Cu-Zr-BN 混合粉末の燃焼反応による Cu 基複合材料の *in-situ* 合成[†]

津田 大* 間 潤 博* 中山 豊*

In-situ Synthesis of Cu-based Composites by Combustion Reaction Using Cu-Zr-BN Powder Mixtures

by

Hiroshi TSUDA*, Hiroshi MABUCHI* and Yutaka NAKAYAMA*

The Cu-based composites are excellent candidates for applications that require high strength and good electrical conductivity. In the present study, using Cu-Zr-BN powder mixtures, Cu-matrix ceramic composites were made by the combustion reaction process, following sintering. As a result, Cu and Zr powders with BN powder reacted exothermically, and *in-situ* formed a mixture product which had a fine distribution of ZrB₂ and ZrN particles in the Cu matrix. It was found that the composite materials obtained have good conductivity and high strength at both room and elevated temperatures. Therefore, the processing technique in the present investigation is of interest as a new process to make metal matrix composite materials.

Key words : Cu-based composite, Cu-Zr-BN system, *In-situ* synthesis, Combustion reaction, ZrB₂, ZrN

1 緒 言

Cu の優れた特性の一つである高電気伝導性を損なわず、高い強度を有する Cu 基複合材料は点溶接チップ¹⁾、ハイブリッドマグネットの常伝導コイルあるいはリードフレームなどの有力候補材料として注目を集めている。これらは内部酸化法⁴⁾、メカニカルアロイングと反応熱処理を組合わせた方法⁵⁾、コンポキャスティング法⁶⁾、ガスアトマイズ法⁷⁾あるいは Cu に固溶しない元素(たとえば Nb, V)を添加・凝固させ、これを加工する方法などで作製されている。

一方、金属間化合物やセラミックスの製造法の一つに燃焼反応を利用した合成法(自己燃焼法)がある。さらに最近、これらの複合材料の *in-situ* 合成にこの方法が適用されて注目されている¹⁰⁾。原理的にはマトリックスおよび複合相を構成する元素あるいは合金(化合物)の混合粉末を燃焼反応させることによって、マトリックスの合成と同時に分散粒子を合成して複合材料化させようとするものである。この方法で得られた分散粒子は高温に達する反応から形成・成長するので熱的に安定であり、マトリックスとの界面反応も生じない。さらに、マトリックスと分散粒子が *in-situ* で形成されるのが大きな特徴となっている。

このような中、筆者らは Ti 粉末と Al 粉末の燃焼反応で合成できる金属間化合物 TiAl をマトリックスとし、さらにこの燃焼反応を窒素ガス下あるいは C 粉末、BN 粉末を添加して行うことにより、同時に窒化物(Ti₂AlN)、炭化物(Ti₂AlC)、ホウ化物(TiB₂)などを合

成して *in-situ* で複合材料化させることに成功した^{11)~14)}。一方、中西らは Ni 粉末¹⁵⁾、Ti 粉末、C 粉末の燃焼反応から、純金属である Ni をマトリックスにして TiC を *in-situ* で合成分散させた複合材料の作製に成功している。筆者らも、Cu 粉末、Ti 粉末および BN 粉末の燃焼反応から純金属である Cu をマトリックスとし、TiB₂ および TiN を分散させた Cu 基複合材料を作製しており、この燃焼合成法が適用可能であることを報告した¹⁶⁾。しかしこの場合は、マトリックスの Cu 中に Ti が固溶するため良好な電気伝導性を得ることができなかった。そこで本研究では、Ti を Cu に対する固溶度が小さい同族元素の Zr におきかえて同様の燃焼反応を行い、純 Cu をマトリックスとして ZrB₂ および ZrN を分散させた複合材料の作製を試みた。本論文では、その合成方法および得られた Cu 基複合材料の基礎的な特性を検討した。

2 実験方法

原料粉末は市販の Cu (純度 99.8%, 350 mesh), Zr (純度 98.0%, 350 mesh) および BN (純度 99.0%, 350 mesh) 粉末を用いた。これらの粉末を Table I に示す

Table I. Compositions of specimens tested.

Composition (at%)	Particle Phase (at%)
Cu ₉₀ Zr ₄ (BN) ₆	10% (ZrB ₂ +ZrN)
Cu ₇₅ Zr ₁₁ (BN) ₁₄	25% (ZrB ₂ +ZrN)
Cu ₅₀ Zr ₂₂ (BN) ₂₈	50% (ZrB ₂ +ZrN)

[†] 原稿受理 平成 7 年 4 月 4 日 Received Apr. 4, 1995

* 正 会 員 大阪府立大学工学部材料工学科 〒593 堺市学園町, Dept. of Metall and Mater. Sci., Coll. of Eng., Univ. of Osaka Pref., Gakuen-cho, Sakai, 593

3種類の組成に秤量した。ここでは、Cu がすべてマトリックスになり、Zr と BN がすべて ZrB_2 と ZrN になるように配合比を決め、原子 % (at%) で表示している。秤量した粉末を乳鉢で 0.6 ks 混合し、これを約 260 MPa で成形して直径 10 mm、高さ 10 mm の円柱状圧粉体とした。この圧粉体を 1273 K に設定した真空炉中 ($\sim 1 \times 10^{-4}$ Pa) に挿入して燃焼反応させた。このときの昇温速度は約 14 K/s であった。その後、同様の真空炉中で 1273 K、3.6 ks の均質化焼なましを行って焼結体とした。燃焼反応時の試料の温度は、圧粉体の中央部分に挿入した熱電対を XY レコーダーに接続し、直接モニターした。また、圧粉体の一部 (約 20 mg) を示差熱分析 (DTA) 装置内 ($\sim 1 \times 10^{-3}$ Pa) にセットし、20 K/min の昇温速度で加熱して燃焼反応時の熱量変化を調べた。得られた焼結体は X 線回折、X 線マイクロアナライザー (EPMA)、光学顕微鏡、走査電子顕微鏡 (SEM) および透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて組織分析および組織観察を行った。また、直流 4 探針法の抵抗測定器により電気抵抗率を測定した。機械的性質は室温から 773 K の温度で圧縮試験を行って 0.2% 耐力を測定した。圧縮試験に用いた試料のサイズは 3 mm × 3 mm × 5 mm であり、インストロン型試験機のクロスヘッドスピードは 0.2 mm/min であった。

3 実験結果および考察

3・1 燃焼反応過程

Fig. 1 は 3 種類の組成の試料を真空炉内で加熱したときの温度変化を示す。各試料ともに約 1180 K 付近で急激に温度が上昇している。 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{22}(\text{BN})_{28}$ 組成の試料では約 1360 K にまで達しており、ここで燃焼反応が生じたことを示している。Zr と BN の量が少ない試料においても、上昇する温度は小さいが同様に燃焼反応が生じたと考えられる。前報で報告した Cu-Ti-BN 系の場合¹⁶⁾には、燃焼反応によって上昇する温度は約 1700 K 以上に到達しており、反応も数秒で完了するきわめて激しいものであった。この点、本実験の Cu-Zr-BN 系では比較的緩やかな燃焼反応が生じたと言える。

つぎに、DTA 装置内で加熱したときの熱量変化の様子を Fig. 2 に示した。図には 1180 K 付近と 1260 K 付近に二つの発熱ピークが認められる。本実験では BN を添加していない Cu-Zr 系の試料についても DTA 測定したところ、約 1180 K に発熱ピークが存在することを確認した。したがって、1180 K 付近のピークは Cu-Zr 系の化合物が生成されるための発熱であると考えられる。一方、1260 K 付近のピークは BN を添加していない試料では存在せず、また BN の添加量が多いほど発熱量が大きい傾向があったことから、B と N が関与しておこるセラミックス (ZrB_2 および ZrN) 合成のための発熱反応であると思われる。また、この発熱反応の直前 (約 1240 K、図中の矢印で示す) にわずかな吸熱反応が認められる。これは先にいったん形成された Cu-Zr 系の化合物が、この温度で熔融したためと思われる^{*1}、この熔融をきっかけにしてセラミックスの合成反応

Fig. 1. Temperature change of compact specimens with exothermic reaction.

Fig. 2. DTA heating curve of a compact specimen.

が起こったものと予想される。実際に、たとえば Ti-Al 系の燃焼反応では、Al の溶融に起因して合成反応が開始することが知られている¹³⁾。なお、1360 K 付近の吸熱ピークは Cu の融解によるものである。

Fig. 3 は真空炉内で燃焼反応を起こした直後 (約 0.3 ks 秒後) に得られた試料の X 線回折パターンの一例を示す。Cu、 ZrB_2 および ZrN の回折線の他に、Cu-Zr 系の金属間化合物 Cu_5Zr の回折線が認められる。さらに、同定できない回折線と原料である BN の回折線も存在している。このように、本実験における燃焼反応は完全でなく、このために試料の温度上昇も小さい。そこで反応を完全にするために、1273 K で 3.6 ks の均質化焼なましを行った。均質化焼なましを行った焼結体の X 線回折パターンを Fig. 4 に示す。ここでは、各試料とも Cu、 ZrB_2 および ZrN のみとなり、反応が完全に進行したことがわかる。このように、本実験では燃焼反応につづいて均質化焼なましを行うことによって、 ZrB_2 と ZrN が分散した Cu 基複合材料の作製が可能となった。

以上から、Cu-Zr-BN 系で行った反応は、たとえば分散粒子が 50 mol% 生成する場合には、

*1 Cu-Zr 系の状態図によれば¹⁷⁾、1260 K 付近に融点をもつ化合物 (Cu_5Zr) が存在している。

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of an as-reacted compact.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of reacted and sintered specimens.

で表され、この燃焼反応過程は次のように考えることができる。

(1)加熱により、まず、Cu と Zr が反応して Cu-Zr 系の金属間化合物が生成される。

(2)このとき発生した生成熱により、いったん形成された Cu-Zr 系化合物が溶融・分解する。

(3)同時に BN も分解し、Zr と反応して ZrB_2 および ZrN を生成する。

(4)残留した Cu が凝固してマトリックスを形成する。

反応によって形成される化合物の熱的な安定性はその化合物の有する生成熱（標準生成エンタルピー）の値に依存する。たとえば生成熱の比較的小さい Cu-Zr 系の金属間化合物の場合、(1)の過程でその生成は容易であるが熱的安定性も低く、(2)の過程のように容易に分解して他のより安定な化合物に移行できることになる。すなわち、Zr-B-N 系には原料である BN より生成熱の大きい化合物（ ZrB_2 および ZrN ）が存在するため、BN が分解すれば容易に(3)の過程が生じることになる。このようにして添加した Zr と BN がすべて反応し、純 Cu をマトリックスとした複合材料が合成されたものと考えられる。

3・2 焼結体および組織

圧粉体ならびに燃焼反応後に均質化焼なました焼結体の外観を Fig. 5 に示す。代表例として $Cu_{75}Zr_{11}(BN)_{14}$ 組成のものを示したが、焼結後の試料は圧粉体に比べ明

Fig. 5. Typical appearance of a green compact and a sintered compact. ($Cu_{75}Zr_{11}(BN)_{14}$)

Table II. Density of green compacts and sintered compacts.

Specimen	Green density (%)	Sintered density (%)
$Cu_{90}Zr_4(BN)_6$	74.8	94.8
$Cu_{75}Zr_{11}(BN)_{14}$	76.3	87.8
$Cu_{50}Zr_{22}(BN)_{28}$	77.0	79.0

らかに収縮している。そこで、3種類の試料についてそれぞれ圧粉体と焼結体の相対密度を測定し、その結果の一例を Table II に示した。いずれの試料も燃焼反応焼結により緻密化したことがわかる。とくに、Zr と BN の添加量の少ない $Cu_{90}Zr_4(BN)_6$ 組成の試料では、相対密度が圧粉体の 74.8% から焼結体の 94.8% まで十分に緻密化している。このように、本実験で燃焼反応した試料が緻密化したのは、反応焼結が液相焼結であったためと考えられるが、一般に燃焼反応合成では、反応時にガス発生をとまうため緻密化が困難になることが多い。このため、反応と同時に緻密化のための処理（たとえば反応ホットプレス）が一般に必要であるが、本実験の Cu-Zr-BN 系の場合は、前述したように燃焼反応はそれほど激しいものではなく、このことがガスの発生量を抑制して緻密化に寄与したと考えられる。このようにして、本実験では密度の良好な焼結体が *in-situ* で得られたことになる。

焼結体の断面を光学顕微鏡で観察した組織を Fig. 6 に示す。さらに、断面を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した一例を Fig. 7(a) に示した。これらの写真から、サイズが 10~20 μm の比較的大きな粒子と、0.5 μm 程度のきわめて微細な粒子が多数析出した複合組織となっている。これら分散粒子の組織形態は試料の組成に依存しないが、Zr および BN の添加量が増加するにしたがって分散粒子の割合が増大している。つぎに、これら2種類の大きさの分散粒子を同定するために EPMA による分析を行った。Fig. 7(b), (c) および (d) はそれぞれ Fig. 7(a) と同一視野における ZrL_{α} 特性 X 線、 NK_{α} 特性 X 線および BK_{α} 特性 X 線のマッピング像を示す。粗大な粒子に N が多く検出されていることから、これらは ZrN であると考えられる。一方、B はその周辺に多いことから粗

Fig. 6. Optical microstructures of sintered specimens.

Fig. 7. SEM microstructure and X-ray images of a sintered specimen ($\text{Cu}_{75}\text{Zr}_{11}(\text{BN})_{14}$).

大きな粒子の周囲に存在する微細な粒子が ZrB_2 と考えられる。しかし、微細な粒子が存在する領域から N と Zr も多く検出されていることから、微細な粒子の中に ZrN 粒子も存在する可能性がある。さらに、透過電子顕微鏡観察による組織の一例を Fig. 8 に示した。ZrN と考えられる粗大な粒子は電解研磨中に抜け落ちたため、写真には微細な粒子のみが観察されている。この写真に認められるように、微細な粒子には形状の異なるものが 2 種類存在している。これらに対して電子線回折と EDS 分析を行ったところ、方形状のものが ZrB_2 であり、丸みを帯びた粒状のものが ZrN であることがわかった。また、このような組織形態は前報¹⁶⁾で述べた Cu-Ti-BN 系の場合ともよく類似していた。

3・3 焼結体の特性

Fig. 9 に本実験で得られた焼結体の電気抵抗率を示す。図には同様の方法で測定した電気銅 (99.99%) の電気抵

抗率も示した。分散粒子の量が少ない試料ほど電気抵抗率が減少しており、分散粒子が 10% の試料では $2.8 \mu\Omega\text{cm}$ であった。これは電気伝導率にすると純 Cu の値の 82% 程度あり、かなり良好な電気伝導率を示している。前報¹⁶⁾で述べたように Cu-Ti-BN 系の場合は、分散粒子 ($\text{TiB}_2 + \text{TiN}$) が 10% の試料で電気抵抗率は $11.5 \mu\Omega\text{cm}$ であり、今回の Cu-Zr-BN 系の場合に比較して大きな電気抵抗率を示していた。この原因は、1 章でも述べたように、マトリックスである純 Cu へ Ti が燃焼反応によって過飽和に固溶したためと考えられた。実際に、反応前後のマトリックスの格子定数を測定したところ、 0.3615 nm から 0.3626 nm へと大きくなっており、この値は文献値から Cu に Ti が約 2.5% 固溶した場合に相当していた。一方、Cu-Zr-BN 系においても格子定数を測定したところ、反応後のマトリックスの格子定数は 0.3616 nm であり、これは Cu の格子定数とほ

Fig. 8. TEM microstructure of a sintered specimen ($\text{Cu}_{75}\text{Zr}_{11}(\text{BN})_{14}$).

Fig. 9. Electrical resistivity of sintered specimens.

Fig. 10. 0.2% compressive yield stress as a function of testing temperature.

とんど一致していた。したがって、本実験の場合、マトリックスであるCuへのZrの固溶は非常に少ないと考えられる。

最後に、室温から773 Kで行った圧縮試験の結果をFig. 10に示す。室温における圧縮強度(0.2%耐力)は、分散粒子($\text{ZrB}_2 + \text{ZrN}$)の増加にともなって充分強化されており、分散粒子が50%の試料では約500 MPaある。これは代表的な高電気伝導性合金であるCu-Zr-Cr合金の強度レベルに²⁰⁾ほぼ等しい。また、いずれの試料も573 Kの温度までは強度の低下も比較的少なく、

充分な高温強度を保持しているといえる。

4 結 言

Cu, Zr ならびに BN 粉末を混合した圧粉体を真空炉内で燃焼反応させ、引き続いて均質化焼なましを行うことによって、純Cuをマトリックスにして ZrB_2 およびZrNの分散した複合材料が *in-situ* で作製可能であった。得られた反応焼結体は比較的良好な密度、電気伝導性および強度を有していた。以上より、Cu-Zr-BN系の燃焼反応合成によるCu基複合材料の作製が有望であると考えられる。

終わりに、本実験に協力された本学部学生成田 誠(現在日産自動車)、西村知能(現在ダイハツ)両君に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) A. V. Nadkarni and E. P. Weber, *Welding Journal*, **56**, 331-s (1977).
- 2) 中川康昭, 武藤芳雄, *応用物理*, **50**, 263 (1981).
- 3) 五十嵐 廉, *日本金属学会会報*, **28**, 63 (1989).
- 4) T. Takahashi, Y. Hashimoto and K. Koyama, *Mater. Trans. JIM*, **30**, 127 (1989).
- 5) 高橋輝男, 橋本雅彦, *日本金属学会誌*, **54**, 67 (1990).
- 6) 市川 冽, 遠北正和, *鉄と鋼*, **75**, 1628 (1989).
- 7) D. Bozic and M. Mitkov, *Mater. Sci. & Tech.*, **8**, 1108 (1992).
- 8) P. D. Krotz, J. A. Fint, J. L. Yuen and N. E. Paton, *Mater. Sci. & Eng.*, **A149**, 225 (1992).
- 9) たとえば, 宮本欽生, “金属学会セミナー・金属間化合物”, p. 53 (1990) 日本金属学会.
- 10) D. Lewis, “Metal Matrix Composites: Processing and Interfaces”, p. 121 (1991) Academic Press.
- 11) H. Mabuchi, H. Tsuda, E. Sakedai and Y. Nakayama, *J. Mater. Res.*, **7**, 894 (1992).
- 12) H. Mabuchi, K. Harada, H. Tsuda and Y. Nakayama, *ISIJ International*, **31**, 1272 (1991).
- 13) 間渕 博, 津田 大, 中山 豊, *粉末および粉末冶金*, **39**, 468 (1992).
- 14) 中山 豊, 間渕 博, *熱処理*, **33-1**, 23 (1993).
- 15) 中西宏之, 田中 功, 岡本 平, 宮本欽生, 山田 修, *粉末および粉末冶金*, **37**, 1013 (1990).
- 16) 津田 大, 間渕 博, 中山 豊, *伸銅技術研究会誌*, **31**, 53 (1992).
- 17) J. L. Murray, “Binary Alloy Phase Diagrams”, **1**, p. 982 (1986) ASM Metals Park.
- 18) C. J. Smithells and E. A. Brandes, “Metals Reference Book, 5th Edition”, (1976) Butterworths.
- 19) 佐治重興, 池野 進, 堀 茂徳, *日本金属学会誌*, **42**, 63 (1978).
- 20) 丸田隆美, 渡辺幸健, “合金の析出(幸田康成監修)”, p. 439 (1972) 丸善.