

トライボロジー特性に優れた自己修復型 TiC 基複合材料の開発 —TiC-Ti 複合材料の表面改質による耐摩耗性の向上—

地方独立行政法人鳥取県産業技術センター 機械素材研究所

主任研究員 塚根 亮

(2021 年度 一般研究開発助成 AF-2021010-B2)

キーワード：複合材料，耐摩耗材料，TiC

1. 背景

金属プレス加工等の塑性加工において金型摩耗の抑制や焼き付きを防止するために潤滑剤を使用することが一般的である。しかし、ワークへの潤滑剤の塗布や加工後の洗浄除去が必要となり、作業時間の増加や作業環境の悪化を招いている。また、現在プレス加工で使用されている潤滑剤の多くは石油系炭化水素が含まれており、焼却すると二酸化炭素が発生し、地球環境に負荷を与えている。そのため、潤滑剤を使用しないドライプレス加工の需要が高まっている。

セラミックスは高硬度、低摩擦係数、耐摩耗性に優れており、SiC や Al_2O_3 等のセラミックスを型材としてドライプレス加工を実施する試みが行なわれ、良好な結果が得られている¹⁾。セラミックスの中でも TiC はビッカース硬度が 3000 Hv と高く、耐焼付き性に優れているため工具用コーティングとして活用されている。TiC コーティングした金型を用いることでドライプレス加工ができると考えられるが、コーティングは剥離の問題がある。TiC のバルク体を型材として使用することも考えられるが、TiC は靱性に乏しく欠けやすい。そのため、TiC を金属材料と複合化し靱性を付与することを考える。

金属の Ti は熱膨張係数が TiC と近く、TiC と複合化する金属として適していると考えられる。また、出発原料に Ti 粉末と C 粉末を用いて C 添加割合を調整したメカニカルアロイングを行い、その後焼結することで製造プロセス中に TiC が合成され TiC と Ti の複合材料を作製することができる²⁾。この製造方法で形成された TiC/Ti 界面の強度は、出発材料に TiC 粉末と Ti 粉末を用いて製造される従来方法の界面強度より高い。それに加え、TiC 粒子の分散性も良いことが報告されている³⁾。

TiC-Ti 複合材料の摩擦摩耗性、特に表面層の凝着しやすい Ti 相の摩擦摩耗性を向上させるために酸化処理による表面改質について検討する。酸化処理による TiO_2 の形成は Ti の摩擦摩耗特性の改善に効果的であることが報告されている⁴⁾。また、チタンは自己修復材料として知られており⁵⁾、損傷を受けても再酸化させることで元の特性を復元する可能性

がある。

以上のことから、当初の研究目的を次の 3 項目とした。

- 1) 型材料に適した特性を持つ TiC-Ti 複合材料の作製
- 2) 自己修復性を有する TiC-Ti 複合材料の酸化皮膜の形成
- 3) TiC-Ti 複合材料のプレス加工用型への適用

本報告では、当初の研究目的の中からドライプレス加工を実現する型材料の開発を目指し、出発原料に Ti 粉末と C 粉末を用いてメカニカルアロイング後、焼結することで TiC-Ti 複合材料を作製した結果と、酸化処理に加え、浸炭処理の 2 種類の表面改質を施した複合材料の摩耗特性を評価した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 TiC-Ti 複合材料の製造方法

原料粉末として粒径 45 μm 以下の Ti 粉末および平均粒径 5 μm の C 粉末を使用した。C 添加率を 28 mol% とした粉末を直径 10 mm の超硬製ボール 25 個とともに Ar 雰囲気下のグローブボックスで 80 mL の超硬製容器に封入し、遊星型ボールミルを用いて 500 rpm で 3 時間混合した。ミリング粉末は放電プラズマ焼結装置により、真空下 1273 K で 35 MPa を 5 分保持することで行った。

2.2 酸化処理と浸炭処理

TiC-Ti 複合材料の表面を SiC 研磨紙(#2000 (JIS)) で研磨後、酸化処理および浸炭処理を行った。酸化処理は大気雰囲気下で 1073 K で 5 分間保持することで行い、浸炭処理は C 製容器に C 粉末を充填し、TiC-Ti 複合材料を埋没させ、C 製容器を Ar 雰囲気下 1073 K で 40 分間保持することにより行った。微細構造の観察は電界放出型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用い、付属のエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) により組成分析を行った。相同定は 40 kV および 40 mA の $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した X 線回折 (XRD) にて行った。改質層の硬さは Berkovich 圧子を使用したナノインデンテーションテストで最大荷重 10 mN で測定した。

2.3 摩耗試験

摩耗特性の評価は室温、大気中、無潤滑下でピンオンディスク式摩耗試験により行った。ピンには直径 3 mm のステンレス鋼 (JIS SUS304) ピンを用い、速度 0.2 m/s で荷重 5 N, の条件で実施した。試験後、摩耗痕の観察、分析を FE-SEM, EDS で行い、表面粗さ計で摩耗深さを評価した。摩耗量は試験前後の重量を測定することで評価した。

3. 研究成果

TiC-Ti 複合材料の微細組織を図 1 に示す。組織中の黒色は細孔または C, 明るい灰色は Ti 相, 暗い灰色は TiC 相である。TiC 相は粒径 2 μ m 程度の粒状となっており, Ti 相はその隙間に分布している。画像解析により TiC 相, Ti 相および C 相または細孔の面積率を求めると, それぞれ 78%, 20%, 2% となった。複合材料のビッカース硬さは 850 Hv であった。

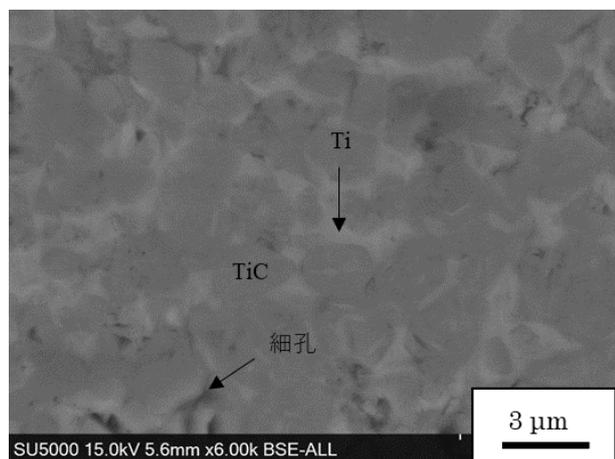


図 1 TiC-Ti 複合材料の微細組織の SEM 写真

図 2 は酸化処理した TiC-Ti 複合材料 (以下酸化サンプル) と浸炭処理した TiC-Ti 複合材料 (以下浸炭サンプル) の断面の SEM 写真とその EDS マップを示す。酸化サンプルでは図 2 (a) に示すように基板上に約 1.7 μ m の酸化膜が形成されている。浸炭サンプルは図 2 (b) に示すように表層から 3 μ m の領域に多量の C が分布しているため, この部分が浸炭層と考えられる。

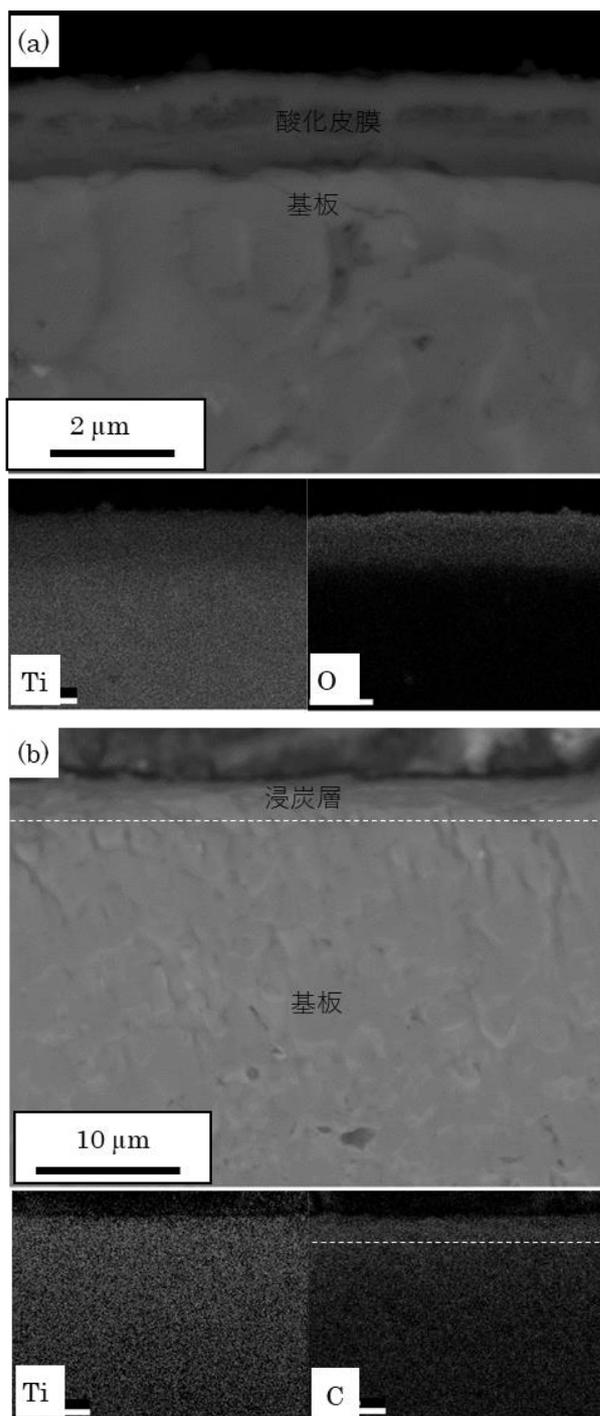


図 2 断面の SEM 写真と対応する EDS マップ
(a) 酸化サンプル, (b) 浸炭サンプル

図3にサンプル表面のX線回折の結果を示す。酸化サンプルの表面はルチル型の TiO_2 であることが確認された。浸炭サンプルのTiCのピークは表面改質を行っていないサンプル（以下未改質サンプル）と比較し、高くなり、Tiのピークは低くなっていることから表層のTiC相の割合が高くなっていることが示唆される。

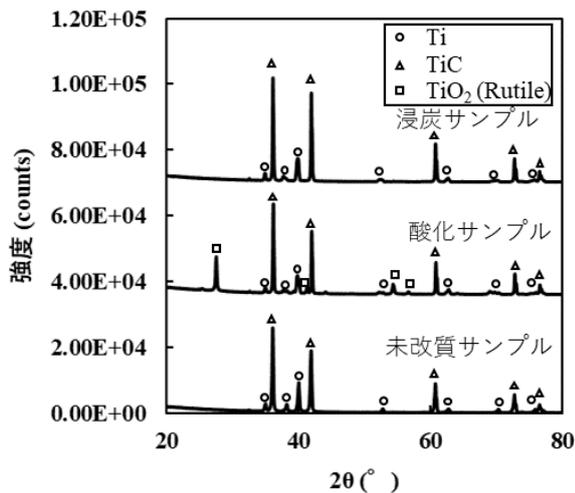


図3 表面改質したTiC-Ti複合材料のX線回折結果

図4は摩耗試験に供した酸化/浸炭サンプルの表面の押し込み硬さの結果を示す。押し込み硬さは酸化サンプルの方が未改質サンプルより低かったが、浸炭サンプルは最も高い値を示した。

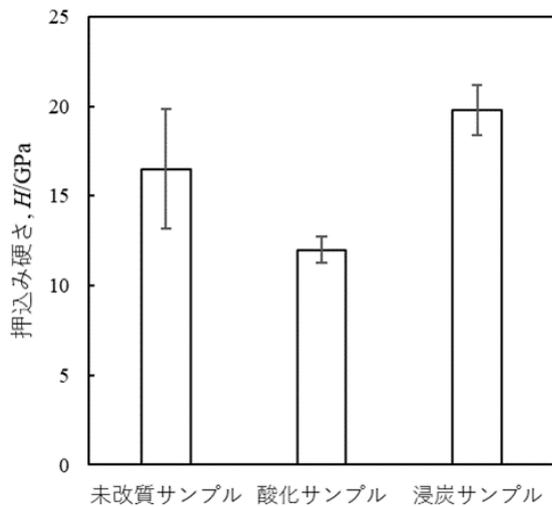


図4 表面改質層の押し込み硬さ

図5は距離に対する摩擦係数の変化を示す。いずれのサンプルにおいても初期段階で摩擦係数が増加し、その後はほぼ一定の値となっていた。この値は未改質サンプルと浸炭サンプルでほぼ同じであったが、酸化サンプルはわずかに高かった。

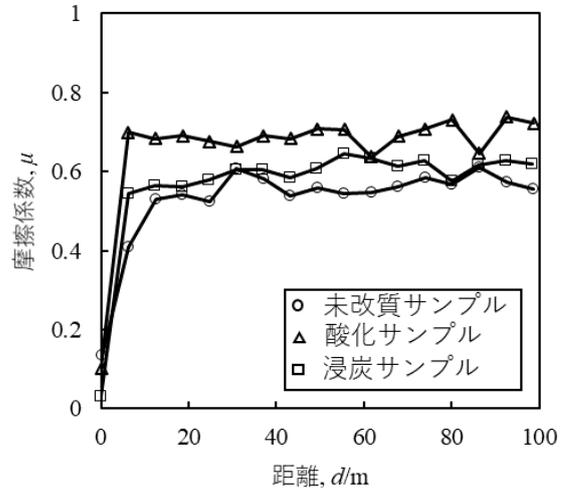


図5 距離に対する摩擦係数の変化

図6にサンプルの摩耗痕のSEM写真と対応するEDSマップを、表1にEDSによって分析されたディスクの摩耗痕、ピンの摺動面、およびデブリの平均組成を示す。図6(a), 表1に示すように未改質サンプルの摩耗痕にはFeの付着が確認された。図6(b), (c), および表1に示すように酸化および浸炭サンプルの摩耗痕はステンレス鋼ピンからの移着が最小限であることを示している。

表1 EDSによって分析されたディスクの摩耗痕、ピンの摺動面、およびデブリの平均組成

	サンプル	mass%				
		Ti	Fe	O	Cr	Ni
ディスク	未改質サンプル	31.1	34.6	20.4	9.3	4.6
	酸化サンプル	58.3	6.8	32.1	1.8	0.9
	浸炭サンプル	64.5	7.9	24.1	2.4	1.1
ピン	未改質サンプル	1.7	65.6	6.4	17.5	8.8
	酸化サンプル	2.6	62.6	9.7	16.6	8.4
	浸炭サンプル	1.1	64.1	9.0	17.2	8.6
デブリ	未改質サンプル	6.6	53.9	17.1	15.1	7.4
	酸化サンプル	36.4	9.9	49.4	2.9	1.4
	浸炭サンプル	3.5	39.0	42.8	9.5	5.2

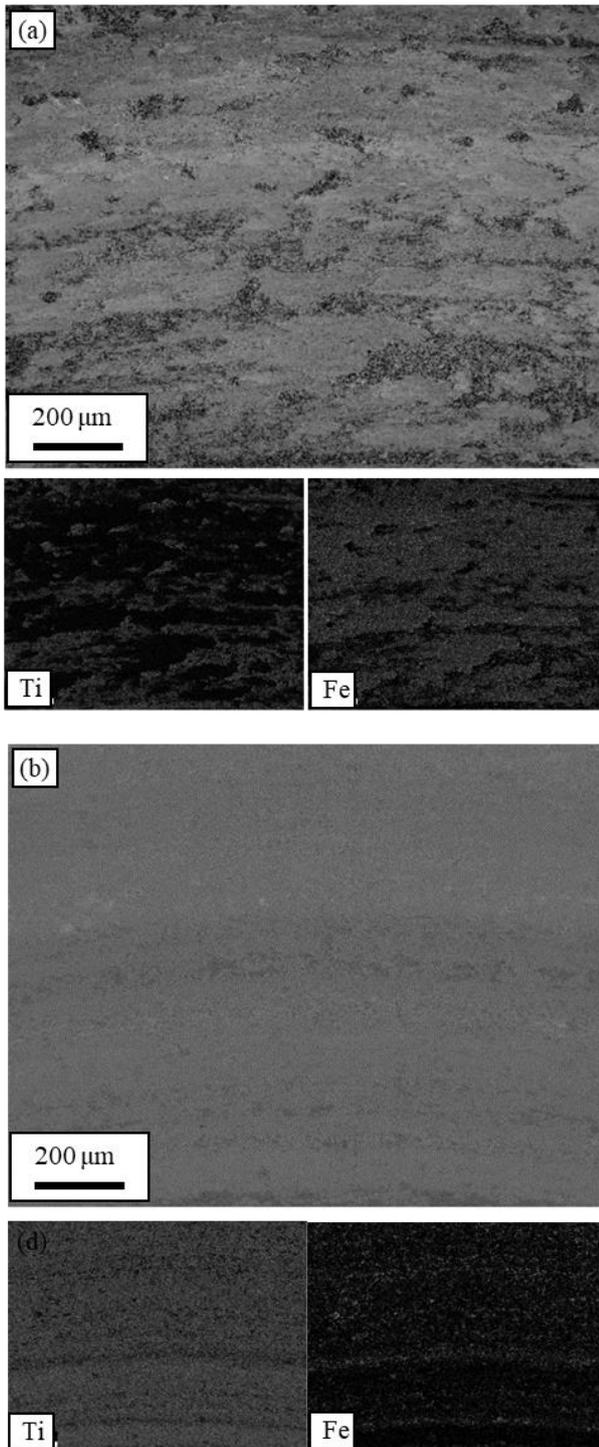


図6 ディスク摩耗痕のSEM画像と元素マップ
 (a) 未改質サンプル, (b) 酸化サンプル,
 (c) 浸炭サンプル

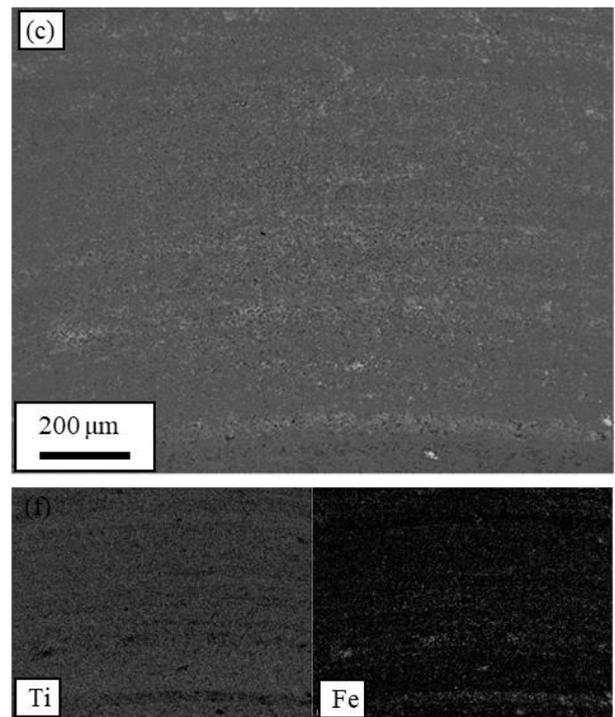


図7に各サンプルの摩耗痕の摩耗深さのプロファイルを示す。未改質サンプルでは摩耗が認められなかったが、代わりにステンレス鋼ピンからの移着物により隆起し、約 $2\mu\text{m}$ の層が形成されていた。対照的に酸化サンプルは摩耗しており、摩耗深さは約 $2\mu\text{m}$ であった。浸炭サンプルの表面は凸面でも凹面でもなく、初期状態を保っていた。

図8にステンレス鋼ピンの摺動面のSEM写真を示す。ステンレス鋼ピンの押し込み硬さは約 1GPa であり、ディスクに使用されるすべてのサンプルよりはるかに低い。そのため、すべてのピンの摺動面には摺動方向に連続な傷が観察され、アブレシブ摩耗が生じていた。未改質サンプルに用いたピンには部分的に剥離した不連続な摩耗傷(図8(a)矢印部)も観察された。摩耗試験後のステンレス鋼ピンの重量減少は図9に示すように未改質サンプルに使用したピンで最も高く、酸化サンプルで最も低かった。

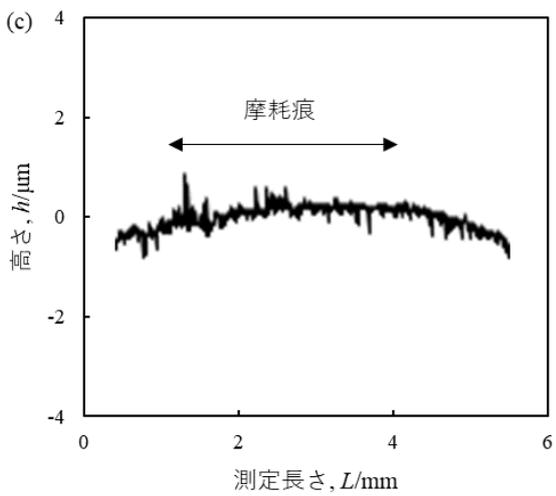
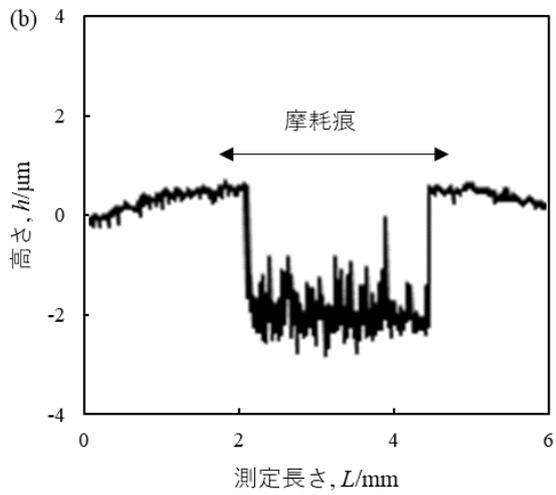
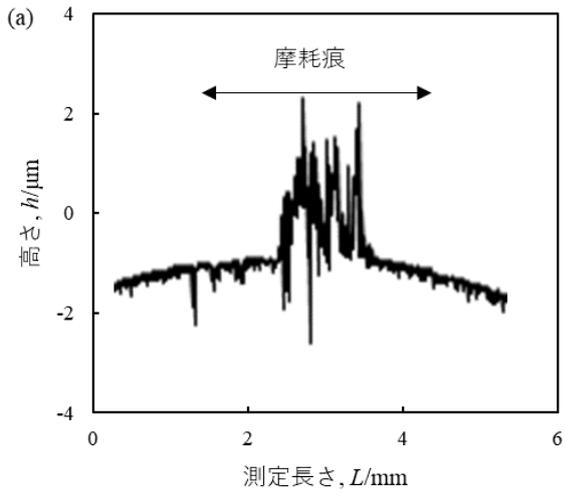


図7 摩耗痕の摩耗深さプロファイル
(a) 未改質サンプル, (b) 酸化サンプル,
(c) 浸炭サンプル

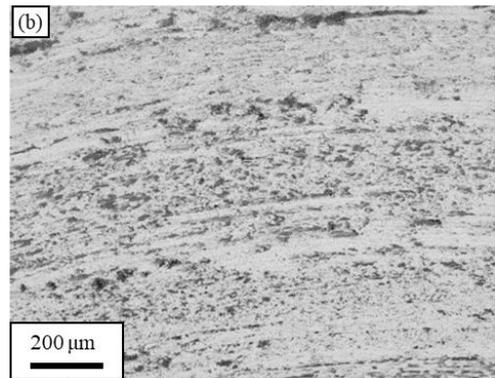
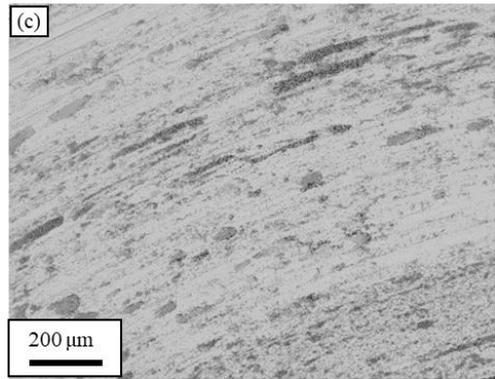
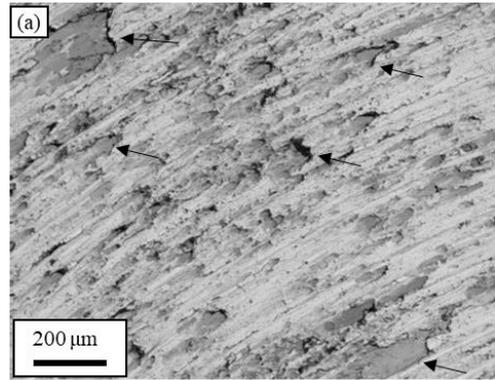


図8 ステンレス鋼ピン摺動面のSEM写真
(a) 未改質サンプル, (b) 酸化サンプル,
(c) 浸炭サンプル

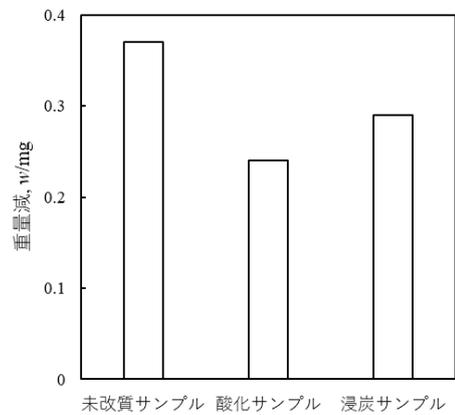


図9 摩耗試験後のステンレス鋼ピンの重量減少

以上の結果を踏まえ、TiC-Ti 複合材料とステンレス鋼の摩耗メカニズムについて考察する。

未改質サンプルではディスク表面の大部分は TiC 相であるが、約 20%は活性な Ti 相である。そのため、Ti 相の部分でステンレス鋼との凝着が生じたと考えられる。相手材として用いたステンレス鋼ピンの摺動面にも相手材である Ti の付着が確認された。ピンに用いたステンレス鋼の硬さは TiC-Ti 複合材料より小さく、アブレシブ摩耗も生じていた。したがって、ピンは凝着摩耗とアブレシブ摩耗が生じていた。

酸化サンプルでは、ディスク表面に形成されたルチル型 TiO₂ が化学的に安定しているためステンレス鋼の凝着は起きなかった。摩耗試験後、図 1 0 に示すように酸化皮膜と摩耗痕の境界に亀裂が発生し剥離していた。酸化サンプルの硬さは評価した 3 種類のサンプルの中で最もステンレス鋼ピンに近い値であったため、ピンのアブレシブ摩耗が起きにくかった。

浸炭サンプルの表面に形成された TiC は化学的安定性に優れているため、凝着はほとんどなかった。さらに、押し込み硬さは 3 種類のサンプルの中で最も高く、ディスクは摩耗しなかった。ステンレス鋼ピンはアブレシブ摩耗が生じていたが、凝着摩耗は生じていなかった。

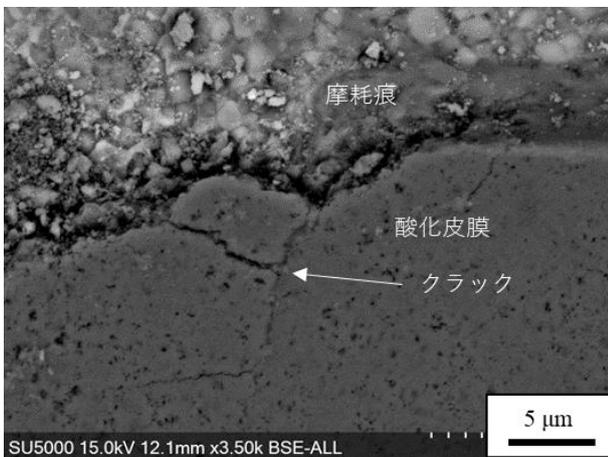


図 1 0 摩耗痕付近の酸化皮膜に形成されたクラックの SEM 写真

4. 結び

Ti 粉末と C 粉末を用いてメカニカルアロイング後、焼結することで作製した TiC-Ti 複合材料に酸化

/浸炭処理による表面改質を施し耐摩耗性を評価し、以下の結果を得た。

(1)大気雰囲気中で 1073 K を 5 分間保持することで酸化した TiC-Ti 複合材料の表面はルチル型 TiO₂ であり、厚さは約 1.7 μm、押し込み硬さは 11 GPa であった。C 粉末に埋没し 1073 K で 40 分間保持して浸炭した TiC-Ti 複合材料の浸炭層の深さは約 3 μm、押し込み硬さは 20 GPa であった。

(2)ステンレス鋼ピンを相手材とした摩耗試験では、未改質サンプルではステンレス鋼が表面に凝着するのに対し、酸化サンプルでは酸化皮膜の剥離により摩耗が生じた。浸炭サンプルではステンレス鋼の凝着や摩耗は見られず、良好な摩耗特性が得られた。

この後の段階として、開発した TiC-Ti 複合材料を型材に用いたプレス加工を実施し、その実用化に向けた評価に取り組んでいく。また、高温酸化反応を通じて進行する自己修復特性の検証にも取り組んでいく。

本報告は、助成期間中に執筆した *Materials Transactions*, 2024 年 65 巻 3 号に掲載されている論文の一部を和訳して執筆した⁶⁾。また、関連内容が *Materials Transactions* の 2024 年 65 巻 7 号と、Springer が出版する書籍 *Environmental Sustainability and Resilience* で発表される予定である。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の一般研究開発助成 (AF-2021010-B2) により行われたものであり、ここに記して深く感謝の意を表す。本研究に関して貴重なご意見をいただいた広島大学松木一弘教授、崔龍範准教授へ厚くお礼申し上げます。放電プラズマ焼結の実験にご協力いただいた島根県産業技術センターの上野敏之氏に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 片岡征二：軽金属, 55(2005) p.39-46.
- 2) X. Zhang, F. Song, Z. Wei, W. Yang and Z. Dai: *Mater. Sci. Eng. A* 705 (2017) 153–159.
- 3) C. Suryanarayana: *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1-184.
- 4) N. Dalili, A. Edrisy, K. Farokhzadeh, J. Li, J. Lo and A.R. Riahi: *Wear* 269 (2010) 590–601.
- 5) T. Ouyang and J. Suo: *Surf. Coat. Technol.* 412 (2021) 127065.
- 6) 塚根亮, 松木一弘, 崔龍範, 玉井博康： *Mater. Trans.*, 65(2024) p.323-330.