

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月31日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560738

研究課題名（和文） Ti₃SiC₂結合相を有する高靱高硬度TiC-SiC系セラミックスの開発研究課題名（英文） Development of high-fracture-toughness and high-hardness TiC-SiC ceramics with Ti₃SiC₂ binder phase

研究代表者

泰松 斉 (TAIMATSU HITOSHI)

秋田大学・工学資源学研究科・教授

研究者番号：60125721

研究成果の概要（和文）：高硬度、高靱性のセラミックスを開発することを目的に、BN, Ti, TiC, SiC および TiC、SiC、TiSi₂ を原料にした反応性加圧焼結を用いて、TiC 基硬質セラミックスの合成と緻密化を行った。BN, Ti, TiC, SiC 原料では Ti(C, N)-TiB₂-Ti₅Si₃C_x セラミックスが合成された。このセラミックスの硬さは 20 GPa 以下であった。0.5TiC-0.5SiC-(0.05～0.15)TiSi₂ の原料組成の TiC-SiC-Ti₃SiC₂ セラミックスは、焼結性と機械的性質においてともに優れ、硬さ 21～22 GPa、破壊靱性値 6 MPa m^{1/2} であった。

研究成果の概要（英文）：To develop high-hardness and high-fracture-toughness ceramics, TiC-based ceramics were synthesized and consolidated by reaction hot-pressing of BN-Ti-TiC-SiC or TiC-SiC-TiSi₂ powder mixtures. For BN-Ti-TiC-SiC powder mixtures, Ti(C, N)-TiB₂-Ti₅Si₃C_x were synthesized. These ceramics had hardness values below 20 GPa. For 0.5TiC-0.5SiC-(0.05-0.15)TiSi₂ powder mixtures, dense TiC-SiC-Ti₃SiC₂ ceramics were produced. These ceramics showed good sinterability and were excellent in mechanical properties: hardness 21-22 GPa and fracture toughness 6 MPa m^{1/2}.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
21年度	1,800,000	540,000	2,340,000
22年度	900,000	270,000	1,170,000
23年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：粉末冶金

1. 研究開始当初の背景

工具材料には基本的に硬さと強度が求められる。特に、高速かつ高精度機械加工を行うための高性能工具においては、刃先の温度上昇を抑えるために、高い熱伝導性が求められる。硬度、強度、ヤング率、熱伝導性に優れている WC-Co 超硬合金は、高性能工具材料の代表であり、その需要は世界中で益々高まっ

ている。しかし、近年の資源国の囲い込み政策により、W と Co を長期安定的に確保することは次第に困難になってきている。WC-Co 超硬合金に次いで高性能な工具材料は、TiC-Ni サーメットである。この材料は超硬合金に比べて資源的制約が少なく、硬さにおいて優れるが、強度と熱伝導性において劣っている。このため、WC-Co 超硬合金に代替でき

るような材料を開発するためには、TiCに他の資源的制約の少ない高硬度物質であるSiCやTiB₂および高靱性物質であるTi₃SiC₂を組み合わせ、複合化する必要がある。

2. 研究の目的

TiCはWCよりも硬さに優れるが、強度と熱伝導性において劣っている。このことが、TiC-Ni サーメットとWC-Co 超硬合金との本質的な差を生んでいる。それに対して、SiCは、強度の点ではWCよりかなり劣るが、TiCよりは優れる。また、SiCは、熱伝導性においてはWCよりも4倍以上優れる極めて高熱伝導性の材料である。TiB₂は非常に高硬度でTiCより熱伝導性に優れる。したがって、TiCにSiCやTiB₂を添加することは、熱伝導性を高めるうえで大きな効果が期待できる。

TiC-Ni サーメットの場合は、Niをかなり添加して靱性を向上させているが、TiC+SiCでは、多量のNiを添加するとSiCが分解してしまうので、Ni添加での実用化は難しい。そこで本研究では、低Coの超硬合金に代替可能な靱性と熱伝導性を有する資源的制約の低い高性能工具材料の開発を目的に、高靱性なマシンブルセラミックスとして知られるTi₃SiC₂をTiC基セラミックスに対する結合相として添加し、TiC基セラミックスを高靱化することを検討する。

3. 研究の方法

(1) BN, Ti, TiC, SiC との反応による合成

出発原料としてBN, Ti, TiC, SiCの各粉末を用いた。2BN + (2x + 3)Ti + xTiC + xSiC (x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9)の組成になるように、粉末をアルコール添加の湿式ボールミルで混合し、乾燥後、混合粉末をグラファイトダイスに入れ、通電加圧焼結装置を用いて、1500 °C (x = 0.7 以上) または 1600 °C (x = 0.5 以下) で焼結した。得ら

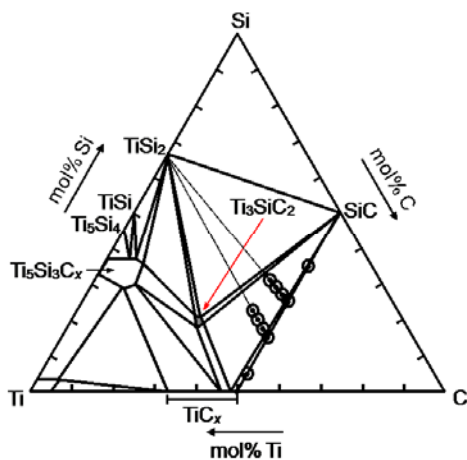


図1 Ti-Si-C 3元系状態図 (1200 °C) と実験点。

れた焼結体は、研削、研磨を行い、評価のための試料とした。焼結体の組織学的な評価は、アルキメデス法による密度測定、X線回折による生成物の同定、EPMAによる組織観察と生成物の分析によって行い、機械的性質の評価は、ビッカース硬さ測定、超音波法によるヤング率測定、押し込み試験による破靱性値の測定によって行った。

(2) TiC, SiC, TiSi₂ との反応による合成

出発原料として、TiC, SiC, TiSi₂の各粉末を用いた。これら粉末を図1の実験点 ((1-x)TiC-xSiCの場合 x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, xTiC-(1-x)SiC-yTiSi₂の場合 x = 0.5, 0.7, y = 0.03, 0.05, 0.1, 0.15) になるように、(1)の場合と同様に混合し、通電加圧焼結装置を用いて、1500~1800 °Cの温度で焼結した。得られた焼結体は、(1)と同様の評価を行った。

4. 研究成果

(1) BN, Ti, TiC, SiC との反応による合成

図2に出発原料 2BN + (2x + 3)Ti + xTiC + xSiC を焼結した時のxによる生成物の変化を示す。生成物として、Ti(C, N), TiB₂, Ti₅Si₃C_yのみが存在し、目的とするTi₃SiC₂は生成しなかった。xの増加とともにTiB₂は減少し、Ti(C, N)とTi₅Si₃C_yは増加した。xが0.3以上では、焼結中に融液生成の跡が認められ、焼結後に内部に細かいクラックが多量に発生していた。緻密な焼結体はxが0.2以下で得られた。

xが0.05~0.2の時の焼結体のヤング率は、490~510 GPaで、x=0の時(TiB₂-2TiN)の454 GPaに比べて高い値を示した。この組成の硬さは16.5~17.0 GPaで、破靱性値は4.2~6.6 MPa m^{1/2}で、x=0.2の時に硬さと靱性が最も優れていた。x=0.2の機械的性質は代表的な硬質セラミックスであるTiCに比べて、硬さでは劣るが、ヤング率と靱性においては優れていた。

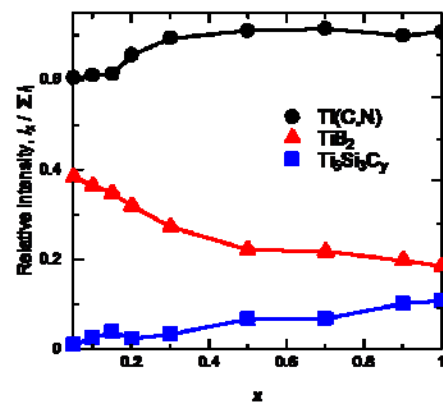


図2 2BN-(2x+3)Ti-xTiC-xSiCの焼結体の相対強度のxとの関係

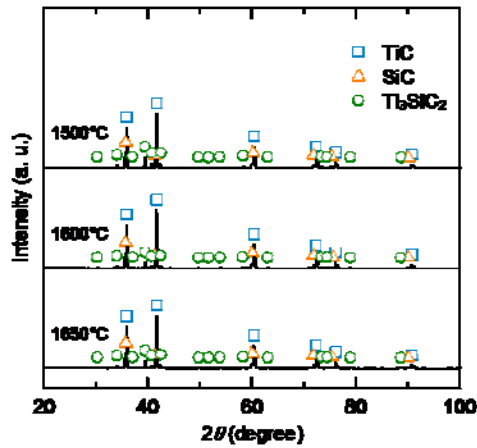


図3 0.7TiC-0.3SiC-0.05TiSi₂のX線回折パターン。

(2) TiC、SiC、TiSi₂との反応による合成
 図3に出発原料0.7TiC-0.3SiC-0.05TiSi₂の場合の焼結後のX線回折パターンを示す。いずれの温度でも、TiC、SiC、Ti₃SiC₂のみが認められた。0.5TiCの場合も同様であった。したがって、焼結中に以下の反応が完全進行し、想定通り、TiC-SiC-Ti₃SiC₂セラミックスが合成できている。

$$0.5\text{TiC} + 0.5\text{SiC} + x\text{TiSi}_2 = \left(0.5 - \frac{7x}{2}\right)\text{TiC} + \left(0.5 + \frac{x}{2}\right)\text{SiC} + \frac{3x}{2}\text{Ti}_3\text{SiC}_2 \quad (1)$$

$$0.7\text{TiC} + 0.3\text{SiC} + x\text{TiSi}_2 = \left(0.7 - \frac{7x}{2}\right)\text{TiC} + \left(0.3 + \frac{x}{2}\right)\text{SiC} + \frac{3x}{2}\text{Ti}_3\text{SiC}_2 \quad (2)$$

図4に1800°Cで焼結したTiC-SiC焼結体の微細組織を示す。0.5SiCまでは緻密であるが、0.7SiC以上では気孔が多くみられるようになる

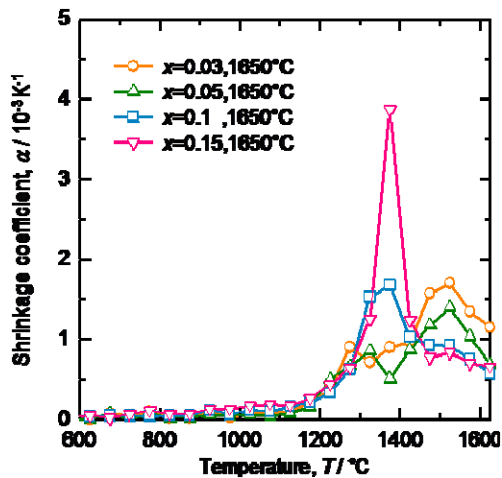


図6 0.5TiC-0.5SiC-xTiSi₂の昇温時の収縮係数。

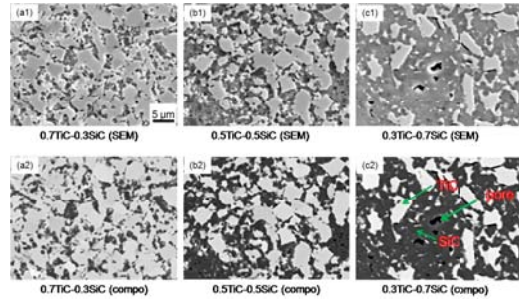


図4 1800°Cで焼結したTiC-SiC焼結体の微細組織。

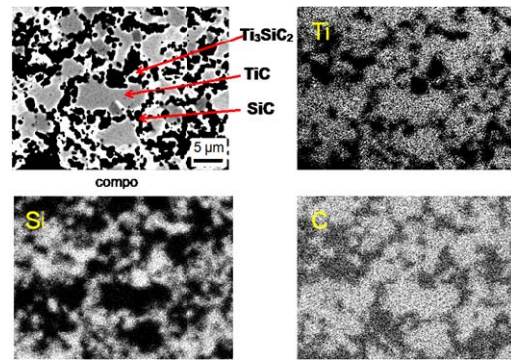


図5 1650°Cで焼結した0.7TiC-0.3SiC-0.1TiSi₂の微細組織とその特性X線像。

った。TiC-SiCの場合は、1700°C以下では緻密なものでは得られなかったが、TiC-SiC-xTiSi₂の場合は1650°Cで緻密に焼結していた。

図5に0.7TiC-0.3SiC-0.1TiSi₂の微細組織とその特性X線像を示す。Ti₃SiC₂は図中の白い部分で、TiCを取り囲むように、TiCとSiCの界面に生成していた。

TiC-SiC-Ti₃SiC₂セラミックスのヤング率は緻密なTiC-SiCのヤング率より若干低く、約430 GPaで、xによる変化はなかった。

図6に0.5TiC-0.5SiC-xTiSi₂の昇温過程で

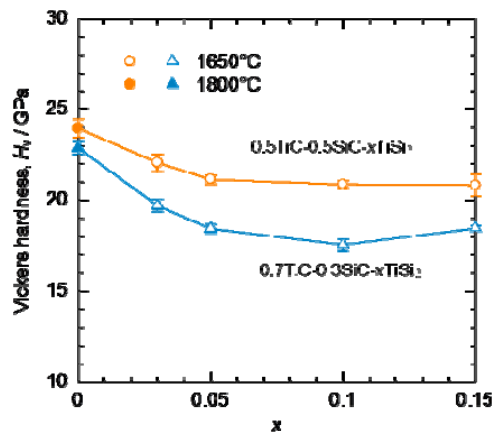


図7 TiC-SiC-xTiSi₂の焼結体のビッカース硬さ。

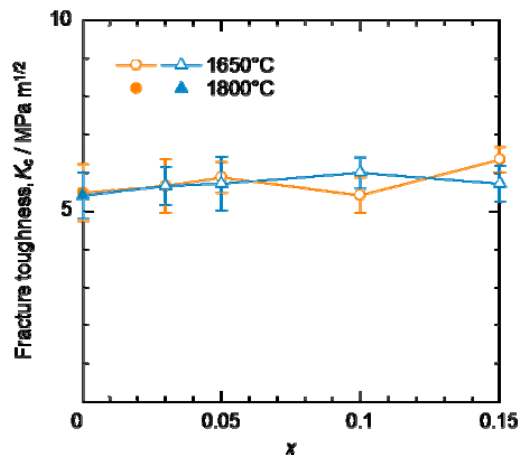


図 8 TiC-SiC- x TiSi₂ の焼結体の破壊靱性値。

の収縮を収縮係数の変化で表す。いずれの場合も、1350~1400°C で第 1 回目の大きな収縮があり、次いで、1500 °C 付近で第 2 回目の収縮があった。第 1 回目の収縮は、これまでの研究で、TiSi₂ が融解して Ti₃SiC₂ が生成することに伴うものであることが知られている。液相の生成によって、隙間が充てんされて大きな収縮が起きると考えられ、TiSi₂ の添加量が多いほど収縮量が大きいこととよく対応している。Ti₃SiC₂ は高温で塑性変形しやすいため、第 2 回目の収縮は Ti₃SiC₂ の塑性変形に伴うものと考えられる。

図 7 に TiC-SiC- x TiSi₂ の焼結体のビッカース硬さを示す。0.7TiC 系に比べて 0.5TiC 系の方が硬く、21~22 GPa と非常に高い値を示した。

図 8 に TiC-SiC- x TiSi₂ の焼結体の破壊靱性値を示す。TiC-SiC 焼結体に比べると、TiC-SiC- x TiSi₂ の焼結体の方が破壊靱性値が少し高くなる傾向があった。このような性質が現れるのは、靱性に優れた Ti₃SiC₂ が生成するためであると思われる。

(3) まとめ

BN, Ti, TiC, SiC との反応による合成では、目的とする Ti₃SiC₂ は生成しなかった。x が 0.2 以下の場合に、1600 °C で緻密な Ti(C, N)-TiB₂-Ti₅Si₃C_x 組成の焼結体が得られた。TiB₂-TiN 焼結体に比べて、焼結性、破壊靱性値に優れていたが、硬さに関しては目標とする 20 GPa 以上のものは得られなかった。

TiC, SiC, TiSi₂ との反応による合成では、TiC と SiC の粒界に Ti₃SiC₂ が生成し、TiC-SiC の場合よりずっと低い 1650°C で TiC-SiC-Ti₃SiC₂ セラミックスが緻密に焼結できた。TiSi₂ の添加に伴って、硬さは低下するが、0.5TiC 系は 21~22 GPa で、TiC-SiC よりもわずかに低いだけで、非常に高かった。破壊靱性値は TiC-SiC よりも高かった。

0.5TiC-0.5SiC-(0.05~0.15)TiSi₂ の組成は、焼結性と機械的性質においてともに優れ、硬さ 21~22 GPa、破壊靱性値 6 MPa m^{1/2} で、セラミック系では非常に優れた硬質材料といえる。実用面では、バインダーレス超硬合金に対抗するためには 7 MPa m^{1/2} 程度の破壊靱性値が必要で、もう少し靱性を高める必要があるが、その強度が要求されない用途では、この組成で実用可能であると考えられる。

本研究で合成した Ti(C, N)-TiB₂-Ti₅Si₃C_x および TiC-SiC-Ti₃SiC₂ セラミックスは、これまで合成されたことはなく、機械的性質も調べられたことがない。したがって、得られた成果は、学問的な面でも今後の硬質セラミック材料の開発に重要情報を与える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① 泰松 斉、チタン系およびタングステン系硬質セラミック材料の開発研究、査読無、大阪冶金学会誌、51 号、2011、3-7

[学会発表] (計 3 件)

① 泰松 斉、中下弥緒、菅原和久、杉山重彰、通電加圧焼結による TiB₂-Ti(C, N) 系複合体の合成とその機械的性質、日本金属学会、2009、9、17、京都大学(京都)

② 白 賢君、橋本林娜、杉山重彰、仁野章弘、菅原和久、泰松 斉、通電加圧焼結による TiC-SiC セラミックスの合成とその機械的性質、日本金属学会、2010、9、27、北海道大学(札幌)

③ 泰松 斉、仁野章弘、菅原和久、橋本林娜、杉山重彰、TiC-SiC-Ti₃SiC₂ 系セラミックスの合成と機械的性質、日本金属学会、2011、11、7、沖縄コンベンションセンター(宜野湾)

[図書] (計 1 件)

① 杉山重彰、泰松 斉、TIC出版、パルス通電場プロセス総説集(第 7 章 第 2 節 硬質材料 II)、2010、199-208 (340 頁)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

泰松 斉 (TAIMATSU HITOSHI)

秋田大学・工学資源学研究科・教授

研究者番号：60125721

(2) 研究分担者

仁野 章弘 (NINO AKIHIRO)

秋田大学・工学資源学研究科・助教

研究者番号：80451649