Ti(C,N)-Mo 合金の高温機械的性質*

鈴木 寿**, 松原 秀彰**, 松尾 明**

Hisashi Suzuki, Hideaki Matsubara and Akira Matsuo: High Temperature Mechanical Properties of Ti(C, N)-Mo Sintered Compacts.

The hardness, transverse-rupture strength (TRS), deformability, etc. of $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ - and $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ -Mo alloys vacuum-sintered and then HIP-treated were studied mainly in the temperature range from 1073 K to 1273 K, comparing with those of Ti(C, N)- Mo_2C -Ni alloys.

The decrease in the hardness and TRS of Mo bonded alloys with increasing test temperature was markedly suppressed. The alloys containing 20~40 vol% Mo showed at 1273 K the values of hardness and TRS as high as 600~800 Hv and 0.9~1.2 GPa, respectively, with a extremely high resistance to deformation. Therefore, the Mo bonded alloys were considered to be of importance for the special tool materials, when coated with the layer having high resistance to oxidation.

(Received April 18, 1984)

I 緒 言

Ti(C, N)-Mo 合金の組織と室温機械的性質などを調べた著者らの既報の結果¹⁾によると、本合金は真空焼結を行う場合に限って二相組織を示し、高窒素 (N)、高 Mo 合金ほど組織が微粒化して、機械的性質もかなり優秀なことが明らかになった。ところで本合金は Mo を結合相としているので、その高温機械的性質はとくに優れると考えられるが、関係論文はまだ見られていない。よってここでは継続研究として、Ti(C, N)-Mo 合金の主として 1073~1273 K における硬さ、抗折力、変形挙動さらには耐酸化性などの高温性質を詳しく検討した。比較試料としては Ti(C, N)- Mo_2C -Ni 合金を用いた。

II 試料調製および実験方法

市販の粒度約 1.4 μm の $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ および $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ 粉末、および Mo (0.9 μm) 粉末を用い、ボール・ミル、乾燥、成形をへて、1973 K $\times$ 3.6 ks の真空焼結を行い、 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ -(20, 40) vol % Mo (mass % は 33 および 57) および $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ -(20, 40) vol % Mo 合金を調製した。ところで本系合金は焼結状態で多少ポアが生じる¹⁾ので、そのまま試料として用いれば定量的な結果が得られにくいと考え、本研究では焼結後、HIP 処理 (200 MPa の Ar 中、2023 K $\times$ 3.6 ks) を施した試料を用いることにした。比較試料である $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ ($\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$)-14 vol % Mo_2C -16 vol % Ni 合金に対しては 1703 K $\times$ 3.6 ks の真空焼結後、100 MPa の Ar 中、1633 K $\times$ 3.6 ks の HIP 処理を施した。

上記各試料について合金組織を光顕、SEM によって調べた後、主として 1073~1273 K における合金の硬さ、三点曲げによる抗折力 (JIS)、荷重-たわみ曲線などを求めた。抗折破面に生じる欠陥についての検討も行った。さらに空气中、873~1273 K における酸化試験も行った。このようにして、Ti(C, N)-Mo 合金の高温性質に関する基礎的知見を得ようとした。

III 実験結果および考察

Photo. 1 には念のために $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ -Mo および $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ -Mo 合金 (Mo 結合合金) の SEM 組織を示す。白色相は金属 Mo 相であるが、その量は高 N、高 Mo 合金ほど多くなり¹⁾、またそのような合金ほど炭窒化物が微粒化し、その分散はよくなるが、Mo 相が凝集する傾向にある。

Fig. 1 には Mo 結合合金と比較試料の $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ ($\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$)- Mo_2C -Ni 合金 (Ni 結合合金) の硬さ (H_V , 4.9 N) に及ばず試験温度の影響を示した。ここで保持時間はすべて 60 s とした。これより、いずれの合金も温度上昇と共に軟化するが、その程度は Mo 結合合金の方が Ni 結合合金よりも著しく少ないことが分かる。そして例えば 1273 K における H_V は Ni 結合合金で約 300~350 H_V であるのに対し、Mo 結合合金は 600~800 H_V と極めて高い。この結果は Mo の融点が 2903 K であるのに対し、Ni 結合合金の液相出現温度は 1543~

* 昭和59年4月 日本金属学会習志野大会にて一部発表、昭和59年4月18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 SEM structures of TiC_{0.7}N_{0.3}- and TiC_{0.5}N_{0.5}- (20, 40) vol%Mo alloys sintered at 1973 K for 3.6 ks in vacuum and then HIP-treated at 2023 K for 3.6 ks in Ar of 200MPa.

1573 K と推定されることから、予想通りの結果である。他方、Mo 結合合金の H_V はいずれの温度でも低N合金ほど優れる。これは既に述べているように、配合 Mo 量が一定であっても、組織中に生じる Mo 相量が合金中の N 量によって変化し、低N合金ほどそれが少なくなるからであろう。

Fig. 2 には各合金の抗折力 (σ_m) と試験温度との関係を示す。Mo 結合合金は Ni 結合合金に比べて室温～1173 K の σ_m は低い、温度上昇による強度低下が極めて少なく、1273 K では 0.9～1.2 GPa の σ_m を示し、Ni 結合合金に比べて著しく高強度である。20%Mo 結合合金では室温～1273 K の σ_m がほぼ同等と見做された*。即ち本結果も Fig. 1 と同様、予想通りの結果である。なお Fig. 2 において Ti(C, N) 組成が同一である Mo 結合合金の場合、高 Mo 合金ほど室温～高温の σ_m が優れるのは、破壊時の塑性的仕事量 (吸収エネルギー) が増加するからであろう¹⁾ (後述)。Mo 量が同一の場合、

Fig. 1 The effect of test temperatures on hardness of Ti(C, N)-Mo and Ti(C, N)-Mo₂C-Ni alloys.

Fig. 2 The effect of test temperatures on transverse-rupture strength (JIS) of Ti(C, N)-Mo and Ti(C, N)-Mo₂C-Ni alloys. Crosshead speed (CHS), 8.3×10^{-6} m/s.

高N合金ほど高強度となるが、これは高N合金ほど炭窒化物が微粒であると共に組織中に生じる Mo 相量が増加するからと思われた。付記すると、Ni 結合合金の σ_m が高N合金ほど優れたのは、高N合金ほど炭窒化物が小となることと、結合相中の Mo 固溶量が増加することに基づくことが分かっている³⁾。

Photo. 2 には TiC_{0.7}N_{0.3}-40%Mo 合金と Ni 結合合金とを例に、1273 K で抗折破壊した試片の破面の光顕組織を掲げた。これより Mo 結合合金はある種の欠陥から脆性的に破壊 (サーメットや超硬合金における低温破壊

Photo. 2 An example of fracture surface of TiC_{0.7}N_{0.3}-40% Mo alloy (a) and TiC_{0.7}N_{0.3}-Mo₂C-Ni alloy (b). Test temperature, 1273 K.

* 厳密には本合金の σ_m は、室温よりも 1073K 以上の方がやや優れた。これは合金の本質的強度²⁾が温度上昇と共に低下することの影響よりも、破壊の起源に生じるき裂先端の有効曲率半径³⁾が増加することの影響の方が大なることを意味する。詳しくは後報に譲る。

と同じ)しているが, Ni 結合合金では R 領域(き裂の安定成長領域)⁴⁾ が破壊の起源となっている. このことは Ni 結合合金は 1273 K の破壊前に著しい塑性変形を起こすのに対し, Mo 結合合金はほとんど塑性変形しないことを示唆する. ここで写真は略したが, Mo 結合合金は N 量, Mo 量が変化しても, また低温になればもちろんの事, 常に上記と同様な破面組織を示した. Ni 結合合金は N 量によらず 1223 K 以上で R 領域を生じ, その寸法は高 N 合金ほど小さくなった.

Photo. 3 は, Photo. 2(a) の破面組織に見られる破壊の起源部の拡大組織である. これよりこの場合の破壊の起源は約 5 μm の白色粒子であることが分かり, これは EPMA 分析の結果, Mo 相であった. 40% Mo の破壊の起源はほとんどの場合, 5 μm 程度の Mo 相であり(一部炭窒化物凝集体), 20% Mo 合金の場合は 5~10 μm の炭窒化物凝集体(高 N 合金ほど寸法小)であった. そしてそれら欠陥寸法は試験温度によって変わることはなかった. したがって試験温度によらず高 Mo 合金ほど強度が優れるようになったのは, そのような合金ほど塑性的仕事量が大きくなることの他に, 欠陥寸法が小となることに関係していることが分かった.

Fig. 3 には 1073 K および 1273 K における各合金の荷

Photo. 3 SEM image of fracture source appearing in $\text{TiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{-40\%Mo}$ alloy. Test temperature, 1273 K.

Fig. 3 Load-deflection curves of Ti(C, N)-Mo and $\text{Ti(C, N)-Mo}_2\text{C-Ni}$ alloys by use of JIS specimen. CHS, 8.3×10^{-6} m/s.

重(P)-たわみ(d) 曲線の例を示した. いずれの温度でも Mo 結合合金は Ni 結合合金に比べて著しく変形しにくく, また低 N, 低 Mo 合金ほど変形が抑えられる. これは当然の結果である. 他方, Ni 結合合金は Mo 結合合金とは逆に高 N 合金ほど変形しにくい, この理由は既述の σ_m の場合と同様である³⁾. Fig. 4 は 40% Mo 合金と Ni 結合合金とについて, P - d 曲線に及ぼすクロスヘッド・スピード (CHS) の影響を示す. いずれの合金も CHS が遅くなるほど結合相の動的回復⁵⁾ が起こりやすくなり変形量が増加するが, その程度は Mo 結合合金の方が小さく, CHS によらず Mo 結合合金は Ni 結合合

Fig. 4 Load-deflection curves of $\text{Ti(C, N)-40\% Mo}$ and $\text{Ti(C, N)-Mo}_2\text{C-Ni}$ alloys in relation to CHS at 1273 K.

Fig. 5 Changes in the mass and thickness of scale as a function of oxidizing temperatures. The Ti(C, N)-Mo and $\text{Ti(C, N)-Mo}_2\text{C-Ni}$ alloys, oxidized in air for 3.6 ks.

Photo. 4 An example of SEM structures of scale. The Ti(C, N)-20%Mo alloys, oxidized at 1173 K for 3.6 ks.

金よりも著しく変形しにくいことが明らかである。

次に酸化試験を行った。本合金は Mo 相を結合相としているので耐酸化性は期待できないと考えたが、念のために調べ、Fig. 5 (a, b) の結果をえた。図には、各温度で 3.6 ks の大気中酸化を行ったときの質量変化とスケールの厚さ変化とを掲げたが、本合金は Ni 結合合金と異なり、Mo 量が多いほど、N 量にほとんど無関係に、より低温から著しい酸化減量を示し、これに対応してスケールの厚さは急激に増加する。理由は、述べるまでもないことであり、Mo が酸化されると MoO_3 を生じ、これが揮散するためである。Photo. 4 にはスケールの組織例を示したが、スケールが多孔質になっていることがよく分かる。なおスケールは TiO_2 (ルチル) のみから成っていることを X 線回折によって確かめた。

機械的性質、酸化試験の結果は以上の通りであるので、本合金の応用に当たっては、例えば MoSi_2 または Al_2O_3 などのコーティング処理が必要となることはいうまでもないことである。すなわち本合金に十分なコーティング処理を行えば、とくに高温強度が要求される分野に、新しい応用が開けることは確実と思われた。

IV 総 括

$\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}(\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5})-(20, 40)\text{vol}\% \text{ Mo}$ 二相合金

(Mo の mass% はそれぞれ 33, 57%) を真空焼結の後に HIP 処理を行って調製し、これら Mo 結合合金の主として 1073~1273 K での高温機械的性質などを検討した。このとき比較試料としては同じく HIP 処理を行った $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}(\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5})-14\text{vol}\% \text{ Mo}_2\text{C}-16\text{vol}\% \text{ Ni}$ 合金を用いた。得られた結果はおおよそ以下の通りである。

(1) Mo 結合合金の硬さ (H_V)、抗折力 (σ_m) は Ni 結合合金に比べて、試験温度が上昇しても低下の度合いが著しく小さいことが確かめられた。 H_V は低窒素 (N)、低 Mo 合金ほど、 σ_m は高 N、高 Mo 合金ほど優れることが示され、1273 K で本合金は H_V 600~800、 σ_m は 0.9~1.2 GPa と、比較試料に比べ、高温機械的性質が極めて優れることが示された。

(2) Mo 結合合金の破壊の起源は、1273 K の高温でも、Mo 相または炭窒化物凝集体となり、Ni 結合合金や超硬合金などに見られるき裂の安定成長領域 (R 領域) が破壊の起源となることはなかった。

(3) このことは、Mo 結合合金は Ni 結合合金などと異なり、高温で塑性変形しにくいことを示すが、実際にもその通りであることが、三点曲げ試験における荷重-たわみ曲線の測定から裏付けられた。

(4) Mo 結合合金の耐酸化性は Mo 量が多いほど、当然のことながら、著しく低いものであった。これは結合相の Mo が MoO_3 として揮散するためである。このことは本合金の応用に当たっては、酸化防止用のコーティングが必要であることを示す。

最後に本研究は、東京大学工学部昭和 58 年度特定研究費によって行われたものであることを記し、課題採択に労を煩わした関係各位に謝意を表する。

文 献

- 1) 鈴木, 松原: 粉体および粉末冶金, **31** (1984), 51.
- 2) 鈴木, 林: 日本金属学会誌, **38** (1974), 1013.
- 3) 鈴木, 林, 松原, 徳本: 粉体および粉末冶金, **30** (1983), 106.
- 4) 鈴木, 林, 谷口: 日本金属学会誌, **40** (1976), 732.
- 5) 鈴木, 林, 谷口, 松原: 日本金属学会誌, **44** (1980), 1210.