研 究

Ti(C,N)-WC-Ni 合金の性質*

鈴木 寿**, 松原 秀彰**

Hisashi Suzuki and Hideaki Matsubara: Some Properties of Ti(C,N)-WC-Ni Alloy.

Such properties as microstructure, transverse-rupture strength, thermal conductivity, thermal expansion coefficient etc. of sintered $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ - and $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ -WC-16.4 vol% Ni alloys (called 7/3 and 5/5 alloys, respectively) were studied as a function of WC content. It was confirmed that WC phase can be retained in the structures as a nonequilibrium state when the WC content increases more than about 22 and 10 vol% in the 7/3 and 5/5 alloys, respectively. It was noted that the alloy, in particular, the 5/5 alloy having WC phase in nonequilibrium state shows a high thermal conductivity accompanied by a low thermal expansion coefficient, as well as the excellent mechanical properties.

(Received May 7, 1985)

I 緒 言

著者らは、これまでに窒素(N)含有のTi(C,N)-Mo₂C-Ni サーメット(合金)に関する一連の基礎研究を行ってきた。そしてN含有の効果は、組織の微粒化^{1,2)}；室温強度^{2~4)}、高温強度⁵⁾、耐酸化性⁶⁾の改良などにあることが分かった。しかしこれまでTi(C,N)-WC-Ni合金に関する報文は見られない。ここで既報⁷⁾の結果によると、本合金では添加WCの一部が組織中に非平衡状態で残留する可能性があり、もしこのような組織がえられれば、とくに熱伝導率、熱膨張係数などにおいて、本合金は興味ある現象を示すと思われた。よって本報では、Ti(C,N)-WC-Ni合金の諸性質を、Mo₂C添加合金との比較において、基礎的に検討することにした。

II 試料調製および実験方法

市販の $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ (粒度約 $1.5\mu\text{m}$)、 $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ (約 $1.5\mu\text{m}$)、WC(約 $1.5\mu\text{m}$)、Ni(約 $2.5\mu\text{m}$)粉末を用い、アトライタによる混合(時間は21.6ks)、乾燥、成形の後、脱窒も加窒もほとんどおこなない(0.8~10.1)kPaのN₂気流中、(1673~1723)K×3.6ksの焼結により、 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ および $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ を基とし、これに(6~26)vol%WCおよび16.4 vol%Niを添加した合金(以下それぞれ7/3、5/5合金と略記；WCおよびNiのmass%はそれぞれ、15~48、17~23%；焼結状態の合金をNS合金と呼ぶ)を作った。焼結後、100 MPaのAr中で(1673~1723)K×3.6ksのHIP処理を行った合金(HIP合金)、HIP合金をさらに(0.8~20.3)kPaのN₂気流中で、(1673~1773)K×3.6ksの再焼結処理^{3,4)}

した合金(RS合金)も作った。

これら試料について、まず光顕およびSEMを用いて合金組織を詳しく調べた。次に合金の室温抗折力(4×8×24 mm, JIS)、室温硬さ、293 Kでの熱伝導率(レーザ・フラッシュ法、試片寸法は $\phi 8 \times 1\text{ mm}$)、77 Kでの電気伝導率(四端子法、4×8×24 mm)、373~1273 Kでの熱膨張係数(示差型測定法、5×5×10 mm)などを合金組織との関係で調べた。

III 実験結果および考察

Photo. 1には、7/3および5/5合金のSEM組織をWC添加量との関係で示す。ここで二種の合金の焼結条件は、それぞれ0.8 kPaのN₂中で、1673 K×3.6 ks；10.1 kPaのN₂中で、1723 K×3.6 ksとした。これより両合金の組織中には添加WC量が多くなると、白色に見えるWC相⁷⁾が残留し、同一添加量の下では5/5合金の方が残留WC量が多くなることが分かる。ここでWC相が残留するようになる下限(臨界)のWC添加量は7/3、5/5合金でそれぞれ約22、10 vol%であったが、これらの値は1673~1723 KにおけるTi(C,N)中へのWCの最大固溶限がそれぞれ合金中約29、24% (炭窒化物中のmass%はそれぞれ約62、54%)と見積もられる⁷⁾ことを考えると、いずれの合金においてもWC相は非平衡状態で生じることが分かる。すなわち本結果は予想通りの結果であり、その理由はNの存在によって周辺組織(Ti(C,N)-WC固溶体)の形成が抑えられる(WとNと

* 昭和60年4月日本金属学会東京大会にて一部発表、昭和60年5月7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 $\text{TiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ - and $\text{TiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ -WC-16.4 vol%Ni alloys (called 7/3 and 5/5 alloys, respectively) as a function of WC content (vol% in alloy). 7/3 and 5/5 alloys were in nitrogen sintered at 1673 K for 3.6 ks and at 1723 K for 3.6 ks, respectively.

の親和性小) ことにある⁷⁾。換言すると、N の多い 5/5 合金の方が周辺組織が生じにくくなるため、WC 相がより残留しやすくなったとしてよい。Photo. 1 を見ると、同一 WC 添加量の下で、5/5 合金の方が周辺組織の厚さが小となることが分かると思う。

次に炭窒化物粒度について述べると、WC 量によらず 5/5 合金の方が 7/3 合金よりも小となり、またいずれの合金でも WC 量と共に微粒化するが、約 20% 以上と多量に添加すると周辺組織の厚さが大となり、粗粒化する。WC 添加合金を Mo_2C 添加合金と比べると、後者の方が全体的にやや微粒化したが、これは Mo_2C 添加の方が液相出現温度が低くなり、昇温中の炭窒化物の合体が抑えられるからであろう。なお、HIP 合金 (HIP 温度は焼結温度と同じ) および RS 合金 (温度は、7/3 合金では焼結温度と同じ、5/5 合金では 1773 K) の組織は、NS 合金のそれと大幅に変化することはなかった。

Fig. 1 には 7/3 合金について、NS, HIP, RS 合金の室温抗折力 (σ_m) を WC 添加量との関係で示した。 σ_m は、NS 合金では WC 量の増加と共に減少するが、HIP 処理によって全体的に上昇し、10% 以上の WC 添加では再焼結処理によってさらに上昇する。そこで破面観察を行った。この結果によると、破壊の起源は NS 合金ではポア ($30 \sim 60 \mu\text{m}\phi$) であり、その寸法は高 WC 合金ほど大; HIP 合金では WC 量が少ない合金では炭窒化物凝集体 (約 $20 \mu\text{m}\phi$)、10%WC 以上の合金では Ni プール^{3,4)} ($20 \sim 25 \mu\text{m}\phi$) となり、その寸法は高 WC 合金ほどやや大; RS 合金では炭窒化物凝集体となり、その寸法は高 WC 合金で約 $10 \mu\text{m}\phi$ となった。すなわち Fig. 1 の結果は、ほぼ欠陥寸法の大小に対応する。高 WC の RS 合金の強度が優れたことについては、欠陥寸法が小さかったことと WC の多量添加によって合金の弾性係数 (E) が上昇したことに原因があらう。

Fig. 2 は 5/5 合金の結果である。この場合の再焼結条

Fig. 1 Effects of WC content on transverse-rupture strength of 7/3 alloy. NS, normally sintered; HIP, HIP-treated after sintering; RS, resintered after HIP.

Fig. 2 Effects of WC content on transverse-rupture strength of 5/5 alloy. The result of $\text{TiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ - Mo_2C -Ni alloy is referred to⁸⁾.

件は 20.3 kPa の N_2 中, 1773 K $\times$ 3.6 ks とした。ここで再焼結温度を最初の焼結温度 (1723 K) より高くしたのは, 5/5 合金の場合, そのような高温処理を行わないと, Ni プールがポアに変化し, これが欠陥として作用するようになるからである^{3,4)}。図より次のことが分かる。5/5 合金の σ_m は 7/3 合金の場合と同様, NS<HIP<RS 合金の順に RS 合金の強度が最も優れ, WC 量の影響についてはどの合金も 10%WC までは WC 量の増加と共に低下するが, それ以上では高 WC 合金ほど上昇する。RS 合金については, 10%WC 添加における σ_m の低下は著しく, 多量の WC 添加により σ_m は約 3.1 GPa にも達する。三種の 5/5 合金の破壊の起源は 7/3 合金とはほぼ同様の傾向を示したが, 10%WC 添加の RS 合金には普通の欠陥とは異なる晶出 WC 相 (20~30 $\mu m\phi$) が欠陥として明瞭に生じた。寸法の小さい晶出 WC 相は NS, HIP 合金にもわずかに生じた。晶出 WC 相は研磨面上でも観察が可能であり, RS 合金についてこの例を Photo. 2 に示した。晶出 WC 相は局所的に凝集して粗大に生じることが分かる*。すなわち, 5/5 合金の σ_m が 10%WC で最小を示したのは, 晶出 WC 相が生じたことに基づく。Photo. 2 には 18%WC 合金の組織も示したが, Photo. 1 の組織と比べると, 再焼結を行うことにより, 炭窒化物, WC 相は全体的にやや粗粒化する。しかし 7/3 合金よりは微粒であり, 18~26%WC 添加合金における破壊の起源は数 $\mu m\phi$ の炭窒化物であった。すなわち 5/5 の RS 合金が高強度を示したことが分かる。なお付記すると, 高 WC 合金で残留 WC 相が破壊の起源となることはなかった。ここで添加 WC 量が多い場合, 多量なほど高強度となったのは E が増加する (前述) こと以外に, 残留 WC 相の影響も入っていると思うが, 後者の寄与についてはここで十分に分からなかった。

10%WC 18%WC
Photo. 2 SEM structures of resintered 5/5 alloy.

* 晶出 WC 相は, 焼結時に添加 WC が多量に溶解し, 残留 WC 相がほとんど存在しない場合, 凝固時に生じる。すなわちこのような場合は液相中に溶解していた WC の一部は冷却時に液相から周辺組織上に析出する (高 N 合金ほど析出量が減少) が残りの WC は凝固時に晶出せざるえなくなる。故に高 N 合金ほど, また高温で焼結するほど, 晶出 WC 相が生じやすい。晶出 WC 相を生じる WC 添加量は, 残留 WC 相を生じる臨界組成 (高温で焼結するほど上昇) よりやや小となる。本研究の範囲内では, 5/5 合金に限って晶出 WC 相を生じたが, その量は RS 合金において著しく, その寸法も大きかった。

た。

Fig. 2 には, Ti(C,N)-Mo₂C-Ni 合金 (5/5 の RS 合金) の結果⁸⁾を併示したが, Mo₂C 添加合金では 10%Mo₂C 添加で最大約 3.1 GPa を示し, この値は WC 添加合金の最大値と同等となる。しかしそれ以上の Mo₂C の添加で著しく強度が低下する。これは晶出 Mo₂C 相の影響であることが分かっている⁸⁾が, Mo₂C 添加の場合は, WC 添加の場合と異なり Mo₂C が液相中に多量に溶解しやすく, Mo₂C 相が組織中に残留しにくくなるのが特徴である。WC 添加の場合も Mo₂C 添加の場合も高強度合金をえようとするには, 晶出相を生じさせないことが要件となる。

Fig. 3 は高強度を示した RS 合金について硬さ (H_V) 測定を行った結果である。図には Mo₂C 添加の 5/5 合金の結果⁸⁾も示した。これより WC 添加の 7/3, 5/5 合金は, いずれも WC 量の増加と共に H_V が上昇するが, ある量以上の添加で 7/3 合金は飽和の傾向にあり, 5/5 合金ではやや軟化する。5/5 合金でやや軟化するの WC 相が残留することによるとしてよい。他方, WC 添加合金と, 併示した Mo₂C 添加合金とを比較すると, WC 添加合金の方が全体的に硬度が低いが, これは WC 添加合金の方が炭窒化物がやや粗粒のためと思われた。

Fig. 4 は合金の熱伝導率 (k) 測定の結果である。 k は

Fig. 3 Hardness of resintered 7/3 and 5/5 alloys as a function of WC content. The result of TiC_{0.5}N_{0.5}-Mo₂C-Ni alloy is referred to⁸⁾.

Fig. 4 Thermal conductivity of resintered 7/3 and 5/5 alloys at 293 K as a function of WC content.

7/3, 5/5合金ともある WC 量までは WC 量の増加と共にわずかに低下するが, 多量の WC 添加で上昇する. また WC 量によらず 5/5合金の方が 7/3合金よりも k が大きい. そこで, この現象を考える. WC 相が残留しない範囲で, WC 添加量が増加するほど k が低下するのは, 固溶体相である周辺組織が添加量が多いほど多量に生じるからであろう. これに対し, WC 添加量をさらに増加させた時上記の値が上昇したのは, k の優れる WC 相 (WC, TiC, TiN の k はそれぞれ約 29, 21, 19 W/K・m⁹⁹) が残存したことによる効果としてよいと思う. また 7/3合金の方が全体的に k が低下したのは, そのような合金ほど周辺組織が生じやすいことによると思われる. なお図には 10%Mo₂C 添加の両合金の k も示したが, WC または Mo₂C の添加量と, 合金中の N 量を一定とすると, WC 添加合金と Mo₂C 添加合金の k はほとんど変わらない. しかし, それはそれとして本研究の WC 相を残留させた合金の k は, 従来の Mo₂C の添加合金に比べて著しく優れることが明らかである. Fig. 5 には念のため電気伝導率を測定した結果を示したが, 傾向は Fig. 4 と同様となり, 上記の考察が妥当であることを裏

Fig. 5 Electrical conductivity of resintered 7/3 and 5/5 alloys at 77 K as a function of WC content.

Fig. 6 Thermal expansion coefficient of resintered 5/5 alloy as a function of WC content. Test temperatures, indicated.

づける. Fig. 6 には 5/5合金の熱膨張係数 (α) を示した. ここで, 測定温度を 373~1273 K としているが, いずれの温度においても α は WC 量の増加と共に単調に減少する. 7/3合金についても同様の結果をえた. この理由を, 例として 5/5合金について考えてみる. TiCo_{0.5}Ni_{0.5} の α 値は見当たらないが, WC, TiC, TiN の α はそれぞれ約 5.0, 7.4, 9.4 × 10⁻⁶ K^{-1 99} (r. t. ~ 約 1273 K) であるので, WC 相が残留するかどうかは別として, 混合則を考えると, Fig. 6 の傾向は妥当な結果と思われた. なお Fig. 6 には普通の Mo₂C 添加合金の α 値を併示したが, 高 WC 合金の値は上記の値よりもかなり小さい.

そこで, 熱衝撃抵抗 (R) について考える. R は次式によって示される.

$$R = k\sigma/\alpha E \quad (1)$$

ここで k は熱伝導率, σ は破壊強度, α は熱膨張係数, E は弾性係数である. 本研究試料の k は WC 相の残留によって上昇し (Fig. 4), σ (とくに RS 合金) および α は WC 添加量と共にそれぞれ上昇 (Fig. 1, 2) および低下 (Fig. 6) した. しかし E は WC 添加量と共に当然大になるはずである. 故に WC を多量に添加して WC 相を残留させた合金の R が, 普通の Mo₂C 添加合金よりも優れるかどうかは, このままでは分からない. そこで 26%WC および 10%Mo₂C 添加の 5/5合金の E を混合則 (TiC, TiN, WC, Mo₂C, Ni の E はそれぞれ 450, 250, 710, 530, 200 GPa^{10,11,12}) によって求めると, それぞれ 420, 340 GPa の値がえられた. 他方, Fig. 2, 4, 6 には両 RS 合金の σ_m , k , α (1273 K) の値が示されている. よってそれらの値を用いて, 26%WC および 10%Mo₂C 添加合金の R を (1) 式から求めると, それぞれ 3.0 × 10⁴, 1.9 × 10⁴ (W/m) となった. 18%WC 添加合金の R は 2.5 × 10⁴ (W/m) となった. したがって, WC 相を残留させた 5/5合金の R は普通の Mo₂C 添加合金に比べて, 相当に優れることが明らかである.

以上, N 量の異なる Ti(C, N)-WC-Ni 合金について種々の性質を調べ, 多くの知見をうることができた. そしてこの中でとくに重要と思われた結果は, WC 相を非平衡状態で残留させることにより, 高 N 合金では熱伝導率が確実に改良され, そして熱衝撃抵抗も改良されることが示されたことである. 前者の熱伝導率の改良が, サーマットの欠点であるノーズ変形の抑制に役立つであろうことは予想に難くないことである.

IV 総 括

TiCo_{0.7}Ni_{0.3} および TiCo_{0.5}Ni_{0.5} を基とし, (6~26)vol% WC-16.4 vol%Ni を添加した合金 (それぞれ 7/3, 5/5合金と呼ぶ) の組織, 抗折力, 硬さ, 熱伝導率, 熱膨張係数などを調べ, 従来の Mo₂C 添加合金の結果と比較

し、以下の結果をえた。

(1) 7/3, 5/5のいずれの合金でも WC 添加量がある量以上に増加すると、組織中に WC 相が非平衡状態で残留するが、高 N 合金 (5/5) の方が残留 WC 相が生じやすかった。炭窒化物の粒度は全体的に Mo_2C 添加合金よりもやや粗粒になった。もちろん、高 N 合金の方が微粒となる。

(2) 合金の抗折力は 7/3, 5/5 合金とも焼結後の HIP 処理、さらには再焼結処理によって上昇したが、これは各状態に生じる欠陥の種類と寸法を考慮すると理解できた。そして再焼結後の強度は高 WC, 高 N 合金において優れ、最大約 3.1 GPa に達した。

(3) 合金硬さは組織中に WC 相が残留するようになると、多少軟化の傾向を示す。熱伝導率(または導電率)は、WC 相が残留するようになると上昇し、高 N 合金でのこの傾向は著しいものがあった。熱膨張係数は WC 添加量の増加と共に単調に減少した。とくに高 N の 5/5 合金では、WC 相を残留させることにより熱衝撃抵抗が

改善されることが分かった。

最後に、本研究の熱伝導率、熱膨張係数の測定に、御手数を煩わせた三菱金属㈱の関係各位に深く謝意を表する。

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, 齊藤: 日本金属学会誌, **48** (1984), 1011.
- 4) 鈴木, 松原, 齊藤: 粉体および粉末冶金, **32** (1985), 305.
- 5) 鈴木, 林, 松原, 徳本: 粉体および粉末冶金, **30** (1983), 106.
- 6) 鈴木, 松原, 林: 日本金属学会誌, **46** (1982), 651.
- 7) 鈴木, 松原, 齊藤: 粉体および粉末冶金, **31** (1984), 236.
- 8) 鈴木, 松原, 浅野: 粉体および粉末冶金, **32** (1985), 301.
- 9) L. E. Toth: *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, N.Y., (1971).
- 10) G. V. Samsonov and I. M. Vinitiskii: *Handbook of Refractory Compounds*, IFI/Plenum, (1980).
- 11) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1983).

会 告

第31回 人工鉱物討論会

世話団体: 人工鉱物工学会

共 催: 粉体粉末冶金協会他

日 時: 昭和61年10月14日(火)・15日(水)

会 場: 大阪ガーデンパレス

〒532 淀川区西宮原1-3-35 TEL 06(396)6211

討論主題: 1) 人工鉱物の合成と単結晶の育成, 2) 合成結晶の観察・評価, 3) 人工鉱物を造る装置のいろいろ(特別セッション)

申込締切: 7月5日(土)

B5版の用紙(縦長で横書き)に、①題目(同英訳)、②発表者氏名(漢字ならびに姓、名順のローマ字表記、講演者に○)、③所属、④講演の概要(合成法を明記し、100字程度)、⑤希望討論主題番号、⑥連絡先(郵便番号、電話番号を付記)、⑦返信用住所(横9×縦10cmの枠内に横書き)を記入のうえ、下記申込先宛お送り下さい。

要旨締切: 8月23日(土)

講演申込受付次第、所定の原稿用紙を送付します。図表、写真等を含めて所定用紙2

枚に黒インクで書いて下さい。要旨はオフセット印刷します。

予約締切: 9月27日(土)

参加費: 予約: 一般 4,000円, 学生 3,000円
当日: 一般 5,000円, 学生 5,000円
(いずれも要旨集代を含む)

親睦会: 10月14日(火) 夕刻

会費一般 5,000円, 学生 3,000円

申込方法: 参加希望の方は、葉書あるいは葉書大の用紙に「第31回人工鉱物討論会参加申込書」と明記のうえ、①参加者氏名及び勤務先、②連絡先(氏名、所属、郵便番号、所在地、電話番号)、③親睦会の出欠、④送金金額及び送金方法を記入してお送り下さい。

送金方法: 1) 現金書留, 2) 銀行振込(第一勧業銀行山手支店、普通預金口座、口座名「第31回人工鉱物討論会 久米昭一」、口座番号1081255)

申込先: 〒560 豊中市待兼山町1-1

大阪大学教養部 久米 昭一

TEL 06(844)1151 内線 5300 中井