

金型用新材料の開発研究—窒化クロムセラミックスの性質¹⁾

財団法人 応用科学研究所 第1研究室

室長・桑原秀行, 研究員・間崎直子

関西大学 工学部 材料工学科

教授 大石敏雄

東京大学 大学院 工学系研究科 (現:先端科学技術研究センター)

教授 相澤龍彦

(平成11年度研究開発助成AF-99009)

キーワード: 窒化セラミックスバルク体、超音波スペクトロスコピー、ヤング率、

1. 研究の目的と背景

核分裂型および核融合型を問わず原子力利用が避けられない時代にあつては、装置を構成する材料が求められる性質は高エネルギー照射にたいする耐性であり、またそのような環境下における強度も同時に求められている。また、産業機械においても求められる性能因子は二律背反するものも含めて高度な性能が求められ、同様に自動車をはじめ航空機などの輸送機関に求められるのは、高速性だけでなく安全性、静寂性、無公害、優れたエネルギーパフォーマンスなどが求められている。更に、これらの部品を作製するための工具や金型においても、高温強度、耐摩耗性、耐酸化性、などをはじめとして種々の特性を同時に満足することが求められている。

これらの問題を機械要素設計のみで解決することは困難となっている。その困難度は、これらを構成する材料が負担して解決を図ることになる。このため、近年「極限材料」といわれる用語も現れる程に、材料に求められる特性には極めて厳しい性能が求められている。正に、「極限材料」が求められている。このために、種々の構造用材料の開発やその特性を更に向上させるような熱処理や表面改質技術についても同様に開発研究が盛んに行われており、とりわけセラミックスには大きな期待が寄せられている。しかしながら、従来のセラミックスは勿論のこと、新規なセラミックスもその殆どは酸化物系セラミックスであり、窒化物系セラミックスは限られている。

窒化物系セラミックスの代表例は、超硬工具や金型をはじめ冷間加工用の工具類に種々の方法で被覆される TiN であろう。数 μm 程度 (多くの場合、 $5 \mu\text{m}$ 以下) の薄膜でありながら工具性能を飛躍的に改善している。また、タービンブレードの耐酸化性改善のために CrN の薄膜を被覆する研究が進められており、一部自動車エンジン部品などでは実用化されて

いる。更に、窒化モリブデンのように沸騰硫酸にさえも溶解しない耐食性を備えた窒化物も見出されている²⁾。

このように、極めて優れた特性を発現するにもかかわらず、これらの窒化物セラミックスバルク体の作製は、 Si_3N_4 や AlN を除くと殆ど報告例がない^{3,4)}。

そこで本研究では金型用材料として検討するために、耐酸性に優れ且つ高温における強さが期待される窒化クロムセラミックバルク体を作製して、その性質を検討することにした。

2. 実験方法

2.1 試料の作製方法

市販の窒化クロム粉末 Cr_2N (平均粒径 $2.6 \mu\text{m}$ 、不純物として CrN も存在している) を乾燥粉末のまま、図 1 に示す直径 60 mm、内径 30 mm、高さ 60 mm の黒鉛製型に充填した。この黒鉛型の内壁に予めカーボンスプレーを離型剤として散布

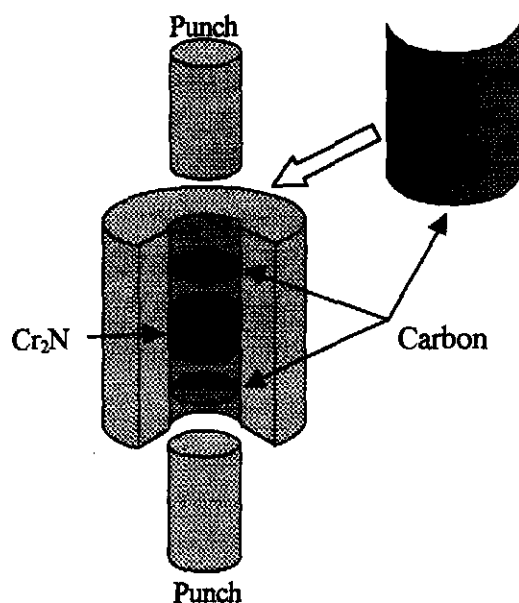


図1 黒鉛型と原料粉末 Cr_2N の充填の模式図

し、更に窒化クロム粉末と黒鉛型との反応を防止するために厚さ 0.2 mm のカーボンペーパーを黒鉛型の内壁に貼りつけた。この黒鉛型にカーボンスプレーを散布した黒鉛パンチの端面を厚さ 1 mm のカーボンシートで覆い黒鉛パンチ型内に約 10 mm 装入してから約 100 g の窒化クロム粉末を黒鉛型に充填した。充填後、カーボンシートを窒化クロム粉末の上に敷き、更にカーボンスプレーした黒鉛製パンチを装入した。

黒鉛型に上記のように充填した窒化クロム粉末を図 2 に示す加圧式直流パルス通電焼結装置に装入した。装入した焼結室を 10 Pa 以下まで排気してから、黒鉛製パンチに一軸圧縮応力を加えると同時に直流パルス電流を通じて、黒鉛型中の窒化クロム粉末を直接加熱して焼結した。この時に加えた圧縮応力は 10、50、70 MPa であり、加熱温度は 1273~1573 K である。いずれの条件においても保持時間を 15 分一定とした。焼結後は焼結室を排気しながら減圧中で室温付近まで放却した。

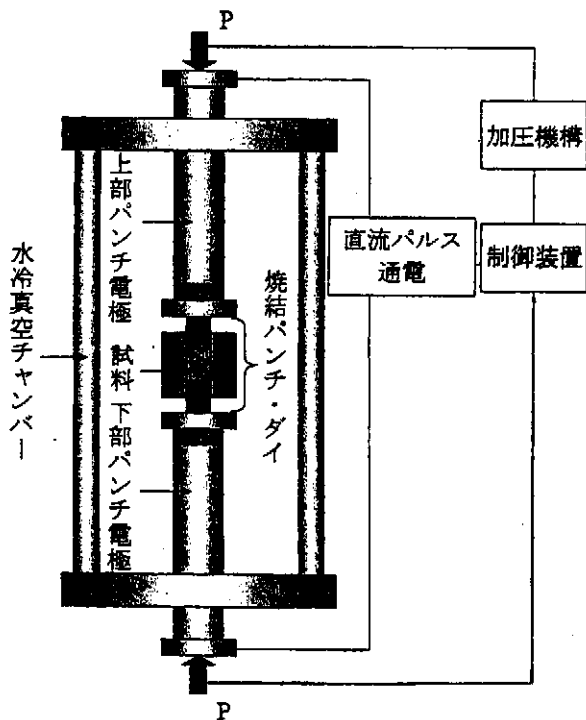


図 2 本研究で用いた焼結装置の概略図

2. 2 作製した試料の評価方法

焼結した試料の両端面から約 3 mm を切断除去してから厚さ 2 mm の円盤状試料を切出した。この円盤状試料の両面を鏡面まで研磨してから、走査電子顕微鏡 (SEM) による組織

観察、X線回折による相の同定を行った。

窒化クロムセラミックバルク体の硬さをビッカース硬さ計によって 10 点測定し、最大値と最小値を除いた 8 点の平均値を試料のビッカース硬さとして求めた。

また、焼結材の密度測定後に超音波照射をして焼結材の力学物性を測定した。更に、窒化クロムセラミックバルク体の破壊靱性を Indentation Fracture 法 (IF 法) によって求めた。

3. 実験結果

3. 1. 組織観察結果

3. 1. 1. 走査型電子顕微鏡組織観察結果

焼結体の組織に及ぼす焼結条件の影響を検討するために SEM による組織観察を行った結果を図 3 に示す。図中、(a) は焼結温度 1273 K において 15 分間圧縮応力 10 MPa を加えながら焼結した試料の圧縮断面における組織を、また、(b) は焼結温度 1573 K において 15 分間圧縮応力 70 MPa を加えながら焼結した試料の圧縮断面における組織を示している。

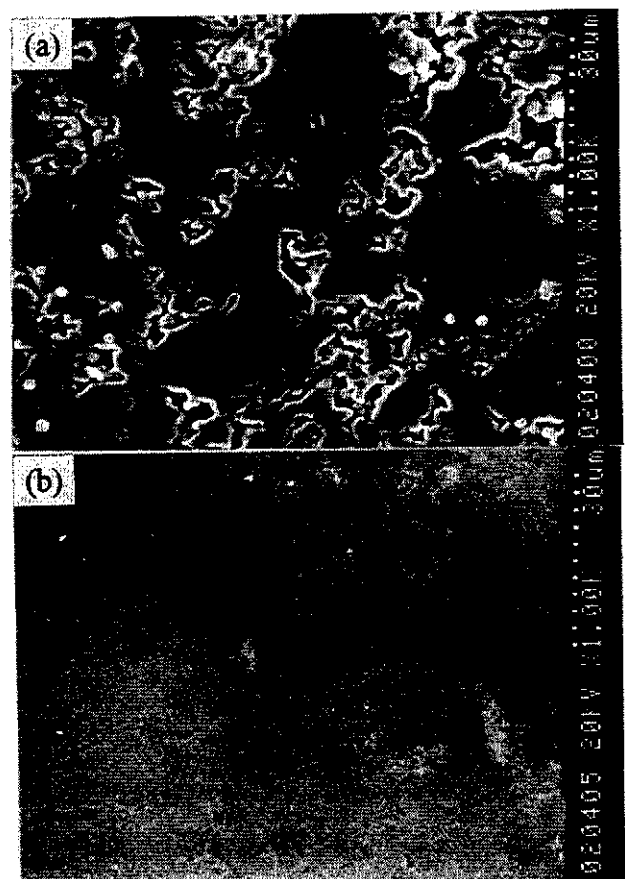


図 3 窒化クロムセラミックバルク体の SEM 像
(a) 圧縮応力 10 MPa を加えて 1273 K で 15 分間焼結
(b) 圧縮応力 70 MPa を加えて 1573 K で 15 分間焼結

(a) と (b) を比較する明らかなように、(a) の場合ように低温低圧力で焼結するとアグリゲード状の凝集は生じているが、これを取囲むように 40 μm 以上の空孔を含み、焼結が途中で終了している。これに対して、(b) の場合は焼結が十分に進行していることがわかる。

3. 1. 2. X 線回折結果

焼結体の相の同定を行なうために X 線回折した結果を図 4 に示す。

(a) は圧縮応力 10 MPa を加えながら 15 分間 1273 K で焼結した試料の圧縮面における X 線回折結果を示しており、相は Cr_2N 単相であることが判る。これに対して (b) は、70 MPa の圧縮応力を加えながら 15 分間 1573 K で焼結した試料の圧縮面における X 線回折結果を示しているが、 Cr_2N と CrN の二相が共存していることがわかる。後述するように Cr-N 二元系平衡状態図によれば、 CrN は窒素分圧 0.1 MPa において

1373 K 以上では安定して存在し得ないことが判る。しかし、本研究では黒鉛型が設置されている焼結室の圧力は 10 Pa 以下に排気減圧されておられ、このことから CrN は 1373 K より低い温度で CrN と N_2 とに分解することが予測される。従って、焼結室の圧力と黒鉛型内の圧力との間に圧力差が大きく生じているものと推測される。

3. 2. 窒化クロム焼結体の性質

3. 2. 1. ビッカース硬さ測定結果

これまで示してきたように一切の焼結助剤を添加せずにもた、予備成形体を作製することなく窒化クロム乾燥粉末から直接窒化クロムセラミックバルク体を作製することができた。そこで、これらの窒化クロムセラミックバルク体の機械的性質を検討するためにビッカース硬さ測定を行い、焼結条件が硬さに及ぼす影響を図 5 に示す。

図から明らかなように、10 MPa の焼結圧力で焼結した試料

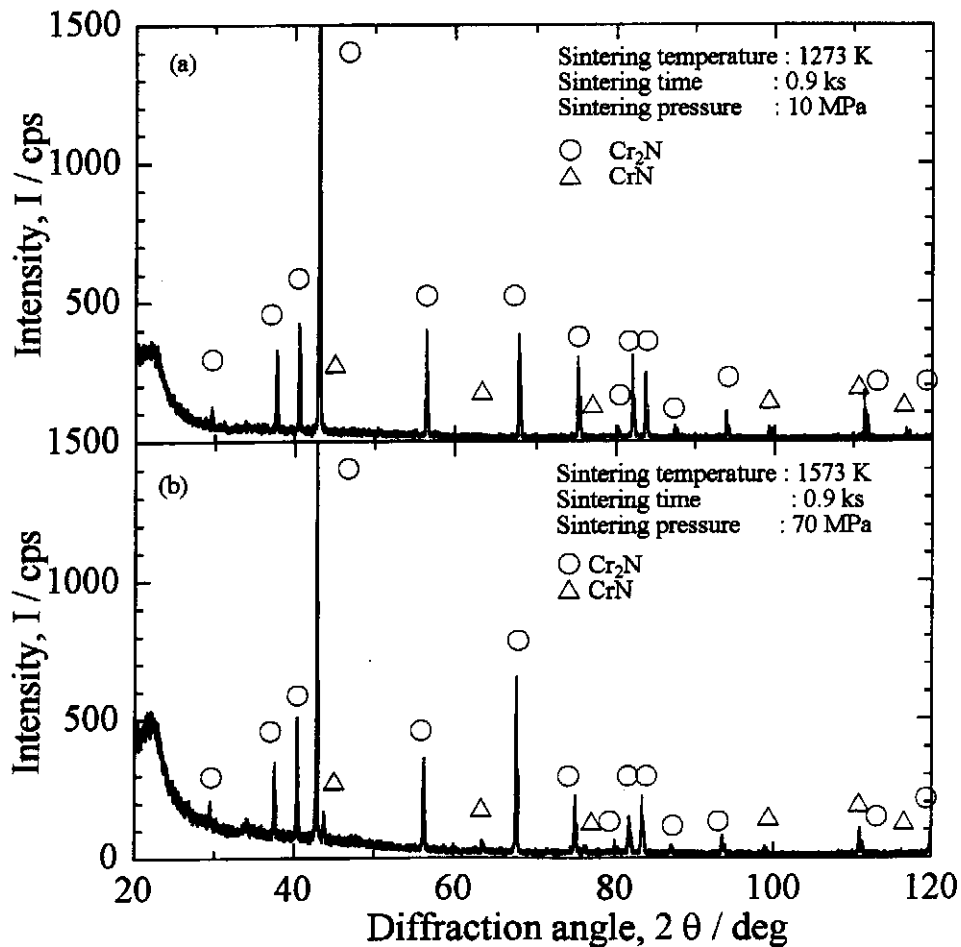


図 4 窒化クロムセラミックバルク体の XRD プロファイル

- (a) 1273 K において 10 MPa の焼結圧力で 15 分間焼結した試料の XRD プロファイル
 (b) 1573 K において 70 MPa の焼結圧力で 15 分間焼結した試料の XRD プロファイル

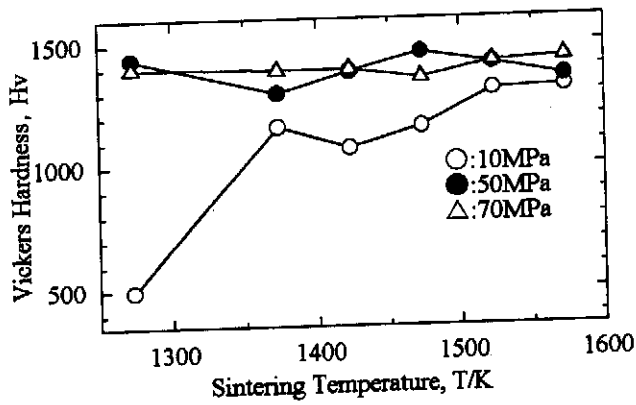


図5 窒化クロムセラミックバルク体のピッカース硬さ
及ぼす焼結条件の影響

は他の 50 MPa や 70 MPa で焼結した試料のピッカース硬さよりも低く、特に、1273 K における焼結体の硬さは図 3 (a) に示したように焼結が十分進行していないことを反映して、Hv500 程度の低い値を示している。これに対して、50 MPa の圧力で焼結した試料の硬さは Hv1300 以上の硬さを得ている。また、70 MPa の圧力で焼結した試料の硬さはいずれの温度においても Hv1360~1435 の硬さを示している。即ち、本研究で用いた焼結方式では 50 MPa 以上の圧縮応力を加えながら 1273 K 以上の温度域において 15 分間の焼結でも十分な硬さを得ることができることがわかった。

3. 2. 2. 超音波測定結果

窒化クロムセラミックバルク体の力学物性を超音波スペクトロスコピー法によってヤング率を求めた結果の代表例を図 6 に示す。

焼結圧力が増すにつれてヤング率も 285 GPa から 305 GPa まで直線的に大きくなっている。このことは、窒化クロムセ

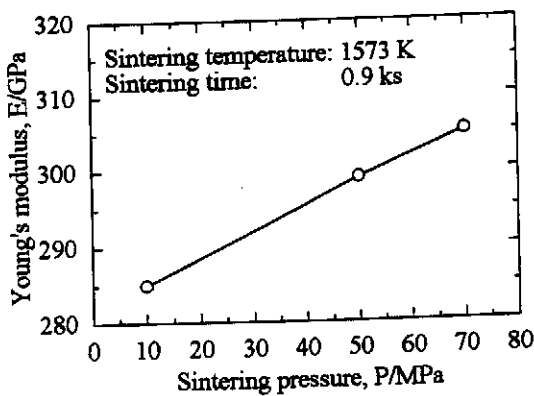


図6 窒化クロムセラミックバルク体のヤング率に
及ぼす焼結圧力の影響

ラミックバルク体の密度とも大きく関係しているものと推測される。従来報告されている Cr₂N のヤング率 314 GPa や CrN の 326 GPa と比べると、本研究で得られたヤング率は Cr₂N 単相として約 10 % 程度小さい値を示した。このことは従来の値が薄膜の窒化クロムから求めているために残留応力による影響があるものと予測される。

3. 2. 3. 破壊靱性値測定結果

窒化クロムセラミックバルク体の破壊靱性値に及ぼす焼結温度の影響を図 7 に示す。焼結温度の上昇とともに破壊靱性値 K_{Ic} は増加し 1473 K において最大値 3.58 MPa·m^{1/2} を示し、その後、1573 K では急激に低下している。

セラミックス中で最も靱性があるとされている Si₃N₄ の K_{Ic} の値が 8 MPa m^{1/2} と報告されている⁹⁾。しかし、これは焼結助剤と強化材を用いた値であり、本研究のように焼結助剤を一切添加せずに乾燥粉末を直接焼結した破壊靱性値ではない。このことを考えると、本研究で得られた破壊靱性値から窒化クロムセラミックバルク体は極めて良好な靱性を有する材料であることが判る。

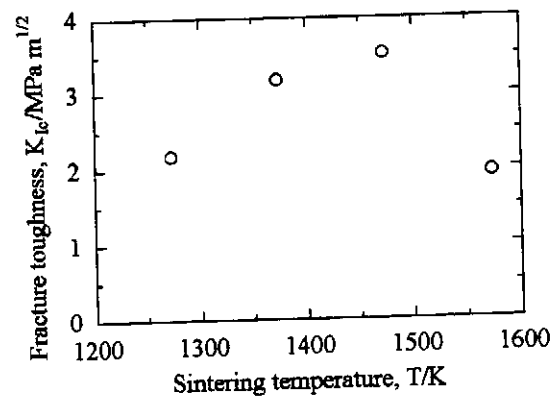


図7 破壊靱性に及ぼす焼結温度の影響

焼結圧力: 70MPa, 焼結時間: 15分間

4. 考察

4. 1. Cr₂N と CrN の共存について

原料粉末である窒化クロムはその大部分が Cr₂N であり、不純物として CrN を含んでいる。この CrN は Cr-N 二元系平衡状態図から判るように窒素分圧 $p_{N_2}=0.1$ MPa において 1373 K 以上では



の反応に従って分解する。本研究の焼結室内の圧力は 10 Pa 以下であり、窒素分圧は 10 Pa 以下であることが推測された

が、実際には図に示したように 1573 K における焼結でも Cr₂N が Cr₂N と共存している。このことを逆に 1273 K と 1573 K で Cr₂N と CrN の二相が共存し得る窒素分圧を検討すると、



の反応において

$$\Delta G^\circ = -108200 + 102.9T - 7.35T \log T \quad (\text{J/mol})^{(9)}$$

によって生成自由エネルギーを求めることができ、

$$\Delta G^\circ = -RT \ln p_{\text{N}_2} \quad (3)$$

であることから、反応 (2) が右向きへ進む窒素分圧を求めると表 1 に示すようになる。

表 1 の第 2 欄に窒素分圧の計算値が示されており、第 3 欄から右側はそれぞれの焼結圧力において各相が XRD で同定できた場合に○印で、同定されなかった場合に×印で表してある。

Table 1 Calculated partial pressure of nitrogen in coexistence of Cr₂N and CrN

Temp. / K	p _{N₂} / MPa	10 MPa		50 MPa & 70 MPa	
		Cr ₂ N	CrN	Cr ₂ N	CrN
1273	0.05609	○	×	○	○
1573	0.36337	○	×	○	○

Denote: Circle: identified, Cross: non-detected

表 1 に求められた窒素分圧は、焼結室内の圧力を 10 Pa とすれば、これに比べて 10⁵~10⁶ 倍の大きな値となる。即ち、焼結室内と黒鉛型内部との間に大きな圧力差を生じていないと 50 MPa 以上の焼結圧力で Cr₂N と CrN が共存し得ないことを示している。このことは、焼結圧力が 50 MPa 以上で焼結温度が 1273 K 以上であれば、窒化クロム粉末の焼結は焼結助剤なしでも急速に進行し、式(1)で放出された窒素ガスが原料粉末間の小さな空間から脱出できずに存在し、且つ昇温のために窒素ガス圧力が上昇したと考えられる。また、このために Cr-N 二元系平衡状態図では式(1)の分解反応が進行する温度でも分解せずに Cr₂N と CrN が共存することになった。

4. 2. 機械的性質

図5 に示したように本研究で作製した窒化クロムセラミックバルク体のビッカース硬さは焼結圧力 50 MPa 以上でほぼ飽和し、Hv1360~1435 の値を示した。従来、報告されている Cr₂N のビッカース硬さは Hv1570 であり、本研究の値は約

10% 程度低い値を示している。これは、これまでの Cr₂N の硬さは薄膜によるものであり、その残留応力を含めた値であるものと推測される。一方、本研究で作製した窒化クロムセラミックバルク体の場合、理論密度に対して 91.7~99.5% の相対密度であり、95% 以下では空隙などの欠陥による硬さの低下を招いていることが予測され、これら双方の理由から従来報告されているビッカース硬さとの差となったと考えられる。また、ヤング率についても同様の理由によって、従来値よりも約 10% 程度低い値を示したものと考えられる。

本研究では、これまで報告が殆ど見られない破壊靱性値について検討した結果について図7 に示したように、強化材となるような焼結助剤も一切添加していないにもかかわらず、焼結助剤を添加した Si₃N₄ セラミックの約 75% 程度に相当する破壊靱性を示している。実際、Hv1360~1435 の硬さを有することから十分な耐摩耗性を示すことが期待され、また、このような窒化クロムセラミックバルク体に類似する 94vol%Cr₂N-6vol%Fe 複合焼結体の優れた高温耐酸化性や耐食性などが報告されている¹⁰⁻¹²⁾。即ち、大気中で 1273 K に 60 時間加熱保持しても酸化増量がほとんどないこと、硫酸中での腐食原料が殆どないことなどが報告されている。従って、本研究で創製した窒化クロムセラミックバルク体はこれに比べて Fe を含まないため高温耐酸化性や耐食性も優れた性質を発現することが期待される。

このことは、今後、本材料が焼結助剤や強化材の添加によって工業的に金型をはじめ産業機械に十分適用可能であることを示唆するものと推測される。

5. 結言

金型用高性能材料の開発を目的として窒化クロムセラミックバルク体を予備成形体の作製や焼結助剤並びに強化材を一切添加せずに、CrN を不純物として含む Cr₂N 乾燥粉末を黒鉛型に充填して、10~70 MPa の圧縮応力を加えながら 1273~1573 K で 15 分間焼結した。その結果、主として以下の結論を得た。

- (1) Hv1360~1435 の高硬度、305 GPa の高ヤング率、3.58 MPa·m^{1/2} の高破壊靱性値を有する窒化クロムセラミックバルク体を作製することができた。
- (2) 窒化クロムの高温における耐酸化性、耐食性などを考慮

すると本研究で作製し得た窒化クロムセラミックバルク体は、高強度高靱性且つ高耐摩耗性で高耐食性を有する極限材料であり、金型材料としても優れた性能を発現する。

- (3) 作製した窒化クロムセラミックバルク体は、焼結圧力 10 Mpa の場合を除き Cr_2N と CrN の二相で構成された。
- (4) CrN の共存は黒鉛型内の原料粉末粒子間の微少空間へ放出された窒素ガスが焼結の進行とともに系外へ排出されずに残存したために、窒素分圧が 1273 Kにおいて0.056 MPa、1573 Kにおいて 0.36 MPa となっていたと計算された。

6. 謝辞

本研究の焼結実験について、大阪大学接合科学研究所教授池内建二工学博士と同助手高橋誠工学博士のご協力を賜った。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) H.Kuwahara, et al.: The Proceedings of 10th Iketani Conference (2000). in press entitled on "Nitride Ceramics for Structural Members Creating a Bulk of Dense".
H.Kuwahara, et al.: to be published in The Proceedings of PM2000 (2000).
- 2) 長江、国定、高田、平岡、竹元、飛田、桑原：粉体および粉末冶金, 45(1998), 189-194.
- 3) T.Yamada, M.Shimada, M.Koizumi: Am. Ceram. Soc. Bull., 59(1980) 611-616.
- 4) 森山、青木、小林、鎌田: 日本セラミックス協会学術論文誌 99(1991), 101(1993)
- 5) 植松、木枝、桜井、水谷、加藤: 窯業協会誌 90(1981), 597.
- 6) 植松、中村、加藤、内田、斉藤: 日本セラミックス協会学術論文誌 97(1989), 63-67.
- 7) 桑原秀行、間崎直子、池内建二、相澤龍彦: 粉体粉末冶金協会春季大会概要集, (1998), 63.
- 8) 桑原秀行: ニューセラミックス, 11(1998), No.9, 37-44.
- 9) 佐藤、P.A.Wells、浅田、植木: 窒化珪素セラミックス 2(1990), 117-134. 三友、宗宮編、内田老鶴園(東京)
- 10) 西川、濱、桑原、間崎、宮村、高田: 粉体粉末冶金協会春季大会概要集, (1996), 58.
- 11) 西川、濱、桑原、間崎、宮村、高田: 粉体粉末冶金協会春季大会概要集, (1997), 31.
- 12) 西川、濱、桑原、間崎、宮村、高田: 粉体粉末冶金協会春季大会概要集, (1998), 62.