

MA-SPS プロセスを用いた(Ti, Al)N 系高耐摩耗性材料の創成

苫小牧工業高等専門学校 創造工学科 機械系

准教授 浅見 廣樹

(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017027)

キーワード：窒化チタンアルミニウム，メカニカルアロイング，放電プラズマ焼結

1. 研究の目的と背景

炭化タングステン-コバルト(WC-Co)系超硬合金は、硬度・靱性など工具に必要とされる性能を高いレベルで併せもつ事より、現在なお、最も使用される工具材料となっている。しかし一方で、さらなる生産性向上やレアメタル問題の観点より、将来に向けて、この WC-Co の代替となる工具の開発は必須の課題である。このような代替材料の開発として、炭窒化チタン(Ti(C,N)) や立方晶窒化ホウ素(c-BN)などを基材としたサーメット工具材料に関する研究が数多くなされてきている。しかしながら、これまでに代替となりえるほどには生産量は伸びていない。

この WC-Co の代替材料開発という課題に対して著者らは、窒化チタンアルミニウム((Ti,Al)N)系サーメット材料の開発を考えた。(Ti,Al)N は、高硬度であると同時に優れた耐酸化性を有する材料であり、特に炭素鋼の高速切削に対して優れた切削性能を示すことより、切削工具等への耐摩耗性コーティングとして最も利用される材料となっている。その優れた特性をバルク体として利用することを目的として、これまでに(Ti,Al)N の焼結体作製については数多くの研究がなされてきたが、(Ti,Al)N は標準自由生成エネルギーの高さから粉末合成自体が難しく、未だその作製には至っていない。しかしながら、仮に(Ti,Al)N をバルク体化できるようにすれば、これを基材とすることにより、WC-Co の代替となり得るサーメット工具材料の開発が可能ではないかと考えられる。

これまでに著者らは、メカニカルアロイング(MA)法と放電プラズマ焼結(SPS)法を組み合わせることにより、一般的に作製が困難とされる窒化チタン(TiN)や窒化クロム(CrN)の焼結体作製が比較的簡単にできることを明らかにしてきた¹⁾。一方、これまでに Miki らにより、Ti 粉末と Al 粉末を N₂ ガス雰囲気下において MA 処理を行うと、Ti および Al は N を吸収し(Ti,Al)N 相を形成することが報告されている^{3,4)}。本研究では、この著者らの知見を基に、MA 法と SPS 法を組み合わせた(Ti,Al)N 焼結体の作製および(Ti,Al)N 系サーメットの作製に関する研究を行った。特に今回は、(Ti,Al)N 焼結体作製に関する研究成果に関して報告をする。

2. 実験方法

原料粉末には、市販の Ti-Al 粉末((株)高純度化学研究所化学、質量比 65 : 35)を用いた。原料粉末は、粉碎ボール(WC-Co 製、φ 15 mm)とともに粉碎容器(WC-Co 製、45 cm³)中に投入した。この時、

ボールと粉末の重量比は 25 : 1 とした。また、本研究では潤滑剤として 4 mass.% のステアリン酸を同時に投入した。粉碎容器は、SUS 製の雰囲気制御容器内に収め、ロータリーポンプにより真空引き後、高純度 N₂ ガスを導入し雰囲気ガス圧力が 0.7 MPa となるように調整した。MA 処理には、Fritsch 社製の遊星型ボールミル P-5 を用い、公転回転数 400 rpm にて MA 処理を行った。複数回の MA 処理を与える際には、粉末をポッドから一度回収した後、同じ手順を繰り返した。

SPS 法による粉末の焼結には、(株)シンターランド製 LABOX-125 を用いた。試料充填部は、φ 40 (φ 15.4) × 30 mm の黒鉛ダイおよび φ 20 × 25 mm の黒鉛パンチにより構成し、黒鉛ダイ中への粉末充填量は 5.0 g とした。また離型のために、黒鉛型と黒鉛パンチの隙間および黒鉛パンチと試料粉末の間には、厚さ 0.2 mm の黒鉛シートを挟んだ。焼結時は、まずチャンバー内を 10 Pa 以下まで真空排気し、加圧力が 50 MPa となるように負荷を調整した。その後、直流パルス電流を印加して約 80 °C/min で昇温させ、ラムの変位挙動において焼結による体積収縮が完了し熱膨張に転じたと考えられる温度にて 10 min 保持した。保持時間の終了後に通電・加圧を止め、チャンバー内に N₂ ガスを流入し 600 °C 以下となるまで 150 °C/min 以上の速度で冷却させた。

合成した粉末と焼結体の結晶相同定には、X 線回折装置(XRD, BRUKER 製, New D8 ADVANCE)を用いた。XRD は、入射 X 線として波長 λ = 0.15418 nm の CuKα 線を使用し、管電圧 40 kV、管電流 40 mA、スキャンステップ幅 0.01 °で θ/2θ 法により結晶相を同定した。焼結体の組織観察には、走査型電子顕微鏡(SEM, JEOL 製, JCM5100LA)を使用し、加速電圧 20 kV で観察を行った。焼結体の硬さ測定は、ビッカース硬度計(明石製作所, AVK)を用いて行った。硬さ測定では、7 回測定した値について、最大値と最小値を除いた 5 回の平均値を硬さとした。測定時の押し込み荷重は 98 N とし、荷重保持時間を 10 s として測定した。また、硬さ測定の際に圧痕に生じたクラック長より、式(1)を用いて破壊靱性値 K_{IC} を評価した⁵⁾。式中において a はビッカース圧痕の平均対角線長さの半分、c は圧痕中央からクラック先端までの長さ、HV はビッカース硬さを示す。

$$K_{IC} = 0.203(c/a)^{3/2}HV^{1/2} \dots(1)$$

焼結体の抗折力は、精密万能試験機((株)島津製作所製, AUTOGRAPH AG-X, 10 kN)を用いた3点曲げ試験により評価した。3点曲げ試験では、まず焼結体試料より約3×3 mmの断面形状を有する試験片を作製し、支点間距離15 mmにて試験を行った。また、3点曲げ試験は同組成の異なる焼結体試料から作製した試験片にて3回行い、その平均値を抗折力とした。なお、硬さ試験および3点曲げ試験用の試験片については表面研磨を行い、最終的に1 μmのダイヤモンド砥粒を用いたバフ研磨により光沢研磨した。加えて、3点曲げ試験用の試験片については、試験片の稜をC0.5程度となるように面取りした。

3. 実験結果および考察

3.1 原料粉末について

図1に、原料粉末のXRD図形を示す。同図中には、TiAl, Ti₃AlのICDDカードデータを示した。図1より、原料粉末であるTi-Al粉末の主相がTiAl相であることが確認された。また、Ti₃Al相が存在することが確認されたが、Ti相やAl相などの未化合の金属相や、不純物に起因したピークは観察されなかった。なお、SEMによる結晶粒径の観察結果より、同粉末の結晶粒径は30~60 μm程度であることが確認された。

3.2 MA-SPS法による(Ti,Al)N焼結体作製におけるMA時の粉末固着解消の影響について

Mikiらの報告では、Ti₅₀Al₅₀-N粉末に対して50 hのMA時間において約50 at%のNを吸収できるとされている。本研究では、MA環境の違いを勘案し、より確実に(Ti,Al)N相を合成するために基本的なMA時間を $t_{MA} = 100$ hとして、(Ti,Al)N粉末の合成を試みることにした。また、著者らのこれまでの経験において、長時間MAにおける粉末合成においては、粉碎容器壁面への粉末固着が化合物生成へ大きな影響を与えることが分かっている。そこで本研究では、総MA時間を $t_{MA} = 100$ hとした上で、MA処理回数を100 h×1回、50 h×2回、25 h×4回と変化させて粉末合成を行い、(Ti,Al)N相合成におけるポッド壁面への固着の影響についても調査した。

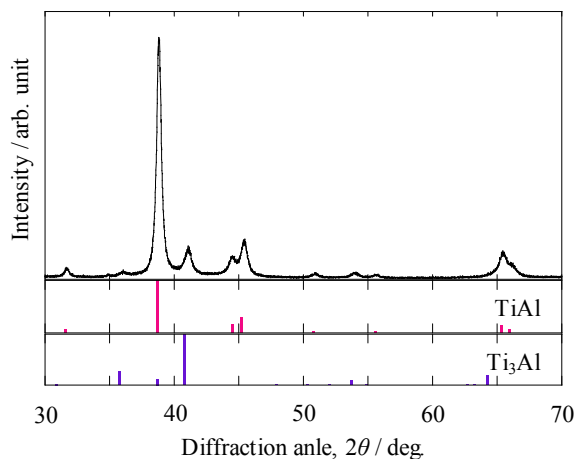


図1 原料粉末のXRD図形

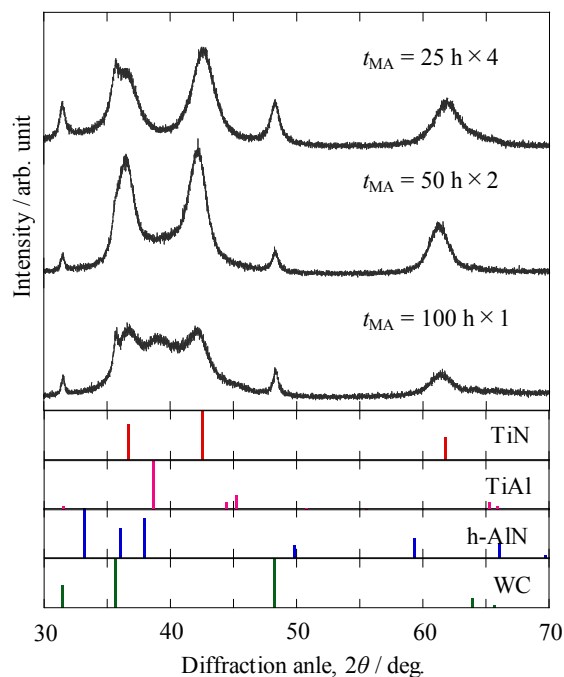


図2 MA処理回数を変化させて合成したTi-Al-N粉末のXRD図形

図2に、MA処理回数を変化させて合成したTi-Al-N粉末のXRD図形を示す。また、同図下部にはTiN, TiAl, h-AlN, WCのICDDカードデータを示した。図2より、全ての粉末においてTiNのNaCl型構造に起因すると考えられるピークが確認された。一方、Alの安定な窒化物相であるh-AlNに起因する明確なピークは観察されなかった。この結果より、本研究の狙い通り、(Ti,Al)N相を有する粉末の合成に成功したと考えられる。しかしながら、 $t_{MA} = 100$ h×1の粉末においては原料粉末のTiAlに起因すると考えられるピークが明確に確認された。また、このピーク強度がMA処理回数の増加に伴い減少している様子が観察された。この結果より、固着を解消しながらMA処理を進めることにより、粉末の窒化が確実に進展するようになることが確認された。

図3に、MA処理回数を変化させて合成したTi-Al-N粉末のSPS焼結時における収縮曲線を示す。図の縦軸は、昇温前に加圧力50 Paが付加された時の位置を0としたラムの変位量を示し、プラス方向への変化は体積の膨張を、マイナス方向への変化は体積の収縮を示す。図3より、 $t_{MA} = 100$ h×1および50 h×2の試料については $T = 600$ °Cにおいてすでに体積収縮が開始しており、 $T = 1050$ °C程度で変位が収縮から膨張に転換することが確認された。これは、図2のXRD図形中に示されたTiAl相が焼結挙動に対して主体的に表れた結果であると考えられる。一方で、 $t_{MA} = 25$ h×4の試料においては、体積収縮開始温度は $T = 1100$ °Cとなり、 $T = 1600$ °Cにおいても体積収縮が止まらない結果となった。これまでに著者らが作製したTiN焼結体の場合、 $T = 1400$ °C程度において焼結が完了する²⁾。これと比較すると、少なくとも焼結温度が200 °C以上高くなることが分かった。

図4に、SPS法により作製したTi-Al-N焼結体のXRD図形のMA

処理回数依存性を示す。また、同図下部には TiN, TiAl, h-AlN, WC の ICDD カードデータを示した。図 4 より、 $t_{MA} = 100 \text{ h} \times 1$ の試料においては TiAl に起因すると考えられるピークが主相として観察された。同図中には、(Ti,Al)N 相に起因すると考えられるピークも確認されたが、そのピーク強度は微小なものとなった。一方、 $t_{MA} = 50 \text{ h} \times 2$ の試料においては、(Ti,Al)N の NaCl 型構造に起因すると考えられるピークが明確に確認された。しかしながら、 Al_3Ti に起因したピークも強く確認されており、図 3 に示した焼結挙動の

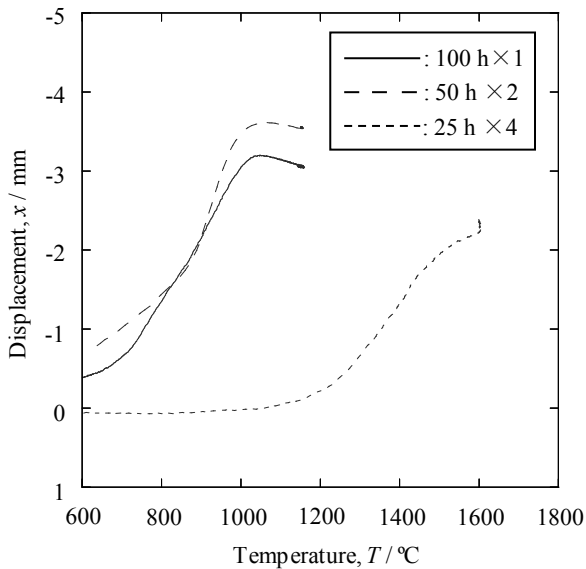


図3 MA 処理回数を変化させて合成した Ti-Al-N 粉末の SPS 焼結時における収縮曲線

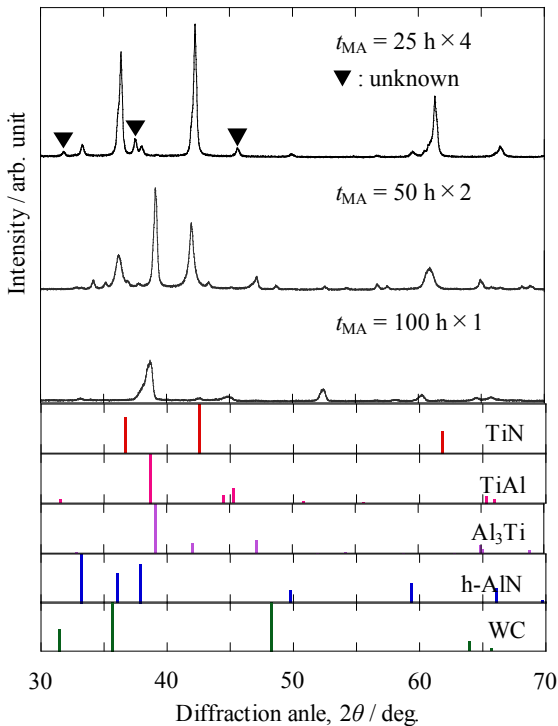


図4 SPS 法により作製した Ti-Al-N 焼結体の XRD 図形の MA 処理回数依存性

結果と合わせて考えると、焼結体の多くの部分をこの金属相が占めているものと考えられる。また、この結果より MA 時において TiAl 相は均一に窒化していく訳ではなく、結晶内において Ti-N 結合が優先的に形成されて、Ti リッチな相と Al リッチな相に分離していくのではないかと予測される。これらに対して、 $t_{MA} = 25 \text{ h} \times 4$ の試料の XRD 図形中には TiAl 相に起因した明確なピークは確認されず、(Ti,Al)N 相に起因すると考えられるピークが主相として観察された。一方で、これまでの試料と異なり、XRD 図形中に粉末時に観察されなかった h-AlN 相に起因したピークが確認された。これは、焼結時に少なくとも (Ti,Al)N 相の一部が h-AlN 相として相分離したことを示すと考えられる。しかし、(Ti,Al)N 相の全てが TiN 相と h-AlN 相へ相分離したとは考えづらい。仮に、全ての (Ti,Al)N 相が相分離したのであれば、主相の格子定数は TiN の格子定数 $a = 0.4242 \text{ nm}$ に近くなる。しかしながら、(111), (200), (220) 面のピーク位置より Blagg の条件式にて算出した主相の格子定数は $a = 0.4276 \text{ nm}$ であり、TiN の格子定数から大きくずれた値となっている。このことより、Al の固溶量については分からないものの、少なくとも (Ti,Al)N 相を主相とした焼結体の作製に成功したものと判断する。

3. 3 MA-SPS 法による (Ti, Al)N 焼結体作製における MA 時間の影響について

上述の通り、MA 時に粉末固着を解消し、粉末に衝突エネルギーが行き渡りやすい状況を作成することは、(Ti,Al)N 粉末の合成に強い影響を与えることが分かった。次に、1 回の MA 処理時間を 20 h として、総 MA 時間を $t_{MA} = 20 \sim 100 \text{ h}$ と変化させたときの粉末および焼結体の結晶相の変化について調査を行った。

図 5 に、総 MA 時間を変化させて合成した Ti-Al-N 粉末の XRD

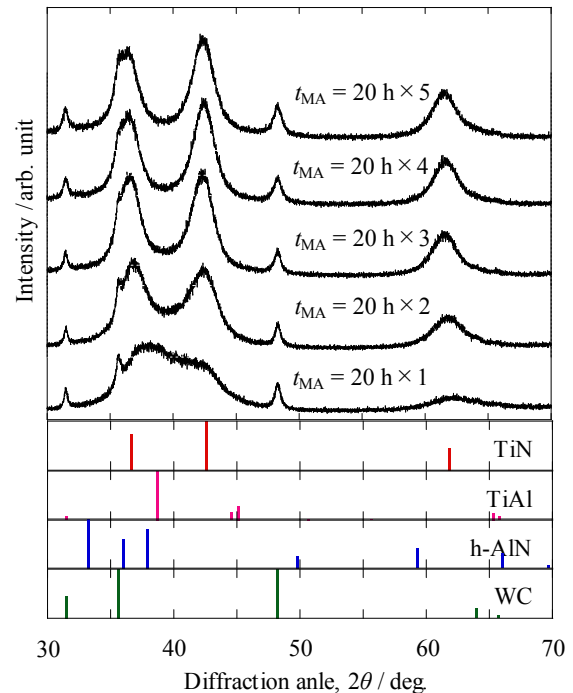


図5 総 MA 時間を変化させて合成した Ti-Al-N 粉末の XRD 図形

図形を示す。図5より、 $t_{MA}=20\text{h}\times 2$ 以上の粉末のXRD図形において、 $(\text{Ti,Al})\text{N}$ のNaCl型構造に起因すると考えられる明確なピークが確認された。また、 $t_{MA}=20\text{h}\times 1$ の粉末のXRD図形においては、ブロード上のピークとなっはいるが、 $(\text{Ti,Al})\text{N}$ のNaCl型構造相が存在していると考えられる。しかしながら、TiAl相や相変態途中の結晶相が多く残っていることが見て取れる。また、3.2に示した結果から考えると、 $t_{MA}=20\text{h}\times 2$ の粉末においてもTiAl等の金属相が残っているものと判断される。

図6に、総MA時間を変化させて合成したTi-Al-N粉末のSPS焼結時における収縮曲線を示す。図6より、 $t_{MA}=20\text{h}\times 1$ の試料については、 $T=700\text{ }^\circ\text{C}$ 程度において大きく体積収縮が進展し、 $T=1000\text{ }^\circ\text{C}$ 付近において変位が収縮から膨張に転じることが確認された。これは、3.2に示した $t_{MA}=100\text{h}\times 1$ の場合と同様に、金属相を主体として焼結がなされたためであると考えられる。一方、

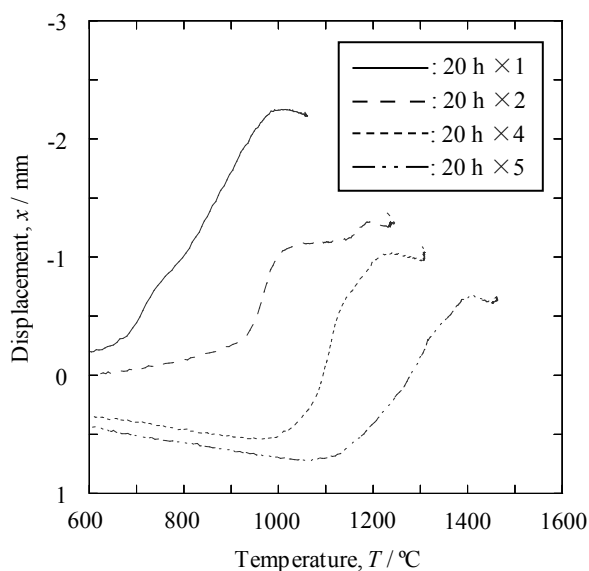


図6 総MA時間を変化させて合成したTi-Al-N粉末のSPS焼結時における収縮曲線

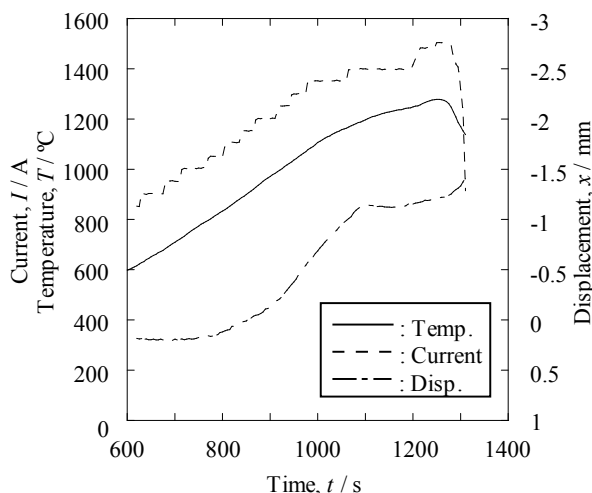


図7 $t_{MA}=20\text{h}\times 3$ で合成したTi-Al-N粉末のSPS焼結時における収縮曲線

$t_{MA}=20\text{h}\times 2$ の試料については、 $T=920\text{ }^\circ\text{C}$ 付近において大きく収縮を開始し、 $T=1050\text{ }^\circ\text{C}$ 程度において変位は収縮から停滞に転じた。しかし、その後 $T=1140\text{ }^\circ\text{C}$ 付近において再び大きく収縮した後、 $T=1200\text{ }^\circ\text{C}$ 程度において変位は収縮から膨張に転じた。これは、粉末中における金属相とセラミックス相がそれぞれ別々の焼結挙動を示したためであると予測される。さらに、総MA時間の増加に伴い、焼結開始温度が増加していくことが確認された。さらに、3.2に示した $t_{MA}=25\text{h}\times 4$ の粉末の場合と異なり、変位が収縮から増加に転じる焼結完了温度と考えられる点が $t_{MA}=20\text{h}\times 5$ の試料においても見られた。この温度は約 $T=1400\text{ }^\circ\text{C}$ であり、 $t_{MA}=25\text{h}\times 4$ が $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$ においても焼結が完了しなかつたことを考えると、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上も低い温度で焼結が完了したと言える。この原因については現状分かっておらず、今後調査を進めていく予定である。なお、 $t_{MA}=20\text{h}\times 3$ の試料については、焼結中に特異な変化が現れたため、図7に別個に焼結挙動を示す。図7に示される通り、 $t_{MA}=25\text{h}\times 3$ の試料では、 $T=1280\text{ }^\circ\text{C}$ 付近において大きく電流値が減少するという現象が発生した。また、この時に変位は大きく収縮する挙動を示した。焼結作業を停止しチャンバーを解放したところ、チャンバー内には何らかの物質が気化し飛散した様子が観察された。このことから、焼結時の加熱により粉末中の物質に何らかの相変態が起こり、同時に構成相の一部が気化してしまったのではないかと考えられる。なお、再実験においても同様の現象が同じ温度域において確認された。また、 $t_{MA}=25\text{h}\times 3$ の試料においても同様の現象が観察されており、粉末中における窒素含有量が特定の割合において生じる現象なのではないかと考えられる。

図8に、SPS法により作製したTi-Al-N焼結体のXRD図形の総MA時間依存性を示す。また、同図下部にはTiN、 Al_3Ti 、 Ti_2AlN 、h-AlN、WCのICDDカードデータを示した。図8より、まず $t_{MA}=20\text{h}\times 1$ の試料においては、主相として Ti_2AlN 相に起因したピークが観察されたほか、 Al_3Ti に起因すると考えられるピークが観察された。このことより、同MA処理条件ではNaCl型構造を形成させるだけの窒素吸収をさせることができていないことが分かった。次に、 $t_{MA}=20\text{h}\times 2$ 以上の全てのXRD図形では、 $(\text{Ti,Al})\text{N}$ のNaCl型構造に起因すると考えられるピークが確認されほか、一部の主相が相分離した生じたと考えられるh-AlNに起因したピークが確認された。また、微小ではあるが $t_{MA}=20\text{h}\times 4$ 以下のXRD図形中には Al_3Ti に起因したピークが観察された。この結果より、 $t_{MA}=20\text{h}\times 4$ 以下の条件では粉末全体を完全に窒化させるに至っていないことが分かった。なお、 $t_{MA}=20\text{h}\times 2$ 以上のXRD図形において、主相のピーク位置がシフトしていることが観察されたため、(111)、(200)、(220)面のピーク位置よりBlaggの条件式にて主相の格子定数を算出した。その結果、 t_{MA} の増加に伴い主相の格子定数は $a=0.4292\sim 0.4312\text{ nm}$ と大きくなっていることが確認された。これは、おそらく結晶格子内への窒素の侵入固溶に伴う変化であると考えられる。なお、この格子定数は、一般的に知られるコーティングにおける $(\text{Ti,Al})\text{N}$ の格子定数と比較して非常に大きいと言える(例えば、Tanakaらによって報告された $(\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{N}$ の格子定

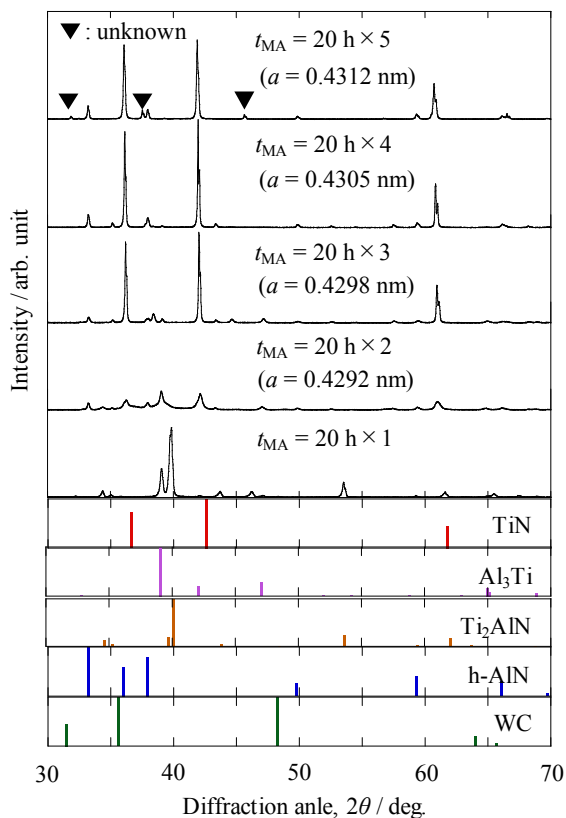


図8 SPS法により作製したTi-Al-N焼結体のXRD図形の総MA時間依存性

数は $a = 0.416 \text{ nm}$)⁹⁾。この差異の原因については、現段階においては分かっておらず、今後調査が必要な事項となっている。上述してきた結果に加えて、3.2の図4に示したXRD図形の結果を比較すると(例えば、 $t_{MA} = 20 \text{ h} \times 2$ と $t_{MA} = 50 \text{ h} \times 2$ のXRD図形)、総MA時間ではなく、MA処理の繰り返し数が焼結体の結晶相に大きな影響を与えていると考えられる。一方で、 $t_{MA} = 20 \text{ h} \times 5$ と $t_{MA} = 25 \text{ h} \times 4$ に共通して確認されている未同定相は、 $t_{MA} = 20 \text{ h} \times 4$ のXRD図形中には確認されない。このことは、総MA時間も結晶相に影響を与える可能性を示している。今後は、これらの点についても、調査を進めていく必要があると考えている。

表1に、アルキメデス法によるTi-Al-N焼結体の密度測定結果を示す。表1の結果より、 $t_{MA} = 20 \text{ h} \times 3$ を除けば、嵩密度は t_{MA} の増加に伴い比例的に増加していることが確認された。また、図6の焼結挙動にて各試料とも焼結が完了していることが確認されたことを反映するように、開気孔率についても $\rho_o = 0.1 \%$ 程度の値が得られている。なお、 $t_{MA} = 20 \text{ h} \times 3$ だけが $\rho = 5.25 \text{ g/cm}^3$ と密度が高く、開気孔率も $\rho_o = 0.22 \%$ となっているのは、上述したように焼結中に気化が生じたためであると考えられる。また、密度がTiNの理論密度($\rho_{th} = 5.40 \text{ g/cm}^3$)に近いことより、気化したのはAlであると予想される。こういった相変化によりAlが気化することになったのか、またなぜ $t_{MA} = 20 \text{ h} \times 3$ や $t_{MA} = 25 \text{ h} \times 3$ の時のみAlの気化が生じるかは不明であり、今後の調査が必要である。

表1 アルキメデス法によるTi-Al-N焼結体の密度測定結果

| Sample | Density, $\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | Open porosity, $\rho_o / \%$ |
|----------|---|------------------------------|
| 20 h x 1 | 4.00 | 0.05 |
| 20 h x 2 | 4.08 | 0.17 |
| 20 h x 3 | 5.25 | 0.22 |
| 20 h x 4 | 4.27 | 0.10 |
| 20 h x 5 | 4.64 | 0.04 |

表2 MA-SPSプロセスにより作製した(Ti,Al)N焼結体の機械的特性

| Sample | Hardness, HV (98 N) | Fracture toughness, $K_{Ic} / \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ | Bending strength, σ_b / Mpa |
|----------|------------------------------------|--|---|
| 25 h x 4 | 1404 ⁺¹⁰ ₋₁₅ | 4.3 | 275 |
| 20 h x 4 | 1459 ⁺³³ ₋₁₉ | 8.6 | 781 |
| 20 h x 5 | 2059 ⁺³⁹ ₋₄₇ | 4.5 | 344 |

3. 4 MA-SPSプロセスにより作製した(Ti,Al)N焼結体の機械的特性と耐酸化性

今回は、(Ti,Al)N相を有すると考えられる $t_{MA} = 25 \text{ h} \times 4$ 、 $20 \text{ h} \times 4$ 、 $20 \text{ h} \times 5$ の条件で作製した焼結体の機械的特性について報告を行う。

表2に、MA-SPSプロセスにより作製した(Ti,Al)N焼結体の機械的特性を示す。表2より、ビッカース硬さの最大値は $t_{MA} = 20 \text{ h} \times 5$ の試料において得られ、HV2060という非常に高い値が示された。これらの焼結体の硬さについては、基本的には焼結体の嵩密度、すなわち焼結密度に比例した結果になっている($t_{MA} = 25 \text{ h} \times 4$ の嵩密度は $\rho = 4.08$)。しかしながら、同時に結晶相と微構造の影響が強く生じているとも考えられる。図9に、MA-SPSプロセスにより作製した(Ti,Al)N焼結体の破断面SEM像を示す。図9より、 $t_{MA} = 25 \text{ h} \times 4$ と $20 \text{ h} \times 5$ の試料はどちらも微細な結晶粒により構成された結晶組織を有しており、空隙量の違いを除けば双方の結晶組織は非常に近いものとなっていることが確認された。これに対して、 $t_{MA} = 20 \text{ h} \times 4$ の試料は、他2つの試料と比較すると粒成長が進展した結晶組織を有していることが分かった。焼結密度に差がある $t_{MA} = 25 \text{ h} \times 4$ と $20 \text{ h} \times 4$ の試料において、余りビッカース硬さに差が生じなかったのは、この結晶組織の違いが影響しているのではないかと考えられる。なお、このような結晶組織の差が生じた原因は不明であるが、一つの要因としてXRD図形中に示された未同定相の影響を考えている。この未同定相が形成されているのは、 $t_{MA} = 25 \text{ h} \times 4$ と $20 \text{ h} \times 5$ の試料のみである。焼結時に析出されると考えられるこの未同定相が、結晶粒の抑制を果たしているのではないかと予想する。

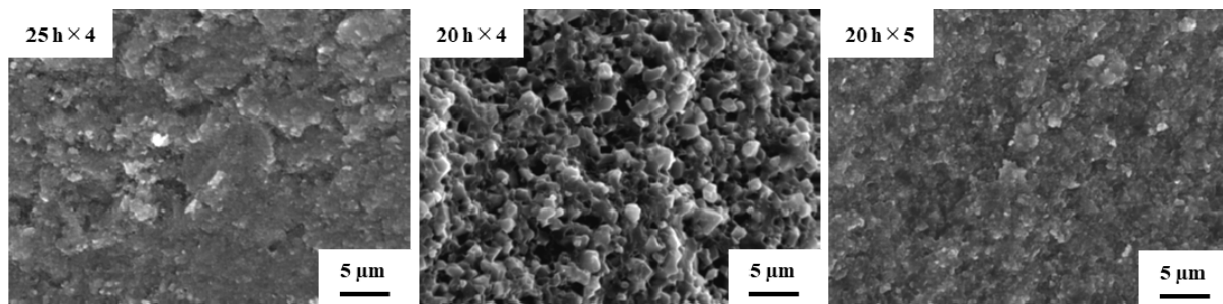


図9 MA-SPS プロセスにより作製した(Ti,Al)N 焼結体の破断面 SEM 像

一方、破壊靱性値と抗折力については、 $t_{MA} = 20\text{h} \times 4$ の試料において最も優れた値が得られ、それぞれ $K_{Ic} = 8.6\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と $\sigma_b = 781\text{ MPa}$ という値が示された。これについては、XRD 図形中に示された Al_3Ti 相が強く影響を及ぼしているのではないかと予測する。すなわち、 Al_3Ti 相がサーメット材料におけるバインダーの様な役割を果たし、靱性値を向上させているのではないかと予測する。

本研究では、 $t_{MA} = 25\text{h} \times 4$ の(Ti,Al)N 焼結体について、試験温度 $T = 600^\circ\text{C}$ と $T = 900^\circ\text{C}$ において酸化試験を行った。なお参加試験には待機解放された管状炉を用い、試験温度にて20時間放置した際の重量増と結晶相変化について調査した。また、この際に比較のために MA-SPS 法により作製した TiN 焼結体についても試験を行った。図 10 に、酸化試験後の TiN 焼結体および (Ti,Al)N 焼結体の XRD 図形を示す。試験温度 $T = 600^\circ\text{C}$ においては、TiN 焼結体では TiO_2 相、(Ti,Al)N 焼結体では Al_2O_3 相が形成されるが、主相には変化が生じないことが確認された。また、酸化試験後の重量変化はそれぞれ $C_{\text{TiAlN}} = 1.01 \times 10^{-4}\text{ g/m}^2$ と $C_{\text{TiN}} = 1.06 \times 10^{-4}\text{ g/m}^2$ となり、大きな差異は見られなかった。一方、試

験温度 $T = 900^\circ\text{C}$ においては、(Ti,Al)N 焼結体では酸化物相形成の進展が見られるものの主相が維持されているのに対して、TiN 焼結体では TiO_2 相のみとなることが確認された。また、重量変化はそれぞれ $C_{\text{TiAlN}} = 1.15 \times 10^{-3}\text{ g/m}^2$ と $C_{\text{TiN}} = 2.92 \times 10^{-4}\text{ g/m}^2$ となり、約 2.5 倍の違いが生じた。この結果より、本研究で作製された(Ti,Al)N 焼結体は少なくとも $T = 900^\circ\text{C}$ の高温化においても主相を維持できる耐酸化性を有することが確認された。

4. 結言

本研究では、MA-SPS プロセスを用いた(Ti,Al)N 焼結体の作製を試み、その結晶構造や機械的特性について調査した結果、以下の結論を得た。

- 1) TiAl 粉末 (質量比 65 : 35) を窒素雰囲気下で MA することにより(Ti,Al)N 相を主相とする粉末の合成に成功した。
- 2) 一部の結晶相が h-AlN 相として相分離してしまうが、放電プラズマ焼結法により(Ti,Al)N 粉末を焼結体化することに成功した。
- 3) 粉末の壁面固着を解消し、窒素を再充填しながら繰り返し MA 処理を行うことで、粉末時において(Ti,Al)N 相の合成が進行しやすくなると考えられる。
- 4) 本研究においては、 $t_{MA} = 20\text{h} \times 5$ という繰り返し MA 処理により、最大硬度 HV2050 という高硬度を有する焼結体の作製に成功した。
- 5) 同条件において作製された焼結体は、少なくとも $T = 900^\circ\text{C}$ の高温化においても主相を維持できる耐酸化性を有する。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団一般研究開発助成 (AF-2017027) のもとで行われました。ここに深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 浅見廣樹ら：日本金属学会誌, **79**[4] (2015) 215-219.
- 2) 浅見廣樹ら：日本金属学会誌, **83**[4] (2019) 136-142.
- 3) M. Miki, et al.: Mater. Trans., JIM, **34**[10] (1993) 952-959.
- 4) 荻野喜清：粉体工学会誌, 29[12] (1992) 906-911.
- 5) K. Niihara: J. Mat. Sci. Lett, **2** (1983) 221-223.
- 6) Y. Tanaka, et al.: Thin Solid Films, **228** (1993) 238-241.

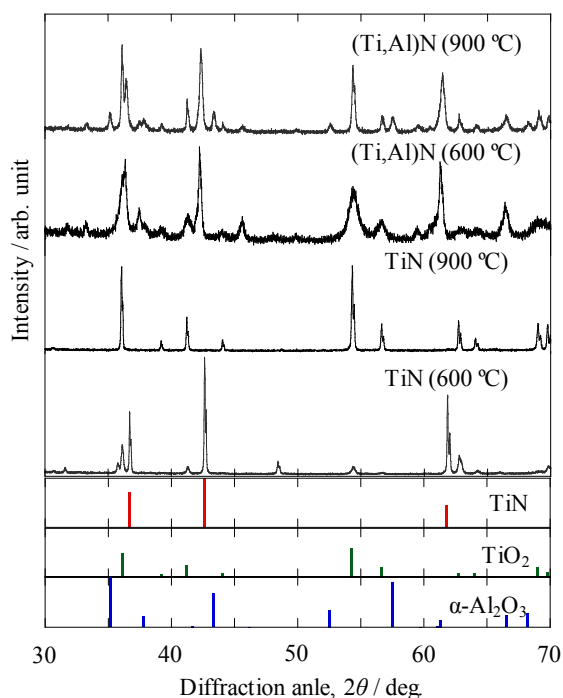


図 10 酸化試験後の TiN 焼結体および(Ti,Al)N 焼結体の XRD 図形