研 究

Cu-Ti-B 合金の反応焼結*

橋本 雍彦**, 大森慎一郎**, 香山滉一郎**

Yasuhiko Hashimoto, Shinichiro Ohmori and Koichiro Kohyama: Reaction-Sintering of Cu-Ti-B Alloys.

Reaction-sintering of Cu-Ti-B alloys was investigated by heating the mixed powder compacts prepared from copper powder, TiH_2 or Cu-Ti alloy powder, and boron powder at temperatures higher than the melting point of Cu.

Cu-TiB₂ two-phase alloys were obtained by sintering when the atomic ratio Ti : B in the green compacts was adjusted to 1 : 2 regardless the choice of raw powders.

In the case of sintering the powder compacts prepared by the use of coarse boron powder of about 150 μm in particle size, thin fiber type TiB₂, and thin and long needle type TiB₂ crystals were precipitated in the copper matrices at the respective sintering temperatures of 1373K and 1473K.

(Received November 16, 1985)

I 緒 言

点溶接チップ等への応用を考え、高い導電率と高温強度を持つ合金の開発を目的として Cu-TiB₂ 合金を検討する。主な理由は、予備実験において Cu, TiB₂ 混合圧粉体を Cu の融点以上で焼結した結果、ほぼ順調な液相焼結の進行が見られ、好結果が期待されたためである。

II Cu-TiB₂ 2相域存在の有無の検討

Cu-Ti-B 系の相平衡に関する報告は見当たらないので、まず本 3 元系の Cu (固溶体) 相 (γ 相) の関与する相関係の大略を把握することとした。

原料として電解銅粉 (福田金属製), TiH_2 粉 (大阪チタニウム製) およびホウ素粉 (半井化学, 99%) を用い、配合、圧粉成形後黒鉛容器を用い約 0.4 Pa の真空中で 1730 K 約 1.8 ks 加熱後炉冷、あるいはアルゴンアーク溶解後真空中 1073 K 約 200 ks 保持、空冷した。得られた試料について顕微鏡観察、X線回折等を行った。これらの結果と関連各 2 元系に関する報告、すなわち Cu-B 系に関する Lihl ら¹⁾, Higashi ら²⁾ および Hansen³⁾ の報告、Cu-Ti 系および Ti-B 系に関する Hansen³⁾, Elliot⁴⁾, および Shunk⁵⁾ の報告を総合した結果、1073 K において γ 相と共役する相は B 側から Ti 側へ向って順次 CuB₂₄, TiB₂, Cu₃Ti であり、これらと γ 相が順次 2 相平衡、3 相平衡を形成すると考えられた。 γ 相の関与する 3 元中間相の出現は認められなかった。したがって、Ti/B 配合モル比をほぼ 1/2 とすることにより Cu-TiB₂

2 相合金を製造し得ることが分かった。TiB₂ の標準生成自由エネルギー⁶⁾ は大きな負値を有しているの、 γ 相中での溶解度積 $X_{\text{Ti}} \cdot X_{\text{B}}^2$ (X はモル分率) は小さく、このため Ti, B 固溶量の少ない、電導度の高い合金の形成が期待できそうである。

III 焼 結 実 験

反応焼結法によって合金を製造する場合、原料の組合わせの選択によって生成する合金の組織、性質は大きく変化することが予想され、原料選択は極めて重要であるが、本研究ではまず最も基本的配合として単体に近い原料、すなわち銅粉、ホウ素粉、 TiH_2 粉または Cu-22 at %Ti 合金粉の組合せによる反応焼結を検討することとした。銅粉は電解銅粉 (福田金属製) を用いた。ホウ素は結晶ホウ素粉 (純度 98.5%, 三津和化学) を、(a) そのまま (粒度約 60 μm 以上、粗粉と呼ぶ)、あるいは (b) 乳鉢中で粒度 60 μm 以下に粉碎 (乳鉢粉碎粉と呼ぶ) あるいは (c) ポットミル中でメチルアルコール分散媒により粒度約 1 μm に湿式粉碎 (微粉と呼ぶ) して使用した。銅粉、粗粉ホウ素の粒度分布を Table 1 に示す。 TiH_2 は市販品 (大阪チタニウム製、粒度 45 μm 以下) を使用し、Cu-Ti 合金粉は銅粉とスポンジチタンからアーク溶製した鑄塊を粒度 150 μm 以下に粉碎して使用した。これらを所定の割合に配合、成形圧力約 600 MPa

* 昭和60年度本協会春季大会にて発表、昭和60年11月16日受理。

** 姫路工業大学金属材料工学教室、〒671-22 姫路市書写2167。

Table 1 Particle size distribution of "coarse" boron powder and electrolytic copper powder used for raw materials.

Powder	Particle size distribution (mass %)				
	+149 μm	+105 μm	+75 μm	+60 μm	-60 μm
Boron	53.4	27.9	15.9	1.1	1.8
Electrolytic copper	0	0.6	0.1	20.0	97.4

で直径 10 mm, 長さ約 12 mm の円柱に成形し, Pd 触媒により精製した水素中で, または黒鉛粉中に埋没して圧力約 0.4 Pa の真空中で所定温度所定時間加熱後炉冷して試料とした。

なお比較実験として Cu と TiB_2 を用いた通常の液相焼結も行った。これに用いた TiB_2 は Ti と B からアーク溶製後湿式粉碎して粒度約 1 μm としたものである。

IV 焼結実験結果および考察

主な実験例について, 焼結条件と生成物の諸性質を Table 2 に掲げる。

(1) (Cu+ TiB_2) 圧粉体の液相焼結 (比較実験): 水素中または真空中 1373~1773 K 加熱によってほぼ順調に液相焼結が進行した。X線回折の結果 Cu と TiB_2 だけが同定され, Cu- TiB_2 2 相合金の生成が確認された。焼結体の顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。 TiB_2 粒子の分布は均一でなく, いくぶん凝集の傾向があり, 焼結温度が高いと TiB_2 粒子は成長するが, 1773 K, 1.8 ks 保持でも粒度約 4 μm にとどまっており, 粒成長傾向は顕著でないことが観察された。焼結中重力による多少の変形があったことから, TiB_2 粒子の連結による skeleton 形成はほとんどないと推察される。

(2) 微粉ホウ素配合による反応焼結: 焼結反応状況を真空炉ののぞき窓から観察した結果, 温度約 1150 K で約 100 K の温度上昇を伴う発熱が見られた。急熱を行

Photo. 1 Microstructures of Cu- TiB_2 alloys liquid-phase-sintered from (Cu- TiB_2) mixed powder compacts. (a) sintered at 1373K for 7.2 ks in H_2 , (b) sintered at 1773K for 1.8 ks in vacuo.

わない限り反応による圧粉体の溶融や変形はほとんど起こらず, Cu の融点よりはるかに高い 1773 K 加熱を行っても寸法収縮以外の外観上の変化はなく, ほぼ健全な焼結体が得られた。前項の場合と同じく X線回折により Cu- TiB_2 2 相合金の生成が確認された。代表的な光顕組織および深食刻試料面の SEM 像を Photo. 2 に示す。焼結温度 1470 K 以下では TiB_2 がスポンジ状を呈し, 小荷重硬さ値 (H_V 100 g) は高いが重荷重硬さ値 (H_V 5 kg) はきわめて低く, 脆弱なことを示した。1570 K 以上の高温焼結では TiB_2 は角粒状となり, 同時に粒成長も起こって, 1773 K, 1.8 ks 保持では粒度 3~4 μm となった。これに伴って重荷重硬さ値もかなり改善された。

Cu の融点をはるかに超えた加熱を受けてなお形態を維持した理由は, 反応焼結によって生成した TiB_2 粒が

Table 2 Sintering condition and properties of the sintered product.

Experiment No.	Starting mixture	Heating condition	H_V (100 gf) (kgf/mm ²)	H_V (5 kgf) (kgf/mm ²)	a_{Cu} (nm)	Morphology of TiB_2
27C	CE+ TiB_2	1373K×7.2 ks in H_2	104	82	0.3621	granular
27A	do.	1573K×7.2 ks in H_2	129	87	0.3619	do.
374	do.	1773K×1.8 ks in vacuo	152	110	0.3617	do.
388	do.	1773K×7.2 ks in vacuo	138	93	0.3617	do.
339	CE+ TiH_2 +B (fine)	1373K×7.2 ks in H_2	110	ca40	0.3616	spongy
357	CE+Cu ₂₂ Ti+B (fine)	1573K×7.2 ks in H_2	165	64	0.3619	do.
389	CE+ TiH_2 +B (fine)	1773K×1.8 ks in vacuo	207	92	0.3617	do.
24D	CE+Cu ₂₂ Ti+B(coarse)	1373K×7.2 ks in H_2	251	134	0.3625	fiber-like
24B	do.	1473K×7.2 ks in H_2	146	107	0.3616	fine needle
24C	do.	1573K×7.2 ks in H_2	177	100	0.3619	rod, granule
102	do.	1773K×1.8 ks in vacuo	161	99	0.3616	do.
368	CE+ TiH_2 +B (coarse)	1373K×7.2 ks in H_2	132	137	0.3620	spongy, fiber-like

CE: Electrolytic copper powder

a_{Cu} of pure copper: 0.36153 (nm)

Photo. 2 Microphotographs of reaction-sintered Cu-TiB₂ alloys from (Cu-TiH₂-fine B) mixed powder compacts. (a) sintered at 1373K for 7.2 ks in H₂, (b) sintered at 1573K for 7.2 ks in H₂, (c) sintered at 1773K for 1.8 ks in vacuo. (d) same as (c), SEM image of deep-etched specimen.

連結して骨格を形成したことにあると推察される。骨格の構造は Photo. 2(d) のようなものと考えられる。この骨格が本材料の高温強度維持に有効に作用すれば、電極材料として好ましいと言える。

(4) 粗粉ホウ素配合による反応焼結：B 源として粗粉ホウ素を配合した場合も、焼結体の X 線回折では前項と同様 Cu と TiB₂ が同定された。ただし反応時間が微粉配合試料と同程度 (約 7.2 ks) の場合は若干の未反応 B が検鏡により観察され、Cu 相の格子定数もやや大で Ti の固溶が示唆された。したがって加熱保持によって反応を完結させるためにはさらに長時間を必要とすると思われる。

代表的試料の深食刻 SEM 像を Photo. 3 に示す。低倍率像 [Photo. 3(a)] A 部に見られる環状物は粗粉 B の表層部が反応により TiB₂ 殻となり、内部は空洞または Cu が侵入した部分である。この TiB₂ 殻は B と基質中 Ti との反応で生成したと推定されるが、TiB₂ は基質中にも分布しており、その析出形態はきわめて特徴的で、かつ焼結温度による影響が顕著であった。すなわち、1373 K (7.2 ks) 焼結では Photo. 3(b) のように TiB₂ は繊維状 (太さは細いものは 0.1 μm 以下、長さ数 μm 以上) に析出し、これらが網目状に発達して基質中に介在した。1473 K 焼結では Photo. 3(c) のように長針状 (太さ 0.2

～0.5 μm, 長さ 10～30 μm) となり、ランダムな分布となった。これらの抽出レプリカによる TEM 観察により、いずれも単結晶であることが認められた。(これについては後報する。) したがって、1373 K 焼結の際の繊維状 TiB₂ はウイスカと考えてもよいかも知れない。これら繊維状、長針状 TiB₂ はいずれも高いアスペクト比を持つので、これらと基質間の濡れが良ければ、TiB₂ の持つ高硬度⁷⁾、高強度⁷⁾のために基質は繊維強化されると考えられる。従来、繊維強化合金は別の工程で製造された繊維と金属を複雑な工程によって複合させて作られるが、本研究のような手段で製造できれば、工程は大幅に省略できよう。ただし、今回の場合は、粗粉 B の痕跡 (TiB₂ 殻) の処理、繊維の整列等、実用化に際しては解決すべき問題が残っている。

焼結温度を 1573 K 以上とすると Photo. 3(d) のように TiB₂ は棒状、あるいは多面体結晶となり、形態上の特徴は失われた。

Ti 源は TiH₂ 粉よりは Cu-22 Ti 粉の使用が針状晶の生成に有利であったが、これは後述する酸素の影響によるもので、両者間に本質的な差異はないと思われる。

B 源をやや微粉の乳鉢粉砕粉とした場合、針状晶の生成にはほとんど影響は現れなかった。

(5) 繊維状、長針状 TiB₂ 生成の再現性：繊維状ある

Photo. 3 Microphotographs of reaction-sintered Cu-TiB₂ alloys from (Cu-Cu₂₂Ti-coarse B) mixed powder compacts. (a) sintered at 1373K for 7.2 ks in H₂ (low magnification), (b) same as (a) (high magnification), (c) sintered at 1473K for 7.2 ks in H₂, (d) sintered at 1573K for 7.2 ks in H₂.

Photo. 4 Typical microstructures with undesirable types of TiB_2 deposition (Liquid phase reaction sintered at 1473K for 7.2 ks). (a) no needle-type deposition except for thick shell type ones, (b) too small amount of needle-type deposition.

いは長針状 TiB_2 (以下針状晶と略記する) の再現性は前述の実験条件下で必ずしも良好でなく、しばしば Photo. 4(a) に示すような、厚い TiB_2 殻のみの組織、あるいは (b), (c) のような針状晶析出量の少ない組織が出現した。焼結時の加熱速度の影響はほとんどなく、これが主原因ではなかった。しかし厚い TiB_2 殻部を詳細に検鏡すると若干暗色を呈し、何かの汚染が考えられた。Ti に対する汚染源は O, N が主に考えられるが、とくに前者による懸念が大きい。そこで脱酸の目的で Al 添加を試みた。Al 添加は配合銅粉を Cu-0.5 mass% Al アトマイズ粉 (福田金属製) に置換えることによる。その結果、1373 K, 1473 K 焼結とも B 粒子表面 TiB_2 層の薄い、針状晶の発達の良好な焼結体が 100 % の再現性で得られ、O の影響が大きいことが認められた。

(6) 針状晶生成過程：モデル実験として、アーク溶製後圧延して作製した Cu-10 at%B および Cu-5 at%Ti 合金板 (厚さ 0.5 mm) を交互に重ね合わせ、1373 K, 7.2 ks 保持後冷却し、断面を検鏡した。両合金相界面付近の SEM 像を Photo. 5 に示す。界面部には全面にわたって TiB_2 壁が厚さ約 $2\mu\text{m}$ の層状に形成され (Photo. 5 中央部)、針状 TiB_2 は Cu-Ti 部だけに、境界壁面を核とする形で発達している。加熱保持中、壁面を介しての

溶質原子の相互拡散を考慮すると、針状晶は多量の Ti の介在する溶体中へ B が徐々に供給される場合に発達し易く、逆の場合には発達し難いことになる。ただし理由は現段階では不明である。粗 B 粉配合の粉末試料の場合も、粒内部の B 原子が、表層部に形成された TiB_2 層を介して Cu-Ti 基質中へ徐々に供給されて針状晶を生成したと考えられる。配合 B 粒子が中空球となったのは B の基質へ向っての拡散速度が Cu および Ti の逆方向拡散速度に比べて大きいことを示すものであろう。

V 結 言

高強度高導電率の銅系複合材料の開発を目的として Cu-Ti-B 合金の反応焼結を行い、つぎの結果を得た。

- (1) 1073 K における Cu 相の関与する相関係を検討し、 $(\text{Cu} + \text{TiB}_2)$ 2 相共存域の存在が確認された。
- (2) B 源に粗粉ホウ素を用い、これに Cu と TiH_2 または Cu-Ti 粉を配合した反応焼結によって繊維状ないし長針状 TiB_2 が Cu 基質 (γ 相) 中に分布する、非常に特徴のある複合組織が得られた。

最後に、熱心に研究に協力された学生竹垣浩君に感謝します。また銅粉試料のご提供をいただいた福田金属箔粉工業㈱に御礼申し上げます。

文 献

- 1) F. Lihl and O. Feishl: Metall (Metallwiss. u. Tech.), 8 (1954), 11.
- 2) I. Higashi, Y. Takahashi and T. Atoda: J. Lesscomm. Met., 37 (1974), 199.
- 3) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill, (1958).
- 4) R. P. Elliot: Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill, (1965).
- 5) F. A. Shunk: Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill, (1969).
- 6) JANAF 熱化学データ表, 堀越研究所, (1965).
- 7) G. V. Samsonov and I. M. Vinitskii: Handbook of Refractory Compounds, IFI/Plenum, (1980).

Photo. 5 Microstructure near the interface of Cu-B and Cu-Ti alloy couple after heating 1373K for 7.2 ks.