

京都大学・院学
工
工
工

田島 文彦
○高橋 俊雄
尾中 晋
橋本 敏
三浦 精

1. 序論

高温領域において多結晶材料を低ひずみ速度で変形した場合、しばしば粒界を起点として破壊が生ずることはかねてより知られている。変形時の粒界すべりや粒界三重線における粒界すべりの拘束がこの破壊に深く関与しているという点では多くの研究の見解は一致しているものの、破壊に至るまでの過程でいかなる粒界すべりが起こり、いかなる条件で破壊に至るかを定量的かつ系統的に調べた研究は、あまりみあたらない。

著者らは三重結晶試験片を用いた系統的な実験を行い、多結晶体の機械的性質の解明に必要な種々の基礎的な知見を報告してきた¹⁾²⁾。会合する三つの粒界を含む三重結晶試験片を用いた実験からは粒界や粒界三重線が関与する種々の素過程を単純化した形で抽出することができ、この特長は粒界破壊の解明にも有効となる。本研究ではCu-9at. %Al合金三重結晶より試験片を切り出して773Kから1073Kの温度範囲でクリープ試験を行った。三重線が粒界すべりと粒界破壊に及ぼす効果とその温度による変化を考察した。

2. 実験方法

純度がそれぞれ99.999wt%の銅およびアルミニウムを用いて、真空中で縦型Bridgman法によりCu-9at. %Al合金三重結晶を育成した。この三重結晶より、以下に述べる4種類の試験片を次の手順で作製した。Fig. 1(a)と(b)に三重結晶および試験片の形状、寸法を示す。

結晶の凝固方向に垂直に厚さ2mmのスライスを放電加工で切り出し、湿式機械研磨、硝酸による化学研磨を行って、各粒界の良好な平面性を確認した。粒界のなす角度はどれもほぼ120°となっていた。また、X線背面反射ラウエ法により各結晶粒の方位を決定したところ、各結晶粒の方位関係は粒界エネルギーが際立って低くなる低 Σ 値の方位関係に対応するものはないことがわかった。以上のことから、三重線に含まれる粒界は互いに同程度の粒界エネルギーを持つ一般の大傾角粒界と見なすことができる。切り出したスライスからFig. 2に示すように、試験片を切り出した。Fig. 2中のアラビア数字は結晶粒の区別 (Grain 1、Grain 2とGrain 3) を示し、ローマ数字は粒界の区別 (G. B. I、G. B. IIとG. B. III) を示す。試験片の平行部の中心が三重線に一致する三重結晶試験片T1 (Fig. 2(a))、T1から粒界G. B. IIを除いた三重線を含まない三重結晶試験片

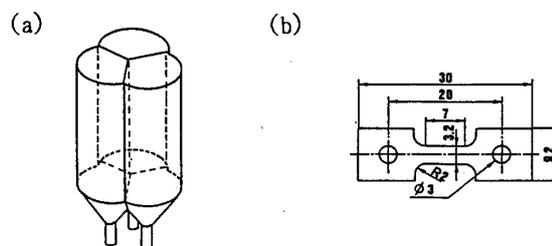


Fig. 1 The shape and size of (a) the Cu-9%Al tricroystal and (b) the specimen.

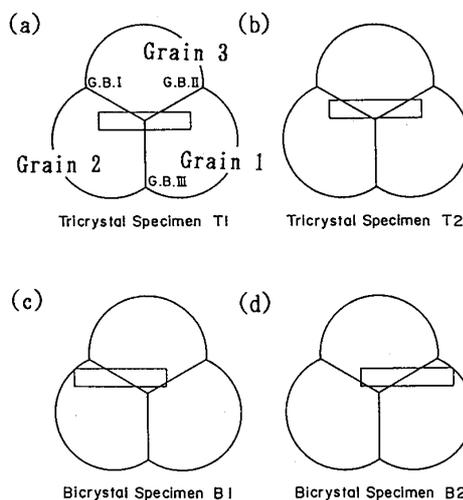


Fig. 2 Four types of specimens cut from the tricroystal.

T2 (Fig. 2(b))、そしてT2に含まれる2つの粒界G. B. IとG. B. IIをそれぞれ単独に取り出した双結晶試験片B1とB2 (Fig. 2(c)と(d))、の計4種類の肩つき板状試験片(断面積3.2mm \times 1.0mm、ゲージ長7mm)を得た。

試験片は、湿式機械研磨、ダイヤモンド研磨、電解研磨を行い、表面を鏡面に仕上げた。その後、クリープ試験による粒界すべりや粒内変形の挙動を調べるために、鏡面にした試験片表面に100 μ m間隔のけがき線を格子状に引いた。

クリープ試験は、引張装置付き高温顕微鏡を用いて、真空中でその場観察による粒界すべり量の測定をしながら行った。試験温度は773~1073K、付加応力(公称応力)は4~40MPaの範囲とし、いくつかの試験片については破断に至るまで試験を行った。

3. 結果および考察

3-1 双結晶および三重結晶の粒界すべり挙動

各試験片において粒界すべりが観察されたが、その量は温度、応力、そして試験時間によって様々に変化した。さらに、同一の粒界でも粒界上の位置によってすべり量に変化が見られた。三重結晶における粒界すべりは三重線で拘束され、粒界すべりの量は三重線から離れるに従って増大する傾向を示した³⁾。また双結晶試験片においては、粒界面に作用する外力のせん断成分がほぼ等しい試験片B1とB2の間で粒界すべり量に顕著な違いが見られ、粒界G. B. |を持つB1でより大きな粒界すべりが観察された⁴⁾。以上のように変化した粒界すべり量のうち、本研究では後に述べる粒界での破壊を含め、各粒界における粒界すべり量の最大値が、その粒界のすべり挙動を代表する値であると考えることができた。そこで、このすべり量の最大値と、この値の時間変化(粒界すべり速度)を用いて議論を進める。

3-2 双結晶試験片B1における 粒界すべりの活性化エネルギー

双結晶試験片における粒界すべり量の最大値は、負荷後約1hr以降はクラック発生に至るまで、ほぼ一定の速度で増加する傾向を示した。ここでは、G. B. |に比較して大きな粒界すべりを生じ、破壊挙動にも大きくかかわっていた試験片B1の粒界G. B. |に注目する。Fig. 3はこの試験片について試験温度773K~923K、付加応力35MPaの条件のもとで定常状態における、粒界すべり速度 \dot{S}_{max} をアレニウス・プロットした図である。Fig. 3の各点は直線で整理することができ、これより

$$\dot{S}_{max} = \dot{S}_0 \exp(-Q_s/kT) \quad (1)$$

k : ボルツマン定数

\dot{S}_0 : 速度の次元を持つ定数

として、粒界すべりのみかけの活性化エネルギー Q_s を求めると $Q_s = 1.78 \times 10^{-19} \text{ J}$ となる。この活性化エネルギーはCuの粒界拡散の活性化エネルギー $Q_s = 1.73 \times 10^{-19} \text{ J}$ に近い。

3-3 粒界すべりと破壊に関する三重線の効果

3-3-1 中間温度高応力

Fig. 4に、試験片T1、T2、およびB1を中間温度高応力(823K、35MPa)の条件で変形した場合の、粒界すべり量の最大値の時間変化を示す。点線は各試験片の破断時間を示している。これより、試験片T1においては粒界すべり速度が小さく、また破断時間も長いことがわかる。このことと試験片T1におけるすべり量の最大

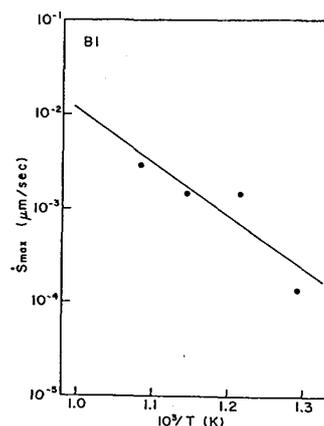


Fig. 3 The relationship between the grain-boundary sliding rate \dot{S}_{max} and the absolute temperature.

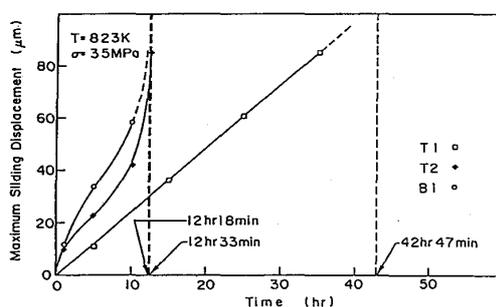


Fig. 4 The maximum sliding displacement along G. B. | for the tricrystal specimens T1, T2 and bicrystal specimen B1 as a function of testing time at 823K.

値が三重線から離れたところで観察された事をあわせて考えると、この中間温度高応力の条件においては、三重線は粒界全体の粒界すべりの進行を拘束し、また破壊に対する強化機構として働いていることがわかる。

一般の多結晶材料のクリープ変形時における破断時間 t_r と、定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}_s$ との間には、

$$\dot{\epsilon}_s t_r = C_M \quad (C_M = \text{const}) \quad (2)$$

という関係(Monkman-Grant則)が成立するとされている。 $\dot{\epsilon}_s$ に対する寄与としては、粒内での変形の数と粒界でのすべりの速度という2つの寄与が考えられる。しかし、今回の試験片の破壊が粒界を起点とするものであったことを考えると、粒界でのすべり速度と破断時間の間にどのような関係が成立するかを調べることは、破壊の機構を論じるうえで極めて重要であると考えられる。そこで、破断したすべての試験片について、破壊の起点となったG. B. |の粒界すべり速度 \dot{S}_{max} と t_r の関係を両対数グラフ上にプロットしてみた。Fig. 5のデータ点はほぼ傾き-1の直線で整理でき、これは $\dot{S}_{max} t_r$ の間の関係が

$$\dot{S}_{max} t_r = S_c \quad S_c: \text{長さの次元をもつ定数} \quad (3)$$

として表現できる事を示している。(3)式の物理的な意味は、粒界すべりの量が臨界値に達したときに破断が起こることとして理解できる。

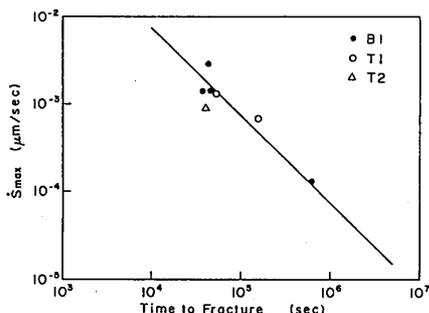


Fig. 5 The relationship between the grain-boundary sliding rate \dot{S}_{max} and the fracture time t_r .

3-3-2 高温度低応力

Fig. 6は、試験片T1およびB1を高温度低応力(1073K、6MPa)の条件で変形した場合の、粒界すべり量の最大値の時間変化を示す。この条件においては、中間温度高応力の場合ほど三重線の有無による違いが顕著ではない。すべり量の最大値はこの試験条件でもおもに三重線から遠いところで観察されたことから、試験片全体を考えた場合、三重線から離れた部分では三重線の拘束効果は現れなくなっている。

3-4 クラック発生の様式の温度による変化

中間温度域での破壊の様式は粒界端部でのクラックの発生と三重線部へ向かってのクラックの進展による粒界破壊となっていた。高温度域においてもクリープ変形後にクラックの発生が認められたものの、中間温度域とは異なり、クラックは粒界三重線部に優先的に発生した。この温度によるクラック発生の様式の違いをFig. 7(a)と(b)に模式図で示す。このクラック発生の様式の温度による違いを、3-3に示した結果と合わせ考察する。

一方向凝固によって育成した多結晶においては、巨視的には平面性の良い粒界であっても、微視的には粒界上に段(レッジ)が存在することが知られている⁵⁾。中間温度域では拡散があまり活発でないため、粒界上を運動して粒界すべりに寄与する転位はこの段を越えることができず、この部分に堆積して応力集中を起こす結果となる。この段の部分でのすべりの拘束が完全なものであるとすれば、ここでの応力集中の大きさは粒界に生じるすべり量に比例する⁶⁾⁷⁾。ゆえに最も大きな応力集中を起こすのは粒界すべり量が最大のところとなりクラックはその部分に発生することになる。三重結晶試験片では三重線近傍に比較して粒界端部付近のすべり量のはるかに大きかったことを合わせて考えると、823K、30~40MPaの条件のもとで試験片T1のG. B. Iの端部にクラックが発生したことが説明される。中間温度域における粒界破壊発生の評価の基準は粒界すべり量の大小であると言え、これは3-3-1の結

果とも一致する。これに対して、1073Kの高温度域では拡散が活発となるため粒界中に存在する段は短距離の拡散で解消され、粒界すべりの大きな障害とはならない。そのため、T1で粒界すべりを拘束するのはその適合に長距離の拡散が必要な粒界三重線だけになる⁸⁾。すなわち、三重線部で応力集中が最大となるため、そこでクラックが発生したといえる。

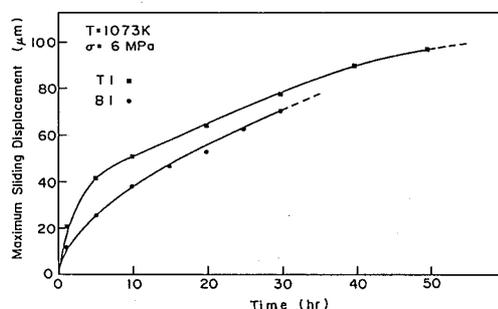


Fig. 6 The maximum sliding displacement of G. B. I for specimens T1 and B1 as a function of testing time at 1073K.

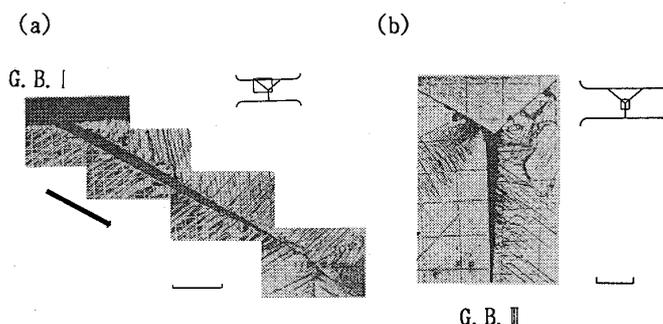


Fig. 7 Optical micrographs showing the cracks observed at (a) intermediate temperature (823K) and (b) high temperature (1073K).

References

1. S. Hashimoto, T. K. Fujii and S. Miura, *Scripta Met.*, **21**, 169(1987).
2. T. Okada, S. Onaka, S. Hashimoto and S. Miura, *Scripta Met.* **23**, 49, (1989)
3. 田島 文彦, 小幡 泰彦, 尾中 晋, 橋本 敏, 三浦 精, 日本材料学会第38期学術講演会前刷, 359(1989).
4. 田島 文彦, 田島 稔之, 尾中 晋, 橋本 敏, 三浦 精, 日本材料学会第39期学術講演会前刷, 118(1990).
5. M. F. Ashby, *Surface Sci.*, **31**, 498(1972).
6. T. Mori, M. Koda, R. Monzen and T. Mura, *Acta Met.*, **31**, 275, (1983).
7. 森 勉, *材料科学*, **17**, 224(1980).
8. R. Raj and M. F. Ashby, *Met. Trans.*, **2**, 1113(1971).