研 究

Cu-Ti-B 粉末のメカニカルアロイング過程に及ぼすボロン添加量の影響

師岡 利政^{☆1}, 湯浅 栄二^{☆1}松本 修^{☆2}, 角田 誠^{☆3}^{☆1} 武蔵工業大学機械工学科, 〒158 世田谷区玉堤1-28-1.^{☆2} 東芝タンガロイ(株), 〒210 川崎市幸区塚越1-7.^{☆3} 武蔵工業大学大学院, 〒158 世田谷区玉堤1-28-1.

Influence of Boron Content on the Mechanical Alloying of Cu-Ti-B Powders

Toshimasa Morooka^{☆1}, Eiji Yuasa^{☆1}Osamu Matsumoto^{☆2} and Makoto Tsunoda^{☆3}^{☆1} Department of Mechanical Engineering, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi Setagaya-ku, Tokyo 158.^{☆2} Toshiba Tungaloy Co., Ltd., 1-7 Tsukagoshi Saiwai-ku, Kawasaki 210.^{☆3} Graduate School, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi Setagaya-ku, Tokyo 158.

Received June 17, 1993

Mechanical alloying treatment of mixtures of elemental copper, titanium and boron powders containing various amounts of boron was carried out by using high energy ball mill. For comparisons, the treatment of mixture of alloy powder prepared from Cu-8mass%Ti cast and the boron powder was also carried out. Influence of boron content on the formation of boride titanium during the mechanical alloying and subsequent heat treatment was examined. In the powder prepared from the mixture of elemental powders, α -solid solution and nonequilibrium Cu-Ti phase are formed during the mechanical alloying. When the powder was heat-treated at 1173K, the nonequilibrium phase disappears, and equilibrium Cu_3Ti phase and ultrafine spherical boride titanium particles are formed. Ti_3B_4 and TiB_2 particles are formed in the case of mixture with low contents of boron, but only TiB_2 is formed from the mixture with high boron contents. The nonequilibrium Cu-Ti phase is also formed by the mechanical alloying in the powder prepared from the Cu-Ti cast, but the quantity of that phase is less than that of the powder prepared from the mixture of elemental powders.

1 緒 言

著者らは、これまでの研究で、Cu, Ti, B の混合粉末をメカニカルアロイング (MA) し、そのMA過程と¹⁻³⁾、さらにMAした合金粉末の熱処理による組織変化を検討した⁴⁾。Cu, TiおよびB混合粉末の圧粉体を反応焼結すると、TiとB が反応して負に大きい標準生成自由エネルギーをもつ TiB_2 が形成する⁵⁾。またモル

比が1/2のTi-B混合粉末をMAすると、固相反応によっても TiB_2 が生成する⁶⁾。しかし Cu-Ti-B混合粉末のMA過程では TiB_2 を形成するとともに (Cu-Ti)合金相も生成するので、これらの生成相に対しTi/Bの配合比が影響するものと思われる。そこで本研究はMA過程での組織変化に及ぼす B添加量の影響を検討するとともに、素地組織とほう化チタン生成の関係も調査した。

2 実験方法

原料粉末は市販の電解銅粉、還元チタン粉およびほう素粉を用いた。これらの粉末を素地組成として Cu-8mass%Tiに配合し、これに0~8mass%の種々のB量を添加した。Cu-8mass%Ti溶製(I/M)材の粉末はCu-25mass%Ti母合金と純銅地金をアルゴン雰囲気中で溶解して金型鑄造し、1073Kで18ks均質化処理した後、やすりで削り製作した。MA処理はこれまでの研究^{3), 4)}と同様な方法で72ksまで行った。各粉末は元素粉末Cu, TiおよびBの混合粉末を72ksMAしたものものをPowder<A>, Cu-8mass%Tiの元素混合粉末を72ksMAし、このMA粉末にBを添加してさらに72ksMAしたものものをPowder, Cu-8mass%Ti合金I/M粉末を1173Kで72ks保持後水焼入れしたものにBを添加して72ksMAしたものものをPowder<C>, Cu-8mass%Ti合金I/M粉末を1173K, 72ks保持炉冷の焼なまし処理したものにBを添加して72ksMAしたものものをPowder<D>とした。

各粉末の熱処理は試料粉末を銅箔で包み、石英管に入れて真空雰囲気にして、573~1173Kで種々の時間保持した後水冷して行った。

3 実験結果及び考察

3.1 MA粉末の時効硬化

Powder<A>について、MAしたままと1173Kで72ks保持後水冷の熱処理した粉末のビッカース硬さとB添加量との関係をFig.1に示す。MA粉末はB添加量が増すにしたがって硬さは増加し、4mass%以上でほぼ一定の硬さとなる。MAによる加工硬化がB添加量に依存しないならば、Cu相中へTiおよびBの強制固溶による

Fig.1 Change of Vickers hardness with boron-content in the powder<A>.

素地の固溶体硬化あるいはほう化チタン形成による分散硬化はCu-8mass%Tiに対し4mass%B添加が上限であると考えられる。MA粉末を熱処理すると加工硬化が除去されて軟化する。しかしその軟化量はB添加量が増すと減少する。

種々のB量を添加したPowder<A>を873Kで時効したときの時効時間に伴うビッカース硬さの変化をFig.2に示す。いずれのB添加量のMA粉末も短時間で硬さ

Fig.2 Change of Vickers hardness with aging time at 873K in the powder<A> with various boron contents.

は上昇し、約20ksで硬さの極大値に達する。これらの硬化量はB添加量にかかわらずほぼ一定であった。MA粉末の時効初期では(Cu-Ti)合金の素地に変調構造をもつゾーンが形成し、硬さが上昇する⁴⁾。したがってこのような組織変化にはB添加量が寄与しないことを示している。Bを添加したMA粉末は長時間時効すると第2の硬さの極大値が生じ、これらの硬化量はB添加量が増すにしたがって増大する。第2の硬さの極大値はTiB₂などのほう化チタンの生成、成長によるものであり⁴⁾、B添加量が増すほどほう化チタンの生成量が増加したものと思われる。

3.2 MA粉末の組織と熱処理による変化

種々のB量を添加したPowder<A>のMA粉末のX線回折結果をFig.3に示す。いずれのB量の粉末もTiおよびBの回折線は消滅し、 α -Cu相の回折線と $2\theta=35\sim38$ deg.に低強度の回折線が観察された。これらの回折線はJCPDSカードによって同定されず、Bを添加していない粉末にも存在するので、MA過程で生成した非平衡(Cu-Ti)相と思われる。また α -Cu相の格子定数は、いずれのB添加量の粉末も、MA前の36.154nmか

Fig.3 XRD patterns of the powder<A> with various boron contents. The powder are as-MA.

Fig.5 XRD patterns of powder (content of 4mass%B) of prepared by various processes.

Fig.4 XRD patterns of the powder<A> with various boron contents. The powder was quenched from 1173K for 72ks after MA.

Fig.6 XRD patterns of various powders (content of 4mass%B). The powder was quenched from 1173K for 72ks after MA.

らMAにより36.272~36.289nmに増大した。これは α -Cu相中へのTi⁷⁾やBの固溶によるものと思われるが、Cuに対するBの原子半径比は0.7⁸⁾と極めて小さく、 α -Cuの格子定数に対するB添加量の影響が小さかったものと思われる。

種々のB量を添加したPowder<A>をさらに1173Kで72ks熱処理した後のX線回折結果をFig.4に示す。Bを添加しないCu-8mass%Ti粉末では α -Cu相の他に平衡 β 相であるCu₃Tiの回折線がみられた。2mass%B添加した

粉末ではCu₃Tiは観察されず、TiB₂、Ti₃B₄などのほう化チタン相が観察された。さらにB添加量が増すとTi₃B₄は減少しTiB₂が増加した。したがってBを添加したMA粉末を熱処理すると合金相の析出は減少し、Tiはほう化物として生成するようになる。そしてB量が少量であればTi側のほう化チタンとなり、十分な量のBであればTiB₂が生成するようになると思われる。

3・3 ほう化物形成に及ぼす素地組織の影響

種々の工程で作製したMA粉末のX線回折結果を

Fig.5に、これらの粉末をさらに1173Kで72ks熱処理したときの結果をFig.6に示す。いずれの粉末もMA後では、元素混合粉末から作製したPowder<A>と同様に、 α -Cuの回折線と $2\theta=36\sim38\text{deg.}$ に非平衡(Cu-Ti)合金相と思われる回折線が存在した。しかしPowder<C>およびPowder<D>に見られる非平衡合金相の回折線は低強度であり、このような非平衡相は元素粉末のMA過程で生成しやすいものと思われる。またPowder<D>のMA前に存在した平衡 Cu_3Ti 相はMAによって消滅した。これはMA過程で平衡相が分解し、Tiが α -Cu相に固溶し過飽和固溶体となるか、あるいは非平衡相化または非晶質化したものと思われる。これらのMA粉末を1173K、72ksの熱処理すると、素地は α -Cuと Cu_3Ti の平衡2相組織となり、ほう化チタンは TiB_2 のみが生成した。そして TiB_2 の生成はPowder<A>が最も著しい。MA段階では、いずれの粉末も素地組織に非平衡合金相が存在し、ほう化チタンは生成しないかあるいは生成してもその量は僅かであった。したがってこれらの粉末を熱処理することによって、非平衡合金相が平衡相 Cu_3Ti になるとともに、非平衡相から分解したチタンと添加したBが固相反応してほう化チタンが生成・成長するものと考えられる。

1173Kで72ks熱処理したPowder<A>とPowderの粒子断面のSEM像をFig.7に示す。いずれの粉末にも数 μm の直径の暗色の粒子と1 μm 以下の明色の粒子とが分散している。特に、Powder<A>には明色の粒子が、Powderには暗色の粒子が多く見られる。暗色

Fig.7 SEM micrographs of sectioned particle of (a) powder<A> and (b) powder containing of 4mass%B. The powder was quenched from 173K for 72ks after MA.

の粒子はEPMAの結果、 Cu_3Ti と判断された。明色の粒子は、X線回折結果より TiB_2 と推定される。これはCu-Ti-Bの混合粉末の反応焼結で生成する TiB_2 が繊維状あるいは長針状の形態⁵⁾であるのに対し、MA粉末の加熱で生成する TiB_2 は微細な粒子状であることが特徴と思われる。このような形態の粒子の分散は機械的強度の向上に有効と思われる。

4 結 言

(1) Powder<A>ではMAにより非平衡(Cu-Ti)相の生成し、低B添加量では Ti_3B_4 や TiB_2 が、高B添加量では TiB_2 が生成し著しく硬化する。その後の1173K熱処理により非平衡(Cu-Ti)相は消滅し、ほう化チタンの生成・成長により再び硬化する。

(2) Powder<A>を873Kで時効すると硬さは2つの極大値を持って変化する。初期の硬化量はB添加量に依存しないが、後期の硬化量は高B添加量ほど大きい。

(3) Powderでは、非平衡(Cu-Ti)相が生成する。さらに1173Kで熱処理すると TiB_2 、 Cu_3Ti が生成する。

(4) Powder<C>およびPowder<D>では非平衡(Cu-Ti)相が生成するが、その量は少ない。また、ほう化チタンはほとんど生成しない。これを1173Kで加熱処理すると TiB_2 が生成し、素地は $(\alpha+\beta)$ 2相組織となる。

謝 辞

本研究の一部は文部省科学研究費補助金より研究助成を受けたことを記し、ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 師岡利政, 湯浅栄二, 松本修: 粉体および粉末冶金, 39(1992), 202.
- 2) E.Yuasa, T.Morooka, R.Laag, W.A.Kaysser and G.Petzow: Powder Metallurgy, 35(1992), 120.
- 3) 師岡利政, 湯浅栄二, 松本修: 粉体および粉末冶金, 40(1993), 100.
- 4) 師岡利政, 湯浅栄二, 松本修, 角田誠: 粉体および粉末冶金, 40(1993), 256.
- 5) 橋本やす彦, 大森慎一郎, 香山こう一郎: 粉体および粉末冶金, 33(1986), 302.
- 6) A.Calka and A.P.Radlinski: Less-Common Metals, 161(1990), L23.
- 7) 佐治重興, 池野進, 堀重徳: 日本金属学会誌, 42(1978), 63.
- 8) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, 8.