

# 燃焼合成反応を利用した $\text{TiB}_2/\text{Cu}$ 複合材料の作製 およびアルミニウム合金との同時接合\*

権 湧 宰<sup>1</sup> 小 橋 眞<sup>2</sup> 金 武 直 幸<sup>2</sup>

<sup>1</sup>独立行政法人産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部門

<sup>2</sup>名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 1 (2006), pp. 34-42

© 2006 The Japan Institute of Metals

## Fabrication of $\text{TiB}_2/\text{Cu}$ Composites and Simultaneous Bonding with Aluminum Alloy Using Combustion Reaction

Yong-Jai Kwon<sup>1</sup>, Makoto Kobashi<sup>2</sup> and Naoyuki Kanetake<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Materials Research Institute for Sustainable Development, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Nagoya 463-8560

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

$\text{TiB}_2$  particle reinforced Cu matrix composites were fabricated by a combustion reaction between Ti and B in a Cu-Ti-B system. Addition to the fabrication of the composite, its bonding with 1050Al alloy were successfully carried out in a single-step process by using the high heat of the combustion reaction. When the combustion synthesis of Cu-50 vol%  $\text{TiB}_2$  was attempted, a minute quantity of unfavorable  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  was formed with  $\text{TiB}_2$  in the Cu matrix. However, for Cu-60 vol%  $\text{TiB}_2$ , only fine  $\text{TiB}_2$  particles below 4  $\mu\text{m}$  in diameter were formed in situ, and homogeneously distributed in the Cu matrix. Also for Cu-70 vol%  $\text{TiB}_2$ , the combustion reaction occurred completely without forming any unfavorable phases, although some Cu was evaporated during synthesizing the composite. In a Ti-B binary system, any reaction was not generated in the temperature range from room temperature to 1473 K. However, in the Cu-Ti-B ternary system, the combustion reaction was generated near the melting point of Cu, suggesting that it was activated by molten Cu. Preheating before inducing the combustion reaction was effective in bonding with long Al rods and also in reducing bonding defects. Intermetallic compounds consisting of Al, Cu and Ti were observed with unreacted B in the bonded layer. For the bonded specimen with a Cu insert layer, a eutectic microstructure of Al and Cu was formed between the Al alloy and Cu insert, and unreacted B was observed with a compound of Cu and Ti between the composite and Cu insert. The bonding strength was improved by inserting the Cu layer and by preheating. The bonded specimen with no insert layer was fractured between the composite and the Al alloy. By inserting the Cu layer with preheating, the fracture occurred between the Al alloy and the Cu insert.

(Received September 8, 2005; Accepted November 4, 2005)

**Keywords:** combustion reaction, simultaneous bonding, copper matrix composite, titanium diboride, adiabatic temperature, ignition temperature, aluminum alloy, preheating, copper insert, bonding strength

## 1. 緒 言

セラミック粒子分散強化銅基複合材料は、優れた熱伝導度および電気伝導度を有するとともに、高温で微細組織が安定であり強度の低下も少ないため、様々な産業分野で注目されている<sup>1-9)</sup>。特に、50%以上の高い体積配合率の強化相を含んでいる銅基複合材料は、銅より極めて低い熱膨張率を示すため、ヒートシンク、外被、基板等の電子部品用材料として注目され、研究が盛んに行われてきている<sup>6-9)</sup>。また、優れた耐磨耗性も兼ね備えるため、自動車エンジンのバルブシート等のような部品にも適用が期待される。このような銅基複合材料の強化相としては、種々のセラミック粒子の中でも

$\text{TiB}_2$  が注目されている。これは、他のセラミックス粒子に比べて、 $\text{TiB}_2$  粒子の添加による熱伝導度や電気伝導度の低下は少なく、熱膨張率を低減するとともに銅基複合材料の剛性、硬度、耐磨耗性等の機械的特性を大幅に向上できるためである<sup>6)</sup>。

一方、金属基複合材料の作製方法としては in situ プロセスが注目されている。このプロセスは、予め作製した強化相を金属粉末や熔融金属と混ぜ合わせる方法ではなく、構成元素間の化学反応を利用して強化相を金属マトリックス中に in situ 生成させる方法である。このような in situ プロセスにより作製した金属基複合材料は、熱力学的に安定な強化相がマトリックス中に均一に分布するとともにマトリックスと清浄な界面を形成するため、機械的性質に優れる等の有益な特性を示す<sup>10)</sup>。

燃焼合成法(Combustion Synthesis)もこのような in situ

\* Mater. Trans. 45(2004) 3163-3171 に掲載

プロセスの一つである。このプロセスでは、原料混合粉末からなる圧粉体の一端を加熱することにより構成元素間の強い発熱反応を励起させると、その反応が燃焼波として圧粉体中を自己伝播するとともに、その時の反応熱によって圧粉体が焼結される<sup>11)</sup>。このような燃焼合成法は、(1)特別な装置を必要としないため、材料の作製工程が比較的簡単である、(2)反応速度が速いため、短時間で材料の作製が可能である、(3)試料の一部加熱により燃焼合成反応の誘起が可能であるため、プロセスの省エネルギー化が可能である、(4)反応中試料が極めて高い温度まで達するため、不純物の蒸発により高純度材料の作製が可能である、などの優れた特性を示す<sup>10-15)</sup>。

このような燃焼合成反応は、材料の合成だけではなく接合プロセスにも応用されてきた<sup>16-22)</sup>。しかしながらその多くは、薄いインサート材料の燃焼合成反応を利用した接合プロセスや基板材料の表面改質のための硬質材料のコーティング(数百マイクロン以下)に関する研究であり、バルク材の燃焼合成時に放出される高い反応熱を利用したバルク材の他金属との同時接合に関する研究はほとんど行われていない。

そこで著者らは、燃焼合成プロセスを材料の合成だけではなく、バルク金属基複合材料と他金属との同時接合にも適用し、研究を進めてきている<sup>23,24)</sup>。本研究では、Cu-Ti-B系における燃焼合成反応を利用して TiB<sub>2</sub> 粒子分散強化銅基複合材料を作製すると同時に、合成された複合材料とアルミニウム棒との接合を行った。Fig. 1 に本接合プロセスの模式図を示す。すなわち、(a)金属基複合材料の原料である銅、チタンおよびボロンの混合粉末で作製した圧粉体の上にアルミニウム棒を乗せた後、圧粉体の下段部を着火剤にて加熱すると、(b)加熱された部分で、化学式<sup>25)</sup>で示したように、チタンとボロンが反応し、TiB<sub>2</sub> が生成されるとともに、高い反応熱が放出される。この反応熱が新たな熱源となり、次の未反応部を加熱することにより、またその部分で反応が誘起される。このような反応の繰り返しにより、次々と反応が圧粉体の全体に燃焼波として自己伝播し、燃焼合成反応後ではマトリックスである銅の中に TiB<sub>2</sub> 粒子が分散されている金属基複合材料が合成される。また、(c)この時の余剰の反応熱

により合成された複合材料と上部のアルミニウム棒とが接合される。すなわち本プロセスでは、金属基複合材料の燃焼合成時に放出される高い反応熱を利用することにより、金属基複合材料の作製および他金属との接合という二つのプロセスを、外部からの新たな熱源を必要とせずに一つのプロセスの中で同時に実行できるため、プロセスの簡略化および省エネルギー化による生産費の低減が期待できる。

Cu-Ti-B系における燃焼合成反応については、佐多<sup>5)</sup>が詳細に調べた。しかしながら燃焼合成反応の挙動は、同じ反応系においても原料粉末の特性、圧粉体の気孔率、加熱方法等の多様なパラメータに影響を受ける<sup>26-28)</sup>。したがって本研究では、同時接合実験を行う前に、Cu-Ti-B系における燃焼合成反応の挙動を調べた。また同時接合実験においては、燃焼合成反応を誘起する前の予熱、接合するアルミニウム棒の長さ、インサート材料の使用が微細組織や接合強度等に及ぼす影響を調べた。

## 2. 実験方法

TiB<sub>2</sub>/Cu 複合材料の原料としては、銅(純度：99.9%，粒径：-177 μm)、チタン(純度：99.9%，粒径：-44 μm)およびボロン(純度：99%，粒径：-44 μm)粉末を用いた。まず、すべてのチタンとボロンが燃焼合成反応により組成比がモル比で 1：2 である TiB<sub>2</sub> になると仮定した上、反応後合成される銅基複合材料中の TiB<sub>2</sub> 体積配合率(V<sub>f</sub>)が 50, 60 および 70% になるように原料粉末をそれぞれの割合で配合した。以下、これらの組成の試料をそれぞれ Cu-50 vol%TiB<sub>2</sub>、Cu-60 vol%TiB<sub>2</sub> および Cu-70 vol%TiB<sub>2</sub> と標記する。配合した粉末を乳鉢にて十分混合した後、約 200 MPa の圧力で、直径 15 mm、高さ 20 mm の円柱状圧粉体を作製した。

燃焼合成および同時接合実験は、アルゴンガス雰囲気中で、それぞれ無加圧下および 0.05 MPa の圧力下にて行われた。着火剤としては、チタンと B<sub>4</sub>C の混合粉末(3Ti+B<sub>4</sub>C → 2TiB<sub>2</sub>+TiC, ΔH<sup>0</sup>=761 kJ)<sup>25,29)</sup>の圧粉体を用いた。同時接合実験に用いたアルミニウム棒は、直径 15 mm の工業用

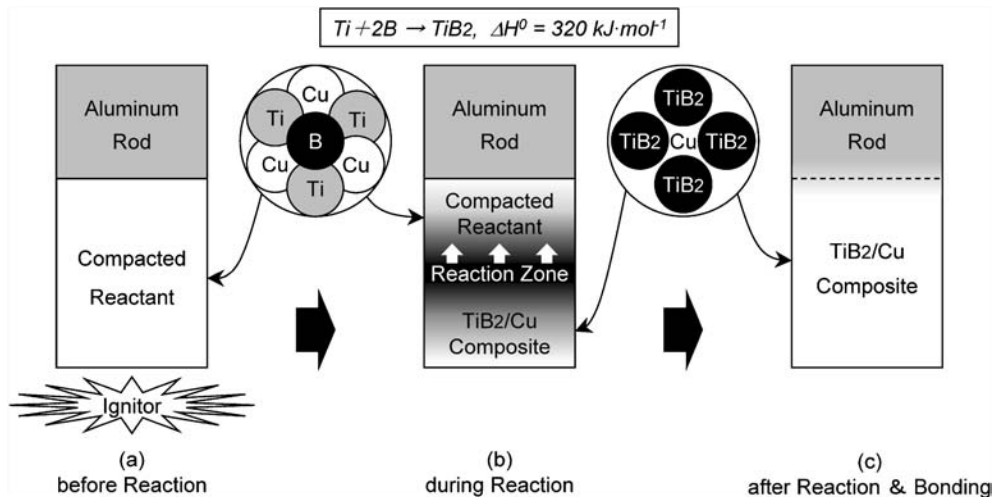


Fig. 1 Schematic representation of the basic principle of the simultaneous bonding process between the TiB<sub>2</sub>/Cu composite and the aluminum alloy by the combustion reaction in the Cu-Ti-B system.

純アルミニウム系 1050 の押出材であった。この際、アルミニウム棒の長さの影響を調べるため、その長さを 20 から 60 mm まで変えて接合実験を行った。なお、圧粉体を着火剤にて室温で着火する場合と 433 K に予熱した後着火する場合についても接合実験を行い、燃焼合成反応を誘起する前の予熱が接合試料の微細組織や接合強度等に及ぼす影響を調べた。

作製した試料は切断し、断面を研磨した後、走査電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型 X 線分光分析装置(EDS)および X 線回折分析装置(XRD)を用いて、組織観察、成分分析および相分析を行った。Ti-B の二元系および Cu-Ti-B の三元系における燃焼合成反応の開始温度を調べるために、示差熱分析(DTA)をアルゴンガス雰囲気下にて昇温速度を 50 K $\cdot$ min $^{-1}$ とし、室温から 1473 K までの温度範囲で行った。また接合強度を調べるために、引張試験を室温にて 1 mm $\cdot$ min $^{-1}$  の一定なクロスヘッド速度で行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 TiB<sub>2</sub>/Cu 複合材料の燃焼合成

Fig. 2 は、燃焼合成実験後の (a) Cu-50 vol%TiB<sub>2</sub>, (b) Cu-60 vol%TiB<sub>2</sub> および (c) Cu-70 vol%TiB<sub>2</sub> 組成の試料について X 線回折分析を行った結果を示す。(a) Cu-50 vol%TiB<sub>2</sub> の場合には、原料成分であるチタンは検出されなかったものの、銅および TiB<sub>2</sub> とともに Cu<sub>3</sub>Ti が検出されたことから、チタンとボロン間の燃焼合成反応が完全には起こらな

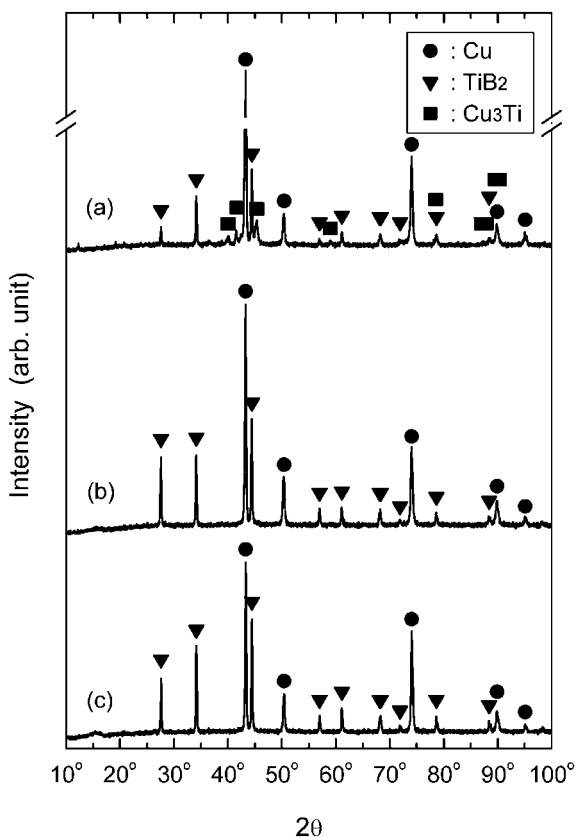


Fig. 2 XRD patterns of (a) Cu-50 vol%TiB<sub>2</sub>, (b) Cu-60 vol%TiB<sub>2</sub> and (c) Cu-70 vol%TiB<sub>2</sub>, which were ignited without preheating.

かったことが判る。一方 (b) Cu-60 vol%TiB<sub>2</sub> および (c) Cu-70 vol%TiB<sub>2</sub> の場合には、チタンや銅とチタン間の化合物などは検出されずに銅および TiB<sub>2</sub> だけが検出され、燃焼合成反応が完全に起こったことが明らかである。しかしながら (c) Cu-70 vol%TiB<sub>2</sub> の場合には燃焼合成反応中に微量ながら銅の蒸発が観察された。

このように原料粉末の混合割合、すなわち圧粉体の組成によって燃焼合成反応の様子が異なる原因を調べるため、それぞれの組成における断熱燃焼温度 ( $T_{ad}$ ) を計算し、その結果を Fig. 3 に示す。ここで断熱燃焼温度とは、燃焼合成反応が起こるときに放出される反応熱が系外に放散されず、すべてが生成系の温度上昇に費やされると仮定した上、計算された試料の最高到達温度である。実際には系外への熱損失が存在するため試料の到達温度は断熱燃焼温度より低くなるが、断熱燃焼温度は反応が起こっている燃焼波面の温度として用いることが可能である<sup>11)</sup>。したがって Cu-50 vol%TiB<sub>2</sub> 組成の場合には、生成される TiB<sub>2</sub> の体積配合率が比較的少ない、すなわち放出される反応熱が低くその燃焼温度が低いため、チタンとボロン間の燃焼合成反応が完全には起こらず、銅とチタン間の反応生成物が燃焼合成反応後にもかかわらず残留したと考えられる。一方 Cu-60 vol%TiB<sub>2</sub> および Cu-70 vol%TiB<sub>2</sub> 組成の場合には、生成される TiB<sub>2</sub> の体積配合率の増加とともに放出される反応熱および燃焼温度が上昇したため、チタンとボロン間の燃焼合成反応が完全に起こったと考えられる。したがって Cu-Ti-B 系において予熱せず着火剤を用いた場合、チタンとボロン間の燃焼合成反応が完全に起こるためには Cu-60 vol%TiB<sub>2</sub> 程度の組成が必要であることが判る。また Cu-70 vol%TiB<sub>2</sub> 組成の場合において、燃焼合成反応中に銅の蒸発が観察されたことは、Fig. 3 に示したように、燃焼温度が銅の沸点(2843 K)まで達したためと考えられる。

Fig. 4 は、燃焼合成反応を利用して作製した Cu-60 vol%TiB<sub>2</sub> 複合材料の微細組織を示す。EDS による成分分析および Fig. 2 (b) に示した X 線回折分析の結果から、組織中の白いマトリックスの部分が銅であり、また黒い粒子状の部分が反応生成物、すなわち強化相である TiB<sub>2</sub> であることが認め

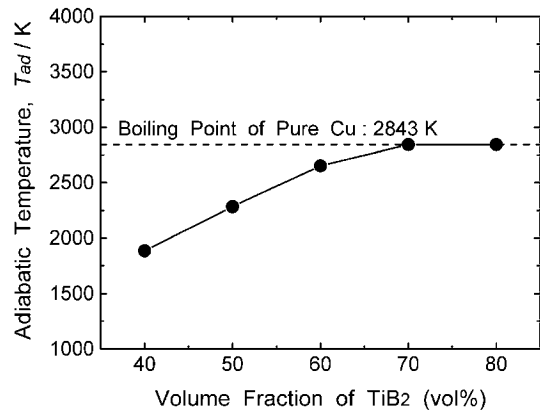


Fig. 3 Relationship between the adiabatic temperature ( $T_{ad}$ ) and the volume fraction ( $V_t$ ) of the combustion synthesized TiB<sub>2</sub> in the Cu-Ti-B system.

られた. なお, Fig. 2(b)の X 線回折分析の結果と同様に, 未反応のチタンや銅とチタン間の反応生成物などは観察されず, 燃焼合成反応により *in situ* 生成した約  $4\ \mu\text{m}$  以下の微細な  $\text{TiB}_2$  粒子だけが銅マトリックス中に均一に分布していた.  $\text{Cu-Ti-C}$  系の燃焼合成反応により生成される  $\text{TiC}$  の組成が化学量論的組成になると仮定した場合には, 燃焼合成反応後にもかかわらず原料成分である炭素が未反応相として残留していたが<sup>27)</sup>,  $\text{Cu-Ti-B}$  系の場合には反応後ボロンは残留しなかった. これは, それぞれの系における反応生成物の化学組成に関連すると考えられる. すなわち,  $\text{Cu-Ti-C}$  系における反応生成物である  $\text{TiC}$  の場合には, チタンと炭素の状態図<sup>30)</sup>から分かるように, チタンに対する炭素の固溶範囲が  $32\sim 48.8\ \text{at}\%$  と非常に広い化合物であり, また燃焼合成反応により生成される  $\text{TiC}$  の化学組成は化学量論的組成ではないため, 燃焼合成反応後にもかかわらず, 原料成分である炭素が未反応相として残留すると考えられる. 一方  $\text{Cu-Ti-B}$  系における  $\text{TiB}_2$  の場合には, チタンとボロンの状態図<sup>30)</sup>から分かるように, チタンに対するボロンの固溶範囲が  $65.6\sim 66.7\ \text{at}\%$  と  $\text{TiC}$  のチタンに対する炭素の固溶範囲に比べて非常に狭い化合物であり, 燃焼合成反応により生成される  $\text{TiB}_2$  は化学量論的組成に近い組成を示すため, 燃焼合成反応後にはボロンが残留しなかったと考えられる.

Fig. 5 は, (a)  $\text{Ti-B}$  の二元系および (b)  $\text{Cu-Ti-B}$  の三元系における燃焼合成反応の開始温度を調べるために, 圧粉体を用いて示差熱分析を行った結果を示す. (a)  $\text{Ti-B}$  の二元系は銅を添加せずにチタンおよびボロン粉末の混合割合をモル比で  $1:2$  にした組成であり, (b)  $\text{Cu-Ti-B}$  の三元系は銅, チタンおよびボロン粉末の混合割合をモル比で  $1.5:1:2$  にした組成である. すなわち, (a)  $\text{Ti-B}$  の二元系は燃焼合成反応後  $100\%$   $\text{TiB}_2$  となり, (b)  $\text{Cu-Ti-B}$  の三元系は  $\text{TiB}_2$  の体積配合率が  $60\%$  である銅基複合材料となる組成である. 銅を添加しなかった (a)  $\text{Ti-B}$  の二元系の場合には, 測定温度範囲では吸熱反応および発熱反応のいずれも検出されなかったことから, チタンとボロン間の燃焼合成反応は起こらなかったことが明らかである. したがってチタンとボロ

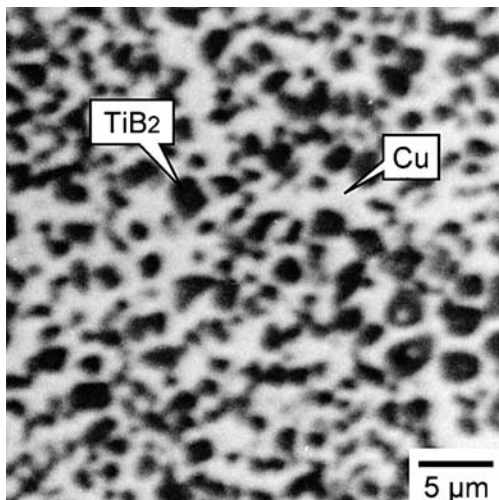


Fig. 4 SEM micrograph of the combustion synthesized  $\text{Cu-60 vol}\% \text{TiB}_2$  composite.

ンの二元系における燃焼合成反応の開始温度は, 本実験における最高測定温度である  $1473\ \text{K}$  より高いと考えられる. 一方, 銅を添加した (b)  $\text{Cu-Ti-B}$  の三元系の場合には, 銅の融点 ( $1358\ \text{K}$ <sup>31)</sup>) 付近で吸熱反応が起こった直後に強い発熱反応が観察された. したがって銅を添加した  $\text{Cu-Ti-B}$  の三元系の場合には,  $\text{Cu-Ti-C}$  系<sup>27)</sup>と同様に, 加熱によりまず銅が熔融した後, 発熱反応であるチタンとボロン間の燃焼合成反応が起こったと考えられる. すなわち, 銅の融点で形成される銅の液相によりチタンとボロン間の反応が活性化され, 燃焼合成反応の開始温度が低くなったと推測される.

### 3.2 同時接合

燃焼合成実験の結果, チタンとボロン間の燃焼合成反応が完全に起こり, なおかつ銅の蒸発も観察されなかった  $\text{Cu-60 vol}\% \text{TiB}_2$  組成について,  $1050$  アルミニウム棒との同時接合実験を行った. その結果, 予熱せず接合実験を行った場合にはアルミニウム棒の長さ  $20$  から  $40\ \text{mm}$  まで接合が可能であったが,  $433\ \text{K}$  に予熱した場合にはアルミニウム棒の長さ  $50$  および  $60\ \text{mm}$  においても接合ができ, すべての条件で接合が可能であった. したがって長いアルミニウム棒の同時接合には, 燃焼合成反応を誘起する前の予熱が効果的であることが明らかとなった.

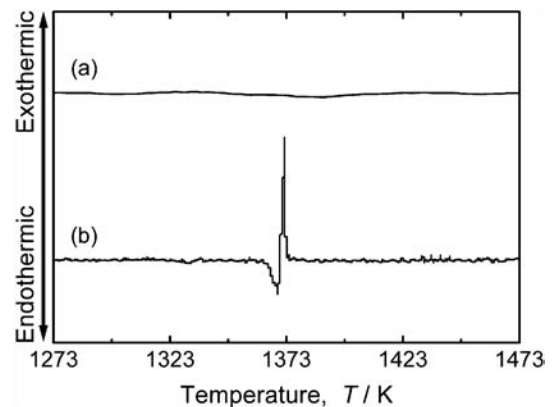


Fig. 5 DTA curves of the compacted reactants with the mole ratios of (a)  $\text{Ti}:\text{B}=1:2$  and (b)  $\text{Cu}:\text{Ti}:\text{B}=1.5:1:2$ .

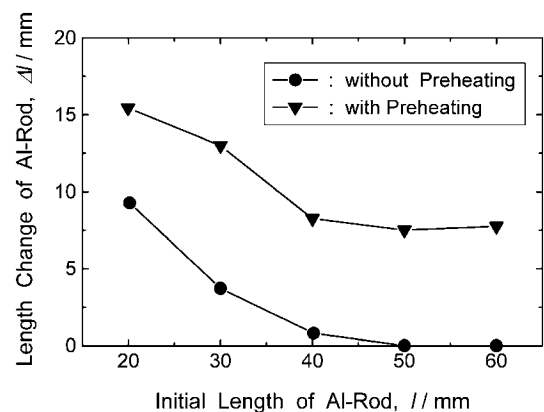


Fig. 6 Length change of the  $1050\text{Al}$  alloy rod by the simultaneous bonding with the combustion synthesized  $\text{Cu-60 vol}\% \text{TiB}_2$  composite.

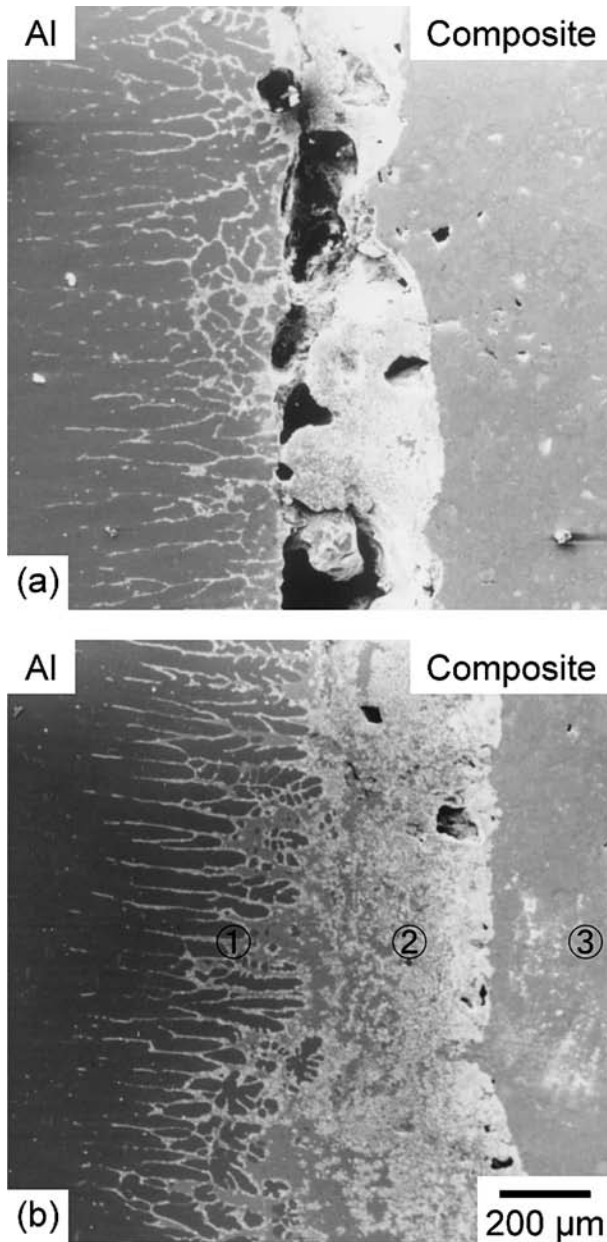


Fig. 7 SEM micrographs of the simultaneously bonded specimens between the 1050Al alloy rod with the length of 30 mm and the combustion synthesized Cu-60 vol%TiB<sub>2</sub> composite, which were ignited (a) without preheating and (b) after preheating at 433 K, respectively.

Fig. 6 は、接合実験前後のアルミニウム棒長さの変化量 ( $\Delta l$ ) を調べた結果を示す。この変化量の大部分は、複合材料の部分が合成される時に発生する燃焼合成反応熱により溶融したアルミニウム棒の長さを示す。予熱の有無に関係なく、アルミニウム棒が長くなるにしたがって、その変化量は少なくなり、ほぼ一定となる傾向を示した。これはアルミニウム棒が長くなるにしたがって、複合材料部の合成時に発生する反応熱のアルミニウム棒を通じる熱損失が増加するが、その限界が存在するためと考えられる。また予熱をしなかった場合において、接合ができなかった長さ 50 mm および 60 mm のアルミニウム棒の場合には長さの変化がほとんど無かった。したがって本研究の同時接合プロセスにおいて、銅基複合材料とアルミニウム棒間の接合が起こるためには、接合

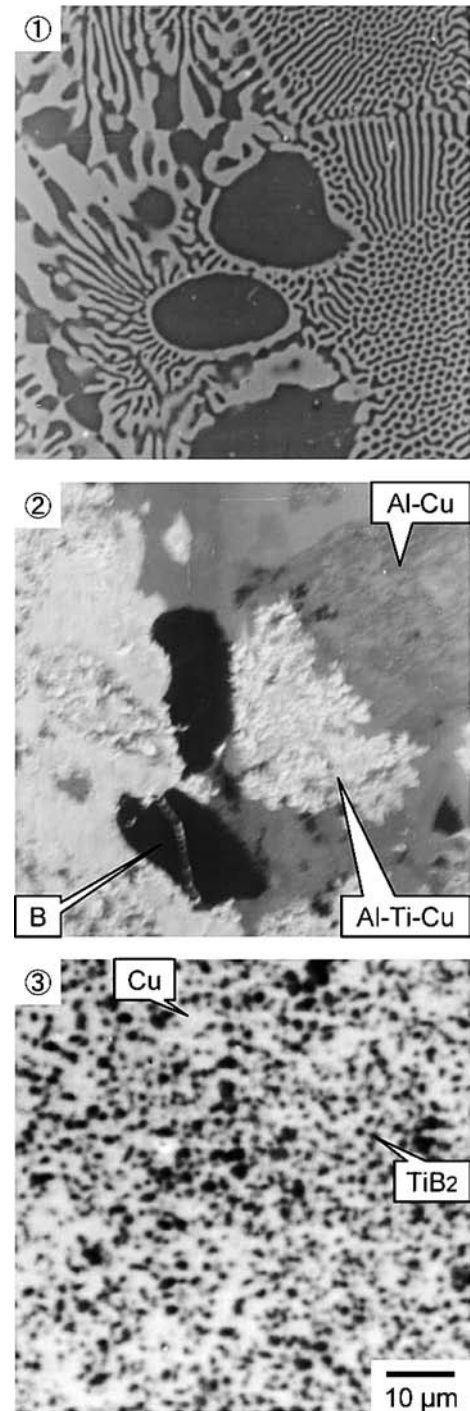


Fig. 8 Magnified SEM micrographs of ①, ② and ③ zones in Fig. 7(b), respectively.

部付近でのアルミニウム棒一部の溶融が必要であることが明らかである。また予熱した場合には、予熱をしなかった場合に比べてアルミニウム棒の変化量が増加した。これは合成される複合材料部の燃焼温度が予熱により上昇したためと考えられる。

Fig. 7 は、Cu-60 vol%TiB<sub>2</sub> 複合材料と長さ 30 mm のアルミニウム棒との同時接合試料の接合部付近の微細組織を示す。(a) 予熱しなかった場合には、接合界面付近で気孔などの接合欠陥が多く観察された。一方 (b) 433 K に予熱した場合には、予熱しなかった場合に比べて接合欠陥の少ない接合

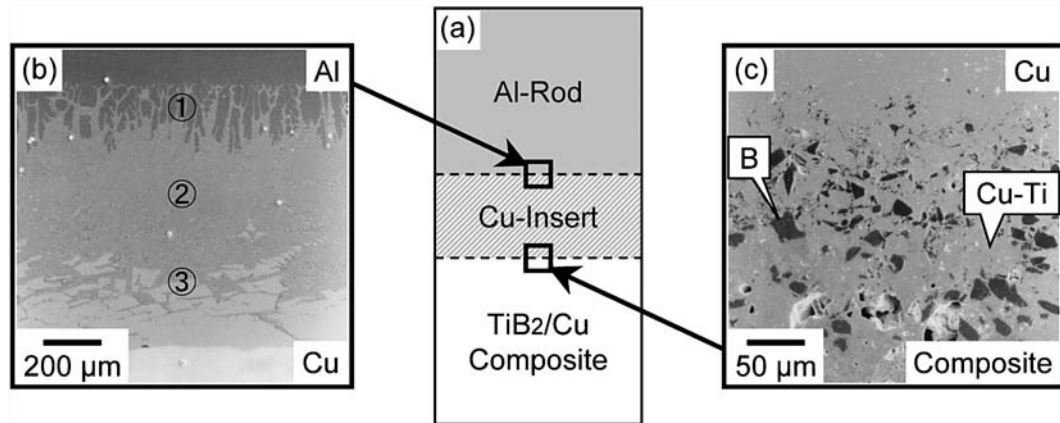


Fig. 9 (a) Schematic illustration of the simultaneous bonding with the pure Cu insert and SEM micrographs of the bonded layers (b) between the Al rod and the Cu insert and (c) between the Cu insert and the composite of the bonded specimen between the 1050Al alloy rod with the length of 30 mm and the combustion synthesized Cu-60 vol%  $\text{TiB}_2$  composite with the pure Cu insert layer, which was ignited after preheating at 433 K.

部が得られた。したがって燃焼合成反応を誘起する前の予熱は、前述した接合可能なアルミニウム棒の長さだけではなく、接合部の組織にも影響を及ぼす重要なパラメータであることが明らかとなった。なお、(b)予熱した場合を取り上げ、アルミニウム棒側の接合界面部①、銅基複合材料側の接合界面部②および接合界面付近の複合材料の内部③について高倍率で観察した結果をそれぞれ Fig. 8①, ②, ③に示す。アルミニウム棒側の接合界面部①では、銅とアルミニウムからなる共晶組織が観察された。一方、銅基複合材料側の接合界面部②では、Al-Ti-Cu および Al-Cu からなる化合物部や未反応のボロンが観察された。したがって銅基複合材料とアルミニウム棒との接合は、主に複合材料のマトリックスである銅とアルミニウムの反応により起こることが明らかである。また、接合界面部に近い銅基複合材料内部③では、マトリックスである銅と非常に微細な  $\text{TiB}_2$  粒子が観察された。この部分の  $\text{TiB}_2$  粒子が Fig. 4 に示した組織中の  $\text{TiB}_2$  粒子よりも微細となる原因は、複合材料の合成時に発生する反応熱がアルミニウム棒側へ放出されるため、接合界面付近での  $\text{TiB}_2$  粒子の成長速度が低下したことによると推測される。

前述したように、本研究における銅基複合材料とアルミニウム棒との接合は主に銅とアルミニウムの反応により起こることから、これらの接合に必要な銅を十分に供給するため、Fig. 9(a)に示すように、複合材料とアルミニウム棒との接合に際して、純銅層がインサート材料となるようにして同時接合を行うことにした。そのため、燃焼合成反応により複合材料となる圧粉体の作製時に 3 g の銅粉末を混合粉末の上部に加えて同時に圧粉した。Fig. 9(b)および(c)に、このような圧粉体を用いて予熱温度 433 K の条件下で作製した 60 vol%  $\text{TiB}_2$  複合材料と長さ 30 mm のアルミニウム棒との同時接合試料の微細組織を示す。(b)アルミニウム棒と銅インサート材料の間では、幅が約 900  $\mu\text{m}$  にも至る反応層が観察された。そこで、Fig. 9(b)の①, ②, ③部分を取り上げ、高倍率で観察し、その結果をそれぞれ Fig. 10①, ②, ③に示す。いずれにおいてもアルミニウムと銅からなる共晶組織が観察されたことから、アルミニウム棒と銅インサート材料

との接合はアルミニウムと銅との共晶反応により起こったことが明らかとなった。一方、Fig. 9(c)銅インサート材料と複合材料との接合界面部では、銅とチタンからなる化合物部および未反応のボロンが観察された。

Fig. 11 は、引張試験を行い同時接合試料の接合強度を調べた結果を示す。接合強度はアルミニウム棒の長さとはほとんど関係なく、予熱しなかった場合には約 2 MPa の接合強度を示したが、433 K に予熱することにより接合強度を約 10 MPa に向上できた。さらに、銅インサートを用い 433 K に予熱した場合には、最も高い約 19 MPa の接合強度を示した。いずれの場合にも接合強度としてはかなり低い値を示したが、燃焼合成反応を誘起する前の予熱およびインサート材料の使用が接合強度の向上に効果的であることは明らかである。

予熱温度 433 K の条件下で作製した 60 vol%  $\text{TiB}_2$  複合材料と長さ 30 mm アルミニウム棒との同時接合試料の引張試験後の破断面について X 線回折分析および組織観察を行った。Fig. 12 は、(a)アルミニウム棒側および(b)合成された複合材料側の破断面について X 線回折分析を行った結果を示す。両側で共に銅、 $\text{Cu}_3\text{Ti}$ 、 $\text{CuAl}_2$  および  $\text{TiB}_2$  が検出されたことから、破断は接合界面付近で起こったと推測される。また Fig. 13 は、その破断面の組織を示す。Fig. 12 の X 線回折分析の結果では検出されなかった未反応のボロンが観察された。このような未反応のボロンは、Fig. 8②に示したように、接合界面付近に存在していることから、破断は接合界面付近で起こったことが明らかとなった。

また、銅をインサート材料として用い、予熱温度 433 K の条件下で作製した 60 vol%  $\text{TiB}_2$  複合材料と長さ 30 mm アルミニウム棒との同時接合試料の引張試験後の破断面についても X 線回折分析および組織観察を行い、その結果をそれぞれ Fig. 14 および Fig. 15 に示す。X 線回折分析の結果、Fig. 14(a)アルミニウム棒側および(b)合成された複合材料側の破断面の両側で、共にアルミニウムおよび  $\text{CuAl}_2$  だけが検出された。また、Fig. 15 に示すように、その破断面においても、Fig. 14 の X 線回折分析の結果と同様に、アルミ

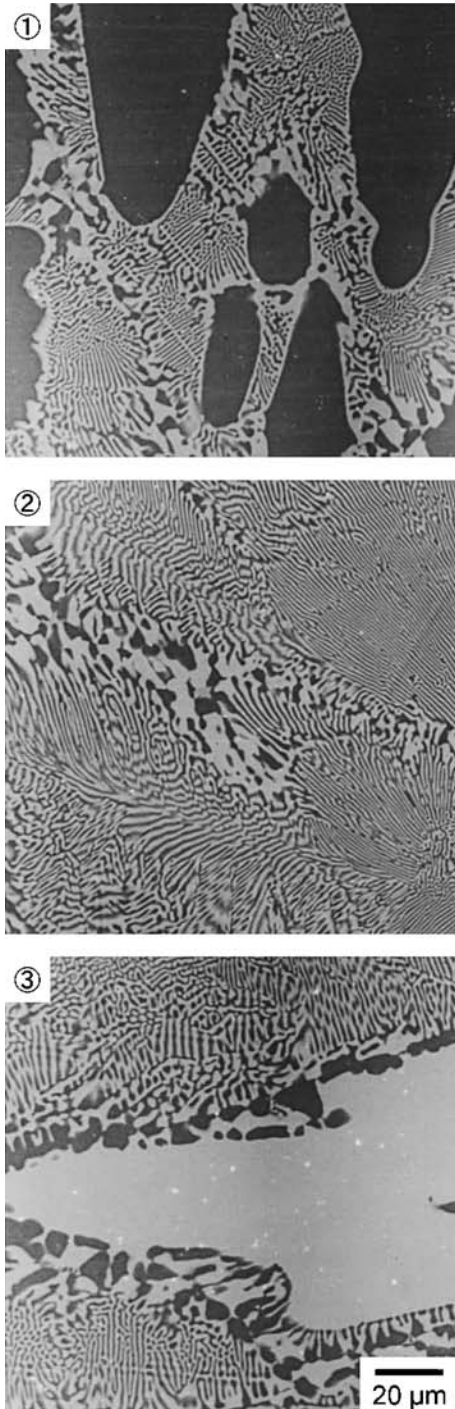


Fig. 10 Magnified SEM micrographs of ①, ② and ③, zones in Fig. 9(a), respectively.

ニウムと銅からなる共晶組織だけが観察された。このような共晶組織は、Fig. 10 に示したように、アルミニウム棒と銅インサート材料との接合界面付近に存在していることから、破断はアルミニウム棒と銅インサート材料との接合界面付近で起こったことが明らかとなった。

このようなアルミニウムと銅との接合においては、その接合部で  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}$ ,  $\text{Cu}_4\text{Al}_3$ ,  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  および  $\text{CuAl}$  などの金属間化合物からなる接合層が形成され、接合強度がこれらの金属間化合物層の増加とともに急激に低下すると報告されている<sup>32,33</sup>。アルミニウムと銅との拡散溶接に関する圓城らの

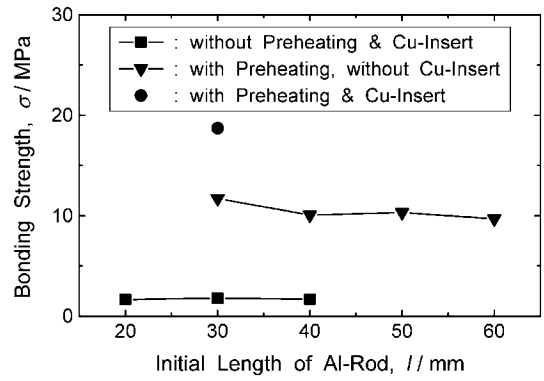


Fig. 11 Bonding strength between the 1050Al alloy rod and the combustion synthesized Cu-60 vol%TiB<sub>2</sub> composite.

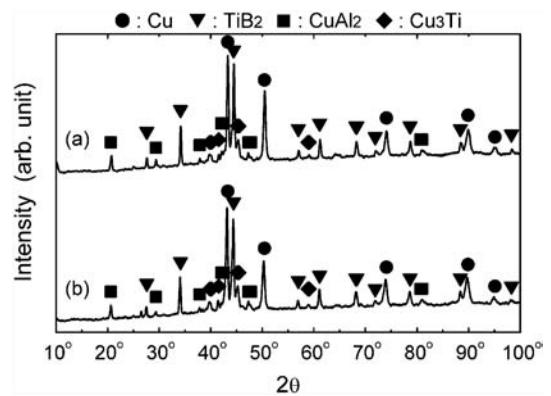


Fig. 12 XRD patterns of the fracture surfaces of the simultaneously bonded specimen between the 1050Al alloy rod with the length of 30 mm and the combustion synthesized Cu-60 vol%TiB<sub>2</sub> composite without the pure Cu insert layer, which was ignited after preheating at 433 K; (a) Al rod side and (b) composite side.

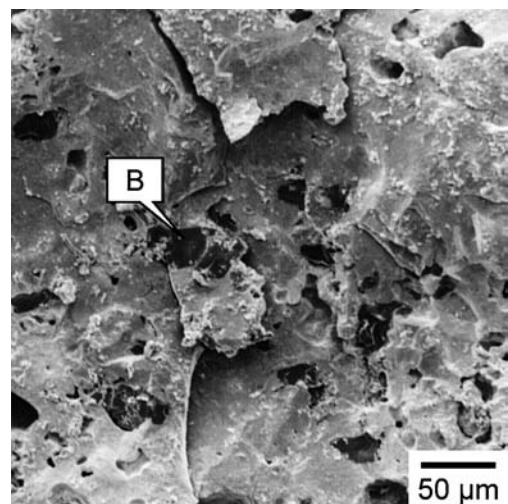


Fig. 13 SEM micrograph of the fracture surface of the simultaneously bonded specimen between the 1050Al alloy rod with the length of 30 mm and the combustion synthesized Cu-60 vol%TiB<sub>2</sub> composite without the pure Cu insert layer, which was ignited after preheating at 433 K.

報告<sup>32</sup>)によると、幅約 15~20 μm の金属間化合物層の形成により接合強度が約 23 MPa に低下する。また、アルミニウムと銅の状態図<sup>30</sup>)から推測できるように、本研究において

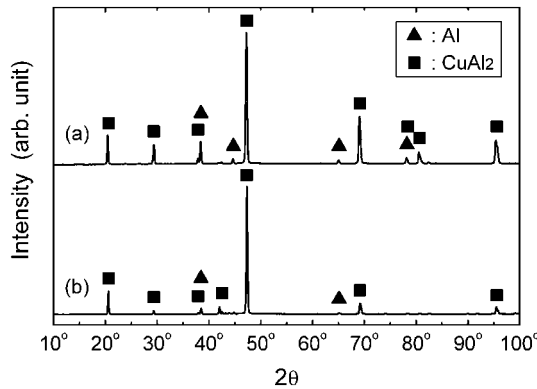


Fig. 14 XRD patterns of the fracture surfaces of the simultaneously bonded specimen between the 1050Al alloy rod with the length of 30 mm and the combustion synthesized Cu-60 vol%  $TiB_2$  composite with the pure Cu insert layer, which was ignited after preheating at 433 K; (a) Al rod side and (b) composite side.

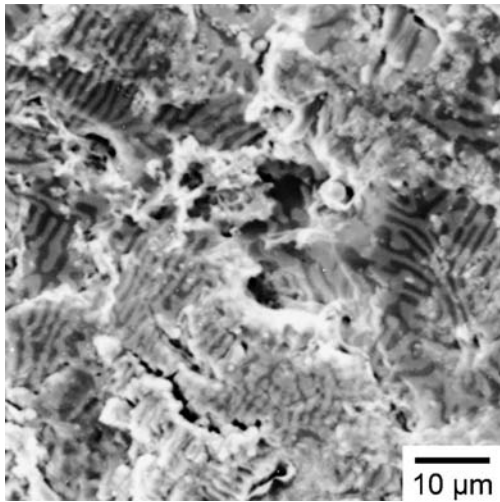


Fig. 15 SEM micrograph of the fracture surface of the simultaneously bonded specimen between the 1050Al alloy rod with the length of 30 mm and the combustion synthesized Cu-60 vol%  $TiB_2$  composite with the pure Cu insert layer, which was ignited after preheating at 433 K.

アルミニウムと銅インサートとの接合部には、接合試料の破断面で検出された  $CuAl_2$  だけではなく上述したような他の金属間化合物も存在する可能性もある。したがって、本研究において銅インサートを用いた場合の低い接合強度は、アルミニウムと銅インサートとの間に形成された約 900  $\mu m$  の広い幅の金属間化合物層に起因すると考えられる。

本研究で作製した接合試料においては高い接合強度を得ることができなかったが、金属基複合材料の燃焼合成時の反応熱を利用することにより、金属基複合材料の作製および他金属との接合という二つのプロセスを、外部からの新たな熱源を必要とせずに一つのプロセスの中で同時に実行可能であることが明らかとなった。

#### 4. 結 論

Cu-Ti-B 系における燃焼合成反応を利用して  $TiB_2$  粒子分

散強化銅基複合材料を作製するとともに、複合材料の合成時に放出される高い反応熱を利用して、合成された  $TiB_2/Cu$  複合材料と 1050 アルミニウム合金との同時接合を試みた。さらに、燃焼合成反応を誘起する前の予熱およびインサート材料が接合試料の組織および接合強度に及ぼす影響を調べ、次のような結果が得られた。

(1) Cu-50 vol%  $TiB_2$  組成の場合には、チタンとボロン間の燃焼合成反応により  $TiB_2$  は生成したものの、 $Cu_3Ti$  が残留した。一方 Cu-60 vol%  $TiB_2$  組成においては、燃焼合成反応が完全に起こり、in situ 生成した約 4  $\mu m$  以下の微細な  $TiB_2$  粒子だけが銅マトリックス中に均一に分布している複合材料の作製が可能であった。また Cu-70 vol%  $TiB_2$  組成の場合には、燃焼合成反応は完全に起こったものの、燃焼合成反応中に微量ながら銅の蒸発が観察された。

(2) 示差熱分析を行った結果、Ti-B の二元系の場合には燃焼合成反応が室温から 1473 K までの測定温度範囲では起こらなかったが、Cu-Ti-B の三元系の場合には純銅の融点 (1358 K) 付近で燃焼合成反応が誘起された。これは、銅の融点で形成される銅の液相によりチタンとボロン間の反応が活性化されることにより、燃焼合成反応の開始温度が低くなったためと推測される。

(3)  $TiB_2/Cu$  複合材料の燃焼合成時に放出される高い反応熱を利用することにより、複合材料の作製およびアルミニウム合金との接合という二つのプロセスを、外部からの新たな熱源を必要とせずに一つのプロセスの中で同時に実行可能であった。

(4) 燃焼合成反応を誘起する前の予熱は、長いアルミニウム棒の同時接合や接合部組織の改善に有効であった。またアルミニウム棒と複合材料間の接合界面付近では、アルミニウム、銅およびチタンからなる化合物とともに未反応のボロンが観察された。一方銅をインサート材料として用いた場合には、アルミニウム棒と銅インサート材料の間ではアルミニウムと銅からなる共晶組織が観察されたが、銅インサート材料と複合材料との接合界面部では銅とチタンからなる化合物とともに未反応のボロンが観察された。

(5) 燃焼合成反応を誘起する前の予熱および銅インサート材料の使用は、 $TiB_2/Cu$  複合材料とアルミニウム棒との同時接合試料の接合強度の向上に効果的であった。

(6) 同時接合試料について引張試験を行った結果、インサート材料なしの場合には合成された複合材料とアルミニウム棒との接合界面部で破断が起こったが、銅インサート材料を用い予熱した場合にはアルミニウム棒と銅インサート材料との接合界面部で破断が起こった。

#### 文 献

- 1) M. S. Nagorka, C. G. Levi, G. E. Lucas and S. D. Ridder: Mater. Sci. Eng. A **104**(1991) 277-289.
- 2) J. R. Groza and J. C. Gibeling: Mater. Sci. Eng. A **171**(1993) 115-125.
- 3) N. Zhao, Z. Liu, R. Su, Y. Cao and G. Li: J. Mater. Eng. **10**(1995) 23-25.
- 4) Y. V. Baikolova and O. I. Lomovsky: J. Alloy. Compd. **297**(2000) 87-91.



- 5) N. Sata: *Ceramics Japan* **24**(1989) 514–520.
- 6) P. Yih and D. D. L. Chung: *J. Mater. Sci.* **32**(1997) 1703–1709.
- 7) S. Yilmaz and D. C. Dunand: *Compos. Sci.* **64**(2004) 1895–1898.
- 8) Q. Xu, X. Zhang, J. Han, X. He and V. L. Kvanin: *Mater. Lett.* **57**(2003) 4439–4444.
- 9) Hyun-Ki Kang: *Surf. Coat. Technol.* **190**(2005) 448–452.
- 10) S. C. Tjong and Z. Y. Ma: *Mater. Sci. Eng. R* **29**(2000) 49–113.
- 11) Z. A. Munir: *Am. Ceram. Soc. bull.* **67**(1988) 342–349.
- 12) R. D. Torres, I. E. Reimanis, J. J. Moore and G. G. W. Mustoe: *Metall. Mater. Trans. B* **31**(2000) 433–438.
- 13) S. C. Deevi and N. N. Thadhani: *Metall. Mater. Trans. A* **192–193**(1995) 604–611.
- 14) S. C. Deevi: *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* **13**(1995) 337–342.
- 15) L. Chen and E. Kny: *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* **18**(2000) 163–167.
- 16) J. K. Wright, R. N. Wright and G. A. Moore: *Scr. Metall. Mater.* **28**(1993) 501–506.
- 17) T. Kimata, K. Uenishi, A. Ikenaga and K. F. Kobayashi: *Intermetallics* **11**(2003) 947–952.
- 18) C. Pascal, R. M. Marin-Ayral, J. C. Tédénac and C. Merlet: *Mater. Sci. Eng. A* **3411**(2003) 144–151.
- 19) P. La, M. Bai, Q. Xue and W. Liu: *Surf. Coat. Technol.* **113**(1999) 44–51.
- 20) T. Kimata, K. Uenishi, A. Ikenaga and K. F. Kobayashi: *Sci. Technol. Adv. Mater.* **5**(2004) 251–254.
- 21) A. J. Swiston Jr., T. C. Hufnagel and T. P. Weihs: *Scr. Mater.* **48**(2003) 1575–1580.
- 22) S. Li, H. Duan, S. Liu, Y. Zhang, Z. Dang, Y. Zhang and C. Wu: *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* **18**(2000) 33–37.
- 23) Y. J. Kwon, M. Kobashi, N. Kanetake and T. Choh: *J. Japan Inst. Metals* **63**(1999) 1109–1112.
- 24) Y. J. Kwon, M. Kobashi, N. Kanetake and T. Choh: *Proc. 2nd Asian-Australasian Conf. on Composite Materials*, ed. by C. S. Hong and C. G. Kim, (The Asian Australasian Association for Composite Materials and The Korean Society for Composite Materials, 2000) pp. 329–334.
- 25) I. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhönhof and W. S. Sheng: *Thermochemical data of pure substances*, 2. ed., 2. pt., (VCH, New York, 1993) p. 1528.
- 26) J. J. Moore and H. J. Feng: *Prog. Mater. Sci.* **39**(1995) 243–273.
- 27) Y. J. Kwon, M. Kobashi, T. Choh and N. Kanetake: *J. Japan Inst. Metals* **65**(2001) 273–278.
- 28) Y. J. Kwon, M. Kobashi, T. Choh and N. Kanetake: *J. JILM* **51**(2001) 351–355.
- 29) I. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhönhof and W. S. Sheng: *Thermochemical data of pure substances*, 2. ed., 2. pt., (VCH, New York, 1993) pp. 110–1523.
- 30) ASM International: *Binary alloy phase diagrams*, 2nd ed., version 1.0, plus updates on CD-ROM, (Materials Park, Ohio, 1996).
- 31) M. W. Chase, Jr.: *NIST-JANAF thermochemical tables*, 4. ed., 2. pt., (the American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, New York, 1998) p. 1005.
- 32) T. Enjo, K. Ikeuchi and N. Akikawa: *Journal of JWS* **48**(1979) 770–775.
- 33) M. Abbasi, A. Karimi Taheri and M. T. Salehi: *J. Alloy. Compd.* **319**(2001) 233–241.