

CrB, CrB₂, Cr₂N, CrSi₂ セラミックスのホットプレス焼結 とその機械的・電気的特性

堀口勝三*¹・森山実*²

Hot-pressing of CrB, CrB₂, Cr₂N, CrSi₂ ceramics
and its mechanical and electrical properties

HORIGUCHI Katsumi and MORIYAMA Minoru

In order to investigate the mechanical and electrical properties of CrB, CrB₂, Cr₂N, and CrSi₂ of Cr-based ceramics with good oxidation resistance, hot press (HP) sintering was performed under the condition of pressure of 28.2 MPa for 3.6 ks at a temperature of 85% of the melting point [°C] in a Ar atmosphere using each pure powder.

As a result, CrSi₂ has good mechanical properties as a whole, with a flexural strength of 343 MPa, a fracture toughness value of 3.44 MPa·m^{1/2}, and a surface roughness (Ra) of 70.0 nm. On the other hand, as for the electrical characteristics, CrB₂ had a high electrical conductivity of 2.44 MS/m, and CrSi₂ had a low one of 0.072 MS/m. The oxidation temperature of these ceramics is 1000°C or higher. Therefore, Cr-based ceramics are suitable for materials in fields where oxidation resistance is required.

キーワード : CrB, CrB₂, Cr₂N, CrSi₂, Mechanical properties

1. 緒 言

Cr 系各種セラミックスは、比較的良好な機械的特性と導電性を有しているが、何よりも非酸化物系セラミックス中ではもっとも耐酸化性に優れていることが特徴である¹⁾。本研究では Cr 系セラミックスとして硼化物系の CrB, CrB₂, 窒化物系の Cr₂N, 珪化物系の CrSi₂ を対象としてホットプレス焼結を行い、機械的および電気的特性を調べ、評価を行った。

近年、これらの Cr 系セラミックスは、様々な特徴と用途を持つため注目されている。CrB, CrB₂^{2),3)}は耐焼付性に優れているため、耐火材などに多用されている。特に CrB₂は、酸化温度、熱伝導率、硬度、導電性が高く、TiB₂よりも耐食性が良好であるため、高温構造セラミックス材料、および、工具やダイスの硬質コーティング材料として注目されている。Cr₂N⁴⁾

は耐摩耗性、耐食性に優れ、機械部品、金型、半導体部品、自動車部品、AV 機器部品などのコーティングに使用されている。広く使われている TiN コーティングと比較して、低摩擦係数で破壊靱性値が高い。また、CrSi₂⁵⁾は導電性や熱伝導性は低い、耐熱性に優れているため、エンジン、ジェット、工具などの耐熱コーティング材料として使用されている。単独成分よりも多成分化(固溶体化)やナノ構造を制御して、硬度、衝撃強度、耐食性、耐摩耗性を改善していることが多い。

しかし、これらセラミックスの機械的および電気的特性はデータの蓄積が少なく、明らかになっていない特性も多い。したがって、これらの純粉末を用いてホットプレス(HP)法により単味の焼結体を作製し、機械的・電気的特性を評価した。

なお、この他に、実際には炭化物系の Cr₃C₂も焼結したが、ホットプレス焼結後、試料を取り出すと、焼成体にひび割れが何ヶ所も発生し、試験片の切り出しができなかったため、本報告からは除外する。

*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

2. 試料作製と特性測定

2-1 試料作製

Cr系各種セラミックス原料粉末は、日本新金属(株)製を用いた。表1に、原料粉末の組成、粉末平均粒径、主要元素原子数組成比、および、製品ロット番号を示す。

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、Cr系純粉末(1種類)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70~100 μm 程度の顆粒を得た。

表2に、Cr系各粉末のホットプレス条件を示す。電子天秤を用いて、顆粒粉末充填量1回分を計量し、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、表2に示すホットプレス(HP)焼結温度で3.6ks間、HP圧28.2MPaの条件でHP焼結を行った。HP温度は、融点[$^{\circ}\text{C}$]の85%の温度に一律に設定した。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

表1 原料粉末(日本新金属(株)製の組成と平均粒径

	CrB	CrB ₂	Cr ₂ N	CrSi ₂
Cr [mass%]	82.27	68.02	88.68	47.86
B [mass%]	16.86	30.38	-	-
C [mass%]	0.2	0.19	0.01	0.01
N [mass%]	0.04	0.23	10.45	-
O [mass%]	0.63	1.18	0.68	0.66
Si [mass%]	-	-	-	51.33
Fe [mass%]	-	-	0.18	0.14
原子組成比	B/Cr 0.99	B/Cr 2.15	N/Cr 0.44	Si/Cr 1.99
平均粒径	2.00	1.48	5.82	3.30
Lot.No.	32303	32302	49306	86402

表2 Cr系各粉末のホットプレス(HP)条件

	CrB	CrB ₂	Cr ₂ N	CrSi ₂
理論密度[kg/m ³]	6110	5600	6510	4978
試料サイズ	円板形状 $\phi 42.1 \times 7.2$ t [mm] 10017 [mm ³]			
顆粒粉末充填量[g]	61.21	56.10	65.22	49.87
HP焼結				
温度[$^{\circ}\text{C}$]	1785	1870	1450	1250
時間[ks]	3.6	3.6	3.6	3.6
HP圧[MPa]	28.2	28.2	28.2	28.2
雰囲気	Ar	Ar	Ar	Ar
融点[$^{\circ}\text{C}$]	2100	2200	1700	1475

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⁶⁾により50mlの比重瓶を用いて測定した。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[kg/m³]であり、測定時の水温にから求まる。

相対密度は、表2に示す各Cr系セラミックスの理論密度(X線密度)⁷⁾に対する焼結試料の嵩密度の割合で示した。

硬度は、試験印加荷重 P を9.8N(圧子質量1kgf)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[Pa]、 P :試験荷重[N]、 S :圧痕の表面積[m²]、 d :圧痕の対角線の長さの平均[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17.9mm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4mm×厚さ3mm、試験機のクロスヘッドの送り速度は0.5mm/minとした。

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

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

破壊靱性は、SENB (Single Edge Notched Beam) 法⁸⁾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0.15mm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[N], w :試験片の幅[m], t :試験片の高さ[m], L :下部支点間距離[m](14.97mm), A :試験片のスリットの深さ[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。

電気伝導度(抵抗率の逆数) σ は、4端子法(電圧降下法)⁹⁾を用いて(5)式より求めた。

$$\sigma = \frac{l \cdot I}{S \cdot V} \quad [\text{S}/\text{m}] \quad (5)$$

ただし、 l は電圧端子間距離 [m](17.0mm), I は電流端子に直列に接続した直流電流計の読み[A], S は試料断面積 [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 [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。

3. 結果と考察

3-1 密度

図1に、焼結した各種Cr系セラミックスの理論密度、嵩密度(質量/体積)および相対密度を示す。CrSi₂は、理論密度が約4980 kg/m^3 で、この中でもっとも軽量のセラミックスである。しかし、汎用エンジニアリングセラミックスとして使用されているAl₂O₃(密度値3950 kg/m^3)やSiC(3210 kg/m^3)と比較するとやや重い部類のセラミックスに入る。作製した焼結体の相対密度は、CrSi₂が98.2%で最も高く、2番目はCrBの97.0%、3番目はCr₂Nの94.0%、4番目はCrB₂の92.6%であった。いずれも92%以上あり、ホットプレス法により高密度化は可能と言える。

3-2 抗折強度、硬度、破壊靱性、表面粗さ

図2に抗折強度(曲げ強度)、図3にビッカース硬度、図4に破壊靱性値 K_{IC} 、図5に表面粗さを、機械的・電氣的特性の代表として示す。

抗折強度は、CrSi₂が343MPaで最も高く、続いてCrB₂の249MPa、Cr₂Nの244MPaであった。CrBは、相対密度が97.02%と高い値であるにもかかわらず36.5MPaであり、極端に小さい値であった。微小なひび割れが存在する、あるいは、焼結後に引張の残留応力があるなど特殊な原因があると思われるが、現段階では特定できていない。

硬度は、CrBが15.6GPa、CrB₂が15.1GPa、Cr₂Nが12.7GPa、CrSi₂が10.8GPaであり、いずれも10GPa以上であった。特にB系セラミックスの硬度が高かった。

SENB法により求めた破壊靱性値 K_{IC} は、CrSi₂が3.44、Cr₂Nが3.14、CrB₂が3.06、CrBが1.49 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を示した。 K_{IC} は、抗折強度と似た傾向があった。これらの値は、構造セラミックスとして代表的なSiC

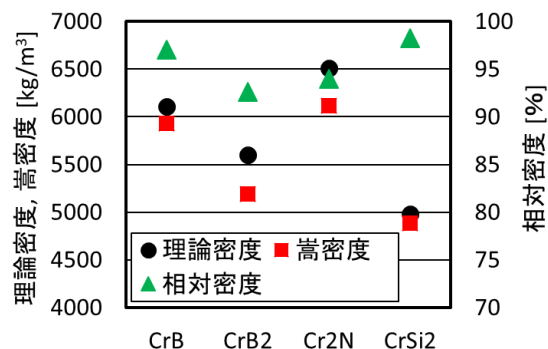


図1 Cr系各種セラミックス焼結体の理論密度、嵩密度および相対密度

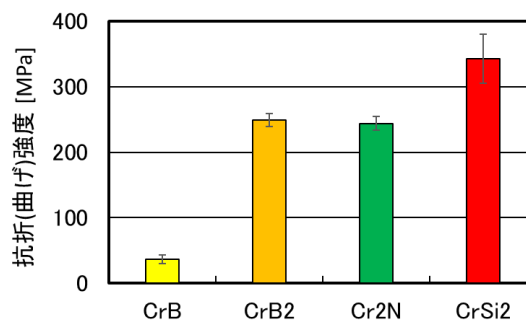


図2 抗折強度(曲げ強度)

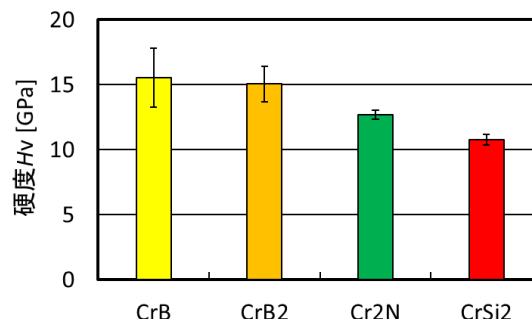


図3 ビッカース硬度

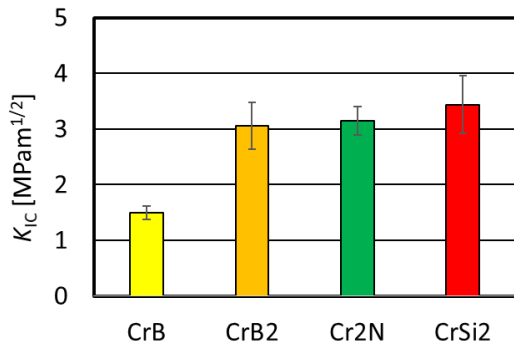
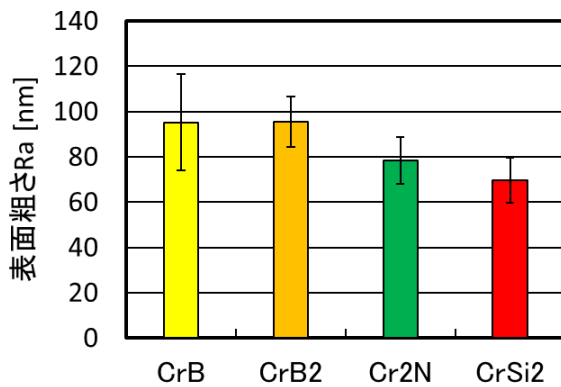
図4 破壊靱性値 K_{Ic} 

図5 表面粗さ(平均粗さ Ra)

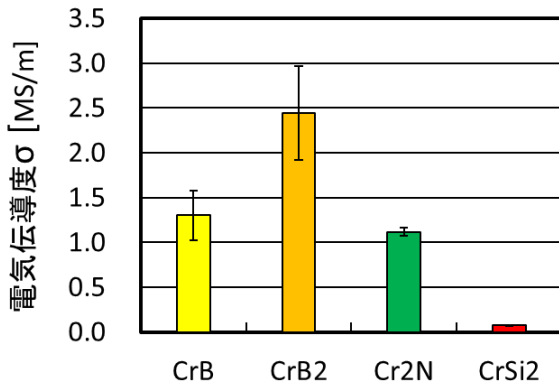


図6 電気伝導度の変化

セラミックスの K_{Ic} 値約 3.8^{10} と比較して僅か低い値であるが、実用的には十分な靱性を保持している。

表面粗さは、実用上大切なファクターで商品価値も左右されることも多い。表面粗さは、小さい順に、CrSi₂, Cr₂N, CrB, CrB₂ の順であり、それぞれ、69.8, 78.5, 95.3, 95.3nm である。良好なサブミクロン単位の表面粗さが得られた。

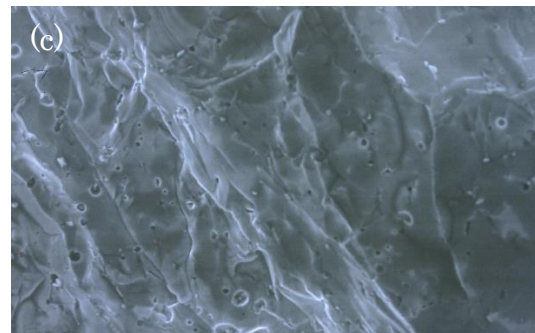
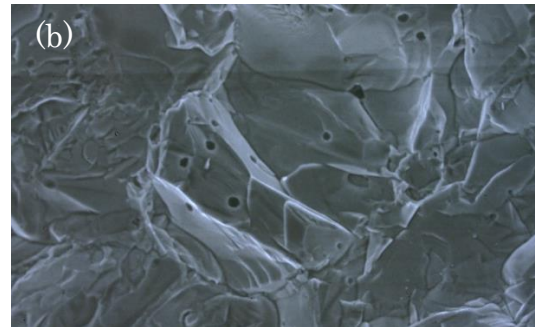
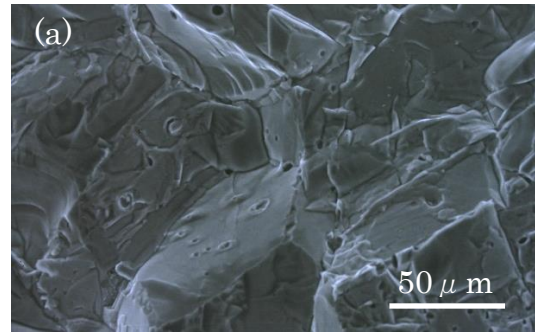
3-3 電気伝導度

図5に、電気伝導度を示す。電気伝導度は、CrB₂が

2.44, CrBが1.30, Cr₂Nは1.11 MS/mであった。B系が高い値を示したが、それでも純銅の電気伝導度59.6MS/mの5%以下である。一方、CrSi₂の電気伝導度は小さく、0.072MS/mであった。

3-4 特性のまとめ

以上をまとめると、機械的特性が全体的に良好なのはCrSi₂で、曲げ強度、破壊靱性値、表面粗さ値が良好である。一方、電気的特性として電気伝導度が高いのはCrB₂である。耐酸化性は、文献値によると、Cr系セラミックスは最も良好な系であり、特にCrB₂とCrSi₂は、酸化開始温度が1000℃以上である¹⁾。従って、Cr系セラミックスの用途として、高温の過酷な



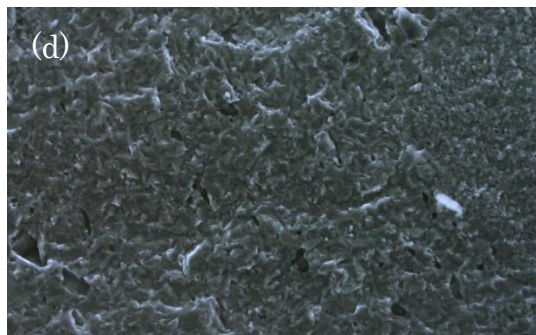


図7 Cr系各種セラミックスのSEM組織
(a) CrB, (b) CrB₂, (c) Cr₂N, (d) CrSi₂

環境や耐酸化性が必要な環境において、機械的強度、または、導電性が必要とされる分野のバルク材やコーティング材に適している。

3-5 SEM組織観察

図7に、各Cr系試料の破面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した組織を示す。(a)はCrB, (b)はCrB₂, (c)はCr₂N, (d)はCrSi₂である。(a)のCrBには、結晶粒界に沿って比較的大きな割れが発生しており、この割れが抗折強度の低下と結びついていると思われる。この割れがいつの時点で発生したか、明らかにする必要がある。また、気孔が少し散見される。(b)のCrB₂にも、CrBと同様に粒界に割れが生じているが、抗折強度は249MPa程ある。また、気孔も観察される。(c)のCr₂Nは、相対密度が94.0%と測定されたが、組織上は緻密な焼結状態であり、気孔量も僅かである。(d)のCrSi₂では全体的に緻密な組織であり、結晶粒がかなり細かい。焼結温度では、結晶粒の成長が進まなかったと推定される。また、一部に、気孔が観察される。

4. 総括

耐酸化性の良好なCr系セラミックスのCrB, CrB₂, Cr₂N, CrSi₂の機械的および電気的特性を調べるため、純粉末を用いて、高純度Ar雰囲気中、融点[°C]の85%の温度で3.6ks間、圧力28.2MPaの条件でホットプレス(HP)焼結を行った。

その結果、機械的特性が全体的に良好なのはCrSi₂で、曲げ強度343MPa、破壊靱性値3.44MPa·m^{1/2}、表面粗さ70.0nmで良好である。一方、電気的特性として電気伝導度が高いのはCrB₂の2.44MS/mであり、低いのは、CrSi₂の0.072MS/mであった。これらセラミックス酸化開始温度は1000°C以上である。従って、Cr系セラミックスの用途として、高温の過酷な環境や耐酸化性が必要な環境において、機械的強度、または、導電性が必要とされる分野の素材に適し

ている。

参考文献

- 1) 日本新金属(株)編：化合物の特性 酸化開始温度. 日本新金属(株)技術試料, pp.1-2(2022.3)
- 2) Megan M. Dorri, Jimmy Thörnberg, Niklas Hellgren, Justinas Palisaitis, Andrejs Petruhins, Fedor F. Klimashin, Lars Hultman, Ivan Petrov, Per O.A. Persson, Johanna Rosen: "Synthesis and characterization of CrB₂ thin films grown by DC magnetron sputtering", Scripta Materialia, Vol.200, No.113915(2021)
- 3) Vidyanagar Reddy, J.K. Sonber, K. Sairam, T.S.R.Ch. Murthy, Shankar Kumar, G.V.S. Nageswara Rao, T.Srinivasa Rao, J.K. Chakravartty: "Densification and mechanical properties of CrB₂MoSi₂ based novel composites", Ceramics International, Vol.41, pp.7611-7617 (2015)
- 4) Z.B. Qi, B. Liu, Z.T. Wu, F.P. Zhu, Z.C. Wang, C.H. Wu: "A comparative study of the oxidation behavior of Cr₂N and CrN coatings", Thin Solid Films, Vol.544, pp.515-520(2013)
- 5) I. Uvarova, I. Kud' L, Yeremenko, L. Lykholdid, D. Ziatkevich, T. Yarmola: "Sintering of powders in the CrSi₂-Ti(Ta)Si₂ systems depending on the methods for synthesis", Journal of the European Ceramic Society, Vol.30, pp.2947-2953 (2010)
- 6) 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)
- 7) 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)
- 8) 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)
- 9) 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)
- 10) 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)