

## 銅および銅合金の内部摩擦

京都大学 工学部 教授・工博 小 岩 昌 宏  
 助手・工博 沼 倉 宏

Concentrated Cu-Ge solid solution alloys are known to exhibit pseudoelastic behaviour because of the reversible motion of twin boundaries. Deformed Cu-Ge, Cu-Si and Cu-Al alloys have been found to show characteristic internal friction in the temperature range from 80 K to 300 K. Since the magnitude of the internal friction depends on the solute concentration and the degree of deformation similarly to the pseudoelastic hysteresis, the internal friction is attributed to the oscillatory motion of twinning dislocations under small stresses.

Hydrogen-annealing of copper containing oxygen impurity leads to embrittlement of the material, which is due to the formation of water. The melting and freezing of the water precipitates embedded in the copper matrix give rise to an internal friction peak at 0°C. From the differential thermal analysis and low frequency internal friction measurements, such water precipitates have been found to show supercooling of 10-35°C.

## 1. はじめに

固体に弾性限以下の応力を加えると、応力に比例する大きさのひずみが生ずる (Hookeの法則) とされている。そのような固体を拘束や外部摩擦がまったくない条件下、たとえば真空中に浮かせた状態で振動させたすると、その振動は減衰することなく永遠に持続するはずである。しかし、実在の固体では必ず振動は減衰する。この現象、ならびに減衰の程度を表わす量を内部摩擦 (internal friction) と呼んでいる。

内部摩擦はきわめて構造敏感な量であり、これを測定することにより、非破壊的に材料の内部構造とその変化について知見を得ることができる。とくに、体心立方金属中の侵入型不純物原子による Snoek 効果、結晶の粒界の粘性流動によるとされている粒界ピークなどの内部摩擦の諸現象は 1940 年代から 1960 年代にかけて関心を集め、多くの研究者により実験

的ならびに理論的な研究が進められ、材料の性質の微視的理解に貢献してきた。一方、実用材料の分野では構造物の振動によって生ずる金属疲労や騒音などの問題を根本的に解決するために、内部摩擦が大きい材料 (高減衰能合金、high damping alloys) の開発が課題となっている。

著者の一人は、かつて転位と点欠陥の相互作用を明らかにすることを目的として、冷間加工した純銅、希薄および高濃度銅合金の内部摩擦に関する研究を行った<sup>1-4)</sup>。本講では、比較的最近行った銅基合金の双晶による内部摩擦<sup>5)</sup>、水素脆化した銅の内部摩擦<sup>6)</sup> について述べる。

## 2. 銅基高濃度合金の内部摩擦

成田ら<sup>7)</sup> は、高濃度の Cu-Ge 合金を変形中にいったん除荷重し、再び荷重を加えると、変形双晶の境界が可逆的に運動することにより擬弾性ヒステリシスが現れることを見出した。われわれは、銅基

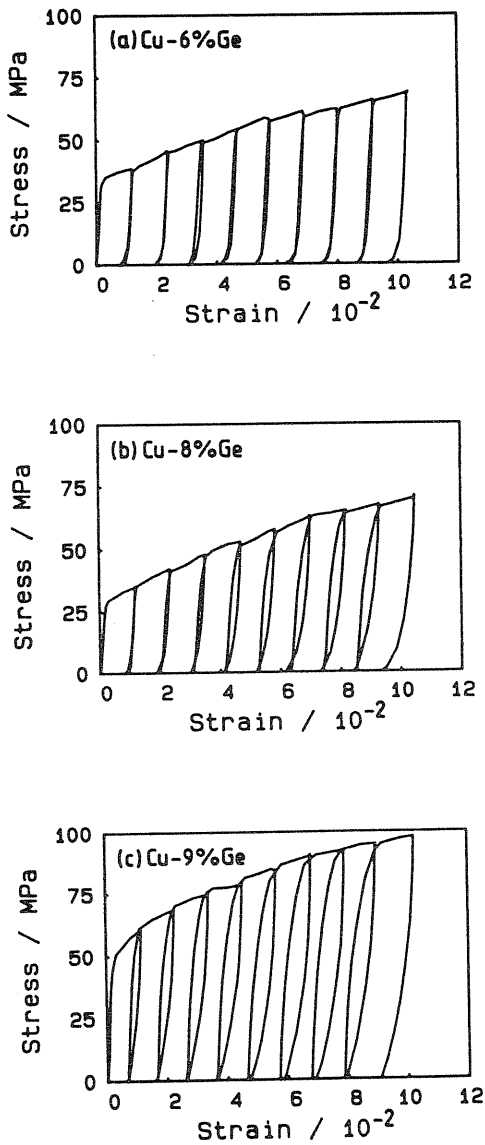


Fig. 1 Stress-strain curves of Cu-Ge alloys deformed in torsion at room temperature.

高ダンピング材料の開発の可能性を探ることを目的として、双晶境界の微小応力下での擬弾性挙動を低周波内部摩擦の測定によって調べた。

Fig. 1は、Cu-6, 8, 9 at. % Ge合金の多結晶試料を室温でねじり試験で繰り返し除荷重、再荷重を行った際の応力-ひずみ曲線である。表面剪断ひずみ10%までの範囲では、6%Ge合金ではほとんどヒステリシスは見られない。しかし、8%Ge合金、9%Ge合金では変形が進むにつれ

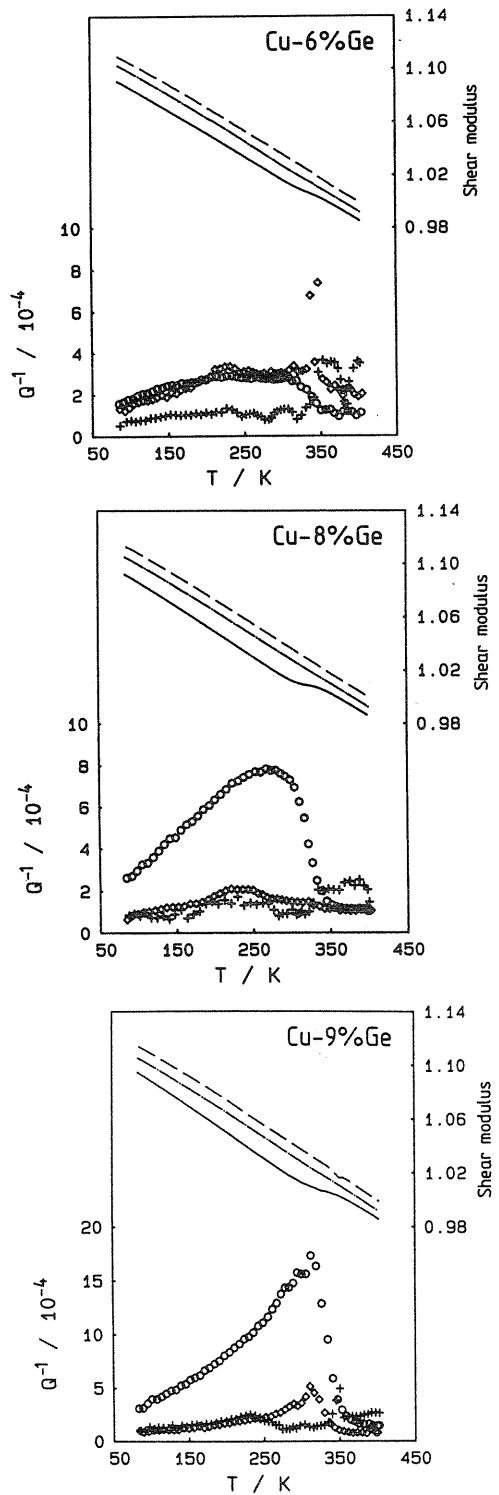


Fig. 2 Internal friction  $Q^{-1}$  and relative shear modulus (the square of the vibration frequency) of Cu-Ge alloys. +, ----- undeformed,  $\diamond$ , ..... 2% deformed, O, ——— 10% deformed.

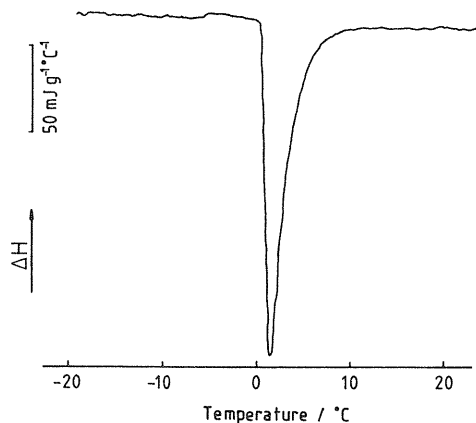


Fig. 3 Differential scanning calorimetry of Cu-1,250 mass ppm O alloy after hydrogen annealing at 400°C for 25h.

てヒステリシスが大きくなる。銅基固溶体合金では溶質濃度が高いほど積層欠陥エネルギーは低くなり、双晶が発生する臨界応力もそれにつれて小さくなる。ヒステリシスの大きさの合金濃度依存性はこのことから理解される。

これらの試料の内部摩擦を 80 K から 400 K の温度範囲で測定した結果を Fig. 2 に示す。それぞれの試料について、変形前、2%変形後、および 10%変形後に測定を行った。どの合金においても変形により内部摩擦は上昇するが、すべり変形が主である加工度の範囲、たとえば 8% Ge 合金の 2% 変形では内部摩擦は高々  $3 \times 10^{-4}$  程度であるのに対し、応力-ひずみ曲線にヒステリシスが現れるような加工度 (8% Ge 合金、9% Ge 合金の 10% 変形) では、室温付近まで温度とともに増加する特徴的な内部摩擦が現れる。この内部摩擦の大きさは、応力-ひずみ曲線に現れる巨視的な擬弾性の大きさと明瞭な相関があり、この内部摩擦は変形双晶境界に起因するものと理解される。電子顕微鏡を用いて変形組織の観察を行ったところ、この解釈を支持する結果が得られた。また、同様な内部摩擦は Cu-Si および Cu-Al 合金においても観測された。

### 3. 水素脆化した銅の内部摩擦

酸素を含む銅を水素雰囲気中で加熱すると脆化することは、古くから知られた現象である。これは、水素が銅中に侵入、拡散し、酸素と結合して  $H_2O$  (水蒸気) を形成するため、水蒸気脆性 (steam

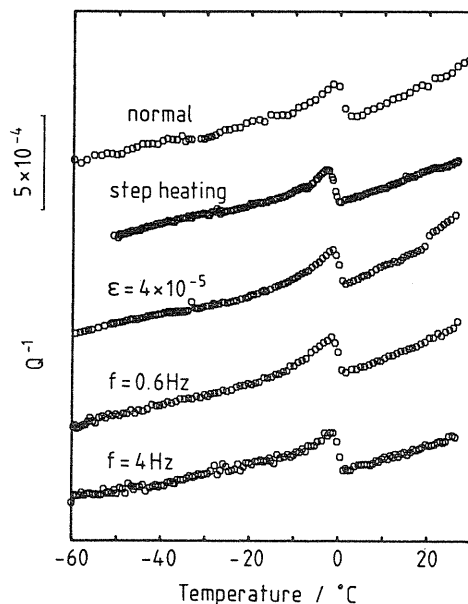


Fig. 4 Internal friction of Cu-1,250 ppm O alloy measured with various experimental parameters. The uppermost data indicated as 'normal' were taken with the following parameters: vibration frequency  $f=1\text{Hz}$ , strain amplitude  $\epsilon=4 \times 10^{-6}$ , heating rate  $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . The other data were taken by changing either one of these parameters as indicated for each data.

embrittlement) とも呼ばれている。井本と美馬<sup>5)</sup>は、水素中で焼鈍した銅について内部摩擦を測定し、 $0^\circ\text{C}$  付近にピークを見出し、氷の融解に関連するものとしている。われわれは、18-1,250 質量 ppm の酸素を含む種々の銅について、水素焼鈍後の内部摩擦測定、示差熱測定を行った。Fig. 3 に示差熱測定の結果を示す。 $0^\circ\text{C}$  近傍の吸熱は氷の融解によるものである。水素焼鈍後に内部摩擦を測定すると、やはり  $0^\circ\text{C}$  近傍にピークが認められる。このピークの原因を明らかにするため、加熱速度、ひずみ振幅、測定振動数などを変えて様々な測定を行ったが、Fig. 4 に示すように、これらの条件を変えてもほとんど変化は認められなかった。

示差熱分析の吸熱量、内部摩擦ピークの大きさは、前もってどの温度まで冷却してから測定を始めるかにより大きく異なることから、銅中に閉じ込められた水滴は  $10\text{-}35^\circ\text{C}$  の過冷却現象を示すことが知られた。

## 文 献

- (1) M. Koiwa and R. R. Hasiguti : *Acta Metall.*, 11(1963), 1215.
- (2) K. Iwasaki, M. Koiwa and R. R. Hasiguti : *J. Phys. Soc. Japan*, 39(1975), 117.
- (3) M. Koiwa, T. Onozuka and M. Hirabayashi : *Phil. Mag.*, 32(1975), 441.
- (4) M. Iseki, M. Koiwa and M. Hirabayashi : *Proc. 6th Int. Conf. on Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids*, Ed. by R. R. Hasiguti and N. Mikoshiba, Univ. Tokyo Press (1977), p.659.
- (5) H. Numakura, K. Hasegawa and M. Koiwa : *Acta Metall. Mater.*, 40(1992), 1365.
- (6) M. Koiwa, A. Yamanaka, M. Arita and H. Numakura : *Mater. Trans. JIM*, 30(1989), 991.
- (7) 成田、梅本、高村、山本 : *日本金属学会誌*, 42(1978), 1990.
- (8) S. Imoto and G. Mima : *Technology Reports Osaka Univ.*, 6(1956), 141.