Cu-Al-Ti合金の内部酸化に関する研究

高橋 輝 男* 橋 本 雍 彦**
大 森 慎一郎** 香 山 滉一郎**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 6 (1984), pp. 662-668

Study on the Internal Oxidation of Cu-Al-Ti Alloys

Teruo Takahashi*, Yasuhiko Hashimoto**, Shinichiro Omori**
and Koichiro Koyama**

Dilute Cu-Al, Cu-Ti and Cu-Al-Ti alloys internally oxidized over the temperature range 1073–1323 K were investigated by X-ray diffractometry, optical and electron microscopy and micro-vickers hardness testing.

From X-ray diffractometry of the nitric-acid-treated residues, γ Al_2O_3 , α Al_2O_3 and CuAlO_2 in internally oxidized Cu-Al alloys and anatase and rutile type TiO_2 in internally oxidized Cu-Ti alloys were identified, respectively. In internally oxidized Cu-Al-Ti alloys, all of the oxides observed in above both Cu-Al and Cu-Ti systems were identified, and other complex oxides were not detected.

By electron microscopy, it was revealed that the dispersion oxide particle size was remarkably decreased with addition of small amount of titanium into Cu-Al alloys. In accord with results from electron microscopy, the microvickers hardness increased with the ratio of TiO_2 to whole oxide.

The internally oxidized Cu-Al-Ti alloys possessed excellent qualities that belonged to the internally oxidized Cu-Al and Cu-Ti alloys.

(Received December 2, 1983)

Keywords: copper-aluminum-titanium alloy, internal oxidation, dispersion hardening, dispersed oxides, X-ray analyses, microscopy

I. 緒 言

最近点溶接の自動化に伴い、従来の Cu あるいは Cu-Cr 合金に代って Al を少量含む Cu-Al 合金粉末を内部酸化し、次いで熱間押し成形することによって得られる Cu- Al_2O_3 合金が用いられるようになった⁽¹⁾。内部酸化現象の研究は多くの合金系⁽²⁾⁻⁽⁶⁾について行なわれているが、ほとんど 2 元系合金に限られている。Cu 基合金では山田と小松⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾、増田と天野⁽¹⁰⁾、須藤ら⁽¹¹⁾、Kubo ら⁽¹²⁾、Brøndsted と Toftshøjrensen⁽¹³⁾、Daneliya ら⁽¹⁴⁾、Nadkarni と Weber⁽¹⁵⁾、Pedder ら⁽¹⁵⁾が Cu- Al_2O_3 合金について報告しており、またこれ以外の合金系では Cu- TiO_2 系⁽⁷⁾⁽¹⁶⁾、Cu- SiO_2 系⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾、Cu- Cr_2O_3 系⁽¹⁸⁾、Cu-BeO 系⁽¹⁹⁾、Cu- ZrO_2 系⁽²⁰⁾、Cu-MgO 系⁽⁷⁾および Cu-MnO 系⁽²¹⁾などに関する研究がある。

3 元系では Cu-Ag- Al_2O_3 系、Cu-Pd- Al_2O_3 系、Cu-As- Al_2O_3 系および Cu-In- Al_2O_3 系合金に関する山田と小松⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽²²⁾の研究があるが、いずれも Al 以外の添加元素は内部酸化には寄与せず、Cu 素地の固溶強化だけを目的として

いる。第 3 元素も内部酸化に寄与させた多元系合金に関しては Daneliya ら⁽²³⁾⁻⁽²⁷⁾の Cu-Al を基本成分とし、Ti, Zr, Hf, La, Y, Mg および Si を含む 3 元系あるいは多元合金に関する一連の研究があるが、その内容には不明な点が多く詳細に検討する必要があると思われる。この観点からまず Cu-Al-Ti 系合金の内部酸化に関して Cu-Al 系および Cu-Ti 系と比較検討する。

II. 実験方法

内部酸化合金の諸性質の比較は、内部酸化前の合金がそれぞれ Cu-Al, Cu-Ti および Cu-Al-Ti 合金の場合、それぞれ α Al_2O_3 、rutile 型 TiO_2 および α Al_2O_3 +rutile 型 TiO_2 を生成するものと仮定し、この仮定に従って分散酸化物粒子の体積分率が等しい状態において行なった。Table 1 に内部酸化に用いた合金組成、内部酸化後の酸化物の体積%および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 体積比(いずれも上記の仮定による計算値)を示す。これらの合金は出発原料として、精製水素中で還元処理した電解銅粉、Cu-8 mass%Al (以後単に%と記す)アトマイズ粉末および Ti 粉末を用い、

* 兵庫県機械金属工業指導所、現在：兵庫県工業試験場(Metal Industrial Research Institute of Hyogo Prefecture, Miki). Present address: Industrial Research Institute of Hyogo Prefecture, Kobe)

** 姫路工業大学金属材料工学教室 (Department of Materials Science, Himeji Institute of Technology, Himeji)

Table 1 Chemical composition of alloys for internal oxidation.

Alloy No.	Nominal composition (mass%)	Oxide volume percentage*	Volume ratio $V_{Al_2O_3}/V_{TiO_2}$
1	Cu-0.20Al	0.84	—
2	Cu-0.40Al	1.68	—
3	Cu-0.60Al	2.50	—
4	Cu-0.55Al-0.07Ti	2.50	10 : 1
5	Cu-0.50Al-0.12Ti	2.50	5 : 1
6	Cu-0.13Al-0.08Ti	0.84	2 : 1
7	Cu-0.27Al-0.16Ti	1.68	
8	Cu-0.40Al-0.24Ti	2.50	
9	Cu-0.10Al-0.12Ti	0.84	1 : 1
10	Cu-0.20Al-0.24Ti	1.68	
11	Cu-0.30Al-0.36Ti	2.50	
12	Cu-0.07Al-0.16Ti	0.84	1 : 2
13	Cu-0.13Al-0.32Ti	1.68	
14	Cu-0.20Al-0.49Ti	2.50	
15	Cu-0.12Al-0.58Ti	2.50	1 : 4
16	Cu-0.07Al-0.65Ti	2.50	1 : 8
17	Cu-0.24Ti	0.84	—
18	Cu-0.49Ti	1.68	—
19	Cu-0.73Ti	2.50	—

* calculated volume (calculated as ; $Al \rightarrow \alpha Al_2O_3$, $Ti \rightarrow$ rutile TiO_2)

これらを所定の割合に配合し、圧粉成形後アルゴンアーク溶解して調製した。得られたインゴットは 1223 K で 21.6 ks (6 h) 均質化焼鈍後、約 0.5 mm まで冷間圧延して内部酸化用試料とした。内部酸化処理は、これらの合金板を $Cu-Cu_2O-Al_2O_3$ の質量比 5 : 10 : 15 の混合粉末中に埋没し、石英管中に真空封入し、1073~1323 K の各温度に 21.6 ks 加熱保持することにより行なった。

内部酸化処理後の試料について、(1+1) 硝酸による試料溶解残渣の X 線回折による分散粒子の同定、断面マイクロビッカース硬さ測定 (荷重 : 0.245 N) および抽出レプリカ法による分散粒子の形態観察および粒径分布測定などを行なった。

III. 結果および考察

1. 光学顕微鏡組織

Fig.1 に内部酸化処理後の組織の代表例を示す。(a) は Cu-Al 系 (Alloy No.3) の内部酸化途中の組織であり矢印は内部酸化前線で、2つの矢印に挟まれた中心部は未酸化領域である。(b) は Cu-Al-Ti 系 (Alloy No.8) 合金を 1273 K で 21.6 ks 内部酸化したものであり、完全に内部酸化されている。両試料とも表面に析出物層が認められるが、これは EPMA により Cu_2O の分解⁽²⁸⁾によって生じた Cu であることが確認された。また試料表面近傍で結晶粒の微細化が認められた。酸化物粒子の析出は結晶粒界の移動を著

Fig.1 Microstructures of internally oxidized copper alloys.

(a) Cu-Al (Alloy No.3) at 1073 K for 21.6 ks (6h).

(b) Cu-Al-Ti (Alloy No.8) at 1273 K for 21.6 ks.

しく妨げるため⁽¹⁷⁾⁽²⁹⁾、内部酸化と再結晶の競合が生じ、その結果表面部で再結晶粒子の成長が阻止されたと考えられる。(b)の中央の帯状の食刻されにくい領域は合金元素の表面部方向への拡散(counterdiffusion⁽³⁰⁾)により濃度低下したと推定される部分である。その幅は合金濃度の上昇に伴って広くなり、かつばやけてくる。合金元素の拡散速度が合金添加元素濃度に依存しないと仮定すると、この幅は内部酸化速度に反比例するはずである。後述するように、合金濃度の上昇に伴い内部酸化速度は低下するので合金元素の拡散時間が長くなり、その結果幅が広がるものと考えられる。

2. X線回折による酸化物の同定

酸化物含有率 2.50 vol% の合金の (1+1) 硝酸による溶解残渣 (内部酸化生成物) の X 線回折結果を Table 2 に示す。Cu-Al 2 元合金では $\gamma(\delta) Al_2O_3$, αAl_2O_3 および $CuAlO_2$ がいずれの試料からも検出された。ただし γAl_2O_3 と δAl_2O_3 の回折線はブロードで両者を十分に識別できないため、同一視した。ほとんどの場合酸化生成物の主成分はこの $\gamma(\delta) Al_2O_3$ であったが、 αAl_2O_3 は内部酸化温度の上昇、あるいは処理時間の延長に伴って約 20% にまで増加した。しかし 1273 K 内部酸化では再現性が悪く、 αAl_2O_3 のやや少ないものもあったが、この理由はいくつかわからない。今後詳細に検討する必要があると思われる。Daneliya ら⁽¹⁴⁾ は γAl_2O_3 のみを報告しており、著者らの結果と異なる。山田と小松⁽⁷⁾の結果は本報とほぼ同様であるが、彼らが存在を認めた $CuAl_2O_4$ に関しては、これを $CuO \cdot Al_2O_3$ と考えるとたして Cu と平衡共存できる相であるか否か疑問が起る。

Cu-Ti 系ではいずれの試料からも rutile 型および anatase 型 TiO_2 が検出されたが、 Cu_3TiO_2 , Cu_2Ti_4O あるいは Cu_2TiO_3 のような複酸化物は検出されなかった。山田と小松⁽⁷⁾は、anatase 型および rutile 型 TiO_2 の両酸化

Table 2 Phase identification and analyses of dispersed phases formed by internal oxidation of Cu-Al, Cu-Ti and Cu-Al-Ti alloys by X-ray diffractometry.

Alloy No.	Temperature (K)	Oxidation time (ks)	Phase identification and analyses					
			$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (mass%)	$\gamma, \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (mass%)	CuAlO_2 (mass%)	$\text{TiO}_2(\text{R})^*$ (mass%)	$\text{TiO}_2(\text{A})^{**}$ (mass%)	$(\alpha/\gamma + \delta) \times 100$ (mass%)
3	1073	21.6	7	93	tr			
	1073	86.4	11	88	1			
	1173	3.6	16	82	2			
	1173	21.6	18	74	8			
	1273	21.6	15	78	7			
	1323	21.6	22	70	8			
19	1073	21.6				49	51	
	1073	86.4				71	29	
	1173	3.6				25	75	
	1173	21.6				81	19	
	1273	21.6				89	11	
	1323	21.6				94	6	
11	1073	21.6	w	m	nd	vs	—	7
	1073	86.4	s	m	m	vs	m	32
	1173	3.6	s	s	nd	vs	—	25
	1173	21.6	s	tr	m	vs	m	—
	1273	21.6	w	w	s	vs	w	—
	1323	21.6	s	tr	w	vs	—	—
8	1323	180.0	s	s	m	vs	—	30
14	1323	86.4	s	tr	m-w	vs	—	—

* rutile type titania ** anatase type titania

物を報告しているが、Wood ら⁽¹⁶⁾は 1073 K 以上では rutile 型 TiO_2 が一般的でありそれ以外では anatase 型 TiO_2 も見い出されたとしている。また松浦ら⁽⁵⁾は希薄 Ni-Ti 合金の内部酸化において anatase 型 TiO_2 は検出せず、rutile 型 TiO_2 以外には brookite 型 TiO_2 , TiO および NiTiO_3 を検出しており、本研究結果と必ずしも一致しない。後の透過電子顕微鏡観察の項でも述べるが、X線回折から anatase 型 TiO_2 が約 20% 含有されているにもかかわらず、透過電子顕微鏡の制限視野回折図形には anatase (101) および (200) の斑点がわずかに存在するのみであった。また Wood ら⁽¹⁶⁾は内部酸化前線付近の非常に狭い領域で TiO の存在する可能性をほのめかしており、松浦ら⁽⁵⁾は内部酸化前線で直径約 $0.55 \mu\text{m}$ の TiO を確認したとしている。しかしこのような巨大な粒子として析出することには疑問があり、また橋本ら⁽³¹⁾の Ni-Ti-O 状態図からもわかるように、非常に Ti 濃度の高い Ni 固溶体と平衡すべき TiO の析出を認めていること、 TiO と同時に希薄 Ni 固溶体と平衡する TiO_2 の存在を認めながらも中濃度合金と平衡する Ti_2O_3 および Ti_3O_5 等の酸化物を検出しなかったこと等、いずれも理解し難い点が多い。

Cu-Al-Ti 3 元合金では、Cu-Al および Cu-Ti 系で現われた酸化物がすべての出現を見たが、それ以外の新しい複酸化物、たとえば Al_2TiO_5 のようなものの出現は認められなかった。Table 2 には各々の析出酸化物相からの相対 X線回折強度が示されている。これは酸化物の種類が多く各々の量が少ないことに加えて、定量に用い得る回折線が少なくまたそれらのうちのいくつかが重なるという悪条件

のためである。これらの酸化物の出現傾向は 2 元系と同様であったが、Table 2 でも示したように、2 元系よりも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の存在量が多くなる傾向にあった。他の Al/Ti 比の異なる 3 元系合金についてもほぼ同様であった。

3. 硬 さ

Fig. 2 に Cu-Al, Cu-Ti および Cu-Al-Ti 合金を 1073 ~ 1313 K で内部酸化処理したときの、処理温度と表面から $40 \mu\text{m}$ の位置の硬さとの関係を示す。Cu-Al 系では処理温度による硬さ変化が少なく、0.6Al 合金 (Alloy No.3) では約 Hv 120 を保持している。

Cu-Ti 2 元系では、処理温度が低い場合 (1073 ~ 1173 K), Cu-Al 系より著しく高い硬さを示し、最高値は約 Hv 150 となるが、処理温度の上昇に伴い (1273 ~ 1313 K) 硬さは急

Fig. 2 Effect of internally oxidizing temperature on the hardness at $40 \mu\text{m}$ from the surface of Cu-Al, Cu-Ti and Cu-Al-Ti alloys having 2.50 vol% oxide phase.

激に低下した。この場合 TiO_2 以外の酸化物は生成せず、分散酸化物の体積分率はほぼ一定と考えられるので、硬さの低下は酸化物粒子径の増大あるいは母相との整合性の変化などが考えられる⁽³²⁾。粒子径については後に述べる。

Cu-Al-Ti 系 3 元合金では、処理温度が低い場合 (1073 ~ 1173 K)、Cu-Ti 系 2 元合金とほぼ同程度の硬さを示し、また処理温度が高くなっても (1273 ~ 1313 K) 硬さの低下は Cu-Al 系 2 元合金と類似して少なく高い値を保持してい

る。このように 3 元系とすることによってそれぞれ Cu-Al および Cu-Ti 系 2 元合金が持っている優れた特徴が現われた。

Fig. 3 に Cu-Al-Ti 系合金を 1073 および 1173 K で 21.6 ks 内部酸化処理したときの、表面から 40 μm の位置の硬さに及ぼす Al/Ti 比の影響を示す。Cu-Al 系 2 元合金にわずかの Ti を添加することにより、最初急激に、以後徐々に硬さが上昇することが示されている。1173 K でも同様の傾向が観察された。また同じ組成の合金では、処理温度が上昇するに伴い、硬さがいくぶん低下する傾向があり、この原因については分散酸化物粒子の大きさと分布状況に因るものと考えられ、次の項で詳細に述べる。

4. 透過電子顕微鏡 (TEM) 観察結果

分散酸化物相の TEM 観察は、腐食剤に塩化第 2 鉄塩酸溶液を用い抽出レプリカ法によって行なった。**Fig. 4** に Cu-Al, Cu-Ti および Cu-Al-Ti 系内部酸化合金に存在する代表的な分散酸化物形態を示す。Cu-Al 系では粗大な三角形、六角形あるいは多角形状の粒子が主であるが、Cu-Ti 系では球に近い微細な楕円体粒子が主であり、これらの状況は山田と小松⁽⁷⁾および Wood ら⁽¹⁶⁾の結果と同じである。

Cu-Al-Ti 系 3 元系では、分散粒子は Cu-Ti 系と似た丸味を帯びた形状であるが、Cu-Ti 系に比べるとやや多角形状であった。この傾向は合金濃度、Al/Ti 比、処理温度によって変化しなかった。粒子の大きさは Cu-Ti あるいは Cu-Al-Ti 系合金の場合 Cu-Al 系合金の場合より小さく、Ti 添加の効果が明瞭に現われている。前述したように、X線回折では Al_2O_3 と TiO_2 が観察され複酸化物等は観察されていない。それにもかかわらず分散粒子は **Fig. 4(a)** (b) の混成、つまり Cu-Al 系に現われる粗大な酸化物と Cu-Ti 系に現われる微細な酸化物が混在しているのでは

Fig.3 Effect of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mass ratio on the hardness at 40 μm from the surface of Cu-Al-Ti alloys internally oxidized at (a) 1073 and (b) 1173 K for 21.6ks.

* calculated mass ratio

Fig.4 Typical oxide morphology in Cu-Al, Cu-Ti and Cu-Al-Ti alloys internally oxidized at 1173 K for 21.6 ks.

(a) Cu-Al (Alloy No.3)	(i) 185 μm	(ii) $\bar{d}=87.9 \text{ nm}$
(b) Cu-Ti (Alloy No.19)	(i) 200 μm	(ii) $\bar{d}=19.4 \text{ nm}$
(c) Cu-Al-Ti (Alloy No.8)	(i) 235 μm	(ii) $\bar{d}=32.3 \text{ nm}$
- (i) position from the surface
(ii) mean distance of oxide particles

なく、ある粒径分布を持つ粒子で占められている。この原因について Daneliya ら⁽²⁵⁾は γ - Al_2O_3 と素地界面での Ti の吸着によるものと推定している。しかし微細粒子の一つ一つが Al_2O_3 あるいは CuAlO_2 と TiO_2 の混合物か否かを検討しなければならない。これに関して現在分析電子顕微鏡により検討中である。

Fig.5 に Cu-Al (Alloy No.3) および Cu-Ti (Alloy No.19) 系合金を 1173 K で 21.6 ks 内部酸化したときの酸化物粒子から得られた制限視野回折図形を示す。前述した X 線回折結果より、Cu-Al 合金には γ - Al_2O_3 が 74%, α - Al_2O_3 が 18% および CuAlO_2 が 8% 含有されており、Cu-Ti 合金には rutile および anatase 型 TiO_2 がそれぞれ 81 および 19% 含有されていた。しかしながら Cu-Al 系における α - Al_2O_3 あるいは Cu-Ti 系における anatase 型 TiO_2 はい

A : anatase R : rutile

Fig.5 Selected area diffraction patterns obtained from oxide particles in (a) Cu-Al (Alloy No.3) and (b) Cu-Ti (Alloy No.19) internally oxidized at 1173 K for 21.6 ks.

Fig.6 Change in oxide particle size with depth below the specimen surface for Cu-Al-Ti alloys having constant $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}/V_{\text{TiO}_2}$ internally oxidized at 1073 K for 21.6 ks.

ずれも回折斑点も少ないため同定が困難であり、 CuAlO_2 はほとんど同定できなかった。

Fig.6 は Alloy No.6, 7 および 8 を 1073 K 21.6 ks 内部酸化処理したときの粒子径分布を示す。図中の V_{ox} は酸化物体積分率を、矢印は内部酸化前線位置を示す。合金濃度が高い程内部酸化速度が遅く、また同じ深さの位置では平均粒径は合金濃度が低くなる程小さくなる傾向があった。一般に内部酸化処理等で生成する分散粒子径は、試料表面からの距離とともに増大する傾向があり、本実験の場合もすべての系について同様であった。

Ti 添加による分散粒子径に及ぼす効果を調べるために、酸化物 2.50 vol% を含む Cu-Al, Cu-Ti および Cu-Al-Ti 合金を 1073 および 1173 K で内部酸化したときの分散粒子径を測定した。その結果を **Fig.7** に示す。**Fig.8** は分散酸化物体積分率 2.50 vol% の各合金を 1073 および 1173 K で処理したときの、表面から 50 μm の位置の粒径に及ぼす Ti 添加量の影響を示している。これらの結果から、いずれの処理温度でも TiO_2 の体積比率が 10~20% で分散酸化物粒子径が急激に減少することがわかる。

Fig.9 は Cu-Al (Alloy No.3), Cu-Ti (Alloy No.19) および Cu-Al-Ti (Alloy No.11) 系合金を 1073~1313 K で内部酸化処理したときの、表面から 40 μm における分散酸化

Fig.7 Oxide particle size variation with depth below specimen surface for Cu-Al-Ti alloys having 2.50 vol% oxide phase internally oxidized at 1073 and 1173 K for 21.6 ks.

Fig.8 Effect of TiO_2/Al_2O_3 mass ratio on the oxide particle size at $50 \mu m$ from the surface of Cu-Al-Ti alloys internally oxidized at 1073 and 1173 K for 21.6 ks.

* calculated mass ratio

Fig.9 Effect of internally oxidizing temperature on the oxide particle size at $40 \mu m$ from the surface of Cu-Al, Cu-Ti and Cu-Al-Ti alloys having 2.50 vol% oxide phase.

物粒径を示す。Fig. 10 は Cu-Al-Ti (Alloy No. 11) および Cu-Ti (Alloy No. 19) を 1173 および 1313 K で 21.6 ks 内部酸化した場合の分散酸化粒子を示す。処理温度の上昇に伴い、Cu-Ti 系では分散酸化粒子径が Cu-Al-Ti 系に比較して著しく粗大になり、粒子間距離も非常に大きくなった。Orowan の機構⁽³³⁾から粒子間距離の増大に伴い強度低下が予想される。これらの結果は Fig. 2 に示されている硬さ変化とよく対応している。このような現象は Al_2O_3 および TiO_2 の核生成および成長と深く関連していると推定される。

IV. 結 言

銅合金の強化すなわち耐クリープ性を向上させる目的で、希薄 Cu-Al, Cu-Ti および Cu-Al-Ti 合金を内部酸化し、その分散酸化物の相、粒径分布および形態、および硬さ分布等を調べた。得られた結果は次のとおりである。

(1) 分散酸化物相は、Cu-Al 系では内部酸化温度 1073 ~ 1173 K では $\gamma(\delta) Al_2O_3$ および 5 ~ 20 mass% の αAl_2O_3 が、1273 ~ 1313 K では上記以外に $CuAlO_2$ が同定された。Cu-Ti 系では rutile および anatase 型 TiO_2 が同定された

Fig.10 Effect of internally oxidizing temperature on the dispersed oxide particle size in Cu-Al-Ti (Alloy No.11) and Cu-Ti (Alloy No.19) having 2.50 vol% oxide phase.

- (a) Cu-Al-Ti (Alloy No.11) 1173 K
(i) $190 \mu m$ (ii) $\bar{d}=24.3 nm$
- (b) Cu-Al-Ti (Alloy No.11) 1313 K
(i) $236 \mu m$ (ii) $\bar{d}=30.8 nm$
- (c) Cu-Ti (Alloy No.19) 1173 K
(i) $150 \mu m$ (ii) $\bar{d}=16.5 nm$
- (d) Cu-Ti (Alloy No.19) 1313 K
(i) $222 \mu m$ (ii) $\bar{d}=44.5 nm$
- (i) : position from the surface
(ii) : mean distance of oxide particles

が、rutile 型 TiO_2 の存在比率は内部酸化温度の高い場合に大であった。Cu-Al-Ti 系では γAl_2O_3 , αAl_2O_3 , rutile 型および anatase 型 TiO_2 が同定され、さらに 1273 K 以上の内部酸化温度の場合にはこれらの外に $CuAlO_2$ も同定され、上記以外の複酸化物等は認められなかった。

(2) Cu-Al 系の場合内部酸化温度による硬さ変化が小さい。Cu-Ti 系の場合内部酸化温度が低い場合 Cu-Al 系よりも高い硬さを示したが、処理温度の上昇とともに硬さが急激に低下し、1273 K 付近で Cu-Al 系よりも低くなった。Cu-Al-Ti 系では Cu-Al および Cu-Ti 系おのこの長所が現われ、Cu-Ti 系に匹敵する硬さを有し、かつ内部酸化温度の上昇に伴う硬さ低下も Cu-Al 系について緩慢であった。また Cu-Al 系にわずかの Ti を添加することにより硬さが急上昇した。

(3) Cu-Al 系での分散酸化粒子形態は、3 角形、6 角形あるいは多角形状であり、Cu-Ti 系では球に近い楕円体であった。Cu-Al-Ti 系では Cu-Ti 系とよく似てほとんどが丸味を帯びた粒子ながら、やや多角形状の形態を残し

ていた。この傾向は合金濃度、分散酸化物体積比 $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}/V_{\text{TiO}_2}$ あるいは処理温度によって変化しなかった。

文 献

- (1) A.V.Nadkarni and E.P.Weber : Welding J., **56** (1977), 331-S.
- (2) J.Megusar and G.H.Meier : Metall. Trans., **7A** (1976), 1133.
- (3) C.T.Liu, H.Inouye and R.W.Carpenter:Metall. Trans., **4** (1973), 1839.
- (4) 常磐井守泰, 諸住 正太郎 : 日本金属学会誌, **41** (1977), 1033.
- (5) 松浦圭助, 松田則男, 渡辺勝也 : 日本金属学会誌, **46** (1982), 726.
- (6) 佐藤充典 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 576.
- (7) 山田銃一, 小松 登 : 日本金属学会誌, **36** (1972), 987.
- (8) 山田銃一, 小松 登 : 日本金属学会誌, **36** (1972), 1173.
- (9) 山田銃一, 小松 登 : 日本金属学会誌, **37** (1973), 338.
- (10) 増田良道, 天野良成 : 粉体および粉末冶金, **17** (1971), 214.
- (11) 須藤 一, 宇野照生, 中村義一 : 日本金属学会誌, **33** (1969), 1417.
- (12) S.Kubo, G.Yamaguchi and K.Arita : Jpn. J. Appl. Phys., **16** (1977), 447.
- (13) P.Brøndsted and O.Toftsdørensen : J.Mater. Sci., **13** (1978), 1224.
- (14) E. P. Daneliya, V. M. Rozenberg and M. D. Teplitskii : Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. SSSR Tsveth. Metall., No.3 (1975), 153.
- (15) D.J.Pedder, E.D.Boyes and G.C.Smith : Met. Sci., **10** (1976), 437.
- (16) S.Wood, D.Adamonis, A.Guha, W.A.Soffa and G.H.Meier : Metall. Trans., **6A** (1975), 1793.
- (17) M.F.Ashby and R. M. A. Centamore : Acta Metall., **16** (1968), 1081.
- (18) J.H.Swisher and E.O.Fuchs : Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969), 1789.
- (19) R.L.Jones : Acta Metall., **17** (1969), 229.
- (20) J.H.Swisher and E.O.Fuchs : J.Inst. Met., **98** (1970), 129.
- (21) 多田静夫, 池野 進, 桜木 宏 : 伸銅技術研究会誌, **19** (1980), 191.
- (22) 山田銃一, 小松 登 : 日本金属学会誌, **37** (1973), 895.
- (23) E. P. Daneliya, V. M. Rozenberg and M. D. Teplitskii : Fiz. Met. Metalloved., **52** (1981), 800.
- (24) E. P. Daneliya, V. M. Rozenberg and M. D. Teplitskii : Dokl. Akad. Nauk SSSR, **259** (1981), 1098.
- (25) E. P. Daneliya, M. D. Teplitskii and V. I. Solopov : Fiz. Met. Metalloved., **47** (1979), 595.
- (26) E. P. Daneliya, M. D. Teplitskii and V. I. Solopov : Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. SSSR Tsveth. Metall., No.5 (1979), 75.
- (27) E. P. Daneliya, V. M. Rozenberg and M. D. Teplitskii : Fiz. Met. Metalloved., **41** (1976), 581.
- (28) D.L.Wood : Trans. Metall. Soc. AIME, **206** (1956), 1252.
- (29) J.Brett and L.Seigle : Acta Metall., **14** (1966), 575.
- (30) J.H.Swisher : Oxidation of Metals and Alloys, ASM, (1970), 235.
- (31) 橋本雅彦, 香山澁一郎, 大森慎一郎, 新見義朗 : 粉体および粉末冶金, **27** (1980), 155.
- (32) 竹山太郎他編 : 合金の析出, 丸善, (1972), 257.
- (33) E.Orowan : Symposium on Internal Stresses, Inst. Metals, London, (1948), 451.