

金沢大学 [院] 学○久世 卓矢 金沢大学 正 門前 亮一
 金沢大学 正 北川 和夫

1. 目的

微量のBi偏析によってCu結晶粒界が脆化することは知られている。これまで[011]対称傾角粒界を用いた実験から、Bi偏析量の多い粒界ほど脆化しやすいことが示されている。また[001]および[011]対称傾角粒界において、引張試験温度を変え、塑性変形の影響が少ない条件で、粒界の破断応力と粒界エネルギーの関係が調べられ、それらの間には密接な相関関係が存在することが明らかにされている。

本研究では、[001]および[011]ねじれ粒界をもつCu双結晶にBiを添加し、その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。

2. 実験方法

種々の方位差 θ の[001]および[011]ねじれ粒界を含む厚さ1mmの板状双結晶をBridgman法により育成した。以後、方位差 θ の粒界を θ 粒界、またそのような粒界を含む双結晶試料を θ 試料と表す。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 $\pm 2^\circ$ 以内であることを確認した。これらの双結晶から、粒界が引張軸に垂直になるように引張試験片を切り出した。

得られた試料をCu:Al₂O₃:Bi=10:10:1(質量比)の混合粉末にバックし、窒素雰囲気中、1223Kで0~48hの条件でBi添加を行った。その後、室温(288K)と543Kで、破断まで引張試験を行い、破断応力を測定した。破断面は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。

3. 結果

本研究で採用したBi添加方法によるBi添加時間 t と288Kでの引張試験により得られた破断応力 σ_f の関係をFig.1に示す。白印は粒内破壊、黒印は粒界破壊を示す。 $\theta=28^\circ$ [001]、 46° [011]ねじれ粒界を含む試料はBi添加時間とともに著しく脆化し、添加時間が25h以上でほぼ一定値となることわかる。添加時間が短い場合、かなりの塑性変形をともなった粒界破断となったが、添加時間を長くすると、ほとんど塑性変形を生じない粒界での脆性破断となった。 $\theta=13^\circ$ [011]粒界では、添加時間を増やしても粒界破断は起こらなかった。

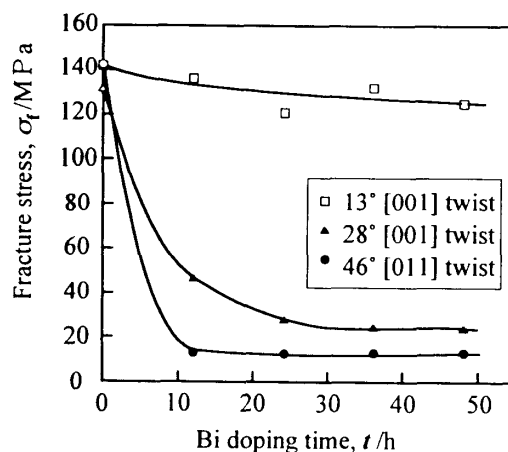


Fig.1 Variation of fracture stress with Bi doping time, tested at 288K.

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濃度が高いほど粒界が脆化すると考えると、添加時間が30h以上で破断応力は一定になっており、粒界のBi濃度はほぼ飽和状態になると考えられる。 $\theta=13^\circ$ [001]ねじれ粒界を含む試料は結晶粒内で破壊したが、この粒界にもBiは十分飽和していると考えられる。以後、1223K、48hのBi添加処理を施した試料について述べる。

Fig.2は[011]ねじれ粒界を含む双結晶について、288Kと543Kで引張試験を行ったときの破断応力を方位差の関数としてまとめたものである。図より、粒界方位差によって変形破壊挙動が異なることがわかる。試験温度が上昇すると破断応力が低下し、室温でははっきりしない粒界ごとの差異が、543Kでは明確に現れている。特に $\theta=50^\circ$ ($\Sigma 11$)、 59° ($\Sigma 33$)、 71° ($\Sigma 3$)粒界では破断応力のピークが見られる。

これまで報告されているCuの[011]ねじれ粒界の粒界エネルギー γ - θ 曲線と、543Kの結果と比較すると、Bi添加後の破断応力と粒界エネルギーの間には密接な関係があった。すなわち、粒界エネルギーの高い粒界ほど破断しやすかった。

Fig.3は[001]ねじれ粒界における結果である。この場合も、粒界ごとに破断応力が異なり、特に543Kでの σ_f - θ 曲線の形状は、Cu[001]ねじれ粒界の γ - θ 曲線とよい対応を示していた。また[001]粒界より[011]粒界の破断応力は小さく、粒界破断が起こ

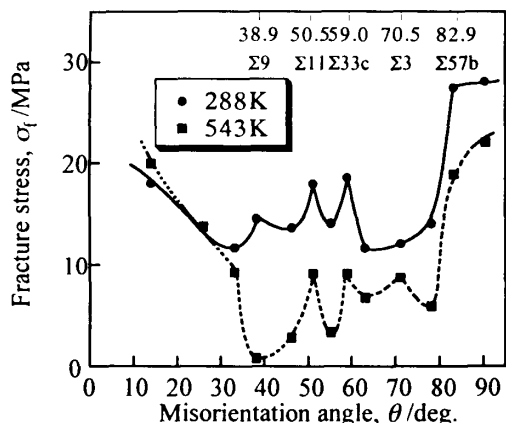


Fig. 2 Misorientation dependence of fracture stress for [011] twist boundaries, tested at 288K and 543K.

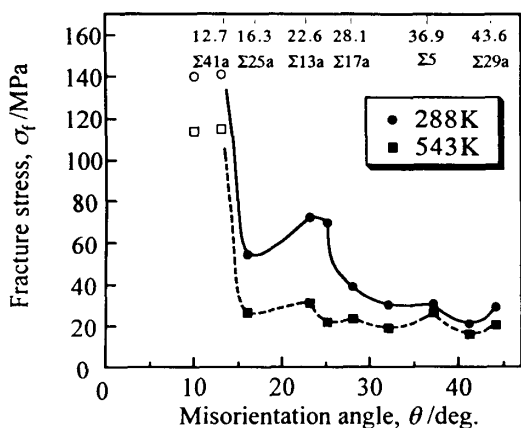


Fig. 3 Misorientation dependence of fracture stress for [001] twist boundaries, tested at 288K and 543K.

りやすい。

なお、2種類の粒界のいずれの場合も、破断応力の大きい粒界ほど破断ひずみも大きくなった。また[001]粒界の破断ひずみは[011]粒界のそれより大きくなった。

$\theta=23^\circ[001]$, $32^\circ[001]$ 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。 23° 粒界の破断面には、部分的にすべり線が見られるのに対し、 32° 粒界では観察されない。すべり線は、脆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。また、白あるいは黒の点として現れている析出Bi粒子の数は 32° 粒界の方が多く、この粒界の方が破断応力は低い(Fig.3)。他の粒界においてもBi粒子数の多いほど破断しやすい傾向が見られた。したがってBi粒子数の違いは、破壊挙動が方位差によって異なる原因の一つと考えることができる。

$32^\circ[001]$ と $63^\circ[011]$ ねじれ粒界ではBi粒子数に差

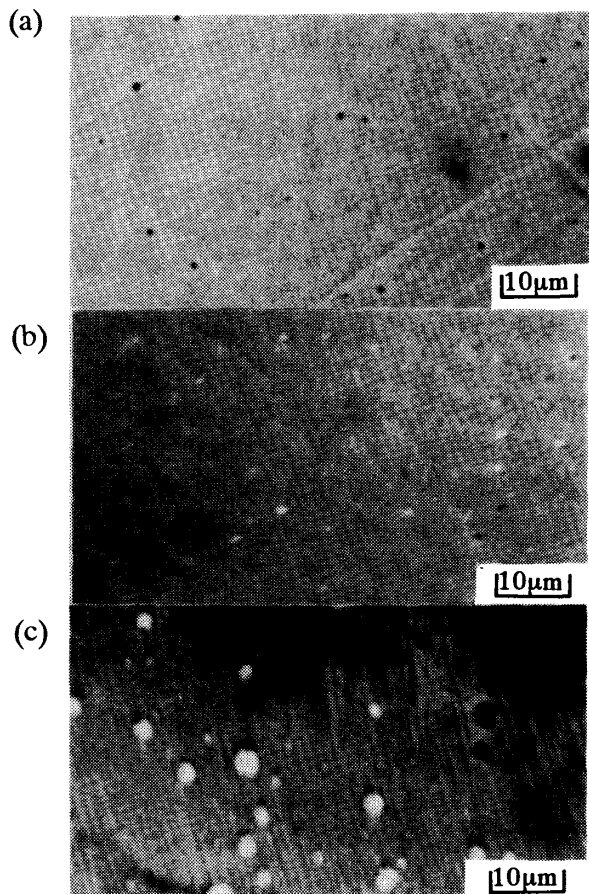


Fig. 4 Scanning electron micrographs of the intergranularly fractured surfaces. (a) $\theta=23^\circ$, (b) $32^\circ[001]$ twist and (c) $63^\circ[011]$ twist boundaries.

異はなかったが、粒子径は破断応力の小さい 63° 粒界の方が大きかった。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、破断応力が低いことの原因の1つであろう。また、Biは融点が544Kであり凝固時に3.5%膨張するため、凝固時に粒子近傍に微小き裂が形成され、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ある。この場合、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、その効果は大きくなることが予想される。

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、粒界の脆化挙動を調査した。得られた結果は以下のように要約される。

1. いずれの粒界においても、Biの偏析による粒界脆化は室温より543Kで著しく、試験温度543Kにおける破断応力は、Bi添加前のCu粒界エネルギーと密接な関係がある。
2. [001]と[011]ねじれ粒界の脆化には大きな差異があり、[011]ねじれ粒界の方が破断しやすい。