

熱間押出ダイ用 TiB_2-Fe 系硬質材料の開発

北海道大学 大学院工学研究科 材料科学専攻
教授 松浦清隆

(平成17年度研究開発助成 A F - 2 0 0 5 0 1 2)

キーワード：粉末冶金、超硬合金、燃焼合成

1. 研究の目的と背景

自動車エンジン部材などに用いられる過共晶 Al-Si 系高強度合金においては、高温機械的特性向上のためシリコン粒子の微細均一分布が望まれる。そのため、その製造は従来のように鋳造法にはよらず、最近では急冷凝固粉末の熱間押出成形が行われている。このときに用いられる押出ダイは高温での摩耗により寿命が短く、押出材製造の効率およびコストに悪影響が及んでいる。

熱間押出ダイ用材料として、現状では、表面窒化を施した合金鋼が広く用いられているが、高温での使用のために脱窒が激しく、頻繁に再窒化処理を繰り返さなければならない。このことも、押出材製造の効率およびコストに悪影響を及ぼしている。これの対策として、前記合金鋼製ダイの摩耗損傷が激しい部分を選択的に硬質材料に置き換えることが、ダイの長寿命化にとって有効と思われる。熱間押出ダイの耐摩耗向上のために用いる硬質材料の候補として、現状では WC-Co 系超硬合金が挙げられる。しかし、WC-Co 系超硬合金は高価であるだけでなく、その耐摩耗性は本用途における要求水準より低い。

それゆえ、WC-Co 系超硬合金と比べて安価で耐摩耗性に優れた新しい硬質材料として TiB_2-Fe 合金に着目した。タングステンは、主要産出国が戦略物資として最近輸出を制限し始めたため鉍石価格が異常なまでに急騰してきたが、チタンはそれに比べると資源が豊富で安価である。また、 TiB_2-Fe 系合金は共晶系合金であるので硬質 TiB_2 粒子相とバインダーの Fe 相は安定に共存できるため、硬度だけでなく靱性も高いことが期待できる。本研究では、 TiB_2-Fe 合金系の合金を燃焼合成法で作製し、その硬度に及ばず TiB_2 粒子の体積分率の影響を調査した。

2. 実験方法

2-1 圧粉体の作製

鉄、チタン、ホウ素の3種類の粉末を秤量してガラスビーカーに入れ、エタノールを少量添加し、ステンレス鋼製葉さじでよく攪拌して混合した。その混合粉末を内径 25mm の円筒状の高炭素鋼製金型へ投入し、圧縮機により約 500MPa の圧力で加圧して直径 25mm、高さ約 25mm の円柱状圧粉体を作製した。このようにして作製した圧粉体の側面に直径 3mm、長さ約 30mm のアルミナ製絶縁管を圧粉体の高さ方向に等間隔に 4 本置いてアル

ミナセメントで固定し、その上から直径 1mm の電熱線 (Fe-23mass%Cr-6mass%Al) をコイル状に巻きつけ、その上から再度アルミナセメントを用いて固定した。(図 1 参照)

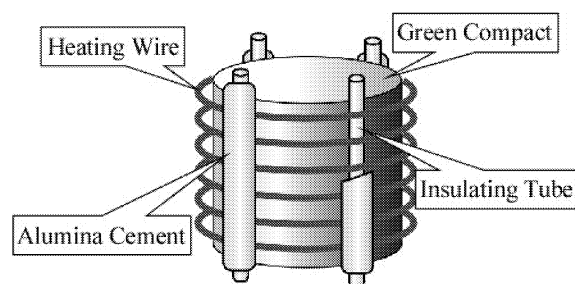


図1 圧粉体と電熱線

2-2 擬 HIP 燃焼合成

図2は、本研究で用いた擬似高温等方加圧(擬 HI) P 燃焼合成装置の模式図である。外径 100mm、内径 50mm の円筒状の高炭素鋼製容器内に圧粉体試料を入れ、粒径約 100-500 μm のアルミナ粉末を充填した。円筒の上下は高炭素鋼製の円柱でふさがれており、上部から圧力をかけることができるようになっている。また、下部の円柱には電熱線と熱電対を通すための穴があいており、電熱線はそこを通過して外部電源に、熱電対は計測器に接続されている。この円筒容器はさらに大きな円筒上の真

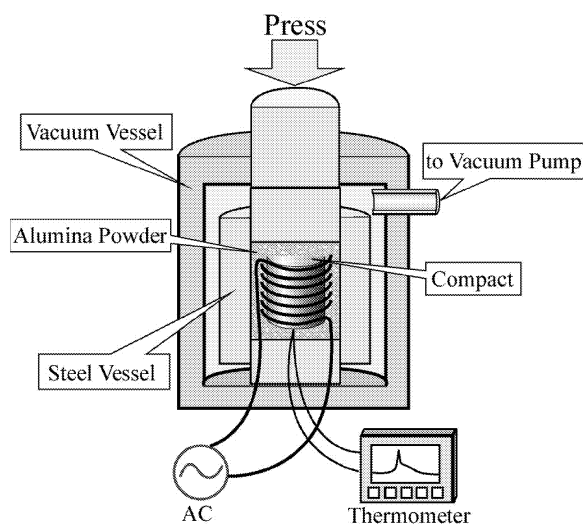


図2 擬 HIP 燃焼合成装置の模式図

空容器内部に置かれ、この容器は真空ポンプとつながっており、内部を真空に引くことができる。このような装置に上方から加圧しながら電流を流すことによって、試料には周囲の全方位からほぼ等しい圧力がかかった状態で加熱して燃焼合成反応を起こさせることができる。この装置を用い、30MPaの圧力をかけた状態から発熱線に電流を流して加熱を始め、燃焼合成反応による急激な温度上昇を確認後、直ちに125MPaまで圧力を上げ、1分間保持した後圧力を下げた。

2・3 試料の化学組成

混合粉末の組成については、Ti:Bのモル比は常に1:2とし、鉄との混合比を変えた。その際、鉄とTiB₂の密度(Fe:7.87 g cm⁻³, TiB₂:4.5g cm⁻³)から換算して、TiB₂の推定体積分率(*f_v*)が0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9となるように配合した。

2・4 生成物の同定と組織観察

燃焼合成反応後の各試料についてX線回折(XRD)とX線マイクロアナライザ(EPMA)による生成物の同定を行った。前者においては銅をターゲットとしてK α 線を用い、管電圧40kV、管電流40mAの条件で行った。一方、後者においては1 μ m間隔で10点の測定点を設定し、各点において鉄、チタン、ホウ素それぞれの濃度を測定するライン分析を行った。また、走査型電子顕微鏡(SEM)による微細組織観察を行った。また、研磨面を3%ナイトール溶液により約3分間エッチングした試料を用い、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による観察を行った。さらに、SEM観察で得られた微細組織写真から、TiB₂粒子の粒径を測定した。

2・5 気孔率測定と硬度測定

アルキメデス法を用いて試料の密度を測定し、そこから気孔率を求めた。また、ピッカース硬度試験により硬度を測定した。このとき、荷重300g、負荷時間30sの条件で行い、それぞれの試料において15点の測定値の平均値を硬度値として採用した。

3. 結果と考察

3・1 燃焼合成反応

図3は、*f_v*=0.4のTiB₂体積分率を持つ圧粉体を擬HIP下で加熱した時の温度変化を表したものである。約900℃で急激な発熱が起こり、瞬時に1250℃の高温に達している。ただし、測温は圧粉体表面で行ったため、温度値は過小評価された危険がある。この急発熱は燃焼合成反応時の化合物生成熱に起因している。他の組成の混合粉末圧粉体についても、同様の急発熱が確認された。

3・2 XRD分析

図4は、*f_v*=0.6の圧粉体の燃焼合成反応後にXRD分析を行った結果である。鉄とTiB₂の強いピークが検出され、チタンやホウ素の純金属は検出されなかった。しかしながら、それら以外にもわずかにFe₂Bと見られるピ

ークも検出された。

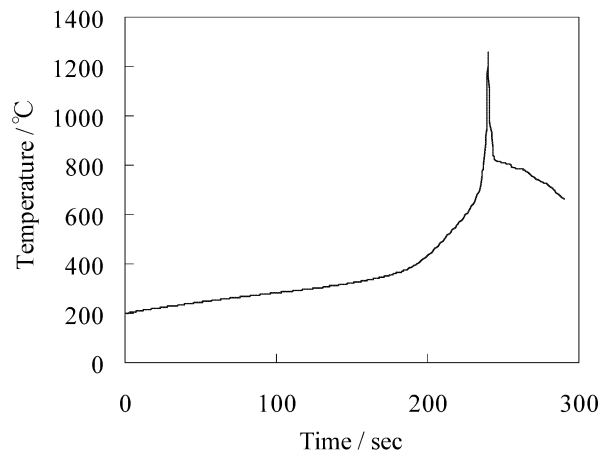


図3 圧粉体加熱時の温度変化

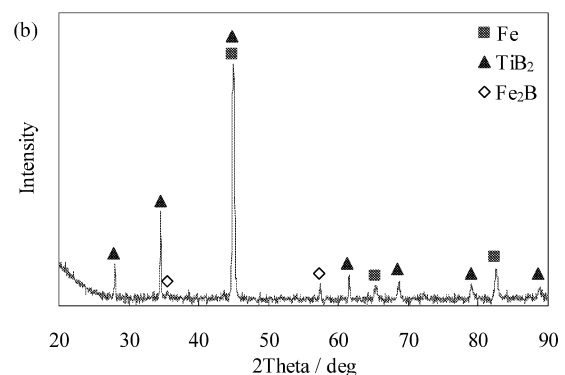


図4 燃焼合成後のXRD分析結果

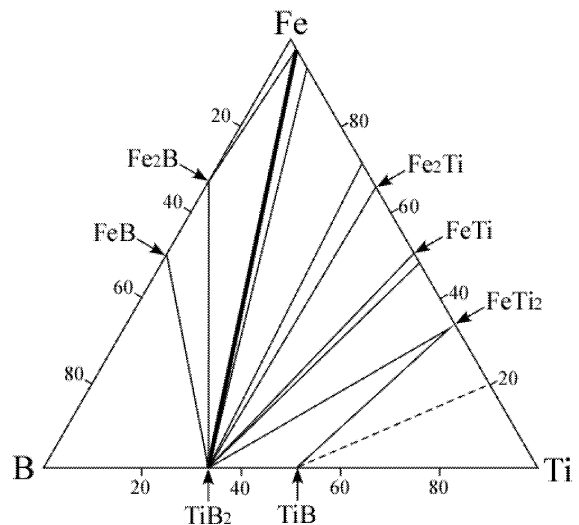


図5 1000℃におけるFe-Ti-B三元系平衡状態図¹⁾

図5にFe-Ti-B三元系の1000℃における状態図¹⁾を示す。これによると、鉄とTiB₂とFe₂Bは三相共存領域がある。本来はTiB₂と鉄のみが生成するように図中の太線上に粉末組成を決定しているため、混合粉末が理想的に混合された場合には鉄とTiB₂のみが生成するはずであ

るが、本研究では粉末の攪拌は簡便に葉さじで行っているため、圧粉体内には多少の組成のバラツキがありえる。そのため、融液中で多少鉄とホウ素が多い部分では鉄とTiB₂のみではなく、わずかにFe₂Bも生成したものと考えられる。他の組成の圧粉体の燃焼合成後にも鉄とTiB₂、さらにわずかにFe₂Bのピークが検出された。すなわち、鉄、チタン、ホウ素の3種の構成元素混合粉末から、わずかなFe₂Bを含むものの、ほぼ目的どおりにTiB₂-Fe系複合材料を作製することができた。

3・3 組織観察

図6は(a) $f_v=0.4$ 、(b) 0.6、(c) 0.8、(d) 0.9の試料断面のSEMによる微細組織写真である。すべての写真において、白い母相中に黒い微細粒子が分散している様子が見られる。この分散粒子のサイズはTiB₂体積分率の増加とともに大きくなっている。粒径の測定結果は後に詳しく述べる。

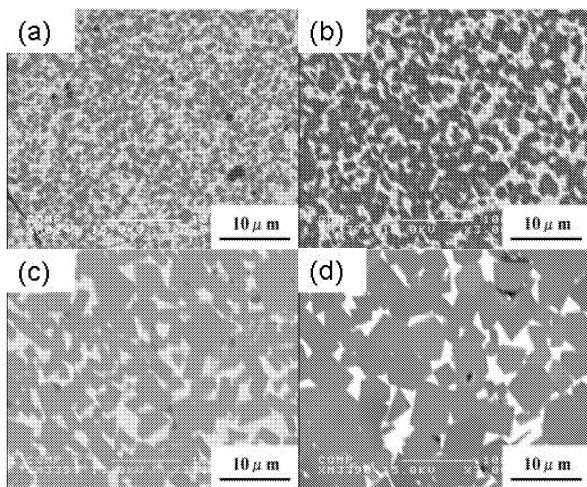


図6 燃焼合成試料の微細組織
TiB₂体積分立：(a) 0.4、(b)0.6、(c) 0.8、(d) 0.9

3・4 EPMA分析

図7は(a) $f_v=0.8$ の試料のSEM写真、(b)同試料のEPMA分析結果である。分析は、図7(a)中の点Aから点Bへの直線上において1μm間隔で10点行った。この結果から白い母相においては鉄が90~95原子%、黒い粒子においてはチタンとホウ素の原子比がほぼ1:2であることが分かり、母相が鉄、粒子がTiB₂であることが確認された。また、TiB₂中には鉄がほとんど固溶していないのに対し、鉄中にはチタンが2~4原子%、ホウ素が3~7原子%含有されているのが確認された。

XRD分析においては鉄とTiB₂以外にもFe₂Bが存在していることが確認されたが、SEM観察およびEPMA分析からはFe₂Bと思われる化合物は確認できなかった。

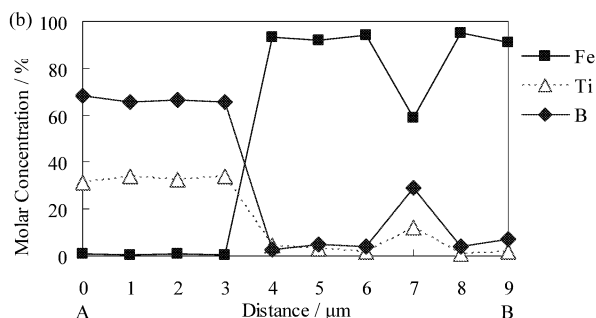
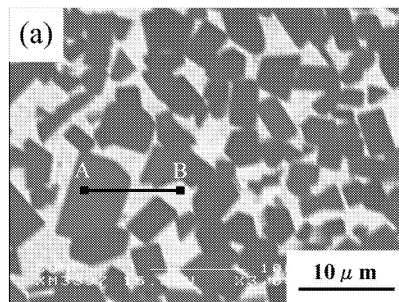


図7 (a)EPMA分析位置と(b)分析結果

3・5 TiB₂粒径測定

図6の組織写真からTiB₂粒径を測定したところ、図8のようになった。グラフ中のエラーバーは測定値の最大値と最小値の範囲を示している。TiB₂粒径は、 $f_v=0.5$ 以下の試料では約1μm以下であったが、 f_v の増加とともに粒径は大きくなり、 $f_v=0.6, 0.7$ では約2μm、 $f_v=0.8$ では約2.5μm、 $f_v=0.9$ では約3.5μmになった。このように、TiB₂体積分率の増加に伴い粒径が増加した。この理由について考察するため、反応プロセスについて以下に記述する。

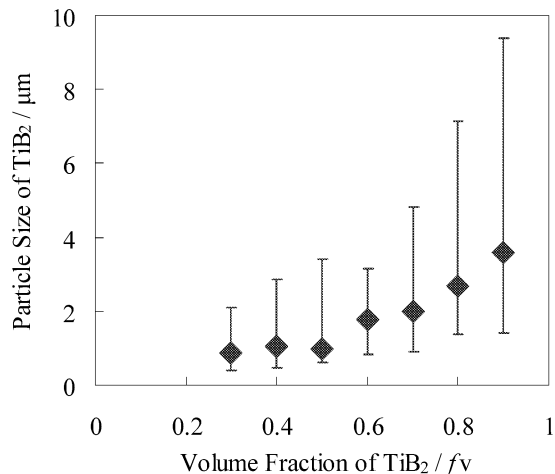
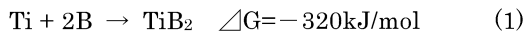


図8 TiB₂粒径に及ぼすTiB₂体積分率の影響

3・6 反応プロセス

(i) 燃焼合成反応プロセス 図3に示した昇温過程の初期において約400℃を超えると、異種粉末間の接触界面で固相拡散が促進されて合金化や化合物生成の反応が起こり、その反応熱により徐々に加速度的に温度が上昇する(図3中の200s経過時に相当)。やがて、融点が高い合金相がまず溶融すると融液は毛管現象により粉末間隙内に瞬時に浸透して元素粉末間の接触界面面積が飛躍的に増加し、その結果単位時間当たりの反応量が急激に増加して激しく発熱する(図3中の240s経過時に相当)。この激しい発熱は、例えば式(1)で示される反応時の大きな生成熱に起因している。



このような反応が連鎖的に起こることで温度は急激に上昇し、最終的に最高温度でTi-B-Fe三元系の融液が生成する。反応後、融液が冷却されるにしたがって、まず凝固温度の最も高いTiB₂が初晶として晶出し、その後第二晶として鉄が晶出して、鉄母相中に微細TiB₂粒子が分散した組織が形成されたと推察される。

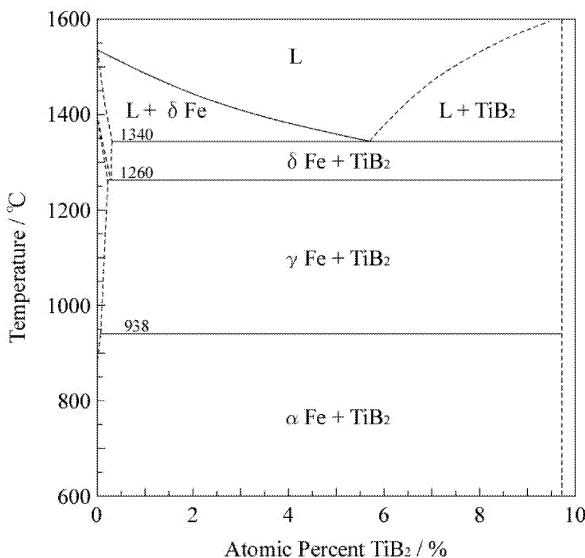


図9 TiB₂-Fe 擬二元系状態図¹⁾

(ii) 冷却中の凝固プロセス 図9に示したTiB₂-Fe擬二元系状態図¹⁾を参照すると、TiB₂と鉄は共晶系を構成する(共晶温度1340℃、共晶組成6at%TiB₂)。そこで、この共晶系状態図に基づいて、TiB₂と鉄の生成プロセスを考察する。本研究では $f_v=0.3$ 以上の組成を用いているが、これらはすべて、原子%に換算すると過共晶組成に相当する。そのため、反応後の最高温度到達後の融液からは、まずTiB₂が初晶として晶出すると考えられる(図9のL+TiB₂の領域に相当)。その後、温度が下が

り共晶温度に到達すると、TiB₂とδ鉄の共晶が晶出すると考えられる。

図6の組織写真では数μmのTiB₂粒子と母相が見られたが、このように大きな粒子は初晶TiB₂であると考えられる。図6では共晶TiB₂の存在が確認できずTiB₂粒子の間隙には鉄単相のみが見られたが、図9の状態図に基づけば、実際には超微細なTiB₂粒子が鉄と共存して微細な共晶組織になっている可能性がある。図7のEPMA分析の結果によれば、白い母相では鉄が90~95at%、チタンとホウ素がそれぞれ2~7at%検出されていた。しかし、鉄中のチタンとホウ素の固溶限は1at%以下と非常に小さいので、このように鉄中のチタンとホウ素の濃度が高かったのは、鉄母相中に微細に存在しているTiB₂相からのチタンとホウ素の濃度を検出していた可能性がある。これを確認するため、鉄相の微細組織を詳細に観察した。

(iii) 鉄相内の微細組織観察 母相中に鉄以外の相が存在しているかどうかを確認するため、切断面を酸でエッチングして鉄を除去し析出物を露出させた。この試料について、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による観察を行った。その結果を図10に示した。黒く角張った初晶TiB₂粒子の間隙の鉄相があった部分には、矢印で示すような微細な粒子が多数観察された。これらは共晶TiB₂あるいは共晶Fe₂Bであると推測される。

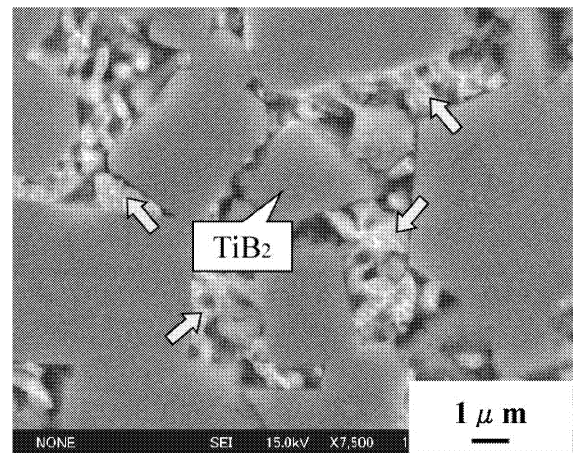


図10 鉄相を酸で除去した試料のFE-SEM像

3・4 気孔率

擬HIP燃焼合成法により作製したTiB₂-Fe系試料において気孔率を測定した。その結果を、以前に同法により作製したTiB₂-FeAl系の気孔率の結果²⁾とともに図11に示した。この図からわかるように、TiB₂-Fe系においてもTiB₂-FeAl系と同様にTiB₂体積分率の増加とともに気孔率は増加している。 $f_v=0.6$ までは10~15%程度であった気孔率が、 $f_v=0.7$ では約20%、 $f_v=0.8, 0.9$ においては30%以上と、高TiB₂体積分率においては非常に

多くの気孔が残存していた。また、同一 TiB_2 体積分率における気孔率を $\text{TiB}_2\text{-FeAl}$ 系のものと比較した場合、例外なく $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ 系の気孔率が高いという結果になった。このような結果になったのは、燃焼合成反応時に発生するガス量の差に起因していると考えられる。

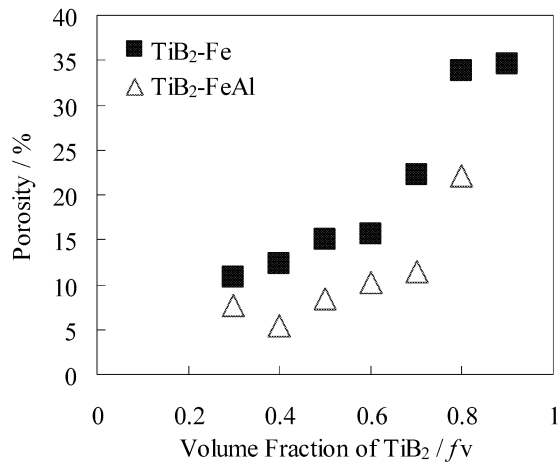


図 1 1 $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ 系および $\text{TiB}_2\text{-FeAl}$ 系複合材料の気孔率に及ぼす TiB_2 体積分率の影響

燃焼合成反応時に水分などの粉末表面上の吸着成分が水素などのガスとして発生し、それが残留気孔の原因の 1 つであると考えられる。また、ガスの発生量には吸着成分の量が関係しており、使用している素金属粉末の粒径が細かいほど吸着成分の量が多く、発生ガスの量が多いであろうということが推測される。使用した素金属粉末の粒径はアルミニウムが最も大きく (約 $150\ \mu\text{m}$)、鉄 (約 $100\ \mu\text{m}$)、チタン (約 $45\ \mu\text{m}$)、ホウ素 (約 $1\ \mu\text{m}$) の順に小さくなっている。粉末の粒径が細かいほど表面積が大きく、吸着成分の量が多いので、チタンとホウ素の使用量が多いほど多くのガスが発生し、多くの気孔が残留するということが考えられる。 TiB_2 体積分率の増加に伴い気孔率が増加するのはこれに起因しているが、一方で $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ 系と $\text{TiB}_2\text{-FeAl}$ を比較した場合、同一 TiB_2 体積分率において同一体積の圧粉体を作製することを考えると、 $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ 系のほうが相対的にチタンとホウ素の使用量が多くなる。これは鉄の密度がアルミニウムの密度よりも約 3 倍大きいためである。すなわち、 $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ 系においては同一 TiB_2 体積分率の $\text{TiB}_2\text{-FeAl}$ 系と比較して必然的に鉄粉末の使用量は増加するが、鉄の密度が $7.87\ \text{g cm}^{-3}$ と大きいため、結果としてチタンとホウ素の占める体積の割合が増加する。このように、粒径の大きいアルミニウム粉末を使用していないことと、粒径の小さいチタンとホウ素の使用量が増加することから、 $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ 系においては $\text{TiB}_2\text{-FeAl}$ 系よりも吸着成分の量が多く、そのため燃焼合成反応時のガス発生量が増加し、図 1 1 に示したように $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ 系では気孔率が増加したと考えられる。

このように、 $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ 系複合材料の燃焼合成には、 $\text{TiB}_2\text{-FeAl}$ 系複合材料と同様に、擬 HIP 法を用いてもまだ多くの気孔が残存しているため、さらなる気孔率の低減という課題が残っている。

3・4 ビッカース硬度

図 1 2 に擬 HIP 燃焼合成法により作製した $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ 系複合材料のビッカース硬度試験結果を示した。比較のために同法により作製した $\text{TiB}_2\text{-FeAl}$ 系複合材料の硬度も示した。なお、図上では $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ 系と $\text{TiB}_2\text{-FeAl}$ 系の間で f_v 軸がずれているが、これは両者の値を比較しやすくするための措置であり、実際には同一 f_v の値である。 $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ 系においても $\text{TiB}_2\text{-FeAl}$ 系と同様に TiB_2 体積分率の増加とともに硬度が大きく上昇した。 $f_v=0.3$ においては硬度は約 400 であったが、 TiB_2 体積分率の増加とともに増加し、 $f_v=0.5$ から 0.7 では約 1100、 $f_v=0.8$ から 0.9 では約 1600 という高い硬度が得られた。

また、同一 TiB_2 体積分率において $\text{TiB}_2\text{-FeAl}$ 系と硬度を比較すると、常に $\text{TiB}_2\text{-FeAl}$ 系の硬度が高くなっていた。これはそれぞれの複合材料の母相である鉄と FeAl を比較した場合に、 FeAl のほうが高硬度であるためだと考えられる。しかしながら、 TiB_2 体積分率の増加とともにその差は縮まっているようにも見られる。 $f_v=0.3$ では大きく硬度が異なっていたが、 $f_v=0.8$ においては両者の値にほとんど差が無いことがわかる。これは、 TiB_2 粒子の分散量が増加するにつれて、複合材料の硬度を支配するのが母相から分散粒子へと移っていったためだと考えられる。

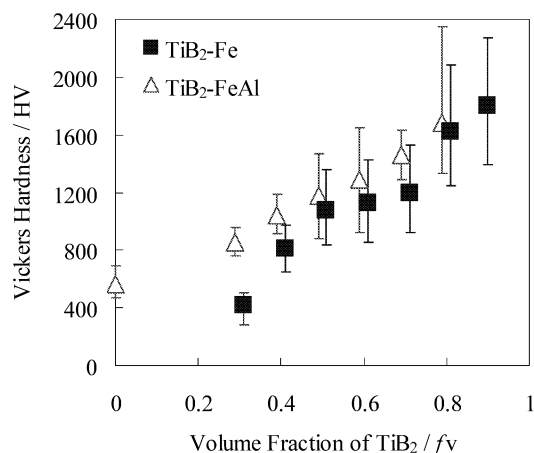


図 1 2 $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ 系および $\text{TiB}_2\text{-FeAl}$ 系複合材料のビッカース硬度に及ぼす TiB_2 体積分率の影響

3. 結言

擬 HIP 燃焼合成反応法を用いて $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ 系複合材料の製造を試み、反応後の試料について調査を行った。そこで得られた結果を以下にまとめる。

- (1) Ti:B のモル比を 1:2 として鉄、チタン、ホウ素の 3 種の粉末を混合し擬 HIP 法により加圧下で加熱すると燃焼合成反応が起こり、鉄母相中に粒径数 μm 程度の微細 TiB_2 粒子が分散した複合材料が得られた。このとき、 TiB_2 体積分率の増加とともに分散 TiB_2 粒子径は大きくなった。また、 $\text{TiB}_2\text{-FeAl}$ 系と比較すると TiB_2 粒径は小さかった。
- (2) 擬 HIP 燃焼合成法により作製した $\text{TiB}_2\text{-Fe}$ 系複合材料においては、 TiB_2 体積分率の増加とともに気孔率は増加し、 $f_v=0.7$ 以上の試料においては 20~30% 程度の気孔が含まれていた。また $\text{TiB}_2\text{-FeAl}$ 系と比較すると気孔率は多かった。
- (3) TiB_2 体積分率の増加とともにビッカース硬度は上昇し、高 TiB_2 体積分率においては $\text{TiB}_2\text{-FeAl}$ 系の硬度へ近づき、約 1600 の値を示した。

引用文献

- 1) P. Villars, A. Prince and H. Okamoto: Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, ASM International, 5 (1995) 5645
- 2) K. Matsuura, Y. Hikichi, Y. Obara, T. Ohmi and M. Kudoh: *International Journal on SHS*, Vol.14 (2005), No 4, pp. 305-311.
- 3) K. Matsuura, Y. Obara and M. Kudoh: *ISIJ International*, Vol. 46 (2006), No. 6, pp. 871-874.
- 4) K. Matsuura, Y. Hikichi and Y. Obara: *Advances in Science and Technology*, Vol. 45 (2006), pp. 1024-1028.
- 5) 小原裕樹, 松浦清隆, 工藤昌行: *鑄造工学*, Vol. 78 (2006), No. 11, pp. 563-569.
- 6) K. Matsuura and Y. Obara: *Materials Science Forum*, Vols. 539-543 (2007), pp. 809-813.