メカニカルアロイングを応用した NbC および TaC 分散強化銅の作製

高橋 輝 男* 橋本 雍彦**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 1 (1990), pp. 67-75

Preparation of NbC- and TaC-Dispersion-Strengthened Coppers by the Application of Mechanical Alloying

Teruo Takahashi* and Yasuhiko Hashimoto**

To prepare a dispersion-strengthened copper, mechanical alloying was carried out using pure Cu, Nb, Ta and graphite powders. After the mechanical alloying for 144.0 ks, the Cu-Nb-C solid solution + NbC mixture powder and the Cu-Ta-C solid solution + Ta + TaC mixture powder were obtained in the Cu-Nb-C and Cu-Ta-C systems, respectively. These powders were heat-treated in a vacuum at various temperatures from 873 to 1323 K. In the Cu-Nb-C and Cu-Ta-C systems, Nb and C or Ta and C reacted, resulting in precipitation of very fine NbC and TaC particles in copper. In the Cu-Nb-Ta-C system, very fine (Nb, Ta) C particles were precipitated. The mean particle sizes of the NbC and TaC particles were about 3.0 nm by the heat-treatment at 873 K for 3.6 ks and 15.0-20.0 nm at 1273 K for 3.6 ks. The mean particle sizes of these carbide particles have a tendency to decrease with decreasing heat-treatment temperature. The hardnesses of NbC- and TaC-dispersion-strengthened coppers were very high; for example, the room temperature hardnesses of Cu-2.50 vol%NbC and Cu-10.0 vol%NbC alloys were Hv 280 and 350, respectively, after the mechanical alloying for 72.0 ks followed by the heat-treatment at 873-973 K for 3.6 ks.

(Received August 5, 1989)

Keywords: copper-niobium-carbon system, copper-tantalum-carbon system, mechanical alloying, solid-state reaction, carbide-dispersion-strengthened copper, heat-treatment, hardness

I. 緒 言

高強度でかつ高導電性の銅合金は、リードフレーム材⁽¹⁾⁽²⁾、核融合炉で使用されるハイブリッドマグネット⁽³⁾の常伝導コイル、あるいは点溶接用電極材(点溶接チップ)⁽⁴⁾など、広い工業分野で必要であり、それに要求される特性は年々厳しさを加えている。例えば Cu 系リードフレーム材⁽¹⁾⁽²⁾においては導電率が 80%IACS で引張強度が 600 MPa 以上を目指して開発が進められている。

一般に Cu を強化するため合金元素を添加すると、導電率は減少する⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。このため導電率をできるだけ低下させずに高強度を得るには、極力合金添加量を少なくする必要がある。

ところで、酸化物あるいは炭化物粒子のように剛性の大きな粒子が金属材料中に存在する場合、その強化機構は次のオロワンの機構⁽⁹⁾で説明できる。

$$\tau = \mu b / L$$

ここに τ は外部応力、 μ はマトリックス金属の剛性率、 b

はバーガースペクトルの大きさ、 L は分散粒子間の距離である。すなわち分散粒子の体積率が一定の場合、 L が小さくなるほど、すなわち分散粒子の平均粒径が小さくなるほど外部応力 τ が大きくなり、合金の強度は高くなる。すなわち高強度かつ高導電性を得るためには、いかに分散粒子を微細化するかということに集約できる。

著者らは今までに希薄銅合金⁽¹⁰⁾⁻⁽¹⁴⁾の内部酸化に関する研究を行ってきたが、内部酸化法には次のようないくつかの短所があるため、なお析出粒子を均一微細に分散させることに限界があるように考えられた。すなわち、

(1) 合金の表面部と内部とでは析出酸化物粒径⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾が異なり、それに伴って機械的特性も異なる。

(2) 合金元素の表面方向への拡散⁽¹⁶⁾によって分散粒子の分散状況に不均一性が生じ、時として酸化物帯などの異常な析出⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾も起こり、局部的に特性が変化する。

(3) 内部酸化法により強化に貢献できる合金元素が限定されている。

(4) 結晶粒界に粗大な酸化物が析出し⁽¹¹⁾、合金の機械的特性を劣化させる。

* 兵庫県立工業試験場金属部 (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 and Engineering, Himeji Institute of Technology, Himeji)

これらの困難を開解するため、著者らは分散強化銅の製造方法として、メカニカルアロイング(Mechanical Alloying Process; MA)^{(17)~(19)}と反応熱処理を組み合わせた方法を考案した。

それは次のような方法である。すなわち次の①~③の条件を満足する元素の組合せを選定する。

① 母相とする金属 M_m 。

② 酸化物、炭化物あるいはホウ化物の標準生成自由エネルギーが母相金属のそれよりも小さい元素 M_a 。

③ 分散させようとする粒子が酸化物の場合は母相金属の酸化物粉、炭化物の場合は黒鉛粉、ホウ化物の場合は非晶質ホウ素粉。

このようにして選択した3種の粉末をMAすることによって、いったん均質な M_m - M_a -O, M_m - M_a -C および M_m - M_a -B 固溶体もしくは超微細MA粉を作製した後、熱処理することによってそれぞれ M_m - M_a O, M_m - M_a C および M_m - M_a B 合金に変換する。本法によるCu-Al-O^{(20) (21)} およびCu-Ti-C系^{(21)~(23)}の結果については、すでに報告した。

特にこの方法で得られた上述の炭化物分散粒子は、非常に微細であり、それに応じて合金の硬さも高かった。また加熱に伴って基質相であるCuが分散粒子と分離する傾向は、 Al_2O_3 分散強化銅^{(20) (21)}に比較して非常に小さく、合金の熱的安定性にも優れていた。

ところで、周期表Va族のNbはCuにはほとんど固溶せず⁽²⁴⁾、またTaはCuと合金を形成しない⁽²⁵⁾。しかしながらMA法によると、固溶限以上の合金元素を固溶した非平衡物質の形成あるいは非晶質合金の作製などが可能^{(26)~(29)}である。そこで本実験では出発材料として、純銅、純ニオブ、純タンタルおよび黒鉛の各粉末を用い、Cu-Nb-C, Cu-Ta-C および Cu-Nb-Ta-C 系のMA処理を行い、得られた合金粉を熱処理することによりNbCおよびTaC分散強化銅を作製することを試みたのでここに報告する。

II. 実験方法

本実験のフローチャートをFig. 1に示す。本実験に用いた出発材料は、電解銅粉(Fisher Subsize Sizer (F.S.S) 平均粒径, 6.8 μm)、高純度ニオブ粉(F.S.S, 21.0 μm)、高純度タンタル粉(F.S.S, 1.6 μm)および黒鉛粉(F.S.S, 2.2 μm)であり、電解銅粉は、水素雰囲気中で773 Kで7.2 ks(2 h)還元処理した後使用した。これらの粉末のSEM像をFig. 2に示す。これらの粉末を全体が35.0 gになるようにTable 1に示す組成に配合し、粉碎/混合ミル(Spex Co., Spex 8000)によりアルゴン雰囲気中で最長144.0 ks(40 h)までMA処理を行った。MAによる合金粉末の状態変化を調べるために、所定時間毎にサンプリングを行った。またMA粉を873~1323 Kで真空焼鈍した後、光学顕微鏡によるマイクロ組織の観察、X線回折法による分散粒子の平均粒径測定、分析電子顕微鏡(AEM)による析出粒子の同定、およびマイクロビッカース硬度計による硬さ測定などを行った。なおこの硬さ測定は、合金粉について0.245 Nの荷重で行った。

Fig. 1 Flow chart of new process to prepare the NbC- or TaC-dispersion-strengthened copper.

Fig. 2 SEM images of starting materials.

(a) Pure Cu: F. S. S 6.8 μm . (b) Pure Nb: F. S. S 21.0 μm . (c) Pure Ta: F. S. S 1.6 μm . (d) Graphite: F. S. S 2.2 μm .

Table 1 Chemical composition of mechanical alloying for Cu-Nb-C, Cu-Ta-C and Cu-Nb-Ta-C systems.

Alloy No.	Chemical composition (mass%)			Calculated carbide volume percentage (vol%)
	Nb	Ta	C	
1	1.95		0.25	2.50 NbC
2	3.22		0.42	4.13 NbC
3	7.85		1.02	10.00 NbC
4		3.79	0.25	2.50 TaC
5		6.19	0.41	4.13 TaC
6		14.46	0.96	10.00 TaC
7	3.78	7.50	0.99	5.00 NbC+5.00 TaC
8	15.42 TaC*			10.00 TaC

* TaC powder was used as starting material.

Ⅲ. 結果および考察

1. MA による組織変化

Fig. 3 および 4 は、それぞれ Cu-Nb-C および Cu-Ta-C 系の混合粉 (Alloy No. 3 および 6) の MA 処理による組

織変化を示している。炭化物としての体積率は 10.0% である。これから明らかなように MA 時間の経過にともない、Nb および Ta はしだいに微細になり 72.0 ks ではもはやそれらの粒子は認められず、ほぼ均一な組織となった。

Fig. 5 は、炭化物体積率 10.0% の Cu-Nb-C (Alloy No. 3) 系および Cu-Ta-C (Alloy No. 6) 系混合物の MA 処理による粉末の変化を X 線回折により調べた結果である。Fig. 5(a) および (b) は、それぞれ Cu-Nb-C および Cu-Ta-C 系の混合粉 (Alloy No. 3 および 6) の MA 処理による X 線回折図形の変化を、また Fig. 5(c) は MA 処理に伴う Nb(110)/Cu(200) および Ta(110)/Cu(111) 積分強度比の変化を示す。両系とも MA 処理開始とともに Nb および Ta の Cu に対する積分強度比 Nb(110)/Cu(200) および Ta(110)/Cu(111) はいったん強くなり、約 30 ks で最大値を示した。MA 処理時間が約 30 ks 以上になると Nb および Ta の積分強度が徐々に弱くなり、Cu-Nb-C 系では 72.0 ks で約 4 % にまで減少し、126.0 ks では完全に零になった。しかしながら Cu-Ta-C 系では、徐々に弱くなる

Fig. 3 Change in the microstructure of Cu-Nb-C system powder (Alloy No. 3) with mechanical alloying. (a) 3.6 ks. (b) 14.4 ks. (c) 28.8 ks. (d) 72.0 ks.

Fig. 4 Change in the microstructure of Cu-Ta-C system powder (Alloy No. 6) with mechanical alloying. (a) 3.6 ks. (b) 28.8 ks. (c) 43.2 ks. (d) 72.0 ks.

Fig. 5 (a) and (b) Change in the X-ray diffraction pattern of Cu-Nb-C (Alloy No. 3) and Cu-Ta-C (Alloy No. 6) system powders with mechanical alloying. (c) Change in the ratio of the integrated intensity of Nb (110) to Cu (200) and Ta (110) to Cu (111) with mechanical alloying. These values were calculated using the diffraction patterns in Fig. (a) and (b). (d) Change in the lattice parameter of Cu in the Cu-Nb-C (Alloy No. 3) and Cu-Ta-C (Alloy No. 6) system powders with mechanical alloying.

ものの 144.0 ks の MA 処理後でも約 11% の積分強度があった。また Fig. 5(a) および (b) から、両系とも MA 処理による固相反応により、大体 72 ks 前後から NbC⁽³⁰⁾ および TaC⁽³¹⁾ が形成されていることが認められた。144.0 ks

MA 処理後では、これらの炭化物の非常にブロードな回折線が明瞭に認められた。Scherrer の式⁽³²⁾

$$t = 0.9\lambda / B \cos \theta$$

を用いて、NbC(111) 回折線 ($2\theta = 34.7^\circ$) および TaC(111) 回折線 ($2\theta = 34.9^\circ$) から平均粒径を求めた。なおこの測定には CuK α 線を用い、また回折幅は α 石英粉末を用いて補正した。また NbC⁽³⁰⁾ および TaC⁽³¹⁾ は、いずれも Nb および Ta に対する C 含有量の比 C/M (M=Nb, Ta) が、0.7~1.0 の間で変化するが、ここでは一定組成比の炭化物が形成されているものとして計算した。その結果、NbC および TaC とともに約 3.0 nm であった。

Fig. 5(d) は、MA に伴う Cu の格子定数変化を示す。Cu-Nb-C 系では約 30 ks 付近から徐々に増大し始め、72.0 ks 後に 0.3618₅ nm になった。Cu の格子定数が増大し始める時期と、Cu に対する Nb の積分強度比が減少し始める時期が一致し、Cu の格子定数の増大がほぼ飽和する時期と、Cu に対する Nb の積分強度比が零になる時期も一致した。さらに MA 処理を行うと、Fig. 5(a) に示したように NbC の析出による α -Cu からの Nb の減少のために α -Cu の格子定数が減少し始め、144.0 ks の MA 処理後では 0.3615₈ nm になった。

Cu-Ta-C 系での MA 処理による α -Cu の格子定数変化は、Cu-Nb-C 系とはほぼ同様の傾向を示した。すなわち、約 30 ks 付近から徐々に増大し始め、72.0 ks 後に Cu-Nb-C 系とはほぼ同じ値である 0.3618₅ nm になった。さらに MA 処理を続けると、TaC の析出により α -Cu の格子定数が減少したが、144.0 ks 後では Cu-Nb-C 系よりも少しだけ大きい 0.3616₂ nm となった。

以上の X 線回折結果から、144.0 ks の MA 処理により、Cu-Nb-C 系では Cu-Nb-C 固溶体 + NbC が、Cu-Ta-C 系では Cu-Ta-C 固溶体 + Ta + TaC が得られていることが確認された。

2. 熱処理による組織変化

Fig. 6 は、分散炭化物体積率が 10.0% の Cu-Nb-C ((a) ~ (c)) および Cu-Ta-C 系 ((d) ~ (f)) の混合粉 (Alloy No. 3 および 6) を 72.0 ks MA した後、973, 1073, 1173 および 1273 K で 3.6 ks 真空焼鈍した場合の光学顕微鏡組織を示す。両系とも、1073 K 以下では熱処理以前の組織とほとんど変化がなかった。1173 K 以上では、図中に矢印で示すように、基質金属である Cu が Cu-Nb-C あるいは Cu-Ta-C 系 MA 合金から分離する現象が観察された。この傾向はすでに報告した TiC および ZrC 分散強化銅^{(22) (23)} でも観察されており、その傾向はほぼ同程度であった。

3. X 線回折および TEM による析出粒子の観察

Fig. 7 は炭化物体積率 10.0% の Cu-Nb-C (Alloy No. 3) および炭化物体積率 4.13 および 10.0% の Cu-Ta-C (Alloy No. 5 および 6) 系 MA 合金粉を 873~1323 K の各温度で

Fig. 6 Microstructures of Cu-Nb-C (Alloy No. 3) and Cu-Ta-C (Alloy No. 6) system powders mechanically alloyed for 72.0 ks followed by heat-treatment at 1073, 1173 and 1273 K for 3.6 ks. (a): Cu-Nb-C, 1073 K. (b): Cu-Nb-C, 1173 K. (c): Cu-Nb-C, 1273 K. (d): Cu-Ta-C, 1073 K. (e): Cu-Ta-C, 1173 K. (f): Cu-Ta-C, 1273 K.

Fig. 7 Mean particle sizes of NbC and TaC precipitated in Cu-Nb-C and Cu-Ta-C system powders mechanically alloyed for 72.0 ks followed by heat-treatment at various temperatures for 3.6 ks. These values were obtained using Scherrer's formula.

3.6 ks 熱処理することにより析出する NbC および TaC の平均粒径を, Scherrer の式⁽³²⁾を用いて, NbC(111) 回折線 ($2\theta=34.7^\circ$) および TaC(111) 回折線 ($2\theta=34.9^\circ$) から求めた結果を示す。ただし, 2.50 vol% の MA 合金粉 (Alloy No. 1 および 4) および 4.13 vol% の Cu-Nb-C 系 MA 合金粉 (Alloy No. 2) の NbC については, 回折強度が弱くなり測定不可能であった。これから判るように, 処理温度の低下に伴い析出する NbC および TaC の平均粒径は減少し, NbC および TaC 共に 873 K, 3.6 ks で約 3.0 nm と非常に微細であった。

Fig. 8 は, Cu-Nb-C 系混合粉 (Alloy No. 3) をそれぞれ 50.4, 72.0 および 144.0 ks MA 処理し, 得られた MA 粉を 1073, 1173 および 1273 K で 3.6 ks 熱処理した場合に析出する NbC 粒子の平均粒径を Scherrer の式⁽³²⁾から求めた結果である。MA 処理時間が長くなるほど, 析出粒子は微細化した。これは MA 処理による合金化が進行するに従って, 合金の偏析が少なくなるためと考えられる。

Cu-Ta-C 系でも同様の傾向が観察されたが, Cu-Nb-C 系ほど顕著ではなかった。この原因は次のように考えられる。すなわち, Fig. 5(a) に示したように, MA 処理による合金化が Cu-Nb-C 系よりも遅く, ここで採用した 50.4,

Fig. 8 Effect of the mechanical alloying time on the mean particle size of NbC precipitated in Cu-Nb-C system powder (Alloy No. 3) mechanically alloyed for various sojourns followed by heat-treatment at the temperatures of 1073, 1173 and 1273 K for 3.6 ks.

72.0および144.0 ksのMA処理時間の範囲では、Cu-Nb-C系ほど合金化が進行していないためであると考えられる。

Fig. 9に、炭化物体積率10.0%のCu-Nb-C(Alloy No. 3)((a)~(c))およびCu-Ta-C(Alloy No. 6)((d)~(f))系に析出した分散粒子と、それらから得られた制限視野回折(SAD)図形を示す。これらのTEM像およびSAD図形は抽出レプリカ法により得られたものである。Fig. 9(a)および(d)の低倍率写真から、合金粉末全体に均一に炭化物が析出していることが観察される。(b)および(e)は、典型的な析出粒子の高倍率写真であり、そのTEM像から計算した平均粒径は、Cu-Nb-CおよびCu-Ta-C系でそれぞれ22.0 nmおよび18.0 nmであった。この結果は、上述のX線回折によるScherrerの式から求めた結果と比較的良好一致した。この一致は、析出する炭化物粒子の組成が、ほぼ一定であることを示している。(c)および(f)のSAD図形を解析した結果、Cu-Nb-C系に析出する粒子はNbC⁽³⁰⁾のみであり、Cu-Ta-C系に析出する粒子はTaC⁽³¹⁾のみであることが明らかになった。

Fig. 10は、炭化物体積率10.0%のCu-Nb-C(Alloy No. 3)((a)~(d))およびCu-Ta-C(Alloy No. 6)((e)~(h))系MA合金を973, 1073, 1173および1273 Kで3.6 ks熱処理した場合のNbCおよびTaC粒子を示す。いずれの合

Fig. 9 Typical TEM images and SAD patterns of NbC and TaC particles precipitated in Cu-Nb-C (Alloy No. 3) and Cu-Ta-C (Alloy No. 6) system powders mechanically alloyed for 72.0 ks followed by heat-treatment at the temperature of 1273 K for 3.6 ks.

(a)-(c): Cu-Nb-C system. (d)-(f): Cu-Ta-C system.

Fig. 10 Typical NbC and TaC particles precipitated in Cu-Nb-C (Alloy No. 3) and Cu-Ta-C (Alloy No. 6) system powders mechanically alloyed 72.0 ks followed by heat-treatment at 1073, 1173, 1273 and 1323 K for 3.6 ks. (a): Cu-Nb-C, 1073 K. (b): Cu-Nb-C, 1173 K. (c): Cu-Nb-C, 1273 K. (d): Cu-Nb-C, 1323 K. (e): Cu-Ta-C, 1073 K. (f): Cu-Ta-C, 1173 K. (g): Cu-Ta-C, 1273 K. (h): Cu-Ta-C, 1323 K.

金系においても処理温度の低下とともに析出する分散粒子が微細になることが明らかである。上述したように、このように微細な炭化物粒子を均一に分散した分散強化銅は、MA 法と反応熱処理を組み合わせることで初めて可能になった。

Fig. 11 は、5.0 vol%NbC+5.0 vol%TaC を含有する Cu-Nb-Ta-C 系 MA 合金 (Alloy No. 7) を 1323 K で 3.6 ks 熱処理した合金粉に析出した分散粒子と、1 個の析出粒子から得られた EDX スペクトルを示す。EDX スペクトルは Nb および Ta の存在を示しており、SAD 図形と併せるとこれらの粒子は (Nb, Ta)C であることが明らかになった。NbC および TaC は全率固溶体を形成する⁽³³⁾ので、このような分散粒子が析出したものと考えられる。

本法による結果を、従来から行われている製造方法と比較するために、出発材料に純銅と TaC を用いて、MA を行った。Fig. 12(a) は、出発材料の TaC の SEM 像を示す。この SEM 像から求めた TaC の平均粒径は、約 0.5 μm である。Fig. 12(b) は 10.0% TaC (Alloy No. 8) を含有する混合粉を 14.4 ks MA 処理した合金粉の断面 SEM 像を示す。これから明らかなように、TaC の分散は比較的良好であったが、MA 処理中に TaC の粉碎は生じていなかった。Fig. 9 と Fig. 12(b) を比較すると、出発材料に純元素を用い、MA および反応焼結による本法が優れていることは明らかである。

4. 熱処理による硬さ変化

Fig. 13(a) および (b) は、炭化物体積率が 2.50, 4.13 お

Fig. 11 (a) Typical particle precipitated in Cu-Nb-Ta-C system powder (Alloy No. 7) mechanically alloyed for 72.0 ks followed by the heat-treatment at 1323 K for 3.6 ks. (b) EDX spectrum obtained from the particle in Fig. (a).

Fig. 12 (a) SEM image of the starting TaC powder used in Alloy No. 8.

(b) SEM image of the cross-sectional microstructure of Cu-TaC powder (Alloy No. 7) mechanically alloyed for 14.4 ks.

TaC powder was hardly crushed by mechanical alloying.

および10.0%のCu-Nb-CおよびCu-Ta-C系MA合金粉を873~1273 K, 3.6 ks熱処理後の常温硬さ変化を示す。炭化物体積率の増大にともなって硬さは上昇した。両合金系とも873~973 K, 3.6 ksの熱処理により硬さの最大値を示し、それ以上の高温処理では徐々に軟化する傾向を示した。この傾向は既に報告したCu-Ti-CおよびCu-Zr-C系⁽²²⁾⁽²³⁾と同様であった。本実験ではCu-Nb-C系の方がCu-Ta-C系よりもいく分硬さが高い傾向を示した。この原因については明らかではない。また以前に報告したCu-Ti-CおよびCu-Zr-C系⁽²²⁾⁽²³⁾と比較すると、今回のCu-Nb-CおよびCu-Ta-C系の方が硬かった。

Cu-Al-O系⁽²⁰⁾ではすでに述べたように、熱処理温度が上昇するにともないCuの発汗および析出する Al_2O_3 の凝集・粗大化により急激に軟化するが、それに比較するとCu-Nb-CおよびCu-Ta-C系では、既に報告したCu-Ti-CおよびCu-Zr-C系と同様に、処理温度の上昇にともなって徐々に軟化するけれども、Cu-Al-O系よりははるかに高硬度を保っていた。

Fig. 13(c)は、すでにFig. 12に示した出発材料に純銅とTaCとを用いてMA処理したTaC分散強化銅(Alloy No. 8)の、熱処理に伴う硬さ変化を示す。as-MA粉でも、約Hv 210と低く、また熱処理によって徐々に軟化し、1273 K, 3.6 ksの熱処理により約Hv 130になった。この軟化は、MA処理によって蓄積された歪が解放されることに起因すると考えられる。

このように、出発材料に純元素を用い、MAおよび反応焼結を組み合わせた本法が優れていることは、得られた合金の硬さからも明らかである。

Fig. 13 Change in the micro-vickers hardness of (a) Cu-Nb-C, (b) Cu-Ta-C and (c) Cu-TaC system powders mechanically alloyed followed by heat-treatment at various temperatures for 3.6 ks.

Mechanical alloying time for (a) Cu-Nb-C and (b) Cu-Ta-C system powders is 72.0 ks and (c) Cu-TaC system powder is 14.4 ks.

V. 結 言

炭化物形成元素として Nb および Ta を採用して, Cu-Nb-C および Cu-Ta-C 系の MA を行い, 得られた MA 合金粉を熱処理することによって, NbC および TaC 分散強化銅の作製を試みた. その結果を要約すると次のようになる.

(1) 純元素粉の MA 処理による固相反応により, 72.0 ks 前後の MA 処理により, NbC および TaC が析出し始めることが確認された. 144.0 ks の MA 処理により, Cu-Nb-C 系では Cu-Nb-C 固溶体+NbC が, Cu-Ta-C 系では Cu-Ta-C 固溶体+Ta+TaC が得られた.

(2) MA によって得られた合金粉を 873~1273 K で熱処理した結果, Cu-Nb-C および Cu-Ta-C 系でそれぞれ NbC および TaC のみが析出した. Cu-Nb-Ta-C 系 MA 合金粉では, 熱処理することにより (Nb, Ta)C が析出した. NbC および TaC 分散粒子の平均粒径は, 873 K, 3.6 ks の熱処理で約 3.0 nm であり, 処理温度の上昇と共に増大したが 1273 K, 3.6 ks でも約 15~20 nm と微細であった. このように微細な炭化物粒子を均一に分散した分散強化銅は, MA 法と熱処理を組み合わせることで初めて可能になった.

(3) MA 処理時間が増大するほど合金化が進行するため, 熱処理によって析出する炭化物粒子の平均粒径は小さくなった.

(4) MA 法と熱処理を組み合わせることで得られた NbC および TaC 分散強化銅の硬さは非常に高く, 同一分散粒子体積率で比較すると, Al_2O_3 分散強化銅よりも炭化物分散強化銅の方がより高硬度を示した.

(5) NbC および TaC 分散強化銅の熱処理による Cu の Cu-NbC および Cu-TaC 合金からの分離傾向は, 従来から用いられている Al_2O_3 分散強化銅のそれよりは小さく, 合金の熱的安定性に優れていた.

文 献

- (1) 五十嵐 廉: 日本金属学会会報, **28**(1989), 63.
- (2) 志賀章二: 銅および銅合金の基礎と工業技術, 村上陽太郎編, 日本伸銅協会, (1988), 447.
- (3) 中川康昭, 武藤芳雄: 応用物理学会誌, **50**(1981), 263.
- (4) A. V. Nadkarni and E. P. Weber: Weld. J., **56**(1977), 331-S.
- (5) J. S. Smart, A. A. Smith Jr. and J. A. Philips: Trans. AIME, **143**(1941), 272.
- (6) J. S. Smart and A. A. Smith Jr.: Trans. AIME, **147**(1942), 48.
- (7) J. S. Smart and A. A. Smith Jr.: Trans. AIME, **166**(1946), 144.
- (8) J. S. Smart and A. A. Smith Jr.: Trans. AIME, **152**(1943), 103.
- (9) E. Orowan: *Symposium on Internal Stresses*, Inst. Metals., London, (1948), 451.
- (10) 高橋輝男, 橋本雅彦, 香山澁一郎: 日本金属学会誌, **53**(1989), 814.
- (11) 高橋輝男, 橋本雅彦, 大森慎一郎, 香山澁一郎: 日本金属学会誌, **50**(1986), 223; T. Takahashi, Y. Hashimoto, S. Omori and K. Koyama: Trans. JIM, **27**(1986), 552.
- (12) 高橋輝男, 橋本雅彦, 大森慎一郎, 香山澁一郎: 日本金属学会誌, **48**(1984), 662; T. Takahashi, Y. Hashimoto, S. Omori and K. Koyama: Trans. JIM, **26**(1985), 271.
- (13) 高橋輝男, 橋本雅彦, 大森慎一郎, 香山澁一郎: 日本金属学会講演概要, (1984・4月), 341.
- (14) T. Takahashi, Y. Hashimoto and K. Koyama: Mater. Trans. JIM, **30**(1989), 127.
- (15) K. Hauffe: *Oxidation of Metals*, Plenum Press, New York, (1965), 335.
- (16) J. H. Swisher: *Oxidation of Metals and Alloys*, ASM, (1970), 235.
- (17) J. S. Benjamin and T. E. Volin: Metall. Trans., **5**(1974), 1929.
- (18) J. S. Benjamin and M. J. Bomford: Metall. Trans., **8A**(1977), 1301.
- (19) G. H. Gessinger: Metall. Trans., **7A**(1976), 1203.
- (20) 高橋輝男, 橋本雅彦, 香山澁一郎: 粉体および粉末冶金, **36**(1989), 404.
- (21) T. Takahashi, Y. Hashimoto, K. Koyama and K. Suzuki: *Proc. 4th Intern. Symp. on Science and Technology of Sintering*, Elsevier Applied Science, London, (1987), 659.
- (22) 高橋輝男, 橋本雅彦, 香山澁一郎: 粉体および粉末冶金, **36**(1989), 837.
- (23) 高橋輝男, 橋本雅彦, 香山澁一郎, 鈴木健次: 日本金属学会講演概要, (1987・10月), 586.
- (24) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), 601.
- (25) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), 638.
- (26) A. Y. Yermakov, Y. Y. Yurchikov and V. A. Barinov: Phys. Met. Metall., **52**(1981), 50.
- (27) R. B. Schwarz, R. R. Petrich and C. K. Saw: Non-Cryst. Solids, **76**(1985), 281.
- (28) V. A. Pavlov: Fiz. Met. Metalloved., **59**(1985), 629.
- (29) P. Y. Lee and C. C. Koch: J. Non-Cryst. Solids, **94**(1987), 88.
- (30) E. K. Storms: *The Refractory Carbides*, Academic Press, New York, (1967), 61.
- (31) E. K. Storms: *The Refractory Carbides*, Academic Press, New York, (1967), 82.
- (32) B. D. Cullity: *Elements of X-Ray Diffraction*, second edition, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, (1978), 99.
- (33) 藤原鎮男: 化学大辞典, 化学大辞典編集委員会編, 共立出版社, vol. 5 (1980), 699.