

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420748

研究課題名(和文) 強ひずみ加工と高圧時効処理による転位フリー超微細結晶材の創製

研究課題名(英文) Processing of ultrafine grained materials free of residual dislocations by SPD and annealing

研究代表者

宮本 博之 (Miyamoto, Hiroyuki)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：10298698

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではECAP法により作製した超微細結晶組織を有するCu-Zn合金の応力腐食割れ(SCC)感受性に及ぼす残留転位の影響を明らかにするために、短時間時効の影響をあきらかにした。室温にアンモニア雰囲気中で一定荷重の下で、破断まで保持した。結晶粒径がサブミクロン領域では短時間時効処理により粒径にほぼ変化はない条件では破断時間は増加したが、粒成長が見られるようになると逆に破断時間が低下した。残留転位または非平衡粒界から平衡粒界への変化により感受性が低下したと考えられる。すなわち、1 μm 付近でSCC感受性がもっとも低くなる臨界粒径が存在した。なお、予備試験により圧力は1 GPaまでは影響ない。

研究成果の概要(英文)：In this work, the effect of grain size in the sub-micron range on the SCC of Cu-10wt%Zn alloys is investigated using constant load tests in ammonia vapor. The grain size is systematically controlled from 0.12 μm to 40 μm by either cold-rolling or ECAP, followed by annealing. The specimens are kept in tension until fracture under a constant stress ammonia vapor. The time to fracture has increased with decreasing grain size reaching 1 μm , but decrease with further decreasing grain size into the sub-micron range. In other words, there is a critical grain size that the susceptibility to SCC changes. Sensitivity to IGSCC is associated with GB energy. Non-equilibrium GB have higher GB energy than equilibrium GB because they contain extrinsic dislocation in grains induced by severe plastic deformation (SPD) process, and possibly exhibit GB sliding. This inverse trend in the sub-micron range is discussed in terms of a SPD-induced ultrafine grain (UFG) microstructure

研究分野：組織制御、金属工学

キーワード：Grain boundary SCC Non-equilibrium GB

1. 研究開始当初の背景

強ひずみ加工 (SPD) 法¹⁾はバルク状の金属材料の結晶粒をサブミクロンまで超微細化できる手法であり、複雑な加工熱処理や希少な合金元素が不要であるため、次世代の高強度化手法として着目されている。その中でも Equal Channel Angular Pressing (ECAP) 法²⁾は大きさの制約がないため、構造用金属材料の強化手法として適用が期待される。これまで SPD 法により作製した超微細結晶粒材の機械的性質³⁾や耐食性⁴⁾など多くの報告例がある。しかし、構造用金属材料の実用的性質とし重要な応力腐食割れ (SCC) についての研究は極めて少なく、そのほとんどは強制変位により評価する低ひずみ速度 (SSRT) 法によるものがほとんどである⁵⁾。一方、SPD 法により形成した超微細組織の諸性質は結晶粒径の影響だけでは説明できないものが多く、残留転位や非平衡粒界など加工組織を併せもった性質によると考えられている⁶⁾。著者らは先の研究で、超微細結晶銅の SCC 感受性を CT 試験片により評価し、ECAP 加工材に比べて、結晶粒径が変化しない程度の短時間熱処理を加えることにより、き裂進展開始応力 KISCC が上昇し、き裂進展速度が低下することを報告した⁷⁾。これらの結果は短時間熱処理により結晶粒界が非平衡から平衡粒界に変化したことによる効果と考えている。

2. 研究の目的

本研究では、引き続き SPD 法による非平衡組織の影響に着目し、冷間圧延 ECAP 加工、熱処理を組みわせることにより、結晶粒径をサブミクロン領域で制御した Cu-10wt%Zn 合金を作製し、その結晶粒径が SCC 感受性に及ぼす影響を明らかにすることを目的に研究を行った。本実験ではより実用性の高い定荷重 SCC 試験を行った。

3. 研究の方法

(1) 結晶粒径制御

本研究では供試材として JIS C2200 相当の黄銅 (Cu-10wt%Zn) を使用した。まず、残留応力除去のため 873 K、3600 s の条件で焼鈍を行った。その後、結晶粒径を制御するため、圧延加工、ECAP 加工に供した後、種々の温度、時間で熱処理を行った。圧延加工では、厚さ 8 mm の黄銅板を冷間圧延により厚さ 4 mm (加工度: 50%) に加工し、熱処理によって結晶粒サイズを制御した。圧延後、623 K、673 K の温度で 50 ~ 60 min の焼鈍を行うことにより結晶粒径の制御を試みた。ECAP 加工に供する試験片の初期寸法は板厚 7.95 mm、幅 7.95 mm、長さ 100 mm とした。ECAP 加工とは入り口と出口の形状および断面積が同一の経路を持つダイスに材料をセットした後、上方からプレスすることで金属材料がその中を通過するといった工程で行われ、曲がれ角で材料にせん断変形を与えることで結

晶粒を微細化するという塑性加工法である。押し出し後も試料の断面形状が変化しないため、原理的にプレス回数に制限が無く、繰り返し押し出しすることで、バルク状態のまま極めて大きな加工ひずみを与えることができる⁸⁾。ECAP 加工に用いた金型の外観を図 1 に示す。金型は、上部入り口、側部出口とも $8 \times 8 \text{ mm}^2$ の等断面積で、チャンネル角は 90° 経路を有している。この金型を用いて、プレス速度 50 mm/min、温度 393 K で 2、4、8 パスの ECAP 加工を行った。ECAP 法では経路の交差面上で単純なせん断変形を受けるため、繰り返しプレス過程で材料を挿入するときの回転のさせ方を変えることにより様々なせん断変形を組み合わせることができる。過去の研究から、挿入毎に試料を長軸回りに 90° ずつ同じ方向に回転する Route Bc と呼ばれる方法が少ないパス回数で効率良く、結晶粒の微細化ならびに等軸化を達成できると報告されている⁹⁾。本実験でもこの過去の研究に倣い、Route Bc にて ECAP 加工を行った。また、試験片とダイスの摩擦を低減させるために潤滑剤を使用した。ECAP 加工後、473 K から 623 K の温度で 1 min ~ 10 min の焼鈍しを行うことにより結晶粒径の制御を試みた。

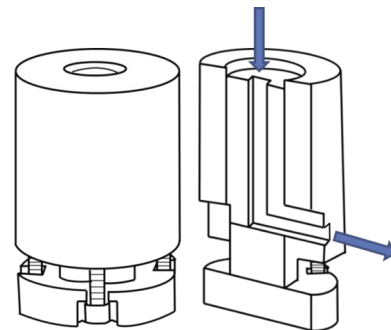


図 1. ECAP 金型の概略図

(2) 引張試験および定荷重 SCC 試験

上記の結晶粒径制御のための加工熱処理後、放電加工により試験片を切り出した。各試験片は、機械研磨により鏡面仕上げを行い、アセトン洗浄をした後、引張試験ならびに定荷重 SCC 試験に供した。引張試験は、引張試験機 (島津製 AGS - 10 kNX) を用いて、引張速度 1 mm/min で行った。定荷重 SCC 試験は、黄銅の典型的な SCC 環境であるアンモニア雰囲気中で行った。定荷重 SCC 試験に用いた試験機の概略を図 2 に示す。密閉容器の中に

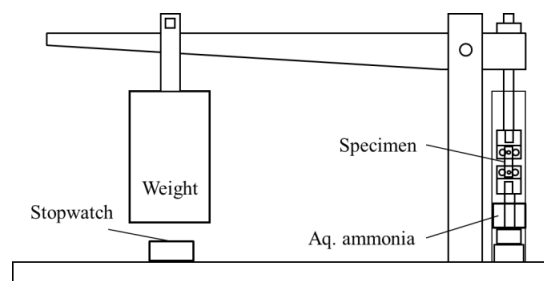


図 2. 低荷重 SCC 試験装置の概略図

アンモニア水溶液を入れた小瓶(15 ml)を設置し、アンモニア雰囲気腐食環境を模擬した。負荷応力は、引張試験から算出された各試験片の0.2%耐力(σ_{YS})に応じて、耐力以下となるよう80および280MPaの2種類の応力を負荷した。すなわち、耐力が280 MPa以上の試験片には、280 MPaの応力を負荷し、280 MPa未滿の試験片には、80 MPaの応力を負荷することにより試験を行った

(3) 組織観察

種々の加工熱処理前後の Transverse direction(TD)面における各試験片の組織を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた電子線後方散乱回折法(EBSD)、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。TEM 観察用試験片は、厚みを0.1 mm以下まで手研磨し、その後、テヌポール、イオンミリングにより、薄膜部分を作製し、これを組織観察に供した。テヌポールには、ストルアス製 TenuPol-5 を用い、電解液として、リン酸 25 ml、エタノール 75 ml、蒸留水 900 ml の混合液を使用した。イオンミリングには、日本電子製 PIPS を用いた。SCC 試験後の各試験片の破面観察を、SEMを用いて行った。観察前に破面に生じた腐食皮膜を HCl(2%)水溶液を用いて除去した。また、EBSD により試験片に見られるクラックの解析を行った。

4. 研究成果

(1) 冷間圧延, ECAP 加工, 熱処理の組み合わせによる結晶粒径制御

図3は、EBSD および TEM を用いて観察した各試験片の組織写真である。本研究では、各試験片それぞれの加工度を基に熱処理時間・温度を決定し、加工後の組織を回復・再

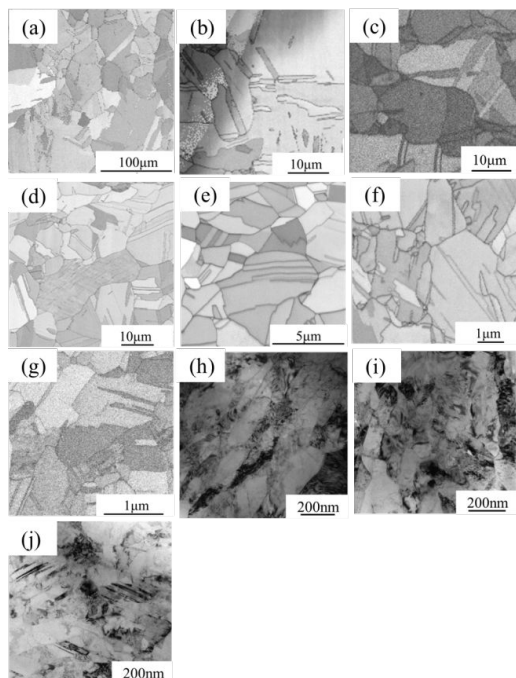


図3 .加工熱処理後の結晶粒径、試料番号(a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9, and (j) 10.

結晶・粒成長させることでサブミクロン領域まで結晶粒径を制御した。各試験片の加工条件・熱処理条件・結晶粒径を表1に示す。表1より、圧延加工, ECAP 加工, 熱処理を組み合わせることで、0 パス材(受入れ後残留応力除去の熱処理のみ)の結晶粒径 38 μm から 8 パスの ECAP 加工材の 0.12 μm のまで結晶粒径を制御できたことが確認できる。

表1 .加工熱処理条件と結晶粒径の関係

No	Deformation	Annealing	GS (μm)
1	None	None	38.0
2	CR 50%	673K-60min.	12.6
3	CR 50%	673K-50min.	9.80
4	CR 50%	623K-60min.	3.26
5	ECAP 2 pass	623K-15min.	1.13
6	ECAP 2 pass	623K-10min.	0.71
7	ECAP 2 pass	623K-5min.	0.44
8	ECAP 4 pass	623K-10min.	0.22
9	ECAP 8 pass	473K-10min.	0.15
10	ECAP 8 pass	473K-1min.	0.12

(2) 引張試験結果

各試験片の応力 - ひずみ線図を図4に示す。図4中の番号は、表1の番号とそれぞれ対応している。冷間圧延, ECAP 加工, 熱処理を組み合わせることで、幅広い耐力、引張強度を有する試験片を作製できたと言える。耐力と結晶粒径との関係は、ホールペッチの関係: $\sigma_y = \sigma_0 + k/\sqrt{D}$ で表わされる。ここで、 σ_y は降伏応力、 σ_0 , k は定数、 D は結晶粒径である。引張試験から算出された0.2%耐力と組織観察から算出された結晶粒径の関係をホールペッチの関係に従って図5に示す。図5より、結晶粒径が1 μm 付近を境界にホールペッチ係数 k が変化していることが見て取れる。すなわち、本研究の試験片におけるホールペッチの関係は、結晶粒径が1 μm より大きい領域Iと1 μm より小さい領域IIの2つの領域があると言える。領域I, IIのホールペッチ係数はそれぞれ0.39, 0.08であり、領域Iのホールペッチ係数は、Armstrong¹⁰⁾ら

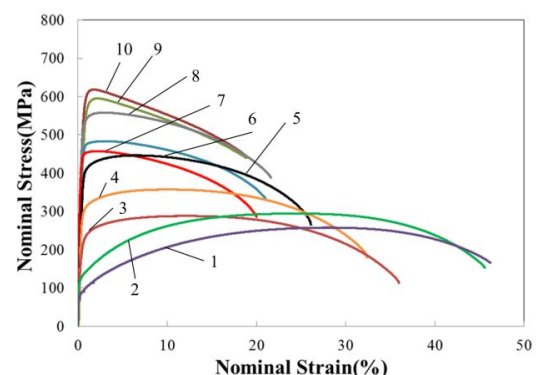


図4 . 応力 ひずみ線図 番号は表1中の番

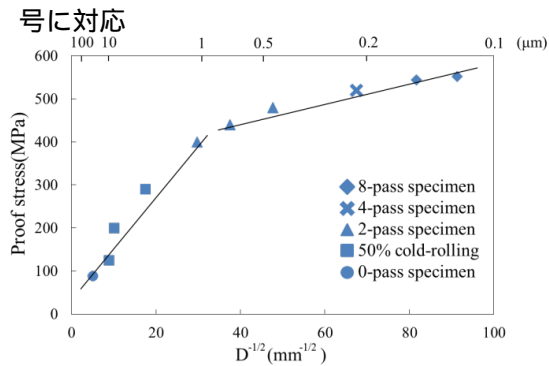


図5．結晶粒径と耐力の関係

が報告している 0.27 に近い値であった。結晶粒径 $1\ \mu\text{m}$ より小さい領域で結晶粒径が減少した際のホールペッチ係数の変化は、ARB 加工された UFG アルミニウムでも見られるものであり、結晶粒内の転位密度に起因するものであると報告されている¹¹⁾。

(3) SCC 試験結果

本研究では各試験片の耐力以下で一定負荷応力を与えることにより、SCC 感受性を評価した。最小の結晶粒径を有する ECAP8 パス材と 0 パス材には 6 倍以上の強度の違いがあるため、2 種類の負荷応力 (80, 280 MPa) に分けて試験を行った。負荷応力が 80 MPa のときの SCC 試験結果を図 6 に示す。なお、250 時間以上破断しなかった試験片については上向き矢印の記載を施した。80 MPa を負荷した試験片は、全て図 5 における領域 I に属しており、結晶粒径の範囲は 9.8 から $38.0\ \mu\text{m}$ である。この領域においては、結晶粒径の減少に伴って破断時間が長くなる結果となった。Edmund¹⁵⁾は、アンモニア環境において α 黄銅の結晶粒径が SCC へ及ぼす影響について定荷重試験を用いて調べ、結晶粒径の減少によって破断時間が長くなることを報告した。本研究の結果は、この Edmund の結果と同じ傾向を示した。すなわち、結晶粒径が 9.8 から $38.0\ \mu\text{m}$ の領域では、結晶粒径の減少に伴って SCC 感受性が低下したことを示唆している。

負荷応力が 280 MPa における SCC 結果を図 7 に示す。280 MPa を負荷した試験片は、図 5 における領域 I と II の両方のものを含んでおり、結晶粒径の範囲は、 0.12 から $3.2\ \mu\text{m}$ である。図 6 と異なり、結晶粒径が $1\ \mu\text{m}$ までは、粒径の減少とともに破断時間が長くなるものの、結晶粒径が $1\ \mu\text{m}$ を下回ると、粒径の減少とともに破断時間が短くなることわかった。これは、図 5 において、結晶粒径が小さくなると 0.2% 耐力が高くなることとは対照的である。すなわち、結晶粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の領域 II では、粒径が小さくなると 0.2% 耐力は増加するにも関わらず、破断時間が短くなることとなり、高い 0.2% 耐力を有している試験片ほど、SCC 感受性が高くなる結果と

なった。

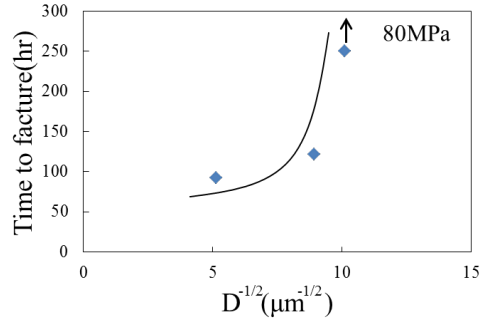


図6．粗大粒域での SCC 破断時間

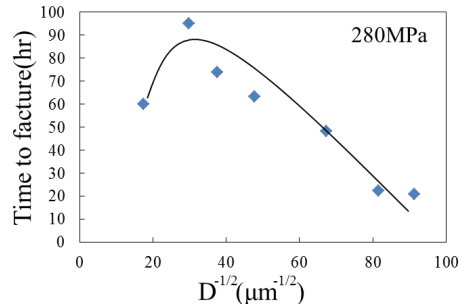


図7．超微細結晶粒域での SCC 破断時間

領域 I の範囲では結晶粒径が減少すると、破断時間が長くなり SCC 感受性は低下するが、領域 II の範囲で結晶粒径が減少すると、破断時間が短くなり SCC 感受性が高くなることわかった。この原因について考察する前に、本研究での SCC の形態が粒内型 SCC であるか、それとも粒界型 SCC であるかを特定するため、定荷重 SCC 試験後の破面観察を行った。

一般的に、 α 黄銅は、アンモニア雰囲気中では粒界に沿ってき裂が進展する粒界型 SCC により破断する。各試験片の破断後の SEM 写真を図 8 に示す。0 パス材の SCC 破面を観察すると、き裂は最大主応力に垂直に進んでいることが分かる。しかし、図 8(c)-(e) より ECAP 加工においては、せん断方向に沿った破面となっていることが確認できる。これらのことから、本来垂直にかかるべき応力がせん断応力に切り替わって SCC が起こり、き裂が進展したと推測される。破面の拡大 SEM 写真を図 9 に示す。脆性的な粒界型 SCC の破面が観察された。すべての試験片についても粒界型 SCC が発生したことが示唆された。すなわち、本 Cu-10wt%Zn において SCC は結晶粒径に関わらず粒界型で伝播していると考えられる。

本研究での SCC の形態が粒界型 SCC であることが確認できたため、領域 I, II で結晶粒径が SCC 感受性に及ぼす影響が異なる原因について考察する。領域 I において、結晶粒径の微細化により SCC 感受性が低下した理由は、粒界型 SCC における粒界でのき裂の発生と進展が、粒界に転位が堆積することによる局所応力が特定の限界値に達したときに発生し、伝播していくという仮定に基づいて

説明できる．すなわち，結晶粒が微細化され

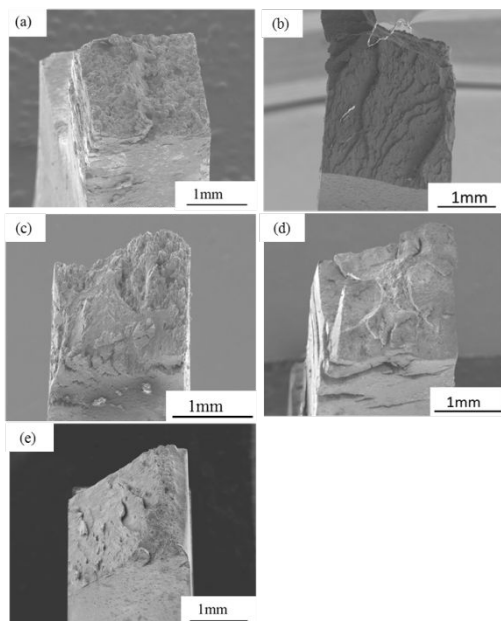


図 8. SCC 試験後の破面、試料番号(a) 1, (b)4, (c) 5, (d) 8, (e) 10.

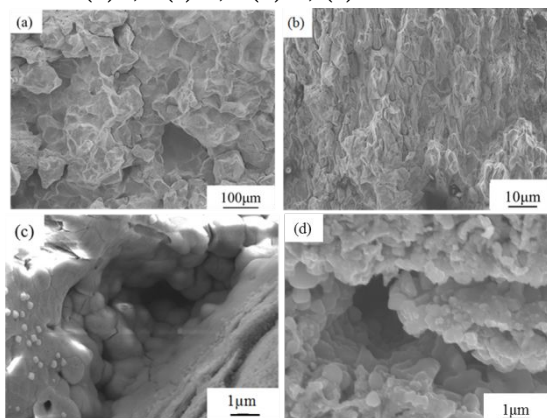


図 9 .SCC 試験後の破面、試料番号(a) 1, (b) 4, (c) 5, (d) 10.

ると粒界近傍での応力集中が緩和され，応力分布が均質化されることにより，ある特定の粒界でクラックを発生させるための転位を堆積するための応力が増加するため，SCC 感受性が低下したと考えられる．

図 7 における $1\ \mu\text{m}$ 以下（領域 II）の結晶粒径の SCC 感受性の変化は図 5 に示されたホールペッチの勾配の変化に関係していると推測され，すなわち，粒内に残留した転位が一因であると考えられる¹²⁾．図 10 に ECAP 加工後，焼鈍しを施したサブミクロン粒径材の TEM 画像を示す．結晶粒径が小さいほど転位が粒内に残留している様子が観察される．すなわち，領域 II においては，ECAP 後焼きなましの過程を経たにもかかわらず，粒内の転位が完全に除去しきれなかったため

にその一部が残留したと判断できる．これは，

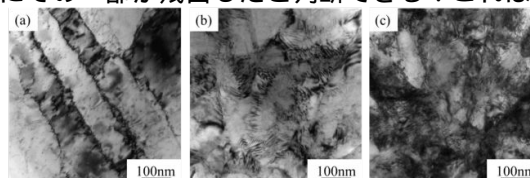


図 10 .ECAP・短時間熱処理後の TEM 組織、試料番号(a) 7, (b) 8, (c) 12.

領域 II における結晶粒界は，非平衡状態であることを示唆している．ECAP 加工は，強いせん断ひずみが付与されるため，粒界近傍に過剰な転位が導入されることにより，粒界が非平衡化する．この非平衡粒界は，一般に粒界エネルギーが高いと考えられ，粒界型 SCC のクラックが伝搬しやすくなり，SCC 感受性を高めたと考えられる．

また，一般的に銅合金の SCC 機構は皮膜の破壊が起こり，皮膜の破壊によって露出した新生面での腐食溝の形成，腐食溝内での応力集中と再不動態化の過程を繰り返すことによってクラックが伝播していく．非平衡粒界では転位密度が高いため，粒界拡散の活性化エネルギーが低くなる．このことが原因で，通常は高温での原子の拡散運動により生じるといわれる粒界すべりが室温でも起きることも想定される¹³⁾．そのため ECAP 加工材の SCC 機構は粒界すべりによって皮膜破壊が助長されクラックが進展していくこと²²⁾も，領域 II において SCC 感受性が増加した一因であると考えられる．

以上のことから，領域 II において結晶粒径が減少すると SCC 感受性が高くなった原因として，ECAP 加工により導入された非平衡粒界により粒界が腐食しやすくなったことに加え，非平衡粒界が粒界すべりを誘起し，不動態皮膜が破壊されやすくなったことを挙げるができる．

参考文献

- 1) R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov: Prog. Mater. Sci. **45** (2000), 103-189.
- 2) R.Z. Valiev, T.G. Langdon: Prog. Mater. Sci. **51** (2006), 881-981.
- 3) A. Azushima, R. Kopp, A. Korhonen, D.Y. Yang, F. Micari, G.D. Lahoti, P. Groche, J. Yanagimoto, N. Tsuji, A. Rosochowski, A. Yanagida,: Manufacturing Tech. **57**(2008), 716-735.
- 4) H. Miyamoto: Mater. Trans. **57** (2016), 559-572.
- 5) G. Argade, W. Yuan, K. Kandasamy, R. Mishra: J. Mater. Sci. **47** (2012), 6812-6822.
- 6) R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev : Mater. Sci. For. **294-296** (1999), 361-364.
- 7) 川原啓司, 宮本博之, 御牧拓郎: 銅と銅合金 **45** (2006), 190-194.

- 8) 堀田善治 : 鉄と鋼, **94** (2008), 599-607.
 9) 古川稔, 堀田善治, 根本實, TG. Langdon :
 金属 **70** (2000), 971-978.
 10) R. Armstrong, I. Codd, R.M. Douthwaite, N.J.
 Petch : Philos. Mag., **1** (1962), 45-58.
 11) N. Kamikawa, X. Huang, N. Tsuji, N.
 Hansen : Acta Mater., **57** (2009), 4198-4208.
 12) G. Edmund: Symposium on stress corrosion
 cracking of metals, ASTM (1945), 67-89.
 13) M.W. Grabski, R. Korski : Phil. Mag., **22**
 (1970), 707-715.

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

朝部 磨、宮本 博之、湯浅 元仁、阪口 晃
 司、超微細結晶銅合金における応力腐食割れ
 と結晶粒径の関係、銅と銅合金 Vol.56
 (2017) 掲載決定、査読有り

Takuma Asabe, Muhammad Rifai,
 Motohiro Yuasa, Hiroyuki Miyamoto,
 Effect of grain size on the stress corrosion
 cracking of ultrafine grained Cu-10wt%Zn
 alloy in ammonia, International Journal
 Corrosion, 掲載決定、査読有り

〔学会発表〕(計 1 件)

朝部 磨、宮本 博之、湯浅 元仁、阪口 晃
 司、超微細結晶銅合金における応力腐食割れ
 と結晶粒径の関係、日本銅学会第 56 回講演
 大会、2016 年 10 月 30 日、東海大学高輪キャン
 パス(東京都港区)

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称 :
 発明者 :
 権利者 :
 種類 :
 番号 :
 出願年月日 :
 国内外の別 :

取得状況(計 件)

名称 :
 発明者 :
 権利者 :
 種類 :
 番号 :
 取得年月日 :
 国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ

<http://www.metal.doshisha.ac.jp/index.htm>

1

6 . 研究組織

(1)研究代表者

宮本 博之 (MIYAMOTO Hiroyuki)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号 : 10298698

(2)研究分担者

()

研究者番号 :

(3)連携研究者

()

研究者番号 :

(4)研究協力者

()