

硼化ジルコニウムセラミックスの開発とその適用

Development of Zirconium Boride Ceramics and its Applications

坂本 敏
Satoshi Sakamoto

旭硝子(株) セラミックス事業部
セラミックス開発センター 主幹技師

1 はじめに

硼化ジルコニウムは耐熱性に優れ、その焼結体は導電性と高い硬度を有することが知られていた。

これらの興味深い特性に着目して旭硝子(株)では、1984年から硼化ジルコニウムセラミックスの商品化に取り組み、原料合成技術、生産技術の開発と、特性評価、用途開拓を進めてきた。

この間の研究により、硼化ジルコニウムセラミックスは高耐熱性、導電性、高硬度に加えて、熔融金属や酸化物に対して極めて高い耐食性、濡れ性の悪さを示すことが明らかになっている。その用途は徐々に拡大しつつあるが、本報では、硼化ジルコニウムセラミックスに関する従来の研究成果を総括し、その諸性質と応用例を紹介したい。

2 硼化ジルコニウムセラミックスの研究の歴史

硼化ジルコニウム(化学式; ZrB_2)は、 $3040^\circ C$ の融点を有する耐熱性に優れた化合物であり、その焼結体は金属並みの導電性を有し、また極めて高い硬度を有すること等が知られていた。

1949年には結晶構造の研究がなされ¹⁾、1960年頃からは焼結体の研究が本格化した^{2, 3)}。この頃国内でも、大阪工業技術試験所により硼化ジルコニウムホットプレス焼結体の研究がなされている⁴⁾。

旭硝子(株)では硼化ジルコニウムセラミックスの興味深い特性に着目して、1984年からその商品化に取り組んできた。

最初に、電融合成法による硼化ジルコニウム原料の合成技術を確立し⁵⁾、続いて緻密焼結体(以下、 ZrB_2 ファインセラミックスと称する)の製造技術を完成した⁶⁾。

ZrB_2 ファインセラミックスは耐食性、耐摩耗性、導電性に優れ、①耐食性を活かした用途として溶銑・溶鋼の連続測

温用熱電対保護管、②導電性を活かした用途として熔融金属レベルセンサー等の電極材、③耐摩耗性を活かした各種耐摩耗部材、等への適用が図られた^{6, 7)}。

一方、 ZrB_2 ファインセラミックスに B_4C やBNを複合して焼結体の性能向上を試みる研究がなされ、前者では高硬度化が、後者では耐熱衝撃抵抗性の向上が図られることが明らかとなり、更に用途が拡大した^{8, 9)}。

ZrB_2 ファインセラミックスは導電性という、セラミックスとしては極めて特異な性質を有している。この特性を活用すべく行われた研究例として、放電加工性能の検討がある。 ZrB_2 ファインセラミックスは、ほぼ鋼と同等の放電加工速度を有することが確認され⁸⁾、以降当社では、型彫放電加工機とワイヤーカット放電加工機によるセラミックスの精密加工ニーズに対応している。

導電性を活用したもうひとつの研究例として、 ZrB_2 ファインセラミックスの誘導加熱特性が調査され、ほぼ鋼と同条件で誘導加熱が可能であることを確認している⁷⁾。誘導加熱用つば、誘導加熱用ノズルへの適用が広がっている。

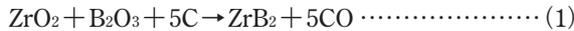
しかし、 ZrB_2 ファインセラミックスはその緻密さゆえに耐熱衝撃性に劣るという欠点を有する。この欠点を解決するため、硼化ジルコニウムを主成分とした耐火れんが、キャストブル耐火物(以下、 ZrB_2 れんが、 ZrB_2 キャストブルと称する)の開発も行ってきた^{7, 10)}。

ZrB_2 れんが、キャストブルは、ファインセラミックスに比べて耐熱衝撃性に優れるほか、大型品、複雑異形品の製造に対応でき、鉄鋼、非鉄金属、廃棄物熔融などの分野で、極めて耐食性に優れた超耐火物としての適用例が増えつつある⁷⁾。

またこの間、製銑、製鋼スラグ、各種金属、都市ゴミ熔融スラグ、産業廃棄物熔融スラグなど、各種侵食材との反応性が調査され、硼化ジルコニウムセラミックスが熔融金属や酸化物に対して極めて高い耐食性、濡れ性の悪さを示すことが明らかになっている^{6-8, 10, 11)}。

3 硼化ジルコニウム原料⁵⁾

硼化ジルコニウム原料の合成法には種々あるが、旭硝子(株)では電融合成法を採用し、(1)式に示すような高温還元反応により硼化ジルコニウム原料の合成を行っている。



合成した硼化ジルコニウム原料の化学組成と物性を表1、2に示す。得られた原料は、高密度、高純度 (Zr+Hf+Bの総量は99%以上) である。

4 硼化ジルコニウムセラミックス製品群

旭硝子(株)では、上述した硼化ジルコニウム原料をもとに、硼化ジルコニウムセラミックスを製品化している。製造フローを図1に、それらの代表的品質を表3～5に示した。

2項でも述べたように、硼化ジルコニウムセラミックス製品は大きく3つのタイプ (ZrB₂ ファインセラミックス、ZrB₂

表1 硼化ジルコニウム原料の化学組成

化学成分 (wt%)								
Zr	Hf	B	Fe	Al	Si	O	N	C
79.2	1.34	18.6	0.42	0.05	0.14	0.66	0.05	0.15
Σ (Zr, Hf, B)=99.2%								

表2 硼化ジルコニウム原料の物性

粒度	5-3mm	1-0mm	-325Me	D50=0.5 μ
嵩比重	5.46	—	—	—
見掛比重	5.75	—	—	—
気孔率 (%)	5.09	—	—	—
吸水率 (%)	0.93	—	—	—
真比重	—	5.91	6.03	6.10

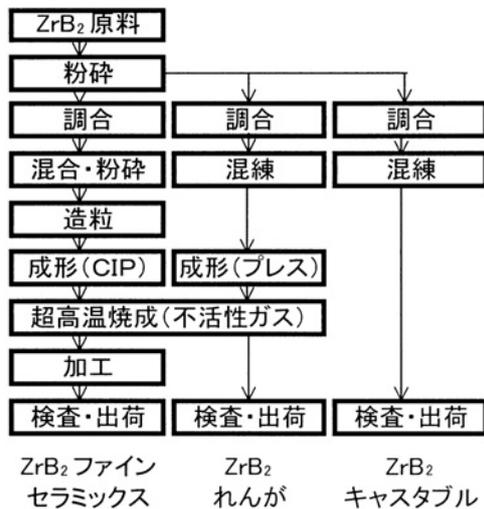


図1 硼化ジルコニウムセラミックスの製造フロー

れんが、ZrB₂ キャスタブル) に分類される。

ZrB₂ ファインセラミックス (表3、A) は、いわゆるエンジニアリングセラミックスの範疇に属する緻密焼結体で、硼化ジルコニウム原料をサブミクロンまで微粉碎し、造粒、静水圧成形を経て、不活性ガス雰囲気下、2000℃以上で常圧焼成される。優れた機械的性質を示す一方、耐熱衝撃性にやや劣っている。

ZrB₂ れんが (表4、B) は、プレス成形または静水圧成形の後、不活性ガス雰囲気下、2000℃以上で常圧焼成される。耐火物組織の導入により耐熱衝撃性が改善している。さらに耐熱衝撃性を付与するため黒鉛を複合化したZrB₂-C れんが (表4、C) がある。

表3 ZrB₂ ファインセラミックスの品質

ZrB ₂ ファインセラミックス		
符号	A	
化学成分 (%) ZrB ₂	98	
嵩比重	5.60	
曲げ強度 (MPa)	at 20°C	343
	at 1000°C還元	294
	at 1200°C還元	275
	at 1400°C還元	177
破壊靱性K _{1C} (MPa)	25000	
ビッカース硬度H _V (kg/mm ²)	1600	
熱膨張係数 (10 ⁻⁶ /°C)	6.1	
熱伝導率 (W/mK)	at 200°C	30.1
	at 400°C	28.8
	at 600°C	31.2
比抵抗 (10 ⁻⁵ Ω・cm)	at 20°C	1.5
	at 1000°C	5.7
	at 1500°C	8.2
熱衝撃温度差 ΔT (°C) [水中急冷法]	200~250	
酸化増量 (mg/cm ²)	1300°C × 12H	4.6

表4 ZrB₂ れんがの品質

ZrB ₂ れんが			
符号	B		C
化学成分 (%)	ZrB ₂	98	88
	C		10
嵩比重	5.43		4.37
気孔率 (%)	8		12
曲げ強度 (MPa)	at 20°C	40	34
	at 1260°C	>40	>40
熱膨張係数 (10 ⁻⁶ /°C)	5.7		5
熱伝導率 (W/mK)	at 1000°C	21.5	33.3
比抵抗 (10 ⁻⁵ Ω・cm)	at 1000°C	7.7	14.9
JIS耐熱スポール性 (回)	10		>30
酸化厚み (mm)	1200°C × 10H	0	1.0
	1500°C × 10H	2.0	3.5

ZrB₂キャストブル (表5、D) は、硼化ジルコニウム骨材に低セメントバインダーと酸化防止剤を添加したキャストブル耐火物 (振動施工) で、粉末状態で出荷しユーザーで施工するか、プレキャストブロックとして出荷する。耐熱衝撃性、耐酸化性が大幅に改善されている。SiCを複合したZrB₂-SiCキャストブル (表5、E) は、特に耐酸化性に優れる。キャストブルは、一般のコンクリートと同様、水を加えて混練し鋳込めば良く、どんな形状にも成形できる特徴がある。

5 硼化ジルコニウムセラミックスの諸性質

5.1 導電性^{6, 7)}

硼化ジルコニウムセラミックス製品のうち、ZrB₂ファインセラミックス、ZrB₂れんが、ZrB₂-Cれんがは導電性を有する。これらの比抵抗の温度依存性を図2に示した。ほぼ純鉄に匹敵する導電性を有している。

なお、ZrB₂キャストブルの施工体は導電性を示さないが、高温焼成すると導電性を示すようになる。

5.2 放電加工⁸⁾

ZrB₂ファインセラミックスは導電性を活かして放電加工が可能であり、型彫放電加工は銅電極で、ワイヤーカット放

電加工は真鍮ワイヤーで加工ができる。

図3にワイヤーカット放電加工の加工速度を示す。鋼と同等の加工速度が得られている。

5.3 誘導加熱⁷⁾

ZrB₂ファインセラミックスの誘導加熱試験を実施した。誘導加熱条件を表6に、加熱時の状況を図4、図5に示す。ZrB₂ファインセラミックスは2000℃まで順調に誘導加熱できる。

ZrB₂ファインセラミックは耐熱衝撃性に劣ると前述したが、急速加熱 (2000℃/5min) してもつぼに亀裂は発生し

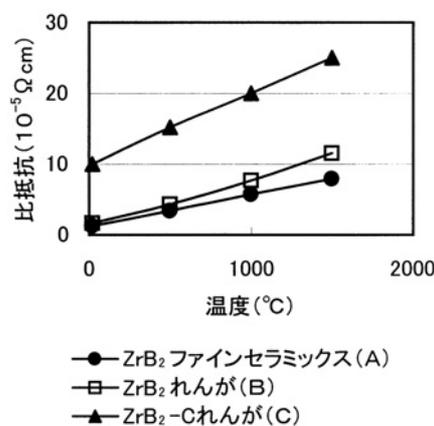


図2 硼化ジルコニウムセラミックスの比抵抗

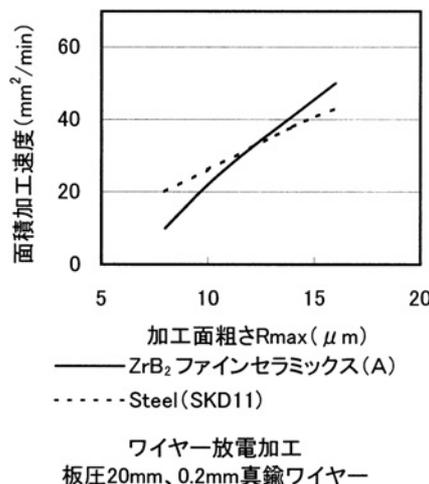


図3 硼化ジルコニウムセラミックスの放電加工特性

表5 ZrB₂キャストブルの品質

ZrB ₂ キャストブル			
符号		D	E
化学成分 (%)	ZrB ₂	94	30
	SiC		60
	Al ₂ O ₃	1	1
	SiO ₂	4	7
混練水量 (%)		2.8	5.0
嵩比重	110°C × 24H	4.70	3
	1000°C × 3H	4.74	3.05
	1500°C × 3H	4.73	3.05
気孔率 (%)	110°C × 24H	9	12
	1000°C × 3H	10	14
	1500°C × 3H	10	15
線変化率 (%)	1000°C × 3H	0	0
	1500°C × 3H	0.01	-0.2
圧縮強度 (MPa)	110°C × 24H	700	30
	1000°C × 3H	1500	120
	1500°C × 3H	2000	120
曲げ強度 (MPa)	110°C × 24H	150	10
	1000°C × 3H	500	40
	1500°C × 3H	500	40
熱膨張係数 (10 ⁻⁶ /°C)		5.5	4.5
熱伝導率 (W/mK)	at 500°C	11.8	11
JIS耐熱スポール性 (回)		8	>10
酸化厚み (mm)	1200°C × 10H	0	0
	1500°C × 10H	0.8	0.2

表6 ZrB₂ファインセラミックスの誘導加熱条件

高周波出力	70kW
周波数	3kHz
コイル形状	φ95 × 150mm
被加熱物	ZrB ₂ ファインセラミックス
被加熱物形状	φ50 × 50mm ルツボ (肉厚8mm)

ない。誘導加熱はるつぼ内部を均一に加熱するため、急速加熱しても破壊しないものと考えられる。

5.4 耐アーク性

プラズマ炉、直流電気炉等の炉底電極としての耐アーク性を確認するため、カーボン3相交流電極で発生したアーク下での暴露試験を行った。結果を図6に示す。

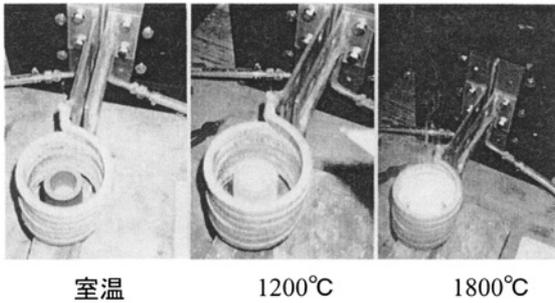


図4 ZrB₂ファインセラミックスの誘導加熱状況

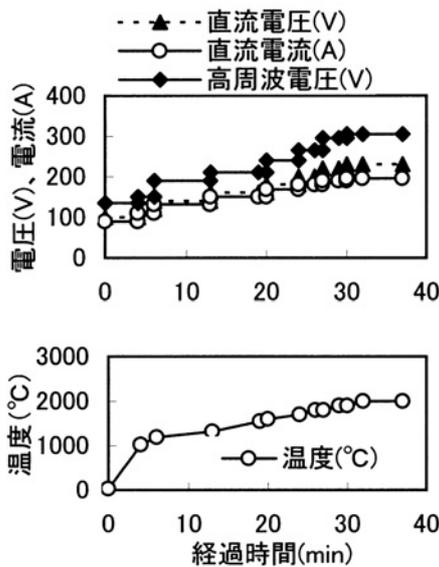


図5 ZrB₂ファインセラミックスの誘導加熱結果

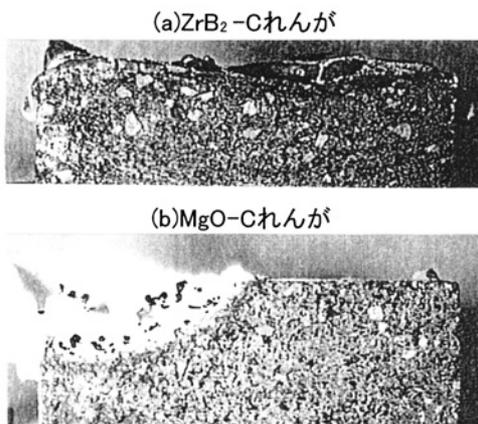


図6 耐アーク性評価試験結果

図6 (a) のZrB₂-Cれんがは損傷無いが、(b) のMgO-Cれんが (C-15%) はMgOの溶融、揮発が認められ、ZrB₂-Cれんがの優れた耐アーク性が確認された。

5.5 耐酸化性¹¹⁾

ZrB₂ファインセラミックスの酸化重量変化を図7に示す。ZrB₂ファインセラミックスは緻密な組織を有するため耐酸化性は良好だが、SiCファインセラミックスと比べるとやや劣るレベルである。

一方、ZrB₂ (-C) れんがは気孔率が大きい耐酸化性に劣る(表4)。それに対して、ZrB₂ (-SiC) キャスタブルは添加されているSiO₂が酸化防止皮膜を形成するので、耐酸化性は良好である(表5)。

5.6 耐食性^{6-8, 10, 11)}

表7には、ZrB₂ファインセラミックスの各種溶融金属に対する

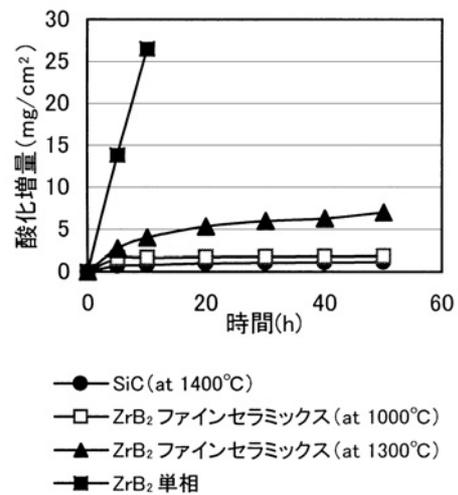


図7 ZrB₂ファインセラミックスの酸化重量変化

表7 ZrB₂ファインセラミックスの溶融金属に対する耐食性

金属	融点 (°C)	試験温度 (°C)	結果
Al	660	1200	○
Sn	232	500	○
Cu	1084	1400	○
Fe	1536	1600	○
Ni	1452	1550	×
Ti	1677	1750	△
Cr	1903	2000	△
Co	1495	1550	×
Zr	1900	2000	×

○：反応なし、あるいは微小
 △：やや反応あり
 ×：反応あり

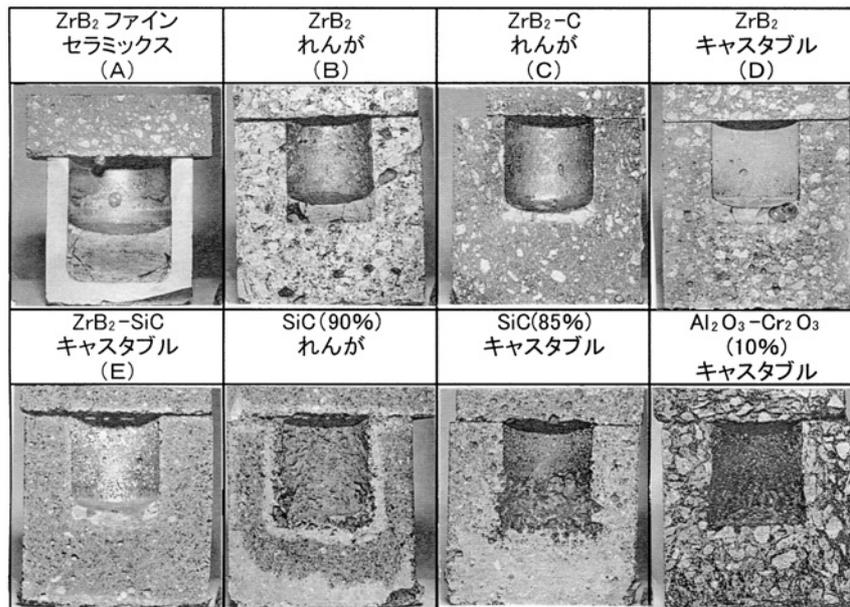


図8 ルツボ侵食試験結果

する耐食性を示す。ZrB₂は、アルミ、鉄、銅、錫に対して安定である。

図8には、塩基度1の都市ゴミ溶融スラグによるつぼ侵食試験結果(窒素雰囲気中、1600℃×3h)を示す。ZrB₂セラミックスはいずれも侵食は認められず、SiC耐火物やAl₂O₃-Cr₂O₃耐火物に比べて優れた耐食性を有す。

図9には、塩基度1の都市ゴミ溶融スラグによる回転ドラム法による侵食試験結果(大気雰囲気、1600℃×5h)を示す。ZrB₂キャストブルは、耐食性が高いとされるAl₂O₃-Cr₂O₃耐火物、Al₂O₃耐火物に比べて3~7倍の耐食性を有する。

図10には、溶鋼(ステンレス)に塩基度1の都市ゴミ溶融スラグを浮かべた誘導加熱炉による侵食試験結果(大気雰囲気、1600℃×5h)を示す。ZrB₂キャストブルは、スラグに対すと同様、溶鋼に対しても優れた耐食性を示す。

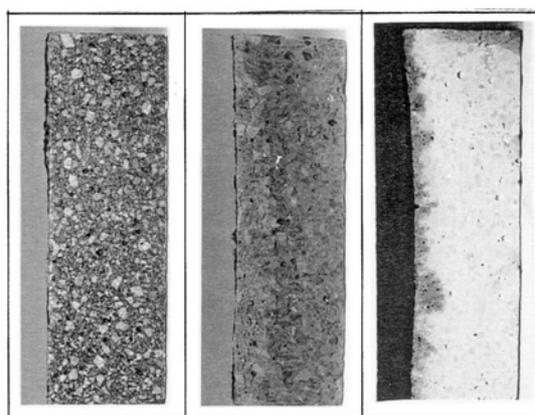


図9 回転ドラム侵食試験結果
左からZrB₂キャストブル、Al₂O₃-Cr₂O₃ (10%) キャスタブル、Al₂O₃ (95%) キャスタブル

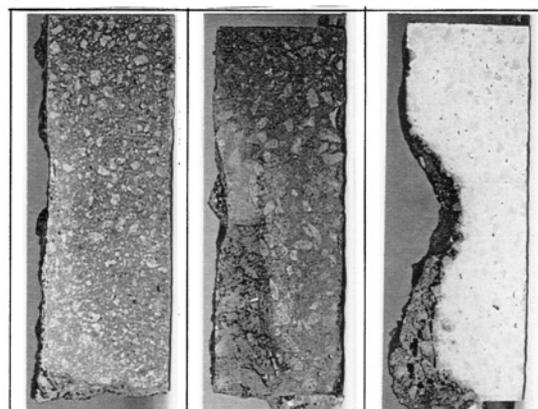


図10 誘導炉侵食試験結果
左からZrB₂キャストブル、Al₂O₃-Cr₂O₃ (10%) キャスタブル、Al₂O₃ (95%) キャスタブル

6 硼化ジルコニウムセラミックスの応用⁶⁻¹¹⁾

上述した硼化ジルコニウムセラミックスの特性を活かして、種々の用途への適用が図られている。一例を表8に示す。また、図11には製品例を写真で示した。

7 まとめ

本報では、硼化ジルコニウムセラミックスに関する従来の研究成果を総括し、その諸性質と応用例を紹介した。

表8 硼化ジルコニウムセラミックスの応用例

用途	ZrB ₂ 種類	利用性質	備考
湯面レベルセンサー	ZrB ₂ ファイバセラミックス	導電性、耐食性	アルミ用
電極	ZrB ₂ -C れんが	導電性、耐食性 耐アーク性	プラズマ炉、直流電気炉 などの炉底電極
高周波誘導 加熱用部材	ZrB ₂ ファイバセラミックス ZrB ₂ れんが ZrB ₂ -C れんが	導電性、耐食性、 耐熱性	ルツボ、ノズルとして使 用
放電加工精密部品	ZrB ₂ ファイバセラミックス	導電性	
D Cスパッター ターゲット材料	ZrB ₂ ファイバセラミックス	導電性、耐摩耗性、 化学的耐久性	ガラス上へ ZrB ₂ 薄膜を コートし、耐摩耗、化学 的耐久性を付与する
熱電対保護管	ZrB ₂ ファイバセラミックス	耐食性、耐熱性	溶鉄、溶鋼、ゴミ溶融炉 で実績あり
工業炉用 超耐火物	ZrB ₂ キヤスタブル ZrB ₂ -SiCキヤスタブル	耐食性、耐熱衝撃性	激食部の耐用延命 ゴミ溶融炉などで実績 あり
溶解ルツボ	ZrB ₂ ファイバセラミックス ZrB ₂ キヤスタブル	耐食性	金属、スラグ溶解用
耐摩耗部材	ZrB ₂ ファイバセラミックス	耐摩耗性	プラストノズル、水噴射 ノズルなど

硼化ジルコニウムセラミックスの特徴は、①耐熱性、②導電性、③耐摩耗性、④耐食性である。

今後、これらの性質を活かした市場の発掘を行うと共に、更に材料性能向上にも取り組んでいきたいと考えている。

参考文献

1) R. Kiessling : Acta. Chem. Scand., 1, (1986), 90.
 2) R. Thompson : Borides, The Royal Institute of Chemistry, The Royal Institute of Chemistry Lecture Series, (1965)
 3) G. V. サムソフ : 高融点化合物便覧, 日ソ通信社, (1977)
 4) 木下 実, 小瀬三郎, 浜野義光 : 窯業協会誌, 78 (1986) 2, 64.

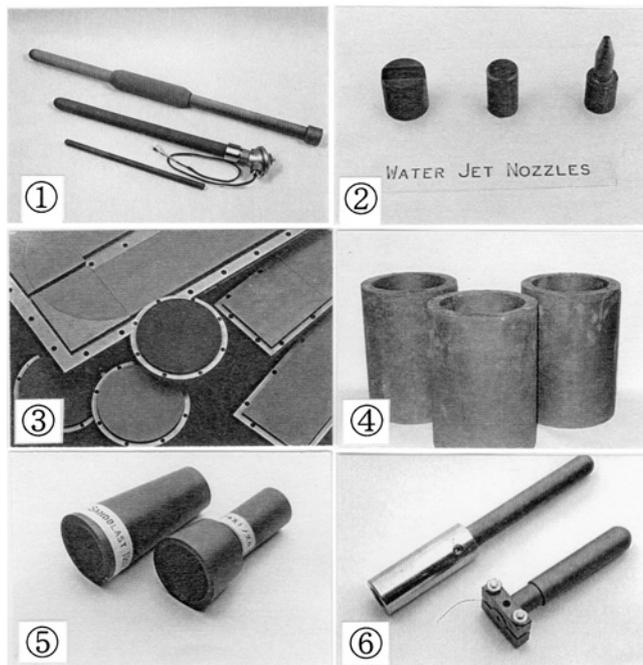


図11 硼化ジルコニウムセラミックス製品例
 ①溶鋼測温用保護管、②水噴射ノズル、
 ③スパッターターゲット、④金属溶解用のつぼ、
 ⑤プラストノズル、⑥溶融アルミレベルセンサー

5) 桑原清治, 射場邦栄 : 耐火物, 51 (1999) 7, 380.
 6) 桑原清治 : 耐火物, 39 (1987) 12, 697.
 7) 坂本 敏, 桑原清治, 武次浩, 工藤栄一 : 耐火物, 51 (1999) 1, 48.
 8) 酒井恒蔵 : 窯業協会原料部会予稿集, (1988), 27
 9) 瀬川 優, 他 : 旭硝子研究報告, 37 (1987) 2, 227.
 10) 桑原清治, 武次浩 : 耐火物, 47 (1995) 5, 235.
 11) 桑原清治 : 無機マテリアル学会誌, 8 (2001) 290, (2001年2月2日受付)