

(709) 硼化チタン系セラミックスの  $\text{Mo}_2\text{CoB}_2$  タイプ複硼化物による強度の向上

東洋鋼鉄技術研究所

○高橋 肆 田中龍彦 村井 誠 近藤嘉一

## 1. 緒言

$\text{TiB}_2$  は、高硬度、高融点、高耐食性などの優れた特性を有しているが、単体粉末の焼結体は抗折力が低く、もろいので、高強度の焼結体を得るために、適当な結合材や焼結助材が必要である。これらの材料について種々検討した結果、 $M_2M'B_2$  タイプの複硼化物 ( $M$  は Mo, W,  $M'$  は Fe, Co, Ni, Cr, Mn) および  $\text{TiH}_2$  の粉末を添加してホットプレスすることにより、高硬度で抗折力の高いセラミックスを作ることができたので、本報では、 $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{CoB}_2$  および  $\text{TiH}_2$  の粉末の添加量と機械的性質について述べる。

## 2. 実験方法

実験に用いた粉末の組成を Tab. 1 に示す。 $\text{TiB}_2$  粉末に、複硼化物粉末の所定量とそれぞれに  $\text{TiH}_2$  粉末 2 wt% を添加し、振動ボールミルで湿式粉碎し平均粒径 1  $\mu\text{m}$  とする。乾燥後、グラファイトの型に充填し、1500~1700°C × 30 min × 250 kg/cm<sup>2</sup> Arガス中でホットプレスして、4 × 8 × 25 mm<sup>3</sup> の大きさに切り出す。また、ほど同サイズの圧粉体をつくり常圧焼結後 HIP 处理した。これらの試片を表面研削し抗折力と密度を、さらに鏡面仕上げして、SEM などで組織観察と X 線回折を行った。

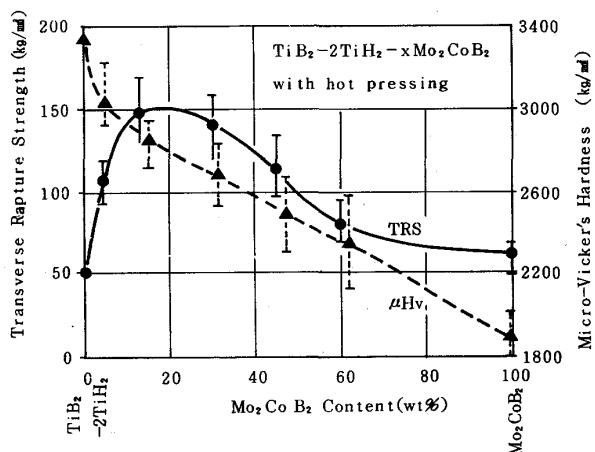
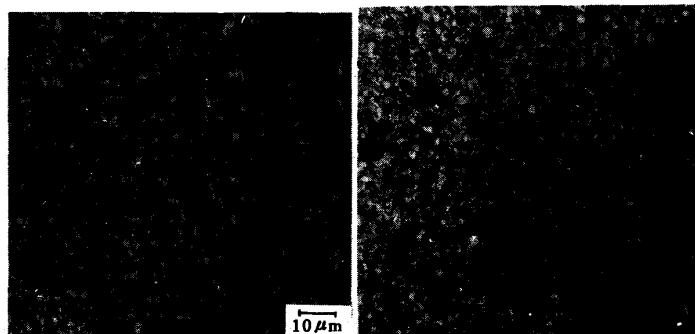
## 3. 結果

Fig. 1 に  $\text{Mo}_2\text{CoB}_2$  の添加量を変えた場合の抗折力と硬度の変化を示す。抗折力は  $\text{Mo}_2\text{CoB}_2$  が 5~40% で高い値となり 13% のとき平均 149, 最大 170 kg/mm<sup>2</sup> を示した。硬度は  $\text{Mo}_2\text{CoB}_2$  の増加とともに単調に減少した。また、 $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  と  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  の粉末を用いた場合もほど同様であった。 $\text{TiH}_2$  粉末の添加により Phot. 1(a) のように空孔の全くない組織が得られた。

このように高硬度 ( $H_v = 2500 \sim 3000$  荷重 200 g) で、抗折力の高い焼結体が得られたのは  $\text{Mo}_2\text{CoB}_2$  などの複硼化物は融点が約 1800~1900°C と高く、焼結中に完全には液相とならず  $\text{TiB}_2$  結晶粒の成長を抑制すること、 $\text{TiH}_2$  が熱分解して生じた  $\text{H}_2$  ガスの還元作用と活性な Ti と  $\text{TiB}_2$  との反応などによる活性化焼結がホットプレスと同時に進行して 100% 密度の微細組織となつたためと考えられる。

Tab. 1 Composition of Powders (wt%)

Comp. Powder	B	H	Ti	Fe	Co	Ni	Mo	O	C
$\text{TiB}_2$	30.2	—	bal.	0.15	—	—	—	0.4	0.4
$\text{TiH}_2$	—	38.9	bal.	0.02	—	—	—	—	—
$\text{Mo}_2\text{FeB}_2$	8.0	—	—	20.7	—	—	bal.	0.1	0.2
$\text{Mo}_2\text{CoB}_2$	7.9	—	—	—	21.6	—	bal.	0.1	0.2
$\text{Mo}_2\text{NiB}_2$	7.9	—	—	—	—	21.6	bal.	0.1	0.2

Fig. 1 T.R.S. and  $\mu\text{Hv}$  v.s.  $\text{Mo}_2\text{CoB}_2$  content in  $\text{TiB}_2-2\text{TiH}_2-\text{Mo}_2\text{CoB}_2$  materials with hot pressing.Photo. 1 Microphotographs of  $\text{TiB}_2-13\text{Mo}_2\text{CoB}_2$  materials with hot pressing.

## (711) 炭素基／炭素繊維コンポジットの耐酸化処理と高温酸化速度の研究

東京工業大学工学部金属工学科

○後藤和弘、韓基玄、小野英雄、永田和宏、G. R. St. Pierre

(1) 研究目的: いわゆる C/C コンポジットはロケットのノズル、ミサイルやスペースシャトルのリーディングノーズや航空機のブレーキ等に広く使用されているが、最大の欠点は 500°C 以上で酸化されることである。本研究の目的は第一に C/C コンポジットの高温酸化の律速段階を明かにすることであり、第 2 に耐酸化処理の有効性を明かにすることである。

(2) 実験方法: C/C コンポジットは A 社製のものであり、Polyacrylonitrile (PAN 系)<sup>(1)</sup>より布をつくりフェノール樹脂含浸法を用いピッチ含浸とベーリングを数回くりかえしたものである。高温酸化速度は熱天秤法で空気を種々の速度で供給し測定した。又、耐酸化性の向上の目的で a) SiC による処理と b) 溶融 Si によるコーティングの二つの方法を試みた。又酸化前後の組織変化も観察した。

(3) 実験結果: Fig. 1 に 600°C における酸化による重量減 (mg/cm<sup>2</sup>) を示す。Fig. 2 に 800°C と 900°C における酸化速度を示す。実験結果を要約すると a) 酸化速度は 600°C と 800°C でガス流量の影響を大きくうける、b) SiC 処理は 600°C では耐酸

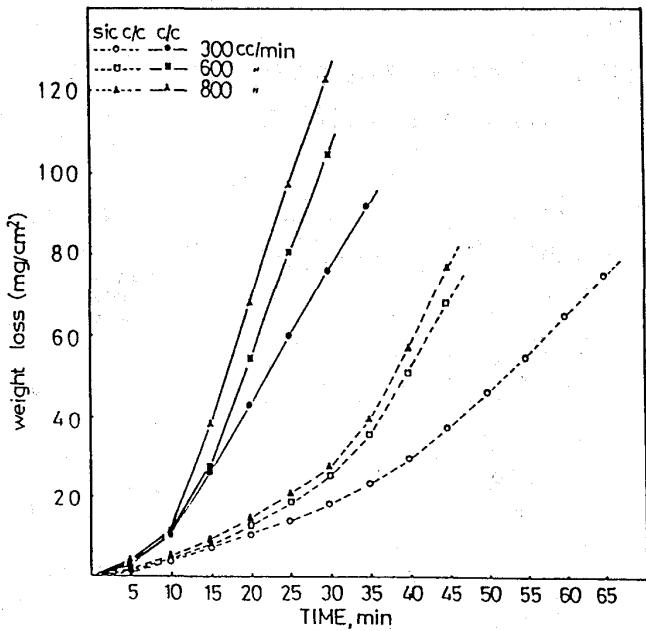


Fig. 1. Oxidation of C/C composites with or without SiC treatment at 600°C.

化性向上に効果があるが、800°C ではほとんど有効でない。c) Si コーティングは 900°C の酸化でもか

なり有効である。d) 600°C では酸化速度が時間と共に増加する。

Fig. 2. Oxidation of C/C composites with or without SiC at 800°C and Si coating.

化性向上に効果があるが、800°C ではほとんど有効でない。c) Si コーティングは 900°C の酸化でもか

なり有効である。d) 600°C では酸化速度が時間と共に増加する。

(4) 考察: C/C コンポジットの酸化の研究は木村・安田等<sup>(2)</sup>によって研究されているが、マトリックスから酸化をうけ 750°C 以下で反応律速、750°C 以上でガス拡散律速と考えられているが、本研究では 600°C でもガス拡散律速のような結果を示した。C/C コンポジットの製法により律速段階は代わると考えられる。

文献 (1)島村昭治編「カーボンファイバ」(1984)オーム社

(2)安田、木村、等 Trans. JSCM, 6 (1980) No. 1, pp. 14-23