

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-184276

(P2011-184276A)

(43) 公開日 平成23年9月22日 (2011.9.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO4B 35/58 (2006.01)	CO4B 35/58 105K	4G001
CO1B 35/04 (2006.01)	CO4B 35/58 105U	
	CO1B 35/04 B	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2010-54394 (P2010-54394)
 (22) 出願日 平成22年3月11日 (2010.3.11)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成22年1月12日 第48回セラミックス基礎科学討論会実行委員会発行の「第48回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集」において文書をもって発表

(71) 出願人 503027931
 学校法人同志社
 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町601
 (74) 代理人 110000475
 特許業務法人みのり特許事務所
 (72) 発明者 廣田 健
 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内
 (72) 発明者 片上 優大
 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 同志社大学内
 Fターム(参考) 4G001 BA06 BA13 BA44 BB06 BB44
 BC42 BC51 BC52 BC54 BC55
 BC63 BD12 BD14 BD16 BE33

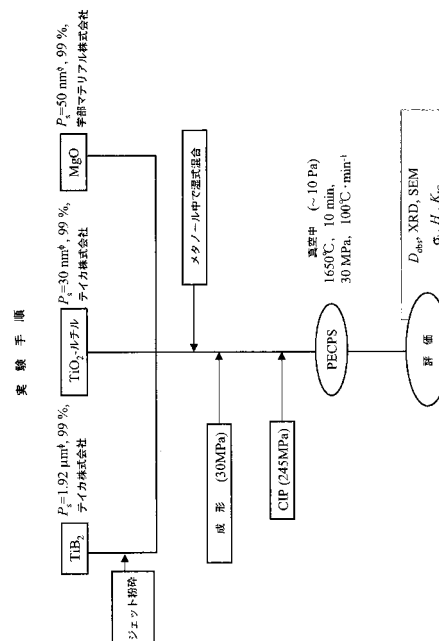
(54) 【発明の名称】 高密度金属ホウ化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来法よりも比較的低温で高密度のホウ化チタン焼結体を製造することが可能な方法を提供する。

【解決手段】本製法は、3～10体積%の酸化チタン粉末が均一に混合されたホウ化チタン粉末を調製し、この混合粉末を成形して成形体を製造する工程Aと、前記工程Aで得られた成形体をパルス通電加圧焼結して、相対密度90%以上のホウ化チタン焼結体を製造する工程Bを含む。更に高密度で、機械的特性の優れた焼結体を得るには、3～7体積%の酸化チタン粉末及び1～4体積%の酸化マグネシウム粉末が均一に混合されたホウ化チタン粉末を調製し、この混合粉末を用いて製造された成形体をパルス通電加圧焼結すれば良く、工程Bの条件としては、10Pa以下の真空下、焼結温度1650、保持時間10分、加圧力30MPa、昇温速度100/分が好ましい。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

相対密度 90% 以上の高密度金属ホウ化物を製造するための方法であって、

工程 A：3～10 体積%の酸化チタン粉末が均一に混合されたホウ化チタン粉末を調製し、当該混合粉末を成形して成形体を製造する工程、及び

工程 B：前記工程 A で得られた成形体をパルス通電加圧焼結することにより、相対密度 90% 以上のホウ化チタン焼結体を製造する工程

を含むことを特徴とする高密度金属ホウ化物の製造方法。

【請求項 2】

上記工程 B におけるパルス通電加圧焼結が、10 Pa 以下の真空下で、焼結温度 1600～1900、保持時間 3～30 分、加圧力 10～70 MPa、昇温速度 50～150 / 分の条件にて行われることを特徴とする請求項 1 に記載の高密度金属ホウ化物の製造方法。

10

【請求項 3】

相対密度 94% 以上の高密度金属ホウ化物を製造するための方法であって、

工程 A：3～7 体積%の酸化チタン粉末及び 1～4 体積%の酸化マグネシウム粉末が均一に混合されたホウ化チタン粉末を調製し、当該混合粉末を成形して成形体を製造する工程、及び

工程 B：前記工程 A で得られた成形体をパルス通電加圧焼結することにより、相対密度 94% 以上のホウ化チタン焼結体を製造する工程

とを含むことを特徴とする高密度金属ホウ化物の製造方法。

20

【請求項 4】

上記工程 B におけるパルス通電加圧焼結が、10 Pa 以下の真空下で、焼結温度 1600～1700、保持時間 5～20 分、加圧力 30～50 MPa、昇温速度 50～100 / 分の条件にて行われることを特徴とする請求項 3 に記載の高密度金属ホウ化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高密度金属ホウ化物、特にホウ化チタン焼結体の製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

金属ホウ化物は、高硬度、高融点で、電気伝導性や熱伝導性が高いなど優れた特性を示すものが多い。その中でホウ化チタン TiB_2 は、特に高硬度で放電加工が可能であるため、地下埋設ケーブルの保護板などに用いられており、その物性に関して、例えば下記の特許文献 1 には、三点曲げ強度 (σ_b) 400 MPa、ビッカース硬度 (H_v) 22 GPa、破壊靱性値 (K_{IC}) $5.2 MPa \cdot m^{1/2}$ であることが報告されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献 1】Ronald G. Munro, J. Res. Inst. Stand. Technol. 105, 709-720 (2000).

40

【0004】

しかしながら、このホウ化チタンは、共有結合性の物質であるため非常に脆く、かつ、難焼結性という弱点があり、緻密な素材の作製が困難であるために、その応用展開が阻害され、改善すべき課題が残されているのが現状である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記の改善すべき課題を解決し、緻密で高密度の金属ホウ化物、特に高密度

50

ホウ化チタンを製造可能な方法を提供することを課題とする。

本発明者等は、種々検討を行なった結果、難焼結性のホウ化チタン TiB_2 粉末に、焼結助剤として酸化チタン TiO_2 粉末（ルチル）を所定量添加し、省エネルギーのパルス通電加圧焼結（Pulsed Electric-Current Pressure Sintering: PECPS）により、従来法よりも比較的低温で緻密化可能となり、優れた機械的強度を有する高密度の TiB_2 焼結体が製造できることを見い出して、本発明を完成した。そして、酸化チタン粉末の他に、さらに所定量の酸化マグネシウム MgO 粉末を添加してパルス通電加圧焼結した場合には、機械的特性がより一層改善されることを見い出した。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決可能な本発明の高密度金属ホウ化物の製造方法は、

工程 A：3～10体積%の酸化チタン粉末が均一に混合されたホウ化チタン粉末を調製し、当該混合粉末を成形して成形体を製造する工程、及び

工程 B：前記工程 A で得られた成形体をパルス通電加圧焼結することにより、相対密度 90%以上のホウ化チタン焼結体を製造する工程を含むことを特徴とする。

又、本発明は、上記の特徴を有した製造方法において、上記工程 B におけるパルス通電加圧焼結が、10Pa以下の真空下で、焼結温度 1600～1900、保持時間 3～30分、加圧力 10～70MPa、昇温速度 50～150 / 分の条件にて行われることを特徴とするものでもある。

又、本発明の高密度金属ホウ化物の製造方法は、

工程 A：3～7体積%の酸化チタン粉末及び 1～4体積%の酸化マグネシウム粉末が均一に混合されたホウ化チタン粉末を調製し、当該混合粉末を成形して成形体を製造する工程、及び

工程 B：前記工程 A で得られた成形体をパルス通電加圧焼結することにより、相対密度 94%以上のホウ化チタン焼結体を製造する工程を含むことを特徴とするものでもある。

更に、本発明は、上記の特徴を有した製造方法において、上記工程 B におけるパルス通電加圧焼結が、10Pa以下の真空下で、焼結温度 1600～1700、保持時間 5～20分、加圧力 30～50MPa、昇温速度 50～100 / 分の条件にて行われることを特徴とするものでもある。

【発明の効果】

【0007】

本発明の製造方法を用いることによって、従来法よりも比較的低温（約 200～300 低い温度）で高密度のホウ化チタン焼結体を製造することができ、このホウ化チタン焼結体は、従来法で得られる焼結体よりも機械的特性（三点曲げ強度、ビッカース硬度、破壊靱性値）が優れており、高融点、高硬度、化学的安定性、熱伝導性、電気伝導性が良好な材料として、地下埋設ケーブルの保護膜以外の新規な用途に利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】本発明の製造方法の一例を示すフローチャートである。

【図 2】本発明の製法におけるパルス通電加圧焼結を実施するのに適した装置の内部構成を示す概略図である。

【図 3】ジェット粉碎を行う前（a）と後（b）の TiB_2 粉末の X 線回折（XRD）パターン及び SEM 写真である。

【図 4】（a）は 1650、（b）は 1800、（c）は 1900 で 10 分間、30MPa にて焼結した TiB_2 セラミックの破碎表面の SEM 写真である。

【図 5】焼結温度と TiB_2 セラミックのかさ密度の関係を示すグラフである。

【図 6】ソーキング時間の関数としての、種々の組成物を用いた粉末成形体の収縮プロフィールであり、（a）は加熱温度、（b）は TiB_2 モノリスの収縮曲線、（c）は 7 体

10

20

30

40

50

積% TiO_2 が添加された TiB_2 セラミックの収縮曲線である。

【図7】x 体積% TiO_2 が添加された TiB_2 セラミックの XRD パターンである。

【図8】x 体積% TiO_2 が添加された TiB_2 セラミック (1650 / 10分 / 30 MPa) の破碎表面の SEM 写真である。

【図9】左側の図は、x 体積% TiO_2 が添加された TiB_2 セラミック (1650 / 10分 / 30 MPa) における、 TiO_2 含有量と相対密度 (a)、かさ密度 (b) の関係を示すグラフであり、右側の図は、x 体積% TiO_2 が添加された TiB_2 セラミック (1650 / 10分 / 30 MPa) における、 TiO_2 含有量と粒子径の関係を示すグラフである。

【図10】x 体積% TiO_2 が添加された TiB_2 セラミック (1650 / 10分 / 30 MPa) における、 TiO_2 含有量と、(a) 曲げ強度 (σ_b)、(b) ビッカース硬度 (H_V)、(c) 破碎強度 (K_{IC}) の関係を示すグラフである。

【図11】ソーキング時間の関数としての、種々の組成物を用いた粉末成形体の収縮プロフィールであり、(a) は加熱温度、(b) は5体積% TiO_2 が添加された TiB_2 の収縮曲線、(c) は10体積% MgO / 4.75体積% TiO_2 ドープされた TiB_2 セラミックの収縮曲線である。

【図12】10 MgO 4.5 TiO_2 85.5 TiB_2 (体積%) セラミック (30 MPa) の XRD パターンである。

【図13】10 MgO 4.5 TiO_2 85.5 TiB_2 (体積%) セラミック (30 MPa) の破碎表面の SEM 写真である。

【図14】x · MgO (100 - x) · (5 TiO_2 95 TiB_2) (体積%) セラミック (1650 / 10分 / 30 MPa) の XRD パターンである。

【図15】左側の図は、 MgO 含有量 (体積%) の関数としての、 MgO 添加された (5 TiO_2 95 TiB_2) セラミック (1650 / 10分 / 30 MPa) における、 MgO 含有量と相対密度 (a)、かさ密度 (b) の関係を示すグラフであり、右側の図は、 MgO 添加された (5 TiO_2 95 TiB_2) セラミック (1650 / 10分 / 30 MPa) における、 MgO 含有量と粒子径の関係を示すグラフである。

【図16】 MgO 添加された (5 TiO_2 95 TiB_2) セラミック (1650 / 10分 / 30 MPa) の破碎表面の SEM 写真である。

【図17】 MgO 添加された (5 TiO_2 95 TiB_2) セラミック (1650 / 10分 / 30 MPa) における、 MgO 含有量と、(a) 曲げ強度 (σ_b)、(b) ビッカース硬度 (H_V)、(c) 破碎強度 (K_{IC}) の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の高密度金属ホウ化物の製造方法における各工程について以下に説明する。図1は、本発明の製造方法における好ましい一例の手順を示すフローチャートである。尚、図1には、ホウ化チタン粉末と酸化チタン粉末の他に、さらに機械的特性を改善するために焼結助剤として酸化マグネシウムが添加される場合が示されている。

まず、本発明の製法における工程Aでは、出発原料としてのホウ化チタン粉末に酸化チタン粉末を添加して、3~10体積%、好ましくは3~7体積%の酸化チタン粉末が均一に混合された混合粉末を調製し、この混合粉末を成形して成形体を製造する。この際、酸化チタン粉末の含有量が3体積%未満では焼結体の相対密度が90%以下となり、しかも、十分な機械的特性(曲げ強度、ビッカース硬度、破壊靱性値)が得られず、逆に、酸化チタン粉末の含有量が10体積%を超えると、焼結によって粒子が異常成長して粒子径が大きくなり、三点曲げ強度は低下しないが、ビッカース硬度と破壊靱性値が低下する。

【0010】

本発明では、焼結助剤として酸化マグネシウムを更に添加して機械的特性を改善する場合、3~7体積%(好ましくは4~6体積%)の酸化チタン粉末と、1~4体積%(好ましくは2~3.5体積%)の酸化マグネシウム粉末とが均一に混合されたホウ化チタン粉末を調製すれば良く、酸化マグネシウム粉末の含有量が1体積%未満の場合には、酸化チ

10

20

30

40

50

タンを5体積%含有しても94%を越える相対密度が得られず、逆に、酸化マグネシウム粉末の含有量が4体積%を超えると、曲げ強度が低下するので好ましくない。

【0011】

尚、本発明では、焼結性を改善するために、出発原料のホウ化チタン粉末を予め粉碎して、粒子径を1 μ m以下とすることが好ましく、この際の粉碎方法としては、他の物質による汚染(コンタミネーション)をできるだけ少なくするために、不活性ガス(例えばアルゴンガス)中でホウ化チタン粉末同士を互いに衝突させて粉碎を行う乾式ジェットミルが好ましい。酸化チタンと酸化マグネシウムについては、市販品をそのまま使用することができる。

又、本発明において、ホウ化チタン粉末と酸化チタン粉末とを混合(機械的特性を更に改善する場合には酸化マグネシウム粉末も同時に混合)する場合の混合方法は、均質な混合が達成できる方法であれば特に限定されるものではないが、遊星ボールミルにより酸化ジルコニウム製のポットとボールを用いてアルコール(例えばメタノール中)中で一定時間湿式混合を行うのが好ましい。上記混合により得られた混合物は乾燥を行った後、整粒し、金型成形等により所望の形状の成形体とする。この成形体は、ついで冷間静水圧プレス(CIP)処理することが好ましい。

【0012】

そして、次工程の工程Bにおいては、前記工程Aで得られた成形体を、図2に示されるような内部構造を有するパルス通電加圧焼結装置を用いてパルス通電加圧焼結する。

このパルス通電加圧焼結(PECPs)では、低電圧でパルス状直流大電流を投入して粒子間隔に火花放電現象を生じさせ、これにより瞬時に高エネルギーを発生させることができ、急激なジュール加熱により高速拡散が起きることで、短時間かつ、比較的低温で粒成長を抑制した緻密な焼結体(相対密度90%以上)が得られ、高強度、高靱性なセラミックスを作製することが可能となる。

本発明では、使用する原料粉末の粒子径や配合割合等に応じて、工程Bにおけるパルス通電加圧焼結の条件を適宜選択することができるが、ホウ化チタン粉末と酸化チタン粉末との混合粉末を使用する場合には、10Pa以下の真空下で、焼結温度1600~1900、保持時間3~30分、加圧力10~70MPa、昇温速度50~150/分の条件にて行うことが好ましく、特に好ましいパルス通電加圧焼結の条件は、10Pa以下の真空下、焼結温度1650、保持時間10分、加圧力30MPa、昇温速度100/分の条件である。この際、焼結温度が1600未満になると、低相対密度(約85%以下)となり、逆に1900を超えると焼結体中のTiB₂粒子が異常粒成長し、機械的特性が低下するので好ましくない。また、保持時間については、3~30分で充分緻密化するが、加圧力が10MPa未満では焼結密度が低くなり、逆に70MPaを超えると通電加圧焼結に使用する金型の強度に上限があり使用出来なくなる。一方、昇温速度が50/分未満になると長時間の熱処理となり製造コストが高くなる。

又、ホウ化チタン粉末と酸化チタン粉末と酸化マグネシウム粉末との混合粉末を使用する場合には、10Pa以下の真空下で、焼結温度1600~1700、保持時間5~20分、加圧力30~50MPa、昇温速度50~100/分の条件にて行うことが好ましく、この際、焼結温度が1700を超えると焼結体中のTiB₂粒子が異常粒成長し、機械的特性が低下するので好ましくない。また、保持時間については、5~20分で充分緻密化するが、加圧力が30MPa未満では焼結密度が低くなり、逆に50MPaを超えると通電加圧焼結に使用する金型の強度に上限があり使用出来なくなる。一方、昇温速度が50/分未満になると長時間の熱処理となり製造コストが高くなり、逆に100/分を超えると、焼結体内部の微細構造にムラが生じ、均質で大型の試料の作製が困難となるので好ましくない。

【実施例】

【0013】

実施例1:本製法による高密度ホウ化チタンの製造例(酸化チタン添加の場合)

この焼結実験においては、原料粉末として、西山勝廣、粉体および粉末冶金、37[4]5

10

20

30

40

50

00-507 (1990)に記載されるメタロサーミックリダクション法で調製したホウ化チタン粉末(平均粒径 $P_s \sim 1.92 \mu\text{m}$)を、焼結性を改善するために乾式ジェットミルにて微粒化($P_s \sim 0.57 \mu\text{m}$)したものを使用した。平均結晶粒径は、インターセプト法(M.I. Mendelson; "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 52 (1969) 443-446)により求めた。図3に、ジェットミルによる粉碎前と粉碎後のホウ化チタン粉末のXRDパターンとSEM写真を示す。この際、XRD測定には、リガク社製のRINT-2500を用い、焼結体破碎表面の微細構造は、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM、日本電子社製: JEOL7000)により観察した。

図3のXRDパターンから、このホウ化チタン粉末には微量の酸化チタンが不純物として存在していることがわかる。

10

【0014】

そして、酸化チタンを添加した場合の焼結実験を行う前に、予備実験として、酸化チタンが添加される前のホウ化チタンを用いた場合の、焼結体の破碎表面状態、及び、焼結度とかさ密度の関係を調べた。かさ密度については、アルキメデス法により測定した。

図4には、30MPaの下で10分間、(a)1650、(b)1800、(c)1900で焼結を行った際に得られる焼結体の破碎表面のSEM写真が示されており、図5には、酸化チタンを添加しない場合の焼結温度とかさ密度の関係が示されている。図5のグラフから、酸化チタンを添加しない場合には、1900の高温で焼結しても $91 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 程度のかさ密度にしかならないことがわかった。

そして、次に、上記の微粒化ホウ化チタン粉末に、焼結助材として0~15体積%の酸化チタン(ルチル)粉末($P_s \sim 15 \text{ nm}$)を添加し、遊星ボールミルにより酸化ジルコニウム製のポットとボール(1mm)を用いてメタノール中にて60分間湿式混合・解砕を行なった。大気中で乾燥して得られた混合粉末を整粒した後、金型成形(30MPa)し、ついで冷間静水圧(245MPa)プレス処理し、その後、市販のパルス通電加圧焼結装置を用いて、10Pa以下の真空下、焼結温度1650、保持時間10分、加圧力30MPa、昇温速度100/分の条件でパルス通電加圧焼結(SPSシンテックス(株)/SPS-510Aを使用)を行い、焼結体を得た。

20

【0015】

図6には、ソーキング時間と加熱温度の関係を示す曲線(a)、酸化チタン無添加のホウ化チタンモノリスの収縮曲線(b)、7体積%酸化チタン含有ホウ化チタン粉末を使用したセラミックの収縮曲線(c)が示されており、1000秒を超えた付近から曲線(c)の方が曲線(b)よりも下側に位置し、収縮性が良くなることがわかった。

30

図7には、上記焼結実験により得られた各焼結体((a)は酸化チタン添加なし、(b)は酸化チタン3体積%含有、(c)は酸化チタン5体積%含有、(d)は酸化チタン7体積%含有、(e)は酸化チタン10体積%含有、(f)は酸化チタン15体積%含有)のXRDパターンが示されており、このXRD解析では、ホウ化チタン相の回折ピークのみが確認され、添加された酸化チタンはいずれの場合にも焼結後には消失しており、これは恐らく、酸化チタンが還元され、チタンが溶けて流れ出したためであると考えられる。このような実験結果から、酸化チタンを添加しても不純物として残存せずに、ホウ化チタン焼結体が製造できることがわかった。

40

【0016】

図8(a)~(f)には、x体積%($x = 0, 3, 5, 7, 10, 15$) TiO_2 を含有した TiB_2 セラミック(1650/10分/30MPa)の破碎表面のSEM写真が示されており、このSEM写真から、(a)~(d)はほぼ同じ粒子径であると考えられるが、(e)と(f)は、異常成長により粒子径が大きくなっていることがわかる。

図9の左側の図は、x体積%酸化チタンを含有したホウ化チタンセラミック(1650/10分/30MPa)における、酸化チタン含有量と相対密度(a)、かさ密度(b)の関係を示すグラフであり、このグラフから、酸化チタンの添加量が10体積%までは、かさ密度と相対密度の増加が見られ、3体積%以上の酸化チタン含有によって相対密度90%以上となることがわかった。一方、図9の右側の図は、x体積%酸化チタンを含有

50

したホウ化チタンセラミック (1 6 5 0 / 1 0 分 / 3 0 M P a) における、酸化チタン含有量と粒子径の関係を示すグラフであり、このグラフから、酸化チタンの含有量が 7 体積 % を超えると急激に粒子径が大きくなることがわかった。

【 0 0 1 7 】

図 1 0 には、x 体積 % 酸化チタンを含有したホウ化チタンセラミック (1 6 5 0 / 1 0 分 / 3 0 M P a) における、酸化チタン含有量と、(a) 曲げ強度 (σ_b)、(b) ピッカース硬度 (H_v)、(c) 破壊強度 (K_{Ic}) の関係を示すグラフが示されており、各焼結体から機械的特性測定用試験片 ($\sim 3 \times 4 \times 15 \text{ mm}^3$) をダイヤモンドカッターで切り出し、4 側面を鏡面研磨 (ダイヤモンド砥粒 : $1 \sim 3 \mu\text{m}$) した。機械的特性としてスパン 8 mm、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min で 3 点曲げ強度 (σ_b) を測定し、荷重 19.6 N、保持時間 15 s でピッカース硬度 (H_v) 及び I F 法 (K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman, " Evaluation of K_{Ic} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios ", J. Mater. Sci. Lett., 1 (1982) 13-16) により破壊靱性値 (K_{Ic}) を評価した。

図 1 0 の結果から、曲げ強度と破壊靱性値については酸化チタンの含有量が 5 体積 % の場合に最大値となり、ピッカース硬度については酸化チタンの含有量が 7 体積 % の場合に最大値となり、総合して、酸化チタンの含有量が 3 ~ 1 0 体積 %、特に 3 ~ 7 体積 % の場合において高い機械的特性が示されることがわかった。

【 0 0 1 8 】

実施例 2 : 本製法による高密度ホウ化チタンの製造例 (酸化チタン + 酸化マグネシウム添加の場合)

原料粉末として、前述の微粒化ホウ化チタン粉末 ($P_s \sim 0.57 \mu\text{m}$) を用い、これに、焼結助材として、市販の酸化マグネシウム粉末 ($P_s \sim 50 \text{ nm}$) と、前述の酸化チタン (ルチル) 粉末 ($P_s \sim 15 \text{ nm}$) を添加し、それぞれの含有量が 1 0 体積 %、4 . 7 5 体積 % となるようにし、実施例 1 と同様にして、メタノール中にて 6 0 分間湿式混合・解砕を行なった。乾燥して得られた混合粉末を整粒した後、金型成形し、ついで冷間静水圧 (2 4 5 M P a) プレス処理し、その後、パルス通電加圧焼結を行い、焼結体を得た。

このようにして得られた 1 0 体積 % 酸化マグネシウム / 4 . 7 5 体積 % 酸化チタン含有ホウ化チタン焼結体と、前記実施例 1 で得られた 5 体積 % 酸化チタン含有ホウ化チタン焼結体についての、ソーキング時間と加熱温度の関係を示す曲線 (a)、5 体積 % 酸化チタン含有ホウ化チタン焼結体の収縮曲線 (b)、1 0 体積 % 酸化マグネシウム / 4 . 7 5 体積 % 酸化チタン含有ホウ化チタン焼結体の収縮曲線 (c) が図 1 1 に示されており、この図から、酸化チタンだけが添加されたホウ化チタン焼結体の収縮曲線 (b) よりも、酸化マグネシウムと酸化チタンが添加されたホウ化チタン焼結体の収縮曲線 (c) の方が下側に位置し、酸化マグネシウムの併含によって収縮性が良くなることがわかった。

【 0 0 1 9 】

図 1 2 には、1 0 体積 % M g O / 9 0 体積 % (5 T i O ₂ 9 5 T i B ₂)、即ち、1 0 0 % 換算して 1 0 M g O 4 . 5 T i O ₂ 8 5 . 5 T i B ₂ (体積 %) の組成において、焼結温度を 8 0 0 ~ 1 6 5 0 の間で変えた時、及び、1 6 5 0 にて保持時間を変化させた時の X R D パターンが示されており、1 4 0 0 以上の温度ではホウ化チタン相の回折ピークのみが確認され、酸化マグネシウムの回折ピークも、酸化チタンの回折ピークも観察されなかった。また、酸化チタンだけを添加した試料では確認されなかったが、酸化チタンと酸化マグネシウムとを添加した試料においては、酸化マグネシウムの添加量が増加するにつれて回折ピークが高角度側にシフトしていることが観察された。これは、酸化マグネシウムがホウ化チタンに固溶したことが原因と考えられる。

図 1 3 には、1 0 M g O 4 . 5 T i O ₂ 8 5 . 5 T i B ₂ (体積 %) の組成を有した混合粉末からの圧粉体 (a) 及び、各種焼結温度条件にて得られた焼結体 (b) ~ (h) の破壊表面の S E M 写真が示されており、特に (f) ~ (h) の S E M 写真より、1 6 5 0 の温度での焼結時間が長くなるに従って、徐々に粒子径が大きくなることがわかる。

。

10

20

30

40

50

【0020】

次に、酸化チタンの含有量を5体積%に固定して一定とし(ホウ化チタン95体積%)、さらに追加して0~20体積%の含有量になるようにして酸化マグネシウム粉末(P_5 、 $\sim 50\text{nm}$)を添加し、60分間湿式混合を行なった後、乾燥して得られた混合粉末を一軸金型成形(50MPa)し、冷間静水圧プレス処理(245MPa)後、真空中、パルス通電加圧焼結(1650 / 10分 / 30MPa)を行なった。

図14には、上記実験により得られた各焼結体((a)は酸化マグネシウム添加なし、(b)は酸化マグネシウム1体積%含有、(c)は酸化マグネシウム3体積%含有、(d)は酸化マグネシウム5体積%含有、(e)は酸化マグネシウム10体積%含有、(f)は酸化マグネシウム15体積%含有、(g)は酸化マグネシウム20体積%含有)のXRDパターンが示されており、このXRD解析では、ホウ化チタン相の回折ピークのみが確認され、添加された酸化チタンと酸化マグネシウムはいずれの場合にも焼結後には消失していることが確認された。このような実験結果から、酸化チタンと酸化マグネシウムの両方を添加してもこれらが不純物として残存せず、ホウ化チタン焼結体が製造可能であることがわかった。

10

【0021】

図15の左右のグラフは、酸化マグネシウムの含有量を変化させた際の微細構造の変化に関するグラフであり、左側のグラフは、x体積%($x = 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20$)酸化マグネシウムを含有した酸化チタンホウ化チタンセラミック(1650 / 10分 / 30MPa)における、酸化マグネシウム含有量と相対密度(a)、かさ密度(b)の関係を示すグラフで、このグラフから、酸化マグネシウムの添加によって相対密度とかさ密度が高くなり、1体積%以上の酸化マグネシウム含有によって相対密度が94%以上になり、5体積%以上の酸化マグネシウム含有によって相対密度98%程度となることがわかった。一方、右側のグラフは、x体積%酸化マグネシウムを含有した酸化チタンホウ化チタンセラミックにおける、酸化マグネシウム添加量と粒子径の関係を示すグラフであり、このグラフから、少量(1体積%)の酸化マグネシウムの含有量で粒子径が大きくなることがわかり、このことは、図16(a)~(g)の、x体積%酸化マグネシウムが添加されたホウ化チタンセラミック(1650 / 10分 / 30MPa)の破碎表面のSEM写真にも示されている。又、酸化チタンだけを添加して得られた焼結体のSEM写真とを比較してみると、酸化チタンだけを添加して得られた焼結体よりも酸化マグネシウムをさらに添加して得られた焼結体の方が緻密化が進行していることが見いだされた。

20

30

【0022】

図17には、x体積%酸化マグネシウムを含有した酸化チタンホウ化チタンセラミック(1650 / 10分 / 30MPa)における、酸化マグネシウム含有量と、(a)曲げ強度(σ_b)、(b)ピッカース硬度(H_v)、(c)破碎強度(K_{IC})の関係を示すグラフが示されており、各物性は、実施例1記載の方法と同様にして測定した。

図17の結果から、ピッカース硬度と破壊靱性値については酸化マグネシウムを添加しても大きく変化しないが、曲げ強度については、酸化マグネシウムの含有量を多くしすぎると(含有量が5体積%以上になると)低下するので、酸化マグネシウムの最適含有量は1~4体積%、好ましくは2~3.5体積%であると考えられる。

40

尚、酸化チタンと酸化マグネシウムの併用による効果を確認するために、3体積%酸化マグネシウムだけを含有したホウ化チタン粉末を用いて、ホウ化チタンセラミック(1650 / 10分 / 30MPa)を製造したところ、嵩密度 4.15g/cm^3 、相対密度92.3%ピッカース硬度25.4GPa、破壊靱性値 $6.33\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、三点曲げ強度 σ_b 620MPaとなり、緻密で機械的特性に格別に優れた焼結体は得られなかった。

【0023】

まとめ

前記実施例1の実験結果より、本発明の製造方法を実施した場合、従来法よりも比較的低温である1650で緻密化されたホウ化チタン焼結体を製造することができ(無添加

50

の場合の相対密度～86%が、酸化チタン添加によって～96%にまで高くなる)、かつ、機械的特性(曲げ強度、ビッカース硬度、破壊靱性値)が改善されることが確認された。

又、上記実施例2の実験結果より、酸化チタン3～7体積%と1～4体積%の酸化マグネシウムとを含有したホウ化チタン粉末を用いて得られた成形体をパルス通電加圧焼結すると、さらに緻密で優れた機械的特性を有する焼結体が作製できることが確認された。

以下の表1に、真空中で1650 / 10分 / 30MPaの条件にて焼結されたホウ化チタンモノリス、5体積%酸化チタンホウ化チタンセラミックス、3体積%酸化マグネシウム 4.85体積%酸化チタン 92.2体積%ホウ化チタンセラミックスについての代表的な特性を示す。

【0024】

【表 1】

真空中で30MPaにて1650°Cで10分間焼結された、(a) TiB₂モノリス、(b) 5体積% TiO₂添加されたTiB₂および(c) 3MgO-4.85TiO₂-92.2TiB₂(体積%)セラミックスの物性

	D_{obs} (Mg·m ⁻³)	D_x (%)	H_v (GPa)	K_{IC} (MPa·m ^{1/2})	σ_b (MPa)
(a) TiB ₂ モノリス	3.891	86.5	23.5	5.34	570
(b) 5 vol% TiO ₂ 添加 TiB ₂ セラミックス	4.13	91.9	26	6.81	695
(c) 3 MgO-4.85 TiO ₂ -92.2 TiB ₂ (vol%) セラミックス	4.17	97	25.9	6.38	800

10

20

30

40

【0025】

上記表1の物性値から、酸化チタンを添加して得られたホウ化チタンセラミックス、及び、酸化チタンと酸化マグネシウムを添加して得られたホウ化チタンセラミックスでは、相対密度、ビッカース硬度および破壊靱性値とも向上していることがわかる。

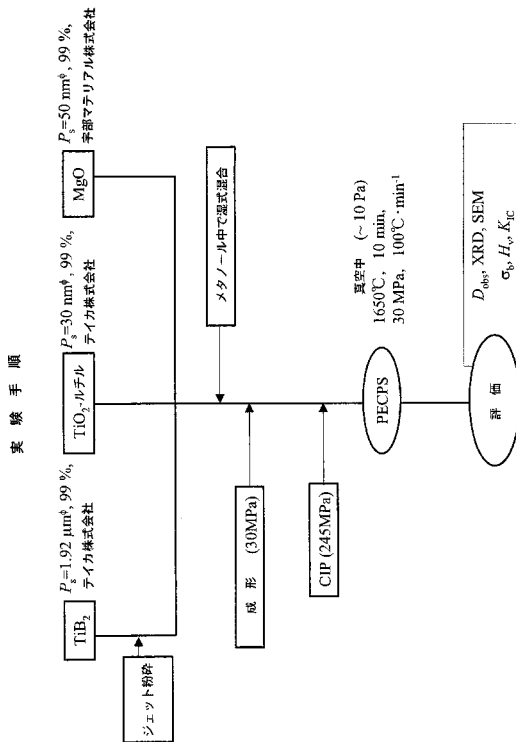
【産業上の利用可能性】

50

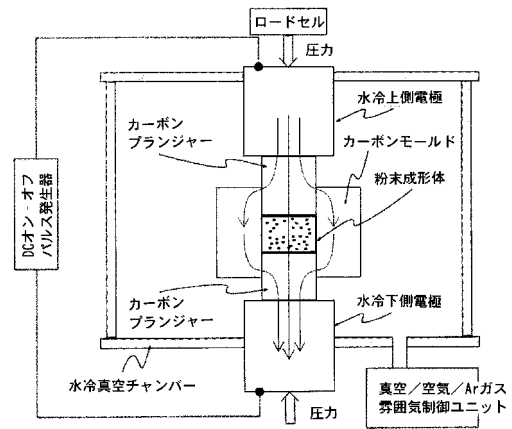
【 0 0 2 6 】

ホウ化チタンに、酸化チタンを所定量添加、又は、酸化チタンと酸化マグネシウムを所定量添加してパルス通電加圧焼結により焼結を行う本発明の製法により、ホウ化チタンを比較的低温で焼結させることができ、しかも、得られるホウ化チタン焼結体の機械的強度を向上させることができ、緻密な素材が作製できることで優れた特性をもつ金属ホウ化物材料の応用展開が可能となる。

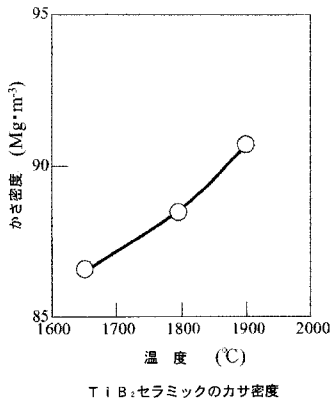
【 図 1 】



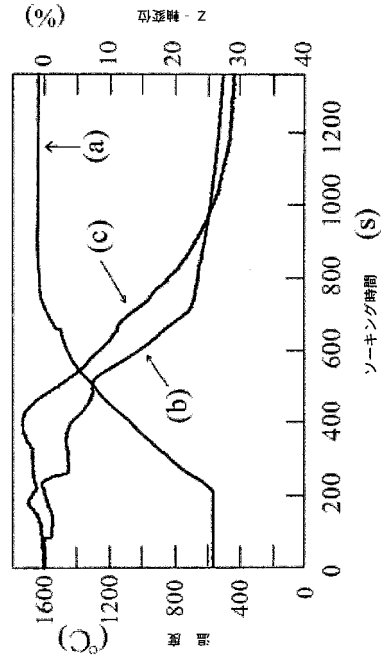
【 図 2 】



【 図 5 】

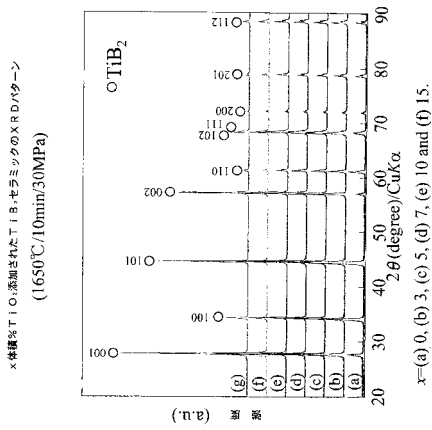


【 図 6 】

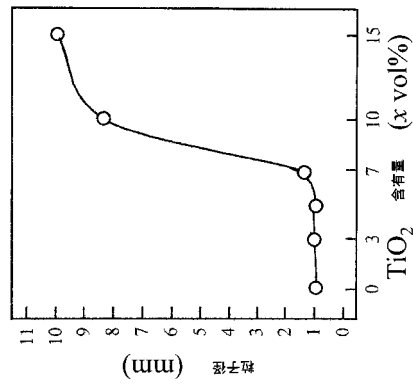


ソーキング時間の関数としての、種々の組成物を用いた粉末成形体の収縮プロファイル
 (a) 加熱温度、(b) TiB₂モリス、(c) 7体積%TiO₂添加されたTiB₂セラミック

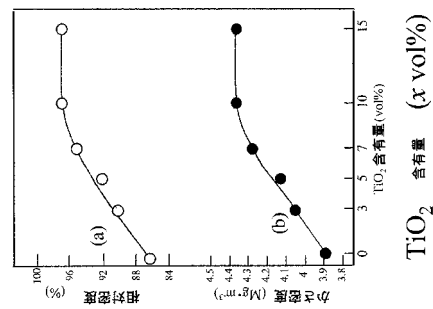
【 図 7 】



【 図 9 】

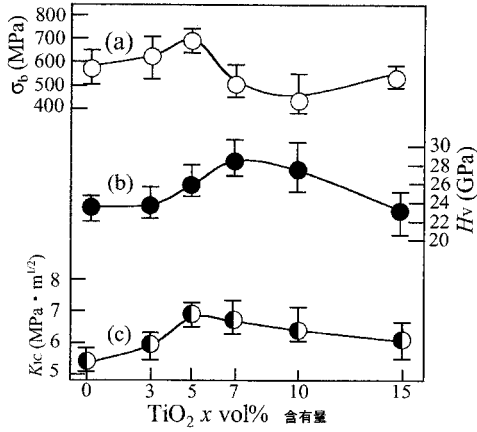


x体積%TiO₂添加されたTiB₂セラミック
 (1650°C/10分/30MPa) の粒子径



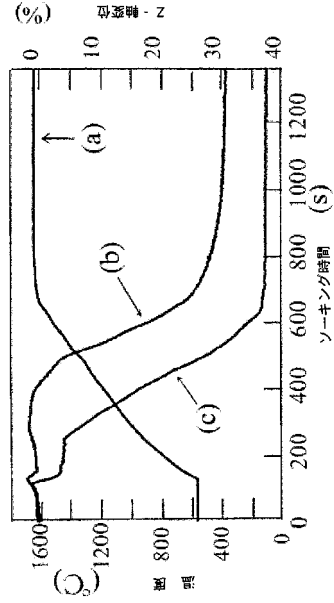
x体積%TiO₂添加されたTiB₂セラミック
 (1650°C/10分/30MPa) の
 (a) 相対密度及び (b) かさ密度

【図 10】



x 体積% TiO₂添加されたTiB₂セラミック (1650℃/10分/30MPa) の (a) 曲げ強度 σ_b、(b) ピッカース硬度 H_v、及び (c) 破壊靱性値 K_{1c}

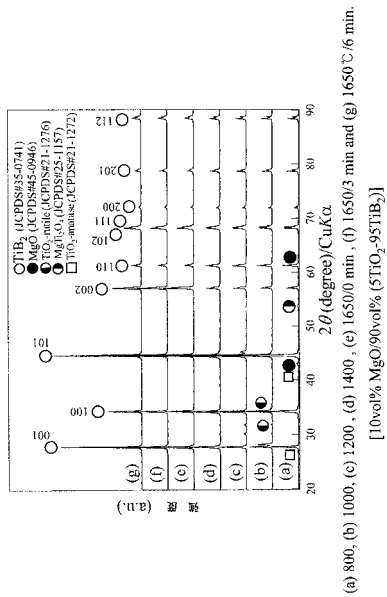
【図 11】



ソージング時間の関数としての、種々の組成物を用いた粉末成形体の収縮プロファイル (a) 加熱温度、(b) 5 体積% TiO₂添加されたTiB₂、(c) 10 体積% MgO/4.75 体積% TiO₂トープされたTiB₂セラミック

【図 12】

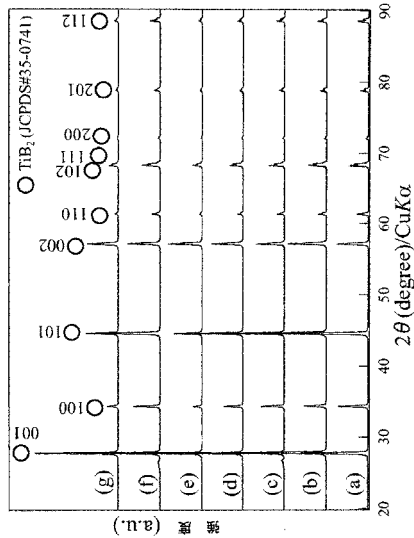
10MgO-4.5TiO₂-8.5TiB₂ (体積%) セラミック (30MPa) のXRDパターン



(a) 800, (b) 1000, (c) 1200, (d) 1400, (e) 1650/0 min, (f) 1650/3 min and (g) 1650/6 min. [10vol% MgO/90vol% (5TiO₂-95TiB₂)]

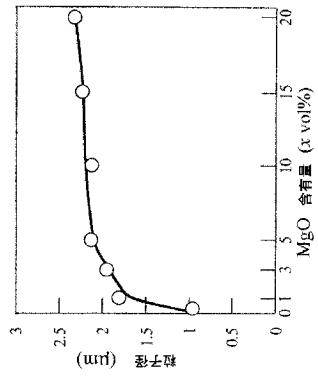
【図 14】

x · MgO · (100-x) · (5TiO₂-95TiB₂) (体積%) セラミック (1650℃/10分/30MPa) のXRDパターン

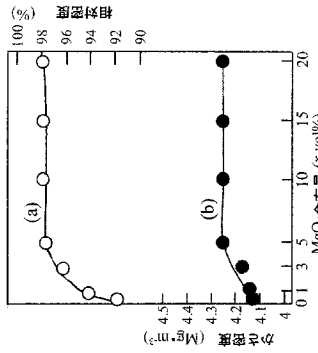


x=(a) 0, (b) 1, (c) 3, (d) 5, (e) 10, (f) 15 and (g) 20. [x · vol% MgO/(100-x) · vol% (5TiO₂-95TiB₂)]

【 図 15 】

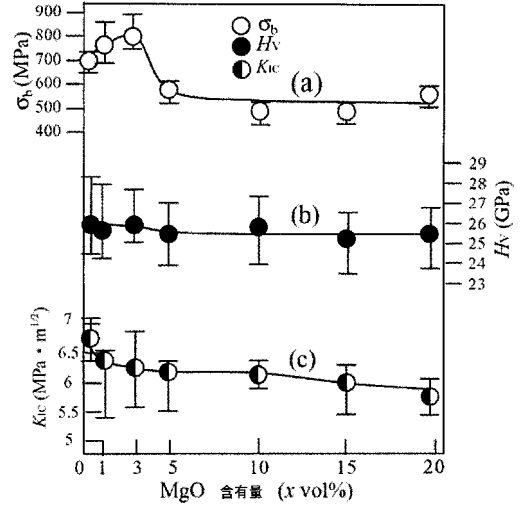


MgO含有量(体積%)の関数としての
MgO添加された(5TiO₂-95TiB₂)セラミック
(1650℃/10分/30MPa)の粒子径



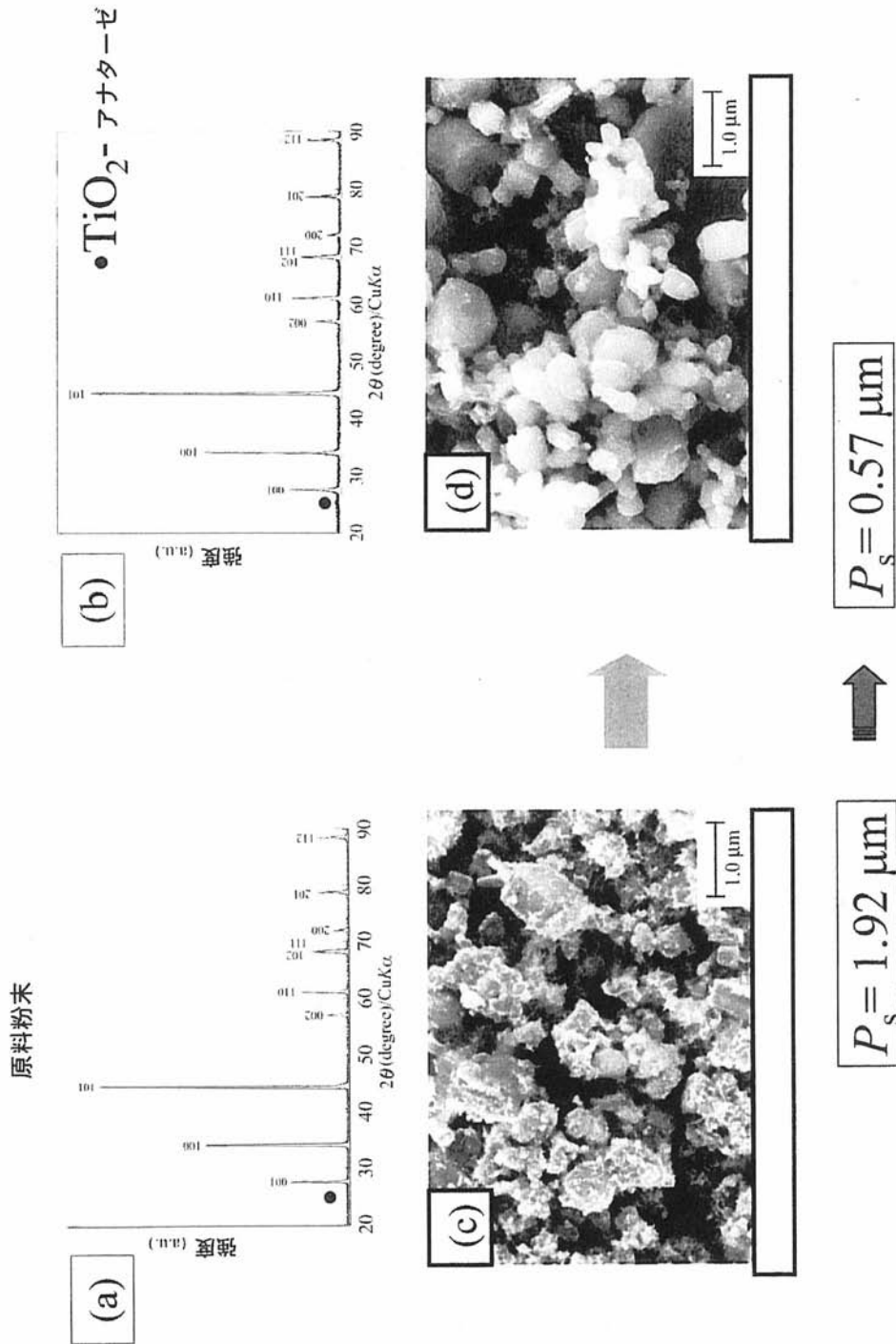
MgO含有量(体積%)の関数としての
MgO添加された(5TiO₂-95TiB₂)セラミック
(1650℃/10分/30MPa)の
(a) 相対密度及び (b) かさ密度

【 図 17 】



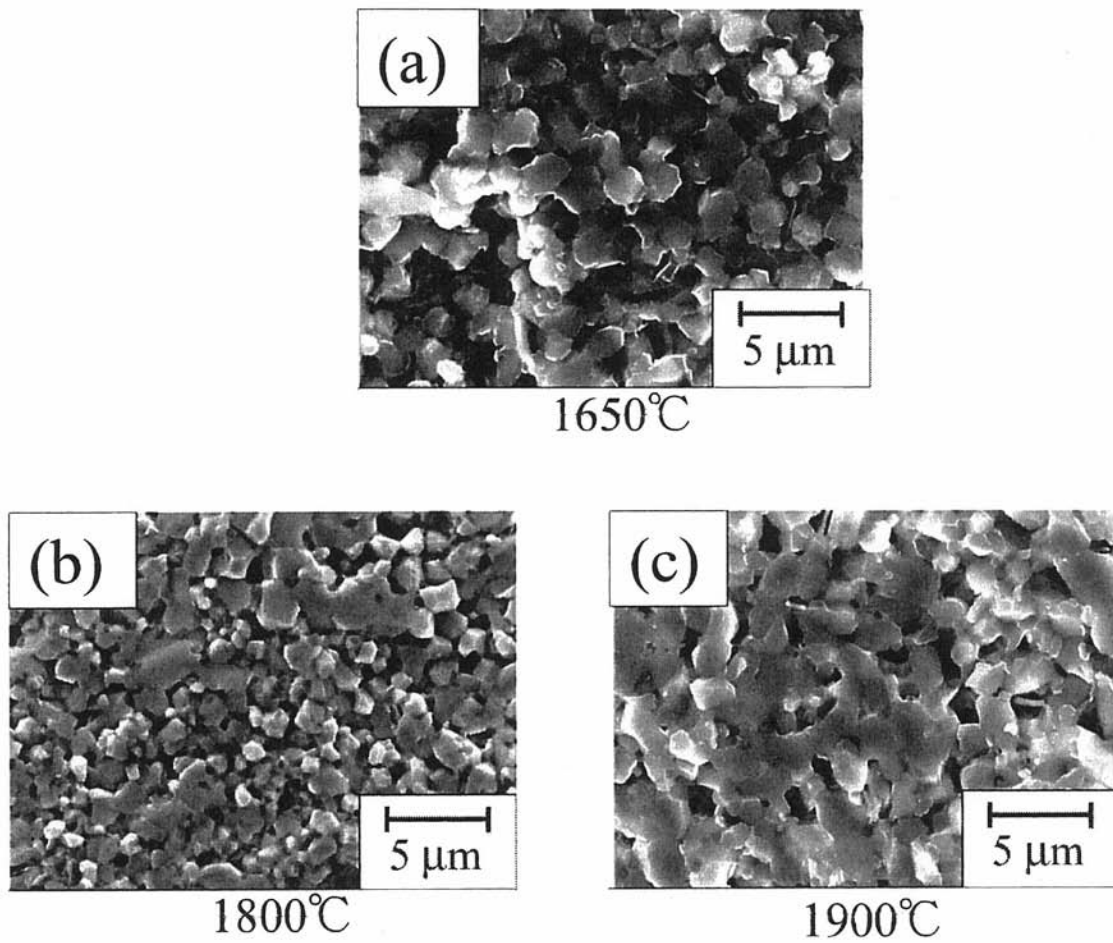
MgO添加された(5TiO₂/95TiB₂) (体積%)セラミック
(1650℃/10分/30MPa)の (a) 曲げ強度 σ_b、
(b) ピッカース硬度 H_v、及び (c) 破壊靱性値 K_{ic}

【 図 3 】



ジェット粉砕前 (a) とジェット粉砕後 (b) のTiB₂粉末のXRDパターンと、
ジェット粉砕前 (c) とジェット粉砕後 (d) のTiB₂粉末のSEM写真

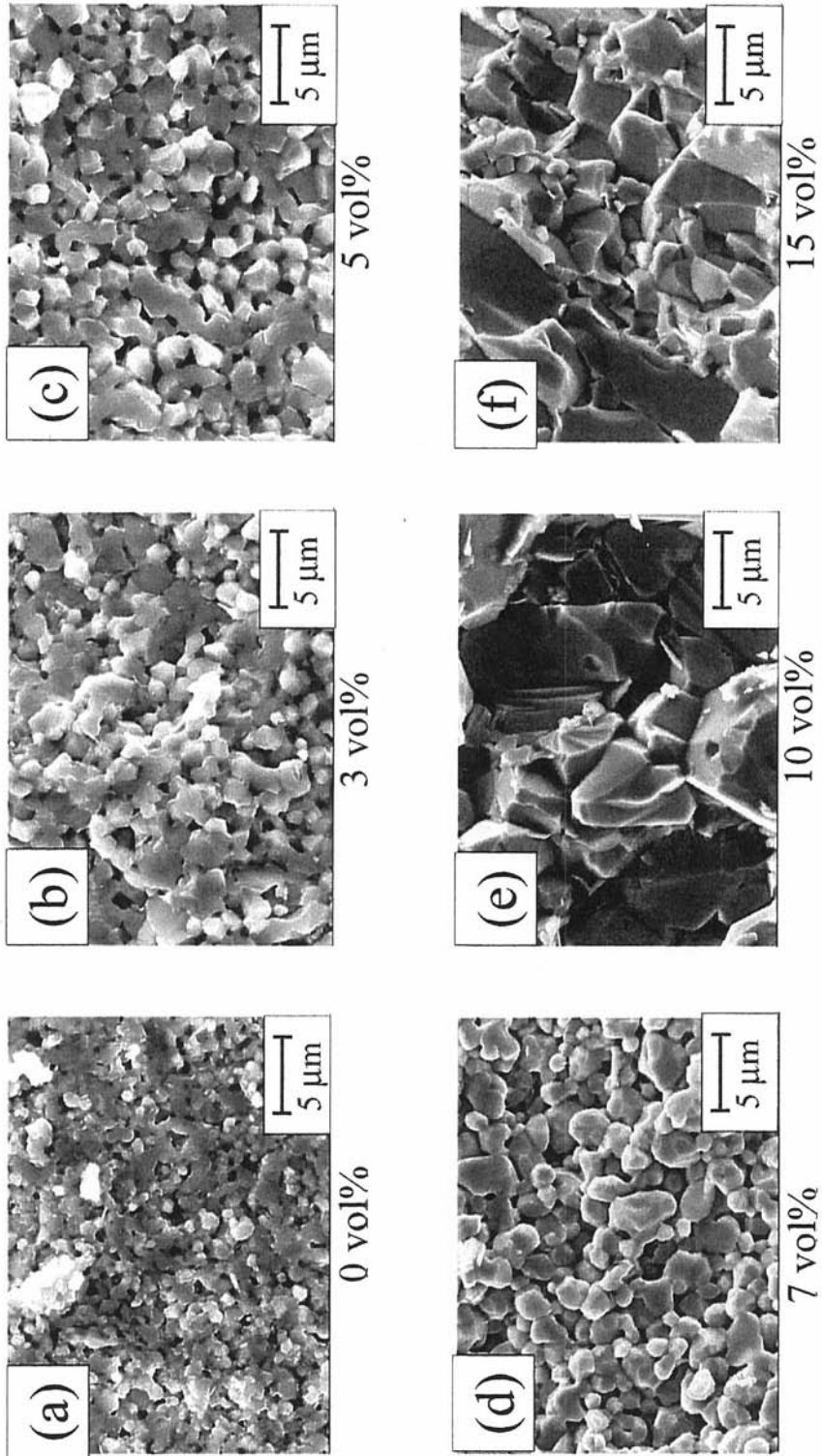
【 図 4 】



(a) 1650°C、(b) 1800°C、(c) 1900°Cで10分間、30MPaにて焼結したTiB₂セラミックの破碎表面のSEM写真

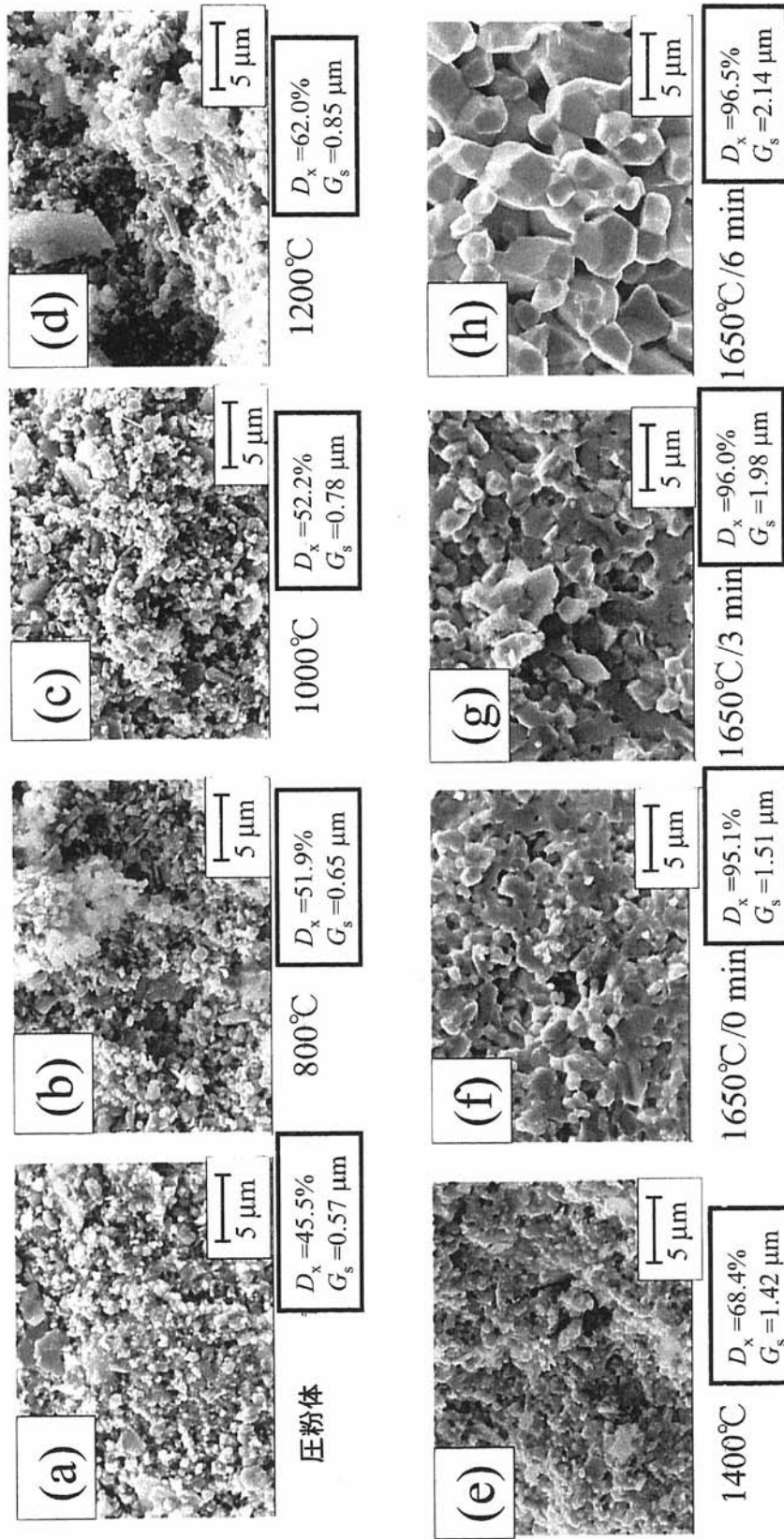
【 図 8 】

x体積%TiO₂添加されたTiB₂セラミック(1650℃/10分/30MPa)
の破砕表面のSEM写真



【 図 1 3 】

10MgO-4.5TiO₂-85.5TiB₂ (体積%) セラミック (30MPa) の
破砕表面のSEM写真



[10vol% MgO/90vol% (5TiO₂-95TiB₂)]

【 図 16 】

MgO添加された(5TiO₂/95TiB₂) (体積%) セラミック
(1650℃/10分/30MPa) の破碎表面のSEM写真

