研究論文

TiB₂ 粉末を添加した低合金鋼粉末の焼結挙動松本 伸彦^{1*}, 三宅 賢武¹, 近藤 幹夫², 大石 雄介³, 外山 和宏³¹ (株) 豊田中央研究所, 〒480-1192 長久手市横道 41-1.² 元 (株) 豊田中央研究所.³ トヨタ自動車 (株), 〒471-8572 豊田市トヨタ町 1.Investigation of Sintering Behavior in a Low-alloyed Steel Powder Containing TiB₂ ParticlesNobuhiko MATSUMOTO^{1*}, Toshitake MIYAKE¹, Mikio KONDOH², Yusuke OISHI³ and Kazuhiro TOYAMA³¹Toyota Central R&D Labs., Inc., 41-1 Yokomichi, Nagakute 480-1192, Japan.²Former Employee of Toyota Central R&D Labs., Inc.³Toyota Motor Corporation, 1 Toyota-Cho, Toyota 471-8572, Japan.

Received November 29, 2017; Revised February 22, 2018; Accepted February 23, 2018

ABSTRACT

In our previous study TiB₂-reinforced sintered steel with the remarkably high Young's modulus was obtained for enabling a leaner design of automobile parts. This high Young's modulus seemed to be due to both the suitable reinforcing particles for steels and the high sintered density provided by hot-work process of sintered billet.

In this study increasing the sintered density was investigated by the process of single-pressing and single-sintering in which near net shape parts were simply and easily manufactured.

In the compacts of steel powders containing TiB₂ particles, the liquid phase of Fe-B system formed above 1448 K and enhanced densification of the compacts. In case of 2-15 vol% TiB₂ addition, since the effect of this liquid phase on the densification was appreciable, the sintered density above 98% of pore free density was achieved by the vacuum sintering at 1523 K. This high relative density realized the high Young's modulus comparable to calculated value in each TiB₂ contents.

KEY WORDS

liquid phase sintering, high-density sintered steel, reinforcing particle, titanium boride, Young's modulus

1 緒 言

自動車の燃費向上に対し、エンジンや駆動系に用いられている構造部品の小型・薄肉化による重量低減は大きな効果が期待できる。ただし、構造部品の中でも特に高負荷を受ける部品においては、実際の作用応力下における数十 μm オーダーの弾性変形が性能に影響する。そのため、性能を低下することなく高負荷を受ける構造部品の小型・薄肉化を図るためには、汎用鋼を超える高ヤング率の確保が不可欠となる。

そこで、チタンホウ化物 (TiB₂) が汎用鋼の約 2.5 倍に相当する 540 GPa の高ヤング率を有するとともに、鋼中で熱的に安定であることに着目し、TiB₂ 粒子の分散による焼結鋼のヤング率向上を検討した。その結果、焼結素材を熱間加工により緻密化すると、汎用鋼をはるかに上回る高ヤング率が得

られることを報告した¹⁻³⁾。

本開発鋼において、熱間での 2 次加工をすることなく緻密化が図れれば、製造コストの低減とともに、金型成形と焼結からなる簡便な 1P1S 工程でニアネット形状が得られるという粉末冶金法の特徴を活かした形状付与性の大幅な向上が期待できる。

そこで本報では、1P1S 工程で高密度が得られる原料粉末や成形・焼結条件の明確化を目指し、金型成形に適した原料鉄粉である低合金鋼粉末に TiB₂ 粉末を添加した場合の焼結挙動やヤング率を検討した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 原料粉末および配合

原料鉄粉には、水アトマイズ低合金鋼粉 (Fe-3 wt% Cr-0.5 wt% Mo, 平均粒径: 11 μm , エプソンアトミックス社製) を用い

* Corresponding author, E-mail: e1065@mosk.tytlabs.co.jp

(a) Low-alloyed steel powder

(b) TiB₂ powder 25μmFig. 1 SEM images of (a) low-alloyed steel and (b) TiB₂ powders.

た. Fig. 1 (a)に原料鉄粉の外観を示すが, 水アトマイズ粉末であるにもかかわらず, 表面の凹凸が少なく粉末が多く認められる.

チタンホウ化物粉末としては, TiB₂-N (平均粒径: 約 3 μm, 日本新金属社製) を用いた. Fig. 1 (b)に示す通り, 5 μm 以下の微細粒子が主体であるが, 微細粒子が凝集した 20~40 μm 程度の粗い粒子も認められる.

Table 1 に, TiB₂ 粉末の配合割合 (体積比率および重量比率) と, 各混合粉末の Pore Free Density (PFD) を示す. TiB₂ の体積比率と重量比率の換算や, 各混合粉末の PFD の算出には, 原料鉄粉: 7.80 Mg/m³, および TiB₂: 4.50 Mg/m³ を原料粉末密度として用いた. 配合した粉末は, 原料鉄粉および TiB₂ 粉末のダマ (1~2 mm 程度の凝集体) がなくなるまで乳鉢で予備混合した後, 30 分間回転混合を行った.

2.2 試験片の作製および焼結体の評価

ステアリン酸リチウムを金型潤滑剤とした温間成形 (423 K) にて, 円柱型試験片 (φ14 mm, 高さ 8~10 mm) を作製した. 成形圧力は 392~1176 MPa とした.

焼結は, バッチ式の焼結炉 (島津メクテム製, PVSG gr20/20) を用いて, 1523 K の真空中 ($1\sim5\times10^{-2}$ Pa) で 1.8 ks 行い, 1173 K まで炉冷した後, 200 kPa の窒素ガスで冷却した. 一部の TiB₂ 粉末の配合割合では, 焼結温度を 1373~1548 K とした試験片も同様の条件で作製し, 密度およびヤング率の測定とマイクロ組織の観察に供した.

焼結体の密度と寸法変化率 (ΔD) は, 焼結前後の円柱型

Table 1 TiB₂ contents and pore free densities of the investigated mixes.

TiB ₂ content		Pore free density (PFD) Mg/m ³
Volume fraction vol%	Weight fraction wt%	
0	0	7.80
0.9	0.5	7.77
1.7	1.0	7.74
5.0	3.0	7.64
10.0	6.0	7.47
15.0	9.3	7.31
20.0	12.6	7.14
25.0	16.1	6.98
30.0	19.8	6.81
40.0	27.8	6.48
50.0	36.6	6.15

試験片の直径, 厚さおよび重量から計算により求めた. ヤング率は超音波パルス法⁴⁾により測定した. 縦波用および横波用の探触子により測定した縦波音速 (V_l) および横波音速 (V_s) と円柱型試験片の焼結体密度 (ρ) を用いて下記の式 (1) によりヤング率 (E) を計算した.

$$E = \rho V_s^2 (3V_l^2 - 4V_s^2) / (V_l^2 - V_s^2) \quad (1)$$

マイクロ組織は, 各試験片を切断後に樹脂埋めして研磨仕上げた後に, 5% ナイタル液にて約 10 秒間エッチングを行い, 走査型電子顕微鏡 (日立ハイテック社製 SU3500) にて観察した. また, エッチング層を除去したマイクロ組織観察用の試験片を用いて, 構成相に含まれる合金元素を分析した. 分析には X 線マイクロアナライザー (日本電子製 JXA-8200) を用いた.

3 結 果

3.1 成形体の相対密度

Fig. 2 に成形体の相対密度と TiB₂ 添加量の関係を示す. なお, 成形体の相対密度は, 各 TiB₂ 添加量における PFD を真密度とし, 成形体密度を真密度にて除した値である. TiB₂ 添加量が一定であれば, 成形圧力の上昇とともに成形体の相対密度が増加した. 一方, 成形圧力を一定とした場合には, TiB₂ 添加量の増加に伴って成形体の相対密度が減少する傾向を示した. これは, 原料鉄粉に比べて硬質な TiB₂ 粉末の添加量が増加するにつれて, 混合粉末の圧縮性が低下することによって考えられる.

3.2 焼結体の相対密度

Fig. 3 に 1523 K にて焼結した場合の焼結体の相対密度と TiB₂ 添加量の関係を示す. 焼結体の相対密度も, 成形体の相対密度と同様に各 TiB₂ 添加量における PFD を真密度と仮定して求めた値である. いずれの TiB₂ 添加量や成形圧力においても, 焼結体はそれぞれの成形体よりも高い相対密度の値を有しており, 焼結に伴って相対密度が増加した. TiB₂ 無添加の場合には, 成形圧力の上昇に伴って焼結体の相対密度が

Fig. 2 Relationship between relative green density and TiB₂ content. Fig. 4 Relationship between dimensional change(ΔD) and TiB₂ content. Fig. 3 Relationship between relative sintered density and TiB₂ content. Fig. 5 Relationship between Young's modulus and TiB₂ content. (Calculated Young's modulus was based on the equation derived through a unit cell representation of the microstructure⁵⁾.)

増加し、1176 MPa 成形時には 97.7% となった。1~2 vol% の TiB₂ 添加により焼結体の相対密度は増加するが、この傾向は成形圧力が低い場合において特に顕著であり、TiB₂ 添加量が 2~15 vol% では成形圧力にかかわらず 98% 以上の高い値を示した。ただし、TiB₂ 添加量が 15 vol% を超えると TiB₂ 添加量の増加および成形圧力の低下に伴って焼結体の相対密度は減少した。

3.3 焼結に伴う寸法変化

Fig. 4 に 1523 K にて焼結した場合の寸法変化率 (ΔD) と TiB₂ 添加量の関係を示す。基本的に ΔD は寸法収縮に相当する負値であり、いずれの TiB₂ 添加量においても成形圧力が低いほど ΔD は低い値を示し寸法収縮が大きかった。ΔD は、TiB₂ 添加量が 1~2 vol% において成形圧力が低い場合ほど急激な低下を示した後、TiB₂ 添加量の増加に伴ってなだらかに低下し、10~25 vol% 付近で極小値を示した。極小値を示す TiB₂ 添加量を超えると TiB₂ 添加量の増加に伴って ΔD は上昇し、寸法収縮がやや小さくなった。この ΔD の変化挙動は、Fig. 2 および Fig. 3 に示した焼結に伴う相対密度の変化に対応する傾向であった。

3.4 ヤング率

Fig. 5 に 1523 K にて焼結した場合のヤング率と TiB₂ 添加量の関係を示す。図中には、Fe-Cr 系マトリクスおよび TiB₂

粒子のヤング率 (E_m : 207 GPa および E_p : 540 GPa) と、添加した TiB₂ 粒子の体積比 (V_p) を用いて、下記の式 (2)⁵⁾ により算出した複合材料のヤング率 (E_c) も併せて示した。なお、式 (2) は、複合材料を構成する Fe-Cr 系マトリクスと TiB₂ 粒子が、同じようなひずみを受けると仮定した領域と同じような応力を受けると仮定した領域からなるユニットセルを基本とするモデルより導出されたものである⁵⁾。

$$E_c = \left\{ (cE_p E_m + E_m^2)(1+c)^2 - E_m^2 + E_p E_m \right\} / \left\{ (cE_p + E_m)(1+c)^2 \right\} \quad (2)$$

$$\text{ただし、} \quad c = (1/V_p)^{1/3} - 1$$

TiB₂ 無添加の場合には、成形圧力の上昇とともにヤング率は増加した。1~2 vol% の TiB₂ 添加によりヤング率は増加するが、この増加傾向は成形圧力が低い場合ほど顕著であった。そのため、TiB₂ 添加量が 2~15 vol% では、各 TiB₂ 量におけるヤング率は成形圧力によらずほぼ同等の値となり、TiB₂ 添加量の増加に伴って直線的に上昇する傾向を示した。

TiB₂ 添加量が 15 vol% を超えると、TiB₂ 添加量が同等であれば成形圧力が高いほどヤング率は高い値を有していた。また、成形圧力を一定とした場合には TiB₂ 添加量が 15~

25 vol% 付近でヤング率が極大値を示した後, TiB_2 添加量の増加に伴ってヤング率が低下するが, 成形圧力が高い場合ほどヤング率が極大値を示す TiB_2 添加量が大きかった。

得られたヤング率を計算値と比較すると, TiB_2 添加量が 2~15 vol% では各 TiB_2 添加量における計算値とほぼ同等であった。ただし, TiB_2 添加量が 2 vol% 未満および 15 vol% を超える場合には計算値より低い値を示し, その差は成形圧力が低い場合ほど大きかった。

4 考 察

4.1 焼結に伴う相対密度の向上メカニズム

焼結により相対密度が向上するメカニズムを明らかにするため, 1523 K 焼結時の相対密度がそれぞれ 99.3% および 93.6% であった 5 vol% および 30 vol% TiB_2 添加材の焼結過程を検討した。

4.1.1 焼結過程における相対密度の変化挙動

Fig. 6 に 5 vol% および 30 vol% TiB_2 添加材の焼結体の相対密度と焼結温度の関係を示す。5 vol% TiB_2 添加材における焼結体の相対密度は, 焼結温度が 1423 K 以下では成形体の相対密度と同等レベルであった。焼結温度が 1423 K を超えると焼結体の相対密度が急激に増加して, 1448 K 以上では 99% を超える高い値となった。

30 vol% TiB_2 添加材における焼結体の相対密度も, 5 vol% TiB_2 添加材と同様に焼結温度が 1423 K 以下では成形体の相対密度とほぼ同等であり, 焼結温度が 1423 K を超えると焼結体の相対密度が増加した。ただし, 1423 K 以上における焼結体の相対密度の増加傾向は 5 vol% TiB_2 添加材ほど顕著ではなく, 焼結温度の上昇に伴って焼結体の相対密度が直線的に増加し, 1523 K にて 93.6% の値を示した。

Fig. 6 Effect of the sintered temperature on the relative sintered density.

4.1.2 焼結過程におけるマイクロ組織の変化挙動

Fig. 7 に 5 vol% および 30 vol% TiB_2 添加材を 1423, 1448 および 1523 K にて焼結した場合のマイクロ組織を示す。なお, ミクロ組織において, 黒色部は気孔であるとともに, Table 2 に示す合金元素分析に基づき濃灰色粒子は Ti 系ホウ化物, 灰色粒子および灰色部は (Fe,Cr) 系ホウ化物であることを確認している。

5 vol% TiB_2 添加材において, 1423 K で焼結した場合には, 3~5 μm 程度の Ti 系ホウ化物の 2 次凝集体 (10~40 μm) と, 塊状 (5 μm 程度) の (Fe,Cr) 系ホウ化物が基地中に分散したマイクロ組織であり, 気孔は主に Ti 系ホウ化物の 2 次凝集体の周囲や内部に分布していた。焼結温度が 1448 K 以上になると, Ti 系ホウ化物は 1423 K とほぼ同様の形態であったが, (Fe,Cr) 系ホウ化物の形態が大幅に変化した。すなわち,

Fig. 7 Microstructures of the sintered compacts containing 5 vol% and 30 vol% TiB_2 . (a) 1423 K, (b) 1448 K, (c) 1523 K

Table 2 EPMA analyses in the sintered compacts containing 30 vol% TiB₂

(a) Dark-gray particles

Temperature (K)	Compositions (wt%)				
	B	Ti	Cr	Fe	Mo
1423	31.0	67.8	0.1	1.1	0.0
1448	30.8	67.8	0.1	1.3	0.0
1523	30.7	67.8	0.1	1.4	0.0

(b) Light-gray particles and areas

Temperature (K)	Compositions (wt%)				
	B	Ti	Cr	Fe	Mo
1423	6.7	1.8	9.8	80.8	0.9
1448	8.0	2.1	9.5	79.8	0.6
1523	7.9	1.1	9.7	80.6	0.7

(c) Matrix

Temperature (K)	Compositions (wt%)				
	B	Ti	Cr	Fe	Mo
1423	0.0	0.4	2.7	96.5	0.4
1448	0.0	0.5	2.8	96.4	0.3
1523	0.0	0.6	2.9	96.2	0.3

(Fe,Cr) 系ホウ化物は、Ti 系ホウ化物の周囲や 2 次凝集体内部の Ti 系ホウ化物の隙間に分布するようになり、2 次凝集体の周囲や内部の気孔はほとんど認められなくなった。

30 vol% TiB₂ 添加材においても、1423 K にて焼結した場合には気孔を含む Ti 系ホウ化物の 2 次凝集体と、塊状の (Fe,Cr) 系ホウ化物が基地中に分散したマイクロ組織であったが、5 vol% TiB₂ 添加材と比較して Ti 系ホウ化物の粗大な 2 次凝集体 (30~40 μm 程度) が高頻度で認められた。焼結温度が 1448 K になると (Fe,Cr) 系ホウ化物の形態が変化して、Ti 系ホウ化物の周囲や 2 次凝集体内部の Ti 系ホウ化物の隙間に認められるようになるが、2 次凝集体の内部には多くの気孔が観察された。1523 K にて焼結した場合には 1448 K 焼結の場合より気孔はさらに減少するが、主に Ti 系ホウ化物の粗大な 2 次凝集体の中央部付近に気孔が残留していた。

これらの相対密度およびマイクロ組織の変化挙動の結果から、焼結温度の上昇に伴う (Fe,Cr) 系ホウ化物の形態変化により気孔が減少し相対密度が増加するが、Ti 系ホウ化物の粗大な 2 次凝集体を高頻度で含む 30 vol% TiB₂ 添加材では、1523 K で焼結しても粗大な 2 次凝集体の中央部付近に気孔が残留し高密度化には至らなかったと考えられる。

なお、焼結温度を 1423 K から 1448 K に上昇した際に (Fe,Cr) 系ホウ化物の形態が変化した理由については以下のように推定される。Fig. 8 に示す Fe-B 2 元系の計算状態図 (使用ソフト: Thermo-Calc, データベース: TCFE6) によると、Fe 系ホウ化物の Fe₂B 相と Fe 相が共存する場合には、1449 K 以上で Fe-B 系液相が生成する。30 vol% TiB₂ 添加材を 1423 K 焼結した場合に観察された (Fe,Cr) 系ホウ化物中の B 量は 6.7 wt% であり、Fe₂B 相中の B 量 (8.8 wt%) に比較的近い

Fig. 8 Calculated Fe-rich corner of Fe-B phase diagram.

Fig. 9 Effect of the relative sintered density on the Young's modulus of the sintered compact. (Calculated Young's modulus was based on the equation derived through a unit cell representation of the microstructure⁹⁾.)

値を有している。このため、1448 K 以上で焼結した場合には、(Fe,Cr) 系ホウ化物と基地である Fe 系相との反応によって Fe-B 系液相が生成し、この Fe-B 系液相が Ti 系ホウ化物の 2 次凝集体内部の気孔に浸透する。気孔に浸透した Fe-B 系液相が、焼結後に 1173 K まで炉冷される過程において相変態して再び (Fe,Cr) 系ホウ化物を生成するため、1423 K 以下で焼結した場合とは異なる形態の (Fe,Cr) 系ホウ化物が観察されたと考えられる。

4.2 ヤング率に及ぼす焼結体の相対密度および TiB₂ 添加量の影響

一般的な焼結鋼のヤング率に対しては、気孔率の影響が非常に大きいことが報告されている⁶⁻⁸⁾。気孔率 (%) は (100 (%) - 焼結体の相対密度 (%)) により計算される値であることから、TiB₂ 粉末を添加した低合金焼結鋼のヤング率に対する焼結体の相対密度と TiB₂ 添加量の影響について考察する。

Fig. 9 に、392~1176 MPa で成形後に 1523 K にて焼結した 0~50 vol% TiB₂ 添加材の焼結体の相対密度とヤング率の関係を示す。図中には、Fig. 5 に示した計算値と同じ方法により算出した各 TiB₂ 添加量におけるヤング率を、焼結体の相

対密度が100%の場合の値に相当すると仮定してプロットした。基本的には、いずれのTiB₂添加量においても焼結体の相対密度の増加に伴ってヤング率は増加した。ただし、焼結体の相対密度が85%を超えると焼結体の相対密度が同等であってもTiB₂添加量が多いほど高いヤング率を示すようになり、この傾向は焼結体の相対密度の増加に伴ってより顕著になった。今回の検討では、20 vol%を超えるTiB₂添加量では計算値に匹敵するヤング率は得られなかったが、Fig. 9に示した20~40 vol% TiB₂添加材のプロットを焼結体の相対密度の高い側に外挿すると、焼結体の相対密度が100%において各TiB₂添加量におけるヤング率の計算値に近い値となることが予想された。

以上の考察に基づくと、20 vol%を超えるTiB₂粉末を添加した場合であっても、Ti系ホウ化物の2次凝集部への液相の浸透を促進して高密度化が図れれば、添加したTiB₂量に応じた高ヤング率が得られると考えられる。

5 ま と め

低合金鋼粉末にTiB₂粉末を添加した系において、金型成形と1523 Kの真空焼結からなるIPIS工程による高密度・高ヤング率化を検討した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 2~15 vol%TiB₂添加材で、成形圧力に関らず98%以上の高い焼結体の相対密度が得られた。この焼結に伴う相対密度の上昇は、Fe-B系液相の生成によるものと推測された。
- (2) 2~15 vol% TiB₂添加材のヤング率は、TiB₂添加量に伴って直線的に増加し、その値は各TiB₂添加量における計算値とほぼ同等であった。
- (3) 20 vol%以上のTiB₂粉末を添加した場合には、TiB₂添加量の増加に伴って焼結体の相対密度とヤング率は低下した。
- (4) 20 vol%以上のTiB₂粉末を添加した場合であっても、Ti系ホウ化物の2次凝集部への液相の浸透を促進して高密度化が図れれば、TiB₂添加量に応じた高ヤング率が得られると考えられる。

文 献

- 1) K. Tanaka, T. Oshima, T. Saito: *Tetsu-to-Hagane*, **84** (1998) 586-591.
- 2) K. Tanaka, T. Oshima, T. Saito: *Tetsu-to-Hagane*, **84** (1998) 747-754.
- 3) N. Matsumoto, K. Tanaka, T. Saito, et al.: *Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress*, (2000) 28-31.
- 4) Japanese Industrial Standards Committee: *JIS Z2280*, (1993).
- 5) K. S. Ravichandran: *Acta Metall. Mater.*, **42** (1994) 1113-1123.
- 6) N. Hirose, J. Asami, A. Fujiko, K. Oouchi: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **51** (2004) 515-521.
- 7) N. Hirose, J. Asami, A. Fujiko, K. Oouchi: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **52** (2005) 562-565.
- 8) H. Miura, A. Sakamoto, Y. Tokunaga: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **27** (1980) 82-87.