研 究

TiC-Mo₂C-Ni サーマットの高温強度に及ぼす ZrC 添加の役割*

鈴木 寿**, 林 宏爾**, 久保 裕**

Hisashi Suzuki, Koji Hayashi and Yutaka Kubo: The Role of ZrC Addition on High Temperature Strength of TiC-Mo₂C-Ni Cermet.

It was shown in a previous report by the present authors that high temperature transverse-rupture strength of TiC-Mo₂C-Ni cermet was highly improved by the addition of a small amount of ZrC or HfC. Therefore, in the present study, the strengthening mechanism was investigated mainly for TiC-Mo₂C-(1~40)%Ni cermets containing 1 mol% ZrC.

It was found that the binder phase can be plastically deformed less easily in ZrC contained alloys, so that the crack initiation load at carbide/carbide interfaces increases and the growth rate of stable cracks decreases. It was suggested that the decrease in diffusivity of the binder phase is responsible for the strengthening of the ZrC contained alloy, rather than the solution hardening in carbide phases.

(Received September 11, 1979)

I 緒 言

著者らは既報¹⁾において、TiC-Mo₂C-Ni サーマットの高温強度は ZrC ないし HfC の少量添加によって著しく改良されることを示し、この原因は炭化物スケルトンが強化されることにあると一応考えた。しかし、サーマットの今後の発展を考えると、上記の現象は極めて重要であり、その強化機構についてはさらに検討を加える必要があると思われた。よってここでは既報¹⁾に引き続き ZrC 添加のサーマットを対象にその強化機構を詳しく調べた。

II 試料調製および実験方法

炭化チタン粉末（全炭素量，19.38%；遊離炭素，0.05%；硫黄<0.001%；粒度，3.4 μm），Mo₂C（2.7 μm）および Ni 粉末（2.7 μm）を原料粉末とし，TiC/Mo₂C=3/1 の TiC-Mo₂C-(1~40)%Ni 中炭素合金，およびこの合金の炭化チタン（TiC と略）1 mol% を ZrC で置換した中炭素合金を作った。焼結条件はいずれも 1350°C×1hr としたが，20%Ni 以下の低 Ni 合金は，焼結後 HIP 処理（100 MPa，アルゴン中，1350°C×1 hr）を行ない，残留ポアを消滅させた。

次に，これら焼結試料から JIS 試片（4×8×24 mm）を作製し，これをまず 600~1000°C での 3 点曲げ試験（スパン，20 mm；クロスヘッド・スピードは通常 8.3×10⁻³ mm/sec；窒素または真空中）に供し，各合金の荷重（P）-変位（d）曲線および抗折力（σ_m）などを求めた。ここで P-d 曲線は試験機および治具の変位分を補正し

て求めた。以上の動的試験と共に 900°C でのクリープ試験²⁾も行なった。また光顕ないし SEM による破面観察，張力面の安定き裂の観察も行なった。ここで張力面上に安定き裂を生じさせるには，抗折力試験の場合は破壊荷重以下の荷重を負荷させてから除荷，クリープ試験の場合は破壊時間以下の時間を負荷させてから除荷するという方法をとった。安定き裂の観察については，その発生・成長が ZrC 添加によりどのように変化するかを結合相（γ 相）粒界，炭化物/炭化物界面に注目して調べた。その他，γ 相粒界近傍の γ 相の偏析および硬さ測定，γ 相組成の EPMA 分析なども行なった。

III 実験結果

はじめに，γ 相粒界部における γ 相量，合金硬さの変化などを測定した。これによるとそれらは ZrC 無添加合金と添加合金（それぞれ S 合金，Zr 合金と仮称）との間にほとんど差を生じず，WC-Co 合金³⁾の場合と挙動を異にした。微視的安定き裂の発生位置も両合金間で変化がなく，γ 相粒界，粒内部のいずれからほぼ同率で安定き裂を生じた。また室温で γ 相粒界部から破壊した試片について破面観察（SEM）を行なった結果，両合金とも γ 相粒界部とくにマイクロポアなどを生じていなかった。

以上の結果は，ZrC 添加によるサーマットの高温強度上昇は，WC-Co 合金の場合³⁾と異なり，γ 相粒界部と無

* 昭和54年9月11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

Fig. 1 Load-deflection(P-d) curves of TiC-Mo₂C-(1~40)%Ni alloys (solid lines) and those of 1 mol%ZrC added alloys (broken lines), where weight ratio of TiC/Mo₂C is kept at 3/1. Specimen size, 4×8×24mm (span, 20mm). Test temperatures are indicated. Solid circles on P-d curves show microcrack initiation load for 40%Ni cermet on tension surface of specimen.

関係であることを示す。焼結後徐冷して γ 相を粗大化させたSおよびZr合金を対象に、安定き裂の成長領域(R領域)^{1,4)}が γ 相粒界面から生じた場合と粒内から生じた場合について、800°Cの σ_m を調べた結果、いずれの場合も同程度の強度を示し、いうまでもなくZr合金の方が σ_m は大きくなった。

次に、S合金とZr合金についてP-d曲線を求め、曲線の形状、微視的安定き裂の発生荷重、安定き裂の発生と伝播の状況などを検討した。Fig. 1には(1~40)%NiのS合金とこれに対応するZr合金の600~1000°Cに

おけるP-d曲線を示した。これよりP-d曲線の位置は高温、高Ni合金程低くなるが、Zr合金の方が試験温度、Ni量によらず曲線の位置が常になくなる。そして両合金の曲線は高温、高Niの場合程大きく離れ、両合金の破壊強度差はNi量がある程度多い場合に大きくなる。しかし破壊歪はZr合金の方が一般に小さい。Fig. 2には両合金の σ_m をNi量との関係でわかりやすく示した。

次に各試片につき破面観察を行った。その結果、S合金とZr合金間に強度差を生じる場合は、一般に両合金ともR領域^{1,4)}破壊(安定き裂が成長し、これが所定寸法に達した時破壊)となり、強度差を生じない場合は両合金とも炭化物凝集体が起点となった破壊となった。すなわち1%Ni合金はいずれの温度でも両合金間に強度差を生じず、1000°CでもR領域破壊を示さなかった。強度差を生じるR領域破壊の場合は、既報¹⁾でも述べている通り、常にR領域の寸法($2a_R$)はZr合金の方が小となり(後掲のFig. 3(b)参照)、凝集体破壊の場合はその寸法は両合金共約20 μ mで差がみられなかった。

そこで安定き裂の発生・成長に注目し、まず初期の微視的き裂の発生荷重を、複数試片につき各種荷重まで負荷→除荷→SEM観察(10⁴倍)することにより求めた。これによると高温、高Ni合金程、S合金もZr合金も破壊荷重よりかなり低い荷重(破壊荷重の約0.9)で微視的き裂を生じることが分った。Fig. 1の曲線に付した黒丸は、40%Ni合金を例に、微視的き裂の発生荷重点

Fig. 2 Effects of binder contents and test temperatures on transverse-rupture strength(σ_m) of TiC-Mo₂C-Ni and TiC-Mo₂C-ZrC-Ni cermets.

Photo. 1 Microstructures of tension surface of TiC-20%Mo₂C-20%Ni (a) and ZrC added alloys (b) which were fractured or unloaded at indicated loads. Tested at 1000°C.

Fig. 3 Effects of crosshead-speed ($\dot{H}$) on P-d curves (a) and σ_m (b) of TiC-20%Mo₂C-20%Ni and ZrC added alloys. Tested at 1000°C.

を示したものである。40%Ni 合金の曲線を見ると、発生荷重点以上の荷重で曲線の傾斜が著しくゆるやかになり、この領域は見かけの塑性歪を示しているのが明らかである。なお発生荷重は常に Zr 合金の方が S 合金よりも高くなった。

Photo. 1 には 1000°C において、途中除荷した試片および破壊した試片の張力面に生じた安定き裂の例を 20%Ni 両合金について示したが、その密度は同一荷重下で常に Zr 合金の方が小となった。ここで微視的き裂は両合金とも炭化物/炭化物界面に生じ¹⁾、それはやがて炭化物/炭化物界面の他、炭化物/ γ 相界面、 γ 相を伝播して主安定き裂となった。主安定き裂の伝播速度をクリープ試験により調べた結果、Zr 合金の方が S 合金よりも著しく遅れることが示された。

次に、20%Ni の両合金について P-d 曲線および σ_m におよぼすクロスヘッド・スピード($\dot{H}$)の影響を 1000°C で調べ、Fig. 3(a, b) をえた。これより両合金とも $\dot{H}$ を大とするほど、①曲線の立ち上がりが急となり、 σ_m は大となる、②両合金の曲線は近接し、 σ_m の差が小さくなることなどが分る。ここで $\dot{H}$ の増加と共に曲線の立ち上がりが急となる現象は、両合金ともごく初期の低荷重下で塑性変形(流動)することを示す^{*}。この点、低 Ni の 1%Ni 合金では、P-d 曲線は $\dot{H}$ にほとんど影響され

* 低荷重下の曲線は一見直線に見えるがそうでない(図示の線図は塑性域にある。試験温度は 1000°C)。したがって $\dot{H}$ の増加と共に、曲線の立ち上がり急となったのは、合金が低荷重下で塑性変形すること、この塑性変形が $\dot{H}$ によって影響されていることを示す。

Fig. 4. Relation between σ_m^{-1} and $\sqrt{a_R}$ of TiC-20%Mo₂C-20%Ni and ZrC added alloys. The a_R is out radius of R-region (stable crack growth region) observed on fracture surface. Tested at 1000°C. Numerals attached to data points indicate crosshead speeds in $\times 10^{-2}$ mm/sec.

なかった。このことは、1%Ni 合金は1000°Cでもほとんど塑性変形しないことの裏付けとなるが、これは1%Ni 合金でR領域破壊しなかったこととよく対応する。

Fig. 3(b)には $2a_R$ を併示したが、両合金とも $\dot{H}$ の増加と共に、WC-Co 合金⁵⁾の場合と同様 $2a_R$ は減少し、両合金の $2a_R$ 差は減少した。このことは、合金が $\dot{H}$ の増加と共に塑性変形しにくくなり、従って $2a_R$ が減少し、そのために σ_m が上昇することを示す。すなわちZr合金は同図(a)やFig. 1に示されているように、S合金よりも常に塑性変形しにくいために $2a_R$ が小となり、その結果S合金よりも高強度になったと推定される。念のために σ_m^{-1} と $\sqrt{a_R}$ との関係を調べ、その例を20%Ni合金についてFig. 4に示したが、 $\sigma_m^{-1}-\sqrt{a_R}$ 関係直線は両合金において差を生じず、したがって不安定き裂伝播に対する抵抗力(既報^{1,2,4,5)}では σ_0 と記述)は両合金ともほぼ同一と見なされた。これより $2a_R$ が小さい合金は高強度になることが確かめられる。

IV 考 察

以上のべた諸結果の中で、とりわけ重要と思われる結果はP-d曲線の形状、 σ_m および $2a_R$ などが一般に両合金において相違し、しかもそれらが $\dot{H}$ の影響を受けるという事実であろう。すなわちサーメットもNi量いかんによっては高温で塑性変形(流動)することが示され、Zr合金の方が一般にS合金よりも塑性変形しにくいためにR領域の生成が抑えられ、高温強度がすぐれるという事実がえられたことであろう。

そこではじめにサーメットの塑性変形について考えてみる。まず1%Ni合金の場合を考えると、1%Ni合金は各温度でほとんど塑性変形を示さなかったことから次の

ことが判る。炭化物自体は高温でほとんど塑性変形せず、また炭化物/炭化物界面すべりも生じないことが明らかになる。そうすると10~40%Ni合金にみられた塑性歪は γ 相の塑性変形に基づくことが明瞭になる。ここでサーメットは低温でほとんど塑性変形しないにも拘らず、高温で塑性を示す*のは転位の運動と回復とが高温で助長されるからとしてよい。しかし10~20%Ni程度の低Ni合金には炭化物スケルトンが多数存在するため、 γ 相は塑性変形しえないと考えるのは常識的であろう。しかし実験結果はそうでなかった。このことはスケルトンが局所的に存在する(スケルトンは合金全体にわたって連続していない)ためにスケルトンを生じていない領域で γ 相が変形することを示している。1%Ni合金では炭化物は塑性変形せず、炭化物/炭化物界面すべりもほとんど生じないことが分っているからである。Fig. 5は20%Ni合金を1000°Cにおいて、負荷→除荷をくり返した場合のP-d曲線であるが、除荷→再負荷の時間が短い場合(Ⅱ;Ⅰの第1回負荷後に除荷し0sec保持)は、Ⅰの場合よりも曲線の傾斜が大となった。既述のように本合金が第1回目の負荷においてごく低荷重下で塑性変形することを考えると、Ⅱの場合、Ⅰよりも曲線の立ち上がりが急となったことは合金が加工硬化したことを示す。上記時間が長い場合(Ⅲ;第1回の負荷後に除荷し30min保持)はⅠの場合と曲線の傾斜が近接し、保持時間中に合金が回復したことを示す。ここで上述したように、合金の塑性変形が γ 相の塑性変形に基づくことを考慮す

Fig. 5 Effects of annealing time on the shape of reloading P-d curves (II, III) of TiC-20%Mo₂C-20%Ni alloy. Test and annealing temperatures were usually 1000°C. Annealing time; II...0 sec, III...1800 sec.

* 20%NiのS合金の塑性歪は、破壊荷重の0.9倍の荷重において、室温で0.01%以下、1000°Cで約0.8%。

ると、このような加工硬化や回復の現象はすべて γ 相内の変化に起因して生じたものといえる。

ところで Zr 合金は S 合金よりも塑性変形しにくかったが、これに関連し γ 相の組成を EPMA 分析した*。その結果、 γ 相中には Zr が微量固溶し、Ti, Mo 固溶量は ZrC 添加によりほとんど変化しないことがわかった。そこで ZrC 添加によって合金が塑性変形しにくくなったのは、主として γ 相中の Ni 原子の拡散が Zr の微量固溶により抑制され、加工中転位が回復しにくくなったことによると思われる**。

さて、荷重の増加と共に γ 相の歪（合金の歪）が増加すると、やがてき裂発生荷重に達するわけであるが、この発生荷重は Zr 合金より S 合金の方が小となった。これは S 合金の γ 相がより塑性変形しやすいために、より低荷重下で速やかに所定の歪量に達する。そうすると次の段階でスケルトン領域部のある種の炭化物/炭化物界面に応力集中を生じる結果となり、低荷重で同界面が破壊したと思われる。したがって S 合金は Zr 合金よりも低荷重で微視的き裂が生じやすくなり、その伝播・成長も行われやすく (Photo. 1), 見かけの塑性歪, $2a_R$ も大きくなったと思われる。Zr 合金は S 合金とは逆にき裂発生荷重が増加せざるをえず、結局 $2a_R$ が小となり、 σ_m が S 合金よりも大きくなったと考えられる。Ni 量がある程度多い程両合金間の強度差が大となるのは、そのような条件である程 Ni 原子の拡散（転位の回復）が γ 相の塑性変形に強く影響し、次にこれはき裂発生荷重にも影響するとして理解できる。

ここで炭化物/炭化物界面き裂の発生荷重に対しては炭化物/炭化物界面強度換言すると炭化物スケルトン強度も影響すると思われる。既報¹⁾では ZrC 添加により炭

化物が固溶強化され、スケルトン強度が大となるため Zr 合金はより高強度になると考えた。しかし本結果によると、1%Ni 合金の強度は両合金間で大差を生じないようであったので、スケルトン強度すなわち炭化物/炭化物界面強度はこの場合 Zr 合金の強化に主役を演じていないように思われる。詳しくはさらに検討が必要であるが、本結果を既報¹⁾の結果と比べれば、本結果の方がより定量的と思われる。よってここに既報の結果の不十分な点を補いたい。

N 総 括

TiC-Mo₂C-Ni サーメットの高温強度が約 800°C 以上で ZrC 添加により上昇することの原因を詳しく検討し、以下の諸結果をえた。

(1) ZrC 添加によるサーメットの高温強度上昇に対して、結合相粒界面はとくに影響しないことが確かめられた。

(2) ZrC 添加によるサーメットの高温強度上昇は、ZrC が結合相中に微量固溶することにより、結合相中の Ni 原子の拡散が抑えられて転位が回復しにくくなるため、結合相の塑性変形が抑制されることに本質的な原因があると思われた。

(3) すなわち ZrC 添加合金は無添加合金よりも塑性変形（流動）量が減少し、微視的安定き裂の発生荷重が上昇すると共に、その成長、伝播が遅れ、安定き裂の成長領域の寸法が最終的に小さくなるために高強度と考えると考えられた。

(4) したがって、ZrC 添加合金の強度上昇には炭化物の固溶強化は主役を演じていないと思われたが、この点については詳しい検討が必要である。

文 献

- 鈴木, 林, 山本: 粉体および粉末冶金, **26** (1979), 22.
- 鈴木, 林, 李: 日本金属学会誌, **41** (1977), 706.
- 鈴木, 林, 谷口, 中山: 粉体および粉末冶金, **26** (1979), 213.
- H. Suzuki, K. Hayashi and Y. Taniguchi: Planseeber. Pulvermet, **25** (1977), 706.
- 鈴木, 林, 谷口: 東大工学部総合試験所年報, **36** (1977), 223.
- G. S. Ansell and J. Weertman: AIME Trans., **215** (1959), 838.

* γ 相厚を大とするため炭化物を約 20 μm と粗粒にした TiC-17.5%Mo₂C-30%Ni およびこの合金の TiC 1 mol% を ZrC で置換した中炭素合金について、加速電圧 30 kV, 試料電流 0.01 μA の下で、 γ 相組成を点分析（標準試料使用）した。Zr 固溶量は約 0.5% であり、Ti, Mo の固溶量は、S 合金でそれぞれ 5.9, 2.8%, Zr 合金で 5.3, 2.3% であった。

** 本系合金が高温で塑性変形しやすくなるためには、負荷中に生じる転位密度の増加（加工硬化）が、転位の上昇運動（回復）により緩和されやすいたが必要である。ここで転位の上昇運動速度 v は、 $v \propto aD/kT$ または $v \propto a^2D/kT$ などの式 (a , 応力; D , 結合相金属の自己拡散係数; k , T は普通の意)⁶⁾で示され、 D に比例することが知られている。