TiB₂-ZrO₂ 焼結体の作製と機械的性質

NKK 中央研究所 鳥塚 史郎, 西尾 浩明

Shiro Torizuka and Hiroaki Nishio: Fabrication and Mechanical Properties of TiB₂-ZrO₂ Sintered Body.

Full dense TiB₂ sintered body containing ZrO₂ between 0wt% and 40wt% was fabricated by glass encapsulation HIP method. Three point bending strength of TiB₂ increased drastically by adding 10wt%ZrO₂, compared to that of monolithic TiB₂. Three point bending strength and Vickers hardness of TiB₂-10wt%ZrO₂ sintered body were 1.17GPa and 23.4GPa, respectively. Such an amount of ZrO₂ was effective to fabricate high strength and high hardness of TiB₂ sintered body. However, three point bending strength decreased with increasing ZrO₂ content. On the other hand, fracture toughness increased linearly with increasing ZrO₂ content. TiB₂-30wt%ZrO₂ sintered body exhibited a high fracture toughness of 8.2MPam^{1/2}. The amount of monoclinic ZrO₂ increased with increasing ZrO₂ content. This increase resulted in the decrease in strength, while the fracture toughness increased.

(Received February 4, 1989)

1. 緒言

TiB₂は、高硬度、高融点、良導電性といった優れた特徴をもち、高耐摩耗材料、高耐食材料として期待されている。しかし、TiB₂は粒成長をおこしやすくTiB₂の単味焼結では、緻密かつ高強度な焼結体を得ることは難しい。¹⁾したがって、高強度焼結体を得るためには、適切な焼結助剤を添加することや第二成分との複合化が必要となる。このTiB₂の高強度化を試み、添加剤としてZrO₂を選択した。渡辺らはホットプレス法を(1900°C)用いてZrO₂がTiB₂の高強度化に有効であることを示したが、ZrO₂添加量が20wt%以下では、緻密な焼結体を得ることが難しかった。²⁾そこで、ガラスカプセルHIP法を焼結方法として用い、難焼結性ではあるが高硬度の期待できるZrO₂添加量が20wt%以下の焼結体の作製に主眼を置いて、高強度TiB₂-ZrO₂焼結体の作製を行った。ZrO₂は応力誘起変態、マイクロクラックの高靱性化作用を持っている。³⁾さらにTiB₂の高靱性化についても、同時に検討した。また、ZrO₂の効果を明確にするため、TiB₂単味焼結体の作製も試みた。

2. 実験方法

Table.1に使用したTiB₂粉末とZrO₂粉末の比表面積と化学組成を示す。両粉末をボールミルを用いて、エタノール中で混合、粉碎を行った。ZrO₂量として 0, 10, 20, 30, 40wt%の5水準を選択した。得られたスラリーをロータリーエバポレーターを用いて乾燥の後、80mm×25mmの金型にてプレス成形(100kg/cm²)、CIP(3ton/cm²)を行い、59%の相対密度を持つ成形体を得た。この成形体を高温で真空脱気し、ガラスカプセルHIPに処した。カプセルの材質はバイコールガラスで、HIP条件は1600°C, 2000atm, 2hrとした。得られた焼結体について、密度(アルキメデス法)、3点曲げ強さ(試験片寸法, 3×4×36mm, スパン長30mm, クロスヘッド速度0.5mm/min)、ビッカース硬度(p=500gf)、破壊靱性値(インデンテーション法, p=20kgf)の各機械的特性を測定した。

Table 1 Specific surface area and Chemical analysis of TiB₂ powder and ZrO₂ powder.

Powder	Specific surface area (m ² /g)	Chemical analysis (wt%)				
		B	O	C	N	Fe
TiB ₂	5.20	29.7	1.75	0.18	0.11	<0.15

Powder	Specific surface area (m ² /g)	Chemical analysis (wt%)				
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	lg.loss
ZrO ₂	14.6	0.005	0.002	0.003	0.007	0.7

破壊靱性値の計算には新原の式 $K_{Ic} = 0.203(a/c)^{3/2} * H_v * a^{1/2}$ を用いた。また、焼結体の微細構造については、研磨面の光学顕微鏡観察、破面のSEM観察を行った。結晶構造については、X線回折法(Cu, K α)を用いて相同定を行った。

3. 結果および考察

Fig.1に焼結体の組織を、Fig.2に焼結体の密度を示す。得られたTiB₂単味焼結体の密度は4.52g/cm³であり、これは理論密度(4.53g/cm³)の99%に相当する。TiB₂-ZrO₂焼結体の組織はTiB₂とZrO₂の二相構造を有しており、白い部分がTiB₂で黒い部分がZrO₂である。ZrO₂添加量が10および20wt%の焼結体には残留気孔は、ほとんど見い出されなかった。一方ZrO₂添加量が30wt%と40wt%の焼結体中には、残留気孔がZrO₂部分にわずかであるが見い出された。このように、ガラスカプセルHIP法により難焼結性と考えられたTiB₂単味焼結体とZrO₂添加量が20wt%以下のTiB₂-ZrO₂焼結体の緻密化が達成できた。

ガラスカプセルHIP法は、2000atmの高圧力下で焼結を行う高圧焼結法であり、この圧力はホットプレスよりも1桁高く、ホットプレスよりもさらに大きな焼結駆動力を得ることができる。また、このため焼結温度を常圧焼結に比べ、低く設定することも可能となる⁴⁾。今回、1600℃のHIP温度で緻密な焼結体を得ることができたが、これはガラスカプセルHIPの高圧の効果であり、このような低温でも十分な焼結駆動力を有していたと言える。

Fig.1 Microstructures of TiB₂-ZrO₂ sintered bodies fabricated by glass encapsulation HIP method

TiB₂は粒成長しやすく、粒界の気孔は容易に粒内にとりこまれてしまう。TiB₂単味焼結体においては、単に温度を上げるだけではこの粒成長が生じてしまい、緻密化できない。従ってホットプレスのような加圧焼結法を用いて、比較的低温で焼結する必要がある。

HIP法により、焼結温度を1600°Cとすることができたが、このためTiB₂の粒成長は十分に抑制され、緻密化が達成された。Fig.2の中で鎖線は、TiB₂ (4.53g/cm³)と単斜晶ZrO₂の密度 (5.83g/cm³) から複合則を用いて計算したTiB₂-ZrO₂焼結体の理論密度である。一方、一点鎖線はZrO₂が正方晶 (6.07g/cm³) である場合の理論密度である。

10wt%ZrO₂の場合の密度は一点鎖線上にあり、ZrO₂は正方晶が多いことを示している。ZrO₂が30~40wt%になると密度は鎖線に近づいてゆき、単斜晶の割合が増加したものと思われる。Fig.3にX線回折の結果を示すが、得られた相はTiB₂、正方晶ZrO₂ (t-ZrO₂)、単斜晶ZrO₂ (m-ZrO₂) の三つであった。また、ZrO₂の添加量が増えるにつれ、m-ZrO₂のピークが顕著に大きくなり、m-ZrO₂の量と割合が増していることがわかった。このことは密度で得られた結果と一致している。

Fig.4に焼結体の3点曲げ強さ、ビッカース硬度、破壊靱性値 (K_{IC}) を示す。TiB₂単味焼結体の強度が450MPaであったのに対し、ZrO₂を10wt%添加することによって、強度は著しく向上し、1170MPaを得た。その後、強度はZrO₂添加量に対し、ほぼ直線的に低下しZrO₂添加量が20wt%で873MPa、40wt%で620MPaであった。ビッカース硬度については、TiB₂単味焼結体の硬度が25.6GPaであったのに対し、ZrO₂10wt%添加では23.4GPa、20wt%添

Fig.2 Densities of TiB₂-ZrO₂ sintered bodies fabricated by glass encapsulation HIP method.

Fig.3 X-ray diffraction patterns of TiB₂-ZrO₂ sintered bodies fabricated by glass encapsulation HIP method.

- (a) TiB₂ monolithic
- (b) TiB₂-10wt%ZrO₂
- (c) TiB₂-20wt%ZrO₂
- (d) TiB₂-30wt%ZrO₂
- (e) TiB₂-40wt%ZrO₂

加で21.2GPaと高硬度であったが、硬度も、ZrO₂添加量に対し直線的に低下した。ZrO₂をTZPとみなし、その硬度(15GPa)とTiB₂の硬度(26GPa)より、複合則を用いて計算したTiB₂-ZrO₂焼結体の理論硬度を鎖線で示す。実際の硬度はこれに比べ低く、さらにこの硬度の差はZrO₂添加量に応じて大きくなった。Fig.3に示したように、ZrO₂の添加量に応じて、 t -ZrO₂に比べ m -ZrO₂の量が増加が著しかったことより、強度と硬度の低下はこの m -ZrO₂量の増加と関係があると考えられる。すなわち、ZrO₂は $t \rightarrow m$ 変態に伴い、4%の体積膨張を起こすが、これに伴いマイクロクラックが発生する。したがって、このマイクロクラックによって強度、硬度が低下したと思われる。

破壊靱性値については、TiB₂単味焼結体の K_{IC} が $3.4\text{MPa}^{1/2}$ であるのに対し、 K_{IC} はZrO₂の添加にしたがって直線的に上昇し、30wt%添加で $8.2\text{MPa}^{1/2}$ になった。Fig.5に焼結体の破面を示すが、TiB₂単味焼結体では粒内割れの特徴である平坦な破面を示している。一方、TiB₂-ZrO₂焼結体は、破面は凹凸に満ちた粒界割れを示していた。特に、ZrO₂自体は複雑な破面を呈していた。TiB₂の周囲に存在するZrO₂は、クラックをTiB₂粒界にそって屈曲させたと言え、このクラックの偏向が K_{IC} 上昇の原因の一つと考えられる。破壊靱性の上昇は、 m -ZrO₂量と対応していたが、このことからマイクロクラックの発生も K_{IC} 上昇の原因の一つと思われる。

前述したように10wt%の割合でZrO₂を添加することによって焼結体の強度は著しく向上したが、この原因として組織が緻密であること、ZrO₂がTiB₂の粒成長を抑制すること(Fig.5)、さらに破壊の形式がTiB₂単味の粒内割れからZrO₂の添加によって粒界割れに変わり、 K_{IC} が3.4から $4.3\text{MPa}^{1/2}$ と上昇したことが考えられる。TiB₂単味焼結体の曲げ強さは、450MPaであったが、ここでZrO₂をTZPとみなし、その強度を2Y-TZP相当の1500MPaと仮定する。複合則より、TiB₂-10wt%(7.8vol%)ZrO₂焼結体の強度は、532MPaとなり、実際の1170MPaの半分以下にすぎない。したがってTiB₂単味焼結体は本来、450MPaよりはずっと高強度なのではないかと考えることも可能で、複合則より逆算するとその強度は、1109MPaとなる。実際、TiB₂単味焼結体にお

Fig.4 Mechanical properties of TiB₂-ZrO₂ sintered bodies fabricated by glass encapsulation HIP method.

いては、残留気孔や粒成長⁵⁾、さらには粒界に存在している酸化物層等の問題が原因で高強度な焼結体を得ることは難しいと思われる。ZrO₂を粒界に存在させることにより、少なくともTiB₂の粒成長を抑制し、緻密な組織を得ることができた。さらにZrO₂は酸化物であるため、TiB₂表面の酸化物と親和性が良く、強く接合できる可能性がある。したがってZrO₂はTiB₂の真の強度に近いものを発現させることができたのではないかと考えられる。

4. 結言

- (1) ガラスカプセルH I P法により、従来難焼結性と考えられたTiB₂単味焼結体およびZrO₂添加量が20wt%以下を含む、ZrO₂添加量が0~40wt%の範囲でTiB₂の緻密な焼結体を作製できた。
- (2) TiB₂-ZrO₂焼結体の3点曲げ強さは、ZrO₂添加により著しく上昇し、TiB₂単味焼結体の450MPaに対し、10wt%ZrO₂で1170GPaの高強度を得た。強度はその後ZrO₂添加量に対し、直線的に低下した。
- (3) ビッカース硬度は、ZrO₂添加により低下するが、ZrO₂添加量が20wt%でもHv=21GPaであり、高硬度であった。
- (4) ZrO₂はTiB₂の高靱化に効果的であり、K_{IC}は、ZrO₂添加量に対して直線的に上昇し、ZrO₂添加量が30wt%でK_{IC}=8.2MPa^{1/2}を得た。

5. 参考文献

- 1) C.B.Finch, P.F.Becher, P.Angelini, S.Baik, C.E.Bamberger, and J.Brynestad, Advanced Ceramics Materials, 1[1] (1986) 50-54
- 2) T.Watanabe, K.Shobu, J. Am.Ceram. Soc., 62[2] (1985) C34-C35
- 3) N.Claussen, J. Am. Ceram. Soc., 59[1-2] (1976) 49-51
- 4) H.Larker, Industrial Heating Jan. (1984) 39-42
- 5) S.Baik, and P.F.Becher, J. Am. Ceram. Soc., 70[8] (1987) 527-530

Fig.5 Fracture surfaces of TiB₂-ZrO₂ sintered bodies fabricated by glass encapsulation HIP method.