研究

TiC 基 サーメットの高温抗折力

鈴木 寿**, 林 宏爾**, 山本 勉**

Hisashi Suzuki, Koji Hayashi and Tsutomu Yamamoto: High Temperature Transverse-Rupture Strength of TiC-Base Cermets.

The transverse-rupture strength (σ_m) of TiC-20%Mo₂C-20%Ni(Co) and TiC-20%Mo₂C-15%TiN-20%Ni(Co) cermets were studied in the temperature range from 600 to 1000°C; attention was paid to the fracture source. The σ_m of WC-8%Co alloy having the same volume fraction of binder phase was also studied for comparison.

The results obtained were as follows: the Co-bonded cermets generally showed higher σ_m than Ni-bonded cermets above about 600°C, and the TiN-free cermets showed higher σ_m than TiN-bearing cermets above 800~900°C. The strength decrease of cermets with rising temperature was gradual up to 600~800°C, but became sharp above 800~900°C. The latter temperature range of 800~900°C was higher than that of WC-Co alloy, resulting in the higher σ_m of cermets than WC-Co alloy above about 900°C. These results were discussed in close relation to the fracture source which varied in type and dimension with variation of test temperatures.

(Received April 8, 1977)

I 緒 言

TiC 基サーメットの室温抗折力は著者らの一連の研究^{1~4)}により極めて定量的に理解できるようになった。しかし、サーメットの応用にあたっては、同時に高温強度の知見が必要となる。本研究では、サーメットの高温強度がなお十分明らかになっていないことを考慮し、TiC-20%Mo₂C-20%Ni(Co)^{1,4)} および TiC-20%Mo₂C-15%TiN-20%Ni(Co) 合金^{2,3)}について、その高温抗折力を破壊の起源との関連で詳しく調べた。

II 試料調製および実験方法

市販の TiC (全炭素量, 19.78%), WC (同, 6.15%), Mo₂C (同, 5.83%), TiN (窒素量, 21.92%), Ni および Co 粉末 (以上の各粉末の粒度はいずれも 1.2~1.3 μ) を原料として、ボール・ミル、成形後、1350°C×1 hr の真空焼結により TiC-20%Mo₂C-20%Ni(Co) (以下、それぞれ Ni 合金、Co 合金と略す) および TiC-20%Mo₂C-15%TiN-20%Ni(Co) 中炭素 2 相合金 (以下、Ni(TiN), Co(TiN) 合金と略す) の 4 系列の合金 (粒度はそれぞれ約 2.2, 2.3, 1.0, 0.8 μ ³⁾) を調製した。この他比較のため、結合体積率が上記サーメットとほぼ同一 (約 13.4 vol%) の WC-8%Co 中炭素 2 相合金 (粒度約 1.3 μ) を 1380°C×1 hr の真空焼結により作った。さて各試料のうち TiN 添加合金と WC-8%Co 合金とは、粗大ポアを生じやすい^{2,3,5)} (強度低下が著しい) ので、このポアを除去する

ためこれら合金については焼結後 1350°C×1 hr の熱間静水圧焼結 (HIP)⁶⁾ を行なった。以上の各試料をダイヤモンド研削し、JIS 試片とした後、アルゴン気流 (必要により $\sim 10^{-3}$ mmHg の真空) 中にて室温および 600~1000°C で抗折試験 (応力増加速度, 1 kg/mm²/sec) を行なった。

次に抗折破面を主として顕微鏡により観察し、白点の大きさ、破壊の起源の種類、位置およびその大きさ ($2a$) を測定した。そして既報^{1~10)}と同様な手法により、破壊時破壊の起源に作用した外部応力 (σ_d) を算出し、 σ_d^{-1} と $\sqrt{a}$ との相関直線より破壊の起源周辺の健全な合金強度 (σ_0) と起源端部の有効曲率半径 (ρ , 見掛けの値) を求めた。SEM による破面観察、張力面に生じるき裂の観察、破断塑性歪の測定および硬度測定 (H_V 10 kg) なども行なった。

III 実験結果

はじめに各試験温度における抗折力 (σ_m) の分布を調べたが、どの合金についても σ_m の平均値 ($\bar{\sigma}_m$) は約 600°C まではそれほど変化せず、それ以上では高温ほど減少し、とくにサーメットでは 800~900°C 以上で急減した。この温度は WC-8%Co 合金の約 600~800°C にくらべより高温であった。また σ_m のばらつきは当然のことなが

* 昭和51年11月本協会秋季大会にて発表。昭和52年4月8日受理。

** 東京大学工学部金属材料学科 〒113 東京都文京区本郷7-3-1

Table 1 Percentages of occurrence of different fracture sources in four sorts of cermets and WC-8%Co alloy, as a function of test temperature. R-region is a specific fracture source as described later.

Alloy	Temp. Fracture source	600°C			800°C			900°C
		Pore	Carbide	R-region	Pore	Carbide	R-region	R-region
TiC-20Mo ₂ C-20Ni		~30	~70	0	~20	~50	~30	100
TiC-20Mo ₂ C-20Co		~40	~60	0	~30	~40	~30	100
TiC-20Mo ₂ C-15TiN-20Ni		0	100	0	0	~60	~40	100
TiC-20Mo ₂ C-15TiN-20Co		0	100	0	0	~80	~20	100
WC-8Co		0	~80	~20	0	0	100	100

ら高温ほど減少した。各合金の各温度における $\bar{\sigma}_m$ を Fig. 1 に一括した。まず結合相の影響であるが、 $\bar{\sigma}_m$ は室温で既報³⁾のとおり $Ni > Co$, $Ni(TiN) > Co(TiN)$ となるが、600°C 以上ではいずれの場合も逆転し、一般に Co 結合合金の方が Ni 結合合金よりも高強度となった。また Ni および Co 合金の約 800°C までの $\bar{\sigma}_m$ は TiN 添加により著しく上昇するが、約 900~1000°C の高温では TiN 無添加の方が高強度となった。WC-8%Co 合金の強度をサーメットのそれと比較すると、いずれのサーメットも約 800°C までは WC-Co 合金より低強度であるが、900°C 以上では高強度となった。すなわち、例えば 1000°C では、WC-Co < Ni(TiN) < Ni < Co(TiN) < Co のように Co 結合合金（サーメット）の強度がすぐれ、WC-Co 合金の強度が最低となることがわかった。この結果は注目に値する。

次に破面組織を調べた。Ni 合金の例を Photo. 1 に示すが、他合金についても共通に白点¹¹⁾ (white spot) を生

Fig. 1 Average transverse-rupture strength ($\bar{\sigma}_m$) of four sorts of cermets and WC-8%Co alloy as a function of test temperature. Mean grain size is shown.

Photo. 1 Appearance of fracture surface in TiC-20% Mo₂C-20%Ni alloy as a function of test temperature.

じ、その寸法は温度上昇と共に増加した⁶⁻¹⁰⁾。白点のほぼ中心部には室温から約 800°C までは破壊の起源となった組織的欠陥（ポア、炭化物）が一般に観察されたが、800~900°C 以上ではそれらの欠陥に代わって WC-Co 合金の場合と同様凹凸のはげしい領域（R 領域）^{9,10)*}を生じた。各合金に生じる破壊の起源の種類と発生率におよぼす温度の影響を Table 1 に示す。すなわち破壊の起源は室温から 600°C までは、Co, Ni 合金はいずれもポアないし炭化物であり、Co 合金のポア発生率は室温で Ni 合金よりも著しく大である³⁾が、600°C では減少し Ni 合金とほぼ等しくなる。他方 HIP 処理を行なった Co(TiN), Ni(TiN) 合金は当然のことながら低温ではすべて炭化物から破壊した。WC-Co 合金は 600°C 以上で、サーメットは 800°C 以上で R 領域を生じはじめ、900°C 以上では各合金ともすべて R 領域から破壊した。破壊の起源の位置、すなわち張力面からの距離およびスパン中央からの距離はいずれの合金も約 600°C まではほとんど変わらず、それ以上の温度では高温ほど小となり 900°C 以

* Rugged region の略^{9,10)}。これは高温となって合金の塑性が増大するために生じるもので、WC-Co 合金の場合き裂はこの領域内で安定成長し^{9,10)}、その端部から不安定成長¹²⁾した。故にサーメットの場合も R 領域は破壊の起源になると推定される（後述）。なお R-領域は既報^{7,8)}の P 領域と同義であるが、領域内で凹凸の激しいことから、文献 (9, 10) 以降 R 領域と改称。

Fig. 2 The σ_d^{-1} vs. $\sqrt{a}$ relations as a function of test temperature. The σ_d is the external stress operated on the defect at the moment of fracture.

上でそれぞれ約 0.0~0.2 mm と極めて小さくなった。

次に σ_d を求め、 σ_d^{-1} と $\sqrt{a}$ の関係^{1~11)}を調べた。Fig. 2 には 600~900°C における各サマーットの結果をとりまとめたが、温度一定で各合金とも、両量間にはほぼ直線関係が成立した。図を略すが WC-Co 合金の場合も同様であった。なお 800°C では R 領域破壊 (□, ■, ○, ●) が含まれるが、このプロット点は、他のポア、炭化物の場合と同様の関係直線を構成する。900°C の場合はすべて R 領域破壊であるが、やはり両量間に直線関係が成立する。したがって R 領域はこの場合も破壊の起源として作用したことが明らかである。1000°C では、a

Fig. 3 Influence of test temperature on dimension of R-region ($\bar{2a}_R$) as a fracture source.

Fig. 4 Temperature dependence of σ_0 and ρ , where σ_0 is the strength of sound matrix around fracture source, ρ is effective crack radius around the source.

はかなり大きくなったが $\sqrt{a}$ 値の変動幅は 900°C に比べやや狭くなり、かつ $\sqrt{a}$ の変動に対して σ_d^{-1} はほとんど変化しなかった。このことは関係直線が横軸にほぼ平行 (ρ が極めて大) となって、 $\sigma_0 \approx \sigma_d \approx \sigma_m$ を示す⁸⁾。破壊の起源の平均寸法 ($\bar{2a}$) は室温から 600°C までは $\text{Co} \geq \text{Ni} > \text{Ni(TiN)} \geq \text{Co(TiN)} > \text{WC-Co}$ であったが、R 領域の寸法 ($\bar{2a}_R$) に注目すると、Fig. 3 に示すようになり、900~1000°C では $\bar{2a}_R$ は σ_m の大きい合金ほど小さくなり、WC-Co 合金が最大、Co 結合合金において小となった。

上記の相関直線から各合金の σ_0 , ρ を求め、これを Fig. 4 に一括した。ただしここで 1000°C の σ_0 は $\sigma_0 \approx \sigma_d (\approx \sigma_m)$ とした。なお Ni(TiN), Co(TiN), WC-Co 合金の室温~800°C における $\sigma_0(\rho)$ は、HIP 処理を行なわない、普通焼結試片 ($2a$ の範囲が大) を併用して求めた。各合金の $\sigma_0(\rho)$ は温度上昇に伴い減少 (増大) するが、その変化率が急増する温度は、サマーットで約 800~900°C となり、WC-Co 合金の約 600~800°C よりも確実に高温となることがわかる。またサマーットの σ_0 は、900°C 以下で $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Ni(TiN)} < \text{Co(TiN)}$ となり、WC-Co 合金の σ_0 は約 700°C 以上で急減する。したがって約 800°C 以上ではいずれのサマーットも WC-Co 合金より σ_0 が優れる*ことも明らかである。

Fig. 5 は各合金の硬度の温度依存性であるが、高温硬度の大小関係は室温のそれとほぼ同様、 $\text{Ni} < \text{Co} \approx \text{Ni(TiN)} < \text{Co(TiN)}$ となった。

* ここに WC-Co 合金の粒度は 1.3μ であるが、TiN 入りサマーット ($0.8 \sim 1.0 \mu$) と同等の粒度をもつ WC-Co 合金を考えれば、超硬合金の σ_0 は低温で上記サマーットに接近する^{3,5)}と考えられ、しかも高温 (例えば 900°C) では $1.0 \sim 1.3 \mu$ 合金の σ_0 差は高々 5 kg/mm^2 以下と小さいことが判っている¹³⁾。ゆえに Fig. 4 においてサマーットと WC-Co 合金との強度比較は可能となる。

Fig. 5 Temperature dependence of hardness of the alloys.

IV 考 察

以上の諸結果のうち特に重要なものは、①サーメットの 600°C 以上の高温強度 (σ_m) は、結合金属が Co の場合の方が Ni の場合よりもすぐれる、②結合金属によらず TiN 無添加合金は約 900~1000°C 以下で添加合金よりも σ_m が劣るが、それ以上の高温では逆に高強度になる、③サーメットの σ_m が急減する約 800~900°C の温度は、WC-Co 超硬合金の約 600~800°C にくらべて相当に高く、約 900°C 以上ではサーメットの方が超硬合金よりも高強度になるの 3 つと考えられる。従って順次これらについて、破壊の起源の寸法 ($2a$ あるいは $2a_R$)、 σ_0 , ρ , H_V などの点から検討したい。なお各サーメットの白点の大きさ、破壊の起源ないし破面形態、 σ_m などの温度による変化は WC-Co 合金の結果⁷⁻¹⁰⁾と同一傾向にあるので、ここでは考察を略す。

N-1 σ_m におよぼす結合金属の影響

Ni 結合合金の σ_0 は TiN 添加の有無によらず、いずれの温度においても、Co 結合合金のそれよりも小さかった (Fig. 4 参照) にも拘らず、その室温の σ_m は逆に大となった。これは Ni 結合合金の $2a$ がより小さかった³⁾ことによる。600~800°C で Ni 結合合金の σ_m が他よりも小となったのは、 $2a$ 差が小となったために、主に σ_0 の影響があらわれたことによる。そして 900°C 以上で Ni 結合合金の方が低強度となったのは、 σ_0 の影響と共に主として $2a_R$ が Co 結合合金よりも大きくなったことによる。このことは 900°C 以上の高温になると、Ni 結合合金の方が塑性歪の大になる (塑性変形しやすい) ことを示すが、実際にそうであることは Fig. 6 に示す通りである。なおここで $\gamma \rightarrow \epsilon'$ 変態を生じない高温¹⁴⁾においても Co 結合合金の方が他より塑性変形が抑えられ σ_0 が大となったのは、Co 金属の方が Ni 金属にくらべ高温硬度が大¹⁵⁾ (合金硬度も大、Fig. 5 参照) であることに関連すると思われるが、詳しくはわからない。

N-2 σ_m におよぼす TiN 添加の影響

900~1000°C 以下で、Ni, Co 結合の TiN 添加合金の方が、無添加合金よりも σ_m が大となった理由は、TiN 添加合金の σ_0 および $2a$ が他よりそれぞれ大、小であったことによる。ここで TiN 添加合金の σ_0 が無添加合金よりも大となったのは、既報^{2,3)}の室温の場合と同様に炭化物粒度の微細化に起因すると考えられる。そして Ni 結合合金では 800~900°C 以上、Co 結合合金では 900~1000°C 以上で TiN 添加合金の方が逆に σ_m が小となったが、これは σ_0 の差が減じ、 $2a_R$ が無添加合金より大きくなったためとしてよい。両合金の $2a_R$ がそれら温度を境にして逆転したのは、合金の塑性が逆転 (Fig. 6) したことに外ならないが、ここで TiN 添加の微粒合金の方が塑性歪が大となることは興味あることであり、今後検討したい。

N-3 サーメットと WC-Co 合金との比較

サーメットの破壊の起源の種類、 σ_0 などが急激に変化する温度が、WC-Co 合金にくらべて高かった (Table 1, Fig. 4) 理由をまず考えることにし、サーメットの破壊の起点近傍の破面組織を各温度でしらべ Photo. 2 をえた。これによるとサーメットでは、室温から約 800°C まで炭化物 (炭窒化物を含む)^{2,3)}の粒内破壊が多くみられるが、それ以上の温度ではそれぞれ炭化物 / 炭化物ないし炭化物 / 結合相の界面破壊が多く生じるようである。WC-Co 合金^{7,9)}では約 600°C を境にして炭化物破壊が生じにくくなった。次に、破壊荷重より低い荷重を荷重し、除去後に張力面を観察した。これによると、サーメットは約 800°C 以下で張力面に特に変化を生じず、他方 R 領域を生じる 900°C 以上では、例えば破壊荷重の約 90% 以上の負荷の場合、Photo. 3 に示すように張力

Fig. 6 Temperature dependence of fracture plastic-strain of the alloys.

Photo. 2 Fractographs near the fracture source in TiC-20%Mo₂C-20%Ni alloy as a function of test temperature.

面にき裂（安定き裂または R 領域）が認められ、それは主として炭化物/炭化物界面に発生した。一方 WC-Co 合金はサーメットよりも低温の約 800°C 以上でき裂を生じた。このことは高温での炭化物/炭化物の界面強度ないし炭化物スケルトン強度がサーメットの方が WC-Co 合金よりも大きいことを暗示する。したがって、塑性歪ないし塑性変形能はサーメットにおいてより小さいと思われたが、この点は Fig. 6 によって実証される。 R 領域の起点が、WC-Co 合金の場合⁹⁾と同様、この場合も結合相粒界面部に一致することが示された。

以上要するに 900°C 以上でサーメットの方が WC-Co 合金より高強度となったのは、高温でサーメットの方が WC-Co 合金よりも炭化物または炭化物スケルトン強度などがすぐれ、サーメットの方が塑性変形しにくく、したがって σ_0 が大となり、 $2\sigma_R$ が減じることにあったと思われた。サーメットの従来の実験によると、サーメット工具は高温で変形しやすいとの報告¹⁶⁾もあり、これは一見本結果と矛盾する。しかし工具の変形はクリープ現象に関係するので、直ちに本結果との対応は難しい。この点は今後とも検討の必要がある。

V 総 括

TiC-20%Mo₂C-20%Ni(Co), TiC-20%Mo₂C-15%TiN-20%Ni(Co) および WC-8%Co 中炭素 2 相合金について、室温から 1000°C までの抗折力を、破面形態、破壊の起源の種類と大きさなどとの関連で調べ、次の結果をえた。

(1) サーメットの高温抗折力は、TiN 添加、無添加合金のいずれも、約 600°C 以上で Co 結合の方が、Ni 結合より大きくなり、また TiN 添加合金の強度は 800°C 以下ですぐれるが、約 900°C 以上では逆に低くなった。

Photo. 3 Optical microstructure of stable microcracks observed on the tension surface. The stress of 95% of fracture stress was applied to TiC-20%Mo₂C-20%Ni alloy.

すなわち約 900°C 以上では TiC-20%Mo₂C-20%Co 合金が最大強度を示した。そして各サーメットの抗折力は室温から 600~800°C まではそれほど変化せず、また主に組織的欠陥の大きさに支配されたが、800~900°C 以上で著しく減少し、 R 領域（き裂の安定伝播領域）の大きさに支配された。この温度約 800~900°C は、WC-Co 合金の約 600~800°C よりも高く、結果的に各サーメットの抗折力は、約 800°C までは WC-Co 合金よりも低い、約 900°C 以上では逆に大となった。

(2) このように高温でサーメットが WC-Co 合金より高強度となったのは、サーメットの炭化物スケルトンないし炭化物/炭化物界面強度などが WC-Co 合金のそれよりも大きいためサーメットの塑性変形能がより小となり、従って健全合金の強度が大そして R 領域の寸法が減ることによってと考えられた。

文 献

- 1) 鈴木, 林, 寺田: 粉体および粉末冶金, **22** (1975), 167.
- 2) 鈴木, 林, 山本, 李: 同上, **23** (1976), 224.
- 3) 鈴木, 林, 山本: 金属学会誌, **41** (1977), 432.
- 4) 鈴木, 林, 寺田: 粉体および粉末冶金, **25** (1977), 投稿中.
- 5) 鈴木, 棚瀬: 金属学会誌, **40** (1976), 726.
- 6) 鈴木, 林, 山本, 三宅: 粉体および粉末冶金, **21** (1974), 108.
- 7) 鈴木, 林, 谷口: 金属学会誌, **40** (1976), 732.
- 8) 鈴木, 林, 谷口: 粉体および粉末冶金, **23** (1976), 274.
- 9) 鈴木, 林, 谷口: Planseeberichte für Pulvermetallurgie, **25** (1977), 23.
- 10) 鈴木, 林, 谷口: 粉体および粉末冶金, **25** (1978), 94.
- 11) 鈴木, 林: 金属学会誌, **38** (1974), 1013.
- 12) A. S. Tetelman and A. J. McEvily: Fracture of Structural Materials, John Wiley & Sons, Inc. N. Y., (1967), 100.
- 13) 鈴木, 林, 谷口: 東京大学総合試験所年報, **36** (1977), 223.
- 14) 鈴木, 山本, 坂上: 金属学会誌, **32** (1968), 993.
- 15) A. A. Iran'ko: Handbook of Hardness data, Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem, (1971), 4.
- 16) 原, 山本: 私信.