



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                  |                                                                                                      |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title            | TiC基超硬合金の燃焼合成と予熱処理による気孔率の変化                                                                          |
| Author(s)        | 小嶋, 桂介; 松浦, 清隆; 大笹, 憲一 他                                                                             |
| Citation         | 軽金属, 59(1), 2-6<br><a href="https://doi.org/10.2464/jilm.59.2">https://doi.org/10.2464/jilm.59.2</a> |
| Issue Date       | 2009-01-30                                                                                           |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/75327">https://hdl.handle.net/2115/75327</a>                    |
| Type             | journal article                                                                                      |
| File Information | J. Jpn. Inst. Light Metals 59(1)_ 2-6 (2009).pdf                                                     |



## TiC 基超硬合金の燃焼合成と予熱処理による気孔率の変化

小嶋 桂介\*・松浦 清隆\*\*・大笹 憲一\*\*・大野 宗一\*\*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 59, No. 1 (2009), pp. 2-6

## Combustion synthesis of TiC-based cemented carbide alloy and effect of preheating treatment on porosity

Keisuke KOJIMA\*, Kiyotaka MATSUURA\*\*, Kenichi OHSASA\*\* and Munekazu OHNO\*\*

In the present study, it is shown that TiC-20vol%Fe composites can be successfully fabricated by combustion synthesis from elemental powder compacts of titanium, carbon and iron. Particular concern is directed to reduction of the porosity in the product by preheating procedure of the powder compact. There exists 36% of porosity in the fabricated composites without the preheating treatment. However, the preheating treatment leads to the reduction of the volume fraction of porosity to about 10% and, furthermore, a two-step preheating treatment reduces the volume fraction of porosity down to about 5%. Vickers hardness of the TiC-Fe composites fabricated in this study was measured to be around 1300HV regardless of the preheating condition.

(Received April 16, 2008 Accepted October 2, 2008)

**Keywords:** combustion synthesis, cemented carbide, TiC-Fe composite, preheating, porosity

## 1. 緒 言

WC-Co 合金に代表されるように、超硬合金の原料金属として一般にタングステンが用いられる。しかしながら、近年、主要産出国の輸出制限により、タングステンの価格が高騰し、新たな資源開発とともに代替金属を使用することが検討されている。チタンは代替金属の候補の1つであり、チタンの炭化物やほう化物の粒子を金属中に分散させた硬質合金の研究が進められている。Gao ら<sup>1)</sup>はTiC焼結体の空隙内に、溶融したFeAlを浸透させる方法を用いてFeAl-TiC系複合材料を作製し、TiC体積分率の増加に伴いビッカース硬さが上昇することを示した。また、Krasnowski ら<sup>2)</sup>は鉄、アルミニウム、チタン、炭素の混合粉末を35時間メカニカルアロイングした後、高温で焼結させることにより、FeAl-30at%TiC複合材料を作製した。そして、その硬さは1287HVという高い値であることを報告している。

しかしながら、上記の合金作製法は、高温で長時間のプロセスが必要である。低温かつ短時間で硬質合金を作製し得る方法の一つとして、燃焼合成法が挙げられる。燃焼合成法では、合成反応に伴う発熱を利用するため、一般に短時間の低温加熱のみで目的の合金を作製し得る。筆者らのグループでは、これまでにTiB<sub>2</sub>-FeAl系やTiC-FeAl系のセラミック-金属間化合物系複合材の燃焼合成を試み<sup>3)-8)</sup>、金属粉末混合圧粉体をアルミニウム融点近傍温度まで加熱することにより、上記のセラミック粒子を金属間化合物FeAl中に分散させた複合材料が燃焼合成できることを示した。しかしながら、母相が金属間化合物ではなく金属である場合にも同様に、セラ

ミック粒子分散合金が燃焼合成できるか否かは未調査である。また、上記の研究で合成された複合材中には気孔が多く存在するという問題が残されている。本研究では、金属を母相とするTiC-Fe系複合材料を燃焼合成により作製すること、更に、その気孔率を低減することを目的とした。気孔形成の原因の一つとして、原料粉末に吸着したガス成分の残留が考えられる。そこで本研究では、ガス成分の除去を目的として燃焼合成前の予熱処理を行い、予熱条件と気孔率の変化の関係を調査した。

## 2. 実験方法

## 2.1 圧粉体の作製

チタン、黒鉛、鉄の三種類の粉末を原料として用いた。それぞれの粉末の純度、粒度をTable 1に示す。黒鉛粉末の純度が76%程度と低いが、これまでの研究<sup>5),7),8)</sup>と比較できるよう、同じものを用いた。なお、本黒鉛粉末はグラファイト構造を持っていることがXRD分析により確認された。これらの粉末を燃焼合成後にTiC-20vol%Feの組成となるように配合し、粉末のバインダとしてグリセリン-エタノール混合液(質量比1:1で約1.2g)を加えて攪拌し、混合した。混合

Table 1 Purity and particle size of material powders

| Powder | Purity            | Particle size (μm) |
|--------|-------------------|--------------------|
| Ti     | 99.7%             | 45                 |
| C      | Water 4%, Ash 20% | 75                 |
| Fe     | 99%               | 45                 |

\* 北海道大学大学院工学研究科大学院生 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)。Graduate Student, Graduate School of Engineering, Hokkaido University (Kita 13, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628).

\*\* 北海道大学大学院工学研究科 (札幌市)。Graduate School of Engineering, Hokkaido University (Sapporo-shi, Hokkaido).

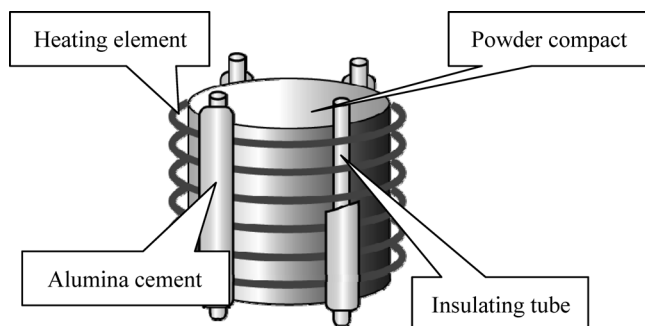


Fig. 1 Schematic illustration of powder compact.

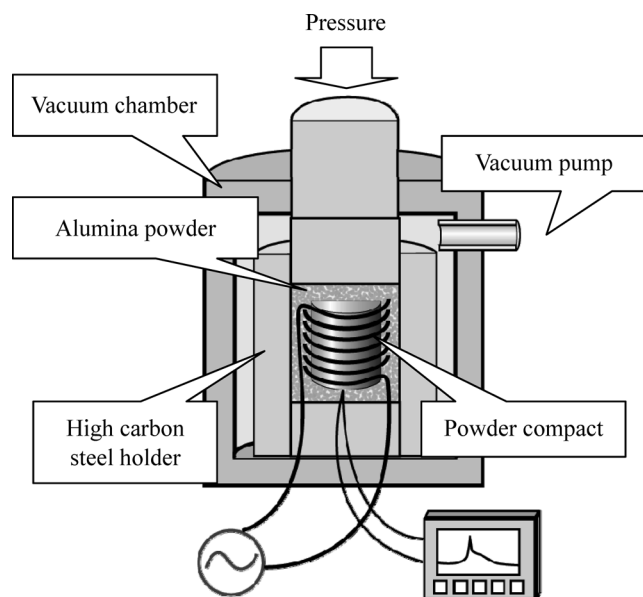


Fig. 2 Combustion synthesis apparatus.

粉末の重量は約 90 g とした。これを内径 30 mm, 外径 80 mm, 深さ 100 mm の円筒状の高炭素鋼製金型中に入れ, 630 MPa の単軸加圧により直径 30 mm, 高さ約 33 mm の円柱状圧粉体を作製した。このとき, 圧粉体の体積充填率は約 87% であった。その後, Fig. 1 に示すように, 圧粉体の側面に直径 3 mm, 長さ約 60 mm のアルミナ製絶縁管 4 本を, 円柱軸方向と平行にほぼ等間隔に置き, アルミナセメントで接着した。その上から, 直径 1 mm の発熱線 (Fe-23mass%Cr-6mass%Al) をコイル状に巻きつけ, アルミナセメントで固定した。

## 2.2 燃焼合成条件

燃焼合成装置の模式図を Fig. 2 に示す。2.1 の手順で作製した圧粉体を外径 100 mm, 内径 50 mm の円筒状の高炭素鋼製容器内に入れ, 圧粉体の周囲にアルミナ粉末を充填し, 図に示すように上部から 30 MPa の垂直荷重を負荷した。アルミナ粉末は圧力下において, ある程度流動するため, 擬似的な静水圧を発生させることができる。また, 本方法においてアルミナ粉末は, 圧力媒体としてだけでなく, 絶縁体や断熱材としての役割も果たしている。圧粉体の加熱は発熱線を用いて行った。燃焼合成反応の開始により温度が急上昇する時点を知るため, 圧粉体底部に直径 4 mm, 深さ 5 mm の穴をあけ, K 熱電対を挿入し, 試料内部の温度を測定した。

真空容器内を排気して約  $10^{-1}$  Pa の真空度とし, 排気を継続したまま発熱線に通電して圧粉体を加熱した。加熱途中の所定の温度において所定の時間保持し, 圧粉体を予熱した。

Table 2 Preheating conditions

| Sample | Temperature (°C) | Pressure (MPa) | Time (h) |
|--------|------------------|----------------|----------|
| A      | 700              | 30             | 1        |
| B      | 700              | 30             | 2        |
| C      | 700              | 70             | 1        |

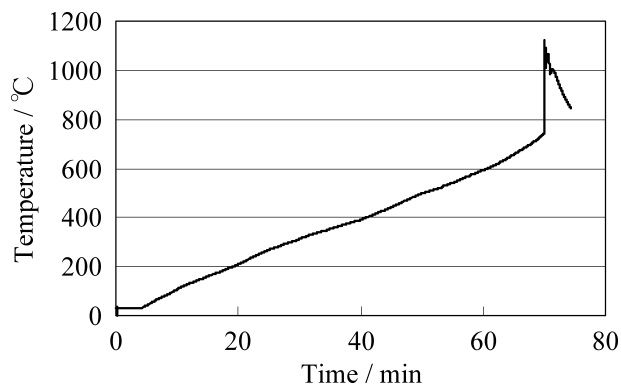


Fig. 3 Temperature change during external heating and combustion synthesis without preheating treatment.

この予熱では, 原料粉末表面に吸着した水分の離脱および粉末のバインダとして用いたグリセリン-エタノール混合液の分解・蒸発が真空排気中に起こることにより, 生成物の気孔残留量が減少することを期待した。予熱条件として, Table 2 に示した温度, 時間, 圧力の組合せを用いた。その後引き続き加熱をし, 燃焼合成開始による急発熱が観測されたところで直ちに圧力を 150 MPa まで上げ, 1 分間保持した後に加圧と加熱を止め, 常圧で放冷した。

## 2.3 生成物の分析

合成した試料の円柱軸を通る垂直断面を観察面とし, 光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) によって微細組織を観察した。更に, X 線回折分析 (XRD 分析) 並びに電子線微小部分析 (EPMA 分析) による反応生成物の同定を行った。また, 試料の気孔率は面積法に基づいて測定した。測定には倍率 50 倍の光学顕微鏡写真を用い, 約 1.2 mm×1.6 mm の視野で 3 か所測定しその平均値をとった。加えて, 試験力 2.942 N によるビッカース硬さ測定を行った。なお, 硬さは試料中の気孔を避けて測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 燃焼合成反応

予熱なしの燃焼合成過程における試料の温度変化を Fig. 3 に示す。約 750°C まで加熱したところで, 急激な発熱が観測された。なお, このときの急発熱により熱電対が焼き切れる場合があるため, その後の温度測定値は不正確なものとなっている恐れがある。冷却後, 試料の断面を XRD 分析した結果, Fig. 4 に示すように, TiC と Fe のピークのみが検出され, その他のピークは見られなかった。つまり, チタン, 黒鉛, 鉄の 3 種類の粉末を加熱することで,  $Ti + C + Fe \rightarrow TiC + Fe$  の燃焼合成反応が生じた。

燃焼合成後の試料断面の SEM 像を Fig. 5 に示す。直径 1~3  $\mu$ m の黒い粒子, そしてそれらの間を繋ぎ埋めるように

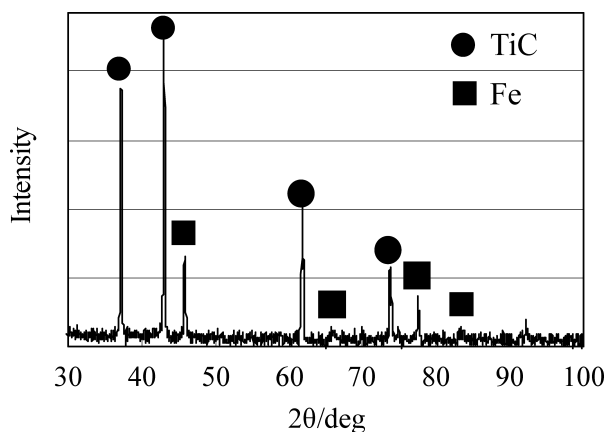


Fig. 4 XRD pattern of sample fabricated by combustion synthesis without preheating treatment.

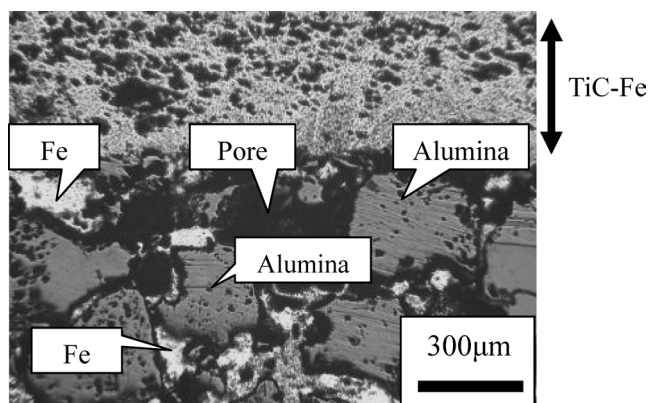


Fig. 6 Optical micrograph showing infiltration of Fe liquid into pressure medium of alumina powder from the sample after synthesis without preheating treatments.

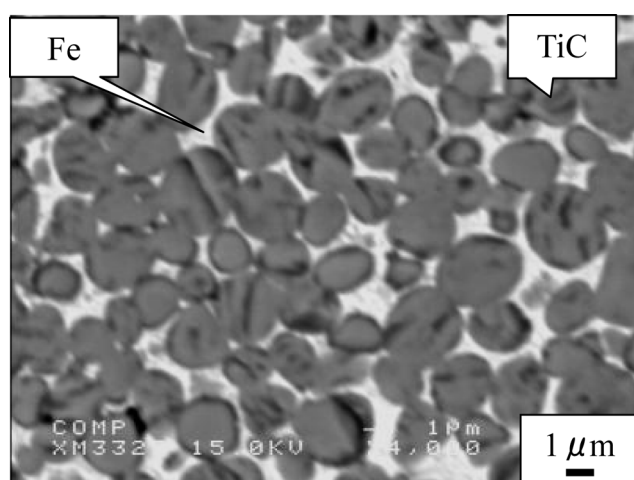


Fig. 5 SEM image of sample without preheating treatment. The bright and dark regions correspond to Fe and TiC, respectively.

白い相が存在している。EPMA 分析の結果、黒い粒子が TiC、白い領域が Fe であることがわかった。このように、約 750°C での燃焼合成により、Fe を母相とする TiC 粒子分散型複合材料が作製できることが示された。Table 1 に示したように原料粉末の黒鉛中には多くの灰分が含まれている。これらが燃焼合成後の試料中のどこに分布するかは、SEM 観察や EPMA 分析からは知り得なかった。

平均 TiC 粒子径は、予熱なしの場合では約 3.5 μm 程度であったが、予熱した試料ではおおむね 2.5 μm 程度まで減少した。これは、予熱中の固相拡散により粉末の一部が反応し、燃焼合成反応時の最高到達温度が減少することで TiC 粒子の粗大化が抑制されたためであると考えられる。これら TiC 粒子径は、Table 1 に示した原料粉末のいずれの直径よりも小さい。TiC-20vol%Fe の場合、断熱燃焼温度<sup>9)</sup>は 2610°C と計算される。TiC-Fe 擬 2 元系平衡状態図<sup>10)</sup>によれば、この温度は固相線温度 1380°C よりはるかに高く、むしろ液相線温度約 3000°C に近い。それゆえ、反応後の試料は少量の固体 TiC が液相中に存在する状態になると考えられる。試料を観察すると液相出現を示唆する組織が認められた。Fig. 6 は、燃焼合成後の試料の表面近傍および圧力媒体のアルミナ粉末

を撮影した光学顕微鏡写真である。EPMA 分析の結果、写真上部の明るい領域は TiC-Fe の反応生成物であり、写真下部の暗い領域はアルミナと Fe の混合相となっていた。このように圧力媒体のアルミナ粉末間隙に Fe 相が見られたのは、燃焼合成時に液相が出現し、試料の加圧によりこの液相が試料周囲のアルミナ粉末の間隙中へにじみ出たためと推察される。これらのことから、燃焼合成反応過程は以下のようにまとめられる。すなわち、反応熱により未反応の粉末原料はすべて溶融し、融液の溶解度を越える分の TiC が晶出して固液共存状態となり、その後の凝固過程で TiC の晶出と成長が起って体積分率が増し、最終的には Fig. 5 のような鉄中に多くの TiC 粒子が分布する組織となると考えられる。以前に行った TiC-FeAl 系および TiB<sub>2</sub>-FeAl 系の研究<sup>3)~8)</sup>では、TiC や TiB<sub>2</sub>の粒子径はそれらの体積分率が高いほど大きくなった。これは、TiC や TiB<sub>2</sub>の生成熱の寄与のためこれらの体積分率が高いほど反応後の到達温度が高くなり、固液共存状態におけるこれらの粒子の粗大化が促進されたものと考えられる。

### 3.2 生成物の気孔率と硬さ

各予熱条件で作製した試料の光学顕微鏡写真を Fig. 7 に示す。写真中の黒い点は気孔に相当し、気孔率が各図右上の数値で示されている。白い部分は気孔をあまり含んでおらず、Fig. 5 ではこのような部分を高倍率で撮影した写真を示した。予熱を行わずに作製した試料 (Fig. 6 (a)) の気孔率は 36.4% であった。このように気孔率が高い理由として、本実験において脱バインダ処理をしていないことがあげられる。これに対し、700°C で予熱を行うことにより気孔率は著しく減少し、その値は 10% 程度まで減少した。このように、予熱を行うことにより気孔率が減少したのは、粉末に吸着した水分やバインダ剤などのガス成分が除去されたためと考えられる。また、予熱中の圧力を高くするほど、気孔のサイズは幾分減少しているものの、図中の数値で示すように、予熱圧力・時間の変化は、気孔率に顕著な変化をもたらさなかった。

Fig. 8 に各試料のビッカース硬さの測定結果を示す。硬さの平均値は予熱条件によらず、およそ 1300HV 程度と高い値を示した。予熱条件によって気孔率が変化したにもかかわらず硬さ測定値に明確な違いが見られなかったが、これは試料中の気孔の少ない部分を選択して硬さ測定を行ったため気孔率の影響を受けなかったことによる。

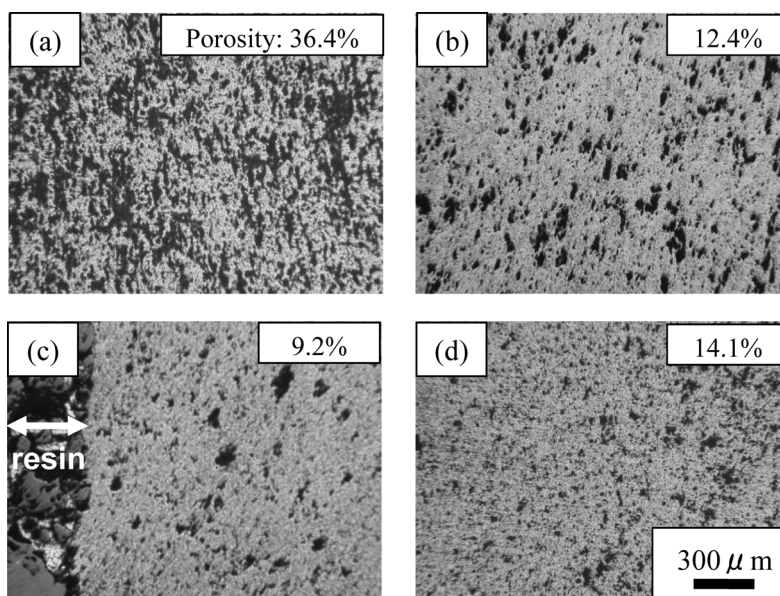


Fig. 7 Optical micrographs of samples (a) without preheating and with preheating at 700°C, (b) 30 MPa for 1 h, (c) 70 MPa for 1 h and (d) 30 MPa for 2 h.

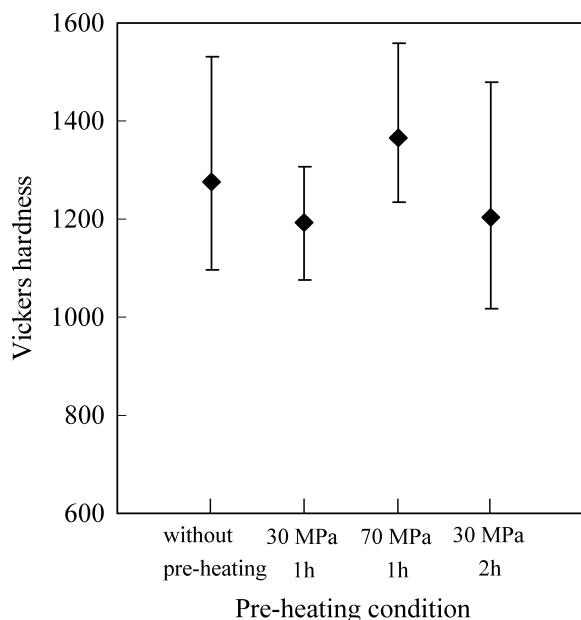


Fig. 8 Effects of preheating condition on Vickers hardness.

以前に予熱なしの条件で TiC-20vol%FeAl を燃焼合成したときの結果では、TiC 粒子の直径は約  $10\mu\text{m}$ 、気孔率は約 10%、ビッカース硬さは約 1700HV であった<sup>5)</sup>。すなわち、本研究における TiC-20vol%Fe の場合と比べて、TiC 粒子が大きく、気孔率が少なく、硬さが高かった。その理由について以下のように考えられる。母相を FeAl とした場合には、加熱途中の低い温度で原料中のアルミニウム粉末がまず熔融し、アルミニウム液体が鉄やチタンなど他の粉末の間隙に浸透するので、母相が鉄の場合と比べて緻密化しやすい。また、TiC の生成熱のほかに FeAl の生成熱も発生するので反応物の温度がより高くなり、そのために TiC 粒子サイズがより大きくなる。また鉄に比べて FeAl の硬さが高いために複合材の硬さも FeAl 系で高くなる。

### 3.3 二段階予熱による緻密化

前記 3.2 で記述したように、燃焼合成前に 700°C で予熱処理を行うことにより気孔率を 10% 程度まで減少させることができた。予熱温度をより高くすると原料粉末表面のガス成分の除去が促進され、気孔率の更なる減少が期待できる。しかしながら、Fig. 4 に示したように燃焼合成反応は 750°C で開始する。予熱温度 700°C はその直下であり、より高温で予熱を行うためには燃焼合成反応をより高温で開始させる必要がある。これを可能にするため、本研究では二段階予熱による燃焼合成法を試みた。以下に、その詳細を述べる。

本研究では、粉末に吸着した水分やバインダ剤などのガス成分の除去を目的として予熱を行った。予熱中、混合粉末圧粉体は比較的高温に保持されるため、燃焼合成反応前に粉末表面部の一部が固相反応を起こし、粉末接触部に反応物が形成している可能性がある。これを確かめるために、圧粉体を 700°C、30 MPa で 2 時間予熱した後、燃焼合成反応させずに空冷し、XRD 分析を行った。その結果を Fig. 9 に示す。本試料の温度測定の結果には明瞭な燃焼合成反応を示す発熱が現れなかったにもかかわらず、XRD の結果では TiC のピークが検出された。つまり、予熱処理間に TiC が生成している。反応生成物が粉末界面に形成されるとその後の燃焼合成反応が阻害されることが予想される。

30 MPa の圧力下で加熱中、試料の温度が 700°C に達したときに、その温度で 1 時間予熱し、その後加熱を再開したときの試料中の温度変化を Fig. 10 に示す。予熱なしでは 750°C で急発熱が観測されたが (Fig. 4)、これに対して Fig. 9 では予熱処理後の約 800°C で急発熱が観測された。予熱時の圧力を 70 MPa と高くした場合、さらに高温の約 900°C で急発熱が観測された。このように、予熱を行うことにより燃焼合成反応がより高温側で生じることが明らかとなった。また予熱処理中の圧力が高いほど高温で反応が生じた。先にも述べたように、予熱処理中に一部 TiC が生成する。その生成機構は固相拡散であり、それゆえに TiC の生成場所は粉末の接触界面であると推測される。粉末間に生成した TiC がその後の燃

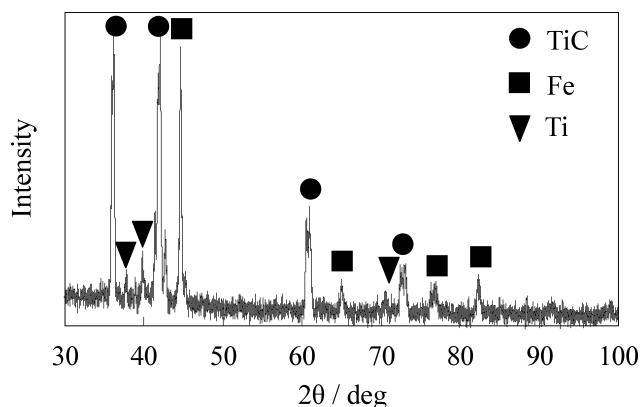


Fig. 9 XRD pattern of powder compact after heating treatment at 700°C for 2 h under 30 MPa.

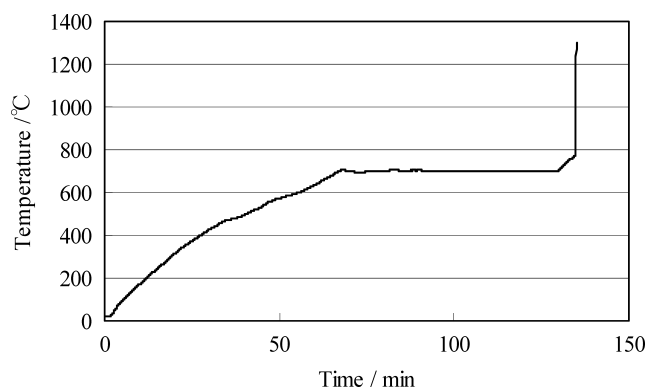


Fig. 10 Temperature change during synthesis process with preheating at 700°C for 1 h under 30 MPa.

焼合成反応を阻害したものと考えられる。高圧下では粉末間の接触面積が増加するため、粉末間で生成するTiCの体積率が増加し、焼合成反応が生じる温度を高温側へシフトさせたと考察される。

以上の結果から、まず一段階目の予熱により焼合成反応が生じる温度を高温へシフトさせ、その一段階目の予熱直後に750°C以上で二段階目の予熱処理を行うことが可能であると考えた。そこで、700°Cにおいて70 MPaで1時間の予熱処理を行った後、800°Cにおいて30 MPaで30分の予熱を施し、再び加熱して焼合成反応を起こさせた。Fig. 11はその二段階処理中の温度変化を示している。700°Cにおいて予熱を行うことによって、800°Cまで加熱しても焼合成反応が起こらず、予熱をより高温で行うことが可能となった。またFig. 12は、この試料の断面を光学顕微鏡で観察した際の写真であり、気孔率は4.9%まで減少した。このように、高温の予熱処理を施すことで残留気孔を5%以下まで減少し得ることが示された。

#### 4. 結 言

本研究の結果を以下にまとめる。

(1) チタン、黒鉛、鉄の混合粉末の圧粉体を真空中で加熱すると焼合成反応が起こり、TiC-20vol%Fe複合材が作製できた。

(2) 複合材の気孔率は、予熱処理なしの場合では約36%であったが、700°Cで1時間の予熱をすることにより約10%

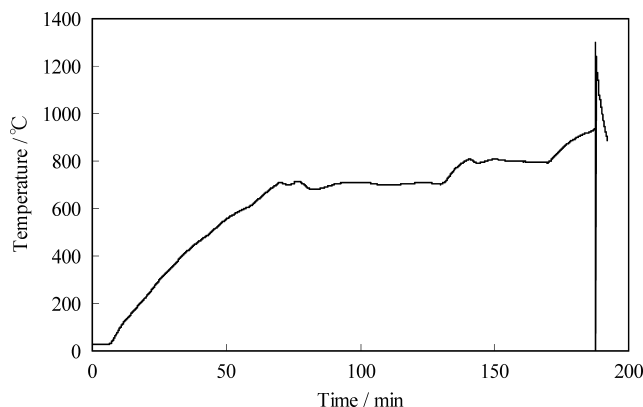


Fig. 11 Temperature change during a two-step preheating treatment at 700°C for 1 h under 70 MPa and at 800°C for 30 min under 30 MPa.

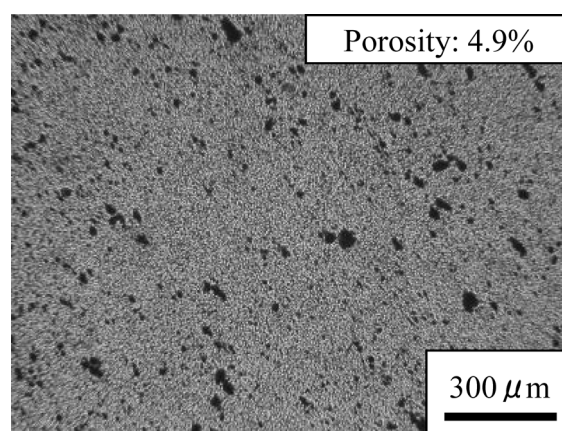


Fig. 12 Optical micrograph of sample synthesized with the two-step preheating treatment.

程度まで減少した。

(3) 700°C、70 MPaで1時間の予熱処理後、更に高温の800°C、30 MPaで30分の二段階目の予熱処理を施すことで、気孔率は5%以下まで減少した。

(4) 焼合成法で作製したTiC-20vol%Fe複合材のビッカース硬さは予熱条件によらず約1300程度であった。

#### 参 考 文 献

- 1) M. X. Gao, F. J. Oliveira, Y. Pan, L. Yang, J. L. Baptista and J. M. Vieira: *Intermetallics*, **13** (2005), 460–466.
- 2) M. Krasnowski, A. Witek and T. Kulik: *Intermetallics*, **10** (2002), 371–376.
- 3) K. Matsuura and Y. Obara: *Mater. Sci. Forum*, Vols. 539–543 (2007), 809–813.
- 4) Y. Obara, M. Kudoh and K. Matsuura: *Mater. Trans.*, **49** (2008), 1168–1174.
- 5) K. Matsuura, Y. Hikichi and Y. Obara: *Adv. Sci. Techn.*, **45** (2006), 1024–1028.
- 6) K. Matsuura, Y. Obara and M. Kudoh: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 871–874.
- 7) K. Matsuura, Y. Hikichi, Y. Obara, T. Ohmi and M. Kudoh: *Int. J. SHS*, **14** (2005), 305–311.
- 8) K. Matsuura, Y. Hikichi and M. Kudoh: *Mater. Sci. Forum*, Vols. 475–479 (2005), 1605–1608.
- 9) 小泉光恵：焼合成の化学，焼合成研究会，ティー・アイ・シー，(1992)，31–42.
- 10) P. Villars, A. Prince and H. Okamoto: *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 5, ASM International, (1995) 6838–6855.