Cu-NiおよびCu-Ni-M系合金の内部硼化

藤田 浩紀*, 高田 保夫*, 新井 透*

Internal Boronizing of Cu-Ni and Cu-Ni-M Alloy

Hironori FUJITA*, Yasuo TAKADA* and Tohru ARAI*

Nickel boride has relatively high hardness, low electrical resistance and high melting point which are properties required of materials for electrical contacts and welding electrodes.

It is well known that composite materials composed of metals and borides can be produced by sintering or melting. While sintering involves high cost and difficulty in achieving uniform distribution of the boride, melting has the disadvantage of crystallizing the boride at the solidification of the molten alloy, causing the formation of borides with particles that are too coarse.

On immersion of Cu-Ni(5-95wt%) and Cu-Ni(5-50wt%)-M(0.2-10wt%, M: Ti, Si, Cr and Co) alloys in molten borax containing 30wt% B₂C at 800-1000°C for 1-16hrs, boron diffused into the copper alloys to form a nickel boride dispersed layer only in the surface portion of copper alloys.

Additions of Ti and Si to the copper alloys were effective to form finer boride particles uniformly.

Key Words : Internal Boronizing, Copper Alloy, Boronizing

1. まえがき

非磁性で電気伝導性、熱伝導性が良好な銅および銅合金に耐磨耗性を持たせる方法として、現在各種の元素による合金化¹⁾、各種の炭化物²⁾、硼化物³⁾、酸化物³⁾または黒鉛⁴⁾等の粉末を混合した焼結合金化などがある。

ボライドは一般に鉄鋼材料と同程度の10-100 $\mu\Omega\text{cm}$ の電気伝導性を持ち⁵⁾、高硬度であり、高温安定性に優れている⁶⁾ため、これを銅中に分散できれば特長のある材料が得られる可能性がある。

本実験では、CuがBと化合物を形成しないことを利用し、銅と全率固溶体を形成し、しかもボライドを形成するNi元素を添加したCu-Ni合金をボロナイジングする方法を検討した。その一部についてはすでに報告した⁷⁾。

さらに、Niと同様にボライド形成元素であり、ボロナイジング温度で銅中に固溶可能な元素⁸⁾であるSi、Ti、CrおよびCoを固溶限に近い量を目標として添加したCu-Ni-M系の三元合金を製作し、これらの三元合金をボロナイジングした場合に形成されるボライドの分散状態の変化を調べた。

2. 実験方法

2. 1 供試材

溶解用素材には電解銅 (99.99%Cu以上)、電解ニッケル (99.33%Ni以上)、シリコン (99.0%Si)、クロム

(99.2%Cr)、コバルト (99.8%Co以上)、チタン (99.0%Ti以上)を使用した。

小型タンマン炉を用いてアルミナ製するつばにより、Arガス雰囲気中でまず電解銅を溶解後、ニッケルを添加してCu-Ni二元合金を溶解した。三元合金についてはニッケル添加後、第三元素を添加した。鑄造直前に脱酸剤としてリン銅 (Cu-10~15%P)を0.2%添加してから、予熱した ϕ 18mmの金型に注湯した。

この鑄造素材を約800°Cで熱間スエーピング加工後、 ϕ 4mm $\times$ 約30mmで断面が円弧状の試片を作製した。

本実験に用いた試片の分析組成は表1に示すが、()中に示す一部の試料については溶解時の添加量で示してある。本実験の溶解では、酸化や蒸発は生じにくいことおよび分析試料との比較からも、この量は実際の含有量とはそれほど異なっていないと思われる。

2. 2 ボロナイジング法と形成層の調査

ボロナイジング法としては各種^{9), 10)}があるが、本実験では鉄鋼の表面処理として、通常用いられている溶融塩浸せき法¹¹⁾により行った。すなわち、リグロインで脱脂後、30%のB₂Cを添加した800, 900および1000°Cの溶融硼砂浴中に1, 2, 4, 8および16h浸せき保持後、空冷する方法によりボロナイジングを行った。処理後試料を切断し、1個は樹脂に埋込み円弧状の部分で組織観察とEPMA分析を、もう1個はX線回折用を使用した。

Cu-Ni合金に形成されたニッケルボライドは表面近傍ではほぼ均一に存在するが、母材との境界付近では母材の結晶粒界に多くなるため、これらを区別してボロナイジング層の厚さを測定した。なお、ニッケルボライドのサイズは画像解析装置 (Cambridge Institute Co.製、720型)により行い、面積の平均値で表わした。

* ㈱豊田中央研究所 (〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬横道41-1)

Toyota Central Res. & Dev. Labs. (41-1, Aza Yokomichi, Oaza Nagakute, Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi 480-11)

Table 1 Composition of specimen for boronizing treatment.

Copper alloys	Chemical composition wt%					
	Ni	Si	Ti	Cr	Co	Cu
Cu- 5 %Ni	4.85					bal.
Cu-10%Ni	8.25					bal.
Cu-25%Ni	25.9					bal.
Cu-50%Ni	48.5					bal.
Cu-75%Ni	76.4					bal.
Cu-95%Ni	93.4					bal.
Cu-25%Ni-0.25%Si	25.9	0.26				bal.
Cu-25%Ni-0.5%Si	(25)	(0.50)				bal.
Cu-25%Ni-1.0%Si	(25)	(1.0)				bal.
Cu-25%Ni-2.5%Si	26.4	2.73				bal.
Cu-10%Ni-1.0%Si	(10)	(1.0)				bal.
Cu-15%Ni-1.0%Si	(15)	(1.0)				bal.
Cu-25%Ni-0.25%Ti	(25)		(0.25)			bal.
Cu-25%Ni-0.65%Ti	25.9		0.63			bal.
Cu-25%Ni-1.0%Ti	(25)		(1.0)			bal.
Cu-25%Ni-2.5%Ti	24.5		2.40			bal.
Cu-10%Ni-1.0%Ti	(10)		(1.0)			bal.
Cu-15%Ni-1.0%Ti	(15)		(1.0)			bal.
Cu-25%Ni-1.0%Cr	26.4			1.10		bal.
Cu-25%Ni-3.0%Co	26.8				3.30	bal.
Cu-25%Ni-10%Co	(25)				(10)	bal.

() Addition amounts

3. 実験結果および考察

3. 1 Cu-Ni二元合金

Ni量の異なる6種類のCu-Ni合金を900℃の硼砂浴中に4h浸せきした時の試料表面に形成されたボロナイジング層の代表的な光学顕微鏡組織を図1に示す。なお、NiはCuと全率固溶体を形成するため、添加NiはすべてCu中に固溶しているはずである。図では、50%Ni以下のCu-Ni合金の試料表面付近には棒状の析出物が母材中に存在し、Ni量が多いほど析出物の粒径が大きくなり、同時に数が多くなっている。この析出物は後述するようにニッケルボライドであり、Ni量が25%以下の場合にはCu-Ni合金母材の結晶粒界と思われる部分に優先的に形成されている。以下結晶粒界にボライドが多く析出している部分を粒界析出層と記す。

Niが50%以上では、ボライドが針状になり、その量はさらに増加し、結晶粒界だけでなく、結晶粒内にも析出している。以下結晶粒内にボライドが析出している部分を均一析出層と記す。95%Niでは表層部はすべてボライドであり、純Ni合金に形成される層とほぼ同様である。

写真には示していないが、浴中浸せき時間の増加は粒界析出層および均一析出層を厚くするが、ボライドサイズにはほとんど影響しなかった。800と1000℃の浴中に4h浸せきした場合の試料断面のボロナイジング層の形態に及ぼすNiの影響は900℃の場合と同様の傾向であるが、ボロナイジング層の厚さと層中に存在するボライドサイズは浸せき温度の高いほど増加していた。

Fig. 1 Microstructure of cross section of boronized Cu-Ni alloys at 900℃ for 4 h.

Fig. 2 Electron microprobe on cross section of boronized Cu-50%Ni at 1000℃ for 4 h.

Cu-50%Ni合金を1000℃、4h処理した試料についてEPMA分析した結果を図2に示す。分析時のビーム径(約2〜3 μm)に対してボライドサイズが小さいため、ボライド中の元素を必ずしも正確には示していないが、ボライド中ではNiが70〜80%存在し、この部分でBが増加し、逆にCuは少なくなっている。またボライドに近い部分では離れた部分の母材中よりもNi量が著しく減少していることがわかる。

ボライドの種類を同定するため、代表的な試料について層の表面よりX線回折した結果、図3に示すようにCu-10〜50%Ni合金を900または1000℃で処理した試料ではNi₂BとCuのみが同定されたが、同様のCu-50%Ni合金でも、800℃で16h浸せきして形成させた場合にはNi₂Bの他にNi₃Bが同定された。900℃で4h処理したNi量の多い95%Ni合金ではNi₂BとNi₃Bの2種が同定された。

このように形成されるニッケルボライドの種類は銅合金中のNi含有量と処理条件により異なるようである。片桐¹²⁾らのガス法による純ニッケルへのボロナイジングではNiBとNi₂Bが形成されているし、筆者らによるNiめっきした鋼のボロナイジング処理でも表面側にNi₃Bが、その内部にNi₂Bが形成されていた¹³⁾。Fukuhisa

Fig. 3 X-ray diffraction of formed layer boronized Cu-Ni alloys.

Fig. 4 Relation between immersion time and thickness of boronized layers.

ら¹⁴⁾はCu-70%Ni合金を粉末パック法でボロナイジングし、Ni₂Bが形成されたと報告している。これらのことから、Ni量の多い場合には2種のボライドが形成されやすいようである。

図4には代表的な合金について、均一析出層および粒界析出層の厚さに及ぼす処理温度とNi量の影響を処理時間で整理した結果を示す。25%Ni以下のCu-Ni合金では均一析出層はほとんど認められず、50%Ni以上においてのみ認められ、その厚さはほぼ浸せき時間の平方根に比例して増加し、その増加速度は銅中のNi量によ

Fig. 5 Arrhenius plots of parabolic growth constant of boronized layers.

てはほとんど影響されない。

一方、結晶粒界におけるボライドの析出は5%Ni以上のすべてのCu-Ni合金で認められ、その厚さは観察場所による差がかなりあるが、ほぼ浸せき時間の平方根に比例して増加している。均一析出層の厚さは粒界析出層の厚さに比べ、すべてのCu-Ni合金および処理温度で小さい。また処理温度は高いほど、均一析出層および粒界析出層の厚さはいずれも増加している。

上記より層厚さ (L , cm) と浸せき時間 (t , sec.) の間には下記式が成立すると考えられる。

$$L^2 = Kt \dots \dots \dots (1)$$

K : 定数 (cm^2/sec)

図4およびその他の結果より K を求め、下記のアレニウスの式によりプロットした結果を図5に示す。

$$K = K_0 \exp(-Q/RT) \dots \dots \dots (2)$$

T : 絶対温度

R : ガス定数 ($8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)

Q : 活性化エネルギー (kJ/mol)

K_0 : K の定数項 (cm^2/sec)

ボロナイジング層の厚さはすべてほぼ直線に乗っており、図よりボロナイジング層の成長のための活性化エネルギー Q と定数項 K_0 を計算した結果、表2の値が得られた。

Fukuhisa¹⁴⁾らの報告では、粒界析出層と均一析出層を区別することなく、Cu-30%Ni、Cu-70%Ni合金における700~1000°Cでの Q を求め、約110kJ/molを示している。この値は本実験の均一析出層のボロナイジング層についての Q 値に比べて著しく小さく、粒界析出層におけるそれにほぼ等しい。

700~1050°Cにおける銅中のNiの拡散では、 $Q=237$,

Table 2 Comparison with activation energy (Q) and constant coefficient (K_0) for growth of boronized layer.

Sample	Q (kJ/mol)		K_0 (cm ² /sec)	
	Grain boundary	Homogenous	Grain boundary	homogenous
Cu-10%Ni	124	—	0.0011	—
Cu-25%Ni	134	—	0.0068	—
Cu-50%Ni	134	198	0.0065	0.70
Cu-95%Ni	134	196	0.0066	0.65
Pure Ni	—	210	—	1.0

$K_0=3.8$ と報告¹⁵⁾されており、均一析出層の成長はこの値にほぼ等しい。銅中でのBの拡散に関するデータは見当たらないが、イオン直径の小さいBの拡散の活性化エネルギーはもっと小さいと思われる。

銅中のBの固溶限はHansen⁸⁾の平衡状態図によれば、1060℃で0.09%B、室温で0.06%Bと報告されており若干の固溶は可能である。均一析出層の成長律速は銅中のBの拡散であると考えやすいが、 Q の値からは銅中のNiの拡散が律速していると考えの方が妥当のように思われる。

一方、粒界析出層の形成は結晶粒界を優先的にBが拡散して形成されたと考えられ、Bは格子欠陥の多い結晶粒界では、結晶粒内に比べ拡散速度が大きいために、活性化エネルギー Q 値が約130kJ/mol程度になったのであろう。

本実験におけるボロナイジング層の形成は、Cu-Al合金の内部酸化による Al_2O_3 粒子の分散銅合金の現象¹⁶⁾とよく似ており、硼砂浴中の活性なBが銅表面に析出後、銅合金中へ拡散し、Cu-Ni合金中の固溶Niと結合し、ボライドを形成しながら、銅基質中を内部へと拡散していくと思われる。ニッケルボライドの形成に伴い、ボライド近傍の銅母材中のNi量は少なくなるが、NiはNi量の多い母材内部からの拡散により供給される。この供給速度が均一析出のボロナイジング層の厚さを律速するように考えられる。しかし、Cu-Al合金の内部酸化では銅中の酸素の拡散が層の成長を律速していると報告¹⁶⁾されており、本実験のBの場合とは異なるようであるが、この相違については本実験では明らかにできなかった。

3. 2 Cu-Ni-M三元合金

Cu-25%Ni-0.25~2.5%Si合金を900℃の硼砂浴中に4h浸せきした試料の断面組織を図6に示す。0.25および0.5%Siを添加したときの断面組織は前記のSiの無添加の場合と同様、母材の結晶粒界にボライドが析出した組織である。1%Siの添加では、ボライドが結晶粒内に球状で存在し、2.5%Siでは、母材内部に存在するNi-Siの金属間化合物と思われる相と区別しがたいが、表面近傍部にはボライドが均一に分散した部分がみられる。一方、ボライドサイズは1.0%Siの添加まではほとんど変化がないが、2.5%Siではかなりの微細化効果が認められる。

Fig. 6 Microstructure of cross section of boronized Cu-25% Ni-Si alloys at 900℃ for 4 h.

Cu-25%Ni-0.25~2.5%Ti合金に形成されたボロナイジング層の断面組織は図7に示すように、0.25%Ti添加の場合には、Ti無添加の場合とほとんど差はない。0.65%Ti添加ではボライドが小さくなり、Ti量が1.0、2.5と増加するにつれてボライドサイズはさらに微細になり、結晶粒内にも多量に存在する傾向がある。一方、ボライドサイズはTiの添加量の増加につれて減少しており、Si添加の場合に比べ同一添加量では微細化効果は大きい。

図8にはCu-25%Ni-Si合金およびCu-25%Ni-Ti合金を850および900℃で4hのボロナイジングした場合の表面に形成されたボロナイジング層の厚さを粒界析出層および均一析出層に分けて測定した結果を示している。Si添加の場合には図8(a)のように処理温度に関係なく、粒界析出層の厚さはSi添加量が増加するにつれて減少する傾向がみられる。一方、均一析出層は約1%まではSiの添加量の増加につれて厚くなっている。

一方、Ti添加の場合には図8(b)に示すように粒界析出層はTiの添加量の増加につれて多少減少する傾向がある。均一析出層の厚さはTiの増加につれて増加し、均一析出層と粒界析出層との差は1%Ti以上ではなくなっている。

図9にはCu-25%Ni-2.5%Si合金およびCu-25%Ni-0.65%Ti合金に形成されたボロナイジング層をEPMAで線分析した結果を示している。図9(a)では、表面に近い部分はNi-Bのボライドのみであるが、内部ではNi-Si-Bの三元系のボライドであると考えられる。

図9(b)のTi添加の場合には、Ni、TiおよびBの濃度分布はほぼ対応しており、この合金に形成されるボライドはNi-Ti-Bの三元系のボライドであると思われる。

図10には、上記のSi、TiおよびCrまたはCoを添加した銅合金を900℃、4h処理して形成されたボライドの

Fig. 7 Microstructure of cross section of boronized Cu-25% Ni-Ti alloys at 900°C for 4 h.

Fig. 8 Effect of Si and Ti contents in Cu-25%Ni alloys on the thickness of boronized layers treated for 4 h.
(a) Cu-25%Ni-Si, (b) Cu-25%Ni-Ti

Fig. 9 Electron microprobe on cross section of boronized (a) Cu-25%Ni-2.5%Si, (b) Cu-25%Ni-0.65%Ti alloy at 900°C for 4 h.

サイズを比較して示す。Coは10%添加してもボライドサイズの微細化効果はなく、層の厚さも変化させなかった。

Crは1%添加で微細化効果がみられ、粒界析出を防止し、層厚さを減少した。Siは約1%までは効果はないが、2.5%では微細化効果は顕著であった。4種の添加元素の中ではTi添加の効果が最大であり、約1%の添加により $60\mu\text{m}^2$ のボライドサイズは $12\mu\text{m}^2$ に減少した。

Cu-Ni合金への第3元素の添加による微細化効果の理由は次のように考えられる。Si, TiについてのEPMA分析の結果からも認められたように、Si, TiはそれぞれNiを含む三元系のボライドを形成するが、このような三元系ボライドの形成にはNiと同時にSiまたはTiの拡散が必要であり、このためボライド粒の成長が遅れ、ボライド粒のサイズも小さくなったと考えられる。

三元系では、結晶粒界におけるボライドの優先成長が少ないのは再結晶温度が高くなり、ボロナイジング温度での母材の結晶成長が遅く微細結晶のために、目立たないためであろう。

図11には前述およびその他の結果も含め1%のSiまたはTiを添加したCu-Ni合金について、ボロナイジング層の厚さとボライドサイズに及ぼすCu中のNi量の影響を調べた結果を示す。図よりボロナイジング層の厚さに対してはNi量の影響は比較的小さく、ボライドサイズ

Fig. 10 Effect of elements in Cu-25%Ni alloys on the thickness of boronized layers treated at 900°C for 4 h.

Fig. 11 Effect of Ni contents in Cu-Ni-M alloys on the thickness of boronized layers and size of borides treated at 900°C for 4 h.

はNi量の少ないほど小さくなる傾向がみられた。
Tiの微細化効果は銅中のNi量の少ない合金では顕著であり、Cu-10%Ni-1%Ti合金のボライドサイズは0.3 μm^2 であり、本実験の範囲内では最小であった。

4. 結 論

- (1)Cu-5～25%Ni合金をボロナイジングした場合には、 Ni_2B または $\text{Ni}_2\text{B}+\text{Ni}_3\text{B}$ の粒が表面近傍の結晶粒界に優先的に析出した粒界析出層が形成され、そのボライドの数とサイズはNi量の増加につれて増加した。Ni量が50～95%ではニッケルボライドは結晶粒界部のみでなく、結晶粒内にも存在した均一析出層になった。
- (2)粒界析出層および均一析出層のいずれのボロナイジング層の厚さも浸せき時間の平方根に比例して増加し、その増加速度は浸せき温度の高いほど大きかった。
- (3)ニッケルボライドは浴中より析出したBが銅合金中を

拡散し、銅中に固溶したNiと結合して形成される現象であり、このボロナイジング層の均一析出における成長速度は銅中のNiの拡散が律速していると思われる。
(4)Cu-Ni合金へのSi、TiおよびCrの添加はボロナイジング層の厚さを減少させ、ボライドサイズを小さくし、同時添加は粒界析出層の優先成長を防止した。

一方、Coは10%の添加でも、ボロナイジング層の厚さとボライドサイズにはほとんど影響しなかった。
(5)1%のSiまたはTiを添加したCu-Ni合金に形成されるボロナイジング層のボライドサイズは合金中のNi量が少ないほど小さくなる傾向があり、本実験の範囲内ではCu-10%Ni-1%Ti合金で最も小さく0.3 μm^2 であった。

(1990-1-16 受理)

本論文での非SI単位のSI単位による換算		
量	単位記号	SI単位による値
時間 長さ	h	$h=3.6\times10^3\text{s}$
	mm	$\text{mm}=10^{-3}\text{m}$
	μm	$\mu\text{m}=10^{-6}\text{m}$

文 献

1) 佐藤充典; 日本金属学会報, 20, 838 (1981)
2) 土屋金弥; 電子材料, (8), 144 (1969)
3) 山田統一, 小松 登; 日本金属学会誌, 37, 338 (1973)
4) Demkin N. B., Izmailov V. V., Parkhomenko A. S.; Int. Conf. Electr. Contact Phenom. 9th, p.641 (1978)
5) P. T. B. Shaffer; Materials Index, Plenum Press Handbook of High-Temperature Materials, p.42, 460 (Plenum Press, New York, 1964)
6) R. A. Alfintseva, L. G. Bodrova, A. D. Verkhoturov; Institute of Material Science, Academy of Siende of Ukrainian SSR., (4), p.64 (1980)
7) 新井 透, 藤田浩紀, 高田保夫; 日本熱処理技術協会昭和58年春季講演大会, p.7 (1983)
8) M. Hansen; Constitution of Binary Alloy (McGRAW-HILL Book Co. LNC, New York, 1958)
9) A. Raveh, A. Inspektor, U. Carmi and R. Avni; Thin Solid Films, 108, 39 (1983)
10) Jurgen Rexer; Z. Metallkde., 63, 745 (1972)
11) 例えば, 米田 登, 小浦延幸, 本田春彦; 金属表面技術, 24, 517 (1973)
12) 片桐敏夫, 藤井京子, 高木信次郎; 日本金属学会誌, 31, 904 (1967)
13) 新井 透, 藤田浩紀, 高田保夫; 日本熱処理技術協会昭和58年春季講演大会, p.5 (1983)
14) F. Matsuda, K. Nakata, K. Tohmoto; Trans. JWRI, 12, 97 (1983)
15) C. J. Smithells; Metals Reference Book, 5th Edition, p.874 (Butterworths, London, 1976)
16) 山田統一, 小松 登; 日本金属学会誌, 36, 1173 (1972)