

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560711

研究課題名（和文） 強ひずみ加工法による超微細結晶材料における粒界平衡化と熱的安定性

研究課題名（英文） Reduction of Grain boundary energy to stabilize ultra-fine grain structure produced by severe plastic deformation.

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

研究成果の概要：等径角付き押し出し(Equal-Channel Angular Pressing：ECAP)法により超微細結晶化した α 黄銅(Cu-10wt%Zn)について応力腐食割れ(Stress Corrosion Cracking：SCC)感受性を評価し、結晶粒径の影響、平衡・非平衡粒界の影響を明らかにする事を目的とした。強ひずみ加工法の一つである ECAP 法により室温で 8 パス加工することにより、結晶粒径が平均約 100nm まで微細化することに成功した。8 パス加工材では ECAP 加工後に 200℃で 40 秒の短時間熱処理を行った。強ひずみ加工で形成した粒界は過剰な転位を有する非平衡粒界と考えられており、この熱処理により過剰な転位は回復し、平衡粒界に変化すると考えられる。さらに比較として、ECAP 加工しない 0 パス材、加工硬化を目的とした 1 パス材を評価した。SCC 試験は、I 型試験片により室温(約 290K)、14%NH₃ 雰囲気中に一定ひずみのもとで 24 時間放置した後のき裂長さを評価した。

SCC 試験の結果、8 パスした超微細結晶材は 0 パス材、1 パス材に比べて、 σ/σ_{ys} (σ は負荷応力、 σ_{ys} は 0.2%耐力) が低い値でき裂の発生が確認された。また、ECAP 加工後の短時間熱処理によりき裂が発生する応力が高くなり、SCC 感受性が低下することが明らかとなった。ECAP 加工などの強ひずみ加工では結晶粒の微細化とともに結晶粒界が非平衡となり、粒界エネルギーが高くなったことが SCC 感受性の高まった原因だと考えられる。など、熱的安定性については有意な差は確認されなかった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：ナノクリスタル、超微細結晶材料、強ひずみ加工法、ECAP、応力腐食割れ

1. 研究開始当初の背景

強ひずみ加工 (SPD) 法ではバルク状のナノクリスタル (NC) や超微細結晶材料 (UFG)

など、従来の加工熱処理法を超えた結晶粒微細化が可能である。著者らは SPD 法により結晶粒径が 100nm の Cu-10%Zn 合金 UFG

の作製に成功している。材料強化法の中でも SPD 法による結晶粒微細化は靱性の低下が少ないこと、さらに組成に対する制約がなく純金属に対しても適用できるという特徴がある。したがって価格の上昇が著しい合金元素を節約することが可能で、環境負荷が小さくリサイクル性が優れているため次世代の機械構造材料として期待できる。粒界工学の分野では、粒界性格分布が等しい場合、結晶粒微細化は粒界型応力腐食割れ (IGSCC) に対しても効果的であることが、理論的にも実験的にも明らかにされている。したがってアルカリ環境や海水環境で IGSCC 感受性が高い黄銅やジュラルミンを UFG 化すれば強度だけでなく耐 SCC 性の向上が期待できる。しかし、SPD 法で形成された結晶粒界は外部からの粒界転位 (extrinsic dislocation) を過剰に含み非平衡化している。この粒界の非平衡化は粒界エネルギーを高くし、超微細組織の熱的安定性や耐 IGSCC 性、耐粒界腐食性を低下させていると考えられる。したがって、従来にない発想で結晶粒の成長を抑えつつ、回復を促進させて超微細組織の粒界を平衡化する手法が望まれる。

2. 研究の目的

本研究課題では、SPD 法により作製した超微細銅合金 (Zn が 10~30% の黄銅) を結晶粒の成長を抑えつつ、適切な熱処理を行うことにより、(1) 粒界の平衡化と低エネルギー化を促進し、UFG 組織の熱的安定性や耐 IGSCC 性の優れた超微細結晶銅合金の作製の可能性を明らかにする。(2) 再結晶・粒成長過程において対応格子粒界など低エネルギー粒界の割合を示す粒界性格分布に及ぼす静水圧応力の影響を系統的に調査し、粒界性格制御の可能性を検討する、ことの 2 点を目的とする。この知見は粒界工学のさらなる進展に寄与すると考えられる。

3. 研究の方法

試料は Cu-10mass%Zn 合金を使用した。30% Zn 合金は予備試験で ECAP 加工を試みたが、強度が高く、ダイスが損傷したため、断念した。油圧プレス (200 トン) と専用ダイスにより最高 8 パスまで ECAP 加工を行い、超微細結晶材料を作製した。例えば銅の場合、4 パス程度で微細化するが小傾角粒界の割合が多く、パス数の増加とともに大傾角粒界の割合が増加する。また、ひずみ経路 (加工ルート) については、パスごとにピレットを 90 度回転させるルート Bc を用いた。これは、ルート A (パスごとに試験片を回転させない)、ルート C (180 度回転) に比較して大傾角粒界の割合が高くなるためである。潤滑材には二硫化モリブデンを使用した。ECAP 後の熱処理については、電気炉を用い

た。一部、加熱炉付の引張試験機により、静水圧を付与しながら、熱処理を試みたが適切な条件の解明に至らず、今回は無負荷での熱処理に重点をおいた。組織観察は日立 H8100 により結晶粒の大きさを調べ、粒成長の有無を確認し、著しい粒成長が確認された場合は熱処理条件を変化させて、最適な条件を探索した。TEM 組織における非平衡粒界の特徴として粒界が湾曲し、粒内はリング状の干渉縞が観察される。これは非平衡粒界が有する長範囲応力場により薄膜が弾性的に歪んでいるためと考えられる。日本電子製 FE-SEM, JSM7001FD 付属の Oxford 社製 EBSD を利用して、熱処理の前後において結晶粒界の方位差 (ミスオリエンテーション)、 Σ 値の変化を調べた。本装置は 50nm のステップで測定が可能であり、本研究で作製された UFG の方位マップや粒界解析には十分対応可能である。

応力腐食割れ (SCC) 試験については放電加工機で厚さ 3mm のプレート状にした後、I 型試験片に加工した。引張り試験装置 (東京測器研究所製: TCLK-10KNA) を用いて一定ひずみを付与し、室温 (約 290K) にて 14%NH₃ 水溶液上のアンモニア雰囲気中に 24 時間放置したのちに、き裂長さを測定して SCC 感受性を評価した。本試験では、0.2% 耐力 (σ_{ys}) を基準に引張りの初期荷重を決め、

4. 研究成果

a 黄銅 (Cu-10wt%Zn) を 8 パスまで ECAP 加工することにより結晶粒径は平均約 100nm まで結晶粒が微細化した。TEM 組織観察結果の一例を図 1 に示す。その後、ECAP 加工後の熱処理時間を決定するため、200°C での熱処理時間と硬度の関係しらべて軟化曲線を作成した (図 2)。熱処理開始後 60 秒間は硬さが一定で、その後に結晶粒成長により急激に軟化していた。そこで結晶粒成長が始まる直前の 60 秒を熱処理時間とした。TEM による観察でも粒成長は観察されなかった。8 パス加工後に熱処理を省略したもの (以後、8 パス AS 材と呼ぶ)、8 パス加工後、熱処理をしたもの (8 パス HT 材) ともに ECAP 法により Route BC で加工したことによって約 45° の角度で交差したせん断帯が観察された。

8 パス材は粒界近傍のみならず粒内にまで等厚干渉縞が観測され、粒内に長範囲のひずみ場が生じていることが確認された。これは ECAP 法により粒内に生じた転位が粒界に吸収されるため、粒界での転位密度が非常に高くなり、余分なエネルギーを有する粒界 (非平衡粒界) を形成し、長範囲の応力場を有するためである。この微細組織は粒内に生じた転位が粒界に吸い付けられて吸収されているため、

粒内は転位フリーの状態になることが分かっている。したがって、粒界での転位密度が非常に高くなり、高いエネルギーを有する粒界(非平衡粒界)を形成し、そのため長範囲の応力場を形成していると考えられる。

4-1 大気中引張り試験

図3に大気中引張り試験の応力-ひずみ線図を示す。引張り強さについては、0パス材が276[MPa]、1パス材が477[MPa]、8パスAS材が590[MPa]、8パス材HTが637[MPa]であった。興味深い点は8パスAS材と8パスHTとを比較すると0.2%耐力、引張り強さとも、8パスHT材の方が高くなった。すなわち、ECAP加工後の200℃の熱処理により、強度が増加している。結晶粒径はECAP加工後の熱処理により変化がないことが確認されているため、この要因としては、熱処理により、非平衡粒界が平衡化されたことに起因すると考えられる。

4-1 応力腐食割れ試験

全ての試験片において、破面は平滑ではなく細かな凹凸が観察させた。8パスAS材と8パスHT材では約200nm程度の凹凸が観測された。一方、1パス材では約50 μ m程度の凹凸が観測された。このことから、全ての試験片のSCC破面で結晶粒と同程度の大きさの凹凸が観測されたので、き裂は粒界を沿って進展した粒界型応力腐食割れと考えられる。

応力腐食われ試験で得られた、引張応力と最大き裂長さの関係を図4に示す。

超微細結晶組織を有する8パスAS材については耐力の20%程度でき裂が観察され、著しいSCC感受性の上昇が確認された。この理由として、以下のようなメカニズムが考えられる。ECAP加工により結晶粒を微細化すると、粒内に発生した転位は粒界に堆積し、粒界は非平衡粒界になる。この堆積転位が粒界近傍で負荷応力の何倍もの応力集中を生じさせ、隣接する結晶粒にも大きな影響を及ぼす。そのため、粒界に堆積する転位がSCCに及ぼす影響は大きいと考えられる。また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。そのため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と考えられる。8パスAS材と8パスHT材は、試験片に微小なき裂の発生する応力域が狭く、一度き裂が発生したら急速にき裂が進展して破断することが確認された。また8パスAS材、8パスHT材ともにき裂はECAP加工時にせん断面にほぼ平行に形成したせん断帯に沿って進展していることが観察された。一般的に銅合金の応力腐食割れ機構は変色皮膜破壊説(TFR説)が有力視されている。この機構ではまず皮膜の破壊が起こり、皮膜

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き裂が伝播していったものと考えられている。また、結晶粒径100nm程の8パス材の応力腐食割れ機構は粒界すべりによって皮膜破壊が助長されき裂が進展していくと考えられる。そのため粒界腐食か全面腐食かの腐食挙動がSCCに及ぼす影響は大きいと言える。

0パス材と1パス材において、き裂が発生し始めるときの σ/σ_{ys} の値に大きな差が出なかったのは、0パス材は結晶粒径が大きく引張り荷重を負荷したときに粒界に堆積した転位によって粒界近傍に発生する応力集中の値が大きいが、1パス材は0パス材よりも結晶粒径が14倍程小さいので引張り荷重を負荷したときの転位の堆積による応力集中の影響は少ないが、ECAP法で1パスされたことによって加工硬化し粒界に堆積した転位の密度は高い。よって、結晶粒径と加工硬化による転位の二つの影響が相殺しあって結果的に同程度の σ/σ_{ys} の値からき裂が発生したと考えられる。

8パスAS材は、ECAP加工による強度な残留ひずみや転位密度が高い状態の非平衡粒界からなる微細結晶組織であるのに対し、1パス材は加工硬化を伴う組織であり、微細結晶組織ではない。この違いがSCC感受性に影響を及ぼした要因である。

今回のSCC試験において、8パスAS材を473Kで40秒間熱処理した8パスHT材と8パスAS材を比較した結果、同じ微細組織であるが、短時間熱処理によって耐SCC性が向上した。この結果を短時間熱処理により非平衡粒界から平衡粒界へと変化したという観点から考察するとECAP加工により形成される粒界は非平衡粒界であるため余分な転位が存在しているが、短時間熱処理によって粒界の余分な転位が開放されることによって、比較的安定的な平衡粒界になったと考えられる。よって熱処理をしていない8パスAS材に比べると粒界拡散の活性化エネルギーが小さくなり粒内の応力場も緩和されるため、0パス材や1パス材のような平衡粒界に近づいたと考えられる。

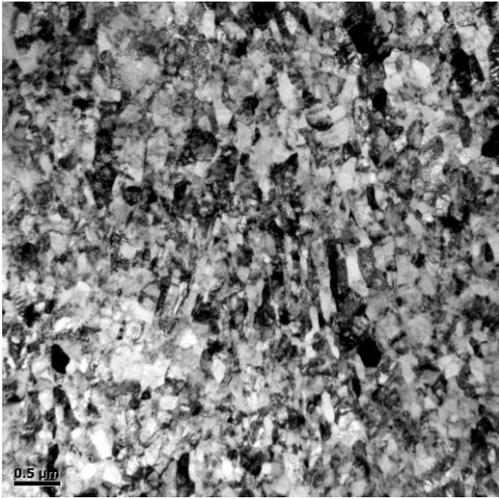


図1. ECAP 8パス後のCu-10mass%Zn合金のTEM明視野像

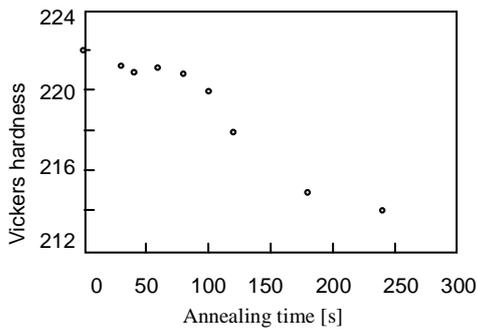


図2. ECAP加工後の熱処理時間と硬さの関係 (応力無負荷)

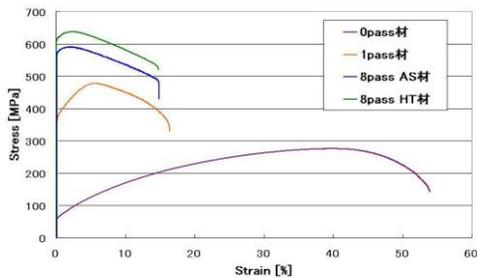


図3. 0パス材、1パス材、8パスAS材、8パス+熱処理 (HT) 材の応力ひずみ線図

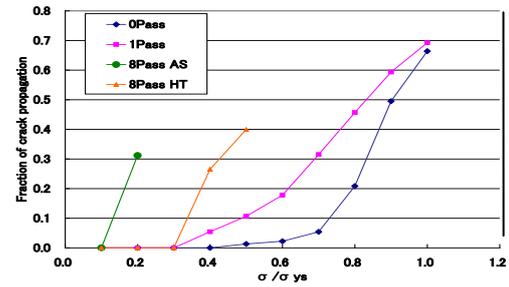


図4. 定荷重応力腐食割れ試験で得られた応力と破断時間の関係

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3件)

(1) H.Miyamoto, T.Mimaki, A.Vinogradov and S.Hashimoto “*Intergranular corrosion of ultrafine grain copper fabricated by ECAP*” Materials Science Forum, Vol.561. pp.2385-2388 (2007)

(2) H.Miyamoto, K.Harada, T.Mimaki, A.Vinogradov and S.Hashimoto “*Corrosion of ultrafine grained copper fabricated by equal-channel angular pressing*”, Corrosion Science, vol.50, pp.1215-1220, (2008)

(3) H.Miyamoto, A.Vinogradov and S.Hashimoto “*Susceptibility to stress corrosion cracking in ammonia of nanostructured Cu-10wt%Zn alloy produced by severe plastic deformation*”, Materials Science Forum Vol.584-586, pp887-892 (2008)

[学会発表] (計4件)

(1) H.Miyamoto, A.Vinogradov and S.Hashimoto “*Susceptibility to stress corrosion cracking in ammonia of nanostructured Cu-10wt%Zn alloy produced by severe plastic deformation*” 4th international conference on nanomaterials by severe plastic deformation, (2008).

(2) 池内貞之、宮本博之、御牧拓郎 橋本敏、A.Vinogradov ”ターフェル法による超微細結晶銅の腐食電流の推定” 日本材料学会第56期学術講演会、(2007)

(3) H. Miyamoto, T. Mimaki, A. Vinogradov, S. Hashimoto “*Stress corrosion cracking of nanostructured Cu-10wt%Zn alloy in ammonia*” XII International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (2007).

(4) H. Miyamoto, T. Mimaki, A. Vinogradov and S. Hashimoto “*Intergranular corrosion of ultrafine grain copper fabricated by ECAP*” PRICM-6 (6th Pacific Rim Conference on Materials, 2007)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

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

御牧 拓郎 (Mimaki Takuro)

同志社大学・理工学部・名誉教授

研究者番号 20066244

(3) 連携研究者