研 究

Ti(C, N)-Mo₂C-Ni サーメットの主として組織に 及ぼす WC 添加の影響*

鈴木 寿**, 松原 秀彰**, 齊藤 武志**

Hisashi Suzuki, Hideaki Matsubara and Takeshi Saitoh: The Microstructures of Ti(C, N)-Mo₂C-Ni Cermet Affected by WC Addition.

The TiCo_{0.7}N_{0.3}- and TiCo_{0.5}N_{0.5}-Mo₂C-WC-Ni cermets were sintered in vacuum or nitrogen ($P_{N_2} \leq 2.7$ kPa), and the structural changes were examined in relation to the amount of additional WC (up to 30 vol% in total amount of Ti(C, N) plus WC) and sintering conditions. It was found that an additional WC remained in the structure and the amount increased as the nitrogen content in the cermet and P_{N_2} increased. This is because WC tends to be checked to dissolve in the surrounding structure (Ti(C, N)-Mo₂C solid-solution) under the conditions as above. Such a non-equilibrium structure having a remaining WC phase is considered to be important for further development of nitrogen contained cermets.

(Received November 29, 1983)

I 緒 言

窒素(N)を含む TiC-Mo₂C-Ni サーメット(合金)は、現在切削工具用材料として多用されつつあるが、これはいうまでもなく、N添加により主として合金の室温～高温の強度、耐酸化性などが改良されるためである^{1, 4)}。しかしその強靱性は WC-Co 系超硬合金と比べると劣っているようである。理由はサーメットの方が超硬合金よりも弾性係数が小さく、TiC や Ti(C, N) は WC と異なり応力下で塑性を示さず、また Ni は Co のような同素変態を行わないことなどにあると思われる^{1, 5)}。そうすると結合相が Ni である普通の Ti(C, N) 基サーメットを対象に、その強度改良を行おうとすれば、弾性係数の大きい WC (約 700GPa⁶⁾) 添加が最も近道であろう。事実、市販の N 入りサーメットには WC 添加が行われているようである。しかし関連の報告が見られていないので、ここでは、焼結雰囲気真空および N₂ の二通りとし、とりあえず Ti(C, N)-Mo₂C-WC-Ni 合金の組織を、主として調べることにした。

II 試料調製および実験方法

TiCo_{0.7}N_{0.3}, TiCo_{0.5}N_{0.5} (いずれも USA 製, 1.5 μm), Mo₂C(2.5 μm), WC(1.5 μm), Ni(2.7 μm) などの各粉末を原料粉末として用い、ボール・ミル、乾燥、成形の後、真空および N₂ 圧力 (P_{N_2}) が 0.1~3kPa の N₂ 気流中で (1673~1723)K × 3.6ks の焼結を行い、TiCo_{0.7}N_{0.3} または

TiCo_{0.5}N_{0.5} を基とし、(10~14)vol% Mo₂C-(0~22)vol% WC-16.4 vol% Ni を含む合金(以下それぞれ TiCo_{0.7}N_{0.3}, TiCo_{0.5}N_{0.5} 合金と略す)を作った***。焼結後、1623K, 100 MPa の Ar 中で HIP 処理した試料も作った。ここで TiCo_{0.7}N_{0.3} または TiCo_{0.5}N_{0.5} と Mo₂C の体積比は 5/1 とした。なお本研究で P_{N_2} を 3kPa 以下としたのは、 P_{N_2} がそれ以上になると窒化の傾向が大きくなる⁷⁾からである。各試料につき、まず合金組織に及ぼす焼結雰囲気、焼結温度、合金 N 量、WC 量などの影響を光顕、SEM、X線回折などによって詳しく調べた。次に主な試料につき、抗折力試験、破面解析、硬さ試験などを行った。

* 昭和58年10月日本金属学会秋田大会にて一部発表、昭和58年11月29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

*** WC-TiC-TiN 擬3元系状態図の 1673K 断面における、TiC-TiN-WC 固溶体 ($\beta(N)$ 相) 域と $\beta(N)$ +WC 2相域の相境界は正確には分からないが、WC/TiC=70/30 (質量比) の点と TiN 隅とを結ぶ直線を相境界とすれば、TiCo_{0.7}N_{0.3} および TiCo_{0.5}N_{0.5} 中に WC はそれぞれ約 62, 54mass% (それぞれ 34, 28 vol %) 固溶することになる。ここで例えば WC を合金中 16 および 22 vol % 添加した上記の TiCo_{0.7}N_{0.3} 合金における (WC+TiCo_{0.7}N_{0.3}) 中の WC 量はそれぞれ約 22, 30 vol % (TiCo_{0.5}N_{0.5} 合金についてもほとんど同様) となる。したがって TiCo_{0.7}N_{0.3} および TiCo_{0.5}N_{0.5} 合金に 22 vol % 以下の WC を添加する場合は、ほぼ上記の $\beta(N)$ 単相域に入る。ただし本試料では Mo₂C が添加されているので、相域関係は上記と同様になるとは思えない。

Photo. 1 SEM microstructures of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ -(10~14)vol% Mo_2C -(0~22)vol% WC-16.4vol% Ni alloys sintered in vacuum or nitrogen (0.67, 2.7kPa) at 1673K for 3.6ks. The volume ratio of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}/\text{Mo}_2\text{C}$, fixed at 5/1. The WC phase with a white contrast is seen in WC contained alloys sintered in nitrogen of higher pressure.

III 実験結果および考察

Photo. 1 には WC を 22vol%((Ti(C, N)+WC) 中30 vol%) まで添加した $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 合金の SEM 組織に及ぼす焼結雰囲気の影響を示す。焼結温度は 1673K とした。まず WC 無添加合金の組織は、黒色の Ti(C, N) 粒子を灰色の周辺組織 (SS, Ti(C, N)- Mo_2C 固溶体)¹⁾ が取り囲んでいる炭窒化物相と白色の結合相 (γ 相) とからなっており、 P_{N_2} が大きくなるほど微粒化する。次に WC 添加合金では P_{N_2} が大となるほど、また添加 WC 量が多くなるほど組織中に白色に見える粒状相を生じる。そこでこの相を EPMA 分析したところ W が含まれており、他方白色相を生じた試料を X線回折すると WC が検出された。すなわち上記の白色相は WC 相であることが分った。なお WC 添加合金では焼結雰囲気によらず γ 相が見えにくくなっているが、これは上記の SS 中に添加 WC が固溶する (原子番号の高い W が固溶) ことにより、SEM 像における固溶体相のコントラストと γ 相のそれとがほぼ同様になったためと考えられた。

そこで Photo. 2 には、真空中および N_2 中 ($P_{\text{N}_2}=2.7\text{kPa}$) で焼結した22%WC 添加の光顕組織例を示した。この場合は γ 相が分かりやすくなるが、WC($P_{\text{N}_2}=2.7\text{kPa}$) 添加合金に生じる WC 相は見えにくくなる。Photo. 2 によると炭窒化物粒度は、WC 添加合金の場合も、無添加合金の場合と同様、真空焼結よりも N_2 中焼結の方が微粒となるが、焼結雰囲気によらず、WC 添加合金の方がやや SS が厚くなり、粗粒化の傾向にある (Photo. 1 参照、倍率は異なる)。これは添加 WC のほぼ

Photo. 2 Optical microstructures of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ - Mo_2C -22%WC-Ni alloys sintered in vacuum or nitrogen (2.7kPa) at 1673K. Etched in Murakami's reagent.

Photo. 3 SEM microstructures of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ - and $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ - Mo_2C -22%WC-Ni alloys sintered in nitrogen (2.7 kPa) at 1723K.

全量または一部が SS 中へ固溶するからとしてよい (後述)。

Photo. 3 は WC を 22%添加した $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ および $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ 合金を N_2 中 ($P_{\text{N}_2}=2.7\text{kPa}$)、さらに高温の 1723K で焼結した時の SEM 組織である。すなわち同一焼結条件下では、N量の多い $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ 合金の方が生じる WC 相の量が多くなる。そこで Photo. 1, 3 に示した $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 合金の組織 (22%WC, $P_{\text{N}_2}=2.7\text{kPa}$) を比較

Fig. 1 Effect of sintering atmosphere on the amount of WC phase remaining in $\text{TiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ - and $\text{TiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ - Mo_2C -WC-Ni alloys. WC content in alloy and sintering temperature, indicated.

すると、低温焼結を行うほど、WC 相量が多くなる。以上により、原料 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 中の N 量が多く、 P_{N_2} が高く、焼結温度が低い場合ほど、組織中により多くの WC 相が生じることが明らかとなった。Fig. 1 には組織中に生じた WC 相量を上記要因との関係で分かりやすく示した。

そこで WC 相が生じた理由を考える。 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 基焼結体に関する結果^{8,9)}によれば、 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ - $\text{Mo}_2\text{C}(\text{Mo})$ 系は $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ -WC(W) 系に比べて焼結性が優れ、これは Mo の方が W よりも N との親和力大きい (W は温度のいかんによらず窒化物を作らないが、Mo は約 1173K 以下で窒化物を形成する¹⁰⁾) ことに関係すると考えられた。したがって、本研究の $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ - Mo_2C -WC-Ni 系では、焼結時にまず Mo_2C によって SS が形成され、次の段階で、この SS 中に WC が固溶しようとする。しかし原料 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 中の N 量が多い場合や、 P_{N_2} が大きい場合は SS 中の N 含有量が増加するため、そのような条件下では WC が SS 中に固溶しにくくなり、WC 相がより多く残留したと思われる。ここで既報⁹⁾の結果によると、 $P_{\text{N}_2}=3\text{kPa}$ では $\text{TiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ 粉末は液相出現前の昇温過程でわずかに窒化し、 $\text{TiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 粉末は脱窒も窒化もほとんど起こさないので、WC-TiC-TiN 擬三元系において、相域が $\beta(\text{N})$ 単相域から $(\beta(\text{N})+\text{WC})$ 2 相域にずれただめに WC 相が生じたとは考えにくく、したがって WC 相の残留はあくまで上記の機構によると思われる。焼結温度が低くなるほど WC 相の残留量が多くなることについては問題がないと思う。

さて、WC を著しく多く添加すれば組織中に WC 相を生じるのは当然のことであるが、このような場合は WC 基合金となり、サーメットとはいき難くなる。しかるに本研究ではある量以下の WC 添加で組織中に WC 相を生じさせることができた。ところでこのようなサーメットの組織は従来とも報告された例がないばかりか、サーメットの物性改良を考える場合に極めて興味深いものがあると思われた。合金強度については、WC 相が塑性を

示すので、破壊に要するエネルギーが増加し、添加 WC 量が一定の下でも、より高強度を示すであろうし、またサーメットの熱伝導率やダイヤモンド・ホイールによる被研削性¹¹⁾の改良などにも役立つと思われるからである。

そこで機械的性質を調べた。結果的にはなお検討の余地があると思われたので、1673K の焼結の $\text{TiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ 合金について簡単に述べることにする。まず焼結状態の抗折力 (σ_m) 測定の結果は WC 添加の有無、焼結雰囲気によらず約 $1.5 \pm 0.3\text{GPa}$ 程度とかなり大きなばらつきを示し (いずれの試料も 30~100 μm 程度のポアから破壊)、明確な結果がえられなかった。それ故、ポアを消滅させた HIP 試料について σ_m を求め Fig. 2 をえた。これより WC 添加の有無によらず、 P_{N_2} の増加と共に σ_m は上昇し、また WC 添加量の多い合金ほど全体的に高強度となることが分かる。Photo. 4 には 0.22%WC 添加の HIP 合金の破壊の起源 (SEM 像) を焼結雰囲気との関係で示す。この場合、破壊の起源はいずれの場合も炭素化合物の凝集体となり、その寸法は P_{N_2} の増加と共に、また WC 添加によって減少する。すなわちこの結果は HIP 合金の σ_m が P_{N_2} , WC 添加量の増加と共に優れるようになったことと見掛上よく対応する。凝集体寸法と P_{N_2} または WC 添加量との関係は、 P_{N_2} が増加すると組織が微粒化するために凝集体の寸法が小さくなる; WC を添加すると、SS 中に WC がある量は固溶するので、 γ 相との濡れ性が改良されるとすれば理解できる。

しかし、Fig. 2 に示した σ_m の結果は欠陥寸法の大小のみからは直ちに説明できない。 P_{N_2} と共に微粒化 (0, 22%WC 添加合金の粒度は、それぞれ真空焼結で 1.0, 1.4 μm , N_2 中 (2.7kPa) で 0.8, 1.0 μm) すること、および添加 WC 量と共に弾性係数 (E) が上昇 (0, 16, 22%WC 添加合金の E は混合則によって計算する¹²⁾と、それぞれ約 380, 430, 450GPa) することの効果などが Fig. 2 の σ_m の変化には入っていると思われるからである。と

Fig. 2 Effect of sintering atmosphere on transverse-rupture strength of $\text{TiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ - Mo_2C -(0~22)% WC-Ni alloys. Specimens, sintered at 1673K and then HIP-treated at 1623K in Ar of 100MPa.

Photo. 4 SEM structures of a fracture source of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}\text{-Mo}_2\text{C-(0,22)\%WC-Ni}$ alloys sintered in vacuum or nitrogen (0.67, 2.7kPa) at 1673K and subsequently HIP-treated.

Fig. 3 Effect of sintering atmosphere on hardness and total length of cracks around Vickers indentation of HIP-treated $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}\text{-Mo}_2\text{C-(0,22)\%WC-Ni}$ alloys.

ここで Fig. 2 の黒塗りの点は組織中に WC 相が残留した合金を示すが、本結果からは WC 相残留による効果（既述）は認められないようである。この理由はここで十分に明らかでないが、混合粉の純度・調製条件などを適切にすれば所望の結果がえられると思う。詳細は後刻報告する。

Fig. 3 には各合金の硬さ (H_v) と H_v 圧痕隅部に生じるクラックの総長 (Σl) を念のために示した。まず H_v は WC 無添加合金で P_{N_2} と共に上昇するが、これは微粒化が原因としてよい。他方、WC 添加合金では P_{N_2} によって H_v がほとんど変わらない。この理由は P_{N_2} の増加と共に組織は微粒化するが、塑性に富む WC 相が生じるので、それらの効果が打消し合ったためであろう。また真空および低 P_{N_2} の焼結では、WC 添加合金の方が無添加合金よりも、粗粒であるにもかかわらず高硬度となったのは、SS 中へ WC が固溶し SS の硬さが上昇したためではないかと思われた。 Σl は H_v 変化とほぼよく対応し、高硬度の試料ほど長くなる（靱性低下）が、WC 添加合金は高 P_{N_2} 側で Σl が無添加合金に比べやや減少する。これも WC 相残留の影響であろう。

以上、本研究では $\text{Ti(C, N)-Mo}_2\text{C-Ni}$ 合金に WC を添加した際の組織について、主として述べた。そして組

織中に WC 相が残留するサーメットは種々の点で新しい特性を示すはずと考え、簡単な機械的試験を行ってみたが、本研究の範囲内では十分な結果はえられなかった。しかしそのような組織のサーメットについては今後とも研究が成される意義があると考え、敢えて結果をとりまとめた。

IV 総 括

(1673~1723)K の真空中および N_2 気流中（圧力は 0.1~3kPa）で焼結した $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}(\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5})\text{-(10~14)vol}\%\text{Mo}_2\text{C-(0~22)vol}\%\text{WC-16.4vol}\%\text{Ni}$ サーマットの組織を、主として調べ以下の結果をえた。

(1) WC 添加合金を N_2 中で焼結すると組織中に WC 相が生じる条件が存在し、その WC 相の量は Ti(C, N) の N 量が多く、 N_2 圧力 (P_{N_2}) が高く、焼結温度が低いほど大きくなる。これはそのような条件ほど、 Ti(C, N) の周りに生じる周辺組織 (SS) 中に WC が固溶しにくくなるためと考えられた。このようにして組織中に WC 相を残留させると、サーメットの靱性改良などに役立つであろう。ただし添加した WC はある程度 SS 中に固溶するので、WC 添加合金の SS の厚さは無添加合金に比べて厚くなり、炭窒化物は粗粒化した。

(2) 1673K 焼結後 HIP 処理した $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}\text{-Mo}_2\text{C-(0~22)vol}\%\text{WC-Ni}$ 合金の抗折力 (σ_m) は、 P_{N_2} が高いほど、また WC 添加量の増加と共に上昇した。破面解析の結果、このような σ_m の結果は、この場合破壊の起源となる炭窒化物の凝集体の寸法の大小に対応するものであった。本研究の範囲内では WC 相の残留によって合金強度が改良されるという結果はえられなかったが、この点については合金の製造条件などとの関係で詳細な検討が必要である。合金硬さや H_v 圧痕周辺に生じるクラック長などについても簡単な検討を加えた。

文 献

- 1) 鈴木, 林, 松原: 日本金属学会会報, **22** (1983), 312.
- 2) 鈴木, 林, 山本, 李: 粉体および粉末冶金, **23** (1976), 224.
- 3) 鈴木, 林, 松原, 徳本: 粉体および粉末冶金, **30** (1983), 106.
- 4) 鈴木, 松原, 林: 日本金属学会誌, **46** (1982), 58.
- 5) 鈴木: 日本金属学会会報, **11** (1972), 125.
- 6) G. V. Samsonov and I. M. Vinitskii: *Handbook of Re-*

fractory Compounds, IFI/Plenum, (1980).

- 7) 鈴木, 松原, 齊藤: 粉体および粉末冶金, **31** (1984), 20.
- 8) 鈴木, 松原: 粉体および粉末冶金, **30** (1983), 257.
- 9) 鈴木, 松原: 粉体および粉末冶金, **31** (1984), 51.
- 10) L. E. Toth: *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, N.Y., (1971).
- 11) 鈴木, 松原, 林, 辻郷: 粉体および粉末冶金, **30** (1983), 235.

会 告

第3回 59年度特定研究「機能性セラミックスの研究」シンポジウム

日 時: 11月21日午後～22日夕刻まで

会 場: 名古屋市千種区 愛知厚生年會会館

プログラム: 1) 特別講演

2) 一般講演

- (1) 表面活性セラミックス
- (2) 反応性セラミックス
- (3) 電子・雰囲気感応性セラミックス
- (4) 熱・圧力感応性セラミックス
- (5) 光感応性セラミックス

参加申込みならびに問い合わせ先:

参加申込みはハガキでお願いします。

567 茨木市美穂ヶ丘8-1

大阪大学 産業科学研究所 小泉光恵

06-877-5111 (内線3535, 3536)

VIII International Conference on Powder Metallurgy

from September, 24 to 26, 1985, in Dresden, GDR

The organizers hope that this Conference will meet your interest and that they will welcome you in Dresden.

Deadlines:

Nov. 1, 1984

Submission of non-committal registration form and original papers

Febr. 1, 1985

Confirmation of acceptance of short lectures or posters

April 1, 1985

Submission of manuscripts of the accepted short lectures

Conference Fees:

450,- M, including Conference Proceedings

Address:

Zentralinstitut für Festkörperphysik
und Werkstofforschung-VIII. PM-Tagung
DDR-8027 Dresden, Helmholtzstr. 20

Telex: 2131 zfw dd

Telephone: R. Krumphold, Dr.-Ing.
Scientific Committee
4659227

G. Leitner, Dr. rer. nat.
Organizing Committee
4659335

第5回 強誘電体応用会議

主 催: 強誘電体応用会議 運営委員会

協 賛: 粉末粉体冶金協会ほか10学協会

開催日: 昭和60年5月29日(水), 30日(木), 31日(金)

場 所: 京大会館(〒606 京都市左京区吉田川原町15)

論文募集分野 強誘電体の応用に関連のある原著論文を
を公募

- (1) 新しい現象および測定法
- (2) 材料の製法, 特性および評価(強誘電体の単結晶, セラミックス, アモルファス, 薄膜および圧電性高分子, 液晶, コンポジットなど)
- (3) 応用とデバイス(強誘電体キャパシタ, 圧電体, センサ, 表面波デバイス, フィルタ, 光学的応用, 焦電応用, PTC, 記録, 表示など)

参加費: 予稿集と Proceedingsを含めて, 一般12,000円
学生6,000円

講演申込期限: 60年1月14日(土) 下記事務局宛に申込
用紙をご請求下さい。案内と原稿用紙を送りま
す。

予稿×切: 60年2月16日(土)

参加申込期限: 60年5月18日(土)

連絡先: 〒606 京都市左京区吉田本町 京都大学工学部
電子工学教室内
強誘電体応用会議事務局 川端 昭