研 究

メカニカルアロイングを応用して作製した TiC
および ZrC 分散強化銅の機械的特性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 : Mechanical properties of the TiC- and ZrC-Dispersion-Strengthened Coppers Prepared by the Application of Mechanical Alloying.

The mechanical alloying was carried out using pure Cu, graphite and Ti or Zr, and the powders of solution or nanometer order composite in Cu-Ti-C and Cu-Zr-C systems obtained were consolidated by hot-isostatic-pressing, hot-forging, hot-pressing and/or hot-extrusion. The strength of the specimens prepared by hot-isostatic-pressing as-mechanically alloyed powders, followed by hot-forging at 1073 K were 294-412 MPa, and their values of elongation were 2-4 %. The specimens prepared by hot-pressing at 1273 K, and the specimens prepared by hot-isostatic-pressed at 1073 K after canning the powders heat-treated at 1073 K for 3.2 ks, followed by hot-forging at 1073 K were relatively high strength of 510-560 MPa, however, their values of elongation were 3-5 %. The strength of the specimens prepared by hot-extrusion at 1073 K were 657-725 MPa, and their values of elongation were 11-12 %, they were very strong and ductile.

(Received July 17, 1989)

I. 緒言

著者らは、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, Ta, Nb etc.) の3者でメカニカルアロイング(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、それを反応熱処理することによって炭化物分散強化銅を作製する新しい方法^{1)~4)}を提案した。これらの炭化物分散強化銅は、出発材料に純銅、Cu-8 mass% Al 母合金粉および Cu₂O 粉を用い、MA法および反応熱処理によって作製した Al₂O₃分散強化銅^{4), 5)}に比較して、高温で反応熱処理を行っても炭化物粒子が凝集あるいは成長する傾向も少なく、硬さも非常に高い値を示した。また熱処理による Cu-炭化物合金からの Cu の分離も Al₂O₃分散強化銅^{4), 5)}よりも少なく、優れた熱安定性を示した。今回は、MA法と反応熱処理を応用して作製した TiC および ZrC 分散強化銅粉^{1), 2), 5)}を種々の方法により固化し、その機械的特性について検討した。

II. 実験方法

出発材料として、電解銅 (F.S.S 平均粒径 6.8 μm), 高純度 Ti (F.S.S 平均粒径 14.0 μm), 高純度 Zr (F.S.S 平均粒径 5.4 μm) および黒鉛 (F.S.S 平均粒径 2.2 μm) の各粉末を使用した。熱処理によって TiC あるいは ZrC が析出すると仮定し、それらの体積率を 2.50 vol% とした。これらの粉末を Table 1 の組成に配合し、アトライターによりアルゴン置換したステンレス鋼容器中で 72.0

Table 1 Chemical composition of Cu-Ti-C and Cu-Zr-C systems.

System	Concentration (mass %)			Calculated carbide volume percentage*
	Ti	Zr	C	
Cu-Ti-C	1.12		0.28	2.50
Cu-Zr-C		1.68	0.22	2.50

* calculated as TiC and ZrC

ks まで MA 処理を行った。得られた MA 粉を次の 4 条件で固化し、引張試験を行った。

1. as-MA 粉を熱処理せずに缶に真空封入し、1073 K で 3.6 ks HIP した後、1073 K で熱間鍛造。
2. 1073 K で 3.6 ks 熱処理した MA 粉を、1273 K で 3.6 ks 真空ホットプレス。
3. 1073 K で 3.6 ks 熱処理した MA 粉を、1073 K で 7.2 ks HIP 後、1073 K で熱間鍛造。
4. 1073 K で 3.6 ks 熱処理した MA 粉を、1073 K で熱間押し出し。

なお HIP 処理には SUS 304 カプセルを使用し、電子ビーム溶接により真空封入した。熱間鍛造比は 5、ホットプレス圧は 255 Kgf/cm²、熱間押し出し比は 7 である。

得られた熱間鍛造材、ホットプレス材あるいは熱間押し出し材から試験片を切り出し、引張試験を行った。引張試験にはインストロン (type: 1175) を使用し、引張速度 2.00 mm/min で行った。

III. 結果および考察

Fig. 1 は実験方法 1～4 で得られた光学顕微鏡組織を示す。(a)～(d) は Cu-TiC 系であり、(e)～(h) は Cu-ZrC 系である。実験方法 1～3 による光学顕微鏡組織 (a)～(c) および (e)～(g) では図中に矢

Fig. 1 Microstructures of TiC- and ZrC-dispersion-strengthened coppers.

(a)-(d); Cu-TiC, (e)-(h); Cu-ZrC

The samples (a) and (e), (b) and (f), (c) and (g), and (d) and (h) were prepared by the consolidation condition 1, 2, 3 and 4, respectively.

印で示すように, Cu の分離が認められた. 分離の傾向は実験方法 2 の TiC 系で顕著であった. これはホットプレス温度が 1273 K と高温であったことに起因する. 分離現象は熱処理時間が増加するに伴い顕著になる傾向を示した. 実験方法 4 の光学顕微鏡組織 (d) および (h) は, 実験方法 1~3 のような Cu の分離も認められず良好な組織であった.

Table 2 は実験方法 1~4 で得られた TiC および ZrC 分散強化銅の常温硬さ, 引張強度, 伸びおよび絞りを示す. 固化成形後の硬さは, as-MA 粉を真空焼鈍した場合の常温硬さより低い傾向を示した. 特に実験方法 3 の場合は硬さの低下が顕著であり, これは H I P 処理の保持時間が長いことに起因すると考えられる. 実験方法 1 の引張強度は 294~412 MPa, 伸びは 2~4 % であり, 引張強度および伸びとも低値を示した. この原因は, as-MA 粉を熱処理せずに真空封入したため, H I P 処理時にガスが発生し, それがボイドを形成したためと考えられる. 特にその傾向は Cu-ZrC 系で著しく, 引張強度も最も低かった. 実験方法 2 および 3 では, 引張強度は 510~560 MPa であり, かなりの強度を示したが, 伸びは 3~5 % と低かった. 実験方法 4 では引張強度 657~725 MPa, 伸び 11~12 %, 絞り 41~44 % であった.

Table 2 Mechanical properties of TiC- and ZrC-dispersion-strengthened coppers prepared by the application of mechanical alloying.

Experimental No.	Dispersoid	Hardness (Hv)	Ultimate tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
1	TiC	192	412	4	-----
1	ZrC	190	295	2	-----
2	TiC	191	539	4	-----
2	ZrC	201	510	3	-----
3	TiC	170	510	5	-----
3	ZrC	182	559	3	-----
4	TiC	190	657	11	41
4	ZrC	201	725	12	44

Fig.2 Cross sectional microstructure at the fracture surface of the ZrC-dispersion-strengthened copper prepared by consolidation condition No.2.

Fig.2 は実験方法 2 で得られた分散強化銅の引張破断部の引っ張り軸方向切断面の光学顕微鏡組織を示す. 破断は, MA 合金粉の境界, あるいは分離によって形成された銅層に沿って進行している状

況が明らかであり、実験方法2および3での低強度の原因は、銅の分離現象に起因することが明かである。Fig.3 は実験方法4によって得られた分散強化銅の引張破断面の形態を示す。いずれも破面全域に微細なディンプルパターンを示しており、本合金が高延性であることを示している。

Fig.3 Fractographs of the TiC- and ZrC-dispersion-strengthened copper prepared by the consolidation condition No.4.
(a);Cu-TiC, (b);Cu-ZrC

酸化物分散強化銅の機械的強度については、最近浜本ら⁶⁾、島村ら⁷⁾あるいは高橋ら⁸⁾が報告している。浜本ら⁶⁾は内部酸化法によって得た Al_2O_3 分散強化銅 (4.13 vol% Al_2O_3 以下) 粉を 1223 K で熱間鍛造し、抵抗溶接用電極材を得た。その引張強度は 0.4~0.8 mass% Al で約 470 MPa であり、伸びは 2~6 % である。島村ら⁷⁾は CuO 粉と Al_2O_3 粉をボールミルにより混合し、水素還元することによって得られた Al_2O_3 分散強化銅 (3.0 vol% Al_2O_3) 粉をホットプレスで固化後、数 10 % の冷間加工を行うことにより、引張強度 535 MPa を得ている。この分散強化銅は冷間圧延による加工硬化の影響を受けており、十分満足できる機械的特性を有しているか否かについてはさらに検討の余地であろう。高橋ら⁸⁾は、3.0 vol% Al_2O_3 を含有する MA 粉を 823 K で熱間押出し (押出し比 8) することにより、引張強度 568 MPa、伸び 8 % を、さらに押出しを 623 K で行った場合は 650 MPa 以上の強度になることを報告している。この分散強化銅は島村ら⁷⁾の分散強化銅よりも高強度であるが、伸びは低い。

一方、すでに述べたように本実験で得られた TiC および ZrC 分散強化銅は 1073 K での熱間押出しのままで、2.50 vol% の低炭化物体積率ながら 657~725 MPa、伸び 11~12 %、絞り 41~44 % という値を示しており、浜本ら⁶⁾、島村ら⁷⁾および高橋ら⁸⁾が報告した Al_2O_3 分散強化銅より高強度であり、延性にも優れている。

IV. 結言

MA法と反応熱処理を応用して作製した TiC および ZrC 分散強化銅粉を種々の条件で固化し、その機械的特性について検討した。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) as-MA粉を熱処理せずに缶に真空封入し、1073 K で 7.2 ks HIP した後、1073 K で熱間鍛造したものは引張強度が低く、伸びも低い値を示した。
- (2) 1073 K で 3.6 ks 熱処理した MA 粉を 1273 K で 3.6 ks ホットプレスしたもの、および 1073 K で 3.6 ks 熱処理した MA 粉を 1073 K で 7.2 ks HIP 後、1073 K で熱間鍛造したものはかなり高強度を示したが、伸びは低い値を示した。
- (3) 1073 K で 3.6 ks 熱処理した MA 粉を 1073 K で熱間押出ししたものは非常に高強度であり、か

つ伸びおよび絞りとも高い値を示した。

(4)熱処理温度および固化方法などの諸条件をさらに検討することによって、より高強度な分散強化が開発可能であると考えられる。

文献

- 1)高橋輝男, 橋本雍彦, 香山滉一郎, 鈴木建次: 日本金属学会講演概要, (1987・10月), 586.
- 2)高橋輝男, 橋本雍彦, 香山滉一郎: 粉体および粉末冶金, 36, (7), (1989)に掲載予定.
- 3)高橋輝男, 加藤修, 橋本雍彦, 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, 橋本雍彦, 香山滉一郎: 粉体および粉末冶金, 36(1989), 404.
- 5)T. Takahashi, Y. Hashimoto, K. Koyama and K. Suzuki : Proceedings of the 4th International Symposium on Science and Technology of Sintering, Elsevier Applied Science, London, (1987), 659.
- 6)浜本弘, 近藤幹夫, 小林孝雄, 伊東一彦, 西野和彰: 粉体粉末冶金協会 講演概要, (1988・11月), 93.
- 7)島村慶三, 天野景隆, 堀江宏道, 逢坂達吉: 日本金属学会 講演概要, (1989・4月), 427.
- 8)高橋勲, 高橋裕男, 村上糺, 壺岐浩: 塑性加工学会 講演概要, (1988・4月), 117.