TiC-Ni サーメットの性質と TiC 粉末中の遊離炭素量との関係*

梶山 正孝** 鈴木 壽**

M. Sugiyama and H. Suzuki: Some Properties of TiC-Ni Cermet Affected by Free Carbon Contents in TiC Powders. The effect of free carbon contents in TiC powders on some room-temperature properties of TiC-30 and -50 % Ni cermet was studied. By adding sugar carbon to as-received TiC powder having a fixed carbon content of 19.60%, the free carbon content was varied from 0.03 to 1.30 %. Various cermets were vacuum-sintered in temperature range of 1300° to 1400°C for 1 hr. The results obtained were as the following: (1) The density, the hardness and the strength of cermets were decreased with increase of the free carbon contents. (2) A dispersion of free carbon in cermets was microscopically observed when the TiC powder had more than about 0.5 % of free carbon. (3) These results showed that the free carbon in TiC powder seemed to be inactive to possible reactions, that is, increase of the fixed carbon content of TiC or reduction of the oxidized powders under the sintering condition. (4) The free carbon content in TiC powder for cermet application was thought to be less than 0.1 to 0.2%.

(Received February 27, 1961)

I. 緒 言

TiC 基サーメットの焼結においても原料炭化物粉末の結合炭素量および遊離炭素量は諸性質に影響するものとしてまず重視されるが、現状では原料 TiC 粉末の結合炭素量は 19.0~19.3% 以上⁽¹⁾、そして遊離炭素量はできる限り少ないことが一応望まれているようである。しかし関係報文が見られないため、例えば粉末の選定やサーメットの性質をしらべるのに事実上不便な場合が多い。このためここでは差しあたり TiC 粉末中の遊離炭素量に注目し、TiC-Ni 単純サーメットについての常温諸性質と遊離炭素量との関係をしらべることにした。

結果の例はその量が約 0.1~0.2% 以下と少ないことが必要で、多量ではとくにサーメットの強度を著減することが明らかとなつた。

II. 実験試料および実験方法

入手 TiC 粉末は結合炭素量 19.60 wt%, 遊離炭素量 0.03 wt%, 粒度 μ 程度のもの、Ni は -200 mesh の電解粉末である。入手 TiC 粉末の遊離炭素量を増加させるには、これに μ 以下の糖炭(sugar carbon)を添加した。すなわちこれによつて TiC 粉末中の遊離炭素量が増加したと見做し、TiC-30 Ni サーメットでは以下にのべるごとく、その量を最小 0.03% から最大 1.11% まで変化した。

すなわち (1) 入手粉末のまま、(2) TiC の結合炭素量が後述する焼結条件で遊離炭素と反応しさらに増加する可能性がある⁽¹⁾ので、これを期待して全炭素量が化学量論的結

合炭素量である 20.05% となるように遊離炭素量を定めた場合、(3) 結合材 Ni への C の固溶度は常温で約 0.1% である⁽²⁾ので、これに相当する量を (2) に加算する場合であり、この溶解度を無視すると TiC の結合炭素量を低下さすおそれがあるからである。(4) Ni への C の最大固溶度を約 0.4%⁽²⁾とし、相当する量を (2) に加算する場合、(1)' Ni および TiC の含炭素量をそれぞれ 0.5 および 0.3%⁽¹⁾であるとし、いずれも真空加熱で C により還元されると仮定し、この還元に要する C 量および還元された Ti については加炭されて TiC になるとし、これらに要する C 量を合計して (1) に加算する場合、(2)'~(4)' 前記の合計 C 量を (2)~(4) に加算するなどの各場合である。ここに遊離炭素量は (1) が最小で (4)' が最大なのは勿論であり、サーメットの性質はある C 量において最良となることが予期される。しかし結果的には遊離炭素量の増加と共にサーメットの諸性質が低下したので、以下の TiC-50 Ni サーメットではその量を単に 0.03, 0.50, 1.00 および 1.30% と変化した。実験は始め TiC-30 Ni サーメットについて行い、次に結合材の多い例としての TiC-50 Ni サーメットを検討した。いずれの試料もあらかじめ 200 hr の湿式ボールミルをへて、乾燥成型後約 5×10^{-4} mmHg の真空中、1300~1400°C の温度で 1 hr 焼結した。試料の形状、焼結方法などは既報⁽³⁾の通りであり、サーメットの諸性質としては、硬度、抗折力、比重、顕微鏡組織などをしらべた。

III. 実験結果および考察

まず TiC-30 Ni サーメットの長さ方向の収縮率および抗折力におよぼす原料 TiC 粉末中の遊離炭素の影響を、

(2) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys (1958), 374.

(3) 梶山, 鈴木: 本誌, 24(1960), 689.

** 東京大学工学部冶金学教室

* 1961 年 4 月本会東京大会に発表

(1) W. L. Havekotte: II Plansee Seminar (1956), 111.

1300~1400°Cの焼結温度に対して Fig.1 に示す。すなわち収縮率は高温焼結ほどやや大となり、遊離炭素約 0.6

Fig.1 Shrinkage and strength of TiC-30 Ni cermet as a function of free carbon contents in TiC powders.

%までは同一温度の焼結に対してはほぼ変化しないが、それ以上の多量では低下する。抗折力は各試料のはば上限値と平均値とを示したが、この温度範囲の焼結では低温焼結ほどすぐれており、遊離炭素量の増加と共に著しく低下することが明らかにされる。Fig.2に比重の変化を掲げるが、

Fig.2 Density of TiC-30 Ni cermet as a function of free carbon contents in TiC powders.

1300°と1400°Cの焼結温度ではほとんど差異が見られず、遊離炭素量に対してはこの場合も同じくその量の増加と共に低下する。ただしこの低下の程度は遊離炭素量の増加にはば対応している。焼結時の昇温速度は、普通 1150~1300°C間を4°C/minとし、1300°C以上はや

や速やかにして焼結温度まで昇温させているが、これを7°C/minとする場合は同図に併示するように4°C/minに較べて僅かに比重低下があり、これは液相出現温度範囲の

昇温速度が、この種合金の緻密化に影響することを示す。ここで昇温速度を4°C/min以下と遅くしても比重の増加は望めない。硬度と遊離炭素量との関係を示す Fig.3を見ると、1300~1400°Cの焼結温度に対して高温焼結ではやや軟化するようであり、多量の遊離炭素で低下する。

顕微鏡組織例として Photo.1 に 1300°C×1hr 焼結、そして遊離炭素が0.03, 0.62および1.11%の場合を掲げた。これより TiC粒はいずれもほぼ角状であり、遊離炭素

Fig.3 Hardness of TiC-Ni cermets affected by free carbon contents in TiC powders.

が約0.5%((3), (1)'相当)以上では、ここに示されてないが、TiC粒の異状成長が認められ、しかも平均粒度はやや減じ、約0.6%((4)相当)以上では試片の外観が僅かに黒色を呈するようになる。約0.4%(サーメット内での体積比は計算上約0.7%)以上で組織中に遊離炭素がよく観察できて、その量はほぼ粉末中の量に対応するようである。なお組織中の遊離炭素は高倍率で偏析の傾向にあり写真はその部分を示すが、焼結時結合材に溶解し冷却時析出する黒鉛⁽³⁾⁽⁴⁾のように片状のものはほとんど見られない。これらの組織は1400°Cの焼結においてもTiC粒が粗大化する以外は本質的に同様であった。

したがってサーメットの諸性質が上述したごとく、TiC粉末中の遊離炭素量の増加と共に低下する現象は、主として今のべた組織中の遊離炭素から説明できると考える。組織中に黒鉛が存在すると強度が低下することは既報⁽⁴⁾の通りであり、硬度の見掛上の低下も同様の理由によると思われる。ところで組織中に遊離炭素が存在することは、例えば遊離炭素量が0.45%((2)に対応)の場合では、サーメッ

0.03% free carbon 0.62% free carbon 1.11% free carbon
Photo.1 Effect of free carbon contents in TiC powders on microstructures of TiC-30 Ni cermet sintered at 1300°C for 1 hr. Etched in oxalic acid. (×1000)

トの普通の焼結条件下で、TiCの結合炭素量は遊離炭素が存在していても増昇する可能性がほとんどないことを示(4) 梶田, 鈴木, 原: 本誌, 24(1960), 740.

す。これは TiC と C 以外に共存する Ni が前二者相互の接触を妨げるからと思われる。

0.62% C (4) に相当) の場合は、前結果から組織中に遊離炭素が残るとしても 0.62% の約 1/4 である 0.17% が焼結時結合材に溶解した後析出すると考えられるが結合材が少いためか写真のように析出黒鉛はほとんど認められない。またこの場合前述のように原料粉末の含炭素量を考えると、計算上約 0.13% の残留炭素量となりこれは組織的に検鏡困難のようである。なおこの場合 NiO の還元で C を必要とせず Ti の酸化物のみが C によって還元されさらに金属 Ti が加炭されるとも考えられるので、この場合消費される遊離炭素量を計算すると、約 14% 減ずるのみで残量は約 0.20% となり、やはり検鏡しにくいように思われるが実際にはよく認められている。これは粉末中の遊離炭素量が約 0.5% と少ない場合も同様に考えられる。すなわちこの結果は焼結過程において還元反応が殆んど行われないことを示す。焼結時加炭および還元などの反応がほとんど行われないであろうことは、粉末の遊離炭素がさらに増加する場合でもほぼ同一傾向と思われる。

TiC-30 Ni サーメットの結果から、TiC 粉末中の遊離炭素の挙動がほぼ明らかになったので以下に TiC-50Ni サーメットをしらべた。その例として 1300°C × 1 hr 焼結における比重、収縮率、抗折力の変化を Fig. 4 に示し、硬度のそれを Fig. 3 に併示したが、結果は TiC-30Ni サーメットとほぼ同様である。ここに収縮率が逆の関係に

Fig. 4 Some properties of TiC-50Ni cermet affected by free carbon contents in TiC powders.

あるのは明らかでない。なお抗折力が入手粉末を用いる場合、50 Ni サーメットで約 180 kg/mm²、既述の 30 Ni サーメットで約 140 kg/mm²を示し、既報⁽³⁾の値よりもすぐれるが、これはボールミル条件の相違による⁽⁵⁾。

Photo. 2 に 1300°C × 1 hr 焼結の組織例を掲げたが、その傾向は 30 Ni サーメットとほぼ同様であつた。粉末中の遊離炭素量が約 0.5% (サーメット内での体積比に換算すると約 0.7%) 以上でやはり組織中に遊離炭素が認められるようになる。しかしこの場合は粉末中の遊離炭素が増加

すると写真のように析出黒鉛も認められる。これは焼結時遊離炭素が結合材に溶解し、室温では結合材中に C が過飽

Photo. 2 Effect of free carbon contents in TiC powders on microstructures of TiC-50Ni cermet sintered at 1300°C for 1 hr. Etched in oxalic acid. (×1000)

和に固溶していることを示すもので、この結果から遊離炭素の固溶は 30 Ni サーメットでも同様と考えられた。なお結合材の多いサーメットでも、諸性質が組織中の遊離炭素および黒鉛によって劣化するのは低 Ni サーメット同様と解される。

以上により TiC 中の遊離炭素は焼結時予期される加炭および還元反応にほとんどあずからず、結合材に溶解する以外はそのまま組織中に残留すると思われた。遊離炭素が上記の反応に対して全く消費されないとは考えられないことであるので、この点の詳細は今後の問題としたい。

なお本実験では TiC の遊離炭素を増加させるのに、既述の糖炭を用いたが、これは WC 製造用のものであり、湿式粉碎も経ているので、その活性度は実際の場合に較べてかなり相違するとは考えられない。すなわちサーメット用に製造される TiC 中の遊離炭素の活性度と、実験で用いた糖炭のそれとはほぼ同等と見做すことができる。よつてサーメット用 TiC 粉末中の遊離炭素量は、常温における固溶分以外ではできる限り少いことの必要ことが判る。常温でのこの総固溶量は、常温における C の Ni への固溶度を前述のように約 0.1% とすれば、TiC 粉末中の遊離炭素量に換算して、30 および 50 Ni サーメットの場合それぞれ約 0.04 および 0.10% となるが、固溶度は 0.08% であるので正しくはそれぞれ約 0.03 および 0.08% となる。そこで TiC 粉末中の限界遊離炭素量であるが、すでに示した強度と遊離炭素量との関係をここで同時に考え合せると、結合

材が最大 50~60% を含む普通サーメット用としては多めに見積つて 0.1~0.2% 以下と考えられる。

この点含 Cr サーメットでは焼結時 Cr 炭化物を生じ易いので、ここでのべた単純系サーメットでの結論と事情をやや異にするかも知れない。なお上記の結論から、WC-Co 系合金の焼結においても WC 中の遊離炭素の挙動はほぼ同様と類推される。

IV. 総 括

入手 TiC 粉末(結合炭素 19.60%, 遊離炭素 0.03%) に糖炭を加えて、TiC 中の遊離炭素量を調節し、種々量の遊離炭素を含む TiC を作り、これを原料とした TiC-Ni サーメットの諸性質と TiC 中の遊離炭素量との関係を検討しおよそ以下の諸結果を得た。

(1) TiC-Ni サーメットの硬度、抗折力、比重などは

TiC 中の遊離炭素量が増加すると共に低下し、このうち強度の低下は著しい。

(2) 顕微鏡組織は遊離炭素量が多くなると TiC 粒が異状成長するが、平均粒度はやや低下する。約 0.5% 以上の遊離炭素を含む TiC 粉末を原料とすると (30~50 Ni サーメット内での遊離炭素の体積比は計算上 0.7% 内外)、組織中に遊離炭素がよく見られるようになる。

(3) 諸性質が TiC 中の遊離炭素量の増加と共に低下するのは、主として組織中の遊離炭素に基づくと思われる。また TiC 中の遊離炭素は焼結過程においてほとんど期待する反応にあずからず、結合材に固溶する以外はそのまま組織中に残留するようである。

(4) したがってサーメット用の TiC 粉末は、遊離炭素量が極度に少いことが望まれ、その限界はおおよそ 0.1~0.2% 以下と考えられた。