冷間圧延加工されたせんい強化複合材料の変形挙動と 引張強さの混合則からの偏倚

落合庄治郎* 水原 誠* 村上陽太郎**

Shojiro Ochiai, Makoto Mizuhara and Yotaro Murakami : Deformation Behaviour and Deviation from the Simple Rule of Mixture for the Ultimate Tensile Strength in the Cold Rolled Fibre-Reinforced Composites. The cold rolling characteristics of ductile fibre-reinforced Mo/Cu, Mo/Cu-Cr and W/Cu composites prepared by vacuum infiltration technique have been investigated. These composites were cold rolled parallel or perpendicular to fibres in steps of 10% reduction in thickness to maximum 90%. Deformation behaviour of composites as well as matrix and fibre separately were studied. Tensile tests were carried out. Tensile strength values of the Mo/Cu composites agreed well with those calculated from the rule of mixture in which work hardening of fibre and matrix was considered. In the Mo/Cu-Cr composites, the tensile strength showed lower values than those calculated from the rule of mixture, probably, according to damages by cold rolling of Mo-Cr solid solution layers formed at interfaces of Mo fibres during preparation. In the W/Cu composites, the tensile strength had maximum values at 30~40% reduction in thickness because of a lower ductility of W fibres.

(Received November 17, 1972)

I. 緒 言

ボロンせんい⁽¹⁾や一方向共晶凝固して Al_3Ni 化合物⁽²⁾で強化した複合材料に及ぼす冷間圧延加工の影響について、せんいの整列方向と直角に圧延する方がせんいの整列方向に平行に圧延するより良い加工性を与えること、および一定の加工率のところで引張強さはピークを示すことが現在までに報告されているが、靱性せんいで強化した複合材料の機械的、組織学的性質に及ぼす加工の影響についての報告はなく Nb/Cu 系複合材料の作製⁽³⁾⁽⁴⁾から推測されるにすぎない。

著者らは時効性 Cu-Cr 合金をマトリックスにした複合材料について、せんいに W 線を用いた場合は W 線界面に生成する W-Cr 固溶体層のため引張強さが著しく低下するが、せんいに Mo 線を用いた場合は Mo 線界面の Mo-Cr 固溶体層の生成にもかかわらず引張強さ、降伏応力ともに上昇し、時効処理による効果が認められたことを報告した⁽⁵⁾。

本研究では上記研究をさらに進めてせんいに W または Mo 線、マトリックスに純銅または時効性 Cu-Cr 合金を用いた複合材料に焼鈍あるいは時効後、冷間圧延加工を行ない変形挙動を観察、検討することおよびマトリックスならびにせんいの組織と強度を変化させ、引張試験を行なって破断挙動を観察するとともに引張強さを求め、簡単な塑性

力学で予想される混合則と比較検討し、混合則からの偏倚の原因を考察することを目的とした。

II. 実験方法

マトリックスはリン脱酸銅または Cu-0.40% Cr 合金を、せんいは 100 μ の W 線または 100 μ および 500 μ の Mo 線の連続せんいを使用した。せんい表面はエメリー紙で軽く研磨後、飽和水酸化ナトリウム溶液で煮沸洗浄した。圧延用試料はグラファイトの鋳型中にせんいを整列させ鋳型ごと石英管中に挿入し、 10^{-3} mm Hg の真空中で純銅あるいは Cu-Cr 合金を含浸させ、せんいの整列方向の長さが 40 mm、それと直角方向の長さが 20 mm、厚さが 2 mm の形状でせんい容積率 25% および 40% のものを作製した。溶解温度は 1160°C とし 30 分間溶融状態を保った後、試料下方より凝固させ約 600°C まで炉冷後とり出した。純銅をマトリックスとする場合は 30 分間焼鈍後炉冷し、Cu-Cr 合金をマトリックスとする場合は 1000°C で溶体化処理後、475°C で 5 時間時効処理を行なった。使用した圧延機は四段ロールで、ワークロールの直径は 50 mm ϕ 、油潤滑を行ない、圧延速度は 20 m/min であった。せんいの整列方向に平行および直角に冷間圧延加工を行ない 1 回の圧延につき最初の板厚の 10% (0.2 mm) ずつ厚さを減少させ最大の板厚の減少率を 90% とした (以後最初の板厚に対する板厚の減

* 京都大学大学院 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto)

** 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

(1) J. R. Getten and L. J. Ebert : Trans. ASM, **62** (1969), 869.

(2) M. Salkind, F. George and W. Tice : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 2339.

(3) B. P. Strauss and R. M. Rose : Phys. Letters, **25 A** (1967), 362.

(4) H. E. Cline, B. P. Strauss, R. M. Rose and J. Wulff : Trans. ASM, **59** (1966), 132.

(5) 落合庄治郎, 水原 誠, 村上陽太郎 : 金属学会誌, **37** (1973), 208.

少率を加工率と呼ぶ)。引張試験では試料の平行部長さは20 mm, 歪速度は0.025/minとし, 常にせんいの整列方向に引張荷重を与えた。破断した試料は光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡により, マトリックスおよびせんいの破断挙動を観察した。

III. 実 験 結 果

1. 冷間圧延加工による複合材料, マトリックスおよびせんいの変形挙動

(1) せんいに Mo 線を用いた場合

Photo.1 は純銅をマトリックスとし Mo 線をせんいとした複合材料 (以下 Mo/Cu 複合材料と略称) をせんいの整列方向に平行に圧延し, せんいの整列方向に直角の断面を示したものである。Mo 線はだ円形に変形して後述の W/Cu 複合材料とはちがい, おおののせんいはほぼ同じ断面積を示し, せんいが複合材料内部でマルチプルネッキングをおこすことはなかった。この複合材料ではマトリックスのみならず Mo 線の変形も行なわれており, ボロンせんいで強化したアルミニウムの場合が強加工を加えてもボロンせんいは塑性変形せず, ただ損傷, 破断をうけるだけであるのに比して大きな特徴である。

Photo.1 Cross sectional plane of Mo/Cu composite cold rolled 70% parallel to fibres

Fig.1 はせんいの整列方向に平行および直角に圧延を加えた複合材料の断面積の変化を圧延前の試料の断面積を1として示したものである。せんいの整列方向に直角に圧延した場合には, せんいの整列方向と直角方向にのみ広が

Fig.1 Change of cross sectional area of Mo/Cu and Mo/Cu-Cr composites caused by cold rolling parallel or perpendicular to fibres

Fig.2 Effect of cold rolling parallel to fibres on the shape and cross sectional area of fibres in Mo/Cu composites

Fig.3 Change of volume fraction of fibres in Mo/Cu composites cold rolled parallel to fibres

り, せんいの整列方向にはほとんど伸びず, 試料の断面積はやや低下の傾向はあるが, ほぼ一定とみなしてよい。せんいの整列方向に平行に圧延した場合, せんいの整列方向に著しい伸びが起こり, それと直角方向にはわずかの伸びしか起らず, せんいの整列方向に直角な断面では著しい断面積の減少を伴い, 90%の圧延では Mo/Cu-Cr 複合材料でもとの約14%の断面積に減少した。また Mo/Cu 複合材料に比して Mo/Cu-Cr 複合材料の方が断面積の減少は著しいことが認められた。**Fig.2** は500 μのせんいで強化し, せんいの整列方向に平行に圧延した複合材料中のせんいの断面積 S_f , だ円形となったせんいの長軸長さ $2a$, 短軸長さ $2b$ を加工率に対して示したものである。 S_f は顕微鏡写真から求めたが, $ab\pi$ としての計算から求めた値ときわめてよい一致を示し, せんい断面は完全に近い円形であることが明らかになった。100 μのせんいを用いた場合はせんい間隔は小さくなり加工により隣接せんいの影響をうけて, だ円からの偏倚がみられた。一方比較の目安として直径500 μの Mo 線を長さ方向に60 μの厚さになるまで圧延してみたところ断面はその横幅が約1800 μの矩形に近い形状となったが, 複合材料中では前述のごとくだ円形となり長軸長さは加工率が増加してもほぼ一定であったから, せんいは単独で圧延した場合に比して著しく異なった変形挙動を示している。**Fig.3** はせんいに平行に圧延した場合のせんいとマトリックスの変形量の差に起因するせんい容積率 V_f の変化が存在するか否か, 存在すればどの程度かをせんいの整列方向に直角な複合材料の断面積とせんいの断面積から V_f を計算して調べたものであるが, 加工前後で V_f はほぼ一定であった。せんいの整列方向に直角に圧延した場合も同様にせんいの整列方向に直角な断面で V_f の変化は見られなかったが, これは圧延してもせんいの整列方向の伸びがほとんどなかったことから明らかである。**Fig.4** は複合材料をせんいの整列方向に圧延した場合の伸びを示したもので, その伸びの差は幅広がり

Fig. 4 Elongation of composites caused by cold rolling parallel to fibres

よるものである。断面積を測定し、体積一定条件から計算したせんいの伸びは、複合材料の伸びに比して若干低い値を示している。このことから弱いせんいの破断あるいはせんい同志の交叉による破断がおり、せんいの伸びとともに破断せんい間の空洞部(この場合にはマトリックスが塑性流れをおこして空洞部に入っているのが認められた)の局所的な変形による伸びへの寄与も存在すると推定される。純銅をマトリックスとした場合、複合材料の伸びは×印、せんい断面積から推定した伸びは△印で示してあるが、×印から△印を引いた分が破断せんい間の空洞、または入りこんだマトリックスの伸びによる寄与であると思われる。このほか V_f を大きくした場合($V_f=0.40$)および、 100μ の細いせんいで強化した場合($V_f=0.25$)はせんいの整列方向の伸びは 500μ のせんいで強化した $V_f=0.25$ のMo/Cu 複合材料に比して小さいことが認められた。

(2) せんいにW線をういた場合

Fig. 5 に示したごとく本実験における圧延条件ではせんいの整列方向に平行に圧延しても80%以下の加工率では、せんいの整列方向の伸び e_c より、せんいの整列方向と直角方向の増加 w_c が大きく、90%の加工率になってはじめて前者が後者より大きくなる。Mo/Cu、Mo/Cu-Cr 複合材料では $e_c \gg w_c$ であったからW/Cu 複合材料はこれらに比して著しく異なった変形挙動を示している。また加工率が70%以上でせんいの整列方向の伸びが急激に増加するが、これはPhoto. 2 に示したごとく圧延後せんいが破断されていることから、圧延により破断したせんい間の空洞あるいはその部分に入りこんだ銅が局部的に変形して著しい伸びを示すことに起因すると推定される。またW線はせんいの整列方向に平行に圧延するとマルチプルネッキングを示し、W線も引張試験での破断伸び以上の伸びをしている

Fig. 5 Change of values of e_c and w_c of W/Cu composites cold rolled parallel to fibres

Photo. 2 Appearance of W fibres in the cold rolled W/Cu composites

- (a) Cold rolled 80% parallel to fibres.
Some fibres are broken in bundles
- (b) Cold rolled 90% parallel to fibres

ことを示している。WせんいのマルチプルネッキングはW/Cu⁽⁶⁾、W/Cu-Zn⁽⁷⁾の単純引張でも見られるが、このような V_f の大きな試料中でみられたのは著者らの知る

(6) C. Schoene and E. Scala : Met. Trans., 1(1970), 3466.

(7) R.M. Vennett, S.M. Wolf and A. P. Levitt : Met. Trans., 1(1970), 1569.

かぎりこれが最初である。次にせんいの損傷を調べるためせんいの整列方向に平行に圧延加工をうけた複合材料からマトリックスを稀硝酸で注意深く溶解して破断していないせんいを取り出した。Wせんいは室温で稀硝酸と反応しないのでせんいに変化を与えず取り出すことができたと思われる。Fig. 6 は各加工率について 10 本ずつの引張試験をして得たせんいの引張荷重と加工率の関係を示したものである。加工率の増大とともにせんいは損傷をうけること、およびマルチプルネッキングを示すことが原因でせんいの引張荷重は減少している。また同時に行なった破断伸びの測定でも伸びは加工率の増加とともに減少するのが認められた。

Fig. 6 Effect of cold rolling parallel to fibres on the tensile load of the fibres in W/Cu composites

2. 引張試験結果

(1) せんいに Mo 線を用いた場合

Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9 は Mo/Cu および Mo/Cu-Cr 複合材料の引張試験結果を示したものである。Mo/Cu 複合材料では、せんいの整列方向に平行、直角いずれの方向に圧

Fig. 7 Effect of cold rolling parallel or perpendicular to fibres on the tensile strength of Mo/Cu composites

Fig. 8 Effect of cold rolling parallel or perpendicular to fibres on the tensile strength of Mo/Cu-Cr composites. $V_f = 0.25$

Fig. 9 Effect of cold rolling parallel or perpendicular to fibres on the tensile strength of Mo/Cu-Cr composites. $V_f = 0.40$

延しても加工率の増加とともに引張強さは上昇したが、Mo/Cu-Cr 複合材料では引張強さはバラツキが大きく 30% の加工率まではほぼ上昇したが、それ以上の加工率では上昇するものも低下するものもみられた。試料作製時のせんいの不整列に起因するせんい同志の交叉は十分注意しても起こることが観察されたが、そのような交叉の起こる度合はマトリックスが純銅であっても Cu-Cr 合金であってもほぼ同じであると思われるにもかかわらず、Cu-Cr 合金をマトリックスにした場合には引張強さは後に述べる混合則から予想される値に比して低下した。この原因については後で考察の部分で議論する。マトリックスがいずれの場合も、せんいの整列方向に平行に圧延した場合は常に直角に圧延した場合より大きな引張強さをもっている。この理由は後に示す変形挙動に関する考察から、せんいの整列方向に平行に圧延した場合はせんい、マトリックスともに変形をうけるが、せんいの整列方向に直角に圧延した場合はマトリックスの変形が主であることに起因すると思われる。

(2) せんいに W 線を用いた場合

W/Cu 複合材料の引張強さを Fig. 10 に示した。引張強さはせんいの整列方向に平行、直角いずれの方向に圧延してもほぼ 30~40% の加工率でピークとなりその後低下した。これは W 線が Mo 線に比して靱性に劣るためマトリックスに同じ純銅を用いても加工によるせんいの損傷、破断をうけやすいこと、およびマルチプルネッキングにより局部的に V_f が低下することがその主原因であると思われる。とくに Photo. 2(a) で示したように Wせんいが束状で破断すれば引張強さは著しく低下すると考えられる。せんいの整列方向に平行に圧延した場合の方が、直角に圧延した場合より、大きな引張強さを示したが、この傾向は Mo/Cu, Mo/Cu-Cr 複合材料の場合と同じである。

3. 圧延組織および破断面の観察結果

Photo. 3 は圧延加工をうけた複合材料中の Mo 線の結晶

Fig.10 Effect of cold rolling parallel or perpendicular to fibres on the tensile strength of W/Cu composites

Photo.3 Grain structure of Mo fibres in the cold rolled Mo/Cu composites
(a) Cold rolled 70% perpendicular to fibres
(b) Cold rolled 90% parallel to fibres

粒の光学顕微鏡組織を示したもので、せんいの整列方向に直角に圧延した場合(a)は結晶粒の変形の度合いは小さいが、平行に圧延した場合(b)は、せんいの長さ方向に結晶粒は引きのばされていて、せんいの変形のうけかたには大きな差のあることが明瞭に示されている。Photo.4はW/Cu複合材料をせんいの整列方向に平行に圧延した場合に見られるW線のマルチプルネッキングを(a)光学顕微鏡、(b)走査型電子顕微鏡で観察したものである。50%以上の加工率ではほとんどすべてのせんいが試料長さ全体にわたってマルチプルネッキングをおこしていた。Photo.5はMo/Cu複合材料でせんいの整列方向に50%圧延加工した試料の

Photo.4 Multiple necking of W fibres in W/Cu composite cold rolled 80% parallel to fibres. Matrix was etched to remove

Photo.5 Appearance of fracture surface of Mo/Cr composite cold rolled 50% parallel to fibres

引張試験による破断面を走査型電子顕微鏡で観察したもので、せんいはネッキングにより破断している。またこの写真に示されるように100 μmのせんいを用いた場合は隣接せんいの影響でせんい断面は完全な円形になるとは限らない。しかしこの場合でも引張強さは混合則で予想される値になり、Wせんいに比してMoせんいの大きい変形能が圧延加工による損傷を最小限にいとめる要因となっている。

IV. 考 察

1. 圧延加工による変形挙動

Mo/Cu複合材料を例にとって考えた場合、Fig.12, Fig.13の×印はそれぞれせんいの整列方向に平行あるいは直角に圧延した複合材料中のMo線のヴィッカース硬度から推定した引張強さであるが両者の間には大きな差がある。せんいの加工硬化はせんいの整列方向に直角に圧延した場合は、せんいの加工硬化は平行に圧延した場合ほど大きくない。Photo.3とも考えあわせると、せんいの整列方向に平行あるいは直角に圧延を加えた場合、それぞれせんいお

よびマトリックスの変形のうけかたが異なることを意味する。せんいの整列方向に平行に圧延加工した場合、Fig.2 ではせんい断面の長軸方向の変化はほとんどなかったが、複合材料の幅広がりには存在する。しかし w_0 は e_0 の $1/6$ 程度であり、きわめて近似的には、せんいとマトリックスはほぼ等しい変形をうけていると考えられる。せんいの伸びがマトリックスより少し小さいがほぼ等しいという結果は、それぞれの純粋変形抵抗は異なっているため、圧延時には、せんいは引張、マトリックスは圧縮の付加的応力をうけていると考えなければならない⁽⁸⁾。この付加的応力の存在がせんいの整列方向に圧延した場合にせんいとマトリックスの変形量を等しくし V_f をほとんど変化させない原因になると考えられる。せんいの整列方向と直角方向へのマトリックスの広がり V_f をかえることにはならないからである。一方せんいの整列方向に直角に圧延した場合は、平行に圧延した場合に比して、同じ加工率でせんいの加工硬化が小さい。このことはマトリックスの変形量が大いことを示している。これはせんいの整列方向に平行に圧延した場合は、せんいはマトリックスの自由なすべりを阻止する因子となりうるのに対し、直角に圧延した場合は各せんい間にあるマトリックスですべりが容易に行なわれるためと思われる⁽²⁾。この場合には付加的応力の存在はなく、またせんいとマトリックスの変形量も異なっている。ただし Fig.13 にみられるごとく Mo 線も変形をうけているから、変形挙動のすべてをマトリックスのすべりのみで記述できるわけではない。この場合もせんいの整列方向に直角な試料断面で V_f が変化しないことはすでに述べたとおりである。以上の変形挙動は一方凝固 Al-Al₃Ni 共晶複合合金を Al₃Ni に平行に圧延した場合は Al₃Ni にクラックが入るが、Al₃Ni に直角に圧延した場合は Al₃Ni を傷つけないで大きな加工率が得られる⁽²⁾ ことに対応している。

2. 引張強さ

本実験で用いた Mo および W のようなせんいを有する複合材料に冷間圧延加工を加えた場合、それらの試料の引張強さに影響を与える因子としては次のようなものが考えられる。

- (イ) せんいの加工硬化
- (ロ) マトリックスの加工硬化
- (ハ) せんいの損傷に起因するせんいの引張強さの低下
- (ニ) せんいの破断に起因する有効せんい容積率の減少
- (ホ) せんいの損傷部、破断部での応力集中
- (ヘ) せんいとマトリックスの変形量の差に起因するせんい容積率の増大
- (ト) マトリックスのクラック阻止能力の低下
- (チ) 試料作製時の残留応力の加工による機械的解放
- (リ) 通常の加工により導入される残留応力およびせんいとマトリックスの変形能の差に起因する残留応力

(ヌ) 集合組織

(ル) 複合材料の加工による特異挙動 (たとえば W 線のマルチプルネッキング)

以下、簡単のためせんいに Mo 線を用いた複合材料のみを考えることにする。

せんいの整列方向に平行に圧延した場合は圧延加工による塑性歪を単純引張によるそれに相当塑性歪の考え方をを用いて換算すれば(せんいとマトリックスの変形量は、ほぼ等しいので、同一歪をうけていると考えられるので)、複合材料の強度は混合則より圧延加工、および引張を通じて、一つの式で記述される。この場合圧延変形中に存在する付加的応力は圧延後はマトリックスの降伏強さ程度の残留応力として残るが、混合則による引張強さの推定には、せんいとマトリックスの加工硬化のみを考えることにして議論を進め、後に考察する。一方せんいの整列方向に直角に圧延した場合は圧延加工中にせんいとマトリックスに同一歪が考えられないため、せんいの整列方向に平行に圧延した場合と同じとりあつかいはできない。ただし引張試験ではせんいの整列方向に引張荷重を与えているので、圧延および引張によるせんいとマトリックスのそれぞれの変形量がわかれば(本実験ではわからなかったが)、その変形量に対応して強度が計算され、それぞれの容積率を乗じ加算することによって引張強さも推定されるはずである(せんいの整列方向に平行、直角いずれの方向に圧延しても Mo/Cu, Mo/Cu-Cr 複合材料ではせんいの整列方向に直角な断面で V_f の変化がないのはすでに述べたとおりである)。以下ではまず、せんいとマトリックスの変形量が異なる場合の一般的な取り扱いを行なうこととする。

次いでせんいとマトリックスの加工硬化から予想された複合材料の引張強さと実測値を比較検討することによって、引張強さの低下やバラツキに対して(ハ)~(ル)のどの因子が最も大きな影響を与えているかを議論する。

複合材料の引張強さは次式で与えられる。

$$\sigma_0 = \sigma_f V_f + \sigma_m^* V_m \quad (1)$$

σ_m^* は複合材料の破断時にマトリックスの負担する応力で、 V_m はマトリックスの容積率である。せんいの整列方向に平行あるいは直角に圧延を加えても V_f は一定であるから、 σ_f , σ_m^* がわかれば加工硬化のみを考えた σ_0 は計算できる。ここで圧延加工における変形量と応力の関係を数式化するために一般に塑性力学で使用される数式のなかで、最も取り扱い易い式†

$$\sigma = F(\bar{\epsilon})^n \quad (2)$$

を適用することを考えてみる。(2)は本来、応力-歪曲線を近似する式で、 σ は真応力、 $\bar{\epsilon}$ は真歪み、 n は単純引張での引張強さを示す時点での真歪み、 F は定数であるが、圧

† 後で示されるように(2)式の形の数式で、ほぼ実験値が近似された。しかし他の形の数式を用いても、以下の議論の進め方は、同様に行なうことができる。

(8) A.G. Atkins and A.S. Weinstein: Inter. J. Mech. Sci., 12(1970), 641.

延加工の場合は $\bar{\epsilon}$ に相当塑性歪を用いると Mo, Cu および Cu-Cr 合金の相当応力-相当塑性歪曲線を近似できる⁽⁹⁾。ただし圧延時の摩擦抵抗に起因する試料表面部の剪断変形は試料中の各せんいのビッカース硬度に大きな差が見られなかったこと、および試料両端部における板表面部分の張出しがほとんどなかったことから小さいと考えられるので、この場合には無視して相当塑性歪を計算することにした。今、単純引張での引張強さを σ_u 、自然対数の底を e とすれば

$$\sigma_u = F \cdot (n/e)^n \quad (3)$$

であるから引張強さを示す公称塑性歪がわかれば n が計算でき、 σ_u と n を(3)式に代入すると F が計算できる。本実験では Mo, Cu および Cu-Cr 合金の引張強さとその点における公称塑性歪は各々、平均 74.5 kg/mm², 20%, 14 kg/mm², 35% および 29.5 kg/mm², 26% であったので Mo, Cu および Cu-Cr 合金の真応力-真歪曲線は

$$\sigma_{Mo} = 121.9 (\bar{\epsilon})^{0.182} \quad (4)$$

$$\sigma_{Cu} = 26.7 (\bar{\epsilon})^{0.300} \quad (5)$$

$$\sigma_{Cu-Cr} = 51.9 (\bar{\epsilon})^{0.231} \quad (6)$$

と近似でき、せんい、マトリックスの圧延による相当塑性歪と引張試験による塑性歪との和がそれぞれ、 $\bar{\epsilon}_f$, $\bar{\epsilon}_m$ の時点での Mo/Cu 複合材料のせんいの整列方向に直角な断面での引張(真)応力 $\sigma_{C, Cu}$ は(4), (5)式にそれぞれの容積率を乗じ加算することによって得られる。

$$\sigma_{C, Cu} = 30.5 (\bar{\epsilon}_f)^{0.182} + 20.0 (\bar{\epsilon}_m)^{0.300}, V_f = 0.25 \quad (7)$$

$$\sigma_{C, Cu} = 48.8 (\bar{\epsilon}_f)^{0.182} + 16.0 (\bar{\epsilon}_m)^{0.300}, V_f = 0.40 \quad (8)$$

また Mo/Cu-Cr 複合材料の真応力は

$$\sigma_{C, Cu-Cr} = 30.5 (\bar{\epsilon}_f)^{0.182} + 38.9 (\bar{\epsilon}_m)^{0.231}, V_f = 0.25 \quad (9)$$

$$\sigma_{C, Cu-Cr} = 48.8 (\bar{\epsilon}_f)^{0.182} + 31.1 (\bar{\epsilon}_m)^{0.231}, V_f = 0.40 \quad (10)$$

ただし、Mo 線は界面に Mo-Cr 固溶体層を形成しても、Mo 線本来の応力-歪曲線に従うものと仮定した。(7)~(10)式は、圧延および引張での変形量の和を引張応力に対応させたものであるが、引張試験は圧延加工を加えた試料について行なっているため、引張強さは圧延された試料の断面積を基準にして算定しなければならない。そのためここでは簡単のため引張試験による伸びは圧延による相当塑性歪に比して小さく無視できるものとし、圧延による相当塑性歪を(7)~(10)式に代入して引張強さを求めることにした(実際にせんいの整列方向に平行に圧延した試料の相当塑性歪は50%以上の加工率では約50%以上であるのに対し、引張試験による伸びは数%以下であった)。この方法は引張による試料の断面積変化と応力増加を無視し、引張試料の圧延時のせんいとマトリックスのそれぞれの純粋変形抵抗に容積率を乗じ加算した値で引張強さを近似することを意味している。

本実験ではせんいに平行に圧延した場合は、せんいとマ

トリックスの変形量はほぼ同じであるから $\bar{\epsilon}_f \doteq \bar{\epsilon}_m (= \bar{\epsilon}_0)$ と考えることができ複合材料の相当塑性歪 $\bar{\epsilon}_0$ を(7)~(10)式の $\bar{\epsilon}_f$, $\bar{\epsilon}_m$ に代入した。 $\bar{\epsilon}_0$ は圧延により変形した直方体の形をした複合材料の各辺の塑性歪 $\bar{\epsilon}_1$, $\bar{\epsilon}_2$, $\bar{\epsilon}_3$ を測定し、

$$\bar{\epsilon}_0 = \sqrt{2/3} \sqrt{(\bar{\epsilon}_1 - \bar{\epsilon}_2)^2 + (\bar{\epsilon}_2 - \bar{\epsilon}_3)^2 + (\bar{\epsilon}_3 - \bar{\epsilon}_1)^2} \quad (11)$$

から計算した。

せんいに直角に圧延した場合は前述のごとく、せんいよりもマトリックスのすべり系が大きく働いたため、 $\bar{\epsilon}_f \neq \bar{\epsilon}_m$ であり、 $\bar{\epsilon}_f$, $\bar{\epsilon}_m$ の推定は困難であるから(7)~(10)式は実際に適用することができない。そのため(1)式の σ_f に加工後の複合材料中のせんいのビッカース硬度からの推定値を、 σ_m^* にはマトリックス物質の各加工率の試料の引張強さ σ_{mu} を代入することにし、引張強さは

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_{mu} V_m \quad (12)$$

なる式で推定することにした。圧延を受けた複合材料はせんいの整列方向と平行に引張試験を行なうから引張による変形挙動はほぼ混合則に従うと考えられる⁽⁵⁾。したがって(12)式は、せんいの引張強さ σ_f 、せんい破断時のマトリックスの応力 σ_{mu} なる材料の引張強さを示す混合則と考えることができる。

以上の考え方をを用いて引張強さを推定し、実測値と比較検討する。

(1) 純銅をマトリックスとした場合

せんいの整列方向に平行に圧延した Mo/Cu 複合材料では常にはば混合則が成立するため(7), (8)式に $\bar{\epsilon}_f = \bar{\epsilon}_m = \bar{\epsilon}_0$ を代入すれば引張強さは推定できるはずである。Fig. 11, Fig. 12に(4)(5)(7)(8)式を点線で示し、あわせて実線で実測値を示した。Fig. 11は

$$\bar{\epsilon}_0 = \ln(1 + e_c) \quad (13)$$

で求められる e_c を公称歪と考えて通常の応力-歪曲線に擬して引張強さを公称歪に対してプロットしたもの、Fig. 12は加工率に対してプロットしなおしたものであり、Mo/Cu 複合材料では(7)(8)式の混合則で予想される引張強さと

Fig. 11 Hypothetic stress-strain curves. Equivalent plastic strain caused by cold rolling parallel to fibres is assumed to be identical to that caused hypothetically by tensile testing

(9) 例えば益田森治, 室田忠雄: 工業塑性力学(養賢堂), 114.

Fig. 12 Comparison of the measured tensile strength of Mo/Cu composites cold rolled parallel to fibres with the strength calculated from the equations,

$$\sigma_c = 30.5(\bar{\epsilon})^{0.182} + 20.0(\bar{\epsilon})^{0.300} \text{ for } V_f = 0.25$$

$$\sigma_c = 48.8(\bar{\epsilon})^{0.182} + 16.0(\bar{\epsilon})^{0.300} \text{ for } V_f = 0.40$$

実測値とはかなり良く一致している。しかし Fig. 4 に示したごとく、せんいの破断はわずかではあるがおこっている。その影響は無視できないはずである。Getten⁽¹⁾は加工複合材料の Rosen のモデルを修正した混合則から導かれた σ_c より実測値が大きいことを見出しているが、このことは本実験でみられる、せんいの破断にもかかわらずほぼ混合則に近い値をとるという事実と関係があるかもしれない。ただし Getten の用いているのは降伏を示さず破断するポロンせんいであるから破壊時にせんいとマトリックスのポアソン比の差に起因する大きな 3 軸応力をうけている⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾ ことを考えればある程度説明できるが、本実験の Mo/Cu 複合材料ではせんいの降伏伸び以上の伸びが引張試験で得られるため 3 軸応力では実験結果を説明できない。前加工によるせんいの破断箇所が緩衝作用の役割を果たすため引張強さ、靱性が向上するとの報告⁽¹¹⁾ があるが本実験でも同じ効果があるかもしれない。なお Fig. 11, Fig. 12 の加工率の小さい部分で実測値が計算値より大きいのは計算値を引張試験での伸びを無視して求めたためと思われる。

Fig. 13 はせんいの整列方向と直角に圧延した場合で Mo 線の引張強さの推定値 σ_f と Cu の圧延後の引張強さの実測値 σ_{mu} および複合材料の引張強さの実測値を実線で、(12)式からの予想値を点線で示したものであり、実測値と予想値はよく一致している。 σ_m^* を用いるべきところへ σ_{mu} を用いたにもかかわらず実測値と予想値がよく一致するの

は、引張試験による複合材料の破断伸びがマトリックスの破断伸びに近づけば σ_m^* は σ_{mu} に近づくこと、およびとくにせんいの整列方向に直角に圧延した場合にはマトリックスは単独の加工時より同じ加工率でも大きな変形をうけていることが原因と思われる。

以上の結果、純銅をマトリックスにした場合は、せんいの整列方向に平行、直角いずれの方向に圧延しても加工による複合材料の劣化は少なく、せんいとマトリックスの加工硬化を考慮した混合則で予想される引張強さは実測値とよく一致すること、またとくにせんいの整列方向に平行に圧延した場合は、引張強さは各加工率でのせんいとマトリックスの純粹変形抵抗を混合則にもとづいて加算した値とよく一致することが認められた。このことは (ハ) ~ (ヌ) が、Mo/Cu 複合材料においては引張強さを低下させる因子とはなっていないことを示している。

Fig. 13 Comparison of the measured tensile strength of Mo/Cu composites with the strength calculated from the equation, $\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_{mu} V_m$. The composites were cold rolled perpendicular to fibres

(2) Cu-Cr 合金をマトリックスとした場合

せんいの整列方向に平行に圧延した場合も、直角に圧延した場合も引張強さは混合則で予想されるより低い値を示した。Fig. 14 は Fig. 8 のせんいに平行に圧延した複合材料の引張強さの実験値と混合則からの予想値、および $\sigma_m^* V_m$ を 40% 以上の加工率に対して示したものである。実験値の下限は、80% 以上の加工率では $\sigma_c < \sigma_m^* V_m$ となり、せんいの存在は、かえって複合材料の引張強さを低下させている。

次に (ハ) ~ (ヌ) のうちのどの因子が冷間圧延加工された Mo/Cu-Cr 複合材料の引張強さを混合則で予想される値より低下させるかを推定する。せんいの圧延による伸びは複合材料の伸びとほぼ等しく V_f もほぼ一定であることから Mo/Cu 複合材料と同じく (ニ), (ヘ) が、さらに、小さい加工率では (チ) も考えられるが大きな加工率では、かえって残

(10) A. Kelly and H. Lilholt : Phil. Mag., **20**(1969), 311.

(11) J. Mullin, J. M. Berry and A. Gatti : G. E. Tech. Int. Series, R 57 SD 51(1967).

Fig. 14 Comparison of the measured tensile strength of Mo/Cu-Cr composites cold rolled parallel to fibres with the calculated σ_c and $\sigma_m V_m$
 (1) σ_c calculated assuming rule of mixture
 (2) Upper bounds of the measured tensile strength
 (3) Lower bounds of the measured tensile strength
 (4) $\sigma_m V_m$

留応力は大きくなることから(チ)が除外される。集合組織は引張強さに影響を与えるが低下させる原因とはなり得ない。Mo/Cu と Mo/Cu-Cr 複合材料の違いの一つは、後者に作製中に Mo 線の界面に Cr が浸透し Mo-Cr 固溶体層が生成されることである⁽⁵⁾。この Mo-Cr 固溶体層は Mo に比してたとえわずかでも靱性に劣ると考えられるため、加工中に Mo 線よりもはやく破壊する可能性がある。実証は得られなかったが、この複合材料の圧延及びその後の引張によるせんいの損傷はおそらくこの Mo-Cr 固溶体層の破壊に起因するものが多いと思われる。(ハ)は損傷部の存在による有効せんい断面積の減少と損傷部のノッチ効果によるものが考えられるが、前者は Cr の浸透深さがせんい断面積に比してわずかである⁽⁵⁾ から一応無視できるとし、(ハ)は(ホ)に起因するとする。この結果(ホ)、(ト)および(リ)が可能性をもつものとして残る。Cu-Cr 合金は強

加工をうけると、純銅に比して靱性が低下することは予想される。Photo. 6 は 80% 加工された Mo/Cu-Cr 複合材料の破断面であるが、マトリックスはせんいの破断面からのクラックを阻止しているとは考えられない。また、せんいの破断面の存在は銅がマトリックスのときは引張強さに影響を与えなかったが、Cu-Cr 合金がマトリックスの場合は影響をおよぼす可能性は除外できない。また残留応力はクラックの発生、伝播のおこりやすい状況をつくっているかもしれない。

以上の結果、冷間圧延加工された Mo/Cu-Cr 複合材料の引張強さの低下は、加工によるせんいの破断面またはせんいの損傷部での応力集中の結果おこるせんいの破断面が複合材料中のクラックとなり、その先端で応力集中をうけ、クラック阻止能力の低下したマトリックス中へ伝播し複合材料は破断に至るとの推定が本実験では最も可能性がある。またこの場合、残留応力がクラックの発生、伝播を促進する可能性もある。

せんい周囲の Cr 固溶体層の破壊は加工を加える場合はさけられないと思われるが、せんいの配列や加工条件などの製造および圧延の技術的な面に起因する引張強さの低下はさけられるはずであり、 σ_c はさらに上昇させることのできる可能性はある。Fig. 8, Fig. 9 のバラツキの原因は前述のごとく技術的なものだけではないが、せんいの損傷を最小限に押えて上限値を常に再現できれば複合化、時効硬化、加工硬化の三つの強化法の使用はこのうちの二つの強化法の併用より高い引張強さを与えることができるはずである。

V. 総 括

せんいに Mo および W 線、マトリックスに純銅および時効性 Cu-Cr 合金を用いて調製し、冷間圧延加工を加えたせんい強化複合材料の変形挙動と引張強さを調べた結果を得た。

(1) Mo/Cu 複合材料では、せんいの整列方向に平行に圧延した場合はせんいとマトリックスの変形量はほぼ等しいが、直角に圧延した場合は、せんいに比してマトリックスの変形量が大いことが認められ、マトリックスのすべりのおこりやすさの差がその原因と推定された。

引張強さはせんいに平行に圧延した場合は純粋変形抵抗の混合則から予想される応力を、引張試験での伸びが小さい場合に、引張強さに等しいとすると実測値と計算値はよく一致し、せんいに直角に圧延した場合も引張強さの混合則で予想される値とよく一致した。

(2) Mo/Cu-Cr 複合材料の加工による変形挙動はマクロ的には Mo/Cu 複合材料と同じ傾向を示した。引張試験は混合則で予想される値を下まわり、ある場合にはせんいの存在はかえって引張強さを低下させた。これはせんいの損傷、破断面での応力集中と、マトリックスのクラック阻止

Photo. 6 Appearance of fracture surface of Mo/Cu-Cr composite cold rolled 80% parallel to fibres

能力の低下および残留応力の存在が原因と推定された。

(3) W/Cu 複合材料の加工ではせんいの破断が著しく、せんいに平行、直角いずれの方向に圧延しても 30～40% の加工率で最大引張強さを示し、それ以上の圧延加工は引張強さを低下させた。せんいに平行に圧延した場合は W 線はマルチプルネッキングを示した。

本実験結果の塑性加工学的な取り扱い方について有益な御助言をいただきました京都大学工学部 大矢根守哉教授、SEM 観察に御協力いただきました当研究室の長村光造博士、実験に御協力いただきました山中 肇技官、種々御援助いただきました住友軽金属工業株式会社および日本銅センター複合材料委員会に深謝致します。

封着用 Fe-18Cr 合金の酸化膜の電気抵抗に およぼす Al, Ti 添加の影響*

久 世 孝** 平 山 秀 夫**
幕 内 昭 司** 平 沢 康 伸**

Takashi Kuse, Hideo Hirayama, Teruji Makuuchi and Yasunobu Hirasawa : Effects of Additions of Al and Ti on Electrical Resistivities of Oxide Films of Fe-18Cr Sealing Alloy.

Fe-18Cr sealing alloys containing Al and Ti have been prepared by vacuum melting, and oxidized in air and wet hydrogen. The electrical resistivities of the oxide films on the alloys have been measured. Mutual relations between the electrical resistivity and structure, morphology of the oxide film, interface between the metal and the oxide film have been investigated. The results obtained are as follows.

(1) Electrical resistivities of the oxide films on the alloys oxidized in air are not affected by the additions of Al and/or Ti, and are in the range of $10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$. In the case of oxidations in wet hydrogen, electrical resistivities of the oxide films on the alloy which was not added and alloy containing Al and Ti are in the range of $10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, but the alloys containing Al or Ti alone show the electrical resistivities of $10^7 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ and $10^5 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ respectively.

(2) By the heat treatment in air after the oxidation in wet hydrogen, the electrical resistivity of the oxide films on the alloys containing Al or Ti alone or none of them increases with the temperature of heat treatment. But the resistivity for alloys containing Al and Ti increases with the temperature of heat treatment and shows a maximum at 1000°C , and beyond this critical temperature, it becomes to smaller than the initial value.

(3) Electrical resistivity of oxide films is supposed to change by the structure, charge carrier density and the increase or decrease of metal and oxygen ions.

(Received November 16, 1972)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾で軟質ガラス封着合金として用いられる Fe-18Cr 合金について封着性の良い予備酸化膜を作るための処理条件を検討するため大気中および湿潤水素中で高温酸化した結果について報告した。Fe-18Cr 合金の場合、大気中で高温酸化してもガラス封着は可能であるがより信頼性の高い封着構体を得るためには湿潤水素中で高温酸化し、安定な酸化膜を得る必要がある。

封着合金はその性質上、絶縁物であるガラス容器の内部と外部を電氣的に接続する導入金属として使用される。このとき、封着時に要求された酸化膜を介して、あるいは酸化膜を除去して導体金属と接続されるが、酸化膜を介して

接合する場合、その電気抵抗が高いと当然電圧降下をきたし、電気回路設計上支障をきたすため接触抵抗も含めて電気抵抗が問題となる。Fe-18Cr 合金の酸化膜の除去は容易ではないため、電気抵抗の低い酸化膜を持った Fe-18Cr 合金が要求される。

Fe-18Cr 合金を大気中で高温酸化したときは電気抵抗の比較的低い酸化膜が得られていた。より封着信頼度の高い酸化膜を得ようとするとき湿潤水素中で高温酸化する必要がある。そこで湿潤水素中で得た高温酸化膜について基本的な特性を調べるとともに添加元素の酸化膜の電気抵抗におよぼす影響について調べてみた。

II. 試料および実験方法

1. 試 料

供試料は真空溶解により作成した Table 1 に示す組成

(1) 久世 孝, 岩井直次, 幕内昭司: 金属学会誌, 37 (1973), 278.

** 東京芝浦電気株式会社金属材料事業部 (Metal Product Division, Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd, Kawasaki)

* 1972 年 10 月金属学会名古屋大会に発表