チタン基硬質焼結材料の開発

徳本 啓, 北田 哲則
東明 広宜, 坂口 茂也

日本タングステン(株), 〒815 福岡市南区清水2-20-31.

Development of a Sintered Titanium Base Hard Alloy

Kei Tokumoto, Tetsunori Kitada
Hironobu Shinoaki and Shigeya Sakaguchi

Nippon Tungsten Co., Ltd., 20-31 Shimizu 2-Chome Minami-ku, Fukuoka 815.

Received September 3, 1992

Ti-Mo-(33~80)mass%TiC alloys were prepared through P/M technology and their microstructures and mechanical properties were investigated. These alloys were revealed to have two phases, those were TiC_x phase and β -Ti phase. The lattice constant of TiC_x was increased with increasing TiC content, associating with increase of x. On the other hand, increase of TiC content decreased the lattice constant of β -Ti due to increase of Mo content in β -Ti. Furthermore, increase of TiC content increased hardness of the alloys but slightly decreased transverse-rupture strength. It was concluded that Ti-Mo-45mass%TiC alloy had better combination of hardness and transverse-rupture strength than that of conventional Ti-Mo-33mass%TiC alloy.

1 緒 言

チタン合金は優れた耐食性を有し、化学工業、航空機工業などで使われている。なかでも、モリブデンを含むTi-(15-30)%Mo合金は、純チタンよりはるかに優れた耐食性を有する¹⁾。しかし、この合金には、通常の溶製法では重力偏析が生じる、機械加工性が悪いなどの問題点があった²⁾。これを解決するために、粉末冶金法を適用して、Ti-30%Mo合金^{3,4)}や、さらにTiCを加えて耐摩耗性を向上させたTi-Mo-33%TiC合金⁵⁾などが開発され、実用化されている。

しかし、これら合金の組織は、まだ明確ではない。またTiCを含む合金は、耐摩耗性が良いとはいいながら

もHv550(HrC55)程度の硬さであり、超硬合金やセラミックスなどに比べると十分とはいえない。

そこで、まず組織をTiC添加量との関係で検討し、さらにTiC量を増やすことにより硬さの向上を試みた。

2 試料調製および実験方法

市販のTi, Mo, TiC粉末を用い、所定量に配合後、らい潰機にて3.6ks混合し、200MPaにてプレス成形した。これを1673K~1873Kにて7.2ks真空焼結した。ここで、TiC量は33mass%~80mass%まで変化させ、残りのTi, Moの比が質量で7:3一定となるようにした。

得られた焼結体について収縮率、密度を測定し、さ

らに、SEM組織観察、EDXによる組成の定量分析（Ti-30, 50, 70%Mo合金を標準試料として定量）、X線回折などにより組織を明らかにしようとした。なお、一部の合金についてはC, 0分析（それぞれ勝堀製作所製カーボン分析機EMIA-2110、LECO社製酸素素素分析機TC36を使用）も実施した。

さらに、平面研削後、硬さ、抗折力（断面 $4 \times 8 \text{ mm}^2$ 、スパン20mm、3点曲げ）などを調査し、これらの値が高くなる組成を検討した。

3 実験結果および考察

Fig.1には相対密度に及ぼす焼結温度とTiC量との影響を示す。いずれの合金でも焼結温度が高いほど相対密度は高くなり、いずれの焼結温度でもTiC量が多いほど相対密度は小さくなる。特に、TiC量が60%以上では相対密度は95%以下であり、焼結性に劣る。これは難焼結性のTiC量が増えるので当然であろう。

Photo.1には1773Kで焼結した各合金のSEM組織を示す。いずれの合金も黒灰色領域、灰白色領域およびポアから成る。ただし80%TiC合金には灰白色領域はない。

TiC量が増加すると共に黒灰色領域が増加するので、これはTiC相と思われ、一方、灰白色領域は β -Ti相⁶⁾（体心立方晶）と思われた。これは後述するX線回折で確認された。なお、80%TiC合金では β -Ti相は認められないので、この合金中では β -TiはTiC中に全て固溶したものである（後述）。ここで、TiC相粒内はほぼ均一であり、TiC-Mo₂C-Ni系サーメットで生じるTiC相粒の有芯構造、いわゆる周辺組織⁷⁾は認められなかった。これについては今後検討したい。

ポアはTiC量の増加と共に粗大化し、かつ量も増えている。これはFig.1の結果に対応する。次にSEM組織に及ぼす焼結温度の影響を33TiC%, 45TiC合金を例にPhoto.2に示す。いずれの合金も焼結温度が高くなるとTiC相、 β -Ti相のいずれも粒成長する。またポア量は焼結温

度が高いほど減少している。なお、合金中のTiC相量は焼結温度が高い方がやや多く見える。これらの傾向は、TiC量の異なる合金でも同様であった。

そこで、Fig.2には合金中のTiC相量を組織写真から測定した結果を焼結温度、TiC量との関係で示す。図には配合時のTiCの体積%も併示した。合金中のTiC相量は、いずれの合金も焼結温度が高い方が増加する傾向にある。また当然ながら合金中のTiC相量は配合したTiC量と共に増加するが、その量は配合時よりも増えている。特にTiC配合量が少ない時に増え方が大きく、配合TiCが33mass%(35.1vol%)に対して合金中TiCが55~

Fig.1 Relative densities as a function of sintering temperature and TiC content.

Photo.1 SEM microstructures of Ti-Mo-(33~80)mass%TiC alloys sintered at 1773K for 7.2ks.

62vol%と約2倍にもなることが注目される。この事実は、TiC相、 β -Ti相のいずれにも、配合時に比べ大幅な組成変化があったことを示唆する。

Fig.3には1773K焼結の33%TiC合金のX線回折例を示す。図中にはTiC相と β -Ti相のピークのみが認められるので、33%TiC合金はこれらの2相合金である。これは焼結温度に依らず同様であった。また、他の合金も同様に2相合金であった。ただし80%TiC合金では β -Ti相のピークは認められなかった。結果は略したが、それぞれのピーク位置は、TiC量、焼結温度に依存した。

そこで、Fig.4(a)にはTiC相、Fig.4(b)には β -Ti相の格子定数（それぞれ a_{TiC} , a_{Ti} ）に及ぼす焼結温度とTiC量との影響を示す。 a_{TiC} は焼結温度にはほとんど依存せず、TiC量にのみ依存し、TiC量の増加と共に大になる。一方、 a_{Ti} は焼結温度が高くなると共に、またTiC量が増加すると共に小になる。TiC量の影響については、 a_{TiC} と a_{Ti} とは逆である。これらはTiC相中、 β -Ti相中のMo固溶量に関係すると思われるので検討した。

Fig.5にはTiC相中、 β -Ti相中のMo固溶量（それぞれ(a,b)）に及ぼす焼結温度とTiC量との影響を示す。TiC相中のMo固溶量は焼結温度が高いほど、またTiC量が多いほど大である。ただし、固溶量は最大でも約4mol%であり、多くはない。 β -Ti相中のMo固溶量は、同様に焼結温度が高いほど、またTiC量が多いほど大である。しかもその量は25mol%から85mol%と大きく変化する。配合した時点では17.6mol%Moなので、かなり増加することが分かる。

Photo.2 SEM microstructures of 33%TiC and 45%TiC alloys sintered at 1673K and 1873K.

Fig.2 TiC phase contents as a function of sintering temperature and TiC content, which is shown in the figure.

Fig.3 An example of a X-ray diffraction pattern of 33%TiC alloy sintered at 1773K.

後者の β -Ti相から述べる。原子半径はTiの方がMoよりも大(それぞれ0.147nm, 0.136nm⁹⁾)なので、Moの固溶量が増すと a_{Ti} は減少する⁹⁾ことが知られている。既述のように、 β -Ti相中のMo固溶量は、焼結温度が高いほど、またTiC量が多いほど大であるが、その時 a_{Ti} は小であった。したがって a_{Ti} が小になるのはMo固溶量が大になるためとして良い。

一方、 a_{TiC} はMo固溶量が大(この時TiC量也大)になる時に大になっており、上述の結果とは逆に理解できない。ところで、TiC_xは非化学量論組成の化合物であり、 x は0.5から約0.98まで変化し、 x が大の時 a_{TiC} は大になる¹⁰⁾。そこでTiC中のC量を見積もることとした。まず1773K焼結合金であるが、C量は33%TiCから80%TiCまでTiC量と共に増加し、それぞれ6.32mass%, 8.52%, 11.51%, 14.21%, 15.20%であった。これは容易にmol量に換算できる。またFig.2のデータからTiC相のmol量も算出でき、これらから x を計算すると、それぞれ0.50, 0.55, 0.62, 0.71, 0.75が得られた。すなわち、TiC量が多いほど x が大になることが示された。そうすると、Fig.4(a)のようにTiC量が多いほど a_{TiC} が大になったのは、 x が大になったためとして理解された。なお、焼結

Fig.4 Lattice constants of TiC phase (a, a_{TiC}) and β -Ti phase (b, a_{Ti}) as a function of sintering temperature and TiC content.

温度による影響は省略したが、同様にして理解できた。

以上から明らかになった相関係を、RudyのTi-Mo-C3元系等温断面図¹¹⁾上にプロットし、これをFig.6に示した。傾向はRudyの状態図に一致している。一方、(Ti,Mo)C固溶体である δ 領域がカーボンpoor側に広がっていること、共役線の傾きがTiリッチ隅で異なるこ

Fig.5 Mo contents in TiC phase (a) and β -Ti phase (b) as a function of sintering temperature and TiC content.

Fig.6 Rudy's Phase diagram of Ti-Mo-C. Present works were also plotted.

との2点が相違している。なお前者についてはTiC_xの最小のxが0.5である¹⁰⁾とする結果には一致している。

上記2点の相違の理由はここでは明確ではないが、本研究では焼結をただけであるので、十分に平衡に達していないことも関係しよう。なお酸素は最大0.7%検出されたが、これも関係する可能性がある。これらの詳細については、今後の検討が必要である。ともかくも焼結する実用上、十分な相関係図が得られた。

以上で組織が明らかになったので、次に、機械的性質を検討した。Fig.7に硬さ(a)、抗折力(b)に及ぼす焼結温度とTiC量の影響を示す。焼結温度が高くなると、33%TiC添加では、硬さが大になるが、45%添加以上では、およそ1773Kまでは硬さが大になり、それ以上では小になった。またTiC添加量が大になるほど硬さが大になるが、45%添加以上ではこの傾向は飽和した。そして最高でH_aC66に達した。これは実用化されていた33%TiC合金よりH_aCで約10(Hvで約250)も高硬度である。

一方、抗折力は焼結温度が高いほどまたTiC添加量が大になるほど小になった。ただし、実用化されていた33%TiC合金は約0.6GPaであり、TiCを増した45%TiC合金

では約0.45GPaであるので、使用可能な値である。以上の硬さと抗折力からすれば、45%TiC合金が優れると思われた。

さて、これらの硬さと抗折力は、組織因子、すなわち合金中TiC相量、TiC粒径、各相の組成、ポアなどに支配されると考えられる。そこでまずは、合金中TiC相量で、硬さ、抗折力を整理し、Fig.8(a,b)に示した。図中には焼結温度も併示した。

硬さは、合金中TiC相量と共に増加するが、TiC相量が75vol% (添加TiC量45mass%) 以上では飽和する。前者は、硬質相が増えるので当然である。後者は、硬質相が増え硬さが増加する効果と、ポアが増え硬さが減少する効果とが相殺したためと考えられる。結果は略すが、TiC粒径、各相の組成の影響は明確にできなかった。ただし、TiCを微粒化できれば、当然硬さは向上すると考えられる。それ故、硬さをさらに向上させるにはHIP処理などでポアを減少させること、およびTiCの微粒化などが必要である。これらについては、今後検討したい。

Fig.7 Hardness (a) and transverse-rupture strength (T.R.S.) (b) as a function of sintering temperature and TiC content.

Fig.8 Hardness (a) and transverse-rupture strength (T.R.S.) (b) as a function of TiC phase content and sintering temperature.

抗折力は合金中のTiC相量が大になるほど、また焼結温度が高いほど小になった。前者の結果は、TiC相量の増加にともないポア量が増加すること、および金属相である β -Ti相が減少し、脆いTiC相同士が直接接するようになるためであろう(Photo.1参照)。後者の結果は、焼結温度が高いほどTiC相が粒成長するためと思われる。なお、各相の組成変化も関係すると思われるが、ここでは明確にならなかった。上述の結果から、抗折力をさらに向上させるには、HIP処理などでポアを減少させること、およびTiCの微粒化などが必要と思われる。これらは今後検討が必要である。

以上より、Ti-Mo-TiC合金の組織が明らかになり、また従来実用化されていたTi-Mo-33%TiC合金よりも高硬度で、強度も十分なTi-Mo-45%TiC合金が得られた。耐食性も当然優れると考えられるので、関係用途への応用が期待される。

4 総括

Ti-Mo-(33%~80%)TiC合金を粉末冶金法で調製し、組織と機械的性質を検討し、高硬度の合金を得ようとした。そして以下の諸結果を得た。

- (1)組織はTiC相、 β -Ti(体心立方晶)相の2相であり、TiC相量は、配合時より、1.2~2倍に増える。
- (2)TiC相の格子定数は焼結温度には依存しないが、TiC量の増加と共に大になる。一方、 β -Ti相の格子定数は焼結温度が高くなると共に、またTiC量が増加すると共に小になる。前者は、非科学量論組成の化合物である TiC_x の x が0.5から0.75へと増加するために生じ、後者は β -Ti相中のMo固溶量が25mol%から85mol%へと著しく増加するために生じる。
- (3)得られた相関係を、RudyのTi-Mo-C3元系等温断面図と比較した結果、傾向はRudyの状態図に一致するが、(Ti,Mo)C固溶体である δ 領域がカーボンpoor側

に広がること、共役線の傾きがTiリッチ隅で異なることなどが分かった。詳細は検討が必要である。

- (4)硬さは、合金中のTiC相量と共に増加するが、TiC相量が75vol%以上では飽和し、最大HRC66に達した。
- (5)抗折力は合金中のTiC相量が多いほど、焼結温度が高いほど小であった。
- (6)45%TiC合金は、硬さ約HRC64、抗折力約0.45GPaと、高硬度の割に高い抗折力を有する。これは実用化されていたTi-Mo-33%TiC合金よりも高硬度で、強度も十分であり、耐摩耗耐食用途への応用が期待される。

文 献

- 1)B.Gelas, J.L.Crolet, L.Seraphin, R.Tricot & R.Castro:Revue de Metallurgie Janvier(1973)1.
- 2)G.I.Friedman: Int.J.Powder Met., 6(1984)14.
- 3)伊藤 普, 三橋 靖郎, 田口 幸二: 粉体および粉末冶金 21(1975)248.
- 4)坂口 茂也: 粉体および粉末冶金, 35(1988)58.
- 5)伊藤 普, 三橋 靖郎, 田口 幸二: 粉体および粉末冶金 22(1975)115.
- 6)M.Hansen & K.Anderko: "Constitution of Binary Alloys", McGRAW-HILL, N.Y., (1958)976.
- 7)鈴木 寿, 林 宏爾, 寺田 修: 日本金属学会誌, 35(1971)936.
- 8)日本金属学会編, "改訂2版 金属データブック", 丸善, (1983)496.
- 9)W.B.Pearson: "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Pergamon Press, Oxford, (1958)876.
- 10)Storms: "The Refractory Carbides", Academic Press, (1976)3 & 8.
- 11)E.Rudy: "Compendium of Phase Diagram Data, AFML-TR-65-2 Part V" Wright Patterson, (1969).