研 究

TiC-TiN-Mo₂C-Cr₃C₂ 系複合セラミックスの強靱化現象

(株)不二越 蜂須賀武治

Takeji Hachisuka: Toughening Phenomena in TiC-TiN-Mo₂C-Cr₃C₂ Ceramic Composite.

It had been confirmed in the previous work that 70%TiC-15%TiN-7%Mo₂C-8%Cr₃C₂ ceramic composite showed distinguished sinterability similar to liquid phase sintering alloys. That is to say, the complete dense bodies of the composite can obtain by means of sintering at 1623K. Present study was undertaken to reveal the effect of microstructure on properties of the dense ceramic composite in relation to sintering temperature up to 1873K.

The ceramic composites were strengthened, toughened and hardened with accompanied grain growth according to rise of sintering temperature. Bending strength, fracture toughness and Vickers hardness reached the values of about 780 MPa, 4.65 MPa·m^{1/2} and 24.0 GPa respectively in the specimen sintered at 1823K. The value of strength corresponds to rise of about 300 MPa compared with that of TiC-Cr₃C₂ system.

It was confirmed in fracture test that the composites have the characteristics of easy branching property of cracks and of slow velocity in crack propagation, which resulted remaining of many branched cracks in the specimens after fracture.

Morphology of cracks in fractured specimens elucidated multi-toughening phenomena in the ceramic composite, comprising branching and deflection of cracks and micro-cracking. And, the rise of strength was presumed due to R-curve behaviour.

(Received July 6, 1990)

I 緒 言

Cr₃C₂との複合化¹⁾は、TiCの焼結性を改善し無加圧焼結による完全緻密化を可能にしたが、同時に焼結過程で生成する低次Cr炭化物が金属不純物を固溶・吸収し、高温特性に及ぼす悪影響^{2, 3)}も除去する。この両効果は、立方晶高温相 CrCを溶質物質とするCr₃C₂のTiCへの易固溶機構⁴⁾に基づく。一方、抗折強度は550MPa程度であり、構造材料セラミックスの強度として十分でない。しかし粒成長が強度低下をもたらす¹⁾ため、TiC-Cr₃C₂複合系での強靱化は期待しがたい。

そこで著者は、切削工具開発のための強靱化手段としてTiC-Cr₃C₂系に対するMo₂CとTiNとの同時添加を試み、まずその焼結挙動⁵⁾を検討した。その結果、このTiC-TiN-Mo₂C-Cr₃C₂多元系複合セラミックスは金属不純物に対する固溶・吸収効果を維持したまま、焼結性がさらに向上して1623K焼結で完全に緻密化し、1873K焼結まで良好な緻密度を維持することが確認された。また本多元系では、Mo₂Cが立方晶高温相 γ -MoCを溶質物質としてTiCへ優先固溶し(Ti·Mo)C固溶体を形成するが、この(Ti·Mo)C固溶体の固溶促進効果に基づく TiNの急速な固溶反応が緻密化の主駆動力として機能することによって、焼結性が改善されるという易焼結機構も明らかとなった。

他方、このTiC-TiN-Mo₂C-Cr₃C₂多元系複合セラミックスは、緻密化後の高温焼結により粒成長を伴い強靱化す

ることが確認された。本報ではこの強靱化について、主として現象面からの検討を行なった。

II 試料および実験方法

試料は前報⁵⁾で調製した4元系複合セラミックスである。その配合組成はmass%で70%TiC-15%TiN-7%Mo₂C-8%Cr₃C₂であり、不純物として約 0.8 mass%の鉄族金属を含有する。実験には抗折力試験片を用い、焼結温度との関係で強靱化現象を検討した。各試片は25~100 N/m² (2~8×10⁻¹ mmHg)の弱浸炭性炉内発生ガス雰囲気下で、1623~1873Kの所定温度に7.2ks保持して焼結した。各焼結温度での試片数は8本である。これらの焼結試片はいずれも完全緻密体⁵⁾であり、本質的なポアは存在しない。試片は超硬合金の抗折力試験法に準拠して24×8×4mmの寸法にダイヤモンド砥石で研削し、抗折力試験に供した。クロスヘッド速度は3.3×10⁻⁶ m/s (0.2mm/min)とした。

破断後の試片はHRA硬度を測定後、ラッピングを行なって荷重294Nでピッカース硬度とIP法による破壊靱性を測定した。破壊靱性は Evans and Charlesの関係式⁶⁾を用いて算出した。

本多元系複合セラミックスは抗折力試験で顕著な亀裂分岐(branching)を起すが、亀裂伝播速度が遅いため、破断後の試片に分岐亀裂が残存する。そのため、この残存

分岐亀裂により破壊機構の直接観察ができる。分岐亀裂に関しては光学顕微鏡とSEM像とで詳細に調査し、強靱化現象を亀裂形態から追求した。光顕での分岐亀裂観察には微細な亀裂を鮮明化するため、軽い腐食を行なった。

III 実験結果

焼結温度と抗折力ならびに破壊靱性の関係をFig.1に示す。本試料はTiC-Cr₃C₂系と異なり、緻密化後の高温焼結で強度は上昇し、1823K焼結で784MPaに達した。これは、アルミナ系セラミック工具とほぼ同等の強度である。併示したTiC-Cr₃C₂系¹⁾との対比から明らかなように、Mo₂CとTiNとの同時添加で強度は約300MPa向上した。なお抗折力測定時に、特に高温焼結試片では破断前に負荷速度が明らかに低下する現象がしばしば確認された。これは、まず安定破壊がかなり広範囲に進行し、その後不安定破壊へ移行することを示唆する。破壊靱性も高温焼結で上昇した。なお Photo.1 に示すように、圧痕亀裂は主として粒界を通り、高温焼結試片では粒成長に依存して亀裂の偏向(deflection)が増大する傾向がみられた。しかし、圧痕亀裂に亀裂分岐は認められなかった。

焼結温度と破面の関係をPhoto.2に示す。焼結温度の上昇はかなり顕著な粒成長をもたらすが、本試料では高温焼結試片でも粒界破壊の比率がきわめて大きい。これは、粒成長に伴い粒界破壊からはほぼ完全な粒内破壊へと遷移して強度低下をもたらした TiC-Cr₃C₂系の破壊挙動

Fig.1 Transverse rupture strength and fracture toughness of the dense TiC-TiN-Mo₂C-Cr₃C₂ ceramic composite as a function of sintering temperature.

とは本質的に異なる。この高温焼結試片における粒界破壊の一因には、亀裂伝播速度が遅いことの寄与⁷⁾が考えられる。

焼結温度と硬度の関係をFig.2に示す。一般にきわめて高い硬度を示したが、HRAとHVとは挙動が異なる。すなわち、HRAの焼結温度依存性は比較的小さく、1723K以上の高温焼結でわずかな低下傾向を示した。一方、HVは高温焼結で明らかに上昇し、1823KでHV:24.0GPaに達した。この硬度は、ダイヤモンドおよびCBN焼結体以外の切削工具材料では最高の値である。また、HVの挙動は抗折力の変化と対応する。

Fig.3は種々の多元系複合セラミックスについて、両硬度の関係を求めた結果である。HRA94.5以上では直線関係が成立しなくなる。また、このような高硬度材では特に圧子が損傷し易いが、きわめて微細な圧子のチップングでHRAは低下する。結局、本実験でのHRA測定結果は信頼性に欠けるものと判断した。

Photo.1 Crack deflection profile of Vickers indentation cracks in specimens sintered at noted temperatures. Branching of cracks was not observed.

Fig.2 Hardness in HRA and HV of the ceramic composite as a function of sintering temperature.

Photo.2 Scanning electron fractographies of the ceramic composite tested at room temperature in three-point bending as a function of sintering temperature. Fracture mode is predominantly intergranular even in the specimens sintered at higher temperatures.

Fig.3 Correlation between HRA and HV in various TiC-Cr₃C₂ base ceramic composites in high hardness range.

本試料は抗折力試験での破壊過程で顕著な亀裂分岐を起し、この分岐亀裂が破断後に多数残存することが確認された。試片表面で観察されるその状況をFig.4で説明

Fig.4 Schematic drawing concerning occurrence of crack branching in bending fracture test.

する。張力側(A面)の破壊起点 a で発生した主亀裂が両端部 b および c へ伝播する過程で、亀裂分岐が起る。この分岐亀裂も、分岐を起しながら両端部に向って扇状に伝播する。ただし、破壊起点が端部近傍の場合は、他端に向け同様の分岐を伴って伝播する。一般に破壊起点近傍で発生した分岐亀裂は破断時までに端部へ到達しないが、端部近傍で発生した分岐亀裂は、端部へ到達後、側面(B面)を圧縮側(上面)に向け伸展する。B面の分岐亀裂の多くは、破断時までに上面にまで達しない。このようにして、破断後のA面およびB面に多数の分岐亀裂が残存する。この分岐亀裂の残存は、本試料の亀裂伝播速度が遅く、安定破壊領域が大きいことを立証する現象である。これは、既述の破断前の負荷速度の低下現象と対応する。

破断後の分岐亀裂の一例を Photo.3 および Photo.4

Photo.3 Morphologies of branched cracks in A plane remained after fracture test. The photographs show the cases that fracture began at the center (a) and in the vicinity of the end (b) of the plane, respectively.

Photo.4 Morphology of branched cracks in B plane remained after fracture test.

Photo.5 Remained cracks in upper plane after fracture test, occurred due to compressive stress.

Photo.6 Morphologies of remained branched cracks in relation to sintering temperatures.

に示す。それぞれA面およびB面での残存状況である。Photo.3 の(a)は試片中央、(b)は端部近傍で破壊が開始した例である。Photo.5 は試片上面に残存した圧縮亀裂である。

すべての焼結温度で分岐亀裂の残存が観察された。しかしこの分岐の発生は、緻密化完了時点すなわち1623K焼結試片では少なく、高温焼結での明らかな増加が確認された。その状況を Photo.6 に示す。Photo.7 は高温焼結試片における顕著な亀裂の分岐状況を示した光顕写真である。分岐と同時に、亀裂の偏向ならびに副亀裂の発生も観察される。Photo.8 の高倍率SEM像では、粒界破壊の様相が確認される。また高温焼結試片では、マイクロクラックの発生も確認された。Photo.9 に分岐近傍で観察されたマイクロクラックを示す。マイクロクラックは粒界、それも低次Cr炭化物界面で発生する。発生頻度は比較的小さく、かつ発生領域もかなり不規則であった。そのため、プロセスゾーンの大きさ、あるいはプロセスゾーンウエイクの幅を確認することはできなかった。

上記の結果は、本試料が構造材料セラミックスに要求される二つの本質的特性を具備することを示した。その第一は、亀裂の易分岐性ならびにマイクロクラックの発生である。これは、破壊に際しR-曲線挙動を示す高靱性セラミックスであることを立証する。現在、本試料に関して R-曲線は得られていないが、亀裂の分岐形態から推して、かなり大きい K_{Rc} 値が推測される。第二の点は、常温破壊の亀裂伝播速度がきわめて遅い特性である。その結果、破壊後に分岐亀裂が多数残存する。これは安定破壊領域が大きく、そのため破壊が小規模に抑えられること、換言すれば、Hasselman¹⁾ が提唱した損傷抵抗係数が大きい材料であることを裏付ける現象といえる。さらに、亀裂伝播速度は高温で一層遅くなるものと期待される。これは、高温用構造材料セラミックスにおける破壊予知の可能性を示唆しており、将来セラミックスの信頼性向上に重要な役割を果たすであろう。したがってこの両特性は、高硬度、易焼結性、易加工性、易接合性などの特長と相俟って、この種の金属性多元系複合セラミックスの

Photo.7 Branching of cracks observed in specimens sintered at higher temperatures. Deflection of cracks and sub-cracks are also observed.

Photo.8 SEM photograph of the branched crack in the vicinity of the tip. Crack propagates through intergranular.

Photo.9 Microcracks observed in the vicinity of branchings of cracks in the specimens sintered at 1823K.

構造材料としての将来性を期待させる重要な特性と言える。

IV 考 察

本項では、本試料の強靱化現象について考察する。各試片⁵⁾は緻密焼結体であり、かつ、焼結温度に伴う微構造変化もきわめて単純化できる。すなわち、1623Kでの完全緻密化時点で Mo_2C と TiN とは完全に、また Cr_3C_2 も約85%がマトリックス相へ固溶しており、本実験範囲での Cr_3C_2 ---実質的には CrC ---のマトリックスへの固溶は0.41mol%にすぎない。したがって、マトリックスの組成変化を無視しても、基本的には問題ないと考えられる。これと関連し、各Cr炭化物の構成比率の変化も僅かである。完全緻密化時点で金属不純物の固溶・吸収も完了している。さらに、本試料の強靱化では熱膨張係数が大きいCr炭化物の特長が重要な役割を果たすが、各Cr炭化物の熱膨張係数は比較的近似する。すなわち、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 の熱膨張係数(300~1270K)⁹⁾はそれぞれ11.7, 9.4および $10.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ である。そこで、各Cr炭化物の構成比率変化の影響もここでは無視する。したがって、本実験範囲での微構造変化はマトリックス相とCr炭化物との粒径および粒形に限定されることになる。以上の前提に立つて、本試料を固溶体相であるマトリックスにCr炭化物が分散粒子として分散する単純な粒子分散型複合セラミックスとして取り扱い、その強靱化現象を検討する。

まず、高靱化について考察する。破壊靱性 K_{IC} は次式で表される。

$$K_{IC} = (2E\gamma_e)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、

E : ヤング率

γ_e : 有効破壊エネルギー

E は気孔以外の微構造には不敏感な物質定数である。したがって本試料における高靱化は、 γ_e の増大を意味する。 γ_e は可逆熱力学的表面エネルギー γ_s に加えて不可逆な多くのエネルギー消費を包含するが、これを次式で総括できる。

$$\gamma_e = (\gamma_s + \gamma_p + \gamma_{AE} + \gamma_D + \gamma_{other})\mu \quad (2)$$

ここで、

γ_p : 塑性変形ならびに破面上の塑性層形成エネルギー

γ_{AE} : 亀裂進展に伴う音の発生に消費されるエネルギー

γ_D : 亀裂の運動エネルギー、または振動、光、熱などとして消費されるエネルギー

γ_{other} : その他の因子により消費されるエネルギー

μ : 破面が平坦でないことを補正する係数

セラミックスでは、主として γ_{other} と μ とが微構造に

左右されると考えられており、 γ_{other} はさらに微構造に係わる種々の寄与に細分される。

$$\gamma_{other} = \gamma_{po} + \gamma_{gb} + \gamma_{mc} + \gamma_t \quad (3)$$

ここで、

γ_{po} : 気孔の寄与

γ_{gb} : 粒界の寄与

γ_{mc} : マイクロクラックの寄与

γ_t : 分散粒子の変態の寄与

本試料の場合、 γ_{po} と γ_t に関しては無関係である。したがって本試料の高靱化には、粒界とマイクログラックの寄与が考えられる。

本粒子分散型複合セラミックスにおいて、粒界の寄与が期待されるエネルギー吸収機構として、亀裂先端と分散相との相互作用では亀裂のピン止め(pinning)^{10, 11)}、湾曲(bowing)¹²⁻¹⁴⁾、偏向¹⁵⁻¹⁷⁾および分岐^{18, 19)}が、またプロセスゾーン内での誘起現象ではマイクログラッキング^{18, 20-24)}が挙げられるが、本実験で亀裂のピン止め現象は観察されなかった。Photo. 10は粗大な凝集Cr炭化物を貫通する亀裂伝播の例であるが、このような粗大粒子でもピン止め現象はほとんど認められなかった。

また、湾曲による吸収エネルギー γ_e に関しては、次式の関係¹²⁾が存在する。

$$\gamma_e = \gamma_s + F(D)T/d \quad (4)$$

ここで、

γ_s : マトリックスの破壊エネルギー

T : 線張力

Photo.10 The branched cracks passing through aggregated large grain of chromium carbide without pinning.

d: 粒子間距離

F(D): ピン止め程度を表す関数

すなわち、 γ は粒子間距離の逆数に比例して増加する。この関係は、粒成長に伴う本試料の高靱化における寄与を否定する。

Photo.11 は破面の低倍率SEM像である。高温焼結試片では、微細な亀裂分岐に対応した破面上での複雑な凹凸が観察された。これは、(2)式の μ 値の増大を裏付ける。

以上の考察から、本試料の高靱化は亀裂の分岐、偏向ならびにマイクロクラッキングを主要な高靱化機構とするマルチタフニング現象であると結論される。

上記の各エネルギー吸収機構には、マトリックスと分散相の熱膨張係数の差に起因する境界微視応力が密接に関与する。しかも、一定量の分散粒子を含有する粒子分散型複合セラミックスにおいて、冷却過程で発生する局所的な微視応力の大きさは、粒径²⁵⁾ と温度差に比例する。さらに、粒形の寄与が付加される。Photo.12 は粗大な低次Cr炭化物凝集粒子の周辺に冷却過程で発生した亀裂であるが、Cr炭化物粒形が複雑な場合(b)、複雑な亀裂発生が見られる。これは、低次Cr炭化物のマトリックス相粒界への伸長⁶⁾ が亀裂分岐を助長することを示唆する。したがって、高温焼結ほど上記エネルギー吸収機構の発生が促進されるものと推考される。ただし、圧痕亀裂に分岐ならびにマイクロクラックの発生は認められないから、Fig.1 に示した靱性上昇にこの両破壊エネルギー吸収機構の寄与はほとんど含まれないものと考えられる。

つぎに、高強度化について考察する。表面あるいは内

Photo.11 SEM photograph in low magnification of a fracture surface of the ceramic composite sintered at higher temperature. This shows unevenness of the crack surface corresponding to branchings and deflections of cracks.

部の微小亀裂の成長による脆性材料の破壊条件は、次式で表される。

$$\sigma_f = K_{IC} / Y \cdot C^{1/2} \quad (5)$$

ここで、

σ_f : 破壊強度

K_{IC} : 破壊靱性

C: 不安定破壊が生ずる際の臨界亀裂寸法

Y: 微小亀裂の形状因子(無次元の定数)

本実験範囲では、Yはほぼ一定と考えられる。また、 K_{IC} の変化は既述の通りである。したがって、本試料における基本的な高強度化機構はCの寄与によって決まる。

従来の研究によれば、粒子分散型複合セラミックスにおける強化理論は、Hasselman²⁶⁾ と Lange¹²⁾ との両理論に大別することができる。前者は分散粒子の粒子間距離がCを制限するため強度が上昇するというものであり、この理論では、Cr炭化物の粒子間距離の短縮が前提となる。しかし、高温焼結に伴う粒成長はこの前提を否定する。すなわち、本試料における強度上昇にCは寄与していないと考えられる。

したがって本試料の高強度化は、進展する亀裂と分散粒子との相互作用による破壊エネルギーの上昇が高強度化をもたらすとするLangeの理論、換言すれば、R-曲線挙動に基づく強度上昇であろうと推考される。既述の抗折力試験における負荷速度の低下現象は、この強化機構を

Photo.12 Cracks around the aggregated large grain of chromium carbide, occurred in cooling due to the mismatch of thermal expansion coefficient between matrix and the dispersed phase. Irregular shaped grain (b) facilitates the occurrence of many cracks.

裏付ける。

V 結 論

TiC-Cr₃C₂系に対するMo₂CとTiNとの同時添加によって、1623K焼結での完全緻密化が実現した。本研究では、この易焼結性TiC-TiN-Mo₂C-Cr₃C₂多元系複合セラミックスの緻密焼結体における強靱化現象を焼結温度との関係から検討し、以下の結果を得た。

(1) 本多元系複合セラミックスは、緻密化後の高温焼結で粒成長を伴って強靱化する。すなわち、1823K焼結で抗折力は約180MPa上昇し、784MPaに達した。これは、TiC-Cr₃C₂系に比べ、約300MPaの強度改善に相当する。また、破壊靱性も高温焼結で約1.4倍となり、4.65MPa·m^{1/2}を示した。

(2) 硬度も高温焼結で上昇し、1823K焼結でHv:24.0GPaに達した。これは、切削工具用セラミックスとしてきわめて優れた高硬度である。

(3) 本複合セラミックスは破壊に際し、亀裂の顕著な易分岐性を有することが確認された。これは、R-曲線挙動を示す強靱性セラミックスであることを立証する。しかも、亀裂伝播速度が遅く、破断後に分岐亀裂が多数残存する。この両特性は、この種の金属性多元系複合セラミックスの将来性を期待させる重要な特性である。

(4) 残存分岐亀裂の形態から、本複合セラミックスの高靱化は亀裂の分岐、偏向およびマイクロクラッキングを主要な高靱化機構とするマルチタフニング現象であり、強度の上昇はR-曲線挙動に基づくものと推論された。ただし、本実験結果が示した破壊靱性の上昇には、亀裂分岐ならびにマイクロクラッキングの寄与はほとんど含まれないものと考えられる。

文 献

- 1) 蜂須賀：粉体および粉末冶金，37(6)(1990)，861.
- 2) D. Das, K.S. Mazdhyasni and H.A. Lippsitt: J. Amer. Cer. Soc., 65(1982), 104.
- 3) A.P. Katz, H.A. Lippsitt, T. Mah and M.G. Mendiratta: J. Matter. Sci., 18(1983), 1983.
- 4) 蜂須賀：粉体および粉末冶金，37(4)(1990)，556.
- 5) 蜂須賀：粉体および粉末冶金，(投稿中)
- 6) A.G. Evans and E.A. Charles: J. Amer. Cer. Soc., 59(1976), 371.
- 7) 西田, 西川: 窯業協会誌, 89(1981), 544.
- 8) D.P.H. Hasselman: J. Amer. Cer. Soc., 46(1963), 535.
- 9) 高融点化合物便覧，日・ソ通信社，和歌山(1977).
- 10) D.J. Green: J. Amer. Cer. Soc., 66(1983), C5.
- 11) R. Morena, K. Niihara and D.P. Hasselman: J. Amer. Cer. Soc., 66(1983), 221.
- 12) F.F. Lange: Phil. Mag., 22(1970), 983.
- 13) C.N. Ahlquist: Acta Metall., 23(1975), 239.
- 14) D.G. Green, P.S. Nicholson and J.D. Embury: J. Mater. Sci., 14(1979), 1413.
- 15) K.T. Faber and A.G. Evans: Acta Metall., 31(1983), 577.
- 16) K.T. Faber and A.G. Evans: J. Amer. Cer. Soc., 66(1983), C94.
- 17) 鈴木：第4回高温材料基礎討論会講演要旨集(1984)，31.
- 18) R.W. Rice, K.R. McKinney, C.C. Wu, S.W. Freiman and W.J.M. Donough: J. Mater. Sci., 20(1985), 1392.
- 19) F.F. Lange: Fracture Mechanics of Ceramics. vol. 2. R.C. Bradt Eds. Plenum Press. (1974), 599.
- 20) F.F. Lange: J. Mater. Sci., 10(1975), 314.
- 21) N. Claussen: J. Amer. Cer. Soc., 59(1976)49.
- 22) N. Claussen, J. Steeb and R.F. Pabst: Amer. Cer. Soc. Bull., 56(1977), 559.
- 23) D.J. Green: J. Amer. Cer. Soc., 64(1981), 138.
- 24) 岡田, 広崎：第5回高温材料基礎討論会講演要旨集(1985), 17.
- 25) A.G. Evans: J. Amer. Cer. Soc., 65(1982), 127.
- 26) D.P.H. Hasselman and R.M. Fulrath: J. Amer. Cer. Soc., 49(1966), 68.