

黄銅の引張試験中その場 XRD 測定 In-situ XRD Measurements of Brass during Tensile Tests

宮嶋 陽司^a, 渡邊 千尋^a
Yoji Miyajima^a, Chihiro Watanabe^b

^a 金沢大学
^aKanazawa University

次世代の耐蝕黄銅棒材の開発において、面内の格子ひずみの分布とその加工に伴う変化を知ることが重要であるとされる。そのため、黄銅の外周部 ($r = R$)、中心から半径 $2/3$ ($r = 2R/3$)、中心部分 ($r = 0$) から引張試験片を切り出し、引張試験中その場回折実験を行い、Williamson-Hall 法を用いて解析を行った。その結果、格子ひずみは塑性変形の進展に伴い増加し、転位密度の増加に対応していることが判明した。

キーワード： 黄銅、引張試験中その場 XRD、転位密度、Williamson-Hall 法

背景と研究目的：

一般に、管材や棒材として使用されることの多い黄銅材料が抱える問題点に、応力腐食割れや脱亜鉛腐食が存在する。現時点では実際の材料に内在する格子ひずみの分布と、上記のような現象に関連があると指摘されているものの、そもそも管材や棒材の断面中の格子ひずみの分布自体が明らかにされていない。しかしながら、従来は黄銅材料に合金元素を添加してその高強度化を実現してきたため、熱間押出や熱間引抜に伴って導入された格子欠陥の分布は、管材や棒材中でほぼ均一とみなすことが出来た。そのため、格子ひずみの管材や棒材の断面中の分布はほぼ均等とみなすことで実用上問題はなかった。

近年、塑性加工に伴う加工硬化（1次元格子欠陥である転位の導入）や結晶粒微細化（2次元格子欠陥の導入）、黄銅の積層欠陥エネルギーが低いために起こる動的雙晶変形（2次元格子欠陥である雙晶界面の導入）を管材や棒材の高強度化に用いる試み（新規プロセス開発）が盛んである。半径が R の黄銅を管材や棒材として用いる場合は、中心部からの距離 r が以下の3条件となる場合が産業的に重要とされる。具体的には、外周部 ($r = R$)、中心から半径 $2/3$ ($r = 2R/3$)、中心部分 ($r = 0$) である。しかしながら、積極的に塑性加工を施し強度向上を狙った材料では、管材や棒材の断面において、どうしても外周部ほど導入される相当ひずみが大きくなってしまう。加工整形後は、残留応力の除去のために 200°C から 300°C の範囲の種々の温度において熱処理を施す。

この様な、塑性加工を前提とした結晶粒界や雙晶粒界を大量に含む黄銅材料の変形メカニズム自体が不明となっており、実用化においてその解明は不可避である。具体的な変形モデルは複数提案されているものの、変形中の転位密度や雙晶密度の変化の状況が分からないと、どの変形モデルが黄銅材料に当てはまるかが決定できない。更に、新規プロセスで導入される格子ひずみの変形に伴う断面分布を解明しないと、上述した応力腐食割れや脱亜鉛腐食に関する評価を組織に基づいて行うことが出来ない。この様に、SPRING-8 における測定から棒材や管材のひずみ分布の解明と変形メカニズムの同定を行い、新規プロセスを用いて作製した新規黄銅材料の腐食に対する長寿命化を図る。また今回用いる新規塑性加工プロセスによって、生産工場における生産エネルギー原単位の低減を試みる。

申請者らは、モデル材として 7-3 黄銅を用いて、圧延変形に伴う結晶粒微細化を組織観察により明らかにして、力学試験から高強度を示すことを明らかにした。また、通常の金属で見られる転位による変形に加えて、積層欠陥エネルギーが低いため雙晶変形を起こす雙晶誘起塑性が起こっている可能性を見いだした。通常の黄銅では、加工整形後に 300°C で 1h の残留応力除去の焼鈍を施すが、結晶粒微細化された材料の場合は、焼鈍によって内部の転位密度や粒界密度が変化するために、変形メカニズム、もしくは、変形機構出現のタイミングが、焼鈍条件によって変化する可能性が強い。そのため、変形メカニズムの解明のために、引張試験中の変形機構（転位による変形や雙晶変形）の発現タイミングを解明が必須である。しかし、引張変形中の組織の定量（転位密度や雙晶密度）が可能なラボレ

ベルの使用装置は、時間分解能の関係から存在しない。

本課題の最大の達成目標は、室温において種々のひずみ速度で引張変形中 in-situ X線回折測定を高時間分解能（約1秒）で行い、XRD ピークプロファイル解析から組織の定量（転位密度測定や双晶密度）を行う事である。

引張試験中の双晶変形は、転位密度の増加だけでは塑性変形が担えなくなった時に起こると考えられるため、本実験で得られる組織の定量結果は、新規塑性加工プロセスを適用した黄銅材料の各種変形機構の発現タイミングおよび変形機構メカニズムの解明に繋がる貴重な情報となる。

ただ、引張試験中の変形メカニズム（転位密度変化と双晶密度の変化）は、ひずみ速度だけでなく引張前組織によっても変化する。そのため、新規塑性加工プロセス後の焼鈍温度の影響も明らかにすることを第2の目的とする。

実験：

塑性加工プロセスを適用後、種々の温度で焼鈍した黄銅材料を用いて、種々の初期ひずみ速度において引張試験中の in-situ X線回折実験を行った。棒材の外周部 ($r=R$)、中心から半径 $2/3$ ($r=2R/3$)、中心部分 ($r=0$) から切り出した引張試験片は、厚さが $400\ \mu\text{m}$ とし、ゴニオメータ上に設置した小型引張試験機に取り付けられた。図1に示すように、その場回折は透過配置にて行い、回折ビームは、1次元検出器 MYTHEN を用いて、時間分解能約1秒~4秒にて検出した。

なお、入射ビームは $30\ \text{keV}$ であり、サイズはスリットによって引張方向が $200\ \mu\text{m}$ となるように調整した。

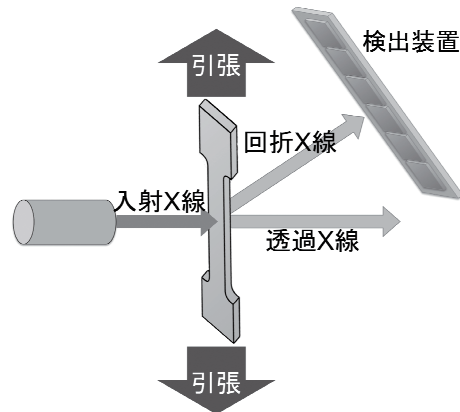


図1 その場回折実験の模式図。

結果および考察：

図2に、測定した回折プロファイルの例を示す。測定したプロファイルの数は、代表的な引張条件の場合に最低でも数十、大きい場合は1000ファイルを超えている。そのため、手動での解析は不可能であり、自作プログラムによって自動で解析を行った。具体的には、各ピークを擬フォークと関数でフィッティングし、半値幅 (FWHM : Full Width-Half Width) とピーク位置の情報を取得する。その後、Williamson-Hall法を用いることで、図3に示すように格子ひずみの引張変形に伴う変化を導出した。引張試験開始前に回折プロファイルを測定し始めており、約10秒後の引張開始後に格子ひずみが増加しはじめていることが分かる。その後、約200秒において格子ひずみの増加は飽和し、ほぼ一定値となっていることが分かる。図3より、塑性変形の進展に伴い材料内部の転位密度が増加して、結果として格子ひずみが増加していることが判明した。

今後の課題：

プログラムを改良して、近年使われている修正法にも対応することと、積層欠陥および双晶に関する定量も自動で行えるようにする必要がある。

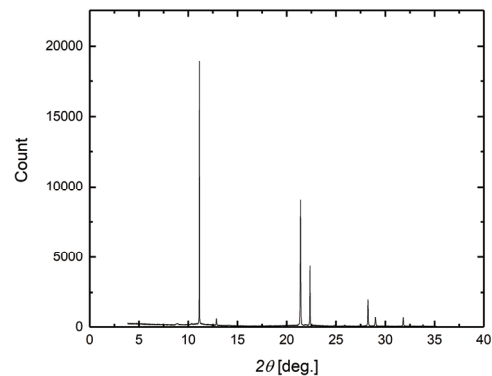


図2 回折プロファイルの例。

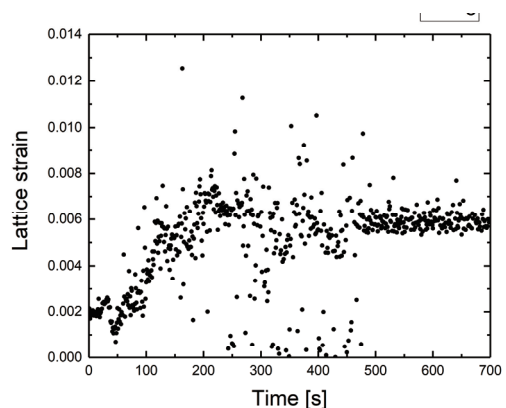


図3 格子ひずみ導出例