論文

Ti(C, N)-Cr₃C₂-Al₂O₃ 混合粉末のホットプレス

渡辺 忠彦・菖蒲 一久・甲斐由紀夫*

(九州工業技術試験所セラミック材料課, 841 鳥栖市宿町)
(* 三井金属鉱業(株), 836 大牟田市浅牟田町 3-1)Hot-Pressing of Ti(C, N)-Cr₃C₂-Al₂O₃ Mixed Powder

Tadahiko WATANABE, Kazuhisa SHOBU and Yukio KAI*

(Advanced Ceramics Section, Government Industrial Research Institute, Kyushu, Shuku-machi, Tosu-shi, Saga 841)
(* Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd., 3-1, Asamuta-cho, Ohmuta-shi, Fukuoka 836)

Cutting tools of Ti(C, N)-Cr₃C₂ ceramics have better wear resistance than those of TiC-TiN cermets and WC-Co alloy tools for carbon steel. Sintered bodies of this system have the fracture toughness K_{IC} of 2.5 MPa·m^{1/2}. Higher fracture toughness is necessary for wider application. Therefore, addition of Al₂O₃ to Ti(C, N)-Cr₃C₂ system is tried. The main results are as follows:

(1) Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂-Al₂O₃ sintered bodies containing 30-50 wt% Al₂O₃ have the porosity of 0.1 vol%, K_{IC} of 4.2 MPa·m^{1/2}, transverse rupture strength of about 700 MPa, and Vickers hardness of 1850 Hv.

(2) These sintered bodies consist of (Ti, Cr) (C, N, O) and Al₂O₃.

(3) It is thought that high K_{IC} is due to high toughness of Al₂O₃ grains and grain boundaries between (Ti, Cr) (C, N, O) and Al₂O₃.

[Received January 16, 1990; Accepted April 13, 1990]

Key-words: Ti(C, N), Cr₃C₂, Al₂O₃, Composite ceramics, Wear resistance material, Cutting tool material

1. 緒言

Ti(C, N)-Cr₃C₂ 2成分系焼結体は, TiN や TiC と Cr₃C₂ の2成分系焼結体より緻密化しやすく, そのうえ, 微細組織で高強度を有する¹⁾. しかも切削工具として利用した場合, 被削材を S45C とし, 軽切削を行うと, Ti(C, N)-Cr₃C₂ 系切削工具は市販の WC-Co 系超硬合金や TiC-TiN サーメット工具の耐摩性より優れている²⁾. しかしながら, 本2成分系焼結体の破壊靱性値は約 2.5 MPa·m^{1/2} であり, 高靱化が望まれている. そこで, 本報では, Al₂O₃ 添加による高靱化を検討した.

2. 実験方法

実験に使用した原料粉の成分, 性状と製造元を表1に示す. これらの粉末を所望の組成にかくはんらい機で 1.2 ks 混合し, 原料混合粉末とした. この原料粉を

黒鉛型に充填し, 20 MPa の加圧力のもとで真空中で 3.6 ks ホットプレスした. 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3点曲げ装置で抗折試験を行った. また, 焼結体の空隙率は, 焼結体断面の研磨面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で組織写真を取り, ステレオロジーにおける点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測定した. EPMA による元素分析は加速電圧 25 kV, 試料電流 3×10⁻⁸A, 電子ビーム径 1~2 μm の条件下で測定した.

3. 結果と考察

Ti(C, N)-Cr₃C₂ 系の真空焼結では, Cr₃C₂ の添加量が 5 wt% の場合, Cr₃C₂ は焼結体中には残存せず, Ti

Table 1. Chemical composition and particle size of raw powder.

Material	Chemical composition (wt%)	Average Particle Size (μm)	Company Name & Material No.
Ti(C _{0.4} N _{0.6})	N (11.05), O (1.07)	0.8	Nihon Shin Kinzoku
Cr ₃ C ₂	FC (0.14), O (0.52)	0.8	Hermann C. Starck Berlin G-2378
Al ₂ O ₃	Ca (0.08), Si (0.05)	1.4	Cerac A-1212

(C, N) は (Ti, Cr) (C, N) へと変化する。また, Cr₃C₂ の添加量が 20 wt% の場合には焼結後, 固溶体相の (Ti, Cr)(C, N) 粒と Cr₃C₂Cr₇C₃, Cr₂₃C₆ 粒として焼結体中に存在することが判明している¹⁾。そこで Ti(C, N)-Cr₃C₂ 系の代表として Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂ と Ti(C, N)-20 wt% Cr₃C₂ 系とをとり, Al₂O₃ の添加効果を検討した。なお, 比較のため Ti(C, N)-Al₂O₃ 系もあわせて実験を行った。

3.1 焼結温度による影響

Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂-20 wt% Al₂O₃ と Ti(C, N)-20 wt% Cr₃C₂-10 wt% Al₂O₃ ならびに Ti(C, N)-35 wt% Al₂O₃ 系焼結体の抗折力, ピッカース硬度, K_{Ic} 及び空隙率に及ぼす焼結温度の影響を図 1(a), (b), (c) に示す。Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂-20 wt% Al₂O₃ 系焼結体では, 1773~1873 K で焼結したものが空隙率も 0.1~0.3 vol% と低く, 良好な機械的性質を有していることが分かる。Ti(C, N)-20 wt% Cr₃C₂-10 wt% Al₂O₃ 系焼結体では, 1673~1723 K で得た焼結体が, また Ti(C, N)-35 wt% Al₂O₃ では 1773~1873 K で得た焼結体が同様に緻密でしかも良好な特性を有している。そこで, 次に Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂-Al₂O₃ 系と Ti(C, N)-Al₂O₃ 系に対しては

Fig. 1 The relationships between sintering temperature and the properties of the sintered bodies.

(a) sintering temperature vs. transverse rupture strength, (b) sintering temperature vs. Vickers hardness and K_{Ic} , and (c) sintering temperature vs. porosity. These bodies were sintered for 3.6 ks under the die pressure of 20 MPa in a vacuum.

1773 K で, Ti(C, N)-20 wt% Cr₃C₂-Al₂O₃ 系に対しては 1723 K で, Al₂O₃ の添加効果を調べた。

3.2 Ti(C, N) と Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂ 系への Al₂O₃ 添加の影響

図 2 (a), (b), (c), (d) に Ti(C, N) と Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂ 系への Al₂O₃ 添加の実験結果を示す。Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂- α wt% Al₂O₃ 系の場合, Al₂O₃ を 30~50 wt% 添加すると K_{Ic} は 2.6 MPa $\cdot$ m^{1/2} から 4.2 MPa $\cdot$ m^{1/2} へと上昇する。しかも抗折力は 600 MPa から約 700 MPa へと上昇するし, また硬度は, この範囲での Al₂O₃ 添加では, さほど低下せず Hv 1860 程度で, また空隙率は 0.1 vol% と低い値を示している。

一方, Cr₃C₂ を含まない Ti(C, N)- α wt% Al₂O₃ 系の場合, Al₂O₃ の 25 wt% までの添加に伴い K_{Ic} は上昇して

Fig. 2 The relationships between Al₂O₃ content and the properties of the sintered bodies.

(a) Al₂O₃ content vs. transverse rupture strength, (b) Al₂O₃ content vs. K_{Ic} , (c) Al₂O₃ content vs. Vickers hardness and (d) Al₂O₃ content vs. porosity. Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂- α wt% Al₂O₃ and Ti(C, N)- α wt% Al₂O₃ bodies were sintered at 1773 K for 3.6 ks under the die pressure of 20 MPa in a vacuum. Also Ti(C, N)-20 wt% Cr₃C₂- α wt% Al₂O₃ bodies were sintered at 1723 K under the same conditions mentioned above.

いるが、空隙率はあまり減少しないうえ、25 wt% 以上の添加では増大するし、抗折力の低下が生じており、この系では Al_2O_3 を 30% 以上添加すると緻密化しにくい傾向のあることが分かる。

したがって、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -5 wt% Cr_3C_2 - Al_2O_3 系の方が $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ - Al_2O_3 系より緻密化しやすく、またその焼結体は K_{IC} や抗折力も優れていることが分かる。

次に $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -5 wt% Cr_3C_2 - Al_2O_3 系と $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ - Al_2O_3 系との緻密化の相異の原因について検討を加えた。

図 3(a), (b) と図 4(a), (b) にそれぞれの焼結体の X 線回折結果ならびに EPMA 結果を示す。 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -5 wt% Cr_3C_2 -40 wt% Al_2O_3 焼結体は $(\text{Ti}, \text{Cr})(\text{C}, \text{N}, \text{O})$ と Al_2O_3 とからなり、一方の $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -25 wt% Al_2O_3 の場合の組成は、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N}, \text{O})$, Al_2O_3 とわずかの AlN からなり、明らかに焼結体組成が異なる。

図 5(a), (b) に $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -5 wt% Cr_3C_2 -40 wt% Al_2O_3 と $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -5 wt% Cr_3C_2 焼結体の組織写真を示す。(a) では淡灰色の $(\text{Ti}, \text{Cr})(\text{C}, \text{N}, \text{O})$ 相と灰色の

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -5 wt% Cr_3C_2 -40 wt% Al_2O_3 and (b) $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -25 wt% Al_2O_3 bodies. They were sintered at 1773 K for 3.6 ks under the die pressure of 20 MPa in a vacuum, and (c) $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -20 wt% Cr_3C_2 -10 wt% Al_2O_3 bodies sintered at 1723 K for 3.6 ks under the die pressure of 20 MPa in a vacuum.

Fig. 4. EPMA results of (a) $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -5 wt% Cr_3C_2 -40 wt% Al_2O_3 and (b) $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -25 wt% Al_2O_3 bodies sintered at 1773 K for 3.6 ks under the die pressure of 20 MPa in a vacuum.

Fig. 5. Back scattered images of (a) Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂-40 wt% Al₂O₃ and (b) Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂ bodies sintered at 1773 K for 3.6 ks under the die pressure of 20 MPa in a vacuum.

Fig. 6. SEM images of (a) Ti(C, N)-25 wt% Al₂O₃ sintered at 1773 K for 3.6 ks under the die pressure of 20 MPa in a vacuum, and (b) Ti(C, N)-20 wt% Cr₃C₂-10 wt% Al₂O₃ bodies sintered at 1723 K for 3.6 ks under the die pressure of 20 MPa in a vacuum.

Fig. 7. Cracks progressing of (a) Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂-40 wt% Al₂O₃ and (b) Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂ bodies by an indentation method. They were sintered at 1773 K for 3.6 ks under the die pressure of 20 MPa in a vacuum.

Al₂O₃ 相からなる。この (Ti, Cr)(C, N, O) 粒子は微細であるが、Al₂O₃ 粒子径は (Ti, Cr)(C, N, O) 粒子径より 2~3 倍大きく丸みを帯びていることが分かる。また、(b) では Cr₃C₂ 相は見られず、(Ti, Cr)(C, N) 相のみになっている¹⁾。

図 6(a) に Ti(C, N)-25 wt% Al₂O₃ 焼結体の組織写

真を示す。灰色の Al₂O₃ 粒子は微細なものから Ti(C, N, O) 粒子径の 2~3 倍の粒子径のものまで存在し、角ばった粒子からなっており、焼結が十分に行われていないことを示している。

したがって、Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂-Al₂O₃ 系と Ti(C, N)-Al₂O₃ 系の緻密化が異なるのは、焼結で生じる

組成の違いによるところが大であると考えられる。

次に Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂- α wt% Al₂O₃ 系における Al₂O₃ 添加による K_{IC} の向上原因を調べた。

前述のように Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂-40wt% Al₂O₃ 焼結体の組成は (Ti, Cr)(C, N, O) と Al₂O₃ である。この焼結体にピッカース圧子こんを付け、クラックを発生させた状態を図 7(a) に示す。クラックは Al₂O₃ 粒子の粒界を貫通したものや粒界にそって屈曲しているが、その末端は Al₂O₃ 粒子で止まっている。一方、同図 (b) に Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂ 焼結体の場合も示しているが、(Ti, Cr)(C, N, O) の粒界にそって屈曲しているが、クラックは長く伸びている。したがって、Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂-40 wt% Al₂O₃ 焼結体の場合には Al₂O₃ と (Ti, Cr)(C, N, O) 粒との粒界は強く結合しているうえ、Al₂O₃ 粒子は (Ti, Cr)(C, N, O) 粒子より高靱性であることが考えられる。

3.3 Ti(C, N)-20 wt% Cr₃C₂ 系への Al₂O₃ 添加による影響

実験結果を図 2(a), (b), (c), (d) に示している。Ti(C, N)-20 wt% Cr₃C₂- α wt% Al₂O₃ 系における Al₂O₃ 添加の影響は Al₂O₃ 添加量が 10 wt% まで増加するのに従って空隙率が上昇し、10 wt% Al₂O₃ 添加では、0.4 vol% 以上となっている。また、Al₂O₃ の 10 wt% 以上の添加では、抗折力とピッカース硬度の低下をきたしている。

図 6(b) に Ti(C, N)-20 wt% Cr₃C₂-10 wt% Al₂O₃ 焼結体の組織を示す。焼結体中に淡灰色の (Ti, Cr)(C, N, O)、白い炭化クロム相と灰色の Al₂O₃ 相及び黒色の空隙が存在していることが分かる。これらの相の存在は、

図 3(c) に示す X 線回折でも確認できる。炭化クロムは Ti(C, N) に少なくとも 5 wt% は固溶するものの、焼結体中に残存すると蒸気圧が高く、空隙ができやすくなる¹⁾。更に Al₂O₃ を添加すると空隙が増加することから、炭化クロムと Al₂O₃ との幾分かの反応があることが考えられる。したがって、Ti(C, N)-Cr₃C₂-Al₂O₃ 系焼結体は Cr₃C₂ 相が残存しない程度に添加することが良好な焼結体を得るために重要と考えられる。

4. 結 論

Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂- α wt% Al₂O₃, Ti(C, N)-20 wt% Cr₃C₂- α wt% Al₂O₃ ならびに Ti(C, N)- α wt% Al₂O₃ 系に対するホットプレス実験を行い、次のような結論を得た。

(1) Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂- α wt% Al₂O₃ 系焼結体は Al₂O₃ の 30~50 wt% 添加で、空隙率も 0.1 vol% と低く、約 4.2 MPa $\cdot$ m^{1/2} の破壊靱性値、約 700 MPa の抗折力、1850 のピッカース硬さを有する。

(2) 本系焼結体の組成は (Ti, Cr)(C, N, O) と Al₂O₃ からなる。

(3) (Ti, Cr)(C, N, O) と Al₂O₃ との結合は (Ti, Cr)(C, N) 粒同士の結合力より強く、また Al₂O₃ 粒は (Ti, Cr)(C, N, O) 粒より高靱性であるため、Ti(C, N)-5 wt% Cr₃C₂-Al₂O₃ 焼結体の靱性は高いものと考えられる。

文 献

- 1) 金 武経, 渡辺忠彦, 山本秀樹, セラミックス論文誌, 97, 125-30 (1989).
- 2) 渡辺忠彦, 道津 毅, ツールエンジニア, 26, 91 (1985).