研究

窒素を含む TiC-Mo₂C-Ni サーメットの 2 相域について*

鈴木 寿**, 林 宏 爾**
久保 裕**, 松原 秀 彰**

Hisashi Suzuki, Koji Hayashi, Yutaka Kubo and Hideaki Matsubara: The Two-Phase Region of TiC-Mo₂C-Ni Cermets Containing Nitrogen.

The two-phase region of vacuum-sintered TiC-Mo₂C-Ni alloys with nitrogen was mainly studied in relation to the carbon content. The mechanical properties of the alloys were also studied at low temperatures. The nitrogen was introduced into specimens by use of TiC_xN_y (Ti-C-N solid solution) powder.

It was found that the width of two-phase region became wider with increasing nitrogen content of the alloy. The phenomenon was closely related to the denitrification of the alloy, where the difference in the amounts of denitrification between high and low carbon alloys enlarged as the nitrogen content increased. It was also found that the nitrogen contained alloys showed excellent mechanical properties with lower nitrogen and higher carbon.

(Received January 5, 1981)

I 緒 言

著者らはこれまで TiC-Mo₂C-Ni 合金の諸性質に及ぼす TiN 添加の影響を基礎的に調べてきており¹⁻⁴⁾, その結果, 窒素(N)量の少ないサーメットでは室温強度が本質的に改良され, 高温強度も優れることがほぼ明らかになった。しかし, N入りサーメットの 2 相域がまだ明確になっていないので, この点についてはもう少し検討の余地がある。よって, 本研究では N入りサーメットの 2 相域をまず合金炭素量との関係で調べ, 併せて機械的性質と炭素量との関係についても若干の検討を加えた。なおここで, Nの添加は, TiN の形ではなく TiC_xN_y(Ti-C-N 固溶体粉末, $x+y < 1$) の形で行なった。

II 試料調製および実験方法

市販の TiC_{0.7}N_{0.3} および TiC_{0.5}N_{0.5} 固溶体粉末[†](いずれも粒度は 1.2 μm), Mo₂C(粒度 1.7 μm, C 量 5.88%), Ni(2.7 μm) 粉末を用いて, 1693 K×3.6 ks の真空焼結(昇温速度は 1273~1693 K で約 5×10⁻² K/s, 真空度は昇温中約 6~13 Pa, 焼結温度では約 7 Pa)により, 炭素量を種々変化させ, N量を異にする 2 系列の合金を調製した。すなわち TiC_{0.7}N_{0.3}-19%Mo₂C-24%Ni および TiC_{0.5}N_{0.5}-19%Mo₂C-23%Ni 合金を作った。ここで TiC_xN_y/Mo₂C の比は 3/1 とした。また WC 添加の影響

を調べるため, TiC_{0.5}N_{0.5}-(19~21)%Mo₂C-(0~33)%WC-(18~23)%Ni 中炭素合金 ((TiC_xN_y+WC)/Mo₂C=3/1) も作った。合金の結合相体積率はすべて 16.4 vol% 一定とした。

ところで, 上記の試料を焼結後に N 分析 (Kjeldahl 法) したところ, TiC_{0.7}N_{0.3} および TiC_{0.5}N_{0.5} を基とする合金でそれぞれ約 (36~45) および約 (38~51) %脱窒(N)し, 高 N 合金程脱 N 量が多くなることがわかった。なおこの脱 N 量は同一系の合金では高炭素合金程多くなったので, 上記のように脱 N 量に範囲をもたせて示したが, その結果合金炭素量の差に基づく脱 N 量の差は高 N 合金程大きくなった。すなわち焼結後には TiC_{0.7}N_{0.3} および TiC_{0.81}N_{0.5} の N 量は減少し, 高炭素合金ではそれぞれ約 TiC_{0.8}N_{0.15} および TiC_{0.70}N_{0.22} の組成になるが, ここでは便宜的に TiC_{0.7}N_{0.3}, TiC_{0.5}N_{0.5} (以下略して (7/3) CN, (5/5) CN とする) を基とする合金というように表示する。各試料とも脱 N の影響によりポアが生じやすくなったので, 一部の試料については HIP 処理を行なった。最近の報告⁵⁾によると, TiC_xN_y 固溶体粉末を原料とする場合は脱 N を起こさないとされるが, 本結果はこれと相違する。TiC_xN_y を用いた場合の脱 N 量は TiN 添加の場合よりやや少なくなる程度であった。

各試料について組織観察, 各相の格子定数測定などを行なうことにより, まず 2 相域を調べ, その後低温機械

† C 量, N 量の化学分析値はそれぞれ 13.87, 6.20%; 9.44, 10.45% であるので, 正確な組成はそれぞれ TiC_{0.69}N_{0.27}, TiC_{0.47}N_{0.45} となる。

* 昭和 56 年 1 月 5 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

的性質について検討した。

III 実験結果

まず (7/3) CN-Mo₂C-Ni および (5/5) CN-Mo₂C-Ni 合金の光顕組織に及ぼす合金炭素量の影響を Photo. 1 に示す。これより、炭窒化物粒は高炭素合金においてやや微粒となり、N量の増加により著しく細かくなることがわかるが、このような現象は既に述べている^{1,4)}。また、組織にも見られる通り、高Nの高炭素合金ではとくにポアが生じやすかった。

Fig. 1 には結合相および炭窒化物相の格子定数（それぞれ a_T , a_C ）と合金炭素量（炭窒化物中の炭素量に換算した値で表示）との関係を示した。ここで炭窒化物相とは TiC_xN_y と Mo₂C との固溶体相を指す。 a_T , a_C は 2 相域内では炭素量の増加と共にそれぞれ減少、増加し、低炭素側の θ 相 ((Ti, Mo)Ni₃) 出現域または高炭素側の遊離炭素出現域ではほぼ一定値をとる。そしてこれらの傾向は併示した TiC-Mo₂C-Ni または TiC-Mo₂C-TiN-Ni 合金⁴⁾ と同様となる。なお参考のために付記すると、(7/3) CN-Mo₂C-Ni 合金中の N 量は 17%TiN 添加合金に対応する。他方、 a_T , a_C は含 N 量の多い合金ほど TiC-Mo₂C-Ni 合金に比べ、全体的にそれぞれ上昇、低下する。また、2 相域の位置は N 量の増加と共に低炭素側に移行し、それとともにその幅は拡大する。2 相域の幅を

Photo. 1 Microstructures of TiC_{0.7}N_{0.3}-19%Mo₂C-24%Ni (a) and TiC_{0.5}N_{0.5}-19%Mo₂C-23%Ni (b), affected by carbon content. Vacuum-sintered, at 1693K for 3.6 ks.

炭素量で表わすと、TiC-Mo₂C-Ni および TiC-Mo₂C-TiN-Ni 合金でそれぞれ約 2.2, 2.5%であるのに対し、(7/3) CN 合金および (5/5) CN 合金ではそれぞれ約 2.7, 3.0%となる。以上の結果のうち、 a_T , a_C が N 量の増加と共にそれぞれ上昇、低下した理由は、すでに明らかになっており^{1,4)}、① N 量の増加と共に結合相中の Ti 固溶量が減少して Mo 固溶量が増加する、② N の原子半径は C の原子半径よりも小さいことに基づく。2 相域の幅と位置の変化については、すでにふれた脱 N 現象が関係す

Fig. 1 Effects of carbon content on lattice parameters of binder (γ) and carbonitride ((Ti, Mo)C_xN_y) phases in TiC_xN_y-Mo₂C-Ni alloys, sintered at 1693 K. The results of TiC-Mo₂C-Ni and TiC-Mo₂C-TiN-Ni alloys are also shown.

Photo. 2 Fractured structure around Vickers' hardness indentation.

(a) TiC-19% Mo₂C-24% Ni; (b) TiC_{0.7}Nb_{0.3}-19% Mo₂C-24% Ni;
(c) TiC_{0.5}Nb_{0.5}-19% Mo₂C-23% Ni.

るが、この詳細は後で述べる。

Fig. 2 には抗折力と硬さ (H_V) の結果を示す。これによると、普通焼結 (NS) 合金の強度*は、含N量が少ない (7/3) CN 合金では、炭素量の増加と共に上昇の傾向にある。このことはN入り合金でも、その低温強度はN無添加のサーメットと同様に、高炭素合金ほど本質的に優れることを示す (後述)。含N量が多い (5/5) CN 合金では低N合金より強度が低く、高炭素側でさらに低下するが、これは脱Nに基づくポア発生が原因である。高Nの高炭素合金でポアが生じやすくなることについては、既にふれた。次に、HIP 処理後の強度は当然 NS 合金よりも優れるが、その強度水準はTiNを添加した合金⁹⁾に比べてほぼ同等とみなされた。合金の硬さは (b) 図の通りで、(5/5) CN 合金は (7/3) CN 合金よりも炭窒化物が微粒化することと、低炭素側ではポアを生じにくいことを反映し、低炭素合金の硬さはかなり高い。

Fig. 2 Effects of carbon content on transverse-rupture strength (T.R.S.) and hardness (H_V , load-50 kg) of TiC_xNy-Mo₂C-Ni alloys, sintered at 1693 K.

* (7/3)CN 合金の強度と既報⁹⁾の15%TiN添加合金の強度とをNS合金について比較すると、前者の方が優れた。これはTiC_xNy粉末を用いた場合の方がTiN添加の場合よりも脱N量がやや少なくなるからであろう。なお(7/3)CN合金の強度は、N無添加合金よりも優れたが、これは微小ポア発生に基づく負の効果よりも微粒化による正の効果に優越したためと思われる。

Fig. 3 Effects of WC content on T.R.S. of TiC_{0.5}Nb_{0.5}-Mo₂C-WC-Ni alloy. The weight ratio of (TiC_{0.5}Nb_{0.5}+WC)/Mo₂C, 3/1; binder volume per cent, 16.4.

Photo. 2 には H_V 圧痕下の組織 (HIP 合金) を示すが、TiC_xNy 粉末を用いた合金は TiC/Mo₂C-Ni 合金に比べ、破壊組織⁹⁾を生じにくくなる。破壊組織は硬質相が WC のように塑性変形するときには生じない⁹⁾ので、Photo. 2 の結果は、TiC_xNy あるいは (Ti, Mo)C_xNy は TiC と異なり塑性変形することを示すとして良いと思う。TiN は常温ですべり線を生じることを確かめた。したがって、N 入り合金はもともと高じん性を示すはずである。しかし、実際には脱Nに基づくポアの発生があり、とくにN量の多い合金では優れた強度が期待できなくなることは、Fig. 2 に示した通りである。

次に WC 添加の影響を調べた。β-Ni (β は TiC-WC 固溶体)⁷⁾ および TiC-Mo₂C-Ni 合金⁸⁾ は WC 添加により合金強度が上昇することがわかっているからである。(5/5) CN-Mo₂C-Ni 合金に対する WC 添加の影響は、まず H_V 圧痕下の破壊組織は炭窒化物中約10%以上の WC 添加により消失したが、抗折力は Fig. 3 に示す通り、NS 合金、HIP 合金とも大幅な改良は見られなかった。(30~40)%の WC 添加で強度が低下したのは、遊離の Mo₂C が針状に析出するためであることを確かめた。

IV 考 察

脱N現象と2相域の幅との関係がとくに重要と思われるので、主としてこの関係を考察する。その前に脱N現象について述べると、この現象は液相出現温度以下の高温、真空下における炭窒化物の分解に起因する。液相出現後の脱N量は極めて少ないことが知られている⁹⁾。そ

れゆえ脱N量は昇温速度, 真空度, さらには合金中の含N量, 炭素量などに依存する. ここで高炭素合金ほど脱N量が多くなるのは, 炭素量が多いほど炭窒化物の分解が促進されることを示すが, この詳しい理由は明らかでない. しかしこの現象は, 以下に述べるように2相域の幅に関係することになる.

そこで, Fig. 1 に示した2相域と3相域との境界を示すC量およびN量に注目し, 2相および3相領域の範囲を炭窒化物中のCおよびN量の関係で表わしたのがFig. 4である. 図中の $H_1 \sim H_3$ および $L_1 \sim L_3$ で示されるC, N量はそれぞれ各合金において遊離炭素および θ 相を生じる限界濃度を示す. したがって, $H_1-H_2-H_3$, $L_1-L_2-L_3$ で示されるほぼ平行な2本の直線が相境界を与える. これよりN量が合金炭素量によって変らない場合は, 2相域の幅も変化しないことになるが, N量の多い合金ほど高炭素側で脱N量が増加(N量の減少と共にC量が増加)することにより, その幅が増加するのが明らかである. 図中の w_2, w_3 は本研究で実測された2相域の幅を示している. そうすると, 例えば本実験の場合よりも低真空の焼結, あるいは液相出現温度までの昇温速度を速めた場合は, 脱N量または炭素量の差に基づく脱N量の差がより少なくなり, w_2, w_3 は減少することになる. この逆の場合は逆となる. ここで脱N現象を抑えるために, 例えば N_2 気流中焼結を行なったのでは, 十分に緻密化しないと思われる¹⁰⁾.

なおN入り合金では, 脱N現象によって炭窒化物中に生じるNの侵入型格子点の空席はC原子によって埋められるが, それは完全に埋められず高炭素合金程この空席が少なくなり低炭素合金程多くなる. このことは例えば(5/5)CN合金については, H_3 および L_3 点に相当する

C, N量から簡単に見積ることができる. 高炭素合金ほど侵入型格子点の空席が少なくなる現象は, TiC-Ni合金やWC- β -Co合金などにおけるTiCや β 相についても同様であった^{11,12)}.

ところで, 本系合金の抗折力は低N合金について, 高炭素合金ほど本質的に優れるとしたが, これは今述べた通り, この場合は炭窒化物が高炭素合金となるほど完全結晶に近づくからであろう. N無添加サーメットでも高炭素合金ほど高強度となる¹³⁾. したがって, N入り合金では, ①焼結条件, 合金組成などにより脱N量が増加すること, ②この脱N現象に基づいて2相域の幅と炭窒化物の組成が変化することを考慮し, 高炭素合金とすることが, その低温機械的性質を高める上での要件となる. ただし, 高Nの高炭素合金は, 脱Nによって生じるポアの寸法が増加(強度低下)するので, この系の合金では含N量に限界を生じ, それはTiN換算で約15~20%以下と思われた. 高炭素の(7/3)CN合金は, NS状態でN無添加合金よりも高強度を示すことについては前に述べた.

V 総 括

窒素を含む TiC_xN_y - Mo_2C -Niサーメットの2相域を, TiC_xN_y 固溶体粉末($TiC_{0.7}N_{0.3}$, $TiC_{0.5}N_{0.5}$)を原料とし, 真空焼結によってえられた合金を用いて検討し, さらにそれら合金の機械的性質に及ぼす炭素量, N量などの影響を調べ, 以下の諸結果を得た.

(1) TiC_xN_y 粉末を用いて調製した合金でも, TiN粉末を用いて作った合金の場合と同様, 真空焼結中に著しい脱N現象を生じ, 脱N量は高N合金ほど, また高炭素合金ほど大きくなった.

(2) 2相域内での結合相および炭窒化物相の格子定数は, 合金中のN量の増加にともない全体的に上昇, 低下した. 2相域幅は合金中のN量の増加と共に拡大するが, これはN量の多い合金ほど合金炭素量の差に基づく脱N量の差が大きくなるためと考えられた.

(3) N量の少ない普通焼結合金の抗折力は高炭素合金ほど優れ, N無添加合金のそれより高くなる. しかし, N量が多い合金では高炭素合金ほど, 強度低下が著しくなる. 要するに, N入り合金の低温強度を高めるには, 合金中N量を少なくし, しかも脱窒を考慮して高炭素合金とする必要があると思われた.

(4) TiC_xN_y 粉末を用いた合金は H_V 圧痕下に破壊組織を生じにくくなった. N入り合金の強度に対するWC添加の影響はわずかであった.

文 献

- 1) 鈴木, 林, 山本, 李: 粉体および粉末冶金, **23** (1976), 224.

Fig. 4 Phase boundaries (solid lines) observed in TiC_xN_y - Mo_2C -Ni alloys. (L_1, H_1), (L_2, H_2) and (L_3, H_3) are related to the concentration of carbon and nitrogen showing phase-boundaries in each alloy.

- 2) 鈴木, 林, 山本: 日本金属学会誌, **41** (1977), 432.
- 3) 鈴木, 林, 久保: 粉体および粉末冶金, **27** (1980), 266.
- 4) 鈴木, 林, 久保, 斬: 粉体および粉末冶金, **28** (1981), 67.
- 5) 西垣, 土井, 新行内, 大沢: 粉体および粉末冶金, **27** (1980), 160.
- 6) 鈴木, 林, 寺田: 粉体および粉末冶金, **22** (1975), 131.
- 7) 鈴木, 林, 寺田: 粉体および粉末冶金, **20** (1973), 16.
- 8) 鈴木, 林, 寺田: 粉体および粉末冶金, **25** (1978), 132.
- 9) 鈴木, 林, 谷口, 張: 日本金属学会誌, **45** (1981), 95.
- 10) 福原, 三谷: 粉体および粉末冶金, **27** (1980), 125.
- 11) 鈴木, 林, 寺田: 日本金属学会誌, **35** (1971), 146.
- 12) 鈴木, 林, 川勝: 日本金属学会誌, **30** (1966), 689.
- 13) H. Suzuki, K. Hayashi and T. Yamamoto: Planseeber. Pulvermet., **26** (1978), 42.

会 告

'82ヨーロッパ国際粉末冶金会議

標記国際会議は1982年6月21日～6月25日イタリアのフローレンスにおいて開催されます。会議の開催要領は下記の通りです。

尚、当会議参加者の宿泊手配等については、フローレンスには宿泊施設が少ないこと及び観光地であること等の事情がありますので、日本粉末冶金工業会においてお世話するということでもあります。参加ご希望の方は日本粉末冶金工業会の方へご連絡下さい。

P/M-'82 in Europe

International Powder Metallurgy Conference

which will be held on June 21-25, 1982 at Palazzo dei Congressi in Florence, Italy.

The official languages during the Conference will be English, French and German, and simultaneous translation will be provided.

A program of social activities will be organized for the participants and the accompanying persons.

Technical program

All aspects of P/M will be dealt with, although the main themes of the Conference are:

- Advanced basic and applied research in P/M
- Ferrous materials
- Non ferrous materials
- Tool materials by P/M processes
- Applications and technological aspects of P/M processes
- Testing, quality control and standardization.
- New trends in P/M

Only original papers (not presented elsewhere) will be accepted.

There will be concurrent, technical sessions.

Submission of papers

Authors wishing to present a paper are asked to submit an extended abstract of their contribution. The abstract, written in English, should be 200-300 words long and should clearly state the purpose, results and significance of the proposed work.

Authors are requested to state their full name, complete address and telephone number at the top of the abstract sheet.

The time schedule for the submission of papers is as follows:

The abstracts should reach the organizers no later than August 31, 1981.

Instructions to authors regarding typing of accepted papers, illustrations etc. will be given together with this notification.

The final text of the accepted paper in one of the three official languages should reach the Secretariat no later than February 1, 1982.

The Conference proceedings will be given to each Conference registrant.

Poster sessions

If the accepted papers should be too many to be included in the regular technical sessions poster sessions will be organised, grouping all papers on the same subject together.

Registration Fee

The estimated registration fee is 300,000 Italian Liras per delegate (this includes the welcoming cocktail and three lunches) and 50,000 per accompanying persons (cocktails and ladies' program included).

Mailing address

Preliminary registration forms and abstracts should be addressed to the Secretariat of P/M-82 Conference:
ASSOCIAZIONE ITALIANA DI METALLURGIA
Piazzale Morandi 2
20121 Milano (Italy)