研 究

放電プラズマ焼結法による Al_2O_3 -cBN 傾斜材料の作製

堀田 幹則, 後藤 孝

東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.

Preparation of Al_2O_3 -cBN Functionally Graded Material by Spark Plasma Sintering

Mikinori Hotta and Takashi Goto

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

Received January 25, 2008

SYNOPSIS

Al_2O_3 -cBN functionally graded material (FGM) was synthesized by spark plasma sintering (SPS) using powder compact with graded compositions containing 0 to 20 vol% cBN under a uniaxial pressure of 100 MPa. Densification, phase transformation of cBN, microstructure, hardness and fracture toughness of the FGM were investigated. Al_2O_3 -cBN FGM with relative density of more than 99% was prepared at 1300°C for 600 s. No obvious interface between Al_2O_3 and cBN layers was observed, and cBN particles were uniformly dispersed in an Al_2O_3 matrix. Vickers hardness and fracture toughness continuously increased with cBN content, and reached to 28 GPa and 5 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ respectively at the surface layer.

KEY WORDS

functionally graded material, cubic boron nitride, alumina, spark plasma sintering, cutting tool

1 緒 言

切削工具には、チップ、ドリル、フライス、エンドミルなどがある。これら工具の刃先は、切削加工における被削材との磨耗により、高温・高圧の過酷な環境下にさらされる¹⁾。したがって、切削工具材料に要求される基本的な特性は、高い硬さと破壊靱性、優れた化学的安定性である。現在、工具材料として広く用いられている代表的なものには、高速度鋼、超硬合金、サーメット、セラミックス、立方晶窒化ホウ素 (cBN)、ダイヤモンドなどがある。近年の高速・高能率加工の要求に対する回転速度の向上により、工具刃先温度が上昇することなどで、セラミックス工具が広く用いられている。特に Al_2O_3 は、硬さが高く、原料も安価であり、鉄との化学反応が少ないことから、主に鋳鉄の仕上げ切削加工に適している。cBN は、ダイヤモンドに次ぐ高い硬さと熱伝導率、ダイヤモンドよりも優れた熱的安定性、鉄との低い化学反応性を有している。cBN は、これらの特性を生かして、難削性の焼入れ鋼や鋳鉄の高速切削加工に広く用いられている²⁾。しかし、B と N の強い共有結合性と低い自己拡散係数のために、緻密な cBN 焼結体を得ることは困難である。さらに、cBN は高温で硬さの低い六方晶窒化ホウ素 (hBN) へ容易に変態する³⁻⁵⁾。

そこで、工具材料用の高密度な cBN 焼結体は、一般的に Al や Ti, Co などの金属または TiN や TiC などのセラミックスを結合材として添加し、高温かつ数 GPa 以上の超高压下での焼結によって作製されている⁶⁻⁹⁾。このような超高压を用いることなく、100 MPa 以下の通常のホットプレス条件下での焼結によって緻密な cBN 焼結体を得ることができれば、工業的に極めて有用である^{10,11)}。

cBN やセラミックス工具は、高い硬さを有しているが、その靱性は超硬合金やサーメットよりも劣る。そこで、セラミックスと cBN をコンポジット化することで、高い硬さと靱性を兼ね備えた機械的や熱的特性に優れた工具材料の開発が期待される。しかし、難焼結性物質である cBN を比較的多量に含有したコンポジット材料では、緻密化が達成しにくくなり、残留した気孔が欠陥となることで工具材料の耐欠損性が低下する。そこで、工具材料の表面層付近に cBN 粒子を高含有化させた Al_2O_3 -cBN コンポジットを作製することにより、硬さと靱性を向上させ、耐欠損性の低下も防ぐことが期待できる。さらに、組成の傾斜化により、コーティング工具のような膜と母材の接合界面が存在しないため、剥離やクラックなどの欠陥の発生は起こりにくい¹²⁻¹⁴⁾。

放電プラズマ焼結 (SPS) プロセスは, 直流パルス電流をグラファイト製のダイおよびパンチに直接通電して加熱するため, 試料を急速に加熱できる¹⁵⁾. そこで, 高温における粒成長が抑制され, より微粒のままで緻密化が促進されることから, 難焼結性物質であるcBNの高密度化が期待される. これまで, 多くの難焼結性酸化物, 窒化物, 炭化物のセラミックスが緻密化されている¹⁶⁻²⁰⁾. また, 焼成時間が短いことから, cBNからhBNへの変態を抑制できる.

本研究では, SPS法を用いて, 加圧力100 MPaの条件下でAl₂O₃とcBN粉末からAl₂O₃-cBNコンポジットを作製し, 得られたコンポジットの緻密化と変態に及ぼす焼成温度とcBN添加量の影響を調べた. さらに, 緻密で変態を抑制したAl₂O₃-cBN傾斜材料を作製し, 微細組織, 硬さ, 破壊靱性を調べた.

2 実験方法

出発原料として, Al₂O₃粉末(TM-DAR, 大明化学工業㈱, 粒径0.2 μm)およびcBN (SBN-F, 昭和電工㈱, 粒径2.8 μm)粉末を用いた. これら粉末を0, 5, 10, 15, 20 vol% cBNの各組成となるように秤量し, メノウ乳鉢を用いてエタノール中で混合した. この混合粉末を乾燥させ, 目開きサイズ150 μmの篩に通した. 得られた混合粉末を内径10 mmのグラファイト製ダイに試料の厚みが3 mmとなるように充填した. そして, 放電プラズマ焼結装置 (SPS-210LX, SPSシンテックス㈱)を用いて, 温度1300~1600°C, 保持時間600 s, 真空中, 加圧力100 MPa, 昇温速度1.7°C/sの条件で焼結させた. また, 0, 5, 10, 15, 20 vol% cBNの各組成の混合粉末を積層させた圧粉体を作製し, 同様にSPS法を用いて焼結させた. 焼成温度については, グラファイト製ダイの表面を放射温度計により測定した. SPSプロセス中での試料の収縮を連続的に測定した. 試料における結晶相およびcBNからhBNへの変態を粉末X線回折法 (XRD, Geigerflex, (株)リガク)を用いて調べた. 試料のバルク密度をアルキメデス法により測定し, Al₂O₃ (3.99 g/cm³)²¹⁾とcBN (3.49 g/cm³)²²⁾の理論密度を用いて, 試料の相対密度を算出した. 1 μmのダイヤモンドスラリーで研磨した後の試料を走査型電子顕微鏡 (SEM, S-3100H, 日本電子㈱)により観察した. 室温での試料の硬さ (Hv) および破壊靱性 (K_{IC}) をピッカース硬さ試験機 (HM-221, (株)ミットヨ)を用いて測定した. 試料の研磨面に対して荷重Pを0.98 Nおよび9.8 Nとしてピッカース圧子圧入を行った. Indentation-Fracture法を用いて, クラック長cを測定し, 式(1)により破壊靱性を算出した²³⁾.

$$K_{IC} = 0.073 \times \left(P/c^{1.5} \right) \quad (1)$$

3 実験結果および考察

Fig.1に, 800~1400°Cおよび1400°Cでの保持600 sの焼結過程におけるAl₂O₃および5~20 vol%のcBNを添加したAl₂O₃-cBNコンポジットの各試料の変位を示す. Al₂O₃単体の収縮は, 900°C付近で開始し, 約1250°Cで完了した. これに

対して, Al₂O₃-cBNコンポジットの収縮開始温度は1050~1100°Cであり, Al₂O₃単体よりも上昇し, cBN添加量の増加とともに高くなった. Al₂O₃-cBNコンポジットの収縮完了温度は1350~1400°Cとなり, Al₂O₃単体よりも高くなった.

1300~1600°C, 保持600 sの条件で得られたAl₂O₃-20 vol% cBNコンポジットのXRD測定の結果から, 1400°CでhBN相のピークが検出された. よって, Al₂O₃-cBNコンポジットでのcBNからhBNへの変態は1400°Cで開始されたことがわかった. また, Al₂O₃とcBNとの間の反応物は1300~1600°Cでは認められなかった. cBN-Al系コンポジットに関するこれまでの研究では, AlNやAlB₂, α-AlB₁₂が第二相として生成した^{6,24,25)}. また, 我々の研究において, TiNやTiCをcBNに添加すると, Ti基化合物がBNと反応してTiB₂を形成した. これらの化合物層によって, 熱的・機械的性質が低下することが知られている.

Fig.2に, 1200~1400°C, 保持600 sで得られたAl₂O₃およびAl₂O₃-cBNコンポジットの相対密度に及ぼすcBN添加量の影響を示す. 1200°Cにおいて, Al₂O₃の相対密度は99.7%であった. Al₂O₃にcBNを10~20 vol%添加すると, Al₂O₃-cBNコンポジットの密度は約85%に低下した. Martinezらも, WC-Co超硬合金にcBNを添加することによって, WC-Coの緻密化が阻害されることを報告している¹¹⁾. 1300~1400°Cにおいて, 5~20 vol%のcBNを添加したAl₂O₃-cBNコンポジットの密度は, Al₂O₃単体よりもやや低下したが, いずれも98%以上に達した. 以上の結果から, cBNを変態させずに緻密なAl₂O₃-cBNコンポジットを作製するための最適な焼成温度は1300°Cであることがわかった.

SPS法を用いた1300°C, 600 sでの焼成時における0~20 vol% cBNの各組成粉末を積層させた圧粉体の変位をFig.3に示す. 積層圧粉体の収縮は約1000°Cで開始し, 1300°Cで完了した. 得られた試料の相対密度は99.1%であり, 緻密な組成傾斜材料が作製された.

Fig.1 Effect of sintering temperature on the displacement of Al₂O₃ and Al₂O₃-cBN composites at 800–1400°C, and the time dependence of isothermal displacement at 1400°C up to 600 s.

Fig.2 Effect of cBN content on the relative density of Al_2O_3 and Al_2O_3 -cBN composites prepared at 1200–1400 °C for 600 s.

Fig.3 Effect of sintering temperature on the displacement of powder compact with graded compositions containing 0–20 vol% cBN at 800–1300 °C, and the time dependence of isothermal displacement at 1300 °C up to 600 s.

1300 °C, 600 s で得られた Al_2O_3 -cBN 傾斜材料の断面に対する XRD 図形を Fig.4 に示す。同じ焼結条件で得られた Al_2O_3 -20 vol% cBN コンポジットでの XRD の結果と同様に、組成傾斜試料では hBN 相は同定されなかった。また、 Al_2O_3 と cBN との間の反応物は確認されなかった。

Fig.5 に、1300 °C, 600 s で得られた Al_2O_3 -cBN 傾斜材料における組成傾斜層の最表面付近および組成傾斜層と Al_2O_3 層との界面付近の断面の SEM 写真を示す。黒い部分が BN 粒子である。Fig.5 (a), (b) に示すように、cBN 粒子は Al_2O_3 マトリックス中に均一に分散し、気孔はほとんど観察されなかった。角状の cBN 粒子が残存し、 Al_2O_3 と密着していた。これは、cBN が Al_2O_3 マトリックスと反応していないことを示唆している。Fig.5 (c) に示すように、組成傾斜層と Al_2O_3 層の界面において気孔やクラックは存在せず、コンポジット中に cBN 粒子が組成傾斜して含有していた。

Fig.4 XRD pattern of the cross section of Al_2O_3 -cBN FGM prepared at 1300 °C for 600 s.

Al_2O_3 -cBN 傾斜材料断面のビッカース硬さと破壊靱性に及ぼす傾斜組成層表面からの距離の影響を Fig.6 に示す。 Al_2O_3 層のビッカース硬さは約 22 GPa であった。5～20 vol% cBN を含有した組成傾斜層での硬さは 25～28 GPa に達し、cBN 含有量の多い表面に近づくにつれて、硬さは連続的に向上した。cBN-WC/Co 系コンポジットでは、cBN を添加すると、ビッカース硬さは 21～24 GPa から 22～25 GPa に向上した¹¹⁾。cBN-TiN-Al 系コンポジットでも、cBN 添加量を増加させるにつれて硬さは増加し、cBN 量 75 vol% で 30 GPa を示した⁶⁾。破壊靱性は、 Al_2O_3 層で約 $3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を示した。cBN 含有量の多い表面に近づくとともに破壊靱性は向上し、最表面の 20 vol% cBN を含有した層では約 $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ に達した。cBN を含む組成傾斜層では、硬い cBN 粒子を避けたクラックの偏向が観察されたことから、cBN 添加によるクラック偏向が高靱化の原因と考えられる。cBN-WC/Co 系コンポジットでは、cBN を添加すると、靱性は $6.0 \sim 7.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ から $10.5 \sim 15.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ に増加した¹¹⁾。

4 ま と め

0～20 vol% cBN の各組成粉末を積層させた圧粉体から、放電プラズマ焼結法を用いて、加圧力 100 MPa の条件下で Al_2O_3 -cBN 傾斜材料を作製し、緻密化、相変態、微細組織、硬さ、破壊靱性を調べた。積層圧粉体の収縮は 1000 °C で開始し、1300 °C で完了した。1300 °C, 600 s で得られた傾斜材料は、相対密度 99% 以上の緻密で、cBN から hBN への変態が認められなかった。cBN 粒子が Al_2O_3 マトリックス中に均一に分散し、組成傾斜層と Al_2O_3 層との界面には気孔やクラックは存在しなかった。 Al_2O_3 -cBN 傾斜材料のビッカース硬さは、cBN 含有量の増加にともない連続的に向上し、最表面の 20 vol% cBN の組成層では約 28 GPa に達した。破壊靱性は、 Al_2O_3 層での $3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ から組成傾斜層での $3 \sim 5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ に向上した。20 vol% の cBN を含む最表面の組成層では約 $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ となった。

Fig.5 SEM images of the cross section (a): surface area, (b): a higher magnification of (a), (c): Al_2O_3 -cBN FGM (left side)/ Al_2O_3 (right side) interface area of the FGM prepared at 1300°C for 600 s.

謝 辞

本研究は、日本学術振興会・科学研究費の若手研究(スタートアップ)(No. 18860009)、三菱マテリアル(株)、日本学術振興会・アジア研究教育拠点事業および日本学術振興会・グローバルCOEプログラム・材料インテグレーション国際教育研究拠点の援助を受けて行われたものである。

文 献

1) P.A.Dearnley: "Rake and Flank Wear Mechanisms of Coated

Fig.6 Changes in Vickers hardness and fracture toughness of cross section of Al_2O_3 -cBN FGM prepared at 1300°C for 600 s as a function of distance from the surface.

and Uncoated Cemented Carbides", Transactions of the ASME. Series H, J. Eng. Mater. Technol., **107**(1985)68-82.

- 2) R.H.Wentorf, R.C.DeVries and F.P.Bundy: "Sintered Superhard Materials", Science, **208**(1980)873-880.
- 3) F.P.Bundy and R.H.Wentorf: "Direct Transformation of Hexagonal Boron Nitride of Denser Forms", J. Chem. Phys., **38**(1963)1144-1149.
- 4) F.R.Corrigan and F.P.Bundy: "Direct Transitions among the Allotropic Forms of Boron Nitride at High Pressure and Temperatures", J. Chem. Phys., **63**(1975)3812-3820.
- 5) V.L.Solozhenko, V.Z.Turkevich and W.B.Holzappel: "Refined Phase Diagram of Boron Nitride", J. Phys. Chem. B, **103**(1999) 2903-2905.
- 6) X.Z.Rong, T.Tsurumi, O.Fukunaga and T.Yano: "High-Pressure Sintering of cBN-TiN-Al Composite for Cutting Tool Application", Diam. Relat. Mater., **11**(2002)280-286.
- 7) E.Benko, J.S.Stanislaw, B.Krolicka, A.Wyczasany and T.Barr: "cBN-TiN, cBN-TiC Composite: Chemical Equilibria, Microstructure and Hardness Mechanical Investigations", Diam. Relat. Mater., **8**(1999)1838-1846.
- 8) P.Klimczyk, E.Benko, K.Lawniczak-Jablonska, E.Piskorska, M.Heinonen, A.Ormaniec, W.Gorczyńska-Zawislan and V.S.Urbanoich: "Cubic Boron Nitride-Ti/TiN Composites: Hardness and Phase Equilibrium as Function of Temperature", J. Alloy Compd., **382**(2004)195-205.
- 9) F.Ueda, M.Yageta and I.Tajima: "Microstructure and Mechanical Properties of cBN-TiN Composite", J. Hard Mater., **2**(1991)233-243.
- 10) H.Moriguchi, K.Tsudoku and A.Ikegaya: "When Diamonds and CBN are a Driller's Best Friends", Metal Powder Report, **59** (2004)26-30.
- 11) V.Martinez and J.Echeberria: "Hot Isostatic Pressing of Cubic

- Boron Nitride-Tungsten Carbide/Cobalt (cBN-WC/Co) Composites: Effect of cBN Particle Size and Some Processing Parameters on their Microstructure and Properties", J. Am. Ceram. Soc., **90**(2007)415-424.
- 12) T.Tsuda, A.Ikegaya, K.Isobe, N.Kitagawa and T.Nomura: "Development of Functionally Graded Sintered Hard Materials", Powder Metall., **39**(1996)296-300.
- 13) K.Uchino, A.Ikegaya, T.Nomura, T.Miyagawa and H.Kaneta: "Study on the Composition Graded Cemented Carbides/Steel Composite by Spark Plasma Sintering", J. Jpn Soc. Powder Powder Metallurgy, **43**(1996)472-477.
- 14) A.Ikegaya, K.Uchino, T.Miyagawa and H.Kaneta: "Study on the Composition Graded Cemented Carbide/Steel by Spark Plasma Sintering", Functionally Graded Materials 1996, Elsevier, (1997)361-366.
- 15) M.Tokita: "Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology", J. Soc. Powder Technol., Jpn., **30** (1993)790-804.
- 16) J.Tatami, M.Iguchi, M.Hotta, C.Zhang, K.Komeya, T.Meguro, M.Omori, T.Hirai, M.E.Brito and Y.-B.Cheng: "Fabrication and Evaluation of Ca- α SiAlON Nano Ceramics", Key Engineering Materials, **237**(2003)105-110.
- 17) D.Hiratsuka, J.Tatami, T.Meguro, K.Komeya, I.Hayashi, J.F.Yang and M.Omori: "Fabrication and Evaluation of β -SiAlON Nano Ceramics", Key Engineering Materials, **317-318**(2006)633-636.
- 18) Y.Zhou, K.Hirao, M.Toriyama and H.Tanaka: "Very Rapid Densification of Nanometer Silicon Carbide Powder by Pulse Electric Current Sintering", J. Am. Ceram. Soc., **83**(2000)654-656.
- 19) Z.Shen, M.Johnsson, Z.Zhao and M.Nygren: "Spark Plasma Sintering of Alumina", J. Am. Ceram. Soc., **85**(2002)1921-1927.
- 20) M.Suganuma, Y.Kitagawa, S.Wada and N.Murayama: "Pulsed Electric Current Sintering of Silicon Nitride", J. Am. Ceram. Soc., **86**(2003)387-394.
- 21) JCPDS, International Centre for Diffraction Data, No.10-173.
- 22) JCPDS, International Centre for Diffraction Data, No.25-1033.
- 23) B.R.Lawn and E.R.Fuller: "Equilibrium Penny-Like Cracks in Indentation Fracture", J. Mater. Sci., **10**(1975)2016-2024.
- 24) X.Z.Rong and O.Fukunaga: "Sintering of Cubic Boron Nitride with Added Aluminum at High Pressure and High Temperatures", in Advanced Materials '93, I/B, edited by M.Homma et al., Elsevier Science B.V., Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **14B**(1994)1455-1458.
- 25) X.Z.Rong and T.Yano: "TEM Investigation of High-Pressure Reaction-Sintered cBN-Al Composites", J. Mater. Sci., **39** (2004)4705-4710.