

博士論文

高硬度・高強度非酸化物系複合セラミックス
の創製と機械的性質に関する研究

平成27年3月

田中公美子

A study of fabrication and mechanical properties of TiB₂-based composite having the high hardness, high strength and high toughness.

Kumiko Tanaka

The materials development aiming at resource saving, energy-saving becomes one of today's important issues. I am under such situation, and various studies are carried out as the thing that ceramics system is superior in metal from the after 1920s. I am divided into oxide system and non-oxide system when I greatly classify ceramics, but there is an advantage to be superior, but difficulty sintering compound a lot of production is said to heat resistance and a mechanical property in comparison with oxide system because covalency is strong as for the non-oxide system ceramics that hard to please.

I examined a method to achieve densification, and, as for this study, composite material mainly involving non-oxide system particularly titanium diboride composites were performed under these background by the sintering method to be going to establish practical use as structure use and the machine element part use. As a result, I made clear that the compound ceramics which were superior to conventional ceramics in hardness, strength, fracture toughness, wear resistance were provided.

The fabrication and mechanical properties of TiB₂-based composite prepared by hot pressed sintering method were tested. The ceramics which I made newly are four kinds of composition ceramics of TiB₂-WC system, TiB₂-CeB₆ system, TiB₂-CeB₆-WC system and TiB₂-B₄C origin. The study shows: the hardness of TiB₂-WC composite increases with the content of tungsten carbide. When the content of tungsten carbide is 90 vol%, the hardness reaches its suprem value of 44 GPa and the fracture toughness reaches its supreme value of 9.05 MPa · m^{1/2}. The also study shows:the hardness of TiB₂-CeB₆ composite increases with the content of cerium hexaboride. When the content of cerium hexaboride is 30vol%,

the hardness reaches its supreme value of 34.0 GPa and the bending strength reaches its supreme value of 1,050 MPa. The density and fracture toughness of TiB₂-based composite is greatly improved compared with that of monolithic titanium diboride, but the flexibility strength of TiB₂-based composite has little change. The main fracture way of TiB₂-based composite is intercrystalline rupture, while the transcrystalline rupture is minor. It appears that this change of fracture mode gives rise to the improvement of the fracture toughness.

高硬度・高強度非酸化物系複合セラミックス の創製と機械的性質に関する研究

目 次

第1章 序論

1.1 緒言	1
1.2 セラミックス系複合材料開発の経緯と問題点	3
1.3 ホウ化物の特徴	13
1.4 TiB ₂ 系複合セラミックスの特長と課題	20
1.5 本研究の目的および本論文の概要	22
1.6 文献	25

第2章 原料粉末および焼結体の作製法

2.1 緒言	29
2.2 TiB ₂ , WC, CeB ₆ , B ₄ C の特性	29
2.3 試料の作製方法	
2.3.1 原料粉末	32
2.3.2 原料粉末の粉碎および混合方法	33
2.3.3 原料粉末の焼結方法	38
2.3.4 焼結体の加工方法	40
2.4 小括	40
2.5 文献	41

第3章 セラミックス系複合材料の評価方法

3.1 緒言	42
3.2 焼結密度および相対密度の測定法	42
3.3 組織および分析法	
3.3.1 組織の観察方法 (OM, SEM)	43
3.3.2 分析方法 (EDS, XRD)	44
3.4 機械的性質の測定法	

3.4.1	動的ヤング率の測定法	45
3.4.2	硬さの測定法	46
3.4.3	曲げ強さの測定法	46
3.4.4	破壊靱性の測定法	48
3.4.5	摩擦摩耗測定法	50
	(1) 摩擦係数の測定法	51
	(2) 比摩耗量の測定法	52
	(3) 摩耗痕の観察法	54
3.5	小括	54
3.6	文献	55

第4章 TiB₂-WC系複合セラミックスの焼結特性および機械的性質

4.1	緒言	56
4.2	密度	57
4.3	組織の観察 (OM, SEM)	59
4.4	分析 (EDS, XRD)	66
4.5	動的ヤング率	80
4.6	硬さ	82
4.7	曲げ強さ	86
4.8	破壊靱性	92
4.9	小括	99
4.10	文献	101

第5章 TiB₂-CeB₆系複合セラミックスの焼結特性および機械的性質

5.1	緒言	103
5.2	密度	104
5.3	組織の観察 (OM, SEM)	107
5.4	分析 (EDS, XRD)	114
5.5	動的ヤング率	126
5.6	硬さ	128
5.7	曲げ強さ	130
5.8	破壊靱性	135
5.9	小括	140
5.10	文献	142

第6章 TiB₂-CeB₆-WC系複合セラミックスの焼結特性および機械的性質

6.1	緒言	144
6.2	密度	144
6.3	組織の観察 (OM, SEM)	145
6.4	分析 (EDS, XRD)	148
6.5	機械的性質	155
6.6	TiB ₂ 系複合セラミックスの性能比較	158
6.7	小括	168
6.8	文献	169

第7章 TiB₂-CeB₆系複合セラミックスのトライボロジー特性

7.1	緒言	170
7.2	摩擦係数のすべり速度依存性	171
7.3	摩擦係数の荷重依存性	174
7.4	すべり距離依存性	176
7.5	比摩耗量	179
7.6	摩耗痕の観察	181
7.7	小括	186
7.8	文献	187

第8章 TiB₂-B₄C系複合セラミックスの創製と防弾性能

8.1	緒言	188
8.2	防弾モデル	190
8.3	NIJ規格	190
8.4	実験方法	
8.4.1	原料および試料作製法	191
8.4.2	粉碎および混合方法	193
8.4.3	焼結方法 (常圧焼結上およびホットプレス法)	193
8.4.4	焼結体の評価方法	193
8.4.5	実弾試験条件	194
8.5	結果および考察	
8.5.1	焼結体の特性評価結果	195
8.5.2	実弾試験結果	197
8.6	シミュレーション結果	200
8.7	小括	201
8.8	文献	202

第9章 セラミックス系複合セラミックスおよびサーメットの弾性・擬弾性挙動	
9.1 緒言	203
9.2 試料および試験片	204
9.3 内部摩擦測定法および微小塑性算出法	208
9.4 セラミックスの内部摩擦の温度依存性	224
9.5 サーメットにおける動的ヤング率と Co 量	227
9.6 サーメットの内部摩擦および動的ヤング率のひずみ振幅依存性	234
9.7 セラミックスおよびサーメットの微小塑性	261
9.8 サーメットの内部摩擦の温度依存性	278
9.9 小括	284
9.10 文献	285
第10章 総括	286
構成論文	289
謝辞	290

第1章 序論

1.1 緒言

産業技術の急速な発展により、省資源・省エネルギーを目指した材料開発は、今日の重要課題の一つとなっている。設備の高速化、高精度化が進む中で、特に航空機材料、原子炉材料、核融合材料、宇宙往還機など極限環境下では、軽量で高強度、高温に耐え得る材料、さらには長寿命化や耐摩耗性に優れた材料の開発が求められている。従来から用いられていた金属材料では、これらの要求を満足する特性を備えていない。

このような状況下にあつて、Fig.1-1^{1-1),1-53)}に示すようにセラミックス系複合材料が、1920年代の炭化タングステン(WC)を主成分とする超硬合金^{1-2)~1-6)}、および1950年代のアルミナ(Al_2O_3)を主体とする電子管用および集積回路基盤用セラミックス¹⁻⁷⁾とは別の形で再び注目され始めている。特に、1960年代初頭に開発された窒化ケイ素(Si_3N_4)および炭化ケイ素(SiC)が、高温まで高い強度を有することから^{1-8)~1-11)}、セラミックス系複合材料は金属材料に代わる材料として、特にガスタービンやエンジン分野への応用研究が開始された^{1-14)~1-20)}。1970年代になると鉄複ホウ化物系サーメット合金($\text{Mo}_2\text{FeB}_2\text{-Fe}$)が開発された¹⁻⁵²⁾。近年になると構造材および機械要素部材としてセラミックス系複合材料を利用しようとする研究開発が盛んに行われるようになった^{1-21)~1-23)}。

セラミックスは、一般に、硬度、高温強度、耐食性等に優れ、比重が小さく機器の軽量化が計れることなどの特長を有し、構造用ならびに機械部品用としての利用が考えられていた。しかし材料固有の脆さおよび力学的特性の分散が大きいことなどの欠陥が原因して、その実用化はあまり経済性あるいは信頼性を要求しない分野に限られているのが現状である。

本研究は以上のような背景の下に非酸化物系特に二ホウ化チタン(TiB_2)を主とするセラミックス複合材料を加圧焼結法によって作製し、高硬化・高強度化を達成するための方法を検討し、その実用化を確立しようとするためになされたものである。

本章においては、セラミックス系複合材料のこれまでの研究開発の経緯

について述べ、実用に際して乗り越えなければならない種々の問題点を指摘し、特に、難焼結性物質と呼ばれる非酸化物系セラミックスの焼結法に関して記述している。さらに、その具体的例として TiB_2 および TiB_2 系セラミックス複合材料を取り上げ、それらの進歩状況を述べるとともに、その意義と目的ならびに本論文の概要を明らかにしている。

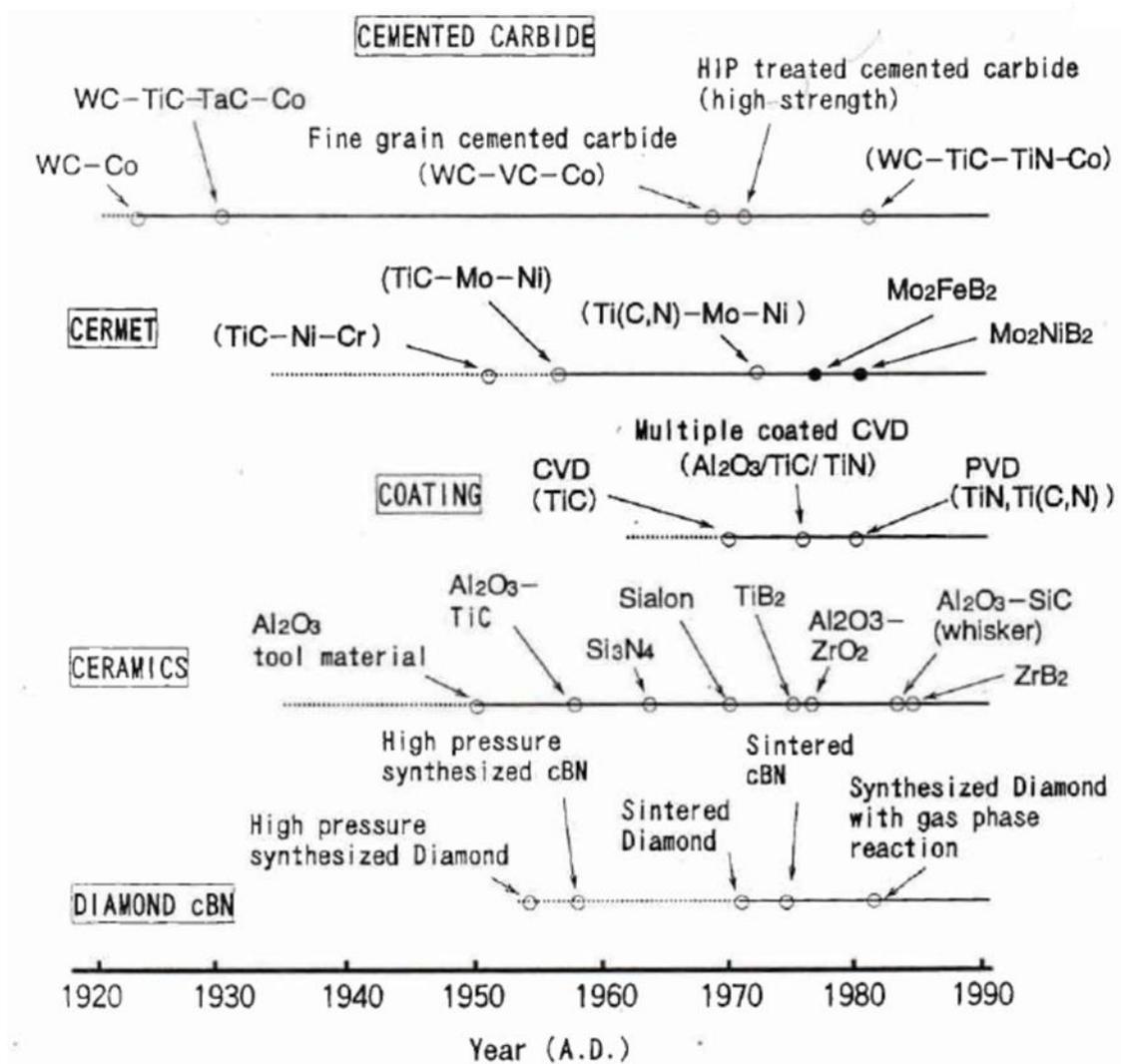


Fig. 1-1 Development of hard materials.

1.2 セラミックス系複合材料開発の経緯と問題点

セラミックスは、酸化物系と非酸化物系に大別され、非酸化物系は、さらに炭化物系、ホウ化物系、窒化物系、ケイ化物系、硫化物系、リン化物系、金属間化合物に分けられる。Fig. 1-2¹⁻²⁴⁾は融点が 1,700 °C 以上のセラミックスの数を図中に示してある。また、各種高融点化合物の融点を Fig. 1-3^{1-25),1-26)}に示す。これらの中で、特に実用化の可能性があらと思われる高融点化合物の主なものを Table 1-1¹⁻²⁴⁾に示した。セラミックスの中で 1,700 °C 以上の融点を有するものが最も多いのはホウ化物系であり、次いで酸化物系、硫化物系、金属間化合物、炭化物系、窒化物系、ケイ化物系、リン化物系の順序で少なくなっていく。また、融点を 2,500 °C 以上のものとしてもホウ化物系は 29 種類と最も多く、炭化物系が 19 種類、酸化物系が 15 種類、金属間化合物が 15 種類、窒化物系が 11 種類となる。またダイヤモンド、酸化物、炭化物、窒化物およびホウ化物の代表的なものを Table 1-2¹⁻²⁷⁾に示す。

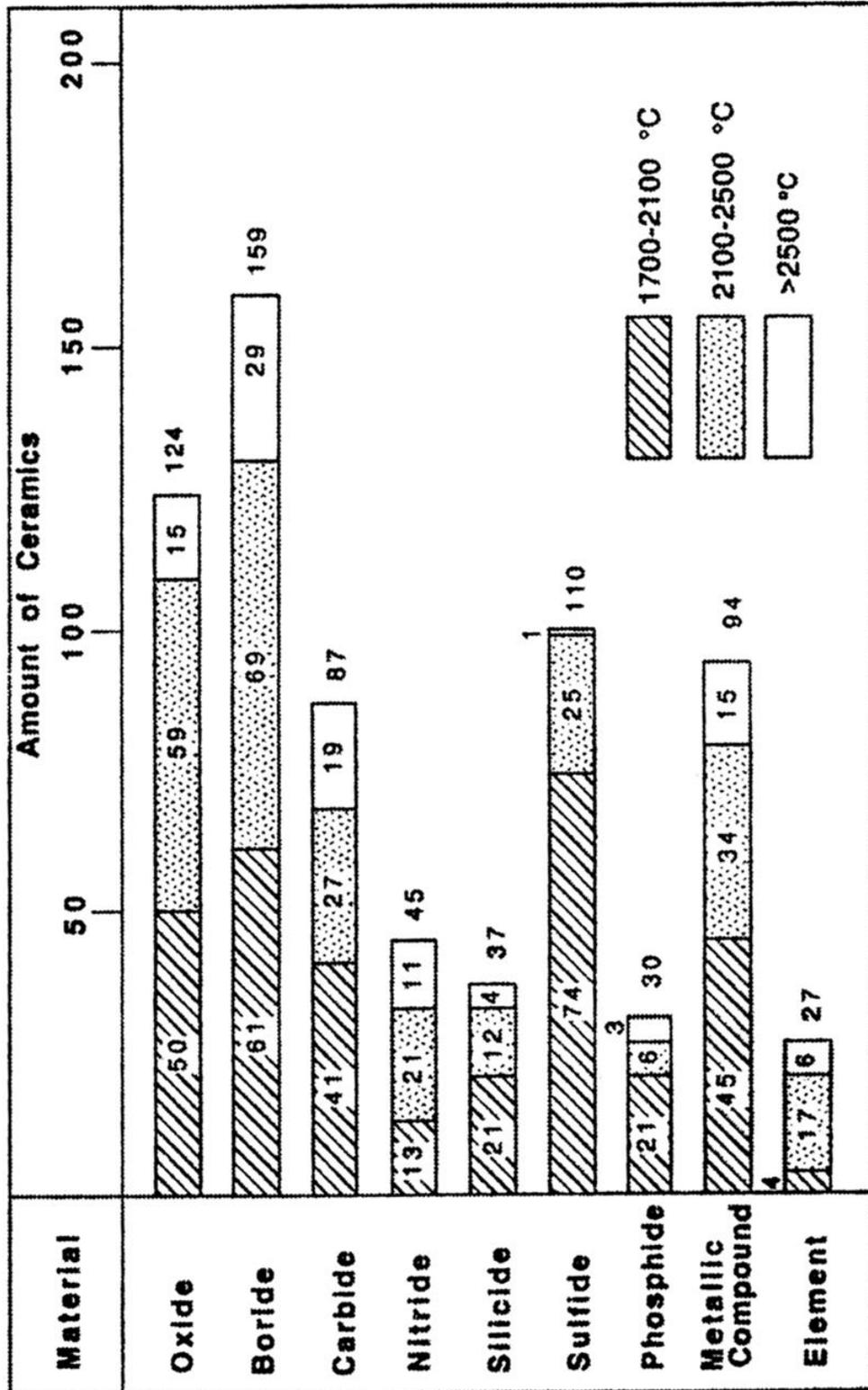
酸化物系は、古くから扱われてきた物質系である。その製造技術上の問題点は、他の物質系に比べると明らかにされた部分が多い。酸化物系の多くは、イオン結合性を主体とする化学結合をとることから、易焼結性を示す。したがって、常圧焼結によっても容易に緻密化が行われる。

一方、非酸化物系は、酸化物系にはない様々な特性を有することから近年になって特に注目され始めた物質系である。Fig. 1-4¹⁻²⁸⁾はセラミックスの結合性を示す部分イオン性と原子の電気的陰性度の差を Pauling の式を用いて計算した図である。酸化物系は原子の陰性度の差とともに部分イオン性が増加するとことがわかる。一方、非酸化物系の多くは、Fig. 1-4 に示すように、共有結合性が強いために、常圧焼結法によって緻密化を図ることは極めて困難であるとされている。このことをもって非酸化物系セラミックスは、難焼結性物質とも言われている¹⁻¹¹⁾。

工業的に有用なセラミックスは、いずれも 2,000 °C 以上の融点を有するため、特別な場合を除き溶解による製造法を用いることはできない。したがって、その製造は焼結による方法に頼らざるを得ないが、セラミックス

は金属とは異なり、拡散係数が小さいので高温での焼結によっても緻密化は困難である。

Fig. 1-2 The number of ceramics having melting points more than 1,700 °C



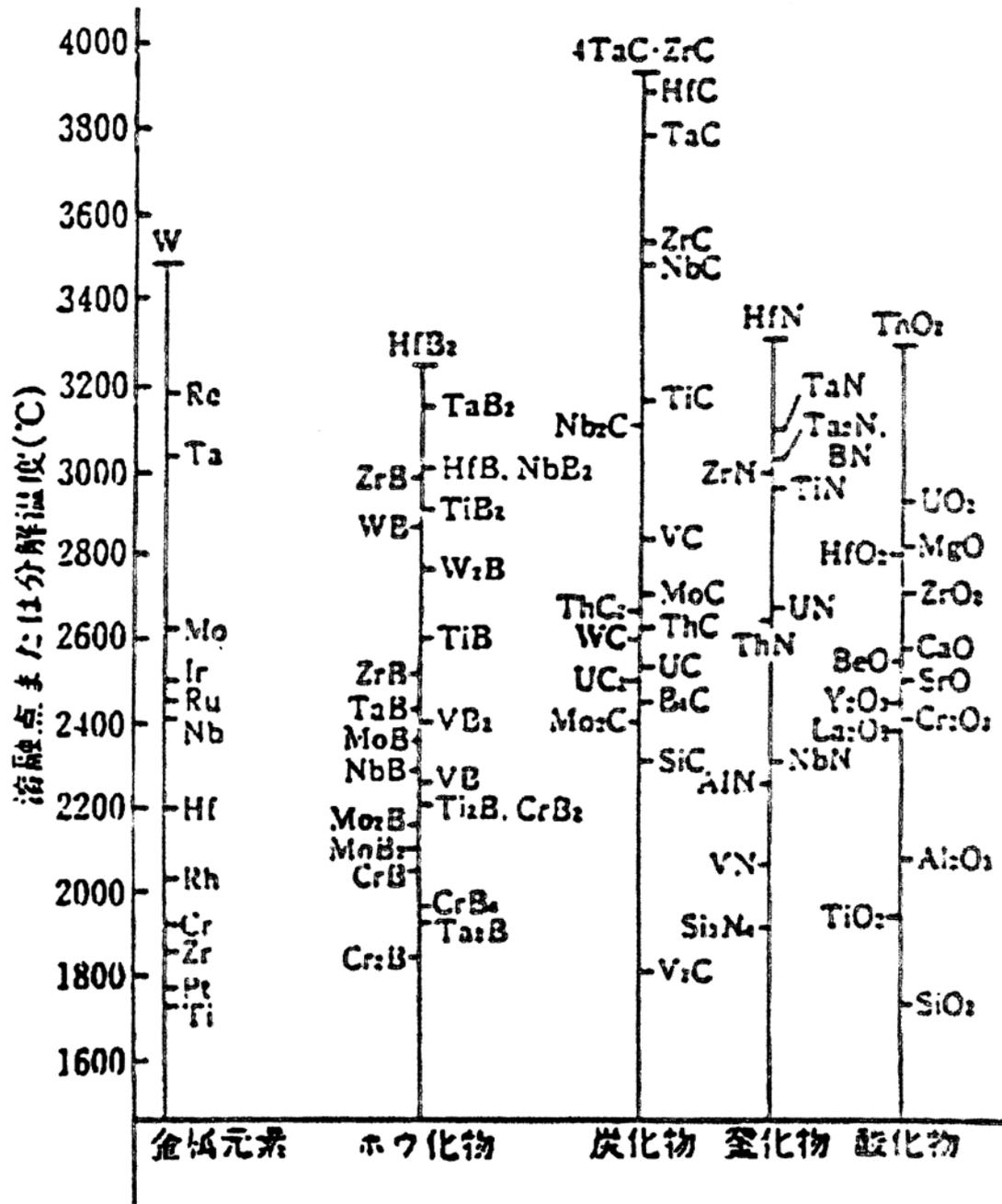


Fig. 1-3 Melting point of refractory materials.

Table 1-1 Properties of selected refractory ceramics.

Compound	Melting point °C	Density g / cm ³	Knoop hardness (100gm)	Coed of ther exp × 10 ⁵ / °C	Ther cond cal / °C · m ³ · hr	Specific heat cal / g / °C	Electrical resistivity microhm · cm	Modulus of rupture kgf / mm ²	Compressive strength kgf / mm ²
Oxides									
Alumina (Al ₂ O ₃)	2,050	3.96	2,260	15.3 (to 800)	28.0 (100)	0.36 (1,000)	5 × 10 ¹⁵ (ohm · cm)	24, 32 (1,000)	316, 28 (1,400)
Beryllia (BeO)	2,550	3.0	9	17.0 (to 1,400)	199	0.9 (1,000)	-	21, 18 (1,000)	77, 21 (1,400)
Magnesia (MgO)	2,800	3.6	5.5	24.7 (to 1,400)	32.7 (100)	0.54 (1,700)	-	16, 14 (1,000)	84
Thoria (ThO ₂)	3,200	9.7	640	17.2 (to 1,400)	8.72 (100)	-	-	11, 11 (1,000)	148, 7 (1,400)
Urania (UO ₂)	2,870	10.02	-	-	3.0 (1,000)	0.11 (1,000)	-	-	-
Zirconia (ZrO ₂)	2,720	5.6	7	10.1 (to 1,200)	20.5	0.18 (1,000)	-	14, 11 (1,000)	204, 14 (1,400)
Carbides									
Bron Carbide (B ₄ C)	2,450	2.5	2,800	8.1 (to 800)	25.2	-	0.3 - 0.8 (ohm · cm)	31, 15 (1,000)	291
Silicon Carbide (SiC)	2,850	3.2	2,740	8.6 (to 1,000)	12.7 (1,500)	22.3 (1,000)	10 ₅ - 10 ₅	35, 45 (1,400)	84
Hafnium Carbide (HfC)	3,890	12.7	2,900	11.3 (to 650)	20.7	268 (1,500)	109	25, 3.4 (2,200)	-
Zirconium Carbide (ZrC)	3,190	6.7	2,850	12.1 (to 1,400)	18.9	-	70	11, 1.8 (2,000)	167
Titanium Carbide (TiC)	3,150	4.9	3,200	18.0 (to 2,000)	29.2	227 (1,100)	190	23, 9.5 (2,000)	77
Tungsten Carbide (WC)	2,650	15.8	2,100	9.0 (to 1,400)	-	-	53	53	-
Tantalum Carbide (TaC)	3,880	14.5	1,800	11.7 (to 1,000)	20.7	-	30	21.8, 12.3 (2,000)	-
Borides									
Titanium Diboride (TiB ₂)	2,980	4.5	3,370	11.5 (to 1,350)	24.2 (200)	23.4	15.3	13	68
Zirconium Diboride (ZrB ₂)	3,040	6.1	2,300	13.5 (to 1,350)	21.3 (200)	23.8	9 - 16	20	-
Tantalum Diboride (TaB ₂)	3,000	12.4	2,500	9.2 (to 1,200)	10.1	-	68	-	-
Molybdenum Diboride (MoB ₂)	2,470	7.8	2,350	7.7 (to 1,200)	45	-	-	-	-
Hafnium Diboride (HfB ₂)	3,250	10.5	2,900	10.4 (to 1,200)	57.5 (100)	-	8 - 14	-	-
Nitrides									
Bron Nitride (BN)	3,000	2.3	230	1.39, 13.52 (to 1,000)	26.3, 14.3	17.1 (1,060)	-	11, 5.1	32, 24
Aluminum Nitride (AlN)	2,200	3.3	1,225	10.15 (to 1,000)	27.7 (200), 18.4 (800)	17.2 (600)	-	27.1, 12.7 (1,400)	211
Silicon Nitride (Si ₃ N ₄)	1,900	3.2	9	4.5 (to 1,000)	13.9	-	-	11 - 14 (25 - 1,200)	51 - 63
Titanium Nitride (TiN)	2,940	5.4	1,770	16.7 (to 1,000)	30.3	-	150, 340 (2,930)	24	99
Silicides									
Molybdenum Disilicide (MoSi ₂)	2,030	6.24	1,260	8.1 (to 1,430)	29.0 (250), 13.3 (1200)	0.13 (980)	75 - 80 (1,510)	35, 9 (1,510)	40 - 176
Tantalum Disilicide (TaSi ₂)	2,400	9.1	1,200	8.41 (to 1,430)	-	0.008 (980)	-	20 (1,260), 11 (1,510)	-
Tungsten Disilicide (WSi ₂)	2,180	9.25	1,100	8.43 (to 1,510)	28.8 (760), 33.6 (1,480)	0.008 (980)	-	29, 32 (1,510)	-
Beryllides									
Zirconium Beryllide (ZrBe ₁₂)	1,930	2.7	1,000	17.75 (to 1,510)	33.6 (760), 33.6 (1,480)	0.41 (870), 0.47 (1,480)	16.1, 100 (1,260)	18, 18 (1,510)	134, 49 (1,370)
Tantalum Beryllide (TaBe ₁₂)	1,850	4.2	720	15.16 (to 1,510)	28.4 (760), 34.8 (1,480)	0.28 (870), 0.30 (1,480)	43.5, 138.5 (1,260)	22, 18 (1,510)	105, 134 (870)
Molybdenum Beryllide (MoBe ₁₂)	1,650	3.0	950	-	29.2 (870), 28.0 (1,430)	0.41 (870), 0.45 (1,430)	-	30 (1,260), 9 (1,510)	-

Table 1-2 Some physical properties of hard materials.

	Diamond	cBN	Al ₂ O ₃	WC	TiC	TiN	Si ₃ N ₄	TiB ₂	B ₄ C
Density (g/cm ₃)	3.52	3.48	3.98	15.7	4.92	5.44	3.27	4.48	2.52
Melting point (°C)	3730	3230	2060	2870	3060	2950	>1900*	2980	2430
Micro-hardness (HV)	7000-12000	4700	2380	2400	3200	2100	2200	3370	4200
Thermal conductivity (cal/cm·S·°C)	0.25	0.17	0.04	0.07	0.05	0.07	0.07	0.06	0.07
Thermal expansion coefficient (×10 ⁻⁶ /°C)	0.8	4.7	8.5	5.1	7.2	2.6	2.6	5.5	4.3
Young's modulus (×10 ⁴ kg/mm ²)	9.9	7.1	3.5	7.0	3.7	6.2	3.0	5.4	3.8

* Decomposition

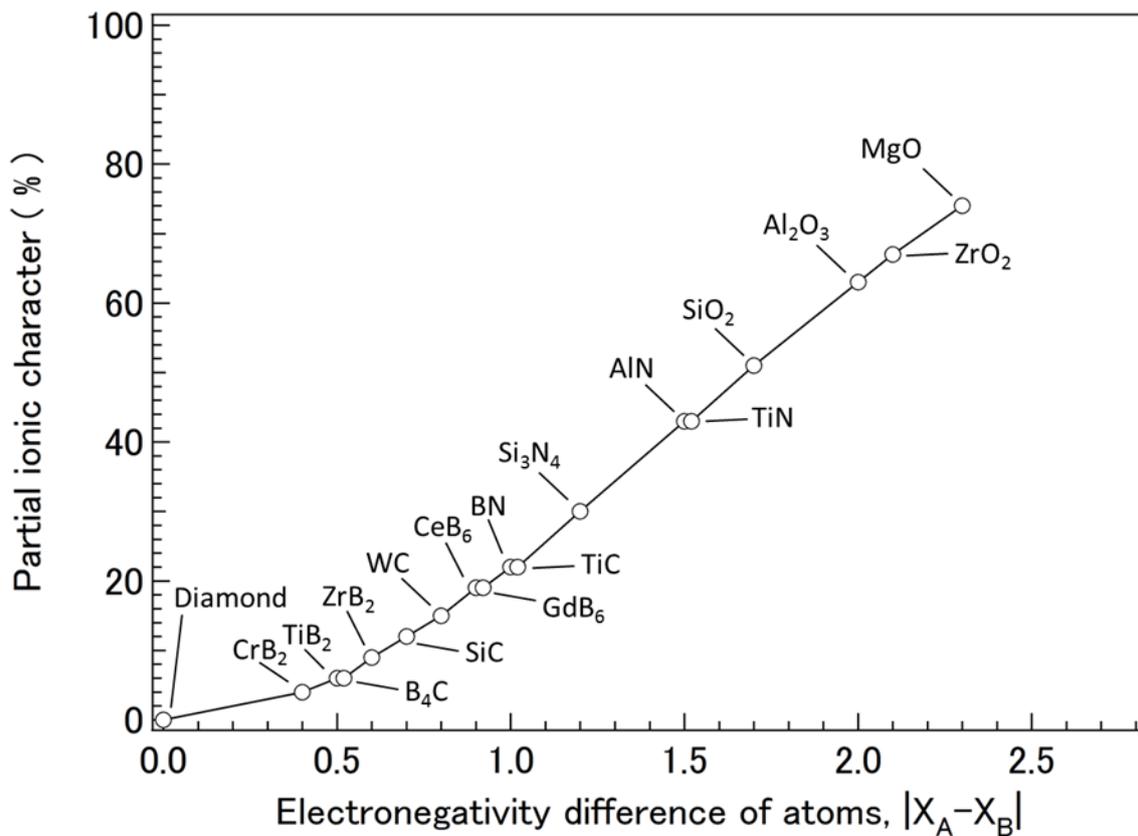


Fig. 1-4 Relation between partial ionic character of bond and electronegativity difference of atoms.

セラミックスの焼結方法には、Table 1-3¹⁻²⁹⁾に示すような各種の方法があるが、それらは無加圧焼結法と加圧焼結法に大別される。無加圧焼結法の代表的なものとしては、常圧焼結法、反応焼結法、液相焼結法がある。常圧焼結法は、緻密には減圧下または真空中ではなく、大気圧力下での焼結を言うが、一般的には真空焼結法、液相焼結法などを含めて常圧焼結法あるいは普通焼結法と呼んでいる。一方、加圧焼結法の代表的なものには、ホットプレス法（熱間加圧焼結法）、HIP法（高温等方加圧焼結法）、プラズマ焼結法などが挙げられる。

焼結機構そのものは、熱力学的には系全体のエネルギーを減少させる過程として考えられるので、焼結の際の緻密化を進行させる駆動力としては、(1) 表面エネルギー、(2) 結晶粒界の自由エネルギー、(3) 外部からの圧力などが挙げられる。非酸化物系を焼結するためには、前述の理由により加圧焼結法が多用される。これまで難焼結物質を緻密化するためには、新しい加圧焼結技術を開発することにより解決が計られてきた。しかし、セラミックス材料がすでに実用化段階を迎えようとしている今日、工業界では、軽量化、コストの低減、複雑形状の製品などの問題が論ぜられるようになって、従来の加圧焼結法のみならず常圧焼結による製造技術の確立も、改めて要求されている。

Table 1-2 Sintering methods of ceramics materials.

呼称	略号	操作の内容	長所・利点	欠点
常圧焼結 Pressureless Sintering	PLS	成形粉体を焼結する一般的方法で、無加圧焼結と称することもある。	複雑形状のものが作られ、大量生産が可能である。	少し気孔が残り易い。強度がやや劣る。収縮率が大きい。
液相焼結 Liquid-Phase Sintering	LPS	PLSにおいて液相の焼結助剤が有効に働く焼結である。無加圧焼結と称することもある。	やや低い温度で高密度焼結体ができる。	液相がガラス化して粒界に残ると高温の強度が低下する。
反応焼結 Reaction Bonding	RB	固～気、固～液反応等を利用して原料合成と同時に焼結する。	寸法変化が小さく、複雑形状のものができる。	気孔が残り易く、焼結密度が低い。反応系の一部が残るとその影響が現れる。
一段焼結 First Reaction Bonding	FRB	原料の燃焼反応熱を利用して高压ガス中で原料合成と同時に焼結する。	短時間で焼結可能である。	物質系が限られる。
二段焼結 Secondary Reaction Bonding	SRB	RB品にさらに焼結助剤を加えて高压ガス中で高温で加圧焼結する。	焼結時の収縮がPLSより小さい。焼結密度はRB品より高い。	大きいものできない。
熱間加圧焼結 Hot Press	HP	耐熱性の型を用いて熱と圧力を同時に与えて焼結する。	難焼結性のものが高密度に焼結できる。結晶粒の成長が小さいためPLS品より強度が大きい。	型材による制限があり、複雑形状のものではない。
高温等方加圧焼結 Hot Isostatic Press	HIP	高温に耐える容器に試料を詰めて高压ガス中で高温で加熱焼結する。	欠陥の少ない高強度の焼結体が得られる。	適当な容器材の入手と選択が難しい。
超高压焼結 Ultra High Pressure Sintering	UHP	超高压装置で高温で加圧焼結する。	焼結助剤なしで焼結が可能である。	あまり大きいものではない。
通電焼結 Direct-Current Sintering	DCS	黒鉛型を用い粉体内に電流を流し加熱し、圧力を同時に与えて焼結する。	短時間で焼結が可能である(数十秒～数百秒)。	型材による制限があり複雑形状のものではない。
衝撃加圧焼結 Dyna-Pac	DP	試料粉体を容器に詰めて機械的に、あるいは火薬の爆発力により超高压と高温を得て短時間で焼結する。	短時間で焼結が可能である。	あまり大きいものではない。
放電プラズマ焼結 Spark Plasma Sintering	SPS	黒鉛型を用い粉体内にパルス電流を流し、粉体間にプラズマ状態を作り、圧力を同時に与えて焼結する。	短時間で異種材料の焼結が可能である。(数十秒～数百秒)	型材による制限があり複雑形状のものではない。

常圧焼結法による場合には、その物質系に適当な焼結助剤または結合金属などを見出すことが重要である。また、同時に原料粉の調整、混合法、圧縮成形法、焼結温度や雰囲気等の制御等の一連の製造条件が、加圧焼結法よりも一層の厳密さが求められる。現在、焼結助剤および結合金属が検討されている例を Table 1-4¹⁻³⁰⁾に示す。非酸化物系セラミックスの中で常圧焼結法による緻密化が検討されている物質の代表的なものは、 Si_3N_4 および SiC である。例えば、 Si_3N_4 の場合には、焼結助剤として、 MgO ¹⁻³¹⁾、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ¹⁻³²⁾、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ¹⁻³³⁾などの酸化物が用いられる。しかし、これらの酸化物系の焼結助剤はいずれも高温において粒界に液相を形成し、高温において粒界での塑性流動が生じ、高温強度の著しい低下を招く原因となる¹⁻²⁴⁾。

また、 SiC の場合には、 C ¹⁻³⁴⁾の他に B ¹⁻³⁴⁾、 B_4C ¹⁻³⁵⁾、 BN および BP などのボロン化合物¹⁻³⁶⁾、 AlN ¹⁻³⁷⁾、 Al_4C_3 ¹⁻³⁸⁾、 AlB_2 ¹⁻³⁹⁾などのアルミニウム化合物などの焼結助剤が検討されている。Fig. 1-4 は SiC にそれぞれ Al_2O_3 または C および B を同時に添加した場合の焼結体の高温内部摩擦を測定したものである。 SiC に Al_2O_3 を添加した場合には高温において内部摩擦が急激に増大するが、 B と C の添加では高温における内部摩擦の増加は極めて小さい。これは Al_2O_3 を添加した場合には高温において SiC の粒界での塑性流動が大きいことを示している¹⁻⁴⁰⁾。一方、 SiC に対する C および B の焼結助剤は固相反応のみによって緻密化を図ることができるので、Fig. 1-5¹⁻³⁰⁾に示すように粒界での塑性流動が認められず、高温での強度の著しい低下が認められないという特長がある。このように焼結助剤の種類によってセラミックスの機械的特性が大きく変わることから、 Al_2O_3 のような酸化物系の助剤の添加は好ましくないことがわかる。

Table 1-4 Densification aids, grain-growth inhibitors and modifiers.

Material	Densification aids	Grain-growth inhibitors	Modifiers,
			enhancers
Al ₂ O ₃	LiF	Mg, Zn, Ni, W, BN, ZrB ₂	H ₂ , Ti, Mn
MgO	LiF, NaF	MgFe, Fe, Cr, Mo, Ni, BN	Mn, B
BeO	Li ₂ O	Graphite	-
ThO ₂	F	Ca	-
ZrO ₂	Y ₂ O ₃ , MgO	H ₂ , Cr, Ti, Ni, Mn	-
Y ₂ O ₃	-	Th	-
BaTiO ₃	-	Ti, Ta, Al/Si/Ti	-
Pb(ZrTi)O ₃	-	Al, Fe, Ta, La	-
SiC	B, B/C, Al ₂ O ₃ , Al, B ₄ C,	-	-
	BN, BP, AlN, Al ₄ C ₃ , AlB ₂		
B ₄ C	B, C, B/C, Be ₂ C, B ₄ C, ZrB ₂ ,	-	-
	Si, Fe, Co, Ni, Cr,		
	Zn, Cu, Pb, Brass, Al		
WC	Co, Co/Mo, TaC, VdC, NbC,	-	-
	TiC, Mo ₂ C, etc.		
TiC	Ni/Mo, Fe, Co	-	-
TaC	Fe, Ni, Co	-	-
Si ₃ N ₄	MgO, Y ₂ O ₃ , BeSiN ₂ ,	-	-
	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZrO ₂ /SiO ₂ ,		
	Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ , MgO/Al ₂ O ₃ ,		
	BeO/MgO/CeO ₂ , La ₂ O ₃ /CeO ₂ ,		
	Mg ₂ N ₂ /BeSiN ₂ , BeSiN ₂ /SiO ₂		
	AlN/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ , Zr化合物, シラス/Al, MgSiN ₂		
TiB ₂	Fe, Co, Ni, Cr, W, Si,	-	-
	Ti, W, Mo, SiC, TaN, TaC,		
	TiC, WC, Si ₃ N ₄ , ZrN, ZrB ₂ ,		
	TaB ₂ , CoB, AlB ₂ , NbB ₂ ,		
	CrB ₂ , VB ₂ , MoB ₂ , Mo ₂ B ₅ ,		
	CoB, W ₂ B ₆ , FeB, NiB,		
	Ni ₄ B ₃ , Ni-P, Ni-B, Ni-Mo-B,		
	Ni ₃ Al, Ni-C, Ni ₇ Zr ₂ , B ₄ C		
ZrB ₂	Fe, Co, Ni, Cr, B ₄ C	-	-

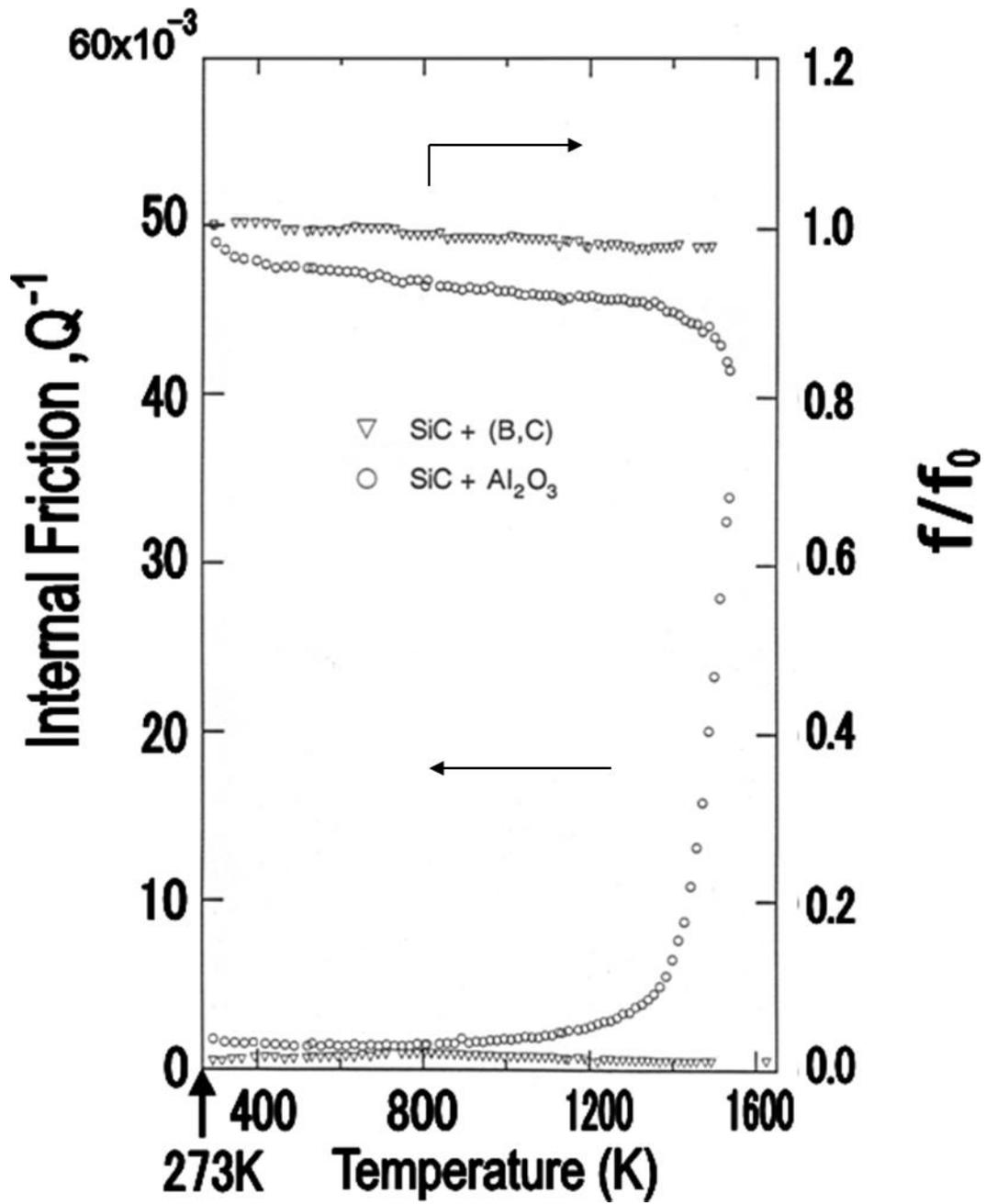


Fig. 1-5 Variation of the internal friction and shear modulus changes with temperature for SiC doped B and C, and SiC doped Al_2O_3 .

1.3 ホウ化物の特徴

ホウ素（ボロン：B）は、原子番号 5 番目の元素であり、古から鋼の焼き入れ性を改善させる元素として良く知られている。ホウ素の原子半径は Table 1-5¹⁻⁴¹⁾に示すように、C、N より僅かに大きいことから、侵入型元素や置換型元素となることもある。Table 1-6^{1-42),1-43)}はボロンの化合物は、B が孤立状態のものから、3次元のネットワークを形成するものまで結合状態は大変幅広い。ホウ素原子の外郭電子配位は s2p であるが、ホウ化物を形成すると s → p 遷移が生じ sp² 配位となり、また隣の原子から電子を一個もらって sp³ 配位となったりする。ホウ素は他の元素、主に金属と結合して 200 以上の化合物を形成することが報告されているが^{1-44)~1-46)}、合金の二元状態図¹⁻⁴⁷⁾において存在が報告されているホウ化物系セラミックスは Table 1-7 に示すように約 150 種類ある。この他にホウ素を含む化合物として炭化物系に属する B₄C、窒化物系に属する BN、ベリリウム化合物に属する B₂Be などがある。ホウ化物系セラミックスは、M₅B ~ MB₁₀₀ という広い範囲の組成を持つが、Table 1-6^{1-42),1-43)}に示すように、M₂B、MB、MB₄、MB₆ および MB₁₂ が一般的である。ホウ化物系セラミックスの特長は、Table 1-5 および Table 1-6 に示すように、高硬度であり熱伝導性および電気伝導性が良好なことである。特に遷移金属、希土類金属とのホウ化物が高融点、高硬度、高耐食性を示すことが言われている^{1-44)~1-46)}。ホウ化物およびホウ素を含む化合物の中で特に高硬度を示すものは B₄C、cBN、WB および TiB₂ である¹⁻⁴⁴⁾。

これらのホウ化物系セラミックスのうち、工業的に重要な MB₂ および MB₆ の構造を Fig.1-6 および Fig.1-7 に示す¹⁻⁴⁸⁾。MB₂ 型の TiB₂ の結晶構造は空間群 C32 の六方晶であり、金属の六角網面とホウ素の六角網面が交互に積み重なった構造をもっている。MB₆ 型の CeB₆ の結晶構造は空間群 Pm3m の六方晶であり、金属の六角網面とホウ素の六角網面が交互に積み重なった構造をもっている。またホウ化物を除く化合物の中で最も高硬度のものは窒化物系に属する立方晶 BN と炭化物系に属する B₄C である。B₄C の結晶構造は空間群 D1g の三方晶系に属する斜方六面体である。また、WC は空間群 P6m2 の六方晶であり、α 型(三方晶系結晶)と β 型(立方晶系

結晶，岩塩構造)の2種がある． β 相は2,500°C以上の高温で現われ，炭素-14atom%までの幅広い固溶域をもつ． α 型は2,750°C以上で分解し炭素不足の β 型と炭素になる．Coを加えて超硬合金工具として広く用いられている。

Table 1-5 Covalent bond radius of B, C and N. (nm)

Element	B	C	N
Radius	0.088	0.077	0.070

Table 1-6 Structures of the metal boride.

Kiessling group type	Atomic ratio	Examples	B-B distance (Angstrom)	Structure
Isolated B atoms	M_4B M_3B M_4B	Mn_4B Co_3B Be_2B	$\begin{cases} > 2.10 \\ 3.30 \end{cases}$	
Pairs of B atoms	M_3B_2	V_3B_2	1.79	
Single chains	MB	FeB NiB	1.77 1.72	
Double chains	M_3B_4	Ta_3B_4 Cr_3B_4		
Layer networks	MB_2	TiB_2 YB_2 ReB_2 MgB_2	1.75 1.90 1.82 1.78	
Three-dimensional frameworks	MB_4 MB_6 MB_{12}	UB_4 CaB_6 ZrB_{12}	1.70 1.74 1.75	<p>Example MB_6</p> <p>○Metal · Boron</p>

Table 1-7 Metal borides and compounds containing boron
in periodic classification¹⁻⁶⁹⁾.

Group of periodic system								
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	other
CuB ₂₂	MgB ₂	AlB ₂	SiB ₃	V ₃ B ₂	Cr ₄ B	Mn ₄ B	Fe ₃ B	Beryllides
	MgB ₄	AlB ₆	SiB ₆	VB	Cr ₂ B	Mn ₂ B	Fe ₂ B	B ₂ Be
	MgB ₆	AlB ₁₂	TiB	V ₅ B ₆	Cr ₅ B ₃	MnB	FeB	BBe ₂
	CaB ₆	ScB ₂	TiB ₂	V ₃ B ₄	CrB	Mn ₃ B ₄	Ru ₇ B ₃	B ₄ Be
	SrB ₆	ScB ₁₂	Ti ₃ B ₄	V ₂ B ₃	Cr ₃ B ₄	MnB ₂	RuB	B ₆ Be
	BaB ₆	ScB ₂₂	ZrB ₂	VB ₂	CrB ₂	Re ₃ B	Ru ₂ B ₃	B ₁₂ Be
		LaB ₂	ZrB ₁₂	Nb ₃ B ₂	CrB ₄	Re ₇ B ₃	RuB ₂	
		LaB ₆	HfB	NbB	CrB ₆	ReB ₂	OsB	Carbides
		CeB ₄	HfB ₂	Nb ₃ B ₄	Cr ₅ B ₅	NpB ₂	OsB ₂	B ₄ C
		CeB ₆	ThB ₄	NbB ₂	Mo ₂ B	NpB ₄	PuB ₂	B ₁₃ C ₂
		PrB ₄	ThB ₆	TaB ₂	Mo ₃ B ₂	NpB ₁₂	PuB ₄	B ₁₃ C ₃
		PrB ₆	ThB ₆₆	Ta ₃ B ₂	MoB	NpB ₆₆	PuB ₆₆	
		NdB ₄		TaB	MoB ₂		Co ₃ B	Nitride
		NdB ₆		Ta ₃ B ₄	Mo ₂ B ₅		Co ₂ B	BN(cubic)
		PmB ₆		TaB ₂	MoB ₄		CoB	
		SmB ₄			Mo ₃ B ₄		Rh ₇ B ₃	Sulfides
		SmB ₆			W ₂ B		RhB	B ₁₂ S
		SmB ₆₆			WB		Ir ₁₂ B ₁₃	B ₂ S ₃
		EuB ₆			W ₂ B ₅		IrB	BS ₂
		GdB ₂			WB ₄		Ir ₃ B ₄	
		Gd ₂ B ₅			UB ₂		Ni ₃ B	
		GdB ₄			UB ₄		Ni ₂ B	
		GdB ₆			UB ₁₂		Ni ₄ B ₃	
		TbB ₂					NiB	
		TbB ₄					NiB ₂	
		TbB ₆					NiB ₁₂	
		TbB ₁₂						
		TbB ₆₆						
		DyB ₂						
		DyB ₆						
		DyB ₁₂						
		HoB ₂						
		HoB ₄						
		HoB ₆						
		HoB ₁₂						
		HoB ₆₆						
		ErB ₂						
		ErB ₄						
		ErB ₁₂						
		ErB ₆₅						
		TmB ₂						
		TmB ₄						
		TmB ₁₂						
		TmB ₆₆						
		YbB ₂						
		YbB ₄						
		YbB ₆						
		YbB ₁₂						
		LuB ₂						
		LuB ₄						
		LuB ₁₂						

Table 1-8 Classification of ternary borides¹⁻⁴⁸.

Metal: Boron ratio	Structure of ternary borides		
<p>>4</p> <p>3.83</p> <p>3</p> <p>2.5</p> <p>2.3</p> <p>2</p> <p>1.75</p> <p>1.7</p>	<p><i>Metal frame structures</i></p> <p>β-Mn-, κ (kappa)-, perovskite-, filled up Mn_5Si_3- and η borides</p> <p><i>Isolated boron atoms</i></p> <p>$Ta_{2-3}Ru_{21-20}B_6$ ($Cr_{23}C_6-\gamma$)</p> <p>Re_3B; (Mo, Fe)$_3B$ (Ti_3P type); (Ir, Fe)$_3B$ (Fe_3C type)</p> <p>Pd_5B_2 (Mn_5C_2 type)</p> <p>Ru_7B_3 (Th_7Fe_3 type)</p> <p>$CeCo_3B_2$ ($CaCu_5$ type) and structure family, ($Hf_3Ir_5B_2(Ti_3Co_5B_2$ type)); $NbCoB$, $NbFeB$, $MoCoB$, Ta_2B ($CuAl_2$ type); Cr_2B (Mg_2Cu type)</p> <p>$(Re, Co)_7B_4$</p> <p>Cr_5B_3 isolated boron atoms + boron pairs</p>		
	<p>1.5</p> <p>1.3</p> <p>1.25</p>	<p><i>Boron pairs, boron chain fragments and chains incompletely developed owing to boron defects</i></p> <p>W_2CoB_2, (W, Fe)$_3B_2$ (U_3Si_2 type), boron pairs, Mo_2IrB_2 chain fragments</p> <p>W_3CoB_3 chain fragments</p> <p>$CeCo_4B_4$ boron pairs as well as cobalt-boron nets</p>	
		<p>1.37</p> <p>1.3</p> <p>1.0</p> <p>0.81</p> <p>0.70</p> <p>0.75</p> <p>0.57</p>	<p><i>Boron chains</i></p> <p>$Ru_{11}B_8$ branched boron chains</p> <p>$o-Ni_4B_3$ chains + isolated boron atoms, $m-Ni_4B_3$ chains</p> <p>FeB, CrB, MoB, $NbCoB_2$, Mo_2BC; PtB ($NiAs$) linear boron chains</p> <p>V_5B_6 chains and double chains</p> <p>V_2B_3 triple chains</p> <p>$IrB_{1.35}$ chain-net, Ta_3B_4 double chains</p> <p>Y_3ReB_7 chain-net structures</p>
			<p>0.5</p> <p>0.4</p>
	<p><0.25</p>		

また、ホウ素は Table 1-8¹⁻⁴⁸⁾に示すように、金属とホウ素の比の低いものから高いものに亘って、三元系ホウ化物を形成する。中でも、 $M_2M'B_2$ ($M, M' : \text{Metal}$) および $MM'B$ 型の三元系ホウ化物は、 $M_2M'B_2$ 型の Mo_2FeB_2 系、 Mo_2NiB_2 系、および $MM'B$ 型の $WCoB$ 系のホウ化物系のサーメット系硬質合金が開発されている。

熱力学的に考察した種々の雰囲気におけるホウ化物系セラミックスの安定性を Table 1-9¹⁻⁴⁹⁾に示すが、その特徴は次の通りである¹⁻⁴⁴⁾。

(1) 真空雰囲気中：ホウ化物の生成反応の自由エネルギーが高いため安定性が高く、

炭化物とともに 2,500 K 以上の温度まで使用可能である。

(2) 酸素雰囲気中：金属酸化物の外に B_2O_3 、 BO および B_2O_2 などの低位の酸化物

を形成し、さらに金属酸化物と反応して酸化物保護膜を作る。

(3) 窒素雰囲気中：ホウ化物を分解し熱力学的に安定な窒化ホウ素と金属窒化物を

生成するが、高温になるにしたがい金属ホウ化物が安定となる。

(4) 炭素との反応：熱力学的に見て炭素と金属ホウ化物の反応は、比較的小さいた

め、炭素と接触して用いることができる。

このようにホウ化物系セラミックスは、様々な特長を有するために、炭化物系セラミックスと同様、工業的応用の観点から興味を持たれていた。しかし、ホウ化物系は非酸化物系の中でも最も焼結し難い物質系であり、適切な焼結助剤ならびに結合金属が見つからないことが、その工業化の進展を妨げている。

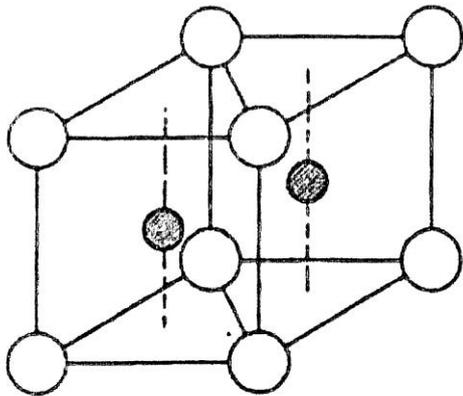
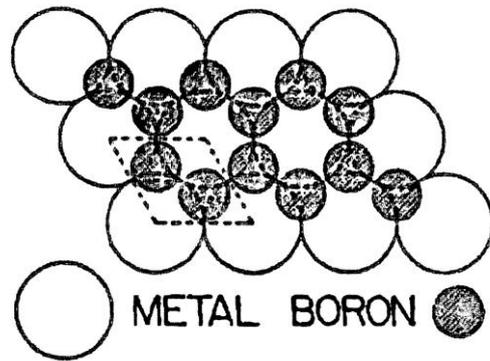


Fig. 1-6 (a) MB_2 unit cell.



(b) Atomic arrangement in MB_2 projected along c . (One unit cell outlined by dashed lines.)

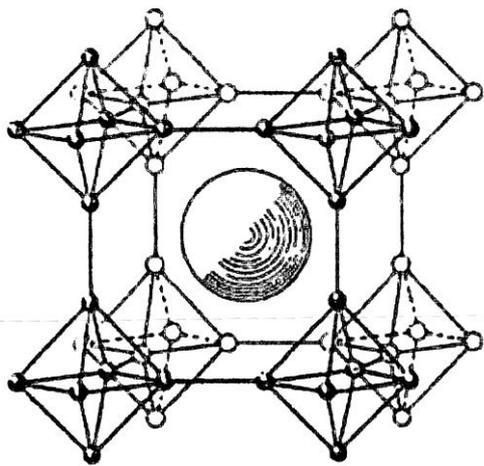
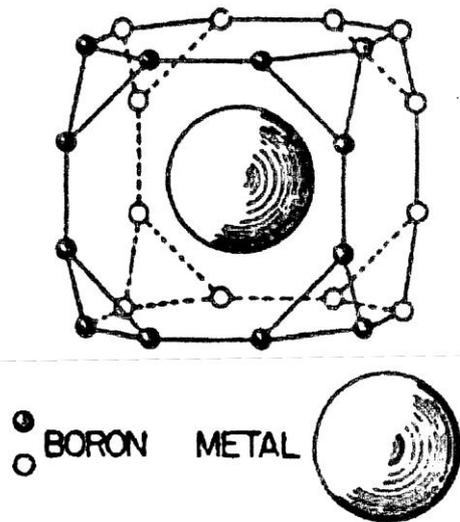


Fig. 1-7 (a) Atomic arrangement in MB_6 .



(b) Boron "cage" in MB_6 .

Table 1-9 Physical properties of borides¹⁻⁴⁹⁾.

物質	結晶系	融点 (°C)	硬 度		密 度 (g/cm ³)	熱 伝 導 (cal/cm·sec·°C)	電 気 抵 抗 (μΩ-cm)	熱 膨 張 係 数 (°C ⁻¹)
			モース	マイクロ硬度 (kg/mm ²)				
TiB ₂	六方	2980		3400	4.52	0.058(23°C) 0.1(500°C) 0.058(23°C)	12~28.4×10 ⁻⁶	8.1×10 ⁻⁶ (25~2000°C)
ZrB ₂	"	3040		2200	6.09	0.055~0.060(200°C)	9.2~38.8×10 ⁻⁶	5.5×10 ⁻⁶ (20~1000°C)
HfB ₂	"	3060			11.2		100~104×10 ⁻⁶	5.3×10 ⁻⁶ (20~1000°C)
TaB ₂	"	3000		1700	12.6	0.026(23°C) 0.033(200°C)	68~86.5×10 ⁻⁶	
MoB ₂	"	2100		1280	7.8		22.5~45×10 ⁻⁶	
CrB ₂	"	2760		1700	5.6	0.049(25°C) 0.040(25°C)	21×10 ⁻⁶	4.6×10 ⁻⁶
NbB ₂	"					0.047~0.062(200°C)	28.4~65.5×10 ⁻⁶	
MoB	正方	2180	8	1570	8.8		40~50×10 ⁻⁶	
NbB	斜方	>2900	8		7.2		32×10 ⁻⁶	
UB ₂	六方	2100	8~9	1600	5.1		35×10 ⁻⁶	
WB	正方	2860			16			
Mo ₂ B	"	2000	8~9	1660	9.3		40×10 ⁻⁶	
ThB ₃	立方	>2100			8.5			

1.4 TiB₂系複合セラミックスの特徴と課題

現在、ホウ素を含む化合物の中で有用と考えられる物質は、Table 1-9¹⁻⁴⁹⁾に示すようにホウ化物系に属する TiB₂、ZrB₂、NbB₂、HfB₂、TaB₂ および炭化物系に属する B₄C である。これらの物質はいずれも 2,400 °C 以上の融点を有する。特に TiB₂ および B₄C は硬度が高く、比強度が大きいことが最大の特徴である。さらに耐熱性、耐酸化性、耐摩耗性、耐薬品性、熔融金属に対する耐食性にも優れ、また中性子吸収断面積が大きく、しかも資源的にも豊富なため、Table 1-10 に示すようにこれらの特徴を活かした切削工具材料、耐摩耗材料、耐熱材料、原子炉材料など、様々な分野への応用が期待されている¹⁻⁵⁰⁾。

TiB₂ の工業的な応用例^{1-51),1-55)}は、いくつかの試みは認められるが、著者の知る限りにおいては見当たらない。一方、B₄C に関しては、中性子吸収断面積が大きいという特性を活かして、原子炉用制御棒材料として利用されている。しかし、TiB₂ や B₄C は耐摩耗性、耐熱性に優れた高硬度物質であることから、これらの特性を活かした工業的利用が考えられている¹⁻⁵⁴⁾。工業的応用が進展しない理由は、TiB₂ および B₄C の緻密化に関する製造上の研究および複合化のクライテリアの解明が不十分なためであると考えられる。

本研究では、ホウ素を含む化合物の高い工業的有用性に着目し、その実用化を計ることを目的として焼結助剤、結合合金、焼結方法およびセラミックス複合体の特性評価などを検討したものである。その結果、特に有用な物質として TiB₂、CeB₆、B₄C、WC から構成される複合セラミックが優れた物質であることを見出し、それらの焼結特性、繊維、機械的性質などについて詳細に調べたものである。

Table 1-10 Application field of borides¹⁻⁵⁰⁾.

ホウ化物	利用特性	応用分野
CaB ₆ SrB ₆ BaB ₆	耐熱性, 低密度, 高温強度, 仕事 函数小, 熱起電力大	<ul style="list-style-type: none"> • 軽量耐熱合金 (CaB₆ 10-35%, B₅-13%, 60-80%B₄C) • 熱陰極 • 高温熱電対
AlB ₂	耐熱性, 半導性, 中性子吸収能大	<ul style="list-style-type: none"> • 半導体 • 原子炉材料
ScB ₂	低密度, 耐熱性	<ul style="list-style-type: none"> • 軽量耐熱合金
YB ₆ LaB ₆ CeB ₆	仕事函数小	<ul style="list-style-type: none"> • 熱陰極
TiB ₂ ZrB ₂	高硬度, 耐摩耗性	<ul style="list-style-type: none"> • 切削工具, 岩石用ドリル (サーメット) • サンドブラストノズル • 耐摩耗ライニング
	耐熱性, 熔融金属への耐食性, 電 気抵抗の温度係数正	<ul style="list-style-type: none"> • 熱電対保護管 • 高温用発熱体 (不活性ガス, 真空中) • Al 電解精製用電極棒 • Al 送給用ポンプ部品 • 非鉄金属溶融体処理用部品
ZrB ₂	電気伝導度大, 耐アーク性大	<ul style="list-style-type: none"> • 電気接点 (ZrB₂-Ag 系)
	高温強度大, 耐熱性, 耐酸化性	<ul style="list-style-type: none"> • 耐熱合金 (ZrB₂-Mo-Cr 系)
HfB ₂ VB ₂ NbB ₂ TaB ₂ CrB CrB ₂	高温強度大, 耐熱性, 耐酸化性	<ul style="list-style-type: none"> • 熔融ウランウム, カルシウム処理用耐熱合金 • 耐熱合金 (CrB+80% バインダー)
CrB ₂	耐摩耗性	<ul style="list-style-type: none"> • ハードフェーシング合金 (ex. 50% Fe+50% CrB)
Mo ₂ B ₃	低蒸気圧, 耐熱性 Mo, W と合金 を作りやすい	<ul style="list-style-type: none"> • 電子管用ハンダ (W, Mo 用)
Mo ₂ B ₃ W ₂ B ₃	熔融金属への耐食性, 耐熱衝撃性, 高熱伝導率	<ul style="list-style-type: none"> • 精密鋳造用金型, ルツボ • 耐熱合金
Mn, Fe, Co, Ni の ホウ化物	高硬度, 耐摩耗性	<ul style="list-style-type: none"> • 鋼への耐食, 耐摩耗コーティング

1.5 本研究の目的および本論文の概要

省資源・省エネルギーを目指した材料開発は、今日の重要課題の一つとなっている。このような状況下においてセラミックスが金属に優れるものとして 1920 年代以降から様々な研究が行われている。セラミックスを大きく分類すると酸化物系と非酸化物系に分かれるが、非酸化物系セラミックスは共有結合性が強いために酸化物系に比べて耐熱性や機械的性質に優れているという利点があるが、難焼結化合物が多く製造が難しいとされている。

本研究は以上のような背景の下に非酸化物系特に二ホウ化チタンを主とする複合材料を焼結法によって高密度化達成する方法を検討し、構造用ならびに機械要素部品用としての実用化を確立しようとするために行われたものである。その結果、従来のセラミックスと比較して、強度、破壊靱性、耐摩耗性に優れる複合セラミックス系複合材料が得られることを明らかにした。

本論文は 10 章より構成され、概要は以下の通りである。

第 1 章 「序論」では、本研究の目的および本論文の概要について述べた。セラミックス系複合材料のこれまでの研究開発の経緯について述べ、実用化に際して乗り越えなければならない種々の問題点を指摘し、特に、難焼結性物質と呼ばれる非酸化物系セラミックスのうち TiB_2 、 WC 、 CeB_6 、 B_4C を取り上げ、その複合セラミック化に関する選定法について述べた。さらにこれらの物質からなるセラミックスの優れた特性を他のセラミックスと比較し、工業材料としての優位性を指摘した。そしてそれらの研究開発の進捗状況を述べるとともに本研究の意義と目的を述べている。

第 2 章 「原料粉末および焼結体の作製法」では、本研究を進めるにあたって必要となる TiB_2 粉末の製造および調整法についての検討を行った。原料粉末の製造と市販粉末の特性評価を行うとともに、焼結法について検討を行っている。

第3章 「セラミックス系複合材料の評価方法」では、本研究を進めるにあたっての焼結密度、組織、室温および高温硬さ、曲げ強さ、破壊靱性、トライボロジー、耐衝撃性、内部摩擦などに関する測定法について検討を行っている。

第4章 「TiB₂-WC系複合セラミックスの焼結特性および機械的性質」では、TiB₂とWC複合材料の焼結性と機械的性質について調べた。その結果、TiB₂とWCは互いに固溶体を形成することから焼結性および機械的性質の改善が認められることを明らかにした。特にWCにTiB₂微量添加するとWCの焼結性が大幅に改善できることを明らかにしている。

第5章 「TiB₂-CeB₆系複合セラミックスの焼結特性および機械的性質」では、TiB₂とCeB₆複合材料の焼結性と機械的性質について調べた。その結果、TiB₂に対し20~50vol%CeB₆を添加することにより緻密化が促進され、硬さが著しく増加することを見いだした。また、曲げ強さについてはTiB₂に対して10~90vol%CeB₆を添加することにより大幅に増加し、破壊靱性に関してはTiB₂に対してCeB₆を10vol%添加すると著しく増加することを見いだし、その要因についての考察を行っている。

第6章 「TiB₂-CeB₆-WC系複合セラミックスの焼結特性および機械的性質」では、TiB₂-CeB₆-WCの3元系の複合材料についての焼結性と機械的性質について調べた。その結果、TiB₂-CeB₆にWCを添加したTiB₂-CeB₆-WCは焼結性および機械的性質が改善されることを明らかにしている。

第7章 「TiB₂-CeB₆系複合セラミックスのトライボロジー特性」では、TiB₂-CeB₆系複合材料のトライボロジー特性について調べた。その結果、他のセラミックス系のトライボロジー特性と比較して摩擦係数が小さく、新しいセラミックス系軸受材料としての応用の可能性を指摘している。

第8章 「 TiB_2 - B_4C 系複合セラミックスの創製と防弾性能」では、 TiB_2 - B_4C 系複合材料の耐衝撃性について調べた。その結果、 TiB_2 - B_4C 系複合セラミックスの製造条件および機械的性質を明らかにするとともに、従来のセラミックスよりも軽量でしかも耐衝撃性に優れた複合セラミックであることを明らかにしている。

第9章 「セラミックス系複合材料の弾性・擬弾性挙動」では、セラミックス系複合材料の結晶粒界、粒子と母相の界面における力学的挙動を明らかにするために材料の弾性係数および内部摩擦の歪振幅依存性および温度依存性について調べた。その結果、動的弾性係数については固溶体を形成するセラミックス系においては Paul の複合則からの偏奇が認められるが、 WC-Co 系のようなセラミックス-金属系においては Paul の複合則に厳密に従うことを明らかにした。また、セラミック系複合材料の擬弾性挙動については金属と同じように微小塑性が発現することを明らかにしている。さらに高硬度・高強度・高靱性を有するセラミックスを開発するためのクライテリアを提案している。

第10章 「総括」においては、以上の各章で得られた主な結果を総括している。

1.6 文献

- 1-1) 松原秀彰、富士原由雄：日本金属学会会報、29(1990)、1008.
- 1-2) K. Shröter: *Germann Patent*, Nr. 420, 689 (1923), Nr. 434, 527 (1925).
- 1-3) F. Skaupy: *Z. Electrochem.*, 33 (1927), 487. *Metallwirtschaft*, 20 (1941), 537.
- 1-4) K. Schroter: *Z. Mettalkde.*, 20 (1928), 31.
- 1-5) E. Amman and J. Hinnuber: *Stahl und Eisen*, 71 (1951), 1081.
- 1-6) 鈴木寿:「超硬合金の最近の研究」, 金属学会会報, 11 (1972), 125.
- 1-7) R. L. Coble: *U. S. Pat.* 3026177 (1962), 3026210 (1962).
- 1-8) P. Popper: *Special Ceramics*, (1960), 369.
- 1-9) G. G. Deeley, J. M. Herbert and N. C. Moore: *PowderMet.*, No. 8 (1961), 323.
- 1-10) R. A. Alliego, J. M. Herbert and J. R. Tinklepaugh: *J. Am. Ceram. Soc.*, 39 (1956), 386.
- 1-11) 米屋勝利: *ファインセラミックス*, 1 (1960), 64.
- 1-12) M. L. Torti, R. A. Alliego, D. W. Richerson, M. E. Washburn and G. R. Weaver: *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 22 (1973), 129.
- 1-13) G. Q. Weaver and B. A. Olson: *Sillicon Carbide-1973*, edited by R. C. Marshall, J. W. Faust, Jrand C-E. Ryon, 367.
- 1-14) W. H. Rhodes and R. M. Cannon, AVCO Corporation, Systems Division: “High Temperature Compounds for Turbine Vanes”, Final Report NASA, Lewis CR-120966, Contract NAS 3-14333, NASA, Lewis Research Center (September 1972).
- 1-15) A. F. Maclean and E. A. Fisher, Ford Mortar Company: R. J. Bratton, Westinghouse Electric Corporation: “Brittle Materials Design, High Temperature Gas Turbine”, Second Semi-Annual Technical Report, January-June 1972, AMMRC CTR 72-19, Contract DAAG46-71-C-0162 (September 1972).

- 1-16) D. J. Lines, Lucas Group Research Center, Solihull, England: "Ceramic Materials for Gas Turbine Components", High Temperature Materials in Gas Turbines, Proceedings of the Symposium on High-Temperature Materials in Gas Turbines, Brown, Boveri and Company, Limited, Baden, Switzerland, 1973, edited by P. R. Sahm and M. O. Speidel, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-London-New York (1974), pp. 155-186.
- 1-17) A. F. MacLean and E. A. Fisher, Ford Motor Company: R. J. Bratton, Westinghouse Electric Corporation: "Brittle Materials Design, High Temperature Gas Turbine", Interim Report No. 6, January-June 1974, AMMRC CTR 74-59, Contract DAAG46-71-C-0162 (September)
- 1-18) R. Sedlacek and R. L. Jones, Stanford Research Institute: "A Study of Properties and Behavior of High Temperature Gas Turbine Materials", Technical Report AMMRC CTR 74-19, May 1973-March 1974, Contract DAAG46-73-C-0206, Army Materials and Mechanics Research Center (March 1974).
- 1-19) A. F. MacLean and E. A. Fisher, Ford Motor Company: R. J. Bratton, Westinghouse Electric Corporation: "Brittle Materials Design, High Temperature Gas Turbine", Technical Report, Interim Report No. 5, AMMRC CTR74-26, July-December 1973, Contract DAAG46-71-C-0162 (April 1974).
- 1-20) 宗宮重行: 「窒化ケイ素」, 金属, 50 (7) (1980), 33.
- 1-21) 浜野健也: 「セラミックスと機械材料」, 機械の研究, 35 (6) (1983), 9, 35 (7) (1984), 14.
- 1-22) 上垣外修己: 「金属に替わるセラミックス」, 金属, 51 (8) (1983), 3.
- 1-23) 上垣外修己, 和田重孝: 「構造用セラミックスの現状」, 機械の研究, 36 (1984), 1.
- 1-24) 西山勝廣: 先端セラミックス材料の系譜、材料工学研究会報告、Vol.1, No.1, (1990), pp.1-36.

- 1-25) 宗宮重行：耐火物の物理化学的諸性質と特殊耐火物の最近の進歩、西山記念講座、日本鉄鋼協会、(1977).
- 1-26) 島田昌彦、小泉光恵：高圧ガス, Vol.20 (1983) 198.
- 1-27) 西山勝廣：「硬質材料」、金属、アグネ、67(1997)、pp.231-240.
- 1-28) L. Pauling: *General Chemistry*, 1954, W. H. Freeman and company, 209.
- 1-29) 鈴木弘重：ファインセラミックスとその製造技術における諸問題（第5回予稿集）、新技術研究会、1984.1.8.
- 1-30) 第46回硬質材料分科会（第46回予稿集）、（社）粉体粉末冶金協会（2015）.
- 1-31) R. J. Lumby and R. F. Coe: *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 15 (1970), 191.
- 1-32) A. Tsuge, K. Nishida and M. Komatsu: *J. Am. Ceram. Soc.*, 58 (7-8) (1975), 323.
- 1-33) 正木英之、上垣外修己、他：窯業協会誌, 84 (10) (1976), 508.
- 1-34) S. Prochazka and R. J. Charles: *Am. Ceram. Bull.*, 52 (1973) 855.
- 1-35) S. Prochazka: *Special Ceramics 6* (Edited by P. Popper, B. Ceram, R. A., Stoke-on-Teut, 1975), 171.
- 1-36) 鹿取一雄、島田昌彦、小泉光恵：窯業協会誌, 89 (1981), 197.
- 1-37) 中村浩介、竹田幸男：窯業基礎討論会要旨集, (1980), 13.
- 1-38) K. A. Schwetz and A. Lipp: *Science of Ceramics*, 10 (1979).
- 1-39) G. V. Samsonov: "Refractory Transition Metal Compounds: High Temperature Cermets", Academic Press (1964).
- 1-40) K. Nishiyama, M. Yamanaka, M. Omori, and S. Umekawa, "High-Temperature Internal Friction of Tetragonal ZrO₂, Si₃N₄ and SiC," *Journal of Material Science Letters*, No.9, 1990, pp.526-528.
- 1-41) C. A. Coulson: 化学結合論 (1963), 176, 岩波図書.
- 1-42) R. Thompson: *Progress in Boron Chemistry*, Vol.2, ed. by R. M. Adams (1964) 301, John Willey & Sons, New York, NY.
- 1-43) R. Thompson: *Progress in Boron Chemistry*, Vol.2, ed. by R. J. Brotherton and H. Steinberg (1970) 173, Pergamon Press, Oxford.

- 1-44) エル. エフ. ヴィトヴィッチ, 「難融点化合物便覧—熱力学特性—」, 日・ソ通信社, 1976.
- 1-45) ゲ. ヴェ. サムソノフ, イ. エム. ヴィニツキー, 「データブック高融点化合物便覧」, 日・ソ通信社, 1977, pp. 1-554.
- 1-46) エル. ベ. カテリニコフ, エス. エヌ. バシルイコフ, ゼ. ゲ. カリアクバロフ, ア. イ. カシタノフ, 「超高融点材料便覧」, 日・ソ通信社, 1977, pp. 1-437.
- 1-47) “Binary Alloy Phase Diagrams”, ed. T. B. Massalski et al., American Society for Metals, 1960, Vol. 1 and Vol. 2, pp. 1-2224.
- 1-48) H. Nowtny and P. Rogl: Boron and Refractory Borides, ed. By V. I. Matokovich, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1977), 413.
- 1-49) 速水諒三: ニューセラミックス、ニューセラミックス懇話会編 (1977) 250, 日刊工業新聞社
- 1-50) 石井正司、寺崎隆一: 別冊化学工業、Vol. 24, No.8 (1974) 510.
- 1-51) D. W. Richerson, “Modern Ceramic Engineering”, Marcel Dekker, Inc., 1982, p. 243.
- 1-52) 高木研一: 鉄—モリブデン複硼化物系硬質合金の研究、(学位論文: 東京大学)、1987、pp.1-127.
- 1-53) 駒井正雄: ニッケル—モリブデン複硼化物系硬質合金の焼結プロセスとその諸性質に関する研究、(学位論文: 九州大学)、1994、pp.1-129.
- 1-54) 西山勝廣、二ホウ化チタンおよび炭化ホウ素系複合材料の製造とその機械的性質に関する研究、(学位論文: 東京工業大学) 1989, pp. 1-455.
- 1-55) 阿刀田徹三: 「ホウ化チタン」, チタニウム・ジルコニウム, 21 (3) (1973), 145.

第2章 原料粉末および焼結体の作製法

2.1 緒言

本研究を行うにあたり必要となる原料粉末の製造会社、作製法および調整法を述べる。二ホウ化チタン (TiB_2)、六ホウ化セリウム (CeB_6)、タングステンカーバイド (WC)、炭化ホウ素 (B_4C)、コバルト金属 (Co) の合成法および特性を示すとともに、原料粉末の粉砕および混合法について述べ、さらに焼結体の作製条件 (温度、圧力、時間) などの作製法および加工法について記述する。

2.2 TiB_2 , WC , CeB_6 , B_4C 特性

TiB_2 (二ホウ化チタン) は分子量 69.39 で灰色の六方晶系である。密度は 4.48 g/cm^3 である。結晶構造を Fig. 2-1 に示す。 TiB_2 は非常に硬質な材料で耐火性が強く、電気伝導率が高い。またホットプレスで作製した TiB_2 焼結体は非常に強く、 $2,000 \text{ }^\circ\text{C}$ という高温下であっても強度は低下しない。化学的特性の中で優れている点は、熔融金属に対しての高耐食性である。熔融 Al に対しては、特に優れた耐食性を有しており、Al 電解槽中の熱電対保護管として用いられている。また TiB_2 は空気中で $1,400 \text{ }^\circ\text{C}$ まで使用可能で、この温度以上では急速に酸化速度が上がる。 TiB_2 と黒鉛は $2,200 \text{ }^\circ\text{C}$ まで反応しない²⁻¹⁾。また、高温強度が比較的大きく、耐熱性が高い。高強度な上に耐摩耗性にも優れているので、切削工具やドリル用工具としての使用が考えられる。また TiB_2 を構成するホウ素が中性子吸収能に優れるため、原子炉用材としても用いることが可能である。機械的性質は、弾性率が 540 GPa で、マイクロビッカース硬さは $33\sim 34 \text{ GPa}$ との報告がある²⁻²⁾。

WC (炭化タングステン) は分子量 195.86 で灰色の金属粉末であり、結晶構造は六方晶系である。密度は 15.5 g/cm^3 である。結晶構造を Fig. 2-2 に示す。 TiB_2 同様、非常に硬質で強く、耐摩耗性に優れ、金属の高速機械加工装置や削岩機用工具、化学プラントの部材として使われている。超硬合金として用いられるものには結合金属 (添加量 3% 程度の微量な場合

には焼結助剤という。)として Co を用いているものがほとんどである。機械的性質については、弾性率が 720 GPa、マイクロビッカース硬さは 24 GPa である²⁻³⁾。

CeB₆ (六ホウ化セリウム) は分子量 204.981 で紫色の粉末であり、結晶構造は立方晶系である。密度は 4.77 g/cm³ である。結晶構造を Fig. 2-3 に示す。CeB₆ は希土類ホウ化物の中で優れた機械的性質を示すが、未知な部分が多く今後の研究が期待されている材料の一つである。マイクロビッカース硬さは 30~32 GPa で、弾性率は 380 GPa である²⁻⁴⁾。

B₄C (炭化ホウ素) は分子量 55.26 で黒色の粉末であり、結晶構造は三方晶系に属する斜方六面体である。密度は 2.42 g/cm³ である。結晶構造を Fig. 2-4 に示す。B₄C の弾性率は 380 GPa で、マイクロビッカース硬さは 42 GPa である。用途は研磨加工材、耐火物酸化防止材、中性子吸収材 (原子炉制御、遮蔽材) などに用いられている。

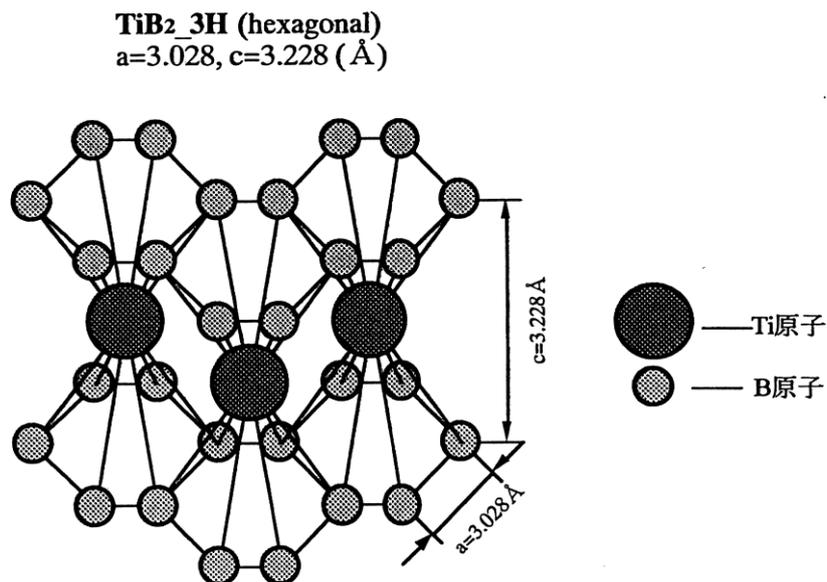


Fig. 2-1 Crystallographic structure of titanium diboride.

WC_2H (hexagonal)
 $a=2.9062, c=2.8378 (\text{Å})$

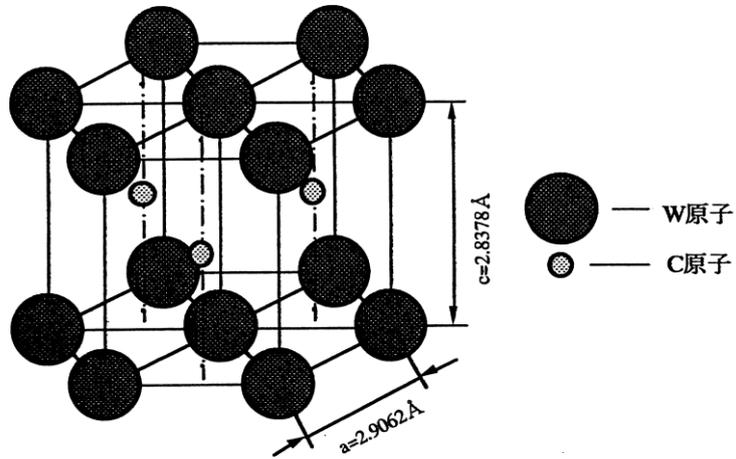


Fig. 2-2 Crystallographic structure of tungsten carbide.

CeB_6_7C (primitive cubic)
 $a=4.141 (\text{Å})$

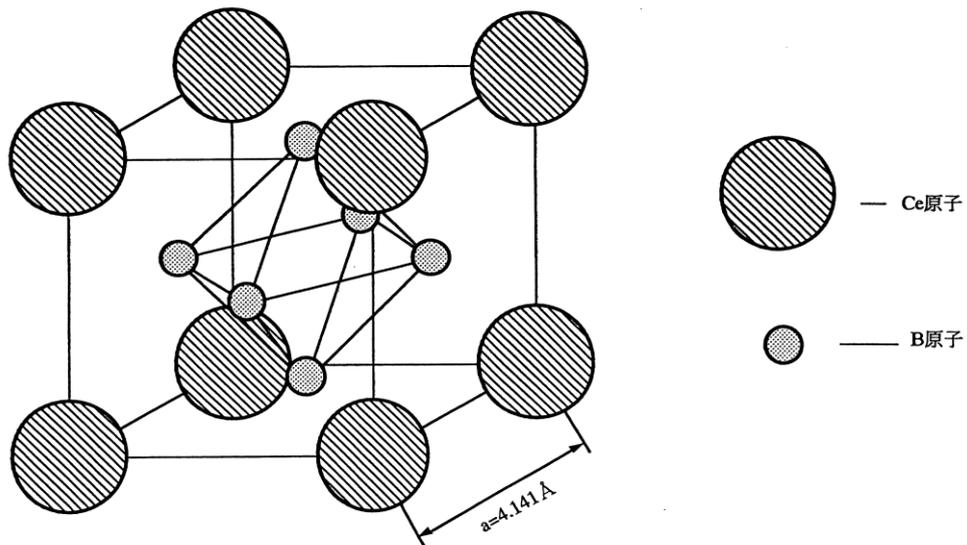


Fig. 2-3 Crystallographic structure of cerium hexaoride.

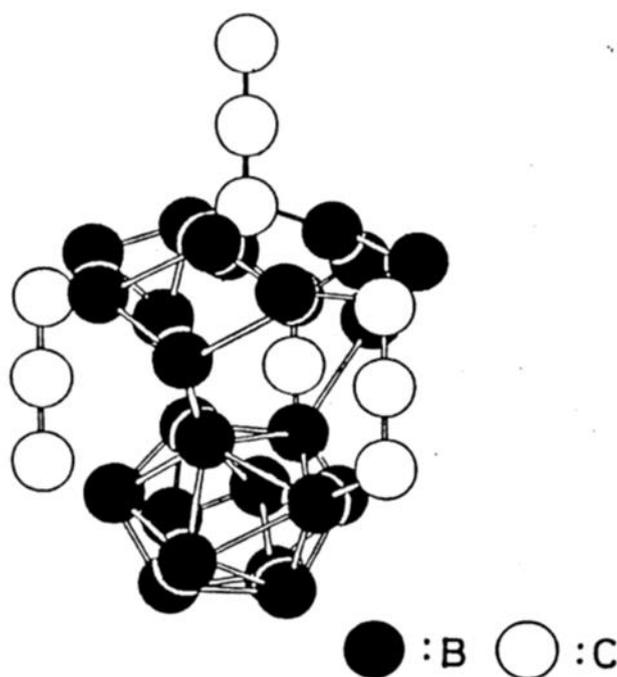


Fig. 2-4 Crystallographic structure of boron carbide.

2.3 試料の作製方法

2.3.1 原料粉末

粉末冶金用原料粉末の特性は、成形性および焼結性に直接影響を与えるため適性粉末の使用が必要である。粉末特性は、粒径、粒度および純度など種々のものがある。特に粒度は、高密度焼結体を得るために欠くことのできない要因の一つである。粒度の粗い粉末を用いた場合、成形中の空隙が大きく、焼結後も空孔が残り高密度焼結体を得られない。粉末を混合する際、粒径の大きい粉末と小さい粉末を適度な割合で混合することによって大きい粉末の空隙に小さい粉末が入り込み、緻密な焼結体を得やすくなる。

本研究では TiB_2 粉は、Herman C. Starck 社（独）製の粉末を用いた。入手したままの粉末の平均粒径は $9 \mu\text{m}$ で、最大粒径は $20 \mu\text{m}$ である。また CeB_6 は $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6$ 系複合セラミックスに用いたものは共立窯業株式会社製（以下 $\text{CeB}_6\text{-K}$ と示す）で、 $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6\text{-WC}$ 系複合セラミックスに用いたも

のは添川理化学株式会社製（以下 $\text{CeB}_6\text{-S}$ と示す）の粉末である。入手したままの粉末の平均粒径は $\text{CeB}_6\text{-K}$ が $5\ \mu\text{m}$ で、 $\text{CeB}_6\text{-S}$ が $11\ \mu\text{m}$ である。Fig. 2-5 に粉砕前の TiB_2 、 CeB_6 および WC の粉末を示す。超合金製のボールとポットを使用した超高速遠心ボールミルにより TiB_2 粉末は平均粒径 $5.5\ \mu\text{m}$ 、最大粒径 $9.5\ \mu\text{m}$ にまで粉砕された。 CeB_6 粉末は粉砕の結果、 $\text{CeB}_6\text{-K}$ が平均粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ まで粉砕され、 $\text{CeB}_6\text{-S}$ は平均粒径 $4\ \mu\text{m}$ まで粉砕された。 WC 粉末は若干の粉砕効果が得られ平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ まで粉砕された。また、Table 2-1 に化学分析結果を示す。

2.3.2 原料粉末の粉砕および混合方法

粉砕および混合は、超合金製 (WC-6\%Co) のポット (Fig. 2-6) およびボール ($\phi 16.8\ \text{mm}$, 重量 $34.23\ \text{g}$, : $\phi 16.5\ \text{mm}$, 重量 $31.35\ \text{g}$ 小球 $\phi 6.6\ \text{mm} \times 6$ 個, 重量 : 変形小球 $\phi 8.7\ \text{mm} \times 8.6\ \text{h} \times 2$ 個, 重量 $10.12\ \text{g}$, : 合計 $97.45\ \text{g}$) (Fig. 2-7) を用い、超高速遠心ボールミル装置 (Fig. 2-8) を用いて行った。

焼結体の微構造を決定する大きな要因の一つに挙げられる原料粉を粉砕するにあたって、均質な微細粉を得るための因子は次のようなことが挙げられる。

- (1) 粗粉の程度と粒度分布
- (2) 組成割合
- (3) 粉砕時に用いる液体の性質と量
- (4) ボールミルの回転数と回転時間
- (5) ボールミルの密度, 大きさ, 量
- (6) ボールとミルの材質
- (7) 粉砕中に混入する不純物の量
- (8) 粉砕による微細粒子の増加
- (9) 粉砕された粒子の状態

セラミックス粉末は非常に硬く、粉末の粉砕には長時間を要する。よっ

て微細な粉末を得るためには上記の (5), (6), (7) に大きな注意を払う必要がある。混合は乾式に比べ湿式の方が粉砕効果が大きいため、今回は湿式下で粉砕・混合を行った。圧縮成形の際、粉末同士の摩擦によって圧力分布は均一とならず、高密度成形体を得られない。したがって、圧縮成形時の粉体同士の摩擦をできる限り軽減させるために、潤滑剤として約 323 K の 2 wt% のパラフィンを追加し、パラフィンを溶融するトルエンを加え、湿式で粉砕した。また、ボールミル容器の回転速度は 180 rpm で、粉砕・混合時間は 60 min である。なお、粉砕の際にポットおよびボールの摩擦により WC-Co が超微量混入するが、WC-Co は焼結助剤として機能する。Fig. 2-9 に粉砕前と粉砕後の各原料粉末の粒度分布を示す。

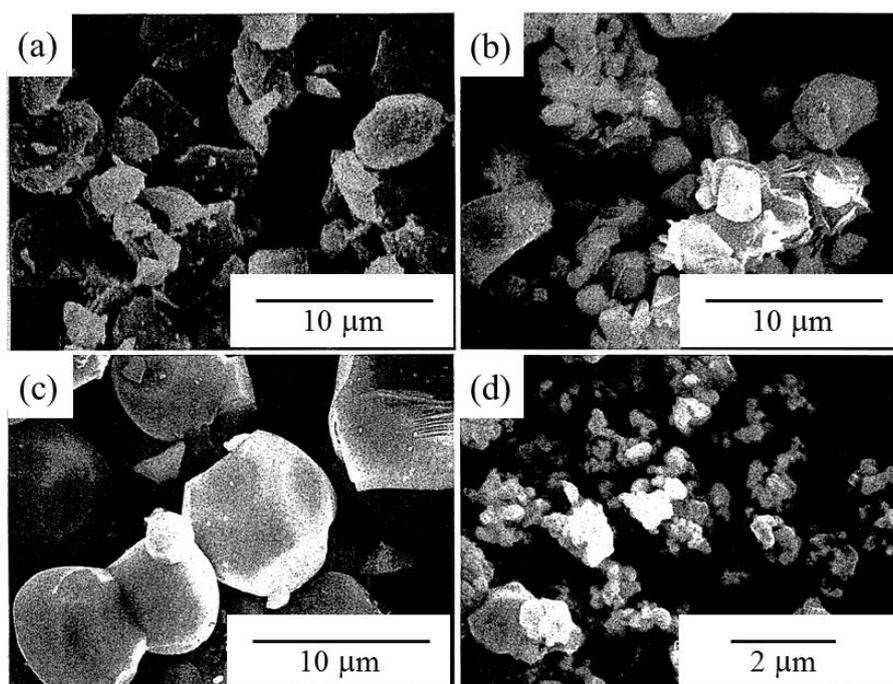


Fig. 2-5 SEM micrographs of (a) TiB₂ powder, (b) CeB₆-K powder, (c) CeB₆-S powder and (d) WC powder.

Table 2-1 Chemical and spectrographic analysis of TiB₂ powder, CeB₆ powder and WC powder.

Materials	Composition (mass%)	Particle size (μm)
TiB ₂	Ti : 66.5 B : 30.0 O : 1.48 C : 0.18 Fe : 0.13 N : 0.12 H : 0.12	9.0
CeB ₆ -K	Ce : 67.5 B : 30.4 O : 0.61 C : 0.23 Fe : 0.92 N : 0.13 H : 0.16	5.0
CeB ₆ -S	Ce : 68.05 B : 31.72 O : 0.1460 C : 0.02 Fe : 0.05 N : 0.0048	11.0
WC	Total carbon : 6.12 Free carbon : 0.01 Nonvolatile residual component : 0.015 Fe : 0.020 Mo : 0.010	0.8

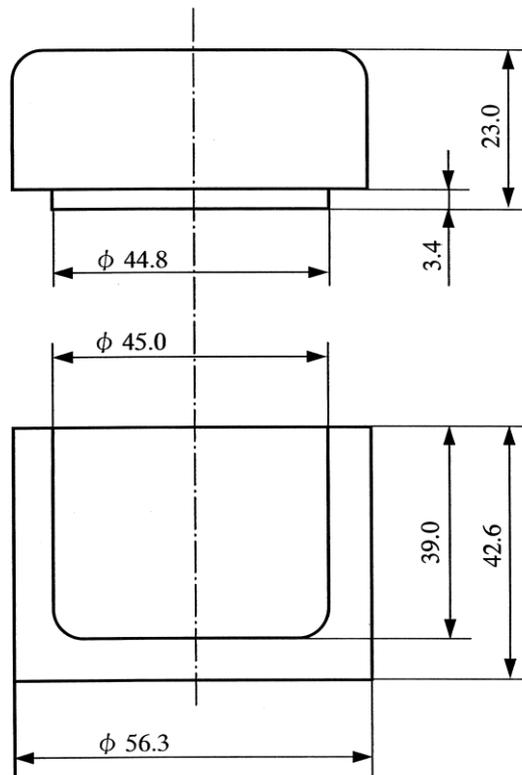


Fig. 2-6 Schematic drawing of milling pot.

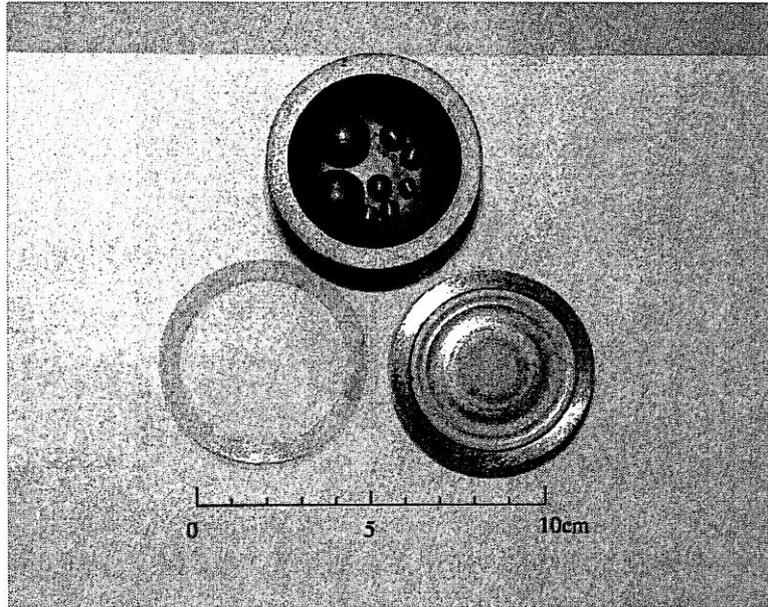


Fig. 2-7 Appearance of WC pot and WC balls.



Fig. 2-8 Appearance of centrifugal ball mill.

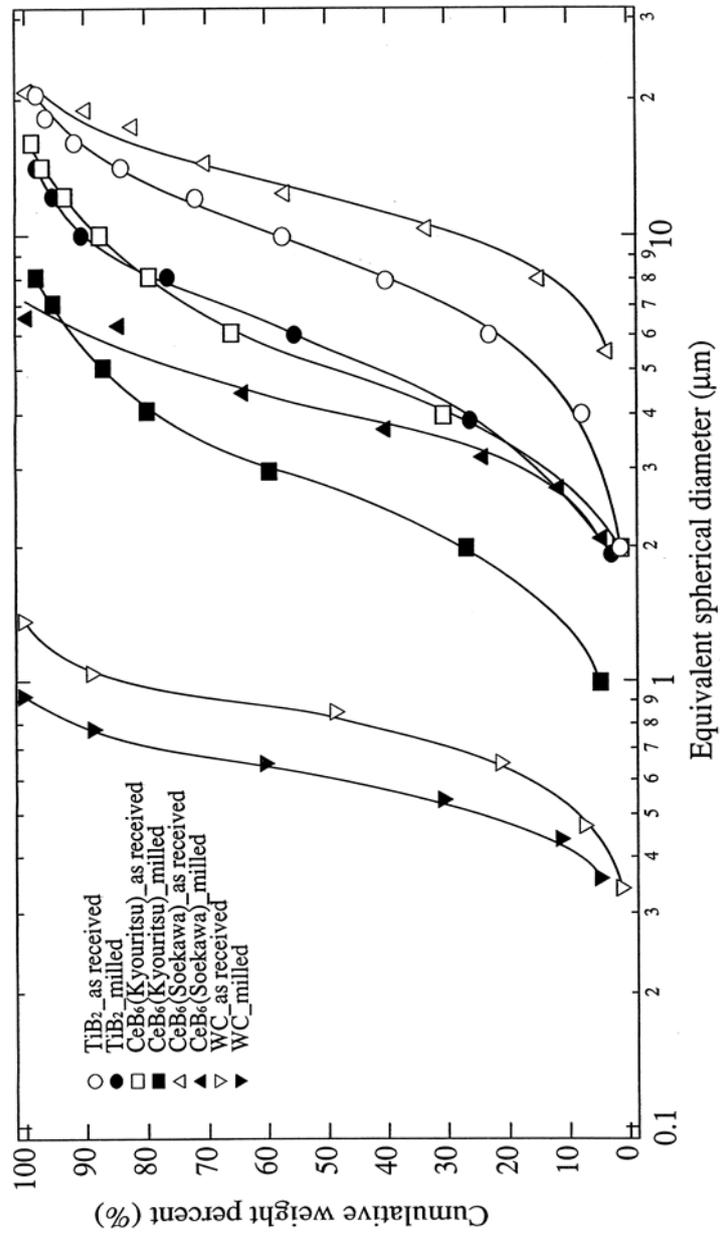


Fig. 2-9 Particle-size distribution of TiB_2 , CeB_6 and WC powders.

2.3.3 原料粉末の焼結方法

焼結は、緻密な焼結体を得られるホットプレス法（HP）を用いて行った。この方法では圧力を加えながら焼結を行うため、常圧焼結法（PLS）に比べて低温での焼結が可能となる。このため粒子の過度の粒成長による粒子の粗大化を防ぎ、緻密化を促進することができる。

本研究では、粉砕および混合した粉末を Fig. 2-10 に示した黒鉛製の型に入れ、Fig. 2-11 の大亜真空社製ホットプレス装置により試料を作製した。装置の略図を Fig. 2-12 に示す。黒鉛製の型から試料を剥離等なく取り出すために、離型剤として電気化学工業株式会社製の BN を用いた。この BN は結晶構造が六方晶系であり、黒鉛に似た構造を示す。そのため層間剥離を起こし潤滑剤として広く用いられている。なお焼結条件は以下の通りである。

- 荷 重： 60 MPa
- 焼結雰囲気： 真空中，真空度 1.3×10^{-2} Pa 以上
- 焼 結 温 度： 2,173 K
- 保 持 時 間： 30 min (1.8 ks)
- 昇 温 速 度： 15 K/min
- 型 型： カarbon製 (Fig. 2-10)
- 離 型 剤： BN (窒化ホウ素)

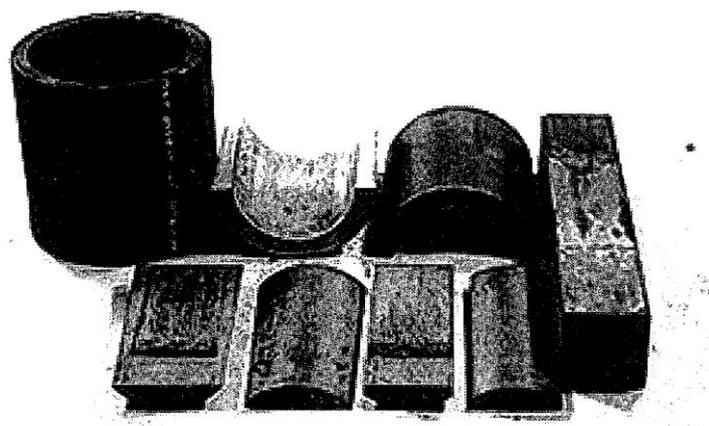


Fig. 2-10 Appearance of carbon molds.



Fig. 2-11 Appearance of hot press furnace.

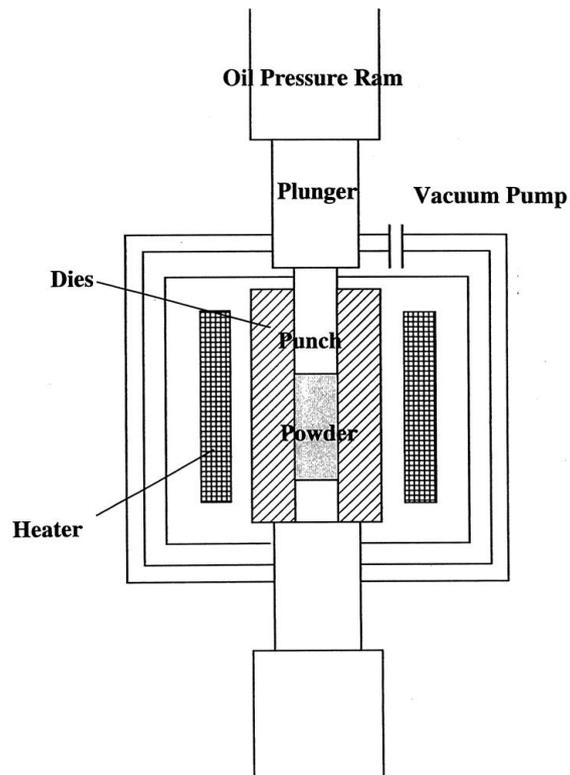


Fig. 2-12 Schematic drawing of hot press equipment.

2.3.4 焼結体の加工方法

切削および研磨は、黒田精工製自動研磨盤を用い、曲げ強さおよび弾性率などを測定するための試験片を加工した。

曲げ試験では表面粗さが強度に及ぼす影響が大きく、試験片の表面仕上げには注意が必要である。特に脆性材料の場合には試験片の長手方向に慎重に研削を行い、残留応力を除去する必要がある。この点に注意して#180, #300, #600 のダイヤモンドホイールで順に研削し JIS R1601 に準拠した曲げ強さ試験片 $50 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$ に仕上げた。

組織観察および硬さ用試験片については、北野精機製自動研磨機を用いた。ダイヤモンドペーストを使用し、 $35 \mu\text{m}$ から順に 9, 3, 1, 0.5, $0.25 \mu\text{m}$ のダイヤモンド砥粒により面研磨を行った。

2.4 小括

実験に用いた原料粉末および焼結法を検討した結果、次のような結論が得られた。

- (1) TiB_2 は B と C の直接反応によって合成された粉末と金属熱還元法によって得られた粉末で、それぞれ平均粒径が $9 \mu\text{m}$ および $0.8 \mu\text{m}$ の二種類の粉末を用いた。
- (2) CeB_6 は Ce と B の直接反応によって合成されたもので、平均粒径が $5 \mu\text{m}$ および $11 \mu\text{m}$ の二種類の粉末を用いた。
- (3) WC は塩化タングステンを水素とメタンの反応によって得たもので平均粒径は $0.8 \mu\text{m}$ のものである。
- (4) 焼結はホットプレス法を用い、焼結温度 $2,173 \text{ K}$ 、圧力 60 MPa 、真空中 ($1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$)、保持時間 0.5 h で行った。
- (5) 焼結時の型材料はいずれもカーボン製である。
- (6) 焼結材の加工は放電加工機を用い所定の形状に加工した後、ダイヤモンド研削およびダイヤモンドペーストを用いて研磨を施した。

2.5 文献

- 2-1) L. A. レイ : 「セラミックスの耐食性ハンドブック」, Evan. A. G. and Charlse. E. H., J. Am. Ceram. Soc., Vol. 70 (1976) pp. 371-372.
- 2-2) 阿刀田徹三 : 「ホウ化チタン, チタニウム, ジルコニウム」, Vol. 21, No. 3 (1973) pp. 145-151.
- 2-3) Paul Sshwarzkopf and Richard Kieffer : 「超硬合金ならびにサーメットの原料」, コロナ社 (1960) pp. 133-157.
- 2-4) ゲ. ヴェ. サムソノフ, イ. エム. ヴィニツキー : 「高融点化合物便覧」, 日・ソ通信社 (1976) pp. 133-157.

第3章 セラミックス系複合材料の評価方法

3.1 緒言

本章においては、本研究を進めるにあたって作製した複合セラミックスの焼結密度、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) による組織観察およびエネルギー分散型 X 線スペクトロスコーピー (EDS) および X 線回折 (XRD) による分析、室温および高温硬さ、曲げ強さ、破壊靱性、トライボロジー特性、耐摩耗性に関する測定法について述べる。

3.2 焼結密度および相対密度の測定法

焼結体の密度測定は、JIS Z2505 に準拠したアルキメデス法によって行った。まず水浸法により試料の体積を測定した後、質量を測定し試料の密度を (2-1) 式により算出した。重量の測定には電子天秤を使用した。また、相対密度の計算は、不純物がないものとして仮定した理論密度を用いることによって算出した。((2-2) 式, (2-3 式)) 試験温度は室温 (約 25 °C) とした。

$$D = \frac{W}{(A-B)/\rho} \quad (2-1)$$

D : 焼結密度 (g/cm^3)

W : 試料の重量 (g)

A : 浸水前の試料の重量 (g)

B : 浸水中の試料の重量 (g)

ρ : 試料の温度における水の密度 (g/cm^3)

$$\rho_t = \rho_m V_m + \rho_p V_p \quad (2-2)$$

ρ_t : 理論密度 (g/cm^3)

ρ_m : 母相の密度 (g/cm^3)

V_m : 母相の体積割合

ρ_p : 添加材の密度 (g/cm^3)

V_p : 添加材の体積割合

$$(V_m + V_p = 1)$$

$$D_R = \frac{D}{\rho_t} \times 100 \quad (2-3)$$

3.3 組織および分析法

3.3.1 組織の観察方法 (OM, SEM)

組織の観察は、光学顕微鏡 (Optical Microscope : OM) および走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) を用いて行った。

金属顕微鏡写真を撮影する場合には、試料表面のアラサが $0.25 \mu\text{m}$ まで研磨した状態のものを観察した。これにより、試料の気孔の分布や複合化したセラミックスの粒子分散状態などの観察が可能となる。

走査型電子顕微鏡による組織観察の場合には、OM の顕鏡試料を用い、日立製作所製の S-510 および JEOL 製の JSM-5910LV を用いた。試料表面が二次電子像および反射電子像による分解能が足りない場合には必要に応じて化学的エッチングおよびイオンエッチング処理を施した。

SEM で得られる像は、反射電子を受信する場合は 50 eV 以上のエネルギーを持ち、一定の加速電圧下では原子番号に比例して強度が増加するため試料表面のトポグラフィー、結晶の配向、試料の電位や磁場の影響を反映した像が得られる³⁻¹⁾。このことを利用して表面の組成や凹凸の観察が可能となる。

TiB₂-WC 系複合セラミックスは TiB₂ および WC がともに似た金属光沢を持つため、研磨したままの金属顕微鏡写真で観察が困難である。そのため TiB₂ 焼結体の表面は塩酸と硝酸を 10:1 の割合で混合した溶液を用い、WC を添加したものには塩酸と蒸留水を 1:1 の割合で混合した溶液を用いて、室温 (約 $20 \text{ }^\circ\text{C}$) で数分間保持してエッチング (腐食処理)³⁻²⁾を施し、結晶粒径および結晶粒界の観察を行った。

3.3.2 分析方法 (EDS, XRD)

焼結体の相を詳細に同定するためにエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS, JEOL 製 EX-54133MSK) および X 線回折装置 (XRD, Rigaku 製 Mini-Flex II) を用いた。

原理は高速電子線を電子レンズで直径 1 μm 程度に絞り顕微鏡で見ながら、固体試料表面に照射し、発生する固有 X 線のエネルギー分散量を測定することにより微小領域または微小試料中の元素を定性・定量分析する手法³⁻³⁾である。

X 線回折装置は焼結体および粉末の組成を調べるとともに、相の同定、固溶体の形成、格子定数について検討することが可能である。

本実験で用いた X 線解析装置のターゲット材料は Cu であるので、特性 X 線波長は $K\alpha 1=1.5405 \text{ \AA}$ である。カウンタにはプロポーショナルカウンタを用いた。カウンタと試料は同じ回転方向に 2:1 の速度比で回転し、X 線の入射角と反射角は常に等しい状態である。回転速度は組成分析時には $2\theta=4^\circ/\text{min}$ で行った。また 40 kV, 30 mA で機械を作動し、測定間隔は使用の同定時には 0.05° , 面間距離の測定時には 0.02° で行った。

原理は波長 l の X 線が格子の間隔 d で並んでいる原子の配列面に照角 θ で入射するとき、ブラッグの条件 (2-6) 式を満足するならば、同じ角 θ の方向に回折 X 線は干渉して強まる。X 線回折装置では波長 l が既知であることから θ が変わることで格子面間距離 d が分析でき、組成を知ることができる。(Fig. 3-1)

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (2-9)$$

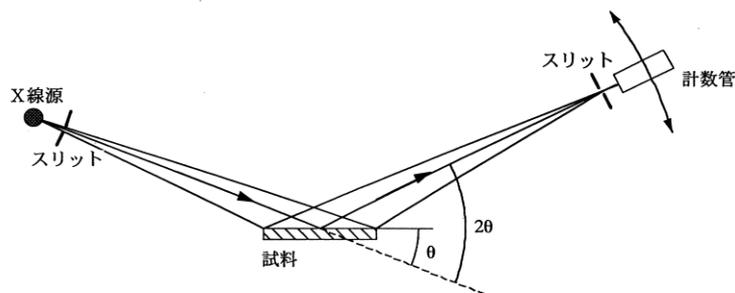


Fig. 3-1 Schematic drawing of X-ray diffractometer.

3.4 機械的性質の測定

3.4.1 動的ヤング率の測定

動的ヤング率の測定は水晶の圧電効果を用いたピエゾ式複合振動子法³⁻⁴⁾により測定した。Fig. 3-2 に示したように水晶に直接試料を接着し、一つの複合振動子とする。その際、水晶と試料の接着にはパラフィンを用いた。これをシンセサイザーにより周波数を変化させながら励振用水晶を振動させ、検出用水晶により振動の出力電圧を検出した。これにより複合振動子の共振周波数 f_0 を求めることができる。水晶の共振周波数を f_c 、水晶の質量 m_c および試料の共振周波数 f_s 、試料の質量 m_s の関係は次のような式で表わされる。

$$f_s m_s \tan\left(\frac{f_0}{f_s} \pi\right) + f_c m_c \tan\left(\frac{f_0}{f_c} \pi\right) = 0 \quad (2-4)$$

この式において f_s 以外の値は既知であるため、 f_s を求めることができる。また f_s は試料の長さ l 、ヤング率 E 、密度 ρ とすると以下の (2-5) 式のような関係があり、これによりヤング率 E を求めることができる。

$$E = 4l^2 f_s^2 \rho \quad (2-5)$$

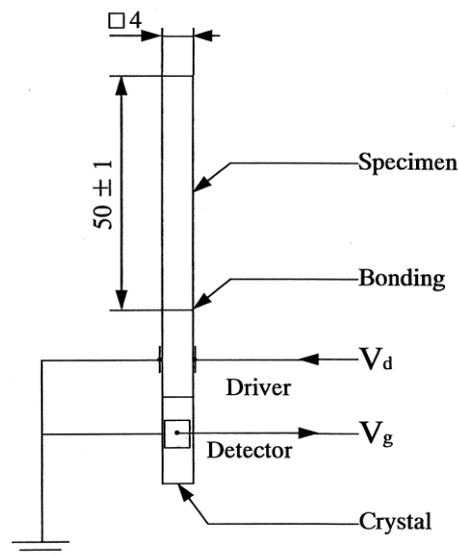


Fig. 3-2 Schematic drawing of piezoelectric method.

3.4.2 硬さの測定

硬さの測定はマイクロビッカース硬さ計（明石社製）に、対面角が 136° のダイヤモンド四角錐圧子を用い、荷重は 0.98 N, 1.96 N, 2.94 N および 4.9 N で行った。一つの試料につき約 20 点測定を行った。採取したレプリカは真空蒸着装置を用いて Cr 薄膜形成後、炭素の保護膜を蒸着した。作製したレプリカを走査型電子顕微鏡および光学顕微鏡で撮影し、拡大した圧痕の写真からくぼみ対角線の長さを測定した。このように計測することにより、測定の際の読取誤差を最も小さくできる。ビッカース硬さ H_V (GPa) は、押込荷重を P (N), くぼみ対角線の長さの平均 (mm), 対面角を α とすると、以下の関係式から求めることができる。

$$H_V = \frac{2P \sin(\alpha/2)}{1000d^2} \quad (2-7)$$

20 点それぞれについて H_V を算出し、正規確率紙によりビッカース硬さの値とした。また過去の研究との比較のため、ビッカース硬さの単位を GPa で表記した。

3.4.3 曲げ強さの測定

セラミックスの強度の測定法としては、曲げ試験が一般的であり、曲げ強さ試験は JIS R1601 に「セラミックスの強度測定法」として規定されている。本実験では、これに準拠し三点曲げ試験を行った。曲げ強さ σ_{b3} は試料破断時の荷重を P , 治具の下部支点間距離を L , 試験片の幅を w , 試験片の厚さを h とすると (2-6) 式で算出される。

$$\sigma_{b3} = \frac{3PL}{2wh^2} \quad (2-6)$$

JIS 東洋ボルトウイン社製テンシロン万能試験機を用いて、測定時のクロスヘッド速度は、0.5 mm/min とした。

試験に用いた試験片の略図を Fig. 3-3 に、治具を Fig. 3-4 に示す。Fig. 3-5
における L は 20 mm である。

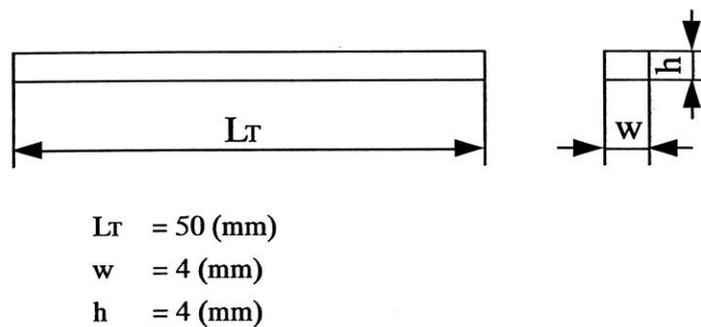


Fig. 3-3 Sizes of specimen.

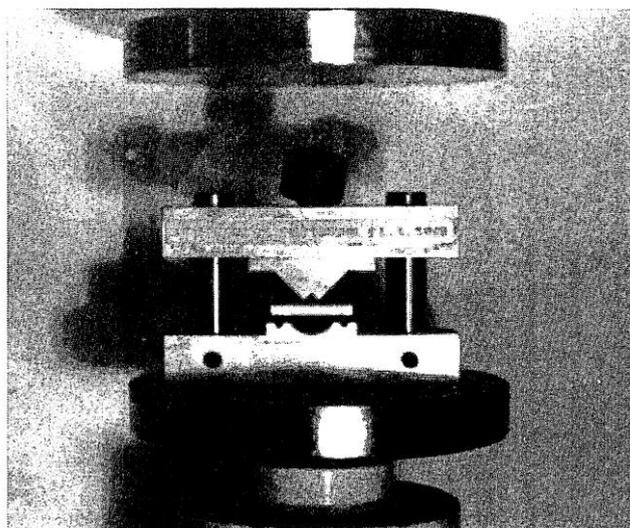


Fig. 3-4 Appearance of jig for three point bending test.

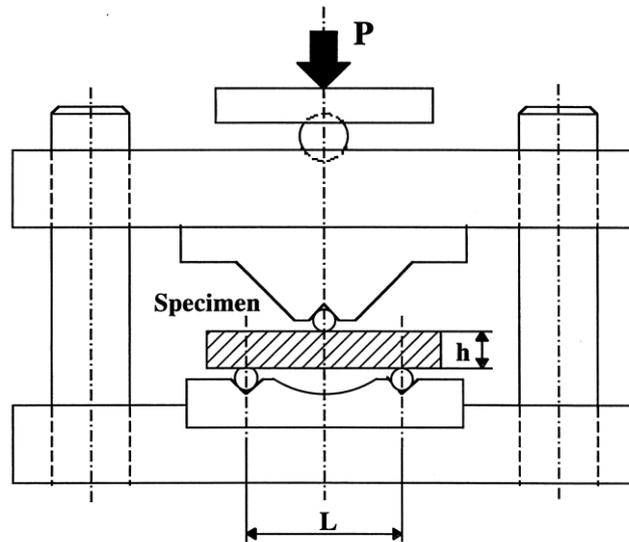


Fig. 3-5 Schematic drawing of three point bending test.

3.4.4 破壊靱性の測定

セラミックスの破壊靱性測定には SENB 法 (Single Edge Notched Beam), SEPB 法 (Single Edge Pre-cracked Beam), CN 法 (Chevron Notch) および IF 法 (Indentation Fracture) がある。IF 法には VIF 法 (Vickers Indentation Fracture) と CSF 法 (Controlled Surface Flaw) の二つの方法がある。この中で VIF 法は簡便な破壊靱性測定法であり、小試験片によって測定可能であることから、本研究では VIF 法により破壊靱性値を求めた。ビッカース圧子をセラミックス研磨面に押しつけて、圧痕とそのエッジからのき裂を意識的に発生させる方法である。圧痕試料表面から採取したレプリカを Fig. 3-6 に示す。採取したレプリカは真空蒸着装置を用い Cr およびカーボンを蒸着させた後、光学顕微鏡で撮影し、拡大した圧痕の写真から、圧痕の周りのクラックの長さを測定した (Fig. 3-7)。破壊靱性 K_{IC} は、試料の硬さ H , 押し込み荷重 P , クラックの長さ C および弾性率 E の関数となることが知られており³⁻⁵⁾、破壊靱性の測定には多くの評価式が提案されているが、本研究では SENB 法との比較を詳しく調べて提案されている Nishiyama の式を用いた³⁻⁶⁾。Nishiyama の式は現在のところ複合セラミックスに最も適合する IF 法の式と知られている。それを (2-8) 式に示す。

$$K_{IC} = 0.0148 \left(\frac{E}{H} \right)^{3/5} \frac{P}{C^{3/2}} \quad (2-8)$$

K_{IC} = fracture toughness (MPam^{1/2})

E = Young's modulus (GPa)

H = micro-Vickers hardness (GPa)

P = load (N)

C = crack length (m)

20点それぞれについて K_{IC} を出し、正規確率紙により破壊靱性の値とした。

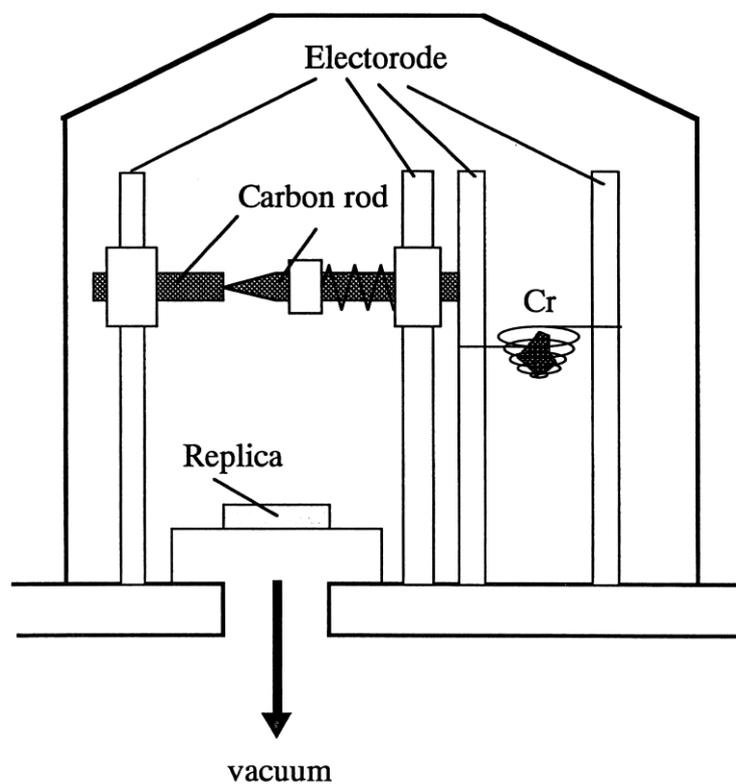


Fig. 3-6 Schematic drawing of vacuum evaporation coating device.

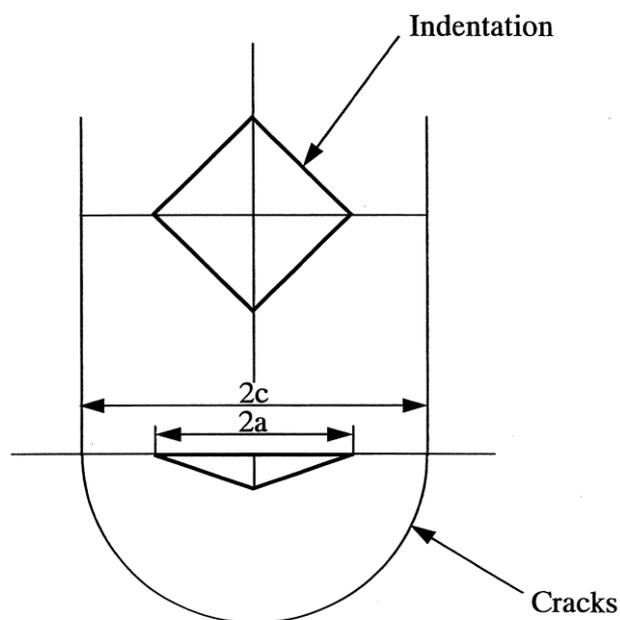


Fig. 3-7 Measurement methods of indentation cracks introduced by a micro-Vickers indenter.

3.4.5 摩擦摩耗測定

表面粗さの測定は小坂研究所製触針式表面粗さの規格に基づきカットオフ値 l_c を 0.8 mm、基準長さを 2.5 mm として測定することで行った。また摩擦係数および摩耗量の測定は精密往復スライダ型摩擦試験を用いた。試験機の略図を Fig. 3-8 に示す。

試料のセラミックスプレートはステージに固定した。ステージはサーボモータにより前後左右に往復運動をする。摺動速度は変えることができる。セラミックスプレートの相手材はペンに取り付け、ホルダーで固定する。それらを擦り合わせることで生ずる摩擦力はロードセルに伝えられ電位差としてレコーダに記録される。ステージは左右にも移動できるため摺動面を刻々と変えることができる。摩擦行程は 35 mm、45 mm、50 mm と調整可能である。

(1) 摩擦係数の測定

摩擦係数は荷重による依存性、摺動速度による依存性、摩擦距離による依存性のそれぞれについて測定し、検出された摩擦力を $\mu = F/N$ の式に代入し摩擦係数とした。摩擦行程は 45 mm とした。実験に先立ち測定面の油脂、汚れを除去し、いわゆる工業的にみた洗浄面で実験を開始した。試験環境条件は、室温 20 °C、湿度 30~50 % で行った。

a) 速度依存性

荷重を 50 gf と一定にし摺動速度を変化させて摩擦係数の速度依存性を測定した。最大摺動速度は約 10~65 mm/s の範囲で測定した。速度を変化させるごとにステージを左右に移動させ摩擦面を変えて処女面における摩擦係数を測定した。

b) 荷重依存性

荷重を 5~100 gf (0.49 N) まで変化させることで摩擦係数の荷重依存性を測定した。最大摺動速度は 30 mm/s に定めた。荷重依存性においても処女面における摩擦係数を測定した。

c) 距離依存性

荷重を 50 gf、摩擦距離 70 m および最大摺動速度 65 mm/s にて測定を行った。距離依存性においては摩擦面を変えずに連続して往復運動を行わせた。摩耗量の測定および摩耗痕の観察は本実験終了後の試料にて行った。

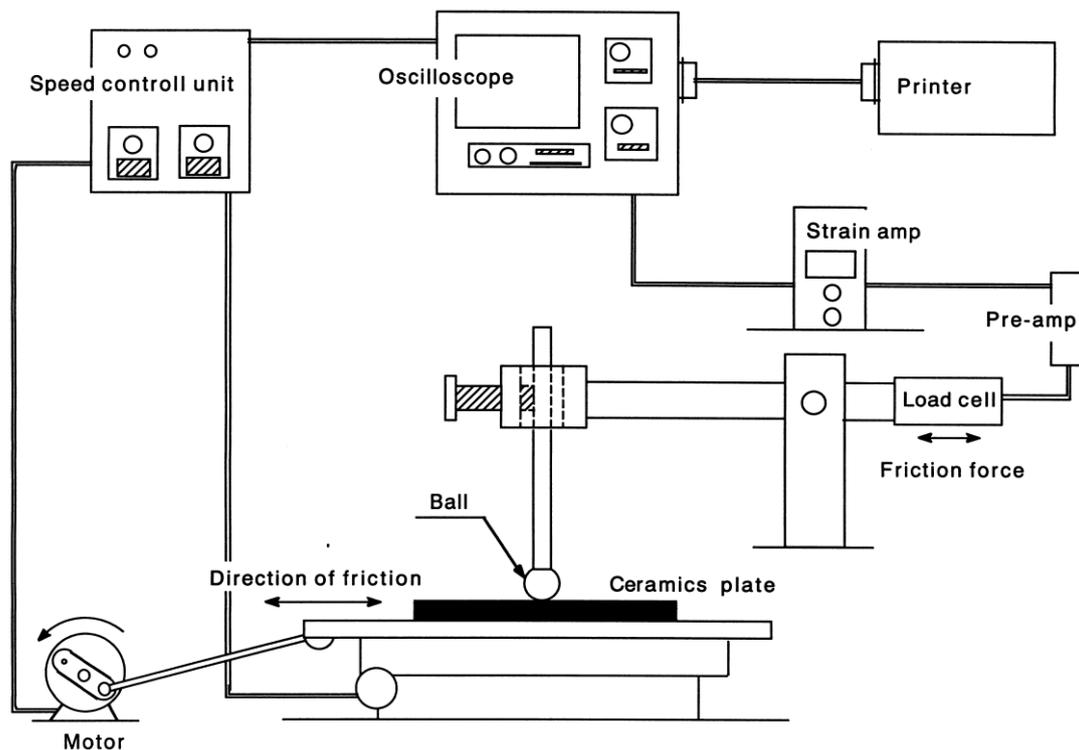


Fig. 3-8 Schematic drawing of apparatus for the estimation of lubricating (or friction) effect.

(2) 比摩耗量の測定

比摩耗量の測定は、距離依存性の実験後のチップの接触面の面積を測定することで体積変化を求めて比摩耗量に換算した。比摩耗量とは摩耗体積を荷重と摩擦距離で割ったものである。単位は mm^3/Nm とする。

セラミックス同士の擦り合わせにおいては相手材のチップの角が Fig. 3-9 のように削れると仮定すると摩耗量は (2-6) 式により算出される。相手材が SUJ2 ball の摩擦においては SUJ2 に対しセラミックスの方が十分に硬いため略図 (Fig. 3-10) のように摩耗すると推測される。すると幾何学的に摩耗体積 W と摩耗痕の直径 d 、深さ h との間には (2-7) 式の関係が成り立つ。

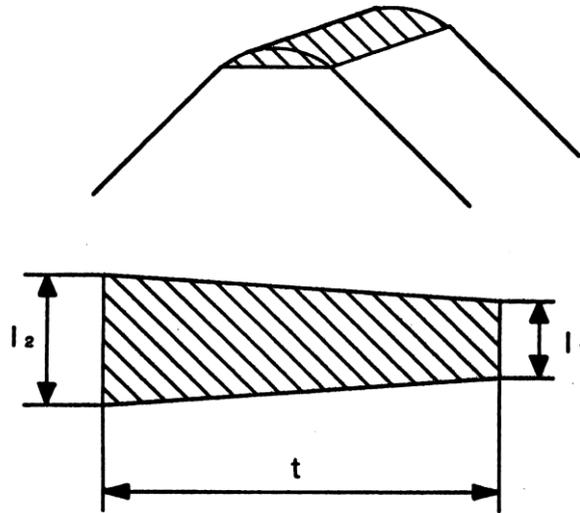


Fig. 3-9 Calculating expression of wear volume.

$$l_1, l_2 \leq 0.8\sqrt{2}$$

$$V = V_1 + V_2 \quad (V : \text{Wear volume (mm}^3))$$

$$V_1 = 0.64 \times \frac{t}{l_2 - l_1} \left(l_2 \operatorname{si}^{-1} \frac{l_2}{1.6} + \sqrt{1.6^2 - l_2^2} - l_1 \operatorname{si}^{-1} \frac{l_1}{1.6} - \sqrt{1.6^2 - l_1^2} \right)$$

$$V_2 = \frac{1}{12} \times \frac{t}{l_2 - l_1} \left\{ (1.6^2 - l_2^2)^{2/3} - (1.6^2 - l_1^2)^{2/3} \right\}$$

$$l_1, l_2 \geq 0.8\sqrt{2}$$

$$V = \frac{1}{12} \left\{ 3(0.64\pi - 2.56 + l_1 l_2) + (l_2 - l_1)^2 \right\} \quad (2-6)$$

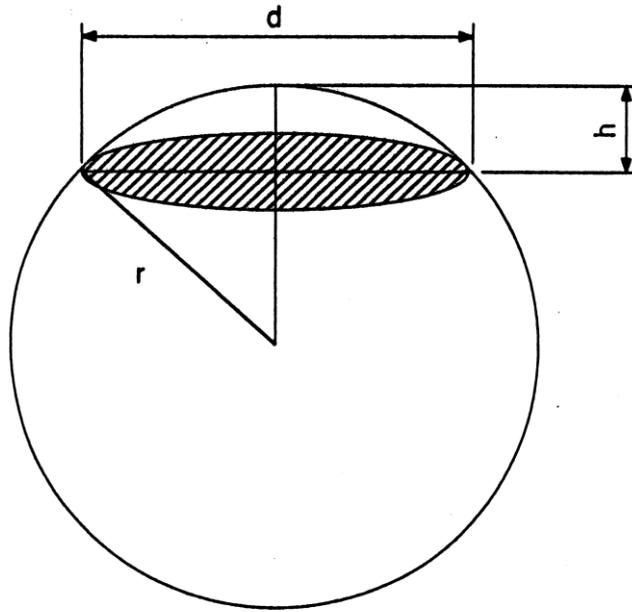


Fig. 3-10 Schematic drawing of rubbed surface of SUJ2 ball.

$$h = \frac{(d/2)^2}{r + \sqrt{r^2 - (d/2)^2}}$$

$$W = \pi h^2 \left(r - \frac{h}{3} \right) \quad (2-7)$$

(3) 摩耗痕の観察

距離依存性測定後の摩擦痕を光学顕微鏡、SEM および触針式表面粗さ試験機で観察を行った。触針式表面粗さ試験機を使用した際にはカットオフ値を設定せずに断面曲線を得た。

3.5 小括

本章では、本研究を進めるにあたっての測定法について記述した。焼結密度および相対密度の測定法、組織観察法、電子顕微鏡による EDS および EPMA 分析法、動的ヤング率の測定、硬さの測定、曲げ強さの測定、破壊靱性の測定、トライボロジー特性および耐摩耗性に関する測定法を記述した。

3.6 文献

- 3-1) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭: 「化学大辞典」, 東京化学同人 (1994) pp. 1302-1303.
- 3-2) ギュンター・ペツォー: 「金属エッチング技術」, アグネ (1977) pp. 106, 109.
- 3-3) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭: 「化学大辞典」, 東京化学同人 (1994) p. 276.
- 3-4) J. W. Marx: Rev. Sci. Instr., 22, 503 (1951).
- 3-5) Evan. A. G. and Charls. E. H. : J. Am. Ceram.Soc., Vol. 70 (1976) pp. 371-372.
- 3-6) 西山勝廣, 染谷秀幸, 梅川壮吉, 大森守: 「B₄C-TiB₂系2相複合型セラミックスの破壊靱性評価ーIF法とSEPB法の比較ー」, 粉体および粉末冶金, Vol. 36, No. 2 (1989) pp. 133-139.

第4章 TiB₂-WC系複合セラミックスの焼結特性および機械的性質

4.1 緒言

TiB₂はホウ化物系セラミックスの中でも高融点かつ高硬度の化合物である。TiB₂は機械要素部材及び構造材への応用が期待されているが、TiB₂は難焼結物質であり単体では緻密化が極めて困難である。したがって焼結助剤や結合金属に関する研究や複合化に関する研究が盛んに行われている⁴⁻¹⁾。TiB₂の焼結助剤については、最近 Ni₇Zr₂を微量添加すると理論密度に対する対して 99.999 %の相対密度の焼結体を得られることが報告されている⁴⁻²⁾。結合金属については Ni や Co の研究があるが、強度的に優れた TiB₂サーメット合金は未だ得られていない⁴⁻³⁾。最近、TiB₂-B₄C系のような複合系において 800 MPa を越えるようなセラミックスが開発され⁴⁻⁴⁾、防弾板、切削工具、軸受などへの応用が検討されている⁴⁻⁵⁾。また TiB₂相へ WC が選択的に固溶することから、TiB₂-WC 系の複合化について検討することが期待されている。本章では TiB₂-WC 系複合セラミックスについて焼結実験を行い、組織や機械的性質の組成依存性を調べ、明らかになった本複合セラミックスの特性について述べる。

4.2 密度

TiB₂に対する WC の添加量と焼結密度および相対密度の関係を Fig. 4-1 および Fig. 4-2 に示す。焼結条件はいずれも真空中で焼結温度 2,173 K、保持時間 30 min (1.8 ks)、加圧力 60 MPa および昇温速度 15 K/min により作製したものである。全ての組成において相対密度 95 %以上の焼結体が得られ、ほぼ相対密度に近い焼結体が得られた。TiB₂-10vol% WC, TiB₂-30vol% WC, TiB₂-50vol% WC, TiB₂-70vol% WC, TiB₂-90vol% WC および WC 焼結体の相対密度が 100 %を越えた理由は、X 線回折および EDS 分析の測定結果から明らかになったように WB や W₂C の二つの化合物が生成したことに起因すると考えられる。特に TiB₂ に 10vol% WC および 90vol% WC を添加した焼結体は理論密度に達していることが分かる。

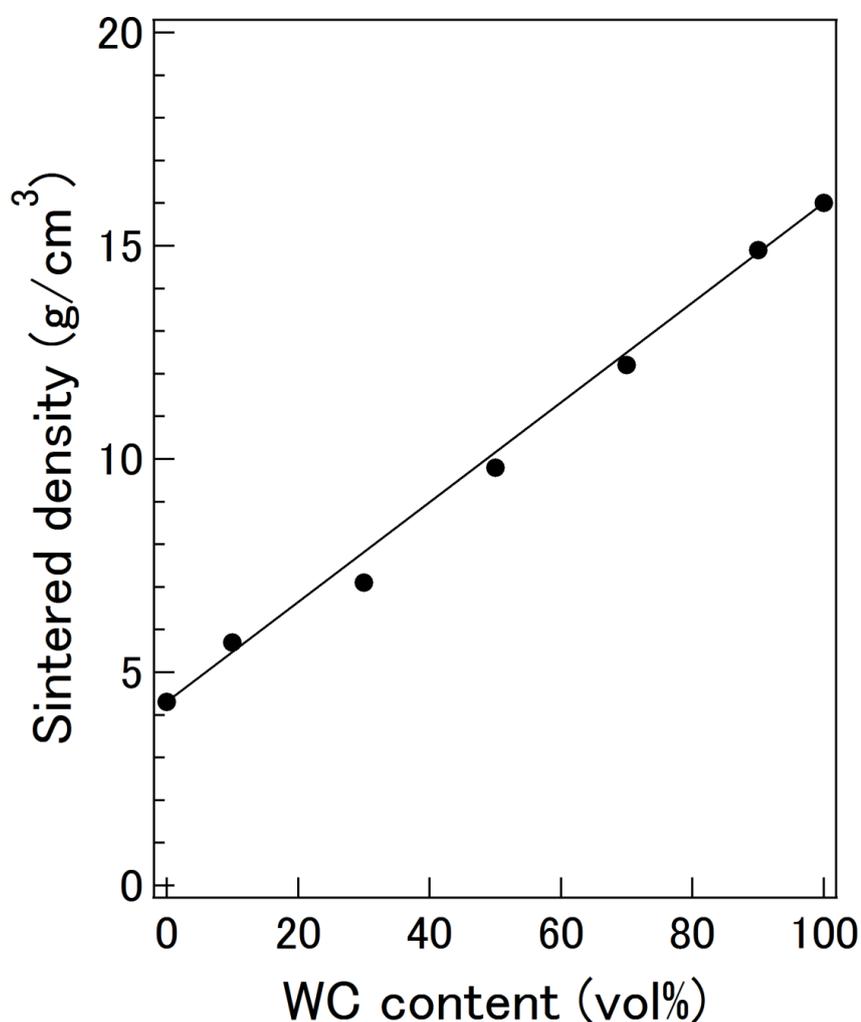


Fig. 4-1 Sintered density of TiB₂-WC composites as a function of WC content.

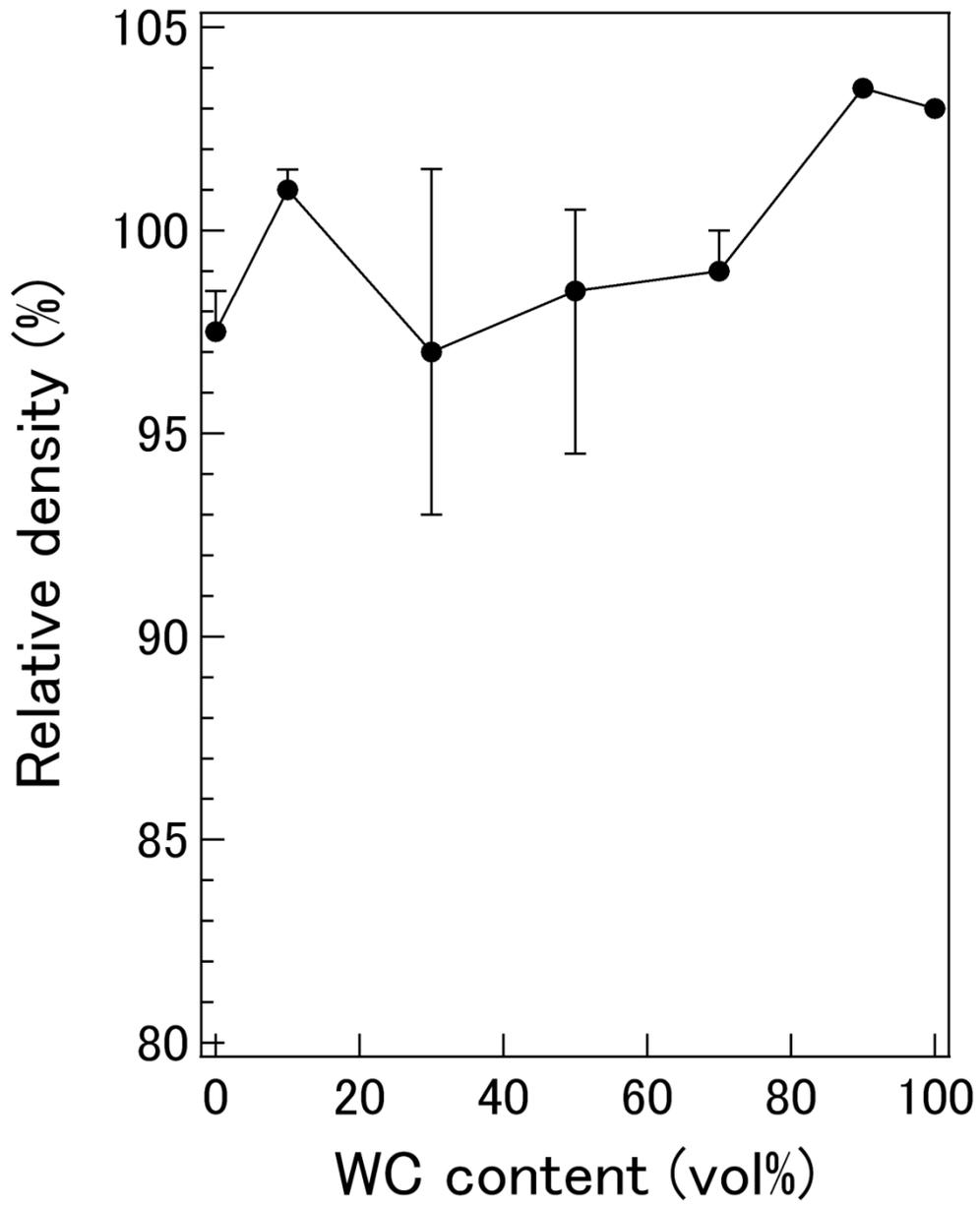


Fig. 4-2 Relative density of TiB_2 -WC composites as a function of WC content.

4.3 組織の観察 (OM, SEM)

TiB₂-WC 系複合セラミックスの光学顕微鏡 (Optical Microscope : OM) および走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) により撮影した組織写真を Fig. 4-3 から Fig. 4-8 に示す。焼結条件はいずれも真空中で焼結温度 2,173 K、保持時間 30 min、加圧力 60 MPa および昇温速度 15 K/min により作製したものである。写真は反射電子線像によるもので、黒色の部分が TiB₂ 相、白色の部分が WC 相である。また灰色相は TiB₂ に対して WC の拡散相で、後の EDS 分析の項でも述べるが Ti に W が固溶している相である。OM で観察するにあたり、TiB₂ および WC は互いに似たような金属光沢を持つため、結晶粒の同定が困難である。したがって、TiB₂ 相と WC 相を区別するために、塩酸と蒸留水を 1 : 1 の割合で混合した溶液を室温下 (約 20 °C) で数分間保持し、エッチング (腐食処理) を施した。WC が 10 vol% および 90 vol% の焼結体には空孔がほとんど認められなかった。

WC の添加量を変えて焼結したいずれの焼結体においても、焼結性は良好である。焼結状態が良好な理由は、大きな TiB₂ 粒子と微小な WC 粒子が均一に分散したことに起因する。

TiB₂-90vol%WC は WC の原料粉がサブミクロンオーダーということもあり結晶粒も非常に微細で、かつ分散状態も良好で緻密な焼結体を得られた。このことから TiB₂ 粉末も粉砕時間を多少長くすれば、より微細で緻密な焼結体を得られる可能性が高くなると考えられる。また共有結合性セラミックスの場合、構成分子のイオン性が低く固相焼結が一般的となるため、粉末の微細化によって粉末の表面エネルギーを高め、焼結の際の拡散を促すことが望まれる。

Fig. 4-7 は TiB₂ を添加せず WC 粉末のみの焼結体の組織写真を示す。WC 粉末のみの焼結体では、単体を焼結したにも関わらず、写真から二相の組織の存在が認められる。このことについては、後の X 線回折結果の項で述べる。

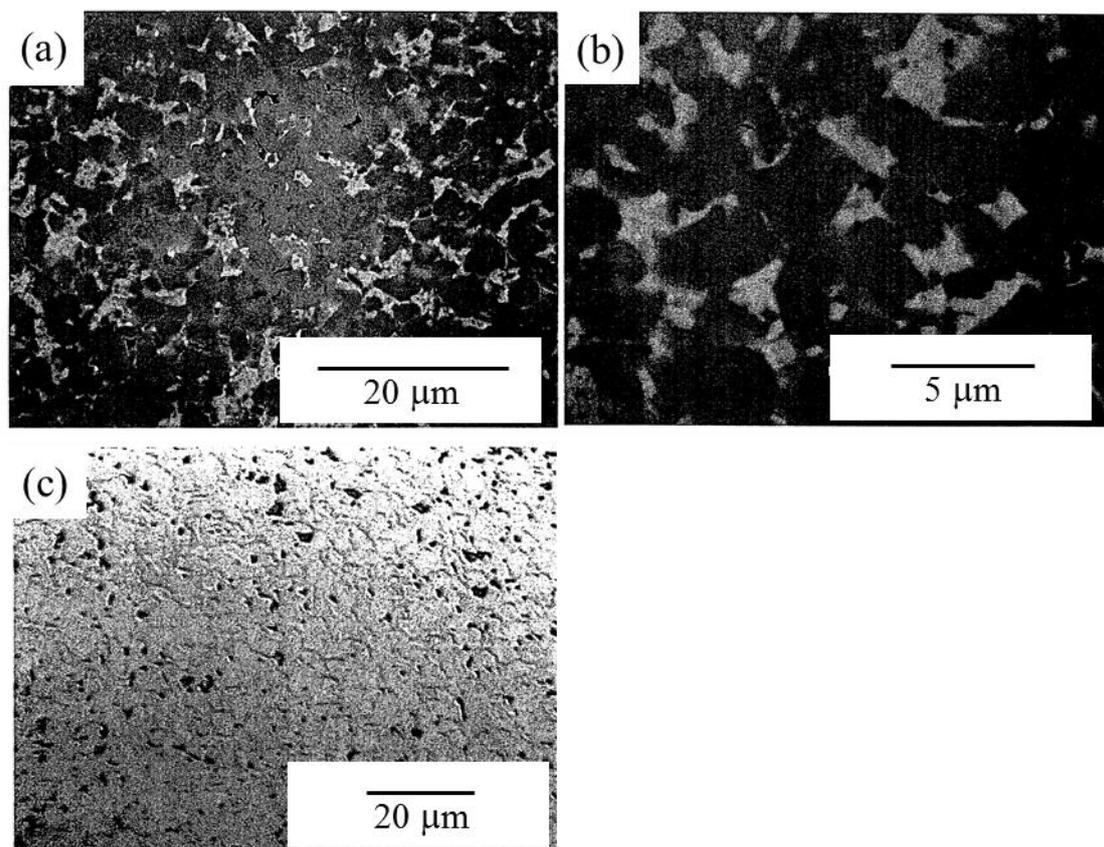


Fig. 4-3 Microstructure of TiB_2 -10vol%WC hot-pressed at 2,173 K for 1.8 ks in vacuum: (a), (b) SEM micrographs and (c) optical micrograph.

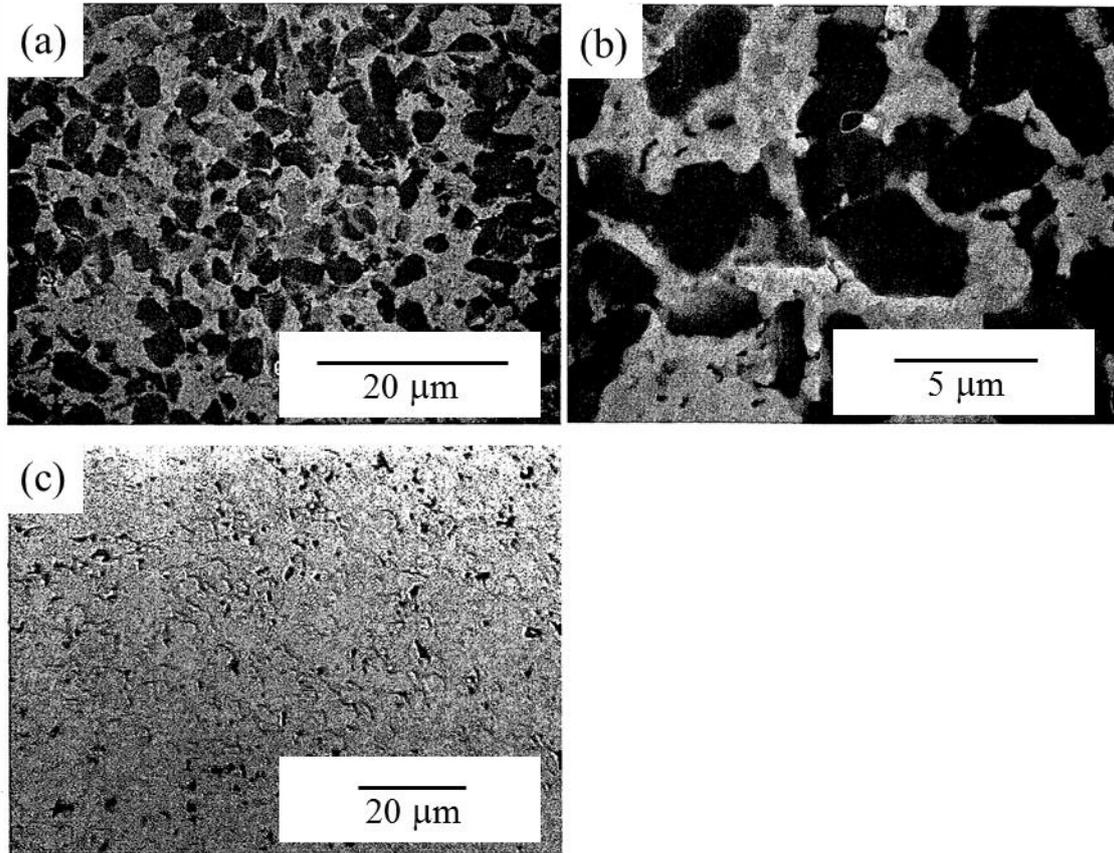


Fig. 4-4 Microstructure of TiB_2 -30vol%WC hot-pressed at 2,173 K for 1.8 ks in vacuum: (a), (b) SEM micrographs and (c) optical micrograph.

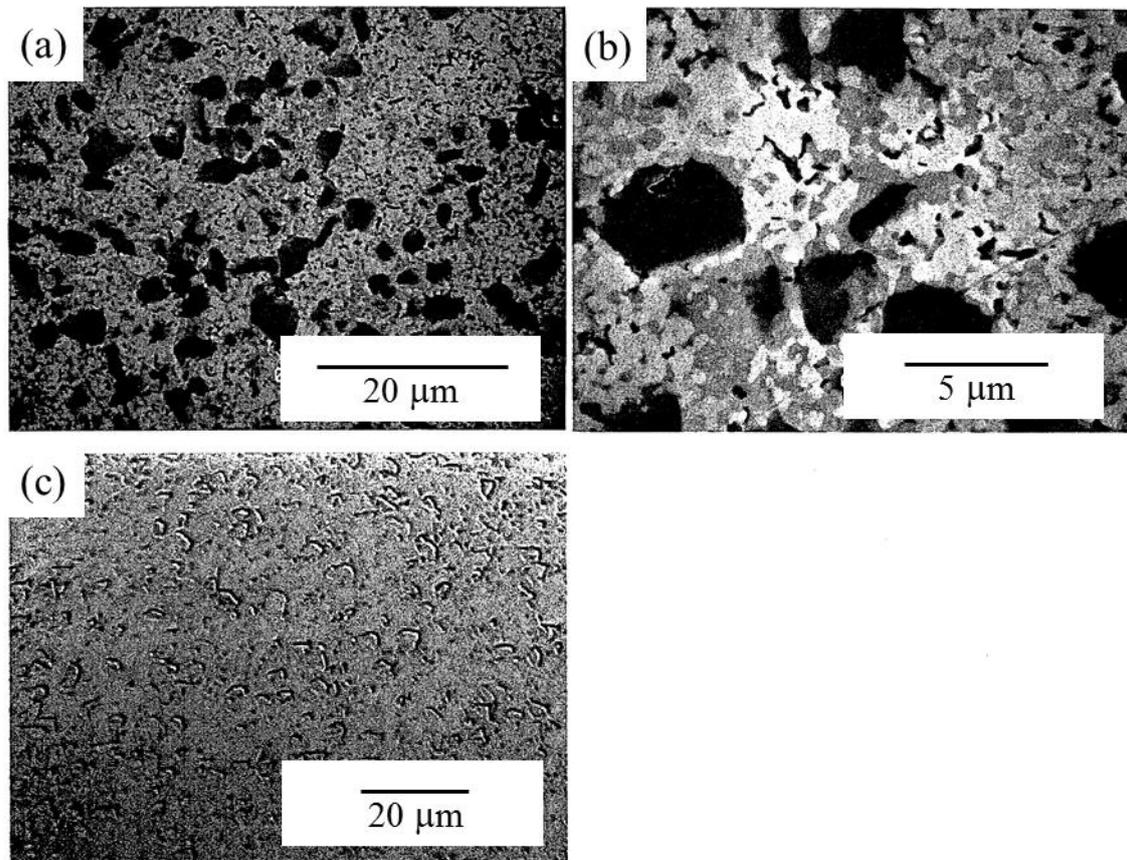


Fig. 4-5 Microstructure of TiB_2 -50vol% WC hot-pressed at 2,173 K for 1.8 ks in vacuum: (a), (b) SEM micrographs and (c) optical micrograph.

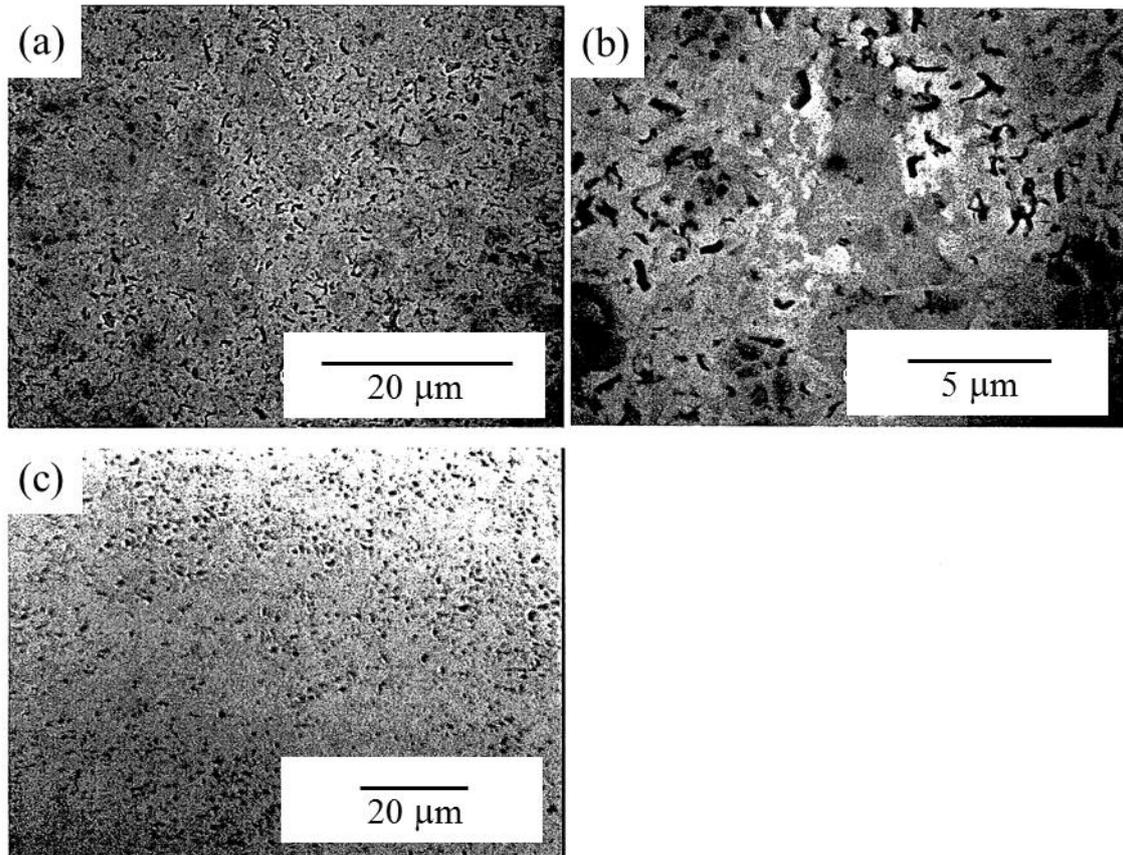


Fig. 4-6 Microstructure of TiB_2 -70vol% WC hot-pressed at 2,173 K for 1.8 ks in vacuum: (a), (b) SEM micrographs and (c) optical micrograph.

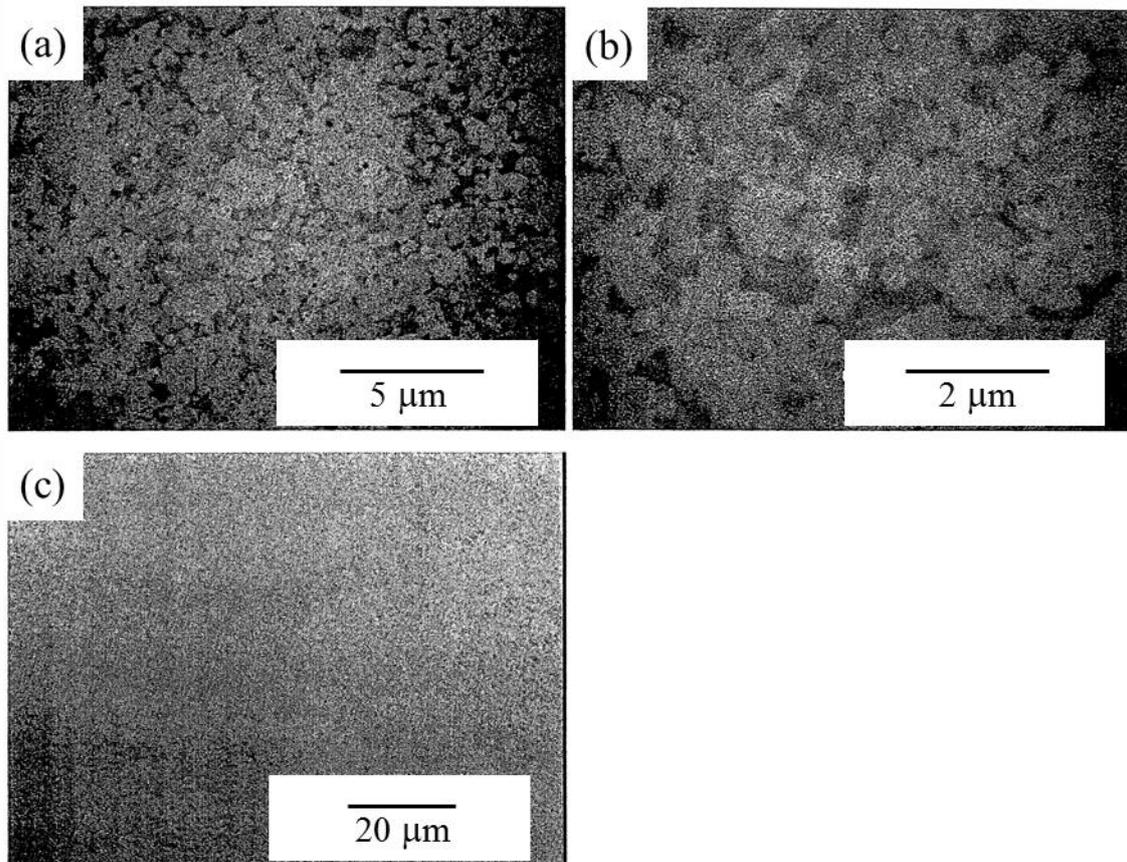


Fig. 4-7 Microstructure of TiB_2 -90vol%WC hot-pressed at 2,173 K for 1.8 ks in vacuum: (a), (b) SEM micrographs and (c) optical micrograph.

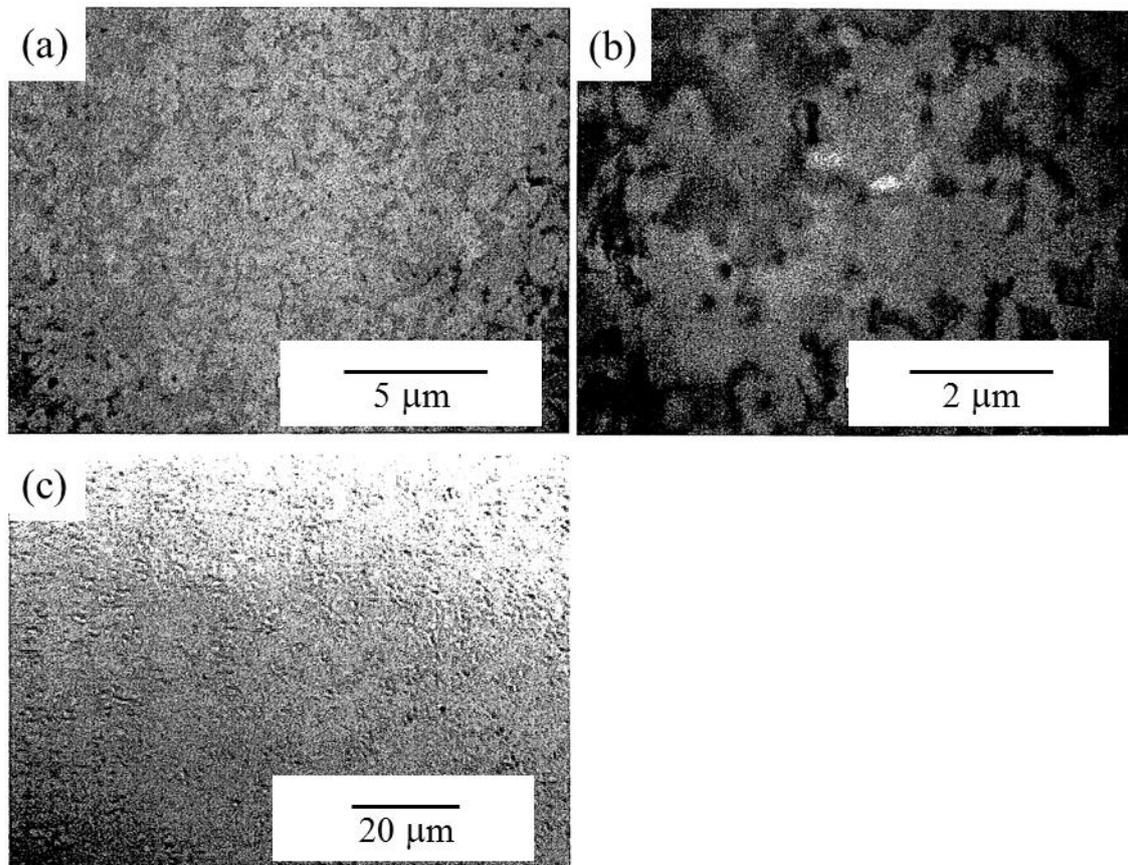


Fig. 4-8 Microstructure of WC sintered compact hot-pressed at 2,173 K for 1.8 ks in vacuum:(a), (b) SEM micrographs and (c) optical micrograph.

4.4 分析 (EDS, XRD)

(1) 組成分析 (EDS)

TiB₂-WC 系複合セラミックスの中で、特に機械的性質の優れた結果を示した TiB₂-90vol%WC について、さらに詳細な組成分析を行うために EDS を用い、分析を行った。Fig. 4-7 に示す SEM 組織写真により、組織は灰色部分と白色部分の大きく分けて二相に分けられる。灰色部分、白色部分をピンポイントで EDS 分析を行った結果を Fig. 4-9 に示す。SEM で平面組織を観察する場合、コントラストの違いは組成の原子番号に依存する。すなわち原子番号の大きいものほど明るく写る。よって灰色部分が TiB₂ の存在していた部分で、白色部分が WC の存在していた部分であると推定される。灰色部分の EDS 分析結果は Fig. 4-9(a) であり、W の存在が確認された。また Fig. 3-2-11 の X 線回折結果では TiB₂ から WB へ変化したと推定される。よって TiB₂ 相は WB 相となり、WB に Ti が固溶した (W, Ti) B へと変化したものと考えられる。白色部分の EDS 分析結果は Fig. 4-9(b) であり、Ti の存在が確認された。よって WC 相は WC から (W, Ti) C 相へと変化したものと推定される。TiB₂ 相への W の固溶と比べ、WC 相への Ti の固溶は小さくなっている。固溶は、言い換えれば原子の移動であり、原子の移動速度 J は次式で与えられる。

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (3-1)$$

$$\left[D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right]$$

ここで、 D : 拡散係数、 c : 濃度、 x : 物質の移動距離である。固相での反応速度を増加させるためには、粒径の小さい粉末を使用し、十分に混合して温度を高くすることが重要となる⁴⁻⁶⁾。セラミックスの構成原子が拡散するには点欠陥が必要であり⁴⁻⁷⁾、セラミックスの固溶は原子の拡散と同義であると考えられる。よって、欠陥が多ければ多いほど拡散速度も大きく、より固溶体を形成しやすいといえる。一般的に粉体粒子の欠陥は、

粉末粒径が小さければ小さいほど少なくなると考えられる。また体積を一定として考えた場合、粉末の粒径が小さければ小さいほど表面積が増加する。表面積の増加により表面エネルギーが増加し、拡散の促進が起こると考えられる。以上により、粉末粒径の大きい原子へ粒径の小さい原子がより拡散しやすいと考えられる。拡散速度を比較すると、W に対し Ti の拡散速度が大きい。この Ti および W の各相間での固溶、すなわち拡散が互いの粉末粒子間の接合を強固なものとし、機械的性質の大幅な改善が認められる要因と推定される。

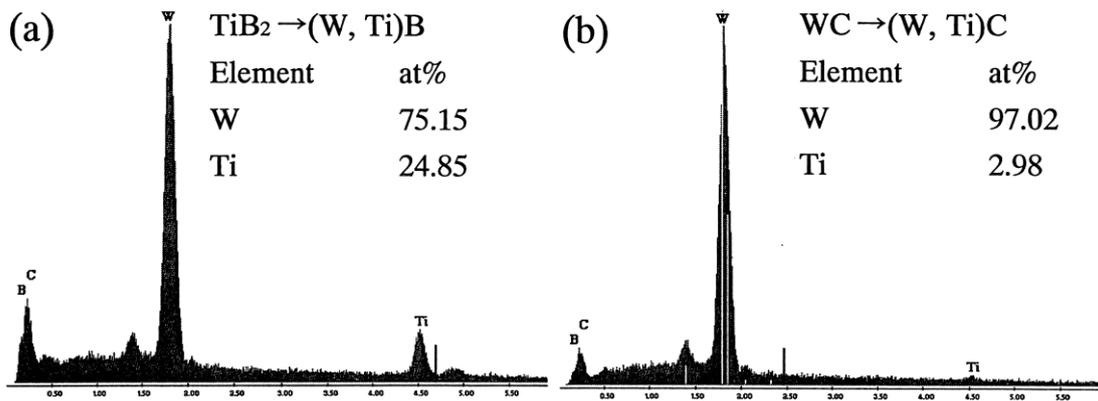


Fig. 4-9 EDS analysis of TiB₂-90vol% WC: (a) gray phase and (b) white phase.

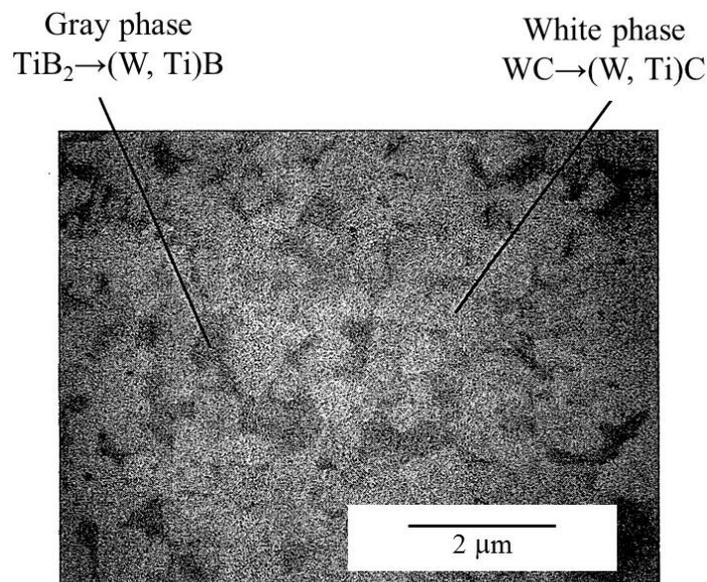


Fig. 4-10 SEM micrograph of TiB₂-90vol% WC composite with analysis.

(2) X線回折 (XRD)

X線回折による分析結果を Fig. 4-11 から Fig. 4-16 に示す。分析結果より TiB_2 と WC の複合化において、WB の生成が確認された。WB は、 α -WB と β -WB が存在し、 α -WB の結晶構造は体心正方晶で、比較的低温において安定である。一方、 β -WB の結晶構造は底心斜方晶（底心直方晶）であり、2,110 °C 以上の高温域で存在する。 α -WB と β -WB の単位結晶格子を Fig. 4-17 に示し、W と B の平衡状態図を Fig. 4-18 に示す。 TiB_2 に対し WC の混合量が 70 vol% の組成までは、底心斜方晶の β -WB が多く存在することが確認され、90vol% WC では体心正方晶の α -WB が多く存在することが確認された。高温域でのみ存在するはずの β -WB が室温下でも存在する理由は、 β -WB の中へ TiB_2 が固溶しているためと考えられる。すなわち、 β -WB の W と TiB_2 の Ti が置換固溶していると考えられる。 β -WB の原子半径が小さい W は、原子半径の大きい Ti に置換されることで、格子間にひずみエネルギーが蓄積され、低温では非平衡であるはずの β -WB の状態で安定してしまうために起こる現象と考えられる。しかし、高温域での結晶構造は比較的不安定なため、後に示す機械的性質の向上には大きな期待ができない。一方、 TiB_2 に 90vol% WC を添加した試料は、安定な α -WB の生成となった。しかし、 β -WB の生成も確認されていることから、 α -WB と β -WB が混在している状態であると推定される。後に示すが、 TiB_2 に対し 90vol% WC を添加することによって生成する β -WB は、優れた機械的性質を示す。 TiB_2 および WB の固溶の有無は、結晶格子面の面間隔の変化によって確認することができる。それを Fig. 4-19 および Fig. 4-21 に示す。

固溶の考察にあたり、面心立方格子と稠密六方格子構造では隙間に入れる球の半径は格子点にある溶媒原子の半径の 0.41 倍であり、体心立方格子では 0.29 倍とさらに小さいことが知られている⁴⁻⁸⁾。したがって、水素、ホウ素、炭素、窒素、酸素などのように原子半径の小さい原子以外の原子は置換で固溶体を形成すると考えられている。Ti と W の場合、Ti の原子半径は 1.74 Å、W の原子半径は 1.41 Å であるため置換型であると考えられる。原子半径は固溶度に深くかかわりがあり、原子半径の差の小さいも

のほど固溶度は増す⁴⁻⁹⁾。よって、Ti と W は互いに固溶しやすい元素同士であるといえる。

固溶形態が置換型である場合、Ti の原子配列の中に W が入ると、Ti よりも W の方が原子半径は小さいため、その分面間隔は広がると考えられる。しかし、Fig. 4-20 および Fig. 4-21 に示すように、生成された β -WB に Ti が置換固溶する場合は、実際には面間隔は縮まっている。これは TiB_2 と β -WB は結晶構造が異なり、Ti や W にはそれぞれ固有の B と結合しやすい位置があると考えられる。よって、B の結合位置の違いにより微小な面間隔の収縮につながったのではないかと推定される。どちらにしても結晶格子面の面間隔の変化によって、 TiB_2 の Ti と WB の W が置換固溶しているものと考えられる。

また WC においては W_2C が in-situ に生成することが確認された。これは今回実験に用いた WC 粉末がサブミクロンオーダーの超微細粉を用いたため、焼結前の保存時に試料粉末の酸化が起こり、焼結時に WC の C との還元反応により W が生成し、WC と結合して析出したものと推定される。そのため、SEM による組織写真にコントラストが観察され、二相存在していることが確認された。WC と W_2C では、 W_2C の方がより高分子番号をとるため、反射電子によるコントラストとしては白い粒子として観察され、WC の方がやや黒い粒子として観察された。

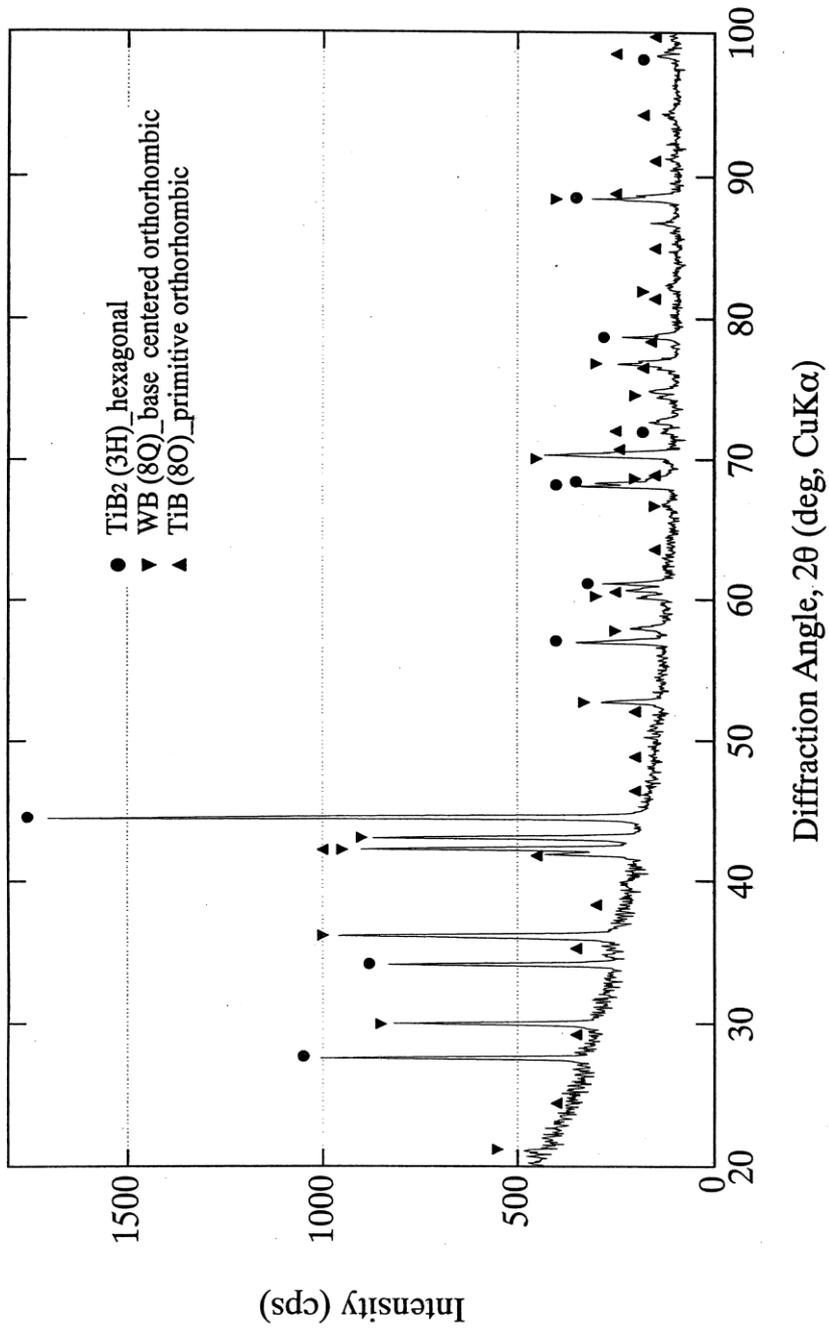


Fig. 4-11 X-ray diffraction pattern of TiB₂-10vol%WC composites.

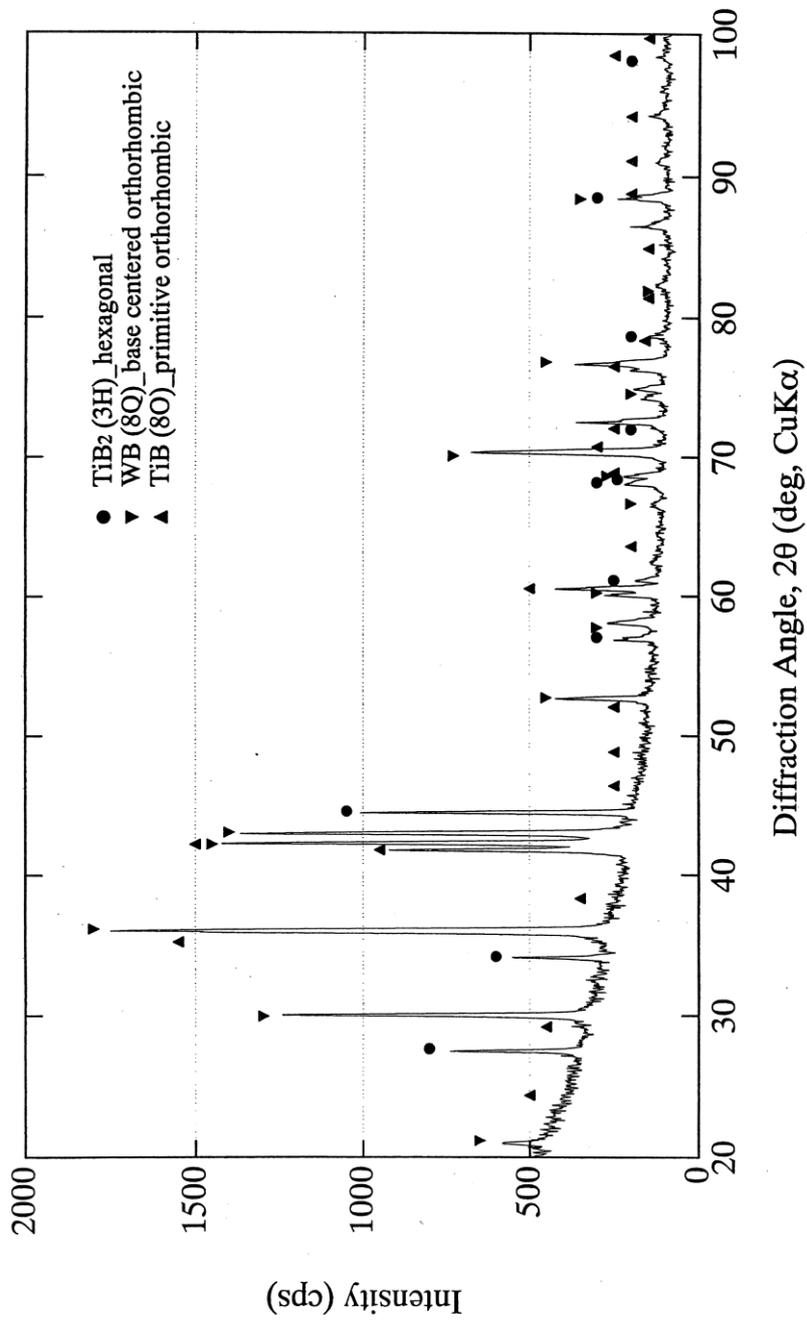


Fig. 4-12 X-ray diffraction pattern of TiB_2 -30vol%WC composites.

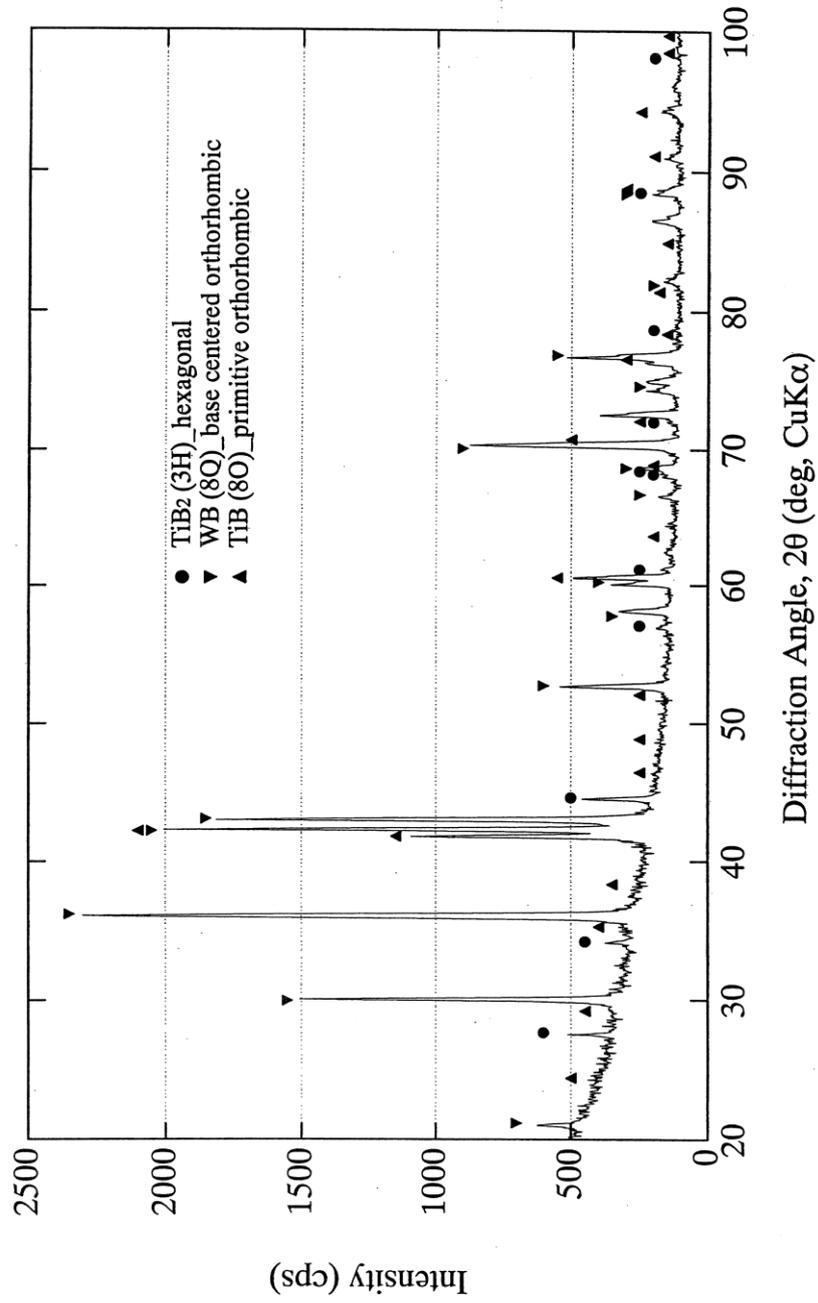


Fig. 4-13 X-ray diffraction pattern of TiB_2 -50vol% WC composites.

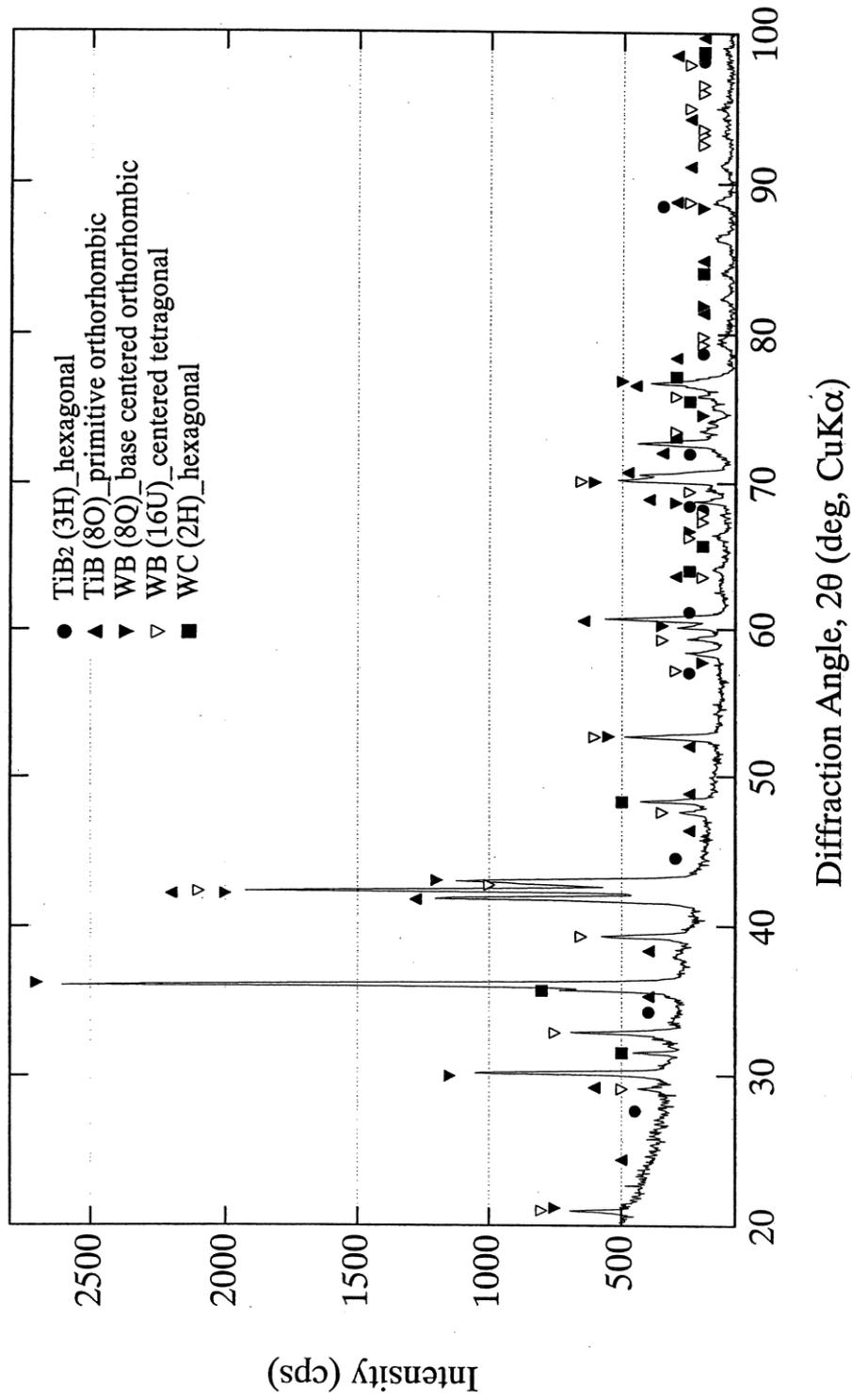


Fig. 4-14 X-ray diffraction pattern of TiB_2 -70vol%WC composites.

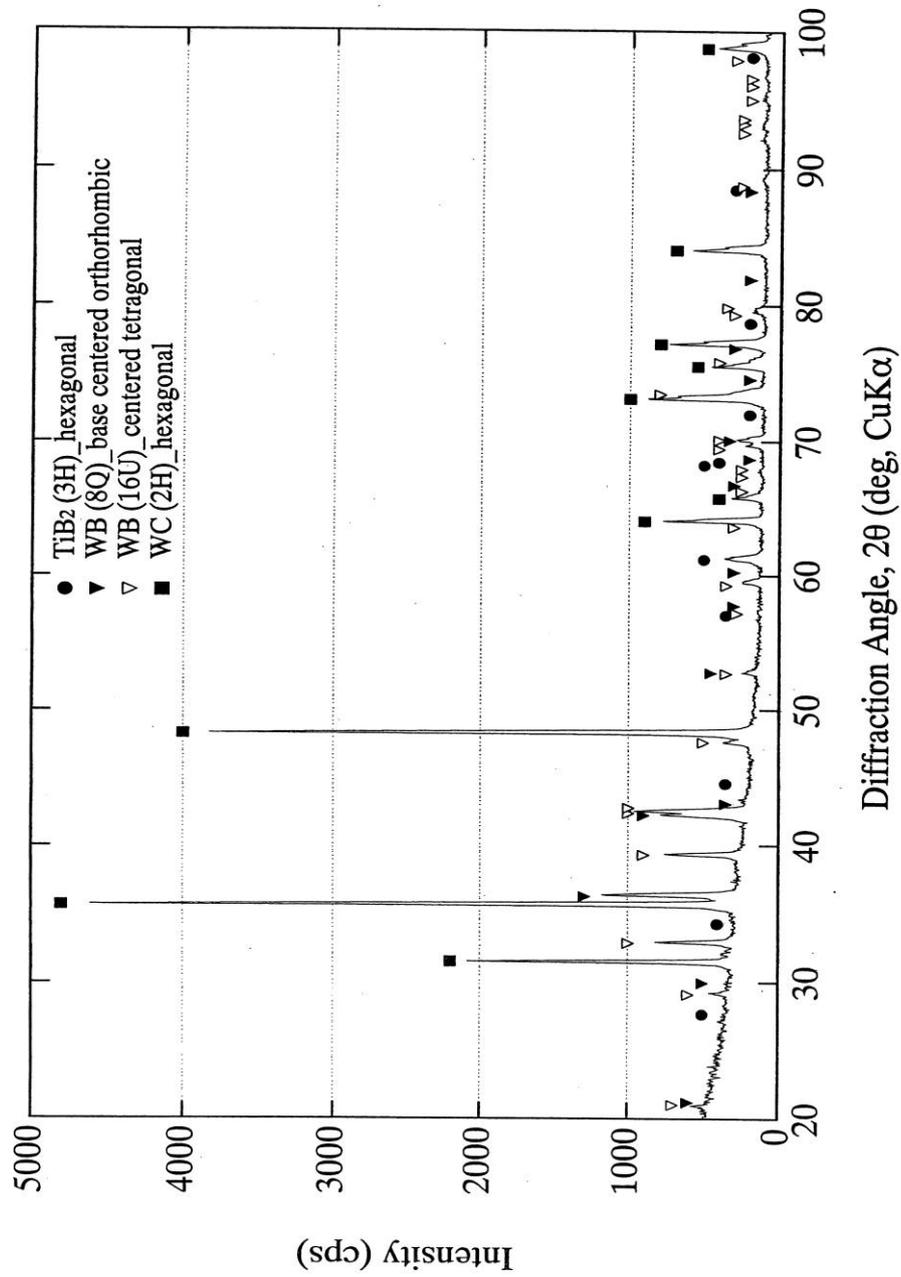


Fig. 4-15 X-ray diffraction pattern of TiB₂-90vol%WC composites.

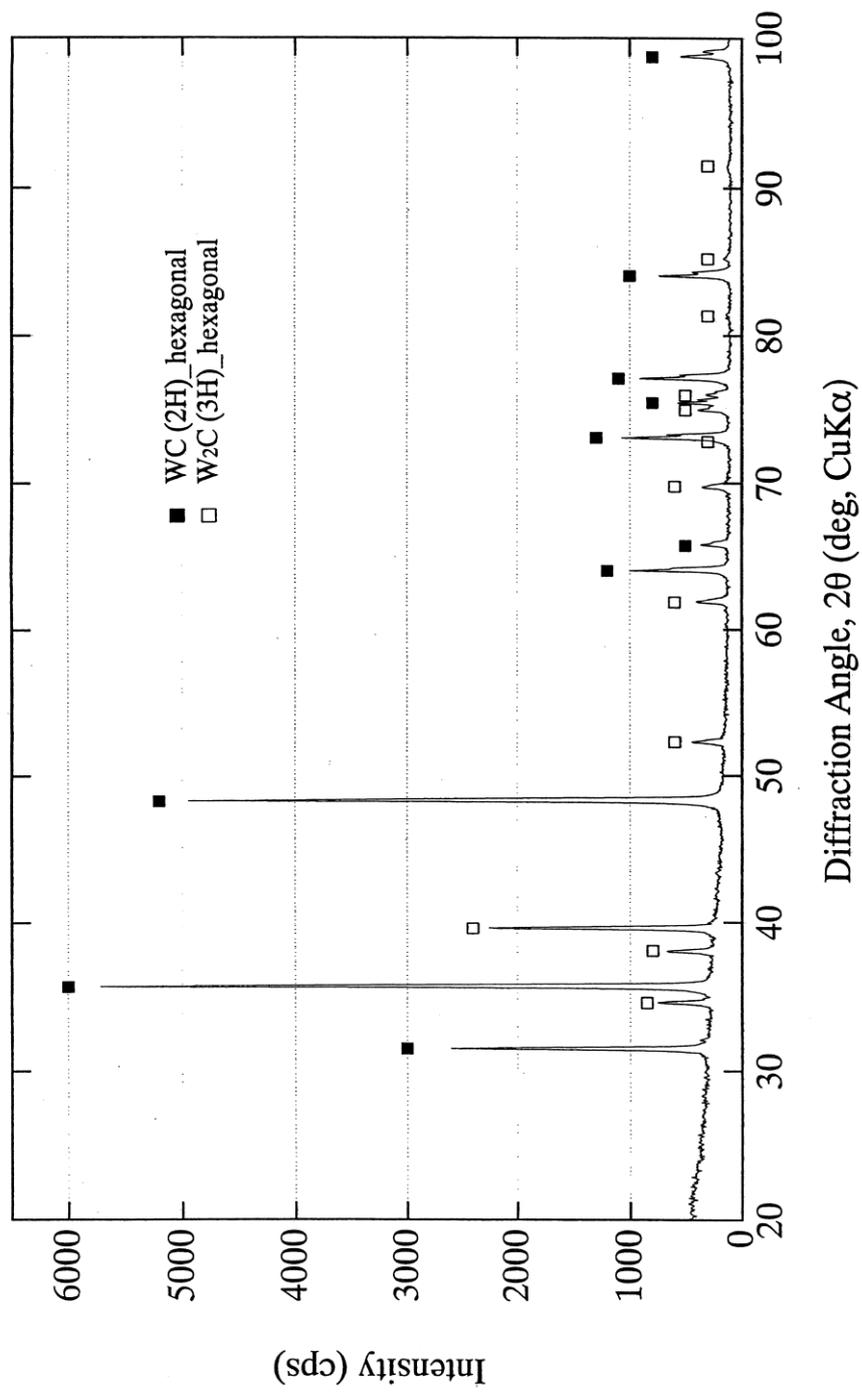
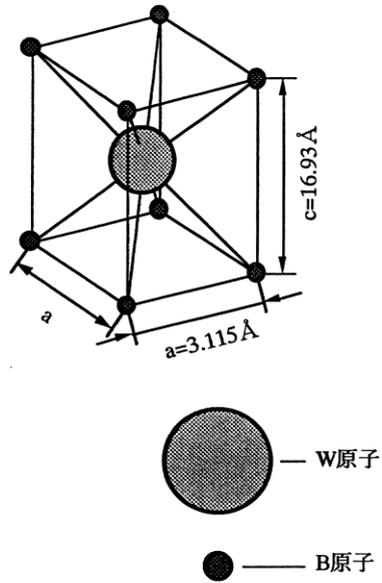


Fig. 4-16 X-ray diffraction pattern of WC sintered compact.

α -WB₁₆U (centered tetragonal)
 $a=3.115, c=16.93(\text{\AA})$



β -WB₈Q (base centered orthorhombic)
 $a=3.19, b=8.46, c=3.07(\text{\AA})$

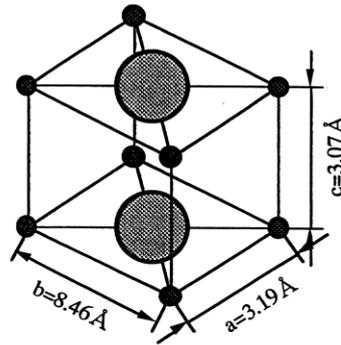


Fig. 4-17 Crystallographic structure of α -tungsten boride and β -tungsten boride.

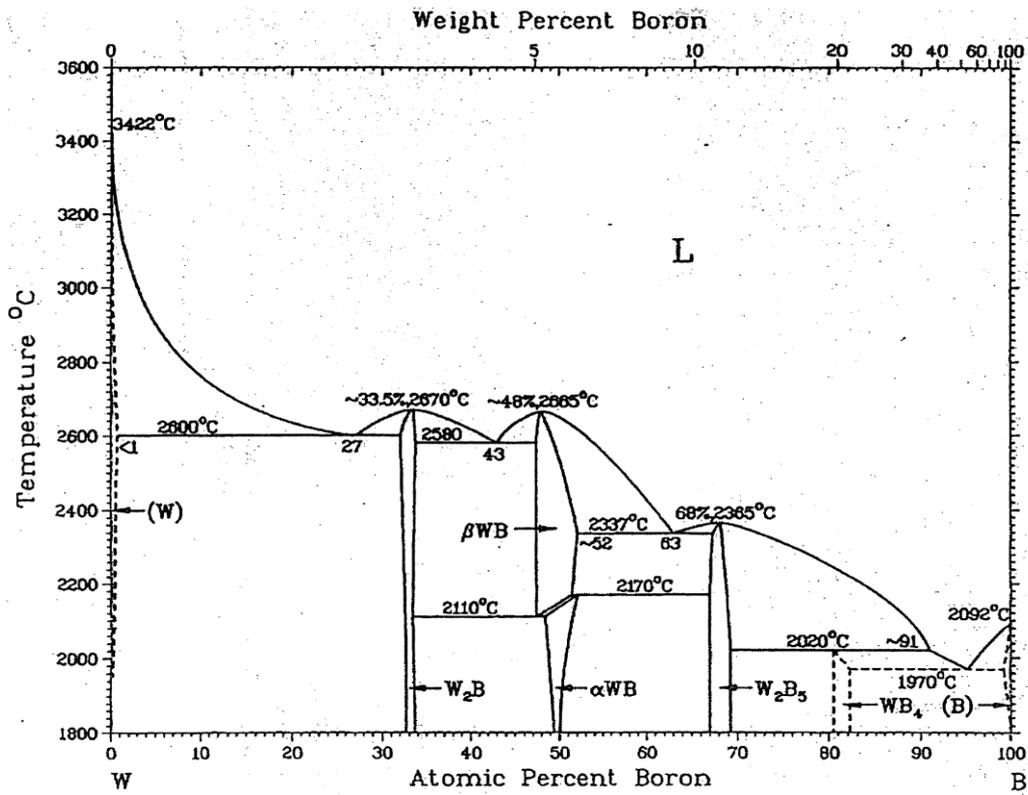


Fig. 4-18 Phase diagram of tungsten and boron.

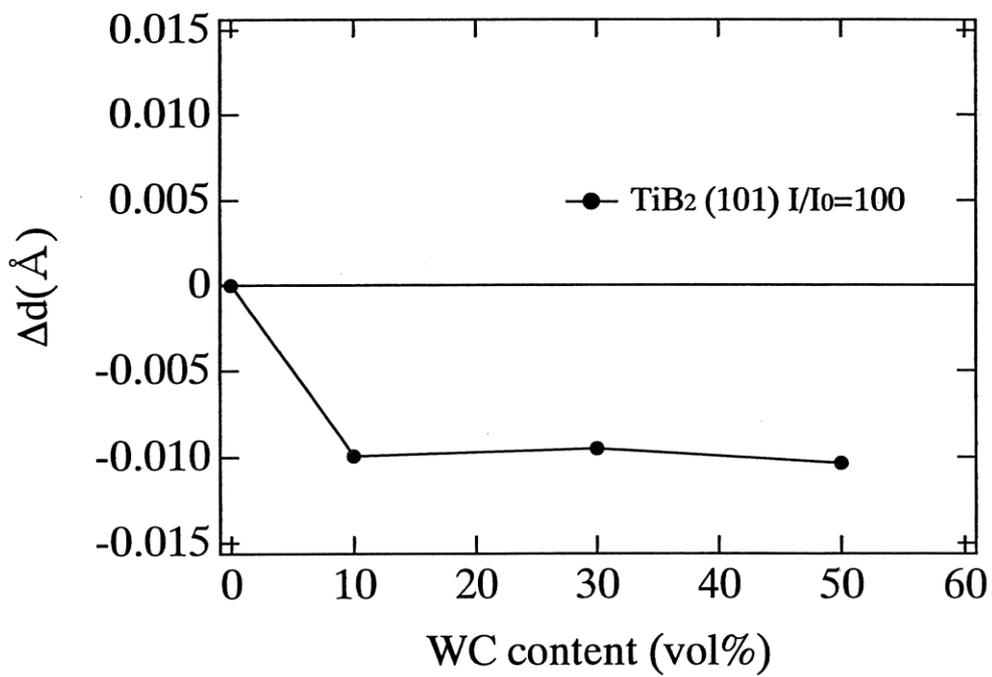
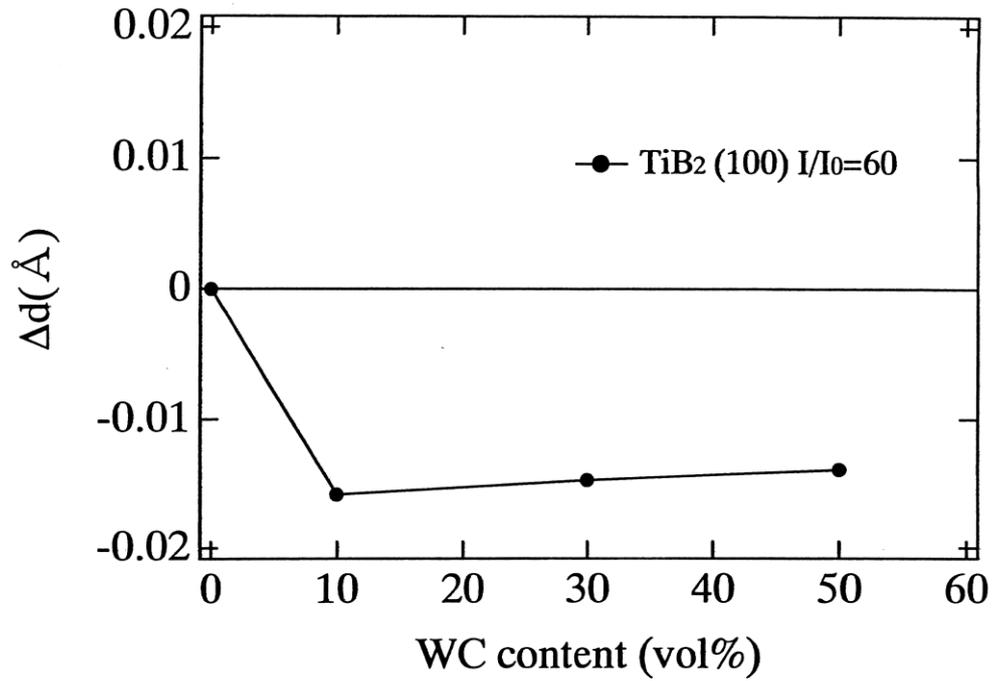


Fig. 4-19 Differential of interplaner spacing of TiB_2 phase in the TiB_2 -WC composites as a function of WC content.

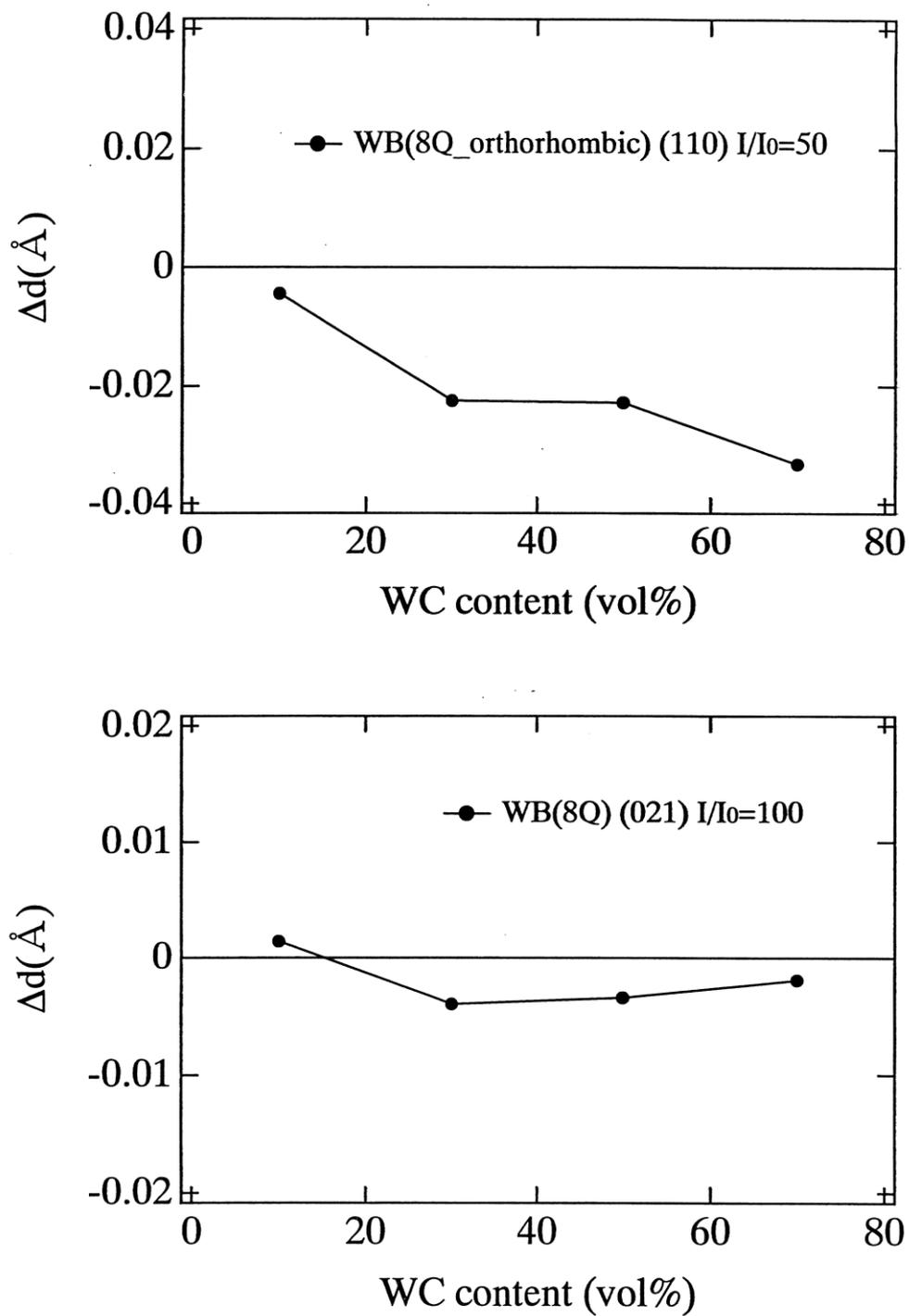


Fig. 4-20 Differential of interplaner spacing of WB phase in the TiB₂-WC composites as a function of WC content.

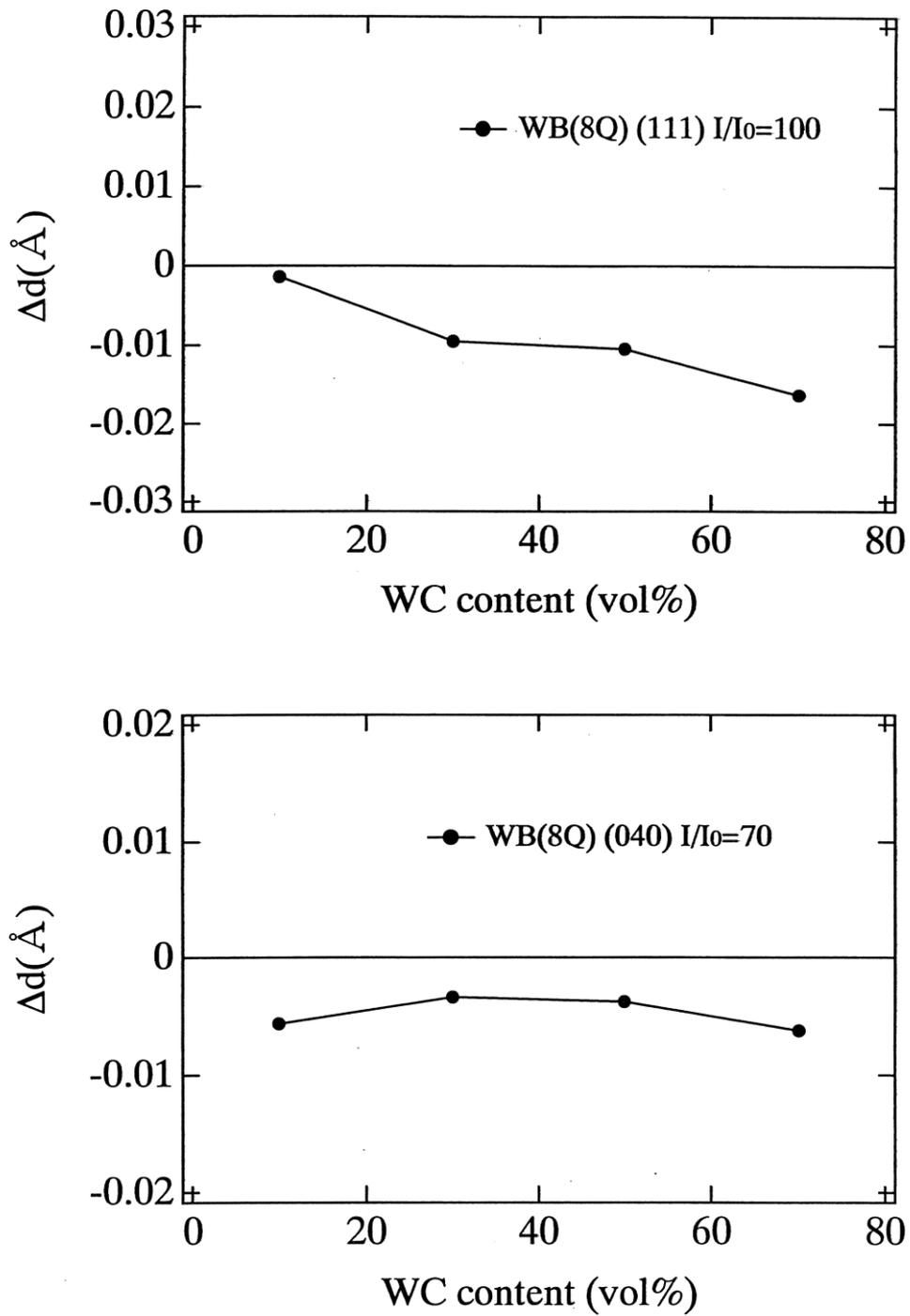


Fig. 4-21 Differential of interplaner spacing of WB phase in the TiB_2 -WC composites as a function of WC content.

4.5 動的ヤング率

Fig. 4-22 に TiB_2 に対する WC の添加量とヤング率の関係を示す。図中の点線は複合則による理論値を示したものである。この結果より TiB_2 -30vol% WC, TiB_2 -50vol% WC および TiB_2 -70vol% WC は、複合則から大きく外れていることが確認された。これは X 線回折の結果から明らかになったように、 TiB_2 と WC の複合化において WB が生成し、この焼結体は固溶体を形成するために複合則に従わなかったと考えられる。特に β -WB の生成量が多い組成において、 β -WB は高温域で存在する結晶構造であるため、高温下でのヤング率は一般的に塑性流動などにより低下する傾向がある。そのため、常温で安定な α -WB のヤング率よりも β -WB の方がヤング率が低いと考えられ、複合則より大きく外れたと推定される。また WC のヤング率が文献値と比較して低い値を示した理由は、WB と同様に W_2C が生成したためと考えられる。 W_2C のヤング率は 420 GPa で、本来の WC のヤング率である 690 GPa を下回る結果となった。一般にセラミックスのヤング率は、結晶の粒径や形状にそれほど敏感ではなく、構成相や気孔率で記述されることが多い⁴⁻¹⁰⁾。したがって、 TiB_2 -10vol% WC や TiB_2 -90vol% WC では WB が生成することを考慮すると、確実に緻密な焼結体であるといえる。

またヤング率は、イオンや原子を引き離そうとする外力に対する抵抗力を示す尺度であるため、イオン半径が小さいほど、また原子価が大きいほど、大きな値を示す。各種セラミックスを比較した場合、一般的にはヤング率は、炭化物 > 窒化物 \approx ホウ化物 > 酸化物の順になる⁴⁻¹¹⁾。このことにより、WB のヤング率は WC のそれより低い値をとることが予想される。したがって、Fig. 4-22 のグラフにおいて直線で示した複合則に WC 量が 20~80% の範囲では大きくはずれていることから、新たな相の生成が予想される。

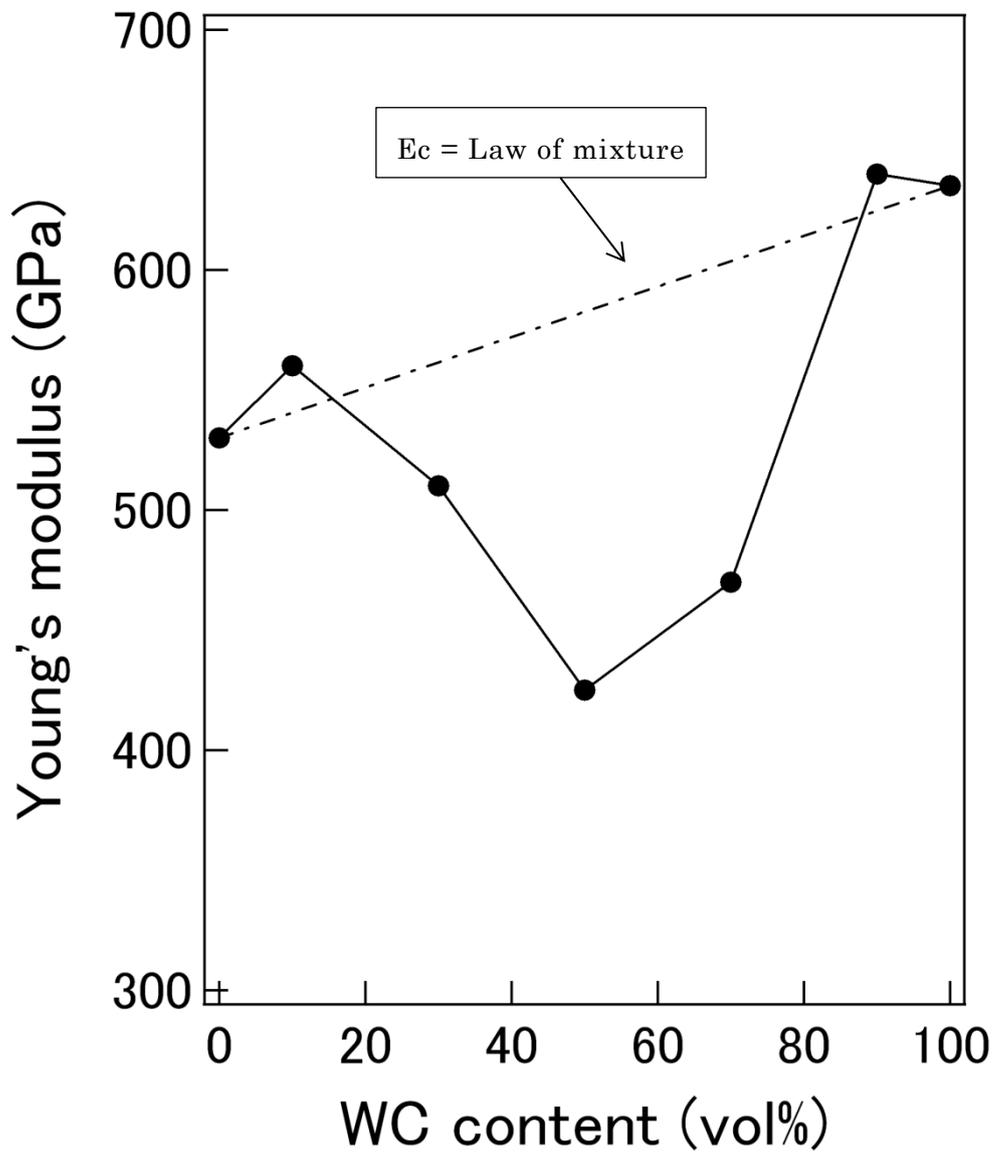


Fig. 4-22 Young's modulus of TiB_2 -WC composites as a function of WC content.

4.6 硬さ

Fig. 4-23にTiB₂に対するWCの添加量とビッカース硬さの関係を示す。Fig. 4-24には圧子の荷重とビッカース硬さの関係を示す。硬さの評価は、本研究室の過去の研究と比較するために、2.94 Nのマイクロビッカース硬さにより評価を行った。TiB₂-90vol%WCにおいては、33.2 GPaのビッカース硬さを示し、最大値は37.6 GPaを示した。Fig. 4-23でエラーバーが大きくなる理由は、圧子の落ちた場所が気孔や相の境であるなど、硬さにばらつきが生じたと考えられる。

マイクロビッカース硬さでTiB₂-90vol%WCが非常に高い値を示した理由は三つ考えられるが、まず第一は、一般に粒径が小さいほど圧縮強度は増加するため⁴⁻¹²、マイクロビッカース硬さ試験を圧縮試験の一つと考えることにより、粒子が非常に微細であることで硬さが増加したと考えられる。第二に、この組成ではX線回折の結果より、体心正方晶の α -WBが多く存在している。 α -WBは、マイクロビッカース硬さで36.3 GPaと非常に硬い物質である。このようにWCと比較して非常に硬い相(α -WB)が生成され、高硬度のTiB₂と複合化したことで、TiB₂-90vol%WCは非常に硬い焼結体になったと考えられる。第三に、後に示すEDS分析結果より明らかになったことは、WがTiの原子配列の中に入り込んで固溶する置換型固溶体であるという点である。単に機械的に複合化したのではなく、原子的に溶け合い固溶体を形成したため考えられる。以上の三つの理由からTiB₂-90vol%WC焼結体の硬さは、高い値を示したものと推定される。

マイクロビッカース硬さの圧子荷重依存性は、Fig. 4-24より、圧子の荷重が大きくなればなるほど硬さは小さくなる傾向がみられる。この傾向の中でも、荷重が大きくなるにつれて一定の値に近づき、荷重2.94 Nでは一定値であると判断できたため、荷重2.94 Nで評価することは妥当であると考え、測定を行った。また、どの荷重においてもWCの添加量とマイクロビッカース硬さの関係はほぼ変わらない傾向がみられた。TiB₂-WC系複合セラミックスでは、全ての組成においてマイクロビッカース硬さ25 GPa以上の硬い焼結体を得られ、中でもTiB₂-90vol%WCが最も高い硬さを有する焼結体であることが確認された。

一般に WC のマイクロビッカース硬さは 17~24 GPa であるが、本実験では 31.3 GPa と非常に高い値を示している。これは今回作製した WC は X 線回折の結果でも述べたように、 W_2C が生成され、in-situ に WC- W_2C 複合セラミックスとなったためであると考えられる。 W_2C のマイクロビッカース硬さは 30 GPa と非常に硬い物質であるため、WC 単相の焼結体よりも W_2C の生成する焼結体の方が高い値を示したものと推定される。また、試料粉末の粒径が微細であることも高い硬さを示した要因の一つと考えられる。 TiB_2 に対して WC の混合比が少ない複合化においても、焼結において微細な粒子の試料粉末を用いることで硬度の高い焼結体を得られることができたと推定される。

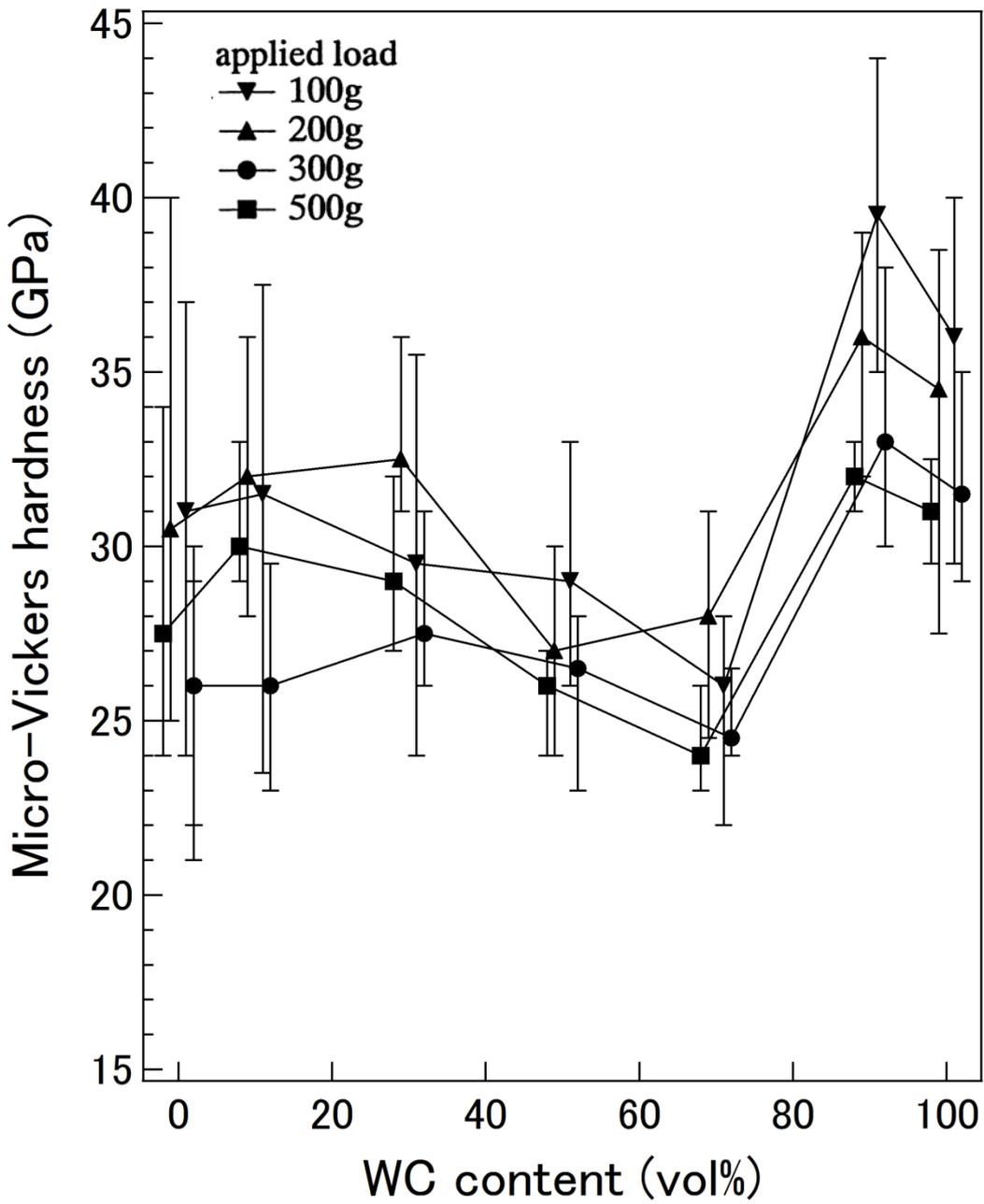


Fig. 4-23 Micro-Vickers hardness with applied load of TiB_2 -WC composites as a function of WC content.

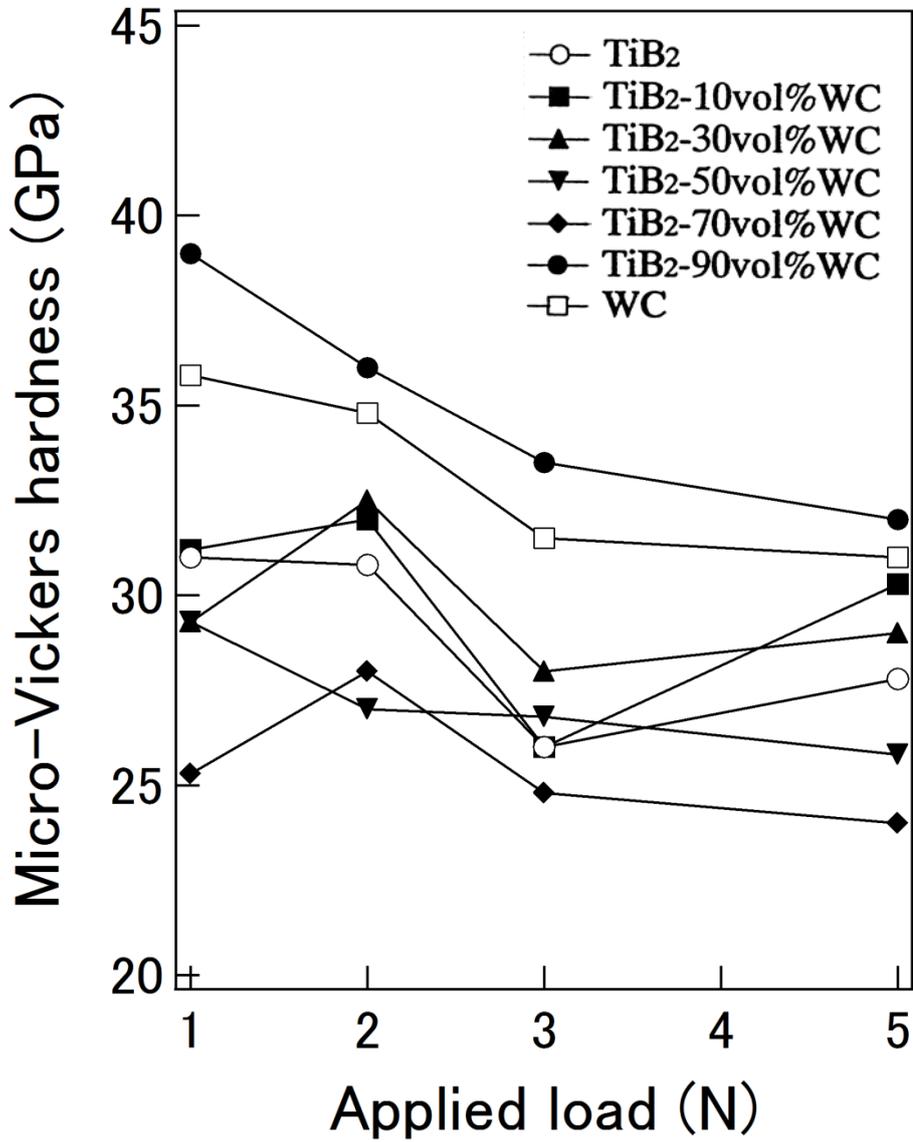


Fig. 4-24 Micro-Vickers hardness of TiB₂-WC composites as a function of applied load.

4.7 曲げ強さ

Fig. 4-25 に TiB_2 に対する WC の添加量と曲げ強さの関係を示す。 TiB_2 の曲げ強さはおよそ 390 MPa、一方 WC- W_2C の曲げ強さはおよそ 400 MPa となった。 TiB_2 -WC による複合化では、曲げ強さにおいて際立った低下は確認されなかった。JIS 規格では試験片に面取りを行うことが要求されているが、本実験では面取りは施さなかったために本来の曲げ強さよりも低い値を示す結果となったのではないかと推定される。面取りを施さない焼結体においても、高い曲げ強さを示したことにより、面取りを施すことでさらに高い曲げ強さが得られると推定され、 TiB_2 -WC 系複合セラミックスは曲げ強さ（強度）の高い焼結体であるといえる。

Oroman によると、セラミックスの理論強度はヤング率のほぼ 1/10 を示し⁴⁻¹³⁾、一般にセラミックス材料のヤング率は大きな値を示すため、理論強度も大きな値を示すと考えられる。しかし、実在する結晶やセラミックスの強度と理論強度を比較した場合、理論強度が実測値よりも格段に高い値となり、普通の焼結セラミックスの実測値は理論強度の 1/200 に過ぎないといわれている⁴⁻¹⁴⁾。例えば、最大曲げ強さが得られた TiB_2 -30vol%WC において、ヤング率は 511 GPa であるから、理論強度は 51.1 GPa を示すと考えられるが、実験結果は、最大で 680 MPa を示した。これは理論強度のおよそ 1/75 である。 TiB_2 においては、理論強度のおよそ 1/100 であった。このように理論強度に比べ、焼結セラミックス材料の実際の強度が低下してしまう最も大きな原因は、焼結体（特に多結晶体）に存在するき裂や気孔、異常粒子など、欠陥が含まれているためである。このような部分に応力集中が起こり、局所的な破壊を生じてしまうことになる。さらに気孔が多くなるほど、外部応力を支えるために有効な断面積が減少するため、この点からも強度が低下することが考えられる。したがって、Fig. 4-25 から分かるように、全ての混合割合で曲げ強さの低下は見られなかったが、曲げ強さにばらつきが生ずる結果となった。

Fig. 4-26 から Fig. 4-28 に TiB_2 -WC 複合セラミックスおよび WC 焼結体の破断面の写真を示す。破面の特徴を二つに大別すると、結晶粒を横切って破壊が起こる粒内破壊と、結晶粒に沿って破壊する粒界破壊に分けられ

る。破面の様子から観察されることは TiB_2 単体や WC の混合比が少ない TiB_2 -10vol%WC および TiB_2 -30vol%WC の破面は比較的平坦であるという点である。このような平坦な破面では、粒内破壊が多く引き起こされると考えられる。粒界破壊に比べ粒内破壊は、同じ粒子の中をき裂が進むため、き裂の進展を阻止するものがなく、破壊が進みやすいと考えられる。それにもかかわらず TiB_2 -30vol%WC の曲げ強さの平均値は、全ての組成の中で最大を示している。これは比較的緻密な焼結体が得られたことが原因ではないかと推定される。理想的な相対密度を有する球状粒子で、粒子寸法が大きく異なる二つの粉末の場合、最大充填に対応する大きな粒子の割合は 0.734、小さな粒子の割合は 0.266 であることが知られている⁴⁻¹⁵⁾。今回の複合化においてこの配合比に最も近いものがこの TiB_2 -30vol%WC である。したがって、最も大きい曲げ強さを有する焼結体を得られた結果になったと考えられる。

曲げ強さが比較的小さい値を示した TiB_2 -50vol%WC について、破壊発生源の観察を行った。破壊は一般的に破壊発生源から起こり、緻密なセラミックスでは破壊発生源周辺に平坦なミラー (mirror)、その外側のやや粗いミスト (mist)、そしてそのさらに外側に粗いハックル (hackle) を形成する。多結晶体ではミラー、ミストが不明瞭なことが多い⁴⁻¹⁶⁾が、今回作製した焼結体の写真からは確認することができた。破壊発生源付近とその周辺を観察した結果、破面に大きな変化はなく、粒界破壊と粒内破壊の混在の様子が確認された。破壊発生源として考えられる要因は、①表面傷 (き裂)、②気孔、③異常粒子そして④異物の四つに大別できる⁴⁻¹⁷⁾。 TiB_2 -WC 系セラミックスについては①の表面傷 (き裂) と②の気孔が主な破壊原因と考えられる。特に引張応力を受ける面のエッジ部分には、大きな引張応力がかかるため、その部分からの破壊が多い。そのためエッジ部分をラッピング処理を施すことでエッジ部分からの破壊を多少防ぐことが可能と推定される。

また TiB_2 -90vol%WC および WC の焼結体は粒子が微粒で、分散状態も良好であった。微粒と粗粒を比較すると、前者ほど粒界破壊が増加する傾向が強いことが知られている。写真からも WC の混合比が大きくなるにつ

れ、粒界破壊が多く混在するよう見受けられる。TiB₂-90vol%WC の曲げ強さの最大値は 770 MPa と、全ての組成の中で最大の値を示した。このときの破断は、粒界破壊であると認められた。

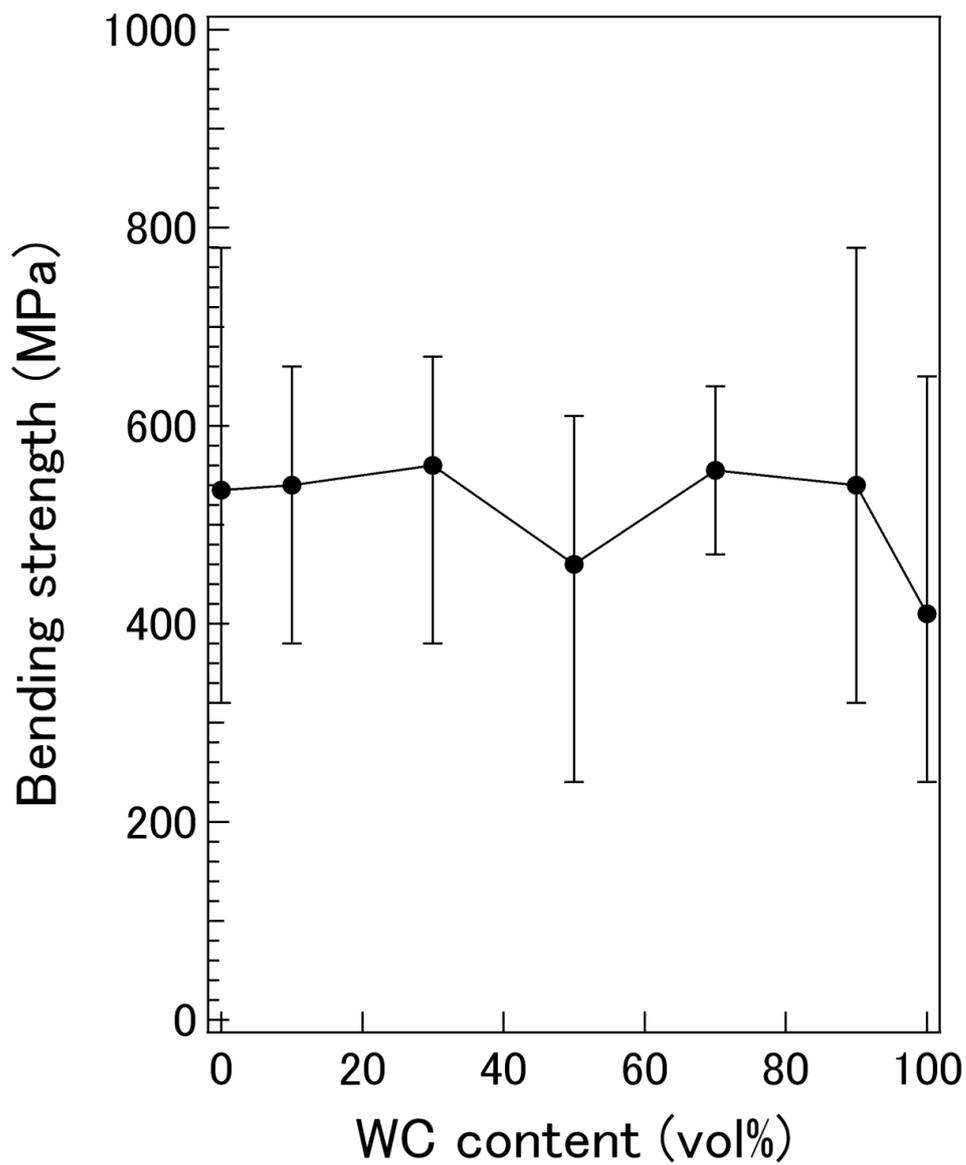


Fig. 4-25 Bending strength of TiB₂-WC composites as a function of WC content.

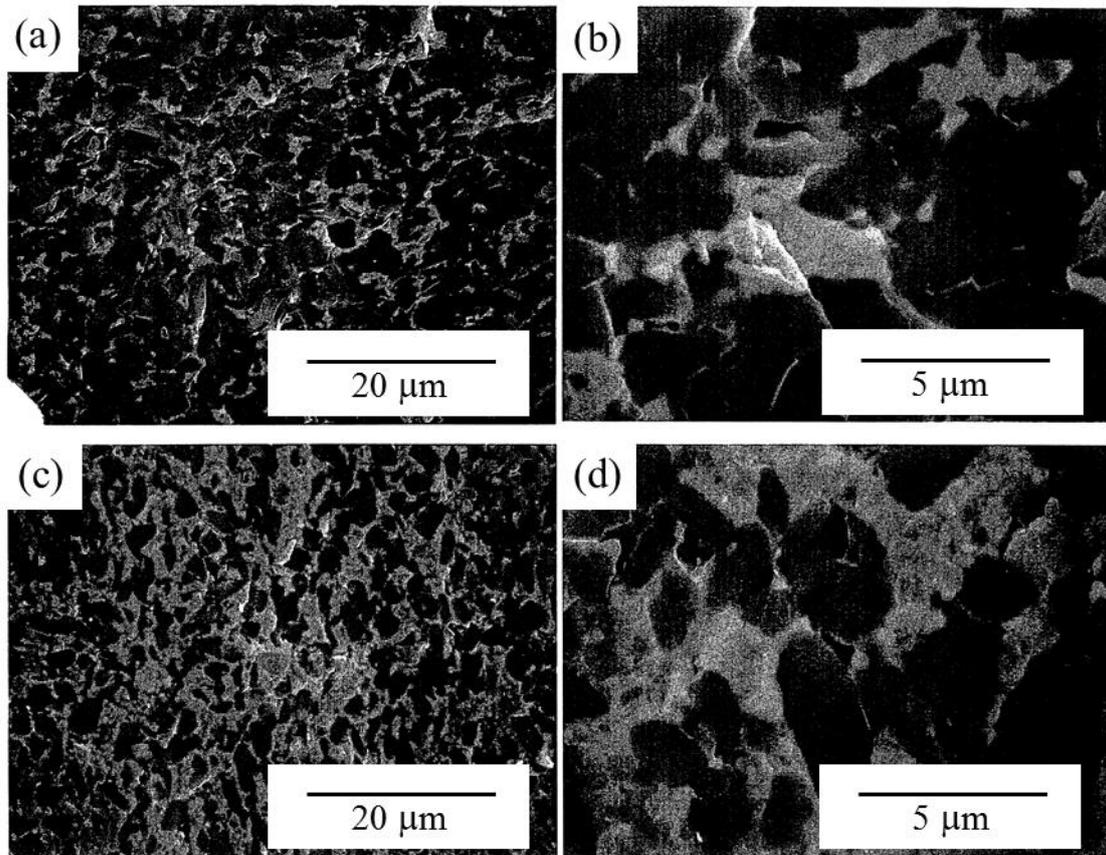


Fig. 4-26 SEM fractographs of : (a), (b) TiB₂-10vol% WC
and (c), (d) TiB₂-30vol% WC.

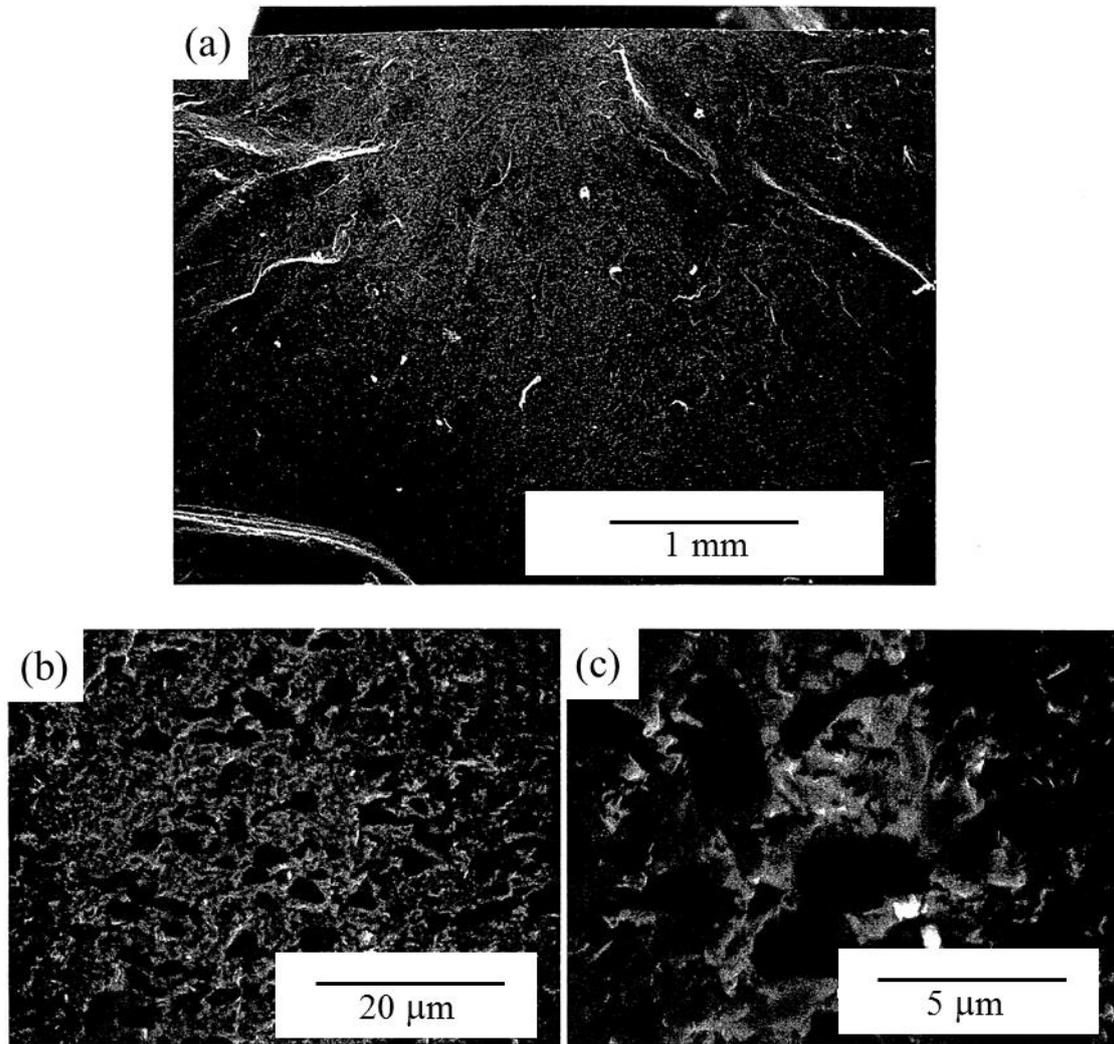


Fig. 4-27 SEM fractographs of TiB₂-50vol% WC composites : (a) macrograph and (b), (c) micrographs.

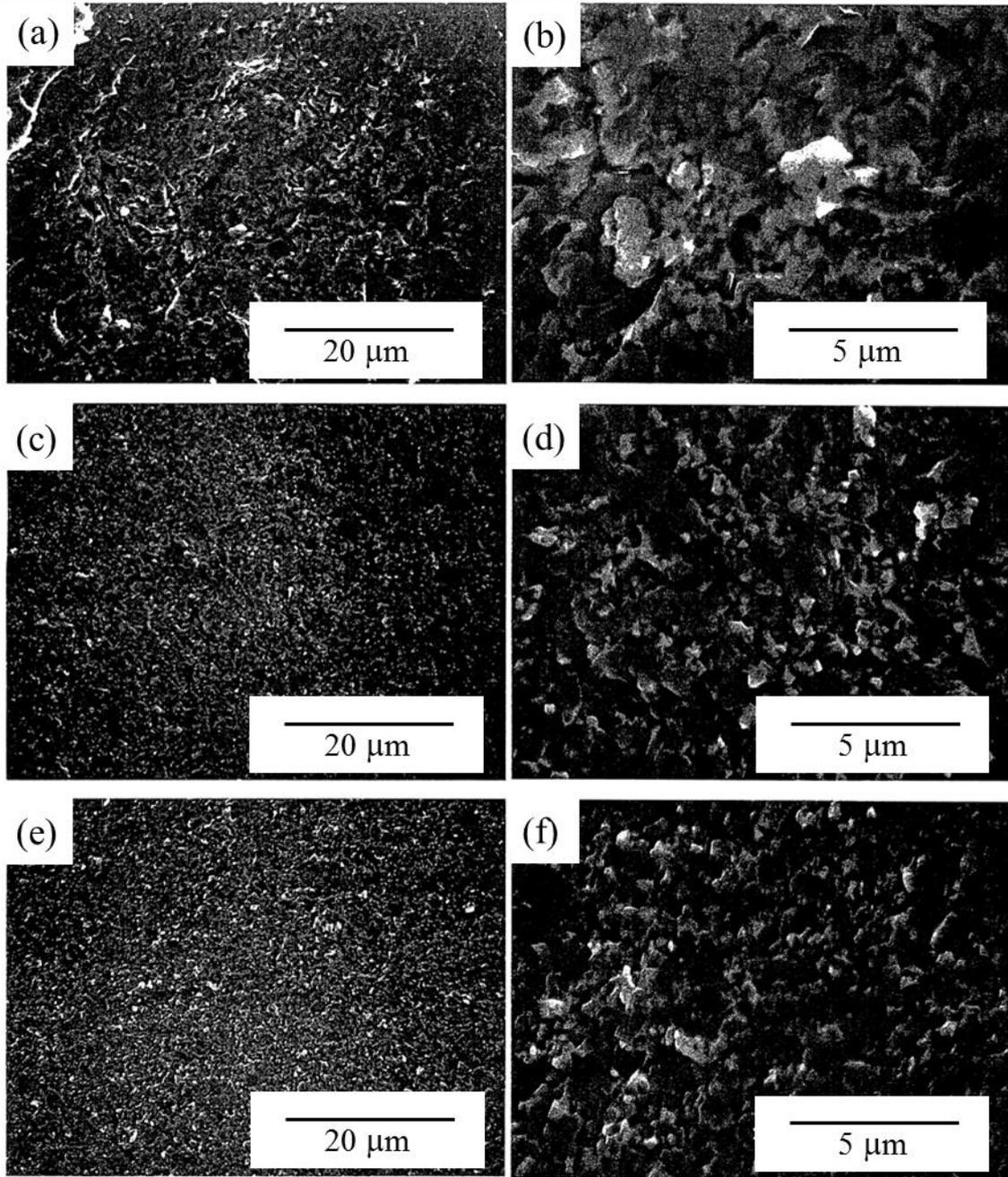


Fig. 4-28 SEM fractographs of : (a), (b) TiB₂-70vol% WC, (c), (d) TiB₂-90vol% WC and (e), (f) WC.

4.8 破壊靱性

Fig. 4-29 に TiB_2 に対する WC の添加量と破壊靱性の関係を IF 法によって求めた結果を示す。また Fig. 4-30 に圧子荷重と破壊靱性の関係を示す。マイクロビッカース硬さと同様、圧子荷重は 2.94 N で行った。破壊靱性値は TiB_2 -90vol%WC の焼結体において、平均値が $7.52 \text{ MPam}^{1/2}$ 、最大値 $9.05 \text{ MPam}^{1/2}$ を示し、全ての組成の中で最大を示した。測定値のばらつきは、マイクロビッカース圧子の落ちた位置によりクラックの伝播の仕方に違いが出たためと推定される。例を挙げると、気孔あるいは不純物粒子などのすぐ側にマイクロビッカースの圧子が落ちた場合は、そこでクラックの進展が阻止され、クラックが短くなり、実際の値より破壊靱性値が高く求められると考えられる。また、破壊靱性値の測定で生じるクラックには二種類あり、一つは圧子直下に半円形もしくは半楕円形の垂直クラック（メディアンクラック）を生成した後、圧子を除荷する際に表面に進展するラディアルクラックが発生する場合と、もう一つは圧子側方に小さくて浅い半楕円形の横方向クラック（パルムクヴィストクラック）が発生する場合の二種類である。今回解析で用いた計算式は、垂直クラックが生じることを前提としている。一般にクラックが長いときに横方向クラックが生じるとされる。クラックが長い、つまり破壊靱性値が低い値を示す場合、測定点は横方向クラックが生じる可能性があると考えられるが、それらは特異点であるため、実験値の信頼性は十分にありと推定される。

Fig. 4-31 および Fig. 4-32 にレプリカ法によってビッカース圧痕および圧痕周辺のクラック近傍を TEM によって観察した写真を示す。組成の違いによってクラック進展のモードに違いがあることが認められた。破壊靱性値の高い TiB_2 -90vol%WC 焼結体は、クラックが短く、逆に破壊靱性値の比較的低い TiB_2 -50vol%WC, TiB_2 -70vol%WC はクラックが長く伸びていることが観察された。

破壊靱性が向上した理由は、焼結によって固溶体が形成されたことによると考えられる。セラミックス中のクラックの進展は結晶の粒子径には依存しないと思われる。

また、クラックの進展方向は、結晶粒径の大きさの違いや粒度分布に関

係なく、さまざまである。これは、大きい粒子はクラックが結晶粒内を伝播し、小さい粒子は結晶粒界をクラックが伝播するためである。クラックの伝播経路の違いが破壊靱性に及ぼす影響は、クラックが進展する際、クラック先端にかかる応力集中を、微細粒子の場合には結晶粒界に沿ってさまざまな方向に発散させる。そのため、微細粒子で構成される焼結体ほど、クラックが進展に要するエネルギーがより多く吸収され、伝播を阻止する効果が高いと考えられる。

TiB₂-WC 系複合セラミックスにおいて最も破壊靱性値が高かった組成は TiB₂-90vol%WC であるが、これは粒子が非常に微細で結晶粒界の多い焼結体であり、また相互拡散により TiB₂ および WC 界面における結晶粒界の接合力が強いため、すなわち固溶が大きいためであると考えられる。TiB₂-90vol%WC は、Ti と W の置換固溶により多くの固溶体が生成され、原子オーダーで考えると、固溶体の持つ格子ひずみエネルギーにより、原子をせん断および引張破断させることが困難であると考えられる。一般に、硬さと破壊靱性は相反するもので、硬い材料は靱性が良好ではないと言われている。しかし、TiB₂-90vol%WC は硬さについても全ての組成において最も高い値を示した。このように TiB₂-90vol%WC は、高硬度・高靱性に優れた複合セラミックスが得られたと考えられる。

また粒子分散強化のメカニズムにより破壊靱性値の増加がみられることがあると言われている⁴⁻¹⁸⁾が、その理由には二つのことが考えられる。一つは、分散粒子がクラックの伝播を阻止することや、進行方向を変えたりすることで破壊エネルギーを変化させたためと考えられ、分散粒子と進展するクラックとの相互作用によって強度が増加するのである。もう一つは、分散粒子とマトリックス粒子（母相粒子）の接合力が増加する場合、すなわち反応相などを生成する場合には、本来、結晶粒界を進展するクラックがその進展を妨げられることによって、靱性が向上することが考えられる。先に述べた硬さにおいて、TiB₂-WC 系複合セラミックスにおいて、粒子が微細なほど硬く強度が高いということが分かった。それを考慮すると、粒子分散により破壊靱性の増加がみられることが TiB₂-WC 系複合セラミックスについてもあてはまる。

今日までセラミックスが工業的に、特に機械構造用として多用されていない大きな要因として、材料の脆さ、すなわち破壊靱性値の低さが指摘される。一般の金属材料が有する破壊靱性値には未だ及ばないが、TiB₂-WC系複合セラミックスは今後さらなる効果が期待できると考えられる。

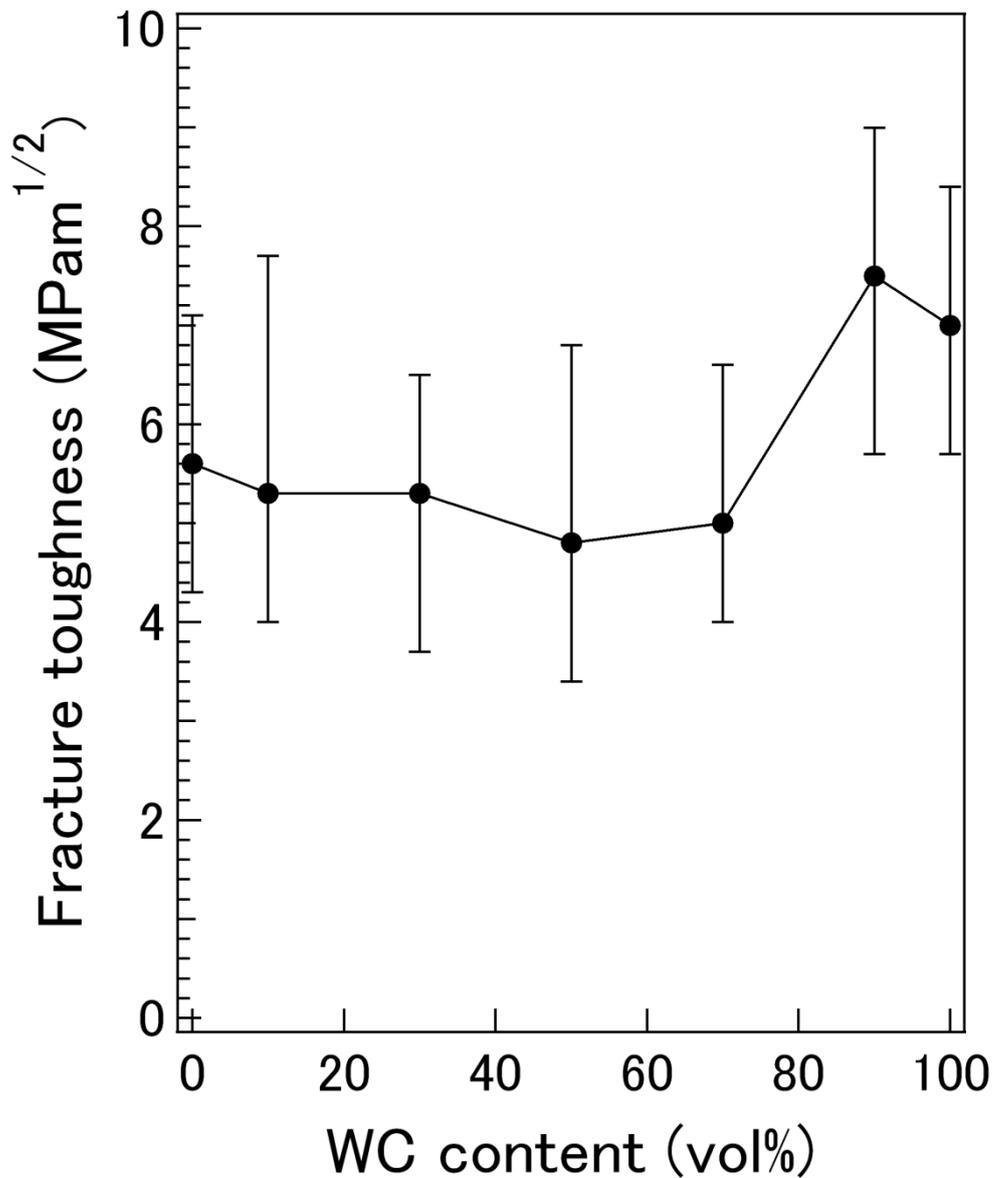


Fig. 4-29 Fracture toughness of TiB₂-WC composites as a function of WC content. (Applied load: 300 g (2.94 N))

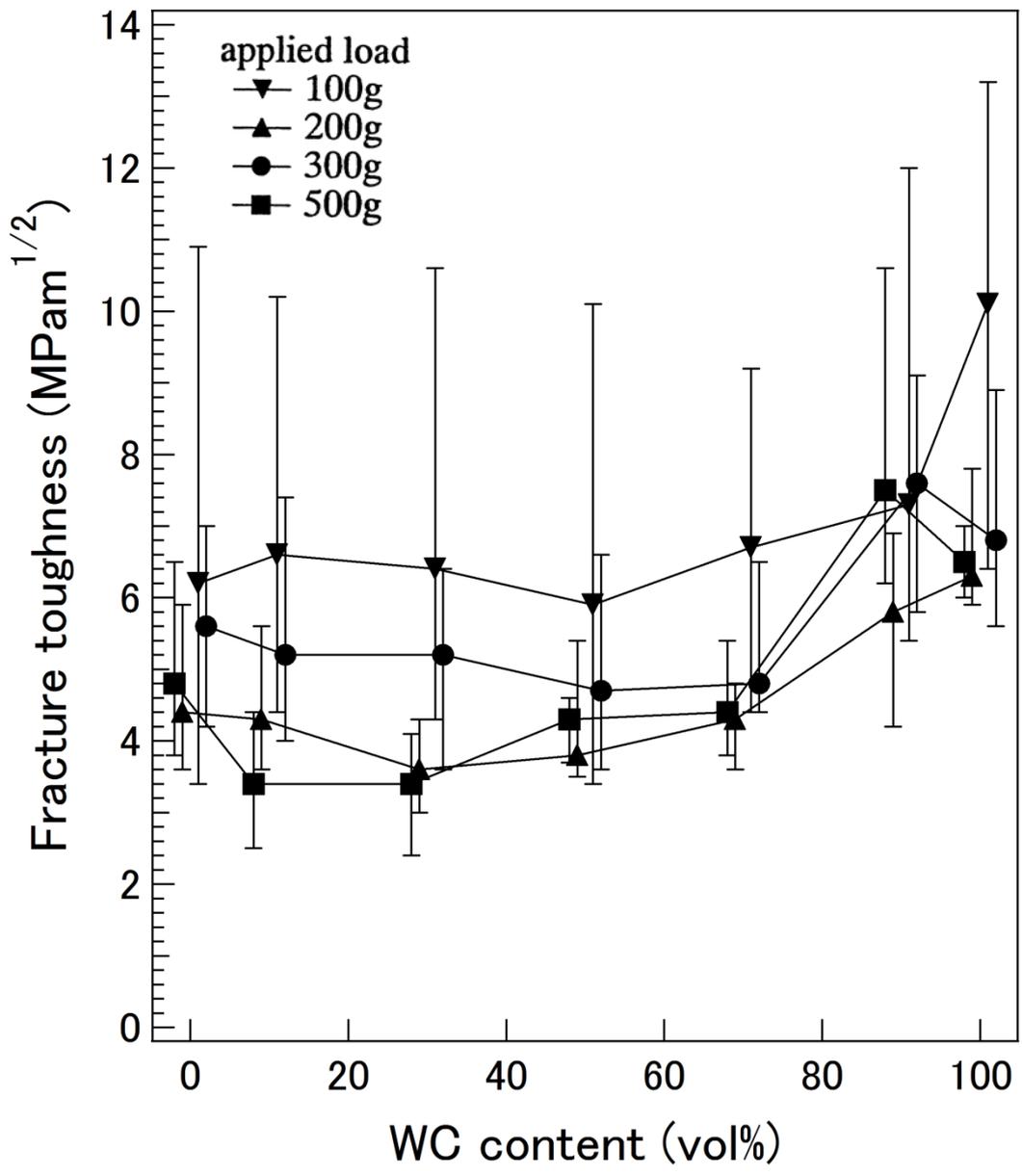


Fig. 4-29 Fracture toughness of TiB₂-WC composites as a function of WC content.

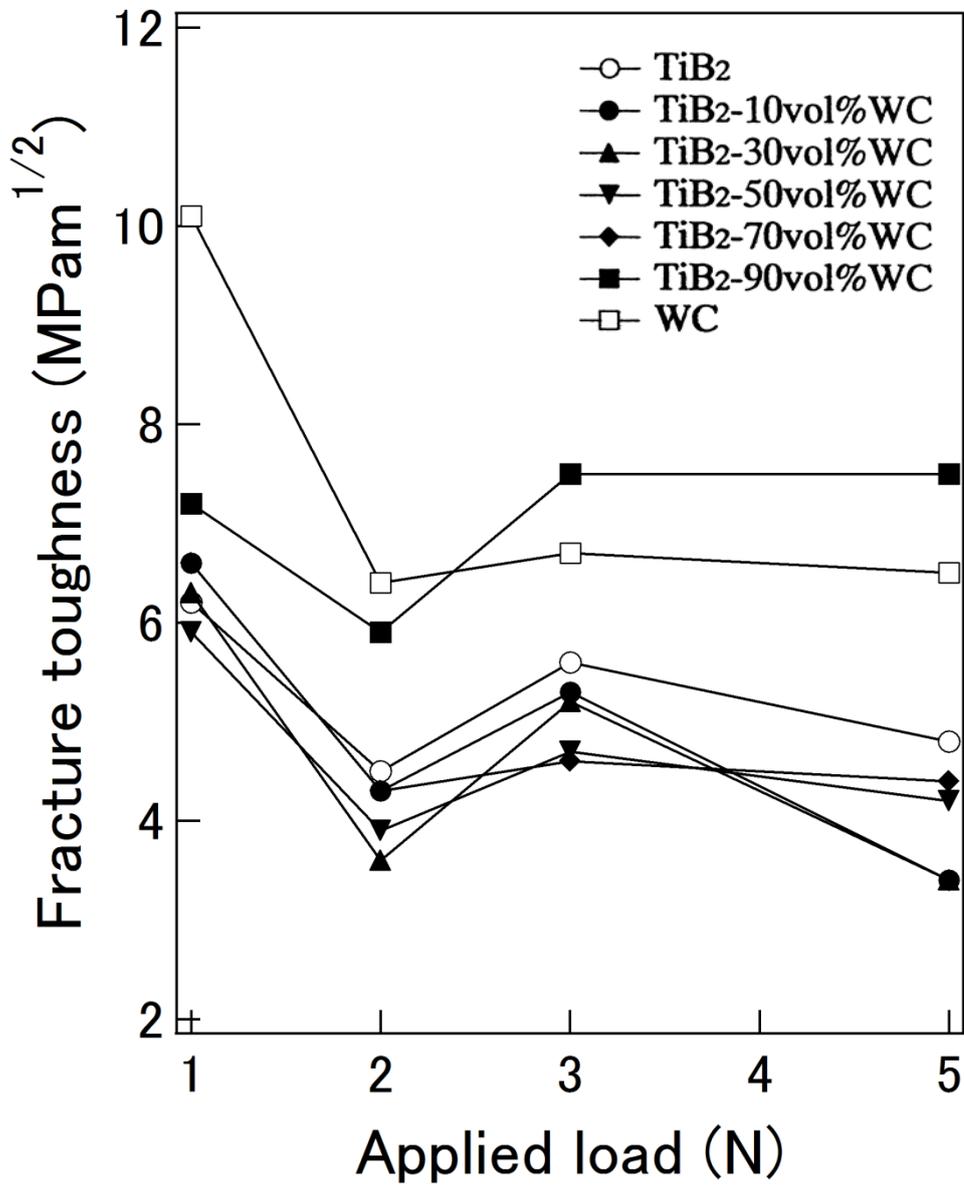


Fig. 4-30 Fracture toughness of TiB₂-WC composites as a function of applied load.

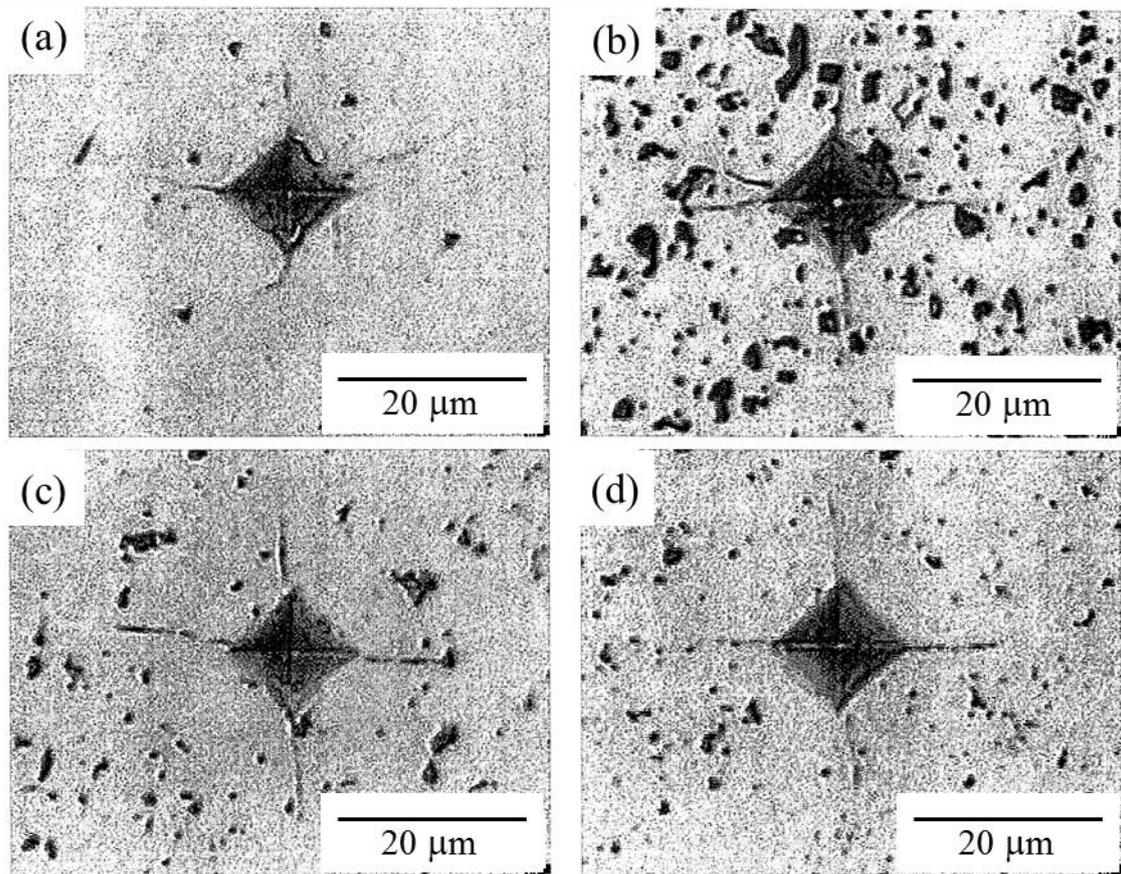


Fig. 4-31 Optical micrographs of indentation crack introduced by a micro-Vickers indenter : (a) TiB_2 sintered compact, (b) TiB_2 -10vol% WC, (c) TiB_2 -30vol% WC and (d) TiB_2 -50vol% WC treated by filmy replica system for observation.

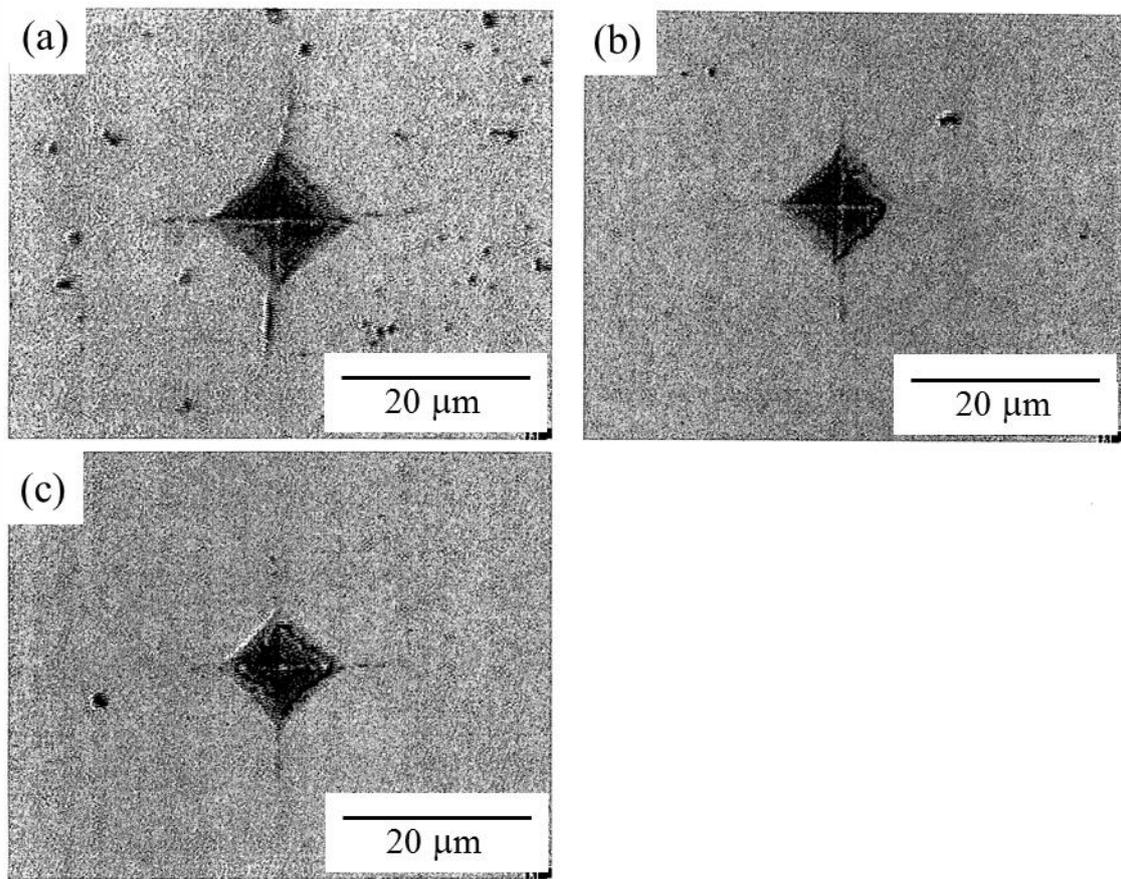


Fig. 4-32 Optical micrographs of indentation crack introduced by a micro-Vickers indenter : (a) TiB_2 -70vol%WC, (c) TiB_2 -90vol%WC and (d) WC sintered compact treated by filmy replica system for observation.

4.9 小括

TiB₂-WC 系複合セラミックスを作製し、組織および機械的性質についての実験結果 (Table 4-1) および考察をまとめると次の通りである。

- (1) TiB₂ に WC を添加すると WB を生成した。
- (2) TiB₂ に添加する WC 量を増加させると、室温において準安定な β-WB (底心斜方晶) から安定な α-WB (体心正方晶) へと変化した。これは WB の W に対して Ti の固容量の影響である。
- (3) 相対密度は 100 % に近いものが得られ、焼結性は良好であった。
- (4) 室温におけるマイクロビッカース硬さは、TiB₂-90vol% WC において 33.2 GPa を示し、最大で 37.6 GPa を示した。
- (5) ヤング率には WB の生成が悪影響を及ぼした。
- (6) 曲げ強さは TiB₂-30vol% WC で 580 MPa を示し、最大で 680 MPa を示した。
- (7) 破壊靱性は TiB₂-90vol% WC において 7.52 MPam^{1/2} を示し、最大で 9.05 MPam^{1/2} を示した。

以上の結果より、TiB₂-WC 系複合セラミックスは一般的な汎用セラミックスよりも機械的性質に優れていることが明らかとなり、TiB₂ に対する WC の添加効果は非常に大きいことが分かった。

Table 4-1 Mechanical properties of TiB₂-WC composites.

Specimen	Relative density (%)	Young's modulus (GPa)	Bending strength (MPa)	Micro-Vickers hardness (GPa)	Fracture toughness (MPam ^{1/2})
TiB ₂	97.1	528	260 ~ 510	21.1 ~ 29.4	4.23 ~ 6.94
TiB ₂ -10vol%WC	101.1	557	380 ~ 670	23.0 ~ 29.8	4.03 ~ 7.44
TiB ₂ -30vol%WC	96.8	511	380 ~ 680	25.7 ~ 30.7	3.67 ~ 6.40
TiB ₂ -50vol%WC	97.9	430	290 ~ 650	23.7 ~ 28.3	3.42 ~ 6.62
TiB ₂ -70vol%WC	99.4	476	470 ~ 640	23.9 ~ 26.6	3.99 ~ 6.44
TiB₂-90vol% WC	103.9	637	320 ~ 770	29.8 ~ 37.6	5.78 ~ 9.05
WC-W ₂ C	102.9	640	250 ~ 650	28.5 ~ 34.7	5.65 ~ 8.85

4.10 文献

- 4-1) K. Nishiyama, S. Umekawa : “BORON CARBIDE-TITANIUM DIBORIDE COMPOSITES”, Trans, JSCM, **11** (1985) 53-62
- 4-2) K. Nishiyama : “Processing and Microstructural Characterization of Dense TiB₂ Pressureless-sintered with Ni₇Zr₂”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **37** (1989) 898-902.
- 4-3) K. Nishiyama, Y. Matsuda, S. Umekawa : ”Fabrication and Mechanical Properties of Titanium Diboride-Cobalt Alloys”, J. Jpn, Soc, Powder Powder Metallurgy, **36** (1989) 90-94.
- 4-4) K. Nishiyama, H. Someya, S. Umekawa, M. Ohmoriet : “Application of Indentation and Single Edged Pre-crack Beam Techniques to Determine Fracture Toughness of Boron Carbide-Titanium Diboride Ceramics”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **36** (1989) 133-139.
- 4-5) K. Taguchi, K. Nishiyama, N. Momosawa, K. Takagi : ”Friction and Wear Properties of B₄C-TiB₂-Graphite Composites”, Journal of Material Technology, **31** (2013) 251-257.
- 4-6) 守吉, 笹本, 植松, 伊熊, 門間, 池上, 丸山 : 「セラミックスの焼結」, 内田老鶴圃 (1995) pp. 35-36.
- 4-7) 社団法人日本機械学会 : 「機械工学便覧 B4 材料学・工業材料」, 日本機械学会 (1990) pp. 175-177.
- 4-8) Larry. Kaufman and Edward. V. Clougherty : ”Investigation of Boride Compounds for Very High Temperature Applications”, Repared under Contact No. AF33 (657) -8635, Manlabs, Inc., (1963) p. 192.
- 4-9) 横山亨 : 「図解 合金状態図読本」, オーム社 (1976) pp. 50-55.
- 4-10) 社団法人日本セラミックス協会 : 「セラミック先端材料ー強度と微構造ー」, オーム社 (1991) pp. 31-33.
- 4-11) 阿部弘, 川合実, 菅野隆志, 鈴木恵一郎 : 「エンジニアリングセラミックス」, 技報堂出版 (1986) pp. 132-134.

- 4-12) David. W. Richerson : 「ハイテクセラミックス工学」, 内田老鶴圃 (1985) p. 80.
- 4-13) E. Orowan : Rep. Prog. Phys., Vol. 12 (1949) p. 185.
- 4-14) エレセラ出版委員会 : 「ファインセラミックス」, 技献 (1981) pp. 200-201.
- 4-15) R. M. German : 「粉末冶金の化学」, 内田老鶴圃 (1996) pp. 184-188.
- 4-16) K. Takagi, T. Watanabe, T. Ando and Y. Kondo : "The International Journal of Powder Metallurgy", Vol. 22, No. 2 (1986) pp.91-96.
- 4-17) セラミックス編集委員会講座小委員会 : 「セラミックスの機械的性質」, 社団法人日本セラミックス協会 (1988) pp. 173-175.
- 4-18) 宮田昇 : 材料, Vol. 37. No. 4 (1988) pp. 70-361.

第5章 TiB₂-CeB₆系複合セラミックスの焼結特性と機械的性質

5.1 緒言

TiB₂は分子量 69.39 で灰色の六方晶系の密度 4.48 g/cm³ の物質であり、ホウ化物系セラミックスの中でも高融点かつ高硬度の化合物である⁵⁻¹⁾。TiB₂は機械要素部材及び構造材への応用が期待されているが、TiB₂は難焼結物質であり単体では緻密化が極めて困難である。したがって焼結助剤や結合金属に関する研究が盛んに行われており、TiB₂の焼結助剤としてNi₇Zr₂を微量添加すると理論密度に対して99.999%の相対密度の焼結体が得られることが報告されている⁵⁻²⁾。結合金属についてはNiやCoの研究があるが⁵⁻³⁾、強度的に優れたTiB₂サーメット合金はまだ得られていない。最近、TiB₂-B₄C系のような複合系において800 MPaを越えるようなセラミックスが開発され^{5-4,5-5)}、防弾板などへ応用が検討されている。一方CeB₆は分子量204.98で紫色の立方晶系の密度4.77 g/cm³の物質である^{5-6,5-7)}。ホットプレスを用いたin-situ反応焼結法によって作製されたCeB₆-B₄C複合体については、CeB₆を2.42~4.89%含む複合材料の三点曲げ強さが最大で340 MPa、硬さが40.64 GPa、破壊靱性が5.95 MPam^{1/2}という値の焼結体が得られている⁵⁻⁸⁾。予備実験としてCeB₆単体のホットプレス焼結体の作製を試みたところ、三点曲げ強さが380 MPaという値が得られ、複合化による機械的性質の改善が予想された。TiB₂に対し第二相にCeB₆と選択した理由は質量効果による強度の増加がきたいさえるためである。そこで本章ではTiB₂-CeB₆系複合セラミックスについてホットプレスによる焼結実験を行い、組織や機械的性質を調べ、本複合セラミックスの特性を明らかにすることを目的とした。

5.2 密度

Fig. 5-1 に $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6$ 焼結体の焼結密度と理論密度の関係を示す。 TiB_2 に CeB_6 を添加すると、焼結密度は徐々に増加し、50vol% CeB_6 で最大となり、その後焼結密度は減少する。Fig. 5-2 に、 TiB_2 に対する CeB_6 の添加量と相対密度の関係を示す。 TiB_2 に CeB_6 を添加すると焼結密度は徐々に増加し、50vol% CeB_6 を越えると焼結密度は低下し、90vol% CeB_6 では CeB_6 単体焼結体の焼結密度より低下した。 $\text{TiB}_2\text{-30vol}\%\text{CeB}_6$ 焼結体のときに相対密度は最も高く、97.5 %の焼結体が得られた。

$\text{TiB}_2\text{-WC}$ 系複合セラミックスの相対密度と比べると比較的小さい値であったが、先に述べた X 線回折の結果より、反応生成物の有無が相対密度に影響を及ぼすと考えられる。反応生成物を有するものの方が高い相対密度を有する。これは粒子間での拡散が大きく、固溶体を形成することで、より緻密な焼結体となったためと考えられる。

反応生成物の確認されなかった $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6$ 系複合セラミックスにおいて、相対密度 97 %を越えるものが得られたことは、粉末冶金法で作製した焼結セラミックスとしては十分な値で、緻密な焼結体が得られたといえる。

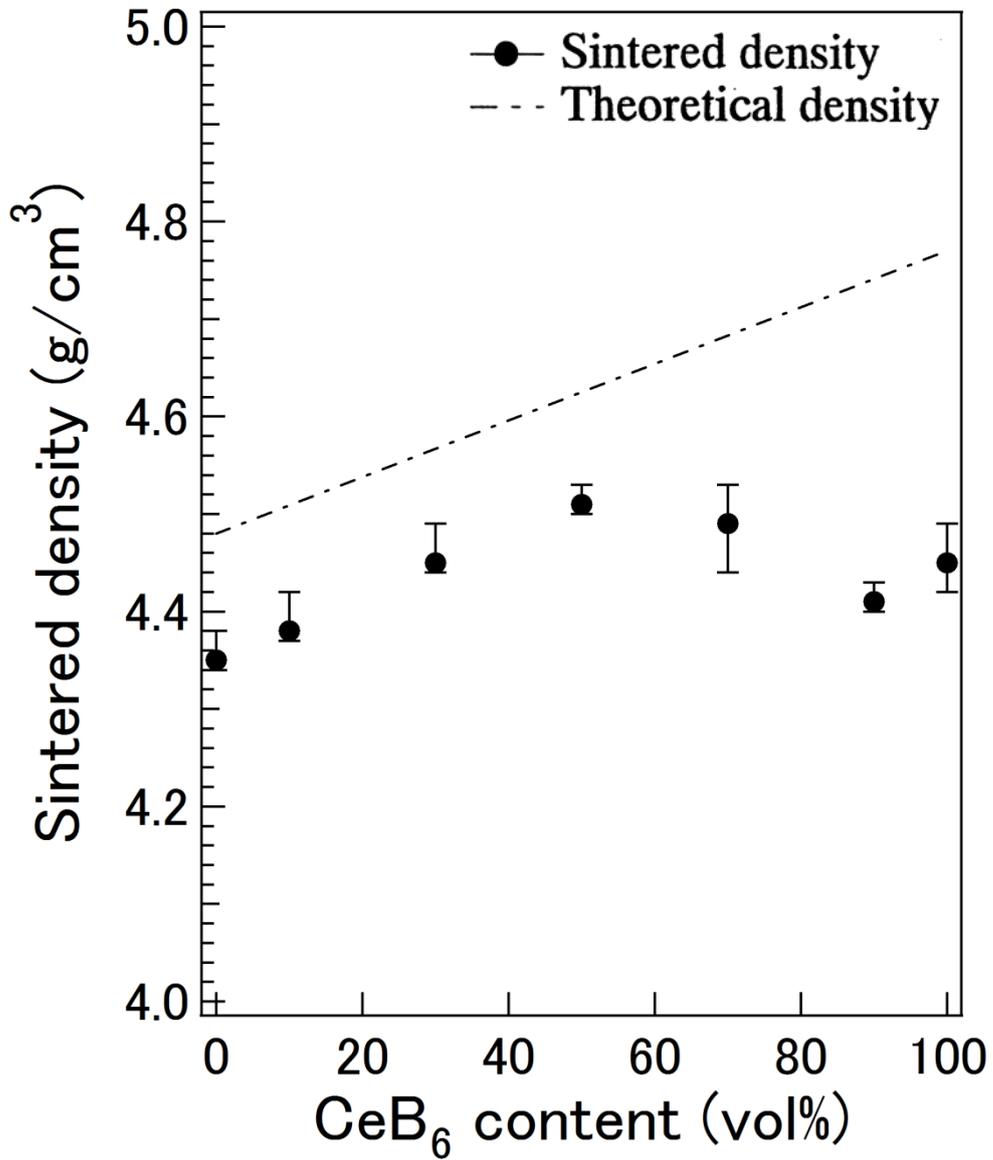


Fig. 5-1 Sintered density of TiB₂-CeB₆ composites as a function of CeB₆ content.

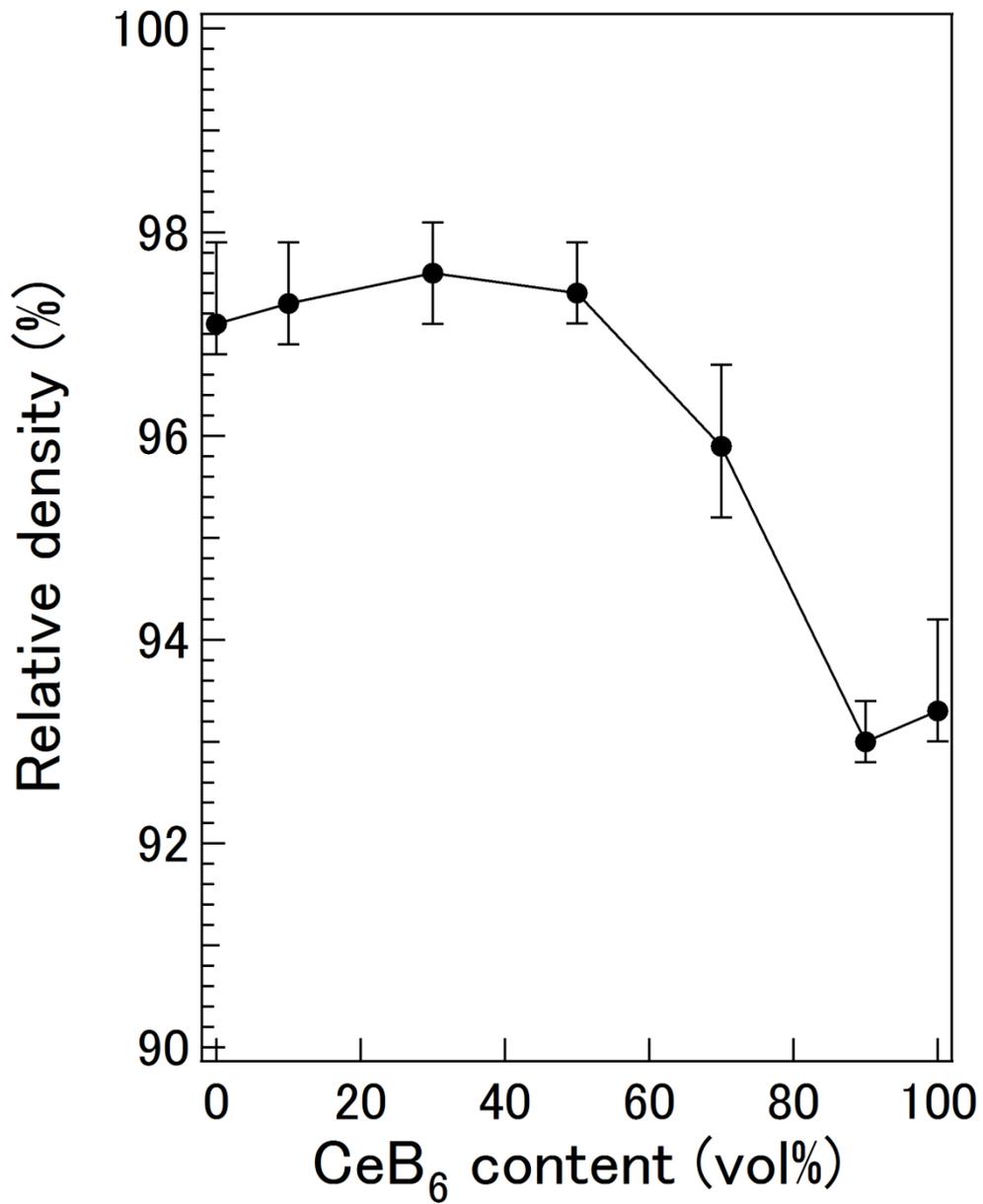


Fig. 5-2 Relative density of TiB₂-CeB₆ composites as a function of CeB₆ content.

5.3 組織の観察 (OM, SEM)

TiB₂-CeB₆系複合セラミックスの光学顕微鏡 (Optical Microscope : OM) および走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) により観察した写真を Fig. 5-3 から Fig. 5-8 に示す。焼結条件はいずれも真空中で焼結温度 2,173 K、保持時間 30 min、加圧力 60 MPa および昇温速度 15 K/min により作製したものである。

OM 写真の白色部分が TiB₂ 相で、灰色部分は CeB₆ 相である。SEM 写真では白色部分が CeB₆ 相で、灰色部分は TiB₂ 相である。SEM 写真では、TiB₂-WC 系複合セラミックス同様、原子番号の大きい CeB₆ 相が白色のコントラストとなって写る。

添加量を変化させて焼結したいずれの組成でも、良好な分散状態であることが確認された。ホットプレス法により作製した焼結体は、焼結温度が比較的低温であっても緻密な焼結体を得られやすいため、結晶成長が抑えられ緻密化した組織を得ることができた。粉碎・混合過程において、TiB₂ 粉末の粒径は粉碎時間とともに小さくなり、粉碎時間 210 min (12.6 ks) での平均粒径は 2.4 μm に粉碎されることが過去の研究により明らかにされている⁵⁻⁹⁾。CeB₆ 粉末も同様に、粉碎時間が長くなると粉末の粒径は小さくなるが、不純物 (WC, Co, O₂) の混入量が多くなる。不純物量がセラミックスの機械的性質に与える悪影響は大きい。例えば曲げ試験は、そのほとんどが気孔や表面欠陥および不純物からのき裂発生により破壊する⁵⁻¹⁰⁾。そこで、本研究では 5 μm よりも微細な粉末を得るために粉碎時間を最適化し、良好な分散状態の焼結体得るための工夫をした。

焼結体には気孔が観察されるが、気孔の多くは結晶粒界に存在する。結晶粒が成長する際には、粒界の移動により結晶粒界に存在していた気孔は焼結時の結晶粒界の移動の際に、結晶粒子内に取り残される現象が認められた⁵⁻¹¹⁾。TiB₂-CeB₆ 系複合セラミックスにおいてはそのような組織は観察されなかった。

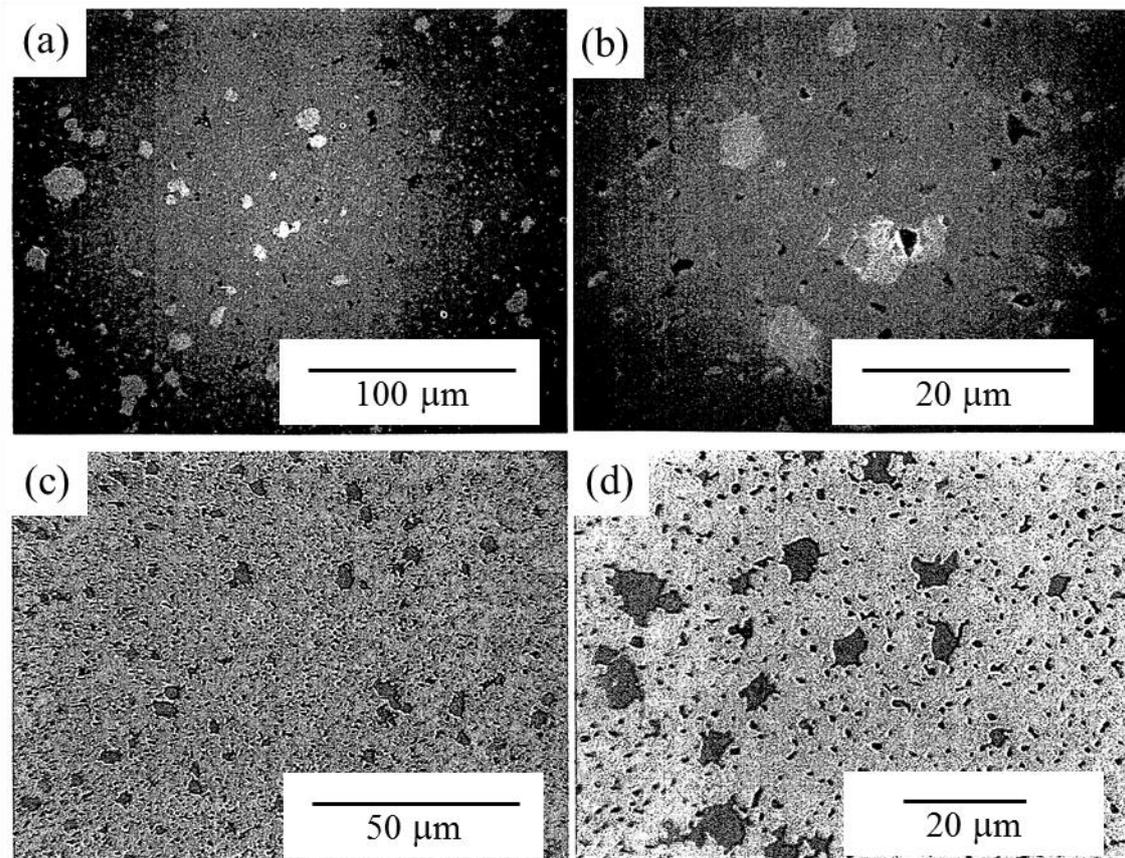


Fig. 5-3 Microstructure of TiB_2 -10vol% CeB_6 hot-pressed at 2,173 K for 1.8 ks in vacuum : (a), (b) SEM micrographs and (c), (d) optical micrographs.

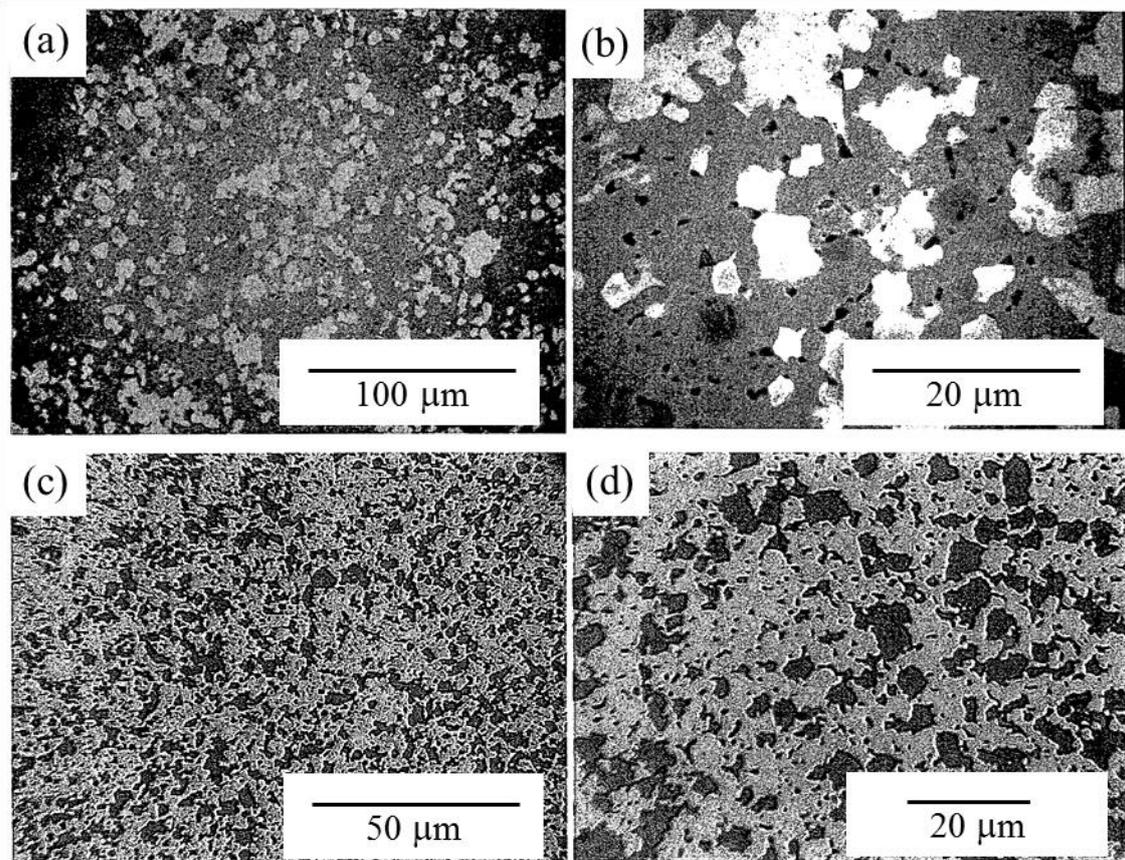


Fig. 5-4 Microstructure of TiB_2 -30vol% CeB_6 hot-pressed at 2,173 K for 1.8 ks in vacuum : (a), (b) SEM micrographs and (c), (d) optical micrographs.

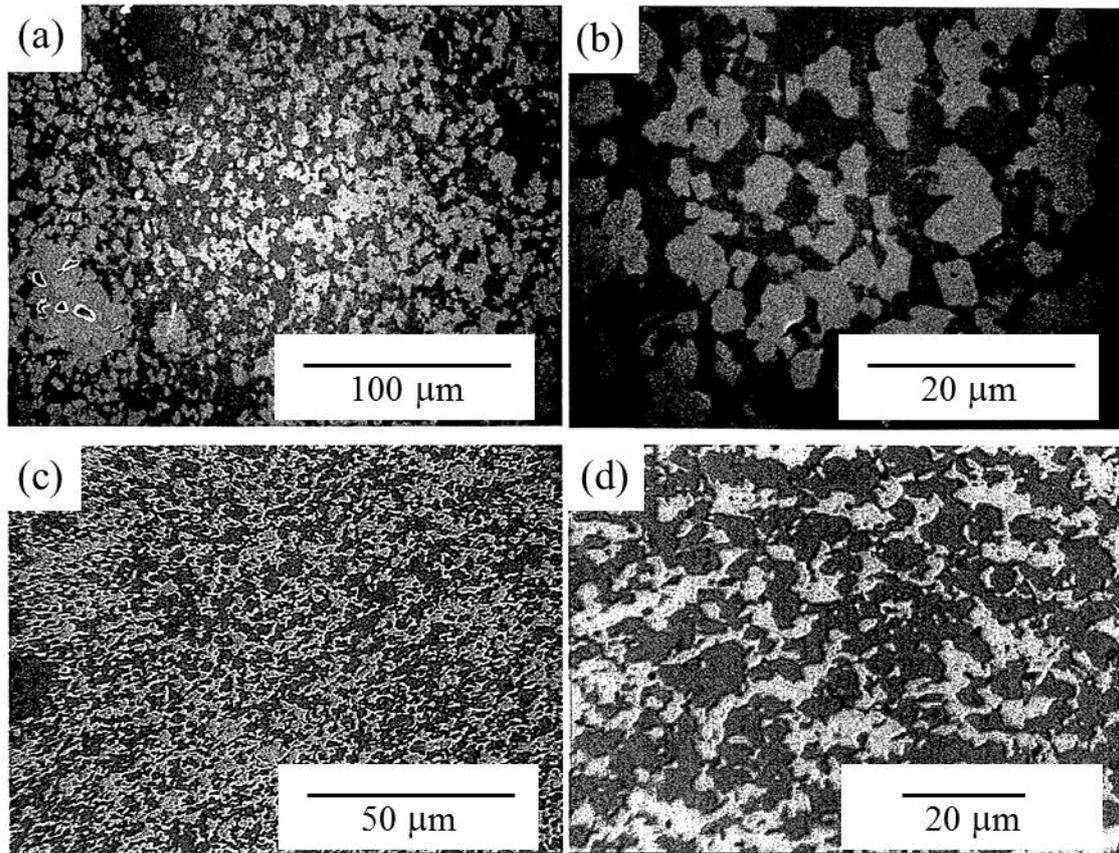


Fig. 5-5 Microstructure of TiB_2 -50vol% CeB_6 hot-pressed at 2,173 K for 1.8 ks in vacuum : (a), (b) SEM micrographs and (c), (d) optical micrographs.

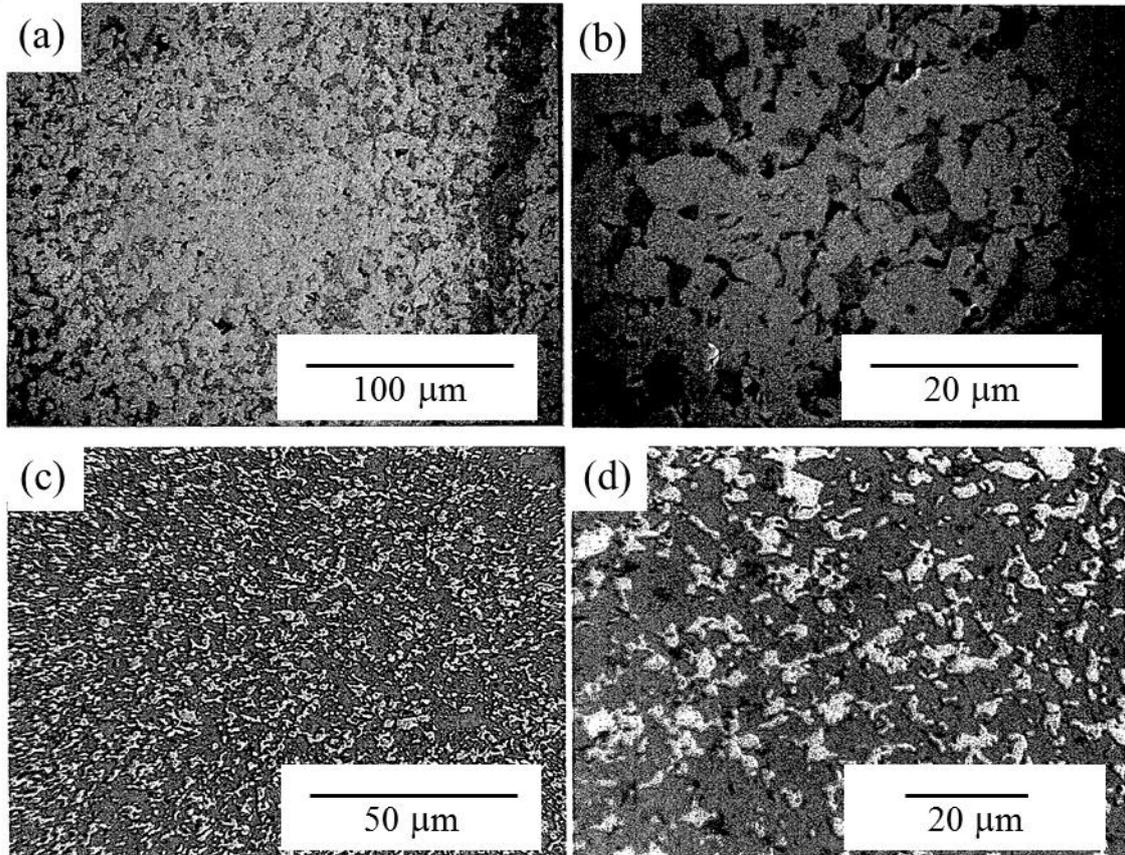


Fig. 5-6 Microstructure of TiB_2 -70vol% CeB_6 hot-pressed at 2,173 K for 1.8 ks in vacuum : (a), (b) SEM micrographs and (c), (d) optical micrographs.

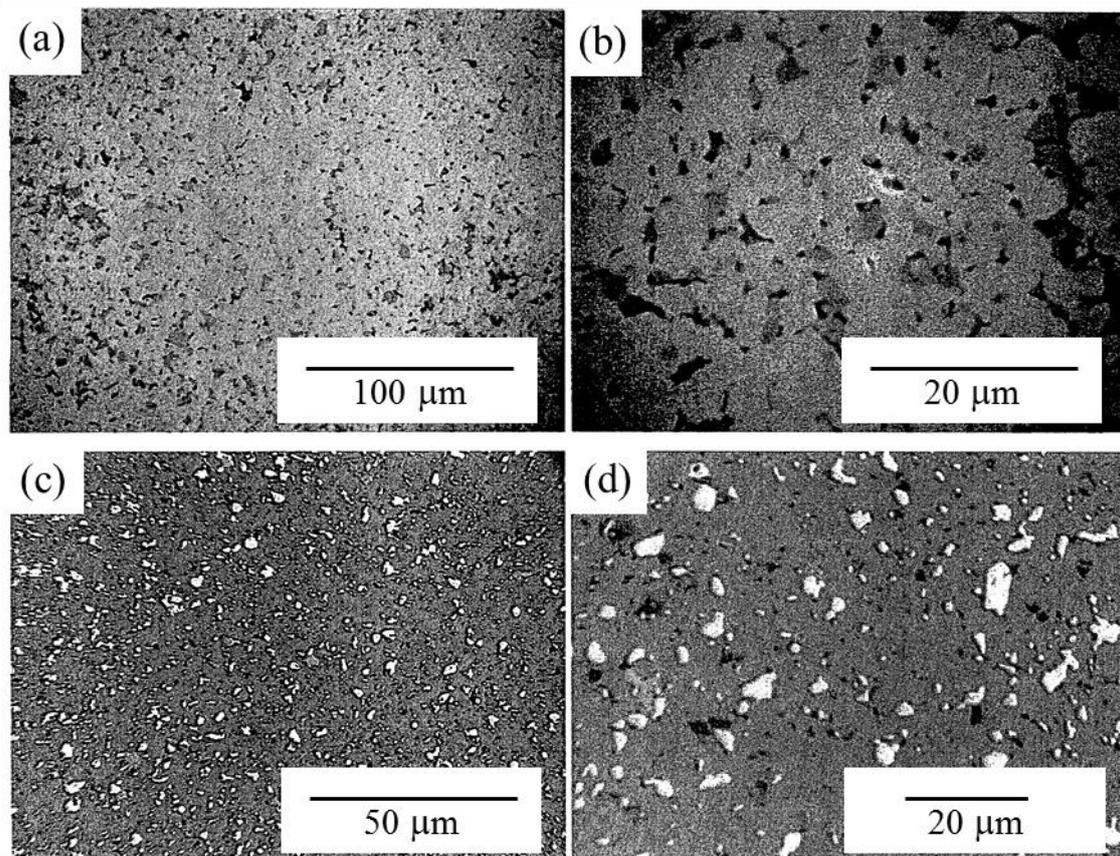


Fig. 5-7 Microstructure of TiB_2 -90vol% CeB_6 hot-pressed at 2,173 K for 1.8 ks in vacuum : (a), (b) SEM micrographs and (c), (d) optical micrographs.

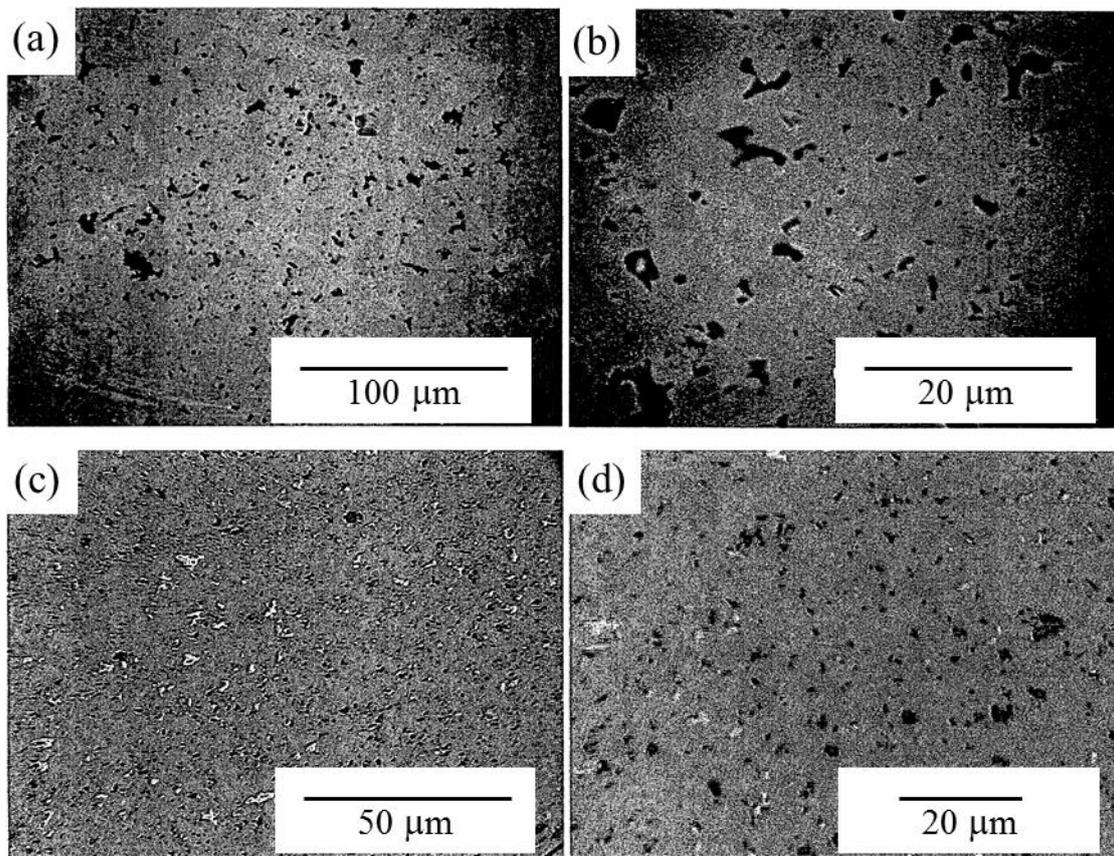


Fig. 5-8 Microstructure of CeB_6 sintered compact hot-pressed at 2,173 K for 1.8 ks in vacuum : (a), (b) SEM micrographs and (c), (d) optical micrographs.

5.4 分析 (EDS, XRD)

(1) 組成分析 (EDS 分析)

TiB₂-CeB₆ 系複合セラミックスの中で、特に機械的性質の優れた結果を示した TiB₂-30vol%CeB₆ について、EDS を用い、組成分析を行った。Fig. 5-4 に示す SEM 組織写真より、組織は灰色部分と白色部分の大きく分けて二相に分けられる。灰色部分、白色部分をピンポイントで EDS 分析を行った結果を Fig. 5-9 に示す。SEM による組織観察において、コントラストの違いは組成の原子番号に依存する。すなわち原子番号の大きいものほど明るく見える。灰色部分が TiB₂ 相で、白色部分が CeB₆ 相であると認められる。灰色部分の EDS 分析結果は Fig. 5-9(a) に示すが、Ce の固溶が確認された。TiB₂ 相は固溶によって TiB₂ から (Ti, Ce) B₂ へと変化したものと推定される。白色部分の EDS 分析結果を Fig. 5-9(b) に示す。Ti の固溶が確認された。CeB₆ 相は CeB₆ から (Ce, Ti) B₆ へと変化したものと推定される。TiB₂ 相への Ce の固溶と比較すると、CeB₆ 相への Ti の固溶が大きいことが分かる。

TiB₂ と CeB₆ の固溶を考えるには、Ti と Ce の原子半径を考慮しなければならない。TiB₂-WC 系複合セラミックスでの EDS 分析の章でも述べたが、固溶度の大きい元素の組み合わせは、一般的に互いの原子半径の差が小さい。つまり原子半径の比が 1 に近いほど固溶度が大きい。また、互いに似た結晶構造を持つことが必要であることは前に述べた。原子半径比が 15% 以上になると固溶は小さくなることが知られているが⁵⁻¹²⁾、Ti の原子半径 1.47 Å, Ce は 1.83 Å で Ce/Ti = 1.245 であることから、原子半径比は約 25% の違いがある。したがって、相互の固溶関係は小さいものと推定される。しかし EDS 分析の結果では相互の固溶関係がわずかに確認されている。

原子半径の違いによる固溶度への影響は大きく、Ti と Ce の固溶度の違いをみると Ce が Ti に置換固溶するより、Ti が Ce へ置換固溶する方が容易であることが分かる。すなわち Ce に対する Ti の拡散速度の方が大きいので、拡散速度は Ce (CeB₆: 原子半径大) → Ti (TiB₂: 原子半径小) の順に小さくなる。したがって、Ti は CeB₆ の側に拡散することが予想さ

れる。この Ti および W の各相間での固溶（すなわち拡散）が互いの粉末粒子間の接合を強固にし、機械的性質の大幅な向上につながったと推定される。

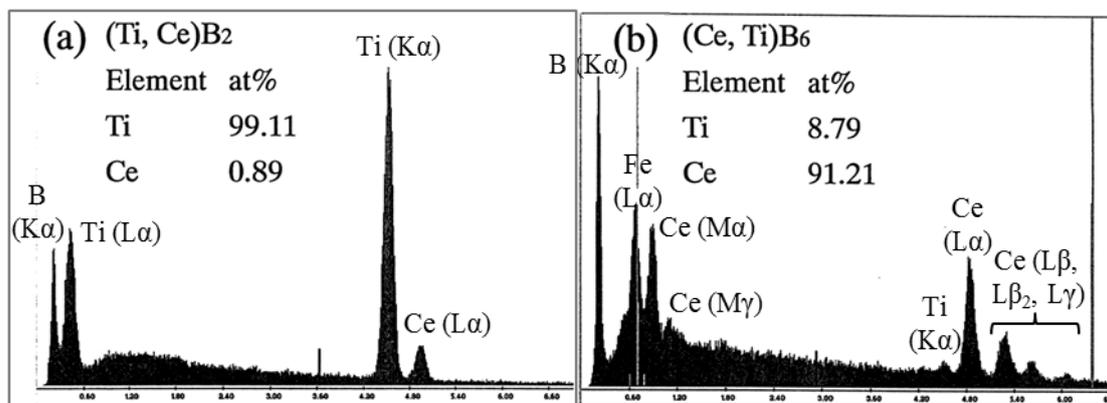


Fig. 5-9 EDS analysis of TiB₂-30vol%CeB₆ : (a) gray phase and (b) white phase.

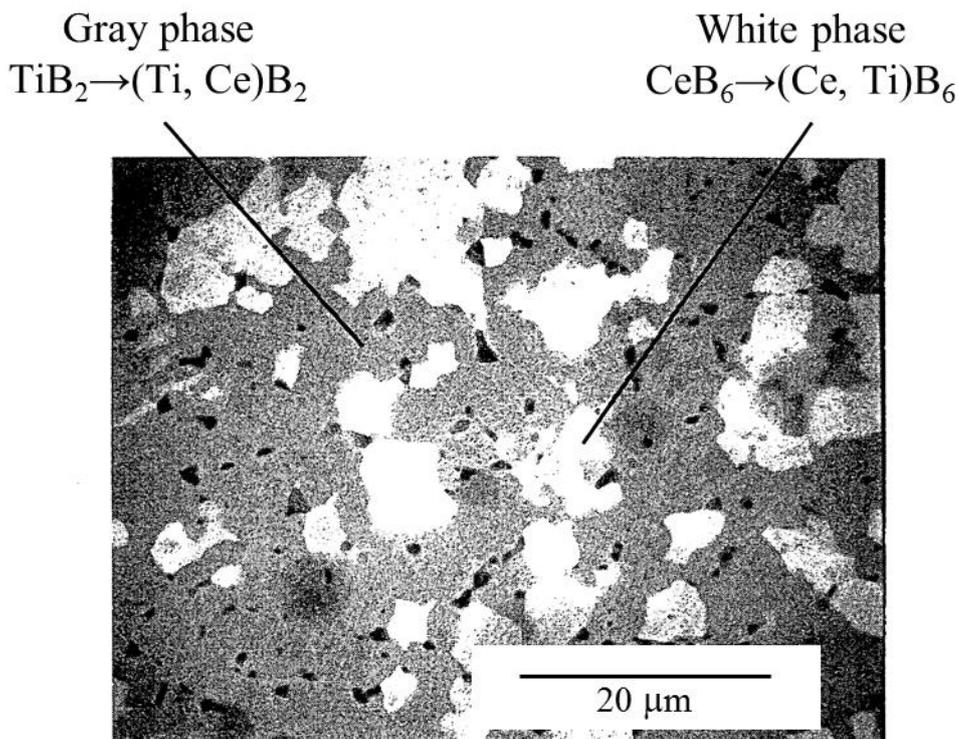


Fig. 5-10 SEM micrograph of TiB₂-30vol%CeB₆ composite with analysis.

(2) X線回折 (XRD)

X線回折結果を Fig. 5-11 から Fig. 5-16 に示す。いずれの組成においても、 TiB_2 相と CeB_6 相以外の反応相は認められなかった。固溶体には置換型固溶体 (substitutional solid solution) と、侵入型固溶体 (interstitial solid solution) がある。原子半径が小さな水素、炭素、窒素、酸素などのような原子は侵入型固溶体を形成し、原子半径の大きい原子は置換型固溶体を形成すると考えられている。Ti と Ce について検討してみると、Ti の原子半径は 1.47 Å、Ce の原子半径は 1.83 Å であり、置換型固溶体を形成すると考えられる。Ti の中に Ce が固溶すると Ti より Ce の原子半径が大きいため、Ti の面間距離は大きくなる。また Ce の中に Ti が固溶すると Ce よりも Ti の方が原子半径が小さいため、面間距離は縮まると考えられる。

X線回折により得られた 2θ からそれぞれの試料において TiB_2 と CeB_6 の回折図形と比較し、 TiB_2 - CeB_6 系複合セラミックスの各組成において得られた各格子面の角度を調べ、ブラッグの回折条件 (2-9) 式から面間隔 d を求めた。得られた面間隔 d から、本来の面間距離 (不純物を含まない単結晶などの面間距離) と実際に得られた角度を比較し Δd を得た。その結果の一部を Fig. 5-17 および Fig. 5-18 に示す。

これらのグラフから TiB_2 の面では Δd がマイナス側にシフトしていることが分かる。すなわち、面間隔 d は縮まる傾向にある。 CeB_6 の面では (111) 面では Δd がマイナス側にシフトしており、(110) 面ではプラス側にシフトしている。すなわち、面により面間隔が縮まる傾向にあったり、広がる傾向にあったりすることが分かる。これは先に述べたことに矛盾している。その理由として二つ考えられる。

一つは、Ti および Ce の B に対してとり得る結晶格子の違いからくるものと考えられる。 TiB_2 は 3H (すなわち六方晶系) の結晶格子をとり、 CeB_6 は 7C (すなわち単純立方晶) の結晶格子をとる。いま、 CeB_6 中の Ce が配位していた位置に Ti が置換してきたとする。結晶構造は立方晶であるが、固溶した Ti は六方晶での位置に B を配位しようとする。その結果、B の位置にひずみが生じ、これが面間隔のずれを生むのではないかと考えられる。固溶度の大きくなる条件は二つあり、①原子半径の差が小さい元素

同士、②同じ結晶構造をとる元素同士の二つである⁵⁻¹²⁾。Ti と Ce は上記の①、②ともにあてはまらないが、焼結の際の非常に高い熱エネルギーにより半ば強引に固溶が行われたものと考えられる。このことにより、後に示す機械的性質の向上につながったのではないかと推定される。

二つ目は、フリーに存在する B の固溶が考えられる。先にも述べた通り、B は原子半径が小さいために侵入する可能性がある。侵入型の例としては、Fe (原子半径 1.24 Å) に C (原子半径 0.77 Å) と B (原子半径 0.88 Å) の原子半径比が 0.599 であるので、Fe と C よりも B が Ti, Ce に侵入する可能性が十分にあるといえる。様々な要因が考えられるが、Fig. 5-17、Fig. 5-18 に示すように TiB₂, CeB₆ の面間隔に変化が認められたことにより、固溶体が形成されていると推定される⁵⁻¹³⁾。

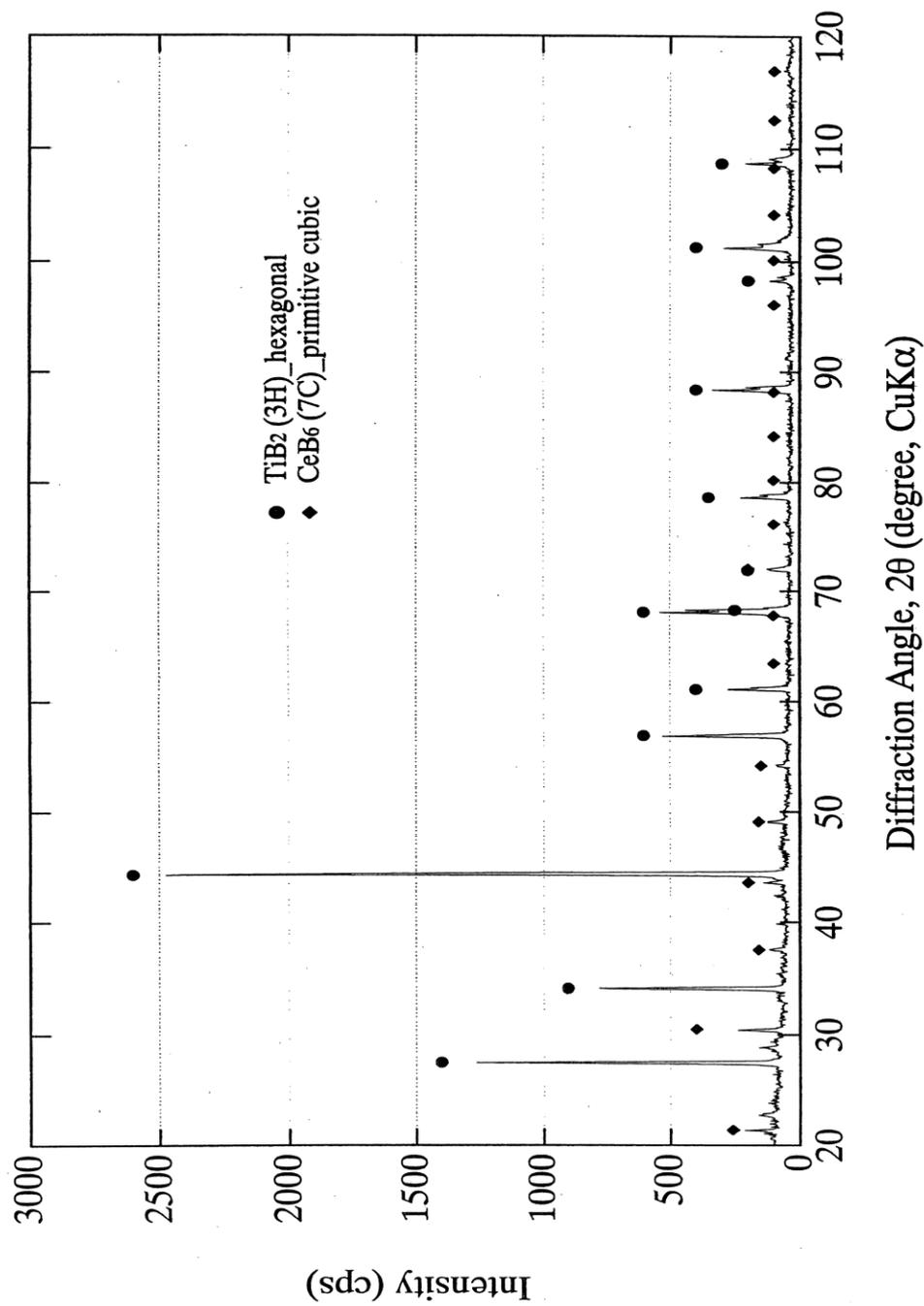


Fig. 5-11 X-ray diffraction pattern of TiB₂-10vol%CeB₆ composites.

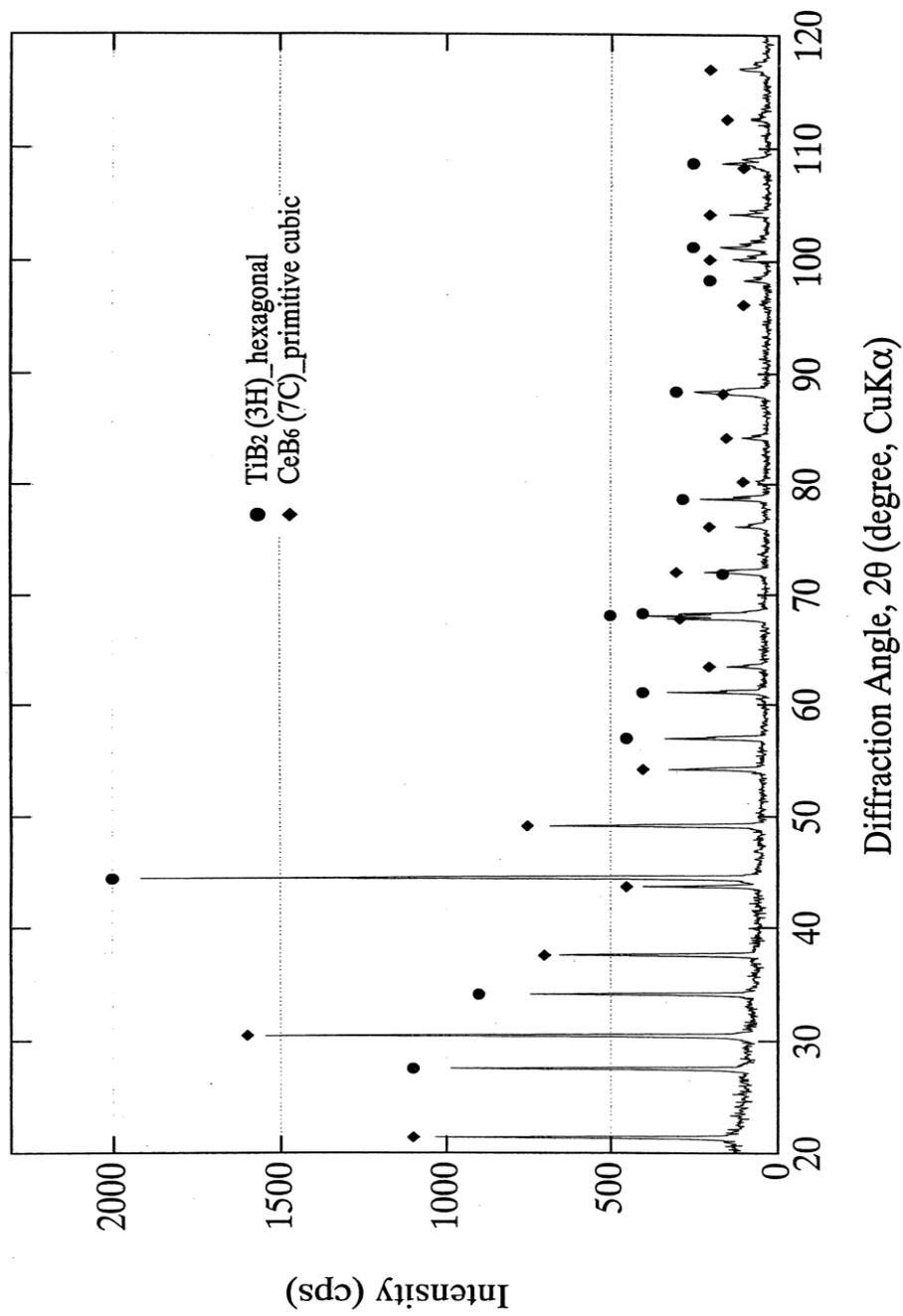


Fig. 5-12 X-ray diffraction pattern of TiB₂-30vol%CeB₆ composites.

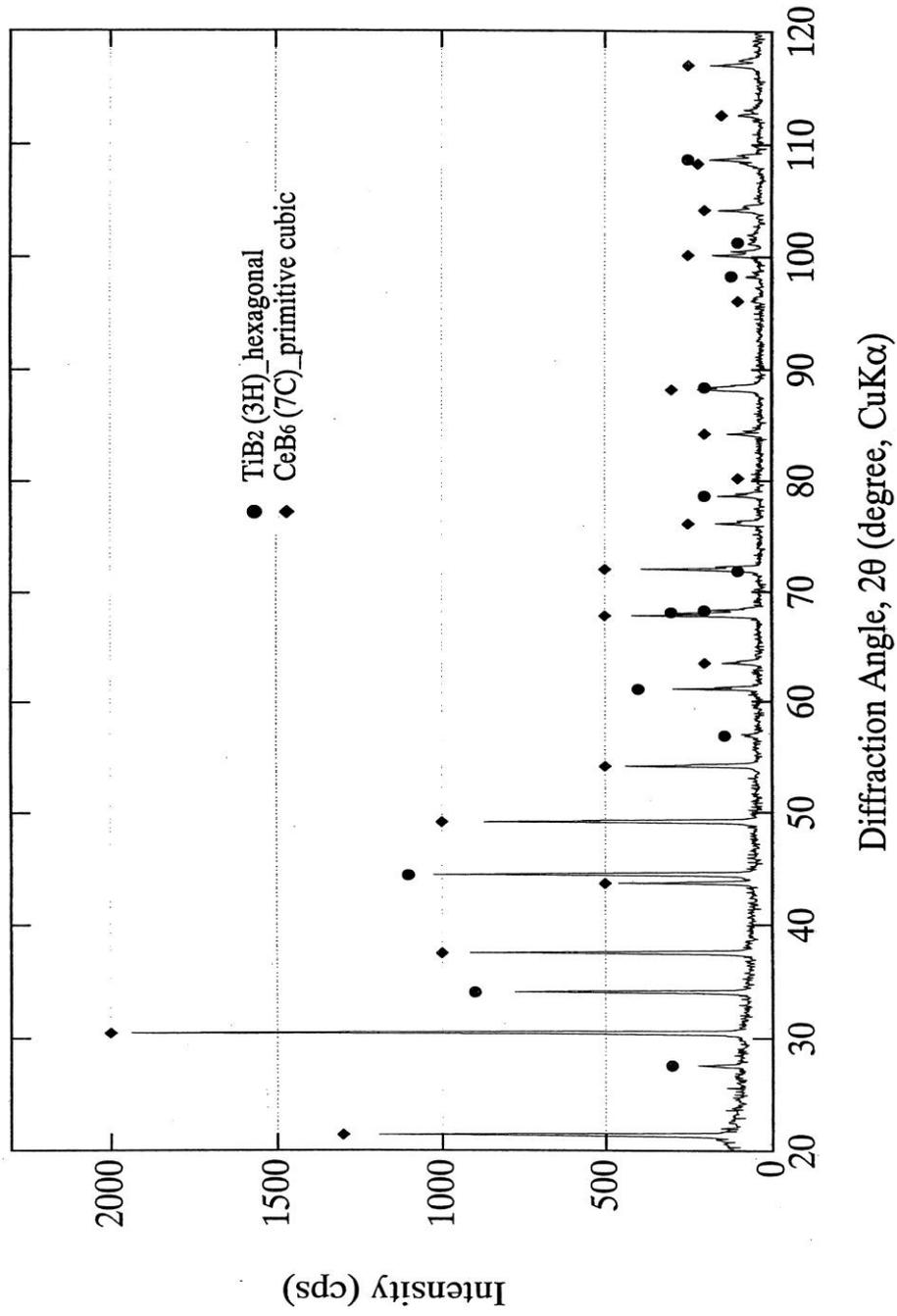


Fig. 5-13 X-ray diffraction pattern of TiB₂-50vol%CeB₆ composites.

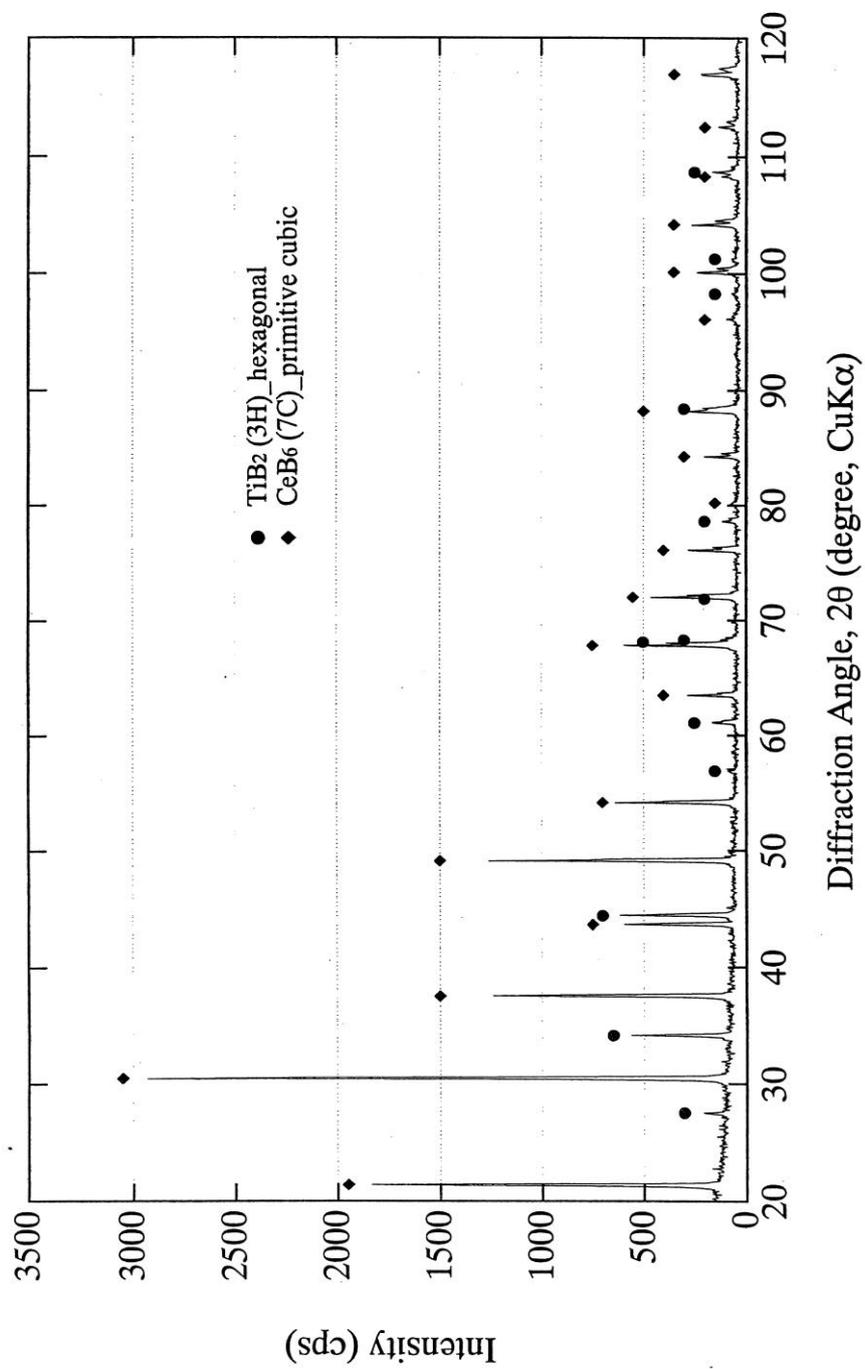


Fig. 5-14 X-ray diffraction pattern of TiB₂-70vol%CeB₆ composites.

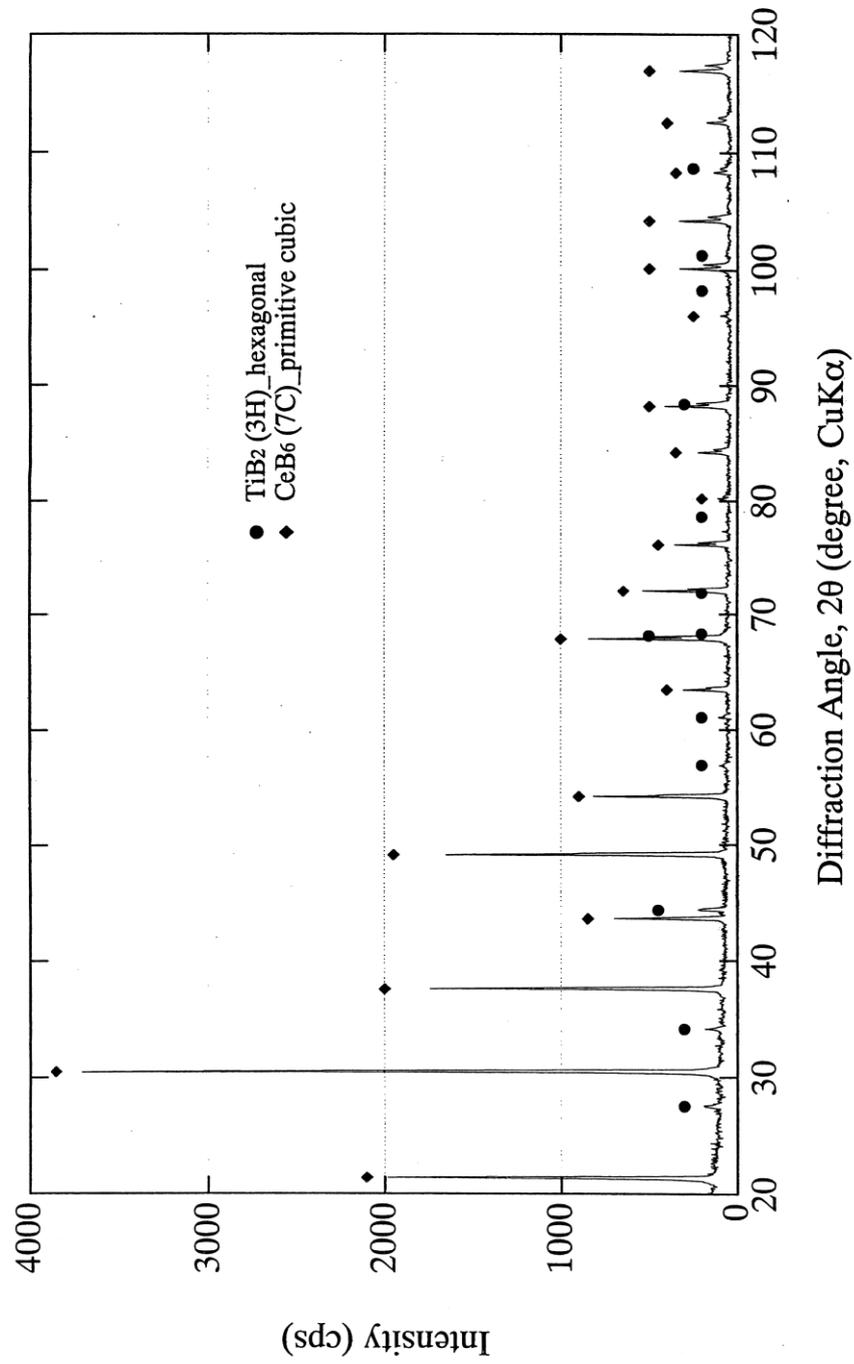


Fig. 5-15 X-ray diffraction pattern of TiB₂-90vol%CeB₆ composites.

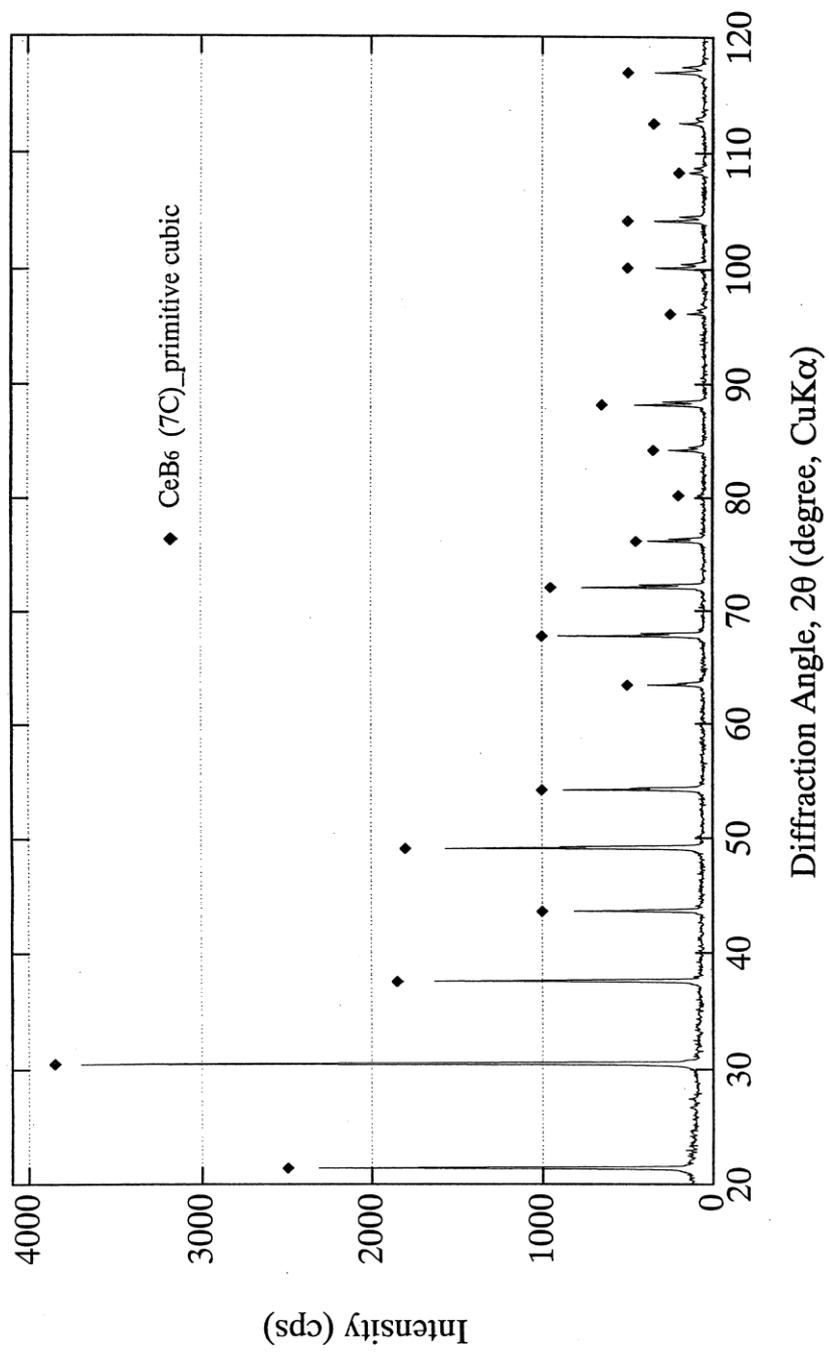


Fig. 5-16 X-ray diffraction pattern of CeB₆ sintered compact.

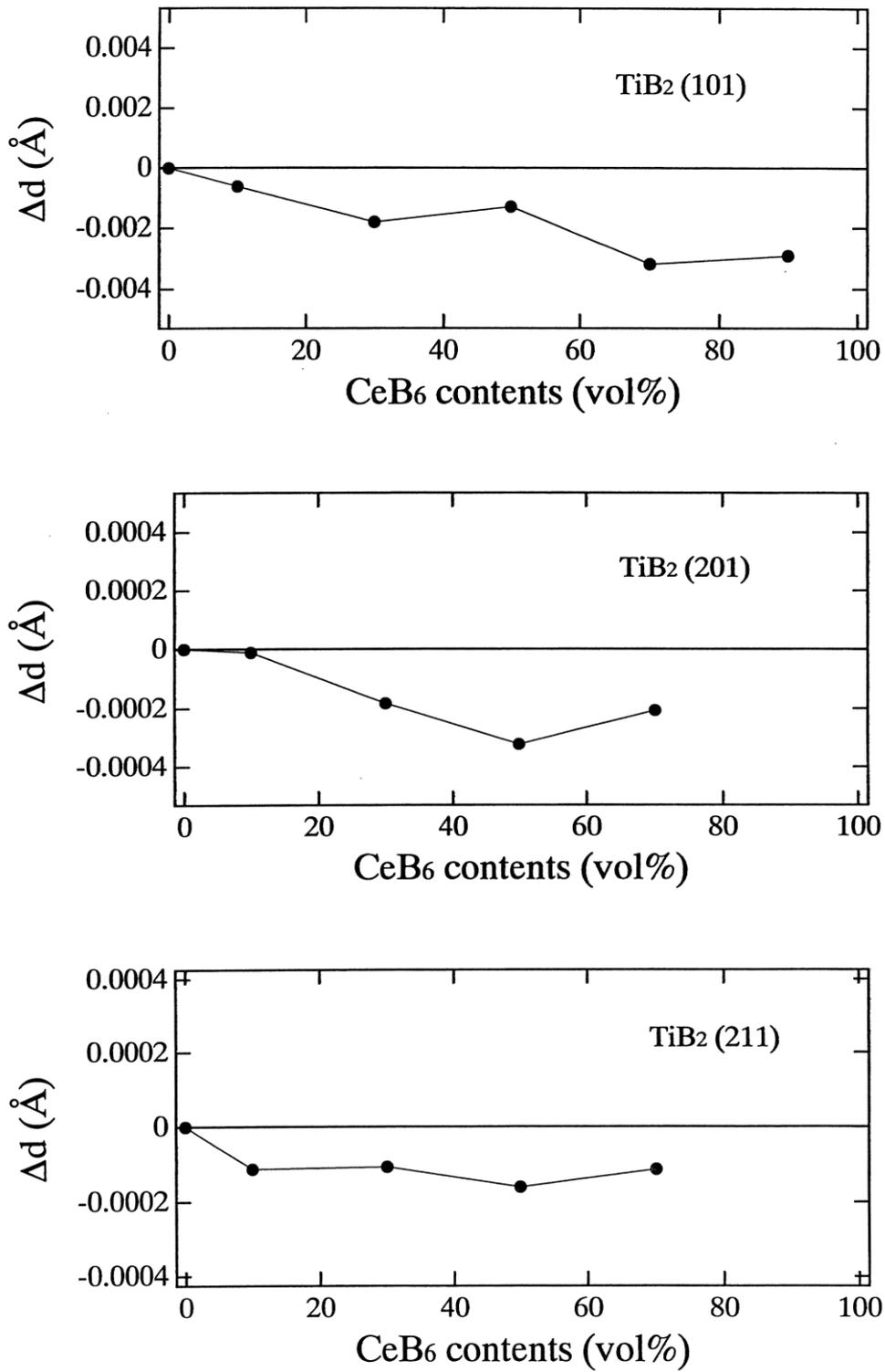


Fig. 5-17 Differential of interplaner spacing of TiB₂ phase in the TiB₂-CeB₆ composites as a function of CeB₆ content.

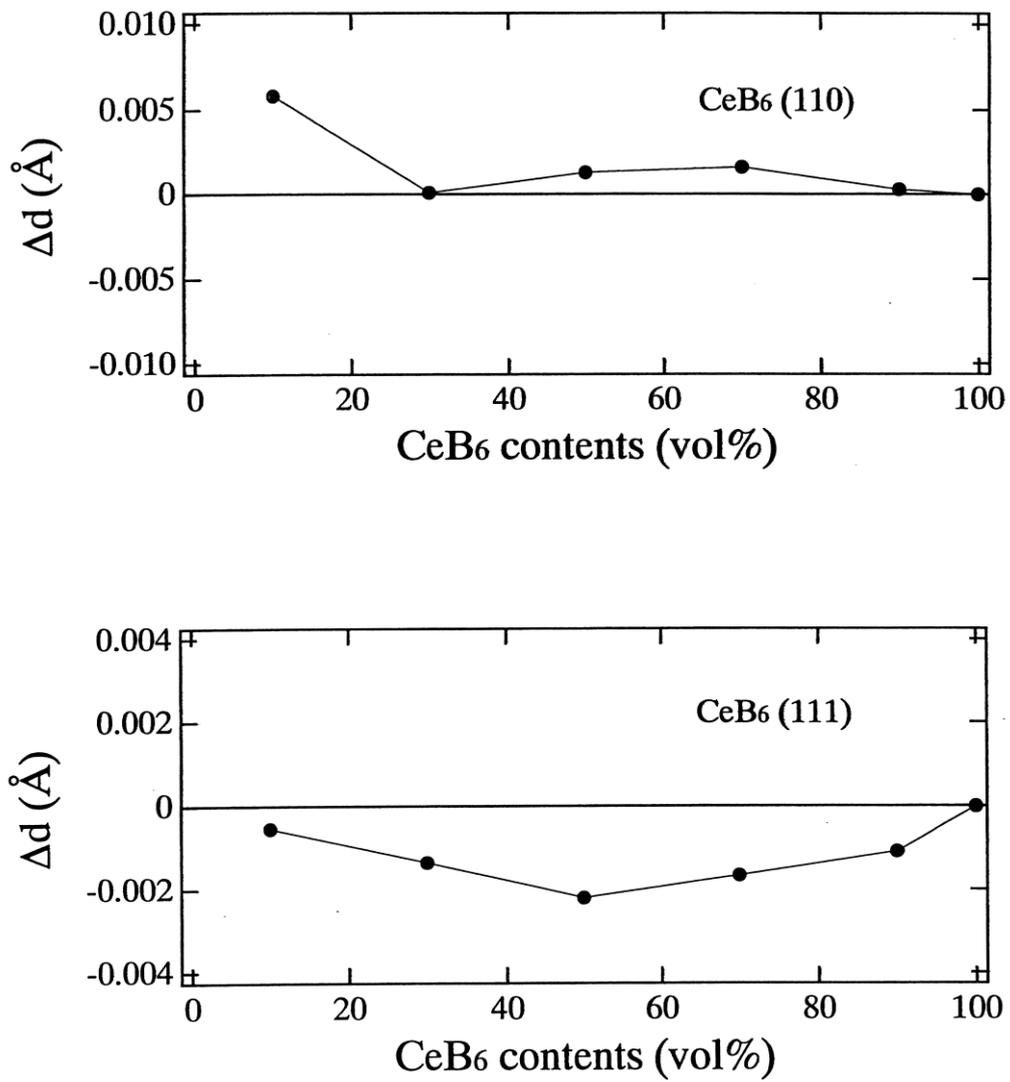


Fig. 5-18 Differential of interplaner spacing of CeB₆ phase in the TiB₂-CeB₆ composites as a function of CeB₆ content.

5.5 動的ヤング率

Fig. 5-19 に TiB_2 に対する CeB_6 の添加量とヤング率の関係を示す。ここで、上の実線は最小位置エネルギーの複合則 (Law of mixture) による値、下の実線は最小ひずみエネルギーの複合則による値を示し、点線は粒子を立方体粒子として近似した際の巨視的平均弾性率 E_C である⁵⁻¹⁴⁾。この方法は包囲法と呼ばれ、複合材料を構成する基材の弾性係数が与えられたとき、エネルギー法によってその上・下界を求め真の値はその間に存在すると考えるもので Paul によって提案された方法である⁵⁻¹⁵⁾。この方法は複合材料のような複雑な系で有用である。実験値は近似解とずれたとしても、上界と下界の間には存在するはずであるが、 TiB_2 -10vol% CeB_6 および TiB_2 -50vol% CeB_6 のヤング率は複合則から大きく外れヤング率の増加が認められた。一般の焼結では、どの機械的性質でも同じであるが、実験によって理論値もしくは文献値に近い値を得ることは難しく、小さくなってしなうのが普通である。しかし、ヤング率において、 TiB_2 -10vol% CeB_6 では理論値よりも大きな値が得られた。これは固溶体が 10vol% CeB_6 の組成のときに多く形成されたためと考えられる。

また、セラミックスのヤング率は、結晶の粒径や形状にそれほど敏感ではなく、構成相や気孔率で記述されることが多い⁵⁻¹⁶⁾。気孔率が高いほどヤング率は小さくなる。したがって、優れたヤング率を有するセラミックスを得るには、気孔の少ない緻密な焼結体を得ることが重要となる。

TiB_2 -WC 系複合セラミックスと異なり、反応生成物の存在しない TiB_2 - CeB_6 系複合セラミックスは、複合則にほぼ従うことが確認された。また固溶体を生成する場合には、その組み合わせによって複合則から外れ、優れたヤング率を示すことが分かった。

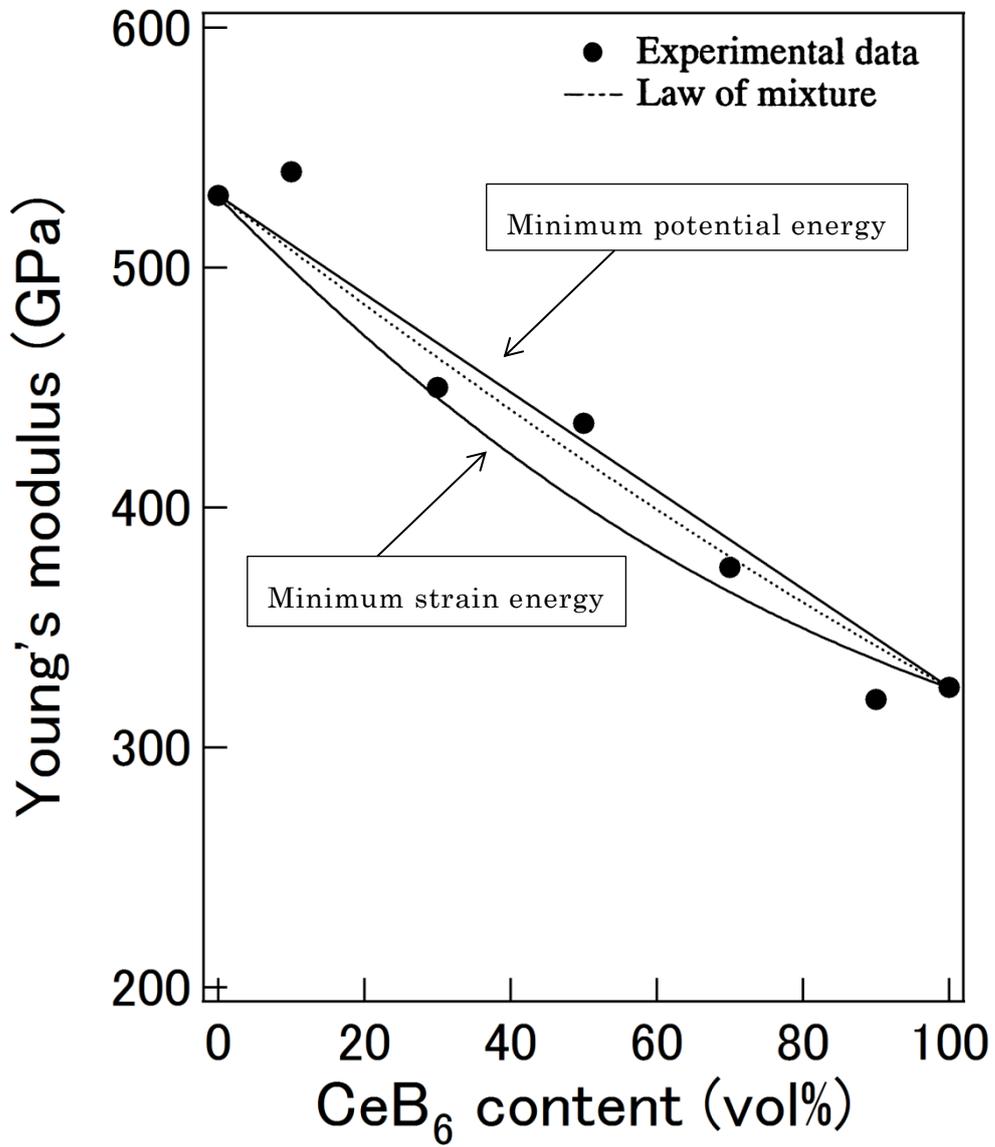


Fig. 5-19 Young's modulus of TiB₂-CeB₆ composites as a function of CeB₆ content.

5.6 硬さ

Fig. 5-20にTiB₂に対するCeB₆の添加量とビッカース硬さの関係を示す。TiB₂-30vol%CeB₆焼結体において、30.3 GPaのビッカース硬さが得られ、最大では34.0 GPaを示した。測定値にばらつきがある理由は、マイクロビッカース硬さ計の圧子がTiB₂相あるいはCeB₆相に落ちた場合に硬さにばらつきが生じたと考えられる。

TiB₂-CeB₆系複合セラミックスはTiB₂相、CeB₆相および境界相の三相に分類することができ、硬さの最低値を示した組成はCeB₆相で25.1 GPaである。TiB₂-30vol%CeB₆におけるCeB₆相は、単相のCeB₆焼結体のCeB₆相よりも硬い。CeB₆へのTiB₂のTiが固溶しているためと考えられる。固溶体を生成する系としてThO₂-Y₂O₃系セラミックスの場合、境界相付近に固溶体が偏析し、その箇所の硬さが最も高くなる⁵⁻¹⁷⁾。TiB₂-CeB₆系複合セラミックスでも同様に、TiおよびCeの固容量の最も多い部分が境界相付近と推定され、硬さの最大値を示す部分であると考えられる。

代表的なセラミックスであるAl₂O₃およびWCはそれぞれマイクロビッカース硬さで23 GPaおよび17~24 GPaの値を示す。それらと比べてもTiB₂-30vol%CeB₆系複合セラミックスは、比較的硬いセラミックスであるといえる。

文献値⁵⁻¹⁸⁾からは、TiB₂およびCeB₆単体の硬さはTiB₂が33 GPa、CeB₆が30.8 GPaであり、互いに荷重は0.294 Nである。本研究で得られたTiB₂およびCeB₆単体の焼結体が文献値に比べ比較的小さい値を示す理由は、マイクロビッカース硬さ計の圧子の荷重の違いや、焼結助剤の影響、焼結条件の違いなどが挙げられる。TiB₂-WC系複合セラミックスの硬さの章でも述べたが、圧子の荷重が大きくなればなるほど、硬さは小さい値を示すことが確認されている。本研究では、圧子の荷重を2.94 Nとしており、0.294 Nとでは測定値に変化が生じ、硬さが低い値を示したと考えられる。Kaufman⁵⁻¹⁾によると、圧子荷重が2.94 NのときのTiB₂のマイクロビッカース硬さは約21.5 GPaであり、本研究により得られた高さ23.8 GPaに近い値を示している。同じ測定条件でFig. 5-20のようなビッカース硬さの最大値を示すピークが得られたことで、TiB₂とCeB₆の複合化は硬い焼結

体を得るために有益な方法であることがいえる。焼結条件や粉末の粒度、純度の向上などを改善することで、さらに硬さの高い焼結体を得ることができると推定される。

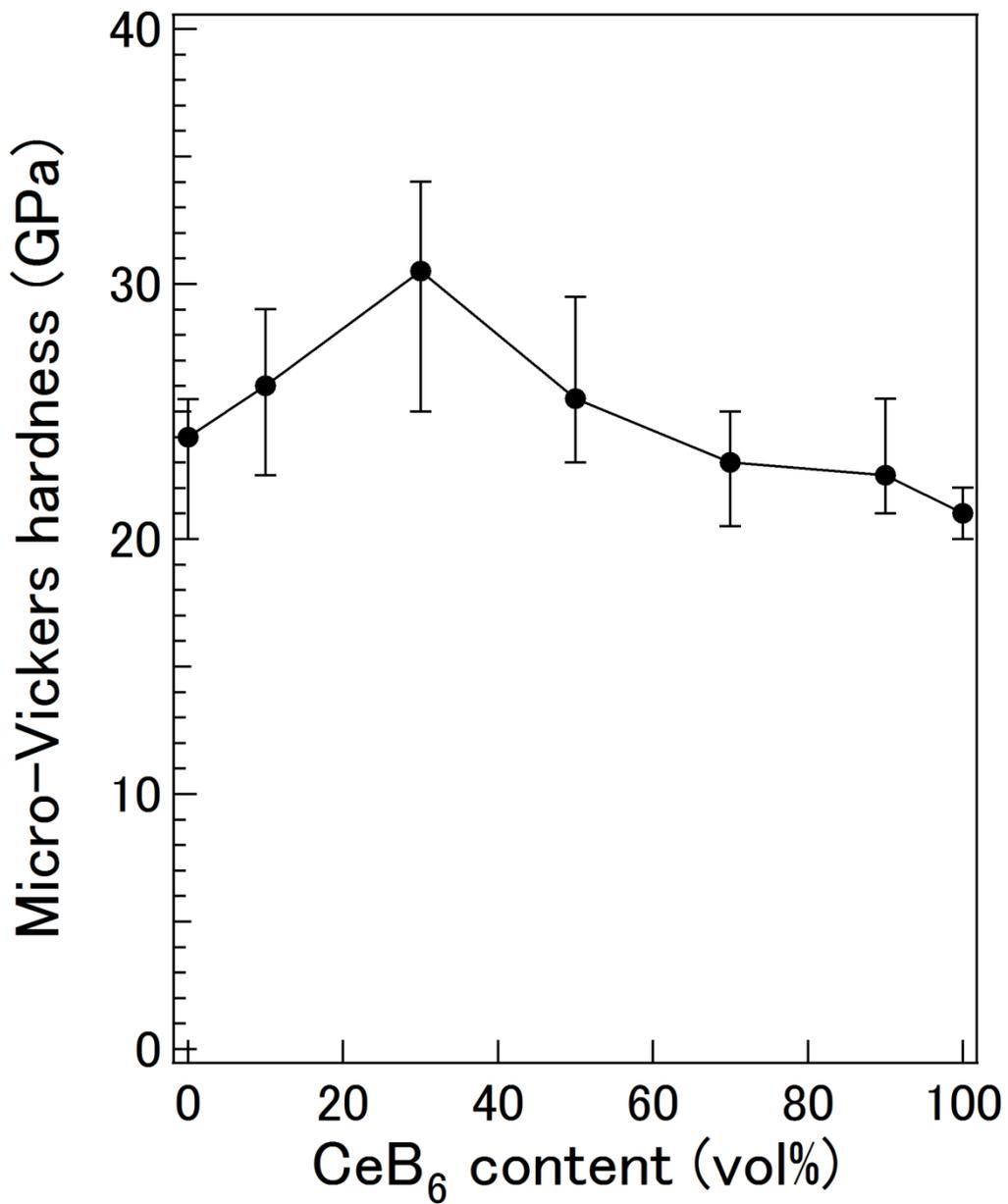


Fig. 5-20 Micro-Vickers hardness of TiB₂-CeB₆ composites as a function CeB₆ content.

5.7 曲げ強さ

Fig. 5-21 に TiB_2 に対する CeB_6 の添加量と曲げ強さの関係を示す。 TiB_2 -30vol% CeB_6 の焼結体において、830 MPa の曲げ強さが得られ、最大で 1,050 MPa を示した。JIS 規格では試験片に面取りを要求されているが、今回は本研究室で作製したこれまでの実験結果と比較するために、面取りは施さなかった。そのため、本来の曲げ強さよりも低い値が測定されたと推定される。 ZrO_2 は約 1,170 MPa の曲げ強さを有し、一般的なセラミックスと比べると TiB_2 -30vol% CeB_6 は面取りを施していない状態であっても、最大曲げ強さが 1,050 MPa と曲げ強さの高い焼結体であることが確認された。

最大曲げ強さが得られた TiB_2 -30vol% CeB_6 においては、ヤング率は 418 GPa であることから、理論強度は 41,800MPa となるはずだが、実験結果は最大でも 1,050 MPa を示した。これは、理論強度のほぼ 1/40 である。このように、理論強度に比べ、焼結セラミックス材料の実際の強度が低下してしまう最も大きな要因は、焼結した実際の材料には多くのき裂や気孔などの欠陥が含まれているためである。先に述べたように、き裂や気孔などの欠陥に応力が集中し、局所的な破壊を生じてしまうことにある。 TiB_2 - CeB_6 系複合セラミックスは、結晶粒界付近に気孔が集中しているため、比較的鋭利な気孔が目立つ。この気孔に応力集中がかかり破壊が起こる。これは気孔の量だけでなく、気孔の形状に強く依存する。また、材料の機械的性質は材料を構成している結晶構造ばかりでなく、材料の組織に強く依存する。気孔、き裂、その他の空隙などの形状、結晶構造、欠陥を含めた微構造、これらによって強度は著しく影響を受ける⁵⁻¹⁹⁾。これは材料の製造方法や、原料、配合などに左右され、かつ、局所的な欠陥の存在の有無に大きく依存するため、すべての混合割合で曲げ強さの向上がみられたが、曲げ強さにばらつきが生じてしまう理由の一つである。

Fig. 5-21 で CeB_6 と TiB_2 -90vol% CeB_6 の強度には、大きな差があることが分かる。この理由として、粒子分散の効果が考えられる。 TiB_2 の添加量は 10 vol% であるが、 TiB_2 粒子が添加されることでクラックの大きさが変化したり、クラックの伝播が阻止され進行方向が変わったりして、破壊エ

エネルギーが上昇し強度が増加したと考えられる。その粒子分散の効果（すなわち粒子分散強化機構）が CeB_6 単体では顕著に現れたと推定される。

Fig. 5-22 および Fig. 5-23 に CeB_6 および $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6$ 系複合セラミックスの破断面の写真を示す。これらの写真より、 CeB_6 の添加量により粒子の大きさに差があり、最大曲げ強さを示した $\text{TiB}_2\text{-30vol}\%\text{CeB}_6$ では、粒子が非常に微細なものとなっていることが観察される。 $\text{TiB}_2\text{-30vol}\%\text{CeB}_6$ の焼結体において、粒子が良好な分散状態であり、粒成長がおさえられていることが分かる。それに比べ、 CeB_6 単体は比較的平坦な状態になっている。粒子が微細なことで、曲げ強さが大きいということが、曲げ強さのグラフと破断面の写真から確認される。これはホール・ペッチの法則に従う。しかし、どの組成においても原料粉末の粉碎混合条件、焼結条件は同じである。一般的に、高温で保持時間が長いほど、粒径が大きくなることが知られている⁵⁻²⁰⁾。また原料粉末の粒度にも粒径は関係している。したがって、このような条件を変えずに粒径が変化しているということは、組成の違いだけで粒径の大きさに差が出たということになる。 $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6$ 系複合セラミックスの状態図は未だ明らかにされていないが、過去の研究により明らかにされた $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$ 系複合セラミックスの状態図⁵⁻⁴⁾を参考にすると、 $\text{TiB}_2\text{-30vol}\%\text{CeB}_6$ 付近の組成が共晶点の組成に近いのではないかと推定される。焼結において、熔融した焼結体が存在しなかったことから、焼結温度が共晶点の温度に達していなかったと推定される。しかし $\text{TiB}_2\text{-30vol}\%\text{CeB}_6$ が共晶点であるならば、焼結は一気に進み、粒子の粗大化がおさえられる。したがって、焼結条件が同じであっても組成により粒子の大きさに違いが生じたと考えられる。

破面の特徴を二つに大別すると、結晶粒を横切って破壊の起こる粒内破壊と、結晶粒に沿って破壊する粒界破壊とに分けられる。 $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6$ 系複合セラミックスは、凹凸が激しいが、 TiB_2 単体焼結体および CeB_6 単体焼結体は比較的平坦である。破面の様子から、どちらの焼結体においても粒内破壊と粒界破壊の混合した状態であることが観察された。 $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6$ 系複合セラミックスの破壊は、粒界破壊によるものと推定された。一方、 TiB_2 単体および CeB_6 単体の破壊は粒内破壊によるものと考えられる。粒界破

壊に比べ粒内破壊は、同じ粒子の中を破壊が進むため、阻止するものがなく破壊が進みやすいように考えられる。

また結晶粒の大きさが小さいほど粒界破壊が支配されると言われている⁵⁻²⁾。結晶質セラミックスの最大き裂の長さ⁵⁻²⁾と平均粒径との間には比例関係があることが報告されており⁵⁻²¹⁾、酸化物系セラミックスの場合には、それを構成している結晶粒子が細かい方がき裂の長さが短く、強度が増加することが期待される。

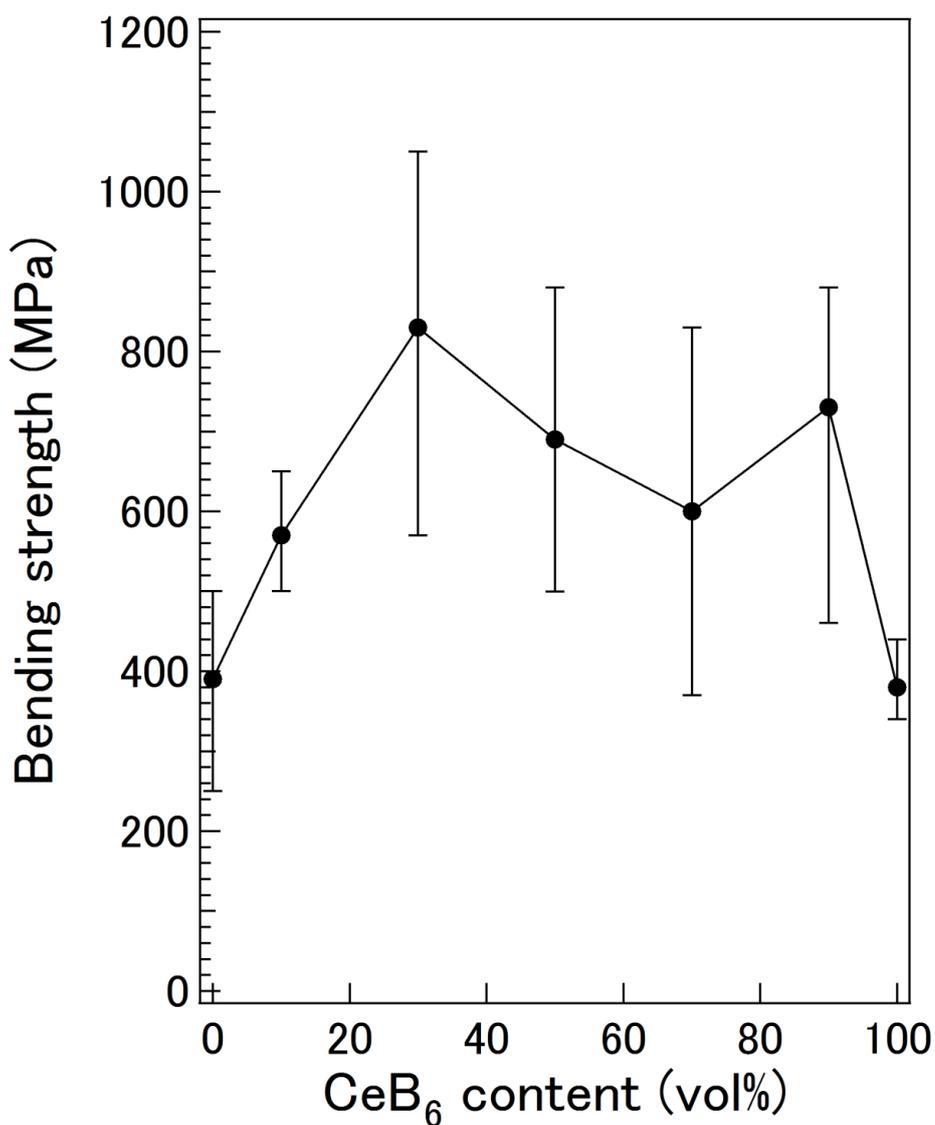


Fig. 5-21 Bending strength of TiB₂-CeB₆ composites as a function CeB₆ content.

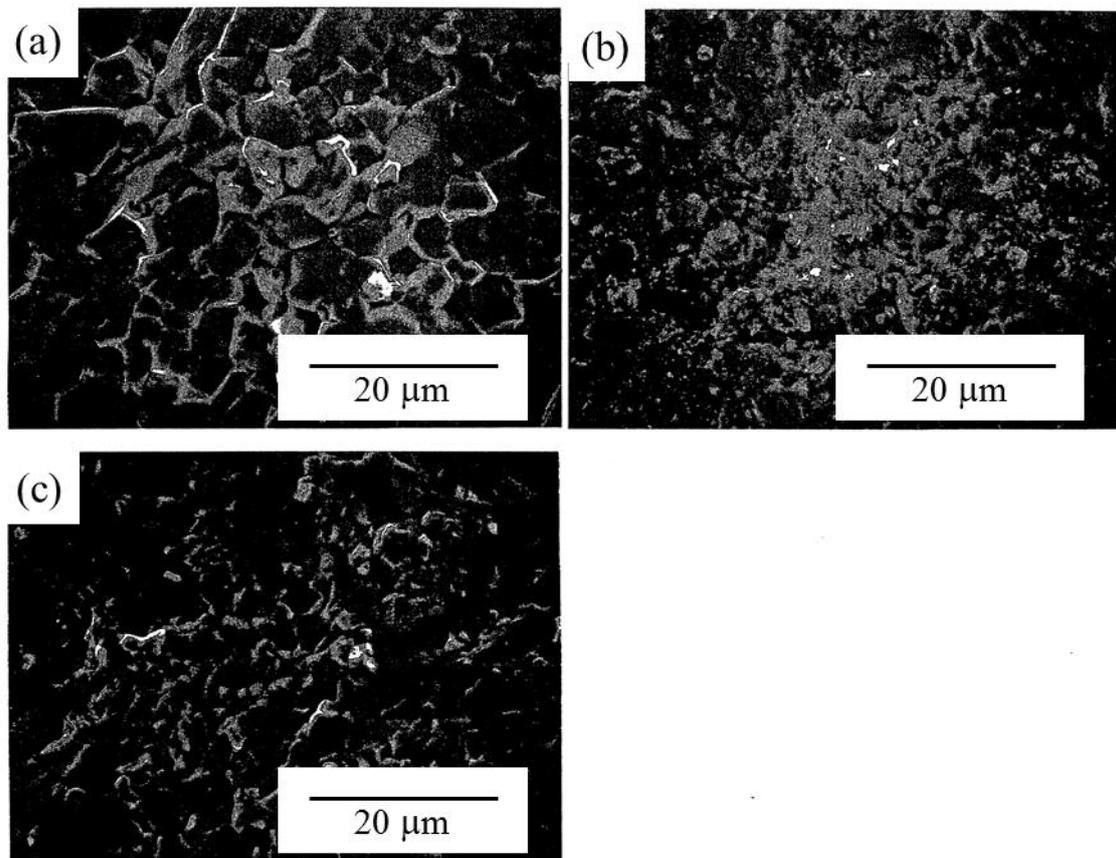


Fig. 5-22 SEM fractographs of : (a) TiB_2 -10vol% CeB_6 , (b) TiB_2 -30vol% CeB_6 and (c) TiB_2 -50vol% CeB_6 .

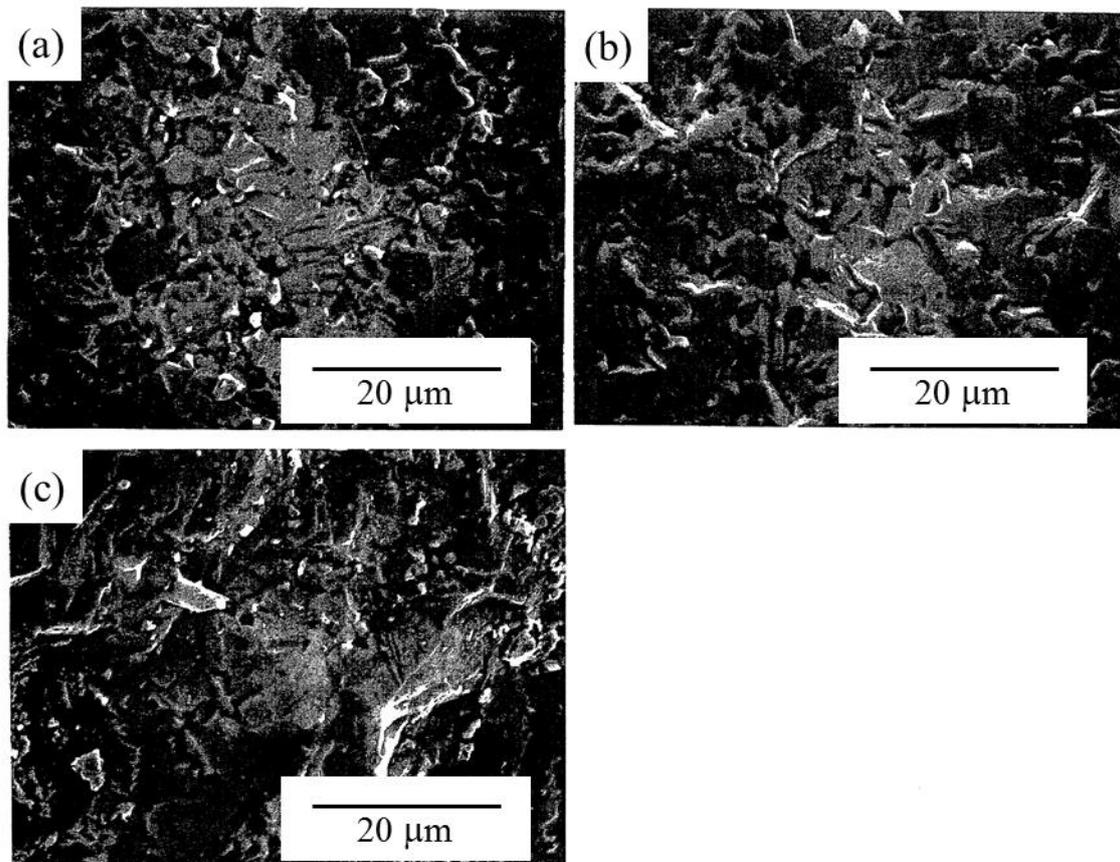


Fig. 5-23 SEM fractographs of : (a) TiB_2 -70vol% CeB_6 , (b) TiB_2 -90vol% CeB_6 and (c) CeB_6 .

5.8 破壊靱性

Fig. 5-24 に TiB_2 に対する CeB_6 の添加量と破壊靱性の関係を示す。 TiB_2 -10vol% CeB_6 の焼結体において、破壊靱性値は $7.50 \text{ MPam}^{1/2}$ を示し、最大で $9.33 \text{ MPam}^{1/2}$ であった。 ZrO_2 の破壊靱性は $7\sim 14 \text{ MPam}^{1/2}$ と、サーメットを除く一般的なセラミックスの中で破壊靱性に優れ、その他のセラミックスでは、 Al_2O_3 が $3.5 \text{ MPam}^{1/2}$ 、 SiC が $2.5 \text{ MPam}^{1/2}$ を示す。それらのセラミックスと比較して TiB_2 -10vol% CeB_6 は、セラミックスの中では破壊靱性に優れているといえる。

TiB_2 - CeB_6 系複合セラミックスのレプリカ法による圧痕および圧痕周辺のクラックの様子を Fig. 5-25 および Fig. 5-26 に示す。組成によりクラックの長さが大きく違うことが観察された。最大の破壊靱性を示した TiB_2 -10vol% CeB_6 において、クラックはほとんど見られないが、最小の破壊靱性を示した CeB_6 においてはクラックが非常に長く進展していることが観察された。

破壊靱性の向上には二つ考えられ、一つは熱膨張係数に異方性がある場合、すなわち TiB_2 などの六方晶系の結晶構造をとる物質は、焼結後の冷却過程で局所的な残留応力を発生させる。結晶粒径が適当なとき、破壊過程の高い引張応力場においてマイクロクラックが発生すると破壊エネルギーが大きくなる⁵⁻²²⁾。すなわちこれは、き裂が進展するために必要なエネルギーが大きくなるということである。二つ目は、粒子分散により破壊靱性の向上がみられると言われている⁵⁻²³⁾。その理由は、分散粒子がクラックの伝播を阻止したり、進行方向を変えたりして、破壊エネルギーを変化させたためということである。分散粒子と進展するクラックとの相互作用によって破壊エネルギーが上昇し、強度が増加するメカニズムである。Fig. 5-25 および Fig. 5-26 より、ビッカース圧痕周辺にさまざまなクラックが生じ、クラックは進展方向をさまざまに変化させながら進展していることが観察された。さらに、先に述べた曲げ強さにおいて TiB_2 - CeB_6 系複合セラミックスについては粒子が微細であるほど強度が大きいこと（粒子分散強化機構であること）が分かった。そのことから、粒子分散により破壊靱性の増加がみられるということが TiB_2 - CeB_6 系複合セラミックスについ

てもあてはまるのではないかと推定される。

また破壊靱性が向上した理由には、結晶粒界の接着力の強い焼結体が得られたということも挙げられる。セラミックスは粒子の大きさにあまり関係なくクラックは進展し、結晶粒界が多いほど破壊靱性は小さくなるという考えがある。しかし、結晶粒界の接着力が強ければ、粒子の大きさに関係なく破壊靱性が大きくなると考えることができる。この接着力は焼結助剤等に大きく影響される。

5.7 節で示した曲げ強さにおいては、 $\text{TiB}_2\text{-30vol}\%\text{CeB}_6$ で最大値を示し、粒子も微細であることが観察された。破壊靱性においては、 $\text{TiB}_2\text{-10vol}\%\text{CeB}_6$ で最大値を示し、このときの粒子の大きさは $\text{TiB}_2\text{-30vol}\%\text{CeB}_6$ に比べて大きくなっている。したがって、 $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6$ 系複合セラミックスは粒子の大きさが微粒であるほど素地中のき裂の広がりが結晶粒界において一時的に止められ破壊靱性が大きくなる訳ではなく、結晶粒界の接着力が強いことと、結晶粒の微細組織が相互に関係していると考えられる。さらに先に述べたヤング率においても、 $\text{TiB}_2\text{-10vol}\%\text{CeB}_6$ 焼結体で複合則からの偏奇が認められた。これは、 $\text{TiB}_2\text{-10vol}\%\text{CeB}_6$ 焼結体において、固溶体が多く形成されていることに起因すると考えられる。このことが破壊靱性においても、大きく影響を及ぼしていると考えられる。

工業材料としてセラミックスを使用するために重要となる因子は破壊靱性の改善である。本章において明らかにしたように TiB_2 と CeB_6 を複合化することにより破壊靱性の大幅な改善が認められた。

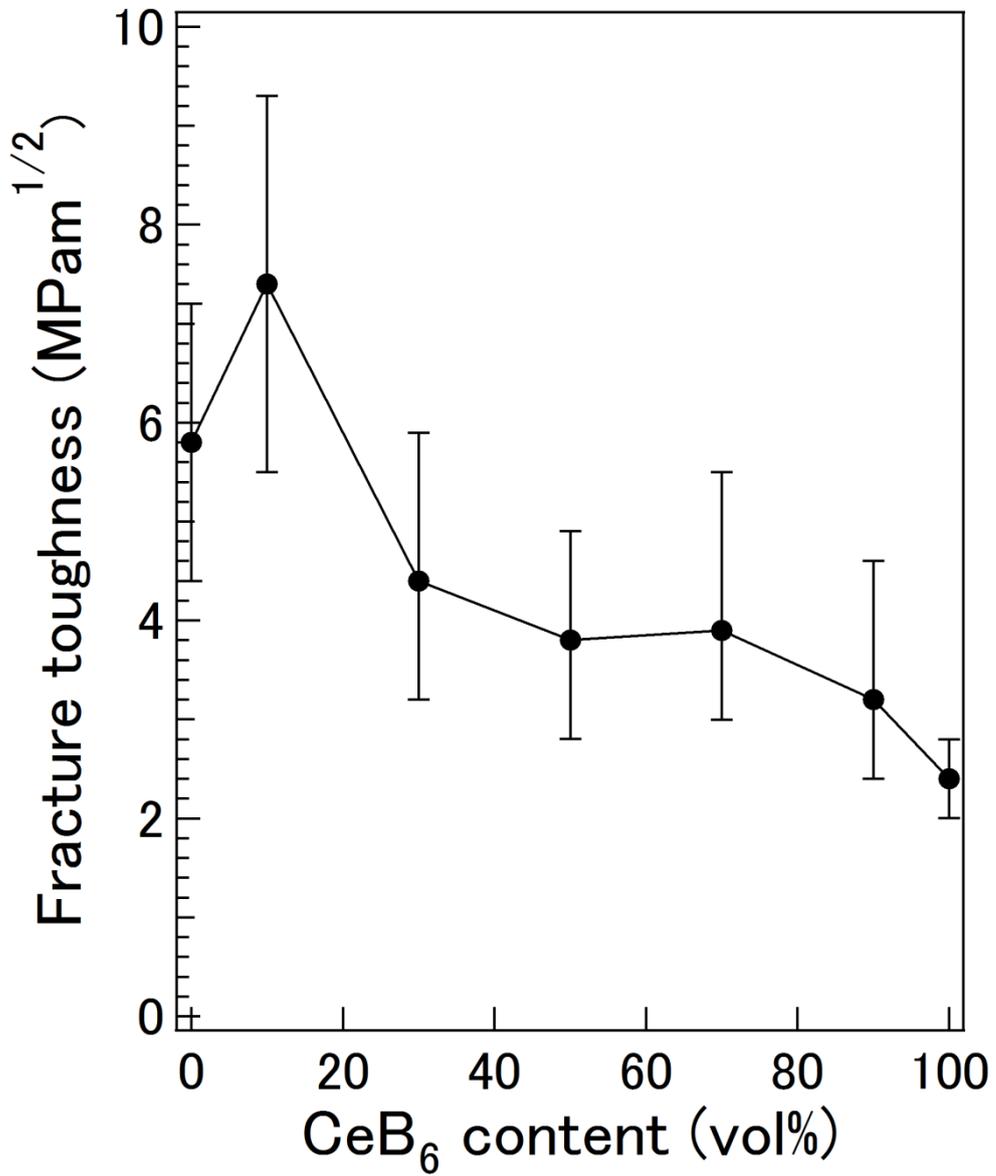


Fig. 5-24 Fracture toughness of TiB₂-CeB₆ composites as a function of CeB₆ content.

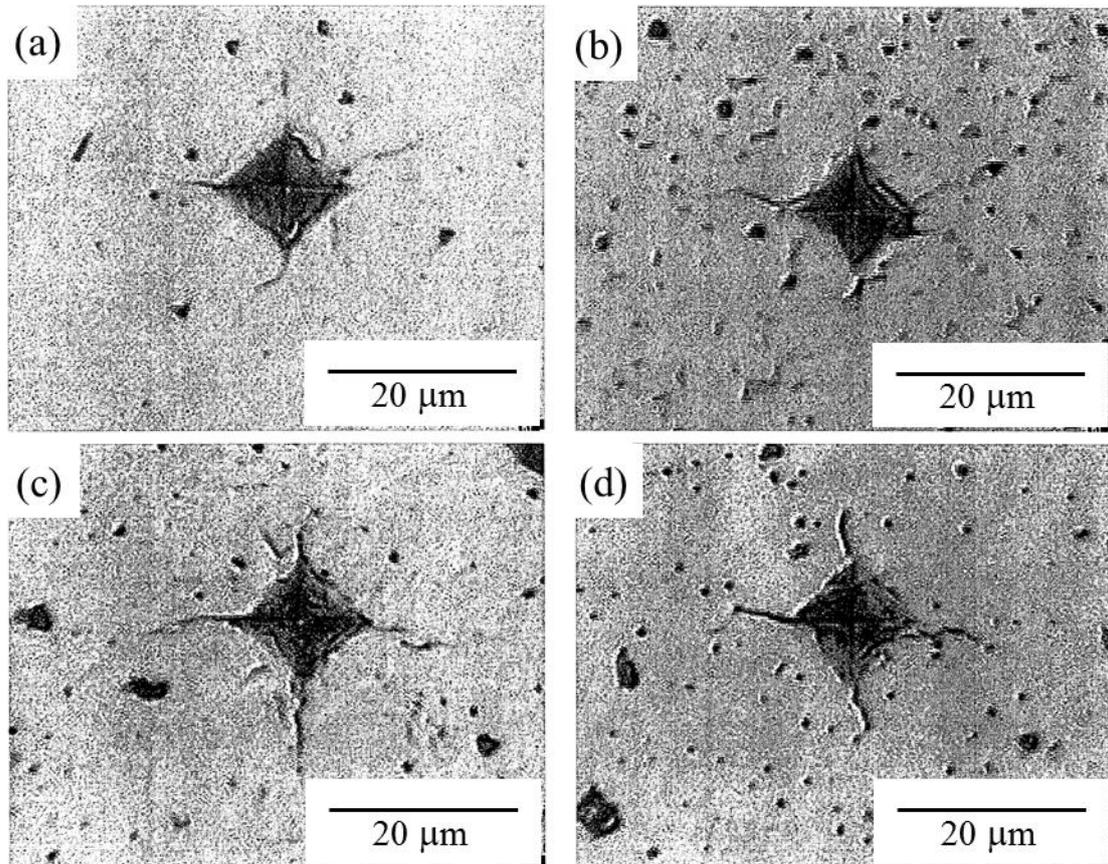


Fig. 5-25 Optical micrographs of indentation crack introduced by a micro-Vickers indenter : (a) TiB_2 sintered compact, (b) TiB_2 -10vol% CeB_6 , (c) TiB_2 -30vol% CeB_6 , (d) TiB_2 -50vol% CeB_6 treated by filmy replica system for observation.

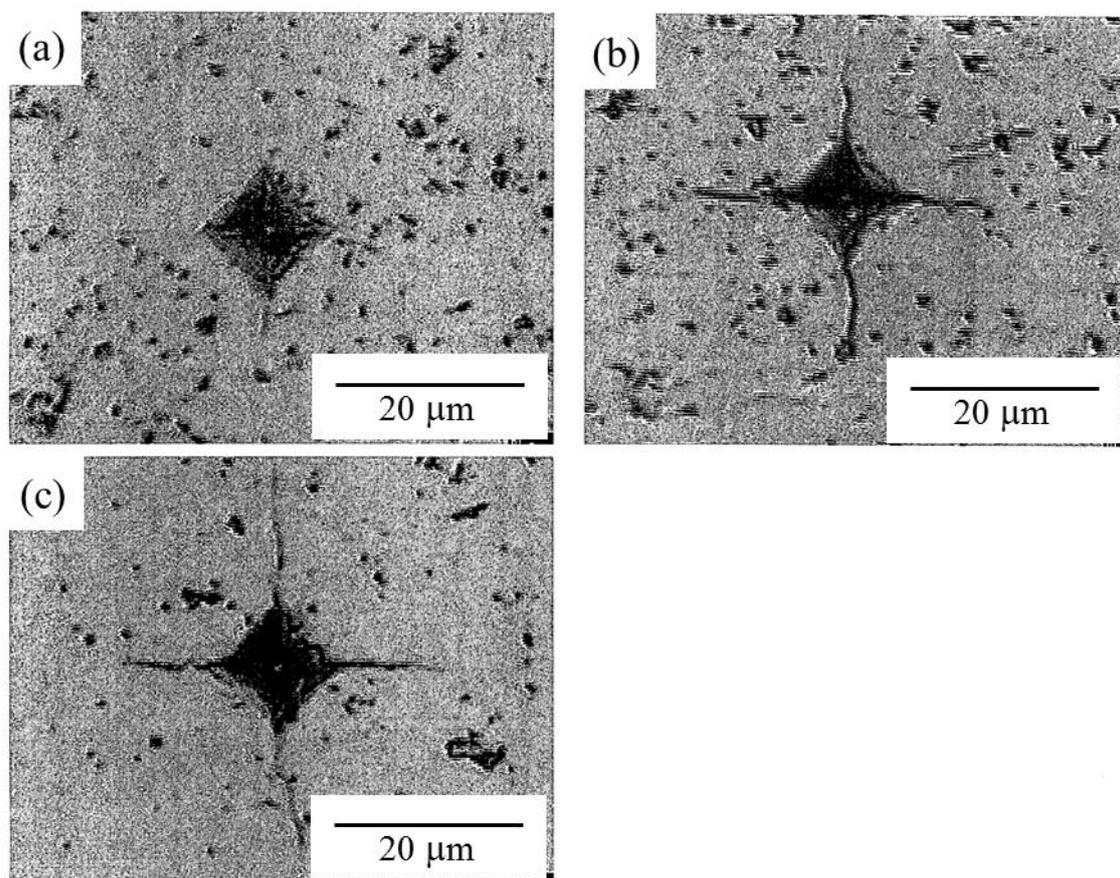


Fig. 5-26 Optical micrographs of indentation crack introduced by a micro-Vickers indenter : (a) TiB_2 -70vol% CeB_6 , (c) TiB_2 -90vol% CeB_6 , (d) CeB_6 treated by filmy replica system for observation.

5.9 小括

TiB₂-CeB₆系複合セラミックスを作製し、組織および機械的性質についての実験結果 (Table 5-1) および考察をまとめると次の通りである。

- (1) X線回折およびEDS分析結果から、TiB₂およびCeB₆を複合することにより、TiB₂およびCeB₆が相互に固溶することが確認された。このことが上記の機械的性質の向上に寄与している。
- (2) 相対密度はTiB₂-30vol%CeB₆において97.6%を示し、焼結性は良好であった。
- (3) 室温におけるマイクロビッカース硬さは、TiB₂-30vol%CeB₆において30.5 GPaを示し、最大で34.3 GPaを示した。
- (4) ヤング率はTiB₂-10vol%CeB₆およびTiB₂-50vol%CeB₆において、複合則から外れる優れた値を示した。
- (5) 曲げ強さはTiB₂-30vol%CeB₆において830 MPaを示し、最大で1,050 MPaを示した。
- (6) 破壊靱性はTiB₂-10vol%CeB₆において7.50 MPam^{1/2}を示し、最大で9.33 MPam^{1/2}を示した。

以上の結論より、TiB₂-CeB₆系複合セラミックスは一般的な汎用セラミックスよりも機械的性質に優れていることが明らかとなり、TiB₂に対するCeB₆の添加効果は非常に大きいことが分かった。

Table 5-1 Mechanical properties of TiB₂-CeB₆ composites.

Specimen	Relative density (%)	Young's modulus (GPa)	Bending strength (MPa)	Micro-Vickers hardness (GPa)	Fracture toughness (MPam ^{1/2})
TiB ₂	97.1	528	260 ~ 510	21.1 ~ 29.4	4.23 ~ 6.94
TiB₂-10vol%CeB₆	97.3	525	510 ~ 650	22.7 ~ 29.2	5.54 ~ 9.33
TiB₂-30vol%CeB₆	97.6	418	570 ~ 1050	25.1 ~ 34.1	3.24 ~ 5.93
TiB ₂ -50vol%CeB ₆	97.4	394	500 ~ 880	23.4 ~ 29.6	2.74 ~ 4.88
TiB ₂ -70vol%CeB ₆	95.9	334	370 ~ 860	20.5 ~ 25.0	2.96 ~ 5.51
TiB ₂ -90vol%CeB ₆	93.0	276	460 ~ 880	20.7 ~ 25.3	2.37 ~ 4.60
CeB ₆	93.3	279	320 ~ 420	19.9 ~ 22.7	1.99 ~ 2.70

5.10 文献

- 5-1) L. Kaufman and E. V. Clougherty: “INVESTIGATION OF BORIDE COMPOUNDS FOR VERY HIGH TEMPERATURE APPLICATIONS”, Repared under Contact No. AF33(657)-8635, Manlabs, Inc., (1963) 192.
- 5-2) K. Nishiyama : “Processing and Microstructural Characterization of Dense TiB_2 pressureless-sintered with Ni_7Zr_2 ”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **37** (1989) 898-902.
- 5-3) K. Nishiyama, Y. Matsuda, S. Umekawa: “Fabrication and mechanical properties of titanium-cobalt alloys”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **36**(1989) 90-94.
- 5-4) K. Nishiyama, S. Umekawa : “BORON CARBIDE-TITANIUM DIBORIDE COMPOSITES”, Trans, JSCM, **11** (1985) 53-62.
- 5-5) S. Tuffe, J. Dubois, G. Fantozzi, G. Barbier: “Densification, Microstructure and Mechanical Properties of TiB_2 - B_4C Based Composites”, Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials, **14**(1996) 305-310.
- 5-6) B. Lüthi, S. Blumentröder, B. Hillebrands, E. Zirngiebl, G. Güntherodt, K. Winzer: “Elastic and Magnetoelastic Effects in CeB_6 ”, Z. Phys. B-Condensed Matter, **58**(1984) 31-38.
- 5-7) S. Okada, Y. Imai, T. Atoda: “Growth and Properties of LaB_6 and CeB_6 Single Crystals”, J. Ceram. Soc. Japan, **90**(1982) 73-82.
- 5-8) K. W. Peng, N. W. Pu, H. Li. Ma, R. Chen, Y. Wang: “Mechanical Properties and Microstructure of Boron Carbide-Cerium Boride Composite”, Advance Material Research, 482-484(2012) 1551-1555.
- 5-9) 西山勝廣 : 「超硬ボールミルによる二ホウ化チタン粉末の粉碎効果と不純物の混入量」, 粉体および粉末冶金, Vol. 37. No, 6 (1990) pp. 80-82.
- 5-10) セラミックス編集委員会講座小委員会 : 「セラミックスの機械的性質」, 社団法人日本セラミックス協会 (1988) pp. 173-175.

- 5-11) 守吉, 笹本, 植松, 伊熊, 門間, 池上, 丸山 : 「セラミックスの焼結」, 内田老鶴圃 (1995) pp. 118-120.
- 5-12) 横山亨 : 「図解 合金状態図読本」, オーム社 (1976) pp. 50-55.
- 5-13) Eul Son Kang, Cheol Woo Jang, Chae Hyun Lee and Chong Hee Kim : J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 10 (1989) pp.1868-1872.
- 5-14) 林毅 : 「複合材料工学」, 日科技連 (1971) pp. 29-30.
- 5-15) Paul. B : "Prediction of elastic constants of multiphase materials", Trans. AIME, Vol. 219 (1960) pp. 36-41.
- 5-16) 社団法人日本セラミックス協会 : 「セラミック先端材料ー強度と微構造ー」, オーム社 (1991) pp. 31-33.
- 5-17) 水谷惟恭, 尾崎義治, 木村敏夫, 山口喬 : 「セラミックプロセッシング」, 技報堂出版 (1985) pp. 163-166.
- 5-18) ゲ. ヴェ. サムソノフ, イ. エム. ヴィニツキー : 「高融点化合物便覧」, 日・ソ通信社 (1976) pp. 133-157.
- 5-19) セラミックス編集委員会講座小委員会 : 「セラミックスの機械的性質」, 社団法人日本セラミックス協会 (1988) pp. 25-27.
- 5-20) 社団法人日本機械学会 : 「機械工学便覧 B4 材料学・工業材料」, 日本機械学会 (1990) pp. 175-177.
- 5-21) H. P. Kirchner and R. M. Gruver : *ibid*, Vol. 53 (1970) p. 232.
- 5-22) 岡田明 : 「セラミックスの破壊学」, 内田老鶴圃 (1998) pp. 75-80.
- 5-23) 宮田昇 : 材料, Vol. 37. No. 4 (1988) pp. 70-361.

第6章 TiB₂-CeB₆-WC系複合セラミックスの焼結特性および機械的性質

6.1 緒言

第4章および第5章において TiB₂-WC系複合セラミックス, TiB₂-CeB₆複合セラミックスの焼結密度、機械的性質が複合化によって改善され、それは固溶体の形成に起因するものと認められる。TiB₂、CeB₆、WCは相互に固溶体を形成することから TiB₂-CeB₆-WC系複合セラミックスの焼結特性および機械的性質は、さらに改善されることが期待される。本章において TiB₂-CeB₆-WC系複合セラミックスの焼結特性および機械的性質に関して調査した結果を述べる。さらに、第4章および第5章において得られた TiB₂-WC系および TiB₂-CeB₆系複合セラミックスおよび本章によって得られた TiB₂-CeB₆-WC系複合セラミックスの機械的性質を汎用のセラミックスと比較し考察した。

6.2 密度

焼結温度 2,173 K, 圧力 60 MPa, 保持時間 30 min および昇温速度 15 K/min の条件で作製した TiB₂-CeB₆-WC系複合セラミックスの焼結体密度および相対密度を Table 3-1 に示す。比較のために TiB₂-CeB₆系複合セラミックスの焼結密度および相対密度も表に示してある。TiB₂-CeB₆の焼結密度は 4.45 g/cm³ であるが、(TiB₂-30vol%CeB₆)-5vol%WC および (TiB₂-30vol%CeB₆)-10vol%WC の焼結密度はそれぞれ 5.03 g/cm³ および 5.52 g/cm³ であった。焼結体の相対密度はそれぞれ 97.5 %, 98.5 % および 97.5 % であり、TiB₂-30vol%CeB₆ に対し WC を添加すると、焼結密度の向上が認められた。

6.3 組織の観察 (OM, SEM)

TiB₂-CeB₆-WC 系複合セラミックスの光学顕微鏡 (Optical Microscope : OM) および走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) により観察した写真を Fig. 6-1 および Fig. 6-2 に示す。焼結条件はいずれも真空中で焼結温度 2,173 K、保持時間 30 min、加圧力 60 MPa および昇温速度 15 K/min により作製したものである。TiB₂-CeB₆-WC 系複合セラミックスは TiB₂-CeB₆ の複合化で優れた機械的性質を示した TiB₂-30vol%CeB₆ の組成に対し WC の与える影響を検討した。

Fig. 6-1 および Fig. 6-2 において OM 写真では白色に写る部分が TiB₂ 相であり、灰色部分は CeB₆ 相である。さらに TiB₂ 相に点在する淡灰色相は WC 相である。SEM 写真では灰色部分が CeB₆ 相で、黒色部分は TiB₂ 相であり、TiB₂ 相を取り巻く淡灰色相は WC と TiB₂ の反応相で、白色部分が WC 相である。SEM 写真では原子番号の大きい元素が含まれる相ほど白色のコントラストとなっている。

TiB₂-CeB₆ に対し WC が無添加の組織写真と比較すると、明らかに第三の新しい組織が観察される。この第三相は TiB₂ 粒子の周りを囲むようにして存在している。Fig. 6-1 に示す TiB₂-30vol%CeB₆ に 5vol%WC を添加した焼結体の組織は、TiB₂ が凝集している様子が認められ、気孔が多く認められた。Fig. 6-2 に示す TiB₂-30vol%CeB₆ に 10vol%WC を添加した焼結体の組織は、TiB₂ と WC の反応相は増加し、TiB₂ 粒子の角は丸みを帯びてくると同時に、大幅な気孔の減少が認められた。

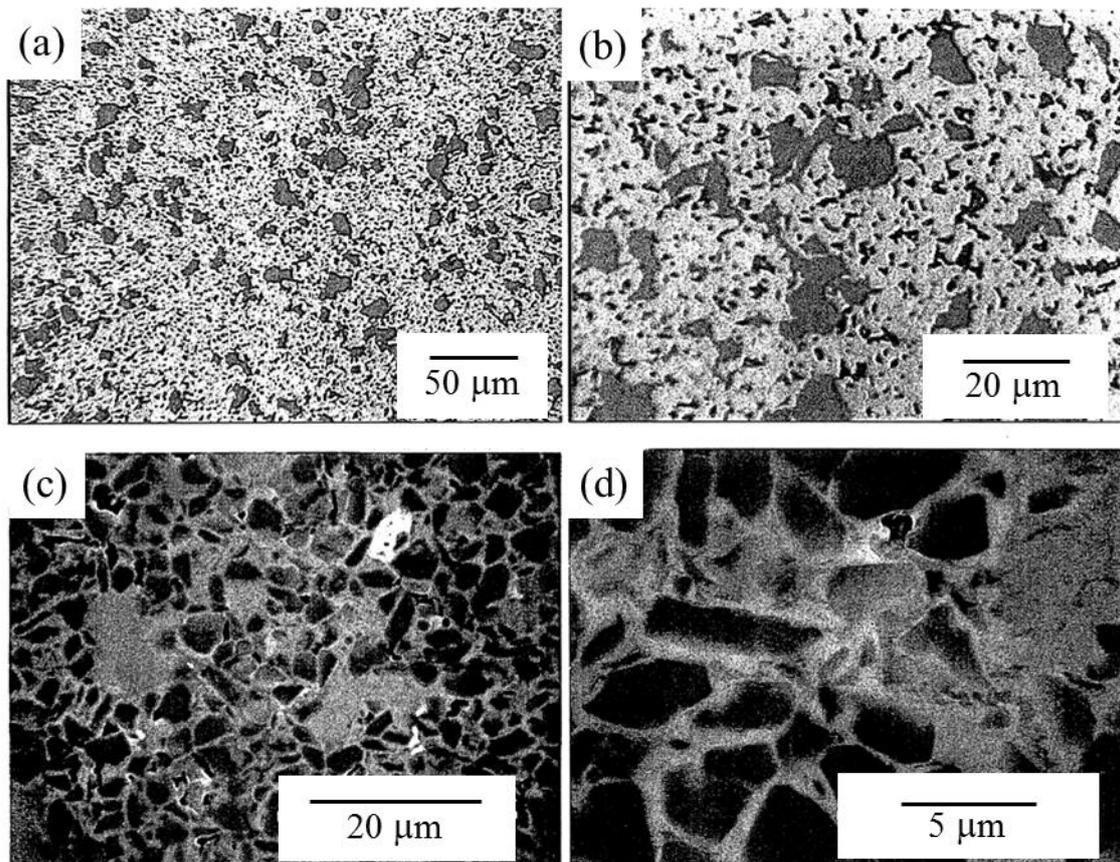


Fig. 6-1 Microstructure of $(\text{TiB}_2\text{-}30\text{vol}\%\text{CeB}_6)\text{-}5\text{vol}\%\text{WC}$ composite hot-pressed at 2,173 K for 1.8 ks in vacuum : (a), (b) optical micrographs and (c), (d) SEM micrographs.

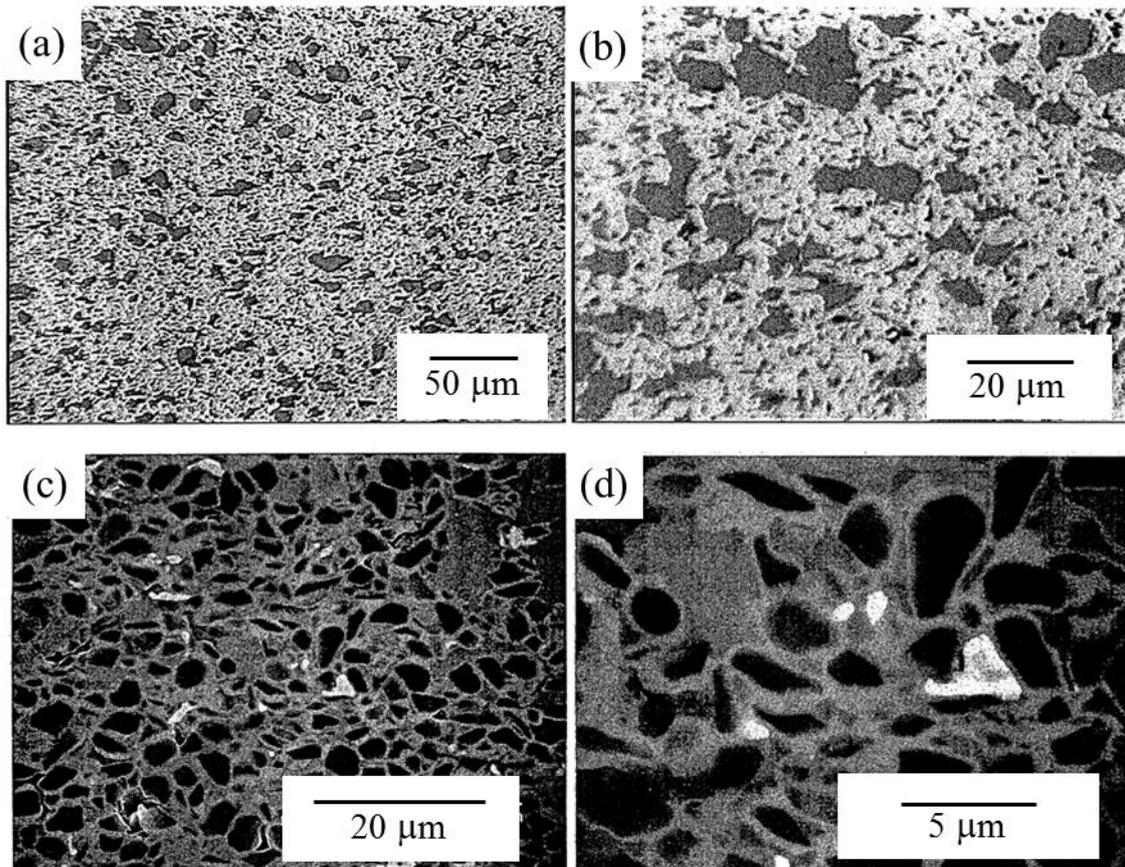


Fig. 6-2 Microstructure of $(\text{TiB}_2\text{-}30\text{vol}\%\text{CeB}_6)\text{-}10\text{vol}\%\text{WC}$ composite hot-pressed at 2,173 K for 1.8 ks in vacuum : (a), (b) optical micrographs and (c), (d) SEM micrographs.

6.4 分析 (EDS, XRD)

(1) X線回折 (XRD)

TiB₂-CeB₆-WC系複合セラミックスのX線回折結果を Fig. 6-3 および Fig. 6-4 に示す。またそれぞれのX線回折パターンを $2\theta = 30^\circ \sim 50^\circ$ の低角度側を拡大して比較したものを Fig. 6-5 に示す。5vol%WC を添加した焼結体は、WB の生成は確認されなかったが、10vol%WC 焼結体では WB の生成が認められた。CeB₆ を含まない TiB₂-10vol%WC で生成した WB は主に β -WB (底心斜方晶) であったが、(TiB₂-30vol%CeB₆)-10volWC では α -WB (体心正方晶) の生成が認められた。第4章の TiB₂-WC 系複合セラミックスにおいてすでに述べたが、高温域でのみ存在する β -WB は機械的性質に著しい効果は得られない。CeB₆ が存在することで、 α -WB の生成を促したものと推定される。また、Fig. 6-5 から、WC の添加量増加とともに CeB₆ のピークの大きさが徐々に小さくなっていることが確認された。CeB₆ 相には B の存在量が多いと考えられ、このことから CeB₆ の B と WC が反応し、WB の生成が推定される。

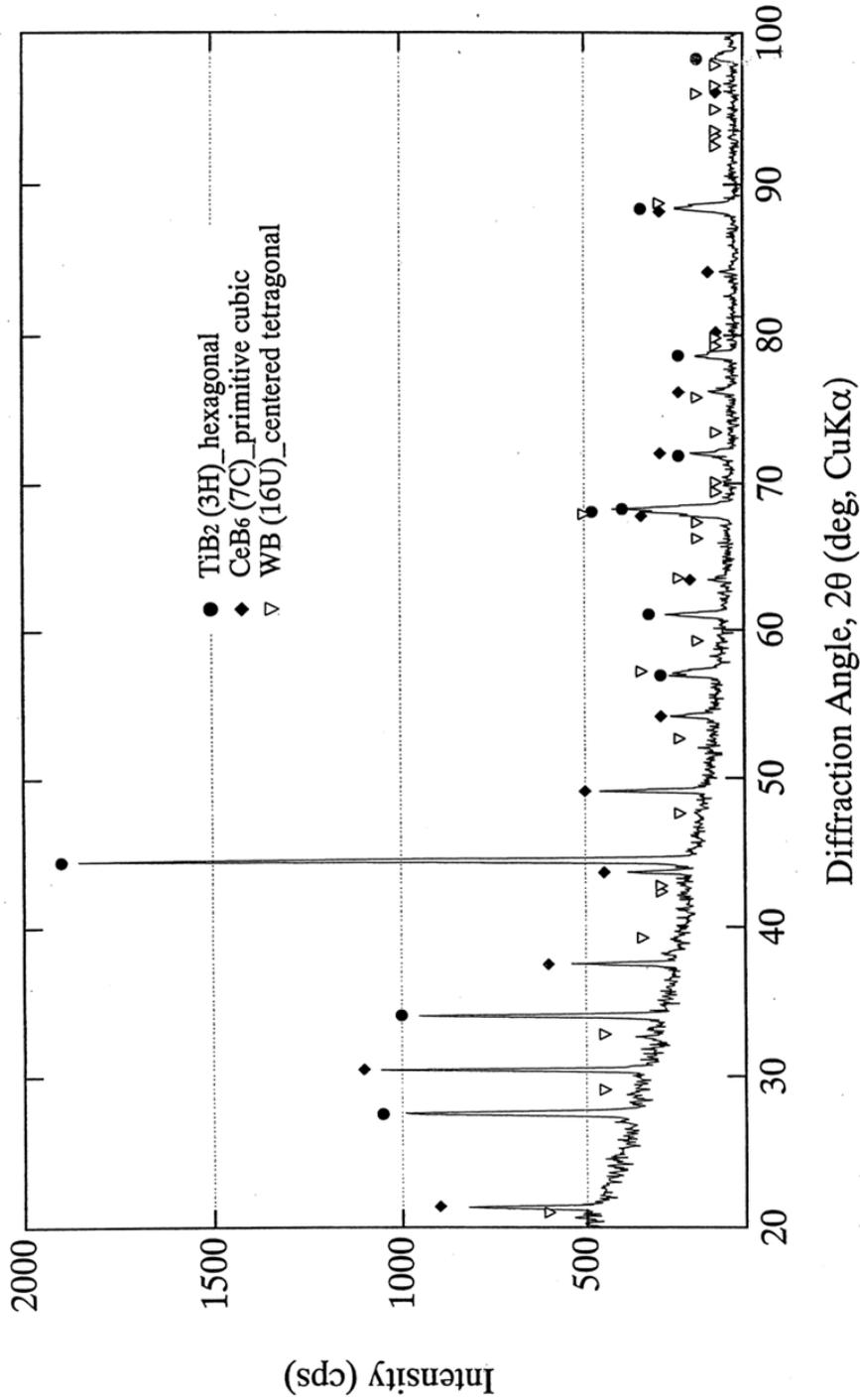


Fig. 6-3 X-ray diffraction patterns of (TiB₂-30vol%CeB₆)-5vol%WC

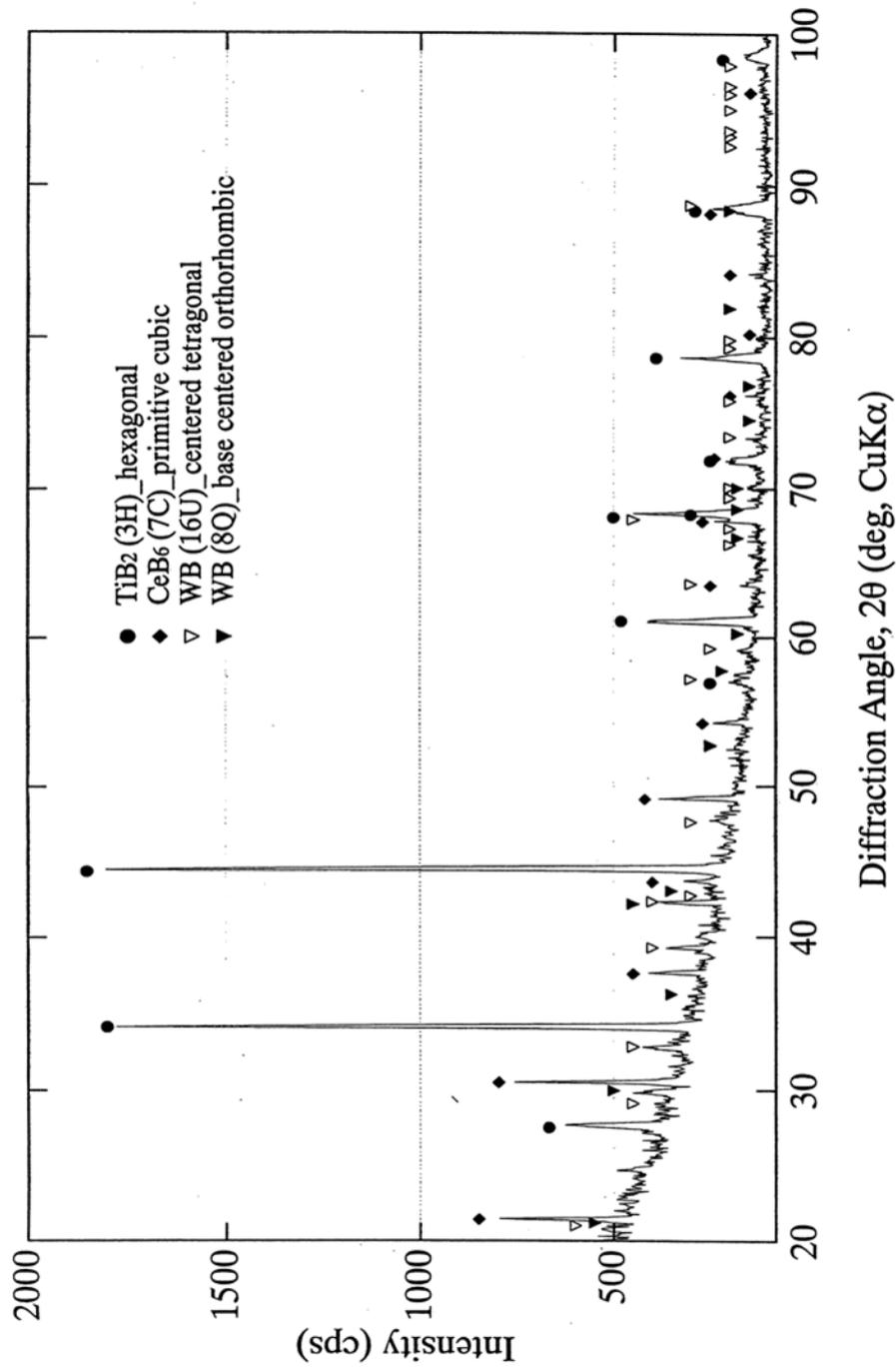


Fig. 6-4 X-ray diffraction patterns of $(\text{TiB}_2\text{-}30\text{vol}\%\text{CeB}_6)\text{-}10\text{vol}\%\text{WC}$ composite.

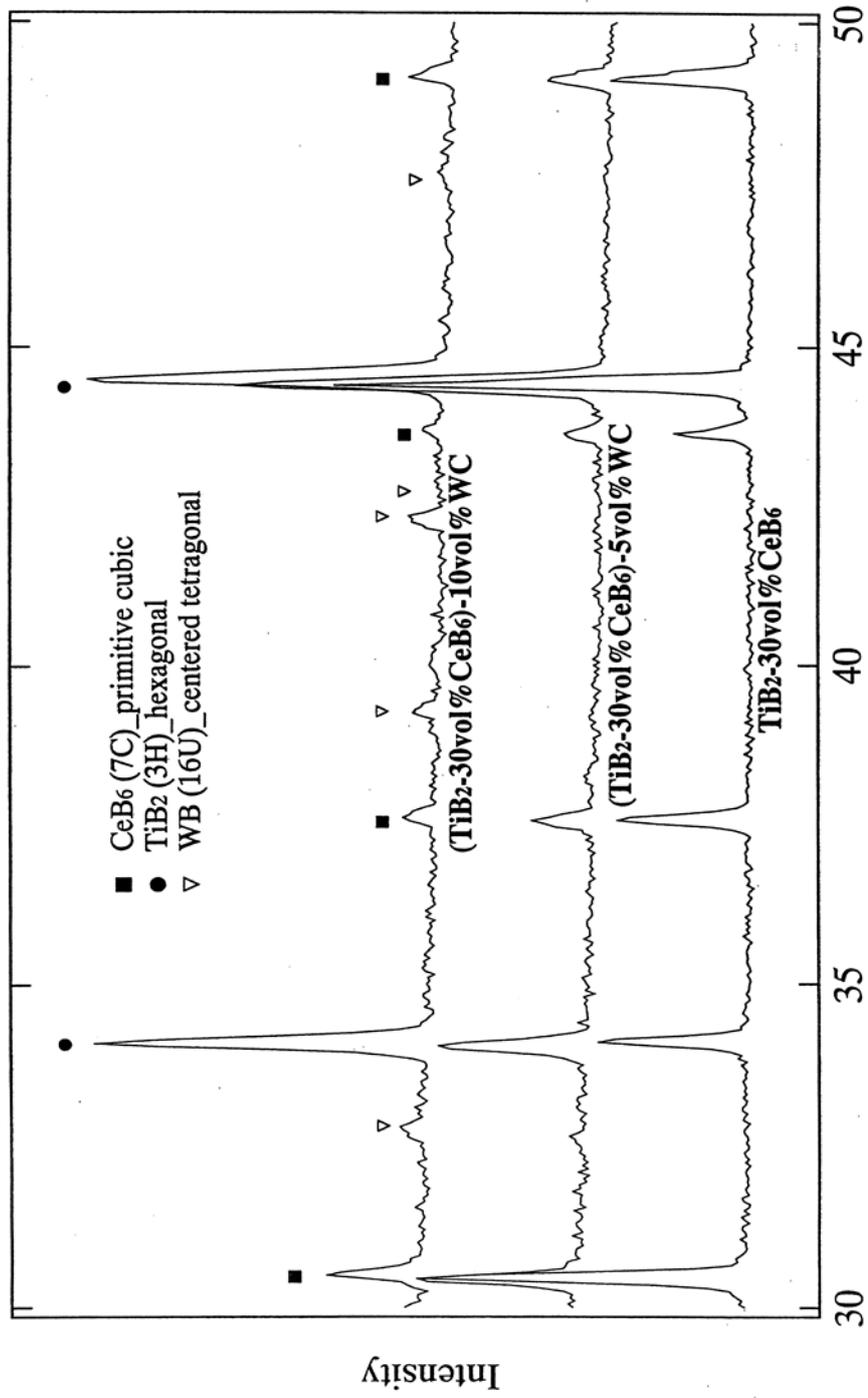


Fig. 6-5 X-ray diffraction patterns of TiB₂-CeB₆-WC composites.

(2) 組成分析 (EDS)

SEMによる組織写真とEDSによる分析結果をFig. 6-6に示す。組織写真より各粒子間に新たな生成相が現れ、その相が各粒子を分散させている様子が観察された。先のX線回折とEDS分析の結果より、新たな生成相はWBであり、またWは各結晶粒子間に存在し、それぞれTi, CeにWが固溶していることが分かった。SEM写真からはWC無添加のTiB₂-30vol%CeB₆の組織写真と比較すると、10vol%WCを添加した方がTiB₂粒子の角がとれ、全体的に丸みを帯びた形状になっている。またTiB₂相の面積も減少したことから、WCはTiB₂と、より積極的に拡散反応を起こしたことが分かる。また、EDSによるマッピング分析の結果、Fig.6-6(b)のTiと(d)のWの存在する場所が重なる。このことからWとTiの相互拡散が行われたと考えられる。

Fig. 6-7はTiB₂, CeB₆およびWCを所定の混合比に秤量し、超高速遠心ボールミルにて粉碎混合した後の粉末を観察した写真である。WC微粉末がTiB₂およびCeB₆粉末の周辺にまとわりつき、各粒子間の架橋的役割を果たし、数個の粉末の集合体(クラスター)を形成して凝集している様子が観察された。また、ボールミルにて粉碎混合する際にパラフィンを混合するため、クラスターの状態が保持されたまま焼結が行われることが予想される。これはTiB₂およびCeB₆とWC粉末界面においてWBの生成により結晶粒の肥大化を妨げる作用があり、組織写真に観察されるような粒子の分散化が達成できたと考えられる。

以上のことから、TiB₂とCeB₆以外の第三相の組成は、X線回折結果およびEDS分析結果より、生成が確認されたWBにTiB₂のTiが固溶した(W, Ti) B相, TiB₂のTiにWCのWが固溶した(Ti, W) B₂相, そしてCeB₆のCeにWCのWが固溶した(Ce, W) B₆相の三種類の相が混在し(W, Ti) B + (Ti, W) B₂ + (Ce, W) B₆相となっているものと推定される。

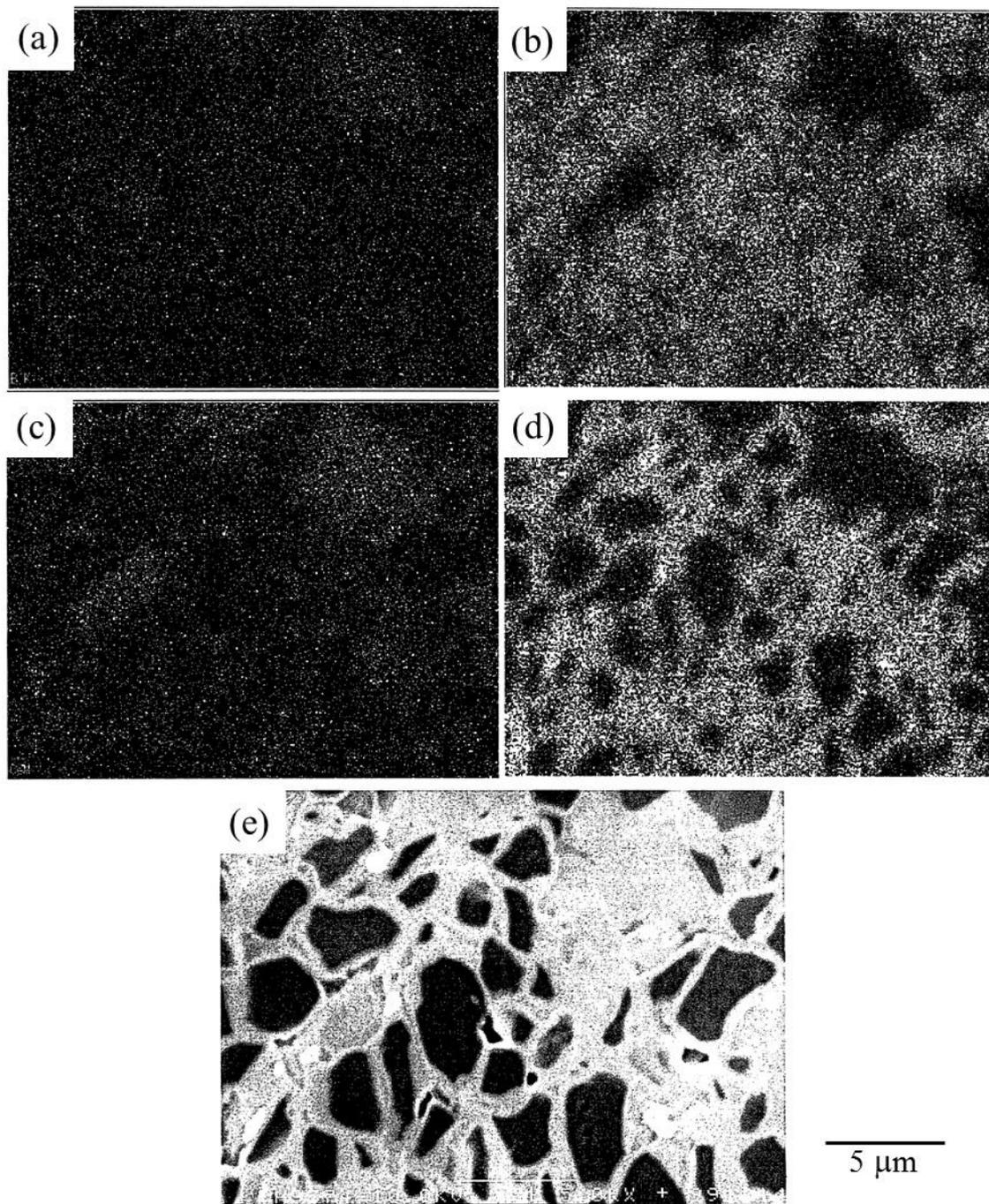


Fig. 6-6 EPMA analysis of $(\text{TiB}_2\text{-}30\text{vol}\% \text{CeB}_6)\text{-}10\text{vol}\% \text{WC}$ composite : (a) B $\text{K}\alpha$ image, (b) Ti $\text{K}\alpha$ image, (c) Ce $\text{M}\alpha$ image, (d) W $\text{M}\alpha$ image, (e) SEM micrograph.

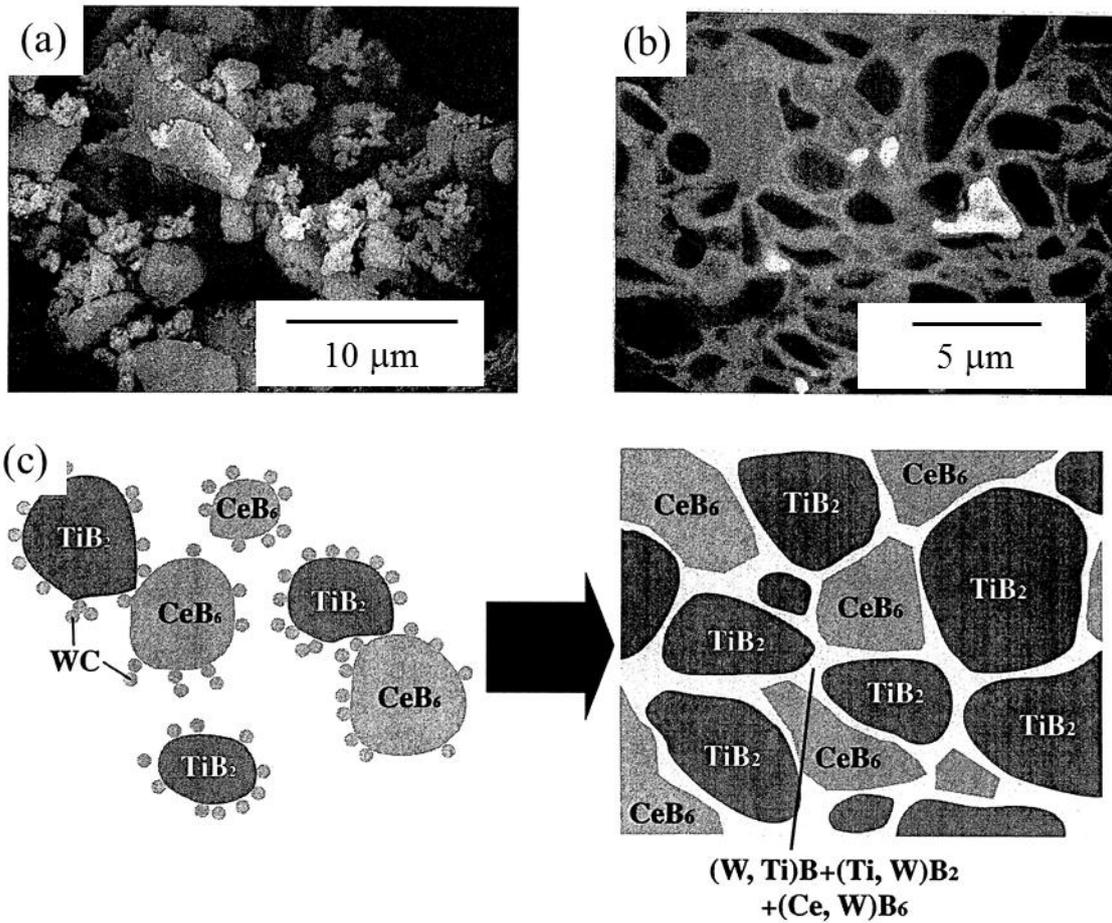


Fig. 6-7 SEM micrographs of powder and surface : (a) TiB_2 - CeB_6 -WC powder after wet milling for 1 hr, (b) $(\text{TiB}_2\text{-}30\text{vol}\%\text{CeB}_6)\text{-}10\text{vol}\%\text{WC}$ composites sintering process made from milling powder.

6.5 機械的性質

得られた焼結体の動的ヤング率、曲げ強さ、マイクロビッカース硬さ、破壊靱性などの機械的性質をまとめて Table 6-1 に示す。TiB₂-30vol%CeB₆ に WC を添加した焼結体は TiB₂-30vol%CeB₆ に対し WC 無添加の焼結体に比べて、相対密度から焼結性は良好であり、機械的性質も優れた結果を示した。また硬さおよび曲げ強さは、若干の低下はあるものの、ヤング率は改善され、破壊靱性も 9.85 MPam^{1/2} と大幅な向上が認められた。破壊靱性と結晶粒径の関係は、結晶粒径が小さいとき、残留応力を内在した状態で凍結するが、破壊の過程でき裂先端の高い引張応力場の影響によりマイクロクラックが発生すると、これによって破壊エネルギーが大きくなる⁶⁻¹⁾。Fig. 6-8 にマイクロビッカース圧痕周辺のクラックの状態を観察した試料の写真を示す。ダイヤモンド圧子により作製されたピラミッド型の圧痕周辺にクラックが観察された。本来は四角形の圧痕の四隅からき裂は進展するが、(TiB₂-30vol%CeB₆)-10vol%WC においては、さまざまな方向へ微細なクラックが進展している。このマイクロクラックがき裂の進展に必要な破壊エネルギーの分散を引き起こし、き裂の進展を抑える効果があると推定される。また TiB₂-WC 系複合セラミックス同様、WB の生成が確認されたことから、粒子界面は強固に接合していることが推定される。Fig. 6-9 に曲げ強さ測定後の破断面の写真を示す。結晶粒界には新たに生成した WB が各粒子界面に存在し、TiB₂ および CeB₆ 界面において、互いの粒子をつなぎ止める役割を担っているように見える。破断面の形状は極めて複雑で、クラックの進行を大きく妨げる効果が認められる。TiB₂-CeB₆ に WC を添加すると曲げ強さや破壊靱性が大幅に改善されることが明らかとなった。

Table 6-1 Mechanical properties of TiB₂-CeB₆-WC composites compared with TiB₂-30vol%CeB₆ without WC addition.

	TiB ₂ -30vol%CeB ₆	(TiB ₂ -30vol%CeB ₆)-5vol%WC	(TiB ₂ -30vol%CeB ₆)-10vol%WC
Sintered density (g/cm ³)	4.45	5.03	5.52
Relative density (%)	97.5	98.5	97.5
Young's modulus (GPa)	423	441	436
Bending strength (MPa)	830	620	610
Micro-Vickers hardness (GPa)	30.3	22.5	25.2
Fracture toughness (MPam ^{1/2})	4.35	6.15	9.85

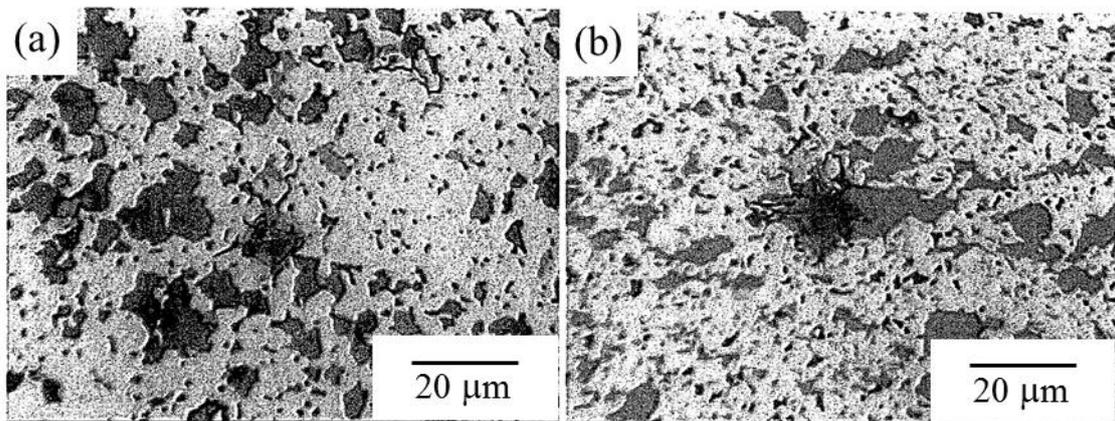


Fig. 6-8 Optical micrographs of indentation cracks introduced by micro-Vickers indenter: (a) TiB₂-30vol%CeB₆ and (b) (TiB₂-30vol%CeB₆)-10vol%WC.

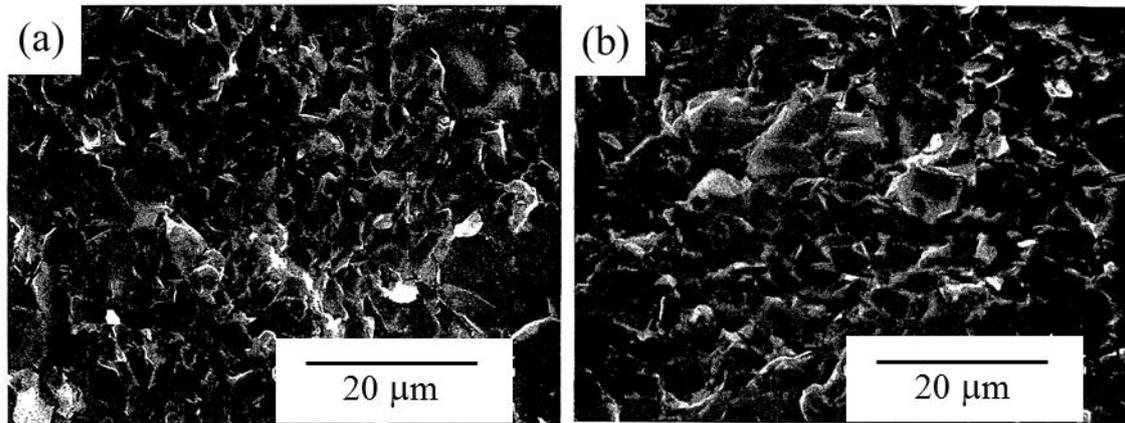


Fig. 6-9 SEM fractographs of $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6\text{-WC}$ composites : (a) $(\text{TiB}_2\text{-30vol\%CeB}_6)\text{-5vol\% WC}$ and (b) $(\text{TiB}_2\text{-30vol\%CeB}_6)\text{-10vol\% WC}$.

6.6 TiB₂系複合セラミックスの性能比較

第4章および第5章で示した TiB₂-WC 系, TiB₂-CeB₆ 系および本章で明らかにした TiB₂-CeB₆-WC 系複合セラミックスを、一般に使用されている他のセラミックスと比較し、その結果を Fig. 6-10 から Fig. 6-12 に示す。

Fig. 6-10 に TiB₂-WC 系, TiB₂-CeB₆ 系および TiB₂-CeB₆-WC 系複合セラミックスの曲げ強さを Si₃N₄, SiC, Al₂O₃, Sialon, ZrO₂ などの汎用のセラミックスおよび超硬合金 (WC-Co 系サーメット) を比較した図を示す。Fig. 6-10 より曲げ強さが最も優れているものは超硬合金である。次いで ZrO₂ がセラミックスの中では優れている。曲げ強さは粒子界面の接合力の大きいものやき裂の進展を阻止する機構を有するものが優れた曲げ強さを有すると推定される。また気孔周辺の応力集中が曲げ強さに大きな影響を与えることから、気孔の少ない、すなわちより緻密な材料ほど優れた曲げ強さを有する⁶⁻²⁾。WC-Co 系サーメットは金属である Co 相が延性を有し、また焼結過程で WC と Co のぬれ性が良好なことから緻密化が生じ、気孔の極めて少ない焼結体が得られる。このことがサーメットは一般に高い曲げ強さを示す由縁である。ZrO₂ は部分安定化ジルコニア (ZrO₂-Y₂O₃) で単斜晶系の結晶中に室温で準安定な正方晶が分散している状態である。この準安定な正方晶 ZrO₂ が単斜晶系に変化するには体積膨張が必要である。この部分がクラックによる高い引張応力にさらされると単斜晶系の結晶に相変態を起こし、マイクロクラックが発生した場合、クラックの進展が妨げられる⁶⁻¹⁾。この他のセラミックスは基本的に気孔や不純物などの欠陥の存在によって曲げ強さは影響を受ける。本研究で得られた TiB₂-30vol%CeB₆ は平均で 830 MPa, 最大で 1,050 MPa という優れた曲げ強さを有する。これはサーメットや ZrO₂ のような強化因子を持たないセラミックス材料の中では、特に優れたセラミックスである。

Fig. 6-11 はマイクロビッカース硬さについて TiB₂ 系複合セラミックスと汎用のセラミックス, ダイヤモンドおよび超硬合金 (WC-Co 系サーメット) と比較した図である。ダイヤモンドの硬さは最も高い値を示す。硬

さは結晶粒子間の結合力の強さのパラメータであるが、イオン結合性の酸化物系セラミックスよりも共有結合性の非酸化物系セラミックスの硬さの方が高いことが分かる。本研究で得られた TiB_2 系複合セラミックスの硬さはダイヤモンド、 cBN および単体の B_4C を除くと Si_3N_4 、 SiC および WC よりも優れていることが確認された。複合化することにより、 TiB_2 単味焼結体および CeB_6 単味焼結体の硬さよりもおよそ 40 % 増加することが認められた。

Fig. 6-12 は破壊靱性について、本研究で作製した TiB_2 系複合セラミックスと汎用のセラミックスおよび超硬合金 (WC-Co 系サーメット) と比較した図である。超硬合金および ZrO_2 の持つ大きな破壊靱性値は、前述の曲げ強さの強化機構と同様、クラックの進展を妨げ高靱性を示す。 TiB_2 系複合セラミックスは優れた値を有することが認められた。Fig. 6-11 と Fig. 6-12 を比べると、硬さの高い材料は破壊靱性が低い値を示す。特に汎用のセラミックスではマイクロビッカース硬さ 20 GPa を越えるもので破壊靱性が $6 \text{ MPam}^{1/2}$ を越えるものは少ない。本研究において作製した TiB_2 系複合セラミックスは、破壊靱性が $7 \text{ MPam}^{1/2}$ を越えながらマイクロビッカース硬さ 30 GPa 近くの非常に硬いセラミックスの作製が可能となった。特に $\text{TiB}_2\text{-90vol\%WC}$ はマイクロビッカース硬さ 33.2 GPa で破壊靱性が $7.50 \text{ MPam}^{1/2}$ という非常に優れた複合セラミックスが得られた。また、従来の研究においても $\text{B}_4\text{C-70vol\%TiB}_2$ において、マイクロビッカース硬さ 31 GPa、破壊靱性が $6.3 \text{ MPam}^{1/2}$ を示す優れたセラミックスが開発されている²⁻⁶⁾。以上のことから、セラミックスの単味焼結体より、複合化したセラミックスはその組み合わせによっては硬さを低下させることはなく、破壊靱性の付与が可能であることがいえる。しかし、金属材料 (低強度炭素鋼 $210 \text{ MPam}^{1/2}$ 、マルエージング鋼 $90 \text{ MPam}^{1/2}$ 、アルミ合金 $34 \text{ MPam}^{1/2}$) ほどの破壊靱性値を得られたわけではない^{6-3), 6-4)}。セラミックスを複合化させることにより、より高い破壊靱性を有するセラミックスを開発できる可能性を示している。

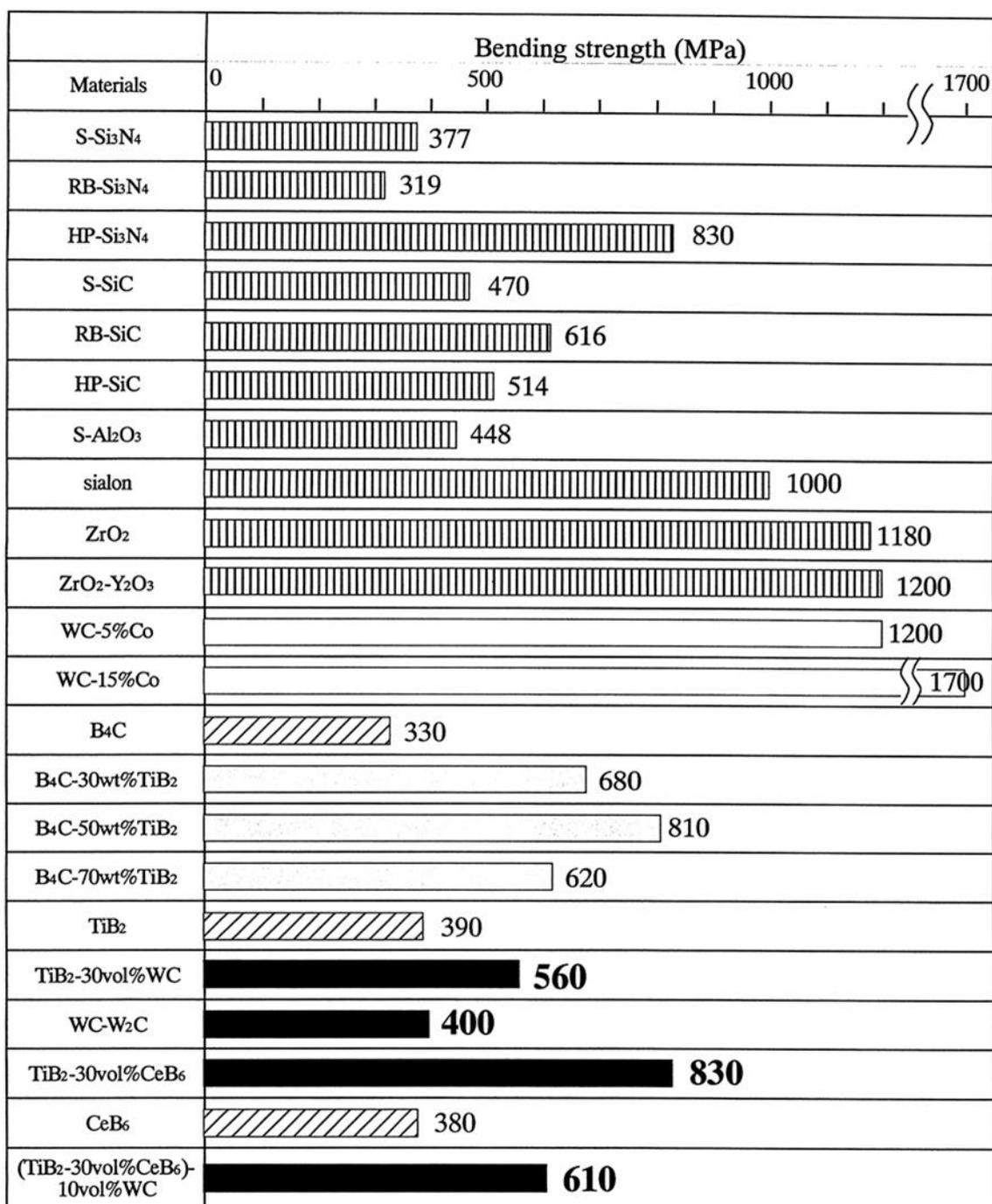
Fig. 6-13 に硬さと動的ヤング率の関係を示す。動的ヤング率と硬さの関

係は、ほぼ比例関係にあることが認められた。しかし TiB_2 系複合セラミックスは図中に示す斜線の範囲内に位置し、セラミックスは直線関係から偏奇する。これは TiB_2 系複合セラミックスが、固溶体硬化型のセラミックスであることに起因する。このように TiB_2 系複合セラミックスは他の汎用セラミックスと比較して、動的ヤング率および硬さが優れることが分かった。

Fig. 6-14 に硬さと破壊靱性の関係を示す。 TiB_2 系複合セラミックスがグラフ中に示す右上の領域に位置し、硬さと破壊靱性の両方に優れていることが確認された。汎用のセラミックスでは、硬さと破壊靱性は反比例の関係にあることが分かった。

Fig. 6-15 に曲げ強さと破壊靱性の関係を示す。この図から曲げ強さが高くても破壊靱性が優れているとは言えない。 TiB_2 系複合セラミックスは単味焼結体に比べると曲げ強さおよび破壊靱性ともに優れていることが認められた。

Fig. 6-16 に曲げ強さと硬さの関係を示す。セラミックスおよび複合セラミックスは反比例の傾向を示した。しかし、 TiB_2 系複合セラミックスは汎用のセラミックスと比較すると、曲げ強さと硬さの関係ともに優れていることが認められた。



S : 常圧焼結 RB : 反応焼結 HP : ホットプレス

Fig. 6-10 Bending strength of TiB₂-30vol%WC, TiB₂-30vol%CeB₆, WC-W₂C and (TiB₂-30vol%CeB₆)-10vol%WC compared with several ceramics and cermets^{(6-5), (6-6), (6-7), (6-8)}.

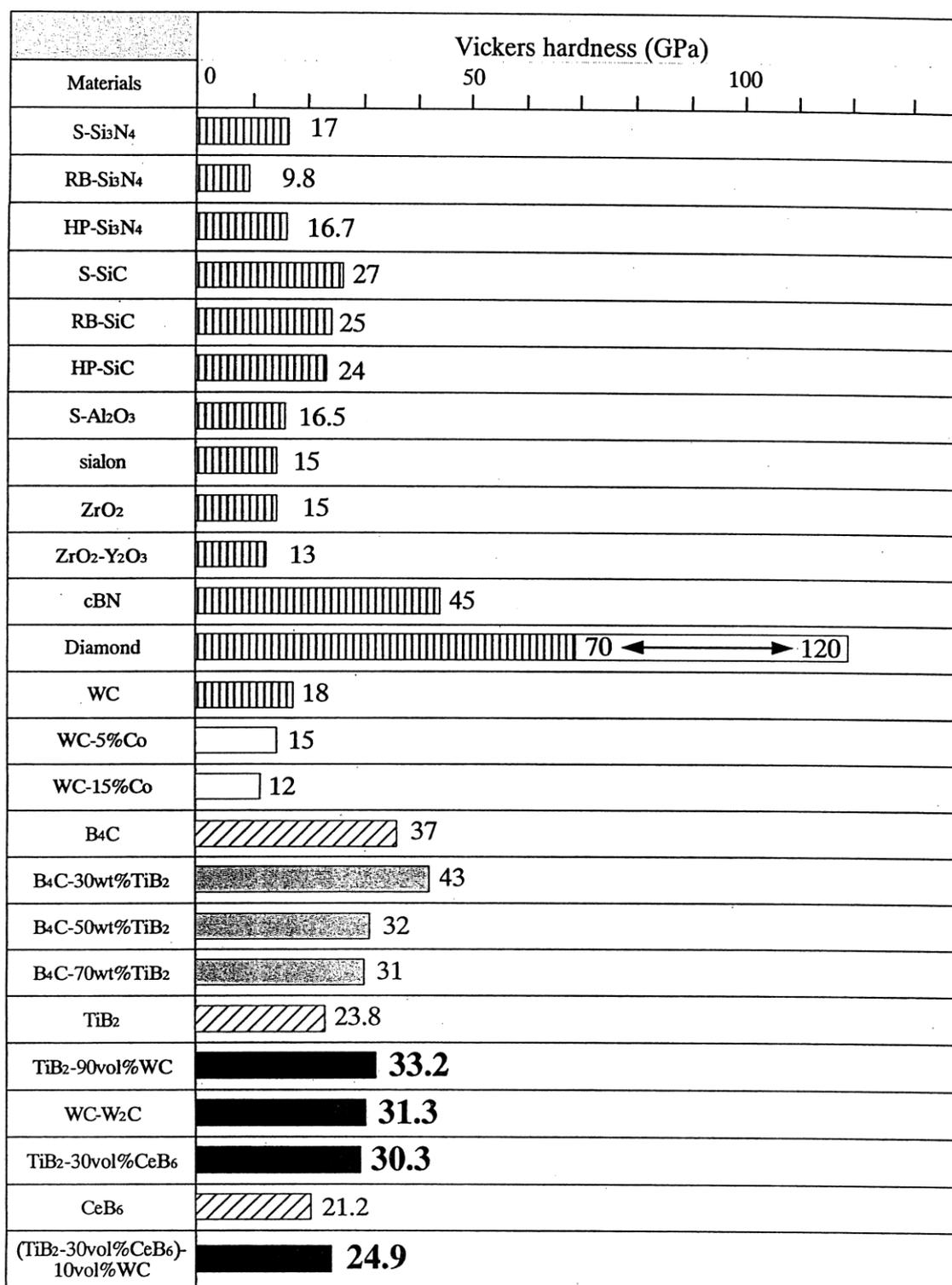


Fig. 6-11 Micro-Vickers hardness of TiB₂-30vol% WC, TiB₂-30vol%CeB₆, WC-W₂C and(TiB₂-30vol% CeB₆)-10vol% WC compared with several ceramics and cermets^(6-5), 6-6), 6-7), 6-8).

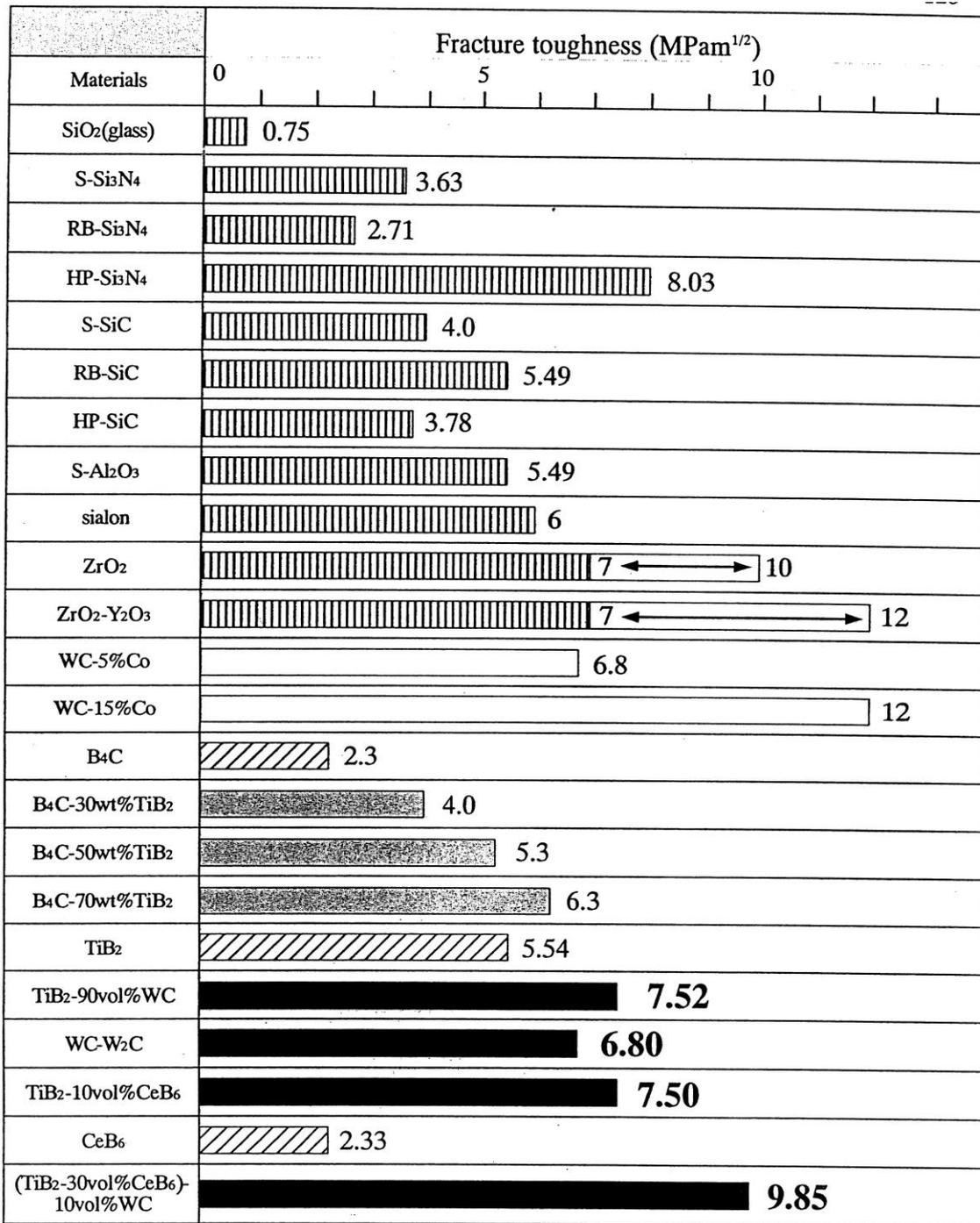


Fig. 6-12 Fracture toughness of TiB₂-30vol% WC, TiB₂-30vol%CeB₆, WC-W₂C and (TiB₂-30vol%CeB₆)-10vol% WC compared with several ceramics and cermets^{(6-5), (6-6), (6-7), (6-8)}.

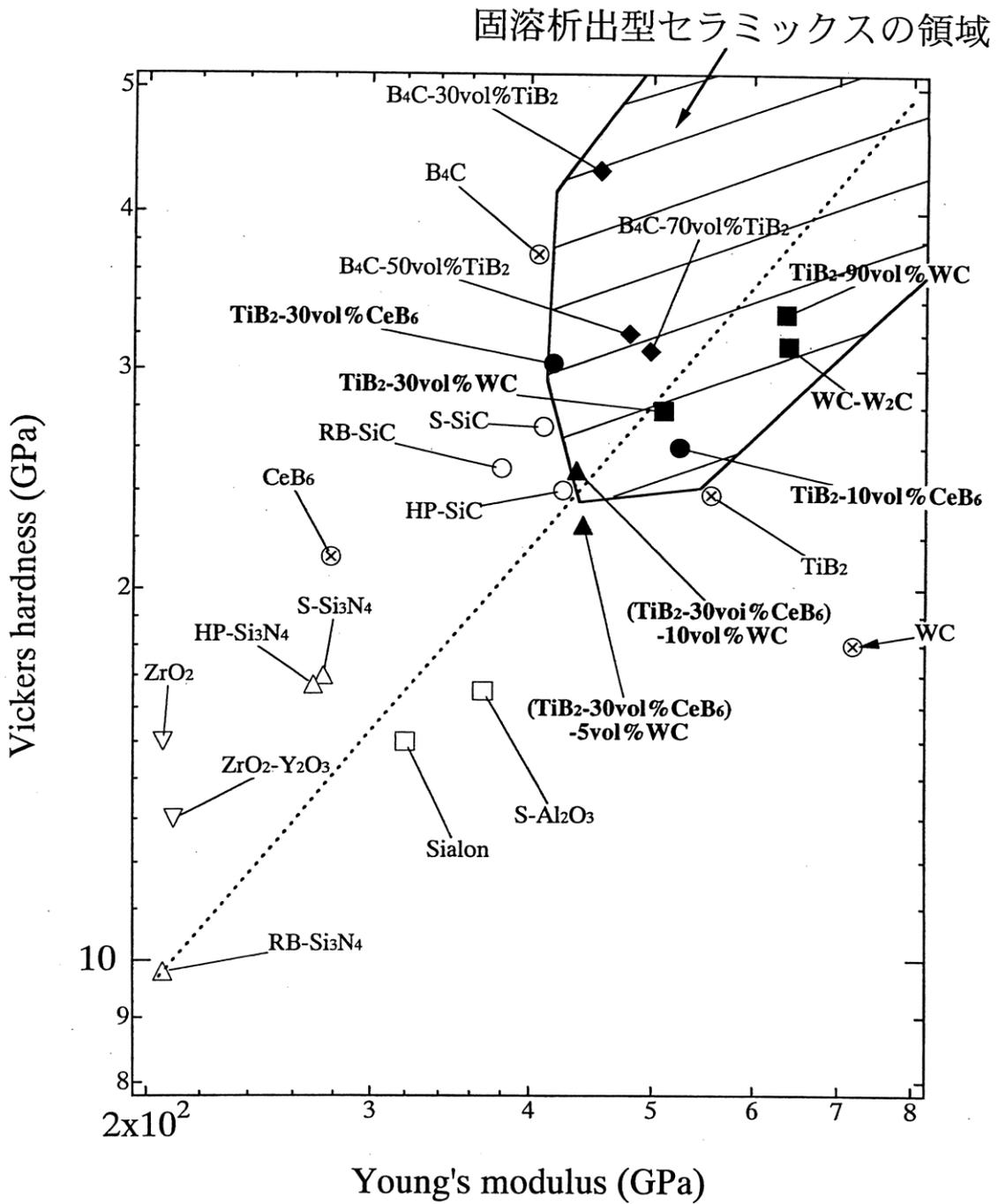


Fig. 6-13 Vickers hardness versus Young's modulus of TiB₂ composites compared with several ceramics.

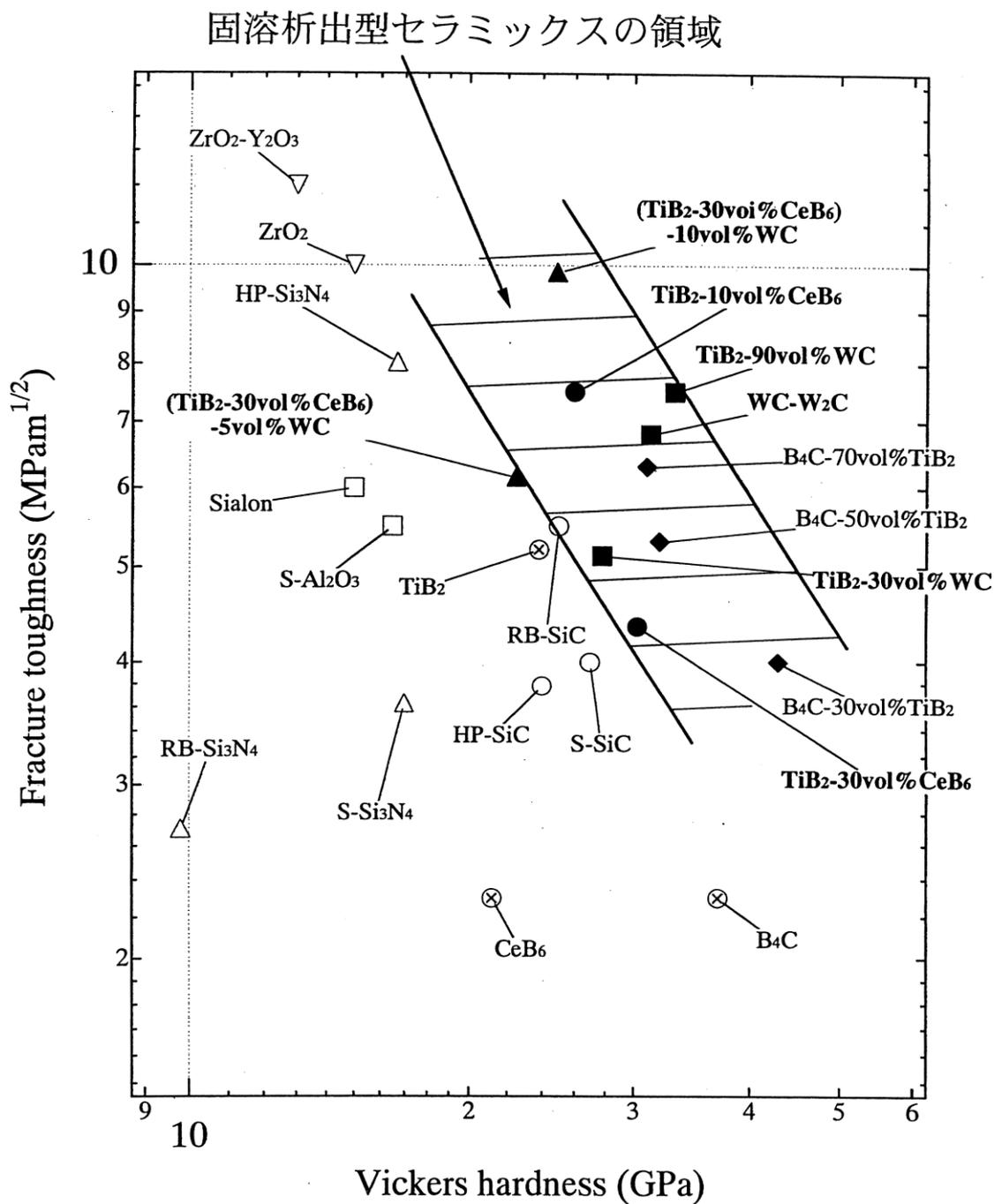


Fig. 6-14 Fracture toughness versus Vickers hardness of TiB₂ composites compared with several ceramics.

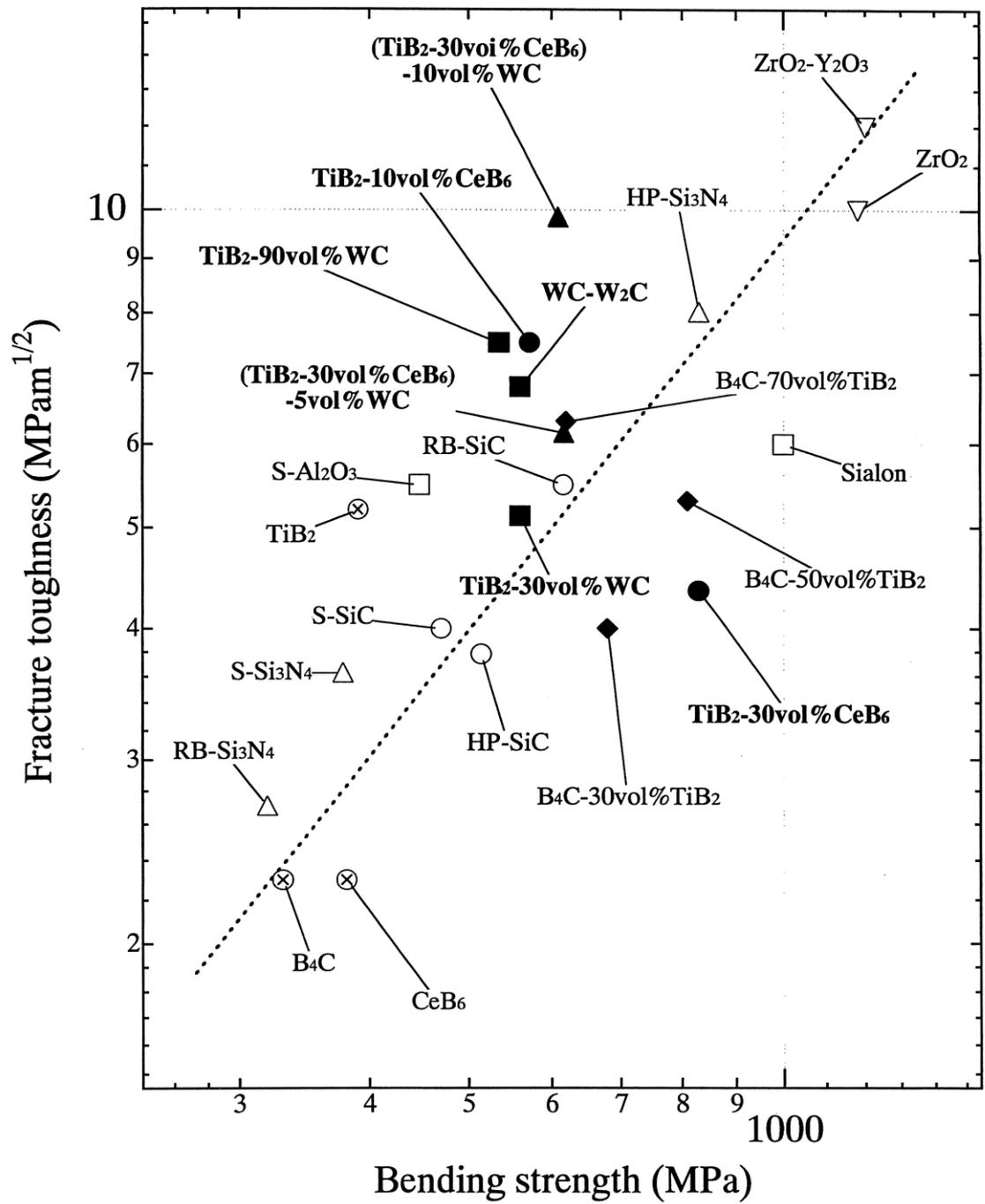


Fig. 6-15 Fracture toughness versus bending strength of TiB₂ composites compared with several ceramics.

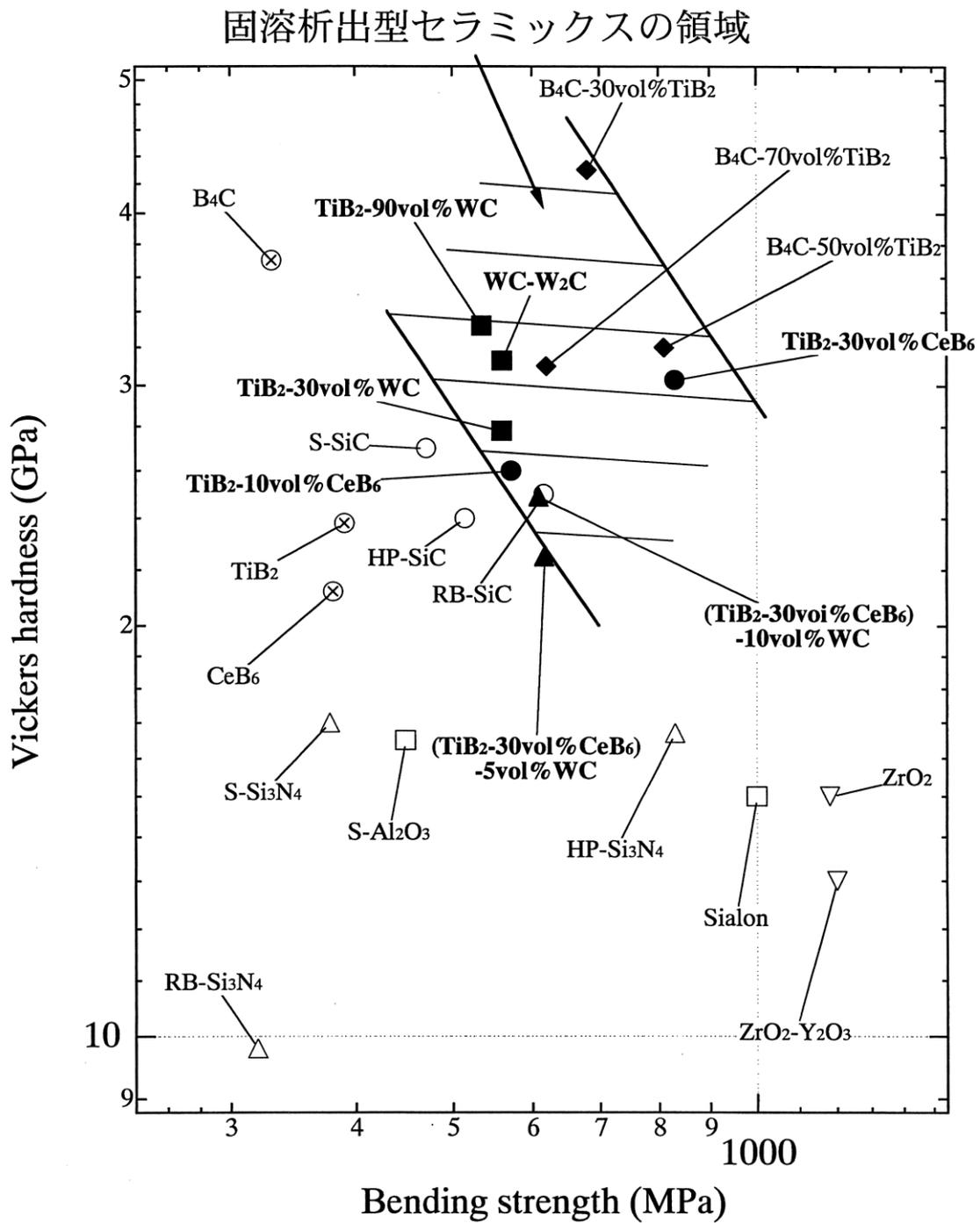


Fig. 6-16 Vickers hardness versus Bending strength of TiB₂ composites compared with several ceramics.

6.7 小括

TiB₂-CeB₆-WC 系複合セラミックスを作製し、組織および機械的性質について調べた結果、次の結論が得られた。

- (1) WC を添加することで WB が生成し、粒子の分散化が認められた。
- (2) TiB₂, CeB₆ および生成した WB は互いに固溶し、粒子界面において原子の拡散による強固な接合が期待できる。このことが強靱性化へ寄与する。
- (3) Ti, CeB₆ に WC を添加したことで、曲げ強さは若干低下したが、焼結性およびヤング率に大きな変化はなく、WC 無添加と同程度の優れた機械的性質を示した。
- (4) 10vol%WC を添加した焼結体は、マイクロビッカース硬さが 25.2 GPa, 破壊靱性は 9.85 MPam^{1/2} を有する機械的性質の優れたセラミックスを得た。特に破壊靱性は、硬質セラミックスの中でも高い値を示した。

以上の結果より、TiB₂-30vol%CeB₆ へ WC を添加することで、優れた機械的性質が認められ、強靱性化において極めて有効であるといえる。

6.8 文献

- 6-1) 岡田明：「セラミックスの破壊学」，内田老鶴圃（1998）pp. 75-80.
- 6-2) セラミックス編集委員会講座小委員会：「セラミックスの機械的性質」，社団法人日本セラミックス協会（1988）pp. 173-175.
- 6-3) 井関孝善：耐火物，Vol. 34-605, No. 10（1982）p. 49.
- 6-4) 高原北雄，松末勝利：セラミックス，Vol. 15, No. 12（1980）p. 971.
- 6-5) 阿部弘，川合実，菅野隆志，鈴木恵一郎：「エンジニアリングセラミックス」，技報堂出版（1986）.
- 6-6) 日本学術振興会第 124 委員会：「先進セラミックスー基礎と応用ー」，日刊工業新聞社（1994）.
- 6-7) 鈴木弘茂：「高温セラミックス材料」，日刊工業新聞社（1985）.
- 6-8) 鈴木壽：「超硬合金と焼結硬質材料ー基礎と応用ー」，丸善（1995）.

第7章 TiB₂-CeB₆系複合セラミックスのトライボロジー特性

7.1 緒言

全世界で工業的に使用されるエネルギーの約 30 %は、摩耗プロセスの中で消費されることが指摘されている⁷⁻¹⁾。また機械寿命の原因の約 75 %～80 %は摩耗に起因すると言われており、摩耗の問題は省エネルギー、省資源を考える上で重要な問題の一つである。1966 年にトライボロジー (tribology) という言葉が「相対運動する互いに作用しあう表面の科学と技術」として定義され、物理、化学、材料科学、機械、潤滑等の幅広い分野で注目を集めた。科学技術の急速な発展にともない、摺動部材に対しても高負荷、高温、高速、超真空、水中、薬液中、放射線環境下、無潤滑下などの過酷な条件に耐えうる材料の開発が求められるようになってきた。硬さ、強度、破壊靱性、耐摩耗性、減衰能特性、耐薬品性に優れ、それらの特性を有するセラミックスに期待がかけられている。ホウ化物の中で TiB₂-B₄C 系複合セラミックスは 0.02 という極めて小さな摩擦係数を示すことが明らかとなっている⁷⁻²⁾。これはボロンの酸化被膜による自己潤滑作用を有することに起因する効果である。TiB₂-CeB₆ 系複合セラミックスは、硬度、強度、破壊靱性に優れることから、トライボロジー特性に優れることが予想される。

本章においては、TiB₂-CeB₆ 系複合セラミックスの摩擦係数に及ぼすすべり速度依存性、荷重依存性およびすべり距離依存性の影響について調査した結果を述べる。調査にあたって、硬さ、曲げ強さおよび破壊靱性の優れた結果を示した TiB₂-10vol%CeB₆ および TiB₂-30vol%CeB₆ を選定し、また比較試料として TiB₂ 単味焼結体、CeB₆ 単味焼結体、従来軸池材料として実用化されている SiC および Al₂O₃ を作製し、摩擦係数の比較実験を行った。

7.2 摩擦係数のすべり速度依存性

試験で用いた試料の表面粗さを Table 7-1 に示す。

Table 7-1 Roughness of several samples.

	Ra (μm)
TiB ₂	0.12
TiB ₂ -10vol%CeB ₆	0.11
TiB ₂ -30vol%CeB ₆	0.06
CeB ₆	0.10
SiC	0.09
Al ₂ O ₃	0.53
SUJ2	0.15

TiB₂、TiB₂-10vol%CeB₆、TiB₂-30vol%CeB₆ および CeB₆ と比較試料である SiC、Al₂O₃ の共擦りにおける摩擦係数の速度依存性を Fig. 7-1 に示す。また相手材を SUJ2 に対する摩擦係数の速度依存性を Fig. 7-2 に示す。共擦りの場合および相手材を SUJ2 とした場合ともに、それぞれの材料の最大すべり速度 0.8~69.4 mm/s におけるすべり速度依存性は認められなかった。共擦りの摩擦係数と SUJ2 に対する摩擦係数を比較すると、すべての試料において SUJ2 に対する摩擦係数の方が低い値を示した。また共擦りの場合においては、TiB₂、TiB₂-10vol%CeB₆、TiB₂-30ol%CeB₆ および CeB₆ が SiC および Al₂O₃ よりも摩擦係数が極めて小さいことが認められた。このことはボロンの酸化被膜の形成によるものと考えられる。

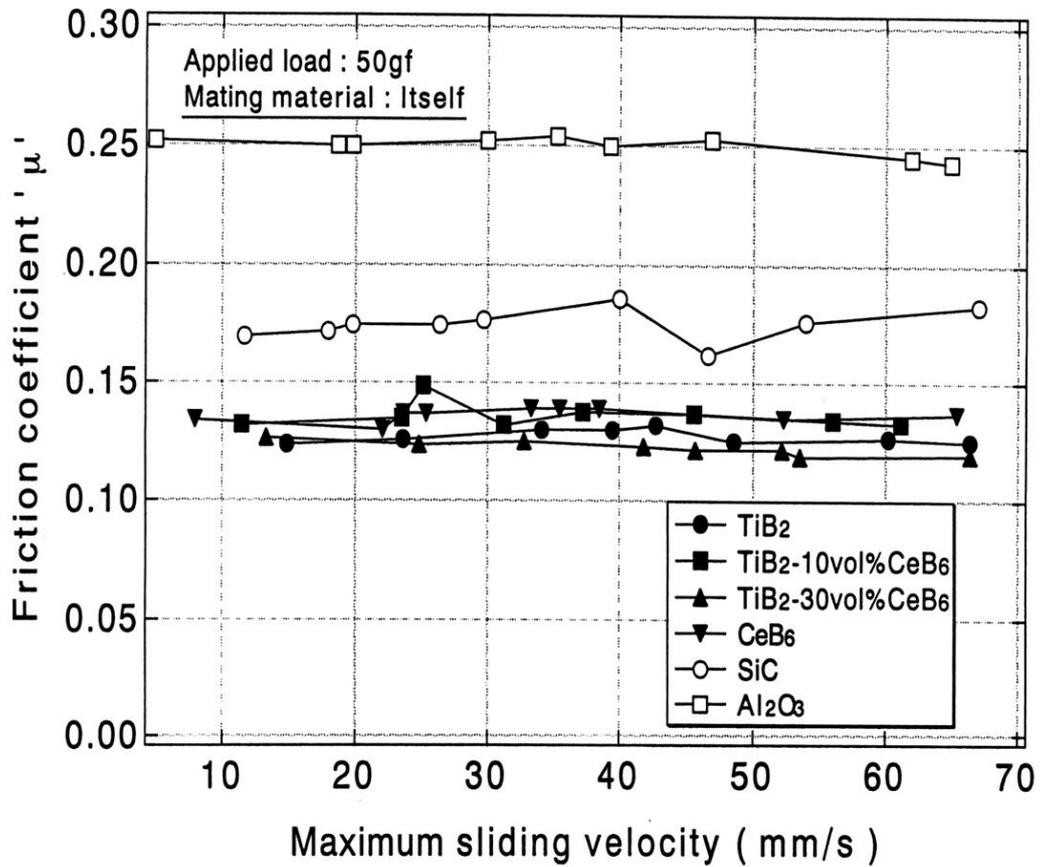


Fig. 7-1 Influence of the maximum sliding velocity on the friction coefficient against itself.

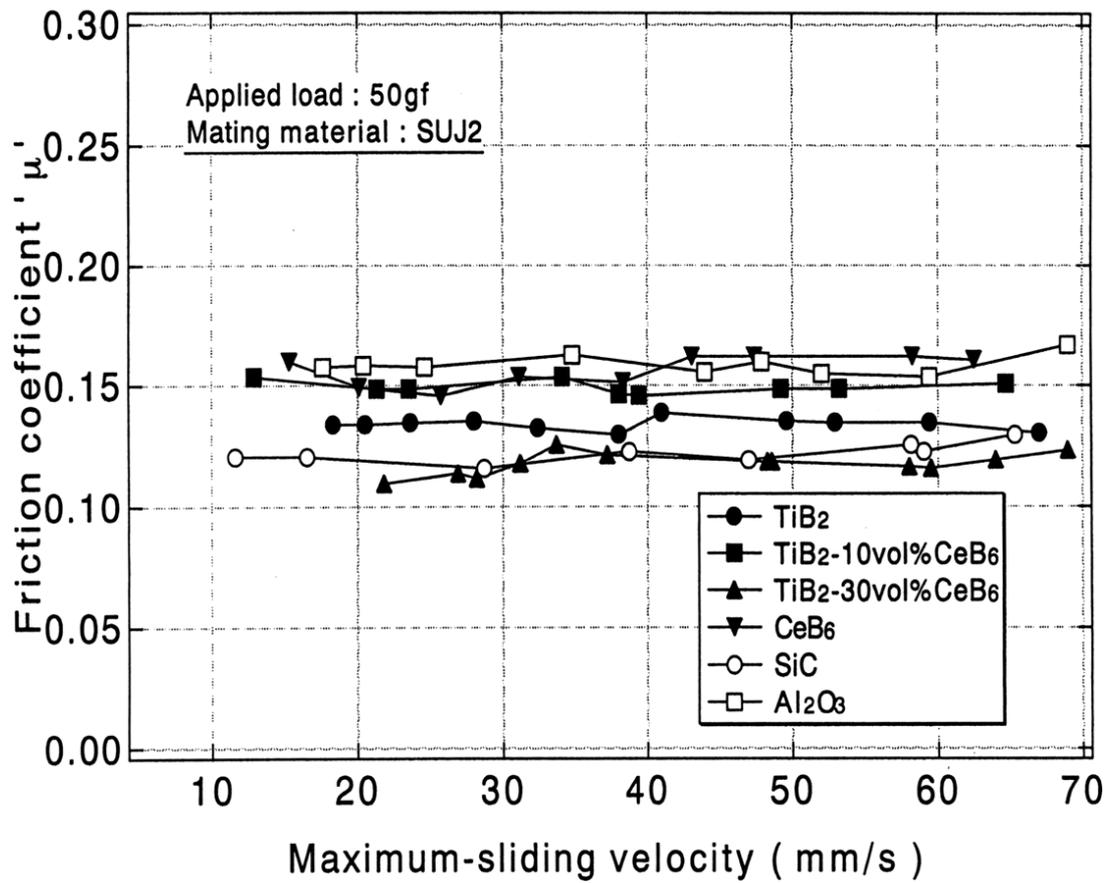


Fig. 7-2 Influence of the maximum sliding velocity on the friction coefficient against SUJ2.

7.3 摩擦係数の荷重依存性

TiB₂、TiB₂-10vol%CeB₆、TiB₂-30vol%CeB₆、CeB₆ および比較試料の SiC、Al₂O₃ の共擦りにおける摩擦係数の荷重依存性を Fig. 7-3 に示す。また相手材を SUJ2 とした場合の摩擦係数の荷重依存性を Fig. 7-4 に示す。すべての試料において 5~100 gf (0.049~0.98 N) の荷重範囲では、摩擦係数の荷重依存性は認められなかった。TiB₂-30vol%CeB₆ は共擦りおよび相手材を SUJ2 とした場合ともに摩擦係数は 0.11~0.13 と最も小さい値を示した。この測定においてもすべり速度依存性の結果と同様に、共擦りよりも SUJ2 に対する摩擦係数の方が低い値を示した。のことはボロンの酸化被膜の形成によるものと考えられる。

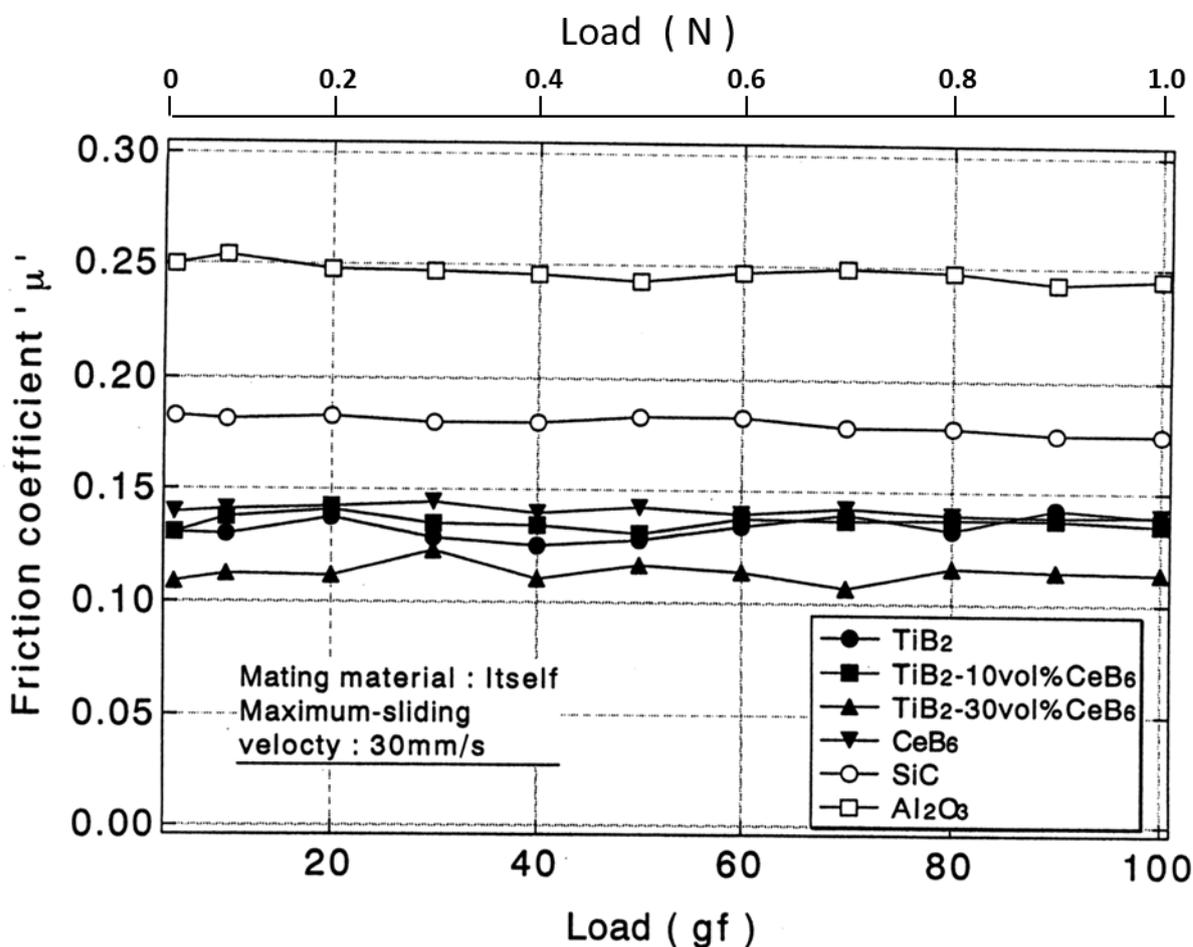


Fig. 7-3 Influence of the applied load on the friction coefficient against itself.

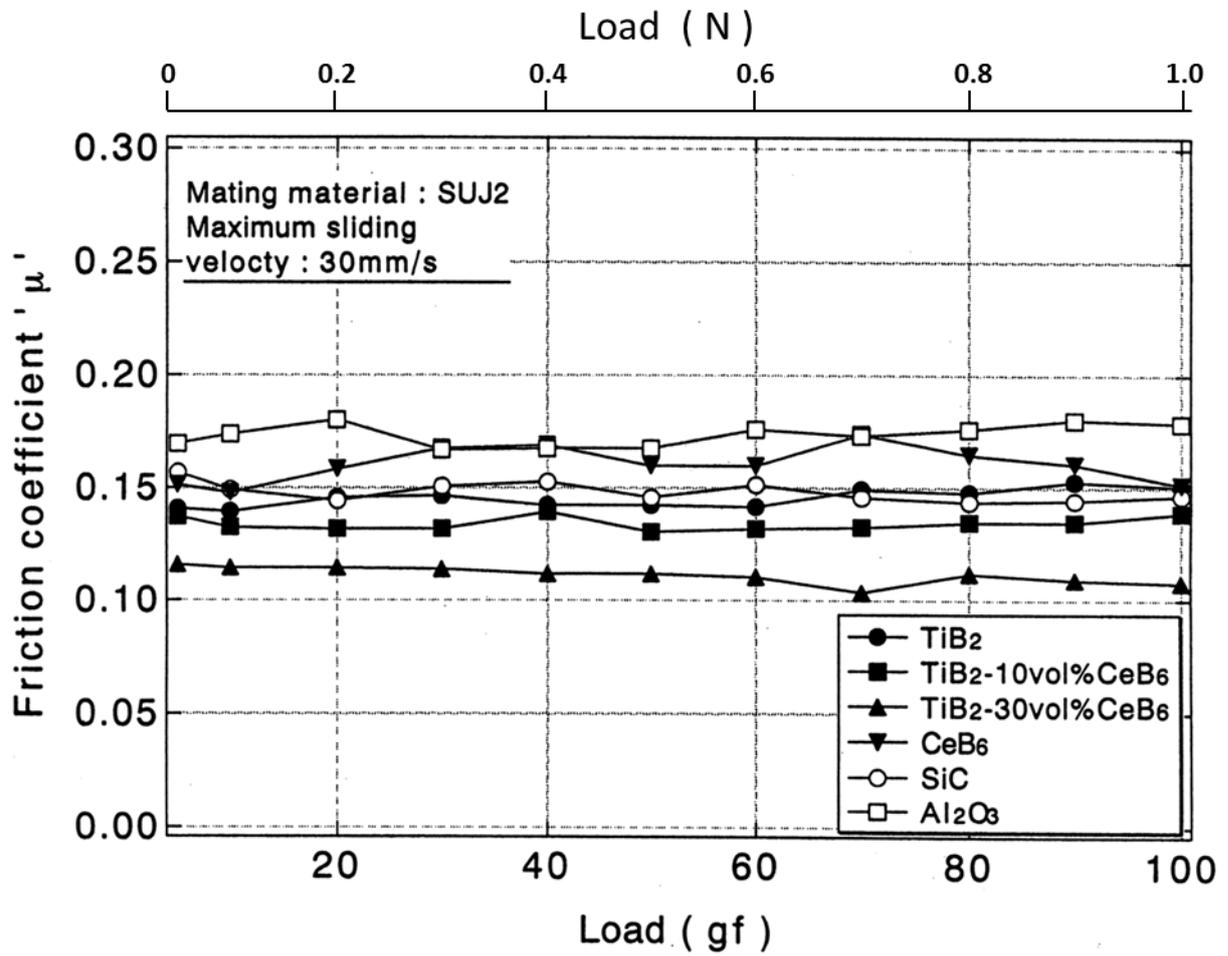


Fig. 7-4 Influence of the applied load on the friction coefficient against SUJ2.

7.4 摩擦係数のすべり距離依存性

TiB₂、TiB₂-10vol%CeB₆、TiB₂-30vol%CeB₆、CeB₆並びに比較材のSiC、Al₂O₃の共擦りにおける摩擦係数の距離依存性をFig. 7-5に示す。またSUJ2に対する摩擦係数の距離依存性をFig. 7-6に示す。

セラミックス同士の擦り合わせにおいてFig. 7-5からわかるようにほぼすべての試料の摩擦係数は距離とともに増加し、一定値に達する傾向が認められた。摩擦距離70 mにおける摩擦係数はTiB₂は0.42、TiB₂-10vol%CeB₆は0.39、TiB₂-30vol%CeB₆は0.45を示した。だが、CeB₆のみ不安定な摺動挙動(Stick slip)を示すことが認められた。SiC、Al₂O₃の摩擦係数はそれぞれ0.35、0.34を示した。TiB₂-CeB₆系複合セラミックスの共擦りでは初期の摩擦係数は従来材よりも低い値を示すが摩擦距離が進むにつれて高い値を取るようになる。

SUJ2との擦り合わせにおいてはFig. 7-6から全ての試料において摩擦係数は距離と共に増加し一定値に達することがわかる。一定値としてTiB₂は0.39、CeB₆は0.35、SiCは0.35の低い値を示し、TiB₂-10vol%CeB₆は0.52、TiB₂-30vol%CeB₆は0.55、Al₂O₃は0.49の値を示した。摩擦力は突部における真実接触面積と相手材のせん断抵抗によって決まることが報告されている⁷⁻³⁾。よってSUJ2はTiB₂-CeB₆系セラミックスに比べて硬度が低いためにSUJ2の方が共擦りよりも低い摩擦係数を示したと推定される。

また摩擦の初期段階においては、試料の最表面における潤滑層(分子吸着膜、酸化層)が存在するために摩擦係数は低い値を示す。潤滑層はイオン結合層であるためせん断抵抗が低い⁷⁻⁴⁾と考えられる。しかし、摩擦が進行するにつれて潤滑層は破壊されて内部の共有結合層との摩擦が進行する。一般的に軟らかい材料が固い材料へ擦られる場合には硬い材料面上に移着が起きる⁷⁻⁵⁾。特にSUJ2の移着が認められるTiB₂-10vol%CeB₆、TiB₂-30vol%CeB₆およびSiCにおいては大きな摩擦係数の値が認められた。

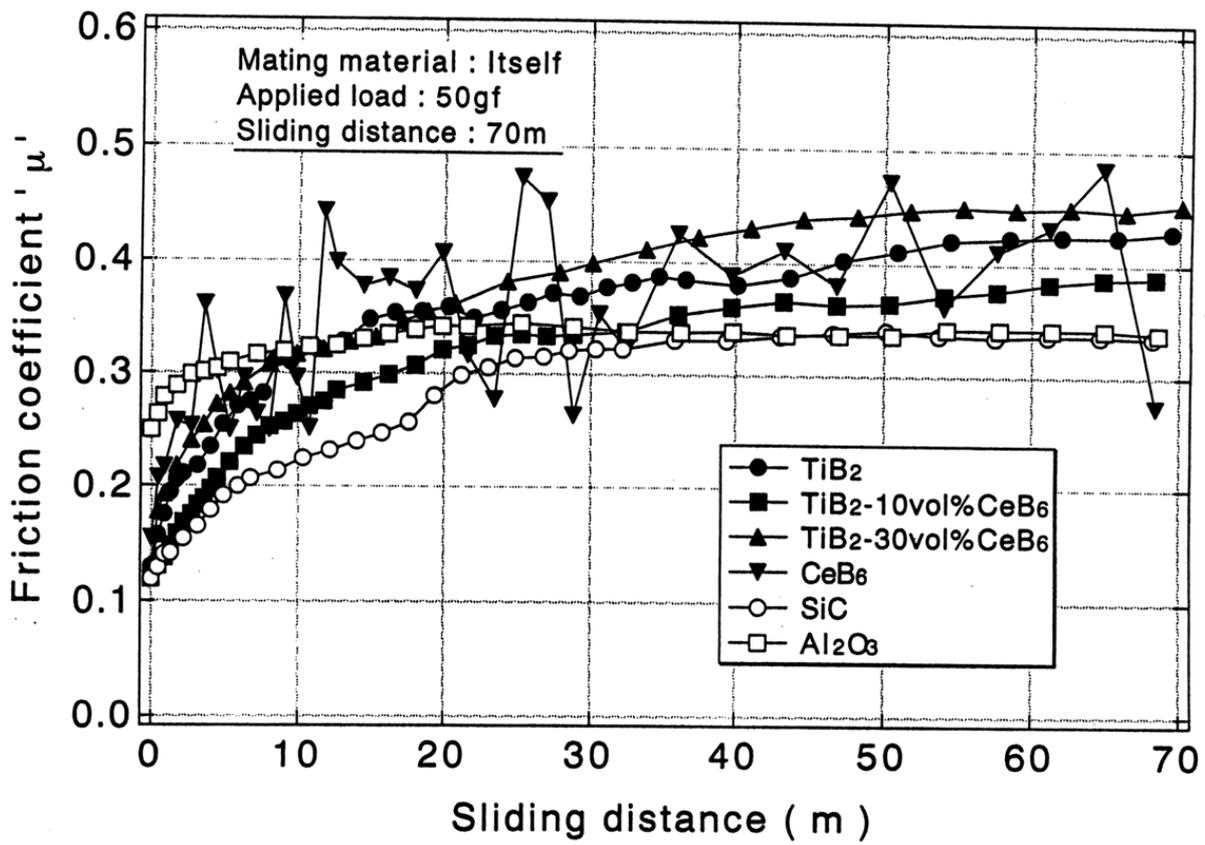


Fig. 7-5 Friction coefficient as a function of sliding distance for several ceramics against itself.

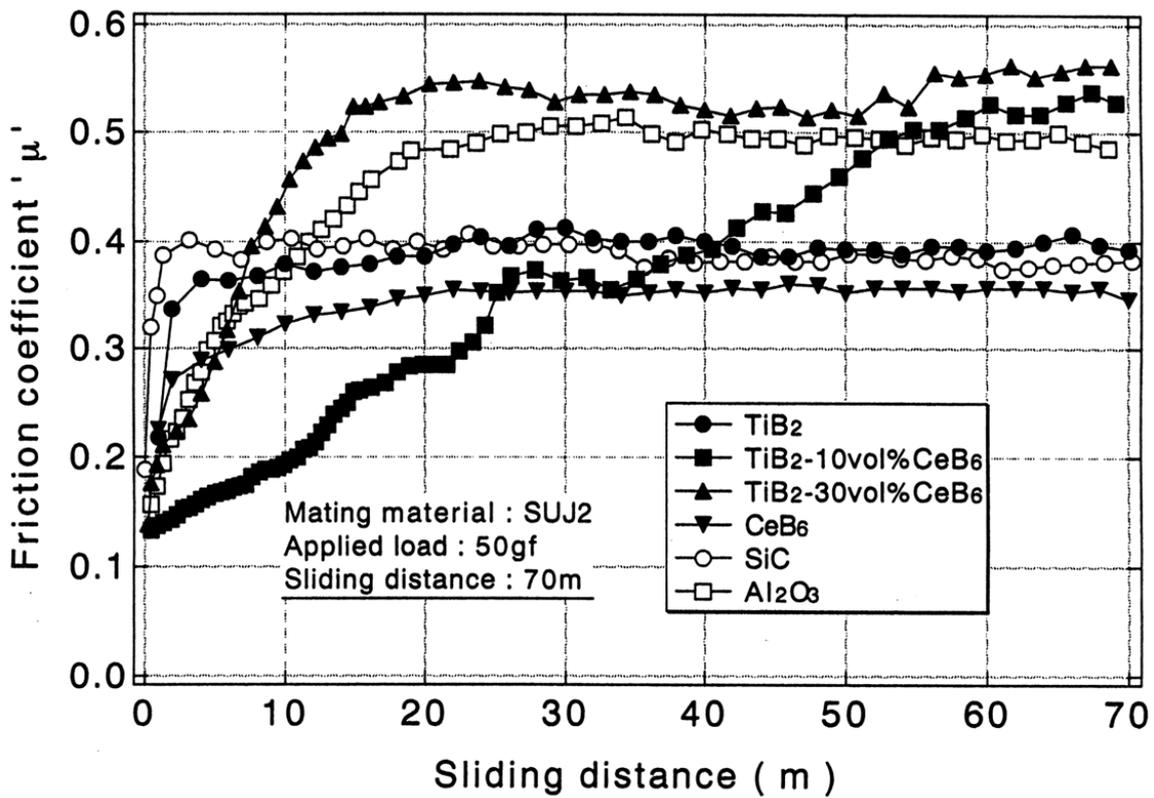


Fig. 7-6 Friction coefficient as a function of sliding distance for several ceramics against SUJ2.

7.5 比摩耗量

Fig. 7-7 にすべり距離依存性測定後の相手材である SUJ2 の摩耗写真を示す。またその球の摩耗面積から算出した比摩耗量を Fig. 7-8 に示す。TiB₂-CeB₆系セラミックスの中では TiB₂ が最も小さい $5.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ を示し、Al₂O₃ が最も高く $70 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ の値を示した。比摩耗量は TiB₂、SiC、CeB₆、TiB₂-10vol%CeB₆、TiB₂-30vol%CeB₆ の順に大きくなった。

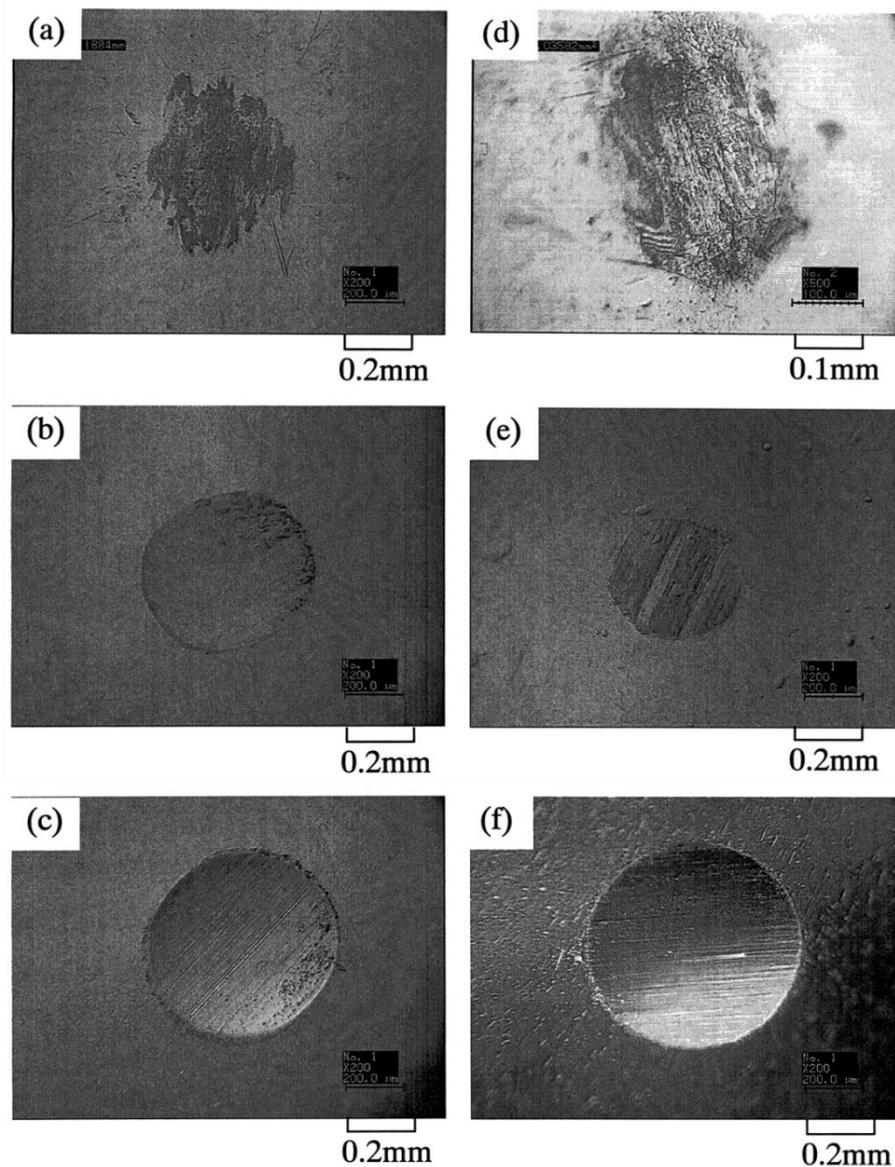


Fig. 7-7 Optical micrographs of rubbed surface of SUJ2: (a) vs TiB₂, (b) vs TiB₂-10vol%CeB₆, (c) vs TiB₂-30vol%CeB₆, (d) vs CeB₆, (e) vs SiC, (f) vs Al₂O₃.

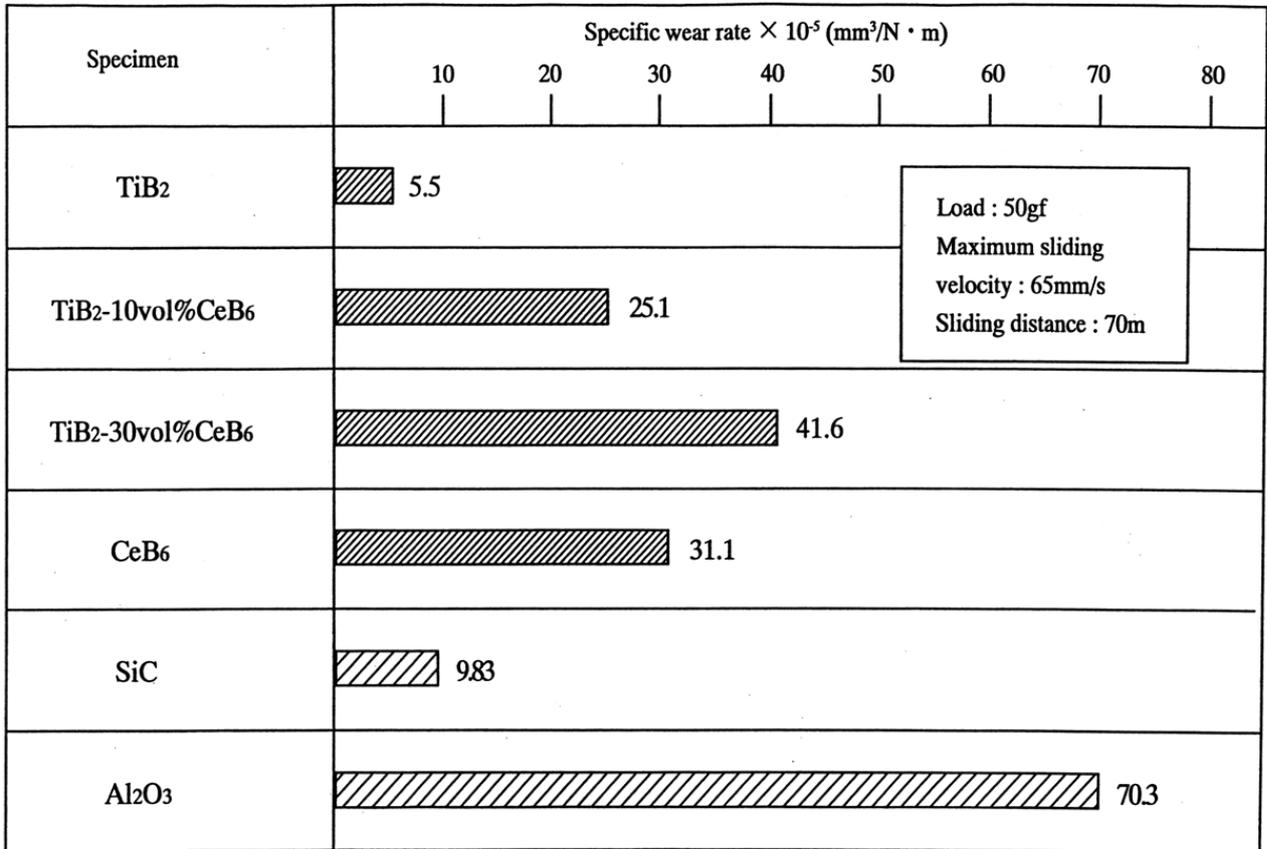


Fig. 7-8 Specific wear rate of several ceramics at applied load of 50 gf and sliding distance is 70 m.

7.6 摩耗痕の観察

Fig. 7-9 に TiB_2 、 TiB_2 -10vol% CeB_6 、 TiB_2 -30vol% CeB_6 および CeB_6 の共擦りにおける距離依存性測定後の摩耗痕の光学顕微鏡写真を示す。またその摩耗痕を触針式表面粗さ試験機で測定した摩耗痕の断面曲線を Fig. 7-10 に示す。

Fig. 7-9 から摺動方向にすじ状の摩擦による摩耗痕がついているのがわかる。その摩耗痕は非常に微小で確認が難しい。SEM での観察 ($\times 20 \sim \times 2000$) を行ったが摩耗痕の特徴をとらえるには至らなかった。そのため触針式粗さ試験機を用いて摩耗痕を直接測定した。Fig. 3-24 から表面が削り取られているのがわかる。 TiB_2 -10vol% CeB_6 においては一様な断面を有しているが TiB_2 -30vol% CeB_6 は起伏のある断面となった。

セラミックスが優れた耐摩耗性とかなり低い摩擦係数を持つ要因は硬いセラミックスの上に軟らかい変質層が大気的作用で生じているためである⁷⁻⁷⁾。そのため初期の摩擦においてはこの変質層によるせん断が支配的であるために摩擦係数は低い値を示すが、摩擦距離が増加し表面層が破壊されるにつれて摩擦係数は増加していくと考えられる。最終的な摩擦係数が増加し表面層の高い値を示すことからその時点においてセラミックスの接触面が凝着を起こしていることが推定される³⁻⁷⁾。そのとき摩擦係数は (3-1) 式で示される。

$$\mu = \frac{s}{Pm} \quad (3-1)$$

(s : 凝着部のせん断強さ Pm : 塑性流動圧力)

これは摩擦係数が外部因子である荷重やみかけの接触面積に無関係に、固体自身の物性値より決まることを意味している。定常摩擦における摩擦特性の違いは表面の粗さよりもその物性もしくは外部因子である遊離摩耗粉の再凝着などによるところが大きいと考えられる。

試料のなかでも CeB_6 は特異な距離依存性を示した。上下に振れながら摩擦係数が変動するこのパターンはスティック・スリップ (付着滑り) と

呼ばれている。スティック・スリップの発生原因は摩擦する固体の種類
の組み合わせ、滑り速度、摩擦の力学的特性、慣性などが考えられているが、
この原因は完全に明らかにされていない⁷⁻⁸⁾。防止法としてはチップを固
定しているプラスチックの剛性を強くすることが考えられる。

Fig. 7-11 からは SUJ2 のセラミックスプレートへの移着がはっきりと認
められ、移着の様子は $\text{TiB}_2\text{-30vol\%CeB}_6$ はべったりと移着が進み金属光沢
が確認できる。 CeB_6 は相手材から移着が進んでおり、明らかに摩耗痕の
幅も広い。Fig. 7-12 では移着表面の断面曲線を表わしている。距離による
影響を大きく受けた試料 $\text{TiB}_2\text{-10vol\%CeB}_6$ 、 $\text{TiB}_2\text{-30vol\%CeB}_6$ については
以下のように考えられる。SUJ2 に対しセラミックスは十分に硬いので職
の摩擦においては SUJ2 表面にセラミックスの表面突起が押し込まれる形
でのアブレシブ摩耗が起こっている。その表面突起による SUJ2 の掘り起
こしによりセラミックス表面へと移着が進む。金属が移着するに従い接触
面の多くは金属により占められていき金属同士による不連続な凝着が起
こる。そしてスティック・スリップしながら摩擦係数は増加していき、や
がて定常な状態での摩擦に移行する⁷⁻⁹⁾。

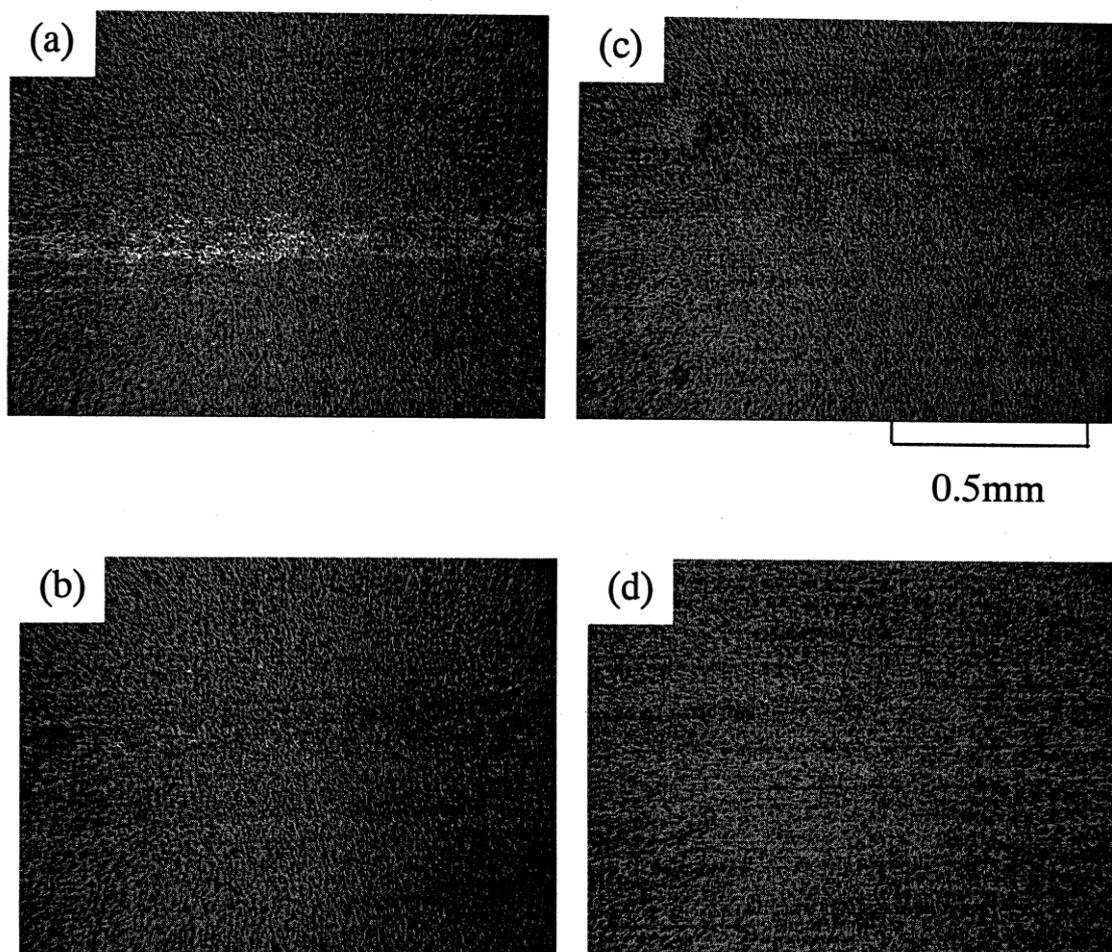


Fig. 7-10 Optical micrographs of rubbed surface of ceramic plate sliding against itself: (a) TiB_2 , (b) TiB_2 -10vol% CeB_6 , (c) TiB_2 -30vol% CeB_6 , (d) CeB_6 . (Applied load: 50 gf, Sliding distance: 70 m)

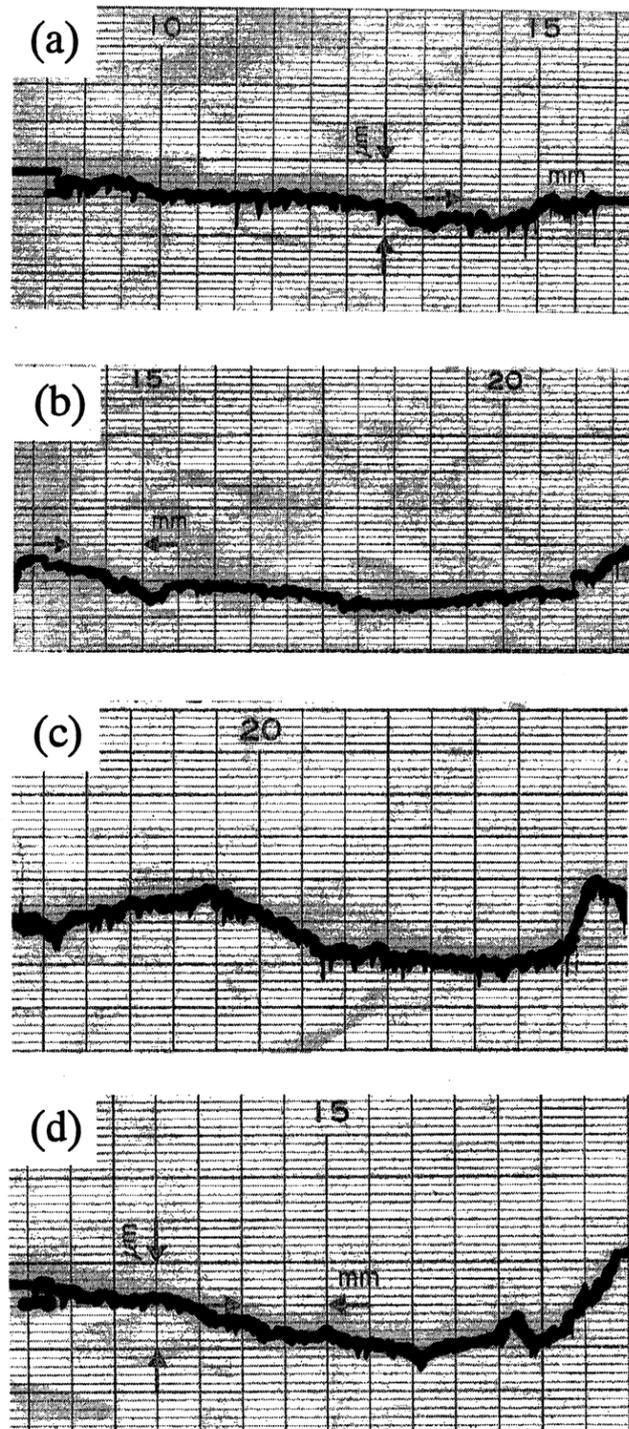


Fig. 7-11 Rubbed surface of ceramic plate sliding against itself: (a) TiB₂, (b) TiB₂-10vol%CeB₆, (c) TiB₂-30vol%CeB₆, (d) CeB₆.

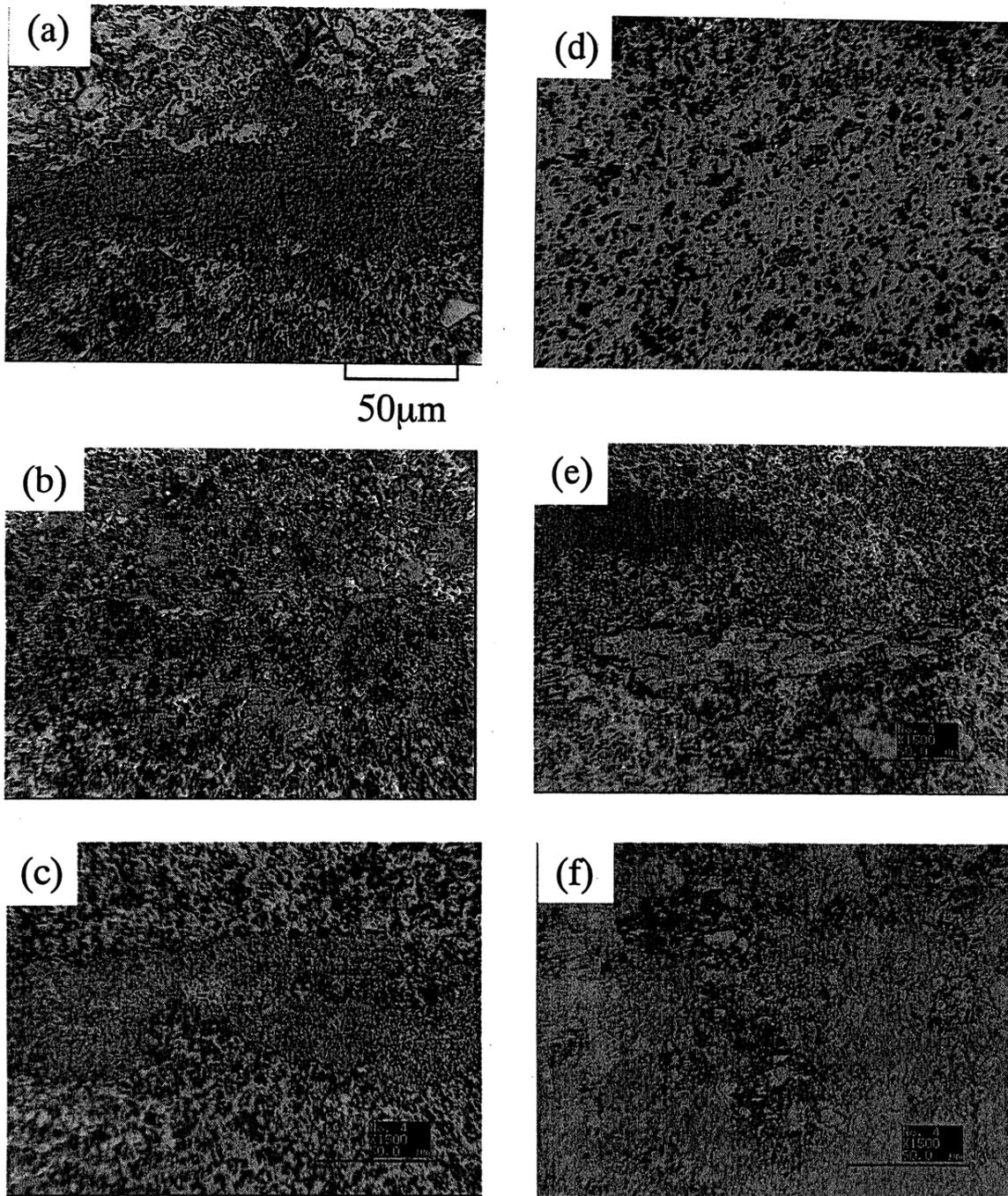


Fig. 7-12 Optical micrographs of rubbed surface of ceramic plate sliding against SUJ2: (a) TiB_2 , (b) TiB_2 -10vol% CeB_6 , (c) TiB_2 -30vol% CeB_6 , (d) CeB_6 , (e) SiC , (f) Al_2O_3 . (Applied load: 50 gf, Sliding distance: 70 m)

7.7 小括

TiB₂-CeB₆ 系複合セラミックスのトライボロジー特性について得られた結果を要約すると以下の通りである。

- (1) 摩擦係数および比摩耗量測定結果をまとめて Table 7-3 に示す。
- (2) 最大摺動速度 0.8~69.4 mm/s および 5~100 gf の荷重範囲では全ての試料の摩擦係数の速度依存性および荷重依存性は認められなかった。
- (3) TiB₂ および CeB₆ は SUJ2 との摩擦では凝着が少なく、摩擦係数が非常に小さい。特に TiB₂ の比摩耗量は 5.5×10^{-5} mm³/Nm と極めて低い値を示し、SUJ2 に対し相手攻撃性が低いことが認められた。
- (4) 従来材の SiC および Al₂O₃ の同種材での摩擦係数は相手材を SUJ2 とした場合の摩擦係数よりも高い値を示したが、TiB₂-10vol%CeB₆、TiB₂-30vol%CeB₆ は同種材同士での擦り合わせの方が低い摩擦係数を示し、セラミックス系軸受材への応用が期待できる。

Table 7-3 Friction coefficient and specific wear ratio of several samples.

	μ (vs itself)		μ (vs SUJ2)		Specific wear rate × 10 ⁻⁵ (mm ³ /Nm)
	1st reading	70m	1st reading	70m	
TiB ₂	0.13	0.43	0.13	0.39	5.5
TiB ₂ -10vol%CeB ₆	0.14	0.39	0.15	0.53	25.1
TiB ₂ -30vol%CeB ₆	0.13	0.45	0.12	0.56	41.6
CeB ₆	0.14	0.27 - 0.48	0.16	0.35	31.1
SiC	0.17	0.34	0.12	0.39	9.8
Al ₂ O ₃	0.25	0.34	0.16	0.49	70.3

7.8 文献

- 7-1) Peter Jost からの私信, (1995)
- 7-2) 西山勝廣、田口圭介、高木研一、阿部正彦、桃澤信幸, 「 B_4C-TiB_2 系複合セラミックスの摩擦摩耗特性」, 固溶体潤滑シンポジウム論文集, 日本トライボロジー学会, (1995), pp. 91-94.
- 7-3) バウデン・テーバー, 「固体の摩擦と潤滑 (曾田範宗訳)」, 丸善, p.100.
- 7-4) 田中久一郎, 「摩擦のお話」, 日本規格協会 (1985), p.22.
- 7-5) 田中久一郎, 「摩擦のお話」, 日本規格協会 (1985), p.60.
- 7-6) 田中久一郎, 「摩擦のお話」, 日本規格協会 (1985), p.167.
- 7-7) 田中久一郎, 「摩擦のお話」, 日本規格協会 (1985), p.160.
- 7-8) セラミックス編集委員会講座小委員会, 「セラミックスの機械的性質」, 社団法人窯業協会, 1979, p.85.
- 7-9) 田中久一郎, 「摩擦のお話」, 日本規格協会 (1985), pp.90-91.

第8章 TiB₂-B₄C系複合セラミックスの創製と防弾性能

8.1 緒言

二ホウ化チタン (TiB₂) および炭化ホウ素 (B₄C) は、共有結合性が非常に強いため、優れた硬さを有している。TiB₂は他のセラミックスに比べて強度が強く、また B₄Cは軽量であるにもかかわらず高い硬さを有している。これらのセラミックスを複合化させることで、セラミックスを母相とする複合材料は、第二相の粒子が析出することにより、機械的性質が向上する性質をもっている⁸⁻¹⁾。最近、TiB₂-B₄C系複合セラミックスは、B₄C相に TiB₂粒子が析出することで、機械的性質が向上するという報告がなされている^{8-2), 8-3)}。この機械的性質の向上は、曲げ強さの増加、破壊靱性の増大、高温特性の改善などである。人工衛星に衝突する宇宙ゴミ (スペースデブリ) への衝撃板や防弾板への応用として重要となるメカニズムは Fig. 8-1 に示すように、き裂の伝播をさまざまな方向の析出硬質粒子で止めることや、き裂を析出硬質粒子により迂回させることによってき裂伝搬距離を長くし、破壊靱性値 K_{IC}を向上させることである。このようにき裂進展を抑制したり、応力緩和機構を有する設計が、より多くのエネルギーを吸収するために重要となり、このメカニズムが耐衝撃性 (防弾性能) の向上に期待される。本章では、TiB₂-B₄C系複合セラミックスを作製し、耐衝撃性の結果を述べる。また衝撃速度の比較を Fig. 8-2 に示す。

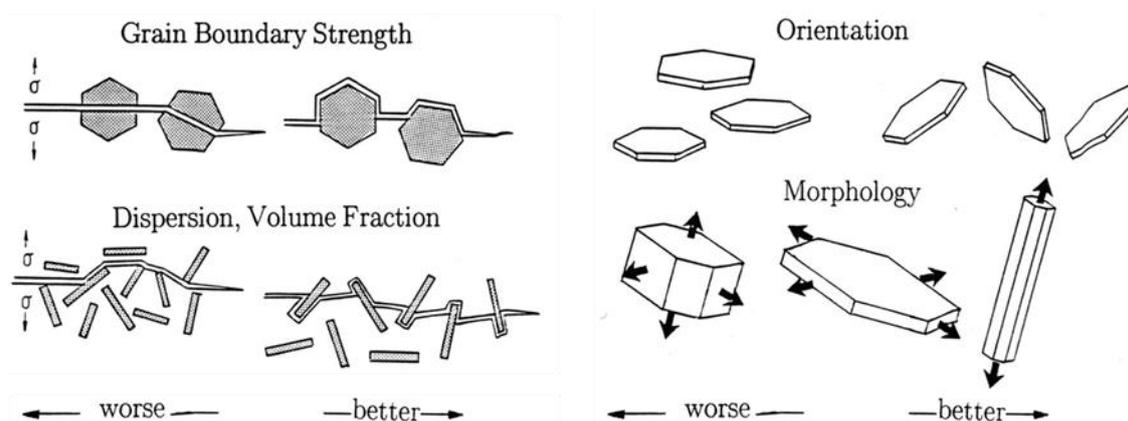


Fig. 8-1 The design summary of bulletproof armor and clothes.



Fig. 8-2 Speed comparison between bullet and space debris.

8.2 防弾モデル

Fig. 8-3 に繊維系複合材料を基本とする防弾材料のコンセプトを示す。本研究において、新しく設計した $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$ 系複合セラミックスと繊維によって複合化した防弾モデルである。

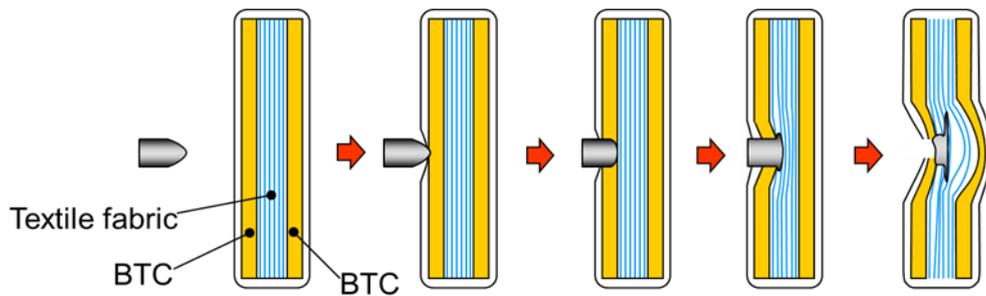


Fig.8-3 The concept of fiber-based bulletproof material on a bullet.

8.3 NIJ 規格

防弾板の性能を評価するために、米国のグアム島（米軍基地内）において実弾試験を行った。米国では防弾性能評価規格である NIJ 規格が存在し、NIJ スタンドアード-0101.06 として（バリスティックレジスタンスボディーアーマー）という規格が、National Institute of Standards and Technology（NIST）および Office of Law Enforcement Standards（OLEs）によって標準化された規格である⁸⁻⁴⁾。本研究では NIJ 規格に準拠し、防弾板性能評価のために実弾試験を行った。

8.4 実験方法

8.4.1 原料および試料作製法

B₄C および TiB₂ 粉末は市販品を使用した。B₄C 粉末は平均粒径 0.75 μm であり、電気化学工業製である。TiB₂ 粒子は平均粒径 0.9 μm で、ハーマンシュタルク製である。また焼結助剤として、WC を微量に添加している。これらの粉末の化学分析値と粒径を Table 8-1 に示す。Fig. 8-4 には作製プロセスを示す。

Table 8-1 The chemical analysis data and the average particle size of B₄C, TiB₂ and CeB₆ powders.

Raw materials	Chemical and spectrographic analysis (wt%)				Particle size (μm)
B ₄ C	B : 79.0	C : 20.8	H : 0.007	N : 0.04	0.75
	O : 0.16	Ti : 0.0003	Fe : 0.08	Co : 0.00025	
	Cu : 0.0008	Mn : 0.0006	Na : 0.0002		
TiB ₂	Ti : 66.5	B : 30.0	O : 1.48	C : 0.18	9.0
	F : 0.13	N : 0.12	H : 0.12		
CeB ₆	Ce : 68.05	B : 31.72	C : 0.02	O : 0.1460	5.0
	Fe : 0.05	N : 0.0048			

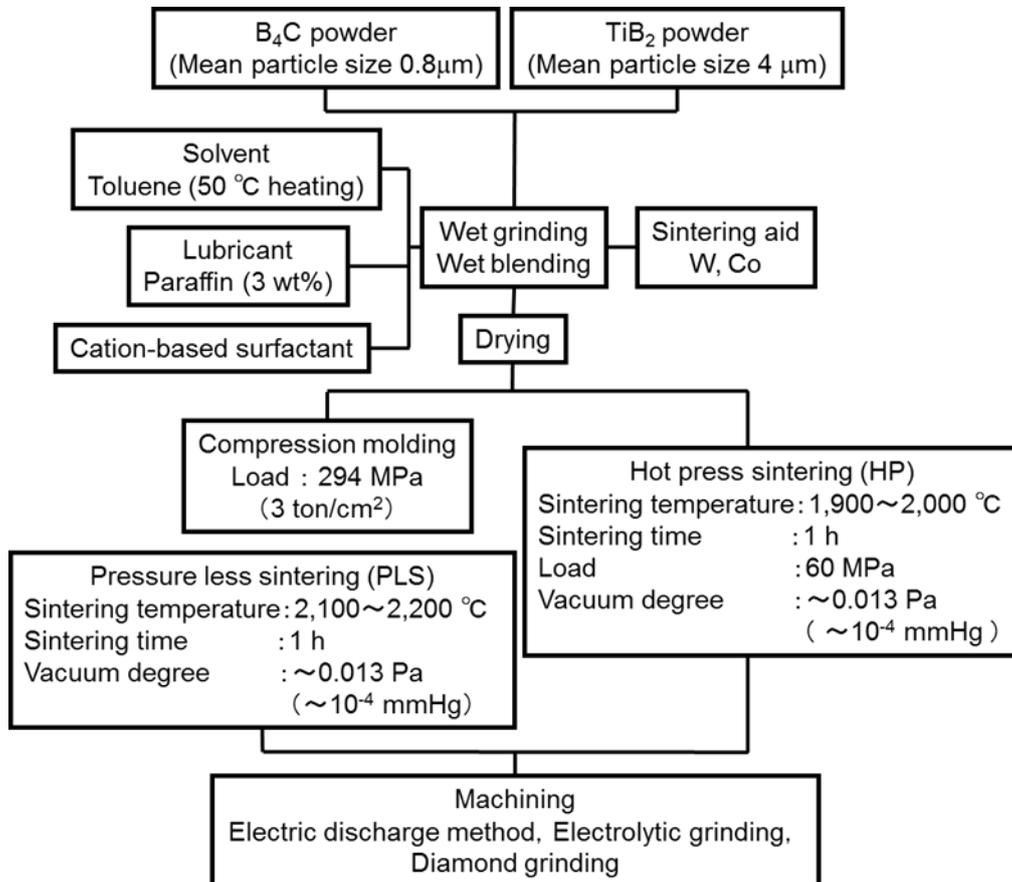


Fig. 8-4 The schematic diagram of fabrication process of pressure-less sintering and hot-pressing.

8.4.2 粉砕および混合方法

原料粉末は高速遠心ボールミルによって、トルエン-パラフィン溶液中で湿式粉砕・混合を行った。粉砕時間は 30 min である。粉砕・混合後、空气中で乾燥をした。この粉砕・混合過程で WC-Co がコンタミとして添加されるが、これは TiB_2 と B_4C の焼結助剤としての役割を果たしている。 B_4C に対して TiB_2 の添加量は 0, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 wt% である⁸⁻⁵⁾。

8.4.3 焼結方法（常圧焼結法およびホットプレス法）

WC-Co 製の型（サイズ： $70 \times 70 \times 7 \text{ mm}^3$ ）に、294 MPa の圧力で成形した。圧縮成形体の気孔率は 22~32 % である。黒鉛発熱体を用いた真空焼結装置を用い、圧縮成形体を焼結した。常圧焼結法の場合には焼結温度 2,000~2,200 °C で焼結時間 1 hour の条件で焼結を行った。一方、ホットプレスの場合には焼結温度 1,900~2,000 °C で焼結時間 1 hour、圧力 60 MPa、真空度 0.013 Pa の焼結条件で焼結を行った。この場合も黒鉛製の型を用いた。焼結体はダイヤモンド砥石による研削盤によって 0.2 μm の表面粗さに仕上げた。

8.4.4 焼結体の評価方法

焼結体密度は組成により異なるが、2.52~4.52 の密度である。硬さはマイクロビッカース硬さを用い、1.62 N で測定した。曲げ強さは、三点曲げ試験法で行った。破壊靱性は IF 法により測定した⁸⁻⁶⁾。動的ヤング率は、縦振動法であるピエゾ式複合振動子法を用いた⁸⁻⁷⁾。組織観察および分析は OM, SEM, EPMA, EDS, XRD を用いた。

8.4.5 実弾試験条件

Table 8-2 に示すような銃器および弾を用い、NIJ 規格のレベルによる実弾試験を行った。セラミックスは、繊維とポリマーにより複合化させたものを使用した。

Table 8-2 Sample condition of live ammunition test.

NIJ LEVEL	Small arms	Bullet	Number of ceramics	Thickness of textile fabric (mm)
II	S&W M686	357Magnum	1	5
III A	S&W M629	44Magnum	1	5
III A+	Tokarev	7.62×25	1	5
III	308 winchester	7.62	1	5
III	308 winchester	7.62	2	5
III	308 winchester	7.62	3	20

8.5 結果および考察

8.5.1 焼結体の特性評価結果

Fig. 8-4 に常圧焼結法により作製した B_4C -50% TiB_2 焼結体の SEM 写真を示す。焼結条件は真空中で、焼結温度 2,100 °C により作製したものである。白色相が TiB_2 相で、黒色相が B_4C 相である。また Table 8-4 に密度および機械的性質の結果をまとめたものを示す。 TiB_2 、 B_4C および CeB_6 は、単味焼結体よりも複合化することで曲げ強さや硬さ、破壊靱性が向上していることが確認された。 B_4C -50% TiB_2 焼結体においては、 B_4C 粒子および TiB_2 粒子が細かく分散することで、硬さや曲げ強さ、破壊靱性が向上し、これは複合材料の定義のひとつである粒子分散強化機構に相当する。

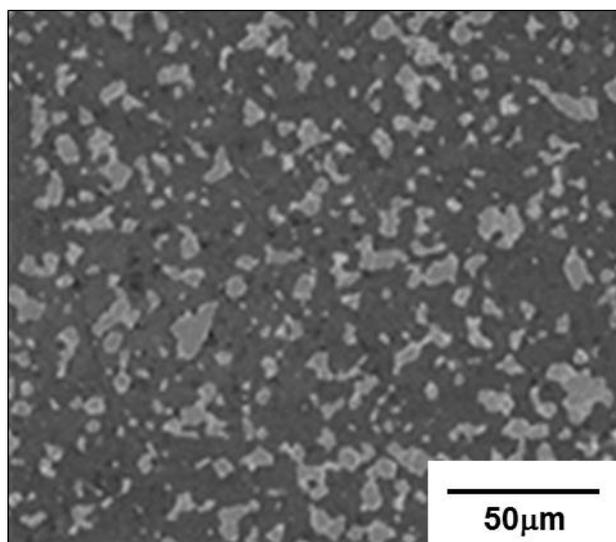


Fig. 8-4 The SEM microstructure of B_4C -50% TiB_2 composites sintered under zero pressure, in a vacuum, at 2,100 °C.

Table 8-4 Mechanical Properties of B₄C, TiB₂, CeB₆, B₄C-TiB₂, TiB₂-CeB₆

Materials		Density (g / cm ³)	Bending Strength σ_B (MPa)	Young's Modulus E (GPa)	Shear Modulus G (GPa)	Poisson's ratio	Micro-Vickers Hardness (GPa) Load 4.9N	Fracture Toughness (MPam ^{1/2})
B ₄ C	(HP [*])	2.54	410 – 490	406.8	173.8	0.170	35.7 – 37.6	2.3 – 2.5
B ₄ C-30wt%TiB ₂	(HP [*])	3.02	690 – 810	454.7	195.0	0.166	38.6 – 45.2	3.2 – 4.0
B ₄ C-50wt%TiB ₂	(HP [*])	3.38	780 – 880	479.7	206.2	0.163	28.0 – 32.9	4.1 – 5.3
B ₄ C-70wt%TiB ₂	(HP [*])	3.76	740 – 830	498.2	214.9	0.159	25.1 – 32.9	5.2 – 6.3
TiB ₂	(HP [*])	4.52	690 – 840	556.5	241.9	0.150	23.7 – 28.8	4.5 – 5.3
B ₄ C	(PLS [#])	2.43	230 – 400	405.9	173.4	0.169	30.8 – 36.6	2.5 – 5.3
B ₄ C-10wt%TiB ₂	(PLS [#])	2.63	420 – 520	–	–	–	31.9 – 40.1	2.3 – 3.1
B ₄ C-30wt%TiB ₂	(PLS [#])	3.10	480 – 680	458.2	196.5	0.166	31.5 – 41.2	3.4 – 4.3
B ₄ C-40wt%TiB ₂	(PLS [#])	3.08	450 – 740	–	–	–	24.8 – 32.3	3.7 – 5.0
B ₄ C-50wt%TiB ₂	(PLS [#])	3.40	520 – 810	480.2	206.3	0.164	28.9 – 33.9	4.0 – 5.6
B ₄ C-70wt%TiB ₂	(PLS [#])	3.84	400 – 620	–	–	–	23.2 – 25.6	4.4 – 6.0
B ₄ C-90wt%TiB ₂	(PLS [#])	3.82	300 – 460	–	–	–	18.0 – 20.0	4.3 – 5.9
TiB ₂	(PLS [#])	4.27	230 – 480	540.6	234.8	0.151	20.9 – 23.9	4.8 – 7.9
TiB ₂ -10vol%CeB ₆	(HP [*])	4.51	510 – 650	525	–	–	22.7 – 29.2	5.5 – 9.3
TiB ₂ -30vol%CeB ₆	(HP [*])	4.57	570 – 1050	418	–	–	25.1 – 34.1	3.2 – 5.9
TiB ₂ -50vol%CeB ₆	(HP [*])	4.63	500 – 880	394	–	–	23.4 – 29.6	2.7 – 4.9
TiB ₂ -70vol%CeB ₆	(HP [*])	4.68	370 – 860	334	–	–	20.5 – 25.0	3.0 – 5.5
TiB ₂ -90vol%CeB ₆	(HP [*])	4.74	460 – 880	276	–	–	20.7 – 25.3	2.4 – 4.6
CeB ₆	(HP [*])	4.77	320 – 420	279	–	–	19.9 – 22.7	2.0 – 2.7

HP^{*} : Prepared by hot-pressing method. PLS[#] : Prepared by pressureless-sintering method.

8.5.2 実弾試験結果

Fig. 8-5, Fig. 8-6 および Fig. 8-7 に NIJ 規格のレベル II および III に相当する実弾試験結果の写真を示す。Fig. 8-5 に示す NIJ 規格のレベル II 相当の結果は、弾が防弾板を貫通することがなく、背面突出量は 10 mm であった。Fig. 8-6 に示すレベル III 相当の結果は、弾の貫通がなく、背面突出量は 18 mm であった。Fig. 8-7 に示すレベル III 相当の結果は、弾の貫通も、背面の突出も確認されなかった。これらの実弾試験結果のまとめを Table 8-5 に示す。

破面の観察として Fig. 8-8 に示す写真は、Fig. 8-7 の着弾点の拡大写真で、着弾点から放射状にエネルギーの伝わる様子が確認でき、セラミックスはちりぢりに破壊されている状態が観察された。Fig. 8-9 (a), (b) に示す写真は、どちらも着弾点から採取したもので、(a) では B_4C が硬質である TiB_2 にへばり付く様子が観察された。一方、(b) は同じスケールであるがちりぢりに破壊され、エネルギーを多く吸収している状態である様子が見てとれる。

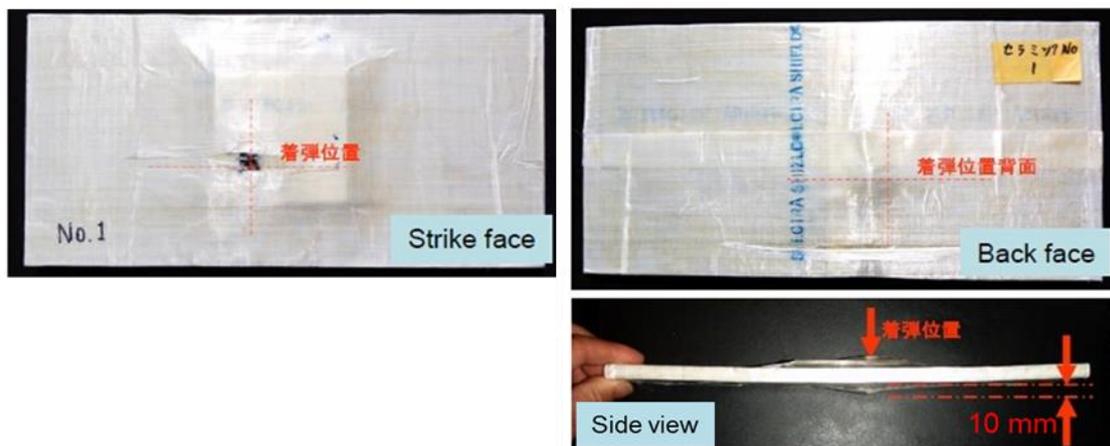


Fig. 8-5 Test result of NIJ level II.

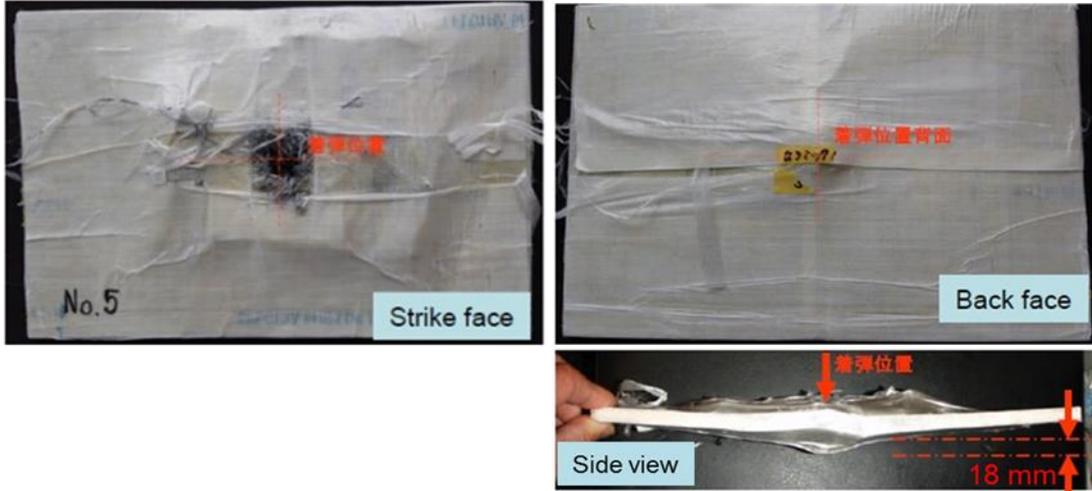


Fig. 8-6 Test result of NIJ level III.

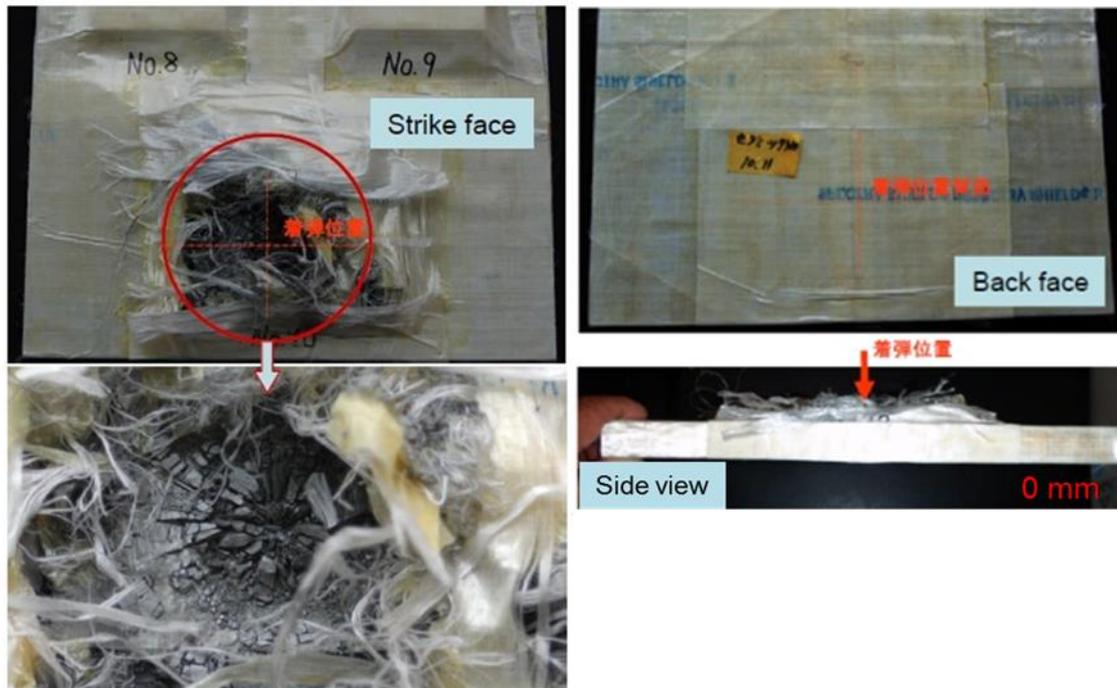


Fig. 8-7 Test result of NIJ level III.

Table 8-5 Results of bulletproof testing of BTC plate.

Test No.	Sample		Small arms & Bullet, distance		NIJ level	Through hole	Excess cense quantity
	Number of ceramics	Thickness of textile fabric					
1	1 plate	5 mm	S&W	357	II	None	10 mm
			M686	Magnum			
			5 m				
2	1 plate	5 mm	S&W	44	III A	None	15 mm
			M629	Mugnum			
			5 m				
3	1 plate	5 mm	Tokarev	7.62 × 25	III A+	None	25 mm
			5 m				
4	1 plate	5 mm	308	7.62	III	None	35 mm
			winchester				
			15 m				
5	2 plate	5 mm	308	7.62	III	None	18 mm
			winchester				
			15 m				
6	3 plate	20 mm	308	7.62	III	None	0 mm
			winchester				
			15 m				

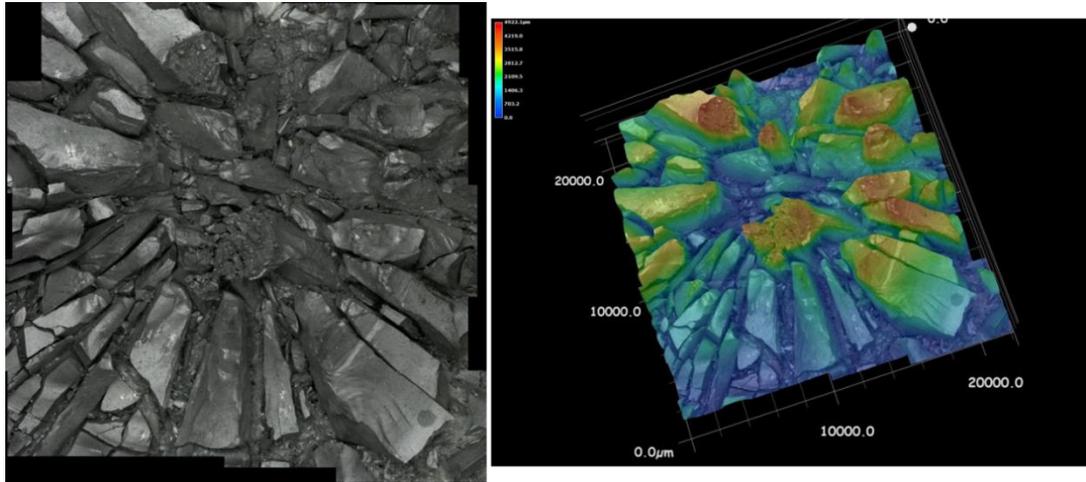


Fig. 8-8 Test result of NIJ level III. Macrograph of minimum shot.

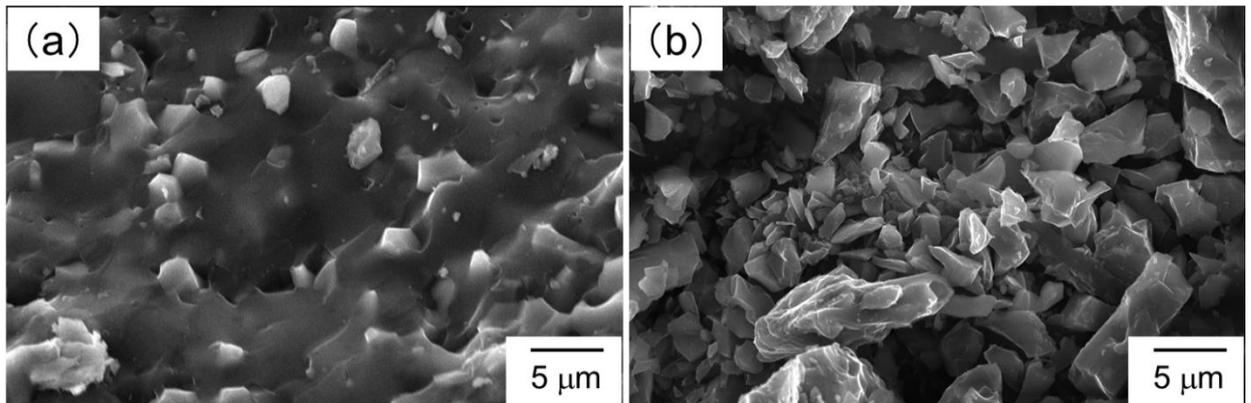


Fig. 8-9 Fracture surface of bulletproof BTC ceramics at 870 m/s.

8.6 シミュレーション結果

防弾性能のメカニズムをシミュレートするために、SIMULIA Abaqus Version 6.8 を用いてシミュレーションを行った。その結果を Fig. 8-10 に示す。シミュレーション結果では弾が防弾板を貫通することなく、これは実弾試験と一致する結果となった。

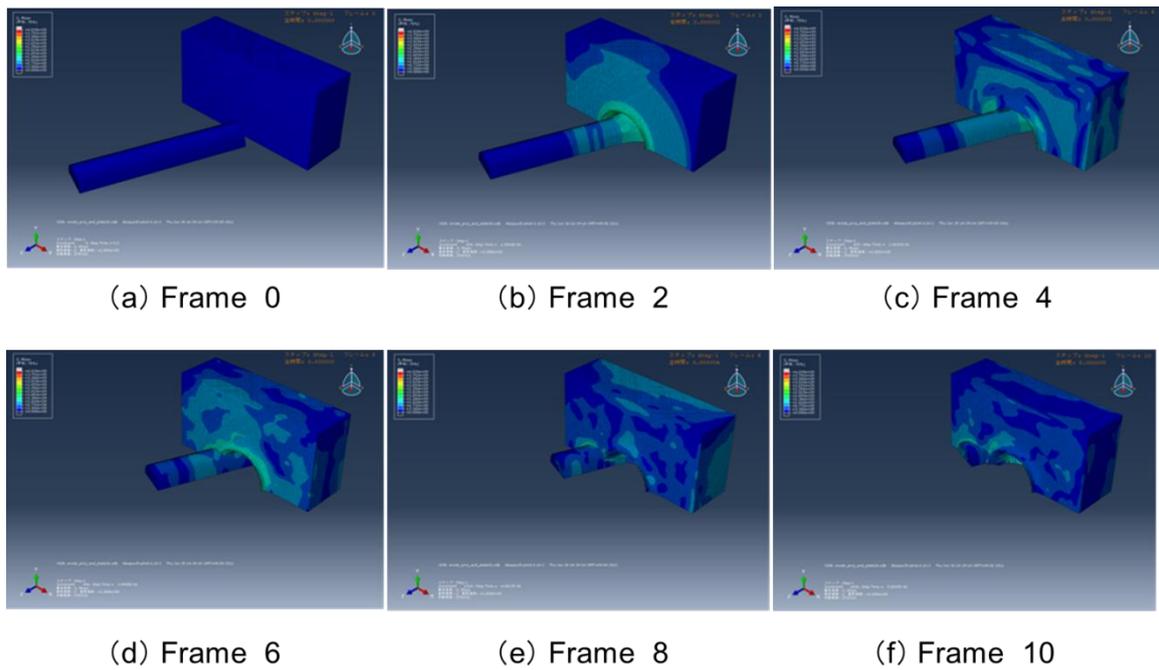


Fig. 8-10 Result of simulation at 870 m/sec.

8.7 小括

防弾材料として作製した試料と防弾テストの結果を次に示す。

- (1) $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$ 系複合セラミックスは、ほぼ理論密度の焼結体を得られた。
- (2) $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$ 系複合セラミックスの破壊靱性は $7.0 \text{ MPam}^{1/2}$ であった。
- (3) 防弾瀕能は $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$ 系複合セラミックスが他のセラミックスに比べて、優れた性能を示した。
- (4) $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$ 系複合セラミックスの曲げ強さ、動的ヤング率、マイクロビッカース硬さの値は、 880 MPa , 498 GPa , 5.5 GPa であった。
- (5) 熱伝導率は $0.06\sim 0.3 \text{ cal}/^\circ\text{C} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$ であった。
- (6) 実弾試験に用いた弾丸速度 $325\sim 878 \text{ m/s}$ では、NIJ 規格の 5 つ (II A、II、III A、III、IV) 全てに適用していることがわかった。
- (7) $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$ 系複合セラミックスの防弾性能は NIJ 規格のレベル IV をクリアした。
- (8) $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$ 系複合セラミックスを用いた防弾板は放射状の破壊が認められたが、弾丸が防弾板を貫通することはなかった。
- (9) SIMULIA Abaqus Version 6.8 を用いて弾丸テストをシミュレーションした結果、実弾試験との一致が認められた。

8.8 文献

- 8-1) K. I. Portnoj, G. V. Samsonov and K. I. Frolova, “Einige Eigenschaften von Legierungen aus Titanborid und Chromtitanboride mit Borkarbid”, Planseeberichte Für Pulvermetallurgie, 1961, Bd.8, pp.195-199.
- 8-2) K. Nishiyama and S. Umekawa, “BORON CARBIDE-TITANIUM DIBORIDE COMPOSITES”, Trans. JSCM, 1985, Vol.11, No.2, pp.53-62.
- 8-3) J. Liu and P. D. Ownby, “Boron Carbide Reinforced Alumina Composites”, J. Am. Ceram. Soc. 1991,74, 3, pp.674-677
- 8-4) Ballistic Resistance of Body Armor NIJ Standard-0101.06, U.S. Department of Justice, Office of Justice Programs, National Institute of Justice, (2011) 1-92.
- 8-5) K. Nishiyama: “Processing and Microstructural Characterization of Dense TiB_2 Pressureless-sintered with Ni_7Zr_2 ”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 37 (1989) 898-902.
- 8-6) K. Nishiyama, H. Someya, S. Umekawa, M. Ohmoriet: “Application of Indentation and Single Edged Pre-crack Beam Techniques to Determine Fracture Toughness of Boron Carbide-Titanium Diboride Ceramics”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 36 (1989) 133-139.
- 8-7) J. Zacharias: “The temperature dependence of Young's modulus for nickel”, Phys. Rev., 44 (1933) 116-122.

第9章 セラミックスおよびサーメットの弾性・擬弾性挙動

9.1 緒言

第2章、第3章および第4章ですでに明らかにした複合セラミックス、 $\text{TiB}_2\text{-WC}$ 系、 $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6$ 系および $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6\text{-WC}$ 系は高硬度、高強度、高靱性を有するセラミックスであることを示した。現在の先端セラミックス材料の破壊靱性は、セラミックス-セラミックス系の K_{IC} は $2\sim 8\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であり、セラミックス-金属系の超硬合金は $20\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ である。それに対して金属材料の破壊靱性は約 $200\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ である⁹⁻¹⁾。材料の中ではセラミックスの破壊靱性が最も小さく金属の約 $1/30\sim 1/100$ である。破壊靱性に優れたセラミックスの実現が望まれているが、この開発を行うためには、セラミックスの粒界の界面における力学挙動の解明が最も重要であると考えられる。そのためには内部摩擦測定^{9-2)~9-7)}を用い振動や衝撃に対する材料のエネルギー吸収能の大きさを調べ、さらに材料内部の界面における微小塑性を評価して、得られた知見を材料の設計に資する必要がある。

そこで本章においては、内部摩擦機構が異なると推定される材料を選定し、セラミックス系ではアルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2)、ムライト ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_3$)、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、サイアロン (Sialon)、炭化ケイ素 (SiC)、二ホウ化チタン-炭化ホウ素 ($\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$)、ネオジ・ニオブナイブレート (NdNbO_4)、サーメット系では最も代表的なサーメット合金の一つである超硬合金 (WC-Co 系) について弾性係数、内部摩擦および微小塑性について測定した結果から、今後のセラミックス系複合材料の開発に必要な知見について述べる。

9.2 試料および試験片

(1) 試料

内部摩擦および微小塑性に関する実験に用いた試料を Table 9-1 に示す。内部摩擦機構が異なると推定される材料を選定し、セラミックス系ではアルミナ (Al_2O_3)、ムライト ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_3$)、ジルコニア (ZrO_2)、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、サイアロン (Sialon)、炭化ケイ素 (SiC)、二ホウ化チタン-炭化ホウ素 ($\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$)、ネオジ・ニオブナイブレート (NdNbO_4)、イットリウム・ニオブナイブレート ($\text{YNbO}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$)、サーメット系では最も代表的なサーメット合金の一つである超硬合金 (WC-Co 系) を検討試料とした。またセラミックス試料の作製の際に用いた焼結助剤については表中に示してある。サーメット系に属する超硬合金 (WC-Co) についての測定試料は WC に対する Co の添加量が 4.5~20 wt% の範囲の 13 種類である。

Fig. 9-1 に実験に用いた WC-Co 焼結体の組織写真を示す。二段レプリカ法によって作製した顕鏡試料を透過電子顕微鏡によって撮影した組織写真である。WC の粒子径は 1~4.5 μm の範囲である。

Table 9-1 Test specimens of ceramics and cermets for internal friction measurement.

Ceramics	Densification aids	Cermet	Densification aids
Al_2O_3	-	WC-Co	-
ZrO_2	2.8% Y_2O_3	WC-16wt% Co (WC:4.5 μm)	-
Mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_3$)	-	WC-16.5wt% Co (WC:2.5 μm)	-
Sialon ($\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$, $x<5$)	-	WC-11wt% Co (WC:4 μm)	-
Si_3N_4	6% Y_2O_3 +4% MgO	WC-13.5wt% Co (WC:<1 μm)	-
SiC	B+C	WC-11wt% Co (WC:2.5 μm)	-
SiC	Al_2O_3	WC-20wt% Co (WC:2.5 μm)	-
B_4C	B+C	WC-8.5wt% Co (WC:4 μm)	-
TiB_2	Ni_7Zr_2	WC-8wt% Co (WC:2.5 μm)	-
ZrB_2	-	WC-12wt% Co (WC:<1 μm)	-
$\text{B}_4\text{C-50wt% TiB}_2$	WC	WC-4.5wt% Co (WC:1 μm)	-
$\text{NdNbO}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$	-	WC-6wt% Co (WC:1 μm)	-
$\text{YNbO}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$	-	WC-6wt% Co (WC:1.2 μm)	-
		WC-5.5wt% Co (WC:2.5 μm)	-

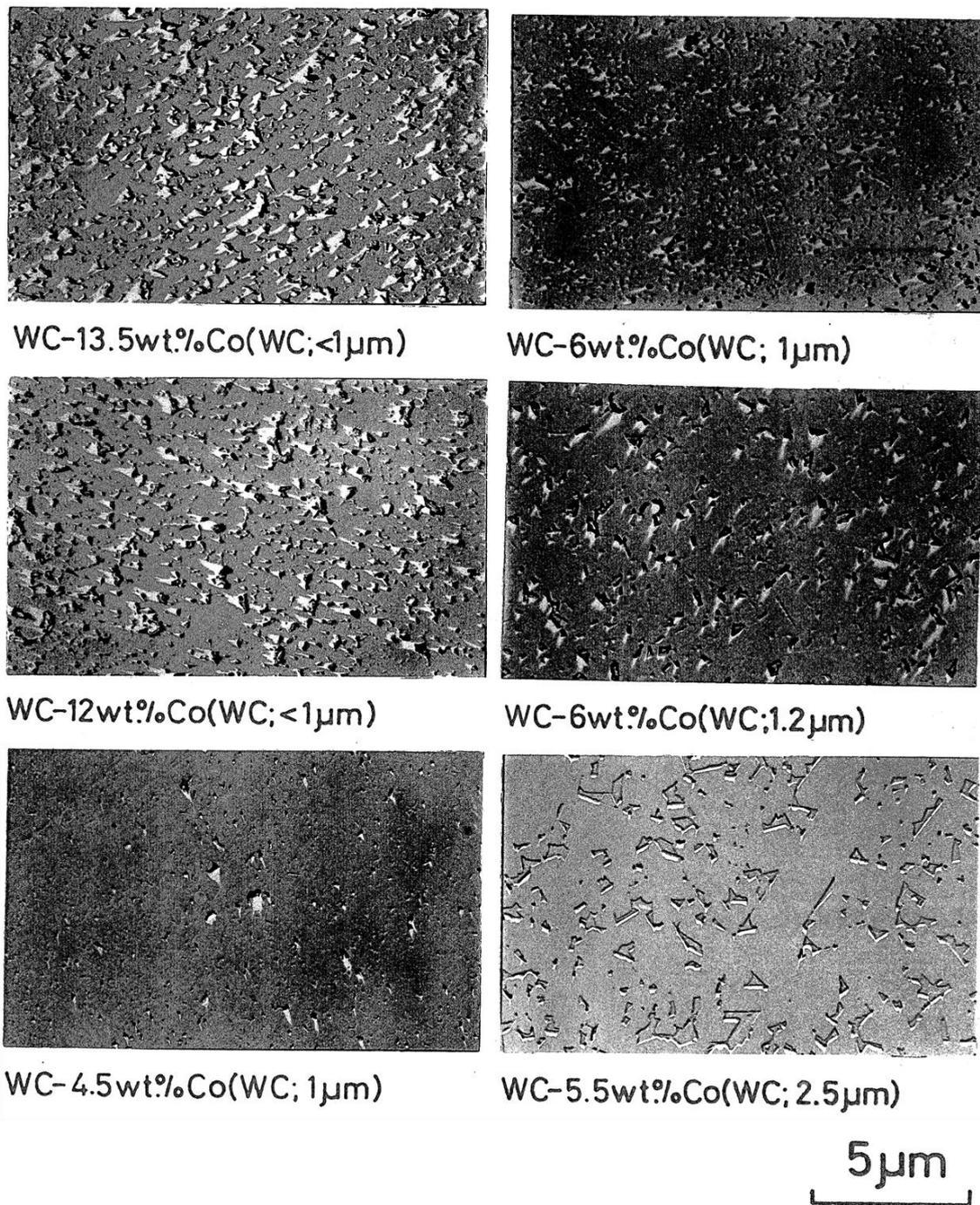


Fig. 9-1 TEM microstructures of WC-Co alloys using replica technique.

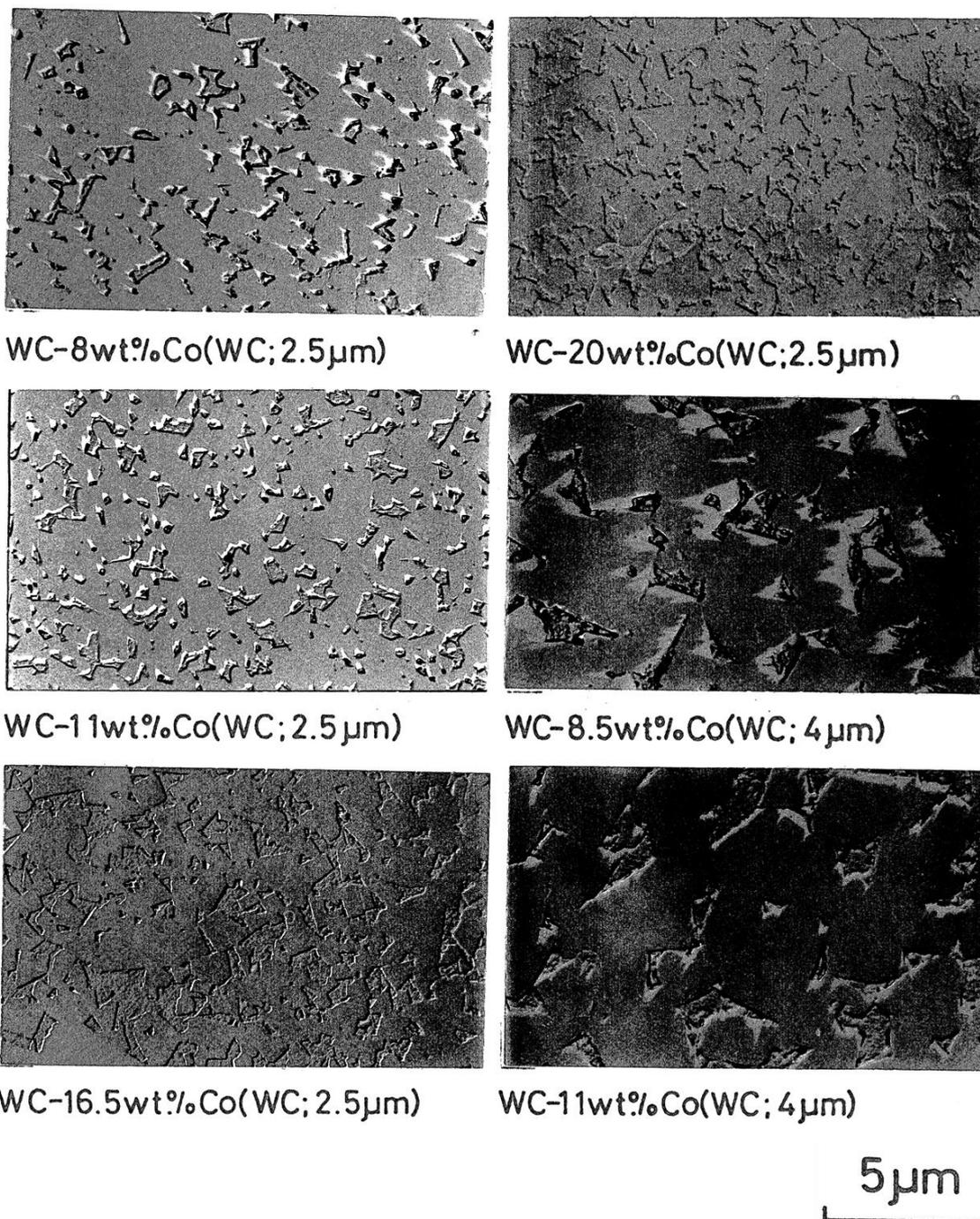
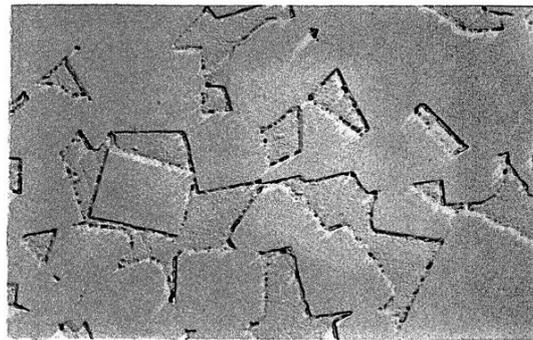


Fig. 9-1 TEM microstructures of WC-Co alloys using replica technique.

(Continue)



WC-16wt.%Co(WC;4.5 μ m)

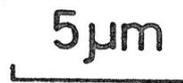


Fig. 9-1 TEM microstructures of WC-Co alloys using replica technique.

(Continue)

(2) 試験片

内部摩擦測定に用いた試験片は二種類用意した。Fig. 9-2 は横振動法用の板状試験片で幅 12 mm×厚さ 1.5 mm×長さ 100 mm の寸法である。Fig. 9-3 はねじり振動法用試験片で、直径 6 mm、平行部 50 mm、両側の掴み部は一辺が 8.5 mm、長さ 100 mm の直方体である。

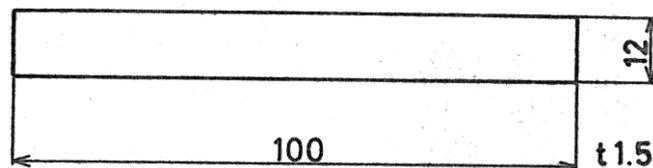


Fig. 9-2 Specimen for transvers vibration.

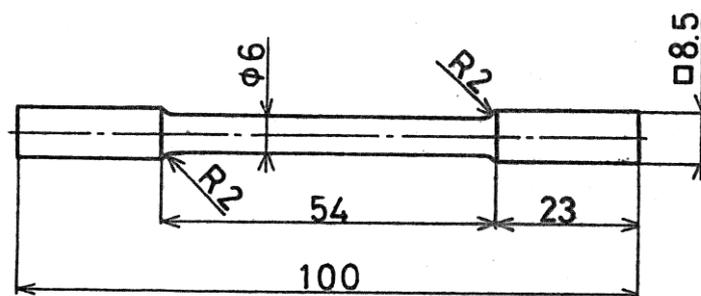


Fig. 9-3 Specimen for torsional vibration.

9.3 内部摩擦測定法および微小塑性算出法⁹⁻⁸⁾

9.3.1 内部摩擦表示法

内部摩擦の大きさを表す方法として共鳴曲線の鋭さを表わす因子 Q^{-1} や対数減衰率 δ がある。

通常内部摩擦があまり大きくない場合には、

$$Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} \quad (9-3-1)$$

の関係が近似的に成り立つ。

実際問題としては、測定技術上の問題からしばしば上記の Q^{-1} や δ が高減衰能材料に対して使用される・減衰能の絶対値ではなく、異なる材料の減衰能を同一試験法により相対的に比較しようとする場合には、 Q^{-1} や δ の表示法で十分である。

本研究においては、上記の理由により内部摩擦を (9-3-1) 式により表わされる対数減衰率 δ (Logarithmic Decrement) を用いて表示した。

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \frac{A_0}{A_n} \quad (9-3-2)$$

ここで、 A_0 および A_n は、それぞれ 0 番目と n 番目の振幅である。

しかし、内部摩擦の比較的大きい材料においては、 Q^{-1} や δ の表示法では不適當であるためにエネルギーの損失率による表示法を用いる。

これは各種材料の 0.2 % 引張永久ひずみに相当するせん断応力振幅を用いてねじり振動法で測定した場合に得られる固有減衰能 (Specific Damping Capacity, 以下 S. D. C. と示す) で、これを特に固有減衰係数 (Specific Damping Index, 以下 S. D. I. と示す) と呼ぶ。

材料の種類により耐力 σ_y の大きさはまちまちであるし、また一方、S. D. C. の値そのものは同じ材料においても応力振幅に依存することが多いので、S. D. C. を用いることは有用である。

S. D. C.は一般的に振動する試験片の一周期当たりの振動エネルギー損失率として次のように定義される。

$$S.D.C = \frac{\Delta W}{W} = \frac{A_n^2 - A_{n+1}^2}{A_n^2} \quad (9-3-3)$$

ここで、 ΔW は一周期当たりのエネルギー損失、 W は弾性エネルギー、 A_n および A_{n+1} は n 番目と $(n+1)$ 番目の振幅である。

(9-3-3) 式の $\Delta W/W$ は、先に述べた対数減衰率とは、次のような関係がある。

$$\frac{\Delta W}{W} = (1 - e^{-2\gamma}) \quad (9-3-4)$$

9.3.2 両端自由—自由横振動法による測定⁹⁻⁴⁾

(1) 計算法および原理

横振動法は、両端自由—自由の二点支持による弦振動を用い、固有振動させ、その後自由減衰させることにより内部摩擦を測る方法である。対数減衰率は、自然減衰を行わせて記録した減衰波形から(9-3-2)式から求められる。

(a) 横振動法によるヤング率の決定法

横振動法よりヤング率を求めるため、まっすぐな梁の曲げ振動について考える。

Fig. 9-4において梁の方向に x 軸、曲げ方向に y 軸をとり、梁のたわみを $y(x,t)$ とし、微小部分 dx に作用する力を考える。

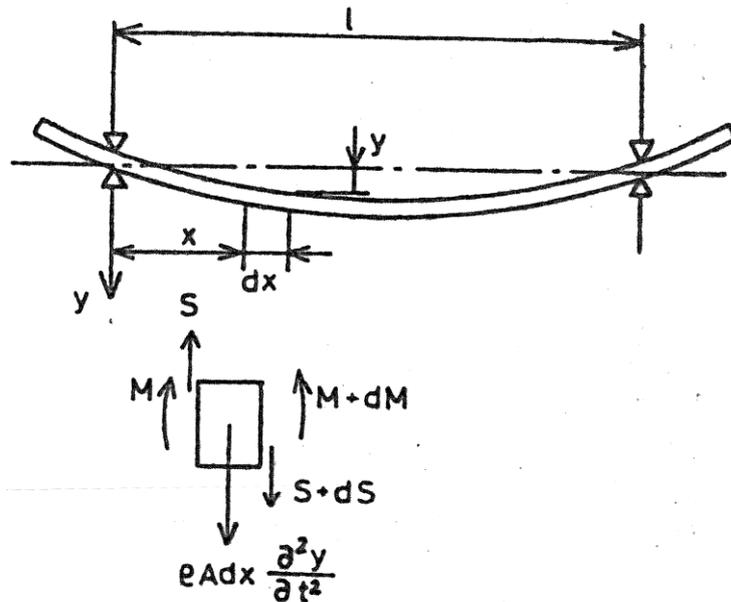


Fig. 9-4 Bending vibration of the beam.

梁の断面積を A ，断面二次モーメントを I ，材料の縦弾性係数を E とすれば、梁の理論により曲げモーメント M は、

$$M = -EI \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad (9-3-5)$$

せん断力 S は、

$$S = \frac{\partial M}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(EI \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) \quad (9-3-6)$$

$x+dx$ の右側に作用するモーメントとせん断力は、

$$M + dM = -EI \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left(EI \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) dx \quad (9-3-7)$$

$$S + dS = -\frac{\partial}{\partial x} \left(EI \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(EI \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) dx \quad (9-3-8)$$

単位体積の質量を ρ とすれば dx の部分の質量 $\rho A dx$ であるので、この部分に対する運動方程式は、

$$\rho A dx \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(EI \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(EI \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(EI \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) \quad (9-3-9)$$

すなわち

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(EI \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) + \rho A \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0 \quad (9-3-10)$$

均一な梁の場合には、 EI は一定であるから

$$EI \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} + \rho A \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0 \quad (9-3-11)$$

これが、曲げ振動方程式である。これを解くと、

$$Y = C_1 \cos \lambda_x + C_2 \sin \lambda_x + C_3 \cosh \lambda_x + C_4 \sinh \lambda_x \quad (9-3-12)$$

となる。ここで、

$$\lambda^4 = \frac{\omega^2 \rho A}{EI} \quad (9-3-13)$$

であり、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 は、境界条件によって決められる。両端自由の場合、境界条件は試験片の長さを l として、

$$\begin{aligned}
 x=0 & : \quad \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} = 0 & \frac{\partial^3 Y}{\partial x^3} = 0 \\
 y=l & : \quad \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} = 0 & \frac{\partial^3 Y}{\partial x^3} = 0
 \end{aligned}$$

となり、固有値 $\lambda = 4.730$ である。

そこで試験片の固有振動数を f とすると (9-3-13) 式と $\omega = 2\pi f$ の関係より

$$E = \frac{4\pi^2 f^2 A \rho}{I} \left(\frac{l}{4.730} \right)^4 \quad (9-3-14)$$

となる。

また試験片断面形状が幅 b 、高さ h の矩形であることから、断面二次モーメントは

$$I = \frac{1}{12} b h^3 \quad (9-3-15)$$

なので、求めるヤング率 E は、

$$E = 9.6576 \times 10^{-9} \times \frac{\gamma \cdot l^4}{n^2} f^2 \quad (9-3-16)$$

となる。

(b) 最大ひずみ振幅の決定法

横振動法において、自由端における振幅が a のときの最大ひずみ振幅 ε_{\max} を梁の曲げ振動の基礎方程式から求める。(9-3-12) 式に境界条件

$$x=0 \quad : \quad \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} = 0 \quad \frac{\partial^3 Y}{\partial x^3} = 0 \quad Y = a$$

を代入すると、

$$Y(x) = \frac{a}{2} \left\{ (\cos \lambda x + \cosh \lambda x) + \frac{\sin \lambda l + \sinh \lambda x}{\cos \lambda l + \cosh \lambda x} (\sin \lambda x + \sinh \lambda x) \right\} \quad (9-3-12')$$

となる。ここで固有値 $\lambda = 4.730$ と最大ひずみ振幅となる位置 $x = l/2$ を代入すると、

$$Y(l/2) = \frac{a}{2} \times (-1.2156) \quad (9-3-17)$$

また (2-3-12) 式より

$$\frac{d^2 Y}{dx^2} = -C_1 \lambda^2 \cos \lambda x - C_2 \lambda^2 \sin \lambda x + C_3 \lambda^2 \cosh \lambda x + C_4 \lambda^2 \sinh \lambda x \quad (9-3-18)$$

となり、これより

$$\frac{d^2 Y}{dx^2} \Big|_{(x=l/2)} = \frac{a}{l^2} \times (17.76579) \quad (9-3-19)$$

したがって、横振動法によって求められる最大ひずみ振幅は、(9-3-20) 式より求められる。

$$\varepsilon_{\max (x=l/2)} = \frac{\sigma}{E} = \frac{1}{E} \left(\frac{M}{Z} \right) = -\frac{I}{Z} \left(\frac{d^2 Y}{dx^2} \right) \Big|_{(x=l/2)}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{h}{2} \left(\frac{d^2 Y}{dx^2} \right)_{(x=l/2)} \\
&= -\frac{h a}{2 l^2} \times (17.76579) \qquad (9-3-20)
\end{aligned}$$

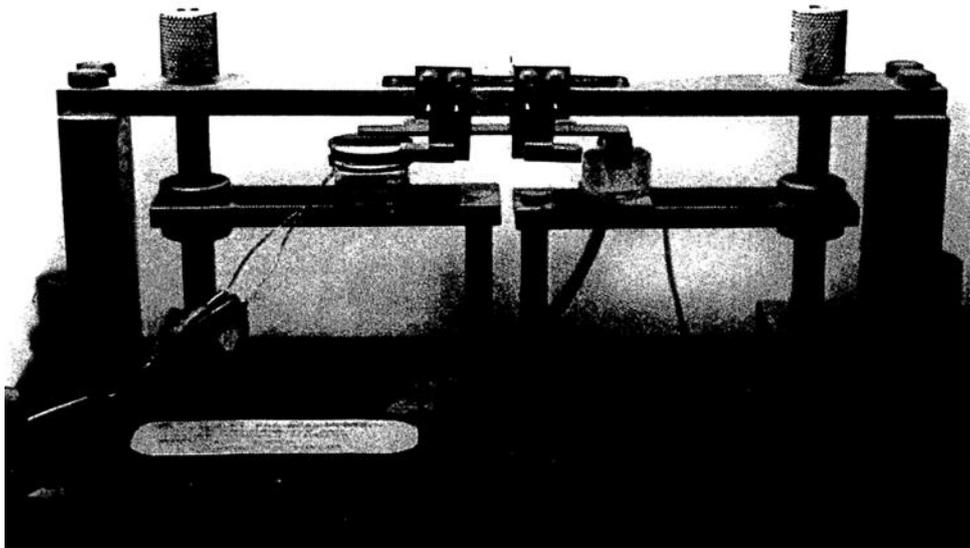


Fig. 9-5 Measuring apparatus for transverse vibration.

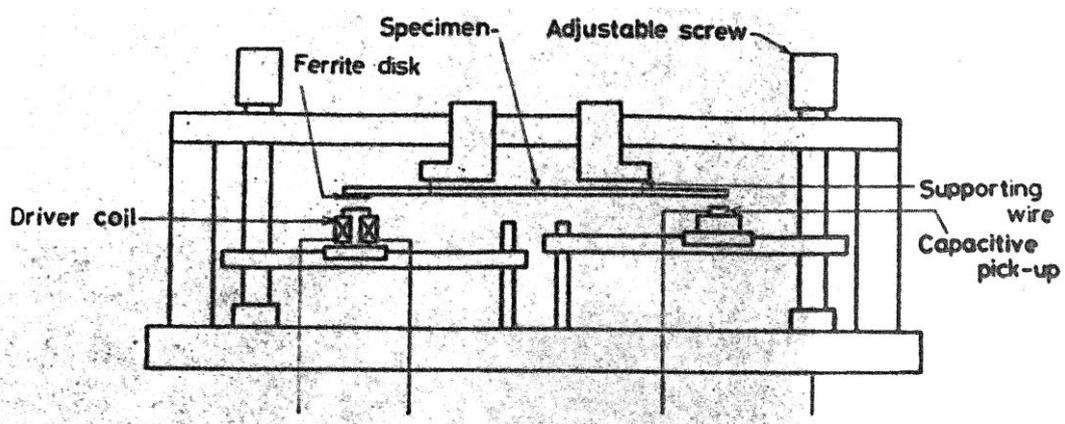


Fig. 9-6 Specimen supporting system.

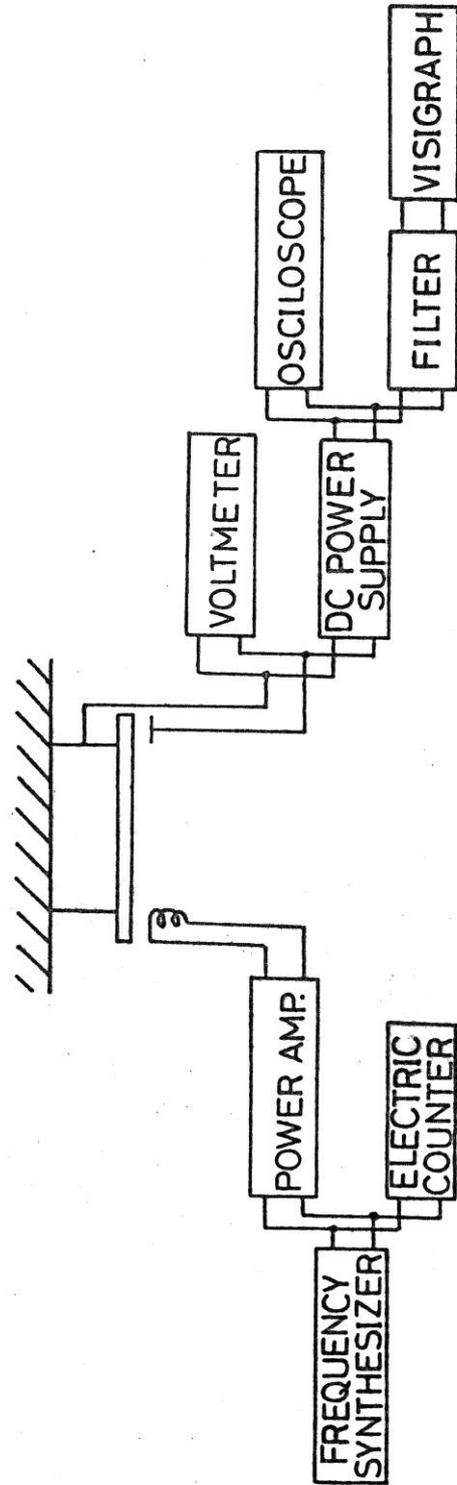


Fig. 9-7 Schematic drawing of transverse

9.3.3 Föpple-Pertz 型ねじり振動装置および計算法⁹⁻⁵⁾

ねじり振動型減衰能測定装置は、試験片に大きな応力振幅域でのねじり振動を与え、その自然減衰曲線より減衰を測定するものである。装置を Fig. 9-8 (a)に、概略図を Fig. 9-9 に示す。

この装置に覆いをかぶせポンプで真空に引き、室温から 850 °C 付近まで測定を行うことができる。装置を Fig. 9-8 (b)に示す。

振幅の調節器には、マイクロメーターヘッドを用いて、電磁コイルによって慣性バーを引きつけ試料に一定のひずみを与えておき、この状態で電磁コイルのスイッチを切り自然減衰をさせる。振幅の検出には、ストレインゲージ型の加速度ピックアップを使用し、ストレインゲージ型の加速度ピックアップを使用し、ストレインアンプで増幅して、電磁オシログラフで記録した。

最大表面ひずみ振幅は、次式により算出した。

$$\gamma = \frac{d}{2l} \tan^{-1} \frac{x}{L} \quad (9-3-21)$$

γ : 最大表面せん断ひずみ

d : 試験片の直径 (mm)

l : 試験片の平行部の長さ (mm)

L : 回転軸と振幅調節器軸との距離 (mm)

x : 振幅調節器の変位 (mm)

なお、測定装置には下記のものを使用した。

加速度ピックアップ : 三栄測器 9E07-A1-2L

ストレインアンプ : 三栄測器 6M53

電磁オシログラフ : 三栄測器 FR301

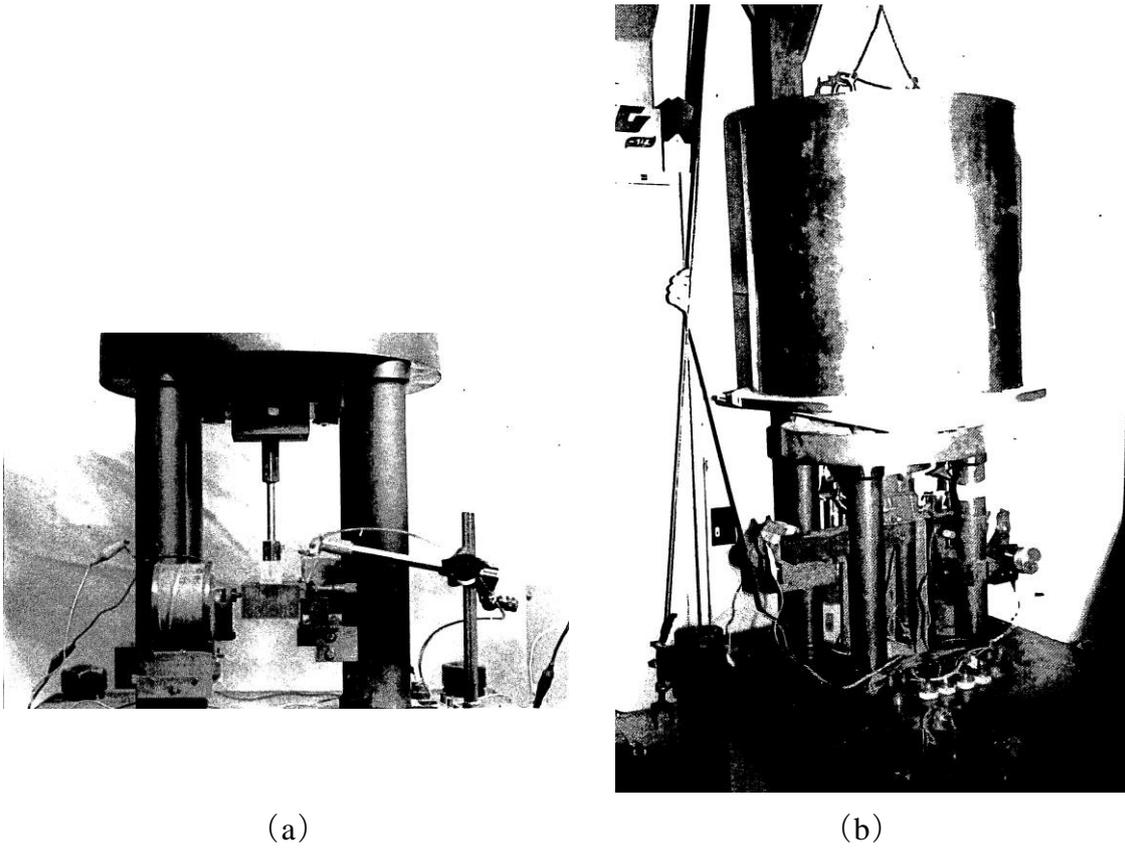


Fig. 9-8 Measuring apparatus for torsional vibration.

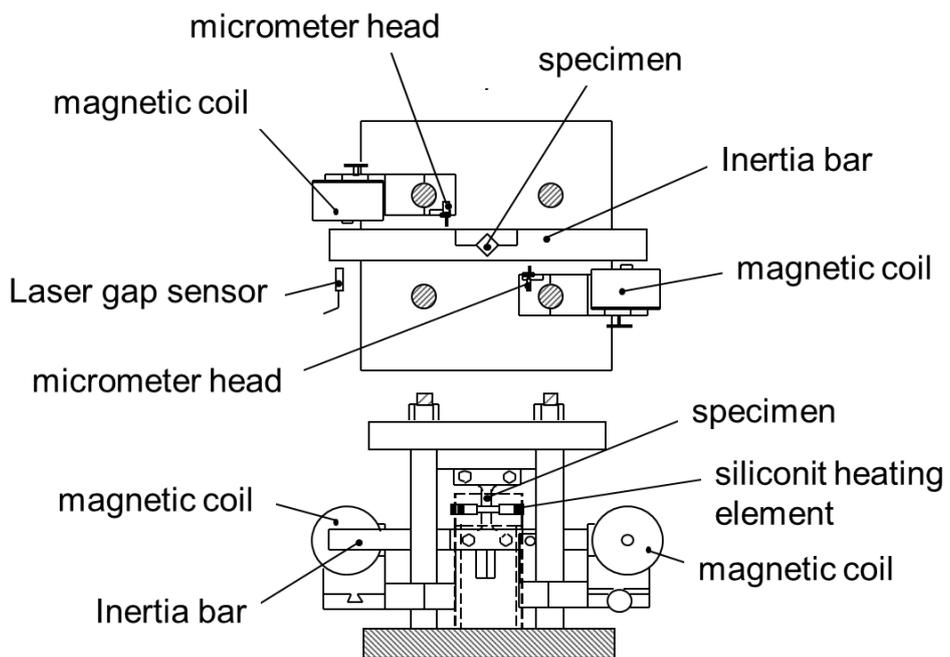


Fig. 9-9 Measuring apparatus for torsional vibration.

9.3.4 微小塑性歪の計算法^{9-10)~9-11)}

実験的に (9-3-1) 式を満たすような量が測定されたとすると振動変形の条件のもとでは試料内の応力は時間の関数として次式で表わされる。

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \quad (9-3-22)$$

ここで σ_0 は応力振幅、 ω は角振動数である。この場合の力学応答は

$$\varepsilon(\sigma) = \frac{\sigma}{M} + \varepsilon_p(\sigma) \quad (9-3-23)$$

となる。ここで M は弾性率である。(9-3-23) 式における第 1 項は弾性ひずみに相当し、また第 2 項の $\varepsilon_p(\sigma)$ は弾性からの偏奇、つまり広い意味での塑性ひずみに相当する。内部摩擦からみるとひずみ振幅に依存しない領域とひずみ振幅に依存する領域を含めては弾性的な振動変形を想定しているので、常に $\varepsilon_p(\sigma) \ll \sigma/M$ であって、その意味において $\varepsilon_p(\sigma)$ を微小塑性ひずみ (Microplasticity Strain) と呼ぶことができる。次に (9-3-1) 式では均一なひずみ分布のもとでは、次のように表すことができる。

$$\delta(\sigma_0) = \frac{M}{\sigma_0^2} \oint \varepsilon(\sigma) d\sigma \quad (9-3-24)$$

ここで、右辺の積分は時間 t を独立変数として振動の 1 周期にわたって行われるものであって、これは応力ひずみ曲線におけるヒステリシスループの面積を表わしている。弾性的な振動変形のもとでは応力振幅 σ_0 とひずみ振幅の間には当然

$$\varepsilon_0 = \sigma_0 / M \quad (9-3-25)$$

なる関係があるが、一般的にはひずみが試料内で不均一に分布し、 ε_0 は位

置の関数となる。このとき、ひずみ振幅は次式で表わされる。

$$\varepsilon_0(x, y, z) = \varepsilon_m \varphi(x, y, z) \quad (9-3-26)$$

ここで ε_{\max} は最大ひずみ振幅、 $\varphi(x, y, z)$ は規格されたひずみ分布関数である。

ε_{\max} を用いて (9-3-1) 式の定義は不均一なひずみ分布のもとでは測定値の内部摩擦を δ_{av} とすると

$$\delta_{av}(\varepsilon_{\max}) = \iiint \varepsilon_0^2 \delta(\varepsilon_0) dx dy dz / \iiint \varepsilon_0^2 dx dy dz \quad (9-3-27)$$

となる。

内部摩擦においては、試料内に不均一なひずみ分布を与えるので $\delta_{av}(\varepsilon_{\max})$ と真の内部摩擦 $\delta(\varepsilon_0)$ とは異なった量を表わす。そこで $\delta(\varepsilon_0)$ を求める。

Fig. 9-10 を考えると縦振動法においては、試料の長さを l とすれば、ひずみ分布関数は次のようになる。

$$\varphi(x, y, z) = \cos \pi z / l \quad (9-3-28)$$

このとき (9-3-27) 式は

$$\delta_{av}(\varepsilon_m) = \frac{4}{\varepsilon_m^2 l} \int_0^{\pi/2} \varepsilon_0^2 \delta(\varepsilon_0) dz \quad (9-3-29)$$

となる。

ここで (9-3-26) 式、(9-3-28) 式を用いて積分変数を z から ε_0 に変換すれば、次式を得る。

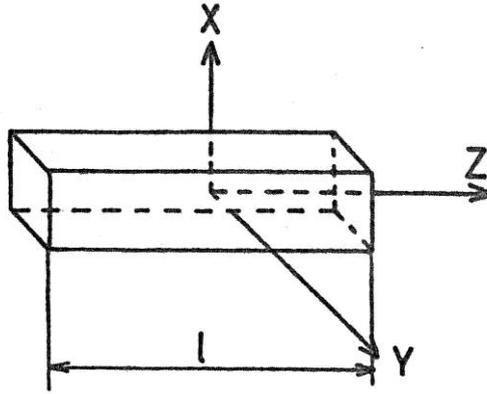


Fig. 9-10 Sample geometry of longitudinal vibration.

$$\delta_{av}(\varepsilon_{m a})_{\bar{x}} = \frac{4}{\pi \varepsilon_{m a x}^2} \int_0^{\varepsilon_{m a}} \frac{\varepsilon_0^2 \delta(\varepsilon_0)}{\sqrt{\varepsilon_{m a x}^2 - \varepsilon_0^2}} d\varepsilon_0 \quad (9-3-30)$$

次に $\delta_{av}(\varepsilon_{max})$ から $\delta(\varepsilon_0)$ への換算式を求めると、

$$\delta(\varepsilon_0) = \frac{1}{2\varepsilon_0^2} \frac{d}{d\varepsilon_0} \int_0^{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon_{m a}^2 \delta_{av}(\varepsilon_{m a})}{\varepsilon_0^2 - \varepsilon_{m a x}^2} d\varepsilon_{m a} \quad (9-3-31)$$

となる。同様にねじり振動では、

$$\delta(\varepsilon_0) = \left[\delta_{av}(\varepsilon_{m a})_{\bar{x}} + \frac{\varepsilon_{av}}{4} \frac{d\delta_{av}(\varepsilon_{m a})}{d\varepsilon_{m a x}} \right]_{\varepsilon_{m a} = \varepsilon_0} \quad (9-3-32)$$

横振動では、

$$\delta(\varepsilon_0) = \frac{1}{6\varepsilon_0^2} \frac{d}{d\varepsilon_0} \int_0^{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon_{m a x}}{\sqrt{\varepsilon_0^2 - \varepsilon_{m a x}^2}} \times \frac{d\{\varepsilon_{m a}^2 \delta_{av}(\varepsilon_{m a})\}}{d\varepsilon_{m a x}} d\varepsilon_{m a} \quad (9-3-33)$$

となる。

振動現象でのみ意味を持つ特殊な力学応答から一般的な力学応答（応力

とひずみの関係)を求めるためには(9-3-24)式をもとにして、 $\delta(\sigma_0)$ と $\varepsilon_p(\sigma)$ の具体的な換算式を考える。

はじめに応力-ひずみ曲線でみられるヒステリシスの形状を規定しておかなければならない。一般的にヒステリシスの形状は Fig. 9-11 に示すように2種類に類別できる。それぞれ離脱型ヒステリシスと摩擦型ヒステリシスである。いずれも Fig. 9-11 に示すように応力とひずみの間の弾性的直線関係からの偏奇、すなわち微小塑性ひずみ ε_p を定義することができる。

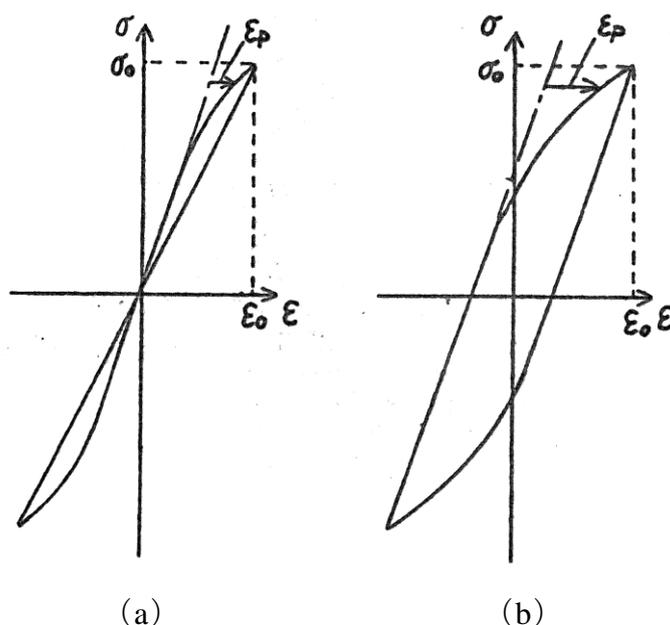


Fig. 9-11 Stress-strain curve : (a) break away model, (b) friction model.

ここで定常的な振動変形で実証されている摩擦型ヒステリシスで話を進める。

摩擦型ヒステリシスでは、振動変形の1周期の間に1個だけのヒステリシスループを描く。この場合にループの尖点の位置をもって有効応力の頂点とすれば、ヒステリシスループの面積は(9-3-23)式から、(9-3-24)式が求められる。

$$\delta(\sigma_0) = \frac{M}{\sigma_0^2} \left\{ 2\sigma_0 \varepsilon_p(2\sigma_0) - 2 \int_0^{2\sigma_0} \varepsilon_p(\sigma) d\sigma \right\} \quad (9-3-34)$$

これを微分方程式として解くと、右辺の積分項は、

$$\int_0^{2\sigma_0} \varepsilon_p(\sigma) d\sigma = \frac{\sigma_0^2}{M} \int_0^{\sigma_0} \frac{\delta(\sigma_0)}{\sigma_0} d\sigma_0 + C\sigma_0^2 \quad (9-3-35)$$

となる。ここで $C=0$ とおき、両辺を σ_0 で微分すれば、

$$\varepsilon_p(\sigma) = \frac{\sigma}{M} \left\{ \frac{1}{4} \delta(\sigma/2) + \frac{1}{2} \int_0^{\frac{\sigma}{2}} \frac{\delta(\sigma_0)}{\sigma_0} \right\} \quad (9-3-36)$$

となる。これは $\delta(\sigma_0)$ が実験的に得られた場合に $\varepsilon_p(\sigma)$ を算出する一般公式である。

また転位速度を計算すると、

$$\overline{v(\sigma)} = \frac{2w}{\pi\Lambda b} \varepsilon_p(\sigma) \quad (9-3-37)$$

となる。ここで Λ と b は運動転位の密度とバーガース・ベクトルである。

以上、述べたように微小塑性量を計算するためには (2-3-36) 式の $\delta(\sigma_0)$ の関数形を定める必要がある。

$\delta(\sigma_0)$ の形を理論的に求めることは不可能であるが、内部摩擦のひずみ振幅依存の測定結果より $\delta(\sigma_0)$ を近似的に求める方法を次に述べる。

内部摩擦の最大ひずみ振幅依存性の曲線が次の実験式で表現される場合を考える。

$$\delta_{av}(\varepsilon_{\max}) = A e_{\max}^n + B \quad (9-3-38)$$

ただし n と A, B は実験から決まる定数とする。

このとき、真の内部摩擦は (9-3-38) 式を (9-3-31)、(9-3-32)、(9-3-33)

式に代入すると、

$$\delta(\varepsilon_0) = AK(n)\varepsilon_0^n + B \quad (9-3-39)$$

で表わされる。 $K(n)$ はひずみ分布によって決まる特性関数で次のようなものである。

$$K(n) = \begin{cases} \frac{n+4}{4} & \text{ねじり振動法} \\ \frac{\sqrt{\pi}}{2} \Gamma\left(\frac{n+4}{2}\right) / \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right) & \text{縦振動法} \\ \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{n+3}{3} \Gamma\left(\frac{n+4}{2}\right) / \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right) & \text{横振動法} \end{cases} \quad (9-3-40)$$

ここで Γ はガンマ関数である。

(9-3-4) 式において、ひずみに依存しない成分 B を無視し $\delta(\sigma_0)$ の関数の形が次式で与えられる。

$$\delta(\sigma_0) = AK(n)(\sigma_0 / M)^n \quad (9-3-41)$$

これを (9-3-36) 式に代入すれば、

$$\varepsilon_p(\sigma) = A \frac{n+2}{2^{n+2}n} K(n) \left(\frac{\sigma}{M}\right)^{n+1} \quad (9-3-42)$$

となる。さらに (9-3-42) 式を (9-3-37) 式に代入すれば、転位の平均速度が次式により求められる。

$$v(a) = \frac{2Aw}{\pi\Lambda b} \frac{n+2}{2^{n+2}n} K(n) \left(\frac{\sigma}{M} \right)^{n+1} \quad (9-3-43)$$

以上、述べたように内部摩擦の最大ひずみ振幅依存性の測定により微小塑性 E_p が求められると同時にその微小塑性を生じさせている転位の平均速度が計算できることになる。

9.4 セラミックスの内部摩擦および弾性係数の温度依存性

TiB₂-CeB₆系、TiB₂-WC系、TiB₂-CeB₆-WC系複合セラミックスの微視的力学構造を明らかにするため内部摩擦測定を行った。比較のために内部摩擦機構が異なると推定されるセラミックス材料を選定し、セラミックス系ではアルミナ (Al₂O₃)、ムライト (Al₆Si₂O₃)、ジルコニア (ZrO₂)、窒化ケイ素 (Si₃N₄)、サイアロン (Sialon)、炭化ケイ素 (SiC)、二ホウ化チタン-炭化ホウ素 (TiB₂-B₄C)、ネオジ・ニオブナイブレート (NdNbO₄-Y₂O₃)、イットリウム・ニオブナイブレート (YNbO₄-Nb₂O₅-Y₂O₃)、サーメット系では超硬合金 (WC-Co系) を検討試料とした。またセラミックス試料の作製の際に用いた焼結助剤については表中に示してある。また超硬合金についての測定試料は WC (粒子径 1~4.5 μm) に対する Co の添加量が 4.5~20 wt% の範囲の 13 種類である。

Fig.9-12 はセラミックスの温度依存性及び弾性係数 (動的剛性率) の変化を示したものである。

(1) ジルコニア (ZrO₂)

ZrO₂ は 2.8% Y₂O₃ の焼結助剤を添加したものである。ZrO₂ の場合には、温度 100 K 付近に内部摩擦の緩和ピークが観察される。このピークは焼結助剤として添加したイットリウムイオンのホッピングによる緩和ピークと推定される。100 K を越えると内部摩擦は徐々に減少し、1,350 K 付近から内部摩擦は急速に増加する。この高温付近の内部摩擦の増加は粒界における塑性流動に起因すると推定される。弾性係数の温度依存性は 1,400 K

を越えると急激に低下する傾向が認められた。

(2) 窒化ケイ素 (Si_3N_4)

Si_3N_4 は 6% Y_2O_3 および 4% MgO の焼結助剤を添加したものである。 Si_3N_4 の内部摩擦は室温から 1,200 K まで一定の値を示す。1,200 K を越えると急激に内部摩擦は増加する。内部摩擦の増加は結晶粒界における塑性流動によるものと推定される。弾性係数は徐々に低下する。

(3) サイアロン (Sialon)

Sialon は 370 K および 580 K に緩和強度の極めて小さなピークが認められる。1,240 K 付近に緩和ピークが認められた。また 1,400 K 付近から内部摩擦の急速な増加が認められる。1,240 K のピークは単一緩和ピークであり、酸素 (O) のスネークピークと推定される。また高温付近の内部摩擦の増加は粒界における塑性流動と推定される。弾性係数は 1,150 K 付近超えると急速に低下する現象が認められた。

(4) 炭化ケイ素 (SiC)

SiC は B および C を微量焼結助剤として古層拡散によって添加したものである。な 370 K および 570 K に緩和強度の小さな内部摩擦ピークが観察されるが、1,600 K まで内部摩擦は平坦な挙動を示す。二つの低い緩和ピークは、低温側のピークは C の拡散ピーク、高温側のピークは B の拡散ピークと推定される。

(5) ネオジ・ニオブナイブレート ($\text{NdNbO}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$)、イットリウム・ニオブナイブレート

($\text{YNbO}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$)

イットリウム・ニオブナイブレート ($\text{YNbO}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$) は YNbO_4 粉末、 Nb_2O_5 粉末および Y_2O_3 粉末を混合したあと焼結した試料であり、ネオジ・ニオブナイブレート ($\text{NdNbO}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$) は、 $\text{YNbO}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5$ の焼結体に Y_2O_3 を添加して焼結した試料である。二種類試料はいずれもの室温からセラミックス材料の中では最も大きな内部摩擦を示す。温度とともに内部摩擦は低下するが 1,200 K を越えると内部摩擦の増加が認められる。弾性係数は室温から温度とともに徐々に減少するが 1,200 K を越えると急激に増加する。

(6) 超合金 (WC-Co 系)

実験に用いた試料は、WC に 11%Co を添加し、常圧焼結によって作製した試料である。室温における内部摩擦は実験を行った試料の中で、最も小さな内部摩擦を示した。800 K を越えると内部摩擦は急激な増加が認められた。800 K からの内部摩擦の増加は Co 金属中の転位の移動によるものと推定された。弾性係数は室温から温度とともに徐々に低下し、800 K を越えると急速な低下が認められた。

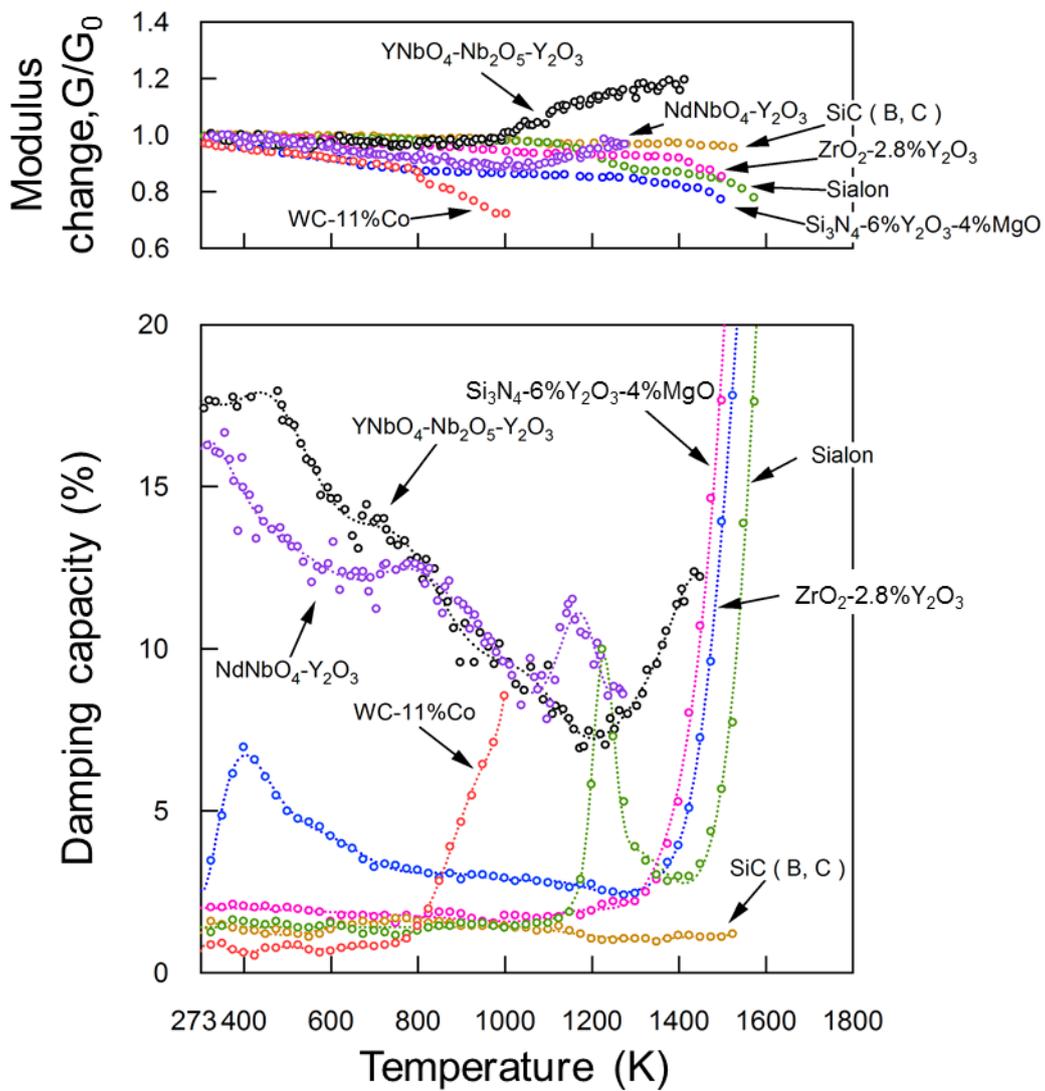


Fig. 9-12 Internal friction and modulus changes of several ceramics.

9.5 サーマットにおける動的ヤング率と Co 量

Paul は二相混合型の複合材料のヤング率についての上界 E_V と下界 E_L を最小ポテンシャル論と最小仕事論をもとに次式で与えた⁹⁻¹²⁾。

$$E_V = v_1 E_1 + v_2 E_2 \quad (9-5-1)$$

$$\frac{1}{E_L} = \frac{v_1}{E_1} + \frac{v_2}{E_2} \quad (9-5-2)$$

ここで E_1 , v_1 は第一相のヤング率と体積率で、 E_2 , v_2 は第二相のヤング率と体積率である。

Paul はさらに、分散強化型の複合材料のヤング率を導くために第二相が第一相である母相に基盤の目状の各マスに規則的に配列されていると仮定して、その近似解を次式で与えた。

$$\bar{E} = \frac{E_1 + (E_2 - E_1)v_1^{\frac{2}{3}}}{E_1 + (E_2 - E_1)v^{\frac{2}{3}}(1 - v_2^{\frac{1}{3}})} E_1 \quad (9-5-3)$$

一方、Hashin と Strikman は Paul の導いた式より、より実際に近い相状態を考慮して、線形弾性論を導入し、せん断弾性係数 G^* と体積弾性係数 K^* の上界と下界、 G_U^* , G_L^* および K_U^* , K_L^* をそれぞれ次式のように与えた。

$$K_U^* = K_1 + \frac{v_2}{\frac{1}{K_2 - K_1} + \frac{3v_1}{3K_1 + 4G_1}} \quad (9-5-4)$$

$$K_L^* = K_2 + \frac{v_1}{\frac{1}{K_1 - K_2} + \frac{3v_2}{3K_2 + 4G_2}} \quad (9-5-5)$$

$$G_U^* = G_1 + \frac{v_2}{\frac{1}{G_2 - G_1} + \frac{6(K_1 + 2G_2)v_1}{5G_1(3K_1 + 4G_1)}} \quad (9-5-6)$$

$$G_L^* = G_2 + \frac{v_1}{\frac{1}{G_1 - G_2} + \frac{6(K_2 + 2G_2)v_2}{5G_2(3K_2 + 4G_2)}} \quad (9-5-7)$$

これらの式を用いて次の式よりヤング率の上界と下界が求められる。

$$E^* = \frac{9K^*G^*}{3K^* + G^*} \quad (9-5-8)$$

Table 9-3 に横振動法を用いて WC-Co 合金の動的ヤング率のデータを示す。Table 9-2 に K. H. Schtamm らが求めた WC 単体および Co 単体の弾性係数を示す。これらのデータら Paul の複合則を計算した結果を Fig. 9-13 に示す。図中には、Doi 等^{9-13)~9-14)}、Kieffer 等⁹⁻¹³⁾、Vorano 等⁹⁻¹³⁾、Nishimatsu 等⁹⁻¹³⁾によって得られた測定値もプロットしてある。すべての測定値は Paul の上界と下界の間に収斂している。さらに複合材料の強化相を立方体近似した場合の複合則である Hashin と Strikman⁹⁻¹⁵⁾の上下界にも大部分の測定値は収斂している様子が認められる。本研究において得られた測定値は Kieffer の測定値と極めてよく一致している。しかし Co が 6wt%以上になると多少ばらつきが出て、Hashin と Strikman の上下界からはずれてくる。Doi らによる測定値は Hashin と Strikman の上下界のほぼ中央にきれいに位置している。本研究による測定値と比較すると全体的にヤング率の測定値が大きい。Doi らによる測定値と差異が認められるのは、測定法による違いによるものである。Doi らの行った縦振動法による測定法が用いられたが、本研究における横振動法による測定値もばらつきが小さい精度の高い測定が行われたと言える。

Fig. 9-13 は、Table 9-3 に示す H. Schramm⁹⁻¹⁵⁾の純 WC および純 Co の弾性係数の値を用いて計算したもので WC のヤング率は 7.00×10^5 MPa、Co のヤング率は 2.07×10^5 MPa である。Fig. 9-13 から純 WC の動的ヤング率を外挿すると純 WC の値 6.5×10^5 MPa が得られる。この値を Paul の式に代入すると Hashin と Strikman の上下界すなわち E_1 、 E_2 の曲線は少し下にスフとするので Fig. 9-13 に示した計算値は全て上下界に含まれる。したがって本実験で得られた WC-Co のヤング率は Paul の複合則に従うことが分かる。

また Co 量が極端に少ない場合、WC は 3 次元的なスケルトン構造を形成するので、Co 量が塑性域に入っても WC のスケルトンが大部分の荷重を負担する場合には Co 量の減少とともにヤング率の上がっていく傾きがそのスケルトンが形成された時点で極端に大きくなるはずである。しかし実際には Co 量が少なくなってもそのような傾向はみられず、測定値は Paul らの曲線範囲に入ってしまう。このことから WC 同士の拡散焼結ではなく、あくまで Co 相を介しての結合であるということが言える。したがって WC-Co 合金のヤング率は単なる分散複合材料型として取り扱うことができることを示している。

しかし内部摩擦機構は転位によるものとする考え方は妥当であると思われる。Doi らはその測定結果を Granato-Lücke 理論⁹⁻¹⁶⁾を前提にして議論しているが、Granato-Lücke 理論をこのような複合材料に適用すると、複合化されたことによるエネルギーロス機構を見落としている。なぜなら本研究の振幅依存性および温度依存性の測定データから Granato-Lücke 理論のモデルは本合金系に適用できないことを示しているからである。もし、Granato-Lücke モデルによる減衰機構であるなら、温度とともに減衰能は単調に増加しなければならない。しかし実際には減衰能は温度に対して 350 °C までは平坦であって、これはその温度まではロス機構が変わらないことを意味し、これは転位離脱の現象とは一致しない。したがって Granato-Lücke モデルを WC-Co 合金に適用することは適当ではないと思われる。WC-Co 合金の転位モデルは転位の堆積や拡張転位の易動性を大きく阻止する機構を考慮する必要があると考える。

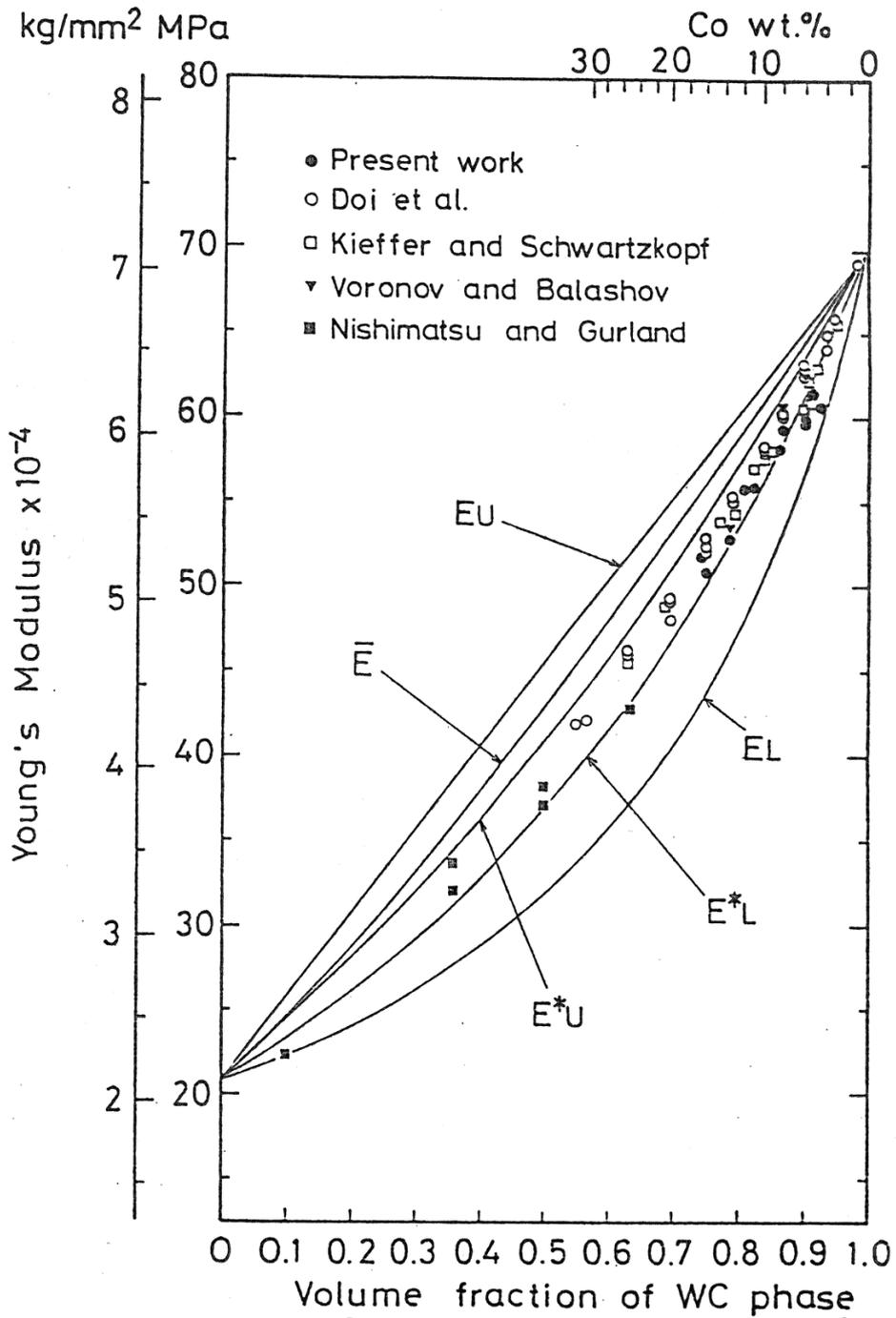
Fig. 9-14 に WC-Co の動的ヤング率と Co 量の関係を示す。WC-Co の動的ヤング率は添加量とともに直線的に低下する。

Table 9-2 Elastic modulus of WC and Co.

Phase	Young's Modulus MPa, $\times 10^5$	Shear Modulus MPa, $\times 10^5$	Compression Modulus MPa, $\times 10^5$	Poisson's Ratio
WC	7.00	2.98	3.84	0.194
Co	2.07	7.94	1.83	0.31

Table 9-3 Influence of WC particle size and the quantity of Co addition on the dynamic Young's modulus of WC-Co alloy.

Co content, wt. %	WC particle size, μm	Young's Modulus, MPa, $\times 10^5$ (Doi et al.)	Young's Modulus, MPa, $\times 10^5$ (Present work)
1.0	1.6	6.93	
3.1	1.6	6.59	
4.0	1.7	6.50	
4.0	2.1	6.41	
4.5	1.5		6.06
5.5	2.5		6.15
6.0	0.6	6.28	
6.0	1.0		5.99
6.0	1.2		5.97
6.0	1.6	6.28	
6.0	2.2	6.24	
6.0	4.9	6.33	
8.0	1.4	6.01	
8.0	1.9	6.01	
8.0	2.5		5.94
8.5	4.0		5.82
10.0	0.6	5.82	
10.0	1.0	5.84	
10.0	1.5	5.79	
10.0	2.3	5.83	
10.0	2.5	5.79	
10.0	4.6	5.82	
11.0	2.5		5.59
11.0	4.0		5.59
12.0	< 1		5.58
13.0	1.4	5.53	
13.0	2.3	5.52	
13.5	< 1		5.28
16.0	0.7	5.23	
16.0	1.6	5.23	
16.0	2.2	5.29	
16.0	3.2	5.21	
16.0	4.5		5.09
16.0	5.0	5.21	
16.5	2.5		5.12
20.0	1.6	4.91	
20.0	2.3	4.90	
20.0	2.5		4.81
24.8	1.5	4.62	
24.8	2.1	4.59	
30.8	1.5	4.21	
32.2	2.2	4.19	



EU : Paul's upper bound
 EL : Paul's lower bound
 \bar{E} : Paul's "strength of materials" type formula
 E*U : Hashin and Shtrikman's upper bound
 E*L : Hashin and Shtrikman's lower bound

Fig. 9-13 Various theoretical curves on Young's modulus for WC-Co alloys plotted against volume fraction of WC phase.

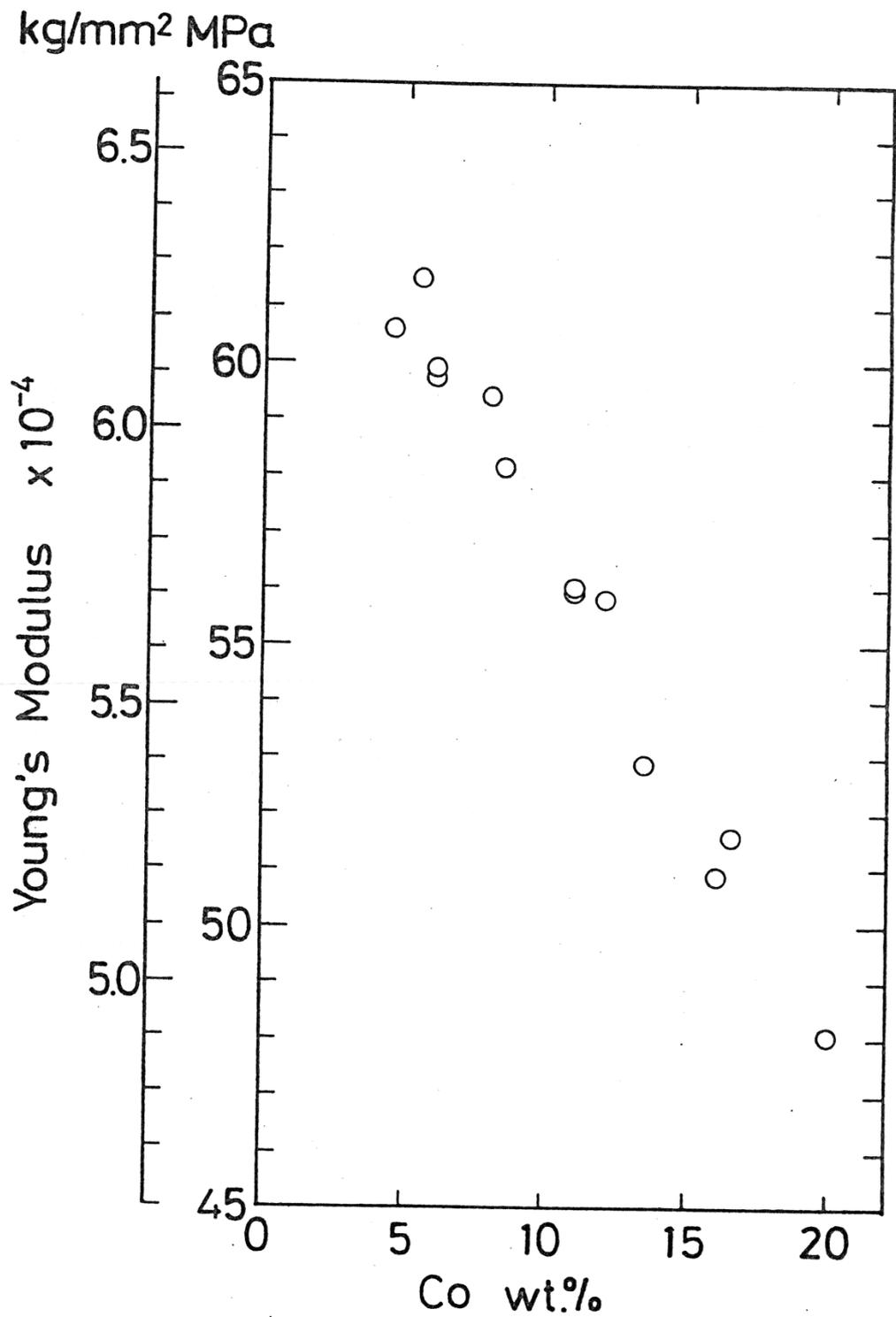


Fig. 9-14 Effect of Co content on Young's modulus.

9.6 サーマットの内部摩擦および動的ヤング率のひずみ振幅依存性

Fig. 9-15 から Fig. 9-27 に横振動法により測定したひずみ振幅依存性を示す。ひずみ振幅が 6×10^{-6} から 4×10^{-5} 付近までは内部摩擦がほぼ一定の値をとり、ひずみ振幅が 4×10^{-5} を越えると内部摩擦が増加し、ヤング率の減少が認められた。

Fig. 9-15 から Fig. 9-27 の内部摩擦のひずみ振幅依存性をまとめた図を Fig. 9-28 および Fig. 9-29 に示す。Fig. 9-30 および Fig. 9-31 に横振動法のデータから算出した G-L プロットを示す。ねじり振動法を用いて測定した内部摩擦とひずみ振幅の関係を Fig. 9-32 から Fig. 9-38 に示す。Fig. 9-32 から Fig. 9-38 までの結果をまとめて Fig. 9-39 に示す。内部摩擦のひずみ振幅依存性が顕著に現れていることから、WC-Co 合金の内部摩擦機構は転位によるものと考えられる。このことについては後で述べる。また横振動法で測定したデータの中で WC-20wt%Co (WC : 2.5 μm) を除けば、全体的にみて Co 量の多いものほど内部摩擦は大きくなっている。しかしこれは横振動法では 10^{-4} 以上、ねじり振動法では 5×10^{-4} 以上の比較的大きなひずみ振幅において認められ、それ以下のひずみ振幅においては測定値のばらつきが大きく比較は困難である。WC 相の内部摩擦は対数減衰率で $\sim 4 \times 10^{-5}$ と低く、応力を加えてもあまり変化しないことが確認されているので、WC-Co 合金のひずみ振幅に依存する内部摩擦は変形により Co 相に導入された転位に起因すると思われる。そのために Co 量が多くなると Co 相の相間隔が大きくなり、転位に対する WC による back stress の影響が小さくなるので Co 量が多い合金ほど内部摩擦は大きくなると考えられる。また WC-16.5wt%Co (WC : 2.5 μm) や WC-16wt%Co (WC : 4.5 μm) などは、ひずみ振幅が 10^{-5} 程度でもひずみ振幅依存性が現れているので、ひずみ振幅に依存しない、いわゆる back ground damping での比較は困難である。このように Co 相の多いものでは 10^{-5} 程度のひずみ振幅が 10^{-6} 程度になるとひずみ振幅に依存しなくなると思われるが、横振動法では精度上 6×10^{-6} 程度のひずみ振幅までが限度で、これ以下のひずみ振幅では縦振動法による測定が必要である。

先に述べたように WC-Co 合金の内部摩擦機構は転位によるものと推定

されるので、Granato-Lücke モデル⁹⁻¹⁶⁾に基づいて、解析を行った。Fig. 9-28 および Fig. 9-29 の測定点の Granato-Lücke plot をとると Fig. 9-30 および Fig. 9-31 が得られる。その結果、大振幅側から低振幅側まですべて曲線になっている。特に低振幅側は大きく Granato-Lücke の予想からはずれている。このように Granato-Lücke 理論が実測値と合わない理由として一般的には以下のような点が指摘されている。

(1) Granato-Lücke モデルは転位線上に溶質原子がまばらに分布し、転位の外には存在しないような相当純度の高い結晶に対応するものであり、普通に用いる金属では、かなり高純度のものでも不純物が多くなるほど転位が動きにくくなり、転位の離脱が高振幅側に移ることが考えられる。

(2) 転位が拡張しているような場合は、モデルがそのままでは当てはまらない。

(3) 振幅依存内部摩擦は内部摩擦を測る場合に試料を振動させることによって内部摩擦の値自身も変化を受けるという現象がしばしば見られる。

(4) Granato-Lücke 理論は熱活性過程を考慮していない 0 K での理論であり、0 K より高い温度では熱運動の影響を考慮して新しい理論の構築が今後重要となる。

WC-Co 合金の場合、WC 相は不純物粒子として扱えない、むしろ分散複合材料の場合には上記の理由だけによるものではなく、転位は Co 相内の不純物によって固着されるのみならず、WC 相による back stress の影響を強く受けるので、当然 Granato-Lücke モデルでは説明できない。このような複合材料の転位モデルは今後の課題となるが、ここでは現象論的に取り扱うことのできる Read らの考え方を次に述べ、得られたひずみ振幅依存性のデータを解析し、微小塑性について検討することが必要である。

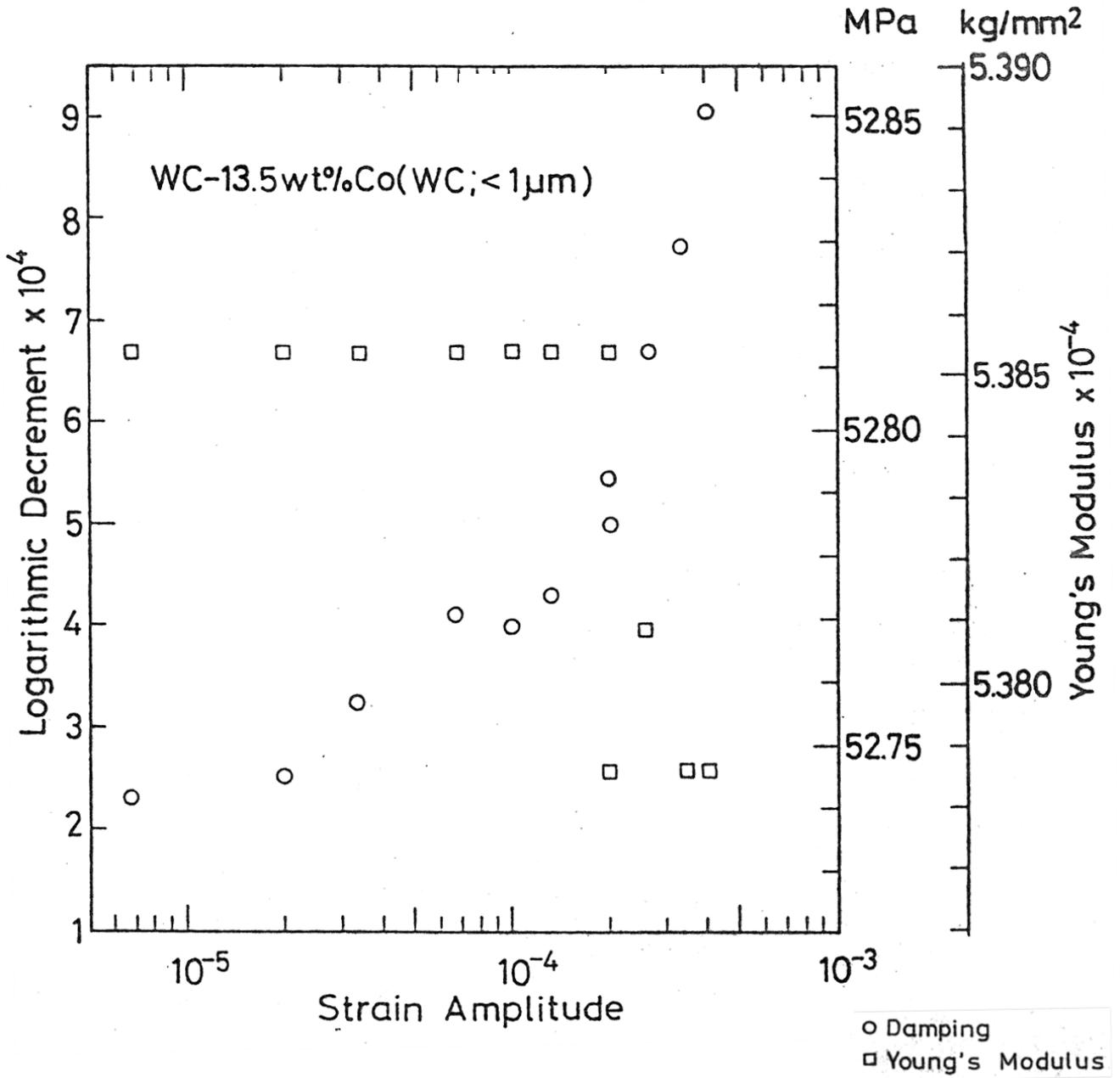


Fig. 9-15 Strain amplitude dependence of logarithmic decrement and Young's modulus.

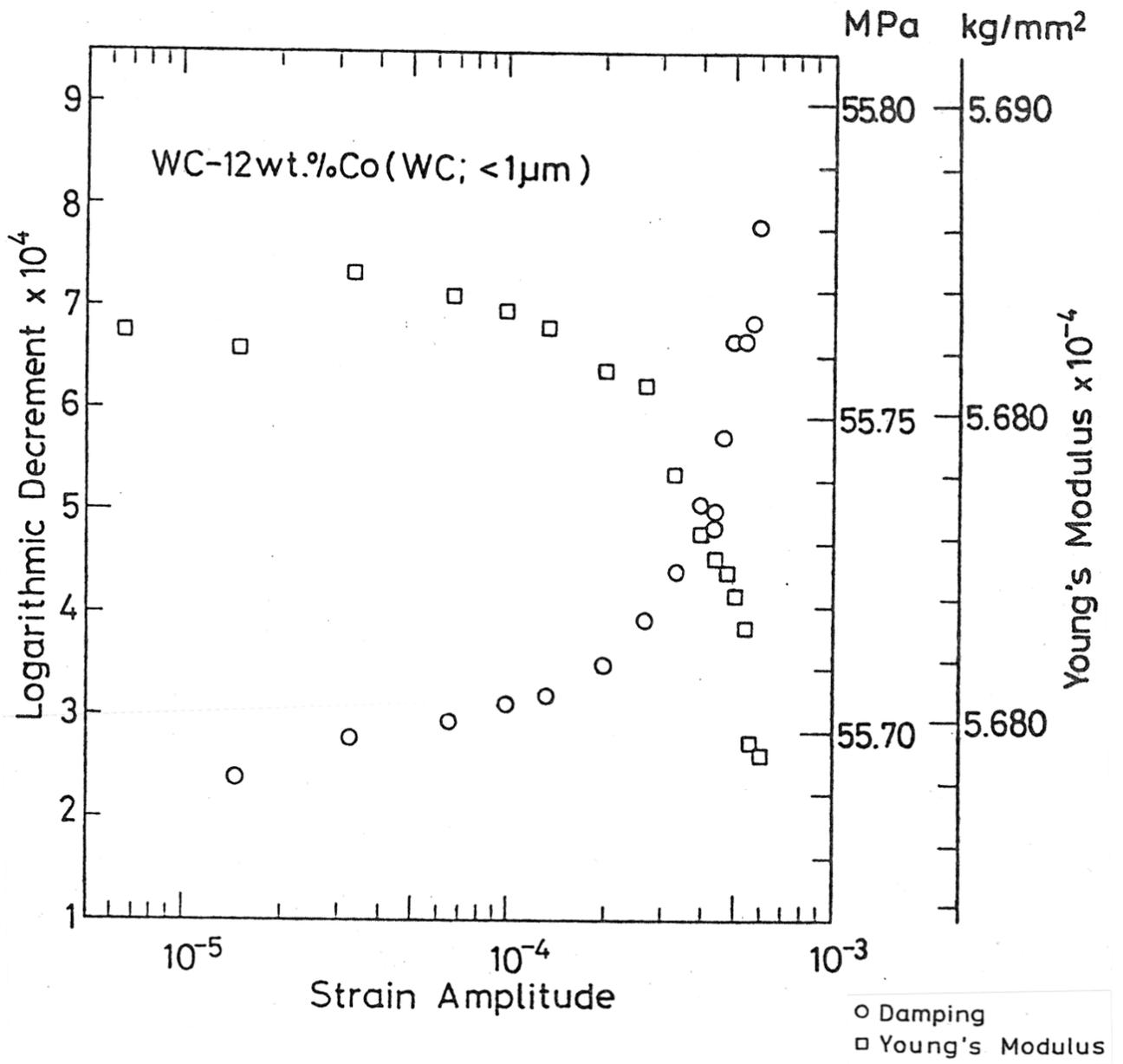


Fig. 9-16 Strain amplitude dependence of logarithmic decrement and Young's modulus.

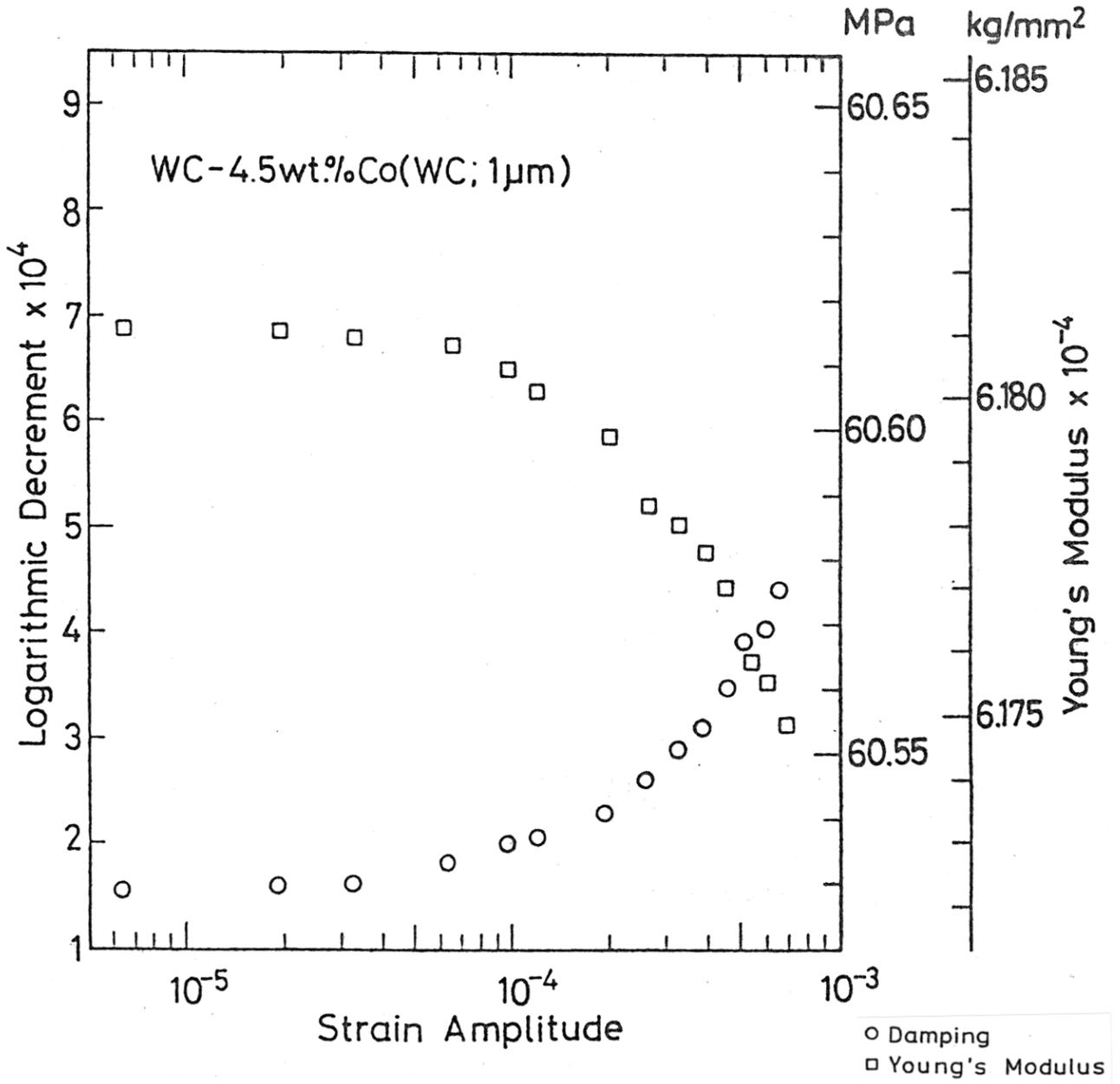


Fig. 9-17 Strain amplitude dependence of logarithmic decrement and Young's modulus.

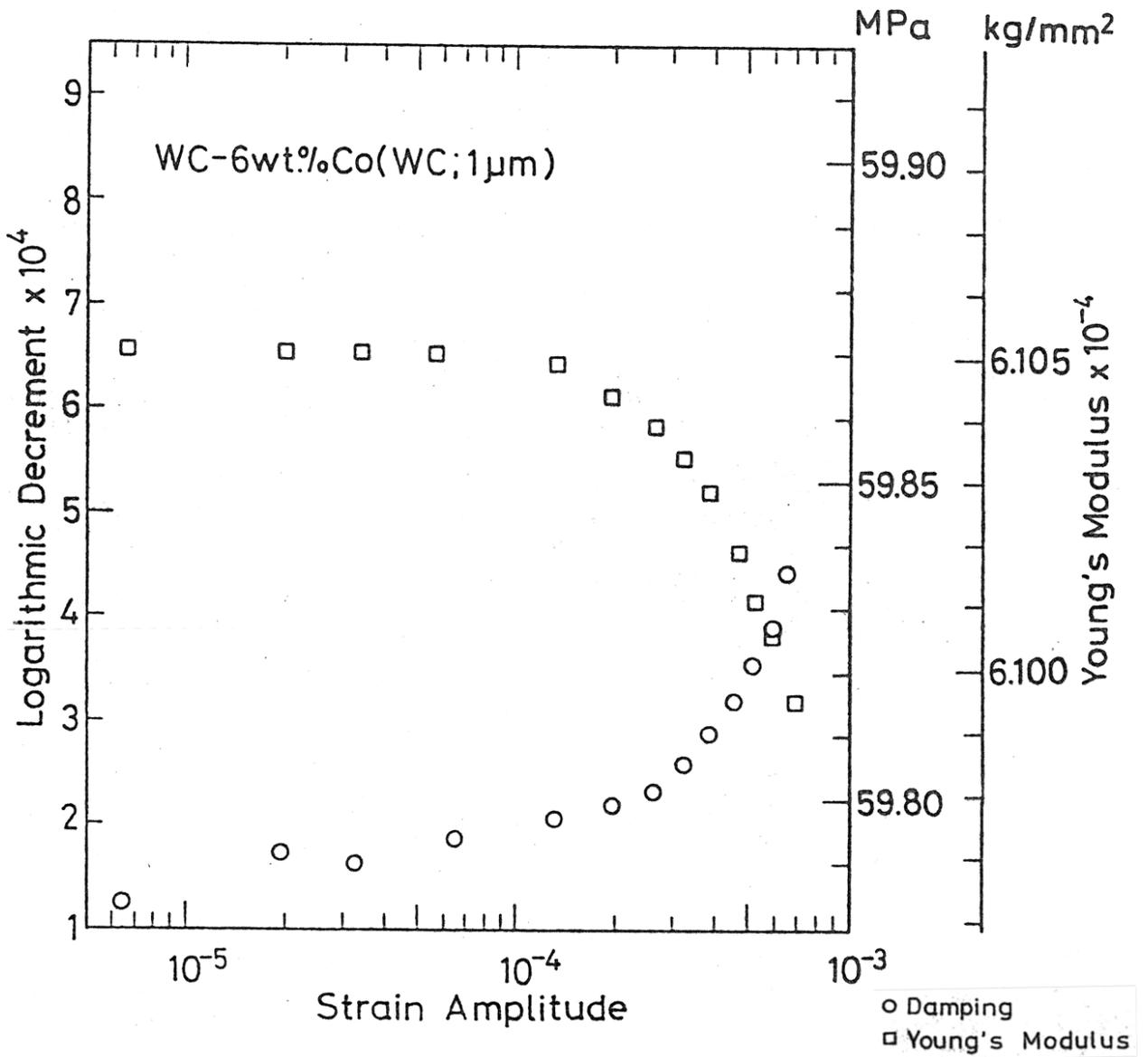


Fig. 9-18 Strain amplitude dependence of logarithmic decrement and Young's modulus.

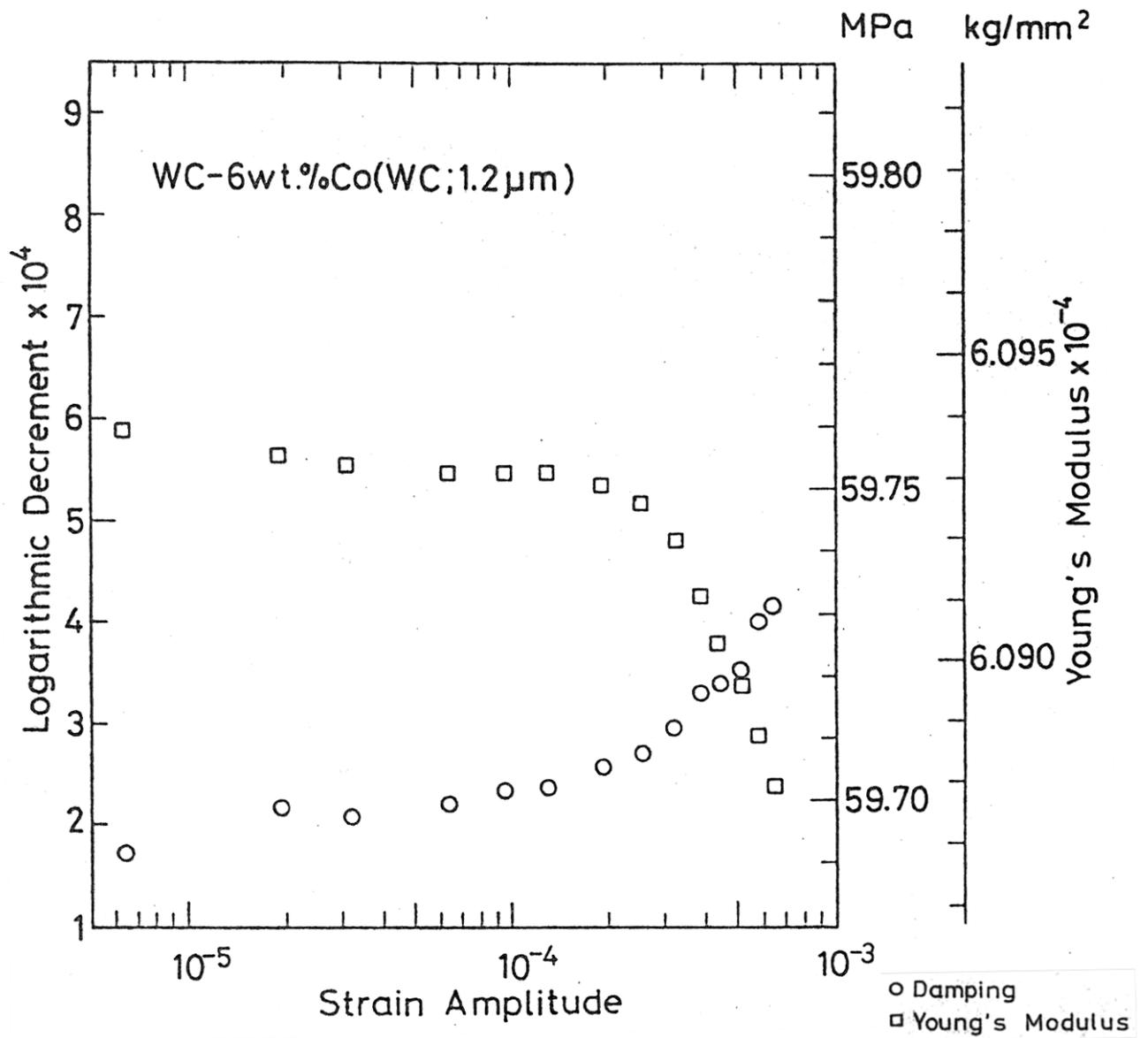


Fig. 9-19 Strain amplitude dependence of logarithmic decrement and Young's modulus.

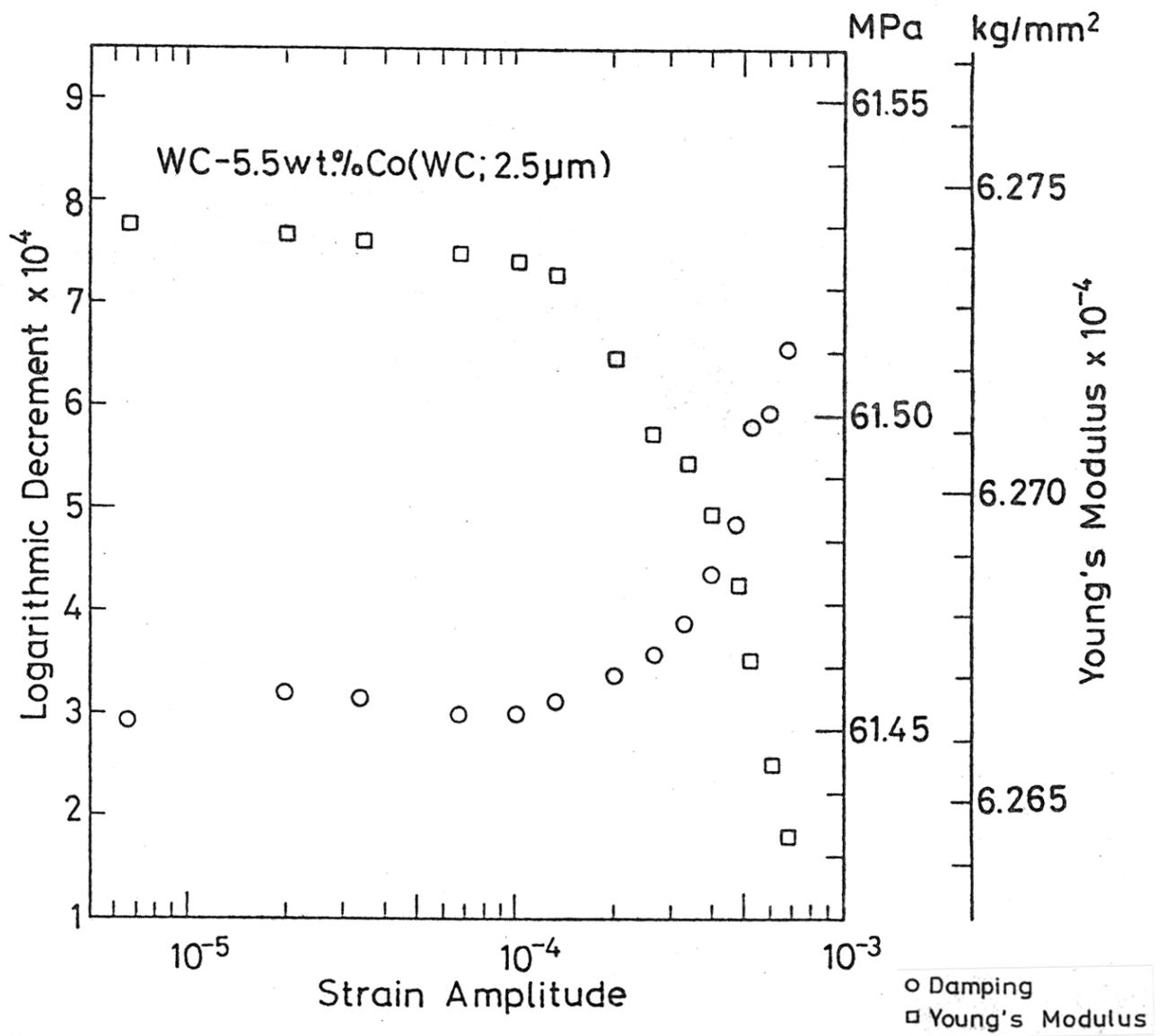


Fig. 9-20 Strain amplitude dependence of logarithmic decrement and Young's modulus.

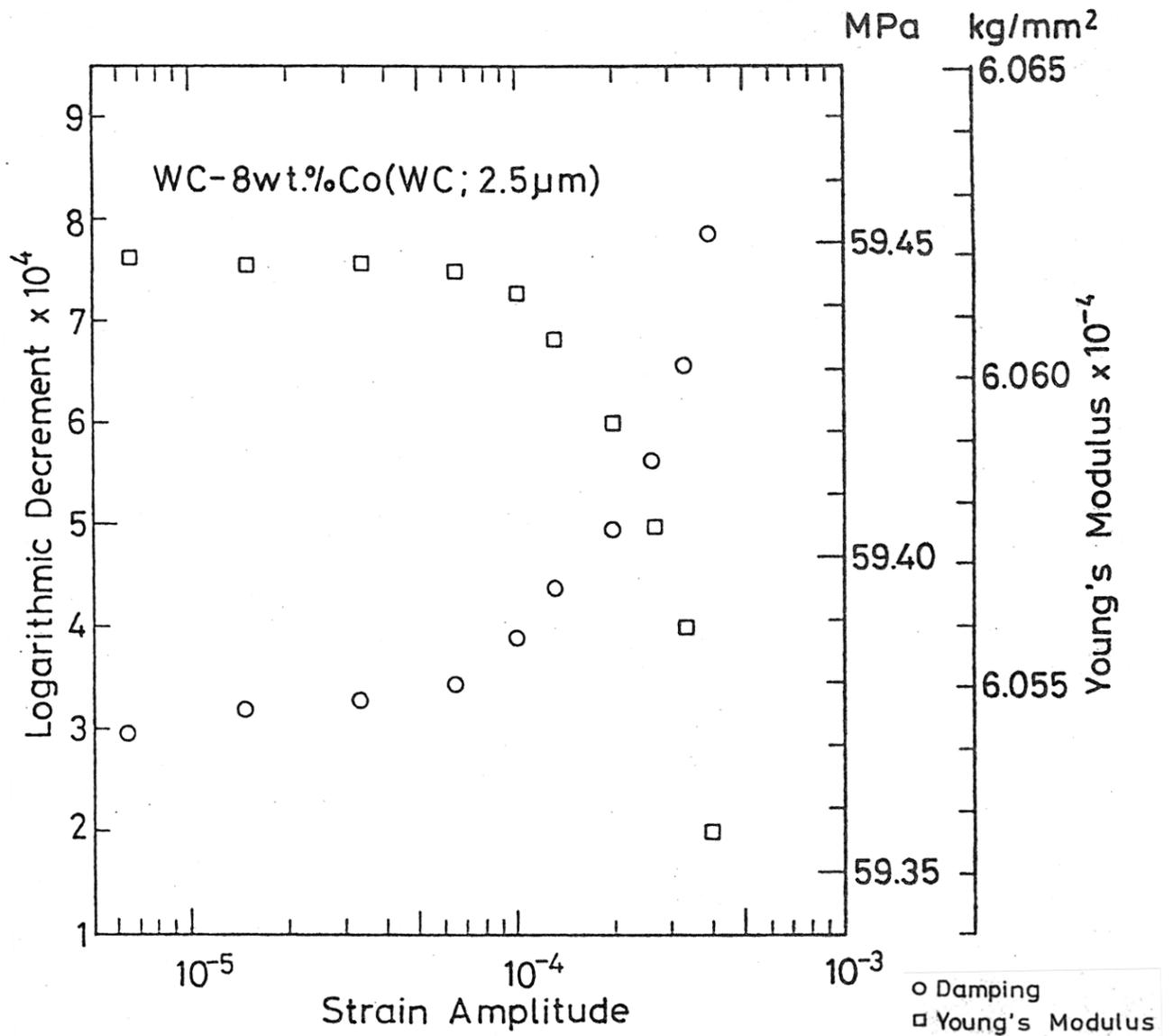


Fig. 9-21 Strain amplitude dependence of logarithmic decrement and Young's modulus.

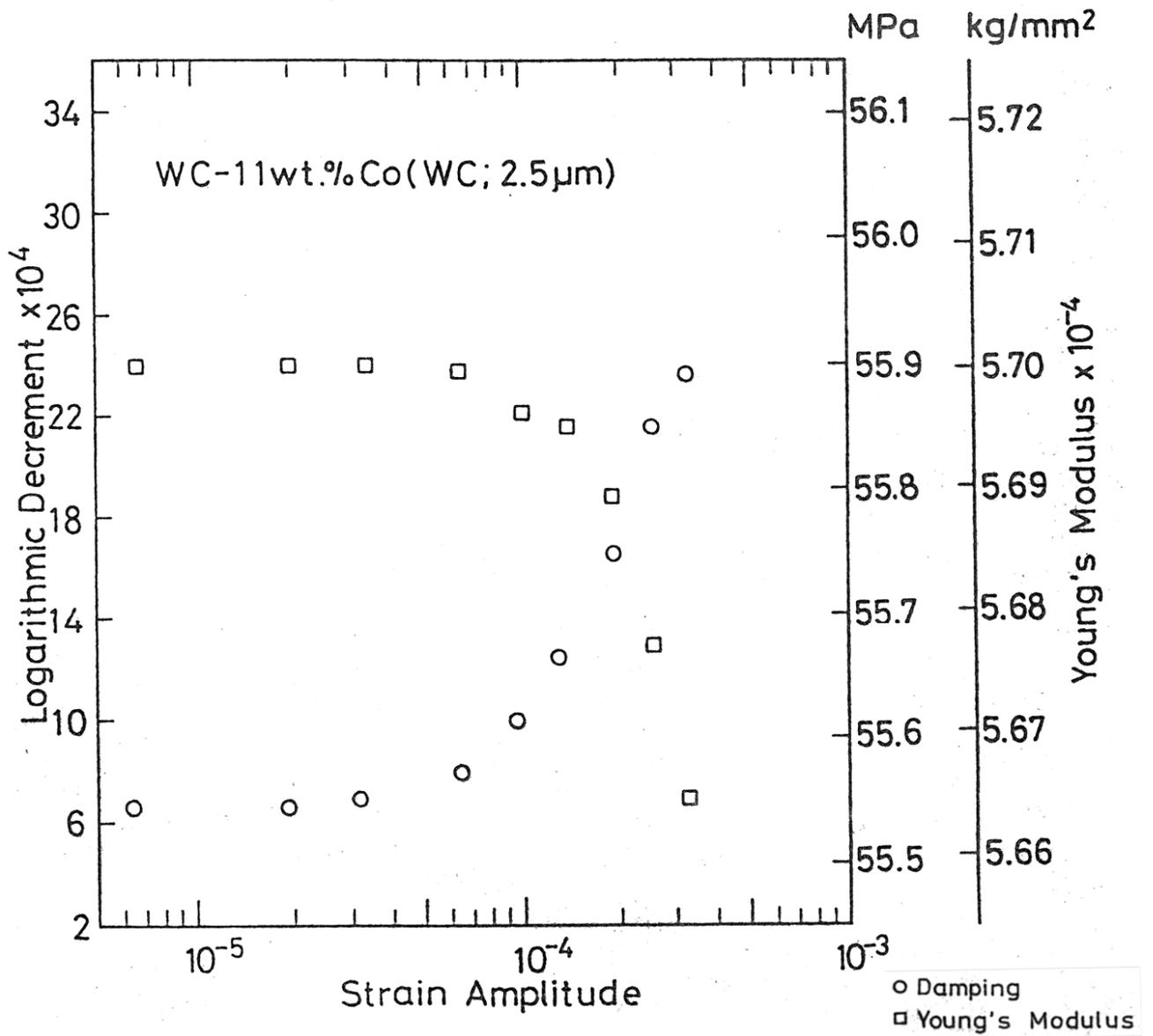


Fig. 9-22 Strain amplitude dependence of logarithmic decrement and Young's modulus.

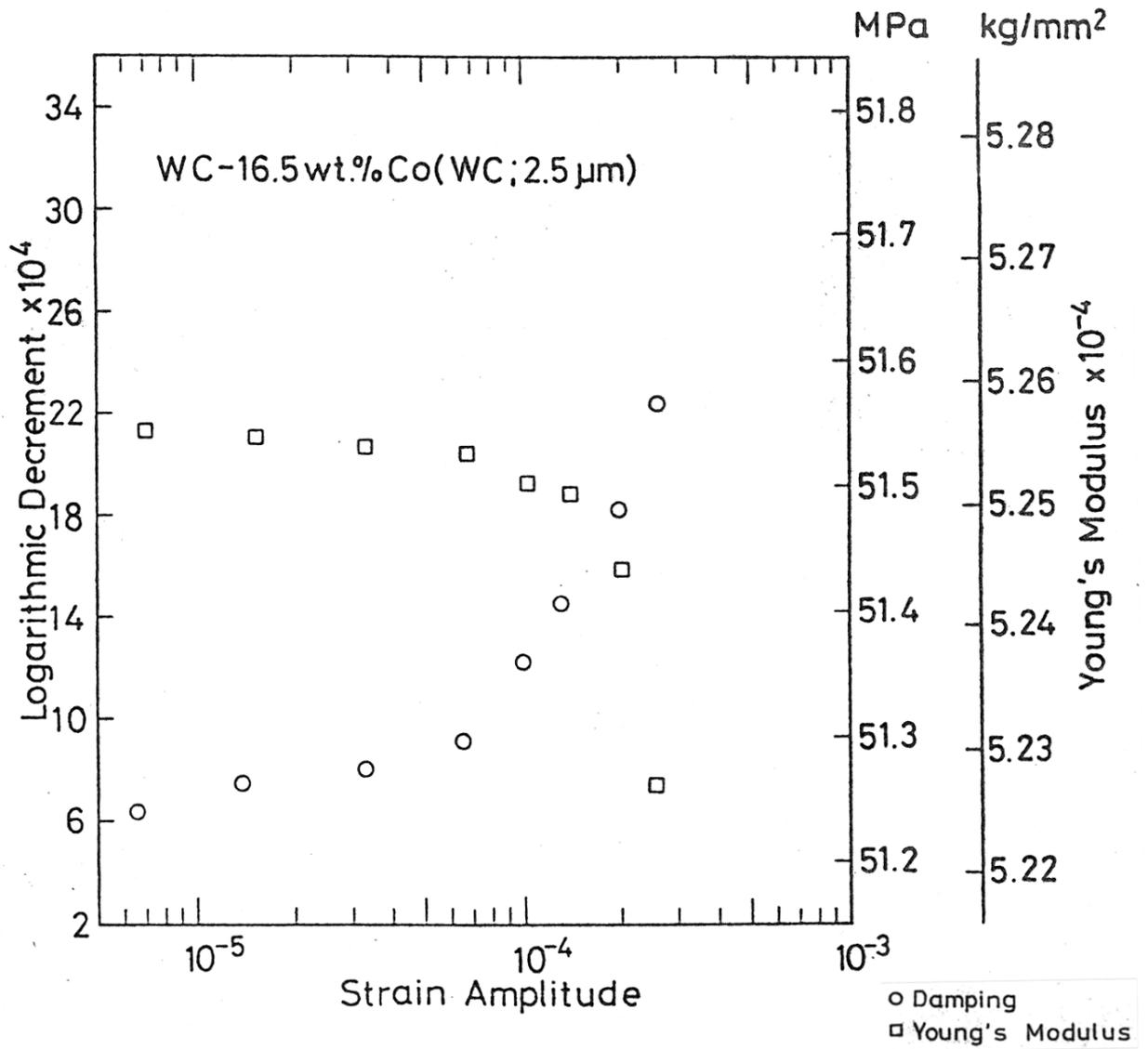


Fig. 9-23 Strain amplitude dependence of logarithmic decrement and Young's modulus.

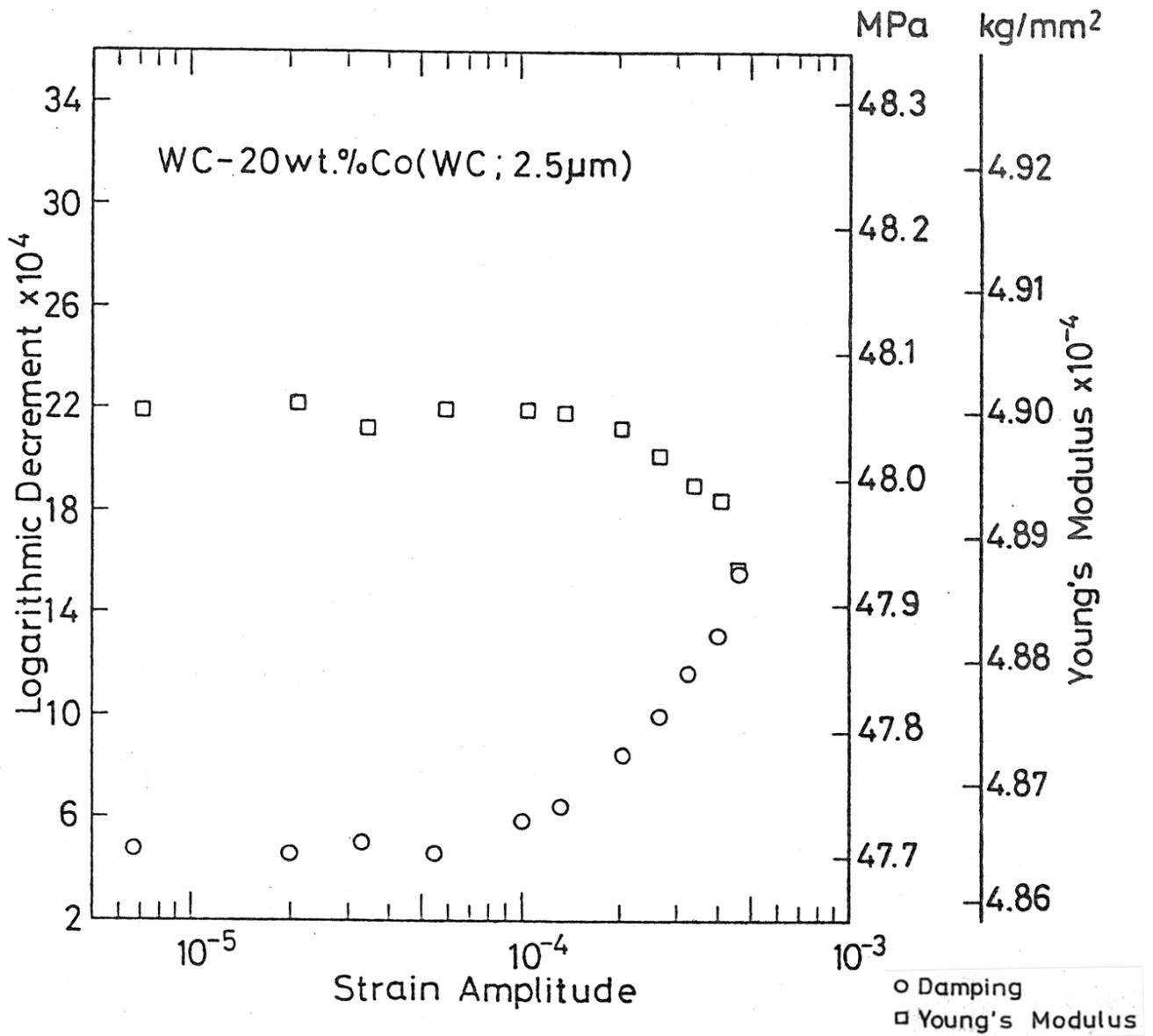


Fig. 9-24 Strain amplitude dependence of logarithmic decrement and Young's modulus.

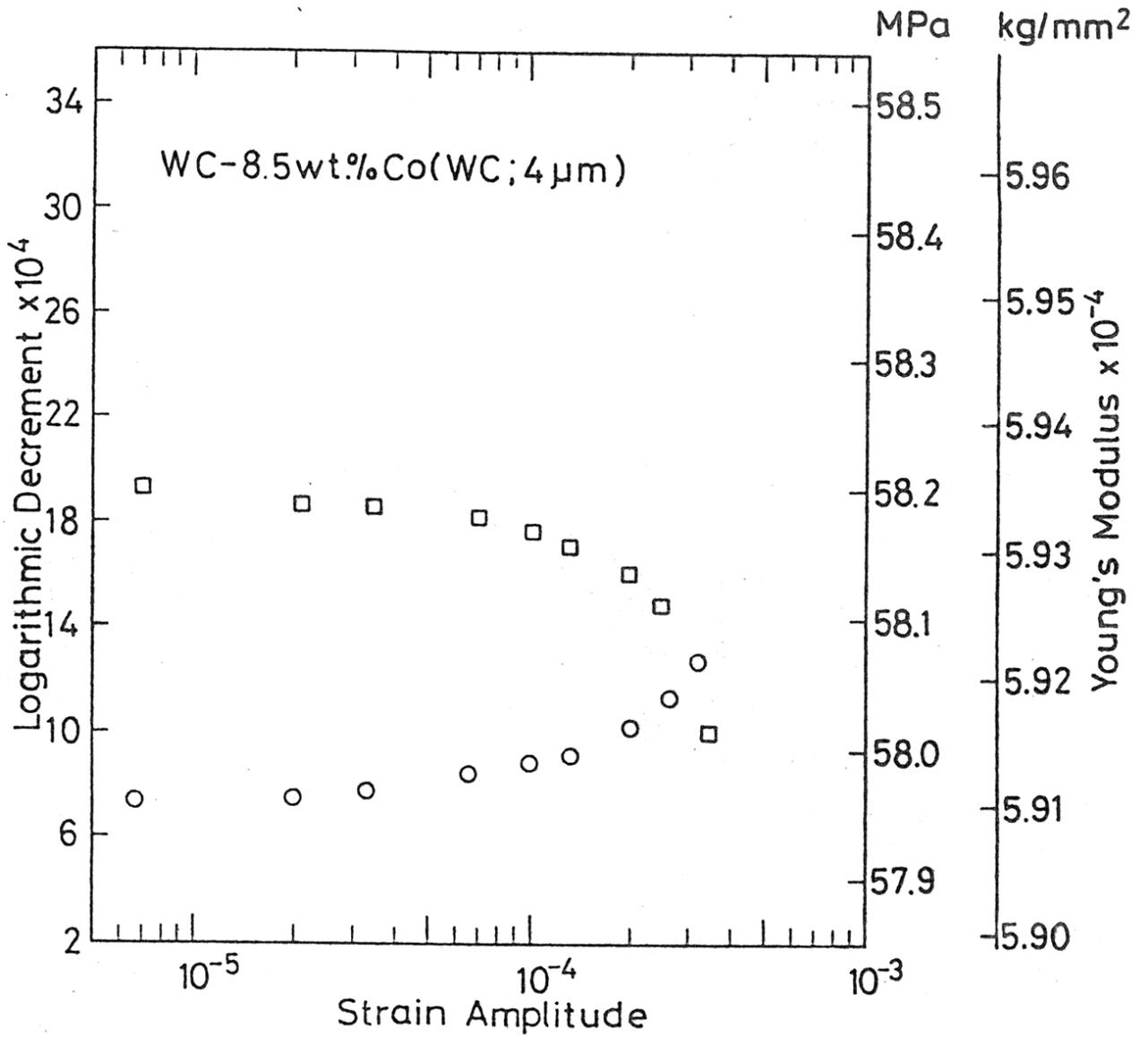


Fig. 9-25 Strain amplitude dependence of logarithmic decrement and Young's modulus.

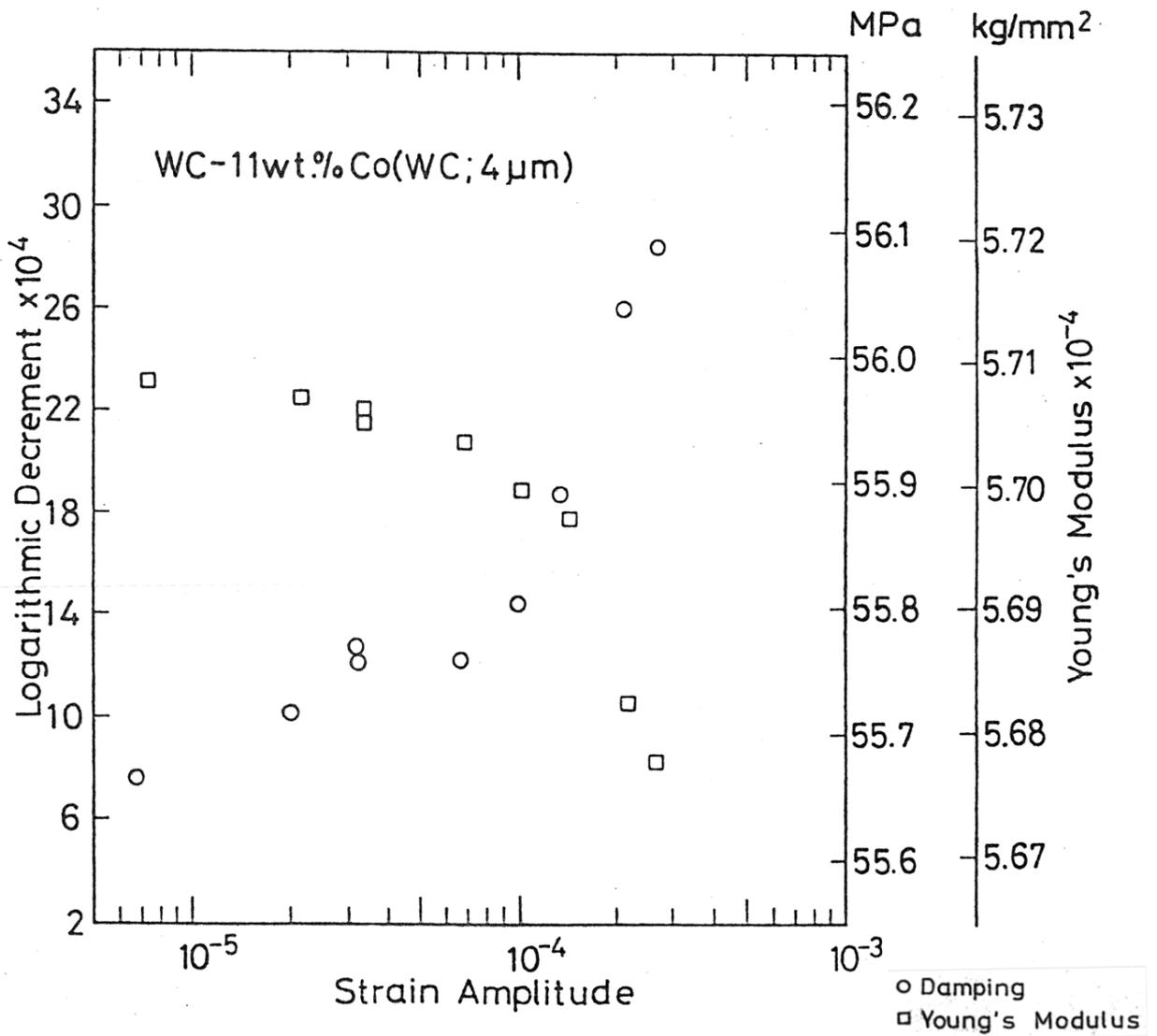


Fig. 9-26 Strain amplitude dependence of logarithmic decrement and Young's modulus.

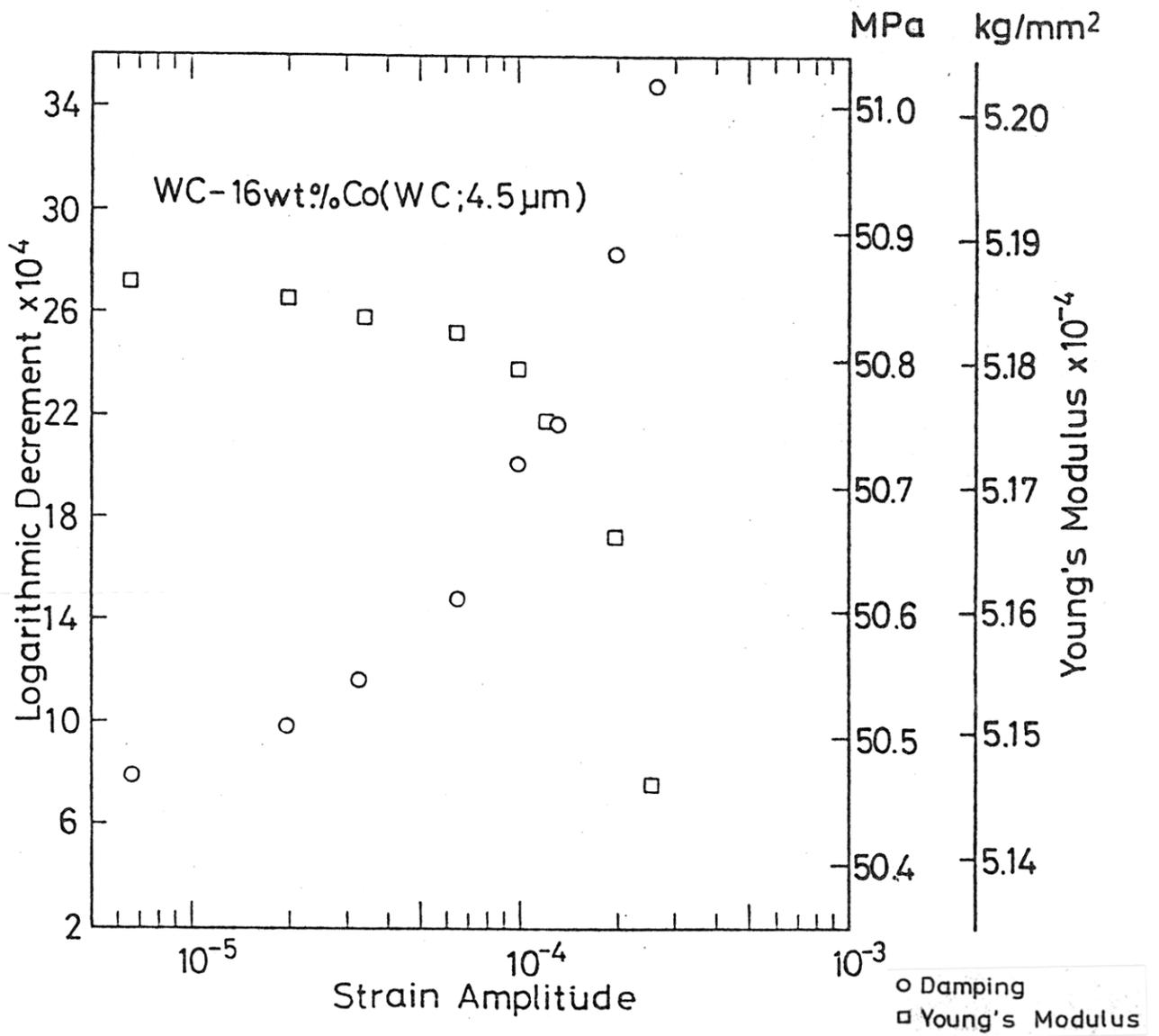


Fig. 9-27 Strain amplitude dependence of logarithmic decrement and Young's modulus.

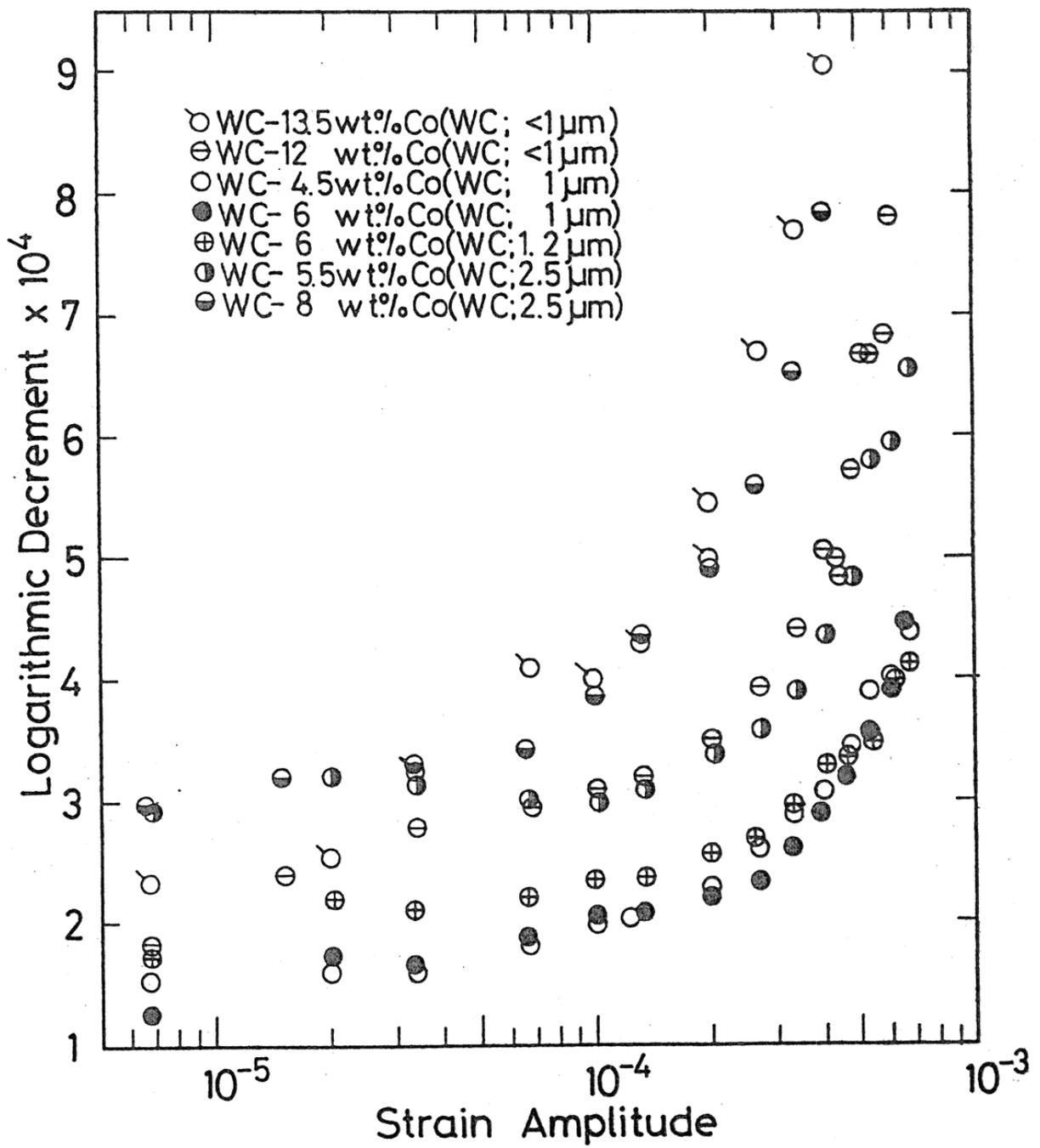


Fig. 9-28 Strain amplitude dependence of logarithmic decrement.

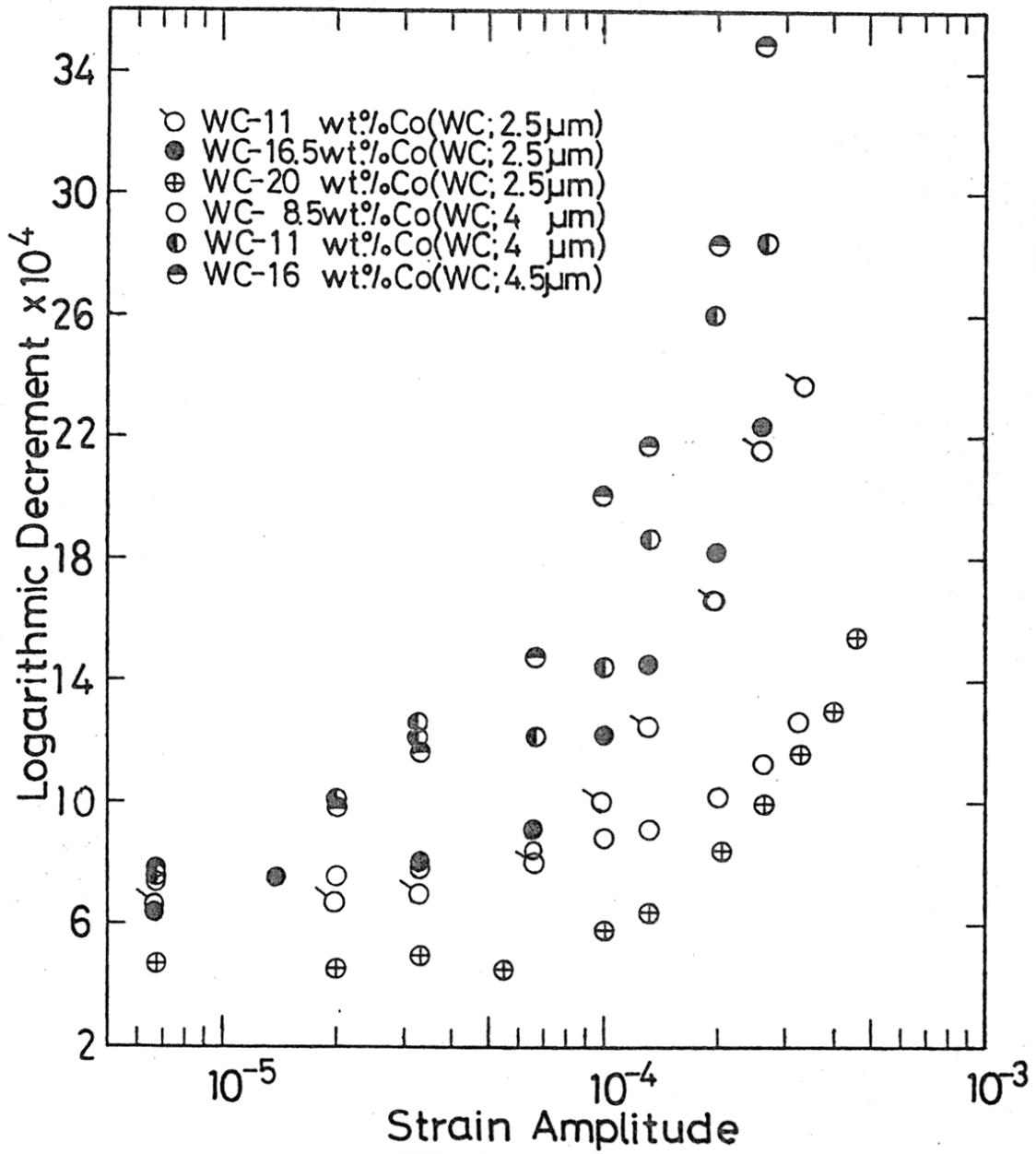


Fig. 9-29 Strain amplitude dependence of logarithmic decrement.

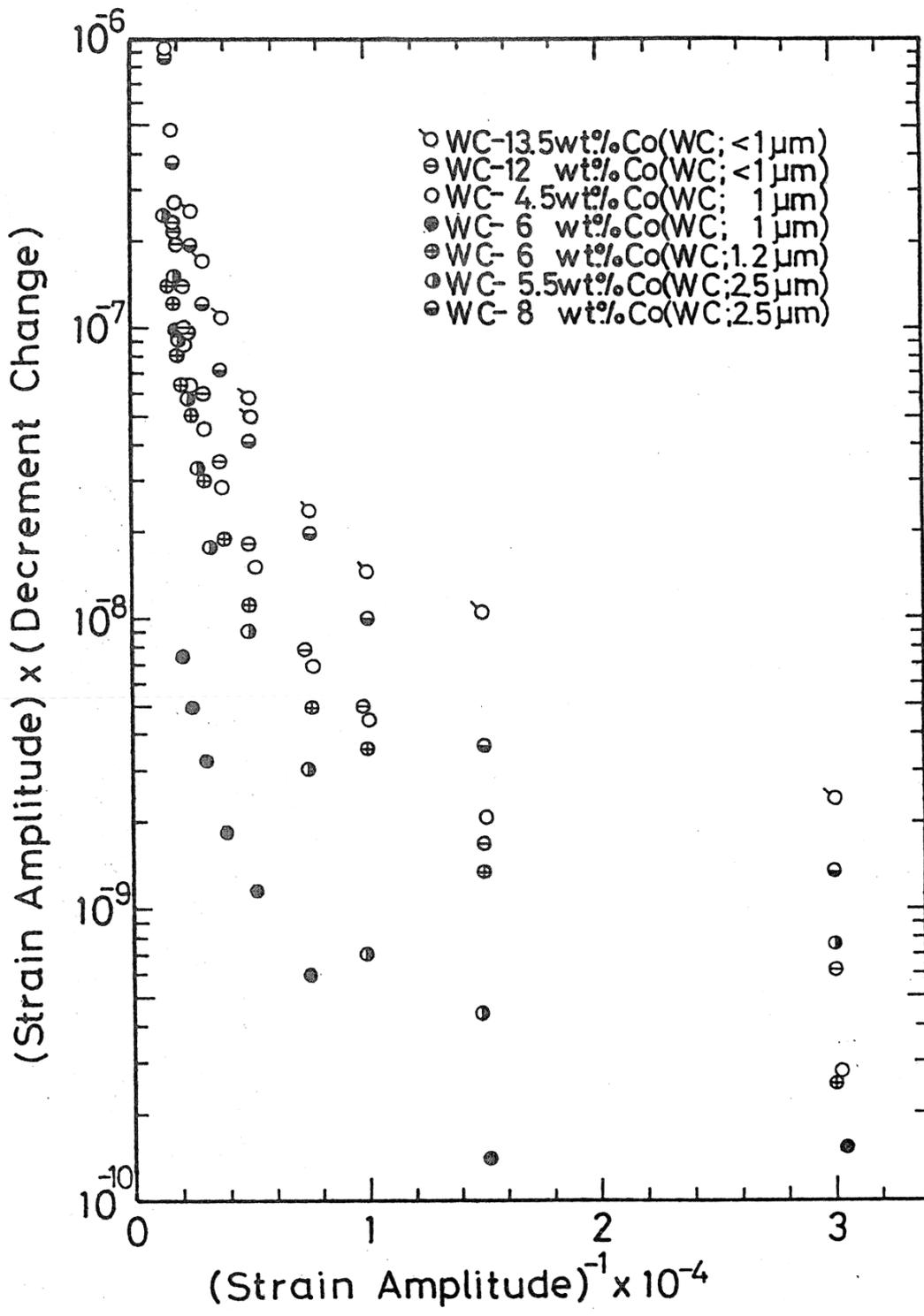


Fig. 9-30 Granato-Lücke plot.

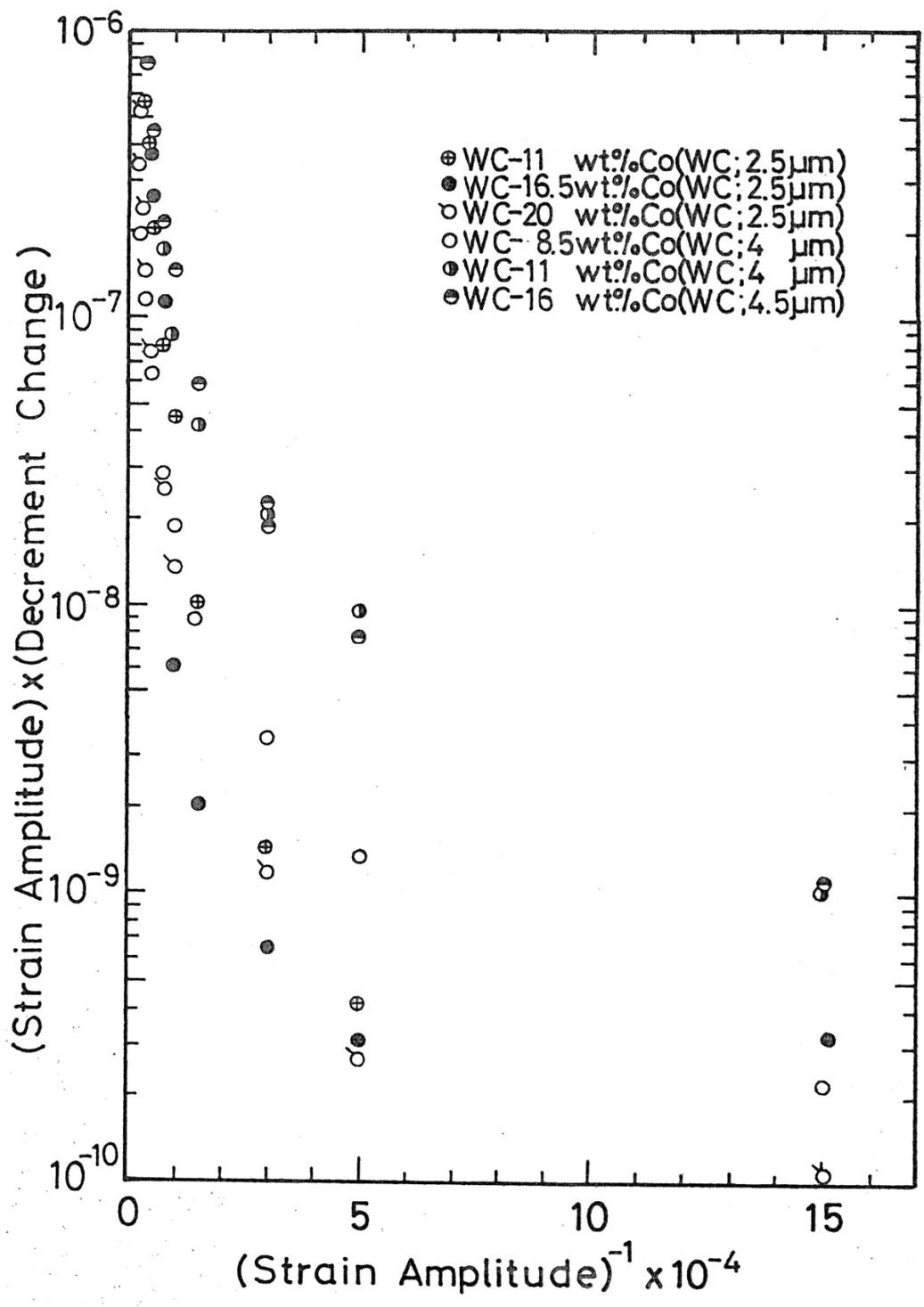


Fig. 9-31 Granato-Lücke plot.

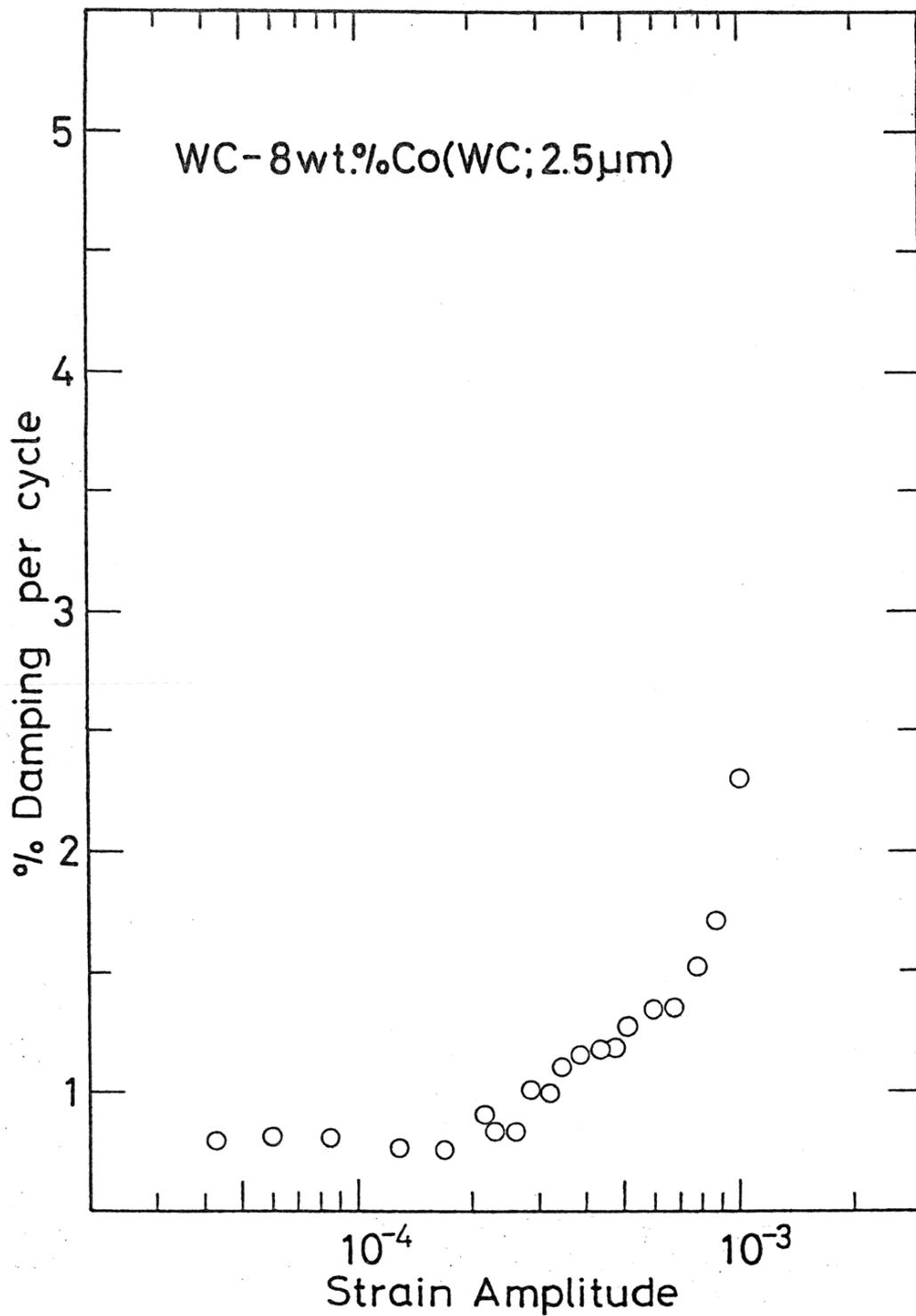


Fig. 9-32 Strain amplitude dependence of damping capacity.

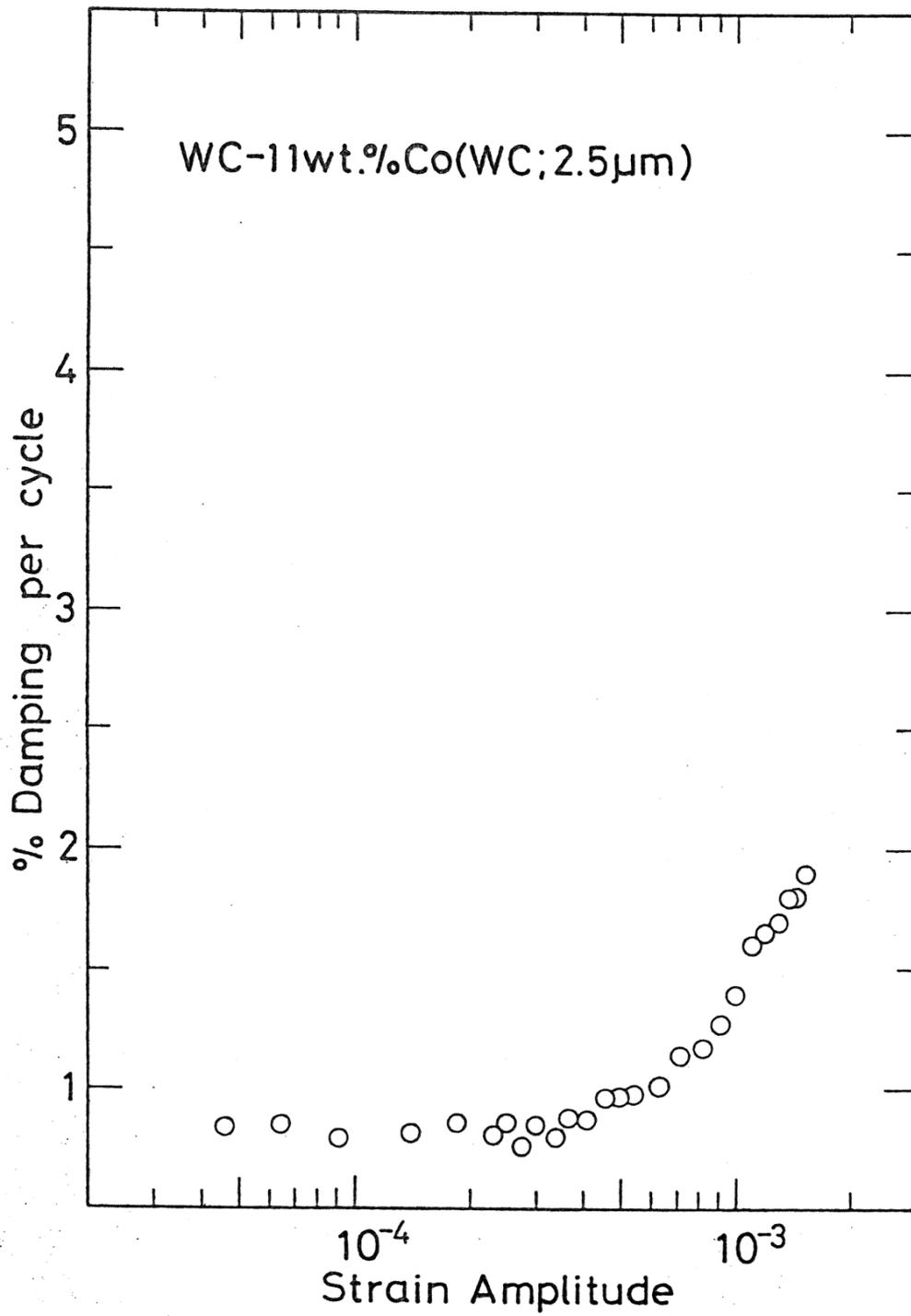


Fig. 9-33 Strain amplitude dependence of damping capacity.

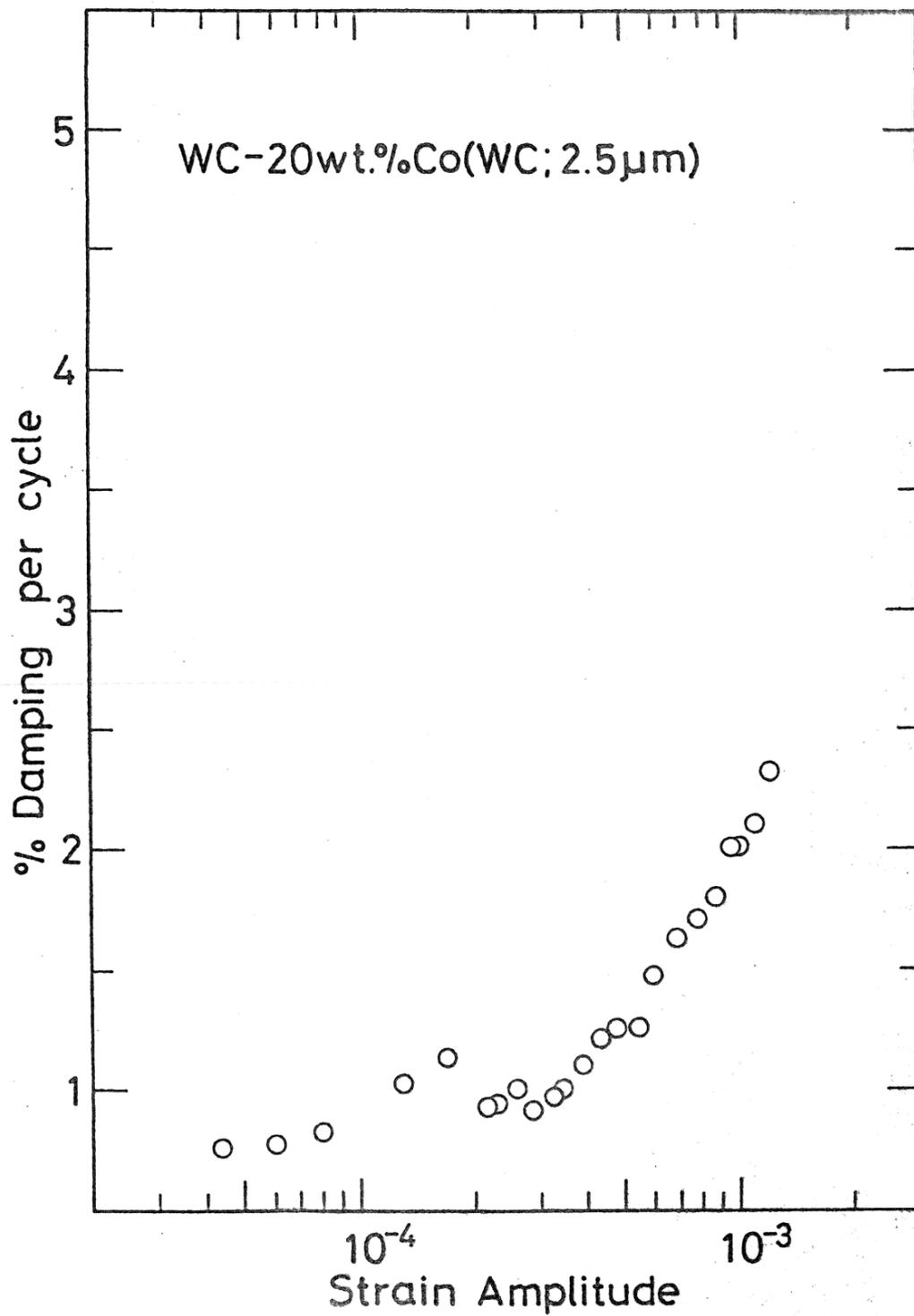


Fig. 9-34 Strain amplitude dependence of damping capacity.

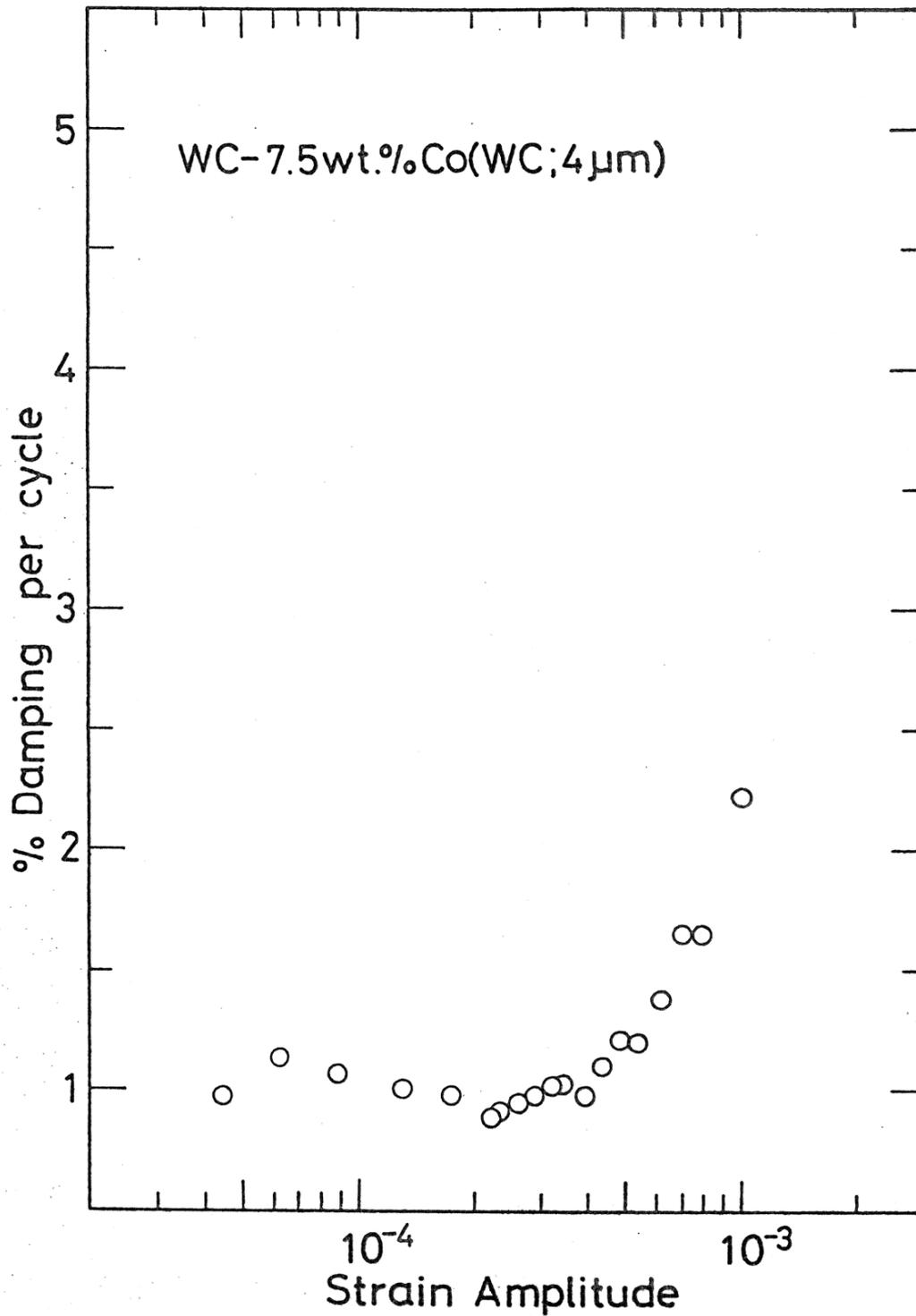


Fig. 9-35 Strain amplitude dependence of damping capacity.

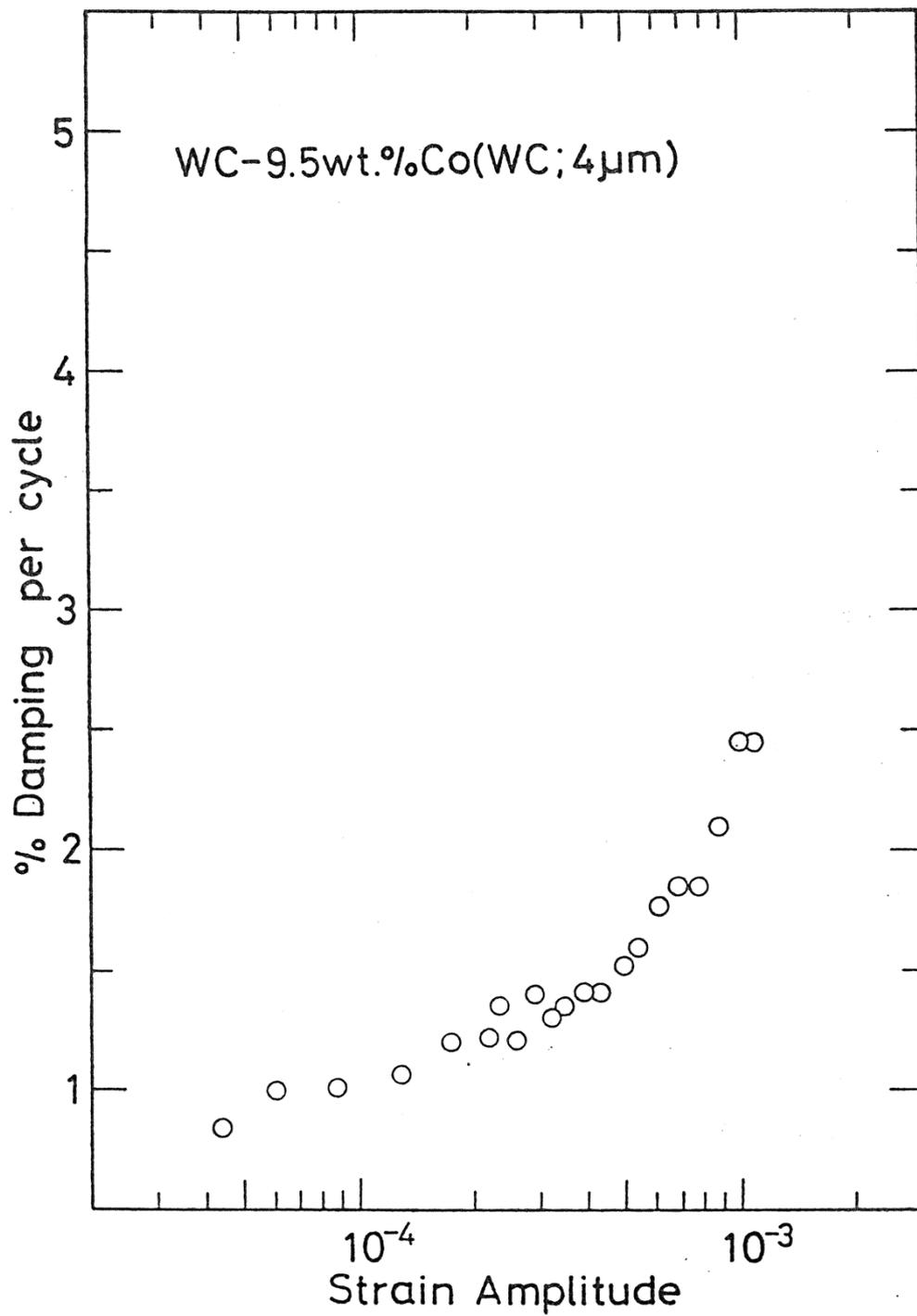


Fig. 9-36 Strain amplitude dependence of damping capacity.

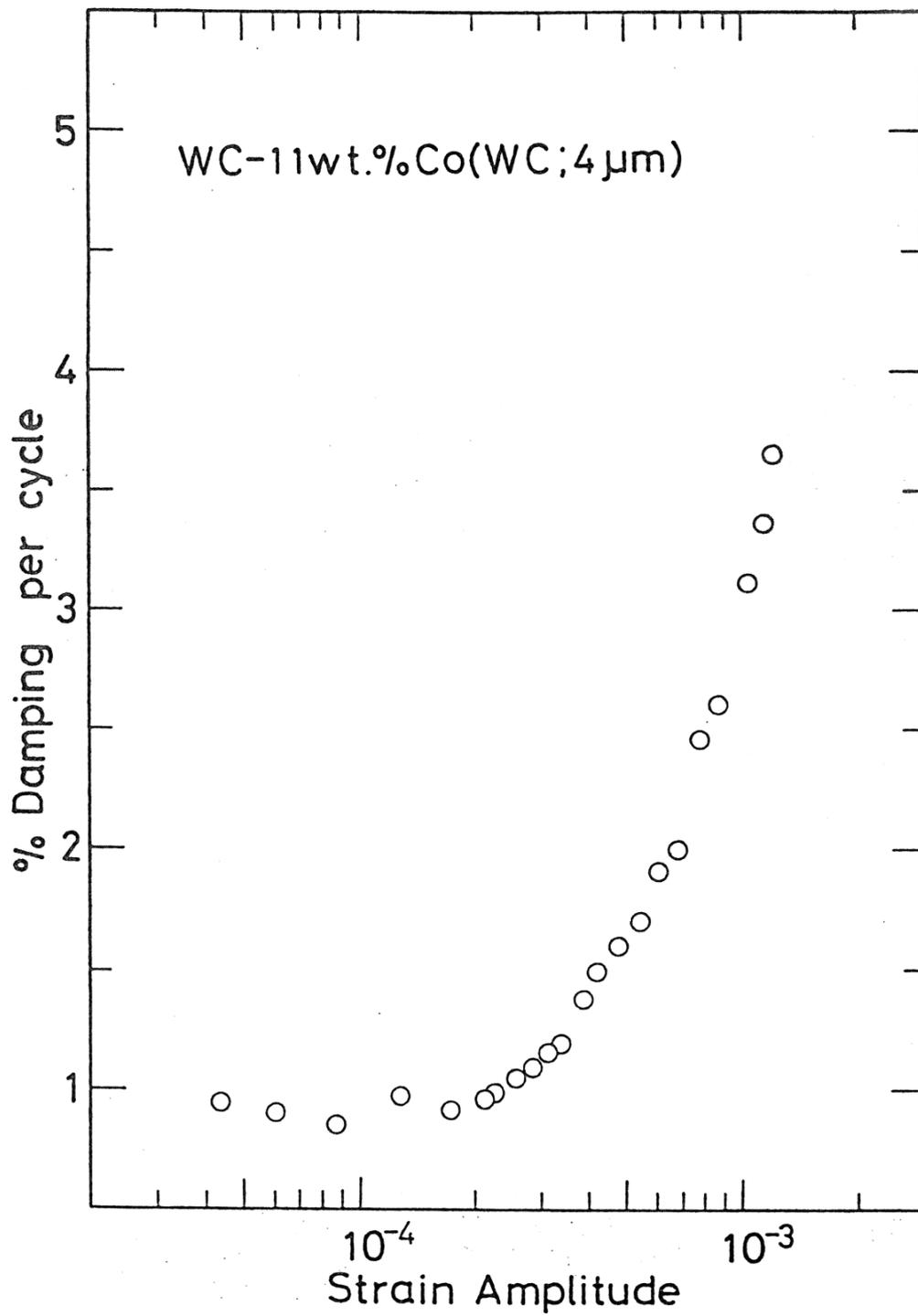


Fig. 9-37 Strain amplitude dependence of damping capacity.

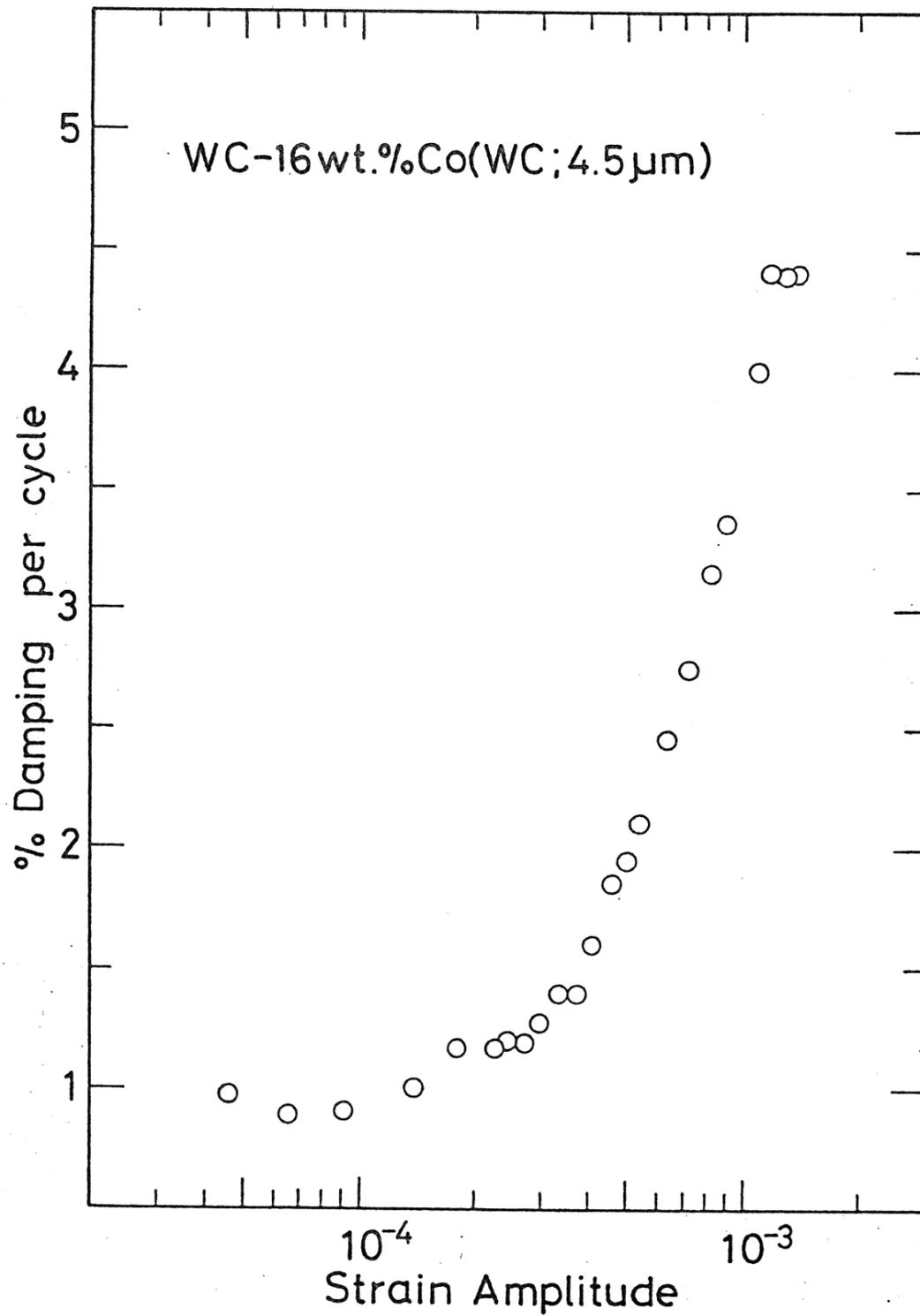


Fig. 9-38 Strain amplitude dependence of damping capacity.

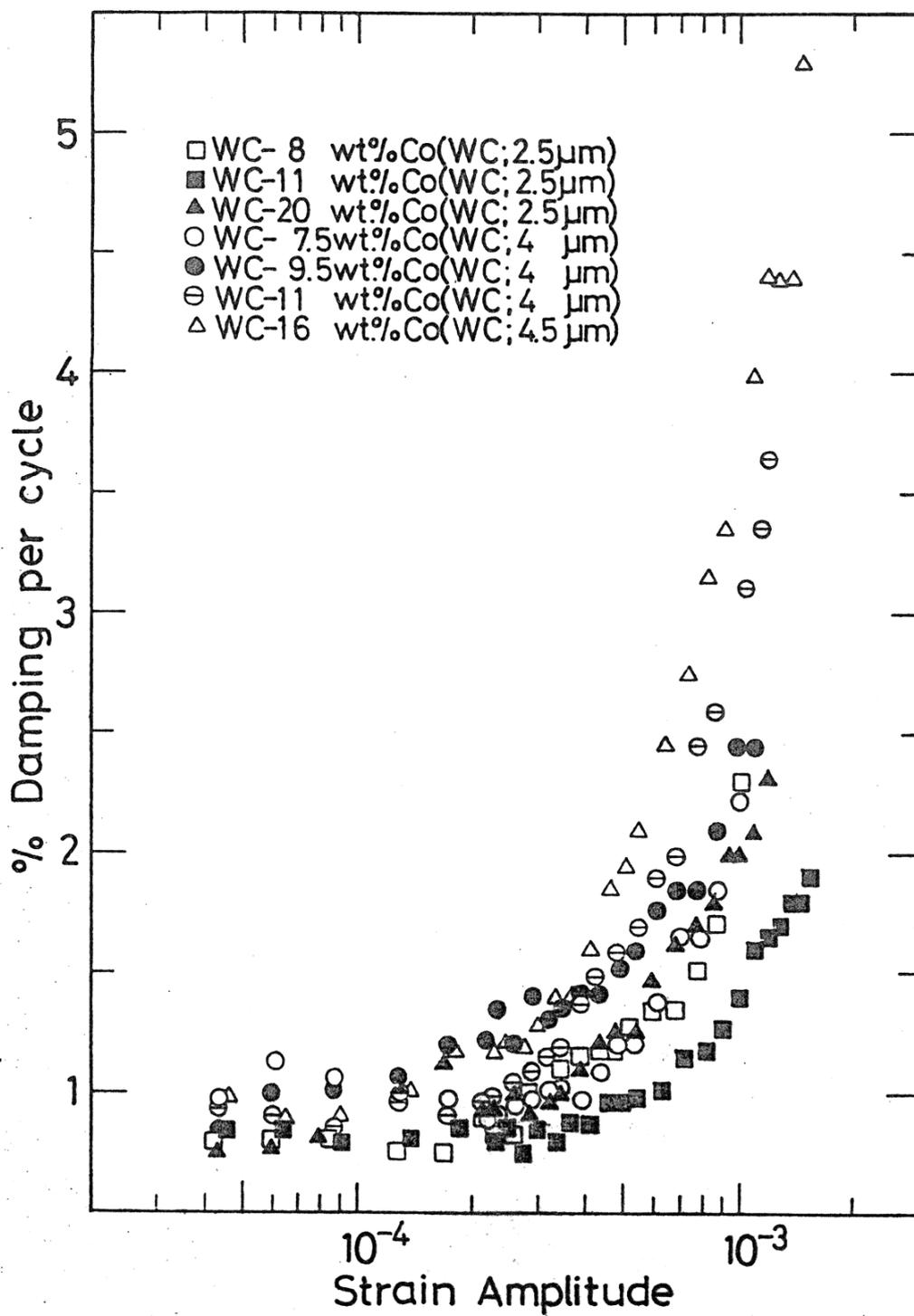


Fig. 9-39 Strain amplitude dependence of damping capacity.

9.7 セラミックスおよびサーメットの微小塑性

セラミックスの内部摩擦のひずみ振幅依存性を Fig. 9-40 に示す。このグラフからセラミックスの微小塑性を求めたグラフを Fig. 9-41 に示す。最も小さな応力で微小塑性が発現した試料は $\text{YNbO}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ であり、次いで $\text{NdNbO}_4\text{-3wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 ZrO_2 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、Mullite、Sialon、SiC の順に大きくなり、最も大きな応力を必要とするセラミックスはサーメット合金の WC-Co であった。微小塑性の発現応力は最も小さいもので 10^{-5} MPa、大きいもので 1 MPa である。セラミックスの微小塑性がサーメット合金より小さいということは、セラミックスのほうが僅かの応力が付加されると変形が生ずるということを示す。セラミックスと金属の複合材料である WC-Co の方が大きい応力を受けないと変形が生じないことを意味している。セラミックスの微小塑性の発現は粒界によるすべりが関与していることが予想される。 $\text{YNbO}_4\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ および $\text{NdNbO}_4\text{-3wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 ZrO_2 、 Si_3N_4 においては双晶が関与していると考えられる。一方、WC-Co の微小塑性は Co 相内の転位の移動によるものと推定されるので、これについて詳細に検討を加える。

内部摩擦測定においても dislocation damping が Granato-Lücke 理論に従うなら、G-L プロットは直線にならなければならない⁹⁻¹⁶⁾。そこでこの問題を解決するために、横振動法を用いて測定した内部摩擦のひずみ振幅依存性を示す Fig. 9-15 から Fig. 9-27 の図から真の内部摩擦を求め⁹⁻¹¹⁾、微小塑性ひずみを導出した。その結果を Fig. 9-42 から Fig. 9-54 に示す。また Fig. 9-42 から Fig. 9-54 の図をまとめたグラフを Fig. 9-55 に示す。微小塑性ひずみとは、応力に対するひずみより弾性分である σ/M を除いた、いわゆる弾性ひずみからの偏奇である。応力が 10 MPa から 100 MPa の範囲ですべての試料が 10^{-9} の微小塑性が検出された。また Co 量が増えるにつれて応力一定での微小塑性ひずみが大きくなっており、減衰能と Co 量との関係の場合と同様に、転位の離脱の量の違いが Co 量に依存していることがわかる。また同じ応力増分をとってもと、Co 量の多いものほど微小塑性ひずみの増分が急激に多くなり、転位の離脱の進行が早くなると言える。微小塑性ひずみが始まる臨界せん断応力は、WC-16wt%Co (WC : 4.5 μm)

では 1 MPa で一番小さく、WC-5.5wt%Co (WC : 2.5 μm) では 50 MPa で一番大きい。ここでもまた Co 量の多いものほど塑性が起こり易いことが表れている。

なお、転位密度を知ることにより、転位の平均速度を算出することが可能となる。このことはとりもなおさず WC-Co 合金の変形速度などの動的現象を解明できることになるので、この微小塑性の現象論を用いることは重要な意味をもつと考えられる。

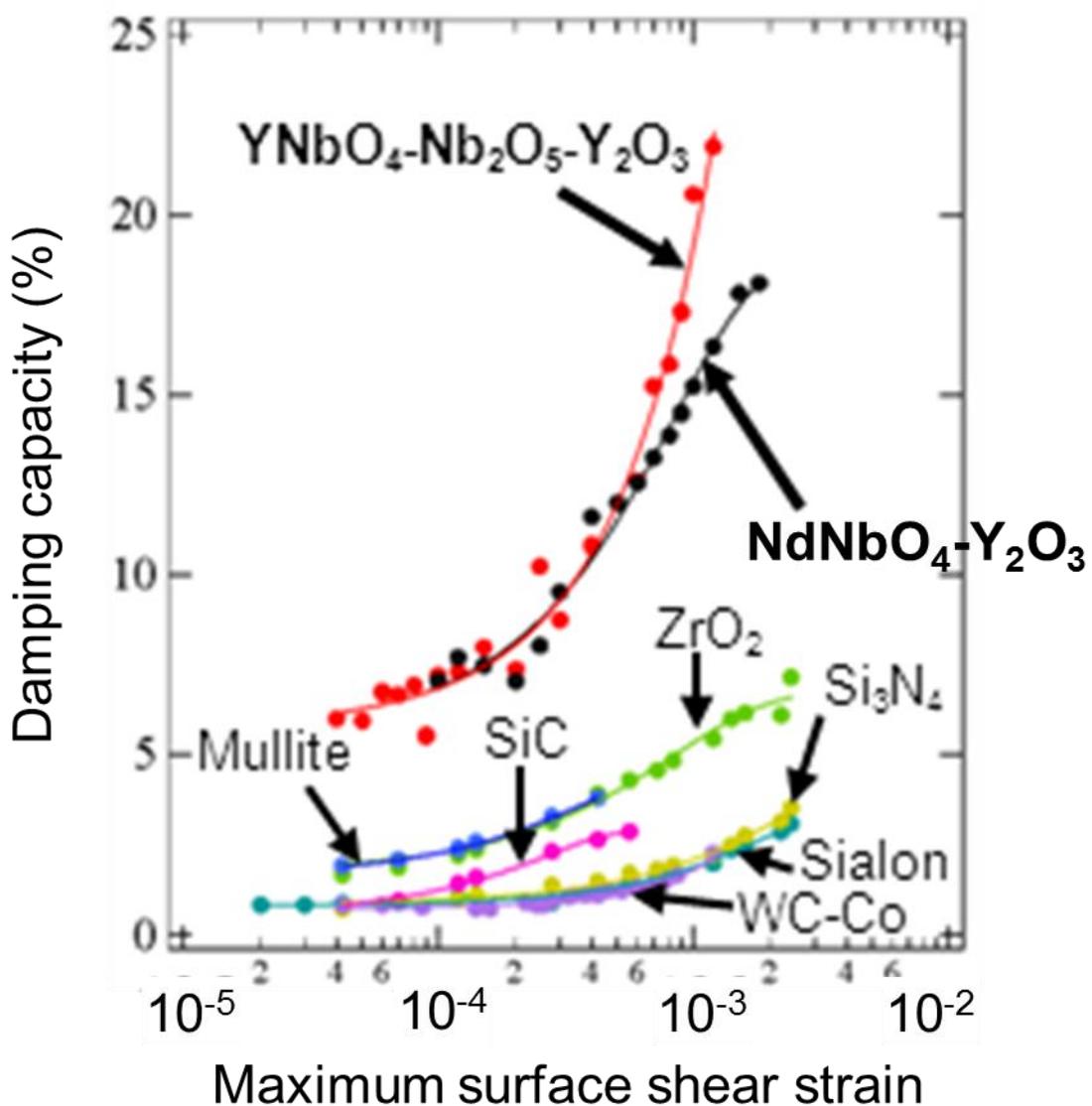


Fig. 9-40 Strain amplitude internal friction with several ceramics.

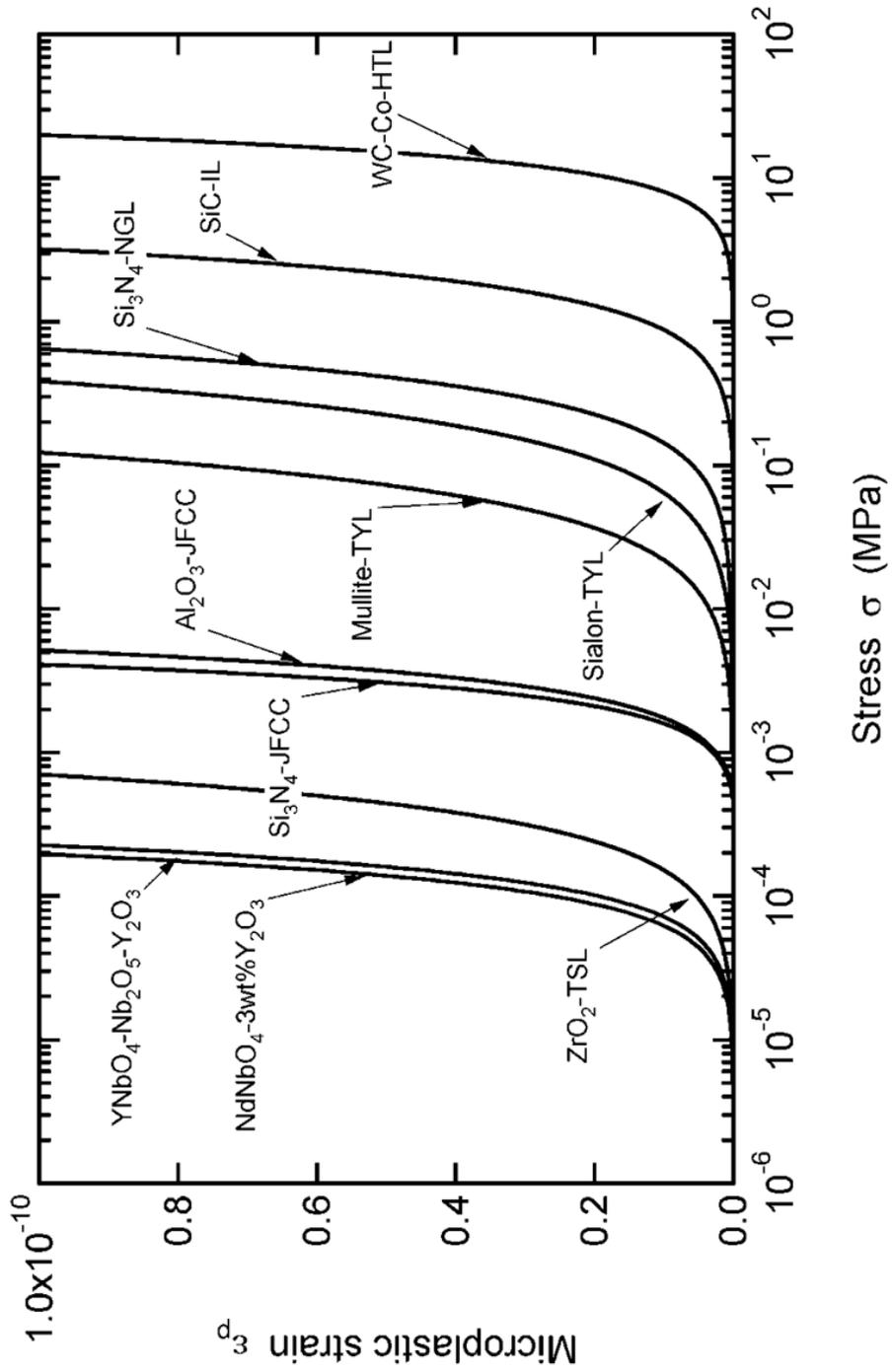


Fig. 9-41 Microplasticity vs applied stress of several ceramics and

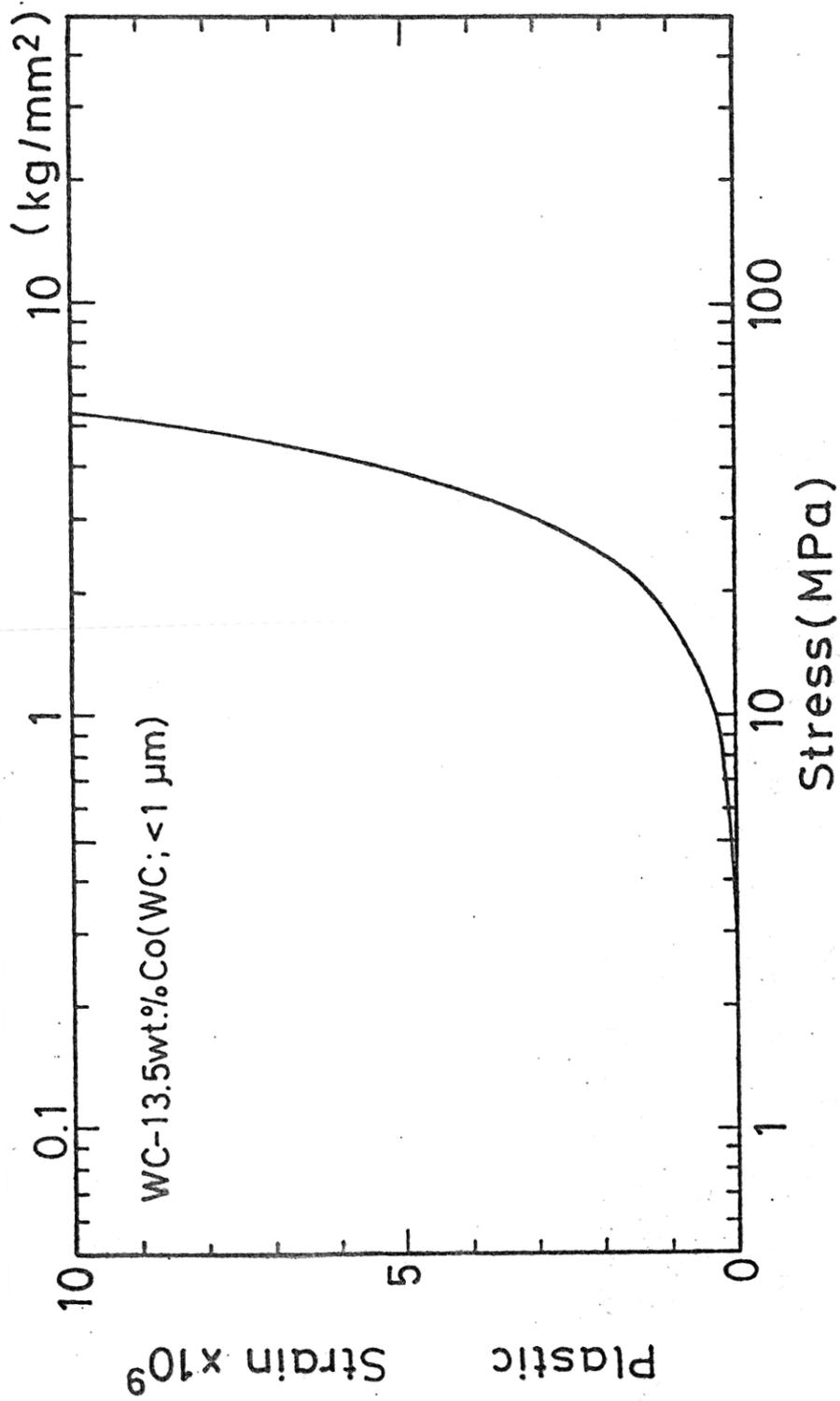


Fig. 9-42 Microplastic strain of WC-Co alloy.

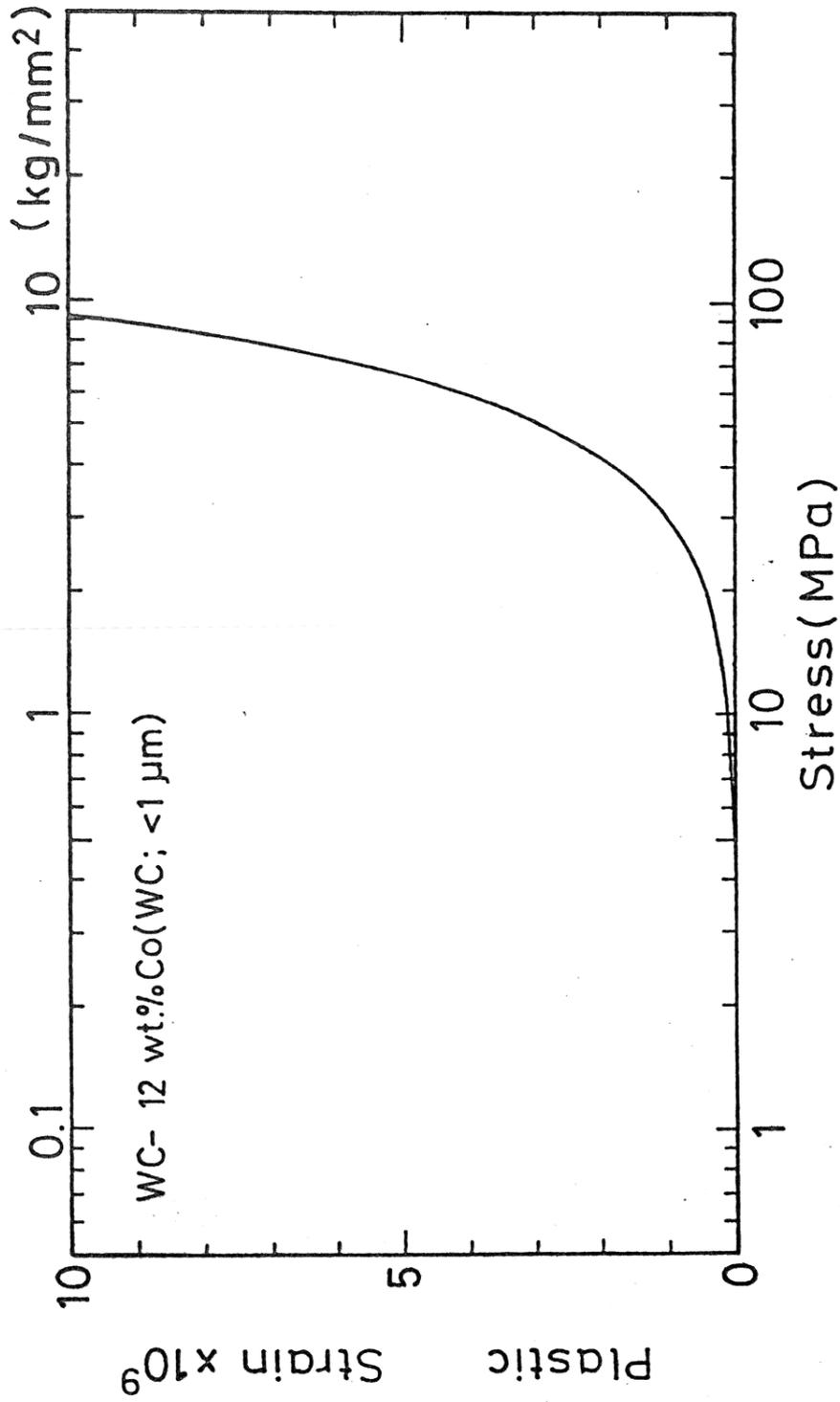


Fig. 9-43 Microplastic strain of WC-Co alloy.

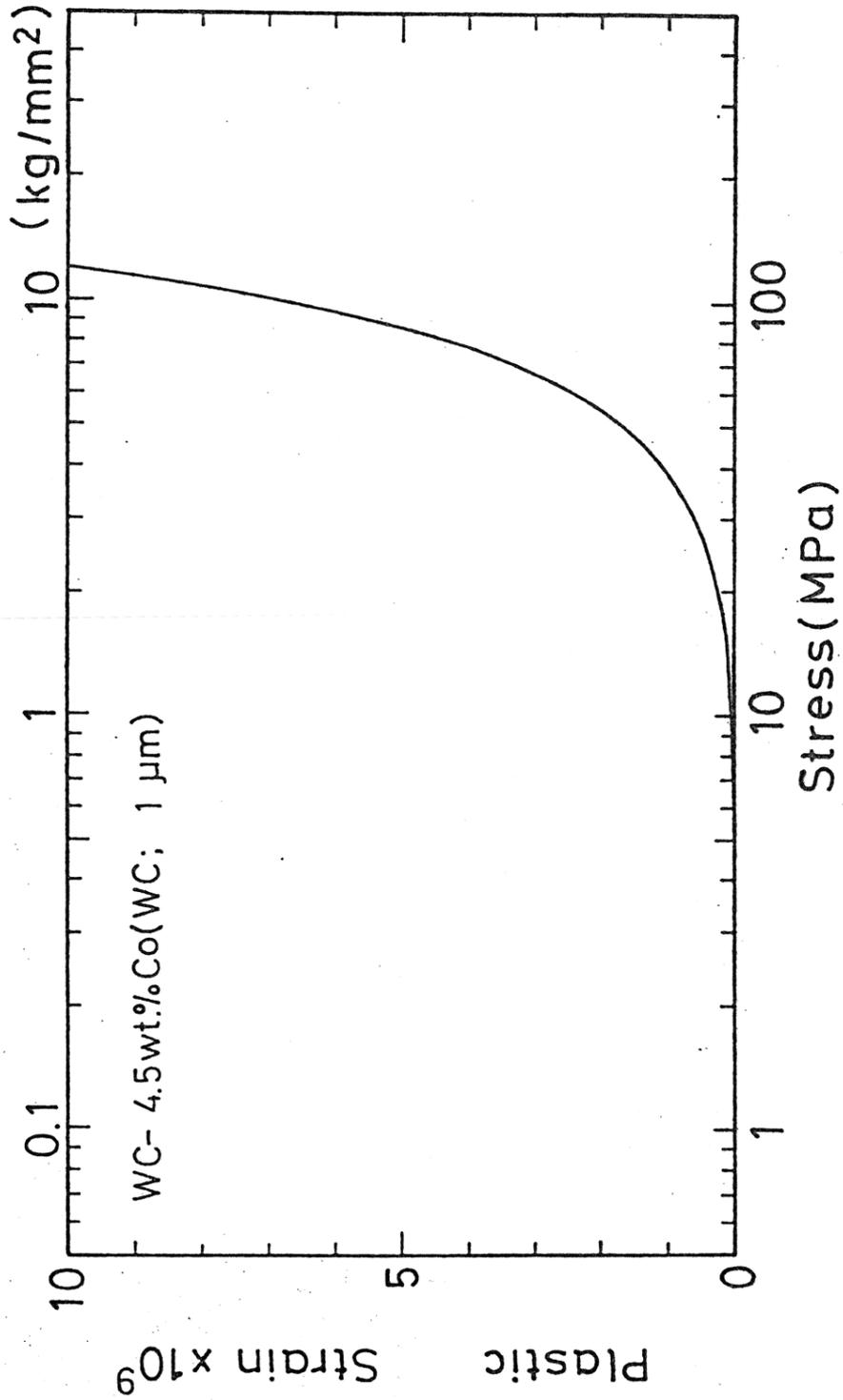


Fig. 9-44 Microplastic strain of WC-Co alloy.

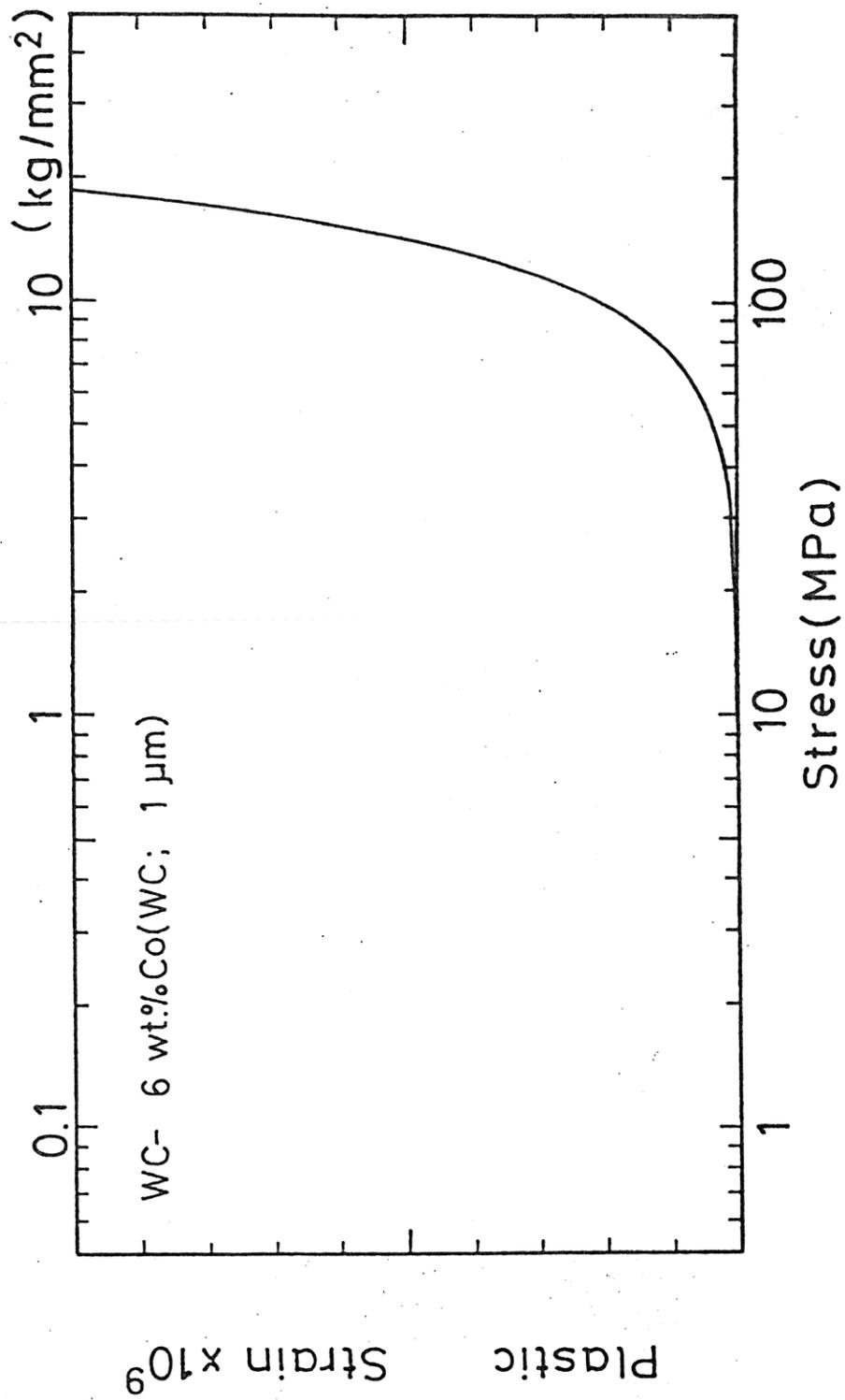


Fig. 9-45 Microplastic strain of WC-Co alloy.

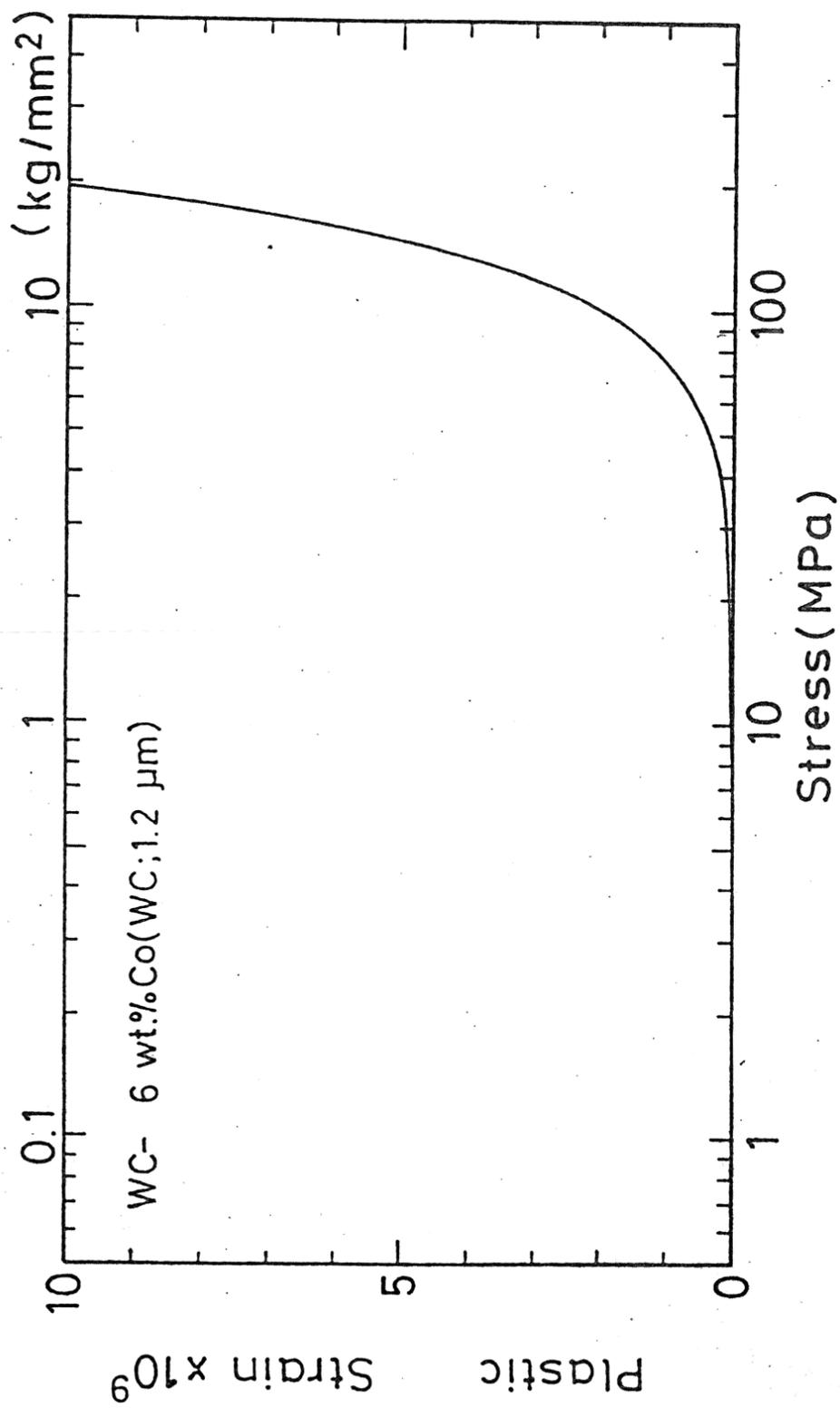


Fig. 9-46 Microplastic strain of WC-Co alloy.

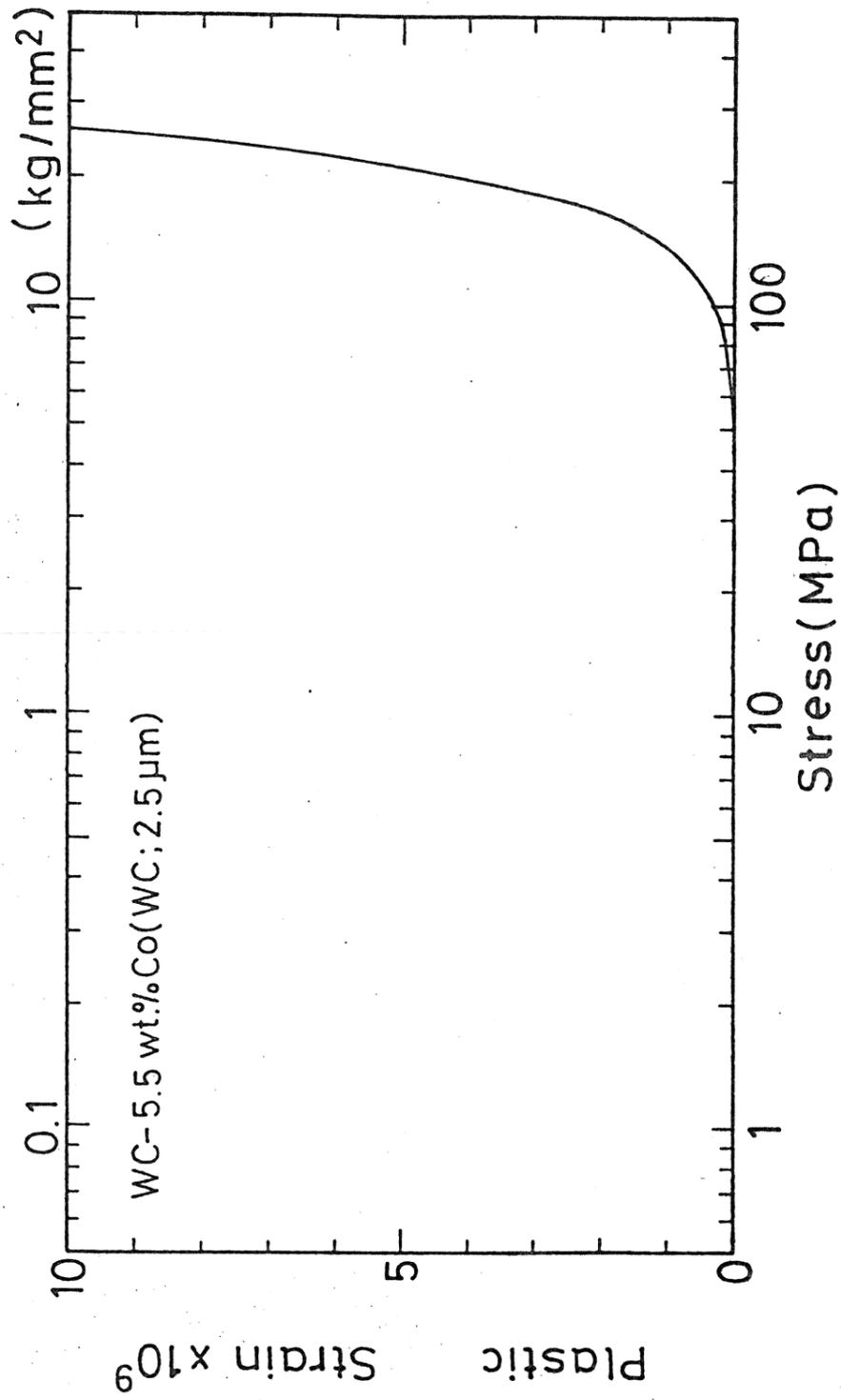


Fig. 9-47 Microplastic strain of WC-Co alloy.

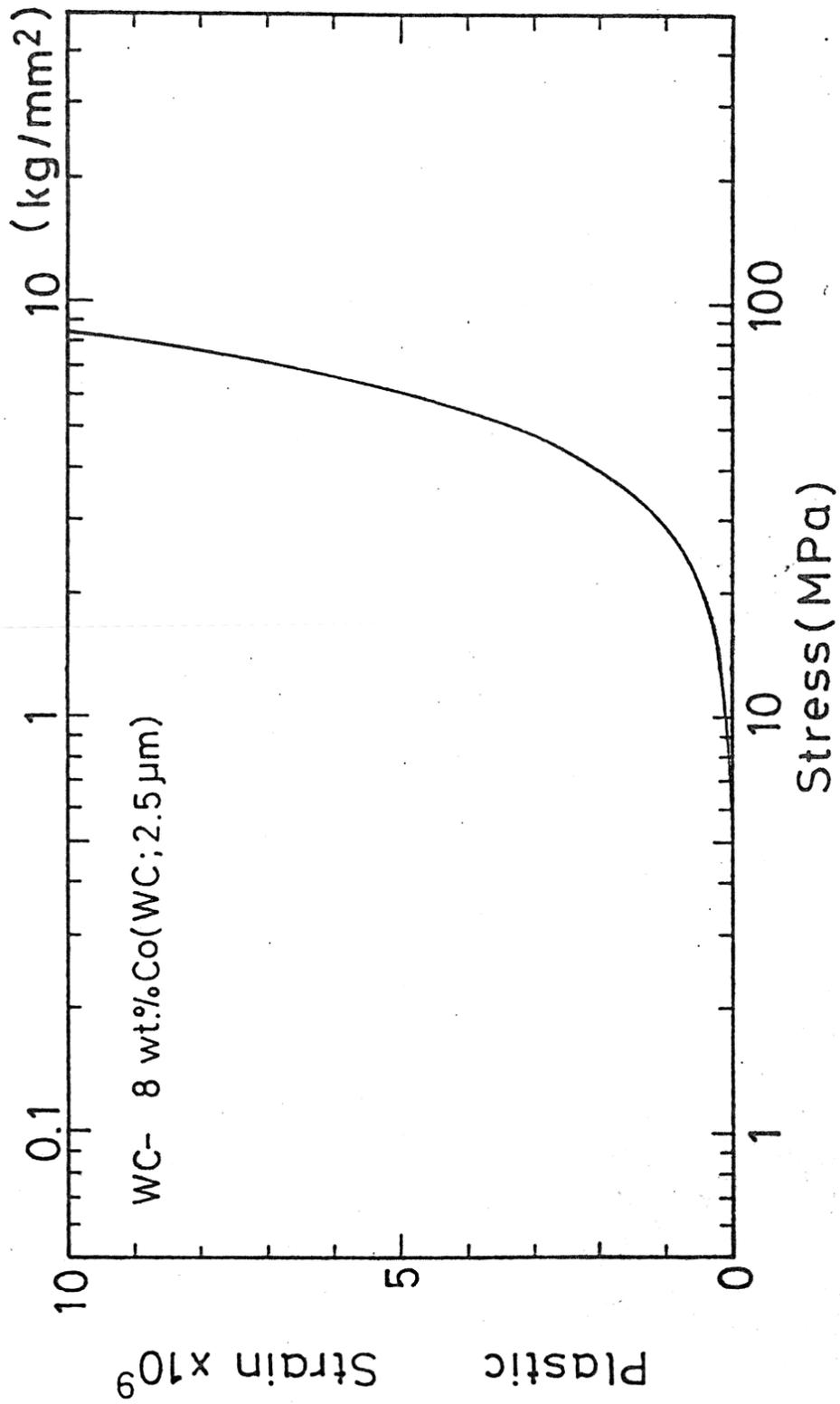


Fig. 9-48 Microplastic strain of WC-Co alloy.

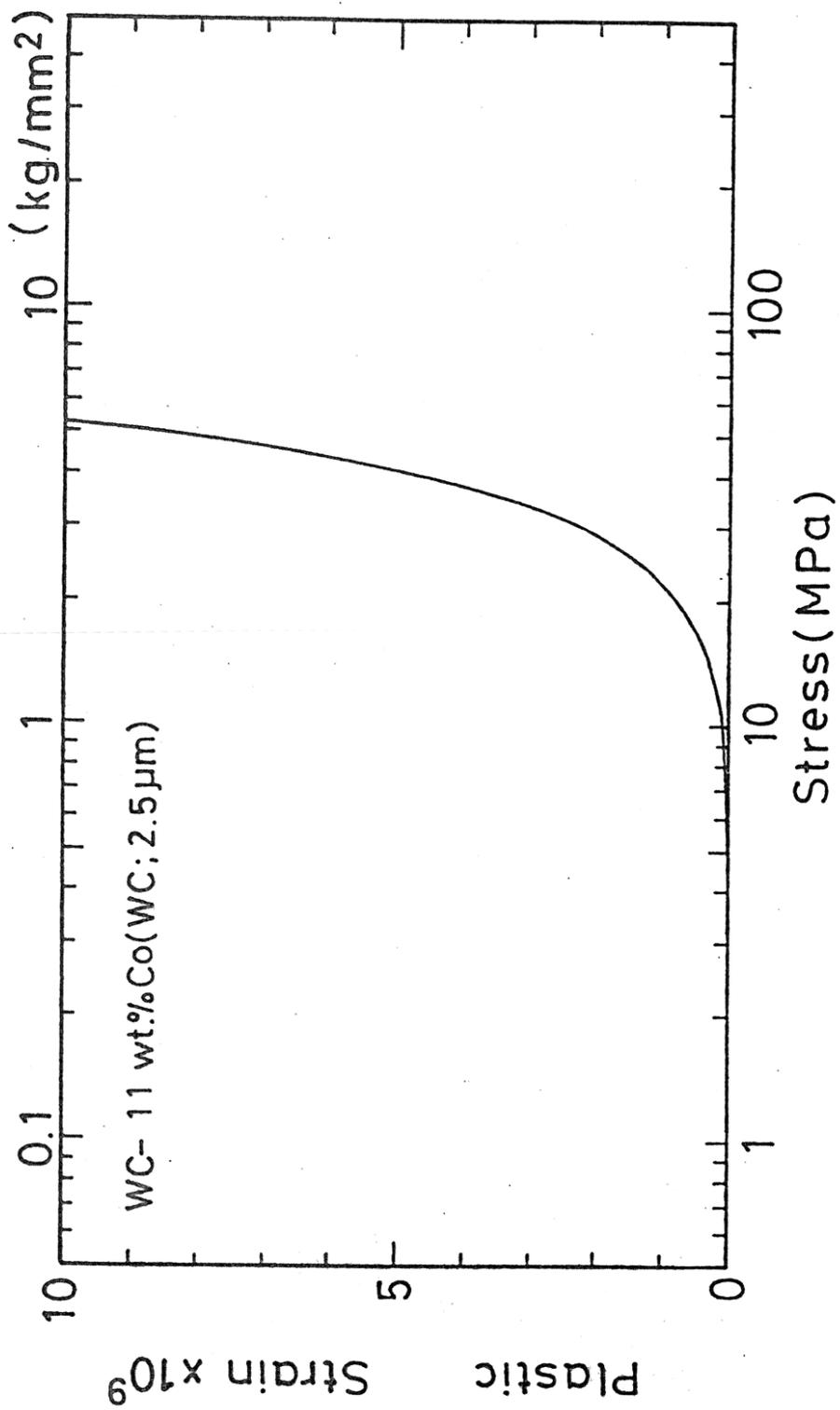


Fig. 9-49 Microplastic strain of WC-Co alloy.

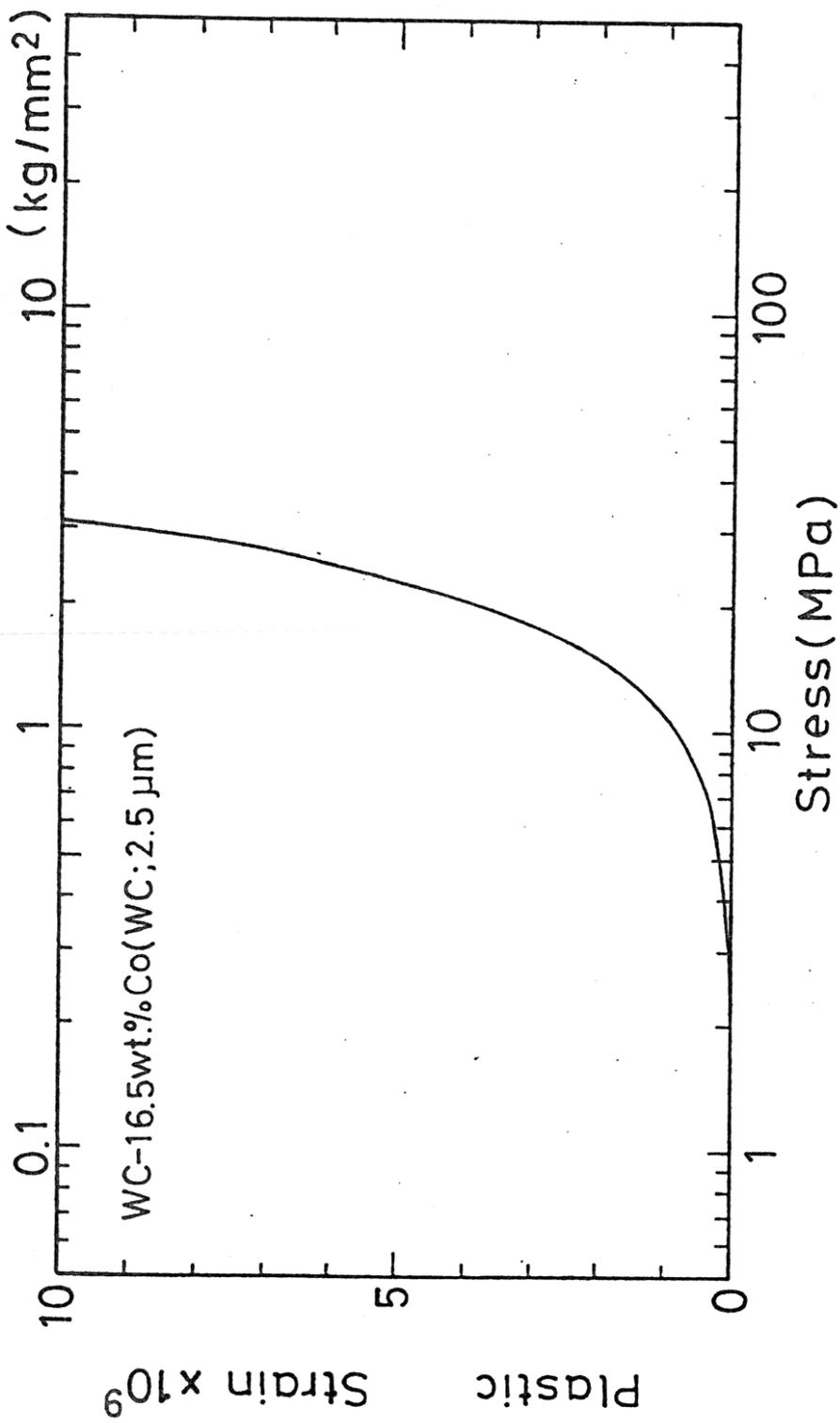


Fig. 9-50 Microplastic strain of WC-Co alloy.

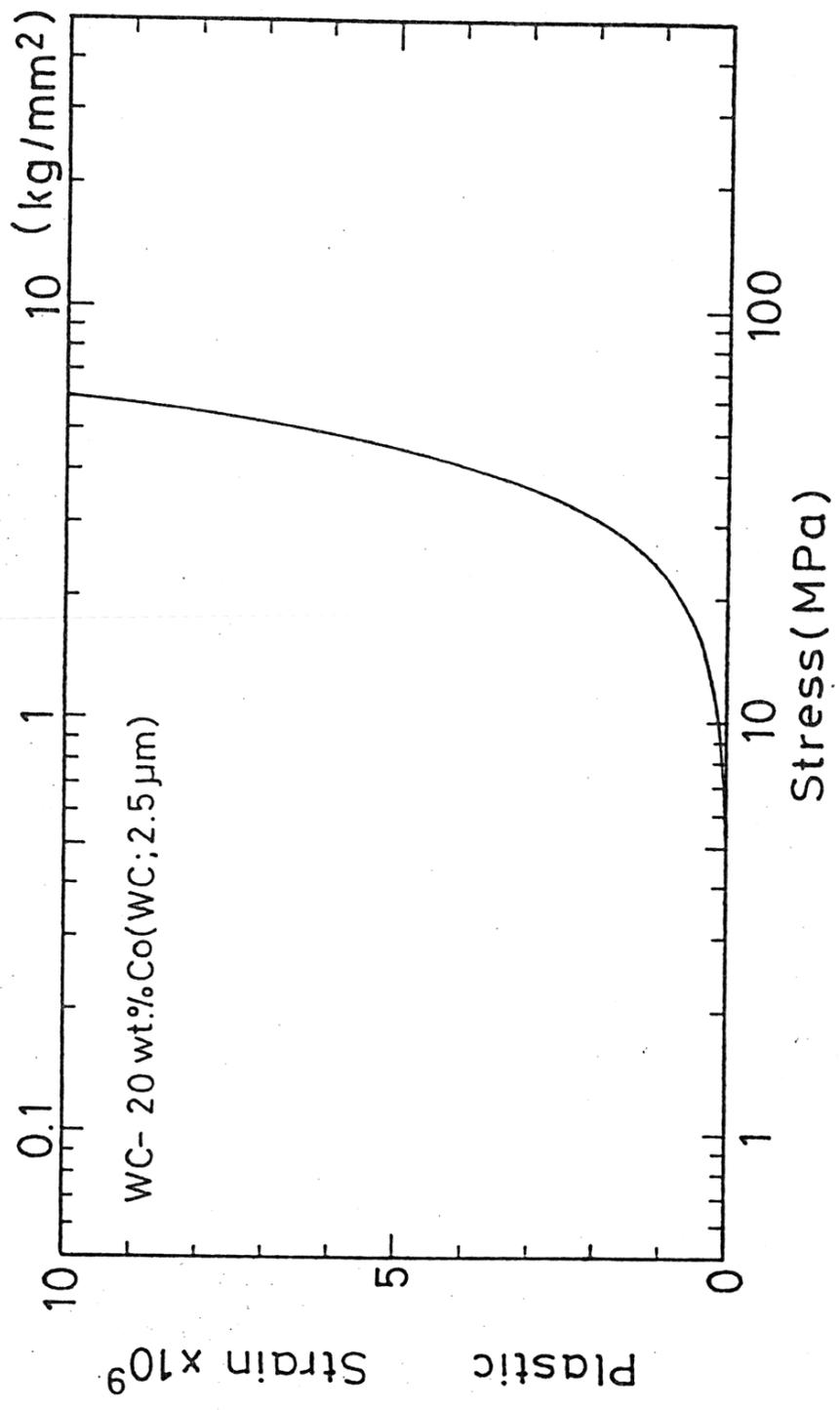


Fig. 9-51 Microplastic strain of WC-Co alloy.

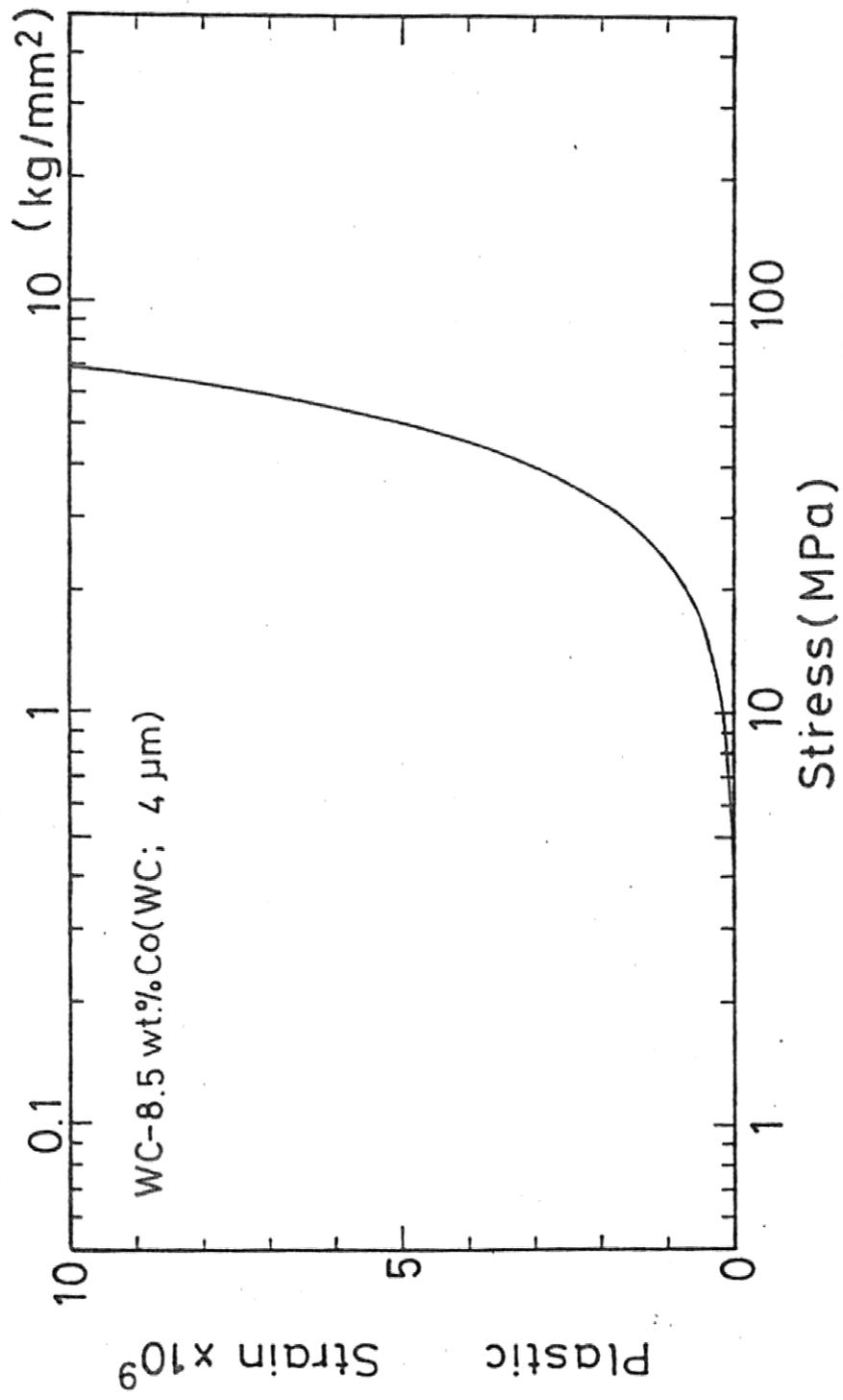


Fig. 9-52 Microplastic strain of WC-Co alloy.

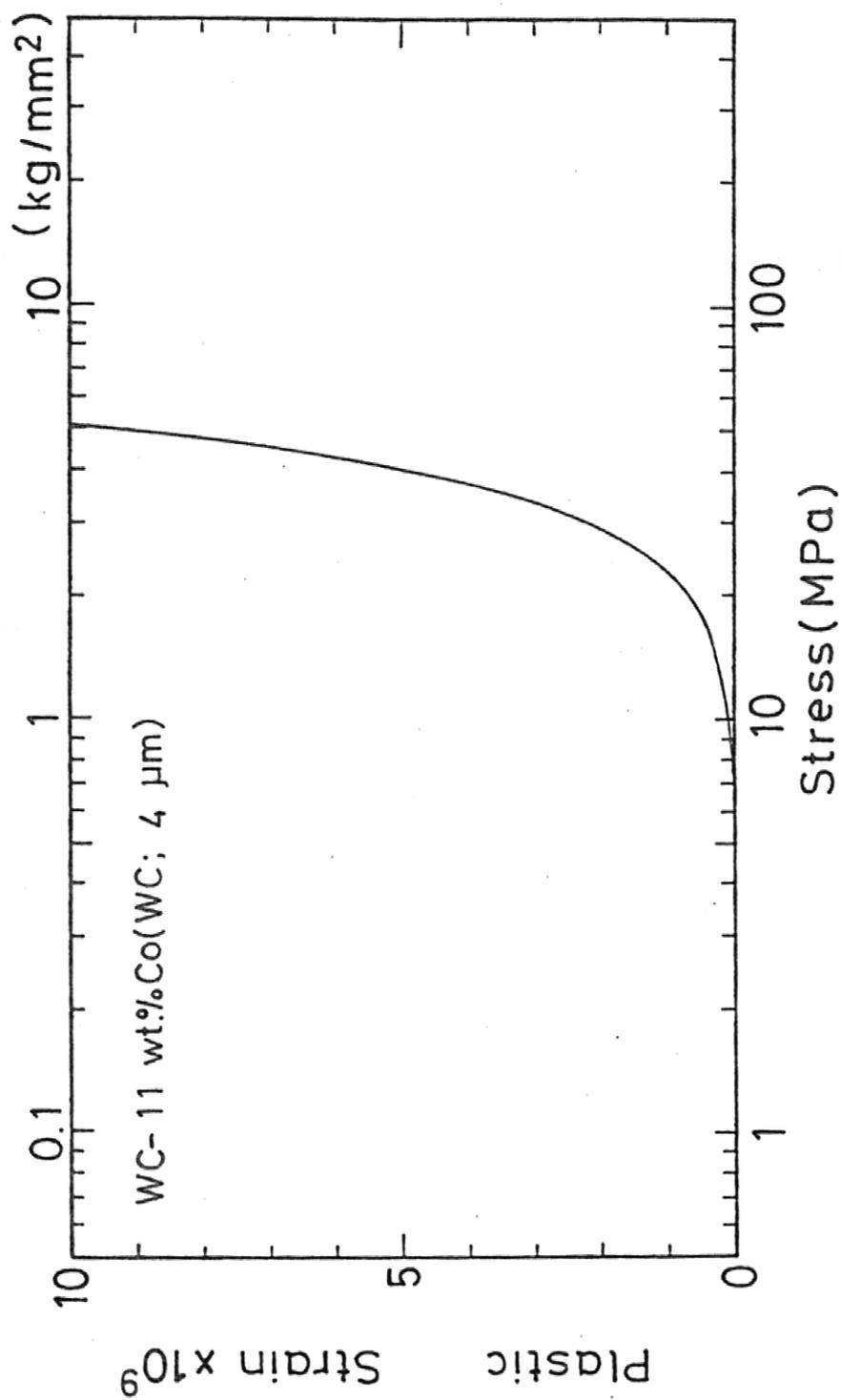


Fig. 9-53 Microplastic strain of WC-Co alloy.

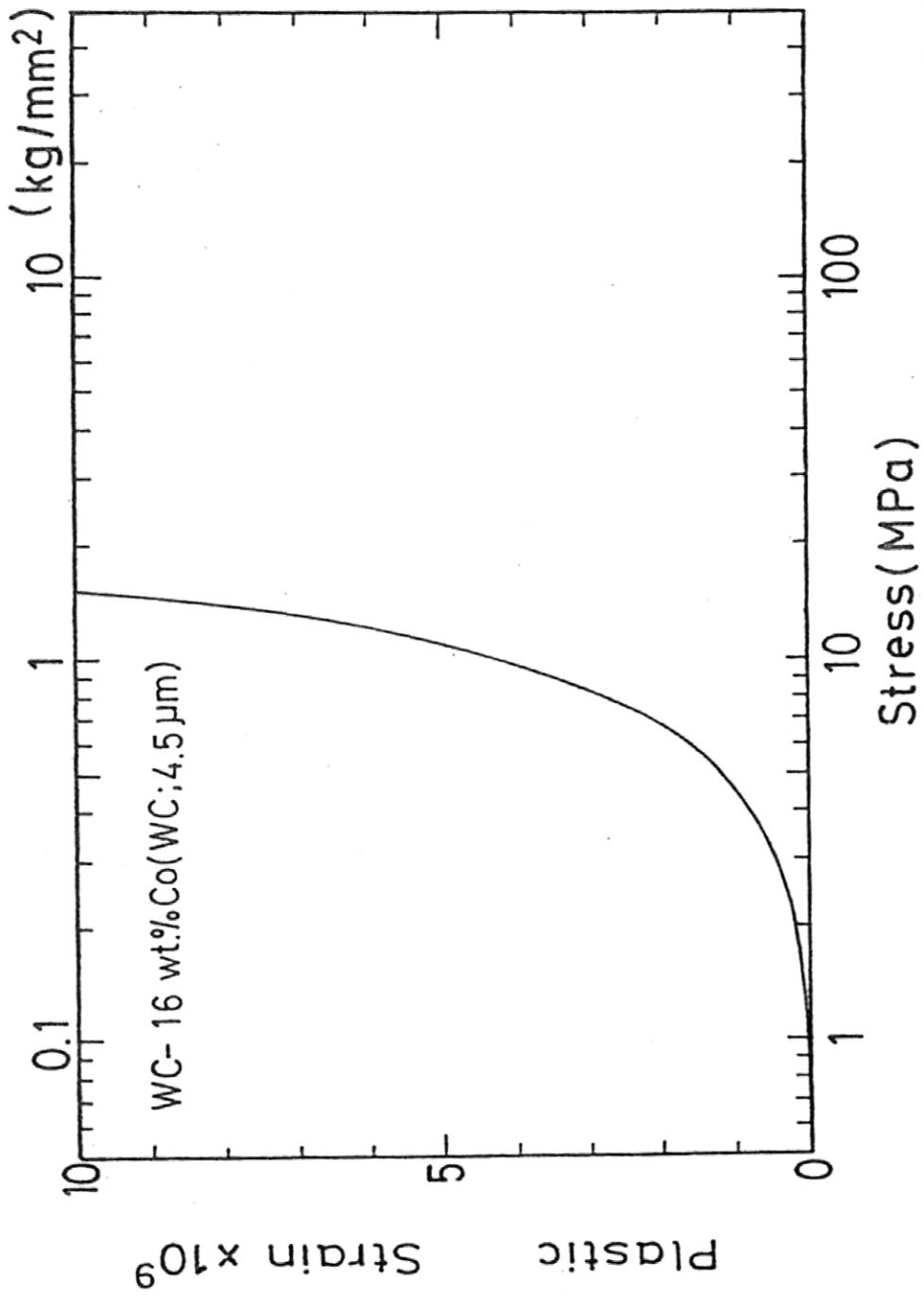


Fig. 9-54 Microplastic strain of WC-Co alloy.

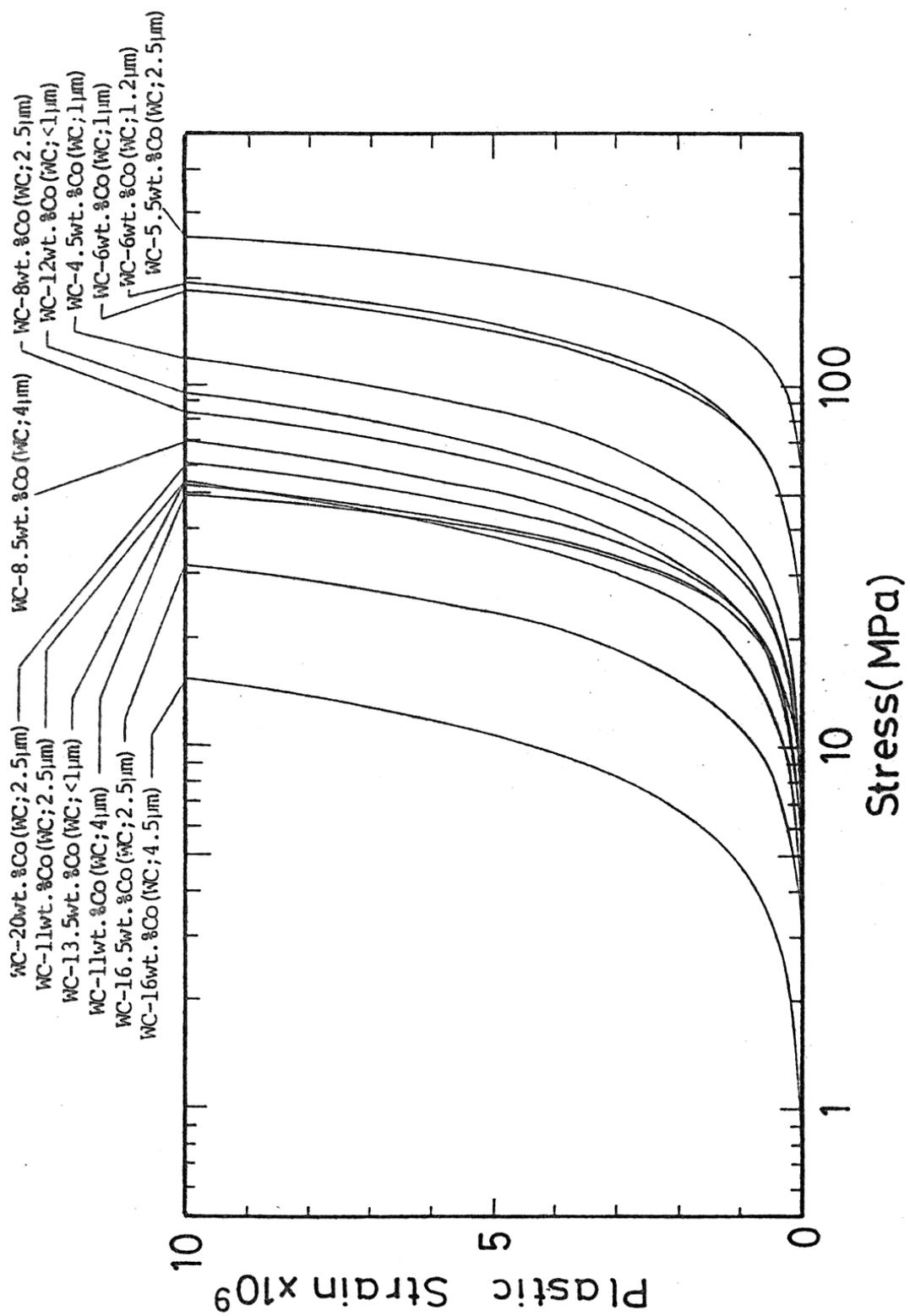


Fig. 9-55 Microplastic strain of WC-Co alloy.

9.8 サーマットの内部摩擦の温度依存性

ねじり振動による室温から 850 °Cまでの高温実験結果の内部摩擦の温度依存性を Fig. 9-56 から Fig. 9-60 に示す。この測定は内部摩擦のひずみ振幅依存性が現れない一定のひずみ振幅 3×10^{-4} ストレインで行った。全体的に室温から 400 °C 付近までは内部摩擦はほとんど変化が見られないが、温度ではそれぞれの組成により異なった様子を示す。WC-11wt%Co (WC : 2.5 μm) は他と比べて内部摩擦が大きくなり始める温度が高く、約 600 °C 付近から内部摩擦が大きくなり始めている。WC-20wt%Co (WC : 2.5 μm) は 740 °C で振動中に破断してしまったもので、500 °C までは多少内部摩擦低下したが、500 °C を越えると急激に内部摩擦が増加した。WC-9.5wt%Co (WC : 4 μm) は、400 °C 付近から 600 °C 付近にかけて徐々に内部摩擦が増加し、600 °C からはやや急激に増加した。WC-11wt%Co (WC : 4 μm) は、WC-9.5wt%Co (WC : 4 μm) と同様、内部摩擦の立ち上がりが 400 °C 付近に認められ、600 °C からは急激に増加する。その増加傾向は、WC の粒度が 2.5 μm のものよりは平坦である。WC-16wt%Co (WC : 4.5 μm) は内部摩擦の立ち上がりは 350 °C 付近であり、その後は他に比べてかなり傾きがなだらかである。

以上、WC-Co の内部摩擦は WC の粒径に依存していると推定される。微細な粒子になるほど内部摩擦の立ち上がりは高温側にシフトする傾向が認められた。から起こり、その上昇の程度が大きくなるのではないかと考えられる。また、800 °C 付近では Co 相の相変態や CoW の析出による内部摩擦の変化が認められた。

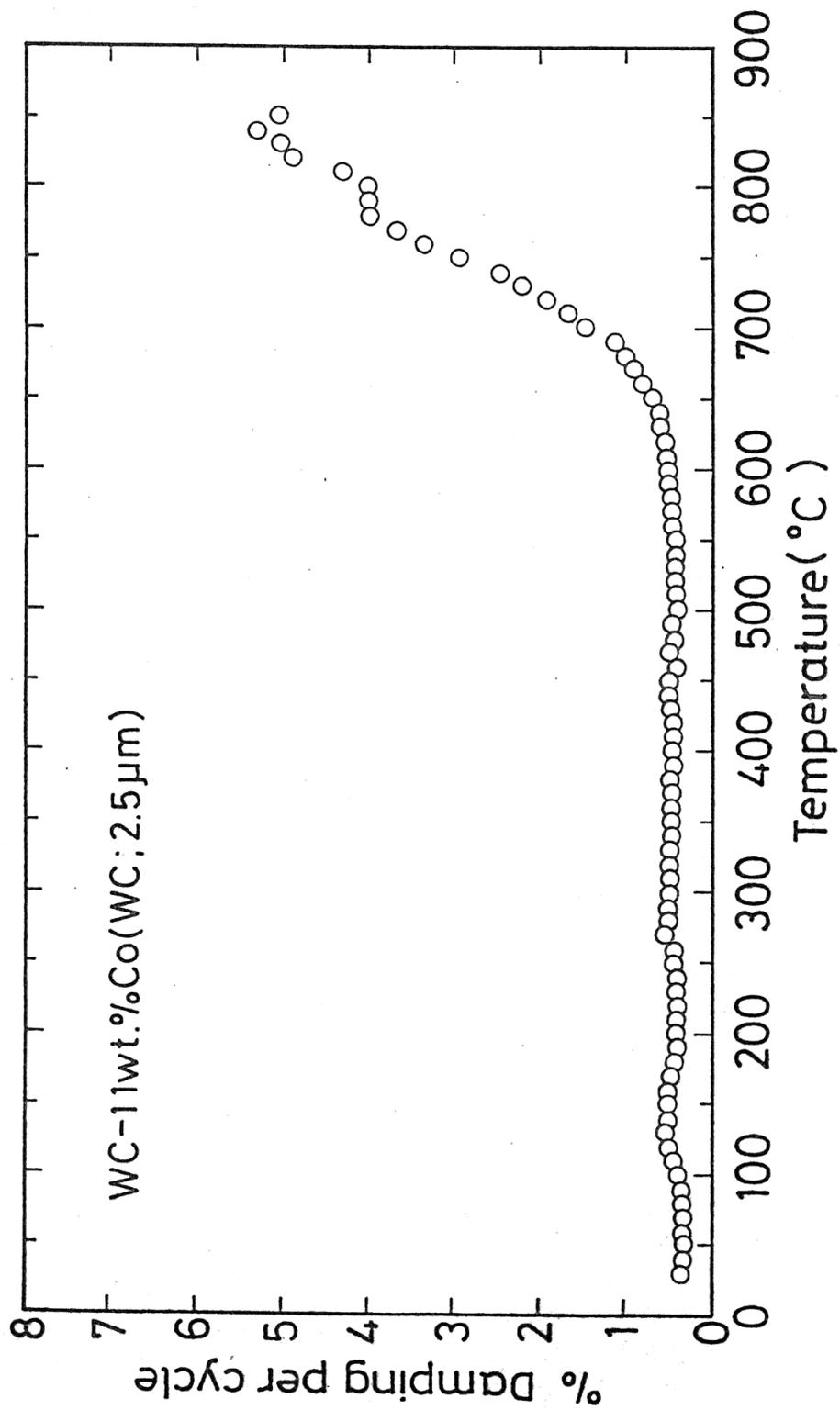


Fig. 9-56 Temperature dependence of damping capacity.

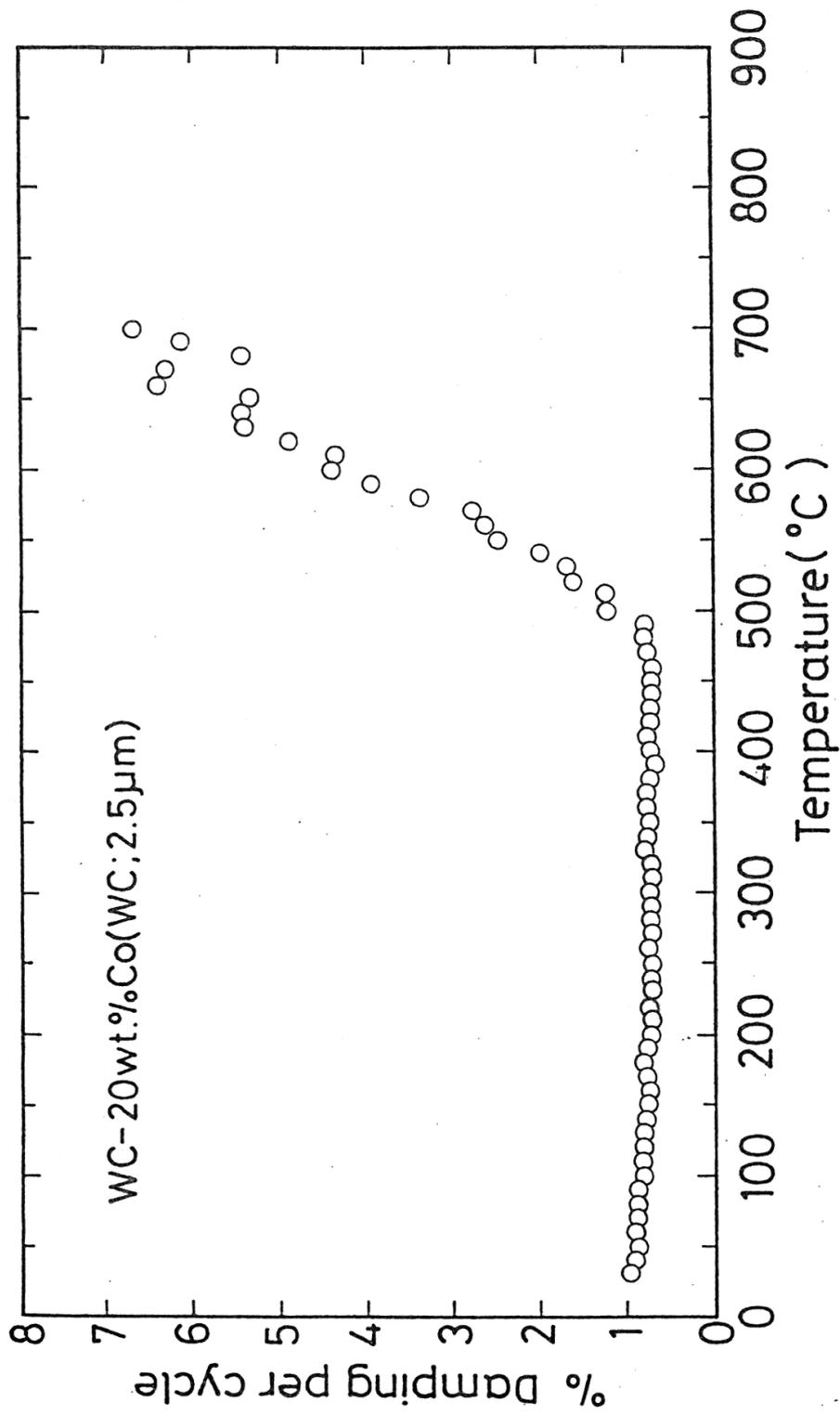
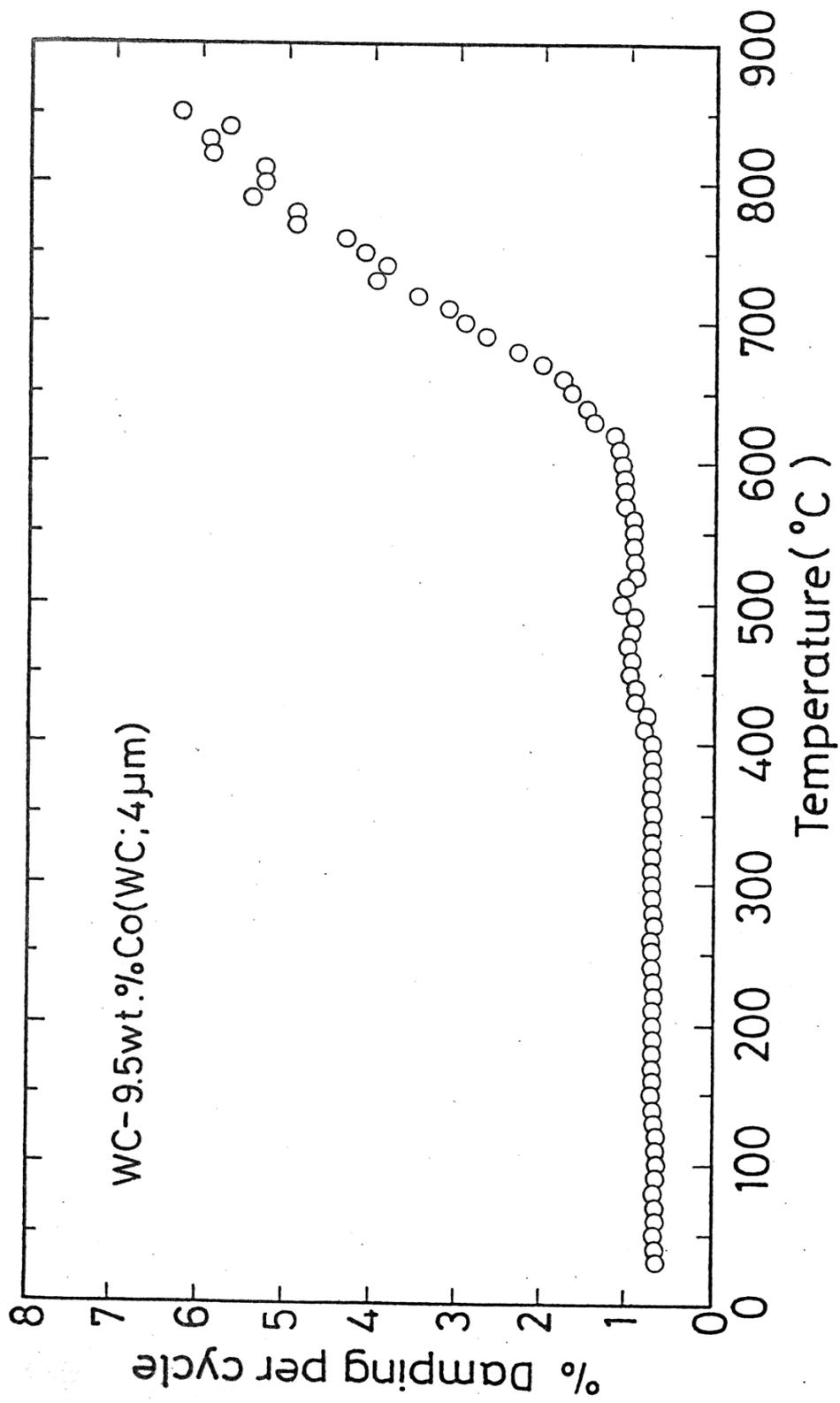


Fig. 9-57 Temperature dependence of damping capacity.



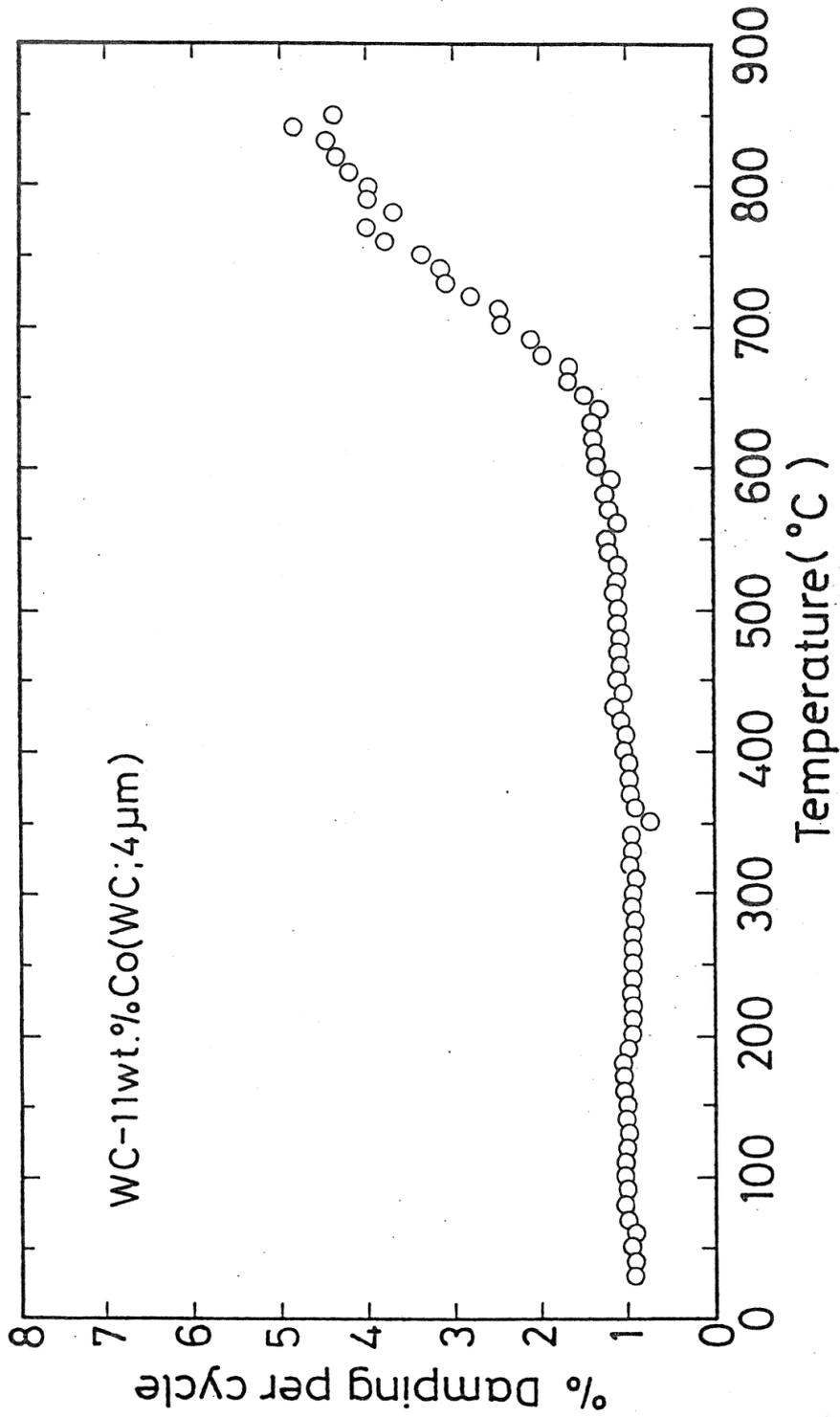


Fig. 9-59 Temperature dependence of damping capacity.

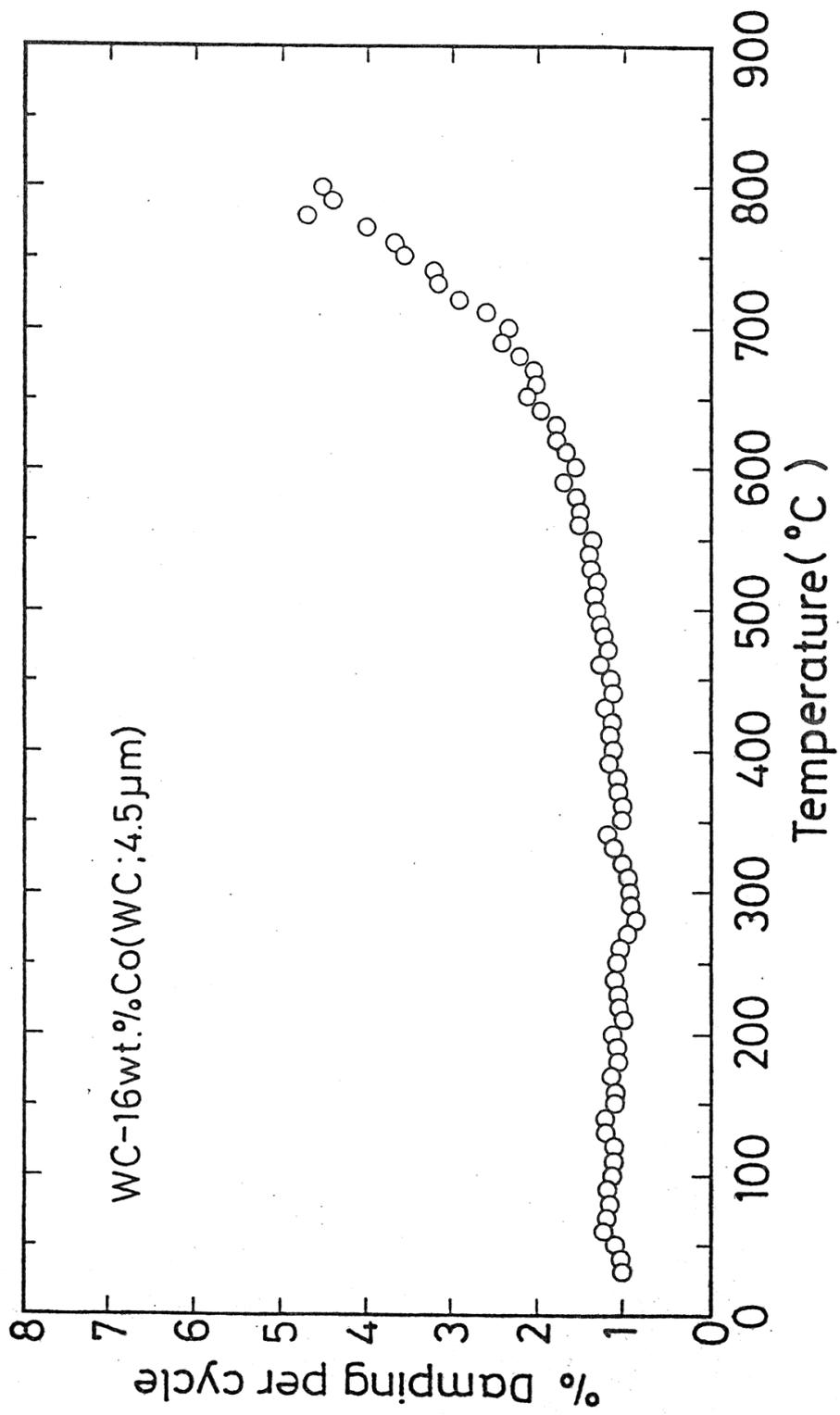


Fig. 9-60 Temperature dependence of damping capacity.

9.9 小括

実験から得られた結果を要約すると以下のようなになる。

- (1) セラミックスの内部摩擦の温度依存性は、焼結助剤によって高温における力学挙動が異なることが明らかとなった。酸化物の焼結助剤を用いると高温において粒界に塑性流動が生ずることが明らかとなった。
- (2) セラミックスにおける微小塑性は応力が 10^{-5} MPa という極めて小さな応力でも発現する。
- (3) サーメット合金である WC-Co の内部摩擦のひずみ振幅依存性が顕著に現れ、Co 量とともに内部摩擦は増大する。また G-L plot は低振幅側から大振幅側まですべての曲線になり、転位離脱型のモデルは適用できないことを示した。
- (4) 臨界せん断応力は Co 量の多いものほど小さく、微小塑性が発現しやすい。
- (5) 温度依存性では室温から 350 °C 付近まで減衰能に変化は認められない。WC の粒径が微細になるほど減衰能の立ち上がりは高温から起こり、その傾斜が急になる。また 800 °C 付近からその傾斜は再度ゆるやかになり、これより高温で粒界内耗ピークの存在が予想される。
- (6) 動的ヤング率は単なる Paul の複合則に厳密にしたがうことから分散型複合材料として取り扱うことができる。
- (7) Co 量が多くなると Co 相の相間隔が大きくなり、転位に対する WC による back stress の影響は小さくなるので内部摩擦が増大する。
- (8) 振幅依存性および温度依存性の測定データからセラミックスおよびサーメットにおいては、単純な転位の弦振動モデルである Granato-Lücke 理論は適用できないことが明らかになった。

以上の結果より、高硬度、高強度、高靱性を有する複合セラミックスを開発するためには焼結助剤の選定が重要となり、粒界の微小塑性が 1 MPa で発現するような焼結助剤もしくは結合金属から構成される複合系を検討すべきであるという結論が得られた。

9.10 文献

- 9-1) 水田進、河本邦仁,「セラミックス材料科学」, 東京大学出版, 1996.
- 9-2) A. S. Nowick: *Progress in Metal Physics*, No. 5 (1953).
- 9-3) C. Zener: *Elasticity and Anelasticity of Metals*, (1948).
- 9-4) 長崎誠三編「金属物理実験室」, アグネ, 1964, 238.
- 9-5) 西山勝廣: 「ダンピング性能評価法」, 金属, Vol. 74, No. 3 (2004).
- 9-6) 竹内伸: 「マテリアルダンピングのメカニズム」, 金属, Vol. 74, No. 3 (2004).
- 9-7) 井形直弘: 「ハイダンピングマテリアル特集について」, 金属, Vol. 74, No. 3 (2004).
- 9-8) 西山勝廣: 「制振合金の基礎と機能性」, 表面, Vol. 33, No. 2 (1995).
- 9-9) 杉本孝一, 「防振合金の最近の進歩」, 鉄と鋼, 第60巻 第14号(1974).
- 9-10) 浅野滋、石井謙一郎, 「金属の内部摩擦 (その2)」, 電気製鋼, 第39巻 第3号.
- 9-11) 浅野滋, 「内部摩擦の振幅依存性と微小塑性の現象論」, 日本金属学会会報 第20巻 第1号(1981).
- 9-12) B. Paul: “Prediction of elastic constants of multiphase materials”, *Trans, AIME*, 219 (1960) pp. 36-41.
- 9-13) H. Doi, Y. Fujiwara, K. Miyake, Y. Oosawa, “A systematic Investigation of Elastic Moduli of WC-Co Alloys”, *Metallurgical Transaction*, Vo. 1, May 1970-1419.
- 9-14) H. Doi, Y. Fujiwara, K. Miyake, “Mechanism of Plastic Deformation and Dislocation Damping of Cemented Carbides”, *Transaction of The Metallurgical Society of AIME*, Vo. 245, July 1969-1457.
- 9-15) 林毅編: 複合材料工学, 日科技連出版社, (1971).
- 9-16) A. Granato, K. Lücke: *J. Appl. Phys.*, 27 (1966), 588: 27 (1956), 789.

第10章 総括

本論文は、非酸化物系、特に二ホウ化チタン (TiB_2) を主とするセラミックス材料の高い工業性に着目し、その実用化を計ることを目的とし、加圧焼結によって高密度化を達成するためにセラミックス系複合体の特性評価などの方法を検討したもので、その結果は次のように総括される。

第1章 「緒論」では、本研究の目的および本論文の概要について述べた。セラミックス系複合材料のこれまでの研究開発の経緯について述べ、実用化に際して乗り越えなければならない種々の問題点を指摘し、特に、難焼結性物質と呼ばれる非酸化物系セラミックスのうち TiB_2 、 WC 、 CeB_6 、 B_4C を取り上げ、その複合セラミック化に関する選定法について述べた。さらにこれらの物質からなるセラミックスの優れた特性を他のセラミックスと比較し、工業材料としての優位性を指摘した。そしてそれらの研究開発の進捗状況を述べるとともに本研究の意義と目的を述べた。

第2章 「原料粉末および焼結体の作製法」では、本研究を進めるにあたって必要となる TiB_2 の製造および調整法についての検討を行った。原料粉末の製造と市販粉末の特性評価を行うとともに、焼結法について検討を行った。

第3章 「セラミックス系複合材料の評価方法」では、本研究を進めるにあたっての焼結密度、組織、室温および高温硬さ、曲げ強さ、破壊靱性、トライボロジー、耐衝撃性などに関する測定法について検討を行った。

第4章 「 TiB_2 - WC 系複合セラミックスの焼結特性および機械的性質」では、 TiB_2 と WC 複合材料の焼結性と機械的性質について調べた。その結果、 TiB_2 と WC は互いに固溶体を形成することから焼結性および機械的性質の改善が認められることを明らかにした。特に WC に TiB_2 微量添加すると WC の焼結性が大幅に改善できることを見出した。

第5章 「 $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6$ 系複合セラミックスの焼結特性および機械的性質」では、 TiB_2 と CeB_6 複合材料の焼結性と機械的性質について調べた。その結果、 TiB_2 に対し 20~50vol% CeB_6 を添加することにより緻密化が促進され、硬さが著しく増加することを見いだした。また、曲げ強さについては TiB_2 に対して 10~90vol% CeB_6 を添加することにより大幅に増加し、破壊靱性に関しては TiB_2 に対して CeB_6 を 10vol% 添加すると著しく増加することを見だし、その要因についての考察を行った。

第6章 「 $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6\text{-WC}$ 系複合セラミックスの焼結特性および機械的性質」では、 $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6\text{-WC}$ の3元系の複合材料についての焼結性と機械的性質について調べた。その結果、 $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6$ に WC を添加した $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6\text{-WC}$ は焼結性および機械的性質が改善されることを見出した。

第7章 「 $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6$ 系複合セラミックスのトライボロジー特性」では、 $\text{TiB}_2\text{-CeB}_6$ 系複合材料のトライボロジー特性について調べた。その結果、他のセラミックス系のトライボロジー特性と比較して摩擦係数が小さく、新しいセラミックス系軸受材料としての応用の可能性を指摘した。

第8章 「 $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$ 系複合セラミックスの創製と防弾性能」では、 $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$ 系複合材料の耐衝撃性について調べた。その結果、 $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$ 系複合セラミックスの製造条件および機械的性質を明らかにするとともに、従来のセラミックスよりも軽量でしかも耐衝撃性に優れた複合セラミックであることを見出した。

第9章 「セラミックス系複合材料の弾性・擬弾性挙動」では、セラミックス系複合材料の結晶粒界、粒子と母相の界面における力学的挙動を明らかにするために材料の弾性係数および内部摩擦の歪振幅依存性および温度依存性について調べた。その結果、動的弾性係数については固溶体を形成するセラミックス-セラミックス系においては Paul の複合則からの偏奇が認められるが、 WC-Co 系のようなセラミックス-金属系においては

Paul の複合則に厳密に従うことを明らかにした。また、セラミック系複合材料の擬弾性挙動については金属と同じように微小塑性が発現することを明らかにした。

第10章 「総括」においては、以上の各章で得られた主な結果を総括した。

構成論文

- 1) Kumiko Tanaka, Katsuhiko Nishiyama, “Bulletproof performance and material design of BTC bodyarmor”, 2014 WORLD CONGRESS ON POWDER METALLURGY & PARTICULATE MATERIALS, May 22 (2014), pp. 08-31~08-42. (レフリー付き), 第8章.
- 2) Kumiko Tanaka and Katsuhiko Nishiyama, “A New Equation for Evaluating Fracture Toughness of Boron Carbide-Titanium Diboride Hard Ceramics: Comparison of IF and SEPB Techniques”, Material Technology, Vol. 32, No. 3 (2014), pp. 64-70. (レフリー付き), 第3章.
- 3) 田中公美子, 西山勝廣, “カーボンファイバの引張強度に及ぼす標点間距離および表面処理の影響”, Material Technology, Vol. 32, No. 4, (2014), pp. 89-101. (レフリー付き), 第8章.
- 4) 田中公美子, 西山勝廣, “TiB₂-WC 系複合セラミックスの創製と機械的性質”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Vol. 61, No.7 (2014), pp. 362-368. (レフリー付き), 第4章.
- 5) 田中公美子, 西山勝廣, “TiB₂-CeB₆ 系複合セラミックスの創製と機械的性質”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Vol. 62, No.1 (2015), pp. 10-17. (レフリー付き), 第5章.

謝辞

本論文をまとめるにあたり、懇切なる御指導を賜りました諏訪東京理科大学システム工学部機械システム工学科 西山 勝廣教授に心からの感謝の意を表すものであります。

また、諏訪東京理科大学学長 河村 洋教授、諏訪東京理科大学システム工学部機械システム工学科 須川 修身教授、竹増 光家教授、同電子電気システム工学科 大島 政英教授、同経営情報学部経営情報学科 平尾 毅准教授 並びに芝浦工業大学システム理工学部機械制御システム学科 藤木 章教授の諸先生からは本論文の内容について御検討を賜りますとともに細部に亘る懇切なる御指導を賜りました。諸先生方に対し心からの感謝の意を表すものであります。