Cu-Be 合金の内部酸化について*

木 村 高 夫** 渡 辺 康**

Takao Kimura and Yasushi Watanabe : Internal Oxidation Behavior of Dilute Cu-Be Alloys. A series of dilute solid solutions of Cu containing Be up to 0.80 wt% in the form of a cylinder or plate were internally oxidized at temperatures between 600° and 1000°C to investigate the growth and structures of the subscale formed.

The results obtained are as follows.

- (1) The relationship between the penetration depth and the oxidation time of the cylindrical specimen is well expressed by the equation derived by Meijering.
- (2) Owing to the presence of the fine BeO particles in the Cu matrix, the diffusion of the oxygen is enhanced. With increase of the BeO content, the diffusion coefficient of the oxygen also increases.
- (3) Grain boundary diffusion prevails at the lower internal oxidation temperature. This effect is particularly large as the concentration of the solute element increases.
- (4) The size of the BeO particles increases with the penetration depth in the plate specimen.

(Received June 7, 1965)

I. 緒 論

最近酸化物粒子を主として含む分散強化合金の研究が、盛んに行なわれるようになってきた。これら分散強化合金

** 古河電気工業株式会社中央研究所(Central Research Laboratory of the Furukawa Electric Co., Ltd., Tokyo)

* 1963 年 10 月本会名古屋大会に一部発表

では、微細で安定な酸化物粒子を分散させることによつて転位の運動が阻止され、時効硬化に似た機構による強度の上昇と優れた耐熱性を得ることができる。分散強化合金の製造法には機械的混合法^{(1)~(3)}、電着法⁽⁴⁾⁽⁵⁾、内部酸化法^{(6)~(10)}などの種々の方法が開発されているが、そのうちでも内部酸化法は比較的早くから知られている方法で、Ag, Cu, Niなどを地とした分散強化合金の製造に用いられている。内部酸化は添加元素の酸化物生成の自由エネルギーが溶媒元素のそれよりも低く、酸素原子の拡散速度が添加元素のそれよりもはるかに大きく、添加元素の濃度が小さい固溶体合金で生ずる現象である。Cu合金の板の内部酸化については、古くはRhinesの研究⁽⁶⁾があり、最近ではCu合金粉末の内部酸化・押し出しによつて造つた試料のGrant達による耐熱性の研究⁽⁸⁾⁽⁹⁾、内部酸化したCu-Al合金のWoodによる組織の研究⁽⁷⁾、内部酸化したCu合金中の分散粒子の形状に関するAshlyの研究⁽¹¹⁾などがあるが、本報ではCu-Be合金を選び主として線材を試料とし、現在まであまり行なわれていない円筒状試料の内部酸化層の生成、内部酸化層中の酸素の拡散、内部酸化層厚におよぼす添加元素の影響などについて検討した結果について報告する。

II. 実験方法

実験試料としては地として高純度の電解銅、Beの添加には4% Be-Cu母合金を使用した。Table 1に実験に供し

Table 1 Chemical analysis of the prepared Cu-Be specimens.

Be content	wt%	vol%
Specimen No.		
1 B	0.047	0.39
2 B	0.091	0.75
3 B	0.252	2.06
4 B	0.430	3.45
5 B	0.800	6.27

た試料の分析結果を示す。表中にvol%で表わした値は試料中のBeがすべて内部酸化してBeOになった場合の容量百分率を示す。試料の溶解、鑄造は高周波真空炉を用い、得られた鑄塊は熱間鍛造、水焼入れなどの工程を経た後、

- (1) W.S. Cremens and N.J. Grant: ASTM, Preprint, No. 83 (1958).
- (2) E. Gregory and C.G. Goetzel: Trans. AIME, **212** (1958), 868.
- (3) R. J. Schafer, M. Quatinetz and J. W. Weeton: *ibid.*, **221** (1961), 1099.
- (4) F.K. Sautter: J. Electrochem. Soc., **110** (1963), 557.
- (5) 帆足: 金属表面技術, **15** (1964), 258.
- (6) F.N. Rhines: Trans. AIME, **137** (1940), 246.
- (7) D.L. Wood: *ibid.*, **215** (1959), 925.
- (8) O. Preston and N.J. Grant: *ibid.*, **221** (1961), 164.
- (9) N. Komatsu and N.J. Grant: *ibid.*, **224** (1962), 705.
- (10) 木村: Trans. JIM, 投稿中.
- (11) M. F. Ashly and G.C. Smith: J. Inst. Metals, **91** (1962~63), 182.

試料1B, 2B, 3Bは1.6mmφの線として内部酸化層厚ならびに酸素の拡散恒数測定用試料として用い、2B, 4B, 5Bは5mm厚の板として硬度、組織用試料として用いた。結晶粒度および加工の際の蓄積エネルギーが、後の実験に影響をおよぼすのを防ぐために、試料はすべて800°Cで1hrアルゴン気流中で焼鈍した後内部酸化を行なつた。内部酸化方法はRhines⁽⁶⁾と同様にCu粉末、Cu₂O粉末、Al₂O₃粉末を等量ずつ混合したものの中に試料を埋めこむ方法を採用した。分散粒子の大きさおよび粒子間距離測定には、1000°Cで25hr内部酸化した試料2B, 4Bについて、2Bは表面より300μ, 4Bは200μずつ内部酸化層を削り、各点での電子顕微鏡写真をカーボン2段レプリカ法により撮つた。分散粒子は厳密には球状ではないが、一応球と見なし、Fullmanが導いた次式⁽¹²⁾によつて分散粒子径、粒子間距離を求めた。

$$\text{すなわち} \quad r = \sqrt{\frac{3}{2}} r'$$

$$\text{あるいは} \quad r = \sqrt{\frac{3f}{2\pi N_s}}$$

$$\lambda = \frac{4(1-f)}{\sqrt{6f\pi N_s}} - 2r$$

ここで、 r' は粒子の見掛けの半径、 r は粒子の真の半径、 f は粒子全体の体積百分率、 N_s は単位面積当りの粒子数、 λ は粒子間距離を示す。

分散物の同定にはBe濃度の高い4Bを用い、1000°Cで内部酸化した後、正磷酸溶液で電解し、残渣を分離・洗滌・乾燥し、X線回折を行なつた。

III. 実験結果と考察

試料1B, 2B, 3Bについて、後述するように粒界拡散が現われない800°Cから1000°Cまで、50°Cおきの温度で内部酸化して得られた内部酸化層厚と内部酸化時間との関係をFig. 1と2に示す。800°, 850°Cの温度では内部酸化速度が遅いので、酸素の拡散恒数計算の際に誤差が入つてくるのを防ぐために、あらかじめある程度内部酸化してから、その後の内部酸化層厚と時間の関係を求めてある。これら円筒状試料の内部酸化の特徴は表面および中心において内部酸化速度が早いことである。測定点を結ぶためにひいた実線はMeijeringが円筒状試料で導いた理論式⁽¹³⁾より求めたものであるが、Cu-Be合金の円筒状試料における内部酸化の挙動は、以下に示すMeijeringの理論式によつてかなりよく表わされることがわかる。すなわち、

$$\frac{C_1 D_1}{C_2} t = \frac{1}{4} (R^2 - \rho^2 + 2\rho^2 \ln \frac{\rho}{R}) \quad (1)$$

ここで C_1 は銅中への酸素の溶解度、 C_2 は銅中のBeの濃度、 D_1 は銅中の酸素の拡散恒数、 t は内部酸化時間、 ρ は円筒状試料の中心から内部酸化前線までの距離、 R は円筒

(12) R.L. Fullman: Trans. AIME, **197** (1953), 447.

(13) J.L. Meijering and M.J. Druvestyn: Philips Res. Rep., **2** (1947), 81.

状試料の半径を示す。(1)式を導いたときの仮定は酸素濃度が添加元素の濃度よりもはるかに低く、酸素の拡散速度

に変化しても単相内であることから、酸素の拡散恒数 D_1 は濃度に依存しないと仮定すれば(2)式と(3)式より

Fig.1 Relationship between penetration depth and time of internal oxidation of Cu-Be cylindrical specimens at 900°, 950° and 1000°C.

Fig.2 Relationship between penetration depth and time of internal oxidation of Cu-Be cylindrical specimens at 800° and 850°C.

が添加元素の拡散速度よりもはるかに大きく、添加元素の濃度が低いときには酸素および添加元素の拡散恒数はそれぞれの濃度に依存しないことであるが、本実験ではこれらの条件はほぼ満足されていると考えてよいであろう。

つぎに内部酸化層厚の濃度による依存性を見るために 900°, 950°, 1000°C で 1 hr 内部酸化した際に得られた内部酸化層厚と溶質元素 Be の添加量との関係を Fig. 3 に示した。内部酸化層の厚さは溶質元素の濃度の減少とともに著しく増加し、放物線的に変化していることが認められる。いま一番簡単な場合として、板の場合の内部酸化層厚と溶質元素の濃度との拡散方程式を考えて見ると、溶質元素濃度をそれぞれ C_A , C_B , 内部酸化時間を t とすれば、生成した内部酸化層厚 X_A , X_B は次式で与えられる。

$$X_A^2 = \frac{2C_1 D_1}{C_A} t \quad (2) \quad X_B^2 = \frac{2C_1 D_1}{C_B} t \quad (3)$$

ここで溶質元素の濃度が C_A からあまり大きくない濃度 C_B

Fig.3 Effect of Be content upon penetration depth in Cu-Be cylindrical specimens.

$$X_A = \sqrt{\frac{C_B}{C_A}} X_B$$

すなわち、内部酸化層の厚さは溶質元素の濃度が低くなるにつれてかなり増加し、その傾向が放物線的になることがわかる。すでに述べたごとく、内部酸化の厚さと内部酸化層の厚さと内部酸化時間との関係は Meijering の理論式にきわめてよい一致を示すことから、(1)式を用いて各温度における酸素の拡散恒数を求めることができる。Cu 中への酸素の溶解度は Rhines の測定値⁽¹⁴⁾を採用して各温度における酸素の拡散恒数を求め、Table 2 にその結果を

Table 2 Diffusion coefficient of oxygen in internally oxidized Cu-Be alloys and pure Cu.

Alloy No.	Composition		$D_2 \times 10^{-8} (\text{cm}^2/\text{sec})$				
	Be (wt%)	Cu (wt%)	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C
1 B	0.047	Bal	14.8	37.0	93.1	234	
2 B	0.091	Bal	14.6	39.6	110	249	434
3 B	0.252	Bal	20.2	45.5	135	322	678
Pure Cu			15			210	

示した。なお表には Ransley が純銅中の酸素について求めた拡散恒数⁽¹⁵⁾も併記した。溶質元素の濃度の増加とともに、拡散恒数が増加することが認められる。

温度が上昇するにつれて、酸素の拡散恒数は著しく増加するが、拡散恒数が Arrhenius の式にしたがうことから当然であろう。つぎに Fig. 4 には Arrhenius の式を用いて、酸素の拡散に要する活性化エネルギーを求めるために Table 2 に示した諸数値を、温度の逆数に対してプロットしたものである。1/T に対する酸素の拡散恒数 D_1 の勾配は Be 濃度が 0.047 から 0.252 wt% まで変化しても実験誤差内ではほとんど変化しないことが認められ、分散粒子の量が変化しても拡散の機構が同じであることがわかる。得

(14) F.N. Rhines and C.H. Matthewson: Trans. AIME, 111 (1934), 337.

(15) C.E. Ransley: J. Inst. Metals, 65 (1939), 147,

られた活性化エネルギーは 1B, 2B, 3B とともに 49.6 kcal/mol である. Smith がわずかの Si を含む Cu で得た酸素の

Fig.4 Diffusion coefficient of oxygen versus $1/T$ in internally oxidized Cu-Be alloys.

活性化エネルギーは 54 kcal⁽¹⁶⁾, Ransley が純銅で得た値が 46 kcal, Meijering が内部酸化した銅合金で得た値も 50 kcal⁽¹³⁾ であり, われわれが得た値とこれらの値とは極めてよく一致している. Ransley が純銅中の酸素の拡散恒数として得た値と, われわれが内部酸化した Cu-Be, Cu-Al⁽¹⁷⁾ について得た値と比較することにより, 分散粒子が存在することによって, 純銅中の酸素の拡散は促進されるようである. 最近, 宮崎⁽¹⁸⁾ が Ag-Al₂O₃ について, 放射性同位元素を用いて Ag の自己拡散を測定し, 分散強化したものが, 純銀よりも Ag の自己拡散係数が大きくなるという, われわれとほぼ同様の結果を得ている. 純銅中に酸化物が微細に分散することによって, 酸素の拡散恒数が大きくなる原因を考えて見ると, Cu 中に酸化物粒子が存在することによって, 地の中に応力場を生じ⁽¹⁹⁾, これが拡散を促進させると考えることもできるが, 現在応力場が

Photo.1 Microstructures of Cu-Be alloys internally oxidized at 600°, 750° and 900°C for 50 hrs

(16) C.S.Smith: Min. and Met., **13** (1932), 481.

(17) 木村, 渡辺: 未発表.

(18) 今井, 宮崎: 日本金属学会 春期講演概要, (1965),

120.

(19) N.F.Mott and F.R.N.Nabarro: Proc. Phys. Soc., **52** (1940), 86.

存在することによって拡散が促進されることについては否定的な実験もあり⁽²⁰⁾、さらに内部酸化温度が 800°C 以上

Fig. 5 Vickers hardness versus distance in internally oxidized Cu-Be alloys.

Fig. 6 Schematic representation of relationship between Hv, concentration and distance from surface in internally oxidized Cu-Be alloys.

の高温であることを考えると、この考えは妥当でないように思われる。むしろ Cu の地に分散粒子が存在することによって、地と分散粒子の間に incoherent な界面が存在し、そこが粒界と同じような役割をして、拡散の short path となり、拡散を促進させるのではないかと考えられる。この機構にしたがえば、分散粒子の体積の増加とともに拡散恒数が大きくなることも容易に理解できる。

つぎに 2B, 4B, 5B の板状試料をそれぞれ 600°, 750°, 900°C の温度で内部酸化した組織の顕微鏡写真

を **Photo. 1** に示した。Be 濃度が高くなるにしたがつて内部酸化層の厚さが減少するのは前述のとおりである。これらの写真で特徴的なことは 600°C で著しい粒界拡散が見られることで、しかも Be 濃度が高くなるほどその影響が顕著となり、750°C 以上の温度では粒界拡散が見られないことである。

溶質濃度、試料表面からの距離および内部酸化温度によって内部酸化速度が影響され、そのために生ずる分散粒子の大きさ、分布がかわり、内部酸化層における硬度分布が変化してくることが内部酸化した Cu-Al 合金について報告されている⁽⁷⁾。そこで内部酸化した板状試料について表面からの距離を函数として微小硬度を測定し、その結果の一例を **Fig. 5** に示した。表面に近いほど硬度が高く、酸化層の内部へ行くにしたがつて硬度が減少しながら一定値に近づき、内部酸化

Fig. 7 Relationship between particle radius, Hv and distance from surface in internally oxidized layer of Cu-0.091% Be alloy.

Fig. 8 Relationship between particle radius, Hv and distance from surface in internally oxidized layer of Cu-0.43% Be alloy.

層を境としたところと不連続点が現われる。内部酸化層を越えたところで、硬度は内部酸化していない地の硬度よりわずかに減少し、その後は地の硬度となり一定値を示す。

(20) J.B. Darby, C.T. Tomizuka and R.W. Balluffi: J. Appl. Phys., **30** (1959), 104.

このことから内部酸化した板状試料中の溶質元素および酸素の濃度分布は Fig. 6 (a) に示した Rhines のモデルのよ

れる。

すでに述べたように、分散粒子の存在によつて地の銅は

(a) 2B, 387 μ from surface

(b) 4B, 261 μ from surface

Photo.2 Electron micrograph of internally oxidized Cu-Be alloys.

うになつているものと考えられる。内部酸化層の境界を過ぎたところで、硬度が地の硬度よりも低いのは、内部酸化されてほとんど溶質元素が存在しない内部酸化層の方へ、未だ内部酸化されていない地の部分から溶質元素が拡散したために、溶質元素の濃度が低下した depleted zone が形成されたものであろう。

つぎに Fig. 7, 8 に 1000°C で 25 hr 内部酸化を行なわせた板状試料 2B, 4B について、表面からの距離をかえて内部酸化層内の硬度と分散粒子の大きさ、粒子間距離を測定した結果を示す。また、Photo. 2 には 2B および 4B の電顕写真を示した。

硬度の結果から予想されるように、硬度は分散粒子の径が小さく粒子間距離も小さいときに高く、粒径ならびに粒子間距離がある大きさ以上になると一定になることがわかる。すなわち、表面に近いところでは分散粒子の平均間隔が小さく、外力によつて転位線が移動するためには、分散粒子間に小さな曲率をもつて入りこまねばならないため、大きい応力を必要とし、硬度が高く現われ、分散粒子径が大きくなり、粒子間の平均間隔が広がると曲率が大きくなるので、硬度が減少し、ついには一定値に達するのであろう。

内部酸化温度が同じである場合には、溶質元素の濃度が高くなると、分散粒子径が大きくなることが図から認めら

かなりの硬化を生じる。本実験では Cu-Be を内部酸化したために生じた粒子は BeO と考えられる。実験方法の項で述べた方法によつて採取した残渣の X 線回折パターンを解析することにより、分散粒子は BeO であることがわかった。

IV. 結 論

BeO を 0.047~0.80 wt% 含む線または板の Cu-Be 合金について 600°C~1000°C の温度範囲で内部酸化を行ない、内部酸化層の生成、組織を検討することにより、つぎのような結果を得た。

(1) 円筒状試料の内部酸化層の厚さと内部酸化時間の関係は、Meijering の理論式によつて極めてよく表わされる。

(2) Cu 中に BeO 粒子が分散することによつて、酸素の拡散恒数は純銅のそれよりも大きくなり、BeO 濃度が高いほど拡散恒数も大きくなる。

(3) 内部酸化温度が低温になると、粒界拡散が大きくなり、溶質元素の濃度が高いほどその影響が大きい。

(4) 内部酸化層中の BeO 粒子は表面が最も細かく、内部へ行くにつれて大きくなる。

終りに臨み本研究に対して種々御指導を賜わつた東京大学教授橋口隆吉博士、ならびに東北大学教授幸田成康博士に深く感謝の意を表する。