研 究

自己燃焼によって合成した CrB の HIP 焼結

廣木 祐二, 芳仲 捷, 廣田 健, 山口 修

同志社大学工学部機能分子工学科, 〒610-0321 京田辺市多々羅都谷 1-3.

Hot Isostatic Pressing of CrB Prepared by Self-propagating High-temperature Synthesis

Yuji Hiroki, Masaru Yoshinaka, Ken Hirota and Osamu Yamaguchi

Doshisha University, 1-3 Miyako-tani Tataru, Kyo-tanabe 610-0321.

Received January 28, 2003

SYNOPSIS

The synthesis of single-phase CrB was succeeded by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) in an argon atmosphere from an elemental mixed powders (Cr: $\leq 2\mu\text{m}$ and B: $0.2\mu\text{m}$) preheated at 300° to 600°C in a reduced pressure. The dense monolithic CrB ceramics ($\geq 98\%$ of theoretical) were obtained by hot-isostatically pressing CrB powder for 2 h under 196 MPa at 1200° to 1500°C . They revealed excellent mechanical properties: Vicker's hardness $H_v \sim 23.3\text{ GPa}$, bending strength $\sigma_b \sim 690\text{ MPa}$ and fracture toughness $K_{IC} \sim 6.6\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

KEY WORDS

self-propagating high-temperature synthesis (SHS), HIP, chromium boride (CrB), mechanical properties

1 緒 言

高融点, 高硬度, 高熱伝導性, 低熱膨張係数, かつ優れた化学的安定性を有するクロムホウ化物には, 7 種類の化合物 (Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB , Cr_3B_4 , Cr_2B_3 , CrB_2 , CrB_4) が知られている¹⁾. その中で最も高い融点 ($T_m \sim 2200^\circ\text{C}$)¹⁾ を示す CrB_2 (密度 $D_x = 5.20\text{ Mg/m}^3$)²⁾ については, 厳しい環境下での高温構造材料としての利用が期待され, 合成と機械的特性に関する研究が報告³⁾ されている. しかし, CrB_2 と同様に高い融点を有し, 金属 Cr ($T_m \sim 1867^\circ\text{C}$)¹⁾, $D_x = 7.19\text{ Mg/m}^3$)⁴⁾ と比較して軽量の CrB ($T_m \sim 2095^\circ\text{C}$)¹⁾, $D_x = 6.097\text{ Mg/m}^3$)⁵⁾ に関しては, 緻密なバルク多結晶体の作製やその機械的特性についてほとんど知見が得られていない. 従来, クロムホウ化物 (主として CrB_2) の合成法として, 帯溶融法 (単結晶)⁶⁾, アーク溶融法 (単結晶)⁷⁾, 金属融剤法 (単結晶)⁸⁾, 固相反応 (粉体)^{9,10)}, メカノケミカル処理 (粉体)¹¹⁾, Cr_2O_3 と金属 B のテルミット反応 (粉体)¹²⁾ が報告されている. しかしこれらの方法は, 合成反応に高温度や長時間の加熱が必要であり, かつ数種類のクロムホウ化物や, 他の化合物 (例えば B_2O_3) が同時に生成するため, 単一相の高密度 CrB セラミックスの作製は困難であった.

Cr-B 系の相図¹³⁾に基づく, 化学量論組成の融液を冷却して直接合成できる化合物は CrB_2 と CrB である. そこで, 化合

物の生成エンタルピー ($-\Delta H_f$) を利用して元素混合物を加熱昇温し, 短時間で高融点化合物が調製できる自己燃焼合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis: SHS)¹³⁾ による CrB の調製を検討した. 金属 Cr と B の SHS による直接合成は, 組成制御や, 省エネルギーの観点から理想的ではあるが, CrB の生成エンタルピー ($-\Delta H_f = -75.312\text{ kJ/mol}$)¹⁴⁾ が小さいためその断熱燃焼温度 (T_{ad}) は低く, 通常の着火方法では自己燃焼が誘起されない. そこで, 本研究において, Cr/B の混合圧粉体の予備加熱を試みたところ, SHS により単相 CrB が合成でき, 次いで CrB 粉体を HIP 処理して緻密なバルク体を作製し, 微細組織と機械的特性を評価した.

2 実験方法

2.1 CrB の合成

出発原料の金属 Cr 粉体 (日本新金属株式会社, 純度 99.36%, 粒径 $\leq 2\mu\text{m}$) と B_2O_3 (O として $\sim 4.8\%$) を含む非晶質 B 粉体 (日本新金属株式会社, 粒径 $\sim 0.2\mu\text{m}$) を, 最終組成が CrB になるよう所定の混合比に秤量し, 次いでメタノール中で湿式混合した (非晶質 B 粉体に含まれている B_2O_3 はメタノールに溶解). 乾燥後, X 線回折 (XRD, モノクロメーター使用, $\text{CuK}\alpha$) により混合粉体中に B_2O_3 が残留していないことを確認した後, 一

軸金型成形(直径20mm, 圧力98MPa)し, 混合圧粉体を作製した。圧粉体(相対密度~50%)をSHS用の高圧容器内に入れ, 減圧下($\sim 10^{-1}$ Pa)で室温から600℃まで100℃間隔で予備加熱した。Fig.1に本研究で利用した予熱方式SHSの高圧容器内の模式図を示す。中央に圧粉体を設置し, 予熱用電気炉の温度制御用熱電対の先端は断熱基板の底部を通し, 圧粉体直下に設置したカーボンリツボ内に挿入している。所定の予熱温度に達すると高圧容器内をArガス(0.1MPa)で充填し, 各温度で10min保持したのち, 通電したカーボンリツボにより圧粉体上部を赤熱してSHSを誘起させた。

2.2 焼結体の作製と特性評価

後述するように, 300℃以上で予熱した後着火して得られたSHS生成物は単相のCrBであった。この生成物を湿式遊星型ボールミルにより粉碎(300rpm, 1h)し, 乾燥後, 金型成形(20mm ϕ , 98MPa)し, 次いで343MPaの圧力でCIP処理して成形体(相対密度~65%)を作製した。成形体は窒化ホウ素BN粉体で被った後, パイレックスガラス管内に真空封入し, Arガスを圧力媒体として昇温速度600℃/h, 1200~1500℃/2h/

196MPaの条件でHIP焼結した。特性評価は, XRDによる結晶相の同定, 焼結体破面のSEM観察, アルキメデス法による嵩密度の測定を行った。機械的特性は焼結体からダイヤモンドカッターで切り出した短冊状試験片($\sim 3 \times 3 \times 16$ mm 3)の4面を鏡面研磨(ダイヤモンド砥粒: 1~3 μ m)し, ピッカース硬度(H_v) (荷重19.6N-保持時間15s), 3点曲げ強度(σ_b)試験(スパン8mm, クロスヘッド速度0.5mm/min), およびIF法¹⁵⁾による破壊靱性値 K_{IC} を測定した。

3 実験結果

3.1 生成物

室温では着火しなかったが, 100~200℃に予熱した後, 着火を試みるとSHSが誘導された。しかしながら得られた生成物には, 未反応の金属Cr⁴⁾やCr₃B₃¹⁰⁾相が存在した。予熱温度を300℃以上にすると, Fig.2に示すように, CrB⁵⁾以外のクロムホウ化合物は認められず, 単一相のCrBを合成することができた。この理由として, CrBの定圧熱容量 $C_p(s) = 21.004 + 0.0595 \cdot T - 2.0 \times 10^{-5} \cdot T^2$ (J/mol $\cdot$ K)¹⁴⁾と生成エンタルピー($-\Delta H_f = -75.312$ kJ/mol)¹⁴⁾の関係式¹³⁾

$$-\Delta H_f = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(s) dT$$

(但し, T_0 はSHS開始温度)

から算出した断熱燃焼温度(T_{ad})の値は~1330℃であり, 予熱温度300℃がこの T_{ad} に上乗せされて混合圧粉体の温度(~1630℃)がCr-B系における共晶温度(~1620℃)¹⁾以上となるため, 共晶組成(Cr/B~87:13原子%)のCrとBが一部熔融して, CrとB ($T_m \sim 2092^\circ\text{C}$)¹⁾の相互拡散が活発となることからCrBの生成反応が短時間で完了したと考えられる。予熱温度を600℃に上げると, Fig.3に示すようにCrBの粒子の成長が観察された(300℃: ~2.0 μ m $\rightarrow$ 600℃: ~4.6 μ m)。300℃予熱SHSにより得られたCrBの粒子径 P_s が~2.0 μ mであり, 出発原料粉体の P_s (Cr: $P_s \leq 2\mu\text{m}$ および B: $P_s \sim 0.2\mu\text{m}$)より大きいことが, 前述の生成機構を支持していると考えられる。600℃予熱

Fig.1 Schematic figure of SHS apparatus with pre-heating electric furnace.

Fig.2 XRD pattern for SHS product obtained after pre-heating at 300℃.

Fig.3 SEM photographs of CrB powders prepared by SHS after pre-heating at (a) 300°C and (b) 600°C.

Fig.4 SEM photographs for fracture surfaces of CrB ceramics fabricated by hot isostatic pressing (HIP) for 2h under 196 MPa at (a) 1200°, (b) 1300°, (c) 1400°, and (d) 1500°C.

SHSにより得られたCrBの P_s が大きくなったのは、SHS時の混合圧粉体の温度($\sim 1930^\circ\text{C}$)がCrの融点($T_m \sim 1870^\circ\text{C}$)以上の温度となるため、液相のCrと固相の状態で残っている微粒子のBとの反応によりCrBが生成し、高温下で急速に成長したためと考えられる。

一般に、高い機械的特性(高強度、高硬度、強靱性)を有するセラミックスを作製するには、緻密で微細な結晶粒子から構成された組織を実現する必要がある。そのためには、焼結体作製の原料粉体として均質な組成の微粒子粉体を採用し、高圧力で低温焼結して緻密化する方法が推奨される。そこで、本実験ではCrBセラミックス作製の原料粉体として 300°C

予熱の粉体を用いてHIP焼結を行った。

3.2 HIP 焼結体

1200°C – 1500°C の温度範囲で2h加圧焼結して得られたセラミックスの結晶相はCrBのみであった。各焼結温度における焼結体の破面の微細組織をFig.4に、破面のSEM写真から直接インターセプト法¹⁷⁾で求めた各焼結体の平均結晶粒径 G_s をFig.5に、および焼結体の嵩密度とCrBの理論密度($D_s = 6.097 \text{ Mg/m}^3$)から算出した相対密度をFig.6に示す。 1200°C の温度で焼結した試料の微細組織(Fig.4(a))には、出発原料のCrB粒子の粒成長は認められず($G_s \sim 2.1 \mu\text{m}$; Fig.5)、連結した大きな空洞(Voids)が多数観察される。そのため、焼結体の相対密度

Fig. 5 Average grain sizes of CrB ceramics fabricated by HIP for 2h under 196 MPa at various temperatures.

Fig. 6 Relative densities of CrB ceramics as a function of HIP temperature.

は～83%に留まっている (Fig. 6). しかし, Fig. 4(b)に示すように, HIP 温度が 1300°C に達すると微細組織は大幅に変化し, 結晶粒界にのみ気孔が存在する高密度で均質な組織が観察される. これは高温・高圧下での塑性変形による粒成長 ($G_s \sim 2.5 \mu\text{m}$; Fig. 5) を伴った緻密化が生じるためである. 相対密度は格段に向上して～97% (嵩密度: 6.08 Mg/m^3) に増加し (Fig. 6), この焼結温度以上で CrB の塑性流動が活発になり始めることがわかる. しかしながら, その拡散係数は小さく, 粒成長の促進には至っておらず, CrB の難焼結性を裏づけている. HIP 温度が 1400°C では, 相対密度～98% 以上になり, 1500°C では 99.4% に達した. 金属 Cr と B の固相反応 (Ar 雰囲気中 1400°C・2h) で調製した CrB 粉体 ($0.48 \mu\text{m}$) を真空中 30 MPa の圧力下でホットプレス (HP) して作製した焼結体 (1700°C 焼結試料: >93%, 1900°C 焼結試料: 95.2%)³⁾ と比較してはるかに緻密な CrB 単相セラミックスを作製することができた.

3.3 機械的特性

1200°C の HIP 焼結体では密度 (～83%) が低く切断加工や鏡

Fig. 7 (a) Vicker's hardness H_v , (b) bending strength σ_b , and (c) fracture toughness K_{IC} of CrB ceramics fabricated by HIP as a function of sintering temperature.

面研磨ができなかったため, 機械的特性の評価は 1300°–1500°C の温度で焼結した試料についてのみ行った. Fig. 7(a) にビッカース硬度 H_v , (b) に 3 点曲げ強度 σ_b および (c) に破壊靱性値

K_{IC} の焼結温度依存性を示す。CrB焼結体の機械的特性については僅かにビッカース硬度 H_v の値が報告³⁾されているのみであり、他の機械的特性については検討されていない。HIP焼結したCrBセラミックスの H_v は、1300°Cの19.2GPaから1400°Cの23.2GPaまで向上したが、さらに焼結温度を上げると22.9GPaに減少した。なお、1400°C焼結体で得られた23.2GPaの値は従来報告された多結晶体での値($H_v=14.8$ GPa)³⁾より8.4GPaも高く、単結晶CrBにおいて報告された値(23.1 GPa)¹⁸⁾に相当する。Fig.7(b)および(c)に示すように、1400°C焼結体が曲げ強度 $\sigma_b \sim 690$ MPa、靱性値 $K_{IC} \sim 6.6$ MPa $\cdot$ m^{1/2}の最高値を示した。これは1400°Cで焼結した試料が緻密であり、かつ $G_s \sim 2.7$ μ mと微細な結晶粒から構成されているため、 H_v と同様、この温度で焼結した試料が最も高い σ_b を示し、その結果、 σ_b とほぼ比例関係にある K_{IC} も最高値を示したと考えられる。

4 結 論

300°Cで予熱したCr/B混合圧粉体を自己燃焼(SHS)させることにより、単一相のCrB($P_s \sim 2$ μ m)を合成することができた。このCrB粉体を1300°C以上でHIP焼結すると、 ~ 3 μ m以下の結晶粒から構成された密度97%以上の緻密なCrBセラミックスが得られ、焼結温度1500°Cにおいては密度99.4%に達した。ビッカース硬度 H_v 、3点曲げ強度 σ_b 、破壊靱性値 K_{IC} の機械的特性値はいずれもHIP焼結温度が1400°Cにおいて最も高い値($H_v \sim 23.2$ GPa, $\sigma_b \sim 690$ MPa, $K_{IC} \sim 6.6$ MPa $\cdot$ m^{1/2})を示した。

文 献

- 1) A.E.McHale (ed), Fig. 8804 in Phase Equilibria Diagrams, Phase Diagrams for Ceramists, Vol. X, Borides, Carbides, and Nitrides. American Ceramic Society, Columbus, OH, (1994).
- 2) Powder Diffraction File Card No.34-0369, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, (1989), (Now International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newtown Square, PA).
- 3) 飯泉清賢, 吉川展和, 久高克也, 岡田繁: "金属クロムと無定形ホウ素の固相反応によるクロムホウ化物の焼結", 粉体および粉末冶金, 46(1999)710-714.
- 4) Powder Diffraction File Card No.6-0694, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, (1967), (Now International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newtown Square, PA).
- 5) Powder Diffraction File Card No.32-0277, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, (1988), (Now International Centre for Diffraction Data (ICDD), Newtown Square, PA).
- 6) T.Tanaka, H.Nozaaki, E.Bannai, Y.Ishizawa and S.Kawai: "Preparation and Properties of CrB₂ Single Crystals", J. Less-Common Met., 50(1976)15-21.
- 7) C.N.Guy and A.A.Uraz: "The Chromium-Boron System", J. Less-Common Met., 48(1976)199-203.
- 8) S.Okada, T.Atoda, I.Higashi and Y.Takahashi: "Preparation of Single Crystals of A New Boride Cr₂B₃ by the Aluminum-Flux Technique and Some of Its Properties", J. Less-Common Met., 113(1985)331-339.
- 9) 飯泉清賢, 吉川展和, 河野恵子, 岡田繁, 久高克也, T.Lundström: "金属クロムと非晶質ホウ素の固相反応によるクロムホウ化物の合成", 日本化学会誌, 11(1992)1320-1325.
- 10) K.Iizumi, K.Kudaka and S.Okada: "Synthesis of Chromium Borides by Solid-State Reaction between Chromium Oxide (III) and Amorphous Boron Powders", J. Ceram. Soc. Japan, 106(1998)931-934.
- 11) K.Iizumi, K.Kudaka, D.Maezawa and K.Sasaki: "Mechanochemical Synthesis of Chromium Borides", J. Ceram. Soc. Japan, 107(1999)491-493.
- 12) 佐多延博, 燃焼合成研究会編: 燃焼合成の化学, ティー・アイ・シー, 大阪, (1992)100.
- 13) Z.A.Munir: "Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods", Am. Ceram. Bull., 67(1988)342-349.
- 14) I.Barin: "Thermochemical Data of Pure Substances 3rd ed.", VCH, Weinheim, Germany, (1995)421.
- 15) K.Niihara, R.Morena and D.P.H.Hasselmann: "Evaluation of K_{IC} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios", J. Mater. Sci. Lett., 1(1982)13-16.
- 16) Powder Diffraction File Card No. 32-0278, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, (1988), (Now International Centre for Data (ICDD), Newtown Square, PA).
- 17) M.I.Mendelson: "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 52(1969)443-446.
- 18) 岡田繁, 飯泉清賢, 荻野智之, 久高克也, 工藤邦男: "酸化クロムと非晶質ホウ素粉末の反応によるCrB単結晶の生成", 日本化学会誌, 3(1996)260-263.