銅ベース分散型複合体の諸性質におよ ぼす分散粒子の種類の影響*

藤 井 康 次**

Yasuji Fujii: The Properties of Copper-Base Composite Alloys Under the Influence of Various Kinds of Dispersed Phases. Copper powders with or without nickel powders were mechanically mixed with various kinds of oxides, carbides or tungsten powders, followed by compacting, sintering and hot working processes. The oxides and tungsten particles agglomerated during the sintering process, while the carbides particles did not. This agglomeration was thought to be due to the growth of metal particles and the interfacial energy between the dispersed particles and the metal matrix.

The measurement of the room temperature strength of the hot rolled composite alloys showed that the strength of the alloys with the dispersed phases adhering strongly to the matrix increased considerably with an increase in the amount of the dispersed phases and exceeded that of the alloys with the dispersed phases adhering weakly to the matrix. The strength of the alloys with the dispersed phases adhering weakly to the matrix increased slightly with the amount of the dispersed phases. The titanium carbide adheres weakly to the copper and strongly to the Cu-Ni alloy. Therefore, the titanium carbide was recognized as an effective additional for the strength of the Cu-Ni alloy but not so for pure copper.

High temperature strength tests were carried out up to 600°C. The strength of the composite alloy at a high temperature also increased by the dispersed phase adhering strongly to the matrix, but even the strength of the alloy with the most effective additional decreased with the rise of the temperature.

1. ま え が き

金属地に、高温において安定でしかもマトリックスと反応しない物質を細く分散させ、金属の耐熱性を高めるという考え方は SAP (Sintered Aluminum Powder)¹⁾ が表われてから一般的になっている。SAP は Al 地に Al_2O_3 が細く分散している材料であって、細い Al 粉末の表面が Al_2O_3 で被覆されていることを利用して、それを圧粉、焼結、熱間押出加工を行うことによって製造し、一つの金属材料として成功しているものである。Al よりも融点の高い金属ベースに対しても SAP タイプの分散型複合材料を作ろうとする動きが現われてくるのは当然であって、いくつかの方法が考え出されている²⁾。即ち SAP のように金属粉末表面の酸化皮膜を利用する方法以外に、金属粉末と酸化物あるいは炭化物などを機械的に混合する混合法³⁾、焼結中の拡散によって硬い相を析出させる拡散法⁴⁾、および内部酸化法⁴⁾ などその他にもいろいろな方法が考え出されている。これらの種々の製造法にお

いては分散粒子をできるだけ細く均一に分散させることに努力が払われ、材料としての問題点は主として分散粒子の大きさ、分散量、分散粒子間距離などから論じられている。製造法として最も一般的な方法は混合法であって、マトリックスとしての金属と分散粒子を種々組み合わせることもできるし、マトリックスとして耐熱性の高い金属を自由に選ぶこともできる。しかし分散粒子とマトリックスとの組み合わせが異なれば、両者の間の相互作用もまた変り、複合体の諸性質にも影響を与えるものと考えられるが、どの程度に影響するかについてははっきりした結論はでていないようである。本実験においては分散粒子とマトリックスとの界面の性質（界面エネルギー、固着性）に着目し、ベースメタルを Cu あるいは Cu-Ni 合金とし、それに種々の分散粒子を組み合わせ、混合法による製造過

** 工業技術院名古屋工業技術試験所

* ※昭和34年10月および昭和35年4月 本協会講演会にて発表

程における分散粒子の挙動、これら種々の分散粒子を含む複合体の機械的性質について検討を加えた。

報告は次の項目、1) 複合体の組織におよぼす分散粒子の種類の影響、2) 複合体の強さにおよぼす分散粒子とマトリックスとの間の固着性の影響、3) 高温特性、について述べる。

2. 複合体の組織におよぼす分散粒子の種類の影響

分散型複合体を混合法によって作る場合、分散粒子を酸化物、炭化物あるいはその他の高融点物質としたときにマトリックスとなる金属とそれぞれ互に異った性質をもつと考えられるから、これらの分散粒子粉末を金属粉末と混合、圧粉成形してから焼結過程において、これらの分散粒子がどのような挙動をとるかについて、焼結体密度、顕微鏡組織さらに引張試験によって検討を加えた。

2.1. 実験方法

金属粉末は -325 mesh の電解 Cu および電解 Ni 粉を用いた。マトリックスが Cu になるように Cu 粉のみを使用して複合体を作る場合、ある種の酸化物との組み合わせにおいて焼結体にガス発生によると思われる著しい異常膨脹を生じたため、これを防止するため Cu 粉と Ni 粉を 80:20 の割合に混合した混合粉を用い、焼結中に合金化を行わせてマトリックスを Cu-20Ni 合金とした場合もある。Cu ベースの場合も Cu-20Ni ベースの場合も分散粒子の組織に対する影響は変わらない。

使用した分散粒子には酸化物として α - Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , 炭化物として TiC , WC , Cr_3C_2 , さらに W を選んだ。これらの分散粒子の単一粒子の平均粒径を Table 1 に示す。

分散粒子を細く分散させるためには混合に注意しなければならないが、乳鉢によって予備混合した後、鉄

製ボールミルによる 10 hr の乾式混合を行えばほぼ満足のゆく分散状態が得られ、これ以上混合時間を増しても、また湿式混合法を行っても結果は同じであった。混合後圧粉前に水素中で 300°C 、3 hr の還元処理を行った。

焼結体の密度測定および検鏡試料には 9 t/cm^2 で成形した断面 1 cm^2 、高さ約 7 mm のダブルレット型試片を用いた。引張試験片は $10\times 10\times 55\text{ mm}$ の長方形に 5 t/cm^2 で圧粉成形し、所定の焼結温度で 1hr 一次焼結を行い、更に 10 t/cm^2 で再加圧後、一次温度と同じ温度で 30min 二次焼結を行って素材とした。焼結雰囲気はすべて乾燥水素気流中である。引張試験片はこの素材を空気中で 950°C に加熱し、熱間鍛造圧延を経て、厚さ約 1.8mm の板状試料とし、Fig.1 に示した形状に加工したものを用いた。試験片は引張試験

Fig. 1 Tensile specimen

前に 600°C 、1 hr の真空焼鈍を行った。なお Cu-20 Ni の合金化は 1000°C 、1 hr の焼結によって X 線的には十分であることがわかった。

2.2. 実験結果と考察

2.2.1. 焼結による密度変化 酸化物などの分散粒子を含む金属圧粉体の焼結による緻密化が分散粒子の種類によってどのように影響されるかについて観察した。分散粒子の分散量と密度比（複合体の真密度に対する焼結体密度の比）との関係を Cu-20 Ni 合金ベースの場合について、焼結温度 1000°C において焼結時間が 1 hr の場合と 10 hr の場合についてそれぞれ Fig. 2, 3 に示した。分散粒子が酸化物の場合、分散量が 1 vol% ではその密度比は何も加えない Cu と Ni の混合粉の焼結体の密度比よりも小さいが、1 vol% から 3 vol% に増加すると密度比は 5~10% 上昇し何も加えないものよりむしろ高い値を示す。しかし 3 vol% と 8 vol% を比較すると密度比の上昇は小さく、焼結時間が 10hr のときには 8vol% の分散量ではかえって減少する傾向を示している。一方炭化物が分散粒子であるときには分散量が少ない時にも密度比が高く、 TiC の場合 1vol% で 97% に達し著しく緻密化が進行している。しかし分散量が 8vol% になると TiC の場合も Cr_3C_2 の場合も密度比は 90% 以下に低下し、分散量が多くなり過ぎると緻密化が阻げられることを示している。炭化物を分散粒子としたときには 1vol% ですでに高密度の焼結体が得られ、酸化物の場合には 1vol% では緻密化はかえって阻害されるが、

Table 1 Sizes of various particles

Powders	size of single particles	Size of agglomerated particles (after sintering)
α - Al_2O_3 (P)	2~4 μ	2~4 μ
α - Al_2O_3 (Q)	<1	2~4 agglomerate
α - Al_2O_3 (E)	2	2~4 agglomerate
TiO_2	0.5	2~5 agglomerate
ZrO_2	<1	2~4 agglomerate
Cr_2O_3		agglomerate
SiO_2	3~5	3~5
W (F)	2	3~5 agglomerate
W (C)	0.5	1~2 agglomerate
Cr_3C_2	1~2	1~2
WC	1	1
TiC	1	1
B_4C	2	5~10 react with matrix

Photo. 1 Structures of 80/20 Cu-Ni containing 8 pct of volume of various oxides sintered at 700°C (left side) and at 1000°C (right side) for 1 hour. $\times 2250$.
oxides particles agglomerated by sintering at 1000°C.

Fig. 2 Densification of Cu-20Ni base composite compacts by sintering

Fig. 3 Densification of Cu-20Ni base composite compacts by sintering

3vol% になると促進される。分散量が比較的に少いときには、分散粒子によってマトリックスの結晶粒は焼結中に成長せず微細化したものゝであると考えられるが、この結晶粒の微細化によって粒内拡散に対する粒界拡散の割合が増して焼結体の緻密化を促進する⁵⁾ことも考えられる。

2.2.2. 複合体の組織におよぼす分散粒子の種類の影響 以上述べたような焼結による緻密化の過程で分散粒子が顕微鏡組織的にどのような挙動をとるかを検討した。

まず酸化物を分散粒子とした場合についてみると、

Photo. 1 は Cu-20Ni 合金ベースに8vol%の酸化物を加えた場合、焼結温度が 700°C のときと、1000°C のときの焼結体の顕微鏡組織を比較したものである。700°C 焼結体の組織は圧粉時と同じであって、1000°C の焼結によっていずれの酸化物の場合にも大小の差はあるが酸化物粒子が凝集しているのが観察される。凝集粒の平均の大きさを Table 1 に付記した。TiO₂ の場合最も著しい凝集が認められ、単一粒子径約 0.5μ の TiO₂ 粒が 2~5μ の凝集粒に成長している。ZrO₂, Al₂O₃ (Q) の場合にもまた凝集する傾向があるが、TiO₂ が塊状に凝集するのとは異り、圧粉されたときの帯状の分散形態がそのまま成長したような凝集形態をとっている。従って TiO₂ の場合にはある程度マトリックスと反応し、その結果凝集粒が塊状に成長したのではないかと考えられる。マトリックスが Cu のみの場合にも同様な凝集粒がみられる。Photo. 2 に示した Al₂O₃ (Q) の場合がその一例である。

分散量が少い場合にも分散粒子の移動が観察された。Cu-20Ni 合金ベースに 3vol% の酸化物を分散させ、焼結温度 1000°C において焼結時間 1hr と 10hr の場合についてその組織を Photo. 3 に示した。いず

Photo. 2 Structures of copper containing 8 pct of volume of Al₂O₃ (Q) sintered at 700°C (upper) and at 1000°C (lower) for 1 hour. ×2250.

Al₂O₃ particles agglomerated by sintering at 1000°C.

(a) SiO_2 (b) ZrO_2 (c) Al_2O_3 (E)

Photo. 3 Structures of 80/20 Cu-Ni containing 3 pct of volume of various oxides sintered at 1000°C for 1 hour (left side) and for 10 hours (right side). $\times 1200$

The agglomeration of oxides particles proceeded with extending of sintering time.

れも 1000°C , 10hr の焼結によって一定範囲に点在する酸化物粒子が凝集したのが認められる。

一方炭化物を分散粒子とした場合には、 B_4C のようにマトリックスと反応するものを除けば凝集した傾向は見出されなかった。Photo. 4 に Cu-20Ni 合金ベースについて 700°C 焼結と 1000°C 焼結の組織を示した。Cu ベースについても同様の組織を観察した。

W は Cu とよく濡れると云われているので濡れ性と凝集との関係を見るために分散粒子として選んだ。

焼結温度の上昇による粒子の凝集は Photo. 5 に示したように明らかに認められる。W の単一粒子が大きなものも小さなものも同じように凝集している。

以上のような分散粒子の凝集の過程を定量的に表わすことは非常に困難であるが、酸化物の単一粒子の大きさが 1μ 以下であっても、Cu 粉と混合して、 1000°C で焼結すると $2\sim 4\mu$ 程度の大きさの凝集粒となってマトリックスに分散する。単一粒子の粒径が 4μ 位の大きさになると凝集する傾向は非常に小さく

(a) TiC $\times 2250$ (b) WC $\times 2250$ (c) B₄C $\times 12000$

Photo. 4 Structures of 80/20 Cu-Ni containing 8 pct of volume of various carbides sintered at 700°C (left side) and at 1000°C (right side) for 1 hour.
B₄C reacted with the matrix.

なる。従ってこの程度の大きさで分散していると焼結時におけるような高温でも安定であるのかもしれない。

分散粒子が焼結中に凝集する原因については、金属粒子間の焼結に伴う金属粒子の接触面積の増大と、分散粒子とマトリックスとの間の界面エネルギー（界面張力）の大きさが組み合わさって関係しているのではないかと考えられる。

分散粒子と金属粉末は、混合、圧粉されると、本実

験のように金属粉末の粒径が大きい（約 40μ ）と分散粒子は金属粉末の周囲に付着した状態で分散し、Photo. 1 の 700°C 焼結体の組織にみられるように一部帯状につながって分散する。焼結温度が上昇し、金属粒子間の焼結が進行し、金属粒子間の接触面積が多くなると、分散粒子は機械的に押しやられて分散粒子同志の接触数が増し、凝集粒のあるものは帯状の分散形態のまゝで発展し、あるものは塊状に凝集するものと考えられる。Fig. 4 にそれを模型的に示した。

Photo. 5 Structures of copper containing 8 pct of volume of tungsten sintered at 700°C (left side) and at 1000°C (right side) for 1 hour.
Tungsten particles agglomerated by sintering at 1000°C.

Fig. 4 Schematic diagram of agglomerating of dispersed particles during sintering.

しかしこの機構のみでは炭化物粒子も凝集する筈である。金属と分散粒子との間の界面エネルギーを考えると、それが大きいときには分散粒子が凝集して分散粒子とマトリックスとの界面の面積が減少した方がエネルギー的に安定になる。Table 2 に溶融 Cu と炭化物、酸化物あるいは W などとの間の界面エネルギーの値を参考文献^{6,7,8)}より求めて示した。この値は所謂金属と酸化物などとの濡れ性を測定するための接触角

Table 2 Interfacial energy between melted copper and oxide, carbides, or tungsten.

Solid Phases	TiC	VC	WC	Al ₂ O ₃	W
Interfacial Energy erg/cm ²	1567±450	960±590	700	2210	3800

より求めたものであって、固体状態における値ではないが大きさの基準にはなると考える。界面エネルギーが分散粒子の凝集に定量的にどのようにきいてくるのかは勿論明確に結論づけることはできないが、Al₂O₃ と W は Cu との界面エネルギーが大きいことが Table 2 からわかる。Al₂O₃ は Cu との濡れ性はよくないし、W は非常によいのであるが、何れも界面エネルギーが大きく、これらの粒子が Cu 中に分散しているときには界面の面積が減少してエネルギー的に安定になるために凝集するということが云えそうである。この推論が成り立てば Al₂O₃ よりも表面張力の小さい ZrO₂ は界面張力も小さいので Al₂O₃ よりも凝集する傾向は小さいだろうし、ThO₂ では更にその傾向が小さくなるものと考えられる。しかし TiC は界面エネルギーが比較的大きいにもかかわらず凝集する傾向が観察されなかったし、また酸化物の場合には粒子の表面状態、吸着ガスの影響など考えるべき多くの疑問点が残っている。

2.2.3. 分散状態と引張強さの関係 前述のように焼結の進行に伴い Al₂O₃ や W などの分散粒子は凝集する傾向を示したので、分散粒子の凝集による複合

体の機械的性質の変化を求めた。CuとW (C), Al_2O_3 (P), Al_2O_3 (Q) をそれぞれ混合し、焼結条件を変えて分散形態の異った焼結体を作り、熱間加工によって pore をつぶした板状試料としてその引張強さと伸びを測定した。結果はそれぞれ Fig. 5, 6, 7 に示した。焼結が進行して分散粒子の凝集が進んだものは引張強さは僅かに減少する傾向をみせるだけでそれ程影

Fig. 5 Effect of sintering conditions on properties of Cu-W (C) alloys.

Fig. 6 Effect of sintering conditions on properties of Cu- Al_2O_3 (P) alloys.

Fig. 7 Effect of sintering conditions on properties of Cu- Al_2O_3 (Q) alloys.

響をうけない。しかし伸びは分散粒子の凝集によって大きくなり、延性が増したことを示している、凝集によって分散粒子間の距離が大きくなり、それだけ滑り変形が容易になって延性が増したのである。

3. 複合体の強度におよぼす分散粒子とマトリックスとの間の固着性の影響

Al_2O_3 をはじめとした酸化物系粒子あるいは W 粒子はマトリックスとしての Cu との組み合わせにおいては、焼結過程で凝集する傾向を示したが、一方炭化物系粒子はこの傾向を示さなかった。このようなマトリックスに対する分散粒子の性質の相対的関係は複合体の強度にも影響があるのではないかと考えた。分散型複合体の強度に関する研究^{9,10,11)} は主として分散粒子間距離 (Spacing) の影響を中心にして進められたものが多い。本報告においては、マトリックスと分散粒子との間の固着性の影響について検討を加えた。

3.1. 実験方法

使用した金属粉末および分散粒子は 2.1 に記したのと同じものであって、さらに分散粒子として -325 mesh の電解 Fe 粉 (Fe (-325mesh)), Fe_2O_3 を水素還元した平均粒径 0.5μ の還元 Fe 粉 (Fe(R)) および平均粒径 0.5μ の黒鉛粉を加えた。混合、圧粉成形、焼結の諸条件も 2.1 の条件と同じであるが、Fe を分散粒子としたときは Cu との合金化を防ぐために焼結温度を 700°C とした。焼結体素材は熱間鍛造、圧延によって厚さ約 1.8mm の板材としたが、加熱温度は Cu ベースでは 950°C 、Cu-Ni 合金ベースでは

1000°C とし、いずれも空气中で加熱した。引張試験片は Fig.1 に示した平行部長さ 40mm のもので、引張試験前に 600°C、1hr の真空焼鈍を行い試料の熱履歴条件の均一化に注意した。引張試験はインストロン試験機で行った。

3.2. 実験結果と考察

3.2.1. 固着性の評価 金属と酸化物あるいは炭化物との間の固着力をどのような測定法によって求めるのか明らかにされていない。そこで高温において液相（金属）と固相（酸化物など）が接している時の接触角 θ と液相および固相の表面張力（表面エネルギー） γ_L , γ_S さらに液相と固相との間の界面張力（界面エネルギー） γ_{SL} などから固着エネルギーを求め、それらの値は温度が下って液相が凝固してからも平行的に変化し、高温で固着エネルギーの大きなものは常温でも大きく、固着性がよいものと仮定した。

液相と固相との間の固着エネルギー W_c は Bondi¹⁾ によって示されているように、液相と固相とが離れているときとくっついているときの過剰自由エネルギーの差をもって表わすことができるから、

$$W_c = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (1)$$

と表わされる。また θ と γ_S , γ_L , γ_{SL} との関係は Fig.8 からわかるように

Fig.8 Surface forces acting at point of contact between solid and liquid

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (2)$$

であるから

$$W_c = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

とも表わされ、液相の表面張力と接触角だけから求められる。Cu と酸化物、炭化物、W, Fe などとの間の接触角、固着エネルギーを文献^{6,7,9)}を参照して求め Table 3 に示した。なお参考のため酸化物などの常温の弾性率を付記した。

Table 3 から明らかなように、接触角 θ が小さくなる即ちよく濡れるということは、固着エネルギーが大きくなり、固着性がよくなることを示している。

3.2.2. 複合体の強度と分散粒子の固着性の関係

この実験においては、Cu と固着性のよい分散粒子として W, WC, Cr_3C_2 , Fe を選び、固着性のわるい分散粒子として TiC, Al_2O_3 , 黒鉛を選ぶことができる。これらの分散粒子を含む Cu ベース複合体の圧延材の組織を Photo. 6 に示した。まず固着性のよい分

Table 3 Contact angles and adhesion energies at 1100°C between copper* and various substances.

Substances	Contact Angle θ	Adhesion Energy W_c erg/cm ²	Elastic Modulus $E \times 10^8$ kg/mm ²
TiC	108°	853	32.2
WC	30	2280	71.8
Cr_3C_2	<30	—	—
W	0	2520	41.5
Fe	—	2700	21.1
Al_2O_3	152	668	31.5

* γ_L of copper is 1260erg/cm² at 1100°C

(a) Cu-W(F) $\times 800$

(b) Cu-W(c) $\times 800$

(c) Cu-WC $\times 800$

(d) Cu-Cr₃C₂ ×800

(g) Cu-TiC ×800

(e) Cu-Fe(R) ×800

(h) Cu-Al₂O₃(Q) ×800

(f) Cu-Fe(-325mesh) ×100

(i) Cu-Al₂O₃(P) ×800

Photo. 6 As hot rolled structures of copper-base composite alloys containing 8 pct of volume of various dispersion phases.

散粒子を含む複合体の比例限強さと引張破壊強さを Fig. 9 に示した。W をはじめ固着性のよい分散粒子が分散すると、分散量が増加すると共に比例限強さも引張強さも共に増加している。特に微粒の W (F) を分散させた場合には、W 粒子は焼結中に凝集するにもかかわらず最高の強度を示し、何も分散させない Cu のみの場合と比較すると 8vol% の添加で引張強さは 13kg/mm² 上昇し、増加率は 60% である。Fe は炭化物や W のように硬い物質ではなく、Cu 同様

に塑性変形の容易な金属であるが、それでも Fe 粒子の分散量が多くなると強度は上昇し、40μ 程度の大きさをもつ Fe (-325 mesh) を分散させたものでも Fig. 10 に示す固着性の悪い分散粒子である 1μ オーダーの TiC を分散させた時よりも高い強度を示し、微粒の Fe(R) を分散させると WC や Cr₃C₂ よりもすぐれた強度をもつ複合体を作った。

固着性の悪い分散粒子を分散させた場合の分散量と比例限強さおよび引張強さの関係は Fig. 10 に示した

Fig. 9 Strength of composite alloys with dispersion particles strongly adhered to matrix

Fig. 10 Strength of composite alloys with dispersion particles weakly adhered to matrix

が、TiC や $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Q})$ を分散粒子としたときには、比例限強さは分散量と共に増加するが、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$ や黒鉛の場合のように分散量が多過ぎると低下してしまうものもある。引張強さは TiC の場合でも分散量の増加に伴う増加の割合が小さく、8vol% で 7% 程度である。 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$ 、黒鉛を分散させた場合には分散量が増加すると引張強さは明らかに低下し、特に黒鉛の場合には 8vol% で 7kg/mm^2 の低下を示し、このような粒子が分散したことによって材料の性質が脆化したことを示した。たゞ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Q})$ の場合には Photo. 6

(h) の組織写真からもわかるように、 Al_2O_3 が凝集粒として存在し、またクラックも凝集粒を破壊するようにして伝播するのであるが、2.2.3. で述べたように 700°C の焼結素材を用いたものでは凝集が著しくないにもかかわらず引張強さは 1000°C 焼結の本項目の試料と殆んど同じ値を示しているので、 Al_2O_3 の場合にも分散粒子の分散形態よりも固着性の効果について考えてよいと思う。

TiC と Cu との間の固着性はよくなかったが、Cu に Ni を添加して Cu-Ni 合金にすると TiC との固着性は改善される*。

そこで Cu 粉と Ni 粉を 90:10 あるいは 80:20 の割合に混じた混合粉を用いて、焼結中に合金化を行わせ、Cu-10Ni 合金ベースおよび Cu-20Ni 合金ベースについて分散粒子としての TiC と Al_2O_3 の効果を求めた。その結果が Fig.11 である。Cu と Ni の合

Fig. 11 Effect of nickel addition on strength of Cu-TiC and Cu- Al_2O_3 alloys

合金化はこの実験で用いた焼結条件で十分であることが X 線的にわかった。マトリックスが Cu-Ni 合金になると TiC を分散させることによって、その引張強さは分散量と共に増加し、8vol% で増加率約 30% となり、Cu-WC、Cu- Cr_3C_2 の場合とほぼ同じ傾向を示した。しかるに Al_2O_3 を分散させた場合にはマトリックスが Cu-Ni 合金になってもその固着性は改善されないため、Cu ベースの場合と全く同じように分散量の増加による引張強さの増加は認められなかった。

Al_2O_3 に限らずマトリックスとの間の固着性が小さいと思われる酸化物を分散させても分散型複合材料の

* D. T. Livey の報告¹⁾によれば Cu と Zr との接触角は 1100°C において 135° であるが、Cu に 0.25% の Ni を添加した合金を用いると 55° に低下する。Cu と TiC の場合にも同様な現象のあることが門間政三氏、須藤一氏¹²⁾から発表された。

(a) Cu-Al₂O₃ (Q) ×1500 (b) Cu-Al₂O₃ (P) ×1500 (c) Cu-Cr₃C₂ ×1500

(d) Cu-TiC ×1500

(e) Cu-W (F) ×1500

(f) Cu-W (C) ×1500

(g) Cu-Fe (-325mesh) ×600

(h) Cu-Fe (R) ×2000

Photo. 7 Fractures of copper-base composite alloys containing 8 pct of volume of various dispersion phases.

分散粒子の固着性が複合体の破壊強度にどのように影響するかについては今までの研究からははっきりした結論はでていないようであるが、金属材料の強度に対する非金属介在物の影響という立場からみても興味ある問題と思われる。マトリックスと固着性のよい分散粒子は分散量が増すと複合体の破壊強度を増加させ、固着性のわるい分散粒子ではその効果が小さく、マイナスの効果を示すこともあった。一方比例限強さは分散粒子の固着性のよしあしにかかわらず、分散量が増すと大きくなるので変形の初期においては、分散粒子によってスベリ面上の転位の動きが阻止されるものと思われる。しかし固着性のわるい粒子の界面は空孔の sink になり易く、転位の流入が容易であって、応力が比例限以上加わると分散粒子とマトリックスとの間の界面に集積した転位群がマイクロクラックに発展し、転位の集積による加工硬化は期待できないと考えられる。それ故固着性のわるい粒子が分散している時には、分散量が多くなるにつれてクラック源が多くなって材料が劣化するものと思われる。固着性のよい分散粒子の場合には、マトリックスとの界面におけるクラックの発生が抑制され、界面における転位の集積による加工硬化がきいてくるものと思われる。

4. 高温特性

以上のように Cu ベースの複合体では、Cu と固着性のよくない TiC, Al_2O_3 , 黒鉛を分散粒子としたときには複合体の強度によい影響を与えなかったが、固着性のよい W, WC, Cr_3C_2 , Feなどを分散させると強度を高める効果があった。分散型複合材料の特質として耐熱性のすぐれていることが強調されている¹⁰⁾ので、マトリックスと分散粒子との固着性の観点から複合材の高温の性質を検討した。加工材の焼結軟化と高温短時間引張強さについて実験した。

4.1. 実験方法

使用した金属粉末、酸化物、炭化物、W、試料の製法は2.1にのべたものと同じである。焼鈍によるカタサの変化を測定するためには、焼結素材を厚さ 2.5 mm まで熱間圧延した板状試料を 600°C で 1hr 真空焼鈍を行ってから、30%冷間圧延して基準試料とした。焼鈍は真空中で行い、焼鈍時間は特記しない限り 1hr とした。高温引張試験片の形状も Fig. 1 に示したのと同じであるが、平行部を 20mm として用いた。試験片は常温引張試験の場合と同様に 600°C, 1hr の真空焼鈍を行ってから試験に供した。高温引張試験は試験片を、引張試験機にとりつけ、所定の温度に保持した炉中に 7 分保った後行なった。この雰囲気は空気中である。

4.2. 実験結果と考察

4.2.1. 焼鈍による軟化 30%の冷間加工を加えた各種の複合体の焼鈍による軟化曲線を分散量 3 vol% と 8 vol% についてそれぞれ Fig. 14, 15 に示した。分散粒子の種類によって、すでに加工状態でカタサが異なり、ほど引張強さの高いものはカタサも高くする傾向を示している。軟化曲線のカタサの順位も加工状態とは同じで、軟化温度は約 400°C である。軟化温度は分散粒子の存在によって上昇する¹⁵⁾と報告されているが、本実験においては 8 vol% までの分散量では軟化温度の上昇を明確に認めることはできなかった。分散粒子の存在によって、高温加熱による材料の安定性が向上するという事は、焼鈍軟化曲線からはっきり求めることはできない。マトリックスと分散粒

Fig. 14 Softning curves by annealing

Fig. 15 Softning curves by annealing

子との固着性との関係については、固着性がよく引張強さの大きな W, WC, Cr_3C_2 などを含む材料は加工状態においても軟化後においてもカタサは高く、また焼鈍温度が高くなっても 3vol% の分散量で軟化の進行は止る。しかし固着性のわるい Al_2O_3 を分散させたものでは、何も分散させない純 Cu の場合と同様に焼鈍温度の上昇に伴い軟化が進むようである。

4.2.2. 高温加熱による引張強さの変化 高温加熱による材料の安定性について、さらに引張強さの変化を測定した。熱間圧延後 600°C, 1hr の焼鈍を行なった試料と、この試料をさらに真空中で 900°C, 11hr の高温加熱を行なった試料について引張強さを比較した。その結果を Table 4 に示す。分散粒子の存在しな

Table 4 Effect of heating at 900°C for 11 hours on the tensile strength of copper-base composite alloys.

Dispersion phase		Before heating	After heating
3 vol%	Al_2O_3 (P)	21.9 kg/mm ²	17.4 kg/mm ²
	Al_2O_3 (Q)	22.7	19.7
	TiC	23.1	23.6
	W (F)	27.1	27.4
	Cr_3C_2	24.4	24.2
8 vol%	Al_2O_3 (P)	20.9	21.0
	Al_2O_3 (Q)	23.6	23.1
	TiC	23.4	23.9
	W (F)	34.7	35.2
	Cr_3C_2	28.0	27.4
no addition		21.6	11.5

い純 Cu では 900°C, 11hr の加熱によって引張強さは約 10kg/mm² 低下し、著しい材料の劣化を示している。一方分散粒子を含むものは、3vol% の分散量の場合は Al_2O_3 の場合でも約 3kg/mm² の低下を示したのみで、Cu との固着性は Al_2O_3 よりはよいが、強度に対しては効果的でなかった TiC の場合、また固着性のよい W, Cr_3C_2 を分散させた場合では、高温加熱後もその引張強さは高温加熱を行なわない試料と誤差範囲内で殆んど同じであった。8 vol % の分散量では、 Al_2O_3 を分散させたものは軟化曲線は焼鈍温度の上昇に伴いやゝ軟化の傾向を示したが、引張強さには変化はみられなかった。TiC, W, Cr_3C_2 を分散させたものでは勿論変化はなかった。このようにマトリックスと固着性のよい分散粒子は勿論のこと、固着性のよくない分散粒子であっても高温加熱による材料の劣化を抑えるのに大きな効果をもっていることがわかる。

4.2.3. 高温短時間引張強さ 金属の破壊は常温においては主として結晶粒内破断であるが、高温においては、特に高温クリープにおいては結晶粒界がスぺル

ことによって破壊する。分散型複合体では粒界に点在する高温で安定な分散粒子によって転位の粒界拡散が小さく抑えられるので、クリープ抵抗が大きくなる¹⁶⁾と云われており、高温短時間引張試験でも同様の効果が期待される。

400°C および 600°C における引張強さにおよぼす各種分散粒子の分散量の影響を Fig. 16 に示した。なお常温の結果も付記した。Fig. 16 から明らかなように分散粒子の種類の高温強度におよぼす影響は常温の場合と同じであることがわかる。即ち常温引張試験によって、マトリックスとの固着性のよい W, Cr_3C_2 などの分散粒子を分散させた場合には、分散量の増加に伴う引張強さの増加率は大きく、固着性のわるい Al_2O_3 , TiC などではその増加率が小さいことが示されたのであるが、高温引張試験においてもこの関係はそのまゝ成り立ったわけである。もっとも試験温度が高くなるにつれてマトリックスとしての Cu の強度が低下するために、分散粒子の固着性のよしあしにかゝらず複合体の強度はすべて低下し、固着性のよい分散粒子が分散している場合であっても、分散量の増加に伴う強度の増加は少ない。試験温度が 600°C になると最も効果的であった W (F) を分散させたものでも 8vol% でその引張強さは 9.5kg/mm² で、4kg/mm² の上昇が得られるに過ぎない。Fig. 17 に 8vol% の分散量の場合について引張試験温度による引張強さの変化を示した。試験温度が高くなるにつれて、分散粒子を含まない純 Cu の場合も、分散粒子を含む複合体の

Fig. 16 High temperature strength of Cu base composite alloys.

Fig. 17 Effect of temperature on strength of copper-base composite alloys containing 8 volume pct of various dispersions compared with that of some copper-base alloys

場合も引張強さはほぼ直線的に降下し、しかも各々の引張強さの差がちじまる。しかし常温で強度の高いものは高温でも高い強度を示し、マトリックスと固着性のよい分散粒子は固着性のわるい分散粒子よりも高温強度に対してもよい効果をもたらすことがわかる。比較のために Fig. 17 に 4-6Brass*, 10% Al Bronze¹⁷⁾ および (80 Cu-20 Ni)-3 vol% TiC の高温引張強さを付記した。Brass や Al Bronze は常温強度は著しく高いが、温度の上昇と共に強度は急激に低下するのが目立つ、Cu-8vol% W の強度は常温では 4-6 Brass よりもやや低いが、300°C 以上の温度では Cu-8vol% W 複合体の方が強く、温度が上昇するにつれて差が開かる。80 Cu-20 Ni 合金ベースでは僅か 3vol% の TiC を分散させたのみで、試験温度全体にわたって Cu-8vol% W よりも高い強度をもっており、分散型複合体を耐熱材料として考える場合にはマトリックスに高温強度の高い耐熱金属を選ばねばならぬことを示している。

耐クリープ性についてはクリープ試験を行っていないが、マトリックスに対して固着性のよい分散粒子の方が固着性のわるい分散粒子よりも結晶粒界のスベリを強く抑制すると考えられること、また Ni-Cr 合金ベースに Al_2O_3 , MgO あるいは TiC を分散させた複合体において、TiC を分散させたものは Al_2O_3 や MgO を分散させたものよりも高いラプチャー強度を示している²⁾ こと等から考えて、マトリックスに対して固着性のよい粒子を分散させた方が固着性のわるい粒子を分散させたものよりも耐クリープ性もよいことが期待される。

5. む す び

Cu ベース複合体の諸性質について分散粒子のマトリックスに対する相対的性質の相違という観点から検討を加えた。特にマトリックスと分散粒子との間の固着性は強度に大きな影響をおよぼし、固着性のよい分散粒子を分散させると、その分散量の増加に伴う強度の増加率が大きく、固着性のわるい分散粒子の場合にはこの効果が小さく、かえって強度を低下させる場合もあった。この固着性の強度におよぼす影響は常温強度の場合も高温強度の場合も全く同じ傾向を示した。

このようなマトリックスと分散粒子との間の固着性は非金属介在物の材料強度におよぼす影響という立場からみても興味ある問題であるが、以上の実験に対しては、さらに微粒の金属粉末を用いることによる分散粒子の分散形態の改善、マトリックスとして他の金属を用いることなどの問題点が残っている。

この実験にあたっては有益なる御助言、御討論をいただいた 名古屋工業技術試験所 第 2 部長 鹿取一男博士、第 2 部 1 課長 林悦雄氏、研究員 松村源太郎氏 (現八幡製鉄東京研究所)、渡辺 兎尚博士に 感謝の意を表します。

文 献

- 1) R. Irmann: Symposium on Powder Metallurgy 1954, P236.
- 2) Eric Gregory and Claus G. Goetzel: Trans AIME 212, P868 (1958).
- 3) R. S. Busk and T. E. Leontis: Trans AIME, 188, P297 (1950).
- 4) R. H. Hiltz and N. J. Grant: Trans AIME, 212, P383 (1958).
- 5) J. E. Burke: J. Am. Cer. Soc., 40, P80 (1957).
- 6) D. T. Livey and P. Murray: Plansee Seminar 1955, P375.
- 7) A. Bondi: Chem. Rev., 52, P417 (1953).
- 8) 門間改三, 須藤一: 日本金属学会講演概要, (昭和33年春期), P56.
- 9) F. V. Lenel, A. B. Backensto and M. V. Rose: Trans AIME 209, P124 (1957).
- 10) Nicholas J. Grant and Oliver Preston: Trans AIME, 209, P349 (1957).
- 11) W. H. Meiklejohn: Act. Met., 7, P675 (1959).
- 12) 門間改三, 須藤一: 昭和35年度日本金属学会春期講演大会にて口頭発表.
- 13) J. Gurland: J. Metals, 9, P512 (1957).
- 14) N. M. Parikh: J. Am. Cer. Soc., 40, P335 (1957).
- 15) Klaus M. Zwilsky and Nicholas J. Grant: Trans. AIME, 9, P1197 (1957).
- 16) N. F. Mott: Philosophical Magazine, 44, P742 (1953).
- 17) 金属便覧, P689 (昭和27年).

* 市販の板材を 600°C, 1hr 焼鈍してから試験に供した。
引張り方向は圧延方向である。