研究

TiC-Mo-Ni 合金のビッカース圧痕周辺に生じる破壊組織*

鈴木 寿**, 林 宏爾**, 寺田 修**

Hisashi Suzuki, Kôji Hayashi and Osamu Terada: Fractured Structure around Vickers Hardness Indentation in TiC-Mo-Ni Cermets.

A peculiar structure was found to develop around Vickers hardness indentation in TiC base cermets, whereas it has never developed in WC base cemented carbides. Therefore, in this report, the above structure was investigated at room temperature using various cermets with various Ni, C and Mo contents and carbide grain size.

As the result, it was made clear that the structure was mainly associated with trans- and intergranular cracks of carbide under the heavy stress generated by Vickers impression, so that it was considerably influenced by various factors as shown above. The fractured structure was considered to be due to lower strength and plasticity of titanium carbide solid solution than those of WC. These results would be a help for understanding the mechanical properties of cermets.

(Received December 13, 1974)

I 緒 言

著者らはこれまで TiC-Mo-Ni サーマットに関する一連の基礎研究¹⁾を行ってきているが、サーマットの強度がなお WC-Co 系合金に比べて低いことについては今後とも広い観点からの研究が必要と考えている。ところで著者らは、本系合金にはビッカース (Hv) 圧痕直下に、WC 基合金には生じない一種の斑状組織 (結果的には圧縮破壊組織) を生じることを見出したので、ここではこの組織を詳しく検討し、この方面から本系合金の強度、硬度などに関する新しい知見を求めようとした。

II 試料調製および実験方法

試料としては普通真空焼結の、炭素量ならびに炭化物粒度が $1.0 \sim 4.5 \mu$ と種々異なる各種の TiC-(10~30)% Mo-(10~30)% Ni 合金、およびその比較用として WC-10% TiC-10% Co, WC-(6~20)% Co(Ni), $\beta(0 \sim 70\% \text{WC})$ -(10~40)% Ni 合金 (いずれも中炭素 2 相合金、粒度 $0.5 \sim 4.8 \mu$) などを用いた。これら試料表面をダイヤモンド・ホイール、ダイヤモンド・ペースト (粒度約 1μ) により十分研磨し、えられる鏡面に Hv 圧痕をつけた (荷重は主として 50 kg)。その後試片面を平行に研磨してえられる Hv 圧痕周辺の組織、または Hv 圧痕を含む垂直断面に生じる圧痕直下の組織を主として光顕により、必要によりレプリカ電顕により観察した。そして上記の組織およびその発生領域の形状、大きさなどにおよぼす合金因子の影響とその形成機構などをしらべた。

III 実験結果

Photo. 1 は TiC-20Mo-20Ni, WC-10TiC-10Co, WC-10Co 合金 (結合相体積率は約 14~16% とほぼ同一、中炭素合金) について Hv 圧痕をつけた後に表面層を研磨除去してえられた組織例を示す。すなわち表面層を除去すると、TiC-Mo-Ni 合金に限って圧痕近傍に黒色の斑状組織が見られた。ここには示さないが、この斑状組織は $\beta(0 \sim 70\% \text{WC})$ -Ni 合金でもほぼ同様に認められ、また WC-Ni 合金などの WC 基合金には全く生じなかった。よってこの組織は TiC 基合金特有の組織といえる。それゆえ以下代表組成の中炭素 TiC-20Mo-20Ni 合金 (粒度約 3μ) についてさらにこの組織を詳しくしらべた。Photo. 2 は圧痕直下の垂直断面組織例であり、斑状組織は圧痕の底部を中心としてほぼ半球状に生じることが判った。Photo. 3 にはその組織領域の大きさと Hv 荷重 (5~100 kg) との関係を示すが、これより領域の大きさは荷重が大きい (圧痕の寸法大) ほど大になることが判った。

Photo. 4 は斑状組織部分を十分研磨後、結合相を軽く酸食刻してえられた電顕組織例であるが、これより上記組織は主として炭化物粒内破壊 (a 図) と炭化物/炭化物界面破壊 (b 図) に帰因することが判る。もちろん炭化物/結合相界面の破壊もわずかに認められた。よって Hv 圧痕付加により生じた粒内、界面のクラック部分が研磨時に脱落して、光顕的には黒色斑状に観察されたと

* 1974 年 4 月, 日本金属学会講演会にて一部発表, 昭和 49 年 12 月 13 日受理

** 東京大学工学部金属工学科, 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

Photo. 1 Macrostructures around Vickers hardness indentation (V.H.I.) (50 kg) in various alloys with medium carbon content, showing that the peculiar structure different from cemented carbides was observed in cermet. The thickness of the layer removed off by polishing was indicated.

Photo. 2 Macrostructure in the vertical section across V.H.I. (50 kg) in TiC-20Mo-20Ni medium carbon alloy. Non etched.

Photo. 3 Effect of testing loads on the structure under V.H.I. in TiC-20Mo-20Ni alloy. Testing loads are indicated.

思われる。よって以下斑状組織を破壊組織と呼ぶことにする。Fig. 1 は Photo. 2 に示した TiC-20Mo-20Ni 合金の破壊組織領域 (荷重 50 kg) において、粒内破壊粒子数と、界面破壊を生じた粒子 (粒内破壊せず) 数との和の全粒子数に対する比率 (ρ_e)、および粒内破壊粒子数のみの比率 (ρ'_e) を電顕組織によりしらべ、試料表面からの深さの関数で示したものである。これより破壊組織密度を示す ρ_e , ρ'_e は圧痕底部から深くなるにつれて急速に減少し、圧痕の対角長の約 0.8 倍で 0 となることが判った。荷重を変化させた Photo. 3 の場合も、以下に示す他の場合も ρ_e , ρ'_e が 0 になる位置は対角長の約 0.8 倍と変らなかった。

以上によりサーメットに生じる破壊組織ならびにその領域の大きさ、密度 (ρ_e , ρ'_e) などが明らかになったので、次にこれら密度におよぼす諸要因の影響を調べた。はじめに組織観察を行ったが、TiC-20Mo-20Ni 合金における合金炭素量の影響は Photo. 5 に示すとおりで、高炭素合金ほどわずかに破壊しにくくなるようであった。炭化物粒度の影響を上記の中炭素合金について示すと Photo. 6 がえられ、微粒合金ほど破壊しにくかった。これらの結果を圧痕直下での ρ_e 値と Hv との関係でまとめると Fig. 2 がえられる。すなわちサーメットでは高炭素、微粒合金ほど Hv が大となり圧縮応力も大となるが ρ_e は減少した。

TiC-20Mo-Ni 中炭素合金についての Ni 量の影響は Photo. 7 のとおりで、高 Ni 合金ほど低硬度 (圧痕長が増加) となり破壊領域が大となるが、それと共に破壊しにくくなる。Photo. 8 は Mo 量の影響を 20Ni 合金についてもしらべた結果であるが、約 20% Mo 合金で、もっとも破壊しにくいようであった。各種 β 基合金の結果は Photo. 9 に掲げるとおりで、TiC 基合金は著しく破壊しやすいのに対し 70% WC の β 基合金はかなり破壊しにくい。上記 Photo. 7~9 の結果を Fig. 2 と同様圧痕直下の ρ_e と Hv との関係でまとめ Fig. 3 をえた。これより Hv がほぼ一定、すなわち Hv 圧子による圧縮応力一定

下で ρ_e を比較すると、例えば Hv 約 1450 以上で ρ_e は TiC-Ni, β (5WC)-Ni, TiC-Mo-Ni, β (70WC)-Ni, WC-Co(Ni) 合金の順に低下し、この順に炭化物は粒内、粒界破壊しにくくなるのがわかる。なお Ni 量を異にする同系のサーメットについては Ni 量が大 (Hv 小) なるほど ρ_e は減少したが、これは Ni 量一定の同系サーメットについては粗粒粒 Hv が小となり、 ρ_e が逆に増加した前述の結果と比較すると興味深い。

以上の諸結果は個々の炭化物に着目しての記述であったが、例えば Photo. 5~9 に見られるような大きな連続クラックを生じる場合もあった。硬質で破壊組織を生じ易い合金系はこの傾向が大き

Fig. 1 Changes in ratios of numbers of fractured grains and grains with carbide/carbide interface fracture, to total carbide grains in TiC-20Mo-20Ni alloy, as a function of the distance from bottom of V.H.I.

かった。

IV 考 察

まず破壊組織領域の形状、大きさ、 ρ_c と圧痕底部からの距離との関係などを考える。圧痕下の歪分布が焼鈍した黄銅などの場合²⁾にFig.4のように半球状になっていることを考慮すると、本実験の場合の歪分布も同様となっており、従って応力分布も同様になっていると思われる。

Photo. 4 Example of electron micrographs of the fractured structure mainly observed around V.H.I. in TiC-20Mo-20Ni alloy. (a), the fracture structure of carbide grain; (b), that of carbide/carbide interface.

Photo. 5 Fractured structure in the TiC-20Mo-20Ni alloy as a function of carbon contents of the alloy.

Photo. 6 Fractured structure in the TiC-20Mo-20Ni alloy as a function of mean grain sizes of carbide.

Fig. 2 Frequencies of fracture (ρ_c) just under V.H.I., as a function of Hv, carbon contents and mean grain sizes of carbide in the TiC-20Mo-20Ni alloy. (A), alloys with 15.9%C and with various grain sizes; (B), alloys with 3.0 μ grain size and with various carbon contents.

ところで結合相量が普通であるサーメットは炭化物の接着度が著しく大きく、かつ炭化物は常温で塑性変形しない³⁾ので、本合金の降伏には炭化物ないし炭化物/炭化物界面の破壊を伴わざるをえないと思われる。したがってHv圧痕下に生じる静水圧下で合金が質量移動（一種の降伏）を余儀なくされるために半球状破壊領域（見掛けの歪領域）が生じたと思われる。勿論歪量の多い圧痕直下ほど破壊組織は著しい。また破壊領域はHv荷重や合金因子を変化させたいずれの場合も、Hv対角長の約0.8倍となったが、この値は加工硬化した黄銅、鋼などでHv圧痕下に生じる歪領域の値²⁾(Fig.4では約1.7)とはほぼ一致しているので、サーメットのような硬質材料でもそのような歪領域を生じ、その領域内で破壊組織が発生したと思われる。

破壊組織を生じなかったWC基合金について表面の圧痕周辺に生じるすべり線観察を行ったところ、歪領域は同じく圧痕対角長の約0.8倍であることを認めた。しかしWC基合金ではWCがTiCと異なり低温でも塑性変形しやすく³⁾、したがって合金全体としての塑性変形を生じたことにより歪量の多い圧痕直下でも破壊組織を示さなかったものと思われる。

さてFig.2, Fig.3に示した合金因子の影響についてやや定量的に考えてみたい。Hv圧痕下の所定位置における炭化物に生じる外部応力を σ_e 、炭化物に対する応力集中係数を ϕ 、炭化物の静水圧下での破壊強度を σ_c とすると炭化物は $\sigma_e \phi \geq \sigma_c$ の条件下で破壊する。この時 σ_e はHvの値と圧痕からの距離に依存する値となり、 ϕ は炭化物と結合相との弾性率化、炭化物/炭化物接着度（結合相の体積率、炭化物の粒度などの関数）、炭化物と結合相の塑性性能などに依存し、 σ_c は炭化物の剛性率(G_c)および完

Fig. 3 Frequencies of fracture (ρ_c) just under V.H.I., as a function of Hv, carbide compositions and binder contents in various cermets.

Photo. 7 Fractured structure in the TiC-20Mo-Ni alloy as a function of Ni contents.

Photo. 8 Fractured structure in the TiC-Mo-20Ni alloy as a function of Mo contents.

Photo. 9 Fractured structure in the β -base alloy as a function of solid solubility of WC in β .

全性(粒度, 結合炭素量など)に依存する。それゆえまず炭化物粒度が小なるほど ρ_c が減少したのは主として炭化物径の減少に基づく σ_c の上昇に原因しよう。平均粒度約 4μ の TiC-40Ni 合金では粒内破壊が主体になることを Photo. 10 に示しておく。次に Ni 量の増加とともに ρ_c が減じたのは Hv が減少して σ_c が低下したことと、接着度が減少して ϕ の大なる場所が減少したことによると解される。Mo 量の影響は、20Ni 合金では 20Mo で粒度が最小となることが判っている¹⁾ので、主として粒度の影響による。高炭素合金ほど、また TiC-Ni 合金

に比べ $\beta(5WC)$ -Ni 合金さらには $\beta(70WC)$ -Ni 合金の方が ρ_c 小となったのは、TiC の G_c が炭素量の増加とともにまた β 炭化物の G_c が WC 固溶量増加とともに上昇し³⁾ σ_c が上昇したことに主因があろう。

以上により Hv 圧痕下に常温で破壊組織を生じるか否かは、主として炭化物の強度とその塑性に関係するので、炭化物の強度が大きく、塑性に富む場合は、WC 基合金のように上記組織を生じないことが判る。したがってサーメットでは炭化物強度が WC よりも低く (TiC, WC の縦弾性係数はそれぞれ 32000 kg/mm^2 , 72000 kg/mm^2),

Fig. 4 Contours of equal strain boundary due to V.H.I. in vertical section in 70/30 brass, showing the hemispherical symmetry of the strain system. The dashed lines refer to a section parallel to the side of the indentation where this is different from the diagonal section (Ref. 2).

しかも常温で塑性変形を行わない³⁾ため破壊組織を生じやすかったのは極めて当然といえる。またサマーットの破壊組織の程度が種々の要因によって変化したこともよく理解できる。

さてサマーットの抗折力(強度)と破壊組織との関係であるが抗折破壊はたかだか $300 \sim 400 \text{ kg/mm}^2$ 以下の一軸応力に関係する現象であるのに対し、本研究の破壊組織は約 1000 kg/mm^2 以上のほぼ静水圧下での現象であること、また例えば結合相量が著しく多量の場合や、その他ここには示さなかったが試験温度が約 700°C 以上の場合などは全く破壊組織を生じなかったことなどを考慮すると、強度と破壊組織とは直接的に結びつかないと思われる。それゆえ破壊組織から判ることは、要するに結合相量が一定の場合含まれる炭化物の強度(炭化物間の界面強度も同じ)の大小が推定できるだけである。しかしサマーットや超硬合金の強度は組織の欠陥(残留ポア、粗粒炭化物)に支配され、欠陥周辺部の健全組織の強度(σ_0)に依存することが判っている⁴⁻⁸⁾ので、上記の結果を用いれば、サマーット中の炭化物として現行以上に高強度の炭化物を用いることができ、その結果は健全組織部の炭化物または炭化物/炭化物界面の破壊が阻止されて σ_0 の上昇(合金強度の上昇)に寄与する可能性は生じよう。

なお最後に本研究でえられたサマーットの破壊組織に関する認識は、サマーットのHvの測定に今後は反省が必要であることを示すのはもとより、サマーットの圧縮挙動(強度、歪)、衝撃疲労強度などの理解に大きな役割を果たすと思われる。

Photo. 10 Structure having fractured grains, under V.H.I. in the TiC-40Ni alloy. Non etched.

V 結 論

各種サマーットのHv圧痕下には、WC基合金には生じない特異な斑状組織(光顕)を生じるので、この組織を詳しく検討して以下の諸結果をえた。

- (1) 光顕的に斑状に見えるHv圧痕下の組織は炭化物または炭化物/炭化物界面の破壊に基づくものである。破壊組織を生じる領域はHv圧痕を中心に、圧痕対角長の約0.8倍におよぶほぼ半球状をなし、炭化物の破壊密度(ρ_e)は圧痕底部からの距離とともに急減する。
- (2) ρ_e は合金因子に依存し炭素量小、粒度大、Ni量が小となるほど大となり、Mo量については所定量で最小となる。 β 相についてはWC固溶量が増加するほど小となった。
- (3) 合金中の炭化物の強度が低く、また塑性に乏しい条件下ではとくに破壊組織を生じ易いと考えられ、この考えに基づく上記の現象は説明できる。しかし破壊組織とサマーットの強度とは直接結びつかないようであった。
- (4) 破壊組織は、サマーットのHv値、圧縮挙動などとも関係するので、これらは改めて検討の必要があろう。

文 献

- 1) 例えば、鈴木、林、寺田：粉体および粉末冶金，**17** (1971)，342；**19** (1972)，340；**20** (1973)，16；**21** (1974)，51；日本金属学会誌，**35** (1971)，146；**35** (1971)，936；**36** (1972)，514。
- 2) L. E. Samuels, T. O. Mulhearn: J. Mech. Phys. Solid, **5** (1957), 125.
- 3) L. E. Toth: Transition Metal Carbide and Nitrides, Academic Press, (1971).
- 4) 鈴木、林：日本金属学会誌，**38** (1974)，1013。
- 5) 鈴木、林、山本、三宅：粉体および粉末冶金，**21** (1974)，108。
- 6) 鈴木、林、棚瀬、土屋、福家：粉体および粉末冶金，**21** (1974)，140。
- 7) H. Suzuki, K. Hayashi: Trans. JIM, **16** (1975), 353; Planseeberichte für P/M, **23** (1975), 24.
- 8) 鈴木、林、寺田：日本金属学会昭和49年秋期大会講演概要集，(1974)，343。