TiB₂-鉄基サーメットの液相焼結における緻密化挙動安 東吉^{☆1}, 崔 徳淳^{☆1}, 川崎 亮^{☆2}, 渡辺 龍三^{☆2}^{☆1} 大韓重石(株), 〒711-860 韓国大邱市達城郡嘉昌面龍溪里304. ^{☆2} 東北大学工学部材料加工学科
〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉.Densification of TiB₂-Fe Based Cermets during Liquid Phase SinteringDong-Gil Ahn^{☆1}, Duk-Soon Choi^{☆1}, Akira Kawasaki^{☆2} and Ryuzo Watanabe^{☆2}^{☆1} Korea Tungsten Co., Ltd., 304 Yonggye-ri, Gachang-myeon, Dalseong-gun Daegu, Korea 711-860.^{☆2} Department of Materials Processing, Faculty Engineering, Tohoku University
Aramaki-Aza-Aoba Aoba-ku, Sendai 980-77.

Received February 12, 1997

SYNOPSIS

The densification behaviour of TiB₂-Fe based cermets during liquid phase sintering in argon was studied in relation to wetting characteristics. The effect of TiB₂ powder properties and sintering condition, on the sintering behaviour, were also investigated. It was found that a liquid formed at about 1510K by a pseudobinary eutectic reaction of TiB₂-Fe, the liquid formation caused a rapid densification of the compacts. However, a fine TiB₂ powder with a high purity showed good sinterability, while coarse and less pure powder showed poor sinterability. Appreciable densification started at the eutectic liquid formation, around 1510K and was kept on up to 1973K to attain full density. The wide temperature range for effective densification, from 1510~1973K, will mean that the rearrangement is dominated by slow process of liquid penetration and extensive wetting. Higher densities were obtained in the TiB₂-SUS316L system due to improved wettability associated with the actions of Ni, Cr and Mo. It was found that the liquid penetration and wetting kinetics dominates the densification in the wide temperature range.

KEY WORDS

TiB₂-Fe, TiB₂-SUS316L, cermet, densification behaviour, wettability

1 諸 言

TiB₂は硬質材料としてさまざまな優れた特性を有することから, 以前よりTiB₂基サーメットの開発研究が行われて来た¹⁻³⁾. TiB₂の結合金属としては主として鉄族金属が用いられているが, その中でTiB₂-Fe系は熱力学的に平衡状態であり, 高温においても相安定性を有する^{4,5)}. それに本系は比較的低い温度で擬二元共晶反応が起こることから⁶⁾, 液相焼結による焼結緻密化が可能である. 高純度, 微粒TiB₂粉末を用いた本系サーメットは優れた硬質特性を有するため, 新焼結硬質材料として可能性を持っている. ところで, TiB₂-Fe系の液相焼結においては問題点としてTiB₂粒子とFe

液相のぬれ性が悪いことが指摘されており, それによって緻密化にはかなり高い温度が要求される. したがって, 本系サーメットの緻密で健全な組織を持つ焼結体を得るためには焼結性の改善が必要である.

本研究では, TiB₂-Fe系サーメットについてまだ十分には明らかにされていない液相焼結におけるぬれ性の影響および焼結緻密化挙動について調べた. それらの結果から, 焼結性に優れた新しい鉄基結合相を見出すと共に最適焼結条件の検討を行った.

2 実験方法

実験に用いたTiB₂原料粉末と結合金属の化学組成を

Table 1に示す。TiB₂の平均粒径および純度と焼結挙動との関係を調べるため2種のTiB₂粉末を使用した。平均粒径1.8μmのTiB₂粉末は比較的高純度であり、平均粒径4.2μmのTiB₂粉末は純度が低く、O、Cなどの含有量が多い。結合金属はガスアトマイズにより作製されたFeおよびSUS316L粉末で、Fe粉末は平均粒径2.3μm、純度99.5%、SUS316L粉末は平均粒径2.5μm、純度99%である。原料粉末を所定の組成に秤量し、アルコールを用いた湿式ボールミルにより24h混合粉碎した。スラリーの酸化を防ぐため真空中で乾燥した後、スクリーニングしてTiB₂-FeおよびTiB₂-SUS316L混合粉末を得た。混合粉末を150MPaで圧粉成形した後、200MPaでCIP処理して直径10、高さ20mmの円柱状成形体を作製した。焼結雰囲気は焼結体の酸化および高温における結合金属の蒸発を防ぐためにAr雰囲気とし常圧焼結を行った。液相焼結による緻密化挙動を調べるため、各焼結温度における緻密化係数、収縮率および焼結組織の検討を行った。緻密化係数は[(焼結体密度) - (成形体密度)] / [(理論密度) - (成形体密度)]により求めた。焼結温度における焼結反応を調べるために高温DSC熱分析(SEIKO(株)、高温DSC SCC-5200)を行った。熱分析は標準試料としてアルミナ粉末を用いて、各組成の混合粉末の昇温速度5~20K/minの条件におけるDSCおよびDDSCカーブを測定した。

3 結果および考察

Fig.1に2種の原料粉末に対するTiB₂-Fe系サーメットの焼結温度と緻密化係数αの関係を示した。平均粒径1.8μmの原料粉末を用いたTiB₂-20%Feサーメットは、焼結温度の上昇と共に緻密化係数が大きくなり、より緻密化されていることを示している。焼結温度1873K以上ではほぼ理論密度に達しており、本系サーメットは常圧焼結により緻密な焼結体が得られること

Table 1 Average particle size and impurity of TiB₂ and metal binder powders used in the experiment.

Materials	Average particle size (μm)	Impurity (mass%)
(A) TiB ₂	1.8	C: 0.08, N: 0.14, O: 0.3
(B) TiB ₂	4.2	C: 0.12, N: 0.11, O: 1.34
Fe	2.3	Si: 0.2, Mn: 0.3, Cu: 0.1
SUS316L (Fe-18Cr-12Ni-2.5 Mo-Low carbon)	2.5	Si: 0.8, Mn: 0.1, O: 0.3

が分かる。特に、緻密化挙動において1473Kから1673Kの間における、緻密化の度合いが大きく、これは、DSC熱分析結果と一致しており、この温度範囲で液相が生じ、TiB₂粒子の再配列が起って急速な緻密化が進むためであると考えられる。しかし、平均粒径4.2μmで純度が低いTiB₂粉を用いた場合は、再配列が起こる温度においても緻密化係数は小さく、さらに1873Kにおいても緻密化係数は70%以下である。これは、TiB₂原料粉末粒径が大きいこと、低純度であるため液相のぬれ性および浸透性が悪いことが重なって再配列が起こりにくかったためであると考えられる。

Fig.2にTiB₂-20%Fe成形体の昇温におけるDSC熱分析結果を示した。熱量の変化を温度に対して2次微分したDDSC曲線から約1510K付近で大きな吸熱反応のピークが現われていることが分かる。これは、この温度でTiB₂とFe系における擬二元系共晶反応によって液相が生じるためである。本系合金の液相焼結におけるこれらの緻密化挙動と熱分析結果はよく一致しており、特に、本系サーメットの液相出現による緻密化の開始温度は1510K付近であることが分かった。この温度から焼結体の緻密化が急激に進んでいる。

Fig.3にTiB₂-20%Feサーメットを1373~1973Kで常3.6Ks常圧焼結した焼結体のSEM組織写真を示した。焼結温度1373Kでは焼結は殆ど進まず混合粉末と同様の成形体組織を示すが、1573Kではすでに液相が全般的に生じている組織を示しており、さらに昇温した1773Kでは液相の浸透によってTiB₂粒子の再配列が起こっている領域と、まだ液相が浸透せずTiB₂粒子が凝集した領域が存在する。最終焼結温度1973Kにおいて

Fig.1 Relation between sintering temperature and densification parameter for TiB₂-20vol%Fe cermet.

Fig.2 Differentials scanning calorimetry (DSC) curve during heating for TiB_2 -20vol%Fe green compact.

はほぼ完全に緻密化し、 TiB_2 粒子の粒成長も認められる。これまでの結果から、本系サーメットの常圧焼結においては緻密化が進行する温度は、液相が生じる温度 1510K 付近から約 1873K 付近にわたることが分かる。これは、本系の液相焼結において、 TiB_2 に対する液相の浸透およびぬれ性が焼結挙動にかなり大きい影響を与えるためである。

良いぬれ性は液相焼結において望ましい条件の一つであり、その系の焼結性を左右する最も重要な条件で

ある。 TiB_2 は融点が高く、化学的に安定であるが、 TiB_2 のような化合物が化学的に安定であればあるほど、すなわち、生成自由エネルギーがより負で大きいほど金属液相とのぬれ性は悪くなる傾向がある⁸⁾。Fig.4に固相-液相界面における接触角とぬれ性の関係と共に、 TiB_2 およびTiCの各種溶融金属との接触角を比較して示す⁷⁾。 TiB_2 基サーメットでは、鉄族金属に対してTiC基よりやや悪い接触角を有している。特に、 TiB_2 -Fe系においては接触角が 92° であるが、W, Moなどを添加し、合金化するとぬれ性がかなり改善されることが分かる。したがって、 TiB_2 -Fe系サーメットの結合金属としてはFeよりもFe合金を用いた方がぬれ性は改善、同一焼結条件においてはよりよい焼結性が得られることは明らかである。

Fig.5に TiB_2 -SUS316および TiB_2 -Feサーメットの焼結温度における緻密化係数を示した。各焼結温度による緻密化係数から分かるように、同一体積分率であれば、FeよりもSUS316L系の方がよい緻密化特性を有し、より低い焼結温度で緻密化することが分かる。この結果から TiB_2 系サーメットの結合相としてFeよりは、SUS316Lを選択した方が有利であることが分かる。Fig.6に焼結温度 1823K、焼結時間 3.6ksの同一焼結条件下における2種のサーメットのSEM組織写真を示す。この焼結条件では TiB_2 -Fe系はまだ緻密化

Fig.3 Scanning electron micrographs of the cross sections for TiB_2 -20vol%Fe cermet sintered at (a) 1373K, (b) 1573K, (c) 1773K and (d) 1973K for 3.6ks.

(A) Wettability

TiB ₂ - M (1773K, Ar)	TiC - M (1723K, Vacuum)
Ni : 64°	Fe : 40°
Co : 65°	Co : 79°
Cu : 136°	Cu : 127°
Fe : 92°	Ni : 30°
Fe - 10W : 40°	Ni - 10W : 14°
Fe - 10Mo : 25°	Ni - 10Mo : 0°

(B) Contact angle (θ)

Fig.4 Relation between the contact angle and the three interfacial energies (A). Contact angles of TiB₂, TiC and molten metals (B).

されず、気孔とTiB₂粒子の凝集体が見られる。しかし、TiB₂-SUS316L系サーメットはほぼ緻密化した組織を示しており、TiB₂-Fe系に比べ、焼結性はかなり改善していることが分かる。

液相焼結におけるぬれ性は液相の表面張力によって大きく依存する。この液相の表面張力は温度に対して直線的に低下する傾向がある。したがって、TiB₂-Fe系サーメットにおいてもぬれ性が改善するために十分に高温するという方策がある。一方、ぬれ性を改善させ

Fig.5 Relation between sintering temperature and densification parameter for TiB₂-20vol% Fe and TiB₂-20vol%SUS316L cermets.

Fig.6 Scanning electron micrograph of (a) TiB₂-20vol%Fe and (b) TiB₂-20vol%SUS316L cermets sintered at 1823K for 3.6ks.

る有効な方法として異種元素の添加による液相金属の表面張力を低下させることが可能である。異種元素添加による液相金属の表面張力の変化に関しては、液相中の溶質原子が液相の表面に吸着あるいは偏析して単原子層を形成すると表面張力が変化するとされている。この場合、表面に集まる過剰な溶質原子の濃度はつぎのGibbs式⁹⁾によって与えられる。

$$\gamma = -RT \Gamma \ln c + k$$

ここで、 Γ は表面に吸着された過剰溶質濃度、 R は気体定数、 T は絶対温度、 γ は表面張力、 c は全体の溶質濃度、 k は定数である。このように、添加した溶質原子により液相の表面張力は急激に低下することが分かる。本研究で新しい結合相として選んだSUS316LはCr, Ni, Moを含んでおり、Fe結合相の場合より良い焼結性を有することは以上の考察よりぬれ性の改善に帰着される。

Fig.7に同一焼結条件での1873Kにおけるそれぞれ20%Feおよび20%FeSUS316L結合相に対する焼結時間と密度の関係を示した。Fe結合相サーメットは焼結時間に対する焼結密度の増加は緩やかであり、焼結時間14.4ksにおいても理論密度の98.5%である。この場合の緻密化にはより高い温度および長い焼結時間を要する。それに対し、SUS316L結合相のサーメットはぬれ性が良いため、1.8ksから3.6ksの間ですでに理論密度に達しており、短時間ではほぼ緻密化される。しかし、長時間焼結すると、密度が逆にやや低下するのは液相の選択的な蒸発などが起こるためであると考えられる。一般的に液相焼結においては、理論密度を達成するに

Fig.7 Relation between sintering time and sintered density for TiB_2 -20vol%Fe and TiB_2 -20vol%SUS316L cermets.

は約15%以上の液相が必要であり、緻密化の大部分は通常焼結温度で約1.2ksの間で起こり、約3.6ks以内に完了される。一般に液相焼結における緻密化挙動は主

に固相-液相の体積分率比と焼結温度によって決まり、焼結時間の緻密化への影響は少ないとされているが、Fe結合相サーメットでは、液相浸透・ぬれ過程がゆっくりと進むため長時間にわたる密度の変化は認められた。

Fig.8に TiB_2 -Fe系およびSUS316L系サーメットの各焼結温度における焼結過程を表わした模式図を示す。焼結温度まで昇温していくと、1073Kまでは昇温による反応は起こらず混合粉末の状態である。1273Kになると、すでに1183Kで固相反応により生成された少量の Fe_2B 相がFe相の一部に形成し、 TiB_2 、Feおよび Fe_2B の3相になる。ここで、 Fe_2B 相は主に TiB_2 原料粉末に含有されている B_4C 、B、 B_2O_3 がFeとの反応によって生成し、その生成量は TiB_2 原料粉末の純度に大きく左右される。さらに昇温し、1473Kでは既に TiB_2 -Fe擬二元系共晶反応によって液相が生じるが、この液相の出現温度については実際には既に形成されている Fe_2B 相が加えられた擬三元共晶反応により液相出現温度はさらに低くなると考えられる。この液相が生じる温度

Fig.8 Schematic diagram of sintering behaviour for TiB_2 -Fe and TiB_2 -SUS316L cermets.

から1673K付近までは液相の流動とTiB₂粒子の再配列によって急激に緻密化が進められる。ところが、この温度領域でTiB₂-FeおよびTiB₂-SUS316L系の二つの系は、ぬれ性の差によってかなり異なる緻密化挙動を示す。つまり、TiB₂-Fe系はぬれ性が劣るために液相は十分に広がらず、TiB₂粒子同士の凝集が起こり、緻密化はよく進まない。しかし、TiB₂-SUS316L系ではぬれ性がよいために液相がより速やかに広がり、TiB₂粒子の再配列が活発に起こるため、緻密化は促進される。一方、さらに昇温して1683K付近になると、Fe₂B相も融解して、液相に加わる。しかし、この温度においてもなお気孔が存在している部分がある。1873K付近になると、ぬれ性が良いTiB₂-SUS316L系はTiB₂-Fe系より短時間で残留気孔が消失して緻密化する。それと共に、この温度からTiB₂の粒成長が顕著になる。

4 結 論

TiB₂-鉄基サーメットの常圧焼結における緻密化挙動および諸焼結特性の検討を行った。その結果をまとめると以下ようになる。

1. TiB₂-Fe系の常圧焼結における緻密化挙動は、原料粉末TiB₂の平均粒径および純度に大きく影響される。粗粒のTiB₂原料粉末に比べ、平均粒径1.8μmの微粒および高純度TiB₂は液相生成による再配列段階から著しい緻密化を示し、焼結性は良好であった。
2. TiB₂-Fe系の液相出現温度は1513K付近であるが、

焼結緻密化完了温度は1873K付近で、その温度域はかなり広がった。これはTiB₂に対する液相のぬれおよび浸透速度に起因することが分かった。

3. TiB₂-SUS316L系サーメットはTiB₂-Fe系よりぬれ性がよく、昇温による液相の浸透も速く、より良い焼結性を示した。これは液相への合金種の溶解によるTiB₂に対するぬれ性の改善によるものである。

文 献

- 1) 渡辺忠彦, 石灰健児: 粉体および粉末冶金, 26 (1979) 304.
- 2) T.Graziani, A.Bellosi and D.D.Fabbriche: Int. J. Refrac. Hard Met., 11 (1992) 105.
- 3) 安 東吉, 川崎 亮, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, 43 (1996) 515.
- 4) L.S.Sigl and Schwetz: Powd. Metall. Int., 23 (1991) 221.
- 5) 田中浩司, 大島 正, 斉藤 卓: 日本金属学会会報, 35 (1996) 716.
- 6) A.K.Shurin and V.E.Panarin: Akad. Nauk. SSSR, 5 (1974) 235.
- 7) B.Yuriditsky: Int. J. Refrac. Hard Met., 9 (1990) 32.
- 8) R.M.German: Liquid phase sintering. Plenum Pub-lising New York, (1985) 46.
- 9) S.Glasstone: Thermodynamics for Chemist, Vap Nostland, (1947) 244.