

ホウ化物系セラミックスの焼結特性に及ぼす 脱ガス処理の影響

高橋志郎, 田谷嘉浩, 菅原智明, 下野 功,
小林孝紀, 加賀 壽

Effect of De-gassing on 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用いた放電プラズマ焼結機 (SPS) によるホウ化物系セラミックス焼結体の緻密化について、昇温脱離ガスの除去という観点から検討した。W, Cr, Ti及び Bの各要素粉末を混合して用いたホウ化物系セラミックス焼結体の作製では、焼結中に多量のCOガス及びH₂ガスが発生し、焼結体中に気孔として残ることで密度の低下につながった。加圧のタイミングを脱離ガス発生温度以上、かつ、ホウ化物形成温度以下で行う脱ガス処理を施すことで、極めて効果的な緻密化が進行することが分かった。

1. はじめに

近年、機械・装置技術が急速に発達し、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は、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) 系の化合物である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ていることから、放電加工が可能であり、高い加工性を有する。しかし、現状では、TiB₂は焼結性に劣ることから、良好な機械的性質を有する焼結体は得られ

ていない。これは、TiB₂の製造に幾つかの問題点が指摘されている¹⁾⁻³⁾ことに起因するものと考えられる。

以前の報告⁴⁾で、(Ti, W, Cr)B₂焼結体を、(Ti, W, Cr) + 2B → (Ti, W, Cr)B₂の自己発熱反応熱を有効に利用できる要素粉末を用いた焼結が、SPS法によって可能となったことを示した。しかし、各要素粉末を用いた焼結では、昇温中に何らかの特異挙動が起こり、多量のガスが発生することが分かった。このガスは、焼結体中に気泡 (気孔) となって残存し、密度を低下させるだけでなく、き裂発生サイトになるなど機械的性質を著しく低下させる。

本研究では、(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緻密化を昇温脱離ガス除去という観点から検討し、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. 供試材及び実験方法

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5 μ m、純度99.99%のW、粒子径5 μ m、純度99.7%のCr及び粒子径-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、TiB₂、WB₂、CrB₂のみが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、直径10mmのメノーボールとともに容積250ccのメノーポットに挿入し、アルゴン雰囲気中で遊星ボールミルにて30時間混合を行った。この混合粉末をMA30のように表記する。

表1 供試材の化学組成 (mol%)

Ti	W	Cr	B
0.54	0.36	0.10	2.00

MA30混合粉末25g(相対密度100%で10mmの焼結体が得られる)を内径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1700 $^{\circ}$ C、昇温速度100 $^{\circ}$ C/分、加圧応力50MPaにて焼結を行った。脱ガス処理である加圧開始のタイミングは、焼結中の温度が室温、600 $^{\circ}$ C、700 $^{\circ}$ C、750 $^{\circ}$ C、800 $^{\circ}$ C、850 $^{\circ}$ C、1000 $^{\circ}$ C及び1700 $^{\circ}$ Cとした。この加熱サイクルを図1に示す。焼結温度の測定は、1000 $^{\circ}$ C以下では熱電対を、それより高い温度では放射温度計を用いた。

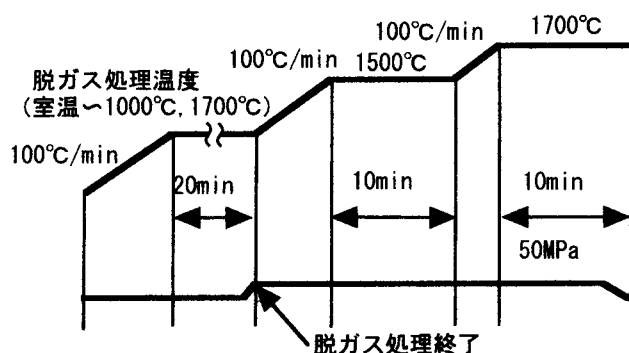


図1 SPSによる加熱プロセスの模式図

焼結体の密度測定は、アルキメデス法により行った。また、SPS焼結中の昇温脱離ガスの分析は、キャピラリー及びオリフィスを用いたガス分析システムを構築して行った。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。本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、CH₄、CO及びCO₂とした。測定したデータは、SPSチャンバー内の雰囲気気圧、ガス分析装置の分析管内の雰囲気気圧及び各分析項目ガスの分圧で表記した。

3. 結果及び考察

3.1 焼結条件の検討

脱ガス処理による焼結体の緻密化を行うにあたって適切な焼結条件を決定するために(1)焼結温度の選択(2)脱ガス処理温度の検討を行った。

本実験では、反応焼結を行うため、反応が完結し構成相が安定していないと焼結体の緻密化を評価することは困難である。すなわち、焼結中に十分な反応が得られていないと、相変態や追加反応が起こり密度変化をきたす。このような密度の変化を防ぐために、予備試験として、900 $^{\circ}$ C~1700 $^{\circ}$ Cで焼結を行い、焼結体構成相の変化をXRDにて観察した。その結果を図2に示す。これより、1200 $^{\circ}$ C以上の焼結体と1100 $^{\circ}$ 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分かった。1200 $^{\circ}$ 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及びWBのみのピークとなっている。一方、1100 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ C以上の焼結体よりも小さい。1100 $^{\circ}$ C以下の温度で焼結を行った場合には、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 $^{\circ}$ C以上の温度で焼結を行った場合は、目的の化合物相であるTiB₂が生成される。また、1700 $^{\circ}$ Cの焼結体では、WBが減少し、WB₂の析出量が増加している。本合金系は、金属原子がB原子と1:2の割合で化合するような配合となっているため、WB₂のより多い1700 $^{\circ}$ Cでより反応が進行していると考えられる。焼結温度を1900 $^{\circ}$ Cまで上昇した場合でも、依然としてわずかながらWBの析出が認められた。本研究では、焼結コストの低減も考慮した1700 $^{\circ}$ Cを焼結温度とした。

次に、脱ガス処理温度の検討を行った。図3に、昇温に伴うSPSチャンバー内のガス圧変化を示す。昇温脱離ガスは、100 $^{\circ}$ C、500 $^{\circ}$ C、850 $^{\circ}$ C近傍に放

出のピークが存在する。各放出ガスの分析を行ったところ100℃及び500℃近傍のピークはH₂Oであることが分かった。これより、脱ガス処理温度を室温(脱ガス処理なし)、600℃、850℃、1000℃、1700℃としたところ、600℃~850℃で大きく密度が変化したことが分かった。そこで、700℃、750℃、800℃の3点を追加して脱ガス処理温度とした。

3.2 ガス昇温脱離挙動の解析

焼結中に放出される昇温脱離ガス全体の挙動は、図4のとおりであった。分析装置の雰囲気圧(全

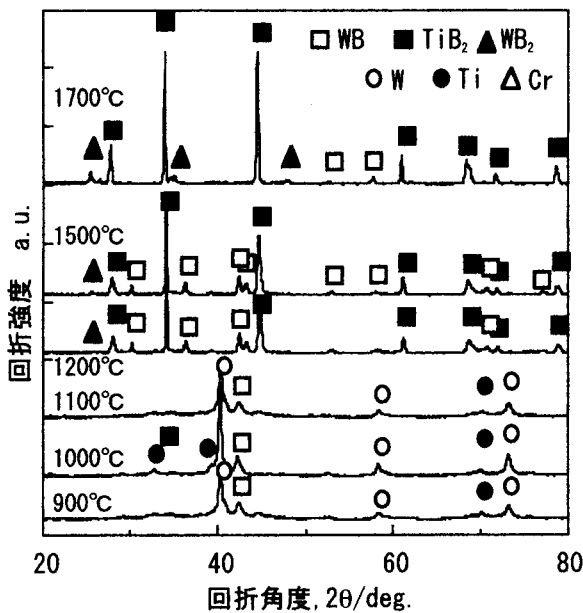


図2 MA30における焼結温度の変化に伴う構成相の変化

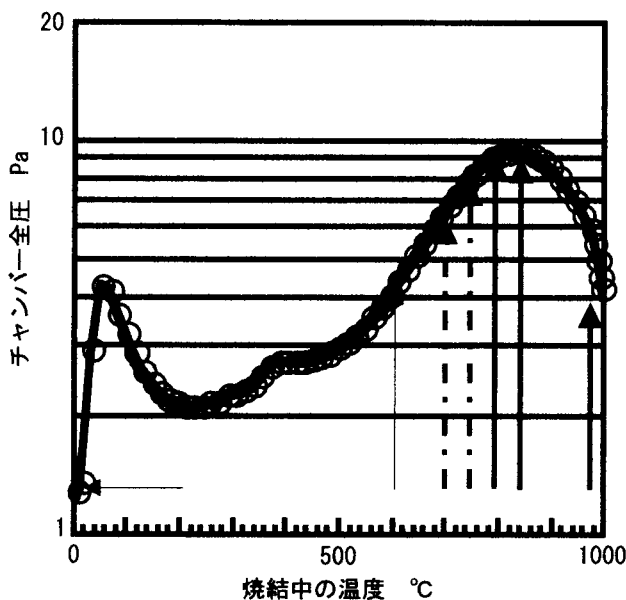


図3 SPS焼結中のチャンパー内圧力の変化

圧)の変化は、若干の時間的な遅れはあるものの、概ねSPSチャンパー内の全圧の変化と一致した挙動となっている。放出される昇温脱離ガス中で最も放出量の多いガスはH₂Oであり、500℃以下では放出ガスの95%以上をH₂Oが占めていることが確認された。また、特定の温度でCO及びH₂ガスの放出量が増加していた。図5に、特異的なガス放出であったCO及びH₂ガスの分圧を示す。MA30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ガスは要素粉末のみの場合にはあまり放出されなかったが、MA30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℃近傍で顕著に放出量が増加している。Cr及び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ず、その放出量も極めて少ない(図5)。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に起因するものと思われるが十分な解析には至っていない。なお、ガス分析結果の再現性は非常に良好で、いずれの粉末においても測定データの再現性は高く、よく一致した。

3.3 脱ガス処理による緻密化の検討

焼結中には、温度上昇に伴い、粉末からガスが放出されることがガス分析の結果からも分かる。その総量は、1気圧で1000mm³(1CC)以上にもなり、これらがすべて焼結体中に残り気孔を形成す

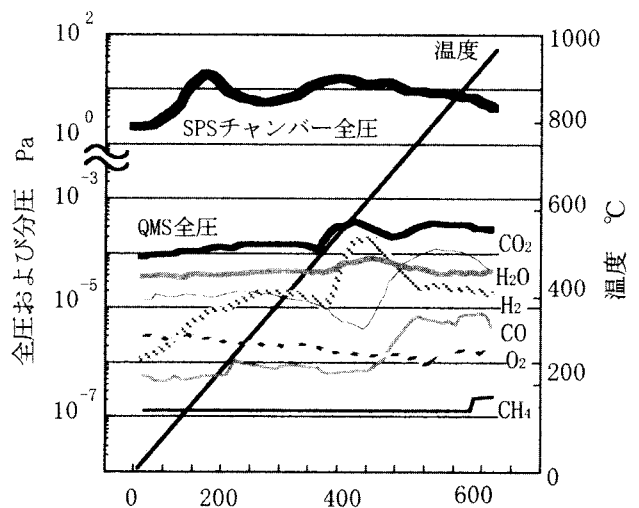


図4 MA30粉末焼結中のガス分析結果

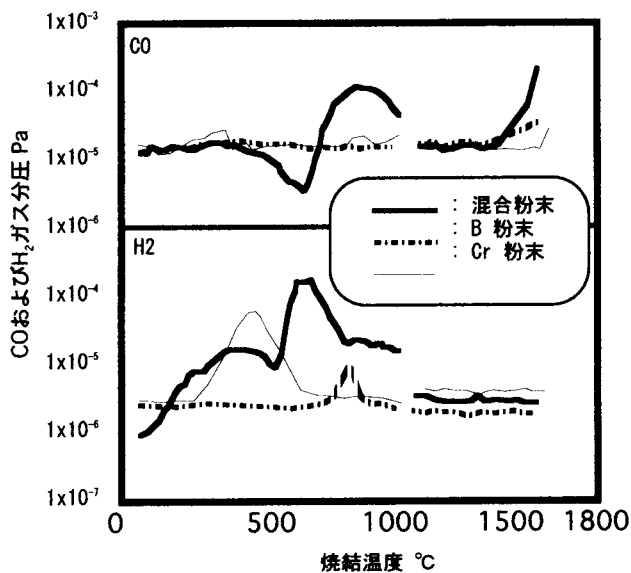


図5 SPS焼結中におけるCOおよびH₂ガスの昇温脱離挙動

ると相対密度は75%にまで減少する。SPS法は、その特性上、加熱に際して最低約5kNもの圧力を加えなければならない。加圧することで放出された脱離ガスの排出経路が狭まり、気孔を造りやすい。さらに、緻密化にはより大きな圧力が必要となるため効率の良い脱ガス処理が望まれる。図6に、脱ガス処理温度と焼結体の相対密度との関係を示す。脱ガス処理（加圧開始）温度が高いほど焼結体の緻密化が進む傾向となった。室温から加圧を開始した焼結体では約91.6%、緻密化がほぼ飽和した850°C以上では約96.3%の相対密度が得られた。脱ガス温度600°C～750°Cでは、相対密度が低く、脱ガスが不十分であった。これは、加圧開始後、放出されるCOガスが密封された状態となり、焼結体中に気孔として存在するためと考えられる。現在、気孔の検出について検討中である。脱ガス温度1700°C焼結体の相対密度は不安定で、850°C～1000°C焼結体よりも相対密度が低い。これは、約1500°Cになると反応合成が著しく進行するが、加圧力を加えていない状態であることから粉末同士の密着が少なく近接した小さな領域のみホウ化物を形成したためと考えられる。要素粉末ではなくホウ化物を焼結しようとする場合、自己発熱を利用できないだけでなく、極めて高い温度での焼結が必要となる。一般のHP法による焼結では、約2000°Cの高温で焼結することからも、一度形成したホウ化物の緻密化が困難であることが

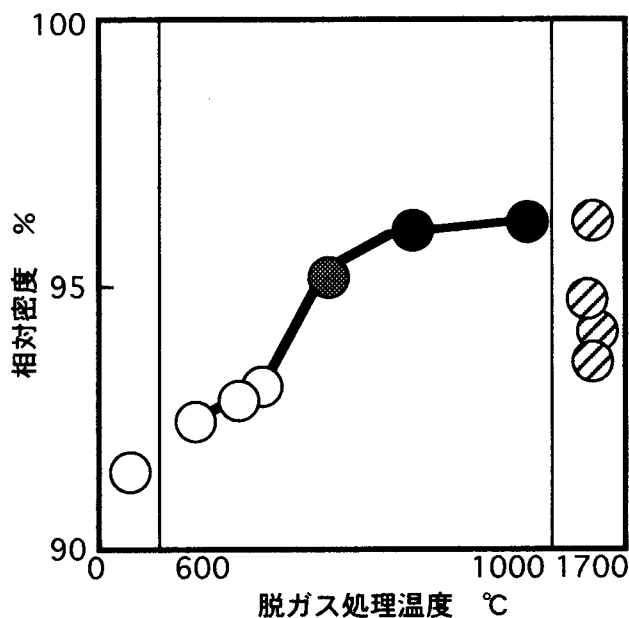


図6 脱ガス処理温度による相対密度の変化

示唆される。このため、1700°Cで脱ガス処理を行った焼結体の密度が低くなったと考えられる。

以上のように、放出されたガスを焼結体中にとどめることなく排出することが、緻密化の上で最も重要であり、機械的性質の向上を目指す上で脱ガス処理の確立は急務であるといえる。本研究では、加圧開始温度を制御したのみで緻密化が行われたことから、今後の課題として、積極的な脱ガス処理工程の確立を行う予定である。

4. まとめ

- (1) W, Cr, Ti及びB各要素粉末を用いた焼結を行うことでCOガス及びH₂ガスなどの昇温脱離ガスが多量に放出される。
- (2) 昇温脱離ガスが焼結体中に残留することで密度低下を引き起こす。
- (3) 加圧開始温度を制御することで効果的に緻密化が可能となる。ただし、この方法のみでは相対密度は96%程度で、今後は積極的な脱ガスプロセスの開発が急務である。

参考文献

- 1) 加賀 寿, E. M. Carrillo-Heian, Z. A. Munir: 粉体及び粉末冶金, 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), P1

078-1083

- 3) I. Mitra and R. Telle: J. of Solid State Chemistry, 第133号 (1997), P25-30
- 4) 高橋 志郎, 田谷 嘉浩, 菅原 智明, 下野 功, 小林 孝紀, 加賀 壽: 北海道立工業技術センター 研究報告, 第7号 (2002), P26-30