論 文

Cr₃C₂ を添加した TiB₂ の焼結挙動

松下 純一^{*†}・長島 秀夫^{*,**}・斎藤 肇^{*,***}

(^{*} (株) STK セラミックス研究所, 455 名古屋市港区築三 1-11)
(^{**} 東芝セラミックス中央研究所 (株), 257 秦野市曽屋 30)
(^{***} 豊田工業大学工学部, 468 名古屋市天白区久方 2-12-2)

Sintering Behaviour of TiB₂ with Cr₃C₂ Additive

Junichi MATSUSHITA^{*,†}, Hideo NAGASHIMA^{*,**} and Hajime SAITO^{*,***}

(^{*} STK Ceramics Laboratory Corp., 1-11, Tsukisan, Minato-ku, Nagoya-shi 455)
(^{**} R. & D. Centre, Toshiba Ceramics Co., Ltd., 30, Soya, Hadano-shi 257)
(^{***} Toyota Technological Institute, 2-12-1, Hisakata, Tempaku-ku, Nagoya-shi 468)

The effect of Cr₃C₂ additive was investigated on the sintering process of TiB₂. The 5-7.5 wt% of Cr₃C₂ well functioned to improve the relative density, the bending strength and Vickers hardness. According to the X-ray diffraction data, TiC and CrB were formed at the grain boundaries of TiB₂. Also, the solid solution between TiB₂ and Cr₃C₂ was recognized. The SEM observation supported that a liquid phase was significantly concerned in the sintering of TiB₂. The sintering behaviour of TiB₂ was discussed on the microstructural and compositional viewpoints.

[Received September 21, 1989; Accepted December 11, 1989]

Key-words : TiB₂, Cr₃C₂, Pressureless sintering, Densification, Microstructure, Solid solution

1. 緒 言

TiB₂ は高融点、高硬度、良導電性など優れた特性を持ち、切削工具材、耐熱材あるいは耐摩耗部材などとして利用できるものと考えられている。

近年、TiB₂ の焼結に関する研究がいくつかなされており、渡辺ら¹⁾は、TiB₂ に CoB あるいは TaB₂ を添加して、ホットプレス焼結を行うことにより、緻密で高強度の焼結体が得られると報告している。また、西山ら²⁾は、TiB₂ 焼結体の緻密化に Ni-Zr 合金が有効であることを示した。

著者らは、TiB₂ の常圧焼結の可能性を探ることを目的に研究を行い、先に、TiB₂ に Cr₃C₂ を添加することが TiB₂ の緻密化に有効であることを報告した³⁾。しかしながら、TiB₂-Cr₃C₂ 系セラミックスにおける、Cr₃C₂ の役割は明らかでなかったため、本報では、TiB₂ の焼結に対する Cr₃C₂ 添加の影響について更に詳しく調べ、緻密化の機構について検討したのでその結果を報告する。

2. 実験方法

出発原料として用いた Cerac 社製 TiB₂ 粉末及び添川理化学製の Cr₃C₂ 粉末の平均粒径及び化学分析値を表 1 に示す。平均粒径及び化学分析値はメーカー側によって示された分析値である。使用した両粉末の粒度を自動粒子解析装置 (Leeds & Northrup 社、マイクロトラック粒度分析計) によって測定した結果を図 1 に示す。TiB₂ 粉末は粒子中心径が約 5 μm の粉末であり、Cr₃C₂ 粉末は粒子中心径が約 18 μm の粉末であった。両粉末の酸素量及び炭素量を Leco 社製の酸素、炭素分析装置を用いて測定した結果を表 2 に示す。

これらの粉末を所定の割合に配合して、プラスチック

Table 1. Average particle size and chemical composition of raw materials.

Material	Average particle size (μm)	Composition (wt%)
TiB ₂	2.65	B:30.50, Al:0.1, Fe:0.2 Mg:0.30, Cr:0.001, Si:0.3 Ca:0.01
Cr ₃ C ₂	7.5	Cr:86.2, Fe:0.07, Si:0.008 Total carbon:13.1 Free carbon:0.2

[†] 現在：東芝セラミックス (株)，448 刈谷市小垣江町南藤 1
Now with Toshiba Ceramics Co., Ltd., 1, Minamifuji,
Ogaki-cho, Kariya-shi 448

Fig. 1. Particle size distribution of raw materials.

Table 2. Total oxygen and carbon contents of raw materials.

Material	Total oxygen(wt%)	Total carbon(wt%)
TiB ₂	0.9	0.6
Cr ₃ C ₂	0.2	—

容器及びナイロン製ボールを用いて、エチルアルコール中で24時間、湿式による混合を行った。この原料混合物を乾燥させた後、30 MPaでプレス成形し、更に300 MPaでCIP成形を行うことにより所定の成形体を作製した。ついで、成形体をカーボン容器に充填した後、これを抵抗加熱式（カーボン発熱体）電気炉において、1900°C、アルゴンガス雰囲気下、1時間の焼結反応を行った。昇温速度は、15°C/minに設定したが焼結後は、そのままアルゴンガス雰囲気中で炉内徐冷した。

焼結体の密度、曲げ強度及びビッカース硬さの測定方法については前報³⁾と同様とした。

得られた焼結体の結晶相は、試料を粉碎し、粉末X線回折法により同定した。X線回折は日本電子製の粉末X線回折装置（型式11 RA）を用いて、CuKα線で測定した。X線分析は日本電子製JCMS 733を用いて調べた。組織は、光学顕微鏡（ニコン製、モデル104）及び走査型電子顕微鏡（SEM：日立製作所製、S 530）にて

Fig. 2. Relative density as a function of Cr₃C₂ content. Fig. 3. Bending strength as a function of Cr₃C₂ content. Fig. 4. Vickers hardness as a function of Cr₃C₂ content.

観察した。

3. 実験結果

3.1 Cr₃C₂添加による焼結体密度、曲げ強度及びビッカース硬さへの影響

TiB₂にCr₃C₂を添加して1900°Cで1時間、焼結を行い、得られた焼結体についてCr₃C₂添加量と相対密度、曲げ強度及びビッカース硬さとの関係を調べた³⁾。それらの結果を図2～図4に示す。Cr₃C₂添加量と相対密度との関係から、TiB₂単味の焼結体比べてCr₃C₂を5 wt%以上添加した組成では、相対密度が95%以上になり、Cr₃C₂の添加により高密度の焼結体を得られることが分かった。Cr₃C₂添加量と曲げ強度及びビッカース硬さとの関係については、Cr₃C₂の添加量が5～7.5 wt%で曲げ強度及びビッカース硬さに最大値が現れ、TiB₂単味焼結体の曲げ強度及びビッカース硬さに比べて著しく強度、硬度が向上した。しかしながら、それ以上にCr₃C₂を添加した組成については、緻密化が進行

Fig. 5. X-ray diffraction patterns for (a) TiB_2 -7.5 wt% Cr_3C_2 material sintered at 1100°C , (b) TiB_2 -7.5 wt% Cr_3C_2 material sintered at 1300°C and (c) TiB_2 -7.5 wt% Cr_3C_2 material sintered at 1900°C .

Fig. 6. Microphotograph of polished surface of TiB_2 -7.5 wt% Cr_3C_2 composite sintered at 1900°C after etching chemically by HNO_3 liquids.

するにもかかわらず、曲げ強度及びビッカース硬さは低下する傾向を示した。

3.2 焼結時の相変化

TiB_2 に 7.5 wt% の Cr_3C_2 を添加し、 1100°C 、 1300°C 及び 1900°C の各温度について処理した後、得られた試料の粉末 X 線回折図形を図 5 に示す。 1100°C で焼成した試料では、出発物質の TiB_2 と Cr_3C_2 のピークのみが検出された。 1300°C 以上で焼成した試料では Cr_3C_2 のピークが消失し、ブロードではあるが CrB と TiC のピークが TiB_2 のほかに認められた。 1900°C で焼成した試料について、 TiB_2 とシャープな CrB と TiC のピークが検出された。

これらのことから、 TiB_2 マトリックス中に生成する CrB と TiC が、液相となり TiB_2 の粒子間拡散を著しく促進することにより焼結が進行、緻密化したものと考えられる。このことの詳細については後述する。

Fig. 7. Scanning electron micrographs of fracture surface of (a) TiB_2 100 wt%, (b) TiB_2 -5 wt% Cr_3C_2 and (c) TiB_2 -10 wt% Cr_3C_2 composites sintered at 1900°C .

4. 考 察

4.1 機械的性質と微構造

TiB_2 に 5 wt% の Cr_3C_2 を添加して 1900°C で得られた焼結体について、 HNO_3 でエッチング処理後の表面の光学顕微鏡写真を図 6 に示す。図から明らかなように、 $2\sim 3\mu\text{m}$ の大きさからなる TiB_2 粒子は粒成長が顕著でなく、粒子外形は全体に丸みをおび、しかも粒がよくそろっている。

図 7 に 1900°C で焼結を行った TiB_2 及び、 Cr_3C_2 をそれぞれ 5、10 wt% 添加した TiB_2 焼結体の破断面の SEM 写真を示す。 TiB_2 単体からなる焼結体の破断面は粒界破壊が支配的であるのに対して、 Cr_3C_2 を 10 wt% 添加した焼結体のそれは、大部分が粒内破壊を起こしていることがわかる。

図 8 に 5 wt% の Cr_3C_2 を添加して得られた焼結体の表面を HNO_3 でエッチング処理した組織の SEM 像を示す。図から明らかなように、 TiB_2 粒子は連続した粒

Fig. 8. Scanning electron micrograph of polished surface of TiB₂-5 wt% Cr₃C₂ composite sintered at 1900°C after etching chemically by HNO₃ liquids.

Fig. 9. Scanning electron micrograph of polished surface of TiB₂-10 wt% Cr₃C₂ composite sintered at 1900°C after etching chemically by HNO₃ liquids.

界相により取り囲まれて、あまり粒成長していない、更に、A部のような、析出相とみなされる相がTiB₂粒子の近傍に生成した。これはCr₃C₂の添加量が増加するのに伴って増加し、Cr₃C₂添加量が10 wt%の焼結体で、かなりの量の析出相が観察され、著しく成長したものも認められた。(図9, A部)このことから、TiB₂粒界には液相が存在したものと推測された。

図2~4に示したように5 wt%以上のCr₃C₂を添加すると緻密な焼結体を得られるにもかかわらず、7.5 wt%以上のCr₃C₂を添加した組成の試料では、曲げ強度及びピッカース硬さが低下する傾向がみられた。

このことは、Cr₃C₂の添加量の増加に伴ってTiB₂粒子の周囲に生成する析出相が著しく増加する結果、曲げ強度及びピッカース硬さの低下をもたらしたものと考えられる。

図10にTiB₂に7.5 wt%のCr₃C₂を添加して得られた焼結体のX線面分析結果を示す。図10(a)~(c)より、この析出相はCrを多く含む相であることが分かる。

図11にTiB₂の(201) X線回折ピークを示すが、出発粉末のそれに比べて、Cr₃C₂を添加したTiB₂焼結体のそれは高角度側へ移動していることが分かる。これは、試料中のTiB₂結晶の単位格子が、Crの固溶により収縮することによって回折線が高角度側に移動したものと

Fig. 10. Scanning electron micrograph and X-ray image micrographs of TiB₂-7.5 wt% Cr₃C₂ composite sintered at 1900°C. (a) Microstructure, (b) The distribution of Cr element and (c) The distribution of Ti element.

考えられる。

これらのことから、TiB₂は固溶体を生じていると推察できる。

4.2 焼結挙動と緻密化

4.1節で述べたように、Cr₃C₂を添加したTiB₂の緻密化は液相の生成に起因しているものと考えられる。この液相が、マトリックスのTiB₂粒子の周囲を被うことにより、TiとB原子が溶解してTiB₂の拡散を促進させたものと考えられる。そして、この液相を通して粒界相にはCrBとTiCの混合相が形成され、一部TiB₂との固溶体が形成されるものと考えられる。

これらのことから、TiB₂にCr₃C₂を添加することに

Fig. 11. X-ray diffraction patterns of $\text{TiB}_2(201)$. (a) TiB_2 -7.5 wt% Cr_3C_2 raw material and (b) TiB_2 -7.5 wt% Cr_3C_2 composite sintered at 1900°C .

より緻密で高強度、高硬度の焼結体 that 得られるものと推察される。

5. 結 言

Cr_3C_2 を添加した TiB_2 焼結体の焼結挙動について検討した結果、次のような結論を得た。

(1) TiB_2 に Cr_3C_2 を添加して焼結すると、反応生成相として CrB と TiC が生成して、液相焼結によって緻密化することが分かった。

(2) 添加した Cr_3C_2 は、一部 TiB_2 と反応して固溶体を形成すると考えられる。

(3) 焼結体中の粒界相及び析出相は CrB と TiC であることが分かった。

(4) 析出相の増加及び成長が、曲げ強度及びビッカース硬さの低下を引き起こすことが分かった。

文 献

- 1) T. Watanabe and S. Kouno, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**, 970-73 (1982).
- 2) 西山勝廣, 梅川荘吉, 粉体粉末冶金協会春季大会講演概要集, 74-75 (1985).
- 3) 松下純一, 長島秀夫, 斎藤 肇, セラミックス論文誌, **98**, 355-59 (1990).