研 究

TiC_{0.5}N_{0.5}-Mo₂C-Ni 合金の主として焼結組織について*

鈴木 寿**, 松原 秀彰**, 浅野 正也***

Hisashi Suzuki, Hideaki Matsubara and Masaya Asano: The Microstructures of Sintered TiC_{0.5}N_{0.5}-Mo₂C-Ni Alloy.

The microstructures of TiC_{0.5}N_{0.5}-19%Mo₂C-23%Ni alloy sintered at 1723 K in vacuum or in various nitrogen pressures (P_{N_2}) were mainly studied.

It was found that Mo₂C phase crystallized during cooling after sintering, when the alloy was sintered in the atmosphere with low P_{N_2} (≤ 3 kPa), and the amount of the phase increased with lowering P_{N_2} . The phase did not crystallize when the carbon content of the alloy was slightly increased. The reason why the phase was produced or not according to P_{N_2} and carbon content of the alloy was discussed. The transverse-rupture strength of the alloy was examined in relation to these two factors affecting the microstructures.

(Received July 17, 1984)

I 緒 言

窒素 (N) 添加の TiC-Mo₂C-Ni サーマット (合金) は N 無添加合金に比べて機械的性質, 耐酸化性などが優れる¹⁻⁵⁾ ことから, 近年は N 入り合金が用いられてつある。ところで, N 量を Ti(C, N) の C/N 比において普通の 7/3 よりも増加させ, 5/5 程度にすると, N₂ 中焼結時の N₂ 圧力 (P_{N_2}) いかんによっては, 合金中に他相を生じることが, 最近著者らの研究によって見出された。よって本研究では, TiC_{0.5}N_{0.5}-19%Mo₂C-23%Ni 合金を対象に, 主として合金組織に及ぼす焼結時の P_{N_2} の影響などを検討し, 生じる他相の種類, 生成理由などを明らかにしようとした。

II 試料調製および実験方法

市販の TiC_{0.5}N_{0.5} (粒度約 1.2 μ m; 9.78% C, 10.44 %N), Mo₂C (3.0 μ m, 5.89% C), Ni (2.6 μ m) 粉末を用い, ボール・ミル, 乾燥, 成形の後, $P_{N_2}=0.13\sim 10.1$ kPa の N₂ 気流中または 6.7 Pa の真空中で 1723 K $\times$ 3.6 ks の焼結を行い, TiC_{0.5}N_{0.5}-19%Mo₂C-23%Ni 合金を調製した。必要に応じて合金炭素量 (C 量) を変化させた合金も作った。次いで各試料の光顕および SEM 組織, 結合相 (γ 相) および炭窒化物相の格子定数, N 量などと焼結雰囲気との関係を調べた。他相を生じた試料については, 焼鈍による組織変化も調べた。なお著者らは TiC_{0.5}N_{0.5}-19%Mo₂C-23%Ni 合金の性質と P_{N_2} との関係について既に述べているが, 既報⁶⁾ では他相の

存在にふれなかったもので, 機械的性質と他相との関係についても検討を加えた。

III 実験結果

Photo. 1 には合金の光顕組織に及ぼす焼結雰囲気の影響を示した。これより, 真空中または P_{N_2} が低い N₂ 中焼結を行うと, 組織中に黒色に見える他相が生じ, これは P_{N_2} が高くなると生じにくくなることが分かる****。Photo. 2 には $P_{N_2}=0.67$ kPa の場合を例に, 原料粉末中の C 量を正規の 8.8%(Ti(C, N) と Mo₂C の合計量中に換算した値, C 量の表示は以下も同様) からわずかに増加させた (人為的に C を添加) 時の光顕組織を示した。すなわち C 量が増加すると他相の量が減少し, 9.2% C の合金では 0.67 kPa でも他相を生じなくなることが分かる。

そこで以下生じる他相を調べることにし, Photo. 3 には Photo. 1 に対応する SEM 組織を示した。(A) は研摩状態, (B) は (A) と同一場所を (HNO₃+HCl) 溶液を

* 昭和59年5月本協会春季(京都)大会にて一部発表, 昭和59年7月17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。

*** 東京大学工学部研究員; 東京製綱(株), 〒103 中央区日本橋室町2の8。

**** 食刻は村上氏試業によって行ったが, 極めて軽度の食刻でないとこのような組織はえられない。TiC_{0.5}N_{0.5} 原料粉末は国産か USA 製かによってそれぞれ C 量, N 量がわずかに変化するが, 他相の発生は変わらなかった。ただし TiC_{0.7}N_{0.3} 基合金には, ここでいう他相は生じない。

Photo. 1 Optical microstructures of $\text{TiC}_{0.5}\text{No.5-19}\%\text{Mo}_2\text{C-23}\%\text{Ni}$ alloy sintered at 1723 K for 3.6 ks in relation to sintering atmosphere. Carbon content of alloy is 8.8% which is a converted value to that of $\text{TiC}_{0.5}\text{No.5}$ plus Mo_2C .

Photo. 2 Optical microstructures of the alloy sintered in nitrogen of 0.67 kPa. Carbon content of the alloy is increased. Refer to photo. 1(b).

Fig. 1 X-ray diffraction patterns for vacuum-sintered alloy. Refer to photo. 1(a). $\text{CuK}\alpha$, used.

用いて食刻し, γ 相を溶出した時の組織を示す。(A) の研摩状態では他相の存在がよく分からないが, (B) ではそれが明瞭となり, 他相は白色に見え, その形状は板状と推定される。そこで (B) の食刻組織における白色板状相を EPMA 分析したところ, この相からは主として Mo が検出された。他方, 真空焼結合金について X 線回折図は Fig. 1 の通りで, Mo_2C が検出される。以上により P_{N_2} が低い場合に発生する他相は Mo_2C 相であることが明らかになった。なおこの相は, 既述の形状を考慮すると, 焼結後の冷却過程で, 液相より晶出したものと見なされた。次に Photo. 3 の組織をもう一度見てみる。これより, ① P_{N_2} が増加するほど $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ の周りに生じる周辺組織 (surrounding structure, 以下 SS と称す;

Ti-Mo-C-N の固溶体相)¹⁾ の厚さがわずかに減少し, 全体として微粒組織となる; ② SS のコントラストが P_{N_2} の増加と共に灰色→白色となり, γ 相のコントラストに近づく, などが分かる。

Fig. 2 には γ 相および炭窒化物相の格子定数 (それぞれ a_r , a_{CN}) と P_{N_2} との関係を示した。図には C 量を 9.2% とした場合も併示した。Fig. 2 によると, a_r は P_{N_2} の増加と共に著しく減少し, 高炭素の合金ほど全体的に a_r が低下する。ここで本合金における a_r の大小は主として Mo 固溶量の大小に依存する²⁾ ことを考えると, 本結果は P_{N_2} が増加するほど, また高炭素となるほど γ 相中の Mo 量が減少することを示している。他方, a_{CN} は $P_{\text{N}_2} \leq 3 \text{ kPa}$ の範囲ではほとんど変わらず, それ以上になるとわずかに低下する。また a_{CN} は高炭素合金ほど全体的に大となる。このような a_{CN} の変化は, P_{N_2} が高くなると $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 中の N 量が大 (C/N の比が

Photo. 3 SEM structures of the alloy with 8.8% C. (A) non-etched, (B) etched in $(\text{HNO}_3 + \text{HCl})$ solution in the same area as (A).

Fig. 2 Effect of sintering atmosphere on lattice parameters of binder phase (a_T) and carbonitride phase (a_{CN}).

小) となること; P_{N_2} 一定下でC量が増加するとその逆になることを考えると理解できる。ある P_{N_2} 以上で窒化することについては次に述べる。

Fig. 3 は合金中のN量 (Ti(C, N) と Mo_2C の合計量中の値) を P_{N_2} との関係で示した。 P_{N_2} が増加するほどN量は増加するが、C量が多くなると、脱窒も加窒も生じない P_{N_2} がやや増加する (図中の点線は原料粉末中のN量を示す)。このことは炭窒化物中のCが多い場合は少ない場合よりも炭窒化物が窒化されにくいことを示す⁶⁾。正規のC量 (8.8%C) の場合は、 $P_{N_2} \approx 2$ kPa がほぼ平衡 N_2 圧力になることが分かる。既報⁶⁾ では $P_{N_2} \approx 3$ kPa が平衡 N_2 圧力であったので、既報⁶⁾ の合金は本研究試料 (8.8%C) よりもわずかにCが多かったと考えられる。

次に焼結後焼鈍を行ったときの組織変化を念のため調べた。Photo. 4 は 8.8%C 合金を真空中または 0.67 kPa N_2 中で焼結した後、これを 1473 K $\times$ 3.6 ks の条件で焼鈍した時の結果例である。これより、これら合金では焼結状態 (Photo. 1) よりも他相が増加し、その程度は真空焼結合金で著しいことが明らかである。そして

Fig. 3 Effect of sintering atmosphere on nitrogen content of the alloy. The nitrogen content is a converted value to that of TiC_{0.5}N_{0.5} plus Mo_2C .

(a) vac.

(b) 0.67 kPa N_2

Photo. 4 Optical microstructures of the alloy sintered and then annealed at 1473 K for 3.6 ks. Refer to photo. 1(a, b).

真空焼結の場合、他相の形状は粒状となり、前に述べた Mo_2C の形状と異なっている。そこでこの試料についてX線回折を行った結果、Fig. 4 がえられ、この場合の他相は Mo_2C でなく、 η 相 (Mo, Ni, C を含む M_6C 型の複炭化物)⁹⁾ であることが分かった。 $P_{N_2} = 0.67$ kPa の場合は、 Mo_2C 量がやや増加しただけで、 η 相は生じなかった。なお上記の現象は焼鈍雰囲気を真空中あるいは N_2 中としても同様であった。また焼鈍温度を 1273 K とし約 36 ks の長時間焼鈍を行っても同様であった。このとき、真空焼結材も $P_{N_2} = 0.67$ kPa の N_2 中焼結材も a_{CN} はほとんど変わらなかったが、 a_T はわずかに低下した。これは焼結状態で γ 相中にやや過飽和に存在していた Mo が焼鈍によって析出したことを示すもので、一般的な現象としてよい。焼鈍に基づく組織変化はおよそ以上の通りであったが、本研究では焼結状態で Mo_2C が生じることを問題にしているの、 $Mo_2C \rightarrow \eta$ の相変化は興味深いものがあるが、ここではこれ以上、上記の組織変化にはふれないことにする。

次に機械的性質を調べた。Fig. 5 には合金抗析力 (σ_m) と硬さ (H_V) に及ぼす焼結雰囲気の影響を HIP 試料について示した。ここで焼結後の HIP 条件は 100 MPa の Ar 中、1723 K $\times$ 3.6 ks とし、HIP 後の冷却速度は約 0.7 K/s とした。なお図には HIP 後徐冷 (約 0.1 K/s) した場合の結果を、8.8%C 合金について破線で示した。これより σ_m はいずれのC量の合金も P_{N_2} の増加と共に減少することが分かる。既報⁶⁾ でも σ_m は P_{N_2} の増加と共に低下した。また図によると全体的に高炭素合金の方が高強度となり、徐冷材の強度は P_{N_2} が低い場合に約 0.2 GPa 低下する。そしてこの徐冷材の強度は既報⁶⁾ の結果 (同じく徐冷材) とよく一致した。そこで破面観察の結果によると、8.8%C 合金の場合 $P_{N_2} \leq 3$ kPa

Fig. 4 X-ray diffraction patterns for annealed alloy. Refer to photo. 4(a). $CuK\alpha$, used.

Fig. 5 Transverse-rupture strength (σ_m) and hardness (H_V ; load, 98 N) of the alloy as a function of sintering atmosphere and carbon content of alloy. Open squares show the value for the alloy slowly cooled after HIP.

では, Mo_2C が明らかに破壊の起源となり, その寸法は急冷材で $10\sim 20\ \mu\text{m}\phi$; 徐冷材で $30\sim 40\ \mu\text{m}\phi$ であった. すなわち徐冷材の強度が低下したのは, 晶出 Mo_2C 相が徐冷によって粗大化したためである. Photo. 5 には徐冷材 ($P_{N_2}=0.67\ \text{kPa}$) の光顕組織を示したが, 果たしてそのようになっている. 他方 $9.2\%\text{C}$ 合金では P_{N_2} によらず $6\sim 10\ \mu\text{m}\phi$ の炭窒化物の凝集体が破壊の起源となり, Mo_2C が破壊の起源として現われることはなかった. H_V は P_{N_2} が大となるほど優れたが, これはそのような条件ほど炭窒化物が微粒となるからと思われた⁹⁾. C量による差はほとんどないようであった.

IV 考 察

本研究により, N量の多い $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{-}19\%\text{Mo}_2\text{C-}23\%\text{Ni}$ 合金を真空焼結を含めて, 低 P_{N_2} の下で焼結するほど, 他相としての Mo_2C が多量に晶出することが示された. またこの Mo_2C は合金強度にも影響を及ぼすことが示唆された. すなわちN量の多い合金の焼結に当っては, Mo_2C の晶出に注意を払わねばならないという新しい知見がえられた.

そこではじめに Mo_2C の晶出について考える. 合金C量を一定にして脱窒条件下で焼結すると, 合金は一種の低炭素状態 (Ti(C, N)) が脱窒すると Ti(C, N) はその

Photo. 5 An example of optical microstructure of the alloy slowly cooled after HIP. Refer to photo. 1(b).

分だけ液相中のCを吸収する傾向にある) となるため, 焼結時液相中での Mo の溶解量が増加する. すなわち Ni-Mo 二元系状態図¹⁰⁾によると, 焼結温度の $1723\ \text{K}$ では Ni 中への Mo の溶解量は約50%であるので, Mo_2C は一部 SS 形成に消費されるが, それ以外は全部液相中に溶解したと思われる(後述). しかし凝固時には相平衡の関係で多量の Mo が γ 相中に固溶することができず, したがって Mo_2C が晶出したと考えられた. Fig. 2 に示した a_T を見ると, P_{N_2} が減少するほど a_T が上昇し, 合金が低炭素状態になっていることがよく分かる.

次に, Photo. 3 に示した炭窒化物の SS の組成について考える. P_{N_2} を高めると, ① Mo_2C 相は生じにくくなる, ② γ 相中の Mo 固溶量は減少する (Fig. 2), ③ SS のコントラストは灰色から白色に変化するなどを考慮すると, P_{N_2} が大となるほど SS 中の Mo 量が増加するとしてよい. そうするとこの現象は次のように考えられる. まず P_{N_2} が小の場合は Ti(C, N) が脱窒するが, その量は Fig. 3 から分かるように $8.8\%\text{C}$ 合金では最大0.5%であり, この場合でも Ti(C, N) 中のN量の減少は極めて少ない (計算値は原料粉の $\text{TiC}_{0.49}\text{N}_{0.45}$ から $\text{TiC}_{0.49}\text{N}_{0.42}$ へ変化). 故にN量が多いために Mo は SS 中に容易に固溶できず, 一方では低炭素状態となるために, 既述のように Mo が液相中に多量溶解したと考えられる.

これに対し P_{N_2} が増加し, 例えば $P_{N_2}=10\ \text{kPa}$ の場合は, 加窒される (Fig. 3) ので, Ti(C, N) 中のCは遊離炭素として析出し, N量は増加する. そして析出したCは焼結時に液相中に溶解し, 液相中のC量を上昇させる. 一方では, Ti(C, N) のN量が増加する故に, 低 P_{N_2} の場合よりも SS が生じにくくなり, Mo がより多く液相中に溶解しようとする. しかし液相中でのC量が多いために, それは許されない. よってこの時点で次の反応が生じると考えられた. まず液相中に溶解しているCが SS 中に移動し, その分だけ SS 中のN濃度を低下させる. その結果今度はそのような SS 中に Mo が固溶可能になったと考えられた. すなわち P_{N_2} が低い場合の SS 組成は Mo 濃度が小 (おそらく Ti 濃度は大) となるの

Fig. 6 Schematic drawing of molybdenum concentration in surrounding structure (SS) and binder phase (γ). (a) for the alloy sintered in low P_{N_2} , (b) sintered in high P_{N_2} .

に対し、 P_{N_2} が高い場合は丁度この逆となり、上記したSSのコントラストが説明できる。さらには P_{N_2} が低い場合にMo₂Cが生じることや、 a_T が P_{N_2} の増加と共に減少したことなどが合理的に説明できる。 P_{N_2} 一定下でC量を増加させると、Mo₂Cが生じにくくなったことについては、C量が増加するとTi(C, N)中のNが減少(C/Nの比は増加)し、よりSS中にMoが固溶しやすくなったからと考えられる。Fig. 6は、 P_{N_2} の大小に基づく、SSおよび γ 相中のMo濃度変化を模式的に示したものである。ここで、高 P_{N_2} の(b)図の場合、芯部に接するSS中のMo濃度が(a)図よりも減少しているのは、芯部のN量が(a)の場合よりも多量になるためである。

次に σ_m の結果について考える。Fig. 5によれば σ_m はいずれのC量の合金でも P_{N_2} の増加と共に減少したが、破壊の起源の寸法は、8.8%Cの合金も9.2%Cの合金も P_{N_2} が少なくとも約3 kPa以下では、それぞれほとんど変化しなかった。したがって P_{N_2} の増加と共に σ_m が減少したのは合金の本質的強度が P_{N_2} の増加と共に減少したためと考えられる。これには P_{N_2} の増加と共に、 γ 相中のMo固溶量が減少したことが、強く関係していると思われる。ここで P_{N_2} のいかによらずMo₂Cが晶出ししない9.2%C合金において、より高強度になることなどは、いうまでもない事である。いずれにしても合金はある程度低 P_{N_2} 下の焼結を行った方が高強度となるので、このような焼結方法は強度の面からは有利となる。しかしそれによって合金は多少脱窒し、また一方では8.8%C合金などでは焼結後に晶出Mo₂Cの寸法を減少させるための急冷が必要となるので、実際上はどの程度の P_{N_2} とすべきかが課題となるであろう。高炭素合金とする方法も高強度合金をえようとする時に有利な方法となるが、この場合は低N合金となることは

避けられず、また γ 相中のMo固溶量が減少するので高温強度が低下する可能性がある。C量の増加については、この場合も実用上は検討が必要になる。

V 総 括

TiC_{0.5}N_{0.5}-19%Mo₂C-23%Ni合金の主として組織に及ぼす焼結雰囲気(温度は1723 K)の影響を調べ、以下の諸結果をえた。

- (1) 本合金の組織中には、焼結時の N_2 圧力(P_{N_2})が低くなるほどMo₂C相が晶出しやすくなることが分かった。 P_{N_2} をある程度高くするとか、合金炭素量を増加させるとMo₂C相は生じなくなった。
- (2) Mo₂C相が P_{N_2} と合金炭素量との関係で、晶出または晶出しなくなる理由について、考察を加えた。
- (3) 晶出Mo₂Cの熱的安定性についても示した。
- (4) 室温機械的性質を調べた結果、Mo₂C相が粗大に晶出すると、抗折力が低下することが示された。 P_{N_2} を減少させて脱窒雰囲気下で焼結したり、合金炭素量を増加させると、抗折力は上昇する。しかし合金組成が変化するなどを考慮すると、実際にはどのようにすべきかが課題になる。

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, 松原, 林: 日本金属学会誌, **46** (1982), 651.
- 4) 鈴木, 林, 松原, 徳本: 粉体および粉末冶金, **30** (1983), 106.
- 5) 鈴木, 松原, 齊藤: 日本金属学会誌, **48** (1984), 1011.
- 6) 鈴木, 松原, 齊藤: 粉体および粉末冶金, **31** (1984), 20.
- 7) 著者ら: 未発表
- 8) 鈴木, 松原, 林: 粉体および粉末冶金, **29** (1982), 290.
- 9) A. C. Fraker and H. H. Stadelmaier: Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 847.
- 10) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York (1958).