

研究論文

炭窒化チタンサーメットに対するアルミニウム焼付きの原因の解明

および対策方法の探索

高橋直哉^{*1}

Elucidation of the Mechanism of Aluminum Soldering on TiCN Cermet and Development of Countermeasure

Naoya TAKAHASHI ^{*1}Seto Ceramic Research Institute^{*1}

炭窒化チタンサーメットに対するアルミニウムの付着(焼付き)について原因の解明を試み、さらにその結果を受けて試作を行った。アルミニウムが付着したサーメットの電子顕微鏡観察と元素分布の解析により、焼付きはサーメット中の金属成分とアルミニウムとの反応が原因であることを解明した。金属成分の量を変えてサーメットを作製したところ、金属の量が少ない組成のものでは従来と比較して溶融アルミニウムの付着が低減された。

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 及び 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、靱性、潤滑性や耐熱性に優れている¹⁾。これらの特長のうち、特に硬度を生かして、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。また、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ている²⁾。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。しかし、これをアルミニウムの押出ダイスとして用いようとすると、押し出された製品に線状の傷(ダイライン)が発生してしまう。これは TiCN サーメット表面へのアルミニウムの焼付き(付着)が原因であると考えられている。このため、アルミニウム用金型の材料として、TiCN サーメットはコストに見合わないため、使用されていない。

しかしながら、TiCN サーメットに対するアルミニウム焼付きの原因は明らかになっておらず、対策も存在しない。そこで本研究において、アルミニウム焼付きのメカニズムを解明し、TiCN サーメットの原料組成や製造方法を検討し、焼付きの低減を図った。

2. 実験方法

2.1 アルミニウムの付着した TiCN サーメットの電子顕微鏡観察及び元素分布解析

アルミニウムの付着した既存品の TiCN サーメットを

切断し、これを試験体として断面の走査型電子顕微鏡(以下、SEM)観察(日立製作所、S-2360N)及び元素分布解析(日立ハイテクノロジーズ、SU-70)を行った。

2.2 TiCN サーメットの組成の検討及び作製

表 1 に示す 2 通りの組成になるよう原料粉末を計量し、成形助剤としてジエチレングリコールを添加した。SUS(17-4PH)の組成を表 2 に示す。これらにエタノールを加え、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℃ 2h→500℃ 3h→900℃ 3h)した後、アルゴン雰囲気下で焼成(1570℃ 2h)した。得られたサーメットについて、鏡面研磨を施してから SEM で表面を観察した。

表 1 原料の配合(Wt%)

	組成①	組成②
TiCN(日本新金属)	87	91
SUS(17-4PH)	8	5
Ni	5	4

^{*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

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

2.3 熔融アルミニウム中への TiCN サーメット浸漬

作製した 2 種類の TiCN サーメット及び既存品の TiCN サーメットを、それぞれアルミニウム合金 (A6063) の塊とともにアルミナ製のるつぽに入れ、電気炉中 800℃で 24 h 加熱した。800℃の電気炉からるつぽを出し、即座に中から TiCN サーメットを取り出して目視観察を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 電子顕微鏡観察および元素分布解析

試験片の外観写真を図 1 に示す。また、この試験片について、TiCN サーメットと付着したアルミニウムの境界の部分の断面を、SEM で観察して得られた像を図 2 に示す。

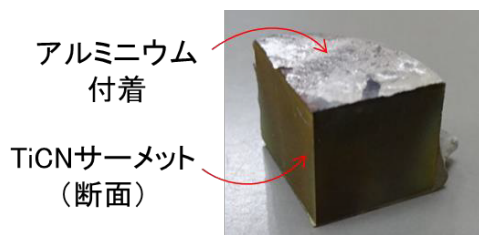


図 1 アルミニウムの付着した TiCN サーメット (既存品、厚み 12 mm)

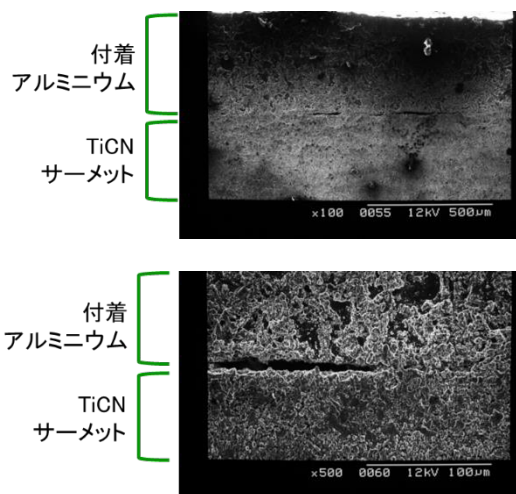


図 2 TiCN サーメット-アルミニウム境界 SEM 像(上:100 倍 下:500 倍)

外観の写真では、TiCN サーメットの表面全体にアルミニウムが付着しているように見えるが、境界部の SEM 像には所々隙間が見られ、接触していない部分があることが判明した。

TiCN サーメット-アルミニウム境界部について、あいち産業科学技術総合センター本部において研磨のち元素分布解析 (Ti、N、Fe、Al、Cr、Ni) した結果を図 3(a)~(g) に示す。

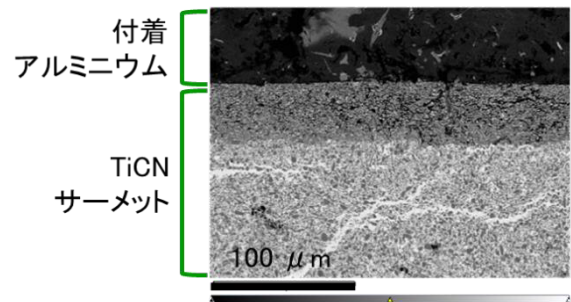


図 3(a) 元素分布解析(二次電子線像)

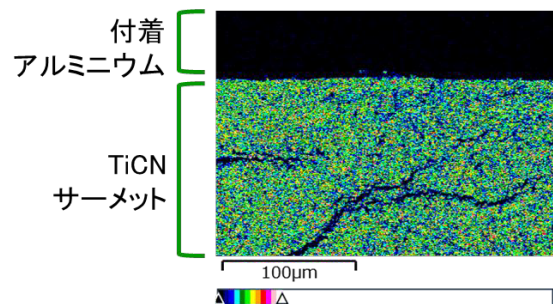


図 3(b) 元素分布解析(Ti)

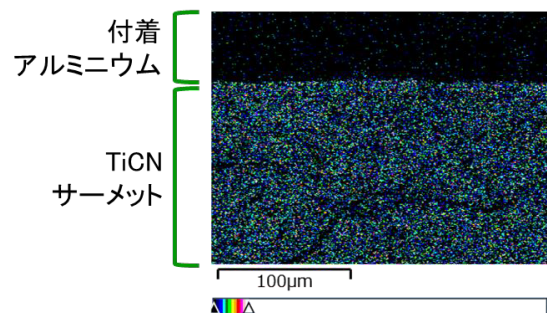


図 3(c) 元素分布解析(N)

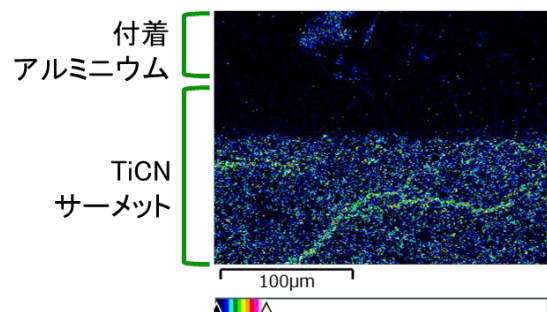


図 3(d) 元素分布解析(Fe)

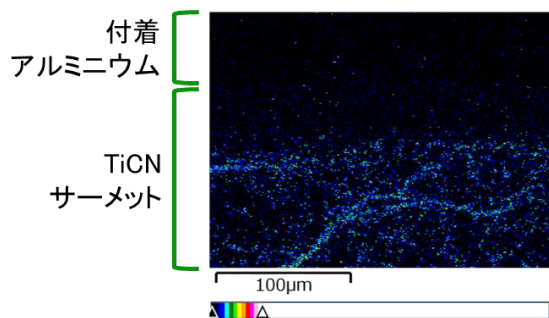


図 3(e) 元素分布解析(Cr)

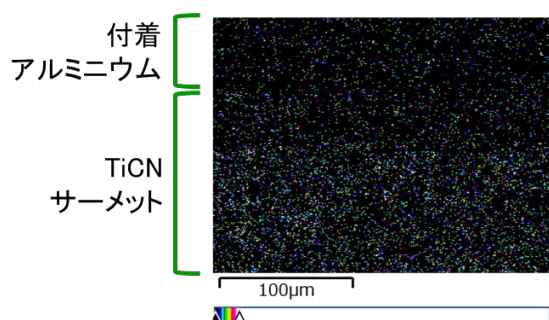


図 3(f) 元素分布解析(Ni)

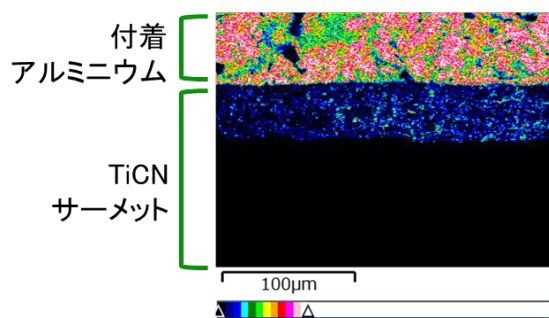


図 3(g) 元素分布解析(Al)

二次電子線像(a)を見ると、TiCN サーメットの表層部(アルミニウムと接触している部分)に、サーメット内部とは異なる層が 50 μm 程度の厚みで存在していた。しかし、サーメットの主成分である Ti(b)や N(c)については、サーメット表層部と内部で濃度の差は見られなかった。一方、結合材の主成分である Fe(d)は、これらの元素と分布が一致せず、アルミニウムとの境界に近い部分ではほとんど検出されなかった。このほかにも結合材に含まれる Cr(e)や Ni(f)の分布を解析すると、Fe と同じようにサーメット表層部で強度が小さくなっていた。さらに、Fe や Cr、Ni が少なくなっている部分では Al が検出された(g)。これらの結果より、アルミニウムは炭窒化チタンとは反応していないが、結合材である SUS(17-4PH)と反応してサーメットに侵入し、表層部に 50 μm 程度の反応層を形成していることが示唆された。この反応層について、より TiCN サーメットの内部の反応して

いない部分との境界が明瞭であることから、濃度勾配による拡散のほか要因があると考えられる。

以上、SEM 観察および元素分布の解析より、TiCN サーメットに対するアルミニウムの焼付きは、結合材として用いられている金属成分がアルミニウムと反応を起こすことが原因であると考えられる。ただし、付着したアルミニウムと TiCN サーメットとの間には隙間もみられることから、反応後、冷却過程等で部分的に剥がれることがあると考えられる。

3.2 TiCN サーメットの試作

TiCN サーメット(組成①および②)を作製し、鏡面研磨後の表面について SEM による観察を行った結果を図 4 に示す。比較のため、既存品(結合材として金属(SUS、Ni、V)を 14.3%含む)を同様に鏡面研磨の後に観察した。

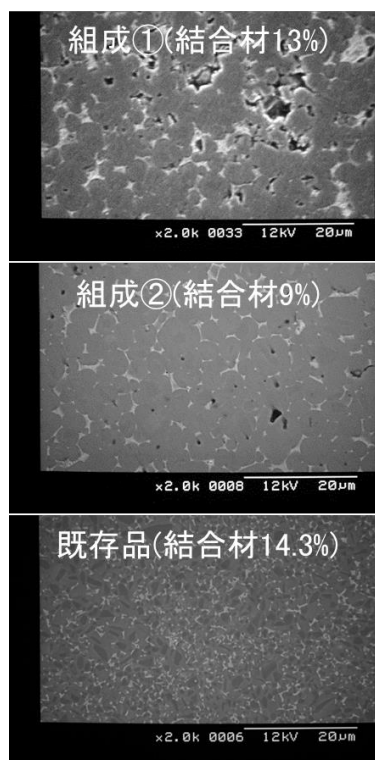


図 4 TiCN サーメット表面の SEM 像

明るい部分は結合材の金属であり、最も暗い部分は空隙である。既存品には空隙が見られないのに対し、試作品には空隙が存在した。これは試作品が結合材の少ない組成であることや、製造方法によると考えられる。しかし、組成②の TiCN サーメットは、組成①よりも結合材が少ないにもかかわらず比較的緻密であった。2 種類の試作品は組成以外同じ条件で製造しているので、組成によって成形や焼成の条件を最適化する必要があると考えられる。

3.3 熔融アルミニウムの付着

TiCN サーメット(組成①、②の試作品および既存品)を熔融アルミニウムに浸漬後、取り出したものの写真を図5に示す。既存品および組成①のTiCN サーメットにはアルミニウムが全面に付着した。既存品の写真において黒く見えるのはアルミニウム上の被膜である。組成②のTiCN サーメットについてもアルミニウムは付着したが、一部を手で簡単に剥がすことができた。この結果については、金属の結合材が少ないことにより、TiCN サーメットとアルミニウムの反応が低減された結果であると考えられる。

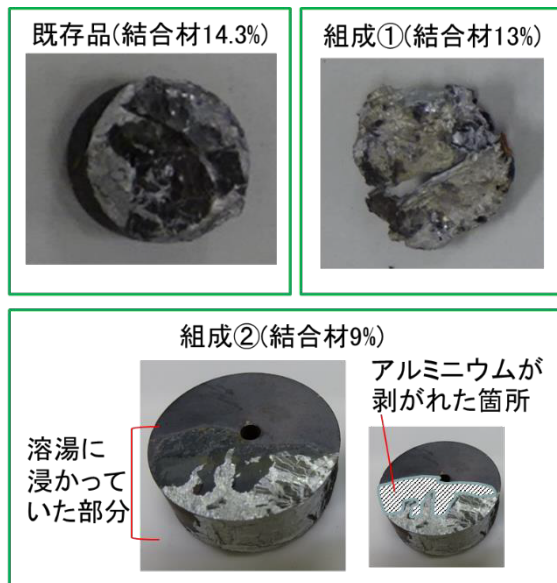


図5 熔融アルミニウム浸漬後のTiCN サーメット

4. 結び

アルミニウムが付着したTiCN サーメット断面についてSEM観察および元素分布の解析を行った結果、サーメット表面において結合材の主成分であるFeやCr、Niといった金属成分とアルミニウムとの反応が起きていることが示唆された。この結果を受け、結合材を減らした組成で試作を行ったところ、結合材 9%(SUS 5wt%, Ni 4wt%)のものは緻密な組織になっており、アルミニウム溶湯に浸漬の後、付着したアルミニウムの一部を手で簡単に剥がすことができた。

アルミニウムの焼付きが起こりにくいTiCN サーメットが実用化されれば大きな需要が見込まれるため、今後は結合材が少なく、かつ緻密なTiCN サーメットの作製方法の確立や焼付きの定量的な評価方法の検討、試作品の機械的強度等の確認を行う必要がある。

謝辞

本研究の実施に当たって、元素分布の解析にご協力頂いた共同研究支援部の杉本貴紀主任研究員にお礼申し上げます。

付記

本研究は、(公財)内藤科学技術振興財団の2022年度研究助成を受けて実施した。

文献

- 1) Y. Peng, H. Miao, Z. Peng: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **39**, 78-89(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), 972-978(2015)