研究

Ti(C, N)-Mo 焼結体の性質*

鈴木 寿**, 松原 秀彰**

Hisashi Suzuki and Hideaki Matsubara: Properties of Ti(C, N)-Mo Sintered Compacts.

The microstructures, mechanical properties at room temperature of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ - and $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ - (5~40)vol% Mo alloys vacuum-sintered at 1973K were mainly studied.

It was found that microstructures of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ - and $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ -Mo alloys consisted of carbonitride and Mo phases, when Mo content exceeded about 20 and 10 vol%, respectively, and the structure became finer with increasing nitrogen and Mo contents in the alloys. In the alloys sintered in nitrogen, Mo_2C phase was apt to form and the amount depended on nitrogen pressures as well as the nitrogen content of alloys. The transverse-rupture strength and hardness of vacuum-sintered alloys were higher in the alloy with lower nitrogen content, and the former increased and the latter decreased with increasing Mo content, respectively.

(Received May 5, 1983)

I 緒 言

著者らはこれまで $\beta(\text{N})$ ¹⁾, $\beta(\text{N})$ -WC²⁾, Ti(C, N)- Mo_2C ³⁾ などの炭窒化物系焼結体 ($\beta(\text{N})$ は WC-TiC-TiN の固溶体) に関する研究を行ってきており, 実際にも注目すべき多くの知見をえてきているが, ここでは耐酸化性の優れる Ti(C, N)⁴⁾ に着目し, これを高融点金属 (Mo) を用いて焼結・結合した合金を引続き検討することにした。ここで Mo を結合相として用いたのは, Ti(C, N) 単体の場合よりも靱性が優れ, かつ高温強度も優れる材料がえられるのではないかと思われたからであるが, もちろんのこと, Ti(C, N)-Mo 合金に関する報文はまだ見当らない。よって本研究では上記合金の組織, 室温機械的性質などを焼結条件, 窒素 (N) 量, Mo 量などとの関係で検討し, 本合金に関する基礎的知見をえようとした。比較のために, Ti(C, N)-W および TiC-Mo (W) 合金についても簡単な検討を加えた。

II 試料調製および実験方法

市販の $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ (13.82%C, 6.20%N), $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ (9.86%C, 10.42%N), Mo 粉末 (粒度はいずれも 1.0~1.5 μm) を用い, ボール・ミル, 乾燥, 成形をへて, 真空中 (6.7Pa), (1873~1973) K $\times$ 3.6ks の焼結を行い, $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ -Mo, $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ -Mo 合金を作った。なお, 必要により N_2 気流中 (圧力は 0.1~10kPa) で焼結した合金も作った。ここで Mo 含有量は 5~40vol% の間で変化させた。また一部の試料については 200MPa の Ar

中, 2073K $\times$ 3.6ks の HIP 処理を施した。以上の試料の他, 比較のために $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ ($\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$)-W, TiC-Mo (W) 合金なども同様に調製した。

Ti(C, N) を Mo で焼結・結合した各試料について, まず光顕または SEM による組織観察を行い, 焼結性や組織などに及ぼす焼結条件, N 量, Mo 量などの影響を調べた。この時出現相の同定には X 線回折と EPMA 分析を併用し, 合金中の N 量の定量には堀場製の酸素・窒素分析装置 (EMGA-1200) を用いた。室温抗折力, 硬さの測定は真空焼結した Ti(C, N)-Mo 合金について行い, 機械的性質と組織との関係を追求した。Ti(C, N)-W, TiC-Mo(W) 合金についても検討したが, 焼結性, 組織の点で上記の合金に及ばないことが分かったので, これら合金についてはとくに機械的性質などは調べなかった。

III 実験結果

N を含むこの種の合金を焼結すると, 合金中の N 量は一般に焼結条件によって変動するので, 以下の記述は便宜上配合組成をもって示すことにする。そこで, 以下主として Ti(C, N)-Mo 合金について述べることにするが, この場合は Ti(C, N)- Mo_2C 焼結体の場合³⁾ と同様, 1873K 以下の焼結温度では雰囲気によらず緻密化が不十分であった。Photo. 1 には 1973K で真空焼結した

* 昭和58年4月日本金属学会東京大会にて一部発表, 昭和58年5月9日受理

** 東京大学工学部金属材料学科, 〒113 文京区本郷7-3-1

Photo. 1 Microstructures of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}(\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ -(5~40)vol% Mo alloys vacuum-sintered at 1973K for 3.6ks.

$\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ -(5~40)%Mo および $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ -(5~40)%Mo 合金の組織を示した。これよりいずれの合金の組織にも Mo 量が少ない場合には黒色および灰色の相, Mo 量が多い場合にはこれらの相に加えて白色の相が生じることが分かる。X線回折および EPMA 分析の結果, 黒色, 灰色および白色の相はそれぞれ $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 相, $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -Mo 固溶体相および金属 Mo 相であることが分かった。即ちこの場合の組織は, $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ の周りに周辺組織⁵⁾ ($\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -Mo の固溶体相, SS) を有する炭窒化物相の他に, Mo が多い場合には Mo 相を生じることが明らかとなる。そこで SS の厚さに注目すると, それは高 Mo となるほど, また高 N 合金ほど薄くなり, このような合金ほど炭窒化物が微粒化している。また Mo 相については, $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ -Mo 合金では約20%以上で, $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ -Mo 合金では約10%以上で生じるので, 同一 Mo 量の下では高 N 合金の方が多量となることが注目される。

以上は真空焼結試料の場合であったが, 真空焼結を行うと炭窒化物は脱窒し, 合金中の N 量が減少してしまう(後述)。そこで次に脱窒を抑えるために N_2 中で焼結した。Photo. 2 は $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}(\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ -30%Mo 合金についての組織例である。ここで焼結条件は 0.7kPa N_2 , 1973K $\times$ 3.6ks とした。これによると, いずれの合金にも組織中に真空焼結の場合 (Photo. 1) と同様, 白色の相が観察される。しかしその量は真空焼結の場合よりもやや増加している。Fig. 1 には $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ -30%Mo 合金の X線回折図を焼結雰囲気との関係で示した。真空焼結の場合は $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 以外の相としては Mo のみが検出されたが, N_2 中焼結を行うと Mo と共に Mo_2C が生じ, N_2 圧力 (P_{N_2}) が 10kPa 程度と大きくなると Mo_2C のみを生じる。このような傾向は $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ -30%Mo 合金で

Photo. 2 Microstructures of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}(\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ -30vol% Mo alloys sintered in N_2 of 0.7kPa at 1973K for 3.6ks.

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ -30vol% Mo alloy in relation to sintering atmospheres. Cu K α , used.

も同様であった。即ち Photo. 2 でみられた白色相は Mo と Mo_2C からなることが分かる。なお図は略したが, 5% Mo では両合金とも焼結雰囲気によらず Mo も Mo_2C も検出されなかった。これは Mo, Mo_2C が SS 形成に消費されてしまうためとしてよい。

Fig. 2 には, $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}(\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ -(5, 30)%Mo 合金について, 合金中 N 量と焼結雰囲気との関係を示す。ここで合金中 N 量は $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 中に換算した値で示した。なお図中の点線は原料 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 粉末の N 量を示す。

Fig. 2 Nitrogen contents of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}(\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ -(5, 30) vol% Mo alloys in relation to sintering atmospheres.

これより、いずれの合金も真空焼結では脱窒し、 P_{N_2} と共に加室されることが明らかであるが、脱窒量は高N合金ほど多く、加室量は低N合金ほど多くなる。これは当然の結果と考えるが、加室量が両合金とも高 Mo 合金ほど多くなる理由はよく分からない。

次に、比較のために Ti(C, N)-W 合金の組織を調べた。Photo. 3 には Photo. 1 と同じ条件で真空焼結した $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}(\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ -30vol% W 合金の組織例を示した。白色相はこの場合金属W相であるが、 $\text{Ti(C, N)-30\%Mo}$ 合金 (Photo. 1) に比べて炭窒化物相およびW相が共に粗粒化している。Photo. 4 にはNを含まない $\text{TiC-30\%Mo}$ (W) 合金を真空焼結した時の組織を参考のために掲げたが、両合金とも $\text{Ti(C, N)-30\%Mo(W)}$ 合金 (Photo. 1, 3) に比べると著しい粗粒組織となり、しかもポアを生じやすいことが分かる。 Ti(C, N)-W および TiC-Mo(W) 合金が Ti(C, N)-Mo 合金に比べて粗粒化の傾向にあることは、 N_2 中焼結の場合も同様であった。なお、 Ti(C, N)-W , TiC-Mo(W) 合金を N_2 中で焼結すると結合相の

Photo. 3 Microstructures of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}(\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ -30vol% W alloys vacuum-sintered at 1973K for 3.6ks.

Photo. 4 Microstructures of $\text{TiC-30vol\% Mo(W)}$ alloys vacuum-sintered at 1973K for 3.6ks.

Fig. 3 Effect of Mo content on transverse-rupture strength of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}(\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ -Mo alloys.

種類に応じて、 W_2C , Mo_2C を生じた。

以上の結果をまとめると、 Ti(C, N) や TiC を Mo(W) で焼結・結合した合金の中では、 Ti(C, N)-Mo 合金は炭窒化物粒度や焼結性を考慮すると、最も優れた。また本研究では、緒言で述べているように、 Ti(C, N)-Mo 二相合金を対象としているので、二相合金をうるには N_2 中焼結よりも真空焼結の方が有利となることも分かった。よって以下、真空焼結した上記合金に注目し機械的性質を調べた。Fig. 3 には $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}(\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ -Mo 合金の抗折力 (σ_m) に及ぼす Mo 量の影響を示す。 σ_m は両合金とも Mo 量の増加と共に上昇することが明らかである。そして $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ -Mo 合金の方が全体的に強度が高い。破面観察の結果によると、 $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ -Mo 合金の方が同一 Mo 量でより粗大なポアが破壊の起源となっていたので、Fig. 3 の結果は一応このためと考えられた。両合金とも、破壊の起源となったポア寸法は Mo 量と共に減少した。

Fig. 4 は Fig. 3 に対応する硬さ測定の結果であるが、両合金とも硬さは Mo 量と共に低下する。また $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ -Mo 合金は他合金よりもわずかに低硬度となる。前者は当然の結果であるが、後者は $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ -Mo 合金の方が金属 Mo 相量が多かった (Photo. 1) ことに主因があると思われる。

Fig. 4 Effect of Mo content on hardness of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}(\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ -Mo alloys.

IV 考 察

本研究では Ti(C, N), TiC など Mo(W) で結合した焼結合金を, 真空中または N_2 中焼結によって調製し, はじめに組織, 焼結性などを調べた。その結果, Ti(C, N)-Mo 合金は最も優れ, 目的とする二相合金をうるには真空焼結が有利であることが分かったので, 次に本合金の室温機械的性質を調べ, 本合金に関する一応の基礎的知見をうることができた。よってここでは Ti(C, N)-Mo 合金に限定し, えられた結果を簡単に考察する。

Fig. 5 は Rudy⁶⁾ による Ti-Mo-C 三元系平衡状態図 (1773K 断面図) であるが, これより TiC と Mo を出発原料とし, Mo 量のある量以上にすると, TiC(δ)+Mo(β) の二相合金がえられることが分かる。本研究では TiC の代わりに Ti(C, N) を用いているが, 相関係の説明には Fig. 5 が参考になろう。事実, Photo. 1 をみると Mo が少量の場合は炭窒化物のみの単相組織となり, 多量の場合は (炭窒化物 + Mo) の二相組織となっている。ここで相平衡にあずかる炭窒化物は既述の SS であることは述べるまでもないことである。ところで炭窒化物粒度は高 N 合金ほど減少した。これは高 N 合金ほど SS の厚さが減少するためであるが, その理由については既報^{3,7)} で述べた通りである。即ち Mo は高温で窒化物を形成しにくいから, Ti(C, N) 中の N 量が多くなるほど Mo が SS 中に固溶しにくくなるのが, その理由と考えられる^{3,7)}。そうすると高 N 合金ほど Mo 相量が増加した現象もよく理解できる。なお, 炭窒化物は高 Mo 合金ほど微粒化した, これはそのような合金ほど焼結初期にどの Ti(C, N) 粒子にも SS が形成されやすくなり, Ti(C, N) 粒子同志の接着が抑えられたためと思われる³⁾。Ti(C, N)-W 合金では, SS 形成温度が高いために, W 量が多い場合でも, SS 形成前に炭窒化物が凝集し, その結果粗粒組織になったと考えられる³⁾。

次に, N_2 中焼結の組織にふれる。 N_2 中で焼結する

Fig. 5 1773K isothermal section of Ti-Mo-C equilibrium diagram by Rudy⁶⁾.

Fig. 6 Transverse-rupture strength of $TiCo_{0.7}No_{0.3}$ ($TiCo_{0.5}No_{0.5}$)-Mo alloys hot-isostatically pressed at 2073K. Specimens were vacuum-sintered at 1973K before HIP.

と, 真空焼結の場合は脱窒するのに対し, それが抑えられ, ある P_{N_2} 以上で加室される (Fig. 2) ので, この条件下では, 当然のことながら, Ti(C, N) から C が析出することになる。故に高 Mo 合金を N_2 中で焼結すると, ある P_{N_2} 以上で Mo_2C が生じてよいと思う。Fig. 5 の状態図をみると, 合金中の C 量が増加すると組織は $(\delta+\beta) \rightarrow (\delta+\beta+\gamma) \rightarrow (\delta+\gamma)$ のように変化する (ここで δ, β, γ はそれぞれ TiC, Mo, Mo_2C) ので, Mo_2C の発生は合理的と考えられた。しかし Mo_2C を生じれば目的とする二相合金はえられなくなるので, 二相合金をうるには $TiCo_{0.7}No_{0.3}$ -Mo 合金では $P_{N_2} \leq 0.1 \text{ kPa}$ のような低 P_{N_2} が必要となる。 $TiCo_{0.5}No_{0.5}$ -Mo 合金では $P_{N_2} \leq 0.5 \sim 1.0 \text{ kPa}$ 程度としなければならない。このことは, 工業的な観点に立つと, 原料粉末中の N 量を予め調節しておき, 真空焼結によって所定の N 量の合金をうるこの方が有利であることを示すようである。

したがって, 本研究では真空焼結した Ti(C, N)-Mo 合金に注目し, その機械的性質を調べたわけであるが, この結果によると σ_m は Mo 量によらず $TiCo_{0.7}No_{0.3}$ -Mo 合金の方が $TiCo_{0.5}No_{0.5}$ -Mo 合金よりも優れた。これは高 N 合金ほど脱窒量が多くなるため, 脱窒による N_2 ガスを焼結体中に包蔵しやすくなり, 粗大ポアを生じたことによるとしてよい⁸⁾。Fig. 6 には真空焼結後, HIP 処理を施した $TiCo_{0.7}No_{0.3}$ ($TiCo_{0.5}No_{0.5}$)-Mo 合金の σ_m を示す。各合金の σ_m は HIP 後, 焼結状態に比べて全体的に上昇し, とくに $TiCo_{0.5}No_{0.5}$ -Mo 合金の上昇は著しい。また HIP 後の強度は両合金とも, 焼結状態の場合と同様, 高 Mo 合金ほど優れるが, N 量の影響については焼結状態の場合とは逆に高 N 合金の方が高強度となる。この時, 両合金とも破壊の起源はポアではなく, 炭窒化物の凝集体³⁾ ($5 \sim 20 \mu m \phi$) となり, その寸法は Photo. 1 の炭窒化物粒度とよく対応して $TiCo_{0.5}No_{0.5}$ -Mo 合金の

方がより小さかった。即ち Fig. 6 で高N合金ほど高強度となったことが一応理解できる（高N合金ほど Mo 相量の多いことも考慮）。しかし既報⁹⁾の Ti(C, N)-Mo₂C-Ni 合金の結果によると、高N合金は炭窒化物と結合相の界面強度が低下し、本質的には強度低下の傾向にあるが、結果的には微粒化効果が優越して、低N合金よりも高強度となった。故にこの結果を考慮すると、Fig. 6 において高N合金の方が高強度となったことについては、上記要因以外に微粒化による合金の強化も考えられる。次に強度と Mo 量との関係を見ると、両合金とも Mo 量と共に高強度となり、40%Mo でも強度低下を示さなかった (Fig. 3, 6)。これは、普通焼結合金の場合は Mo 量と共に破壊の起源となるポア寸法が減少したこと、また一般論としては金属相が増加するほど破壊時の塑性的仕事量が増加するからとしてよい。なおここで、Mo 量 40%は多量のようにみえるが、既に述べているようにその一部は SS 形成に消費されているので、実質結合相量はN量に依存して約20~30%となっていることは述べるまでもない。

以上により、Ti(C, N)-Mo 合金の性質のあらましが明らかになった。即ち Ti(C, N) と Mo の混合粉末を約 1973K で真空焼結すると合金中N量、Mo 量にもよるが、極めて微細な二相組織がえられ、30~40%Mo 合金の抗折力と硬さはそれぞれ約 0.8GPa, 1400HV 程度の値を示すことが分かった。HIP 後の強度は 1~1.4GPa と優れるようになることも分かった。ここで高温特性は調べなかったが、この程度の室温機械的性質を示せば、本合金はそれなりに新しい材料として、今後の応用が期待できるのではないかと考えられた。

V 総 括

本研究では、主として TiC_{0.7}N_{0.3}(TiC_{0.5}N_{0.5})-(5~40) vol%Mo 合金の組織および室温機械的性質などを検討したが、えられた結果はおおよそ以下の通りである。

(1) Ti(C, N)-Mo 合金を真空焼結すると、Mo 量が少ない場合は炭窒化物単相の組織となり、Mo 量を多くすると（炭窒化物 + Mo）の二相よりなることが分かった。また炭窒化物は高N, 高 Mo 合金ほど微粒化した。上記合金をある圧力以上の N₂ 中で焼結すると Mo 量が多量の場合は Mo₂C を生じるようになる。これは加圧条件下におかれるためである。

(2) Ti(C, N)-W および TiC-Mo(W) 合金などは、上記合金よりも粗粒組織となることが示された。

(3) 真空焼結した Ti(C, N)-Mo 合金の抗折力は低N, 高 Mo 合金ほど優れ、また硬さは低N, 低 Mo 合金ほど上昇した。30~40%Mo 合金の例を示すと、抗折力、硬さはそれぞれ約 0.8GPa, 1400HV の値を示すが、焼結後 HIP 処理を施すと抗折力は 1~1.4GPa に達することが分かった。

最後に、本研究の遂行に協力された小谷二郎君（現三菱金属㈱）に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 鈴木, 林, 並木: 粉体および粉末冶金, **30** (1983), 25.
- 2) 鈴木, 林: 粉体および粉末冶金, **30** (1983), 243.
- 3) 鈴木, 松原: 粉体および粉末冶金, **30** (1983), 257.
- 4) 鈴木, 松原, 林: 日本金属学会誌, **46** (1982), 651.
- 5) 鈴木, 林, 寺田: 日本金属学会誌, **35** (1971), 936.
- 6) E. Rudy: Compendium of Phase Diagram Data, (1969) AFML-TR-65-2, Part V.
- 7) 鈴木, 林, 松原: 日本金属学会会報, **22** (1983), 312.
- 8) 鈴木, 松原, 齊藤: 粉体および粉末冶金, **31** (1984), 20.
- 9) 鈴木, 林, 山本: 日本金属学会誌, **41** (1977), 432.