

ホットプレス LaB₆ セラミックスの機械的及び電気的特性

堀口勝三*¹・森山実*²Hot-press sintering of LaB₆ ceramics and its mechanical and electrical properties

HORIGUCHI Katsumi and MORIYAMA Minoru

In this study, pure LaB₆ ceramic powder was hot-pressed to prepare a sintered compact when the press pressure was changed from 7.05 to 28.17 MPa, and the mechanical and electrical properties were revealed.

The relative density improved in proportion to the press pressure, and 82.9-95.3% was obtained. When the hot-press pressure is 28.17MPa, the sintered compact has a relative density of 95.3%, Vickers hardness 15.2GPa, flexural strength 216MPa, fracture toughness 2.06MPa・m^{1/2}, Young's modulus 204GPa, shear modulus 84.8 GPa, surface roughness Ra 297nm and electric conductivity 7.67MS/m. It is characterized by having high electrical conductivity.

キーワード : LaB₆, Hot-press, Mechanical property, Electric conductivity

1. 緒 言

LaB₆(ランタン・ボライド)セラミックスは、高い電子放出特性¹⁾があり、電子顕微鏡の電子銃などの素材として使用されている。最近では、機械的特性が見直され、SiC-LaB₆系²⁾、LaB₆-ZrB₂系³⁾複合セラミックスなどの開発が試みられている。しかしながら、LaB₆単味の機械的特性については、高密度体が得にくく、特殊な元素の化合物であったため、必ずしもよく把握されていないのが実状である。本研究では、純LaB₆セラミックス粉末を用いてホットプレス(HP)法により、プレス圧を変化させた場合の焼結体を作製し、その機械的特性、並びに、電気的特性を明らかにすることを目的とした。

2. 実 験

2-1 試料作成

LaB₆セラミックス原料粉末は、日本新金属(株)LaB₆-F, Lot.No.38307 を実験に用いた。表1に、原料粉末の組成を示す。平均粒径 1.61μm(細粒)、B/La 原子組成比=83.53/14.21=5.878 で、理想的な B/La=6 よりもやや La リッチなものを使用した。

*1 工学科機械ロボティクス系教授

*2 長野工業高等専門学校名誉教授

原稿受付 2022 年 5 月 20 日

まず、ナイロン製ボールミルポットにナイロンボール、エタノール、LaB₆粉末を入れ、ボール・ミル装置を用いて 24h 混合・粉砕し、スラリーを作製した。このとき、不純物の混入を避けるため、焼結助剤およびバインダは添加していない。スラリーをバットに流し、約 1 週間自然乾燥させた後、乳鉢に移し、細かく粉砕した。ふるいを通し、直径 70~100μm 程度の顆粒を得た。電子天秤を用いて、LaB₆顆粒粉末を焼結 1 回分につき 47.3 g を計量した。

顆粒を直接内径 42.1mm の黒鉛製ホットプレス型に詰め、抵抗発熱式ホットプレス電気炉(富士電波工業製ハイマルチ 5000)を用いて、高純度 Ar 雰囲気中、1950℃で 3.6ks 間、HP 圧を 7.05, 14.1, 21.2, 28.2MPa の 4 条件で HP 焼結を行った。焼結終了後、JIS 曲げ試験片およびヤング率測定用試験片をダイヤモンドカッター式切断機で切り出し、切り出した試験片について、表面をダイヤモンドスラリーによりポリッシングした。

2-2 特性測定

嵩密度は、ピクノメータ法⁴⁾により 50ml の比重瓶を

表 1 原料粉末(日本新金属(株) LaB₆-F)の組成

濃度	組 成				
	La	B	C	N	O
質量%	67.77	31.00	0.02	0.03	1.18
原子%	14.21	83.53	0.048	0.062	2.15

用いて測定した。空の比重びんの質量 (W_1)、比重びんと試料の質量 (W_2)、比重びんに試料を入れ、さらに水を満たした質量 (W_3)、比重びんに水のみを満たした質量 (W_4) を、電子天秤を用いて測定した。またこのときの水温も記録した。これらの測定値から次の式を用いて密度 ρ を求めた。

$$\rho = \frac{(W_2 - W_1)S}{(W_4 - W_1) - (W_3 - W_2)} \quad [\text{kg/m}^3] \quad (1)$$

ここで、 S は水の密度 $[\text{kg/m}^3]$ であり、測定時の水温から求まる。

相対密度は、 LaB_6 の理論密度 (X 線密度⁵⁾ 4722 kg/m^3 に対する嵩密度の割合で示した。

硬度は、試験印加荷重 P を 9.8 N (圧子質量 1 kgf) としてビッカース硬さを測定した。圧痕の対角線長さ d より (2) 式を用いてビッカース硬さ (H_v) を算出した。

$$H_v = \frac{P}{S} = \frac{1.8544P}{d^2} \quad [\text{Pa}] \quad (2)$$

ここで、 H_v : ビッカース硬さ $[\text{Pa}]$, P : 試験荷重 $[\text{N}]$, S : 圧痕の表面積 $[\text{m}^2]$, d : 圧痕の対角線の長さの平均 $[\text{m}]$ である。

抗折強度 (曲げ強度) は JIS R 1601 の規格に沿って 3 点曲げ強度の測定を行った。スパン長は 17.9 mm として曲げ破断荷重を測定し、抗折強度を (3) 式より求めた。なお、試験片は幅 4 mm × 厚さ 3 mm 、試験機のクロスヘッドの送り速度は 0.5 mm/min とした。

$$\sigma_{b3} = \frac{3PL}{2wt^2} \quad [\text{Pa}] \quad (3)$$

ここで、 σ_{b3} : 抗折強度 (3 点曲げ強度) $[\text{Pa}]$, P : 試験片が破断したときの最大荷重 $[\text{N}]$, L : 下部支点間距離 $[\text{m}]$, w : 試験片の幅 $[\text{m}]$, t : 試験片の高さ $[\text{m}]$ である。

破壊靱性は、SENB (Single Edge Notched Beam) 法⁶⁾を用いて、応力拡大係数 K_{Ic} の値を求めた。曲げ試験片の中央に幅 0.15 mm のダイヤモンドカッターを用いてスリット (溝) を入れ、3 点曲げ試験をおこなった。抗折試験と同様に試験片が破壊するまでの最大荷重を測定し、(4) 式を用いて破壊靱性を求めた。

$$K_{Ic} = \frac{3PL\sqrt{A}}{2wt^2} Y \quad [\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}] \quad (4)$$

ここで、 K_{Ic} : 破壊靱性 $[\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}]$, P : 試験片が破壊したときの最大荷重 $[\text{N}]$, w : 試験片の幅 $[\text{m}]$, t : 試験片の高さ $[\text{m}]$, L : 下部支点間距離 $[\text{m}]$ (14.97 mm), A : 試験片のスリットの深さ $[\text{m}]$, Y : A/t 比率に依存する係数 (本実験条件の場合 1.7935) である。

ヤング率 E 、剛性率 G およびポアソン比 ν は、超音波パルス法⁷⁾により、周波数 5 MHz の縦波振動子および横波振動子を用いて、石英ガラスの伝播速度を基準として縦波

音速および横波音速を求め、(5) 式、(6) 式および (7) 式を用いてそれぞれ計算した。

$$E = \rho \frac{3V_t^2 \cdot V_l^2 - 4V_t^4}{V_l^2 - V_t^2} \quad [\text{Pa}] \quad (5)$$

$$G = \rho V_t^2 \quad [\text{Pa}] \quad (6)$$

$$\nu = 0.5 \frac{V_l^2 - 2V_t^2}{V_l^2 - V_t^2} \quad (7)$$

ただし、 ρ は嵩密度 $[\text{kg/m}^3]$, V_l : は縦波音速 $[\text{m/s}]$, V_t は横波音速 $[\text{m/s}]$ である。

電気伝導度 (抵抗率の逆数) σ は、4 端子法 (電圧降下法)⁸⁾を用いて (8) 式より求めた。

$$\sigma = \frac{l \cdot I}{S \cdot V} \quad [\text{S/m}] \quad (8)$$

ただし、 l は電圧端子間距離 $[\text{m}]$ (17.0 mm), I は電流端子に直列に接続した直流電流計の読み $[\text{A}]$, S は試料断面積 $[\text{m}^2]$, V は電圧端子間に並列に接続した直流電圧計の読み $[\text{V}]$ である。

表面の組織は、試料を砕き、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて試料破面を観察した。結晶相と格子定数は、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いた X 線回折法により求めた。

3. 結果と考察

3-1 密度

図 1 に、ホットプレス圧力に対する LaB_6 焼結体の嵩密度と相対密度の変化を示す。嵩密度 (質量/体積) は、ホットプレス圧力を 7.05 から 28.17 MPa まで増加させたとき、 3915 から 4502 kg/m^3 まで高まり、圧力に比例して高密度化した。理論密度 (X 線密度) 4722 kg/m^3 に対する焼結体の相対密度は $82.9 \sim 95.3\%$ と求まった。このことから本素材は、常圧焼結法による焼結体作製は、適当な焼結助剤を添加しない限り低密度なため実用性が乏しいと思われるが、ホットプレス法や放電プラズマ焼結法など、圧力が加わる焼結法を採用した場合は、高密度化が可能となり、実用の見込みがあると考えられる。

3-2 硬度、抗折強度、破壊靱性

図 2 にビッカース硬度の変化、図 3 に抗折強度 (曲げ強度) および破壊靱性値 K_{Ic} の変化を示す。硬度は、ホットプレス圧力に比例して増加するが、粉末に圧力が伝わりやすい試料外周部の硬度は大きく向上し、 5.47 から 17.1 GPa まで変化した。一方、試料中心部の硬度は、黒鉛型と原料粉末との間で摩擦抵抗が働くため、 5.10 から 11.0 GPa まで向上したのみで、外周部の硬度に遠く及ばない値であった。このことから、加圧焼結する場合、ホットプレス圧力の値だけに注目するのではなく、試料の厚みも小さく抑えないと所望の強度が得られないことになるので、注意を要する。

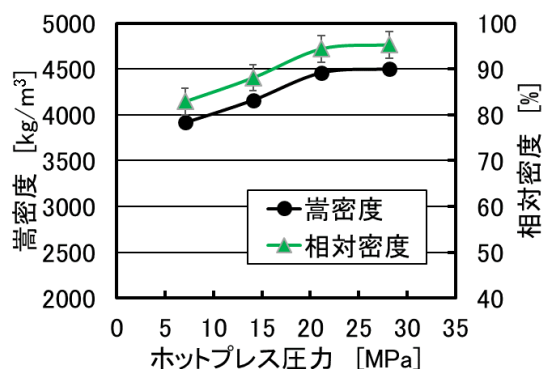


図1 ホットプレス圧力に対する LaB₆セラミックス焼結体の嵩密度と相対密度の変化

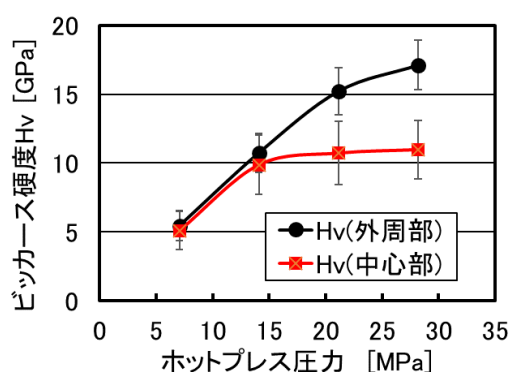


図2 圧力に対するビッカース硬度の変化

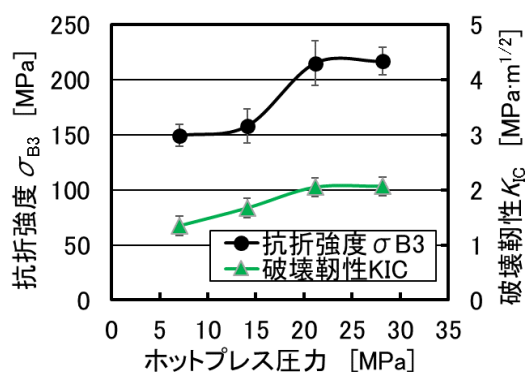


図3 圧力に対する抗折強度と破壊靱性値 K_{IC} の変化

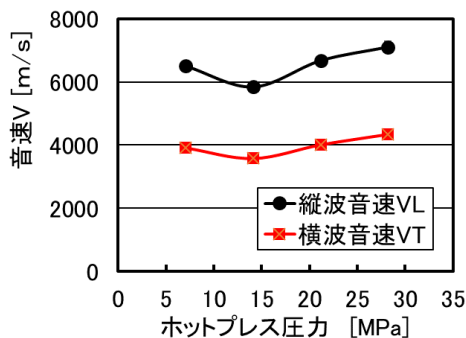


図4 圧力に対する縦波および横波音速の変化

抗折強度は、圧力の変化に対して、149 から 216MPa まで向上した。圧力が 21MPa 以上では、ほぼ一定値が得られた。これらの値は、円盤型形状の試料の中心部をダイヤモンドカッターで切り出した試験片の結果なので、外周部部分の試験片を切り出すことができれば、抗折強度はもっと高い値を示すと思われる。以下、他の特性値も同様のことが言える。

SENB 法により求めた破壊靱性値 K_{IC} は、圧力の変化に対して、1.35 から 2.06MPa·m^{1/2} まで向上した。これらの値は、構造セラミックスとして用いる場合にはやや低い値であり、著者らの研究における代表的な SiC セラミックスの K_{IC} 値約 3.8⁹⁾ と比較しても、1/2 程度である。ガラスの K_{IC} 値に近い。このことが、構造セラミックスとしてこれまで用いられてこなかった要因と思われる。

3-3 音速、ヤング率、剛性率、表面粗さ

図4に縦波および横波音速、図5にヤング率(縦弾性係数)、剛性率(横弾性係数)、ポアソン比、図6に表面粗さ Ra の変化を示す。

縦波および横波音速は、ホットプレス圧力の依存性が小さく、それぞれ約 6600、4000m/s であった。鋼よりも 20%高い程度であり、構造セラミックス材料としては低い値である。なお、Ivashchenko ら¹⁰⁾ による第一原理計算によるシュミレーション結果によると、LaB₆は、密度 4720kg/m³ で、縦波音速 8566m/s、横波音速 5230m/s となることが示されているが、本実験結果は、これよりも約 20%低い値が求まった。相対密度が 82.9~95.3%であることが関係していると思われる。

ヤング率および剛性率は、圧力変化に比例して向上し、それぞれ 146 から 204GPa、60 から 85GPa まで変化した。これらの値も鋼の値に近く、構造セラミックスの中でも低い値である。ポアソン比は、約 0.2 であり、これも鋼の値に近く、セラミックスとしては、やや大きい値である。

表面粗さ(平均粗さ Ra)は、ダイヤモンドスラリーによる研磨により、圧力の変化に対し 300~400nm(1μm 以下)の比較的滑らかな面を得ることができた。但し、鏡面をうることは難しかったが、実用上支障のない粗さ面を得ることができる。

3-4 電気伝導度

図6に、圧力に対する電気伝導度の変化を示す。電気伝導度は、圧力変化に対して 5.35~7.67MS/m と非常に高い導電性を示し、この高い導電性が、本セラミックスの一番の特徴となっている。セラミックスの中で、高い導電性を示す材料は、TiB₂などの硼化物系、TiN などの窒化物系、TiC などの炭化物系、SnO₂ な

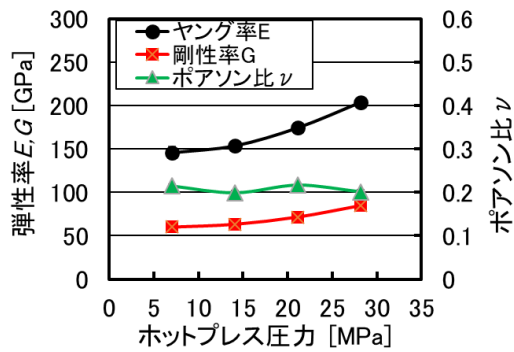


図5 圧力変化に対する弾性率(ヤング率, 剛性率)とポアソン比の変化

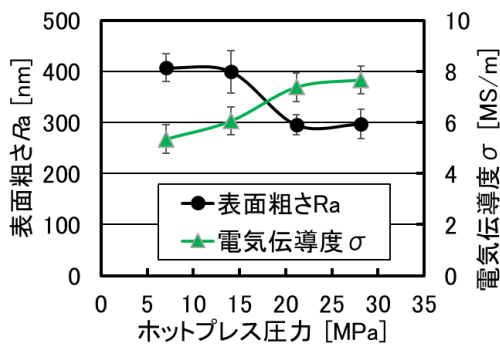


図6 圧力に対する表面粗さと電気伝導度の変化

どの一部酸化物系に見られるが、特に高い導電性を有する硼化物系のなかで、 TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 に次ぐ4番目の高導電性化合物として有用と思われる¹¹⁾。

3-5 他の方法との比較

Zhou ら¹²⁾によると、反応焼結と放電プラズマ焼結法(Spark plasma sintering)を組み合わせた特殊な方法により1200~1400℃、プレス圧40~80MPaで作製した LaB_6 セラミックスは、相対密度99.7%、ビッカース硬度Hv 23GPa、電気伝導度7.14MS/mが得られている。本セラミックスは、本来、高強度・高導電性のセラミックスなのであるが、難焼結性なので、通常の常圧焼結法やホットプレス法では98%を超える高密度体の作製は難しいと言える。

3-6 SEMによる組織観察

図7に、 LaB_6 試料破面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察表面組織を示す。プレス圧をパラメータとして(a)~(d)に組織の変化を示すが、(a)~(c)においては気孔が観察され、圧力が高まる程気孔量は減少した。(d)のプレス圧28.2MPaの場合は、気孔が組織上、観察されなかった。

図8に、 LaB_6 HPセラミックス焼結体の色彩を示す。セラミックスとしては珍しい赤紫色を示した。

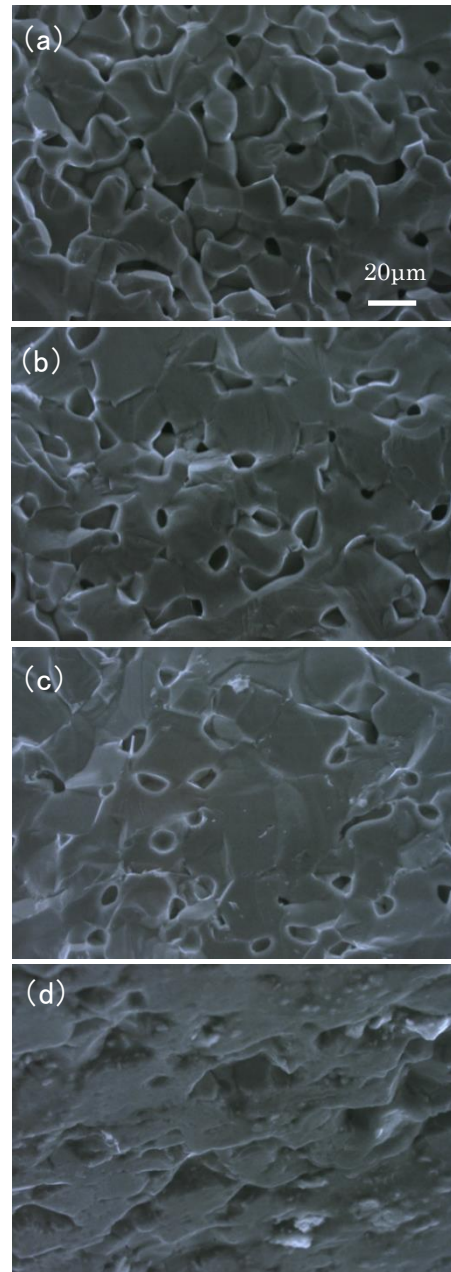


図7 試料破面のSEM組織

ホットプレス圧: (a) 7.05, (b) 14.1, (c) 21.2, (d) 28.2MPa



図8 HP LaB_6 セラミックス焼結体の色彩(赤紫色)
(試料: HP プレス圧 28.2MPa)

4. 総 括

LaB₆セラミックス純粉末を、高純度 Ar 雰囲気中、1950℃で 3.6ks 間、圧力 7.05, 14.1, 21.2, 28.2MPa の 4 条件でホットプレス(HP)焼結を行った。

その結果、嵩密度と相対密度は、プレス圧に比例して向上し、それぞれ 3915~4502kg/m³, 82.9~95.3%が得られた。プレス圧力 28.2MPa のとき、相対密度 95.3%, ビッカース硬度 17.1GPa, 抗折強度 216MPa, 破壊靱性 2.06MPa·m^{1/2}, ヤング率 204GPa, 剛性率 84.8GPa, 表面粗さ Ra 297nm, 電気伝導度 7.67MS/m が得られた。

LaB₆セラミックスは、特に、高い導電性を有する特徴があるが、難焼結性のセラミックスでホットプレス法によっても高密度品が得にくい材料でもある。

参 考 文 献

- 1) Shigeki Otani, Hideo Hiraoka, Masaru Ide, Yoshio Ishizawa: "Thermionic emission properties of rare-earth-added LaB₆ crystal cathodes", *Journal of Alloys and Compounds (Letter)*, Vol.189, No.1, pp.1-3(1992.11)
- 2) Xinyu Yang, Xiang Wang, Pan Wang, Ke Hu, Zhi Li, Jiuxing Zhang: "Spark plasma sintering of SiC-LaB₆ composite", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.704, pp.329-335 (2017.2)
- 3) Halyna Volkovaa, Vladimir Filipov, Yuriy Podrezovba: "The influence of Ti addition on fracture toughness and failure of directionally solidified LaB₆-ZrB₂ eutectic composite with monocrystalline matrix", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol.34, pp.3399-3405 (2014.4)
- 4) 中澤達夫, 藤原勝幸, 押田京一, 服部忍, 森山実: 「電気・電子材料」, pp.138-144, コロナ社(2005.1)
- 5) ゲ・ヴェ・サムソフ, イ・エム・ヴィニツキー: 「データブック高融点化合物便覧」, pp.12-54, 日ソ通信社(1977.12)
- 6) 松野外男, 若井史博, 岡田正見, 奥田博: 高強度セラミックスのノッチドビーム法による破壊靱性. 窯業協会誌, Vol.90, No.5, pp.21-28(1982.5)
- 7) 日本規格協会編: 「JIS ハンドブック 35 セラミックス JIS R 1602(1995)ファインセラミックスの弾性率試験方法」, pp.320-326, 日本規格協会(2007.6)
- 8) 中澤達夫, 藤原勝幸, 押田京一, 服部忍, 森山実: 「電気・電子材料」, pp.144-148, コロナ社(2005.1)
- 9) 堀口勝三, 森山実, 押田京一, 板屋智之: ホットプレス法による SiC/VGCF 短繊維強化複合セラミックス焼結体の作製と特性-VGCF 均一分散溶液の選定と複合体特性評価-。長野工業高等専門学校紀要, 第 56 号, 1-6(2022.6)
- 10) V.I. Ivashchenko, P.E.A. Turchi, V.I. Shevchenko, N.R. Medukh, Jerzy Leszczynski, Leonid Gorb: "Electronic, thermodynamics and mechanical properties of LaB₆ from first-principles", *Physica B: Condensed Matter*, Vol.531, pp.216-222(2018)
- 11) 日本新金属㈱編: 化合物の物性: 電気伝導度. 日本新金属㈱技術資料, pp.1-3(2022.3)
- 12) Shenlin Zhou, Jiuxing Zhang, Danmin Liu, Zulun Lin, Qingzhen Huang, Lihong Bao, Ruguang Ma, Yongfeng Wei: "Synthesis and properties of nanostructured dense LaB₆ cathodes by arc plasma and reactive spark plasma sintering", *Acta Materialia*, Vol.58, pp.4978-4985(2010.5)