

## 研究論文

## 炭窒化チタンサーメットの組成の検討による特性の向上

高橋直哉\*<sup>1</sup>

## Improvement of Properties of Titanium Carbonitride Cermets by Examining the Composition

Naoya TAKAHASHI\*<sup>1</sup>Seto Ceramic Research Institute<sup>1</sup>

炭窒化チタンサーメットの用途拡大のため、原料組成や製造方法を検討し、焼付きの低減や耐酸化性の向上を図った。既存の炭窒化チタンサーメットについて、顕微鏡観察および熱重量測定(TG)から、金属の結合材が多く含まれると耐酸化性が低くなり、ひび割れや剥離といった不具合が起りやすくなることが示唆されたため、結合材の量を減らした組成で試作を行った。試作品について電子顕微鏡(SEM)観察およびTG分析を行い、耐酸化性の向上を確認した。

## 1. はじめに

炭窒化チタン(TiCN)サーメットは、非酸化物セラミックスであるTiCおよびTiNを、金属の結合材とともに焼結させた複合材料であり、硬度や靱性、潤滑性、耐熱性に優れている<sup>1)</sup>。これらの特性のうち、特に硬度を活かして、TiCNサーメットは主に切削加工用の工具の材料として用いられているが、潤滑性や耐熱性の高さから、金型の材料としても有用であると期待される<sup>2)</sup>。実際にTiCNサーメットは鉄線用ガイドロールや伸線ダイスとして用いられているが、金属の熱間加工においては加工対象の金属の付着(焼き付き)や、酸化による脆化が起るため、適用できる金属の種類や工程は限られている。

そこで本研究においては、TiCNサーメットの用途拡大を目指して、現行のTiCNサーメットの使用中に起る不具合や耐酸化性について調査を行い、その結果をもとに原料組成を検討し、焼付きの低減や耐酸化性の向上を図った。

## 2. 実験方法

## 2.1 既存のTiCNサーメットの表面観察および耐酸化性評価

鉄線用ガイドロールとして使用済みの、表1の組成のTiCNサーメットAの表面を光学顕微鏡および電子顕微鏡((株)日立製作所 S-2360N)によって観察した。原料のうち、SUS(17-4PH)は表2に示す組成のものである。また、同じTiCNサーメットAの未使用品について、3mm角に切り出した試料を用いて、大気雰囲気下にお

いてTG(RIGAKU ThermoPlus EVO TG8120)による耐酸化性の評価を行った。

## 2.2 TiCNサーメットの組成検討および作製、耐酸化性評価

表3に示すように、B~Eの4通りに加えて、焼結性を上げ、高温強度を高める効果があるとされるTaCを添加した組成FのTiCNサーメットの試作を行った。原料粉末を計量し、助剤としてジエチレングリコールを添加し、エタノールを溶媒とした湿式でポットミルによる粉碎・混合を行った。ポットはステンレス製のものを使用し、粉碎メディアはTiCNサーメット製のものを用いた。乾燥させて得た顆粒を一軸プレス(25MPa)で円板状に成形し、さらに冷間等方加圧(CIP)で200MPaの加圧を行った。得られた成形体を窒素雰囲気下で脱脂(300°C 2h→500°C 3h→900°C 3h)した後、アルゴン雰囲気下で焼成(1570°C 2h)した。得られたサーメットについて、表面を研磨の上、電子顕微鏡によって観察した。加えて、2.1と同様に3mm角に切断した試料を用いてTGによる耐酸化性の評価を行った。

表1 TiCNサーメットAの組成(wt%)

	A
TiCN(日本新金属)	74
SUS(17-4PH)	4
Ni	12
Mo2C	10

\*1 産業技術センター 瀬戸窯業試験場 セラミックス技術室 (現技術支援部 瀬戸窯業試験場 セラミックス技術室)

表2 SUS(17-4PH)の組成

成分	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Nb	Fe
wt%	0.04	0.75	0.2	0.01	0.01	16.5	4.0	4.0	0.3	74.4

表3 試作品 TiCN サーメット B~F の組成(wt%)

	B	C	D	E	F
TiCN	94	94	92	92	87
SUS	4	6	6	8	6
Ni	2	0	2	0	2
TaC	0	0	0	0	5

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 使用済み TiCN サーメットの表面観察および耐酸化性評価

##### 3.1.1 使用済み TiCN サーメットの表面観察

鉄線用ガイドロールとして使用済みの TiCN サーメット A の表面について、光学顕微鏡によって観察して得られた像を図 1 に示す。また、図 2 は同じサーメット A を走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察して得られた像である。どちらの像からも、平滑な表面に亀甲状のひび割れが生じており、これに沿ってサーメット表面の剥離が起こっている様子が確認された。

ひび割れについては、使用中において高温になり、表面が酸化して膨張、脆化することが原因の一つと推測されるため、大気雰囲気下の TG による耐酸化性の評価を行った。図 3 に温度と重量増のグラフを示す。800℃での重量増は 0.21% であるが、これより高温になると酸化が急激に進み、900℃では 0.57%、1000℃では 2.9% の



図1 光学顕微鏡による使用済み TiCN サーメット A の表面観察

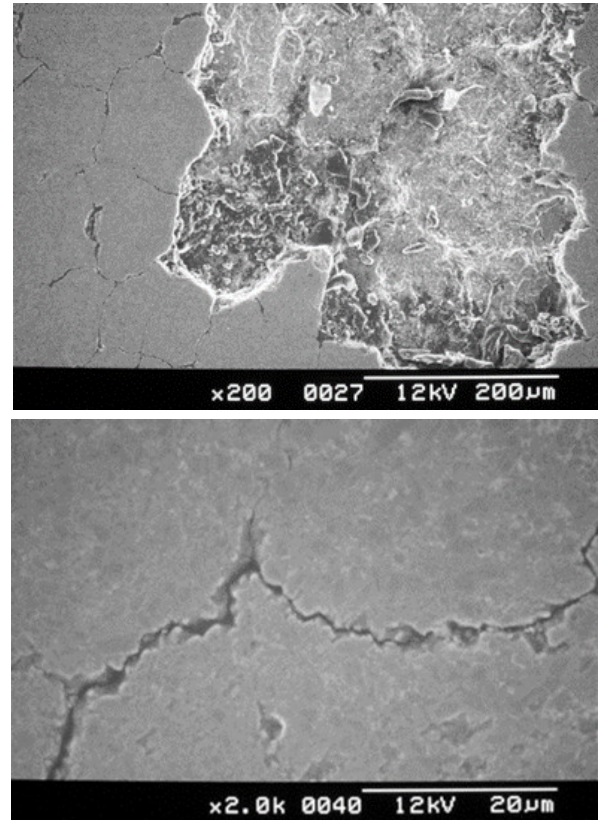


図2 使用済 TiCN サーメット A の SEM 観察像

重量増が観測された。加工中の鉄線の温度は 800~900℃程度であることから、サーメット表面は使用中に酸化されるものと考えられる。

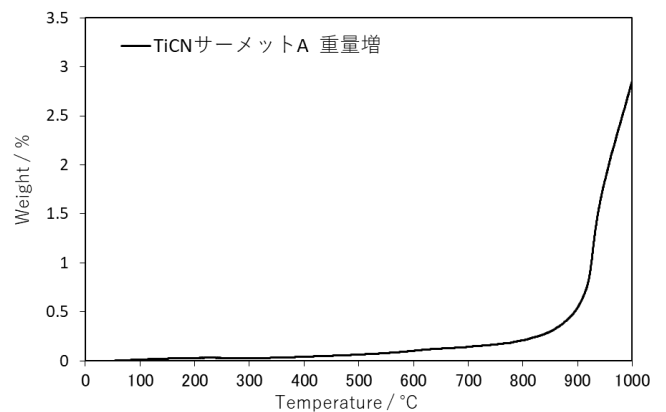


図3 TGによる耐酸化性評価(TiCN サーメット A)

##### 3.1.2 試作品の TiCN サーメットの耐酸化性評価

3.1.1 の結果より、金属を結合材として 16% 含む TiCN サーメット A は、使用中に表面が酸化し、ひび割れ、剥離を生じることが示唆された。また先行研究<sup>3)</sup>により、金属の結合材が多いと加工中の焼き付きが起こりやすくなることが明らかになっているが、サーメットと

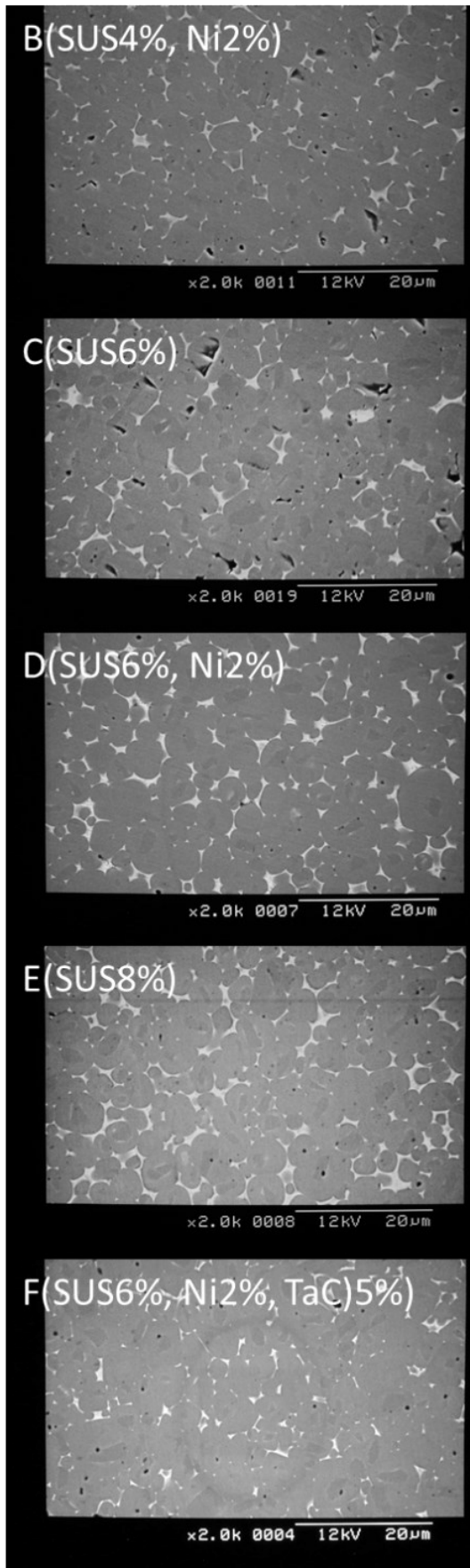


図4 試作 TiCN サーマットの SEM 観察

加工対象の金属の親和性が高いことは、使用中の表面の剥離にもつながる<sup>3)</sup>。そこで、結合材の金属を減らした組成で TiCN サーマットを試作し、耐酸化性の向上や剥離の防止を図った。表3の組成の TiCN サーマット B~F を作製し、表面を研磨して電子顕微鏡(SEM)観察して得られた像が図4である。

SEM 画像において、球状の粒子は TiCN、粒子の間に存在する白い部分は結合材、黒い部分は空隙である。結合材の金属を 8%含む TiCN サーマット D, E, F については、空隙が少なく、緻密な構造となっていた。これらと比較して、結合材が 6%と少ない TiCN サーマット B および C は空隙が多く、一部大きな空隙が存在していた。

また、TiCN サーマット B~F の TG 分析結果を図5に示す。組成 B~E の TiCN サーマットは同程度の重量増を示したが、その中では SUS を 8%含む組成 E が最も大きく増量していた。また、結合材が SUS のみ(C, E)の TiCN サーマットと比較すると、Ni を含むもの(B, D)のほうが重量増を抑えられていた。さらに、TaC を含む組成の TiCN サーマット F は大幅に重量増が小さく、高温における耐酸化性が高いと考えられる。

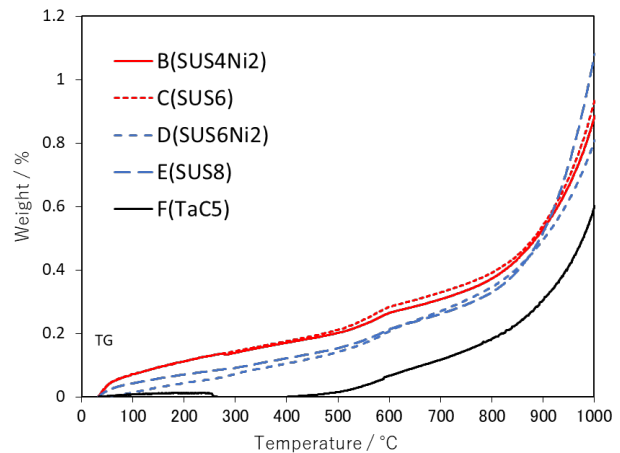


図5 試作 TiCN サーマットの TG 分析

SEM および TG による評価の結果、TaC を 5%含む TiCN サーマット F は、緻密な構造かつ耐酸化性が高いことが判明した。空隙は TiCN 粒子の脱落の原因となり、酸化は表面の脆化や剥離を招くと考えられるため、TiCN サーマット F は金属の熱間加工に用いられた場合に表面の劣化が起こりにくいと予想される。

#### 4. 結び

金属を 16%含む既存の TiCN サーマットについて、TG 分析および使用済み製品の顕微鏡観察を実施したところ、金属の熱間加工中に酸化が起こり、表面のひび割

れや剥離が生じることが示唆された。これを受けて、結合材の金属の少ない組成の TiCN サーメットを試作し、SEM による構造の観察および TG による耐酸化性の評価を行った。結合材の金属を 6%まで減らした TiCN サーメットは空隙が多かったが、8%のものは緻密な構造となっていた。耐酸化性については、結合材を SUS のみとするよりも Ni を含むもののほうが優れており、さらに TiCN の一部を TaC に置き換えたものは最も高温時の増量が抑えられていた。結合材の金属が少なく、緻密で耐酸化性の高い TiCN サーメットは、高温において従来の製品と比較して高い耐久性をもつと考えられる。

今回は表面構造と耐酸化性の評価のみ行ったが、今後は機械的強度や金属の焼き付きに対する耐性を評価することで、実用性を評価していく必要がある。

### 文献

- 1) Y. Peng, H. Miao, Z. Peng: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **39**, 78(2013)
- 2) 安部洋平, 森謙一郎, 畑下文裕, 柴孝志, W. Daodon: 塑性と加工, **56(658)**, 972(2015)
- 3) 高橋直哉: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **12**, 60(2023)