研 究

Al₂O₃-SiC-TiC 黒セラミックスの諸性質*

勝 村 祐 次**, 浅 川 睦 雄**
満 田 哲 也**, 鈴 木 寿***

Yuji Katsumura, Mutsuo Asakawa, Tetsuya Mitsuda and Hisashi Suzuki: Studies on the Properties of Al₂O₃-SiC-TiC Black Ceramics.

It was previously reported by the authors that the cutting performance of TiC, SiC and SiC whisker contained Al₂O₃ based black ceramics was quite unique and different in each other. Then the properties of combined ceramics having 25 vol% of SiC and TiC were studied. It was found that the properties such as strength, resistance to oxidation, interfacial reaction between ceramics and work, and cutting performance for S48C and Inconel 600 were regularly changed according to SiC/TiC volume ratios. The reason was in the fact that, in combined black ceramics, SiC and TiC particles coexisted in the structure, and mullite and Al₂TiO₅ also coexisted in the scale.

(Received June 30, 1988)

I 緒 言

著者らは、Al₂O₃-SiC セラミックスに関して一連の研究を行ってきたが、その結果によると、例えば Al₂O₃-SiC セラミックス工具の切削性能は、Al₂O₃-TiC セラミックスと Al₂O₃-SiC ウィスカセラミックス工具の中間にあることが判明した¹⁾。すなわち、逃げ面摩耗は三種の工具のうち TiC 添加セラミックス工具が最も優れ、SiC ウィスカ添加セラミックス工具が最も劣った。また、境界摩耗はこの逆となることが分かった。したがって、各セラミックス工具は、被削材の種類と切削条件に依存して、それぞれ優れた切削性能を示すと思われた。また、SiC, SiC ウィスカ, TiC を Al₂O₃ に複合添加すれば、各セラミックスの特徴を具備したセラミックス工具が得られる可能性があり、このような工具は実際にも極めて有用と思われた。よって、ここではこの例として、SiC と TiC を複合添加した黒セラミックスを取り上げ、その性質のあらましを調べることにした。

II 試料および実験方法

粒度約 0.3 μm の Al₂O₃ 粉末と SiC 粉末、および粒度約 1.0 μm の TiC 粉末を原料とし、170 ks、湿式ボールミルにより SiC と TiC とを種々の体積比（合計量は 25 vol%）で Al₂O₃ 粉末に複合添加した。次いで Al₂O₃-25vol%(SiC+TiC) 混合粉を乾燥後、大気中、Ar 気流中、49 MPa の圧力でホット・プレスし、種々の組成の 35×35×6mm³ 寸法の板材を焼結した。ホット・

プレス温度は、Al₂O₃-25vol%SiC については 2123K、Al₂O₃-25vol%TiC については 2023K とし、複合添加セラミックスの場合は TiC 量に比例して 2123K から 2023K へと低下させた。複合セラミックスのホット・プレス温度をこのように変化させることにより、十分に緻密化することを予備試験によって確かめた。ホット・プレス時間は、いずれの場合も 3.6 ks とした。

各板材より所定寸法の試片を切り出し、まず組織観察、JIS による抗折力試験（寸法、3×4×35 mm³; スパン、30 mm）などを行った。次に大気中、1673K×3.6ks の酸化試験、さらには純 Ni 板とセラミックスとを 30MPa の圧力、1273K×3.6ks の条件下で拡散接着²⁾させ、セラミックス側に生じる反応層の厚さ測定などを行った。鋼 (S48C) やインコネル600に対する切削試験（工具形状、SNGN 120408）も実施し、諸性質に及ぼす SiC/TiC 量比（体積比）の影響を調べた。

III 実験結果

Photo. 1(a~c) に Al₂O₃-SiC-TiC セラミックスの破面組織例を揚げた。(a) は SiC のみを添加、(b) は SiC と TiC を 12.5vol% ずつ複合添加、(c) は TiC のみを添加したセラミックスの組織である。Al₂O₃ 粒度は (a) がやや粗粒、(b) はやや微粒で (c) はその中間の粒度を示すが、いずれも Al₂O₃ 粒度約 1.5~2 μm で、それほど

* 昭和63年6月30日受理。

** 東芝タンガロイ(株)、〒235 横浜市新杉田町8。

*** 千葉工業大学工学部、〒275 習志野市津田沼2-17-1

大差はない。Photo. 1(b) に対応する試料の x 線回折図は Fig. 1 の通りで、組織中に SiC と TiC とが存在していることが明らかである。このことはここで調べた他の複合添加セラミックスについても同様であり、組織中

Photo. 1 SEM micrographs of fractured surface of Al₂O₃-25 vol% (SiC+TiC) ceramics. (a) Al₂O₃-25 vol% SiC, (b) Al₂O₃-12.5 vol% SiC-12.5 vol% TiC, (c) Al₂O₃-25 vol% TiC.

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Al₂O₃-12.5 vol% SiC-12.5 vol% TiC ceramics.

Fig. 2 Transverse-rupture strength of Al₂O₃-25 vol% (SiC+TiC) ceramics.

の SiC と TiC の量比は添加量比に対応するものであった。二種の炭化物が共存することは、SiC と TiC とが相互にほとんど反応しない³⁾ ことから当然である。

Fig. 2 は抗折力 (σ_m) 測定結果を示す。Al₂O₃-SiC セラミックスの $\sigma_m \approx 1$ GPa は、TiC 添加量の増加と共にほぼ直線的に低下し、複合添加セラミックスの σ_m は、1~0.85 GPa の範囲にあることが分かる。すなわち、複合添加セラミックスの σ_m は、Photo. 1(b) に示した SiC と TiC との共存組織からも推定できるように、混合則に従って変化する。硬さ測定の結果をここでは示さないが、いずれのセラミックスも $H_v \approx 2200$ とほぼ同等の硬さを示した。

酸化試験後に生じたスケール（酸化物層）の厚さ測定

Fig. 3 Thickness of scale of Al₂O₃-25 vol% (SiC+TiC) ceramics. Oxidized in air at 1673 K for 3.6 ks.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns on scale after oxidizing Al₂O₃-12.5 vol% SiC-12.5 vol% TiC specimen at 1673 K for 3.6 ks.

Fig. 5 Thickness of reaction layer formed in Al_2O_3 -25 vol% $(\text{SiC}+\text{TiC})$ ceramics. Diffusion couple of pure nickel and ceramics was made by keeping at 1273 K for 3.6 ks under 30 MPa.

Photo. 2 Optical micrographs of reaction layers. (a) Al_2O_3 -25 vol% SiC , (b) Al_2O_3 -12.5 vol% SiC -12.5 vol% TiC , (c) Al_2O_3 -25 vol% TiC ceramics. Refer to Fig. 5.

結果は Fig. 3 に示す通りとなり, スケールの厚さは TiC 量の増加と共に, この場合もほぼ直線的に変化(増加)し, 耐酸化性が急速に低下する. 既報の結果⁴⁾によると, Al_2O_3 - SiC セラミックスでは生じるスケールが緻密なムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 相であるために耐酸化性が著しく優れるのに対し, Al_2O_3 - TiC セラミックスでは Al_2TiO_5 と TiO_2 とが混相状態にある多孔質のスケールを生じるために耐酸化性が極めて低下することが分かっている. ところで, 複合セラミックスのスケール中には, Fig. 4 に示すように, 上記二種の複合酸化物が存在する*. したがって, Fig. 3 の結果も当然な結果となり, この場合も混合則が成立する.

Fig. 6 Effects of TiC content on flank wear (V_B) and crater wear (K_T) in turning tests of steel (S48C). Cutting conditions, indicated.

Photo. 3 The appearance of crater wear (a) and flank wear (b) of ceramics tools. Turning tests of steel (S48C) for 600s were made.

* Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 の擬三元系化合物として $\text{Al}_4\text{Ti}_2\text{SiO}_{12}$ が知られているが, ここではこの種の相は認められなかった.

Fig. 7 Effects of TiC content on flank notch wear (V_N) and cutting time to fracture of tools in turning of Inconel 600. Cutting conditions, indicated.

Fig. 5 は、複合添加セラミックスと純 Ni 板とを拡散接着させた時に、セラミックス側に生じる反応層の厚さを測定した結果である。反応層の厚さは Al₂O₃-SiC セラミックスで最大となり、TiC 量と共にそれは減少し、Al₂O₃-TiC セラミックスでは見られなくなる。本結果も上記の諸結果からはほぼ推定可能な結果であるが、反応層の厚さ変化は直線から僅かにずれている。Photo. 2 には Fig. 5 に対応する反応層の組織例を示した。

Fig. 6(a, b) には、S48C を 5m/s で 600s 間旋削時の逃げ面摩耗 (V_B) と、すくい面摩耗 (K_T) とを示し、Photo. 3(a~c) にはその時の各工具の摩耗状態を示した。 V_B も K_T も TiC 量と共に減少するが、それらは直線的な減少を示さない (Fig. 6)。 V_B や K_T は被削材とセラミックスとが反応しやすい (反応層の厚さが大) 場合ほど大となることを考えると、Fig. 6 の結果は Fig. 5 の結果によく対応していることが分かる。Fig. 7 はインコネル600を 2m/s で旋削した時の結果で、(a) は 120s 間切削後の境界摩耗 (V_N) を、(b) は工具が欠損するまでの切削時間を示す。 V_N は工具の耐酸化性や耐すくとり摩耗性が低い場合ほど増加するので、TiC 量の増加と共に V_N が大となるのは当然の結果として良い。

IV 考 察

Al₂O₃ に SiC, SiC ウィスカ, TiC を添加したセラミックス工具は、それぞれ特徴のある切削性能を示すことに着目し、ここでは Al₂O₃-25vol%(SiC+TiC) セラミックスの性質を調べてみた。これは、炭化物を複合添加すると、本研究の場合は Al₂O₃-SiC と Al₂O₃-TiC セラミ

ックスの双方の性質を兼ね備したセラミックスが得られ、実際にも有用と思われたからであるが、得られた結果は上記の通りとなった。すなわち複合添加セラミックスの性質は、SiC/TiC 量比に依存して両セラミックスの中間の値を示すことが確かめられた。

Al₂O₃-25vol%(SiC+TiC) セラミックスの性質が 25 vol%SiC と 25vol%TiC セラミックスの中間の性質を示した理由については、既に触れているように、SiC と TiC 粒子とが組織中にそれぞれ共存し、さらにスケール中には SiC, TiC の酸化に基づくそれぞれムライト (3Al₂O₃·2SiO₂) と、Al₂TiO₅, TiO₂ とが同様に共存することにあるとしてよいと思う。具体的に言えば、複合セラミックスの σ_m が TiC 量の増加と共に低下したのは、TiC 量の増加と共に TiC 粒の凝集 (偏析) による粗粒の TiC 粒が生じ、これが破壊の起源となりやすくなるためであり、TiC 量の増加と共に耐酸化性が低下したのはスケール中に多孔質の Al₂TiO₅ や TiO₂ が多量に生じるようになるためである。反応層の厚さが TiC 量と共に減少したのは、SiC セラミックスでは反応層が生じやすいのに対し、TiC セラミックスでは反応層を全く生じないことから特に問題はない。但し、その厚さ変化が TiC 量に対して、直線の変化からわずかにずれた理由は良く分からない。

S48C 旋削時の V_B , K_T は反応層の厚さが大となるセラミックスほど大となったが、この理由は既に述べた。インコネル600旋削時の V_N が TiC 添加量と共に大となり、したがって工具寿命が短くなる理由についても既に述べている。

以上の通り、SiC と TiC とを複合添加したセラミックスの性質は、SiC 添加セラミックスの性質と TiC 添加セラミックスの性質に対して、混合則を適用することによってほぼ合理的に理解できることが分かった。このことは SiC ウィスカと TiC との複合添加セラミックスの場合も同様となることを示すが、SiC と SiC ウィスカとの複合添加セラミックスの場合は相互反応を示す故に、必ずしもそうではなく、興味あるセラミックスの得られることを示唆する。

V 結 論

SiC と TiC を複合添加し、ホット・プレスした Al₂O₃-25vol%(SiC+TiC) セラミックスの諸性質を調べ、以下の諸結果を得た。

- (1) 抗折力および耐酸化性は、TiC 添加量の増加と共に減少する。但し、硬さは TiC 量に関係しない。
- (2) 純 Ni との界面反応性は、TiC 量の増加と共に著しく抑えられた。このことは被削材との反応性も同様となることを示すが、実際に S48C 旋削時の逃げ面摩耗やすくい面摩耗量は TiC 量の増加と共に急速に減少す

ることが示された. インコネル 600 旋削時の境界摩擦量は TiC 量の減少と共に著しく改良され, 長寿命工具が得られるようになった.

- (3) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(SiC+TiC)}$ セラミックスの諸性質は, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ セラミックスの性質に対して, 混合則を適用することにより, 理解できると考えられた. この理由は, 複合セラミックス中には SiC と TiC とが互いに反応することなく共存すること, また, 生じるスケール中には両セラミックスに特有なムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) と Al_2TiO_5 とが同様に共存すること

にある.

文 献

- 1) 勝村, 小林, 小堀, 鈴木: 粉体および粉末冶金, **35**(1988), 799.
- 2) 勝村, 満田, 小堀, 鈴木: 粉体および粉末冶金, **36**(1989), 65.
- 3) H. Endo, K. Tanemoto and H. Kubo: Internat. Symposium and Exhibition on Science and Technology of Sintering, abstract (1987), 72.
- 4) 勝村, 小堀, 鈴木: 粉体および粉末冶金, **34** (1987), 522.

新 入 正 会 員

(平成元年 4 月 1 日現在)

氏 名	卒業学校	卒業 年次	会 員 番 号	専 門	勤 務 先	現 住 所
草 野 峰 晴	九 工 大	49	113035		706 玉野市日比6-1-1 三井金属鉱業(株)日比製煉所技術課 0863-81-3180	706 玉野市日比1-4-1 0863-81-2252
熊 谷 幹 人	(在学中)		113036	切削加工	921 石川県金沢南局区内野々市町扇が丘7-1 金沢工業大学 0762-48-1000	921 石川県石川郡野々市町本町3-16-5 清明寮 0762-46-6901
河 野 雅 昭	(在学中)		115069	鉄鋼材料	812 福岡市東区箱崎6-10-1 九州大学 工学部 鉄鋼冶金学教室 092-641-1101	812 福岡市博多区上牟田1-16-1 092-411-0588
佐 藤 匡	工学院大	56	121066		270-03 千葉県東葛飾郡関宿町元町487 (株)日本フィラーメタルズ技術課 0471-96-2551	278 野田市野田788 青砥アパート 1 号室 0471-22-1303
清 水 和 也	明 治 大	63	122049	工業化学	252 藤沢市桐原町 9 タイホー工業(株)中央研究所 0466-44-3531	245 横浜市泉区和泉町4735 タイホー工業(株)戸塚寮 045-802-3500
庄 司 勝 雄	労働大	39	122050	焼結工程	950 新潟市小金町3-1 三菱金属(株)新潟製作所含油軸受課	950 新潟市松和町9-7 025-275-7343
渋 江 和 久	京 大		122051	金属材料	455 名古屋市港区千年3-1-12 住友軽金属工業(株)技術研究所金属材料研究部 052-651-2113	468 名古屋市天白区井口1-1605 三旺M第2 植田 A-501 052-803-9688
鈴 木 省 伍	千 葉 大	47	123036	セラミックス	252 藤沢市土棚 8 (株)いすゞセラミックス研究所材料研究室 0466-45-2612	242 大和市南林間5-5-11 0462-74-2420
鈴 木 敏 正	東 工 大	54	123037	電子材料工学	345 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台4-1 日本工業大学 システム工学科 0480-34-4111	344 春日部市増富339-3 048-754-4137
鈴 村 良 典	名 工 大	63	123038	超硬合金	489 瀬戸市坊金町236-1 東海合金工業(株)技術開発部 0561-84-2611	463 名古屋市守山区上志段味1013 052-736-2993
高 田 純	広 島 大	58	131109	物 理 学	652 神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業(株)中央研究所電子材料グループ 078-681-6551	652 神戸市兵庫区吉田町1-1-3604 078-681-9408
高 田 忠 信	東京理科大	51	131110		328-03 栃木市国府町 1 三井鉱山(株)中央研究所第 5 グループ 0282-27-6841	323 小山市神鳥谷135-6 0285-25-7961
高 橋 清 造	横浜国大	52	131111	塑性加工	275 習志野市泉町1-2-1 日本大学 生産工学部 機械工学科 0474-73-1211	211 川崎市幸区北加瀬1329-1-301 044-588-8376
高 山 武 盛	東 北 大	52	131112	金属材料	573 枚方市上野3-1-1 (株)小松製作所 生産技術研究室 0720-40-6328	573 枚方市村野本町31-7 0720-49-2093
竹 淵 俊 樹	明 治 大	47	131113	材 料	182 調布市国領町8-2-1 JUKI(株)材料研究室 03-480-1123	215 川崎市麻生区岡上71-2-2-109 044-987-3678