研 究

機械的合金化法を応用した炭化ホウ素分散強化銅の作製

兵庫県立工業試験場 高橋 輝男
姫路工業大学 橋本 雍彦

Teruo Takahashi and Yasuhiko Hashimoto : Preparation of Boron Carbide-Dispersion-Strengthened Copper by the Application of Mechanical Alloying.

The mechanical alloying was carried out using pure electrolytic copper, amorphous boron and graphite powders as starting materials, and the solid solutions or ultra fine mixtures of Cu-B-C system were obtained. These powders were altered to a boron carbide-dispersion-strengthened copper by the subsequent heat-treatment in a vacuum below the temperature of 1323 K. The mean particle sizes of B_4C precipitates are about 100-300 nm. The hardness values of B_4C -dispersion-strengthened coppers increased with volume percentage of B_4C . In the alloy with constant volume percentage of B_4C , the maximum hardness value was obtained by the heat-treatment at 873 K. The separation of copper from the boron carbide-dispersion-strengthened copper did not take place by heat-treatment at 1323 K for 7.2 ks, so the present boron carbide-dispersion-strengthened copper is excellent in thermal stability than other particle-dispersion-strengthened coppers.

(Received January 10, 1989)

I. 緒言

著者らは、優れた特性を持つ粒子分散強化銅を開発するために、先に出発材料として純銅、黒鉛粉、および炭化物を形成する第3元素M (Ti, Zr, Nb, Ta など) の3者で機械的合金化 (MA) を行い、いったん Cu-M-C 固溶体もしくは超微細混合物を作製し、それを熱処理することによって炭化物分散強化銅^{1), 2), 3)}を作製した。この炭化物分散強化銅は、同様の方法で作製した Al_2O_3 分散強化銅⁴⁾に比較して析出粒子が微細であり、高温で熱処理しても Al_2O_3 分散強化銅の場合とは異なり、分散粒子である炭化物が凝集することもなく硬さも高かった。しかしながらこの炭化物分散強化銅の場合、熱処理に伴う銅と分散粒子との分離傾向は、 Al_2O_3 分散強化銅の場合よりも著しく小さかったが、全く分離を起こさない安定な合金は得られなかった。そこで今回は、さらに熱的安定性に優れた分散強化銅を開発するため、炭化ホウ素分散強化銅について検討した。

II. 実験方法

出発材料として、Photo. 1 に示す電解銅粉 (F.S.S 平均粒径 $6.8\mu m$)、無定形ホウ素粉 (F.S.S 平均粒径 $0.7\mu m$)、黒鉛粉 (F.S.S 平均粒径 $2.2\mu m$) を使用した。電解銅粉は 773 K で 7.2 ks 水素還元処理した後使用した。MA後の熱処理によって B_4C が析出すると仮定し、その体積率を 2.50, 4.13 および 10.00 vol% B_4C となるように Table 1 に示す化学組成に配合した。またMA処理中の黒鉛の挙動を把握するため、30.00 vol% B_4C 相当の混合粉についても実験を行った。MA処理は Spex 8000 粉砕

Photo.1 SEM images of starting materials.
(a)Copper (b)Boron (c)Graphite

Table 1 Chemical composition and calculated volume percentage of the mechanical alloying for Cu-B-C system.

Alloy No.	Chemical composition (mass %)		Calculated volume percentage as B_4C
	B	C	
1	0.56	0.16	2.50
2	0.94	0.26	4.13
3	2.37	0.66	10.00
4	8.42	2.34	30.00

／混合ミルを使用し、ステンレス鋼製容器に各粉末を装入しアルゴン置換した後 72.0 ks まで行った。MAの進行状況を把握するため、処理の途中で少量の粉末を採取した。得られたMA粉を 773～1323 K で真空熱処理し、合金粉のミクロ組織および合金粉表面の観察、析出粒子の観察、硬さ測定などを行った。

Ⅲ. 結果および考察

1. MA処理による合金粉の変化

Photo.2 は、混合粉 No.3 (10.00 vol% B_4C 相当, Table 1 参照) のMA処理に伴う合金粉の組織変

Photo.2 Change in the microstructure of Cu-B-C system powder with mechanical alloying.
(a)3.6 ks (b)7.2 ks (c)28.8 ks (d)72.0 ks

Fig.1 Change in the X-ray diffraction pattern of Cu-B-C system powder with mechanical alloying.

Fig.2 X-ray diffraction patterns from the insoluble residues of boron carbide precipitated in Cu-B-C.

化を示している。3.6 ks では、出発材料の純銅粉同士が冷間圧接され層状に引き延ばされている状況が明らかである。7.2 ks では、層状組織もほぼ消滅し、それ以後は組織に大きな変化は観察されなかった。MA処理に伴う黒鉛の挙動を明らかにするため、30.00 vol% B_4C に相当する混合粉のMA処理を行った。Fig.1 は、MA処理に伴うX線回折図形の変化を示す。MA前の混合状態では黒鉛の 0002 回折線は明瞭に現れた。しかしながらMA処理で急激に回折強度が減少し、3.6 ks のMA処理後ではわずかに認められるのみであった。さらに 7.2 ks では、黒鉛の回折線は完全に消滅した。この結果から黒鉛は非常に早い段階で微細化し、無定形炭素に近い状態になるか、もしくは炭化ホウ素の前駆体が生成している可能性がある。これらの点については現在詳細に検討中である。

2. 熱処理による合金粉の変化

Fig.2 はMA処理後真空熱処理を行ったMA粉 No.3 の(1+1) 硝酸による不溶性残渣のX線回折図形を示す。いずれの試料からも B_4C が検出された。 B_4C の回折線は、1323 Kで熱処理を行ってもかなりブロードであった。この原因は次のように考えられる。すなわち、 B_4C ⁵⁾ は広い固溶範囲があるため、本実験で析出した炭化ホウ素にも、化学量論組成からずれた B_4C が含まれていると考えられる。

Photo.3 はMA粉 No.3 を 1273 K

で7.2 ks 熱処理することによって析出した代表的な B_4C 粒子の透過電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。 B_4C 粒子は Cu-M-C 系 (M=Ti, Zr, Nb, Ta)^{1), 2), 3)} に析出するTiC, ZrC, NbC, TaC と同様銅素地中に均一に析出したが、その平均粒径は、TiC, ZrC, NbC, TaC と比較するとかなり大であった。Photo.4 は、MA粉No.3を各温度で 3.6 ks 熱処理したときに析出する B_4C 粒子の代表的な TEM 像を示す。それらの平均粒径は TEM 像から 973 K で約 100 nm, 1273 K で約 300 nm であった。

Photo.3 TEM image and SAD pattern of boron carbide precipitated in Cu-B-C powder heated at 1273 K for 3.6 ks.

Photo.4 Typical boron carbide precipitated in Cu-B-C system powders mechanically alloyed for 72.0 ks and heat-treated at (a)973 K, (b)1073 K, (c)1173 K and (d)1273 K for 3.6 ks.

Fig.3 はMA粉 No.1~3 (2.50~10.00 vol%B₄C 相当)を773~1273 K で 3.6 ks 熱処理した後の常温硬さ変化を示す。炭化ホウ素体積率が増加するに伴い、硬さは上昇した。また真空熱処理により、as-MA粉よりも硬さが増加し、873 Kでの熱処理により最大硬さが得られた。また 1173~1273 K での軟化は Cu-M-C 系 (M=Ti, Zr, Nb, Ta)^{1), 2), 3)}と同様緩慢であった。この軟化は熱処理によって析出する炭化ホウ素の平均粒径の増大と、熱処理による回復に起因するものと考えられる。本実験で得られた硬さは、Al₂O₃ 分散強化銅⁴⁾よりも高かった。これは、本合金系が後述する Cu の分離を生じないことに起因すると考えられる。しかしながらTiC, ZrC, NbC および TaC 分散強化銅^{1), 2), 3)}より硬さが低く、この原因は熱処理により析出する B₄C 粒子の平均粒径が Cu-M-C 系 (M=Ti, Zr, Nb, Ta)^{1), 2), 3)}に析出分散する TiC, ZrC, NbC および TaC 粒子よりかなり大きいことによるものと考えられる。

Photo.5 は、MA粉 No.3 を 1273 K で 3.6 ks 熱処理した後の光学顕微鏡組織を示す。これから明らかに、高温での熱処理にもかかわらず、Cu の分離は全く認められなかった。Photo.6(a) は、MA粉 No.3 を 1323 K, 3.6 ks 熱処理した後の合金粉末表面の SEM 像を示す。比較のため、(b)には本実験の合金 No.2 に等しい体積率の Cu-Ti-C 系MA粉 (4.13 vol%TiC 相当)を 1273 K, 3.6 ks 熱処理した試料の表面 SEM 像をも示す。Cu-Ti-C 系MA粉では Cu の分離が認められるけれども、本 Cu-B-C 系MA粉では、より高濃度かつより高温での熱処理にもかかわらず、Cu の分離は全く認められなかった。炭化ホウ素分散強化銅は今までに得られた分散強化銅のうちでは、最も熱的安定性に優れた合金の一つであると考えられる。

Fig.3 Change in the hardness of Cu-B-C system powders after mechanical alloying and heat-treatment.

Photo.5
Microstructure of mechanically alloyed Cu-B-C powder after heat-treatment at 1273 K for 3.6 ks.

Photo.6 SEM photographs of the mechanically alloyed powders after heat-treatment.
(a) Cu-B-C, 1323 K for 3.6 ks, 10.00 vol%.
(b) Cu-Ti-C, 1273 K for 3.6 ks, 4.13 vol%.

IV. 結言

以上得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) 出発材料として電解銅粉、無定形ホウ素粉および黒鉛粉を用いてMA処理を行い、得られたMA粉を熱処理することにより炭化ホウ素分散強化銅が得られた。析出する炭化ホウ素は B_4C であり、それらの平均粒径は TEM 像から 100~300 nm であった。
- (2) 得られた炭化ホウ素分散強化銅の硬さは、合金濃度が高くなるに従って上昇した。同一体積率の場合は、873 K 付近の熱処理により最も硬化し、それ以上の処理温度では徐々に軟化した。この軟化の原因は、熱処理による歪の回復と、析出する粒子の成長に起因すると考えられる。
- (3) 熱処理に伴う Cu の $Cu-B_4C$ 合金からの分離は、1323 K, 7.2 ks の熱処理でも全く認められず、本実験で得られた炭化ホウ素分散強化銅は、熱的安定性に優れていた。

文献

- 1) T. Takahashi, Y. Hashimoto, K. Koyama and K. Suzuki: Proceedings of the 4th International Symposium on Science and Technology of Sintering, Tokyo, (1987), 659.
- 2) 高橋輝男, 橋本雅彦, 香山滉一郎: 粉体および粉末冶金, 投稿中.
- 3) 高橋輝男, 加藤修, 橋本雅彦, 香山滉一郎, 鈴木建次: 日本金属学会講演概要, (1988・4月), 279.
- 4) 高橋輝男, 橋本雅彦, 香山滉一郎: 粉体および粉末冶金, 36, (4), (1989)に掲載予定.
- 5) R. P. Elliot: Constitution of Binary Alloys. First Supplement, McGraw-Hill, New York, (1965), 110.