研 究

機械的合金化法を応用したアルミナ分散強化銅の作製*

高 橋 輝 男**, 橋 本 雍 彦***, 香 山 滉一郎***

Teruo Takahashi, Yasuhiko Hashimoto and Koichiro Koyama: Preparation of the Al_2O_3 -Dispersion-Strengthened Copper by the Application of Mechanical Alloying.

A new process is proposed and tested in order to prepare an Al_2O_3 -dispersion-strengthened copper, combining the mechanical alloying and following heat-treatment. The mechanical alloying was carried out with an attritor using powders of electrolytic pure Cu, gas-atomized Cu-8 mass% Al master alloy and Cu_2O as starting materials. By mechanical alloying for 72.0 ks, homogeneous Cu-Al-O solid solutions or nanometer order mixtures of each starting material substances were obtained. These powders were then converted to the Al_2O_3 -dispersion-strengthened copper by heating, in vacuum, below the temperature of 1273 K. The dispersed particles precipitated by heat-treatment were $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ under the temperature of 1073 K, and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and small amount of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 1173 K for 3.6 ks, and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ at 1273 K for 3.6 ks. These dispersed particles have a tendency to aggregate. The hardness value of Al_2O_3 -dispersion-strengthened copper corresponding to 4.13 oxide vol%, heat treated below the temperature of 973 K, showed the highest value among the samples studied in the present work. The Al_2O_3 -dispersion-strengthened copper powders obtained in this study had tendency to sweat pure Cu at the powder particle surface by heat-treatment. The occurrence of sweating resulted in a marked decrease in the hardness values of Al_2O_3 -dispersion-strengthened alloys.

(Received December 2, 1988)

I 緒 言

最近、内部酸化法^{1,2)}により製造された Al_2O_3 分散強化 Cu が点溶接用電極材(点溶接チップ)³⁾として実用に供せられている。しかしながら点溶接作業条件の過酷化に伴い、より電気的および高温機械的特性に優れた電極材料が求められている。このことから著者らは今までに Cu-Al⁴⁾, Cu-Zr⁵⁾, Cu-Al-X^{6,7)} および Cu-Si-X 合金⁸⁾ (X=Ti, Zr) の内部酸化に関する研究を行い、3 元系、特に Cu- Al_2O_3 - TiO_2 合金⁹⁾ で微細粒子の分散が得られ、それに伴って硬さも改善されることを明らかにした。

ところが内部酸化法には次のようないくつかの短所がある。すなわち、

- (1)合金の表面部と内部とでは析出酸化物粒径^{1,2)}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²⁾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^{4,8)}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が期待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⁵⁾、合金の機械的特性を劣化させる。

以上のようなことから著者らが研究してきた 3 元系とすることによって、も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。

この困難を打開するため、著者らは分散強化 Cu の製造方法として、機械的合金化法 (Mechanical Alloying Process: MA)^{9~11)} と熱処理を組み合わせる方法を考案した。MA 法はメカノケミカル的な反応を利用することによって、固溶限以上の合金元素を含有した均質な固溶体や、通常の手段では合金を形成しない金属間においても合金化が可能であると言われており、また ODS (Oxide-Dispersion-Strengthening) 合金¹²⁾ も作製することも可能である。この MA 法を用い、Cu よりも酸化物の標準生成自由エネルギーの絶対値が負に大きい元素 M を用いて、先ず Cu-M-O 固溶体を作製し、得られた MA 粉を熱処理すれば Cu-MO 合金 (M は 2 価金属と仮定) に変換することが可能と考えられる。本実験ではまず分散粒子として Al_2O_3 を採り上げる。そのために Al およ

* 昭和62年日本金属学会春期大会にて発表、昭和63年12月2日受理。

** 兵庫県立工業試験場 開発部、〒654 神戸市須磨区行平町 3-1-12。

*** 姫路工業大学 金属材料工学教室、〒671-22 姫路市書写 2167。

Table 1 Concentration and calculated oxide volume percentage of the mechanical alloying for Cu-Al-O system.

Alloy No.	Concentration of Cu-8 mass % master alloy (mass %)	Concentration of Cu ₂ O (mass %)	Concentration of Al as Cu-Al binary alloy (mass %)	Calculated oxide volume percentage*
1	2.50	1.59	0.20	0.84
2	5.00	3.18	0.40	1.68
3	7.50	4.77	0.60	2.50
4	12.50	7.96	1.00	4.13
5	32.00	20.36	2.56	10.00

* calculated as α -Al₂O₃.

び O の供給源としてそれぞれ Cu-Al 母合金粉および Cu₂O 粉を使用すると、

$$\Delta G^\circ_{1200\text{ K}} = -1047 \text{ (KJ)}$$

となり¹³⁾、平衡状態において Al₂O₃ の生成はまず確実に考えられる。しかし予測した反応がどのような過程によって進行するかは実験に待たねばならない。

II 実験方法

本実験の流れ図を Fig.1 に示す。合金中に析出する酸化物分散粒子の合金に占める体積率およびそれに対応する出発原料の配合比を Table 1 に示す。ただし体積率は、酸化物粒子として α -Al₂O₃ が析出すると仮定した計算値である。出発原料には純 Cu 粉 (Fisher Sub-sieve Sizer (F. S. S.) 平均粒径, 6.8 μm)、ガスアトマイズ Cu-8 mass%Al 母合金粉 (F. S. S., 28.3 μm) および Cu₂O (F. S. S., 1.6 μm) 粉を使用した。これらの粉末の二次電子 (SEM) 像を Photo. 1 に示す。これらの粉末を Table 1 に示す組成比に配合し、高エネルギーボールミル (三井三池化工機㈱; MA1D 型) によりアルゴン雰囲気中で

Fig. 1 Flow chart of new process to prepare the Al₂O₃-dispersion-strengthened copper.

回転数 250 rpm で 72.0 ks まで MA 処理を行った。

得られた粉末を圧縮成形後、真空中 (炉内圧 6.65 $\times 10^{-4}$ ~ 13.3 $\times 10^{-4}$ Pa) で 573 ~ 1273 K の各温度で 3.6 ks 加熱し、それらの粉末について、MA 処理時間に伴う平均粒径 (F. S. S 平均粒径) の変化の測定、光学顕微鏡お

Photo. 1 SEM images of starting materials used in this study.

- (a) Electrolytic Cu: F.S.S. 6.8 μm
- (b) Gas atomized Cu-8 mass% Al master alloy: F.S.S. 28.3 μm
- (c) Cu₂O: F.S.S. 1.6 μm

よび SEM による粒子形態および組織変化の観察, 真空焼鈍試料について, 熱処理の温度および時間に伴う組織変化の観察, 分析電子顕微鏡 (AEM) による分散粒子観察および粒径測定, マイクロビッカース硬度計による硬さ測定 (荷重 0.245 N) および (1+1) 硝酸不溶性残渣の X 線回折による分散粒子の同定などを行った. 組織顕出のための研摩剤には TiO_2 粉を用いた. また AEM の試料作成には抽出レプリカ法を用い, その組織顕出のための食刻液には $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ 水溶液を用いた.

III 結果および考察

1. MA 時間に伴う合金粉の変化

Fig. 2 に各混合粉の MA 時間と F. S. S. 平均粒径の変化の関係を示す. 混合粉 No. 1~4 の場合, 合金添加量が少ないものほど平均粒径はより短時間で増大した. これは酸化物が少なくなるほど冷間圧接され易くなるためと考えられる. 混合粉 No. 5 は MA 開始とともにいったん $2.1\mu\text{m}$ まで粉砕された後造粒された. この傾向は Benjamin と Volin⁹⁾ によって報告された Fe-Cr 系の MA による平均粒径変化と同様の傾向であった.

Photo. 2 は, MA に伴う混合粉 No. 4 の粒子形態変化を示す. Fig. 2 からわかるように, 混合粉 No. 4 は MA 開始と同時に造粒を起こし, その平均粒径は増大する. Photo. 2 では時間の経過に伴って粒子が成長する状況がわかる. Photo. 2(c) からわかるように, 微細な合金粉が冷間圧接され扁平に延ばされる様子が明らかである. それらの形態も初期段階の角ばったものから, 徐々に鱗片状, そして粒状へと変化し, 28.8 ks からは粒子形

Fig. 2 Change in the mean particle size of mechanically alloyed powders with mechanical alloying time.

態にあまり変化は観察されなかった. Photo. 3 は混合粉 No. 4 の MA 時間に伴う合金粉断面の光学顕微鏡組織の変化を示す. (a) に示すように, MA 開始と同時に冷間圧接が起こっていることが観察される. (b) および (c) では強力な応力を受けることにより, 微細化する様子が明らかである. (d) ではすでに Cu-8mass%Al 母合金粉は消滅し, ほぼ単一の組織となっている.

Fig. 3 は, 混合粉 No. 5 の MA 時間に伴う X 線回折図形の変化を示す. 短時間の MA では純 Cu の各回折線の低角側に Cu-8mass%Al 母合金粉の α 相, および Cu_2O 粉の回折線が存在するが, MA の経過とともにこれらの回折強度は減少し, 約 30.0 ks 付近で消滅した. 72.0 ks の MA により X 線回折では $\alpha\text{-Cu}$ のみが確認で

Photo. 2 Change in the morphology of the powder (Alloy No. 4) with mechanical alloying.

(a) 3.6 ks (b) 7.2 ks (c) 14.4 ks (d) 57.6 ks

Photo. 3 Change in the sectional microstructure with mechanical alloying.

(a) 3.6 ks (b) 14.4 ks (c) 28.8 ks (d) 72.0 ks

きたが、 α -Cu 相の回折角度はほとんど変化しなかった。
as-MA 合金粉で α -Cu のみが確認される一方、その格子定数が変化しない理由については現在検討中である。

混合粉 No.5 を 72.0 ks MA 処理した粉末 (MA 粉 No.5 と定義する) を、(1+1) 硝酸により処理した結果、Al を主成分とする不溶性残渣が存在した。それらの X 線回折図形からは Al_2O_3 の存在は確認できなかった。MA 粉末に α -Cu だけの回折線しか見られず、しかも (1+1) 硝酸処理によって不溶性残渣を生じることから、MA による生成物は Cu-Al-O 固溶体であるが、Al-O は cluster あるいは析出物に近い状態になっているものと推察される。

Photo.4 は、72.0 ks MA 後の MA 粉 No.4 の断面の SEM 像および Al プロファイルを示す。X 線強度の統計変動が存在するけれども、MA 粉全体にわたりほぼ均一な Al X 線強度が得られた。

Photo. 4 SEM image and AlK α profile of the powder mechanically alloyed for 72.0 ks.

Fig. 3 Change in the X-ray diffraction pattern from the powders of Cu-Al-O system with mechanical alloying.

2. 真空熱処理による合金粉の変化

各 MA 粉を圧縮成形後 573~1273 K の各温度で 3.6 ks 真空焼鈍したものを光学顕微鏡により観察した。その代表的組織を Photo.5 に示す。MA 粉 No.1~4 では 1073 K、No.5 では 773 K 前後から粒子表面に発汗現象が観察された。Photo.6 (a) の SEM 像は、MA 粉 No.3 を 973 K で 3.6 ks 真空焼鈍したときの合金粉表面の発汗初期の状況を示しており、Photo.6 (b) および (c) は、Photo. (a) に示された点 1 および 2 からの EPMA-エネルギー分散型 X 線分析法による基質合金およびこの析出物の分析結果を示す。母材金属部分には Al が検出されているが、析出物からは Al は検出されなかった。また波長分散型 X 線分析法により酸素分析を行った結果、この析出物から酸素は検出されず、純 Cu であることが判明した。この発汗現象は合金濃度が増大するに伴ってよ

Photo. 5 Sectional microstructures of the Alloy No. 4 powders heated in vacuum for 3.6 ks after mechanical alloying for 72.0 ks.

(a) 873 K (b) 1073 K (c) 1173 K (d) 1273 K

り低温度で現れた。熱処理による物質移動に関しては、Brett と Seigle¹⁴⁾ によって既に報告されている。彼らはこの発汗現象に関して、金属材料に含まれる Al_2O_3 などの粒子の含有率が増加するに伴って母金属の拡散がより抑制されると述べている。しかし本実験では酸化物含有率が増加するに伴ってより低温で現れたが、これは母金属の拡散がより活性化されたと考えられ、この結果は Brett と Seigle¹⁴⁾ および Early ら¹⁵⁾ によって報告されたこととは完全に矛盾する。また増田と天野¹⁶⁾ は希薄 Cu-

Al 合金を内部酸化することによって得られた Cu- Al_2O_3 合金線の焼結実験において、純 Cu より Cu- Al_2O_3 合金のほうが焼結速度が大であることを報告している。しかしながら彼らの実験では、内部酸化処理によって生成する Cu- Al_2O_3 合金表面の純 Cu 層¹⁷⁾ が加熱により凝集を起こし、焼結を促進するとしている。本実験の MA 法による Al_2O_3 分散強化 Cu ではそのような Cu 層は存在しないので、彼らの場合は異なっている。本実験での発汗現象の主原因は、基質 Cu 相と分散粒子相間の界面自由エネルギーすなわちぬれ性に関連があると考えられるが、その詳細については現在検討中である。

Fig. 4 は、各 MA 粉を真空焼鈍したときの硬さ変化を示す。測定はマイクロビッカース硬度計を用い、荷重は 0.245 N で行った。as-MA では合金濃度が高いほどより高い硬さを示した。これは固溶強化と加工硬化のためと考えられる。熱処理後の硬さは、一般的に合金添加量の多いものほど高いが、この原因は酸化物分散粒子の体積率が大きくなるほど、分散粒子間距離が小さくなるためと考えられる。特に MA 粉 No. 5 は 573~673 K で as-MA 粉よりも高い硬さを示しているが、この原因は MA による歪に分散強化が加わったものと推察される。

また Fig. 4 からわかるように、MA 粉 No. 1 では 773 K, No. 2 では 873 K, No. 3 および 4 では 1073 K, No. 5 は 773 K で急激な降下を示した。MA 粉 No. 1 および 2 の低温での硬さ低下は、酸化物の体積率が小さいためと推定される。より高温での軟化は顕微鏡観察結果から、焼結効果ではなく析出する粒子の成長および発汗現象による多孔質化に起因すると考えられる。MA 粉

Photo. 6 (a) SEM image of the powder surface having 2.50 vol% Al_2O_3 heated in vacuum at 973 K for 3.6 ks. The EDX spectra (b) and (c) were obtained at the points 1 and 2 in the photo. (a), respectively.

Fig. 4 Change in the hardness of the powders mechanically alloyed for 72.0 ks following by heat treatment at various temperatures for 3.6 ks.

No. 3~5 の硬さの低下温度は、すでに述べた発汗現象により多孔質になる温度と一致した。もちろん析出する粒子の成長なども軟化の原因となるが、これらの合金では発汗現象と深く関連があると考えられる。

MA 粉 No. 5 を各温度で熱処理し、(1+1) 硝酸不溶性残渣を X 線回折により調べた。熱処理温度が 1073 K 以下の場合には $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と考えられるピークのみが認められたが、1173 K では $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と微量の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が認められた。また 1273 K では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の他に $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ も認められた。これは MA 処理中における高エネルギーボールミルのアジテーター、18-8 ステンレスタンクおよび混合メディアである Cr 鋼球 (SUJ2) からの Fe および Cr の汚染に起因する。ここで、前述の硬さ変化の結果と併せて考えると、No. 4 に関しては $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の析出とともに硬さが低下すること

が認められた。また高温になるほど Al_2O_3 粒子が凝集・成長する傾向にあり、これはすでに Komatsu と Grant¹⁸⁾ によって報告されている結果と一致する。

MA 粉 No. 4 を 1273 K で 3.6 ks 真空焼鈍した時の析出粒子の形態観察および分析を AEM により行った。Photo. 7 に分散酸化物の代表的形態を示す。Photo. 7 (a) は分散粒子が凝集した領域であり、領域 1 のような微細粒子が集合したものと領域 2 のような粗大な結晶粒が混在していた。領域 1 からは Al 以外に Fe が検出されており制限視野回折図形の解析結果と併せて考えると、領域 1 には $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ が存在するものと考えられた。結晶粒 2 からの EDX スペクトルは Al のみであり、制限視野回折図形からの解析結果と併せると $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であることが同定された。Photo. 7 (b) は Photo. 7 (a) 以外のマトリックス領域中の分散粒子の状況を示しており、図中に矢印で示されているように、非常に微細な分散酸化物が析出していた。これらの粒子の大きさは約 10~50 nm であり、これらの粒子が分散強化に貢献していると考えられる。

IV 結 言

以上の実験結果をまとめると次のようになる。

- (1) 純 Cu 粉, Cu-8mass%Al 合金粉および Cu_2O 粉を用いて MA 処理を行い、光学顕微鏡による粒子断面組織変化、X 線回折による構造変化および EPMA による元素分析結果から、72.0 ks の MA 処理により Cu-Al-O 固溶体が得られたが、Al および O は Al-O の Cluster あるいは析出物に近い状態であると推定された。MA 時間と平均粒径変化の関係は、合金添加量が少ないほど、短時間で大きく成長した。
- (2) MA 処理によって得られた合金粉を熱処理し、(1+1) 硝酸不溶性残渣を X 線回折により同定した結果、分

Photo. 7 Typical oxide morphology precipitated in MA powder heated in vacuum at 1273 K for 3.6 ks. Oxide volume: 4.13%

- 散粒子として、熱処理温度が 1073 K では γ - Al_2O_3 , 1173 K では γ - Al_2O_3 と微量の α - Al_2O_3 , 1273 K では α - Al_2O_3 と γ - Al_2O_3 の他に $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ が認められた。抽出レプリカ法により析出粒子を観察した結果、1273 K でも約 10~50 nm の微細粒子の析出が認められた。また 0.5~1.0 μm の粗大な α - Al_2O_3 粒子の析出は、処理温度が高くなるに従って顕著になった。
- (3) MA 合金粉を真空焼鈍すると Cu と Al_2O_3 が分離し、合金粉表面に純 Cu の発汗現象が観察され、合金粉内部にも縞状の組織が顕著になった。この分離現象は合金濃度が増大するに伴い、より低温度で現れた。
- (4) MA 合金粉の真空焼鈍後の常温硬さは、一般的に Al_2O_3 の体積率が大きくなるほどより高くなった。特に酸化物体積率 4.13 vol% の MA 粉を 973 K 以下で熱処理した場合、高硬度の合金が得られた。酸化物体積率 10.00 vol% の合金粉は 573 K の熱処理により約 $H_V 340$ まで硬化したが、773 K 以上の熱処理では急激に軟化した。この軟化の原因は Cu と Al_2O_3 との分離に起因するものと考えられた。また Al_2O_3 が同体積率の場合は熱処理温度が高くなるに従って軟化した。この高温側での軟化は、Cu と Al_2O_3 との分離、および析出する Al_2O_3 粒子の凝集および粗大化に起因するものと考えられた。

文 献

- 1) K. Hauffe: Oxidation of Metals, Plenum Press, New York, (1965), 335.
- 2) J. H. Swisher: Oxidation of Metals and Alloys, ASM, (1970), 235.
- 3) A. V. Nadkarni and E. P. Weber: Welding J., **56** (1977), 331-S.
- 4) 高橋, 橋本, 大森, 香山: 日本金属学会講演概要, (1985, 10月), 531.
- 5) 高橋, 橋本, 大森, 香山: 日本金属学会誌, **50** (1986), 223.
T. Takahashi, Y. Hashimoto, S. Omori and K. Koyama: Trans. JIM., **27** (1986), 552.
- 6) 高橋, 橋本, 大森, 香山: 日本金属学会誌, **48** (1984), 662.
T. Takahashi, Y. Hashimoto, S. Omori and K. Koyama: Trans. JIM., **26** (1985), 271.
- 7) 高橋, 橋本, 大森, 香山: 日本金属学会講演概要, (1984, 4月) 341.
- 8) T. Takahashi, Y. Hashimoto and K. Koyama: Trans. JIM., Mater. Trans. JIM, **30** (1989), 127.
- 9) J. S. Benjamin and T. E. Volin: Metal. Trans., **5** (1974), 1929.
- 10) J. S. Benjamin and M. J. Bomford: Metal. Trans., **8A** (1977), 1301.
- 11) G. H. Gessinger: Metal. Trans., **7A** (1976), 1203.
- 12) Y. G. Kim and H. F. Merrick: INCO Technical Report. INCO Research and Development Center, Suffern, New York 10901, May 1979.
- 13) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: Metallurgical thermochemistry. 5th ed., Pergamon Press, Oxford, (1979), 267.
- 14) J. Brett and L. Seigle: Acta Metall., **14** (1966), 575.
- 15) J. Early, F. Lenel and G. Ansell: Trans. Am. Inst. Min. Metall. Engrs., **230** (1964), 1641.
- 16) 増田, 天野: 粉体および粉末冶金, **17** (1971), 241.
- 17) D. L. Wood: Trans. Metall. Soc. AIME, **206** (1956), 1252.
- 18) N. Komatsu and N. J. Grant: Trans. Met. Soc. Aoc. AIME., **224** (1962), 705.

訂 正

「粉体粉末冶金協会会員名簿」の正会員の記載事項に誤りがありましたので訂正させていただきます。

	(誤)	(正)
P. 38. 井上卓也氏勤務先	101 千代田区外神田3-16-8 三和東洋ビル 0473-62-1171	101 千代田区外神田3-16-8 三和東洋ビル [8F] 日立粉末冶金㈱ 03-255-0171
P. 97. 下より4名目	渡辺塚尚	渡辺侑尚