

ホットプレス法による 3YZ-TiB₂系複合セラミックス 焼結体の機械的及び電気的特性

堀口勝三*¹・森山実*²Mechanical and electrical properties of hot-pressed 3YZ-TiB₂ composite ceramics

HORIGUCHI Katsumi and MORIYAMA Minoru

Using 3YZ(ZrO₂/3mol%Y₂O₃) and pure TiB₂ powders, 3YZ-TiB₂ composite ceramic system (composition change in 20mol% steps) was hot-pressed in an Ar atmosphere at a temperature of 1500-1950°C for 1 hour with a mold pressure of 28.3 MPa. The mechanical and electrical properties revealed the following.

The fabricated 3YZ-TiB₂ composites were highly densified with a relative density of 96.3% or more. In particular, the (3YZ)_{0.2}(TiB₂)_{0.8} composite exhibited a bulk density of 4881kg/m³ with a relative density of 99.7%. The sample has a Vickers hardness of 23.7GPa, Young's modulus of 501GPa, rigidity of 220GPa, three-point bending strength of 396MPa, fracture toughness (*K_{IC}*) of 6.22MPa·m^{1/2} and surface roughness Ra of 67.3 nm. The electrical conductivity was 2.72MS/m, which is comparable to that of metals.

キーワード : ZrO₂, TiB₂, composite ceramics, hot-press

1. 緒 言

ジルコニア(ZrO₂)^{1,2)}は、高融点(約 2700°C)の酸化物セラミックスで、単斜晶、正方晶及び立方晶3種の結晶構造を取ることができる。純粋な ZrO₂ は、降温時約 1170°Cで正方晶から単斜晶へ大きな体積膨張を伴いながら転移し、この時、これに起因する多数の亀裂を発生するので、通常安定化剤と呼ばれる CaO, MgO あるいは Y₂O₃ を ZrO₂に固溶させ、高温相の立方晶や正方晶の安定領域を低温側に広げ、転移を抑制して室温でも安定した状態で利用されている。完全安定化ジルコニアと呼ばれている。

一方、3mol%Y₂O₃を添加し固溶させた ZrO₂(以下 3YZ と略記する)は、部分安定化ジルコニア(PSZ, Partially stabilized Zirconia)と呼ばれ、通常正方晶と単斜晶の混合体である。特に、結晶粒の成長を抑制し、正方晶のみから成る焼結体は TZP(Tetragonal ZrO₂ Polycrystalline)と呼ばれ、3YZ は、TZP となることを目的

として開発されたセラミックスである。3YZ に外部応力が作用すると、準安定相の正方晶から安定な単斜晶に変態して体積が膨張する。この時の変態は、マルテンサイト変態(格子変態)とも呼ばれ、原子の拡散を伴わず、瞬時に原子のせん断的な移動が集団的に行われることによって結晶構造が変化する特徴がある。破壊はクラックが進展して生じるが、クラック先端ではこの相変態による体積膨張のため圧縮応力が発生するので、その進展を抑えることができる。すなわち、相変態することによりひずみエネルギーを吸収するので、破壊を抑制しながら高強度が得られる。3YZ は、嵩密度が高く、曲げ強度及び破壊靱性値は高いが、硬度やヤング率が比較的 low、電気的には絶縁性を示す。また、1500°C程度の常圧焼結で理論密度に近い焼結体(相対密度 98%以上)が比較的容易に得られ、また、結晶粒が細かいので、表面を研磨すれば平滑な表面が得られる。

硼化チタン(TiB₂)は、六方晶系(空間群 P6/mmm)の結晶構造を取り、融点、硬度、ヤング率、耐食性が高く、金属並の高い導電性(電気伝導度約 8.8MS/m)を有する、優れた特性を示す硼化物セラミックスである^{3)~6)}。しかし、自己拡散係数が小さく、難焼結性の材料であるため、

*1 工学科機械ロボティクス系教授

*2 長野工業高等専門学校名誉教授

原稿受付 2023年5月19日

Fe, Niなどの焼結助剤を添加して液相を利用した焼結, C, Crなどを添加してTiC, CrBなどの化合物相を固相反応により形成する焼結, FeとB₄Cを同時に添加して焼結の促進と粒成長を抑制する焼結などが一般的に行われている。切削工具, 耐磨耗, 耐熱材料として有望視されている。

著者らは, オールセラミックス製型素材の開発を目的として, 高強度, 高導電性, 高耐熱性複合セラミックスの研究をこれまで重ねてきた⁷⁻¹³⁾。型素材として利用する場合, 3YZセラミックスは曲げ強度や破壊靱性の点では極めて優れているが, 放電加工を行う点から見れば導電性を付与する必要がある, もし, 金属並みの電気伝導度を持つTiB₂を複合できるならば, 放電加工可能なセラミックス型素材として工業上有用な材料となる。それと同時に, 硬度やヤング率も高めることができ, さらに, 粒子分散強化や粒成長抑制効果により機械的向上が期待でき, 型寿命や信頼性の向上と軽量化を図ることができる。逆に, TiB₂に3YZを複合化するならば, 導電性はやや犠牲にしてもTiB₂に破壊靱性の向上を付与できることになる。

本研究では, Fe, Ni, Cなどの金属系焼結助剤は一切添加せず, 3YZからTiB₂まで20mol%ステップで変化させた3YZ-TiB₂系複合セラミックスを, 高純度Ar雰囲気中, 温度1500~1950℃で1時間, プレス圧28.3MPaの条件でホットプレス焼結し, 作製した焼結体の機械的及び電気的特性が組成によりどのように変化するかを評価した。以下にその詳細を報告する。

2. 実験方法

2-1 原料

表1及び表2に, 本研究で用いた3YZ及びTiB₂粉末の組成と平均粒径を示す。3YZ粉末(東ソー(株)製TZ-3Y)は2.91mol%Y₂O₃を添加した部分安定化ZrO₂で, 結晶粒径27nm, 比表面積15,400m²/kgの微細な粒子粉末を用い, また, TiB₂粉末(出光マテリアル(株)製TGFグレード)は平均粒径3.1μm, B/Ti原子比2.02の化学量論組成に近い粉末を用いた。

2-2 試料の作製

TiB₂含有量が0~100mol%まで20mol%ずつ変化させた3YZ, TiB₂混合粉末にエタノールとバインダー(中京油脂製セルナSE-604)を添加し, ナイロン製ボールミルを用いて24h間混合し, スラリーを作製した。スラリーをトレイに移し自然乾燥後, 乳鉢で直径50~100μm程度に粉碎し, 顆粒を作製した。顆粒を成形圧98MPaで直径42mm, 高さ12mmの円筒形に金型成形した後, 成形体を高純度Arガス雰囲気中で600℃まで徐々に加熱後3.6ks間保持し, 脱バインダー処理を行った。これを

表1 3YZ原料粉末の組成

組成 [mol%]			結晶粒径 [nm]	比表面積 [m ² /kg]
ZrO ₂	Y ₂ O ₃	その他		
97.02	2.914	0.066	27	15400

表2 TiB₂原料粉末の組成

組成 [mol%]				結晶粒径 [μm]
Ti	B	C	その他	
31.99	64.57	1.36	2.08	3.10

表3 3YZ-TiB₂系の試料名, 組成及びホットプレス条件

試料名	組成		ホットプレス焼結条件			
	3YZ [mol%]	TiB ₂ [mol%]	温度 [°C]	時間 [ks]	圧力 [MPa]	雰囲気
ZT-0	100	0	1500	3.6	28.3	Ar
ZT-20	80	20	1590	3.6	28.3	Ar
ZT-40	60	40	1680	3.6	28.3	Ar
ZT-60	40	60	1770	3.6	28.3	Ar
ZT-80	20	80	1860	3.6	28.3	Ar
ZT-100	0	100	1950	3.6	28.3	Ar

内径42mmの黒鉛型に入れ, 122kPa(1.2atm)の高純度Arガス雰囲気中, 表3に示す焼結条件に従い, 1500~1950℃で1時間, プレス圧28.3MPaで, 黒鉛ヒーターを用いた抵抗加熱式ホットプレス炉(富士電波工業製ハイマルチ5000型)を用いて焼結した。プレス圧は, 焼結温度に達すると同時に圧力を印加し, 所定の焼結保持時間(1h)経過後, 降温と同時に除加した。なお, 試料と黒鉛型間の剥離剤として, 黒鉛型の内側にBN粉末を薄く塗布した。

作製した焼結体からダイヤモンドカッターを用いて, 約4×3×30mmのJIS曲げ試験片と約10×6×20mmのヤング率測定用試験片を切出した。表面研磨は, 試験片表面を平均粒径約9μmのダイヤモンドスラリーによりラッピングし, その後平均粒径約3μm, 次いで1μmのスラリーによるポリッシングを行った。

2-3 特性測定

嵩密度は, ピクノメータ法により50mlの比重瓶を用いて測定した。電子天秤を用いて, W₁:空の比重びんの質量[kg], W₂:比重びんと試料の質量[kg], W₃:比重びんに試料を入れさらに水を満たした質量[kg], W₄:比重びんに水のみを満たした質量[kg]を測定した。また, このときの水温も記録した。これらの測定値から(1)式を用いて密度ρを求めた。

$$\rho = \frac{(W_2 - W_1)S}{(W_4 - W_1) - (W_3 - W_2)} \quad [\text{kg/m}^3] \quad (1)$$

ここで, Sは水の密度[kg/m³]であり, 測定時の水温から求まる。

複合体の理論密度ρ_{th}は, ρ_{3YZ}, M_{3YZ}, f_{v3YZ}, f_{m3YZ}をそれぞれ3YZの理論密度, 分子量, 体積分率, モル分率とし, ρ_{TiB2}, M_{TiB2}, f_{vTiB2}, f_{mTiB2}をそれぞれTiB₂

の X 線理論密度(4530kg/m³), 分子量, 体積分率, モル分率とすると, (2)式に示す複合則で算出できる.

$$\begin{aligned} \rho_{th} &= \rho_{3YZ} \cdot f_{v3YZ} + \rho_{TiB_2} \cdot f_{vTiB_2} \\ &= \frac{f_{m3YZ} \cdot M_{3YZ} + f_{mTiB_2} \cdot M_{TiB_2}}{\frac{f_{m3YZ} \cdot M_{3YZ}}{\rho_{3YZ}} + \frac{f_{mTiB_2} \cdot M_{TiB_2}}{\rho_{TiB_2}}} \quad [\text{kg/m}^3] \quad (2) \end{aligned}$$

なお, 3YZ の理論密度については, ZrO₂ に Y₂O₃ が固溶した場合の値を求める必要があり, 詳細は別紙の報告¹⁴⁾に記した.

相対密度は嵩密度/複合体理論密度で表した.

3点及び4点曲げ強度(σ_{B3} , σ_{B4})は, JIS R 1601 に従ってクロスヘッドの降下速度 5mm/min で測定した.

$$\sigma_{B3} = \frac{3P \cdot L}{2W \cdot H^2} \quad [\text{Pa}] \quad (3)$$

$$\sigma_{B4} = \frac{3P \cdot (L_1 - L_2)}{2W \cdot H^2} \quad [\text{Pa}] \quad (4)$$

但し, P : 破断荷重[N], L : 3点曲げ支点間距離(15mm), L_1 : 下部支点間距離(30mm), L_2 : 上部支点間距離(10mm), W と H : 試験片の幅[m]と高さ[m]である.

硬度 H_V はビッカース硬度計を用いて圧子荷重 9.8N で次式より測定した.

$$H_V = \frac{P}{S} = \frac{1.8544P}{d^2} \quad [\text{Pa}] \quad (5)$$

但し, P : 圧子荷重[N], d : 圧痕の対角線長さの平均値[m]である.

破壊靱性 K_{IC} は, SENB(Single-Ended Notched Beam) 法¹⁵⁾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, 次式に示す計算式より求めた.

$$K_{IC} = \frac{3P \cdot S}{2B \cdot W^2} \sqrt{a} \cdot Y \quad [\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}] \quad (6)$$

ここで, K_{IC} : 破壊靱性値, a : クラック(ノッチ)長[m], P : 曲げ荷重[N], S : スパン長(15mm), B 及び W : 試験片の幅(約 4mm)及び高さ(約 3mm), Y : 形状係数である. K_{IC} の計算には, 若井ら¹⁶⁾による近似計算式を用いた.

弾性率, すなわち, ヤング率 E , 剛性率 G およびポアソン比 ν は, JIS R 1602 に従い, 縦波音速 V_L [m/s] 及び横波音速 V_T [m/s] と嵩密度値 ρ [kg/m³] を用いて, 次式から算出した.

$$E = \rho \frac{3V_T^2 \cdot V_L^2 - 4V_T^4}{V_L^2 - V_T^2} \quad [\text{Pa}] \quad (7)$$

$$G = \rho \cdot V_T^2 \quad [\text{Pa}] \quad (8)$$

$$\nu = 0.5 \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (9)$$

音速は, 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ヤング率測定用試験片の往復伝播時間より求めた. 音速の校正には音速既知の透明石英ガラスを基準として用いた.

焼結体の表面粗さは, 切出した曲げ試験片表面をラッピング後, 最終的に粒径 1 μm のダイヤモンドスラリーによりポリッシングした面を触針式表面粗さ計(ミットヨ(株)製サーフテスト SV-400 型)を用いて基準長さ 0.8mm の条件で算術平均粗さ R_a を測定した.

電気伝導率 σ は, 40~100mol%TiB₂ を含む試料に対しては四端子法により組成に応じて 300~900mA の電流を流し, 次式より測定した.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot A} = \frac{I \cdot l}{V \cdot A} \quad [\text{S/m}] \quad (10)$$

但し, V : 電圧端子間電圧降下[V], I : 測定電流[A], R : 体積抵抗[Ω], l : 電圧端子間スパン長(17.7mm), A : 試験片断面積[m²]である.

また, 導電性の低い 0~20mol% TiB₂ を含む試料については, 厚さ約 1mm, 面積 50mm² 程度の板状試料を切出し, Al 蒸着電極(面積約 40mm²)を付けて 2端子法により測定した.

試料の破断面の組織は, 走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて, 電子ビーム加速電圧 10~20kV で 2次電子像を観察した.

以上, 測定したサンプル数は, 格子定数測定を除き 6~10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. 結 果

3-1 密度

図1に, 表3に示す条件下でホットプレス焼結して得られた 3YZ-TiB₂ 系複合焼結体の理論密度, 嵩密度及び相対密度の変化を, TiB₂含有量をパラメータとして示す. 理論密度と嵩密度の値はほぼ重なり, 嵩密度値は, 3YZ組成の 5953kg/m³ から TiB₂組成の 4384kg/m³ までほぼ一様に低下した. 相対密度は, いずれの組成においても, 96.3%以上の高密度を得ることができた. 特に, 80mol% TiB₂ を含む試料は, 相対密度 99.7%を得ることができた. 相対密度が高い試料は, 一般に高い機械的及び電気的特性を示す.

3-2 曲げ強度及び硬度

図2に, 3点及び4点曲げ強度(それぞれの記号を σ_{B3} , σ_{B4} で示す)およびビッカース硬度特性を示す. 3点曲げ強度は, 20mol%TiB₂ の組成において最高値 627MPa を示した. 3YZ 単独組成の 565MPa, TiB₂ 単独組成の 361

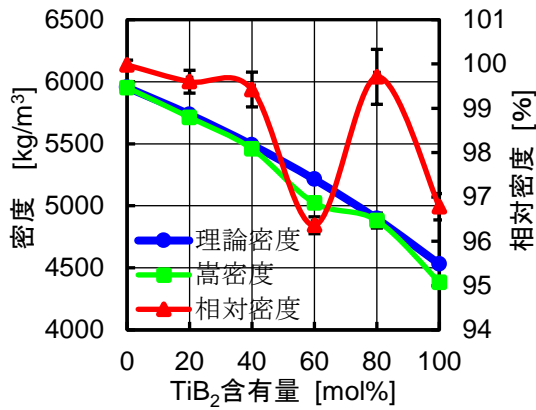
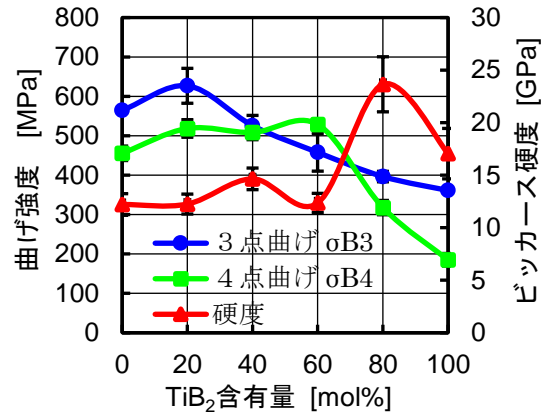
図1 3YZ-TiB₂系の密度

図2 曲げ強度及び硬度

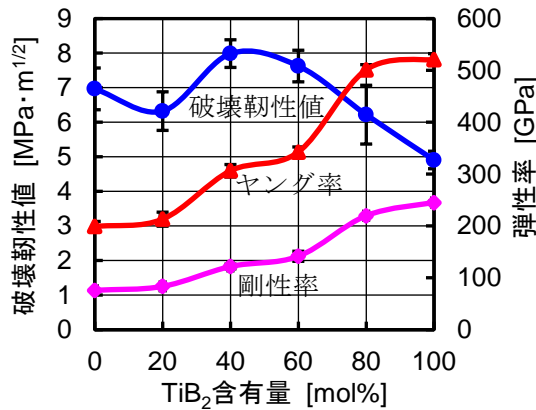
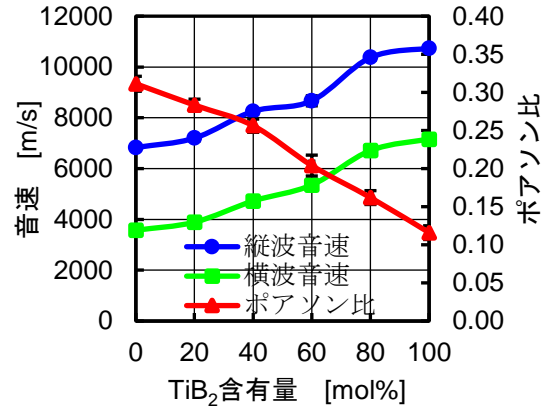
図3 破壊靱性値(K_{Ic})及び弾性率(ヤング率, 剛性率)

図4 縦波音速, 横波音速及びポアソン比

MPa と比較して, この組成範囲で 1.11~1.74 倍に向上できた. また, 4 点曲げ強度も 3 点曲げ強度と同様の傾向を示し, 60mol% TiB₂ で最高値 529MPa を示した. これらの曲げ強度は SiAlON の近い値であり, 機械構造材料として使用する上でも十分な強度を有する.

得られた焼結体のビッカース硬度は, 0mol%TiB₂ のとき 12.2GPa, 100mol% TiB₂ のとき 17.1GPa であったが, 80mol% TiB₂ のとき最高値 23.7GPa を示した. 相対密度が最も向上したとき, 硬度も最高となった. 80mol% 以上の TiB₂ を含む試料は 17GPa 以上を示し, 焼入れした鋼(約 7GPa)の約 2 倍もあり, 硬度を要する素材として十分な値を有していた.

3-3 破壊靱性値及び弾性率

図 3 に, 破壊靱性値(K_{Ic})および弾性率特性を示す. 弾性率は, ヤング率(縦弾性係数)と剛性率(横弾性係数)で示した.

破壊靱性 K_{Ic} は, 3YZ 及び TiB₂ 単独組成のときそれぞれ 6.97, 4.91MPa·m^{1/2} であるのに対し, 40~60mol% TiB₂ を含む組成範囲で 7.63~7.99MPa·m^{1/2} まで向上し

た. これらの値は, ホットプレスした Si₃N₄ に匹敵する値であった.

ヤング率は, 3YZ 組成の 199GPa から TiB₂ 組成の 521GPa まで TiB₂ 含有量とともに向上する傾向を示した. また, 剛性率も, ヤング率と同様に 3YZ 組成の 76GPa から TiB₂ 組成の 245GPa まで向上した. 本複合セラミックスでは硬度とヤング率は比例する傾向があった.

以上に示したように, 曲げ強度と破壊靱性 K_{Ic} は, 複合化したことにより 3YZ や TiB₂ 単体では得られない特性の向上が見られた. しかし, この複合組成範囲は, 図 1 に示すように, 相対密度が必ずしも高くない組成であり, TiB₂ 原料粉末粒子の径をもっと微細なものを用いたり, TiB₂ の粒成長を抑制できるならば, さらに高密度化が可能と推定され, これらの機械的特性も一段と向上できるものと期待できる.

3-4 音速及びポアソン比

図 4 に, 縦波(V_l)及び横波音速(V_t)並びにポアソン比(ν)を示す. 縦波音速は, 3YZ 組成の 6.83km/s から TiB₂ 組成の 10.7km/s まで TiB₂ 含有量とともに増加する傾向

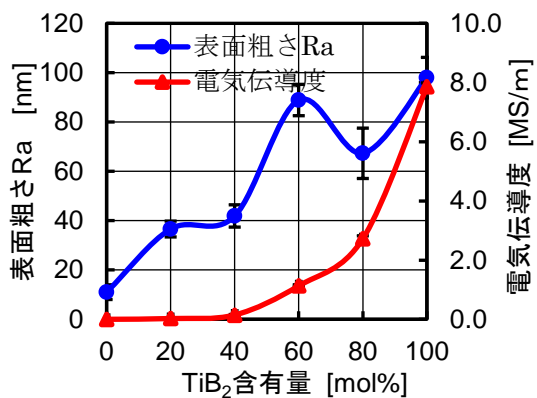


図5 表面粗さ Ra 及び電気伝導度

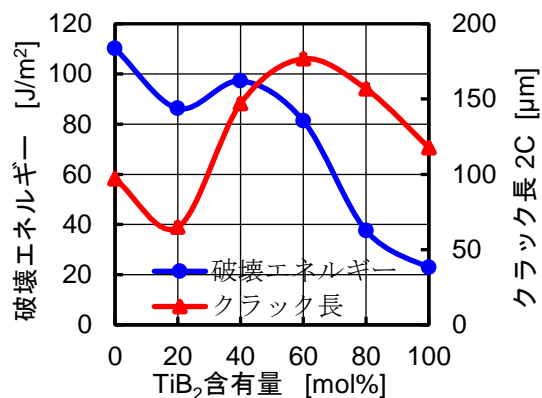


図6 破壊エネルギー及び内在するクラック長

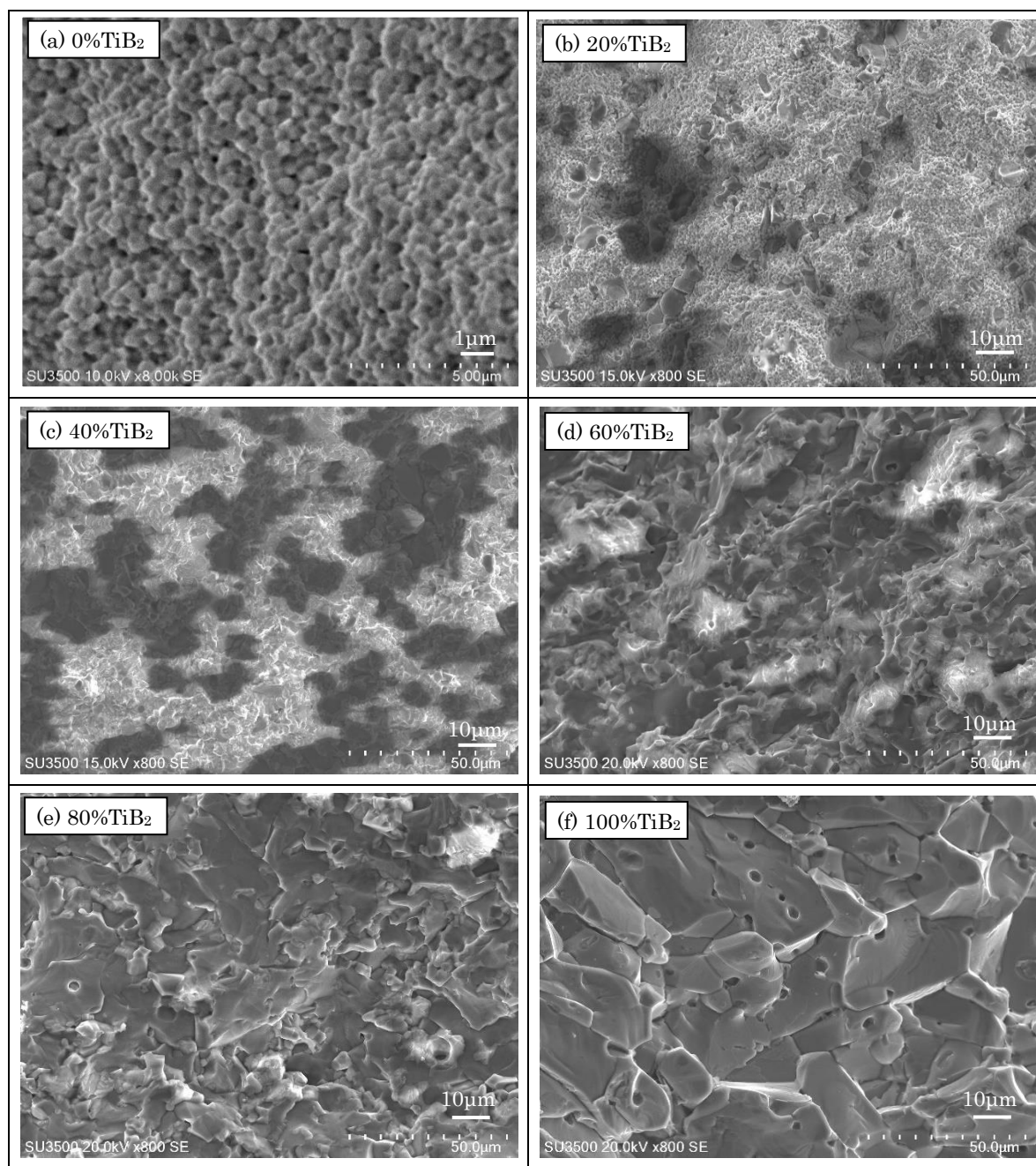


図7 3YZ-TiB₂系複合セラミックスの破面の SEM 組織

表4 ホットプレス(HP)法により作製したセラミックス系各種高強度材料の特性比較

セラミックス 材料の組成	(3YZ) _{0.2} (TiB ₂) _{0.8}	(TiB ₂) _{0.6} (B ₄ C) _{0.4}	16mass%B ₄ C+TiN →42.9mass%TiB ₂ - TiN _x C _y	(TiB ₂) _{0.6} (ZrB ₂) _{0.4}	Si ₃ N ₄	SiC
焼結条件(温度× 時間,HP 圧力)	1860°C×1h 28.3MPa	1950°C×1h 31.2MPa	1950°C×1h 31.2MPa	2000°C×1h HP 31.2MPa	-	-
嵩密度 [kg/m ³]	4881	3449	4827	5079	3178	3200
相対密度 [%]	99.7	98.12	98.9	96.49	-	-
曲げ強度 σ_b [MPa]	396	690	850	354	700-1050	660-870
ビッカース硬度 H_v [GPa]	23.7	25.0	25.4	30.4	18-20	25-30
破壊靱性値 K_{Ic} [MPa·m ^{1/2}]	6.22	8.05	9.48	3.87	3.9-5.1	4.1-5.7
ヤング率 E [GPa]	501	534	505	449	300-320	380-450
表面粗さ R_a [nm]	67.3	25.6	-	-	-	-
電気伝導度 [MS/m]	2.72	1.55	5.43	6.79	<10 ⁻¹²	-
参照文献	本文献	13)	11)	12)	1)	1)

を示した。横波音速も 3.57 km/s から 7.16 km/s まで増加する傾向を示した。特に TiB₂ 組成側での縦波および横波音速が大きかった。音速は、基本的に $(E/\rho)^{1/2}$ 値 (E : ヤング率, ρ : 嵩密度) に比例し、また、 E は化学結合の強さに比例しているため、TiB₂ は、一般の材料と比較して軽くて強い材料であることを示すものである。

ポアソン比は、3YZ 組成で 0.311、TiB₂ 組成で 0.116 であり、縦波音速と同じ組成傾向を示した。一般に、硬い材料ほどポアソン比は小さくなる傾向がある。

3-5 表面粗さ及び電気伝導度

図5に、焼結体の表面粗さおよび電気伝導度特性を示す。焼結体表面を 1 μ m のダイヤモンドスラリーを用いてポリッシングした後の算術平均粗さ R_a は 11.0~98.0nm であり、いずれの組成においても鏡面が得られた。特に、3YZ 単体組成の試料は驚異的な平滑面を得ることができた。鏡面が得られることは、工業上の応用を考慮した場合に重要である。

電気伝導度は、絶縁体である 3YZ の場合 5.0×10^{-8} S/m 以下であり、金属的な良導体特性を示す TiB₂ の場合 7.86 MS/m であった。電気伝導度は、基本的には TiB₂ 含有量に比例して向上したが、TiB₂ 含有量が 40mol% 付近で大きく向上し、60~100mol% TiB₂ を含む複合体は、金属並みの高い値を有していた。40mol% 以上では実験上放電加工が可能となる値 100 S/m を大きく上回り、高能率で安定な放電加工が可能であると判断される。

4. 考 察

4-1 破壊エネルギーとクラック長

セラミックスの破壊に伴う破壊エネルギー γ_f と破壊源

となるクラック長さ $2C$ は、弾性体モデル(平面歪み)の場合、次式を用いて求めることができる¹⁷⁾。

$$\gamma_f = \frac{K_{Ic}^2 (1 - \nu^2)}{2E} \quad [\text{J/m}^2] \quad (11)$$

$$2C = \frac{4E\gamma_f}{\pi\sigma_c^2(1-\nu^2)} \quad [\text{m}] \quad (12)$$

ここで、 K_{Ic} : 破壊靱性値 [Pa·m^{1/2}]、 E : ヤング率 [Pa]、 ν : ポアソン比、 σ_c : 曲げ強度 [Pa] である。

図6に、(11)及び(12)式に基づいて本実験の測定値を代入して得られた γ_f と $2C$ の推定値を示す。 γ_f は、3YZ 組成の 110 J/m² から TiB₂ 組成の 22.8 J/m² まで一様に低下する傾向を示した。3YZ 側の破壊エネルギーは非常に大きく、0~60mol% TiB₂ を含む組成では 80 J/m² 以上を示し、破壊に対する抵抗が大きかった。

一方、想定されるクラック長さは、TiB₂ 含有量が 0~20mol% のとき 100 μ m 以下であったが、40~80mol% では 140 μ m 以上となり、TiB₂ 含有量が多い程大きい傾向があった。原料の結晶粒径の依存性も関与していると考察される。表2に示す TiB₂ 原料の結晶粒径は 3.1 μ m であるが、クラック長は 120 μ m 以上と 40 倍程度あるので、焼結プロセスや熱処理などの工夫次第ではさらに $2C$ を減少し、特性の向上を図れる可能性がある。

4-2 破面の SEM 組織

図7に作製した試料の破断面の SEM 組織を示す。(a) は 3YZ 単体(0mol% TiB₂) の場合を示すが、結晶粒がかなり微細なため、本試料のみ拡大像であることに注意する必要がある。(b)~(e) はそれぞれ 20, 40, 60, 80mol% TiB₂ を含む複合体、(f) は 100mol% TiB₂ 単体の場合である。(a) の 3YZ は、粒径 300~500nm 程度の微細均一な組織を示

し、気孔もところどころに見られるが、全体としては緻密な焼結体が得られた。3YZ の粒径は、原料の粒子径が 27nm(表 1 参照)であったので、約 10~20 倍に粒成長していることになる。(b)の複合体は、白色の部分が 3YZ であるが、微細な 3YZ 中に粒径 5~8 μm 程度のやや大きな TiB₂ 粒子が分散した状態である。TiB₂ 原料粉末の平均粒径は 3.1 μm (表 2 参照)なので、約 2~3 倍に粒成長していることになる。また、TiB₂ 粒子同士は接触していないので、導電性はかなり低く絶縁体に近いことが予想される。(c)及び(d)は、3YZ と TiB₂ 含有量が接近した複合体であるが、3YZ と TiB₂ はそれぞれの集合状態が比較的分離しており、均一分散した状態とは言い難い。もし、均一分散できれば、さらに特性の向上が期待できると思われる。また、導電性のある TiB₂ 粒子同士が網目状に接触しはじめ、導電性の向上が予想できる組織である。(e)は、TiB₂ 相中にまばらに 3YZ 粒子が分散した状態である。(f)は純 TiB₂ 組成であるが、TiB₂ 粒子径は 20 μm 以上に成長し、ところどころに 3~4 μm 程度の気孔が観察される。

組織は、均一微細で気孔が存在しないことが機械的特性面では理想的なので、TiB₂ 粒子径を出発原料の時点からもっと微細にしておけば、さらに機械的特性の良い複合焼結体が得られると期待される。

4-3 特性の比較

表 7 に、本実験で開発した 3YZ-TiB₂ 系の (3YZ)_{0.2}(TiB₂)_{0.8} の代表的特性と、著者らがこれまで開発あるいは特性評価したホットプレス法による (TiB₂)_{0.6}(B₄C)_{0.4}、B₄C と TiN を高温で固相反応させた TiB₂-TiN_xC_y および (TiB₂)_{0.6}(ZrB₂)_{0.4}、一般に高強度セラミックスとして汎用されている窒化珪素(HP-Si₃N₄)¹⁾と炭化珪素(HP-SiC)²⁾、これらの代表的特性を比較した結果を示す。本実験で開発した(3YZ)_{0.2}(TiB₂)_{0.8} 試料は、硬度、曲げ強度、破壊靱性(K_{IC})、ヤング率などの機械的特性において、若干曲げ強度が低いものの全体的には良好な特性を示した。HP-Si₃N₄、HP-SiC に匹敵する機械的特性に加えて、電気的には金属並の導電性を有するセラミックスである。本セラミックスは、金属系焼結剤を含まないので、高温になっても液相を生じず高温での機械的特性の低下も小さいと予想され、型素材、高温・構造材料、耐食性のある高温電極としての用途も期待できる。

5. 総 括

約 3mol%Y₂O₃ を添加した ZrO₂(3YZ)および純 TiB₂ 粉末を用いて、20mol%ステップで組成割合を変化させた 3YZ-TiB₂ 系複合セラミックス焼結体を、Ar 雰囲気中、温度 1500~1950°C で 1 時間、プレス圧 28.3MPa で作製し、機械的及び電気的特性を調べたところ、次のことがわかった。

- (1) 作製した 3YZ-TiB₂ 複合体は、焼結剤無添加で相対密度 96.3% 以上に高緻密化を図ることができた。
- (2) 上記複合体のうち、特に (3YZ)_{0.2}(TiB₂)_{0.8} 組成の試料は、高密度 4881kg/m³、相対密度 99.7% を示し、軽くて緻密な焼結体が得られた。本試料の機械的特性は、ビッカース硬度 23.7GPa、ヤング率 501GPa、剛性率 220GPa、3 点曲げ強度 396MPa、破壊靱性(K_{IC}) 6.22MPa·m^{1/2} を示し、良好な機械的特性を有していた。研磨後の平均表面粗さ Ra は 67.3nm で鏡面が得られた。
- (3) 上記複合体の電気伝導度は 2.72MS/m と金属並みの導電性を示し、安定した放電加工が可能である。
- (4) 上記複合体の破壊エネルギーは 37.6J/m²、含有するクラック長さは約 157 μm と推定された。

参 考 文 献

- 1) 奥田博, 平井敏雄, 上垣外修巳: 「構造材料セラミックス」, pp.1-165, オーム社(1987.4)
- 2) 堀三郎: 「強靱珪ルコニアターフなセラミックス」, pp.11-117, 内田老鶴圃(1990.11)
- 3) Matkovich(Ed.), G.V. Samsonov, P. Hagenmuller, T. Lundstrom, "Boron and Refractory Borides", Springer-Verlag, pp.390-412(1977.4)
- 4) R. Riedel (Ed.): "Handbook of Ceramic Hard Materials", Vol.880, Wiley-VCH, pp.927-932 (2003.4)
- 5) R.G. Munro: "Material properties of titanium diboride", Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Vol.105, No.5, pp.709-720(2000.9)
- 6) Luo-Jin Liu, Zhao-Hui Zhang, Xian-Yu Li, Qi Song, Xiao-Tong Jia, Qiang Wang, Tian-Hao Xu, Zhao-Hu Jia, Xing-Wang Cheng: "Microstructures and mechanical properties of TiB₂ composite ceramics with co-addition of Ti and TiC fabricated by SPS", Ceramics International, Vol.49, pp.7404-7413(2023)
- 7) 森山実, 鎌田喜一郎, 小林義一: ホットプレス法による窒化チタンセラミックスの強度及び電気的特性. 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.99, No.4, pp.286-291(1991.4)
- 8) 森山実, 青木博夫, 小林義一, 鎌田喜一郎: 各種焼結剤添加ホットプレス TiN セラミックスの機械的特性. Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.101, No.3, pp.279-284(1993.3)
- 9) 森山実, 青木博夫, 鎌田喜一郎: TiN-TiB₂ 系常圧焼結体の機械的及び電気的特性. Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.103, No.8, pp. 844-849(1995.8)
- 10) 森山実, 青木博夫: B₄C と TiN 粉末の反応による TiB₂-TiN_xC_y 複合焼結体の作製とその機械的特性. Journal of

- the Ceramic Society of Japan, Vol.104, No.4, pp.333-339(1996.4)
- 11) 森山実, 青木博夫, 小林義一: TiN と B₄C 粉末の固相反応を利用したホットプレス法による高強度 TiB₂-TiN_xC_y 複合焼結体の作製とその機械的特性. Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.106, No.8, pp.824-829(1998.8)
 - 12) 森山実, 青木博夫, 小林義一: ホットプレス法による TiB₂-ZrB₂ 系セラミックス焼結体の作製とその機械的特性. Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.106, No.12, pp.1196-1200(1998.12)
 - 13) 森山実: ホットプレス法による高強度 TiB₂-B₄C 系セラミックス焼結体の機械的及び電気的特性. Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.109, No.6, pp.550-556(2001.6)
 - 14) 森山実: ジルコニア-硼化チタン系複合セラミックスの機械的・電気的特性評価. 財団法人金型技術振興財団金型に関する研究発表資料, pp.11-22(2001.6)
 - 15) 松野外男, 若井史博, 岡田正見, 奥田博: 高強度セラミックスのノッチドビーム法による破壊靱性. 窯業協会誌, Vol.90, No.5, pp.21-28(1982.5)
 - 16) 若井史博, 坂口修司, 松野外男: 選点法による SENB 試験片の応力拡大係数の計算. 窯業協会誌, Vol.93, No.8, pp.479-480(1985.8)
 - 17) 宮田昇, 神野博: セラミックスの力学的性質—セラミックスの強度と破壊—. 材料, Vol.32, No.354, pp.340-346(1983.2)