

ホウ化物系セラミックスの焼結特性

高橋 志郎, 田谷 嘉浩, 菅原 智明,
下野 功, 小林 孝紀, 加賀 壽

Sintering Characteristics in Boride Type Ceramics

Shiro Takahashi, Yoshihiro Taya,
Tomoaki Sugawara, Isao Shimono,
Takanori Kobayashi and Hisashi Kaga

要 旨

ホウ化物系セラミックス材料は、優れた高温強度、耐摩耗性を有し、比強度が高いことから高温での耐摩耗材料として期待されている。本研究では、原料となる各要素粉末をミクロ的に均一混合した粉体を作製し、放電プラズマ焼結機（SPS）を用いた自己発熱反応によりホウ化物系セラミックス焼結体作製技術の確立を目的とした。従来法であるTiB₂、WB₂、CrB₂などの化合物粉末を用いず、W、Cr、TiおよびBの各要素粉末からホウ化物系セラミックス焼結体を作製が可能となった。混合粉末を作製する混合時間を100時間とすることで、焼結温度1000℃の低温でもTiB₂、WBなどのホウ化物相の生成が起こる。一方、混合時間30時間以下では、これらのホウ化物相の生成には焼結温度1200℃以上の高温が必要であった。

SPSにガス分析装置を取り付けたシステムを構築することで、焼結中の昇温脱離ガスの分析が可能となった。混合粉末のガス昇温脱離挙動は、各要素粉末の挙動とは異なっており、昇温中に何らかの特異挙動が起こったと推察された。

1. はじめに

近年、機械・装置技術が急速に向上し、より高温あるいは高負荷での使用に耐えられる材料の開発が産業界から求められている。特に、高温における優れた耐摩耗性を有する材料の開発は早急の課題といえる。このような要求を満たす材料として、高融点金属材料やセラミックス材料、最近では金属間化合物材料が多く用いられている。中でもTi（チタン）、B（ホウ素）系のセラミックス材料であるTiB₂（チタンダイボライド）焼結材料は、高温における低熱膨張率、優れた高温強度、高い耐摩耗性を有し、さらに比強度が高いことから高温での耐摩耗材料として期待されている¹⁾。また、TiB₂は、多くの金属材料と同様に、他のセラミックス材料に比べて導電性に極めて優れる

ことから放電加工が可能であり、高い加工性を有しているといえる。しかし、TiB₂の製造にはいくつかの問題点が指摘されている¹⁾⁻³⁾。一般に、TiB₂の製造にはホットプレス焼結法が用いられている。これは高温に熱したプレス型の間で長時間加熱・加圧を行う方法であるが、TiB₂の焼結には極めて高温が必要であり製造コストを抑えることが難しい。また、従来法ではTiB₂の焼結には、高コストのTiB₂粒子を原料としなければならない。

TiB₂は、Ti + 2B → TiB₂の反応径路で生成されるが、このとき多量の熱が発生する（自己発熱）。この反応熱を焼結に有効に利用するためには、TiおよびB各粉末を要素粉末として用いた焼結を行わなければならない。省エネルギーかつ低コスト

トの次世代型焼結プロセスである放電プラズマ焼結法 (SPS法) がTiB₂をはじめとするセラミックス材料の反応焼結に期待されている。

TiB₂は焼結性に劣ることから、現状では良好な機械的性質を有する焼結体は得られていない。TiB₂へのWB₂の添加はTiB₂の焼結性を向上させるばかりでなく、TiB₂マトリックス中に発生したき裂の伝播を抑制し高靱化に効果があるとされている^{2) 5)}。また、CrB₂の添加は(Ti, W)B₂組成域を拡大することでTiB₂の高靱化に寄与する^{3), 4)}。

本研究開発では、(Ti, W, Cr) B₂について各要素粉末を用いた反応焼結を行い、ホウ化物セラミックス焼結体の作製および反応焼結材料の製造に必要な基盤的要素技術を開発することを目的とした。

2. 供試材および実験方法

供試材には、原料粉末として粒子径-325メッシュ、純度99.9%のTi、粒子径3 μm、純度99.99%のW、粒子径5 μm、純度99.7%のCrならびに粒子径-325メッシュ、純度99%のBの各粉末を用いた。これらの原料粉末を、その全てがTiB₂、WB₂、CrB₂を生成すると仮定した表1の組成になるように配合した。所定の組成比に配合した混合粉末を、容積250ccのメノーポットにて、直径10mmのメノーボールを用いて、0.3, 1, 3, 10, 30, 100 h (h:hour)の各時間、アルゴン雰囲気中で遊星ボールミルにて混合した。以下0.3 h混合粉末をMA0.3, 1 h混合粉末をMA1, 他の時間の混合粉末もMA××のように表記する。

これらの混合粉末7 gを直径20mmの黒鉛型に挿入し、SPS装置を用いて、1.5Paまで真空排気後、焼結温度900~1300°C、加圧応力50MPaにて焼結を行った。この加熱サイクルを図1に示す。焼結温度の測定は、最高到達温度900°Cおよび1000°Cでは熱電対を、それより高い到達温度では放射温度計を用いた。

表1 供試材の化学組成 (mol%)

Ti	W	Cr	B
0.54	0.36	0.10	2.00

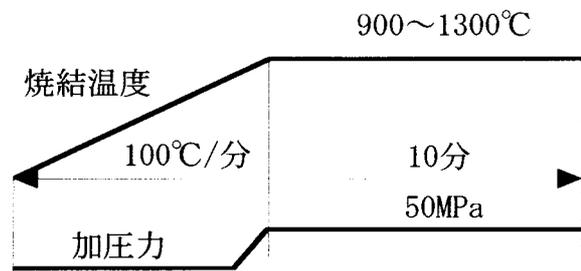


図1 焼結サイクルの模式図

焼結された試料および混合粉末についてX線回折 (XRD) を行い、生成相の同定およびダイボライド生成の確認を行った。また、各原料粉末および混合粉末については、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察および電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) による面分析も併せて行った。

さらに本研究では、キャピラリーおよびオリフィスを用いたガス分析システムを構築し、SPS焼結中の昇温脱離ガスの分析を行った。ガス分析装置には四重極型質量分析装置 (QMS) を用い、SPSチャンバー内の雰囲気圧に応じた昇温脱離ガスを連続的に取り込み分析した。今回の実験における昇温脱離ガスの分析項目は、ピークが検出されたH₂, H₂O, CO, CO₂, CH₄とした。測定したデータは、SPSチャンバー内の雰囲気圧、ガス分析装置の分析管内の雰囲気圧および各分析項目ガスの分圧で表記した。

ガス分析のための焼結では、1回の焼結に用いた各要素粉末の充填量は、Ti, CrおよびBでは3 g, Wでは6 gとした。なお、混合粉末の充填量は、焼結体作製時と同様の7 gとした。また、ガス分析を行う際の焼結は、昇温速度を100°C/分一定として、保持時間なしで行った。その他の条件は前述と同様である。

3. 結果および考察

3-1 混合粉末の特性

図2に、原料である各要素粉末のSEM写真を示す。これより、CrとWの粒子の大きさ (粒子径) はほぼ同等で、TiとBの粒子径もほぼ同等であることがわかる。しかし、CrやWの粒子径に比べて、TiとBの粒子径は非常に大きい。

図3に混合粉末のSEM写真を示す。MA0.3以外の混合粉末の外観には顕著な相違は認められな

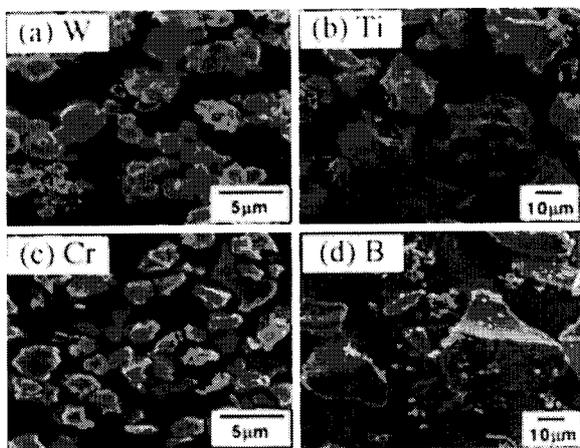


図2 各要素粉末の2次電子像

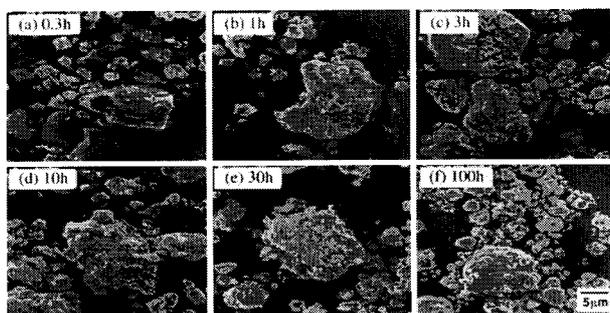


図3 各混合粉末の2次電子像

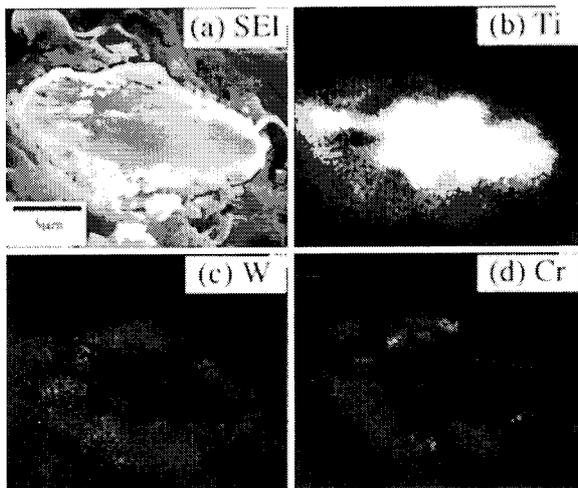


図4 MA30粉末の2次電子像およびEPMAの分析結果

い。MA0.3では、混合のみが行われた各要素粉末が個別に存在している。しかし、その他の混合粉末では、大きな粒子の表面に小さな粒子が付着している様子が観察される。これは、混合中に各粒子同士が互いに接合・分離を繰り返すために起こると考えられる。

そこで、これらの粒子の断面についてSEMを

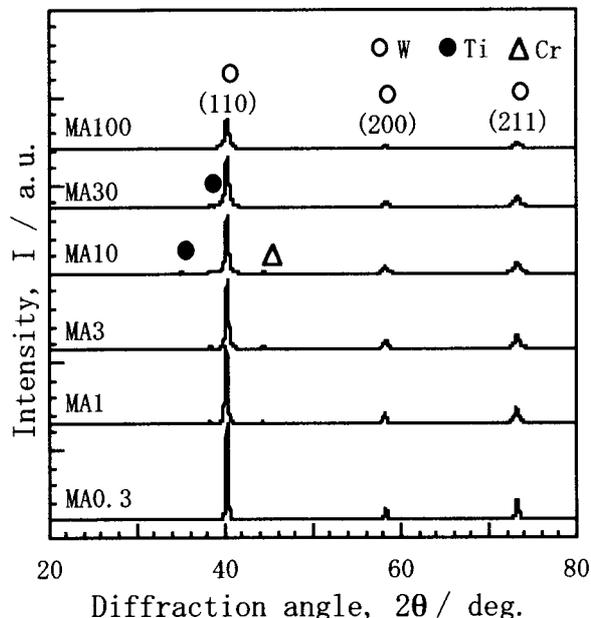


図5 各混合粉末のXRDパターン

用いて観察し、EPMAによる構成元素の分布状況の確認を行った。図4にMA30の断面写真とEPMAによる面分析の結果を示す。ただし、本試験装置がBの分析に対応していないためBの分析は行わなかった。

面分析の結果より、この粒子の中心部はほとんどがTiで構成されており、その外側にWおよびCrが付着していることがわかる。Ti粒子にWやCr粒子が付着したのは、WやCrに比べて粒子径の非常に大きいTi粒子は混合の際に粉碎されにくく、WやCrがTi粒子に衝突する際に、めり込む形で接合されたためと考えられる。

以上のことから、より均一で微細な混合粉末を得るためには、同程度の粒子径を有する原料粉末を用いる必要があると言える。

図5に、各混合粉末のXRDの結果を示す。混合粉末のXRDパターンは、混合時間によらずほぼ原料粉末と同様で、混合による化合物の生成が起きていないことがわかる。しかし、混合時間が長くなるほど、Wを除いた他の元素のピークは小さくなっている。これは、混合により各粒子が微細化あるいはひずみを与えられピークがブロードになったためと考えられる。Tiに関してはSEM観察において特に微細化された様子は認められなかったが、図4のようにWやCrがTi粒子の表面に付着し、主として試料表面を分析するXRDの回折強度が弱まったためであると考えられる。

3-2 焼結体の特性

図6に900~1300°Cで焼結したMA30焼結体のXRDの結果を示す。1200°C以上の焼結体と1100°C以下の焼結体では、XRDパターンに極めて大きな相違があることがわかる。1200°C以上の焼結体では、Ti, W, Crなど原料粉末のピークは認められず、そのほとんどがTiB₂およびWBのみのピークとなっている。一方、1100°C以下の焼結体では、原料粉末のXRDパターンと同様にTi, W, Crのピークが認められる。1100°C以下の焼結体の場合にも一部にWBのピークが認められるが、そのピーク強度は、1200°C以上の焼結体よりも小さい。1100°C以下の温度で焼結を行った場合、WB以外の化合物相を形成せず、依然として要素粉末が単一金属相の形で検出されている。一方、1200°C以上の温度で焼結を行った場合に目的の化合物相であるTiB₂が生成される。すなわち、本合金系においては、TiB₂やWBを生成するためには1200°C程度の温度が必要となることわかる。

次に、混合時間の影響について検討を行った。図7に1000°Cで焼結したMA0.3, MA30およびMA100焼結体のXRDの結果を示す。MA0.3およびMA30のXRDパターンは混合粉末のパターンに極めて類似しており、焼結による化合物相の形成がなされていないことがわかる。それに対してMA100のXRDパターンは、前図6の1200°C

以上の場合と極めて近いXRDパターンを示している。このMA100の焼結温度は、1000°CであるにもかかわらずMA30における1200°C以上の焼結と同等の化合物生成効果が得られたことがわかる。この結果、混合時間を長くすることで、より効果的に燃焼合成反応を促進させることが可能となることがわかった。

3-3 ガス昇温脱離挙動の解析

図8(a)~(d)に、各要素粉末のみを焼結した場合のガス分析の結果を示す。このガス分析結果の再現性は非常に良好で、各3回ずつの測定で誤差はほとんどなかった。これは、混合粉末を用いた場合でも同様であった。いずれの粉末を用いた場合でも、分析装置の雰囲気圧(全圧)の変化は、若干の時間的な遅れはあるものの概ねSPSチャンバー内の全圧の変化と一致した挙動となっている。

また、いずれの要素粉末の場合でも、ガスの昇温脱離挙動が確認できる。放出される昇温脱離ガス中で最も放出量が多いガスはH₂Oであり、放出ガスのほとんどを占めていることがわかる。放出されるガス量は、粉末の充填量による違いはあるが、要素粉末ごとにガスの放出挙動が異なっている。H₂は、BおよびCrで顕著に放出されるが、脱離温度に大きく差がある。その他のガスはそれ

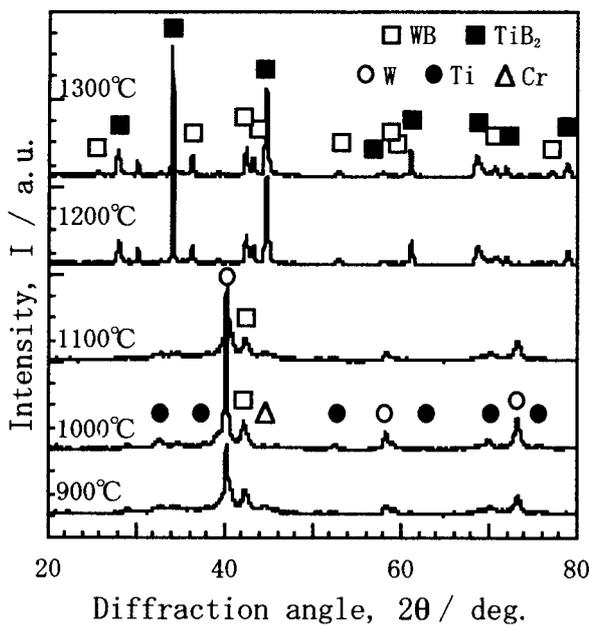


図6 MA30における焼結温度の変化に伴う構成相の変化

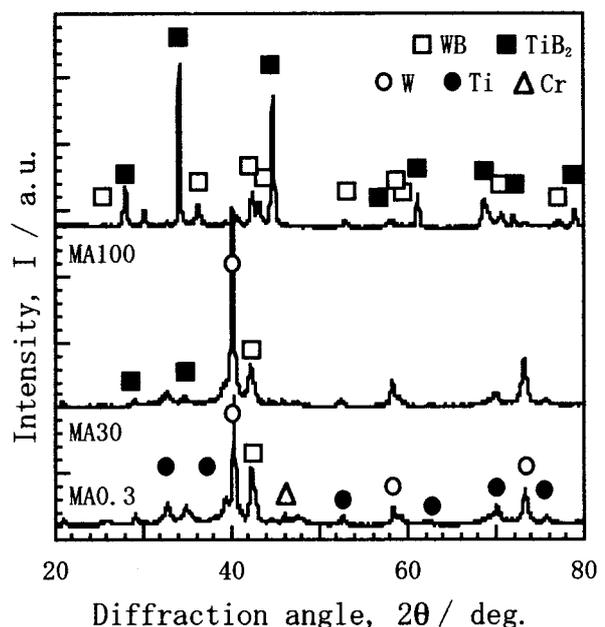


図7 焼結温度1000°Cにおける粉末混合時間の変化に伴う構成相の変化

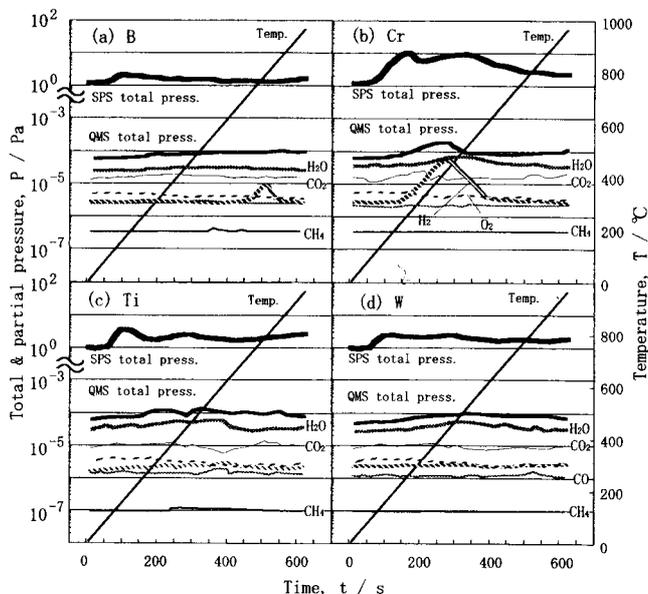


図8 各要素粉末焼結中のガス分析結果；
(a) B, (b) Cr, (c) Ti and (d) W.

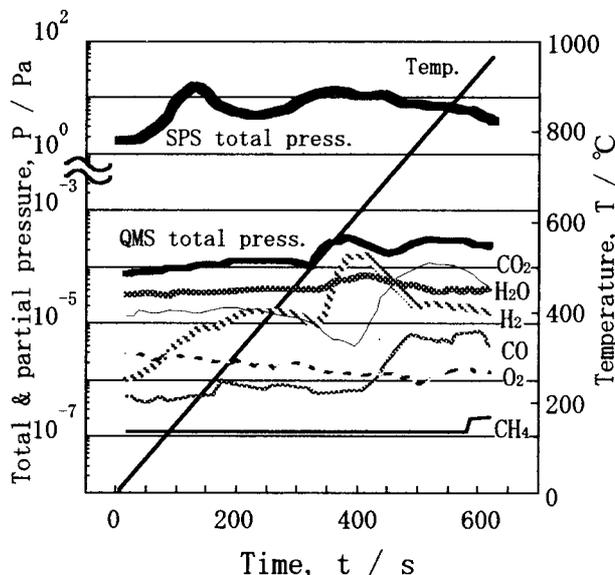


図9 MA 30粉末焼結中のガス分析結果

ほど顕著な昇温脱離挙動を示さないことがわかった。

図9に、混合粉末を焼結した場合のガス分析の結果を示す。混合粉末の焼結における昇温脱離ガス量は、各要素粉末のみを用いた焼結の場合に比べて多くなっている。また、CO、CO₂は要素粉末のみの場合にはあまり放出されなかったが、混合粉末では焼結温度800℃前後で多量に放出されている。H₂は、約600℃から顕著に放出量が増えている。CrおよびBのみを焼結した場合にもH₂の放出は認められたが、この温度での放出は認められない。このように、各要素粉末と混合粉末の焼結中におけるガスの昇温脱離挙動の違いは、焼結中に起こる化合反応のためであると思われるが十分な解析には至っていない。各要素粉末と混合粉末の焼結中におけるガスの昇温脱離挙動の違いに関する解析は現段階では不十分であるが今後の検討課題としたい。

4. ま と め

- (1) 従来法であるTiB₂、WB₂、CrB₂などの化合物粉末を用いず、W、Cr、TiおよびB各要素粉末からホウ化物セラミックスの焼結が可能であった。混合粉末を作製するミーリング時間によりTiB₂、WBの生成温度は異なる。
- (2) ミーリング時間100時間では、焼結温度1000℃の低温でもTiB₂、WBなどのホウ化物相の生

成が起こる。一方、ミーリング時間30時間では、これらの化合物の生成には焼結温度1200℃以上の高温が必要である。

- (3) SPSにQMSを取り付けたシステムを構築することで、昇温脱離ガスの分析が可能となった。混合粉末のガス昇温脱離挙動は、各要素粉末の挙動とは異なっており、昇温中に何らかの特異挙動が起こったと推察される。

参 考 文 献

- 1) 加賀 寿, E. M. Carrillo-Heian, Z. A. Munir : 粉体および粉末冶金, 第47巻, 第8号 (2000), P909~915
- 2) D-G. Ahn, A. Kawasaki and R. Watanabe : Material Trans. JIM., 第37号 (1996), P1078~1083
- 3) I. Mitra and R. Telle : J. of Solid State Chemistry, 第133号 (1997), P25~30
- 4) R. Telle, E. Fendler and G. Petzow : J. of Hard Materials, 第85号 (1992), P211~225
- 5) A. Pohl, P. Kizer, R. Telle and F. Aldiner : Z. Metallkd, 第85号 (1994), P658~663