TiB₂-Al₂O₃ セラミックスの無加圧焼結

松下純一*・林 真輔・齊藤 肇

(豊田工業大学工学部, 468 名古屋市天白区久方 2-12-1
* (株) STK セラミックス研究所, 455 名古屋市港区築三町 1-11)

Pressureless Sintering of TiB₂-Al₂O₃

Jun-ichi MATSUSHITA*, Shinsuke HAYASHI and Hajime SAITO

(Department of Mechanical Systems Engineering, Toyota Technological Institute,
2-12-1, Hisakata, Tempaku-ku, Nagoya-shi 468
* STK Ceramics Laboratory Corp., 1-11, Tsukisan, Minato-ku, Nagoya-shi 455)

Sintering conditions and mechanical properties of TiB₂-Al₂O₃ composites produced by pressureless sintering at 1600° to 1900°C by using two types of TiB₂ powder with different average particle size were investigated. The content of more than 40 wt% Al₂O₃ yielded the composites having relative density of more than 95%. The bending strength of the composite containing coarse TiB₂ powder and 60wt% Al₂O₃ was 300 MPa. And that of the composite containing fine TiB₂ powder and 50wt% Al₂O₃ was 450 MPa. The Vickers hardness of the composites were about 15GPa. The electrical resistivity increased with increasing amount of Al₂O₃ and changed drastically from about 10⁻³ Ω·cm to 10⁵ Ω·cm for 75wt% to 95wt% addition of Al₂O₃.

[Received May 25, 1989; Accepted August 22, 1989]

Key-words : TiB₂, Al₂O₃, Pressureless sintering, Densification, Crystal growth, Bending strength, Vickers hardness, Electrical conductivity

1. 緒 言

金属ホウ化物は、新しいエンジニアリングセラミックスの一つとして近年注目を集めている¹⁾。特に、TiB₂は高融点 (2850°C)、高硬度 (27 GPa)、高電気伝導度 (1~2×10⁻⁵ Ω·cm) など優れた特性をもち^{2)~6)}、切削工具・耐熱材・電極部材などとして有望視されている^{7)~8)}。しかしながら、TiB₂単独では焼結性が乏しいためホットプレス法を用いて助剤の検討^{8)~11)}や SiC, ZrO₂, Ti (CN) などとの複合化の研究がなされている^{12)~18)}。

本研究では、TiB₂に Al₂O₃を添加して無加圧焼結を行い、焼結体の密度と組織の変化及び焼結体の曲げ強度、ビッカース硬さを調査した。また、熱膨張係数、電気伝導度の測定も行った。

2. 実験方法

2.1 原料粉及び試料の調製

実験には、粒径の異なる2種類のTiB₂ (添川理化学製; 平均粒径2~5 μm, “A”粉末と呼ぶ、及び米国Cerac社製; 平均粒径2.65 μm, “B”粉末と呼ぶ) 及びAl₂O₃ (住友化学工業製, AKP-30; 平均粒径0.39 μm)を用いた。使用したTiB₂粉末を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した結果を図1に示す。使用粉末の粒径の違いがはっきりと認められる。これらの粉末の粒度を自動粒子径解析装置 (Leeds & Northrup 社製マイクロトラック粒度分析計) によって測定した結果、

“A”粉末は中心値約12 μm, “B”粉末は中心値約5 μmであった。これらの粉末を所定の割合に配合し、プラスチック容器及び、ナイロンボールを用いて、エチルアルコール中で24時間湿式ボールミル混合した。それらの混合物を乾燥させた後、金型を用いて30 MPaで一軸加圧及び300 MPaでCIP (ラバープレス) 処理を行うことにより、圧粉体 (約10×10×50 mm) を作製した。

2.2 焼結

成形体をカーボン容器に入れ、抵抗加熱式 (カーボン発熱体) 電気炉中、アルゴンガス雰囲気下1600°~1900°Cで1時間焼結した。昇温速度は5°C/minに設定した。得られた焼結体の密度をアルキメデス法により測定した後、曲げ強度とビッカース硬さを評価した。

2.3 曲げ強度及びビッカース硬さの測定

得られた焼結体を4×3×40 mmの大きさに切断後、表面をダイヤモンドディスクを用いて、研磨し、曲げ強度測定用の試験片とした。曲げ強度試験は、室温で4点曲げとした。なお、上部スパンは10 mmで下部スパンは30 mm, クロスヘッドスピードは、0.5 mm/minとした。

ビッカース硬さは、荷重10 kgf, 負荷時間20 sで測定した。

2.4 結晶相及び微構造の観察

焼結体の結晶相は曲げ強度試験終了後の試験片を粉砕し、X線回折法により同定した。

微構造は、曲げ強度試験後の試験片の破断面をSEM

Fig. 1. SEM photographs of TiB₂ powder.
a) : Powder A, b) : Powder B

にて観察した。

2.5 熱膨張係数及び電気伝導度の測定

熱膨張係数は、大気中、室温から 800°C の範囲で測定した。電気伝導度は、室温において四端針法で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 焼結特性

粉末 “A” と “B” の焼結性を 1900°C で比較し、得られた結果を図 2 に示す。Al₂O₃ の含有量の少ない範囲では、微粉末を用いた方が、緻密化しており、明らかに粒径の影響が認められた。Al₂O₃ の含有量が多くなるとその差が小さくなり、相対密度はほとんど同程度の値となった。

図 3 に “B” 粉末を用いて得られた焼結体の相対密度と焼結温度の関係を示す。Al₂O₃ の含有量の増加に伴い、また、焼結温度の上昇に伴い相対密度が単調に高くなった。これは、Al₂O₃ が TiB₂ の焼結助剤として作用するというよりも Al₂O₃ の易焼結性が反映され、焼結体密度が向上したものと考えられる。TiB₂ に Al₂O₃ を 50 wt%

Fig. 2. Relationship between relative density and Al₂O₃ content of the composites sintered at 1900°C.
○ : Powder A, ● : Powder B

Fig. 3. Relationship between relative density and Al₂O₃ content. ○ : Sintered at 1600°C, ◐ : Sintered at 1700°C, ● : Sintered at 1800°C, ● : Sintered at 1900°C

含有して 1900°C で無加圧焼結することにより、TiB₂ 単体のものに比べて高密度の焼結体が得られることがわかった。この Al₂O₃ 含有量と相対密度の関係は、ホットプレス法によって得られた結果とよく一致する¹⁶⁾。

なお、焼結体の相対密度は、TiB₂ と Al₂O₃ の間で反応が起こっていないものとして混合組成から求めた理論密度を使って算出した。X線回折によれば、焼結体中には TiB₂ と α-Al₂O₃ 以外の結晶相は認められなかった。

3.2 機械的特性と微構造

図 4 に “A” 及び “B” 粉末を用いて 1900°C で焼結した試料の曲げ強度を比較して示す。“A” 粉末では、Al₂O₃ 含有量が 60 wt% で曲げ強度に極大が現れ、その値は 300 MPa であった。一方、“B” 粉末では、50 wt% で極大を示し、その値は 450 MPa であった。このように曲げ強度にも使用した TiB₂ 粉末の粒径の影響が認められた。

図 5 に “B” 粉末を用いて 1900°C で得られた焼結体の破断面の SEM 写真を示す。Al₂O₃ の含有量は、それぞれ、10 wt%、50 wt% 及び 90 wt% の場合である。図 5(a) は、TiB₂ 90 wt% + Al₂O₃ 10 wt% 組成の焼結体の破断面であるが、粒界破壊が支配的で、ほとんど緻密化

Fig. 4. Relationship between bending strength and Al_2O_3 content of the composites sintered at 1900°C . ○: Powder A, ●: Powder B

していないことがわかる。図 5(b) の TiB_2 50 wt% + Al_2O_3 50 wt% 組成の焼結体では、平均粒径が $5\ \mu\text{m}$ 程度と小さく、しかも粒径がよくそろっている。図 5(c) の Al_2O_3 含有量が 90 wt% の場合は、 Al_2O_3 の粒成長が顕著に起こっている。そして、 Al_2O_3 の含有量が 50 wt% よりも小さくなると、図 2 に示したように相対密度が急激に低下するために曲げ強度が下がり、 Al_2O_3 の含有量が 50 wt% よりも多くなると相対密度はわずかに高くなるが、図 5(c) に示すように Al_2O_3 の粒成長が著しく起こるため曲げ強度が下がるものと考えられる。

図 6 に“B”粉末を用いて得られた焼結体の曲げ強度と焼結温度の関係を示す。焼結温度が上昇するのに伴い曲げ強度の極大を示す組成が TiB_2 側に移り、曲げ強度値も高くなる。ここで得られた $450\ \text{MPa}$ の曲げ強度はアークプラズマ法によって合成された、 TiB_2 の単味焼結体の 3 点曲げ強度値、約 $400\ \text{MPa}$ ¹⁹⁾ や TiB_2 に 50 wt% Al_2O_3 を含有してホットプレス法によって得られた約 $300\ \text{MPa}$ ¹⁶⁾ に比べて高い強度値である。

図 7 に“B”粉末を用いて得られた焼結体のビッカース硬さと焼結温度の関係を示す。 Al_2O_3 の含有量の少ない範囲では、焼結温度の上昇に伴いビッカース硬さも高くなるが、 Al_2O_3 の含有量が多くなると 1700°C 以上の

Fig. 5. SEM photographs of the fracture surfaces of TiB_2 - Al_2O_3 ceramics. a): TiB_2 90 wt%- Al_2O_3 10 wt%, b): TiB_2 50 wt%- Al_2O_3 50 wt%, c): TiB_2 10 wt%- Al_2O_3 90 wt%

焼結温度で、ビッカース硬さ $15\ \text{GPa}$ のほぼ一定値になる。この値は、 TiB_2 に 75 wt% ZrO_2 を含有してホットプレス焼結した試料よりも大きい値である¹⁴⁾。

3.3 熱膨張係数と電気伝導度

“B”粉末を用いて、 1900°C の焼結温度で得られた試料の熱膨張率を室温から 800°C の範囲で測定した。図

Table 1. Coefficients of thermal expansion of TiB_2 - Al_2O_3 ceramics.

Composition, Al_2O_3 (wt%)	C.T.E ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)
0	7.1
20	7.3
50	7.5
90	7.7
100	8.1

Fig. 6. Relationship between bending strength and Al₂O₃ content. ○ : Sintered at 1600°C, ◐ : Sintered at 1700°C, ● : Sintered at 1800°C, ● : Sintered at 1900°C

Fig. 7. Relationship between Vickers hardness and Al₂O₃ content. ○ : Sintered at 1600°C, ◐ : Sintered at 1700°C, ● : Sintered at 1800°C, ● : Sintered at 1900°C

Fig. 8. Relationship between linear thermal expansion and temperature. 1 : TiB₂ 100%, 2 : TiB₂ 50 wt% - Al₂O₃ 50 wt%, 3 : TiB₂ 10 wt% - Al₂O₃ 90 wt%, 4 : Al₂O₃ 100%

8に線熱膨張結果を示し、表1に平均熱膨張係数を示す。

その結果、TiB₂の $7.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ からAl₂O₃の $8.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ へと組成に伴い変化した。なお、熱膨張曲線に

Fig. 9. Electrical resistivity of TiB₂-Al₂O₃ ceramics.

Fig. 10. Microphotographs of the polished surfaces of TiB₂-Al₂O₃ ceramics. a) : TiB₂ 50 wt% - Al₂O₃ 50 wt%, b) : TiB₂ 25 wt% - Al₂O₃ 75 wt%, c) : TiB₂ 10 wt% - Al₂O₃ 90 wt%

ヒステリシスが認められないことから、焼結体中にマイクロクラックは存在しないものと考えられる。

“B”粉末を用いて、1900°Cの焼結で得られた試料の電気伝導度を図9に示す。図9から明らかなように、

TiB₂ 単味焼結体から Al₂O₃ 含有量が 75 wt% の焼結体まで比抵抗が $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の良好な導電性が認められた。しかし、Al₂O₃ の含有量が 75 wt% から 90 wt% の組成範囲で比抵抗が $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ へと、急激な変化が認められた。図 10 に Al₂O₃ 含有量が 50 wt%, 75 wt% 及び 90 wt% の焼結体表面の研磨面を光学顕微鏡観察した結果を示す。写真からは平面的な観察しかできないが、図 10(a) 及び (b) の Al₂O₃ の含有量が 50 及び 75 wt% の焼結体では TiB₂ 粒子 (白色部) 相互間の連続した接触が多く認められる。一方、図 10(c) の Al₂O₃ 90 wt% の焼結体では、TiB₂ 粒子 (白色部) が Al₂O₃ 相の中にはほとんど独立して存在しているのが確認できる。導電性付与機構は、含有した Al₂O₃ が焼結体中にすべて均一に分散しているとすれば、TiB₂ 粒子同士の接触性によって成り立っていると考えられる^{20)~22)}。Al₂O₃ 含有量が 75~90 wt% の組成範囲では、TiB₂ 粒子間の接触性が急激に減少することに起因して、導電性が減少するものと考えられる。

4. 総 括

粒径の異なる 2 種類の TiB₂ と Al₂O₃ を用いて、1600°~1900°C で無加圧焼結を行い、TiB₂-Al₂O₃ セラミックスの焼結性及び焼結体の諸物性の検討を行った結果、次のような結論を得た。

(1) 粗粉 TiB₂ と微粉 TiB₂ の焼結を 1900°C で比較した場合、Al₂O₃ の含有量が 40 wt% 以下では、微粉を用いた方が緻密化した。

(2) 粗粉 TiB₂ と微粉 TiB₂ を用いて 1900°C で焼結させた試料の曲げ強度は、粗粉では Al₂O₃ 含有量が 60 wt% で最大値 300 MPa を示し、一方、微粉を用いた場合は、50 wt% で最大値 450 MPa を示した。

(3) 室温から 800°C の熱膨張係数は、TiB₂ の $7.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ から Al₂O₃ の $8.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ へと組成に伴い変化した。

(4) TiB₂-Al₂O₃ セラミックスの比抵抗は、Al₂O₃ 含有量の増加するのに伴って増加し、Al₂O₃ 含有量が 75 wt% から 90 wt% の組成範囲で $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ に急激な変化が認められた。

文 献

- 1) 例えば、渡辺忠彦, 工業材料, 32, 45-49 (1984).
- 2) ゲ・ベエ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー, 「高融点化合物便覧」, 日ソ通信社 (1977).
- 3) J. J. Kim and C. H. Mcmurtry, Ceramic Engineering and Science Proceeding, 1313-20 (1985).
- 4) H. R. Baumgartner and R. A. Steiger, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 207-11 (1984).
- 5) A. D. Mcleod, J. S. Haggerty and D. R. Sadoway, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 705-08 (1984).
- 6) 渡辺忠彦, 徳永洋一, 日本金属学会会誌, 25, 1018-25 (1986).
- 7) C. B. Finch and V. J. Tennery, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, C100-01 (1982).
- 8) H. R. Baumgartner, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 490-97 (1984).
- 9) V. J. Tennery, C. B. Finch, C. S. Yust and G. W. Clark, *Science of Hard Materials*, 891-909 (1981).
- 10) R. C. Dorward, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, C6 (1982).
- 11) D. R. Pendse and P. L. Pratt, *Special Ceramics*, 5, 135-46 (1972).
- 12) M. K. Ferber, P. F. Becher and C. B. Finch, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, C2-4 (1983).
- 13) 菖蒲一久, 渡辺忠彦, 山本秀樹, 窯協, 93, 252-56 (1985).
- 14) T. Watanabe and K. Shobu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, C34-36 (1985).
- 15) 坂本忠士, 渡辺忠彦, 菖蒲一久, 窯協, 93, 666-67 (1985).
- 16) 木村勇雄, 堀田憲康, 松尾重友, 昭和 59 年窯協東北, 北海道支部会要旨集, 46-47 (1984).
- 17) W. A. Zdaniewski, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65, 1408-14 (1986).
- 18) C. H. Mcmurtry, W. D. G. Boecker, S. G. Seshadri, J. S. Zanghi and J. E. Garnier, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 325-29 (1987).
- 19) H. R. Baumgartner and R. A. Steiger, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67, 207-11 (1984).
- 20) T. Goto and T. Hirai, *J. Mater. Sci.*, 18, 383-90 (1983).
- 21) 山本博孝, 千代喩之, 窯協, 87, 76-80 (1979).
- 22) 高橋 研, 神保龍太郎, 松下安男, 小杉哲夫, 窯協, 94, 214-18 (1986).