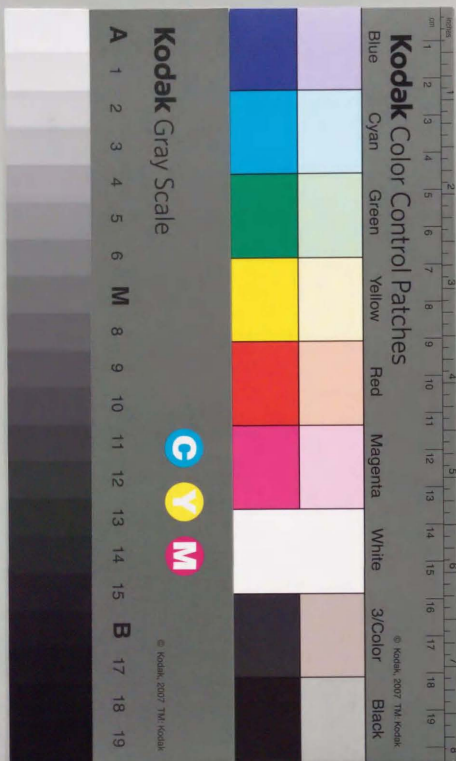


界面微構造制御TiB₂基複合材料の力学的特性と
焼結機構に関する研究

1994 年 3 月
東京大学学位論文

鳥 塚 史 郎



①

界面微構造制御TiB₂基複合材料の力学的特性と
焼結機構に関する研究

1994年3月
東京大学学位論文

鳥 塚 史 郎

目次

第1章 序論	1
1.1 TiB ₂ について	1
1.1.1 TiB ₂ および遷移金属ホウ化物の一般的性質	1
1.1.2 TiB ₂ 、ZrB ₂ 、LaB ₆ の用途	3
1.1.3 TiB ₂ 研究の歴史	6
1.2 本研究の目的	6
1.2.1 TiB ₂ の問題点	7
1.2.2 本研究の目的	9
1.3 本研究の主要素技術	9
参考文献	10
第2章 本研究に用いたプロセス技術、界面解析技術、微視破壊解析技術	13
2.1 TiB ₂ 原料粉末	13
2.2 プロセス技術	15
(1) 混合、粉碎 (Milling)	15
(2) 乾燥 (Drying)	19
(3) 成形 (Shaping)	19
(4) 焼結 (Sintering)	20
(5) HIP	20
2.3 界面解析技術	23
(1) TEM-EELS	23
(2) SAM	25
(3) XPS	26
2.4 微視破壊解析技術	28
参考文献	29
第3章 TiB ₂ 単味焼結体の性質	30
3.1 TiB ₂ 原料粉末の表面状態とHIP焼結体の性質	30
3.1.1 緒言	30
3.1.2 実験方法	30
3.1.3 結果	32
(1) 原料粉末の表面状態	32
(2) 焼結体の焼結性と組織	34
(3) 力学的性質	40

(4) XPSによる焼結体破面の分析	41
3.1.4 考察	41
3.1.5 結言	44
3.2 TiB ₂ 原料粉末における酸素濃度のHIP焼結体におよぼす影響	46
3.2.1 緒言	46
3.2.2 実験方法	46
(1) 原料粉末の酸素量低減	46
(2) 焼結体の作製と評価	48
3.2.3 結果	48
(1) 熱処理後の原料粉末の酸素濃度	48
(2) 焼結性	50
(3) 組織	52
(4) 力学的性質	52
(5) SAMによる破面の不純物分析	53
(6) XPSによる焼結体破面の結合状態の測定	57
3.2.4 考察	57
3.2.5 結言	59
参考文献	59
第4章 炭化物との複合化による界面、微構造制御	61
4.1 複合化とその目的	61
4.2 TiCとの複合化による粒界酸素の固溶と微構造、焼結性、力学的特性への影響	63
4.2.1 緒言	63
4.2.2 実験方法	63
4.2.3 結果	63
(1) 焼結性・焼結後密度	64
(2) 焼結体の組織	69
(3) TiCの格子定数	69
(4) 3点曲げ強さ	72
(5) 破壊靱性値	72
(6) ビッカース硬度	78
(7) 破面	78
4.2.4 考察	78
4.2.5 結言	82
4.3 SiCとの複合化による粒界酸素との反応と微構造、焼結性、力学的	

特性への影響	83
4.3.1 緒言	83
4.3.2 実験方法	83
4.3.3 結果	83
(1) 焼結性	83
(2) SEMによる組織観察	84
(3) 力学的特性	89
(4) X線回折	89
(5) TEM観察	93
(6) TEM-EELSによるアモルファス相に含まれる軽元素の分析	93
4.3.4 考察	97
(1) SiO ₂ の生成	97
(2) 焼結性向上への寄与	97
4.3.5 結言	99
参考文献	100
第5章 酸化物による高強度化と高靱性化	102
5.1 ZrO ₂ による微構造制御	102
5.1.1 緒言	102
5.1.2 実験方法	103
5.1.3 結果	104
(1) 焼結性と組織	104
(2) X線回折によるZrO ₂ の相同定	107
(3) TEMによる微構造観察	110
(4) 3点曲げ強さ	112
(5) ビッカース硬さ	117
(6) 破壊靱性	119
5.1.4 考察	121
5.1.5 結言	122
5.2 微構造、焼結性、力学的性質におよぼす焼結、HIP温度の影響	124
5.2.1 緒言	124
5.2.2 実験方法	124
5.2.3 結果	124
(1) 密度	124
(2) 組織	126

(3) X線回折による ZrO_2 の相同定と定量	131
(4) 3点曲げ強さ	135
(5) ビッカース硬さ	135
(6) 破壊靱性	138
5.2.4 考察	141
5.2.5. 結言	144
参考文献	144
第6章 炭化物と酸化物添加による界面微構造制御と焼結性、力学的特性の関係	146
6.1 TiB_2 - ZrO_2 の焼結性、力学的特性におよぼすSiC添加の影響	146
6.1.1 緒言	146
6.1.2 実験方法	146
6.1.3 結果および考察	149
(1) 焼結性	149
(2) 組織	151
(3) X線回折による ZrO_2 の相同定と定量	153
(4) 3点曲げ強さ	156
(5) ビッカース硬さ	158
(6) 破壊靱性	158
6.1.4 結言	161
6.2 界面反応、微構造と焼結メカニズム	162
6.2.1 緒言	162
6.2.2 結果	162
(1) 焼結後の重量減少とSiCの関係	162
(2) 組織	162
(3) 組織・TEM観察	162
6.2.3 考察	172
(1) ZrO_2 の有無による焼結機構の違い	172
(2) $TiSi_2$ による焼結性向上の確認	178
6.2.4 結言	178
参考文献	178
第7章 アコースティックエミッション技術を用いた TiB_2 の高靱化機構解析	180
7.1 緒言	180
7.2 実験方法	180

(1) 供試材	180
(2) 破壊靱性試験	181
(3) AE計測	182
(4) 背面コンプライアンス法	182
(5) ZrO_2 の相同定、定量	184
7.3 結果	186
(1) 焼結体のヤング率	186
(2) ノッチを有する試験片の背面歪みと応力拡大係数 K_I の関係	186
(3) クラックを有する試験片の背面歪みと応力拡大係数 K_I の関係および総AE count数の関係	186
(4) 破面の単斜晶 ZrO_2 含有率	191
(5) 焼結体のクラックの進展	192
(6) AE発生機構	194
7.4 考察	194
(1) 高靱化機構の分類	194
(2) K_w の発現機構	200
(3) K_i の発現機構	201
(4) K_{AE} の発現機構	204
7.5 結言	204
参考文献	205
第8章 応用	207
TiN および $Ti(C,N)$ への ZrO_2 とSiCとの複合化による高靱化、高強度化	207
8.1 緒言	207
8.2 実験	207
8.3 結果	210
(1) 焼結性	210
(2) 3点曲げ強さ	213
(3) 破壊靱性値、ビッカース硬さ	213
(4) X線回折	213
(5) 焼結体の組織	216
8.4 考察	216
8.5 結言	218
参考文献	219

第9章 総括	220
9.1 易焼結化	220
(1) 焼結機構のまとめ	220
(2) 界面制御の重要性	221
(3) 焼結体の大型化への対応	222
9.2 高強度化	222
9.3 高靱化	226
9.4 結言	227
参考文献	228
謝辞	229

第1章 序論

近年ファインセラミックスはめざましい発展をとげている。窒化ケイ素、炭化ケイ素に代表される非酸化物セラミックスやアルミナ、ジルコニアに代表される酸化物セラミックスは原料粉末の開発から加工技術にいたるまで数々の研究がなされ、ターボチャージャーローターのように工業的に実用化された例も多い。

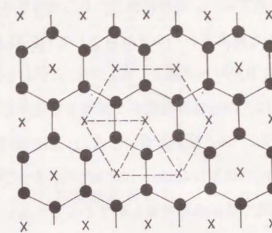
一方、非酸化物セラミックスの中でホウ化物セラミックスは魅力的な性質を有しているものの、研究は豊富とはいえず、また、実用化例もきわめて少ない。本研究ではこのホウ化物の中でもチタンの二ホウ化物、すなわち、 TiB_2 に焦点をあて、その研究開発を行った。以下、二ホウ化チタンおよびホウ化物の一般的性質と過去の研究の歴史について論じ、本研究の目的を述べる。

1.1 TiB_2 について

1.1.1 TiB_2 および遷移金属ホウ化物の一般的性質

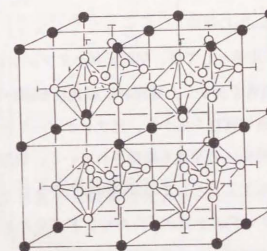
金属ホウ化物は金属原子とホウ素の比によってさまざまな形の化合物をつく。TiB、FeBでは鎖状格子、 Ta_3B_4 、 Cr_3B_4 では二重鎖状格子、 TiB_2 、 AlB_2 では六角網目格子、 CaB_6 、 LaB_6 では三次元格子を形成する¹⁾⁵⁾。図1.1に TiB_2 の結晶構造を示すが、六方晶(AlB_2 型)で、空間群は $P6/mmm$ 、格子定数は $a=3.03\text{ \AA}$ 、 $c=3.23\text{ \AA}$ である。B原子がグラファイトのような六角網目格子をつくり、Ti原子がBの上下の六角網目格子の中央に存在している。したがって、TiとBの原子層が交互に積み重なった層状構造である。これらのホウ化物の中で主な研究の対象となっているのは TiB_2 、 ZrB_2 、 LaB_2 などである。

一般的に金属のホウ化物は高融点、高硬度を有し、電気、熱の良伝導体で、ヤング率も高いが、この中でも二ホウ化物が最も融点が高く、化学的にも安定である。 TiB_2 の融点は 2980°C と高融点であり、また、他のホウ化物も融点が 3000°C



(a) MeB_2 : X-Me ; \bullet -B.

(a) ニホウ化物



(b) MeB_6 : \bullet -Me ; \circ -B.

(b) 六ホウ化物

図1.1 ホウ化物の構造

を越える。表1.1に二ホウ化物の代表である二ホウ化の諸性質をまとめる⁹⁾。TiB₂の比抵抗は $9 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ とFeなみで、Tiより一桁小さい。また、TiCやZrCの炭化物と比べても6倍ほど小さい。弾性率はTiB₂が 550GPa 、ZrB₂が 343GPa であり、TiB₂の弾性率はきわめて高い。硬度に関しても二ホウ化物は高く、表1.1に示すように、TiB₂では3000を越える。バルク材料としてTiB₂以上の硬さを有する物質はダイヤモンド、C-BN、B₄Cのみである。図1.27に示すように、ホウ化物は蒸気圧も低く、真空中または、不活性雰囲気中で高温まで使用可能である。また耐食性の点でもTiB₂はAl、Zn、Cuと反応しない。また、ZrB₂はFeと反応しないといった長所を有する。TiB₂の比重は 4.53g/cm^3 とWCの1/5でこの点も魅力がある。また、最近ではTiB₂室温で高伝導特性をしめすかもしれないという報告もある⁸⁾。したがって、二ホウ化物、特にTiB₂は優れた数々の特徴を有する物質といえる。

1.1.2 TiB₂、ZrB₂、LaB₆の用途

TiB₂の期待される用途としては、切削工具やアブレッシブノズル、ダイスなどの耐摩耗部材⁹⁾、導電性を生かした電極材、耐食性を生かしたつばなどがあ
る。また、最近では難切断性を生かし、光ファイバーケーブル用保護板として注目され、また、防衛関係¹⁰⁾の用途も期待されている。切削工具としてはパーティクルボード加工用の木工工具としての用途が有力である¹¹⁻¹³⁾。アブレッシブノズルとしては、ウォータージェットノズルやサンドブラストノズルがTiB₂に適用できないかということで試みられている。また、硬度と耐摩耗性、耐食性を生かした用途として、Al、CuやFeを対象とした冷間引き抜きダイス、押し出しダイスなどの鉄鋼、非鉄向けの工具が期待され、実用化の際には、市場規模は大きいものと思われる。耐摩耗性と導電性の両面を生かした用途として線材ガイドローラーがある¹⁴⁾。

耐食性と導電性の両面を生かした用途として電極があり、1980年代の始めに、

表1.1 IV~VI 族遷移金属二ホウ化物の諸性質⁹⁾

	密度 (g/cm^3)	融点 ($^{\circ}\text{C}$)	硬度 (kg/mm^2)	弾性率* ($\times 10^{10} \text{ kg/mm}^2$)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	比抵抗 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	酸化性 (mg/cm^2)
TiB ₂	4.53	2790	3370	54	4.6 (27~1027 $^{\circ}\text{C}$)	9.0 (常温)	24.5 (1200 $^{\circ}\text{C}$, 5h)
ZrB ₂	6.09	3200	2250	35	5.9 "	9.7 "	0.5 (1150 $^{\circ}\text{C}$, 8h)
HfB ₂	11.2	3250	2900		6.3 "	10.6 "	
VB ₂	5.06	2400	2800	27.3	7.6 "	22.7 "	32.5 (1000 $^{\circ}\text{C}$)
NbB ₂	7.00	3000	2600		8.0 "	25.7 "	3.34 (900 $^{\circ}\text{C}$, 2h)
TaB ₂	12.62	3037	2500	26.2	8.2 "	32.5 "	5 (1100 $^{\circ}\text{C}$, 5h)
CrB ₂	5.60	2200	2100	21.5	10.5 "	30 "	20.5 (1100 $^{\circ}\text{C}$, 5h)
MoB ₂	7.48	2200	2350		8.6 "	25.0 "	8 (1100 $^{\circ}\text{C}$, 5h)
WB ₂	13.11	2370	2653		7.8 "	22.0 "	

* 常温

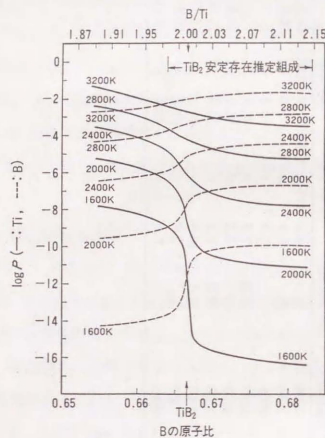


図1.2 Ti-B 系における組成と各成分の蒸気圧

アルミニウム溶解用の電極として米国のアルコア社^{15,16)}を中心に研究が行われてきた。これは、実用化にはいたらなかった。コストや耐熱衝撃性の低さが問題となったといわれている。この方面の用途としては、現在、アルミニウム蒸着用ポートがある。その他、耐食性を生かした用途として、希土類磁石焼成用セッターがある。

ZrB₂の用途としては耐Feに対する耐食性から、溶銅のレベルセンサーとして実用化されている¹⁷⁾。また、LaB₆については熱電子放射特性を生かして、電子顕微鏡のターゲットとして実用化されている。

1.1.3 TiB₂研究の歴史

TiB₂の粉末作製、焼結体の作製に関する研究は1950年代から米国、ソ連において始まっている。1962-63年にかけてTiB₂単味焼結体の作製が行われた^{18,19)}。この時は圧力1GPa、温度2000-2600℃の高温高压焼結が行われ、密度95-99%の焼結体が得られた。一方、TiCを助剤とした研究がソ連で行われている²⁰⁾。

次に常圧焼結を試みて、TiB₂と金属の複合化、すなわち、サーメット化の研究が1970年にかけて行われてきた^{21,22)}。その時に用いられた金属はZr, Cr, Fe, Co, Niであったが、高強度焼結体を得ることはできなかった。これは、TiB₂と上記の金属が反応し脆性な化合物を形成したためである。

その後、米国ではオークリッジ国立研究所のBambergarら²³⁾がサブミクロン粉末の作製と、Beckerら^{24,25)}によって焼結体の作製が行われ、原料粉末に含まれる不純物と焼結性の関係が研究された。一方、日本では九州工業技術試験所の渡辺ら²⁶⁻²⁹⁾によって、CoBとTaB₂をまたは、TiNを助剤とし、通電ホットプレスによって、700-900MPaの曲げ強さを有する焼結体が得られるようになった。

1.2 本研究の目的

1.2.1 TiB₂の問題点

(1) 難焼結性

TiB₂は共有結合性が強い物質で難焼結性である。そのため、Al₂O₃やZrO₂のように、助剤無添加かつ常圧焼結によっては緻密化することができない^{18,30)}。また、単に温度を上げて焼結を行おうとすると、異常粒成長が生じ、緻密化にはいられない。したがって、ホットプレスなどの加圧焼結が必要になる。

(2) 低強度、低靱性

容易に緻密な焼結体を得ることができないうえに、ホットプレスの結果得られた焼結体は低強度、低靱性である。図1.3にBaungartnerら³¹⁾のデータを示すが、TiB₂単味焼結体の4点曲げ強さは330MPaであった。Si₃N₄焼結体が容易に1000MPaを越える強度が得られていることに比べると明らかに低強度である。また、破壊靱性値も3MPa√mと低い。したがって、TiB₂の有している優れた特徴を生かすことができなかったと思われる。

(3) 熱膨張の異方性

TiB₂はa軸とc軸の熱膨張係数が、 $\alpha_a = 6.63 \times 10^{-6}$ と $\alpha_c = 8.65 \times 10^{-6}$ のように大きく異なるため¹⁶⁾、焼結体の粒径が20μmを越えると焼結の冷却時に熱応力によるマイクロクラック、ないし、クラックが発生し健全な焼結体を得ることができない。したがって、粒成長を抑制しつつ緻密化を図らねばならない。

(4) 原料粉末の粒径大

Al₂O₃、ZrO₂、Si₃N₄、SiCではサブミクロンパウダーが市販されているが、TiB₂の場合、平均粒径2μmの粉末が入手可能な最も微細な粉末である。この点もTiB₂の緻密化を困難にしている原因の一つである³²⁾。

(5) 非酸化物

TiB₂は非酸化物であるため粉末表面の酸化が避けられず、それが焼結や微構造に影響を与えることは避けられない。Si₃N₄はこの表面酸化を積極的に利用し焼結

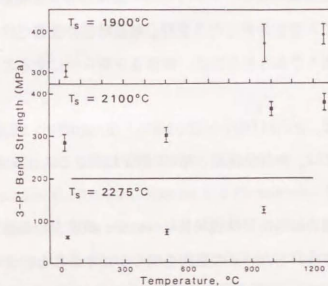


図1.3 3点曲げ強さの温度依存性、Ts焼結温度

性、力学的特性を向上させた例といえる³³⁾。

1.2.2 本研究の目的

本研究の最終目標はTiB₂の工業材料としての確立にある。上述のようにTiB₂は優れた特性を有しているものの緻密かつ高強度、高靱性な焼結体は得られていない。そのため、本来の特性が生かされず、工業材料として広範に使用されるに至っていないと考える。そこで、本研究では、TiB₂の工業材料化のため、すなわち、TiB₂の実用化と用途拡大のため、TiB₂焼結体の力学的特性と焼結性の向上のための技術を確立することを目的とした。また、単に特性の改善だけというのではなく、そのために必要とされる界面反応、微構造を明らかにすることを目的とした。

力学的特性に関しては、(1) 曲げ強さ>1000MPa、(2) 破壊靱性>5MPa√mを目標とし、焼結性に関しては、無加圧焼結とHIPで緻密化できることを目標とした。

本研究の進め方は、初めにTiB₂単味焼結体について、緻密かつ高強度な焼結体がなぜ得られないのかを検討した。その原因を明らかにすることによって易焼結化、高強度化への指針を得る。次に、その指針に基づいて材料設計を行い、第2成分、第3成分との複合化による焼結性の向上と力学的特性の向上を検討した。得られた複合材料の界面や微構造、また、微視破壊機構を解析することによって、TiB₂複合材料の焼結機構と高強度化、高靱化機構を明らかにすることを目的とした。

1.3 本研究の主要素技術

本研究を支える主要な要素技術はプロセス技術、界面解析技術、そして、微視破壊解析技術である。焼結機構や力学的性質発現の機構を明らかにし、成分設計

やプロセス条件を決定するうえで界面解析技術、微視破壊解析技術の駆使は不可欠である。また、プロセス技術の高度化は界面微構造制御を行う上で不可欠である。すなわち、界面微構造制御³⁴⁾のためには粉末の混合から焼結に至るまで、できるかぎり高度化し、残留気孔の極力低減された、第2相の均一に分散された組織を得る必要がある。残留気孔がなく、第2相の均一分散された組織を得ることが複合化の基本だからである。その上で成分設計、焼結条件等のコントロールにより適切に界面微構造を行えば、焼結性力学的特性の向上を図ることができると考える。したがって、本研究では、界面解析技術、微視破壊解析技術、プロセス技術の高度化、高度利用を意識し研究を行った。

参考文献

- 1) 中野喜久男、セラミックス、24、500-508(1989).
- 2) H. J. Goldschmidt, "Interstitial alloys", Butterworth (1967) pp.254.
- 3) B. Aronsson et al., "Borides, Silicides and Phosphides", Metheun, London (1965).
- 4) N. N. Greenwood, "The chemistry of Boron", Pergamon Press (1973) pp.697.
- 5) V. I. Matkovich Ed., "Boron and refractory borides", Springer (1977).
- 6) ゲ、ヴェ、サムソノフ、他、"高融点化合物便覧"、日ソ通信社(昭和52年)。
- 7) Technical Documentary Report, No. RTD-TDR-63-4096 Part 1 (AD428006) (1963).
- 8) 中谷功、小澤清、セラミックス、24、307-312(1989).
- 9) Y. Enomoto, K. Umeda, K. Mizuhara, K. Shobu, T. Watanabe and Y. Tuya, IMechE, C173/87, 615-619 (1987).
- 10) C. Tracy, M. Slavin and D. Viehnicki, "Ceramic Fracture during Ballistic Impact", Advances in Ceramics, Vol.22, Fractography of Glasses and Ceramics, The American Ceramic Society (1988).

- 11) 渡辺忠彦、菖蒲一久、ファインセラミックス、6、170-176(1985).
- 12) 道津毅、阪上楠彦、九州工業技術試験所報告、39、2525-2530(1987).
- 13) 渡辺忠彦、九州工業技術試験所報告、39、2503-2512(1987).
- 14) レアメタルニュース、1382、4-5(1986).
- 15) Larry G. Boxall, Author V. Cooke and H. W. Hayden, *Journal of Metals*, November (1984) 35-39.
- 16) Wieslaw A. Zdaniewski, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, C309-312 (1985).
- 17) 酒井恒蔵、セラミックス、24、526-532(1989).
- 18) 渡辺忠彦、徳永洋一、日本金属学会会報、25、1018-1025(1986).
- 19) Report No. RTD-TDR-63-4096, Part 1 (Dec. 1963).
- 20) P. S. Kislyi, S. a. Shvab, L. A. Gaevskaya and V. A. Neschetnyi, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 12 (1973) 27.
- 21) 木下実、小瀬三郎、浜野義光、窯業協会誌、75、(1967) 84.
- 22) B. Y. Yuriditskii, V. A. Pesin and S. S. Ordan'yan, *Poroshkovaya Metallurgiya*, No.4 (232) (1982) 32.
- 23) C. B. Finch, P. F. Becher, P. Angelini, S. Baik, C. E. Bamberger, and J. Brynestad, *Advanced Ceramics Materials*, 1, 50-54 (1986).
- 24) C. B. Finch, P. Angelini, P. F. Becher, and J. Brynestad, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 62, (1983) 966.
- 25) Baik, and P. F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 527-30 (1987).
- 26) 渡辺忠彦、粉体および粉末冶金、30、(1983) 140.
- 27) 渡辺忠彦、三浦秀士、徳永洋一、粉体および粉末冶金、33、38-42(1986).
- 28) 菖蒲一久、渡辺忠彦、粉体および粉末冶金、32、215-218 (1985).
- 29) 菖蒲一久、渡辺忠彦、山本秀樹、窯業協会誌、93、46-50(1985).
- 30) 西山勝廣、BOUNDARY、6月号、51-59 (1989).

- 31) H. R. Baugartner and R. A. Steiger, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 207-211 (1984).
- 32) 土井博司、BOUNDARY、3月号、33-37 (1986).
- 33) 阿部弘、川合実、菅野隆志、鈴木恵一郎、" エンジニアリングセラミックス" セラミックサイエンスシリーズ5、pp.78-114、技報堂出版 (1984).
- 34) 日本セラミックス協会編、" セラミック先端材料"、pp.219-282、オーム社 (1991).

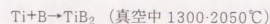
第2章 本研究に用いたプロセス技術、界面解析技術、微視破壊解析技術

優れた特性を有するセラミック焼結体作製のキーポイントは微細かつ高純度な原料粉末の利用とプロセス技術の高度化と最適化にある。以下本研究で用いた原料粉末とプロセス技術の特徴を述べる。また、界面解析技術、微視破壊解析技術について述べる。

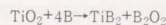
2.1 TiB₂原料粉末

本研究で用いたTiB₂原料粉末は市販品であるが、ここでTiB₂原料粉末の作製方法について整理する。TiB₂粉末の作製方法は以下の合成方法が(Schwarzkopf¹⁾、Powell²⁾、Steinitz³⁾らによって述べられている。

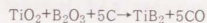
(1) 直接反応法



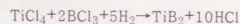
(2) ボロサーミック法



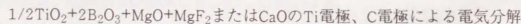
(3) カーボサーミック法



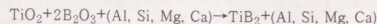
(4) 気相合成法



(5) 溶融塩の電気分解



(6) 各種金属を用いた酸化物の加熱還元



これらの合成法のうち商業ベースで行われているのはカーボサーミック法のみである。

表2.1 TiB₂原料粉末の比表面積、粒径、化学組成

Powder	Specific surface area (m ² /g)	Grain Size (μm)	Chemical composition (wt%)				
			B	O	C	N	Fe
TiB ₂	5.20	2.0	29.5	1.86	0.17	0.23	<0

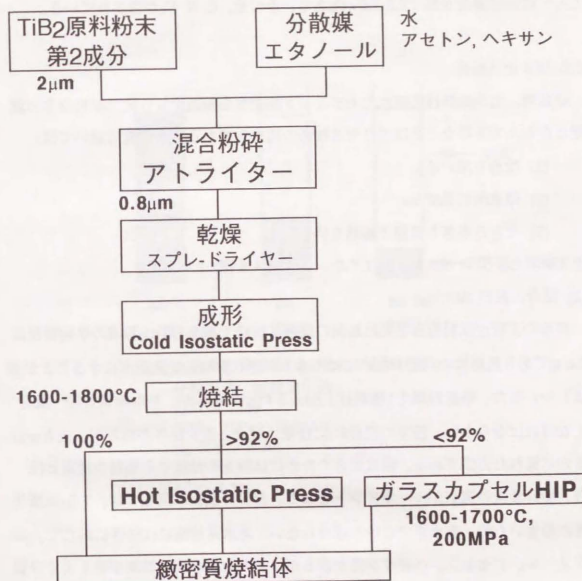


図2.1 本研究で用いたプロセス技術の特徴

TiB₂粉末のおもなメーカーはHerman C Starck、日本新金属⁴⁾が代表であり、その他に出光化学、セントラル硝子、共立産業、電気化学工業などがある。本研究で用いた粉末はHerman C Starck社のFグレードである。表2.1に粒径と化学組成を示す。平均粒径の2 μ mはマイクロトラックにより実測した値で、市販のTiB₂粉末の中では他粉末のカタログ値と比較して結果、最も細かいと考えられた。不純物としては酸素濃度が高く1.5-2.0wt%あり、その他、C, N, Feが含まれている。

2.2 プロセス技術

焼結性、力学的特性の優れたセラミック焼結体を製造するうえで原料粉末の選定とならんで重要なことはプロセス技術の高度化である。本研究においては、

- (1) 微粉を用いる。
- (2) 徹底的に混ぜる。
- (3) できるかぎり低温で焼結を行う。

を方針とし、プロセスを組み立てた。プロセスを図2.1に示す。

(1) 混合、粉砕 (Milling)

初めの工程が原料粉末と焼結助剤の混合、粉砕である。TiB₂粉末の平均粒径は2 μ mであり焼結性の向上のためにはできるかぎり粉砕して微粉末にすることが望ましい。また、焼結助剤を1種類以上加えるわけであるが、TiB₂粉末と均一混合しなければならない。粉末の混合^{5,6)}には乾式混合と湿式混合があるが、後者がはるかに優れた方法である。湿式混合のためには粉末を分散する溶媒の選定と混合、粉砕装置の選択がキーポイントとなる。溶媒の選択に関しては、TiB₂は酸化されやすいため、非水系でなければならない。非水系溶媒には極性に応じて、エタノール、アセトン、ヘキサン等があるが、TiB₂および焼結助剤が最もよく分散するものを選ぶ必要がある⁶⁾。粉末がすぐに沈降してしまうような溶媒では混合粉砕の効果は期待できないからである。TiB₂粉末自身は表面が酸化されているた

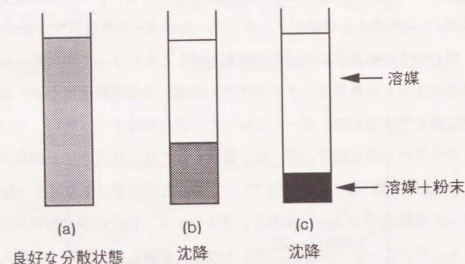


図2.2 各溶媒に対するTiB₂粉末の分散状態

分散方法 超音波分散
 分散後 1分
 溶媒 100cc, TiB₂ 1g
 (a) エタノール
 (b) アセトン
 (c) ヘキサン

め、図2.2に示すように極性溶媒のエタノールに良く分散し、非極性溶媒のヘキサンには全く分散しなかった。したがって、溶媒としてはエタノールを選択した。また、第2,3成分として添加したTiC, SiC, ZrO_2 もエタノールにはよく分散した。特に分散剤は用いなかったが、成形用の助剤としてPVB(ポリビニルブチラール)を添加する場合もあった。これは、乾燥にスプレードライヤーを用いるとき、造粒剤としての作用を持ち、また、成形時には、成形助剤ともなる。

湿式混合粉碎装置としては、スターラー、ボールミル、アトライター⁷⁾、超音波分散があるが、現状最も混合粉碎能力の高いアトライターを選択した。この装置は図2.3に示すようにアジテーターアームがボールを撓反する形式の混合装置で、ボールミルのようにポットを回転させることによって中のボールを間接的に撓反させるのとは異なる。アトライターはボールの運動速度をボールミルよりも格段に速くできるため、ボールミルに比べ混合粉碎効果は高い。本研究ではこのアトライターを混合粉碎に用いた。機種としては三井三池加工機製の小型アトライターMA-S01型(タンク容量0.7リットル)と同中型アトライターMA-S10型(タンク容量10リットル)である。アトライターはその混合粉碎能力の高さ故にボール、アジテーターアーム、ポットの摩耗が激しく、粉末への混入が危惧される。図2.4に超硬製のボールを用いて、各種粉末をボールミルとアトライターによって粉碎した結果、混入してしまうWの量を示したものである⁴⁾。アトライターを用いると粉碎用ボールの磨耗は無視できないことは明らかである。したがって、混合粉末の主成分ないし副成分でできたボールを用いることが必要となる。本研究では、共同研究者の作製したTiB₂-20wt%TiC製のボールを用いた。また、副成分である ZrO_2 , SiC製のボールも試みた。アジテーターアームとポットに関しては当初TiB₂-20wt%TiC製のものを用いたが、アジテーターアームについては耐摩耗性のあるモリブデンナイロン性のもので代替でき、また、ポットに関しては摩耗がほとんどないため、テフロン製で代替できた。アトライターの処理時

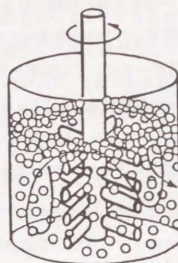


図2.3 アトライター

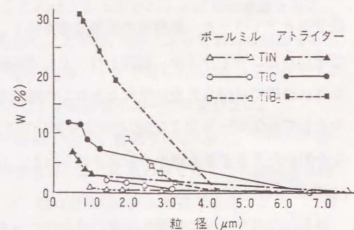


図2.4 粉碎用ボールからのWの混入

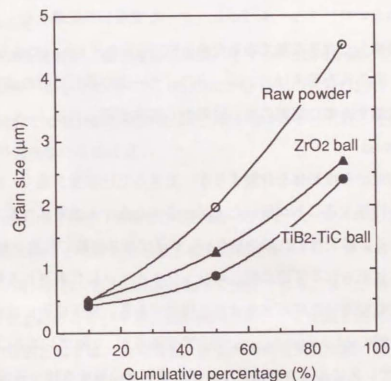


図2.5 アトライター処理による原料粉末の微細化と粉碎用ボールの関係

間は17時間(61.2ks)に固定した。また、処理後のスラリーは次工程の乾燥に移る前に超音波分散を行った。図2.5にマイクロトラックで測定した TiB_2 原料粉末の粒度分布とアトライター処理後の粒度分布を示す。粉砕用ボールとして TiB_2 ボールを用いると、アトライター処理を行うと、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の原料粉末は、 $0.8\mu\text{m}$ となり、市販では得られないサブミクロンの粉末を得ることができる。粉砕用ボールとして ZrO_2 ボールおよび SiC ボールを用いても粉砕の効果はあるが、 TiB_2 ボールを用いたときが最も細かい粉末が得られた。

(2) 乾燥 (Drying)

得られたスラリーの乾燥は少量の場合はロータリーエバポレーターを使用し、大量の場合はスプレードライヤーを用い造粒⁶⁾を行った。スプレードライヤーを用いる場合は、スラリー中にPVBを添加原料粉末全体に対して2.4wt%添加した。これは、アトライター処理後の約 $1\mu\text{m}$ の粉末を $80\mu\text{m}$ の顆粒に凝集させるためのバインダーである。ロータリーエバポレーターを使用して乾燥を行った場合、得られた粉末は凝集した大きな塊であるため、 $500\mu\text{m}$ のメッシュのふるいを用いて解砕を行った。得られた粉末はスプレードライヤー後の顆粒ほどの流動性はないものの金型に充填するのに問題の無い流動性の粉末が得られる。

(3) 成形 (Shaping)

得られた顆粒から成形体を作製するが、できるだけ密度が高く、密度分布が均一な成形体を作製することが優れた力学的特性を有する焼結体作製のためのキーポイントである。成形体の作製方法⁸⁾としてはプレス成形に代表される加圧成形と射出成形に代表される可塑成形、スリップキャストに代表される鋳込み成形があるが、本研究で用いた成形方法は加圧成形である。加圧成形には1軸プレス成形、静水圧圧縮(Cold isostatic press, CIP)等があるが、1軸プレスとCIPを成形方法とした。1軸プレスによってハンドリング可能程度の強度を持つ予備成形体をつくり、CIPによって等方的な圧縮を行い、圧密を図るものである。1軸プレスでは

金型を用いるため粉末と金型との摩擦によって、圧力は粉末に均一に伝わらず、成形体に密度分布が生じてしまう。これはプレス圧力の上昇に伴い顕著となる。したがって、1軸プレス成形は形状付与にとどめ、CIPによっておもな圧密を行った。CIPの圧力は300MPaであり、通常の1軸プレスで得られる3倍以上の圧力を得ることができるうえ、等方圧縮のため上記の密度不均一の問題がない。

1軸プレスに用いた金型の内寸は $25 \times 80 \text{mm}$ で、粉末を50g充填し、10MPaの圧力で成形を行い、高さ15mmの成形体を得た。この成形体を薄いゴム袋に入れ内部を真空にひきながら封をした。ゴム袋の厚みは0.1mm程度であり、また、内部の成形体の収縮に伴ってゴムも追随するため、成形体に密度不均一の悪影響を与えない。この成形方法によって、1軸プレス後約37%の相対密度をもつ予備成形体を得て、CIP後60%に密度は上昇した。本研究では TiB_2 に対し数種類の助剤を添加したがCIP後の密度はすべての系でほぼ60%であった。

(4) 焼結 (Sintering)

焼結には真空加圧焼結炉、富士電波工業製ハイマルチ5000を用いた。焼結条件、雰囲気等は以下の各章で述べる。成形体はカーボンのつばに入れ、 TiC の粉に埋めた。本研究では最終的な緻密化は次工程のHIPによって行ったため、ここでのいう焼結は予備焼結の意味に近い。

(5) HIP

HIPとはHot Isostatic Press (熱間等方圧縮) のことで、ガスの圧力を用いてサンプルを等方的に加圧しながら熱処理を行う方法である⁹⁻¹¹⁾。ガスは Ar または N_2 の不活性ガスが用いられ、圧力は200MPaまで加圧できる。また、熱処理温度は2000-2200℃まで上げることができ、加圧焼結技術としては最も優れた方法である。HIP処理の目的としては、粉末焼結、焼結体の残留気孔消滅、鋳造欠陥の消滅等があるが、最も利用されている用途としては焼結体の緻密化、すなわち、残留気孔を消滅である。このことによって、焼結体の最低強度の上昇が可能とな

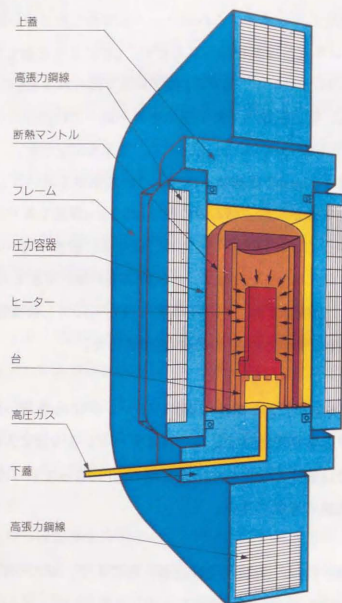


図2.6 HIP装置の断面図

る。図2.6に本研究で用いたASEA社(現ABB社)製HIP装置QH-15の断面図を示す。耐圧容器は胴体、上下の蓋、蓋を支えるフレームからなっている。胴体、フレームの内部にはワイヤーが張力のかかった状態で何重にも巻かれ、高压ガスによって容器の内面に発生する力に耐える構造になっている。胴体部分が巻き線構造でないとすると肉厚を増やさねばならず、内容積が減少せざるを得なくなってしまう。したがって、本HIP装置は容器胴体の外径の割には内部の容積が大きいという特徴を持っている。耐圧容器内部は発熱体とその外側の断熱マントルからなっている。両者はカーボン繊維強化カーボン複合材料(C/C Composite)製で、単純なカーボン材に比べ、肉薄にできており、この点も均熱体の容積を大きくできることに寄与している。発熱体内部の均熱体の寸法は $200\phi \times 300h$ である。

本研究で用いたHIP法はカプセルHIPならびに無カプセルHIPである。HIP処理に必要なサンプルの条件は高压ガスが内部に侵入せず、サンプルの表面のみに圧力を加えることができることである。サンプルが開気孔を有し、ガスが内部に入ると、サンプルを取縮させる方向に圧力は働かなくなってしまう。したがって、サンプルが開気孔を有する場合はサンプルをガスタイトなカプセルで包む必要がある。一方、予備焼結後の段階でサンプルの密度がおおよそ92%に達すれば自己カプセル化しているため無カプセルでHIPが可能である。本研究で行ったカプセルHIP温度は $1500-1800^{\circ}\text{C}$ であり、カプセルの材質としてはバイコールガラスを選じた。ステンレスに代表される金属カプセルはこの温度では使用できない。また、Ta箔カプセルも考えられるが、カプセルの封入に電子ビーム溶接が必要とされるという問題があったため検討しなかった。ガラスカプセルHIP⁹⁾はASEA社のLarkerらの開発した方法で、HIP温度ではガラスが溶け落ちない程度に軟化し、なおかつ、 200MPa のガスのサンプル内への侵入は阻止される。この結果、ガラスはサンプルにガスの高压を伝え、また、ガラスはサンプルの取縮に追随する。HIP温度に応じてガラスは選択可能であり、ガラス粘性が一定の範囲に入ってい

れば良い。HIP温度が1600-1100℃の範囲であれば、バイレックスガラスが良く、1400-1800℃であればバイコルガラスが良い。但し、このガラスカプセルHIPの技術は文献上では詳しく述べられているわけではなく、この技術を確認するために熱応力等の問題を解決する必要があった。

2.3 界面解析技術

セラミックスの性質は母相の粒子だけではなく、粒界の性質によって左右される。特に微細な粉末を用いて焼成する場合は粒界が材料特性を大きく左右する。本研究において使用した原料粉末はTiB₂、TiCが2μmでZrO₂とSiCでは0.3μmと微細であり、焼結体の粒界の構造、組成の解析が必要である。粒界の解析方法として、分析電子顕微鏡を用いた局所分析方法と走差型オージェ電子分光(SAM)、X線光電子分光(XPS)を用いた表面分析法がある。本研究で用いた界面解析技術は、透過型分析電子顕微鏡(TEM)、TEMに付帯する電子エネルギー損失分光(EELS)、走差型オージェ電子分光、X線光電子分光である。

(1) TEM-EELS

透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy, TEM)の基本的機構についてはふれず、TEM装置に付帯した局所分析装置である電子エネルギー損失分光(Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS)について述べる¹²⁾。図2.7に電子顕微鏡を用いた局所解析の概念図を示す。

EELS分析の原理は、図2.8に示すように、試料を透過した電子はエネルギーを失うが、その電子を磁場中を通過させ、電子の曲がり量によってエネルギー損失を測定するものである。図に示すように電子のエネルギー損失に対応するセペクトルは(1)ゼロロスピーク、(2)価電子励起スペクトル、(3)内核電子励起スペクトルに分けられる。内核電子励起スペクトルによって元素の識別が行われる。AB元素

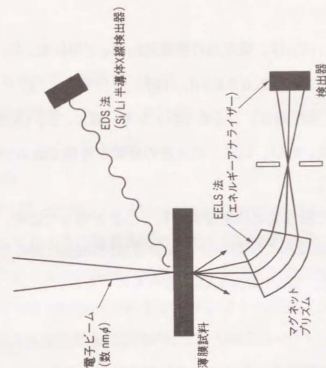


図2.7 電子顕微鏡を用いた局所分析 (EDS, EELS 法) の概念図

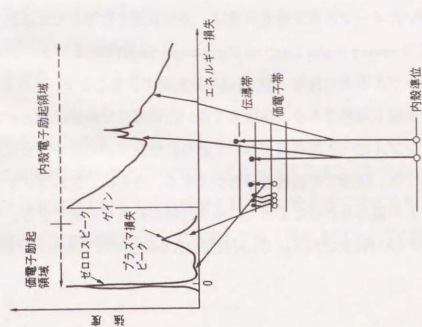


図2.8 エネルギー単位とEELSスペクトルの形状

からなる試料の原子濃度比 C_A/C_B は、吸収端の強度比 I_A/I_B を用いて

$$C_A/C_B = \sigma_B(\beta, \Delta E, E_0) / \sigma_A(\beta, \Delta E, E_0) (I_A/I_B) \quad (1)$$

σ はイオン化断面積で、 β (検出角度)、 ΔE (エネルギー幅)、 E_0 (加速電圧) の関数である。EELSを用いれば、Li以上の元素の分析が可能であるが、定量分析の精度はEDSに比べ劣る。

本研究ではBやO、Cといった軽元素の局所分析を行う必要があったため、TEM-EELSは必須な解析技術となった。用いたTEM装置はPhillips社製のもので加速電圧140keVのものである。また、EELSはGATAN社製のものである。

(2) SAM

物質に電子線 (1次電子線) を入射すると、2次電子線が出てくるが、大半が原子との相互作用を経た非弾性散乱電子である。非弾性散乱電子の大半は1次電子のエネルギーによって左右されるカINETIC電子である。一方、他の電子のなかに1次電子のエネルギーに左右されない、ポテンシャルエネルギーを持った電子が含まれているが、これがオーージェ電子¹³⁾である。このポテンシャルエネルギーは相互作用を行った原子固有の値であり、この値から測定物質の構成元素を決定できる。

本研究で用いたオーージェ電子分光装置は、SEM装置を付随した走差型オーージェ電子分光装置 (Scanning Auger Electron Microscope, SAM) である。オーージェ電子分光の特徴はサンプル表面の極薄い層 (2nm) の分析ができることで、Li以上の元素を検出でき、半定量も可能である。本研究で用いた装置の分解能は数 μm である。装置内にはサンプルのへき開機構がついており、サンプルの清浄面を高真空中でつくることができ、破面の不純物の分析ができる。さらに、アルゴンイオンスパッタリングとの組み合わせによって、深さ方向の分析も可能である。本研究で用いたSAM装置はPerkin Elmer社製PHI Model 600である。仕様を示す。

1次エネルギー	0.5KeV
エネルギー分解能	1eV
分析限界	0.1at%

(3) XPS

X線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) とは¹³⁾、物質に単色光のX線を当てたときに物質固有の光電子が発生するが、この光電子スペクトルを分析することによって物質の元素組成を同定する方法である。XPSがオーージェ電子分光と異なる点は、元素のケミカルシフトを測定できる点である。このため、Ti、B、Oが検出されたときに、Oがどちらと結びついているのかを調べることができる。また、SAM同様、装置内にはサンプルのへき開機構がついており、サンプルの清浄面を高真空中でつくることができ、破面の不純物の分析ができる。さらに、アルゴンイオンスパッタリングとの組み合わせによって、深さ方向の分析も可能である。本研究でもちいたXPS装置はSSI社製 μ -beam X-ray Photoelectron Spectroscopy SSX-100である。仕様を以下に示す。

X線源	Al-K α	モノクロメーター付き	1487eV
	Mg-K α		1254eV
最小ビーム径	150 μm		
分解能	0.65eV		
分析限界	0.1at%		

2.4 微視破壊解析技術

微視破壊解析に用いた技術はアコースティックエミッション (AE)^{14) 16)} 技術である。AEとは固体が変形もしくは破壊するときにそれまで貯えられていた歪エネルギーが解放されて弾性波となって伝搬してゆく現象をいう。この材料中を伝搬す

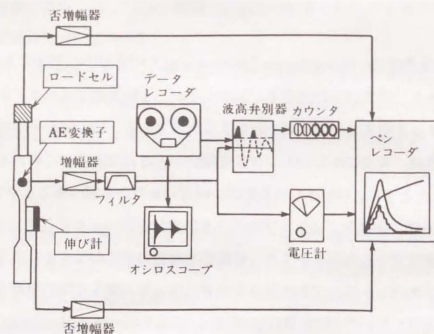


図2.9 AE計測系のブロック図

るAE波を変換子（AEセンサー）で解析する技術がAE技術である。AE波の測定では100kHzから1MHzの7超音波領域の波を検出、解析することが多い。AEの発生原因を分類するとすべり変形、双晶変形、相変態、微視亀裂、巨視亀裂であるが、セラミックスの破壊で生じるのは微視亀裂と巨視亀裂である。微視亀裂は粒内へき開割れ、粒界割れであり、巨視亀裂とは、微視亀裂の合体および主亀裂の成長である。

AE試験におけるのAE測定系を図2.9に示す¹⁶⁾。測定システムはAE変換子、増幅器、フィルターからなるAE検出部と波高弁別器、データレコーダからなる信号処理部、そして結果の表示部からなっている。AE変換子に用いられているのは強誘電体の圧電素子で、最もよく用いられているものがPZT（チタン酸ジルコン酸鉛）で、周波数領域は100kHz-1MHzである。AE変換子からでた出力は数 μ Vから数mVと微弱なため増幅器によって、20-100dBの増幅をおこなう必要がある。信号処理についてはリングダウン計数が通常用いられている方式で、あるしきい値を越えた波の数を計数するものである。このしきい値の設定は雑音のレベルよりも数dBうえにするのが一般的である。突発的AEはリングング現象¹⁶⁾（共振）を示すため、1事象あたりの計数が増加してしまう。これを避けるために不感時間(dead time)をもうける。すると、適当なdead timeによってうまくリングングの測定を行わずにすまることができる。本研究で行ったAE測定の詳細については第7章で述べる。

参考文献

- 1) P. Schwartzkopf and R. Kieffer, "Refractory Hard Metals", MacMillan Company, NY (1953).
- 2) C. F. Powell, "Borides, In High-Temperature Materials and Technology", Edited by I. E. Campbell and E. M. Sherwood, John Wiley & Sons Inc., NY, London and

Sydney (1967).

- 3) R. Steinitz, "Borides, In Modern Materials, Advances in Development and Applications", 2, Edited by H. H. Haunsner, Academic Press, NY and London.
- 4) 土井博司, BOUNDARY, 3月号, 33-37 (1986).
- 5) 白崎信一、加藤昭夫, "セラミクス材料プロセス"、ファインセラミクステクノロジーシリーズ2、pp.50-57、オーム社 (1987).
- 6) 阿部弘、川合実、菅野隆志、鈴木恵一郎, "エンジニアリングセラミックス" セラミックサイエンスシリーズ5、pp.41-59、技報堂出版 (1984).
- 7) 堀三郎, "強靱ジルコニア" pp.94-102、内田老鶴圃 (1990).
- 8) 阿部弘、川合実、菅野隆志、鈴木恵一郎, "エンジニアリングセラミックス" セラミックサイエンスシリーズ5、pp.60-78、技報堂出版 (1984).
- 9) H. Larker, Industrial Heating Jan., (1984) 39.
- 10) Shiro Torizuka, kazuya Yabuta and Hiroaki Nishio, *ISIJ International*, 29, 734-739 (1989).
- 11) Shiro Torizuka, kazuya Yabuta and Hiroaki Nishio, *ISIJ International*, 29, 740-745 (1989).
- 12) 坂東義雄、セラミックス、27、1183-1188 (1992).
- 13) 小宮宗治、田中彰博、大岩烈, "ナノテクノロジー、表面分析の科学"、pp.25-184 講談社、(1992).
- 14) 山口楠雄、岸輝雄、アコーテックエミッション、日本非破壊検査協会、(1991).
- 15) 岸輝雄、セラミックス、27、311-315 (1992).
- 16) 岸輝雄ら, "材料の評価システム"、材料テクノロジー 8、pp.165-196 東京大学出版会、(1987).

第3章 TiB_2 単味焼結体の性質

3.1 TiB_2 原料粉末の表面状態とHIP焼結体の性質

3.1.1 緒言

過去 TiB_2 の研究の多くは、第2成分、第3成分の添加による焼結体の力学的特性の向上と焼結性の向上に主眼が置かれてきた¹⁻⁵⁾。第1章で論じたように、 TiB_2 単味焼結体では、3点曲げ強さが300MPa、破壊靱性値は3MPa $\sqrt{\text{m}}$ と低強度低靱性であるため⁶⁾、 TiB_2 の本質的特徴である高硬度 ($H_v=3000$)、高剛性 ($E=550\text{MPa}$)、一部の金属に高耐食性、すなわち、Al, Zn, Cu に対して反応しないという点を生かされず、工業用材料としての広範な実用化が困難であった。また、 TiB_2 は難焼結性であり、単味焼結体の緻密化にはホットプレス等の加圧焼結が必要とされ、この点も工業的生産には問題である。以上の理由により、第2成分第3成分の添加による特性の向上が研究されてきた。

本研究では、助剤の添加や第2成分との複合化の基礎となる TiB_2 焼結体の力学的特性や微構造、焼結性を調べることを目的と、特に、 TiB_2 原料粉末の表面状態との関連に注目した^{7,8)}。Beckerらは原料粉末の不純物が焼結体の微構造に与えた影響を調べたが⁹⁻¹¹⁾、本研究では原料粉末の表面不純物と焼結体の微構造の関係、破面の不純物の関係を、X線光電子分光装置(XPS)を用いて調べた。今回用いた装置では、装置内でのサンプルの破壊が可能であり、新生面としての破面、粒界の元素分析が可能であった。

3.1.2 実験方法

使用した TiB_2 粉末は表2.1に示したヘルマンCスタルク社のグレードFである。この粉末の表面状態を分析をXPSで行った。図3.1に焼結体の製造フローを示す。第2章で論じたように、アトライターを用いて粉碎、分散を行い、得られたスラ

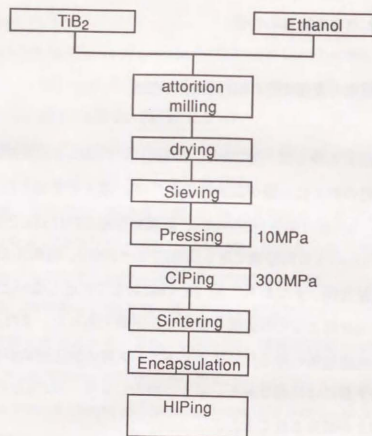
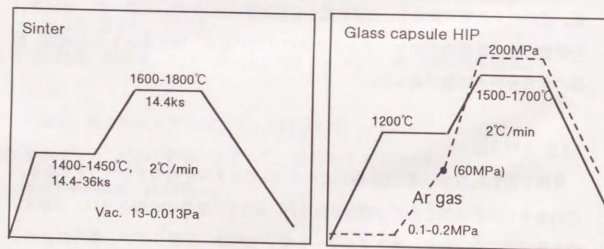


図3.1 焼結体製造のための実験条件



リーはロータリーエバポレーターで乾燥の後、80mm×25mmの金型にてプレス成形 (10MPa) , CIP (300MPa) を行い、59%の相対密度を持つ成形体を作製した。得られた成形体を1600℃、1800℃、2000℃で13-0.013Paの真空中で14.4-21.6ks焼結した後、ガラスカプセルHIP(G.HIP)を行った。カプセルの材質はバイコールガラスで、HIP条件は1700℃、Arガス2000atm、7.2ks、昇降温速度2℃/minとした。得られた焼結体について、密度 (アルキメデス法) , 3点曲げ強度 (試験片寸法、3×4×36mm、スパン長30mm、クロスヘッド速度0.5mm/min、n=3-7) , ビッカース硬さ (P=2.9N、4.9N、196N、n=5) , 破壊靱性値の各力学的特性を測定した。破壊靱性値の測定にはSEPB法(JISR-1607)およびインデンテーション法 (IM法) を用いた。IM法における破壊靱性の計算に用いた式は

$$K_{IC} = 0.203 (c/a)^{1.5} H \sqrt{a} \quad (1)$$

2a=圧痕の対角線長さ

2c=亀裂長さ

H=ビッカース硬さ

である。焼結体の微細構造については、走差型電子顕微鏡(SEM)およびTEMによる観察を行った。SEM観察に関しては、組織を鏡面研磨後、腐食を行った。腐食液として、5wt%HF+35%HCl+15%HNO₃+H₂Oを用い、室温で1-2分腐食を行った。また、XPSを用いて、破面の元素分析を行った。サンプルにあらかじめプレクラックをいれておき、サンプルは装置内の1.3x10⁻⁵Paの真空中で衝撃を与えて破壊した。したがって、破面の酸化やハイドロカーボンの吸着は最低減とすることができたと考えられる。

3.1.3 結果

(1) 原料粉末の表面状態

図3.2にXPSの結果を示すが、測定された元素はTi、B、C、Oである。図の右上の

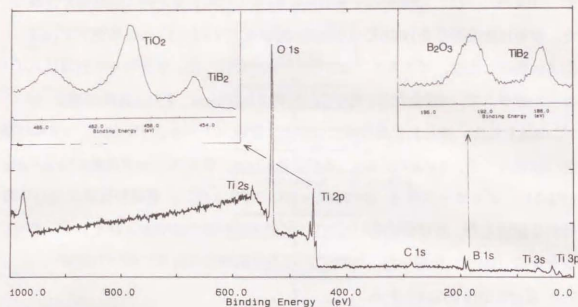


図3.2 XPSによるTiB₂原料粉末の表面状態分析

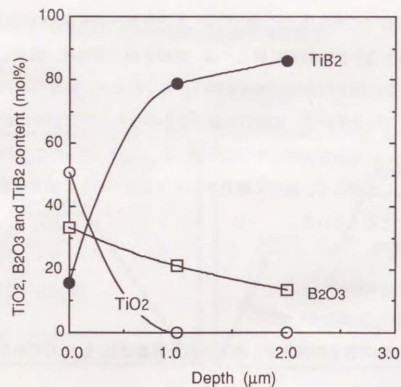


図3.3 TiB₂粉末表面のTiO₂とB₂O₃の深さ方向分布

拡大図に示すように、B-1sは187.9eVと193.0eVの2つのピークからなっているが、レファレンス¹²⁾によれば、それぞれ、TiB₂(187.2eV)とB₂O₃(193.1eV)と判断される。また、Ti-2pも左上の拡大図に示すように3本のピークからなっている。本来Ti-2pは2p_{1/2}と2p_{3/2}の2本のピークからなるはずである。この場合は2p_{3/2}のピークが455.0eVと459.4eVの2本からなっている。レファレンスによれば、それぞれ、TiB₂(454.3eV)とTiO₂(458.3eV)と判断される。したがって、TiB₂原料粉末の表面はTiO₂、B₂O₃とTiB₂からなっていることがわかった。各ピークの面積を計算すると、Ti-2pからTiB₂:TiO₂ = 2.1:6.6、また、B-1sのピークからTiB₂:B₂O₃ = 9.5:20.1の割合で存在していることが示された。したがって、TiB₂:TiO₂:B₂O₃ = 1:3:2となり原料粉末の表面はおもに酸化物であることがわかった。

Arイオンスパッタリングによって深さ方向の元素分析を行った。スパッタリング時間は600s, 1200sで、スパッタリング速度はおおよそ0.01 μm/60sであり、深さ方向に0.1 μmおよび0.2 μm掘ったことになる。Cはスパッタリングによって消滅した。したがって、Cは表面より0.1 μm以内に存在していたといえる。図3.3に各相の濃度の深さ依存性を示すが、粉末表面で濃度の高かったTiO₂は、表面より0.1 μm以内にしか存在していない。一方、B₂O₃は0.2 μmの部分にも存在していた。

(2) 焼結体の焼結性と組織

図3.4に焼結温度と密度の関係を示す。また、焼結体のHIP後の密度を示す。焼結温度の上昇に伴って密度も上昇するが、無カプセルでHIP処理が可能な密度(>92%)に達するには2000℃が必要であった。しかし、図3.4に示すようにHIPによって密度はほとんど上昇しなかった。一方、1700-1800℃で焼結を行った場合はせいぜい密度が70%程度であったが、ガラスカプセルHIP後99.5%の密度に達

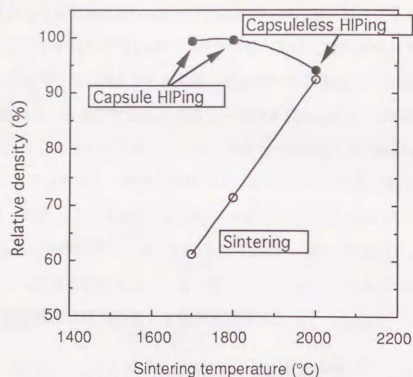


図3.4 焼結温度と焼結、HIP後密度の関係

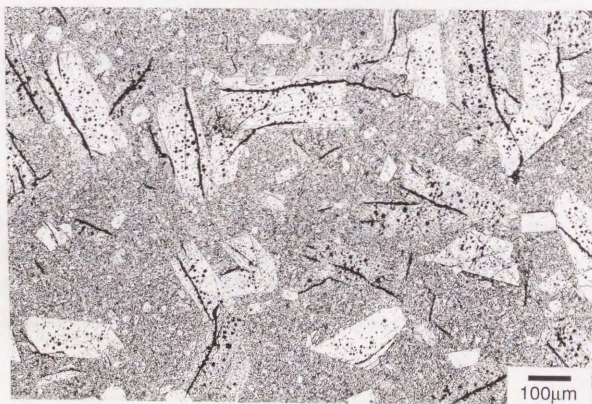


図3.5 TiB₂焼結体の組織 (焼結温度2000°C)

した。図3.5に2000℃焼結+HIP後の組織を示すが、粒径が300μmを越える柱状の粗大粒が数多く観察される。この粒の中には残留気孔が多数存在し、また、必ずといっていいほどクラックが存在していた。粒内の気孔やクラックはHIPによっても消滅させることはできない。したがって、2000℃の焼結体はHIPによっても密度は上昇させることができなかった。焼結温度が1800℃のまでの場合はこのような粒の粗大化は生ぜず、HIPが有効に作用し焼結体は緻密化した。しかし、カプセルが必要とされた。したがって、TiB₂の緻密化において単に焼結温度を上げるだけでは限界があり、1800℃程度で緻密化を行う必要がある。そのためには、本研究で用いたカプセルHIPやホットプレスが必要となる。

図3.6(a)に1800℃焼結+HIP体の研磨面のSEM像およびピッカース圧痕からのびたクラックを示す。密度がほぼ100%であるこの組織には残留気孔や図3.5のような粗大粒はまったく観察されなかった。SEM像にある約22ヶの粒の長手方向を測定し、平均粒径を計算した結果、3.3μmであった。また、観察された最大の粒の粒径は7.7μmであった。TiB₂原料粉末 (平均粒径2μm) から比べると粒成長は明らかである。

ピッカース圧痕からのびたクラックは粒内を直進しており、ほとんど偏向は見られない。図3.7(a)に破面のSEM写真を示すが、破面は平坦であり、個々の粒の多くが粒内割れを呈していた。このことはクラックが粒内を直進することに対応している。

原料粉末に含まれているFe等の金属不純物の焼結体内における偏析を調べるために、TEMおよびEnergy Dispersion Spectroscopy (EDS)により粒内、粒界観察を行った。粒界3重点付近の明視野像を図3.8に、また、粒界の組成を図3.9に示す。図3.8の明視野像からは特に第2相は観察されなかった。しかし、EDSの結果からTi以外にタングステン(W)とFeが微量に観察された。Feは粒内にはなく、粒界のみに0.6%程度存在していた。Wに関してまた、粒内と粒界を比較すると粒界に

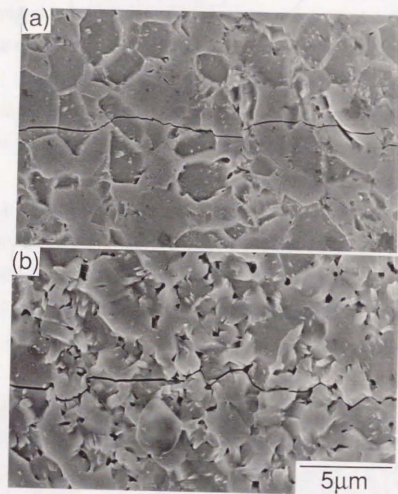


図3.6 研磨面およびクラック進展のSEMによる観察
(a) TiB₂-H (b) TiB₂-L

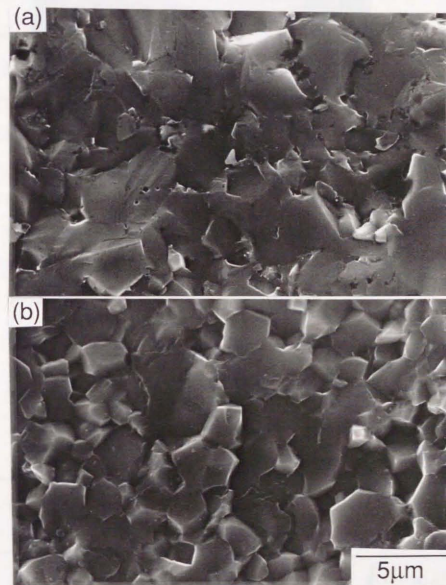


図3.7 破面のSEM観察
(a) TiB₂-H (b) TiB₂-L

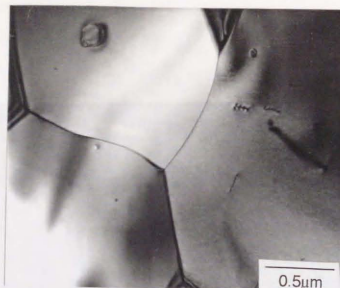


図3.8 粒界三重点のTEM像

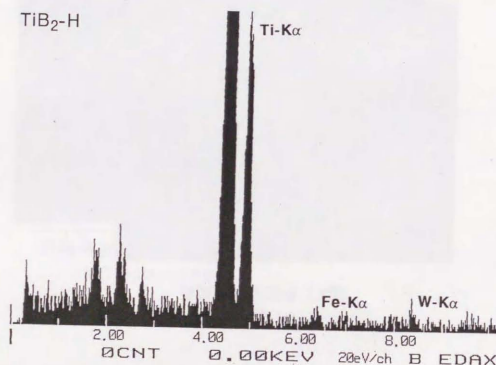


図3.9 粒界組成のEDSによる分析

多く含まれていた。WやFeはTiB₂原料粉末製造時の粉砕工程で混入したものと考えられる。

(3) 力学的性質

力学的性質について表3.1に結果を示す。3点曲げ強さは420MPaで、ビッカース硬度は2500であり、破壊靱性値は、SEP法、IM法によらず3.3MPa√mであった。密度が99.5%ときわめて緻密であるにもかかわらず、強度は高いとはいえなかった。ビッカース硬度に関しては試験荷重依存性があり、表3.1に示したように、荷重2.9-196Nで2800から2300で、一般の文献値3300-3000と比べるとやや低かった。文献値の場合、測定加重がより低かったと推定される。また、破壊靱性値が3.3MPa√mと低いことに関しては、クラックの偏向がない、粒内割れであることから説明される。

表3.1 TiB₂焼結体(HIP)の力学的特性

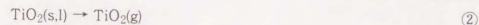
3-point bending strength (MPa)	Vickers hardness		Fracture toughness (MPa√m)	
420	P=2.9N	2800	SEP	3.3
	4.9N	2500	IM	3.4
	196N	2300		

(4) XPSによる焼結体破面の分析

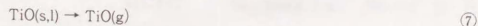
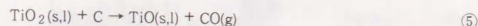
図3.10にXPSによる焼結体破面の分析結果を示す。測定された元素はTi, B, O, Cであり、B-1sとTi-2pのピークは原料粉末と異なり、それぞれ1本および2本からなっておりともにTiB₂である。したがって、原料粉末の特徴であったTiO₂とB₂O₃は検出されなかった。すなわち、焼結の過程で酸化物は変化したものと考えられる。深さ方向の変化を粉末の場合と同様にArイオンスパッタリングによって調べた。図3.11に示すように、深さ0.01 μm以降では組成はほとんど変化をしない。

3.1.4 考察

原料粉末の表面はおもにTiO₂とB₂O₃からなっていたが、焼結体中には両者は見いだされなかった。焼結時における両酸化物の変化について熱力学的観点から考察する。



両酸化物は上記の反応にしたがって蒸発することが予想される。各反応のΔG°より蒸気圧を計算すると図3.12に示す結果が得られた。焼結雰囲気圧が13・0・013Paであることを考えると、B₂O₃は焼結温度である1800℃に達する以前に蒸発してしまっただと考えられる。一方、TiO₂の蒸気圧は焼結雰囲気よりも低く、焼結時に存在しTiB₂の焼結挙動に影響を与えたと考えられる。さらに、B₂O₃, TiO₂と不純物であるCと以下の反応を起こすと考えられる。



COの蒸気圧を図3.13に示す。焼結温度の1800℃ではΔG°は負であり、COの蒸気

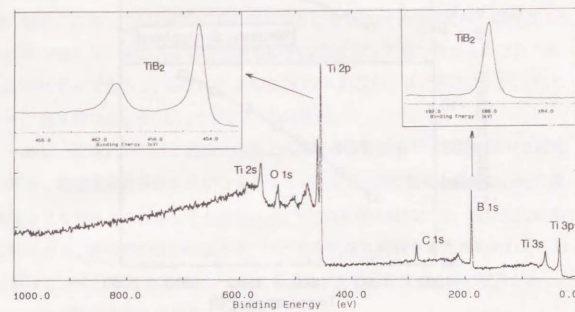


図3.10 XPSによる焼結体破面の分析 (TiB₂-H)

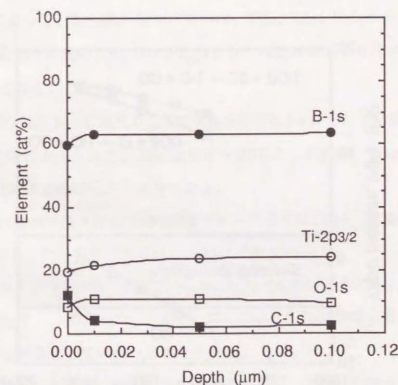


図3.11 XPSによる焼結体破面のTi, B, C, Oの深さ方向分布

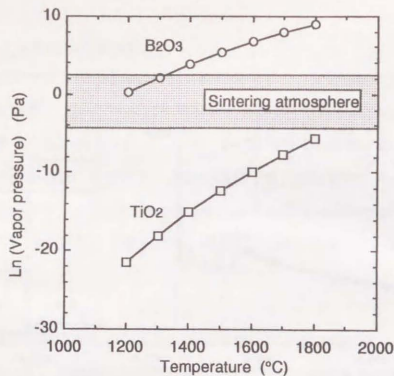


図3.12 TiO₂とB₂O₃の蒸気圧と焼結雰囲気の関係

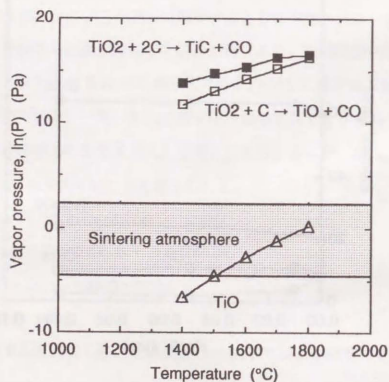


図3.13 COおよびTiO分圧と焼結雰囲気の関係

圧も焼結時の真空度の13Paより十分高い。したがって、焼結時、すなわち、緻密化の過程でこれらの反応が生じることになり、発生COガスが緻密化を妨げることになるであろう。反応⑤、⑥十分進むほどCがOに対し存在しなかったため、反応⑦が生じるであろう。図3.13に示したTiOガスの蒸気圧は焼結時に0.3-1.3Paとなり、焼結時の真空度0.013-13Paでは⑦は進む。

一般に、粒成長の抑制と焼結性の向上は関連のある現象で、表面拡散が支配的な場合、緻密化よりは粒成長が優先となる¹⁴⁾。⑦のTiOの蒸発と凝縮はTiB₂の緻密化よりも粒成長に寄与したと思われる。TiOの蒸発と凝縮に伴い表面拡散が支配的となり、粒の粗大化が促進され、マクロな収縮は抑制されたと思われる。したがって、2000℃の焼結において粒の粗大化が生じ、密度の上昇に限界があったのはTiO₂が原因と考えられる。

3.1.5 結言

- (1) XPSの分析によって、TiB₂原料粉末の表面は、TiB₂、TiO₂、B₂O₃からなっており、その割合はモル比で1:3:2であった。また、TiO₂は表面より深さ0.1μm以内のところに存在していた。
- (2) TiB₂の緻密化には1800℃程度の温度で焼結+カプセルHIPを行う必要があり、ほぼ100%の密度が得られた。焼結温度を2000℃とした場合、粒は著しく粗大化し、HIPによる緻密化が不可能となる。
- (3) HIP焼結体の3点曲げ強さは420MPa、ビッカース硬さは2500、破壊靱性値は3.3MPa√mであった。破面の形態は粒内割れであった。
- (4) 焼結体の破面をXPSで分析したところ、Ti、B、O、Cが測定されたが、Ti、BはともにTiB₂を示すものであった。したがって、TiO₂、B₂O₃は少なくともXPSの検出限界以下しか存在していないと考えられた。
- (5) B₂O₃は蒸気圧から考えて、緻密化以前の段階で蒸発し焼結に影響を与えてい

ないが、 TiO_2 は焼結時に残存し、緻密化を阻害しと粒成長を促進したと考えられる。

3.2 TiB_2 原料粉末における酸素濃度のHIP焼結体におよぼす影響

3.2.1 緒言

3.1節で、 TiB_2 の焼結における基本的知見を得ることを目的として、 TiB_2 原料粉末の表面状態と焼結+HIP後の組織、力学的性質、焼結性について調べた⁷⁾。その結果、 TiB_2 原料粉末の表面酸化物は焼結性や微細組織に大きな影響を与えたと考えられた。その結果を受け、本節では TiB_2 原料粉末の表面処理を行い、表面酸化物を除去し、表面状態の変化が TiB_2 焼結体の力学的特性や焼結性にどのような影響を与えるのかを調べた^{7,8)}。

酸化物除去の方法として、フェノールを TiB_2 粉末に添加し、熱処理を行った。 TiB_2 粉末表面の酸化物はフェノールと反応し、原料粉末の酸素濃度低減が可能となる。Beckerら⁹⁻¹¹⁾は原料粉末の酸素濃度が焼結体の粒成長に与えた影響を調べ、酸素濃度の低下が粒成長の抑制に有効であることを示したが、酸素濃度の制御手段として、炭素粉末の添加を行った。本研究ではより均一な分散と TiB_2 原料粉末表面へのコーティングを期待し炭素源としてフェノールを用いた。また、本研究では原料粉末の酸素濃度のみならず焼結体中の破面の酸素濃度を調べ、組織や力学的性質との関連を調べた。酸素濃度測定の手段として走査型オージェ電子分光装置(SAM)およびXPSを用いた。

3.2.2 実験方法

(1) 原料粉末の酸素量低減

使用した TiB_2 粉末は表2.1のものである。この原料粉末に対して、粉末のフェノール樹脂を0, 1.24, 2.78および4.21%加えた。フェノール樹脂粉末(DIC社製)は600℃真空中で熱分解し炭素となる。この時の残炭率は44.3%である。図3.14に実験フローを示すが、あらかじめ、フェノール粉末をエタノールに十分溶けるまで

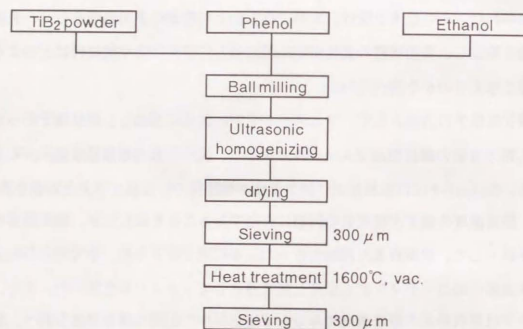


図3.14 フェノール添加と熱処理によるTiB₂原料粉末の酸素濃度低下のための実験方法

スターラーで混合を行った。次にこのエタノールとTiB₂粉末をボールミルを用いて混合、粉砕を行い、得られたスラリーをロータリーエバポレーターを用いて乾燥した。この粉末をカーボンるつぼ中で1400-1600℃の真空熱処理を行い、TiB₂粉末の表面酸素の脱気を行った。

(2) 焼結体の作製と評価

上記の処理を行った粉末の中で最も酸素濃度の低い粉末を選び、以下の手順で焼結体の作製と評価を行った。また、比較のための通常の原料粉末による焼結体の作製と評価は3.1節で報告したものをを用いた。実験フローは図3.1と同様である。熱処理後の粉末は凝集していたため、アトライターで混合、粉砕を行い、以下、図3.1の手順に従い約59%の相対密度を持つ成形体を得た。得られた成形体を1600-1800℃で13-0.013Paの真空下で14.4ks焼結した後、ガラスカプセルHIP(G.HIP)を行った。得られた焼結体についての評価も3.1節と同様におこなった。破面の元素分析にはSAMを用いた。XPS分析の場合と同様に、サンプルにあらかじめプレクラックをいれておき、装置内の1.3x10⁻⁵Paの真空中で衝撃を与え破壊した。

3.2.3 結果

(1) 熱処理後の原料粉末の酸素濃度

図3.15にフェノール添加量とTiB₂原料粉末の熱処理後の酸素濃度を示す。原料粉末の酸素濃度、炭素濃度が、それぞれ、1.8wt%、0.17%であるからこの熱処理によって酸素濃度を低下させることができた。最も酸素濃度の低かったもので0.11%のものが得られた。また、フェノール無添加の粉末でも熱処理後、酸素濃度は低下したが、これはもともと不純物として含まれる両元素が反応した結果である。3.1節の結果より、TiB₂粉末に含まれる酸素は、吸着しているものを除け

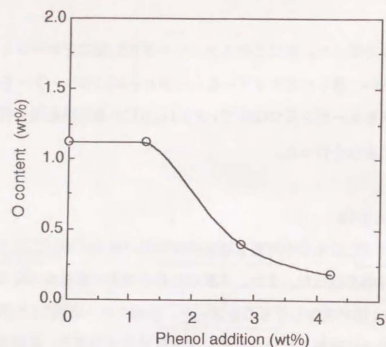


図3.15 TiB₂原料粉末の酸素濃度に対するフェノール添加と熱処理の影響

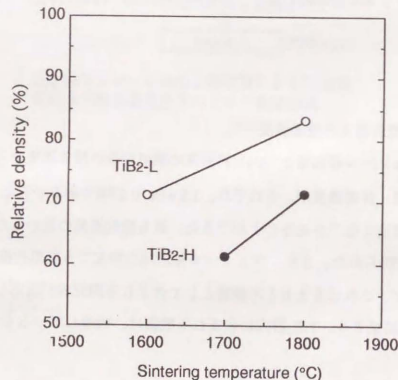
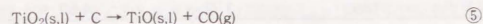


図3.16 TiB₂原料粉末の酸素濃度と焼結温度の焼結後密度への影響

ば、表面でTiO₂およびB₂O₃の形で存在している。したがって、熱処理の結果、吸着していた酸素が揮発する以外に、前節で述べた次の反応が生じたと考えられる。



B₂O₃の蒸気圧は図3.12に示すように熱処理雰囲気圧よりも高く、熱処理中に揮発するものと考えられる。一方、図3.12に示したように、TiO₂は蒸気圧が熱処理雰囲気圧よりも低く蒸発は起こらないが、一部は反応に仕掛けて蒸発することが予想される。④、⑤にしたがって、COとなって気散したと考えられる。すなわち、COの蒸気圧を図3.13に示したように、④、⑤の反応で生じるCO蒸気圧は熱処理雰囲気圧よりも高いためである。

焼結体の作製と評価に用いた粉末は、酸素濃度が0.11%のものと未処理の原料粉末（酸素濃度1.8%）である。それぞれから得られた焼結体をTiB₂-L、TiB₂-Hと表現する。また、焼結体とは断りのない限りHIP後のものを意味する。

(2) 焼結性

図3.16に焼結(Sinter)温度と密度の関係を示す。CIP後の成形体密度は約59%であった。TiB₂-Hは1800℃のSinter後の密度が71%であるが、TiB₂-Lは83%である。焼結温度によらずTiB₂-Lの密度はTiB₂-Hに比べ10%以上高く、焼結性が良いことは明らかである。したがって、酸素濃度の低下は焼結性を上昇させることが示された。いずれの場合も無カプセルでHIP処理が可能な密度(>92%)には達せず緻密化にはガラスカプセルHIPが必要であった。HIP後の密度を表3.2に示す。その結果、いずれも99%以上になったが、TiB₂-Lの1800℃で焼結を行ったものがHIP後密度がやや高かった。

表3.2 TiB₂-HとTiB₂-Lの焼結後、HIP後密度の比較

Sample	Sintering temperature (°C)	Density (g/cm ³)	
		after sintering	after HIPing
TiB ₂ -H	1700	2.76	4.50
	1800	3.24	4.51
TiB ₂ -L	1600	3.33	4.50
	1800	3.77	4.52
Theoretical density=4.53g/cm ³			

表3.3 TiB₂-HとTiB₂-Lの粒径比較

	TiB ₂ -H	TiB ₂ -L
Average (μm)	3.3	2.4
Max. (μm)	7.7	4.6

表3.4 TiB₂-HとTiB₂-Lの力学的特性の比較

Sample	3-point bending strength (MPa)	Vickers hardness	Fracture toughness (MPa√m)	
			SEPB	IM
TiB ₂ -H	420	2500	3.3	3.4
TiB ₂ -L	730	2600	4.3	4.0

表3.5 オージェによるブレクラック面の分析

(at%)	Precrack surface	
	TiB ₂ -H	TiB ₂ -L
Ti	14	8.
B	24	25
C	11	7
O	49	51
Fe	0	9

(3) 組織

図3.6(b)に焼結体の研磨面およびピッカース圧痕からのびたクラックのSEM像を示す。焼結条件はSinter1800℃+HIP1700℃である。SEM像にある粒の長手方向を測定し、平均粒径を計算したのものが表3.3である。また、観察された最大の粒の粒径も示す。ともにTiB₂原料粉末(平均粒径2μm)から比べると粒成長しているが、TiB₂-LはTiB₂-Hに比べ、平均粒径で1μm、最大粒径で3μm小さく、粒成長が抑制されていた。したがって、酸素がTiB₂の粒成長に関係があることは明らかで、低酸素化は粒成長を抑制する。ピッカース圧痕からのびたクラックについては、TiB₂-Hではクラックは粒内を直進しているが、TiB₂-Lでは、クラックは偏向している。

図3.7(b)に破面のSEM写真を示す。3.1節で述べたように、TiB₂-Hの破面は平坦であり、個々の粒の多くが粒内割れを呈していた。一方、TiB₂-Lの破面は平坦ではなく凹凸を呈していた。個々の粒には粒内割れは見られるものの粒界割れも多数観察され、全体としては粒界割れと言えた。このことはクラックの進み方に対応していた。

(4) 力学的性質

力学的性質について表3.4に結果を示す。TiB₂-Hの3点曲げ強さは420MPaであったが、TiB₂-Lの3点曲げ強さは760MPaと上昇した。また、ピッカース硬度もTiB₂-Lが100ほど高い。酸素濃度の低い粉末を用いることは焼結体の高強度化に寄与する。破壊靱性値は、SEPB法、IM法によらずTiB₂-Hで3.3MPa√m、TiB₂-Lで4.0-4.3MPa√mであり、酸素濃度の低い粉末を用いることによって、破壊靱性値も向上した。

(5) SAMによる破面の不純物分析

オーグեսペクトルから得られる情報は測定表面から2nmで、表面そのものの分析をすることができる。図3.17、図3.18にオーグեսペクトルを示す。破面に存在する元素は、TiB₂-HではTi, B, C, OでTiB₂-LにはさらにFeが検出された。本来TiB₂焼結体の破面には、Tiが33at%, Bが67at%存在しているはずであるが、実際にはO, C, Feも存在していることが示された。OとCの深さ方向の濃度分布を示したものが図3.19と図3.20である。この測定はアイオンスバタリングによって行った。スパタリング速度は0.01μm/minと推定されている。したがって、図3.21、図3.22の測定点の深さはそれぞれ、0, 0.2, 0.4, 0.6μmと言える。TiB₂-HとTiB₂-Lを比較すると、Cについてはフェノールを添加したTiB₂-Lでは破面そのものでは高かったが、急激に減少し、深さ1μmと思われるところではほぼ0at%となった。Oについても傾向は同様であるが、1μmより深い部分の酸素濃度は1.5at%で一定となった。粉末の熱処理を行わなかったTiB₂-Hでは破面のC濃度はTiB₂-Lに比べ低かったもののスパタリング後は、図3.19に示すように高かった。フェノール添加と熱処理によるTiB₂粉末の低炭素化は焼結体内の低炭素化、低炭素化にも寄与したことが示された。FeはTiB₂-Lのみに検出されたが、TiB₂-HにはFeが検出されなかったのは、粒内割れであったためであろう。Feはスパタリング後まったく検出されず、粒界のみに存在していることがわかった。

上記の結果はオーグエ装置内で生成した破面の分析を行ったものだが、大気中で形成されたブレクラックの面の分析結果を表3.5に示す。表面は両サンプルともに明らかに酸化されており、これらの値を焼結体の固有の値ということとはできない。したがって、破面の分析には、オーグエ装置内でサンプルの破壊を行い新生面をつくるのが必須と理解できる。

図3.21にTiとBの深さ方向の分布を示す。TiB₂-Lについては破面のごく近傍を除いてはTiとBの割合は理論値に近い。一方、TiB₂-Hの場合60分のスパタリング

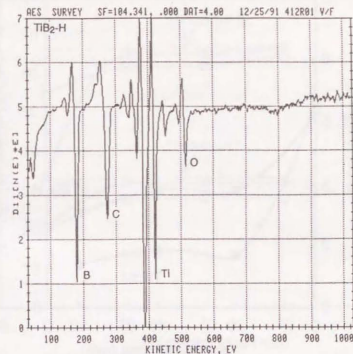


図3.17 TiB₂-Hの破面のオーグエスペクトル

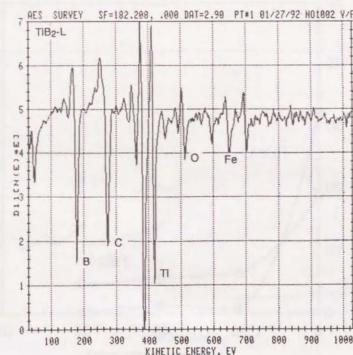


図3.18 TiB₂-Lの破面のオーグエスペクトル

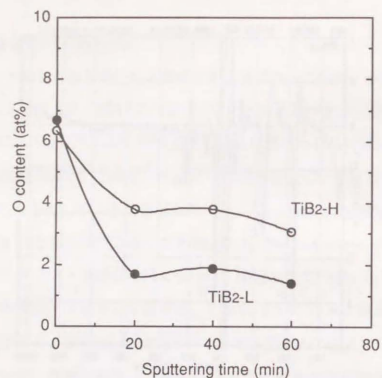


図3.19 走査型オージェによる破面の酸素濃度の深さ方向分布

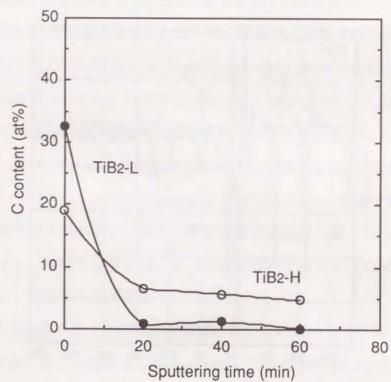


図3.20 走査型オージェによる破面の炭素濃度の深さ方向分布

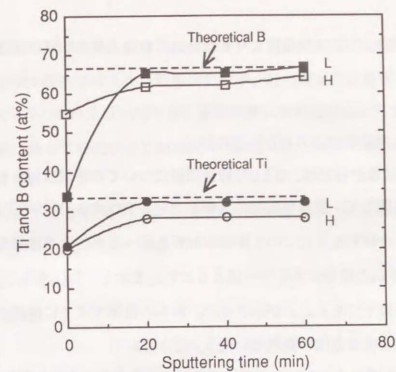


図3.21 走査型オージェによる破面のTiとB濃度の深さ方向分布

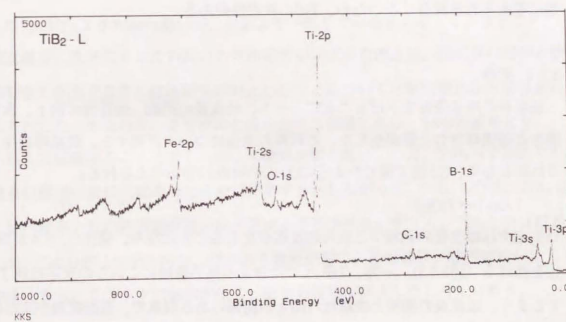


図3.22 XPSによるTiB2-L焼結体破面の分析

グ後も、Tiが5%、Bが2%理論値よりも低い。これは上述のCとOの存在のためである。

(6) XPSによる焼結体破面の結合状態の測定

オージェの結果からでは、OとCの結合状態についての情報は得られない。3.1節ではTiB₂-Hに関して、焼結体破面の分析を行い、TiO₂やB₂O₃が存在していないことを示した。今回TiB₂-Lについて同様の分析を行ったが、その結果を図3.22に示す。Ti-2pとB-1sの結合エネルギーはともにTiB₂を示し、TiO₂やB₂O₃は存在しないか検出限界以下であることが示された。粉末の段階ですでに酸素が0.11%であることから考えても当然の結果といえる。

C-1sの結合エネルギー284.2eVではグラファイトの284.3eVと重なり、生成が予想されたTiCの281.3eVとは異なっていた。したがって、破面にはカーボンとして存在していたと考えられる。これは、オージェで得られた結果と一致する。C-1sの結合エネルギーはスパッタリングにともなって変化し、スパッタ速度0.01 μm/minで20minスパッタリング後、282.2eVとなり、TiCよりはやや大きい、他に考えられる結合はないため、TiCの可能性はある。

3.2.4 考察

焼結体の酸素濃度を下げることによって、粒成長の抑制、焼結性の向上、曲げ強さと破壊靱性の上昇が生じた。これらの原因について考察する。焼結時に生じる反応として、3.1節で論じたように①-⑤のほか⑥が考えられる。



TiB₂-Hでは緻密化の過程でこれらの反応が生じることになり、発生COガスが緻密化を妨げる(図3.13)。一方、TiB₂-Lでは粉末の熱処理時にこれらの反応は終了してしまう。粒成長の抑制と焼結性の向上が関連のある現象で、表面拡散が支配的

な場合、粒成長のみが生じ、緻密化は生じない。TiB₂-HではTiOの蒸発と凝縮に伴う表面拡散が支配的でマクロな収縮は生ぜず、粒の粗大化が促進される。一方、TiB₂-LではTiOの作用は無視でき、表面拡散は支配的とはならず、体積拡散、粒界拡散に依って収縮が生じ粒成長が抑制されると同時に焼結性が向上したものである。

酸素濃度の低下によって、TiB₂の力学的特性が向上した原因について考察する。3点曲げ強さは、Griffithの関係

$$\sigma = K_{IC} / Y \sqrt{\pi c} \quad (8)$$

Y 形状係数

で表される。したがって、破壊靱性値K_{IC}と欠陥寸法cの関数である。3点曲げ試験片は片側にクラックのある帯板の3点曲げとみなせるためY=1.1とした¹⁵⁾。cが最大粒径に比例しているとする。表3.3に示したようにTiB₂-Lの最大粒径はTiB₂-Hの0.67倍である。K_{IC}はそれぞれ、4.3MPa√m、3.3MPa√mでTiB₂-LはTiB₂-Hの1.3倍である。したがって、(7)よりTiB₂-Lの3点曲げ強さはTiB₂-Hの1.6倍となる。TiB₂-Hの3点曲げ強さは420MPaであるから、その1.6倍は660MPaである。実際のTiB₂-Lの730MPaより70MPa低い、おおそ一致しているとも言える。以上より、酸素濃度の低下によってTiB₂の力学的特性が向上した理由は、粒成長の抑制と破壊靱性の向上である。破壊靱性が向上したことについては粒内割れから粒界割れに変化した、すなわち、クラックの偏向がその機構である。SAMの結果より、TiB₂-Lでは破面のごく近傍のみがO、C濃度が鋭く高い。一方、TiB₂-HではO、Cの濃度は破面付近に比較的なだらかに分布する。したがって、TiB₂-Lでは、TiB₂-Hに比べ粒界と粒内の性質の違いが大きいと予想される。すなわち、TiB₂-Lでは粒界においてC、Oがリッチであり、粒界結合強度が弱い。その結果、粒界割れが生じやすくなり、クラックの偏向が生じ、破壊靱性値が向上したと考えられる。

3.2.5 結言

- (1) TiB_2 焼結体の組織、焼結性、力学的性質は、原料粉末の酸素濃度に大きく影響を受けた。低酸素濃度(0.11wt%)の粉末を用いた場合、焼結体の平均粒径は $2.4\mu\text{m}$ であったが、通常の酸素濃度の粉末(1.8wt%)では $3.3\mu\text{m}$ であった。したがって、低酸素化は焼結体の粒成長を抑制する。
- (2) 低酸素粉末を用いると、通常粉末を用いた場合に比べ、焼結後の密度が10%以上高く、焼結性が向上することが示された。
- (3) 低酸素粉末を用いると、3点曲げ強さ、ビッカース硬さ、破壊靱性値ともに上昇した。
- (4) オージェ電子分光測定の結果、焼結体の破面にはTi, B以外にO, Cが高濃度で存在していた。低酸素粉を用いた焼結体ではO, Cは破面のごく近傍のみ高かった。いっぽう、通常粉の場合、O, Cは比較的なだらかに広がり、O, C濃度も高かった。このことが、(1)-(3)の結果をもたらしたと考えられた。

参考文献

- 1) 渡辺忠彦、徳永洋一、日本金属学会会報, 25, 1018-25 (1986).
- 2) 渡辺忠彦、粉体および粉末冶金, 30, (1983) 140.
- 3) 渡辺忠彦、三浦秀士、徳永洋一、粉体および粉末冶金, 33, 38-42 (1986).
- 4) 菖蒲一久、渡辺忠彦、粉体および粉末冶金, 32, 215-218 (1985).
- 5) 菖蒲一久、渡辺忠彦、山本秀樹、窯業協会誌, 93, 46-50 (1985).
- 6) H.R. Baunmgartner and R.A. Steiger, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 207-12 (1984).
- 7) 鳥塚史郎、西尾浩明、岸輝雄、日本セラミックス協会学術論文誌、投稿中.
- 8) 鳥塚史郎、西尾浩明、岸輝雄、日本セラミックス協会学術論文誌、投稿中.
- 9) C. B. Finch, P. F. Becher, P. Angelini, S. Baik, C. E. Bamberger, and

J. Brynestad, *Advanced Ceramics Materials*, 1, 50-54 (1986).

- 10) C. B. Finch, P. Angelini, P. F. Becher, and J. Brynestad, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 62, (1983) 966.
- 11) Baik, and P. F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 527-30 (1987).
- 12) 日本電子、Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.
- 13) 鈴木 昇、遠藤 宇津木 弘、粉体および粉末冶金, 33, 240-245 (1986).
- 14) 阿部弘、川合実、菅野隆志、鈴木恵一郎、"エンジニアリングセラミックス" セラミックサイエンスシリーズ5, pp.78-82、技報堂出版 (1984).
- 15) 岡村弘之、線形破壊力学入門、培風館 (1976) pp.218.

第4章 炭化物との複合化による界面、微構造制御

4.1 複合化とその目的

第3章の結果から、 TiB_2 焼結体の力学的特性は3点曲げ強さで420MPa、破壊靱性値は $3\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ と低強度かつ低靱性であったが、 TiB_2 原料粉末の酸素含有量を低下させることによって以下の知見を得た^{1,2)}。

- (1) 焼結体の粒成長が抑制される。
- (2) 焼結性が向上する。
- (3) 3点曲げ強さ、ビッカース硬さ、破壊靱性値が上昇する。
- (4) 不純物O, Cは粒界のごく近傍のみに存在し、(1)・(3)の結果をもたらす。

したがって、原料の低酸素化は TiB_2 焼結体の焼結性と力学的特性の向上に有効であることが示された。しかし、原料粉末の低酸素化の手段である、フェノールを添加し熱処理を行う方法は工程が複雑であり、工業生産に適しているとはいえない。また、焼結性は向上したものの、依然として緻密化にはガラスカプセルHIPが必要であり、十分とはいえなかった。さらに、力学的特性も曲げ強さで目標の1000MPaには達していない。

以上の結果より、 TiB_2 単味焼結体では目標の達成は困難と予想された。したがって、第2成分、第3成分との複合化による焼結性、力学的特性の向上を検討し、その機構を明らかにすることを試みた^{3,4)}。

第2成分として選択したのは炭化物と酸化物である。炭化物に関しては(1)・(4)の知見にしたがい、 TiB_2 表面の酸化物の除去を狙いとした。一方、酸化物に関しては、 Si_3N_4 の焼結における表面の SiO_2 と Y_2O_3 の関係のように、 TiB_2 表面の酸化物と第2成分との反応を狙いとした⁵⁾。炭化物としてはTiC, SiCを検討し、酸化物としては、 ZrO_2 と Y_2O_3 添加 ZrO_2 を検討した。本章では、炭化物との複合化による界面反応、焼結性および力学的特性の関係について論じる。

表4.1 TiCおよびSiC粉末の比表面積と粒径、化学組成

Powder	Specific surface area (m^2/g)	Grain Size (μm)	Chemical composition (wt%)				
			C	Free C	O	Fe	N
TiC	-	2.0	19.53	0.14	0.5	-	0.05
SiC	17.5	0.27	0.03	0.3	0.4	0.04	-

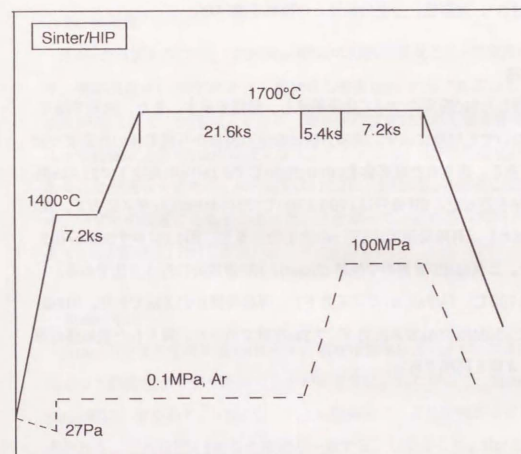


図4.1 Sinter/HIPパターン

4.2 TiCとの複合化による粒界酸素の固溶と微構造、焼結性、力学的特性への影響

4.2.1 緒言

炭化物としてTiC^{6,9)}を選択した理由は、TiCのCにフェノールと同等の効果を期待したためである。また、TiCはTiB₂と同等の粒径を持ち、分散が容易と考えられたためである。しかし、フェノール添加の場合のような、粉末段階での熱処理による酸化物の除去と焼結を別々に行うことはせず、焼結工程で酸化物の除去を試みた。

渡辺らは¹⁰⁾ZrCの添加は焼結性向上寄与すると述べているが実際の粒界の酸素濃度については調べられていない。3章と同様にXPSを用いて、焼結体の破面の不純物分析を行い、焼結性、力学的特性との関係を調べた。

4.2.2 実験方法

表4.1に使用したTiC粉末について化学組成と、粒径を示す。また、次節で論じるSiC粉末についても同様に示す。実験方法は粉末の混合から成形体の作製までは3章と同じである。得られた成形体を1600-2000℃で0.1MPaの真空中で21.6ks焼結した後、HIPを行った。HIP条件は1700-1900℃で200MPaのArガス圧力下、保持時間が7.2ksとし、昇降温速度は2℃/minとした。また、図4.1に示すSinter/HIP^{11,12)}も行った。これはHIP装置内で焼結(Sinter)とHIP連続的に行う方法である。Sinter条件は1700℃、1MPaのArガス圧力下で、保持時間が21.6ksであり、HIP条件は1700℃で100MPaのArガス圧力下、7.2ks保持であった。得られた焼結体の評価についても3章と同様である。

4.2.3 結果

(1) 焼結性・焼結後密度

図4.2にTiB₂-20wt%TiCの焼結(Sinter)温度と密度の関係を示す。CIP後の成形体密度は約59%であったが、1600℃、21.6ksの焼結後密度は87%になり、1750℃では97%を超え1800℃ではほぼ緻密化した。この図4.2から、無カプセルでHIP可能な密度といわれる92%に達するには焼結温度は1700℃で良いと予想される。図中にTiB₂単味焼結体の結果を並記するが、TiC添加による焼結性の向上効果は明らかで、フェノール添加熱処理TiB₂粉(TiB₂-L)の焼結性よりも優れている。

図4.3にはTiB₂-40-80wt%TiCについて、焼結(Sinter)温度と密度の関係を示す。TiCが増加しても1750℃以上の焼結温度で96%以上のHIP可能な密度を得ている。しかし、TiCが増加するとやや密度が低下する傾向があった。

・HIP後密度

図4.4から図4.7にTiB₂-20-80wt%TiCの焼結後密度とHIP後密度の関係を示す。焼結温度が1750℃のとき、焼結後の密度は96-97%であるから、HIPによって密度が3%上昇し、99%以上となる。焼結後密度が99%以上ある場合でもHIPによって密度は上昇し100%に近くなる。したがって、HIPは緻密化に有効な手段であることが明らかである。HIP温度は1700℃、1800℃、1900℃の3種類を行ったが、いずれの温度でも効果があった。したがって、粒成長の抑制という面から考えて、HIP温度は1700℃が良い。

・Sinter/HIP

Sinter/HIP後の密度を図4.8に示す。密度は99%以上に上がっており、Sinter/HIPによって緻密化が可能であったことが示された。したがって、Sinter/HIP前半のSinter時に、すなわち、1700℃、21.6ks保持後に密度は92%以上になったものと思われる。これは図4.2からの推定と一致する。したがって、HIPをすることが前

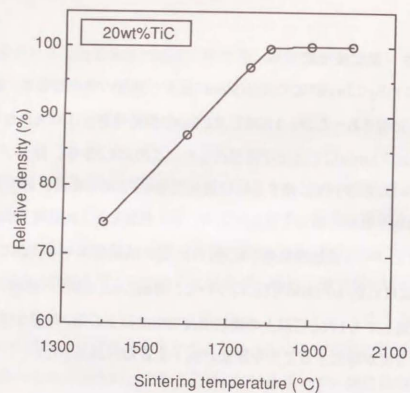


図4.2 TiB2-20wt%TiCにおける焼結温度と密度の関係

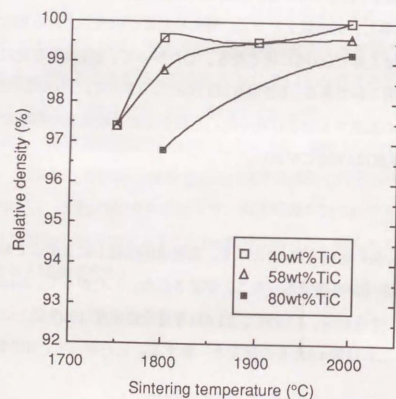


図4.3 TiC添加量、焼結温度と密度の関係

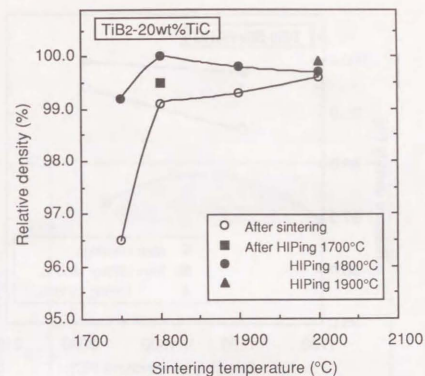


図4.4 TiB2-20wt%TiCにおける焼結後密度とHIP後密度の関係

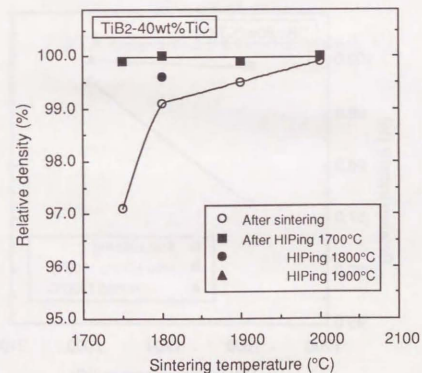


図4.5 TiB2-40wt%TiCにおける焼結後密度とHIP後密度の関係

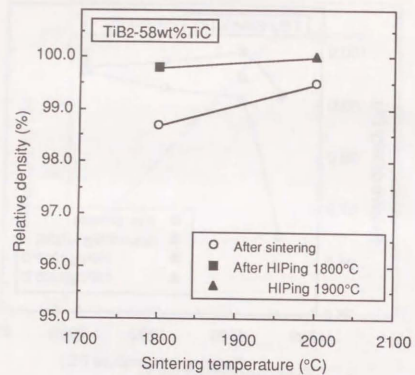


図4.6 TiB2-58wt%TiCにおける焼結後密度とHIP後密度の関係

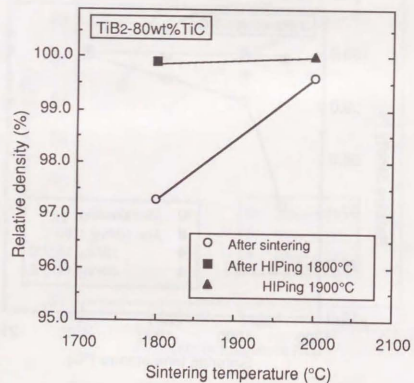


図4.7 TiB2-80wt%TiCにおける焼結後密度とHIP後密度の関係

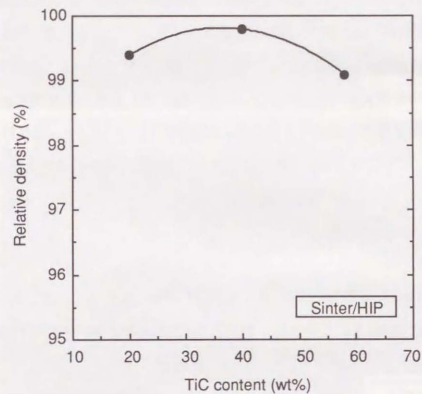


図4.8 Sinter/HIPによるTiB2-TiCの緻密化

提であれば、Sinter条件は1700℃でよいと思われる。

(2) 焼結体の組織・SEM観察

図4.9にTiB₂-20wt%TiC焼結体の研磨面のSEM像を示す。黒い粒がTiB₂で、白い粒がTiCである。(a), (b), (c)は焼結温度1800℃, 1900℃, 2000℃、各21.6ksに対応する。焼結温度が高くなるにしたがって、粒が成長していることは明らかである。図4.10に各焼結条件でのTiB₂とTiCの平均粒径と観察した視野でも最大粒径を示す。焼結温度の上昇にともない平均粒径は4 μmから5.4 μmになり、また、最大粒径も6 μmから7.8 μmへ変化した。また、TiB₂とTiCを比べるとTiB₂の方が粒成長しやすい。

・TEM観察

図4.11にTEMで観察したTiB₂-20wt%TiC焼結体の微構造を示す。粒界には特に第3相が形成は観察されなかった。TiB₂とTiC以外の第3相が形成されなかったことは、X線回折からも確認された。

(3) TiCの格子定数

表4.2にTiCの格子定数測定結果を示す。TiB₂-20wt%TiC焼結体中のTiC、原料粉末のTiCを測定した。測定に用いたピークは(111)と(200)で内部標準として、格子定数のわかっているW粉末を用いた。JCPDSカードに記載されているTiCの格子定数も付記した。TiB₂-20wt%TiC焼結体中のTiCの格子定数のみが小さかった。この原因については考察のところで議論する。

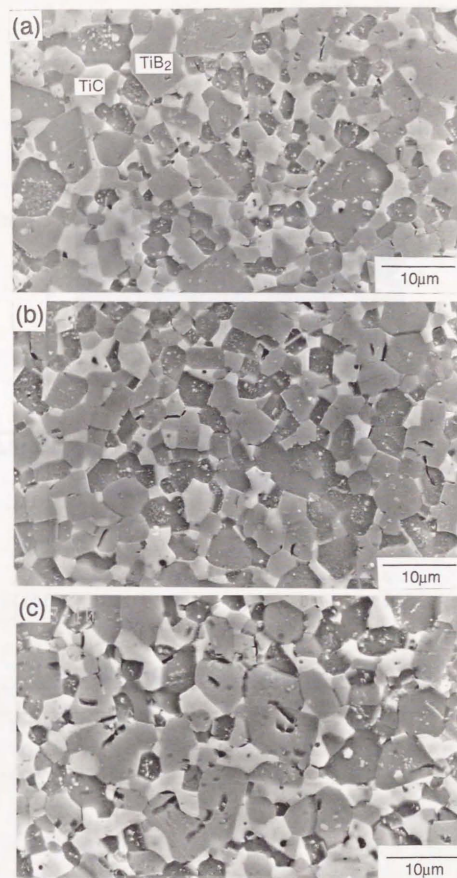


図4.9 TiB₂-20wt%TiC焼結体の破面のSEM像
焼結条件 (a)1750℃、(b)1800℃、(c)1900℃、(d)2000℃、焼結時間21.6ks

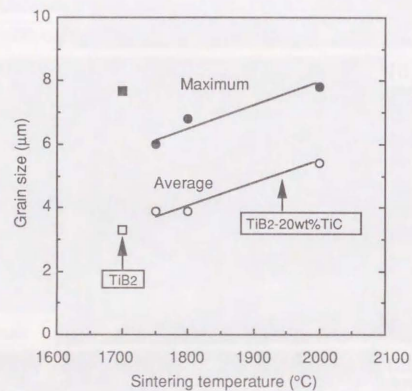


図4.10 焼結温度と焼結体平均粒径、最大粒径の関係

TEM像

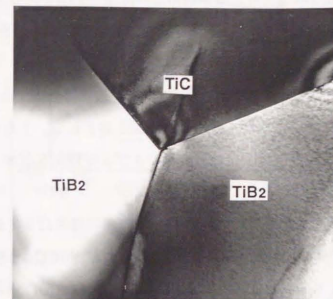


図4.11 TiB₂-20wt%TiC焼結体微構造のTEM像

表4.2 TiB₂-20wt%TiCの格子定数.

Sample	Lattice constant (Å)
TiC in TiB ₂ -20wt%TiC sintered body	4.3196
TiC powder	4.3282
TiC in JCPDS card	4.3274

(4) 3点曲げ強さ

図4.12と図4.13にTiB₂-20,40wt%TiCの3点曲げ強さの焼結条件とHIP条件依存性を示す。HIP処理の曲げ強さに及ぼす効果は明らかで、焼結後500MPa程度の強度では、200MPa以上上昇する。焼結後の密度が99%であってもHIPによって強度が上昇するということは、1%程度の残留気孔も強度に影響を与えるということの意味する。

焼結温度が高くなるにつれHIP後の3点曲げ強さは低下するが、図4.9と図4.10の結果から明らかなように、粒成長が原因と思われる。したがって、3点曲げ強さを向上させる面からは、焼結温度はサンプルが閉気孔化する温度範囲でなるべく低い方がよい。

図4.14に焼結、HIP条件とTiC添加量の3点曲げ強さに与える影響を示す。Sinter温度が1750℃から2000℃、HIP温度が1800℃と1900℃の2種類を行った。TiC添加量によらず、SinterおよびHIPの温度は低い方が3点曲げ強さは高かった。このことは粒成長から説明されるであろう。TiC添加量については40wt%が最も高強度であり、SinterおよびHIP温度が高くなるにつれてその傾向は顕著となった。これは、TiCがTiB₂の粒成長を抑制する作用を持っているためである。しかし、TiCはTiB₂に比べやや粗粒であるため、TiCの添加量が増大すると強度が低下したものであると思われる。

図4.15にはSinter/HIPで作製した焼結体の3点曲げ強さを示すが、図4.12のSinter1750℃+HIP1800℃で作製した焼結体に比べほぼ同じ強度を有していた。Sinter温度が1700℃と1750℃ではHIP後の強度に差を与えないであろう。

(5) 破壊靱性値

SEPB法で測定した破壊靱性値を図4.16(a), (b)に示す。破壊靱性値はおおよそ5-6 MPa√mで、TiC添加量の増加に従って、破壊靱性値はゆるやかに低下し、TiC添

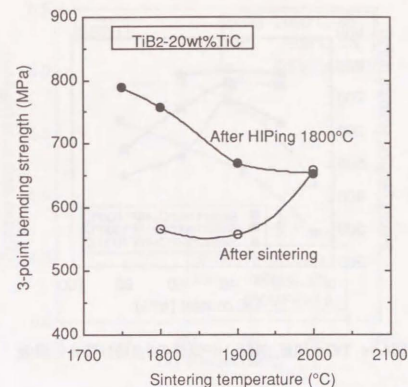


図4.12 TiB₂-20wt%TiCの焼結温度と焼結後強度、HIP後強度の関係

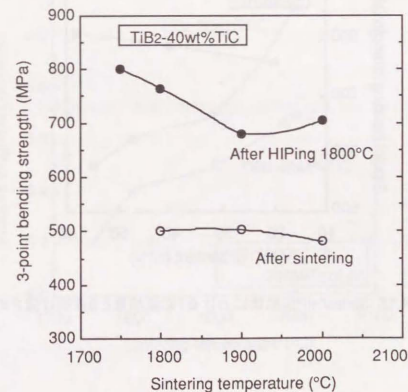


図4.13 TiB₂-40wt%TiCの焼結温度と焼結後強度、HIP後強度の関係

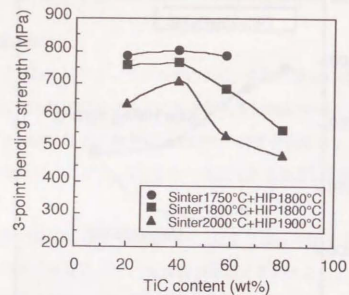


図4.14 TiC添加量, 焼結, HIP条件の3点曲げ強さの関係

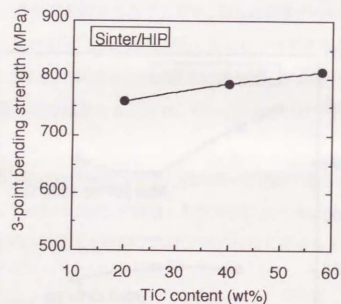


図4.15 Sinter/HIP焼結体におけるTiC添加量と3点曲げ強さの関係

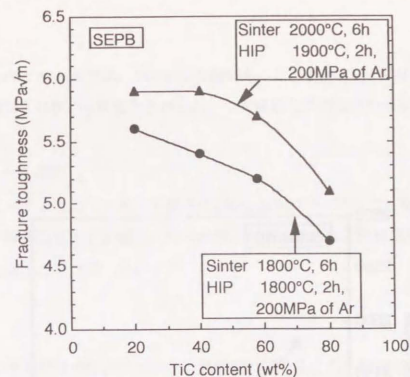
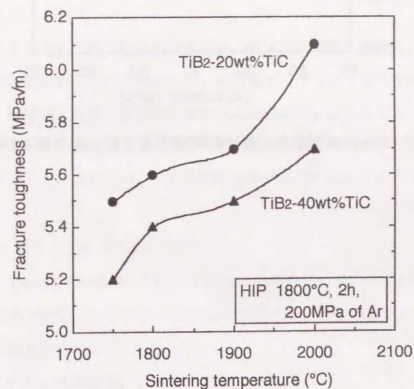


図4.16 破壊靱性におよぼすTiC添加量, 焼結, HIP条件



TiB₂-20,40wt%TiCの焼結温度とHIP後破壊靱性値の関係

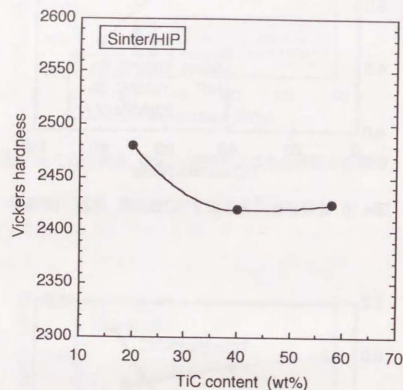


図4.17 Sinter/HIP焼結体におけるTiC添加量とビッカース硬さの関係

加量が20wt%と80wt%では、1MPa√mの差があった。焼結、HIP温度が高い方が、破壊靱性値は0.5MPa√m程度大きかった。この高靱化の理由は粒成長であろう。

(6) ビッカース硬度

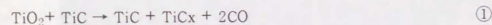
図4.17に示すようにビッカース硬さは2400-2500であった。TiC量の増加に伴ってやや硬度は低下する傾向にあったが、わずかであり、硬度測定の際のばらつきを考えると硬度はほぼ同一といえる。

(7) 破面

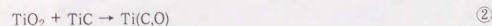
図4.18に各焼結体の破面を示すが、粒界割れである。TiB₂焼結体の破壊靱性値が3MPa√mであり、おもに粒内割れであったことから、TiC添加によって、破壊の形式が変化し、破壊靱性値が向上をもたらしたと考えられる。

4.2.4 考察

第3章で示したように、粒界の酸素濃度の低下によって、焼結性、3点曲げ強さと破壊靱性値が向上したと報告した。本研究ではフェノールの代わりにTiCを用いたが、焼結性、強度と破壊靱性値の向上が生じた。これはフェノール添加と同じ効果があったことになる。図4.19にTi-C系の状態図を示す。TiCは非化学量論組成をとりえる。そのため、TiCはTiB₂表面の酸化物TiO₂と以下の反応が生じる。



すなわち、TiCからCが遊離しTiO₂と反応するのである。また、図4.20に西村らのTi-C-O三元系状態図¹³⁾を示すが、TiCはOを固溶することが報告されている。すると、次の反応もおこりえる。



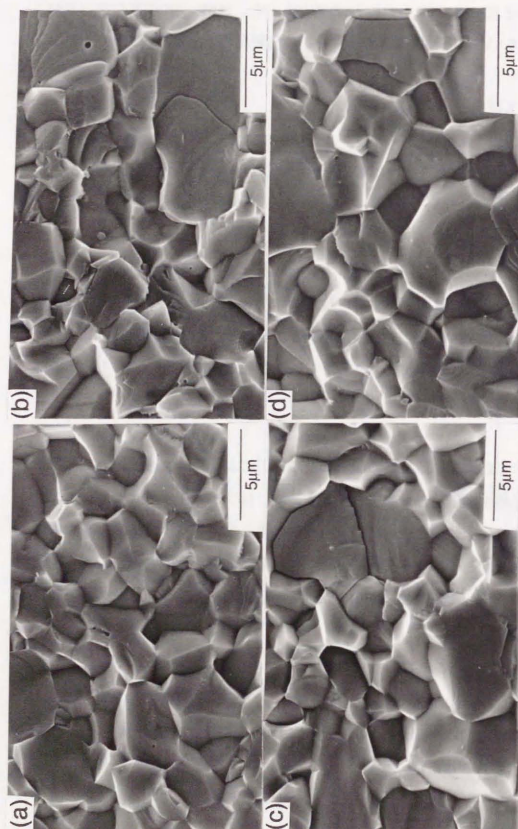


図4.18 TiB₂-20wt%TiC焼結体の研削面の組織のSEM像
焼結条件 (a)1800℃、(b)1900℃、(c)2000℃、焼結時間21.6ks

図4.20の結果が示すところでは、TiCのCが減少するか、Oが固溶するかによって格子定数が小さくなる。今回測定されたTiB₂-20wt%TiC焼結体中のTiCの格子定数は4.32Åであるから格子定数は小さくなっている。したがって、①または②の反応は生じたと考えられる。表4.2の格子定数のデータから、図中の矢印で示した曲線上の割合でCとOは存在していると思われる。すると、②が生じたとすると、C=16.18wt%、O=0.4wt%で、Ti(C₆O)のような固溶体を形成されていると考えられる。

①と②の反応により、TiB₂の焼結を阻害し、粒成長を促進するTiO₂は除去される。第3章で報告した、フェノールによる粒界酸素の除去による焼結性向上効果と同じことが生じたことが説明される。

破壊靱性がTiB₂単味焼結体に比べ上昇したが、これは、TiC添加によって粒内割れから粒界割れに変化した、すなわち、クラックの偏向が原因であろう。フェノール添加TiB₂の破壊靱性値4MPa√mよりもさらに1MPa√mほど破壊靱性値は高かった。これは、TiCの添加量が20wt%であり、TiB₂と熱膨張率、ヤング率の違いから生じる局所的な残留応力の効果で、クラックの架橋（ブリッジング）が大きくなったためと考えている。

TiB₂単味焼結体の破壊靱性値は原料粉末のフェノール添加と熱処理により3点曲げ強さは410MPaから730MPaに上昇したが、この理由は前報で述べたように破壊靱性の向上と粒成長の抑制であったが、本研究において、TiC添加によっても800MPaに向上した。TiB₂単味焼結体に比べ破壊靱性値が2MPa√m向上し、最大粒径小さくなった。したがって、TiC添加によるTiB₂の高強度化も破壊靱性値の向上と粒成長の抑制から説明される。3点曲げ強さは、Griffithの関係

$$\sigma = K_{IC} / Y\sqrt{(\pi c)} \quad (3)$$

Y 形状係数

で表される。したがって、破壊靱性値K_{IC}と欠陥寸法cの関数である。3点曲げ試験

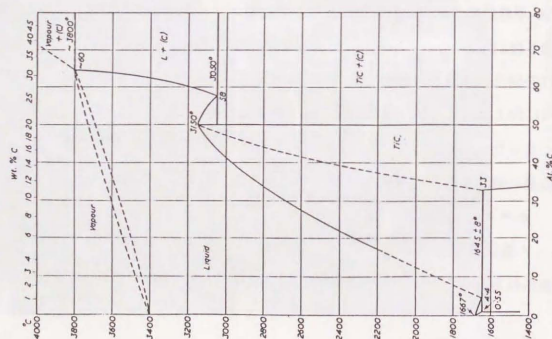


図4.19 Ti-C二元系状態図

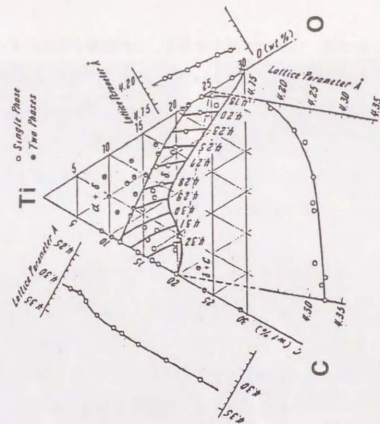


図4.20 Ti-C-O三元系状態図

片は片側にクラックのある帯板の3点曲げとみなせるため $\gamma=1.1$ とした。 c が最大粒径に比例しているとする。図4.10に示したようにTiB₂焼結体の最大粒径は7.7 μm 、一方TiB₂-20wt%TiC焼結体は6 μm である。また、 K_{IC} はそれぞれ、3.3 MPa $\sqrt{\text{m}}$ 、5 MPa $\sqrt{\text{m}}$ で1.5倍である。したがって、③よりTiB₂-20wt%TiCの3点曲げ強さはTiB₂焼結体1.7倍となる。TiB₂焼結体の3点曲げ強さは420 MPaであるから、その1.7倍は705 MPaである。実際のTiB₂-20wt%TiC焼結体の800 MPaより低い、おおよそ一致しているとも言える。

図4.21にクラックの進展状況、破面、破面のXPSによる元素分析結果を示すが、破面にはカーボンがリッチであり、TiB₂-Lの粒界に近い。したがって、粒界結合強度の適度な低下がもたらされ、クラックの偏向が生じ上記の高靱化が現れたと思われる。

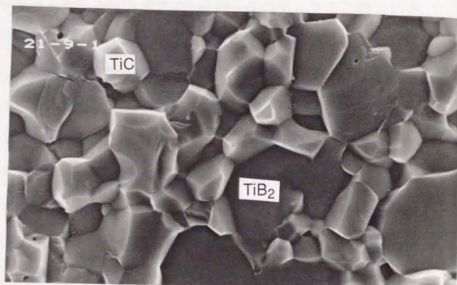
TiC添加によって、焼結性の向上と力学的特性の向上が達成された。この原理はTiB₂原料粉末にフェノールを添加し熱処理をした場合と同じである。両者を比較すると、TiC添加の方が工程が簡単であり、かつ焼結性と力学的特性の向上という点で効果的である。

4.2.5 結言

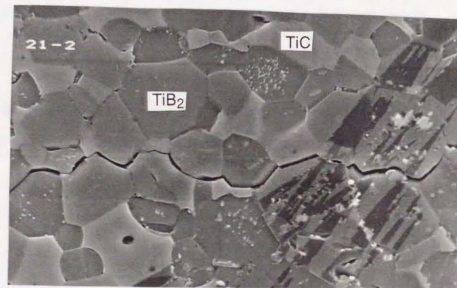
- (1) TiB₂にTiCを添加することによって、焼結性、破壊靱性値、3点曲げ強さが上昇した。1750 $^{\circ}\text{C}$ 、6hの焼結条件で無カプセルでHIP可能な密度まで緻密化した。また、3点曲げ強さは800 MPaで、破壊靱性値は5 MPa $\sqrt{\text{m}}$ であった。
- (2) 焼結性、力学的性質の向上はTiCがTiB₂表面の酸素を固溶しない反応によって除去したためである。

TiB₂ - 20wt% TiC

(a) Fracture surface



(b) crack extension



(c) surface analysis
by XPS

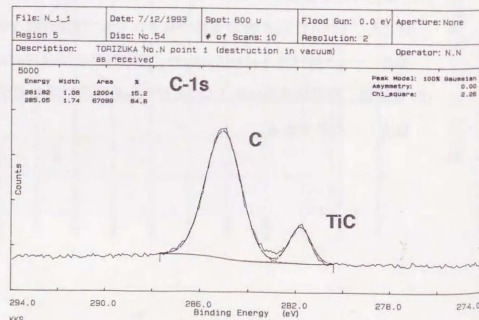


図4.21 TiB₂ - 20wt%焼結体の(a)破面、(b)クラックの進展、(c)破面のXPS分析

4.3 SiCとの複合化による粒界酸素との反応と微構造、焼結性、力学的特性への影響

4.3.1 緒言

4.2節で示したように、TiCはTiB₂表面のTiO₂と反応することによって、焼結性、力学的特性を向上させた。本節では、同じ炭化物ではあるが、粒径が0.3 μmと小さいSiCとの複合化をおこなった。SiCにTiB₂を添加し、高靱化を行った研究¹⁴⁻¹⁸⁾は報告されているものの、TiB₂にSiCを添加した報告はほとんどない。本節では、SiCとTiB₂の界面反応を検討し、焼結性、力学的特性について与える影響を明らかにすることを目的とした。

4.3.2 実験方法

使用したSiC粉末の化学組成、平均粒径は表4.1に示した。成形体の作製までのプロセスは第3章と同じである。SiC添加量は表4.3に示し、理論密度も併記した。得られた成形体を1500℃、1700℃、1900℃、2000℃で13-0.013Paの真空下で14.4ks焼結した後、HIPを行った。HIP条件は1600℃、200MPaのArガス圧下、保持時間を7.2ks、昇降温速度を2℃/minとした。得られた焼結体について、4.1節と同様な評価を行ったが、焼結体の微構造については、TEM-EELSを用いて解析を行った。

4.3.3 結果

(1) 焼結性

図4.22にSiC添加量と焼結後の密度の関係を示す。図から明らかなように、SiCの添加はTiB₂の焼結性を向上させる。SiCを1.5wt%添加することによって、焼結後密度は86%に上がり、2.5wt%では96%になる。5%ではやや低下し密度93%とな

り、10%では87%に低下した。したがって、SiC添加量が2.5-5.0wt%で、無カプセルHIP可能な密度まで焼結したといえる。

図4.23にTiB₂-SiCの焼結後密度の温度依存性を示す。SiC添加量が2.5-5.0wt%では1500℃の焼結で密度は85%に上がり、1700℃以上では93-96%に上がる。SiC添加量が1.5wt%と少量でも、焼結温度が1900℃になると密度は95%にまで上昇する。

図4.24から図4.26にTiB₂-2.5-5.0wt%SiC焼結体のHIP後密度を示す。これらの図から焼結後の密度が92%を越えていればHIPによって密度98%の焼結体が得られることがわかった。

したがって、SiC添加による焼結性の向上させるには、添加量2.5wt%以上、焼結温度1700℃以上が望ましい条件といえる。SiCの添加量が2.5wt%程度ならば、複合化というよりも助剤といった程度の量である。

SiCとTiCを比較すると、SiCは2.5wt%が最も有効な添加量であるが、量が増加するとかえって焼結性を低下させた。一方、TiCの場合、10-20wt%が有効な添加量であり、添加量の増加に対して、焼結性はほとんど低下しない。この違いは一つには粒径の差が考えられるが、考察の項で論じる。

(2) SEMによる組織観察

図4.27(a)から(d)に研磨面のSEM像を示すが、Sinter1900℃+HIP1600℃の条件で焼結を行ったサンプルは、Sinter1700℃+HIP1600℃のサンプルに比べ明らかに粒成長している。また、(b),(d)には柱状に成長したTiB₂粒も観察される。研磨面にはマイクロクラックはほとんど見いだされなかった。SEM像の中にコントラストの異なる部位が観察されるが、これについては考察で論じる。

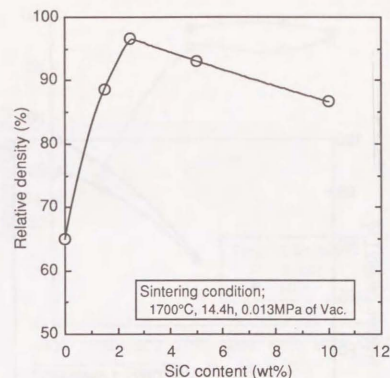


図4.22 SiC添加量と焼結後密度の関係

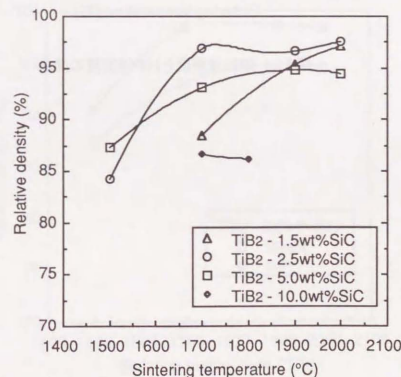


図4.23 焼結温度と密度の関係

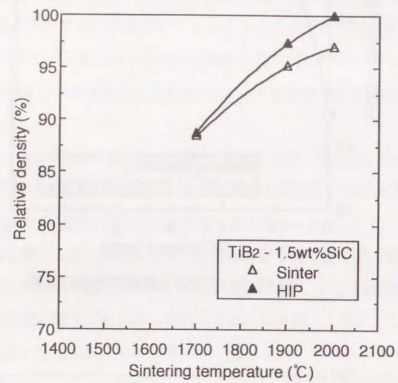


図4.24 焼結後密度とHIP後密度の関係

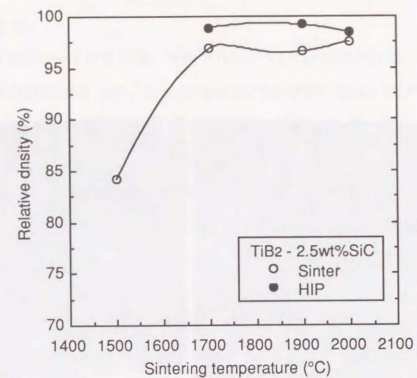


図4.24 焼結後密度とHIP後密度の関係

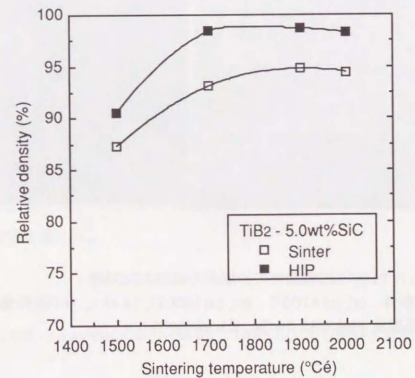


図4.25 焼結後密度とHIP後密度の関係

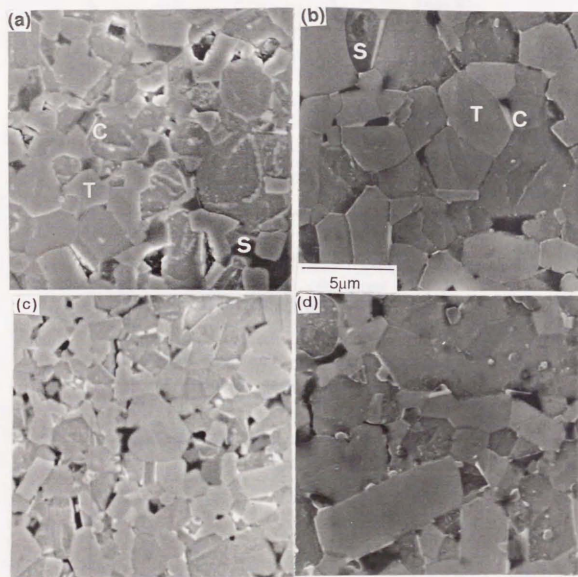


図4.27 TiB₂-SiC焼結体の研磨面の組織のSEM像
焼結条件 (a), (c) 1700°C, 14.4ks, HIP条件1600°C, 7.2ks
SiC添加量 (a), (b) 2.5wt%, (c), (d) 5wt%

(3) 力学的特性

力学的特性については焼結性に優れたTiB₂-2.5-5.0wt%SiCを評価した。図4.28にHIP後の破壊靱性値を示す。TiB₂-2.5wt%SiCの破壊靱性値は4-4.5MPa√mであり、TiB₂焼結体の3.3MPa√mより1MPa√m程度高かった。一方、TiB₂-5.0wt%SiCになると破壊靱性値は5-6MPa√mと高い靱性を示すようになった。破壊靱性値は焼結温度が1900°Cの方が高かった。図4.27に示したように、粒径は焼結温度およびSiC添加量に依存し、図4.27(b), (d)では粒成長は明らかでかつ柱状粒も観察されることから、粒成長が破壊靱性の向上の原因の一つと考えられる。

図4.29にHIP後の三点曲げ強さを示す。三点曲げ強さは焼結+HIP条件およびSiC添加量に依存し、焼結温度が低いほうが強度は高く、破壊靱性とは逆の傾向を示した。これは、HIP後の密度に差がないことを考えると、粒径と破壊靱性の関係から説明せねばならない。焼結温度が1700°Cの場合、SiC添加量が5wt%の方が、破壊靱性(図4.28)は大きくかつ、粒径は同等かやや小さい。したがって、強度の上昇が説明される。焼結温度が1900°Cの場合、SiC添加量が5wt%の方が、破壊靱性が高いにもかかわらず強度は低い。これは、図4.27(d)に見られる粗大粒が原因と思われる。

図4.30にHIP後のビッカース硬さを表す。SiCの添加量によらず、また、焼結温度が1700°C以上であれば、ビッカース硬さは2100から2200で焼結温度が1500°Cの場合硬度は1500であったが、これは密度90%と緻密化していないためである。TiB₂の硬さが2500、SiCが2200であるため、TiB₂-SiCのビッカース硬さ2200は低い。これは密度(98%)、すなわち、残留気孔からだけでは説明がつかない。考察の項でその原因を論じる。

(4) X線回折

図4.31にTiB₂-2.5wt%SiCのSinter1700°C+HIP1600°Cの条件で焼結を行ったサ

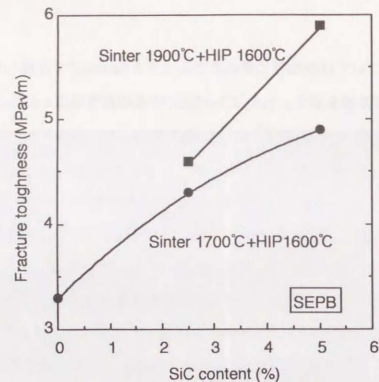


図4.28 TiB₂-SiC HIP焼結体におけるSiC添加量と破壊靱性値の関係

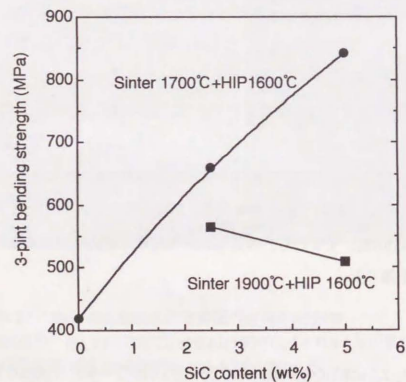


図4.29 TiB₂-SiC HIP焼結体におけるSiC添加量と3点曲げ強さの関係

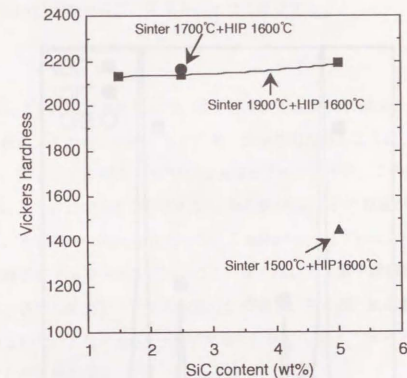


図4.30 TiB₂-SiC HIP焼結体におけるSiC添加量とビッカース硬さの関係

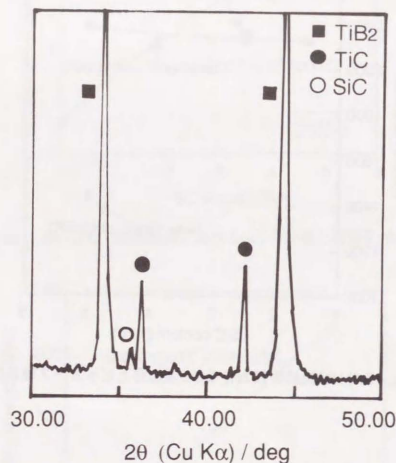


図4.31 TiB_2 - 2.5wt%SiC焼結体のX線回折結果

ンプルのX線回折結果を示す。測定条件はCuをターゲットとして用い、Scan speedは $4^\circ/\text{min}$ とした。 TiB_2 、SiC以外に未知の相(矢印)の生成が確認された。この相は TiB_2 -2.5wt%SiC焼結体においては、SiCよりも高いピークを有する。この未知の相についてはTEM観察の結果と合わせて決定する。

(5) TEM観察

図4.32に TiB_2 -2.5wt%SiC焼結体のTEM像を示す。 TiB_2 以外に図(a)の矢印で示す相が見いだされた。この相は(b)のハローパターンから明らかなように、アモルファス相である。図よりこの相の大きさは $1\mu\text{m}$ ほどである。また、この相は当然X線回折で見つけることはできない。図4.33に中心部がSiCでその周囲がアモルファス相、さらに、その周りに TiB_2 が存在している組織が見いだされた。中心部が結晶質で、その周囲がアモルファスであることは図4.33に示す電子線回折像から示される。また、各相の組成についてのEDS分析の結果、中心部の結晶相がSiCであることもしめされた。したがって、SiCが焼結時に反応して、アモルファス化の物質へ変化したと考えられる。

(6) TEM-EELSによるアモルファス相に含まれる軽元素の分析

EDSではNa以上の原始番号の元素しか検出できないため、アモルファス相の元素分析は不十分である。軽元素の分析のため、TEMに付属のEELS(電子線エネルギー損失分光)を用いた。EELS¹⁹⁾についての説明は第1章で行った。 TiB_2 をEELSで分析した結果を図4.34(a)に示す。Ti以外にBがシャープに検出されていることが明らかである。図4.34(b)はアモルファス相のEELS分析結果である。532eVにOが検出され、このアモルファス相が酸化物であることが明らかとなった。また、99eVにSiが検出されたため、この相はSiの酸化物である。Tiに関してはこの相では検出されたが、他のアモルファス相には検出されないものもあった。Bに

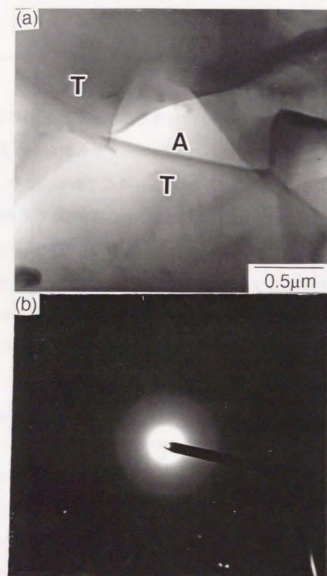


図4.32 粒界アモルファス相のTEM像および電子線回折像(1)

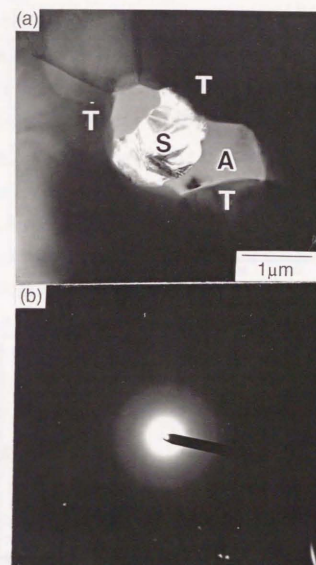


図4.33 粒界アモルファス相のTEM像および電子線回折像(2)

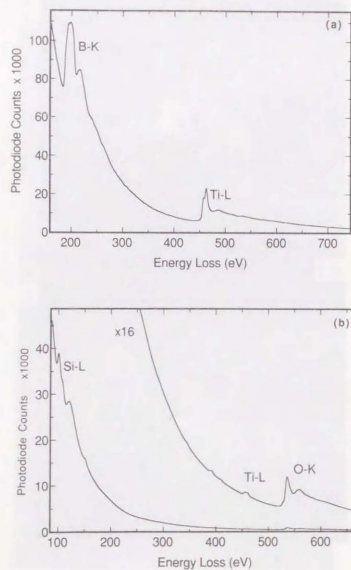


図4.34 EELSによるアモルファス相の分析結果
(a) TiB₂, (b) アモルファス相

関してはどのアモルファス相からも全く検出されなかった。また、Cについても検出されなかった。したがって、この相の中にはB、Cは少なくともEELSの検出限界以下しか含まれていないとわかった。

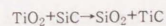
アモルファス相のSiとOの定量をEELSに付属のプログラムによって行ったが、SiとOの比はおおよそ1:2と言ってよく、アモルファス相はSiO₂である。また、Tiが含まれている場合ではTiO₂として存在していると思われる。図4.27のSEM像で、TiB₂に比べ暗いコントラストの粒がこのアモルファス相である。以上の結果より、SiCは焼結時にアモルファスSiO₂となることが判明した。

Cに関しては、アモルファス相の周囲に存在している可能性が考えられるため、図4.33に示すアモルファス相に隣接した部位をEELSでしらべた。CとTiが検出され、結晶質であった。したがって、SiCのCはTiと反応しTiCを形成したと考えられる。その結果、図4.31のX線回折の結果で得られた未知の相はTiCと考えられる。JCPDSカードのTiCのピーク位置よりややシフトしているが、TiCと考えられる。

4.3.4 考察

(1) SiO₂の生成

アモルファスSiO₂相にはBが存在していなかったことを考えると、TiB₂とSiCが反応したとは考えがたく、原料TiB₂粉末表面のTiO₂が添加SiCと反応して、①のように反応しSiO₂とTiCが生じたと考えられる。



この反応の自由エネルギー ΔG° を表4.4に示す。焼結温度1500・1700℃においては ΔG° は負であり、熱力学的にも①の反応が進むことが示された。

(2) 焼結性向上への寄与

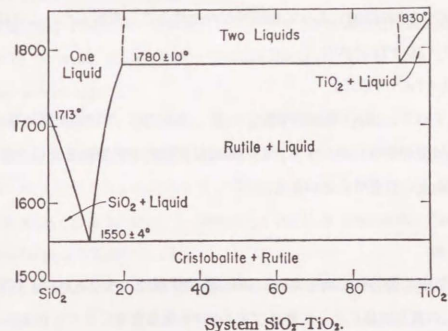
図4.35に SiO_2 - TiO_2 系の状態図を示す。1550℃で共晶点を持ち、これ以上の温度では液相が生じる。TEM観察で見いだされた SiO_2 がアモルファスであったことから、 SiO_2 は焼結時に液相であったことが推定される。反応①は1500℃以下でも、 ΔG が負であることを考えると TiO_2 の一部は SiO_2 になっているであろう。この SiO_2 と TiO_2 が反応して液相が形成される。アモルファス SiO_2 相にはTiが含まれているものといないものがあったが、焼結の初期においてはすべてに含まれていて、液相形成に寄与したと思われる。図で TiB_2SiC は焼結温度1500℃以上で密度の急上昇がみられたが、これは液相による粒子の再配列のためと考えられる。したがって、液相焼結が TiB_2SiC の焼結メカニズムである。

状態図から考えて、固相の SiO_2 （クリストバライト）中にTiは固溶しない。EELSおよびの結果からアモルファス相中にTiが検出された場合もあったが、Tiは固溶しているのではなく、 TiO_2 と SiO_2 の2相混合状態と思われる。

次に液相に TiB_2 が溶解度を有するかどうか、すなわち、溶解再析出によって緻密化が進行するのについて考える。TEM-EELS解析によれば、アモルファス SiO_2 相中にはBは検出されなかった。少なくとも、固相のアモルファス SiO_2 中にBの溶解度はない、ないしは、EELSの検出能力以下しかないことになる。しかし、焼結温度は1700℃であり、この温度で溶解再析出が生じたかどうかは本データからでは推定できない。かりに、 TiB_2 が液相に溶解度を持たないとしても、毛管凝集力による再配列で、W-Cuのように緻密化は進行するものと思われる。

X線回折の結果より、 TiB_2 -2.5wt%SiCでは、SiCのピークよりもTiCのピークが数倍高いが、残存SiCがあることを考えると、 TiO_2 はSiCとすべて反応したと考えられる。すると想定される TiO_2 の量は、Oが1.8wt%含まれていたから、 TiO_2 としては4.5wt%となる。これをモル分率に直すと3.9mol%で、体積分率で3%であり、これが生成した液相の分量となろう。液相の成形量は TiO_2 の量で決まってくるた

Si-Ti-O

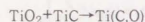
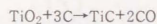


R. C. DeVries, R. Roy, and E. F. Osborn, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 53 [9] 531 (1954).

図4.35 SiO_2 - TiO_2 状態図

め、焼結性を上げるためには、 TiO_2 に見合った SiC 量で必要十分ということになる。 SiC 添加量を必要以上増やすと、 SiC 自身が難焼結性のため、 $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ 全体の焼結性が低下する。図4.21の SiC 添加量と焼結後密度の関係の結果より、 SiC 添加量は2.5wt%が適当である。5.0wt%では多すぎ、1.5wt%では少ない。

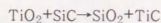
第3章で示したように、 TiB_2 の焼結性を低下させるのは酸素、すなわち、 TiO_2 であり、Cや TiC の添加によって焼結性が向上することを示した。これは、



の反応によって、 TiO_2 が除去される。一方、本章のように SiC が添加された場合は、 TiO_2 は液相形成に寄与する。この場合は焼結性阻害要因を逆にうまく利用して焼結性向上に役立てたといえる。

4.3.5 結言

- (1) SiC は TiB_2 の焼結性を向上させ、 SiC の添加量が2.5-5%であれば、1700℃、14.4ksの真空焼結によって無カプセルHIP可能な密度にまで上がる。
- (2) TiB_2 -2.5wt% SiC 焼結体の力学的特性は、3点曲げ強さが600MPa、破壊靱性値が4MPa $\sqrt{\text{m}}$ 、ビッカース硬さが2200であった。
- (3) TEM観察およびTEM-EELS分析の結果より、添加された SiC は TiB_2 表面の TiO_2 と反応して、アモルファス SiO_2 と TiC が形成される。



この反応が生じたことは、X線回折の結果および熱力学にもからも裏づけられた。

- (4) EELS分析の結果、アモルファス SiO_2 相の中にはB,Cの存在は認められなかった。

- (5) SiC 添加による TiB_2 の焼結性向上のメカニズムは、 SiO_2 と TiO_2 は共晶反応によって1550℃以上で形成される液相による液相焼結である。

- (6) TiB_2 の焼結性を向上させる上で必要十分な SiC 添加量は2.5wt%である。

参考文献

- 1) 鳥塚史郎、西尾浩明、岸輝雄、日本セラミックス協会学術論文誌、投稿中。
- 2) 鳥塚史郎、西尾浩明、岸輝雄、日本セラミックス協会学術論文誌、投稿中。
- 3) Shiro Torizuka, Hiroaki Nishio, Manabu Enoki and Teruo Kishi, *J. Am. Ceram. Soc.*, submitting.
- 4) 鳥塚史郎、原田淳、西尾浩明、日本金属学会会報、29 484-485 (1990).
- 5) 阿部弘、川合実、菅野隆志、鈴木恵一郎、"エンジニアリングセラミックス" セラミックサイエンスシリーズ5、pp.82-93、技報堂出版(1984).
- 6) P. S. Kislyi, S. a. Shvab, L. A. Gaevskaya and V. A. Neschetnyi, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 12 (1973) 27.
- 7) F. de Mestral and F. Thevenot, *Journal of Material Science*, 26, 5561-5565 (1991).
- 8) 菖蒲一久、渡辺忠彦、粉体および粉末冶金、32、215-218 (1985).
- 9) 菖蒲一久、渡辺忠彦、山本秀樹、窯業協会誌、93、46-50 (1985).
- 10) 渡辺忠彦、粉体粉末冶金協会秋期大会講演概要集(1988) pp.102-103.
- 11) Shiro Torizuka, kazuya Yabuta and Hiroaki Nishio, *ISIJ International*, 29, 734-739 (1989).
- 12) Shiro Torizuka, kazuya Yabuta and Hiroaki Nishio, *ISIJ International*, 29, 740-745 (1989).
- 13) 西村秀雄、木村啓造、日本金属学会誌、20, 589-92 (1956).
- 14) M. A. Janney, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 322-324 (1987).

- 15) C. H. Mcmurtly, W. D. Boecker, S. G. Seshadri, J. S. Zanghi and J. E. Gainer, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 325-329 (1987).
- 16) M. G. Jenkins, J. A. Salem and S. G. Seshadri, *J. Composite Materials*, 23, 77-91 (1989).
- 17) H. Cai, W.-H. Gu and K. T. Faber, pp.829-901 in *Proceeding of the Am. Ceram. Soc. Composite, Fifth Technical Conference on Composite Material*, Technomic Publishing Company Lancaster, Pa (1990).
- 18) K. T. Faber, W.-H. Gu, H. Cai, R. A. Winholts and D. J. Magley, "Fracture properties of SiC-based Particulate Composite", pp.3-17 in *Toughening Mechanism in Quasi-Brittle Materials*, Edited by S. P. Shah, Kluwer, Academic Publishers, Netherland (1991).
- 19) P. Mochel, C. Allison and W. S. Williams, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 185-187 (1985).

第5章 酸化物による高強度化と高靱性化

5.1 ZrO₂による微構造制御

5.1.1 緒言

第3章、第4章でCやTiC、SiCといった炭化物の添加はTiB₂の焼結性を向上させ、破壊靱性や強度も向上させることを示した。焼結性向上の機構は、C、TiC添加の場合はTiB₂表面の酸化物の除去であり、SiCの場合は酸化物との反応による液相形成であった。酸化物をうまく利用するために炭化物は有効であったわけであるが、炭化物以外にも同様な作用は期待できる。

一方、力学的特性に関しては、TiB₂-C、TiB₂-TiCおよびTiB₂-SiCのHIP後の焼結体の強度はせいぜい800MPaであり、通常のTiB₂単味焼結体の2倍の強度が得られるようになったものの、従来得られている値¹⁾の域を超えているわけではなく、炭化物の添加では限界があると考えられた。そこで、本章では第2成分として酸化物を選択し、焼結性向上のみならず、1000MPa以上の強度をTiB₂に付与することを試みた。

酸化物としてはZrO₂および2mol%Y₂O₃添加ZrO₂を選択し、TiB₂-ZrO₂焼結体およびTiB₂-(2mol%Y₂O₃-ZrO₂)焼結体の作製を試み、その焼結性、力学的特性について調べた¹⁻³⁾。ZrO₂を選択した理由であるが、ZrO₂自身がセラミックとしては最も高強度であることや、ClaussenらのAl₂O₃-ZrO₂の成功例があるため^{4,5)}、TiB₂との複合化が成功すれば高強度が期待できると考えたためである。

TiB₂の特徴は高硬度にある。ZrO₂のビッカース硬さは1500であり、ZrO₂添加量が増加するほどTiB₂の硬度は低下する^{6,7)}。したがって、高硬度の期待できるZrO₂および2mol%Y₂O₃-ZrO₂添加量が20wt%以下に主眼を置いて、ZrO₂、2mol%Y₂O₃-ZrO₂添加量が0-40wt%の範囲の緻密な高強度焼結体を作製を試みた。TiB₂-ZrO₂