HIP 焼結 TiB_2 の強度およびじん性に及ぼす酸化の影響†

武 藤 睦 治* 前 田 光 一**
岡 本 寛 己*** 原 田 淳***

Effects of Oxidation on Strength and Fracture Toughness
of HIP-sintered TiB_2 Ceramics

by

Yoshiharu MUTOH*, Kohichi MAEDA**, Hiromi OKAMOTO***
and Jun HARADA***

Fracture strength and fracture toughness tests were carried out on HIP-sintered TiB_2 specimens at elevated temperatures and the mechanisms of strengthening and toughening by oxidation at elevated temperatures were investigated. Both the fracture strength and fracture toughness of TiB_2 increased with increasing temperature up to 800~1100 K and then decreased. The room-temperature strength of the specimens heated at elevated temperatures showed a similar temperature dependence of high-temperature strength. The mechanism of strengthening of the oxidized TiB_2 seems to be as follows. When the TiB_2 specimen is heated, the volumetric expansion due to the oxidation reaction of $\text{TiC} \rightarrow \text{TiO}_2$, where TiC is used as a sintering additive, occurs. This volumetric expansion near the surface oxidized region creates the residual compressive stress, which increases the strength and the fracture toughness.

Key words : Strength, Toughness, High temperature, Oxidation, Mechanism of strengthening, Ceramics

1 緒 言

TiB_2 は高剛性、高硬度に加え導電性という特徴があり、難加工性が問題となっているセラミックスの中であって、放電加工による加工が可能である。高剛性および高硬度という特性は摺動材あるいは構造材としての可能性を示唆しており、現在、ウォータージェットノズル、超高温における保護材、導電性と強度が要求される接点材などを始めとして多方面での利用が進められている。しかし、これまで TiB_2 については、その難焼結性のため信頼性の高い焼結体が得られていなかったこともあり、焼結に関する研究^{1,2)}、摩擦に関する報告³⁾はあるが、その基本的強度特性およびじん性に関する報告はほとんどなく、十分明らかでないのが現状である。一方、近年、HIP（熱間等方加圧装置）を利用した焼結法の進歩にともない優れた TiB_2 焼結体が安定して製造されるようになった。

そこで本研究では、 TiB_2 の強度試験およびじん性試験を室温から 1673 K までの温度範囲で行い、高温での強度およびじん性を調べた。また強度試験に際しては、酸化の影響を調べる目的で大気および真空の両

雰囲気中で試験を行った。さらに、酸化による強度およびじん性向上の機構についても詳細な検討を加えた。

2 実験方法

2・1 供試材

供試材は、焼結助剤として 20 wt% の TiC を含む HIP 焼結 TiB_2 である。その空温におけるヤング率、硬度および密度を Table I に示す。製作した試験片形状寸法は $3 \times 4 \times 36$ mm であり、その寸法精度、表面仕上げ等は、JIS R1604 の標準曲げ試験片に準じている。

2・2 破壊強度試験

雰囲気の影響を調べるため、試験は大気中および真空中で行った。真空中における強度試験にはインストロン型万能試験機およびそれに取付けた真空電気炉

Table I. Mechanical properties of the material used.

Young's modulus (GPa)	Vicker's hardness (GPa)	Density (Mg/m ³)
542	24.3	4.60

† 原稿受理 平成元年 6 月 5 日 Received June 5, 1989

* 正 会 員 長岡技術科学大学 長岡市上富岡町, Nagaoka University of Technology, Kamitomioka-cho, Nagaoka

** 学生会員 長岡技術科学大学大学院 長岡市上富岡町, Graduate Student, Nagaoka University of Technology, Kamitomioka-cho, Nagaoka

*** 日本鋼管(株) 川崎市川崎区南渡田町, NKK Corp., Minamitoda-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki

を使用した。試験条件は、スパン長さ 27 mm の 3 点曲げとし、約 5×10^{-5} Torr の真空雰囲気中で所定温度に達した後約 10 分間保持し、0.5 mm/min のクロスヘッド速度で負荷した。

大気における強度試験には電気油圧サーボ式疲労試験機およびそれに取り付けた大気電気炉を使用した。試験条件は、スパン長さ 20 mm の 3 点曲げとし、大気中で所定温度に達した後約 10 分間保持し、ラムの変位速度 0.5 mm/min で負荷した。

以上の通常の強度試験に加え TiB_2 の酸化と強度の関係性を調べる目的で、673 K~1273 K の所定温度で 24 時間保持した試験片を用い、室温で強度試験を行った。さらに、高温にさらされたことによる材質的影響と表面酸化の影響を分離して検討するため、873 K で 24 時間酸化させた約 $10 \times 20 \times 50$ mm の角材の中心部から切り出した試験片を用意し、室温で強度試験を行った。また、大気加熱した TiB_2 表面に形成された物質を調べるため X 線回折も行った。

2・3 圧縮法 (Bridge Compression 法: BC 法) による破壊じん性試験^{4),5)}

試験片には、まず、予き裂発生源として、試験片中央部の 4 mm の板厚方向に 7 等分 6 個のピッカース圧こんを、ピッカース硬度計を用いて、負荷荷重 196 N、保持時間 20 s の条件で導入した。つぎに、Fig. 1 に示すような治具を用い、アンピルの Groove 幅を 5 mm とし、インストロン型万能試験機を用い、約 0.05 mm/min のクロスヘッド速度で圧縮荷重をかけた。圧縮荷重はぜい性予き裂導入時の pop-in の音で導入を確認した後ただちに除荷し、予き裂の導入状態を確認した。本供試材の場合、圧縮荷重が 5~6 kN でき裂が導入され、そのき裂長さは、2 mm 前後 ($a/W = 0.3 \sim 0.7$) であった。なお、導入された予き裂の軸方向の偏向はほとんど認められなかった。

Fig. 1. Precracking by the BC method.

つぎに、以上のようにして導入した予き裂材を、約 5×10^{-5} Torr の真空雰囲気中で、所定温度に達した後 10 分間保持し、その後スパン長さ 27 mm の 3 点曲げにより、0.5 mm/min のクロスヘッド速度で破壊じん性試験を行った。試験機および真空電気炉は強度試験の場合と同一である。

3 実験結果

3・1 破壊強度

TiB_2 の大気中および真空中での破壊強度の温度依存性を Fig. 2 に示す。図よりわかるように、いずれの雰囲気中でも破壊強度は、温度とともに上昇し、約 800~1100 K で最大値を示す。その後、破壊強度は低下を始め、1250 K ではほぼ室温と同じ強度を示した後、さらに低下する。室温から 673 K、および 1273 K から 1673 K の範囲では大気中および真空中の破壊強度にほとんど差がなかった。しかし、1073 K 前後においては真空中よりも大気中の強度が高くなった。

3・2 破壊じん性

Fig. 3 に BC 法による破壊じん性値 K_{Ic} の温度依存性を示す。図よりわかるように、 K_{Ic} は温度とともに上昇し、約 800 K で最大値を示す。1273 K になると、室温の破壊じん性値と同程度の値まで低下している。このような傾向は破壊強度と温度の関係に類似している。

破壊強度は 1273 K を越えると単調に低下したが、破壊じん性値は 1473 K からほぼ一定を示した。じん性試験の荷重-変位曲線によると、室温ではほぼ線形的に破壊するのに対し、1673 K では非線形であった。また、破面観察の結果、Fig. 4 に示すように安定き裂伝ぱが確認され、この現象のため、1473 K 以上で、 K_{Ic} 値が低下せず、むしろ増加したと考えられる。なお、安定き裂伝ぱが起こった場合については J_{Ic} 試験

Fig. 2. Relationship between fracture strength and temperature.

Fig. 3. Relationship between fracture toughness and temperature.

Fig. 4. Stable crack growth at 1673 K in the fracture toughness test.

のような取扱いが必要と思われるが、今回の場合 K_{Ic} 値は最大（すなわち破断）荷重から形式的に算定した。

3・3 破面観察

曲げ強度試験片およびじん性試験片の破面を走査型電子顕微鏡により詳細に観察した。大気中の曲げ試験片の破面は試験温度が 1273 K 以上の場合、破断後に受けた酸化の影響が著しく、破断時の破面の特徴が消失していたが、同様の強度特性を示した真空雰囲気

Fig. 5. Fractographs of fracture toughness test specimens.

の破面には酸化の影響がほとんど認められなかった。その破面観察結果によると、曲げ強度試験片、じん性試験片のいずれの場合とも同様で全般的に温度により大きな特徴の変化はないが、Fig. 5 に室温と 1673 K におけるじん性試験片の急速破壊部の破面観察例を示すように、室温の破面は粒内破壊と粒界破壊が混在しているのに対し、1673 K の破面はほとんど全体的に粒界破壊であった。このような観察結果にもとづくと、破壊強度およびじん性が 1273 K 以上で低下するのは粒界強度が低下するためと考えられ、その結果高温では粒内破壊が観察されなくなったものと考えられる。

4 考 察

TiB_2 の強度は Fig. 2 に示したように 800~1100 K で高強度を示し、さらにその範囲では真空中より大気中の方が強度が高い。このことから、 TiB_2 の高温強度には試験片表面酸化の影響のあることが推察される。そこで、以下に表面酸化が破壊強度に及ぼす影響について検討する。

大気中で 673~1273 K の温度で 24 時間保持した試験片を用い、室温で破壊強度試験を行った。その結果、Fig. 6 に示すように、破壊強度の温度依存性の結果とほぼ同様の室温破壊強度の加熱温度依存性を示した。なお、Fig. 2 と Fig. 6 で室温強度の実験点が一致していないのは供試材のロットが異なるので再試験を行っ

Fig. 6. Relationship between fracture strength and oxidation temperature.

Fig. 7. Fracture strength of the specimens for discussing the effect of oxidation.

Fig. 8. X-ray diffraction patterns.

ためである。つぎに、873 K で 24 時間酸化させた約 $10 \times 20 \times 50$ mm の角材の表面の酸化部を避け中心部から切り出した試験片を用い、室温で破壊強度試験を行った。その結果を Fig. 7 に示す。中心部から切り出した試験片の破壊強度は酸化していない室温での破壊強度とほぼ等しかった。このことから、強度の上昇は高温での材質の変化、あるいは焼結時に発生した残留応力の解放などによるものでなく、表面で生じる酸化などの現象に依存したものと考えられる。

そこで、表面における酸化物形成を確認するため、高温にさらしていない試験片と、1073 K で 10 分間保持した試験片表面を X 線回折により調べた。その結果を Fig. 8 に示す。これらの図より、加熱していない試験片からは現れず、加熱した試験片表面からだけ現れたピークの回折角を拾い、これに対応する結晶を ASTM カードで調べた。その結果、高温にさらした試験片表面には、チタンの酸化物系が存在することがわかった。すなわち、例えば $2\theta = 54.4^\circ$ の場合、 TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 に相当する。これら $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ の層はマグネリ層と呼ばれている。

これまで Si_3N_4 、 SiC あるいは β -サイアロンなどについて高温酸化により強度が上昇することが報告され、それは形成された酸化膜が先に欠陥をおおう (healing 効果)、あるいは欠陥先端の鋭さを低下させるためと説明されている。本実験の 873 K で 24 時間酸化させた曲げ試験片の表面粗さは $R_{\text{max}} = 2.4 \mu\text{m}$ (初期の粗さは $R_{\text{max}} = 0.4 \mu\text{m}$) であった。そこで、表面研磨により約 $5 \mu\text{m}$ 程度研磨することにより表面酸化膜を除去し、室温での破壊強度試験を行った。その結果を Fig. 7 に示すが、研磨前の酸化した試験片の破壊強度とほぼ等しかった。このように、表面酸化膜を除去した試験片の強度が低下しないこと、および TiB_2 に対する生成酸化物の TiO_2 、あるいは Si_3N_4 や SiC に対する $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$ や SiO_2 などのじん性は $K_{\text{IC}} = 1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 前後と基材に比べはるかに低いこと、など

(a) secondary electron image

(b) Y-Z module image

Fig. 9. SEM observations of oxidized surfaces.

を考慮すると、healing 効果による説明は必ずしも十分であるとは思われない。むしろ、表面酸化膜よりも、試験片内部の酸化の影響を受けた領域の酸化反応にともなう体積変化などが強度に関与している可能性が考えられる。

そこで、 TiC を助剤とする TiB_2 焼結体の酸化反応による体積変化について検討してみる。起こりうる反応としては

などをあげることができる。これらの反応について、体積変化を計算すると、 $\text{TiC} \rightarrow \text{TiO}_2$ の場合、約 44% の体積膨張、 $\text{TiC} \rightarrow \text{TiO}$ の場合、約 10% の体積収縮、および $\text{TiB}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$ の場合、約 62% の体積収縮が生じることになる。したがって $\text{TiB}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$ の反応がほとんど起こらず、主として $\text{TiC} \rightarrow \text{TiO}_2$ の反応が支配的であれば、体積膨張により、試験片表面近傍に圧縮残留応力を生じることになる。

Fig. 9 に 873 K で 24 時間保持した試験片表面の走査型電子顕微鏡による観察例を示す。同図 (a) は 2 次電子像であり、(b) は同一位置の Y-Z モジュール像である。同図 (a) からわかるように、酸化表面は 2 相になっており、その面積割合から TiB_2 母相に、 TiC 相が島状に存在していると考えられる。同図 (b) によれば

TiC 相は凸部となっており、酸化により体積膨張を生じたものと推察される。このような観察結果から、873 K 前後の高温においては式 (1) あるいは式 (2) の $\text{TiC} \rightarrow \text{TiO}_2$ の反応が生じているものと考えられる。なお、酸化物に比べ C のピーク強度は小さいので必ずしも精確ではないが、Fig. 8 の結果によれば C のピークは検出されないこと、また、873 K における酸化反応の自由エネルギーを求めると、式 (1) の場合、 -146.0 kcal/mol 、式 (2) の場合 -240.6 kcal/mol であることなどから、おそらく式 (2) の反応が主として生じていると考えられる。

なお、前述の他のセラミックス、 Si_3N_4 、 SiC 、 β -サイアロンなどの酸化反応の詳細は不明であるが、例えば Si_3N_4 の場合の酸化反応は¹⁵⁾

SiC の場合には、焼結体中の自由 Si の酸化反応

が考えられ、いずれも体積膨張を生じる。したがって、これらのセラミックスの場合にも TiB_2 の場合と同様に、healing 効果よりもむしろ酸化反応にともなう体積膨張により圧縮残留応力を生じ、強度を上昇させているものと推察される。以上のように高温酸化にともなう体積膨張が起こることが考えられるが、それにもない、有効な圧縮残留応力が試験片表面近傍に導入されていることを確認するため、酸化されていない試験片と 873 K で 24 時間保持し酸化した試験片を用い圧こん法 (IF 法) による K_{IC} 値を求めた。いずれの試験片も試験片表面は鏡面仕上げとし、負荷荷重を 98 N とし、評価式として

$$K_{\text{IC}} = 0.0725 P/a^{3/2} \quad (8)$$

を用いた¹⁶⁾。その結果、酸化していない場合 $4.1 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であるのに対して、酸化した場合 $6.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ と上昇しており、圧縮残留応力が存在していることを示している (またこれらの値は Fig. 3 に示した室温と 873 K におけるじん性値の変化ともほぼ対応している)。

以上より、800 K~1100 K の破壊強度が室温より高いのは、これら 800~1100 K の温度域で起こる特別な材質変化のためではなく、試験片表面近傍の酸化反応にともなう体積膨張により生じた圧縮応力のため強度の上昇を起こしたのと考えられる。

なお、真空中でも大気中と同様に 800~1100 K で強度が上昇しているのは、本実験での真空度 $5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ (ただし、排気管部に取り付けたゲージ位置での値) では強度に影響を及ぼす酸化を生ずるために十分な程度の酸素分圧があるためと推察される。

また、破壊じん性においても、1273 K までの K_{IC} が、室温よりも高い値を示すのは、これまでの破壊強

度に対する酸化の影響と同様な理由によるためと思われる。すなわち、じん性の場合、き裂先端近傍の酸化反応にともなう体積膨張により生じた圧縮応力がき裂先端に作用するため高いじん性を示したと考えられる。

5 結 言

HIP 焼結 TiB_2 の高温強度および破壊じん性を調べるとともに、酸化による強度およびじん性の強化機構について検討した。

その結果、 TiB_2 の強度および破壊じん性とも温度の上昇とともに増大し 800~1100 K で最大値を示した後、低下し 1250 K 程度で室温と同程度の値となる。また、高温加熱した試験片を室温で強度試験をした場合にも同様の強度の加熱温度依存性が認められた。このような高温酸化を受けた TiB_2 の強化機構は次のように考えられる。 TiB_2 焼結体が高温にさらされると助剤として添加の TiC が $\text{TiC} \rightarrow \text{TiO}_2$ の酸化反応による体積膨張を生じるが、このため酸化の影響を受ける表面近傍には圧縮残留応力が生じ、強度およびじん性を向上させる。

おわりに本研究の遂行にあたり貴重なご助言をいただいた、長岡技術科学大学弘津禎彦助教授に感謝する。

(平成元年 5 月 23 日 日本材料学会第 38 期総会学術講演会にて講演)

参 考 文 献

- 1) J. B. Holt, D. D. Kingman and G. M. Bianchini, *Mater. Sci. Engn.*, **71**, 321 (1985).
- 2) 渡辺忠彦, 徳永洋一, 日本金属学会会報, **25**, 1018 (1986).
- 3) H. Holleck, H. Leiste and W. Schneider, *R & HM*, **148** (1987).
- 4) T. Sadahiro and S. Takatsu, *Modern Develop. Powder Metall.*, **14**, 561 (1981).
- 5) 武藤藤治, 田中紘一, 宮原信幸, 日本機械学会論文集, **A-55**, 2144 (1989).
- 6) J. S. Anderson and B. G. Hyde, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 1393 (1967).
- 7) J. J. Petrovic, L. A. Jacobson and P. K. Vasudevan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 113 (1975).
- 8) R. R. Wills, M. G. Mendiratta and J. J. Petrovic, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1330 (1976).
- 9) F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 290 (1970).
- 10) J. J. Petrovic and L. A. Jacobson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 34 (1976).
- 11) 長谷川安和, 三友 護, 広田和士, 田中英彦, 藤井洋治, 鈴木弘盛, 産業協会誌, **89**, 398 (1988).
- 12) 岸 和司, 梅林正気, 谷 英治, 小林和夫, 産業協会誌, **94**, 179 (1986).
- 13) P. Hancock and J. R. Nicholls, *Mater. Sci. Tech.*, **4**, 398 (1988).
- 14) 堀内 良, 金子純一, 大塚正久共訳, “材料工学入門” (M. F. Ashby and D. R. H. Jones, *Engineering Materials*, Pergamon Press, 1980), p. 150 (1985) 内田老鶴園
- 15) F. F. Lange, B. I. Davis and M. G. Metcalf, *J. Mater. Sci.*, **18**, 1497 (1983).
- 16) 田中紘一, 金属学会誌, **48**, 1157 (1984).