研 究

通電焼結法で作製した TiB_2 -(Fe-Al) サーメットの組織におよぼす Fe の混合状態

中山 博行, 小林 慶三, 尾崎 公洋, 多田 周二

(独)産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部門, 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴が洞 2266-98.

Effect of Fe Distribution on Microstructure of TiB_2 -(Fe-Al) Cermets Prepared by Pulse Current Sintering

Hiroyuki Nakayama, Keizo Kobayashi, Kimihiro Ozaki and Shuji Tada

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Material Research Institute for Sustainable Development, 2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan.

Received April 19, 2010

SYNOPSIS

The 70 TiB_2 -30 Fe_3Al mass% cermets were fabricated from a mixture of TiB_2 , Fe and Al powders utilizing a diffusive reaction between Fe and Al. The mechanical milling of TiB_2 and Fe were carried out for 0.3–2.4 ks to obtain the milled powder with different distribution state of Fe. The coercive force of the milled powder increased, when the milling duration over 1.2 ks. The cross sectional microstructure of the powder milled for 2.4 ks showed that the Fe was finely distributed and those shapes were deformed to flat. The Al was subsequently added to the TiB_2 and Fe milled powder, and then the mixture was consolidated at 1473 K for 120 s using a plus current sintering method. In the sintered compact made from the powder milled for 0.3 ks, the Fe was inhomogeneously distributed and un-reacted pure Fe was observed. In contrast, the Fe was uniformly distributed and Fe_3Al formed in the sintered compact prepared from the powder milled for 2.4 ks.

KEY WORDS

intermetallic compound, hard material, coercive force, diffusive reaction

1 結 言

Fe-Al 金属間化合物は資源的に豊富で安価な原料から構成されており、硬さや降伏応力の逆温度依存性を示すことなどから高温での使用が期待できる材料である^{1,2)}。この合金をサーメットの結合相であるNiの代わりに用いた、安価で機械的特性に優れたTiC-(Fe-Al) サーメットが報告されている³⁾。しかしながら、TiCおよびFe-Al金属間化合物はいずれも熱伝導率が低いため^{4,5)}、サーメット自体のそれも非常に小さいものとなる。そこで、TiCと同等の硬度を有し熱伝導性に優れた TiB_2 を用いた TiB_2 -(Fe_3Al) サーメットが開発された^{6,7)}。このプロセスでは、 TiB_2 、FeおよびAlの混合粉末より、Alのみを選択的に溶解させ、Feと反応させることで結合相である Fe_3Al を形成させている。このように部分的に液相を生じさせることでAlが焼結助剤として働き、高密度の焼結体が比較的低温で作製できることが分かっている。このようなプロセスを用いた場合、粉末中におけるFeの分散状態が作製したサーメットの組織に大きな影響を与えることが考えられる。そこで、本研究ではFeの分散状態を変化させた混合粉末から焼結

体を作製し、その分散状態が組織におよぼす影響を調べることがを目的とした。

2 実験方法

出発原料として、市販の TiB_2 、Fe (純度99.8%)およびAl粉末(99.9%)を用いた。これら粉末を70 TiB_2 -26Fe-4Al mass%となるよう秤量した。なお、このときのFeとAlの組成は Fe_3Al に相当する。まず、 TiB_2 とFe粉末を遊星型ボールミルにてメカニカルミリング処理を行った。ミリングは500 mlのクロム鋼製容器と、 $\phi 5$ mmの超硬製ボールを用いて行い、粉末/ボールの質量比は0.037、公転数200 rpm、自転数-400 rpm (マイナスは公転と逆回転を意味する)で減圧Ar雰囲気中にて行った。ミリング時間を0.3 ks~2.4 ksまで変化させることで粉末中のFeの分散状態を変化させた。このときのFeの分散状態は試料振動型磁力計(VSM)を用いて測定した抗磁力(保磁力)およびSEMによるミリング粉末の断面組織観察により判断した。得られたミリング粉末にAlを添加したのち、乳鉢を用いて混合を行った。この粉末を通電焼結装置(Plasman, エスエ

スアロイ製)を用い5 Pa以下の真空雰囲気で焼結した。粉末1 gを内径10 mmの黒鉛型に充填したのち、 ϕ 10 mmの黒鉛パンチを用いて上下から12 MPaの圧力でプレスした。この状態で上下パンチ間に直流電流を流し加熱を行った。このときの温度は型表面を放射温度計で測定した。型表面の温度がAlの融点付近である873 Kに達した時点で、溶解したAlを粒子間に浸潤させるため、圧力を25 MPaまで増加させた。そののち、温度を1473 Kまで上昇させ120 s間保持し焼結体を作製した。作製した焼結体の相同定をX線回折(XRD)にて行った。

3 実験結果

Fig.1にVSMを用いて測定したTiB₂とFe混合粉末の抗磁力変化を示す。ミリング時間が0.3 ksの粉末では、抗磁力は28 Oeを示すことが分かる。ミリング時間を0.6 ksまで増加しても大きな変化は見られないが、1.2 ksになると、その値は39 Oeとなった。しかし、さらにミリング時間を増加させても抗磁力に大きな変化は見られなかった。超合金のように結合相が磁性を有する硬質材料の場合、硬質粒子の分散状況を抗磁力により評価することができる^{8,9)}。このような場合、硬質粒子の分散が微細かつ均一であると、同様に結合相も均一な状態となり、その間隔が狭まり抗磁力が増加する。本研究においても、ミリング時間が増加するにつれて粉末中のFeの微細化が起これ、粉末中に均一に分散することで抗磁力が増加したと思われる。そこで、混合粉末中のFeの分散状態をSEMにて観察した。Fig.2にミリング時間が0.3 ksおよび2.4 ksのTiB₂およびFeの混合粉末の断面SEM像およびFeのマッピング像を示す。また、参考のためミリングを行う前のFeの外観写真も併せて示す。ミリング時間が0.3 ksの粉末では一部のFeがミリング前に比べて微細化し、その形状も扁平となっていることが分かる。しかし、その他の粉末は比較的ミリン

Fig.1 Change in coercive force of TiB₂ and Fe powders milled for various milling durations.

グ前の形状を保っており、その大きさもミリング前の粉末と同程度であることが分かる。一方、ミリング時間が2.4 ksの粉末は、大部分のFe粉末が微細化し、その形状も扁平となっている。この結果よりFig.1で見られたような抗磁力変化は、Feがミリングにより微細に粉末中に分布し、かつその形状が扁平となったことが原因と思われる。また、この結果より粉末の抗磁力を測定することでFeの分散状態を定性的に評価できることもわかる。

Fig.3に2.4 ksミリングを行った粉末にAlを添加した混合粉末のDSC曲線を示す。930 K付近に大きな吸熱ピークが観察される。これはその温度からAlの融解によるものと思われる。その後さらに昇温を行うと、約1200 K付近から発熱反応が観察できる。Fe-Alからなる2元系合金は数種類の金属間化合物を形成することが知られている。また焼結体の配合組成に対応するFe₃Al金属間化合物も組成幅を有する¹⁰⁾。これらのことから、Feと溶解したAlが拡散し複数の金属間化合物を形成しながら、最終的に配合組成であるFe₃Al金属間化合物を形成していると思われる。そのため、1200 K付近で見られた発熱はこのようなFeとAlの拡散反応および様々な金属間化合物の形成によるものと思われる。

Fig.4に0.3 ksおよび2.4 ksミリングを行った粉末にAlを添加したのち、焼結を行った試料のXRD結果を示す。ミリング時間が0.3 ksの焼結体ではTiB₂とFeが反応して形成したと思われるFe₂Bのピークが確認できた。また、未反応のFeと思われるピークも確認できた。しかし、結合相であるFe₃AlはXRD上では確認できなかった。これはFeの分散が粗く、その粒子

Fig.2 SEM images of (a) Fe powder and cross sectional SEM images of TiB₂ and Fe powders milled for (b) 0.3 ks and (c) 2.4 ks. Corresponding Fe mapping is shown in right-hand side ((d) and (e)) of each image.

Fig.3 DSC curve of subsequently Al added powders milled for 2.4 ks.

径も30–50 μm と比較的大きかったことから、今回用いた焼結条件では十分にAlとの反応が進行しなかったものと思われる。一方、ミリング時間が2.4 ksの焼結体ではTiB₂およびFe₂Bに加えFeとAlの反応により形成したFe₃Alに対応するピークが見られる。加えて、0.3 ksの試料でみられたFeのピークは確認できない。また、いずれの試料でもFe₃Alの形成途中であると思われるFe₁₈Al₈₂のピークが確認できた。焼結中の試料の収縮量を比べると、ミリング時間が0.3 ksの試料は約0.9 mmであったのに対し、2.4 ksの試料ではその量が1.3 mmであり、40%以上も多く収縮していることが分かった。これは、ミリング時間が長くFeが微細分散している粉末ではAlとの反応が進行しやすく、それに伴い焼結体が収縮したものと思われる。

これら焼結体のSEM観察結果をFig.5に示す。併せてEDXによるFeとAlの組成像も示す。ミリング時間が0.3 ksと短い場合は、組織中に未反応のFeが確認される。一方、AlはFeに比べ試料中に均一に分散する傾向があることが分かる。これは溶解したAlが粒子間に十分浸潤していることを示唆している。ミリング時間を2.4 ksまで増加させFeが粉末中に微細分散した粉末から作製した試料は、ミリング時間が0.3 ksのものに比べ微細で均質な組織を有していることが分かる。しかしAlについては、試料全体に分散しているものの濃度の不均一がみられFeとAlの反応がいまだ不完全であることがうかがえる。これはFig.4においてFe₁₈Al₈₂と思われるピークが確認できたこととよく一致する。しかしながら、これらの結果からFeの分散状態が試料の組織に与える影響は非常に大きいことが分かり、短時間で均質なTiB₂-Fe₃Alサーマット作製のためには、Feを微細分散させるプロセスが非常に重要であることが分かる。

Fig.4 XRD patterns of sintered compacts prepared from subsequently Al added powders milled for 0.3 ks and 2.4 ks. The enlarged graph of (a) is shown in (b).

4 結 論

TiB₂, Fe および Al 混合粉末から Fe と Al の拡散反応を利用し70TiB₂-30Fe₃Al mass% サーマットを作製した。ミリング時間を変えることで粉末中のFeの分散状態を変化させた。ミリング時間が長くなるとFeは粉末中に均一に分散し、その形状は扁平になることが分かった。この分散状態は粉末の抗磁力を測定することで定性的に評価できた。粉末中のFeの分散状態は焼結体の組織に大きく影響をおよぼし、分散状態を微細

Fig.5 SEM images of sintered compacts prepared from subsequently Al added powders milled for (a) 0.3 ks and (d) 2.4 ks. Corresponding elemental mapping of Fe and Al are shown in (b), (e) and (c), (f), respectively.

にすることで焼結中のAlとの反応が短時間で終了しFeが均一に分散したTiB₂-Fe₃Al サーメットを作製できることが分かった。

文 献

- 1) Y. Nishino, S. Asano, and T. Ogawa: "Phase stability and mechanical property of Fe₃Al with addition of transition element", *Mater. Sci. Eng.*, **A234-236**(1997)271-274.
- 2) Y. Nishino and T. Tanahashi: "Effect of molybdenum substitution on the yield stress anomaly in Fe₃Al-based alloys", *Mater. Sci. Eng.*, **A387-389**(2004)973-976.
- 3) The Ceramic Society of Japan: "Ceramic Kogaku Handbook", (1989) in Japanese.
- 4) S.H. Ko, B.G. Park, H. Hashimoto, T. Abe, and Y.H. Park: "Effect of MA on microstructure and synthesis path of in-situ TiC reinforced Fe-28at% Al intermetallic composites", *Mater. Sci. Eng.*, **A329-331** (2002)78-83.
- 5) Y. Terada, K. Ohkubo, K. Nagakawa, T. Mohri, and T. Suzuki: "Thermal conductivity of B2-type aluminides and titanides", *Intermetallics*, **3**(1995)347-355.
- 6) H. Nakayama, S. Tada, M. Mikami, K. Ozaki1, and K. Kobayashi: "Properties of new TiC/TiB₂/Fe-Al Cermets alloy", *Mater. Sci. Forum*, **638-642**(2010)2138-2141.
- 7) H. Nakayama, S. Tada, M. Mikami, K. Ozaki1, and K. Kobayashi: "Characteristics of TiB₂ added TiC-(Fe-Al) cermets fabricated by pulse current sintering", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **56**(2009)775-779.
- 8) CIS number: CIS031B.
- 9) Z. Guo, J. Xiong, M. Yang, J. Wang, L. Sun, Y. Wu, J. Chen, and S. Xiong: "Microstructure and properties of Ti(C,N)-Mo₂C-Fe cermets", *Int. J. Refractory Metals and Hard Mater.*, **27**(2009)781-783.
- 10) ASM international: "Binary Alloy Phase Diagrams: second edition", (1990).