分散強化 Cu-SiO₂ 合金双結晶の高温延性に及ぼす
粒界方位差とガス雰囲気の影響*三浦 博己^{*1}, 田村 久^{*2}, 酒井 拓^{*1}Misorientation and Surrounding-Atmosphere Dependence of Ductility
at High Temperatures of Cu Bicrystals with Dispersed SiO₂ Particles

Hiromi MIURA, Hisashi TAMURA and Taku SAKAI

Orientation-controlled Cu bicrystals with dispersed SiO₂ particles were tensile tested at various temperatures in vacuum and Ar-gas atmospheres. Two kinds of bicrystals having [001] twist 12° and 30° grain boundaries were employed. 30° bicrystal specimens fractured intergranularly at around the intermediate-temperature range, although 12° ones fractured transgranularly at all the temperatures. The elongation to fracture was smaller when deformed in Ar atmosphere than in vacuum almost at all the temperatures irrespective of the bicrystal specimens. The above results could be reasonably understood by considering the difference of the mean grain-boundary strength, the inherent grain-boundary strength, and the effect of gas atmosphere which would be responsible for the acceleration of void formation and growth.

Key Words: Material Testing, Tensile Properties, Composite Material, Brittle Fracture, Dispersion-Hardened Alloy, High-Temperature Deformation, Grain-Boundary Fracture, Testing Atmosphere, Bicrystal

1. 結 論

分散強化合金は次世代耐熱材として注目され、その高温強度と破壊挙動についての研究が数多くされてきている。しかし、その実験条件は必ずしも統一されておらず例えば真空中、空气中、Ar ガス雰囲気中等、さまざまな雰囲気で行われている^{(1)~(5)}。一般的には、Ar や Ar+H₂ ガス雰囲気が高温での表面酸化を避けるため真空中での試験が困難な場合代用される。しかしながら、著者らが知るかぎり、これら分散強化合金の高温変形と破壊挙動に及ぼすガス雰囲気の影響について詳細に検討した実験は非常に少ない。

Ratcliffe と Greenwood⁽⁶⁾ は、キャビティの核形成と成長が空格子の粒界拡散によって支配されると説明した。Miura ら⁽⁷⁾ は、Cu-SiO₂ 双結晶を用いた実験から、粒界上に偏析した酸素によってキャビティの核形成と成長が加速され、その結果、変形と破壊挙動が大きく異なることを報告した。さらに、Goods と Nix⁽⁸⁾ は、O₂+H₂ ガス雰囲気中での焼なましによっ

て Ag 多結晶の粒界に水蒸気バブルが形成されることを示した。これらのことから、粒界に沿って空格子やガス原子が十分に供給された場合、粒界上でのキャビティの核形成と成長が加速され、粒界破壊が容易に起こることが予想される。粒界拡散が十分活発となる高温域では、外部ガス雰囲気は、これらの供給源に十分となり得ると考えられる。したがって、ガス雰囲気中では真空中より粒界破壊がより容易に起こることが予想される。実際、Miura と Sakai⁽⁹⁾ は、粒界すべりが容易な条件下では、外部ガス雰囲気によって粒界破壊が加速されることを示した。ところで、Monzen ら⁽¹⁰⁾ は、粒界偏析元素によって粒界すべりのための活性化エネルギーが変化することを示した。このことはすなわち、粒界拡散によって導入されたガス原子の種類によって粒界すべりの難易が変化し、それが粒界脆化の度合いに影響を及ぼす可能性があることを示唆する。そこで、本研究では粒界方位を制御した双結晶を用いて、粒界すべりが起こらない条件下で、分散強化合金の高温変形と破壊挙動に及ぼすガス雰囲気の影響を調査し、さらにはその粒界方位差依存性についても検討することを目的とする。粒界方位を制御した双結晶を用いることにより、多結晶材料を用いた場合のような高温変形挙動に及ぼす粒界性格と分布の影響を試験片

* 原稿受付 1996 年 6 月 3 日。

^{*1} 正員、電気通信大学機械制御工学科(☎ 182-8585 調布市調布ヶ丘 1-5-1)。^{*2} 電気通信大学大学院。

ごとに考慮する必要がなく、実験結果の極めてシンプルな検討と解釈が可能となる。分散強化形耐熱材料のモデル材料として Cu-SiO₂ を用いた研究が数多く行われており、結果の比較検討が容易にできるよう本研究でもこれを研究材料として採用する。

2. 実験方法

種結晶を用い Bridgman 法により Cu-0.2 mass% Si 合金双結晶を作製した。粒界方位差は [001] ねじれ 12° と 30° の 2 種類である (図 1)。以後、これら双結晶を 12°, および 30° 双結晶試料と呼ぶ。X線背面反射ラ

Fig. 1 Schematic representation of [001] twist boundary

Fig. 2 Tensile specimen

ウェ法により、粒界方位差を確認した後、Cu: Cu₂O: Al₂O₃=1:1:2 (質量比) の混合粉末にパックし、1223 K で 24 h の条件で内部酸化処理を施した。この処理により、粒内および粒界上に SiO₂ 粒子を分散させた。余分な酸素を除去するため、真空中の黒鉛ルツボ内で 1223 K で 6 h の条件で脱ガス処理を施した。これら双結晶を放電加工機を用いて図 2 に示すような片付試験片に打ち抜いた。なお、粒界すべりが起こらないよう粒界は引張軸に対し垂直に入っている。試料表面を機械研磨と電解研磨により鏡面状態にした後、さらに真空中の黒鉛ルツボ内で 1223 K で 0.5 h の条件で焼なまし処理を施した。これら双結晶試験片を Instron 形引張試験機を用い、473~973 K の温度範囲、初期ひずみ速度 $4.17 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、真空中および Ar ガス雰囲気中で引張試験した。ひずみ量はゲージ間隔の引張試験の前後の差から求めた。最後に、粒界破断面を走査形電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

3. 実験結果

図 3 に 30° 双結晶試料を $T=473\sim 973 \text{ K}$ の各温度で、それぞれ真空中および Ar ガス雰囲気中で引張試験を行ったときの真応力 (σ)-真ひずみ (ϵ) 曲線を示す。すべての真応力-真ひずみ曲線は降伏後、加工硬化しながら最大応力に至り、そこから急激に応力が減

Fig. 3 True stress-true strain curves of 30° bicrystal tested at various temperatures

少し破断に至っている。降伏点から最大応力に至るまでの傾き σ/ϵ は、温度の上昇に伴い小さくなっている。また、最大応力も温度上昇とともに減少した。これは、温度の上昇に伴い熱活性化過程によるオロワン転位の増進と消滅が可能となるからである⁽¹¹⁾。

図4に各双結晶試料における真空中およびArガス雰囲気中での破断のびをまとめたものを示す。白抜き印、黒印はそれぞれ、粒内破壊、粒界破壊を示す。いずれの双結晶試料も粒界方位差によらず、Arガス雰囲気中のほうが真空中と比較して破断のびが小さくなる傾向が得られた。この傾向は中間温度域以上で粒界破壊した30°双結晶だけではなく、すべて粒内破壊した12°双結晶でも同様に見られた。したがって、高温延性に及ぼすガス雰囲気の影響は、粒界破壊のみではなく粒内破壊の場合にも大きいと言える。また、30°双結晶では真空中の高温域において延性が回復し、明らかな中間温度脆化が観察された。しかし、Arガス雰囲気中では延性の回復は見られなかった。

図5に真空中およびArガス雰囲気中における各方位差での破断応力(最大応力)をまとめた結果を示す。白抜き印、黒印はそれぞれ、粒内破壊、粒界破壊を示す。温度の上昇に伴い破断応力は単調に減少する。しかしながら、破断応力に及ぼす粒界方位差の影響およびガス雰囲気の影響はほとんど認められなかった。

図6に30°双結晶のArガス雰囲気中における破断後の試験片を示す。粒界破壊した双結晶試料は、ゲージ部中央の引張軸に対して垂直な粒界に沿って破断し

ているのがわかる。また、破断部の断面収縮は見られなかった。一方、粒内破壊した試料では、ショルダ部付近でわずかなネッキングを伴い破断した。

図7は真空中およびArガス雰囲気中での30°双結晶のそれぞれ673 K, 773 K, 873 Kの粒界破壊面のSEM写真である。温度の低い図7(a), (d)ではSiO₂粒子の周りにディンプルが観察され、粒界延性破壊が起こったことを示している。一方、温度の高い図7(c), (f)では、粒界脆性破壊を示すフラットな破面となっている。これは、温度の上昇による粒界延性破壊から粒界脆性破壊への破壊モードの移行によるものであると考えられる。同じ673 Kでも、ディンプルの大きさは、Arガス雰囲気中のもの[図7(d)]のほうが真空中のそれ[図7(a)]と比べて大きい。これは、Arガスが粒界拡散により供給されたため、ポイドの成長が加速されたためと考えられる。このことは、Arガス雰囲気中では真空中よりも破断のびが小さかったことと一致する。

Fig. 4 Temperature dependence of elongation. Open and solid symbols indicate transgranular and intergranular fracture, respectively

Fig. 5 Temperature dependence of fracture stress. Open and solid symbols indicate transgranular and intergranular fracture, respectively

Fig. 6 Photograph of the fractured 30° bicrystal specimens

一方 873 K では, Ar ガス雰囲気中のほう [図 7(f)] が真空中 [図 7(c)] に比べてよりフラットな破面となっている。この破面形態の違いは, Ar ガス雰囲気中での粒界破壊が, 真空中に比べて脆化の度合いがより大きかったことを示唆している。このことは, 破断のびを比べても, Ar ガス雰囲気中のほうが真空中より小さく, 脆化の度合いがより大きかった結果と一致する。

表 1 は各方位差における粒界上 SiO₂ 粒子の分散状況をまとめたものである。なお, 粒界破断しなかった 12° 双結晶では, 特に引張軸に対して 45° に傾いた粒界を持つ双結晶試験片を作製後, 高温引張試験を行い粒界破壊させた。そしてこの粒界破断面から粒子の分散状況を求めた。粒界上粒子半径は 12° 粒界のほうが 30° 粒界よりやや大きく, 面積率は反対に 30° 粒界の

ほうが 12° 粒界より大きい。

4. 考 察

Cu-SiO₂ 合金双結晶の高温延性と破壊挙動に及ぼす粒界方位差およびガス雰囲気の影響を調査した。その結果, 高温延性と破壊挙動は, 粒界方位差およびガス雰囲気に大きく依存することが明らかとなった。以下では, その原因について, 粒界上 SiO₂ 粒子の分散状況, 粒界固有強度(この場合, 銅粒界の接合力)の違い, 外部ガス雰囲気の役割から検討する。

Miura と Sakai⁽⁹⁾ は, 粒界拡散によって侵入したガス雰囲気中とガス原子が, キャビティの核形成と成長を加速し, 粒界破壊を起りやすくするとした。一般に, 粒界エネルギーの高い粒界ほど粒界拡散速度が大きいと考えられている⁽¹²⁾。したがってこの考えに基

Table 1 Distribution of grain-boundary SiO₂ particles

Misorientation	Mean particle radius $r[\mu\text{m}]$	Area fraction A	$A/r[\text{m}^{-1}]$
12°	0.21	0.20	9.5×10^5
30°	0.16	0.45	2.8×10^6

Fig. 7 Scanning electron micrographs of 30° boundary deformed at (a) 673 K, (b) 773 K and (c) 873 K in vacuum, and (d) 673 K, (e) 773 K and (f) 873 K in Ar atmosphere, respectively

づけば、本研究の結果は、エネルギーが高い粒界 (12° 粒界と 30° 粒界では後者のほうがエネルギーが高い⁽¹³⁾) では、ガス原子の粒界拡散速度が大きいため、粒界に生成されたボイドの形成と成長が加速されたものと考えられる。逆に、エネルギーが低い粒界では、ガス原子または空孔の粒界拡散速度が小さく、ボイド形成と成長が遅いため、その結果、粒界破壊は起こりにくくなったと考えられる。また、粒内破壊の場合でも、外部ガスは粒内の Cu/SiO₂ 界面でのボイドの成長を促進するであろうことは、粒内破壊の場合でも、ガス雰囲気中での破断のびが真空中に比べて小さかったことから明らかである (図 4)。以上のことから、ガス雰囲気中では粒内破壊、粒界破壊にかかわらず延性が低下すると言える。

尾中ら⁽¹⁴⁾ は高温域での延性の回復を動的再結晶の発現により合理的に説明した。しかし、後に説明するように本研究では高温域においても動的再結晶の発現は観察されなかった。Beden⁽¹⁵⁾ は $A/r > 3 \times 10^{-5} \text{ m}^{-1}$ の条件を満たすとき再結晶の発現が著しく遅延されるとした。12°, 30° 粒界はこの条件を満たしており (表 1)、本研究で高温域においても粒界域で動的再結晶の発現が見られなかったこととよく一致する。

Miura ら⁽⁵⁾ は、高温域では粒界上分散粒子周囲の応力集中が Cu 原子の SiO₂/Cu 界面拡散によって緩和され、ボイド生成が起こりにくくなる結果、延性の回復が可能となることを報告している。したがって、本研究で見られた 30° 双結晶の真空中・高温域での延性の回復は、変形によって導入された粒界上粒子周囲での応力集中が界面拡散緩和によって消失したためと考えられる。このような応力緩和に必要な時間 τ_p は

$$\tau_p \propto r^3 \exp(Q/RT) \dots\dots\dots (1)$$

で表される⁽¹⁶⁾。ここで r は粒界上粒子半径、 Q は界面拡散のための活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は温度である。原子半径のより小さい Ar 原子の界面拡散速度が Cu 原子のそれより小さいことは容易に推測できる。したがって粒界上に Ar 原子が存在した場合、Ar 原子の優先的な界面拡散移動により応力集中緩和が起こり、その結果 Ar 原子の凝集によるボイド形成が起こるのであろう。Ar ガス雰囲気での 30° 双結晶の低延性は、このことによると考えられる。また、12° 双結晶で Ar ガス雰囲気中で高温域でも粒界破壊が起こらなかった原因の一つとして、12° 粒界上に Ar ガス原子が十分供給されなかったことが考えられる。このことは、エネルギーが低い粒界ほど粒界拡散速度が小さいことによって理解できるであろう。一方、粒界上 SiO₂ 粒子半径は 12° 粒界のほうが 30° 粒

界に比べてわずかに小さく、したがって拡散緩和による応力緩和がやや起こりにくいことを示している。しかし、高温・Ar ガス雰囲気中で 30° 双結晶は粒界破壊したが 12° 双結晶では粒界破壊が起こらなかったことは、粒界破壊の発現には微妙な応力集中の度合いの違いよりも粒界上 Ar ガスの存在の有無のほうが大きく影響することを示している。

粒界上 SiO₂ 粒子の分散状況を見てみると (表 1)、粒界方位差が大きいほうが面積率が大きい。一般的に Cu/SiO₂ 界面の接合力は非常に小さいことが知られている。したがって、粒界上 SiO₂ 粒子の面積率が大きくなるということは、母相 Cu の粒界面積が小さくなるということであり、平均的な粒界強度が低下するということを意味する。したがって本研究の場合、粒界方位差が大きいほうが粒界上 SiO₂ 粒子の面積率が大きくなるため、より粒界破壊が起こりやすくなるといえる。これら粒界性格は、粒界エネルギーを用いて記述される。これに従えば、粒界エネルギーが高いほど粒界上の SiO₂ の面積率が大きくなり⁽⁵⁾、より粒界破壊が起こりやすくなると言える。これからも、12° 粒界に比べて 30° 粒界で破壊が起こりやすかったことが理解できる。

これまで粒界の破壊応力が粒界方位差ごとに異なり、粒界エネルギーが大きいほど破壊応力が大きいことがいくつか報告されている⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。すなわち、粒界破壊の起こりやすさは粒界の界面強度そのものに依存し、粒界エネルギーの大きい粒界ほどより粒界破壊が起こりやすくなる。このことは、本研究で、粒界エネルギーの大きい 30° 粒界で破壊が起こりやすかったことをさらに強く裏付けるものである。すなわち、高温域での分散強化合金の粒界強度は、(i) ボイドの形成と成長を促進する外部ガスの粒界拡散による供給速度、(ii) 粒界上分散粒子の分散状況の違いによる平均粒界強度の違い、(iii) 粒界固有強度の違い、によって決定される。そして、この平均粒界強度の差は、これらの相乗効果によってより顕著なものとなって現れ、双結晶の高温延性に大きな影響を及ぼす。

5. 結 論

本研究では、2 種類の粒界方位差をもつ Cu-SiO₂ 合金双結晶を、真空中および Ar ガス雰囲気中で高温引張試験を行い、変形破壊挙動に及ぼす粒界方位差、ガス雰囲気、試験温度の影響を調査した。結果は以下のようにまとめられる。

(1) 粒内破壊、粒界破壊にかかわらず、Ar ガス雰囲気中では真空中と比べて破断のびが小さくなった。

(2) 30° 双結晶では, 中間温度域以上で粒界破壊が起こった。真空中では高温域において延性が回復する中間温度脆化がみられたが, Ar ガス雰囲気中では高温域での延性の回復は見られなかった。

(3) 12° 双結晶では, 真空中, ガス雰囲気中にかかわらず粒界破壊は起こらず, すべて粒内破壊した。

(4) 粒界方位差と雰囲気の違いによる変形破壊挙動の違いは, 粒界上の SiO₂ 粒子の面積率の増大による粒界強度の低下, 応力拡散緩和, 粒界拡散によって導入された雰囲気中ガスによるボイドの生成と成長の加速, 粒界固有強度等の違いの違いから理解できた。

最後に本研究の一部は天田金属加工機械技術振興財団の研究助成(奨励研究)により行われたことを記して感謝の意を表す。

文 献

- (1) Pavinch, W. and Raj, R., *Met. Trans.*, A, 8A (1977), 1917-1933.
- (2) 鈴木寿・伊藤吾朗, 日本金属学会誌, **48** (1984), 1016-1021.
- (3) 大塚正久・堀内良, 日本金属学会誌, **48** (1984), 1143-1151.
- (4) Kato, M. and Shinohara, T., *J. Mater. Sci. Lett.*, **8** (1989), 1169-1171.
- (5) Miura, H., Sakai, T., Tada, N., Kato, M. and Mori, T., *Acta Met. Mater.*, **41** (1993), 1207-1213.
- (6) Ratcliffe, T. R. and Greenwood, W. G., *Phil. Mag.*, **12** (1965), 59-69.
- (7) Miura, H., Sakai, T. and Kato, M., *Mater. Sci. Tech.*, **10** (1994), 1044-1049.
- (8) Goods, H. S. and Nix, D. W., *Acta Met.*, **24** (1976), 1041-1046.
- (9) Miura, H. and Sakai, T., *Scripta Met. Mater.*, **32** (1995), 1753-1758.
- (10) Monzen, R., Futakuchi, M. and Miura, H., *Scripta Met. Mater.*, **29** (1993), 563-566.
- (11) Mori, T. and Tokushige, H., *Acta Met.*, **25** (1977), 635-641.
- (12) 三浦博己・ほか 3 名, 日本金属学会誌, **54** (1990), 1165-1170.
- (13) Mori, T., Miura, H., Tokita, T., Haji, J. and Kato, M., *Phil. Mag. Lett.*, **58** (1988), 11-15.
- (14) 尾中晋・ほか 2 名, 日本金属学会誌, **50** (1986), 141-147.
- (15) Beden, I., *Scripta Met.*, **20** (1986), 1-6.
- (16) Mori, T., Okabe, M. and Mura, T., *Acta Met.*, **28** (1980), 319-325.
- (17) 佐藤和明・ほか 4 名, 日本金属学会誌, **53** (1989), 536-542.
- (18) 三浦博己・ほか 4 名, 日本金属学会誌, **57** (1993), 479-485.