研 究

放電プラズマ法 (SPS) による W 添加 ZrB_2 の合成同時焼結とその機械的特性遠藤 誉也^{☆1}, 中根 慎護^{☆2}, 加藤 将樹^{☆1}, 廣田 健^{☆1}, 西村 聡之^{☆3}, 水内 潔^{☆4}, 森貞 好昭^{☆4}^{☆1}同志社大学工学部機能分子工学科, 〒610-0321 京田辺市多々羅都谷 1-3.^{☆2}日本電気硝子(株), 〒520-8639 大津市晴嵐 2-7-1.^{☆3}(独)物質・材料研究機構, 〒305-0044 つくば市並木 1-1.^{☆4}大阪市立工業研究所, 〒536-8553 大阪市城東区森之宮 1-6-50.Simultaneous Synthesis and Consolidation of W-added ZrB_2 by Spark Plasma Sintering (SPS) and their Mechanical PropertiesTakaya Endo^{☆1}, Shingo Nakane^{☆2}, Masaki Kato^{☆1}, Ken Hirota^{☆1}, Toshiyuki Nishimura^{☆3}, Kiyoshi Mizuuchi^{☆4} and Yoshiaki Morisada^{☆4}^{☆1}Department of Molecular Science and Technology, Faculty of Engineering, Doshisha University, Kyo-Tanabe 610-0321, Japan.^{☆2}Nippon Electric Glass Co. Ltd., Seiran, Ohtsu 520-8639, Japan.^{☆3}National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0044, Japan.^{☆4}Osaka Municipal Tech. Res. Inst. Materials Science and Processing Lab., Morinomiya, Osaka 536-8553, Japan.

Received April 9, 2007

SYNOPSIS

Dense zirconium boride (ZrB_2)-based materials with and without tungsten (W) have been fabricated directly from mixtures of constituent elemental powders (Zr, B and W) by spark plasma sintering (SPS) at 1800°C for 10 min under 30 MPa in a vacuum. Formation processes of monolithic, W-doped ZrB_2 solid solutions ZrB_2 (ss) [$(Zr_{1-x}W_x)B_2$ ($0 < x \leq 0.12$)], and composites consisting of ZrB_2 (ss) and WB_2 were investigated. Their mechanical properties of bending strength (σ_b), Vickers hardness (H_v) and fracture toughness (K_{IC}) at room temperature were evaluated. Solid solution and composite materials gave higher H_v (~ 20 GPa), K_{IC} (~ 4.4 MPam^{1/2}), and σ_b (~ 600 and 690 MPa for the former and the latter, respectively) than those (14.1 GPa, 3.21 MPam^{1/2}, and ~ 500 MPa) of the monolithic ZrB_2 ceramics fabricated under the same conditions.

KEY WORDS

zirconium boride, tungsten, solid solutions, composites, simultaneous synthesis and consolidation

1 緒 言

一般に金属ホウ化物は、高融点、高硬度、化学的安定性、良好な熱伝導性・電気伝導性や、優れた高温強度、耐摩耗性を有するので、その応用例は多岐にわたる¹⁾。その中で ZrB_2 は、3000°C以上の高融点($T_m = 3245^\circ\text{C}$)²⁾を有し、熱伝導率($\lambda = 0.579 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)³⁾や硬度($H_v = 22.0 \text{ GPa}$)³⁾も比較的高く、金属と同レベルの電気伝導度($\sigma_e = 7.7 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)³⁾を示す。さらに熔融金属、スラグに対して耐食性が優れているという特徴も有しているが、実用材料としては現在のところあまり利用されていない。その理由は、 ZrB_2 が極めて難焼結性であり、原料・製造コストが高いこと等に主な原因があると考えられる。

最近の ZrB_2 に関する研究例として、ホットプレス法による ZrB_2 -SiC複合体の作製があり、SiC添加による機械的特性の向上が報告されている⁴⁾。この報告では、原料粉混合過程で

使用するWC製の粉碎ボールから混入するWに起因して、焼結体は ZrB_2 、SiC、WC、Zr-W-B系化合物の4相から構成されていることが確認されている。しかしながら、現在までこのZr-W-B系固溶体および複合体作製に関する詳細な研究例は報告されていない。

そこで本研究では、Zr, W, Bの金属混合圧粉体から直接緻密で微細結晶粒子から構成される焼結体を得る目的で放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering: SPS)⁵⁾を採用し、Zr-W-B系化合物の合成同時焼結を試みその生成過程を調べた。この焼結法は、通常の一軸性加圧のホットプレスと比較して、高密度焼結体が比較的低温・短時間で作製可能であり、また、最近では出発混合原料の圧粉体をSPS処理することにより、昇温過程で混合原料の組成比率から予測される化合物が合成できる「合成同時焼結」可能なプロセスとして注目されている^{6,7)}。ついで焼結体の機械的特性と微細構造をWの添加量と関連づ

け, ZrB_2 セラミックスの三点曲げ強度 (σ_b), ビッカース硬度 (H_v) および破壊靱性値 (K_{IC}) を評価した.

2 実験方法

2.1 焼結体作製法

出発原料として, Zr (高純度化学, 平均粒径 $P_s \sim 12 \mu\text{m}^\phi$, 純度 98%), W (日本新金属, $P_s \sim 0.3 \mu\text{m}^\phi$, 99.9%) および非晶質 B 粉末 (H. C. Starck-V Tech Ltd., $P_s \sim 30 \text{nm}^\phi$, 96%) を用いた. 仕込み組成を $(\text{Zr}_x\text{W}_{1-x})\text{B}_2$ として表記すると $0 \leq x \leq 0.50$ となるようにこれらの粉体を所定量秤量し, メタノール中で 60 min 湿式混合した. 室温で乾燥して得られた混合粉体を一軸金型成形 (内径 $16 \text{mm}^\phi/98 \text{MPa}$) し, ついで冷間静水圧プレス処理 (245MPa) 後, 放電プラズマ焼結装置 (SPS シンテック: SPS-510A) で, 減圧下 ($\sim 10 \text{Pa}$) 一軸加圧 (30MPa) しながら DC パルス電流 (ON/OFF 間隔 = 12:2) を流し, 昇温速度 $100^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度 1800°C で 10 min 保持後, 降温速度 $\sim 50^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ の条件で焼結した. 混合圧粉体から $\sim 5 \text{mm}$ の距離に位置したカーボンモールド内部の温度を単色温度計 (CHINO/IR-AH) により測定した. また, SPS 時における化合物の生成過程を調べるため, アナリシスユニットを使用して昇温中の圧粉体の加圧軸 (Z-軸) 方向の収縮量を測定した. さらに, 昇温中の試料を途中で取り出し, X線回折装置 (XRD: リガク/RINT-2500, $\text{CuK}\alpha$ モノクロメータ使用, 走査範囲 $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, ステップスキャン法) による生成相の同定および微細構造の走査型電子顕微鏡観察 (FE-SEM: 日本電子/JSM7001FD) を行った.

2.2 焼結体評価法

焼結体は, XRD による結晶相の同定, 破面を FE-SEM により微細構造を観察し, 平均結晶粒径をインターセプト法⁸⁾に

より求め, アルキメデス法により嵩密度を測定し, 次いで理論密度との比較により相対密度を算出した. 機械的特性評価用の試験片 ($\sim 3 \times 4 \times 15 \text{mm}^3$) を焼結体からダイヤモンドカッターにて切り出し, 4 側面を鏡面研磨 (ダイヤモンド砥粒: $1 \sim 3 \mu\text{m}$) し, 機械的特性の測定を行った. 機械的特性としてスパン 8mm , クロスヘッドスピード $0.5 \text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ で三点曲げ強度 (σ_b) を測定し, 荷重 19.6N , 保持時間 15s でビッカース硬度 (H_v) および IF 法により破壊靱性値 (K_{IC})⁹⁾ を評価した.

3 実験結果及び考察

3.1 生成過程

各種混合比率の成形体の相対密度は, Zr, W および B の理論密度をそれぞれ, $6.505 \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $19.065 \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ならびに $1.73 \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ¹⁰⁾ として算出した. 仕込み組成を $(\text{Zr}_x\text{W}_{1-x})\text{B}_2$ で表現して W の添加量 x が 0 から 0.5 まで増加するに従って, 嵩密度は 2.99 から $3.93 \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ まで単調に増加したが, 逆に相対密度は 70.8 から 60.1% まで約 10% 低下した. 嵩密度の単調増加は密度が約 3 倍高い (重い) W によるものであり, 相対密度の低下は Zr ($P_s: 12 \mu\text{m}$) に比べて極端に小さな W ($P_s: 0.3 \mu\text{m}$) の添加に起因すると思われる.

次いで組成が異なる代表的な 3 試料, ($x=0$, 成形体の相対密度 70.8%), ($x=0.08$, 同 67.7%) および ($x=0.30$, 同 62.7%) の混合圧粉体を室温 ($R.T.$) から 1800°C まで加圧昇温する際の加圧軸 (Z 軸) 変位をそれぞれ Fig.1 (a), (b), (c) に, 加熱温度を (d) に示す. どの組成の試料についても 500°C 直前における急激な収縮の後, 緩やかな膨張・収縮を経て焼結が完了する曲線が得られた. この曲線の変化に対応して熱処理過程を, (i) $R.T. \sim 500^\circ\text{C}$, (ii) $500 \sim 600^\circ\text{C}$, (iii) $\sim 1400^\circ\text{C}$, (iv) 1800°C の

Fig.1 Shrinkage profiles of the elemental powder compacts with $(\text{Zr}_{1-x}\text{W}_x)\text{B}_2$ compositions; (a) for $x=0$, (b) for $x=0.08$, (c) $x=0.30$, and (d) heating temperature as a function of soaking time.

4つの温度領域に分けた. (i)および(ii)で取り出した試料の破面のSEM写真をFig.2に, Table 1に各圧粉体試料の相対密度および結晶相の変化を示す. (i)ではどの組成の試料も出発原料のままであったが, (ii)の領域では, ZrB₂相が確認された. さらにこの温度領域直前での試料の収縮量が, Zr ($D_x=6.505 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)とB ($D_x=1.73 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)¹⁰⁾およびZrB₂の理論密度($D_x=6.104 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)を用いて算出したZr+2B→ZrB₂の生成時の体積減少率($\Delta V/V=-30.3\%$)にほぼ対応していた. よって, ~500℃でZr+2B→ZrB₂の自己燃焼合成(SHS)が起こっていると推定される. 一方, $x=0.08, 0.30$ の組成の試料では(ii)の領域でZrB₂, 微量のZrB₁₂と共にWB₂も検出されていることから, W+2B→WB₂の自己燃焼合成もほぼ同時に生じていると考えられる. (iii)の温度では, $x=0$ 及び $x=0.08$ の試料では相の変化は認められなかったが, $x=0.30$ の試料でZrB₁₂相が消失していた. (iv)の1800℃の領域では, $x=0.08$ 試料でそれまで認められていたWB₂相は確認されず, ZrB₂単一相となり,

再度WB₂が高温でZrB₂相に固溶したと思われる. しかし, $x=0.30$ の試料においては, ZrB₂相と同時にWB₂の回折ピークも観察され, コンポジットであることがわかった. さらに, ZrB₂相の回折ピークが純粋なZrB₂に比較して高角度側にシフトしていることが確認され, ZrB₂相は固溶体であることが認められた. 1800℃での焼結終了後の各組成の試料のXRDパターンを調べると, 添加量 x が増加するほどZrB₂ピークも高角度側にシフトしていることが分かった. x に対する六方晶ZrB₂の格子定数 a, c の変化をFig.3に示す. $x=0$ から $x=0.12$ までは a, c ともそれぞれ単調に減少($a=0.317 \text{ nm} \rightarrow 0.315 \text{ nm}$, $c=0.353 \text{ nm} \rightarrow 0.350 \text{ nm}$)し, この領域では, ZrB₂相のみが観察された. これは, 原子半径がZr (0.162 nm)¹¹⁾に比べ若干小さいW (0.137 nm)¹²⁾が置換固溶すること起因するものと考えられる. また, さらに, $x>0.12$ ではZrB₂の格子定数は一定であり, この領域ではZrB₂相以外にWB₂相も確認された. 以上のことから, (ii)~(iii)の温度領域では, ある程度Wの固溶した

Fig.2 SEM photographs for compressed powder samples with $(\text{Zr}_{1-x}\text{W}_x)\text{B}_2$ compositions of (a) $x=0$, (b) $x=0.08$, (c) $x=0.30$, which were heated to (i) ~500℃ and (ii) 600℃, respectively, by SPS in a vacuum.

Table 1 Some characteristics of elemental powder (Zr, W, and B) compacts prepared from the mixtures with the composition of $(\text{Zr}_{1-x}\text{W}_x)\text{B}_2$: $x=0, 0.08$, and 0.30 . And their crystalline phase changes at various temperatures during SPS process.

$(\text{Zr}_{1-x}\text{W}_x)\text{B}_2$		$x=0$	$x=0.08$	$x=0.30$
Powder compacts	Bulk density ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	2.99	3.11	3.50
	Theoretical density ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	4.225	4.595	5.579
	Relative density (%)	70.8	67.7	62.7
Crystalline phase development Temperature (°C)	(i) ~500	Zr, W, B	Zr, W, B	Zr, W, B
	(ii) 500~600	ZrB ₂	ZrB ₂ >WB ₂ >>ZrB ₁₂	ZrB ₂ >WB ₂ >>ZrB ₁₂
	(iii) ~1400	ZrB ₂	ZrB ₂ >WB ₂ >>ZrB ₁₂	ZrB ₂ >WB ₂
	(iv) 1800	ZrB ₂	ZrB ₂	ZrB ₂ >WB ₂

Fig.3 Lattice parameters of (a) and (c) of hexagonal ZrB_2 phase as a function of W content.

ZrB_2 と WB_2 とが固相反応し、最終的に、 $x=0.12$ までの組成の試料ではWを含む固溶体 $(\text{Zr}_{1-x}\text{W}_x)\text{B}_2$ のみが生成されていること、 $0.12 < x \leq 0.50$ の試料では $(\text{Zr}_{1-x}\text{W}_x)\text{B}_2$ と WB_2 の複合相であることが分かった。

3.2 焼結体の微細構造

SPS ($1800^\circ\text{C}/10\text{ min}/30\text{ MPa}$) の条件で作製された ZrB_2 単一相 ($x=0$)、固溶体 ($x=0.08$) およびコンポジット ($x=0.30$) 焼結体の破面の SEM 写真を Fig.4 (a)-(c) に、焼結体の相対密度は各組成の嵩密度と ZrB_2 の理論密度 ($D_x=6.104\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)、 WB_2 の理論密度 ($D_x=12.76\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)、固溶体では格子定数から算出した理論密度を用いて評価した。 $x=0$ 組成の試料の相対密度は $\sim 94.5\%$ であり、 x の増加と共に単調に増加し $x=0.10$ 付近で $\sim 97\%$ に達したが、それ以上では相対密度は徐々に低下し $\sim 90\%$ になった。次に破面の SEM 写真から直接インターセプト法で求めた平均結晶粒径 G_s は、W の添加量が増加するに従い ZrB_2 粒子の G_s が $\sim 13.6\mu\text{m}^\phi$ から $\sim 6\mu\text{m}^\phi$ 程度まで単調減少していくことが認められた。

固溶体セラミックス ($0 < x \leq 0.12$) の微細構造は均一な粒径の結晶粒子から構成されていたが、 $x > 0.12$ の試料には、母相の $(\text{Zr}_{1-x}\text{W}_x)\text{B}_2$ 粒子以外に WB_2 と思われる針状の結晶粒子が確

Fig.5 (a) Three-point bending strength σ_b , (b) Vickers hardness H_v , and (c) fracture toughness K_{IC} of ZrB_2 -based samples as a function of W content.

認され、またW添加量の増加に伴いその生成割合も増加する傾向にあった。この WB_2 針状粒子は、W の添加量が増加していくに従い、平均粒子径が $2.4\mu\text{m}^\phi$ ($x=0.20$) から $4.4\mu\text{m}^\phi$ ($x=0.50$) へと成長していたが、アスペクト比はどの組成においても平均3程度であった。

3.3 室温での機械的特性

Fig.5 (a) に三点曲げ強度 σ_b 、(b) にビッカース硬度 H_v および、(c) に破壊靱性値 K_{IC} のW添加量依存性を示す。 σ_b はWの添加量の増加とともに $\sim 500\text{ MPa}$ ($x=0$ 組成試料) から $\sim 690\text{ MPa}$ ($x=0.30$) まで単調に増加し、その後、添加量が $x=0.30$ 以上では徐々に減少した。 H_v についても同様、 $x=0.30$ の添加量において最高値 ($\sim 20.7\text{ GPa}$) を示し、その後減少していく傾向が確認された。 $x=0$ 組成試料における σ_b の値は、従来 ZrB_2 セラミックスについて報告¹³⁾ されている $275\sim 480\text{ MPa}$

Fig.4 SEM photographs for fracture surfaces of (a) monolithic ZrB_2 ceramics, (b) $(\text{Zr}_{0.92}\text{W}_{0.08})\text{B}_2$ solid solution ZrB_2 (ss) ceramics and (c) composite material consisting of ZrB_2 (ss) and WB_2 , which were sintered at 1800°C for 10 min under 30 MPa in a vacuum by SPS.

より高い。しかし 1650°C/1 h の熱処理の後、さらに昇温速度 $\sim 17^\circ\text{C}/\text{min}$, 1900°C/32 MPa/45 min の条件でホットプレスして作製された相対密度 99.8% の ZrB₂ セラミックス⁴⁾で達成された 565 ± 53 MPa よりも若干小さな値となっている。今回昇温速度 $\sim 100^\circ\text{C}/\text{min}$, 1800°C/30 MPa/10 min の条件で混合圧粉体より直接合成同時焼結して作製された ZrB₂ セラミックスの作製の簡便性と相対密度 ($\sim 94\%$) と作製を考慮すると、 $\sigma_b \sim 500$ MPa は充分価値あるものと考えられる。ZrB₂ 単一相試料 ($x = 0$) に比べ固溶体組成 ($0 < x \leq 0.12$) の試料において、 σ_b と H_v の値が向上したのは、高密度焼結体 (相対密度 $\sim 94\%$ 以上) であり、かつこの領域で ZrB₂ 結晶粒子径の急激な減少 ($13.6 \mu\text{m}^\circ \rightarrow 6 \mu\text{m}^\circ$) によるものと考えられる。さらに $x = 0.30$ の組成で σ_b , H_v が最高値を示しているのは、固溶体から副生成相である WB₂ が均一に析出し、この WB₂ が高強度 ($\sigma_b \sim 830$ MPa) と高硬度 ($H_v \sim 20$ GPa) を示す¹⁴⁾ からと考えられる。しかし、コンポジット領域では固溶体試料に比べ相対密度は徐々に低下し ($\sim 94 \rightarrow \sim 90\%$)、かつ、ZrB₂ 結晶粒子径は変化しないが析出する WB₂ 粒子径が大きくなるので全体として σ_b と H_v の値が減少したと推察される。

破壊靱性値 K_{IC} については、Fig. 5 (c) に示すように、W の添加量の増加に伴い、3.21 から徐々に増加し、 $x \sim 0.12$ 以上で $\sim 4.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の値が達成された。この値は前述の高密度 99.8% ZrB₂ セラミックスで示された $3.5 \pm 0.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の値を凌駕し、同様な条件で作製された ZrB₂-20 vol% SiC コンポジットで得られた $4.4 \pm 0.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の値と同一である。 K_{IC} については、相対密度、結晶粒子径の変化、固溶体の生成よりも副生成相の針状の WB₂ 粒子析出による複合化効果の方が、影響が大きいと思われる。

4 ま と め

放電プラズマ焼結 (SPS) を用いて金属 Zr, W, 非晶質 B の混合圧粉体に DC パルス電流を流して熱処理することにより、固相反応では作製困難な高融点化合物の ZrB₂ を混合物から直接合成し、同時に短時間で緻密に焼結させることが可能であることを明らかにした。このプロセスにより今まで報告例のない W が固溶した (Zr_{1-x}W_x)B₂ ($0 \leq x \leq 0.12$) を調製し、さらに、この固溶体と WB₂ から構成されたコンポジットを作製した。それぞれのセラミックスの機械的特性を評価し、この系のセラミックスで曲げ強度 690 MPa, 硬度 20.7 GPa, 破壊靱性値 $\sim 4.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ が得られた。

文 献

- 1) J.H. Westbrook and R.L. Fleischer: "Intermetallic Compounds, Principle and Practice", John Wiley and Sons, New York, (1995).
- 2) Fig. 8824 -System Zr-B. Phase Equilibria Diagrams, phase diagrams for ceramists, Volume X, edited by A.E. McHale, The American Ceramic Society, (1994).
- 3) K. Endo: "Thermal conductivity (λ)"; p. 391, "Micro-Vickers hardness (H_v)"; p. 535; "Electric conductivity (σ_e)"; p. 350 in New Handbook of High-Temperature Compounds, Part I and II, Nisso Tsushinsha, Wakayama, Japan, (1994).
- 4) A.L. Chamberlain, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas and D.T. Ellerby: "High-strength Zirconium Diboride-based Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., **87**(2004)1170-1172.
- 5) M. Tokita: "Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology. Functionally Gradient Materials and Unique Synthetic Processing Methods from Next Generation of Powder Technology", J. Soc. Powder Tech. Jpn., **30**(1993) 790-804.
- 6) H. Motono, M. Yoshinaka, K. Hirota and O. Yamaguchi: "Simultaneous synthesis and sintering of chromium carbide (Cr₇C₃) powder using spark plasma sintering", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **50**(2003)372-376.
- 7) K. Hirota, K. Mitani, M. Yoshinaka and O. Yamaguchi: "Simultaneous synthesis and consolidation of chromium carbides (Cr₃C₂, Cr₇C₃ and Cr₂₃C₆) by pulsed electric-current pressure sintering", Mater. Sci. Eng. A., **399**(2005)154-160.
- 8) M.I. Mendelson: "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., **52**(1969)443-446.
- 9) K. Niihara, R. Morena and D.P.H. Hasselman: "Evaluation of K_{IC} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios", J. Mater. Sci. Lett., **1**(1982)13-16.
- 10) "Boron", Dictionary for Physics and Chemistry 3rd, Iwanami Shoten Publisher, Tokyo, (1981)1267.
- 11) J. Emsley: The Elements, Clarendon Press, London, (1991) p. 220 (Zr).
- 12) J. Emsley: The Elements, Clarendon Press, London, (1991) p. 202 (W).
- 13) R.A. Cutler: "Engineering Properties of Borides"; pp. 787-803 in *Ceramics and Glasses, Engineered Materials Handbook*, Vol. 4, Edited by S.J. Schneider Jr. ASM International, Materials Park, OH, (1991).
- 14) M. Yokouchi: "Effect of B Content on Mechanical Properties of B₄C/(W, Mo)B₂ Hard Material", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **48**(2001)660-664.

1) J.H. Westbrook and R.L. Fleischer: "Intermetallic Compounds,