総 説

メカニカルアロイング法による酸化物および炭化物分散強化銅の開発

高橋 輝男

兵庫県立工業技術センター, 〒654 神戸市須磨区行平町3-1-12.

Development of Oxide- and Carbide-Dispersion-Strengthened Coppers by Mechanical Alloying

Teruo Takahashi

Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research, 3-1-12 Yukihiro-cho Suma-ku, Kobe 654.

Received February 17, 1992

A new process is proposed and tested in order to prepare oxide- and carbide-dispersion-strengthened coppers, combining the mechanical alloying using elemental powders as starting materials and following heat-treatment. The oxide-dispersion-strengthened coppers prepared in the present study did not show good mechanical properties because of the remarkable growth of oxide particles and the separation of pure copper from alloyed powder by heating.

In copper-transition metal-carbon systems, although the mean particle sizes of carbides precipitating in mechanically alloyed powders increased slightly as the heating temperature increased, they were smaller than those of oxides. The thermal stability of carbide-dispersion-strengthened copper was better than that of oxide-dispersion-strengthened copper. Mechanical properties of the carbide-dispersion-strengthened copper was excellent. For example, the ultimate tensile strength of 2.5 vol%carbide alloy was 650-725 MPa, and the elongation was 11-12%. The electric conductivity was improved up to 80 %IACS in 2.5vol%TiC-dispersion-strengthened copper by heating at 1273 K for 18.0 ks or at 1323 K for 7.2 ks. It was concluded that the carbide-dispersion-strengthened copper was superior than the others.

1 緒 言

高強度でかつ高導電性の銅合金は、リードフレーム材^{1) 2)}、核融合炉で使用されるハイブリッドマグネット³⁾の常伝導コイル、あるいは点溶接用電極材(点溶接チップ)⁴⁾など、広い工業分野で必要であり、それに要求される特性は年々厳しさを加えている。例えばCu系リードフレーム材^{1) 2)}においては導電率が80%

IACSで引張強度が600MPa以上を目指して開発が進められている。

一般にCuの強度を向上させるために合金元素を添加すれば、固溶強化あるいは析出強化により高強度が得られる。しかしながらAgは例外として、基質金属に固溶する微量の合金元素のため導電率^{5) 7)}は極端に低下する。このように高導電性および高強度の相反す

る両特性が要求されるため、高導電性かつ高強度の Cu 合金の開発は非常に困難であるが、この要求に応える可能性を有する合金としては、高温でも安定な酸化物などの粒子を基質金属中に分散させて高強度を得ようとする粒子分散強化銅がある。

ところで金属中に酸化物などの微粒子が分散していると、それらの金属の強度は増加する。分散粒子として酸化物あるいは炭化物などを用いる場合、これらの粒子は非常に剛性が大きいので、粒子自身は変形しない。このような分散強化合金の強度は、次の Orowan の式⁹⁾により決定されると考えてよい。

$$\tau = \mu b / L$$

ここに τ は外部応力、 μ は母相金属の剛性率、 b は転位のバーガースベクトルの大きさ、 L は分散粒子間の平均距離である。すなわち分散粒子の体積率が一定の場合、分散粒子の平均粒径が小さくなるに従って L も小さくなり、変形に要する外部応力 τ は大きくなるため、合金の強度が向上することになる。上述の粒子分散強化銅の場合、Cu の高導電性を保ちつつ機械的強度を向上させるためには、限られた合金添加量でいかに強度を上げるか、すなわちいかに分散粒子を微細化するかという点に集約される。

この目的のために、著者は先ず最初に 3 元系合金⁹⁻¹¹⁾の内部酸化について検討した。内部酸化現象の研究は多くの合金系について行われているが、ほとんど 2 元系合金¹²⁻¹³⁾に限定されているので内部酸化に寄与する第 3 元素を添加し、析出する酸化物粒子の微細化を試みた。その結果、3 元系とすることにより析出する酸化物粒子はかなり微細化できることが明らかになり、合金の硬さも改善された。しかしながら、次のようないくつかの短所があることも明らかになった。すなわち、

- (1) 合金の表面部と内部で析出酸化物粒径が異なる。
- (2) 合金元素の表面方向への拡散によって分散粒子の分散状況に不均一性が生じる。
- (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) Cu 結晶粒界に粗大な酸化物が析出する。

これらの原因により内部酸化法では 3 元系とすることによってもなお析出酸化物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。

内部酸化法以外で効率よく粒子を金属材料中に分散させる方法として、メカニカルアロイング (MA) 法¹⁴⁻¹⁶⁾がある。しかしながら、一般に酸化物分散強化

合金の製造で行われているように、分散粒子として最初から酸化物を金属に添加する場合、もし MA 処理中にこれらの粒子が粉砕されなければ、Orowan の式により、用いる粉末の平均粒径によって分散強化合金の特性がほぼ決定されてしまう。多くの研究でも MA 処理中に十分微細に分散粒子を粉砕することは困難であることが明らかになっている。それと同時に、より高強度な分散強化合金を得るためには微細な粒子が必要であるが、分散強化に十分貢献する超微粒子が得られにくいこと、たとえ得られたとしてもそれらの超微粒子を均一に分散させることが困難であるなどの問題点を有している。

そこで著者はこれらの困難を打開するため、酸化物あるいは炭化物粒子分散強化銅の製造方法として、MA 法と反応熱処理を組み合わせた方法を考案した。すなわち本実験の場合母相金属は Cu であるので、Cu に対して次の①および②を満足する元素の組合せを選定する。

①酸化物あるいは炭化物の標準生成自由エネルギーが Cu のそれよりも小さい元素 M。

②分散させようとする粒子が酸化物の場合は Cu_2O 粉、炭化物の場合は黒鉛 (C) 粉。

このようにして選択した 3 種の粉末を MA することによって、いったん均質な Cu-M-O あるいは Cu-M-C 固溶体もしくは超微細 MA 粉を作製した後、反応熱処理によって酸化物および炭化物を in situ に析出させることによりそれぞれ Cu-MO (酸化物) および Cu-MC (炭化物) 合金に変換する。

2 実験方法

MA 処理に用いた出発材料は、電解 Cu 粉、Cu-8 mass% Al 粉、高純度遷移金属 (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) 粉、 Cu_2O 粉および黒鉛粉である。これらの粉末を、最大 30.0 vol% となるように所定の比に配合し、アルゴン雰囲気中で MA 処理を行った。MA 処理に用いた装置はアトライター (三井三池化工機, model: MA1D) およびミキサーミル (Spex Co., Spex 8000) であり、ベッセルは 18-8 ステンレス鋼、ボールは Cr 鋼 (SUJ2) である。ただし導電率測定用試料の MA 処理には工業用純 Ti 製のベッセルおよびボールを使用した。MA 処理の途中で少量の粉末を採取し、組織観察および X 線回折などを行った。

得られた MA 粉を 573~1323 K で真空焼鈍した後、ミクロ組織の観察、分散粒子の平均粒径測定、析出粒

子の同定, およびマイクロビッカース硬さ測定(荷重: 0.245 N)などを行った. また一部のMA粉を 1073 K で 3.6 ks 熱処理し, 電子ビーム溶接により純 Cu 製カプセルに封入し 1073 K で 1.8 ks 保持した後, 押し比 10 で押し出した. この熱間押し材から引張試験片を作製し, 万能材料試験機(Instron, model:1175)を使用し, 引張速度 2.0 mm/min で引張試験を行い, 機械的強度について検討した. 押し出し材の導電率変化は, 導電率計(Hocking Co., AutoSigma 2000)で測定した.

3 実験結果および考察

3.1 酸化物分散強化銅

Photo.1 は, Cu-Al-O 系混合粉(10.0 vol% Al_2O_3)の MA 処理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 処理開始と同時に冷間圧接が生じ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って, 層状組織の微細化の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, 単一の組織となっている.

Fig.1 は, Cu-Al-O 系混合粉(10.0 vol% Al_2O_3)の MA 処理時間に伴う X 線回折図形の変化を示す. 短時間の MA 処理では純 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 処理の経過とともにそれらの回折強度は減少し, 約 30~40 ks で消滅した. 72.0 ks の MA 処理により X 線回折では α -Cu 相のみが確認でき, ほぼ固溶体が形成されたと考えられる.

このようにして得られた各 MA 粉を圧縮成形後 573 ~ 1273 K の各温度で 3.6 ks 真空焼鈍し, 光学顕微鏡

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

Photo.1 Change in the sectional microstructure of Cu-Al-O system powder(10.0 vol% Al_2O_3) with mechanical alloying.

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

Photo.2 Sectional microstructures of the Cu-Al-O system powder(4.13 vol% Al_2O_3) mechanically alloyed for 72.0 ks followed by heating at various temperatures for 3.6 ks.

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

により観察した。その代表例として 4.13 vol% Al_2O_3 の Cu-Al-O 系MA粉の組織変化を Photo. 2 に示す。873 K ではほとんど変化が認められなかったが、1073 K では合金粉表面に発汗現象(Cu の分離、湧出)が観察され、さらに処理温度を上昇させると合金内部にも分離が認められた。この発汗現象は合金濃度が增大するにともない、より低温度で現れた。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。

Fig. 2 は、代表的に Cu-Al-O 系MA粉を真空焼鈍した場合の硬さ変化を示す。MA処理状態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、低温では一般的に合金添加量の多いものほど高いが、これ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 10.0 vol% Al_2O_3 のMA粉は 573~673 K でMA処理状態の合金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. 2 から分かるように、0.84 vol% Al_2O_3 のMA粉では 773 K、1.68 vol% Al_2O_3 では 873 K、2.50 および 4.13 vol% Al_2O_3 では 1073 K、10.0 vol% Al_2O_3 では 773 K で急激な低下を示した。0.84 および1.68 vol% Al_2O_3 のMA粉の低温での硬さ低下は、酸化物の

Fig. 2 Change in the micro-Vickers hardness of Cu-Al-O system powder mechanically alloyed for 72.0 ks followed by heating at various temperatures for 3.6 ks.

Photo. 3 Typical oxide morphology precipitated in Cu-Al-O system powder mechanically alloyed for 72.0 ks followed by heating at 1273 K for 3.6 ks.

体積率が小さく、歪の解放が急速に進行するためと推定される。より高温での軟化は、焼鈍による塑性歪の解放に加えて、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。2.5~10.0 vol% Al_2O_3 のMA粉の硬さの低下する温度は、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。もちろん塑性歪の解放あるいは析出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密接な関連があると考えられる。

10.0 vol% Al_2O_3 のMA粉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 $\text{Fe}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ も認められた。これはMA処理で使用了クロム鋼球からの Fe および Cr の汚染に起因すると考えられる。ここで、前述の硬さ変化の結果と併せて考えると、4.13 vol% Al_2O_3 のMA粉に関しては $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 Grant¹⁶⁾によって報告されている結果と一致する。

4.13 vol% Al_2O_3 のMA粉を 1273 K で 3.6 ks 真空焼鈍した場合の析出粒子の形態観察および分析を分析電子顕微鏡(AEM)により行った。Photo. 3 に分散酸化物の代表的形態を示す。Photo. 3(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のような粗大な析出物が混在していた。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て $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であると同定された。Photo. 3(b) は Photo. 3(a) 以外の基質合金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、微細な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、これらが分散強化に貢献していると考えられる。

一方、Cu-Zr-O および Cu-Hf-O 系についても析出する酸化物相を確認するため、72.0 ks のMA処理によって得られた合金粉を 1323 K 以下の各温度で 3.6ks 熱処理し、(1+1)硝酸により溶解した後、不溶性残渣をX線回折法により調べた。Cu-Zr-O 系では、いずれの処理温度でも単斜晶系(M) ZrO_2 および正方晶系(T) ZrO_2 の析出が確認された。また Cu-Hf-O 系では、いずれの

処理温度においても M-HfO₂ の生成のみが認められた。

Fig. 3 は、不溶性残渣のX線回折図形からScherrerの式¹⁷⁾

$$t = 0.9\lambda / B \cos \theta$$

を使用し、M- ZrO_2 (11 $\bar{1}$), T- ZrO_2 (111) および M-HfO₂ (11 $\bar{1}$) 回折線から求めた結晶子径の値を示す。ここに t は析出粒子の平均粒径、 λ はX線の波長、 B は回折線幅の広がり(ラジアン)、 θ は回折角である。AEM で酸化物を観察するとほとんどが単結晶であり、Scherrer の式で得られた結晶子径の値はほぼ酸化物の平均粒径に等しい。いずれの酸化物の平均粒径も、処理温度の低下に従って減少した。また T- ZrO_2 の平均粒径は、全処理温度において M- ZrO_2 よりも小さかった。M-HfO₂ は、M- ZrO_2 および T- ZrO_2 よりもかなり微細であった。

3.2 炭化物分散強化銅

Photo. 4 は Cu-Ti-C 系混合粉(30.0 vol%TiC)のMA処理に伴う光学顕微鏡組織変化を示す。(a)に示すように 3.6 ks では Cu と Ti が混合圧縮された状態であり、Cu と Ti の冷間圧接は未だ開始されていない。MA処理時間の増加に伴い(b)および(c)に示すようにCu と Ti の冷間圧接が進行し、徐々に層状組織が発達す

Fig. 3 Change in the particle size of M- and T- ZrO_2 and M-HfO₂ mechanically alloyed for 72.0 ks followed by heating in the temperature range of 773-1273 K for 3.6 ks.

Photo. 4 Change in the sectional microstructure of Cu-Ti-C system powder with mechanical alloying.

(a) 3.6 ks, (b) 14.4 ks, (c) 43.2 ks, (d) 72.0 ks

る。さらにMA処理を続けると、(d)に示すように層状のTiも消滅し、72.0 ksではもはや個々の粒子は認められず、ほぼ均一な組織となった。

Fig. 4は、Cu-Ti-C系合金粉(30.0 vol%TiC)のMA処理に伴うX線回折図形の変化を示す。黒鉛の回折線は、短時間のMA処理により完全に消滅した。MA処理の進行とともにTiの回折線は次第に弱くなり、72.0 ksではほとんど認められなくなるのと同時にTiCの

Fig. 4 Change in the X-ray diffraction pattern of Cu-Ti-C system powders with mechanical alloying.

Photo. 5 TEM images and SAD pattern taken from the Cu-Ti-C system powder mechanically alloyed for 72.0 ks.

回折線が認められるようになった。さらにMA処理を行うと、TiCの回折線は次第に明瞭になった。このようにMA処理のみにより炭化物が析出する現象は他の遷移金属を用いた系でも同様に認められた。MA処理により生成する炭化物粒子は非常に微細であると推定され、例えばCu-Nb-CおよびCu-Ta-C系で生成するNbCおよびTaCの平均粒径を、含まれている歪を無視してScherrerの式で測定した結果、約3 nmという値が得られた。

Photo. 5は、Cu-Ti-C系MA合金(4.13 vol%TiC)を72.0 ks MA処理した後の透過電子顕微鏡(TEM)像を示す。Photo. 5(b)は(a)の中心部を示しており、この領域の制限視野回折(SAD)図形をPhoto. 5(c)に示す。このSAD図形は数個のCu結晶の存在を示しており、Cu結晶粒の大きさは約200~300 nmと推定される。このようにMA処理によって非常に微細なCu結晶が形成されることが明らかになった。

Photo. 6は、4.13および10.0 vol%TiCのCu-Ti-C系MA合金を72.0 ks MA処理した後、873, 1073

Photo. 6 Microstructures of Cu-Ti-C system powders mechanically alloyed for 72.0 ks followed by heating in a vacuum for 3.6 ks.

(a)4.13vol%, 873K (b)4.13vol%, 1073K
(c)4.13vol%, 1273K (d)10.0vol%, 873K
(e)10.0vol%, 1073K (f)10.0vol%, 1273K

および 1273 K で 3.6 ks 真空焼鈍した後の合金粉断面の光学顕微鏡組織を示す。(a)~(c)に示すように、4.13 vol%TiC のMA合金の場合、酸化物分散強化銅ですでに述べた Cu と分散粒子の分離は、1273 K で合金粉末表面のみでわずかに観察されたのみで、合金内部では全く観察されなかった。(d)~(f)に示す 10.0 vol% TiC のMA合金の場合、(f)に示すように 1273 K、3.6 ks の熱処理により、合金粉末表面における Cu の分離が観察された。しかしながら Photo. 2 で述べたように、Cu-Al-O 系では、Photo. 6(a)~(c)と同じ分散粒子体積率の合金では 873 K というかなり低温の焼鈍によっても Cu が Cu-Al₂O₃ 合金から分離し、表面には純 Cu の発汗が観察され、合金粉内部でも同様の分離現象が観察されたが、一方、本 Cu-Ti-C 系MA粉では、さらに高濃度の合金でも 1273K でわずかな分離が観察されるのみであった。分散強化銅に関する一連の研究の結果、著者が実験したすべての炭化物分散強化銅は、酸化物分散強化銅に比較して熱的安定性は非常に優れていた。

Fig. 5 は、炭化物体積率 10.0 vol%NbC の Cu-Nb-C および 4.13 および 10.0 vol%TaC の Cu-Ta-C 系MA合金粉を 873~1323 K の各温度で 3.6 ks 熱処理することにより析出する NbC および TaC の平均粒径を、

Fig. 5 Mean particle size of NbC and TaC precipitated in Cu-Nb-C and Cu-Ta-C system powders mechanically alloyed for 72.0 ks followed by heating at various temperatures for 3.6 ks.

Scherrer の式¹⁷⁾を用いて、NbC(111)回折線($2\theta = 34.7^\circ$)および TaC(111)回折線($2\theta = 34.9^\circ$)から求めた結果を示す。これから分かるように、NbC および TaC ともに 873 K、3.6 ks の熱処理で約 3.0 nm と非常に微細であった。処理温度の上昇に伴い析出する NbC および TaC の平均粒径は増大したが、Fig. 3 に示した酸化物系と比較すると、平均粒径の増大する傾向は小さく、炭化物粒子が微細であることが分かる。また一般にMA処理時間が長くなるほど、析出粒子は微細化した。これはMA処理による合金化の進行に従って、合金の偏析が少なくなるためと考えられる。

Photo. 7 に、炭化物体積率 10.0vol%NbC およびTaC の Cu-Nb-C および Cu-Ta-C 系MA粉に析出した分散粒子と、それらから得られた制限視野回折(SAD)図形を示す。これらの TEM 像および SAD 図形は抽出レプリカ法により得られたものである。Photo. 7(a)および(d)の低倍率写真から、合金粉末全体に均一に炭化物が析

Photo. 7 Typical TEM images and SAD patterns of NbC and TaC particles precipitated in Cu-Nb-C and Cu-Ta-C system powders mechanically alloyed for 72.0 ks followed by heating at the temperature of 1273 K for 3.6 ks.

(a)-(c):Cu-Nb-C system, (d)-(f):Cu-Ta-C system

出していることが観察される。Photo. 7(b)および(e)は、典型的な析出粒子の高倍率写真であり、これらの TEM 像から計算した平均粒径は、Cu-Nb-C および Cu-Ta-C 系でそれぞれ 22.0 nm および 18.0 nm であった。この結果は、上述した Fig. 5 の X線回折による結果と比較的に良く一致した。Photo. 7(c)および(f)の SAD 図形は Cu-Nb-C 系では NbC のみを、Cu-Ta-C 系では TaC のみを示している。このように微細な炭化物粒子を均一に分散した分散強化銅は、MA 法と熱処理を組み合わせ初めて製造可能になった。

本法による結果を従来から行われている製造方法と比較するために、出発材料に純 Cu 粉と平均粒径約 0.5 μm の TaC 粉を用いて MA を行った。Photo. 8(a)は、出発材料の TaC の SEM 像を、(b)は 10.0 vol%TaC を含有する混合粉を 14.4 ks MA 処理した合金粉の断面 SEM 像を示す。Photo. 8(a)および(b)から明らかに、MA 処理による TaC の分散は比較的良好であったが、MA 処理中の TaC の粉碎はほとんど認められなかった。Photo. 7 と Photo. 8(b)を比較すると、出発材料に純元素を用い、MA および熱処理による本法が優れていることは明らかである。

Fig. 6(a)は、炭化物体積率が 2.50, 4.13 および 10.0 vol%TaC の Cu-Ta-C 系 MA 合金粉を 873~1273 K で 3.6 ks 熱処理した後の常温硬さ変化を示す。炭化物体積率の増大にともなって硬さは上昇した。この合金系は 873~973 K, 3.6 ks の熱処理により硬さの最大値を示し、それ以上の高温処理では徐々に軟化する傾向を示した。この傾向は著者が行った炭化物分散強

化銅と同様の傾向が認められた。

炭化物分散強化銅の項で述べたように、 Al_2O_3 などの炭化物分散強化銅では、熱処理温度が上昇するに伴い Cu の発汗および析出する炭化物の凝集・粗大化により急激に軟化するが、それに比較すると炭化物分散強化銅では、処理温度の上昇にともなって徐々に軟化するけれども、炭化物分散強化銅よりはるかに高硬度を保っていた。

Fig. 6(b)は、Photo. 8 に示したように、出発材料に純 Cu 粉および TaC 粉とを用いて MA 処理を行った TaC 分散強化銅(10.0 vol%TaC)の、熱処理に伴う硬さ変化を示す。MA 処理状態の粉末でも、約 Hv 210 と低く、また熱処理温度の上昇によって徐々に軟化し、1273 K, 3.6 ks の熱処理により約 Hv130 に低下した。

Fig. 6 Change in the micro-Vickers hardness of (a)Cu-Ta-C and (b)Cu-TaC system powders mechanically alloyed for (a)72.0 and (b)14.4 ks followed by heating at various temperatures for 3.6 ks.

Photo. 8 (a)SEM image of the starting TaC powder. (b)SEM image of the cross sectional microstructure of Cu-TaC powder mechanically alloyed for 14.4 ks.

Photo. 9 TEM image taken from the Cu-Ti-C system powder mechanically alloyed for 72.0 ks followed by heating at 1073 K for 3.6 ks.

この軟化は、MA 処理によって蓄積された歪が解放されることに起因すると考えられる。このように、出発材料に純元素粉を用い、MA および熱処理を組み合わせ

せた本法が優れていることは、得られた合金の硬さからも明らかである。

Photo. 9 は、Cu-Ti-C 系 MA 合金 (2.50 vol%TiC) を 72.0 ks MA 処理後、1073 K で 3.6 ks 熱処理した合金粉の TEM 像を示す。Cu 結晶粒径が 200~500 nm の非常に微細な組織であった。Photo. 5 の 72.0 ks MA 処理を行った状態の組織と比較すると、かなり高温での熱処理にもかかわらず、Cu 結晶粒はわずかしこ成長していなかった。

Photo.10 Typical TEM images taken from (a)2.5 vol%TiC- and (b)2.5 vol%ZrC-dispersion-strengthened coppers annealed at 1073 K for 180 ks after extrusion at 1073 K.

Table 1 Mechanical properties of 2.5 vol%TiC- and 2.5vol%ZrC-dispersion-strengthened coppers.

Dispersoid	Hardness (Hv)	Ultimate tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area(%)
TiC	190	657	11	41
ZrC	201	725	12	44

Photo. 10 は、72.0 ks MA 処理した Cu-Ti-C および Cu-Zr-C 系合金粉を 1073 K で押出し成形後、さらに 1073 K で 180 ks 焼鈍した試料の TEM 像を示す。Photo. 9 と比較すると、長時間の焼鈍にもかかわらず Cu の結晶粒は成長しなかった。

同じ押出し材を 1323 K で 3.6 ks 加熱すると Cu の結晶粒はいくぶん成長したが、それでも平均粒径 0.5~1.0 μm であった。AEM による暗視野像から TiC および ZrC などの炭化物粒子は、Cu 結晶粒内に均一に分散して存在していることが明らかになり、これらの粒子が Cu 結晶の成長を妨げていると考えられる。

Table 1 は、72.0 ks MA 処理した 2.5 vol%TiC および ZrC の Cu-Ti-C および Cu-Zr-C 系 MA 粉の押出し材の機械的特性を示す。固化成形後の硬さは、MA 処理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。また最大引張強度はそれぞれ 657 および 725 MPa、伸び 11 および 12 %、絞り 41 および 44 % で

Fig.7 Relationships between electric conductivity and annealing temperature in the extruded 2.5 vol% TiC-dispersion-strengthened copper.

あり、非常に高靱性であった。

Fig. 7 は、72.0 ks MA 処理した 2.5 vol%TiC の Cu-Ti-C 系 MA 合金粉の押出し材を 1073, 1273 および 1323 K で焼鈍した場合の焼鈍時間と導電率との関係を示す。押出しの状態では約 67 %IACS であった。1073 K では、徐々に導電率は高くなるが、18.0 ks の焼鈍でようやく約 70 %IACS に達した。しかしながら、1273 K, 18.0 ks の焼鈍で約 79 %IACS, 1323 K, 7.2 ks の焼鈍で約 80 %IACS に達した。このように焼鈍により導電率は著しく改善されることが明らかになった。

4 結 言

MA 法と反応焼結を組み合わせる酸化物および炭化物を in situ に析出させるという新たに考案した方法により、分散強化銅の作製を試みた。

一般に、本法で析出する酸化物粒子は、処理温度の上昇に従って粗大化・凝集した。また、熱処理により Cu が分散強化銅から分離する傾向が強く合金の熱的安定性に問題があった。一方、炭化物分散強化銅の場合、析出する炭化物粒子は非常に微細であり、合金の熱的安定性も酸化物の場合よりはるかに優れていた。炭化物分散強化銅は高靱性であり、導電性も熱処理により著しく改善されることが明らかになり、本合金は優れた合金であると結論される。

なお、本法は Cu の強化に適應され得るだけでなく、Fe⁽⁸⁾, Al⁽⁹⁾ などから、Ti⁽¹⁰⁾ などの活性金属まで、分散させる粒子を適切に選択することにより多くの金属を強化することが可能である。

謝 辞

分散強化銅の開発に関する研究の端緒を示唆していただいた姫路工業大学名誉教授 橋本雅彦 博士に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 五十嵐 廉：日本金属学会報，28(1989)，63.
- 2) 志賀 章二：銅および銅合金の基礎と工業技術，村上 陽太郎編，日本伸銅協会，(1988)，p. 447.
- 3) 中川 康昭，武藤 芳雄：応用物理学会誌，50(1981)，

263.

- 4) A. V. Nadkarni and E. P. Weber : Weld. J., 56(1977), 331-S.
- 5) J. S. Smart, A. A. Smith Jr. and J. A. Philips : Trans. AIME, 143(1941), 272.
- 6) J. S. Smart and A. A. Smith Jr. : Trans. AIME, 147 (1942), 48.
- 7) J. S. Smart and A. A. Smith Jr. : Trans. AIME, 166 (1946), 144.
- 8) E. Orowan : Symposium on Internal Stresses, Inst. Metals., London, (1948), 451.
- 9) 高橋輝男，橋本雅彦，大森慎一郎，香山澁一郎：日本金属学会誌，48(1984)，662. ; T. Takahashi, Y. Hashimoto, S. Omori and K. Koyama : Trans. JIM, 26(1985), 271.
- 10) T. Takahashi, Y. Hashimoto and K. Koyama : Mater. Trans. JIM, 30(1989), 127.
- 11) 高橋輝男，橋本雅彦，大森慎一郎，香山澁一郎：日本金属学会講演概要，(1984, 4月)，p. 341.
- 12) K. Hauffe : Oxidation of Metals, Plenum Press, New York, (1965), p. 335.
- 13) J. H. Swisher : Oxidation of Metals and Alloys, ASM, (1970), p. 235.
- 14) J. S. Benjamin and T. E. Volin : Metall. Trans., 5(1974), 1929.
- 15) J. S. Benjamin and M. J. Bomford : Metall. Trans., 8A(1977), 1301.
- 16) N. Komatsu and N. J. Grant : Trans. Metall. Soc. AIME, 224(1962), 705.
- 17) B. D. Cullity : Elements of X-Ray Diffraction, second edition, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, (1978), p. 99.
- 18) 高橋輝男，大長 浩：粉体および粉末冶金，37(1990)，656.
- 19) 高橋輝男：日本金属学会講演概要，(1991, 10月)，p. 217.
- 20) 高橋輝男：日本金属学会講演概要，(1991, 4月)，p. 351.