炭化チタンウイスカー/アルミナ系複合セラミックスの緻密化、機械的性質及び切削性能に対する放電プラズマ焼結の効果

玉利信幸・近藤 功・田中隆裕・徳永敦之*・川原正和**・鍋田正雄**・手塚一博***・山本 勉***

大阪工業技術研究所, 563 池田市緑丘 1-8-31

*セントラル硝子(株)化学研究所, 755 宇部市大字沖宇部 5253

**住友炭鉱(株)技術本部研究開発部, 213 川崎市高津区坂戸 3-2-1, かながわサイエンスパーク東棟 208

***ダイジェット工業(株), 547 大阪市平野区加美東 2-1-8

Effect of Spark Plasma Sintering on Densification, Mechanical Properties and Cutting Performance of Titanium Carbide Whisker/Alumina Composite Ceramics

Nobuyuki TAMARI, Isao KONDOH, Takahiro TANAKA, Nobuyuki TOKUNAGA*, Masakazu KAWAHARA**, Masao TOKITA**, Kazuhiro TEZUKA*** and Tsutomu YAMAMOTO***

Osaka National Research Institute, AIST, 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda-shi 563

*Chemical Research Center, Central Glass Co., Ltd., 5253, Oaza Okiube, Ube-shi 755

**Research & Development Department, Technical Development Division, Sumitomo Coal Mining Co., Ltd., East 208, KSP, 3-2-1, Sakato, Takatsu-ku, Kawasaki-shi 213

***Dijet Industrial Co., Ltd., 2-1-8, Kamihigashi, Hirano-ku, Osaka-shi 547

Composite ceramics of alumina mixed with 20 vol% titanium carbide whiskers were fabricated by spark plasma sintering (SPS) and hot-pressing at 1300 to 1650°C under 30 MPa for 5 min. The SPS brought about dense titanium carbide whisker/alumina composites at a sintering temperature of 1500°C, which was about 100°C lower than that in the hot-pressing process. The composites obtained by SPS had mechanical properties slightly higher than those obtained by hot-pressing. The alumina matrix grains in the composites prepared by SPS grew larger than those by hot-pressing. The cutting performance (wear resistance and fracture resistance) of dense sintered bodies fabricated by SPS resulted to be slightly improved over those by hot-pressing, due to their higher mechanical properties. [Received April 23, 1997; Accepted July 4, 1997]

Key-words: Spark plasma sintering, Composite ceramics, Alumina, Titanium carbide whiskers, Densification, Mechanical properties, Cutting performance

1. 緒 言

放電プラズマ焼結法 (SPS; spark plasma sintering) は、ホットプレスなどと同様に粉体を加圧しながら、昇温する加圧焼結法の一つである。この手法は、原料粉体に圧力をかけながら on-off 直流パルス電圧を印可し、その際粒子間で生じるマイクロ放電現象を利用することにより、ホットプレス焼結や雰囲気炉などの通常の熱的作用による焼結法に比べて低温・短時間での焼結が可能な新規な焼結方法である¹⁾。

著者らは、助剤に 5 mass% のアルミナと 2 mass% のイットリアを添加した炭化ケイ素セラミックス及びアルミナウイスカー/ジルコニア系複合セラミックスの緻密化と機械的性質に対する放電プラズマ焼結の効果をホットプレス焼結の場合と比較検討してきた。そして、ホットプレス焼結に比べて放電プラズマ焼結を用いることにより、緻密化温度を低下させることができ、また、同程度の緻密体でも放電プラズマ焼結体の方が高い機械的性質を示すことを報告してきた^{2), 3)}。

また、著者らはこれまでホットプレスを用いて炭化チタンウイスカー/アルミナ系複合セラミックスの緻密化、機械的性質、耐酸化性及び切削性能について調べてきた。その結果、機械的性質の向上に対して 0.5 mass% のイットリア添加が有効であることや、この複合セラミックスは炭化チタン粒子分散アルミナ系複合セラミックスや炭化ケイ素ウイスカー/アルミナ系複合セラミックスなどの市販のセラミック複合体切削工具と同程度の切削性能を持つことなどを報告してきた^{4)~7)}。

ここでは、放電プラズマ焼結法を炭化チタンウイスカー/アルミナ系複合セラミックスの作製に利用し、緻密化、機械的性質

や切削性能に対する放電プラズマ焼結法の効果を同じ条件下で焼結したホットプレス体と比較したので報告する。

2. 実験方法

2.1 原料及びその調製

アルミナ粉末としては、 α 型の大明化学工業製のタイミクロン TM-D (平均粒径: 0.22 μm) を使用した。一方、炭化チタン (TiC) ウイスカーは、CVD 法により製造された Ti/C 組成比が 1 のものを用いた。そのウイスカーは、平均径 1.3 μm で、長さが 10~30 μm である^{4)~7)}。イットリアは、日本イットリウム製の平均粒径 0.4 μm を用いた。

アルミナに対してイットリアを 0.5 mass% 添加した。これらの粉末に TiC ウイスカーを 20 vol% 加え、アルミナボールと一緒にポリエチレン製ポットに入れ、エタノール中、24h の湿式ボールミルにより混合・分散し、ロータリーエバポレーターにより乾燥した後、16メッシュのふるいを通したものを焼結に供した。

2.2 焼 結

原料混合粉末を窒化ホウ素を塗布した黒鉛型枠に入れ、放電プラズマ焼結装置 (住友炭鉱製, SPS-2080) とホットプレス装置を用いて焼結を行った。手順としては、あらかじめ 30 MPa の圧力を負荷しながら、放電プラズマ焼結では約 200°C/min で、ホットプレス焼結では約 70°C/min で所定温度まで上げ、5 min 保持した。終了後は、直ちに圧力を解放するとともに自然放冷した。焼結温度は 1300~1650°C である。その温度は黒鉛型枠の温度を光高温計で測定した。得られた焼結

体は, 放電プラズマ焼結では径40 mm, 厚さ5 mm, ホットプレス焼結では20×40×5 mm の大きさであった。

2.3 機械的性質

得られた焼結体は, JIS 規格に従って密度と室温曲げ強度, ビッカース硬度及び破壊靱性値 (IF 法) の機械的性質を調べた。これらの詳細については, 既報を参照のこと^{4)~7)}。

2.4 切削性能

切削試験では耐摩耗性と耐欠損性を調べた⁸⁾。耐摩耗試験においては, ワーク (被削材) として鋳鉄 (FC250) の丸棒を用いた。周速200 m/min, 送り0.2 mm/rev, 切込み2 mm で, 乾式外径旋削により試験を行った。この試験により, 先端及び逃げ面の摩耗幅を測定し, 評価した。また, 耐欠損性試験においてもワークは鋳鉄 (FC250) を用いた。これに対称的に8個の溝を付けて断続旋削試験を行った。周速は300 m/min, 切込みは2 mm とした。送りは0.1 mm/rev から始め, インサート (試料) がワークに400回当たるごとに0.1 mm/rev ずつ増やし, インサートが欠損するまでの衝撃回数で耐欠損性を評価した。なお, 耐欠損性試験は各4回行った。インサートとしては, 1600°C で作製した両焼結体を使用した。その形状は, ISO 規格の SNGN120408 とした。すなわち, チップ形状が四角, 切れ刃長さが12.7 mm, 厚さが4.76 mm, コーナー半径が0.8 mm, 逃げ角が0°のものをを用いた。

3. 結果及び考察

3.1 緻密化と曲げ強度

図1に, TiC ウイスカー/アルミナ系複合セラミックスの緻密化に対する放電プラズマ焼結及びホットプレス焼結の各焼結温度の影響を示す。ホットプレス焼結においては, 1400°C 以下の焼結温度では相対密度90%以下の焼結体しか得られなかった。また, 1500°C でも97%程度で, 99%以上の緻密な焼結体を得るには1600°Cの焼結温度が必要であった。一方, 放電プラズマ焼結では, 1300°Cでは80%, 1400°Cでは92%程度の相対密度しか得られなかったが, ホットプレス焼結に比べて100°Cほど低い1500°Cから99%以上の相対密度を持つ緻密な焼結体を得られた。このように放電プラズマ焼結は, 著者らがこれまで行ってきたアルミナウイスカー/ジルコニア系複合セラミックスや炭化ケイ素系セラミックスの場合と同様に, 緻密化に対してホットプレスより大きな効果を示した^{2), 3)}。これは, 放電プラズマ焼結では粒子間で生じるマイクロ放電による自己発

Fig. 1. Effect of sintering temperature on densification of 20 vol% TiC whisker/alumina composites.

Fig. 2. Effect of sintering temperature on room temperature bending strength of 20 vol% TiC whisker/alumina composites.

熱, 放電プラズマによる粒子表面の清浄化や放電衝撃圧力による物質移動の高速化などのホットプレス焼結では起こり得ない因子が焼結に寄与しているためと考えられる¹⁾。1650°Cでは, いずれの焼結法でも密度が低下する傾向にあった。これは, 高温においてはTiCとアルミナの間で以下のような反応が生じやすいことが影響していると推察される^{9), 10)}。

図2に, 図1の試料の室温曲げ強度の測定結果を示す。ホットプレス焼結では, 曲げ強度は焼結温度とともに, すなわち緻密化の向上とともに高くなった。しかし, 緻密化した1600°Cでも530 MPa程度の強度しか得られなかった。一方, 放電プラズマ焼結においては, ホットプレス焼結と同様に焼結温度が高くなると強度は高くなり, 1500°C以上では既報の1600°Cで30 min ホットプレス焼結したものの強度と同程度の570 MPaの平均強度値が得られた⁶⁾。1650°Cでは, いずれの場合も緻密化の低下などの影響により強度低下が生じた。

3.2 微細組織

焼結温度1500°C及び1600°Cで得られた両焼結体の破断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図3に示す。マトリックスのアルミナ粒子はホットプレス体と比べて放電プラズマ焼結体ではかなり大きくなっていた。同様な現象がアルミナウイスカー/ジルコニア系複合セラミックスでも認められている²⁾。セラミックスにおいては, 粒成長が進んでいるほど強度は低いのが通例である。しかしながら, 本ウイスカー複合セラミックスではこのように放電プラズマ焼結体内のアルミナマトリックス粒子の方が粒成長していたが, 強度は放電プラズマ焼結体が高かった。これは, 既報で述べたように放電プラズマ焼結体の方がホットプレス焼結体と比べて, パルス状の数千アンペアの直流電流の印加による自己発熱や衝撃圧力などの作用によりウイスカーとマトリックスの結合力が強いと考えられる²⁾。

また, ホットプレス体内のアルミナマトリックス粒子は粒界破壊だけにより破壊している。一方, 放電プラズマ焼結体内では粒内破壊しているアルミナマトリックス粒子が多く見られる。このような現象は, アルミナウイスカー/ジルコニア系複合セラミックスにおいても認められた²⁾。

Fig. 3. Scanning electron micrographs of fractured surface of each composite.

(A), (B) : Spark plasma sintering, (C), (D) : hot-pressing. Sintering temperature ; (A), (C) : 1500°C, (B), (D) : 1600°C.

3.3 硬度と破壊靱性

図4に、ビッカース硬度の測定結果を示す。いずれの場合も焼結温度とともに、すなわち緻密化とともに硬度は高くなった。硬度の場合は強度ほど大きな差異は見られないが、いずれの焼結温度でも放電プラズマ焼結体の硬度がホットプレス体の値を若干上回っている。このこともホットプレス体比べて放電プラズマ焼結体の方がウイスキーとマトリックスの結合が良いことを示唆している。

緻密な焼結体についてIF法により測定した破壊靱性の結果を図5に示す。ここで、弾性率は曲げ共振法により求めた既報のウイスキー添加率20 vol%の値、376 MPaを用いた⁶⁾。破壊靱性値も硬度の場合と同様に放電プラズマ焼結体の方がわずかながら高い値を示した。これは、恐らくアルミナウイスキー/ジルコニア系複合セラミックスで述べたように放電プラズマ焼結体の強度がホットプレス体より高いことが影響していると推察される。

前述のように、本ウイスキー複合セラミックスの放電プラズ

Fig. 4. Effect of sintering temperature on Vickers hardness.

マ焼結による破壊靱性や曲げ強度などの機械的特性の向上の度合いがアルミナウイスキー/ジルコニア系複合セラミックスに比べてかなり小さいのは、両複合セラミックスのウイスキーとマトリックスの熱膨張係数差が異なり、それが結合状態に影響していることが一因と推察される。すなわち、本ウイスキー複合セラミックスではウイスキーとマトリックスの熱膨張係数にほとんど差がない ($\text{TiC}: 7.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\text{Al}_2\text{O}_3: 8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ために、放電プラズマ焼結法とホットプレス法で作製した試料の間でウイスキーとマトリックスの結合力が大きくは異なっていないと考えられる。一方、アルミナウイスキー/ジルコニア系複合セラミックスでは熱膨張係数差が大きく ($\text{Al}_2\text{O}_3: 8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\text{ZrO}_2: 11.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、両焼結法で作製した試料の間でウイスキーとマトリックスの結合力が大きく異なっているために機械的特性に顕著な差が生じたと考えられる。そのほかに、本ウイスキー複合セラミックスにおいては、(1)式

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 5. Effect of sintering temperature on fracture toughness.

Fig. 6. Nose wear curves of 20 vol% TiC whisker/alumina composites sintered at 1600°C in cast iron (FC250) turning. Machining conditions ; cutting speed : 200 m/min, depth of cut : 2 mm, feed rate : 0.2 mm/rev.

Fig. 7. Flank wear curves of 20 vol% TiC whisker/alumina composites sintered at 1600°C in cast iron (FC250) turning. Machining conditions ; cutting speed : 200 m/min, depth of cut : 2 mm, feed rate : 0.2 mm/rev.

に示す反応が起こりやすいことも, 両焼結法で得られた焼結体のウイスカーとマトリックスの結合力に大きな差異が生じなかった原因と考えられる。

3.4 切削性能

図6及び図7に, 丸棒の鋳鉄(FC250)に対する連続旋削加工における1600°Cで焼結した各複合体の先端及び逃げ面の摩耗幅の増加状況を示す。両図より, 先端摩耗幅及び逃げ面摩耗幅とも放電プラズマ焼結により作製した焼結体の方がほとんどの切削時間でホットプレスによるものよりわずかではあるが小さい傾向にあることが分かる。このように放電プラズマ焼結体の耐摩耗性がホットプレス焼結体より少しばかり良いのは, 3.1節及び3.3節で示したように曲げ強度や硬度などが放電プラズマ焼結体の方がホットプレス焼結体より若干高いことが影響していると推察される。

図8に, 図6及び図7と同じ試料について, 断続切削試験による耐欠損性を調べた結果を示す。この測定においてはばらつきがあるが, 4回の実験における平均値及び下限値とも放電プラズマ焼結体の方が若干耐欠損性に優れている傾向にあることを示唆している。断続切削における耐欠損性は主に靱性値に依存すると言われている¹¹⁾。したがって, 放電プラズマ焼結体の耐欠損性が少し良いのは, 3.3節に示した靱性の結果の反映と考えられる。

これまでの機械的性質, 微細構造及び切削性能の結果より,

Fig. 8. Number of impact up to failure for 20 vol% TiC whisker/alumina composites sintered at 1600°C in cast iron (FC250) intermittent turning. Machining conditions ; cutting speed : 300 m/min, depth of cut : 2 mm.

1500°Cで放電プラズマ焼結により作製した焼結体も同程度の切削性能を持つことが示唆される。

4. まとめ

ウイスカー添加量20 vol%のTiC ウイスカー/アルミナ系複合セラミックスの緻密化, 機械的性質及び切削性能に対する放電プラズマ焼結の効果を調べた。その結果, 次の知見が得られた。

(1) 放電プラズマ焼結を用いることにより, ホットプレス焼結に比べて100°Cほど低い1500°Cから緻密な複合セラミックスをもたらした。

(2) 放電プラズマ焼結により得られた複合セラミックスはホットプレス焼結体よりわずかではあるが高い曲げ強度, 硬度及び破壊靱性値を示した。

(3) 放電プラズマ焼結で作製された複合セラミックス内のアルミナマトリックス粒子はホットプレス体のものより粒成長していた。

(4) 放電プラズマ焼結体の切削性能(耐摩耗性及び耐欠損性)は, その機械的性質が若干高いためホットプレス体より少しばかり良い傾向が認められた。

文 献

- 1) 鍋田正雄, 粉体工学会誌, 30, 790-84 (1993).
- 2) 近藤 功, 田中隆裕, 玉利信幸, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 505-07 (1994).
- 3) N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondoh, M. Kawahara and M. Tokita, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 740-42 (1995).
- 4) 近藤 功, 田中隆裕, 田中孝治, 玉利信幸, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 404-06 (1995).
- 5) 玉利信幸, 田中隆裕, 近藤 功, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 506-10 (1995).
- 6) 玉利信幸, 田中隆裕, 近藤 功, 手塚一博, 山本 勉, *J. Ceram. Soc. Japan*, 104, 439-43 (1996).
- 7) 玉利信幸, 田中隆裕, 近藤 功, 徳永敦之, 手塚一博, 山本 勉, *J. Ceram. Soc. Japan*, 104, 892-96 (1996).
- 8) 山本 勉, “セラミックス系複合材料を知る事典”, 日本複合材料学会編, アグネス承風社 (1990) pp. 120-26.
- 9) Y. W. Kim and J. G. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 1333-37 (1989).
- 10) T. Ishigaki, K. Sato and Y. Moriyoshi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 8, 678-80 (1989).
- 11) 田島俊造, 山根八洲男, 黒木英憲, 鳴瀧則彦, 粉体および粉末冶金, 42, 464-68 (1995).