研 究

サーメット合金への MA 処理の影響

名古屋工業技術試験所 小林 慶三, 高柳 猛, 太田 英明
 大阪大学 工学部 大中 逸雄

Keizo Kobayashi, Takeshi Takayanagi, Hideaki Ohta and Itsuo Ohnaka : The Effect of Mechanical Alloying Process for Cermet Alloy.

Mechanical alloying of Titanium, Molybdenum, Nickel and graphite powders was performed using a vibrational ball-mill. Mechanical alloying process of cermet powder was studied by X-ray diffraction, electron probe micro analysis (EPMA) and scanning electron microscopy.

Results from X-ray diffraction and EPMA suggested the synthesis of TiC was carried out for about 50 hours and the addition of Ni assisted this synthesis. The difference of mechanical alloying atmosphere had an effect on particle size of TiC after sintered. Mechanical alloyed Ti-C-20mass%Ni-10mass%Mo was able to sinter at low temperature and had a minute structure.

(Received November 29, 1990)

I 緒言

切削工具や耐摩耗部品として用いられるサーメット材料は、靱性の向上が重要な問題となっている。その解決策の一つとして組織の微細化があげられる。しかし、サーメットの主成分である炭化物 (TiC や WC) は、元来、金属粉と黒鉛粉末を混合し、水素炉あるいは真空炉を用い、1673～1873 K に加熱した後、粉碎して粉末を得る方法や、メンストラム法¹⁾といわれる溶融した金属浴 (Fe, Ni, Co など) 中で目的の炭化物を析出させ、冷却後、浴金属を酸で溶解して炭化物を分離する方法などによって得られる。いずれの方法も高温を利用しているため、炭化物生成中の粒成長がさけられない問題となっている。一方、粉末を機械的に混合・ミリングすることによって合金化あるいはアモルファス化が比較的容易にできるメカニカルアロイング (以下 MA と略す) 法は、固相反応を利用しているため局所的な熱の発生は考えられるものの、マクロな熱の移動は考えられず、粒成長の抑えられた微細な金属相と黒鉛の分散した合金あるいはアモルファス状の合金が得られることが期待できる。実際、高炭素 Fe-C 合金の作製²⁾や $Ti + C \rightarrow TiC$ の発熱反応を利用した MA による TiC の合成³⁾などの報告されている。そこで、本研究では、微細なサーメット組織を得るため、MA 法を用い、Ti-C, Ti-C-Ni, Ti-C-Ni-Mo の各合金を合成し、炭化物の形成挙動、遷移金属 Ni の影響、さらに MA 雰囲気の影響、MA により得られたサーメット合金の組織などについて報告する。

Fig.1 Experimental procedure.

II 実験方法

本実験の手順を Fig.1 に示す。原料となる Ti 粉 (99.0%), Ni 粉 (電解 Ni 99.5%), Mo 粉 (99.5%), 黒鉛粉末を所定の重量 (Ti-C, Ti-C-20 mass% Ni, Ti-C-20 mass% Ni-10 mass% Mo) 予備混合し、ステンレス製 10 φ のボールと焼

Fig.2 Scanning electron micrographs of metallic powders.
(a) Ti, (b) Mo, (c) Ni

Fig.3 Scanning electron micrographs of Ti base MA powders.
(a) Ti-C, (b) Ti-C-20mass%Ni, (c) Ti-C-20mass%Ni-10mass%Mo

Fig.4 X-ray diffraction patterns for MA powders of Ti-C.

Fig.5 X-ray diffraction patterns for MA powders of Ti-C-20mass%Ni.

き着き防止用のステアリン酸2wt%とともにステンレス製容器に入れ、最大200時間のMA処理を行った。均一なMA処理を行うため、配合粉末重量(g):ボール重量(g)を1:25とした。原料粉末のSEM写真をFig.2に示す。MA処理は、振動型のボールミルにて行い、容器内をロータリーポンプで真空に引いた後、所定のガスに置換し、減圧雰囲気のもとで行った。MA処理雰囲気の影響をみるため、ガスにはArガスとN₂ガスを用いた。サンプリングは、グローブボックス内で行い、粉末X線用試料とするため一昼夜ボックス内で安定化させた。MA処理の終わった粉末は、3ton/cm²の圧力で、8φの円柱状にプレス成形し、1673Kで真空中にて焼結を行った。なお、焼結時のカーボンロスを考慮して、MA配合時には黒鉛を約22mass%添加し、焼結後にσ相などの脆化相が生成することをさけた。

III 実験結果

MA処理(200時間)後の粉末のSEM写真をFig.3に示す。いずれも細かい粉末となっているが、Niがはいると凝集体をつくりやすいようである。容器やボールへの付着は少なかったが、MA時間の増加とともに、容器やボール表面への付着は増えていた。TiCの合成は、Fig.4にX線回折パターンを示すように、Ti-Cの単純系においても100時間以下のMA処理にて合成されることがわかった。TiCのピークはかなりの広がりをもっており、その後、MAを続けて行くとそのピークは、ブロードになっていき、微細化が進行していくものと考えられる。また、Ti-C-20mass%Niにおいては、Fig.5にX線回折パターンを示すように、TiCの合成はTi-Cの単純系に比べて、さらにはよくなり、50時間以下で合成され、MA時間とともにそのピークはブロードとなる。TiCの合成は一部は、発熱反応に誘起されるものもあるかとは考えられるが、X線回折パターンのMA時間による変化から考えて、主にTi中へのCの固溶によって合成されていくものと考えられる。サーメット合金のバインダー成分であるNiは、その固溶を促進するものと考えられ、Ni自体もTiC中へ固溶していくのではないかと考えられる。さて、実用合金として、Ti-C-20mass%Ni-10mass%MoをMA処理した場合、Fig.6にX線回折パターンを示すように、やはりTiCの位置にブロードなピークが得られ、MoやNiなどの成分はかなりその中に固溶あるいはミクロに分散しているものと考えられる。この合金を先述の焼結条件で焼結して、得られたものを村上試薬にて腐食し、光学顕微鏡でみた組織が、Fig.7である。かなり微細で緻密な組織を有し、ピッカース硬度で1040HVを示した。また、この焼結体からは、

Fig.6 X-ray diffraction patterns for MA powders of Ti-C-20mass%Ni-10mass%Mo.

Fig.7 Microstructure of Ti-C-20mass%Ni-10mass%Mo.

Fig.8 Compo images of Ti-C-20mass%Ni.
(a) in Ar gas, (b) in N₂ gas

TiCとNiのピークが認められ、MoはTiC相あるいはNi相へ固溶しているものと考えられる。焼結体のX線回折のピークのシフトからみてNi相中へ多く固溶しているものと考えられるが、詳しいところは、まだ検討中である。MA処理後の粉末は、EPMA (Electron Probe Micro Analysis)による分析からも、Ni, Mo, Tiの分離が難しいほど、ミクロに分散あるいは合金化していたが、焼結のプロセスにおいて、Niの液相がこの粉末から分離し、MA粉末間にわたる焼結を進行するものと考えられる。MA法によるサ

ーマット合金の合成は、硬質相とバインダー相をミクロなレベルで混合しており、低い温度での焼結を可能にしているものと考えられる。実際、この合金は1573Kでもかなり焼結が進行していた。Ti-C-20mass%Ni合金において、MA処理雰囲気の影響をみるため、減圧Arと減圧N₂でMA処理を行ったものの焼結後のEPMAによる組成像をFig.8に示す。減圧Ar中でMA処理したものに比べて、減圧N₂中でMA処理したものは、TiCがかなり微細化していることがわかる。従来、サーメット合金の研究においてTi(C, N)にすると微細化されることがいわれてきたが、MA処理においては、雰囲気をN₂にするだけでも、TiCの微細化に有効であることがわかる。なお、減圧N₂中でMA処理した粉末をX線回折で調べてみても、減圧Ar中でMA処理した粉末と大差なく、本実験条件においては、TiNの合成が認められなかった。

IV まとめ

以上のことから、サーメット合金へのMA処理の影響として以下のことがわかった。

- ① TiCの合成はTi-C系でも可能であるが、Niの添加により合成は促進される。
- ② 減圧N₂中でTi-C-20mass%Ni合金を処理すると、焼結体はかなり微細な組織となる。
- ③ Ti-C-20mass%Ni-10mass%Mo合金をMA処理で合成すると、かなり微細で緻密な組織のサーメット合金がかなり低温で合成できる。Moは、Mo₂Cにはならず、主にNi相中へ固溶しているようである。

今後さらに、MA処理で得られた微粒サーメット合金の物性（特に抗折力）について調査・検討していく必要がある。

文献

- 1) 森泰文：金属表面技術，32(1981)，436
- 2) 田中武雄，那須三郎，今岡進，石原慶一，新宮秀夫：
粉体および粉末冶金，37(1990)，660
- 3) 鰐川周治，武田徹：粉体および粉末冶金，
36(1989)，42