論文・Paper

ホウ化ジルコニウムのホットプレス焼結 における圧力の効果

速水 諒三・岩佐美喜男・木下 実

(大阪工業技術試験所)

ホウ化ジルコニウム, ZrB_2 のホットプレス中のち密化及び焼結体の硬さに及ぼす圧力の効果について調べた。ホットプレスは黒鉛型を用い, $1600\sim 2250^\circ\text{C}$, 最高 1200 kg/cm^2 の条件で行った。なお, 400 kg/cm^2 以上の圧力でホットプレスする場合は高強度カーボンで作った型を用いた。

ZrB_2 のち密化は圧力を増すことで促進され, この効果は 2000°C 付近の温度でのホットプレスで特に著しかった。粉末が細かいほどち密化は速いが, 圧力効果については粗い粉末の場合により顕著であった。95% 密度を得るための圧力効果について実験式を得た。

一般に高温, 高圧で作った試料ほど, すなわち高密度の試料ほどロックウェル硬さが大きかった。しかし高温であるが低い圧力でホットプレスして得られた試料の方が, 同じ密度である低温, 高圧力で得られた試料よりも硬さが大きいことが認められた。 2050°C 又はそれ以上の温度で作られた相対密度が 0.9 以上の試料は 85 から 88 のロックウェル硬さを示した。このロックウェル硬さはマクロな硬さであって, 試料を形成している粒子の結合の強さを反映しているものと考えられる。微構造の観察から試料中の気孔あるいは空けきは 2000°C 付近で丸味を増すことが認められた。したがってこのような高温で粒子間の結合が強固になるものと考えられる。これらのことから, 圧力は主としてち密化を促進することに効果があり, 一方温度は硬さを増すのに効果があると考えられる。したがって, 十分に焼結した, 硬さの大きい ZrB_2 焼結体を得るためには, 高い圧力とともに 2000°C 以上の温度でホットプレスする必要がある。

(1978年1月20日受付)

Effects of Applied Pressure on Hot-Pressing of ZrB_2

Ryozo HAYAMI, Mikio IWASA and Makoto KINOSHITA

(Government Industrial Research Institute, Osaka, Ikeda-shi 563)

The effects of applied pressure on the densification during hot-pressing and the hardness of zirconium diboride, ZrB_2 , compacts were investigated. Hot-pressing experiments were carried out in graphite dies at the temperatures of 1600° to 2250°C and at the pressures up to 1200 kg/cm^2 . High strength carbon was used as the die materials for the hot-pressing at above 400 kg/cm^2 .

The densification of ZrB_2 compacts was accelerated by increasing pressure, and this pressure effect was especially clear in hot-pressing at around 2000°C . The finer the raw powder was, the quicker the densification took place, but the pressure effect appeared more remarkably in hot-pressing of coarse powder. Empirical equations were deduced of the pressure effect on realizing 95% density.

Generally, the compacts prepared at high temperatures and pressures, namely having high densities, showed high Rockwell hardness. However, it was observed that the compacts hot-pressed at high temperatures but low pressures gave higher hardness than those at low temperatures but high pressures having the same density. The compacts of the relative densities over 0.9 prepared at 2050°C or above showed the Rockwell hardness of 85 to 88. Rockwell hardness is thought to be macroscopic and to reflect the bonding strength of the particles constituting the compacts. Observation of the microstructures revealed the pores or the voids in the compacts became round at about 2000°C , therefore, at these high temperatures the bonding between the particles was thought to become firmly. These facts mean

that the pressure is mainly effective on accelerating the densification and the temperature is effective on increasing the hardness. Therefore, in order to prepare well sintered ZrB_2 compacts with high hardness hot-pressing should be done at above 2000°C as well as higher pressure.

[Received January 20, 1978]

1. 緒 言

黒鉛を型材とするホットプレスは、従来 200~300 kg/cm² 程度の圧力で行われることが多い。これは型が電極用炭素材から作られているのが普通であるため、その強度（例えば曲げ及び圧縮強さがそれぞれ 300 及び 700 kg/cm² 程度）以内で使用するすることによる制限値であって、この圧力がホットプレスで最適というわけではない。一般に圧力が高いほど密化速度は大であって、試料中にラミネーションが起こるなどの不具合がない限り高い圧力を加えることが望ましい。その圧力は一軸加圧のピストン・シリンダー型の場合は約 7000 kg/cm² であるとされている¹⁾。ところが通常のホットプレス型の構成を用いる限り、1000~2500°C のホットプレス温度でこのような高压に耐える材質はなく、特殊な耐圧容器を用いる高压ホットプレスでのみ到達できる値である。一方、常圧焼結に比べてのホットプレスの短所、すなわち非効率性や形状及び寸法の制限などは高压ホットプレスでは一層著しく、特殊な場合を除いては工業的に製品を作るのに不適当である。ホットプレス温度が 1400°C 以下の場合には最終的に密化に hot isostatic press (HIP) が有効に使用される²⁾。また通常の一軸加圧型ではアルミナが 2000 kg/cm²、炭化ケイ素が 3000 kg/cm² までの圧力で使用できる材質であるが、これらも最高使用温度がそれぞれ約 1200° 及び 1500°C に制限される³⁾。結局ホットプレス焼結に 2000°C もの温度を必要とする高温材料に対しては、工業的製造を目標とする限り、現在では黒鉛を型材とする通常型ホットプレスによらざるを得ない。そしてこの場合の最高使用条件は 2500°C、700 kg/cm² 程度と考えられている²⁾。

最近、従来品よりも高強度の黒鉛材が市販されるようになった。したがって通常型ホットプレスでもこれを型材とすれば圧力をかなり高めることができるのであろう。この報告はホウ化ジルコニウム、 ZrB_2 のホットプレス焼結に及ぼす圧力の効果を調べたものであるが、高強度黒鉛材を使用することにより圧力を 1200 kg/cm² ままで高めることができた。

ZrB_2 を常圧で多少とも焼結させるには、10 μ m 程度の粒子の場合、2200~2400°C の温度を必要とし、焼結をアルゴンふん囲気中あるいは真空中で行うときにはホウ素の揮発によるかなりの重量減少と組成変化を伴う¹⁾。ホットプレス焼結ではこのような不都合は起こらないが、200 kg/cm² の圧力では相対密度 95% 以上の緻密な焼結体を得るためには、3~5 μ m の粒子で 2100°C 以上、

—325 メッシュの粒子で 2400°C 以上の温度を必要とする⁴⁾。高温になるほど粒子が大きくなって焼結体の機械的強度は低下し、また型材との反応も著しくなるので焼結温度は低い方が望ましい。高压は焼結温度を下げる一手段と考えられ、10000 kg/cm² を超える超高压力焼結ではベリリアなどの例にみられるようになりかなり低い温度で理論密度に極めて近い焼結体が得られている⁵⁾。 ZrB_2 については今までに 300 kg/cm² までの範囲でその焼結に対する圧力の効果が調べられている⁶⁾。

2. 実験方法

2.1 原 料

アメリカの Cerac 社製及びドイツの Starck 社製の 2 種類の ZrB_2 粉末を使用した。この粉末の粒度を自動粒子径解析装置 (Micromeritics 社, Sedigraph 5000) によって測定した結果を図 1 に示す。Cerac 社の粉末（以後 C 粉末と記す）は中心値約 15 μ m、Starck 社の粉末（S 粉末）はこれより細かくて約 10 μ m である。純度は S 粉末がメーカー表示値 99.6%、C 粉末も同程度と思われる。けい光 X 線分析によると両粉末とも、不純物として Fe, Ni, Ti, Co, Cr が検出された。焼結実験に

Fig. 1. Particle size distributions of ZrB_2 powders.

Fig. 2. Schematic view of hot-pressing assembly.

は購入したままの状態で使用した。

2.2 ホットプレス

図2に示すような一軸加圧ピストン・シリンダー型の黒鉛型を使用して高周波誘導加熱した。圧力が 50~300 kg/cm² では普通品材質の型を、それ以上の圧力では高強度カーボン（東洋炭素 IVD-3 及び大和田カーボン OC-7660）を材質とする型を使用した。また 800 kg/cm² 以上の圧力の場合は油圧装置の能力の関係で図2の右下に示すように型の中に入るつぼ状の黒鉛型を入れて加圧面積を小さくし、全荷重があまり大きくならないようにした。

室温時より所定の圧力をかけたまま約 100°C/min の昇温速度で加熱し、所定温度に達してから 30 分間保持した。型にあけた穴の底部の温度を光高温計で測定し、高周波出力を手動で調節して温度を $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内で制御した。充てん試料の収縮状況はラムテーブルの動きをダイヤルゲージで読み取ることににより観察した。

このようにして、最高圧力 1200 kg/cm²、最高温度 2250°C のホットプレスに成功した。得られた成形焼結体の寸法は通常 20×20 mm²、厚さ約 10 mm で、るつぼ型を併用したときは直径 15 mm、厚さ 6~7 mm である。

2.3 焼結体の観察

焼結体の表面に付着した炭素を除去した後、試料を水銀中に押し込んだ時の浮力を測定し、これと空気中の重量とから、かさ密度を求めた。相対密度は ZrB₂ の理論密度を 6.10 g/cm³ として計算した。

加圧軸に垂直な面のロックウェル硬さを測定した。焼結体についてはマイクロな硬さ、すなわちマイクロビッカースやヌーブ硬さが測定されていることが多いが、この場合は硬さに関与する粒子数が少なく、粒子成長が著しいときには、一個の粒子、つまり単結晶の硬さを測定していることにもなりかねず、焼結体全体としての硬さを示すのに必ずしも適しているとは言えない。ロックウェ

ルのようなマクロ硬さには粒子固有の硬さ以外に粒子間の結合の強弱も測定値に反映されるものと考えられ、焼結体の機械的強度を表すのにより適していると思われる。測定はAスケール、すなわちダイヤモンド錐圧子、荷重 60 kg を用いて行った。試料面上、7~10 箇所を測定して平均値を取った。

焼結試料の切断面を鏡面研磨し、70°C に温めた濃リン酸中で 1~2 分間エッチングした後⁷⁾、光学顕微鏡によって微構造を観察した。また試料破断面を走査電顕によって観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 ち密化状況

例として C 粉末を 1800°C、600 kg/cm² の条件でホットプレスした時のち密化の様子をラムテーブルの動きで示したのが図3である。試料の収縮ち密化とともに、ラムテーブルは上方へ動くことになるが、この動きには型を含めて装置全体の昇温に伴う熱膨張が加わるので、昇温初期においてはラムテーブルは下方への動きが勝っている。試料を充てんしない状態で同条件で加熱したときの動きをブランクとして観察してある。2000°C を超えると耐火物や型自体のクリープが加わるので実験、ブランク両曲線ともやや複雑な形となる。

ZrB₂ の急激な収縮は 1650°C 付近より始まり、これ以後の昇温中も収縮は進行するが、定温保持の段階に入ってからには緩慢になり、10 分程度経過した後では一層緩慢となる。したがって 30 分も保持した試料ではそれ以上加熱を続けても、ち密化がほとんど進行しない状態になる。S 粉末については急激な収縮が始まる温度はやや低いようである。圧力が高い時は昇温中の収縮がより急激となる。しかし一般的な状況は同様である。したがっ

Fig. 3. Ram table movements during hot-pressing experiments.

て ZrB_2 焼結体の密度は定温保持の時間よりもその温度及び圧力でほぼ定まるといえる。

3.2 焼結体の微構造

図4に焼結試料の反射顕微鏡写真の例を、また図5に試料破断面の走査電顕写真の例を示す。

1700~1800°C 程度の低い温度で焼結した試料では粒子が単に集合しただけの状態であって、原料粉末の粒度を反映して S 粉末試料の方が細かい粒子より成っている。圧力が高くなると粒子の集合状態は密となる。粒子成長は 2000°C 以下ではほとんど起こっていないようである。2000°C を超えると粒子間の結合も進み、空けきあるいは気孔の形も丸味をもつようになる。2150°C 以上になると気孔は球状となり、粒子成長も著しい。

破断面の走査電顕による観察の結果も上と同様であるが、圧力の効果がより明らに観察される。例えば C 粉末の 1700°C 焼結で、200 kg/cm² と 600 kg/cm² の試料を比較したとき、低い圧力では粒子のつまり方はゆるく、粒子間の結合もわずかであるが、高い圧力になると充てんも密で結合部も多くなっている。高温になるほど気孔が丸くなり、また圧力が高いと気孔の数も少なくなっていることがはっきりと観察される。この走査電顕による観察試料の破断には単に打撃を加えただけである。一般に高温高圧焼結試料ほど、ち密であるために、試料を破壊するのに力があるが、2250°C 焼結試料になるとかえって破断しやすかった。これは結晶粒子が大きくなってじん性に乏しくなることによると思われる。破断は粒子内で起こり、エッチングを行っていないため結晶粒子の大きさについては、高密度試料では反射顕微鏡観察によるほど明らかに観察できない。

3.3 ち密化に対する圧力の効果

図6は C 粉末の焼結試料について密度を圧力の関数として示したものである。圧力の効果はこの実験条件の範囲内で明らかに現れており、2050°C のときに最も顕著にみられる。図7は S 粉末についてのもので、C 粉末に

比べて全体にち密化が良くなっており、圧力の効果は C 粉末ほどには顕著でない。

図8は C 粉末について密度をホットプレス温度の関数として示したもので、各圧力とも 2000~2050°C の間でち密化が著しく進行することがわかる。図9は S 粉末についてのもので、C 粉末に比べて曲線の立ち上がり方は緩やかであるが、2000~2050°C の間でち密化が著しい、という点では C 粉末と同様である。

ホットプレス条件と焼結体の密度の関係を図10に等密度曲線で示した。S 粉末の方がち密化性が良く、同密度の焼結体を得るための焼結条件は緩やかでよい。特に圧力が低いときは C 粉末に比べて約 200°C も低い温度でよいことが分る。

ホットプレスによるち密化度の目標は、 ZrB_2 などの高温材料の場合、一応相対密度が 95% と思われる。図10に基づいてこの相対密度が得られる条件を求め、横軸に圧力の対数を、縦軸に温度をとって示したのが図11でこのような軸の取り方をすると実験条件の範囲内では直線によって示される。これらの直線を式で表すと、C 粉末については、 $T(^{\circ}\text{C}) = 3800 - 600 \log P(\text{kg/cm}^2)$ 、また S 粉末については、 $T = 3100 - 380 \log P$ となる。すなわち、密度 95% の焼結体を得るためには、C 粉末では圧力を 5 倍にすれば焼結温度が 400°C 低くてよく、また S 粉末では 250°C 低くてよいことになる。また両直線を高圧側へ延長すると 1700 kg/cm² で一致し、このときの温度は 1870°C となる。

3.4 硬さについて

C 粉末の焼結試料及び S 粉末のそれについて測定した平均硬さを、それぞれ図12及び図13にホットプレス圧力の関数として示した。

全体にわたって圧力が高くなると硬さは大きくなるが、400 kg/cm² までの範囲で顕著であって、それ以上の圧力ではあまりはっきりしない。むしろ温度への依存性が大きいように思われる。

(a) Hot-pressed at 2000°C and 600 kg/cm².

(b) Hot-pressed at 2250°C and 200 kg/cm².

(c) Hot-pressed at 2250°C and 600 kg/cm².

Fig. 4. Optical micrographs of the compacts (Cerac ZrB_2). Etched with H_3PO_4 , reflected light.

Fig. 5. Scanning electron micrographs of fractured surfaces of the compacts.

図 14 は S 粉末焼結試料についてホットプレス温度と硬さの関係を示したものである。温度依存性は明らかで、2050°C までは硬さは温度とともに上昇するが、それ以上の温度ではほとんど一定値になり、高ち密 ZrB₂ 焼結体の本質的な硬さになるものと思われる。C 粉末の試料についても同様な結果が得られた。ただしホットプレス温度が 2150°C 以上で高ち密化した試料では、硬さの測定中に圧子が当たった箇所から、き裂が発生することが多く、もろいように思われた。

以上に述べたことから、密度と硬さの圧力及び温度への依存性はかなり類似していると言える。そこで密度と硬さの関係をみるために、ホットプレス条件とは無関係に、硬さを密度に対してプロットしたのが図 15 である。

このプロットはかなりばらついているが、全体として密度が大きいほど硬さも大きいということが出来る。しかし更に細かくみると、プロットは大別して図中に示した曲線で代表される一群と、それより下方に離れた、点線で囲んだ一群より成ることがわかる。曲線で代表される

Fig. 6. Relations between applied pressure and density (Cerac ZrB_2 , hot-pressing time : 30 min).

Fig. 9. Relations between hot-pressing temperature and density (Starck ZrB_2 , hot-pressing time : 30 min).

Fig. 7. Relations between applied pressure and density (Starck ZrB_2 , hot-pressing time : 30 min).

Fig. 8. Relations between hot-pressing temperature and density (Cerac ZrB_2 , hot-pressing time : 30 min).

一群はホットプレス温度が 2000°C 又はそれ以上の試料に相当し、点線で囲まれたものは 1900°C 又はそれ以下の試料に相当する。

このことは硬さには密度あるいは気孔率だけでなく焼結温度が大いに影響していることを意味する。ロックウェルのようなマクロ硬さは、同一密度であっても焼結状態すなわち粒子間の結合の程度が異なれば異なった値を示すであろう。S 粉末の方が焼結温度が低くても高密度

Fig. 10. Density maps regards to hot-pressing temperature and applied pressure (parameter : relative density, hot-pressing time : 30 min).

Fig. 11. Pressure-temperature conditions for realizing 95% relative density.

Fig. 12. Rockwell hardness as a function of applied pressure (Cerac ZrB_2).

Fig. 13. Rockwell hardness as a function of applied pressure (Starck ZrB_2).

になるが、硬さの点では同密度の、すなわち高温焼結のC粉末試料に劣る。

粒子集合体は加熱により緩やかな充てんから密な充てんへ変わり、圧力が加わるとこれが一層促進される。続いて、あるいは同時に粒子間に結合が生じ、強度が増加する。粒子間の空げきあるいは気孔に注目すれば、一般的に言って焼結の程度が低い場合は、空げきあるいは気孔の形はでこぼこして角ばっているが、焼結の進行とともに粒界あるいは体積拡散によって気孔は小さくなり、その形は気相-固相の界面エネルギーのために次第に丸味をもち、粒子内の気孔は球状となる。

ところで焼結体の微構造の観察からすると、 ZrB_2 原料粉末の種類や圧力の違いによって、充てんの程度は異なるが、一般的にみて 2000°C 以下では空げきあるいは気孔の形は角ばって、でこぼこである。したがって焼結温度が低いと、高密度試料でも焼結状態からすれば不十分であると言える。また一見して粒子間に充分な結合が生じていても、その粒子境界は本当の粒子境界ではなくて、連続した微細な空げきをもついわゆる pseudo-boundary となっていることも考えられる。同一密度であってもこの pseudo-boundary が多い焼結試料では機械的強度が劣る⁸⁾。

この ZrB_2 焼結体の場合、強固な粒子間結合ができる

Fig. 14. Rockwell hardness as a function of hot-pressing temperature (Starck ZrB_2).

Fig. 15. Rockwell hardness as a function of density (Cerac and Starck ZrB_2).

のは 2000°C 以上の温度が必要で、これは低温域における原料粉末によるち密化性の差異とは別であり、結合を生じる物質移動、おそらく拡散が顕著になるにはこのような高温が必要であって、これは ZrB_2 自体の本質的な問題ではなかろうかと考えられる。圧力を高くすることはち密化を促進するとともにこのような粒子間の結合も促進するであろうが、後者については温度の効果の方が大きいものと考えられる。すなわち、焼結をち密化と強度の上昇という点で考えると、圧力は主としてち密化に効果があり、温度は強度に効果があると言える。高ち密、高強度の ZrB_2 焼結体を得るには圧力は当然高い方がよいが、焼結温度も重要で、2050~2150°C の温度を必要とする。これよりも温度が高くなると粒子成長が著しくなり、じん性に劣るようになる。

4. 総 括

高強度カーボンを型材として用いることにより、通常型のホットプレスで最高 1200 kg/cm² の圧力まで ZrB_2 の焼結を行うことができ、ち密化と得られた焼結体の硬さに対する圧力の効果について検討した。

(1) ZrB_2 のち密化は圧力を高くすることで促進さ

れ、特に 2000°C 付近で著しい圧力効果が認められた。

(2) 粉末の粒度が細かい方がち密化性は良いが、ち密化の圧力依存性は粗い粉末に対して大きかった。すなわち、同一密度の焼結体を得るのに圧力を高としたときの必要焼結温度の低下は、粒度の粗い粉末の方が大きかった。

(3) 焼結体のロックウェル硬さは圧力、温度とも高いほど大きな値を示した。圧力の効果は 400 kg/cm² まで顕著で、それ以上では明りょうではない。2050°C までは焼結温度とともに硬さは上昇するが、それ以上ではほぼ一定値になり、相対密度が 90% 以上では H_{RA} 85~88 の値となる。

(4) 硬さに対しては圧力よりも焼結温度の効果が大きかった。すなわち同一密度であっても温度が高い方が硬さが大きく、2050°C 以上の焼結でないと ZrB_2 の本質的な硬さにならないようである。このような温度にな

ると焼結体中の気孔は球状化している。したがって、高ち密、高強度の ZrB_2 焼結体を得るには圧力は当然高くし、2050~2150°C 程度の温度でホットプレスする必要がある。

文 献

- 1) D. Kalish and E.V. Clougherty, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **48**, 570 (1969).
- 2) K.H. Härdt, *ibid.*, **54**, 201 (1975).
- 3) T. Vasilos and R.M. Spriggs, "Progress in Ceramic Science, Vol. 4", ed. J.E. Burke, Pergamon Press (1966) p. 95-132.
- 4) 木下 実, 大阪工業技術試験所報告, No. 348, 47 (1975).
- 5) K. Kodaira and M. Koizumi, *Mater. Res. Bull.*, **6**, 261 (1971).
- 6) 樋端保夫, 橋本八郎, 大工試季報, **18**, 216 (1967).
- 7) 木下 実, 速水諒三, 窯協, **85**, 563 (1977).
- 8) 川北宇夫, "粉体粉末冶金協会合同技術討論会講演概要集 (新材料開発と Grain Boundary)", 東京 (1973) p. 12.

論文・Paper

Al_2O_3 - Dy_2O_3 系の高温状態図

水野正雄・山田豊章・野口哲男

(名古屋工業技術試験所)

ヘリオスタット式太陽炉を用いて試料を熔融後急冷し、その冷却曲線から試料の凝固点を求め、 Al_2O_3 - Dy_2O_3 系の液相線を決定した。熔融後急冷した試料について X 線回折及び化学分析を行い生成相を調べた。

ガーネット構造の $3Dy_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 、ペロプスカイト構造の $DyAlO_3$ 及び単斜型の $2Dy_2O_3 \cdot Al_2O_3$ の単一相は、1600°C に加熱処理した試料と熔融後急冷した試料のいずれにも観察された。

熔融後急冷して得られた 3 種の化合物の格子定数は、

$$3Dy_2O_3 \cdot 5Al_2O_3 : a_0 = 12.034 \text{ \AA}$$

$$DyAlO_3 : a_0 = 5.204 \text{ \AA}, b_0 = 5.308 \text{ \AA}, c_0 = 7.413 \text{ \AA}$$

$$2Dy_2O_3 \cdot Al_2O_3 : a_0 = 7.403 \text{ \AA}, b_0 = 10.487 \text{ \AA}, c_0 = 11.143 \text{ \AA}$$

$$\beta = 108.68^\circ$$

であった。

これらの化合物は高温 X 線回折を行った結果、結晶転移は認められず安定相である。

$3Dy_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 、 $DyAlO_3$ 及び $2Dy_2O_3 \cdot Al_2O_3$ の凝固点は、それぞれ $1920 \pm 20^\circ\text{C}$ 、 $2000 \pm 20^\circ\text{C}$ 及び $1954 \pm 20^\circ\text{C}$ であった。

Al_2O_3 - Dy_2O_3 系における共晶点は、 Dy_2O_3 が 18 mol% (1760°C)、42 mol% (1890°C)、60 mol% (1920°C) 及び 79 mol% (1830°C) 組成で認められた。

Dy_2O_3 の冷却曲線は、冷却の過程において凝固点と固相における構造変化を示す 4 個の発熱ピークが認められた。

これらの結果から、 Al_2O_3 - Dy_2O_3 系に対する高温平衡状態図を推定した。

(1978 年 1 月 31 日受付)