

**TiC/AlN 基バインダレス硬質セラミックスの
合成とその機械的性質**

Synthesis of TiC/AlN-Based Binderless Hard Ceramics and
Their Mechanical Properties

2022 年

関根 崇

目次

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 第 1 章 | 序論 | 1 |
| 1. | バインダレス硬質セラミックス開発の必要性 | 1 |
| 2. | バインダレス硬質セラミックスの研究動向 | 4 |
| 3. | 本研究の目的および論文構成 | 8 |
| 第 2 章 | TiC-SiC バインダレスセラミックスの合成とその機械的性質 | 10 |
| 1. | 緒言 | 10 |
| 2. | TiC-SiC バインダレスセラミックスの焼結性・機械的性質と SiC 含有量・ 焼結温度の関係 | 11 |
| 2. 1 | 実験方法 | 11 |
| 2. 2 | 結果および考察 | 15 |
| 2. 2. 1 | 構成相・組織と SiC 含有量・焼結温度の関係 | 15 |
| 2. 2. 2 | 密度・ヤング率と SiC 含有量・焼結温度の関係 | 21 |
| 2. 2. 3 | 硬さと SiC 含有量・焼結温度の関係 | 24 |
| 2. 2. 4 | 破壊靱性値と SiC 含有量・焼結温度の関係 | 26 |
| 2. 2. 5 | 熱伝導率と SiC 含有量・焼結温度の関係 | 29 |
| 3. | TiC-SiC バインダレス焼結時の遷移金属炭化物添加が及ぼす焼結性および 焼結体の機械的性質への影響 | 31 |
| 3. 1 | 実験方法 | 31 |
| 3. 2 | 結果および考察 | 32 |
| 3. 2. 1 | 構成相への影響 | 32 |
| 3. 2. 2 | 密度への影響 | 36 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 3. 2. 3 | 焼結体のヤング率への影響 | 40 |
| 3. 2. 4 | 焼結体の硬さと結晶粒径への影響 | 42 |
| 3. 2. 5 | 焼結体の破壊靱性値への影響 | 46 |
| 4. | 結言 | 48 |
| 第 3 章 | AlN 基セラミックスの合成に対する TiC 複合化の効果 | 49 |
| 1. | 緒言 | 49 |
| 2. | 実験方法 | 51 |
| 3. | 結果および考察 | 52 |
| 3. 1 | AlN-TiC セラミックスの構成相 | 52 |
| 3. 2 | 密度・組織と TiC 含有量・焼結温度の関係 | 53 |
| 3. 3 | ヤング率と TiC 含有量の関係 | 59 |
| 3. 4 | 硬さ・破壊靱性値と TiC 含有量の関係 | 59 |
| 4. | 結言 | 63 |
| 第 4 章 | SiC を用いた AlN 基セラミックスの合成とその機械的性質 | 64 |
| 1. | 緒言 | 64 |
| 2. | 実験方法 | 65 |
| 3. | 結果および考察 | 67 |
| 3. 1 | AlN-SiC セラミックスの構成相 | 67 |
| 3. 2 | 密度・組織と SiC 含有量・焼結温度の関係 | 67 |
| 3. 3 | ヤング率と SiC 含有量・焼結温度の関係 | 73 |
| 3. 4 | 硬さ・破壊靱性値と SiC 含有量・焼結温度の関係 | 73 |
| 3. 5 | 熱伝導率と SiC 含有量の関係 | 74 |
| 4. | 結言 | 80 |

| | |
|---|------------|
| 第 5 章 WC との複合化による AlN 基セラミックスの強靱化の試み | 81 |
| 1. 緒言 | 81 |
| 2. 実験方法 | 82 |
| 3. 結果および考察 | 84 |
| 3.1 AlN-WC セラミックスの構成相 | 84 |
| 3.2 密度・組織と WC 含有量・焼結温度の関係 | 85 |
| 3.3 ヤング率と WC 含有量・焼結温度の関係 | 91 |
| 3.4 硬さ・破壊靱性値と WC 含有量・焼結温度の関係 | 91 |
| 3.5 熱伝導率と WC 含有量の関係 | 92 |
| 4. 結言 | 98 |
| 第 6 章 複合セラミックスにおける残留応力と破壊靱性値の関係 | 99 |
| 1. 緒言 | 99 |
| 2. 実験方法 | 102 |
| 3. 結果および考察 | 104 |
| 3.1 試料表面および断面の残留応力 | 104 |
| 3.2 残留応力と破壊靱性値の関係 | 112 |
| 4. 結言 | 114 |
| 第 7 章 総括 | 115 |
| 1. 結論 | 115 |
| 2. 展望 | 118 |
| 参考文献 | 119 |

図表一覧 131

研究業績 138

謝辞 142

第1章 序論

1. バインダレス硬質セラミックス開発の必要性

自動車のエンジンバルブや、航空機や産業機器のタービンなど、運転時に高温になる機器を構成する部品にはニッケルやチタン、コバルト等をベースとした耐熱合金が使用されている。近年、宇宙航空産業および自動車などの輸送機器産業における動力性能や燃費性能の開発競争が激化し、これらの機器部品の生産能力の向上が望まれている。そして、これに伴い、耐熱合金や鉄系合金の高速・高精度での加工を可能とする、切削工具材料の開発が求められている[1,2]。

上記の合金は、高温でも高い強度を持つことから、工具の摩耗や欠損を生じさせ易い、難削材料とされている[3-6]。このため、その切削工具には、高い硬さを持つWC-Co超硬合金やTiC基サーメットを用いる必要がある。しかし、WC-Co超硬合金は、原料となるWとCoが資源偏在リスクを抱えていることに加え、バインダとしての役目を担うCoが、硬さ、ヤング率、高温強度および耐食性の低下を引き起こすといった問題を生じさせる。また、TiC基サーメットは、原料の資源的制約は比較的少ないものの、焼結時にTiC単体と比べて硬さや耐食性が著しく劣るNiやMoなどの金属バインダを添加する必要があるため、高温環境下で硬さは低下し、酸化し易くもなる。これらのことから、金属バインダなしで資源偏在リスクのない基材を焼結する「バインダレス硬質セラミックス」を開発し、高速・高精度加工用の工具材料として実用化することが切望されている。

バインダレス硬質セラミックスの原料の候補としては、Table 1-1に示すような特性を持つ、炭化物、窒化物および酸化物が挙げられている。このうち、基材の有力候補となるのは、WCとTiCが考えられている。WCについては、TiCまたはTaCを添加、もしくはWC粉末自体を超微粒化するとバインダレス焼結が可能となることが知られてから[7, 8]、バインダレスでの焼結を試みる研究が数多くなされている[9-17]。TiCについては、高融点材料であることから、難焼結材料とされてきた。また、高い硬さと高い化学的安定性を持ち、鉄系合金に対

して優れた耐摩耗性を有するといった利点を持つ一方で、破壊靱性値と熱伝導率が低く、単体で工具材料とすることは困難とされてきた。しかし、通電加圧焼結法を用いればバインドレスで焼結可能であることが判明[34,35]してからは、他の炭化物と複合化することでTiCの欠点を補うといった試みが盛んに行われようになり、そこでは主に、高い硬さ・熱伝導率を持つSiCとの複合化が試みられている[35-41]。

一方、上記のような炭化物のみで構成されるセラミックスには、刃先温度が1000°Cを超える難削材の加工において、強度が低下するといった懸念がある。このため、高温でも硬さと強度の低下が少ない窒化物を基材として、これを炭化物と複合化する、新たなセラミックス工具材料の開発も進められている[42]。基材となる窒化物としては、耐熱性や高温強度に優れる Si_3N_4 と、高い熱伝導率を持つAlNが有望視されており、 Si_3N_4 については、炭化物との複合化を試みた研究例が既に数多く存在する[43-49]。また、硬さ、高温強度、耐摩耗性に優れていることから、 Si_3N_4 単体でも工具材料として実用化されている[50,51]。

以上のように、バインドレス硬質セラミックスの開発は進められているものの、TiCとSiCの複合化に関しては、焼結体の機械的性質・熱伝導率と組成比の関係、およびこの関係に対する第3炭化物添加の影響などを調査した研究例が少なく、WC系セラミックスと比べて、実用化に向けた調査が不十分といった問題がある。また、窒化物を基材とするセラミックス工具材料の開発では、耐熱性と高熱伝導率に優れるAlNの活用が進んでいない。これは、AlNの機械的性質が低いことと、AlNは焼結助剤の添加なしでは緻密に焼結することが困難な難焼結材料であることに起因する。AlNの焼結助剤には Y_2O_3 などの酸化物が用いられるが、酸化物自体が機械的性質に劣るため、焼結体の強度、硬さ、破壊靱性値、ヤング率も低くなる。さらに、酸化物は焼結後に粒界に残り、フォノンを散乱させて熱伝導率の低下を招く。したがって、AlNを工具材料として実用するには、酸化物の焼結助剤を使用しなくとも炭化物との複合化を可能とする、新たな焼結技術を確立しなければならない。

Table 1-1 Properties of carbides, nitride and oxide.

| Material Property | TiC | SiC | NbC | TaC | ZrC | WC | AlN | Y ₂ O ₃ | Ref. |
|---|-----------|-----------|-----------|-------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------|--|
| Crystal structure | Cubic | Hexagonal | Cubic | Cubic | Cubic | Hexagonal | Hexagonal | Cubic | |
| Density [g cm ⁻³] | 4.94 | 3.21 | 7.76 | 14.49 | 6.9 | 15.7 | 3.261 | 5.03 | [18], [19], [18], [18], [18], [18], [20], [19] |
| Melting point [K] | 3473-3523 | 3033 | 3773-4073 | 4073 | 3473-3523 | 3173 | 3300 | 2738 | [18], [19], [18], [18], [18], [18], [20], [19] |
| Knoop or Vickers hardness [GPa] | 20-30 | 26 | 14.7 | 14 | 16.9 | 25 | 11.8 | 9 | [21], [22], [21], [23], [24], [25], [19], [26] |
| Young's modulus [GPa] | 454 | 440 | 494 | 558 | 415 | 702 | 300 | 180 | [21], [27], [21], [23], [21], [21], [28], [29] |
| Fracture toughness [MPa m ^{0.5}] | 3.7 | 2.9 | 3 | 4 | 2.9 | 5.9 | 3.8 | 1 | [24], [30], [24], [23], [24], [13], [31], [32] |
| Thermal expansion [10 ⁻⁶ K ⁻¹] | 7.4 | 4.8 | 6.65 | 6.29 | 6.73 | 5.7-7.2 | 6 | 8 | [19], [19], [19], [19], [19], [18], [19], [19] |
| Thermal conductivity [W m ⁻¹ K ⁻¹] | 17 | 260 | 14 | 22 | 21 | 29 | 320 | 14 | [18], [33], [18], [23], [18], [18], [20], [19] |

2. バインダレス硬質セラミックスの研究開発動向

切削工具向けの硬質材料は焼結により作製され[1,18], その種類は WC-Co 超硬合金, TiC 基サーメット, Al_2O_3 や Si_3N_4 等のセラミックス, ダイヤモンド・cBN など多様である. これらは, 一般的には外部圧力を加えない常圧焼結で作製され. その方法は液相焼結と固相焼結に大別される[52].

液相焼結は, Fig. 1-1 の模式図に示すように, 焼結中に添加物を溶融・反応させて固相粒子の周りで液相とし, それを固相粒子間に入り込ませることで緻密な焼結を実現する方法である[52,53]. 液相中では原子が拡散し易く粒子の結合速度が高くなるため[54], 液相焼結は固相焼結に比べて緻密な焼結体が得られ易くなる利点を持つ. さらに, 難焼結材料も緻密に焼結できる点や, 金属が添加されているため破壊靱性値が高い点も利点として挙げられる.

これに対して固相焼結は, 焼結中に液相となる物質を添加せず, Fig. 1-2 の模式図に示すように, 固相粉末のみで拡散, あるいは反応させることにより焼結体を得る手法である[53]. 固相焼結により得られる焼結体は, 原材料の高い硬さや熱伝導率等を維持することを可能とする. しかし, 焼結後の結晶粒間に気孔が残存し易く, それが強度信頼性を低下させる. このため, 硬質工具材料の多くは, 液相焼結で作製されている.

液相焼結で作製される代表的な硬質工具材料としては, WC-Co 超硬合金と TiC 基サーメットが挙げられる. WC-Co 超硬合金については, 1926 年に商品化されてから[18], その組織制御や機械的性質向上を図る研究が数多く行われてきた[55-61]. 例えば, Hayashi らは, WC-Co に VC や Cr_3C_2 , NbC, TaC などの炭化物を添加すると微細組織が得られることを示している[55]. Suzuki らは, WC の微粒粉末に VC を添加して焼結時に WC の粒成長を抑制することで, 機械的性質に優れた超微粒 WC-Co 超硬合金を開発している[56]. また, 耐摩耗性の向上を目的として, WC-Co 系超硬合金に TiC や TiN のような硬質の皮膜をコーティングする表面改質技術も開発されている[57].

TiC 基サーメットは, 資源的制約のある WC-Co 超硬合金の代替材料として盛んに研究

されてきた歴史を持つ[62-68]. 耐摩耗性に優れており, Suzuki らにより N を添加して Ti(C, N)基サーメットとすると高強度化が可能[69]になることが示されたこともあり, 高い寸法精度が要求される加工で広く使用されている.

以上のように, これまで, 硬質工具材料は, 液相焼結で作製するのが一般的であった. しかし, 刃先温度が高くなる高速での切削加工が求められる機会が多くなってから, 金属バインダを用いる液相焼結による工具材料の高温強度不足が懸念され, バインダレス硬質セラミックスの開発が望まれるようになった. その実現のために, バインダを使用しない固相焼結で気孔のない緻密な焼結を可能とする技術の開発が進められ, Fig. 1-3 の模式図に示す通電加圧焼結が有効であることが判明した. この方法は, 放電プラズマ焼結やパルス通電加圧焼結とも呼ばれているが, 試料を上下パンチ電極で加圧しながら直接通電することにより抵抗加熱するため, 本論文では通電加圧焼結と呼ぶ. 通電加圧焼結により, 固相焼結でも短時間で緻密な焼結が実現できるようになり, 実際に, Taimatsu らは通電加圧焼結を用いて, WC に SiC を添加したバインダレス WC-SiC セラミックスを作製し, SiC の添加が WC の焼結性と機械的性質の向上に有効であることを示している[11,12,14,15].

炭化物のバインダレス焼結が通電加圧焼結により可能となった一方で, 刃先温度の上昇が著しい難削材の高速切削加工も求められるようになった. これに伴い, 硬質工具材料には高温強度の確保に加えて, 切削加工時に摩擦熱により刃先温度が高くなることで, 工具材料が軟化することを防ぐため, 速やかな放熱も求められるようになり, 高い熱伝導率を持つ窒化物と炭化物のバインダレス焼結が望まれるようになった. 炭化物とバインダレス焼結する窒化物としては, Si_3N_4 と AlN が有望視されているが, 前節で述べたように, いずれも焼結時に焼結助剤を用いる必要があり, これが所望の熱伝導率や高温強度を得ることを困難にしている. Si_3N_4 を用いる場合には, 焼結助剤によって生じる粒界相を Si_3N_4 に固溶させてサイアロンにすることで粒界相を減らせば, 高温強度の低下が抑制できることが Urashima ら[50]により示されている. 一方, AlN においては, 高温強度や熱伝導率の低下を抑制するのに有効な焼結方法は未確立であり, 焼結助剤の添加量を低減, あるいはゼ

ロとしても炭化物との緻密な焼結が可能となる, 新たなバインダレス焼結法の開発が切望されている.

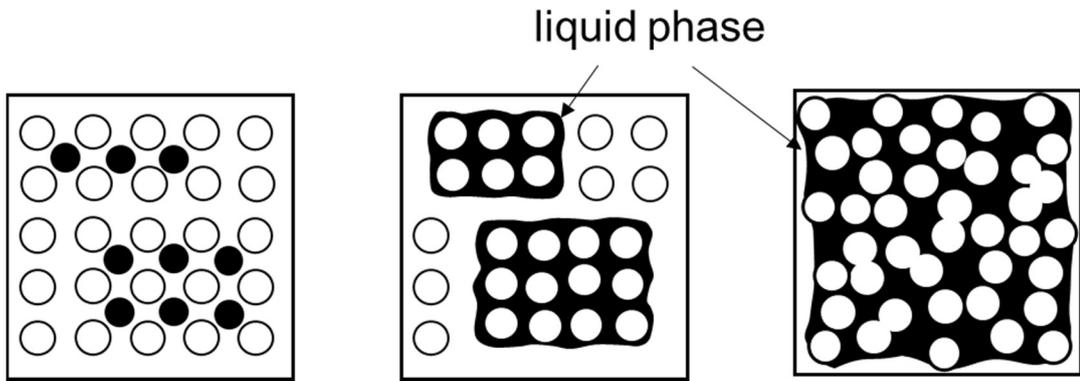


Fig. 1-1 Schematic diagram of liquid phase sintering.

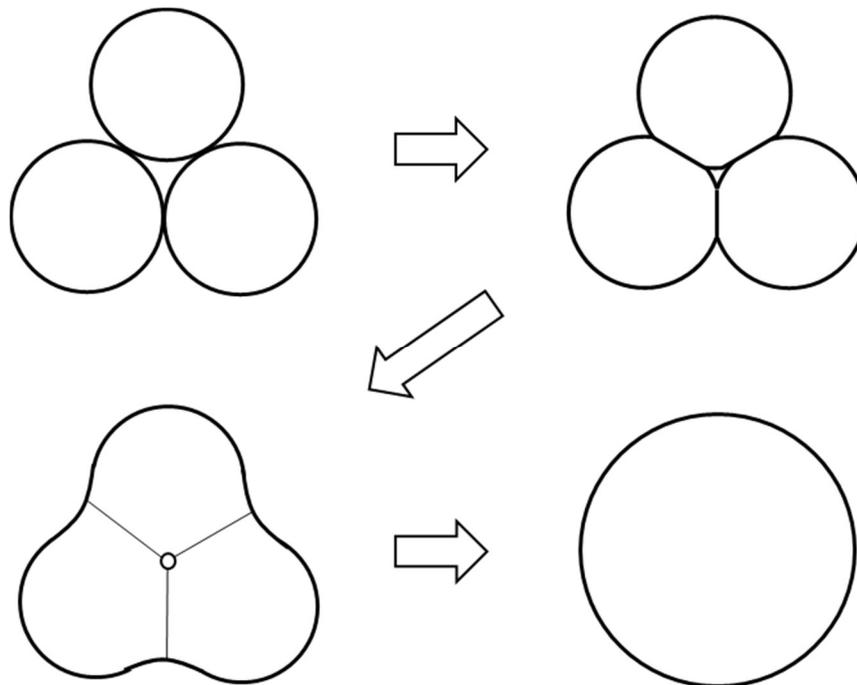


Fig. 1-2 Schematic diagram of solid phase sintering.

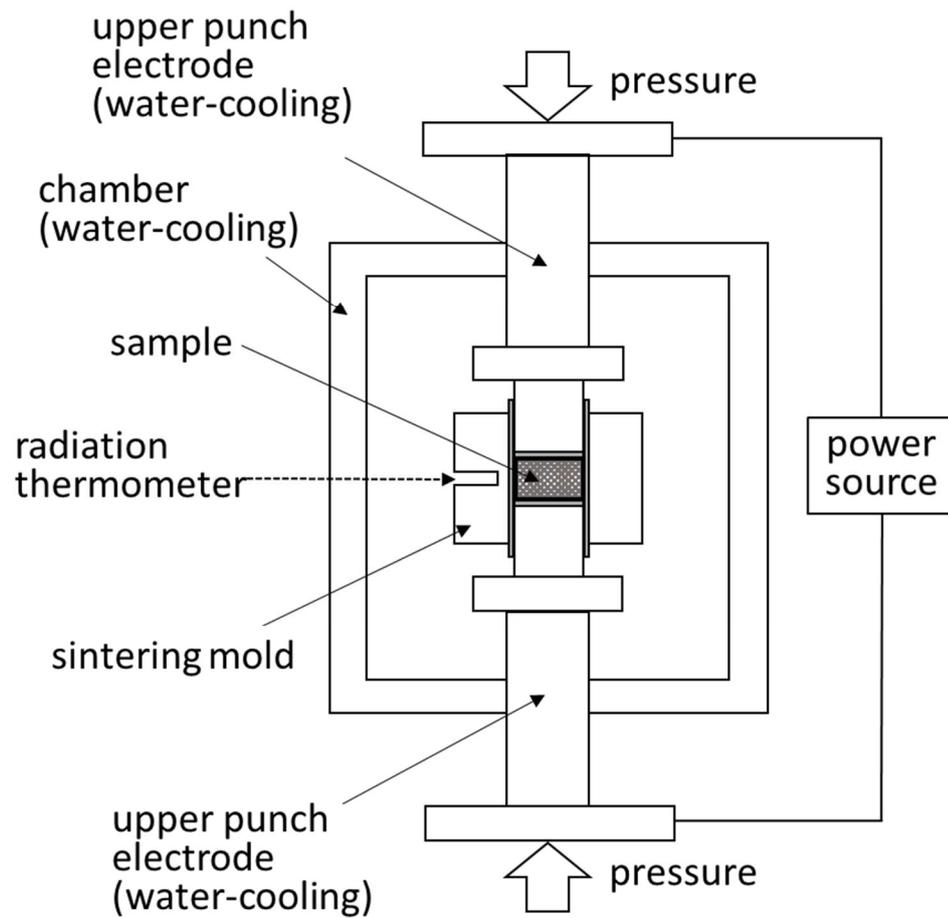


Fig. 1-3 Schematic diagram of resistance-heated hot pressing.

3. 本研究の目的および論文構成

前節までに述べたように、高速・高精度で難削材の切削加工を可能とする、次世代の工具材料を開発するには、TiC と SiC の複合化に関する未解明の項目を深掘りすると共に、高い熱伝導率を持つ AlN とのバインダレス焼結に適した炭化物を探索しなければならない。

このことから、本研究では、(i)TiC-SiC セラミックスの機械的性質・熱伝導率と組成比の関係、およびこの関係に対する第 3 炭化物添加の影響と、(ii)AlN とのバインダレス焼結に適した炭化物とその焼結条件を調査することで、難削材の高速・高精度加工を可能とする、「バインダレス硬質セラミックス」の最適焼結プロセスを提示することを目指した。本論文は、その成果をまとめたものであり、7 章から構成される。

第 1 章では、バインダレス硬質セラミックス開発の必要性と、その研究開発動向に触れ、本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では、バインダレス焼結による TiC と SiC の複合化を組成比と焼結温度を変えた種々の条件で試みた。そして、作製したすべての焼結体の組織、機械的性質、熱伝導率を詳細に調査し、それらを比較することで、低温でも緻密な焼結が可能で、硬さや耐食性の高い TiC-SiC セラミックスが得られる焼結条件について検討した。さらに、TiC-SiC セラミックスに、他遷移金属炭化物(NbC, TaC, WC, ZrC)を添加することも行い、その添加が組織と機械的性質にどのように影響するのかも詳細に調査した。

第 3 章では、炭化物系セラミックスにおける放熱性の向上と高温での強度低下を抑制するため、炭化物と、熱伝導率が高く高温でも強度が低下しない窒化物を複合化した、炭化物-窒化物セラミックスの作製を試みた。すなわち、高い熱伝導率、耐熱性を有する窒化物の AlN と硬質炭化物の TiC との焼結について、組成比と焼結温度を変えた種々の条件で試み、作製したすべての焼結体の焼結性、緻密化の程度、機械的性質を調査した。その結果、AlN と TiC の緻密な焼結は困難であることが判明し、AlN との複合化に適した TiC 以外の炭化物の探索が必要となった。

第 4 章では、第 3 章での結果を踏まえて、WC や TiC の焼結の際に添加すると、低温で

も緻密化を促進する SiC を AlN の相手材料として選び、AlN-SiC セラミックスの作製を試みた。ここでは、SiC が高い熱伝導率と硬さを併せ持つことも考慮した。種々の焼結条件による AlN-SiC セラミックスの組織と密度を調査した結果、緻密な焼結を可能とする焼結条件を見出すことができた。しかし、いずれの焼結条件でも、工具材料に求められる高ヤング率と高破壊靱性値を持つ AlN-SiC セラミックスを合成することはできず、他の炭化物との複合化を検討する必要があることが判明した。

第 5 章では、AlN に比べて、ヤング率、硬さ、および破壊靱性に優れる WC と AlN のバインダレス焼結を種々の条件で試みた。作製したすべての AlN-WC セラミックスの組織と機械的性質を調査した結果、1700°C での焼結であれば、WC 含有量を 1~50 mol% と大きく変えても、いずれの組成比でも緻密な焼結が可能であることが判明した。また、硬さと破壊靱性値は WC 含有量の増加に伴い高くなり、AlN-50 mol% WC は純 WC に匹敵する破壊靱性値となった。これにより、AlN とのバインダレス焼結には、WC が最適であることが判明した。

第 6 章では、難切削材料向けの工具材料には高い破壊靱性値が要求されることから、焼結体の高破壊靱性値を確保する上で重要な因子となる焼結時の残留応力に着目し、第 5 章までに優れた「バインダレス硬質セラミックス」となり得ることが判明した、AlN-WC セラミックスにおける残留応力と焼結条件との関係を詳細に調査した。そして、その結果に基づき、残留応力をバインダレス硬質セラミックスの高靱化に活用する方法について考察した。

第 7 章では、第 6 章までの結果を総括し、本研究のまとめと展望について述べた。

第 2 章 TiC–SiC バインダレスセラミックスの合成と その機械的性質

1. 緒言

第 1 章で述べたように、耐熱合金や鉄系合金の高速・高精度での切削加工を可能とするには、金属バインダなしで資源偏在リスクのない材料を焼結する、バインダレス硬質セラミックスを開発する必要がある。本研究では、この条件を満たすバインダレス硬質セラミックスの基材としては、炭化物の TiC と窒化物の AlN が適していると判断した。このうち、TiC は、資源偏在リスクがなく高い硬さや優れた耐摩耗性という利点を持つ一方で、切削工具に求められる放熱性に劣る、すなわち熱伝導率が低いという欠点も持つ。したがって、TiC 基の硬質セラミックスの開発においては、複合化する相手材として、高い硬さと高い熱伝導率を併せ持つ材料を選択する必要がある。

この観点から、20 GPa 以上の高い硬さ[22,30]を持つだけでなく、 $260 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の高い熱伝導率 [33]も有する SiC を相手材料とした TiC 基セラミックスの合成が盛んに試みられている。さらに、SiC は耐食性にも優れることから、耐食性の低下を招く金属バインダを使用せずに TiC と SiC を焼結することができれば、耐食性にも優れる硬質セラミックスを得ることが期待できる。このため、TiC–SiC セラミックスのバインダレス焼結も数多く試みられており、そこでは主に、SiC との複合化により、相対密度、平均粒径、硬さ、破壊靱性値および熱伝導率が、TiC 単体のセラミックスと比べて、どのように変化するのかが調査されている[36-41]。しかし、これらの研究の多くでは、TiC–SiC セラミックスの合成時に焼結助剤を使用している。焼結助剤は、金属バインダと同様に、焼結体の高温強度の低下を招く要因となる。したがって、高速切削加工に適した TiC–SiC セラミックスを開発するには、焼結助剤を使用しないバインダレス焼結法を確立しなければならない。

以上のことから、本章では、焼結助剤を使用せずに、TiC–SiC セラミックスを合

成する方法について検討した。そのために、まず、従来の研究でなされてきた 0～50 mol% SiC の組成域での合成に加えて、ほとんど例のない 50 mol% SiC を超える組成域でのバインダレス焼結も試みた。焼結後は、SiC 含有量の変化に伴う、TiC-SiC セラミックスの組織、相対密度、平均粒径、硬さ、破壊靱性値および熱伝導率の変化を調査すると共に、未だ報告例がないヤング率の変化についても調査した。この調査を通じて、焼結性が良好であることを意味する高い相対密度と、優れた機械的性質が得られる TiC と SiC の組成比を推定した。

次いで、この推定した組成比での TiC-SiC セラミックス組織の微細化を図り、機械的性質をさらに向上させることを試みた。WC と SiC のバインダレス焼結では、ZrC, NbC, Mo₂C, Cr₃C₂, V₈C₇ などの遷移金属炭化物を添加すると微細粒組織が得られ、機械的性質が向上することが報告されている[13,12,25]。ここでは、この方法を応用して、TiC-SiC セラミックスのバインダレス焼結時に種々の遷移金属炭化物を添加することとした。添加する遷移金属炭化物はヤング率が高い NbC, TaC, WC と、WC-SiC セラミックスで破壊靱性値の向上させた ZrC の 4 種類とした。そして、これらの炭化物の添加が、どの程度 TiC-SiC セラミックスの結晶相の変化および組織の微細化に有効であるのかを調査すると共に、相対密度、ヤング率、破壊靱性値向上にどの程度寄与するのかを詳細に調査した。

2. TiC-SiC バインダレスセラミックスの焼結性・機械的性質と SiC 含有量・焼結温度の関係

2.1 実験方法

本研究では、SiC含有量を0～80 mol%の範囲で10 mol%ずつ変えた、9種類のTiC-SiCセラミックスを作製した。原料粉末には、TiC(日本新金属)とSiC(屋久島電工)を用いた。Table 2-1に各粉末の粒子径と化学組成を示す。

セラミックスの作製に際して、まず、TiC とSiC の粉末を上記の目標組成となるように秤

量した。次いで、秤量後の粉末をジルコニアボールおよびエタノールと共にポリプロピレン製の容器に入れ、転動ボールミルによって24時間湿式混合した。Fig. 2-1に混合の模式図を示す。混合後の粉末は、ロータリーエバポレーターで乾燥させた後に、外径50 mm、直径20 mm、高さ40 mmのグラファイトダイスに充填した。そして、通電加圧焼結装置(住友石炭鉱業, SPS-2080)を用いて、圧力50 MPa、保持時間10 min、昇温速度50°C min⁻¹の条件で焼結した。TiC-SiCセラミックスの焼結温度は、1600, 1700, 1800°Cの3種類とた。なお、1800°Cでは、SiC含有量が100 mol%のSiCセラミックスも作製した。また、SiC含有量が0 mol%の純TiCは、焼結温度1900°Cでも作製した。Fig. 2-2に混合粉末を充填したグラファイトダイスと焼結体の模式図を示す。

すべての作製したTiC-SiCセラミックスは、両面を平面研削した上で片面を鏡面に仕上げ、組織観察、ヤング率測定、および硬さ測定に使用可能な試料形状とした。焼結による生成相の同定は、高出力型X線回折装置(Rigaku, RINT-2500VHF)でCu-K α 線を用いて、50 kV, 300 mAの条件で行った。組織観察および化学組成分析には、EPMA(JEOL, JXA-8200)を用いた。焼結体の密度は、電子天秤(Sartorius, BP210S)と付属の比重測定キット(Sartorius, YDK 01)を用いてアルキメデス法で算出した。ヤング率は、高温動弾性率測定装置(東芝タンガロイ, UMS-HL)を用いて測定した。硬さは、ビッカース硬さ試験機(MATSUZAWA, VMT-7S)を用いて、試験力98 N、保持時間15秒の条件で測定した。破壊靱性値は、IF(Indentation Fracture)法で算出した。すなわち、硬さ試験で試料に生じる圧痕の対角長さおよびクラック長さを、次式のED式に適用する方法[70]により求めた。

$$K_c = 0.4636 \left(\frac{F}{a^{1.5}} \right) \left(\frac{E}{Hv} \right)^{0.4} (10^F) \quad (2.1)$$

$$F = -1.59 - 0.34B - 2.02B^2 - 11.23B^3 - 24.97B^4 + 16.32B^5 \quad (2.2)$$

$$B = \log(ac^{-1}) \quad (2.3)$$

ここで、 K_c は破壊靱性値、 E はヤング率、 Hv はビッカース硬さ、 c は圧痕の中心からクラック

の先端までの長さ, a は圧痕の対角長さの1/2である. Fig. 2-3に, 実際の硬さ試験で試料に生じた圧痕とクラックの外観を示す. 図中の a と c は, 式(2.3)中の変数と対応している.

焼結体の熱伝導率は, 熱特性測定装置 (NETCH, LFA457 Microflash) を用いてレーザーフラッシュ法で測定した, 熱拡散率, かさ密度および熱容量の積として求めた.

Table 2-1 Chemical composition and particle size of the starting materials in TiC–SiC ceramics.

| Material | TiC | SiC | |
|--|-----------------------|-------|------|
| Average particlesize [μm] | 1.47 | 0.62 | |
| Composition [mass%] | total C | 19.20 | - |
| | free C | 0.02 | 0.47 |
| | Fe | 0.30 | 0.03 |
| | Al | - | 0.02 |
| | Nb | 0.01 | - |
| | O | 0.80 | - |
| | free SiO ₂ | 0.50 | 0.87 |

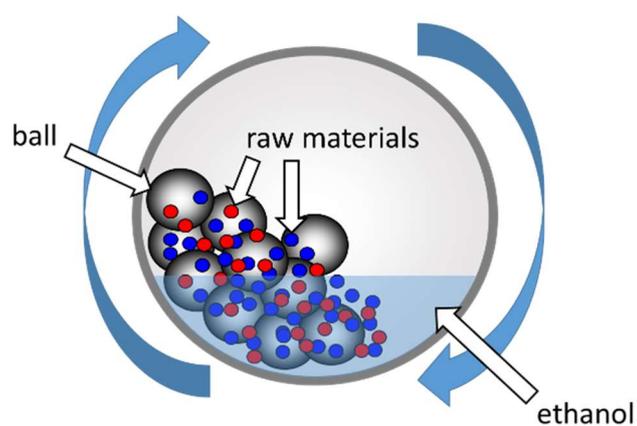


Fig. 2-1 Schematic diagram of ball mill mixing.

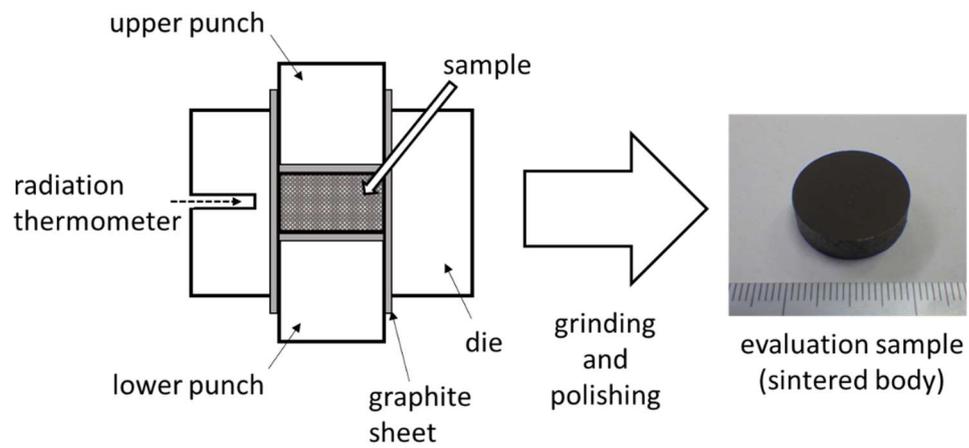


Fig. 2-2 Schematic diagram of sintering mold and sample.

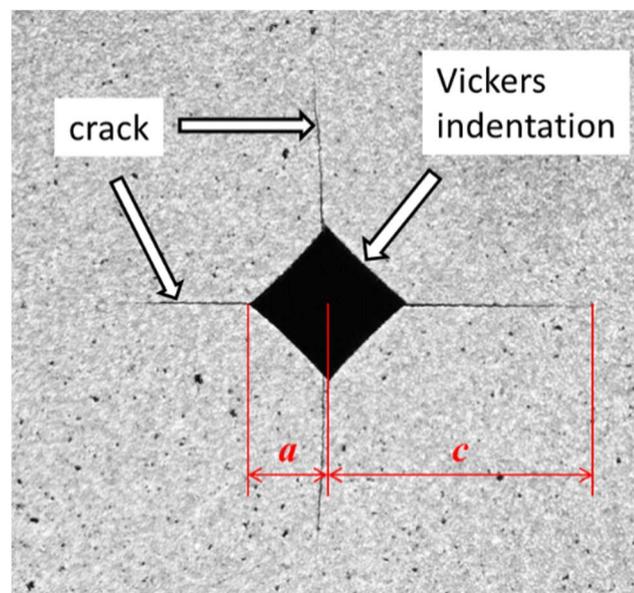


Fig. 2-3 Indentation and crack in Vickers hardness test.

2.2 結果および考察

2.2.1 構成相・組織と SiC 含有量・焼結温度の関係

Fig. 2-4は、1800°Cで焼結した、Si含有量が0, 20, 40, 60, 80 mol%と異なるTiC-SiCセラミックスのX線回折測定結果を比較したものである。SiC含有量が20~80 mol%のX線回折パターンでは、いずれにおいてもTiCと α -SiCのピークしか認められないことから、反応生成物は生じなかったことがわかる。また、SiC含有量の違いによるTiCのピーク位置の有意な変化も認められず、各SiC含有量におけるTiCの格子定数は0.4327~0.4336 nmであり有意な差は認められなかった。これは、SiCは共有結合のため炭素を供給するとは考えられず、また、TiCの炭素量を変化させる物質も加えてないため、TiC中の炭素量は変化しないためと考えられる。

Fig. 2-5に1800°Cで焼結したTiC-SiCセラミックスの組織を示す。Fig. 2-5(a)~(i)は、それぞれ、SiC含有量が0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 mol%の組織に対応し、10~80 mol%の組織では、灰色の領域がTiC、黒色の領域がSiCに対応している。

Fig. 2-5(a)に示す、SiC含有量0 mol%の純TiCの組織における黒色の箇所は気孔であり、結晶粒界と結晶粒内のいずれでも確認できることがわかる。このように、結晶粒界のみならず、結晶粒内にも気孔が存在するのは、TiC結晶粒の成長速度が速く、焼結過程において取り込まれた気孔が結晶粒内に取り残されたためと考えられる。

Fig. 2-5(b)~(i)に示す、SiC含有量が10~80 mol%のTiC-SiCセラミックスの組織では、SiC量の増加に伴ってTiC粒は小さくなり、黒色のSiC粒が増加することがわかる。また、SiC含有量が70 mol%までであれば、組織全体に黒色のSiC粒が分散し、均一な組織となり、焼結中のTiC粒およびSiC粒の凝集は生じていないことがわかる。

Fig. 2-6は1700°C、またFig. 2-7は1600°Cで焼結したTiC-SiCセラミックスの組織を示す。Fig. 2-6およびFig. 2-7の(a)~(d)は、いずれもSiC含有量が10, 30, 50, 70 mol%の組織に対応し、灰色の領域がTiC、黒色の領域がSiCに対応している。Fig. 2-6の1700°Cで焼結した試料では、(d)に示すSiC含有量が70 mol%で気孔が多数確認された。また、Fig. 2-7

の1600°Cで焼結した試料では、(c)、(d)に示すSiC含有量が50 mol%および70 mol%で気孔が多数確認され、SiC含有量の増加に伴って気孔が増加していることがわかる。このことから、複合化するSiC量を増加させた場合、焼結温度が低い場合は緻密化し難くなることが明らかになり、SiC含有量が10~70 mol%の範囲での通電加圧焼結による緻密化は1800°Cが適していると考えられる。

Fig. 2-8は、1800°Cと1900°Cで焼結した純TiCの組織を示したものである。Fig. 2-8中のTiC結晶粒は、いずれの温度でも5 μm 以上の大きさである。Table 2-1で示したように、TiCの原料粉末の粒径は1.47 μm であったことから、焼結時にTiCが粒成長したことがわかる。また、粗大なTiC結晶粒内には気孔が多数存在しており、1900°Cの方が1800°Cに比べて結晶粒の粗大化が進み、気孔も多くなることもわかる。これは、焼結温度の高い方が、焼結中のTiC粒の成長速度が高く粒成長がより進み、TiC粉末粒子間に存在していた気孔が粒界に排出されることなく、粒内に取り残され易くなるためと考えられる。これに対して、Fig. 2-5中のSiC含有量が10 mol%以上の組織では、TiC粒内に気孔は見られない。すなわち、TiC-SiCセラミックスの焼結では、SiC含有量を10 mol%以上にすれば、TiCの粒成長が抑制され、TiC-TiC粒界およびTiC-SiC粒界を介して気孔が排出され易くなるものと考えられる。

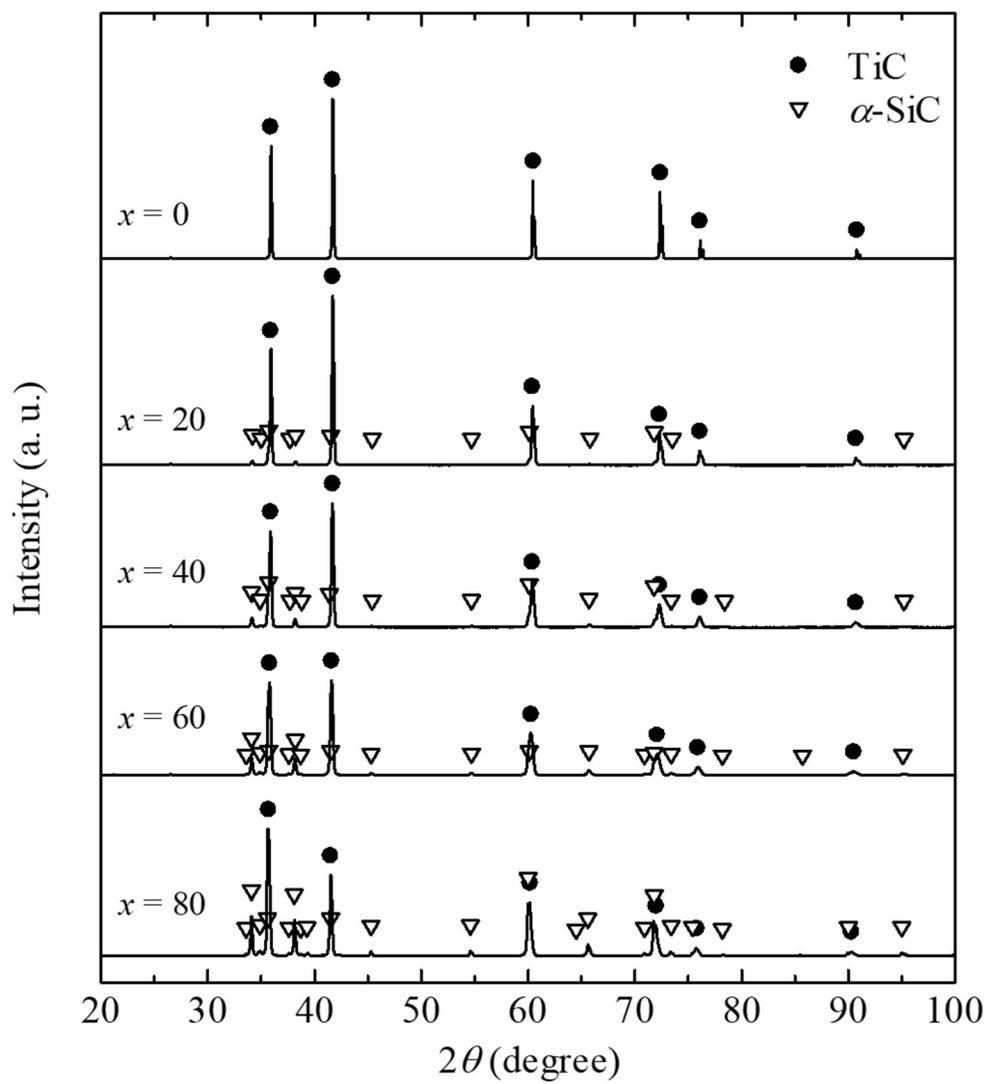


Fig. 2-4 X-ray diffraction profiles of TiC- x mol% SiC ceramics sintered at 1800°C.

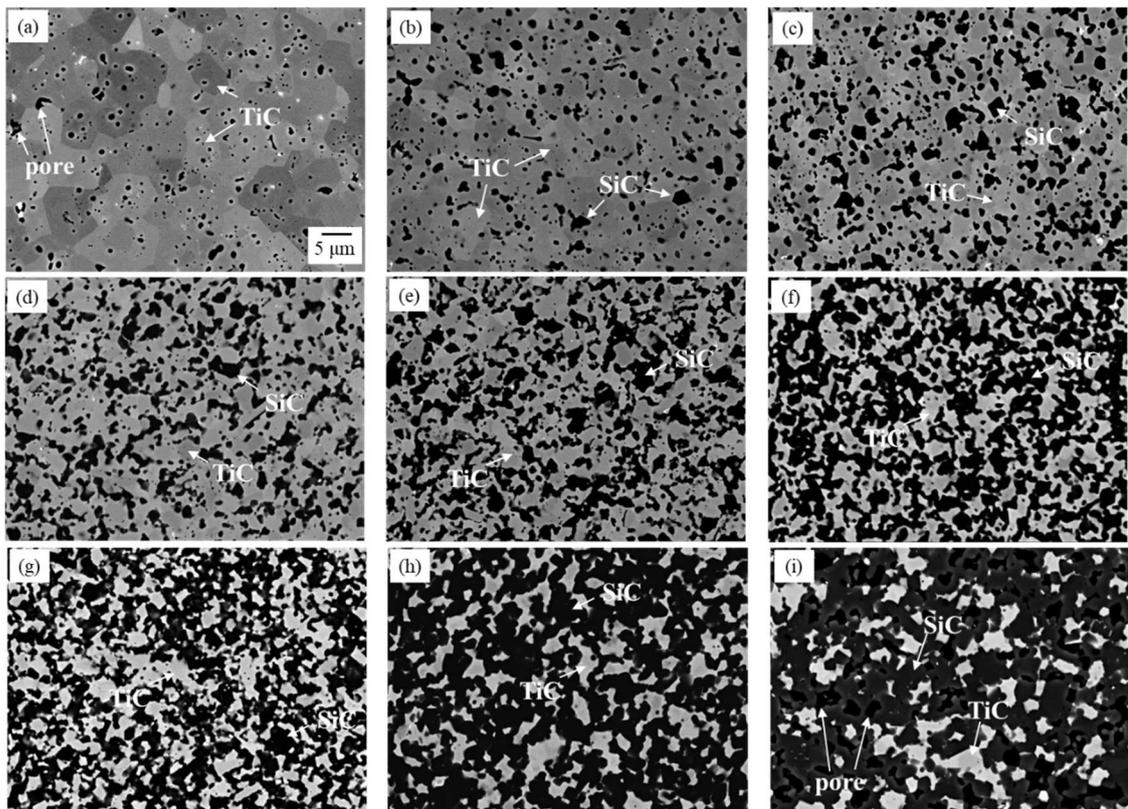


Fig. 2-5 Microstructures of TiC-SiC ceramics sintered at 1800°C.
SiC amount (mol%): (a) 0, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, (f) 50,
(g) 60, (h) 70 and (i) 80.

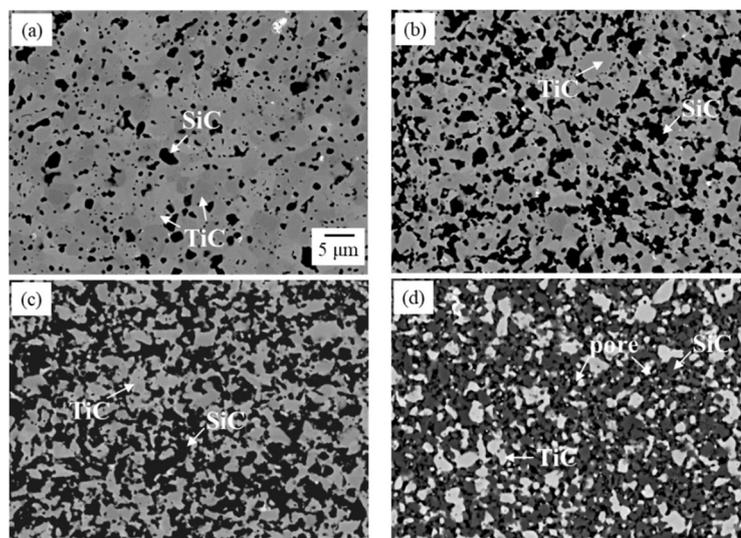


Fig. 2-6 Microstructures of TiC–SiC ceramics sintered at 1700°C.
SiC amount (mol%): (a) 10, (b) 30, (c) 50, (d) 70.

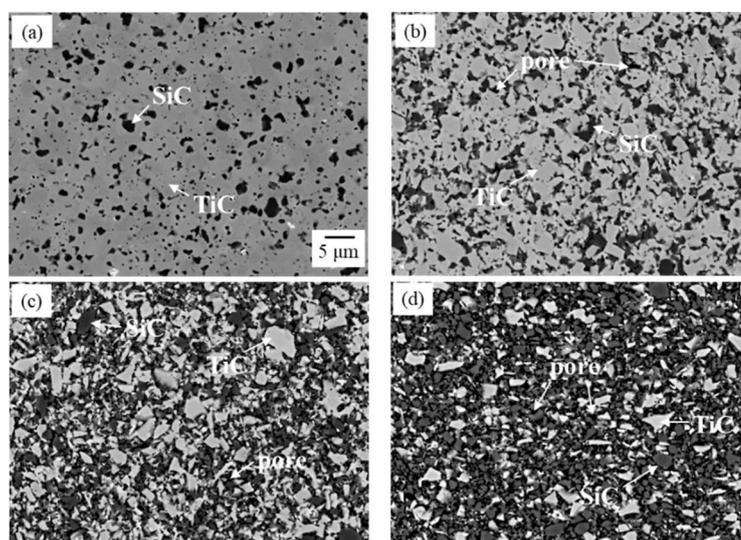


Fig. 2-7 Microstructures of TiC–SiC ceramics sintered at 1600°C.
SiC amount (mol%): (a) 10, (b) 30, (c) 50, (d) 70

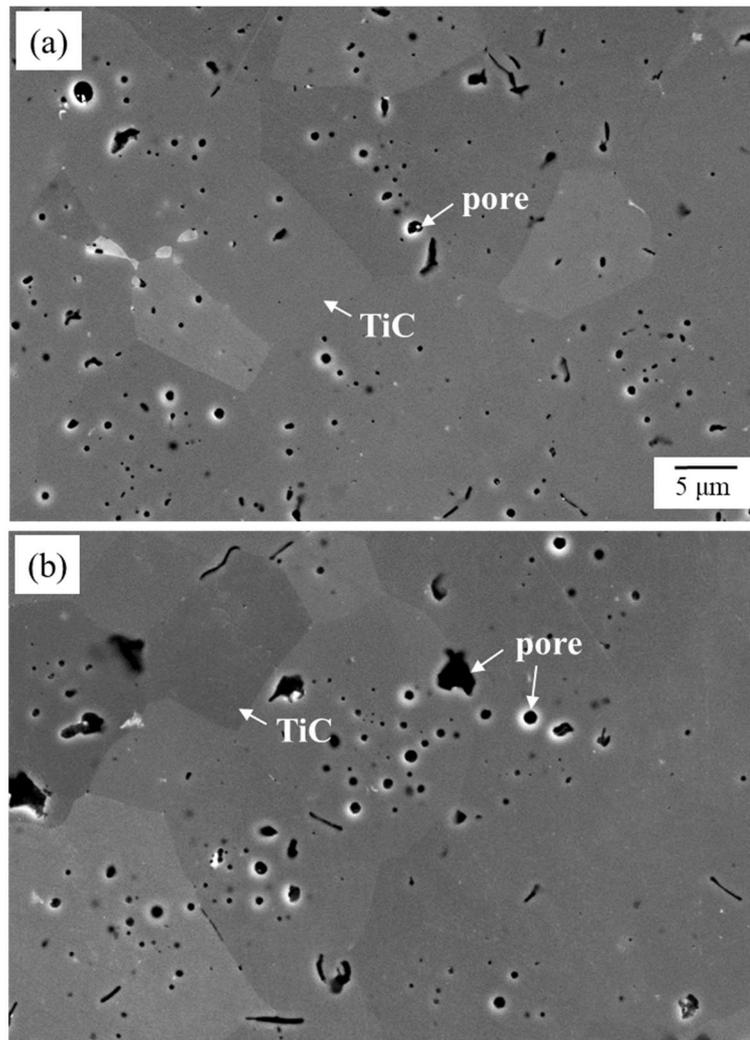


Fig. 2-8 Microstructures of pure TiC. Sintering temperature:
(a) 1800 and (b) 1900°C.

2.2.2 密度・ヤング率と SiC 含有量・焼結温度の関係

Fig. 2-9はTiC-SiCセラミックスの(a)かさ密度と(b)相対密度の関係を示す。1800°Cで焼結した純TiCの場合、かさ密度が 4.875 g cm^{-3} で、99%の高い相対密度となったが、1700°C以下の温度では相対密度が98%以下となり、わずかに低下した。純SiCは1800°Cで焼結を試みたが、相対密度が83%と著しく低い値となり緻密化できなかった。TiC-SiCセラミックスでは、1800°Cで焼結した場合、SiC量が70 mol%まで緻密に焼結した。焼結温度が1700°Cでは、SiC量が10~30 mol%で相対密度が増加したが、SiC量が50 mol%以上になると相対密度が低下した。また、焼結温度が1600°Cでは、SiC量が10 mol%で相対密度が増加したが、20 mol%以上になるとSiC量の増加に伴い相対密度が低下した。これは、TiCに対して少量のSiCを複合化することで焼結性が向上するが、難焼結性であるSiC含有量が増加すると、SiC同士の接触部分が増え、この部分の焼結性が悪いため焼結性が低下したと考えられる。このことから、前節の組織観察結果でも述べた通り、SiC含有量が10~70 mol%の範囲での通電加圧焼結による緻密化は1800°Cが適していることがわかる。

Fig. 2-10はTiC-SiCセラミックスのSiC量とヤング率の関係を示す。TiC単体のヤング率は454 GPa[21]、SiC単体は440 GPa[27]と、両者近いヤング率を持っている。ヤング率は相対密度に対応して変化し、相対密度が98%以上のTiC-SiCセラミックスは426~457 GPaで、TiCおよびSiC単体のヤング率とほぼ同じであり、1800°Cで焼結したTiC-70 mol% SiCでは、最大値457 GPaとなった。また、1700°Cおよび1600°Cで焼結した試料では、SiC量の増加に伴ってヤング率が低下した。これは、SiC量の増加に伴う相対密度の低下、すなわち気孔率が増加したことがヤング率の低下を招いたと考えられる。

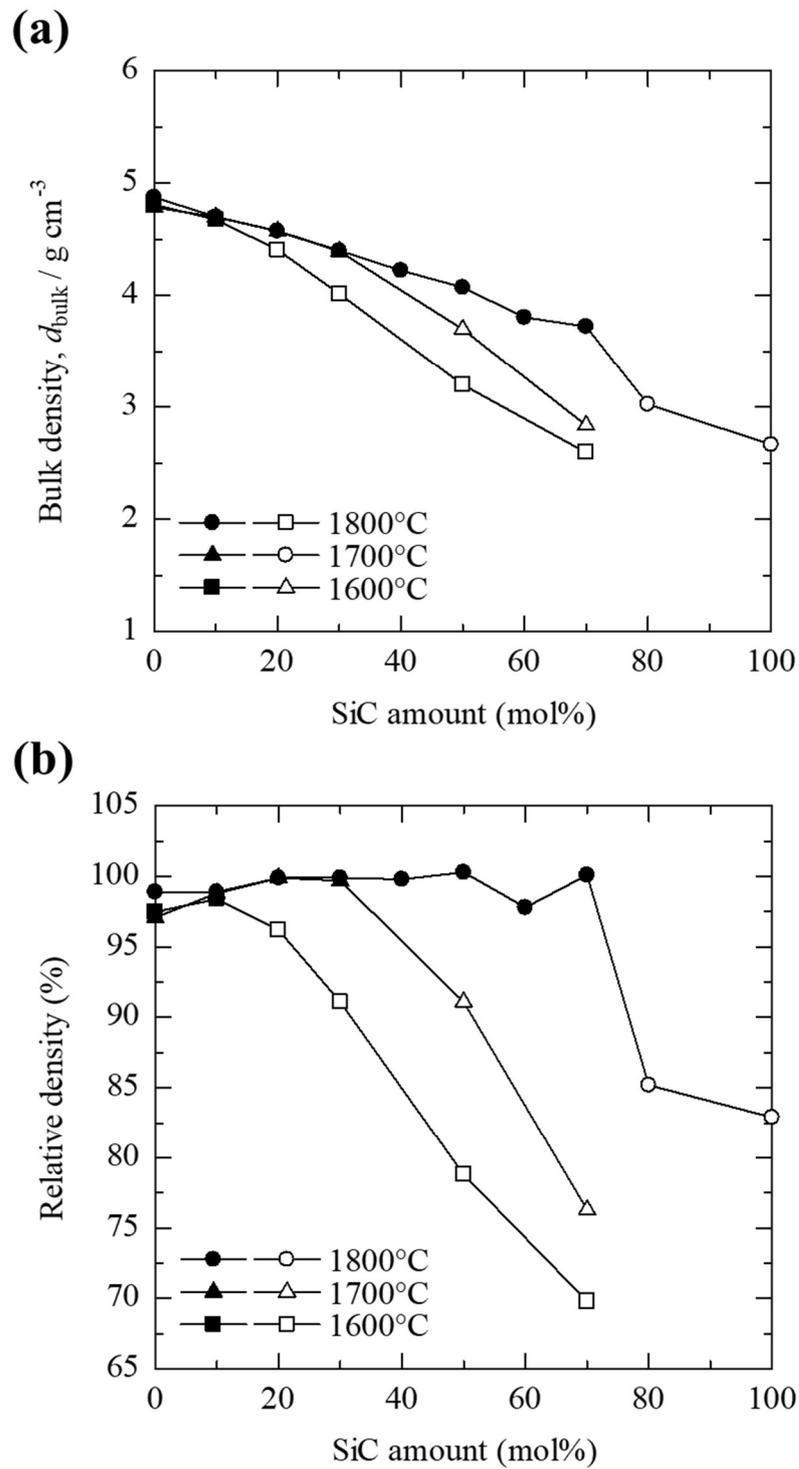


Fig. 2-9 Relationships between density and content of SiC in TiC–SiC ceramics: (a) bulk density and (b) relative density. The closed marks correspond to the samples with relative density above 97%.

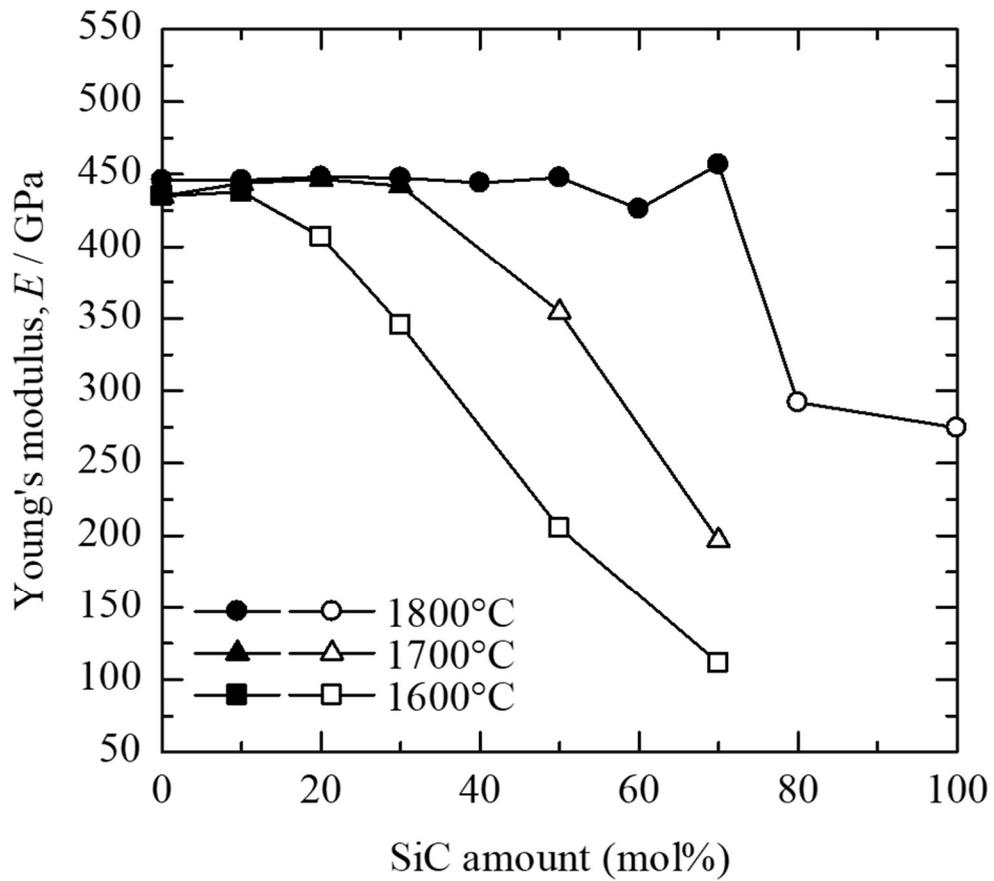


Fig. 2-10 Relationships between Young's modulus and content of SiC in TiC-SiC ceramics. The closed marks correspond to the samples with relative density above 97%.

2.2.3 硬さと SiC 含有量・焼結温度の関係

Fig. 2-11はTiC-SiCセラミックスのSiC量とビッカース硬さの関係を示す。1800°Cで焼結した純TiCの場合、ビッカース硬さは17.9 GPaとなり、焼結温度を1600°Cまで低下させてもほとんど変化は見られなかった。これに対し、TiCに10~30 mol%のSiCを複合化し、緻密化することによって、ビッカース硬さは2~3 GPa増加した。本研究で最も高い硬さとなった試料は1700°Cで焼結したTiC-30 mol% SiCで、21 GPaとなった。焼結温度1800°Cにおける硬さの最大値はTiC-10 mol% SiCで得られ、20.4 GPaとなった。いずれの焼結温度においても相対密度が97%以上となった試料では、SiC量が10~70 mol%で、純TiCよりも高い硬さとなった。これは、Fig. 2-5に示すように、10 mol%以上のSiCを複合化することでTiCの粒成長が抑制され、微細な粒状組織を形成したことが硬さの増加に寄与していると考えられる。一般的に、セラミックスでは結晶粒が微細になるほど硬さが増加すると言われ[71]、バインダレスWCセラミックスにおいてもこの関係性があることがNinoらによって確認されている[13]。また、WC-20 mol% SiC-Cr₃C₂セラミックスにおいても、同様の傾向を示すと報告されている[15]。一方、純TiCの硬さは20~30 GPaで[21]、少量のAlN, Y₂O₃, Yb₂O₃を添加して液相焼結したSiCの硬さは26 GPaと[22]両者同程度の高い硬さを有しており、SiC添加そのものの硬さ増加への寄与は小さいと考えられる。したがって、SiCの添加による硬さの増加は、主にTiCの粒成長が抑制され、組織が微細化したことによると考えられる。

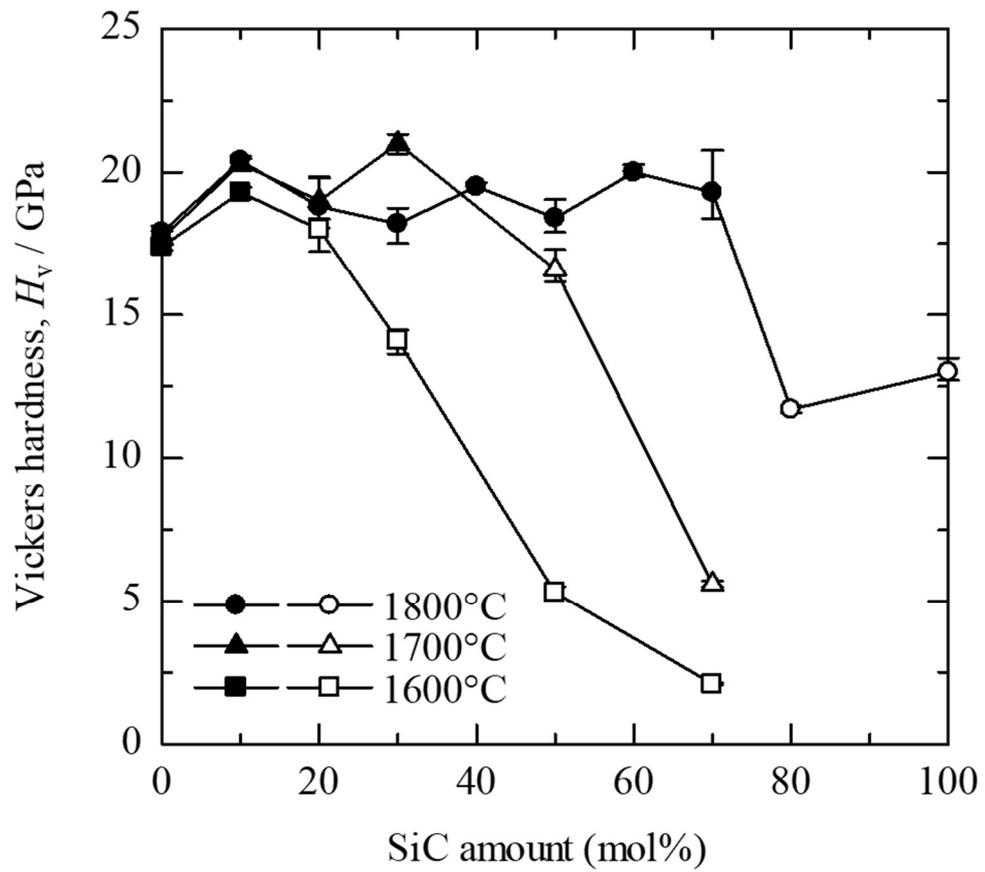


Fig. 2-11 Relationships between Vickers hardness and content of SiC in TiC-SiC ceramics. The closed marks correspond to the samples with relative density above 97%.

2.2.4 破壊靱性値と SiC 含有量・焼結温度の関係

Fig. 2-12 は TiC–SiC セラミックスの SiC 量と破壊靱性値の関係を示す。破壊靱性値は、SiC との複合化により純 TiC に比べて増加した。1800°C で焼結した純 TiC では $4.2 \text{ MPa m}^{0.5}$ であったが、10 mol% SiC との複合化で $5.8 \text{ MPa m}^{0.5}$ まで増加した。TiC と SiC を複合化することで、破壊靱性値が増加することはこれまでも報告されており[36-40]、本研究の結果も同様の傾向を示した。Endo らは、TiC–50 vol% SiC で、 $6 \text{ MPa m}^{0.5}$ の破壊靱性値となったことを報告したが[39]、これと同程度の SiC 含有量で、本研究において 1800°C で焼結した TiC–50 mol% SiC では、最大値 $6.5 \text{ MPa m}^{0.5}$ の高い破壊靱性値となった。また、硬さと破壊靱性値の間には負の相関関係があるといわれているが、本研究で作製した TiC–SiC セラミックスでは、硬さと破壊靱性値がいずれも増加した。報告されている純 SiC での破壊靱性値は $3 \text{ MPa m}^{0.5}$ 以下[22,30,33]と低い値であるが、TiC と複合化することによって、緻密な TiC–SiC セラミックスでは $5 \text{ MPa m}^{0.5}$ 以上の値を示した。ここで、SiC との複合化による破壊靱性値の増加の原因について考察するため、破壊靱性値の算出に用いたビッカース硬さ試験で生じたクラックの進展状態について調査した。Fig. 2-13 は 1800°C で焼結した TiC–SiC セラミックスのビッカース硬さ試験で生じたクラック近傍の組織写真を示す。(a)の純 TiC のクラックは、TiC 結晶粒を横断しているのに対して、(b)の 50 mol% SiC を添加では、SiC がクラックの進展を阻害している部分が多数確認された。このように、SiC がクラックの進展を阻害することによって、破壊靱性値が向上したと考えられる。

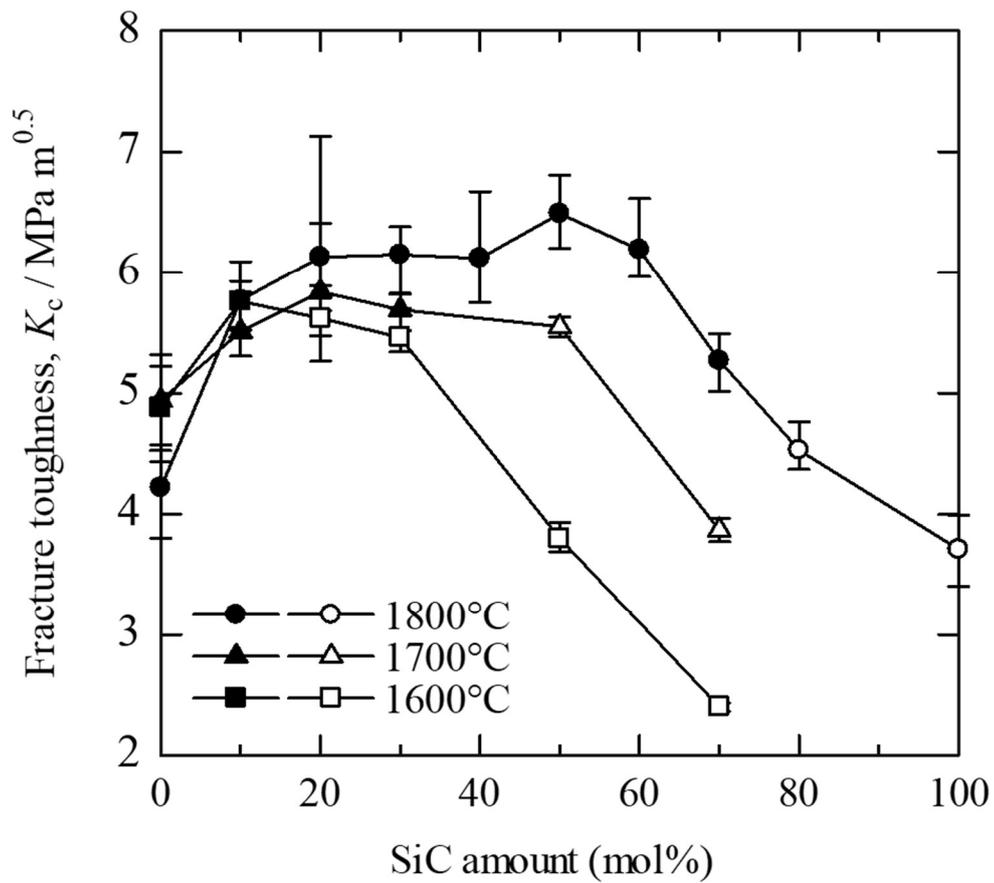


Fig. 2-12 Relationships between fracture toughness and content of SiC in TiC–SiC ceramics. The closed marks correspond to the samples with relative density above 97%.

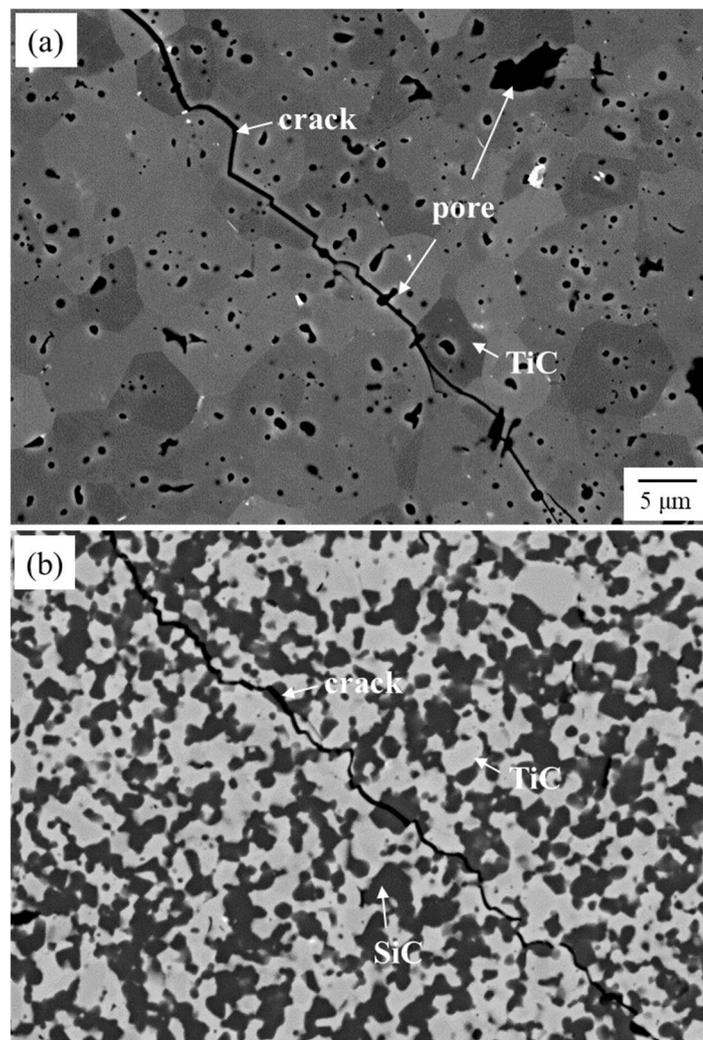


Fig. 2-13 Crack propagation in TiC–SiC ceramics sintered at 1800°C.
SiC amount (mol%): (a) 0 and (b) 50.

2.2.5 熱伝導率とSiC含有量・焼結温度の関係

Fig. 2-14はTiC-SiCセラミックスのSiC量と熱拡散率および熱伝導率の関係を示す。熱拡散率、熱伝導率は気孔の影響を受けるため、測定には1800°Cで焼結した相対密度98%以上の焼結体を用いた。TiCとSiCを複合化することで、熱拡散率と熱伝導率が増加した。また、TiC-SiCセラミックスの熱伝導率は、純TiCの $27 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 比べてSiC量の増加に伴って増加し、緻密化するSiC量が最大となるTiC-70 mol% SiCで、 $98 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の高い熱伝導率を示した。これに対し、熱容量は、純TiCの $0.58 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ から70 mol% SiC添加で $0.68 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とわずかな変化であった。そのため、熱拡散率の増加が熱伝導率の増加に寄与したと考えられる。一方、TiC-SiCセラミックスで、複合化するSiC量の増加により熱伝導率が増加すると報告されている[40,41]。Cabrerоらは、50 vol%までのSiCとの複合化で最大 $27 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ まで熱伝導率が増加したと報告しているが[40]、本実験結果よりかなり低い値である。Cabrerоらが作製した試料は本研究のTiC-SiCセラミックスよりも微細な組織となっており、フォノンの散乱効果が大きいため、低い熱伝導率となったと考えられる。さらに、本研究では相対密度98%以上の緻密な焼結体を用いたため、熱伝導率の低下を招く気孔が少ないことから、高い熱伝導率を示したものと考えられる。

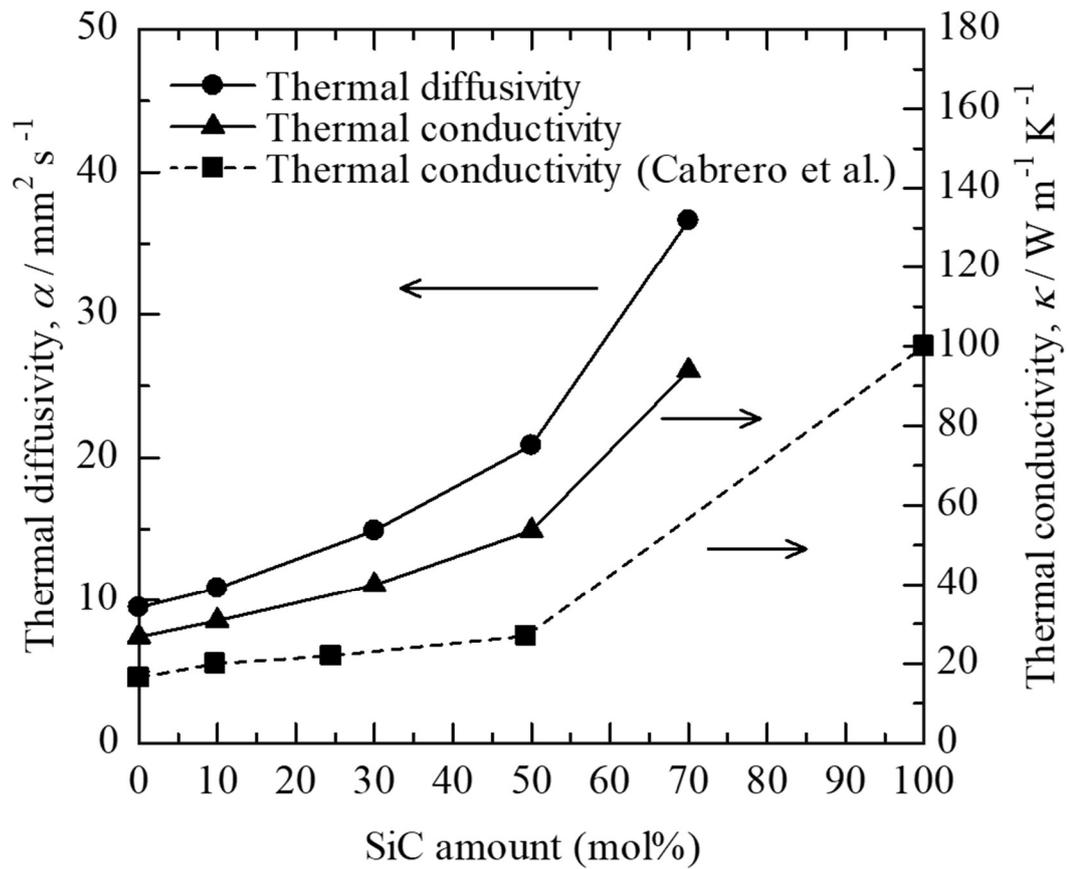


Fig. 2-14 Relationships between thermal diffusivity, thermal conductivity and content of SiC in TiC-SiC ceramics sintered at 1800°C.

3. TiC–SiC バインダレス焼結時の遷移金属炭化物添加が及ぼす焼結性および焼結体の機械的性質への影響

3.1 実験方法

本研究では、TiC–SiCセラミックスのヤング率、硬さ、破壊靱性値に及ぼす遷移金属炭化物の効果を調査するため、TiC–45 mol% SiCに、TaC, NbC, WC, ZrC含有量を1～20 mol%の範囲で変えた、TiC–SiC複合セラミックスを作製した。原料粉末には、NbC(日本新金属), SiC(屋久島電工), TaC(日本新金属), TiC(日本新金属), WC(日本新金属), ZrC(日本新金属)を用いた。Table 2-2に各粉末の粒子径と化学組成を示す。

TiC–SiC複合セラミックスの作製に際して、TiC, SiC, TaC, NbC, WC, ZrC粉末を、TiC–45 mol% SiC– x mol% MC (MC = TaC, NbC, WC, ZrC, $x = 0\sim 20$)の組成となるように秤量した。次いで、秤量後の粉末をジルコニアボールおよびエタノールと共にポリプロピレン製の容器に入れ、転動ボールミルによって24時間湿式混合した。混合後の粉末は、ロータリーエバポレーターで乾燥させた後に、外径50 mm, 直径20 mm, 高さ40 mmのグラファイトダイスに充填した。そして、通電加圧焼結装置(住友石炭鉱業, SPS-2080)を用いて、圧力50 MPa, 保持時間10 min, 昇温速度 $50^{\circ}\text{C min}^{-1}$ の条件で焼結した。焼結温度はすべて 1800°C とした。

Table 2-2 Chemical composition and particle size of the starting materials in TiC–SiC ceramics added TaC, NbC, WC and ZrC.

| Material | TiC | SiC | TaC | NbC | WC | ZrC | |
|---|-----------------------|------|------|-------|-------|------|-------|
| Average particle size [μm] | 1.41 | 0.62 | 1.02 | 1.16 | 0.53 | 2.17 | |
| Composition [mass%] | total C | 6.26 | - | 19.20 | 11.38 | 6.13 | 11.07 |
| | free C | 0.02 | 0.47 | 0.50 | 0.01 | 0.00 | 0.20 |
| | N | - | - | 0.00 | - | - | 0.45 |
| | O | - | - | 0.80 | 0.34 | - | 0.56 |
| | Fe | - | 0.03 | 0.30 | 0.15 | - | 0.01 |
| | Al | - | 0.02 | - | - | - | - |
| | Nb | 0.01 | - | - | - | - | - |
| | Cr | - | - | - | - | 0.86 | - |
| | free SiO ₂ | - | 0.87 | - | - | - | - |

すべての作製したTiC-SiC複合セラミックスは、両面を平面研削した上で片面を鏡面に仕上げ、組織観察、ヤング率測定、および硬さ測定に使用可能な試料形状とした。焼結による生成相の同定は、高出力型X線回折装置 (Rigaku, RINT-2500VHF) でCu-K α 線を用いて、50 kV, 300 mAの条件で行い、格子定数の精密化には解析ソフト (Rigaku, PDXL, MDI JADE 6) を用いた。組織観察および化学組成分析には、EPMA (JEOL, JXA-8200) を用いた。平均結晶粒径は反射電子線像から、画像解析ソフト (Media Cyber Netics, Image Pro Plus ver. 7.0) を用いて測定した。焼結体の密度は、電子天秤 (Sartorius, BP210S) と付属の比重測定キット (Sartorius, YDK 01) を用いてアルキメデス法で算出した。ヤング率は、高温動弾性率測定装置 (東芝タンガロイ, UMS-HL) を用いて測定した。硬さは、ビッカース硬さ試験機 (MATSUZAWA, VMT-7S) を用いて、試験力98 N, 保持時間15秒の条件で測定した。破壊靱性値は、IF (Indentation Fracture) 法のED式[70]により求めた。

3.2 結果および考察

3.2.1 構成相への影響

Fig. 2-15は、1800°Cで焼結したTaC, NbC, WC, ZrC含有量がそれぞれ15 mol%の、TiC-SiC複合セラミックスのX線回折測定結果を比較したものである。TaC, NbC, WCを添加したTiC-SiC複合セラミックスのX線回折ピークは、TiCと α -SiCのみで、ZrCを添加した場合、ZrCの回折ピークが認められた。TaC, NbC, ZrCをそれぞれ添加した試料では、TiCの回折ピークがJCPDSデータに比べ[72], 低角度側へシフトしており、WCを添加した試料では、TiCの回折ピークがわずかに高角度側へシフトした。TiCのピーク位置のシフトは各炭化物添加とTiCとの固溶体の生成によるものと考えられる。TiCに対してTaC[73], NbC[74], ZrC[75]は全率固溶となり、WC[76]はTiCに対しては固溶する。このことから、TiC-45 mol% SiCにTaC, NbC, WC, ZrCを添加することで、TiCに対して各炭化物が固溶した(Ti, Ta)C, (Ti, Nb)C, (Ti, W)C, (Ti, Zr)C固溶体相が生成したと考えられる。TaC, NbC, WCの回折ピークは確認されなかったことは、TiCに固溶したためといえる。ZrCを添加した場合は、ZrC

の回折ピークが確認されたが、このピークはJCPDSのデータに比べ[77], 高角度側へシフトしていた。これは, ZrCに対してTiCが固溶した(Zr, Ti)Cが生成したためと考えられる。

Fig. 2-16は, TiC-SiC複合セラミックスの他炭化物添加量におけるTiCの格子定数の変化を示したものである。点線はベガード則に基づき計算した, 各組成での格子定数を示す。TiC-SiC複合セラミックスにTaC, NbC, ZrCを添加した場合, 各炭化物の添加量の増加でTiCの格子定数が大きくなった。このような他炭化物添加による格子定数の変化は, TiCに比べ, 同じNaCl型構造であるTaC, NbC, ZrCの方が格子定数が大きく[77-79], Tiに対しTa, Nb, Zrの元素が置換し, 固溶体を形成することで格子定数が大きくなったと考えられる。一方, WCは他のNaCl型の炭化物と異なり, 六方構造の結晶である。WC添加の場合は, TaC, NbC, ZrCの添加に比べ, 格子定数の大きな変化は見られなかったが, WC添加量が5 mol%まではTiCの格子定数がわずかに増え, 7, 10 mol%ではわずかに減少し, そして15 mol%で再び増加した。この格子定数の変化挙動については, 次節で説明する。

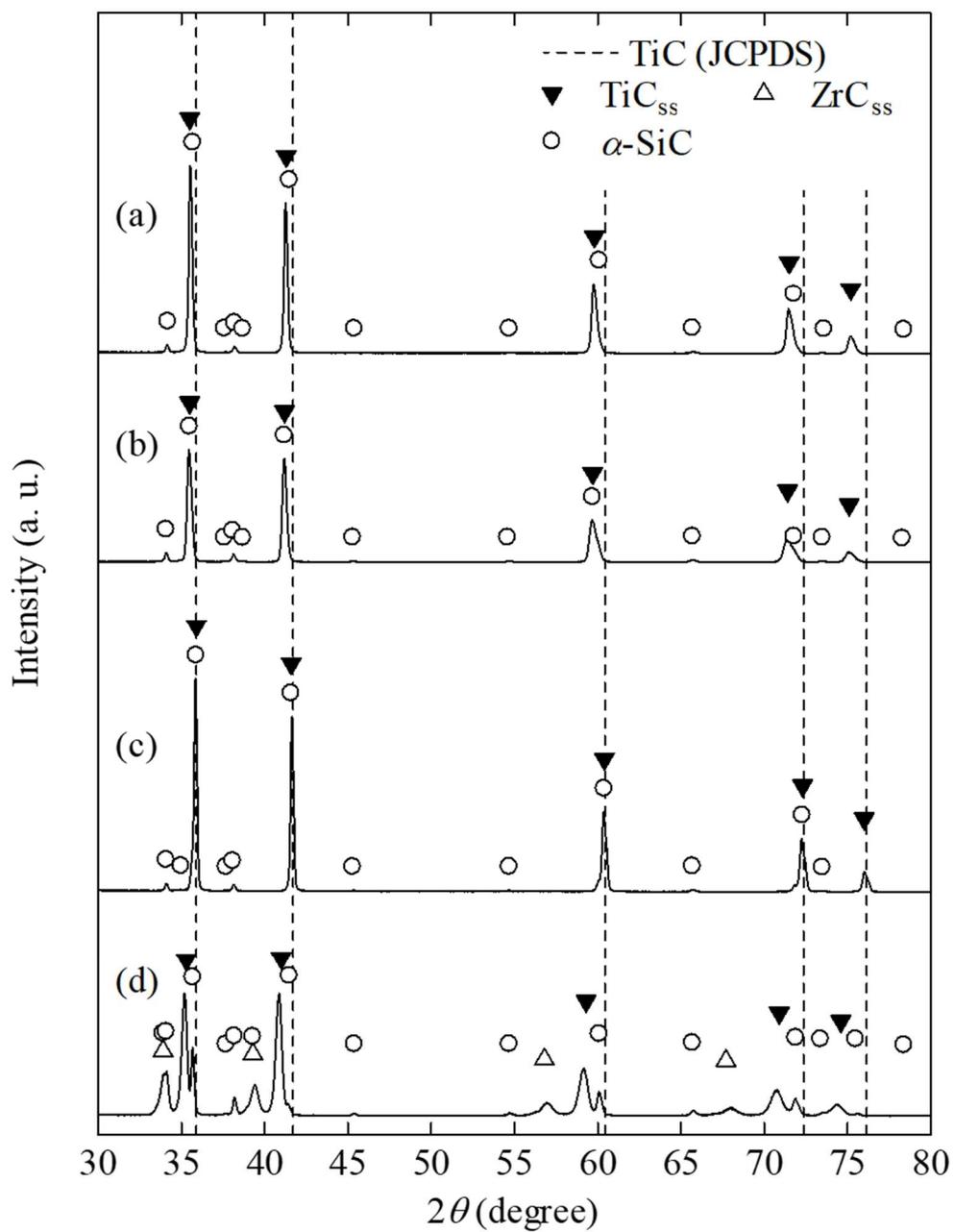


Fig. 2-15 X-ray diffraction profiles of the TiC-45 mol% SiC-15 mol% MC ceramics: (a) TaC, (b) NbC, (c) WC, (d)ZrC. (M = Ta, Nb, W, Zr, ss = solid solution)

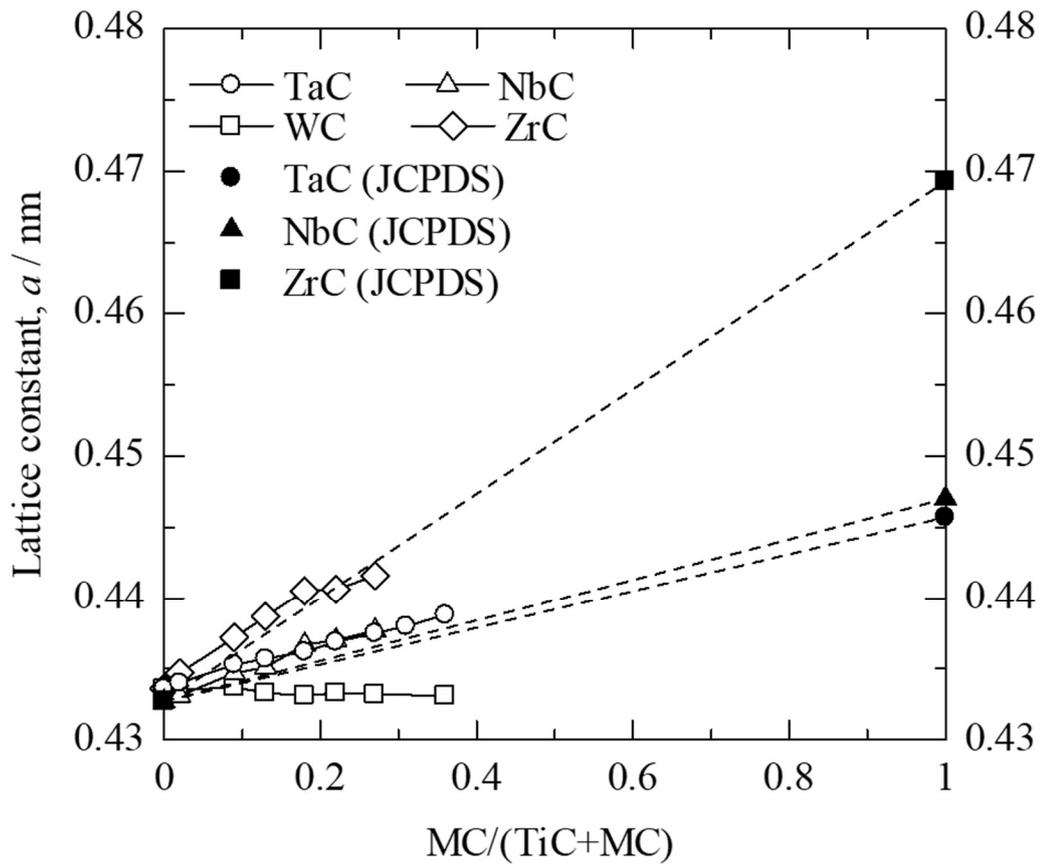


Fig. 2-16 Relationships between lattice constant and content of added materials in TiC-SiC ceramics.

3.2.2 密度への影響

Fig. 2-17はTiC-SiC複合セラミックスのTaC, NbC, WC, ZrC添加量とかさ密度および相対密度の関係を示す。TiCは非化学量論性を持つため、固溶体化すると正確な密度の計算が困難であり、Fig. 2-17 (a)のかさ密度の図中に点線で示した計算密度は、固溶体、反応生成物、気孔がないことを仮定し、JCPDSカードに記載されている各炭化物の密度と実際の原料粉末混合比から算出した。このため、相対密度はTaC, NbC, WC, ZrC添加量に伴う密度変化、すなわち焼結性の指標として示す。TiC-SiCのかさ密度は 4.165 g cm^{-3} に対して、TaCは 14.498 g cm^{-3} 、WCは 15.669 g cm^{-3} と高い。このため、TaCおよびWC添加量の増加とともにかさ密度が増加した。TaCおよびZrCを添加した試料のかさ密度は、添加量が増加しても計算密度と近い値となった。NbC添加の場合、10 mol%までの添加量では、かさ密度は計算密度と近い値となったが、12 mol%以上では計算密度から大きく低下し、相対密度も98%以下となった。WC添加では、添加量の増加に伴い計算密度との差が大きくなり相対密度も低下する傾向を示し、7, 20 mol%では特に差が大きくなり、相対密度が98%以下となった。7 mol% WC添加の焼結体を複数個作製しても、相対密度が98%以下となった。7 mol% WC添加のTiC-SiC複合セラミックスを 1850°C で焼結した場合は、かさ密度は計算密度に近い値となった。このことから、7 mol% WC添加の場合、 1800°C では緻密な焼結をするために必要な焼結温度が不十分であると考えられる。Fig. 2-18に7, 12 mol% WCを添加した試料の微細組織を示す。灰色の領域が(Ti, W)C、黒色の領域がSiCに対応している。7 mol% WC添加ではTiC, SiCの他に丸で示したような白色の組織が多量に分散している。これは、TiCに固溶せずに残ったWCであると考えられる。また、7 mol% WC添加では濃灰色のTiC結晶粒が確認された。7 mol% WC添加時に残留WC, TiC結晶粒が存在し、12 mol% WCで消滅する理由は明らかにはなっていないが、この系では、 1800°C で固溶体化するのに必要な拡散が十分に進行していないため、未固溶体化相が残存し、結果としてかさ密度の低下を招いたと考えられる。Fig. 2-16に示すように、WC添加量が5 mol%まではTiCの格子定数がわずかに増えている。WC添加量が7, 10 mol%ではTiCの

格子定数が減少しているが、15 mol% WCで再び増加している。この変化は密度の変化と対応しており、固溶体化の進行度合の差異はTiC-SiCセラミックスの焼結体密度に影響を与えていると考えられる。

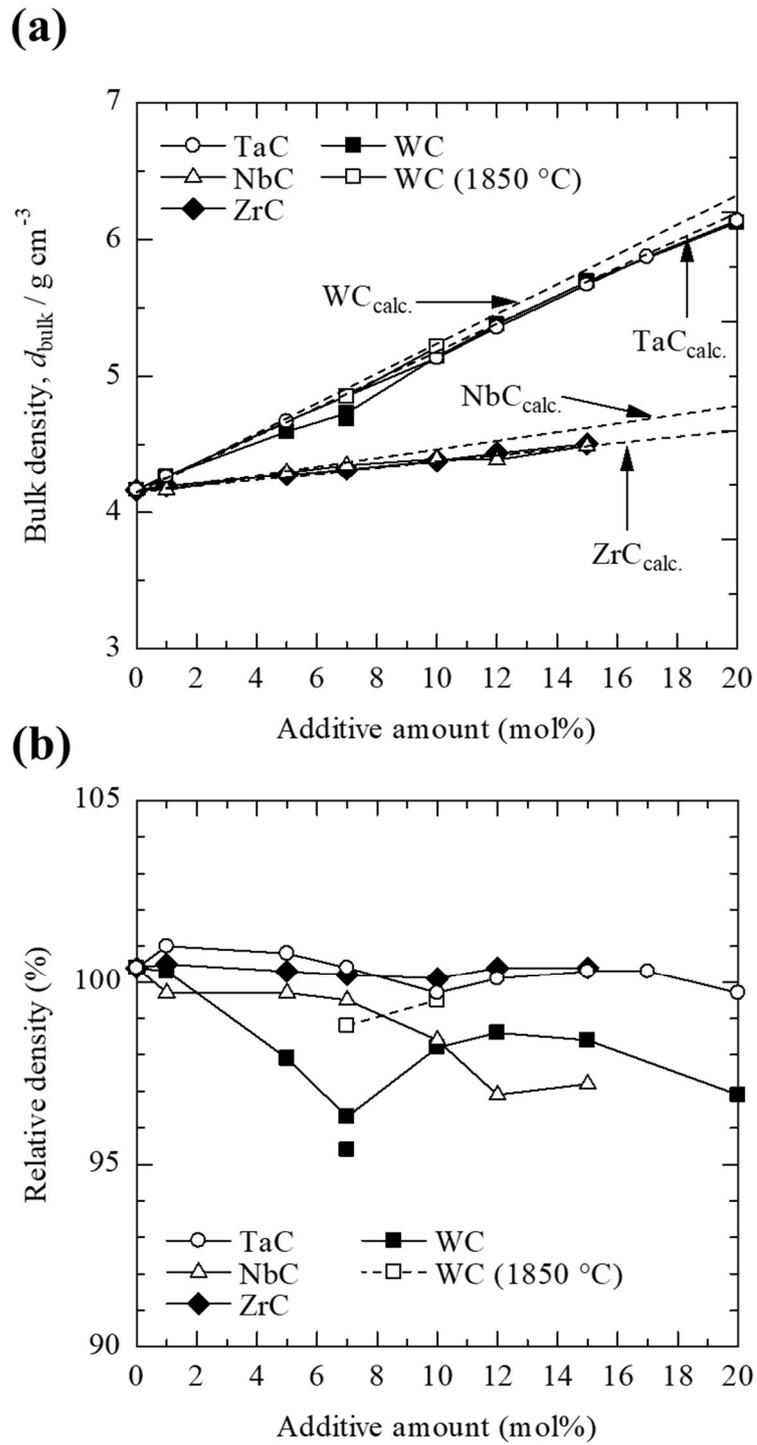


Fig. 2-17 Relationships between density and content of added materials in TiC–SiC ceramics: (a) Bulk density, (b) Relative density.

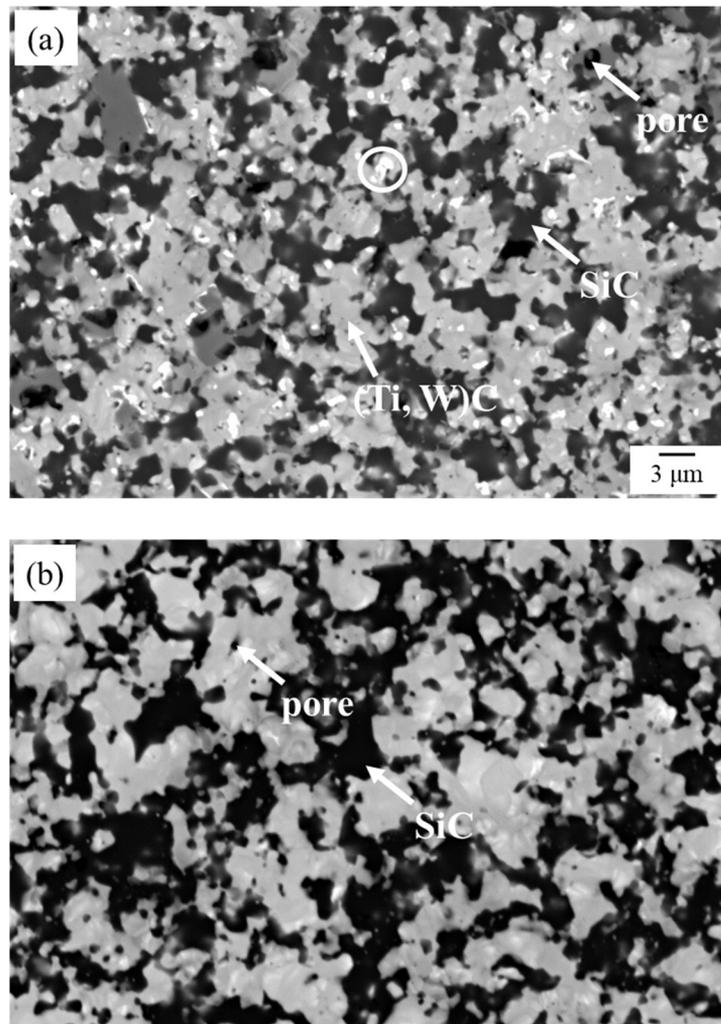


Fig. 2-18 Microstructures of the TiC-45 mol% SiC- x mol% WC ceramics sintered at 1800 °C: (a) $x = 7$, (b) $x = 12$.

3.2.3 焼結体のヤング率への影響

Fig. 2-19はTiC-SiC複合セラミックスのTaC, NbC, WC, ZrC添加量とヤング率の関係を示す。TaCを添加した試料のヤング率は、17 mol%までTaC添加量の増加に伴ってヤング率が増加し、最大で477 GPaとなった。しかし、TiC-20 mol% TaCではヤング率が低下した。TiC単体のヤング率は454 GPa[21], SiC単体のヤング率は440 GPa[27], とほぼ同等の値となっているが、緻密なTaC単体のヤング率は558 GPa[23]と高い。本研究で作製した試料のヤング率は、添加したTaCがTiCにすべて固溶しているために、(Ti, Ta)C固溶体相とSiCとの複合則で考えなければならないが、(Ti, Ta)C固溶体におけるTa固溶量の増加とヤング率の変化が必ずしも比例しないため、固溶体相の正確なヤング率を見積もることが困難である。しかし、TaCを添加したTiC-SiC複合セラミックスでは、ヤング率の高いTaCがTiCに固溶することで、固溶体相のヤング率が増加し、TiC-SiC複合セラミックスのヤング率が高い値を示したと考えられる。NbCを添加した場合は、7 mol%までNbC添加量の増加に伴ってヤング率も増加し、WCを添加した場合は、WC無添加の試料と比べて1 mol%および10~15 mol%添加でヤング率が増加した。NbC, WCを添加した場合も、TiCとの固溶体相を生成しており、各々の固溶体組成に応じたヤング率のデータが必要となる。TiC, SiCに比べてヤング率が高いNbC, WCを添加したにもかかわらず、ヤング率が低下した試料では、計算密度とかさ密度の差が大きくなり、気孔の増加もヤング率低下の一因と考えられる。ZrCを添加した場合は、ZrC添加量の増加に伴ってヤング率が低下した。これは、TaCおよびSiCのヤング率に比べて415 GPa[21]と低いZrCが、TiCと固溶体相を生成し、固溶体相のヤング率の低下を招き、結果として試料のヤング率が低下したと考えられる。

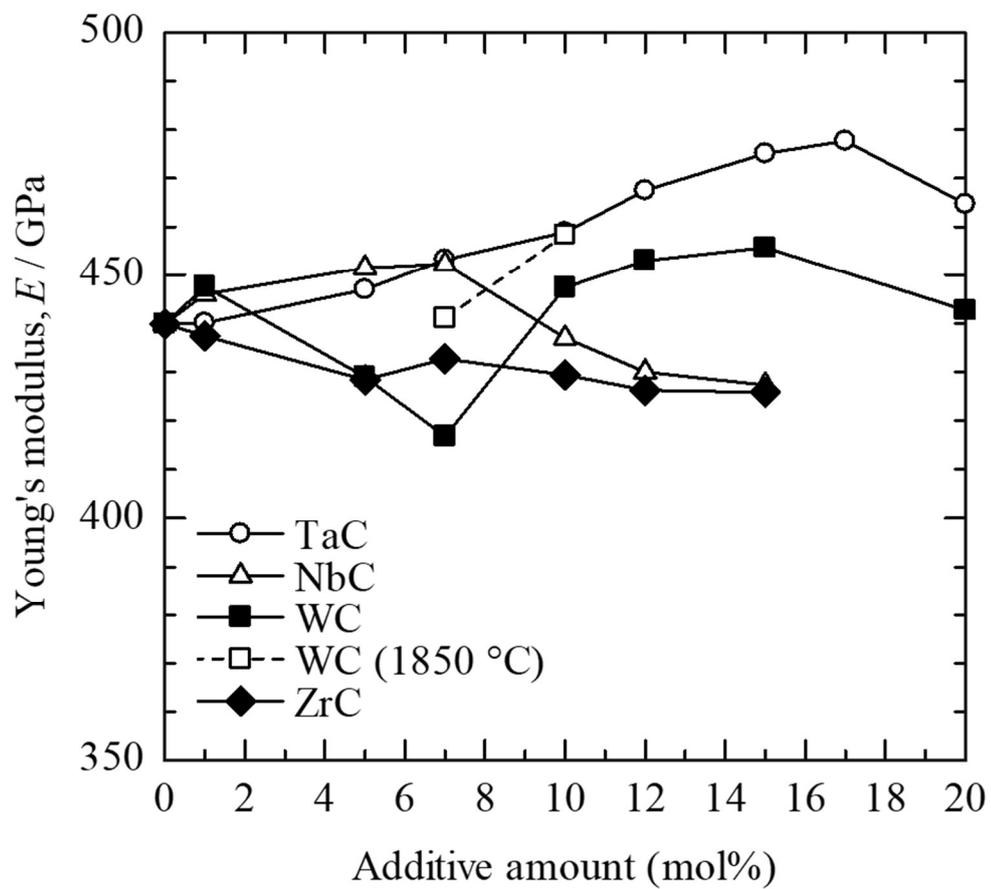


Fig. 2-19 Relationships between Young's modulus content of added materials in TiC-SiC ceramics.

3.2.4 焼結体の硬さと結晶粒径への影響

Fig. 2-20はTiC-SiC複合セラミックスのTaC, NbC, WC, ZrC添加量とビッカース硬さの関係を示す。TaCを添加した試料の硬さは、15 mol%まではTaC添加量の増加に伴って増加した。TaC添加量が12 mol%の試料では、本研究で作製した試料の中で最も高い硬さの21 GPaとなった。一方、単体で約25 GPa[25]の高い硬さを持つWCを添加した試料では、硬さの増加は見られなかった。これは、TiCベースの固溶体形成のためではないかと考えられる。NbC添加では、添加量が1 mol%で硬さが増加したが、NbC添加量が増加するに伴って低下した。これは、NbC単体の硬さが14.7 GPa[21]であり、TiCに比べて低く、さらにNbC添加量が増加したことで相対密度が低下したためと考えられる。ZrCを添加した試料の硬さは、ZrC添加量が7 mol%まででわずかに低下したが、それ以上の添加量では増加した。

Fig. 2-21はTiC-45 mol% SiCにTaC, NbC, ZrCを添加した複合セラミックスの組織を示す。(a)は他炭化物を添加していないTiC-SiCセラミックスで、(b)～(d)はTiC-45 mol% SiCに12 mol% TaC, 1 mol% NbC, 15 mol% ZrCを添加した試料の組織である。他炭化物を添加した(b), (c), (d)の組織は、(a)の無添加の組織と比較して、より微細化した。TiCおよびTiC固溶体の平均結晶粒径を測定した結果は、(a)の他炭化物無添加は2.01 μm , (b)の12 mol% TaC添加は1.47 μm , (c)の1 mol% NbC添加は1.83 μm , (d)の15 mol% ZrC添加は1.68 μm となった。このことから、TaC, NbC, ZrCのにより灰色の領域で示されるTiC結晶粒径が小さくなり、ビッカース硬さの増加に寄与したと考えられる。バイナレス硬質セラミックスでは組織が微細なほど、硬さが高くなる傾向があり[10-12]、本研究のTiC-SiC複合セラミックスは、硬さと結晶粒径との間に相関関係があるのではないかと考えた。

Fig. 2-22にTiC-SiC複合セラミックスのTiC平均結晶粒径とビッカース硬さの関係を示す。Fig. 2-22には、かさ密度と計算密度の差が2%以内の焼結体の結果を用いた。SiCの平均結晶粒径は、SiC同士の結晶粒界の判別が困難であるため、測定できなかった。他炭化物を添加したTiC-SiC複合セラミックスの硬さは、平均結晶粒径の平方根の逆数、 $d^{-0.5}$ と相関関係が見られ、平均結晶粒径が小さくなるとビッカース硬さが増加した。セラミックスの硬さ

は、結晶粒が微細になるほど硬さが増加することが知られており[71], 2. 2節で述べたTiCとSiCの複合化でも同様の結果が得られている. 本研究での他炭化物を添加したTiC-SiC複合セラミックスでも, 平均粒径との間に一定の相関が見られることから, TiC平均結晶粒径が硬さを支配する一因となっていると考えられる.

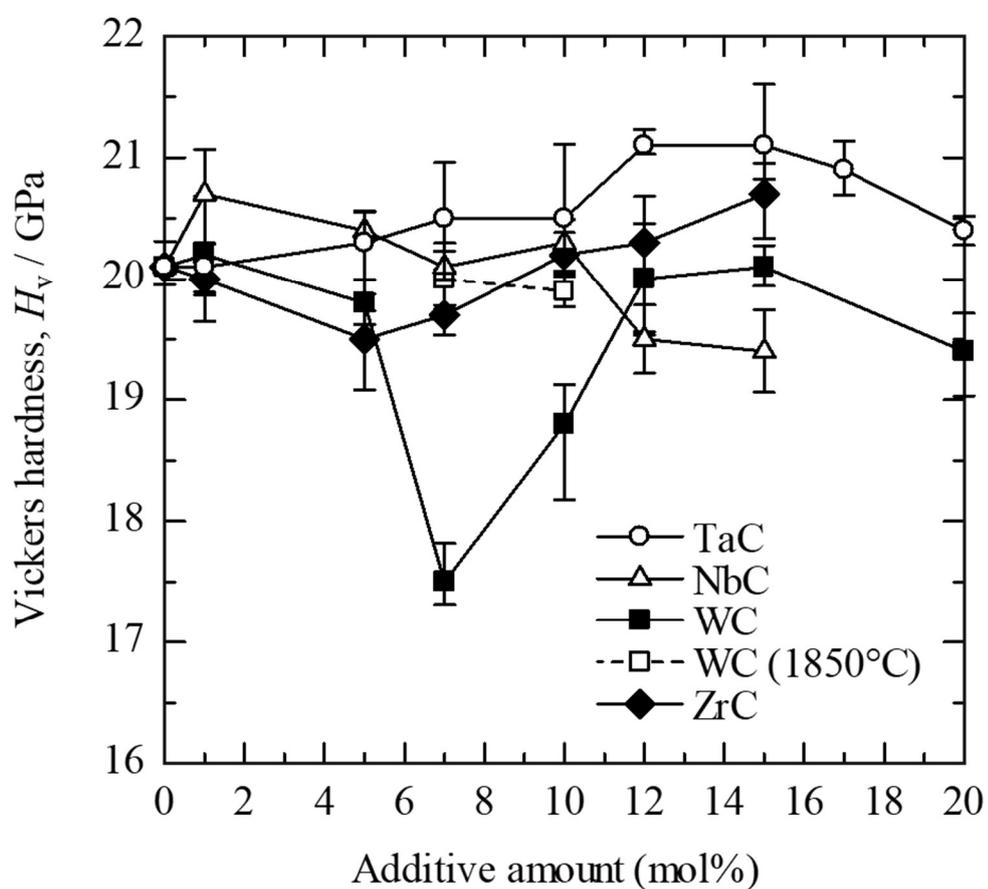


Fig. 2-20 Relationships between Vickers hardness and content of added materials in TiC-SiC ceramics.

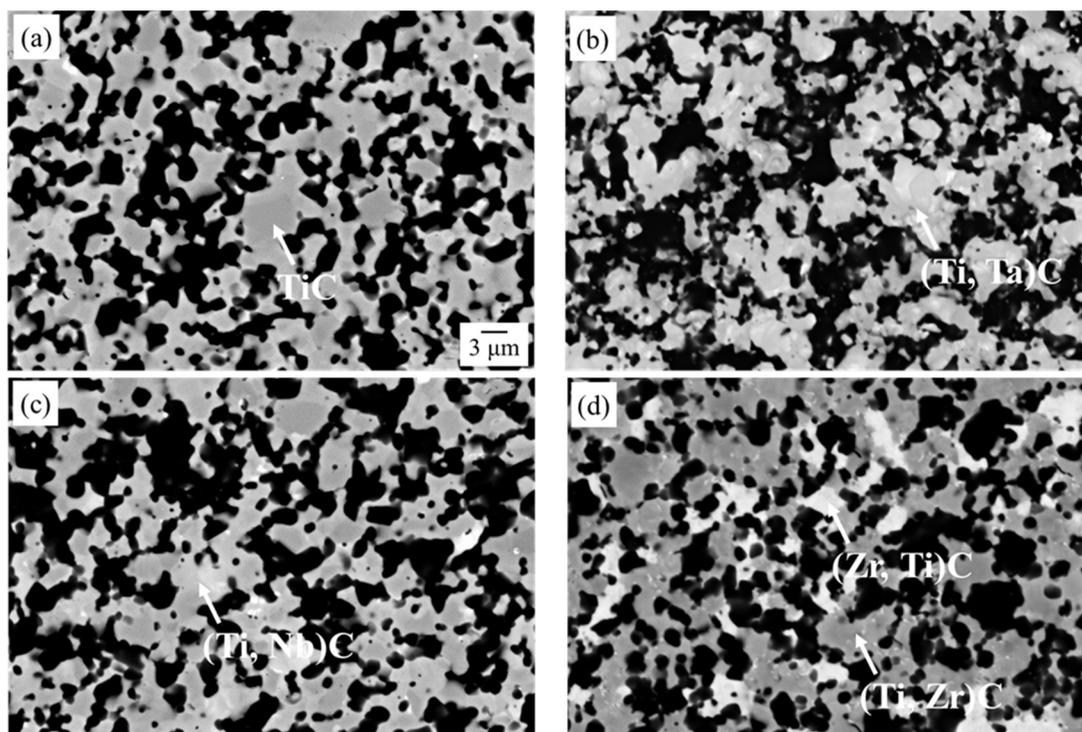


Fig. 2-21 Microstructures of TiC–45 mol% SiC– x mol% MC ceramics: (a) $x = 0$, (b) M = Ta, $x = 12$, (c) M = Nb, $x = 1$, (d) M = Zr, $x = 15$.

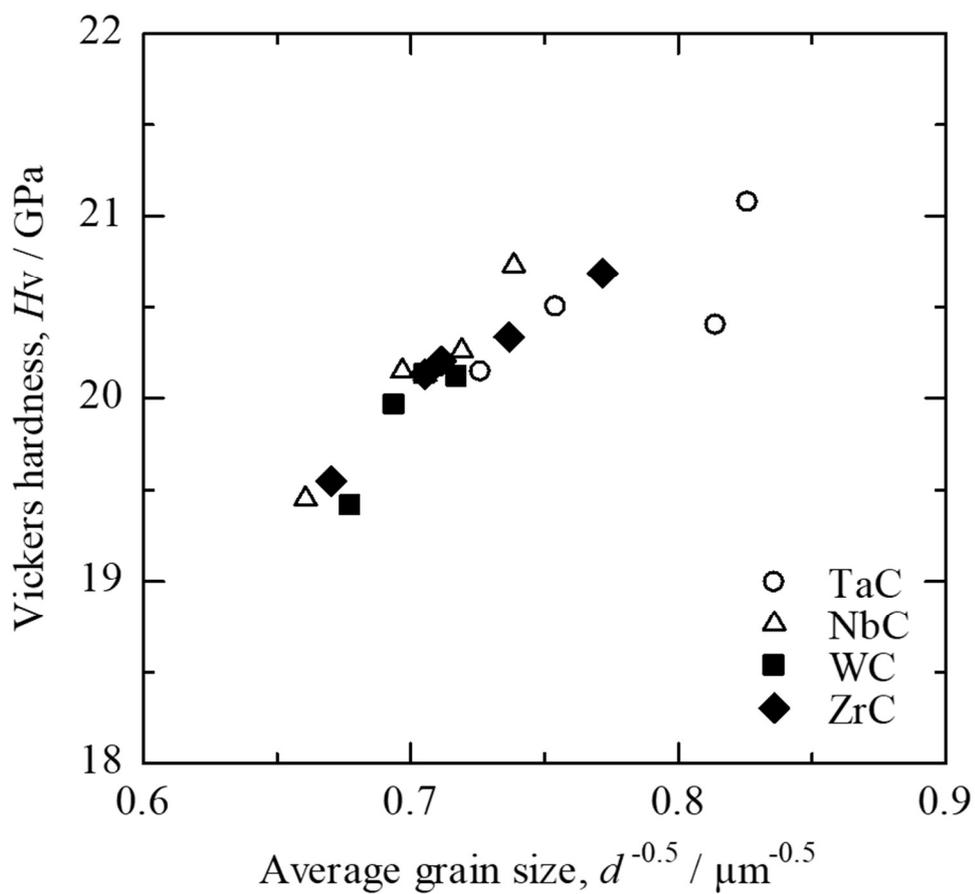


Fig. 2-22 Vickers hardness of TiC-SiC ceramics added TaC, NbC, WC and ZrC as a function of average TiC grain size.

3. 2. 5 焼結体の破壊靱性値への影響

Fig. 2-23はTiC-SiC複合セラミックスのTaC, NbC, WC, ZrC添加量と破壊靱性値の関係を示す。TaCを添加した試料の破壊靱性値は、12 mol%までTaC添加量の増加に伴って増加し、12 mol%のTaC添加量で最大値 $6.1 \text{ MPa m}^{0.5}$ となった。硬さと破壊靱性値には負の相関があることが知られているが、TaCを添加した試料では、硬さと破壊靱性値いずれも増加した。NbCを添加した試料では、硬さが増加した試料でも破壊靱性値が高い値を維持した。1~5 mol%のWCを添加した試料では、破壊靱性値がわずかに増加した。WCは遷移金属炭化物の中では破壊靱性値は高く、約 $5.9 \text{ MPa m}^{0.5}$ であるため[13]、WCの添加により破壊靱性値が増加したと考えられる。ZrCを添加した試料の破壊靱性値は、ZrC添加量が増加するに伴って低下した。これらのことから、本研究で添加した全ての遷移金属炭化物の中で、TaCの添加が、TiC-SiC複合セラミックスのヤング率、硬さ、破壊靱性値の増加に効果的であることが判明した。これは、Fig. 21 (b)の組織写真に示す通り、TaCを添加することで、TiC結晶粒がより微細化し、固溶体相とSiCが均一に分散した組織を形成したことが硬さおよび破壊靱性値の増加に寄与したものと考えられる。

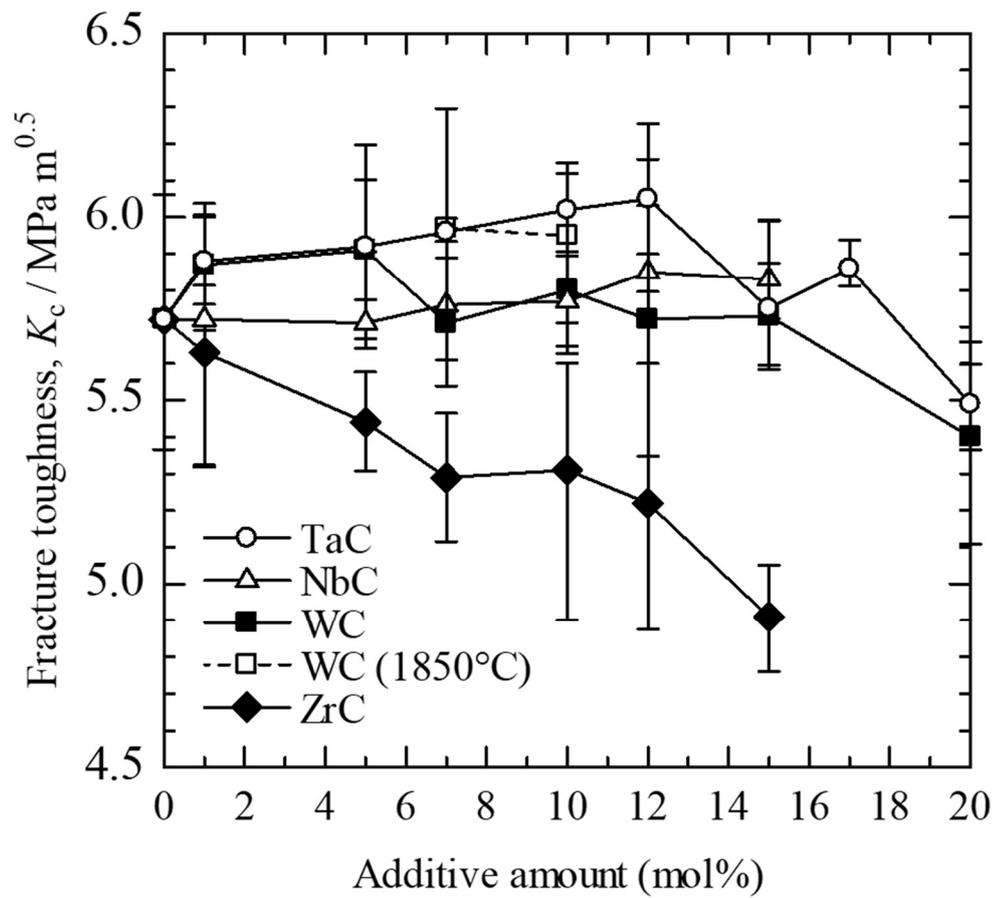


Fig. 2-23 Relationships between fracture toughness and content of added materials in TiC-SiC ceramics.

4. 結言

本章では、バインダレス焼結によるTiCとSiCの複合化を、組成比と焼結温度を変えた種々の条件で試みた、焼結性、密度、組織、機械的性質および熱伝導性を調査した。さらに、TiC-SiCセラミックスに他遷移金属炭化物のTaC, NbC, WC, ZrCをそれぞれ添加し、それらの炭化物が組織、機械的性質に与える影響を詳細に調査した。これらの調査結果から得られた知見を以下に示す。

- (1) TiC-10~70 mol% SiCは、焼結温度1800°Cで金属バインダを用いずに全て緻密に焼結した。
- (2) SiCとの複合化でTiCの粒成長が抑制され、SiCが均一に分散した組織を形成した。
- (3) TiCとSiCの複合化により、微細で均一な組織を形成することにより、硬さと破壊靱性値が増加した。硬さは、1700°Cで焼結したTiC-30 mol% SiCで最大値21 GPaとなり、破壊靱性値は、1800°Cで焼結したTiC-50 mol% SiCで最大値6.5 MPa m^{0.5}となった。
- (4) TiCとSiCの複合化によりTiC単体に比べて熱伝導率が増加し、TiC-70 mol% SiCで最大98 W m⁻¹ K⁻¹となった。
- (5) NbC, TaC, WC, ZrCを添加することで、それぞれの炭化物とTiCとの間で固溶体相を生成し、焼結温度1800°Cで12 mol%以上のNbCおよび7, 20 mol% WC添加を除く全ての組成で、緻密に焼結した。
- (6) TiC-SiC複合セラミックスのヤング率は、TaC添加量の増加に伴って増加し、17 mol% TaCで最大の477 GPaとなった。
- (7) TiC-SiC複合セラミックスに対し、TaCを添加することによってTiC結晶粒が微細化した。添加した全ての遷移金属炭化物の中でTaC添加が硬さと破壊靱性値の増加に効果的であり、12 mol% TaC添加で、それぞれ最大の21 GPa, 6.1 MPa m^{0.5}となった。
- (8) 硬質炭化物同士の複合化により、緻密なバインダレス硬質セラミックスを合成し、微細で均一な組織を形成することで機械的性質の高い複合セラミックスを得られることが示された。

第 3 章 AlN 基セラミックスの合成に対する TiC 複合化の効果

1. 緒言

本研究の開発目標であるバインダレス硬質セラミックスは、難削材の高速・高精度切削加工用工具に適用することを想定しているため、その基材には、まず、高い硬さをもつことが要求される。これに加えて、安定的な製造を可能とするために、資源偏在リスクのないことも要求される。前章では、これらの条件を満たす基材となる TiC のバインダレス焼結に関する試みについて述べた。この TiC を、高い放熱性も求められる高速加工用の切削工具に適用するには、熱伝導性に劣るという TiC の欠点を補う必要がある。このことから、高熱伝導率を持つ炭化物である SiC と TiC のバインダレス焼結に関する研究がなされており、本研究では TiC-SiC セラミックスのこれまで未解明だった項目を詳細に調査した。その結果、焼結温度が 1800°C で SiC 含有量が 10～70 mol% の範囲であれば、バインダレス焼結で緻密な TiC-SiC セラミックスが得られることが判明し、中でも TiC-50 mol% SiC は破壊靱性値にも優れることが判明した。また、SiC との複合化による熱伝導率の向上も確認することができた。

一方、炭化物のみで構成される工具材料では、刃先温度が極めて高くなる難削材の高速切削加工において、強度低下による著しい摩耗の進行や折損が生じることが懸念される[1]。このため、炭化物系セラミックスの放熱性の向上と高温での強度低下の抑制を目的として、優れた耐熱性と高い熱伝導率を有し、高温での強度低下が少ない窒化物との複合化が試みられている[43-49]。例えば、Szafran らは Si₃N₄ セラミックスと TiC との複合化を試み、相対密度 99% 以上の緻密化に成功し、TiC との複合化で破壊靱性値と工具寿命が改善することを報告している[45]。また、Nino らは Si₃N₄ と TaC もしくは ZrC との複合化を試み、これらの炭化物との複合化により Si₃N₄ セラミックスの硬さを増加させることに成功している[48]。

第1章でも述べたように、複合化する窒化物の有力候補としては、 $320 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と非常に高い熱伝導率を有する AlN [20]が挙げられており、工具材料としての活用が期待されている。しかし、 AlN は硬さや破壊靱性値等の機械的性質に劣るため Si_3N_4 のように工具材料として応用するには至っていない。また、強い共有結合に起因する難焼結材料でもあり、常圧焼結で単体での緻密な焼結体を得ることは難しい。それでも、 Y_2O_3 や CaO 等の酸化物を焼結助剤として用いれば、 AlN の緻密な焼結は可能となるが[80-86]、酸化物の硬さ、ヤング率、破壊靱性値が低いため、この方法で得られる AlN セラミックスの機械的性質は低くなる。また、過剰に酸化物を添加すると、 AlN 粒子間の粒界相が増加して AlN の接触面積が減少し、熱伝導率の低下を招く[81]。したがって、 AlN の優れた耐熱性と高い熱伝導率を工具材料に有効活用するには、機械的性質に優れた硬質炭化物と、焼結助剤を用いずにバインダレスで緻密に焼結する方法を確立しなければならない。

そこで、本章では、上記の AlN の利点を有効活用することができる、硬質セラミックスのバインダレス焼結法について検討した。 AlN と複合化する炭化物には、第2章でバインダレス硬質セラミックスの基材に適していることが判明した、 TiC を採用した。 AlN と TiC のバインダレス焼結は、2種類の焼結温度で、種々の組成比で試み、緻密な焼結体と優れた特性が得られる焼結条件について検討した。また、作製した AlN-TiC セラミックスと、上記の焼結助剤を用いる方法で焼結した AlN セラミックスの間で焼結性や機械的性質を比較するために、代表的な酸化物焼結助剤である Y_2O_3 を用いた $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ セラミックスも作製した。すなわち、 AlN-TiC と $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ の2つの複合セラミックスを作製し、すべての焼結体の構成相、密度、組織、ヤング率、硬さ、破壊靱性値を比較した。そして、この結果に基づき、 AlN を最も有効に活用することができる、 AlN 基硬質セラミックスのバインダレス焼結法について考察した。

2. 実験方法

本章では、 $\text{AlN}-x \text{ mol}\% \text{ TiC}$ ($x = 5, 10, 15$)の組成比で $\text{AlN}-\text{TiC}$ セラミックスを作製した。なお、比較のために $\text{AlN}-y \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ ($y = 1, 2, 3, 5, 10, 15$)を作製した。原料粉末には、 AlN (東洋アルミニウム)、 Y_2O_3 (レアメタリック)、 TiC (日本新金属)を用いた。Table 3-1に各粉末の粒子径と化学組成を示す。

セラミックスの作製に際して、 AlN 、 Y_2O_3 、 TiC 粉末を上記組成となるように秤量した。次いで、秤量後の粉末を Si_3N_4 ボールおよびエタノールと共にポリプロピレン製の容器に入れ、転動ボールミルによって24時間湿式混合した。混合後の粉末は、ロータリーエバポレーターで乾燥させた後に、外径50 mm、直径20 mm、高さ40 mmのグラファイトダイスに充填した。そして、通電加圧焼結装置(住友石炭鉱業, SPS-2080)を用いて、圧力50 MPa、保持時間10 min、昇温速度 $50^\circ\text{C min}^{-1}$ の条件で焼結した。焼結温度は、 1600°C および 1700°C とした。

すべての作製した $\text{AlN}-\text{TiC}$ および $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3$ セラミックスは、両面を平面研削した上で片面を鏡面に仕上げ、組織観察、ヤング率測定、および硬さ測定に使用可能な試料形状とした。焼結による生成相の同定は、高出力型X線回折装置(Rigaku, RINT-2500VHF)

Table 3-1 Chemical composition and particle size of the starting materials in $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3$ and $\text{AlN}-\text{TiC}$ ceramics.

| Material | | AlN | Y_2O_3 | TiC |
|---|-------------------------|--------------|------------------------|--------------|
| Average particle size [μm] | | 1.27 | 1.08 | 1.41 |
| Composition [mass%] | total C | 0.04 | - | 6.26 |
| | free C | - | - | 0.02 |
| | O | 0.80 | - | - |
| | Fe | 0.0008 | - | - |
| | Si | 0.003 | - | - |
| | Nb | - | - | 0.01 |
| | Dy_2O_3 | - | 0.01 | - |
| | Ho_2O_3 | - | 0.01 | - |
| | Er_2O_3 | - | 0.01 | - |
| | Yb_2O_3 | - | 0.01 | - |
| | CaO | - | 0.001 | - |
| | Fe_2O_3 | - | 0.0005 | - |
| | SiO_2 | - | 0.005 | - |

でCu-K α 線を用いて、50 kV, 300 mAの条件で行った。組織観察および化学組成分析には、EPMA (JEOL, JXA-8200)を用いた。焼結体の密度は、電子天秤 (Sartorius, BP210S) と付属の比重測定キット (Sartorius, YDK 01) 用いてアルキメデス法で算出した。ヤング率は、高温動弾性率測定装置 (東芝タンガロイ, UMS-HL) を用いて測定した。硬さは、ビッカース硬さ試験機 (MATSUZAWA, VMT-7S) を用いて、試験力98 N, 保持時間15秒の条件で測定した。破壊靱性値は、IF (Indentation Fracture) 法のED式[70]で算出した。

3. 結果および考察

3.1 AlN-TiC セラミックスの構成相

1700°Cで焼結したAlN-15 mol% Y₂O₃およびAlN-15 mol% TiCのX線回折パターンをFig. 3-1に示す。AlN-15 mol% Y₂O₃では、AlN, Y₂O₃のみならず、反応生成物であるAl₂Y₄O₉が生成した。これは、AlN粉末の表面酸化物Al₂O₃と複合化したY₂O₃が、(3. 1)式に示す反応により生じた複合酸化物であると考えられる[87,88]。



このような粉末の表面酸化物の反応が生じることで、原子拡散が促進され、焼結が進むと考えられる。しかし、粒界相であるY₂O₃や、反応生成物であるAl₂Y₄O₉が粒界に析出することで、熱伝導率の低下を招くだけでなく、これら酸化物の機械的性質が低いため、焼結体の機械的性質も低下することが懸念される。AlN-15 mol% TiCの場合、反応生成物は確認されず、AlN-TiCセラミックスではすべての試料で、AlNとTiCのみが認められた。高い熱伝導率および優れた機械的性質を達成するためには、反応生成物の含まないことが適切であり、作製したAlN-TiCセラミックスの構成相はこれを満足していた。

3.2 密度・組織と TiC 含有量・焼結温度の関係

Fig. 3-2 に AlN-Y₂O₃, AlN-TiC セラミックスの Y₂O₃ および TiC 量とかさ密度および相対密度の関係を示す. 本研究で作製した AlN-Y₂O₃ は, 反応生成物が存在するが, その相対的変化はわかるが正確な量が不明である. このため AlN-Y₂O₃ および AlN-TiC セラミックスの計算密度は, 原料粉末の混合比率と, AlN, Y₂O₃ の密度, 同様に AlN, TiC の密度から求め, 相対密度は, 計算密度とかさ密度から算出した. AlN-Y₂O₃ セラミックスのかさ密度は, Y₂O₃ 量が 1~15 mol% の場合, 焼結温度が 1600°C, 1700°C いずれの温度でも計算密度に近い値となった. また, 相対密度も 98% 以上となり, 緻密に焼結した. これは, AlN の表面酸化物である Al₂O₃ と酸化物焼結助剤である Y₂O₃ が, 焼結中に反応することで緻密化が促進されたためと考えられる. AlN-TiC セラミックスのかさ密度は, 計算密度よりも低くなり, TiC 量の増加に伴ってその差が大きくなった. また, AlN-TiC セラミックスの相対密度は 92% 以下となり緻密な焼結体を得ることはできなかった.

Fig. 3-3 に 1700°C で焼結した, AlN-15 mol% Y₂O₃ および AlN-15 mol% TiC セラミックスの組織を示す. AlN-Y₂O₃ セラミックスでは, 黒色の領域が AlN, 白色の領域が Y₂O₃ に対応しており, AlN-TiC セラミックスでは, 濃灰色の領域が AlN, 白色の領域が TiC に対応している. AlN-Y₂O₃ セラミックスの組織は, AlN が丸味を帯びた粒状の形となり, 隙間に Y₂O₃ が入り込んだ組織を形成した. Qiao らは AlN に対して CaF₂ を含む Y₂O₃ を添加して焼結することで, AlN 粉末中の酸化物 Al₂O₃ と Y₂O₃ が反応生成相を形成し, 液相が生じることで緻密化が促進すると報告した[85]. 前節の X 線回折の結果でも述べたが, 本研究で作製した試料では, AlN と Y₂O₃ の反応生成相 Al₂Y₄O₉ が確認された. このことから, AlN の表面酸化物 Al₂O₃ と Y₂O₃ が反応して液相を生成し, AlN-Y₂O₃ セラミックスの緻密化を促進したと考えられる. 一方, TiC 添加では, AlN 粒子同士が接触した組織を形成し, 液相の痕跡は確認できず, 気孔が組織中に多数確認された. このことは密度測定の結果と一致しており, 組織観察結果からも緻密に焼結していないことが示された. これらのことから, 本研究において AlN と TiC の複合化による緻密なバインダレス硬質セラミック

スを作製することはできなかった。これは、AINとTiCが固相焼結のため、焼結を促進する液相が存在しないだけでなく、反応生成物も形成しなかったため、十分に拡散が促進されず、緻密化しなかったと考えられる。また、AIN-TiCセラミックス中の気孔は、粗大なTiC結晶粒の近傍に多数確認された。このため、原料粉末の粒子の外観についてSEM観察を実施した。Fig. 3-4に原料粉末のSEM像を示す。焼結性が良い粉末、すなわち緻密に焼結し易い粉末は、粒径が小さく均一で、粒度分布が狭いことが理想である[53]。AINおよびY₂O₃粉末は、微細な粒子が均一になっているが、TiC粉末は微細粒子と粗大粒子が混在しており不均一になっている。このこともAIN-TiCセラミックスの緻密な焼結を阻害する要因の一つと考えられる。

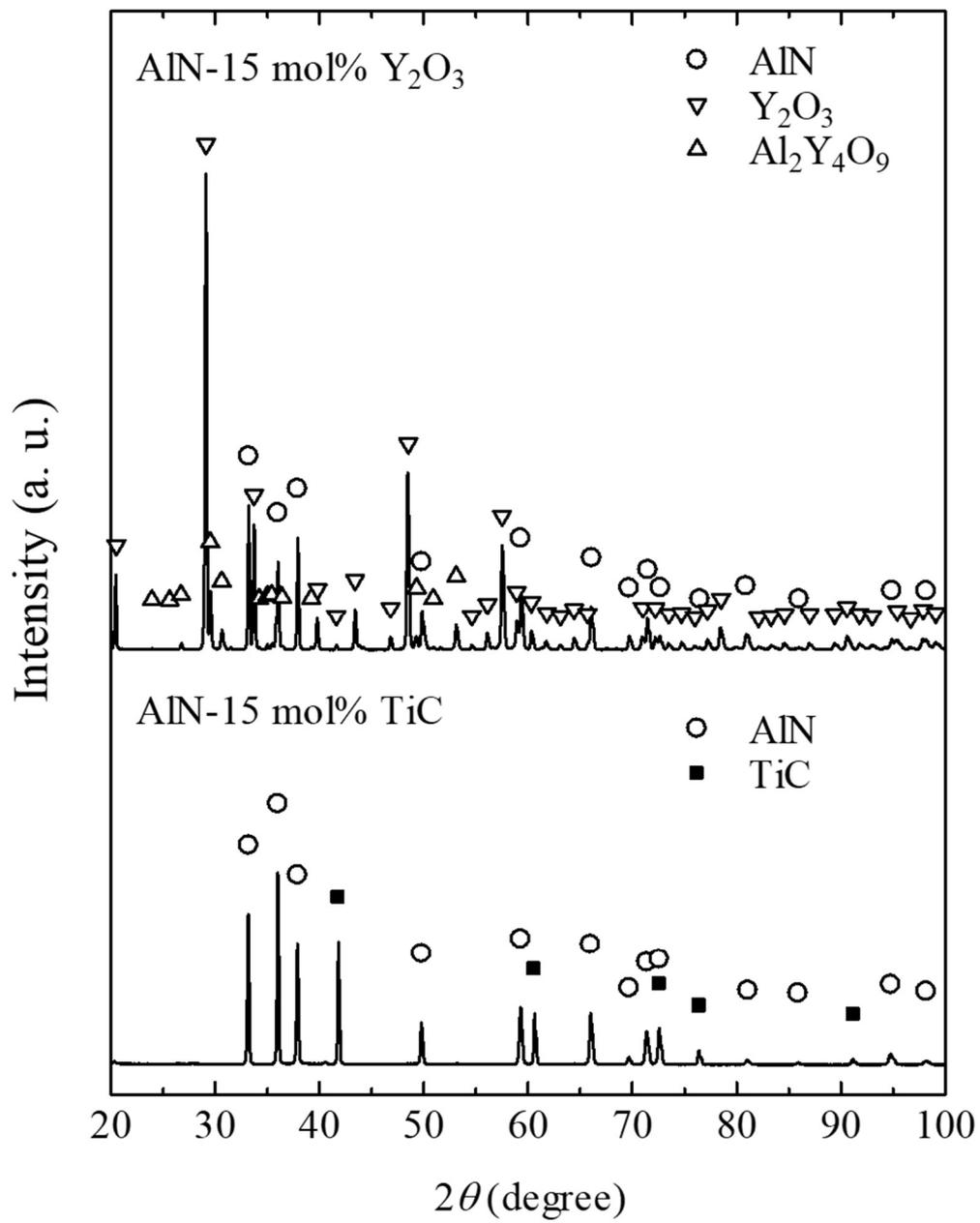


Fig. 3-1 X-ray diffraction profiles of the AlN-15 mol% Y₂O₃ and AlN-15 mol% TiC ceramics sintered at 1700°C.

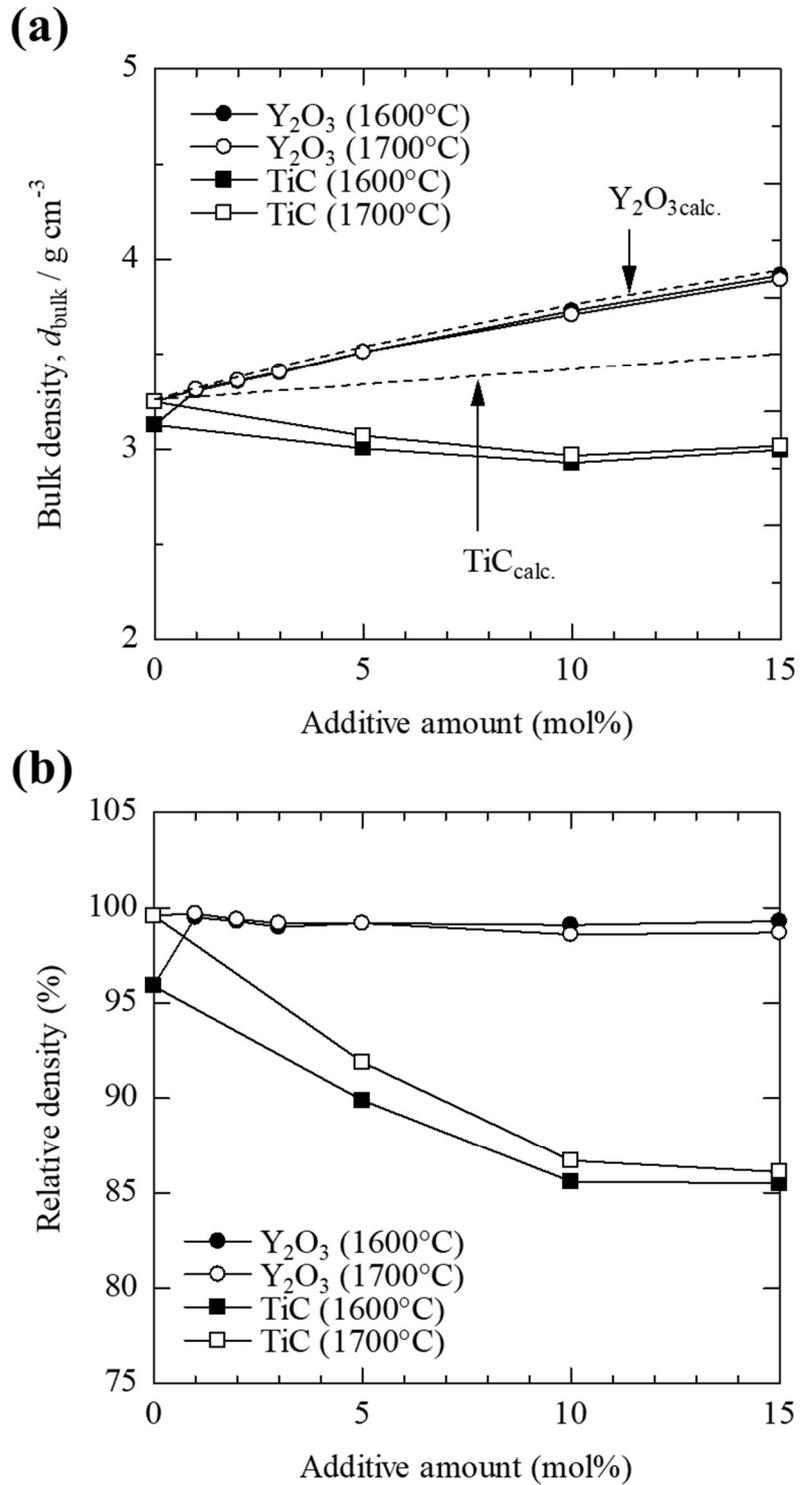


Fig. 3-2 Relationships between density and content of added materials in AlN-based ceramics: (a) bulk density and (b) relative density.

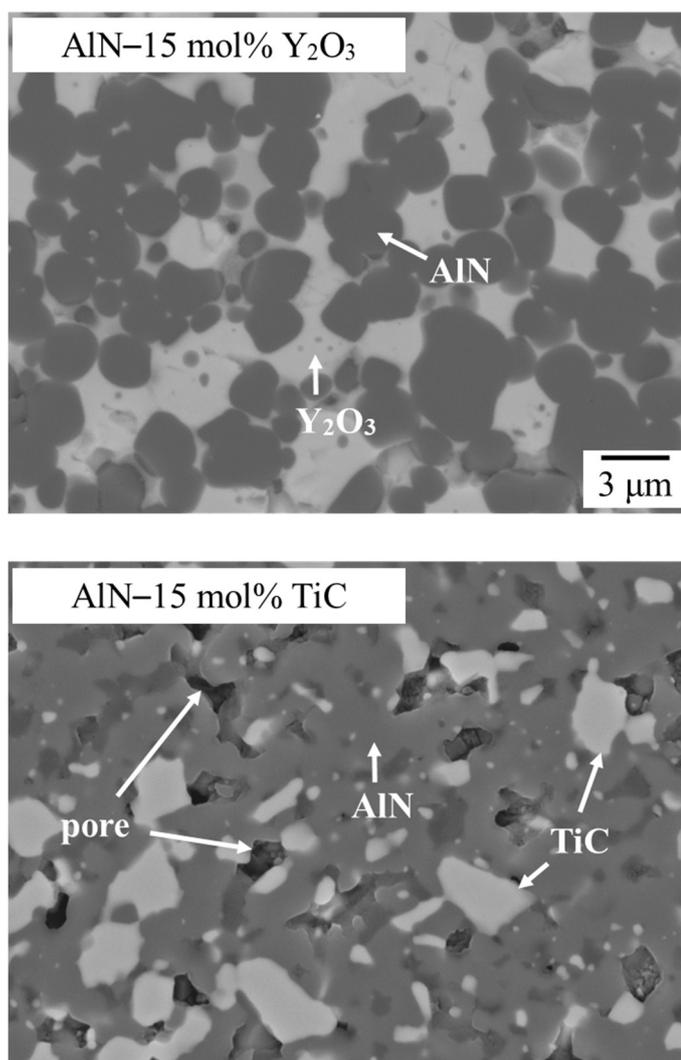


Fig. 3-3 Microstructures of the AlN-Y₂O₃ and AlN-TiC ceramics sintered at 1700°C.

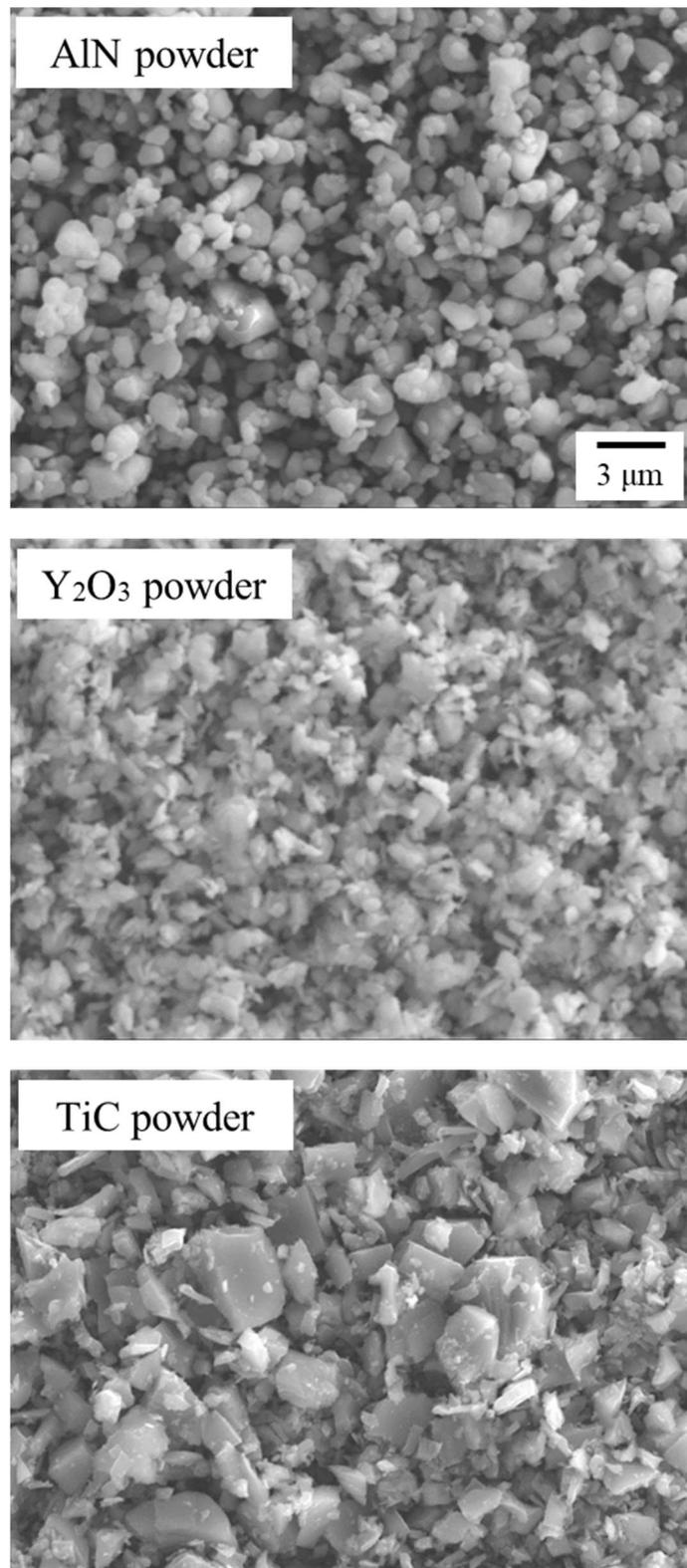


Fig. 3-4 SEM image of the starting material powder.

3.3 ヤング率と TiC 含有量の関係

Fig. 3-5 に AlN-Y₂O₃ および AlN-TiC セラミックスの Y₂O₃ および TiC 量とヤング率の関係を示す。ヤング率は Y₂O₃ 量の増加に伴い低下した。これは、少量の Y₂O₃ を添加した緻密な AlN 複合セラミックスのヤング率が約 300 GPa[28]であるのに対し、Y₂O₃ 単体のヤング率は約 180 GPa[29]と低いために、AlN-Y₂O₃ のヤング率が Y₂O₃ 量の増加に伴って低下したと考えられる。一方で、TiC は 454 GPa[21]と、AlN に比べて高いヤング率にもかかわらず、TiC 量の増加に伴って低下した。これは、TiC との複合化により焼結性が低下したために緻密に焼結せず、焼結体内部に気孔が多数残存したことによるものと考えられる。

3.4 硬さ・破壊靱性値と TiC 含有量の関係

Fig. 3-6にAlN-Y₂O₃およびAlN-TiCセラミックスのY₂O₃およびTiC量とビッカース硬さの関係を示す。硬さは、Y₂O₃量の増加に伴って低下した。AlN-Y₂O₃セラミックスの硬さの低下の理由としては、少量のY₂O₃を添加して緻密化したAlNの硬さが10~12 GPa[89,90]で、Y₂O₃は9 GPa[26]と報告されており、AlNおよびY₂O₃そのものの硬さが低いことから、緻密に焼結しても結果としてAlN-Y₂O₃セラミックスの硬さが低い値となったためと考えられる。AlN-TiCセラミックスでは、TiC量の増加、すなわち相対密度の低下に伴って硬さも低下した。硬質炭化物のTiCとの複合化でも硬さが増加しなかったことは、緻密に焼結しなかったことが原因と考えられる。

Fig. 3-7 は AlN-Y₂O₃ および AlN-TiC セラミックスおよび TiC 量と破壊靱性値の関係を示す。1600°C で焼結した AlN-15 mol% Y₂O₃ でわずかに破壊靱性値が増加したが、破壊靱性値と Y₂O₃ 量に明確な相関はみられなかった。AlN-TiC セラミックスでは相対密度が低く緻密に焼結しなかったことから、破壊靱性値は増加せず、AlN 複合セラミックスの機械的性質の向上には緻密な焼結が必須であるといえる。

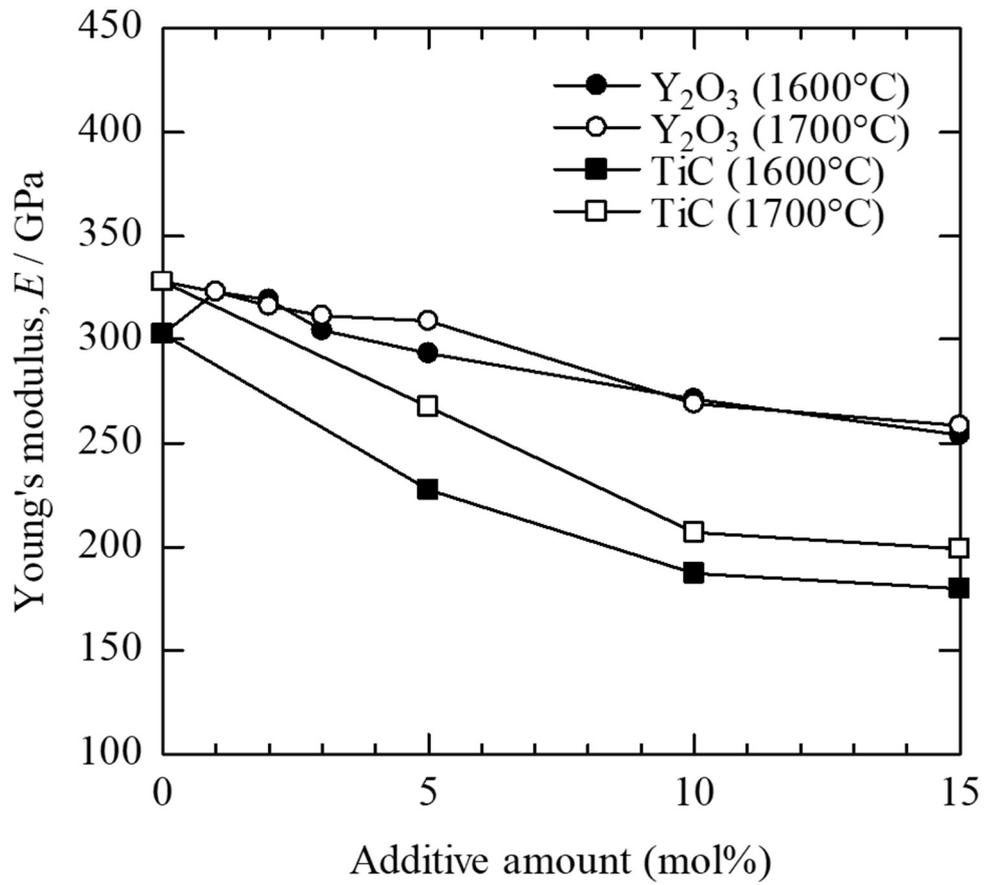


Fig. 3-5 Relationships between Young's modulus and content of added materials in AlN-based ceramics.

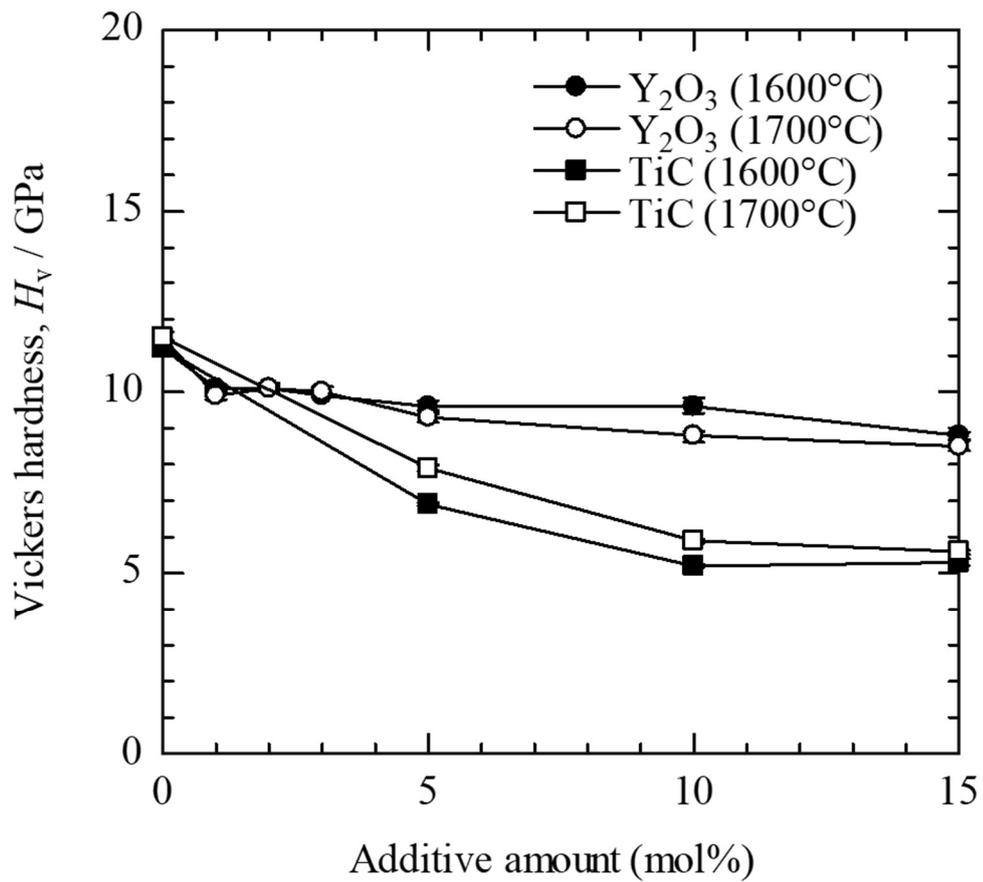


Fig. 3-6 Relationships between Vickers hardness and content of added materials in AlN-based ceramics.

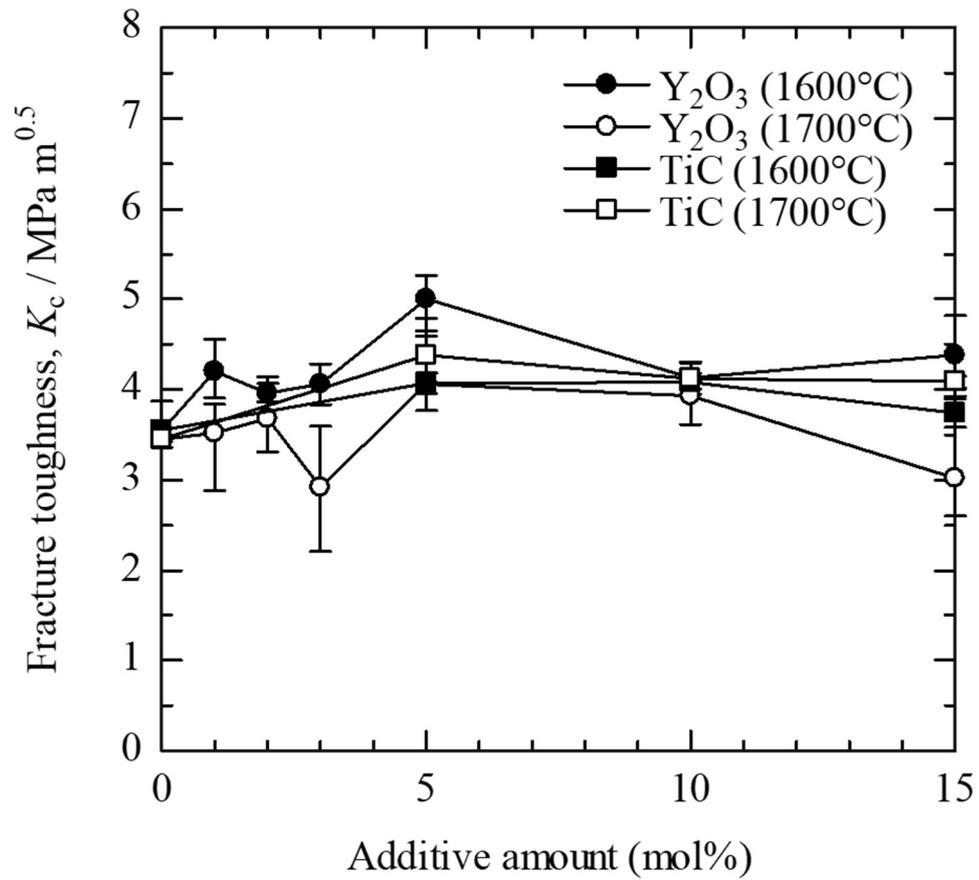


Fig. 3-7 Relationships between fracture toughness and content of added materials in AlN-based ceramics.

4. 結言

本章では、窒化物と炭化物を複合化した新たなバインダレス硬質セラミックスの作製指針を得るため、AINとTiCおよび Y_2O_3 の各種組成比による焼結を試み、作製したすべての焼結体の構成相、密度、組織、ヤング率、硬さ、破壊靱性値を比較し、TiCおよび Y_2O_3 との複合化がAINセラミックスに与える効果を調べた。これらの結果から得られた知見を以下に示す。

- (1) AIN- Y_2O_3 セラミックスは焼結温度1600°Cおよび1700°Cで緻密に焼結したが、AIN-TiCセラミックスは両温度で緻密に焼結せず、粗大なTiC結晶粒の近傍に気孔が多数存在する組織を形成した。
- (2) 粗大なTiC粉末は、AIN複合セラミックスの緻密化を阻害しており、AINと炭化物との緻密な複合セラミックスを得るためには、微細で均一な硬質炭化物との複合化の必要性が示唆された。
- (3) AINとTiCとの複合化は、ヤング率、硬さ、破壊靱性値が低下し、これらの機械的性質に優れた硬質炭化物を複合化し、緻密化する必要性が示された。
- (4) 機械的性質に優れたAINと硬質炭化物から成るバインダレス硬質セラミックスを得るためには、緻密な焼結が必須であり、緻密な焼結に最適な炭化物を探索する必要がある。

第4章 SiC を用いた AlN 基セラミックスの合成と その機械的性質

1. 緒言

前章では、刃先温度が極めて高くなる、難削材の高速切削加工向け工具材料となり得る、バインダレス硬質セラミックスの合成を目的として、耐熱性と放熱性に優れた窒化物である AlN と硬質炭化物の TiC のバインダレス焼結による複合化を試みた。しかし、AlN と TiC のバインダレス焼結では、緻密な焼結体を得ることはできず、AlN との複合化に適した硬質材料を新たに探索する必要性が生じた。ただし、その候補は、切削工具材料となり得る硬さを持ち、バインダレス焼結にも対応し得る材料でなければならない。

このような材料の候補としては、SiC を挙げることができる。SiC は、20 GPa 以上の非常に高い硬さ[22,30]を持ち、ヤング率も 440 GPa[27]と AlN に比べて高い。そして、第2章において、TiC とのバインダレス焼結で緻密な焼結体が得られることも判明している。さらに、WC とのバインダレス焼結でも、緻密な焼結体が得られることが報告されている[11,12,14,15]。

実際に、SiC と AlN の焼結方法に関する研究はなされており、反応合成法、液相焼結法、熱間静水圧焼結法 (HIP) を用いた方法が提案されている[91-94]。しかし、これらの多くは酸化物焼結助剤を使用する方法であり、高温での強度低下や熱伝導率の低下が懸念される。また、焼結助剤無しでの合成を試みた例もある [95-97]が、切削工具材料の特性として重要となる、ヤング率、硬さ、破壊靱性値などを系統的に調べた報告例は少ない。

以上のことから、本章では、AlN と SiC のバインダレス焼結を試み、その焼結体の切削工具材料としての適性について考察することとした。そのために、まず、SiC の含有量を変えた、種々の組成で AlN と SiC のバインダレス焼結を2種類の焼結温

度について行った。次いで、各焼結体の密度と組織を調査して焼結性を評価すると共に、各焼結体のヤング率、硬さ、破壊靱性値、熱伝導率など切削工具材料に求められる特性を詳細に調査した。そして、これらの評価および調査の結果に基づき、バインダレス焼結による AlN と SiC の複合化に最適な組成と焼結温度について考察した。

2. 実験方法

本章では、AlN- x mol% SiC ($x = 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50$) の組成比で AlN-SiC セラミックスを作製した。なお、比較試料には、第3章で作製した、AlN- y mol% Y_2O_3 ($y = 1, 2, 3, 5, 10, 15$) を用いた。原料粉末には、AlN (東洋アルミニウム)、 Y_2O_3 (レアメタリック)、 α -SiC (日本新金属) を用いた。Table 4-1 に各粉末の粒子径と化学組成を示す。

AlN と SiC 粉末は上記組成となるように秤量し、秤量後の粉末を Si_3N_4 ボールおよびエタノールと共にポリプロピレン製の容器に入れ、転動ボールミルによって24時間湿式混合した。混合後の粉末は、ロータリーエバポレーターで乾燥させた後に、外径50 mm、直径20 mm、高さ40 mm のグラファイトダイスに充填した。そして、通電加圧焼結装置 (住友石炭鉱業、SPS-2080) を用いて、圧力50 MPa、保持時間10 min、昇温速度 $50^\circ C \text{ min}^{-1}$ の条件で焼結した。焼結温度は、 $1600^\circ C$ および $1700^\circ C$ とした。

すべての作製した AlN- Y_2O_3 および AlN-SiC セラミックスは、両面を平面研削した上で片面を鏡面に仕上げ、組織観察、ヤング率測定、および硬さ測定に使用可能な形状とした。焼結による生成相の同定は、高出力型 X 線回折装置 (Rigaku, RINT-2500VHF) で Cu-K α 線を用いて、50 kV、300 mA の条件で行った。組織観察および化学組成分析には、EPMA (JEOL, JXA-8200) を用いた。焼結体の密度は電子天秤 (ザルトリウス, BP210S) と付属の比重測定キット (ザルトリウス, YDK01) を用いてアルキメデス法で算出した。ヤング率は高温動弾性率測定装置 (東芝タンガロイ, UMS-HL) を用いて測定した。硬さは、ビッカース硬さ試験機 (マツザワ, Via-S) を用いて、試験力98 N、保持時間15秒で測定した。破壊靱

性値は、IF (Indentation Fracture)法のED式[70]で算出した。熱伝導率は、熱特性評価装置 (NETCH, LFA457 Microflash)を用いてレーザーフラッシュ法で測定した、熱拡散率、熱容量、試料のかさ密度を用いて算出した。

Table 4-1 Chemical composition and particle size of the starting materials in AlN–Y₂O₃ and AlN–SiC ceramics.

| Material | AlN | Y ₂ O ₃ | SiC | |
|----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------|------|
| Average particle size [μm] | 1.27 | 1.08 | 0.62 | |
| Composition [mass%] | total C | 0.04 | - | - |
| | free C | - | - | 0.47 |
| | O | 0.80 | - | - |
| | Fe | 0.0008 | - | 0.03 |
| | Si | 0.003 | - | - |
| | Al | - | - | 0.02 |
| | Dy ₂ O ₃ | - | 0.01 | - |
| | Ho ₂ O ₃ | - | 0.01 | - |
| | Er ₂ O ₃ | - | 0.01 | - |
| | Yb ₂ O ₃ | - | 0.01 | - |
| | CaO | - | 0.001 | - |
| | Fe ₂ O ₃ | - | 0.0005 | - |
| | SiO ₂ | - | 0.005 | 0.87 |

3. 結果および考察

3.1 AlN-SiC セラミックスの構成相

Fig. 4-1は1700°Cで焼結したAlN-15 mol% Y₂O₃およびAlN-15 mol% SiCセラミックスのX線回折パターンを示す。AlN-SiCセラミックスの構成相は、六方晶のAlNとSiCのみであり、反応生成物は確認できなかった。状態図では、AlN-SiCは広い組成範囲で、SiCにAlNが固溶するが、X線回折パターンからは、作製した試料に固溶体は確認できなかった。Liらは酸化物を助剤として添加し、SiCに対して35 mol%までのAlNを添加することでSiC-AlN固溶体の生成を確認している[93]。本研究で作製したAlN-SiCセラミックスは、酸化物の焼結助剤無添加であったため、原子拡散が十分に促進されず、固溶体化が進まなかったと考えられる。

3.2 密度・組織と SiC 含有量・焼結温度の関係

Fig. 4-2 は AlN-Y₂O₃, AlN-SiC セラミックスの Y₂O₃ および SiC 量と、かさ密度および相対密度の関係を示す。AlN-SiC セラミックスのかさ密度は、1600°C では計算密度よりも低くなり、SiC 量の増加に伴って低下した。また、相対密度も 96%以下となり、緻密に焼結しなかった。しかし、1700°C で AlN と 5~30 mol% SiC との複合化では、計算密度に近いかさ密度を示し、相対密度は 98%以上となった。このため、AlN と SiC の緻密化には、1700°C 以上のある程度高い焼結温度が必要といえる。Fig. 4-3 は原料粉末の SEM 像を示す。SiC 粉末は、第 3 章で示した TiC に比べて、微細で粒径も均一であった。このことから、AlN-SiC セラミックスの焼結では、微細な AlN 粉末と SiC 粉末が均一に混ざり合い、粉末の接触面積が増加したため焼結が促進し、結果として緻密な焼結体が得られたと考えられる。Fig. 4-4 は 1700°C で焼結した AlN-SiC セラミックスの組織を示す。灰色の領域が AlN で、灰白色の領域が SiC に対応している。AlN-15 mol% SiC の組織は、AlN と SiC が均一分散した組織を形成し、気孔もほとんど確認されなかった。しかし、AlN-50 mol% SiC は、気孔が多数確認された。この結果は相対密度が 92%と低いことと対応しており、SiC 量が

40 mol%以上と多くなると緻密に焼結しないと考えられる。また、AlN-50 mol% SiC の組織中の気孔は、SiC 粒同士が接触している部分に粗大な気孔が分布している。第 2 章で述べたように、SiC の緻密な焼結は、焼結助剤無しではできない。このことから、AlN-SiC セラミックスの内部に残存する気孔は、SiC 量が多くなることで SiC 粒同士の接触する部分が増え、その部分で焼結性が悪化したことで緻密に焼結しなかったためと考えられる。以上から、緻密な AlN-SiC 複合セラミックスは、焼結温度 1700°C で、30 mol%以下の SiC 量で複合化することにより得られることが示された。

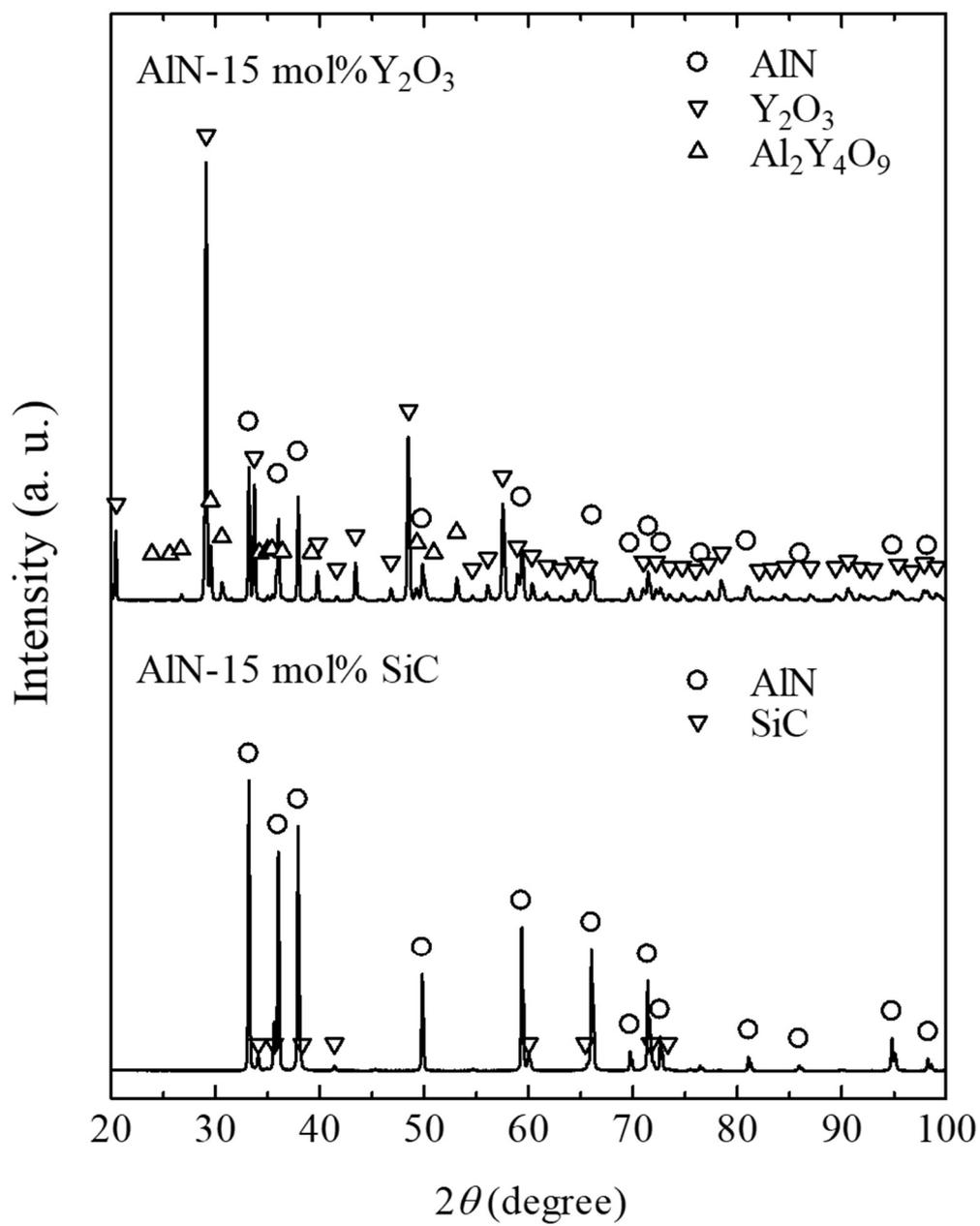


Fig. 4-1 X-ray diffraction profiles of the AlN-15 mol% Y₂O₃ and AlN-15 mol% SiC ceramics sintered at 1700°C.

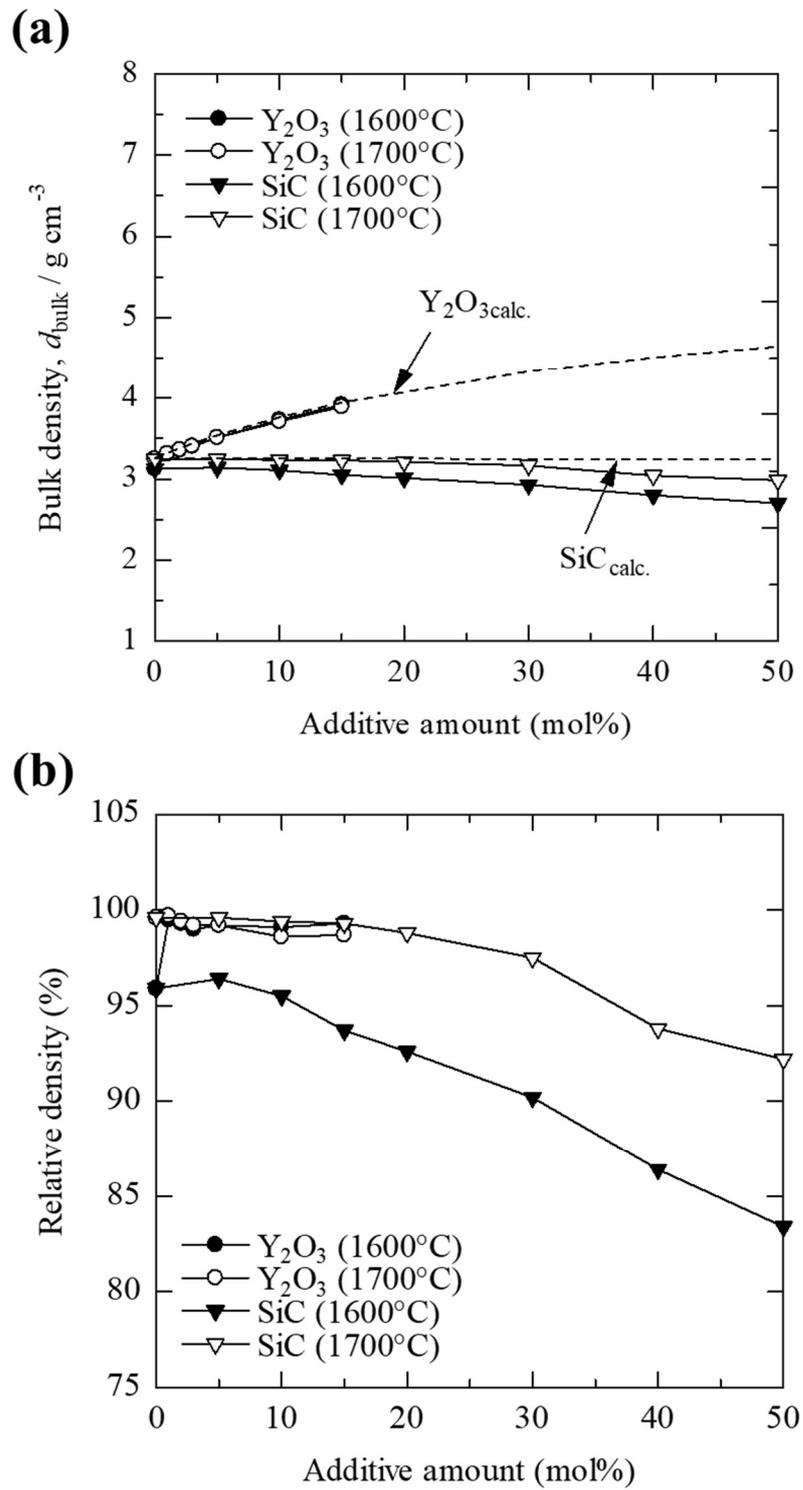


Fig. 4-2 Relationships between density and content of added materials in AlN-based ceramics: (a) bulk density and (b) relative density.

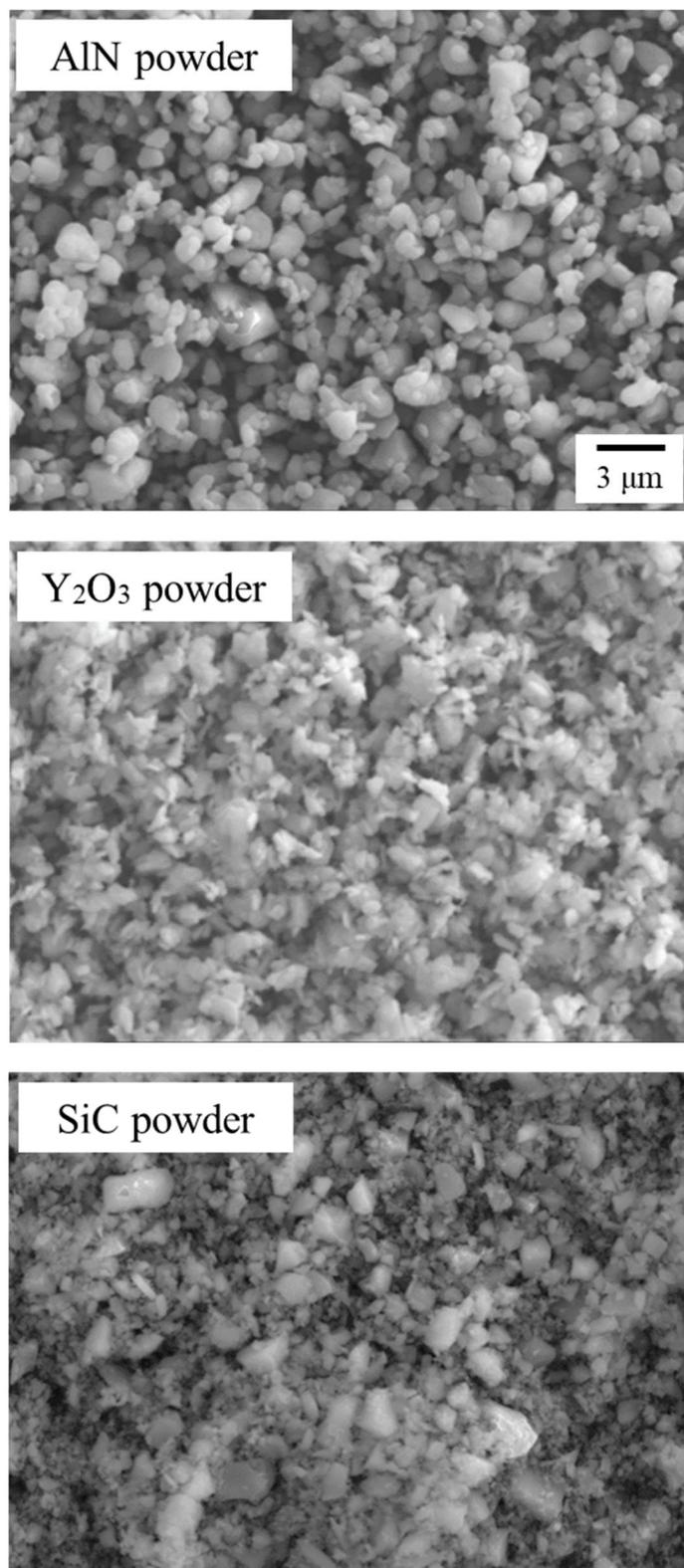


Fig. 4-3 SEM image of the starting material powder.

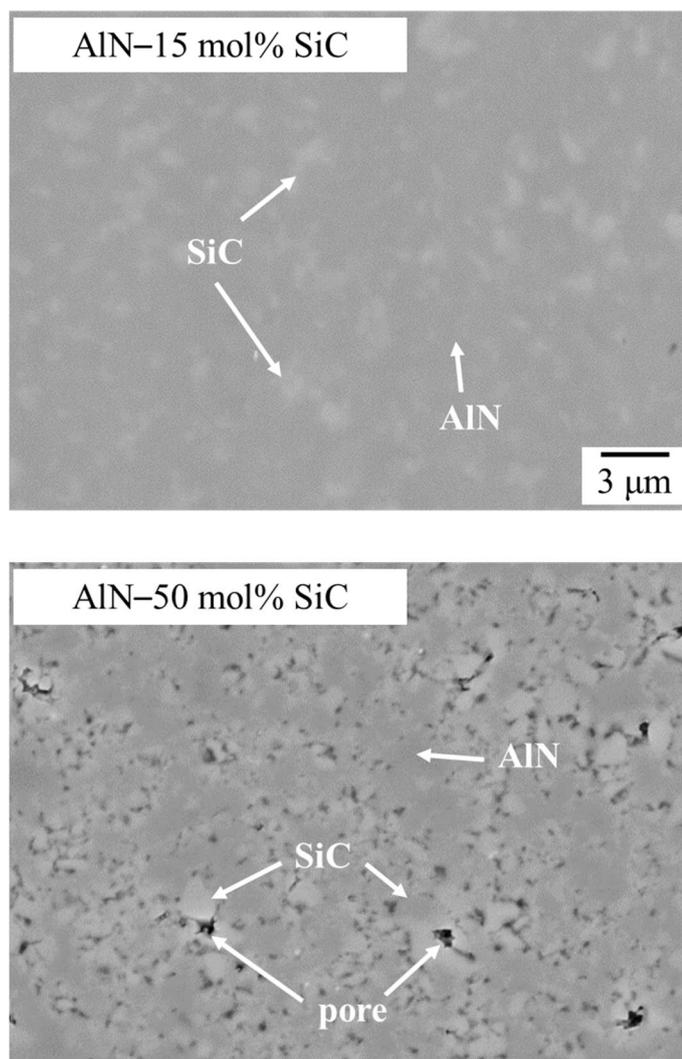


Fig. 4-4 Microstructures of the AlN- Y_2O_3 and AlN-SiC ceramics sintered at 1700°C.

3.3 ヤング率と SiC 含有量・焼結温度の関係

Fig. 4-5はAIN-Y₂O₃およびAIN-SiCセラミックスのY₂O₃およびSiC量とヤング率の関係を示す。1600°Cで焼結したAIN-SiCセラミックスのヤング率は、SiC量の増加に伴い低下した。これは、1600°Cでは緻密なAIN-SiCセラミックスの焼結ができず、SiC量の増加に伴って焼結体内部の気孔が増加したためと考えられる。一方で、1700°Cで焼結したAIN-SiCセラミックスは、AIN-Y₂O₃セラミックスよりも高いヤング率を示し、緻密に焼結した30 mol% SiC以下で、ヤング率はわずかに増加した。これは、AINやY₂O₃に比べて、SiCのヤング率がわずかに高いため、複合化によりAIN-SiCセラミックスのヤング率が増加したと考えられる。

3.4 硬さ・破壊靱性値と SiC 含有量・焼結温度の関係

Fig. 4-6 は AIN-Y₂O₃ および AIN-SiC セラミックスの Y₂O₃ および SiC 量とビッカース硬さの関係を示す。硬さは、緻密に焼結した AIN-SiC セラミックスで SiC 量の増加に伴って大きく増加し、AIN-30 mol% SiC で最大値 16 GPa の高い硬さを示した。AIN の硬さは 10 ~ 12 GPa[89,90]に対し、SiC の硬さは 20 GPa と非常に高い[27]。このことから AIN-SiC セラミックスの硬さは、硬質な SiC が AIN 母相に均一に分散し、緻密に焼結することによって増加したと考えられる。なお、相対密度が低く緻密化しなかった AIN-SiC セラミックスでは、焼結体内部の気孔による欠陥の影響により硬さが低くなった。

Fig. 4-7 は AIN-Y₂O₃ および AIN-SiC セラミックスの Y₂O₃ および SiC 量と破壊靱性値の関係を示す。破壊靱性値は SiC 量の増加に伴って増加し、AIN-30 mol% SiC で最大値 4.9 MPa m^{0.5}となった。ここで、Fig. 4-8 に AIN-Y₂O₃ および AIN-SiC セラミックスの組織を示す。AIN-SiC セラミックスの組織は、SiC 量が増加するに伴って、AIN と SiC が均一に分散した組織を形成した。第 2 章の TiC-SiC セラミックスの結果では、複合化によって各構成相が均一に分散した組織を形成することにより、機械的性質が向上することを示したが、AIN-SiC セラミックスにおいても同様の結果を示した。しかし、AIN-SiC セラミックスの破壊靱性値は 5 MPa m^{0.5} 以下にとどまり、遷移金属炭化物の中で破壊靱性値が最も高い WC

($5.9 \text{ MPa m}^{0.5}$)を超えるような、顕著な破壊靱性値の改善はみられなかった。これは、SiC そのものの破壊靱性値や強度が低いことから、AlN-SiC セラミックスとしての破壊靱性値の増加に至らなかったと考えられる。

3.5 熱伝導率と SiC 含有量の関係

Fig. 4-9 は AlN-Y₂O₃ および AlN-SiC セラミックスの Y₂O₃ および SiC 量と熱伝導率の関係を示す。熱伝導率は気孔の影響を受けることから、測定には 1700°C で焼結した相対密度 98%以上の AlN-SiC セラミックスを用い、比較する AlN-Y₂O₃ セラミックスも 1700°C で焼結した試料を用いた。

熱伝導率は、1700°C で焼結した AlN-3 mol% Y₂O₃ で最大値 $125 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となった。同様の組成において普通焼結で緻密化した焼結体では、 $170 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以上となるが、これよりも低くなった。一般的に、セラミックスの熱伝導はフォノン伝導であり、焼結体中の結晶粒が微細になるほどフォノンが散乱される結晶粒界が多くなり、熱伝導率が低くなることが知られている。本研究では、通電加圧焼結法を用いているため、急速に昇温され焼結後短時間冷却されているため、AlN の粒成長が抑制され、普通焼結に比べて微細な組織を形成していると考えられる。このことが熱伝導率低下を招いたと考えられる。

AlN-Y₂O₃ セラミックスでは、Y₂O₃ 量が 5 mol%以上になった際に、Y₂O₃ 量の増加に伴って、熱伝導率が低下した。この熱伝導率の低下は、熱伝導率が低い Y₂O₃ 相の増加、すなわち第 2 相割合の増加でフォノン散乱されやすくなったことが原因と考えられる。

AlN-SiCセラミックスの熱伝導率は、複合化するSiC量が5 mol%で $60 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となり、AlN単体の $85 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ に比べて低下した。これは、SiCがAlN母相中に分散し、第2相としてのSiCの割合の増加と結晶粒界の増加が生じ、フォノン散乱されやすくなったため、SiCとの複合化で熱伝導率が低下したと考えられる。一方で、SiC量が10 mol%以上に増加しても $45 \sim 55 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の範囲で維持されたが、これは高い熱伝導率を持つSiCの割合が増加したことで、さらなる低下を抑制したものと考えられる。

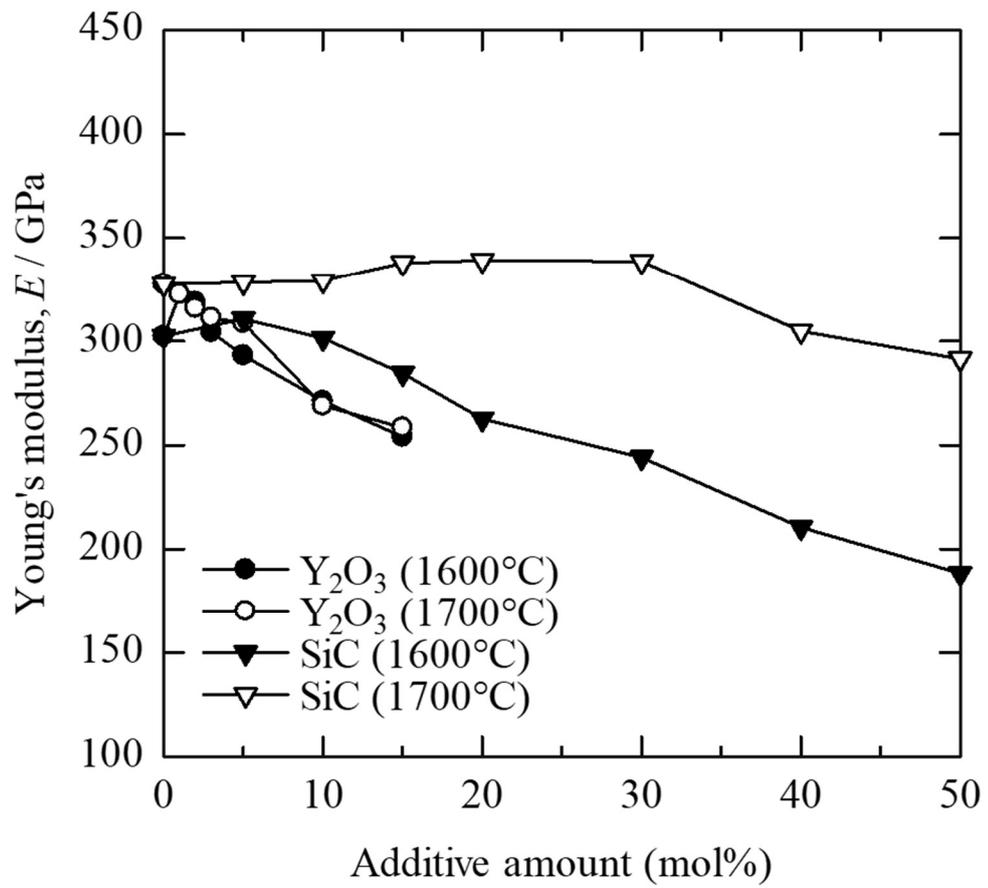


Fig. 4-5 Relationships between Young's modulus and content of added materials in AlN-based ceramics.

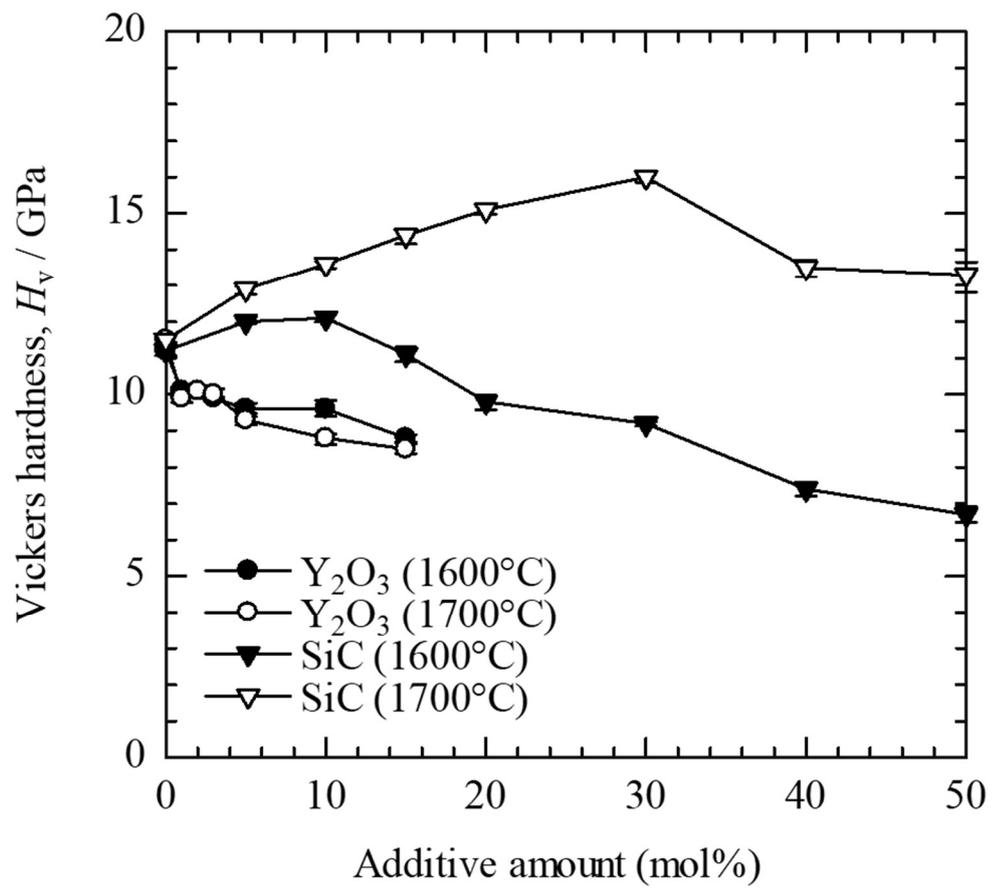


Fig. 4-6 Relationships between Vickers hardness and content of added materials in AlN-based ceramics.

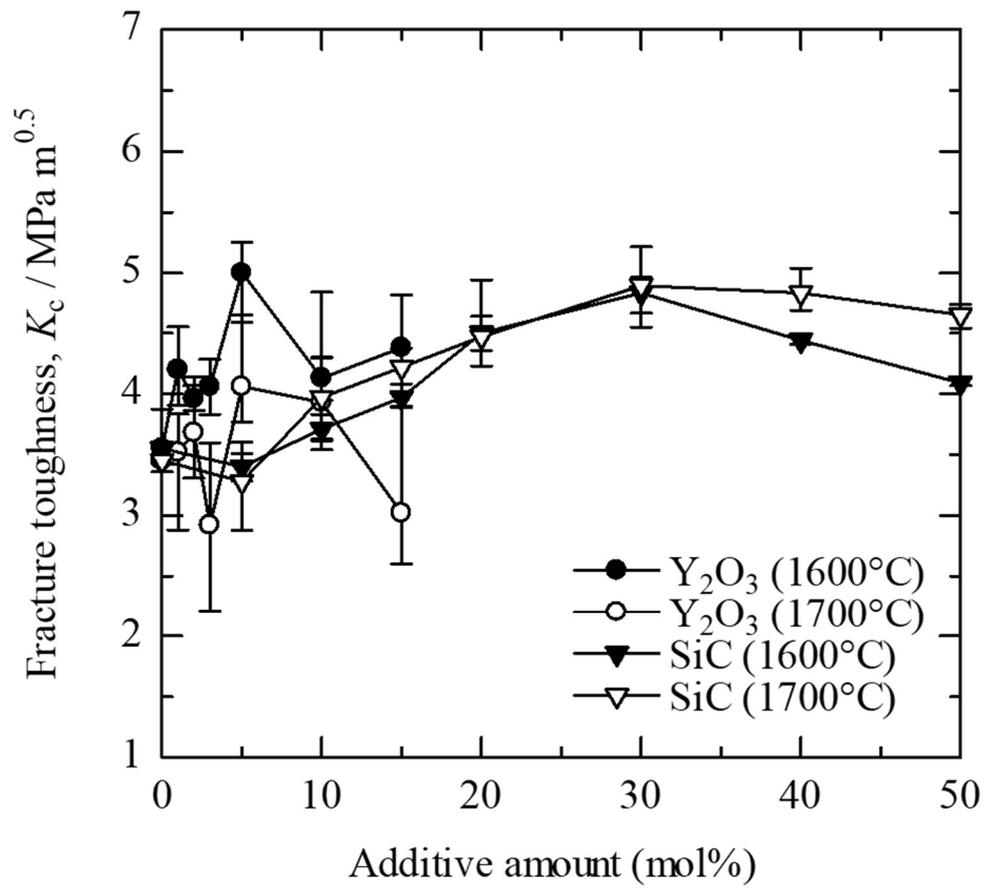


Fig. 4-7 Relationships between fracture toughness and content of added materials in AlN-based ceramics.

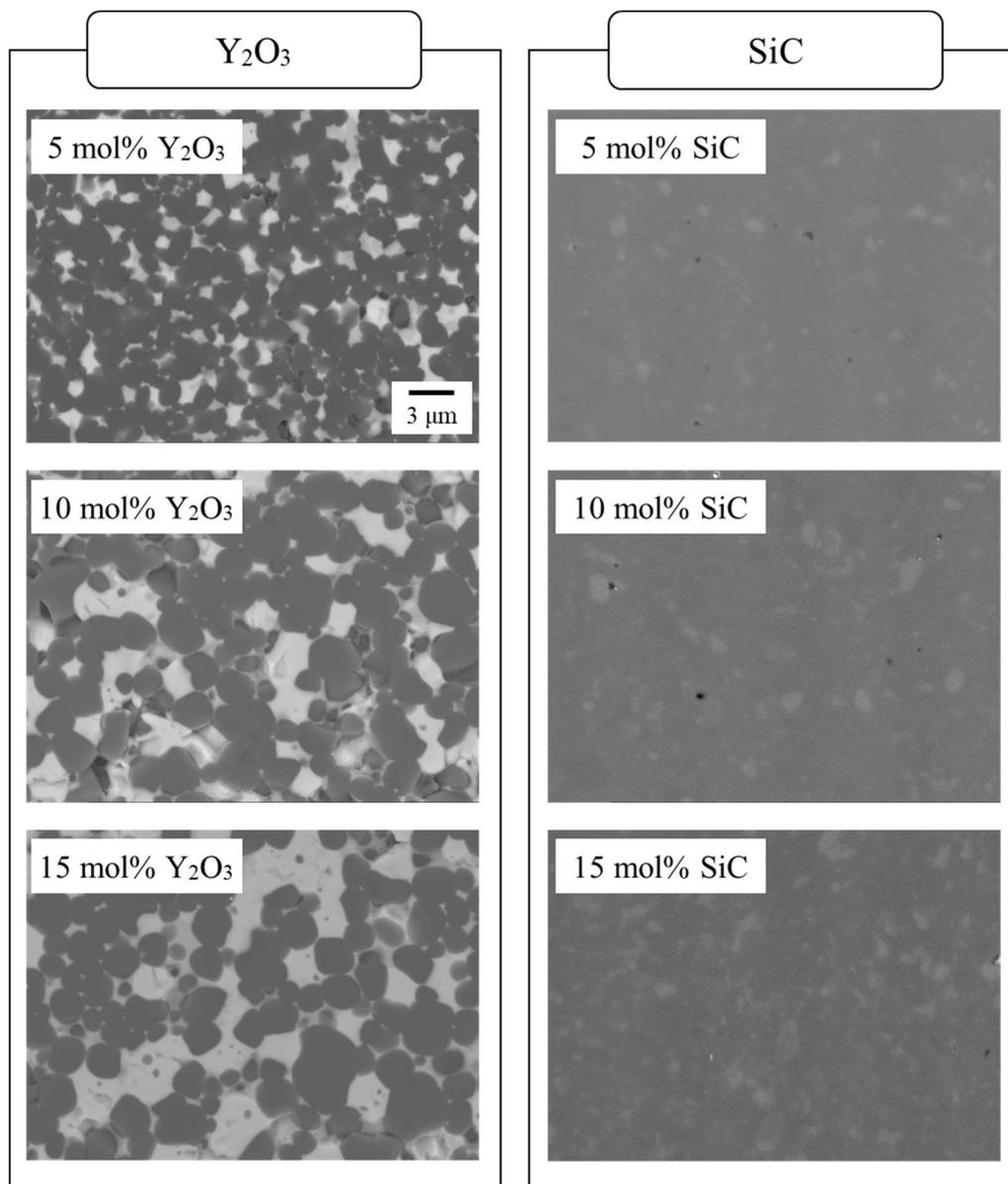


Fig. 4-8 Microstructure of the AlN- Y_2O_3 and AlN-SiC ceramics.

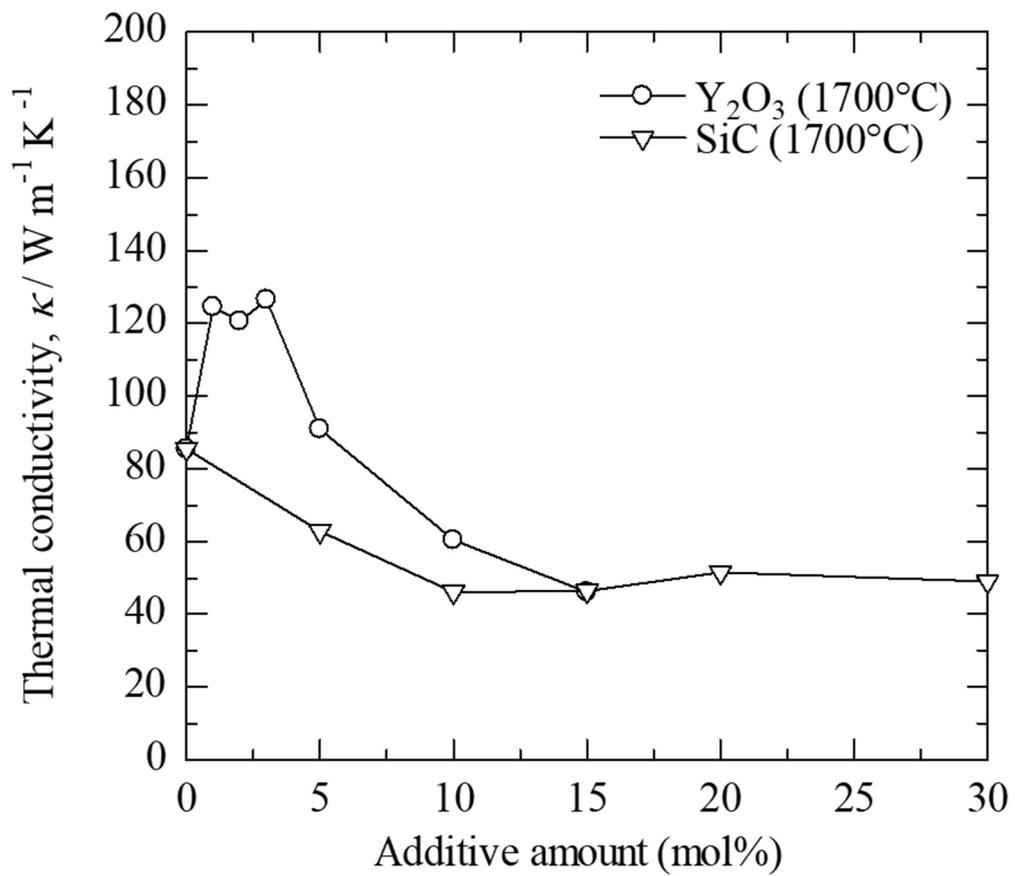


Fig. 4-9 Relationships between thermal conductivity and content of added materials in AlN-based ceramics.

4. 結言

本章では、緻密なAlN基バインダレス硬質セラミックスを作製するため、SiCとの複合化による焼結を試み、種々の焼結条件によるAlN-SiCセラミックスの構成相、密度、組織、ヤング率、硬さ、破壊靱性値、熱伝導率について調べた。これらの結果から得られた知見を以下に示す。

- (1) AlN-SiCセラミックスは、焼結温度1700°C、5~30 mol% SiCの組成範囲で緻密に焼結した。
- (2) ヤング率は、緻密な焼結体が得られたAlN-5~30 mol% SiCで、SiC量の増加に伴ってわずかに増加した。
- (3) 硬さは、SiC量の増加に伴って増加し、AlN-30 mol% SiCで最大値16 GPaの高い値となった。破壊靱性値は、AlN単体の3.5 MPa m^{0.5}から、AlN-30 mol% SiCで4.9 MPa m^{0.5}まで増加した。
- (4) 熱伝導率は、SiCとの複合化により低下したが、SiC量が増加しても45~55 W m⁻¹ K⁻¹の範囲を維持した。
- (5) AlN-SiC複合セラミックスは、AlN母相に硬質炭化物のSiCが均一分散した組織を形成することで、ヤング率、硬さ、破壊靱性値が増加した。AlN基セラミックスの機械的性質は、SiCよりもヤング率と破壊靱性値の高い硬質炭化物を均一に分散することで改善できる可能性が示唆される。

第5章 WC との複合化による AlN 基セラミックスの強靱化の試み

1. 緒言

前章では、難削材の高速・高精度切削加工向け工具材料として、耐熱性と放熱性に優れる AlN を活用するために、AlN と SiC のバインダレス焼結による複合化を試みた。その結果、微細で粒径が均一な SiC 粉末を使用すれば、バインダレスでも緻密な AlN-SiC 焼結体が得られることが判明した。また、その焼結体の組織は、AlN 中に微細な SiC が均一に分散したものとなり、高い硬さが付与できることも判明した。

その一方で、AlN-SiC 焼結体のヤング率や破壊靱性値は、AlN 単体での焼結体に比べてわずかに高いだけで、高速切削加工向けの工具材料として活用するのに十分とはいえない値であった。すなわち、AlN を有効活用するには、SiC よりもヤング率、硬さ、破壊靱性値に優れる材料とバインダレス焼結により複合化する必要があることが示唆された。

この条件を満たす材料としては WC が挙げられる。実際に、AlN との複合化も Renらによって既に試みられており、16 wt%以下の AlN とであれば緻密に焼結できることも報告されている[98]。しかし、彼らは WC-AlN セラミックスの原料粉末として、WC-Co 超硬ボールを用いた高エネルギーアトリションミルで作製した混合粉末を使用しており、この方法では金属 Co の混入が懸念される。すなわち、金属 Co の混入は、ヤング率や硬さ、高温強度等の機械的性質の低下や、耐食性の低下を招くことに繋がるため、避けなければならない。また、彼らが作製した WC-AlN セラミックスは、上述のように 16 wt%以下の AlN を使用したものであり、AlN を基材とするものではない。このため、その焼結体が高速切削加工向けの工具材料に要求される放熱性を十分に有しているかは疑わしい。

以上のことから、本章では、金属が混入することのない方法で作製した WC 粉末を

用いて、AIN とのバインダレス焼結を試みることにした。そのために、まず、種々の組成での AIN とのバインダレス焼結を 2 種類の焼結温度で試みた。その際、AIN を基材とするため、WC の含有量は最大で 50 mol% までとした。次いで、作製したすべての焼結体の、構成相、密度、組織、ヤング率、硬さ、破壊靱性値、熱伝導率を詳細に調査した。そして、これらの結果に基づき、AIN-WC セラミックスのバインダレス焼結に最適な条件について考察した。

2. 実験方法

本章では、AIN- x mol% WC ($x = 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50$) の組成比で AIN-WC セラミックスを作製した。なお、比較試料には、第3章で作製した、AIN- y mol% Y_2O_3 ($y = 1, 2, 3, 5, 10, 15$) を用いた。原料粉末は、AIN (東洋アルミニウム)、 Y_2O_3 (レアメタリック)、WC (日本新金属) を用いた。Table 5-1 に各粉末の粒子径と化学組成を示す。

AIN と WC 粉末は上記組成となるように秤量し、秤量後の粉末は Si_3N_4 ボールおよびエタノールと共にポリプロピレン製の容器に入れ、転動ボールミルによって 24 時間湿式混合した。混合後の粉末は、ロータリーエバポレーターで乾燥させた後に、外径 50 mm、直径 20 mm、高さ 40 mm のグラファイトダイスに充填した。そして、通電加圧焼結装置 (住友石炭鉱業、SPS-2080) を用いて、圧力 50 MPa、保持時間 10 min、昇温速度 $50^\circ C \text{ min}^{-1}$ の条件で焼結した。焼結温度は、 $1600^\circ C$ および $1700^\circ C$ とした。

すべての作製した AIN- Y_2O_3 および AIN-WC セラミックスは、両面を平面研削した上で片面を鏡面に仕上げ、組織観察、ヤング率測定、および硬さ測定に使用可能な形状とした。焼結による生成相の同定は、高出力型 X 線回折装置 (Rigaku, RINT-2500VHF) で Cu-K α 線を用いて、50 kV、300 mA の条件で行った。組織観察および化学組成分析には、EPMA (JEOL, JXA-8200) を用いた。焼結体の密度は電子天秤 (ザルトリウス, BP210S) と付属の比重測定キット (ザルトリウス, YDK01) を用いてアルキメデス法で算出した。ヤング率は高温動弾性率測定装置 (東芝タンガロイ, UMS-HL) を用いて測定した。硬さは、ビッカース硬さ試験機 (マツザワ, Via-S) を用いて、試験力 98 N、保持時間 15 秒で測定した。破壊靱

性値は、IF (Indentation Fracture)法のED式[70]で算出した。熱伝導率は、熱特性評価装置 (NETCH, LFA457 Microflash)を用いてレーザーフラッシュ法で測定した、熱拡散率、熱容量、試料のかさ密度を用いて算出した。

Table 5-1 Chemical composition and particle size of the starting materials in AlN–Y₂O₃ and AlN–WC ceramics.

| Material | AlN | Y ₂ O ₃ | WC | |
|----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------|------|
| Average particle size [μm] | 1.27 | 1.08 | 0.53 | |
| Composition [mass%] | total C | 0.04 | - | 6.13 |
| | free C | - | - | - |
| | O | 0.80 | - | - |
| | Fe | 0.0008 | - | - |
| | Si | 0.003 | - | - |
| | Cr | - | - | 0.86 |
| | Dy ₂ O ₃ | - | 0.01 | - |
| | Ho ₂ O ₃ | - | 0.01 | - |
| | Er ₂ O ₃ | - | 0.01 | - |
| | Yb ₂ O ₃ | - | 0.01 | - |
| | CaO | - | 0.001 | - |
| | Fe ₂ O ₃ | - | 0.0005 | - |
| | SiO ₂ | - | 0.005 | 0.87 |

3. 結果および考察

3.1 AlN-WC セラミックスの構成相

1700°Cで焼結したAlN-15 mol% Y₂O₃およびAlN-15 mol% WCのX線回折パターンをFig. 5-1に示す。AlN-Y₂O₃セラミックスでは、反応生成物としてAl₂Y₄O₉が生成したが、AlN-WCセラミックスでは、AlN, WCの他に、W₂Cのピークが認められた。このW₂C相のピークは、W₂CのJCPDSデータ[99]に比べ、高角度側へわずかにシフトした。この高角度側へのピークシフトは、JCPDSに記載されているW₂Cに比べて格子定数がわずかに小さいことを表している。W₂C相の生成は、純WCの焼結においても確認されており、粉末表面に存在する薄いタングステン酸化物層に起因すると考えられている[13]。

W-C系状態図によれば[100]、W₂C相は定比2:1から不定比相まで組成的広がりのある相であるが、WC相と共存する組成は定比の相である。C欠損であれば格子定数が小さくなるが、合成したセラミックスにはWCは必ず共存しているので、検出された相はC欠損のW₂C相とは考えにくい。

W₂Cの格子定数が小さくなる他の可能性には、原子半径の小さい原子の置換型固溶が考えられる。Alの原子半径は、Wに比べて非常に小さいため、Wサイトにこれらが置換するとは考えにくい。Cサイトの置換については、Cより原子半径が少しだけ小さいNが可能性として考えられる。W₂Cと同じ結晶構造のMo₂Cでは、CサイトにNは置換する[101,102]。これまでに、Mo₂Cの格子定数はCサイトに置換するNの量が増加することで小さくなることが報告されている[102]。W₂CにNが置換型固溶するという報告は見つからなかったが、W₂CのCサイトに一部Nが置換して、格子定数が小さくなった可能性が考えられる。

ここで、焼結温度と、Y₂O₃およびWC量の変化によって反応生成物がどのように変化するかを、X線回折ピーク強度比で調べた。Fig. 5-2は、各構成相のX線回折ピーク強度から算出した相対強度比を示す。AlN-Y₂O₃セラミックスでは、Y₂O₃量の増加に伴ってAlNの相対強度が減少し、Y₂O₃は相対強度が増加した。Al₂Y₄O₉については、1600°CではY₂O₃添加量が増加しても一定となったが、1700°Cでは、Y₂O₃量が10 mol%以上で減少した。WC

添加では、添加量の増加に伴ってAINの相対強度が減少し、WCの相対強度は増加した。W₂C型相はWC添加量が増加しても一定の値を示し、焼結温度の違いによる変化は見られなかった。

3.2 密度・組織と WC 含有量・焼結温度の関係

Fig. 5-3 は、AIN-Y₂O₃, AIN-WC セラミックスの Y₂O₃ 量, WC 量と、かさ密度および相対密度の関係を示す。AIN-WC セラミックスは反応生成物が存在し、X 線回折ピークから相対的变化はわかるが正確な反応生成物の量が不明である。このため AIN-WC の計算密度は、原料粉末の混合比率と、AIN, WC の密度から求めた。AIN-WC セラミックスのかさ密度は、1600°C では 10~50 mol% WC で、1700°C では 1~50 mol% WC で計算密度に近い値となり、相対密度は 98%以上を示しており、緻密に焼結した。このことから、焼結助剤無添加での AIN に対する WC の複合化は、焼結体の緻密化に効果的であると考えられる。しかし、温度が 1600°C の場合は、WC 添加量が 5 mol%以下で相対密度が低下した。Fig. 5-4 は、1600°C および 1700°C で焼結した AIN-5 mol% WC セラミックスの組織を示す。濃灰色の領域が AIN, 白色の領域が WC, 黒色部分が気孔に対応している。AIN-5 mol% WC セラミックスの気孔は、1700°C に比べて 1600°C で焼結した試料で多く確認され、相対密度の結果と対応していた。このことから、WC 量の少ない AIN-WC セラミックスは、緻密化に 1700°C 以上の高い焼結温度を要すると考えられる。WC 量が 10 mol%以上の AIN-WC セラミックスで緻密に焼結できた要因には、AIN 粉末の表面酸化物と WC 粉末の表面酸化物の存在が、AIN 複合セラミックスの緻密化に寄与していると考えられる。WC の融点は約 3173 K であり[18], 本研究の焼結温度では液相を生成しないため、固相焼結であるが、WC 粉末には表面酸化物の WO₃ および WO₂, AIN 粉末表面には Al₂O₃ が存在し、これら表面酸化物が反応することで、原子拡散を促進し、AIN-WC セラミックスを緻密化させていると考えられる。Fig. 5-5 は、原料粉末の SEM 像を示す。WC 粉末は、第 3 章に示した TiC 粉末, 第 4 章に示した SiC 粉末に比べて、より微細で粒径も均一であ

った. このことから, 微細な AlN 粉末と WC 粉末が均一に分散し, 粉末の接触面積が増加したことで焼結が促進されたことが, 緻密化の要素の一因と考えられる.

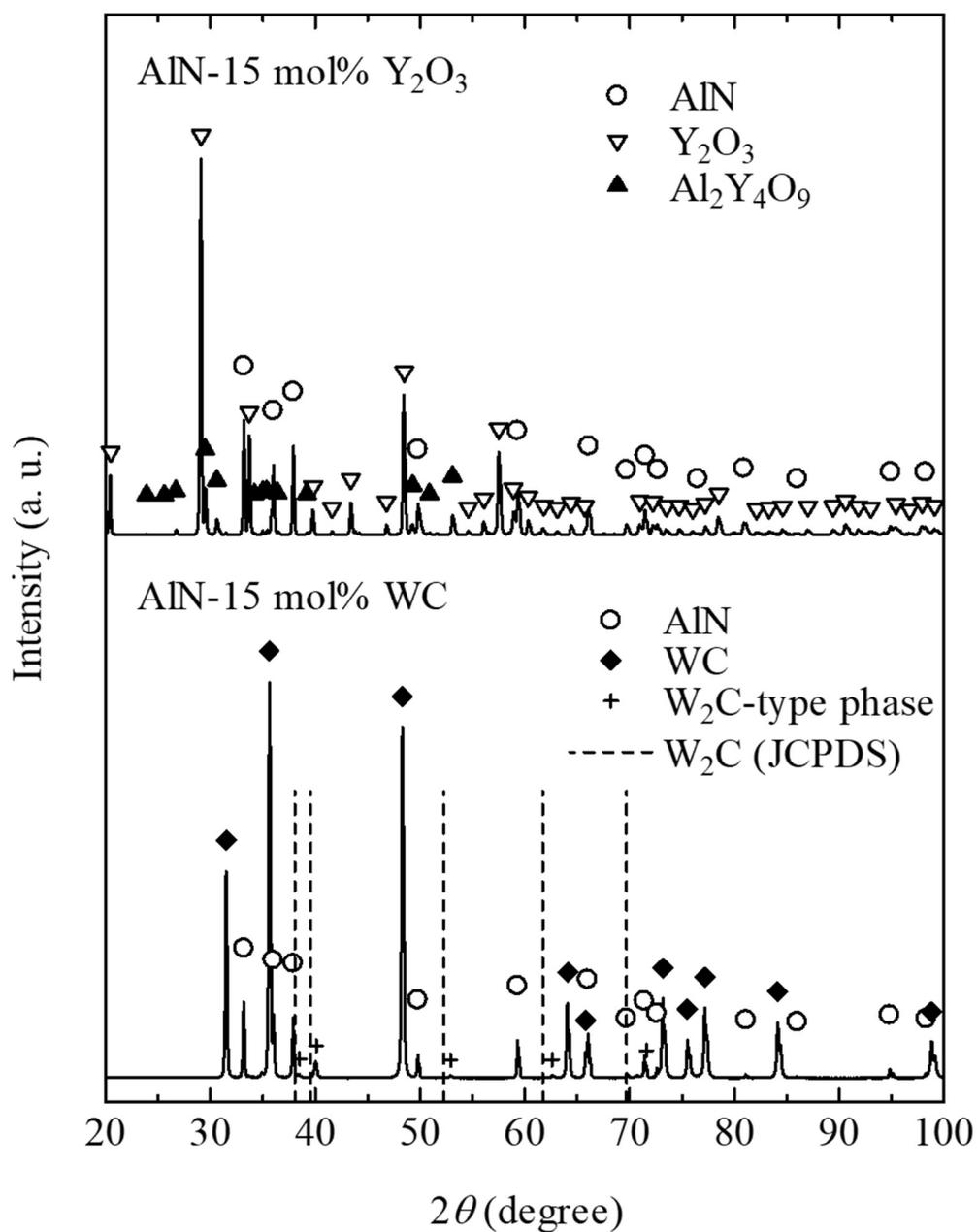


Fig. 5-1 X-ray diffraction profiles of the AlN-15 mol% Y₂O₃ and AlN-15 mol% WC ceramics sintered at 1700°C.

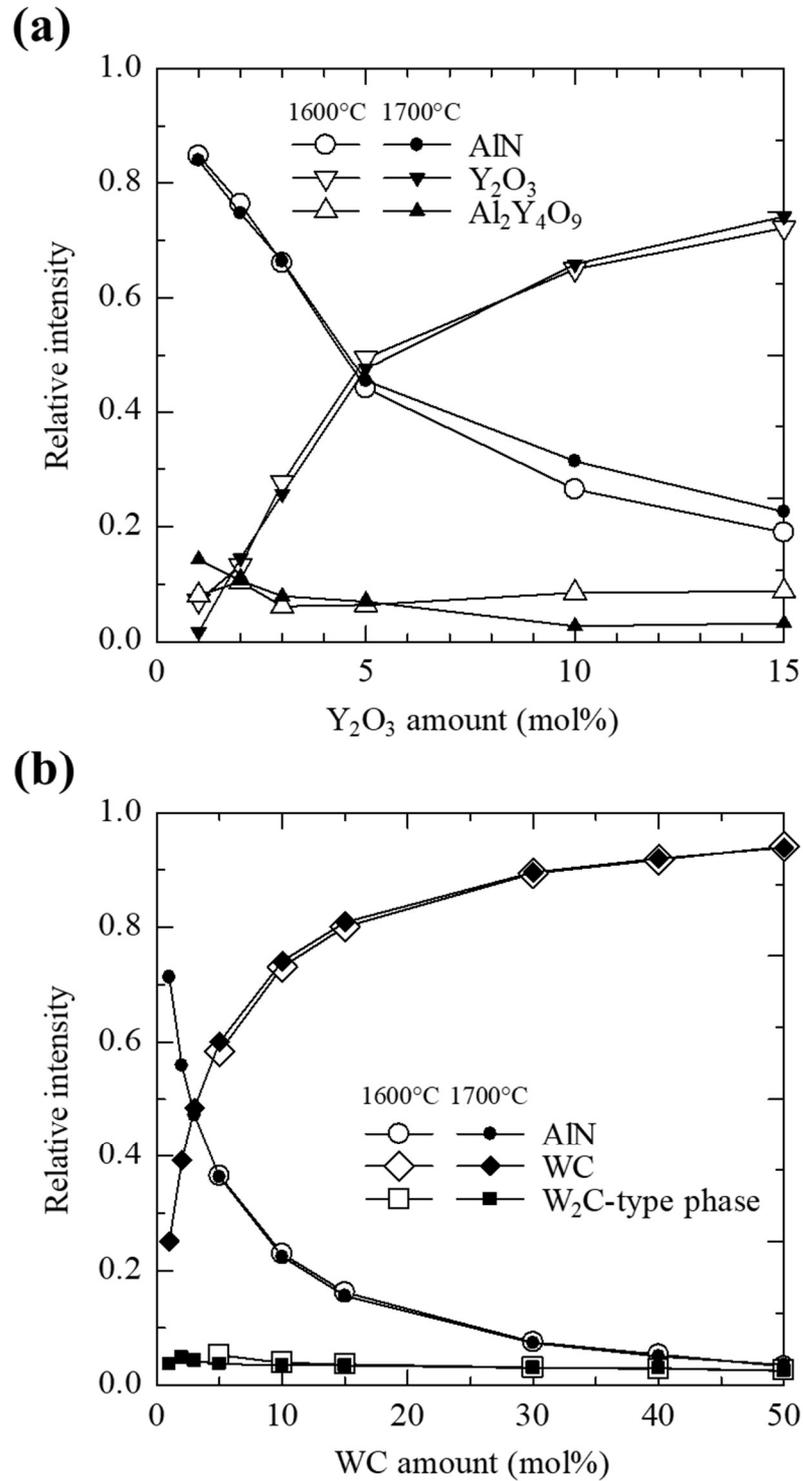


Fig. 5-2 Relative peak intensities of the constituent phases of the AlN-based ceramics: (a) AlN–Y₂O₃ ceramics, (b) AlN–WC.

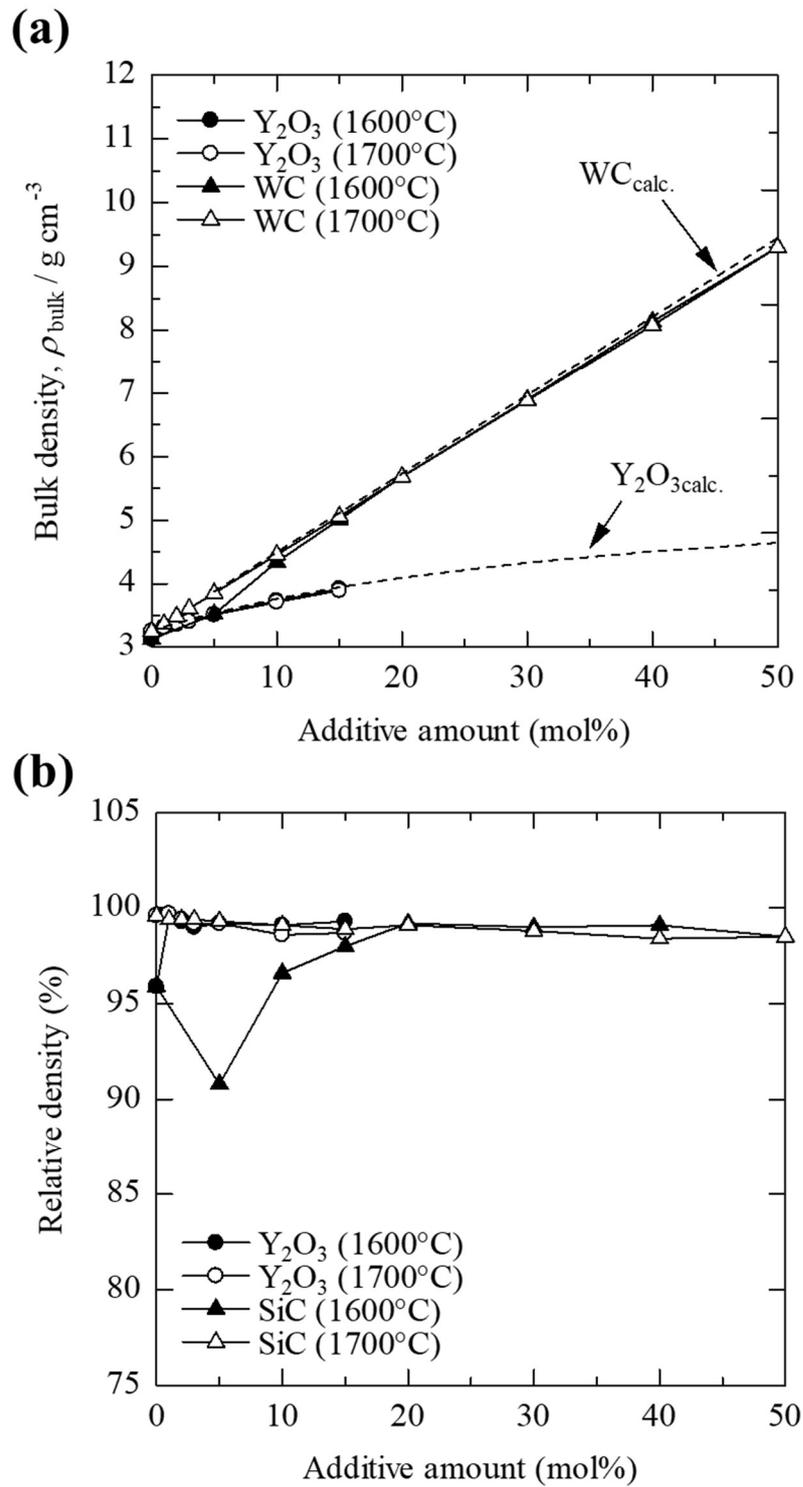


Fig. 5-3 Relationships between density and content of added materials in AlN-based ceramics: (a) bulk density and (b) relative density.

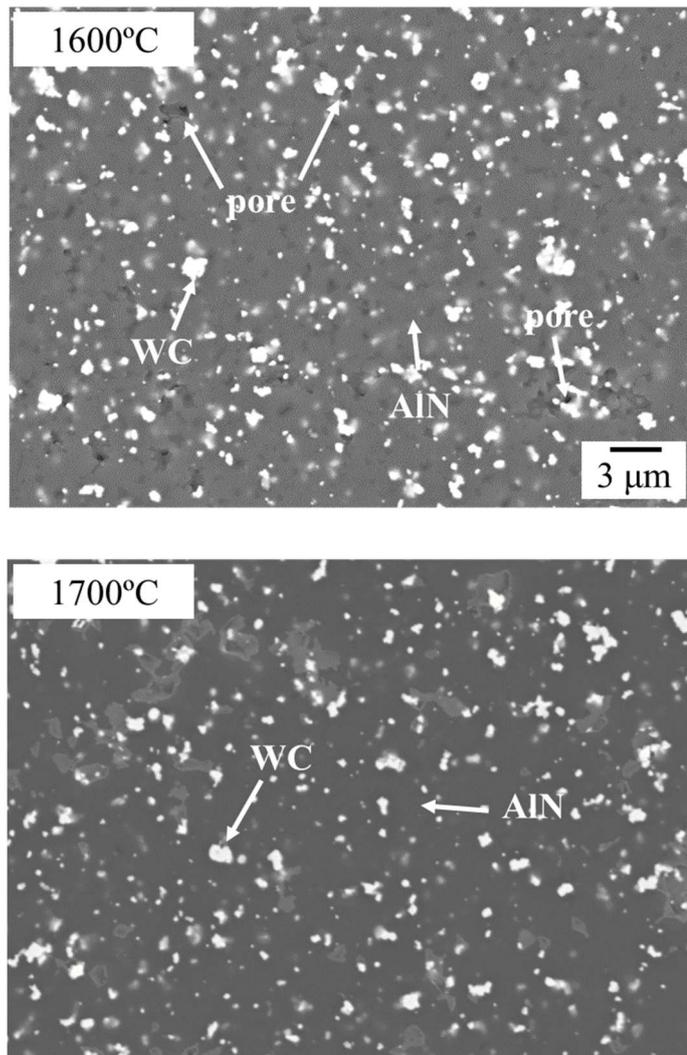


Fig. 5-4 Microstructures of the AlN–5mol% WC ceramics sintered at 1600°C and 1700°C.

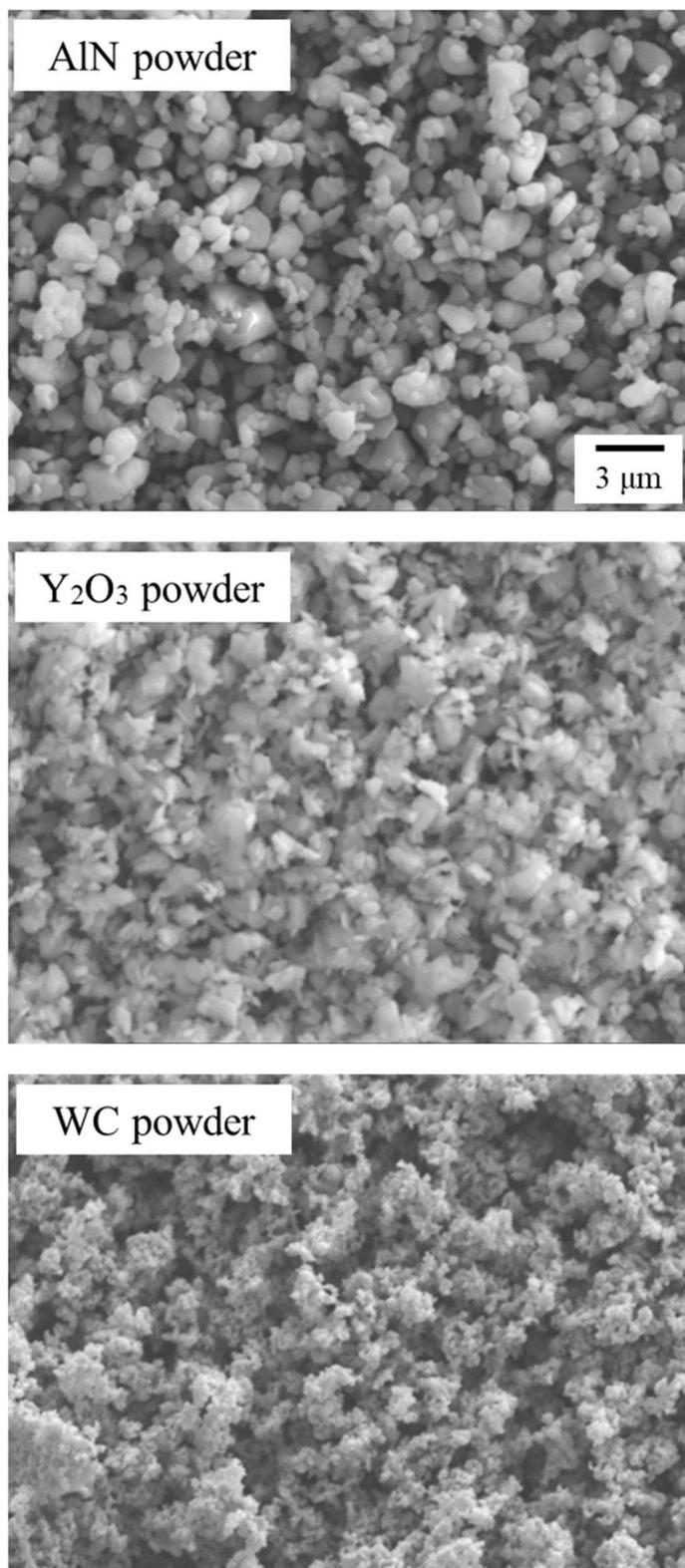


Fig. 5-5 SEM image of the starting material powder.

3.3 ヤング率と WC 含有量・焼結温度の関係

Fig. 5-6は, AlN-Y₂O₃およびAlN-WCセラミックスのY₂O₃量およびWC量とヤング率の関係を示す. WCのヤング率は702 GPa[21]であり, AlNに比べて非常に高いため, 作製したAlN-WCセラミックスでは, WC量の増加に伴ってヤング率が増加し, 1600°Cで焼結したAlN-50 mol% WCで最大値470 GPaとなった. 1600°Cで焼結したAlN-5 mol% WCは, WCを加えているにも関わらず280 GPaと低い値となった. 前節で述べたように, 1600°Cで焼結した試料では気孔が多く観察されことから, 1600°Cで焼結したAlN-5 mol% WCのヤング率の低下は, 焼結温度の不足による密度の低下, すなわち気孔の増加に起因すると考えられる.

3.4 硬さ・破壊靱性値と WC 含有量・焼結温度の関係

Fig. 5-7 は, AlN-Y₂O₃ および AlN-WC セラミックスの Y₂O₃ および WC 量とビッカース硬さの関係を示す. 硬さは, Y₂O₃ 量の増加に伴って低下した. 焼結温度 1700°C において, AlN-3 mol% Y₂O₃ の硬さは 10 GPa となったが, AlN-3 mol% WC は 12 GPa となり, WC との複合化により硬さが増加した. さらに, Y₂O₃ 量の増加に伴って硬さは低下したが, WC 量の増加では硬さが増加し, 1700°C で焼結した AlN-50 mol% WC で最大値 17 GPa の高い硬さを示した. 少量の焼結助剤を含む AlN の硬さは 10~12 GPa[89,90]と報告されているが, WC は 25 GPa[25]と非常に高い硬さを有している. このため, AlN 複合セラミックスの硬さは, 単体で高い硬さを持つ WC を複合化し, 緻密に焼結したこと増加したと考えられる. Fig. 5-7 中の AlN-WC セラミックスの硬さの計算値は, Kim らが報告した(5.1)式の等ひずみモデル, (5.2)式の等応力モデルにより算出した[103].

$$H_{\text{up}} = f_{\text{AlN}}H_{\text{AlN}} + f_{\text{WC}}H_{\text{WC}} \quad (5.1)$$

$$H_{\text{low}} = (f_{\text{AlN}}/H_{\text{AlN}} + f_{\text{WC}}/H_{\text{WC}})^{-1} \quad (5.2)$$

ここで, H_{up} と H_{low} は上限硬さと下限硬さ(GPa), H_{SiC} と H_{WC} はSiC単体およびWC単体の硬さ(GPa), f_{AlN} と f_{WC} はAlNとWCの体積分率である.

本研究で焼結した試料は両モデルの計算値の間を通過して変化していき, 複合則に従う結果となった.

Fig. 5-8は, AlN-Y₂O₃およびAlN-WCセラミックスのY₂O₃およびWC量と破壊靱性値の関係を示す. AlN-WCセラミックスの破壊靱性値は, WC量が10 mol%以下では3~4 MPa m^{0.5}程度となり, WCとの複合化に伴う増加はみられなかった. しかし, WC量が10 mol%以上では, WC量の増加に伴って破壊靱性値も増加し, 1700°Cで焼結したAlN-50 mol% WCでは最大値5.9 MPa m^{0.5}となった. Fig. 5-9はAlN-Y₂O₃およびAlN-WCセラミックスの組織を示す. 前章までは, AlN複合セラミックスにおいて, 硬質炭化物を複合化すると, 第2相が均一に分散した組織を形成し, 機械的性質が向上することを示した. AlN-WCセラミックスにおいてもWC量が増加するに伴って, AlNに比べて粒径の細かいWCが均一に分散した組織を形成した. このことにより, AlN-WCセラミックスにおける硬さと破壊靱性値の両方が増加したものと考えられる.

3.5 熱伝導率とWC含有量の関係

Fig. 5-10はAlN-Y₂O₃およびAlN-WCセラミックスのY₂O₃およびWC量と熱伝導率の関係を示す. AlN-3 mol% WCの熱伝導率は, 50 W m⁻¹ K⁻¹を示し, AlN単体, およびY₂O₃を複合化した場合に比べて低い値となった. これは第4章のAlN-WCセラミックスと同様の結果となった. AlNとWCの複合化で熱伝導率が低くなったことは, WCがAlN母相中に分散したことと, 組織が微細化したことに起因すると考えられる. Fig. 5-9に示したAlN-WCセラミックスの組織から, AlN組織中に微細なWCが分散していることがわかる. AlNは共有結合性のため熱はフォノン伝導により伝わる. Qiaoらは通電加圧焼結法で緻密化したAlNの結晶粒が微細化することで, フォノン散乱が多くなり, 熱伝導率が低下したことを報告した[104]. このことから, AlNとWCの複合化により組織が微細化することでフォ

フォノンが散乱され、結果として熱伝導率が低くなったと考えられる。1~50 mol% WC の組成範囲では WC 量の増加に伴う熱伝導率の変化はほとんど見られず、 $40\sim 60 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の値を示した。これは、複合化した WC 量の増加により、WC 粒は粒成長し、フォノン散乱の原因となる結晶粒界が減少したため、熱伝導率は低下しなかったと考えられる。

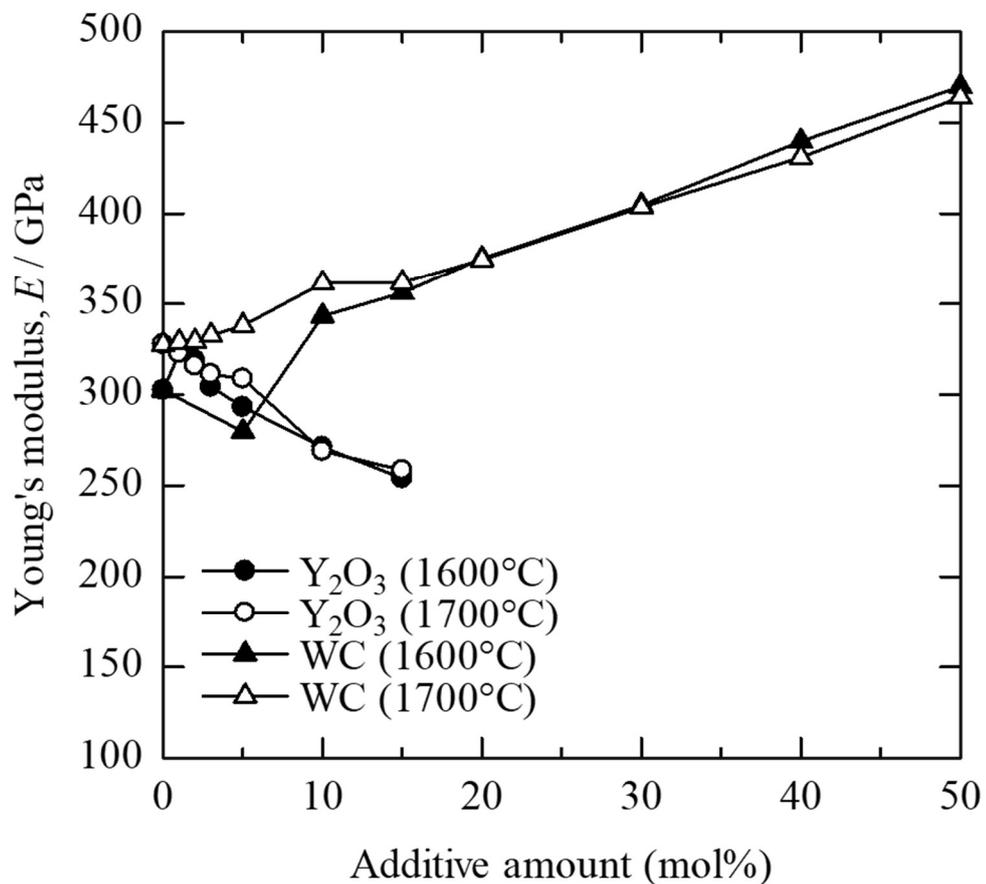


Fig. 5-6 Relationships between Young's modulus and content of added materials in AlN-based ceramics.

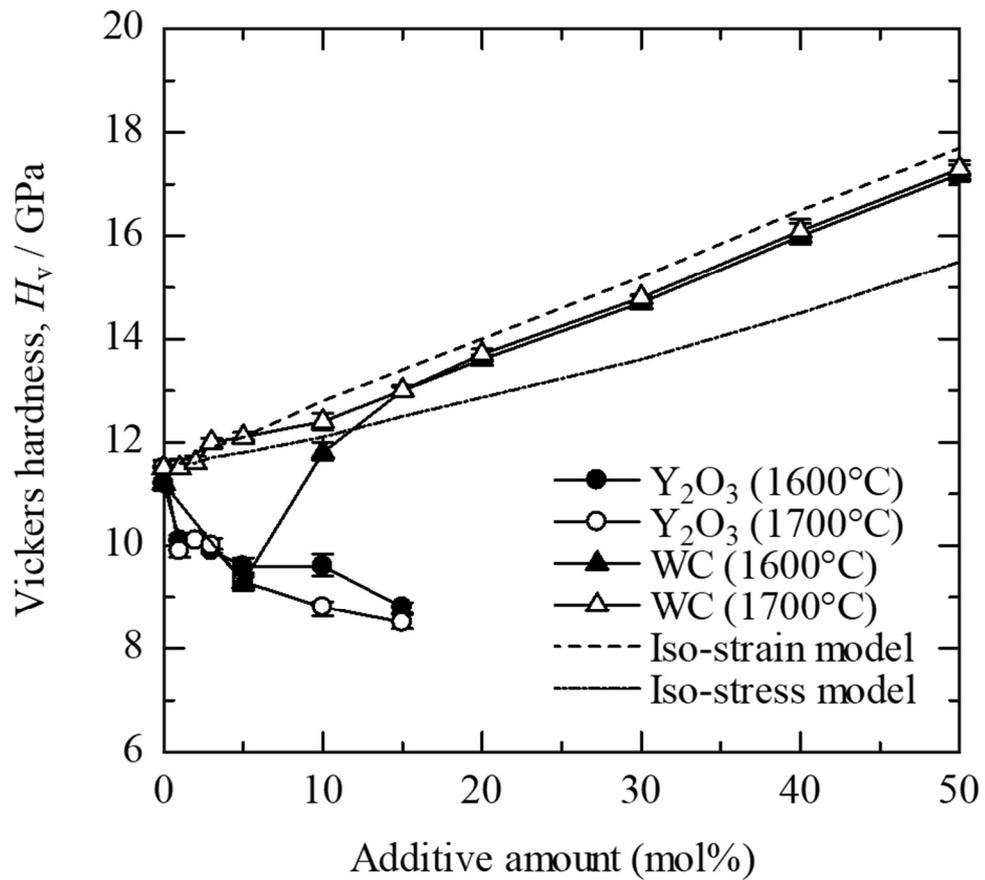


Fig. 5-7 Relationships between Vickers hardness and content of added materials in AlN-based ceramics.

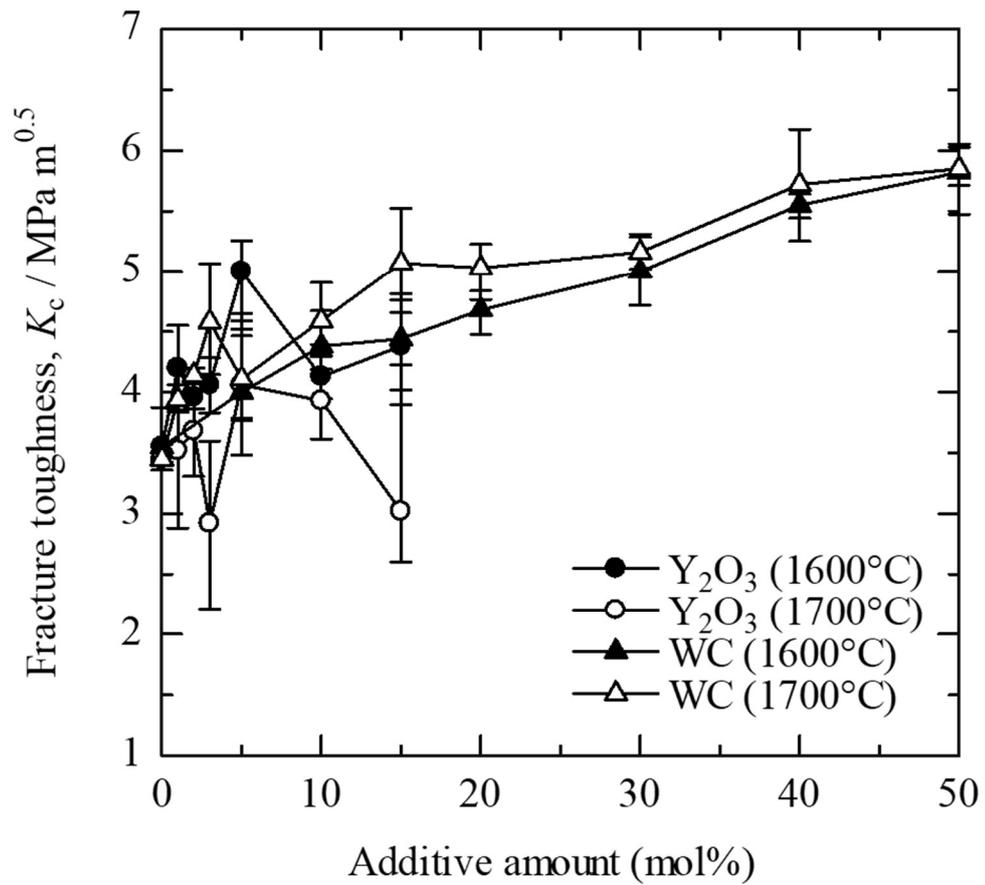


Fig. 5-8 Relationships between fracture toughness and content of added materials in AlN-based ceramics.

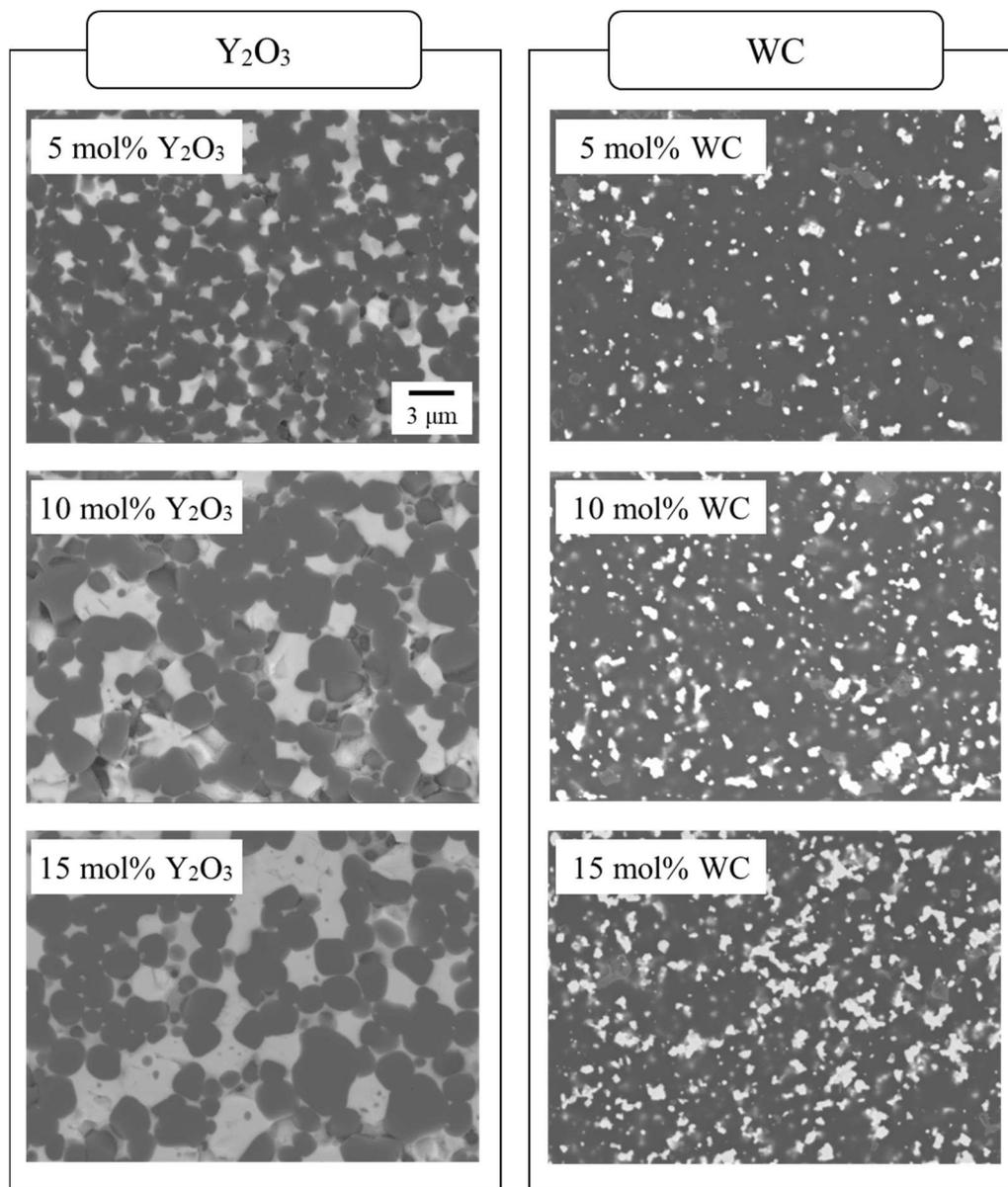


Fig. 5-9 Microstructure of the AlN- Y_2O_3 and AlN-WC ceramics.

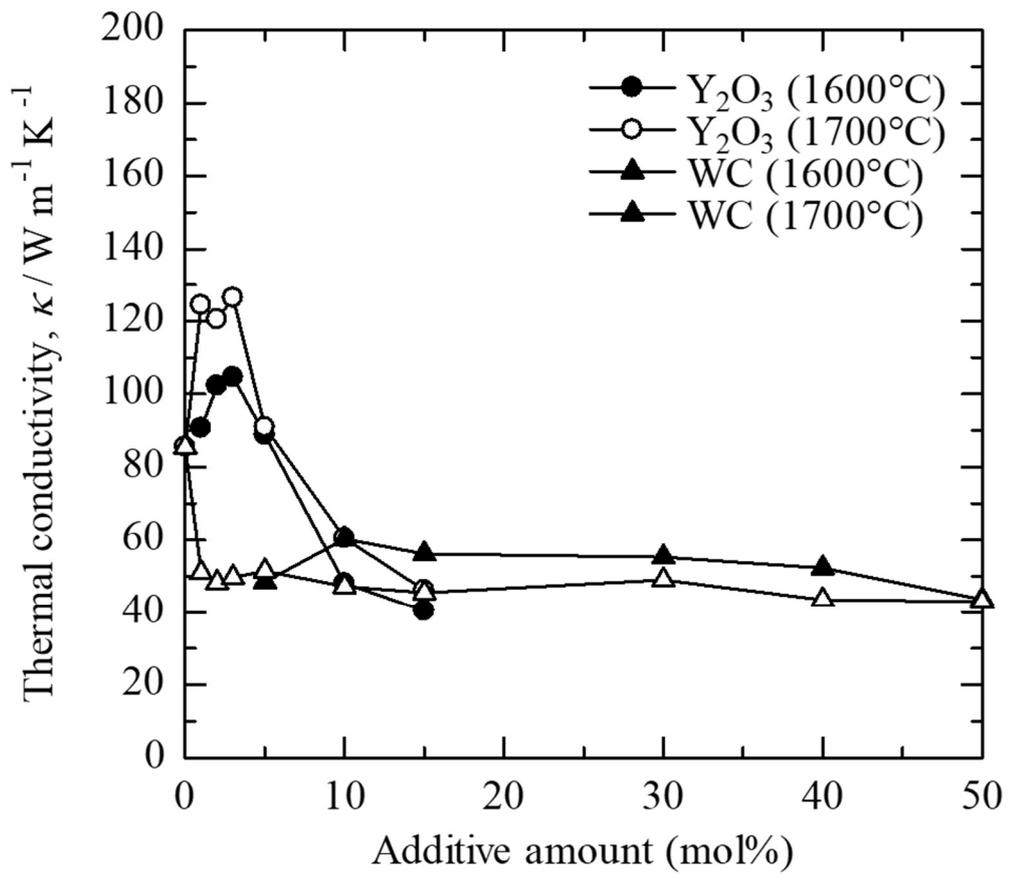


Fig. 5-10 Relationships between thermal conductivity and content of added materials in AlN-based ceramics.

4. 結言

本章では、ヤング率、硬さ、破壊靱性に優れる緻密なバインダレス硬質セラミックスを得るため、AIN-WCセラミックスの合成を試み、作製したすべての焼結体の構成相、密度、組織、ヤング率、硬さ、破壊靱性値、熱伝導率を詳細に調査した。これらの結果から得られた知見を以下に示す。

- (1) AIN-1~50 mol% WCセラミックスは、1700°Cで全て緻密に焼結した。
- (2) ヤング率は、WC量の増加に伴って高くなり、1700°Cで焼結したAIN-50 mol% WCで、最大値470 GPaの高い値を示した。
- (3) AIN-WCセラミックスは、焼結体中でWCが均一に分散することで、WC量の増加に伴って、硬さと破壊靱性値が増加した。破壊靱性値は、AIN-50 mol% WCで最大の5.9 MPa m^{0.5}となり、純WCに匹敵する高い値となった。
- (4) 熱伝導率は、WC量が増加しても40~60 W m⁻¹ K⁻¹を維持した。
- (5) AINと複合化を試みた硬質炭化物(TiC, SiC, WC)中で、AINとWCの複合化が、機械的性質に優れた緻密なバインダレス炭化物-窒化物硬質セラミックスの合成に有効であることを示唆する。

第6章 複合セラミックスにおける残留応力と破壊靱性値の関係

1. 緒言

これまでに述べてきたように、高温強度の高い難削料の切削加工を高速・高精度で行うことが求められるようになった昨今、高温においても硬さ、強度、耐摩耗性、および破壊靱性に優れた切削工具材料が求められている。WC-Co 超硬合金やサーメットは、セラミックスに比べて硬さに劣るものの破壊靱性に優れ、割れ・欠損が生じ難いことから、これまで切削工具材料として広く用いられてきた[1]。しかし、高温での強度低下を招く金属バインダを使用していることから、上述のような切削加工には不向きである。このため、金属バインダを使用しない、バインダレス硬質セラミック製の切削工具材料の開発が急がれている[42]。

バインダレス硬質セラミックスは、金属バインダを使用した切削工具材料に比べて、硬さ、耐摩耗性、高温強度に優れる一方で、破壊靱性に劣る。破壊靱性は、硬さ・強度と相反する性質であり、これらを同時に向上させることは難しい。すなわち、焼結体の緻密化や組織制御により硬さ・強度の向上を図っても、これが破壊靱性値の低下を招く。このため、高い硬さ・強度を付与しても、破壊靱性値を低下させることのない、バインダレス硬質セラミックの焼結方法の確立が切望されている[105]。

現在までも、セラミックの破壊靱性の向上を目的として、数多くの試みがなされている[106-110]。例えば、ジルコニアセラミックスにおいては、部分安定化 ZrO_2 の相変態により過剰表面エネルギーを付与することで、その破壊靱性値を上昇させることが試みられている[106-108]。また、種々のセラミックスにおいて、ウィスカーとの複合化[109,110]や第二相粒子分散[111,112]などにより、破壊靱性の向上が図られている。すなわち、ウィスカーと複合化することで引き抜き抵抗および架橋効果

を付与してき裂開口を抑制したり、組織中に第二相粒子を分散させてき裂伝播の障害としたりすることで、き裂進展を抑制して破壊靱性の向上に繋げる試みがなされている。

以上の試みは、いずれもき裂進展を如何に抑制するかに主眼を置いたものである。そして、このことは、バインダレスセラミックスの破壊靱性の向上を図る上でも、き裂進展を抑制する因子を見出し、それを有効活用する必要があることを意味する。脆性材料のセラミックスでは、モード I のき裂開口によるき裂進展が支配的となる [113] ため、引張応力によるき裂開口を抑制することが、破壊靱性の向上につながる。引張応力によるき裂発生を抑制する代表的な技術としては、歯車などの摺動部品に施されるショットピーニングが挙げられる。これは無数の球状投射材を摺動部表面に高速で衝突させ、表面層に圧縮応力を残留させることで外力により生じる引張応力を減じ、疲労き裂の発生を抑制する技術である。セラミックスにおいても、このように圧縮残留応力を活用し、外力により内部に生じた引張応力を減じれば、き裂進展を抑制し得る。すなわち、圧縮残留応力を、Fig.6-1 の模式図に示すように、外力により内部に生じた引張応力に対して作用させ、これによりき裂を開口させる引張応力を減じれば、き裂進展が抑制され破壊靱性の向上につながる可能性がある。

このような考えに基づき、き裂進展の抑制に圧縮残留応力を活用して、鉄鋼材料や強化ガラスの強靱化を図った例は存在する [114-121]。Matsumura らは、直径 0.8 mm の球状投射材に加えて、直径 0.1 mm 以下の微細な球状投射材を用いた 2 段階のショットピーニング技術を開発し、歯車表面直下に高い圧縮残留応力を導入することで、従来よりも歯車の疲労強度を向上させることに成功している [115]。また、Kistler は、ガラスを硝酸塩に浸漬して、ガラス表面層にあるアルカリイオンを、よりイオン半径の大きい別のアルカリイオンで置換することによって、ガラス表面層に圧縮応力を付与し、強化する手法を開発し [120]、薄板強化ガラス等で実用化されている。しかし、通電加圧焼結法で作製したバインダレス硬質セラミックスはおろ

か、一般的なセラミックスにおいても、その強靱化のために圧縮残留応力を活用した例は見当たらず、セラミックス内部の残留応力と破壊靱性値の関係について調査した例すら見当たらない。したがって、バインダレス硬質セラミックスに高い破壊靱性値を付与し得る残留応力の活用法について検討するには、まず、焼結条件と残留応力、および残留応力と破壊靱性値の関係を詳細に調査することが重要となる。

以上のことから本章では、第5章までで良好な結果が得られた AlN-WC セラミックスにおける焼結条件と残留応力の発生状態、および残留応力と破壊靱性値の関係を詳細に調査した。そして、その調査結果に基づき、バインダレス硬質セラミックスに高い破壊靱性値を付与し得る焼結条件について考察した。

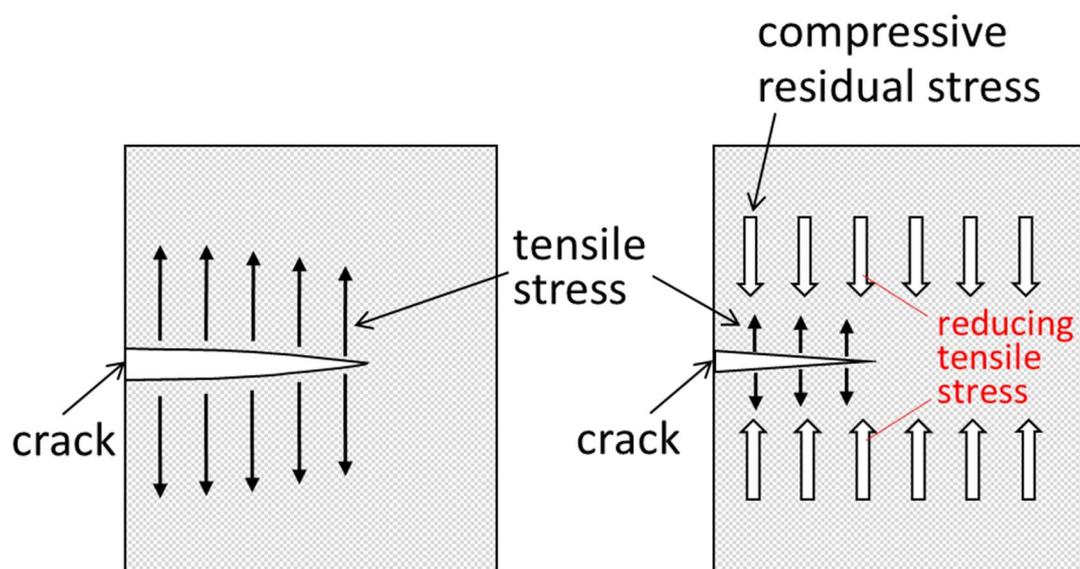


Fig. 6-1 Conceptual diagram for effect of compressive residual stress on crack propagation.

2. 実験方法

評価試料には、第3章から第5章のバインダレス焼結において、緻密な焼結体を得ることができた、焼結温度1700°Cで作製したAlN-Y₂O₃, AlN-TiC, AlN-SiC, AlN-WCセラミックスを用いた。残留応力は、Fig. 6-2に示すX線残留応力測定装置（パルステック工業、μ-X360s）で、直径1 mmのコリメータを用いて、 $\cos\alpha$ 法により測定した。各セラミックスの残留応力の測定において、AlN相およびY₂O₃相での測定にはCr管球、WC相での測定にはV管球を用いた。評価試料は、直径20 mm、高さ8～9 mmの焼結体を用い、測定面は、Fig. 6-3に(i)として示す試料表面と、(ii)として示す試料表面に対して垂直の断面とした。なお、Fig. 6-3(i)の試料表面は平面研削後に鏡面仕上げしたものであり、(ii)の試料断面はダイヤモンド砥石で切断して得たものである。

Fig. 6-4に、Fig. 6-3(i)の試料表面とFig. 6-3(ii)の試料断面のそれぞれにおける、残留応力の測定位置を示す。(i)の試料表面では、図中の斜線で示した試料の中心から直径10 mmの領域内で、+印で示す5点で残留応力を測定し、その平均値を測定値とした。(ii)の試料断面でも、図中の斜線で示した試料の中心から縦2～3 mm、横10 mmの領域内で、+印で示す5点で残留応力を測定し、その平均値を測定値とした。

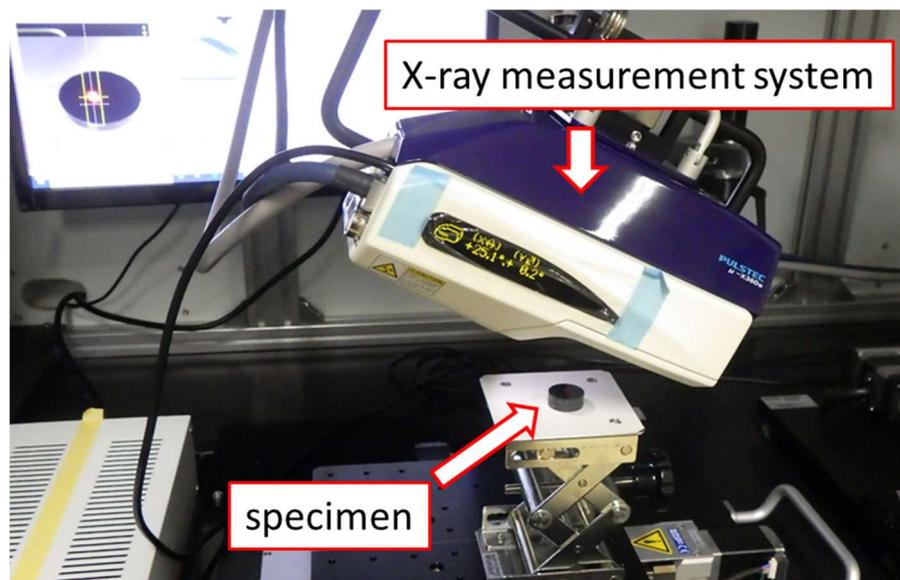


Fig. 6-2 X-ray residual stress measurement system.

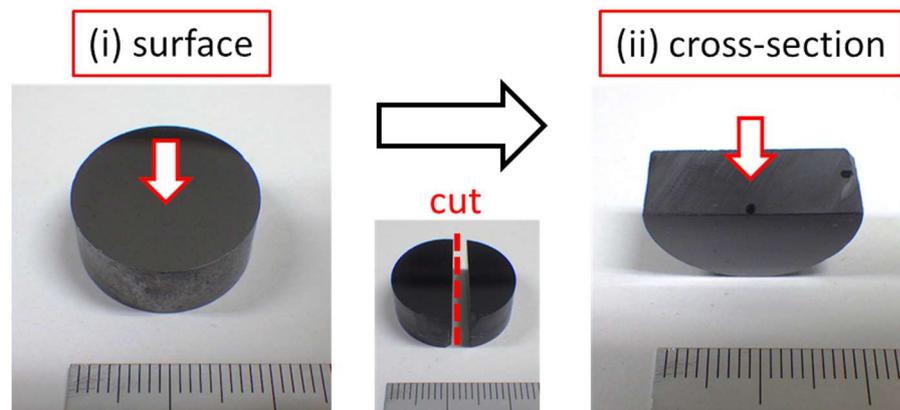


Fig. 6-3 Appearance of the specimen.

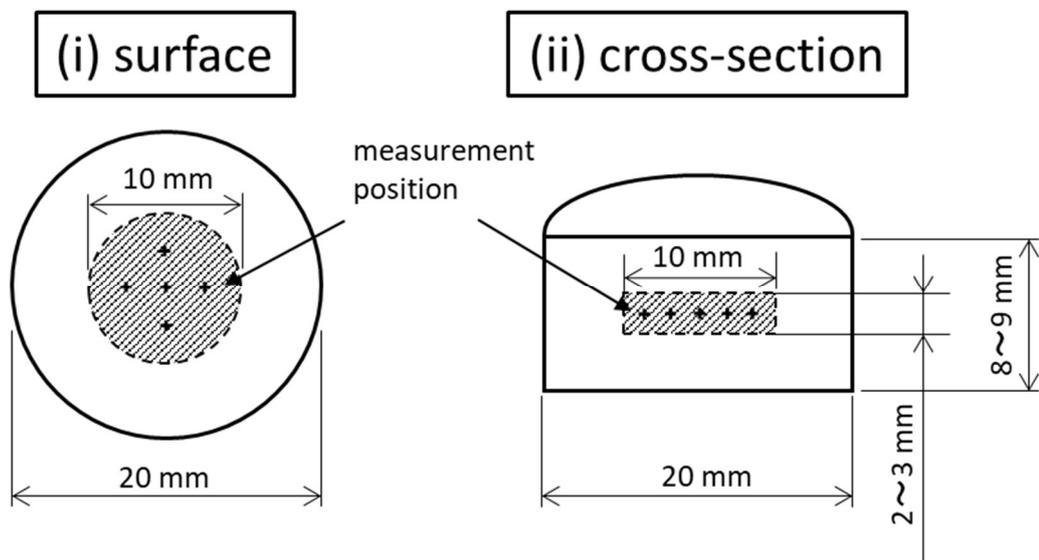


Fig. 6-4 Location of the residual stress measurement points on the surface and the cross section of specimen.

3. 結果および考察

3.1 試料表面および断面の残留応力

Fig. 6-5は、AIN-Y₂O₃、AIN-TiC、AIN-SiCおよびAIN-WCセラミックスの試料表面で測定した、AIN相の残留応力を示したものである。各セラミックスにおいて、残留応力はAINと複合化した材料の含有量との関係として示してある。Fig. 6-5の応力値で、正の値は引張応力が残留していることを意味し、負の値は圧縮応力が残留していることを意味する。

Fig. 6-5において、○印で示すAIN-Y₂O₃におけるAIN相中の残留応力をみると、Y₂O₃含有量5 mol%までは、Y₂O₃含有量の増加に伴って圧縮側に増加する傾向を示し、5 mol%で約-120 MPaの最大圧縮応力を取ることがわかる。また、5 mol%を超えてからは、圧縮残留応力の大きさは減少に転じるものの、減少後に圧縮応力が約-90 MPaと最小の15 mol%でも、□印のAIN-TiCと▽印のAIN-SiCよりも大きな圧縮応力が残留していることもわかる。□印で示すAIN-TiCと、▽印で示すAIN-SiCにおけるAIN相中の残留応力は、いずれも10~-60 MPaの範囲の値を取り、焼結時に大きな残留応力は生じないことがわかる。また、AIN-TiCとAIN-SiCのいずれにおいても、複合化したTiCとSiCの含有量と残留応力の間に明確な相関が認められないこともわかる。

これに対して、△印で示すAIN-WCにおけるAIN相中の残留応力をみると、WC含有量0~15 mol%の全域で、WC含有量の増加に伴い圧縮側に増加する傾向を示し、15 mol%で約-180 MPaの最大値を取ることがわかる。なお、AIN-WCは、WC含有量が20 mol%以上の試料も4種類あるが、これらの試料の残留応力測定では、AIN相のピーク強度が減衰し、正確にAIN相中の残留応力を測定することが困難であった。このため、Fig. 6-5には、WC含有量が0~15 mol%の測定結果のみを示した。

以上のように、上記4種類のAIN複合セラミックスでは、大きさに差はあるものの、いずれもAIN相に圧縮残留応力が生じていた。材料中に生じる残留応力の総和はゼロになることから、複合化した相手材料の相中には、引張側の残留応力が生じている可能性がある。そこで、AIN-Y₂O₃とAIN-WCのそれぞれの試料表面において、Y₂O₃相とWC相の残留応力

を測定した。Fig. 6-6に、 $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3$ の Y_2O_3 相における残留応力を Y_2O_3 含有量との関係として示す。また、Fig. 6-7に、 $\text{AlN}-\text{WC}$ の WC 相における残留応力を WC 含有量との関係として示す。なお、 $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3$ と $\text{AlN}-\text{WC}$ に比べて圧縮残留応力が小さかった $\text{AlN}-\text{TiC}$ と $\text{AlN}-\text{SiC}$ では、 TiC 相および SiC 相のピーク位置が AlN 相のピーク位置と重なり、残留応力は測定できなかった。

Fig. 6-6から、 $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 試料表面の Y_2O_3 相では、 Y_2O_3 の含有量に関わらず、 $-50\sim-60$ MPaの圧縮応力が残留していることがわかる。すなわち、 $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3$ では、試料表面の AlN 相だけでなく、 Y_2O_3 相にも圧縮残留応力が生じていることがわかる。このような、複合化した材料側での圧縮残留応力の発生は、Fig. 6-7に示すように、 $\text{AlN}-\text{WC}$ でも認められる。しかし、その値は $\text{AlN}-\text{WC}$ 試料表面の WC 相の方が $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3$ の Y_2O_3 相よりも高く、 WC 量の増加に伴って増加する。そして、 WC 含有量50 mol%では600 MPaもの高い値を取る。

このように、2種類の材料を焼結した試料の表面において、いずれの材料の相でも圧縮応力が生じることは、Ochiaiらが本研究と同様に通電加圧焼結で作製した $\text{WC}-\text{Ni}$ 超硬合金でも確認されている[122]。その圧縮応力の程度は、 Ni 含有量が50 wt%の試料において、 WC 相は700 MPa、 Ni 相は400 MPaとなっていた。この試料表面の圧縮応力について、彼らは、冷却時に焼結型と接触している試料表面と試料内部との温度差により生じると推測している。これは、冷却時に焼結型と接している試料表面が急冷されて試料内部との間に温度差が生じ、その温度差により試料内部には引張の残留応力が、試料表面には圧縮の残留応力が生じたとするものである。しかし、試料内部の残留応力を測定していないため、その推測は十分に裏付けられていない。そこで本研究では、試料内部における引張の残留応力の有無を測定し、試料表面の圧縮応力が焼結工程の冷却過程で試料内部と試料表面に生じた温度差によるものかを確認するため、 $\text{AlN}-\text{WC}$ について、Fig. 6-3(ii)に示した試料表面に垂直な縦断面のFig. 6-4(ii)に示した位置で残留応力を測定した。

Fig. 6-8は、 $\text{AlN}-\text{WC}$ 試料縦断面の AlN 相における残留応力と WC 含有量との関係を、Fig. 6-5の $\text{AlN}-\text{WC}$ 試料表面における関係と比較したものである。Fig. 6-8から、試料縦断面の

AIN相にも圧縮残留応力が生じており、いずれのWC含有量においても、その値は表面に比べて高いことがわかる。また、WC含有量の増加に伴う圧縮残留応力の増加の程度も、試料縦断面の方が顕著であり、WC含有量50 mol%では-760 MPaにもなっている。

Fig. 6-9は、Fig. 6-8と同様の比較を、AIN-WCのWC相について行った結果である。Fig. 6-9から、試料縦断面のWC相でも圧縮残留応力が生じていて、その値が表面に比べて高いという、AIN相と同様の傾向を示していることがわかる。また、WC含有量の増加に伴う残留応力の変化の仕方もAIN相と同様であり、WC含有量が増加すると圧縮残留応力の値も増加し、WC含有量50 mol%では-2040 MPaと極めて高い値を取っている。

以上のように、AIN-Y₂O₃ および AIN-WC 焼結体の縦断面の中心付近では、引張残留応力は認められなかった。したがって、本研究の AIN-Y₂O₃ と AIN-WC の試料表面で確認された圧縮残留応力は、先述の Ochiai らが主張する、焼結工程の冷却過程で生じる試料表面と試料内部の温度差に起因するものではないと推測される。これに代わる要因としては、通電加圧焼結時の加圧力が考えられる。すなわち、本研究の試料は、すべて 50 MPa で加圧しながら焼結していることから、この加圧力が試料表面および試料縦断面の中心部付近に圧縮残留応力を生じさせたことが考えられる。しかし、先述の通り、材料中の残留応力の総和はゼロになることを考慮すると、この推測を裏付けるには、試料表面の外周部や試料側面などでも残留応力測定を行い、そこで引張応力を検出する必要がある。現段階では、試料表面と試料縦断面それぞれの中心付近での残留応力測定にしか対応できていないため、この測定は今後の課題となるが、試料表面外周部や試料側面の測定環境が整い次第、これらの箇所での残留応力測定を実施する予定である。

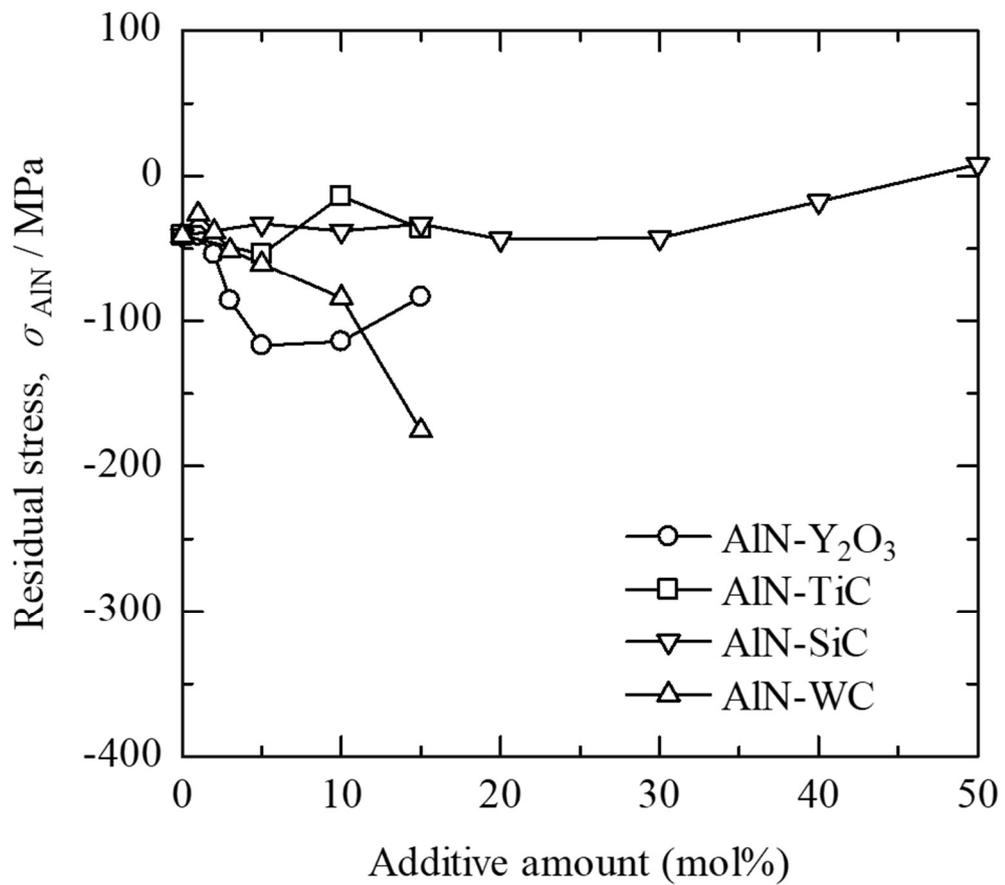


Fig. 6-5 Relationships between residual stress and content of added materials at the AlN phase in AlN-based ceramics.

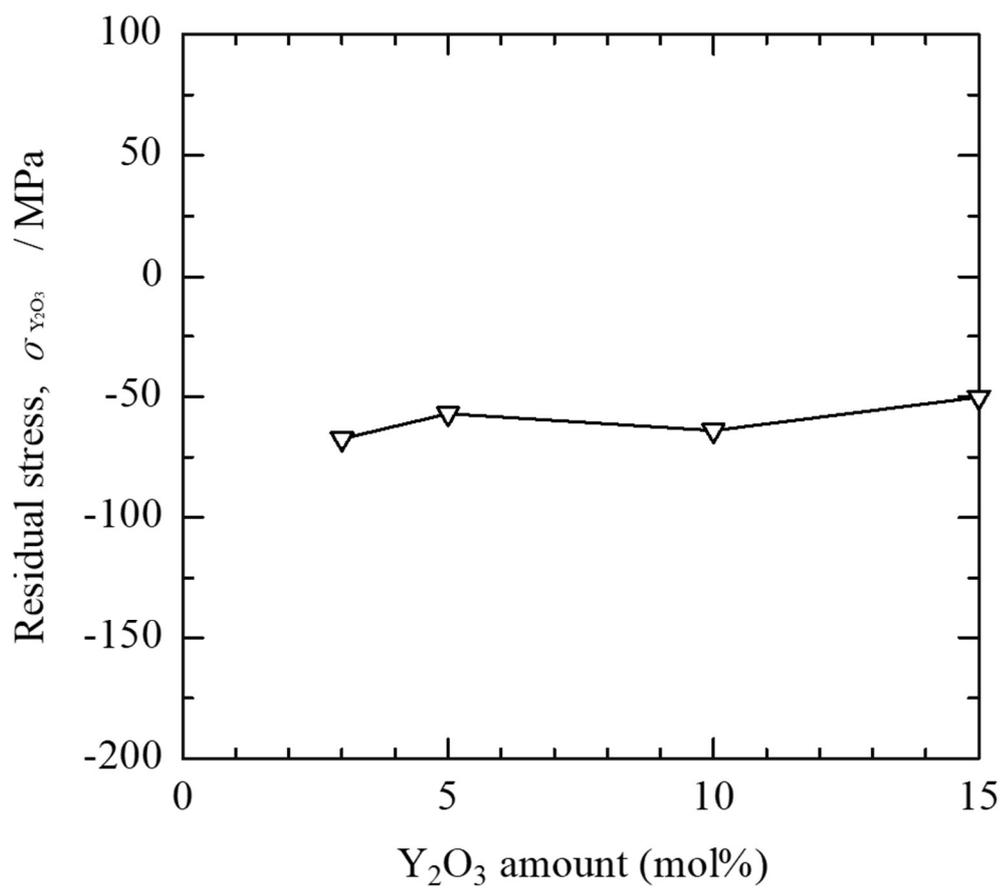


Fig. 6-6 Relationship between residual stress and content of Y_2O_3 at the Y_2O_3 phase in AlN- Y_2O_3 ceramics.

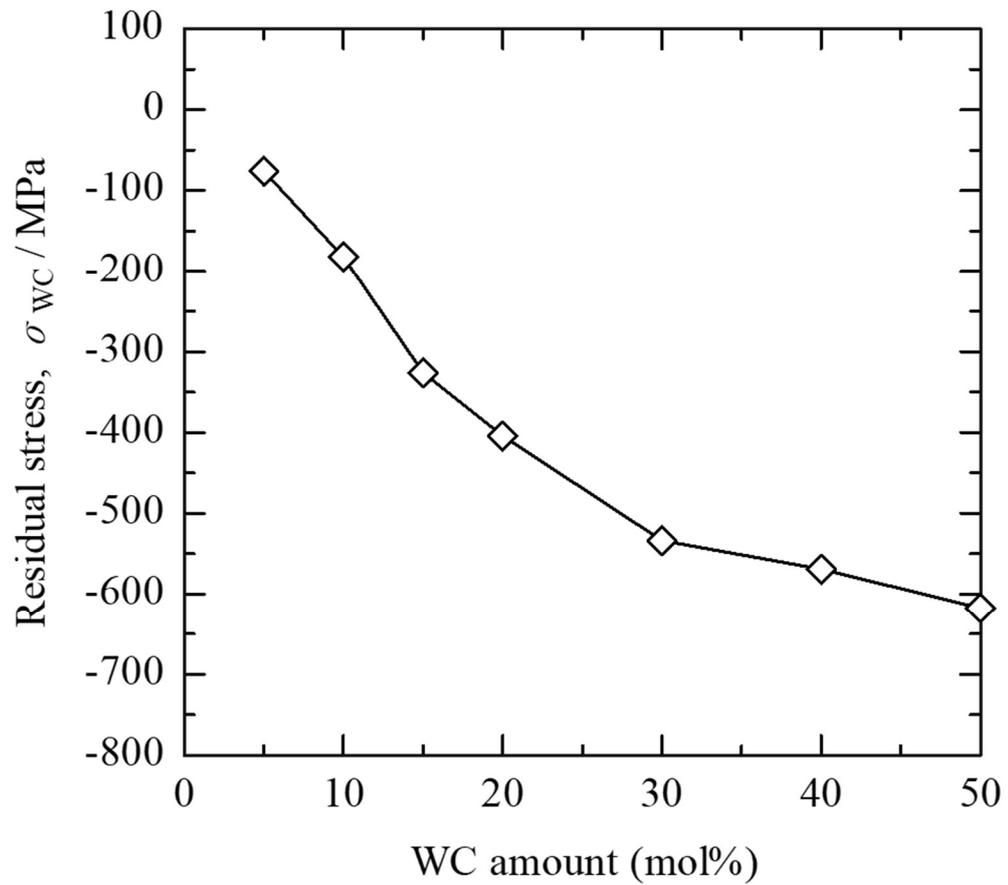


Fig. 6-7 Relationship between residual stress and content of WC at the WC phase in AlN-WC ceramics.

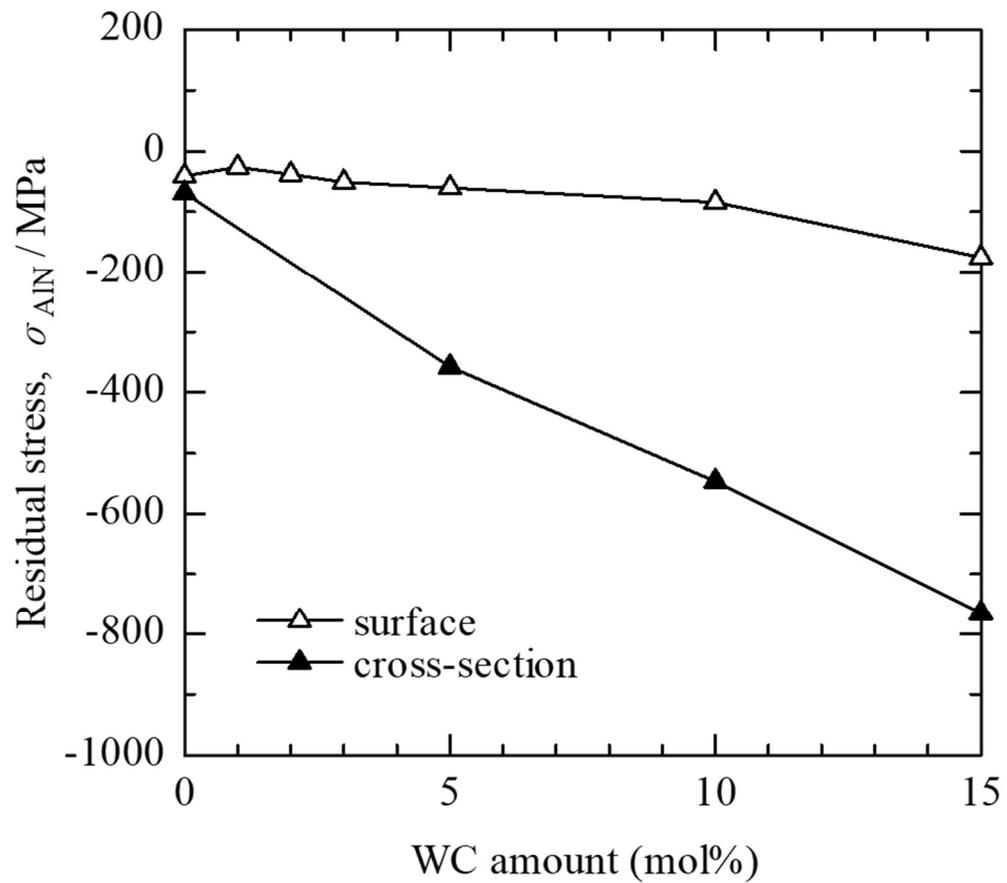


Fig. 6-8 Comparison of relationship between residual stress and content of WC at AlN phase between the surface and the vertical cross-section of AlN-WC ceramic specimens.

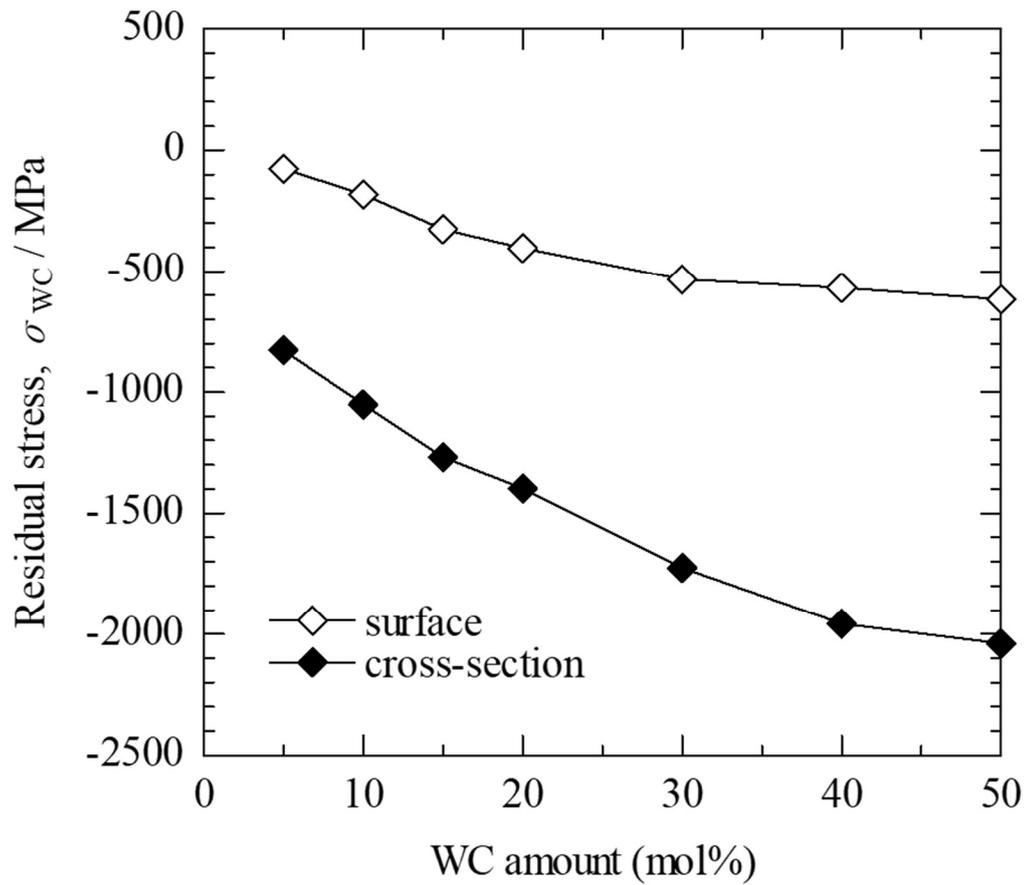


Fig. 6-9 Comparison of relationship between residual stress and content of WC at WC phase between the surface and the vertical cross-section of AlN-WC ceramic specimens.

3.2 残留応力と破壊靱性値の関係

Fig. 6-10は、AIN-WCセラミックスの残留応力と破壊靱性値の関係を示す。なお、本研究の破壊靱性値を算出する際のインデンテーション試験は、Fig. 6-4 (i)に斜線部で示した、試料表面の中央の領域で測定している。破壊靱性値は、(a)のAIN相の圧縮残留応力が増加することで増加した。(b)のWC相の残留応力と破壊靱性値の関係では、AIN相と同様に、圧縮残留応力の増加に伴って破壊靱性値も増加した。この破壊靱性値の増加は、緒言のFig. 6-1の残留応力がき裂進展に及ぼす影響の模式図で示したように、焼結体内部に圧縮残留応力が生じることで、き裂が閉口する力が作用し、き裂進展を抑制したためと考えられる。以上のことから、圧縮残留応力の付与は、バインダレス硬質セラミックスの強靱化に有効であることが示された。しかし、前節で述べたように、残留応力の総和はゼロとなるため、引張の残留応力が生じている箇所もあり、その部分の破壊靱性値は低いことが予想される。このため、バインダレス焼結によるAIN-WCセラミックスを切削工具材料として用いる際には、残留応力の分布状態を把握した上で、圧縮残留応力が生じている箇所を加工時に高負荷を受ける部分に使用する、すなわち刃先となるようにして使用する必要があると考えられる。

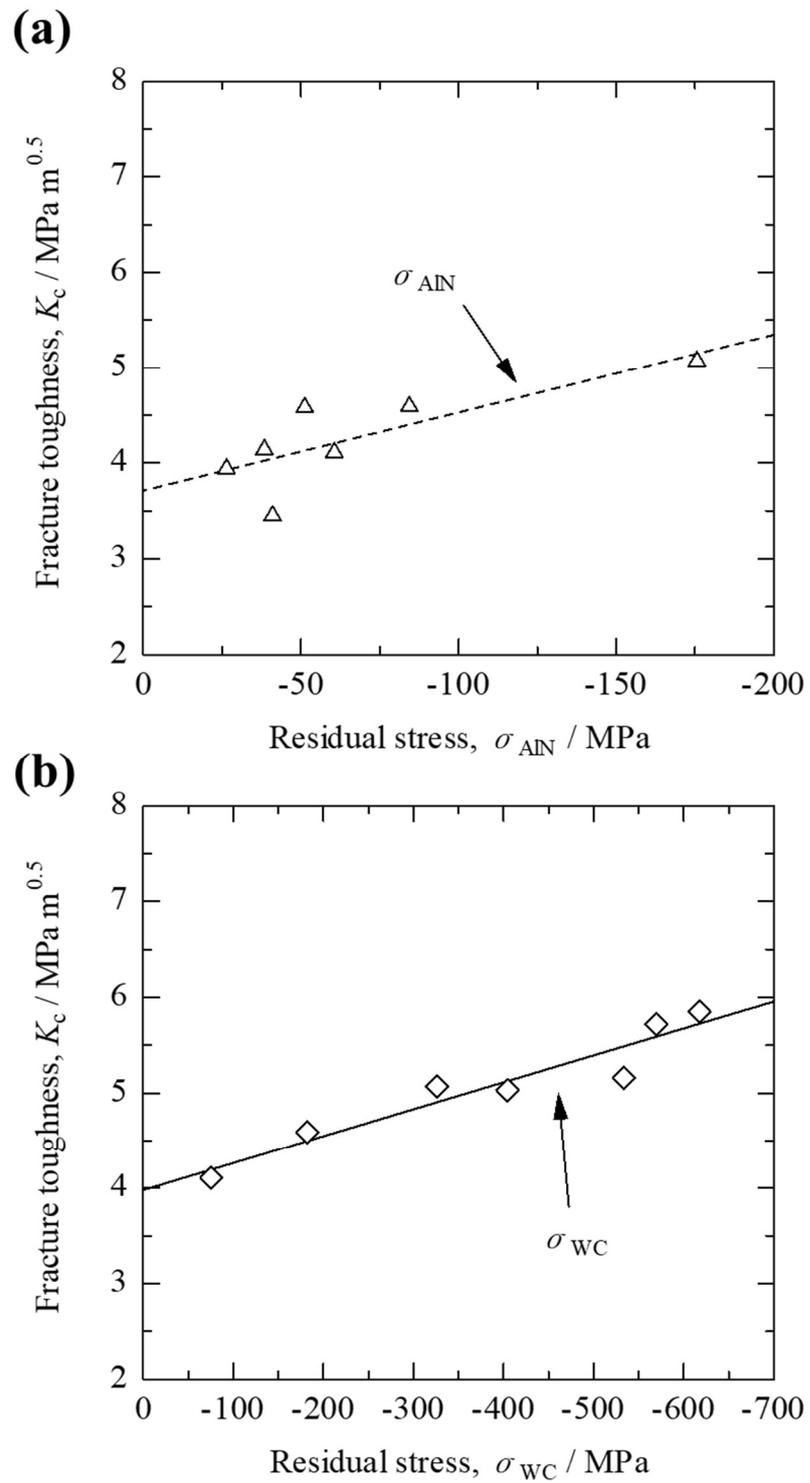


Fig. 6-10 Fracture toughness of AlN–WC ceramics as a function of residual stress: (a) residual stress of AlN phase (b) residual stress of WC phase.

4. 結言

本章では、 $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ 、 AlN-TiC 、 AlN-SiC および AlN-WC セラミックスの残留応力とその発生機構を調査し、残留応力が破壊靱性値に及ぼす効果について調査した。これらの結果から得られた知見を以下に示す。

- (1) AlN-WC セラミックスの AlN 相および WC 相の残留応力は、試料の表面中心位置と断面中心位置で圧縮応力となっており、 WC 量の増加に伴って圧縮応力が増加した。
- (2) バインダレス硬質セラミックスにおける圧縮残留応力は、破壊靱性値の増加に寄与することが示された。
- (3) AlN-WC セラミックスを切削工具材料として使用する際には、残留応力の発生状態を把握した上で、圧縮残留応力が生じている箇所を、加工時の負荷が大きい刃先となるように使用することが必要であると示唆された。

第 7 章 総括

1. 結論

本研究では、高速・高精度で難削材の切削加工を可能とする、次世代の硬質工具材料を開発するために必要な、新たなバインダレス焼結法を検討した。

バインダを用いない TiC と SiC との複合化によるバインダレス焼結技術については、これまでに十分に調査されてこなかった TiC-SiC セラミックスの緻密化と機械的性質、熱伝導率の向上を実現する上で最適な焼結条件を調査した。さらに、TiC-SiC セラミックスへの他遷移金属炭化物の添加が、どのように組織の変化に影響するのかを詳細に調査し、機械的性質の向上に及ぼす第 3 炭化物添加の効果を示した。

高い熱伝導率を持つ AlN と硬質炭化物との複合化については、焼結助剤を用いずに AlN 基セラミックスの緻密な焼結を TiC, SiC および WC を用いて試み、それぞれの炭化物との複合化が機械的性質に与える影響を調査した。その結果から、AlN 基セラミックスの緻密化と機械的性質の向上には WC との複合化が有効であることを示した。さらに、良好な結果が得られた AlN-WC セラミックスについては、残留応力の発生状態と、破壊靱性値との関係について詳細に調査し、強靱なバインダレス硬質セラミックスの作製条件について検討した。

以下に本研究で得られた成果をまとめる。

第 1 章では序論として、難削材の高速・高精度加工を可能とするためには、高温でも強度が低下しない工具材料としてバインダレス硬質セラミックスが必要であることを示した。また、従来の切削工具材料の焼結技術と現状の課題に触れ、新たなバインダレス焼結法を確立する意義と、本研究の目的について説明した。

第 2 章では、通電加圧焼結により TiC-SiC セラミックスを作製し、SiC との複合化が、TiC 基セラミックスの緻密化と組織に与える影響を調査し、機械的性質および熱伝導率の向上に最適な SiC 量を調査した。その結果、TiC-10~70 mol% SiC は、焼結温度 1800°C で金

属バインダを用いずに全て緻密に焼結した。TiCとSiCの複合化は、微細で均一な組織を形成し、硬さと破壊靱性値を増加させた。また、TiC-SiCセラミックスの熱伝導率は、TiCと高熱伝導率を有するSiCとの複合化により増加することが判明した。さらに、TiC-SiCセラミックスに、他遷移金属炭化物のNbC, TaC, WC, ZrCをそれぞれ添加し、それらの炭化物がTiC-SiCセラミックスの組織と機械的性質にどのように影響するかも調査した。その結果、TaCの添加が、TiC-SiCセラミックスの組織を微細化し、ヤング率、硬さおよび破壊靱性値を向上させることを示した。

第3章では、炭化物系セラミックスの放熱性の向上と高温での強度低下を抑制するため、窒化物と炭化物を複合化した新たなバインダレス硬質セラミックスの焼結条件を検討した。ここでは、AlNとTiCおよびY₂O₃の各種組成比による焼結を試み、これらの焼結体の構成相、密度、組織、ヤング率、硬さ、破壊靱性値を比較し、TiCおよびY₂O₃との複合化が、AlN基セラミックスの緻密化、および機械的性質に及ぼす影響を調査した。その結果、AlN-Y₂O₃セラミックスは焼結温度1600°Cおよび1700°Cで緻密に焼結したが、AlN-TiCセラミックスは両温度で緻密に焼結することはできず、粗大で不均一なTiC粉末がAlN基セラミックスの緻密化を阻害することが示唆された。また、TiCとの複合化は、AlN基セラミックスのヤング率、硬さ、破壊靱性値の低下させた。AlNと硬質炭化物の複合化には、機械的性質に優れ、微細で均一な硬質炭化物粉末を用いる必要があることを示した。

第4章では、第3章の結果を踏まえて、WCおよびTiCのバインダレス焼結において低温でも緻密化を促進し、高い熱伝導率と硬さを併せ持つSiCを、AlNと複合化した。その結果、AlN-SiCセラミックスは、焼結温度1700°Cで、SiC量が5~30 mol%の範囲で緻密に焼結することが判明した。さらに、AlN-SiCセラミックスの機械的性質は、AlN母相に硬質炭化物のSiCが均一分散した組織を形成することで向上し、硬さはAlN-30 mol% SiCで最大値16 GPaまで増加した。しかし、高ヤング率、高破壊靱性値は得られず、AlN基セラミックスの機械的性質は、SiCよりもヤング率と破壊靱性値の高い硬質炭化物の探索

が必要であることが示唆された。

第 5 章では、AIN に比べて、ヤング率、硬さ、および破壊靱性値に優れる WC と AIN の複合化を試み、AIN 基セラミックスの焼結性と機械的性質に及ぼす WC 複合化の効果を調査した。その結果、AIN-1~50 mol% WC で、1700°C で全て緻密に焼結し、機械的性質は WC 量の増加に伴って向上した。最も優れた機械的性質となった AIN-WC セラミックスは、1700°C で焼結した AIN-50 mol% WC において、硬さが 17 GPa、ヤング率が 470 GPa、破壊靱性値が $5.9 \text{ MPa m}^{0.5}$ となった。また、熱伝導率は WC 量が増加しても低下することなく、 $40\sim 60 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を維持した。以上から、AIN 基セラミックスの機械的性質を向上させるためには、本研究で複合化した全ての硬質炭化物の中で WC の複合化が最も有効であった。

第 6 章では、工具材料に要求される高破壊靱性値を付与し得る圧縮残留応力に着目し、5 章までに良好な結果が得られた AIN-WC セラミックスにおける残留応力の発生状態と破壊靱性値との関係を詳細に調査した。その結果、AIN-WC セラミックスの残留応力は、試料の表面中心位置と断面中心位置で AIN 相と WC 相のいずれも圧縮応力となっており、WC 量の増加に伴って増加した。この圧縮残留応力の増加に伴って破壊靱性値も増加することが判明した。一方で、破壊靱性値を低下させる引張応力が生じている箇所があることも考えられるため、AIN-WC セラミックスを切削工具材料として使用する際には、残留応力の発生状態を把握した上で、圧縮残留応力が生じている箇所を、加工時の負荷が大きい刃先となるように使用することが必要であると考えられる。

以上のように、本研究では、バインダレス焼結による TiC-SiC セラミックス、および AIN と硬質炭化物である TiC、SiC、および WC との複合化を試み、優れた機械的性質を持つバインダレス硬質セラミックスの焼結指針について検討した。TiC-SiC セラミックスについては、TiC に熱伝導率の高い SiC を複合化することで熱伝導率が増加し、さらに、TaC との複合化で均一で微細な組織を形成させることにより、優れた機械的性質を示した。AIN と硬質炭化物との複合化については、AIN-WC セラミックスが最も優れた機械的性質となり、AIN

と複合化する硬質炭化物は WC が最適であることが示された。この AlN-WC セラミックスの残留応力は圧縮残留応力を示し、破壊靱性値と相関を示した。

2. 展望

本論文では、硬質炭化物および窒化物を用いて、バインダレス焼結が可能であることを示し、作製したバインダレス硬質セラミックスは、高速・高精密な加工を可能とする新たな切削工具材料として活用が期待できる。本研究で作製した試料は、複合化の効果を見極めるため、炭化物と窒化物の2種類を混合した単純な擬二元系で複合化したが、3種類以上の原料による他成分系での複合化で、より微細で均一な組織となるよう制御を図り、機械的性質をさらに向上させたバインダレス硬質セラミックスの今後の開発が望める。

第5章で作製した AlN-WC セラミックスでは、優れた機械的性質は得られたものの、熱伝導率を大幅に改善するまでには至っていない。これについては、焼結温度や混合等の作製条件を検討し、焼結体の組織制御によって向上させる必要がある。

第6章では、AlN-WC セラミックスにおける残留応力の発生状態と、破壊靱性値の関係を調査し、圧縮残留応力の付与が、バインダレス硬質セラミックスの強靱化に有効であることが示された。しかし、引張残留応力が生じている箇所を特定するまでには至らず、残留応力の発生機構までは十分に検討できなかった。引張残留応力が発生している箇所を測定し、バインダレス硬質セラミックスにおいて圧縮応力をより有効に活用する方法を確立する必要がある。

参考文献

- [1] 松原秀彰, 富士原由雄: 硬質・超硬材料における先端材料の応用, 日本金属学会会報, 29 (1990) 1008-1018.
- [2] 松村隆: 切削技術における動向と産学連携, 精密工学会誌, 84 (2018) 33-37.
- [3] C. T. Sims: HISTORY OF SUPERALLOY METALLURGY FOR SUPERALLOY METALLURGISTS, Super alloys (1984) 399-419.
- [4] 関谷克彦, 山根八洲男, 鳴瀧則彦: ニッケル基超硬合金 inconel 718 の高速エンドミル加工における工具摩耗, 精密工学会誌, 70 (2004) 1086-1090.
- [5] 板倉勝利, 黒田基文, 重川英文, 猪谷彦太郎, 山本恵一, 有浦泰常: 超耐熱合金インコネル 718 の切削加工におけるコーテッド超硬工具の摩耗機構, 精密工学会誌, 65 (1999) 976-981.
- [6] 板倉勝利, 黒田基文, 明事哲也, 猪谷彦太郎, 塚本颯彦, 有浦泰常: ロータリ工具による難削材の高効率切削加工, 精密工学会誌, 66 (2000) 886-890.
- [7] Y. Kanemitsu, T. Nishimura, H. Yoshino, K. Takao, Y. Masumoto: Effect of hot isostatic pressing on binderless cemented carbide, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1 (1982) 66-68.
- [8] S. Imasato, K. Tokumoto, T. Kitada, S. Sakaguchi: Properties of Ultra-Fine grain binderless cemented carbide 'RCCFN', International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 13 (1995) 305-312.
- [9] S. Sugiyama, H. Taimatsu: Preparation of WC-WB-W₂B composites from B₄C-W-WC powders and their mechanical properties, Materials Transactions, 43 (2002) 1197-1201.
- [10] S. Sugiyama, H. Taimatsu: Microstructure and mechanical properties of W-C-B ceramics containing VC, Materials Transactions, 47 (2006) 2353-2357.

- [11] S. Sugiyama, D. Kudo, H. Taimatsu: Preparation of WC–SiC whisker composites by hot pressing and their mechanical properties, *Materials Transactions*, 49 (2008) 1644-1649.
- [12] H. Taimatsu, S. Sugiyama, M. Komatsu: Effects of Cr_3C_2 and V_8C_7 on the microstructure and mechanical properties of WC–SiC whisker ceramics, *Materials Transactions*, 50 (2009) 2435-2440.
- [13] A. Nino, K. Takahashi, S. Sugiyama, H. Taimatsu: Effects of carbon addition on microstructures and mechanical properties of binderless tungsten carbide, *Materials Transactions*, 53 (2012) 1475-1480.
- [14] A. Nino, Y. Nakaibayashi, S. Sugiyama, H. Taimatsu: Microstructure and mechanical properties of WC–SiC composites, *Materials Transactions*, 52 (2011) 1641-1645.
- [15] A. Nino, T. Sekine, K. Sugawara, S. Sugiyama, H. Taimatsu: Effect of added Cr_3C_2 on the microstructure and mechanical properties of WC–SiC ceramics, *Key Engineering Materials*, 656-657 (2015) 33-38.
- [16] K. M. Tsai, C. Y. Hsieh, H. H. Lu: Sintering of binderless tungsten carbide, *Ceramics International*, 36 (2010) 689–692.
- [17] J. Poetschke, V. Richter, T. Gestrich, A. Michaelis: Grain growth during sintering of tungsten carbide ceramics, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 43 (2014) 309-316.
- [18] 鈴木寿: 超硬合金と焼結硬質材料, 丸善, (1986).
- [19] R. Riedel: *Handbook of Ceramic Hard Materials*, WILEY-VCH, (2000).
- [20] セラミックス工学ハンドブック第2版 (応用) , 技報堂出版, (2002).
- [21] A. Nino, A. Tanaka, S. Sugiyama, H. Taimatsu: Indentation size effect for the hardness of refractory carbides, *Materials Transactions*, 59 (2010) 1621-1626.
- [22] M. Balog, P. Šajgalík, M. Hnako, Z. Lencés, F. Monteverde, J. Keckés and J.-L. Huang:

- Nano-versus macro-hardness of liquid phase sintered SiC, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 529-534.
- [23] A. Nino, T. Hirabara, S. Sugiyama, H. Taimatsu: Preparation and characterization of tantalum carbide (TaC) ceramics, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 52 (2015) 203-208.
- [24] 泰松齊: バインダレス超硬合金および異相間高温反応に関する研究, 粉体および粉末冶金, 65 (2018) 533-538.
- [25] A. Nino, N. Takahashi, S. Sugiyama, H. Taimatsu: Effects of carbide grain growth inhibitors on the microstructures and mechanical properties of WC–SiC–Mo₂C hard ceramics, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 43 (2014) 150-156.
- [26] C. W. Park, J. H. Lee, S. H. Kang, J. H. Park, H. M. Kim, H. S. Kang, H. A. Lee, J. H. Lee, K. B. Shinn: Characteristics of Y₂O₃ transparent ceramics rapidly processed using spark plasma sintering, *Journal of Ceramic Process Research*, 18 (2017) 183-187.
- [27] T. D. Gulden: Mechanical properties of polycrystalline β -SiC, *Journal of the American Ceramic Society*, 52 (1969) 585-590.
- [28] H. N. Yoshimura, A. L. Molisani, N. E. Narita: Porosity dependence of elastic constants in aluminum nitride ceramics, *Materials Research*, 10 (2007) 127-133.
- [29] O. Yohekel, O. Tevet: Elastic moduli of transparent yttria, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1999) 136-144.
- [30] A. Kovalčíková, J. Dusza and P. Šajgalík: Thermal shock resistance and fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC-based ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 2387-2394.
- [31] 山田葉子, 川崎亮, 李敬鋒, 田谷稔, 渡辺龍三: SiC–AlN 系複合セラミックスのヤング率および破壊靱性値, *日本金属学会誌*, 56 (1992) 1078-1086.

- [32] A. A. Kaminskii, M. Sh. Akchurin, R. V. Gainutdinov, K. Takaichi, A. Shirakava, H. Yagi, T. Yanagitani, K. Ueda: Microhardness and fracture toughness of Y_2O_3 -and $Y_3Al_5O_{12}$ -based nanocrystalline laser ceramics, *Crystallography Reports*, 50 (2005) 869-873.
- [33] Y. Takeda: Development of High-thermal-conductive SiC ceramics, *American Ceramic Society Bulletin*, 67 (1988) 12.
- [34] A. Teber, F. Schoenstein, F. Têtard, M. Abdellaoui, N. Jouini: Effect of SPS process sintering on the microstructure and mechanical properties of nanocrystalline TiC for tools application, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 30 (2012) 64-70.
- [35] 関根崇, 仁野章弘, 菅原靖, 杉山重彰, 泰松齊: TiC-SiC 硬質セラミックスの合成と機械的性質, 粉体および粉末冶金, 63 (2016) 912-917.
- [36] K. W. Chae, K. Niihara: Improvements in the mechanical properties of TiC by the dispersion of fine SiC particles, *Journal of Materials Science Letters*, 14 (1995) 1332-1334.
- [37] L. Wang, W. Jiang, L. Chen: Rapidly sintering nanosized SiC particle reinforced TiC composites by the spark plasma sintering (SPS) technique, *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 4515-4519.
- [38] L. Wang, W. Jiang, L. Chen: Fabrication and characterization of nano-SiC particles reinforced TiC/SiC_{nano} composites, *Materials Letters*, 58 (2004) 1401-1404.
- [39] H. Endo, M. Ueki, H. Kubo: Microstructure and mechanical properties of hot-pressed SiC-TiC composites, *Journal of Material Science*, 26 (1991) 3769-3774.
- [40] J. Cabrero, F. Audubert, R. Paillet: Fabrication and characterization of sintered TiC-SiC composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (2011) 313-320.
- [41] J. Chen, W. Li, W. Jiang: Characterization of sintered TiC-SiC composites, *Ceramics*

- International, 35 (2009) 3125-3129.
- [42] 波多野祐規, 豊田亮二: セラミック工具およびセラミック複合工具, 精密工学会誌, 86 (2020) 848-852.
- [43] A. Sawaguchi, K. Toda: Mechanical and electrical properties of silicon nitride-silicon carbide nanocomposite material, *Journal of the American Ceramic Society*, 74 (1991) 1142-1144.
- [44] T. Hirano, K. Niihara: Microstructure and mechanical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, *Materials Letters*, 22 (1995) 249-254.
- [45] M. Szafran, E. Bobryk, D. Kukla, A. Olszyna: $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiC-Y}_2\text{O}_3$ composites intended for the edges of cutting tools, *Ceramics International*, 26 (2000) 579-582.
- [46] D-S. Cheong, K-T. Hwang, C-S. Kim: High-temperature strength and microstructural analysis in $\text{Si}_3\text{N}_4/20\text{-vol}\%\text{-SiC}$ nanocomposites, *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (1999) 981-986.
- [47] C. Tian, N. Liu, M. Lu: Effect of WC on microstructure and mechanical properties of silicon nitride nano-composites, *Journal of Materials Processing Technology*, 205 (2008) 411-418.
- [48] A. Nino, A. Sasago, S. Sugiyama, H. Taimatsu: Preparation of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TaC}$ and $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrC}$ composite ceramics and their mechanical properties, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 61 (2016) 192-200.
- [49] A. Nino, T. Sekine, S. Sugiyama: Synthesis and mechanical properties of silicon nitride-tungsten carbide composite ceramics, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 68 (2022) in press.
- [50] 浦島和浩: 切削工具用セラミックス材料の開発と今後の展開, 粉体および粉末冶金, 66 (2019) 465-472.
- [51] 勝祐介, 小村篤史, 小出実, 光岡健: 耐熱合金部品加工向け高能率切削工具材

- 種の開発, 粉体および粉末冶金, 68 (2021) 55-59.
- [52] 守吉祐介, 笹本忠, 植松敬三, 伊能泰郎, 丸山俊夫: 液相焼結, 内田老鶴圃, (1992).
- [53] 守吉祐介, 笹本忠, 植松敬三, 伊能泰郎, 門間英毅, 池上隆康, 丸山俊夫: セラミックスの焼結, 内田老鶴圃, (1995).
- [54] 鈴木寿: 粉体の焼結, 粉体および粉末冶金, 13 (1966) 209-220.
- [55] 林宏爾, 福家康矩, 鈴木寿: WC-Co 合金の粒度に及ぼす他炭化物添加の影響, 粉体および粉末冶金, 19 (1972) 67-71.
- [56] 鈴木寿, 徳本啓: 超微粒 WC-Co 超硬合金の組織と抗折力, 粉体および粉末冶金, 32 (1984) 152-157.
- [57] 富士原由雄: コーティング超硬工具, 精密工学会誌, 52 (1986) 1508-1511.
- [58] B. K. Kim, G. H. Ha, G. G. Lee, D. W. Lee: Structure and properties of nanophase WC/Co/VC/TaC hardmetal, NanoStructured Materials, 9 (1997) 233-236.
- [59] F. Arenas, I. B. de Arenas, J. Ochoa, S. A. Cho: Influence of VC on the microstructure and mechanical properties of WC-Co sintered cemented carbides, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 17 (1999) 91-97.
- [60] J. Weidow, H.O. Andren: Grain and phase boundary segregation in WC-Co with TiC, ZrC or TaC additions, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 29 (2011) 38-43.
- [61] P. Siwak, D. Garbiec: Microstructure and mechanical properties of WC-Co, WC-Co-Cr₃C₂ and WC-Co-TaC cermets fabricated by spark plasma sintering, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 26 (2016) 2641-2646.
- [62] 鈴木寿, 林宏爾, 松原秀彰: TiC 基サーメットの進歩と現状, 日本金属学会会報, 22 (1983) 312-319.
- [63] J. Russias, S. Cardinal, Y. Aguni, G. Fantozzi, K. Bienvenu, J. Fontaine: Influence of

- titanium nitride addition on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 23 (2005) 358-362.
- [64] Y. Zheng, W. Xiong, W. Liua, W. Leia, Q. Yuana: Effect of nano addition on the microstructures and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets, *Ceramics International*, 31 (2005) 165-170.
- [65] 岡田一樹: サーマットの最新動向, *精密工学会誌*, 76 (2010) 1333-1335.
- [66] 原宏樹, 梅村崇, 竹澤大輔: 高靱性・高熱伝導率サーメットの開発, *粉体および粉末冶金*, 63 (2016) 900-904.
- [67] Y. I. Kim, G. S. Ana, W. Leec, J. M. Jangc, B. G. Parka, Y. G. Jungb, S. C. Choia, S. H. Koc: In-situ fabrication of TiC-Fe₃Al cermet, *Ceramics International*, 43 (2017) 5907-5913.
- [68] Z. Fu, J. H. Kong, S. R. Gajjala, R. Koc: Sintering, mechanical, and oxidation properties of TiC-Ni-Mo cermets obtained from ultra-fine TiC powders, *Journal of Alloys and Compounds*, 751 (2018) 316-323.
- [69] 鈴木寿, 林宏爾, 松原秀彰, 徳本啓: 窒素を含む TiC-Mo₂C-Ni 合金の高温強度, *粉体および粉末冶金*, 30 (1983) 106-111.
- [70] C. B. Ponton, R. D. Rawlings: Vickers indentation fracture toughness test Part 1 Review of literature and formation of standardised indentation toughness equations, *Materials Science and Technology*, 5 (1989) 865-872.
- [71] R. W. Rice, C. Cm. Wu: Hardness-grain-size relation in ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 77 (1994) 2539-2553.
- [72] Pennsylvania, Powder Diffraction Files, JCPDS- International Center for Diffraction Data, (1994) No. 32-1383.
- [73] A. E. McHale: Figure 9022 in "Phase Equilibria Diagrams for Ceramists Vol. X Borides,

- Carbides, and Nitrides”, The American Ceramic Society, (1994) p. 348.
- [74] A. E. McHale: Figure 9022 in “Phase Equilibria Diagrams for Ceramists Vol. X Borides, Carbides, and Nitrides”, The American Ceramic Society, (1994) p. 334.
- [75] A. E. McHale: Figure 9022 in “Phase Equilibria Diagrams for Ceramists Vol. X Borides, Carbides, and Nitrides”, The American Ceramic Society, (1994) p. 368.
- [76] A. E. McHale: Figure 9022 in “Phase Equilibria Diagrams for Ceramists Vol. X Borides, Carbides, and Nitrides”, The American Ceramic Society, (1994) p. 370.
- [77] Pennsylvania, Powder Diffraction Files, JCPDS- International Center for Diffraction Data, (1994) No. 35-0801.
- [78] Pennsylvania, Powder Diffraction Files, JCPDS- International Center for Diffraction Data, (1994) No. 32-1364.
- [79] Pennsylvania, Powder Diffraction Files, JCPDS- International Center for Diffraction Data, (1994) No. 35-0784.
- [80] 米屋勝利, 井上寛, 柘植章彦: 窒化アルミニウムの焼結に及ぼす各種添加物の影響, 窯業協会誌, 69 (1981) 58-64.
- [81] Y. Kurosawa, K. Utumi, H. Takamizawa: Development and microstructural characterization of high-thermal-conductivity aluminum nitride ceramic, Journal of the American Ceramic Society, 71 (1988) 588-594.
- [82] P. S. Baranda, A. K. Knudsen, E. Ruh: Effect of CaO on the thermal conductivity of aluminum nitride, Journal of the American Ceramic Society, 76 (1993) 1751-1760.
- [83] P. S. Baranda, A. K. Knudsen, E. Ruh: Effect of yttria on the thermal conductivity of aluminum nitride, Journal of the American Ceramic Society, 77 (1994) 1846-1850.
- [84] Y. D. Yu, A. M. Hundere, R. Hoier, R. E. D. Borkowski, M. A. Einarsrud: Microstructural characterization and microstructural effects on the thermal conductivity of AlN (Y_2O_3) ceramics, Journal of the European Ceramic Society, 22

- (2002) 247-252.
- [85] L. Qiao, H. Zhou, H. Xue, S. Wang: Effect of Y_2O_3 on low temperature sintering and thermal conductivity of AlN ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003) 61-67.
- [86] R. Terao, J. Tatami, T. Meguro, K. Komeya: Fracture behavior of AlN ceramics with rare earth oxides, *Journal of the European Ceramic Society.*, 22 (2002) 1051-1059.
- [87] 篠崎和夫, 安斎和雄, 岩瀬暢男, 柘植章彦: 高熱伝導性セラミック基板材料, *日本金属学会会報*, 25 (1986) 253-259.
- [88] 岡本正英, 荒川英夫, 大橋正文, 萩原覚: AlN 焼結体の熱伝導率に及ぼす微構造の影響, *日本セラミックス協会学術論文誌*, 97 (1989) 1478-1485.
- [89] V. P. Onbattuvelli, R. K. Enneti, S. V. Atre: The effects of nanoparticle addition on the sintering and properties of bimodal AlN, *Ceramics International*, 38 (2012) 6495-6499.
- [90] Q. Wang, W. Cui, Y. Ge, K. Chen, Z. Xie: Carbothermal synthesis of spherical AlN granules: Effects of synthesis parameters and Y_2O_3 additive, *Ceramics International*, 41 (2015) 6715-6721.
- [91] J. F. Li, R. Watanabe: Preparation and mechanical properties of SiC–AlN ceramic alloy, *Journal of Materials science*, 26 (1991) 4813-4817.
- [92] W-C. J. Wei, R-R. Lee: Pressureless sintering of AlN–SiC composites, *Journal of Materials Science*, 26 (1991) 2930-2936.
- [93] 李敬鋒: SiC–AlN 系セラミックアロイの合成と特性評価, *まてりあ*, 35 (1996) 237-241.
- [94] K. Suzuki, M. Sasaki: Microstructure and mechanical properties of liquid-phase-sintered SiC with AlN and Y_2O_3 additions, *Ceramics International*, 31 (2005) 749-755.
- [95] S. Mandal, K. K. Dhargupta, S. Ghatak: Gas pressure sintering of SiC–AlN composites in nitrogen atmosphere, *Ceramics International* 28 (2002) 145-151.

- [96] K. J. Kim, Y-W. Kim, K-Y. Lim, T. Nishimura, E. Narimatsu: Electrical and thermal properties of SiC–AlN ceramics without sintering additives, *Journal of the European Ceramic Society*, 35 (2015) 2715-2721.
- [97] R. Kobayashi, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, T. Goto, R. Tu: Use of post-heat treatment to obtain a 2H solid solution in spark plasma sintering-processed AlN–SiC mixtured, *Journal of American Ceramic Society*, 91 (2008) 1548-1552.
- [98] X. Ren, Z. Peng, Y. Peng, C. Wang, Z. Fu, L. Qi, H. Miao: Ultrafine binderless WC-based cemented carbides with varied amounts of AlN nano-powder fabricated by spark plasma sintering, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41 (2013) 308-314.
- [99] Pennsylvania, Powder Diffraction Files, JCPDS - International Center for Diffraction Data, (1994) No. 20-1315.
- [100] A. E. McHale: Figure 9022 in “Phase Equilibria Diagrams for Ceramists Vol. X Borides, Carbides, and Nitrides”, The American Ceramic Society, (1994) p. 272.
- [101] N. Asada, Y. Yamamoto, T. Igarashi, Y. Doi, K. Hayashi: Synthesis of new monocarbonitride Mo(C, N) powder by heating Mo+C mixed power in high-pressure nitrogen gas, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 47 (2000) 496 – 501.
- [102] R. Jiang, J. Fan, L. Hu, Y. Dou, X. Mao: Electrochemically synthesized N-doped molybdenum carbide nanoparticles for efficient catalysis of hydrogen reaction, *Electrochimica Acta*, 261 (2018) 578-587.
- [103] H. S. Kim: On the rule of mixtures for the hardness of particle reinforced composites, *Materials Science and Engineering*, A289 (2000) 30-31.
- [104] L. Qiao, H. Zhou, C. Li: Microstructure and thermal conductivity of spark plasma sintering AlN ceramics, *Materials Science and Engineering*, B99 (2003) 102-105.

- [105] 志波光晴, 岸輝雄: セラミックスの破壊靱性, 日本金属学会会報, 27 (1988) 644-649.
- [106] M. V. Swain, R. H. Hannink, R. C. Garvie: The influence of precipitate and temperature on the fracture toughness of calcia and magnesia partially stabilized zirconia, *Fracture Mechanics of Ceramics*, 6 (1983) 339-369.
- [107] 早川元造, 岡宗雄: ジルコニア系セラミックスのマルテンサイト変態と強靱化, *まてりあ*, 33 (1994) 1481-1488.
- [108] 島田昌彦: 高強度高靱性ジルコニア, *資源と素材*, 111 (1995) 67-69.
- [109] 上野和夫, 袖岡賢: SiC ウィスカーで強化した Si_3N_4 セラミックスの破壊靱性, *窯業協会誌*, 94 (1986) 55-59.
- [110] 井上茂夫, 内山哲夫, 新原皓一: 高靱性 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ ウィスカー/ ZrO_2 複合体の開発, *粉体および粉末冶金*, 37 (1990) 341-347.
- [111] 向後保雄: 不連続繊維強化セラミックスの高靱化機構, *まてりあ*, 38 (1999) 416-419.
- [112] 宮田昇: 粒子分散型セラミック複合体の強度とじん性, *材料*, 37 (1988) 361-370.
- [113] 小林英雄: 破壊力学, 共立出版, (1993) 2-25.
- [114] 飯田喜介, 当舎勝次: ショットピーニング加工面の残留応力, *精密工学会誌*, 52 (1986) 535-539.
- [115] 松村学樹, 浜坂直治: WHSP 技術によるギヤの高強度・コンパクト化, *Komatsu Technical Report*, 52 (2006) 8-12.
- [116] 小林祐次: ピーニングによる表面改質, *精密工学会誌*, 81 (2015) 1062-1066.
- [117] 森影康, 伊木聡, 大井健次, 城雄一郎, 村上幸治, 後藤浩二: 疲労き裂進展抑制に及ぼす圧縮残留応力の影響, *日本船舶海洋工学会講演会概論集*, 20 (2015) 493-496.

- [118] 坂田浩伸: ガラスの表面強化処理, 日本金属学会会報, 17 (1976) 830-831.
- [119] 荒谷眞一, 山内豊, 高橋清: 熱強化ガラスにおけるクラックの伝ば速度,
Journal of the Ceramic Society of Japan (1997) 794-789.
- [120] S. S. Kistler: Stress in glass produced by nonuniform exchange of monovalent ions,
Journal of the American Ceramic Society, 45 (1962) 59-68.
- [121] 長嶋廉仁: ガラスの化学強化, 表面技術, 64 (2013) 434-438.
- [122] 落合博, 鵜飼隆好, 高田寿明, 但野茂: WC-Ni 超硬合金の焼結残留応力, 日本
機械学会論文集(A 編), 71 (2005) 165-169.

図表一覧

第 1 章

| | | |
|-----------|--|---|
| Fig. 1-1 | Schematic diagram of liquid phase sintering. | 6 |
| Fig. 1-2 | Schematic diagram of solid phase sintering. | 6 |
| Fig. 1-3 | Schematic diagram of resistance-heated hot pressing. | 6 |
| Table 1-1 | Properties of carbides, nitride and oxide. | 3 |

第 2 章

| | | |
|----------|--|----|
| Fig. 2-1 | Schematic diagram of mill mixing. | 13 |
| Fig. 2-2 | Schematic diagram of sintering mold and sample. | 14 |
| Fig. 2-3 | Indentation and crack in Vickers hardness test. | 14 |
| Fig. 2-4 | X-ray diffraction profiles of TiC- x mol% SiC ceramics sintered at 1800°C. ^{※1} | 14 |
| Fig. 2-5 | Microstructures of TiC-SiC ceramics sintered at 1800°C. SiC amount (mol%): (a) 0, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, (f) 50, (g) 60, (h) 70 and (i) 80. ^{※1} | 18 |
| Fig. 2-6 | Microstructures of TiC-SiC ceramics sintered at 1700°C. SiC amount (mol%): (a) 10, (b) 30, (c) 50, (d) 70. | 19 |
| Fig. 2-7 | Microstructures of TiC-SiC ceramics sintered at 1600°C. SiC amount (mol%): (a) 10, (b) 30, (c) 50, (d) 70. | 19 |
| Fig. 2-8 | Microstructures of pure TiC. Sintering temperature: (a) 1800 and (b) 1900°C. ^{※1} | 20 |
| Fig. 2-9 | Relationships between density and content of SiC in TiC-SiC ceramics: (a) bulk density and (b) relative density. The | 22 |

- closed marks correspond to the samples with relative density above 97%.^{*1}
- Fig. 2-10 Relationships between Young's modulus and 23
content of SiC in TiC–SiC ceramics. The closed marks correspond to the samples with relative density above 97%.^{*1}
- Fig. 2-11 Relationships between Vickers hardness 25
and content of SiC in TiC–SiC ceramics. The closed marks correspond to the samples with relative density above 97%.^{*1}
- Fig. 2-12 Relationships between fracture toughness 27
and content of SiC in TiC–SiC ceramics. The closed marks correspond to the samples with relative density above 97%.^{*1}
- Fig. 2-13 Crack propagation in TiC–SiC ceramics 28
sintered at 1800°C. SiC amount (mol%): (a) 0 and (b) 50.^{*1}
- Fig. 2-14 Relationships between thermal diffusivity, 30
thermal conductivity and content of SiC in TiC–SiC ceramics sintered at 1800°C.^{*1}
- Fig. 2-15 X-ray diffraction profiles of the 34
TiC–45 mol% SiC–15 mol% MC ceramics: (a) TaC, (b) NbC,
(c) WC, (d)ZrC. (M = Ta, Nb, W, Zr, ss = solid solution)^{*2}
- Fig. 2-16 Relationships between lattice constant 35
and content of added materials in TiC–SiC ceramics.^{*2}
- Fig. 2-17 Relationships between density and content 38
of added materials in TiC–SiC ceramics:
(a) Bulk density, (b) Relative density.^{*2}
- Fig. 2-18 Microstructures of the TiC–45 mol% SiC–*x* mol% WC ceramics 39

| | | |
|-----------|--|----|
| | sintered at 1800 °C: (a) $x = 7$, (b) $x = 12$. ^{※2} | |
| Fig. 2-19 | Relationships between Young's modulus content of added materials in TiC–SiC ceramics. ^{※2} | 41 |
| Fig. 2-20 | Relationships between Vickers hardness and content of added materials in TiC–SiC ceramics. ^{※2} | 43 |
| Fig. 2-21 | Microstructures of TiC–45 mol% SiC– x mol% MC ceramics: (a) $x = 0$, (b) $M = \text{Ta}$, $x = 12$, (c) $M = \text{Nb}$, $x = 1$, (d) $M = \text{Zr}$, $x = 15$. ^{※2} | 44 |
| Fig. 2-22 | Vickers hardness of TiC–SiC ceramics added TaC, NbC, WC and ZrC as a function of average TiC grain size. ^{※2} | 45 |
| Fig. 2-23 | Relationships between fracture toughness and content of added materials in TiC–SiC ceramics. ^{※2} | 47 |
| Table 2-1 | Chemical composition and particle size of the starting materials in TiC–SiC ceramics. | 13 |
| Table 2-2 | Chemical composition and particle size of the starting materials in TiC–SiC ceramics added TaC, NbC, WC and ZrC. ^{※2} | 31 |

第 3 章

| | | |
|----------|---|----|
| Fig. 3-1 | X-ray diffraction profiles of the AlN–15 mol% Y_2O_3 and AlN–15 mol% TiC ceramics sintered at 1700°C. | 55 |
| Fig. 3-2 | Relationships between density and content of added materials in AlN-based ceramics: (a) bulk density and (b) relative density. | 56 |
| Fig. 3-3 | Microstructures of the AlN– Y_2O_3 and AlN–TiC ceramics sintered at 1700°C. | 57 |
| Fig. 3-4 | SEM image of the starting material powder. | 58 |
| Fig. 3-5 | Relationships between Young's modulus and content | 60 |

| | | |
|------------------|---|----|
| | of added materials in AlN-based ceramics. | |
| Fig. 3-6 | Relationships between Vickers hardness and content | 61 |
| | of added materials in AlN-based ceramics. | |
| Fig. 3-7 | Relationships between fracture toughness and content | 62 |
| | of added materials in AlN-based ceramics. | |
| Table 3-1 | Chemical composition and particle size of the starting materials in AlN–Y ₂ O ₃ and AlN–TiC ceramics. | 51 |
| 第 4 章 | | |
| Fig. 4-1 | X-ray diffraction profiles of the AlN–15 mol% Y ₂ O ₃ and AlN–15 mol% SiC ceramics sintered at 1700°C. | 69 |
| Fig. 4-2 | Relationships between density and content of added materials in AlN-based ceramics: (a) bulk density and (b) relative density. | 70 |
| Fig. 4-3 | SEM image of the starting material powder. | 71 |
| Fig. 4-4 | Microstructures of the AlN–Y ₂ O ₃ and AlN–SiC ceramics sintered at 1700°C. | 72 |
| Fig. 4-5 | Relationships between Young's modulus and content of added materials in AlN-based ceramics. | 75 |
| Fig. 4-6 | Relationships between Vickers hardness and content of added materials in AlN-based ceramics. | 76 |
| Fig. 4-7 | Relationships between fracture toughness and content of added materials in AlN-based ceramics. | 77 |
| Fig. 4-8 | Microstructures of the AlN–Y ₂ O ₃ and AlN–SiC ceramics. | 78 |
| Fig. 4-9 | Relationships between thermal conductivity and content of added materials in AlN-based ceramics. | 79 |

| | |
|-----------|---|
| Table 4-1 | Chemical composition and particle size of the starting materials 66 |
| | in AlN–Y ₂ O ₃ and AlN–SiC ceramics. |

第 5 章

| | |
|-----------|---|
| Fig. 5-1 | X-ray diffraction profiles of the AlN–15 mol% Y ₂ O ₃ 86 |
| | and AlN–15 mol% WC ceramics sintered at 1700°C. ^{※3} |
| Fig. 5-2 | Relative peak intensities of the constituent phases 87 |
| | of the AlN-based ceramics: (a) AlN– Y ₂ O ₃ ceramics, (b) AlN–WC. ^{※3} |
| Fig. 5-3 | Relationships between density and content of added materials 88 |
| | in AlN-based ceramics: (a) bulk density and (b) relative density. ^{※3} |
| Fig. 5-4 | Microstructures of the AlN–5mol% WC ceramics 89 |
| | sintered at 1600°C and 1700°C. |
| Fig. 5-5 | SEM image of the starting material powder. 90 |
| Fig. 5-6 | Relationships between Young’s modulus and content 93 |
| | of added materials in AlN-based ceramics. ^{※3} |
| Fig. 5-7 | Relationships between Vickers hardness and content 94 |
| | of added materials in AlN-based ceramics. ^{※3} |
| Fig. 5-8 | Relationships between fracture toughness and content 95 |
| | of added materials in AlN-based ceramics. ^{※3} |
| Fig. 5-9 | Microstructures of the AlN–Y ₂ O ₃ and AlN–SiC ceramics. 96 |
| Fig. 5-10 | Relationships between thermal conductivity and content 97 |
| | of added materials in AlN-based ceramics. ^{※3} |
| Table 5-1 | Chemical composition and particle size of the starting materials 83 |
| | in AlN–Y ₂ O ₃ and AlN–WC ceramics. ^{※3} |

第 6 章

- Fig. 6-1 Conceptual diagram for effect of compressive residual stress 101
on crack propagation.
- Fig. 6-2 X-ray residual stress measurement system. 102
- Fig. 6-3 Appearance of the specimen. 103
- Fig. 6-4 Location of the residual stress measurement points 103
on the surface and the cross section of specimen.
- Fig. 6-5 Relationships between residual stress and content 107
of added materials at the AlN phase in AlN-based ceramics.
- Fig. 6-6 Relationships between residual stress and content 108
of Y_2O_3 at the Y_2O_3 phase in AlN- Y_2O_3 ceramics.
- Fig. 6-7 Relationships between residual stress and content 109
of WC at the WC phase in AlN-WC ceramics.
- Fig. 6-8 Comparison of relationship between residual stress 110
and content of WC at AlN phase between the surface and
the vertical cross-section of AlN-WC ceramic specimens.
- Fig. 6-9 Comparison of relationship between residual stress 111
and content of WC at WC phase between the surface and
the vertical cross-section of AlN-WC ceramic specimens.
- Fig. 6-10 Fracture toughness of AlN-WC ceramics as a function 113
of residual stress: (a) residual stress of AlN phase
(b) residual stress of WC phase.

なお、※1、※2、※3 については、次の学術雑誌に掲載された論文の内容である。

- ※1 関根崇, 仁野章弘, 菅原靖, 杉山重彰, 泰松斉, TiC-SiC 硬質セラミックスの合成と機械的性質, 粉体および粉末冶金, 63 (2016) 912-917.
- ※2 関根崇, 仁野章弘, 菅原靖, 杉山重彰, 泰松斉, TiC-SiC 複合セラミックスの機械的性質に及ぼす遷移金属炭化物(NbC, TaC, WC, ZrC)の効果, 粉体および粉末冶金, 66 (2019) 530-535.
- ※3 関根崇, 仁野章弘, 菅原靖, 杉山重彰, 大口健一, 泰松斉, AlN-WC セラミックスの合成と機械的性質, 粉体および粉末冶金, 67 (2020) 581-587.

研究業績

1. 研究論文

- (1) Nino, A. , Sekine, T. , Sugiyama, S. : Synthesis and mechanical properties of silicon nitride–tungsten carbide composite ceramics, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 68 (2022) 78-86.
- (2) 関根崇, 仁野章弘, 菅原靖, 杉山重彰, 大口健一, 泰松斉, AlN–WC セラミックスの合成と機械的性質, 粉体および粉末冶金, 67 (2020) 581-587.
- (3) 関根崇, 仁野章弘, 菅原靖, 杉山重彰, 泰松斉, TiC–SiC 複合セラミックスの機械的性質に及ぼす遷移金属炭化物(NbC, TaC, WC, ZrC)の効果, 粉体および粉末冶金, 66 (2019) 530-535.
- (4) Nino, A. , Izu, Y. , Sekine, T. , Sugiyama, S. and Taimatsu, H. : Effect of TaC and TiC addition on the microstructures and mechanical properties of binderless WC, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 82 (2019) 167-173.
- (5) 関根崇, 仁野章弘, 菅原靖, 杉山重彰, 泰松斉, TiC–SiC 硬質セラミックスの合成と機械的性質, 粉体および粉末冶金, 63 (2016) 912-917.

2. 国内口頭発表

- (1) 関根崇, 仁野章弘, 菅原靖, 杉山重彰, 大口健一, 泰松斉, AlN セラミックスの機械的性質の及ぼす SiC および WC 添加の効果, 粉体粉末冶金協会 2021 年度秋季大会, 4-7A (2021).
- (2) 高橋晴暢, 関根崇, 杉山重彰, 仁野章弘, WC–Si₃N₄ 硬質セラミックスの機械的性質, 粉体粉末冶金協会 2021 年度秋季大会, 4-4A (2021).
- (3) 佐藤洗輝, 関根崇, 杉山重彰, 仁野章弘, W–Ti–Ta–Nb–C ハイエントロピー硬質セラミックスの機械的性質と微細組織に及ぼす Nb 量の効果, 粉体粉末冶金協

- 会 2021 年度秋季大会, 4-3A (2021).
- (4) 仁野章弘, 石積優人, 関根崇, 杉山重彰, W-Ti-Ta-C 硬質セラミックスの機械的性質に及ぼす Ta および Hf 量の効果, 粉体粉末冶金協会 2021 年度春季大会, 8-4A (2021).
- (5) 関根崇, 仁野章弘, 菅原靖, 杉山重彰, 大口健一, 泰松斉, AlN セラミックスの機械的性質に及ぼす硬質炭化物添加の効果, 粉体粉末冶金協会 2021 年度春季大会, 8-3A (2021).
- (6) 金子駿也, 山口博之, 長南安紀, 小谷光司, 小宮山崇夫, 山内繁, 杉山重彰, 菅原靖, 関根崇, 黄鉄鉱 (FeS_2) 薄膜の光応答性, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 18p-P08-2 (2021).
- (7) 小原龍, 長南安紀, 小宮山崇夫, 小谷光司, 山口博之, 山内繁, 菅原靖, 関根崇, 杉山重彰, 桃井優一, カーボンナノホーンモノリスの電気伝導特性, 応用物理学会東北支部第 75 回学術講演会, 4aB04 (2020).
- (8) 濱田遼平, 仁野章弘, 関根崇, 杉山重彰, W-Mo-Ta-Nb-Cr-C ハイエントロピーセラミックスの合成と機械的性質, 第 19 回日本金属学会東北支部研究発表大会, PB-12 (2020).
- (9) 仁野章弘, 濱田遼平, 関根崇, 杉山重彰, AlN および Si_3N_4 セラミックスの機械的性質に及ぼす WO_3 の影響, 第 19 回日本金属学会東北支部研究発表大会, O-3 (2020).
- (10) 関根崇, 仁野章弘, 菅原靖, 杉山重彰, 大口健一, 泰松斉, AlN-WC 複合セラミックスの微細組織と機械的性質, 粉体粉末冶金協会 2020 年度秋季大会, 2-46A (2020).
- (11) 仁野章弘, ディンダンドウック, 関根崇, 杉山重彰, (W, Ti, Ta)C 硬質セラミックスの微細組織と機械的性質に及ぼす SiC の影響, 粉体粉末冶金協会 2020 年度秋季大会, 2-45A (2020).

- (12) 小原龍, 長南安紀, 小宮山崇夫, 小谷光司, 山口博之, 山内繁, 菅原靖, 関根崇, 杉山重彰, 桃井優一, カーボンナノホーン特性の SPS 処理温度依存性, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, 11a-Z28-15 (2020).
- (13) 仁野章弘, チンティータン, 関根崇, 杉山重彰, 泰松齊, SiC-AIN 複合セラミックスの機会および電氣的性質に及ぼす WC の効果, 日本金属学会 2020 年春期講演 (第 166 回) 大会, 312 (2020).
- (14) 小原龍, 佐々木洋哉, 長南安紀, 小宮山崇夫, 小谷光司, 山口博之, 山内繁, 菅原靖, 関根崇, 杉山重彰, SPS 処理したカーボンナノホーンの電気伝導特性, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 12a-PA2-7 (2020).
- (15) 金子駿也, 信太聡太, 長南安紀, 小谷光司, 小宮山崇夫, 山口博之, 菅原靖, 関根崇, 杉山重彰: 天然黄鉄鉱の熱電変換特性, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 12p-PA4-4 (2020).
- (16) 金子駿也, 小宮山崇夫, 長南安紀, 小谷光司, 山口博之, 関根崇, 菅原靖, 杉山重彰, PLD 法で成膜した硫化鉄薄膜の特性に対する基板温度とパルスエネルギーの影響, 第 74 回応用物理学会東北支部学術講演会, 2aA08 (2019).
- (17) 関根崇, 仁野章弘, 菅原靖, 杉山重彰, 泰松齊, AIN-WC 複合セラミックスの機械的性質, 粉体粉末冶金協会 2019 年度秋季大会, 1-41A (2019).
- (18) 金子駿也, 小宮山崇夫, 長南安紀, 小谷光司, 山口博之, 杉山重彰, 菅原靖, 関根崇, 硫化鉄薄膜のパルスレーザー蒸着, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 19p-PB10-10 (2019).
- (19) 仁野章弘, 金子雅樹, 関根崇, 杉山重彰, 泰松齊, 焼結助剤を含まない WC-Si₃N₄ 硬質セラミックスの微細組織と機械的性質の関係, 日本金属学会 2019 年秋期講演 (第 165 回) 大会, 77 (2019).
- (20) 関根崇, 仁野章弘, 菅原靖, 杉山重彰, 泰松齊, AIN セラミックスの焼結性と機械的性質に及ぼす WC 添加の効果, 粉体粉末冶金協会 2019 年度春季大会, 1-

14A (2019).

- (21) 仁野章弘, チンティータン, 関根崇, 杉山重彰, 泰松斉, SiC–AlN–WC 複合セラミックスの機械的性質, 粉体粉末冶金協会 2019 年度春季大会, 1-9A (2019).

3. 国際会議

- (1) Sekine, T., Nino, A., Sugawara, Y., Sugiyama, S. and Taimatsu, H. : Effect of Mo₂C, TaC, and ZrC addition on mechanical properties of TiC–SiC ceramics, The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM 13), 28-A1-S27-07 (2019).
- (2) Nino, A., Kaneko, M., Sekine, T. and Sugiyama, S. : Microstructure and mechanical properties of binderless WC–Si₃N₄ ceramics, The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM 13), 28-P-S27-05 (2019).

4. 特許

- (1) 泰松斉, 仁野章弘, 杉山重彰, 関根崇, 「WC–Si₃N₄系複合セラミックス及びその製造方法」, 出願番号 : 2018-201820.

謝辞

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました秋田大学大学院理工学研究科 大口健一教授、仁野章弘准教授に心より感謝の意を表するとともに、厚く御礼申し上げます。

秋田大学大学院理工学研究科 林滋生教授、齋藤嘉一教授には、本論文の作成にあたり有益なご助言とご指導を賜りました。ここに感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、有益なご助言を賜りますとともに、学生時代から懇切丁寧なご指導をいただきました秋田大学名誉教授 泰松齊先生に心より感謝申し上げます。

秋田大学大学院理工学研究科 福地孝平助教には、本論文をまとめるにあたり貴重なご助言をくださいました。心より御礼申し上げます。

本研究の実施にあたり、深いご理解とご支援を賜りました、秋田県、秋田県産業技術センター所長 佐藤明氏、先端機能素子開発部部長 梁瀬智氏、企画事業部技術フェロー 赤上陽一氏に心より御礼申し上げます。秋田県産業労働部輸送機産業振興室室長（兼産業技術センター主席研究員） 杉山重彰氏、秋田県産業技術センター上席研究員 菅原靖氏、岸初美氏には、研究や実務で多大なるご支援をいただきました。心より感謝申し上げます。同僚である研究員 黒沢憲吾氏には、実験や論文作成においてご支援、ご助言を賜りました。深く感謝し、御礼申し上げます。また、主任研究員 小松和三氏、研究員 野辺理恵氏には、社会人博士を目指すうえで公私にわたり相談に乗っていただきました。心より御礼申し上げます。

最後に、多岐にわたって著者を支えてくださいました秋田県産業技術センター職員の皆様、そして家族に感謝の意を表し、謝辞といたします。

2022年3月

関根 崇