

焼結体および $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2)$ 焼結体の機械的性質に及ぼす ZrO_2 の形態（正方晶、単斜晶）と含有量の関係について定量的に調べ、また、TEMにより焼結体の微構造を調べた。なお、 $2\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ については、以後 $2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2$ と略記する。

表5.1 ZrO_2 の比表面積と化学組成

Powder	Specific surface area (m^2/g)	Chemical composition (wt%)				
		Y_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O
$2\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$	14.2	3.74	0.066	0.091	0.029	0.004
ZrO_2	14.6	-	0.005	0.002	0.003	0.007

5.1.2 実験方法

表5.1.1に使用した ZrO_2 および $2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2$ 粉末の比表面積と化学組成を示す。 TiB_2 粉末に関しては第2章の表2.1に示したものをを用いた。実験フローは第3章と同じである。 ZrO_2 、 $2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2$ 添加量として0, 5, 10, 20, 30, 40wt%の6水準を選択した。焼結条件は $1600\text{--}1700^\circ\text{C}$ で $13\text{--}0.013\text{Pa}$ の真空中で 14.4ks 保持で、ガラスカプセルHIP条件は、バイコールガラスを用い 1600°C 、 Ar ガス 200MPa の圧力下、 7.2ks 保持とした。昇降温速度は $2^\circ\text{C}/\text{min}$ である。得られた焼結体に関しても第4章と同様に評価を行った。

焼結体の微細構造については、SEM、TEMによる観察を行い、また、X線回折により、構成相の同定を行った。特に、 ZrO_2 については、正方晶、単斜晶含有率の定量を行った。この定量方法については8、はじめに、 TiB_2 粉末と熟処理によ

て作製した正方晶 ZrO_2 粉末と単斜晶 ZrO_2 粉末を所定の割合で混合した。次に、この混合粉末における ZrO_2 の $t(101)$ 、 $m(111)$ 、 $m(1\bar{1}\bar{1})$ の各ピークの面積を求め、

$$X_m = \frac{m(111) + m(1\bar{1}\bar{1})}{m(111) + t(101) + m(1\bar{1}\bar{1})} \quad \text{①}$$

から得られた値を単斜晶の割合をとし、検量線を作製した。この検量線と①式を利用して、 $\text{TiB}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 焼結体および $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2)$ 焼結体の ZrO_2 の正方晶と単斜晶の比率と含有量を求めた。測定部位は、焼結体 $(10 \times 20 \times 60)$ の内部より切り出したJIS試験片の表面である。JIS試験片は焼結体より切り出した後、研磨により表面仕上げを行った。したがって、測定部位の表面とは研磨面である。

5.1.3. 結果

(1) 焼結性と組織

図5.1に TiB_2 単味、 $\text{TiB}_2 \cdot 30\text{wt}\% \text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiB}_2 \cdot 20\text{wt}\%(2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2)$ のCIP後、焼結(Sinter)後、HIP後の各段階における相対密度を示す。CIP後理論密度比59%の成形体は、 1700°C の焼結により、 TiB_2 単味焼結体の密度は61%、 $\text{TiB}_2 \cdot 30\text{wt}\% \text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiB}_2 \cdot 20\text{wt}\%(2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2)$ 焼結体の密度は63-65%であった。また、図5.2に ZrO_2 添加量と焼結後密度の関係を示すが、 ZrO_2 、 $2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2$ 添加量によらず密度は63-65%に上昇するのにとどまった。このことから ZrO_2 および $2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2$ は TiB_2 の焼結性を向上させないことは明らかである。したがって緻密化には、 TiB_2 単味の場合と同様にカプセルHIPが必要となった。図5.1に示すように、カプセルHIPの結果、98%程度の密度を得た。また、上記の添加量以外でも同様に98%の密度を得た。ここで用いている理論密度は、 $\text{TiB}_2(4.53\text{g}/\text{cm}^3)$ と $\text{ZrO}_2(5.83\text{g}/\text{cm}^3)$ 、 $2\text{mol}\%$ の Y_2O_3 を含んだ正方晶 $\text{ZrO}_2(6.07\text{g}/\text{cm}^3)$ から複合則により計算したものである。

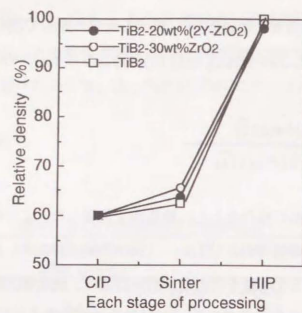


図5.1 CIP, Sinter, HIP後の密度

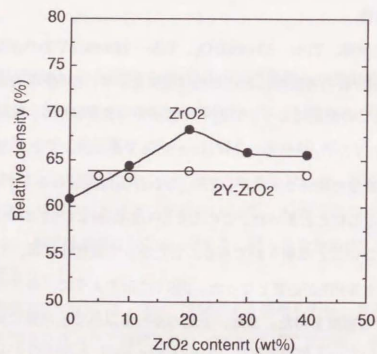


図5.2 焼結温度と密度の関係

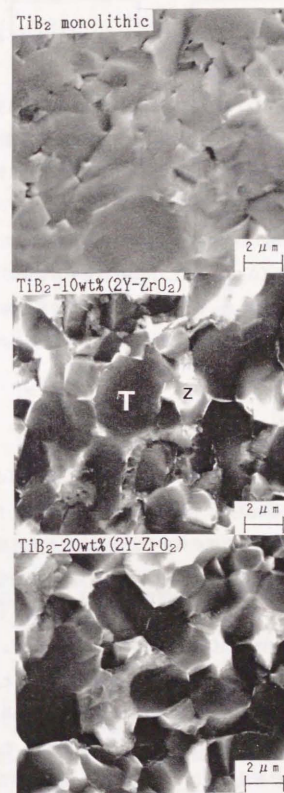


図5.3 HIP焼結体の破面のSEM像

したがって、 TiB_2 単味焼結体を含む、 ZrO_2 、 $2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2$ 添加量が5-40wt%の緻密な TiB_2 焼結体（HIP体）を作製できた。

図5.3.に TiB_2 単味と $\text{TiB}_2\cdot(2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2)$ の各焼結体（HIP体）の破面の比較を示す。なお、以後特に断りのないかぎり、焼結体とはHIP後のものを指す。破面において、黒い粒が TiB_2 で、そのまわりを囲むようにして白い ZrO_2 粒が存在している。(a)の TiB_2 単味焼結体($\text{TiB}_2\cdot\text{H}$)の破面は第3章でも述べたように、平坦さが特徴である。また、(b)の $\text{TiB}_2\cdot 5\text{wt}\%(2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2)$ 焼結体も比較的平坦な破面を示す。ところが、(c)以下の $\text{TiB}_2\cdot 10\text{-}40\text{wt}\%(2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2)$ 焼結体では破面は凹凸に富んだものとなった。 $2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2$ の添加によって、破壊時のクラックの進み方が TiB_2 単味焼結体に比べ著しく複雑になったといえる。すなわち、クラックの偏向（デフレクション）が生じたといえる。

(2) X線回折による ZrO_2 の相同定

図5.4.と図5.5.に示すように、X線回折の結果、 $\text{TiB}_2\cdot\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiB}_2\cdot(2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2)$ 両焼結体ともに TiB_2 と正方晶 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ と単斜晶 $\text{ZrO}_2(\text{m})$ からなっていた。実験方法のところで述べた定量法にしたがい両焼結体中の ZrO_2 における単斜晶比率を計算した結果を図5.6.に示す。また、図5.7.に焼結体中の単斜晶含有量を示した。この単斜晶含有量は、単斜晶比率と ZrO_2 含有率をかけ算することによって求めた。

$\text{TiB}_2\cdot\text{ZrO}_2$ の場合、10wt%の ZrO_2 添加で単斜晶比は60%で、以後、添加量の増加にしたがい、単斜晶比は増加し、40wt%で単斜晶比は90%となった。一方、 $\text{TiB}_2\cdot(2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2)$ の場合、 $2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2$ 添加量が20wt%までは、単斜晶比は20%以下であった。しかし、40wt%添加では、単斜晶比は85%に増加した。

焼結体中の単斜晶 ZrO_2 含有量に関しては、 $\text{TiB}_2\cdot\text{ZrO}_2$ 焼結体では、 ZrO_2 添加量に対し、直線的に上昇する。一方、 $\text{TiB}_2\cdot(2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2)$ 焼結体の場合、 $2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2$ 添加

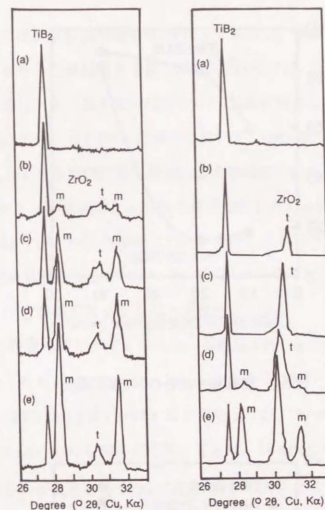


図5.4 $\text{TiB}_2\text{-ZrO}_2$ HIP焼結体の破面のX線回折パターン

- (a) TiB_2
- (b) $\text{TiB}_2\text{-}10\text{wt}\%\text{ZrO}_2$
- (c) $\text{TiB}_2\text{-}20\text{wt}\%\text{ZrO}_2$
- (d) $\text{TiB}_2\text{-}30\text{wt}\%\text{ZrO}_2$
- (e) $\text{TiB}_2\text{-}40\text{wt}\%\text{ZrO}_2$

図5.5 $\text{TiB}_2\text{-(}2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2\text{)}$ HIP焼結体の破面のX線回折パターン

- (a) TiB_2
- (b) $\text{TiB}_2\text{-}5\text{wt}\%(2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2)$
- (c) $\text{TiB}_2\text{-}10\text{wt}\%(2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2)$
- (d) $\text{TiB}_2\text{-}20\text{wt}\%(2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2)$
- (e) $\text{TiB}_2\text{-}40\text{wt}\%(2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2)$

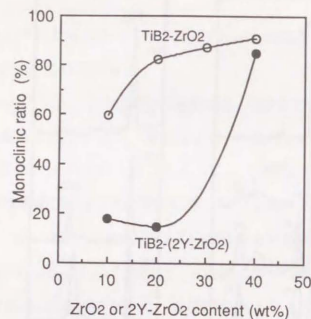


図5.6 焼結体中のZrO₂の単斜晶比

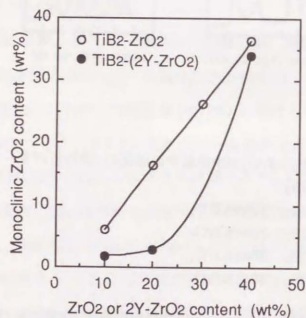


図5.7 焼結体中の単斜晶ZrO₂含有量

量が20wt%までは、単斜晶含有量が5%以下であった。両焼結体ともに、ZrO₂添加量の増加にともなって単斜晶含有量が増加したが、TiB₂・ZrO₂の方が含有量は多かった。この差は、正方晶を安定化させるY₂O₃の有無によるものである。

TiB₂・ZrO₂とTiB₂・(2Y・ZrO₂)の両系において、ZrO₂添加量の増加に応じて単斜晶ZrO₂比が大きくなる傾向にあったが、この原因について考察を述べる。

第1にTiB₂マトリックスによるZrO₂の束縛効果が考えられる。ZrO₂の含有量の少ないもののほうが、ZrO₂の周囲にTiB₂が多いこととなり、ZrO₂が単斜晶に変態するときの4%の体積膨張を妨げることになる⁹⁾。したがって、ZrO₂添加量が多いほど単斜晶ZrO₂含有量が多くなることが説明される。

第2にZrO₂の粒径の寄与が考えられる。本組成では、ZrO₂の粒径はZrO₂添加量が多いほど大きくなる傾向にあった。ZrO₂・2Y・ZrO₂添加量が10wt%では、SEM観察では、ZrO₂の粒径は2μm以下がほとんどであったが、20wt%になると、2μm以下が多いが、3・4μmのものも現れてくる。さらに、40wt%になると、さらに大きくなり、3・5μmものが大半となった。ZrO₂は粒径の大きなものの方が正方晶から単斜晶への変態が生じ易いことから^{10) 12)}、ZrO₂添加量の多い系ほど単斜晶ZrO₂含有量が多くなることが説明される。

第3にZrO₂へのTiの固溶が考えられる。5.3.3項に記すが、TiB₂・20wt%(2Y・ZrO₂)焼結体のZrO₂中には12wt%のTiが固溶している。また、TiB₂・20wt%(2Y・ZrO₂)以外の他の成分系でもこのようなTiの固溶は生じたと考えられる。図5.8のZrO₂-TiO₂状態図¹³⁾から、Tiの固溶による正方晶の安定化は推測でき、したがって、Tiの固溶もまた、正方晶の安定化に寄与していたと思われる。

(3) TEMによる微構造観察

図5.9にTEM観察によるTiB₂・20wt%(2Y・ZrO₂)焼結体の微構造を示す。白い粒

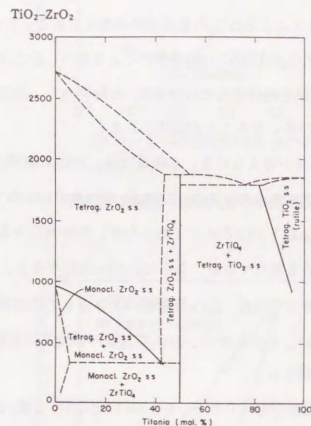


Fig. 369.—System $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$; proposed.
Frank H. Brown, Jr., and Pol Duwez, *J. Am. Ceram. Soc.*, 37 [3] 132 (1954).

図5.8 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 状態図

が TiB_2 で、黒い粒が ZrO_2 である。 TiB_2 と ZrO_2 の粒界には反応生成相は観察されなかった。TEMから判断される TiB_2 と ZrO_2 の各粒径は、それぞれ、約 $2\mu\text{m}$ 、約 $0.5\mu\text{m}$ である。 TiB_2 と ZrO_2 間の反応としては、



が考えられるが、熱力学計算からこの反応の ΔG° は 1700°C で 34.31kcal/mol と正の値を有し、この反応が生じないことが示される。

TiB_2 と ZrO_2 粒内のTi, Zr含有量をEDSにより測定した結果を表5.2に示す。 TiB_2 については10ヶの粒を、 ZrO_2 については2ヶの粒を測定した結果であり、測定された粒については、測定の正確さを考え、粒の下に別の粒が存在しないものを選んだ。 TiB_2 粒内には1.7wt%のZrが存在し、 ZrO_2 粒内には12.8wt%のTiが存在した。このことは TiB_2 のTiまたは TiO または ZrO_2 中に拡散し、 ZrO_2 中のZrが TiB_2 中に拡散したことを示す。したがって、 $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y-ZrO}_2)$ 焼結体においては、粒界に反応生成相は生じなかったが、TiとZrは相互に拡散していることが示された。

(4) 3点曲げ強さ

図5.10に TiB_2 単味、 $\text{TiB}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y-ZrO}_2)$ の各焼結体の3点曲げ強さを示す。 ZrO_2 、 2Y-ZrO_2 の添加が TiB_2 の高強度化に有効であることが明確である。 420MPa の強度しか有さなかった TiB_2 単味焼結体は、 2Y-ZrO_2 を5wt%添加することによって、強度は約2倍の 870MPa となった。さらに、 2Y-ZrO_2 を10wt%添加することによって、3点曲げ強さは 1160MPa まで上昇した。 $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y-ZrO}_2)$ 焼結体の場合、 2Y-ZrO_2 添加量が20wt%まで強度は上昇し 1200MPa となった。しかし、添加量を40wt%にすると強度は 860MPa に低下した。

一方、 $\text{TiB}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 焼結体では、 ZrO_2 の添加量が10wt%で最大強度 1160MPa を示し、添加量が20-40wt%と多くなるにしたがって、焼結体の強度は 870MPa から

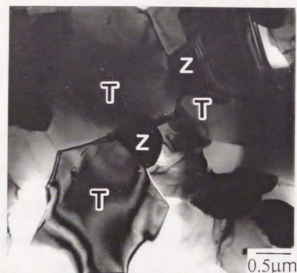


図5.9 TiB₂ - 20wt%(2Y-ZrO₂)HIP焼結体の微構造のTEM像

表5.2 EDSによるTiB₂粒とZrO₂粒中の元素分析

Observed grain		Content (wt%)		
		Zr	Ti	Y, Hf
TiB ₂	1	2.1	97.9	
	2	1.0	99.0	
	3	6.1	93.9	
	4	1.5	98.5	
	5	0.8	99.1	
	6	0.6	99.4	
	7	0.6	99.4	
	8	0.8	99.2	
	9	2.8	97.2	
	10	1.0	99.0	
	Average	1.7	98.3	
ZrO ₂	1	78.5	18.7	2.8
	2	86.7	6.9	6.5
	Average	82.6	12.8	4.7

620MPaへと低下した。TiB₂・(2Y-ZrO₂)とTiB₂・ZrO₂焼結体の3点曲げ強さを比べると、ZrO₂添加量が20wt%以上では、前者の方が240-340MPa高かった。また、ZrO₂添加量が10wt%から40wt%までの強度の低下量を両者で比較すると、前者が300MPa、後者が540MPaであった。したがって、TiB₂・ZrO₂焼結体の方が、TiB₂・(2Y-ZrO₂)焼結体に比べ、強度低下しやすく、また低下量も大きいといえた。

これら焼結体の3点曲げ強さとZrO₂の単斜晶比および単斜晶含有量の関係を図5.11と図5.12に示した。図5.11より単斜晶比が60%より大きくなると、すなわち、正方晶が40%より少なくなると、3点曲げ強さは急激に低下することがわかった。さらに、図5.12より、3点曲げ強さは単斜晶ZrO₂含有量に対し直線的に低下することが示された。以上より、1000MPa以上の強度をえるための条件としては、単斜晶含有量が10wt%以下である必要があった。TiB₂・ZrO₂焼結体がTiB₂・(2Y-ZrO₂)焼結体に比べ強度低下しやすかったのは、単斜晶含有量の増加が大きかったためである。図5.13にTiB₂・30wt%ZrO₂焼結体のTEM像を示すが、単斜晶ZrO₂は双晶となり、マイクロクラック4.5)を生じている。単斜晶から正方晶に変態した結果、4%の体積膨と12%表面積の膨張が生じるが、表面積の増加が最小になるように変形した結果が双晶である。マイクロクラックは、ZrO₂の体積膨張の結果、隣接TiB₂粒が押し広げられたため生じたと考えられる。このマイクロクラックが焼結体の強度低下の原因と考えられ、単斜晶含有量の増加に応じて、強度低下が大きくなることが説明される。本実験の焼結温度、HIP温度は1600-1700℃で、図5.8に示すように、ZrO₂は正方晶が安定である。したがって、焼結体中の単斜晶のZrO₂は、焼結、HIP後の冷却過程で生じたものである。

本TiB₂・ZrO₂、TiB₂・(2Y-ZrO₂)焼結体においては、1000MPa以上の高強度焼結体を得るためには、ZrO₂中の単斜晶比が60%以下（正方晶比が40%以上）で、焼

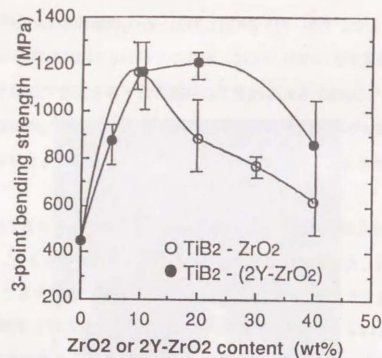


図5.10 ZrO₂添加量と3点曲げ強さの関係

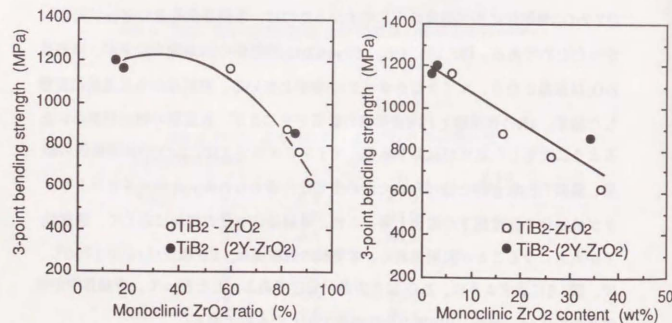


図5.11 ZrO₂中の単斜晶比と3点曲げ強さの関係

図5.12 焼結体中の単斜晶ZrO₂含有量と3点曲げ強さの関係

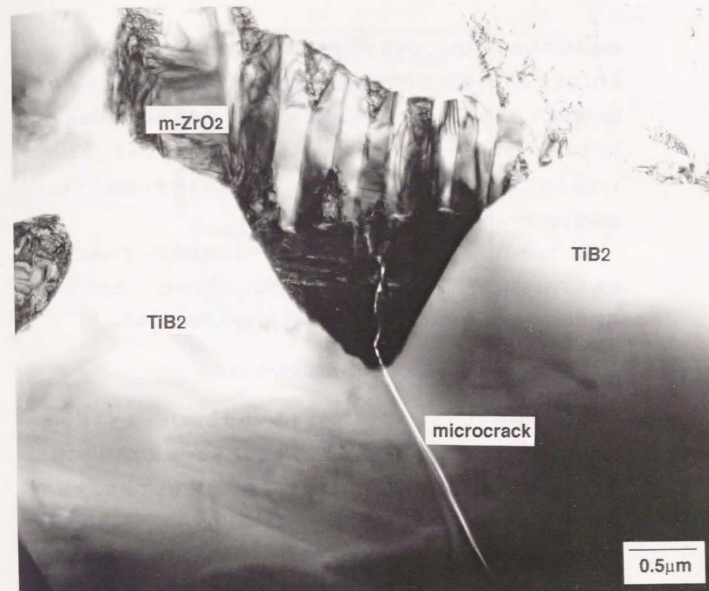


図5.13 TiB₂ - 30wt%ZrO₂焼結体のTEMによる微構造観察

結体全体の中の単斜晶 ZrO_2 含有量が10wt%以下が必要であることが示された。図5.7に示したように、 ZrO_2 ・ $2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2$ 添加量の増加にしたがって、単斜晶 ZrO_2 含有量が増加してしまうため、 ZrO_2 添加量には上限があり、高強度焼結体を得るためには、 ZrO_2 で10wt%、 $2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2$ で20wt%(30wt%も可能性あり)までである。なお、 Y_2O_3 以上に正方晶を安定化させる添加剤があれば、 ZrO_2 をより多く添加しても、高強度を維持するであろう。

$\text{TiB}_2 \cdot 5\text{wt}\%(2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2)$ 焼結体の3点曲げ強さは、十分密度が上がっているにもかかわらず(98.9%)、870MPaと十分上がっているとはいえなかった。したがって、高強度焼結体を得るためには10wt%以上の ZrO_2 ・ $2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2$ が必要となる。

(5) ビッカース硬さ

図5.14に焼結体のビッカース硬さを示す。 TiB_2 単味焼結体のビッカース硬さは2670と高かったが、 ZrO_2 ・ $2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2$ の添加量の増加にともない硬度は直線的に低下した。しかし、添加量が20wt%までは、2100以上の硬さを有しており、十分高硬度な材料といえる。 $\text{ZrO}_2(\text{TZP})$ のビッカース硬さは1500であり、 TiB_2 単味の硬度2670に比べ柔らかい。したがって、 TiB_2 と ZrO_2 および $2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2$ の複合化は当然硬度の直線的低下をもたらす。図5.14の中に点線で $\text{ZrO}_2(\text{TZP})$ と TiB_2 の硬度より複合則を用いて計算した理論硬度を示した。 $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2)$ 焼結体では、 $2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2$ が5wt%までは理論硬度に近い値を示したが、それ以外では、理論硬度より100・200低かった。さらに、 $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2)$ と $\text{TiB}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 両焼結体を比較すると、 $\text{TiB}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 焼結体ではさらに硬度は100・300低かった。図5.15に単斜晶 ZrO_2 含有量とビッカース硬さの関係を示す。両焼結体の硬さの低下はほぼ1本の直線にのるため、理論硬度以上に焼結体の硬度が低下する原因は、焼結体中の単斜晶 ZrO_2 の存在にあると思われる。つまり、正方晶から単斜晶に変化したときのマイクロ

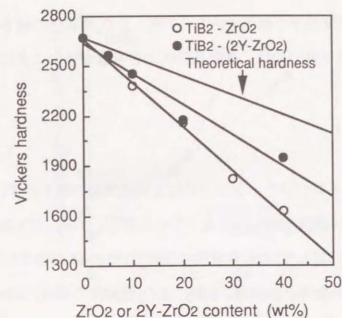


図5.14 ZrO_2 添加量とビッカース硬さの関係

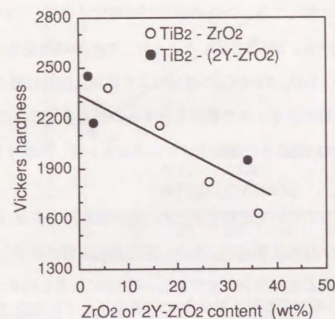


図5.15 焼結体中の単斜晶 ZrO_2 含有量とビッカース硬さの関係

クラックの発生が硬度低下の原因であり、 $\text{TiB}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 焼結体の硬さが $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2)$ 焼結体に比べ低いのは、単斜晶 ZrO_2 の含有量が多いことによるものである。

(6) 破壊靱性

図5.16に焼結体のインデンテーション法による破壊靱性値を示す。 TiB_2 単味焼結体の破壊靱性値(K_{IC})が $3.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であったのに対し、 $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2)$ 焼結体では $2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2$ の添加量に対して K_{IC} は直線的に上昇し、 $20 \text{ wt}\%$ 添加で $5.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 、 $40 \text{ wt}\%$ 添加で $7.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ を得た。一方、 $\text{TiB}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 焼結体の場合、 $20 \text{ wt}\%$ 添加までは $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2)$ 焼結体と同じ破壊靱性値を示したが、添加量が $30, 40 \text{ wt}\%$ では $8.2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ となり、 $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2)$ 焼結体よりやや高い値を示した。

セラミックスにおける、特に ZrO_2 複合セラミックスにおいては高靱性化の機構として^{14,15)}、クラックの偏向、応力誘起変態、マイクロクラック、ブリッジング等がある。この材料に関しては、 ZrO_2 の添加が高靱化に寄与していたが、そのメカニズムについて述べる。図5.3で示したように、 TiB_2 単味焼結体の破面は平坦な粒内割れを示したが、 ZrO_2 、 $2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2$ の添加により破面は凹凸に富んだ粒界割れとなった。これは破壊時のクラックの偏向を示すものである。このことから、 $\text{TiB}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2)$ 焼結体の高靱化メカニズムとして、クラックの偏向がまず考えられる。

応力誘起変態の寄与について考察するために曲げ試験片の表面(研磨面)と破面について単斜晶 ZrO_2 比を比較した。もし、応力誘起変態が生じたならば、破面の単斜晶 ZrO_2 比は表面に比べ高いはずである。表5.3に結果を示す。破面の単斜晶 ZrO_2 は、 $\text{TiB}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2)$ によらず、研磨面とほぼ同じであった。したがって、応力誘起変態は生じていないものと思われる。

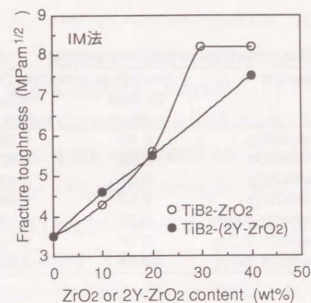


図5.16 ZrO_2 添加量と破壊靱性の関係

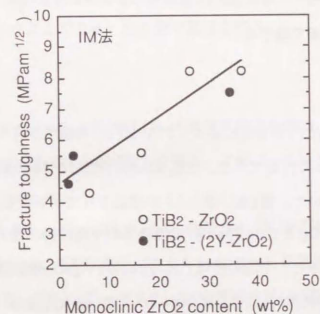


図5.17 焼結体中の単斜晶 ZrO_2 含有量と破壊靱性値の関係

表5.3 破面および研磨面の単斜晶ZrO₂比の比較

Sample	The ratio of monoclinic ZrO ₂	
	Surface (%)	Fracture surface (%)
TiB ₂ - 10wt%ZrO ₂	0.46	0.33
TiB ₂ - 30wt%ZrO ₂	0.85	0.82
TiB ₂ - 30wt%ZrO ₂	0.89	0.89
TiB ₂ - 40wt%ZrO ₂	0.93	0.93
TiB ₂ - 10wt%(2Y-ZrO ₂)	0.20	0.12
TiB ₂ - 20wt%(2Y-ZrO ₂)	0.14	0.13
TiB ₂ - 40wt%(2Y-ZrO ₂)	0.87	0.88

図5.17に単斜晶ZrO₂量と破壊靱性値の関係を示す。単斜晶ZrO₂量と破壊靱性値の関係も直線的であり、単斜晶ZrO₂量の寄与が大きい。ZrO₂による高靱化メカニズムについては7章で論じる。

5.1.4 考察

10-20wt%のZrO₂との複合化によって1200MPaの高強度を有する焼結体をガラスカプセルHIPによって作製できた。TiB₂-20wt%TiCに比べ400MPa高強度化されたが、その原因について、第3章、第4章と同様にグリフィス関係から考察する。TiB₂-20wt%(2Y-ZrO₂)とTiB₂-20wt%TiC焼結体の平均粒径、最大粒径、破壊靱性値に関して比較すると、平均粒径はTiB₂-20wt%(2Y-ZrO₂)焼結体では2.5μm(表5.5)、TiB₂-TiC焼結体では3.9μm(図4.10)で、最大粒径は、それぞれ、7μmと6μmである。また、SEPB法で測定したK_{IC}はともに5.3-5.5MPa√mでは同じである(図4.16および図5.33)。

$$\sigma = K_{IC} / Y \sqrt{\pi C}$$

③

Y=1.1、K_{IC}=5MPa√m、σ=1200MPaと800MPaを代入し、欠陥寸法を計算してみると、TiB₂-20wt%(2Y-ZrO₂)焼結体でC=8μm、TiB₂-20wt%TiCでC=18μmを得る。SEM観察の結果から得られている、最大粒径は、それぞれ、7μmと6μmであるため、TiB₂-20wt%(2Y-ZrO₂)焼結体では計算結果と最大粒径がほぼ一致する。一方、TiB₂-20wt%TiCでは、計算結果は最大粒3ヶ分である。破面のSEM写真から、TiB₂-20wt%(2Y-ZrO₂)焼結体ではTiB₂粒の周りにはZrO₂が存在している。ZrO₂自身は高強度と推定され、破面においては複雑な割れを呈している。一方、したがって、TiB₂は粒内へき開破壊を呈する粒もあるが、ZrO₂に阻止され2ヶ以上連続して粒内へき開破壊はしない。その結果、上記のように計算結果と粗大粒の粒径が一致する。TiB₂-20wt%TiCでは3ヶ上の粒が連続して粒内へき開破壊が生じ、上記の計算結果がもたらせたのであろう。したがって、ZrO₂添加がTiC添加に比べより高強度化できた原因として、粒成長の抑制、具体的には欠陥寸法の低減ということになる。第9章で総括を行う。

5.1.5 結言

- (1) ZrO₂、2mol%Y₂O₃-ZrO₂の添加はTiB₂の高強度化に有効で、10-20wt%の添加により1160-1200MPaの3点曲げ強さを得た。これは、TiB₂単味焼結体の420MPaの約3倍であった。
- (2) TiB₂-ZrO₂とTiB₂-(2mol%Y₂O₃-ZrO₂)焼結体の3点曲げ強さを比較すると、ZrO₂の添加量が10wt%では両焼結体とも1160MPaの高強度を有するが、20wt%添加の場合、TiB₂-(2mol%Y₂O₃-ZrO₂)焼結体が1200MPaの高強度を維持するのに対し、TiB₂-ZrO₂焼結体では、強度は900MPaまで低下した。強度については、全般的に、TiB₂-(2mol%Y₂O₃-ZrO₂)焼結体の方が優れていた。
- (3) TiB₂-ZrO₂、TiB₂-(2mol%Y₂O₃-ZrO₂)焼結体の3点曲げ強さは、ZrO₂における

単斜晶比と単斜晶含有量に関係があり、1000MPa以上の高強度を得るためには単斜晶比が60%以下で、単斜晶含有量が10wt%以下である必要があった。

- (4) ビッカース硬さは、 ZrO_2 、2mol% Y_2O_3 - ZrO_2 添加にしたがい低下するが、 ZrO_2 、2mol% Y_2O_3 - ZrO_2 添加量が20wt%でも2100以上の硬さを有していた。硬さの面で、 TiB_2 ・(2mol% Y_2O_3 - ZrO_2)焼結体は TiB_2 ・ ZrO_2 焼結体に比べ、高い硬さを有した。
- (5) ZrO_2 、2mol% Y_2O_3 - ZrO_2 は TiB_2 の高靱化に有効であり、 K_{IC} は ZrO_2 、2mol% Y_2O_3 - ZrO_2 の添加量に応じて直線的に大きくなった。高靱化の機構として、クラックの偏向が考えられたが、応力誘起変態は認められなかった。
- (6) TEMによる微構造観察の結果、 TiB_2 ・(2 Y_2O_3 - ZrO_2)焼結体においては、粒界に反応生成相は生じなかったが、 TiB_2 粒のTiと ZrO_2 粒のZrは、それぞれ、 ZrO_2 粒、 TiB_2 粒中に相互に拡散した。

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

5.2.1 緒言

5.1節で得られた結論は、 ZrO_2 の添加では TiB_2 の焼結性は向上せず、緻密化にガラスカプセルHIPを必要としたが、3点曲げ強さは1200MPaを越え、著しく高強度化が可能なことであった。その理由として、破壊靱性の向上と、より重要なこととして、TiC添加の場合に比べ欠陥寸法を低減できることにあった。5.1節で選択した焼結条件は、焼結が1600-1700℃、28.8ks、HIP条件が1600℃、14.4ksであった。本節では焼結、HIP条件をより高温にし、焼結性と力学的性質がどのように変化するかを調べ、無カプセルHIPで緻密化が可能かどうかを調べた。特に注目した点は、焼結、HIP条件の変化によって、焼結体の結晶粒径と ZrO_2 の単斜晶含有率の変化である。

5.2.2 実験方法

焼結、HIP条件以外は4章の方法と同じである。焼結条件は2000℃、0.1MPaのアルゴン加圧下で21.6ks保持を行った、HIP条件は1800℃、Arガス2000atm、7.2ks、昇降温速度2℃/minとした。この方法をHS+HIPと略記する。5.1節で行った1600-1700℃で13-0.013Paの真空下で14.4ks焼結した後、1600℃、Arガス2000atm、2ksでガラスカプセルHIPを行う方法をLS+G.HIPと略記する。LS+G.HIPの条件で得られた焼結体のデータは5.1節のものをを用いた。

5.2.3 結果

(1) 密度

図5.18に TiB_2 ・(2Y-ZrO₂)のHIP後の相対密度を示す。黒丸は5.1節で述べたLS+G.HIP焼結体の相対密度である。白丸で示したところの焼結を2000℃(HS)で

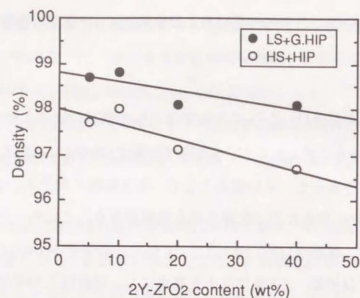


図5.18 2Y-ZrO₂添加量とHIP後密度の関係

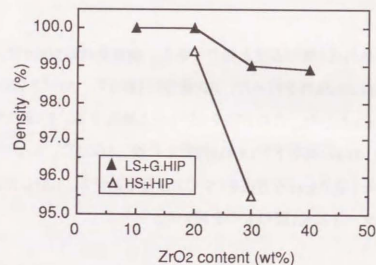


図5.19 ZrO₂添加量とHIP後密度の関係

行ったサンプルは、焼結密度が約90%以上に上昇し、無カプセルでHIPを行った。その結果、96%以上の密度を得た。しかし、図5.18に示すように、HS+HIPのサンプルはLS+G.HIPのサンプルに比べ、密度が1%ほど低く、表面を観察したところに気孔が多かった。

図5.19にTiB₂-ZrO₂のHIP後の相対密度を示す。HS+HIP焼結体はLS+G.HIP焼結体に比べ上記と同様に密度は低かった。特に、ZrO₂が30wt%の時はその差が3.5%あった。焼結温度を2000℃にした場合、密度は90%に上昇するものの、無カプセルHIPによって十分に緻密化できたとはいえなかった。この原因として、開気孔の残留や焼結時の粒成長の結果、気孔が粒内に取り込まれ、HIPによってつぶすことのできない状態となったという可能性が考えられる。

なお、力学的性質の評価には、表面の影響を避けるため、焼結体の内部を用いた。また、ここで用いた理論密度は、TiB₂(4.53g/cm³)と単斜晶ZrO₂(5.83g/cm³)、2mol%のY₂O₃を含んだ正方晶ZrO₂(6.07g/cm³)から複合則により計算したものである。単斜晶と正方晶の含有量は図5.24-25に示した結果を用いた。

(2) 組織・SEM観察

図5.20にTiB₂-5-40wt%(2Y-ZrO₂)各焼結体の研磨面のSEM像を示す。黒い粒がTiB₂であり、白い粒がZrO₂である。焼結条件によらずZrO₂はTiB₂の周囲に存在しており、TiB₂の粒内に存在しているZrO₂粒は見いだされなかった。TiB₂の粒径に及ぼす焼結、HIP温度の影響は明らかでHS+HIPで作製した焼結体の粒径は、LS+G.HIPの焼結体の約2倍であった。表5.4に各焼結体の平均粒径を示す。LS+G.HIPで焼結したTiB₂単焼結体の平均粒径は3.1μmだが、ZrO₂添加によって粒成長が抑制され、TiB₂-5-40wt%(2Y-ZrO₂)焼結体の粒径は2.5μmとなった。一方、HS+HIPの焼結体の粒径は約4-4.8μmであった。粒径の測定には、図5.20におけるほぼ全ての粒について、粒の長手方向を径として測った。図5.20(d)のTiB₂

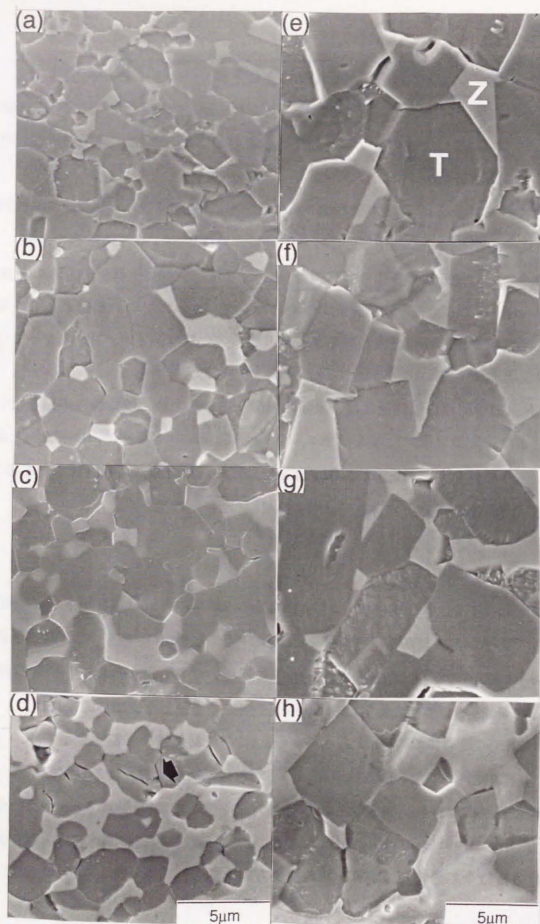


図5.20 研磨面のSEM像 T : TiB_2 and Z : ZrO_2
 (a)-(d) : LS+G.HIP, (e)-(h) : HS+HIP.
 (a), (e) TiB_2 - 5wt% (2Y-ZrO_2), (b), (f) TiB_2 - 10wt% (2Y-ZrO_2)
 (c), (g) TiB_2 - 20wt% (2Y-ZrO_2), (d), (h) TiB_2 - 40wt% (2Y-ZrO_2)

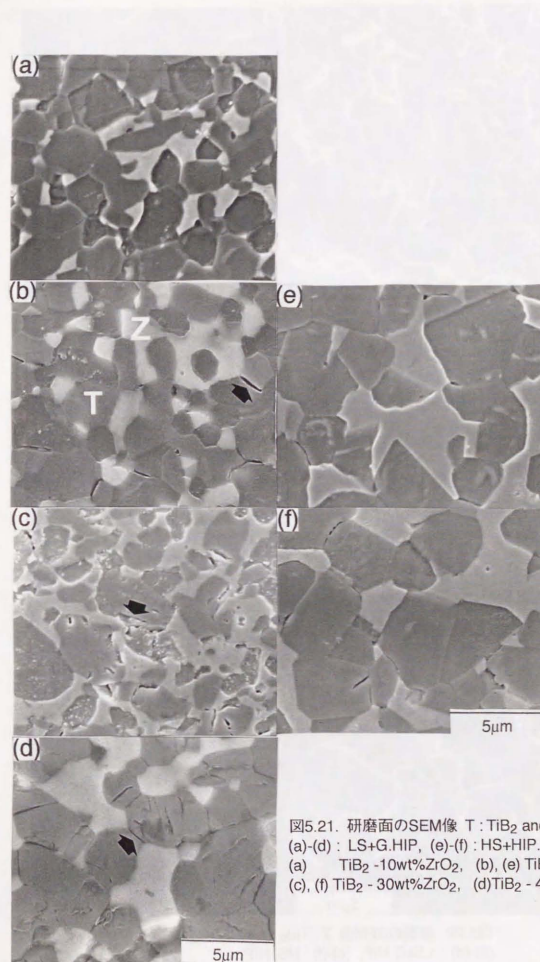


図5.21 研磨面のSEM像 T : TiB_2 and Z : ZrO_2
 (a)-(d) : LS+G.HIP, (e)-(f) : HS+HIP.
 (a) TiB_2 - 10wt% ZrO_2 , (b), (e) TiB_2 - 20wt% ZrO_2
 (c), (f) TiB_2 - 30wt% ZrO_2 , (d) TiB_2 - 40wt% ZrO_2

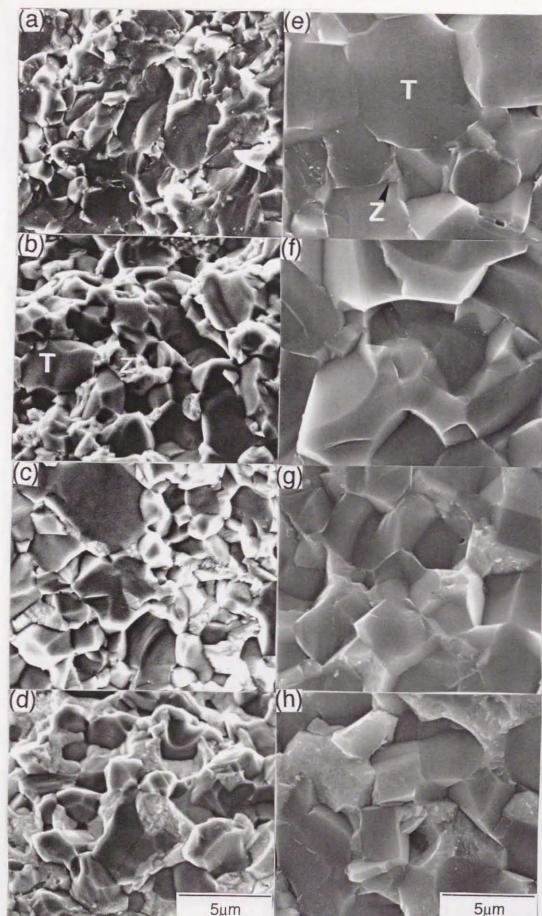


図5.22. 破面のSEM像 T: TiB₂ and Z: ZrO₂
 (a)-(d): LS+G.HIP, (e)-(h): HS+HIP.
 (a), (e) TiB₂ - 5wt% (2Y-ZrO₂), (b), (f) TiB₂ - 10wt% (2Y-ZrO₂)
 (c), (g) TiB₂ - 20wt% (2Y-ZrO₂), (d), (h) TiB₂ - 40wt% (2Y-ZrO₂)

表5.4 焼結温度, HIP温度と粒径の関係

Samples	LS(1700°C) + G.HIP(1600°C)	HS (2000°C) + HIP(1800°C)
	3.1μm	-
TiB ₂	2.3	4.8μm
TiB ₂ - 5wt% (2Y-ZrO ₂)	2.8	4.7
TiB ₂ - 10wt% (2Y-ZrO ₂)	2.5	4.9
TiB ₂ - 20wt% (2Y-ZrO ₂)	2.5	3.9
TiB ₂ - 40wt% (2Y-ZrO ₂)	2.6	4.4
TiB ₂ - 20wt% ZrO ₂	3.0	4.8

表5.5 EDSによるTiB₂およびZrO₂粒中の元素分析

表5.5 EDSによるTiB ₂ およびZrO ₂ 粒中の元素分析						
Sintering condition	Content (wt%)					
	TiB ₂ grains			ZrO ₂ grains		
	Ti	Zr	Y	Ti	Zr	Y
LS+G.HIP	98.3	1.7	0.0	12.8	82.6	4.7
HS+HIP	99.5	0.4	0.05	19.7	77.7	2.6

・40wt%(2Y-ZrO₂)焼結体には矢印で示すマイクロクラックが見いだされた。

図5.21にTiB₂-ZrO₂焼結体の切断面を示すが、(b),(c),(d)にもマイクロクラックは見いだされた。マイクロクラックは単斜晶ZrO₂含有量が15wt%を越えるサンプルに観察された。(b)と(e)を比較すると(e)にはマイクロクラックが観察されない。

図5.22に破面(3点曲げ試験片の破面)のSEM像を示す。3章および前節図5.3で述べたように、TiB₂単味焼結体は平坦な破面を呈し、個々のTiB₂粒が粒内へき開破壊を呈していた。2Y-ZrO₂の添加量が10wt%以上になると、焼結体の破面は凹凸に富んだものとなり、TiB₂粒は粒内割れと粒界割れの両方を呈するようになった。また、TiB₂-5wt%(2Y-ZrO₂)焼結体の組織は比較的平坦な破面を呈し、TiB₂単味と10wt%以上2Y-ZrO₂を添加した焼結体と中間的な破面であった。したがって、図5.20-22より、破壊の形態はLS+G.HIP, HS+HIPによらないことが明らかとなった。破面の凹凸、すなわち、クラックの偏向はTiB₂やZrO₂の粒径によらず、ZrO₂添加量に依存することしめされた。

・TEM観察・

図5.23(a),(b)にTiB₂-20wt%(2Y-ZrO₂)のLS+G.HIP, HS+HIP焼結体のTEM像を示す。ともにTiB₂とZrO₂の粒界に第3相は観察されなかった。したがって、焼結温度が2000℃の場合でも、TiB₂とZrO₂の反応はないと思われる。TEM像からも粒径の違いは明らかである。表5.5に焼結体中の結晶粒ごとにEDSで測定した元素分析結果を示す。この結果より、TiとZrは、それぞれ、ZrO₂とTiB₂粒中に拡散し固溶していることが示された。

(3) X線回折によるZrO₂の相同定と定量

焼結体中のZrO₂の相同定および構成相の定量を4.1節と同様に行った。測定部位

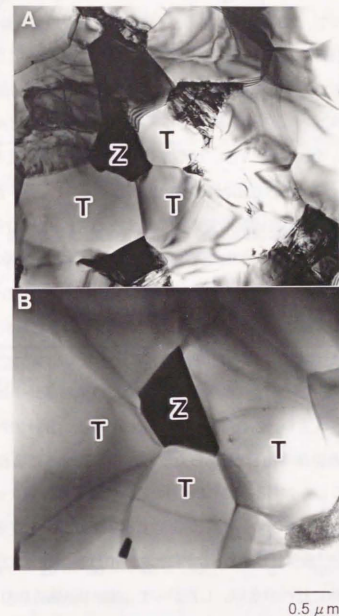


図5.23 TiB₂-20wt%(2Y-ZrO₂)焼結体のTEM像
(A) LS+G.HIP焼結体、(B) HS+HIP焼結体

は、焼結体の内部から切りだしたJIS-R1601試験片の表面(研磨面)である。得られた焼結体の結晶相は TiB_2 と正方晶 ZrO_2 と単斜晶 ZrO_2 であり、第3相は検出されなかった。したがって、TEM観察に加え、X線回折結果からも、焼結温度、HIP温度の高いHS+HIP焼結体においても TiB_2 と ZrO_2 以外の第3相は生じないと言えた。

実験方法のところで述べた定量法にもとずき、焼結体中の単斜晶比率と単斜晶含有量を図5.24-27に示す。この単斜晶含有量は、単斜晶比率と ZrO_2 含有量をかけ算することによって求めた。 $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2)$ 焼結体の単斜晶比率を比較すると、HS+HIP焼結体の方がLS+G.HIP焼結体に比べ低く、特に、 $2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2$ が10wt%以下および40wt%の時、その差は顕著であった。すなわち、HS+HIP焼結体においては、 $2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2$ 添加量が、5-10wt%では正方晶単相であり、さらに添加量が40wt%でも単斜晶比は22%であった。一方、LS+G.HIP焼結体では、 $2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2$ 添加量が40wt%では単斜晶比は85%であった。また、図5.27に示すように単斜晶含有量も必然的に、HS+HIP焼結体の方がLS+G.HIP焼結体に比べ低くなった。

$\text{TiB}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 焼結体については、 Y_2O_3 が無添加のため単斜晶比率は $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2)$ 焼結体比べ大きい。 ZrO_2 添加量が20wt%の場合、HS+HIP焼結体の単斜晶比率はLS+G.HIP焼結体の約1/2であった。しかし、30wt%の場合、単斜晶比率は差がないといってよく、 $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2)$ 焼結体の場合とは異なっていた。

前節で論じたように、 ZrO_2 中に TiO_2 が固溶すると正方晶が安定化されることが推定される。しかし、表5.5に示したように、HS+HIP焼結体の ZrO_2 粒中Tiの固溶量はLS+G.HIP焼結体に比べ少ない。したがって、HS+HIP焼結体の単斜晶変態がより抑制されているのは、Tiの固溶が原因ではない。一方、 ZrO_2 中のY濃度はHS+HIP焼結体の方が高い。すなわち、 Y_2O_3 濃度が高いため、HS+HIP焼結体の単斜晶比が少ない原因と思われる。

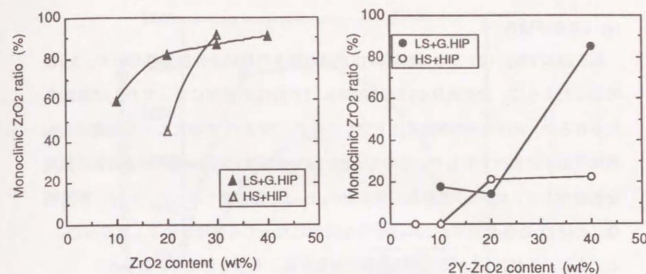


図5.24 ZrO_2 添加量と焼結体中の ZrO_2 における単斜晶比

図5.25 $2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2$ 添加量と焼結体中の ZrO_2 における単斜晶比

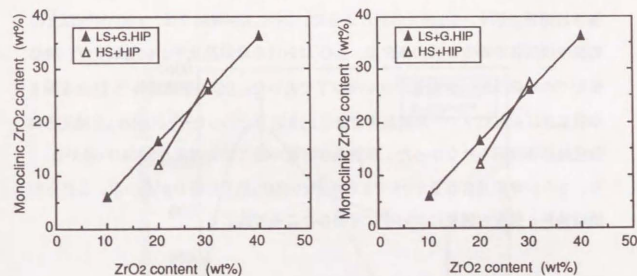


図5.26 ZrO_2 添加量と焼結体中の単斜晶 ZrO_2 量の関係

図5.27 $2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2$ 添加量と焼結体中の単斜晶 ZrO_2 量の関係

(4) 3点曲げ強さ

図5.28に $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y-ZrO}_2)$ 焼結体の3点曲げ強さの焼結条件依存性を示す。5.1節で示したように、焼結条件がLS+HIPの時、 2Y-ZrO_2 の添加によって TiB_2 は高強度化されるが、HS+HIPの焼結条件下でも同様で、 2Y-ZrO_2 添加によって強度は TiB_2 単焼結体に比べ上昇した。しかし、 2Y-ZrO_2 添加量10-20wt%の両焼結体の強度を比較すると、HS+HIP焼結体の方が400MPaほど低強度であった。一方、特徴的なことは 2Y-ZrO_2 添加量が20wt%から40wt%になっても強度は低下しなかったことである。これは、LS+G.HIP焼結体では強度低下を示したことと異なる。

図5.29に $\text{TiB}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 焼結体の3点曲げ強さの焼結条件依存性を示す。 ZrO_2 添加量が20wt%の時は強度は焼結条件によらず850MPaであったが、30wt%の時、HS+HIP焼結体の強度は大きく低下した。

図5.30と図5.31に単斜晶 ZrO_2 比と3点曲げ強さの関係、単斜晶 ZrO_2 量と3点曲げ強さの関係を示す。5.1節で示したように、LS+G.HIP焼結では、1000MPa以上の高強度焼結体を得るための条件は、 ZrO_2 における単斜晶比率が60%以下で、焼結体中での単斜晶 ZrO_2 含有量が10wt%以下であった。HS+HIP焼結体では1点を除き単斜晶比は60%以下で、単斜晶含有量は12%以下であったが1000MPaを越える高強度焼結体は得られなかった。単斜晶含有量が同じでも強度が300MPa差があり、さらに単斜晶含有量が0%でも強度が800MPa以下の場合があった。これらの焼結条件と強度の関係については考察のところで論じる。

(5) ビッカース硬さ

図5.32に焼結体のビッカース硬さを示す。図から明らかなように、ビッカース硬さは ZrO_2 添加量の増加にしたがって直線的に低下するが、HS+HIP焼結の $\text{TiB}_2 \cdot 5-10\text{wt}\%(2\text{Y-ZrO}_2)$ 焼結体のビッカース硬さはLS+G.HIP焼結体に比べ300ほど低下した。単斜晶 ZrO_2 量はHS+HIP焼結体の方が低いため、硬度低下の原因は単斜晶

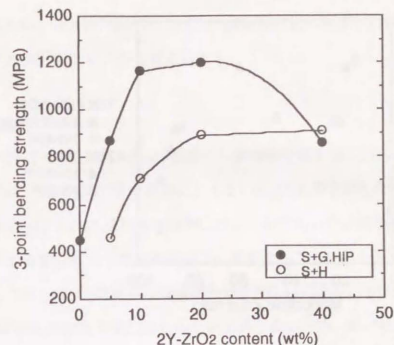


図5.28 2Y- ZrO_2 添加量と3点曲げ強さの関係

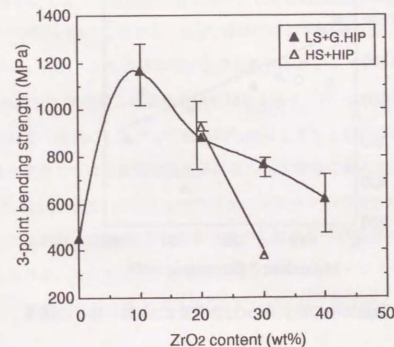


図5.29 ZrO_2 添加量と3点曲げ強さの関係

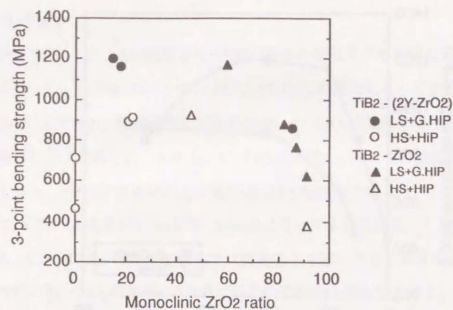


図5.30 焼結体中の単斜晶ZrO₂比と3点曲げ強さの関係

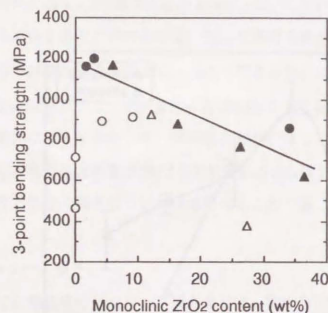


図5.31 焼結体中の単斜晶ZrO₂含有量と3点曲げ強さの関係

ZrO₂ではない。HS+HIP焼結はLS+G.HIP焼結体に比べ密度が約1%低い、これが硬度低下の原因ではないかと考えられる。

(6) 破壊靱性

TiB₂-(2Y-ZrO₂)焼結体のSEPB法求めた破壊靱性値を図5.33に示す。LS+G.HIP焼結体では2Y-ZrO₂添加量の増加にともないK_{IC}は上昇を示した。一方、HS+HIP焼結体ではK_{IC}は2Y-ZrO₂添加量の増加に対し一定であった。破壊靱性の2Y-ZrO₂添加量に対する依存性は、焼結条件によって異なることがみいだされた。

同様に、TiB₂-ZrO₂焼結体の破壊靱性値を図5.34に示す。LS+G.HIP焼結体では、K_{IC}はZrO₂添加量の増加にともない上昇した。一方、HS+HIP焼結体では6.5 MPa√mであった。したがって、HS+HIP焼結では破壊靱性は2Y-ZrO₂, ZrO₂添加量によらず一定となる傾向があった。

図5.20と表5.4に示したように、LS+G.HIP焼結体に比べ、HS+HIP焼結体では粒径が約2倍大きい。しかし、粒径が大きくなったことが破壊靱性の増加をもたらさなかったことが図5.33よりわかる。Si₃N₄焼結体では破壊靱性値は粒径に大きく依存するが¹⁶⁾、TiB₂-ZrO₂焼結体では依存しなかった。

図5.35に単斜晶ZrO₂含有量と破壊靱性値の関係を示す。HS+HIP焼結体も含めて単斜晶ZrO₂含有量の増加にしたがって破壊靱性値は上昇する傾向にあった。したがって、本複合焼結体では破壊靱性値は単斜晶ZrO₂含有量に最も大きく依存すると言える。図5.20(d)と図5.21(b),(c),(d)でマイクロクラックが観察された。このマイクロクラックは焼結、HIP時にZrO₂の正方晶から単斜晶への変態にともなって生じたと考えられる。したがって、破壊靱性向上の一つとしてマイクロクラックが考えられる^{4,5)}。破壊靱性の向上メカニズムについては7章で論じる。

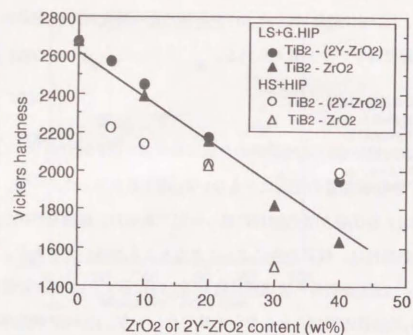


図5.32 ZrO₂添加量とビッカース硬さの関係

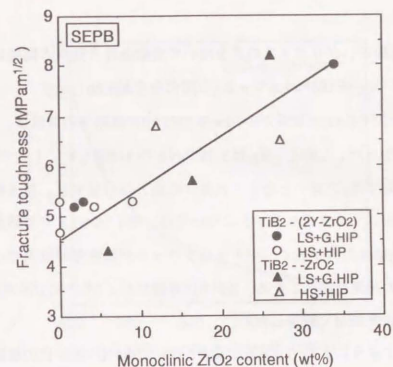


図5.35 焼結体中の単斜晶ZrO₂含有量と破壊靱性値の関係

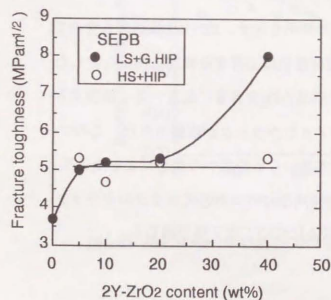


図5.33 2Y-ZrO₂添加量と破壊靱性値の関係

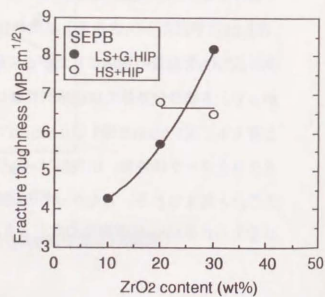


図5.34 ZrO₂添加量と破壊靱性値の関係

5.2.4 考察

5.1節までと同様に、グリフィスの式を用いて焼結条件と強度の関係について考察する。③より、 $K_{IC}=5.0\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ で σ と a の関係を図5.36に示す。

図5.28において2Y-ZrO₂添加量が5-20wt%でHS+HIP焼結体の強度は、LS+G.HIP焼結体に比べ低かった。しかし、 K_{IC} は $5.0\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ でほぼ等しい。したがって、強度差の原因は欠陥寸法 a の違いと考えられる。欠陥とは残留気孔、粗大粒、マイクロクラックである。マイクロクラックについては、図5.26-27より単斜晶ZrO₂含有量はHS+HIP焼結体の方が低く、マイクロクラックが強度差の原因ではないと推定される。破壊の起源を調べるため、HS+HIP焼結体およびLS+G.HIP焼結体の3点曲げ試験後の破面をSEMで観察した。

図5.37(a)に示すように、2Y-ZrO₂添加量が5wt%でHS+HIP焼結体の破壊の起源は残留気孔の集合であった。2Y-ZrO₂添加量が10-20wt%の場合は粗大粒の凝集であった。図5.37(b)から明らかなように、この領域には $7\text{-}10\mu\text{m}$ 程度の粒径TiB₂が集合しており、ZrO₂はほとんどなかった。また、この領域の大きさは $30\text{-}50\mu\text{m}$ であった。図5.36の計算結果からは、 700MPa および 900MPa の3点曲げ強さの場合の欠陥寸法はそれぞれ、約 $13\mu\text{m}$ と約 $8\mu\text{m}$ である。実際の粗大粒凝集域の個々の粒大きさはおおむね同程度であったが、凝集域自身はそれより4倍以上大きかった。結局、HS+HIP焼結体の平均粒径は $5\mu\text{m}$ であったが、このようなZrO₂が粒界に存在しないTiB₂粗大粒凝集域によって破壊強度は決定されたと考えられる。

5.1節の考察で論じたが、LS+G.HIP焼結体のTiB₂粒界には必ずといってよいほど、ZrO₂が存在していた。すなわち、HS+HIP焼結体のようなZrO₂の存在しないTiB₂粗大粒凝集域は、LS+G.HIP焼結体には見いだされなかった。 1200MPa の3点曲げ強さを有するLS+G.HIP焼結体の破壊の起源をSEM観察によって探したが、試験片はばらばらに壊れており、明確な破壊の起源を見いだすことはできなかった。図5.36より 1200MPa の時の欠陥寸法は $4.6\mu\text{m}$ である。一方、これらの焼結体

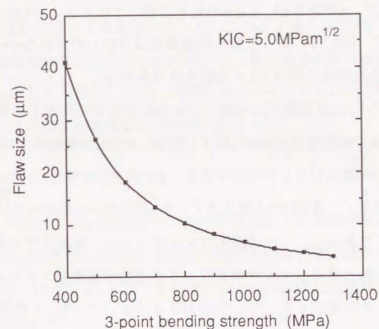


図5.36 グリフィスの式から予想される3点曲げ強さと欠陥寸法の関係

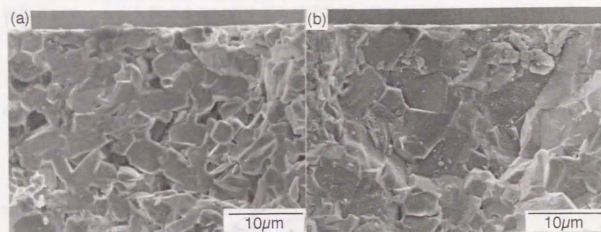


図5.37 HS+HIP焼結体の破壊の起点
(a) TiB₂ - 5wt%(2Y-ZrO₂), (b) TiB₂ - 10wt%(2Y-ZrO₂)

の平均粒径は $2.5\mu\text{m}$ であるが、 $5\mu\text{m}$ の粒も存在していることが図5.20(c)からわかる。したがって、図5.37のような粗大粒凝集域は見いだされなかったものの、LS+G.HIP焼結体の破壊の起源も1ヶの粗大粒であろう。

図5.28で、 $2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2$ 添加量が20wt%と40wt%の焼結体の強度を比較すると、LS+G.HIP焼結体では強度は300MPa低下したが、HS+HIP焼結体では低下しなかった。また、40wt%添加どうしを比較すると、HS+HIP焼結体はLS+G.HIP焼結体に比べ密度が1.5%低く、粒径が1.5倍大きく、 K_{IC} は $3\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 低かったにかかわらず、強度は同じであった。これは図5.27に示すように、単斜晶含有量がLS+G.HIP焼結体では35wt%と多く、マイクロクラックの増加が強度低下をもたらしたと考えられる。マイクロクラック一つ一つの大きさはせいぜい粒1ヶ程度のため、図5.21(d)のようなマイクロクラックの集合が欠陥となったと思われる。一方、HS+HIP焼結体では単斜晶含有量は10wt%と少なく、したがってマイクロクラックは生じず、焼結体の強度は低下しなかったと考えられる。

図5.28で、 $\text{TiB}_2\cdot 20\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ はLS+G.HIP焼結体とHS+HIP焼結体は粒径がHS+HIP焼結体が約2倍であるに関わらず、ともに850MPaの強度を有すると示した。密度はともに99%以上で、破壊靱性に差がないことを考えると、やはり単斜晶含有量の差、すなわち、マイクロクラックの量の差がLS+G.HIP焼結体とHS+HIP焼結体の強度を結果的に同じにしたものと思われる。 ZrO_2 添加量が30wt%ではHS+HIP焼結体は400MPaと低強度であったが、これは図5.19より密度がLS+G.HIP焼結体に比べ3%以上低いことから説明できる。

高温焼結(2000°C , 6H)+無カプセルHIP(1800°C , 2H)によって、ガラスカプセルHIP焼結体よりも密度が1%低く、粒径が2倍の焼結体が得られた。この方法では粗大粒の凝集が生じるため、平均900MPaの3点曲げ強さなら得られるが、平均1000-1200MPa以上の高強度焼結体を得るのは難しいと考えられた。したがって、無カ

プセルHIPによって高強度焼結体を得るためには、焼結条件によるのではなく、第3成分の添加によって焼結性の向上を行うべきである。また、5.1節で1000MPa以上の高強度焼結体を得るのための条件は、単斜晶比率が60%以下で、単斜晶含有量が10wt%以下と報告したが、本節の結果から、さらに、平均粒径が $2.5\mu\text{m}$ 程度とつけ加える必要があることが示された。

5.2.5. 結言

- (1) $\text{TiB}_2\cdot (2\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{ZrO}_2)$ また $\text{TiB}_2\cdot\text{ZrO}_2$ に対し、高温焼結(2000°C , 6h) + HIP (1800°C , 2h)を行った焼結体は相対密度97-99%までに緻密化した。しかし、低温焼結(1700°C , 4h) + ガラスカプセルHIP(1600°C , 2h)焼結体に比べ、密度は1%以上低かった。
- (2) HS+HIP焼結体の結晶粒径は、 $3.9\text{-}4.9\mu\text{m}$ で、LS+G.HIP焼結体の約2倍であった。
- (3) HS+HIP焼結体はLS+G.HIP焼結体に比べ単斜晶 ZrO_2 含有量が少なかった。
- (4) 破壊靱性値に関しては、LS+G.HIP焼結体では、 ZrO_2 添加量の増加につれてHS+HIP焼結体は ZrO_2 の添加に対して増加しなかった。これは単斜晶 ZrO_2 含有量が増加しなかったためであった。
- (5) $\text{TiB}_2\cdot 20\text{wt}\%(2\text{Y}\cdot\text{ZrO}_2)$ に関して、HS+HIP焼結体の平均3点曲げ強さは900MPaで、LS+G.HIP焼結体に比べ300MPa低強度であったが、この主因は焼結体の粒成長とその凝集によるものと思われる。

参考文献

- 1) 鳥塚史郎, 西尾浩明, 粉体および粉末冶金, 36, 100-04 (1989).
- 2) 鳥塚史郎, 西尾浩明, 粉体および粉末冶金, 38, 723-28 (1991).
- 3) 鳥塚史郎, 原田 淳, 山本秀治, 西尾浩明, 千野淳, 石橋羅一, 日本セラミッ

クス協会学術論文誌, 100, 259-65 (1992).

- 4) N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 49-51, (1976)
- 5) N. Claussen, Jorg Steeb and Reiner F. Pabst, *Ceramic Bulletin*, 56, 559-562 (1977).
- 6) K. Shobu, T. Watanabe, J. Drennan, R. H. J. Hannink, and M. V. Swain, "Advances in Ceramics, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III", (1988) pp. 1091-099
- 7) T. Watanabe, K. Shobu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, C34-35 (1985).
- 8) 千野淳、石橋耀一、鳥塚史郎、西尾浩明、日本セラミックス協会学術論文誌、投稿中。
- 9) 奥田博、平井敏雄、上垣外修己、"ファインセラミックステクノロジーシリーズ6、構造用セラミックス" オーム社、(1987) pp. 126-43
- 10) 堀三郎、"強靱ジルコニア"、内田老鶴圃、(1990) pp. 22
- 11) N. Claussen and M. Rühle, "Science and Technology of Zirconia", *Advance in Ceramics*, vol. 3, Edited by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, The Am. Ceram. Soc., (1981) pp. 137-163.
- 12) N. Claussen, "Advanced Ceramics", vol. 3, Edited by S. Somiya, Terrapub., Tokyo, (1987) pp. 207-232.
- 13) E. Levin, C. Robbins and H. Mucmudie, "Phase Diagram for Ceramics", Vol. 1. The Am. Ceram. Soc., (1964) Fig. 354.
- 14) 福長脩、セラミックス、17, 106-111 (1982).
- 15) 佐藤次雄、島田昌彦、セラミックス、21, 613-620 (1982).
- 16) 川島健、岡本寛己、山本秀治、北村昭、日本セラミックス協会学術論文誌、99, 320-323 (1991).

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

6.1 TiB₂-ZrO₂の焼結性、力学的特性におよぼすSiC添加の影響

6.1.1 緒言

5章で得られた結論として以下のことが挙げられる。

- (1) ZrO₂との複合化によってTiB₂の高強度化と高靱性化が可能である。
- (2) 高強度化を達成するための条件として、1600-1700℃で焼結、カプセルHIPを行う必要があった。
- (3) 2000℃で焼結を行えば、無カプセルHIP(1800℃)で比較的緻密な焼結体は得られるものの、力学的性質は(2)のものに比べ劣る。

優れた力学的特性を有する焼結体を得るためには、カプセルHIPが必要になるが、カプセルHIPでは、大型品や複雑形状品の作製は困難であり、また、コストも高く、工業的な方法とはいえない。したがって、無カプセルHIPが可能になるように易焼結化^{1,2)}しなければならない。

第3、4章においてCやTiC、SiCの添加がTiB₂の焼結性向上に有効であることを示した。Cの添加法は手順が複雑であり、また、ZrO₂との反応が予想される。また、TiCに関しては、TiC原料粉末がTiB₂以上の粒径を有し添加量が20%以上必要とされる。したがって、本章ではSiCを選択し、TiB₂・20wt%(2mol%Y₂O₃・ZrO₂)およびTiB₂・30wt%ZrO₂に対しSiCを添加し、力学的性質と焼結性に及ぼす影響について調べた^{3,6)}。この2つの成分系にしばったのは、前者が高強度(1200MPa)、後者は高靱性(7MPa√m)という特徴を有するTiB₂-ZrO₂複合材料の代表だからである。

6.1.2 実験方法

使用したTiB₂、ZrO₂、2Y-ZrO₂およびSiCの各粉末は前章までに述べてきたものを

用いた。SiCの添加量によらず、 TiB_2 と $2Y-ZrO_2$ の混合比は重量比で8:2、 TiB_2 と ZrO_2 の混合比は7:3とした。SiCの混合比を表6.1に示視、また、実験手順を図6.1に示す。混合から成形までは5章と同じである。成形体を $1700^{\circ}C$ で $13-0.013Pa$ の真空中で14.4ks焼結した後、ガラスカプセルHIP、または、無カプセルHIPに処した。HIP条件は $1600^{\circ}C$ 、Arガス200MPa、7.2ks、昇降温速度 $2^{\circ}C/min$ とした。得られた焼結体について、5章と同様に評価を行った。また、焼結後の力学的特性の評価も行った。なお、 $TiB_2 \cdot 19.5wt\%(2Y-ZrO_2) \cdot 2.5wt\%SiC$ および $TiB_2 \cdot 19.0wt\%(2Y-ZrO_2) \cdot 5.0wt\%SiC$ の両方を同時に表現する場合、 $TiB_2 \cdot (2Y-ZrO_2) \cdot (2.5, 5.0)SiC$ と略記する。

表6.1 粉末の混合比と理論密度

	TiB_2 (wt%)	$2Y-ZrO_2$ (wt%)	ZrO_2 (wt%)	SiC (wt%)	$TiSi_2$ (wt%)	Theoretical density (g/cm ³)
1	79.2	19.8		1.0	-	4.82
2	78.8	19.7		1.5	-	4.81
3	78.0	19.5		2.5	-	4.80
4	76.0	19.0		5.0	-	4.76
5	68.2		29.3	2.5	4.88	
6	80.0	20.0				4.84
7	70.0		30.0			4.92
8	76.8	19.2		-	4.0	4.80
9	100.0	-		-	-	4.53

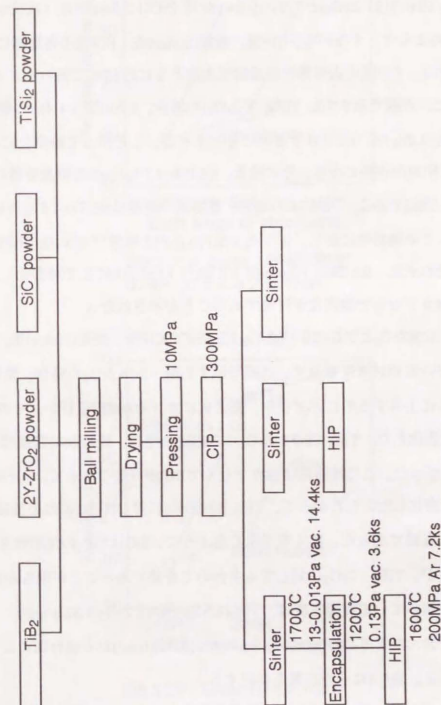


図6.1 実験フロー

6.1.3 結果および考察

(1) 焼結性

図6.2にTiB₂-20wt%(2Y-ZrO₂)とTiB₂-19.5wt%(2Y-ZrO₂)-2.5wt%SiC (以後wtは省略)の緻密化のようす、すなわち、CIP後、焼結(Sinter)後、HIP後の各段階における相対密度を示す。CIP後の成形体の理論密度比はともに約60%であった。4章で述べたように、点線で示すTiB₂-20%(2Y-ZrO₂)の場合、1700℃、14.4ksの焼結では密度が63.7%(3.08g/cm³)に上昇するのにとどまった。したがって緻密化には、カプセルHIP(G.HIP)が必要となり、その結果、98.0%(4.74g/cm³)の密度を得た。一方、TiB₂-19.5%(2Y-ZrO₂)-2.5%SiCの場合、焼結後で密度は96.7%(4.63g/cm³)にまで上がった。この焼結体に対し、カプセルHIP(G.HIP)と無カプセルHIP(HIP)を施したところ、それぞれ、98.3%(4.72g/cm³)、98.2%(4.71g/cm³)にまで緻密化した。したがって、無カプセルで緻密化が可能であることが示された。

図6.3にTiB₂-30%ZrO₂とTiB₂-29.3%ZrO₂-2.5%SiCのCIP後、焼結(Sinter)後、HIP後の各段階における相対密度を示す。点線で示すTiB₂-30%ZrO₂の場合、焼結後、密度65.9%に上昇するのにとどまり、緻密化にカプセルHIPを行い、その結果99.1%まで緻密化した。TiB₂-29.3%ZrO₂-2.5%SiCの場合、焼結後で密度は92.5%にまで上がった。この焼結体は無カプセルでHIPが可能であって、HIP後、97.5%にまで緻密化した。したがって、TiB₂-30%ZrO₂に対してもSiCの添加は、焼結性の向上に有効であった。第4章で示したように、SiCはTiB₂の焼結性を著しく向上させるが、TiB₂-ZrO₂に対してもきわめて有効であることが明らかになった。ここで用いている理論密度は、TiB₂(4.53g/cm³)とZrO₂(5.83g/cm³)、2mol%のY₂O₃を含んだ正方晶ZrO₂(6.07g/cm³)、SiC(3.22g/cm³)から複合則により計算したものである。表6.1にその結果を併記する。

SiCの添加量と焼結性の関係を示したものが図6.4で、SiCの添加量とTiB₂-20%(2Y-ZrO₂)の焼結後の密度の関係を示す。図から明らかなように、SiCの添加量が

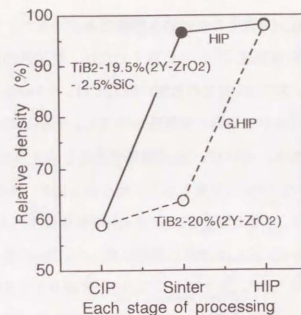


図6.2 CIP, Sinter, HIP後の密度
G.HIP : ガラスカプセルHIP

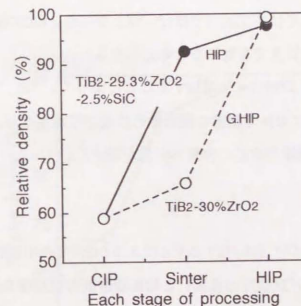


図6.3 CIP, Sinter, HIP後の密度
G.HIP : ガラスカプセルHIP

1.0-5.0wt%の範囲で、密度96%以上の焼結体を得ることができた。また、SiCの添加量が5.0wt%になると焼結後密度は90.7%に低下したが、焼結性の向上に有効であることは同じであった。SiCの添加量の影響に関しては、7.5wt%、10wt%について調べたが、焼結後の密度は80%未満と焼結性は低下し、 $\text{TiB}_2\text{-ZrO}_2$ の焼結性を向上させるには過剰な量であり、せいぜい5%が限界であると考えられた。

また、図6.4には焼結体のHIP後の密度も示し、カプセルHIPと無カプセルHIPの効果を比較した。その結果、SiC添加量が1.0-5.0wt%焼結体はすべて無カプセルで緻密化が可能で、カプセルHIP体とはほぼ同じ密度に達した。SiCの添加量が5.0wt%の場合焼結後密度は90.7%で、無カプセルでHIPが可能かどうかの限界にあると考えられたが、結果的には図から明らかなように可能であり、密度はともに98.8%(4.70g/cm³)となった。

図6.5に $\text{TiB}_2\text{-}19.5\text{wt}\%(2\text{Y-ZrO}_2)\text{-}2.5\text{wt}\%\text{SiC}$ の焼結後密度と焼結温度の関係を示す。焼結温度が1500℃以下では、密度は変化しなかったが、1600℃以上で急激に上昇し、1700℃以上では密度97%ではほぼ一定となった。SiCの添加による焼結性向上の機構は1600℃以上で有効になる考えられる。

以上の結果より、SiCを1.0-5.0wt%添加することによって、 $\text{TiB}_2\text{-ZrO}_2$ の焼結性を著しく改善でき、無カプセルで緻密な焼結体の作製が可能となり、カプセルHIPでは困難な大型品や複雑形状品の作製への道が開けた。

(2) 組織・SEM観察

図6.6に $\text{TiB}_2\text{-}20\%(2\text{Y-ZrO}_2)$ 、 $\text{TiB}_2\text{-}(2\text{Y-ZrO}_2)\text{-}(2.5, 5.0)\text{SiC}$ の各HIP焼結体（カプセルHIP後）の破面（3点曲げ試験片の破面）と切断研磨面のSEM像を示す。全ての焼結体の破面は凹凸に富んだものであり、粒界割れを示していた。黒い粒が TiB_2 であり、白い粒が ZrO_2 である。 $\text{TiB}_2\text{-}20\%(2\text{Y-ZrO}_2)$ では、 TiB_2 の粒径は1.5μm、平均2.5μmで、 ZrO_2 の粒径は0.5-4μm、平均1.8μmであった。一方、SiCを2.5

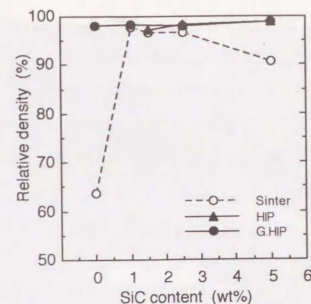


図6.4 SiC添加量と焼結後、HIP後、ガラスカプセルHIP後の密度の関係

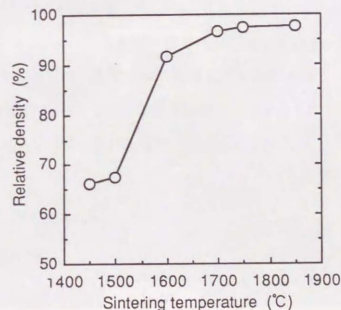


図6.5 $\text{TiB}_2\text{-}19.5\text{wt}\%(2\text{Y-ZrO}_2)\text{-}2.5\text{wt}\%\text{SiC}$ における焼結温度と焼結後密度の関係

wt%添加した焼結体では、 TiB_2 の粒径は $1\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ 、平均 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ で、 ZrO_2 の粒径は $0.5\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ 、平均 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ であった。 SiC を $5.0\text{wt}\%$ 添加した焼結体では、 TiB_2 の平均粒径は $1.6\text{ }\mu\text{m}$ で、 ZrO_2 の平均粒径は $1.1\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $2.5\text{wt}\%$ 添加の場合と変わらなかった。なお、粒径の測定には、図6.6の(a), (c), (e)におけるほぼ全ての粒について、粒の長手方向を径として測った。 SiC 添加焼結体においては、 TiB_2 および ZrO_2 の粒径は、無添加焼結体に比べ、約 $2/3$ となった。したがって、 SiC は TiB_2 、 ZrO_2 の粒成長を抑制してことは明らかである。また、 SiC の添加量が $2.5\text{wt}\%$ と $5.0\text{wt}\%$ の焼結体の粒径を比較すると差は認められなかった。

図6.7に $\text{TiB}_2\text{--}(2\text{Y--ZrO}_2)\text{--}(2.5, 5.0)\text{SiC}$ の無カプセルHIP焼結体の研磨面と破面を示す。図6.6(c),(d),(e),(f)のカプセルHIP焼結体と比べ、破壊の形態や TiB_2 と ZrO_2 の粒径については差がなかった。

(3) X線回折による ZrO_2 の相同定と定量

ZrO_2 については、 $\text{TiB}_2\text{--}20\%(2\text{Y--ZrO}_2)$ 、 $\text{TiB}_2\text{--}(2\text{Y--ZrO}_2)_2\text{--}(2.5, 5.0)\text{SiC}$ のすべてで、正方晶 $\text{ZrO}_2(\text{t})$ と単斜晶 $\text{ZrO}_2(\text{m})$ からなっていた。測定を行った部位は、焼結体の内部から切りだしたJIS-R1601試験片の表面(研磨面)である。

第5章の実験方法のところで述べた定量法にもとずき、両焼結体中の単斜晶比率と単斜晶含有量を図6.8に示す。この単斜晶含有率は、単斜晶比率と ZrO_2 含有量をかけ算することによって求めた。単斜晶比率および含有率はともに、 SiC 添加量とともにわずかに増加の傾向にあった。

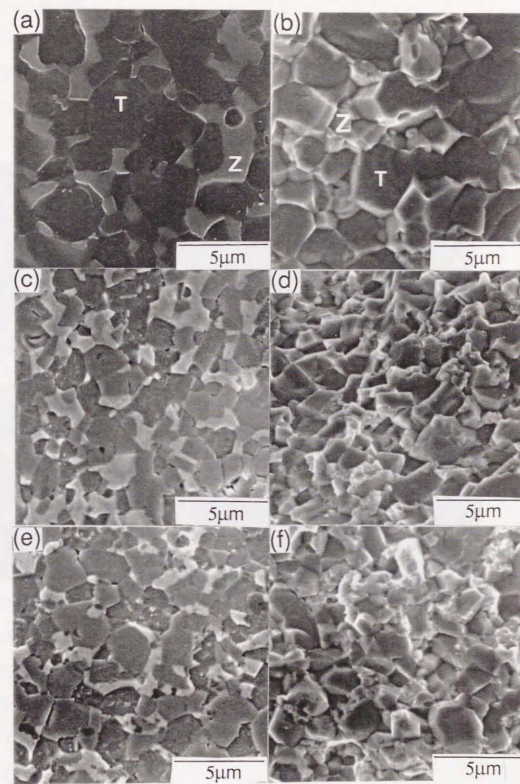


図6.6 ガラスカプセルHIP焼結体の研磨面および破面
(a), (b) $\text{TiB}_2 - 20\text{wt}\%(2\text{Y--ZrO}_2)$
(c), (d) $\text{TiB}_2 - 19.5\text{wt}\%(2\text{Y--ZrO}_2) - 2.5\text{wt}\%\text{SiC}$
(e), (f) $\text{TiB}_2 - 19.0\text{wt}\%(2\text{Y--ZrO}_2) - 5\text{wt}\%\text{SiC}$

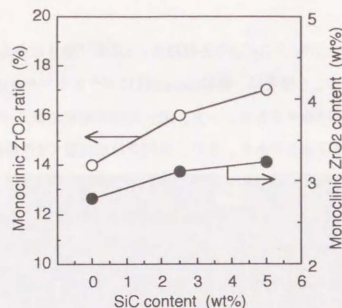


図6.8 SiC添加量と単斜晶ZrO₂比と単斜晶ZrO₂含有量の関係

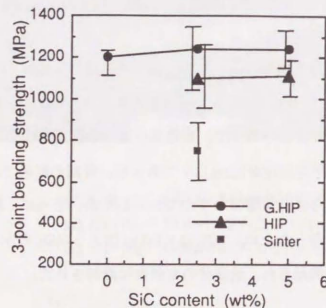


図6.9 SiC添加量と焼結後、HIP後、ガラスカプセルHIP後の3点曲げ強さの関係

(5) ピッカース硬さ

図6.10に焼結体のピッカース硬さを示す。3点曲げ強さの場合と同様、黒丸はガラスカプセルHIP後の硬度を表し、黒三角は無カプセルHIP後の硬度を表す。図から明らかなように、ピッカース硬さは2100-2200で、SiCの添加は影響せず、また、HIP時のカプセルの有無にも影響されなかった。SiC自身のピッカース硬さが約2200であるため、SiC添加そのものは、ほぼ同じ硬度を有するTiB₂-20% (2Y-ZrO₂)焼結体の硬度に影響を与えなかったものであろう。また、第5章で、ピッカース硬さは単斜晶ZrO₂の含有量にともない直線的に低下したことを示したが、SiCを添加しても単斜晶ZrO₂の含有量にほとんど影響を与えなかったため、この点からの硬度の低下は生じなかったといえる。

(6) 破壊靱性

IM法とSEPB法求めた破壊靱性値を図6.11に示す。丸はカプセルHIP焼結体で、三角は無カプセルHIP焼結体を表す。図から明らかなように、破壊靱性値(K_{IC})は、測定法によらず5.1-5.5MPa√mで、SiCの添加はピッカース硬さ同様、破壊靱性値に影響を与えなかった。また、HIP時のカプセルの有無にも影響されなかった。

SiCの添加により、HIP後の焼結体の粒径は小さくなったが、破壊靱性には影響を小さい。これは5章で得られた結果と一致する。TiB₂-ZrO₂系の破壊靱性値は単斜晶ZrO₂含有量に最も強く影響を受けたが、今回の結果からも粒径の破壊靱性に対する寄与はないことが示された。Si₃N₄やAl₂O₃では破壊靱性値は粒径に依存するが^{7,8)}、TiB₂-(2Y-ZrO₂)系においては、そのような関係は認められなかった。6章でTiB₂-(2Y-ZrO₂)焼結体の破壊靱性向上のメカニズムは、ブリッジング、クラックの偏向とマイクロクラックで応力誘起変態の効果は無かったと述べた。TiB₂-(2Y-ZrO₂)-(2.5, 5.0)SiC焼結体でも、TiB₂単味焼結体に比べ凹凸に富んだ破面を有していることから考えて、クラックの偏向は生じているものと思わ

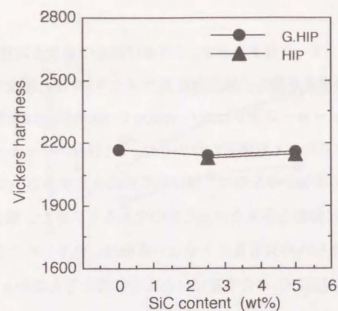


図6.10 SiC添加量とGIP後、
ガラスカプセルHIP後のビッカース硬さの関係

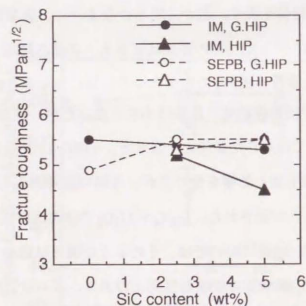


図6.11 SiC添加量とHIP後、
ガラスカプセルHIP後の破壊靱性の関係

表6.2 破面および研磨面の単斜晶ZrO₂比の比較

Sample	The ratio of monoclinic ZrO ₂	
	Polished surface	Fracture surface
TiB ₂ - 10wt%ZrO ₂	0.46	0.33
TiB ₂ - 30wt%ZrO ₂	0.85	0.82
TiB ₂ - 30wt%ZrO ₂	0.89	0.89
TiB ₂ - 40wt%ZrO ₂	0.93	0.93
TiB ₂ - 10wt%(2Y-ZrO ₂)	0.20	0.12
TiB ₂ - 20wt%(2Y-ZrO ₂)	0.14	0.13
TiB ₂ - 40wt%(2Y-ZrO ₂)	0.87	0.88
TiB ₂ - 19.5wt%(2Y-ZrO ₂)-2.5wt%SiC	0.16	0.13
TiB ₂ - 19.0wt%(2Y-ZrO ₂)-5.0wt%SiC	0.17	0.12

れる。表6.2に曲げ試験に用いた試験片の表面（研磨面）と破面の単斜晶 ZrO_2 比率を示す。破面の単斜晶 ZrO_2 比率が表面に比べ、増加したことは認められず、本成
分系でも曲げ試験時には応力誘起変態は生じなかったことがわかる。

6.1.4 結言

- (1) $\text{TiB}_2 \cdot 20\text{wt}\%(2\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2)$ また $\text{TiB}_2 \cdot 30\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ に対しSiCを2.5-5.0
wt%添加することによって、焼結性が著しく向上した。SiC無添加の系では、
1700℃、14.4ksの真空焼結により、密度は65.9%までしか上がらなかったが、
SiC添加により焼結後の密度は、90.7-96.7%にまで上がり、これらの焼結体は
無カプセルでHIPが可能であった。
- (2) 2.5-5.0wt%のSiC添加により、 $\text{TiB}_2 \cdot 20\text{wt}\%(2\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2)$ のHIP焼結体の
粒径は無添加の場合の約2/3となり、 TiB_2 では平均 $1.5\mu\text{m}$ 、 ZrO_2 では $1.2\mu\text{m}$ で
あった。
- (3) $\text{TiB}_2 \cdot 20\text{wt}\%(2\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2)$ HIP焼結体の3点曲げ強さは1200MPaであった
が、2.5-5.0wt%SiCの添加により曲げ強さはわずかに上昇し、1240MPa（カプ
セルHIP焼結体）となった。無カプセルHIP焼結体では1100MPaであった。
- (4) ビッカース硬さ、破壊靱性値に関しては、SiCの添加は影響を与えなかった。
- (5) 2.5-5.0wt%のSiCの添加は、HIP焼結体中の ZrO_2 の単斜焼比率をわずかに増加
させたが、HIP焼結体の力学的性質には影響を与えなかった。

6.2 界面反応、微構造と焼結メカニズム

6.2.1 緒言

6.1節の結果を受け、本節では、SiC添加によって微細組織がどのように変化
するのかTEM観察を中心に調べ、熱力学的観点から考察をおこなった。

6.2.2 結果

(1) 焼結後の重量減少とSiCの関係

表6.3に焼結体の重量減少を示す。 $\text{TiB}_2 \cdot 20\text{wt}\%(2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2)$ 成形体(約50g)は焼結
後に1.8%の重量減少を示したが、SiCを2.5-5.0wt%添加すると重量減少は4%以上
となり、SiCの添加により焼結後の重量減少が2倍以上となった。この重量減少の
原因を含め、SiC添加による焼結性の向上の原因について、3項の考察で論じる。

(2) 組織・SEM観察

$\text{TiB}_2 \cdot 20\text{wt}\%(2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2)$ と $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2) \cdot (2.5-5.0)\text{SiC}$ 焼結体の切断研磨面の
SEM像とSiの特性X線像を図6.12に示す。Siの濃化した部分は観察されず、Siは全
体に均一に分散しているか、検出により高一分解能を有する技術が必要とするよ
うなサブミクロンの領域に濃化しているものと考えられる。 $\text{TiB}_2 \cdot 2.5\text{t}\%\text{SiC}$ 焼結
体の場合は、Siの濃化はこの方法で測定されたが、 ZrO_2 が存在するとSiの分散が
より微細になったと考えられる。

(3) 組織・TEM観察

図6.13に $\text{TiB}_2 \cdot 19-19.5\text{wt}\%(2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2) \cdot 2.5-5.0\text{wt}\%\text{SiC}$ 焼結体のTEM像を示す。
図6.13(a)の中心部分の TiB_2 粒界に薄い帯状粒界相が観察された。この部位をより
高倍率で観察したものが図6.14(b)である。 TiB_2 粒に挟まれるように粒界相の存在

表6.3 焼結後の重量減少の組成依存性

Sample	Weight reduction after sintering (%)
TiB ₂ - 20.0wt%(2Y-ZrO ₂)	1.8
TiB ₂ - 19.5wt%(2Y-ZrO ₂) - 2.5wt%SiC	4.3
TiB ₂ - 19.0wt%(2Y-ZrO ₂) - 5.0wt%SiC	4.1

表6.4 EDSによるTiB₂粒とZrO₂粒の元素分析

Observed grain	Content (wt%)				
	Zr	Ti	Si	Y, Hf	
TiB ₂	1	2.1	97.6	0.2	0.00
	2	0.2	99.2	0.6	0.00
	3	0.5	95.3	0.5	0.7
	4	3.6	97.6	2.1	0.00
	5	0.3	95.6	3.0	0.20
	6	2.3	95.1	2.6	-
Average	1.5	96.7	1.6	0.2	
ZrO ₂	1	88.0	5.9	6.1	0.00
	2	83.3	7.9	6.6	2.2
	3	82.2	10.0	4.8	3.0
	4	84.0	8.3	5.8	1.9
	5	80.8	11.2	5.0	3.0
	6	73.6	7.7	13.0	5.1
	7	83.1	6.5	10.5	-
Average	82.1	8.2	7.5	2.5	

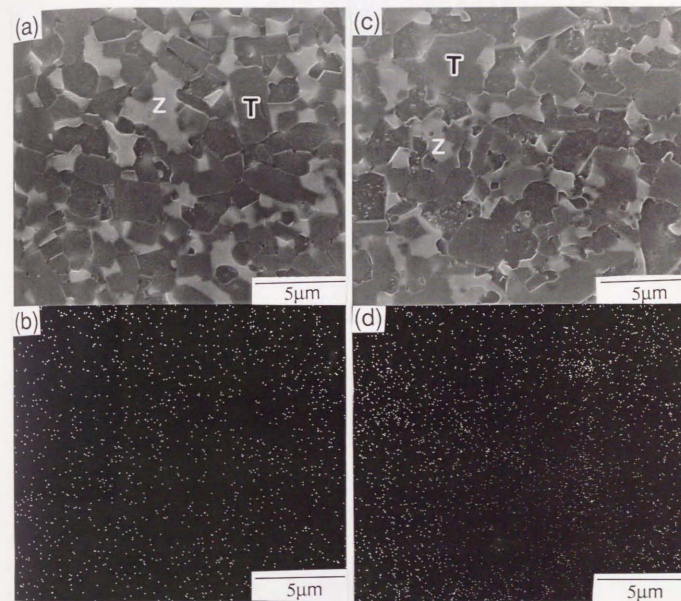


図6.12 HIP焼結体の焼結体の研磨面のSEM像および特性X線像

(a), (b) TiB₂ - 19.5wt%(2Y-ZrO₂) - 2.5wt%SiC

(c), (d) TiB₂ - 19.0wt%(2Y-ZrO₂) - 5wt%SiC

が観察された。この相の厚さはせいぜい20nmであった。図6.14にEDSによって、この相を分析した結果を示す。この相はTiとSiからなっており、表6.4で示したTiB₂マトリックスのSi量に比べ、Siは濃化していた。

一方、TiB₂とZrO₂粒中のTi, Zr, Siの定量をエネルギー分散型X線分光装置(EDS)により行った結果を表6.4に示す。TiB₂粒中には、ZrとSiわずかに存在していることが測定された。一方、ZrO₂粒中には、TiとSiが8%, 7%存在していることが示された。TiとZrは置換型固溶をしているものと思われる。

図6.15(a),(b)に粒界3重点に見いだされた粒界相を示す。また、図6.16に粒界相からの回折スポットを用いて結像した暗視野像を示す。また、図6.17はこの相の電子線回折パターンである。この結果、この相は六方晶(D_{6h})はTi₅Si₃またはZr₅Si₃である。図18(b)にEDSで分析した結果を示すが、TiとSi以外にZrが検出された。したがって、電子線回折パターンから合わせて考え、この相は(Ti, Zr)₅Si₃である。図18(a)はこの相に隣接したTiB₂マトリックスのEDS分析の結果であるが、SiやZrは検出されなかった。

図6.16の暗視野像で観察された3重点の相と同じく明るいコントラストの相がTiB₂・TiB₂粒界に観察された。この相は3重点の相を中心として、TiB₂・TiB₂粒界にのびているようにも思われた。図6.13で観察された薄い粒界相はSi濃度が高かったが、結晶構造は決定されていない。

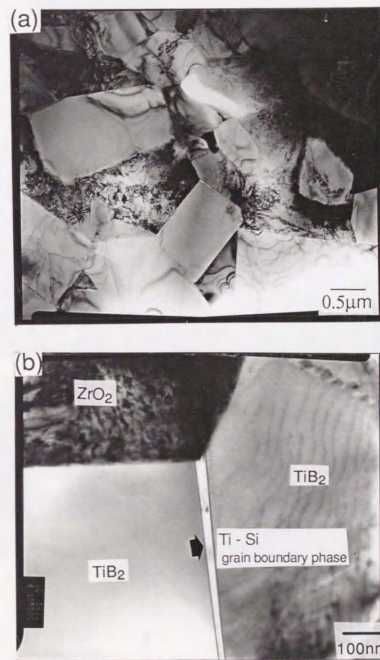


図6.13 TiB₂ - 19.5wt%(2Y-ZrO₂) - 2.5wt%SiC焼結体のTEM像

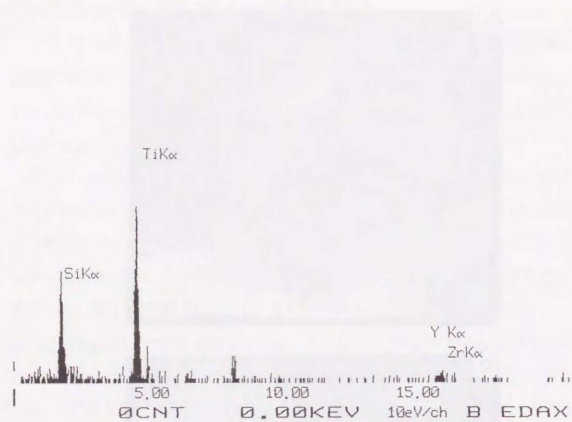


図6.14 粒界相の組成のEDSによる分析

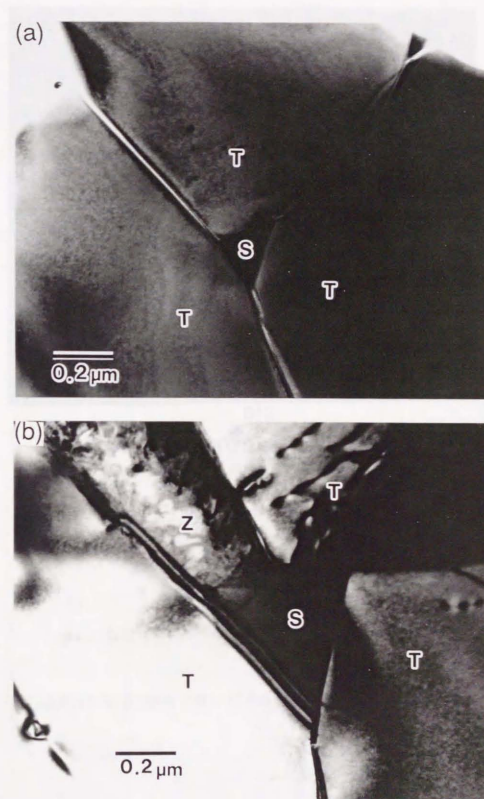


図6.15 粒界3重点に見いだされた結晶相(TEM明視野像)
T TiB₂, Z ZrO₂, S 結晶相

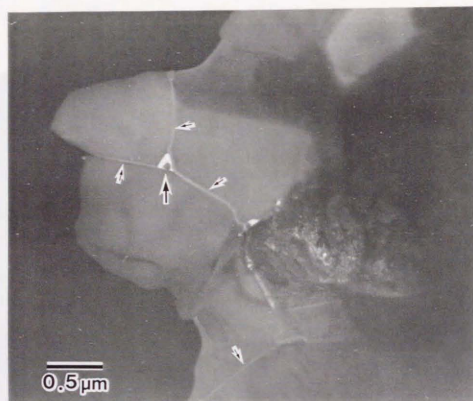


図6.16 粒界3重点および粒界の暗視野像

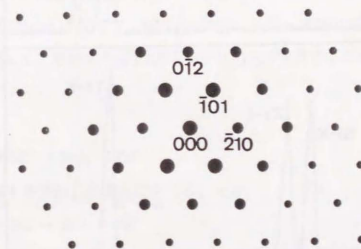
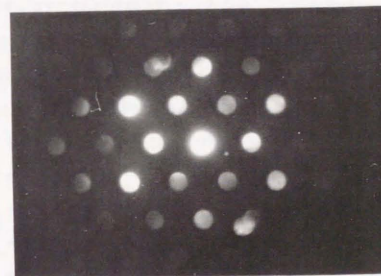


図6.17 粒界3重点に見いだされた結晶相の電子線回折像

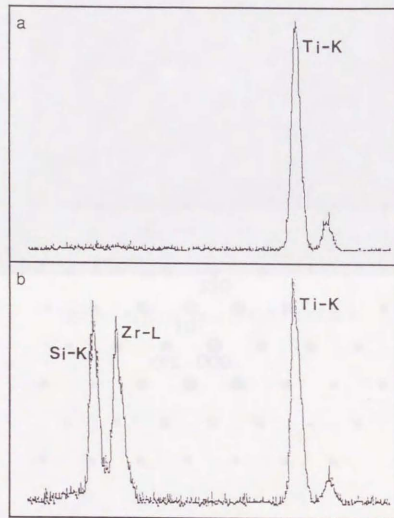


図6.18 TiB₂粒および粒界3重点に見いだされた結晶相のEDS分析
a: TiB₂, b: 粒界3重点の結晶相

6.2.3 考察

(1) ZrO₂の有無による焼結機構の違い

図6.19にTiB₂・SiCとTiB₂・20%(2Y-ZrO₂)・SiCにおけるSiC添加量と焼結密度の関係を示す。2Y-ZrO₂が添加されている場合、SiC添加量が1wt%でも密度92%に上昇し、2Y-ZrO₂の無い場合に比べ焼結性の向上は明らかである。TiB₂・SiCの焼結機構はSiO₂生成による液相焼結であったが、TiB₂・19%(2Y-ZrO₂)・SiCにおいては、さらに別な焼結機構があるものと思われる。

図6.15で、粒界3重点に(Zr,Ti)₅Si₃が観察されたが、シリサイドが形成される反応として考えられるのは

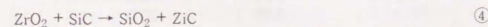


である。表6.5-6.6に両反応のギブスの自由エネルギーおよびCO分圧を示す。反応①のCO分圧(P_{CO})は1700℃で、9.3×10⁻⁴Paで、一方、反応②では2.3×10⁻³Paである。したがって、焼結条件の1700℃、13-0.013Paの真空下では①、②の反応は起こり得る。

但し、



の反応は第4章で示したように生じる。一方、



は、自由エネルギーが正であり生じない。(Zr,Ti)₅Si₃はZrO₂の存在下で生じたものであり、その点から、(Zr,Ti)₅Si₃を生成する原因となった反応は主に②と思われる。一方、反応②のみでは(Zr,Ti)₅Si₃は生じない。したがって、反応①によりTiSi₂が生じ、ZrSi₂中に固溶して、最終的に(Zr,Ti)₅Si₃が形成されたと推測する。また、XRDによれば、ZrSiO₄と考えられるピークが見いだされ、反応③も生じた

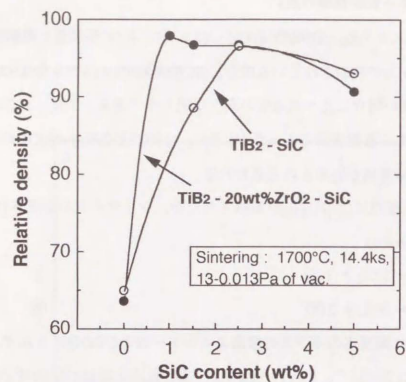


図6.19 TiB₂ - SiCとTiB₂ - 20wt%(2Y-ZrO₂) - SiCの焼結性の比較

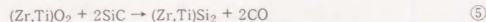
表6.5 反応 $\text{TiO}_2 + 2\text{SiC} \rightarrow \text{TiSi}_2 + 2\text{CO}$ における
自由エネルギー変化 ΔG° とCO分圧

Temperature (°C)	ΔG°	P_{CO} (Pa)
1200	42.8	66
1300	34.3	4.1×10^2
1400	25.8	2.0×10^3
1500	17.4	8.4×10^3
1600	8.92	3.0×10^4
1700	0.48	9.3×10^4
1800	-7.95	2.6×10^5

表6.6 反応 $\text{ZrO}_2 + 2\text{SiC} \rightarrow \text{Zr}_5\text{Si}_2 + 2\text{CO}$ における
自由エネルギー変化 ΔG° とCO分圧

Temperature (°C)	ΔG°	P_{CO} (Pa)
1200	71.1	0.53
1300	62.7	4.4
1400	54.4	28
1500	46.1	1.5×10^2
1600	37.8	6.2×10^2
1700	29.5	2.3×10^3
1800	21.3	7.6×10^3

と考えられる。また、別の考え方としては③の反応が生じる一方、 TiO_2 の一部は ZrO_2 中に固溶し、



の反応が生じたと考えることもできる。

SiC を2.5-5.0wt%添加すると焼結後の重量減少が、無添加の場合に比べ2倍以上になったことを表6.3に示した。反応③では、重量減少は生じないため、反応①②が生じたことを支持する。

図6.13に示した粒界相は、粒界に濡れたように薄くはそ長く存在していることが観察されたが、これは粒界相が液相化したことによるものと考えられる。

図6.20-21にTi-Si状態図およびZr-Si状態図を示すが、①、②の反応で生じる TiSi_2 、 ZrSi_2 の各融点は1526℃であり、焼結温度の1600-1700℃では液相である。一方、 $(\text{Zr,Ti})_5\text{Si}_3$ は1600-1700℃では固相と考えられる。したがって、 $(\text{Zr,Ti})_5\text{Si}_3$ を形成する過程で、シリサイド液相が生じ、液相焼結に寄与したのと思われる。

これらの結果より、 SiC の添加による $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2)$ の焼結性向上のメカニズムは、反応③による SiO_2 液相の形成と反応①、②によるシリサイド液相の形成と考えられる。 TiB_2 - SiC に比べ、 $\text{TiB}_2 \cdot (2\text{Y} \cdot \text{ZrO}_2) \cdot 2.5\% \text{SiC}$ の焼結性がより優るのは、反応①、②による液相量の増加と濡れ性の向上にあったものと思われる。図6.12のSiの特性X線像で示したように、Siはきわめて均一に分散している。このことはSiを含んだ液相の濡れ性が向上したためと考えられる。シリサイド液相は SiO_2 液相に比べ TiB_2 に対する濡れ性が良いのではないかと想像される。濡れ性が向上し、 TiB_2 の周囲に液相がよく回り込んだ結果、 TiB_2 の粒成長が抑制されたものと思われる。

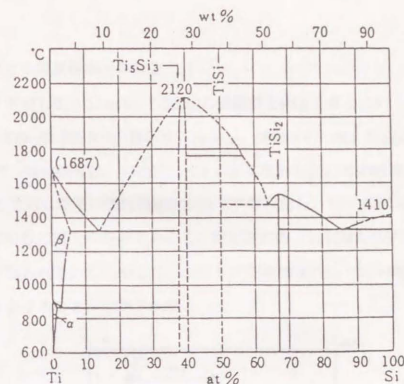


図6.20 Ti-Si 状態図

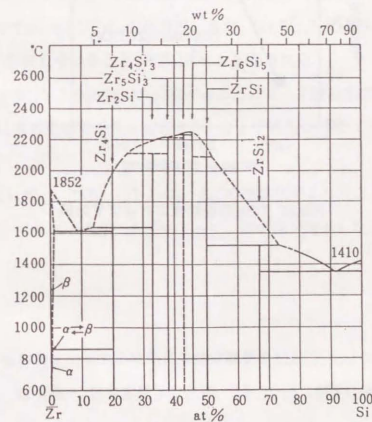


図6.21 Zr-Si 状態図

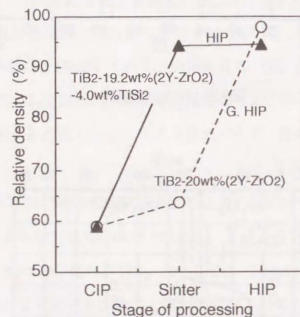


図6.22 TiSi₂の焼結性におよぼす効果

(2) TiSi₂による焼結性向上の確認

シリサイドがTiB₂・20wt%(2Y-ZrO₂)の焼結性を向上させるということを実証するために、TiSi₂粉末をSiCの代わりに添加し、焼結を行った。TiSi₂粉末の添加量は4.0wt%で、焼結条件は、1700℃、14.4ks、真空とした。その結果を図6.22に示す。TiSi₂を添加した系は焼結後密度94%まで緻密化し、TiSi₂の添加がSiCの添加と同様に焼結性の向上に有効であることが示された。これはZrSi₂でも同様の効果を有すると思われる。したがって、シリサイド添加はTiB₂・20wt%(2Y-ZrO₂)の焼結性を向上させることが確認された。

6.2.4 結言

- (1) TiB₂・20wt%(2Y-ZrO₂)・SiCはTiB₂・SiCに比べ、より少量のSiC添加で焼結後の密度が96%以上を得た。
- (2) TiB₂・20wt%(2Y-ZrO₂)・2.5wt%SiC焼結体には、Ti, Si, Zrからなる薄い帯状の粒界相がTiB₂およびZrO₂の粒界に、また、(Zr,Ti)₅Si₃の組成を有する粒界相が3重点に存在していることがTEMにより観察された。
- (3) TiB₂・20wt%(2Y-ZrO₂)にSiCを添加することによって焼結性が著しく向上した主な原因は液相焼結である。液相はSiO₂およびTi,Zrシリサイドからなると考えられた。
- (4) TiB₂・SiCに比べ、TiB₂・(2Y-ZrO₂)・SiCの焼結性がより向上した理由として、Ti,Zrシリサイド液相の生成によって、液相量が増加したことが考えられる。

参考文献

- 1) 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.
- 2) 渡辺忠彦, 徳永洋一, 日本金属学会会報, 25, 1018-1025 (1986).

- 3) 鳥塚史郎, 佐藤 馨, 原田 淳, 山本秀治, 西尾浩明, 日本セラミックス協会
学術論文誌, 100, 392-97 (1992).
- 4) 鳥塚史郎, 原田 淳, 山本秀治, 西尾浩明, 千野 淳, 石橋耀一, 日本セラ
ミックス協会学術論文誌, 100, 691-96 (1992).
- 5) S.Torizuka, Kaoru Sato, Jun Harada, Hideharu Yamamoto and Hiroaki Nishio, J.
Ceram. Soc. Jpn., Int. Edition, 100, 401-406 (1992)
- 6) 鳥塚史郎, 西尾浩明, 日本セラミックス協会秋期シンポジウム予稿集
(1989) p.530-531.
- 7) 川島健, 岡本寛己, 山本秀治, 北村昭, 日本セラミックス協会学術論文誌, 99,
320-323 (1991).
- 8) P.F. Becher, "Microstructural Design of Toughened Ceramics" in The Robert
Browning Sosman Lecture at the 92nd Annual Meeting of the American Ceramic
Society, (1990).

第7章 アコースティックエミッション技術を用いたTiB₂の高靱化機構解析

7.1 緒言

第5章で示したように、ZrO₂を10wt%、2Y-ZrO₂を10-20wt%の添加することはTiB₂の高強度化に有効で、1160-1200MPaの3点曲げ強さを有する焼結体を得た。また、ZrO₂の添加は高靱化にも有効で、TiB₂単味焼結体の破壊靱性値が3MPa√mであったが、ZrO₂を添加することによって破壊靱性は直線的に上昇し、30wt%の添加で7MPa√mを越える破壊靱性を得た。第5章で靱性向上のメカニズムについて明らかにできたことは以下である。

- (1) 靱性はZrO₂中の単斜晶含有量に最も大きく影響される。
- (2) ZrO₂添加によってTiB₂の破壊の形式が粒内破壊から粒界破壊に変化する。
- (3) 3点曲げ試験時には応力誘起変態は生じない。
- (4) TiB₂の粒径は大きく影響しない。

本研究では、ZrO₂を中心として、各種第2成分による破壊靱性の向上メカニズムについてより深く調べることを目的とした。浦島、榎らは¹⁾背面歪み法とアコースティックエミッション(AE)²⁾の技術を組み合わせることによって、Al₂O₃、Si₃N₄の高靱化メカニズムを解析している。この方法を用いると、ウエイクとフロンタルプロセスゾーンの破壊靱性への寄与を分離することができる。TiB₂-ZrO₂複合焼結体にこの方法を適用しその高靱化機構を調べるとともに、また、背面歪み法とAE技術の組み合わせによる高靱化機構の分離が本系のような複合材料に適用可能かどうか調べた。

7.2 実験方法

(1) 供試材

表7.1に使用したTiB₂-ZrO₂焼結体の組成と密度、3点曲げ強さを示す。焼結体

表7.1 共試材の力学的特性

Composition	Density (g/cm ³)	3-point bending strength(MPa)	Vickers hardness	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio
TiB ₂ -10wt%ZrO ₂	4.71 (100%)	1170	2300	520	0.12
TiB ₂ -20wt%ZrO ₂	4.79 (99.8%)	880	2180	480	0.24
TiB ₂ -30wt%ZrO ₂	4.87 (98.6%)	760	1940	470	0.26
TiB ₂ -40wt%ZrO ₂	4.97 (98.3%)	610	1750	420	-
TiB ₂ -20wt%TiC	4.60 (100%)	650	2450	550	0.14
TiB ₂ -5wt%SiC	4.39 (98.4%)	510	2100	550	0.14

の製造条件は第5章に述べたが、1600-1700℃で4時間真空焼結した後、1500-1700℃でガラスカプセルHIPを行ったものである。これらの材料から3x4x40mmの試験片を切り出し、JISR-1607に従いプレクラックを入れSEPB試験片とした。また、放電加工によりノッチを入れSENB試験片を作製した。ノッチの先端は剃刀にダイヤモンドペーストを付け、曲率半径20μmに加工した。

(2) 破壊靱性試験

図7.1に示すように、試験片の背面に歪ゲージを貼り、4点曲げ試験を行った。クロスヘッド速度は0.01mm/minとした。このときの応力拡大係数K_Iは次の式で表される。

$$K_I = \frac{Y \sigma a^{0.5}}{(1-a)^{1.5}} \quad (1)$$

$$Y = 1.989 - 1.326 \alpha - \alpha \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2} (3.49 - 0.68 \alpha + 1.35 \alpha^2) \quad (2)$$

$$\sigma = \frac{3 P (L_1 - L_2)}{2 W l^2} \quad (3)$$

aは予亀裂長さ、 $\alpha = a/W$ である。また、Pは荷重、L₁とL₂は上下のスパン長で、WとBは試験片の幅と厚さである。

(3) AE計測

上記の4点曲げ試験においては、アコースティックエミッションの計測も同時に行った。図7.1にAE計測のブロック図を示す。試験片の両端に富士セラミックス製AEセンサーM304（共振周波数300kHz）をアロンアルファにより貼り付けた。センサーに入力されたAEはプリアンプによって64dBの増幅の後、Wave memory (NF AE9620)に収録される。AEの計測条件は

- (1) 2channel
- (2) Sampling time 50ns
- (3) Data length 2k words
- (4) Dead time 10ms
- (5) Resolution 10bits
- (6) V_{pp} 0.5V
- (7) Threshold 18μV(73dB)

である。Thresholdを73dBとしたのは、雑音のレベルが68dBであり、それよりも5dB上にThresholdを設けることによって、雑音の混入を避けるためである。Wave memoryに記録されたAEは、さらに、コンピューター(HP216, HP310)に転送され、ポスト処理され、ひずみ、加重とAE event countの関係や波形等が出力される。

(4) 背面コンプライアンス法³⁾

背面歪み法はクラックの進展、特に疲労亀裂の進展を歪みゲージにより測定で

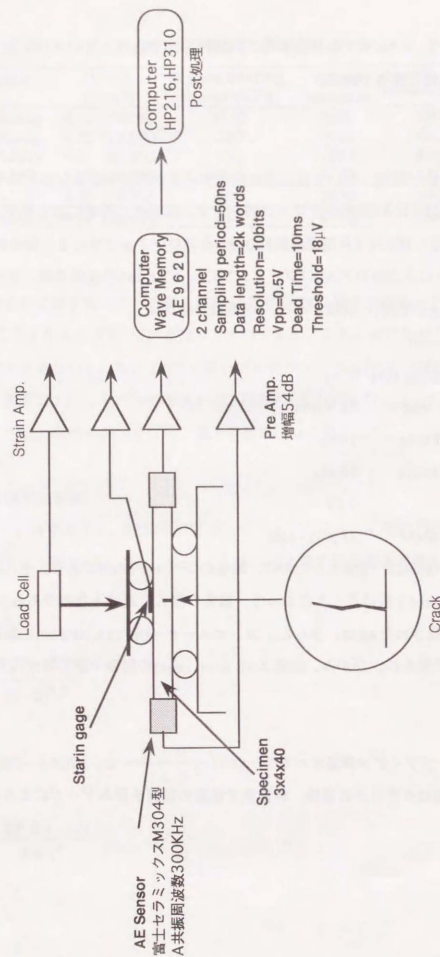


図7.1 破壊靱性およびAE計測ブロック図

きる方法として、金属の分野においてはCT試験片を用いて行われてきており、規格化された背面の歪みとクラック長さの関係はすでに得られている。ここで背面コンプライアンス λ とは以下のように表される。

$$\lambda = \lambda(a/W) = \epsilon W/P \quad (4)$$

ϵ 背面歪み

さらに規格化された背面コンプライアンス λ' は次式で表わされる。

$$\lambda' = BE' \lambda = BWE' \epsilon / P \quad (5)$$

ここで $E' = E/(1-\nu^2)$ 、 E はヤング率、 ν はポアソン比である。浦島、榎ら¹⁾は有限要素法によって、規格化された背面コンプライアンス λ' と規格化されたクラック長さ a ($=a/W$)の関係を求めている¹⁾。

$$\lambda' = 56.4519 \cdot 1065.47 a + 8813.97 a^2 - 35171.0 a^3 + 73664.8 a^4 - 77264.9 a^5 \quad (6)$$

図7.2に示すように、この計算値は実測値と良く一致していた。したがって、歪みゲージによって背面歪み ϵ を測定できれば、その時のクラック長さ a を決定できる。また、あらかじめ a がわかっている場合は、この図から背面コンプライアンス λ を決定できる。その結果、 ϵ/P さらには式①より ϵ/K_I が決定できる。コンプライアンスの計算に必要なヤング率とポアソン比の測定を超音波を用いて行った。

(5) ZrO_2 の相同定、定量

焼結体の ZrO_2 の正方晶と単斜晶の比率を求めるために、これらの材料に対してX線回折により相同定を行った。測定部位は図7.3に示す試験片の側面(研磨面)及び破面である。破面はブレクラックの部位と試験時にクラックの進展した部分があり、前者をブレクラック面、後者を破面と呼ぶが、後者を測定した。 ZrO_2 の正方晶と単斜晶の割合を定量化した。この方法は5章で述べた。また、粒径およびクラックの進展を走差型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

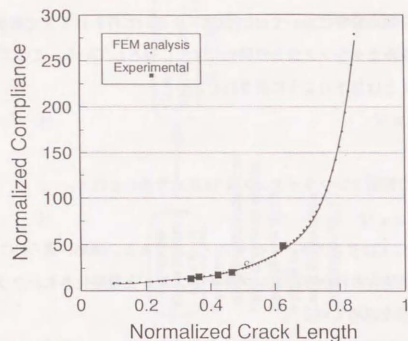


図7.2 規格化されたクラック長さと背面ひずみの関係

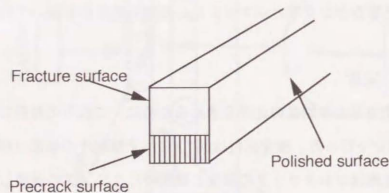


図7.3 X線回折によるZrO₂の単斜晶比測定部位

7.3 結果

(1) 焼結体のヤング率

表7.1に焼結体のヤング率のZrO₂含有量依存性を示すが、ZrO₂含有量の増加とともにヤング率は低下した。

(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

図7.4にノッチを入れたTiB₂-30wt%ZrO₂焼結体の応力拡大係数-歪み曲線(Experimental K)を示す。また、ノッチの長さaより、図7.2の規格化されたコンプライアンスと式④⑤よりを用いて計算した応力拡大係数-歪み曲線(Predicted K)も併記した。SENB型の試験片を用いるとExperimental Kの初期の傾きとPredicted Kはよく一致した。Experimental Kは2つの領域に分けることができる。領域(a)はPredicted Kと傾きが一致する領域、すなわち、理論値と同じコンプライアンスを有する領域である。領域(b)は、応力拡大係数とひずみが直線からはずれる領域で、マイクロクラックの大量生成によるヤング率の低下とクラックが安定成長が生じたと考えられる。

(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

図7.5-図7.8にブレクラックを有するTiB₂-10-40wt%ZrO₂焼結体の背面歪みと応力拡大係数K_Iおよび総AE count数の関係を示す。Experimental K_I-ひずみ曲線は3つの領域に分けることができる。aは背面ひずみとK_Iが非線形な関係にある領域で、bはその傾きが理論値とはほぼ一致する領域、すなわち、理論値と同じコンプライアンスを有する領域である。cの領域は、ひずみ値が大きくなってもK_Iがほとんど増加しない領域である。SENB型の試験片と比べ、領域(a)の非線形な部位が存在することが、SEPB試験片の特徴である。

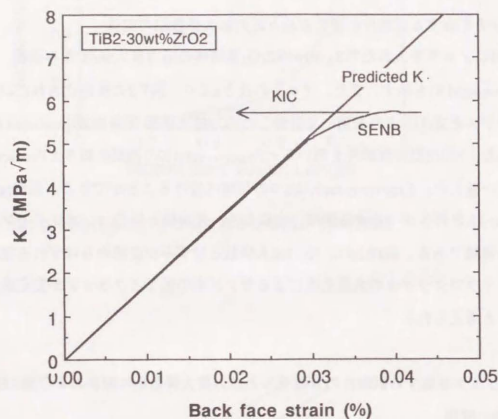


図7.4 ノッチを有する試験片の背面ひずみと応力拡大係数Kの関係

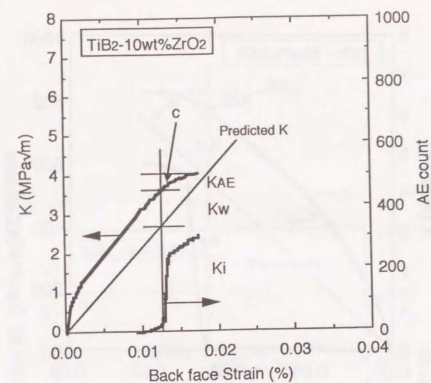


図7.5 ブレクラックを有する試験片の背面ひずみと応力拡大係数Kおよび AE event countの関係

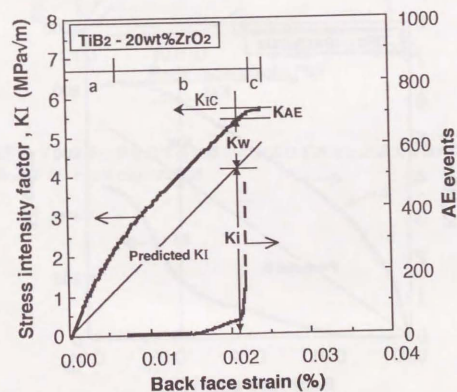


図7.6 ブレクラックを有する試験片の背面ひずみと応力拡大係数Kおよび AE event countの関係

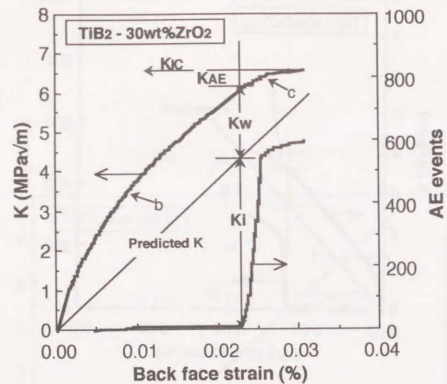


図7.7 ブレクラックを有する試験片の背面ひずみと応力拡大係数Kの関係
および AE event countの関係

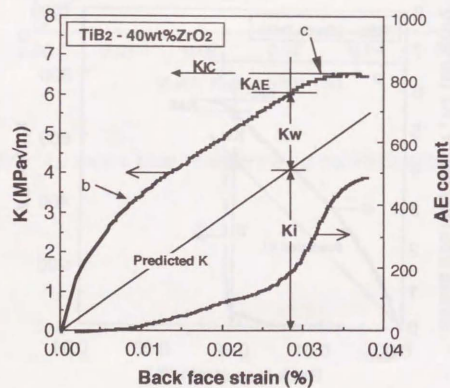


図7.8 ブレクラックを有する試験片の背面ひずみと応力拡大係数Kの関係
および AE event countの関係

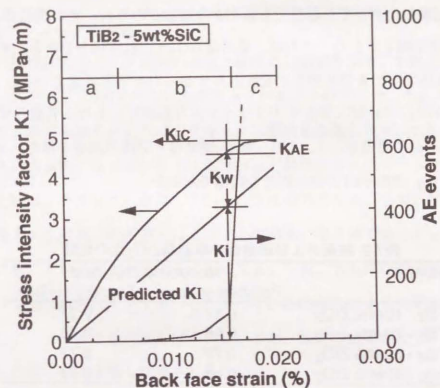


図7.9 ブレクラックを有する試験片の背面ひずみと応力拡大係数Kの関係
および AE event countの関係

AE eventと背面ひずみの関係については、 ZrO_2 添加量が10-30wt%では同様な傾向を示した。すなわち、AE eventは初めは微増をし、次に、徐々に増加し、最後の段階では、AEが急増する。AEの急増点は点cよりやや前にあった。このことから、マイクロクラックが大量に発生した後にクラックが安定成長するものと思われる。 ZrO_2 添加量が40wt%の場合、AEの急増点は明確ではなく、図7.8のように急増点を定義したが、それ以前でも緩やかな増加がみられ、他の焼結体とは異なるAEの発生挙動を示した。これは、単斜晶 ZrO_2 比が80%以上であるため、残留応力により低応力下でも微視割れが発生しやすいと考えられている。

図7.9に $TiB_2 \cdot 5wt\%SiC$ 焼結体のクラック入り試験片における背面ひずみと K_I 、AE event countの関係を示す。 $TiB_2 \cdot ZrO_2$ 焼結体と同様の関係を得た。また、この関係は $TiB_2 \cdot 20wt\%TiC$ 焼結体でも同様であった。

表7.2 破面および研磨面の単斜晶 ZrO_2 比の比較

Sample	Monoclinic ZrO_2 ratio	
	Polished surface	Fracture surface
$TiB_2 \cdot 10wt\% ZrO_2$	0.17	0.27
$TiB_2 \cdot 20wt\% ZrO_2$	0.65	0.76
$TiB_2 \cdot 30wt\% ZrO_2$	0.77	0.79
$TiB_2 \cdot 40wt\% ZrO_2$	0.88	0.88

(4) 破面の単斜晶 ZrO_2 含有率

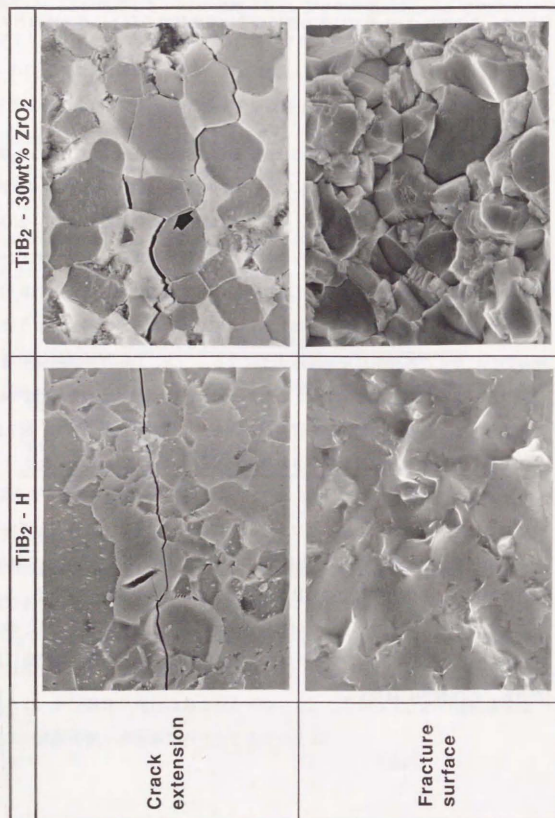
破壊靱性試験後の破面と試験片の側面（研磨面）の単斜晶 ZrO_2 含有率の比較を行い破壊靱性試験時に応力誘起変態が生じたかどうかを調べた。結果を表7.2に示す。 $TiB_2 \cdot 10, 20wt\%ZrO_2$ のように、単斜晶 ZrO_2 含有率が17-65%の場合は破面の単斜晶比は増加したが、 $TiB_2 \cdot 30wt\%ZrO_2$ 以降のように、単斜晶 ZrO_2 含有率が80%程度となると、単斜晶比の増加はみられなくなった。したがって、応力誘起変態は単斜晶比が比較的低い焼結体にだけ生じるといえる。

$TiB_2 \cdot ZrO_2$ 焼結体の破壊靱性は単斜晶 ZrO_2 含有量に依存することを第5章で示したが、単斜晶 ZrO_2 含有量（含有率）が多いものは応力誘起変態が生じない。したがって、この $TiB_2 \cdot ZrO_2$ 系では応力誘起変態は破壊靱性の向上に寄与はほとんどない、もしくは、小さいといえる。

(5) 焼結体のクラックの進展

図7.10に焼結体のクラック進展の状況と破面のSEM像を示す。 $TiB_2 \cdot ZrO_2$ 焼結体にビッカース圧子を20kgfで打ち込みクラックの進展を観察した。 TiB_2 単味焼結体の場合第3章でも論じたように、クラックは粒内を直進したが、 $TiB_2 \cdot ZrO_2$ 焼結体では ZrO_2 の含有量によらずクラックはほとんど粒界を走る。クラックが ZrO_2 にぶつかった時は、クラックは偏向し TiB_2 と ZrO_2 の粒界を走る。また、 TiB_2 粒にぶつかった時も TiB_2 粒同志の粒界をはしる。この結果、第5章で論じたように、破面は凹凸に富んだ粒界割れを呈するようになる。一方、 TiB_2 単味焼結体の場合では、フラットな粒内割れを呈する。したがって、 ZrO_2 添加によって靱性が向上した原因としてクラックの偏向があげられる。また、偏向の結果として、図7.10に矢印で示した粒による架橋も観察される。

マイクロクラックについては図5.20-21に示すように、 ZrO_2 含有量が20%以上の焼結体には見いだされた。マイクロクラックに関してはもともと存在しているものと、破壊靱性試験時に発生した2種類が存在していると考えられる。これはクラック進展による応力誘起変態の結果生じたマイクロクラックではなく、もともと存在しているマイクロクラックは焼結体全体に存在していることから、焼結、HIP時に生じたものである。マイクロクラックは TiB_2 粒内と TiB_2 粒の粒界に見いだされ、 ZrO_2 粒内にはない。



(6) AE発生機構

図7.11にTiB₂・20wt%ZrO₂のSEPB試験片におけるAE発生挙動の模式図を示した。このSEPBクラックにおいては明らかに架橋（グレイブリッジング）が観察されたため、そのブリッジングがこすれる時にAEが発生するはずである。それが、図に示したAE発生の初期微増段階（Ⅰ）である。領域（Ⅱ）のAEが比較的ゆっくり増加する領域はクラック先端におけるマイクロクラックの発生と考える。領域（Ⅲ）のAE急増域の発生源は、クラック先端におけるマイクロクラックに誘引された3次元クラックデフレクションによるものと考えられる⁴⁾。また、一部にはブリッジング粒の破断とマイクロクラックの生成も含まれていると考えられる。

図7.12にAE振幅値と背面ひずみの関係を示す。領域（Ⅰ）では、AEの振幅値は小さく、ブリッジングの擦れという機構を支持する。領域（Ⅱ）（Ⅲ）となるにしたがって、大きな振幅値を有するAEが測定されるようになる。マイクロクラックの生成と3次元デフレクションでどちらが大きな振幅値を有するAEが発生するかを考える。マイクロクラックに関しては残留応力により発生しやすい状態になっているものと思われる。一方、3次元デフレクションに関してはマイクロクラック間に存在する粒、特に、ZrO₂が多いと考えられるが、それが破断する際には大きな振幅のAEが発生すると考えられる。

7.4 考察

(1) 高靱化機構の分類

図7.6から図7.9において示されたExperimental KとPredicted Kの差をKwとする。このKwの意味について論じる。榎ら²⁾はKwの意味を明らかにするため、クラックの後方を切断してゆき、Kwがどのように変化するのかを観察した。図7.13に示すように、残クラックの長さが短くなるにしたがって、Experimental Kは低下し、最終的にはPredicted Kと一致した。したがって、Kwはウエイクの寄与と考

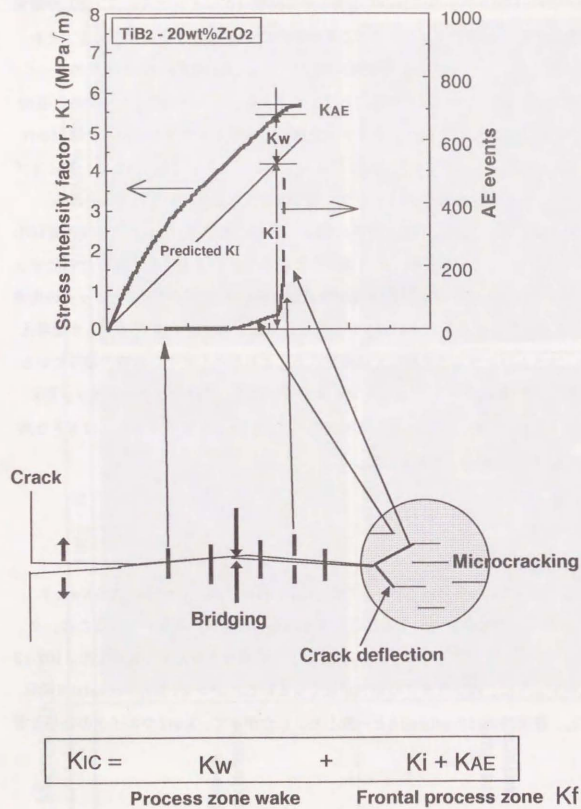


図7.11 AE発生挙動の模式図

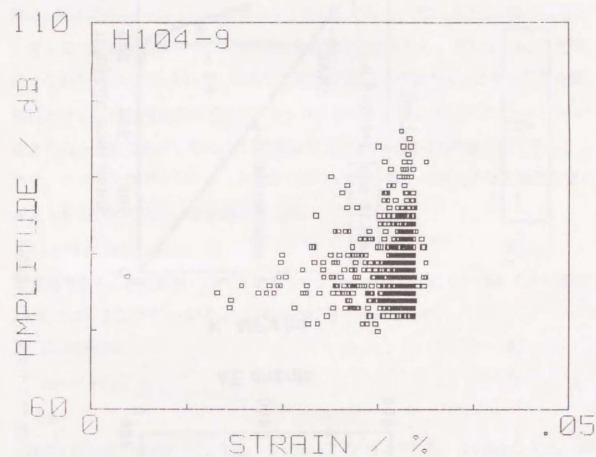


図7.12 背面ひずみとAE振幅値の関係

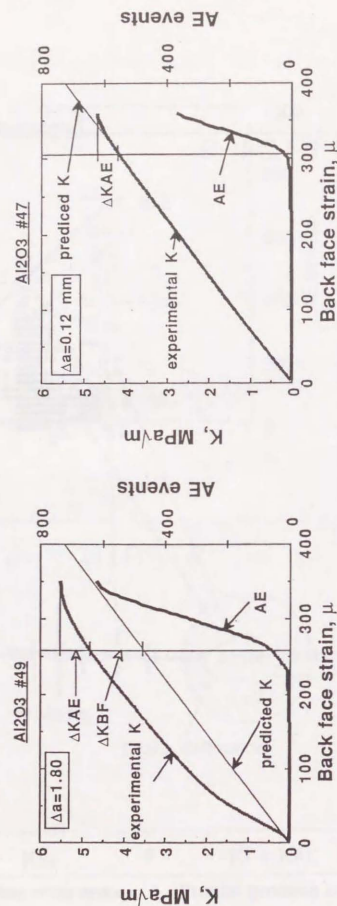
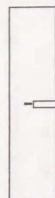


図7.13 ウエイク長さと K_w の関係

えられる。また、図7.4のウエイクの存在しないSENB型の試験片の場合、Experimental KとPredicted Kは一致したため、このことから、 K_w はSEPBクラックに特有の現象で、ウエイクの効果と考えて良い。したがって、予想のK値と実際のK値の差 K_w はウエイクの効果による高靱化である。図7.10のSEM像の結果から考えて、グレイブリッジングが K_w 発現機構と思われる。図7.11でAEの急増点からKの最大値、すなわち、臨界応力拡大係数 K_{IC} との差を K_{AE} とする。この領域における高靱化機構がマイクロクラックに誘引されたクラックデフレクションと考えられるためである。また、AE急増点におけるPredicted Kの値を K_i とする。これは、ウエイクやデフレクションの寄与のない TiB_2 - ZrO_2 の本質的な破壊靱性値と考えられるためである。破壊靱性値 K_{IC} は

$$K_{IC} = K_i + K_w + K_{AE} \quad (7)$$

と表現できる。特に靱性に寄与する部分で分けた表現をすると、ウエイクの寄与 K_w とフロントルプロセスゾーンの寄与 K_f に分けられるため、

$$K_{IC} = K_f + K_w \quad (8)$$

$$K_f = K_i + K_{AE} \quad (9)$$

となる。

図7.5から図7.9を用いて、 TiB_2 -0.40wt% ZrO_2 および TiB_2 -5wt%SiC、 TiB_2 -20wt%TiCの破壊靱性値を K_i 、 K_w 、 K_{AE} に分類する。図7.14に結果を示すが、 K_{AE} は ZrO_2 無添加の場合0.2MPa√mと小さかったが、 ZrO_2 添加の場合、その量によらず K_{AE} は一定で、0.4-0.5MPa√mであった。一方、領域cの長さ、すなわち、AEが急増後から破断に至るまでの歪みの大きさは、 ZrO_2 添加量によって異なり、添加量が増加するにつれて、増加する傾向にあった。領域Cは安定亀裂成長領域と考えられ、 ZrO_2 量が増加するにしたがって安定亀裂成長長さが増加したと思われる。

図7.14に示すように、 ZrO_2 量が30wt%までは K_i 、 K_w ともに増加してゆくことが示された。 ZrO_2 量が40wt%になると、 K_i 、 K_w は低下した。また、 K_i はつねに K_w よ

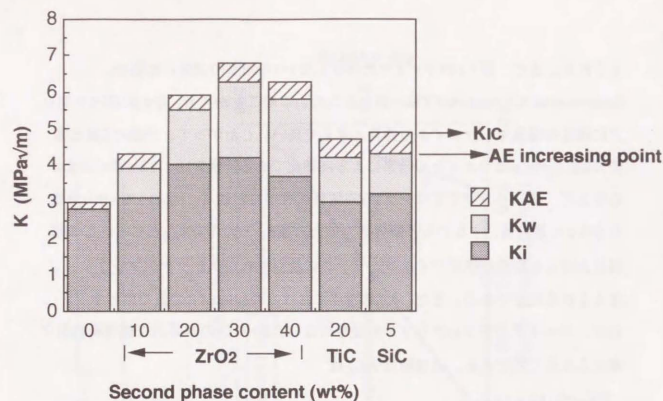


図7.14 破壊靱性の寄与の分類-1

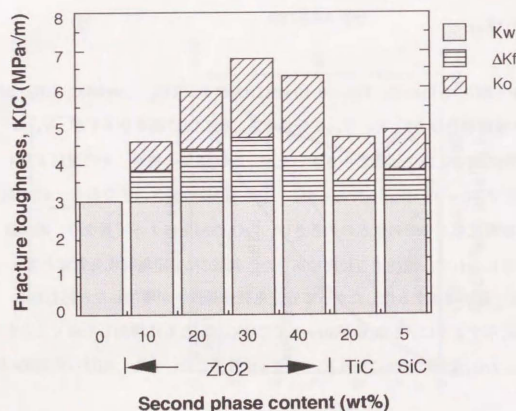


図7.15 破壊靱性の寄与の分類-2

りも大きく、ウエイクの高靱化への寄与はせいぜい2MPa√mであった。TiB₂焼結体のKi値が2.8MPa√mであったのに対しZrO₂の添加によってKiは増加してゆき、TiB₂-30wt%ZrO₂で4.1MPa√mとなった。一方、KwはTiB₂焼結体ではなかったが、ZrO₂の添加に伴って増加し、TiB₂-30wt%ZrO₂で2.1MPa√mとなった。

図7.4のSENB型のTiB₂-20wt%ZrO₂の破壊靱性値は4.6MPa√mとSEPB型の試験片を用いた場合に比べ、1.3MPa√mほど低かったが、これはKwの寄与が無いためである。Kwが1.5MPa√mであったことを考えると、1.3MPa√mの低下は一致しているといつてよい。

(2) Kwの発現機構

ウエイクによる高靱化Kwが生じる機構⁵⁾について考察する。その機構はシールディング機構⁵⁾と呼ばれ、外力のクラック先端への影響をウエイクの作用で緩和あるいは遮蔽をして、クラック先端の応力集中を減少させるものである。この結果、臨界応力拡大係数、破壊エネルギーの両者を向上させる。この機構を分類するとは、繊維やウイスキーまたは、粒子によるブリッジング⁶⁾、プルアウト、ZrO₂の相変態による圧縮応力の発生⁷⁾、マイクロクラック⁸⁾の生成に伴う残留圧縮応力の発生などがある。

粒子によるブリッジングは図7.10の矢印で示すように認められ、Kwに寄与している。応力誘起変態にともなう圧縮応力の発生については、もともと単斜晶ZrO₂の含有量の多いものほどKwが高かったため、プレクラック挿入時の応力誘起変態による圧縮応力の発生は考慮しなくても良いと考える。

一方、もともと単斜晶ZrO₂が存在しているということはミクロな残留応力がすでに生じている。すなわち、ZrO₂の変態による体積膨張と双方の粒子のヤング率と熱膨張係数の関係から、単斜晶ZrO₂に隣接するTiB₂に周方向に引張応力が働き、半径方向に圧縮応力が働く⁹⁾。また、ZrO₂粒内には等方的な圧縮応力が働

く。そのため、 TiB_2 粒界にマイクロクラックが発生する原因となる。残留応力下にクラックが挿入されるわけであるから、クラックは必然的に偏向する。単斜晶 ZrO_2 は TiB_2 の拘束により、充分な膨張ができなかったが、クラックによってより膨張できるようになる。その結果、クラックは部分的に接し、そこには摩擦力が働く。これは外力に抗する力となるため、亀裂先端に応力遮蔽（シールドイング）効果を与え、高靱化に寄与する。したがって、残留応力が主たるKw発現の原因と考えられる。

(3) Kiの発現機構

Kwがシールディング機構であったのに対し、Kiは非シールディング機構で、クラックと材料、特に強化相との相互作用によるエネルギーの付加的消費を用いるもので、応力拡大係数への寄与は少なく、破壊エネルギーへの向上には寄与が大きい。この機構には、クラックの偏向（デフレクション）^{10,11)}やクラックボウイングがある。

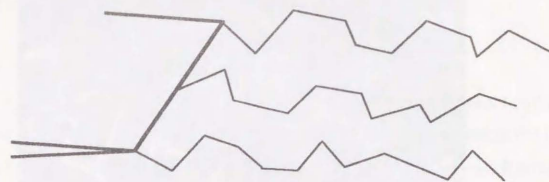
TiB_2 単味焼結体($\text{TiB}_2\text{-H}$)の破壊靱性値は、本方法では $3.0\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ であった。図7.10のクラックの進展や破面の観察からクラックの偏向は無かった。

また、 K_{AE} が $0.2\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ あるため、 TiB_2 の本質的破壊靱性値 K_0 は $2.8\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ である。 ZrO_2 によるKiへの寄与分は

$$\Delta Ki = Ki - 2.8\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$$

ということになる。この ΔKi を図7.15に示す。 $\text{TiB}_2\text{-}10\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ では ΔKi は $0.3\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ で、 ZrO_2 が $20\text{-}30\text{wt}\%$ で $0.7\text{-}0.9\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ で、 $40\text{wt}\%$ では $0.4\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ である。この ΔKi 発現の機構であるが、残留応力、また、あらかじめ存在するマイクロクラックによるクラックのデフレクションではないかと考える。第5章で示したように、破壊靱性値は ZrO_2 の単斜晶量含有に依存し、 ZrO_2 量そのものや粒径には大きく影響を受けなかった。単斜晶含有率の多い $\text{TiB}_2\text{-}20\text{-}40\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ 焼結体で

(a)



(b)

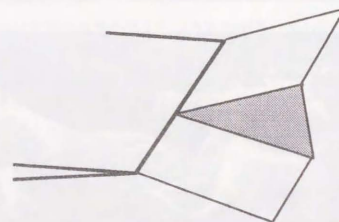


図7.16 3次元デフレクション

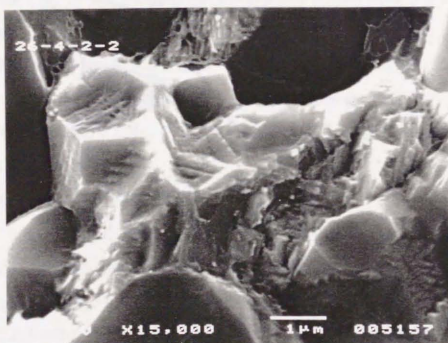
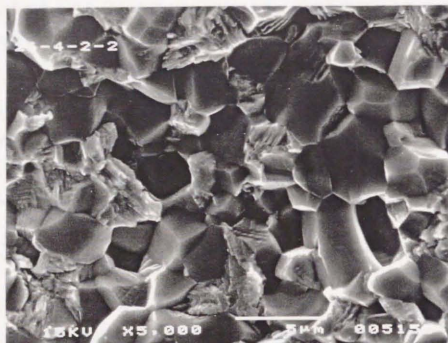


図7.16 破面における ZrO_2 の破壊の形態

は残留応力の結果、マイクロクラックが図5.3、図5.20-21に示すように多数存在している。また、マイクロクラックが発生しやすい状態になっている。したがって、マイクロクラックを無視した単純なクラックの偏向で機構を説明することはできない。残留応力とマイクロクラックであり、それらに誘引されたクラックのデフレクションが ΔK_{II} に対して寄与しているものと考えられる。

(4) K_{AE} の発現機構

主亀裂前面に存在している、または、発生したマイクロクラックは図7.16に示すように、モードⅡⅢ、すなわち、shearで連結する(Shear ligament)3次元デフレクションを生じる。マイクロクラックは図5.13に示したように、 TiB_2 の粒界に存在している。このマイクロクラックが連結するときに、間に存在する ZrO_2 をshearで切断しなければならず、これが K_{AE} の発現の機構と考えている。図7.17の破面において、 TiB_2 は粒内へき開を呈しているものが多いが、 ZrO_2 は非常に複雑な破面を呈している。これは、 TiB_2 には用意に亀裂が進展するが、 ZrO_2 への進展は容易ではなく、また、へき開ではないことから、Shear modeの破壊が生じていると思われる。これは、上記のマイクロクラック+クラックの偏向+Shear ligamentの機構を支持する。

ZrO_2 による TiB_2 の高靱化機構について、ウエイク部の K_w とフロンタルプロセスゾーンの $K_I(\Delta K_I)$ と K_{AE} に分けることができたが、 K_w の寄与が大きい、 K_w はウエイクが十分に発達した状態で作用する高靱化機構であり、材料の高強度化には寄与しない。材料の高強度化のためには K_I および K_{AE} の向上を行うべきである。

7.5 結言

- (1) ZrO_2 による TiB_2 の高酸化機構について、AE技術と背面歪み法を用いて、ウェイクの寄与 K_w とフロントアルプロセスゾーンの寄与 K_i および K_{AE} に分けることができた。
- (2) $K_w=1.5\text{--}2.0\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ で、 $K_i=3\text{--}4\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ であり、 TiB_2 の K_i である $2.8\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ を除いた ΔK_i は $0.3\text{--}1.0\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ であり、 K_{AE} は $0.5\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ であった。
- (3) K_w 発現の機構は亀裂の架橋で、 K_i は亀裂の偏向と考えられ、 K_{AE} については、主亀裂先端のマイクロクラックがせん断で連結する亀裂偏向であると考えられた。

参考文献

- 1) K. Urashima, Y. Tajima, M. Enoki and T. Kishi, *J. Am. Ceram. Soc.*, submitting.
- 2) 山口楠雄、岸輝雄、アコーティックエミッション、日本非破壊検査協会、(1991).
- 3) 国尾武、破壊力学実験法、pp.139-144 (1980)、朝倉書店
- 4) 金柄男、東京大学学位論文、“き裂偏向機構による多結晶体セラミックスの破壊挙動解析”、pp.16-41 (1992).
- 5) 榎学、岸輝雄、浜博之、森靖彦、日本金属学会春期講演大会予行集、(1992)
- 6) 香川豊、八田博、“セラミックス基複合材料”、pp.120-163、(1990)、アグネ承風社.
- 7) B. Budiansky, J. W. Hutchison and A. G. Evans, *J. Mech. Phys. Solids*, **34**, 167 (1987).
- 8) B. Budiansky, J. W. Hutchison and Lawbropoulos, *Int. J. Solids Structures*, **19**, 337 (1983).
- 9) M. Riihle, A. G. Evans, R. M. Mcmeeking, P. G. Charalavrbides and J. W. Hutchison, *Acta Met.*, **35**, 2701 (1987).

- 10) 一ノ瀬昇ら、日本セラミックス協会編、“セラミック先端材料”、PP239 (1991)、オーム社.
- 11) B. Cotterell and J. R. Rice, *Int. J. Fracture*, **16**, 155-169 (1980).
- 12) K. T. Faber and Evans, *Acta Met.*, **31** 565 (1983).
- 13) K. T. Faber and Evans, *Acta Met.*, **31** 577 (1983).

第8章 応用

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

8.1 緒言

第5-6章までに、 ZrO_2 によるTiB₂の高靱化、高強度化、また、SiCによる焼結性の向上について、その機構を明らかにしてきた。本章では、高靱化、高強度化および易焼結化機構の応用として、TiB₂と同じTi系のセラミックスであるTiN、Ti(C,N)に対して、 ZrO_2 による高靱化、高強度化およびSiCによる易焼結化を試みた。同時に、高靱化、高強度化および易焼結化機構に対する理解をより深めることも目的とした。

TiN、Ti(C,N)はTiB₂と同様に1-2 μm の微粉が市販されており、サーメットの主要原料となっているため生産量も多く、値段もTiB₂の約1/2である。これらの粉末とNiなどの金属との複合化の研究は数多くあるが¹⁾、セラミックスとの複合化の報告²⁻⁴⁾は少なく、また、サーメットに匹敵する高強度な焼結体は得られていない。したがって、 ZrO_2 による高強度化が可能であるとすれば、それは興味深い。また、TiN、Ti(C,N)粉末の含有酸素濃度はTiB₂に比べ低く、TiB₂と焼結性がどの程度異なるのか、また、SiC添加に対する影響はどうかにも興味深い。以上の理由に基づき、TiN、Ti(C,N)・ ZrO_2 ・SiCの力学的特性、焼結性を評価した。

8.2 実験

表8.1に使用したTiN、Ti(C₃₀N₇₀)、Ti(C₅₀N₅₀)各粉末の粒径、化学組成を示す。TiB₂のデータも付記したが、これらの粉末はTiB₂より細かい粒径を有しかつ酸素濃度が1/2以下と低い。実験フローを図8.1に示すが、これらの粉末を第6章で行ったTiB₂・ ZrO_2 ・SiC焼結体の作製と同様の手順で、成形体の作製と焼結、HIP、ガラスカプセルHIPを行った。粉末の混合比および理論密度を表8.2に示す

表8.1. TiN, Ti(C₃₀N₇₀) and Ti(C₅₀N₅₀)粉末の粒径, 比表面積, 化学組成

Powder	Specific surface area (m ² /g)	Grain Size (μm)	Chemical composition (wt%)				
			O	C	Free C	N	Fe
TiN		1.3	0.63	0.27	-	21.41	0.07
Ti(C ₃₀ N ₇₀)		1.3	0.70	6.39	0.08	15.02	0.09
Ti(C ₅₀ N ₅₀)		1.5	0.76	9.71	0.03	10.70	0.17
TiB ₂	5.20	2.0	1.8	0.4	-	0.11	<0.15

表12.2 粉末の混合比

	TiN (wt%)	2Y-ZrO ₂ (wt%)	SiC (wt%)	Theoretical density (g/cm ³)
1	100	0	0	5.43
2	80	20	0	5.558
3	78.0	19.5	2.5	5.500
Ti(C ₃₀ N ₇₀)				
4	80	20	0	5.440
5	78.0	19.5	2.5	5.385
Ti(C ₅₀ N ₅₀)				
6	80	20	0	5.362
7	78.0	19.5	2.5	5.308

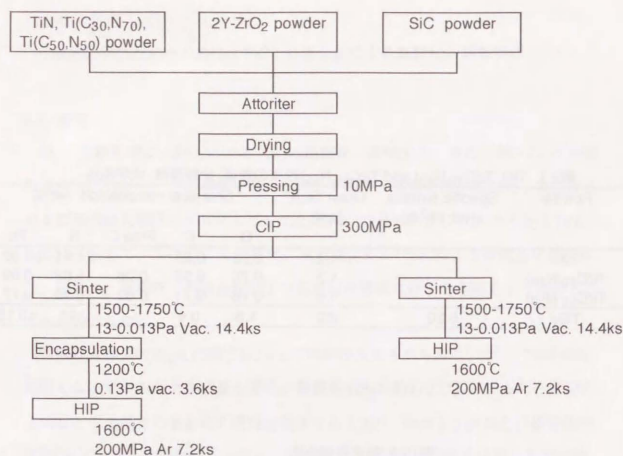


図8.1 実験フロー

が、2Y-ZrO₂の添加量は19.5・20wt%とし、SiCは0ないし2.5wt%とした。焼結体の評価についても第6章と同様に行った。

8.3 結果

(1) 焼結性・焼結後密度

図8.2にTiN・20wt%(2Y-ZrO₂)の焼結後の密度に対する焼結温度の影響、SiC添加の有無の影響について示した。密度は焼結温度上昇にともなって上昇し、焼結温度1700℃では無カプセルHIP可能な密度に達する。SiCの添加に関しては、TiB₂の場合と異なり、焼結温度1500-1600℃ではむしろ緻密化を阻害する。1700℃の場合は同じ密度に達するが、焼結性を向上させるには至らない。また、図8.3および図8.4に示すように、Ti(C₃₀.N₇₀)・20wt%(2Y-ZrO₂)とTi(C₅₀.N₅₀)・20wt%(2Y-ZrO₂)も上記と同様な傾向を示し、SiCは焼結性を向上させず、また、焼結温度1700℃では無カプセルHIP可能な密度に達した。比較のため、図8.5にTiB₂・20wt%(2Y-ZrO₂)の場合を示すが、焼結温度1700℃ではほとんど密度が上がらないが、TiN, Ti(C,N)・ZrO₂では90%をこえる密度が得られた。したがって、TiN, Ti(C,N)はTiB₂に比べ焼結性がよいことが判明した。また、TiB₂ではSiC添加により焼結性がきわめて向上したが、TiN,Ti(C,N)・ZrO₂ではむしろ緻密化を阻害したことから、TiN, Ti(C,N)とTiB₂では焼結機構が異なることが示された。

・HIP後密度

1600℃で焼結を行ったサンプルに対しては、1600℃、14.4ks, 200MPaの条件でガラスカプセルHIPを行い、1700℃で焼結を行ったサンプルに対しては、1700℃(他の条件は同一)でカプセルHIPを、また、1600℃で無カプセルHIPを行った。すべてのサンプルは100%に達し緻密な焼結体を得られた。また、無カプセルHIPで緻密化が可能ことが示された。

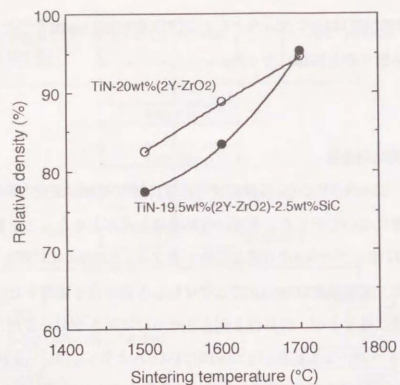


図8.2 焼結温度と焼結後密度の関係

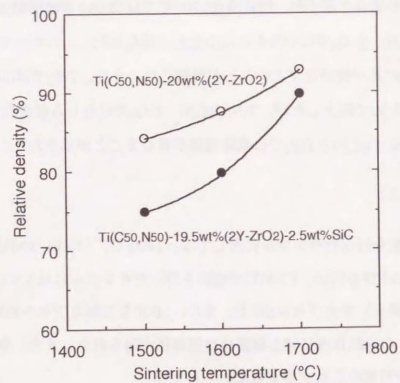


図8.3 焼結温度と焼結後密度の関係

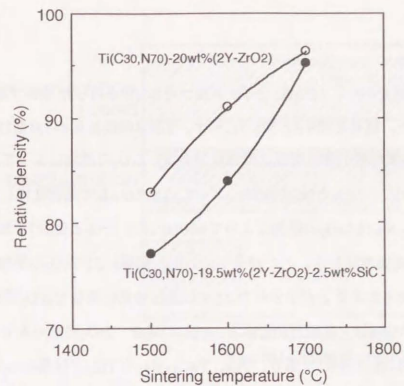


図8.4 焼結温度と焼結後密度の関係

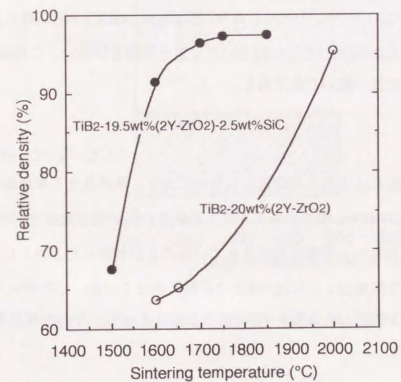


図8.5 焼結温度と焼結後密度の関係

(2) 3点曲げ強さ

1600℃で焼結を行い、1600℃でガラスカプセルHIPを行ったサンプルの力学的性質を評価した。結果を図8.6と図8.7に示す。TiN単味焼結体の3点曲げ強さは330MPaとTiB₂単味焼結体と同様に低強度である。ZrO₂の添加によって860MPaに曲げ強さは増加し、ZrO₂とSiCの添加によって1160MPaまで高強度化した。

また、Ti(C₃₀,N₇₀)もZrO₂の添加によって800MPaに、ZrO₂とSiCの添加によって1190MPaまで高強度化した。したがって、TiB₂と同様に2Y-ZrO₂の添加によって著しく高強度化されることが示された。SiCの添加効果は顕著でZrO₂添加のみの場合に比べ300MPa以上高強度化できる。TiB₂の場合、ZrO₂添加のみで1200MPaの曲げ強さが得られたわけであり、TiN、Ti(C₃₀,N₇₀)とTiB₂では異なっていた。

(3) 破壊靱性値、ビッカース硬さ

表8.3に上記の条件で作製した焼結体の破壊靱性値、ビッカース硬さを示す。破壊靱性値はZrO₂およびSiCの添加の有無によらず、また、TiN、Ti(C₃₀,N₇₀)によらず4.5MPa√mとなった。また、ビッカース硬さに関しては、TiN・(2Y-ZrO₂)およびTiN・(2Y-ZrO₂)・SiCで1400であり、Ti(C₃₀,N₇₀)系で1700であった。TiB₂系の複合材料が2200であったのに対し、ビッカース硬さは低い。これはTiNの本質的硬さがTiB₂に比べ低いためである。

(4) X線回折

焼結体のZrO₂は正方晶と単斜晶からなっており、単斜晶比と単斜晶含有量を表8.4に示す。この表から明らかなように、単斜晶ZrO₂の存在比はせいぜい25%であり、製造に生じるt→m変態は抑制されていることがわかった。さらに、SiCの添加が単斜晶比を無添加のものに比べ約1/2に低下させている。したがって、SiCが製造のt→m変態を抑制したと言える。SiCの添加によって、ZrO₂の相変態が抑制さ

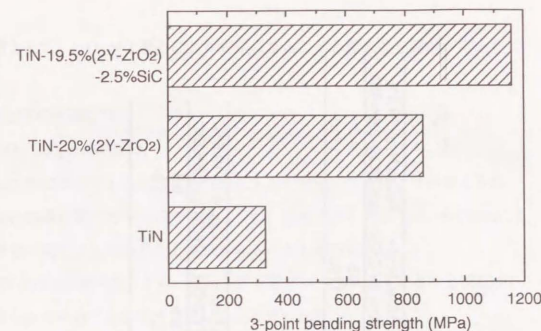


図8.6 TiNの3点曲げ強さとZrO₂およびSiC添加の関係

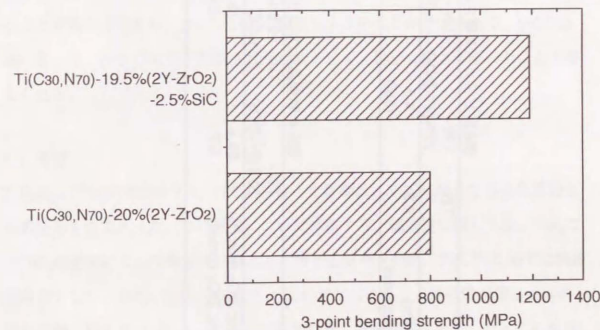


図8.7 Ti(C₃₀,N₇₀)の3点曲げ強さとZrO₂およびSiC添加の関係

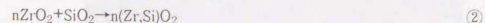
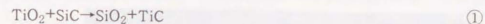
表8.3 ピッカース硬さおよび破壊靱性値

Sample	TiN	TiN - 20%(2Y-ZrO ₂) - 2.5%SiC	TiN - 19.5%(2Y-ZrO ₂) - 2.5%SiC	Ti(C ₃₀ N ₇₀) - 20%(2Y-ZrO ₂) - 2.5%SiC	Ti(C ₃₀ N ₇₀) - 19.5%(2Y-ZrO ₂) - 2.5%SiC
K _{IC} (MPa√m)	4.3	4.3	4.5	4.5	4.3
Vickers hardness		1380	1453	1730	1710

表8.4 単斜晶ZrO₂比と全単斜晶ZrO₂量

Sample	TiN - 20%(2Y-ZrO ₂) - 2.5%SiC	TiN - 19.5%(2Y-ZrO ₂) - 2.5%SiC	Ti(C ₃₀ N ₇₀) - 20%(2Y-ZrO ₂) - 2.5%SiC	Ti(C ₃₀ N ₇₀) - 19.5%(2Y-ZrO ₂) - 2.5%SiC
Monoclinic ZrO ₂ ratio (%)	25.9	15.0	13.5	6.8
Monoclinic ZrO ₂ content (wt%)	5.7	2.9	2.7	1.3

れる機構として、ZrO₂が化学的に安定になると粒成長を抑制が考えられる。



SiO₂がZrO₂中に固溶することによって、正方晶が安定になったことが考えられる。粒径の効果に関しては次項で示す。また、前項で示したように、SiC添加による高強度化に関しても単斜晶比と関係があるのかも知れないが、TiB₂・(2Y-ZrO₂)で調べたように、単斜晶含有量が10wt%以下であるならば1000 MPaが得られていることから主因ではないと思われる。

(5) 焼結体の組織・SEM観察

図8.8にTiN・20wt%(2Y-ZrO₂)およびTiN・19.5wt%(2Y-ZrO₂)・2.5wt%SiCのHIP焼結体の破面のSEM像を示す。SiCの添加によって、TiNの粒成長が抑制されていることが明らかであり、また、ZrO₂の粒径も小さいことが推定される。SiCの添加によって、ZrO₂の変態が抑制された理由として、粒径も小さくなったことも考えられる。

8.4 考察

ZrO₂およびSiCの添加がTiN, Ti(C,N)に与えた影響は、TiB₂に対して与えた影響とは異なるものであった。この原因について考察する。焼結性に関しては、TiB₂ではZrO₂の添加によって焼結性はほとんど向上しなかったが、TiN, Ti(C,N)では焼結性は向上した。また、TiB₂・ZrO₂ではSiCの添加によって、焼結性が著しく改善されたが、TiN, Ti(C,N)・ZrO₂ではSiC添加はむしろ焼結性を阻害した。この原因として、TiN, Ti(C,N)粉末はTiB₂粉末に比べ粒径が小さく(表8.1)、また、重要な点として酸素濃度が約1/2と低いことがあげられる。したがって、TiCとTiNは

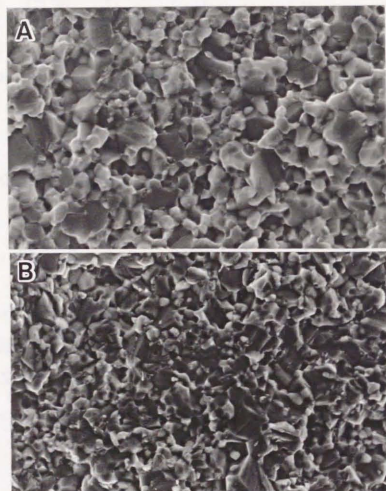


図8.8 HIP焼結体の破面のSEM像
(A) TiN - 20wt%(2Y-ZrO₂), (B) TiN - 19.5wt%(2Y-ZrO₂) - 2.5wt%SiC

本質的に焼結性が良いと考えられる。但し、粒成長は生じやすいため、単味では緻密化は難しい。そのため、焼結時に粒成長を抑制する必要がある。その役割を果たしたものがZrO₂である。ZrO₂添加によって焼結性の向上と粒成長の抑制が達成でき、無カプセルHIPで緻密化が可能な密度まで焼結密度は上昇した。さらにTiN、TiCはともにZrO₂と反応せず、ZrNやZrCが熱力学的に生じないことも必要条件の一つであったと考えられる。

SiCが焼結性を阻害した原因については、TiN、TiC粉末の酸素濃度が低いため、



の反応によるSiO₂の液相が形成されてもその量が充分でなく、ほとんどがSiCとして存在したため焼結性は向上し得ず、むしろ阻害する方向に働いたと考えられる。また、TiO₂はSiCと反応する以前にTiNやTiC中に固溶したとも考えられ、その場合、反応は全く生ぜず、当然、焼結性を阻害することになる。

一方、SiCの状態の存在した場合、図8.8で示したように、粒成長は抑制され、その結果、強度の向上がもたらされたと思われる。

以上の結果より、TiB₂粉末で、TiN、Ti(C,N)粉末なみの平均粒径、酸素濃度を有する粉末が得られればSiC無添加でも、すなわち、TiB₂-ZrO₂はSinter+無カプセルHIPによって緻密かつ高強度焼結体が得られると考えられる。

8.5 結言

(1) TiN、Ti(C,N)はZrO₂およびZrO₂-SiCとの複合化によって、力学的特性、すなわち、三点曲げ強さが著しく向上し、ZrO₂との複合化では800MPaが得られ、ZrO₂-SiCとの複合化によって、1100MPaを越える高強度が得られた。TiB₂ではZrO₂との複合化のみで1200MPaが得られたため、TiN、Ti(C,N)ではSiCの添加が高強度化にとって重要であった。

(2) TiN, Ti(C,N) - ZrO₂は良い焼結性を示し1700℃の真空焼結で無カプセルHIPが可能な密度に達し、無カプセルHIPによって緻密化できた。SiCの添加は焼結性を低下させた。これは、TiN, TiC粉末の粒径がTiB₂に較べ小さく、また、酸素濃度が1/2であったことが原因と思われる。

参考文献

- 1) 松山芳治、三谷裕康、鈴木寿、" 総説粉末冶金学"、pp.256-259 日刊工業新聞社、(1981).
- 2) E. Barbier and F. Thevenot, *Journal of European Ceramic Society*, 8, 263-269 (1991).
- 3) V. Gross, J. Haylock and M. V. Swain, "Ceramic Development", Materials Science Forum vol.33-36, pp.555-558 Edited by C. C. Sorrell and B. Ben-Nissan, Trans Tech Publications Ltd., Switzerland (1988).
- 4) 渡辺忠彦、道津毅、ツールエンジニア、10月号、91-95 (1985).

第9章 総括

高強度化、高靱性化、易焼結化の同時達成のために必要な、成分設計、界面制御、微構造制御、そしてプロセス技術について本章で総括する。

9.1 易焼結化

(1) 焼結機構のまとめ

図9.1および図9.2に第2成分の添加と焼結温度、焼結後密度の関係を示す。第4-6章で論じたように、SiC, TiCの炭化物の添加は焼結性の向上に有効であり、ZrO₂とSiCの複合添加もさらに有効であった。SiCとTiCの適正添加量の差は粒径と焼結機構の差に起因する。SiCの添加量はTiB₂表面のTiO₂量に応じたものとすべきであり、必要量以上の添加は、SiC自身が難焼結性であるがゆえに、焼結性の低下をもたらす。また、SiC添加量が2.5wt%とTiCに較べ少量で充分であったのは、粒径が0.3 μmと小さく、TiB₂の周囲に分散させることが可能であったためである。

TiCの場合はその焼結機構が酸素の固溶、または、酸素との反応によってCOとしての揮発除去することであり、さらに、TiCそのものは焼結性を妨げないものであったため、添加量が10-80wt%の範囲で焼結性は大きな変化はない。しかし、TiCは10wt%以上の添加が焼結性向上に必要であった。これは、SiCに較べ、粒径がTiB₂と同等の2 μmと大きかったことが原因であると思われる。したがって、TiCでSiCと同等の粒径を有し、さらに、酸素濃度が現状品と同等の粉末が得られれば、必要添加量は少なくなるものと予想される。

ZrO₂とSiCの添加によって、SiC単独添加を上回る焼結性を得たが、液相量の増加と濡れ性の向上がこの現象をもたらしたと推定された。液相組成については、SiO₂だけではなく、シリサイドが関与していると考えられた。液相焼結が生じる

場合、焼結性は添加成分が少量でも劇的に変化し、適正量の幅が狭いことが特徴と思われる。

(2) 界面制御の重要性

以上のケースから言えることは、易焼結化で重要な点は界面制御である。すなわち、粉末の表面をよく調べ、なぜ焼結性が低いのかの原因を探る。その理解の上で、表面状態に応じた成分設計を行い、界面反応を利用し易焼結化する。TiB₂の場合では表面酸化物が焼結性低下の原因であり、酸化物の除去か液相に変えるという界面反応により焼結性は向上できた。TiB₂以外のホウ化物粉末も表面は2つの酸化物から成り立っていると考えられ、また、炭化物や炭窒化物よりも酸素濃度が高いとおもわれる。したがって、一般的に、ホウ化物の焼結には界面反応を利用が有効であろう。

界面反応を考えるうえで重要な点は熱力学的考察であり、また、状態図の利用である。これらの観点からの考察ぬきで正しい界面反応は予想できない。今回、熱力学的考察に熱力学計算ソフトMALTを用いたが、 ΔG° や蒸気圧の計算が手軽にできたため、きわめて有用であった。

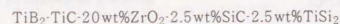
また、重要な点として界面解析技術があげられる。粉末表面状態把握にはXPSが強力な役割を演じ、実際の界面反応解析にはTEM、特にEELSが不可欠であった。したがって、今後、界面解析技術ぬきには材料設計そのものができないだろう。

プロセス技術に関しては、界面反応を十分に生じさせしめるためには、第2成分の均一分散が必要である。その点で、アトライターの利用はきわめて有効と考えられる。また、アトライターの粉砕用ボールにTiB₂を用いたのは焼結性を阻害するような不純物を混入させないという点から有効であったと考える。HIPを用いることによって単に緻密化を図るのではなく、焼結温度を低温化することに

よって、緻密化を妨げる以上粒成長を抑制しつつ緻密化を図るのは、焼結性の向上のみならず、力学的特性の向上という観点からも有効であった。

(3) 焼結体の大型化への対応

一般的に、大きな焼結体を作製する場合、表面部分と内部に差がでるばあいがある、すなわち、表面は緻密化しているものの、内部には残留気孔が多い場合がある。本研究においても、TiB₂-SiC、TiB₂-ZrO₂-SiCではその傾向があり、TiB₂-TiCは比較的密度むらはすくなかった。TiB₂-ZrO₂-SiC系において、さらに焼結性を改善し、かつ密度むらを改善した組成として、



をみいだした。これは、TiCによる酸素の固溶、SiCによるSiO₂の生成、それ自身が液相化するTiSi₂の添加により焼結性の向上を行ったものである。たとえば、寸法が30φx30h(mm)以上の焼結体を作製する場合、TiB₂-20%ZrO₂-2.5%SiCに較べ、明らかに密度むらの少ない、強度の高い焼結体が得られる。

焼結性向上の究極の目標は、無加圧焼結でHIP品と同等の強度を得ることができると焼結性を向上させることである。適切な液相量、濡れ性、揮発成分の緻密化まえの処理などの界面制御によって達成できると信じる。

9.2 高強度化

図9.3、図9.4に第2成分添加のTiB₂の3点曲げ強さと破壊靱性におよぼす影響をまとめる。TiC、SiC、ZrO₂との複合化により、TiB₂は2.3倍に高強度化され、800-1200MPaを得た。高強度化の基本要件は

- (1) 残留気孔のない組織
- (2) 欠陥寸法の低減
- (3) 破壊靱性の向上

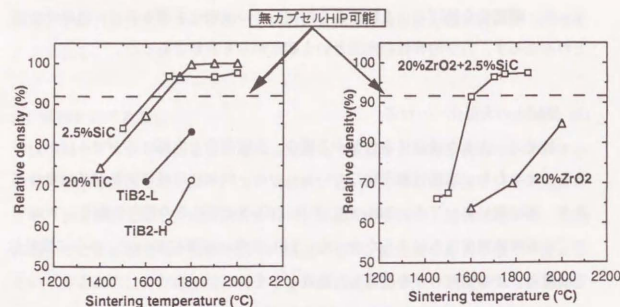


図9.1 TiB₂単味および炭化物添加における焼結温度と焼結後密度の関係
 図9.2 酸化物および炭化物添加における焼結温度と焼結後密度の関係

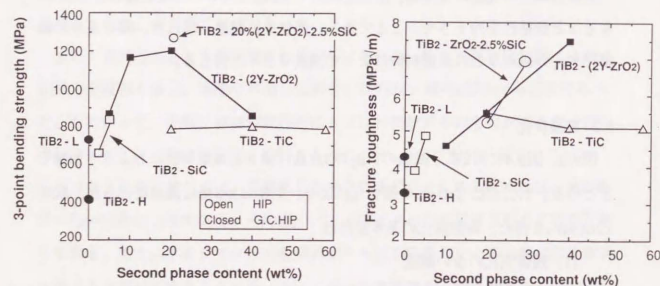


図9.3 炭化物および酸化物との複合化と3点曲げ強さの関係
 図9.4 炭化物および酸化物との複合化と破壊靱性の関係

である。第4章のTiB₂・20wt%TiCで示したように、1%の残留気孔でも強度に与える影響は大きく、200MPaの強度差をもたらす。残留気孔のない組織を組織を得るためには、プロセス技術が重要である。粉末の微細化、混合を徹底的に行い、密度むらのないような成形をし、焼結、HIPを行う。各プロセスを高度化し、一つの工程も手を抜かないことが必要である。特に本研究におけるキータクノロジーはアトライターの利用であり、2μmの原料粉末を0.8μmに微細化できたことである。第6章で示したTiB₂・19.5wt%(2Y-ZrO₂)・2.5wt%SiCように焼結後、HIP後平均粒径1.5μmの組織を得ることができたのはアトライターの効果である。TiB₂・20wt%(2Y-ZrO₂)の焼結体作製において、ボールミルを用いた場合とアトライターの差を示すが、HIP後の強度差は300MPaあった。また、残留気孔の消滅、粗大気孔の収縮という点から、HIPの効果は大であった。前述のように1%の密度上昇が200MPa以上の高強度化をもたらす。

欠陥寸法の低減については、粒成長の抑制、特に、粗大粒をつくらないことが重要である。この点については上述のプロセス技術が寄与していることは言うまでもない。粒径を小さくするために、アトライター処理のみならず、特に、1.5μmの結晶粒径を得るためには、1600-1700℃の低温焼結、低温HIPが必要である。また、第6章で示した、TiB₂・ZrO₂・SiCにおける濡れ性の良い液相を利用すれば粒成長を抑制でき、高強度化に寄与する。これは界面反応制御による粒成長の抑制、高強度化といえる。

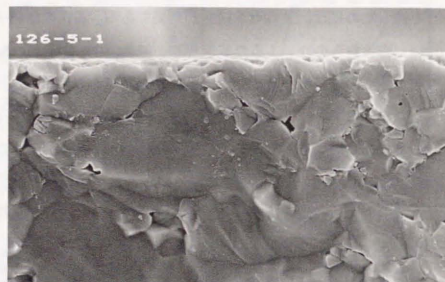
さらに高強度化を行うためには第2相を含めた微構造制御が必要である。TiB₂単味焼結体、TiB₂・20wt%TiC焼結体、TiB₂・20wt%(2Y-ZrO₂)焼結体の破面を図9.5示すが、(a)のTiB₂単味焼結体では粒内割れを呈し、破壊の起点の決定ができなかった。このような粒内割れの場合は破壊靱性が低く小さな欠陥からでも破壊してしまう。したがって、(3)の破壊靱性の向上が必要となる。この点は次項で論じる。少なくとも、高強度化のためには、破壊の形式を粒内割れではなく粒界

強度の支配機構

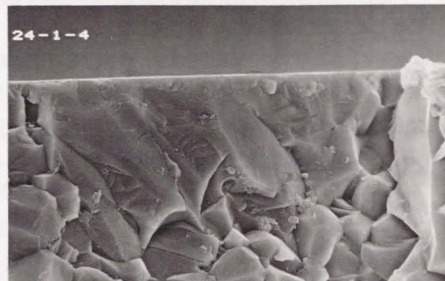
$$\sigma = K_{IC} / Y \sqrt{(\pi a)}$$

欠陥寸法 a の制御

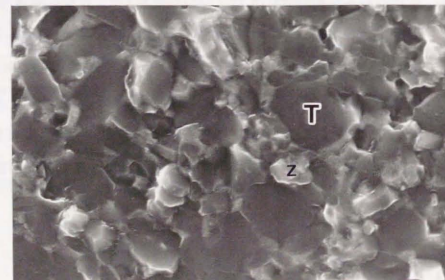
TiB₂-H



TiB₂-20wt%
TiC



TiB₂-10wt%ZrO₂



5μm

図9.5 各焼結体微構造の比較

割れにすることは必須である。しかし、粒界割れであっても、TiB₂-20wt%TiC焼結体では、図9.5(b)に示すような粗大粒の存在が避けられず、そこが粒内割れとなり、破壊の起点になることが多かった。さらに、この場合粗大粒が粒内割れで連結しようが示されている。一方、TiB₂-20wt%(2Y-ZrO₂)焼結体の場合、図9.5(c)に示すようにTiB₂の周囲にはZrO₂が取り囲むように存在し、TiB₂の粒成長が抑制され、さらに、TiB₂の粒同士が接することがないため、(b)のような粒内割れで連結は生じ得ない。したがって、破壊の起点はせいぜい粒1ヶということになって、高強度化が達成される。このように、欠陥の大きさを小さくするように微構造を制御することが重要と考える。

母相周りに分散し第2相としては、高強度で靱性も高いことがのぞましい。ZrO₂はそれ自身が高強度で靱性も高い。さらに、TiB₂とは拡散はあるものの界面に脆弱な反応相を形成することはない。したがって、ZrO₂は理想的第2相であると考え。ただし、第5章で論じたように、単斜晶量の制御は必要である。1000 MPa以上の高強度焼結体の作製のためには焼結体中の含有単斜晶ZrO₂量が10wt%以下である必要があった。

このように、界面微構造を制御によって複合材料の高強度化は達成できると考える。すなわち、なにを第2相にするか、母相と第2相の大きさ、第2相の形態、分散状態、量、相を制御する必要がある。

9.3 高靱化

図9.4に第2成分添加のTiB₂の破壊靱性におよぼす影響をまとめるが、TiC、SiC、ZrO₂との複合化により、TiB₂は3MPa√mから7MPa√mにまで高靱化された。

TiB₂単相焼結体では粒界の組成が変化しただけで、破壊靱性が3MPa√mから4MPa√mに上昇し、破壊の形式も粒内割れから粒界割れに変化した。また、TiB₂

TiCでも、粒界にCが析出したことによって、偏向（デフレクション）に寄与し破壊靱性の向上がもたらされた。したがって、粒界結合強度の制御が重要で、金¹⁾の指摘もあるように粒界結合強度の低下は多結晶体としては亀裂偏向機構、すなわち、クラックデフレクションによって高靱化が達成される。デフレクションが生じた場合はブリッジングによる破壊靱性の向上がもたらされる。TiB₂単味焼結体ではブリッジングの寄与Kwはほとんどなかったが、TiB₂-TiCでは1MPa√mほどはその寄与であった。

ZrO₂添加の場合、添加量の増加に伴い、とくに、単斜晶量の増加に伴い、破壊靱性TiB₂は上昇したが、KfとKwともに増加した。ZrO₂による高靱化ではKwの寄与が大きいため、靱性の向上が、必ずしも強度の向上に結びつかない。強度の上昇はせいぜい添加量が20wt%までで、30-40wt%になると、Kwの増加が大きく、マイクロクラックの形成も伴うため強度は低下する。したがって、真の高靱化のためには、すなわち、高強度化をもたらす高靱化のためには、KiとK_{AE}の上昇に勤めるべきである。K_{AE}は第2成分やその添加量によらず、0.5MPa√mであったため、K_{AE}の上昇の大きな上昇はのぞめない。K_{AE}の上昇のために、Kiを犠牲にしたのでは意味がない。結局、Kiにつとめるべきであり、亀裂先端での応力集中の緩和をもたらす、クラックの偏向が重要であると考ええる。本複合材料においては、Ki+K_{AE}は最大で4.5MPa√mにとどまったが、TiB₂単味焼結体3MPa√mに比べ、1.5MPa√mの高靱化が達成できた。高強度化にきく破壊靱性値を50%上昇させることができたともいえる。種々の高靱化機構が提案されているが、高強度化に寄与する高靱化機構、すなわち、強度を低下させる要素を含まない高靱化機構に注目すべきである。

9.4 結言

本論文の結論は以下である。

- (1) TiB₂の焼結性向上には粉末表面、焼結体界面の酸化物を制御する必要がある、TiCによる固溶、SiCによる液相形成が効果的である。
 - (2) 高強度化のためには第2相は細かくTiB₂の周囲を取り囲むように分散させ、粒成長を抑制させる。1000MPa以上の高強度を得るためには、第2相としてZrO₂を用い、TiB₂の平均粒径を2.5μm以下とし、単斜晶含有量を10wt%以下に制御する必要がある。
 - (3) 複合化による高靱化の機構をウエイクの寄与Kwとフロンタルプロセスゾーンの寄与Kfに分けたところ、ZrO₂添加の場合では、Kwは0.8-2.1MPa√mとなり、Kfは3.8-4.7MPa√mとなった。TiCやSiC添加に比べ高靱化という点では、ZrO₂添加が有効であった。破壊靱性向上機構はKwはクラックの架橋で、Kfはクラックの偏向であり、界面組成、マイクロクラック等の影響を受ける。
 - (4) 以上の条件をすべて満たした成分が、TiB₂-19.5wt%(2mol%Y₂O₃-ZrO₂)-2.5wt%SiCで焼結性が良く、平均粒径1.6μmで、高強度(1200MPa)で、破壊靱性は5MPa√mを達成できた。
- 以上、本研究を通じて、界面微構造制御により、TiB₂の易焼結化、高強度化、高靱性化が同時達成でき、その発現機構も明らかにできた。

参考文献

- 1) 金炳男、東京大学学位論文、“き裂偏向機構による多結晶体セラミックスの破壊挙動解析”、pp.16-41(1992)。

謝辞

先端学際工学の第一期生として入学し、早2年が経過した。7年ぶりの学生生活は刺激に満ち充実したものであった。先端研の緑豊かな環境の中、岸研究室で送る日々は、その和気あいあいとしつつも、活発な雰囲気の中で、岸先生をはじめ学生の方々との研究上のディスカッションから日常の会話まで楽しいものであった。同時に、岸研究室における各種の研究から多くの知識と影響を受け、また、数多く訪れる外国人研究者や学会、会議から多くの刺激を受けた。研究生活を送る上での理想的な環境であると思う。一方で、会社と大学の違いを考える良い機会ともなり、さらに、人脈も多岐に広がった。先端学際工学では、いくつかの授業が必修であり、久しぶりに聴講した授業は分野が広範かつ先端的内容であり、大変興味深かった。

このほど先端学際工学特有の制度である、その一つの目的でもある、早期卒業にチャレンジし、卒業の見込みとなった。早期卒業は初めからの狙いでもあり、達成できたことに満足している。今後、先端学際工学で早期博士取得を志す方々に対し、多少なりともお役に立つことができれば幸いである。

この2年間は私にとって大変貴重なものでした。私にこのようなかけがいのない経験を与えてくださいました岸輝雄教授には感謝の言葉が見つかりません。岸先生には研究上の御指導のみならず、いろいろな面のアドバイスをいただき、今後の研究人生の基礎となるような多くの薫陶を受けました。復学助教授、志波光晴助手には研究遂行において多くのご指導をいただきました。心より感謝いたすと同時に今後の研究に役立てるよう努力いたします。また、工学部の柳田博明教授、生産技術研究所の林宏爾教授、工藤徹一教授、香川豊助教授、先端科学技術研究センターの宮山勝助教授には貴重な御指導、御助言をいただきました。心

から感謝いたします。

私の大学院修士課程時代の指導教官であり、前宇宙科学研究所教授の大蔵明光先生には、初期の段階から博士取得に関して励ましと御指導をいただきました。ありがとうございました。

中島未知秘書、三浦康弘技官、高橋則明君には、研究上のことから事務的なことにいたるまでいろいろと面倒をみていただきました。ありがとうございました。さらに、一緒に学生生活をいとなんだ津田浩君、張炳國さん、藤山健介君をはじめとする同期、先輩、後輩の皆様にも心から感謝いたします。

このような機会を与えてくださり、多くのアドバイスをいただきましたNKKの中岡一秀特別主席、梶井明総合材料技術研究所長、TiB₂の研究に関して当初より御指導くださいました宮下恒雄元中央研究所副所長（現、アドケムコ取締役）、宮本明元中央研究所第5研究部長（現、銅管鉚接取締役研究所長）、綿密な御指導と博士取得のきっかけと励ましを与えてくださいました西尾浩明第1プロセス研究部主幹、多くのアドバイスと御援助をくださいました原田淳統括スタッフ、佐藤馨統括スタッフ、千野淳統括スタッフに心から感謝いたします。また、現在の上司で、私を暖かく御援助くださいました大内千秋第一金属材料研究部長、新倉正和材料基礎研究室長、NKK関係者各位に深く感謝いたします。また、この経験を今後の研究へかすべく努力したいと存じます。

最後に、私の社会人と学生の2重の生活を支えてくれた妻と息子、両親に心から感謝いたします。

