

液相粒子 B_2O_3 を含む銅単結晶の高温降伏応力

京大・工 ○尾中 晋
 京大・工 三浦 精
 東京工大・総理工 加藤 雅治

1. 序論

硬く塑性変形しにくい粒子を含む分散強化合金の低温における降伏挙動は、オロワン機構により定量的に説明される。分散粒子による材料の強化は拡散が活発になるような高温域においても有効であり、多くの実用的な耐熱金属材料にも応用されている。しかし、高温における降伏挙動にはオロワン機構で説明できないものがあり、高温域で粒子が粒内の転位の運動に及ぼす影響については未だ不明の点が多くある。

分散粒子を含む材料の高温強化の機構を明らかにするためには降伏応力の温度依存性や歪速度依存性を調べ、粒子の性質と関連させた議論をすることが不可欠となる。異なる粒子を含む材料における結果を比較することにより、強化の本質的な原因が粒子のいかなる性質に基づくものであるかを明らかにすることができ。しかし著者らの知る限り、過去におけるこのような研究は材料の塑性変形時に弾性変形をする粒子の弾性的な性質の違いの比較のみに限られたものとなっている。

本研究では非晶質 B_2O_3 粒子を含む銅単結晶における降伏応力の温度依存性と歪速度依存性について報告する。 B_2O_3 粒子は他の酸化物分散粒子と異なり、低温では硬く塑性変形しない粒子として振舞うものの高温では液相状となる。

2. 実験方法

2. 1. 試料

板状の Cu-0.031mass%B 固溶体合金単結晶 (1.2mm x 20 mm x 150 mm) を真空中で Bridgman 法により育成した。 B_2O_3 分散粒子を得るため、Cu-B 単結晶を Cu-Cu₂O-Al₂O₃ の混合粉末 (質量比 1:1:2) に埋めて 1173 K で 36 h の内部酸化処理を行った。

比較のため Cu-0.080mass%Si 固溶体合金単結晶を Bridgman 法により育成し、1123 K、24h の内部酸化処理により SiO₂ 分散粒子を含む銅単結晶を作成した。

Fig. 1 に非晶質酸化物 B_2O_3 と SiO₂ における粘性係数の温度依存性を示す [1-3]。ともに温度の増大につれ減少する傾向を示すものの、 B_2O_3 における値は SiO₂ の値に比べはるかに小さいことがわかる。

これらの試料は化学研磨により 0.7 mm まで減厚した後、放電加工によりゲージ長さ 30 mm、断面 3.0mm x 0.7 mm の試験片を切り出した。各試験片の引張方位は [216] に近い。電解研磨の後、1173 K、24 h の真空焼鈍を行い引張試験片とした。

透過型電子顕微鏡と走査形電子顕微鏡による観察の結果、試験片中の B_2O_3 粒子や SiO₂ 粒子は球形であることがわかった。各試験片における粒子の体積率, f と算術平均直径, d は、Cu- B_2O_3 ; $f = 0.55\%$, $d = 104$ nm, Cu-SiO₂; $f = 0.66\%$, $d = 75$ nm, である。

2. 2. 引張試験

引張試験はインストロン型試験機を用いて温度 77 から 1073 K の範囲で行った。試験中の温度の変動は ± 1.5 K 以内に抑え、室温以上の温度域での試験はアルゴン雰囲気とした。降伏応力の温度依存性はせん断歪速度を $5.6 \times 10^{-5}/s$ として調べたが、測定は一本の単結晶試験片を用い、種々の温度で繰り返し変形して行った。室温での測定の後に 1073 K まで加熱し、その後、測定と冷却を 77 K まで繰り返した。降伏応力は塑性歪が 1×10^{-4} のときの応力として定義したが、各測定時に試験片に加える歪は弾性限をわずかに越える程度、 5×10^{-4} 以下、とした。降伏応力の歪速度依存性も同一の単結晶試験片を種々の歪速度で繰り返し変形することにより行った。温度 873 K もしくは 1073 K、せん断歪速度 5.6×10^{-6} から $5.6 \times 10^{-4}/s$ の範囲で測定した。

3. 実験結果

3. 1. 臨界分解せん断応力の温度依存性

Fig. 2 に Cu- B_2O_3 と Cu-SiO₂ 合金のせん断歪速度 $5 \times 10^{-5}/s$ における臨界分解せん断応力 (CRSS) の温

度による変化を示す。いずれの合金においても CRSS は温度の増大と共に減少した。Cu-SiO₂ における粒子間隔は Cu-B₂O₃ に比較して短いため、Cu-SiO₂ の CRSS は Cu-B₂O₃ より高い値を示している。いずれの合金においても第一回目の室温で測定された CRSS の値(close symbol)は冷却時に測定された室温の CRSS の値(open symbol)と一致しており、これは各温度で繰り返し変形されたときの加工硬化の影響が無視でき得るものであることを示している。

室温における Cu-B₂O₃ の CRSS は同程度の体積率と直径の粒子を含む Cu-SiO₂ における CRSS[4] とほぼ一致しており、低温での Cu-B₂O₃ の降伏は Cu-SiO₂ と同じくオロワン機構により説明される[5,6]。

母相、銅、における剛性率の温度依存性を補正して二つの合金における CRSS の温度依存性を比較するため、規格化した臨界分解せん断応力 (n-CRSS)、 $\{(\tau_T/\mu_T)(\tau_{RT}/\mu_{RT})\}$ 、の温度依存性を Fig. 3 に示す。ここで、 τ_T と μ_T は、それぞれ温度 T における CRSS と剛性率[7]、 τ_{RT} は最初に測定した室温 (300 K) における CRSS、 μ_{RT} は室温における剛性率[7]である。Fig. 3 より、いずれの合金においても室温以下の低温域では n-CRSS の値は一定であるもの、室温以上の温度域では温度の増大と共に単調に減少することがわかる。しかし、その減少の割合は小さく、高温においても Cu-B₂O₃ と Cu-SiO₂ は低温における強度のほとんどを保持していることがわかる。

3. 2. 臨界分解せん断応力の歪速度依存性

Fig. 4 に剛性率で補正した CRSS (μ c-CRSS)、 $\{\tau_T(\mu_{RT}/\mu_T)\}$ 、の温度 873 と 1073 K における歪速度依存性を示す。いずれの合金においても μ c-CRSS と歪速度の対数の間には、実験条件の範囲で線形関係が成立していることがわかる。このような線形関係は Cu-Al₂O₃ や Cu-BeO など他の銅基分散強化合金についても成立することが知られている[4]。Shewfelt と Brown も Cu-SiO₂ について本実験と同様な条件で μ c-CRSS と歪速度の関係を報告しているが、Fig. 4 に示す今回得られた Cu-SiO₂ の結果は彼らの結果とよく一致している[4]。

4. 考察

4. 1. 銅母相中における B₂O₃ 粒子の状態変化

ここでは非晶質 B₂O₃ と母相の銅の変形挙動の比較を行う。内部酸化と同じ熱処理を行った後の純銅単結晶の CRSS は 2 MPa 程度と見積られている[5]。せん

断応力 τ が作用することによりせん断歪速度 $\dot{\gamma}$ のニュートン流動が生じるとき、粘性係数、 η 、は $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ なる式により与えられる。ここで、B₂O₃ 粒子がせん断応力 2 MPa の下、せん断歪速度 $5.6 \times 10^{-5}/s$ (今回の実験条件) で変形すると仮定すれば、粘性係数、 η 、は $4 \times 10^{10} \text{ Ns/m}^2$ と求められる。

Fig. 1 に示した B₂O₃ における粘性係数の温度依存性より、約 550 K で B₂O₃ の η の値は $4 \times 10^{10} \text{ Ns/m}^2$ 程度になること、そして約 600 K ではそれよりも 2 桁小さくなることがわかる。よって、変形温度が 550 K より高くなるに従い B₂O₃ 粒子の粘性流動を起こすためのせん断応力は母相、銅の CRSS よりはるかに小さくなり、B₂O₃ 粒子は銅母相の中で液体のように振舞うと見なすことができるようになる。一方、Fig. 1 に示すように SiO₂ の粘性係数は B₂O₃ に比較してはるかに大きく、今回の研究における温度範囲では SiO₂ 粒子は銅母相の中で常に硬く塑性変形しない状態を保つと見なせる。

4. 2. Cu-B₂O₃ 合金の高温強度

Fig. 3 に示したように B₂O₃ 粒子が液相状となる高温域においても Cu-B₂O₃ 合金は低温域のオロワン機構で説明される強度の大半を保っており、Cu-B₂O₃ 合金の n-CRSS は Cu-SiO₂ 合金に比較しても高い値となっている。また固相状→液相状の状態変化が起こると考えられる 550 K 程度の温度域においても規格化した降伏応力の値、n-CRSS、に大きな変化はみられない。これらのことは液相粒子 B₂O₃ が固相粒子 SiO₂ と同様、もしくはそれ以上に高温強化に有効であることを示している。

Weeks 等は転位とボイドやバブルの相互作用を計算により求め、それらの間には引力が生じるという結果を得た[8]。また、Srolovitz 等は、母相/粒子間での界面拡散や結晶内部での体拡散による緩和が起これば、粒子の状態(固相、液相、気相、ボイド)に関わらず転位と粒子の間の相互作用が引力型になることを示している[9,10]。実際、今回の実験条件においても拡散による緩和は速やかに進行し、Cu-B₂O₃、Cu-SiO₂ いずれの合金においても粒子が転位におよぼす影響が付加応力の静水圧成分と同じ内圧を持つバブルと同様になるという計算結果が得られている[9-11]。転位と粒子間の相互作用が引力型となると、材料が塑性変形を開始するための条件は、転位の上昇やループの形成ではなく、母相/粒子間の界面に落ち込んだ転位が界面から離脱する過程に支配されるようになる[8,12,13]。この離脱過程に必要な外部応力はほぼオロワン応力と同

程度であるとされていたが、固相以外の粒子を含む母相が単結晶である合金で系統的に調べられた例はこれまでになかった。本研究で示された液相粒子 B_2O_3 を含む合金の高い高温強度は転位と粒子の間の引力型の相互作用に由来するものであり、これは分散強化合金の高温域における降伏が母相/粒子界面への落ち込んだ転位の界面からの離脱過程により合理的に説明されるものであることを意味する。

最後に本研究が河上記念財団の研究助成金の援助により行われたことを記し、感謝の意を表します。

参考文献

1. A. Napolitano, P.B. Macedo and E.G. Hawkins, J. Am. Ceram. Soc., **48**(1965), 613.
2. J.E. Shelby, J. Appl. Phys., **45**(1974), 5272.
3. G. Hetherington, K.H. Jack and J.C. Kennedy, Phys. Chem. Glasses, **5**(1964), 130.
4. R.S.W. Shewfelt and L.M. Brown, Phil. Mag., **30**(1974), 1135.
5. R. Ebeling and M. F. Ashby, Phil. Mag., **13**(1966), 805.
6. M. F. Ashby, in "Physics of Strength and Plasticity", ed. by A. S. Argon(MIT Press) 1969, p.113.
7. H.J. Frost and M.F. Ashby, in "Deformation-Mechanism Maps", Pergamon Press, 1982, p.20.
8. R. W. Weeks, S. R. Pati, M. F. Ashby and P. Barrand, Acta Metall., **17**(1969), 1403.
9. D.J. Srolovitz, M.J. Luton, R. Petkovic-Luton, D.M. Barnett and W.D. Nix, Acta Metall., **32**(1984), 1079.
10. D.J. Srolovitz, R. Petkovic-Luton and M.J. Luton, Scripta Metall., **18**(1984), 1063.
11. S. Onaka, S. Miura and M. Kato, in preparation.
12. E. Artz and D.S. Wilkinson, Acta Metall., **34**(1986), 1893.
13. E. Artz and J. Rösler, Acta Metall., **36**(1988), 1053.

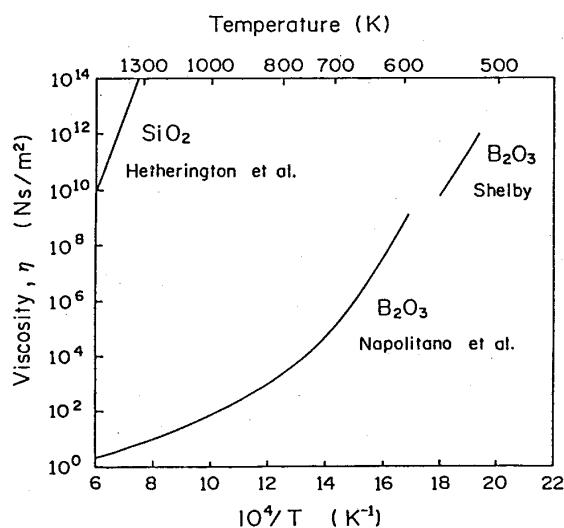


Fig. 1. Relation between log viscosity and $1/T$ for B_2O_3 and SiO_2 .

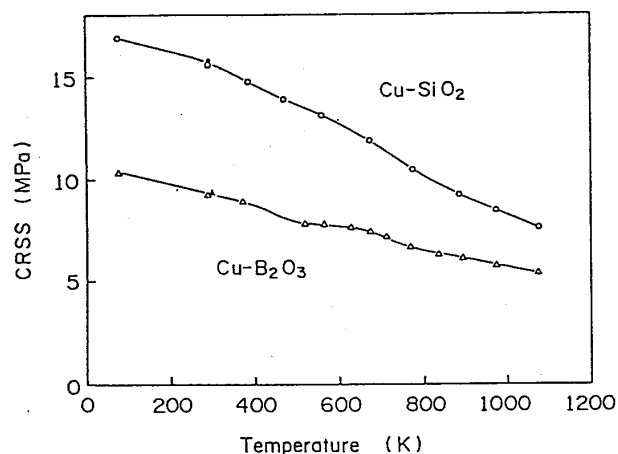


Fig. 2. The temperature dependence of CRSS obtained under a shear strain rate of $5.6 \times 10^{-5}/s$ for $Cu-B_2O_3$ and $Cu-SiO_2$ alloys. Close symbols indicate the values obtained by the first tests. Open symbols indicate the values during the cooling runs.

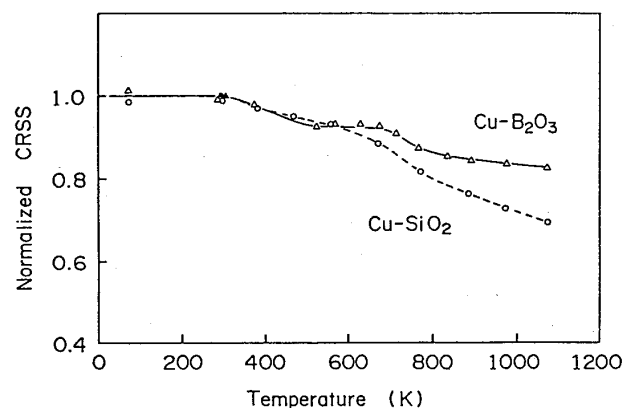


Fig. 3. The temperature dependence of the normalized CRSS for $Cu-B_2O_3$ and $Cu-SiO_2$ alloys.

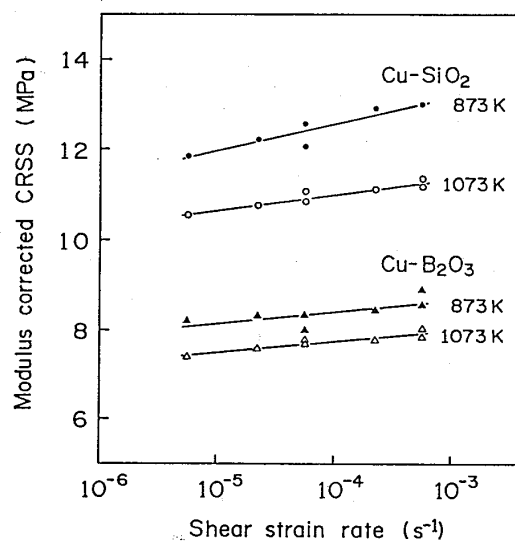


Fig. 4. The modulus-corrected CRSS as a function of strain rate at 873 and 1073 K for $Cu-B_2O_3$ and $Cu-SiO_2$ alloys.