Ti(C, N)-Cr₃C₂ 混合粉の真空焼結

金 武経・渡辺忠彦*・山本秀樹**

(国立工業試験院窯業科, 427-010 大韓民国京畿道果川市中央洞)
 * 九州工業技術試験所, 841 鳥栖市宿町
 ** 東京高級炉材 (株) 開発研究所, 836 大牟田市浅牟田町 3-1)

Vacuum Sintering of Ti(CN)-Cr₃C₂ Mixed Powder

Mookyung KIM, Tadahiko WATANABE* and Hideki YAMAMOTO**

(Ceramic Division, National Industrial Research Institute, Jungang-dong, Kwacheon-city, Kyeonggi-do, Korea)
 * Government Industrial Research Institute, Kyushu, Shuku-machi, Tosu-shi, Saga 841
 ** Tokyo Koukyu Rozai Co., Ltd., 3-1, Asamuta-cho, Ohmuta-shi, Fukuoka 836)

Ti(C, N), TiC, and TiN have high melting points, high hardness and extremely good wear resistance to steel. Among them, the densification of Ti(C, N) is easiest. However, the sintered body of pure Ti(C, N) has a porosity of several volume percent. The properties of Ti(C, N)-Cr₃C₂ ceramics were studied. Also, the densification behavior of the Ti(C, N)-Cr₃C₂ system was compared with those of the TiC-Cr₃C₂, TiN-Cr₃C₂ and TiC-TiN-Cr₃C₂ systems. The main results are as follows:

(1) The Ti(C, N)-Cr₃C₂ system can be sintered at relatively low temperatures from 1873 to 1973 K. The Cr₃C₂ additive plays an effective role in the densification of Ti(C, N).

(2) Ti(C, N)-5% Cr₃C₂ ceramics had a porosity of 0.1 vol %, a transverse rupture strength of 450 MPa and a Vickers hardness of 1900.

(3) In the TiC-20 % Cr₃C₂ and TiN-20 % Cr₃C₂ system, the chromium carbide phase dissolves completely into TiC and TiN, and does not remain among the grains. Thus, TiC and TiN grains grow.

(4) Both Ti(C, N)-20 % Cr₃C₂ and TiC-TiN-20 % Cr₃C₂ ceramics had a Cr₇C₃ phase among the grains. Cr₇C₃ restrains the Ti(C, N) grain growth more effectively than TiC-TiN grain growth.

[Received July 28, 1988; Accepted November 18, 1988]

Key-words : Ti(C, N), Cr₃C₂, Composite ceramics, Sintering, Densification, Wear resistance material, Cutting tool material

1. 緒 言

Ti(C, N), TiC あるいは TiN はいずれも高融点, 高硬度を有し, 鉄鋼に対する耐摩耗性が良好な材料である¹⁾. これらの原料粉のうち, Ti(C, N) が最も緻密化しやすいが, Ti(C, N) 単体焼結体はなお, 数 vol % の空隙を有し, 緻密な焼結体を得ることは難しい. 著者らは, 既に Ti(C, N) の焼結助剤として TiB₂ が有効であることを報告した²⁾. 空隙率 0.1 vol % 以下の Ti(C, N)-TiB₂ 系焼結体を真空焼結で得ようとする, 2123 K 以上の焼結温度を必要とすることが判明している. 更に低温度で緻密化する助剤を発見することが工業的見地から必要と考えられる.

一方, TiC-Cr₃C₂ 系に対する検討がなされているが³⁾, TiN や Ti(C, N) に対する焼結助剤としての Cr₃C₂ の役割を更に詳しく検討する必要がある.

本報では, まず, Ti(C, N)-Cr₃C₂ 系の焼結特性を明らかにし, ついで, Ti(C, N)-Cr₃C₂ 系の緻密化特性を更に明確にするため, TiC-Cr₃C₂ 系, TiN-Cr₃C₂ 系及び TiC-TiN-Cr₃C₂ 系の緻密化と比較検討した.

2. 実験方法

実験に使用した Ti(C_{0.5}, N_{0.5}), TiC は日本新金属から購入し, 気流分級機で分級した粉末で, TiN はケナメタル社より購入したものを横型ポットミルで粉砕し, 塩酸で脱鉄ののち, 沈こう法により粒子直径を 4 μm 以下に分級した粉末である [以後, 本報では Ti(C_{0.5}, N_{0.5}) を Ti(C, N) と略記する]. また, Cr₃C₂ は Hermann C. Starck 社より購入したものを横型ポットミルで粉砕し, 塩酸で脱鉄ののち気流分級機で粒子直径を 3 μm 以下に分級した粉末である. 表 1 に使用した粉末の化学成分及び平均粒子径を示している. これらの粉末を所望の組成に攪拌りかい機で 1200 s 混合し, 原料粉末とし

Table 1. Chemical composition and average particle size of raw materials.

Raw material	Chemical composition(%)	Average size(μm)
Ti(C _{0.5} N _{0.5})	N(11.05), O(1.07)	0.77
TiC	FC(0.05)	0.86
TiN	N(21.2), TC(0.3), O(0.32)	0.68
Cr ₃ C ₂	FC(0.14), O(0.52)	0.79

た。この原料粉末を造粒したのち金型によりプレス成形した。更に 300 MN/m² の圧力のラバープレスで圧粉成形体とし、真空焼結した。焼結時間は 5400 s とした。得られた焼結体から 4×2×15 mm の試験片を作製し、支点間距離 10 mm、荷重速度 8.3 μm/s で抗折力試験を行った⁴⁾。また、焼結体の空隙率と T(C, N) の平均粒子径は、焼結体断面の研磨面及びそのエッチング面を走査型電子顕微鏡で組織写真をとり、ステレオロジーにおける点分析法及び線分析法により組織写真から求めた。ビッカース硬度及び破壊靱性値 (K_{IC}) は、焼結体断面の研磨面を押し込み圧子法を用い、各試料当たり 4~6 点測定し、その平均より求めた。破壊靱性値は次式の Evans の式により求めた。

$$K_{IC} = 0.16 H_V a^{1/2} (c/a)^{-3/2}$$

ここで、 H_V = ビッカース硬度、 $2a$ = 圧痕の対角線長さ、 $2c$: 圧痕対角線方向クラック長さである。EPMA によ

Fig. 1. Cr₃C₂ content vs. porosity of Ti(CN)-α% Cr₃C₂ materials sintered at 1873 K, 1923 K and 1973 K in vacuum.

る元素分析は加速電圧 25 kV、試料電流 3×10⁻⁸ A、倍率×1500、電子ビーム径 1~2 μm の条件下で測定した。

3. 結果及び考察

3.1 Cr₃C₂ 添加による焼結体の空隙率に及ぼす影響

図 1 に Cr₃C₂ 粉末の添加量と焼結体の空隙率の関係を示す。図 1 からわかるように、1873~1973 K の焼結温度領域における Cr₃C₂ の 5 % 添加で、焼結体の空隙率が著しく低下している。その組織写真の一例を図 2 に示す。特に 1873 K で得た焼結体は気孔も少なく、Ti(C, N) 粒径も小さいようである。しかも緻密化ののちは、炭化クロム相は見当たらない。そこで、EPMA による元素分析を行った。図 3 にその結果を示す。また、X 線回折によれば、立方晶 Ti(C, N) の位置のみにピークがみられた。したがって、Cr₃C₂ 相は焼結時に Ti(C, N) 中に固溶しているが、この固溶状態は Ti(C, N) 粒の中心部と周辺部では幾分異なるものの、Ti(C, N) 相は (Ti, Cr) (C, N) 相へと変化したものと想像される。次に、焼結体中の炭化クロム相残存量と空隙率の関係を図 4 に示す。炭化クロム相の残存量が増すと、明らかに空隙率は上昇する。また、焼結温度が高くなると、空隙率は低くなる傾向にある。したがって、図 1 で Cr₃C₂ が 10 % から 30 % へと増すにつれて、空隙率が上昇するのは、焼結体中に残存する炭化クロム相の増大と関係することがわかるし、また、5 % Cr₃C₂ 添加では 1873~1973 K の焼結で、1 vol % 以下の炭化クロム相のみが残存し、空隙率は 0.3 vol % 以下となることがわかる。

3.2 Cr₃C₂ 添加による焼結体の抗折力に及ぼす影響

図 5 に Cr₃C₂ 添加量と焼結体の抗折力の関係を示す。緻密化が進んだ Cr₃C₂ 5 wt % 添加では、抗折力が約

Fig. 2. Microstructure of Ti(CN)-5 % Cr₃C₂ material sintered at (A) 1873 K, (B) 1923 K, (C) 1973 K in a vacuum.

Fig. 3. EPMA line analysis result for Ti(CN)-5 % Cr_3C_2 material sintered at 1923 K in a vacuum.

Fig. 4. Chromium carbide phase content in sintered materials vs. porosity.

450 MPa であるが、空隙率が増加した Cr_3C_2 20 wt % 添加で、かえって抗折力が増加している。

次に 20 wt % Cr_3C_2 で抗折力が増大した原因について

Fig. 5. Cr_3C_2 content vs. T.R.S. of Ti(CN)- α % Cr_3C_2 materials sintered at 1873 K, 1923 K and 1973 K in a vacuum.

Fig. 6. Cr_3C_2 content vs. Ti(CN) grain size of Ti(CN)- α % Cr_3C_2 materials sintered at 1873 K, 1923 K and 1973 K in a vacuum.

検討した。図 6 に Cr_3C_2 添加量と Ti(C, N) 平均粒子径との関係を示す。この図からわかるように、 Cr_3C_2 5 wt % で Ti(C, N) 粒子径は 2.6~3.1 μm に急増し、 Cr_3C_2 添加量が 10 wt %, 20 wt % と増加していくにつれて、粒子径は減少し、20 wt % で極小値をとる。したがって、 Cr_3C_2 20 wt % で空隙率が増大しても抗折力が極大値を示す原因は Ti(C, N) 粒の粒子径に一因があると思われる。更に Cr_3C_2 20 wt % で抗折力が増大する原因に関し、組織及び組成で検討した。図 7 にその組織写真を示す。図 2 の 5 wt % Cr_3C_2 添加の場合の組織とは異なって白色の炭化クロム粒が見られる。この白い炭化クロム相を X 線回折で同定した結果を図 8 に示す。白い炭化クロム相は Cr_7C_3 と考えられる。次に、図 9 に示す EPMA 結果から原料粉の Ti(C, N) は焼結後には (Ti, Cr) (C, N) となっていると思われる。このことは図 3 においても示したとおりである。したがって、 Cr_3C_2 20 wt % 添加で抗折力が高くなった他の原因として、(Ti, Cr) (C, N) 相の形成及び粒間に Cr_7C_3 を分散させた分散強化が考えられる。

なお、 Cr_7C_3 の生成過程は次のように考察される。 Cr_3C_2 の融点は 2163 K であり、相図の固液線は C 量の減少とともに 2053 K まで低下するが、焼結温度は 1923 K であり、液相の発生は考えられない。また、Ti(C, N)

Fig. 7. Microstructure of Ti(CN)-20 % Cr₃C₂ material sintered at 1923 K in a vacuum.

Fig. 8. X-ray diffraction pattern of Ti(CN)-30 % Cr₃C₂ material sintered at 1923 K in a vacuum (35 kV-20 mA, 1000 count, 1 time const.).

原料粉は表 1 に示すように 1 wt % 程度の酸素を含んでおり、X 線回折半価幅は幾分広い値を示す。一方、Ti(C, N)-5 % Cr₃C₂ 焼結体の Ti(C, N) X 線回折ピーク半価幅は原料粉の半価幅より狭くなる。したがって、Cr₃C₂ の生成は、あくまでも固相状態での Ti(C, N) と Cr₃C₂ の焼結において、Cr₃C₂ からの固溶及び還元に使われる多量の C と固溶のみに用いられる少量の Cr の Ti(C, N) への拡散によるものと判断される。

3.3 Cr₃C₂ 添加による焼結体の硬度に及ぼす影響

図 10 に Cr₃C₂ 添加量と焼結体の硬度の関係を示す。Cr₃C₂ の 5~10 wt % 添加で H_v 1800~2000 の極大値を示すのは (Ti, Cr) (C, N) 相のみの焼結体組成からなり、軟らかい炭化クロム相が残存していないこと、ならびに空隙率が 0.1~0.4 vol % と低いためと考えられる。なお、 K_{IC} は約 2~3 MPa·m^{1/2} 程度であった。

3.4 Ti(C, N) と TiC, TiN, TiC-TiN との比較

図 11 及び図 12 に Ti(C, N)-Cr₃C₂, TiC-Cr₃C₂, TiN-Cr₃C₂, TiC-TiN-Cr₃C₂ 系における Cr₃C₂ 添加量

Fig. 9. EPMA line analysis result for Ti(CN)-10 % Cr₃C₂ material sintered at 1923 K in a vacuum.

Fig. 10. Cr₃C₂ content vs. H_v of Ti(CN)- α % Cr₃C₂ materials sintered at 1873 K, 1923 K, and 1973 K in a vacuum.

による焼結体の空隙率と抗折力に及ぼす影響を示す。また、それらの組織を図 13 A, B, C ならびに図 2 に示す。

図 11, 図 12 及び図 13 から Cr_3C_2 5 wt % 添加では, 空隙率は $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 系が最も低いことが特徴的である. 更に Cr_3C_2 20 wt % 添加では, $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$

Fig. 11. Cr_3C_2 content vs. porosity of $\text{Ti}(\text{CN})-\text{Cr}_3\text{C}_2$, $\text{TiC}-\text{Cr}_3\text{C}_2$, $\text{TiN}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ and $\text{TiC}-\text{TiN}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ materials sintered at 1923 K in a vacuum.

Fig. 12. Cr_3C_2 content vs. T. R. S. of $\text{Ti}(\text{CN})-\text{Cr}_3\text{C}_2$, $\text{TiC}-\text{Cr}_3\text{C}_2$, $\text{TiN}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ and $\text{TiC}-\text{TiN}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ materials sintered at 1923 K in a vacuum.

$-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 系が最も抗折力が高い. 抗折力の高くなった原因を調べるため Cr_3C_2 添加量と各々の焼結体の $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$, TiC , TiN 粒の粒子径との関係を調べた. 結果を図 14 に, また Cr_3C_2 20 wt % 添加のそれぞれの焼結体組織を図 15 に示す. 図 14 と図 15 に示すように, $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 系では $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ の平均粒子径が他の粒子径より小さいことがわかる. 特に, $\text{TiC}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 系と $\text{TiN}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 系では炭化クロム相は残存していない. そのために粒成長抑制効果が小さかったと考えられる.

炭化クロム相が存在する $\text{TiC}-\text{TiN}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 系と $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 系の焼結体を比較すると, $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ という固溶体原料粉を用いた方が Cr_3C_2 添加による粒成長抑制効果が大きい. この理由として次のようなことが考えられる. 元来, 焼結では TiC や TiN より, これらの固溶体である $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ の方が粒成長速度は遅いと考えられる. 一方 $\text{TiC}-\text{TiN}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 系の焼結では, 焼結に伴い $\text{TiC}-\text{TiN}$ 系, $\text{TiC}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 系, $\text{TiN}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 系あるいは $\text{TiC}-\text{TiN}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 系の焼結が同時に進行するので, $\text{TiC}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 系と $\text{TiN}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ 系の粒成長分だけ $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$

Fig. 14. Cr_3C_2 content vs. grain size of $\text{Ti}(\text{CN})-\text{Cr}_3\text{C}_2$, $\text{TiC}-\text{Cr}_3\text{C}_2$, $\text{TiN}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ and $\text{TiC}-\text{TiN}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ materials sintered at 1923 K in a vacuum.

Fig. 13. Microstructure of (A) $\text{TiC}-5\% \text{Cr}_3\text{C}_2$, (B) $\text{TiN}-5\% \text{Cr}_3\text{C}_2$, (C) $\text{TiC}-\text{TiN}-5\% \text{Cr}_3\text{C}_2$ materials sintered at 1923 K in a vacuum.

Fig. 15. Back scattered images of (A) Ti(CN)-20 % Cr₃C₂, (B) TiC-20 % Cr₃C₂, (C) TiN-20 % Cr₃C₂ and (D) TiC-TiN-20 % Cr₃C₂ ceramics sintered at 1873 K for 90 min in a vacuum.

-20 % Cr₃C₂ 系の Ti(C, N) 粒成長速度より、速く成長すると想像される。

4. まとめ

Ti(C, N) 粉末の焼結助剤として Cr₃C₂ 粉末を添加して 1873~1973 K で真空焼結した試料の諸特性を調べ、また Ti(C, N)-Cr₃C₂ 系と TiC-Cr₃C₂ 系、TiN-Cr₃C₂ 系及び TiC-TiN-Cr₃C₂ の緻密化を検討した結果、次のような結論を得た。

(1) Ti(C, N)-Cr₃C₂ 系は焼結温度 1873~1973 K という比較的低い温度で緻密化し、Cr₃C₂ 粉末が Ti(C, N) 粉末の有効な焼結助剤としての役割をする。

(2) Ti(C, N)-5 wt % Cr₃C₂ 系において空隙率 0.1 vol %, 抗折力 450 MPa, H_v 1900 の特性をもつ焼結体を得ることができた。

(3) Cr₃C₂ を 20 wt % 添加した場合、TiC-Cr₃C₂ 系と TiN-Cr₃C₂ 系焼結体では、炭化クロム相は、TiC や TiN 中に固溶し、残存しない。そのため Cr₃C₂ 添加による TiC や TiN の粒成長抑制効果は小さい。

(4) Ti(C, N)-20 wt % Cr₃C₂ 系と TiC-TiN-20 wt % Cr₃C₂ 系焼結体の Cr₃C₂ 添加による粒子成長抑制効果は Ti(C, N)-20 wt % Cr₃C₂ 系の方が大きい。

文 献

- 1) 渡辺忠彦, 道津 毅, ツールエンジニア, 26, 91 (1985).
- 2) T. Watanabe, H. Yamamoto, K. Shobu and T. Sakamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, C 202 (1988).
- 3) 蜂須賀武治, 例えば日本金属学会北陸支部, 昭和 59 年度講演集 12; 粉体粉末冶金協会超硬合金分科会資料, No. 289 (1988) など.
- 4) 渡辺忠彦, 石灰健児, 粉体および粉末冶金, 26, 304 (1979).