研究

HIP 法による Fe-SiC 系複合材料の作製*

伊 藤 滋**, 宮 崎 邦 彰**
米 田 登**, 浅 香 一 夫***

Shigeru Ito, Kuniaki Miyazaki, Noboru Yoneda and Kazuo Asaka: Preparation of Silicon Carbide-Iron Composite using HIP.

Fe-SiC composite was prepared by HIP technique. Although iron is easy to react with SiC at high temperature, the reaction was successfully controlled below 6% under the hipping conditions of 800–900°C, 50–200 MPa and 30 min. Furthermore, dense and pore free composites with the compositions of Fe-5 wt%SiC and Fe-25 wt%SiC were obtained at 800 and 900°C, applying 50–200 MPa and 200 MPa, respectively. The reaction layer between Fe and SiC was about 3 μm in thick, according to the EPMA observation of the cross section of the composite. The Fe-SiC composite exhibited an excellent wear resistance, which was improved with hipping pressures.

(Received January 17, 1989)

I 結 言

SiC はダイヤモンド、立方晶 BN に次ぐ高い硬度を持つので、SiC 粉と Fe 粉と一緒に焼結して複合材料とすることができれば、広く用いられている Fe 系材料の耐摩耗性を向上させることができると思われる。しかし、この Fe と SiC は 1000°C 以上の高温では非常に反応しやすくフェロシリコンなどを形成してしまう。そのため常圧焼結では Fe と SiC のまま緻密な焼結体を得ることはできない。しかしながら HIP 法¹⁾により、Fe と SiC の反応が非常に遅い低温で圧力により緻密化させ、さら

に表面の反応のみを起こさせれば、このような複合材料を作製することが可能であると考えられる。また HIP を用いれば、工業上必要な複雑な形状のものを作製できるという利点もある。HIP 法は、現在までに Si₃N₄ 等の難焼結性物質の焼結²⁾, WC-Co 等の超硬合金の欠陥の除去³⁾, SKH 57 アトマイズ粉等の偏析のない強固な材料の作製⁴⁾, Mn-Zn フェライト等の粒成長の制御による高性能化⁵⁾ などに用いられてきたが、反応を起こしやすい系についての報告は非常に少ない。そこで本研究では、Fe-SiC 系複合材料のための HIP 条件を HIP 下における Fe と SiC の反応という観点から検討した。

Fig. 1 Diagram of HIP treatment.

* 昭和63年11月本協会秋季大会にて発表，平成元年1月17日受理。

** 東京理科大学理工学部工業化学科，〒278 野田市山崎2641。

*** 日立粉末冶金(株)，〒271 松戸市総台520。

II 実験方法

II-1 Fe-SiC 系複合材料の作製

Fe 粉末 (川崎製鐵製, 平均粒径 $90\ \mu\text{m}$, 純度 99.75% 以上), SiC 粉末 (研摩用 210 番, 平均粒径 $70\ \mu\text{m}$) を重量パーセントで 95 Fe-5SiC (体積%で 88 Fe-12SiC, 以下 5 wt%SiC 試料とよぶ), 75 Fe-25 SiC (体積%で 55 Fe-45 SiC, 以下 25 wt%SiC 試料とよぶ) の各組成に混合した。これらの粉末をパイレックスガラスカプセル (内径 $12.5\ \text{mm}$ × 長さ $110\ \text{mm}$) 中に入れ, 熱脱気 ($300\sim 400^\circ\text{C}$, 20 分間) 後封じ切った。なお, ガラスと粉末との反応を防ぐため, ガラスカプセル中にはあらかじめ Ni 箔 (厚さ $10\ \mu\text{m}$) を筒状にして入れた。

実験に用いた HIP 装置は, 日機装機製 (30 M 3.2-05.5GU 200) で, 試料室の大きさは内径 $81\ \text{mm}$ × 高さ $139\ \text{mm}$ である。上記カプセルを Fig. 1 に示す昇温昇圧行程に従って, 温度: $800\sim 1200^\circ\text{C}$, 圧力: $5\sim 200\ \text{MPa}$, 時間: $30\sim 180$ 分の条件で HIP 処理した。なお, パイレックスガラスの軟化点が 821°C であるため, 加圧を 800°C から行った。

II-2 密度測定

HIP 処理後試料からガラスカプセルをはずし, Ni 箔を削りとった。この試料表面にパラフィンコーティングを施し, 蒸留水を用いてアルキメデス法によりかさ密度を測定した。この測定値から, Fe と SiC が全く反応しないものとして相対密度* を計算した。

II-3 重量分析による反応率の測定

SiC は硝酸に不溶であることから, HIP 処理試料を 1:1 HNO_3 により室温で溶かした。溶解後の沈殿物は, 粉末 X 線回折法によると全て SiC であったので, 沈殿物の重量から SiC の反応率 ($100 - \text{SiC 回収率}(\%)$) を求めた。

II-4 X線回折法による同定

試料をダイヤモンドホイールにて長さ方向に直角に切断し, 切断面をエメリー紙 800 番, 1000 番で研摩した。研摩面を試料室に取り付け, X 線回折法により試料の同定を行った。

II-5 EPMA による元素分析

5 wt%SiC 試料の切断面について, EPMA (株式会社日立製作所製, X-560) により, 線分析及び面分析を行い, 各温度における反応層の厚さ, Fe と SiC の反応状態について検討した。

II-6 耐摩耗性試験

回転円盤に No. 320 のエメリー紙を張り付け, 試料 ($\phi 12.5\ \text{mm} \times 8.0\ \text{mm}$) をその移動速度が $50\ \text{m/min}$ の部

分に荷重 $0.3\ \text{kg}$ をかけて押しつけ, 時間経過による試料の重量変化を測定し, 耐摩耗性を評価した。

III 実験結果および考察

III-1 HIP 条件下における Fe と SiC の反応

まず, HIP 条件下において, 試料中の Fe と SiC がどの程度反応しているかについて調べた。

III-1-1 温度の効果

Fig. 2 に HIP 温度に対する SiC の反応率を HIP 圧力 $50\ \text{MPa}$, 時間 30 分の場合について示す。 800°C , 900°C では反応率は 6% 程度と低かった。しかし, 900°C を越

Fig. 2 Fraction of reacted SiC v.s. HIP temperature ($50\ \text{MPa}$, 30 min).

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the specimens HIPed at different temperatures.

* 実際には Fe と SiC の反応が多かれ少なかれ含まれているので, この相対密度には数パーセントの誤差が含まれる。一応の目安として求めたものである。

えると反応率は増加し、1200°C では SiC はすべて反応してしまっ。ここで Fig. 3 に各温度におけるX線回折図形を示す。800°C, 900°C では Fe, SiC の鋭いピークが見られ、この温度では Fe と SiC はX線的にもほとんど反応していないものと考えられる。他方、1000°C, 1200°C では SiC のピークは認められなくなった。すなわち、1000°C では Fe のピークしか確認できず、1200°C では Fe, Fe₃Si のピークが見られた。これらのことは Fig. 2 の結果と一致しており、900°C より高い温度では Fe, SiC の反応が著しく進行することがわかる。

III-1-2 圧力の効果

Fig. 4 に HIP 圧力に対する SiC の反応率を HIP 温度 800°C, 時間30分の場合について示す。5 MPa では反応率は低かったが、50 MPa と 200 MPa ではどの温度でもほぼ同じ反応率となった。50 MPa 以上では、反応率は圧力の大小によらないことがわかる。なお、圧力 5 MPa の場合に低い反応率となったのは、HIP 圧が低く試料が緻密化していないので、Fe と SiC の接触している部分が少なかったためと思われる。

Fig. 4 Fraction of reacted SiC v.s. HIP pressure (30 min).

Fig. 5 Fraction of reacted SiC v.s. holding time (50 MPa).

III-1-3 時間の効果

Fig. 5 に保持時間に対する SiC の反応率を HIP 温度 800°C, 圧力 50 MPa の場合について示す。時間とともに SiC の反応率が増加しているのがわかる。しかしながら、先にも述べたように温度の効果の方が大きかった。

以上、Fe と SiC の反応をできるだけ抑えて HIP 焼結するためには 800°C および 900°C という低温で30分以内に HIP 焼結を行う必要があることがわかった。

III-2 焼結密度

次に反応の起こりにくい 800°C, 900°C で緻密化させるための HIP 条件の検討を行った。

III-2-1 圧力の効果

Fig. 6 に HIP 温度 800°C, 時間30分で得られた焼結体の相対密度を HIP 圧力に対して示す。なお、図には SiC 添加量 5 wt% と 25 wt% の場合についてそれぞれ

Fig. 6 Relative density v.s. HIP pressure (800°C, 30 min).

Fig. 7 Cross sections of Fe-SiC composite (800°C, 30 min).

Table. 1 Relative density (%) at 800-900°C (50 MPa, 30 min)

	95Fe-5SiC	75Fe-25SiC
800°C	97.7	86.6
900°C	97.8	90.7

Fig. 8 SEM photographs and EPMA images of the cross sections (50 MPa, 30 min).

示してある。どちらの場合も 5 MPa から 50 MPa へと圧力が上昇すると密度も増加した。5 wt%SiC 試料の場合には 50 MPa で相対密度が98%と高く、200 MPa でもほとんど同じ値が得られた。これに対し、25 wt%SiC 試料の相対密度は 50 MPa では86.6%, 200 MPa では102%と 200 MPa の場合の方がかなり高くなった。ここで Fig. 7 に HIP 温度 800°C, 時間30分における HIP 圧力 5 MPa と 50 MPa の切断面の SEM 写真を示す。50 MPa の試料は相対密度98%と計算されたものであるが、これは先に述べた様に Fe と SiC が全く反応しないものとして計算したものである。しかし写真からは空隙は全く見られず、真の相対密度はこの時点ではほぼ100%であったと考えられる。

次に HIP 温度、時間の影響を検討するため、比較的圧力の低い 50 MPa の場合について述べる。

III-2-2 温度の効果

Table 1 に HIP 圧力 50 MPa, 時間30分の場合における相対密度を HIP 温度に対して示す。5wt%SiC 試料は 800°C で既に相対密度98%と高密度になっていた。これに対して 25 wt%SiC 試料の相対密度は 800°C では86.6%, 900°C でも90.7%と低く、HIP 圧 50 MPa では温度による密度の増加は認められなかった。

III-2-3 時間の効果

25wt%SiC 試料については、さらに60分、180分と保持時間を長くして HIP 処理した。しかし、双方とも密度は86.6%と30分の場合と全く同じであった。すなわち緻密化への時間の効果は見られず、30分以内で既に緻密化が圧力と平衡状態になっているものと思われる。

結局、反応の起こりにくい 800°C, 900°C における緻密化においては圧力の効果が一番大きく、5wt%SiC 試料では 50 MPa 以上、25wt%SiC 試料では 200 MPa 以上の圧力が緻密化に必要であることがわかった。このとき、断面の顕微鏡観察によると試料中に気孔は見られず100%緻密化していた。SiC 添加量が多いほど緻密化に大きな圧力を必要とするのは次のように考えることができる。すなわち、Fe には展性・延性があるが、SiC にはない。そこで緻密化するには SiC 粒子間の空隙に Fe の塑性変形による回りこみが必要となる。このため SiC 添加量が多いほど収縮させるのに高圧を要したのである。

なお、比較のため常圧下で実際に焼結 (CIP 400 MPa 成型、成型時の相対密度84.2%, 水素雰囲気) を行ってみたが、800°C, 900°C の焼結温度では相対密度85%程度のものしか得られなかった。

III-3 EPMA による焼結体断面の元素分析

前節までに、HIP 法を用いると 800°C, 900°C の低温でも Fe-SiC 系焼結試料は高密度となり、この際 Fe と SiC の反応は粒子表面に抑えられたと思われる。そこで次にこのことを確かめるため、処理後試料の断面の

Fig. 9 Scheme of the reaction.

EPMA による元素分析を行った。

Fig. 8 に、各温度における切断面の SEM 写真と EPMA による元素分析結果を圧力 50 MPa, 時間30分の場合について示す。800°C, 900°C では反応層は 3 μm 程度しかなく、Fe 粉の平均粒径 90 μm, SiC 粉の平均粒径 70 μm ということから、Fe, SiC はほとんど反応していなかったことがわかる。またこの薄い反応層は Fe 粒子と SiC 粒子の間の結合に寄与しているものと考えられる。また、Fig. 9 に SiC を球と考えたモデルを示す。この図で反応層が 3 μm, 双方反応分を 1.5 μm と考えれば、SiC は斜線部分だけ反応したことになる。この斜線部分の体積は反応前の SiC の体積の 6%に相当し、SiC は 6%反応している。このことは Fig. 5 で 800°C, 900°C における SiC の反応率が 6%程度であることと一致する。

他方、1000°C では SiC の表面と内部の状態は異なり、反応が起きているように見られた。さらに 1200°C では完全に Fe, Si が拡散し、また C によると思われるしま状の模様が見られた。

III-4 耐摩耗性

800°C, 900°C で得られた試料の研削を試みたところ、

Fig. 10 Wear resistance of the specimens hiped at 800°C for 30 min (load: 0.3 kgf, emery paper: No. 320).

電動グラインダーでもほとんど割れず, また 25wt%SiC 試料 (直径 9.5mm) のものの切断にはダイヤモンドホイール (三和ダイヤモンド工業(株)) を用いても20時間以上を要した。そこでこの試料の耐摩耗性について調べた。

Fig. 10 に試料の耐摩耗試験における重量減少を HIP 温度 800°C, 時間30分の場合について示す。Fe 粉のみを 800°C, 50 MPa, 30分で処理したものは, 同条件で 5wt% SiC を添加した試料に比べて重量減少が激しく, SiC の添加によりかなり耐摩耗性が増すことがわかる。また, HIP 圧力が高いほど, 重量減少が少なく, HIP 圧力をかけるほど Fe と SiC の結合力が高くなったものと思われる。

IV 総 括

高温で反応しやすい Fe, SiC でも HIP 法を用いるとそれぞれの粒子表面のみの反応だけで緻密で耐摩耗性に優れた複合材料とすることができた。すなわち,

- (1)反応の程度について調べたところ, 温度 800~900°C, 圧力 50 MPa 以上, 時間30分の条件で SiC の反応率は 6%と低く抑えられた。

- (2)温度 800~900°C, 時間30分の条件のとき, 5 wt%SiC 試料では HIP 圧 50 MPa で, また 25 wt%SiC 試料では HIP 圧 200 MPa で, それぞれ高密度の焼結体となった。なお, 5 wt%SiC 試料について温度 800°C, 圧力 50 MPa, 時間30分の条件で得られた試料を顕微鏡観察したところ, 気孔はほとんど見られず, 100%緻密化していたと考えられる。

- (3)(2)の条件における試料について EPMA によりその断面の元素分析を行ったところ, Fe 粒子と SiC 粒の子反応層は 3 μ m 程度しかなかった。このことから, Fe, SiC はこの条件では粒子どうしの結合層の程度しか反応していなかったことが確認された。

- (4)SiC の添加による耐摩耗性の向上が明らかに見られた。また, 耐摩耗性は HIP 圧力が高いほど向上した。

文 献

- 1) 本間, 神田: セラミックス, **19** (1984), 940.
- 2) T. Yamada, M. Shimada and M. Koizumi: Am. Ceram. Soc. Bull., **60** (1981), 1225.
- 3) 富士原, 植田, 坂村: 粉体および粉末冶金, **25** (1978), 283.
- 4) 安藤, 岡山, 添野, 竹内: 鉄と鋼, **64** (1978), 1219.
- 5) 高間: 粉体および粉末冶金, **25** (1978), 295.

会 告

金属学会セミナー

ULSI への挑戦—材料とプロセス技術

主 催: 日本金属学会
協 賛: 粉体粉末冶金協会ほか
日 程: 平成元年11月28日(火), 29日(水)
場 所: 日本私学振興財団講堂
(千代田区富士見町1-12-20)

プログラム:

- 第1日 シリコンウェハ結晶技術, シリコン酸化膜, 高誘電率絶縁膜, シリサイド, 高融点金属
第2日 シリコン LSI におけるアルミニウム配線材料の現状, ドライエッチング技術, リードフレーム材料およびリードフレーム型薄膜積層配線基盤, ボンディング, パッケージング技術

受 講 料: 会員 (協賛学協会を含む) 24,800円, 学生会員 7,300円, 非会員 50,800円, 学生非会員 24,800円

テキスト代: 1,200円

申 込 先: 〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉

日本金属学会

TEL 022(223)3685

基礎講座=これからの生産技術

主 催: 精密工学会関西支部
協 賛: 粉体粉末冶金協会他
期 日: 平成元年12月7日(木), 8日(金), 14日(木), 15日(金)
会 場: 大阪科学技術センター405室
(大阪市西区御本町1-8-4 TEL 06-443-5321)

プログラム: (1)材料学の基礎, (2)新しい機能材料, (3)固体の表面と検査法, (4)新しい表面の制御法, (5)精密機械加工, (6)超精密加工, (7)マイクロ加工, (8)先端加工技術, (9)メカトロの要素技術, (10)工作機械の動剛性と振動, (11)工作機械の熱変形と運動精度, (12)超精密工作機械, (13)計測制御系におけるセンサ, (14)光計測, (15)生産におけるエキスパートシステム, (16)生産のシステム化

定 員: 70名

参 加 費: 会員 (協賛団体会員を含む) 40,000円, 非会員 50,000円, 学生会員 15,000円

申込締切: 平成元年11月30日(木)

申 込 先: 精密工学会関西支部

〒565 吹田市山田丘2-1, 大阪大学工学部精密工学科内, TEL 06-877-5111