate the temperatures and fractions of liquid at which the largest elongations are measured.

に高い領域を形成するのが認められた。Fig.10は10Mg合金において最大伸びを示した1113Kの温度で引張った試料のFE-SEM写真である。引張り試験後の結晶粒はいずれの領域でも超微細で、TiC粒子密度の高い領域とTiC粒子密度の低い領域でそれぞれ約23および50nm、全体の平均結晶粒径は約30nmであった。この結果から、液相存在下の引張り試験を行ったにもかかわらず、ナノ結晶組織は保たれているのが分かる。これは液相—固相界面の移動および結晶粒界移動をTiC粒子が抑制することによるものと考えられる。引張り中液相はFig.10(a),(b)に見られる強くエッチングされた粒界三重点と粒界面にナノスケールで存在すると推定される。これらエッチングされた場所は腐食しなければ観察されないため、微少クラックおよび空洞ではないと考えられる。もし液相が均一に粒界に存在するとすれば、液相の原子分率が0.4、結晶粒径が20nmのとき、粒界に存在する液相の幅は約3.7nmである。実

Fig.9 Relations between $\ln K$ and $1/T$. Arrows indicate temperatures at which the largest elongations are measured.

Fig.10 FE-SEM micrographs of the 10 Mg alloy tensile tested at 1113 K. (a) fine grained region (TiC-rich), (b) coarse-grained region (TiC-poor), and (c) a region where liquid pocket can be observed.

際には、液相は粒界三重点に優先的に存在すると推定される。変形後期においては、Fig.10(c)に示すように、液相はTiC粒子密度の低い領域に偏析し、最終には液相ポケットを形成する。また、Fig.10(b),(c)から、塑性変形中に生じた粒界すべりのトレースも観察され、TiC粒子密度の低い領域の塑性変形はTiC粒子密度の高い領域より容易に生じると考えられる。変形の最終段階で、液相ポケットにキャビテーションを生じ、破断に導くと考えられる。また、TiC粒子密度の高い領域へのTiC粒子の偏析により変形応力が増大する。従って、もしこれらの偏析を抑制することができれば、より大きな伸びが得られると考えられる。

第二相粒子の分散により安定化したナノ結晶合金は優れた機械的性質を示すが^{1,3)}、一般に延性に欠け、加工性が悪い。本

Fig.11 Optical micrograph of diffusion bonding between 10 Mg alloys.

Fig.12 FE-SEM micrograph of diffusion bonding between 10 Mg alloy and pure Cu.

研究で得た結果は難加工性のナノ結晶合金においても液相の存在下で超塑性的な加工が可能であることを示している。

3.2 Cu-Mg-TiCナノ結晶合金の拡散接合

以上の結果はCu-Mg-TiCナノ結晶合金において半熔融状態でナノ組織を維持したままの超塑性的な加工が可能であることを示している。超塑性利用技術の主たるものは、大変形が可能なることを利用した超塑性加工と固相接合への適用であると考えられる⁹⁾。超塑性現象を固相接合へ利用しようとする試みは古くから行われているが、主には高温で高圧力をかけて行われた⁹⁾。そこで、Cu-Mg-TiCナノ結晶合金において液相の出る温度で低圧力の拡散接合を試みた。

拡散接合試験を行った結果、10Mg合金同士および10Mg合金と純Cuのいずれも拡散接合ができた。Fig.11に拡散接合した10Mg合金同士の光学顕微鏡写真を示す。接着面は紙面に垂直である。写真から明らかなように、二つの試料はほぼ一体になり、緻密に接着することができた。

Fig.12は10Mg合金試料と純Cu試料との拡散接合した断面組織のFE-SEM写真である。この写真から、拡散接合後もナノ組織が保たれていることが分かる。従って、ナノ組織を維持したままの緊密な接合が得られた。Fig.13にこの試料をEPMA観察した結果を示す。写真からはっきり観察されるように、Mgは10Mgナノ結晶材から純Cu側に拡散した。同時に、Cuの拡散も起こると思われる。これらのことから、拡散接合ができると考えられる。この結果は応用面に重要な意味があると思われる。たとえば、ナノ結晶合金の優れた拡散接合性を利用し、圧着圧延により他金属との合わせ板を作ることが可能であり、それによりナノ結晶材の耐磨耗性など優れた特性が利用できると思われる。

4 ま と め

メカニカルアロイング、HIP処理および熱間圧延によりCu-(5 at.%) Mg-(12 vol.%) TiC、Cu-(10 at.%) Mg-(12 vol.%) TiCおよび

Fig.13 The distribution of Mg element between 10 Mg alloy and pure Cu obtained from EPMA observation.

Cu-(14 at.%) Mg-(12 vol.%) TiC ナノ結晶合金を作製した。これらナノ結晶合金を種々の温度で引張り試験を行い、塑性変形に及ぼす液相含有量の影響を検討した。その結果以下の結論を得た。

- (1) Cu-(5 at.%) Mg-(12 vol.%) TiC, Cu-(10 at.%) Mg-(12 vol.%) TiC および Cu-(14 at.%) Mg-(12 vol.%) TiC ナノ結晶合金の圧延材の平均結晶粒径はそれぞれ約11nm, 17nmおよび14nmであった。これらのいずれも、液相の出る温度以下においては、僅かな伸びで破断した。液相の出る温度を超えると、流動応力の低下とともに伸びは急激に増大し、液相の原子分率が約0.4~0.5の温度で約200%の最大伸びを示した。
- (2) 歪み速度感受性指数 m 値は、液相の出る温度直上の約0.2から温度上昇とともに増大し、最大伸びを示す温度で0.8~1.0であった。
- (3) 変形中TiC粒子密度の高い領域と低い領域が形成され、結晶粒径は不均一になるが、平均結晶粒径は変形後も約30nmであった。
- (4) 液相存在下の状態で、ナノ結晶組織を維持したままの拡散接合が可能であることが明らかにされた。組織観察により、この拡散接合はMgおよびCuの拡散より実現されたと考えられる。

謝 辞

本研究は文部省科学研究費の御支援をいただきました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) 沈宝龍, 山崎 徹, 勝部政弘, 荻野喜清: "MA法により作製したTi(C,N)分散型ナノ結晶Cu粉末の固化成形および機械的性質", 粉体および粉末冶金, 45(1998)379-384.
- 2) J.Karch, R.Birringer and H.Gleiter: "Ceramics Ductile at Low Temperature", Nature, 330(1987)556-558.
- 3) Y.Ogino, T.Yamasaki and B.L.Shen: "Indentation Creep in Nanocrystalline Fe-TiN and Ni-TiN Alloys Prepared by Mechanical Alloying", Metall. and Mater. Trans. B, 28B(1997)299-306.
- 4) 鮎山恵, 松岡浩, 宮崎照洋, 時実正治: " $(\alpha+\gamma)$ 2相ステンレス鋼の高温圧縮変形による超微細2相混合組織の形成と変態誘起超塑性", 材料とプロセス, 1(1998)1742.
- 5) Y.Maehara, Y.Komino and T.G.Langdon: "Principles of Superplastic Diffusion Bonding", Mater. Sci. Tech., 4(1988)669-674.