

ホットプレス法による $\text{TiB}_2\text{-ZrB}_2$ 系セラミックス

焼結体の作製とその機械的特性*

森 山 実**

Fabrication and Mechanical Properties of
Hot-pressed $\text{TiB}_2\text{-ZrB}_2$ Ceramic System

Minoru MORIYAMA

The $\text{TiB}_2\text{-ZrB}_2$ ceramic system, which have high hardnesses and electrical conductivities, were sintered by the hot-pressing method from the mixed powders of TiB_2 and ZrB_2 . The mixed powders with the compositions from TiB_2 to ZrB_2 (0.2mol step) were calcined at 1450°C and then hot-pressed at 2000°C for 3.6ks under a pressing pressure of 32MPa in ambient Ar gas of normal pressure. As a result, the system had the solid solutions between TiB_2 and ZrB_2 crystal structures. The $(\text{TiB}_2)_{0.6}(\text{ZrB}_2)_{0.4}$ ceramics, for example, had the relative density of 96.5%, hardness of 33GPa, flexural strength of 354MPa, fracture toughness (K_{IC}) of $3.87\text{ MPa m}^{1/2}$ and Young's modulus of 449GPa. The ceramics is expected to use as ceramic mold materials that can form with electrical discharge machine, corrosion-resistant electrode materials, and electro-conductive high-temperature structural materials.

キーワード： 固溶体, ホットプレス, TiB_2 , ZrB_2 , 機械的特性

1. 緒 言

遷移金属基各種ほう化物セラミックスは、①金属並の導電性があるため放電加工が可能である、②各種セラミックス中でも高い硬度や強度を示す、③融点、耐酸化性、化学的安定性が高いなどの特徴を持つ^{1)~7)}。このため、セラミックスモールド素材、耐食性の電極材料並びに導電性を有する耐熱構造材料として有望である。遷移金属基各種ほう化物セラミックスの中でも特に TiB_2 及び ZrB_2 は、共に、六方晶型(AlB_2 型)の結晶構造⁸⁾を持ち、非常に硬い特性を有し、また、あらゆるセラミックス中最も導電性が高い特徴を持つ。本研究では、 TiB_2 から ZrB_2 まで 0.2mol ステップで組成を変化させた系について、高純度 Ar ガス雰囲気中 2000°C

で 3.6ks 間プレス圧 32MPa でホットプレス焼結し、得られた焼結体の機械的及び電気的特性を評価した。以下、その詳細を報告する。なお、著者は、遷移金属基非酸化物系セラミックスのホットプレス焼結体及び常圧焼結体の機械的・電気的特性、並びに、焼結に有効な助剤等について一連の研究^{9)~12)}を既に報告したが、本研究もこの一環である。

2. 実験方法

2-1 試料の作製

表 1 に、原料として用いた TiB_2 粉末と ZrB_2 粉末 (共に日本新金属製) の組成と平均粒径を示す。

* 1997年8月1日 日本セラミックス協会第13回関東支部研究発表会にて発表

** 電子制御工学科助教授

原稿受付 1997年9月30日

共に、ほぼ化学量論組成の粉末を用いた。TiB₂粉末と ZrB₂粉末を 0.2mol ステップづつ混合割合を変えて計量し、乳鉢内で十分混合後黒鉛容器に入れ、高純度 Ar ガス中 1450°C で 5.4ks 間仮焼した。仮焼後の粉末を乳鉢を用いて粉碎し、エタノールとバインダー（中京油脂製 セルナ SE-604）を加え、ボールミルを用いて 86.4ks 間混合・粉碎し、スラリーを作製した。スラリーをトレイに移し自然乾燥させた後乳鉢を用いて粉碎し、ふるいを通して直径約 50~100 μm の顆粒を作製した。金型に所定量の顆粒を詰め、パイプレータを用いて均一に充填した後、油圧プレスを用いて成形圧 98MPa で直径約 40mm 厚さ約 10mm に予備成形した。成形体を 600°C まで徐々に加熱して脱バインダー後、内径約 40mm の黒鉛製ダイスに入れ、高純度 Ar ガス雰囲気中 2000°C で 3.6ks 間、プレス圧 32MPa でホットプレス焼結した。得られた焼結体をダイヤモンドカッターを用いて切出し、約幅 4mm×高さ 3mm×長さ 30~40mm の JIS 曲げ試験片と約幅 10mm×高さ 7mm×長さ 15mm の音速・ヤング率測定試験片を作製し、試験片表面を SiC 砥粒を用いて研磨後、供試料とした。

2-2 特性測定

焼結体のかさ密度は、固体比重測定方法（JIS Z 8807）に従い、50 μm³容量の Gay-Lussac 型比重瓶にパラフィンでコーティングした焼結試料を入れて測定した。

相対密度は、かさ密度を理論密度で除した値で示した。なお、理論密度は、TiB₂の X線密度(4590kg m⁻³)¹³と ZrB₂の X線密度(6090kg m⁻³)¹³を基準として複合則より求めた。

焼結体の結晶構造は、Cu ターゲットを用いた X線回折装置（管電圧 40kV、管電流 20mA）を用い、焼結体の粉碎試料を用いて同定した。

格子定数は、X線回折で用いた粉碎試料に Si 粉末を混合し、内部標準法¹⁴により測定した。TiB₂-ZrB₂系試料の測定格子面は、高回折角にピークが現れる(211)面及び(300)面とした。なお、TiB₂の格子定数は、a 軸：0.303034nm、c 軸：0.322953nm であり¹⁵、ZrB₂のそれは、a 軸：

0.3168708nm、c 軸：0.3530021nm である¹⁶。

電気伝導度は、JIS 曲げ試験片を用い、電圧降下法（4端子法）¹⁷を用いて、電流 0.5~2.0A の範囲で測定した。電圧端子間の距離は 17.8mm である。

焼結体中の ZrB₂含有量は、X線回折法による格子定数測定値から Vegard の法則¹⁴に従って ZrB₂量を定量分析した。

硬度は、Vickers 微小硬度計を用い、圧子荷重を 9.8N とし測定した。

曲げ（抗折）強度の測定は、3点曲げ法（JIS R 1601）により行った。クロスヘッドの降下速度を 83 μm s⁻¹とし、支点間距離は 18mm とした。

破壊靱性（K_{IC}）の測定は SENB（Single-Edge Notched Beam）法^{18)~19)}に従い、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ノッチ（実測のノッチ幅は 0.161mm）を入れ、3点曲げ法により曲げ荷重を測定し、次式より求めた。

$$K_{IC} = \frac{3PS}{2BW^2} \sqrt{a} Y \quad [Pa m^{1/2}] \quad (1)$$

但し、a：クラック（ノッチ）長(m)、P：曲げ荷重(N)、S：スパン長（15mm）、B：試験片の幅（約 4mm）、W：試験片の高さ（約 3mm）、Y：形状係数である。K_{IC}の計算には、若井ら²⁰による近似計算式を用いた。

音速、Young 率、剛性率及び Poisson 比の測定は、JIS R 1602 に従い、周波数 5MHz のインパルス波形を用いた超音波法により求め、その校正には透明石英ガラスを用いた。

以上、測定したサンプル数は、格子定数測定および元素定量分析を除き全て 8~15 点であり、データの代表値とバラツキは、平均値と標準偏差値で示した。

3. 結果と考察

3-1 SEM 組織

Table 1 Compositions and mean particle diameters of the raw powders.

Powder	Compositions							Mean particle diameter (μm)
	Ti	Zr	B	C	N	O	Fe	
TiB ₂	66.95	0	31.41	0.26	0.37	0.9	0.11	1.59
ZrB ₂	0	80.02	18.72	0.03	0.17	1.06	0	2.12

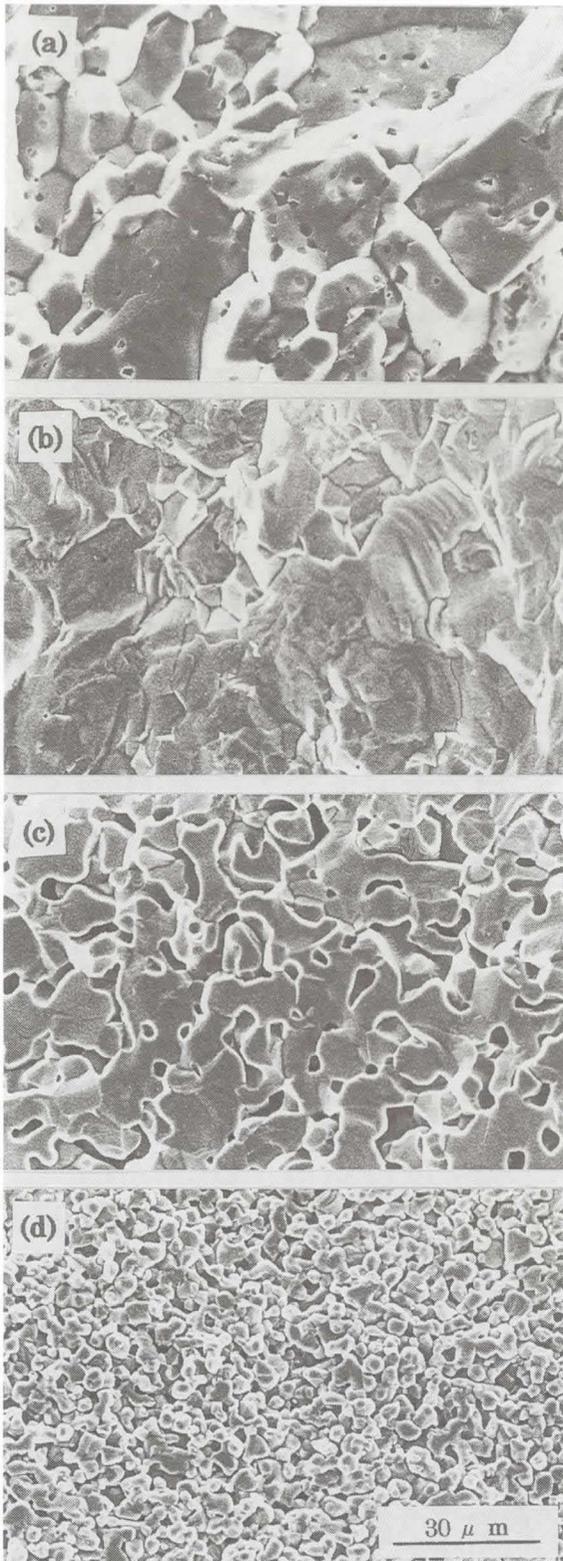


Fig.1 SEM micrographs showing fracture surfaces of TiB_2 - ZrB_2 system for (a) TiB_2 , (b) $(TiB_2)_{0.6}(ZrB_2)_{0.4}$, (c) $(TiB_2)_{0.2}(ZrB_2)_{0.8}$, (d) ZrB_2 compositions. The TiB_2 - ZrB_2 system were sintered by hot-pressing with mixed TiB_2 and ZrB_2 powders at $2000^\circ C$ for 3.6ks under a pressing pressure of 32MPa in Ar.

図1に、 TiB_2 - ZrB_2 系混合粉末を98MPaの圧力で予備成形後、Arガス中 $2000^\circ C$ で3.6ks間プレス圧32MPaでホットプレス焼結した試料の破面のSEM組織を示す。(a)と(b)に示す TiB_2 、 $(TiB_2)_{0.6}(ZrB_2)_{0.4}$ 組成の場合、結晶粒の成長と緻密化の促進(焼結の進展)が見られた。一方、(c)と(d)に示す $(TiB_2)_{0.2}(ZrB_2)_{0.8}$ 、 ZrB_2 組成の場合は気孔が多数観察され、焼結は余り進んでいなかった。このように、 TiB_2 側では ZrB_2 側よりも焼結の促進が見られた。

3-2 密度

図2に、組成に対するかさ密度、理論密度、相対密度の変化を示す。かさ密度を理論密度で除して求めた相対密度は、 $(TiB_2)_{0.8}(ZrB_2)_{0.2}$ 組成のとき最高値約97.9%に達し、 $(TiB_2)_{0.2}(ZrB_2)_{0.8}$ 組成で最低値約91.1%を示した。

3-3 結晶構造及び格子定数

図3に、 TiB_2 から ZrB_2 まで0.2molステップで組成を変化させた場合のX線回折パターンの変化を示す。(211)面及び(300)面の回折角は、 TiB_2 から ZrB_2 までの組成変化に対して連続的に変化した。図4に、これらの回折角より求めた $(TiB_2)_x(ZrB_2)_y$ の格子定数の変化を示す。a軸、c軸とも組成変化と共に直線的に変化していることから、 TiB_2 と ZrB_2 は全率固容体を形成していると考えられる。なお、両端の TiB_2 、 ZrB_2 単独組成での格子定数は、Powder Diffraction File記載の値(15)~(16)とほぼ一致した。

3-4 硬度及び曲げ強度

図5に、 TiB_2 から ZrB_2 までの組成変化に対する

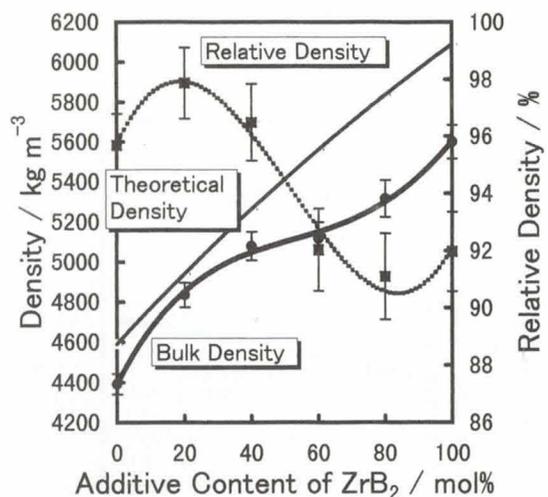


Fig.2 Bulk density, theoretical density and relative density as a function of ZrB_2 additive content for TiB_2 - ZrB_2 system.

Vickers 硬度と 3 点曲げ強度を示す。硬度は、 $(\text{TiB}_2)_{0.6}(\text{ZrB}_2)_{0.4}$ 組成のとき最高値約 33.0GPa を示し、 TiB_2 単独組成の 19.0GPa, ZrB_2 単独組成の 15.1GPa より約 2 倍向上した。一方、3 点曲げ強度も $(\text{TiB}_2)_{0.6}(\text{ZrB}_2)_{0.4}$ 組成のとき最高値 354MPa を示した。

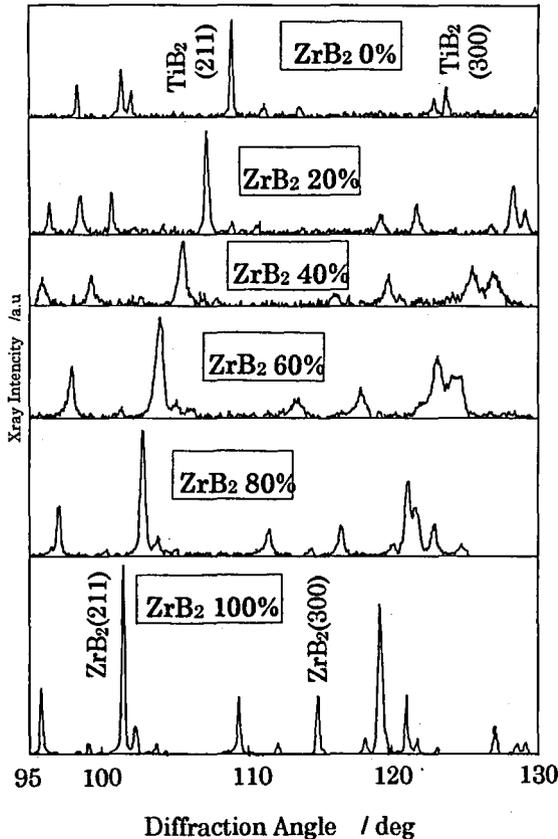


Fig.3 X-ray diffraction pattern for the hot-pressed samples of TiB_2 - ZrB_2 system. The peak diffraction angles of (211) and (300) planes for TiB_2 - ZrB_2 system decreased with ZrB_2 additive content.

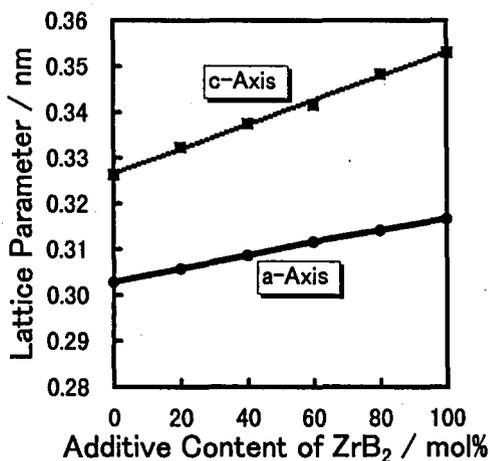


Fig.4 Lattice parameter of hot-pressed TiB_2 - ZrB_2 system as a function of ZrB_2 additive content.

3-5 Young 率及び剛性率

図 6 に、超音波インパルス法で求めた Young 率及び剛性率の変化を示す。共に、相対密度の変化と同じ傾向を示し、 $(\text{TiB}_2)_{0.6}(\text{ZrB}_2)_{0.4}$ 組成のとき Young 率 511GPa, 剛性率 224GPa の最高値を示した。

3-6 破壊靱性値及び Poisson 比

図 7 に、SENB 法で求めた破壊靱性値(K_{Ic})及び Poisson 比の変化を示す。 K_{Ic} は、 $(\text{TiB}_2)_{0.6}(\text{ZrB}_2)_{0.4}$ 組成で最大値約 $3.9\text{MPa m}^{1/2}$ を示したが、 TiB_2 , ZrB_2 単独組成の値(それぞれ 3.62 , $3.54\text{MPa m}^{1/2}$)と比較して大きくは向上しなかった。Poisson 比は、 $0.1\sim 0.2$ 程度であった。

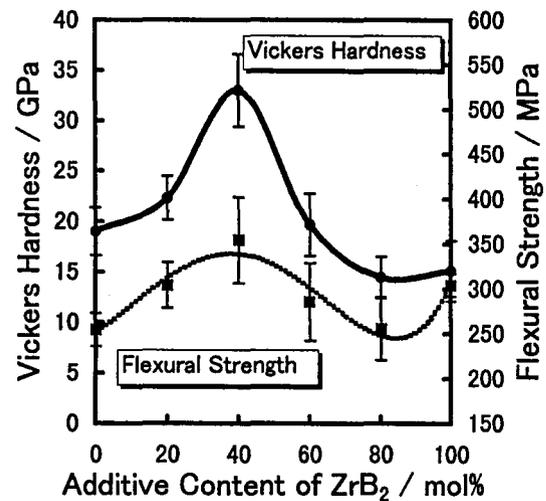


Fig.5 Vickers hardness and flexural strength for TiB_2 - ZrB_2 system as a function of ZrB_2 additive content.

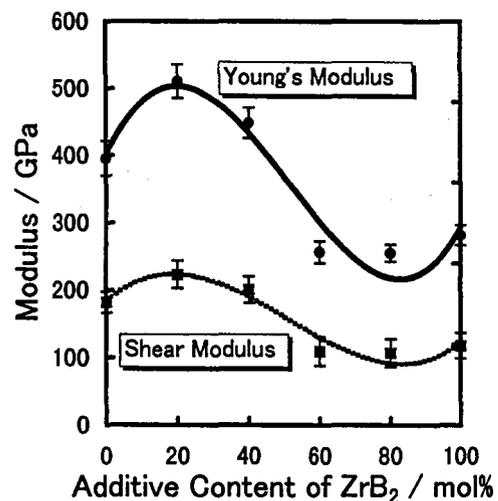


Fig.6 Young's modulus and shear modulus for TiB_2 - ZrB_2 system as a function of ZrB_2 additive content.

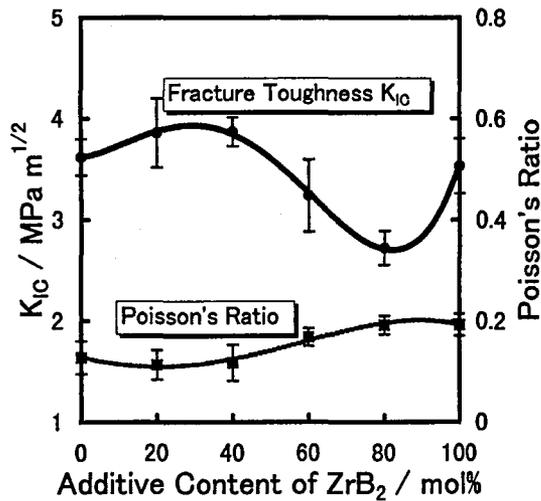


Fig.7 Fracture toughness (K_{1C}) and Poisson's ratio for $\text{TiB}_2\text{-ZrB}_2$ system as a function of ZrB_2 additive content.

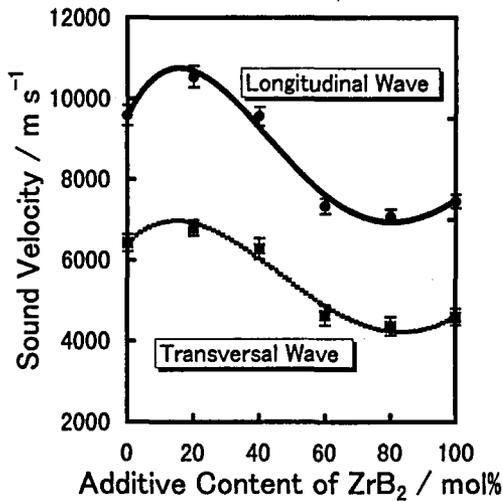


Fig.8 Sound velocity of ultrasonic impulse for $\text{TiB}_2\text{-ZrB}_2$ system as a function of ZrB_2 additive content.

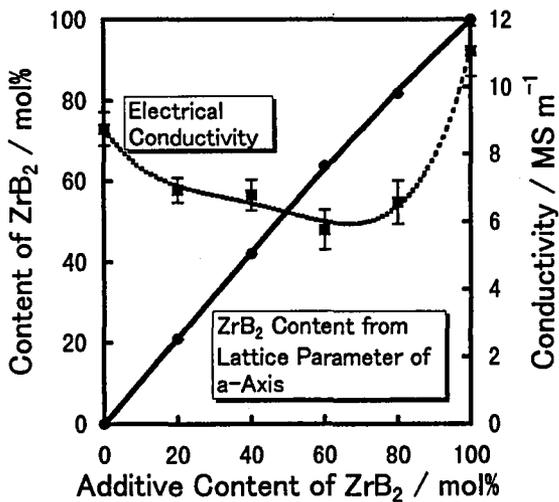


Fig.9 Content of ZrB_2 and electrical conductivity for hot-pressed $\text{TiB}_2\text{-ZrB}_2$ system.

3-7 縦波及び横波音速

図8に、5MHzの超音波インパルスを用いた縦波及び横波音速を示す。 $(\text{TiB}_2)_{0.8}(\text{ZrB}_2)_{0.2}$ 組成のとき、それぞれ 10500 m s^{-1} 、 6800 m s^{-1} の最高値を示した。

3-8 ZrB_2 含有量及び電気伝導度

図9に、格子定数の値より求めた ZrB_2 含有量と4端子法で測定した電気伝導度を示す。 ZrB_2 含有量は、ほぼ初期の粉末添加量そのままが焼結体中に含有されていた。

電気伝導度は、 TiB_2 、 ZrB_2 単独組成の場合はそれぞれ 8.76 、 11.1 MS m^{-1} と高かったが、混合体(固容体)組成では、約 $5.8\sim 6.9\text{ MS m}^{-1}$ に低下した。これは、固容体形成に起因する結晶構造の乱れが、電界に基づく電子の運動を妨げ、電子のドリフト速度を低下させたからである。なお、 $(\text{TiB}_2)_{0.4}(\text{ZrB}_2)_{0.6}\sim(\text{TiB}_2)_{0.2}(\text{ZrB}_2)_{0.8}$ 付近で電気伝導度が低下しているのは、相対密度が低下していることが原因と思われる。

3-9 常圧焼結体との比較

図10に、同じ焼結温度・焼結時間で焼成したホットプレス(HP)焼結体(本研究)と常圧焼結体の相対密度を比較した結果を示す。常圧焼結体は、高純度Arガス中 1450°C で 5.4 ks 間仮焼して粉碎後、 98 MPa の圧力で金型成形し、脱バインダー処理後高純度Arガス 1.2 atm 中 2000°C で 3.6 ks 間焼結を行ったものである。即ち、HP焼結体と常圧焼結体との差は、本焼結の 2000°C で 3.6 ks 間に 32 MPa のプレス圧を加えたか、加えなかったかの違いだ

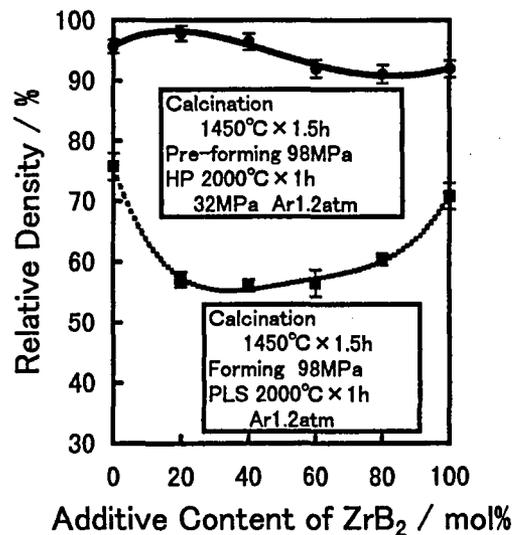


Fig.10 Comparison of relative densities of $\text{TiB}_2\text{-ZrB}_2$ system fabricated by hot-pressed method and pressureless sintering.

けで他の条件は同じである。図に示すように、相対密度は、ホットプレスした場合は90%以上の相対密度が得られたのに対し、常圧焼結した場合は、56.2~75.7%であり、特に混合組成では、56.2~60.4%の低密度であった。常圧焼結体の硬度、曲げ強度などの機械的特性も、相対密度と同様の傾向を示し、低い値であった。

4. 総括

TiB₂からZrB₂まで0.2molステップで組成を変化させた系について、高純度 Ar ガス雰囲気中2000℃で3.6ks間プレス圧32MPaでホットプレス焼結し、得られた焼結体の機械的及び電気的特性を評価したところ、次のことがわかった。

- (1) TiB₂とZrB₂は、全率固溶体を形成した。
- (2) 相対密度は、(TiB₂)_{0.8}(ZrB₂)_{0.2}組成のとき最高値約97.9%に達し、(TiB₂)_{0.2}(ZrB₂)_{0.8}組成で最低値約91.1%を示した。
- (3) 焼結体の機械的特性は、(TiB₂)_{0.6}(ZrB₂)_{0.4}組成のとき最も向上した。概略、相対密度96%、硬度33GPa、曲げ強度354MPa、破壊靱性値(K_{IC})3.8MPa m^{1/2}、Young率448GPaであった。
- (4) (TiB₂)_{0.6}(ZrB₂)_{0.4}組成の焼結体の電気伝導度は、TiB₂、ZrB₂それぞれ単独組成の場合と比較して低下したが、鋼なみの導電性(6.8MS m⁻¹)は保持していた。
- (5) 相対密度は、ホットプレス焼結した場合(91.1~97.9%)と常圧焼結した場合(56.2~75.7%)とではかなり異なり、本セラミックスでは、ホットプレスの効果が非常に大きかった。

参考文献

- 1) B.Post, F.W.Glaser and D.Moskowitz, *Acta Metallurgica*, 2(1954) pp.20-25.
- 2) I.E.Campbell 編 (河嶋千尋ら訳): “高温工学”, コロナ社 (1963) pp.140-161.
- 3) ファインセラミックス事典編集委員会編: “ファインセラミックス事典”, 技報堂(1987) pp.724-742.
- 4) R.Telle: *Scientific Forum (cfi/Ber)*, 71 (1994) pp.309-316.
- 5) 中野喜久男: セラミックス, 24 (1989) pp.500-508.
- 6) 万波和夫, 酒井恒蔵, 奥宮正太郎: *Yogyo-Kyokai-Shi*, 94(1986) pp.204-223.
- 7) 斎藤 肇: “ファインセラミックスの活用(上)”, 大河出版 (1986) pp.116-122.

- 8) ゲ・ヴェ・サムソフ, イ・エム・ヴィニツキー: “高融点化合物便覧”, 日・ソ通信社 (1977) pp.42-101.
- 9) 森山実, 鎌田喜一郎, 小林義一: セラミックス論文誌, 99 (1991) pp.286-291.
- 10) 森山実, 青木博夫, 小林義一, 鎌田喜一郎: *J. Ceram. Soc. Japan*, 101 (1993) pp.279-284.
- 11) 森山実, 青木博夫, 鎌田喜一郎: *J. Ceram. Soc. Japan*, 103 (1995) pp. 844-849.
- 12) 森山実, 青木博夫: *J. Ceram. Soc. Japan*, 104 (1996) pp.333-339.
- 13) ゲ・ヴェ・サムソフ, イ・エム・ヴィニツキー: “高融点化合物便覧”, 日・ソ通信社 (1977) pp.102-120.
- 14) 理学電機分析センター: “X線回折の手引”, 理学電機 (1982) pp.66-71.
- 15) JCPDS Powder Diffraction File Card No.35-0741 (TiB₂).
- 16) JCPDS Powder Diffraction File Card No.34-0423 (ZrB₂).
- 17) 阿部武雄, 村山 実: “電気・電子計測”, 森北出版 (1988) pp.73-74.
- 18) L.A.Simpson: *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 (1974) pp. 151-154.
- 19) 松野外男, 若井史博, 岡田正見, 奥田博: 窯協, 90 (1982) pp. 227-234.
- 20) 若井史博, 阪口修司, 松野外男: 窯協, 93 (1985) pp. 479-480.