放電・通電焼結による TiB-TiC, TiB-TiN および TiB₂-TiC 複合セラミックスの作製と Ti-6Al-4V 合金への接合

丁 龍 先* 中佐啓治郎 加藤 昌彦 立山 隆 志*

広島大学大学院工学研究科機械システム工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 6 (2002), pp. 597-605
© 2002 The Japan Institute of Metals

Fabrication of TiB-TiC, TiB-TiN and TiB₂-TiC Composites and Their Bonding to Ti-6Al-4V Alloy by Spark and Resistance Sintering

Long-Xian Ding*, Keijiro Nakasa, Masahiko Kato and Takashi Tachiyama*

Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Higashi-hiroshima 739-8527

Mixture of TiB₂, Ti and TiC or TiN powder as well as TiB₂ and TiC powder were spark- and resistance-sintered to obtain TiB-TiN, TiB-TiC and TiB₂-TiC composites. In addition, the plates of these composites were bonded to Ti-6Al-4V alloy substrate by the resistant-sintering. The Vickers hardness and the bending strength of TiB-TiC and TiB-TiN composites reach their maxima at about 20 mol% of TiN or TiC, while those of TiB₂-TiC composite take the maxima at about 70 mol% of TiC. The bending strength of the TiB₂-70 mol%TiC composite is larger than that of the TiB-20 mol%TiC composite when the sintering temperature is 1973 K. However the bending and adhesion strengths of TiB-20 mol%TiC composite layer bonded on Ti-6Al-4V alloy are larger than those of the TiB₂-70 mol%TiC layer when the bonding temperature is 1673 K. The bending strength of the TiB-20 mol%TiC bond layer increases with decreasing ratio of bond layer thickness to substrate thickness, which can be explained by the existence of residual stress introduced during cooling after bonding at high temperature.

(Received October 15, 2001; Accepted April 2, 2002)

Keywords: titanium boride, titanium carbide, titanium alloy, spark and resistance sintering, bonding, bending strength, residual stress

1. 緒 言

チタン合金は、比強度が大きく、韌性、耐食性に優れている。しかし、チタン合金は表面活性が大きいため、機械部材の摺動部で保護皮膜が破れると、焼き付きやフレッティングが生じやすく、耐摩耗性は良くない。また、高温では酸化皮膜が緻密ではないため、超合金に比べて耐酸化性が著しく劣る。したがって、チタン合金の表面改質として、窒化などの拡散浸透法、PVD, CVD による薄膜コーティングや、溶射、レーザー堆積法、焼結法などの厚膜コーティングが試みられている。焼結法の中で、放電焼結法¹⁻³⁾は、パルス放電および通電により、通常の焼結法よりも短時間・低温で焼結が可能であること、また焼結時に加圧することにより、緻密な焼結材が得られることに特徴があり、厚膜の作製にも利用できる。

Ti あるいは Ti 合金に対する耐摩耗および耐熱コーティング材料として、各種セラミックスが用いられている。それらのうち、熱サイクルや応力サイクルによる皮膜と基材の界面はく離を防止するには、熱膨張係数や弾性係数が基材金属に

近いものが望ましい。この観点から、Ti および Ti 合金に対しては、Al₂O₃ や SiO₂ よりも TiC, TiN, TiB₂, SiC などが適している。TiC や TiN の粉末または TiB₂ と TiC の混合粉末を、通常の焼結法で焼結する場合には、結合剤として Co や Ni またはその合金を用いることが多い⁴⁾。しかし、Co や Ni 粉末を、放電焼結の際に用いると、一般に利用されている黒鉛型と反応して離型性を阻害することに加え、焼結体の硬度、耐熱性を低下させる。したがって、放電焼結においては、これらの結合剤に代わるセラミックス粉末が望まれる。この点、TiB₂ 粉末と TiC または TiN 粉末を混合して、加圧・放電・通電焼結すれば、上記の金属系結合剤を用いなくても、TiC または TiN と TiB₂ の複合セラミックスを作製できる^{5,6)}。また、これらの粉末は放電焼結時に黒鉛型とほとんど反応しない。

一方、セラミックス焼結体をチタン合金基材に接合したり、セラミックス粉末とチタン合金粉末を傾斜配合・焼結して中間層とする場合、表面層または中間層に、チタン化合物以外のセラミックス(たとえば SiC など)を分散させると、チタンとそれらの化合物の界面に、別の脆い化合物層が形成されることがある^{7,8)}。これに対し、基地のチタン成分を有する化合物(TiC, TiB, TiB₂ など)を、チタン相内に析出または分散させれば、界面は安定である。このため、TiB₂ と

* 広島大学大学院生(Graduate Student, Hiroshima University)

Ti またはチタン合金粉末を通常の焼結または HIP 焼結し、TiB を分散させたチタン合金の作製と評価が試みられている⁹⁻¹³⁾。

著者らは、前報¹⁴⁾において、TiB₂ と Ti 粉末の放電・通電焼結を試み、TiB₂ と Ti の TiB への反応を利用して TiB-Ti 複合体が作製できること、およびこれらをチタン焼結体に接合できることを示した。したがって、この反応を利用して、TiB 中に硬さの大きい TiC または TiN を分散させれば、さらに耐摩耗性に優れたセラミックスが得られると考えられる。

そこで本研究では、TiB₂ と Ti の混合粉末に、TiC(または TiN)粉末を混合して放電・通電焼結し、TiB-TiC(または TiN)複合セラミックスを作製して、密度、硬さおよび 3 点曲げ強さを測定した。また、TiB₂ と TiC 粉末のみを放電・通電焼結して TiB₂-TiC 複合セラミックスを作製し、上記の TiB-TiC 複合セラミックスの特性と比較した。つぎに、これらの複合セラミックスを Ti-6Al-4V 合金基材に通電焼結により接合し、曲げ強さおよび層界面の接合性を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料および焼結法

2.1.1 単層試料の作製

焼結手順の概略を Fig. 1 に示す。供試粉末は、平均粒径約 45 μm の純 Ti 粉末(純度 99.7% : 住友シチックス㈱製, TSP-350), 平均粒径約 1.7 μm の TiB₂ 粉末(純度 99.4% : 不純物として C : 0.21%, N : 0.26%, O : 0.133% を含有), 平均粒径約 1.1 μm の TiC 粉末(純度 99.9% : 日本新金属㈱製, TiC-01), 平均粒径約 1.5 μm の TiN 粉末(純度 99.9% : 日本新金属㈱製)である。

TiB と TiC(または TiN)の複合セラミックスを作製する場合には TiB₂ と Ti(焼結中に反応して TiB になる)および TiC(または TiN)粉末の所定量を、アセトン中で湿式混合し、自然乾燥させた。また、TiB₂ と TiC の複合セラミックスを作製する場合には、TiB₂ と TiC 粉末を同様に調製した。これらの混合粉末を、Fig. 2(a)に示す円筒形棒内の黒鉛割型内に注ぎ込み、これに黒鉛スペーサーおよびパンチをはめ込んで Fig. 2(b)に模式的に示すプラズマ放電焼結機の真空チャンバー内に置いた。まず、粉末試料を加圧しながら、ロータリーポンプおよび油拡散ポンプを用いて真空度を約 2.6×10^{-2} Pa にした。次にパンチ圧力を 23.5 MPa に保持し、矩形波直流パルス(パルス幅 100 ms, 休止時間 100 ms, パルス電流の上限 600~700 A, パルス電圧 50 V)を 900 s 間印加し、放電焼結を行った。なお、このときの試料の温度は、773~800 K であった。放電焼結後は、ただちに連続通電焼結を開始し、目的温度(1573~1973 K)まで約 2 K/s の速度で昇温したのち、パンチ圧力を放電焼結時と同じ 23.5 MPa として、一定時間(600~1800 s)保持した。パンチの変位がほとんど増加しなくなった時点を焼結終了とみなし、その後は除荷して真空中で炉冷した。なお、保持時間 $t = 0$ で通電焼結すること(昇温期間のみでの焼結)を仮焼結、所定の温度で $t = 600 \sim 1800$ s 保持して通電焼結することを

Fig. 1 Sintering processes to fabricate single and bonding specimens.

Fig. 2 Plasma spark sintering facility.

本焼結と呼ぶ。試料の最高焼結温度は 1973 K であり、R 型熱電対の使用温度範囲を超えるので、型の温度 T_g から試料の温度 T_s を決定した。すなわち、Fig. 2(a)に示すように、試料側面から 10 mm 離れた型内の温度 T_g と、試料(所定の温度に 600 s 保持)の温度 T_s を同時に測定し、校正曲線を作

成した。

2.1.2 接合試料の作製

1973 K で仮焼結した TiB80 mol%-TiC20 mol%セラミックス板 (TiB₂ 粉末 40 mol%, Ti 粉末 40 mol%, TiC 粉末 20 mol% の焼結体, 後述) を Ti-6Al-4V 合金板に重ね, パンチ圧力 $p=23.5$ MPa として, $T=1673$ K で $t=600$ s 保持して通電接合した。また, 中間層として TiB₂25 mol%, Ti75 mol% の割合の混合粉末 (焼結後は, ほぼ TiB50 mol%-Ti50 mol% 層となる。以下, mol% を % で表す) を, 上記の TiB80%-TiC20% セラミックス板と Ti-6Al-4V 合金板の間に, 同じ条件 ($p=23.5$ MPa, $T=1673$ K, $t=600$ s) で通電接合した。つぎに, 焼結温度 $T=1973$ K で仮焼結 (保持時間 $t=0$ s) または本焼結 ($t=600$ s) した TiB₂30%-TiC70% セラミックス板を, Ti-6Al-4V 合金板に重ね, 上記と同じ条件で通電接合した。なお, 表面粗さを大きくして接合性を改善するために, Ti-6Al-4V 合金の接合面をエメリーペーパー (#100) で研磨した。

2.2 各種分析および機械的特性評価

各化合物相の同定には, X 線回折装置 (ターゲット Cu, 電圧 40 kV, 電流 140 mA: 日本電子製, JDX-11RA) を用いた。曲げ試験後の試料の破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。また, 電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA: 日本電子製, JXA-8900RL) を使用し, 試料横断面の面分析を行った。試料の密度は, 電子天秤 (ザルトリウス製, AC120S) を用いて, アルキメデス法により測定した。ヴィッカース微小硬さ試験機 (アカシ製, MVK-HO) を用い, 荷重 4.9 N (500 gf), 保持時間 15 s として 10 箇所 (10 箇所) の平均硬さを求めた。また, ナノインデント (アカシ製, MZT-4) を用い, 押し込み深さ $h_{\max}$ を 2 μm 以下に設定して, 弾性係数 (10 箇所) の平均値を測定した¹⁵⁾。

放電・通電焼結により作製した幅 5 mm × 厚さ 2~5 mm × 長さ 25 mm の複合セラミックス試料および接合試料の 3 点曲げ試験 (支点間距離 22 mm) を行い, 曲げ強さ (破壊時の曲げモーメントを断面係数で割った値) を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 単層試料

3.1.1 X 線回折

TiB₂ と Ti の混合粉末に, TiC または TiN 粉末を所定の割合加えて放電焼結したのち, 保持温度 $T=1973$ K, 保持時間 $t=600$ s として通電焼結した。これらの試料の X 線回折による分析結果を Fig. 3 に示す。まず, TiB₂ と Ti 粉末をモル比で 50% ずつ混合して焼結した TiB₂50%-Ti50% 試料 (a) では, TiB₂ と Ti が反応して TiB が形成されている。焼結温度が 1773 K と低い場合も, ほぼ同じ結果であった。なお, この試料では, 未反応の Ti および TiB₂ が認められる。この理由としては, TiB₂ 粉末の粒径 1.7 μm に対し Ti の粉末粒径が 40 μm と大きく, 反応が進行しにくかったことが考えられる。つぎに, TiB₂ と Ti の等モル混合粉末に, TiN または TiC 粉末を混合して焼結した試料 (b), (c) および

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of TiB, TiB-TiC and TiB-TiN specimens ($T=1973$ K, $t=600$ s).

(d) では, TiB および TiB₂ とともに, TiC または TiN がそのまま存在する。このように, TiC あるいは TiN が Ti と反応して, Ti₂C あるいは Ti₂N などの化合物を形成することはない。なお, この試料では, TiB₂ が残留しているのに対し Ti は残留していない。このことは, EPMA による面分析でも確かめられた。Ti-B-C 三元系状態図¹⁶⁾によると, TiC が存在する場合には, 高温では TiB, TiC, TiB₂ が安定であり, Ti の一部は TiC に固溶していると考えられる。Ti に対して広い固溶限をもつ TiN を混合した場合も同様である。このように, TiB₂ と Ti を等量混合しても, これらがすべて TiB になることはないが, 以下では, TiB₂ と Ti の理想焼結体 TiB が形成されているとして, (TiB₂-Ti)-TiC または (TiB₂-Ti)-TiN 混合粉末の焼結試料を TiB-TiC または TiB-TiN 試料と表記することにする。

なお, Ti 粉末を用いずに, TiB₂ と TiC 粉末のみを混合して 1973 K で焼結した試料の X 線回折パターンには, TiB₂ と TiC のピークのみが現れ, TiB₂ が分解していることはない。

3.1.2 相対密度, ヴィッカース硬さおよび 3 点曲げ強さ

Fig. 4 に, TiB-TiC および TiB-TiN 試料の TiC または TiN 比率 (全素粉末量に対する TiC または TiN 粉末のモル比で定義する) と相対密度, マイクロヴィッカース硬さおよび 3 点曲げ強さの関係を示す。ここで, 相対密度は, Ti と TiB₂ が完全に反応してポイドを含まない TiB-TiC および TiB-TiN 試料になるとして計算した理論密度 (各相の理論密度は, (TiB: 5.26 Mg/m³, TiC: 4.84 Mg/m³, TiN: 5.44 Mg/m³ である) に対する, 実際の焼結試料の密度 (測定値) の比である。Fig. 4 によると, TiC または TiN 比率の上昇と

Fig. 4 Relationships between TiC or TiN ratio and relative density, Vickers hardness and bending strength for TiB-TiC and TiB-TiN specimens.

ともに、相対密度は増加している。しかし、 TiB_2 (密度: 4.5 Mg/m^3) と Ti (密度: $\text{Ti} : 4.54 \text{ Mg/m}^3$) がすべて TiB になるのではなく、実際には、 TiC または TiN 比率が小さいほど、 TiB_2 が残留する割合が増えるので、実質上の相対密度は、 TiC および TiN 比率が小さいほど大きくなると思われる。一方、 TiC および TiN は Ti を固溶して、それらの密度自体も変化する。したがって、このような複雑な多相組織では、真の相対密度を求めることは難しい。しかし、後述の破面観察によると (Fig. 6 参照)、 TiC 比率が 60% までは、ポイドの含有率は極めて小さく、焼結は十分進行していると考えられる。

つぎに、 TiB-TiC および TiB-TiN 試料のマイクロヴィッカース硬さ HV および曲げ強さ σ_b は、 TiC または TiN 比率 20~30% 程度で最も大きくなるが、それ以上では減少する。また、 TiC 、 TiN いずれを混合しても HV および σ_b はほぼ同じである。 TiB-TiN 試料については、焼結温度 1673~1973 K の範囲内では、 HV および σ_b はあまり変化しない。 Ti-B-C 三元系状態図¹⁶⁾によると、 TiC 20% 近傍は共晶成分に近く、この成分付近の試料では、軟化が生じて焼結が進行しやすかったと考えられる。

Fig. 5 Relationships between TiC ratio and relative density, Vickers hardness and bending strength for TiB_2 - TiC specimens.

Fig. 5 に、1973 K で焼結した TiB_2 - TiC 試料の TiC 比率と相対密度、硬さおよび曲げ強さの関係を示す。この試料は、 TiB_2 と TiC の 2 相のみで構成されているので、相対密度の計算誤差は少ない。この図によると、 TiC 比率が 60~70% 程度で、相対密度、硬さおよび曲げ強さのいずれも極大値をとる。この試料の硬さは TiB-TiC 試料 (TiC 比率 20~40%) とほぼ同じであり、曲げ強さは約 1.5 倍である。 TiB_2 - TiC 二元系状態図¹⁶⁾によると、 TiC 60% 付近が共晶成分である。したがって、この成分に近い試料では、焼結が進行しやすく密度が増加し、硬さおよび曲げ強さの増加に寄与したと思われる。

このように、 TiB-TiC および TiB_2 - TiC 試料の硬さおよび曲げ強さは、単なる混合則によらず、ある混合割合で極大値を示す。すなわち、複合化により、機械的特性が改善される。

3.1.3 破面観察

Fig. 6(a)~(d) に、1973 K で焼結した TiB-TiC 試料の 3 点曲げ試験後の破面を示す。 TiC 比率が 20% の試料 (a)、40% の試料 (b) および 60% の試料 (c) は、粒内で破壊している。破面上には空洞はほとんど見られず、焼結は十分に進んでいると思われる。しかし、 TiC 比率が 80% の試料 (d) では、粒界割れが起こっており、微細な空洞も存在する。この

Fig. 6 Fracture surface of TiC-TiB specimens ($T=1973$ K).

様相は、焼結が十分に進んでいないことと、TiB の割合が少なく、TiC 粒子を十分に結合できなかったことを示唆している。これらの結果は、Fig. 4 に示した TiB-TiC 試料の硬さおよび曲げ強さの結果とほぼ対応している。なお、破面で観察される粒径は、チタン素粉末の平均粒径 $40\text{ }\mu\text{m}$ よりはるかに小さい。これは TiB₂ 粉末と Ti 粉末が反応した際に、微細な TiB 結晶があらたに形成されたことを示している。

TiB₂-TiC 試料については、曲げ強さの小さい TiC30%試料で一部未焼結粒子の粒界割れが観察されたが、曲げ強さの大きい TiC70%試料ではその割合は少なかった。

3.1.4 曲げ強さに及ぼす焼結温度の影響

Fig. 7 は、硬さおよび曲げ強さがほぼ最大となった TiB80%-TiC20%試料および TiB₂50%-TiC50%試料の焼結温度 T と曲げ強さ σ_b の関係を示した結果である。この図によると、TiB のみの試料および TiB-TiC 試料の σ_b は T にあまり依存しないが、TiB₂-TiC 試料では、 T が低いと σ_b は小さい。また、相対密度および硬さも同様な傾向を示した。このように、TiB₂-TiC 試料は、高温で焼結しないと高い曲げ強さおよび硬さを示さないが、TiB₂ と Ti 粉末を反応させて TiB を形成させる TiB-TiC 試料では、焼結温度が低くても、高い曲げ強さおよび硬さが得られる。このことは、TiB₂ と Ti を混合して焼結すると、TiB₂ + Ti $\rightarrow$ TiB の反応が、少なくとも 1673 K 以上で生じていることを示唆してい

Fig. 7 Relationships between sintering temperature and bending strength for TiB, TiB-TiC and TiB₂-TiC specimens.

る。

そこで、前出の Fig. 2(a)に示すように、TiB₂ と Ti または TiB₂ と TiC の混合粉末を型に入れ、型の温度 T_g を約 2 K/s の速度で連続的に上昇させながら、試料の温度 T_s を測定した。これから、 T_g の上昇にともなう、両者の温度差 $\Delta T = T_s - T_g$ ($T_s > T_g$) を調べた結果を Fig. 8 に示す。まず粉末試料の代わりに、黒鉛シートを用いた場合には、 ΔT は T_g の増加とともに単調に増加している。一方、両粉末試料について測定した ΔT は、 T_g が約 1150 K (試料の温度は約

Fig. 8 Difference in temperature between sample and graphite die.

1300 K)以下では、ほぼ同じであるが、それ以上の温度では、大きく異なっている。TiB₂-Ti 粉末試料では、 T_g の上昇とともに、 ΔT は約 1150 K から徐々に増加している。一方、TiB₂-TiC 粉末試料では、 ΔT が一度低下した後上昇し、約 1500 K から急に上昇している。

このように、混合粉末試料においてのみ、 T_g と ΔT の関係に変曲点が現われる理由としては、主に二つのことが考えられる。一つは、通電焼結が進行する過程で、試料の電気抵抗が変化することであり、二つ目は、TiB 形成反応による発熱または TiB₂ 粉末の酸化による吸熱である。まず、TiB₂-Ti 粉末試料では、温度の上昇とともに Ti 粉末が圧力下で変形して、TiB₂ との接触面積が大きくなると思われる。そのため電気抵抗が減少して電流が増加し、温度が上昇しやすくなると思われる。また、TiB₂-Ti 混合粉末を焼結すると、1373~1473 K 以上で発熱反応を生じて TiB となる^{11,12)}。この温度は、Fig. 8 において、 ΔT が徐々に上昇し始める型の温度 $T_g = 1150$ K (試料温度 $T_s = 1300$ K) とほぼ同じである。これらの理由により、試料作製時の焼結保持期間中に焼結が十分進行し、Fig. 7 に示したように、焼結温度が 1673 K 以上では焼結温度にあまり依存せず曲げ強さが大きくなったものと思われる。

一方、TiB₂-TiC 混合粉末試料では、TiB₂ と TiC は硬質であるため、高温・圧力下でも粉末の変形は起こりにくい。このため試料を流れる電流は小さく、温度上昇は低いと思われる。また、TiB₂-TiC 粉末試料では $T_g = 1174$ K から試料の温度が低下している。その原因は、TiB₂ 粉末試料の酸化吸熱が起こるか、酸化皮膜の形成により TiB₂-TiC 試料の電気抵抗が増大して電流が低下するためと思われる (TiB₂-Ti 粉末試料でも $T_g = 1200$ K 付近で、TiB₂ の酸化吸熱反応によるとと思われる温度上昇の停滞が起こっているが、その程度は小さい)。型の温度が約 1500 K になると、TiB₂ および TiC 粒の軟化・変形により、酸化皮膜が破壊されて電流が増大し、試料の温度が急上昇して焼結が進行したと思われる。このため、TiB₂-TiC 試料は、1973 K の高温で焼結したときのみ、曲げ強さが大きくなったものと思われる。

3.2 接合試料

3.2.1 曲げ強さ

単層試料において硬さおよび曲げ強さが大きい TiB80%-TiC20% 試料の仮焼結体を Ti-6Al-4V 合金に重ね、1673 K で焼結・接合した。接合温度を、TiB-TiC 試料単体作製時の 1973 K (Ti-6Al-4V 合金の融点に近い) より 300 K 低くした理由は、Fig. 7 の結果から、この温度でも曲げ強さは低下しないことと、基材組織の粗大化と冷却後の界面はく離 (熱応力によって生じる) を防ぐためである。また、接合後、冷却過程で発生する熱応力を緩和するため、TiB₂25%-Ti75% 混合粉末 (焼結後 TiB50%-Ti50% 層となる) を中間層として用いた試料も作製した。

これらの接合試料の 3 点曲げ試験を行った結果を Table 1 の A~J に示す (下側の層に引張り応力が作用する)。この表で、公称曲げ強さ σ_N は、最表層に割れが生じたときの曲げモーメントを、試料が単層であるとしたときの断面係数で割った値であり、試料全体の耐荷能の目安を与える。また σ_T は、最表層に割れが生じたとき、表面に加わっていた実際の応力 (真曲げ強さ) であり、前報¹⁴⁾に記載の計算式により求めた。その際、各層の縦弾性係数はナノインデンテーション法¹⁵⁾によって求め、Ti-6Al-4V 合金で 109 GPa、TiB80%-TiC20% 層で 179 GPa、TiB₂30%-TiC70% 層で 131 GPa、TiB50%-Ti50% 中間層で 197 GPa とした。

Table 1 によると、TiB80%-TiC20% 試料を表面層とした試料 (A~J) の公称曲げ強さ σ_N は、基材厚さに対する TiB80%-TiC20% 層の相対厚さが小さいほど大きくなる傾向にあり、真曲げ強さ σ_T も同様である。とくに、基材厚さの厚い試料 H では、 σ_T が 947 MPa であり、単層試料の平均曲げ強さ (約 400 MPa) よりはるかに大きい。

つぎに、TiB₂30%-TiC70% 仮焼結体を Ti-6Al-4V 合金へ重ね、1673 K で焼結・接合した。これらの試料 (K, L) の 3 点曲げ試験結果を Table 1 に示す。真曲げ強さ σ_T は、単層の曲げ強さ (約 650 MPa) より低い。この理由は、仮焼結した表面層の焼結温度が、単体作製時の最適焼結温度 1973 K (Fig. 7 参照) より低く、焼結が不完全であったためと考えられる。そこでまず、1973 K で本焼結した曲げ強度の大きい TiB₂30%-TiC70% 試料を、 $T = 1673$ K で Ti-6Al-4V 合金へ直接接合した。しかしながら通電接合後、試料を取り出したとき、4 個の試料すべてで、接合界面近傍にき裂が認められた。これは、表面層に焼結が完了しているものを用いているため、界面で接合が起こりにくかったことと、TiB₂30%-TiC70% 試料の線膨張係数 ($6.84 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) と Ti-6Al-4V 合金のそれ ($8.40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) の差によって接合後の冷却時に熱応力が発生し、これが界面強度を超えたためであると考えられる。つぎに、この熱応力を緩和する目的で、1973 K で本焼結した TiB₂30%-TiC70% 試料を最表面層とし、接合性のよい TiB80%-TiC20% 試料 ($T = 1973$ K で仮焼結) を中間層として、1673 K で Ti-6Al-4V 合金板へ接合した。しかしながら、この場合も、3 個の試料で、表面層と中間層の間ではく離が生じた。接合のできた試料 (M) について 3 点曲げ試験結果を行ったが、Table 1 に示すように、その真曲げ

Table 1 Bending strength of bounded specimens.

Specimen	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Cross section of specimen
Fracture type	II	I	I	I	I	II	II	II	II	I
σ_N (MPa)	142	136	196	231	178	285	317	418	281	250
σ_T (MPa)	269	165	369	445	370	599	686	947	519	562
σ_R (MPa)	63.8	64.0	63.8	63.6	66.1	15.3	-28.8	-103.5	-51.6	-82.7
Specimen	K				L	M	σ_N —Nominal bending strength σ_T —True bending strength σ_R —Residual stress			
Cross section of specimen
Fracture type	III				III	I				
σ_N (MPa)	178				318	252				
σ_T (MPa)	342				633	450				
σ_R (MPa)	-1.5				-53.6	17.7				

強さはかなり低い。

なお、Table 1 に示すタイプ I の破壊様式は、TiB80%-TiC20%試料を表面層とし、TiB50%-Ti50%試料を中間層とした接合試料(A~D)でよく見られる。すなわち、曲げ試験において、ある荷重で表面層に割れが入り荷重が一度低下するが、さらに荷重を加えると、基材が破壊する前に、き裂が界面を進展して完全にはく離する(その時の最大荷重は、表面層の割れ荷重よりも低い)。タイプ II の破壊様式は、中間層を有していない TiB80%-TiC20%層接合試料(E~J)で多く見られる。荷重の増加とともに、表面層が割れて荷重は一度低下するが、き裂が基材中を進展するとともに荷重が増加し、表面層が割れる荷重よりも大きな荷重で試料全体が破断する。したがって、界面ではく離が生じないという接合性の点からは、TiB80%-TiC20%試料と Ti-6Al-4V 基材を直接接合しても何ら問題はなく、最終破壊応力も大きい。また、Type III は TiB₂30%-TiC70%試料を表面層として用いた接合試料で見られるものである。表面層にき裂が入り、き裂は接合界面を進展する。さらに荷重を加えると、界面き裂は停止するが、中央部に発生したき裂が、基材を横断して試料が破断する(その時の最大荷重は、表面層の割れ荷重よりも大きい)。

このように、TiB80%-TiC20%試料は TiB₂30%-TiC70%試料より、単体としての曲げ強さはやや劣るが、Ti-6Al-4V 合金と直接接合しても界面がはく離することはなく、しかも接合材の真曲げ強さが大きい。これに対し、TiB₂30%-TiC70%試料と Ti-6Al-4V 合金を接合した試料の接合強度は低く、中間層を用いても接合強度、表面強度ともに改善されない。もちろん、焼結・接合温度を 1973 K 程度に上げれ

ば、TiB₂-TiC 表面層の焼結性と接合強度は大きくなるが、この温度は、Ti-6Al-4V 合金の融点に近いから、これは不可能である。したがって、TiB₂ と Ti の TiB 形成反応を利用して、表面層の焼結と基材への接合を同時に行う方が有利であると思われる。

3.2.2 EPMA による接合界面近傍の元素分析

TiB80%-TiC20%複合試料を 1673 K で Ti-6Al-4V 合金へ接合した試料の断面を、EPMA により面分析した。その結果を Fig. 9 に示す。SEM 写真に見られるように、接合界面には拡散層ができていて、C はほとんど拡散していないが、基材からの V および Al の拡散、表面層からの B の拡散が認められ、これにより、界面強度が保持されたと考えられる。なお、TiB₂30%-TiC70%仮焼結体を 1673 K で Ti-6Al-4V 合金に接合した場合には、拡散層がやや明瞭であった。この場合には表面層中の TiB₂ と基材の Ti が反応した可能性があるが、前述のように、界面のはく離が起こりやすい。

3.2.3 曲げ強さに及ぼす残留応力の影響

前報¹⁴⁾で述べたように、真曲げ強さ σ_T が各層の厚さに依存する理由は、各層の線膨張係数の違いから、冷却後、残留応力が発生するためと考えられる。そこで、本研究でも、前報の計算式を用いて、残留応力を求めた。その際、Ti-6Al-4V 合金の線膨張係数 α を $8.40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ とした。また、TiB80%-TiC20%層の α を $6.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、TiB50%-Ti50%中間層の α を $7.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ としたが、それらの値は、TiC の $\alpha = 7.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、Ti の $\alpha = 8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、TiB₂ の $\alpha = 6.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (TiB の線膨張係数も TiB₂ に等しいとした) から^{17,18)}、内挿により算出した。

Fig. 9 EPMA mapping analysis near the interface between TiB80%-TiC20% ceramic layer and Ti-6Al-4V alloy substrate.

Fig. 10 Relationship between residual stress and true bending strength.

高温で試料を焼結・接合するときには、熱応力は発生しないが、接合後、973 K から室温(288 K)まで冷却される間に熱応力が発生して($\Delta T = 973 - 288$ K), 室温で残留応力となるとした。すべての試料について、表面の残留応力 σ_R を計算した結果を Table 1 に合わせて示す。Fig. 10 に、表面層に TiB80%-TiC20% 試料を用いた接合試料(試料 A~J)の σ_R と真曲げ強さ σ_T の関係を示す。圧縮残留応力が作用する場合の接合試料の σ_T は、単体試料のそれより大きく、引張り残留応力が作用する場合には小さい。 σ_T の変化割合 $\Delta\sigma_T / \Delta\sigma_R$ は、 σ_R がそのまま σ_T に影響すると考えた場合(図中の二点鎖線で示す)より大きい。この違いは、 σ_R の計算において、 ΔT の見積もりが小さいためおよび各層の線膨張係数の見積もりが不正確であるためと考えられる。

本研究では、接合体の常温での曲げ強度を検討したが、このような接合体を、常温付近で耐摩耗部材として用いる場合

には、圧縮の残留応力が存在するように TiB-TiC 層の厚さを決定すれば、割れが発生しにくくなると思われる。

また、このような接合体を高温で用いるには、表面層の高温耐摩耗性および耐酸化性が重要になる。とくに、耐酸化性については、表面層の貫通気孔が問題になる。Fig. 6 によると、本研究で作製した TiB-TiC 試料中の空洞は少ないので、十分な耐酸化性を有すると思われる。

4. 結 言

TiB₂, Ti および TiC または TiN 混合粉末を放電・通電焼結することにより TiB-TiC, TiB-TiN および TiB₂-TiC 複合セラミックスを作製し、試料の密度、マイクロヴィッカース硬さおよび曲げ強さを調べた。また、これらの試料を Ti-6Al-4V 合金基材へ接合し、曲げ強さを評価した。その結果、以下のことが明らかになった。

(1) X 線回折の結果によると、TiB₂50%-Ti50% 混合粉末に TiC または TiN 粉末を混合して焼結した試料では、TiB₂ と Ti の大部分が TiB となり、Ti が TiC および TiN と反応して Ti₂C または Ti₂N になることはない。TiB₂ と TiC を混合して焼結した試料では、TiB₂ および TiC は未反応のまま存在する。

(2) TiB-TiC または TiB-TiN 単層試料の場合、マイクロヴィッカース硬さおよび曲げ強さは、TiC または TiN 比率が 20% 程度で最大値をとる。TiB₂-TiC 単層試料の場合、相対密度、マイクロヴィッカース硬さおよび曲げ強さは、TiC 比率 70% 程度で最大値をとる。TiB₂30%-TiC70% 試料の曲げ強さは TiB80%-TiC20% 試料のそれより大きい。

(3) TiB80%-TiC20% 試料は Ti-6Al-4V 合金の融点より

低い 1673 K で接合できる。これらの接合試料の室温での曲げ強さは、各層の厚さと試料全体の厚さの比により変化し、表面層が薄い場合には、TiB80%-TiC20%単層試料の曲げ強さより大きい。これらの曲げ強さの変化は、接合試料表面の残留応力を考慮することによりほぼ説明できる。

(4) TiB₂30%-TiC70%仮焼結試料を表面層とし、1673 K で Ti-6Al-4V 合金基材に接合した試料の曲げ強さは、1973 K で焼結した TiB₂30%-TiC70%単体試料のそれより小さく、界面もはく離する。この接合温度では、表面層の焼結と界面の接合が生じにくい。

終わりに、本研究に熱心に協力された井上大河君(当時学生)に感謝します。また、放電焼結機を使用させていただいた、本学の柳澤 平教授に感謝します。

文 献

- 1) O. Yanagisawa, T. Hatayama and K. Matsugi: *Materia Japan* **33**(1994) 1489-1496.
- 2) K. Matsugi, T. Hatayama and O. Yanagisawa: *J. Japan Inst. Metals* **59**(1995) 740-745.
- 3) K. Matsugi, S. Ozawa, T. Hatayama and O. Yanagisawa: *J. Japan Inst. Metals* **61**(1997) 519-527.
- 4) T. J. Davies and A. A. Ogwu: *Powder Metallurgy* **38**(1995) 39-44.
- 5) T. Watanabe and Y. Tokunaga: *Bull. Japan Inst. Metals* **25**(1986) 1018-1023.
- 6) T. Watanabe and K. Ishibai: *J. Japan Soc. Powder and Powder Metall.* **25**(1978) 29-34.
- 7) J. M. Yang, S. M. Jeng and C. J. Yang: *Materials. Sic. Eng. A* **138**(1991) 155-167.
- 8) A. B. Kloosterman, B. J. Kooi and J. TH. M. De Hosson: *Acta Mater.* **46**(1998) 6205-6217.
- 9) M. Hagiwara, S. Emura and Y. Kawabe: *J. Iron and Steel Inst. Japan* **83**(1997) 49-54.
- 10) J. H. Hwang, T. Tagawa, H. Hira and T. Miyata: *J. Soc. Mat. Sci. Japan* **47**(1998) 177-183.
- 11) S. Gorsse, J. P. Chaminade and Y. Le Peticorps: *Composite Part A* **29A**(1998) 1229-1234.
- 12) M. Kobayashi, K. Funami, S. Suzuki and C. Ouchi: *Mater. Sci. Eng. A* **243**(1998) 279-284.
- 13) G. Wen, S. B. Li, B. S. Zhang and Z. X. Guo: *Acta Mater.* **49**(2001) 1463-1470.
- 14) K. Nakasa, M. Kato and H. Matsuyoshi: *J. Japan Inst. Metals* **61**(1997) 311-318.
- 15) H. Hirotaka: *Metals and Technology* **69**(1999) 139-141.
- 16) Ed. By A. E. McHale: *Phase equilibria diagrams; phase diagrams for ceramists Vol. X/Borides, carbides, and nitrides*, (American Ceramic Society, Westerville, Ohio 1994) pp. 193-196.
- 17) Р. Б. КОТЕЛЬНИКОВ, С. Н. БАШЛЫКОВ, З. Г. ГАЛИАК-БАРОВ, А. И. КАШ ТАНОВ: *Особо тугоплавкие элементы и соединения/СПРАВО ЧНИК: ИздатеиЪство «Метапугия»*, Москва (1969) pp. 28.
- 18) Ed by J. F. Shackelford and W. Alexander: *The CRC Materials Science and Engineering Handbook*, (CRC Press, London, 1992) pp. 356-358.