アルミナ-鉄複合体のホットプレス焼結とその諸特性

岩佐美喜男・木下 実・渡辺隆司*・坂口景三*

(大阪工業技術試験所, 563 池田市緑丘 1-8-31
* (株) 栗本鐵工所開発事業部, 550 大阪市西区北堀江 1-12-19)

Hot-Pressing of Alumina-Iron Composite Ceramics and Their Properties

Mikio IWASA, Makoto KINOSHITA, Takashi WATANABE* and Keizo SAKAGUCHI*

(Government Industrial Research Institute, Osaka, Midorigaoka 1-chome, Ikeda-shi 563
* Development Section, Kurimoto Ltd., 12-19, Kitahorie 1-chome, Nishi-ku, Osaka-shi 550)

Alumina-iron composite ceramics were fabricated by hot-pressing from well mixed alumina and iron powders at 1550°C and 300 kgf/cm² for 30 min. Sintered bodies with nearly theoretical density were obtained for addition of less than 20 wt% Fe, but the relative density decreased gradually with increasing Fe content more than that. The alumina-iron composites showed more extensive grain growth than pure alumina, and there were many open spaces around iron grains generated by the thermal expansion mismatch. The fracture toughness increased with increasing Fe content, reaching 4 MN/m^{3/2} at 50 wt% Fe. The Vickers hardness, on the other hand, decreased rapidly around 10 wt% Fe addition. The specific wear rate measured on a sintered alumina disk increased with increasing Fe content, but was lower than 10⁻⁷ mm²/kgf at 40 wt% Fe, which is comparable to that of dense silicon nitride ceramics. The cutting resistance was reduced significantly by Fe addition. Especially, the tangential resistance of Al₂O₃-30 wt% Fe composite was lower than that of pure alumina by the factor of 10. The iron which existed near the surface of composite was removed in the first few minutes when treated in boiling H₂SO₄, but no subsequent weight loss was observed. The fracture strength of the composite decreased gradually up to 600°C, and then rapidly at higher temperature.

[Received October 1, 1987; Accepted December 15, 1987]

Key-words : Alumina-Iron composite, Hot-press, Fracture toughness, Vickers hardness, Wear rate, Cutting resistance, Chemical durability, Elevated temperature strength

1. 緒 言

一般にセラミックスは、高温での強度、耐酸化性、薬品に対する耐腐食性、耐摩耗性等、各種の物理的・化学的特性に優れた材料であり、次世代産業における重要な新素材として注目を集めている。しかし、その反面、セラミックスはぜい性材料であり、切削等の加工が困難であるなど、克服しなければならない課題も多いと言える¹⁾。

数多くのセラミックスの中でも、アルミナは原料コストが安く、大気中で焼結が可能であるので焼結設備も比較的簡易であり、最も多用されている材料である²⁾。そこで、アルミナのセラミックスとしての特性を損なうことなく、ぜい性や難加工性といった問題点を改善する方法について検討した。一般に、金属はセラミックスに比べると塑性変形性や加工性に優れているので³⁾、両者を混合して焼結すれば、セラミックスの靱性や加工性が向上することが期待される。金属材料のなかでも、アルミナとの反応性や熱膨張係数の大きさ、原料コストなどをも考慮して、添加する金属には鉄を選択した。

アルミナと鉄の粉末を混合し、ホットプレス法によって、複合焼結体を作製した。そして、その組織、硬さ、靱性等の基本的な特性、更には、研削抵抗、耐腐食性、

高温強度等の実用的な諸特性についても検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

アルミナ (Al₂O₃) 粉末としては、平均粒径が約 0.4 μm で、異常粒成長抑制等のために MgO が 0.1% 添加されている易焼結性アルミナ (住友化学工業製, AES-11) を用いた。AES-11 に所定割合の鉄粉末 (福田金属箔粉工業製, Fe-S, 200 mesh) を添加し、エチルアルコールを加えてアルミナボールミルで 24 時間、湿式混合した。そのスラリーを真空吸引ろ過、乾燥した後、再び乳鉢で粉碎、混合し、ホットプレスの出発原料とした。内側形状が 40×20 mm の黒鉛型に、完全にち密化すれば厚さ 8 mm になるように、この粉末の所定量を充填した。ホットプレス焼結は、300 kgf/cm² の圧力を加え、高周波誘導により所定温度まで加熱、30 分間保持した⁴⁾。

まず、複合体の最適な焼結温度を決定するために、鉄添加量を 10 wt% と固定し、鉄の融点なども考慮し、ホットプレス温度を 1200~1700°C 間で 100°C おきに設定して、予備実験を行った。そして、3.1 節で詳しく述べるように、最適を焼結温度を 1550°C と決定し、同条

件で鉄添加量を0, 5, 10, 20, 30, 40, 及び50 wt%の七通りに設定した本実験を行うこととした。

黒鉛型より取り出した試料は各面をダイヤモンド砥石(#200)により平面研削し、以下の測定に供した。なお、各実験条件について試料は3個ずつ作製した。

2.2 各種物性の測定

各試料の密度は蒸留水中でのアルキメデス法により測定した。各試料からJIS R 1601-1981に準ずる形状の強度試験片を切り出し、CSF法により破壊靱性(K_{Ic})を測定した⁵⁾。なお、クラックはヌープ圧子、荷重5 kgfで導入し、強度はスパン30 mm, クロスヘッドスピード0.5 mm/minの3点曲げとした。試料面を鏡面研磨して、ピッカース硬度(H_v)を測定した。荷重5~20 kgfを30秒間印加し、数点の平均値を採った。試料面をそのままX線回折を行い、結晶相を調べた。X線源としてはCuK α 線を用い、加速電圧35 kV, 管電流15 mA, ゴニオメーターの送り速度1°/minで測定した。走査型電子顕微鏡(SEM)により試料破断面の組織観察を行った⁶⁾。

2.3 摺動摩耗試験

鉄の添加によるアルミナの摩耗特性の変化を調べるため、ピンオンディスク法による摺動摩耗試験を行った⁷⁾。ダイヤモンドカップ砥石(#200)で、破壊靱性測定後の試験片の先端を半径約2 mmの半球状に加工し、ピン試料とした。相手ディスクには形状60 ϕ × 10 mmのアルミナ焼結体(日本化学陶業製, SSA-S)を用い、摺動条件としては、押付荷重を1 kgf, 摺動速度を17.5 cm/s(摺動円直径50 mm, 回転数67 rpm)とし、常温、大気中で測定した。摩耗量は試験片の重量減少より求め、単位押付荷重, 単位摺動距離当たりの摩耗体積, すなわち比摩耗量(W_s)で表現した。

2.4 研削抵抗の測定

各試料の加工性を評価する方法として研削抵抗を測定した。平面研削盤(岡本工作機械製, ASM-3 G)の電磁チャックにキスラー動力計を取り付け、その上に形状40 × 20 × 8 mmの直方体試料を固定する。切断用ダイヤモンドホイール(サイズ150^p × 1^r × 3^x, 砥粒SD 140-100 B)により、切り込み深さ2.5 mm, 周速度31 m/s, 送り速度80 mm/minという条件で、水で冷却しながら試料を長手方向に切断する。そのとき、動力計に加わる水平及び垂直方向の分力を測定、記録し、切断部分での平均的な接線及び法線方向研削抵抗を計算した⁸⁾。なお、各試料の切断終了ごとに、ダイヤモンドホイールはホワイテコランダム(WA 200 G)でドレッシングを施した。

2.5 耐腐食性試験

これらの複合焼結体では、水分や酸、アルカリなどによる鉄分の酸化や腐食が心配される。そこで、沸騰硫酸

による腐食試験を行った。試料表面積を一定にするために、形状20 × 7 × 4 mmの試験片を準備した。5%の硫酸を200 ml, 硫酸濃度が変化しないように玉型還流冷却器を取り付けた三口丸底フラスコ(容量500 ml)に入れ、マントルヒーターで加熱、沸騰させる。そこへ、アセトンで十分洗浄した試験片を投入し、所定時間放置した。硫酸処理前後の試験片重量を測定し、その単位表面積あたりの減少量で耐腐食性を評価した。

2.6 高温曲げ強度の測定

本複合焼結体では高温になると鉄の軟化による強度劣化が予想されるので、シリコニット電気炉を有する強度試験機により、高温強度を測定した。所定温度の電気炉に試料を挿入し10分間保持してから、スパン20 mm, クロスヘッドスピード0.5 mm/minの条件で3点曲げ強度を測定した。

3. 結果

3.1 予備実験

アルミナ-鉄複合体に最適な焼結温度を決めるために、まず、鉄添加量を10 wt%と固定して、ホットプレス温度を1200°~1700°Cの間で変化させた。複合焼結体の密度のホットプレス温度による変化を図1に示した。1200°Cでは、20%, 1300°Cでは5%程度の気孔を含むが、1400°C以上ではほぼ理論密度までち密化している。次に、複合体の破壊靱性に対するホットプレス温度の影響を表したのが図2である。破壊靱性は温度とともに増加し、1500°Cで3MN/m^{3/2}に達するが、それ以上の温度では若干減少気味となる。

鉄の融点が1530°C付近であることなども考慮し、これらの結果から、ち密で高靱性な焼結体を得るのに最適なホットプレス温度は1550°C付近であると推定され

Fig. 1. The bulk densities of Al₂O₃-10 wt% Fe composite ceramics as a function of hot-pressing temperature. The dotted line indicates the theoretical density.

Fig. 2. The fracture toughness of composite ceramics measured by CSF method as a function of hot-pressing temperature.

Fig. 3. The variation of bulk densities with Fe content. The hot-pressing condition was 1550°C, 300 kgf/cm² for 30 min.

Fig. 4. The fractured surfaces of Al_2O_3 and Al_2O_3 -Fe composite ceramics. The bars represent 10 μm .

る。もちろん、鉄の含有量が変化すれば、その最適温度も変化する可能性は否定できないが、一応、ホットプレス条件は温度 1550°C、圧力 300 kgf/cm²、保持時間 30 分間として、以下の本実験を行うこととした。

3.2 複合焼結体の密度

鉄の添加量を 0~50 wt% まで変化させたアルミナの密度を図 3 に示した。図中の破線はアルミナ (X 線密度 3.99 g/cm³) と鉄 (同じく 7.88 g/cm³) の単純な混

合体とした理論密度を表しているが、鉄添加量が20 wt% までは理論密度近くまで密化している。しかし、鉄添加量が30 wt% を超えると、次第に相対密度は低下し、鉄50 wt% は20% 近い気孔を含むようになる。このように、多量の鉄の添加はアルミナの焼結密化を阻害するようである。

3.3 組織観察

図4にアルミナ単味、及び鉄を添加した焼結体の破断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示した。アルミナ単味では数 μm である結晶粒径が、鉄を添加することにより、10 μm 以上までかなり大きく成長している。図中でより明るく見える大きな粒子が鉄であり、そのまわりには幾らかの幅を持った空間が存在する。これは鉄の熱膨張がアルミナより大きいために、ホットプレス後の冷却の過程で発生すると考えられる。鉄を多量に含む焼結体ではアルミナ粒界に小さな斑点が多数見られ、一部溶解した鉄、あるいはその反応物が粒界に存在しているのではないと思われる。

3.4 X線回折

複合体の焼結中に鉄とアルミナが反応しないかを調べるために、X線回折を行い、その結果を図5に示した。X線源に $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したため、鉄のバックグラウンドが鉄の添加量とともに高くなっているが、いずれも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 10-173) と $\alpha\text{-Fe}$ (JCPDS 6-0696) 以外のピークは確認されず、鉄とアルミナはほとんど反応していないと考えられる。

3.5 破壊靱性

破壊靱性の鉄添加量による変化を図6に示した。アルミナ単味の $K_{\text{IC}}=2.6 \text{ MN/m}^{3/2}$ から、鉄添加量とともに

増加し、鉄50 wt% では $K_{\text{IC}}=4 \text{ MN/m}^{3/2}$ 近くに達している。

3.6 ビッカース硬度

図7に示すように、アルミナ単味及び鉄5 wt% までのビッカース硬度は $H_v=1900 \text{ kgf/mm}^2$ であるが、鉄の添加量が10 wt% あたりで急速な低下を示し、鉄20 wt% 以上では $H_v=800\sim900 \text{ kgf/mm}^2$ の範囲でやや低下の傾向にある。

3.7 摺動摩耗特性

アルミナ焼結体ディスクに対する比摩耗量の鉄添加量による変化を図8に示した。複合焼結体の比摩耗量は鉄

Fig. 6. The fracture toughness of composite ceramics as a function of Fe content.

Fig. 5. The X-ray diffraction patterns of composite ceramics with various Fe content.

Fig. 7. The Vickers hardness of composite ceramics as a function of Fe content.

Fig. 8. The specific wear rate of composite ceramics sliding on Al_2O_3 disk at load of 1 kgf and sliding velocity of 17.5 cm/s.

Fig. 9. The cutting resistance in tangential and normal directions of composite ceramics with various content of Fe as functions of sectional area of cutting margin.

添加量とともにかなり急速に増加しているが、鉄添加量 40 wt% まででは、ち密に焼結された窒化ケイ素に匹敵する $10^{-7} \text{ mm}^2/\text{kgf}$ 以下の比摩耗量であった⁹⁾。

3.8 研削抵抗

各複合焼結体の切断試験において測定された、接線方向及び法線方向の研削抵抗を図 9 に示した。横軸は切断代断面積であり、縦軸は単位切断幅あたりの研削抵抗の

大きさである。アルミナ単体に比べて、鉄を添加した焼結体の研削抵抗はかなり低く、特に鉄を 30 wt% 添加した試料が最も低い研削抵抗を示している。また、切断代断面積が増加するに従って、研削抵抗の値はいずれの試料でも同じような傾向で増大している。なお、鉄を 30 wt% 添加した試料の接線方向の研削抵抗はアルミナ単体に比較して 1/10 程度と極めて小さな値を示しているので、再現性を確認するために、切断代断面積が 100 mm^2 を超えるごとにダイヤモンドホイールの再ドレッシングをしながら、700 mm^2 までの測定を行った。その結果、接線及び法線方向の研削抵抗は最初と同じ値に復帰することが確認された。

3.9 耐腐食性

鉄 20 wt% の複合焼結体について、5% の沸騰硫酸に対する腐食試験を行った結果を図 10 に示した。図からわかるように、最初の数分間で単位表面積あたり 3~4 mg/cm^2 の鉄が溶出するようであるが、それ以上の処理時間における重量減少はほとんど認められなかった。

3.10 高温曲げ強度

3.9 節と同じ鉄 20 wt% の複合焼結体について、高温 3 点曲げ試験を行った結果が図 11 である。アルミナ-

Fig. 10. The weight loss of Al_2O_3 -20 wt% Fe composite ceramics with treating time in boiling 5% H_2SO_4 .

Fig. 11. The fracture strength of Al_2O_3 -20 wt% Fe composite ceramics as a function of testing temperature up to 1000°C.

鉄複合体の強度は試験温度 600°C まで徐々に、そしてそれ以上の温度ではやや急速に劣化している。アルミナ単味と比較すると、高温強度特性はやや劣っているようである。やはり、鉄の軟化が原因であるとみられる。

4. 考 察

アルミナの破壊靱性や機械加工性を改善する目的で、鉄粉末を添加した複合焼結体をホットプレス法により作製した。図 3 の鉄添加量による密度変化の結果からわかるように、鉄 40 wt% 以上ではかなり相対密度が低くなっている。これは鉄が密化を阻害すること以外に、鉄の融点を超える 1550°C でホットプレスしているため、アルミナ粒子間に溶融した鉄をすべては保持できなくなり、一部流出してしまうのも原因と思われる。ち密な複合体の作製には、鉄添加量によりホットプレス条件の変更も必要であろう。

破壊靱性 (K_{IC}) はクラックサイズを c 、破壊強度を σ_r 、形状因子を Y として、

$$K_{IC} = Y\sigma_r\sqrt{c} \quad (1)$$

と表され、セラミックスのクラックに対する耐性の尺度と考えられている。図 6 に示すように鉄の添加によりアルミナの K_{IC} はかなり向上している。ところで、参考のために測定したアルミナ単味の曲げ強度は 35 kgf/mm²、鉄 20 wt% では 30 kgf/mm² 程度と若干低下している。これらの値から (1) 式を用いて計算されるクラックサイズはそれぞれ、80 μ m, 200 μ m 程度となる。この事実は図 4 からわかるように添加した鉄粉末の粒子がかなり大きいので、内在するクラックもアルミナ単味に比べて大きいと理解される。セラミックスを機械構造物材料として使用する場合、固体接触や粉体の衝突などによって導入される微小なクラックによる強度低下が大きな問題点とされている。今回のアルミナ-鉄複合焼結体にはもともと大きなクラックが内在しているので、そのような加傷の影響が比較的少ない材料になりうることが期待される。

セラミックスの加工性については、特に接線方向の研削抵抗が重要であると考えられる。すなわち、法線方向の抵抗は一定の条件で研削加工する際に、どれだけの力で押し付ける必要があるかを示しているのに対し、接線方向の抵抗はダイヤモンドホイールの回転トルクに対する正味の抵抗となるからである。アルミナ単味に比べてアルミナ-鉄複合体の研削抵抗は低く、特に鉄 30 wt% 添加の試料の接線方向の抵抗は極めて低く、非常に優れた加工性を示していると言える。図 4 にみられる、鉄とアルミナの熱膨張の差によって生じた鉄粒子周囲の空間も研削抵抗改良の一因と思われる。図 9 において切断断面面積の増加に伴って研削抵抗が増加しているが、ダイヤモンドの目づまりが原因と思われる。ダイヤモンド砥

石で鉄を研削することは特に目づまりが激しいので不適当とされているが、アルミナ-鉄複合体では鉄とアルミナを交互に研削していることになり、鉄による目づまりがある程度防止されていると考えられる。

鉄を添加したことで予想される、そのほかの材質的な変化として、化学的耐食性、耐熱性等の劣化が予想される。鉄 20 wt% 添加のアルミナについて、5% の沸騰硫酸で処理したが、最初の数分で若干の鉄の溶出が認められるのみで、それ以降はほとんど変化しない。試料表面の鉄は侵されるものの、内部の鉄粒子は完全にアルミナ中にとじ込められているので、複合体の化学的安定性はアルミナ単味と同等と言えるであろう。高温曲げ強度も 600°C 程度までは、一般のアルミナに比較しうる値を示している。

5. 総 括

アルミナと鉄の粉末を混合し、ホットプレス法により複合焼結体を作製し、その各種特性について検討した。その結果は以下のとおりである。

(1) アルミナ-鉄複合体の最適ホットプレス温度は 1550°C 程度である。

(2) 鉄添加量が 20 wt% まではほぼ理論密度まで密化するが、それ以上では相対密度が次第に低下する。

(3) 複合体中では単味に比べてアルミナの粒成長が大きく、また鉄粒子のまわりには熱膨張差による空間が存在する。

(4) X線回折によると、焼結体中の鉄とアルミナの反応は認められない。

(5) 破壊靱性は鉄添加量とともに増加し、鉄 50 wt% では $K_{IC}=4 \text{ MN/m}^{3/2}$ 近くに達する。

(6) ビッカース硬度は鉄 10 wt% 添加あたりで急速な低下を示し、それ以上でもやや低下の傾向にある。

(7) アルミナ焼結体ディスクに対する比摩耗量は、鉄添加量とともに増加するが、鉄 40 wt% までは窒化ケイ素に匹敵する $10^{-7} \text{ mm}^3/\text{kgf}$ 以下の比摩耗量である。

(8) 研削抵抗は鉄を添加することによりかなり減少し、特に、鉄 30 wt% 複合体の接線方向の研削抵抗はアルミナ単味の 1/10 程度まで低下した。

(9) 鉄 20 wt% 複合体の沸騰硫酸による腐食試験では、最初の数分間に表面の鉄が溶出するのみで、それ以降はほとんど変化しない。

(10) 鉄 20 wt% 複合体の高温強度は、600°C までは徐々に、それ以上の温度ではやや急速に低下する。

文 献

- 1) 奥田 博, “第 4 回次世代産業技術シンポジウム——ファインセラミックス——”, 日本産業技術振興協会 (1986) pp. 229-38.
- 2) 小泉光恵, 材料, 36, 313-19 (1987).

- 3) 上垣外修己, 日本金属学会会報, **24**, 480-84 (1985).
 - 4) 木下 実, 松村治行, 岩佐美喜男, 速水諒三, 窯協, **89**, 302-09 (1981).
 - 5) J. J. Petrovic, L. A. Jacobson, P. K. Talty and A. K. Vasudevan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 113-16 (1975).
 - 6) 岩佐美喜男, 近藤 功, 渡辺隆司, 窯協, **94**, 1081-86 (1986).
 - 7) 岩佐美喜男, 樋端保夫, 窯協, **94**, 336-43 (1986).
 - 8) 松井正己, 機械の研究, **38**, 373-79 (1986).
 - 9) 岩佐美喜男, 樋端保夫, 吉村 茂, 小林英一, 窯協, **93**, 73-80 (1985).
-