攪拌凝固によって作製した粒子分散強化銅の 機械的および電氣的性質に及ぼす熱処理の影響

市川 冽* 遠北正和**

*工業技術院機械技術研究所

**住友金属鉱山株式会社中央研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 11 (1993), pp. 1310-1316

Effect of Heat Treatment on Mechanical and Electrical Properties of Compocast Dispersion-Strengthened Coppers

Kiyoshi Ichikawa* and Masakazu Achikita**

*Mechanical Engineering Laboratory, Agency of Industrial Science and Technology, Tsukuba, Ibaraki

**Central Research Laboratory, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., Ichikawa, Chiba

An investigation was made on the microstructure and the electrical and mechanical properties of dispersion-strengthened (DS) coppers compocast at 25 rev/s and with the addition of fine ceramic particles of VB, TaB₂, WC, TaC, SiC, TiN, Al₂O₃, and ZrO₂. Homogeneous distribution of all the particles except Al₂O₃ and ZrO₂ was observed in the compocast DS coppers. In the compocast boride particles-dispersed coppers, with the increased addition of 1 to 5 mass% TaB₂, the electrical conductivity decreased from 101 to 94.2% IACS; the hardness increased from Hv64.9 to Hv73.9; the ultimate tensile strength increased from 137 MPa to 229 MPa; the elongation value decreased from 47.1% to 33.0%; and the reduction of area decreased from 70.5% to 31.4%. The compocast 10 mass% WC-dispersed coppers were thermomechanically treated by hot extrusion, cold drawing and annealing. The hardness of the hot-extruded and cold-drawn DS coppers increased up to Hv138, which was twice the value of Hv79.6 of the as-compocast DS copper. The hardness of the hot-extruded, cold-drawn and annealed DS coppers decreased gradually with increasing annealing temperature except when a fluctuation existed. In the 1 mass% WC-dispersed coppers compocast with addition of alloying elements of 1 to 2 mass% Al, Ni and Fe, the electrical conductivity decreased exponentially with the increase in atomic percent of the alloying elements.

(Received February 22, 1993)

Keywords: rheocasting, compocasting, dispersion-strengthened copper, electrical conductivity, Vickers hardness, ultimate tensile strength, boride, carbide, nitride, oxide

I. 緒 言

粒子分散強化銅は、銅固有の電気伝導性と熱伝導性を損なわずに優れた高温強度を発揮する工業材料である。そのため1950年代から各種のプロセスで粒子分散強化銅の開発が行われてきた。その手法には、機械的混合法⁽¹⁾、共沈法⁽²⁾⁽³⁾、硝酸塩の溶解法⁽⁴⁾などがあるが、これらの多くは、従来の析出硬化銅合金の諸特性を超えることはできなかった。その中で唯一例外として、室温および高温での顕著な強度特性の改善を示したのが、内部酸化法⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾であった。しかし、内部酸化法は、鑄造材には不向きで、その適用は粉末冶金材だけに限定される。

粒子分散強化銅を鑄造法でつくれば、製造コストの飛躍的な削減が期待できる。しかし完全に熔融状態の金属に非金属微粒子を添加しても、その多くは溶湯に濡れないので、溶湯の表面に排出されてしまう。これを打開するために、(1)被覆した非金属粒子を溶湯へ添加し、濡れ性を改善する方法⁽⁸⁾⁻⁽¹¹⁾、(2)非金

属微粒子を溶湯に添加する前に、濡れ性促進剤を溶湯内に投与する方法⁽¹²⁾⁽¹³⁾、(3)大気溶解した銅に少量の界面活性剤的な分散制御元素を加え、金型に鑄込む過程で、加圧した不活性ガスを利用して、溶鋼流中へ固体酸化物等の粉末を強制的に噴射分散させ、比較的急速に凝固させる方法⁽¹⁴⁾、(4)黒鉛への金属被覆およびTi添加による濡れ性の改善と高圧鑄造による黒鉛の浮上抑制とを組合せた方法⁽¹⁵⁾、(5)強烈に攪拌中の半凝固スラリーに、溶湯に濡れない非金属微粒子を添加して、強制的に混入させる方法⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾などが提案された。

この第5の製造法には、合金の固相と液相が共存する状態において回転子による機械的な回転攪拌を加えると同時に、非金属の微粒子や短繊維を投与して金属基複合材料を製造するコンポキャスト法がある⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁸⁾。しかしMehrabianとFlemings⁽¹⁷⁾が提案したこのコンポキャスト法は当初、凝固開始から凝固終了までに温度区間がある合金に主として用いられた。また、従来のコンポキャスト実験は還元性雰囲気か大気中で実施されていたため、攪拌凝固中に不活性ガスや空気の巻き

込み等が原因で、材料特性にバラツキが見られた⁽¹⁸⁾。

著者らは、凝固中の純金属を攪拌する回転子の駆動モーターの攪拌能力に着目し、モーター容量を従来のコンポキャスト法で用いられていた 200 W の 4 倍弱の 750 W とし、純金属の結晶化速度を凌ぐ 20 s^{-1} (1200 rpm) 以上の速度で回転子を高速回転したので、純銅でも凝固後半まで回転子は停止することなく攪拌できること、また真空中で攪拌凝固すると安定した材料特性が得られることを予備実験で確認した。

本論文では、強化材にホウ化物、炭化物、窒化物および酸化物系微粒子を用い、真空溶解した純銅の回転攪拌凝固中にそれらの強化材を均一に分散させ、それに加工と熱処理を加えて機械的および電気的性質の優れた粒子分散強化銅を製造したので、報告する。

II. 実験方法

1. 試料

本研究に用いた試料は、純度 99.99 mass% の電気銅と、添加量が 0.5~10 mass% のセラミック微粒子で構成される複合材料とした。そのセラミック微粒子は、電気伝導度の良いホウ化物 (TaB_2 , VB), 炭化物 (WC, TaC, SiC) および窒化物 (TiN) と、電気伝導度の悪い酸化物 (Al_2O_3 , ZrO_2) の 8 種類で、その粒径は 1~2 μm (WC のみ 0.68 μm) を採用した。供試材料の質量は約 1 kg とした。

2. 攪拌凝固法

真空溶解した純銅中に挿入した回転子を、水冷外筒内で銅の凝固中に 20 s^{-1} 以上の高速回転させて、生成した dendrite 結晶⁽¹⁹⁾を破碎し、均質微細な銅結晶間隙にセラミック微粒子を均一に分散させる実験装置を Fig. 1 に示す。

この装置は、前面に蝶番付開閉扉を持つチャンパー本体が真空容器を構成し、その内部をエッシンダーで開閉するタングステン製のシャッターにより上下に区画する。上段の冷却室では、冷却水を連続的に流す純銅製水冷外筒とその水冷外筒内中央に垂直に下ろした 8 角形の横断面をもつ Fig. 2 に示すような回転子を設置し、高速回転モーターで駆動する。この回転子の左上端近傍には、ホッパーからセラミック粒子を移送する傾斜した通路を設置する。また下段の加熱室には、タングステンメッシュヒーターを配置する。

この装置では、真空排気装置に直結したチャンパー本体を真空排気し、Fig. 1 に示すようなホッパー内にあらかじめ入れておいたセラミック粒子を溶融銅の回転攪拌凝固中に添加する方法か、加熱炉内の黒鉛坩堝 (Fig. 2 参照) 中に入れた電気銅とセラミック粒子を加熱し、銅を溶解する方法が適用できる。上記の二つの方法で予備実験を実施した結果、より優れた材料特性をもつ粒子分散強化銅が得られた後者の手法を採用した。

また電気銅を真空溶解後には、炉直上のシャッターを開放して、チャンパー本体の底面を貫通した支持軸を上下移動する坩堝昇降機構で、上記坩堝を水冷外筒まで上昇させ、坩堝内ではとんどのセラミック粒子が上表面に浮いた溶湯中に回転子を挿入させる。そして、銅の固相率が約 60% となるまで回転子を回転させ、セラミック粒子を分散させる。この場合、前もって

1: Tungsten mesh heater, 2: reflector, 3: thermocouple for temperature control, 4: automatic shutter, 5: water-cooled outer tube, 6: hopper, 7: cooling water, 8: video camera, 9: sight port, 10: rotor axis, 11: stirrer, 12: electrode, 13, 14: graphite crucible, 15: thermocouple for temperature measurement, 16: chamber and 17: crucible support.

Fig. 1 Experimental apparatus for vacuum compocasting.

Fig. 2 Transverse sections of mold and stirrer used in the present work.

同一条件で銅を溶解し静止凝固させる予備実験を行い、その冷却曲線の凝固開始と凝固終了を基に、銅の固相率が約 60% になる時点を決めた。その結果、セラミック粒子は、初め流動する溶湯の上で回転するが、次第に銅と回転子との間隙に落下

し、凝固開始より生成した銅結晶間隙に捕捉され始め、凝固末期には完全に銅結晶の間隙に封じ込められる。

この回転子の回転駆動モーターは、回転子を最高 84 s^{-1} まです高速回転させることが可能である。トルクおよび回転速度は、その回転軸に装着したトルク検出器および回転検出器で同時測定し、デジタルプリンターに記録する。また温度測定は、坩堝底壁中央部にその先端を設定した直径 0.5 mm PR6-30 熱電対に接続したアナログおよびデジタル記録装置で行う。

実験操作としては、チャンパー内を $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下に真空排気後、チャンパー下部の抵抗加熱炉内坩堝中に入れた電気銅とセラミック微粒子約 1 kg を加熱して銅を溶解し、融点直上 100 K で 1.8 ks 均質化保持した。その後炉直上のシャッターを開放して、坩堝昇降機構により 25 mm/s の速度で粒子が上表面に浮いた溶湯を上昇させ、水冷外筒内で溶湯中に回転子を挿入し、回転子の下端を坩堝内壁底部から 10 mm 上の位置で停止させた。その直後、回転子を回転速度 18 s^{-1} で低速回転させて、連続冷却中、溶湯内の温度を凝固開始まで均一に持続するように努めた。その間、上記装置に付設した温度記録計とトルク記録計で連続記録中の冷却曲線とトルク値により凝固開始を監視し、液相から銅結晶の生成時に発生する凝固潜熱によってその温度降下が急激に減少しトルク値が急上昇した時点で、回転子の回転速度を上昇させ、 10 s 以内に 20 s^{-1} と 25 s^{-1} の2段階の一定速度に保持した。その際、回転攪拌の急激な高速化に伴う半凝固複合材料の坩堝外への飛び散りを極力防止するために、回転数の増加速度を一定に保持した。その後上記一定速度で回転攪拌を続行し、 20 s 後坩堝昇降機構で供試材を 200 mm ほど下降させ、回転子と供試材の溶着を防止した。

本実験に用いた回転子は、上端の横断面で長軸 38 mm 、短軸が 30 mm 、下端で長軸が 32 mm 、短軸が 25 mm および長さ 120 mm の8角錐状黒鉛体である (Fig. 2 参照)。この回転子は、摺動特性に優れた高純度黒鉛質のものを採用したので、攪拌凝固に使用後も回転子に摩耗が全然なく、使用前の表面状態と変わらなかった。また、内坩堝の寸法諸元は、外径 78 mm 、内径が上表面で 60 mm 、下表面で 55 mm および深さ 130 mm である。またデジタルプリンターに 1 s ごとに記録されるトルク量と、それと同一条件における空回転の基準値との差を、凝固中の供試材の粘性によって生ずるトルク量とした。

回転攪拌凝固した粒子分散強化銅の機械的および電気的特性の測定を次のように行った。硬度測定では、鋳塊頭部より底部にかけて縦方向に4箇所を各5点ずつ、微小硬度計を用い荷重 9.8 N - 15 s でビッカース硬度を測定した。電気的特性に関しては、鋳塊底部より 10 mm の位置の横断面の5箇所において電気伝導度 ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) を測定した。なお電気伝導度は 99.9% 純度の銅を 100% IACS として換算した。また、回転攪拌凝固塊の表面と中心の間部より縦方向に Fig. 3 に示すような試験片を各2本切り出し、引張試験を行った。引張試験条件は、試験温度が室温、歪み速度が $1.67 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ を採用した。

3. 加工および熱処理法

粒子分散強化銅攪拌凝固材の加工および熱処理特性を調べるために、攪拌凝固用に内径 80 mm 、外径 100 mm 、深さ 157

Fig. 3 Size (mm) and shape of test piece used in the present work.

mm の黒鉛坩堝を、熱間加工には押し比が $80:8$ の熱間押し機を使用した。実験操作は次の通りである。

まず純銅とセラミック粒子約 5 kg を入れた上記坩堝を Fig. 1 の実験装置に設置し、前述の攪拌凝固法と同様の方法で攪拌凝固実験を実施した。こうして得られた粒子分散強化銅攪拌凝固材を、温度 1123 K 、押し速度 $1.4 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ 、押し比 $80:8$ の条件で熱間押しを行った。その後、引抜き比 $8:7$ で冷間引抜きをして、断面縮小率を 23.4% にした。この冷間引抜き材を 573 から 1173 K の温度範囲の窒素雰囲気中で 3.6 ks 間、焼鈍した。

このようにして得られた粒子分散強化銅焼鈍材の横断面のビッカース硬度を測定した。また、純銅にも同様の加工と熱処理を行い、粒子分散強化銅の加工後熱処理材と比較した。

III. 実験結果および考察

1. ミクロ組織

セラミック微粒子を添加した純銅の凝固中に、回転子の高速回転により均一分散させた粒子分散強化銅の頭部、中央部および底部横断面のミクロ組織を観察した。

その結果の一例として TiN と VB 粒子を $2 \text{ mass}\%$ 添加の純銅を溶解後に、回転速度 25 s^{-1} で攪拌凝固した粒子分散強化銅鋳塊の中央横断面のミクロ組織を Fig. 4 に示す。この程度の倍率の光学顕微鏡写真によると、TiN 粒子も VB 粒子もマトリックス銅結晶間隙に均一に分散しているのが観察された。

もう一つのホウ化物 TaB_2 の $2 \text{ mass}\%$ 分散強化銅のミクロ組織にも、同倍率の組織観察で同様に TaB_2 粒子の均一分散を確認した。また、炭化物系粒子の同量添加では、WC と TaC 粒子が均一に分散しているのが認められたが、SiC 粒子添加の場合若干不均一な分散状態の領域も観察された。一方、酸化物系の Al_2O_3 と ZrO_2 粒子の同量添加では、酸化物がマトリックス銅の結晶間隙に局部的に凝集して散在するのが、低倍率の組織観察で認められた。

以上のように粒子の種類により粒子分布が均一あるいは不均一になる理由は、次の通りである。

まず均一分散する粒子については、TiN と TaC 粒子は、面心立方構造に類似の NaCl 構造⁽²⁰⁾であり、WC 粒子は急冷されて生成した立方晶系の構造⁽²¹⁾である。また TaB_2 粒子と VB 粒子は立方晶系に近い結晶構造⁽²²⁾⁽²³⁾であると推察される。このように、TiN, TaC, WC, TaB_2 および VB の立方晶系粒子

Fig. 4 Microstructures in the middle section of dispersion-strengthened coppers compocast at 25 s^{-1} with addition of 2 mass% ceramic particles of (a) TiN and (b) VB.

は、面心立方格子の銅との界面の整合性が極めてよいので、局部集積することなく、銅結晶間隙に均一に分散するものと考えられる。

一方、不均一分散粒子については、SiC 粒子は六方最密充填格子に近い ZnO 構造⁽²⁴⁾、 Al_2O_3 粒子はコランダム構造⁽²⁵⁾、 ZrO_2 粒子は単斜晶系の歪んだホタル石構造⁽²⁶⁾であるので、面心立方格子の銅との界面の整合性は極めて悪い。その結果、SiC、 Al_2O_3 および ZrO_2 粒子は、銅結晶間隙に局部集積して、不均一分散を示すものと考えられる。

2. ミクロ分析

セラミック微粒子を添加し、回転攪拌凝固した粒子分散強化銅鑄塊の頭部、中央部および底部横断面の各元素の分布状態を走査電子顕微鏡で観察した。

その結果の一例として、回転子の回転速度 25 s^{-1} で 2 mass% TaC を分散させた粒子分散強化銅鑄塊中央部横断面の各元素の X 線像と反射電子線像を Fig. 5 に示す。Fig. 5a は炭素、Fig. 5b はタンタル、Fig. 5c は銅の X 線像であり、Fig. 5d は反射電子線像である。

これによると、粒径 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の TaC 微粒子が局部的に集積しながらも、全体として比較的均一に分散しているのが観察さ

れた。また同鑄塊の頭部および底部でも Fig. 5 と同様な TaC 粒子の分布状況が観察され、この鑄塊が均質な粒子分散強化銅であることを確認した。

同様に、その他の粒子分散強化銅において III.1 節の低倍率の組織観察で粒子の均一分散が確認された WC、TiN、VB、 TaB_2 系分散強化銅を上記 TaC 分散強化銅と同倍率の SEM 観察すると、各粒子が局部的に集積しながらも全体として比較的均一に分散しているのが観察された。

3. 粒子分散強化銅攪拌凝固材の材料特性

セラミック粒子を添加した銅を溶解し、回転速度 25 s^{-1} で攪拌凝固した粒子分散強化銅の材料特性を調べた。その結果の一例として、電気伝導度のよい TaB_2 粒子分散強化銅攪拌凝固材の電気的機械的特性を Fig. 6 に示す。

これによると、電気伝導度は TaB_2 添加量が 1 から 5 mass% (2.0 から 9.4 vol%) の増加で、101 から 94.2% IACS へわずかに低下した。一方、機械的特性は TaB_2 添加量が 1 から 5 mass% の増加で、ビッカース硬度が $Hv64.9$ から $Hv73.9$ に上昇、引張強度が 137 から 229 MPa へ増加、伸びが 47.1 から 33.0% に減少、絞り率が 70.5 から 31.4% へ減少を示した。

ここで、これと競合材料となる WC 粒子分散強化銅の材料特性⁽²⁷⁾とを比較してみる。WC 強化銅の電気伝導度は、WC 添加量が 1 から 10 mass% (0.6 から 6.0 vol%) の増加で 98.9 から 89.5% IACS に低下した。また機械的性質は WC 添加量が 1 から 10 mass% の増加で、引張強度が 163 から 249 MPa への増大、伸びが 50.0 から 28.9% への低下を示した。

したがって、 TaB_2 粒子分散強化銅攪拌凝固材の材料特性は、同一体積率の WC 粒子分散強化銅に比べて、電気伝導度に優れ、引張強度に劣り、伸びに優れていることが確認された。

また、同じホウ化物系の 2 mass% VB 粒子分散強化銅の電気伝導度は 101% IACS、ビッカース硬度は $Hv70.3$ であり、同量添加の TaB_2 粒子分散強化銅に比べ、電気伝導度は同程度、硬度は若干高かった。2 mass% TiN 粒子分散強化銅の電気伝導度は 99.6% IACS、硬度は $Hv66.8$ であった。

一方、酸化物系粒子分散強化銅では 0.5 mass% Al_2O_3 分散強化銅は電気伝導度が 73.5% IACS、硬度が $Hv57.3$ であった。粒子をニッケル被覆した 0.5 mass% ZrO_2 分散強化銅でさえも電気伝導度が 75.1% IACS、硬度は $Hv51.8$ であった。このように、酸化物系強化銅では微量添加でも電気伝導度が急激に低下するのが観察された。これは、酸化物の電気伝導性が悪い⁽²⁸⁾のと、III.1 節に述べた理由で酸化物と銅マトリックスとの界面の整合性が悪いことに起因するものと考えられる。

さらに、粒子分散強化銅の材料特性に及ぼすセラミック粒子の金属被覆の影響について調べた。その一例として、0.5 mass% WC 分散強化銅の場合、電気伝導度はニッケル被覆材が 100.7% IACS と、非被覆材の 97.9% IACS に比べ高いが、硬度は被覆材が $Hv57.5$ と、非被覆材の $Hv62.6$ に比べて低い値になった。これを組織観察すると、非被覆材の WC 粒子は連鎖状に局部凝集するのが一部見られたが、被覆材ではそれが解消する傾向がみられた。

したがって、ニッケル被覆による電気伝導度の上昇は、マト

Fig. 5 X-ray images of (a) carbon, (b) tantalum and (c) copper element and (d) back-scattered electron image in the middle section of a dispersion-strengthened copper compocast at 25 s^{-1} with addition of 2 mass% TaC.

Fig. 6 Electrical and mechanical properties of dispersion-strengthened coppers compocast at 25 s^{-1} with addition of 1 to 5 mass% TaB₂.

リックス銅と粒子との界面の整合性の改善と、粒子分布の均一化とに起因するものと考えられる。一方硬度の低下は、WC粒子同士の局所的な連鎖状態が分断された結果と推察される。

4. 粒子分散強化銅攪拌凝固材の加工および熱処理特性

Ⅲ.3節で最も優れた材料特性を示したのは、10 mass% WC分散強化銅と5 mass% TaB₂分散強化銅であり、両者の特性はほぼ同等であった。そこで、固相温度域で加工するのに割れの確率の低いと予測される粒子体積率の小さな10 mass% WC分散強化銅を採用して、その加工および熱処理特性を調べた。

その一例としてFig. 7に、10 mass% (6 vol%) WCを含む粒子分散強化銅攪拌凝固材と純銅の加工および熱処理特性を示す。

これによると、加工と熱処理を加える前のWC粒子分散強化銅攪拌凝固材の硬度Hv79.6に比べて、その熱間押出し冷間引抜き材の硬度はHv138と2倍弱に増大した。この硬度値は、住友軽金属が開発したアルミナ分散強化銅粉末冶金材製品⁽²⁹⁾の内、電気伝導度が同じ90%IACSの加工材ODS IIの硬度値Hv130よりも優れている。

また、同焼鈍材の硬度は、焼鈍温度の上昇とともに、若干の変動はあるが徐々に低下し、焼鈍温度1173 KではHv80.4になった。ここで重要なのは、温度673 Kの窒素雰囲気での3.6 ksの焼鈍が、WC粒子分散強化銅の硬度Hv135と、ほとんど硬度を低下させずに、加工で材料内部に蓄積した歪エネルギーを緩和できる有効な熱処理条件であると確認できたことである。

Fig. 7 Thermomechanical properties of a dispersion-strengthened copper compocast at 25 s^{-1} with addition of 10 mass% WC.

さらに、粒子分散強化銅の加工および熱処理材との比較のために、純銅にも同様の加工と熱処理を行い、同図に併記した。これも冷間引抜き時の硬度 $Hv95.6$ から、焼鈍温度の上昇とともに、若干の変動はあるが徐々に低下し、焼鈍温度 1173 K では $Hv52.8$ になった。

5. 電気伝導度に及ぼす合金元素の影響

銅とセラミック粒子の基本系に合金元素を添加し、攪拌凝固した粒子分散強化銅合金の電気的および機械的特性に及ぼす合金元素の影響を調べた。この場合、合金化による電気伝導度の低下を極力抑えるために、貴金属や耐火金属を除けば、銅に次いで電気伝導度のよい電熱用金属元素⁽³⁰⁾である Al, Ni, Fe を合金元素として採用した。

その結果の一例として Cu-1 mass%WC 系に Al, Ni および Fe を 1~2 mass% 添加した粒子分散強化銅合金攪拌凝固材の電気伝導度に及ぼす合金元素の影響を Fig. 8 に示す。これによると、電気伝導度は合金元素の原子百分率とともに指数関数的に低下する傾向が観察された。

また同時に、同合金系のビッカース硬度に及ぼす合金元素の影響を調べたが、上記の少量添加では硬度に殆ど変化が見られなかった。

IV. 結 言

高強度で電気伝導性が高い均質なセラミック粒子分散強化銅を製造するために、ホウ化物、炭化物、窒化物および酸化物微粒子を添加した純銅を真空中で加熱し、純銅を溶解後、回転子の回転速度 25 s^{-1} で攪拌凝固した。それらの分散強化銅鋳塊のミクロ組織と室温での電気的機械的特性および熱処理の影響を調べた。その結果を要約すると、次のようになる。

(1) VB, TaB₂, TaC, WC, TiN を 2 mass% 添加した分散強化銅の低倍率のミクロ組織には各粒子が均一分散するのを確認し

Fig. 8 Effect of alloying elements of 1 to 2 mass% Al, Ni and Fe on the electrical conductivity of dispersion-strengthened copper alloys compocast at 25 s^{-1} with addition of 1 mass% WC.

たが、同量の SiC 粒子添加の場合若干不均一な分散状態の領域も観察された。一方、酸化物系の Al₂O₃ と ZrO₂ 粒子の同量添加では、酸化物がマトリックス銅の結晶間隙に局部的に集積して散在するのが認められた。また上記 VB, TaB₂, TaC, WC, TiN 系分散強化銅の高倍率の組織観察では、各粒子が局部的に集積しながらも、全体として比較的均一に分散しているのが観察された。

(2) TaB₂ 粒子分散強化銅攪拌凝固材の電気伝導度は、TaB₂ 添加量が 1 から 5 mass% の増加で 101 から 94.2% IACS へわずかに低下した。一方、その機械的特性は TaB₂ 添加量が 1 から 5 mass% の増加で、ビッカース硬度が $Hv64.9$ から $Hv73.9$ に上昇、引張強度が 137 から 229 MPa へ増加、伸びが 47.1 から 33.0% に減少、絞り率が 70.5 から 31.4% へ減少した。また、WC 粒子分散強化銅の電気伝導度は、WC 添加量が 1 から 10 mass% の増加で 98.9 から 89.5% IACS に低下した。その機械的性質は WC 添加量が 1 から 10 mass% の増加で、引張強度が 163 から 249 MPa へ増大、伸びが 50.0 から 28.9% へ低下した。

(3) 熱間押出しと冷間引抜きした 10 mass%WC 粒子分散強化銅攪拌凝固材のビッカース硬度は $Hv138$ で、同攪拌凝固材の硬度 $Hv79.6$ に比べて約 2 倍に増大した。熱間押出しと冷間引抜き後の窒素雰囲気での同焼鈍材の硬度は、焼鈍温度の上昇とともに、若干の変動はあるが徐々に低下し、焼鈍温度 1173 K では $Hv80.4$ になった。特に 673 K × 3.6 ks の焼鈍は、WC 粒子分散強化銅の硬度をほとんど低下させずに、加工で材料内部に蓄積した歪エネルギーを緩和できる有効な熱処理条件であった。

(4) Cu-1 mass%WC 系に Al, Ni および Fe を 1~2 mass% 添加した粒子分散強化銅合金攪拌凝固材の電気伝導度に及ぼす合金元素の影響を調べた結果、電気伝導度は合金元素の原子百分率とともに指数関数的に減少する傾向が観察された。また同合金系のビッカース硬度に及ぼす合金元素の影響を調べたが、上記少量添加では硬度にほとんど変化が見られなかった。

文 献

- (1) K. M. Zwilsky and N. J. Grant: Trans. Met. Soc. AIME, **221**(1961), 371.
- (2) R. L. Crosby and D. H. Desy: U. S. Bureau of Mines Report No. 7266, June (1969), 17.
- (3) M. F. Grimwade and K. Jackson: Powder Metallurgy, **10**(1962), 13.
- (4) A. V. Nadkarini, E. Klar and W. M. Shafer: Metals Engineering Quarterly, August (1976), 10.
- (5) O. Preston and N. J. Grant: Trans. Met. Soc. AIME, **221**(1961), 164.
- (6) M. S. Stamford: Copper, **29**(1966), 7.
- (7) C. D. Coxe and A. S. McDonald: U. S. Patent No. 3, 184, 835, May 25 (1965).
- (8) F. A. Badia: Trans. AFS, **79**(1971), 347.
- (9) F. A. Badia, D. F. McDonald and J. R. Pearson: Trans. AFS, **79**(1971), 265.
- (10) F. A. Badia and P. K. Rohtagi: Trans. AFS, **77**(1969), 402.
- (11) 渡辺貞四郎: 第9回日本鋳物シンポジウム, 鋳造複合材料とその製造技術, (1981年1月), 1.
- (12) C. D. Herald and D. M. Scruggs: U. S. Patent No. 3, 468, 658, Sept. (1969).
- (13) G. Imich: U. S. Patent No. 2, 793, 949, May (1957).
- (14) 長谷川正義: 噴射分散強化合金, 日刊工業新聞社, (1980), 15.
- (15) 大宮末男, 諏訪正輝: 第9回日本鋳物シンポジウム, 鋳造複合材料とその製造技術, (1981年1月), 59.
- (16) R. Mehrabian, R. G. Riek and M. C. Flemings: Metall. Trans., **5**(1974), 1899.
- (17) R. Mehrabian and M. C. Flemings: U. S. Patent No. 3, 951, 651, Apr. 20 (1976).
- (18) 佐藤 彰: 鋳物, **53**(1981), 698.
- (19) 濱住松二郎: 新金相学, 三栄出版社, (1961), 53.
- (20) F. S. ガラッソー: 図解フェイْنَセラミックスの結晶化学, アグネ技術センター, (1984), 71~72.
- (21) F. S. ガラッソー: 図解フェイْنَセラミックスの結晶化学, アグネ技術センター, (1984), 138.
- (22) F. S. ガラッソー: 図解フェイْنَセラミックスの結晶化学, アグネ技術センター, (1984), 154.
- (23) F. S. ガラッソー: 図解フェイْنَセラミックスの結晶化学, アグネ技術センター, (1984), 315.
- (24) F. S. ガラッソー: 図解フェイْنَセラミックスの結晶化学, アグネ技術センター, (1984), 141.
- (25) F. S. ガラッソー: 図解フェイْنَセラミックスの結晶化学, アグネ技術センター, (1984), 268.
- (26) F. S. ガラッソー: 図解フェイْنَセラミックスの結晶化学, アグネ技術センター, (1984), 106.
- (27) 市川 洌, 遠北正和: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1185.
- (28) 宗宮重行: アドバンスドセラミックス, 講談社, (1984), 22~23.
- (29) 住友軽金属(株)伸銅品課: 高耐熱・高導電性アルミナ分散強化銅合金(ODS), 住友軽金属, (1989), 2.
- (30) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1974), 189.