

放電プラズマ焼結(SPS)法による高強度 TiB₂-B₄C 系 複合セラミックスの作製とその機械的特性

堀口勝三*¹・森山実*²

Manufacturing and mechanical properties of TiB₂-B₄C composite ceramics
by spark plasma sintering

HORIGUCHI Katsumi and MORIYAMA Minoru

TiB₂-B₄C ceramic composites containing 0 up to 100 mol%B₄C (20mol%steps) were fabricated from a mixture of TiB₂ and B₄C powders by Spark Plasma Sintering(SPS) method.

The derived TiB₂-B₄C composite containing 40~60 mol%B₄C had high properties: a relative density of 95.9~97.2%, Vickers hardness of 30.2~30.4 GPa, flexural strength of 737~770 MPa, fracture toughness (K_{IC}) of 4.99~5.99 MPa·m^{1/2}, Young's modulus of 459~480 GPa, and electrical conductivity of 0.253~1.32 MS/m. The composites present high mechanical properties compared with those for TiB₂ or B₄C single phase. Thus, the composites are suitable as ceramic mold materials machinable by electric discharge.

キーワード : SPS, TiB₂, B₄C, mechanical property

1. 緒 言

著者らは、放電加工可能なオールセラミックス製金型素材の開発を目的として、TiN, TiB₂, ZrB₂, B₄Cなどを主体とした高強度、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^{1)~8)}。セラミックスを金型素材として利用する場合、硬度、曲げ強度、破壊靱性値などの機械的特性が高いこと、加工上、特に放電加工機を用いて高能率な加工を行う必要性があることから適度な導電性があること、その他、耐熱性・耐食性が高いこと、研磨面の表面粗さの小さいことなどを備えていることが望まれる。

TiB₂の高強度・高導電性^{9),10)}とB₄Cの高硬度性^{11),12)}を複合させたTiB₂-B₄C複合体^{13)~17)}は、セラミックス系金型素材として有望と推測され、著者らは、既にTiB₂からB₄Cまで20mol%ステップで変化させたTiB₂-B₄C系複合セラミックスを、Ar雰囲気中、温

度1950℃、時間60min、プレス圧31.2MPaの条件でホットプレス(以下、HPと略記する)焼結し、得られ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⁷⁾。その結果、B₄Cを20~60mol%含むTiB₂-B₄C複合体は、焼結助剤無添加で相対密度97.4~98.9%まで緻密化を図ることができ、ビッカース硬度23.8~27.2GPa、ヤング率490~568GPa、3点曲げ強度589~705MPa、破壊靱性(K_{IC})6.46~8.05MPa·m^{1/2}、平均表面粗さ25.6~30.5nmRa、電気伝導度0.30~3.96MS/mなどの特性を示し、高い機械的強度と導電性を有する金型素材として極めて有望であることが分かった。

一方、圧粉体に直接パルス状の電気エネルギーを供給して粉体粒子間に放電プラズマを発生させ、その高エネルギーを利用して焼結を高能率に短時間でできる放電プラズマ焼結^{18),19)}(以下、SPSと略記する)プロセスが近年開発された。粉体内部からの自己発熱作用となるため、Al₂O₃²⁰⁾、ZrO₂²¹⁾、SiC^{22),23)}、Si₃N₄²⁴⁾などの構造セラミックスが、常圧焼結法やHP法と比較して200~500℃程度低い温度で、10~40分程度

*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

表 1 試料名, 成分含有量, 粉末量, 複合体理論密度, 粉末充填量, 作製数

試料名 ^{*1}	含有量 mol%		含有量 mass%		粉末量 計 150g		複合体理論密度 ^{*2} [kg/m ³]	1回の粉末充填量[g]	焼結体作製数 ^{*3} [個]
	TiB ₂ [mol%]	B ₄ C [mol%]	TiB ₂ [mass%]	B ₄ C [mass%]	TiB ₂ [g]	B ₄ C [g]			
B ₄ C-0	100	0	100	0	150.0	0	4530.0	24.004	2
B ₄ C-20	80	20	83.421	16.579	125.131	24.869	3999.7	21.194	2
B ₄ C-40	60	40	65.360	34.640	98.040	51.960	3547.3	18.797	2
B ₄ C-60	40	60	45.611	54.389	68.416	81.584	3156.8	16.728	2
B ₄ C-80	20	80	23.924	76.076	35.886	114.114	2816.4	14.924	2
B ₄ C-100	0	100	0	100	0	150.0	2517.0	13.338	2

*1: SPS 焼結は, 真空中, 焼結温度約 1680-1750°C で 12 分間, 圧力 40MPa (SPS プレス全圧 28.28kN (2884kgf)) である。

*2: 複合体理論密度の計算においては, TiB₂ の密度を 4530kgm⁻³ (X 線密度), B₄C の密度を 2517kgm⁻³ として算出した。

*3: SPS 焼成後の試料形状は, φ30×7.5mm (相対密度 100% の場合), 体積 5299mm³ である。

表 2 TiB₂ 原料粉末の組成(mol%)及び平均粒径(μm)

Ti	B	C	N	O	Fe	平均粒径
31.71	65.88	0.49	0.60	1.27	0.05	1.59

表 3 B₄C 原料粉末の組成(mol%)及び平均粒径(μm)

B	C	Fe	平均粒径
80.56	19.42	0.02	1.20

の昇温・保持時間で能率よく焼結が進み, その工業的重要性も増している。

本実験では, HP 法の場合と同じく, B₄C を 0 から 100mol% まで 20mol% ステップで組成を変化させた TiB₂-B₄C 系複合体を温度 1680-1750°C, 時間 12min, プレス圧力 40.0MPa の条件で SPS 焼結した。得られた焼結体の機械的及び電気的特性を評価し, 放電加工可能な型素材として有用と判断される組成範囲を検討した。併せて HP 法との特性上の比較や SPS 法の有用性を検討した。以下にその詳細を報告する。

2. 実験

2-1 試料の作製

表 1 に, 本実験の SPS 法で作製した試料の名称, 成分含有量, 粉末量, 複合体理論密度, 粉末充填量, 作製数の一覧を示す。また, 表 2 および表 3 に, 本研究で用いた TiB₂ 及び B₄C 原料粉末それぞれの組成と平均粒径を示す。TiB₂ 粉末(日本新金属(株)製 TiB₂-NF) は B/Ti 原子比 2.08, B₄C 粉末(出光マテリアル(株)製 T グレード) は B/C 原子比 4.15 の化学量論組成に近い粉末を用いた。

B₄C 含有量が 0~100mol% まで 20mol% ずつ変化した TiB₂, B₄C 混合粉末にエタノールを添加し, 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。このとき, 焼結助剤とバインダーは無添加とした。スラリーを自然乾燥後, 乳鉢で直径 50~100μm 程度に粉碎し, 顆粒を作製した。顆粒を内径 30mm の黒鉛型に詰め, 真空中 1680-1750°C で 12min 間, プレス圧 40.0MPa で SPS 焼結(住友石炭鉱業製

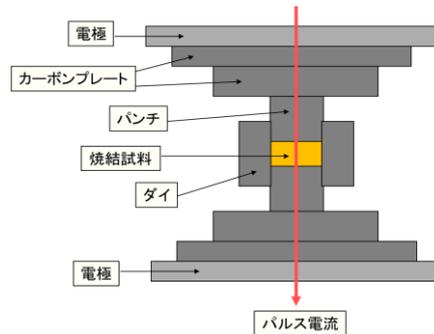


図 1 放電プラズマ焼結(SPS)装置の原理図

表 4 SPS 焼結時の温度, 型圧力設定パターン

パターン番号	時間	温度	プレス圧
	[min]	[°C]	[MPa]
0	0	0	40
1	6	600	40
2	16	1550	40
3	18	1650	40
4	19	1680	40
5	20	1700	40
6	22	1720	40
7	24	1730	40
8	27	1740	40
9	31	1750	40
10	パワーオフ		

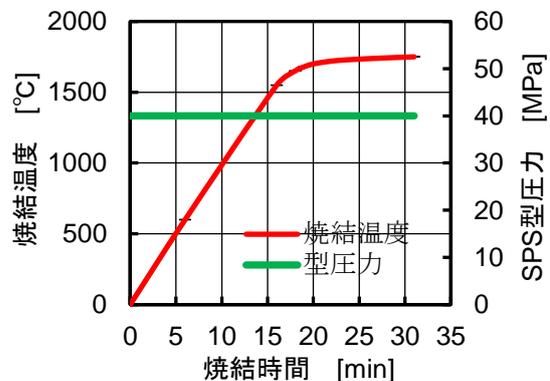


図 2 SPS 焼結のパターン図(温度と型圧力の時間変化)

SPS-2050 型)を行い、直径約 30mm 厚さ約 7.5mm の円盤状焼結体を得た。図 1 に SPS 焼結装置模式図、表 4 及び図 2 に、焼結における温度、時間、プレス圧の詳細を示す。室温でプレス圧を加えたまま試料の加熱を開始して焼結を行い、加熱停止と同時にプレス圧をゆっくり除き、その後は自然放冷させた。なお、SPS 焼結温度と時間は、最高温度での保持時間が少ないため、目安として 1680-1750°C、12min と記載した。試料は、各組成につき 2 個づつ作製した。

作製した焼結体からダイヤモンドカッターを用いて、約 4×3×22mm の曲げ試験片と約 10×7.5×15mm 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い、平滑面を得た。

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。

この他、上記特性評価用試料とは別に、SPS 焼結に伴う温度-収縮変位の関係を調べるため、同じ原料粉末、混合及び焼結条件を用いて、SPS 焼結(住友石炭鉱業製 SPS-3.20S 型)を行い、直径約 50mm、厚さ約 7.7mm となる円盤状試料を作製し、収縮開始及び終了温度などを解析した。この解析結果については、4-2 節に述べられている。

2-2 特性測定

嵩密度はピクノメータ法により、50ml の比重瓶に焼結体を入れて測定した。電子天秤を用いて、 W_1 : 空の比重びんの質量[kg]、 W_2 : 比重びんと試料の質量[kg]、 W_3 : 比重びんに試料を入れ、さらに水を満たした質量[kg]、 W_4 : 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/m^3] であり、測定時の水温にから求まる。

相対密度は嵩密度/複合体理論密度で求めた。

硬度は、対面角が 136 度のダイヤモンド四角すい圧子を用い、圧子印加荷重 P を 9.8N(圧子印加質量 1kgf)としてビッカース硬さを測定した。圧痕の対角線長さ d より(2)式を用いてビッカース硬さ (H_V) を算出した。

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

ここで、 H_V : ビッカース硬さ[Pa]、 P : 試験荷重[N]、

S : 圧痕の表面積[m^2]、 d : 圧痕の対角線の長さの平均値[m]である。

曲げ強度(抗折強度)は、JIS R 1601 の規格に沿って 3 点曲げ強度の測定を行った。スパン長を 18.0mm とし、曲げ破断荷重を測定し、曲げ強度を(3)式より求めた。なお、試験片は幅 4mm×厚さ 3mm、試験機のクロスヘッドの送り速度は 0.5mm/min とした。

$$\sigma_{b3} = \frac{3PL}{2wt^2} \quad [\text{Pa}] \quad (3)$$

ここで、 σ_{b3} : 3 点曲げ強度(抗折強度)[Pa]、 P : 試験片が破断したときの最大荷重[N]、 L : 下部支点間距離[m](18mm)、 w : 試験片の幅[m]、 t : 試験片の高さ[m]である。

破壊靱性は、SENB (Single Edge Notched Beam) 法²⁵⁾を用いて応力拡大係数 K_{Ic} の値を求めた。曲げ試験片の中央に幅 0.15mm のダイヤモンドカッターを用いて約 1mm の深さのスリット(溝)を入れ、3 点曲げ試験を行った。抗折試験と同様に試験片が破壊したときの最大荷重を測定し、(4)式を用いて破壊靱性を求めた。

$$K_{Ic} = \frac{3PL\sqrt{A}}{2wt^2} Y \quad [\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}] \quad (4)$$

ここで、 K_{Ic} : 破壊靱性 [$\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$]、 P : 試験片が破壊したときの最大荷重[N]、 w : 試験片の幅[m]、 t : 試験片の高さ[m]、 L : 下部支点間距離[m](17.9mm)、 A : 試験片のスリットの深さ[m]、 Y : A/t 比率に依存する係数(本実験条件の場合約 1.8~2.0)である

超音波法による弾性率、すなわち、ヤング率 E 、剛性率 G およびポアソン比 ν 測定は、JIS R 1602 に従い、5MHz の超音波インパルスを用いて、次式より算出した。

$$E = \rho \frac{3V_T^2 \cdot V_L^2 - 4V_T^4}{V_L^2 - V_T^2} \quad [\text{Pa}] \quad (5)$$

$$G = \rho \cdot V_T^2 \quad [\text{Pa}] \quad (6)$$

$$\nu = 0.5 \frac{V_L^2 - 2V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (7)$$

但し、 E : ヤング率[Pa]、 G : 剛性率[Pa]、 ν : ポアソン比、 V_L : 縦波音速[m/s]、及び、 V_T : 横波音速 [m/s]、 ρ 嵩密度値 [kg/m^3] である。音速は、縦波用振動子及び横波用振動子より発する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、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。

表面粗さは、表面研磨後、触針式表面粗さ計(ミットヨ製サーフテスト SV-400)を用いて、平均粗さ R_a を測定した。

電気伝導度は、導電性の高い 0~60mol%B₄C を含む試料に対しては四端子法²⁶⁾により 0.1~1.0A の電流を流し、次式より求めた。

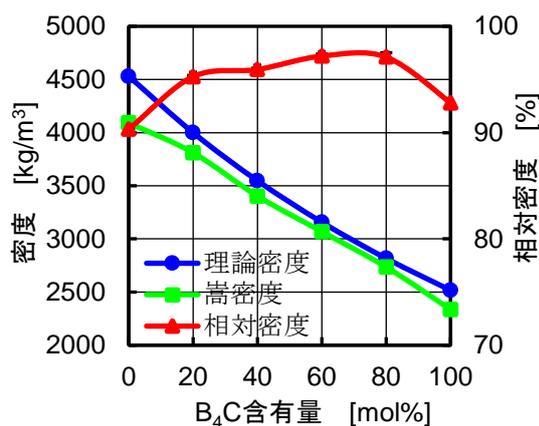


図3 SPS焼結したTiB₂-B₄C系複合セラミックスの理論密度、嵩密度及び相対密度特性

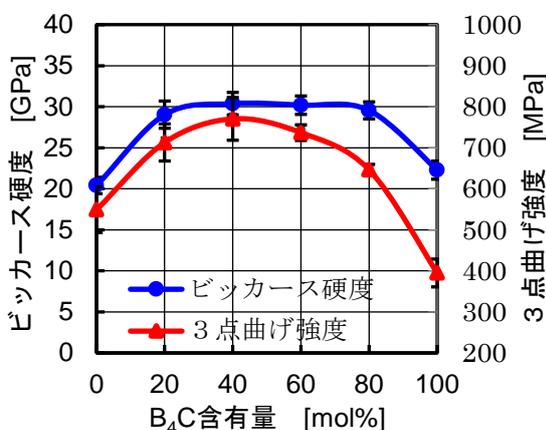


図4 SPS-TiB₂-B₄Cの硬度及び3点曲げ強度特性

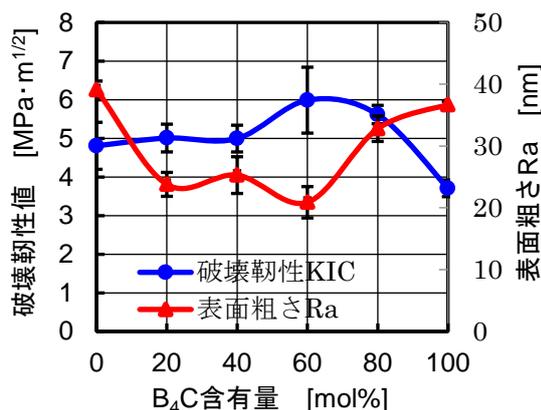


図5 SPS-TiB₂-B₄Cの破壊靱性値及び表面粗さRa特性

$$\sigma = \frac{l \cdot I}{S \cdot V} \quad [\text{S/m}] \quad (8)$$

ただし、 l は電圧端子間距離 [m](17.0mm)、 I は電流端子に直列に接続した直流電流計の読み[A]、 S は試料断面積

[m²]、 V は電圧端子間に並列に接続した直流電圧計の読み[V]である。)また、導電性の低い80~100mol%B₄Cの試料については、厚さ約1mmの板状試料を切出し、銀蒸着電極(電極面積約25mm²)を両面に付けて2端子法²⁶⁾により測定した。

試料の組織は、試料を砕き、破断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

結晶相と格子定数はCu-Kα線を用いたX線回折装置(管電圧40kV、管電流20mA)を用いて、直接焼結体を測定した。格子定数は高角度にピークが現れる結晶格子面を選び、TiB₂相については(103)および(212)面、B₄Cについては(205)および(220)面より測定した。

3. 結果

3-1 密度

図3に、真空中、温度1680-1750℃で12min間、プレス圧40.0MPaの一定条件下でSPS焼結して得られたTiB₂-B₄C系複合焼結体の嵩密度及び相対密度の変化を、B₄C含有量をパラメータとして示す。嵩密度は、TiB₂組成の4092kg/m³からB₄C組成の2336kg/m³までほぼ一様に低下した。相対密度は、TiB₂単体のとき90.3%、B₄C単体のとき92.8%と比較的低い値であったが、複合組成においては、95.3~97.2%に向上することができた。

3-2 硬度及び曲げ強度

図4に、ビッカース硬度と3点曲げ強度の組成依存性を示す。得られた焼結体のビッカース硬度は、TiB₂組成で20.4GPa、B₄C組成で22.3GPaであったが、これらの複合組成では29.0~30.4GPaとB₄C含有量に関係なく、高いほぼ一定値を示した。現在、一般に使用されているSKD-11合金工具鋼の焼入れ・焼戻し材の硬度7.1GPa(JIS G 4404)の4倍以上もあり、複合体は、金型用セラミックス素材として十分な硬度を有していた。

3点曲げ強度は、B₄Cを40~60mol%含む複合組成において737~770MPaを示し、TiB₂単独組成の549MPa、B₄C単独組成の395MPaと比較して、1.4~1.9倍も大きく向上できた。

硬度と曲げ強度は、相対密度に比例した特性を示すことがわかる。

3-3 破壊靱性値及び表面粗さ

図5に、SENB法で求めた破壊靱性値(K_{Ic})と研磨面の平均表面粗さRaを示す。

破壊靱性値 K_{Ic} は、TiB₂単体組成で4.81、B₄C単体組成で3.71MPa·m^{1/2}であった。 K_{Ic} も複合化により向上し、B₄Cを60~80mol%含む組成では5.62~

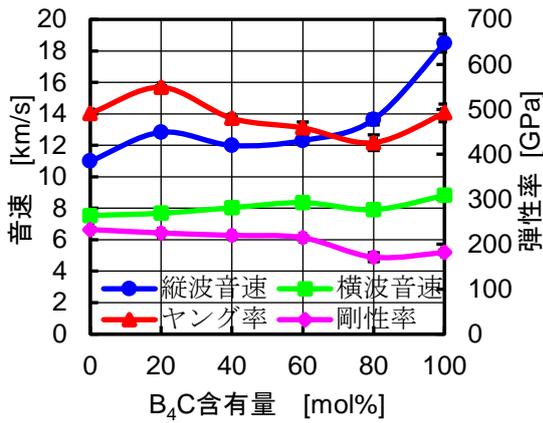


図6 SPS-TiB₂-B₄C の音速及び弾性率特性

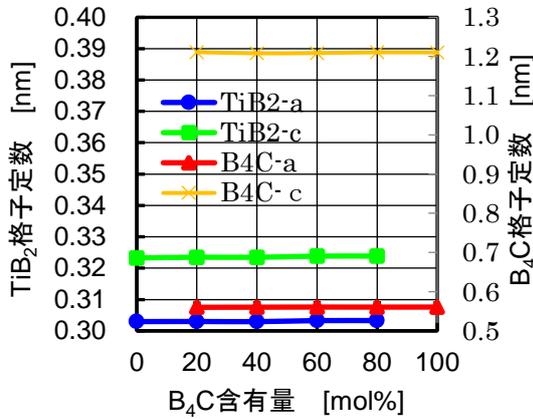


図7 SPS-TiB₂-B₄C の格子定数特性

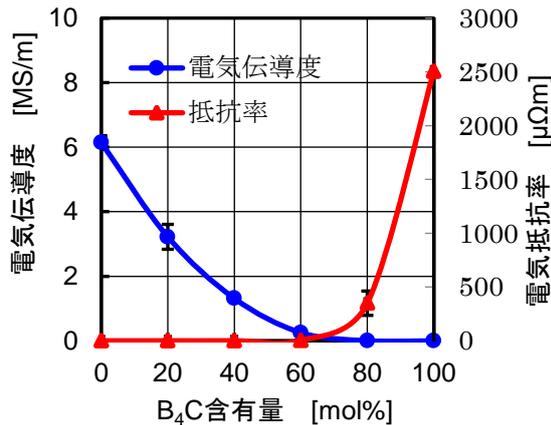


図8 SPS-TiB₂-B₄C の電気伝導度及び抵抗率特性

5.99MPa \cdot m^{1/2} と高い値を示した。しかし、金型材料用としては、信頼性を高める上でもう一段の向上が望まれるところである。

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平均表面粗さ Ra は 20.9 \sim

39.1nm であり、いずれの組成においても鏡面が得られた。特に、B₄C を 20 \sim 60mol% 含む組成における Ra は 26nm 以下で良好な特性であった。鏡面が得られることは実用上重要で、金型材として用いた場合、製品の表面品質の向上を図ることができる。

3-4 音速及びヤング率

図6に縦波音速、横波音速および音速から求めたヤング率、剛性率を示す。

縦波音速は、TiB₂ 組成の 11.0km/s から B₄C 組成の 18.5km/s まで B₄C 添加量とともにほぼ増加する傾向を示した。横波音速も 7.54 km/s から 8.83km/s まで増加する傾向を示した。特に B₄C の多い組成側での縦波及び横波音速が大きかった。

ヤング率は、TiB₂ 組成から B₄C 組成までおよそ 426GPa から 549GPa まで変化し、B₄C を 20mol% 含むとき最大値、80mol% 含むとき最低値を示した。剛性率も、ヤング率ほぼヤング率に比例した傾向を示し、TiB₂ 組成から B₄C 組成までの組成変化に対して、171GPa \sim 232GPa の範囲にあった。一般的に、ほとんど材料は、硬度とヤング率は比例関係にある²⁷⁾が、本組成系では、その傾向は認められなかった。

3-5 格子定数

図7に、TiB₂ および B₄C の格子定数の変化を示す。格子定数の変化を示すにはスケール間隔が粗い図であるが、図に示すように、B₄C 含有量に無関係に、格子定数は常にほぼ一定であった。観察した格子定数の最大値と最小値の差は、TiB₂ の a 軸で 0.000332nm、c 軸で 0.000595nm、B₄C の a 軸で 0.00068nm、c 軸で 0.00309nm であった。格子定数に変化が小さいことは、複合化しても互いに反応せず、原料のままの結晶構造を維持していることを示している。

3-6 電気伝導度

図8に、電気伝導度の組成による変化を示す。電気伝導度は、TiB₂ の 6.14MS/m から、B₄C の 17.0S/m まで大きく低下し、B₄C 含有量に反比例する傾向を示した。金属から半導体的な電気伝導度まで、B₄C の含有量を変えることにより大きく制御できることになる。B₄C を 0 \sim 80mol% 含む複合体の電気伝導度は、放電加工が可能となる実験値 100S/m を大きく上回るため、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 SEM 組織

図9に、作製した試料の破断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 組織を示す。(a)の TiB₂(B₄C-0mol%) 組成では、結晶粒径が 2 \sim 3 μ m 程度の微細組織で、気孔もとこ

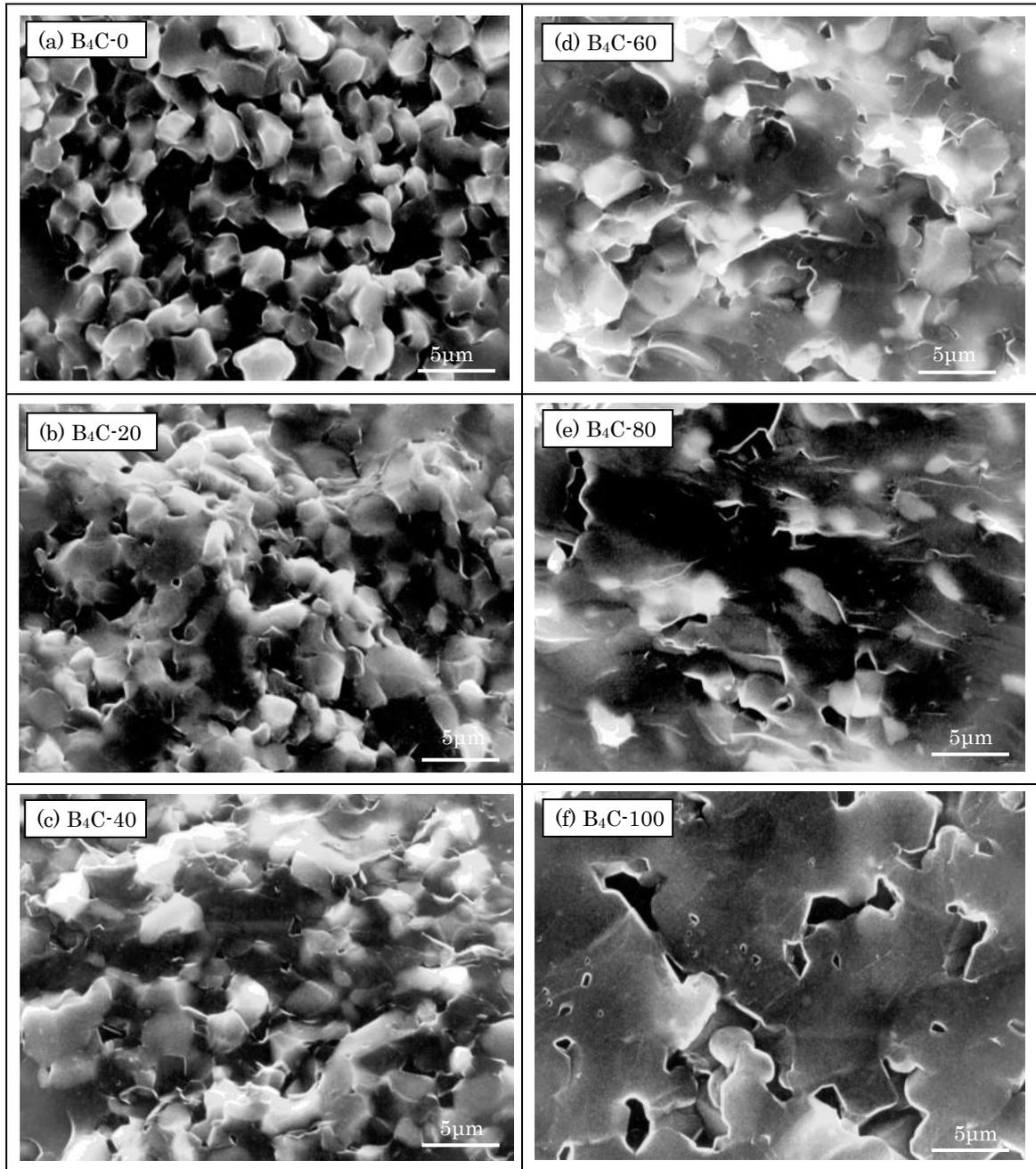


図9 TiB₂-B₄C系(B₄C含有量20mol%ステップ)SPS焼結体の破面のSEM組織

ろどころに見られた。(b)~(e)の20~80mol%B₄C複合体では、白色に観察されるTiB₂相の粒径は(a)の場合と殆ど同じであり、一方、灰色に観察されるB₄C相の結晶粒界が明白でないが、これらは微細な組織で均一に混合した複合体を形成し、気孔も減少した。(f)のB₄Cでは、破面はガラス面のように滑らかで、凹凸のある破面は観察されなかった。しかし、気孔がかなり存在した。SPS焼結では、加熱時間が短いため粒成長が生じ難く、微細な組織が得やすい傾向があり、結晶粒が微細であれば含まれるクラックも小さく、曲げ強度も比較的高い値が得られると予想される。

4-2 SPS焼結温度と収縮変位量

図10に、TiB₂-B₄C系複合体(直径50mm, SPS焼結後の厚さ約7.7mmの試料)のSPS焼成において、焼成時間に対する実際のSPS焼成温度及び焼結収縮変位(X[mm])を測定した結果を示す。SPS温度は約5minまで約570°Cに保持されて記録されているが、これは光高温計の温度測定範囲が低温領域で対応していないため、実際は、表4に示したプログラム温度制御パターンに沿って加熱されている。

収縮変位(X)は、焼結開始時にプレス圧が加わった状態を基準の0mmとし、正目盛の向き(上向き)は膨

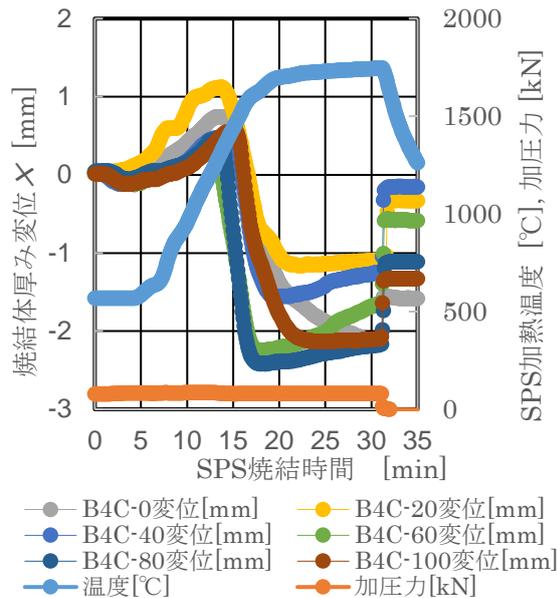


図 10 SPS-TiB₂-B₄C の焼結時間に対する加熱温度と焼成体厚みの膨張収縮変位 X

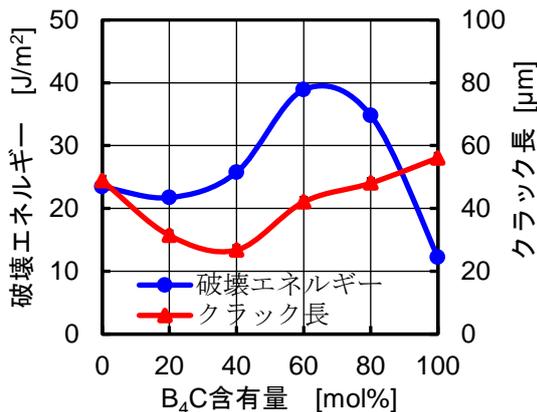


図 11 SPS-TiB₂-B₄C の破壊エネルギー及びクラック長

張変位, 負目盛の向き(下向き)は収縮変位を示す. 加熱に伴い変位曲線は, どの組成の試料も加熱時間が 12~13min(SPS 温度約 1300°C)まで膨張しているが, これは加熱に伴う原料粉末の熱膨張で, 焼結はまだ進行していない状態と考えられる. この後, 1300~1400°C 付近から急激に焼結に伴う収縮に転じ, 焼成後の試料厚から推定して 16~30%程度の収縮が生じた. SPS 焼結時間 20min(約 1700°C)あたりでは, TiB₂(B₄C 0mol%)の試料は収縮途上であるが, 他の組成の試料は高温で収縮から再び膨張に転じた. 焼結が進行中であれば膨張現象は考えにくいので, この高温域での膨張は, 焼結がほぼ完了した後の加熱による熱膨張と考えられる. 型の加圧力を除くと同時に, 収縮した変位は急激に回復方向に変化した. 実験で高密度

化や高強度化が図られた B₄C を 60, 80mol%を含む試料は収縮変位が大きく, また, 収縮途上にある TiB₂(0mol%B₄C)試料は, 焼結温度や時間をやや不足きみで, 焼結が完了していないことを示している.

4-3 破壊エネルギー及びクラック長

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²⁸⁾.

$$\gamma_f = \frac{K_{IC}^2(1-\nu^2)}{2E} \quad [J/m^2] \quad (9)$$

$$2C = \frac{4E\gamma_f}{\pi\sigma_c^2(1-\nu^2)} \quad [m] \quad (10)$$

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 11 に, 本実験での測定値を代入し, セラミックスの破壊に伴う破壊エネルギー γ_f と破壊源となったクラック長さ $2C$ を求めた結果を示す.

γ_f は, TiB₂組成で 23.4J/m², B₄C 組成で 12.2J/m²であるのに対して, B₄C を 60~80mol%含む複合組成では 34.8~38.9J/m²と大きく向上できた. 一方, 想定されるクラック長さは, TiB₂組成で 48.8μm, B₄C 組成で 56.1μm に対し, B₄C を 20~40mol%含む複合組成では 26.8~31.4μm に減少できた. クラック長さは小さいほど強度は向上するが, 結晶粒径に深く関係していると推定され, この組成範囲では組織観察の結果から TiB₂の結晶粒が成長していないことが関係していると考えられる. また, SPS 法は, HP 法と比べて急速加熱により結晶粒の成長を抑制できるため, 含まれるクラック長も全般的に小さくできると考えられる.

4-4 HP 法による試料との特性比較

表 5 に, 本実験で作製した SPS 法による TiB₂-B₄C 系焼結体と, 全く同じ粉末配合条件で HP 法により作製した焼結体の機械的及び電気的特性を比較した結果を示す. 組成は, 共に B₄C を 0~100mol(20mol%ステップ)変化させた系とし, また, HP 法の焼結条件は, Ar 雰囲気中で温度 1950°C, 時間 60min, プレス圧 31.2MPa である.

表に示すように, SPS 法と HP 法とは極端な特性上の差は見られなかったが, 異なる点を以下に列挙した. ①SPS 法により作製した TiB₂, B₄C 単体組成での相対密度はそれぞれ 90.3, 92.8%であり, HP 法の場合と比較してそれぞれ 7.0, 6.0%も低い値であった. 複合組成での相対密度も若干(1%程度)低めであった. また, SPS 法の場合は, 60mol%B₄C を含む場合に最も相対密度(97.2%)が向上したが, HP 法では, 20mol%B₄C を含む場合(98.9%)であった. ②ピッカ

ース硬度は、SPS 法の場合複合組成範囲でいずれも高い一定値(約 30GPa)を示した。一方、HP 法の場合、B₄C 含有量に比例して直線的に向上した。③3 点曲げ強度は、全体的に SPS 法が高めであった。結晶粒が成長しなかったためと推定される。一方 K_{IC} は、SPS 法の方が低かった。④破壊エネルギー_{IF}及びクラック長 2C は、HP 法の 50~70%程度と共に小さめであった。⑤電気伝導度は、SPS 法が若干低めである。相対密度がやや低いこと、及び、結晶粒が小さいので粒界面での電気抵抗が大きくなるためと推定される。

SEM 組織の比較では、SPS 法による図 9(a)の TiB₂ 組成の場合、微細な組織(粒径 2~3 μ m)であり、原料粉末からの粒成長が殆ど生じていなかったが、HP 法⁷⁾の場合は、結晶粒(約 4 μ m以上)の成長が認められた。また、(f)の B₄C 組成では、破面は共にガラス面のように滑らかであったが、気孔については、HP の場合には殆ど無かったのに対し、SPS 法の場合は対照的にかなり存在していた。

表 5 TiB₂-B₄C 系複合セラミックスの焼結体作製における SPS 法と HP 法の特長比較

焼結法	SPS 法(本実験)	HP 法
焼結条件(温度)	1680-1750°C	1950°C
(時間)	12min	60min
(型圧力)	40MPa	31.2MPa
組成	TiB ₂ -B ₄ C 系	TiB ₂ -B ₄ C 系
相対密度[%]	90.3-97.2	97.2-98.9
硬度[GPa]	20.4-30.4	19.9-36.2
曲げ強度[MPa]	395-770	400-705
破壊靱性 [MPa·m ^{1/2}]	3.71-5.99	5.23-8.05
ヤング率[GPa]	426-549	472-591
剛性率[GPa]	171-233	198-265
縦波音速[km/s]	11.0-18.5	11.8-15.3
横波音速[km/s]	7.54-8.83	7.79-8.95
ポアソン比	0.12-0.28	0.11-0.21
表面粗さ Ra[nm]	20.9-39.1	25.6-35.3
破壊エネルギー[J/m ²]	12.9-38.5	22.8-58.9
クラック長[m]	26.8-56.1	70.7-142.3
電気伝導度[MS/m]	1.70×10 ⁻⁵ -6.14	1.30×10 ⁻⁵ -8.02

4-5 金型素材としての有効な組成

本実験で作製した B₄C を 40~60mol%含む TiB₂-B₄C 複合体は、硬度、曲げ強度及び導電性が高く、また、表面粗さも小さいことから、放電加工可能な金型素材として、極めて有望と思われる。但し、破壊靱性がやや低いため、もう一段の工夫を行う必要がある。SPS 法は、HP 法や常圧焼結法と比較して短時間(1 回の加熱冷却全所要時間 3 時間程度)に能率よく焼結可能であり、工業的にも特性的にも重要な価値を持つと思われる。

5. 総 括

TiB₂ と B₄C 粉末より TiB₂-B₄C 系複合セラミックス焼結体を、真空中、温度 1680-1750°C、時間 12min、プレス圧 40.0MP の条件で放電プラズマ焼結(SPS)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) B₄C を 40~60mol%含む TiB₂-B₄C 複合体は、焼結助剤無添加で相対密度 95.9~97.2%に緻密化を図ることができ、その機械的特性は、ビッカース硬度 30.2~30.4GPa、3 点曲げ強度 737~770MPa、破壊靱性(K_{IC}) 4.99~5.99MPa·m^{1/2}、ヤング率 459~480GPa、平均表面粗さ(Ra)20.9~25.3nm を示し、TiB₂、B₄C それぞれ単体組成より大幅な特性の向上が見られた。
- (2) 上記複合体の破壊エネルギーは 25.8~38.9J/m²、含有するクラック長さは 26.8~42.1 μ m と推定された。
- (3) 上記複合体の電気伝導度は 0.253~1.32MS/m を示し、安定に放電加工ができる材料である。
- (4) 温度 1950°C、時間 3.6ks、プレス圧 31.2MPa で行ったホットプレス(HP)法による同じ組成系と比較して、SPS 法による試料は極端な特性上の差異がなかった。
- (5) SPS 法は、短時間で緻密な焼結体が能率よく作製でき、特性も良好で実用的である。

参 考 文 献

- 1) 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)
- 2) 森山実, 青木博夫, 小林義一, 鎌田喜一郎: 各種焼結助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)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 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)

- 6) 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)
- 7) 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)
- 8) 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—型素材への応用における基礎特性評価—. 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)
- 9) J. Casting, P. Costa: "Boron and Refractory Borides ed. by Vlado I. Matkovich", Springer-Verlag, pp.390-412 (1977)
- 10) Ronald 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)
- 11) Francois Thévenot: "Boron carbide —A comprehensive review", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.6, No.4, pp.205-225(1990.4)
- 12) A.K. Suri, C. Subramanian, J.K. Sonber, T.S.R.C. Murthy: "Synthesis and consolidation of boron carbide: a review", *International Materials Reviews*, Vol.55, No.1, pp.4-40(2010)
- 13) Diletta Sciti, Simone Failla, Servet Turan, Umut Savaci, Pietro Galizia: "Properties and ballistic tests of strong B₄C-TiB₂ composites densified by gas pressure sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.43, No.4, pp.1334-1342 (2023.4)
- 14) S. Tuffé, J. Dubois, G. Fantozzi, G. Barbier: "Densification, microstructure and mechanical properties of TiB₂-B₄C based composites", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol.14, No.5-6, pp.305-310 (1996.2)
- 15) Suzuya Yamada, Kiyoshi Hirao, Yukihiko Yamauchi, Shuzo Kanzaki: "High strength B₄C-TiB₂ composites fabricated by reaction hot-pressing", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.23, No.7, pp.1123-1130(2003.6)
- 16) Dewen Wang, Songlin Ran, Lu Shen, Huifeng Sun, Qing Huang: "Fast synthesis of B₄C-TiB₂ composite powders by pulsed electric current heating TiC-B mixture", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.35, No.3, pp.1107-1112 (2015.3)
- 17) Wenchao Guo, Qianglong He, Aiyang Wang, Tian Tian, Chun Liu, Lanxin Hu, Weimin Wang, Hao Wang, Zhengyi Fu: "Effect of TiB₂ particles on microstructure and mechanical properties of B₄C-TiB₂ ceramics prepared by hot pressing", *Ceramics International*, Vol.49, No.3, pp.4403-4411(2023.2)
- 18) Mamoru Omori: "Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)", *Materials Science and Engineering A Structural Materials*, Vol.287, No.2, pp.183-188(2000)
- 19) 鍋田正雄: 放電プラズマ焼結(SPS)法によるセラミックス焼結の現状と将来性. *セラミックス*, Vol.49, No.2, pp.91-96(2014.2)
- 20) Zhijian Shen, Mats Johnsson, Zhe Zhao, Mats Nygren: "Processing Science - Spark Plasma Sintering of Alumina", *Journal of the American Ceramic Society - Including Communications of the American Ceramic Society*, Vol.85, No.8, pp.1921-1927(2002)
- 21) W. Li, L. Gao: "Rapid sintering of nanocrystalline ZrO₂(3Y) by spark plasma sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.20, No.14, pp.2441-2446(2000)
- 22) Z. Pan, W. Pan, R. Li: "Preparation of SiC Ceramics by Spark Plasma Sintering", *Key Engineering Materials*, Vol.224, pp.713-716(2002)
- 23) D. S. Perera, M. Tokita, S. Moricca: "Comparative study of fabrication of Si₃N₄-SiC composites by spark plasma sintering and hot isostatic pressing", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.18, No.4, pp.401-404(1998)
- 24) T. Nishimura, M. Mitomo, H. Hirotsuru, M. Kawahara: "Fabrication of silicon nitride nanoceramics by spark plasma sintering", *Journal of Materials Science Letters*, Vol.14, No.15, pp.1046-1047(1995)
- 25) 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)
- 26) 中澤達夫, 藤原勝幸, 押田京一, 服部忍, 森山実: 「電気・電子材料」, pp.144-148, コロナ社(2005.1)
- 27) 阿部弘, 川合実, 菅野隆志, 鈴木恵一朗: 「エンジニアリングセラミックス」, pp.132-159, 技報堂出版(1984.9)
- 28) 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)