内部酸化した Cu-Be 合金の機械的性質について*

木 村 高 夫** 渡 辺 康**

Takao Kimura and Yasushi Watanabe: Mechanical Properties of Internally Oxidized Cu-Be Alloys. The dilute Cu-Be alloys containing Be up to 0.252 wt% were internally oxidized mainly in the form of a cylinder and partly in the form of a plate to investigate the mechanical properties with respect to the internal oxidation velocity and dispersed particle size. The results obtained were as follows:

(1) In the cylindrical specimen the internal oxidation velocity is maximum at the external surface and decreases with increasing depth until it increases near the center of the specimen.

(2) As the growth of the dispersed particles is controlled by the internal oxidation velocity, the size of the particles is the smallest at the external surface and increases with increasing depth while it decreases near the center of the cylindrical specimen. Therefore the distribution curve of the internal oxidation velocity is in accord with those of the yield strength and the hardness.

(3) The yield behavior of the internally oxidized Cu-Be alloys is well explained by the Orowan theory.

(4) The Cu-0.047 wt% Be alloy plate 0.4 mm in thickness, internally oxidized at 1000°C and 50%, cold rolled does not recrystallize even by annealing at 1000°C for 6 hrs.

(Received August 12, 1965)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾においては稀薄な Cu-Be 固溶体合金を内部酸化した際に生ずる組織、円筒状試料の内部酸化層厚と内部酸化時間の関係、さらには内部酸化層中の酸素の拡散について検討した結果を報告した。内部酸化した Cu 合金の機械的性質については、従来までは Cu 合金粉末から出発して内部酸化、圧縮、成形、押出しを行なつた試料についての硬度、引張強さ、クリープ・ラプチャー強さなどに関する報告がかなり多いが^{(2)~(6)}、線材、板材などの比較的大きい試料については割合少なく^{(7)~(10)}、しかも内部酸化によつて生ずる不均一性については Wood の Cu-Al 合金に関する研究⁽⁹⁾、Meijering の内部酸化速度に関する研究⁽¹⁰⁾に部分的にしか見当らないようである。それ故、本報では Cu-Be 合金について内部酸化を行なつた際に生ずる機械的性質の不均一性などを主として検討した結果について報告

する。

II. 実 験 方 法

試料の準備ならびに内部酸化は前報と同様に行なつたのでここでは省略する。今回は試料は主として直径 1.6 mm の線を使用し、一部 0.4 mm 厚の板を使用した。

Table 1 には用いた試料の分析結果を示し、表中に vol %

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

Be content Alloy No.	wt%	Vol%
1 B	0.047	0.39
2 B	0.091	0.75
3 B	0.252	2.06

で表わした値は試料中の Be がすべて内部酸化された場合の BeO としての容量百分率を示す。分散粒子間距離の決定は内部酸化した円筒状試料を所定の厚さだけ削りおとし、カーボン 2 段レプリカによる電顕写真をとり前報同様 Fullman⁽¹¹⁾の式を用いて行なつた。また内部酸化した Cu-Be 合金の耐熱性を検討するために、内部酸化した線状試料では線引きによる加工が不可能であつたので、0.4 mm 厚さの試料を 1000°C で完全に内部酸化し、冷間圧延を 50 % 行なつた後、常温より 1000°C までの各温度で焼鈍して降伏強さ、硬度、回折線の積分巾を測定した。積分巾の測定にあつては CuK α による (220) 面からの回折線を用い、二重線の分離は Rachinger の方法⁽¹²⁾によつた。なお引張試験はすべてテンシロンを使用し、降伏強度は 0.2% 永久歪みにおける強度を採用した。

** 古河電工中央研究所 (Central Research Laboratory of the Furukawa Electric Co. Ltd., Tokyo)

* 1964 年 4 月本会東京大会で一部発表

- (1) 木村, 渡辺: 本誌, **29**(1965), 885.
- (2) W.S. Cremens and N.J. Grant: ASTM Preprint (1958), No. 83.
- (3) O. Preston and N.J. Grant: Trans. AIME, **221** (1961), 164.
- (4) N. Komatsu, L.J. Bonis and N.J. Grant: *Proceedings of the International Conference on Powder Metallurgy*, Intersci. Publ. N.Y. (1961), 343.
- (5) N. Komatsu and N.J. Grant: Trans. AIME, **224** (1962), 705.
- (6) M.H. Lewis, R.H. Seeborn and J.W. Martin: *Powder Metallurgy*, **10**(1962), 87.
- (7) J.W. Martin and G.C. Smith: J. Inst. Metals, **83** (1954~55), 153.
- (8) M.H. Lewis and J.W. Martin: Acta Met., **11** (1963), 1207.
- (9) D.L. Wood: Trans. AIME, **215**(1959), 925.
- (10) J.L. Meijering: ibid., **218**(1960), 968.

(11) R.L. Fullman: ibid., **197**(1953), 447.

(12) W.A. Rachinger: J. Sci. Instr., **25**(1948), 254.

III. 実験結果ならびに考察

Fig.1 には試料 1B, 2B を 900°C, 3B を 1000°C で内部酸化して、得られた内部酸化層厚と時間の関係を示した。

Fig.1 Penetration depth versus time of internal oxidation in Cu-Be wires.

測定点は Meijering の理論式⁽¹³⁾より求めた実線で結んであるが、前報で報告したごとく実験値とかなりよい一致を示す。Meijering の式において内部酸化深さを時間で微分することにより、円筒状試料断面の各位置における内部酸化速度を求めることが出来る。このようにして求めた円筒状試料における内部酸化速度の式を下に示す。

$$v = -d\rho/dt = (C_1 D_1 / C_2) / \rho \ln R/\rho \quad (1)$$

ここで v : 内部酸化速度, C_1 : 銅中の酸素の溶解度, C_2 : 銅中の Be の濃度, D_1 : 銅中の酸素の拡散恒数, R : 円筒状試料の半径, ρ : 円筒状試料の中心から内部酸化前線までの距離, t : 内部酸化時間

すなわち、表面における酸素濃度が一定であれば、すでに内部酸化した領域における酸素の拡散恒数が大きいほど、溶質原子の濃度の低いほど内部酸化速度が大きくなる。

Fig.1 のデータより $C_1 D_1$ の値を求め、(1)式から計算した内部酸化速度を Fig.2 に示す。内部酸化速度は表面で大きく内部へ行くにしたがつて減少し、500 μ 位のところで最小値を示し、再び中心部で上昇する。このように Meijering の式から内部酸化速度を理論的に求めることも出来るが、実験的にも測定することが出来る。すなわち Cu-Be 線状試料を内部酸化中に温度に揺動があると、組織中に BeO と考えられる線状の凝集帯が現われる⁽¹⁰⁾。この現象は Cu-Be のみに限らず、Cu-Al, Cu-Ti などについても観察されている⁽¹⁴⁾。Photo.1 にはこの現象を利用して試料 3B を 1000°C で 20 min 加熱後 600°C まで急冷し、再び 1000°C まで急速加熱し、1000°C で 20 min 内部酸化を行ない、続いてまた急冷の操作を繰返すことによつて得た組織を示す。一定時間に進んだ線間の距離を測定することにより、その層における平均内部酸化速度を求めることが出来る。このようにして実験的に求めた平均内部酸化速度は (1) 式

から求めたものとかなりよく一致することが認められた。つぎに 1B, 2B を 900°C, 3B を 1000°C で完全に内部酸

Fig.2 Penetration velocity as a function of distance from surface in internally oxidized Cu-Be wires.

Photo.1 Concentric rings formed on alternative heating and cooling of 3B at 1000°C.

化したものについて、表面からの距離に対して微小硬度を測定した結果を Fig.3 に示す。溶質元素の濃度に伴う内部酸化速度の変化に対して硬度もよく一致しており、いずれも表面で硬度が最も高く内部へ行くにしたがつて減少し、400~500 μ のところで最も低く、中心に近づくにつれて再び上昇し、内部酸化速度の変化と極めてよい対応を示す。

つぎに Fig.4 には試料 1B を 900°C, 3B を 1000°C で内部酸化し、内部酸化時間を調整することにより内部酸化層厚を変え、応力-歪線図を求めた結果を示す。Be 濃度が低

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

(14) 木村, 渡辺: 未発表

い 1B では BeO の 粒 界 対 する 偏 析 が 少 ない の で 伸 び が あ る が, Be 濃 度 の 高 い 3B では 粒 界 に お け る 偏 析 が 大 き い

な い, 以 下 に 示 す 計 算 式 を 導 き, 各 部 分 の 降 伏 強 度 を 求 め た.

Fig. 3 Hv versus distance from surface in internally oxidized Cu-Be wires.

Fig. 4 Stress-strain curves of 1B internally oxidized at 900°C and 3B at 1000°C with respect to penetration depth.

ために結晶粒界破断を示し、伸びはほとんどみられない。内部酸化層がわずかに生成することによつて降伏強度が著しく上昇し、内部酸化層の増加とともに降伏強度、初期の加工硬化速度が増加する。内部酸化した試料では初期における加工硬化は著しいが、引張歪の増加とともに加工硬化が減少し、ある程度以上の歪になると加工硬化速度は内部酸化していない試料と同程度になる。内部酸化した試料のこのような加工硬化挙動は転位の分布ならびに密度によつて説明することが出来、内部酸化した Cu-Al 合金について報告されている⁽¹⁵⁾。

つぎに 900°C で内部酸化した 1B, 2B, 1000°C で内部酸化した 3B より内部酸化層厚と降伏強度との関係を求め、Fig. 5 にその結果を示した。内部酸化された試料では内部酸化速度、硬度の結果から予想されるように、分散粒子が不均一に存在するために断面の強度は均一ではない。それ故、内部酸化された線状試料の強度分布を知るために「内部酸化された線の断面を同心円的に微小区間に分割したとき、各微小区間における強度は一定で、線全体の強度は各微小区間における強度の和で表わされる」という仮定を行

Fig. 5 Effect of thickness of internally oxidized layer upon yield strength in Cu-Be wires.

$$x_n = S_n - S_{n-1} - S_0^{(n)} \{ (L_n/L_0)^2 - (L_{n-1}/L_0)^2 \}$$

ここで x_n : 新しく生じた $(L_{n-1} - L_n)/2$ なる厚さの内部酸化層による降伏強度の増加, S_n : 内部酸化層の厚さが $(L_0 - L_n)/2$ である試料の全体の降伏強度, S_{n-1} : 内部酸化層の厚さが $(L_0 - L_{n-1})/2$ である試料の全体の応力-歪曲線で S_n の伸びと等しい伸びに相当する試料全体の強度, $S_0^{(n)}$: 内部酸化していない試料の応力-歪曲線で S_n の伸びと等しい伸びに相当する試料全体の強度

ただし、ここでは S_{n-1} , S_0 をそれぞれの降伏強度で置き換えても誤差はそれほど大きくないので、すべて降伏強度に置き換えて計算を行なった。またこの方法で計算するときには内部酸化によつて生じた分散粒子 BeO の大きさとその分布が内部酸化時間を変えることによつても変化しないことが仮定されているが、実際には BeO の生成エネルギーがかなり大きいので、BeO 粒子の生長は無視出来る。このようにして求めた降伏強度を表面からの距離に対してプロットしたのが Fig. 6 である。表面近くで降伏強度は大きく、内部へ行くにしたがつて減少し、400 μ の辺りで最小値を示すが中心の方へ行くにつれて再び上昇し、内部酸化速度、硬度とここでもよい対応を示す。なお中心付近における降伏強度が表面近くのそれよりも高くなったのは、降伏強度に置き換えて計算したために生じた誤差によるものである。

つぎに 1000°C で完全に内部酸化した試料 3B について、表面からの距離に対して測定した分散粒子間距離を Fig. 7 に示した。粒子間距離は表面近くでは小さく、中心へ向うにつれて増加する。すなわち、表面近くと中心部では内部酸化速度が大きいために酸素原子と溶質原子とが結合し生

長する時間が短かく、その結果小さい分散粒子を生じ、粒子間距離が小さくなるので硬度、降伏強度が上昇する。試

Fig. 6 Yield strength as a function of distance from surface in internally oxidized Cu-Be wires.

Fig. 7 Interparticle spacing versus distance from surface in internally oxidized 3B wires.

Photo. 2 Electron micrograph of internally oxidized 3B at the distance of 400 μm from surface.

料内部へ行くにしたがつて内部酸化速度が小さくなり、粒子の生長時間が長くなるので大きい分散粒子を生じ、粒子間距離が大きくなるために硬度、降伏強度が減少する。なお Photo. 2 には表面より 400 μm における分散粒子の電顕写

真を示した。

分散強化された合金の降伏応力については Mott-Nabarro⁽¹⁶⁾, Orowan⁽¹⁷⁾, Ansell-Lenel⁽¹⁸⁾ の理論があるが、このうち Orowan の理論が最も有力な位置にあり、分散強化した Cu 合金で成立することが報告されている⁽⁸⁾⁽¹⁹⁾。Orowan にしたがえば分散強化合金の降伏応力と分散粒子間距離の逆数との間には直線関係が成立する。ただし、Orowan の理論では分散粒子が存在することによって生ず

Fig. 8 Relationship between yield strength and interparticle spacing in internally oxidized Cu-Be alloys.

Fig. 9 Effect of diameter upon yield strength of internally oxidized Cu-Be wires.

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

(17) E.Orowan: Dislocation in Metals, (1954), 128.

(18) G.S.Ansell and F.V.Lenel: Acta Met., **8**(1960), 612.

(19) M.F.Ashby: Z.Metallk., **55**(1964), 5.

る応力とか地と粒子の剛性率の差から生じる応力などは無視されているが、これらの応力は Orowan の式から与えられる応力($\approx 10^{-3}G$, G : 剛性率)に比較するとかなり小さいので($\approx 10^{-5}G$)問題にならない⁽¹⁹⁾。Fig.8 には 3B を主として 1B, 2B も部分的に測定し得た粒子間距離の逆数と降伏強度の関係を示したが、よく直線につっており、 $1/\lambda=0$ に外挿した値も 3 kg/mm^2 で純銅の降伏強度に一致している。以上のことから Cu-BeO 系でも降伏挙動は Orowan の考え方で考えてよいことがわかる。

すでに述べたように内部酸化速度によつて分散粒子の大きさは規定され、粒子間距離によつて降伏挙動が規定される。それ故、線径が変化すれば内部酸化速度も変化し、分

のを 1000°C で完全に内部酸化し、降伏強度を求め線径と降伏強度との関係を示したのが Fig.9 である。(1) 式から示されるごとく、線径が小さくなるにつれて内部酸化速度が著しく上昇し、その結果として粒子間距離がかなり減少するために降伏強度が著しく増加するのであろう。

つぎに Fig.10 には 1000°C で完全に内部酸化した試料の比抵抗の増加と線径の関係を示す。ここで比抵抗の差は純

Fig.10 Increase of electric resistivity versus diameter in internally oxidized Cu-Be wires.

Fig.11 Effect of annealing temperature upon yield strength, Hv and line breadth of internally oxidized and cold rolled 1B.

散粒子の大きさも変化するので降伏強度も変化する。試料 1B, 2B, 3B について線径 1.6 mm より 0.5 mm までのも

(a)

(b)

(c)

Photo.3 Microstructures of internally oxidized, cold rolled and annealed 1B. ($\times 50$) (a) As cold rolled. (b) Annealed 1 hr at 400°C . (c) Annealed 1 hr at 800°C .

銅との差を示したものであるが、内部酸化した試料の比抵抗の増加はかなり小さい。比抵抗は線径の減少とともに増

Photo. 4 1B internally oxidized and cold rolled.

(a) As cold rolled. (b) Annealed 1 hr at 400°C. (c) Annealed 1 hr at 800°C. (d) Annealed 6 hrs at 1000°C.

加するのが認められる。この理由は線径が減少するとともに単位体積あたりの分散粒子や粒子の周りの応力場が増加するため、電子に対する散乱が大きくなることによるものであろう。

つぎに Fig. 11 には厚さ 0.4 mm 試料 1B を 1000°C で内部酸化後、約 50% 冷間圧延したのについて焼鈍温度に伴う降伏強度、硬度、回折線の積分巾の変化を示す。降伏強度、硬度、積分巾は焼鈍温度の上昇とともに同様な挙動をとり、200°C を過ぎたところで減少しはじめるが 800°C ~ 1000°C の間ではほぼ一定値となり、その値は内部酸化したままのものよりかなり高い。ついで Photo. 3 には常温、400°, 800°C で 1 hr 焼鈍した試料の組織を、Photo. 4 には常温、400°, 800°C で 1 hr、1000°C で 6 hr 焼鈍した試料のピンホール写真を示した。1000°C で時間を変えて焼鈍した試料の組織は 800°C で焼鈍した組織と全く同様で加

工組織と比較しても変化は認められず、ピンホール写真からも焼鈍温度の上昇とともに α 線の分離が鮮明になるのみで、1000°C の焼鈍では分散粒子存在のためにいわゆる再結晶は生じていない。このことは分散粒子の存在によつてセルの大きさの小さい安定なセル構造が生ずることによるものと思われる。同様な現象は内部酸化、線引加工した Cu-Al 合金⁽⁹⁾、粉末から内部酸化、押出しを行なった Cu-Al 合金など⁽³⁾ で報告されているが、この状態では正負の転位の合体による消滅と転位の再配列が行なわれ、ある程度加工歪がとれた回復の段階にあるものと考えられる。

IV. 結 論

0.047~0.252 wt% の Be を含む Cu-Be 合金線を主とし、一部板について内部酸化を行ない、機械的性質を内部酸化速度、分散粒子の大きさなどから検討してつぎのような結果を得た。

(1) 円筒状試料では表面で内部酸化速度が最大であり、内部へ行くにしたがつて減少するが最小値をとつた後、中心で再び上昇する。

(2) 分散粒子の大きさは内部酸化速度によつて支配され、そのため分散粒子は表面で最小であるが、内部へ行くにしたがつて大きくなり再び中心部で小さくなる。それ故内部酸化速度は降伏強度・硬度の分布と一致する。

(3) 内部酸化した Cu-Be 合金の降伏挙動は Orowan の理論で説明される。

(4) 0.4 mm 厚の Cu-Be 合金は 1000°C で内部酸化して 50% 冷間圧延を行なうと Be を 0.047 wt% 含むことによつて 1000°C で 6 hr 焼鈍しても再結晶しない。

終りに臨み、本研究に対して御指導、御助言を賜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甚の謝意を表する。