Cu-Al₂O₃ 内部酸化合金の高温内部摩擦およびクリープ

須藤 一* 宇野照生** 中村義一***

Hajime Suto, Teruo Uno and Giichi Nakamura : High Temperature Internal Friction and Creep of Internally Oxidized Copper-Aluminum Alloys. A great deal of work has been made on the high-temperature creep of dispersion-strengthening alloys, and some precipitation strengthening alloys show that the activation energy of creep is very large as compared with the activation energy of self-diffusion in the matrix metal. In order to understand the mechanism controlling the high temperature creep of dispersion-strengthening alloys and usual precipitation-strengthening alloys, the high temperature internal friction and creep of internally oxidized copper-aluminum alloys were investigated. The results obtained are as follows: The dislocations joining hard particles remain very stable even after high-temperature annealing. The activation energies of steady state creep and of the relaxation process of the damping peak at about 750°C were 84 kcal/mol and 70 kcal/mol, respectively. It has been predicted that these activation processes are both in a non-conservative motion of pin-downed dislocation bound directly on the hard particle surface.

(Received July 11, 1969)

I. 緒 言

金属および合金の高温クリープの活性化エネルギーは、その金属中における原子の拡散の活性化エネルギーにはほぼ等しいことがよく知られており^{(1)~(6)}、クリープの素過程に原子の拡散が直接関与していることはほぼ定説となつて

いる。しかし焼結アルミニウム合金(SAP)について行なった実験によれば、Ansell と Weertman⁽⁷⁾は 150 kcal/mol, Meyers と Sherby⁽⁸⁾は 190 kcal/mol という大きなクリープ活性化エネルギーを得ている。これはアルミニウムの自

* 東北大学工学部金属材料工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学大学院, 現在: 住友軽金属工業株式会社 (Graduate School, Tohoku University, Sendai. Present address: Sumitomo Light Metals Co., Ltd., Nagoya)

*** 東北大学大学院, 現在: 防衛庁技術研究本部 (Graduate School, Tohoku University, Sendai. Present address: 3rd Research Center, Technical Research and Development Institute, Defence Agency, Tachikawa)

- (1) 辛島, 及川, 渡辺: 金属学会会報, **5** (1966), 515.
- (2) J. Weertman: Transactions Symposium, Dislocation Climb and High Temperature Creep Processes, Trans. ASM., **61** (1968), 680.
- (3) J. Weertman: J. Appl. Phys., **26** (1955), 1213; **28** (1957), 362.
- (4) C.R. Barrett and W.D. Nix: Acta Met., **13** (1965), 1247.
- (5) J. E. Dorn and J. D. Mote: High Temperature Structure and Materials, Pergamon, (1963), 95.
- (6) 門間, 須藤, 及川: 金属学会誌, **28** (1964), 308.
- (7) G. S. Ansell and J. Weertman: Trans. Met. Soc. AIME, **215** (1959), 838.
- (8) C. L. Meyers and O. D. Sherby: J. Inst. Metals, **90** (1961~2), 380.

己拡散の活性化エネルギー 37 kcal/mol⁽¹⁾ の約 4 倍の値である。Wilcox ら⁽⁹⁾は TD ニッケル (Ni-2 vol% ThO₂) のクリープ挙動を調べ、195 kcal/mol という活性化エネルギーの値を得ており、また Ni-20% Cr-2% ThO₂ 合金では 92 kcal/mol なる値を得ている。これらの値は、Ni の自己拡散の活性化エネルギー、約 70 kcal/mol に較べて明らかに大きい。同じように高いクリープの活性化エネルギーは、In-ガラス合金でも得られている⁽¹⁰⁾。

このような高い活性化エネルギーは、分散強化型合金だけでなく、通常の耐熱鋼の場合にも認められる。たとえば⁽¹¹⁾析出物の効果があり重要と思われない 0.004% C-18 Cr-14 Ni および 18 Cr-12 Ni-Mo ステンレス鋼のクリープの活性化エネルギーはそれぞれ 80 kcal/mol および 95 kcal/mol と比較的自己拡散の活性化エネルギーに近いが、析出物の寄与が考えられる 18 Cr-12 Ni-Nb, 18 Cr-12 Ni-Ti ステンレス鋼のクリープの活性化エネルギーはそれぞれ 100, 140 kcal/mol なる値を示す。著者らはかつて Cu-W 合金 (Cu と W は互にほとんど固溶しない) のクリープを試験し、650°C において Fig. 1 のとき結果を得た⁽¹²⁾。すなわち基質は純銅であるにもかかわらず、分散粒が多くなるほどクリープの活性化エネルギーは大となる。

Fig. 1 Activation energy of steady state creep of copper-wolfram alloys

以上の例にみるごとく、粒子を分散させた合金のクリープの活性化エネルギーは純金属や固溶体の場合と異なり、地質金属の自己拡散の活性化エネルギーに較べて相当大きいことは明らかである。したがって、そのクリープ機構は、従来多く発表されている⁽¹⁾純金属や固溶体のそれと大いに異なることが考えられる。実用耐熱合金はほとんど全て分散粒子を含んでいるので、高温クリープ過程における粒子と転位の相互作用を知ることは、実用耐熱合金の高温挙動を理解するうえで重要であろう。

本報では内部酸化法によって得た Cu-Al₂O₃ 合金のクリープおよび内部摩擦試験の結果を示し、分散粒子と転位の相互作用について、若干の見解を述べる。

(9) B.A. Wilcox, A.H. Clauer and W.S. McCain: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1791; **235** (1966), 570.

(10) T.D. Gulden and J.C. Shyne: Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 1088.

(11) 太田: 本会第Ⅲ総合分科, 金属および合金のクリープに関するシンポジウム I (1969), 26.

II. 試料および実験方法

試料素材の Cu-Al 合金は電解銅および純アルミニウムを原料として、真空溶解により作製した。その化学組成を Table 1 に示す。表中の Al₂O₃ vol% は、試料中の Al が

Table 1 Chemical composition

Code	Al wt% in Cu-Al alloys	Al ₂ O ₃ vol %* in Cu-Al ₂ O ₃ alloys
1 A	0.098	0.45
3 A	0.28	1.37
4 A	0.40	1.96

* Calculated from aluminum content in the copper-aluminum alloy

すべて Al₂O₃ に内部酸化されたと仮定して求めた値である。試料 1 A, 3 A は主として内部摩擦実験および組織観察用とし、4 A はクリープ試験用とした。内部酸化の方法は Rhines⁽¹³⁾と同様に Cu 粉末, Cu₂O 粉末, Al₂O₃ 粉末を等重量比に混合したものの中に試料を埋め込み、加熱する方法を採用した。Fig. 2 には、直径 2 mm の円柱状試料を用い

Fig. 2 Relationship between penetration depth and oxidation time (t) at various temperatures

て測定した内部酸化時間と酸化層の厚みの関係を示してあるが、この結果を参照して酸化条件を定めた。すなわち、1 A 合金では 900°C × 1~2 hr, 3 A 合金では 900°C × 3 hr 以上の加熱を行ない、4 A 合金では 950°C × 48 hr の加熱を行なった。内部摩擦測定用試料の場合は、内部酸化後に所望の冷間加工を行ない、最終線径を一定することを考慮して、0.8, 0.75, 0.7, 0.65 mm φ にあらかじめ線引、焼なまししたものを内部酸化処理を行なった。電子顕微鏡観察用試料としては 0.2 mm 板材を用いた。クリープ試験用試料としては 3 mm 厚さの板材を用いた。この試料は、前記内部酸化処理により、中心部に Al₂O₃ 分散粒子を含まない純銅の層が 0.06 mm の厚みで残存した。中心部に純

(12) 中村: 修士論文, 東北大, 工 (1964)。

(13) N.F. Rhines: Trans. AIME, **137** (1940), 246.

銅層が残存する理由は、合金中の Al が表面に向って拡散移動し、拡散酸素が試料中心部に到達する以前に、中心部の Al が消耗しつくしたためである。このような薄い純銅層が残存することはクリープ強度を低下させることになる。しかし純銅の強度は内部酸化 Cu-Al₂O₃ 合金の強度に較べて数桁小さいので、この中心層の厚みを全厚みから減じたものを有効厚みと考えて、応力を求めた（このためのクリープ速度の誤差は $10^{-3}\%$ 以下である）。内部摩擦測定の場合も、この中心層が問題になるはずであるが、実質的には、中心部でのひずみ量が小さく、そのため中心層の内部摩擦への寄与が小さいため、実験値にほとんど影響を及ぼさないのをこれを無視した。

内部酸化後、内部摩擦用試料は全て 0.65 mm ϕ になるように冷間加工を行ない、後述の焼なましを行なって後測定に供した。クリープ試験片は内部酸化後 1.5 mm ϕ まで冷間加工を行ない、Fig. 3 の形状に試料を切り出し、850 $^{\circ}$ C $\times$ 1 hr 焼なまし後、試験に供した。

Fig. 3. Dimension of creep specimen

クリープ試験機は自家製の直接荷重型であり、加熱 Ti で脱酸した精製アルゴン気流中でクリープを行なわせ、伸びをダイヤルゲージで読みとった⁽¹⁴⁾。クリープの進行とともに試料断面積が減少するが、重錘系に付したゴム製ベローズの弾性を利用して、実質的にはおよそ定応力試験が行なえるように工夫してある。

内部摩擦の測定は、真空中で、逆吊り振り振子法により行なった。試料の長さは 15 cm である。振動減衰の状況は写真法により観測した。装置にとりつけられた鏡と写真印画紙までの距離はおよそ 2 m であり、試料表面の最大ひずみ量はおよそ 3×10^{-5} である。昇温速度は毎分 2 $^{\circ}$ C とし、約 5 $^{\circ}$ ~10 $^{\circ}$ C おきに内部摩擦を連続的に測定した。内部摩擦の大きさは Q^{-1} で表わした。

内部摩擦用試料と同種の 0.65 mm ϕ 、長さ 50 mm の試料を用いて、標点距離 30 mm、引張速度 1 mm/min で引張り試験を行ない、0.2% 耐力を求めた。

透過電子顕微鏡観察には次の電解研磨液を用いた。磷酸 90 vol%，エチルアルコール 10 vol%，室温。

種々の試料で電解研磨を行なったが、Al₂O₃% の高い試料では美しい薄膜が得られず、このため 1 A 試料についてのみ観察を行なった。

III. 実験結果

Fig. 4 は 1 A 試料を 14% 冷間加工 (0.70 mm ϕ →0.65 mm ϕ)、25% 冷間加工 (0.75 mm ϕ →0.65 mm ϕ)、34% 冷間加工 (0.8 mm ϕ →0.65 mm ϕ) の後、種々の温度で 1 hr

焼なましものの引張り耐力値を示す。これにみるごとく、加工度が大なるほど耐力は大となるが、加工度にかかわらず 300 $^{\circ}$ ~500 $^{\circ}$ C の間に明らかな軟化を示す。しかしここで内部酸化したままの強度、14.3 kg/mm² に達せず、強加工したもののほど高い強度を保持し、融点近傍まで焼なまし温度を上げて、この関係は変わらない。

Fig. 4 Yield strength of 1 A alloy cold worked and followed by annealing at various temperatures for 1 hr

この間の転位組織を 34% 冷間加工材の場合について示したのが Photo. 1~Photo. 7 である。まず Photo. 1 は内部酸化したままの組織であるが、Al₂O₃ 粒子のまわりにひずみ場が認められる。このひずみ場は、一種の coherent strain であるのか、それとも基質と粒子の熱膨張の差にもとづくものかは明らかでない。2 相合金ではしばしば粒子と基質の差にもとづく dislocation punching 現象が認められるが^{(15)~(22)}、本合金ではそれらしいものは見当たらない。これは粒子が十分微細なためであろう。

Photo. 2 は 34% 引き抜き加工試料の組織である。多数の転位が認められるが、これらの転位はもつれ合って、直径約 0.2~0.3 μ のセルをつくっている。

Photo. 3~Photo. 7 は焼なまし温度の上昇とともに転位密度が減少していく様子を示す。すなわちセルは消滅する

Photo. 1 Transmission electron microphotograph of 1 A alloy. As internal oxidation
($\times 60000 \times \frac{1}{4}$)

(14) 門間, 須藤, 及川: 金属学会誌, 28 (1964), 253.

Photo.2 Transmission electron microphotograph of 1A alloy. 34% cold reduction ($\times 30000 \times \frac{4}{5}$)

Photo.5 Transmission electron microphotograph of 1A alloy. Annealed at 600°C for 1 hr ($\times 30000 \times \frac{4}{5}$)

Photo.3 Transmission electron microphotograph of 1A alloy. Annealed at 200°C for 1 hr ($\times 30000 \times \frac{4}{5}$)

Photo.6 Transmission electron microphotograph of 1A alloy. Annealed at 800°C for 1 hr ($\times 30000 \times \frac{4}{5}$)

Photo.4 Transmission electron microphotograph of 1A alloy. Annealed at 400°C for 1 hr ($\times 30000 \times \frac{4}{5}$)

Photo.7 Transmission electron microphotograph of 1A alloy. Annealed at 1000°C for 1 hr ($\times 30000 \times \frac{4}{5}$)

- (15) M.F.Ashby and G.C.Smith : Phil.Mag., **5** (1960), 298.
- (16) M. H. Lewis and J. W. Martin : Acta Met., **11** (1963), 1207.
- (17) R. S. Goodrich and G. S. Ansell : Acta Met., **12** (1964), 1097.
- (18) M.F.Ashby and G.C.Smith : J. Inst. Metals, **91** (1963), 182.

- (19) W.R.Hibbard and E.W.Hart : J. Metals, **7** (1955), 200.
- (20) D. A. Jones and A. Kelly : Acta Met., **15** (1967), 656.
- (21) J. Gurland and J. Plateau : Trans. ASM, **56** (1963), 442.
- (22) 茅野 : 金属学会誌, **31** (1967), 310.

が、明らかな subgrain は形成されず、また再結晶も起らない。800°C 以上の焼なましでは、粒子と粒子を結ぶように転位が存在し、これらの転位は 1000°C の焼なましによってもあまり消滅しない。

Fig.5 は 4 A 試料のクリープ曲線の結果である。これに

Fig.5 Creep curves of 4 A alloy

みるように、一般に定常クリープ段階が長く、加速クリープ域が小さいことが特徴である。

Fig.6 は定常クリープ速度 $\dot{\epsilon}$ と試験温度 T の関係を示

Fig.6 Relationship between steady state creep rate and testing temperature $T^{\circ}\text{K}$ of 4 A alloy

す。これらの結果より、応力 σ 、 $\dot{\epsilon}$ 、 T の間には

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp \frac{-Q_c}{RT} \quad (1)$$

の関係があり、活性化エネルギー Q_c は 82 kcal/mol、応力指数 n は約 7 であることが判った。純銅の場合は $Q_c = 42$ kcal/mol、 $n = 5$ である⁽²³⁾。これらの値に較べて、上記の内部酸化合金の値が大きいことは、他の種類の分散強化合金の場合と定性的に一致する。

次に内部摩擦実験の結果について述べる。

Fig.7 は 1 A および 3 A 合金の内部酸化処理前後の状態での Q^{-1} - T 曲線を示す。まず内部酸化処理を行わない Cu-Al 合金の場合は、500°C 付近に粒界の粘性流動にもとづく Q^{-1} のピークが認められる。このピークの温度は別に同様の方法で求めた純銅の場合の 270°~300°C に較べて

高温側に存在しており、また Al 含有量の多いほど高温にずれる。このような溶質ないし不純物の関与する粒界内部摩擦ピークについては本論文では深く触れない⁽²⁴⁾。このように明らかな粒界内部摩擦ピークを示す合金を内部酸化すると、全体的に内部摩擦が低くなるとともに、ピークが完

Fig.7 Q^{-1} - T curves of 1 A and 3 A before and after internal oxidation. The numbers in brackets show mean diameter of grains

全に消滅することが判った。この実験で Al₂O₃ 粒子の界面が存在するから、この界面の内部摩擦が期待されたが、結果はむしろ逆であった。この理由を調べるために、粒界における Al₂O₃ の存在状態を透過電子顕微鏡で観察した。

Photo.8 はこれを示す。すなわち、結晶粒界には粒内よりも多量に Al₂O₃ 粒子が存在しており、これが粒界粘性流動を阻止するため、粒界内部摩擦ピークが消滅したものと考えられる。また本系合金では第 2 次相の量が少なく、その界面の総面積が少ないこと、粒子が微細のため、あるいは整合性が存在するために粒子界面の粘性流動による緩和現象は本実験では無視し得るものと考えられる。

内部酸化を行なった 1 A, 3 A 合金を種々の加工度に冷間加工し、次いで 900°C × 1 hr 焼なましものの Q^{-1} - T 曲線を Fig.8 および Fig.9 に示す。さきに述べたごとく、これらの試料は全て回復しているが、Al₂O₃ 粒子を連結す

Photo.8 Transmission electron micrograph of internally oxidized 1 A alloy. Banded contrast shows the grain boundary. 5% tensile elongation, 1000°C × 1 hr annealing ($\times 30000 \times \frac{1}{4}$)

(23) 門間, 須藤, 及川: 金属学会誌, 28 (1964), 258.

(24) 門間, 須藤, 今井: 金属学会会報, 4 (1965), 319.

るように転位が存在しているところが内部酸化したままの状態と異なるところで、Figs. 8, 9 における 750°C 付近のピークは、これら Al_2O_3 粒子を連結している転位の運動に関与したものと思われる。

Fig. 8 Q^{-1} -T curves of internally oxidized 1A alloy after cold reduction followed by annealing at 900°C for 1 hr

Fig. 9 Q^{-1} -T curves of internally oxidized 3A alloy after cold reduction followed by annealing at 900°C for 1 hr

Fig. 10 は内部酸化 Cu- Al_2O_3 合金の加工度と、これを焼なました後の内部摩擦の 750°C ピークの高さの関係を示す。加工度が高くなるほど 750°C ピークが高くなるが、この関係は Fig. 4 で示した機械的性質の傾向と一致している。1A 試料について、転位密度と 750°C ピークの高さの関係を求めたのが Fig. 11 である。観察した薄膜の厚みを全て 1000 Å と仮定したので、転位密度の値の精度については問題があるが、転位密度が高いほど 750°C ピークの高さは高くなると考えてよさそう。高温内部摩擦と転位密度の関係を調べた研究はこれまで見当たらないが、本実験の結果

Fig. 10 Relationships between reduction percent and Q^{-1} peak height of internally oxidized 1A and 3A alloys after cold reduction followed by annealing at 900°C for 1 hr

から、750°C ピークは Al_2O_3 粒子に釘止めされた転位の運動に起因すると判断される。

Fig. 4 で示したように、回復は 600°C までに一応完了し、その後さらに昇温しても軟化は進行しない。このことは高温焼なましによっても、 Al_2O_3 粒子で釘止めされた転位は容易に消滅しないことを示すが、Fig. 12 は融点近傍まで加熱しても、750°C ピークの高さはほとんど変わらず、前加工度の差は一定に保たれることを示している。

Fig. 11 Relationship between dislocation density and Q^{-1} peak height of internally oxidized 1A alloy after cold reduction followed by annealing at 900°C for 1 hr

Fig. 12 Changes in Q^{-1} peak height of internally oxidized and cold worked 1A alloy by annealing for 1 hr

Fig. 13 は振り振動数 F の対数とピークの温度 T (°K) の関係を求めたものである。このピークが熱活性化過程による緩和現象を示すものと考えて、

$$F = F_0 \exp(-H/RT)$$

ただし F_0 , H は定数, R は気体定数

なる式により活性化エネルギー H を求めた。すなわち Fig. 13 の直線の傾斜は $-H/R$ を示すことになり、いずれの加工度の場合も H の値として 70 kcal/mol を得た。これは 4A 試料に対するクリープの活性化エネルギー、82 kcal/mol に近い値で、純銅の拡散の活性化エネルギー Q_D 48 kcal/mol⁽²⁵⁾ に較べて明らかに大きい。

(25) 門間, 須藤, 及川: 金属学会誌, 28 (1964), 192.

Fig. 13 Relationships between frequency F and Q^{-1} peak temperature T in internally oxidized 1A alloy after cold reduction followed by annealing at 900°C for 1 hr

IV. 考 察

加工によって形成されたセル壁が300°C付近で容易に消滅し、600°C以上、融点近傍に到るまでの焼なましでも安定な転位が残存すること、この残存転位の密度は加工度とともに大となり、この転位の運動に起因すると思われるクリープおよび750°C内部摩擦ピークの緩和過程の活性化エネルギーがともにCuの自己拡散の活性化エネルギーの1.5~2倍の値を示す事実から次の事柄が考えられる。

転位と粒子の相互作用には次の2種類がある。第1はOrowanのモデル⁽²⁶⁾が示すように、粒子の周辺にある距離をへだててまわりついている場合、第2は粒子に一端を固着されている場合である。前者の転位は通常の上昇運動などによって比較的容易に消滅できる。後者の転位をつくること、つまり転位を粒子表面に密着させるには本合金の場合大きな力が必要であり、加工度がますますともに後者の転位の数が増える。粒子表面に密着した転位(いいかえれば粒子表面に一端を有する転位)を粒子表面で動かすの

には大きな活性化エネルギーが必要であろう(転位を釘止めている粒子から外す過程も考えられるが、内部摩擦実験のひずみは非常に小さいことから上の考えを採用した)。なぜなら硬質粒子は地質金属に較べて剛性率が高いので、この硬質粒子界面に沿って原子を拡散、移動させることは金属地質中におけるよりも困難である場合が十分に考えられる。この点に関する理論的ならびに実験的研究は未だ見知しないが、興味ある問題と思われる。

なお分散粒子を含む合金のクリープの活性化エネルギーが高いことの説明としては従来次の説がある。

Meyersら⁽⁸⁾はSAPのクリープの活性化エネルギーが高い理由としてAl₂O₃の“honeycomb”構造をあげているが、少なくとも内部酸化合金に対してはhoneycomb構造は考えられないので、その説は一般的でない。

Wilcoxら⁽⁹⁾はTDニッケルに対して、 $T > 0.5 T_m$ (T_m : Niの融点, °K)では結晶粒界迂りがクリープの主な機構と考えている。上記合金は微細結晶よりなるので、粒界迂り説も否定できないが、活性化エネルギーが高いことの説明はなく、また本実験のCu-Al₂O₃合金に対しては、内部摩擦の実験が示すように粒界の寄与は重要でない。

V. 総 括

粒子分散型合金のクリープの活性化エネルギーが地質金属の自己拡散の活性化エネルギーに較べて著しく大きい事実に興味をもって、Cu-Al₂O₃合金を用い、クリープと内部摩擦の実験を行ない、両者の結果を対比して次の推論を得た。

分散度の高い粒子を含む合金のクリープの律速過程は、粒子の表面に密着している転位を粒子表面上で移動させる過程にあると思われる。

なお本実験の遂行に当たり、電子顕微鏡観察、その他に協力された本学科 根本 実博士、伊東祥雄工学士の労を感謝する。

(26) E. Orowan: Discussion Symp. on Internal Stress, Inst. Met., London, (1947), 451.