Ni-C 添加 TiB₂ 焼結体の作製と機械的性質

松下純一・長島秀夫*・斎藤 肇**,**

東芝セラミックス(株), 448刈谷市小垣江町南藤1

*(株)STK セラミックス研究所, 455名古屋市港区築三町1-11

**豊田工業大学工学部, 468名古屋市天白区久方2-12-1

Preparation and Mechanical Properties of TiB₂ Composites Containing Ni and C

Junichi MATSUSHITA, Hideo NAGASHIMA* and Hajime SAITO*,**

Toshiba Ceramics Co., Ltd., 1, Minamifuji, Ogakie-cho, Kariya-shi 448

*STK Ceramics Laboratory Corp., 1-11, Tsukisan-cho, Minato-ku, Nagoya-shi 455

**Toyota Technological Institute, 2-12-1, Hisakata, Tempaku-ku, Nagoya-shi 468

[Received August 1, 1990; Accepted October 26, 1990]

Mechanical properties of pressureless sintered TiB₂ containing Ni and C were investigated. Ni and C play an important role in the densification of TiB₂. Sintered TiB₂ containing 7.5 wt% (14Ni: 1.5C) exhibited a bending strength of 470 MPa, Vickers hardness of 17 GPa and K_{IC} of 4.9 MPa·m^{1/2}. The fracture surface of TiB₂ sintered containing Ni and C showed both transgranular and intergranular fracture modes. XRD analysis detected Ni₃B and TiC phases besides in addition to TiB₂ in the sintered body.

Key-words: TiB₂, Ni, C, Pressureless sintering, Densification, Bending strength, Vickers hardness, Fracture toughness

1. 緒 言

周期率表の4A族遷移金属のホウ化物であるホウ化チタン (TiB₂) は、高融点、高硬度、化学的に安定であるという性質のほかに金属と同程度の高電気伝導性を有するなどの優れた特徴を持ち、高温構造材料、切削工具材料、表面保護材、腐食環境下での耐摩耗部材、アルミニウム製練用やMHD発電用の電極材などとしての利用をめざした研究が行われている^{1)~5)}。

これまでに、種々の焼結助剤を用いてホットプレス焼結を行った報告^{6)~9)}やAl₂O₃, ZrO₂, Ti(C, N)などを添加した複合焼結体についての報告^{10)~14)}がなされている。

近年では、アークプラズマ法によって合成した超微粉TiB₂を用いた単味焼結の報告^{15),16)}がある。しかしながら、TiB₂は共有結合性が強く難焼結材料であるため、常圧焼結法によるTiB₂の研究はほとんどなされておらず、その報告例は非常に少ない^{17),18)}。

著者らは、常圧焼結によって空隙の少ない緻密なTiB₂焼結体を得ることを目的に研究を行っており、NiとCの同時添加が緻密化に有効であることを見いだした。そこで本報では、NiとCを同時添加したTiB₂の常圧焼結を行い、TiB₂の焼結性及び焼結体の諸特性に及ぼすNiとCの添加の影響について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 原料粉及び試料の調製

出発原料として用いたCerac社製TiB₂粉末、添川理化学製Ni粉末及び三菱化成製C粉末の平均粒径、純度及び不純物分析値を表1に示す。平均粒径及び純度はメーカー側によって示された値であり、粉末の不純物分析は化学分析により調べた値である。使用したTiB₂粉末の粒度及び全酸素量、炭素量をマイクロトラック粒度分析計(Leeds & Northrup社製)及び酸素、炭素分析装置(Leco社製)を用いて測定した。得られた結果をそれぞれ図1及び表2

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

Material	Average particle size (μm)	Purity(%)	Impurity(%)
TiB ₂	2.65	99	Si:0.3, Mg:0.3, Fe:0.2 Al:0.1, Ca:0.01, Cr:0.001
Ni	4.0	99	Fe:0.2, S:0.03, C:0.02 Al:0.01, Si:0.01
C	0.03	99.9	Na:0.01, Ca:0.01, Fe:0.003 Al:0.001, Mg:0.001, Si:0.001

Fig. 1. Particle size distribution of TiB₂ powder.

Table 2. Total oxygen and carbon contents of TiB₂ powder.

Material	Total oxygen(wt%)	Total carbon(wt%)
TiB ₂	0.9	0.6

に示す。使用した TiB_2 は粒子中心値が約 $5\mu\text{m}$ であった。これらの粉末を所定の割合に混合して、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、湿式による混合を行った。この原料混合物を乾燥させたのち、30 MPa で一軸プレス成形し、更に 300 MPa で CIP 成形を行うことにより成形体（約 $10\times 10\times 50\text{mm}$ ）を作製した。

2.2 焼 結

焼結は、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、所定の条件でアルゴンガス雰囲気下で行った。昇温速度は、 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 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。

2.3 密度及び曲げ強度の測定

得られた焼結体の密度は、アルキメデス法により測定した。なお、焼結体の相対密度は、 TiB_2 、Ni 及び C が単に混じりあっているものとして理論密度を計算し、かさ密度とその理論密度の比から求めた。

曲げ強度は、得られた焼結体から長さ 40 mm、断面 $4\times 3\text{mm}$ の大きさに切断した後、表面をダイヤモンドディスクを用いて研磨して作製した試験片を用いて測定した。曲げ試験は 4 点曲げで、上部スパン 10 mm で下部スパン 30 mm、クロスヘッドスピード $0.5\text{mm}/\text{min}$ の条件で行った。曲げ試験は室温で行い、1 試料について 3~5 点の測定を行った。

2.4 ビッカース硬さ及び破壊靱性の測定

ビッカース硬さは、ビッカース硬度計（松沢精機製、モデル MV-1）を用いて測定した。測定条件は、荷重 5 kg、荷重負荷時間 20 秒とした。破壊靱性 (K_{IC}) は CN 法にて測定した。値の算出には、Munz ら¹⁹⁾ の式を用いて求めた。

2.5 結晶相及び組織の観察

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。

焼結体の組織は、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。

3. 結果及び考察

3.1 Ni 及び C の添加による焼結体密度への影響

TiB_2 に Ni を添加して $1400^\circ\text{C}\sim 1900^\circ\text{C}$ で 1 時間、焼結を行い、得られた焼結体について Ni の添加量と相対密度との関係を調べた。その結果を図 2 に示す。

TiB_2 単味焼結体に比べて Ni を 7.5 wt% 添加した試料は、相対密度が著しく向上し、焼結温度が 1700°C のとき、相対密度が 92% のものまで得られ、Ni の添加が TiB_2 焼結体に有効であることがわかった^{8),9)}。

しかしながら焼結温度が 1800°C 以上の試料では焼結体にクラックが発生し密度の低下をまねいた。更に、Ni の添加量が 12.5 wt% の試料も焼結体にふくれとクラックが発生し密度が低下した。このふくれやクラックの発生は、焼結時に焼結体内部からのガス発生に起因しているものと

Fig. 2. Relationship between relative density and Ni content of the composites sintered at 1700°C .

Fig. 3. Relationship between relative density and C content of the composites sintered at 1900°C .

考えられる。

C のみを TiB_2 に添加して 1900°C で 1 時間、焼結を行ったときの C 添加量と相対密度の関係を図 3 に示す。 1900°C で焼結した TiB_2 単味焼結体は、約 80% の相対密度値が得られた。本実験に用いた TiB_2 粉末は、表 1 に示したように Fe 及び Co を不純物としてそれぞれ約 0.2 wt% 含んでおり、これらの微量の Fe 族金属が TiB_2 の緻密化に有効に作用することにより、約 80% の相対密度が得られるものと推測される。そして、この相対密度 80% の TiB_2 単味焼結体に比べて C を添加した試料の相対密度は添加量の増加に伴って単調に低下する傾向が認められ、C のみの添加は、 TiB_2 の焼結を阻害することがわかった。

3.2 Ni と C の同時添加による焼結体密度への影響

図 2 に示した相対密度と Ni 添加量の結果から焼結体にふくれやクラックが発生せず、比較的緻密な焼結体を得られた焼結温度 1700°C の条件を用いて、試料を作製した。 TiB_2 に Ni と C を添加して 1700°C で 1 時間、焼結を行い、得られた焼結体の相対密度と Ni と C の添加量の関係を調べた。その結果を図 4 に示す。C の添加量 X と相対密度との関係から TiB_2 に Ni のみ添加した焼結体に比べて Ni と C を添加した試料では、相対密度が著しく向上して、

Ni と C の添加が TiB₂ の焼結に有効であることがわかる。Ni と C の添加総量が 7.5 wt% でその Ni と C の重量比が 14 : 1 ~ 14 : 1.5 の組成のとき焼結体の相対密度が 98% のものまで得られ、Ni と C を同時添加することにより高密度の焼結体を得られることがわかった。

3.3 Ni と C を添加した TiB₂ 焼結体の機械的性質

1700°C で 1 時間、焼結した Ni と C を添加した TiB₂ 焼結体の曲げ強度、ビッカース硬さ及び破壊靱性の結果をそれぞれ図 5~7 に示す。

Ni と C の総量が 7.5~12.5 wt% 添加した TiB₂ 焼結体の曲げ強度 (図 5) は X の値が 1~2 の組成で極大が現れ、Ni と C の総量が 7.5 と 12.5 wt% で、その Ni と C の重量比が 14 : 1.5 組成のとき、曲げ強度が 470 MPa となり、1900°C で 1 時間、焼結して得られた TiB₂ 単味焼結体の曲げ強度 150 MPa に比べて著しく向上した。ここで得られた 470 MPa の 4 点曲げ強度は、アークプラズマ法によ

て合成された粉末を用いて作製した TiB₂ 単味焼結体の 3 点曲げ強度 400 MPa¹³⁾ に比べて高い値である。

Ni と C を添加した TiB₂ 焼結体のビッカース硬さ (図 6) 及び破壊靱性 (図 7) は、X の値が 1.5 付近の組成で極大が現れ、図 5 の曲げ強度と同様の傾向を示した。これは、Ni と C を添加することにより、焼結体の密度が向上したためであると考えられる。Ni と C の添加総量が 7.5 wt% でその Ni と C の重量比が 14 : 1.5 組成のときビッカース硬さ 17 GPa、破壊靱性 4.9 MPa·m^{1/2} のものまで得られた。

3.4 微構造と結晶相の同定

図 8 及び図 9 に TiB₂ 単味、TiB₂-7.5 wt%Ni 及び TiB₂-7.5 wt% (14Ni : 1.5C) 組成の試料を 1700°C で 1 時間、焼結して得られた焼結体表面の SEM 像にみられる空隙を黒く塗りつぶした模式図及び焼結体の破断面の SEM 写真をそれぞれ示す。

Fig. 4. Relationship between relative density and additive of the composites sintered at 1700°C.

Fig. 5. Relationship between bending strength and additive of the composites sintered at 1700°C.

Fig. 6. Relationship between Vickers hardness and additive of the composites sintered at 1700°C.

Fig. 7. Relationship between fracture toughness and additive of the composites sintered at 1700°C.

Fig. 8. Schematic model on the area (dark) of pore of sintered body surfaces of (a) TiB_2 100 wt%, (b) TiB_2 -7.5 wt%Ni and (c) TiB_2 -7.5 wt% (14Ni-1.5C) composites sintered at 1700°C.

Fig. 9. Scanning electron micrographs of fracture surface of (a) TiB_2 100 wt%, (b) TiB_2 -7.5 wt%Ni and (c) TiB_2 -7.5 wt% (14Ni-1.5C) composites sintered at 1700°C.

単味焼結体の破断面は、粒子間の結合があまり進行しておらず、かなりの空隙が認められ (図 8(a)), 破壊は粒界破壊が支配的である (図 9(a)). Ni のみを添加した焼結体は、粒子間の結合が進行しているが、空隙が認められ (図 8(b)), 破壊は TiB_2 単味焼結体と同様、粒界破壊が支配的であるが、一部粒内破壊を起こしている (図 9(b)). 一方、Ni と C を添加した焼結体は、粒子間の結合が進行しており、粒径がよく揃っていて、緻密化しているのがわかる (図 8(c)). 破壊は粒内破壊と粒界破壊の両方が起こっている (図 9(c)).

このように、 TiB_2 に Ni と C を添加することにより、図 8(c) 及び図 9(c) に示すように、粒子間の結合が進行し、空隙が減少して緻密化するので高強度な焼結体が得られるものと考えられる。

図 10 に Ni と C を添加した焼結体の X 線回折分析結果を示す。焼結体中には、 TiB_2 のほかに Ni_3B と TiC と考えられるピークのみが認められ、添加した Ni と C は同定されなかった。このことから、 TiB_2 に添加した Ni と C は、焼結時に次のような反応が起こっているものと考えられる。

そして、使用した TiB_2 粉末は、表 2 に示したように 0.9 wt% の酸素と 0.6 wt% の炭素を含有しているが、これらの酸素と炭素の存在が TiB_2 の焼結に影響を及ぼしていると考えられる。特に、原料粉末の表面に存在すると考えられる酸素の一部は、粉末中に存在する炭素及び添加した炭素により還元が行われ、CO ガスとなり揮発するものと考えられる²⁰⁾。

更に、渡辺ら²¹⁾は、 TiB_2 - TaB_2 -CoB の 3 成分系の焼結に TiC の添加が有効であると報告している。これは、添加した TiC が焼結中に Ta と酸素を固溶し、(Ti, Ta)(C, O) となり原料粉を還元することと、この酸素固溶によって TiC から析出した C によって原料粉を還元するた

Fig. 10. X-ray diffraction patterns for starting powder and sintered material.

(a) TiB_2 -7.5 wt% (14Ni-1.5C) starting powder,
(b) TiB_2 -7.5 wt% (14Ni-1.5C) composite sintered at 1700°C

めに、焼結体の空隙率が減少すると推測している。

これらのことから、TiB₂ に Ni と C を添加することにより生成した TiC は、酸素を固溶しているものと考えられる。そして、これらの酸素の還元、固溶相の生成及び TiC, Ni₃B の生成相が TiB₂ の緻密化機構に大きくかかわっているものと考えられ、この機構を解明することは、重要な課題として残されている。

4. 総 括

TiB₂ に Ni と C を同時添加して常圧焼結を行い、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) Ni と C の同時添加は、TiB₂ の有効な焼結助剤としての役割をする。
- (2) TiB₂-7.5 wt%(14Ni : 1.5C) 組成の常圧下での焼結体は、TiB₂ 単味焼結体に比べて緻密で、曲げ強度 470 MPa, ビッカース硬さ 17 GPa, K_{IC} 4.9 MPa $\cdot$ m^{1/2} の特性を持っていた。
- (3) Ni と C を添加した焼結体の破断面は粒内破壊と粒界破壊の両方が認められた。
- (4) X 線回折分析の結果、Ni と C を添加した TiB₂ 焼結体中には、TiB₂ のほかに Ni₃B と TiC が同定された。

文 献

- 1) J. J. Kim and C. H. Mcmurry, *Ceramic Engineering and Science Proceeding*, 1313-20 (1985).
- 2) 渡辺忠彦, 徳永洋一, 日本金属学会報, **25**, 1018-25 (1986).
- 3) C. B. Finch and V. J. Tennery, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C100-01 (1982).
- 4) W. A. Zdaniewski, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C309-12 (1985).
- 5) B. Mazza, G. Serravalle, G. Fumagalli and F. Brunella, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1187-91 (1987).
- 6) V. J. Tennery, C. B. Finch, C. S. Yust and G. W. Clark, *Science of Hard Materials*, 891-909 (1981).
- 7) T. Watanabe and S. Kouno, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**, 970-73 (1987).
- 8) M. K. Ferber, P. F. Beacher and C. B. Finch, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, C2-4 (1983).
- 9) C. B. Finch, P. F. Beacher, P. Angelini, S. Baik, C. E. Bamberger and J. Brynestad, *Advanced Ceramic Materials*, **1**, 50-54 (1986).
- 10) 菖蒲一久, 渡辺忠彦, 山本秀樹, 窯協, **93**, 252-56 (1985).
- 11) T. Watanabe and K. Shoubu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C34-36 (1985).
- 12) 坂本忠志, 渡辺忠彦, 菖蒲一久, 窯協, **93**, 666-67 (1985).
- 13) 木村勇雄, 平岡幸雄, 堀田憲康, 松尾重友, 昭和60年窯協東北, 北海道支部会要旨集, 41-42 (1985).
- 14) C. C. Sorrell, V. S. Stubican and R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 317-21 (1986).
- 15) H. R. Baumgartner and R. A. Steiger, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 207-11 (1984).
- 16) H. R. Baumgartner, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 490-97 (1984).
- 17) 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).
- 18) 佃 一志, 小野 浩, 倉木 透, 土井正明, 日本セラミックス協会年會要旨集, 409 (1989).
- 19) D. Munz, R. T. Bubsty and J. L. Shannon, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 300-05 (1980).
- 20) S. Baik and P. F. Beacher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 527-30 (1987).
- 21) 渡辺忠彦, 菖蒲一久, セラミックス論文誌, **96**, 778-82 (1988).