

「革新的製品に向けてより良い性能の追求」

国際銅会議—COPPER 2006—

Better Properties for Innovative Products
Compiègne-France , September 12~15,

(出席報告)

2006年12月15日

住友軽金属工業株式会社
佐藤史郎

目次

講演番号	講演演題	ページ
1	招待講演：「銅産業の動向－それはどこから、どこへ」 “ Copper on move- Where it comes from, Where it goes to”	(3)
2	招待講演；「銅とヴィーナス：銅原子の関わり」 “ Copper and Venus: How do Copper Atom Interact ? ”	(4)
Session 1	加工方法：性質への影響 Bulk Processing：Impact on Properties	(5)
3	ECAP 加工銅の機械的性質と耐食性 Mechanical and Corrosion Properties of ECAP Processed Copper	(5)
4	欠講	
5	低サイクル疲労および熱疲労におよぼす時効、温度、歪速度の影響 The Influence of Pre-Aging ,Temperature and Strain Rate on Low Cycle and Thermo-Mechanical Fatigue of CuCo2Be.	(5)
6	異周速度圧延による銅および銅合金の集合組織と微細組織 Texture and Microstructure Control of Cu and Cu-Zn Alloy by Differential Speed Rolling.	(7)
7	Cu-6wt%SnP 合金の再結晶の研究 A Study of Recrystallization in Cu-6wt%SnP. ,	(7)
8	銅合金鑄造材における組織、プロセス、性能の関係 Metallurgy---Process---Properties Relationship in Copper Alloys' Castings.	(8)
Session 2	新製品：薄膜、ナノ、アモルファス New Products: Thin Film, Nano, Amorphous.	(10)
9	欠講	
10	スパッター蒸着 Cu-Al 合金系 Cu ₃ Al 準安定相について Metastable Ordered Cu ₃ Al Phase in Sputter-Deposited Al-Cu Alloys System.	(10)
11	銅のナノ構造電解析出集合体に対する磁場の影響 Effect of Magnetic Field on Electro Deposition of Nano-Sized Copper Clusters.	(10)
12	欠講	
13	粉末焼結によるナノ結晶構造銅の機械的性質 Mechanical Behaviour of Sintered Nanostructured Copper	(11)
Session 3	微細組織	(12)

Microstructures

- 14 銅 - 酸化銅複合材料の熱物性と微細組織の関係(12)
Thermophysical Properties and Microstructural Investigation of Copper-Copper Oxide composite.
- 15 走査型示差熱分析 (DSC) による Cu₁₀Ni₃Al 合金の析出過程の研究 (12)
DSC Study of the Precipitation Process in a Cu₁₀Ni₃Al Alloy
- 16 CuNi₁₅wt%Sn₈wt% および CuNi₆wt%Si_{1.8}wt%合金の析出現象について(13)
Precipitation in CuNi₁₅wt%Sn₈wt% and CuNi₆wt%Si_{1.8}wt% Alloys
- 17 CuNi₂Si 合金の析出過程の研究 (14)
Investigation on the Precipitation Sequence of CuNi₂Si- Alloys .
- 18 加工と再結晶における集合組織と微細組織 (14)
Deformation and Recrystallization Textures and Microstructures
- 19 走査型示差熱分析 (DSC) と組織観察による P 入り銅の P 含有量と再結晶挙動に関する研究 (15)
Study on the Recrystallization Behaviour of Cu Added with Increasing Content of P by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and by Metallographic Examination
- (番外) 接触端子用銅合金の長期間応力弛緩現象の予測について (17)
Prediction of the Long-Term Relaxation Behavior of the Copper-Base Connecting Alloys
- (番外) Cu-Ni-Si 合金の応力脆化現象について (17)
Dynamic Embrittlement in a Cu-Ni-Si Alloy
- Session 4 Corrosion (19)**
腐食
- 20 カチオン表面処理剤による銅表面の海水腐食防止 (19)
Protection of Copper Surface against Corrosion by Cationic Surfactant in Seawater
- 21 各種の腐食媒体に対する銅の無害性腐食防止剤 (19)
Non-Toxic Copper Inhibitors in Different Aggressive Media
- 22 使用期間 2 ヶ月の銅管に生じた蟻の巣状腐食 (20)
Formicary Corrosion of Copper Tubes after Two Months in Service
- 23 銅の北極地区、温暖地区、亜熱帯地区および熱帯地区における大気腐食、大気腐食速度のモデリング (21)
Atmospheric Corrosion of Copper in Cold Polar, Moderate, Subtropical and Tropical Climate. The Modeling of Atmospheric Corrosion Rate

24	都市環境における銅および銅合金の表面流出雨水の研究 A Study of Copper and Copper Alloys Runoff in Urban Atmosphere	(21)
25	青銅の高温酸化抵抗における錫の効果について Explanation of Tin Role in the High Temperature Oxidation Resistance of Bronzes	(22)
26	熱間鍛造用新脱亜鉛腐食耐食性鉛入り黄銅系合金の開発 Development of a New Dezincification-Resistant Leaded Brass Family for Hot Forging	(23)
27	α 黄銅の脱亜鉛腐食に関する研究 Investigation into the Dezincification of α -Brass	(23)
28	黄銅の粒界腐食について Intergranular Corrosion (IGA) of Brass	(24)
Session 5 Application		(26)
応用		
29	1806-2006における家庭用銅製品のデザインについて Domestic Design Development 1806-2006	(26)
30	水栓金具用のBi含有銅合金の高温度における性質について High Temperature Properties of Bi-Containing Copper Alloys for Plumbing Applications	(26)
31	微細結晶粒を有するエコブラス鋳造品の開発 Development of ECOBRASS ^R Castings with Fine Grain	(27)
32	Cu-Al-Mn基形状記憶合金の開発 Development of Cu-Al-Mn-Based Shape Memory Alloys	(28)
33	摩擦攪拌溶接の実用化について(招待講演) Friction Stir Welding Application (invited speech)	(29)
34	電動機の銅製ローター利用の利点について—性能、省エネルギー、環境保全性 Advantage of Copper Rotor Motor – Performance, Energy Saving and Environmental	(29)
35	銅合金条の曲げ性能について——接触端子(コネクタ)材の重要課題 Bendability of Strip Material – A Key Issue for Connector Applications.	(30)
Poster Session		(32)
ポスター発表部門		
Session 1 Bulk Processing Impact on Properties / Poster		(32)
P 51	Cu/Agの液相拡散接合部の機械的および金属学的性質について Mechanical and Metallurgical Properties of Joining Cu/Ag Applied Transient Liquid	(32)

Phase Diffusion Bonding.

P 52 銅-亜鉛系の相互拡散 : 複合線材の微細組織の形成と機械的性質 (32)

Interdiffusion in the Copper -Zinc System: Microstructure Development and Mechanical Behaviour of Composite Wire.

P 54 銅-アルミニウム系合金の固液界面の相の安定性 (32)

Morphological Stability of Liquid-Solid Interface in Some Copper-Aluminium Alloys

P 55 ナノ組織を有する銅-アルミニウム薄膜の相変体と微視的応力 (32)

Phase Transformation and Microstrain Study of Nanostructured Copper-Aluminium Thin Film.

Session 2 New Products :Thin Films, Nano, Amorphous / Poster (3 2)

P56 銅のナノクラスターの結晶化における 20 面体構造の形成 (33)

Formation of Icosahedral Structure during Crystallization of Copper Nanocluster

Session 3 Microstructures / Poster (3 3)

P 59 衝撃波による銅合金の微細組織の変化と局所的変形の影響について(33)

The Study of Microstrucural Changes and Effect of Deformation Localization in Copper Alloys at Shock Wave Loading.

P 60 銅における転位/結晶粒界の透過電子顕微鏡直接観察 (33)

In-situ Transmission Electron Microscopy Study of “ Dislocation/ Grainboundary “ Interaction in Copper.

P 63 Cu-Ni-Sn 合金の微細組織と延伸性の関係について (33)

Microstructure / Tensile Properties Relationships in Cu-Ni-Sn Alloys.

Session 4 Corrosion / Poster (3 3)

P 69 古代の銅製器具の錆びの分析調査(33)

Analytical Approach of Century Years Aged Copper Patinas.

Session 5 Application / Poster (3 4)

P71 Cu-Al-Mn 系形状記憶合金を用いた機能区分付与医療用超弾性ガイド・ワイヤーの開発 (34)

Development of Superelastic Guidewire with Functionally Graded Property using Cu-Al-Mn Based Shape Memory Alloy.

結言 (3 6)

国際銅材料会議、COPPER 2006, “革新的製品に向けてより良い性能の追及” 出席
報告

住友軽金属工業株式会社 相談役 佐藤史郎

会議の名称 : COPPER '06、Better Properties for Innovative Products

主催 : SF2M (The Societe Francaise de Metallurgie et Materiaux:フランス金属材料学会)

協賛 : DGM (Deutsche Gesellschaft fur Metallkunde : ドイツ金属学会)

DKI (Deutsches Kupferinstitut : ドイツ伸銅協会)

CICLA (Centre d'Information du Cuivre, Laiton et Alliage : フランス銅センター)

議長 : Dr.Jean-Marie Welter(SF2M 会長、元・KME/Trefimetaux)

開催場所 : Centre de Transfert de l'UTC (Universite de Technologie, Compiegne)

Compiegne, France

開催期間 : 2006 年、9 月 12 日(火)–15 日(金)

経緯 ; 銅及び銅合金材料に関する国際会議として、定期的に行われている会議は存在しない。不定期ではあるが、過去に開催された銅・銅合金材料に関する国際会議として小職の記憶にあるものは以下である。

“ International Conference of Copper and Its Alloys”, Amsterdam, Netherland, September, 1970.

“Copper '86”, Barga, Italy. 1986.

“Copper '90”, Vasteras, Sweden, 1990.

今回の “COPPER 2006” は Vasteras で開催された会議から実に久しぶり (16 年ぶり) の開催となる。この点につき、銅材料は他の金属材料、例えばアルミニウム材料やチタン材料、の国際会議の開催状況に比して、著しく見劣りする。

今般、元・KME/Trefimetaux の幹部であった Dr.Welter が、フランス金属・材料学会の会長職にあることもあって、“COPPER 2006” の開催を企画し、その開催を見るに至った次第である。

ただ、本会議の開催に当り、事務当局の手違いによりわが国に本会議の開催の事前通達がなく、発表申込みの締め切り 2 週間前になって、Dr.Welter より小職宛に通知があった次第であった。本件、早速、伸銅協会のネットワークを通じて関係者に通知されたが、日程の逼迫は避けようがなかった。しかし、このような制約の中であったが、わが国から 4 件 (東北大学・石田研究室より 2 件、大阪大学・左海助教授より 1 件、三宝伸銅より 1 件) の論文の発表がなされることとなったことは望外の幸いであった。

出席者 ; 総数・75 名、21 カ国。

国別参加者は以下の通り。

France:30, 日本:8, ドイツ:5, UK:4, スイス:4, スウェーデン:4, オーストリア:3, アルジェリア:2, チュニジア:2, USA:2, イタリア, ウクライナ, コンゴ, スペイン, モロッコ, ベルギー, エジプト, ポルトガル, カナダ, ロシア, クロアチア, 各・1. 計75名



COPPER 2006,参加者、City Hall of Compiègne,2006,09,12.

発表論文；下記の刊行物に収録。

“Copper, Better Properties for Innovative Products ,Proceedings of the International Conference Copper ‘06” *Edited by Jean-Marie Welter; WILEY-VCH, SF2M.*

招待講演：3 + 1 (Session 5)

一般講演：Session 1, Bulk processing, impact on properties. 口頭発表 6、ポスター 3.

Session 2, New products: thin film, nano, amorphous. 口頭発表 5、ポスター 5.

Session 3, Microstructures. 口頭発表 6、ポスター 7.

Session 4, Corrosion, 口頭発表 9、ポスター 5.

Session 5, Application, 口頭発表 8(招待講演 1 を含む)、ポスター 1.

開会の辞(要旨): Dr.Jean-Marie Welter (フランス金属・材料学 SF2M 会長)

銅の歴史は古いが、新しい需要分野が常に開けてきており、銅の未来は大変に明るいものと考えられる。そのためには、材料の特性の研究、その時代背景における銅の生産供給体制の確立が必要である。本会議は銅の専門家が一堂に会して材料としての“銅”について、語り合う場である。フランス金属・材料学会は、今回を嚆矢として、近い将来、このような場が持たれることを期待する。

1 招待講演:「銅産業の動向—それはどこから、どこへ」

“Copper on move- Where it comes from, Where it goes to”

by Martin Ruhrberg, *International Copper Study Group(Portugal)*

世界の銅の「資源」、「生産」、「消費」につき、現状と見通しを豊富なデータによって詳細に説明。消費につき、特に近年の中国の台頭が極めて大きな影響を世界の銅産業に与えていることがデータによって提示された (Fig.7)。ただ、銅の供給に関し、現状では世界の銅鉱山開発の進展によって、筆者は楽観的見解を開陳した(Fig.12)。

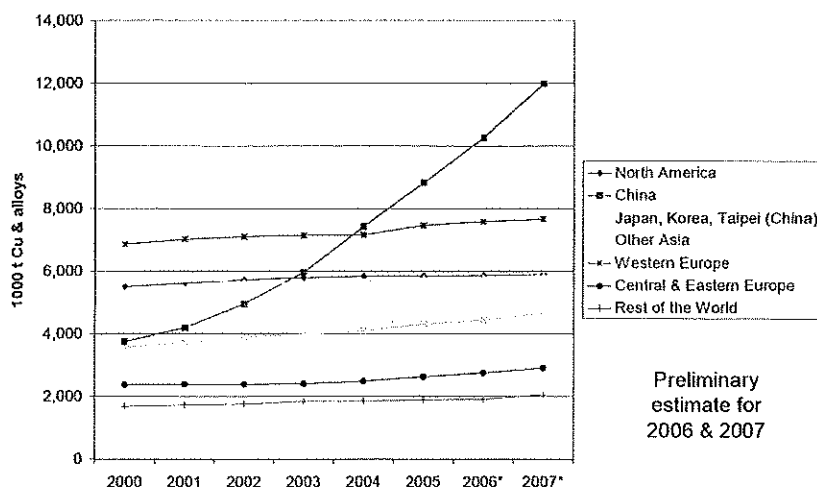


Figure 7: Regional trends in first use capacity for copper and alloys (ICSG 2006d)

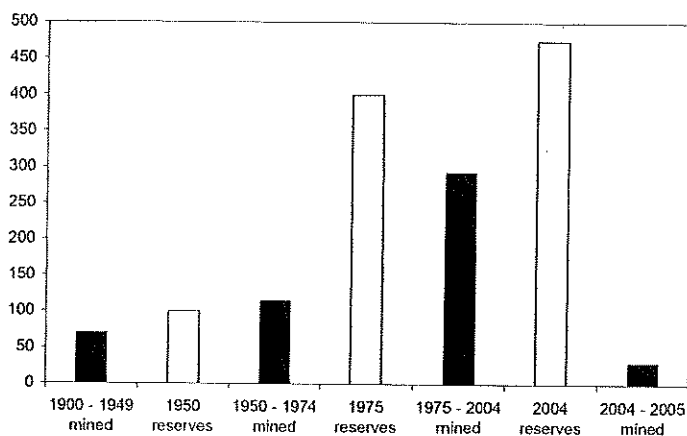


Figure 12: Cumulative mine production (in dark colour) and identified world reserves (in bright colour) - ICSG elaboration based on (ICSG 2006a) and information from the United States Geological Survey on known copper reserves as identified in various years.

2 招待講演 ; 「 銅とヴィーナス : 銅原子の関わり 」

“ Copper and Venus: How do Copper Atom Interact ? ”

by Oliver Hardouin Duparc, *Ecole Polytechnique, France*

大昔 [40 億年前]、地球上の生命は鉄支配 (Fe^{2+}) であったが、緑藻の出現で酸素が出現し、鉄は Fe^{3+} 化し、次第に銅支配 (Cu^{2+}) に変化した。原子モデルによって、

[Ar] $3d^{10}4s^1$ 構造の銅 [銅イオン] の性質と現在の地球の生命の関係を説明できるとした。

(よく理解出来ず。略)

以下において、Session 1~5 の口頭発表論文の要旨を記す。ポスターSession の発表については興味深く感じられたもののみその要旨を記す。論文に関する筆者の所感を (イタリック) で示す。

Session 1 加工方法： 性質への影響
Bulk Processing : Impact on Properties

3 ECAP 加工銅の機械的性質と耐食性

Mechanical and Corrosion Properties of ECAP Processed Copper

by Y.Estrin*, R.J Hellmig*, A.Zi*, M.Janecek**, B.Hadzima***: *Clausthal University, Germany, **Charles Univ. Czech Republic, ***University of Zilina, Slovak.

ECAP(equal channel angular processing)によって、純銅(99.9%)を加工し、微細粒(200nm)とし、その機械的性質(引張り強さ、耐力)と耐食性(1 Mol H₂SO₄, 3% NaCl)を分極測定により評価。ECAP加工によって、顕著な結晶粒微細化が生じ、強度の増大が測定された Fig. 2 参照。耐食性に変化は無かった。

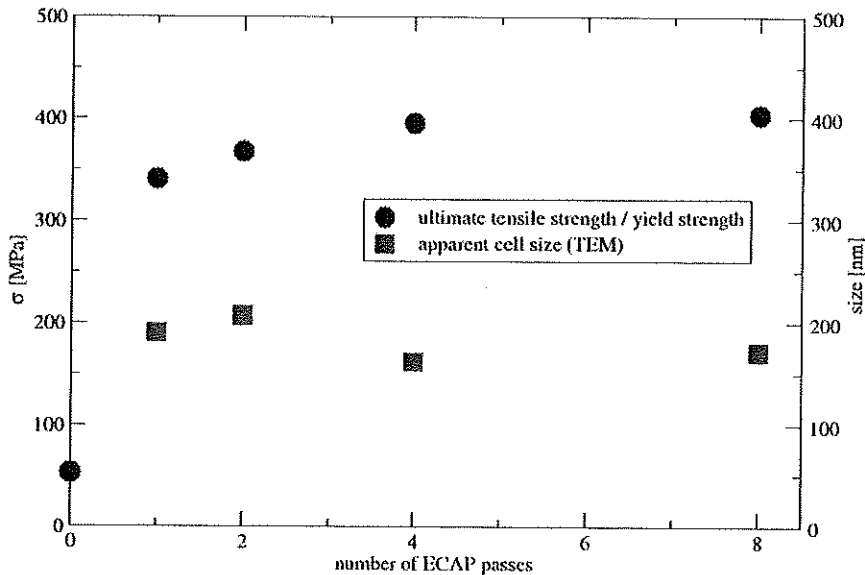


Figure 2: Variation of yield strength and dislocation cell size with increasing number of ECAP passes. The dislocation size can be identified with the new grain size of the material.

(本研究の結果はほぼ予想される範囲内である。東欧の留学生がドイツで研修目的の実験研究を実施したものであろうかと推測するが、ドイツ政府とスロヴァキア政府の財政支援による研究であるとのことであり、何らかの背景がある研究計画の一部であるかも知れぬ。)

4. 欠講

5. 低サイクル疲労および熱疲労におよぼす時効、温度、歪速度の影響

The Influence of Pre-Aging, Temperature and Strain Rate on Low Cycle and Thermo-Mechanical Fatigue of CuCo₂Be.

by B.Prillhoffer, M.Riedler,W.Eichseder, *University of Leoben,Austria.*

LCF(低サイクル疲労)と TMF(熱疲労)に対し、pre-aging (事前時効処理) の影響は大きくない、応力負荷速度の影響は高温において存在する (常温では顕著でない)。著者による損傷パラメーター P_{PR} (Prillhoffer Riedler damage parameter)を用いて、破断寿命は次式で示される。

$$P_{PR} = (\epsilon_{el.a} + \epsilon_{pl.a}) \cdot \sigma_a \cdot \xi$$

$$\xi = (\sigma_{0.2}/\sigma_0)^2$$

$$P_{PR} = e_1 \cdot N_f^{e_2} + p_1 \cdot N_f^{p_2}$$

$\epsilon_{el.a}$: 弾性歪振幅, $\epsilon_{pl.a}$: 塑性歪振幅、 σ_a : 応力振幅 $\cdot \xi$: 応力係数

e_1, e_2, p_1, p_2 はそれぞれ実験によって与えられる常数、 N_f : 破断繰返回数

LCFおよびTMFに関し、Fig.8 および Fig.10 が実験によって与えられており、LCAにつき P_{PR} と N_f およびTMFにつき P_{PR} と N_f の関係式が図中に与えられている。

即ち、

LCFにつき、 $P_{PR} = 5.1824N_f^{0.0408} + 86.7873N_f^{0.5738}$

TMFにつき、 $P_{PR} = 4.1197N_f^{0.0408} + 10.821N_f^{0.4355}$

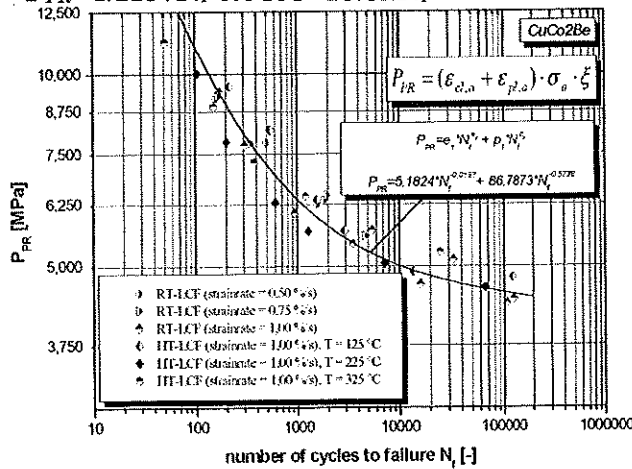


Fig. 8: P_{PR} according to different LCF tests

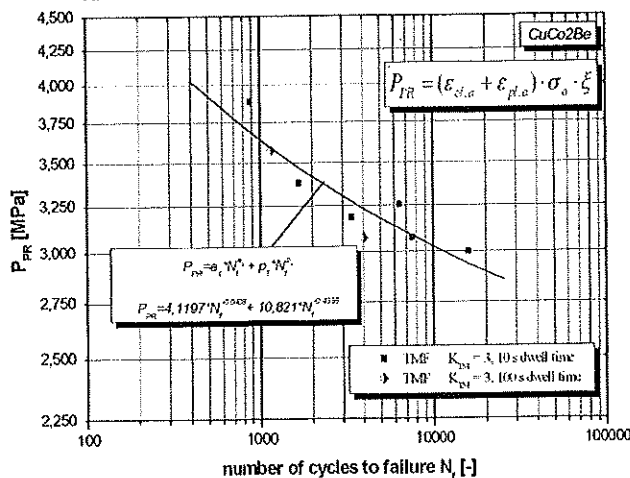


Fig. 10: P_{PR} according to different TMF tests

(低サイクル疲労-LCF、熱疲労-TMFは銅、銅合金の実用上の破断事故として多く経験されているものと推測されるが、その現象は十分に理解されていない。本研究はデータ処理方法を提示しており、興味深い。現在の研究状況の理解に努め、今後の展開に期待したい。)

6. 異周速度圧延による銅および銅合金の集合組織と微細組織

Texture and Microstructure Control of Cu and Cu-Zn Alloy by Differential Speed Rolling.
by T.Sakai, J. Watanabe, N. Iwamoto, H. Utsunomiya, *Osaka University, Japan*

銅および黄銅に異周速度圧延を行い、広範囲にせん断変形域を発生させて、その集合組織、再結晶組織を調査した。圧延ロール径・130mm、圧延速度・2 m/min. & 4m/min.(異周速度比：2.0)、無潤滑圧延、圧延比：50%x50% (計 75%)。

圧延方位はほぼ板厚全域に $\langle 110 \rangle // ND$ 、

圧延集合組織は 銅： $\{001\}\langle 110 \rangle + \{111\}\langle 110 \rangle$ 、黄銅： $\{111\}\langle 110 \rangle + \{112\}\langle 110 \rangle$ 。

異周速圧延材の軟化温度は一般圧延材よりも低めであった。焼きなまし組織はせん断加工集合組織の方位を少々残存したものとなっており、銅においても立方体組織(CUBE structure)の形成は見られなかった。銅と黄銅の差異は両者の積層欠陥エネルギーの差によるものと考えられる。

(異周速圧延は正常な圧延(等周速圧延)よりも材料に大きな加工歪を与えることが出来る。微細な結晶粒をもつ金属材料を製作するために再結晶前の材料に多くの転移を導入し、それを再結晶させることで目的を達成することが考えられた。その一つの手段として、異周速圧延が注目され、研究が行われた。本研究もその流れを汲むもののように思われる。本研究の結果をみれば、異周速圧延によって、板厚の全域にせん断加工組織が形成されたことが分かる。そして、焼きなまし後の集合組織は通常の圧延加工材の焼きなまし材のそれとは明らかに異なったものであることが分かった。純銅の強圧延材に生ずる立方体組織は材料の延性を大きく損ずるため、その対策に異周速圧延を採用することが思い浮かぶが、異周速圧延の効果を十分に出すためには無潤滑圧延が必要とのことであった。工業生産において、無潤滑圧延は不可能であるので、異周速圧延は容易に実用化できないものと考えらるべきである。)

7 Cu-6wt%SnP 合金の再結晶の研究

A Study of Recrystallization in Cu-6wt%SnP. ,

by F.Sadi*, Y.Bienvenu*, P.Berland*, P.M.Fourt**, * *Centre des Materiaux*, ** *Griset, S.A Groupe Diehl, France*

Cu-6wt%Sn-0.15wt%P 合金の焼きなまし実験から、再結晶の進展状況を調査し (Fig.6)、再結晶進展率 (f) を数式化した。

$$f = K_0 \exp(-Q/(RT))$$

$$f = 1 - \exp(-1.81 \cdot 10^{-6} \cdot t^{1.5}) \dots 700^\circ\text{C}$$

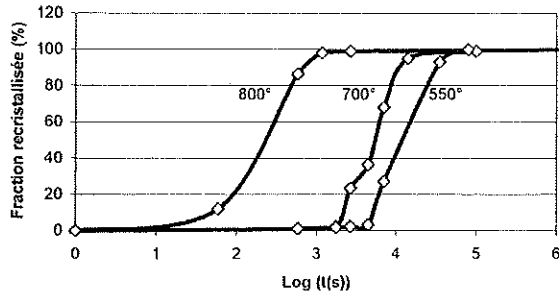


Figure 6: Cinétique de recristallisation du G6. Effet de la température pour un écrouissage de 6,73%.

8 銅合金鑄造材における組織、プロセス、性能の関係

Metallurgy---Process---Properties Relationship in Copper Alloys' Castings.

by M.Stucky, CITIF, France

銅合金の性質に影響を与える製造プロセスとして、成分、熱履歴の影響を重視。具体例につき説明。

青銅鑄物の漏れ防止：水栓金具の青銅鑄物は収縮孔による漏れが生じやすく、大量の鉛を添加 (> 3%) することで、漏洩を防止してきた。鉛フリーで稠密な鑄物を製造するには結晶粒の微細化が有効であって、その実現には Zr の添加が有効である。

青銅鑄物の耐摩耗性：錫青銅の耐摩耗性は δ 相の存在率が上昇すれば大きくなる。 δ 相は合金の Sn 含有量に依存するが、冷却速度を大きくすることで増加する。よって、低錫青銅であっても鑄造時に急冷することによって、耐摩耗性を向上することが可能である。合金種と摩擦条件の関係 (相性) など。

アルミ青銅の脱アルミ腐食：複相のアルミ青銅に生ずる脱アルミ腐食の対策として、Ni 添加による β' 相の分解 (減少) が知られてきた。最近になって、孔食の発生が問題視されるようになった。CuAl10Fe5Ni5 において、 $\beta' \rightarrow \alpha + \kappa$ を事後の熱処理で十分に行うことが孔食対策としても有効であることが判明している。

Cu-Ni-Cr 合金のスピノーダル分解：一般にスピノーダル分解は高温焼入れ (1000°C) ・焼き戻し (600~800°C) によるが、徐冷によっても部分的にスピノーダル分解を生じさせることが可能である。具体的には大型の砂型鑄物において、鑄造後に徐冷することによって、熱処理なしで強度上昇が達成できる (Fig.6, 7 参照)。

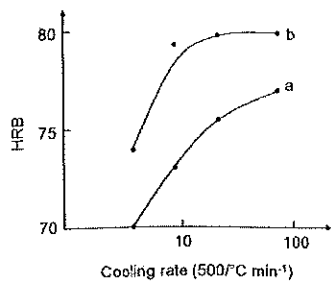


Figure 6: Evolution of hardness with cooling rate from [13] (a) immediately after casting and (b) one month after casting.

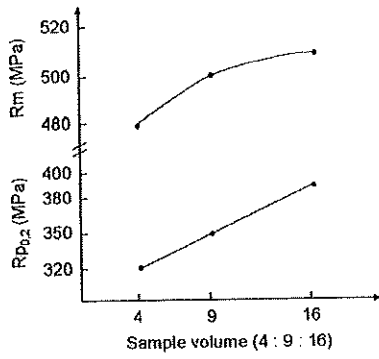


Figure 7: Evolution of tensile stress and yield stress with cooling rate from [13].

Session 2 新製品：薄膜、ナノ、アモルファス
New Products: Thin Film, Nano, Amorphous.

9 欠講

10 スパッター蒸着 Cu-Al 合金系 Cu_3Al 準安定相について

Metastable Ordered Cu_3Al Phase in Sputter-Deposited Al-Cu Alloys System.

by M. Draisia, M. Y. Debili, M. Zadam, S. Lallouche, *Universite Badji-Mokhtar Annaba, Algeria*

ターゲット材として、環状のアルミニウム (70mm 径) と銅芯 (寸法可変) よりなる複合体を用いて、ガラス面上にスパッター (magnetron sputtering) により薄膜を得、その薄膜について確性調査を実施。得られた薄膜は α アルミニウム + Cu_3Al よりなり、その成分はターゲット材の Al/Cu 比 に依存した (Fig. 1)。詳細な確性結果提示あり。

(スパッターによる薄膜の製作とその確性を通じて、研究技術の習得を目的としたもののように思われる。本研究の実用的目標に関しては説明なし。)

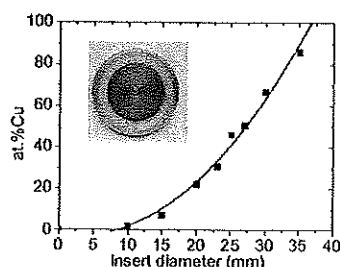


Figure 1: Evolution of copper concentration in the co-sputtered films with insert diameter.

11 銅のナノ構造電解析出集合体に対する磁場の影響

Effect of Magnetic Field on Electro Deposition of Nano-Sized Copper Clusters.

by D. A. Luthbin, F. A. Bondar, *Inst. Magnetism, Kyev University, Ukraine*

硫酸銅水溶液中における銅の電解析出に関し、磁場 (0.31T) は大きく影響する。これは MHD 効果 (magnetohydrodynamic convection) による。

(理解できず。)

12 欠講

13. 粉末焼結によるナノ結晶構造銅の機械的性質

Mechanical Behaviour of Sintered Nanostructured Copper

by Y. Champion, S. Guerin, C. Duhamel, *CNRS, France*

100 nm以下の結晶粒径の銅の塑性変形において、転位の運動は結晶粒界の影響を大きく受ける。平均粒径 50 nmの銅粉末を常温で圧縮成型して、粒径 90 nmの円柱状の銅試験片（6 mm高さ、5 mm径）を作成した。圧縮試験を行い、変形応力と変形速度の間に明瞭な関係を認めた(Fig. 2)、変形応力 (σ) の変形速度 ($\dot{\epsilon}$) 依存性 (m)

$$m = \left[\frac{\delta \ln \sigma}{\delta \ln \dot{\epsilon}} \right]_{T, \epsilon}$$

$$m = \frac{\ln(\sigma_2 / \sigma_1)}{\ln(\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1)}$$

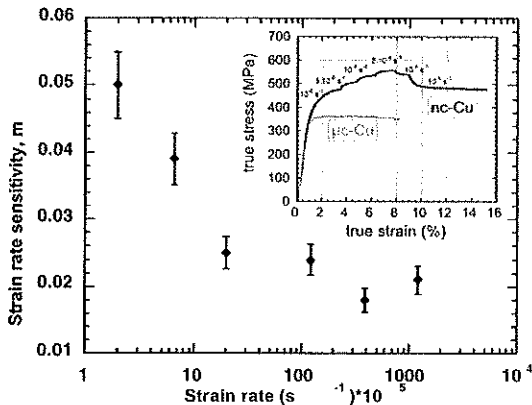


Figure 2: Strain rate sensitivity m , as a function of logarithm of the strain rate. Inset is an example of jump test in compression for nanocrystalline and microcrystalline copper. No strain rate sensitivity is observed for microcrystalline copper.

この関係は転位の自由運動距離(mean free path*)と結晶粒径、粒界における転位の堆積(熱活性化現象)から説明できる。(*mean free path: 純銅では 150 nm、それ以下の結晶粒径の銅は結晶粒内において転位の拘束はなく、粒内では加工硬化しない。?)

(本研究は銅、さらには金属材料全般、の加工性(加工硬化)を基本的に見直すうえで、有用な基礎を与える可能性があるようにも考えられる。関連研究との引用が豊富。学習価値あり。)

Session 3 微細組織

Microstructures

14 銅 - 酸化銅複合材料の熱物性と微細組織の関係

Thermophysical Properties and Microstructural Investigation of Copper-Copper Oxide composite.

by E.Neubauer, P.Angerer, A.Altenburger, *Kompetenzzentrum für Angewandte Elektrochemie, Austria*

銅は熱伝導率は大きいですが熱膨張係数 (CTE : Coefficient of Thermal Expansion) が大きく、実用時にこの点の一つの障害になる。対策として、CTE が小さい物質(今回は亜酸化銅)と銅の複合体を考案した。60-100 nm の銅粉末をスパーク・プラズマ・焼結設備、spark plasma sintering, SPS-1050, (住友石炭㈱製) を用いて、Cu-Cu₂O 複合体を作成し、調査を実施 (Fig.2 a/b)。この材料は“熱伝導性/(低)熱膨張性”を併せ持つので、ヒート・シンク材として有望である。

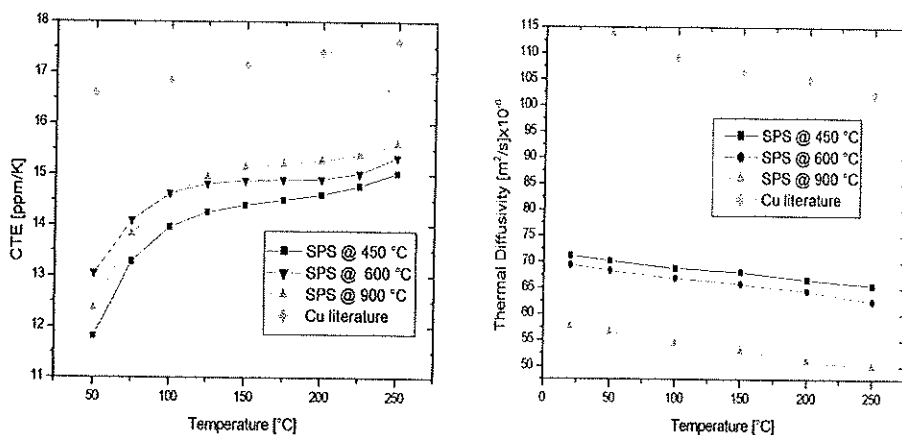


Figure 2a/b: CTE and thermal diffusivity of SPS compacted samples as a function of temperature

(熱伝導性能と熱膨張性は ‘trade off’ の関係にある。本研究データは5%程度の trade off を示している。何らかの限定された用途が存在するのであろうか?)

15 走査型示差熱分析 (DSC) による Cu₁₀Ni₃Al 合金の析出過程の研究

DSC Study of the Precipitation Process in a Cu₁₀Ni₃Al Alloy

by E. Donos*, M.J. Dianez**, J. Sayagues**, J.M. Criado**, A. Varschavsky*,

G. Diaz** *Ciencias de Materiales, Chile, **Inst. de Ciencias de Materiales de Sevilla, Espana

走査型示差熱分析装置 (DSC) を用いて、Cu-Ni-Al 合金の析出現象を研究。

stage 1: β相 (NiAl) の形成による発熱反応、stage 2: NiAl 相の溶解反応による吸熱反

応, stage 3: γ' 相 (Ni_3Al) の形成による発熱反応。これらの温度は加熱速度を小さくすれば、低温度側に移行した。Kissinger 法、Johnson Mehl-Avrami 式を用いて、活性化エネルギー、指数 n を算出。指数 n は事前に核物質が存在していたことを示唆。電子顕微鏡観察によって、析出相の出現、消滅を観察できた。

1.6 CuNi15wt%Sn8wt% および CuNi6wt%Si1.8wt%合金の析出現象について

Precipitation in CuNi15wt%Sn8wt% and CuNi6wt%Si1.8wt% Alloys

by V. Lebreton, F. Barbeau, Y. Vienvenu, *E.N.S.M.P.-Centre de Materiaux, Le Bronze, France*

CuNiSn 合金は CuBe 合金の代替合金として、研究の対象になってきた。CuNiSi 合金は、CuNiSn 類似の合金と挙動を示す合金であるが、Ni, Si 含有量を限定した合金は伝導度が高いことが注目される。

強化機構は以下の通り；

CuNi15wt%Sn8wt% : Matrix α \rightarrow Spinodal 分解 \rightarrow 析出 $\cdot \text{Cu}_x(\text{Ni}_{1-x})_3\text{Sn}$ / (γ' DO₂₂ / ordered structure) \rightarrow 析出 (γ' DO₃ discontinuous precipitation)

CuNi6wt%Si1.8wt% : Matrix α \rightarrow Spinodal 分解 \rightarrow 析出 $\cdot (\text{CuNi})_3\text{Si}$ / (DO₂₂ / ordered structure) \rightarrow δ -Ni₂Si (hardening by Orowan mechanism) (Fig.8)

実用上の課題は合金の溶解・铸造時の Sn の偏析による脆化相 (γ , δ) の出現に基づく加工欠陥である。铸造組織の微細化が望ましい。

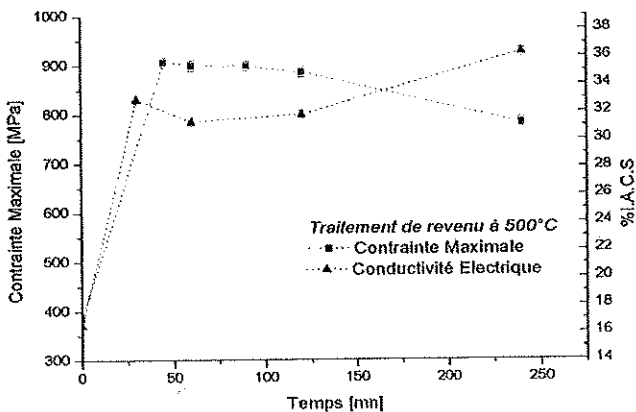


Figure 8: Mechanical and electrical behavior at room temperature in the case of CuNi6wt%Si1.8wt% alloy during a ageing treatment at 500°C versus temperature.

(CuBe 合金の代替材料が希求されるなか、CuNiSn, CuNiSi 合金が注目され、その強化機構が基礎的に研究されている。Sn を含有する合金の加工性不足が問題点として指摘されている。Osprey 法の適用によって、微細な铸造組織を有する铸塊が得られたとの記述があるがそのメリットについては具体的な報告がなかった。Osprey 法の適用は Cu-Sn 系合金の加工性改善策として検討に値するものと考えられる。今後の展開が期待される。)

17 CuNi2Si 合金の析出過程の研究

Investigation on the Precipitation Sequence of CuNi2Si- Alloys .

by Joachim Kinder, Jorg Fisher-Bhuner, *Research Institute for Precious Metal Chemistry, Germany.*

自動車の電気系統において、銅合金製（主として、CuNi Si 合金）のコネクターやスイッチが多く使用されているが、接触不良の問題が後を絶たない。車輛故障の 35%は電気系統の故障であり、その 10%はコネクターの接触不良であることが判明している。この問題は高温度、例えば 150°C, で使用している間に応力弛緩現象によって、接触力が低下することによるものである。今後、新基準として 42V が採用されるようになると、機器が小型化され、この問題は深刻化する可能性が高い。ドイツでは、DKI の支援のもと、委員会 AWT-FA24 を組織し、検討を行ってきた。委員会の構成メンバーは Research Institute for Precious Metals and Metal Chemistry(Schwaebisch Gmuend, Germany)、伸銅 4 社、自動車関連機関、関係部品各社である。

活動期間は 2004 年 7 月 1 日から 2007 年 6 月 30 日。委員会において理解されていることの概要は以下；

- 1) CuNiSi 系合金は 1927 年に M.Corson によって発明された古い析出硬化合金であるが、析出現象につき正確で詳細な理解は確立していない。
- 2) 目下、各種の応力弛緩テスト ($0.8 \times R_{p0.2}$)、電子顕微鏡による析出現象の解明などを実施中である。
- 3) 150°C の応力弛緩テストにおいて、明らかな応力弛緩現象が観察されるが、それが拡散支配によるものか、析出物の変質によるものか判明していない。応力弛緩現象において、特に dislocation の変化が重要であると考えている。
- 4) 析出物は主に Ni_2Si である。
- 5) 初期の応力弛緩に注意を要す。

(ドイツは国策として、自動車産業の強化・発展を期して、品質の更なる向上を図っている。その一環として、電気系統の信頼性を高めるためにコネクター材料である CuNi2%Si 合金について、ナショナル・プロジェクトを組んで、幅広く研究を実施しているものようである。特に、接点の接触不良に直結する応力弛緩現象に焦点が当てられているようである。)

18 加工と再結晶における集合組織と微細組織

Deformation and Recrystallization Textures and Microstructures

by T.Baydin*, A.L.Etter*, M.H.Mathon**, S.Jakani**, P.Garber**, D.Solas* and R.Penelle* *University de Paris Sud, ** CEA Saclay, France

タフピッチ銅を線引き加工（52~94%）し、その組織と再結晶後の組織を背面電子回折（EBSD:Electron Back Scattered Diffraction）により調査し、その結果を中性子線回折による調査結果（既報）と比較した。繊維加工組織の主方位は<111>、一部<100>、蓄積エネルギーは<100>組織の部分の方が低い。<100>組織部分は加工中に動的回復する。この結果は中性子線回折の結果と同じである。再結晶組織は、加工歪が大きくなるにつれて、<100>繊維組織が増加し、<111>繊維組織は減少する（Fig.3）。再結晶組織は加工歪の増大につれて、結晶粒径が小さくなり、<100>が増加し、その結果として、双晶組織は減少した。

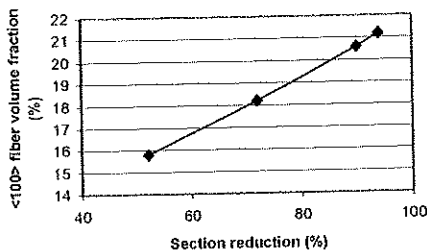


Figure 3: Evolution of the <100> fiber volume fraction as a function of the section reduction.

19 走査型示差熱分析（DSC）と組織観察による P 入り銅の P 含有量と再結晶挙動に関する研究

Study on the Recrystallization Behaviour of Cu Added with Increasing Content of P by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and by Metallographic Examination

by *Elena Martellucci, *Nicolo Ammannati,** Paolo Picardo, *Eupopa Mettalli, Italy;
**Universitadi Genova, Italy

汎用材料であるリン脱酸銅（ASTM C12200）についても、製造プロセスの最適化は常に必要である。規格値内の P 含有量（P：0.015~0.04%）の変動が再結晶現象に及ぼす影響について、確としたデータがない。リン脱酸銅中の P 含有量と再結晶の関係を走査型熱示差熱分析計（DSC:Differential Scanning Calorimeter, Parkin Elmer DSC4）を用いて、調査した。

再結晶は吸熱反応である（Fig. 1.）。これによって、再結晶の開始温度、中間温度（吸熱反応の極大点）、再結晶の終了温度を知ることが出来る（Fig.2, Table 2）。本実験の結果から、再結晶現象の研究に DSC が有効であること、およびリン脱酸銅の再結晶温度は P 含有量（150ppm~400ppm）の増加につれて、高温度側に移動することが分かった。

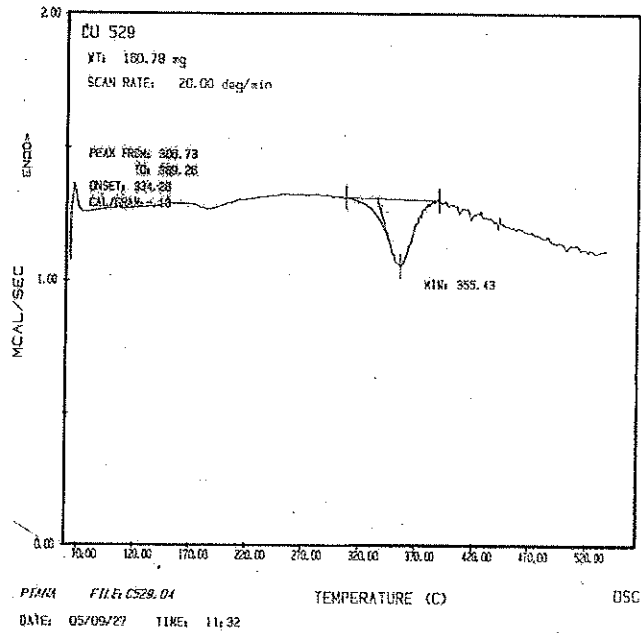


Figure 1: DSC curve of a 75 ppm P sample.

Table 2: Results of the DSC analysis performed on the whole set of samples.

DSC DATA			
P content (ppm)	Onset °C	MIN °C	END °C
3	318.83	342.1	383.26
75	334.22	355.37	387.01
144	340.11	360.74	394.51
195	347.8	365.71	401.26
245	345.99	366.25	400.51
295	348.22	366.1	401.26
338	347.53	366.18	404.26
385	343.76	365.06	407.26
458	343.88	365.85	405.76
499	351.88	370.5	401.26

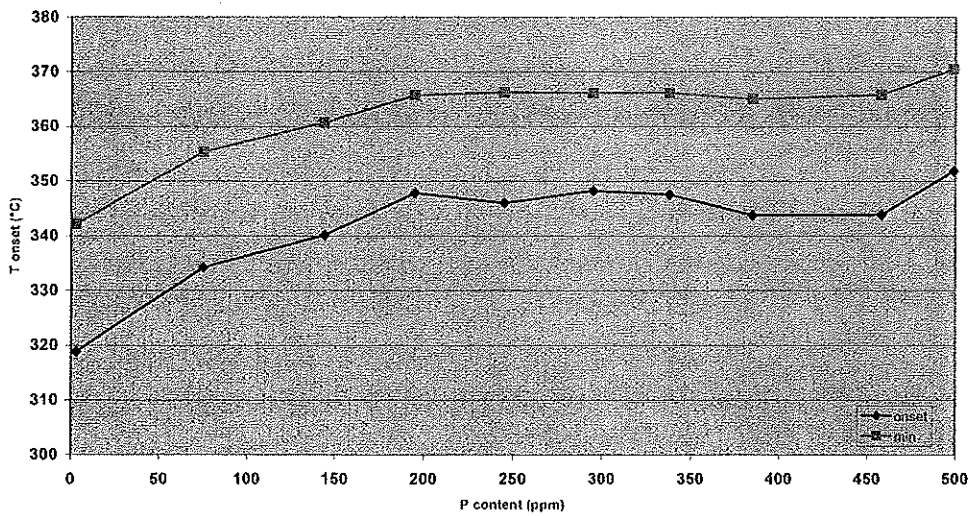


Figure 2: Plot of the primary recrystallization curve (onset temperature) of copper versus the P content. The curve obtained by the minimum of the DSC peak is also reported (50% of recrystallization).

(*P* 脱酸銅の再結晶現象に及ぼす *P* 含有量の影響について、これまで詳細な研究は行われていなかったものようである。本研究は新しい実験技術、DSC を駆使して、規格値内の *P* 含有量において、*P* 含有量の増加につれて再結晶温度が上昇することを明らかにした。有益な研究であると評価したい。)

(番外) 接触端子用銅合金の長期間応力弛緩現象の予測について

Prediction of the Long-Term Relaxation Behavior of the Copper-Base Connecting Alloys

by A.Borhan*, T.Helmenkamp**, U.Adler***, C.Bertin*, *Central Laboratory, Trefimetaux, France, **Kabel und Metallwerke Gutehoffnungshutte, Germany, ***Stolberg Metallwerke, Germany

接触端子には応力弛緩現象に対する抵抗力が求められる。実用上、10,000 時間の保証が要求されている。応力弛緩現象に対する各種の評価方法を検討し、梃子方式の連続応力弛緩測定方式を開発すると共に、既存の方式についても実用可能であることを確認した。“改良 ANDRADE”、“LARSON-MILLER”方式のモデリングによって、長期間の応力弛緩現象の予測が可能であった。

(多種多様な試験方法の説明があった。材料特性としての応力弛緩現象を確認するためのテスト方法について、多くの検討が実施されている様子が OHP で提示された。残念ながら、論文、データの配布はなかった。)

(番外) Cu-Ni-Si 合金の応力脆化現象について

Dynamic Embrittlement in a Cu-Ni-Si Alloy

by Z.Sun***, C.Laitem**, A.Vincent*, *GEPPM-MATIES, **Alstom, France

銅、銅合金は大型のモーターの杵やローター (かご型回転子:squirrel-cage rotor) に広く用いられている。時効硬化型銅合金・Cu-Ni-Si・は最適合金の一つである。銅合金の中には 400~800K において、時間経過と共に結晶粒界脆化・割れを生ずるものがある。この現象は ‘dynamic embrittlement’ (動的脆化現象と直訳するよりは応力脆化現象と訳す方が妥当であろう。以下、本稿では ‘応力脆化現象’ と訳する) として、Cu-Cr, Cu-Sn, Cu-Zn 合金で研

究されているが、Cu-Ni-Si 合金では研究されていない。実用合金、Cu-2.16%Ni-0.72%Si-0.23%Zr-0.02%Fe, の応力脆化現象を研究した。

200°C で引張試験を実施した。引張速度が低下すれば、それにつれて破断伸びが低下することが確認された (Fig.4)。破断伸びが低下した試験片は典型的な粒界破断面を呈していた (Fig.6)。この現象は引張応力下における何らかの脆化物質の結晶粒界への拡散現象であると考えられる。この現象は脆化物質の化学ポテンシャル (μ) に依存している。

$$\mu = \mu^0 + k T \ln(\gamma c) - \sigma \Omega$$

Ω : 原子容積, c : 物質濃度, γ : 化学活性係数, σ : 拡散経路に対する引張応力

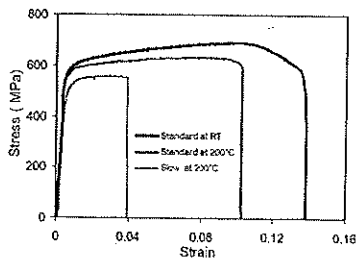


Figure 4: Engineering stress σ versus engineering strain ϵ plots for the AR material at RT and 200°C with standard and slow straining rates: $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3} \cdot s^{-1}$ and $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-6} \cdot s^{-1}$

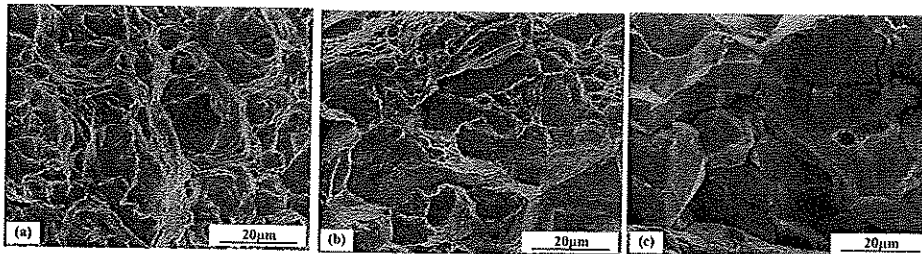


Figure 6: Fracture surface from the AR tensile specimens tested at a) RT and b) 200°C with standard straining rate $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3} \cdot s^{-1}$, and c) 200°C with the slow straining rate $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-6} \cdot s^{-1}$

(dynamic embrittlement, 応力脆化現象、は中間温度脆性や焼鈍脆化現象と基本的には同一の現象と考えられる。何らかの脆化を誘発する物質が結晶粒界に拡散集積することによって生ずる脆化現象である点において、各現象は共通している。この研究において、脆化を誘発する物質について言及されなかった。引用として、硫黄 (S) の紹介があった程度。筆者が水素 (H) について、質問したがこれについても意見はなかった。)

Session 4 Corrosion

腐食

20 カチオン表面処理剤による銅表面の海水腐食防止

Protection of Copper Surface against Corrosion by Cationic Surfactant in Seawater

by M.N Shalaby, M.M.Osman, *Egyptian Petroleum Research Institute(EPRI), Egypt*

海水中における銅の防錆剤として、DAA(decylammonium acetate)効果を調査した。DAA はカチオン表面吸着剤として、銅表面に作用し、防食効果を発揮することが分かった。防食機能は DAA 低濃度添加で効果があり、高濃度添加で効果は減少した。

(珍しくも民族衣装を纏った女性研究者の発表であったが、残念ながら聞き取り不首尾により、内容はよく理解できず。フル・ペーパーの提出なし。)

21 各種の腐食媒体に対する銅の無害性腐食防止剤

Non-Toxic Copper Inhibitors in Different Aggressive Media

by E.Stupnisek, Helena Otmasic, *University of Zagreb, Croatia*

イミダゾールとその誘導体 (Fig.1) は銅に対して、防食機能を有していることが知られている。0.5M HCl、0.5M H₂SO₄ および 3% NaCl 溶液へ、Inh. 1~6 を添加し、銅の分極特性の測定結果から、防食効果を評価した。イミダゾール誘導体のうち、フェノールを含む高分子量の物質の防食効果が大きであった (Fig.4)。防食は銅の表面にポリマーの膜状のものが形成されることによるものとみなされた。これらの物質は毒性がないことは重要な事実である。

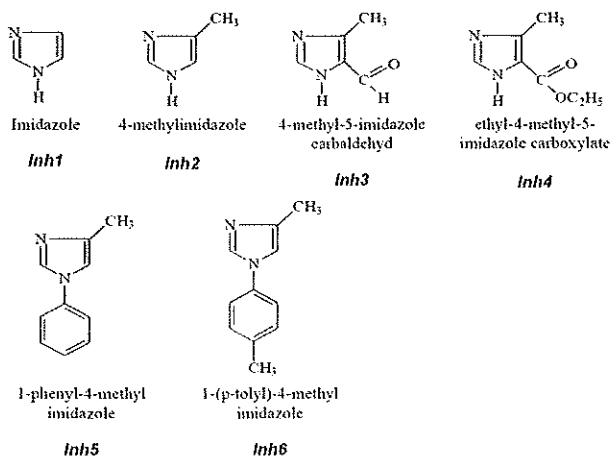


Figure 1: Organic compounds investigated

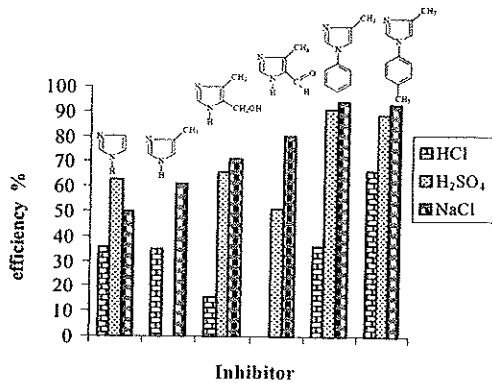


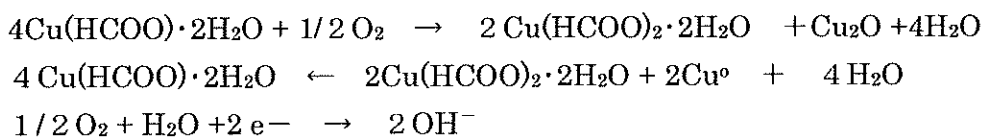
Figure 4: Inhibiting efficiencies of various imidazole derivatives for copper corrosion in 0.5 M HCl, 0.5 M H₂SO₄ and 3% NaCl

2 2 使用期間 2 ヶ月の銅管に生じた蟻の巣状腐食

Formicary Corrosion of Copper Tubes after Two Months in Service

by M.Batidas*, E.Cano**, L.Bello**, J.M.Bastidas**, *University of St.Andrews,Scotland,UK, **CENIM-National Centre for Metallurgical Research, Spain

空調機の熱交換器の銅管(外径: 9.52mm φ、肉厚: 0.3mm)に孔食により早期漏洩(取り付け工事中)が生じた。孔食は管の内面から発生しており、いわゆる蟻の巣腐食(formicary corrosion)の特色を備えていた。この銅管は揮発性の潤滑油を用いて組立て加工を行った後、脱脂(パークロールエチレン)、酸洗浄(希硫酸)、水洗、を経て取り付け、空圧テストで漏洩が発見されたものである。腐食部につき、下記のツールを用いて分析が行われた; SEM (scanning electron microscopy), EDX(electron dispersion X-ray analysis), XPS(photoelectron microscopy)。腐食部の XPS スペクトラム (C 1s) から、(C-C) 284.8eV, (C-O-C) 286.5eV, (>C=O) 289.0eV, (OH>C=O) 289.0eV, の存在が推測された。これらの物質(カルボン酸)は潤滑油成分が分解して、生成したものである。孔食はカルボン酸銅、例えば蟻酸銅、の自己触媒作用によって一つの酸化反応として、進行するものと推測された。



(蟻の巣腐食に関する能登谷博士の研究を再確認した論文であると言えよう。)

23 銅の北極地区、温暖地区、亜熱帯地区および熱帯地区における大気腐食。大気腐食速度のモデリング

Atmospheric Corrosion of Copper in Cold Polar, Moderate, Subtropical and Tropical Climate. The Modeling of Atmospheric Corrosion Rate

by P.V.Sterekalov, Yu.M.Panchenko, *Russian Academy of Science, Russia*

北極海、オーツク海、日本海、Barent 海（バルチック海？）ならびに大陸各地において銅の大気暴露腐食試験を実施した。腐食減量を測定し、腐食生成物の分析を実施した。腐食減量につき、次式を得た。

$$M_t = M_1 t^n$$

$$n = 1 - ab^{1/M_1}$$

M_1 : 最初の1年の腐食減量, t : 暴露期間, a, b : 係数

24 都市環境における銅および銅合金の表面流出雨水の研究

A Study of Copper and Copper Alloys Runoff in Urban Atmosphere

by M.T.Sougarti, S.Jouen, B.Hannoyer, A.Barbier, *University de Rouen, France*

フランスのノルマンディ地区の都市環境 (Table 2) において大気暴露した純銅 (Cu:99.95%), CuSn9 (Cu-8.22%Sn) および CuSn3Zn9 (Cu-2.48%Sn-9.42%Zn) から雨水によって溶出する Cu 量の測定と試験片の表面分析を実施した。暴露期間は 2, 4, 52 週間。3種の試験片から溶出した銅量は Fig.4、Table 3 のとおり。銅の溶出につき、合金元素 Sn はほとんど抑制作用を有しないが、Zn は抑制作用を示した。Sn を含む合金の溶出液から Sn は検出されなかった。Sn を含む銅合金の腐食生成物において、Sn は不溶性の物質を形成しているものと考えられる。

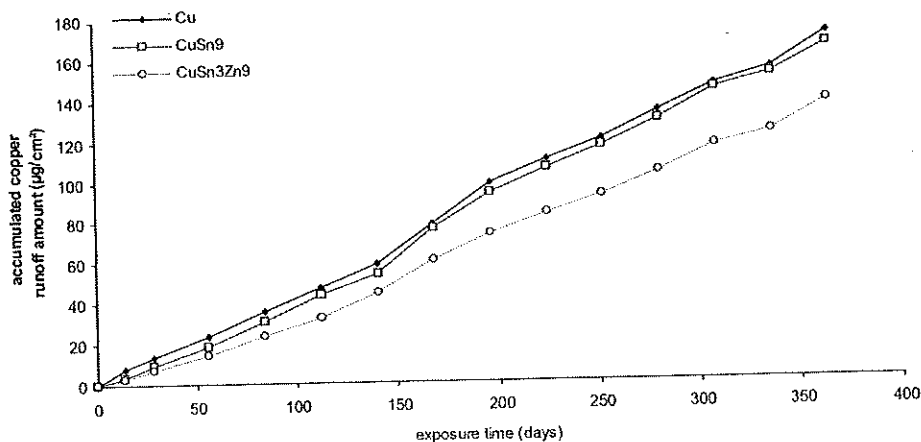


Figure 4: Accumulated copper runoff amounts versus exposure time in the urban atmosphere determined from Cu, CuSn₉ and CuSn₃Zn₉ coupons.

Table 3: Copper annual runoff of Cu, CuSn₉ and CuSn₃Zn₉ samples exposed in an urban atmosphere

	Runoff rate ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$)				
	at.% Cu	Copper	tin	zinc	total of metals
Cu	99	174	-	-	174
CuSn ₉	95,4	168	under the detection limit	-	168
CuSn ₃ Zn ₉	89,4	136	under the detection limit	44	180

(錫、Sn,は単体としてよりも、めっき層や合金元素として重要な元素である。その耐食性、あるいは耐食性への影響、について、必ずしもよく理解されていないように思われる。本研究においても、合金元素としての Sn の溶出が検出されなかったとのことで、その作用が曖昧であって、理解しづらい感じがする。Sn めっき銅管の実用化を進めていく上でも、改めて Sn の腐食/耐食・挙動の理解を深めておくべきであろう。)

2 5 青銅の高温酸化抵抗における錫の効果について

Explanation of Tin Role in the High Temperature Oxidation Resistance of Bronzes
by Francois Mathis*, **, Marc Aucouturier*, Patrick Trocellier**, *Centre de Recherche et de Restauration des Musees de France, **University de Liege, France

錫青銅 (Cu-5%Sn、10%Sn、15%Sn) の空気中の高温酸化現象 (250°C~600°C) を検討し、酸化機構と Sn の影響を明らかにした。酸化皮膜の分析を、RBS (Rutherford Back Scattering Spectrometry), XRD(X-ray Diffraction), SEM(Scattering Electron Microscopy)を用いて行った。酸化機構の研究に金箔、¹⁸O(酸素の同位元素)も用いた。Cu-Sn 合金の酸化において、酸化膜は Cu₂O と SnO₂ の混合物よりなり、他の合金元素で見られるような保護皮膜、例えば、Cu-Al 合金における Al₂O₃ 皮膜、のような連続的な SnO₂ は生成しない。Cu-Sn 合金の酸化速度は、Sn>7% において Sn による抑制作用がみとめられる。酸化機構は酸素イオンの酸化膜 (Cu₂O+SnO₂) 中の拡散速度に依存する。このことは 560°C の Cu₂O 層(膜)内の O および Cu の拡散係数がそれぞれ、 $1.4\cdot 10^{-12}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ および $4.4\cdot 10^{-16}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ であることから明らかである。酸化膜中の SnO₂ は酸素の拡散速度を減少させる効果を有するものと考えられる (Fig.5)。

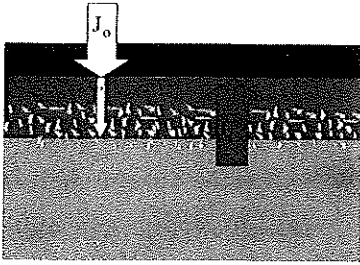


Figure 5: Mechanism of migration of ions through the scale.

26 熱間鍛造用新脱亜鉛腐食耐食性鉛入り黄銅系合金の開発

Development of a New Dezincification-Resistant Leaded Brass Family for Hot Forging

by A.Borhan, J-M. Welter, *Trefimetaux, Serifontaine, SF2M, France*

水栓金具などに広く用いられてきた汎用鍛造用黄銅としては、CW617N (CuZn40Pb2) などがあり、耐脱亜鉛合金としては CW602(CuZn36Pb2As)がある。しかし、これらは満足なものではない。鍛造性、耐脱亜鉛腐食性、切削加工性、有害物質放出抑止性の観点から、改良合金を開発した。

新開発合金は Sn を含有し、3相 ($\alpha + \beta' + \gamma$) よりなる。既存合金との比較を下図に示す。

Investigated characteristics	Comparative characteristics		Reference
	CW602N	CW617N	
Resistance to dezincification	~ =	>>	1
Machinability	Form	<	1
	Chip break	>>	1
Hot Forging	Resistance	= or <	2
	Formability	=	2
Lead release in zinc die	>	= or >	3

The good properties of the new alloys are due to the presence of tin which leads to the formation of a three-phase ($\alpha-\beta'-\gamma$) microstructure. The acting mechanism of tin is discussed.

27 α 黄銅の脱亜鉛腐食に関する研究

Investigation into the Dezincification of α -Brass

by Bevis Huchinson, James Oliver, Ever Lindh-Ulmgren, Eugenia Symniotis, *Corrosion and Metal Research Institute, Sweden*

α 黄銅 (Cu-37%Zn) の脱亜鉛腐食につき、As の脱亜鉛防止効果の確認、それに対す

る不純物元素としての Fe の影響の調査、ならびに脱亜鉛機構として論争されてきた Zn 原子の選択的溶出説と溶出 Cu イオンの再沈澱説の検証を目的として、実験が行われた。1) 黄銅中の As はそれが固溶体の状態で存在すれば、含有量 0.02%以上で十分に脱亜鉛腐食の防止に有効である。2) 合金中に Fe が含まれている場合、As は化合物 $(\text{CuZn})_2\text{AsFe}$ を形成し、As の脱亜鉛腐食防止効果は消失する (Mg の効果と同じ)。3) 脱亜鉛腐食機構---亜鉛溶出説か銅イオン再沈着説か---に関する研究は同位元素 ^{65}Cu を腐食液に用いた実験から、再沈着説が立証される結果となった (Fig.7)。

注) 自然銅の ^{63}Cu : ^{65}Cu は 69:31。

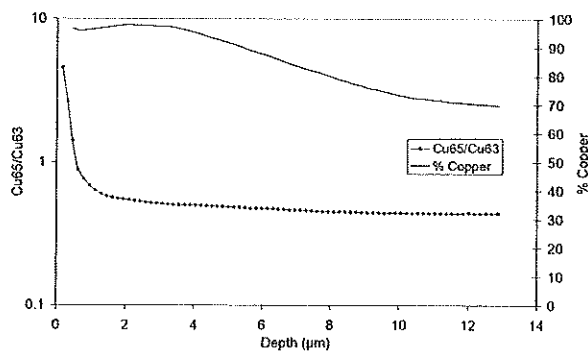


Fig. 7: SIMS measurements showing the copper concentration as function of depth after the dezincification test and the ratio of copper isotopes where ^{65}Cu was originally concentrated in the test solution

28 黄銅の粒界腐食について

Intergranular Corrosion (IGA) of Brass

by *Rolf Sundberg, **Staffan Herzman, ***Matz Linder, **Outokumpu Copper*(retired), ***Outokumpu Stainless*, ****Corrosion and Metal Research Institute, Sweden*

水洗金具などに使用される鍛造用黄銅(棒)は水による脱亜鉛腐食を受けやすい。対策として、約 40 年前に耐脱亜鉛黄銅(棒)が開発された。しかし、この合金は多量の Pb を溶出することがしばしば経験されてきた。この現象について検討を加え、次の結果を得た。耐脱亜鉛黄銅は β 相を消去～減少させるために熱処理(500°C~600°C)を行う。このとき、合金中の不純物元素である Fe, Ni は脱亜鉛腐食抑制元素である As や P と化合物 (Fe, Mn, Ni) (As, P) を形成し、結晶粒界に析出し、As や P が有する脱亜鉛抑制効果を減退させる。同時に、熱処理時に合金中の Pb は結晶粒界に集積し、成長しやすい。As, P が消失した粒界部分は腐食されやすく、時間と共に結晶粒面が腐食され、多量の Pb の溶出を見ることとなる。対策としては、500°C~600°C の熱処理の後、350°C で長時間(1~7 週間)の熱処理を行うことが有効である (Table 2)。

Table 2: Max IGA, depth μm , for the investigated alloys, using the chloride citrate method after different thermal cycles beginning with $550^\circ\text{C}/1\text{h}$

Alloy	Fe+Ni%	As%	Ratio (Fe+Ni)/ As	Water Quende d	Air cooled	Fur- nace cooled	Heat treated $550^\circ\text{C}/1\text{h AC}$ and 350°C for			
							1h	24h	7 days	28 days
1	.020	.020	1	6	30/DA	6	9	17	19	6
2	.020	.126	.16	20	40	70	100	61	47	40
3	.086	.019	4.5	23	28	15	0	22	57	6
4	.094	.043	2.2	12	35	63	58	36	9	4
5	.139	.113	1.2	12	94	82	117	17	9	7
6	.144	.190	.75	33	42	59	70	22	9	6
7	.142	.250	.57	23	140	82	5	31	14	11
8	.168	.020	8.4	DA	30	15	DA	28	61	3
9	.233	.052	4.5	52	28	23	63	19	14	6
10	.265	.116	2.3	5	40	40	51	25	14	3
11	.259	.197	1.3	26	70	70	-	14	9	7
12	.261	.274	.95	DA	0	94	47	11	14	9

Session 5 Application

応用

29 1806-2006 における家庭用銅製品のデザインについて

Domestic Design Development 1806-2006

by Vin Cullcut, *Veteran/The European Copper Institute, UK*

銅、黄銅、青銅などの銅製品は建築や家庭用品として、幅広く用いられてきた。これらの製品のつき、この 200 年間のデザインの変化を通覧したもの。英、仏、独、米の各国、時代に応じて豊富なデザインが紹介されている (Table 1)。日本の工芸品が Art Nouveau に与えた影響 (1876) についても記述あり。詳細は省略。

Table 1: Some Style Dating Periods

Dates	British	French	German	USA	Other
1760-1811	Georgian	Empire	Empire	Empire	Functional
1811-1830	Regency	Restoration	Biedermeier	Later Federal	
1821-1836	Georgian	Revival		Shaker	
1837-1860	Early Victorian	2 nd Empire	Revival	Early Victorian	Eclectic
1860-1880	Mid Victorian			Mid Victorian	Arts and Crafts
1880-1901	Late Victorian		Jugendstil	Late Victorian	Colonial Revival
1901-1910	Edwardian	3 rd Republic	Wiener Werkstätte		Art Nouveau
1919-1933			Bauhaus		Modernist
1925 on	Art Déco	Art Déco	Art Déco	Art Déco	
1945 on					Eames

30 水栓金具用の Bi 含有銅合金の高温における性質について

High Temperature Properties of Bi-Containing Copper Alloys for Plumbing Applications

by *M.Sadayappan, *J.P.Thomson, *M.Sahoo, **H.T.Michels, *CANMET (Material Technology Laboratories), Canada, **CDA, USA

EAP (Environmental Protection Agency) による飲料水中の Pb 含有量の規制のに基づき、水栓金具用の Pb 入り黄 (青) 銅鋳物合金 (C83600: Cu-5%Zn-5%Sn-5%Pb, C84400: Cu-3%Sn-7%Pb-9%Zn) の代替として、EnviroBrass II (C89520: Cu-5%Zn-5.5%Sn-2%Bi-1%Se) が用いられるようになってきている。しかし、この 2 年間で、Se の異常な価格高騰があり (\$3/lb. から \$60/lb. へ)、その対策合金が求められるようになった。C89836 (Cu-3%Zn-5.5%Sn-2.5%Bi) が開発された (Table 1)。ASTM のボイラー・コードに準拠して、これらの合金と Sb を含む合金の性質 (常温度

～200°C) を調査した。

Bi を含む合金 (C89520, C89836) は、常温において強度と延性について従来合金 (C83600) と比肩しうる性能を示したが、高温(93°C, 149°C) において強度、延性ともに従来合金よりも大きく劣る性能を示した (Fig.1.)。この温度は Bi の融点 (260°C) よりも何故かかなり低い。劣化の機構は解明されていないので、検討する必要がある。Bi-Sb 添加合金に性能の向上は期待できず。

Table 1: Nominal compositions of the alloys tested.

Alloy	Composition (wt.%)					
	Cu	Zn	Sn	Pb	Bi	Se
C83600	85	5	5	5		
C89520	86	5	5.5		2	1
C89836	89	3	5.5		2.5	

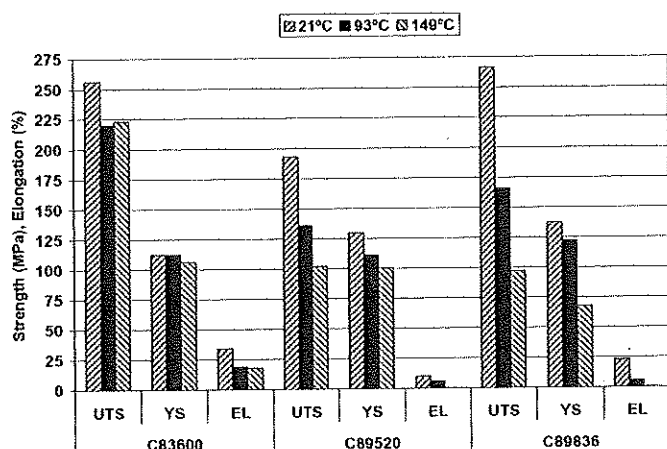


Figure 1: Properties of alloys tested at selected temperatures.

31 微細結晶粒を有するエコブラス鋳造品の開発

Development of ECOBRASS[®] Castings with Fine Grain

by Keiichiro Oishi, Yoshikuni Goto, *Sanbo-Shindo, Japan*

PbフリーCu-Zn-Si系快削黄銅・エコブラスは押出棒材料 (C69300: Cu-21%Zn-3%Si) として鍛造・切削加工されて実用に供されるばかりでなく、鋳造材料としても各種の鋳造製品として広く実用に供されるようになってきている。鋳造材料としてのエコブラス・C87850は、最近、水道用の計量器用に大量使用されつつある。鋳造用エコブラスの品質向上を目指して、結晶粒の微細化の研究が行われた。Cu-21%Zn-3%Si合金に各種の結晶粒微細化元素を添加し、検討の結果、微量 (25ppm) のZrの添加が極めて有効に作用することが見出された (Fig. 3)。なお、本実験は全てP:0.008%を含有した状態で実施されているが、Pは脱酸剤としての作用のためであり、それ以上の効果は期

待されていない。Zr の添加は母合金・Cu-35%Zn-3%Zr によって円滑に実施することが出来た。微細化により機械的性質は大きく改善されることが分かった (Table 2 参照、No.7:微細化なし、No.8:Zr50ppm 添加による微細化あり)。

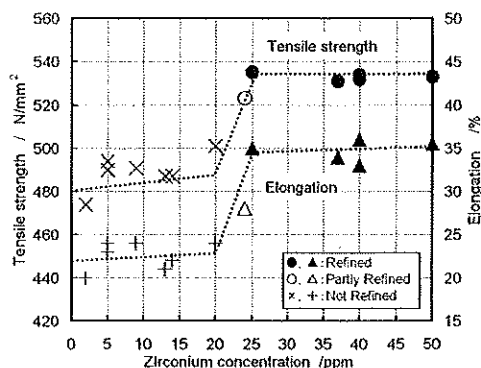


Fig. 3: Metallographic structure and Mechanical Property Change of 76Cu-3Si-0.08P-residual Zn alloy due to Zr Addition.

Table 2: Mechanical Properties of Low Pressure Casting Products.

Specimen Number	Tensile strength (N/mm ²)	Elongation (%)
No.7	440	25
No.8	540	36

32 Cu-Al-Mn 基形状記憶合金の開発

Development of Cu-Al-Mn-Based Shape Memory Alloys

by T.Omori, Y.Sutou, K.Ishida, *Tohoku University, Japan*

形状記憶合金としては Ti-Ni 合金がよく知られているが、銅合金の中では Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Mn などの合金が形状記憶現象を示す。これらの銅合金の形状記憶合金はいずれも β 相のマルテンサイト変態によっている。銅合金形状記憶合金の実用上の重要な欠点は疲労強度が低いことである。本研究は形状記憶合金としての Cu-Al-Mn 合金がその Al 含有量に応じて、冷間加工性を大きく変化させる点に着目し、加工性に優れ、高い疲労強度を有する実用可能な形状記憶銅合金を開発することを目指したものである。

Cu-Al-Mn 合金のマルテンサイト変態構造は Al 含有量に応じて変化する (Fig.2, a)。低 Al 合金 (Al:<17%) は A2/B2 構造となり、規則度が低く冷間加工性に優れる。一方、

高 Al 合金は A2/B2 構造となるが、規則度が高く冷間加工性は劣化する(Fig.2b)。冷間加工性と形状記憶性を兼ね備えた合金として、Cu-17%atAl-11%atMn 合金が提案され得る。この合金は自由に冷間加工を施して形状を整え、熱処理を施すことで微細な結晶組織を持つ材料となし得る。この材料は優れた疲労強度を有する (Fig.8)。既に、外科手術用のガイド・ワイヤーとして使用実績を持つ。

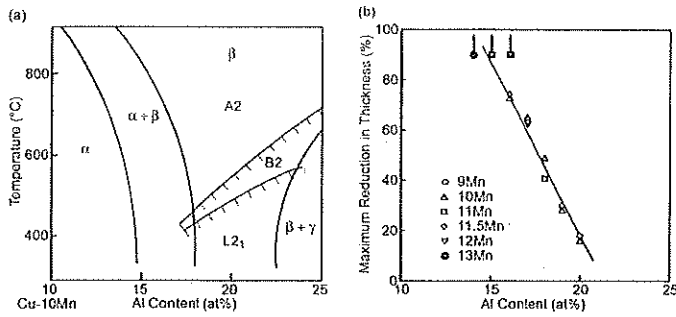


Fig. 2: (a) Vertical section diagram at 10 at%Mn of Cu-Al-Mn ternary alloy and (b) the reduction in thickness before a crack appears by cold-rolling as a function of Al content.

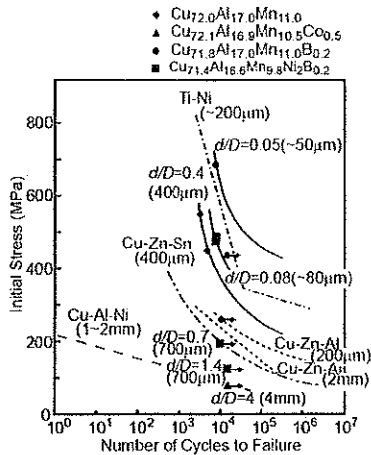


Fig. 8: Initial stress and the number of cycles to failure in Cu-Al-Mn-based, other Cu-based and Ti-Ni SM alloys. The grain diameter of each alloy is indicated in brackets.

33 摩擦攪拌溶接の実用化について(招待講演)
Friction Stir Welding Application (invited speech)
by R.Johnson, TWI, The Welding Institute, UK

(FSW,摩擦攪拌溶接について概説、省略)

34 電動機の銅製ローター利用の利点について——性能、省エネルギー、環境保全性

Advantage of Copper Rotor Motor – Performance, Energy Saving and Environmental

by D.T.Peters*, J.G.Cowie*, E.F.Brush, Jr**. *Copper Development Association, **BBF Associates, USA

CDA-ICA の共同の開発プロジェクトとして、CRM(Copper Rotor Motor)の実用化が推進されている。従来、かご型誘導電動機のロータにはアルミニウム材料が使用されてきたが、アルミニウムよりも電気伝導性に優れる銅（ダイカスト材）を用いることにより、エネルギー効率を高めることが出来る。このプロジェクトは 1997 年より開始され、既に 250,000 台が実用に入っている。銅の電気伝導度はアルミの電気伝導度よりも 60% 優れているため、銅製のロータを採用することでジュール熱による損失 (I^2R) を抑制できる。一例を示せば、15HP のモーターのアルミ製ロータを銅製のロータに取替えて、性能比較を行った結果、銅製ロータ採用のメリットが明らかになった (Table II)。

Table II: Performance Characteristics of 15 Hp (11.2 kW) Motor

	Al	Cu	Difference	% Change
Efficiency	89.5	90.7	+1.2	+1.4
Temperature Rise, °C	64.0	59.5	-4.5	-7.0
Full Load RPM	1760	1775	+15	+0.85
Slip, %	2.22	1.37	-0.85	-38
Power Factor, %	81.5	79.0	-2.5	-3

(本プロジェクトに関し、既に日本の電気工業界に CDA が説明を行ったことがあるとのことであった。しかし、その反応は必ずしも芳しくなかったとのことである。両者の見解を正しく理解して、改めて見直すことが望ましいと考える。)

35 銅合金条の曲げ性能について——接触端子 (コネクタ) 材の重要課題

Bendability of Strip Material – A Key Issue for Connector Applications.

by L.Bresch, U.Hofmann, S.Theobald, *Wieland Werke, Germany*

自動車や通信機などの接触端子 (コネクタ) 対して、信頼性の向上と小型化への対応が求められている。一般に、接触端子の製造工程において、銅合金条は曲げ加工を受けることだ多く、接触端子用銅合金条にとって良好な曲げ加工性は一つの必須条件である。

接触端子の接触抵抗は両接触端子面の微視的接触部分 (A spot) の接触抵抗の大きさと接触面の酸化膜の抵抗の大きさに支配される (Fig. 1)。接触端子が良好な接触性を確保するための要因は、接触面の平滑さ、接触面の清浄さ、十分な接触力などよりなる。結晶粒径、表面処理、材料強度 (耐力) などがこれらに関与する。主要な銅合金接触端子材料の曲げ加工性 (MBR: minimum bending radius, r/t), 材料強度 (耐力: $R_{p0.2}$)、電気伝導度 (IACS, %) の関係を見れば、析出効果型銅合金が固溶体強化型合金よりも接触端子材料として優れていることが分かる (Fig. 6)。

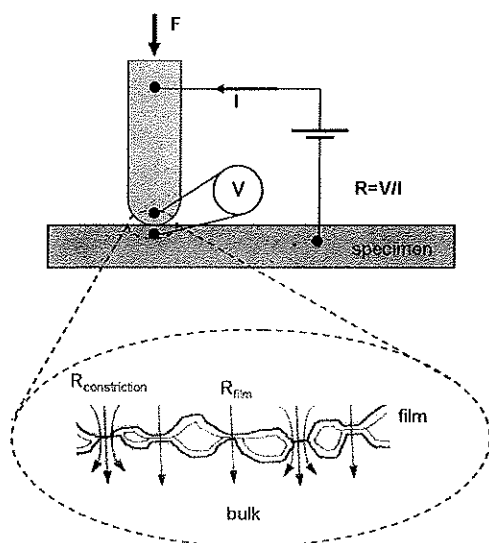


Figure 1: Principle of measuring contact resistance (spherical contact made of Au mated to flat sample surface in dry circuit conditions), magnification (schematic) of contact area.

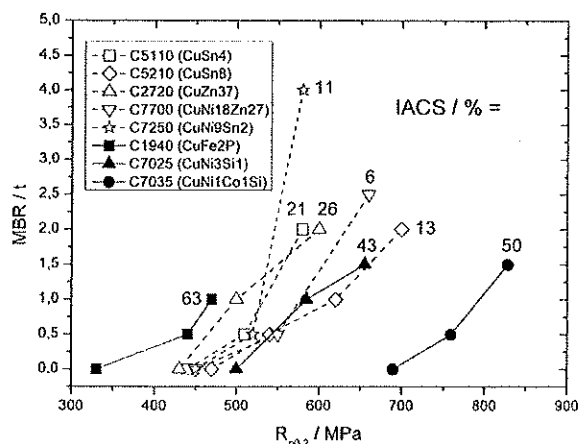


Figure 6: Minimum bending radius (normalized by t) and electrical conductivity as a function of yield strength. Test conditions: $t < 0.5$ mm, v-block, 90° -bends (v-block), perpendicular to the rolling direction, bending width 10mm.

Poster Session

ポスター発表部門

ポスター部門のプログラムには 21 件 (P50~71)が予定されていた。

ポスターの展示場所が狭く、また時間の配分も適切でなく、残念ながら展示されたポスターの内容を理解し、討議することはほとんど出来なかった。取止めになった発表も少なくなかった。該当する発表の論文が Proceedings に収録されているものに限って、下記に表題と著者名を示す。但し、P71 については要旨を記す。

Session 1 Bulk Processing Impact on Properties / Poster

P 51 Cu/Ag の液相拡散接合部の機械的および金属学的性質について

Mechanical and Metallurgical Properties of Joining Cu/Ag Applied Transient Liquid Phase Diffusion Bonding.

by A.Araee, J.Senkara, *Warsaw University of Technologies, Poland.*

P 52 銅-亜鉛系の相互拡散 : 複合線材の微細組織の形成と機械的性質

Interdiffusion in the Copper -Zinc System: Microstructure Development and Mechanical Behaviour of Composite Wire.

by A.Deraissime, Y.Vienvenu, T.Dupuy, *Ecole des Mines de Paris, Arcelor Research S.A., France*

P 54 銅-アルミニウム系合金の固液界面の相の安定性

Morphological Stability of Liquid-Solid Interface in Some Copper-Aluminium Alloys

by N.Boukhris, M.Draissia, M.Y.Debili, *Badji-Mokhtar Annaba University, Algeria*

P 55 ナノ組織を有する銅-アルミニウム薄膜の相変体と微視的応力

Phase Transformation and Microstrain Study of Nanostructured Copper-Aluminium Thin Film.

by S.Lallouche, M.Draissia, M.Y.Debili, *Badji-Mokhtar Annaba University, Algeria*

Session 2 New Products :Thin Films, Nano, Amorphous / Poster

P56 銅のナノクラスターの結晶化における 20 面体構造の形成

Formation of Icosahedral Structure during Crystallization of Copper Nanocluster

by J.J.Gagner, S.L.Gafner, *Katanov State University, Russia*

Session 3 Microstructures / Poster

P 59 衝撃波による銅合金の微細組織の変化と局所的変形の影響について

The Study of Microstrucural Changes and Effect of Deformation Localization in Copper Alloys at Shock Wave Loading.

By I.V.Khomskaya*, V.I.Zel'Dovich*, B.V.Litvinov**, N.P.Purigen**, *Ural Division of Russian Academy of Science, ** Russian Federal Nuclear Centre, Russia

P 60 銅における転位/結晶粒界の透過電子顕微鏡直接観察

In-situ Transmission Electron Microscopy Study of " Dislocation/ Grainboundary " Interaction in Copper.

by J.P.Couzinie*, B.Decamps**, F.Pettinari-Strumel***, L.Boulanger****, L.Priester*, *CECM-CNRS, **LCMTR-CNRS, ***CEMES-CNRS, ****CEA,DTA/SRMP, France

P 63 Cu-Ni-Sn 合金の微細組織と延伸性の関係について

Microstructure / Tensile Properties Relationships in Cu-Ni-Sn Alloys.

by F.Sadi*, Y.Bienvenu*, P.Bertrand**, *Centre des Materiaux P.M. FOURT,ENSMF, **Griset,S.A. Groupe Diel, France

Session 4 Corrosion / Poster

P 69 古代の銅製器具の錆びの分析調査

Analytical Approach of Century Years Aged Copper Patinas.

by A.Barbier, J.Kasperek, S.Jouen, *Universite de Rouen, France*

P71 Cu-Al-Mn 系形状記憶合金を用いた機能区分付与医療用超弾性ガイド・ワイヤーの開発

Development of Superelastic Guidewire with Functionally Graded Property using Cu-Al-Mn Based Shape Memory Alloy.

by Y.Sutou*, T.Omori*, M.Suzuki*, A.Furukawa*, K.Yamauchi*, R.Kainuma**, K.Ishida**. *Tohoku University Biomedical Engineering, **Department of Material Science, Tohoku University, Japan

Cu-Al-Mn 形状記憶合金のうち、低 Al 成分の合金は冷間加工性に優れていることが著者らの研究（本会議・論文 3 2）において明らかにされている。本研究は Cu-Al-Mn 系形状記憶合金の超弾性特性に着目し、外科手術用の Guidewire（誘導線）の開発を指向したものである。ここで、外科手術用の Guidewire とは、心筋梗塞などの治療にあたり、血管を経由してカテーテルを患部に送り込む時の先導役を務める線材のことである。この線材は先端部分において、十分な柔軟性と復元性が要求され、手元部分においては十分な曲げ剛性が要求される。Cu-Al-Mn 系形状記憶合金は Al 含有量の減少につれて、変態温度が低下し（Fig.1）、規則度が低下し、冷間加工性を増す。低 Al 含有量の Cu-Al-Mn 合金は伸線加工が可能であり、所定の形状に加工される。この線材を用いて、Guidewire に必要な性質—先端が柔軟で形状復元性を持ち、手元はトルクを伝達できる剛性を持つ—を分別的な熱処理によって与えることが出来る（Fig. 5）。

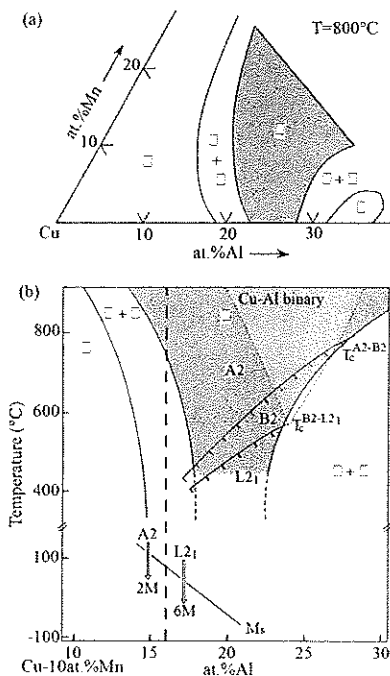


Fig. 1: (a) Isothermal section at 800°C in the Cu-Al-Mn system and (b) vertical section of the Cu-Al-Mn system at 10at.%Mn.

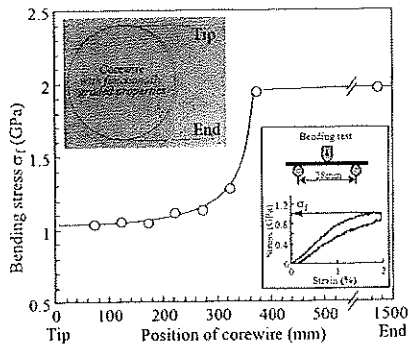
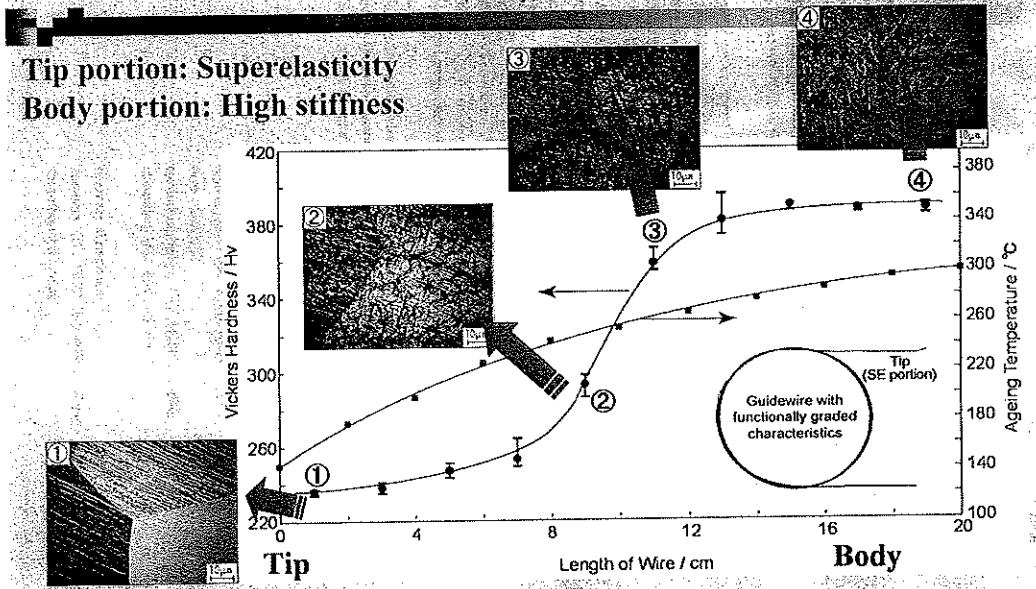


Fig. 5: Plots of bending stress σ_f vs. position of core wire, where inset figure shows typical stress-deflection curve obtained by bending test. Photograph shows a Cu-Al-Mn-based guidewire having functionally graded properties.

Development of superelastic guidewire with functionally graded property using Cu-Al-Mn-based shape memory alloy



Y. Sutou, T. Omori, M. Suzuki, A. Furukawa, K. Yamauchi, R. Kainuma and K. Ishida
Tohoku University, JAPAN



Poster 71 Superelastic guidewire with functionally graded property.

結言

この度、フランス金属学会の主催で開催された“COPPER 2006, Better Properties for Innovative Products”（銅材料に関する国際会議、2006年、革新的製品ののための優れた性能を目指して）、Compiègne-France, September 12-15, 2006 に出席した。

会議は小規模であったが、銅および銅合金に関し、金属学的な視点ならびに工業的な視点にわたって、幅広く多くの研究発表と討論がなされ、大変に有意義な会議であった。以下に筆者の印象に残ったことがらを記述し、結言とする。

- ・資源としての銅は、必ずしも十分に存在するものではないが、リサイクルも考慮すれば、当面の需要を満たすことに支障はなさそうであるとのことであった(No. 1, ICSG)。

- ・既存の銅合金の需要分野において、当面の重要な課題の一つは環境保全対策としての鉛フリー化である。既に代替合金として、いくつかの合金の開発がなされて提示されている。Pb を Bi, Se などの低融点金属で置換した合金が各国で実用化されつつあるが、今回の会議において、これらの合金の高温における脆性問題が提起された(No.30)。

- ・三宝伸銅の ECO-BRASS は Pb フリー化に関する有力な解決策として、内外で高い評価を得ているが、本会議において ECO-BRASS 鋳造材の結晶粒微細化技術 (Zr 添加による) が発表され、注目を集めた(No.31)。

- ・今回の会議において、最も関心を多く集めていた課題は電気部品の接触端子 (コネクタ) 材料用の銅合金条の信頼性に関する問題であった。自動車の電気部品の用途において、接触端子が応力弛緩現象によって接触不良を生じるケースが少なからず存在するとのことである。特に、ドイツにおいて、自動車産業振興のために、国家の一プロジェクトとして問題解決に向けた取り組みがなされているものようであった。

- ・銅合金の中間温度における、応力脆化現象(dynamic embrittlement)につき、理論的な研究発表が行われた。拡散支配の脆化現象における付加応力の関与が定量的に示されていることを評価したい (番外)。

- ・脱亜鉛腐食対策合金の問題点として、性能の経年劣化や Pb 溶出問題が指摘され、その対策が示された。いずれも長期にわたる使用年数を経て出現した課題である。適切な調査・研究がなされ、対策が明示されていたことに感銘を受けた(No.26,27,28)。

- ・本国際会議において、最優秀論文賞 (The Best Paper Award) が選定され、東北大学、石田清仁教授のグループの下記の研究発表が受賞の栄に輝いた。慶賀の至りであり、わが国の金属学の誇りである。

Development of Cu-Al-Mn-Based Shape Memory Alloys,

by T.Omori, Y.Sutou, R.Kainuma, K.Ishida, *Tohoku University, Sendai, Japan*

- ・現在、銅および銅合金の国際会議として、定期的開催されるものは、遺憾ながら、存在しない。次回の開催について、少々論議されたが、結論を得るに至らなかった。日本の何らかの貢献が期待されているようである。国内の論議を俟ちたい。