

九州工業大学学術機関リポジトリ



Title	溶融銅 - チタン合金と黒鉛の反応とぬれ
Author(s)	篠崎, 信也; 片山, 佳彦; 梅澤, 祐造; 和才, 京子
Issue Date	2008
URL	http://hdl.handle.net/10228/2509
Rights	日本伸銅協会

[論文]

溶融銅-チタン合金と黒鉛の反応とぬれ

九州工業大学 工学部 准教授・工学博士 篠崎 信也*

九州工業大学 大学院 大学院生 片山 佳彦

九州工業大学 大学院 大学院生 梅澤 祐造

[現：株式会社神戸製鋼所]

九州工業大学 工学部 助教・工学博士 和才 京子

Reaction and Wetting Between Molten Cu-Ti Alloy and Graphite

Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Associate Prof., Dr. Eng. Nobuya Shinozaki

Graduate School, Kyushu Institute of Technology, Graduate Student Yoshihiko Katayama

Graduate School, Kyushu Institute of Technology, Graduate Student Yuzoh Umezawa

[Present : Kobe Steel, Ltd.]

Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Assistant Prof., Dr. Eng. Kyoko Wasai

(Received February 7, 2008 ; Accepted April 23, 2008)

The wetting behavior and reaction that occurred between molten Cu-Ti alloy (6, 8, 9, 10 or 12 mass % Ti) and graphite substrate were studied by the sessile drop technique at 1323K. The present study reveals that the mixed layer consisting of TiC grains and Cu-Ti alloy is formed in alloy-graphite interface and its thickness depends on titanium content and holding time. The value of contact angle decreases with increasing titanium content of alloy, and is less than 90deg when the alloy containing titanium over 9mass%. It is considered that very thin TiC layer can be formed at the interface in the initial stage of alloy melting.

Keywords: copper, titanium alloy, wetting, graphite, contact angle, titanium carbide

1. 緒言

銅は非鉄金属材料のうちでもっとも重要なものの一つで、他の金属と比較して優れた点としては電気および熱の伝導度の高いこと、耐食性に優れること、塑性加工の容易なことなどである。しかしながら、潤滑性がなく磨耗しやすいという欠点がある。一方、黒鉛は自己潤滑性があり、電気や熱の伝導性に優れているが、脆性を示し強度が低いという欠点がある。そこで銅と黒鉛の複合材を作ることができれば、それぞれの欠点を補った両方の優れている性質をもつ優れた材料になることが期待される。融解した銅と黒鉛とを複合化するときぬれは欠くこ

とのできない基本的因子であり、これまでの研究により溶融銅は黒鉛とぬれないことがわかっている¹⁾。また、銅に炭素と親和力の強いチタンを添加していくと10at%程度から急激にぬれが改善されたという報告がある²⁾。本研究では、銅-チタン合金と黒鉛との界面反応およびぬれについて調査し、電気伝導性、強度、耐食性に優れた軽量複合材料製造の基礎データを提供することを目的とする。

2. 実験方法

使用する金属試料は銅とチタンそれぞれの純度が99.99%、99.9%もので、質量比で94:6、92:8、91:9、90:10、88:12の合金とした。前もって融解して合金化することはせず、Fig. 1に示すように銅のスリットにチタンを挟んで合計質量が約1.5gになるようにして実験に供した。黒鉛基板は25×25×2mmのサイズで、鏡面を持つ純

* 〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町1-1
Tel : 093-884-3364 Fax : 093-884-3364
E-mail : shino@post.matsc.kyutech.ac.jp

度99.99%の緻密なものを使用した。一部の実験では、比較のために鏡面仕上げの純度99.3%のTiC基板を使用した。

実験にはFig. 2に示す横型の電気抵抗炉を使用した。Fig. 1に示した試料を石英反応管の中央に設置し、1.8Paの減圧下で1323Kに昇温した。金属試料の融解後写真撮影を行い、接触角を求めた。電気炉を上下ふたつに開いて急速降温し、冷却後に取り出した試料の合金-基板界面を顕微鏡観察し、SEM、EDS分析およびX線回折を行った。

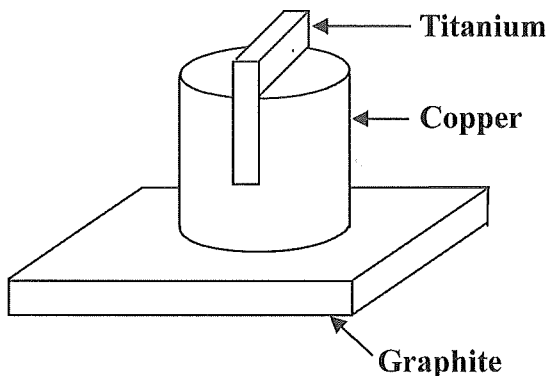


Fig. 1 Sample arrangement figure.

3. 実験結果

前述のように本実験で使用した金属試料は予め合金化していないので、実験温度の1323Kまで昇温してから左右対称の液滴となるまで40~80分を要した。Tiの配合割合が多いほど融解混合は早く進行した。液滴の対称性が確認されたときCu-Ti合金はほぼ均一組成の融体となったものとして測定開始時間とした。

融解後の組成がCu-10mass%Tiとなるように金属試料を配合したときの接触角の経時変化と液滴の形状変化の例をFig. 3に示す。合金形状から、液滴形成直後合金は黒鉛とぬれにくい、数分でぬれ拡がって接触角は80degへと急低下することがわかる。その後1時間ほどかけて接触角は60degまで低下するが、その間合金の形状に変化は見られない。しかしながら、1時間以降は合金の形状がいびつになり液滴を形成していないようである。他のTi含有量の合金を用いた場合にもこの図に示すような合金形状の変化が見られた。Ti含有量のもっとも高いCu-12mass%Ti合金を用いた場合には、Cu-10mass%Ti合金より20分ほど長く左右対称な液滴形状が保たれていた。

合金が液滴を形成している約1時間について、Ti含有量を変化させたときの接触角の経時変化をFig. 4にまとめて

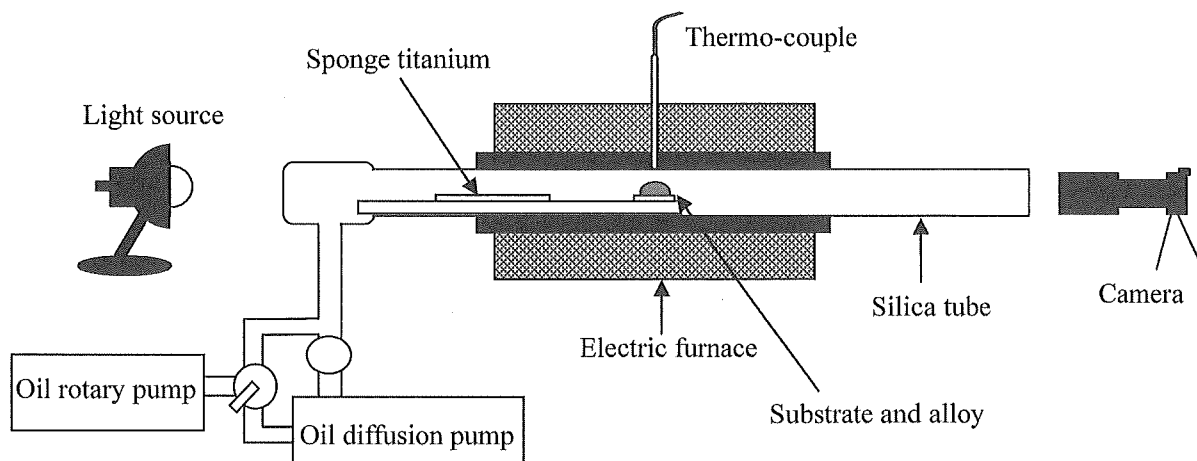


Fig. 2 Schematic diagram of sessile drop apparatus.

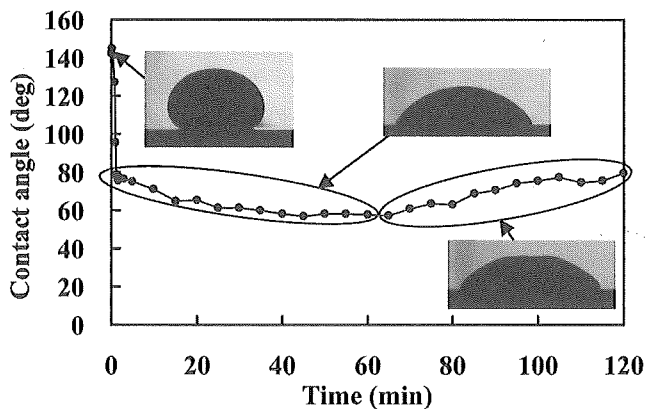


Fig. 3 Change of contact angle and shape of alloy with time when Cu-10mass % Ti alloy was kept at 1323K.

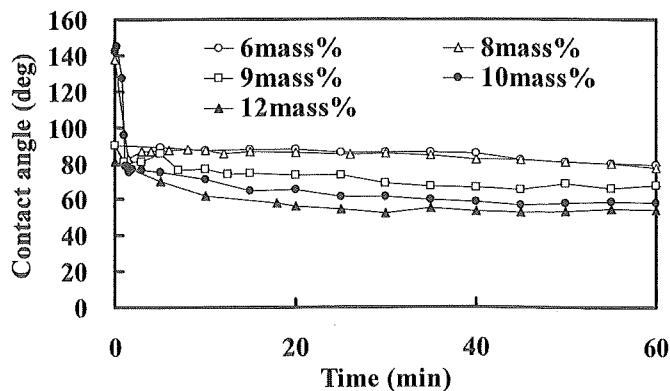


Fig. 4 Influence of Ti content of Cu-Ti alloy on contact angle at 1323K.

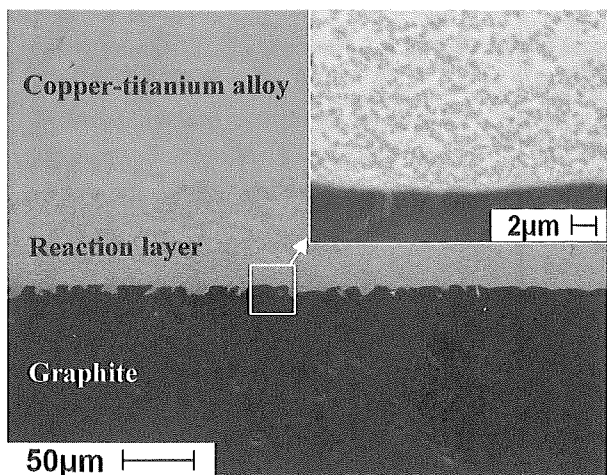


Fig. 5 Secondary electron image of Cu-10mass % Ti alloy-graphite interface after experiment.

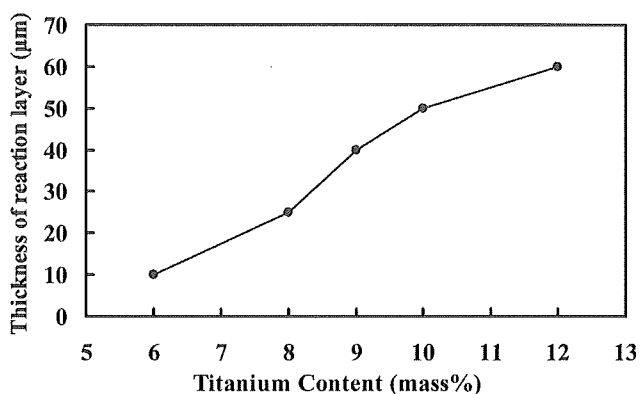


Fig. 6 Influence of Ti content of Cu-Ti alloy on thickness of reaction layer at 1323K for 2 hrs.

示す。Ti含有量が増すにつれて接触角は徐々に低下し、ぬれが改善されている。

4. 考 察

4.1 Cu-Ti合金と黒鉛の反応

Cu-10mass%Ti合金を使用して1323Kに2時間保持した後の合金-黒鉛界面付近のSEM分析結果をFig. 5に示す。界面に黒鉛や合金相と異なる層があり、界面付近を拡大した右上の写真より明部と暗部の混合層であることがわかる。暗部は1µmサイズ以下の無数の粒状のものであり、同様な粒子が黒鉛との境界前面を覆うように存在している。EDS分析により明部には高濃度のCuとTi、暗部にはTiとCが検出され、X線回折分析したところTiCおよびCu-Ti合金(α-CuとCu₃Ti)の回折ピークが検出されたことから、明部はCu-Ti合金相、暗部はTiC相であることがわかった。明部と暗部からなる混合層は界面中央部でもっとも厚く、端のほうでは徐々に薄くなっていた。このCu-10mass%Ti合金の場合、界面端部には明部と暗部からなる混合層は見られず、黒鉛との界面を覆う1µm厚以下のごく薄いTiC層のみが確認できた。Fig. 6は2時間保持により界面中央部に生じた混合層の平均厚さを示しており、

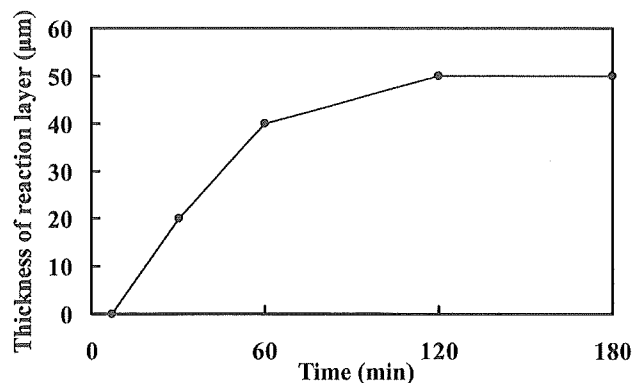


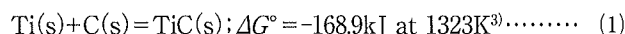
Fig. 7 Relation between thickness of reaction layer and holding time during Cu-10mass % Ti alloy kept at 1323K.

合金のTi含有量が高いほど混合層は厚い。Cu-10mass%Ti合金を黒鉛上で3時間保持した場合、混合層の厚さはさらに増して界面端部にも観察された。

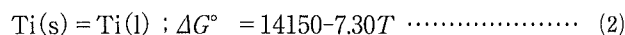
本研究で使用したCu-Ti合金は、Ti含有量が少ないほど融点が高い。従って、TiC生成反応が起こると合金中のTi濃度が低下して合金の融点上がり、その結果Cu-10mass%Ti合金を使用した実験では60分以降では液滴状態が維持できなくなり、形状がいびつになったものと推測される(Fig. 3参照)。なお、前述のように高濃度のCu-12mass%Ti合金の場合には左右対称な液滴状態がCu-10mass%Ti合金に比べて20分ほど長く保たれたが、もともと合金中にTiを多く含有しているために合金中のTiがTiCの生成で消費されても液体状態を長時間保持できたものと推察される。

Cu-10mass%Ti合金を使用し1323Kでの保持時間を変えた実験を行い、保持時間による混合層の生成状況を調べた結果をFig. 7に示す。合金が液滴を形成した後10分ほどの間混合層は確認されず、その後合金が融点上昇により液滴形状を保てなくなる1~2時間以降では混合層の厚さはほぼ一定になっていることがわかる。なお、10分保持後の凝固試料においては、SEMおよびEDS分析からは混合層だけではなく、黒鉛との界面を覆うTiC層の存在も確認できなかった。

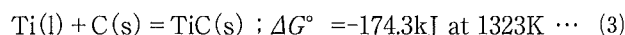
ここで、TiとCからTiCが生成する反応について熱力学的に検討してみる。熱力学データより、



であり、Tiの融点1939Kおよび融解熱14.15kJ⁽³⁾より



なので、(1)、(2)式より溶融合金中のTiと黒鉛のCとの反応の標準自由エネルギー変化は



となる。(3)式をもとにCu-10mass%Ti合金を例として以下の概算を行った。

熔融Cu-10mass%Ti (12.9at%Ti)合金が理想溶液である、つまり合金中のTiの活量を0.129と仮定すると、TiC生成反応(3)の自由エネルギー変化 ΔG は-150.9kJとなり、TiCは容易に生成可能であることがわかる。さらにCu-Ti系状態図⁴⁾によるとCuとTiは金属間化合物を形成しやすいので親和力の強い組み合わせであることがわかり、熔融Cu-Ti合金の活量は理想溶液の場合よりも小さいと考えるべきである。そこで、Cu-10mass%Ti (12.9at%Ti)合金中のTi活量を理想溶液である場合の1/10倍、1/100倍、つまり0.0129および0.00129と仮定して反応(3)の自由エネルギー変化 ΔG を見積もってみた。その結果-126.4kJおよび-101.1kJとなり、やはり負の大きな値であるのでTiCの生成反応は容易に起こると考えたほうが妥当である。他のTi含有量の合金の場合でもTiC生成の自由エネルギー変化は負の大きな値となるので、同様なことが言える。

次に、混合層の生成機構について検討してみる。合金が融解した後まず最初にTiCが生成するのは界面であると考えられるが、上述のように混合層には粒状の反応生成物であるTiC相およびそれを囲むようにCu-Ti合金相が存在している。合金相中にTiCが生成するためには合金中にCが溶解している必要がある。熔融純銅はほとんどCを含有することができない⁴⁾が、熔融Cu-Ti合金はCと親和力の強いTiを含んでいるのでCが溶解可能であると考えられる。しかしながら、信頼できるCu-Ti-C系状態図はいまだに報告されていないのが現状であり、Cu-Ti合金へのCの溶解度などの情報は不明である。いずれにしても、合金相中でのTiCの生成には黒鉛から合金相中へのC拡散が重要であり、そのための時間が必要となる。

4.2 Cu-Ti合金と黒鉛のぬれ

上述のように界面および界面近傍の合金中でTiCの生成反応が起こるので、ぬれは反応の影響を受けることになる。まずFig. 3より、合金が液滴状態を保てなくなる60分以降はぬれについて検討する対象にはできない。また、界面にTiC相と熔融Cu-Ti相からなる固液混合領域が存在している60分以前の時間帯では、一見清浄な液滴を保っているようではあるが、得られた接触角はあくまでも見かけ上のものでしかない。従って、ぬれ性について厳密に評価できるのは混合層がほとんど存在しない10分程度までということになる (Fig. 7参照)。

Fig. 4をもとにCu-Ti合金が融解してから10分後の接触角を観察すると、合金中のTi含有量が6mass%から12mass%へ増すと接触角が90degから60degへと徐々に低下することがわかる。Cu-6mass%Ti、Cu-8mass%Ti合金の場合接触角はほぼ90degであり、合金中に9mass%以上のTiが含まれていると接触角は90deg以下である。Mortimer²⁾らの報告によるとCu-8mass%Tiと黒鉛のぬれは80~100degであり、本実験結果とよく一致している。

前述のように合金の融解後10分程度までは界面に反応層が確認できなかったが、熱力学的検討結果によればTiCの生成は容易である。そこで、TiC基板を使用してCu-10mass%Ti合金との接触角を測定し、黒鉛基板と比較した結果をFig. 8に示す。TiC基板を用いた場合には合金の

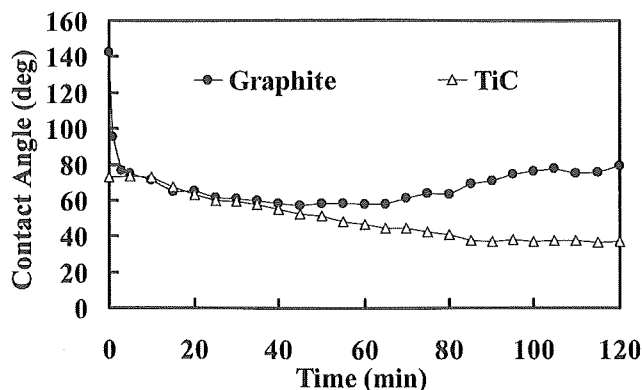


Fig. 8 Comparison of contact angle when Cu-10mass % Ti alloy was put on graphite or TiC substrate at 1323K.

融解直後から低い接触角であるが、10分前後では基板の種類が異なっても接触角の値はほとんど一致している。この結果から、黒鉛基板を用いた場合にも合金の融解初期に界面にはごく薄いTiC層が生成していた可能性がある。その場合、Cu-Ti合金と黒鉛のぬれは実際にはCu-Ti合金とTiCとの関係によって決まることになる。黒鉛基板の場合合金の融解後数分で液滴がぬれ拡がったのは、この間にTiCが生成して界面を覆いつくしたと考えれば妥当であろう。本研究で用いた分析手法ではナノオーダーのごく薄いTiC層の存在を解明することは難しいので、今後の課題である。

なお、TiC基板を用いた場合には徐々に接触角が低下している。この結果はFrage⁵⁾の研究結果から説明できる。すなわち、TiCと平衡するCu-Ti合金中のTi含有量は非常に低いので、ある程度のTiを含む合金においてはTiC側へのTiの移動拡散が起こり界面に炭素組成の少ない非化学量論組成のTiC_x層が形成され、このTiC_xの方が化学量論組成のTiCよりもCu-Ti合金とぬれやすいことを彼らは報告している。

5. 結 言

熔融Cu-6~12mass%Ti合金による黒鉛のぬれおよび界面反応について1323Kで調べた。その結果以下のことがわかった。

- (1) 界面にTiC粒とCu-Ti合金からなる混合層が形成され、その厚さは保持時間および合金中のTi含有量に依存する。
- (2) 合金の融解初期に界面にはごく薄いTiC層が生成している可能性があり、接触角はその影響を受ける。接触角は合金中のTi含有量が増すにつれて低下し、9mass%以上のTiを含有する合金を用いたとき接触角は90deg以下である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、九州工業大学分析センターの分析装置(EDSおよびX線回折)を使用させていただいたことを記し、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) M. Humenik, R. L. Alsten : Metal Progress., **81-4** (1962), 101-108.
- 2) D. A. Mortimer and M. Nicholas : Journal of Materials Science, **8** (1973), 640-648.
- 3) Ihsan Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlagsgesellschaft, (1989), 1528, 1520.
- 4) T. B. Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, (1969), 970, 559.
- 5) N. Frage, N. Froumin and M. P. Dariel : Acta Materialia, **50** (2002), 237-245