研 究

ほう化合金粉末と Ni 粉末を添加した Mo 圧粉体の焼結挙動

坂本 卓

八代工業高等専門学校, 〒866 八代市平山新町2627.

Behaviors of Mo Powder Compacts with an Addition of Boride Alloy Powders and Ni Powder

Takashi Sakamoto

Department of Mechanical Engineering, Yatsushiro National College of Technology, 2627 Hirayama-shinmachi, Yatsushiro 866.

Received January 19, 1993

We studied the sintering behavior of Mo powder compacts with an addition of boride alloy powders and Ni powders. These boride alloys are CrB, TiB₂ and WB which have high decomposition temperature. The results of this experiment are as follows:

- 1) Though relative densities of sintered Mo powder compacts with an addition of boride alloy powders slightly rise up, these boride alloy powders do not disintegrate at sintering temperature.
- 2) The liquid phase produces in matrices of Mo powder compacts with supplementary addition of Ni powder at sintering temperature and promotes the densification.
- 3) Two endothermic peaks in DTA curve denote points of liquid phases. We infer that the endothermic peak at low temperature side is the transient liquid phase, because the liquid phase produces temporarily at parts of the matrix in heating up to melting point. The other endothermic peak corresponds to the melting point of Mo powder compact.
- 4) WB alloy powder in Mo powder compacts with an supplementary addition of Ni powder decomposes at lower temperature than that of WB boride compound.

1 緒 言

Mo粉末の焼結に際してBを微量添加した圧粉体は著しい活性化を示し、ち密化する¹⁾。またBの化合物の1つであるB₄C粉末をMo圧粉体の表面から拡散浸透させたとき、高い硬さを得ることができた²⁾が、これ

はB₄C粉末が分解するとともにBのMoへの拡散、およびそれによってもMoとB間に化合物が形成されたためである。さらにB₄C粉末をMo粉末に直接添加し、粉末間の界面を増して焼結した場合には、B₄C化合物固有の分解温度より低い温度において分解してMo-B系

末間の界面を増して焼結した場合には、 B_4C 化合物固有の分解温度より低い温度において分解してMo-B系の化合物を形成した。しかし、 B_4C 粉末単味の添加ではち密化がわずかであったため、同時にNi粉末を添加して B_4C 粉末の挙動を調べたところ、NiとBとの間で共晶が生成し液相を生じた。この液相は、 B_4C 粉末だけ添加して高い温度で焼結しても生じなかったが、Ni粉末を添加することにより、それより低い焼結温度において出現するとともに、Mo圧粉体のち密化に寄与³⁾した。

一方、Moと他の元素類の2元状態図から調べると、Cr、TiおよびWはMoに全率固溶する⁴⁾ため、これらの粉末を添加した場合に、Mo粉末の焼結に際して活性化を示すことを期待して、ち密化するかどうかを調べたが、焼結密度の向上は少なかった⁵⁾。

そこで本研究は、全率固溶するこれらの3種類の元素をBと合金化させ、その化合物を粉末としてMo圧粉体に、また同時に B_4C 粉末の添加の際に効果がみられたNi³⁾をMo圧粉体に添加して焼結の挙動を調べた。また高い硬さを得るなどの目的で、Mo-Ni圧粉体に種々の炭化物を添加して液相下で焼結した研究も報告されている⁶⁾ため、ほう化合金粉末に同時にNi粉末を添加することは、焼結温度と相の変化の關係に影響するかを見出すことを含んでいる。3種類のほう化合金はいずれも分解温度が2000°C以上と高温になる⁷⁾ためこれらを選んだが、このような化合物の粉末をMo圧粉体に添加した場合に、それより低い焼結温度域で分解してち密化に寄与するかどうかをEPMAおよびSEM観察によって調べた。

2 実験方法

実験に使用した粉末は母粉を純Mo粉末（平均粒径4.32 μ m：日本タングステン社製）とした。また添加粉末には3種類のほう化合金粉末およびカーボニルNi粉末（Inco社製：123型、平均粒径4~7 μ m）を選んだ。ほう化合金粉末はいずれも市販品の機械破碎したCrB合金粉末（平均粒径9.70 μ m、B含有量17.72wt%）、TiB₂合金粉末（以下同じく3.91, 31.28）およびWB合金粉末（3.59, 5.51）である。これらの粉末の外観をPhoto.1に示す。外観形状は3種類の粉末とも角張った異形の粉末であり、とくにTiB₂粉末およびWB粉末は粒子がきわめて小さく部分的に凝集していることがわかる。

Mo粉末にほう化合金粉末を0~10wt%、Ni粉末を

Photo.1 Appearance of boride alloy powders.
(a):CrB alloy powder, (b):TiB₂ alloy powder, (c):WB alloy powder.

0~5 wt%添加して乳鉢で入念に混合した。つぎにエタノール溶液中にステアリン酸Znを溶かした潤滑剤を塗布した金型を用いて、加圧力490MPaで単軸方向に圧粉し ϕ 11.28mmの円柱成形体を作製した。これを真空雰囲気中（10⁻³Torr以下）で、温度800°C~1400°Cに3.6ks保持して焼結し、焼結前後の寸法変化および相対密度を測定した。

つぎにほう化合金粉末およびNi粉末の、Moとの界面における挙動を観察するためEPMA（加速電圧：20KV、試料電流：0.05 μ A）により面分析した。また焼結の進行と焼結温度との関係さらにはほう化合金粉末の界面における挙動を確認するためDTA（示差熱分析：リガク製：TAS200型）を行った。DTAは同じ加圧力で圧粉したNi粉末添加のMo圧粉体をArガス雰囲気中で0~1400°Cまで昇温速度20°C·min⁻¹で加熱して熱変化を読み取り、曲線から液相点を求めた。

さらに焼結体は破断したあと、その破面をSEMにより観察して組織および焼結の促進を調べた。

3 実験結果および考察

Mo圧粉体にそれぞれ3種類のほう化合金粉末を添加して焼結したときの相対密度をFig.1に示す。単味のMo圧粉体を1300°Cで焼結したときの相対密度は74.4%である。相対密度はCrB合金粉末を0.2wt%とわずかに添加することにより向上し、79.6%のピークを示したあとは添加の増量とともに低下する。TiB₂合金粉末の場合は添加によって殆ど向上しない。一方WB合金粉末は1wt%の添加量まで漸増し、80%に達したあとは添加量の増加とともに低下していくがわずかであり、5wt%の添加でも78.8%を

保ち、3種類の合金粉末の中では相対密度の向上に関して最も効果があった。しかし、いずれにしても3種類のほう化合金粉末の添加によっては相対密度はわずかな上昇にとどまり、焼結温度を1400°Cに向上しても(後述Fig.2)急激な相対密度の向上は期待できなかった。

Fig.1 Relation between relative densities and boride alloy powder contents.

相対密度の上昇がわずかであったことは、ほう化合金粉末がまだこの程度の焼結温度では分解が少なく、Mo粉末との界面における反応(とくにBとの)がわずかでであると思われる。そこでB₄C粉末を添加したMo圧粉体の相対密度の向上に際して、同時にNi粉末を添加した結果³⁾を参考にして、同じようにNi粉末を添加した場合に相対密度の向上、そのときのほう化合金粉末の分解あるいはMoとの反応などが観察できるかどうか、焼結密度と焼結の促進過程さらに界面における各元素の挙動を探った。

まず3種類のほう化粉末は、挙動を確認し易くするために添加量を多くそれぞれ単味で10wt%添加した場合と、Ni粉末を同時に5wt%追加して添加した場合の2つの圧粉体について焼結した。これらの圧粉体を各温度で焼結した場合の相対密度をFig.2に示す。Ni粉末の添加がないとき(白点)の3種類のほう化合金粉末の相対密度は、焼結温度の上昇とともに、WB合金粉末の場合が向上しているが、CrB合金粉末およびTiB₂合金粉末の場合はむしろ低下する。それでもWB合金粉末は1400°Cで79%とわずかな上昇で

Fig.2 Relative densities of Mo powder compacts with an addition boride alloy powder and with supplementary addition of Ni powder at each sintering temperatures.

あった。Ni粉末を添加した場合(黒点)の相対密度は、焼結温度の上昇とともに3種類の合金粉末いずれの場合においてもよく向上している。なかでもWB合金粉末は1150°Cから急激に上昇し1300°Cで97.9%、1400°Cで100%に達した。すなわちNi粉末を同時に添加することにより著しい変化が生じることがわかる。

3種類の合金粉末はNi粉末を同時に添加した場合においても焼結温度の高低によって相対密度にかなり差異がある。このことは、おそらく焼結時にほう化合金粉末が分解し、そのため密化が促進される。さらに3種類のほう化合金粉末はそれぞれ分解温度に差異があると思われる。そこで、各焼結温度における焼結体をEPMAにより面分析した。この結果ではほう化合金粉末を単味で添加した場合は、3種類の合金粉末とも殆ど分解がみられなかった。しかし、つぎにそれぞれにNi粉末を同時に添加した場合は全く異なる結果が生じた。その結果をPhoto.2,3に示す。

Photo.2はCrB合金粉末およびTiB₂合金粉末を添加して1400°Cで焼結したときの各特性線像とSEM像である。CrB合金粉末およびTiB₂合金粉末の場合ともそれぞれCrK α 線像およびTiK α 線像にNiK α 線像

Mo-5wt%Ni-10wt%CrB, Mo-5wt%Ni-10wt%TiB₂

Photo.2 EPMA micrographs of Mo-5wt%Ni-10wt%CrB powder compact and Mo-5wt%Ni-10wt%TiB₂ powder compact sintered at 1400°C for 3.6ks.

が重なっていることから、両合金粉末はNi粉末とよく親和していると考えられる。またBkα線像はCrKα線像およびTiKα線像との間でわずかであるが相関が観察できるため、このことからこの2つの合金粉末の分解は始まっていない。1300°C以下の焼結温度においてはCrKα線像およびTiKα線像が1400°Cのときと較べてなお明瞭であり、これらの特性線像とNiKα線像との相関もない。つぎにSEM観察によると明らかに液相を確認することができる。とくにCrB合金粉末の場合はマトリックス中に丸みを帯びた粒子が凝集し、この輪郭がNiKα線像と相関してい

るため、Ni粉末が溶融して液相を生じたものと思われる。液相の出現は2つの合金粉末とも1300°Cで焼結した場合にもわずかに確認することができた。Fig.2に示したように、1300°Cさらには1400°Cの焼結温度で相対密度がいずれも急激に上昇していることは、上に述べたように各特性線像とSEM観察の結果から、それぞれの合金粉末が分解して焼結を促進したものとは思われず、むしろNi粉末による液相の出現が影響していると推察される。

つぎにPhoto.3はWB合金粉末の場合で、1250°Cおよび1300°Cで焼結したときの各線像とSEMを示す。まず1250°CではWLα線像が全面に小さい点状に散らばってみられるため、BKα線像との関連は認めにくい。まだWB合金粉末の分解は始まって

Photo.3 EPMA micrographs of Mo-5wt%Ni-10wt%WB powder compact sintered at 1250°C and 1300°C for 3.6ks.

いないと思われる。これは 1250°C 未満の焼結温度でも同じ傾向である。SEM を観察すると微少な気孔が数多く確認でき液相はみられない。Fig. 2 に示した相対密度は、固相焼結と思われるこの温度においてすでに 95% と極めて高い。これは明らかに Ni 粉末添加による効果であるが、Mo 圧粉体に Ni 粉末を 5% 添加して 1300°C で焼結した場合の相対密度が 93% 程度である²⁾ ことから、相対密度の向上は Ni 粉末添加だけによる影響とは考えられない。上に述べたように CrB 合金粉末および TiB_2 合金粉末が 1400°C でもまだ分解が始まっていないと思われたのに対し、WB 合金粉末の場合は 1300°C でそれと異なる現象が観察された。すなわち WL α 線像は 1250°C と比較しても明瞭であるように小さく分散しているため、WB 合金粉末が分解していると考えられる。また NiK α 線像は WL α 線像と相互に関連していない。むしろ SEM 観察によると粒子が成長し、粒子の外形が丸みを帯びている。これは明らかに液相の出現である。そのため気孔は液相の出現によって粒子内部に閉じ込まれ球状を呈している。このように相対密度の向上は液相による効果と思われる。

以上のように相対密度の向上は、おもに Ni 粉末の添加によって生じる液相焼結によって促進されると推察されるが、3 種類のほう化合金粉末を比較すると WB 合金粉末が他に比較して低い焼結温度で分解が進むことがわかる。また液相の出現については上に述べたように、他の 2 つのほう化合金粉末も焼結温度 1300°C で観察することができた。しかしこれらの合金粉末は、焼結に際して液相が出現しても密化の効果が少なく相対密度が低いこと。さらに液相下でも合金粉末の分解が観察されないことが WB 合金粉末と異なっていることがわかる。

そこで上に述べた相対密度の結果および EPMA による考察を、圧粉体の焼結過程における熱変化から検討することとし、Ni 粉末を同時に添加した 3 種類の合金粉末を DTA により調査した。その結果のうち $1150^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 間における DTA 曲線を Fig. 3 に示す。3 つの曲線は白丸および黒丸で示す 2 箇所には大小の吸熱のピークがある。吸熱を示す場合は一般に物理的变化として結晶転移、溶融あるいは蒸発、化学的には脱水あるいは還元などが生じるとされている。そこでこのピーク前後で焼結した試料を X 線回折したところ、結晶転移あるいは還元現象は認められなかったため、この白丸で示す吸熱

Fig. 3 DTA curves of Mo powder compacts with an addition of 5wt% boride powder and 10wt% Ni powder.

ピークは溶融、すなわち液相が出現したために生じたものと推測した。つぎに同じように黒丸で示す吸熱のピークは液相が出現した温度よりなお高温部で生じているため判断が難しいが、この吸熱ピークはマトリックスの全体的な溶融を示すものであると思われる。すなわち白丸で示す低温側の吸熱ピークは、黒丸部の高温側で溶融が起こる前に、わずかな液相がマトリックス中の局部に生じたものであり、遷移的液相^{8,9)} と称される一時的な液相の出現であると推察する。白丸部のそれぞれの 3 つの圧粉体を 1300°C で焼結したときの SEM 観察によっても液相が確認されたことから、白丸部の吸熱ピークはやはり液相の出現である。また CrB 合金粉末および TiB_2 合金粉末の場合の 1400°C 焼結における SEM 観察における液相の出現もすでに述べたとうりである。しかし WB 合金粉末の場合は、Photo. 3 に示した SEM に現れた液相は Fig. 3 における白丸部の液相の出現によるものである。

このような 2 つの液相の出現が焼結体の破断面に認められるかどうかを SEM により観察した。試料は吸熱ピークを示す温度の前後で焼結したあとの破断面を調べた。その結果を Photo. 4 に示す。 1250°C においては 3 種類の破面にはまだ異形状の気孔が残存している。また粉末の接合に関しては、(b)の TiB_2 合金粉末の場合が他に較べて接合の進行が少ない。よってこれに起因して相対密度が低いと言える。

Photo.4 SEM microstructures at fracture surface of Mo powder compacts sintered at 1250°C, 1300°C and 1400°C. (a):Mo-5wt%Ni-10wt%CrB powder compact, (b):Mo-5wt%Ni-10wt%TiB₂ powder compact, (c):Mo-5wt%Ni-10wt%WB powder compact.

(a)のCrB合金粉末および(c)のWB合金粉末の場合は粉末の接合が進み、焼結が促進している。1300°Cの破面は、粉末の接合が進み粒子が成長している。とくに(a)の破面は明瞭であり、成長した粒子が粗大化し形状に丸みがある。(b)の場合は(a)および(c)に比較して部分的に粒子の成長が起こっている。気孔は(b)の場合にまだ異形状のものが残っているが、粒子が成長している部分に残存しているものは閉じ込められて球状化している。とくに(c)の場合に残っている気孔は泡状である。粉末粒子の接合により、気孔がこのような閉じ込められている現象は明らかに液相が生じたためと思われる。1400°Cにおいては(a),(b)および(c)の場合とも粒子が成長して粗大化が進行し液相焼結を呈している。

4 結 言

Mo圧粉体に3種類のほう化合物粉末およびNi粉末を添加して焼結したところ、つぎの結論が得られた。

- 1) 3種類のほう化合物粉末をそれぞれ添加した場合、相対密度はわずかに上昇する。添加したほう化合物粉末の分解はない。
- 2) Ni粉末を同時に添加した場合は、焼結温度が上昇するとともに相対密度は大きく向上し、とくにWB合金粉末の場合は顕著である。
- 3) Ni粉末を同時に添加して焼結した場合にはいずれも液相が出現し、このため焼結が促進すると考えられる。
- 4) DTA曲線の2つの吸熱ピークは液相の出現によるものであると考えられる。低温側に生じる液相はマトリックス中に局部的にわずかに生じているため遷移的液相と称される一時的に出現する液相であると思われる。高温側に生じる液相は溶融によるもの

のである。

5) Ni粉末を同時に添加した場合, WP合金粉末は化合物固有の分解温度より低い温度で分解する。しかし他のほう合金粉末の分解は認められなかった。

謝 辞

本研究を推進するにあたって, 試料のご提供をいただいた日本タングステン(株)殿さらにE P M Aによる分析にご協力願った熊本大学工学機器研究センター宇藤様各位に心から感謝致します。

文 献

1)坂本 : 粉体および粉末冶金, 38(1991)839.

2)坂本 : 粉体および粉末冶金, 38(1991) 492.

3)坂本 : 粉体および粉末冶金, 40(1993) 112.

4)P.M.Hansen : Constitution of Binary Alloys, McGRAW-HILL, (1958) 537, 976, 980.

5)坂本,下田 : 八代高専紀要, 14(1992) 17.

6)J.M.Brranco and R.M.Warenchak : Int.J. of Refractory Metal & Hard Materials.,(1989) 102.

7)ケ・ウ・エ・サリソフ,イ・エ・ウ・イッキー : 高融点化合物便覧, 新日本鑄鍛造協会, (1977) 170, 171.

8)R.M.German : Progress in Powder Metallurgy, 42(1986) 235.

9)三浦,本田,渡辺 : 粉体および粉末冶金,36(1989) 716.