Cr_{1-x}Mo_xB₂ 系セラミックスの焼結飯泉 清賢^{☆1}, 鹿田 学^{☆1}, 久高 克也^{☆1}, 岡田 繁^{☆2}^{☆1} 東京工芸大学工学部工業化学科, 〒243-02 厚木市飯山1583. ^{☆2} 神奈川大学工学部応用化学科, 〒221 横浜市神奈川区六角橋3-27-1.Sintering of Cr_{1-x}Mo_xB₂ CeramicsKiyokata Iizumi^{☆1}, Gaku Shikata^{☆1}, Katsuya Kudaka^{☆1} and Shigeru Okada^{☆2}^{☆1} Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Polytechnics, 1583 Iiyama, Atsugi 243-02. ^{☆2} Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University, Rokkakubashi Kanagawa-ku, Yokohama 221.

Received December 16, 1996

SYNOPSIS

Cr_{1-x}Mo_xB₂ ceramics were manufactured by hot-pressing at the temperatures between 1600 and 1900 °C. CrB₂, Mo and amorphous boron powders were mixed in selected ratios. The ceramics were characterized by lattice constants, density and hardness.

The X-ray diffraction data showed that the molybdenum solubility x into the ceramics is about 0.6 at the temperatures of 1600–1800 °C and increases to about 0.8 at 1900 °C. Apparent density of the ceramics increased as molybdenum content and hot-pressing temperature increased. SEM observations showed that boride grains in the ceramics grows rapidly over the hot-pressing temperature of 1800 °C. Vickers hardness of the ceramics is a function of hot-pressing temperature and molybdenum content, and reached maximum value of 26.5 GPa at 1700 °C and $x=0.6$.

KEY WORDS

Cr_{1-x}Mo_xB₂ ceramics, hot press, hardness, solid solution

1 緒 言

クロムホウ化物は一般に高融点, 高硬度, 電気伝導性を有する化合物であり, o-Cr₂B, t-Cr₂B, Cr₃B₃, CrB, Cr₂B₃, Cr₃B₄, CrB₂ および CrB₄ の八種類の化合物が報告^{1)~6)}されている。これらの化合物のうちCrB₂ は最も高融点(2200 °C), 高硬度(20.5 GPa)²⁾を有する化合物であり, 高温強度材料, 耐摩耗材料として有望視されている。また一方MoB₂ (六方晶系)は融点2350 °C, 硬

さ11.8 GPa²⁾をもつ化合物である。従って, これらの化合物は単体では高融点のため難焼結性であるが, これらの化合物間の固溶体を作製することにより焼結性を促進させ, さらに高強度, 高硬度の複合セラミックスが得られることが期待される。

本研究ではCrB₂-MoB₂系複合セラミックスの焼結性, 機械的性質などの向上を目的として, 1400 °CでのCr-Mo-B三元系平衡状態図⁷⁾に基づいてセラミックスの組

成をCr_{1-x}Mo_xB₂とし、 $x=0.2\sim0.8$ の範囲で x (モリブデン量)を選んで実験を行った。Cr_{1-x}Mo_xB₂系セラミックスのホットプレス焼結を行い、焼結体の格子定数、密度および硬さを測定し、焼結体の硬さに及ぼすモリブデン量の効果について調べた。また、1900℃までのCr_{1-x}Mo_xB₂系セラミックスのホットプレス焼結を行い、格子定数の変化からモリブデンの固溶限界について検討した。

2 実験方法

出発原料はCrB₂(日本新金属社製、平均粒径5.4 μm)粉末、モリブデン(日本新金属社製、平均粒径0.6 μm)粉末および非晶質ホウ素(Hermann. C. Starck 社製、平均粒径0.8 μm)粉末を使用した。試料の組成をCr_{1-x}Mo_xB₂($x=0.2\sim0.8$)として、所定の割合に配合した原料粉末を、遊星型ボールミル(フリッチュ・ジャパン(株))を使用して、それぞれ1時間混合粉碎した。これらの混合粉末を黒鉛製ダイスに充填し、真空中($\times 10^{-3}$ Pa)、圧力約40 MPa、1600~1900℃でそれぞれ1時間ホットプレスを行った。

得られた焼結体は表面を研磨した後、水銀置換法により見かけ密度の測定を行い、ウィッカース硬度計((株)アカシ、AVK-C1)による硬さの測定を行った。またX線回折計((株)リガク-Rint 2500V⁻, CuK α , 50kV, 150mA)により、生成相の同定を行い、格子定数の測定はシリコンを内部標準試料として、最小二乗法によって求めた。さらに焼結体の破面のSEM(JEOL JSM-5310)観察を行い微構造について検討した。

3 実験結果および考察

3.1 X線回折

1700℃でホットプレスしたCr_{1-x}Mo_xB₂焼結体のX線回折図形をFig. 1に示す。1700℃において $x=0.2\sim0.6$ まではCrB₂(六方晶系)型固溶相だけの回折線が認められた。 $x=0.8$ では、固溶相の他にMo₂B₅(菱面体晶系)⁸⁾型相の回折線が認められた。従って1700℃ではモリブデンは0.6まで固溶することがわかる。

X線回折により同定された生成相をTable 1に示す。 $x=0.2\sim0.6$, 焼結温度1600~1900℃の範囲で、生成相はCrB₂型固溶相のみであることがわかる。 $x=0.8$ では1600~1700℃の範囲で固溶相の他に第二相としてMo₂B₅型相が生成しており、1900℃ではCrB₂型固溶相のみが生成していた。これらのことから、1400℃に

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Cr_{1-x}Mo_xB₂ ceramics hot-pressed at 1700℃

○: CrB₂ (hexagonal) type solid solution
△: Mo₂B₅ (rhombohedral) type

Table 1 Identified phases by X-ray diffraction

Mo content		Temperature (°C)			
x	1600	1700	1800	1900	
0.2	CrB ₂	CrB ₂	CrB ₂	CrB ₂	
0.4	CrB ₂	CrB ₂	CrB ₂	CrB ₂	
0.6	CrB ₂	CrB ₂	CrB ₂	CrB ₂	
0.8	CrB ₂ , Mo ₂ B ₅	CrB ₂ , Mo ₂ B ₅	CrB ₂ , Mo ₂ B ₅	CrB ₂	

CrB₂: CrB₂ (hexagonal) type solid solution
Mo₂B₅: Mo₂B₅ (rhombohedral) type

おけるCr-Mo-B三元系平衡状態図⁷⁾ではモリブデンの固溶限界は約0.5であるが、焼結温度が高くなるに従って、モリブデンの固溶限界は増加していることがわかる。

Cr_{1-x}Mo_xB₂焼結体の格子定数(a, c)の変化とモリブデン量の関係をFig. 2に、格子体積とモリブデン量の関係をFig. 3に示す。Fig. 2において格子定数 a の値は、文献値のCrB₂の a 値(0.2973nm)^{8,10)}からMoB₂(六方晶系)の a 値の(0.3040nm)¹¹⁾の範囲で連

Fig.2 Relation between lattice constants of $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ and Mo content

hot-pressing temp. ●:1600, ■:1700, ▲:1800, ×:1900°C

Fig.3 Relation between lattice volume of the $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ ceramics and Mo content

hot-pressing temp. ●:1600, ■:1700, ▲:1800, ×:1900°C

続的に変化し、モリブデン量が増加するに従って MoB_2 の a 値に近づく。一方、格子定数の c 値は、モリブデン量が少なきときは文献値の CrB_2 の c 値 (0.3071 nm)^{9,10)} および MoB_2 の c 値 (0.3070 nm)¹¹⁾ より大きな値を示し、モリブデン量が増加するに従って CrB_2 および MoB_2 の c 値に近づく。また軸比 (c/a) はいずれの焼結温度でも、モリブデン量 $0.2 \sim 0.8$ の範囲でモリブデン量が増加するに従って、 $1.036 \sim 1.013$ の間で変化している。これらの値は、文献値の CrB_2 の軸比 $c/a = 1.033$ および MoB_2 の軸比 $c/a = 1.001$ より僅かに大きい、従ってモリブデン量が増加すると $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ の六方格子は c 軸方向に僅かに伸びた結晶構造となってい

ると推定される。

Fig. 3から $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ 焼結体の格子体積はモリブデン量が増加するに従って増加したが、 $x=0.6$ 以下では焼結温度に対する体積の変化はほとんど認められなかった。 $x=0.6$ では焼結温度が高くなるに従って体積はわずかに増加した。 $x=0.6$ 以上では格子体積はほぼ一定値を示すが、 1900°C , $x=0.8$ で体積はわずかに増加し、モリブデンの固溶量がさらに増加することがわかる。従って本研究の範囲ではモリブデンはX線的には、 $1600 \sim 1800^\circ\text{C}$ では約 0.6 , 1900°C で約 0.8 まで固溶する。

3.2 焼結体の見かけ密度

$\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ 焼結体の見かけ密度と焼結温度の関

Fig.4 Relation between apparent density of $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ ceramics and hot-pressing temperature, as a function of Mo content.

Fig.5 Relation between apparent density of $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ ceramics and Mo content, as a function of hot-pressing temperature.

Photo.1 SEM photographs of Cr_{0.4}Mo_{0.6}B₂ creamics hot-pressed at (a) 1600, (b) 1700, (c) 1800, (d) 1900°C.

係をFig.4に、Cr_{1-x}Mo_xB₂ 焼結体の見かけ密度とモリブデン量の関係をFig. 5に示す。 Fig. 4から、いずれの組成についても焼結温度が高くなるに従って焼結体の見かけ密度は高くなり、1800°C以上ではほぼ一定値を示すことがわかる。 Fig. 5から、いずれの焼結温度に対してもモリブデン量の増加に従って焼結体の見かけ密度は高くなる傾向がある。 また、1800°Cおよび1900°Cにおける焼結体の見かけ密度はほぼ同じ値を示すことがわかる。 そして、いずれの場合でも、モリブデン量0.6までは焼結体の見かけ密度は大きく増加するが、モリブデン量が0.6以上では焼結体の見かけ密度に顕著な増加は認められない。 焼結体の見かけ密度は焼結温度が1800~1900°C、モリブデン量が0.6~0.8で最大となった。

3.3 SEM観察

1600~1900°Cで焼結したCr_{0.4}Mo_{0.6}B₂ 焼結体の破面のSEM写真をPhoto.1に示す。 1600°Cでは焼結体に気孔が多く認められ、焼結体の密度は低いが、焼結

温度が高くなるに従って気孔が少なくなり緻密化が進み高密度になることがわかる。 一方焼結体の粒子は1700°Cまでは微細な粒子であるが1800°C以上では粒子が粗大化していることがわかる。

3.4 硬 さ

Cr_{1-x}Mo_xB₂ 焼結体の硬さと焼結温度の関係をFig. 6に、Cr_{1-x}Mo_xB₂ 焼結体の硬さとモリブデン量の関係をFig. 7に示す。 Fig. 6において、いずれの組成においても焼結体の硬さは焼結温度が1700°Cまでは増加し、それ以上の温度では減少する傾向を示す。 1700°Cまでは焼結温度が高くなるに従って焼結体が緻密化するために硬さが増加し、1700°C以上の焼結温度では緻密化は進むが、焼結体の粒子が粗大化したために焼結体の硬さは減少すると考えられる。 Fig. 7において、焼結体の硬さはモリブデン量が増加するに従って増加し、モリブデン量が0.6、焼結温度が1700°Cで最大値約26.5 GPaを示す。 Cr_{1-x}Mo_xB₂ 系において、1600°C以上の温度ではモリブデンはx=0.6まで固溶し、固溶量の

Fig. 6 Relation between Vickers hardness of $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ ceramics and hot-pressing temperature, as a function of Mo content.

Fig. 7 Relation between Vickers hardness of $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ ceramics and Mo content, as a function of hot-pressing temperature.

増加と共に固溶体の硬さが増加すると考えられる。またモリブデン量が0.8では $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ 固溶相以外に第二相が析出するために硬さが低下すると推定される。

4 結 言

$\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ 系セラミックスのホットプレスを行い次の結果を得た。 $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ 系焼結体においてX線的にモリブデンは1600~1800°Cでは約0.6, 1900°Cで約0.8まで固溶する。 $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ 系焼結体の見かけ密度はモリブデン量が増加するに従って高くなり, 焼結温度1800°C以上でほぼ一定となった。 $\text{Cr}_{1-x}\text{Mo}_x\text{B}_2$ 系焼結体の硬さはモリブデン量が0.6, 焼結温度1700°Cのとき最大値約 26.5 GPaを示した。

文 献

- 1) T. Lundström: Arkiv Kemi, (1969)227.
- 2) G. V. Samsonov, I. M. Vinitskii: 高融点化合物便覧, 日ソ通信社, (1977), p.302.
- 3) F. A. Shunk: Constitution of Binary Alloys (McGraw-Hill, New York, 1969) Suppl. 2, p.85.
- 4) S. Anderson, T. Lundström: Acta Chem. Scand., 22, (1968)3103.
- 5) C. N. Guy and A. A. Uraz: J. Less-Common Met., 48, (1976)199.
- 6) T. Lundström, in: Boron and Refractory Borides, ed. V. I. Matkovich (Springer, Berlin, 1977) p.351.
- 7) Кузьма Ю.Б., Телеус В.С., Ковалык Д.А.: Порошковая металлургия, 5, (1969)79.
- 8) Shigeru Okada, Tetuzo Atoda, Iwami Higashi, Yasuo Takahashi: J. Mat. Sci., 22, (1987)2993.
- 9) 飯泉清賢, 吉川展和, 河野恵子, 岡田 繁, 久高克也, T. Lundström: 日本化学会誌, 1992, 1320.
- 10) JCPDS 34-0369.
- 11) JCPDS 6-0682.