

TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C 系複合セラミックスの焼結助剤に関する研究\*

森山 実\*\* ・ 横山靖樹\*\*\*

Research for Sintering Aides of TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C composite Ceramics

MORIYAMA Minoru and YOKOYAMA Yasuki

This paper is concerned with the production of TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C composite by the pressureless sintering method, which can produce the sintering body of arbitrary shape. However, in pressureless sintering, it is necessary to add sintering aides so that sintering may progress only by heating, and in order to promote sintering of these composite ceramics, the optimum metal and ceramics aides (Metals: Fe, Co and Ni, Ceramics: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, TiC and C) were investigated. Actually, the mechanical properties and the electrical properties were measured.

The mechanical properties was able to acquire the characteristic far better than other aides, when AlN was added as sintering aide. For the concrete characteristic, Vickers hardness shows 5.19GPa, flexural strength 220MPa, fracture toughness (K<sub>IC</sub>) 3.49MPa·m<sup>1/2</sup>, Young's modulus 270GPa, rigidity 119GPa and Poisson's ratio 0.13. Electrical conductivity shows 0.81MS·m<sup>-1</sup> when Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was added as sintering aide, and 0.46MS·m<sup>-1</sup> when AlN was added. In conclusion, AlN is the optimum sintering aide from the view of the mechanical and electrical properties in this experiment. However, in order to put in practical use as mold material, it is necessary to devise so that the characteristic may be improved further.

キーワード：TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C 複合体, 常圧焼結, 焼結助剤, 機械的及び電気的特性

## 1. 緒言

著者らは、金型用セラミックス素材の開発を目的として、強度と導電性を有するセラミックス、即ち、非酸化物系の TiN, TiC, TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C 系の単体または複合セラミックスについて、これまで常圧法、高温下で加圧焼結するホットプレス(HP)法、並びに、プラズマのエネルギーを利用して焼結を短時間で進行させる放電プラズマ焼結法(SPS 法)を用いて焼結し、機械的及び電気的特性を評価することにより、その可能性を調べてきた<sup>1)~7)</sup>。

上記セラミックスのうち、TiB<sub>2</sub>は、硬度、曲げ強度、破壊靱性などの機械的特性が全般に高く、特に高導電性であることが特徴である<sup>8)~10)</sup>。一方、B<sub>4</sub>Cは、電気的には半導体であるが、特に硬度が高く(ダイヤモンドに次ぐ硬度)、焼結体表面の表面粗さも非常に小さく、硬度や粗さの面からも金型素材としての魅力的である<sup>11)~12)</sup>。これらの複合体(TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C)<sup>13)~17)</sup>について、HP 法および SPS 法により作

製しその機械的及び電気的特性を調べたところ、複合化によりそれぞれ単独組成の TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C 焼結体よりも機械的特性の向上が図れ、放電加工可能な金型素材として極めて有望であることを、著者らのこれまでの研究より明らかにした<sup>7)</sup>。しかし、これらの方法は、黒鉛型を用いるため単純な円筒形や直方体形に実質上限定され、形状の制約が生じてしまう問題点があった。

本研究では、任意の形状の焼結体を作製可能にする常圧焼結法による TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C 複合体の作製を試みた。ただし、常圧焼結の場合は、加熱しただけで焼結が進むように焼結助剤(金属元素やセラミックスの添加物)を加える必要があり、これらの複合セラミックスの焼結を促進する最適な金属系およびセラミックス助剤(金属系：Fe, Co, Ni など、セラミックス系：Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, TiC, C など)を調べることに主眼をおいた。実験では、HP 法の場合に最も高い強度が得られた、B<sub>4</sub>C を 40mol%含む TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C 系複合セラミックス(TiB<sub>2</sub>)<sub>0.6</sub>(B<sub>4</sub>C)<sub>0.4</sub> の常圧焼結に最適な助剤に的を絞り調査した。具体的には、助剤の種類や添加量をパラメータとして、密度、硬度、曲げ強度、破壊靱性値、ヤング率、剛性率などの機

\* 本研究は、日本機械学会北陸信越支部第 32 回学生会卒業研究発表講演会にて発表

\*\* 電子制御工学科教授

\*\*\* 技術室技官

原稿受付 2003 年 5 月 20 日

械的特性および電気伝導度などの電気的特性を測定した。以下、詳細について報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1 試料の作製

表1に、原料として用いたTiB<sub>2</sub>とB<sub>4</sub>C粉末の組成と平均粒径を、また表2に、添加した焼結助剤粉末の種類、平均粒径、購入先を示す。TiB<sub>2</sub>とB<sub>4</sub>Cのモル比は、常に60:40mol%に設定し、単体元素(C, Fe, Co, Ni, C+Fe)の添加量は2mol%, セラミックス(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, TiC)の添加量は10mol%に統一した。いずれの粉末も、ほぼ化学量論組成の粉末を用いた。

表3に、セラミックス粉末含有量と複合体の理論密度の一覧を示す。先ず電子天秤を用いて、TiB<sub>2</sub>とB<sub>4</sub>C粉末及び焼結助剤粉末を1試料当たり合計250g計量した。次にボールミルポットにナイロンボールを半分の容積になるまで入れ、エタノール170gとバインダー(中京油脂セルナSE-604)25gを注ぎ、さらに、計量した原料粉末を投入した。ボール・ミル装置を用いて24h混合・粉碎してスラリーを作製後、ステンレス製バットに流して約1週間自然乾燥し、その後乳鉢に移して細かく粉碎した。ふるいを通して直径70~100μm程度の顆粒(granule)を作製し、顆粒を金型に詰め、プレス圧力98MPa(1000kgf・m<sup>-2</sup>), 全圧170.9kN(17440kgf・m<sup>-2</sup>)で1

軸プレス成形した。グリーン体試料は、それぞれの助剤種類に対して、曲げ試験用に48.3×36.1×4.0mm(体積6974.5mm<sup>3</sup>)を3個、ヤング率測定用に48.3×36.1×8.0(体積13949mm<sup>3</sup>)を1個作製した。プレス成形後の試料をビニル袋に真空パックし、CIP(冷間等方圧成形)装置にかけ、200MPaの等方圧を加えた。次に、成形試料を黒鉛製試料容器に入れ、電気雰囲気炉を用いて、高純度Ar雰囲気中

表2 実験に用いた粉末の種類、平均粒径、購入先

粉末	会社名	品名・型番・ロット番号	粒径 [μm]
TiB <sub>2</sub>	日本新金属	TiB <sub>2</sub> -NF Lot.No.110430	1.75
B <sub>4</sub> C	共立マテリアル	B <sub>4</sub> C-C100SP Lot.No.T1781	0.92
C	東海カーボン	カーボンブラック シート6 ISAF Lot.No.1333-86-4	0.022
Fe	ニューメタルス	BASF カルボニル鉄粉 SM グレード Lot.No.3923	2.72
Co	ニューメタルス	OMG Extra Fine HDSP P211065-1	1.3
Ni	ニューメタルス	INCO カルボニル Ni 粉 T-123 Lot.No.3474334	4.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	住友化学工業	易焼結アルミナ AES-12 Lot No.50501	0.4
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	信越化学工業	酸化イットリウム(SU) Lot.No.SY-OS-103	0.85
AlN	トクヤマ	高純度窒化アルミ Type F Lot.No.50080	1.3
TiC	日本新金属	TiC-M Lot.No.9420	1.37

表1 TiB<sub>2</sub>及びB<sub>4</sub>C原料粉末の組成と平均粒径

粉末	組成 [mol%]								平均粒径 [μm]
	Ti	B	C	N	O	Fe	Si	Cr等	
TiB <sub>2</sub>	31.71	65.14	0.45	0.99	1.65	0.06	-	-	1.75
B <sub>4</sub> C	-	78.22	19.60	0.02	1.37	0.16	0.46	0.17	0.92

表3 セラミックス粉末含有量と複合体理論密度

焼結助剤粉末 A	含有量 mol%			含有量 mass%			複合体の理論密度 ρ <sub>th</sub> [kg・m <sup>-3</sup> ]
	TiB <sub>2</sub> mol%	B <sub>4</sub> C mol%	A mol%	TiB <sub>2</sub> mass%	B <sub>4</sub> C mass%	A mass%	
なし	60	40	0	65.360	34.640	0.	3547.3
C	58.8	39.2	2	65.110	34.507	0.383	3536.2
Fe	58.8	39.2	2	64.213	34.032	1.755	3581.8
Co	58.8	39.2	2	64.151	33.999	1.850	3587.3
Ni	58.8	39.2	2	64.156	34.002	1.843	3587.0
C+Fe	58.8	39.2	1+1	64.658	34.268	C:0.190 Fe:0.884	3559.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.0	36.0	10	55.504	29.416	15.079	3607.6
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.0	36.0	10	46.912	24.863	28.226	3836.5
AlN	54.0	36.0	10	61.005	32.332	6.663	3527.3
TiC	54.0	36.0	10	59.187	31.368	9.445	3643.3

・単体元素の添加量は2mol%, セラミックス(化合物)の添加量は10mol%に統一した。

・TiB<sub>2</sub>とB<sub>4</sub>Cのモル比は、常に60:40mol%に設定した。

・常圧焼結条件は、各試料共通で、温度1950℃, 時間3.6ks, 雰囲気Ar中(1.2atm)とした。

(1.2atm), 温度 1950°C, 時間 3.6ks で常圧焼結した。なお, 試料は, うめことして用いた TiN 粗粒粉末中に埋めて焼結した。焼結後の試料から, JIS 曲げ試験片およびヤング率測定用試験片をダイヤモンドカッターを用いて切出した。また, 切出した試験片の表面を粒径約 1 μm のダイヤモンドスラリーを用い, ポリッシングした。

## 2-2 特性測定

嵩密度はピクノメータ法で 50ml の比重瓶に焼結体を入れ測定した。

複合体の理論密度(表 3 参照)は, (1)式に示す複合則より算出した<sup>18)</sup>。

$$\rho_{th} = \rho_{TiB_2} \cdot f_{vTiB_2} + \rho_{B_4C} \cdot f_{vB_4C} + \rho_A \cdot f_{vA}$$

$$= \frac{f_{mTiB_2} \cdot M_{TiB_2} + f_{mB_4C} \cdot M_{B_4C} + f_{mA} \cdot M_A}{\frac{f_{mTiB_2} \cdot M_{TiB_2}}{\rho_{TiB_2}} + \frac{f_{mB_4C} \cdot M_{B_4C}}{\rho_{B_4C}} + \frac{f_{mA} \cdot M_A}{\rho_A}}$$

[kg·m<sup>-3</sup>] (1)

ここで,  $\rho_{th}$  は複合体理論密度,  $\rho_{TiB_2}$ ,  $M_{TiB_2}$ ,  $f_{vTiB_2}$ ,  $f_{mTiB_2}$  はそれぞれ TiB<sub>2</sub> の原料粉末の化学量論組成における X 線法理論密度 4530kg·m<sup>-3</sup>, 分子量, 体積分率, モル分率を表し,  $\rho_{B_4C}$ ,  $M_{B_4C}$ ,  $f_{vB_4C}$ ,  $f_{mB_4C}$  はそれぞれ B<sub>4</sub>C の原料粉末の X 線法理論密度 2517kg·m<sup>-3</sup>, 分子量, 体積分率, モル分率を, また,  $\rho_A$ ,  $M_A$ ,  $f_{vA}$ ,  $f_{mA}$  は, それぞれ焼結助剤粉末の X 線法理論密度, 分子量, 体積分率, モル分率を表す。なお, 複合体密度の算出にあたっては, C:1950, Fe:7874, Co:8920, Ni:8902(以上化学便覧参照), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:3990, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:4840(以上ファインセラミックス事典参照), AlN:3270, TiC:4920kgm<sup>-3</sup>(基本的に X 線密度で高融点化合物便覧参照)の密度値を用いて, 化学反応が生じないと仮定して算出した。

相対密度は嵩密度/複合体理論密度で表した。

硬度はビッカース硬度計を用いて圧子荷重 9.8N で測定した。

音速は, JIS R 1602 に従い縦波用振動子及び横波用振動子より発する 5MHz の超音波インパルスを用いて試験片中の伝播時間より求め, これと嵩密度値からヤング率・剛性率・ポアソン比を算出した。音速の校正には透明石英ガラスを用いた。

曲げ(抗折)強度は, JIS R 1601 に従い, 3点曲げ試験法によりクロスヘッドの降下速度 83 μm·s<sup>-1</sup>, 支点間距離約 18mm で測定した。

破壊靱性 K<sub>IC</sub> は, SENB(Single-Ended Notched Beam)法により厚さ 0.15mm のダイヤモンドカッターを用いて曲げ試験片の中央に幅約 0.15mm のノッチを入れ, 3点曲げ法により曲げ荷重を測定し, 若

井らによる近似計算式を用いて求めた。

電気伝導度は, 電流端子スパン長 17.7mm の 4 端子法により組成に応じて 0.1~2.0A の電流を流して測定した。

試料の破断面の組織は, 走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

結晶相は Cu-Kα 線を用いた X 線回折装置(管電圧 40kV, 管電流 20mA)を用いて, 直接焼結体を測定した。

以上, 測定したサンプル数は, 格子定数測定を除き 8~10 点であり, データの代表値とばらつきは, 平均値と標準偏差で表した。

## 3. 実験結果

### 3-1 密度

表 4 及び図 1 に示すように, 嵩密度は焼結助剤として AlN を添加した場合に最高の値 2648kg·m<sup>-3</sup> を示し, 相対密度は 75.1% を示した。また, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した場合は 2576kg·m<sup>-3</sup> を示し, 相対密度は 67.1% であった。他の助剤を添加した場合は, 相対

表 4 常圧焼結 TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C 複合体の密度

焼結助剤	嵩密度 [kg·m <sup>-3</sup> ]	理論密度 [kg·m <sup>-3</sup> ]	相対密度 [%]
なし	2116.1	3547.3	59.7
C	2164.1	3536.2	61.2
Fe	2260.2	3581.8	63.1
Co	2278.5	3587.3	63.5
Ni	2293.1	3587.0	63.9
C+Fe	2203.4	3559.0	61.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2152.1	3607.6	59.7
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2576.0	3836.5	67.1
AlN	2648.1	3527.3	75.1
TiC	2061.3	3643.3	56.6

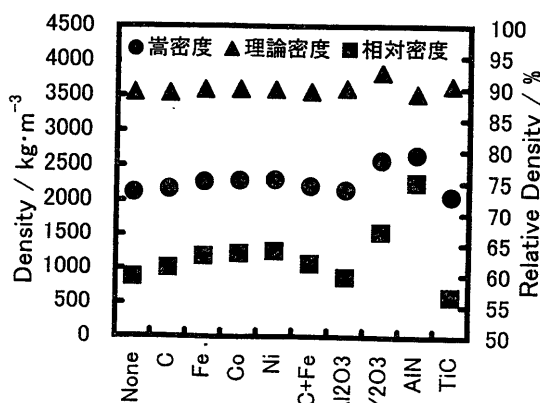


図 1 複合体の嵩密度, 理論密度, 相対密度

密度 61~64%であった。助剤を添加しなかった場合は  $2116\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  で相対密度は 59.7%であるから、緻密化は図られているものの、まだ十分とは言えない状態であった。助剤添加で唯一相対密度が低下したのは TiC の場合で、ナイフで削れるほど柔らかなセラミックスとなった。TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C 複合セラミックスは、難焼結性であること、及び、常圧焼結法による場合は適切な焼結助剤が是非とも必要であることがわかった。

### 3-2 ビッカース硬度

図 2 に示すように、ビッカース硬度は、もっとも高い相対密度が得られた AlN を焼結助剤として添加した場合に、試料外周部で 5.19GPa、内部で 3.25GPa を示した。試料は、外周部と内部で不均一な密度の焼結体が見られることが多く、一般には、外周部が内部よりも緻密だった。この不均一は、プレス成形時の圧力不均一によるものである。他の助剤を添加した場合は 1.3GPa 以下を示した。比較的高い相対密度を示す Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した場合でも 0.51GPa 程度で、かなり低い硬度であった。

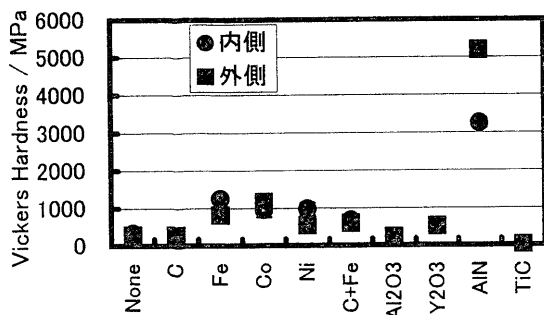


図 2 ビッカース硬度

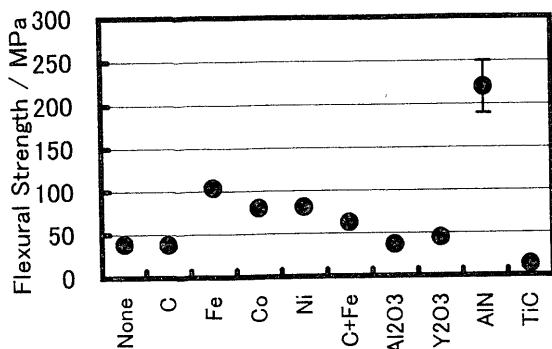


図 3 3点曲げ強度

### 3-3 3点曲げ強度

図 3 に示すように、3点曲げ強度は、AlN を焼結助剤とした場合に最高値 220MPa を示した。次は Fe を添加した場合で 104MPa、他の助剤を添加した場合は 80MPa 以下であった。相対密度が低いためか、

曲げ強度は高いものは得られなかった。

### 3-4 破壊靱性

図 4 に示すように、JIS 曲げ試験片を用いて SENB 法により測定した破壊靱性値  $K_{Ic}$  は、AlN を焼結助剤とした場合に  $3.49\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  を示し、低い相対密度の割合には、高い値が得られた。Fe, Co, Ni, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C+Fe, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した場合は約  $1.0\sim 1.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  を示し、珪酸ガラス程度の破壊靱性値を示した。

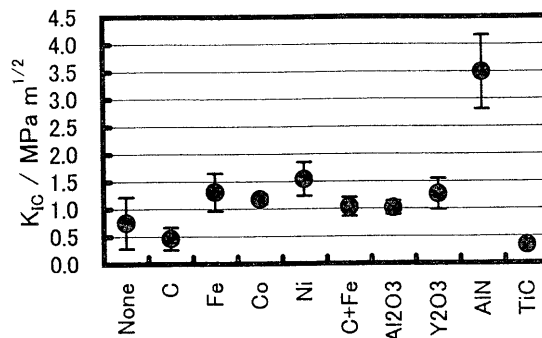


図 4 破壊靱性値

### 3-5 縦波・横波音速

表 5 に示すように、音速は、AlN を焼結助剤とした場合に、縦波音速で  $10.3\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ 、横波音速で  $6.7\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$  を示し、共に最高値を示した。縦波音速だけを見ると、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を焼結助剤とした場合は、約  $10\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$  となり、AlN に次ぐ値が得られた。他の助剤の場合は、縦波音速  $7.1\sim 8.7\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ 、横波音速  $3.7\sim 5.1\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$  であった。

表 5 縦波及び横波音速

焼結助剤	縦波音速 [km·s <sup>-1</sup> ]	横波音速 [km·s <sup>-1</sup> ]
なし	7.35	4.41
C	7.12	4.23
Fe	7.62	3.95
Co	8.72	5.14
Ni	8.26	5.11
C+Fe	8.05	4.93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.03	3.81
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.99	4.80
AlN	10.31	6.70
TiC	8.58	3.69

### 3-6 ヤング率、剛性率及びポアソン比

表 6 に示すように、音速やかさ密度を基準にして求めたヤング率、剛性率及びポアソン比は、AlN を焼結助剤とした場合にヤング率 270GPa、剛性率 119GPa、ポアソン比 0.13 を示した。他の助剤の場

合、ヤング率 160GPa 以下、剛性率 60GPa 以下、ポアソン比 0.19 以上で、比較的柔らかな金属材料と同程度の値を示した。

表 6 ヤング率, 剛性率

焼結助剤	ヤング率 [GPa]	剛性率 [GPa]	ポアソン比
なし	100.2	41.1	0.220
C	94.9	38.6	0.227
Fe	92.8	35.3	0.316
Co	148.6	60.3	0.233
Ni	142.5	59.9	0.190
C+Fe	128.4	53.5	0.201
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84.6	31.2	0.355
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160.2	59.3	0.350
AlN	269.7	118.9	0.134
TiC	77.7	28.0	0.387

### 3-7 電気伝導度

図 5 に示すように、電気的特性は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を焼結助剤とした場合に最高値 0.81MS・m<sup>-1</sup> を示した。それに次ぐのが AlN を焼結助剤とした場合で、0.46 MS・m<sup>-1</sup> であった。金属的な良導体を示すと言えるのは以上の 2 種類であり、他の助剤の場合は、0.4 ~ 55 kS・m<sup>-1</sup> であり、かなり電気伝導度は低かった。粉末同士が初期焼結の点接触の状態、体積的に焼結していないためと考えられる。

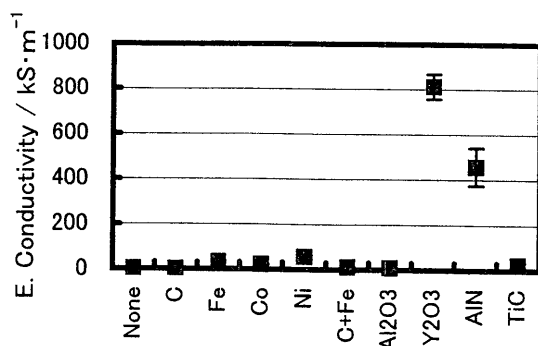


図 5 電気伝導度

## 4. 検討・考察

### 4-1 SEMによる表面組織の観察

図 6 に、試料の曲げ破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した組織を示す。本表面組織より、焼結助剤を AlN とした場合と Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とした場合がその他の焼結助剤に比べると緻密な組織となっていることがわかる。

### 4-2 結晶相

表 7 に、代表的な試料について、X 線回折法により同定した結晶相を示す。

AlN 焼結助剤を添加した場合は、TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C のマトリックス相のほかに、AlN 相も存在し、固体化学反応は特に生じていなかったことが確認された。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した場合、TiB<sub>2</sub> 相が主に観察され、B<sub>4</sub>C 相はほんの僅かなピークが存在する程度であった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相も観察されなかった。TiC 添加の場合は、Ti, TiC 相共観察されなかった。

表 7 X 線回折法により観察された結晶相

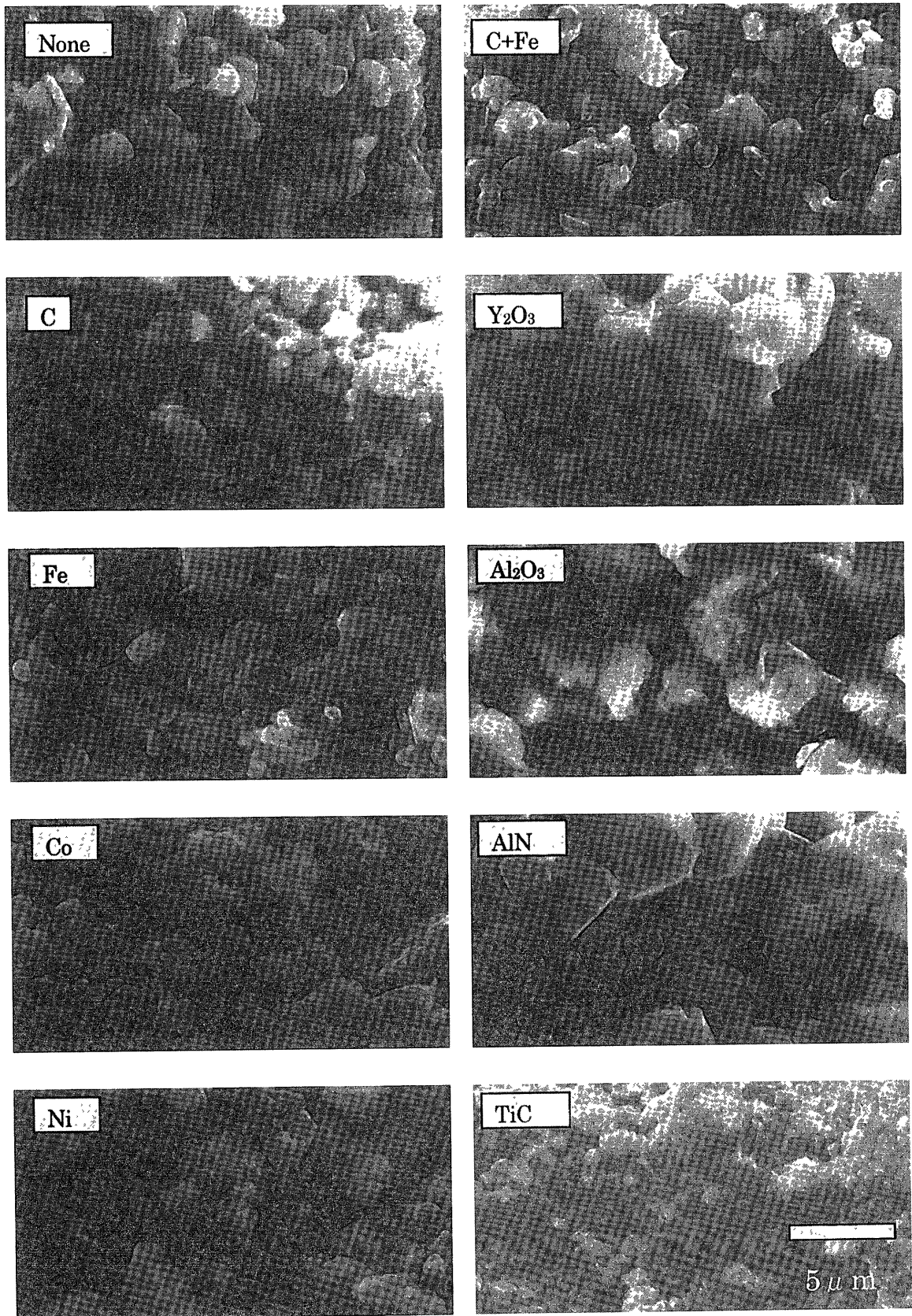
焼結助剤	観察された結晶相	観察されなかった結晶相
なし	TiB <sub>2</sub> (35-0741) B <sub>4</sub> C (35-0798)	-
C+Fe	TiB <sub>2</sub> , B <sub>4</sub> C	C, Fe
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiB <sub>2</sub> , B <sub>4</sub> C(僅か)	Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiB <sub>2</sub> , B <sub>4</sub> C Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20-1412) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (25-1200) 他に不明な結晶相あり	-
AlN	TiB <sub>2</sub> , B <sub>4</sub> C AlN(25-1133)	Al, AlTi, Al <sub>3</sub> Ti AlTi <sub>3</sub> , Ti <sub>3</sub> Al
TiC	TiB <sub>2</sub> , B <sub>4</sub> C	Ti, TiC

表 8 40mol%B<sub>4</sub>C を含む TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C の複合体の焼結法による特性比較

	PLS 法 (10mol%AlN 助剤含む)	SPS 法 (助剤 無添加)	HP 法 (助剤 無添加)
高密度 [kg/m <sup>3</sup> ]	2648	3403	3449
相対密度 [%]	75.1	96.8	97.2
ビッカース硬度 [GPa]	5.19	30.4	25.0
曲げ強度 [MPa]	220	770	690
破壊靱性 K <sub>IC</sub> [MPa·m <sup>1/2</sup> ]	3.49	5.46	8.05
ヤング率 [GPa]	270	480	534
剛性率 [GPa]	119	220	228
ポアソン比	0.134	0.100	0.171
電気伝導度 [MS·m <sup>-1</sup> ]	0.458	1.32	1.55

### 4-3 焼結法による特性の比較

表 8 に、40mol%B<sub>4</sub>C を含む TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C 複合体について、常圧焼結 (PLS) 法、放電プラズマ焼結 (SPS) 法及びホットプレス焼結 (HP) 法による各種特性 (高密度、相対密度、硬度、曲げ強度、破壊靱性、ヤング率、剛性率、ポアソン比、電気伝導度) の比較を示す。PLS 法は、AlN 助剤添加の場合である。SPS

図6 常圧焼結  $\text{TiB}_2\text{-B}_4\text{C}$  複合体の走査型電子顕微鏡組織

及びHP法による試料は、助剤無添加の場合である。

PLS法による値をSPS法やHP法に比較すると、相対密度は20~30%程度低い値、硬度、曲げ強度、破壊靱性は1/2~1/4程度、ヤング率、剛性率は1/2程度、ポアソン比はほぼ同程度、電気伝導度は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を焼結助剤として加えた場合で2/3、AlNを焼結助剤として加えた場合で1/3程度となった。

## 5. 総括

任意の形状の焼結体を作製可能にする常圧焼結法によるTiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C複合体を、金属系(Fe, Co, Ni)およびセラミックス系(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, TiC, C)助剤を添加し、Ar雰囲気中、1950℃、3.6ksで作製した。相対密度、機械的特性および電気的特性を評価し、最適な助剤を検討したところ、以下の通りとなった。

- (1) 機械的特性は、AlNを焼結助剤として加えた場合、他の助剤よりはるかに良好な特性を得ることができた。具体的な特性は、硬度5.19GPa、曲げ強度220MPa、破壊靱性3.49MPa·m<sup>1/2</sup>、ヤング率270GPa、剛性率119GPa、ポアソン比0.13であった。
- (2) 電気的特性は、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を焼結助剤とした場合に最も良い特性0.81MS·m<sup>-1</sup>が得られた。それに次ぐ特性を得られたのが、AlNを焼結助剤とした場合で0.46MS·m<sup>-1</sup>であった。
- (3) 機械的特性、電気的特性を基準にし、さらに放電加工性を加味して総合的に評価すると、今回の実験範囲内では、AlNが最適な焼結助剤である。
- (4) 金型素材として実用化するためには、さらに特性が向上するように工夫する必要がある。

## 謝辞

本研究の実施にあたり、平成14年度電子制御工学科5年生の櫻井隆幸並びに佐藤信悟君(当研究室卒業研究生)に大変お世話になりました。深く、感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) Moriyama, M., Kamata, K. and Kobayashi, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*(Seramikku), **99**, 286-91(1991).
- 2) Moriyama, M., Aoki, H., Kobayashi, Y. and Kamata, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 279-84(1993).
- 3) Moriyama, M., Aoki, H. and Kamata, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 844-49(1995).
- 4) Moriyama, M. and Aoki, H., *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 333-39(1996).
- 5) Moriyama, M., Aoki, H. and Kobayashi, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 824-29(1998).
- 6) Moriyama, M., Aoki, H. and Kobayashi, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 1196-200(1998).
- 7) Moriyama, M., *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 550-56(2001).
- 8) Casting, J. and Costa, P., "Boron and Refractory Borides", Ed. by Matkovich, V.I., Springer-Verlag(1977) pp.390-412.
- 9) Kang, E.S. and Kim, C.H., *J. Mater. Sci.*, **25**, 580-84 (1990).
- 10) Rahman, M., Wang, C.C., Chen, W. and Akbar, S.A., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1380-82(1995).
- 11) Aselage, T.L., Tallant, D.R., Gieske, J.H., Deusen, S.B.V. and Tissot, R.G., "The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides", Nato ASI Series E-vol.185, Ed. by Freer, R., Kluwer Academic Publishers (1990) pp.97-111.
- 12) Thévenot, F., *J. European Ceram. Soc.*, **6**, 205-25(1990).
- 13) Sasaki, G., Suga, T., Yanai, T., Suganuma, K. and Niihara, K., *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 321-25(1994).
- 14) Tuffé, S., Dubois, J., Fantozzi, G. and Barbier, G., *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*, **14**, 305-10 (1996).
- 15) Nishiyama, K. and Umekawa, S., *Trans. JSCM*, **11**, 53-62(1985).
- 16) Kang, E.S., Jang, C.W., Lee, C.H., Kim, C.H. and Kim, D.K., *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1868-72(1989).
- 17) Hayashi, S., Kobayashi, Y. and Saito, H., *J. Ceram. Soc. Japan* **101**, 154-58(1993).
- 18) Hayashi, T., "Fukugo-Zairyo-Kogaku", Nikkagiren (1971) pp.27-58.
- 1) Moriyama, M., Kamata, K. and Kobayashi, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*(Seramikku)