

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 7 月 3 日現在

機関番号：55501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420739

研究課題名(和文) 高強度TiB<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Tiナノ複合材の作製と特性調査研究課題名(英文) Development of TiB<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Ti Composite of nano-sized TiB<sub>2</sub> particles

## 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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：AlTi<sub>x</sub>金属間化合物粉末とB(ホウ素)粉末を反応させることでAl<sub>3</sub>TiおよびAlTi中に粒径0.2ミクロンの微細なTiB<sub>2</sub>結晶を分散析出させることができること、および、この混合粉末を焼結助剤として市販されている粒径2ミクロンのTiB<sub>2</sub>粉末を焼結することで、TiB<sub>2</sub>の体積割合が90%で、しかも緻密なTiB<sub>2</sub>基焼結体を作製できることを見出した。このTiB<sub>2</sub>基焼結体のビッカース硬度は2500Hv、曲げ強度は700MPaであり、これらの値は実用化されている超硬合金(WC-Co)をしのぐ値であった。

研究成果の概要(英文)：It has been shown that AlTi-TiB<sub>2</sub> composites in which sub-micron sized TiB<sub>2</sub> particles are dispersed in AlTi matrix can be formed by the reaction sintering of AlTi<sub>2</sub> intermetallic compound and boron powders at 1300C using spark plasma sintering method. It is important that AlTi<sub>2</sub> intermetallic compound is formed before the addition of boron to suppress the grain growth of TiB<sub>2</sub>. It has also been shown that, by the sintering of TiB<sub>2</sub> with the addition of (AlTi<sub>2</sub>+2B) mixed powder as sintering aid, AlTi-TiB<sub>2</sub> composite with hardness as high as 2500Hv can be obtained.

研究分野：材料工学

キーワード：複合材料 金属間化合物 ビッカース硬度 曲げ強度

### 1. 研究開始当初の背景

TiB<sub>2</sub>は高硬度(ピッカース硬度~3000Hv)、高融点(~3000°C)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ブ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°C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~10μm)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。そんな中で、応募者のグループを含むいくつかのグループにより、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°C)での TiB<sub>2</sub>の焼結が試みられていた。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 20vol%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かった。

### 2. 研究の目的

市販されている TiB<sub>2</sub>の粒径は2μm前後である。TiB<sub>2</sub>の粒径を微細化することによって TiB<sub>2</sub>焼結体内の応力集中を防ぎ、緻密化と高強度化、高硬度化をはかる。

### 3. 研究の方法

(1) TiB<sub>2</sub>の微細化のために次の3通りを試みる。①TiとBのメカニカルアロイングによる微細 TiB<sub>2</sub>の合成、②ミリングによる市販されているμmサイズの TiB<sub>2</sub>の微細化③Ti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ので、反応を抑制し、低温で TiB<sub>2</sub>を合成する新しいプロセスを検討する。

(2) 微細 TiB<sub>2</sub>を用いた TiB<sub>2</sub>複合材を作製することで、高強度・高硬度複合材量の開発をおこなう。

### 4. 研究成果

(1) TiB<sub>2</sub>の微細化を試みた結果は以下の通りであった。

①ドイツフリッチュ社製の遊星型ボールミル装置 P-6 を用いて、メカニカルアロイング法で、TiとB粉末を反応させて、TiB<sub>2</sub>の合成を試みたが、TiB<sub>2</sub>は合成できなかった。

②ドイツフリッチュ社製の遊星型ボールミル装置 P-6 を用いてミリングによる TiB<sub>2</sub>粉末の微細化を試みた。粉碎用の容器とボールにアルミナ、ジルコニア、およびステンレスの3通りの材料のものを用いて、TiB<sub>2</sub>の微細化を試みたが、いずれも TiB<sub>2</sub>ではなく、粉碎用材料が、逆に粉碎されて、TiB<sub>2</sub>粉末に大量に混入する結果となった。

③TiB<sub>2</sub>の低温成長による合成法として、あらかじめ AlとTiを反応させて AlTi<sub>x</sub>金属間化合物を合成し、それにBを添加して反応焼結

する手法によって、粒径0.2ナノメートルの微細 TiB<sub>2</sub>を作製することに成功した。

(2) 微細 TiB<sub>2</sub>を用いた TiB<sub>2</sub>複合材の作製と特性評価をおこなった結果は以下の通りであった。

AlTi<sub>x</sub>とBを反応焼結させることで、Al<sub>3</sub>Ti-TiB<sub>2</sub>およびAlTi-TiB<sub>2</sub>ナノ複合材を作製した。あらかじめ反応させる AlとTiの比を変え、また添加するBの割合を変えることで TiB<sub>2</sub>の重量割合を48%から74%まで変化させた AlTi-TiB<sub>2</sub>ナノ複合材を作製できた。図1にあらかじめ作製した AlTi<sub>2</sub>金属間化合物粉末にBの割合を変えて1300度で反応焼結させた試料のX線回折パターンを示す。図1で、Bの割合を2にした場合には AlTi、AlTi<sub>3</sub>と TiB<sub>2</sub>の回折線が観測されている。Bの割合が2.8のとき、AlTi<sub>3</sub>の回折線がなくなり、AlTi-TiB<sub>2</sub>複合材が作製できていることが確認できた。

図2には(AlTi<sub>2</sub>+2B)粉末を1300度で焼結した試料のSEM像を示す。図2から、粒径0.2ナノメートル程度の微細な TiB<sub>2</sub>が AlTi中に分散した複合材が作製できていることが確認できた。

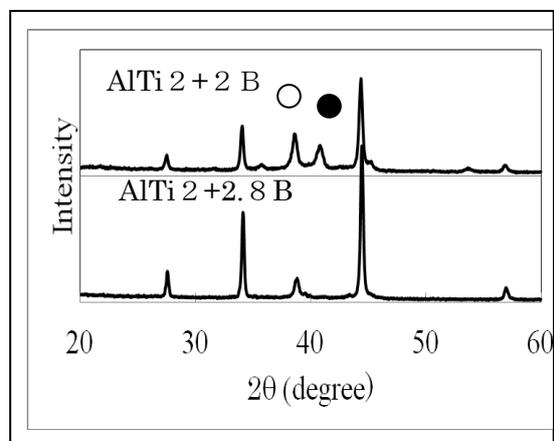


図1 (AlTi<sub>2</sub>+2B)および(AlTi<sub>2</sub>+2.8B)の割合で混合した粉末を1300度で反応焼結させた試料のx線回折パターン。●は AlTi<sub>3</sub>、○は AlTiの回折ピークで、それ以外のピークは TiB<sub>2</sub>の回折ピークである。

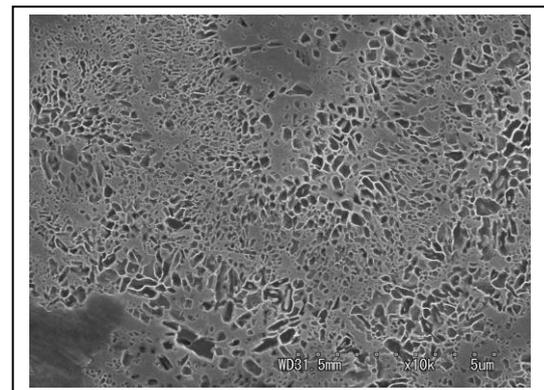


図2 (AlTi<sub>2</sub>+2.8B)粉末を1300度で反応焼結させた試料のSEM像。黒い粒子が TiB<sub>2</sub>、マトリックス相が AlTiである。

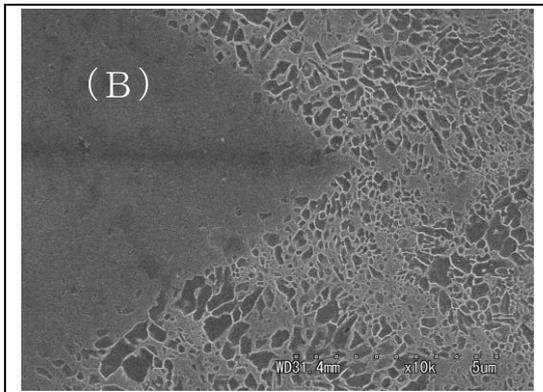
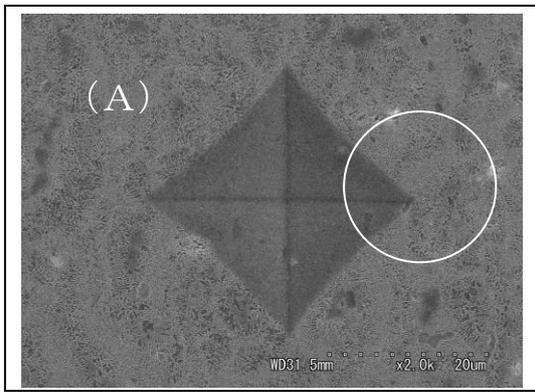


図3 (AlTi<sub>2</sub>+2.8B)の混合粉末を1300度で焼結して作製した試料のビッカース痕のSEM像。(B)は(A)の線で囲った領域の拡大図。

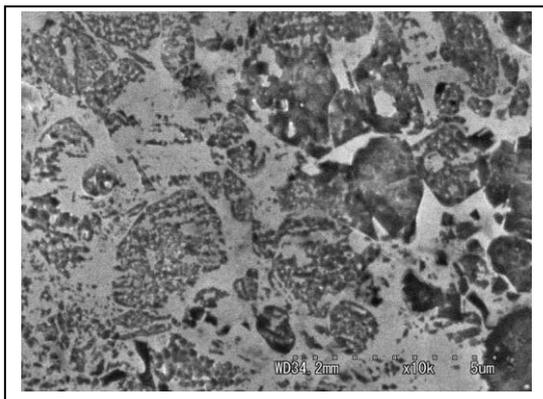


図4 (AlTi<sub>2</sub>+2B+2TiB<sub>2</sub>)粉末を1300°Cで反応焼結した試料のSEM像

図3には(AlTi<sub>2</sub>+2.8B)の混合粉末を1300度で焼結して作製した試料のビッカース痕のSEM像を示す。破壊靱性値が低い試料ではビッカース痕のコーナーからきれつが発生することが知られているが、図3(B)では、そのようなきれつは見られない。この結果からこの試料の破壊靱性値が20MPa・m<sup>1/2</sup>以上であると見積もられた。

次に、TiB<sub>2</sub>の割合が大きい複合材を作製するために、(AlTi<sub>2</sub>+2B)混合粉末をバインダーとして、市販されているTiB<sub>2</sub>粉末を焼

結した。図4に(AlTi<sub>2</sub>+2B)をバインダーとして市販されている粒径2ミクロンのTiB<sub>2</sub>を1300度で焼結させた試料のSEM像を示す。粒径2ミクロンのTiB<sub>2</sub>粒子のあいだのマトリクス相中に粒径0.2ミクロンの微細なTiB<sub>2</sub>粒子が析出していることがわかる。バインダー相中にTiB<sub>2</sub>を析出させることで、TiB<sub>2</sub>の重量割合を90%まで高めても、緻密な焼結体が作製できることがわかった。

図5に(AlTi<sub>2</sub>+2B)粉末をバインダーとして、TiB<sub>2</sub>の割合を変えて焼結したAlTi-TiB<sub>2</sub>複合材試料のビッカース硬度の変化を示す。TiB<sub>2</sub>の体積割合を増やすにつれてビッカース硬度は大きくなり、TiB<sub>2</sub>の割合が85%のとき、ビッカース硬度が2500Hvの高硬度材料を作製できた。

図6に(AlTi<sub>2</sub>+2B)粉末をバインダーとして、TiB<sub>2</sub>の割合を変えて焼結した試料の曲げ強度の変化を示す。曲げ強度はTiB<sub>2</sub>の割合によらず、ほぼ700MPaの高い値が得られている。図5と図6に示した結果から、(AlTi<sub>2</sub>+2B)粉末をバインダーとして、TiB<sub>2</sub>を焼結することで高強度高硬度材料が得られることがわかった。

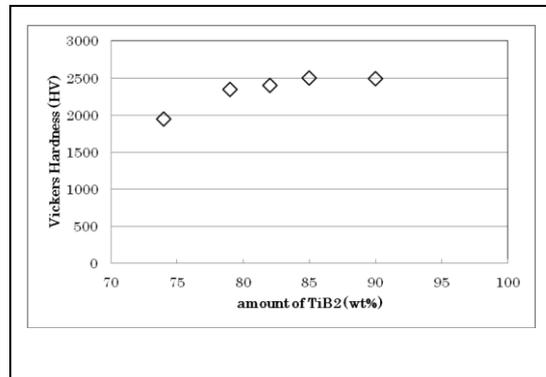


図5 (AlTi<sub>2</sub>+2B)をバインダーとして市販されている粒径2ミクロンのTiB<sub>2</sub>を1300度で焼結させた試料のビッカース硬度の変化

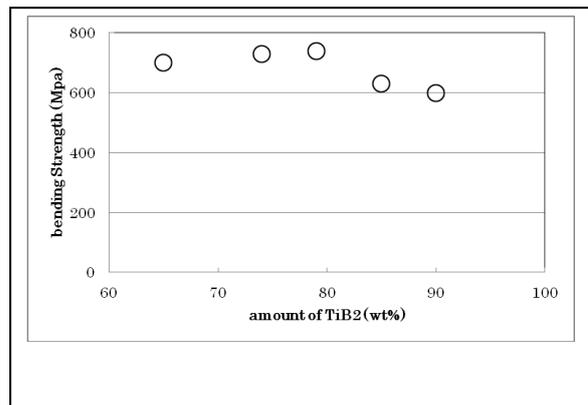


図6 (AlTi<sub>2</sub>+2B)をバインダーとして市販されている粒径2ミクロンのTiB<sub>2</sub>を1300度で焼結させた試料の曲げ強度の変化

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

① M. Yoshida, "Fabrication of High-Hardness and High-Strength AlTi-TiB<sub>2</sub> Composite Materials", Proc. 17th European Conference on Composite Materials, P02-31 (2016) Munich, Germany (掲載決定、査読有り)

② M. Yoshida, H. Shiraishi and N. Ikki, "Microstructure and Mechanical Properties of NiTi<sub>2</sub>-TiB Composite Fabricated by Spark Plasma Sintering", World Journal of Engineering and Technology, Vol. 3, (2015) pp84-88. (査読有り)

③ M. Yoshida, "Mechanical Properties of NiTi-TiB<sub>2</sub> Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering", Proc. 5th TSME Int. Conf. on Mechanical Engineering, (2014) AMM006. (査読有り)

④ M. Yoshida, "Mechanical Properties of TiB<sub>2</sub>-NiAl Composite Materials Fabricated by Spark Plasma Sintering, Proceedings of the 16th European Conference on Composite Materials, (2014) ID0074 (査読有り)

[学会発表] (計 3 件)

① 吉田政司、「微細 TiB<sub>2</sub> 析出バインダーによる高強度・高硬度 AlTi-TiB<sub>2</sub> 複合材の作製」、2016 年 3 月、日本金属学会 H28 春季講演大会、東京理科大学

② M. Yoshida, H. Shiraishi and N. Ikki, "Mechanical Properties of NiTi<sub>2</sub>-TiB Composite Fabricated by Spark Plasma Sintering", WORD CONGRESS ON ENGINEERING AND TECHNOLOGY 2015、Suzhou, China

③ M. Yoshida, "Mechanical Properties of NiTi<sub>2</sub>-TiB Composite Fabricated by Spark Plasma Sintering", MATERIAL RESEARCH SOCIETY 2015 FALL MEETING、Boston, USA

## 6. 研究組織

### (1) 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

### (2) 研究分担者

徳永仁夫 (TOKUNAGA Hitoo)  
宇部工業高等専門学校機械工学科・准教授  
研究者番号：70435460

徳永敦 (TOKUNAGA Atushi)

宇部工業高等専門学校機械工学科・准教授

研究者番号：20609797