

## メカニカルアロイング法を用いたTiB<sub>2</sub>-Fe系粉末の放電焼結

高橋芳朗\*・小林慶三\*\*・杉山 明\*\*

\*材料開発部・\*\*通商産業省工業技術院名古屋工業技術研究所

### Spark Plasma Sintering of TiB<sub>2</sub>-Fe powders Prepared by Mechanical Alloying

Yoshiroh TAKAHASHI\*, Keizoh KOBAYASHI\*\* and Akira SUGIYAMA\*\*

\*Material Development Division, \*\*National Industrial Research Institute of Nagoya

#### 要旨

TiB<sub>2</sub>は高融点化合物として、また高硬度で化学的安定性に優れ、金属並みの電気伝導性を有する化合物として知られている。しかし、難焼結性、低靱性等の問題が残されていることから、硬質材料としての実用化が遅れている。そこで、TiB<sub>2</sub>の焼結性改善及び機械的性質向上のために、メカニカルアロイング（以下、MA）法によりFeを結合相としたTiB<sub>2</sub>-Fe系非平衡粉末を作製し、短時間焼結が可能ということで近年注目されている放電焼結により固化成形を試みた。特に、原料粉末の配合方法、MA処理時間、成形条件がTiB<sub>2</sub>-Fe系粉末の固化成形に及ぼす影響について検討を行ったところ、MA処理を720ks行うことにより焼結性が改善され、1273Kで固化することにより微細組織を有する成形体を得ることができた。また、TiB<sub>2</sub>とFe以外にTiとBを混ぜてTiB<sub>2</sub>をin-situ合成させた成形体の組織は、TiB<sub>2</sub>とFeのみを混ぜた成形体の組織に比べて微細であることが分かり、ビッカース硬度で最高22.1Gpa (1473K) の値を得た。

#### 1. 緒言

MA法は1970年米国INCO社のBenjaminにより、粒子分散強化型のスーパーアロイ粉末の製造方法として開発されたものである<sup>1)</sup>。原理的には、ボールミルと称する鋼製容器の中に鋼製ボールとともに原料粉末を入れ、機械的な粉碎と混合を繰り返すことで合金粉末を作製するものである。溶解による合金作製に比べると長時間の処理が必要となるが、合金を構成する金属元素の比重や融点差を意識せずに合金化が可能となる。そこで、微細組織化、アモルファス化、複合化等を目的とした各種材料の研究が行われている<sup>2)-4)</sup>。また、放電焼結法（以下、SPS法）は住友石炭鉱業(株)により近年開発された焼結方法で、ON-OFF直流パルス電圧を圧粉体に印加することにより発生する瞬間的な局所の高温度場と放電衝撃圧力、ジュール加熱による自己発熱作用を利用した通電焼結方法である<sup>5)</sup>。この方法は、ホットプレス（HP）法、熱間等方圧焼結（以下、HIP）法、常圧焼結法等に比べ、低温・短時間焼結が可能なることから、MAアモルファス材料、磁性材料、傾斜複合材料、難焼結材料、焼結接合技術等の各種材料開発の分野で注目されている。

本研究で用いたTiB<sub>2</sub>は高融点化合物として、高硬度で化学的安定性に優れ、金属並みの電気伝導性を有する化合物として知られているが、WC-CoあるいはTi(C,N)

系サーメットに比べ、低靱性、難焼結性等の問題もあるため、切削工具、耐摩耗材料等の硬質材料への実用化が遅れている。近年、TiB<sub>2</sub>系サーメットの結合相として、遷移金属(Ni, Cr, Co等)を用いた液相焼結によるサーメットの開発研究が多くなされている<sup>6)-7)</sup>が、その中でもFe及びFe合金系が注目され<sup>8)-9)</sup>、HIP法を用いた緻密化焼結でかなり改善された機械的性質を持つTiB<sub>2</sub>系サーメットも報告されている。しかし、実用化には不十分な点も多く、更なる焼結性改善及び機械的性質の向上が求められる。そこで、上述したMA法及びSPS法を組み合わせたTiB<sub>2</sub>-Fe系サーメットの作製を試み、原料粉末の配合方法、MA処理時間、成形条件がTiB<sub>2</sub>-Fe系粉末の固化成形に及ぼす影響について調査した。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 粉末試料の作製及び評価

市販のTiB<sub>2</sub>粉末(H. C. Starck製Grade C, 99.0mass%, 6.0μm)、Ti粉末(ナカライステック(株)製, 99.0mass%, 350mesh)、B粉末(和光純薬工業(株)製無晶形)、Fe粉末(株神戸製鋼所製300NH, 99.8mass%, 80μm)を出発原料として、以下に示した2通りの方法で最終的にTiB<sub>2</sub>-30mass%Fe組成になるように配合し、MA処理を行った。

(1) TiB<sub>2</sub>粉末+Fe粉末→TiB<sub>2</sub>-30mass%Fe組成

(2) TiB<sub>2</sub>粉末+Ti粉末+B粉末+Fe粉末

→TiB<sub>2</sub>-24mass%Ti-11mass%B-30mass%Fe組成

(TiB<sub>2</sub>のin-situ合成によるTiB<sub>2</sub>-30mass%Fe組成)

MA処理は振動型ボールミル(日新技研(株)製スーパーミスニMA-8)にて、ステンレス鋼(SUS304)製容器及び硬質クロム鋼製ボール(φ10mm)を用いて行った。配合粉末重量はボール総重量の約10%(8g)とした。MA処理の雰囲気は35kPaの減圧Arガス雰囲気とし、0, 180, 360, 720ksの各時間で周波数10.5Hzを付加してMA処理を行った。これらの試料の評価は、走査型電子顕微鏡(以下, SEM), 示差走査熱量測定(以下, DSC), X線回折(以下, XRD), ビッカース硬度(以下, Hv)等により行った。

## 2.2 粉末試料の固化成形及び評価

作製した粉末試料の固化成形は、放電焼結装置(住友石炭鉱業(株)製Dr. SINTER™ SPS-5020)を用いて行った。粉末試料をφ15mmの黒鉛型に入れ、13.3Paの減圧雰囲気中において33Mpaの圧力を加え、1073K, 1273K, 1473Kの各温度で0.18ks保持して固化成形した。また、昇温速度は0.83K/sとした。これらの成形体の評価は、光学顕微鏡(OM), SEM, XRD, Hv等により行った。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 粉末試料及び成形体の結晶構造

Fig. 1にTiB<sub>2</sub>-30mass%Fe粉末及び成形体のXRDパターンを示す。(1)はMA処理を720ks行った粉末の結果であるが、◇印のTiB<sub>2</sub>と△印のFeの回折ピークのみしか確認されず、MA処理による他の化合物合成は行われていない。しかし、(2)のように(1)の粉末を1273Kで0.18ks保持して焼結することにより、▲印で示したFe<sub>2</sub>Bの回折ピークが確認された。また、(3)はMA処理を行わず(0ks)に粉末をそのまま(2)と同条件で焼結した結果であるが、(2)と同様にFe<sub>2</sub>Bの回折ピークが確認され、一部酸化したと思われるFeOの回折ピークも確認された。

Fig. 2にTiB<sub>2</sub>-24mass%Ti-11mass%B-30mass%Fe粉末及び成形体のXRDパターンを示す。(1)~(3)はMA処理を180, 360, 720ks行った粉末の結果であるが、◇印のTiB<sub>2</sub>と△印のFeの回折ピークの他に◆印のTiの回折ピークが確認され、MA処理過程でTiB<sub>2</sub>のin-situ合成が行われていないことが分かった。しかし、(4)のように(3)の粉末を1273Kで0.18ks保持して焼結することにより、Tiの回折ピークが消えることが分かった。よって、TiB<sub>2</sub>は焼結過程でin-situ合成されるものと推測される。また、Fig. 1同様に、焼結後のXRDパターンでは▲印で示したFe<sub>2</sub>Bの回折ピークが確認された。

ここでFe<sub>2</sub>Bの生成プロセスを調べるため、DSCによる

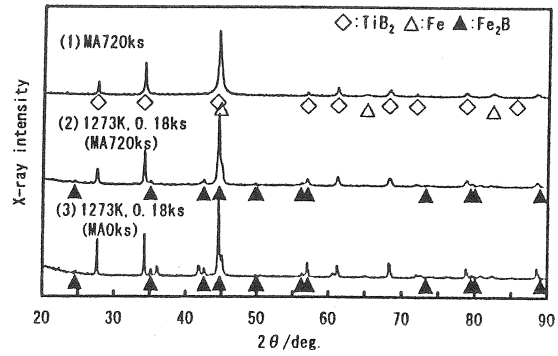


Fig.1 X-ray Diffraction Patterns of TiB<sub>2</sub>-30mass% Fe Powder and Cermet

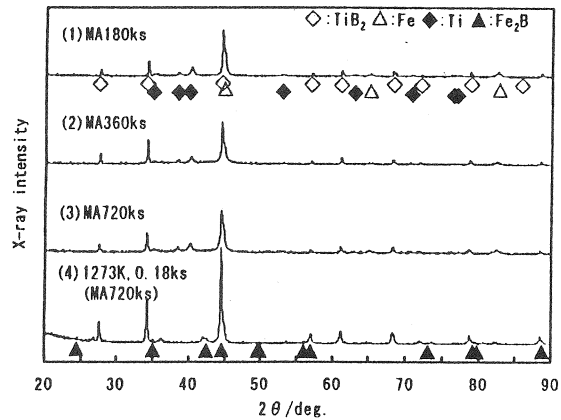


Fig.2 X-ray Diffraction Patterns of TiB<sub>2</sub>-24mass% Ti-11mass%B-30mass%Fe Powders and Cermet

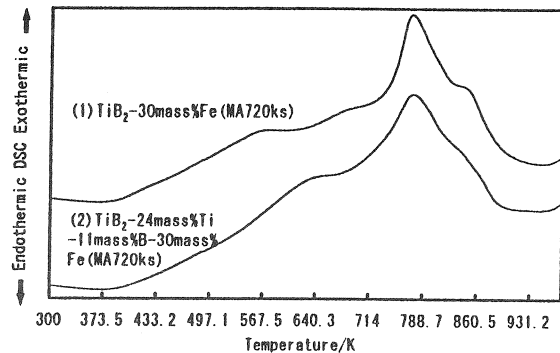


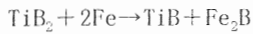
Fig.3 DSC Curves of TiB<sub>2</sub>-30mass% Fe and TiB<sub>2</sub>-24mass% Ti-11mass%B-30mass% Fe Powders Heat Treated at 973K

各粉末試料の熱処理を行った。その結果をFig. 3に示す。(1)はMA処理を720ks行ったTiB<sub>2</sub>-30mass%Fe粉末、(2)はMA処理を720ks行ったTiB<sub>2</sub>-24mass%Ti-11mass%B-30mass%Fe粉末のDSC曲線を示すが、どちらも約780Kで発熱反応を示していることが分かった。また、Fig. 4に熱処理後の上記粉末試料のXRDパターンを示すが、どちらも僅かではあるが▲印で示したFe<sub>2</sub>Bの回折ピークが確認された。よって、Fig. 3の発熱反応はFe<sub>2</sub>Bの生成によるも

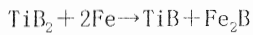
のと考えられる。また、(2)については◆印のTiの回折ピークも確認され、TiB<sub>2</sub>のin-situ合成は1000Kの熱処理では完全に行われていないことが分かった。

以上の結果より、焼結過程におけるFe<sub>2</sub>Bの生成プロセスは、以下の過程によると考えられる。

(1) TiB<sub>2</sub>-30mass%Fe組成の場合

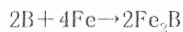
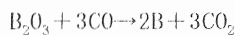
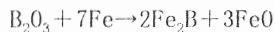
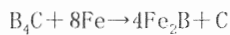


(2) TiB<sub>2</sub>-24mass%Ti-11mass%B-30mass%Fe組成の場合



しかし、TiB<sub>2</sub>の分解反応によるTiB及びTiの回折ピークは、成形体のXRDパターンから確認できなかった。また、FeとTiの化合物であるFeTi、Fe<sub>2</sub>TiあるいはFeとBの化合物であるFeB等も確認できなかった。そこで、熱力学データベース<sup>10)</sup>を用いた平衡計算により、Ti, B, Feで構成されるTiB<sub>2</sub>, TiB, Fe<sub>2</sub>B, FeB, Fe<sub>2</sub>Ti, FeTiの化合物の各温度域における自由エネルギーを調べたところ、焼結温度1273Kまでの各温度域でTiB<sub>2</sub>, TiB, Fe<sub>2</sub>B, FeB, Fe<sub>2</sub>Ti, FeTiの順で自由エネルギーが低く、TiB<sub>2</sub>が最も安定な化合物であることが分かった。よって、Fe<sub>2</sub>Bの生成は上記に示したTiB<sub>2</sub>の分解反応では起こりにくく、他のプロセスにより生成すると考えられる。

ここで、Fig. 5にTi-B二元系状態図<sup>11)</sup>を示すが、TiB<sub>2</sub>は僅かにTiに富んだ非化学量論組成のTiB<sub>2</sub>を形成することが分かる。これは、Bが僅かではあるがフリーになる可能性を示しており、Feと反応してFe<sub>2</sub>Bを生成する可能性を示すものと考えられる。また、Junglingら<sup>12)</sup>は、TiB<sub>2</sub>粉末に不純物として存在するC, Oの反応物であるB<sub>4</sub>C, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びフリーBが、焼結過程でFeと下記のような反応をしてFe<sub>2</sub>Bを生成すると提案している。



このように、Fe<sub>2</sub>Bの生成プロセスは様々な場合が考えられるが、何れも推測であるため不明な点も多く残されており、Fe<sub>2</sub>Bの焼結性及び機械的性質への影響と生成プロセスの解明が今後の重要な課題になると考えられる。

### 3.2 成形体の組織

Fig. 6に、TiB<sub>2</sub>-30mass%Fe組成及びTiB<sub>2</sub>-24mass%Ti-11mass%B-30mass%Fe組成の成形体の二次電子線(SE)像を

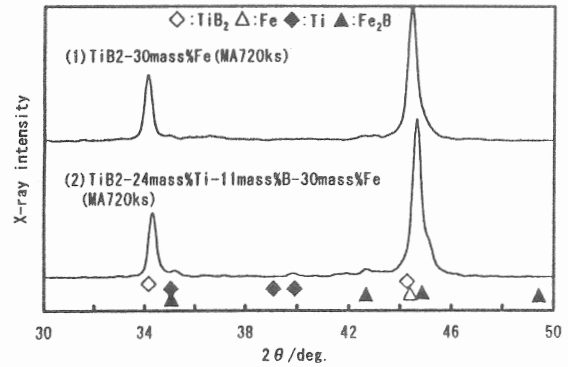


Fig. 4 X-ray Diffraction Patterns of TiB<sub>2</sub>-30mass%Fe and TiB<sub>2</sub>-24mass%Ti-11mass%B-30mass%Fe Powders Heat Treated at 973K

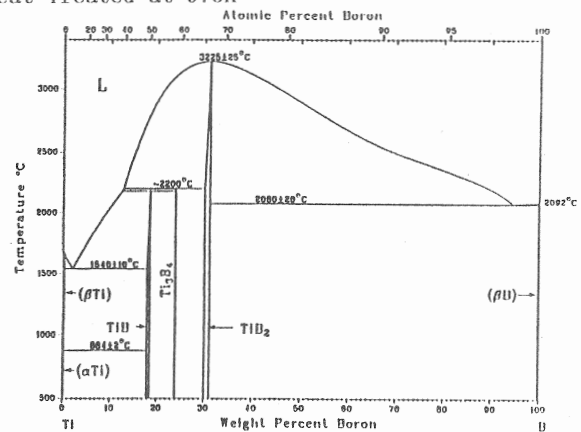


Fig. 5 The Phase Diagram for Ti-B System

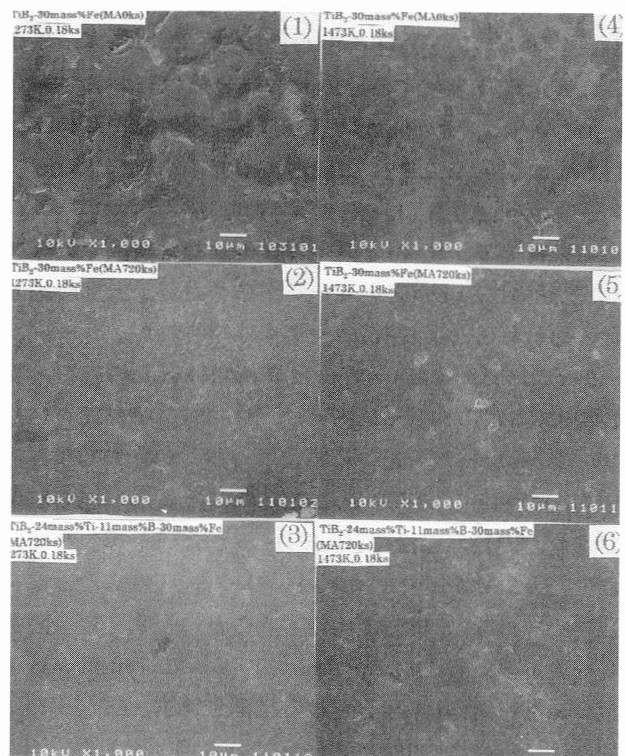


Fig. 6 SE Images of TiB<sub>2</sub>-30mass%Fe and TiB<sub>2</sub>-24mass%Ti-11mass%B-30mass%Fe Cermets

示す。(1)及び(4)は、MA処理0ks、焼結温度1273K及び1473Kにおける $TiB_2$ -30mass%Feサーメットの組織である。また(2)及び(5)は、MA処理720ks、焼結温度1273K及び1473Kにおける $TiB_2$ -30mass%Feサーメットの組織である。(3)及び(6)は、MA処理720ks、焼結温度1273K及び1473Kにおける $TiB_2$ -24mass%Ti-11mass%B-30mass%Feサーメットの組織である。黒い部分は $TiB_2$ 、白い部分はFeを示しており、MA処理を施すことで1273Kにおいて焼結性が改善されていることが分かる。また、1473Kにおいて、MA処理0ksのものも焼結が進んでいることが分かった。さらに(5)と(6)を比較したところ、 $TiB_2$ をin-situ合成したものの方が微細な組織を有することが分かった。

### 3.3 成形体の機械的性質

Fig. 7に、 $TiB_2$ -30mass%Fe組成及び $TiB_2$ -24mass%Ti-11mass%B-30mass%Fe組成の成形体の焼結温度とHv値との関係を示す。●印はMA処理0ksの $TiB_2$ -30mass%Fe成形体、○印はMA処理720ksの $TiB_2$ -30mass%Fe成形体、▲印はMA処理360ksの $TiB_2$ -24mass%Ti-11mass%B-30mass%Fe成形体、△印はMA処理720ksの $TiB_2$ -24mass%Ti-11mass%B-30mass%Fe成形体を示している。

これらの結果から、MA処理0ksの $TiB_2$ -30mass%Fe成形体及びMA処理360ksの $TiB_2$ -24mass%Ti-11mass%B-30mass%Fe成形体の1273KにおけるHv値は低く、1473KにおいてHv値が上昇していることが分かった。また、MA処理720ksの $TiB_2$ -30mass%Fe成形体及び $TiB_2$ -24mass%Ti-11mass%B-30mass%Fe成形体は、1273K及び1473KでHv値に変化が殆ど見られず、MA処理720ksの $TiB_2$ -24mass%Ti-11mass%B-30mass%Fe成形体におけるHV値で最高値22.1GPaを示した。よって、1273Kにおける成形体の焼結性は、MA処理を720ks行うことにより改善されることが分かった。また、 $TiB_2$ をin-situ合成して微細組織化したものの方

がHv値が高く、機械的性質に優れていることが分かった。

### 4. 結言

$TiB_2$ の焼結性改善及び機械的性質の向上を目的として、Feを結合相とした $TiB_2$ 系サーメットの作製を試み、原料粉末の配合方法、MA処理時間、成形条件が $TiB_2$ -Fe系粉末の固化成形に及ぼす影響について調査した結果を以下に求める。

- (1)各粉末を固化成形することにより、 $Fe_2B$ が生成した。 $Fe_2B$ の生成温度は約780Kであった。
- (2) $TiB_2$ のin-situ合成はMA処理過程では殆ど行われず、焼結過程で行われた。
- (3)MA処理を720ks行うことで焼結性が改善され、微細組織を有する成形体が得られた。また、TiとBを加えて $TiB_2$ をin-situ合成させた成形体は、 $TiB_2$ とFeのみをMA処理した成形体に比べて更に微細組織を有し、Hv値で最高値22.1GPa(1473K)を示した。

### 謝辞

本研究の遂行にあたり、熱心にご指導ご協力してくださりました通商産業省工業技術院名古屋工業技術研究所材料プロセス部非平衡プロセス研究室の皆様から感謝の意を表します。

### 参考文献

- 1) J. S. Benjamin: Met. Trans., 1 (1970), 2943
- 2) 特集・メカニカルアロイングの最近の研究動向：日本金属学会会報第27巻第10号(1988)
- 3) 特集・メカニカルアロイング：金属65(1995)11
- 4) 特集・メカニカルアロイング：金属65(1995)12
- 5) 鴫田正雄：粉体工学会誌30(1993)11
- 6) A. Bellosi, D. D. Fabbrichi: Int. J. of Refrac. & Hard Met., 11(1992)105
- 7) 西山勝広, 松田至康, 梅川荘吉：粉体及び粉末冶金36(1989)90
- 8) B. Yuriditsky: Int. J. of Refrac. & Hard Met., 3(1990)32
- 9) 安東吉, 川崎亮, 渡辺龍三：粉体及び粉末冶金43(1996)128
- 10) Thermochemical Data of Pure Substances, Part I, II., I. Barin, 1989, VCH Publishers.
- 11) Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1 Massalski
- 12) Th. Jungling, L. S. Sigletal., Proceedings of the 13<sup>th</sup> Int. Plansee Seminar., 2(1993)43

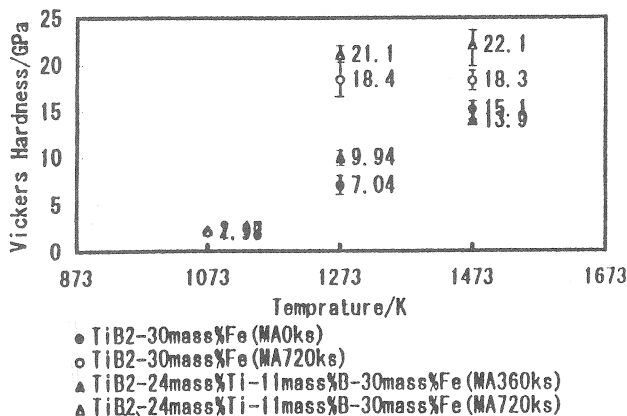


Fig. 7 Vickers Hardness of  $TiB_2$ -30mass%Fe and  $TiB_2$ -24mass%Ti-11mass%B-30mass%Fe Cermets