研 究

反応焼結 Cu-TiC-TiB₂ 合金の焼結条件と合金の組織

姫路工業大学 橋本 雍彦, 香山滉一郎, 鈴木 建次
 姫路工業大学大学院 荒井 浩史, 志茂 勝則
 兵庫県立工業試験場 高橋 輝男

Yasuhiko Hashimoto, Koichiro Koyama, Kenji Suzuki, Hiroshi Arai, Masanori Shimo, and Teruo Takahashi: Sintering Conditions and Micro-structures of Reaction-sintered Cu-TiC-TiB₂ Alloys

So as to develop an alloy having high electrical conductivity and high-temperature-strength used for such as the spot welding electrode material, reaction sintering of Cu-Ti-B-C alloy was investigated by heating the mixed powder compacts prepared from copper powder, titanium hydride powder and boron carbide powder (fine or coarse) at temperatures higher than the melting point of Cu. Cu-TiC-TiB₂ three-phase alloy was obtained when the atomic ratio of Ti:B:C in the starting mixture was near 2:2:1. When fine B₄C powder was used, a frame structure composed of fine granular TiC and TiB₂ crystals was formed in the Cu matrix; on the other hand, when coarse B₄C powder was used and reaction-sintered at 1373 K, network structure of whisker- or fibre-type TiB₂ was formed in the Cu matrix.

(Received January 10, 1989)

I. 緒言

自動点溶接チップのような高い導電率と高温強度が要求される材料の開発研究として、従来主として内部酸化法による酸化物分散強化合金の開発研究が行われてきた。このほかに焼結中基質中に骨格構造を形成させて合金強度を得る方法が考えられる。この観点から、著者らは反応焼結法を応用することによって基質中に骨格構造を形成させることを考えて [Cu+B+TiH₂(または Cu-Ti)]¹⁾, あるいは [Cu+MeB_x+TiH₂] (Me は Cr, Mo, W)²⁾ 混合粉末を出発原料とする液相反応焼結実験を行い、配合原料の種類や粒度によって種々の骨格構造を有する合金が得られることを報告した。今回は B 源として、多量に製造、市販されている B₄C を用い、[Cu+B₄C+TiH₂] 混合粉末の液相反応焼結を検討する。

関連物質の標準生成ギブスエネルギーからの試算³⁾により、焼結反応としては

が進行し易いと考えられ、この反応によって Cu 基質中に TiC と TiB₂ とが介在させた合金の生成が期待される。

II. 実験方法

原料粉末として、Cu は粒度 70 μm 以下の電解銅粉（福田金属箔粉製）を水素中 573 K で脱酸素処理したもの、TiH₂ は粒度 44 μm 以下の水素化チタン粉末（大阪チタニウム製造製）、B₄C は粒度 約 80 μm (74~140 μm 90%以上)の粗粉（半井化学）とこの粉末を湿式ボットミル中で粒度約 8 μm に粉砕した微粉の 2 種、何れも使用に先立って真空中 2100K 以上に加熱して精製したものをを用いた。

これらの原料粉末の所定量を配合、磁製乳鉢中で十分に混合して成形圧力約 600 MPa で直径 10mm

または 15mm の円柱状に圧縮成形したのち、炉内圧力約 0.1 MPa の真空中で Cu の融点以上の所定温度 (1373~1773 K), 所定時間 (3.6~14.4 ks) 保持後炉冷して試料とした。得られた試料について顕微鏡観察, X線回折, 硬さ測定等を行った。

生成合金の顕微鏡組織に及ぼす焼結時の加熱速度の影響に関して約 0.23~3.67 K/s のかなり広範囲にわたる検討を行ったが、この範囲内では生成合金の顕微鏡組織に有意差を生じなかったので、大半の実験では加熱速度を約 1.2 K/s とした。

III. 実験結果および考察

代表的な実験例について、焼結条件と生成物の性質を Table 1 に示す。生成した合金の X線回折により、すべての試料について TiB_2 と TiC が同定され、ほぼ (1) 式どおりの反応が進行したことが認められた。

微粉 B_4C 配合による反応焼結 Table 1 に示されているように、焼結試料の基質 Cu 相の格子定数は何れの場合も純 Cu の値 0.36153 nm とほとんど差異はない。これと X線回折による TiC , TiB_2 の出現の事実とを考え合わせて $\text{Cu}(\text{Cu-Ti-B-C 固溶体})\text{-TiC-TiB}_2$ 3 相平衡の存在を認めると、(1) の平衡における Cu 固溶体相中の溶解度積 $[\text{Ti}] \cdot [\text{B}]^2$ および $[\text{Ti}] \cdot [\text{C}]$ はともになんかなり小さいものと推定され、高い導電率を得るために好ましいと考えられる。

本実験では、試料中の硬質物質相 ($\text{TiB}_2 + \text{TiC}$) の体積率は必ずしも高くなく、しかも Cu の融点を遥かに越える温度で焼結を行ったにも拘わらず、焼結中も形態が維持され、圧粉体と殆ど同じ形態の焼結体が得られた。これは焼結の比較的初期段階において (1) の反応が進行して ($\text{TiB}_2 + \text{TiC}$) 骨格が形成され、これが形態の維持に寄与したものと推定される。

生成合金の硬さは、重荷重における値 ($\text{Hv}_{5\text{kgf}}$) と軽荷重における値 ($\text{Hv}_{25\text{gf}}$) の間に大きな差異があり、とくに重荷重における測定値が著しく低値であった。これは光学顕微鏡によっても観察されるかなり多数分布するポアに起因するものと推定される。単純な液相焼結の場合には、液相の発生とともに配合された硬質粒子も流動して体積収縮が進行し、結果としてポアのない焼結体が得られる。反応焼結によって高融点物質による骨格構造が形成されるような場合で、しかも骨格形成が基質の液相発生以前の早期に行われるような場合には、これが液相発生時の焼結体の体積収縮を阻害し、結果としてポアを残すと考えられる。硬さ、引張強さなどによって材料の特性評価をする場合にはまず欠陥のない試料を作製する必要がある。今回の試料の場合はホットプレス、HIP などによる高密度化の検討が重要であると考えられる。低荷重による硬さ測定値はばらつきが大きい、欠陥部を避けて測定するので一応材料の硬さを示していると考えられる。Table 1 から、焼結体の硬さは硬質相の体積率の増加とともに上昇し、焼結温度には顕著な影響を受けないことが分かる。

硝酸深食刻試料による焼結体中の硬質粒子形態 (SEM 像) を Photo. 1 に示す。EPMA による B, C の分析結果も合わせて判断して、 TiC は粒度 0.1~0.5 μm の微細角粒状に、 TiB_2 は TiC よりもやや大きい角粒状、または細針状または棒状に生成する。これらの粒子が互いに接合して骨格を形成しているものと推察される。ただし試料原料が十分に脱酸素されていない場合はこのような組織は出現せずスポンジ状となり、とくに高荷重硬さ [$\text{Hv}_{5\text{kgf}}$] が極端な低値を示した。これは Ti と O との親和力の大きさに起因するものと推察されるので、試料の O 汚染を防ぐことが重要と思われる。

粗粉 B_4C 配合による反応焼結 B 源として粗粉 B_4C を配合した場合は、微粉配合の場合とはかなり異なった挙動を示した。すなわち (a) 焼結初期段階において圧粉体は半ば流動状態となって大きく変

形し、この形態が保たれたまま焼結が完了した。(b) 顕微鏡観察の結果、焼結体内蔵ポアは少なく、硬さが比較的高くしかも重荷重硬さ(HV_{5kgf})と軽荷重硬さ(HV_{25gf})測定値の差が比較的小であった。(c) 基質 Cu 相の格子定数がやや長く、正常値を得るためには 1373K、約 36ks の反応時間を必要としたことなどであるが、最も大きな差異は TiB₂ 相のウイスカ状ないし繊維状析出である。代表的試料の硝酸深食刻による SEM 像を Photo.2 に示す。反応焼結温度約 1373 K の場合、TiB₂ は B₄C 粒子と基質との境界部に生成した反応生成物 (TiC+TiB₂) 層を核としてウイスカ状ないし繊維状に発達し、これが基質中に網目構造を形成する傾向が見られ、一種の繊維強化機構によって基質を強化している[Photo.2 (a)(b)]。反応焼結温度 1573 K 以上では温度の上昇とともに TiB₂ の形態は直針状から角柱状ないし角粒状に生成する傾向を呈し、しだいに繊維強化の特徴は失われる方向に移行した [Photo.2(c)]。基質中での TiC の存在状態ははっきりしない。

Cu 基質内における TiB₂ のウイスカ状、針状析出機構に関し、前報¹²⁾ (Cu-B-Ti 系)では、比較的高濃度に Ti を溶解している Cu 基質内へ B が徐々に拡散供給されることによって生成すると考察したが、本系合金の場合も析出形態が前報¹²⁾の場合と極めてよく類似しており、本質的には同一の機構によって生成したと考えられる。ポアの含有が比較的小なかったのは、粗粉配合のため反応速度が遅く、反応が開始する以前に Cu が熔融流動し、この時期にポアが消滅したのであろう。

Table 1 に示されるように、焼結体の硬さは比較的高い。基質の格子定数がやや大きいので Ti の基質に対する固溶強化の寄与がある程度考えられるが繊維状 TiB₂ による繊維強化の寄与もあると推定される。

以上のように、本系合金は配合 B₄C の粒度、TiC+TiB₂ の体積率、さらには焼結温度によって合金組織や硬さが大きく変化するので、本系合金を点溶接チップ材として考える場合、どれが適当であるかをこの段階で推定することは困難である。

IV. 総括

自動点溶接チップのような高い導電率と高温強度が要求される材料の開発を目的として、[Cu+B₄C+TiH₂] 混合粉末圧粉体の液相反応焼結を検討し、次の結果を得た。

(1) 液相反応焼結により TiC と TiB₂ が生成し、(Cu+TiC+TiB₂) 3 相合金が得られた。Cu 相中の溶解度積 $[Ti] \cdot [C]$ 、 $[Ti] \cdot [B]^2$ はともにかなり小さいものと推定された。

(2) 微粉 B₄C を配合した場合、TiC、TiB₂ は微細粒状晶として (TiB₂ は一部針状) 生成し、これらが骨格構造を形成して Cu 基質中に介在して材料を強化している。

(3) 粗粉 B₄C を配合し、焼結温度を 1373 K とした場合、TiB₂ はウイスカ状ないし繊維状に Cu 基質中に介在し、一種の繊維強化機構によって材料を強化している。

終わりに、本研究を遂行するに当たり、熱心に協力された卒業研究学生 山口真典君 に感謝します。

- 1) 橋本, 大森, 香山: 粉体及び粉末冶金, 33(1986), 302.
- 2) 橋本, 香山, 鈴木, 志茂: 粉体粉末冶金協会昭和62年度講演概要集, 46.
- 3) JANAF 熱化学データ表, 堀越研究所, (1965).

Table 1 Reaction-sintering condition and properties of sintered product

Experiment No.	B ₄ C powder used	TiC+TiB ₂ (vol%)	Temperature (K)	Holding time (ks)	Lattice parameter (nm)	Hardness		Morphology of deposited phase
						HV _{5kgf}	HV _{25gf}	
571	fine	2	1373	7.2	0.3616	64	91	Fine granular TiC, TiB ₂ needle-like TiB ₂
581	fine	4	1373	7.2	0.3616	70	124	the same as above
521	fine	8	1373	7.2	0.3616	87	137	the same as above
591	fine	16	1373	7.2	0.3616	92	147	the same as above
5121	fine	18	1373	7.2	0.3615	119	160	the same as above
5131	fine	22	1373	7.2	0.3616	114	192	the same as above
91	fine	30	1373	7.2	0.3617	229	265	Fine granular TiC, TiB ₂
87	fine	30	1573	7.2	0.3615	188	189	the same as above
83	fine	30	1673	3.6	0.3616	173	240	the same as above
81	fine	30	1773	1.8	0.3616	244	257	the same as above
221	coarse	8	1373	7.2	0.3621	180	241	Whisker-type TiB ₂ , fine granular TiC
531	coarse	8	1473	10.8	0.3625	224	266	Needle-like TiB ₂ , fine granular TiC
631	coarse	20	1373	7.2	0.3619	224	201	Whisker-type TiB ₂ , fine granular TiC
661	coarse	30	1373	10.8	0.3617	259	316	the same as above
241	coarse	8	1773	1.8	0.3618	203	190	Rod-like TiB ₂ , granular TiC

Photo.1 SEM microphotographs of reaction sintered Cu-TiC-TiB₂ alloys from [(Cu) + (fine B₄C) + (TiH₂)] mixed powder compacts

Photo.2 SEM microphotographs of reaction sintered Cu-TiC-TiB₂ alloys from [(Cu) + (coarse B₄C) + (TiH₂)] mixed powder compacts