研 究

メカニカルアロイングした Cu-Ti-B 合金粉末の焼結

湯浅 栄二^{☆1}, 師岡 利政^{☆1}, 角田 誠^{☆2}^{☆1} 武蔵工業大学機械工学科, 〒158 世田谷区玉堤1-28-1.^{☆2} 武蔵工業大学大学院, 〒158 世田谷区玉堤1-28-1.

Sintering of Mechanically Alloyed Cu-Ti-B Powder

Eiji Yuasa^{☆1} Toshimasa Morooka^{☆1} and Makoto Tsunoda^{☆2}^{☆1} Department of Mechanical Engineering, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi Setagaya-ku, Tokyo 158.^{☆2} Graduate school, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi Setagaya-ku, Tokyo 158.

Received December 1, 1993

Sintering of Cu-8mass%Ti-4mass%B alloy powder prepared by mechanical alloying was carried out at temperature range of 673K to 1173K for various times. Changes of structure and mechanical strength of the sintered powder-compact with the sintering process were investigated by using of X-ray diffraction analysis, electron microscope, Vickers hardness test and 3-points-bending test. Hardness of the compact sintered at from 673K to 873K increases with the sintering time, but pore in the compact is not changed after the long sintering time. On the other hand, when the sintering was carried out at high temperature for short time, the hardness of the compact decreases and then reaches to constant value, but the density increases. Fracture strength of the sintered compact increases, and formation of the titanium diborid becomes more frequent with increasing of the sintering temperature. It is observed that the copper-rich phase forms at contact region between the particles in the compact sintered at high temperature, and it brings on the high fracture strength.

1 緒 言

近年, メカニカルアロイング (MA) は非晶質金属や金属間化合物の作製方法として用いられている¹⁾. また, マトリクス中にミリング過程で生成する微細な金属間化合物等を分散させることにより, 分散強化合金を作製することができる²⁾. 著者らは, これまでの

研究で Cu-Ti-B混合粉末をMAすると, Tiの一部がCu相中に固溶し, MA中にTiとBが固相反応してTiB₂を生成し, 微細粒子となって母相中に分散することを見いだした³⁻⁵⁾. また, MAしたCu-Ti-B合金粉末を加熱処理したときの組織変化⁶⁾や素地組織とほう化物生成の関係⁷⁾についても検討した. そこで本研究ではM

A粉末を真空雰囲気中において種々の温度と時間で焼結し、焼結体の機械的強度と組織の変化を調べ、MA粉末の焼結特性について調べた。

2 実験方法

原料粉末には電解銅粉 (99.7mass%Cu, 平均粒径9.2 μm), 還元チタン粉 (99.6mass%Ti, 平均粒径 46.5 μm) およびほう素粉 (93.0mass%B以上, 平均粒径1.3 μm) を用いた。これらの粉末をCu-8mass%Ti-4mass%Bに配合した。MA処理には揺動型ボールミル (SPEX Mixer/Mill 8000) を用いて、混合粉末10gとステンレス鋼球 (ϕ 14.3mm, 3個, 31.8g), ステアリン酸0.1gを容器に入れて、容器内をアルゴンガスに置換して72 ksMA処理した。MA粉末は2gを1560MPaの圧力で相対密度約85%まで成形し、6x4x12mmの圧粉体とした。焼結は圧粉体を銅箔で包み、真空雰囲気中において673K~1173Kの温度で180ksまで行った。焼結体は、断面のSEMによる組織観察, EPMAによる面分析, 画像解析による空洞率の測定, X線回折, 及びビッカース硬さを測定した。また、支点間距離10mmの3点曲げ抗折試験をおこない、破断強さを次式によって求めた。

$$\sigma_f = \frac{1.5LP}{bh^2}$$

ここで、 σ_f ; 破断強さ, L ; 支点間距離, P ; 破断荷重, b ; 試験片幅, h ; 試験片高さである。さらに試験後の破面観察も行った。

3 実験結果および考察

3・1 焼結体の機械的強度

Fig.1に 焼結体の焼結時間に伴うビッカース硬さの変化を示す。粉末状態で加熱処理したときのMA粉末の硬さは、673Kと873Kでは処理時間に伴い2つの極大値を持って変化する⁶⁾が、焼結体の硬さは 673Kと873Kにおいて焼結時間に伴い、30ks近くまで上昇し、673Kではその後一定となり、873Kでは緩やかに硬さが低下する。これは本実験の場合、測定荷重(100g)を大きくして圧子が複数の粒子にまたがるように測定したため、粒子内部の組織変化だけではなく、粒子界面での接合状況や粒子間にある空洞が硬さに影響したためと思われる。また、1073Kと1173Kでは焼結時間に伴い硬さは低下して、1073Kは30ks以上、1173Kは70ks以上で一定となる。Fig.2に焼結時間に伴う焼結体の空洞率の変化を示す。1173Kで焼結すると焼結時間にしたがって寸法収縮を伴いながら空洞率は減少して、50ks以

Fig.1 Change of Vickers hardness with sintering time at various temperatures.

Fig.2 Change of volume fraction of pore with sintering time at various temperatures.

上で空洞率は1~2%で一定となり、緻密化する。しかし、673K~1073Kでの焼結では 焼結前の空洞率からほとんど変化していない。このことから、673K~1073Kでの焼結では180ksまで焼結しても、粒子の強度は増加するが、緻密化は計れない。

種々の温度で焼結した焼結体の焼結時間に伴う3点曲げ抗折試験による破断強さの変化をFig.3に示す。673K~1173Kのいずれの焼結温度においても 破断強さは2段階の上昇を示し、焼結温度が高温であるほど2段階の上昇傾向は顕著で高い破断強さを示している。1173Kは 破断強さの2段階の上昇傾向が特に顕著であり、10ks近くで第一の極大値を示し、20ks以上の焼結

Fig. 3 Change of fracture strength with sintering time at various temperatures.

Fig. 4 XRD patterns of the compact sintered at various conditions.

で再び破断強さは上昇している。また、1073K焼結では50ks以上で、873Kでは70ks以上で、673Kでは100ks以上で破断強さが急激に上昇している。

3・2 焼結による組織変化

種々の温度で 180ks焼結した焼結体のX線回折図形をFig.4に示す。いずれの焼結温度においても、 α -Cu相と TiB_2 の回折線が観察され、673Kと873Kの焼結体には $2\theta=35\sim38\text{deg.}$ に非平衡(Cu-Ti)相⁶⁾と考えられる回折線も観察された。 TiB_2 の回折線は焼結温度が高くなるにしたがって回折強度は高くなり、 TiB_2 の生成が増すことを示している。これら生成物の分散強化機構により、長時間の焼結体の硬さの低下が抑制されたものと考えられる。

873Kで108ks焼結した焼結体の断面のSEM像とEPMA結果をみると、粒子間に空洞がみられ、また、粒内に析出物などは見られない。このことから粉末自体の機械的強度が高いにも関わらず、粒子間の結合強度が低いために破断強さが低くなったと考えられる。1173Kで72ks焼結した焼結体の断面のSEM像とEPMA結果をFig.5に示す。この焼結体の空洞率は約1%であり、EPMA結果から粒子間の接触部には空洞が少なく、そこにCu-rich相が観察される。このようなCu-rich相は1173Kでは短時間の焼結で見られ、空洞率の減少に伴いその量が増加している。1173Kの焼結体の破断強さが高いのは、このようなCu-rich相が粒子間で接着剤の役割をなし、粒子間の結合を強めたためと思われる。

3・3 焼結体の破断面

3点曲げ抗折試験をした焼結体の破面を観察した結果をFig.6に示す。1073Kや1173Kで108ks焼結した焼結体は、粒内破壊と思われる場所がみられるが、673Kや873Kでの焼結体は粒界破壊と思われる部分が多い。また、1073Kで種々の時間焼結したものについて比較すると、焼結体の硬さが低下を開始する焼結時間に相当

Fig. 5 SEM images and results of EPMA in the compact sintered for 72ks at 1173K.

Fig.6 SEM images of fracture surfaces of 3-point-bending-tested compact after the sintering at various conditions.

する3.6ksでは粒内破壊が見られないが、硬さが低下して一定値を示す焼結時間に相当する10.8ksでは一部で粒内破壊が起こる。このことから、粒子自体の強さに対して粒子間の結合強度が上回ると粒内破壊が起こり始める。したがって、673Kと873K焼結では粒子自体の強さが粒子間の結合強度を上回っているために結合強度の低い粒子界面から破壊が起こると考えられる。

4 結 言

MAしたCu-Ti-B合金粉末の圧粉体を673K~1173Kの温度で種々の時間焼結した結果、

- 1) 673K~873Kで焼結すると、焼結体のビッカース硬さは焼結時間に伴い上昇するが、1073K~1173Kで焼結すると、短時間で減少し、その後一定となる。
- 2) 焼結体の空洞率は1173Kで焼結すると、焼結時間に伴い減少するが、1073K以下の焼結ではほとんど変化しない。
- 3) 3点曲げの抗折試験によって求めた破断強さは、いずれの焼結温度でも焼結時間に伴って2段階の上昇を示し、焼結温度が高いほど高い強さを示す。
- 4) 1173Kで焼結すると、粒子間の接触部にCu-rich相が生成し、粒子間の結合力を強める。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、実験に協力していただいた武蔵工業大学機械工学科学生村里紀英君、北島雅子君に感謝いたします。尚、本研究の一部は文部省科学研究費補助金より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)例えば, A.Calka, A.P.Radlinski: Les-Common Metals, 161(1990), L23.
- 2)例えば, 高橋輝男, 橋本雍彦, 香山混一郎: 粉体および粉末冶金, 36(1988), 837.
- 3)師岡利政, 湯浅栄二, 松本修: 粉体および粉末冶金, 39(1992), 202
- 4)E.Yuasa, T.Morooka, R.Laag, W.A.Kaysser and G. Petzow: Powder Metallurgy, 35(1992), 120.
- 5)師岡利政, 湯浅栄二, 松本修: 粉体および粉末冶金, 40(1993), 100.
- 6)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.
- 7)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)959.