研 究

PCPS 法により作製した ZrN-hBN 複合セラミックスと摩擦摩耗特性

野瀬 正照^{☆1}, 鈴木 宏章^{☆2}, 長柄 毅一^{☆3}, 富田 正吾^{☆3}, 横田 勝^{☆1}, 野城 清^{☆4}^{☆1} 国立高岡短期大学, 〒933-8588 高岡市二上町 180.^{☆2} 富山大学大学院生, 〒930-8555 富山市五福 5190.^{☆3} 富山県工業技術センター, 〒933-0981 高岡市二上町 150.^{☆4} 大阪大学接合科学研究所, 〒564-0047 茨木市美穂ヶ丘 11-1.

Fabrication of ZrN-hBN Composite Ceramics by Pulse Current Pressure Sintering and their Tribological Behavior

Masateru Nose^{☆1}, Hirofumi Suzuki^{☆2}, Takekazu Nagae^{☆3}, Shogo Tomida^{☆3}, Masaru Yokota^{☆1} and Kiyoshi Nogi^{☆4}^{☆1}Takaoka National College, 180 Futagami-machi, Takaoka 933-8588.^{☆2}Graduate School of Science and Engineering, Toyama University, 5190 Gofuku, Toyama 930-8555.^{☆3}Toyama Industrial Technology Center, 150 Futagami-machi, Takaoka 933-0981.^{☆4}Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 564-0047.

Received July 5, 2002

SYNOPSIS

The present study deals with the fabrication of the zirconium nitride (ZrN) composite with a dispersion of hexagonal boron nitride (h-BN) and with the tribological behavior thereof. Mixture powders were milled for 180 ks or less by a planetary ball mill. The pulse current pressure sintering (PCPS) method was employed in order to consolidate the mixed powders. The sintered compact of ZrN-5 mass% h-BN powders milled for 180 ks shows high density consolidation having a relative density of 92%. Sliding friction tests between sintered compacts of composite ceramics and SUJ-2 steel ball were performed using a ball-on-disc apparatus, in order to estimate the tribological characteristics of sintered compacts by the friction coefficient evolution. Only a 5% addition of h-BN into the ZrN matrix showed a marked decrease in the friction coefficient to about 0.2, preventing adhesive wear. The sintered compact of ZrN-5 mass% h-BN powders milled for 180 ks maintained low friction coefficient for two-times longer compared to the sintered compact of ZrN-5 mass% h-BN mixed powders. However, finer dispersion of h-BN particle under the range of nanometer size is essential to sustain the self-lubricant effect for longer time to be practical.

KEY WORDS

pulse current pressure sintering, mechanical milling, zirconium nitride, hexagonal boron nitride, ball-on-disc apparatus

1 緒 言

遷移金属窒化物を含むセラミック粉末は難焼結材であるため、HIPやホットプレスなどを用いて焼結体を作製する試みが行われてきた¹⁾が、さらに、近年PCPS法の登場により、窒化チタン^{2,3)}、窒化クロム^{4,5)}、窒化珪素⁶⁾、窒化モリブデン⁷⁾などの焼結に関する研究が盛んに行われるようになってきた。遷移金属窒化物は金属に近い比抵抗を有することから、粉末自体に電流が流れるだけでなく、粉末粒子同士の接触点で数千度の高温が発生する⁸⁾ために、セラミックの焼結においても難焼結金属粉末と同様に大きな効果が得られることが期待される⁹⁾。

一方、粉末冶金法では原料粉末の混合により種々の成分を

容易に添加することができるという利点があり、粉末冶金法を用いて金属マトリックス中に固体潤滑剤を分散した複合材を製造する研究が既に行われている¹⁰⁻¹²⁾。分散させる固体潤滑剤にはMoS₂やh-BNなどが知られているが、通常の金属をマトリックスとする場合、固体潤滑剤の耐熱温度以下でマトリックスの軟化や酸化が生じる。セラミックスをマトリックスとし、固体潤滑剤を分散させた複合セラミックスができれば、その応用範囲は金属系複合材に比べて格段に広がるものと考えられる。このような複合セラミックスの合成に関しては、気相反応法によるSi₃N₄-hBN複合粉体の焼結に関する報告¹³⁾以外にはあまり見られない。著者らは遷移金属窒化物であるTiNあるいはZrN中に六方晶系窒化ホウ素(hexagonal

Boron Nitride, 以下 h-BN) をメカニカルミリング法 (MM 法) により分散させた複合粉末を PCPS 法によって焼結することを試みた¹⁴⁾。また, これらの結果に基づいた一連の研究では PCPS 法により十分緻密で高硬度の ZrN+hBN 複合セラミックスが作製できることを報告した¹⁵⁾。本研究ではこれらの研究結果を踏まえて, PCPS 法により作製した ZrN+h-BN 複合セラミックスの摩擦摩耗特性を比較検討した。

2 試料および実験方法

原料粉末として, 日本新金属製 ZrN 粉末および昭和電工製 h-BN 粉末を用いた。ZrN の純度は 96.2 mass%, 平均粒径は $1.7\mu\text{m}$ であった。また h-BN は純度 99.7 mass%, 平均粒径 $4.7\mu\text{m}$ であった。原料粉の混合粉碎には遊星型ボールミル (FRITSCH 製 P-5) を用いた。部分安定化ジルコニアでライニングされたステンレス製ポット (内径 70 mm) に混合粉末 60 g と合計 300 g の部分安定化ジルコニアボールを投入し, 大気中で 300 rpm, 最高 180 ks (50 hr) までのミリングを行った。

焼結体の作製にはパルス通電加圧焼結機 (住友石炭鉱業製: SPS-1050) を用いた。密度 100% の場合に $\phi 20 \times 5\text{ mm}$ の円盤となる量の粉末を秤量し, グラファイトダイスに充填した。炉内の真空度は 10 Pa とし 80 MPa の一軸加圧の下, ダイ表面温度は 2073 K, 焼結保持時間を 0.3 ks とした。なお, 放射温度計により測定したダイ表面の温度を焼結温度の指標として実験を行った。

密度測定には, 「かさ密度法」を用い, 焼結体の理論密度に対する「かさ密度」測定値の比を相対密度とした¹⁵⁾。ここで混合粉焼結体の場合は, 混合した 2 種類の粉末のそれぞれの理論密度およびその混合割合より比例計算で得られる密度を理論密度とした。焼結体の硬度測定には, マイクロビッカース硬度計 (明石製作所: AAV) を用いた。付加荷重 1.96 N とし, 10 点測定し平均値を求めた。

焼結体の摩擦摩耗特性評価にはボールオンディスク型摩擦摩耗試験機 (VIC-International: 真空雰囲気摩擦試験機) を用い, 円盤状試料として複合粉末焼結体を, 相手材には高炭素クロム鋼製ボールをそれぞれ用いて大気中常温, 荷重 5 N, 周速 3.14 cm/s で摩擦試験を行った。粉末およびその焼結体の構造解析には X 線回折装置 (Philips: X'pert system) を用いた。X 線源には $\text{CuK}\alpha$ 線を用い, θ - 2θ 法により測定したピーク幅から Scherrer の式により, 歪の効果は無視して結晶子サイズを見積もった。粉末および焼結体の表面組織は, 走査型電子顕微鏡 (日本電子: JSM-5900LV) を用い, 加速電圧 20 kV で観察した。また軽元素の分析には波長分散型 EPMA (日本電子: JXA-8600) を用いた。

3 実験結果および考察

窒化物粉末中に h-BN を微細に分散させる目的で混合粉末のミリングを行った。Fig.1 に ZrN 粉末に 5 mass% h-BN を添加した混合粉末のミリング時間による X 線回折パターンを示す。ミリング時間の増大とともに ZrN のピークはブロードになり

かつピーク強度も低下することから, 粒径 $1\text{--}2\mu\text{m}$ の ZrN 原料粉末がミリングにより微細化することが分かる。他方 h-BN のピークはミリング時間が 108 ks 以上のものでは観察されなかったことから, 108 ks 以上のミリングにより h-BN はナノオーダーの微細粒子に粉碎されていると考えられる。

Fig.2 に ZrN+5% h-BN 複合焼結体の硬度と密度におよぼす混合粉末のミリング時間依存性を示す。ZrN 焼結体の硬度は 1450 であり, h-BN を添加した焼結体では 600 まで低下したが, ミリング時間と共に硬度は上昇し, 180 ks のミリング処理を施した混合粉末の焼結体では ZrN 単体の硬度に近い 1300 を示した。一方, h-BN の密度は 2.25 g/cm^3 と ZrN の 7.1 g/cm^3 に比べ

Fig.1 X-ray diffraction patterns of mixed ZrN and 5 mass% h-BN powder milled for various lengths of time.

Fig.2 Influence of milling time, t , of mixed ZrN and 5 mass% h-BN powder on density, ρ , and Vickers hardness, HV0.2, of sintered composite compacts.

て約3分の1以下であるため、混合粉末焼結体の密度も当然低下する。しかし、配合率による計算値は 6.86 g/cm^3 であり、ミリングを行っていない試料(0 ks)の実測値 5.8 g/cm^3 はそれよりも15%も低い。これは使用した h-BN 粉が高純度粉であり、単純混合粉の場合 h-BN 粉が凝集するものの、ほとんど焼結しない¹⁰⁾ ためと考えられる。混合粉のミリングを行うことにより粒子が粉碎され、ZrN 粒子同士の接触面積が増えるので焼結が進行し、密度も、硬度も向上する。ただ、密度は 6.3 g/cm^3 程度にまで上昇(相対密度=92%)するが、180 ks までミリング時間を延ばしてもほぼ同じ密度であり、著しい向上が見られない。

Fig.3 に 180 ks のミリング処理を施した ZrN+5% h-BN 混合粉末およびその焼結体の X 線回折パターンを示す。180 ks のミリング処理により ZrN 粒子が微細化すると同時に、粉末の状態では h-BN に対応するピークが検出されないほど h-BN 粉も著しく微細化されたことが分かる。得られた焼結体のメインピークの半値幅から、ミリングによる歪および微細化した結晶子サイズの回復が認められた。また、 ZrO_2 ピークが認められるが、これは原料粉末に含まれる酸素、ミリングおよび焼結雰囲気中の酸素による酸化ならびにミリング用ポットライニング材やボールの ZrO_2 混入が主な原因と考えられる。180 ks のミリング処理を施した複合粉末焼結体において、h-BN に対応する 26 度付近のピークが焼結によって再び出現するが、その強度は Fig.1 に示した混合試料(0 ks)のそれに比べて10分の1程度に低下していることから、h-BN 粒子は焼結によって再配列・凝集するものの、なお微細に分散していると推定される。Fig.4 に X 線回折パターンの半値幅から Scherrer の式を用いて求めた結晶子サイズのミリング時間依存性を示す。36 ks のミリングにより粉末の結晶子サイズは 33 nm から

15 nm まで急激に低下する。さらに 180 ks のミリングでは 9 nm まで微細化する。他方、焼結体の結晶子サイズは原料粉末のそれと同じ値まで回復するが、180 ks のミリング粉の焼結体では 28 nm にまで低下しており、Fig.2 における硬度の上昇を結晶粒の微細化により説明することができる。

Fig.5 に 180 ks のミリング処理を施した ZrN+h-BN 混合粉末焼結体の硬度と相対密度に及ぼす h-BN 添加量の影響を示す。h-BN の添加量が 5% を超えると、硬度が著しく低下することが分かる。これら 10% 以上の h-BN を含む焼結体の相対密度はほぼ一定であったが、粒子間の焼結強度が弱く、金属棒で表面をこすると粉末粒子が容易に欠落する焼結体であった。

Fig.4 Dependence of the crystallite size of milled powers and sintered compacts thereof determined from the XRD peak on the milling time.

Fig.3 X-ray diffraction patterns of ZrN+5% h-BN powder milled for 180ks and of sintered compacts thereof.

Fig.5 Influence of the addition of h-BN powder to ZrN powder on relative density and Vickers hardness, HV0.2, of sintered composite compacts.

Fig.2およびFig.5に示したこれらの結果は、遊星型ボールミルによるミリングのエネルギーがセラミックス粒子の複合化には不十分であり、h-BN粒子がZrN粒子内部に分散するまでに至らず、粉碎されたh-BN粒子がZrN粒子の周囲に付着する形で存在し、ZrN粒子同士の焼結を阻害する作用によるものではないかと考えられる。他方、松尾ら¹⁰⁾によって、純度の高いh-BN粉末も酸化物の共存により焼結することが報告されている。本研究のミリング処理試料の場合、ZrN粉末中に1.4%の酸素が含まれていることから、 ZrO_2 との反応によりh-BN自体の焼結が起きている可能性も否定できないが、その場合でもh-BNの焼結強度はZrN粉同士のそれに比べて著しく低いと考えられる。

ZrN+5%h-BN (MIX) および ZrN+5%h-BN (MM180ks) の焼結体についてSEM観察および波長分散型EPMAを用いてボロンの分散状態の観察を行った。その結果をFig.6およびFig.7に示す。Fig.6(a)の黒い部分は空孔であるが、内部を観察すると鱗片状の結晶が見られた。Fig.6(b)はZrN+5%BN (MM180ks) 焼結体の組織である。この焼結体は約1 μ mのZrN粒子で形成

され、粒子間に微細な空孔が均一に分散していることがわかる。Fig.7(a)でZrN焼結体中に数 μ m~10 μ mの細長い島状のBN粒子が数多く見られる。Fig.6(a)のSEM観察結果と合わせて考えると明らかにh-BN粉末の集合部と考えられる。Fig.7(b)はZrN+5%h-BN (MM180ks) 焼結体である。(a)に比べ、サブミクロンの微細なh-BNがかなり均一に分散しているが、なお直径2~3 μ mの円形の黒い部分(ZrN粒子と思われる)が残っていることから、h-BNの分散状態はなお不十分であると考えられる。

Fig.6 Scanning electron micrographs of (a) sintered compacts of ZrN+5%h-BN mixed powder and of (b) ZrN+5%h-BN powder milled for 180ks.

Fig.7 EPMA images of boron on the surface of (a) sintered compacts of ZrN+5%h-BN mixed powder and of (b) ZrN+5%h-BN powder milled for 180ks.

ついで、ZrN, ZrN+5% h-BN-MIX (MM0ks) および ZrN+5% h-BN (MM180ks) の3種類の焼結体について摩擦摩耗試験を行った。その結果を Fig.8 に示す。ZrN の場合は試験開始直後から摩擦係数が徐々に上昇し始め、摺動距離12mで0.5を超え、18mで1を超えた。ZrN+5% h-BN-MIX (MM0ks) 焼結体では摺動距離15mまでは0.25程度の値を維持したが15mを越えたところで摩擦係数は一気に上昇した。それに対してZrN+5% h-BN (MM180ks) 焼結体では MIX 焼結体の倍以上の32m付近まで0.3以下の摩擦係数を維持したが、その後急激に上昇した。Fig.8の図中のA, B, CおよびDの時点での各焼結体試料表面のSEM像をFig.9に示す。Cを除く各試料表面には黒い付着物が見られる。この付着物をEDXで面分析した結果の代表例がFig.10である。黒い付着物はFeまたはZrを主成分とし、酸素も検出されることから、ZrN およびクロム鋼の酸化物の混合物が凝着したものであると推定される。Wilsonら¹⁾はTiNと高速度鋼との組み合わせによる摩擦摩耗試験で、10N, 0.5m/s以下の低荷重低速度の条件ではTiNおよび高速度鋼の

Fig.8 Friction coefficient evolution for the sintered compacts of ZrN, ZrN+5% h-BN (MIX) and ZrN+5% h-BN (MM180ks) against SUJ-2 steel ball. Remarks A, B, C and D on the graph correspond to the pictures of Fig. 9.

5μm

Fig.9 Scanning electron micrographs of the surface of ZrN sintered compact after sliding. A: ZrN surface after 15m of sliding, B: ZrN+5% h-BN (MIX) surface after 15m of sliding, C: ZrN+5% h-BN (MM180ks) after 15m of sliding and D: ZrN+5% h-BN (MM180ks) after 32m of sliding.

Fig.10 SEM/EPMA images of the surface of ZrN sintered compact after 15 m of sliding. (a) SEM image, (b) Zr image, (c) Fe image, (d) O image

両者の酸化物が凝着することを報告しており, 本研究の結果と一致する. Fig.8-10の結果から, h-BNの存在により摩擦係数が低減され, 酸化物の生成が抑制されるために, 凝着が効果的に防止されることが明らかとなった. しかし, 摺動界面に存在するh-BNが脱落すると摩擦抵抗は急激に上昇する. 単純な混合粉(MIX)の場合は, h-BNが凝集しているが表面付近のh-BN粒子が排出されると, マトリックスのセラミック材が摺動材よりも硬く摩耗しにくいために, 内部のh-BNが摺動界面に供給されず, 摩擦係数は上昇する. 一方, 180ksのMM材では, h-BNはサブミクロン程度までに微細化・分散化されている. この場合には摺動面全体にかなり均一にh-BNが存在しているためにh-BNの供給はMIX材に比べて長時間続くことになる. しかし, h-BN粒子はZrN粒子間に存在しているだけで, 粒内には存在しないと考えられる. やがて, 摺動界面に存在するh-BNが脱落すると, ZrNが摩耗し, ZrN粒子間のh-BNが新たに界面に現れない限りh-BNが供給されることはない. 結局界面のh-BNがなくなると摩擦係数が急激に上昇して, 凝

着が発生することになる.

以上のことから, h-BNの潤滑効果を持続させるためには, h-BNをナノオーダーの微細化・分散化と同時にZrNとh-BNとの強固な複合組織を実現する必要があると考えられ, 実用的な自己潤滑セラミックスの開発には, 固体潤滑剤のより効果的な微細化・分散化方法ならびに焼結方法を検討する必要がある.

4 ま と め

ZrNと固体潤滑剤であるh-BN粉末との混合粉末を用い, 固体潤滑剤を分散した複合セラミックス作製を試みるとともに, クロム鋼との摩擦摩耗特性について微細組織との関係を調べた結果, 下記の項目が明らかになった.

- (1) 180ksのミリングを施した5%h-BNの焼結体の硬度はZrN単体のそれに近い1300, 密度は 6.3 g/cm^3 (相対密度=92%)の値が得られたが, h-BNの混合割合が5%を超えると焼結が阻害され, 硬度も急激に低下することが分かった.

- (2) 180ksのミリングにより5%h-BN粉を混合したZrN粉末の焼結体では、h-BN粉がサブミクロン程度に微細化・分散化される。
- (3) h-BNを分散化した複合セラミックスは、クロム鋼との摩擦摩耗試験で0.2～0.3の低い摩擦係数を示し、クロム鋼の凝着を防止する自己潤滑性を有することが分かった。
- (4) 固体潤滑剤の効果を持続させるにはナノオーダー以下にまでその微細化・分散化し、強固な複合組織を実現する必要がある。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金基盤研究(C) (課題番号13650789) およびホソカワ粉体工学振興財団による補助金によって行われたものであり、関係者各位に感謝の意を表します。

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および電気的特性", 日本セラミックス協会学術論文誌, 99(1991)286-291.
- 2) H.Kuwahara, N.Mazaki, M.Takahashi, T.Watanabe, X.Yang and T.Aizawa: "Mechanical properties of bulk sintered titanium nitride ceramics", Mater. Science and Engineering, A319-321 (2001)687-691.
- 3) 桑原秀行, 間崎直子, 池内健二, 相澤龍彦: "バルク窒化チタンの作製条件と組織", 粉体粉末冶金協会平成10年度春季大会講演概要集, (1998)63.
- 4) H.Kuwahara, N.Mazaki, M.Takahashi, T.Watanabe, X.Yang and T.Aizawa: "Mechanical properties of bulk sintered chromium nitride ceramic", Powder Metallurgy World Congress, 2(2000) 1289-1292.
- 5) Y.Shoji, M.Yoshinaka, K.Hirota and O.Yamaguchi: "Fabrication of bulk chromium nitrides using self-propagating high temperature synthesis and hot isostatic pressing", Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 49(2002)323-326.
- 6) 西村聡之, 三友護: "パルス通電焼結法による微細粒子からなる窒化珪素の作製", 第3回SPS研究会講演要旨集, (1999)56-57.
- 7) 桑原秀行, 間崎直子, 森田進, 高橋誠, 田村正和, 除陽, 相澤龍彦: "窒化モリブデンバルク体の組織と性質", 粉体粉末冶金協会平成13年度春季大会講演概要集, (2001)185.
- 8) 野瀬正照, 長柄毅一, 横田勝: "パルス通電加圧焼結法による2Nb/Al組成MA粉末の初期焼結過程", 粉体および粉末冶金, 45(1998)670-674.
- 9) M.Tokita: "Mechanism of spark plasma sintering", Proceeding of the International Symposium on Microwave, Plasma and Thermochemical Processing of Advanced Materials, (1997)69-76.
- 10) 大竹正寿, 佐藤憲治, 細谷辰男: "焼結法によるFe-BN系複合材料の開発(第3報)", 静岡県浜松工業技術センター研究報告, 第5号, (1995)73-77.
- 11) K.Watanabe and T.Hisada: "The friction behavior of sintered FeMoS Alloys", Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress, 2(2000)1143-1146.
- 12) H.Danninger, A.Liersch and R.Ratzi: "The influence of admixed solid lubricants on dry sliding behavior of sintered steels", Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress, 2 (2000)1108-1111.
- 13) 釘本弘訓, 上原雅人, 榎本尚也, 北條純一: "非晶質Si₃N₄-BN複合粉末のナノコンポジット形成に及ぼす焼結添加剤の効果", 粉体粉末冶金協会平成14年度春季大会講演概要集, (2002)246.
- 14) 野瀬正照, 横田勝, 富田正吾, 長柄毅一: "パルス通電加圧焼結法によるMeN (Me=Ti, Zr, Cr) 複合材の作製", 粉体粉末冶金協会平成13年度春季大会講演概要集, (2001)155.
- 15) 野瀬正照, 長柄毅一, 鈴木宏章, 富田正吾, 横田勝, 野城清: "PCPS法による遷移金属窒化物とh-BNとの複合セラミックスの作製", 粉体粉末冶金協会誌, (2002)投稿中.
- 16) 松尾陽太郎, 金相東, 安田公一, 大沢栄也, 木村脩七: "炭素繊維強化hBN系複合材の作製", 日本セラミック協会誌, 102(1994)58-62.
- 17) S.Wilson and A.T.Alpas: "Wear mechanism maps for TiN coated high speed steel", Surface and Coatings Technology, 120-121 (1999)519-527.