TiC-Ni 合金および他種炭化物を添加した TiC-Ni 系合金の破壊靱性と限界強度

大槻悦夫* 藤田浩之**
木藤共久*** 増田良道****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 7 (1983), pp. 568-574

Fracture Toughness and Limiting Strength of Cermets

Etsuo Ohtsuki*, Hiroyuki Fujita**, Tomohisa Kito***
and Yoshimichi Masuda*

The fracture toughness K_{IC} and limiting strength of TiC-base cermets were determined by means of analysis of the effect of fracture-initiating defect-size on fracture stress. The K_{IC} value of TiC-16-44 mass%Ni alloys increases in the range of 6.0-9.5 MPa $\sqrt{m}$ with increase in nickel content. The value of K_{IC} (8.2 MPa $\sqrt{m}$) of a TiC-28 mass%Ni alloy decreases monotonically to 5.8-6.4 MPa $\sqrt{m}$ with increase in the content of the added carbides (Mo_2C , NbC, TaC, VC) up to 18.5 mol% (added carbides in carbide phase), except for WC addition. The decrease of K_{IC} by adding different carbides is due to the embrittlement of binder phase which is caused by dissolution of titanium and other elements be contained in the added carbides.

By comparing the K_{IC} of TiC-Ni alloys with that of WC-Co alloys, it was found that the K_{IC} for a cermet composed of carbide and metal phases depends mainly on the elastic moduli (E & ν) of the alloy, and also on the critical strain energy release rate (G_{IC} (B.P.)) and volume fraction (f) of metal phase, according to the following equation.

$$K_{IC} = (E \cdot G_{IC} \text{ (B.P.)} \cdot f / (1 - \nu^2))^{1/2}.$$

The limiting strength of TiC-Ni alloys, which is independent of the size of fracture-initiating defect, is raised from 1.98 to 2.57 GPa as the nickel content increases from 16 to 44 mass%, and is lowered slightly by addition of carbides except tungsten carbide.

(Received August 18, 1982)

Keywords: titanium carbide-nickel alloy, transverse rupture strength, critical stress intensity factor, fracture toughness, critical strain energy release rate, limiting strength, cermet

I. 緒 言

TiC-Ni 合金を基本系とする TiC 基サーメットは、主に切削工具として用いられているが、同類の WC-Co 合金に比べて耐摩耗性や耐溶着性などに優れている反面、耐久損性に劣る⁽¹⁾。そのため、TiC 基サーメットの靱性を向上させる目的で、TiC-Ni 合金および TiC-Ni-Mo 合金に対して種々の金属元素や金属炭化物ならびに窒化物などの金属化合物を添加した数多くの合金について抗折試験結果が報

告されている^{(2)~(4)}。その結果、この合金の抗折力とその金属組織学的諸因子との関係なども次第に明らかにされつつあるが、WC-Co 合金の抗折力に劣る原因はなお明らかにされていない。

なお、著者らが WC-Co 合金の抗折試験結果を破壊力学にもとづいて解析した結果によれば、この合金は先在する欠陥からのき裂の発生と伝播により破断し、その先在欠陥の大きさがある臨界径より大きい場合には、抗折力は破壊靱性 K_{IC} に依存し、また、欠陥の大きさが臨界径より小

* 東北大学工学部金属加工学科 (Department of Metal Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学工学部、現在：旭ガラス株式会社 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai. Present address: Asahi Glass Co., Ltd., Tokyo)

*** 東北大学工学部、現在：日本特殊陶業株式会社 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai. Present address: NGK Spark Plug Co., Ltd., Nagoya)

**** 東北大学工学部、現在 東北大学名誉教授 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai. Now, Emeritus Professor of Tohoku University)

さい場合には、抗折力は限界強度(先在欠陥の大きさに依存しない破壊強度)により決定される⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

そこで、本研究では、TiC-Ni 合金および他種炭化物を添加した TiC-Ni 系合金の抗折試験を行い、その結果を破壊力学的に解析して TiC-Ni 合金の K_{IC} および限界強度を求め、さらに、それらに及ぼす他種炭化物の影響をしらべた。また、その結果にもとづいて、TiC-Ni 系合金の抗折力が WC-Co 合金に劣る原因を明らかにした。

II. 実験方法

本研究に用いた試料の原料粉の特性を Table 1 に示した。

なお、2 種類の TiC 粉のうち、平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ の TiC 粉は TiC-Ni 合金の原料として用い、粒径 $<149\mu\text{m}$ の TiC 粉は他種炭化物を添加した合金に用いた。また、カーボニルニッケル粉は、予め乾燥水素気流中(露点 203 K 以

Table 1 Characteristics of source powders.

Powder	Mean grain size/ μm	Content of total carbon/mass%	Content of free carbon/mass%	Impurities/mass%
TiC	1.5	19.28	0.005	O : 0.009 N : 0.97 Fe : 0.006 Mo : 0.19 W : 0.12
TiC	-100 mesh	19.8	0.1	Fe : 0.25 O : 0.05 insoluble : 0.02
Mo ₂ C	3.09	5.89	0.02	H : 0.001 N : 0.12 O : 0.045
NbC	1.62	11.22	0.05	Ta : 0.5 Fe : 0.12 Si : 0.01 Ti : 0.001 O : 0.2
TaC	1.02	6.25	0.03	Nb : 0.05 Fe : 0.02 Si : 0.001 Ti : 0.001 O : 0.2
VC	1.50	16.65	0.03	—
WC	1.5	6.15	0.005	O : 0.02 Fe : 0.08 Mo : 0.04 Si : 0.002 Na : 0.001 Ca : 0.002 NVR : 0.001
Ni	4-6	purity : 99.6		Fe : 0.02 Co : 0.001 Cu : 0.0012 C : 0.008 Si : 0.002 Cr : 0.0005 Mn : 0.004

下)で 573 K, 3.6 ks 還元処理を施し、粒子表面の酸化物を除去した。

これらの粉末を所定量に配合し、ボールミルによりアセトン中で 259.2 ks (72 h) 湿式混合した。この混合粉を真空乾燥後、成形圧 80~100 MPa で金型成形し、乾燥水素気流中で 1623~1683 K, 2.4 ks 焼結した[†]。さらに焼結体の残留空隙をできるだけ除去するため、HIP 処理(200 MPa 加圧アルゴン雰囲気中 1673 K, 3.6 ks 加熱)を行った。これらの焼結体を断面積 $4 \times 8\text{mm}^2$ の長矩形に研削し、これを 3 点曲げ試験の試片とするため、試験時に引張り応力が作用する底面と側面をさらに $4\sim5\mu\text{m}$ 鏡面研磨して、研削加工によって生じた表面の切欠きを除去した。さらに、その研磨面の残留応力を除去するため、乾燥水素気流中で 1073 K, 0.3 ks 焼鈍した⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

各合金について、炭素量および水素量の化学分析を行い、さらに、TiC 相および Ni 相の格子定数測定、飽和磁化測定、光学顕微鏡および X 線回折による第 3 相出現の有無の検定、および硬度測定を行った。

抗折試験は、支点間距離 20 mm の 3 点曲げ治具を用い、クロスヘッド速度 $3.3 \times 10^{-6}\text{m/s}$ (0.2 mm/min) で行った。なお、試験試片数はそれぞれの合金について約 30 本である。

すべての破断試片について、走査電子顕微鏡による破面観察を行い、破壊の起点となった欠陥の形状、種類、大きさおよび位置をしらべ、試片が破断するときに欠陥に作用した応力 σ_n 、欠陥の大きさ a 、および欠陥の形状係数 $Y(k)$ を得た。なお、この解析方法は前報⁽⁵⁾に詳述したので省略する。

また、粗大粒 Ni 相をもつ (TiC-20 mass%MeC)-17 vol% Ni 合金 (MeC : 他種炭化物) を作製し、Ni 相の硬度を測定した。

III. 実験結果および考察

1. TiC-Ni 合金の破壊靱性と限界強度

TiC-Ni 合金の化学組成、飽和磁化、硬度、平均抗折力、TiC 粒平均切片長 d_{TiC} 、および各相の格子定数をまとめて Table 2 に示した。合金の炭素量は、焼結過程における水素雰囲気中の脱炭作用により、焼結温度の高い低 Ni 合金ほど低くなった。特に、TiC-16~28 mass%Ni 合金は、真空中焼結 TiC-Ni 合金の炭素量と相組織との関係についての従来の研究によれば⁽⁹⁾、TiNi₃ を第 3 相として持つ可能性がある。しかし、組織観察および X 線回折により^{††}、いず

† 種々の焼結雰囲気中で予備実験を試みた結果、乾燥水素気流中(露点 203 K 以下)で焼結した合金の組織や抗折力が真空中やアルゴン気流中で焼結したものより良好であったので、焼結はすべて乾燥水素気流中で行った。

†† TiNi₃ が出現する限界の炭素量を Ti-19 mass%C とすると、水素雰囲気中で作製した TiC-16 mass%Ni 合金中の TiNi₃ 量は 8.5 vol% にも達することになり、その存在は X 線回折により十分検知可能である。

Table 2 Chemical composition, structural parameters and mechanical properties of TiC-Ni alloys.

Ni content/mass%	16	28	35	44
Total carbon/theoretical carbon	0.85	0.87	0.89	0.95
H ₂ content/mass%	0.0006	0.0018	0.0010	0.0014
Saturation magnetization, $2\pi I_s$ (12 kOe)/Gause	1260	1290	1380	1660
Hv/GPa	15.5	13.4	11.6	8.9
Mean transverse rupture strength/GPa	1.6	2.0	2.0	2.5
Mean grain intercept of TiC/ μm	1.5	1.6	1.7	1.7
Lattice constant of Ni phase/nm	0.3542	0.3538	0.3537	0.3536
Lattice constant of TiC phase/nm	0.4260	0.4365	0.4270	0.4280

れの合金にも TiNi_3 が出現していないことが確認された。一方、飽和磁化および Ni 相の格子定数測定結果によれば、Ni 相の C および Ti 固溶量はむしろ真空焼結による高炭素合金中の Ni 相のそれらに相当する。また、合金の水素含有量は真空焼結合金のそれに比べて約 10 倍ほど大きい、それでもなお極く微量であり、また、組織観察等によっても水素化合物が出現しないことが確認された。したがって、本研究に用いた TiC-Ni 合金は、TiC 相の炭素量が異ってはいるが、いずれも TiC 相および Ni 相の 2 相からなる合金であると考えられる。なお、焼結雰囲気による合金炭素量と相組織との関係の相違については今後明らかにしたい。

合金の平均抗折力は、本研究に用いた合金組成の範囲で Ni 相量の多いものほど高くなった。

つぎに、破面観察結果の解析にもとづいて $Y(k)/\sqrt{\pi a}$ に対して σ_n をプロットすると、それらの間の関係は Fig. 1 に示したように、欠陥の大きさがある臨界径 a_c より大きい場合と、小さい場合とで、それぞれ異なることがわかる。すなわち、 $a > a_c$ ($Y(k)/\sqrt{\pi a} < Y(k)/\sqrt{\pi a_c}$) の場合には、 σ_n は a に依存し、それらの間には式 (1) の関係が成り立つ⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

$$K_{IC} = \sigma_n \sqrt{\pi a} / Y(k) \quad (1)$$

一方、 $a < a_c$ ($Y(k)/\sqrt{\pi a} > Y(k)/\sqrt{\pi a_c}$) の場合には、 σ_n は a に依存しない。この場合、欠陥の大きさに依存しない破壊応力は、すなわち合金中の先に欠陥の大きさを可能な限り小さくすることによって達成される合金の最高強度であるから、これを限界強度と呼ぶことにした⁽⁵⁾⁽⁶⁾。また、 a_c を臨界欠陥径と呼称することにした。

そこで、まず式 (1) にもとづいて、 σ_n と $1/\sqrt{\pi a}$ の直線関係の勾配から破壊靱性 K_{IC} を求めた。その結果、Fig. 2

Fig. 1 Nominal stress acting on fracture source vs size of equivalent defect of TiC-28 mass%Ni alloy.

Fig. 2 Effect of nickel content on fracture toughness K_{IC} .

に示したように、 K_{IC} は Ni 相量の増加とともに上昇することがわかった。しかし、 K_{IC} の値そのものは WC-Co 合金の 50~60% 程度に過ぎない⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾。そこで式 (2)†を用いて破壊靱性 G_{IC} を求めたところ、Fig. 3 に示したように、TiC-10~20 vol%Ni の低 Ni 組成範囲の合金の G_{IC} は、同じ結合相量を持つ WC-Co 合金の G_{IC} と同程度であった。したがって、WC-Co 合金と比較して、TiC-Ni 合

$$\dagger \quad G_{IC} = (1-\nu^2) K_{IC}^2 / E \quad (2)$$

ここで、 E および ν はそれぞれ合金のヤング率とポアソン比である。TiC-Ni 合金の弾性率については測定結果がないので、TiC 多結晶体のヤング率 $E=316 \text{ GPa}$ ⁽¹¹⁾、TiC 単結晶体のポアソン比 $\nu=0.191$ ⁽¹²⁾、Ni の $E=200 \text{ GPa}$ 、 $\nu=0.31$ ⁽¹³⁾ から、Paul による 2 相合金の弾性率近似式を用いて⁽¹⁴⁾、それぞれの合金の E および ν を求めた。なお、TiC のヤング率が結合炭素量に依存すると考えられるが、その正確な測定結果がないので、この点については考慮しなかった。また、TiC 多結晶体の ν 測定値がなく、それが単結晶体の ν と同一である保証はないが、 ν が高々 0.191 から ± 0.05 変化したとしても、 G_{IC} の計算値の変化はきわめて僅かなので単結晶体の ν 値を用いた。

金の K_{IC} が低いのは、主に合金のヤング率すなわち TiC 相のヤング率が小さいためであることがわかった。

なお、合金中の TiC 相は WC-Co 合金中の WC 相と同様に完全弾性破壊に近い形で破壊するから⁽⁵⁾⁽¹⁵⁾、その G_{IC} は $2\gamma(TiC) = 6.1 \text{ J/m}^2$ ⁽¹⁶⁾ となり、合金の G_{IC} に比べてきわめて小さい。したがって、合金の G_{IC} は主として Ni 相の延性 (G_{IC}) に依存することになり、結局、合金の K_{IC} は式 (3) で概算することができることになる。

$$K_{IC} = (E \cdot G_{IC}(\text{Ni}) \cdot f / (1 - \nu^2))^{1/2} \quad (3)$$

ここで、 $G_{IC}(\text{Ni})$ および f はそれぞれ Ni 相の破壊靱性と体積分率である。

そこで、式 (3) を用いて $G_{IC}(\text{Ni})$ を試算した結果、Table 3 に示したように、TiC-Ni 合金中の Ni 相の $G_{IC}(\text{Ni})$ は、Ni 基合金たとえば Inconel X-750 の J 積分値 $J_C = 102 \text{ kJ/m}^2$ ⁽¹⁷⁾ に比べてきわめて小さな値になった。一般に、サーメットを構成する金属結合相の G_{IC} は、炭化物相の固溶による脆化 (金属結合相量によって変化しない) と、炭化物相による金属結合相の変形拘束に起因する脆化 (金属結合相量が少いほどその効果は大きい) により、純金属の G_{IC} に比べて小さくなっていると考えられている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。TiC-Ni 合金の場合、 $G_{IC}(\text{Ni})$ が Ni 結合相量の変化によってあまり変化しないことから、Ni 相は主に Ti および C の固溶によって脆化しており、TiC 相による変形拘束の寄与は WC-Co 合金に比べて比較的小さいものと考えられる。したがって、式 (3) によれば、サーメットの強靱化を図る方策としては、合金の弾性率を大きくすること

Fig.3 Effect of nickel content on fracture toughness G_{IC} .

Table 3 Fracture toughness G_{IC} of nickel phase estimated by eq.3.

Nickel content/mass%	16	28	35	44
Fracture toughness of Ni phase, $G_{IC}(\text{Ni})/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	1.26	1.17	1.04	1.00

と、金属結合相の G_{IC} を増大させることであるが、TiC-Ni 合金の場合とくに後者が有効であろう。

TiC-Ni 合金の限界強度は、Fig.4 に示したように、Ni 相量の増加とともに上昇する傾向を示す。しかし、数値的には、WC-Co 合金の限界強度⁽⁵⁾の 70% 程度に過ぎない。なお、限界強度は主に K_{IC} と金属結合相の降伏強度に依存し⁽²⁰⁾、また、各合金中の Co 相および Ni 相の硬度がほぼ同程度であるところから、両金属相の降伏強度もほぼ同程度であると考えられるので、TiC-Ni 合金の限界強度が低いことはその K_{IC} 値が低いことに起因すると考えられる。

また、TiC-Ni 合金の限界強度は、Table 4 に示したように、この合金の最高抗折力に比べて 82-90% に過ぎな

Fig.4 Effect of nickel content on limiting strength.

Table 4 Limiting strength, critical size of defect and maximum transverse rupture strength of TiC-Ni alloys.

Nickel content/mass%	16	28	35	44
Limiting strength/GPa	1.98	2.23	2.42	2.57
Maximum value of TRS/GPa	2.42	2.64	2.77	2.90
Critical size of defect/ μm	2.9	3.9	3.9	4.4
Surface crack $Y(k)=1$	7.2	9.6	9.7	10.7
Internal circular crack $Y(k)=\pi/2$

Fig.5 Fractograph of TiC-28 mass%Ni alloy.

い、WC-Co 合金の場合、合金組織が不均質になると、その限界強度が低下することから考えると、Fig.5 に示したように、TiC-Ni 合金の組織、とくに TiC 粒の大きさが不均一であることが限界強度の低下を招いたものと考えられる。したがって、この合金も組織が WC-Co 合金 (限界強度が最高抗折力に一致する) 程度に均質になれば、その限界強度も最高抗折力までは上昇すると考えられる。

また、この合金の臨界欠陥径は Table 4 に示した通りであり、WC-Co 合金と大差ない。

2. 他種炭化物を添加した TiC-Ni 系合金の破壊靱性と限界強度

ここでは、従来この合金の強靱化法のひとつとして試みられてきた他種炭化物の添加の効果をしらべてみた。試験に用いた合金の化学組成、硬度、 d_{TiC} 、Ni 相の格子定数を Table 5 に示した。合金の炭素量は他種炭化物を添加することにより僅かに減少し、VC 添加合金および 18.5 mol% TaC 添加合金で特に低下した。他種炭化物添加合金の場合も Ni 相の格子定数と炭素量との間には一定の関係が得られなかった。水素含有量は III.1 項の TiC-Ni 合金とほぼ同程度であるが、VC 添加合金がやや多い。TiC 相の粒径は、 Mo_2C 、WC 添加により小さくなり、一方、NbC、VC 添加により大きくなり、TaC 添加によっては変化しなかった。他種炭化物を添加した TiC-Ni 系合金の K_{IC} は、Fig.6 に示したように、11.5 mol% WC 添加合金を除いて、炭化物添加量が多いほど小さくなった。したがって、TiC-Ni 合金は、少量の WC 添加を除いて、少なくともこれらの炭化物添加によっては強靱化されないことがわかった。特に、 Mo_2C 添加合金に注目すれば、Fig.6 の結果は、Mo 添加による TiC-Ni 合金の抗折力上昇が合金の強靱化

Fig.6 Effect of carbide addition on K_{IC} of TiC-17 vol%Ni alloy.

Fig.7 Effect of carbide addition on G_{IC} of TiC-17 vol%Ni alloy.

Table 5 Chemical composition, structural parameters and mechanical properties of carbide added TiC-17 vol%Ni alloys.

Kind of adding carbide	none	Mo_2C		NbC		TaC		VC		WC	
Carbide content/mol% in carbide phase	—	11.5	18.5	11.5	18.5	11.5	18.5	11.5	18.5	11.5	18.5
Total carbon/theoretical carbon	0.92	0.89	0.89	0.89	0.87	0.91	0.80	0.87	0.86	0.90	0.91
H ₂ content/mass%	0.0011	0.0021	0.0012	0.0013	0.0011	0.0009	0.0007	0.0023	0.0025	0.0018	0.0006
Hv/GPa	10.92	13.29	14.85	11.90	13.14	11.95	12.59	10.97	11.37	11.59	13.07
Mean grain intercept of carbide phase/ μm	1.7	1.5	1.4	1.8	2.0	1.7	1.6	2.6	2.0	1.4	1.5
Lattice constant of Ni phase/nm	0.3544	0.3541	0.3547	0.3544	0.3546	0.3541	0.3544	0.3544	0.3545	0.3547	0.3548

でなく破壊の起点の作用をする残留空隙の減少によるとする鈴木らの結果⁽²¹⁾を支持するものである。

ところで、これらの合金の G_{IC} を求めてみたところ†、Fig.7 に示したように、合金の G_{IC} は、添加炭化物の種

† 炭化物相のヤング率としては、添加炭化物量と炭化物のヤング率との間に直線関係が成り立つ⁽²²⁾と仮定して文献値⁽¹¹⁾より算出し、またポアソン比の変化による G_{IC} の変化はきわめて僅かであるから、TiC 相のポアソン比を炭化物相のポアソン比として式(2)より G_{IC} を算出した。

類を問わず無添加合金より低く、その量が多いほど低くなることがわかった。この場合、他種炭化物添加による合金の脆化の原因として、主に次の 3 項目が挙げられよう。

(1) 他種炭化物添加による TiC 粒径、炭化物接合度 (contiguity) 等の組織変化。

(2) 他種炭化物添加による TiC 相の脆化、およびそれに伴うき裂伝播経路の変化。

(3) 他種炭化物添加による Ni 相の脆化。

そこで、これら 3 項目についてそれぞれ検討してみると、まず第 1 項について一般に WC-Co 合金の G_{IC} は WC 粒径が大きいほど大きくなる。それにもとづいて、Table 5 を検討してみると、NbC、および VC 添加によって d_{TiC} が上昇しているにも拘わらず G_{IC} は低下している。従って G_{IC} への TiC 粒径変化の寄与は考慮しなくても良い。一方、合金の contiguity が合金の G_{IC} を低下させる可能性もある。TiC-Ni 系合金の場合、 Mo_2C 添加による TiC と Ni との濡れの改善により contiguity が低下し⁽²³⁾、それによる G_{IC} の増加が期待される。

しかし、Fig.7 に示したように、合金の G_{IC} は Mo_2C 添加により減少することから、他種炭化物添加による合金の脆化は組織の変化で説明できない。

次に第 2 項を検討してみると、一般に脆性材料の G_{IC} はその表面自由エネルギーの 2 倍に等しく、さらに、表面自由エネルギーは弾性率とへき開面間距離の積に比例する⁽²⁴⁾。それによって、炭化物を靱性の大きい順に並べると、 $WC > NbC > TiC > TaC > VC > Mo_2C$ となる。つまり、WC および NbC は合金を靱性化し、TaC、VC および Mo_2C は脆化させることが予想される。しかし、Fig.7 に示したように、むしろ WC および NbC 添加による脆化が著しい。

Table 6 Micro-vickers hardness of (TiC-20 mass% adding-carbide) -17 vol%Ni alloys and their binder phase, and lattice constant of binder phase.

Adding carbide	Hv/GPa		Lattice constant of nickel phase/nm
	Alloy	Nickel phase	
none	12.5	2.6	—
Mo_2C	14.2	4.8	0.3554
NbC	13.3	3.7	0.3544
TaC	12.9	2.3	0.3552
WC	14.3	4.0	0.3540

Table 7 Limiting strength, critical size of defect for carbide-added alloys.

Adding carbide	None	Mo_2C		NbC		TaC		VC		WC	
MeC content/mol% in carbide phase	—	11.5	18.5	11.5	18.5	11.5	18.5	11.5	18.5	11.5	18.5
Limiting strength/GPa	2.18	1.86	1.93	1.84	1.75	1.82	1.77	1.90	1.90	2.22	2.13
Critical size of defect/ μm											
Edge crack	4.5	4.0	3.0	4.7	4.1	5.4	4.2	7.6	3.1	5.1	2.7
Circular crack	11.1	9.9	7.4	11.6	10.1	13.3	10.4	11.4	7.6	12.6	6.7

従って、他種炭化物添加による合金の脆化は炭化物相の脆化によるのではないと考える。

一方、第 3 項の他種炭化物添加による Ni 相の脆化があるとすれば、それは Ni 相の硬度測定により確認できよう。そこで、粗大 Ni 相をもつ (TiC-20 mass%MeC) -17 vol%Ni 合金について、Ni 相の硬度を測定してみたところ、Table 6 に示したように、TaC 添加合金を除いて、他種炭化物添加により Ni 相の硬度上昇が著しく、Ni 相が脆化していることがわかった。

合金中の Ni 相への Ti 固溶量が炭素量のみにより決定されるとすれば⁽⁹⁾⁽²⁵⁾、この Ni 相の脆化は他種炭化物構成金属が Ni 相へ固溶したこと⁽²⁶⁾に起因するものと考えられる。この場合、Ta は Ni 相に僅かしか固溶しないか、あるいは固溶したとしても脆化させないと考えられる。

一方、(TiC-11.5 mol%WC) -17 vol%Ni 合金の K_{IC} が他の合金に比べて優れているのは、Ni 相の脆化にも拘わらず、炭化物相の弾性率上昇が K_{IC} に大きく寄与したものと考えられる。

したがって、TiC-Ni 合金の K_{IC} は、高弾性化合物を添加することによって炭化物相の弾性率を高くすることと、Ni 相の脆化を防ぐことができれば更に向上する可能性がある。

Table 7 に他種炭化物を添加した合金の限界強度と臨界欠陥径を示した。限界強度は、WC 添加によって僅かに上昇する傾向を示したのに対して、他の炭化物添加によっては若干低下した。しかし、いずれの合金においても限界強度は添加量が増加しても僅かしか変化しなかった。また、臨界欠陥径は、添加炭化物の種類により僅かながら増減様々であったが、一般に添加炭化物量の増加にともなって減少する傾向が認められた。

IV. 結 言

TiC-Ni 合金および他種炭化物を添加した TiC-17 vol% Ni 合金の抗折試験を行い、破壊応力と破壊の起点となった欠陥の大きさととの関係から K_{IC} と限界強度を求めた。その結果、TiC-Ni 合金の K_{IC} は、WC-Co 合金の K_{IC} に比べてその 50~60% に過ぎず、また、Ni 結合相量の増加とともに上昇するが、11.5 mol%WC 添加合金以外は、 Mo_2C 、NbC、TaC、VC 添加によりいずれも K_{IC} は低下し、

さらにこれらの炭化物量が多いほど低くなることが明らかになった。また、この合金の G_{IC} は、低 Ni 合金 (10~20 vol%Ni) で WC-Co 合金のそれと大差なく、また Ni 結合相量が多いほど大きくなるが、他種炭化物の添加により小さくなることがわかった。これらの K_{IC} および G_{IC} と合金の組織因子および各相の G_{IC} との関係を検討した結果、この合金の K_{IC} は主に合金のヤング率と Ni 結合相の G_{IC} により決定され、さらに、Ni 結合相の G_{IC} は添加炭化物の構成金属の固溶に強く影響されることがわかった。

TiC-Ni 合金の限界強度は WC-Co 合金に比べてその 60~70% に過ぎないが、Ni 結合相量の増加とともに上昇する。一方、他種炭化物を添加した TiC-Ni 系合金の限界強度は、11.5 mol%WC 添加によって僅かに上昇したが、他の炭化物添加によっては若干低下した。この合金の臨界欠陥径は WC-Co 合金と同程度であった。

結局、TiC-Ni 系合金の抗折力が低いことは、この合金の K_{IC} が低いこと、すなわち、合金のヤング率と Ni 結合相の G_{IC} が低いことに起因することがわかった。したがってこの合金の抗折力は、破壊の起点となる先に欠陥を極力除去することにより限界強度まで向上し、さらに、その限界強度は何らかの方法で K_{IC} を上昇させれば向上すると考える。

文 献

- (1) 鈴木 滋：粉体および粉末冶金, **27** (1980), 39.
- (2) 鈴木 寿, 林 宏爾：ibid., **17** (1971), 262.
- (3) 鈴木 寿, 林 宏爾, 山本 勉：ibid., **26** (1979), 22.
- (4) H. Doi and K. Nishigaki : *Modern Developments in Powder Met.*, H.H. Hausner and D.V. Taubenblatt ed., Plenum Press, (1976), 525.
- (5) 大槻悦夫, 木藤共久, 増田良道：日本金属学会誌, **45** (1981), 432.
- (6) E.A. Almond and B. Roebuck : *Metal Science*, **11** (1977), 458.
- (7) 大槻悦夫, 増田良道：粉体および粉末冶金, **28** (1981), 55.
- (8) 大槻悦夫, 小堀昭一, 増田良道：粉体および粉末冶金協会昭和 57 年度春季大会講演概要集, (1982), 54.
- (9) 鈴木 寿, 林 宏爾, 寺田 修：日本金属学会誌, **35** (1971), 146.
- (10) J.R. Pickens and J. Gurland : *Met. Sci. Eng.*, **33** (1978), 135.
- (11) 日本金属学会編：金属データブック, 丸善, (1974), 127.
- (12) R. Chang and L.J. Graham : *J. Appl. Phys.*, **37** (1966), 3778.
- (13) W. Betteridge : *Nickel and its Alloys*, Macdonald and Evans Limited, Estover, (1977), 30.
- (14) B. Paul : *Trans. Met. Soc. AIME*, **219** (1960), 36.
- (15) J.R. Low, Jr. : *Trans. Met. Soc. AIME*, **206** (1956), 982.
- (16) V.V. Ogorodnikov and Yu.I. Rogovoi : *Poroschkovaya Met.*, **157** (1976), 70.
- (17) W.J. Mills : *Fractography and Material Science*, ASTM STP 733 (1979), 98.
- (18) Von R. Arndt : *Z. Metallk.*, **63** (1972), 274.
- (19) T.W. Butler : *Eng. Fracture Mech.*, **4** (1972), 487.
- (20) 大槻悦夫, 増田良道：日本金属学会誌投稿中.
- (21) 鈴木 寿, 林 宏爾, 寺田 修：粉体および粉末冶金, **22** (1975), 21.
- (22) A.G. Guy 著, 諸住正太郎訳：“金属学要論”, アグネ, (1964), 200.
- (23) M. Humenik, Jr. and N.M. Parikh : *J. Am. Cer. Soc.*, **39** (1956), 60.
- (24) O. Vingsbo : *Mater. Sci. Eng.*, **8** (1971), 32.
- (25) P.O. Snell : *Planseeber. Pulvermet.*, **22** (1974), 91.
- (26) 西垣賢一, 土井英和：粉体および粉末冶金, **27** (1980), 130.