研 究

MA 法により作製したアルミナ分散強化銅の特性

藤巻 裕彦^{☆1}, 鷹合 徹也^{☆2}, 木内 学^{☆3}

☆1 矢崎総業株式会社技術開発センター, 〒410-11 裾野市御宿1500. ☆2 山梨大学工学部機械システム工学科,
〒400 甲府市武田4-3-11. ☆3 東京大学生産技術研究所第2部, 〒106 港区六本木7-22-1.

Aluminume Oxide Dispersion Strengthened Copper Produced by Mechanical Alloying Method

Hirohiko Fujimaki^{☆1}, Tetsuya Takaai^{☆2} and Manabu Kiuchi^{☆3}

☆1 Technical Center, Yazaki Corp., 1500 Mishuku, Susono 410-11. ☆2 Fac. Eng., Yamanashi Univ., 4-3-11
Takeda, Kofu 400. ☆3 Institute of Industrial Science, Univ. of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku, Tokyo 106.

Received August 30, 1995

SYNOPSIS

Aluminum oxide dispersion strengthened copper (ODSC) wire, in which fine Al_2O_3 dispersed uniformly, was manufactured by mechanical alloying, plasma activated sintering, hot extrusion and cold drawing technologies. The relationships between milling time and wire's mechanical and electrical properties were investigated from a viewpoint of the wire's internal structure by using optical microscope, scanning electron microscope and electron probe microscope analyzer. Obtained results were as follows, (1) 6h milling time was enough for finishing internal oxidation of Cu-0.35mass%Al alloy. (2) Higher than 590N/mm² tensile strength, higher than 8% fracture elongation and higher than 85%IACS of electric conductivity were obtained by internal oxidized Cu-0.35mass%Al alloy wire of the present study.

KEY WORDS

mechanical alloying, aluminum oxide dispersion strengthened copper, milling time.

1 緒 言

アルミナ分散強化銅 (Aluminum Oxide Dispersion Strengthened Copper, 以下ODSCと記載する)は、高強度、高導電率及び耐熱性を兼ね備えた銅合金の一つとして注目されており、その組成、製法から特性まで、幅広く研究されている^{1)~5)}。現在、このODSCは、ほとんどの場合、内部酸化法によって製造されているが、工程が長く高コストであり、製品特性の面でも広く世の要請に応え得る特性を備えるに至っていない。このことから現状では、抵抗溶接用の電極チップがODSCの主な用途であるに過ぎない。

それ故、最近では高エネルギーボールミル等により、金属微粒子を圧接、凝着、拡散、固化するメカニ

カルアロイング(Mechanical alloying, 以下MAと記載する)法を用い、熱的に安定でかつ母相と非整合な酸化物や炭化物等のセラミックス系微粒子を母相内に分散させ、分散強化作用のみならず高密度の転位の導入に基づく加工硬化を図ることによって、強度の改善、向上を狙ったODSC母材の製造技術の研究も進められている^{6)~8)}。しかし、従来の内部酸化法と同様、特性面はもとより生産性の観点からも、未だ多くの課題を抱えているのが現状である。

本研究では、内部酸化法に代わるODSC母材の製造方法の一つとしてのMA法に着目し、従来のMA法と比べて時間短縮かつ低コスト化を狙った方法を考案し、これを用いて銅マトリックス中に Al_2O_3 粒子を均一に分

散させたODSC細線を製造することを試みた。その際、製造した細線に高い強度及び高い導電率を与えることを目標とした。

2 実験方法

本実験では、MA法によってODSC粉末状母材を製造するにあたり、出発原料として基本組成がCu-0.35mass%Al合金の水アトマイズ粉末(平均粒径; $20\mu\text{m}$)を使用した。この粉末中のアルミニウム成分は、内部酸化処理によって Al_2O_3 に変換され、銅マトリックス中に均一に分散して、高強度を示す要因となる。Fig.1に本実験のODSC細線の製造工程及び製造条件を示す。ミリングは、出発原料であるCu-0.35mass%Al合金の水アトマイズ粉末200gを内径150mm、長さ150mmのミル容器と直径10mmのスチールボール1kgを用いて、大気中にて行った、ミリング装置として遠心回転ボールミルを用い、ミルの回転速度は250rpmとした。ミリング後、この粉末を窒素ガス雰囲気中にて 700°C に加熱し、粉末の内部酸化処理を行う。この内部酸化処理によって、ミリング時に粉末中に取り込んだ酸素(Cu_2O)とアルミニウムとが反応して、銅マトリックス中に微細な Al_2O_3 が形成される。更に、内部酸化処理した粉末を粉砕し、ふるいにて粒径 $60\mu\text{m}$ 以下に整粒した後、水素気流中にて 500°C で還元処理し、粉末中の余剰酸素(Cu_2O)を取り除く。以上の工程によって、銅マトリックス中に微細な Al_2O_3 粒子が均一に分散した粉末が得られる。次に、この粉末を、通常の常温プレス

Fig.1 Manufacturing process of ODSC wire from MA particles.

成形では固形化が困難なため、プラズマ放電焼結法により固形化した後、成形体と同一内径を有する無酸素銅カプセル中に真空封入し、押出し用ピレットとする。押出し条件は、加熱温度 850°C 、押出し比64で、丸棒状に押出し加工する。更に、押出し試料を直径1mmまで引き抜き加工することによって細線化し、諸特性の測定試料とした。得られたODSCの粉末状母材及び細線について、ミリング時間との関係を中心に、検討した結果について示す。

3 実験結果及び考察

3.1 ミリング処理粉末の組織と特性

ODSCの粉末状母材の特性は、ミリング時間によって大きく左右されることが知られている。本実験では、ミリング時間を1~48hの範囲で変化させ、特性測定及び内部組織に及ぼす影響を検討した。

Fig.2にミリングした粉末の平均粒径及び硬さの測定結果とミリング時間の関係を示し、Fig.3にはSEMによるミリング粉末の表面観察及び光学顕微鏡による断面組織観察結果を示す。Fig.3でミリング時間0hは未処理の状態を示す。ミリング時間12hまでの平均粒径の増大は、ミリング時における粉末の凝着、圧接及び粉砕の繰り返しによって、粉末の清浄面同士の凝着が進行するためである。一方、硬さの変化はミリング時間の経過と共に、ミリング時における粉末の衝突、圧縮に伴う加工硬化の進展の影響と考えられる。ミリング時間の延長と共に、ボールの衝撃圧縮が更に進み、粉末粒子が圧接と延伸を繰返し受け、分散粒子が相互にかつ微細に折り込まれる現象が見られている。Fig.3の断面組織はそのような経過を示すもので、ミ

Fig.2 Effect of milling time on size and hardness of MA particle.

Fig.3 SEM images of surfaces and optical micrographs of cross sections of MA particles.

リング時間の延長と共に圧接、折り込み加工が繰り返され、微細な層状組織の生成が見られる。

Fig.4に所定の時間でミリングした粉末のX線回折結果から求めたMA前の各回折面のピーク強度を100とした時のMA時間毎のピーク強度の比を示す。(200)、(111)面共に、ミリング時間が長くなるに従って強度は直線的に低下し、内部構造の不安定化が示唆されるが、24hを超えると逆にピーク強度は上昇し、再び安定化が進む。これはミリングが進行するに従って、結晶粒子の微細化及び不均一歪みの形成が進むためであり、ミリング時間の進展と共に結晶格子の合体、歪みの除去が進むことを示唆するものと思われる⁹⁾。溶質成分であるアルミニウムについては、添加量が0.35 mass%で微量なため検出されていない。

3.2 内部酸化処理後の組織と特性

Fig.5にミリング粉末を内部酸化処理後、プラズマ放電焼結により固形化した試料の硬さの測定結果、及

び酸素分析の結果を示す。硬さの測定結果では、内部酸化処理によって銅マトリックス中に Al_2O_3 が形成され、更にプラズマ放電焼結を行うことによって、硬さはミリング直後の内部酸化処理前と比較すると約2倍にまで高まるが、ミリング時間が12h以上になると急激に低下している。酸素分析の結果では、ミリング時間が長くなるに従って酸素が粉末中に巻き込まれる量が増え、検出される酸素(ミリング後、内部酸化処理によって銅マトリックス中に形成された Al_2O_3 の酸素)量は短時間(約4h)で急激に増加したが、4h以上で酸素量は約1000ppmで飽和する傾向を見せた。このことから、本実験組成のCu-Al合金中のアルミニウムの内部酸化処理に必要な酸素は、ミリング時間4h以上であれば必要かつ十分な量を取り込め得るものと判断された。

プラズマ放電焼結法で固形化した試料の光学顕微鏡による組織観察によると、ミリング時間を延長するほど組織の微細化が進んでいる。Fig.6はその一例を示

したもので、元素分析の結果を参考に考察すると、ミリングの進行と共に、粉末中への酸素の混入量が増加し、内部酸化処理によって銅マトリックス中での Al_2O_3 粒子としての均一分散が進み、かつ加工歪み量の増大と組織の微細化が促進されるものと考えられる。

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of MA particles made under different milling time.

Fig. 5 Effect of milling time on hardness and oxygen content of ODSC preform made by PAS process.

3.3 細線試料の引張特性及び導電率

熱間押出し後、直径1mmまで線引き加工した細線試料の焼なまし前後の引張強さの測定の結果をFig. 7に示す。ミリング時間が48hを越える試料については、線引き加工時に断線が生じ、直径1mmの細線に加工することが困難で、特性測定が不可能であった。線引きしたままの状態における引張強さは、ミリング時間6hで743N/mm²のピーク値を示した。これは、通常の内部酸化法によって作製した試料(634N/mm²)と比べて約100N/mm²(15%)程度強化されており、同一組成のCu-Al合金の押出し試料(430N/mm²)と比較しても、70%以上の強度の増大が見られた。ミリング時間が12h以上になると引張強さが低下し、48hでは500N/mm²程度にまで低下した。一方、700℃で1h真空焼なましした後の引張強さをミリング時間に対してプロットすると、線引きしたままの状態の試料と比較して、相対的に15%程度低い値を示した。しかし、内部酸化法や市販の銅合金と比べると依然高い引張強さを示している。また、引張強さは焼なましの有無に関係なく、ミリング時間12hを越えると低下し、ミリング時間10~12hの間

Fig. 7 Effect of milling time on tensile strength of as drawn ODSC wire and similar wire annealed at 700°C for 1h.

Fig. 6 Optical micrographs of cross sections of ODSC preform manufactured by PAS process.

に特性を支配する時間的因子が存在すると思われる。

Fig.8に焼なまし前のヤング率測定結果を示す。ヤング率測定は片持振動式固有振動法によって行った。ヤング率はミリング時間3hで最大値119.8GPaを示し、1~12hで110~115GPaの範囲で安定した。しかし、その後ミリング時間が12hを越えるとヤング率は大きく低下し、48hでは94.5GPaであった。ヤング率は基本的に原子の結合エネルギーに左右され、金属合金に固有の特性であるため、基本的構造に変化のない限り、大きな変化は期待できない。本実験でのヤング率の約100%以上に及ぶ大きな変化は、ミリング時間12h以上で構造に大きな変化のあることを示唆するものと思われるが、詳細は不明であり今後の課題と考えている。

ODSC細線の自動車用組電線への適用を考えると、引張強さ同様に導電率の大きさも重要であるが、Fig.9に導電率の測定結果を示す。導電率とミリング時間との関係では、導電率の最小値が見られる点が特徴的で、最小値を示すミリング時間が引張性質、ヤング率及びその他の力学的特性の大きな変化を示す時間とも、ほぼ対応した。

Fig.10は、引張試験を行った焼なまし前の細線試料のフラクトグラフに基づき、ディンプル径とミリング時間との関係を求めたものである。この結果より、ミリング時間が5h以内ではディンプル径がほとんど同一であるのに対し、6h以上になるとディンプル径が大きくなる傾向を示している。

以上の特性測定結果から、Cu-0.35mass%Al合金粉末のミリング処理を行うと、ミリング時間4hで内部酸化処理に必要な酸素が粉末中に取り込めることがわかった。また、ミリングによる加工硬化は、ミリング時間を長くすることで大きくなる可能性は考えられるが、現実にはミリング時間12h以上では引張強さが低下しており、ミリング時間を選択する一つの基準となる。本実験の製造条件において、ミリング時間3hで、引張強さ591N/mm²、伸び8%以上、導電率85%IACS以上の特性を持ったODSC細線を得ることができた。

Fig.11に、MA法によって作製した試料(ミリング時間6h)と、内部酸化法によって作製した試料の熱間押し後の断面組織及び細線試料の焼なまし前のフラクトグラフを示す。光学顕微鏡による組織観察から、内部酸化法では等方的な微細組織が優先するが、MA法ではミリングによって入り組んだ微細組織が見られた。このことはフラクトグラフによる観察で、MA法により作製した試料の破断部のディンプル径が、内部酸化

Fig.8 Effect of milling time on young's modulus of as drawn ODSC wire.

Fig.9 Effect of milling time on electrical conductivity of as drawn ODSC wire and similar wire annealed at 700 °C for 1h.

Fig.10 Relation between milling time and dimple diameter of elongated and failed ODSC wire.

Fig.11 Optical micrographs of cross sections and SEM images of fractographs of ODSC manufactured by MA method and internal oxidation method.

法によって作製した試料と比較して小さいことから確かめられる。以上のことから、ミリング処理を行うことによって、粉末粒子が圧接と延伸を繰り返し受け、効果的な歪み硬化、分散強化が進行するために、通常の内部酸化法と比べODSC細線の引張強さが向上することが確認できた。これは、 Al_2O_3 粒子の微細かつ均一な分散が効果的に促進された結果であると思われる。

4 結 論

高強度、高導電率を兼ね備えた複合材料として、メカニカルアロイング法によるアルミナ分散強化銅の製造とその細線化を試み、MA時間と引張強さ、導電率との関係について内部組織との関連で検討し、以下の結論を得た。

- 1) Cu-0.35mass%Al合金の水アトマイズ粉末を大気中で1~48hミリング後、内部酸化処理したODSC粉末状母材を熱間押し出し加工し、更に直径1mmの線へと引き抜き加工することによって、引張強さ591N/mm²、伸び8.0%以上、導電率85%IACS以上の特性を得ることができた。
- 2) 大気中におけるCu-0.35mass%Al合金粉末のミリング時間としては、硬さ、引張強さ、導電率測定及び酸

素分析結果などから、多面的に判断して6h以内で十分である。

- 3) Cu-Al合金粉末を大気中ミリングすることにより、内部酸化法によって作製した試料と比べて、細線化後の引張強さを約100N/mm²向上することができた。

参考文献

- 1) NOBORU KOMATSU, NICHOLAS J. GRANT : Trans. Metall. Soc. AIME, 224 (1962), 705.
- 2) 須藤 一, 宇野 照生, 中村 義一 : 日本金属学会誌, 12 (1969), 1417.
- 3) 高田 潤 : 熱処理, 24 (1984), 39.
- 4) 後藤 正治, 森 和彦, 吉永 日出男 : 日本金属学会誌, 50 (1986), 154.
- 5) 高橋 輝男, 橋本 雅彦, 大森 慎一郎, 香山 滉一郎 : 日本金属学会誌, 48 (1984), 662.
- 6) D. L. WOOD : Trans. Metall. Soc. AIME, 215 (1959), 926.
- 7) 山田 鉄一, 小松 登 : 日本金属学会誌, 12 (1972), 1173.
- 8) 高橋 裕男 : 日本金属学会会報, 27 (1988), 808.
- 9) J. J. de Barbadillo, G. D. Smith : Materials Science Forum, 88-90 (1992), 167.