

令和元年6月24日現在

機関番号：55501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06803

研究課題名(和文) 微細TiB<sub>2</sub>析出バインダーを用いた高強度高硬度TiB<sub>2</sub>基焼結体の開発研究課題名(英文) Fabrication of TiB<sub>2</sub>-based high-strength and high-hardness materials

研究代表者

吉田 政司 (Yoshida, Masashi)

宇部工業高等専門学校・機械工学科・教授

研究者番号：10370024

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：TiB<sub>2</sub>にFeAlを添加して放電プラズマ法によって焼結し特性評価を行った。FeAlを30mass%以上添加した場合1373Kで、10から20mass%添加した場合には1673K以上で、FeAlを添加しない場合には1773K以上で焼結することで緻密な焼結体が得られた。FeAlを10mass%添加して1573Kで焼結することで、曲げ強度1000MPa、ヒッカース硬度2700Hvの高強度高硬度材料が得られた。一方、FeAlを加えない場合には曲げ強度の最高値は600MPaであった。SEM観察によって、FeAlを添加した試料でTiB<sub>2</sub>の粒成長が抑制されることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではTiB<sub>2</sub>が粒成長する温度より低い温度で、FeAlが溶融してTiB<sub>2</sub>の焼結を促進し、かつFeAlがTiB<sub>2</sub>の表面を覆うことでTiB<sub>2</sub>の粒成長を抑制することが明らかになった。このような現象が報告されたことはなく、TiB<sub>2</sub>のような高融点の難焼結材料の高強度焼結体を作成する指針を与えるものである。

高強度高硬度材料として超硬合金(WC-Co)が実用化されているが、本研究で開発されたTiB<sub>2</sub>-FeAl複合体は、強度、硬度で超硬合金をしのごく特性を持っており、また、超硬合金がWとCoの希少金属を用いているのに対してTiB<sub>2</sub>-FeAlは希少金属を全く用いていないため、実用的価値が高い。

研究成果の概要(英文)：Titanium diboride was sintered at temperatures between 1373 and 1873K by spark plasma sintering with the addition of FeAl. Dense composite materials of TiB<sub>2</sub> and FeAl were obtained by the sintering at 1373K with the fraction of FeAl larger than 30mass%. On the other hand, dense specimens were obtained by the sintering above 1673K with FeAl between 10 and 20mass% and above 1773K for monolithic TiB<sub>2</sub>. It was found that the grain growth of TiB<sub>2</sub> was suppressed by sintering with FeAl. A bending strength as high as 1000MPa and a Vickers hardness of 2700Hv were obtained for TiB<sub>2</sub> sintered at 1773K with 10mass%FeAl. On the other hand, considerable grain growth was observed for a specimen sintered at 1773K without FeAl. The bending strength of the monolithic TiB<sub>2</sub> specimen sintered at 1773K was 600MPa and the Vickers hardness was 2200Hv. These properties deteriorated when the sintering temperature was increased to 1873K owing to the grain growth of TiB<sub>2</sub>.

研究分野：材料工学

キーワード：焼結 粒成長 強度 硬度

## 1. 研究開始当初の背景

TiB<sub>2</sub> は高硬度（ビッカース硬度～3000Hv）、高融点（～3000℃）で、耐食性が良好であり、しかも軽量（密度 4500kg/m<sup>3</sup>）であるためタービンプレードやエンジン部品材料として有望である。しかしながら TiB<sub>2</sub> の緻密な焼結体を得るためには 2000℃以上の高温が必要であること、そのような高温で焼結をおこなうと結晶粒の粗大化（粒径～10ミクロン）を招き、そのために強度が低下し、また結晶異方性のために冷却中に割れるなどの問題があった。近年、AlTi、Al<sub>3</sub>Ti、AlFe などの金属間化合物を焼結助剤として用いて、より低い温度（～1300℃）での TiB<sub>2</sub> の焼結が試みられている。しかしながら、その場合には、緻密な焼結体を得るために、焼結助剤を 20%程度加える必要があり、TiB<sub>2</sub> よりも硬度が低いバインダー相の割合が増えるために、焼結体の硬度は 2100Hv のものしか得られていない。また引張強度も 700MPa 前後のものしか得られていない。

そのような状況の中で、われわれは、以下に述べるように、AlTi<sub>x</sub> と B（ホウ素）を含むバインダーを用いて、バインダー中に微細 TiB<sub>2</sub> を析出させることによって、TiB<sub>2</sub> の体積割合が大きく、かつ緻密な焼結体を作製することに成功し、その結果、硬度が 2700Hv に達する TiB<sub>2</sub> 焼結体を作製できることを見出した。Ti 粉末と B 粉末を直接反応させると大きな反応熱が発生するため、TiB<sub>2</sub> の結晶成長が起き、結晶粒が粗大化する。それに対して、あらかじめ Ti を Al と反応させ、AlTi<sub>x</sub> (x=2～3) を合成しておき、AlTi<sub>x</sub> 粉末と B 粉末を反応させると、TiB<sub>2</sub> の結晶成長を抑制でき、微細 TiB<sub>2</sub> 結晶が得られる。この方法では、TiB<sub>2</sub> と同時に AlTi が生成するが、(AlTi<sub>x</sub>+B) 混合粉末を焼結助剤として用いて、市販の TiB<sub>2</sub> 粉末を焼結することで、TiB<sub>2</sub> の割合を 87vol%まで増加させても緻密な焼結体を得られ、ビッカース硬度 2700Hv を達成できた。これに対して（B を含まない）AlTi と市販の TiB<sub>2</sub> 粉末を混合して焼結した場合、ビッカース硬度は 2100Hv のものしか得られていない。この「微細 TiB<sub>2</sub> 析出バインダー法」では、バインダー相中に微細 TiB<sub>2</sub> を析出させることによって、TiB<sub>2</sub> の体積割合を増加させることができるため高硬度化ができると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では高硬度部材への TiB<sub>2</sub> 焼結体の実用化を目的とした (1) 微細 TiB<sub>2</sub> 析出バインダー法の最適化による TiB<sub>2</sub> 焼結体の高強度高硬度化と (2) AlFe をバインダー相に用いた微細 TiB<sub>2</sub> 析出バインダー法の検討をおこなう。TiB<sub>2</sub>-AlFe 系については高温静水圧プレス法により、高硬度複合材が作製できることが報告されている。そこで、Al-Ti-Fe 化合物と B の反応により TiB<sub>2</sub> を微細析出させ、AlFe をバインダー相とする微細 TiB<sub>2</sub> 析出バインダー法による TiB<sub>2</sub> の焼結をおこない、AlTi の場合との比較検討を行う。

## 3. 研究の方法

(1) 微細 TiB<sub>2</sub> 析出バインダー法の最適化による TiB<sub>2</sub> 焼結体の高強度高硬度化では TiB<sub>2</sub>-AlTi 複合材の硬度は 2700Hv、曲げ強度は 700MPa が得られているが、TiB<sub>2</sub> の体積割合をさらに高くすることにより、高硬度化を検討する。そのために焼結助剤 (AlTi<sub>x</sub>+yB) の x および y の最適化、および熱処理方法の最適化を行う。AlTi は構造相転移を行い、高温で α 相、室温では γ 相になる。相転移温度は Al:Ti 組成比によって変化し、室温での強度は、γ 相と α 相の微細組織によって変化し、微細組織を最適化することによって曲げ強度 1000MPa 以上が得られることが知られている。そこで、焼結助剤 (AlTi<sub>x</sub>+yB) の x および y の最適化、および熱処理方法の最適化をおこなうことで、最終的に生成する AlTi の微細組織を制御し、また、(AlTi<sub>x</sub>+yB) が反応して生成する TiB<sub>2</sub> の粒径を最適化することによって TiB<sub>2</sub>-AlTi 複合材の強度を 1000MPa 以上に高強度化することを検討する。試料作製方法は、放電プラズマ焼結法を用い、硬度試験、強度試験は、ビッカース硬度試験と曲げ試験を行う。組織観察は SEM による微細組織観察を行う。

(2) AlFe をバインダー相に用いた TiB<sub>2</sub> の焼結については、高温静水圧プレス法によって、硬度 2100Hv の TiB<sub>2</sub>-AlFe 複合材が作成できることが報告されている。AlFe バインダーによる微細 TiB<sub>2</sub> 析出法の可能性を探るため、Al-Fe-Ti 金属間化合物粉末と B 粉末の反応によって析出する TiB<sub>2</sub> の粒径を調査し、AlFe をバインダーとする TiB<sub>2</sub> 微細析出バインダー法による TiB<sub>2</sub> 焼結体の作製を検討する。試料作製方法は、放電プラズマ焼結法を用い、硬度試験、強度試験は、ビッカース硬度試験と曲げ試験を行う。組織観察は SEM による微細組織観察を行う。

## 4. 研究成果

### (1) AlTi-TiB<sub>2</sub> 複合材

原料粉末の Ti, B, Al の比率を変化させて、反応焼結法により TiB<sub>2</sub>-AlTi 複合材の作製をおこなった。原料組成を (AlTi<sub>x</sub>+yTiB<sub>2</sub>) よりも B の割合を増やすことで AlTi<sub>3</sub> の生成を抑え、マトリックスが AlTi 単相になることがわかった。図 1 に (AlTi<sub>4</sub>+6.8B) の組成の粉末を 1300° で焼結した試料の SEM 像を示す。サブミクロンサイズの TiB<sub>2</sub> が均一に分散した複合材が得られていることがわかる。次に原料の組成割合を変化させて焼結し、曲げ強度、ビッカース硬度の変化を調べた。図 2(a) および (b) に、それぞれ、原料組成を AlTi<sub>n</sub>+2(n-1)B、および AlTi<sub>n</sub>+2(n-1)B+0.8B の式で変化させて作製した焼結体の曲げ強度、およびビッカース硬度の変化を示す。曲げ強度は B を 0.8 余分に添加したシリーズの方が高く、最大で 800MPa が得られている。一方、ビッカ

ース硬度は  $TiB_2$  の割合に比例して増加していることがわかる。

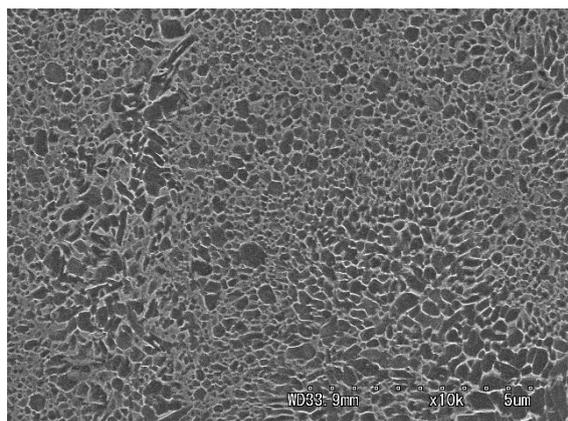


図1 (AlTi<sub>4</sub>+6.8B) の組成の粉末を 1300° で焼結した試料の SEM 像

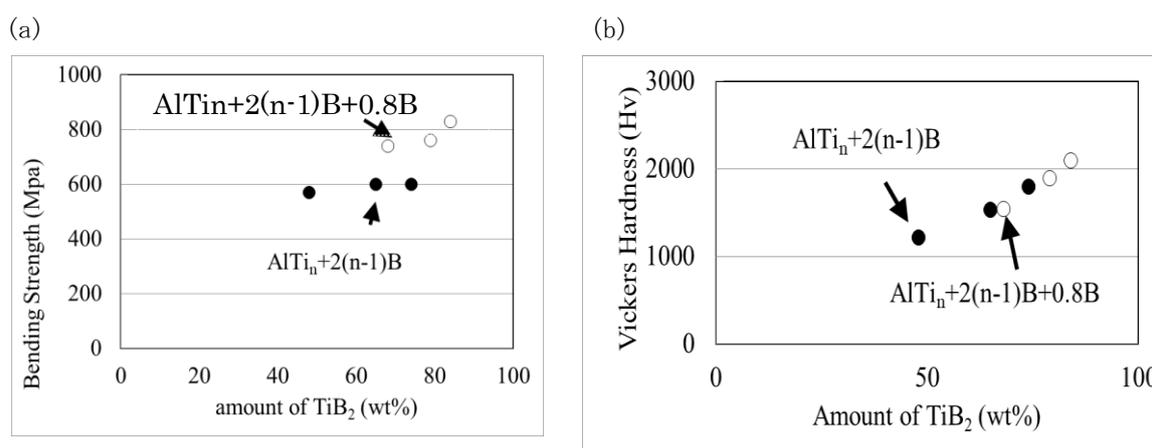


図2 原料組成を  $AlTi_n+2(n-1)B$ 、および  $AlTi_n+2(n-1)B+0.8B$  の式で変化させて作製した焼結体の (a) 曲げ強度および (b) ビッカース硬度の変化

#### (b) FeAl- $TiB_2$ 複合材

原料粉末として粒径 2 ミクロンの  $TiB_2$  粉末を用いて、FeAl の融点 1300° より低い 1100° で  $TiB_2$  の体積割合を変化させて焼結したときの相対密度、曲げ強度、およびビッカース硬度の変化を測定した。その結果、 $TiB_2$  の体積割合が 70% までは、焼結体の相対密度は 95% 以上となったが、 $TiB_2$  の体積割合が 80% では 90% に低下した。曲げ強度は  $TiB_2$  の体積割合が 30% で最大となり 1300MPa が得られた。またビッカース硬度は  $TiB_2$  の体積割合が 70% で最大値 1600Hv となり、70% 以上では低下した。

次に  $TiB_2$  の割合が 80% 以上の領域で、FeAl の融点より高い 1300° ~ 1600° で焼結させたときの相対密度、曲げ強度、およびビッカース硬度の変化を測定した。図 3 に FeAl を 0%、10% および 20% 添加して 1300°C (1573K) から 1600° (1873K) の範囲で焼結したときの焼結体の相対密度を示す。FeAl を 10% 以上添加することで、1400° (1673K) で焼結することで相対密度 95% の焼結体を得られた。一方、FeAl を添加しない場合、相対密度が 95% 以上の焼結体を得るためには 1600° (1873K) が必要であった。図 4 に FeAl を 0% および 20% 添加して 1400°C (1673K) で焼結したときの焼結体の SEM 像を示す。FeAl を 20% 添加して焼結した試料の  $TiB_2$  の粒径は 2 ミクロンであり、これは原料粉末と同じであった。一方で、FeAl を添加しない場合には  $TiB_2$  の粒径は 10 ミクロンに増加していることがわかる。このことから、FeAl は  $TiB_2$  の粒成長を抑制する効果があることがわかった。

図 5 (a) に FeAl を 0%、10% および 20% 添加して 1300°C (1573K) から 1600° (1873K) の範囲で焼結したときの焼結体の曲げ強度を示す。FeAl を添加しない  $TiB_2$  の曲げ強度の最大値は 600MPa であるのに対して、FeAl を 10% または 20% 添加して焼結した試料の曲げ強度は 1100MPa の高い値が得られた。図 5 (b) に FeAl を 0%、10% および 20% 添加して 1300°C (1573K) から 1600° (1873K) の範囲で焼結したときの焼結体のビッカース硬度を示す。FeAl を添加しない  $TiB_2$  の曲げ強度の最大値は 2200Hv であるのに対して、FeAl を 10% 添加して焼結した試料でビッカース硬度 2700Hv が得られた。このように、FeAl を 10% ~ 20% 添加して 1500°C で焼結することで、緻密で高強度、かつ高硬度な焼結体を得られることがわかった。

次に原料粉末に Ti と B と FeAl を用いて、反応焼結法によって  $TiB_2$  の焼結を試みた。図 6 に

FeAl を 20%添加して 1500° で焼結した TiB<sub>2</sub> の SEM 像を示す。図 6 で TiB<sub>2</sub> の粒径は 10 ミクロンに粗大化していることが分かる。FeAl を焼結助剤として反応焼結法で TiB<sub>2</sub> を焼結した場合には AlTi を焼結助剤とした場合とはちがって、TiB<sub>2</sub> の粒径は粗大化し、微細 TiB<sub>2</sub> 焼結体はえられなかった。

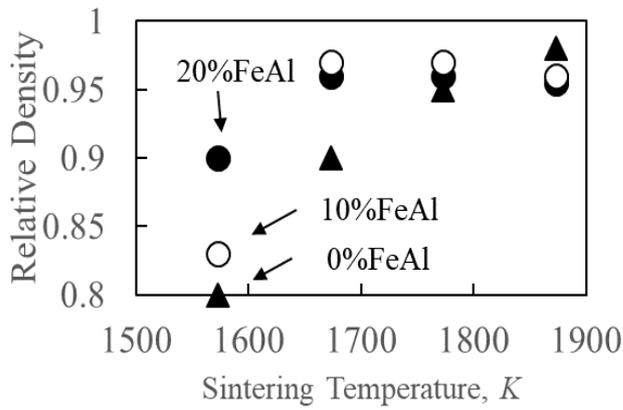


図 3 FeAl を 0%~20%添加して焼結した TiB<sub>2</sub> の相対密度の焼結温度依存性

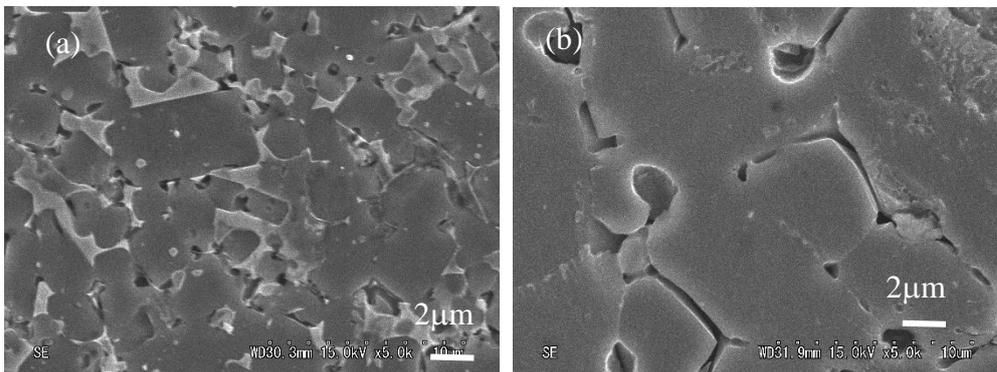


図 4 FeAl を (a) 20%および (b) 0%添加して 1500° で焼結した TiB<sub>2</sub> の SEM 像

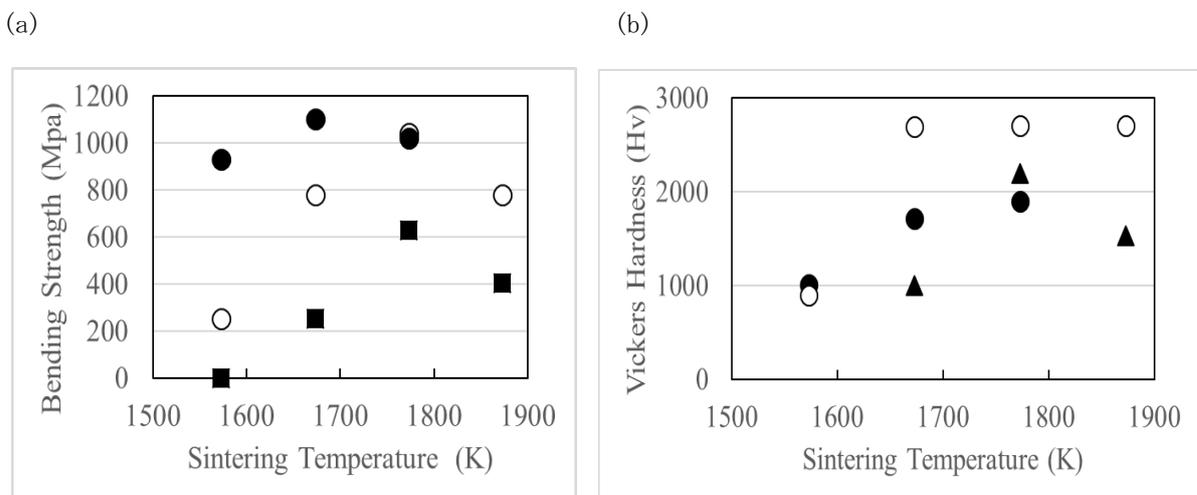


図 5 FeAl を 0%~20%添加して焼結した TiB<sub>2</sub> の (a) 曲げ強度および (b) ビッカース硬度の焼結温度依存性

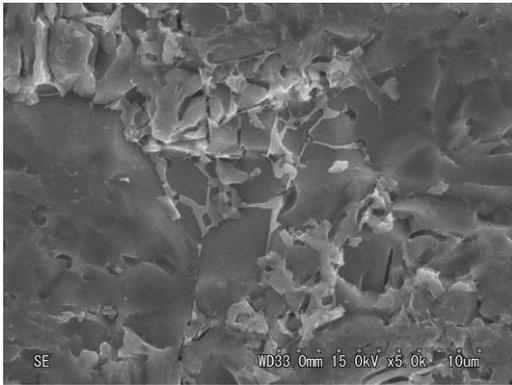


図6 (Ti+2B) 粉末にFeAlを20%添加して1500°で焼結したTiB<sub>2</sub>のSEM像

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計7件)

- 1.“Fabrication of High Hardness and High Strength AlTi-TiB<sub>2</sub> Composite Materials”, M. Yoshida, 17th European Conference on Composite Materials, PO-2-31, Munich, Germany (2016).
- 2.“Mechanical Properties of AlTi-TiB<sub>2</sub> Composites with Sub-micron Sized TiB<sub>2</sub> Particles“, Masashi Yoshida, European Material Research Society, Spring Meeting, Strasbourg, France (2017).
3. “Mechanical Properties of TiB<sub>2</sub>-FeAl Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering”, Masashi Yoshida and Hideo Shiraishi, 21<sup>th</sup> International Conference on Composite Materials, paper ID 936, Xi’an (2017).
4. “Microstructure and Mechanical Properties of TiB<sub>2</sub>-FeAl Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering Technique”, Masashi Yoshida, 18<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials, paper ref 2.12.04, Athens, Greece, (2018).
5. “Mechanical Properties of NiAl-TiB<sub>2</sub> Composite Materials”, Masashi Yoshida, 6<sup>th</sup> International Conference on Integrity-Reliability-Failure, paper ref. 7110, Lisbon (2018).
6. “Mechanical Properties of TiB<sub>2</sub> Sintered with FeAl Sintering Aid”, Masashi Yoshida and Koji Matsutomi, Asia-Pacific Conference on Fracture and Strength, ID47, Xian (2018).
7. 「FeAlを焼結助剤として用いたTiB<sub>2</sub>焼結体の力学特性評価」、吉田政司、日本金属学会2019年春季講演大会

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

無し

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：徳永仁夫

ローマ字氏名：Hitoo Tokunaga

所属研究機関名：鹿児島高専

部局名：機械工学科

職名：准教授

研究者番号（8桁）：70435460

(2)研究協力者

研究協力者氏名：松富宏治

ローマ字氏名：Koji Matsutomi

研究協力者氏名：白石秀夫

ローマ字氏名：Hideo Shiraishi

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。