



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	FeAl-TiB ₂ 系複合材の擬HIP燃焼合成
Author(s)	小原, 裕樹; 工藤, 昌行; 松浦, 清隆
Citation	鑄造工学, 78(11), 563-569
Issue Date	2006-11-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75710
Type	journal article
File Information	J. JFS 78(11) 563.pdf



研究論文

FeAl-TiB₂系複合材の擬 HIP 燃焼合成

小原 裕樹* 工藤 昌行* 松浦 清隆*

Research Article

J. JFS, Vol. 78, No. 11 (2006) pp. 563~569

Pseudo-HIP Combustion Synthesis of FeAl-TiB₂ Composites

Yuki Obara*, Masayuki Kudoh* and Kiyotaka Matsuura*

When powder mixtures of Fe, Al, Ti and B were heated, sudden and rapid temperature rise was always observed at temperatures near the melting point of Al, and the powder mixtures melted. X-ray diffraction analyses revealed that the reaction products consisted of only FeAl and TiB₂. Based on metallographic investigations and electron probe microanalyses, it was found that fine TiB₂ particle dispersed FeAl-based composites were synthesized by the above-mentioned exothermic reaction, although the composites included a lot of pores. The use of pseudo-isostatic pressure during the exothermic reaction brought about dramatic reduction in porosity. When the volume fraction of the TiB₂ particles increased, their average diameter increased. The increase in the volume fraction of the TiB₂ particles also brought about the increase in the Vickers hardness and the volume fraction of pores. The volume fraction of pores was markedly reduced by preheating the powder mixture in vacuum.

Keywords : ceramic, composite, hot isostatic pressing, intermetallic compound, powder metallurgy, self-propagating high-temperature synthesis

1. 緒 言

FeAl 合金は低密度で優れた耐食性を持ち、原料金属が安価であるため、エンジン部材を初めとする多方面の用途が期待される材料である¹⁾。FeAl 合金に TiB₂ のような硬質粒子を分散させることにより、硬さ、耐摩耗性、圧縮強度等がさらに改善されることが期待できる。例えば、Schneibel ら²⁾は FeAl と TiB₂ の混合粉末を FeAl の融点以上に加熱し、溶融した FeAl を TiB₂ 粉末中に浸透させるという液相焼結法を用いて TiB₂ 粒子分散 FeAl 材を作製した。その結果、TiB₂ 体積分率の増加とともに焼結体の硬さが上昇することを示した。また、Kransowski ら³⁾は鉄、アルミニウム、チタン、炭素の混合粉末を 35 h の間メカニカルアロイングした後、ホットプレス法により FeAl-30 mol%TiC 複合材料を作製し、そのビッカース硬さが 1287 HV という高い値を持つことを示した。

しかし、いずれの方法においても、費やす時間やコスト等の点から考えると改善の余地があると思われる。そこで、本研究ではより簡便で低コストの硬質粒子分散 FeAl 基複合材作製法として、鉄、アルミニウム、チタン、ホウ素の素金属混合粉末からの燃焼合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS)⁴⁾法を検討した。しかし、SHS 法によって作製した材料は非常に多孔質になるという傾向があるので⁵⁾、本研究では擬似静水圧下で SHS を行うことにより反応生成物の緻密化を図った。

SHS 反応では素金属同士が合金化する際の生成熱を利用するので、素金属粉末の混合比に依存して SHS 反応時の生成熱は変化する。本複合材料の系においては、FeAl と比べて TiB₂ の生成熱が約 9 倍も大きいので、TiB₂ 量を増加させると到達温度が高くなり、TiB₂ 粒子は大きくなると予測される。しかし、反応前に素金属混合体を予熱すると、この間に素金属間で固相内拡散に基づく低速の反応が起こり、その後の燃焼合成反応時の発熱が抑制され、その結果として TiB₂ 粒子が大きくなると考えた。また、予熱中に粉末表面の吸着ガスが除去できるので反応物中の気孔率減少にも有効であると考えた。そこで、本研究では、緻密化と粒子微細化に及ぼす予熱の効果について検討した。

2. 実験方法

鉄、アルミニウム、チタン、ホウ素の 4 種類の粉末をガラスビーカーに入れ、少量の C₂H₅OH を添加して薬さじでよく攪拌し、混合粉末とした。使用した粉末の平均粒径はそれぞれ、鉄が約 100 μm、アルミニウムが約 150 μm、チタンが約 45 μm、ホウ素が約 20 μm であった。その混合粉末を内径 25 mm、外径 80 mm、深さ 125 mm の円筒状の金型に投入し、約 600 MPa の一軸圧縮応力で加圧して直径約 25 mm、高さ約 20 mm の円柱状の圧粉体を作製した。混合粉末中の各素金属のモル比は、Fe : Al = 1 : 1 及び Ti : B = 1 : 2 とし、両者の混合比を変えて TiB₂ 体積分率 (f_v) を 0 から 0.8 まで変化させた。

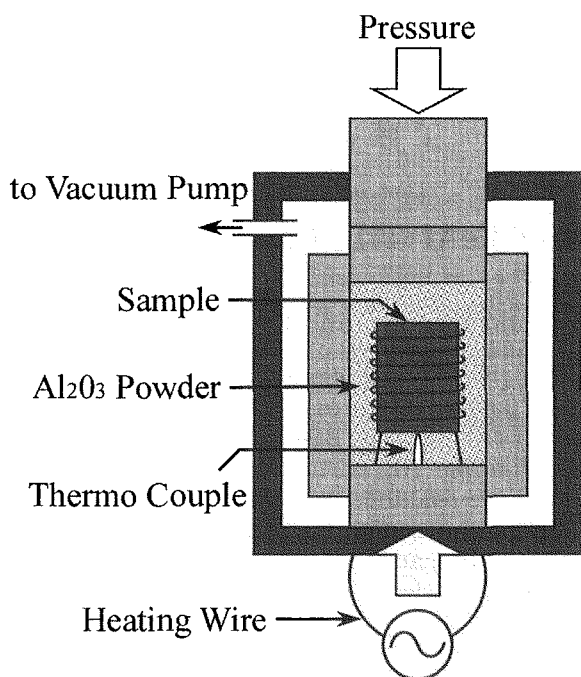


Fig. 1 Schematic illustration of the pseudo-HIP equipment.

作製した試料の緻密化を図るため、圧粉体を擬似熱間等方圧縮(擬HIP)法による加圧下で加熱し、SHSを行った。擬HIPの圧力媒体として粒径約100~500 μm の Al_2O_3 粉末を使用した。擬HIP装置の模式図をFig. 1に示す。図のように上下からの加圧であっても、 Al_2O_3 粉末の流動により試料の全方位からほぼ均等な圧力が試料に作用した状態でSHSすることができる。本実験では、約6 Paの真空中で約100 MPaの圧力を加えた状態で電熱線により加熱し、SHSが起こると直ちに600 MPaまで圧力を上げ、その後圧力を除いて電熱線の電源を切り、自然冷却した。

一部の試料ではSHS反応前に圧粉体を予熱した。このとき TiB_2 体積分率を $f_v=0.6$ とし、常圧または50 MPaの擬HIP下においてSHS反応温度以下の温度で一定時間保持し、その後に昇温して前述の条件でSHSを行った。常圧での予熱では、500 $^{\circ}\text{C}$ において予熱時間を0.5から3.0 hまで変化させた。一方、擬HIP下での予熱では、これらの条件に加えて450及び550 $^{\circ}\text{C}$ においてそれぞれ1.5 h予熱するという条件についても調査した。

燃焼合成反応後の試料について、X線回折(XRD)とX線マイクロアナライザ(XMA, EPMA)による生成物の同定を行った。また、走査型電子顕微鏡(SEM)により各試料の断面において微細組織の観察を行い、 TiB_2 粒径を測定した。このとき、 TiB_2 粒子の長径及び短径を測定して楕円近似面積を算出し、その面積等価直径を TiB_2 粒径とした。また、各試料の密度をアルキメデス法により測定し、そこから気孔率を算出した。さらに、ビッカース硬さ試験機により、硬さを測定した。このとき、荷重300 g、負荷

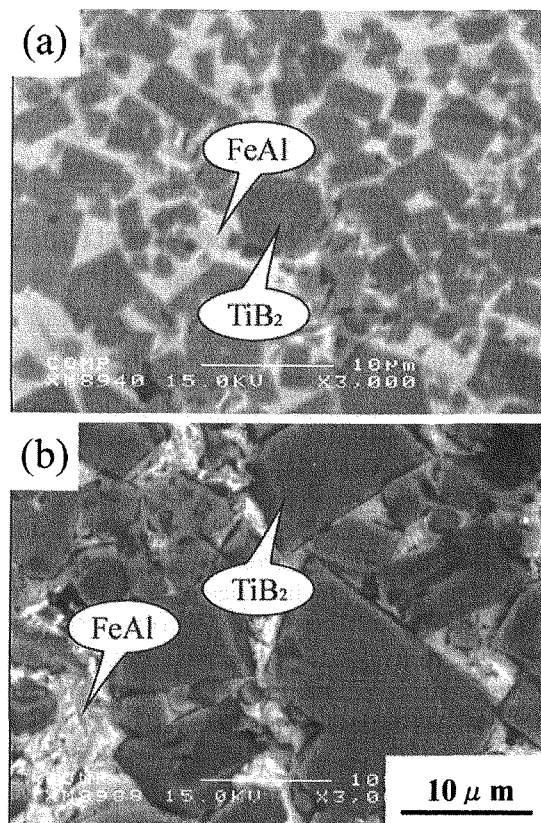


Fig. 2 SEM images of samples. (a) $f_v=0.6$, (b) 0.8

時間30 sの条件で行った。

3. 結果と考察

3.1 加圧下での燃焼合成

圧粉体を加熱することで、アルミニウムの熔融を契機とするSHS反応が起こった。SHS反応後の試料のXRD分析を行うと、FeAlと TiB_2 のピークのみが検出された。このように素粉末混合体からFeAlと TiB_2 がSHSにより合成されることは、著者らの最近の研究⁶⁾によりすでに確認されている。Fig. 2は TiB_2 体積分率(f_v)が(a)0.6及び(b)0.8の試料断面のSEM像である。いずれの試料においても白い母相中に黒い粒子が分散した組織が観察される。EPMAによる元素濃度分析を行った結果、母相がチタンとホウ素をいずれも約3~4 mol%含んだFeAlであり、分散している粒子が鉄とアルミニウムをほとんど含まない TiB_2 であることが確認された。また、 TiB_2 体積分率が変化したことで TiB_2 粒径が変化した。Fig. 3は TiB_2 粒子の体積分率と粒子径の関係を示したグラフである。 $f_v=0.3$ では1 μm 以下であった粒子径が、 TiB_2 の体積分率の増加に伴い大きくなり、 $f_v=0.8$ では約7 μm であった。

Al-Fe-Ti-B四元系平衡状態図の詳細は不明であるが、KoとHanada⁷⁾が共晶系のTiC- Fe_3Al 擬二元系状態図を仮定したように、 TiB_2 -FeAl擬二元系においても包晶系あるいは共晶系の状態図が仮定される。Fig. 4に包晶系

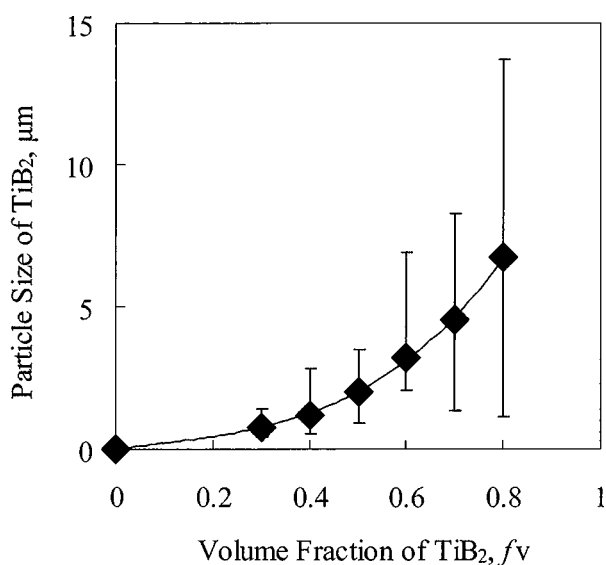


Fig. 3 Relationship between the volume fraction and average size of TiB₂ particles.

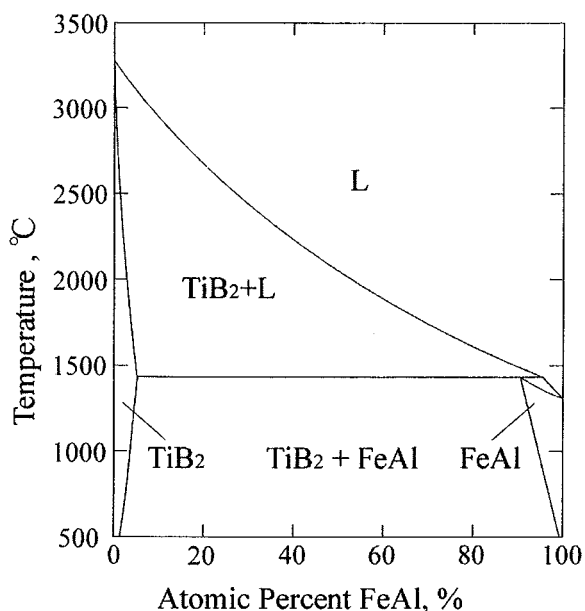


Fig. 4 Hypothetical TiB₂-FeAl pseudo-binary phase diagram.

TiB₂-FeAl 擬二元系の仮定状態図を示す。この図によると、SHS 反応により生成した四元系融液の冷却中、まず TiB₂ が初晶として晶出し、その後包晶反応により FeAl が晶出する。また、この図によると、TiB₂ モル濃度が高いほど凝固開始温度が高く、包晶温度までの温度区間が長い。そのため、TiB₂ モル濃度が高いほど初晶の TiB₂ が融液と共存する温度が高く、またその間の時間が長い。また、TiB₂ の生成熱は FeAl と比べて圧倒的に高いので（それぞれ 320 kJ/mol と 36 kJ/mol）、SHS 反応時には TiB₂ 濃度が高いほどより高温まで到達する。そのため、擬 HIP の場合に圧力媒体として試料周囲にあるアルミナ粉末の熱量

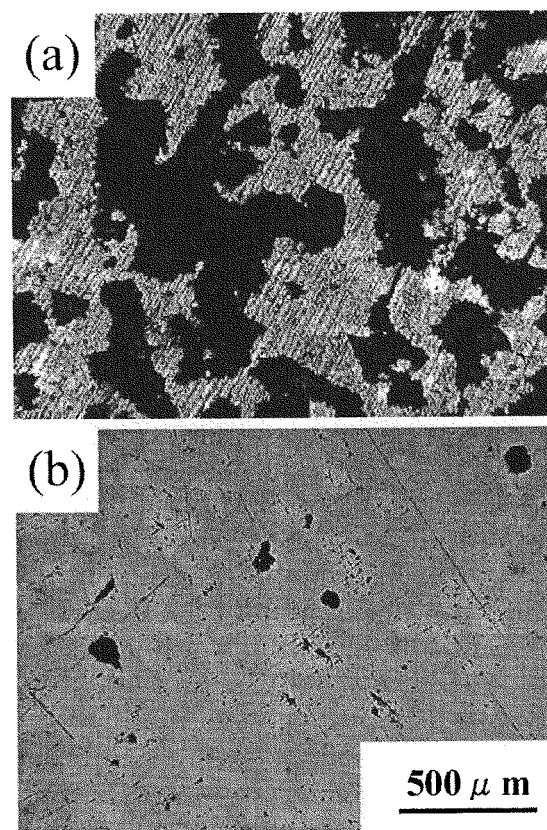


Fig. 5 Reduction in porosity due to pressurization during SHS for $f_v=0$, (a) without pressure, (b) with pressure.

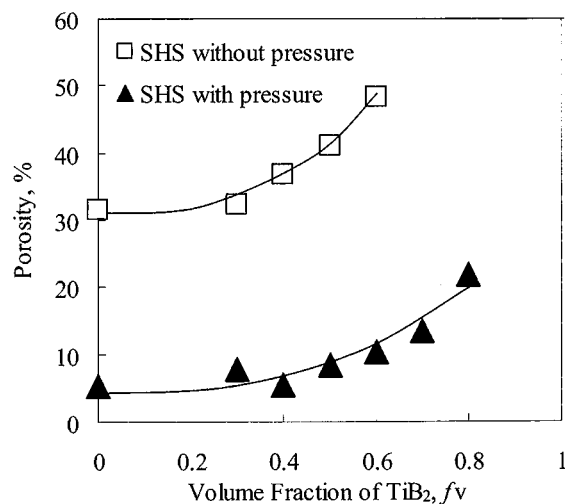


Fig. 6 Effect of pseudo-HIP on the porosity.

を考慮すると、TiB₂ 濃度が高いほど冷却速度が遅くなると考えられる。これらのことは TiB₂ 粒子の成長を促進する。Fig. 3 において TiB₂ 濃度が高いほど TiB₂ 粒子が大きかった事実はこれらに起因すると推測される。

Fig. 5 は気孔発生に及ぼす擬 HIP の影響を示している。Fig. 5 (a) に示した常圧 SHS 試料の場合、SHS 反応の生成物は非常に多くの気孔を含んでいる。SHS により作製

した試料が多孔質になってしまう原因として、原料粉末表面に吸着されている水分が反応時に放出されることや、素金属混合圧粉体の理論密度が生成物のそれよりも小さいことなどが挙げられる。一方、Fig. 5 (b) に示した擬 HIP 法で SHS した試料においては気孔が減少し、相対的に緻密な組織となっている。Fig. 6 は常圧及び加圧下で作製した試料の気孔率を示したグラフである。このグラフより、擬 HIP 法を用いることではるかに緻密な材料を得られたといえる。しかしながら、 TiB_2 体積分率が低い場合にはまだ気孔率が高く、 $f_v=0.8$ では約 20% もの気孔が存在している。

Fig. 7 に本複合材料の各 TiB_2 体積分率におけるビッカース硬さのグラフを示す。 TiB_2 体積分率が増加すると硬さは増加している。この硬さの上昇は硬質 TiB_2 粒子による分散強化によるものと考えられる。また、同じ TiB_2 体積分率であっても、擬 HIP 法により作製した試料の硬さが高くなっている。これは、擬 HIP 法により気孔率が減少したためといえる。加圧下での燃焼合成により作製した試料は、 $f_v=0.6$ では約 1300 HV、 $f_v=0.8$ では約 1700 HV という高い硬さが得られた。

以上のように、素金属混合粉末を加熱するだけという非常に簡単な方法により FeAl- TiB_2 系複合材料が得られた。しかしながら、高 TiB_2 体積分率の試料においては TiB_2 粒径が大きく、また多くの気孔が存在していた。複合材の機械的性質の観点からは、分散粒子径が小さく気孔率が低いほど好ましい。それゆえ、粒子径と気孔率の減少を目指して、予熱の効果を調査した。

3.2 燃焼合成前の予熱

高 TiB_2 体積分率において TiB_2 粒子が大きくなる主な原因は、前節で述べたように TiB_2 粒子が高温で長時間融液と共存するためと考えられる。そのため、SHS 反応後の冷却中に融液と共存する温度と時間を減少させることで TiB_2 粒子の成長を抑制できると考え、その方法として SHS 反応時の発熱量を制御して到達温度を低くすることを検討した。すなわち、SHS 反応開始温度以下の温度で予熱すると固相内拡散に基づく反応焼結が進み、その分だけ SHS 時の反応物量が減るので到達温度が低くなると考えた。また、反応焼結生成物が SHS 反応熱を吸収することも到達温度の低下に寄与すると考えた。このようにして粒子径の減少を目指した。一方、SHS した試料が多孔質になる主たる要因は、反応時に発生するガスであると考えられるので、前記予熱は素粉末表面の吸着ガスの除去に有効であると考えられる。すなわち、予熱により TiB_2 粒子微細化とともに気孔減少も同時に行うことができると期待した。

Fig. 8 は TiB_2 体積分率 $f_v=0.6$ の試料に対し、50 MPa の加圧下において 500°C で 1.5 h 予熱したときの温度変化を示している。予熱後であっても、さらに加熱を続けると SHS による急激な発熱反応が起こっている。他の予熱条件においても、その後温度をさらに上げると同様に SHS

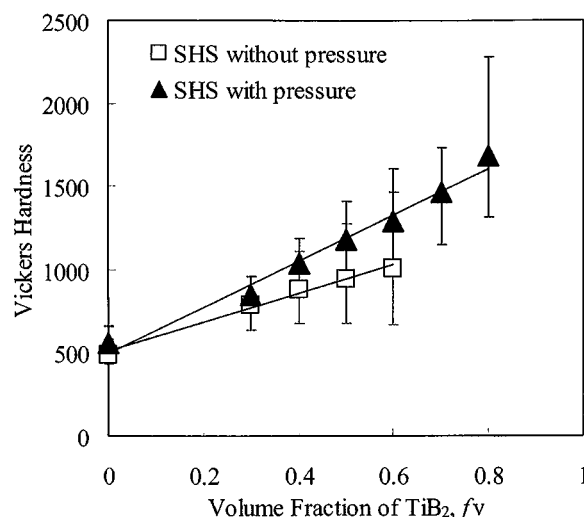


Fig. 7 Effect of pseudo-HIP on the Vickers hardness.

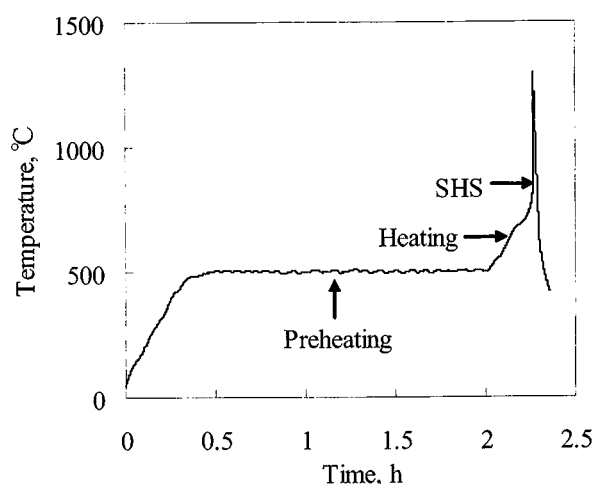


Fig. 8 Temperature change during preheating of green compact with pressure, $f_v=0.6$.

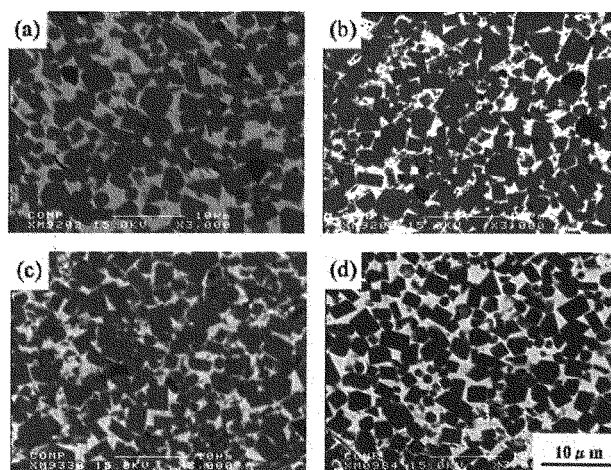


Fig. 9 Effect of preheating time on the TiB_2 particle size, $f_v=0.6$, at 500°C without pressure. (a) 0.5 h, (b) 1.0 h, (c) 1.5 h, (d) 3.0 h.

反応が起こった。予熱を行った場合にも、SHS 反応の生成物は FeAl と TiB₂ のみであり、未反応の素金属粉末や他の生成物は検出されなかった。

Fig. 9 は、 $f_v=0.6$ の組成において、常圧下 500℃で (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, (d) 3.0 h 予熱した後、擬 HIP 燃焼合成した試料の微細組織である。TiB₂ 粒子は予熱時間が長くなると小さくなっている。予熱をしない場合には、TiB₂ 粒径は約 3.2 μm であったが、3.0 h 予熱することで約 2.4 μm まで小さくなった。Fig. 9 からは明確な粒径の変化が読みとれないため、両者の TiB₂ 粒径測定値の分布を Fig. 10 に示す。Fig. 10 より、3.0 h 予熱した試料では明らかに TiB₂ 粒径が小さくなっていることがわかる。これより、SHS 前の予熱は TiB₂ 粒子の微細化に有効であることがわかった。

Fig. 11 は、 $f_v=0.6$ の組成において、加圧下で予熱した後、擬 HIP 燃焼合成した試料の組織である。予熱条件は、500℃で (a) 0.5, (b) 1.5, (c) 3.0 h, (d) 450℃で 1.5 h, (e) 550℃で 1.5 h である。Fig. 10 (a), (b), (c) を比較すると、Fig. 9 と同様に同じ予熱温度では予熱時間が長いほど TiB₂ 粒子径が小さくなり、500℃で 3.0 h 予熱した試料では約 1.0 μm まで小さくなった。また、Fig. 11 (b), (d), (e) を比較すると、予熱時間が同じでも、予熱温度が高いほど TiB₂ 粒子が微細になっているのがわかる。これは、高温ほど拡散速度が速いために、合金化がより進んだためと考えられる。

Fig. 11 (a), (b), (c) と Fig. 9 (a), (c), (d) を比較すると、予熱温度及び予熱時間が同じであるにも関わらず、加圧下で予熱を行った方が、より TiB₂ 粒子が微細になっているのが確認できる。これは、加圧下で予熱を行うことで、粉末同士の接触面積が増加し、固相拡散による合金化が起こりやすくなったためだと考えられる。

Fig. 12 は予熱による TiB₂ 粒径の変化をまとめたグラフである。これにより、まず加圧下で予熱を行うことで効率的に粒径を減少させることができるといえる。また、加圧

下で予熱を行った試料では、500℃ - 0.5 h と 450℃ - 1.5 h の粒径を比較すると、前者の方が粒径が小さい。また、550℃ - 1.5 h と 500℃ - 3.0 h の粒径を比較すると、両者はほぼ同程度である。予熱時間を長くすることでも粒径を減少させることができるが、これらの比較から効率的に粒径を減少させるには予熱温度を高くする方がより有効であるといえる。以上より、効率的に TiB₂ 粒径を減少させるためには、加圧下及び高温で予熱することが非常に有効であるといえる。

以上のように、混合粉末を予熱することで、SHS 反応

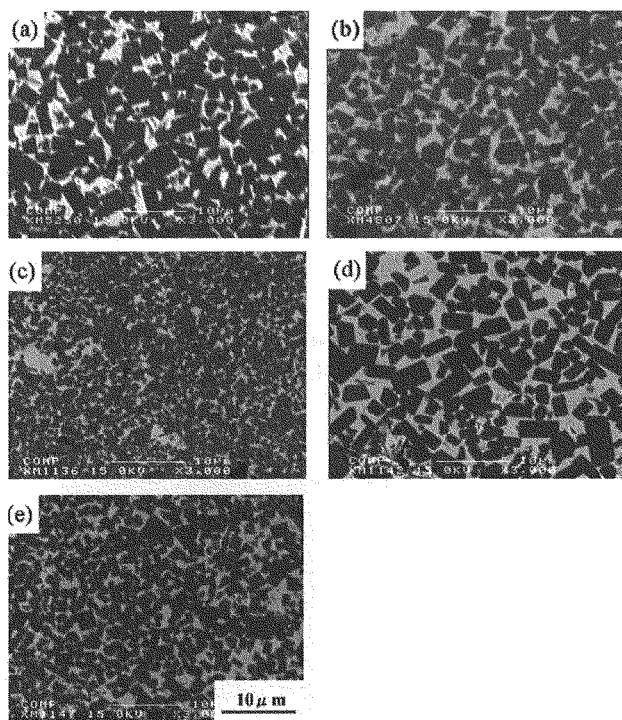


Fig. 11 Effect of preheating temperature and time on the TiB₂ particle size, $f_v=0.6$ with pressure.

(a) 500℃-0.5 h, (b) 500℃-1.5 h, (c) 500℃-3.0 h, (d) 450℃-1.5 h, (e) 550℃-1.5 h

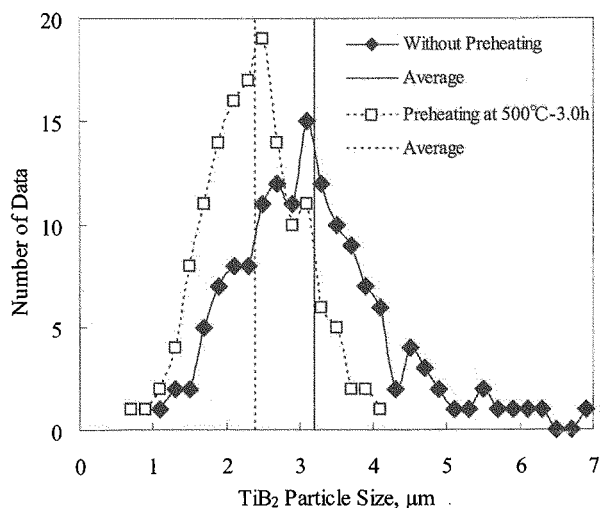


Fig. 10 Distribution of TiB₂ particle size.

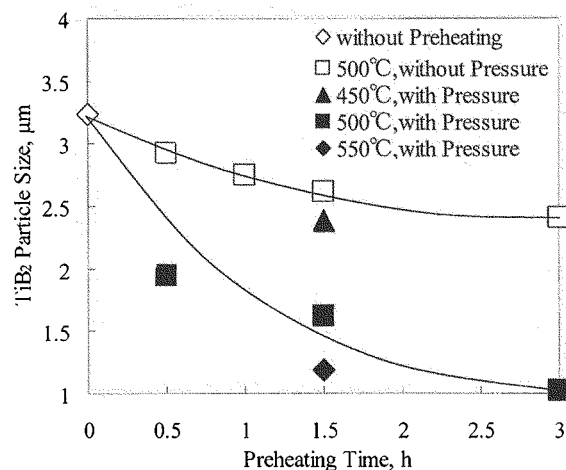


Fig. 12 Effect of preheating temperature and time on the TiB₂ particle size.

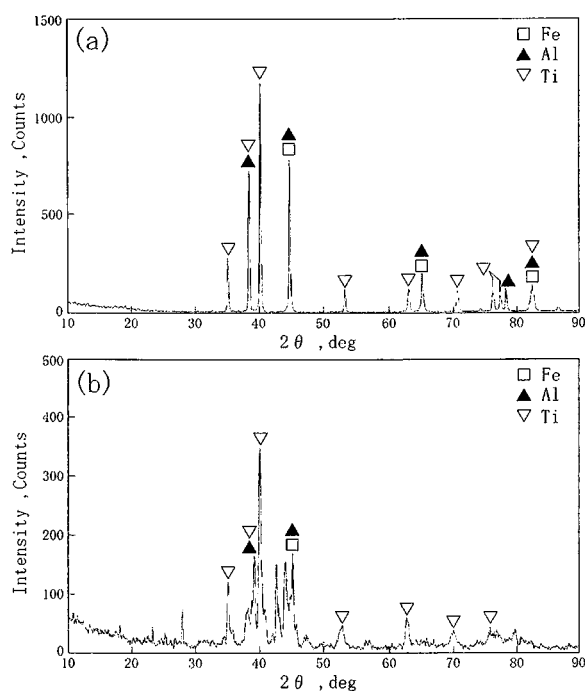


Fig. 13 Change in XRD spectrum due to preheating at 500°C for 0.5 h for $f_v=0.6$, (a) without and (b) with preheating.

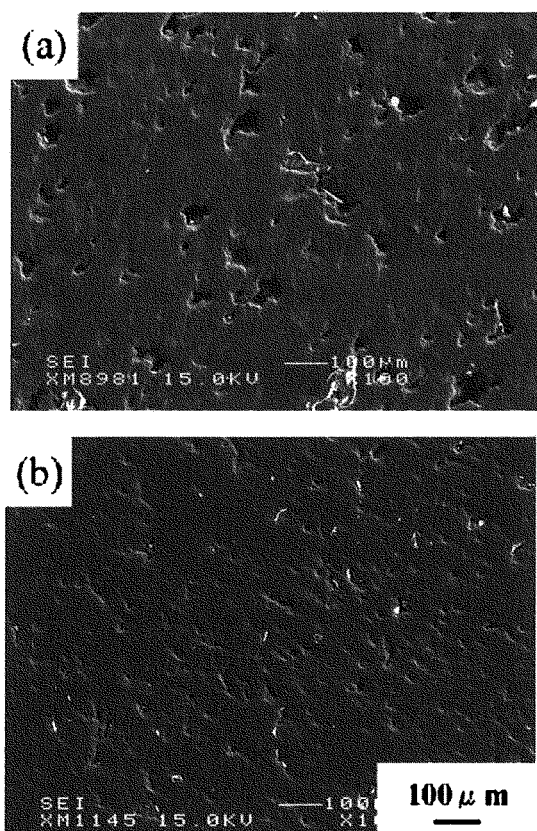


Fig. 14 Reduction in porosity due to preheating at 550°C for 1.5 h for $f_v=0.6$, (a) without and (b) with preheating.

Table 1 Effect of preheating temperature and time on the porosity and hardness for $f_v=0.6$.

Preheating Condition	TiB ₂ Particle Size (μm)	Porosity (%)	Hardness (HV)
Without Preheating	3.2	10.3	1290
450°C for 1.5 h	2.4	9.2	1300
500°C for 0.5 h	2.0	8.5	1350
500°C for 1.5 h	1.6	8.4	1420
500°C for 3.0 h	1.0	8.2	1470
550°C for 1.5 h	1.2	7.3	1520

後のTiB₂粒径を減少させることができた。この理由は前述のように予熱によって素金属粉末が合金化することによりSHS反応時の発熱量が小さくなるためだと考えた。そこで、実際に予熱によって合金化が起きていることを確認するため、予熱前後の混合粉末のXRDピークを比較した。Fig. 13は $f_v=0.6$ の組成において、(a)予熱なしの試料及び、(b)加圧下－500°C－0.5 hの条件で予熱した試料のSHS前の粉末のXRD分析結果を示している。予熱なしの試料においては、鉄、アルミニウム、チタンのはっきりとしたピークが検出されている。なお、ホウ素はアモルファス粉末を使用しているため、ピークが検出されなかった。一方、予熱後の試料においては、素金属のピークの強度が減少し、さらに予熱前には見られなかった新たなピークが出現している。予熱後の試料では非常に多数の小さなピークが見られ、さらに三元系以上の化合物が存在している可能性もあるため、それぞれのピークがどの化合物に一致するかを同定するのは困難であった。しかし、予熱前後のピークを比較することで、予熱によって確実に素金属同士が合金化していると推測できる。

次に、予熱による緻密化についての結果を示す。Fig. 14は、 $f_v=0.6$ の組成において、(a)予熱なしの試料、(b)加圧下－550°C－1.5 hの条件で予熱した試料の断面写真である。両者を比較すると、予熱をすることで気孔が小さくなり、気孔の量も減っていることがわかる。Table 1に各予熱条件における気孔率を示す。これらの予熱は加圧下で行われた。予熱しない場合は気孔率10.3%であったが、550°Cで1.5 h予熱することで気孔率は7.3%まで減少した。これより、SHS前に予熱をすることは緻密化に有効であるといえる。また、予熱温度が上昇すると気孔率が減少した。すなわち水分の除去に対して高温での予熱がより効果

的であるといえる。また、一定の予熱温度において、予熱時間を長くしても気孔率はほとんど減少していなかった。これより、水分の除去に対しては時間よりも温度が重要であるといえる。Table 1は各予熱試料の硬さも示している。予熱無しの試料では約1300 HVであった硬さが、550℃-1.5 h 予熱することで約1500 HVまで上昇した。このように、予熱により硬さが上昇した原因は、気孔率が減少したためであると推測される。さらに、分散TiB₂粒径が減少したことも影響しているといえる。予熱温度500℃の試料では、気孔率はほぼ同程度であるが、予熱時間が長いほど硬さが高くなっている。これはFig. 12で示したように予熱時間が長いほどTiB₂粒径が小さいため、分散強化の影響がより大きくなったためであると考えられる。

4. 結 言

Fe : Al及びTi : Bのモル比をそれぞれ1 : 1及び1 : 2とし、鉄、アルミニウム、チタン、ホウ素の粉末を混合して燃焼合成することで、FeAl母相にTiB₂粒子が分散した複合材料が得られた。擬似静水圧下で燃焼合成することで緻密な組織が得られた。TiB₂の体積分率が増すと粒子径は大きくなりビッカース硬さは上昇したが、一方で気孔率も上昇した。擬似静水圧下での燃焼合成に先立って予熱を行うことで気孔率は減少し、TiB₂粒子は小さくなった。

これに伴い硬さはさらに上昇した。TiB₂粒径減少及び気孔率減少には、加圧下、高温での予熱が有効であった。

謝辞

本研究は日軽金アクト株式会社の支援をもとに遂行されたことを記し、ここに謹んで謝意を表します。

文 献

- 1) C. T. Liu, E. P. Geoge, P. J. Maziasz, and J. H. Schneibel: *Mater. Sci. Eng.* **A258** (1998) 84
- 2) J. H. Schneibel, C. A. Cramichael, E. D. Specht and R. Subramanian : *Intermetallics* **5** (1997) 61
- 3) M. Kransnowski, A. Witek and T. Kulik : *Intermetallics* **10** (2002) 371
- 4) N. P. Novikov, I. P. Borovinskaya, and A. G. Merzhanov : *Institute of Chemical Physics (Chernogolovka)* (1975) 174
- 5) B. Y. Li, L. J. Rong, Y. Y. Li, and V. E. Gjenter : *Intermetallics* **8** (2000) 881
- 6) K. Matsuura, Y. Obara, and M. Kudo : *ISIJ International* **46** (2006) 871
- 7) S. H. Ko and S. Hanada: *Intermetallics* **7** (1999) 947