

## Bi 偏析による Cu 双結晶粒界のぜい化

門 前 亮 一\* 岡 本 智 宏\*\*  
久 世 卓 矢\*\* 三 浦 博 己\*\*\*

## Embrittlement of Grain Boundaries in Cu Bicrystals Induced by Bi Segregation

by

Ryoichi MONZEN\*, Tomohiro OKAMOTO\*\*, Takuya KUZE\*\*  
and Hiromi MIURA\*\*\*

Bi-doped Cu bicrystals with various [001] and [011] twist boundaries have been tensile tested at room temperature and 543K. The fracture stress and fracture strain depend strongly on the misorientation angle and tensile temperature. The difference in the degree of embrittlement among different grain boundaries is more significant at 543K. The fracture stress and fracture strain at 543K against misorientation curves display some clear peaks;  $\theta = 23^\circ$  ( $\Sigma 13A$ ),  $28^\circ$  ( $\Sigma 17A$ ),  $37^\circ$  ( $\Sigma 5$ ) and  $44^\circ$  ( $\Sigma 29A$ ) for [001] boundaries and  $\theta = 50^\circ$  ( $\Sigma 11$ ),  $59^\circ$  ( $\Sigma 33C$ ),  $71^\circ$  ( $\Sigma 3$ ) and  $83^\circ$  ( $\Sigma 57B$ ) for [011] boundaries. For the two types of grain boundary, a good correlation is found between the degree of embrittlement and grain-boundary energy. A higher-energy boundary is more brittle and fractures more easily with a lower tensile stress. The fracture stresses of [001] boundaries are greater than those of [011] boundaries.

**Key words** : Copper bicrystals, [001] and [011] twist boundaries, Bismuth, Segregation, Boundary fracture, Embrittlement, Boundary energy

## 1 緒 言

微量の Bi 添加によって Cu 結晶粒界がぜい化することはよく知られている。Bi 原子は粒界に偏析層を形成し、これらの層がぜい化を引き起こすと考えられている。<sup>1)</sup>最近では、オージェ電子分光計<sup>2)</sup> (AES) やエネルギー分散型分析装置<sup>3)</sup> (EDS) 等によって Bi 偏析量が調査され、Bi 濃度は粒界によってかなり異なることがわかっている。また、粒界ぜい化挙動は粒界の性格に依存することも明らかになっており、例えば、Russel と Winter<sup>4)</sup> は 3 種類の [001] 傾角粒界を含む Cu 双結晶を用いて、Bi 偏析による粒界破壊の研究を行い、低  $\Sigma$  値をもつ粒界の破断応力は高いことを見出した。

低  $\Sigma$  値の粒界では、高  $\Sigma$  値の粒界より原子配列が規則的であると一般に考えられているが、CSL (Coincidence-Site Lattice) モデル<sup>5), 6)</sup> における  $\Sigma$  値は粒界面方位とは無関係なので、粒界を規定するパラメーターとしてはかなりあいまいであると言えよう。一方、粒界に依存する諸現象と粒界エネルギーの間には密接な相関が存在することが多くの研究から指摘されている。例えば、粒界エネルギーの高い粒界ほど、粒界すべり<sup>7)~10)</sup> 第 2 相粒子の析出<sup>11), 12)</sup> 中間温度ぜい性<sup>13), 14)</sup> が起こりやすいと報告されている。

最近 Miura らは、種々の [011] 対称傾角粒界を含む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、結晶粒界のぜい化と 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ぜい化しやすいことを示している。<sup>3)</sup> さらに、[011]<sup>3)</sup> と [001]<sup>15)</sup> 対称傾角粒界、[001] ねじれ粒界<sup>16)</sup> について、Bi の偏析による粒界ぜい化は高温ほど著しくなること、[001] ねじれ粒界を除いて試験温度 550K 付近における破断応力と破断ひずみは、Bi 添加前の Cu の粒界エネルギーと密接な相関関係があることを明らかにしている。

本研究では、種々の [001] および [011] ねじれ粒界を含む Cu 双結晶を用い、Bi 添加後のぜい化挙動と粒界エネルギーとの相関について検討することを目的とする。

## 2 実験方法

純度 99.99mass% の Cu を母材として、黒鉛るつぼを用いて Bridgman 法により、種々の方位差  $\theta$  の [001] および [011] ねじれ粒界を含む双結晶を育成した。以後、方位差  $\theta$  の粒界を  $\theta$  [001] 粒界、またそのような粒界を含む双結晶試料を  $\theta$  [001] 試料のように表す。その後、X 線背面反射ラウエ法により、所定の方位からのずれが  $\pm 1^\circ$  内であることを確認した。光学顕微鏡による観察では粒界は直線状であり、ステップ等の欠陥、(001) 面、(011) 面からのずれは認められなかった。また Bi 添加前後での違いも全く認められなかった。作製した双結晶から、粒界が引張軸に対して垂直になるように引張試験片 (35mm  $\times$  10mm  $\times$  1mm) を切り出した。得られた試料を

† 原稿受理 平成 10 年 4 月 27 日 Received Apr. 27, 1998

\* 正 会 員 金沢大学工学部機能機械工学科 〒920-8667 金沢市小立野, Dept. of Mech. Systems Eng., Kanazawa Univ., Kodatsuno, Kanazawa, 920-8667

\*\* 金沢大学大学院 〒920-8667 金沢市小立野, Dept. of Mech. Systems Eng., Kanazawa Univ., Kodatsuno, Kanazawa, 920-8667

\*\*\* 電気通信大学機械制御工学科 〒182-8585 調布市調布ヶ丘, Dept. of Mech. and Control Eng., Univ. of Electro-Communications, Chofugaoka, Chofu, 182-8585

Cu:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Bi = 10:10:1 (質量比) の混合粉末にパックし、窒素雰囲気中で、1223K で 0 ~ 48h の条件で Bi 添加を行った。そして、粉末中から取り出した試料を石英管に真空封入し、1173K で 48h の均質化処理を施した。その後、機械研磨と電解研磨を併用して、表面加工層の除去と表面仕上げを行った。次に、室温 (288K)、543K の 2 種類の温度にて破断試験を行った。なお、試料の酸化をできるだけ押さえるため、543K での破断試験はアルゴンガス中で行った。粒界破断後、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて破断面を観察した。

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 Bi 添加時間と破壊挙動

Fig. 1 は、室温での引張試験により得られた破断応力  $\sigma_f$  を Bi 添加時間  $t$  に対して示したものである。ここで、破断応力  $\sigma_f$  は引張試験を行ったときの最大公称応力である。白抜き印は粒内破壊を、黒印は粒界破壊を示す。 $\theta = 28^\circ$  [001] と  $\theta = 46^\circ$  [011] ねじれ粒界を含む試料は、Bi の添加時間とともに著しくぜい化し、その破断応力は添加開始とともに急激に低下するが、添加時間が 36h 以上で一定値となっている。また、これらの試料での破壊の起こり方は、Bi 添加時間が短いと、き裂が粒界端より発生し、塑性変形を伴った粒界破断となった。添加時間が長くなると、ほとんど塑性変形を起こさず、粒界でのぜい性破壊となった。しかし、 $13^\circ$  [001] 試料では、添加時間を増やしても粒界破壊は起こらなかった。

一般に、Bi 添加時間が増加すれば、母相中の Bi 濃度の上昇とともに、粒界に偏析する Bi 濃度も上昇すると推測される。粒界に偏析する Bi 濃度が高いほど結晶粒界がぜい化すると考えると、添加時間が 36h 以上で、粒界の破断応力がほぼ一定になっていることから、粒界上の Bi 偏析量は飽和状態になると考えられる。このことを確認するために、 $46^\circ$  [011] 試料について、粉末中の Bi の量を 2 倍に増やして 1223K で 48h、Bi 添加した実験も行ったが、破断応力はほぼ同じ 13.5MPa であった。したがって、 $13^\circ$  [001] 試料は、いずれの時間においても粒内破断したが、この粒界にも、添加時間が 36h 以上で Bi は十分飽和していると考えられる。

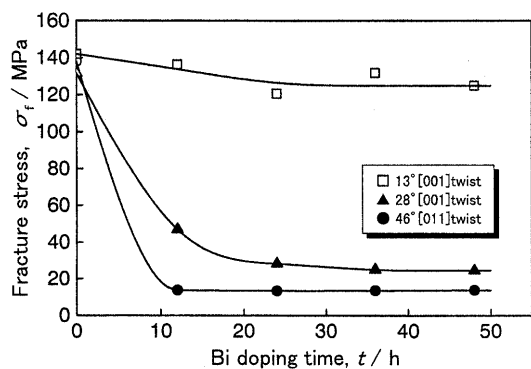


Fig. 1. Variation of fracture stress  $\sigma_f$  against Bi doping time  $t$ , tested at 288K. Open and solid symbols indicate the transgranular and intergranular fractures, respectively.

これらの粒界だけでなく他の粒界においても、Bi 添加時間や添加量を増やしても、破断応力はある程度以上は低下しなかった。これは、Bi の粒界偏析量増加とともに粒界ぜい化の度合いが大きくなっていき、やがて偏析量が飽和に達し、ぜい化効果が変わらなくなるためであると考えられる。

以下では、1223K で 48h、Bi 添加した種々の双結晶の変形破壊挙動を調べた。

#### 3.2 [001] ねじれ粒界

Fig. 2 は、[001] ねじれ粒界を含む双結晶について、室温および 543K で引張試験を行ったときの破断応力および破断ひずみを方位差  $\theta$  の関数としてまとめたものである。ここで破断ひずみ  $\epsilon_f$  は最終公称破断ひずみを示す。図中の各実験点は、3 ~ 5 回の引張試験を行ったときの平均値である。実験点での最大値と最小値の差の最大値は  $\Delta\sigma_f = 10\text{MPa}$  ( $\theta = 23^\circ$ ,  $T = 288\text{K}$ ) で、通常は 3MPa 程度であり、測定ごとのばらつきは小さかった。粒界方位差によって変形破壊挙動が異なり、 $\theta \geq 16^\circ$  の試料では粒界で脆性破断したが、 $\theta < 16^\circ$  の試料では結晶粒内で延性的に破壊した。後者は 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。

また、室温の試験に比べて 543K では破断応力は低くなっており、室温でははっきりしない破断応力値の粒界ごとの差異が、543K では明瞭に現れている。破断ひずみ

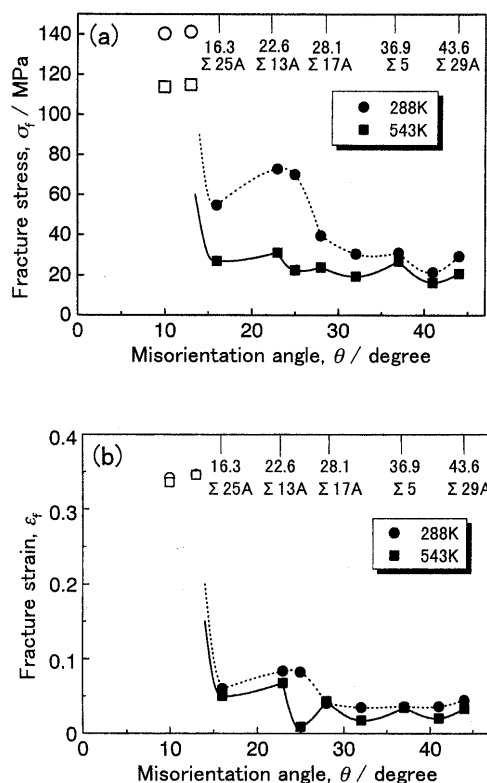


Fig. 2. Misorientation dependence of (a) fracture stress  $\sigma_f$  and (b) fracture strain  $\epsilon_f$  for [001] twist boundaries, tested at 288K and 543K. Open and solid symbols indicate the transgranular and intergranular fractures, respectively.

は、どちらの温度でも非常に小さく、ほとんど塑性変形を伴わない破壊であることがわかる。また方位差によって値が異なり、特に 543K では明らかな差異が見られる。三浦らは、Cu [011]<sup>3)</sup> と [001]<sup>15)</sup> 対称傾角粒界、[001] ねじれ粒界<sup>16)</sup> を持つ双結晶を用いた実験から高温（最高 553K）では粒界ごとのぜい化の度合いに明瞭な違いを見出しているが、本研究の結果はこの報告と一致している。

室温に比べ 543K で粒界ぜい化が促進される成因として、Bi の融点は 544K であることから、粒界上の Bi 偏析層の予融解が起こった可能性が挙げられる。Rabkin ら<sup>17)</sup> は Fe-5at%Si 合金を用いて、融点よりも低い 1080K でこのような現象があると報告している。さらに Joshi と Stein<sup>2)</sup> はぜい化した Cu 粒界上では、Bi は 1 ~ 1.5 層になっていると報告している。もし、この層が融解すれば、試料のぜい化を促進し、粒界ぜい化挙動にかなりの影響を与えるだろう。一方、もし Bi 偏析量が粒界に層を形成するほど十分でないならば、そのような融解は起こらず、粒界はかなり強い状態であろう。これが  $\theta < 16^\circ$  の粒界の場合に成立していると考えられる。

粒界自身のぜい化挙動の違いを純粋に比較するためには、粒内変形の影響をできる限り少なくすることが必要である。粒内変形は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与える。粒界のぜい性破壊により得られた破断応力 (Fig. 2) は、結晶の塑性変形をほとんど伴わないことから、実質的に Bi が偏析した場合の粒界強度と考えることができる。

543K での破断試験においては、Fig. 2 に見られるように、破断応力および破断ひずみともに  $\theta = 23^\circ$  ( $\Sigma 13A$ ),  $28^\circ$  ( $\Sigma 17A$ ),  $37^\circ$  ( $\Sigma 5$ ),  $44^\circ$  ( $\Sigma 29A$ ) 付近にピークが存在している。同様な方位差付近で、Miura ら<sup>18)</sup> によって報告されている Cu の [001] ねじれ粒界のエネルギー  $\gamma$ - $\theta$  曲線にカスプが観察され (Fig. 3), 両曲線はよい対応を示しているといえる。すなわち粒界エネルギーが高い粒界ほど、破断応力および破断ひずみは小さく粒界破壊が起こり易く、Bi 偏析による粒界ぜい化が顕著であると結論される。

Miura ら<sup>16)</sup> は本研究とは異なった条件で Bi 添加した、Cu [001] ねじれ粒界を含む双結晶のぜい化挙動を調査

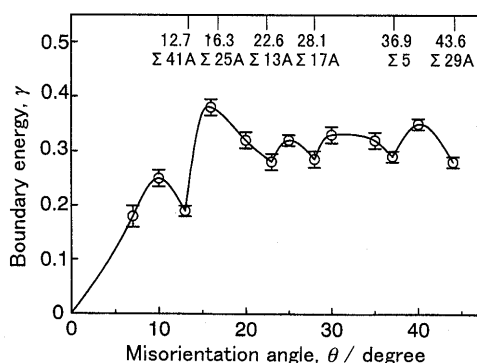


Fig. 3. Energy  $\gamma$  (arbitrary unit) of [001] twist boundaries of Cu plotted against the misorientation angle  $\theta$ .<sup>17)</sup>

したが、553K での破断応力は約 50MPa、破断ひずみは約 0.05 であり、Fig. 2 の 543K におけるそれらの値よりも大きい。したがって、本研究の結果は、Bi 偏析した粒界の固有強度をより明確に示したものと言えるであろう。また、彼らの場合、測定点が少なく、 $\theta = 23^\circ$  ( $\Sigma 13A$ ),  $44^\circ$  ( $\Sigma 29A$ ) 付近にしか破断強度のピークが存在しない。それに対し、本研究では、これらのピーク以外に新たに 2 つのピークを見だし、Bi 添加による粒界ぜい化の方位差依存性をより明らかにしたものといえよう。

次に、 $23^\circ$  と  $32^\circ$  [001] ねじれ粒界および  $63^\circ$  [011] ねじれ粒界の破断面の SEM 写真を Fig. 4 に示す。室温で引張試験を行った。 $23^\circ$  粒界の破断面は、巨視的には滑らかであったが、部分的に塑性変形の影響と見られるすべり線が観察される。一方、 $32^\circ$  粒界ではほぼ平滑である。 $23^\circ$  粒界破面で見られるようなすべり線は、ぜい化の度合いが大きく破断応力の小さいものほど少なかった。

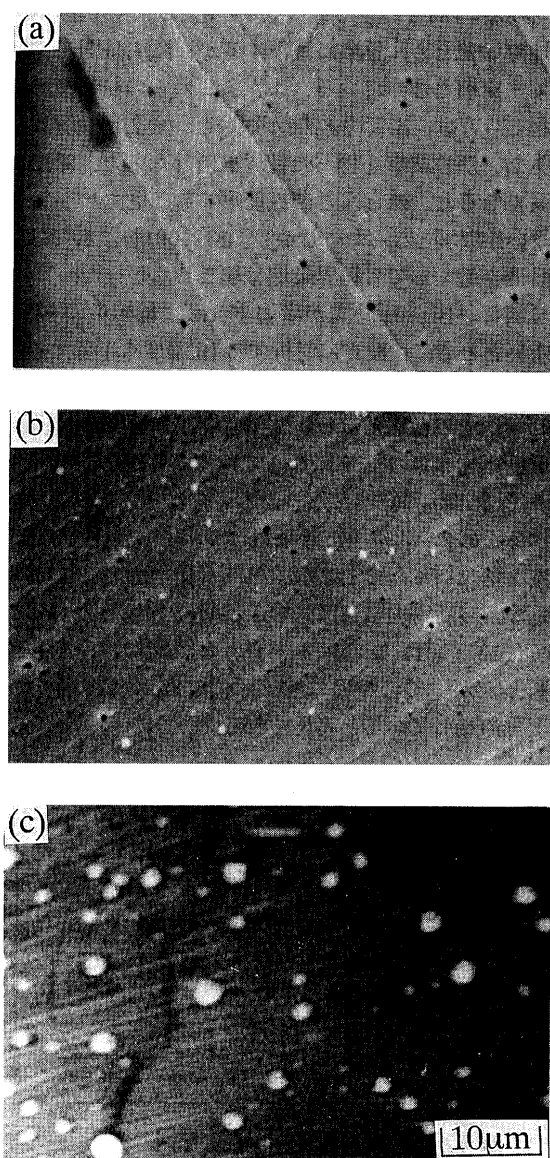


Fig. 4. Scanning electron micrographs of the intergranularly fractured surfaces for (a)  $\theta = 23^\circ$  [001] twist, (b)  $\theta = 32^\circ$  [001] twist and (c)  $\theta = 63^\circ$  [011] twist boundaries.

また、両破断面には析出粒子らしきものが見られる。Miura ら<sup>3)</sup>は [011] 対称傾角粒界を含む双結晶に Bi を添加し、その破面観察から本研究で見られたような析出粒子を観察し、EDS 分析からその析出粒子が Bi 粒子であると同一化した。このため、本研究で見られるものも Bi 粒子であると判断される。Cu 中への Bi の固溶限は、非常に小さく、1223K でも高々 0.02mass% 程度、室温ではほぼ 0 である。<sup>19)</sup> したがって、これらの析出 Bi 粒子は、Bi 添加後の冷却過程で、固溶限を越えて粒界上に析出したものであると考えることができる。

析出 Bi 粒子は、23° 粒界よりも 32° 粒界の方が多く観察される。このことは、Bi 添加中の高温 (1223K) では 23° 粒界より 32° 粒界に多量の Bi が偏析していたことを示唆している。他の粒界破断面の観察からも、粒界ぜい化が著しい粒界ほど Bi 粒子密度が高い傾向が見られた。したがって、析出 Bi 粒子密度の違いが、方位差によって破壊挙動が異なる成因の一つと考えることができる。

### 3.3 [011] ねじれ粒界

Fig. 5 は、[011] ねじれ粒界について変形破壊挙動を調査した結果である。この場合、調べた双結晶すべてが粒界で破断したが、やはり粒界ごとに破壊挙動が異なっている。試験温度の効果が現れ、543K では破断応力と破断ひずみが粒界により強く依存している。

543K の結果を Fig. 6 の Cu [011] ねじれ粒界の  $\gamma$ - $\theta$  曲線<sup>18)</sup>と比較すると、非常によい対応を示している。 $\gamma$ - $\theta$  曲線には  $\theta = 51^\circ$  ( $\Sigma 11$ ),  $59^\circ$  ( $\Sigma 33C$ ),  $71^\circ$  ( $\Sigma 3$ ),  $83^\circ$

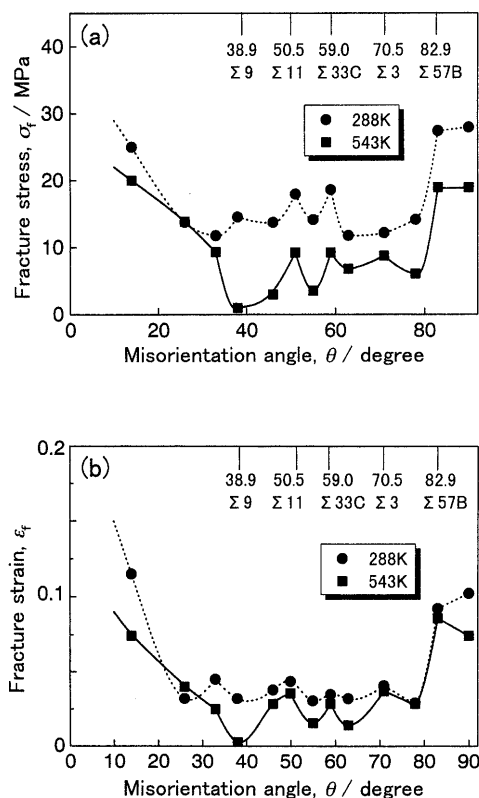


Fig. 5. Misorientation dependence of (a) fracture stress  $\sigma_f$  and (b) fracture strain  $\epsilon_f$  for [011] twist boundaries, tested at 288K and 543K.

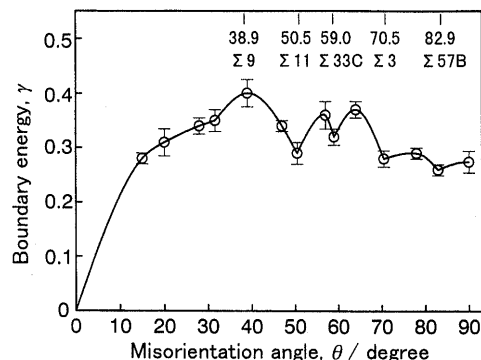


Fig. 6. Energy  $\gamma$  (arbitrary unit) of [011] twist boundaries of Cu plotted against the misorientation angle  $\theta$ .<sup>18)</sup>

( $\Sigma 57B$ ) 付近にカuspが存在し、同じ位置に破断応力と破断ひずみのピークが見られる。したがって、[011] ねじれ粒界の場合にも、粒界エネルギーの高い粒界ほど粒界破断が容易であることがわかる。

Fig. 2 と Fig. 5 を見ればわかるように、[001] ねじれ粒界に比べ [011] ねじれ粒界の破断応力は小さく、粒界ぜい化が著しい。粒界破断面の SEM 観察の結果、全体的に見て析出 Bi 粒子密度にはほとんど差異は認められなかったが、Bi 粒子径は、[011] ねじれ粒界の方が一般に大きいことがわかった。例えば、Fig. 4(b) の 32° [001] ねじれ粒界では平均粒子半径は約 0.05 $\mu\text{m}$ 、(c) の 63° [011] 粒界では約 0.1 $\mu\text{m}$  であり、破断応力の小さい [011] 粒界の方が大きい。粒子径が大きいことは、Bi 偏析量が多かったことを直接示しており、Bi 偏析量の違いが破断応力の相違の原因の一つと考えられる。さらに Bi は融点が 544K で、凝固時に体積が 3.5% 程度膨張することが挙げられる。添加中に液体であった Bi が冷却過程で凝固し、体積膨張を起こして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、上述のとおり、粒界ぜい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、その効果は大きくなることが予想される。

粒界の Bi 偏析量の増加と凝固時の体積膨張の、どちらのぜい化効果が大きいかをここで定量的に議論することはできない。しかし、例えば Bi 凝固による周辺での応力場が形成されたとしても、粒界に Bi が偏析していなければぜい化は容易には起こらない。この意味で、両者は密接に関連しあいながら粒界ぜい化を促進させていると考えられる。当然のことではあるが、粒界の Bi 偏析量と析出物分布は粒界と温度等によって大きく変化し、それによってぜい化挙動が変化することも忘れてはならない。

## 4 結 言

本研究では、Cu [001] および [011] ねじれ粒界上に Bi を浸透させ、粒界ぜい化挙動の方位差依存性を調査した。得られた結果は以下のように要約される。

(1) 2 種類のいずれの粒界においても、粒界ぜい化挙動は粒界によって異なり、試験温度 543K における破断

応力と破断ひずみは粒界エネルギーとよい相関がある。すなわち、粒界エネルギーの大きい粒界ほど Bi 偏析による粒界ぜい化が著しい。

(2) [001] と [011] ねじれ粒界のぜい化には大きな差異があり, [011] ねじれ粒界の方がぜい化の度合いが顕著である。

最後に、本研究において引張試験機を提供して頂いた金沢大学工学部 喜成年泰助教授に感謝の意を表します。

#### 参 考 文 献

- 1) S. Chikwembani and J. Weertman, *Metall. Trans. A*, **20**, 1221 (1989).
- 2) A. Joshi and D. F. Stein, *J. Inst. Metals*, **99**, 178 (1971).
- 3) 三浦博己, 吉田 隆, 酒井 拓, 加藤雅治, 森 勉, *日本金属学会誌*, **57**, 479 (1993).
- 4) J. D. Russel and A. T. Winter, *Scripta Metall.*, **19**, 575 (1985).
- 5) D. G. Brandon, *Acta Metall.*, **14**, 1479 (1966).
- 6) 石田洋一, *日本金属学会会報*, **22**, 80 (1983).
- 7) R. Monzen, M. Futakuchi, K. Kitagawa and T. Mori, *Acta Metall. Mater.*, **41**, 1643 (1993).
- 8) R. Monzen and Y. Sumi, *Phil. Mag. A*, **70**, 805 (1994).
- 9) R. Monzen and T. Suzuki, *Phil. Mag. Lett.*, **74**, 9 (1996).
- 10) R. Monzen and N. Takada, *Mater. Trans. JIM*, **38**, 978 (1997).
- 11) R. Monzen, K. Kitagawa, H. Miura, M. Kato and T. Mori, *J. Phys.*, **51**, C1-269 (1990).
- 12) R. Monzen and T. Hasegawa, *Phil. Mag. Lett.*, **76**, 69 (1997).
- 13) H. Miura, T. Sakai, N. Tada, M. Kato and T. Mori, *Acta Metall. Mater.*, **41**, 1207 (1993).
- 14) H. Miura, T. Sakai, N. Tada and M. Kato, *Phil. Mag. A*, **73**, 871 (1996).
- 15) 三浦博己, 中田博士, 酒井 拓, 加藤雅治, 森 勉, *日本金属学会誌*, **58**, 477 (1994).
- 16) H. Miura, H. Nakata, T. Sakai, M. Kato and T. Mori, *Applied Phys. Lett.*, **65**, 705 (1994).
- 17) E. E. Rabkin, V. N. Semenov, L. S. Shvindlerman and B. B. Straumal, *Acta Metall. Mater.*, **39**, 627 (1991).
- 18) H. Miura, M. Kato and T. Mori, *J. Phys.*, **51**, C1-263 (1990).
- 19) M. V. Vasi'lev, *Russ. J. Inst. Metals*, **69**, 230 (1981).