研究論文

Mechanical alloying による Pb-Al₂O₃ 複合材料のクリープ特性

上 田 俣 完*, 國 光 誠 司**, 水 谷 一 郎***

(1977年5月18日受付)

Creep Property of Pb-Al₂O₃ Composites Fabricated by Mechanical Alloying Process

Y. UEDA*, S. KUNIMITSU** and I. MIZUTANI***

(Received May 18, 1977)

Pb-Al₂O₃ composites containing 3.2, 5.1 and 7.4 vol % Al₂O₃ (1 μ) were made by mechanical alloying process, followed by compacting and extruding, to improve the mechanical properties of lead. Creep property of Pb-Al₂O₃ composites was evaluated through the creep test in the range of temperature 160°C to 240°C. Effect of Al₂O₃ volume fraction on minimum creep rate was estimated and also steady state creep equation was derived.

1. 緒 言

著者ら¹⁾はさきに mechanical alloying 法^{2,3)}による分散強化型 Pb-Al₂O₃ 複合材料の引張り特性について報告し、2 vol %までの Al₂O₃ はわずかの引張り強さの増加を示すにとどまるが、それ以上では Al₂O₃ の増加とともに引張り強さが放物線状に上昇し、mechanical alloying 法が分散強化型複合材料作製に対する有効な方法の一つであるとした。

耐熱材料の評価においては、高温のクリープ特性も重要な指針を与えるものの一つである。これまでに実用耐熱材料のクリープ特性について数多くの研究が行なわれ、これを基礎に耐熱材料の取捨選択がなされてきた。しかしクリープ特性の本質的な改善に際しては、クリープ変形挙動の解明が重要な問題となる。このような見地

から最近のクリープの研究はなされ、その対象も純金属⁴⁾、固溶体合金⁵⁾ならびに分散強化型合金⁶⁾と多岐におたっている。

本研究では第二相の種類、形態、量ならびに分布を比較的自由にコントロールでき、その処理が簡単で従来の分散強化型複合材料作製法にみられない利点を有した mechanical alloying 法の基礎的研究として純 Pb をマトリックス、平均粒径 1 μ の α-Al₂O₃ (Buehler 社製) を分散粒子とした分散強化型複合材料のクリープ特性、とくにその定常クリープ過程について検討した。

2. 実験方法

粒径 2 mm の市販一級 Pb (99.95% Pb) 500 g と平均粒径 1 μ の α-Al₂O₃ より mechanical alloying 法により分散強化型 Pb-Al₂O₃ 複合材料を作製した。mechanical alloying 法の詳細は前報¹⁾のとおりで、ここではその概略のみを Fig. 1 に示す。試料作製条件はすべて前報¹⁾と同じであり、試料が完全に再結晶したことを確認後、クリープ試験に供した。なお上記一級 Pb のみを mechanical alloying した純 Pb 試料をクリープ試験における比較材とした。

*,**,*** 名古屋大学工学部鉄鋼第一講座 (464 名古屋市中千種区不老町)

* 教授 Professor, ** 助手 Assistant, *** 大学院生 Graduate Student.
Faculty of Iron and Steel Engineering,
Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464, Japan

Fig. 1 Fabrication of Pb-Al₂O₃ composites by mechanical alloying.

Fig. 2 Schematic representation of the creep testing apparatus.

Fig. 3 Schematic representation of the creep curves.

本実験に使用したクリープ試験装置を Fig. 2 に示す。直径 1.8 mm, 平行部 25 mm の試料は炉中央部にセットされ, アルメル-クロメル熱電対により温度コントロールされ, 試料が試験温度に到達するとただちに荷重が負荷され, 試料のクリープ挙動は試料下部にある差動トランス, アンプを通して連続的に記録される。アンプを

通しての試料の長さ変化の検出倍率は 40 倍および 80 倍である。クリープ試験は荷重一定で行ない, その荷重は, 0.38, 0.48 ならびに 0.57 kg/mm² とし, 試験温度範囲は 160°~240°C とした。得られたクリープ曲線の概略を Fig. 3 に示す。すなわち本研究の荷重ならびに温度範囲では図中の (a) のような明瞭な遷移, 定常ならびに加速の三段階クリープを示し, 本研究より高温ならびに高荷重領域では (b) のいわゆる対数クリープを, 本研究より低温ならびに低荷重では (c) のいわゆる不整クリープ挙動を示した。したがって本研究では明白な定常クリープ過程を示す領域での定常クリープについての検討を行なった。

3. 実験結果および考察

mechanical alloying 法による Pb-Al₂O₃ 複合材料の Al₂O₃ 容積率は前報¹⁾同様, 試料を CH₃COOH, H₂O₂ ならびに CH₃OH の混液⁷⁾ で化学研磨ならびに化学腐食を行なった後, 二段レプリカ法による電子顕微鏡観察でマトリックス中の Al₂O₃ 面積率を測定し, その平均より算出した。得られた試料の Al₂O₃ 容積率は, 0, 3.2, 5.1 ならびに 7.4% であり, マトリックス中の Al₂O₃ の均一な分散も確認された。Photo.1 は本実験に供した試料の組織写真の一例を示す。これは Al₂O₃ 容積率 3.2% の場合で, 丸い粒子が Al₂O₃ でマトリックスは Pb である。

Pb においては, 定常クリープ速度は結晶粒径に反比例する⁸⁾とされているが, 本研究では純 Pb をふくめて, いずれの試料も平均結晶径が約 40~50 μ とほぼ一定であり, 粒径の影響はほとんどないものと思われる。

定常クリープの状態方程式として下式が与えられている。すなわち

$$\dot{\epsilon}_s = A_1 \sigma^n \exp(-Q_c/RT) \quad (1)$$

Photo. 1 Microstructure of Pb-Al₂O₃ composites. Al₂O₃: 3.2 vol%.

Fig. 4 Relation between $\ln \dot{\epsilon}_s$ and $1/T$ for Pb and Pb-Al₂O₃ composites.
 $\sigma = 0.38 \text{ kg/mm}^2$

Fig. 5 Relation between $\ln \dot{\epsilon}_s$ and $1/T$ for Pb and Pb-Al₂O₃ composites.
 $\sigma = 0.48 \text{ kg/mm}^2$

Fig. 6 Relation between $\ln \dot{\epsilon}_s$ and $1/T$ for Pb and Pb-Al₂O₃ composites.
 $\sigma = 0.57 \text{ kg/mm}^2$

ここで $\dot{\epsilon}_s$ は定常クリープ速度， A_1 および n は材料および温度に依存し，一つの材料については温度の関数， Q_c はクリープのみかけの活性化エネルギー， R はガス定数， T は絶対温度である．すなわちある応力条件下で， A_1 ， n ならびに Q_c を決定すれば，材料のクリープ挙動は評

価されることになる．そこでまず Q_c を決定する．(1) 式の対数を取り $\ln \dot{\epsilon}_s$ と $1/T$ をプロットすれば，その勾配が Q_c を与える．

Fig. 4 に $\sigma = 0.38 \text{ kg/mm}^2$ の場合を示す．各試料ともほぼ同じ勾配を有する直線で表わすことができる．また Al₂O₃ の容積率の増加につれて定常クリープ速度は小さくなり，直線は下方に移行する．

Fig. 5 ならびに Fig. 6 に $\sigma = 0.48 \text{ kg/mm}^2$ および $\sigma = 0.57 \text{ kg/mm}^2$ での $\ln \dot{\epsilon}_s$ と $1/T$ の関係を示す．いずれの荷重においても $\sigma = 0.38 \text{ kg/mm}^2$ の場合と同様にほぼ同じ勾配を有する直線となり，Al₂O₃ の増加とともに直線は下方に移行するが，その直線間の間隔は応力の増加にともない大きくなる．すなわち Al₂O₃ 分散粒子の定常クリープへの寄与は荷重が大きいほど顕著に現われる．

これらの直線の勾配からクリープのみかけの活性化エネルギーは，応力 $0.38 \text{ kg/mm}^2 \sim 0.57 \text{ kg/mm}^2$ の範囲で各試料とも約 15 kcal/mol であり，Al₂O₃ 容積率の増加にかかわらず一定であった．Ansell ら⁹⁾ は SAP 型の Al 合金でのクリープのみかけの活性化エネルギーが Al の自己拡散の活性化エネルギーとほぼ同じであるとし，Meyers ら¹⁰⁾ は SAP 合金の圧縮クリープ挙動をマトリックスである Al の融点 T_m 以上の温度で調べ，それは Al₂O₃ 中の O の自己拡散の活性化エネルギーにほぼ等しいことから，SAP 型合金中で Al₂O₃ が “honeycomb” 構造をとることを期待したが，Goodlich ら¹¹⁾ は電子顕微鏡直接観察により SAP 合金組織を調べ，Al₂O₃ が少ないときには Al₂O₃ は均一な分布となるが，Al₂O₃ が多くなるとそれは塊状となり “honeycomb” 構造はとらないことを示した．

また Ag-20% Al₂O₃ 合金においては，クリープのみかけの活性化エネルギーは Ag の自己拡散の活性化エネルギーにほぼ等しいことなどから，Garofalo¹²⁾ は，この種の高強度の第二相が軟らかい母相にうめこまれた分散強化型合金ではクリープのみかけの活性化エネルギーは母相の自己拡散の活性化エネルギーにほぼ同じか，第二相のそれに等しいとしているが，本研究の Pb-Al₂O₃ 複合材料のクリープのみかけの活性化エネルギーは約 15 kcal/mol であり，Hudson ら¹³⁾ が放射線トレーサ法により種々の静水圧下で求めた Pb の自己拡散の活性化エネルギー $24.8 \text{ kcal/mol} \sim 27.3 \text{ kcal/mol}$ より小さい値となった．

この原因の一つとして次のようなことがあげられる．すなわちボールミルで作られた本複合材料の構成単位である複合薄片材料は加圧成形，押出し加工により材料中

Fig. 7 Effect of σ on $\dot{\epsilon}_s$ of Pb and Pb-Al₂O₃ composites at 180°C.

Fig. 8 Effect of σ on $\dot{\epsilon}_s$ of Pb and Pb-Al₂O₃ composites at 200°C.

Fig. 9 Effect of σ on $\dot{\epsilon}_s$ of Pb and Pb-Al₂O₃ composites at 240°C.

Fig. 10 Temperature dependence of n in $\dot{\epsilon}_s = A_1 \cdot \sigma^n \exp(-Q_c/RT)$ for Pb and Pb-Al₂O₃ composites.

に複雑な形状となつて入りくみ、押し出し加工後の再結晶により個々の複合薄片材料内は等軸晶となるが、焼結処理をしていないため、この複雑に入りくんだ複合薄片材料同志の結合が不完全なため、もしくはその境界に存在するかもしれない void の解消が不十分なためにこれらのことがクリープ変形に関与したのではないかと考えられる。なお焼結による機械的性質の改善については後の機会に報告する。

つぎに n 値を評価する。Fig. 7 に 180°C における $\ln \dot{\epsilon}_s$ と $\ln \sigma$ の関係を示す。若干のばらつきはあるが、いずれの試料もその関係は直線で表わされ、その勾配が n を与える。Al₂O₃ 容積率の増加にともない n は小さくなり、直線は下方に移行する。Fig. 8, Fig. 9 に 200°C および 240°C での $\ln \dot{\epsilon}_s$ と $\ln \sigma$ の関係を示す。温度の上昇にしたがい勾配は大きくなり、Al₂O₃ の増加にともない Fig. 7 同様に直線は下方に移行している。これらをまとめて Fig. 10 に示す。

n 値は 160°C~240°C の温度範囲におき、純 Pb で 6.5~7.7, 3.2% Al₂O₃ で 5.5~6.2, 5.1% Al₂O₃ で 4.3~5.5, 7.4% Al₂O₃ で 2.5~3.7 と変化する。Ansell ら⁶⁾ は結晶粒が比較的大きい分散強化型合金の定常クリープについて、低応力では転位が分散粒子の近くだけで上昇運動を行なうとして下式を提案した。

$$\dot{\epsilon}_s = (\pi \sigma b^3 D) / (2kTh^2) \quad (2)$$

ただし b : バーガースペクトルの大きさ, D : マトリックスの自己拡散係数, k : ボルツマン定数, h : 分散粒子の高さ, T : 絶対温度

すなわち $n=1$ とした。

また高応力の場合には、分散粒子のまわりに残った転

Fig. 11 Temperature dependence of A_1 in $\dot{\epsilon}_s = A_1 \cdot \sigma^n \exp(-Q_c/RT)$ for Pb and Pb-Al₂O₃ composites.

Table 1 State equation of steady state creep in Pb and Pb-Al₂O₃ composites.

$$\dot{\epsilon}_s = A_1 \sigma^n \exp(-Q_c/RT)$$

$$T: 433^\circ\text{K} \sim 513^\circ\text{K}$$

A_1	n
nil $\exp(9.15 \times 10^{-3}T + 14.54)$	$1.45 \times 10^{-2}T + 0.20$
3.2% $\exp(5.75 \times 10^{-3}T + 14.69)$	$1.00 \times 10^{-2}T + 1.06$
5.1% $\exp(1.05 \times 10^{-2}T + 11.17)$	$1.23 \times 10^{-2}T - 0.82$
7.4% $\exp(1.03 \times 10^{-2}T + 9.03)$	$1.45 \times 10^{-2}T - 3.81$

$Q_c = 15 \text{ kcal/mol}$

位ループが上昇運動をすることを考え、下式を示した。

$$\dot{\epsilon}_s = (2\pi\sigma^4\lambda^2D)/(h\mu^3kT) \quad (3)$$

ただし λ : 平均粒間距離, μ : 剪断弾性率

すなわち $n=4$ とした。本研究の n 値は Ansell ら⁶⁾ のモデルの高応力の場合に近いが、若干の偏倚もあり、 n 値からも他のクリープ機構の関与が示唆される。

(1)式において n , Q_c が決定されれば温度依存の材料定数 A_1 も評価できる。 $\ln A_1$ と温度との関係を Fig. 11 に示す。 A_1 も n と同様、Al₂O₃ の増加とともに減少し、温度の上昇とともに増加する。Table 1 は以上の結果をまとめた Pb-Al₂O₃ 複合材料の定常クリープの状態方程式である。

定常クリープの解析としては前述の(1)式のように、従来から応力、試験温度などの観点から論じられて

Fig. 12 Relation between $\ln \dot{\epsilon}_s$ and $\ln f$ for Pb and Pb-Al₂O₃ composites.

いるが、分散強化型複合材料においては第二相の容積率 (f) がその機械的性質に関係することはよく知られている。しかしこの f と定常クリープ速度との関係を検討した報告はみられない。そこで $\dot{\epsilon}_s$ と f との間の状態方程式として $\dot{\epsilon}_s = K \cdot f^m$ を仮定し、 k および m を評価する。そこで $\ln \dot{\epsilon}_s = \ln K + m \ln f$ とし、Fig. 12 に $\ln \dot{\epsilon}_s$ と $\ln f$ との関係を示す。

応力一定のもとでは温度のいかにかわからず $\ln \dot{\epsilon}_s$ と $\ln f$ は直線関係にあり、その勾配は $\sigma = 0.38 \text{ kg/mm}^2$ で -1.0 , $\sigma = 0.48$ および 0.57 kg/mm^2 で -2.3 となる。そして切片値 $\ln K$ は温度により異なるので温度の一次依存として近似し、次式を得る。

$$\ln K = 0.03T - 22.30 \quad (\sigma = 0.38 \text{ kg/mm}^2)$$

$$\ln K = 0.03T - 24.60 \quad (\sigma = 0.48 \text{ kg/mm}^2)$$

$$\ln K = 0.04T - 28.37 \quad (\sigma = 0.57 \text{ kg/mm}^2)$$

これらから下式のような状態方程式が得られる。

$$\dot{\epsilon}_s = e^{(0.03T - 22.30)} \cdot f^{-1.0} \quad (\sigma = 0.38 \text{ kg/mm}^2)$$

$$\dot{\epsilon}_s = e^{(0.03T - 24.60)} \cdot f^{-2.3} \quad (\sigma = 0.48 \text{ kg/mm}^2)$$

$$\dot{\epsilon}_s = e^{(0.04T - 28.37)} \cdot f^{-2.3} \quad (\sigma = 0.57 \text{ kg/mm}^2)$$

ただし T は絶対温度で $433 \leq T \leq 513$ である。低応力 ($\sigma = 0.38 \text{ kg/mm}^2$) と高応力 ($\sigma \geq 0.48 \text{ kg/mm}^2$) で容積率依存指数が異なることは、ある応力を境にして Ansell ら⁶⁾ が検討したような分散粒子に対する転位の昇運動の相違のほか、複合薄片材料間の結合の不完全さならびに void のクリープ変形への寄与が異なることを示すものと思われる。

4. 結 論

mechanical alloying 法の基礎的研究として、粒径 2 mm の粒状 Pb と $1\mu\alpha$ - Al_2O_3 から Pb- Al_2O_3 (3.2~7.4 vol%) 複合材料を作製し、温度 160~240°C、応力 0.38~0.57 kg/mm² でクリープ試験を行ない、次のことが判明した。

(1) Pb- Al_2O_3 複合材料の定常クリープ速度は各応力下で純 Pb のそれと比較して小さく、 Al_2O_3 が抗クリープ性に寄与している。

(2) クリープのみかけの活性化エネルギーは Pb- Al_2O_3 複合材料、純 Pb とも約 15 kcal/mol となり、Pb の自己拡散の活性化エネルギーよりかなり低い値となった。

(3) 定常クリープ速度の容積率依存性は負荷応力の大きさにより異なる。

参 考 文 献

- 1) 上田淑完, 國光誠司, 葉山稔樹: 本誌投稿中。
- 2) J.S. Benjamin: *Metall. Trans.*, 1 (1970), 2943.
- 3) J.S. Benjamin & T.E. Volin: *ibid.*, 5 (1974), 1929.
- 4) F.H. Buttner, E.R. Funk & H. Udin: *Trans. AIME*, 194 (1952), 401.
- 5) 門間改三, 須藤 一, 及川 洪: 日本金属学会誌, 28, 5 (1964), 253.
- 6) G.S. Ansell & J. Weertman: *Trans. AIME*, 215 (1959), 838.
- 7) 和泉 修: 金属組織写真集, 非鉄材料編, 丸善, 東京 (1972), p. 62.
- 8) J. Mckeown: *J. Inst. Met.*, 60 (1937), 201.
- 9) G.S. Ansell & F.V. Lenel: *Trans. AIME*, 227 (1961), 452.
- 10) C.L. Meyers, Jr. & O.D. Sherby: *J. Inst. Met.*, 90 (1961-1962), 380.
- 11) R.S. Goodlich, Jr. & G.S. Ansell: *Trans. AIME*, 230 (1964), 1372.
- 12) F. Garofalo (足立正雄訳): *Fundamental of Creep and Creep-rupture in Metals*, 丸善, 東京 (1958), p. 98.
- 13) J.B. Hudson & R.E. Hoffman: *Trans. AIME*, 221 (1962), 761.