

研究論文

Cu-30mass%Zn 合金の高温延性に及ぼす結晶粒径とひずみ速度の影響

武藤 侃,* 後藤 正治,* 加藤 千秋,* 田上 道弘*

Effects of grain size and strain rate on high-temperature ductility of Cu-30mass%Zn alloy

Akira MUTO†, Shoji GOTO†, Chiaki KATO† and Michihiro TAGAMI†

Abstract

Cu-30mass%Zn alloys with various grain sizes were tensile tested under various strain rates from $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ to $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and at temperatures from 523K to 773K. Elongation to fracture for fine-grained specimens shows high ductility and a maximum value in a range of intermediate temperature. The peak ductility increases with increasing in strain rate though it does not depend on the initial grain size. Type of the flow curves is controlled by the factors of temperature, strain rate and initial grain size. The flow curve of coarse-grained specimens shows a serrated flow at lower temperatures and at higher strain rates while shows the work softening processes at other conditions. The flow curve of fine-grained specimens shows a typical flow behavior of dynamic recrystallization. It should be noted that these flow curves tend to change from a type having simple peak due to dynamic recrystallization to another type having multiple peaks with decreasing initial grain size and strain rate and/or with increasing temperature.

The values of stress exponent and apparent activation energy for deformation range from 3 to 5 and from 120 to 135kJ/mol, respectively. The main reason for this can be explained by a fact that the both mechanisms of dislocation glide and grain boundary sliding occur simultaneously.

Key Words : Cu-30mass%Zn, grain size, high temperature, stress exponent, activation energy, mechanical property, ductility

I 緒言

一般に金属および合金の高温における変形では、温度や変形速度により変形の機構が異なる。ところで、Cu-Zn 合金、Al-Mg 合金およびその他の α 単相合金では中間温度域において脆性的な挙動を示す場合のあることが知られている¹¹⁻¹²⁾。この現象は一括して中間温度脆性と呼ばれているが、前者の Cu-Zn 合金では脆性を示す温度はひずみ速度によらず一定温度に存在している⁹⁾ という報告がある一方、後者の Al-Mg 合金では延性に極小を示す温度は、ひずみ速度に依存する⁷⁾ という報告もある。このように一見同様の現象であってもその挙動と機構は、材料や変形条件によって相異なるものと考えられている。

著者らは Cu-30mass%Zn 合金の中間温度脆性は合金固有の性質ではなく、結晶粒の大きさに強く依存する現象であって結晶粒を細粒化することにより、中間温度脆性は消失し、逆に高延性を生じることを報告してきた^{13) 14)}。その際に行った実験では、ごく限られた温度とひずみ速度の試験条件のもとでの結果について検討した。その中で、高延性には動的再結晶が関与することを述べた。動的再結晶は高温の比較的高ひずみ速度側で生ずることも、またよく知られていることである¹⁵⁾。

本報告では、試験条件を既報¹⁴⁾ の場合よりさらに大幅に変え、ひずみ速度 $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ から $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ までのもとで、かつ試験温度を高温変形の条件となる 523K から 773K ($0.43 \sim 0.63 T_m$, T_m は融点) までの範囲に集中させ、ひずみ速度と温度の種々の組み合わせ条件下で系統的な引張試験を行い、中間温度高延性の挙動を中心に調べた。また、Cu-30mass%Zn 合金材の初期結晶粒径や変形条件の違いが、変形に対する応力指数と見かけの活性化エネルギーに及ぼす影響についても調べ、中間温度高延性の挙動と発現機構について検討した。

II 試料および実験方法

1. 供試材

実験に供した試料は Cu-30mass%Zn 合金の市販材 (厚さ 1.6mm) を素材とした。供試材時点の化学分析の組成結果は、Cu : 70.67, Fe : 0.001, Pb \leq 0.001, Ag \leq 0.001, Sn \leq 0.001, S : 0.001, O : 0.001mass%, As, Bi, In, Se, Sb, Te, Tl 各 1 ppm 以下、その他 Zn からなる単一相合金であった。この素材を厚さ 1.0mm まで冷間圧延し、圧延方向と平行にゲージ部 25.0 mm \times 5.0mm \times 1.0mm (肩部の曲率半径 3.0mm)、全長 59mm の引張試験片を打ち抜き加工によって作成した。

試験片の結晶粒径の調整は、各試験片を 723, 773, 823, 903K の各温度で 3.6ks 間アルゴン雰囲気中で焼なましすることにより行った。その結果、それぞれの焼きなまし温度に対して 0.012, 0.022, 0.045 および 0.118mm の 4 種類の結晶粒径を有する試験片を得た。なお、結晶粒径の測定は、切断法によ

平成13年11月26日受付

* 秋田大学工学資源学部材料工学科

〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1

† Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and for Resource Science, Akita University, 1-1 Tegata Gakuencho, Akita City, Akita 010-8502

E-mail :

たものであり、この際双晶境界を考慮していない。

2. 高温引張試験

引張試験には島津製オートグラフ IS-10T を用い、試験条件として中高温度域の523, 573, 623, 673, 723および773Kの各温度において、初期ひずみ速度 3.3×10^{-5} , 6.7×10^{-5} , 1.0×10^{-4} , 1.7×10^{-4} , 3.7×10^{-4} , 6.7×10^{-4} , 1.3×10^{-3} , 2.0×10^{-3} および $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のもとで定速高温引張試験を行った。試験雰囲気は NaNO_3 と KNO_3 とを1対1の組成とした塩浴を用い、試験前に試験片を600s間塩浴に保持して、チャック部周辺の温度が均一になった後に試験を開始した。得られた荷重-伸び曲線から各試験片について真応力-真ひずみ曲線を計算により求めた。この応力レベルの最大値をもとにしてこの時の変形のための応力指数と見かけの活性化エネルギーについて解析した。

III 実験結果

1. 応力-ひずみ曲線

Figure 1 は結晶粒径0.022mmの細粒材試料について、試験温度773Kにおいてひずみ速度を $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ から $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ まで変化させたときの真応力-真ひずみ曲線を示した。低ひずみ速度側では応力-ひずみ曲線は多重ピーク型の曲線を示し、 $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ では単一ピーク型の形状となる典型的な動的再結晶型の挙動^{15) 16)}を呈している。ただし、高ひずみ速度側では高温降伏現象を示している。また、最大応力と破断伸びはひずみ速度の減少とともに減少している。次に、結晶粒径0.118mmの粗粒材試料について、ひずみ速度 $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ において温度を変化させたときの応力-ひずみ曲線をFigure 2に示す。523Kでは降伏後セレーションを伴いながら加工硬化をして、軟化することなく破断している。温度が上昇して623, 673Kとなると、降伏後に異常硬化を示し、673Kでは高ひずみで定常状態変形を示していることがわかる。この異常硬化は中間温度脆性^{3) 5)}として知られている現象である。さらに温度が高くなると、回復型の変形挙動を示しているように見られる。次に、試験温度673K、ひずみ速度 $6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ において、初期結晶粒径の違いによる応力-ひずみ曲線をFigure 3に示す。初期結晶粒

径が小さいほど応力レベルは小さくなるとともに、ピーク後に動的再結晶型の挙動が現れる様子を示している。本実験の範囲内では、初期結晶粒径0.118mm材では、温度が低くひずみ速度が大きい条件ではセレーションを伴った加工硬化を示す変形挙動が見られたが、ほとんどは動的再結晶型近似の曲線を示した。

2. 伸びと温度の関係

次にひずみ速度、温度を変えて引張試験をした結果から、温度に対する破断伸びの変化を各結晶粒径毎に整理してFigure 4~Figure 7に示す。なお、これらの図にはひずみ速度が $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ および $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ で試験した結果のみを代表例として表わした。Figure 4とFigure 5に示すように粒径が0.012, 0.022mmの場合で見ると、いずれも中間温度領域(550~750K)に伸びの極大が見られる。その極大位置はひずみ速度が大きくなると高温側に移動していることがわかる。

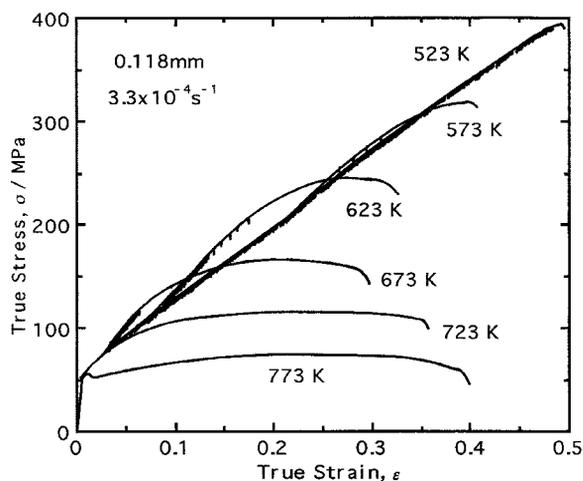


Figure 2 True stress-strain curves at various temperatures under a strain rate of $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ for Cu-30mass%Zn alloy specimen having an initial grain size of 0.118mm.

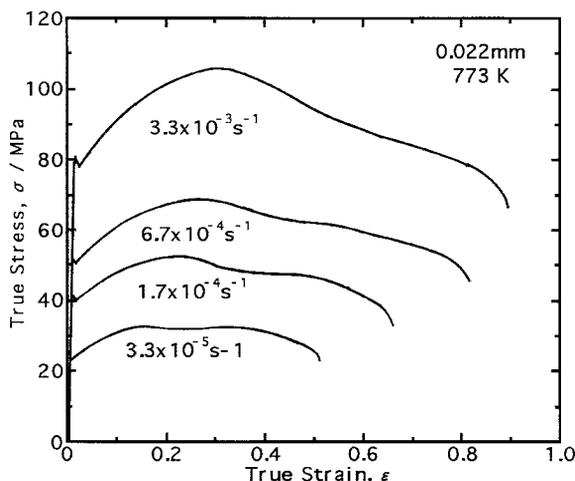


Figure 1 True stress-strain curves at 773K under various strain rates for Cu-30mass%Zn alloy having an initial grain size of 0.022mm.

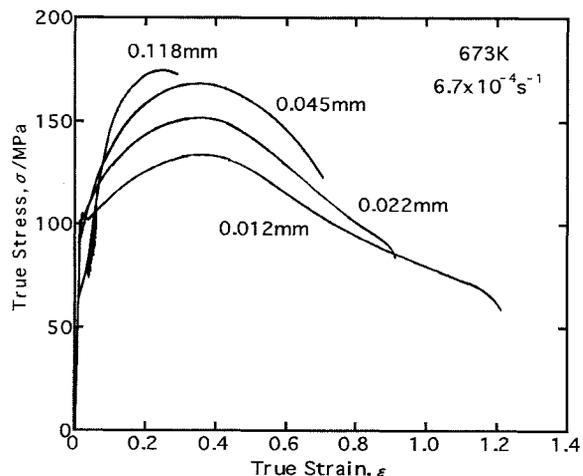


Figure 3 True stress-strain curves at 673K under a strain rate of $6.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ for Cu-30mass%Zn alloy specimen having various initial grain size.

Figure 6 の結晶粒径が0.045mm の場合でもほぼ同様の傾向を示しているが、極大の現れ方が高温側で不明瞭となる。さらに粒径が大きく0.118mm になると Figure 7 に見られるように破断伸びの極大は消失して、反対に中間温度脆性を示すようになり、延性の谷は650K 近傍に現れる。これに対して、0.045mm 以下の粒径の場合は温度に対して破断伸びの極大値が明瞭に現れ、その極大値を示す温度は結晶粒径には依存せず、ひずみ速度が同じであれば結晶粒径が違っていてもほぼ同一温度で生じていることがわかる。

3. 応力指数と見かけの活性化エネルギー

一般に、高温変形の構成式は次式のような累乗則が成立することが知られている¹⁷⁾。

$$\dot{\epsilon} \exp(Q/RT) = A (\sigma_s/E)^n \quad (1)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度、R は気体定数、T は試験温度、 σ_s

は定常変形応力、E はヤング率、A は定数、Q は変形の見かけの活性化エネルギーで、n は応力指数である。(1)式より、応力指数 n は一定温度の変形条件のもとでの $\ln \dot{\epsilon}$ と $\ln(\sigma_s/E)$ のグラフのかたむきとして求められる。ここで用いたヤング率 E はすべて Köster¹⁸⁾ によった。Figure 8 ~ Figure 11 にそれぞれ各結晶粒径の試料ごとについての結果を示す。n 値は温度によって異なり、また同じ温度で比べると粒径によっても異なることがわかる。すなわち、n 値は高温ほど小さく、また同じ温度のもとでは結晶粒径が小さいほど小さくなっている。温度の高いほうだけで比べると、細粒材では約4で粗粒材になると5に近づいていくことを示している。なお、低温になるほど測定点は一本の直線では表わされず、低応力側と高応力側で異なる二本の直線に分かれる傾向が見られた。このように同一温度でも n 値が応力に依存して変化する傾向は、いずれの結晶粒径の

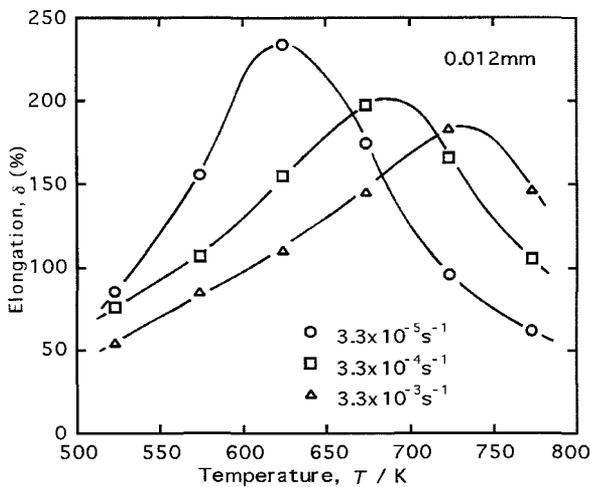


Figure 4 Temperature dependence of the elongation to fracture for Cu-30mass%Zn alloy having an initial grain size of 0.012mm under various strain rates.

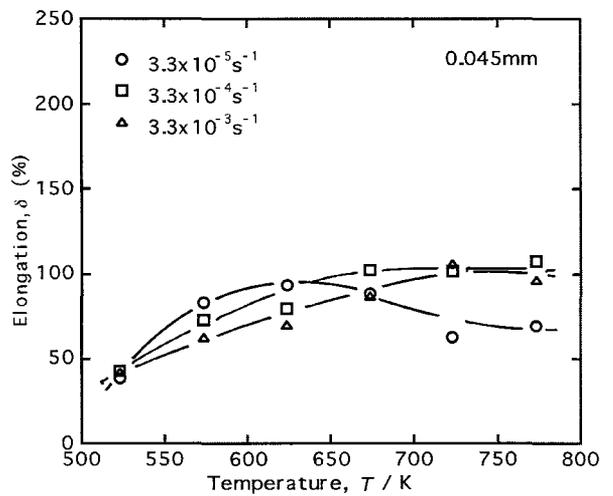


Figure 6 Temperature dependence of the elongation to fracture for Cu-30mass%Zn alloy having an initial grain size of 0.045mm under various strain rates.

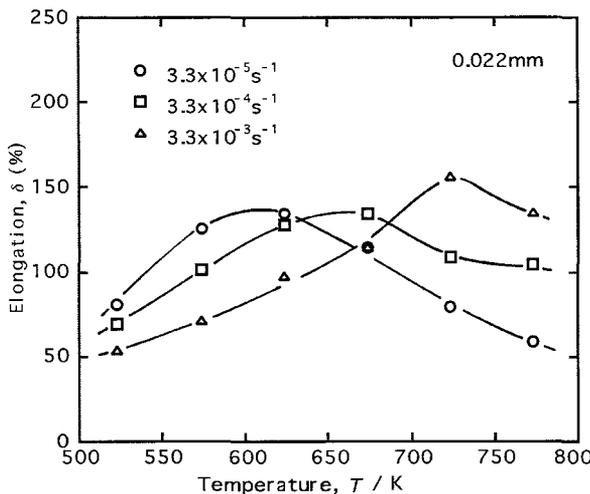


Figure 5 Temperature dependence of the elongation to fracture for Cu-30mass%Zn alloy having an initial grain size of 0.022mm under various strain rates.

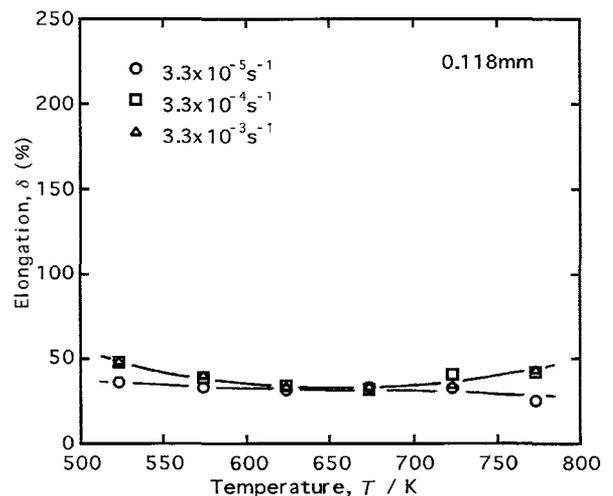


Figure 7 Temperature dependence of the elongation to fracture for Cu-30mass%Zn alloy having an initial grain size of 0.118mm under various strain rates.

試料においても673K以下の温度ではよく観察される。

ところで、(1)式から、 $\ln(\sigma_s/E)$ と $1/T$ の関係を見ると、 n が一定であればこれは直線関係となって、そのグラフのかたむきとして Q/nR が求まる。したがって、このかたむきの値にそのときの n を導入して、見かけの活性化エネルギー Q を求めることができる。しかし、Figure 8~Figure 11に示すように n 値は温度とともに連続的に変化して、高温側でほぼ一定の値をとる傾向を示した。そこで、これらの $\ln(\sigma_s/E)$ と $1/T$ との関係を Figure 12~Figure 15に示す。いずれの場合も低温側を除くとひずみ速度にかかわらず、ほぼ平行な直線で表すことができ、細粒材になるほど低温領域まで直線関係が成立している。そのかたむきはいずれの結晶粒径の場合にも $3.7 \times 10^3 \text{K}$ と見なすことができた。そこで、直線関係が成り立っている高

温度領域における n の平均値を用いることによって Q を算定した。このようにして得られた結果をまとめると、高温低ひずみ速度側では応力指数はおよそ3.9から4.4で、見かけの活性化エネルギーは細粒材でおよそ120kJ/mol、粗粒材で135kJ/molと見積もられた。

IV 考察

1. ひずみ速度と延性について

初期ひずみ速度 $3.3 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ から $3.3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ までの条件で引張試験した結果、破断伸びのひずみ速度依存性を表した図が Figure 4~Figure 7である。これらによるとひずみ速度が同じであれば結晶粒径にかかわらずほぼ同じ試験温度附近に破断伸びの極大が現れ、同じ結晶粒径ではひずみ速度が大きくなる

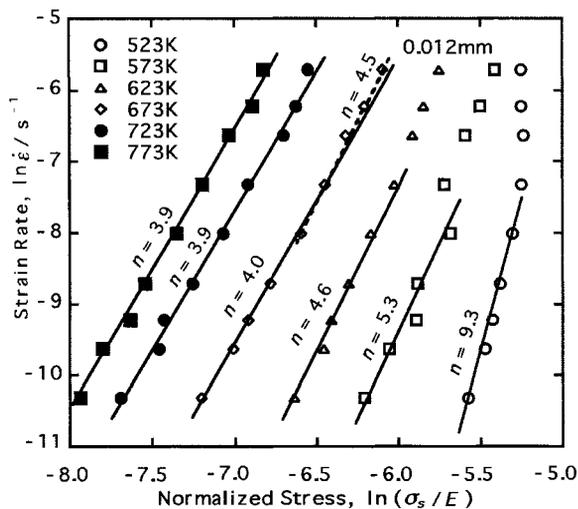


Figure 8 Ln-ln plot of the strain rate vs the normalized stress of the Cu-30mass%Zn alloy specimens having an initial grain size of 0.012mm, tested at various temperatures.

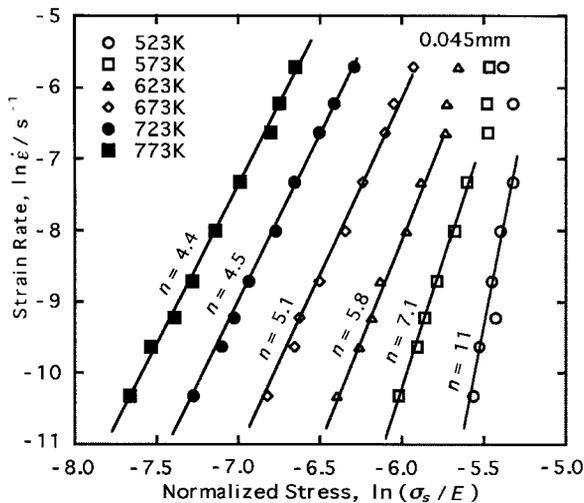


Figure 10 Ln-ln plot of the strain rate vs the normalized stress of the Cu-30mass%Zn alloy specimens having an initial grain size of 0.045mm, tested at various temperatures.

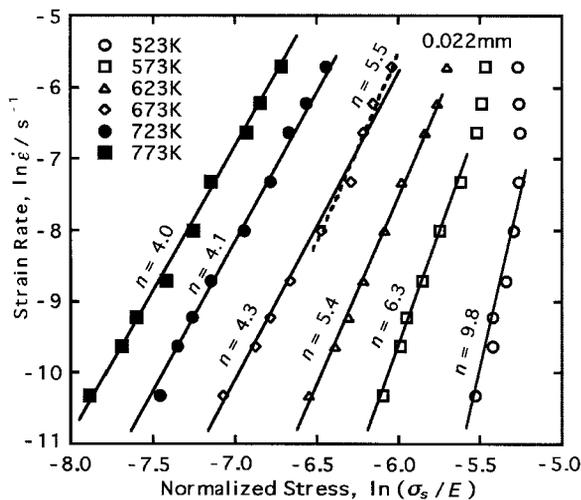


Figure 9 Ln-ln plot of the strain rate vs the normalized stress of the Cu-30mass%Zn alloy specimens having an initial grain size of 0.022mm, tested at various temperatures.

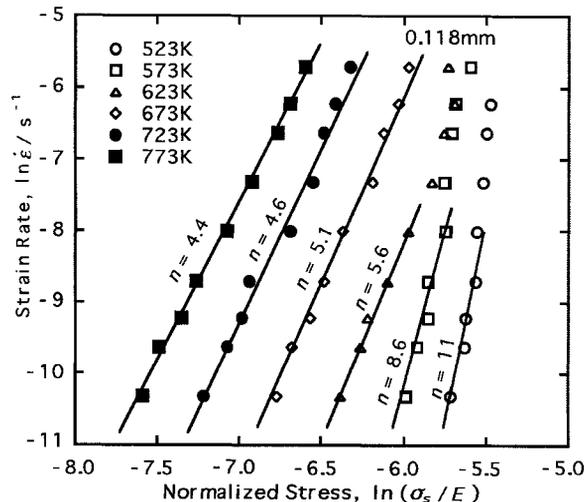


Figure 11 Ln-ln plot of the strain rate vs the normalized stress of the Cu-30mass%Zn alloy specimens having an initial grain size of 0.118mm, tested at various temperatures.

に従いその極大値を示す温度は高くなるのがわかる。本実験で得られた、言わば中間温度高延性とはまったく反対の中間温度脆性の場合については、井形ら¹⁹⁾は同じ結晶粒径についてひずみ速度が大きくなるに従い延性の谷の位置は高温側に移行するという現象をCu-0.25mass%Zn合金で示し、Evans²⁰⁾らはCu-30mass%Ni合金で、またKoch²¹⁾らはCu-30mass%Zn合金で同様の結果を確認している。一方、大森ら⁴⁾によるとCu-30mass%Zn合金では延性の谷の温度に対するひずみ速度依存性はほとんど認められないとも報告している。これに対して著者らは前報¹³⁾において粗粒材における中間温度脆性は $6.7 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ から $2.0 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$ の比較的高ひずみ速度範囲ではわずかにひずみ速度依存性を示す傾向があることを報告した。なお、

大森ら⁴⁾は同一ひずみ速度の条件で、ほぼ同じ結晶粒径で α 单相の範囲で銅中の亜鉛添加量の影響について調べた結果、延性の谷の温度変化が1mass%Zn合金の場合をのぞいて亜鉛濃度が増すほど高温側に移行することも報告している。このように、中間温度脆性の挙動についてもいくつかの異なった現象がある。

ところで、本実験の結果のように結晶粒径の違いによって中間温度高延性を示し、かつそのピーク温度位置が高温側にシフトするという報告は著者ら¹³⁾の報告より他にない。しかもそれが比較的高ひずみ速度側についての報告¹³⁾であったが、本実験の結果、 $3.3 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ までの低ひずみ速度側までの広範囲にわたって生ずることが確認された。Figure 1からFigure 3に示したように、応力-ひずみ曲線は粗粒材より細粒材ほど、

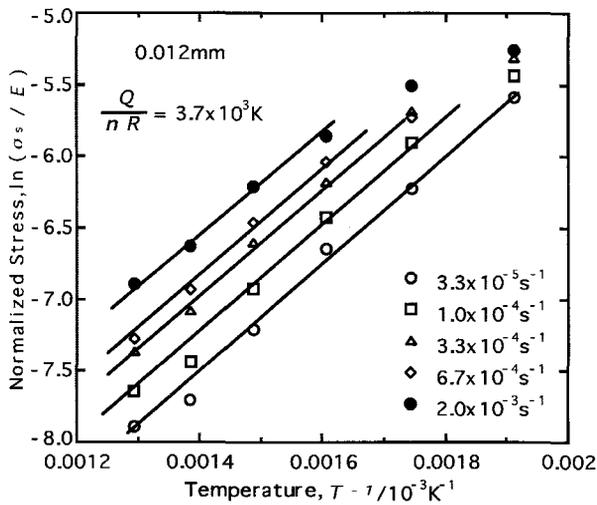


Figure 12 Reciprocal temperature dependence of the logarithm of the normalized stress for the Cu-30 mass%Zn alloy specimens having an initial grain size of 0.012mm, tested under various strain rates.

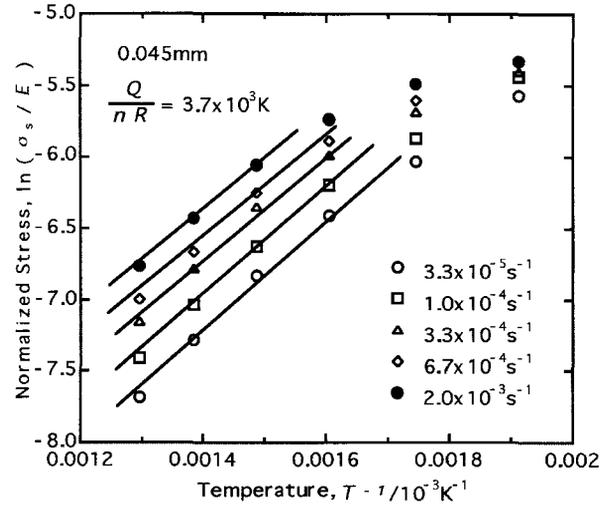


Figure 14 Reciprocal temperature dependence of the logarithm of the normalized stress for the Cu-30 mass%Zn alloy specimen having an initial grain size of 0.045mm, tested under various strain rates.

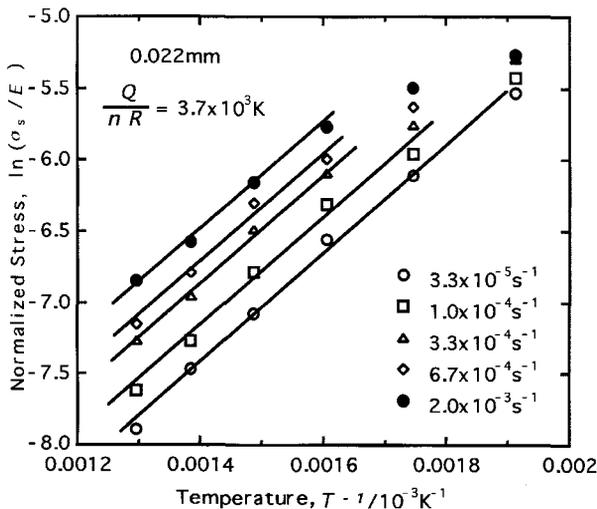


Figure 13 Reciprocal temperature dependence of the logarithm of the normalized stress for the Cu-30 mass%Zn alloy specimen having an initial grain size of 0.022mm, tested under various strain rates.

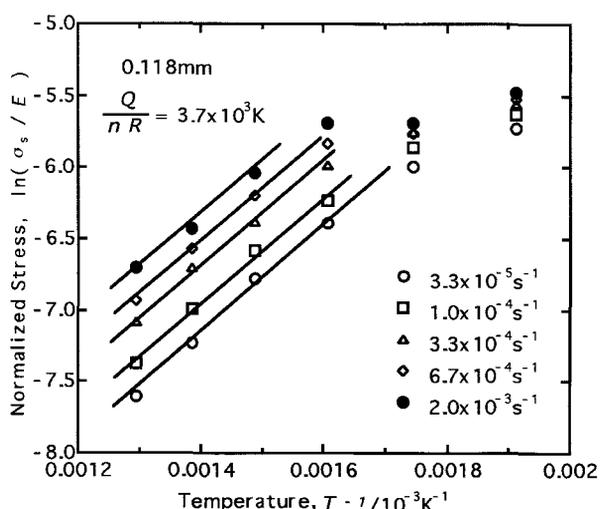


Figure 15 Reciprocal temperature dependence of the logarithm of the normalized stress for the Cu-30 mass%Zn alloy specimen having an initial grain size of 0.118mm, tested under various strain rates.

動的再結晶型の曲線を示し、低ひずみ速度側や高温側では多重ピーク型挙動を示している。そして、顕著な単一ピーク型の挙動を示している条件のものほど延性に優れていた。

結晶粒径が異なる材料において同一変形条件で動的再結晶が起こるときには、ある粒径を境にして細粒材は多重ピーク型で、粗粒材では単一ピーク型になると言われている²³⁾。このとき多重ピーク型の場合は変形が進むにつれて結晶粒が粗大化し、単一ピーク型の場合は細粒化するとも知られている²³⁾。また同一の結晶粒径では Zener-Hollomon 因子 Z の値が小さいほど、すなわち同じ温度であればひずみ速度が小さいほど、また同じひずみ速度であれば温度が高いほど多重ピーク型の方向に移ることも知られている。そして、結果として結晶粒の大きさは同じ Z 値の場合ではその変形条件で定まる定常変形時に示されている動的再結晶粒径となると報告されている^{15) 23)–25)}。本実験の Figure 1 から明らかなように初期結晶粒径 0.022mm の試料の場合、高ひずみ速度ではわずかに単一ピーク型的であるのに対し、低ひずみ速度では多重ピーク型の曲線を示す傾向を示している。また、低ひずみ速度ほど破断伸びは小さい。ところで同じ結晶粒径の場合についての破断伸びと温度の関係は Figure 3～Figure 7 に示した通りである。それらによると結晶粒径 0.012, 0.022mm では 773K においてひずみ速度の小さい場合ほど温度上昇に伴う伸びの減少量が大きくなっている。すなわち、この温度ではひずみ速度が大きく単一ピーク型に近づく場合は、変形中に結晶粒径が小さくなることにより粒界での変形がしやすくなり高延性を示し、一方ひずみ速度が小さく結晶粒が変形中に粗大化する多重ピーク型となる場合は、その粗大化のため変形が阻害されるようになって、延性が小さくなるものと推察される。このように、本合金の中間温度における高延性は動的再結晶と密接な関係があることがわかった。

動的再結晶はある高温以上でなければ生じないことを考慮すれば、延性は動的再結晶粒の大きさに直接関係しているものと考えられる。このように考えると破断伸びが温度に対して極大を示し、それがひずみ速度の増加とともに高温側にシフトすることがうまく説明できる。同様に考えると、結晶粒が大きすぎて動的再結晶が生じにくい場合 (0.118mm 材) を除外すれば、初期結晶粒径が違っていても同一ひずみ速度でかつ同一温度の場合のように同じ Z 値では、変形中に到達する最終の動的再結晶粒自体の大きさは同じである²⁶⁾。変形前の初期結晶粒の大きさの違いによって動的再結晶が生じる割合の違いが出来る結果、試験片内で未再結晶粒部の存在割合の大きい粗粒材になるほど伸びが小さくなって来るものと思われる。また、0.012mm 材のように、ひずみ速度が増すと、同じ Z 値に相当する温度としての極大温度位置が高温側に移っていったものと考えれば、温度に対する極大のピークの移動がうまく説明できる。

2. 応力指数と見かけの活性化エネルギー

応力指数 n は Figure 8～Figure 11 に示したように、温度と結晶粒径の組み合わせによって異なった値を示した。すなわち、温度が高いほど、また結晶粒径が小さいほどその値は小さくなる傾向を示した。ただし、これらの値を算出するとき本実験では真応力-真ひずみ曲線上の最大応力を、以下に示したことにより定常状態における応力と見なして使用した。定常状態そのものの状態を厳密に定義することは難しいことであるが、最大

応力を用いることについては、塑性不安定性の観点より検討されている²⁷⁾。一方、高温における変形では動的復旧過程を伴う構造変化が存在する^{15) 16)} ことも知られている。本実験では、硬化と復旧の平衡の結果として現れた最大応力を定常変形状態として考えて処理することにした。そのため、特に低温側での変形では明瞭な定常的な変形状態を表わす最大応力を示していないものとして、以下ではこのような場合については除いて考察することにした。

本実験において、高温側の 773K についてみると、細粒材の 0.012mm で応力指数 n は 3.9, 0.022mm で 4.0, 結晶粒が大きくなって 0.045mm で 4.4, もっとも粗粒の 0.118mm で 4.4 となっている。したがって、応力指数の値のみから考えると、いずれの場合も 3～5 の場合の高温累乗則の転位クリープ機構によっているものと思われる。なお、細粒材の 0.012mm では 773K から 623K の範囲でこの累乗則クリープ状態を示し、0.022mm では 773K から 673K までとなりその温度範囲は少し狭められている。さらに粒径が大きくなって 0.045, 0.118mm 材ではそれぞれ 773K と 723K までより狭い温度範囲で、高温累乗則の転位クリープ機構が起こっているものと考えられる。一方、低温累乗則クリープの生ずる温度は結晶粒径が 0.012mm のときには 573K, 0.022mm のときには 623K と 573K であり、粒径が大きくなって 0.045mm, 0.118mm では 673K と 623K となっている。すなわち結晶粒が大ききときには低温累乗則クリープが起きやすく、結晶粒が小さいときには高温累乗則クリープになりやすい傾向を示している。言い換えれば同じ変形条件でも結晶粒が大きいと低温型の傾向を示し、結晶粒が小さいときには高温型の傾向を示しているものとも言える。

次に見かけの活性化エネルギー Q について検討してみる。前節で述べたように高温側でかつ低ひずみ速度側では見かけの活性化エネルギーは細粒材でおよそ 120kJ/mol, 粗粒材で 135kJ/mol と見積もられた。これらの値は、 $Q/nR=3.7 \times 10^3$ K の実験結果に基づき、そのときの n の値を代入して算出したものである。すなわち、本実験の場合は Q の値が n の値に連動

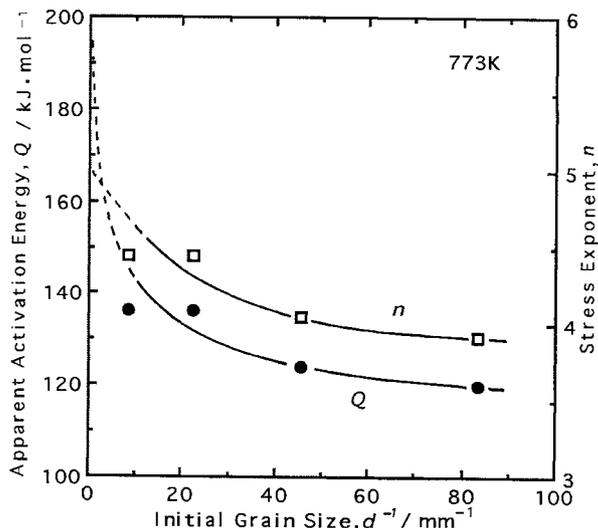


Figure 16 Initial grain size dependence of the apparent activation energy and stress exponent for the Cu-30mass%Zn alloy specimen.

して変化した結果である。この様子を示したのが Figure 16 であり、点線部は以下のことを考慮して仮想曲線とした。すなわち、本合金は固溶体硬化が比較的小さな合金であることから、 $n \approx 5^{28)}$ となるものと考えられる。また、単結晶のように結晶粒が大きくなると、 Q の値は自己拡散の活性化エネルギーの値となるものと考えた結果である。本実験の範囲では実線のように、 Q と n は結晶粒径 d の減少とともに連続的に減少することを示している。

延性のピークがひずみ速度と変形温度に関係があるとする、そこでは拡散に関係した特有の変形挙動を示しているものと考えられる。そこで、以下のような活性化エネルギーを求めてみた。Zener-Hollomon 因子 Z は(1)式をもとにして次式で表される。

$$Z = \dot{\epsilon} \exp(Q/RT) \quad (2)$$

Figure 4 ~ Figure 7 をもとに、ひずみ速度が $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のときの延性ピーク温度をそれぞれ 620, 670, 720K と読み取り、ピーク温度を示しているときの変形状態に対する見かけの活性化エネルギーの値を以下のようにして求めた。ピーク温度での破断は同一 Z 値のもとで生ずるものと仮定して、(2)式から上で求めたピーク発生の温度とひずみ速度の変形条件で、それぞれ自己拡散の活性化エネルギーを考慮して 90 から 210 までの値の範囲内で、各条件での Z がもっとも同じ値となる活性化エネルギー Q の値を求めた。その結果、 Q の値は $170 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ と見積もられた。この値は Chongmo²⁹⁾ らによる Cu-30mass%Zn 合金における粒界拡散によって生ずる粒界移動の活性化エネルギー 170 kJ/mol と同じ値となった。一方、前節で最大応力から得られた見かけの活性化エネルギーは $120 \sim 135 \text{ kJ/mol}$ と見積もられた。Cu 中の Cu または Zn の拡散の活性化エネルギーはそれぞれ $197 \text{ kJ/mol}^{30)}$, $191 \text{ kJ/mol}^{30)}$ と報告されている。そうすると、活性化エネルギー 170 kJ/mol の値からは、変形機構は粒界すべりなどの結晶粒界の変形に関係していることが想像されるが、このことは n の値から求められた活性化エネルギーの大きさは異なる結果となってしまう。

このことは次のように考えると合理的に説明できる。すなわち、試験片の見かけのひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は結晶粒内部分の変形によるひずみ速度 $\dot{\epsilon}_G$ と結晶粒界部分の変形によるひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{GB}$ によるものに分けられ、その和として求められる³¹⁾。

$$\dot{\epsilon}_G = \dot{\epsilon}_{OG} (\sigma/E)^{n_G} \exp(-Q_G/RT) \quad (7)$$

$$\dot{\epsilon}_{GB} = \dot{\epsilon}_{OGB} (\sigma/E)^{n_{GB}} \exp(-Q_{GB}/RT) \quad (8)$$

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_G + \dot{\epsilon}_{GB} \quad (9)$$

ここで n_G , Q_G および n_{GB} , Q_{GB} はそれぞれ結晶粒内および結晶粒界での変形に対する応力指数と活性化エネルギーである。したがって、粒内変形と粒界変形が同時に生じている場合には、実験から求まる応力指数 n と活性化エネルギー Q は見かけの値であって、それぞれ $n_{GB} < n < n_G$, $Q_{GB} < Q < Q_G$ の値をとるものと期待される。

本合金の変形の律速過程には結晶粒径によらない変形条件による要素と、結晶粒径の変化によるために起きる要素とが同時に働くことの結果として、結晶粒内における転位すべり機構と粒界部における粒界変形機構が同時に寄与しているものと考えられる。そのため、 n が 3 から 5, Q が 120 から 135 kJ/mol とその時の変形過程に合わせて見かけの上で変化しているものと思

われる。なお、延性のピーク温度近傍から粒界移動が活発となり、結晶粒の成長が起きやすく、その温度以上では延性低下を示すようになるものと考えられる。

3. 変形機構領域図との関連

変形機構領域図は、各変形条件における変形機構を同定するうえで重要である。そこで Frost らによって提案された変形機構領域図³²⁾をもとに、本実験のもとで得られた結果をプロットして Figure 17 に示した。なおここで、縦軸の規格化応力 σ/G の値は Köster¹⁵⁾ によるヤング率 E の測定結果をもとに算出したものである。なお、図右上に特にひずみ速度が $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (白ぬき記号) と $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (黒ぬり記号) の場合についてのみ拡大して挿入図として示した。

この図によれば、本実験で行った領域は低温・高応力の一部が転位すべり領域に属しているものの、ほとんど大部分が累乗則クリープ域に属している。0.5 T_m 近傍 (T_m は母相金属の融点の絶対温度) の温度では、結晶粒径の違いとひずみ速度(変形応力)の違いによって低温累乗則クリープ式と高温累乗則クリープ式に分かれる様子を示している。

もし本実験で用いた Cu-30mass%Zn 合金の高温変形が、この変形機構領域図に準拠しているとするならば、低温累乗則クリープ領域では応力指数が 5 ~ 7 で、変形のための活性化エネルギーは転位芯拡散と関係があり、一方高温累乗則クリープ領域では応力指数が 3 ~ 5, 変形のための活性化エネルギーは格子拡散と関係していることが予想される³²⁾。実際に本実験で得られた n 値は低温変形の場合ほど大きくなり、低温累乗則クリープ傾向を示し、また 700K 以上の高温変形の場合は 4 ~ 5 の値となり高温累乗則クリープの傾向を示している。動的再結晶領域は転位芯拡散と体拡散によって支配される 2 つの転位クリープ領域にまたがっていることが知られている³³⁾。また一般に、動的再結晶型の変形では延性が大きくなっている。本実験で得られた延性の大きくなるのは、その領域と一致している。したがって、変形機構領域図での本実験条件における延性機構解明の結果は妥当なものであることが裏付けられる。

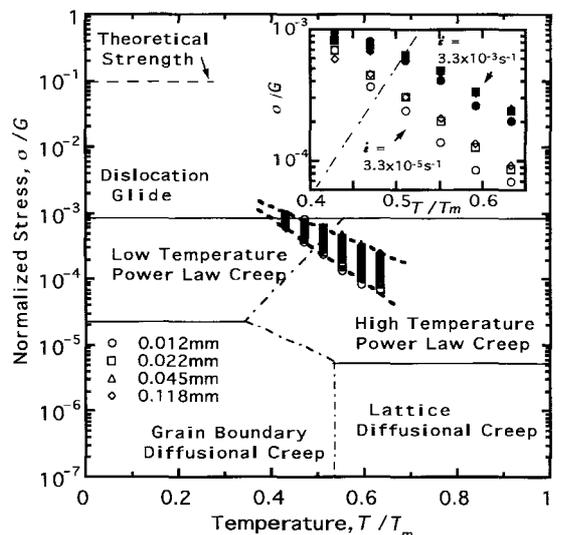


Figure 17 Data plot on the deformation mechanism map proposed by Frost and Ashby³³⁾.

V. 結論

結晶粒径の異なる Cu-30mass%Zn 合金を用いて、中高温度域の523~773Kの各温度で、初期ひずみ速度が $3.3 \times 10^{-5} \sim 3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の広い試験条件で引張試験を行った。応力-ひずみ曲線を求めて、解析した結果以下のことがわかった。

- (1) 粗粒材では中間温度脆性を示すが、細粒材では中間温度高延性を示し、かつその破断伸びは温度に対して極大値を示す。
- (2) 破断伸びが極大を示す温度（ピーク温度）は結晶粒径には依存しないが、ひずみ速度が大きいほど高温側に移動する。
- (3) 結晶粒径が小さくなるに従い、応力-ひずみ曲線の形状は動的再結晶型を示すようになり、温度の上昇やひずみ速度の低下とともに単一ピーク型から多重ピーク型へと変化する。
- (4) 高温における変形では、結晶粒径が大きいほど低温型の累乗則クリープ挙動を示し、結晶粒径が小さくなるに従い高温型の累乗則クリープ挙動を示しやすくなる。
- (5) 高温・低ひずみ速度の変形条件では初期結晶粒径の違いにより、応力指数 n は3から5、見かけの活性化エネルギー Q は120から135kJ/molへと変化する。このことは結晶粒内における転位すべり機構と粒界部における粒界すべり機構の寄与の程度によるものと考えられる。

参考文献

- 1) O. Izumi and Y. Harada: Repeated yielding and Abnormal Hardening in High-temperature Tensile Deformation of α -Brass, *Trans. JIM*, **11**, 284 (1970).
- 2) F. N. Rhines and P. J. Wray: Investigation of the Intermediate Temperature Ductility Minimum in Metals, *Trans. ASM*, **54**, 117 (1961).
- 3) 山縣 裕, 和泉 修: Cu-Zn, Cu-Al α 固溶体の中間温度脆化, 日本金属学会誌, **42**, 1167 (1978).
- 4) 大森正信, 若狭邦男, 吉永芳豊: 銅および α 黄銅多結晶材の高温延性に対するひずみ速度の影響, 日本金属学会誌, **37**, 1188 (1973).
- 5) 和泉 修: 銅合金の中間温度脆性と粒界割れ, 日本金属学会会報, **18**, 15 (1979).
- 6) 植松美博, 星野和夫: 18Cr-12Ni オーステナイト系ステンレス鋼の高温延性におよぼす諸要因の影響, 鉄と鋼, **69**, 686 (1983).
- 7) 大塚正久, 堀内 良: Al-Mg 合金の高温における延性低下, 日本金属学会誌, **48**, 688 (1984).
- 8) 鈴木 寿, 伊藤吾朗: 純銅の中間温度脆性に対する検討, 日本金属学会誌, **48**, 1016 (1984).
- 9) O. Izumi and Y. Harada: Hot Shortness of α -brass, *Trans. JIM*, **11**, 292 (1970).
- 10) D. E. J. Talbot and C. E. Ransley: The Addition of Bismuth to Aluminum-Magnesium Alloys to Prevent Embrittlement by Sodium, *Met. Trans.* **8A**, 1149 (1977).
- 11) 伊藤吾朗, 鈴木 寿, 小山克己: Al-5%Mg 合金の高温脆化に及ぼす主として添加元素の影響, 軽金属, **35**, 501 (1985).
- 12) 堀江史郎, 中村正久, 福沢 康: Al-Mg 合金鋳塊の高温変形挙動に及ぼすマグネシウム濃度の影響, 軽金属, **34**, 78 (1984).
- 13) 武藤 侃, 後藤正治, 田上道弘, 麻生節夫: 70-30黄銅の中

- 間温度域における高延性, 日本金属学会誌, **58**, 146 (1994).
- 14) 武藤 侃, 後藤正治, 田上道弘, 麻生節夫: 70-30黄銅の高温変形に及ぼす結晶粒径の影響, 日本金属学会誌, **59**, 23 (1995).
- 15) 酒井 拓: 動的再結晶挙動, 鉄鋼基礎共同研究会高温変形部会, "鉄鋼の高温変形挙動進歩総説", **19** (1979).
- 16) 酒井 拓: 高温変形中の再結晶, 日本金属学会会報, **17**, 195 (1978).
- 17) 丸山公一編著: 高温強度の材料科学, 内田老鶴圃, 220 (1997).
- 18) W. Köster: Über die Konzentrationsund Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls der Legierungen des Kupfers, Silbers und Goldes mit Zink und Kadmium sowie des Kupfers mit Gold, Palladium und Platin, *Z. Metallkde*, **32**, 160 (1940).
- 19) 井形直弘, 宮原一成: 銅-亜鉛合金の延性極小, 伸銅技術研究会誌, **19**, 105 (1980).
- 20) R. W. Evans and F. L. Jones: Hot ductility of wrought 70-30 cupronickel alloy, *Metals Technol.*, **5**, 1 (1978).
- 21) C. C. Koch and T. R. Troiano: Spontaneous Strain-Aging Embrittlement in 70-30 Brass, *Trans. ASM*, **57**, 519 (1964).
- 22) L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves and M. H. Loretto: The Influence of Grain Size on the Stored Energy and Mechanical Properties of Copper, *Acta Met.*, **6**, 725 (1958).
- 23) T. Sakai and J. J. Jonas: Dynamic recrystallization: Mechanical and microstructural Considerations, *Acta Met.*, **32**, 189 (1984).
- 24) T. Sakai and J. J. Jonas: A Grain Refinement/Grain Coarsening model for Dynamic Recrystallization, *Proceedings of the 7th Riso international Symposium on Metallurgy and Materials science, Annealing Processes-Recovery, recrystallization and Grain Growth*, ed. by N. Hansen, D. Juul Jensen, T. Leffers and B. Ralph, 143 (1986).
- 25) 大橋正幸, 遠藤孝雄, 酒井 拓: ニッケルの動的再結晶におよぼす初期結晶粒径の影響, 日本金属学会誌, **54**, 435 (1990).
- 26) T. Sakai: Dynamic recrystallization Microstructures under Hot Working Conditions, *J. Mater. Proc. Tech.*, **53**, 349 (1995).
- 27) E. W. Hart: Theory of the Tensile Test, *Acta Met.*, **15**, 351 (1967).
- 28) 鈴木 平編: 転位のダイナミックスと塑性, 裳華房, 218 (1985).
- 29) L. Chongmo and M. Hillert: Diffusion Induced Grain Boundary Migration in Cu-Zn, *Acta Metall.*, **30**, 1133 (1982).
- 30) 幸田成康: 改訂 金属物理学序論, 112 (1973).
- 31) T. G. Langdon: Grain Boundary Sliding Revisited, *The Donald McLean Symposium Structural Materials: Engineering Application through Scientific Insight*, The Institute of Materials, UK, 135 (1995).
- 32) 丸山公一編著: 高温強度の材料科学, 内田老鶴圃, 211 (1997).
- 33) 酒井 拓: 動的再結晶の問題点, 鉄鋼基礎共同研究会高温変形部会, "高温変形と高温破壊", 34 (1981).