Cu-Cr 複相合金の鑄造組織と強度に及ぼす C の影響

三原 邦照[†] 竹内 孝夫 鈴木 洋夫

金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 10 (1997), pp. 1044-1049

Effect of Carbon Addition on Solidification Structure and Strength in Cu-Cr *In-situ* Composite

Kuniteru Mihara[†], Takao Takeuchi and Hirowo G. Suzuki

National Research Institute for Metals, Tsukuba 305

A small amount of carbon was doped into a Cu-15 mass%Cr *in-situ* composite to increase the strength of the material. It is found that in the as-cast state Cr dendrites exhibit a needle shape, which can be deformed into fibers much easier than the equiaxial ones.

A SIMS with the aid of thermodynamic simulation analysis suggests that Cr carbide exists as a nucleation site of Cr dendrites.

The composite has a tensile strength of 1200 MPa and an electrical conductivity of 38%IACS in the cold-worked state, and 960 MPa and 73%IACS after optimized aging treatment.

(Received March 17, 1997)

Keywords: copper, chromium, *in situ* composite, carbon, super cooling, dendrite, strength, electrical conductivity

I. 緒 言

Cu 基複相合金は導電性材料の分野での高機能合金としての発展が期待されており、その特徴である高強度、高導電性は従来の銅基の固溶型合金、析出型合金と比較して、それらを両立する有利な特性を持っている⁽¹⁾⁽²⁾。この複相合金はこれまでの報告⁽²⁾⁻⁽⁵⁾から強度は第二相のファイバー間隔の減少に依存して増加すること、すなわち、強度とファイバー間隔には Hall-Petch に類似の関係が成立することで高強度化が達成されることが示されている。

既に、開発中の Cu-Cr 二元系合金では第二相である Cr が加工によりファイバー状となり、引張強度が 904 MPa、導電率が 73%IACS(International Annealed Copper Standard)の性能を得ることに成功している⁽¹⁾⁽⁵⁾。

更なる高導電性と高強度化を達成する成分系を開発するためには、固溶強化や析出硬化による強度増加が考えられるが、複相合金の場合、鑄造組織の微細化をはかることに加えて、Cr の析出を促進させて固溶 Cr 量を減少させることによる導電性向上⁽⁶⁾が期待される。そこで、Cr と親和力が強く Cu 母相に固溶している Cr を析出物として固定させること

を目的に第三元素を選択し微量添加した。

今回選択した添加元素は、Cr と親和力の大きい C, N, B である。これらを微量添加した合金を試作し、その組織を評価したところ、添加元素の中で C が鑄塊組織を最も微細化させる傾向を示した。そこで、本研究では C 添加合金に焦点を当て、Cr を炭化物として晶出させる可能性を検討するとともに鑄造組織とその力学特性について調べた。その結果 C 添加は鑄造組織を微細化させ、Cu-Cr 二元合金に比べて導電率を低下させずに引張強度を増加させる効果を見出したので報告する。

II. 実験方法

原料は Cu(純度99.99%)と Cr(純度99.99%)ならびに、C 添加のための Cr₂₃C₆ の粉末(#320)を準備し、それらを溶解坩堝に積層に積み重ね、真空誘導溶解炉(VIM)を用いて 30 mm×30 mm×100 mm の約 1 kg の Cu-15 mass%Cr-0.01 mass%C(以下は Cu-15Cr-C と称す)の鑄塊を溶製した。Cr₂₃C₆ 粉末は銅箔に包み、坩堝中の Cu 層部に投入した。溶解炉の真空度を 6×10⁻² Pa まで上げた後、乾燥 Ar ガスを 3.3×10⁴ Pa まで注入し、溶解温度は約 1783 K、溶湯保持時間は約 20 min、鑄込み温度は約 1733 K で行った。なお、C 添加を行わない Cu-15 mass%Cr(以下は Cu-15Cr と称す)も

[†] 古河電気工業㈱より派遣中(客員研究官)

Fig. 1 Thermal history of the revitation experiment.

同様の条件で溶製した。

溶製された鑄塊は各部位ごとに切断し化学分析による成分分析と、湿式研磨を行って光顕、SEM にて組織観察および硬度測定(荷重: 2.9 N, 0.049 N)を行った。線材への加工は面削により表面の酸化層を除去し、溝ロールとカセットローラーダイスを用いて冷間加工を行い、加工率99.9% ($\eta=6.9$) の線材に仕上げた。ここで加工度 η は、 $\eta=\ln(A_0/A_1)$ であり、 A_0, A_1 は冷間加工前後の断面積である。

線材は真空中で 773 K-1 h の時効処理を施し、293 K の恒温槽中で四端子法を用いて端子間距離 200 mm で電極の正負を逆転させて、平均の比抵抗値を測定し導電率を算出した。引張試験は 100 mm $\times$ 0.7 mm ϕ 、平行部長さ 40 mm、歪ゲージ長 25 mm の試験片を常温で歪速度 $\dot{\epsilon}=2\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で行い引張強度を測定した。

また、鑄造組織の分析は二次イオン質量分析法(SIMS)を用いて、一次イオン種: Cs⁺、加速電圧: 10 kV、イオン電流: 120 nA、分析領域: 150 $\mu\text{m}\phi$ の条件で行った。

次に、C を添加した鑄造組織に関する知見を得るために、レビテーション溶融実験を行った。レビテーションは試料を磁力で浮上させて溶解し、鑄型の影響を受けずに凝固させることが可能で、比較的簡単に過冷状態の組織を得ることができる。レビテーション用試料は鑄塊から 5 mm ϕ $\times$ L5 mm を切り出し、希薄硝酸で表面を洗浄した試験片を用いた。溶解中の試料表面温度の測定には放射温度計を用い、冷却ガスには H₂ と N₂ ガスの混合ガスを用いた。Fig. 1 に実験の模式図を示す。試料は一度溶融させてガス冷却し、目的の過冷度が得られると直ちに銅板上に焼入し、組織観察を行った。過冷度は液相線と過冷点(初晶 Cr の凝固開始点)の差の値を評価基準とした。

III. 実験結果

1. 鑄造組織

まず、Fig. 2 に示すように各部位 T, B, C, S 片から切り出した試料の分析結果を Table 1 に示す。いずれの部位でも C 分析値が Cu-15Cr は 5~30 ppm であるのに対し Cu-

Table 1 Chemical compositions.

	Cu-15Cr-C		Cu-15Cr	
	Cr (mass%)	C (ppm)	Cr (mass%)	C (ppm)
Top	13.5	150	14.4	20
Bottom	12.3	130	14.2	30
Center	12.5	130	14.3	5
Side	11.6	80	13.5	6

Fig. 2 Configuration of cutting specimens from as cast.

Fig. 3 As cast structure at the center position of (1) Cu-15Cr and (2) Cu-15Cr-C ingots.

15Cr-C は 80~150 ppm の C が検出され、所望の C 添加材を溶製することができた。Fig. 3(1) は Cu-15Cr, Fig. 3(2) は Cu-15Cr-C の T, C, B 片の中心部の鑄造ままの組織写真である。どの部位にも Cu 母相に初晶 Cr が晶出しているがその形状は大きく異なっており、(1) は等軸初晶が多く観察さ

れたのに対し、(2)は針状初晶の発達が多く見られた。このように微量の C 添加により初晶 Cr 形態が大きく変化することを見出した。

そこで、初晶 Cr の発達状態を比較するため、初晶の一次アームに着目し個々の長さ： (L) と厚み： (T) を各部位で測定してアスペクト比 (L/T) を算出した結果を Table 2 に示す。Cu-15Cr に比べ Cu-15Cr-C のアスペクト比は部位によらず 2~3 倍あり、しかも、長さを長くし厚みを薄くする傾向を示した。よって、C 添加は初晶 Cr を長く薄く発達させ、アスペクト比を上げる効果があることがわかった。

次に、Cu-15Cr-C と Cu-15Cr 鑄造組織における初晶 Cr の密度と O(酸素)濃度について測定した結果を Table 3 に示す。初晶 Cr の密度を Cu に対する初晶 Cr の面積率のほぼ等しい場所において比較すると、Cu-15Cr-C の方がその密度は少ない。この密度は初晶 Cr の晶出個数と対応しているものと考えられ、C を微量添加することで初晶 Cr の晶出個数が抑制されたと推察される。

また、鑄塊内部の O 濃度を比較したところ、Cu-15Cr-C の方が O 含有量が少ない結果を Table 3 に示す。

次に、鑄造材の硬度を測定した結果を Table 4 に示す。マクロ硬度を示す荷重 2.9 N の測定では Cu-15Cr-C の硬度は Cu-15Cr に比べて高い。Cu 母相と初晶 Cr のアーム部分の各領域を荷重 0.049 N の微小硬度計でマイクロ硬度を測定したところ、Cu-15Cr-C は初晶 Cr よりもむしろ Cu 母相の方が硬度が高くなっており、全体的な硬度を高くしているのは Cu 母相側であることがわかった。

Table 2 Aspect ratio, length and thickness of the as cast Cr dendrite.

	Aspect ratio (L/T)	L : length (μm)	T : thickness (μm)
Cu-15Cr-C	T	51.8	4.9
	C	58.5	5.6
	B	63.2	5.9
Cu-15Cr	T	38.0	9.5
	C	29.3	8.8
	B	23.4	6.5

Table 3 Number of Cr dendrite and oxygen content in the as cast alloys.

	Cr (Area%)	Number of Cr dendrite(mm^{-2})	O (ppm)
Cu-15Cr-C	27.50	0.84×10^3	20
	21.29	0.60×10^3	13
Cu-15Cr	21.03	1.38×10^3	81
	20.38	1.47×10^3	86

Table 4 Hardness of the as cast alloys.

	2.9 N	Cu ; 0.049 N	Cr ; 0.049 N
Cu-15Cr-C	107	148	184
Cu-15Cr	85	114	182

2. SIMS による検討

Fig. 4 に (a) Cu-15Cr, (b) Cu-15Cr-C の鑄造まま材の組織を SIMS を用いて測定した結果と希硝酸を用いて Cu-15Cr-C の鑄塊より抽出した初晶 Cr の SEM による観察結果を (c), (d) 示す。

まず、SIMS より (a) Cu-15Cr では Cr と O の分布ピーク位置がよく一致し、初晶 Cr 中に Cr 酸化物が形成していることが推定される。それに対し、(b) Cu-15Cr-C では Cr と C の分布ピーク位置が一致し Cr 炭化物が形成していることが予想された。

また、この Cr 炭化物は初晶 Cr の十字交差の中心部にピーク位置が見られ、他の初晶 Cr を分析した場合も同様の結果を示し、この部位のみが特異で無いことを確認した。

次に、Cu-15Cr-C の鑄塊から抽出した Cr 初晶の SEM 組織観察(c), (d)から初晶 Cr の中心部に約 1 μm の Cr 炭化物と思われる化合物が確認できた。

3. レビテーション実験

鑄造組織において C を添加したことにより初晶 Cr が針状化したことを記述したが、その原因としては凝固時に組織的な過冷が促進されていることが推察される。そこで、比較的容易に過冷状態の組織が得られるレビテーション実験を行い検討した。レビテーション実験は磁力反発点の中立点に試料

Fig. 4 The mapping images by SIMS and SEM images of the as cast alloys.

(a) Distribution of Cr, C and O from Cu-15Cr alloy.

(b) Distribution of Cr, C and O from Cu-15Cr-C alloy.

(c), (d) The Cr dendrite was extracted from Cu-15Cr-C alloy.

を浮遊させ溶解することが可能であり、鑄型の影響を受けずその場で凝固させることができる⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

Fig. 5 に種々の過冷度を変えた Cu-15Cr の組織観察結果を示す。表示した数値は過冷度である。なお、初晶 Cr の周囲に微細な Cr 晶が生じているが、これは焼き入れ後に残留液相部より発生したのものであり、Fig. 5 に示した Quench-

Fig. 5 Microstructures in different stage of supercooling by levitation melting experiment of Cu-15Cr alloy.

Fig. 6 Effect of supercooling on the length, thickness and aspect ratio of dendrite.

ed は過冷を生じさせず熔融状態から銅板上に焼き入れしたままの組織であるが、初晶 Cr の成長は認められない。よって、この微細な Cr 晶は今回の検討からは除外した。

組織観察から過冷度が大きいほど初晶 Cr の針状化が発達していることがわかり、Table 2 の鑄造組織の評価の場合と同様に初晶 Cr の一次アームに着目し個々の長さ： (L) と厚み： (T) を測定してアスペクト比 (L/T) を算出し、その結果を Fig. 6 に示す。横軸に過冷度、縦軸の一方は (L) と (T) の実測値を他方には (L/T) を示した。過冷度 $\Delta t = 52$ K では $(L/T) = 2$ であるが過冷度が増加するとともに (L/T) が増す傾向を示し、 $\Delta t = 118$ K では $(L/T) = 10$ となった。このように C 無添加の Cu-15Cr においても、過冷度を変化させると初晶 Cr の (L/T) が変化することが確かめられた。

鑄造組織において C 添加を行った場合に初晶 Cr が針状化し、更に一次アームの長さが長くなり厚みが薄くなる傾向で (L/T) が増加したことから、レビテーション実験からは Cu-15Cr において過冷度が増加した場合に見られた傾向は一致した。したがって、鑄造組織における初晶 Cr 針状化は C 添加により過冷が促進されたためと推察した。

また、このレビテーション実験の (L/T) の測定結果から比較すると、C 添加した場合に鑄造における過冷度は約 120 K に相当すると推定できる。

なお、Cu-15Cr-C も同様な実験を試みたが大きな過冷度を得ることはできなかった。明確な原因は追求できなかったが熔融状態で試験片から多くのガスが発生しており、冷却ガスの効果が薄れ、大きな過冷度が得られなかったのではないかと考えられた。今後の研究課題の 1 つである。

4. 機械的性質

$\eta = 6.9$ までの線材に加工して導電率と引張強度を測定した。その結果を Table 5 に示す。線材に仕上げた後、573 K-1 h の時効熱処理を加えると固溶 Cr の析出により導電率の回復が起こる。この値は従来の Cu-15Cr と比較しても差がない。これは、第三元素として添加した C が Cu 母相に固溶されにくいために電気抵抗の増加には殆ど寄与しなかったものと思われる。

次に、引張強度は冷間材で 1200 MPa 以上の強度を有し、時効材においても 960 MPa 以上の強度を発現し、引張強度は Cu-15Cr に比べて高い値を示した。この原因は凝固時に過冷が起こり、初晶 Cr が針状化し鑄造組織の微細化効果が強度増加をもたらしたと考えられる。

Table 5 Electrical and mechanical properties of alloy wire.
($\eta = 6.9$)

		EC(%IACS)	TS(MPa)
Cu-15Cr-C	AS rolled	38.3	1270.2
	773 K-1 h	73.1	964.7
Cu-15Cr	773 K-1 h	73.2	904.2

また、冷間圧延まま材の強度に比べて時効材で強度低下が見られるのは、安達ら⁽⁹⁾の報告によれば主に加工歪みが時効により緩和されるためと思われる。

IV. 考 察

1. Thermo-Calc. による計算状態図

これまで Chakrabarti ら⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾により Cu-Cr 二元系状態図は報告されているが、それに C を加えた Cu-Cr-C 三元系状態図はこれまでの報告例がない。そこで、詳細な解析を行うためには Cu-Cr-C 三元系状態図は不可欠であり、Fig. 7 に Cu-Cr に C を 200 ppm 添加を行った場合について、Thermo-Calc.⁽¹²⁾を用い計算した状態図を示す。なお、計算過程においてグラファイトは除外している。

今回の鑄塊溶製温度は約 1790 K であり、その温度を×印で、Cr=15 mass% を直線で Fig. 7 中に書き加えてある。この溶解温度では Cu 液相(L)と Cr₇C₃ の形成が見られるが今回添加したのは Cr₂₃C₆ であり、よって、この温度での Cr の大部分は液相(L)と考えている。この線に沿って、平衡状態を保ちながら凝固を始めるとまず Cr₂₃C₆ が形成されることがこの状態図から読みとれる。よって、この Cr₂₃C₆ が初晶 Cr の生成の前に晶出することが予測される。

2. 晶出核と凝固組織

Cu-15Cr においてはレビテーション実験より過冷を起こせば初晶 Cr が針状化する傾向を示すことが確かめられた。そこで、微量の C 添加が凝固時の過冷を起こす可能性について検討する。

一般に二液混合相より生じる第二相初晶の晶出核となるのは液相中の酸化物と言われている⁽¹³⁾。この Cu-15Cr においても、Fig. 4(a)の結果より Cr 酸化物が初晶 Cr 中に確認さ

れ晶出核となる可能性を示した。

また、Table 3 の初晶 Cr の密度を比較すると、Cu-15Cr の方がその数は少なくなり、密度が初晶 Cr の晶出数と対応しているならば、C を添加することにより初晶 Cr の生成の個数を抑制すると考えられた。更に、Table 3 に示したように C 添加材の方が O 含有量が少ないことも確認した。

本実験の溶解には真空溶解炉を用い、乾燥 Ar ガス雰囲気で行っているため、外部からの O 混入は考えられず、同原料を使用しているため純度の差異はない。よって、C 添加材は鑄塊溶製時に原料中の微量な O と、添加された C と式 (1) に示すような、

脱酸作用が C 添加により生じたのではないかと推察される。

また、Thermo-Calc. を用いた Cu-Cr-C の計算状態図からは Cr₂₃C₆ が凝固初期に溶湯中で晶出し、これが初晶 Cr の晶出核となることが予想され、また、Fig. 4(b)からは初晶 Cr の中心部に Cr 炭化物の形成を確認した。

これらのことから、C 添加により C-O 反応が生じ溶湯の O 濃度を下げ、初晶 Cr の晶出核である Cr 酸化物を減少させ、C-O 反応で残った C は溶湯中の Cr と Cr 炭化物を形成して初晶 Cr の新たな晶出核となる。これらの要因で過冷が起こり、初晶 Cr の針状化が起こったものと考えられる。

3. Cr 酸化物、Cr 炭化物と過冷度

Cr 酸化物は約 20 種類の化合物が報告⁽¹⁴⁾されているが、一般的な化合物は CrO₃ と Cr₂O₃ の 2 種類である。CrO₃ は融点が 470 K と低く溶解温度から考えて凝固組織に影響を及ぼすとは考えにくい。また、溶解温度(1783 K)における生成エネルギー(ΔG)⁽¹⁵⁾を比較すれば CrO₃ 約 -159 kJ/mol に対し Cr₂O₃ 約 -452 kJ/mol であり Cr₂O₃ の方が ΔG は低い。したがって、Cr 酸化物は最も安定な Cr₂O₃ と考えられる。

また、Cr 炭化物は Thermo-Calc. の結果と生成エネルギー(ΔG)から考えて、Cr₂₃C₆ と推定できる。

Cr₂O₃ と Cr₂₃C₆ が初晶 Cr の晶出核となった場合に見られた過冷度の違いは、晶出核と初晶 Cr の界面エネルギーの差が基本因子であると推察される。Bramfitt⁽¹⁶⁾はこの界面エネルギーを溶媒物質と晶出核の不整合度と考え、δ-Fe 中に添加した窒化物と炭化物について、各化合物と δ-Fe の界面の不整合度と過冷度の関係を調べた。また、大橋ら⁽¹⁷⁾は δ-Fe 中の酸化物に着目し六方晶系と立方晶系の結晶型が異なる場合に適用される修正式(2)(Planar disregistry)を用いて、同じく添加した酸化物と δ-Fe の界面の不整合性と過冷度の関係を検討している。

$$\delta = \sum_{i=3}^3 \{ |(d[uvw]_s^i \cos \theta - d[uvw]_n^i) / d[uvw]_n^i| / 3 \} \times 100$$

(Planar disregistry) (2)

ここで、 $[uvw]_s^i$ は $(uvw)_s^i$ 面の晶出核の低次指数方向を示し $d[uvw]_s^i$ は $(uvw)_s^i$ に沿う原子間距離、 $[uvw]_n^i$ は $(uvw)_n^i$

Fig. 7 The phase diagram of Cu-Cr-C determined by thermo-calculation.

Table 6 Planar disregistry of Cr_2O_3 , Cr_{23}C_6 and Cr.

	$[hkl]_s$	$[hkl]_n$	$d[hkl]_s$	$d[hkl]_n$	θ	δ
$(0001)_{\text{Cr}_2\text{O}_3} // (110)_{\text{Cr}}$	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	$[001]$	4.9708	2.9007	0	60.9
	$[\bar{2}110]$	$[1\bar{1}1]$	4.9708	5.0231	5	
	$[\bar{1}010]$	$[1\bar{1}0]$	8.6097	4.1022	0	
$(0001)_{\text{Cr}_2\text{O}_3} // (100)_{\text{Cr}}$	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	$[010]$	4.9708	2.9007	0	95.1
	$[\bar{2}110]$	$[011]$	4.9708	4.1022	15	
	$[\bar{1}010]$	$[001]$	8.6097	2.9007	0	
$(0001)_{\text{Cr}_2\text{O}_3} // (111)_{\text{Cr}}$	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	$[\bar{1}10]$	4.9708	4.1022	0	21.2
	$[\bar{1}110]$	$[\bar{1}21]$	8.6097	7.1051	15	
	$[\bar{2}110]$	$[011]$	4.9708	4.1022	0	
$(001)_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} // (110)_{\text{Cr}}$	$[001]$	$[110]$	10.671	2.9007	—	72.8
$(001)_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} // (100)_{\text{Cr}}$	$[001]$	$[100]$	15.089	2.9007	—	80.8
$(001)_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} // (111)_{\text{Cr}}$	$[001]$	$[111]$	18.482	2.9007	—	84.3

面の Cr の低次指数方向を示し、 $d[uvw]_n^i$ は $(uvw)_n^i$ に沿う原子間距離、 θ は $[uvw]_s$ と $d[uvw]_n^i$ 間の角度 (degree) である。

Bramfitt, 大橋らの結果は、溶媒物質と晶出核の界面の不整合度 δ と過冷度には相関があり、不整合度 δ が大きくなれば過冷度 (Δt) が増加する結果を得ている。

今回、晶出核として Cr_2O_3 (Rhombohedral: 六方晶系 $a=0.4958$ nm, $c=1.3593$ nm), Cr_{23}C_6 (Cubic: 立方晶系 $a=1.06599$ nm), ならびに溶媒物質として Cr ($a=0.28839$ nm) として検討した。溶解温度では格子が膨張しており、各化合物の線膨張係数⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ ($\text{Cr}: 9.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3: 7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\text{Cr}_{23}\text{C}_6: 10.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) を使って格子定数の補正を行い、 Cr_2O_3 と Cr の不整合度は Planar disregistry (2) を適用して、また、 Cr_{23}C_6 と Cr の不整合度は同じ立方晶であるため式 (3) を用いて計算した。

$$\delta = \{ | (d[uvw]_s^i - d[uvw]_n^i) / d[uvw]_n^i | \} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 $d[uvw]_s^i$ は Cr の原子間距離、 $d[uvw]_n^i$ は Cr_{23}C_6 の原子間距離である。

Cr_2O_3 (0001) 面に Cr の低指数面 (110), (100), (111) 面をマッチングさせそれらの不整合度 δ を計算した結果を Table 6 に示す。その結果、 Cr_2O_3 (0001) 面//Cr (111) 面の組合せが最も不整合度 δ が低い 21.2% であり、晶出直後は Cr (111) 面の成長が起こりやすいと考えられる。この面は bcc 金属の優先成長面⁽¹⁸⁾ (111) 面と一致している。

次に、 Cr_{23}C_6 (001) 面に Cr の低指数面 (110), (100), (111) 面をマッチングさせそれらの不整合度 δ を計算した結果を同じく Table 6 に示す。 Cr_{23}C_6 (001) 面に Cr の低指数面 (110), (100), (111) をマッチングさせても不整合度 δ は 72.8, 80.8, 84.3% であり、いずれの面も殆ど差が無かった。

このように、晶出核 Cr_2O_3 , Cr_{23}C_6 と初晶 Cr の低指数面の最も小さい不整合度 δ を比較したところ、 Cr_2O_3 よりも Cr_{23}C_6 が不整合度が大きく過冷度が増加する傾向を示し、Cu-15Cr-C の方が過冷度を増した実験結果をよく説明できることがわかった。

この結果は、これまでの不整合度 δ と過冷度 (Δt) の関係について報告された例と一致した解析結果であり、C を微量に添加することにより過冷の組織を得ることが可能であるこ

とを示した。

V. 結 言

Cu-15Cr に Cr と親和力の大きい C を微量添加し、Cr を Cr 炭化物として固着する可能性を検討するとともに鑄造組織と機械的特性について調べた結果、次のことが明らかとなった。

(1) C を微量添加することで初晶 Cr が針状化し、鑄造組織は微細化する。

(2) 鑄造組織中の初晶 Cr を SIMS 分析した結果、Cu-15Cr では初晶中に Cr 酸化物が形成し、Cu-15Cr-C では Cr 炭化物が形成する。また、Cr 炭化物は Thermo-Calc. の結果からもその形成が予測される。

(3) レビテーション実験から Cu-15Cr で過冷度が増加すると初晶 Cr が針状化する。

(4) 針状化組織を持つ鑄塊を加工により線材に加工し、時効処理を施すと、Cu-15Cr に比べて導電率を低下させずに強度を増加できる。

本研究の中でレビテーション実験について指導ならびに助言をいただきました、金属材料技術研究所の塚本 進博士、また、Thermo-Calc. の解析に協力していただきました同研究所の阿部太一研究員には深く感謝します。また、SIMS による解析は日鐵テクノリサーチ㈱の協力で実施しました。ここに、感謝の意を表します。

文 献

- (1) T. Takeuchi, K. Togano, K. Inoue and H. Maeda: J. Less-Common Met., **157**(1990), 25.
- (2) M. A. Morris and D. G. Morris: Acta metall., **35**(1987), 2511.
- (3) W. A. Spitzig, A. R. Pelton and F. C. Laabs: Acta metall., **35**(1987), 2427.
- (4) 坂井義和, 井上 廉, 浅野稔久, 前田 弘: 日本金属学会誌, **55**(1991), 1382.
- (5) 安達和彦, 竹内孝夫, 鈴木洋夫: 日本金属学会誌, **61**(1997), 397.
- (6) 例えば, 村上陽太郎編: 銅および銅合金の基礎と工業技術(改訂版), 日本伸銅協会, (1994), 425.
- (7) D. M. Herlach: Materials Science and Engineering, R12, Nos. 4-5, August, (1994), 177.
- (8) 小林紘二郎: 日本金属学会会報, **27**(1988), 32.
- (9) 安達和彦, 坪川純之, 竹内孝夫, 鈴木洋夫: 日本金属学会秋季大会講演概要, (1996), 319.
- (10) D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin: Bull. Alloy Phase Diagrams, **5** (1), Feb., ASM Int., (1984).
- (11) K. Zeng and M. Härmäläinen: Calphad, **19**(1995), 93.
- (12) B. Sundman, B. Jansson and A.-O. Anderson: CALPHAD, **9**(1985), 153.
- (13) 例えば, B. Chalmers: Principles of Solidification, John Wiley & Sons, Inc., (1964).
- (14) ファインセラミックスハンドブック, ファインセラミックス編集委員会編, 技報堂出版, (1987), 106.
- (15) 金属便覧(改訂 5 版), 日本金属学会編, 丸善, (1990), 985.
- (16) B. L. Bramfitt: Metall. Trans., Vol. 1, July, (1970), 1987.
- (17) 大橋徹郎, 広本 健, 藤井博務, 塗 嘉夫, 浅野鋼一: 鉄と鋼, **62**(1976), 6.
- (18) B. Chalmers: Trans. AIME, **200**(1954), 519.