

Ti(C,N) - Ni 系サーメットの高靱性化に関する研究開発

産業技術総合研究所 構造材料研究部門
主任研究員 細川裕之
(平成 24 年度 一般研究開発助成 AF-2012004)

キーワード：サーメット, 破壊靱性, Cu

1. 研究の目的と背景

超硬合金(WC-Co)は高硬度, 高靱性であることから, 金型材料として使用されている. しかしながら, 主成分であるタングステン (W) は偏在性の高いレアメタルで省使用対策への喫緊性の高い元素であり, またコバルト (Co) は毒性が高いため, 健康被害など環境に悪影響を与える元素である. よって, 超硬合金の省使用化技術・代替材料の開発が必要とされている.

Ti(C,N)-Ni 系サーメット (以下, サーメットと称す) は高い耐摩耗性と化学安定性を有しているため, 超硬合金に代わる金型材料として期待され, 多くの研究が報告されている¹⁻¹⁰⁾. しかしながら現在, サーメットは金型としてほとんど使用されていない. その主な理由の一つが低い靱性にある. 高い靱性を有するサーメットを作製することができれば, 金型使用が可能となり, レアメタルである W, Co を主成分とする超硬合金の代替が可能となり, レアメタル問題や環境改善の解決に貢献することができる.

以上のことから申請者は, 高靱性サーメットの作製を目指した研究開発を進め, 結合相に銅 (Cu) を添加することで, 従来サーメットの靱性が向上することを見出した. しかしながら, 依然超硬合金より靱性が低く, さらなる靱性の向上が求められる. そこで本研究では, さらに高い靱性を示すサーメットを作製することを目的とした.

2. 実験方法

従来サーメットの組織は基本的に 2 相であり, 硬質相が Ti(C,N)構造, 結合相が Ni などの金属相で構成される. そこへ必要特性に合わせて, さまざまな 4A~6A 族元素で構成された炭化物の添加を行う. WC は靱性を向上させるために基本組成として添加される材料の一つであるが, 本研究では, W の省使用化を目的としているため, Mo₂C を添加したサーメットを基本組成とした. また, 特性向上に効果があり, 比較的安価とされる NbC の添加を行い, その組織変化と機械的特性を調査し, 最も機械的特性に優れた組成を決定し, さらに高靱性化を図るために Cu 添加を行った.

作製したサーメットの化学成分組成を表 1 に示す. Ti(C_{0.7}N_{0.3})-19Mo₂C-24Ni (以後, 0NbC と称す) を基準とし, Ti(C_{0.7}N_{0.3}) を 5, 10, 15, および 20 mass% の NbC に置換した合金 (以後, 5NbC, 10NbC, 15NbC, 20NbC と称す) を用意した. 機械的特性として, 5NbC が最も優れていたことから, Ti(C_{0.7}N_{0.3})-19Mo₂C-5NbC-24Ni を基準とし, Ni の一

部を 0.6~2.4mass%Cu に置換した合金 (今後 5NbC-0.6Cu, 5NbC-1.2Cu, 5NbC-1.8Cu, 5NbC-2.4Cu と称す) を用意した.

表 1 サーメットの化学成分組成(mass%)

	Ti(C,N)	Mo ₂ C	NbC	Ni	Cu
0NbC	Bal	19	—	24	—
5NbC	Bal	19	5	24	—
10NbC	Bal	19	10	24	—
15NbC	Bal	19	15	24	—
20NbC	Bal	19	20	24	—
5NbC-0.6Cu	Bal	19	5	23.4	0.6
5NbC-1.2Cu	Bal	19	5	22.8	1.2
5NbC-1.8Cu	Bal	19	5	22.2	1.8
5NbC-2.4Cu	Bal	19	5	21.6	2.4

原材料粉末は Ti(C_{0.7}N_{0.3}), Mo₂C, NbC, Ni, Cu を使用した. 粉末混合は湿式にて転動型ボールミルより行った. 混合粉末は回収・乾燥後, 圧粉体とした. 得られた圧粉体に脱脂・焼結を行った. 焼結温度は 1698 K, 保持時間は 1 時間である.

焼結体の相同定は X 線回折(XRD)にて行った. XRD の測定条件は, 電圧 30 kV, 電流 40 mA である. 組織観察は走査型電子顕微鏡(SEM), 及び透過型電子顕微鏡(TEM)にて行った. SEM 用観察試料は表面を 125 μm, 45 μm, 6 μm のダイヤモンド板にて研磨後, バフ研磨にて(3 μm, 1 μm, 0.25 μm)鏡面にすることにより準備した.

組織の変化を定量的に評価するために, SEM 写真より画像処理を行った. 各相を明確に判断し, かつ十分なデータ量を確保するために, 画像処理用 SEM 写真は 15000 倍の高倍率で連続撮影したものを用意した. Ti(C,N)界面における Ti(C,N)/結合相界面の割合, $f_{core-binder}$, は全 Ti(C,N)界面長さを L_{total} , Ti(C,N)/結合相界面長さを $L_{core-binder}$ として, 以下の式で算出した.

$$f_{Ti(C,N)-binder} = \frac{L_{Ti(C,N)-binder}}{L_{total}}$$

また, 硬質相の割合は面積率から, 硬質相の粒度はインターセプト法により算出した.

TEM 観察用試料は, 直径 3 mm の試料を研磨, イオンミリングにより用意した. TEM 観察は加速電圧 200 kV にて行った. 明視野, 制限視野電子回折(selected-area electron diffraction: SAED), および高角散乱環状暗視野走

査透過顕微鏡 (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy HAADF-STEM) 法により組織観察を, 付属のエネルギー分散型 X 分析装置 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS) により組成分析を行った。

3. 研究成果

図 1 に各 Cu 無添加サーメットの X 線回折像を示す。各サーメットは $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ と Ni の ICDD データ近傍の回折角にピークがあり, $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ 構造と Ni 構造を有していると思われる。0NbC と 5NbC では $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ ピークは ICDD データより低角側にあり, 5NbC の $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ ピークがより低角側に存在する。また, 10NbC から 20NbC では, $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ ピークがさらに低角側にシフトし, 分離したピークが高角側に見て取れる。高角側ピークは $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ の ICDD データと一致している。20NbC において (Nb,Ti) (C,N) の ICDD データとほぼ一致する。次に Ni に着目すると各合金の Ni ピークは ICDD データより低角側に存在する。これは, Nb, Mo, Ti などが Ni 中に固溶し, 格子定数が大きくなった結果であると考えられる。また, NbC 無添加の 0NbC よりも NbC 添加の 5~20NbC において, Ni ピークがより高角側に存在し, Nb 固溶により Ni の格子定数が小さくなったと考えられる。また, NbC の添加量の違いによる Ni ピーク位置にほとんど違いはない。

0NbC~20NbC の SEM 写真を図 2 に示す。組織は黒色, 濃い灰色, 薄い灰色の三色で構成されている。黒色は $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$, 濃い灰色は固溶体 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, そして薄い灰色は Ni 合金相である。0NbC, 5NbC の硬質相組織は典型的なサーメット組織である $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ をコア, 固溶体 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ をリムとするコア-リム構造を有している。他方, 10NbC~20NbC では, コア-リム構造の割合が減少し, $\text{Ti}(\text{C}_{0.7}\text{N}_{0.3})$ のみのリムレス構造の硬質相が増加する。これは, XRD

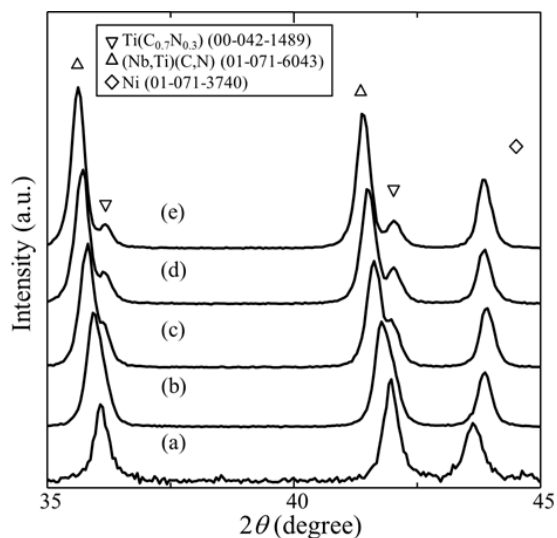


図 1 サーメットの XRD: (a) 0NbC, (b) 5NbC, (c) 10NbC, (d) 15NbC および (e) 20NbC.

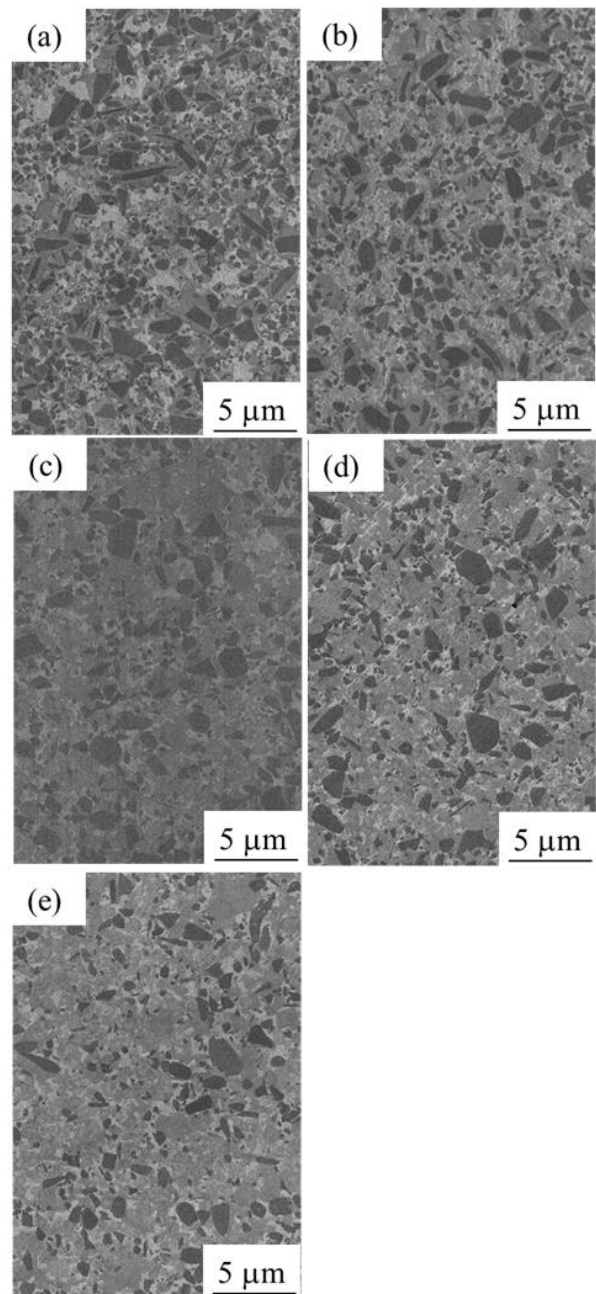


図 2 SEM 写真: (a) 0NbC, (b) 5NbC, (c) 10NbC, (d) 15NbC および (e) 20NbC.

の結果から, (Nb,Ti) (C,N) であると考えられる。

図 3 に各サーメットの $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 界面における $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ と結合相界面の割合を示す。 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ と結合相界面は NbC 量の増加とともに増加する。5NbC と 10NbC の割合の変化が大きい。本研究で用意したサーメットは $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ を NbC に置換しているため, $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ の減少は当然である。しかしながら, NbC 量の違いによらず組織形成過程が同じであれば, NbC 量の増加とともに $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ に対する固溶体 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 量は増加することから, $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ の周囲に固溶体相が形成される可能性は高くなるはずである。しかしながら, $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ の周囲に固溶体相が少なく, 結合相との界面が増加している。この原因のひとつとして, NbC 量の増加に

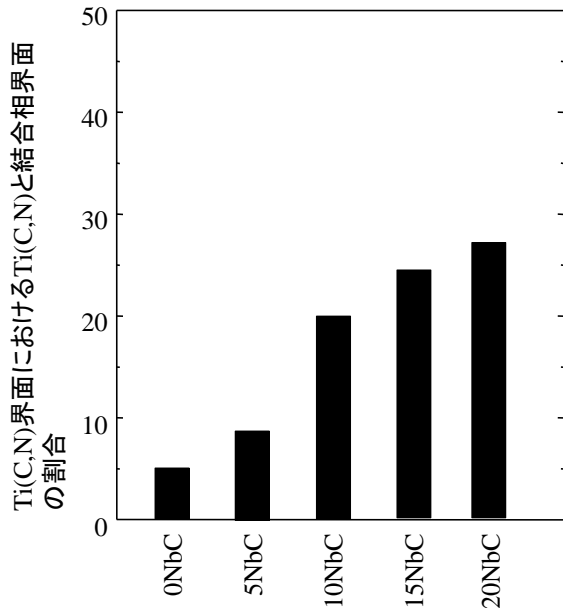


図3 各サーメットのTi(C,N)界面におけるTi(C,N)と結合相界面の割合。

より組織形成過程に変化が生じたと考えられる。すなわち、NbC 量の少ないサーメットの場合、焼結過程においてNiに溶解されたTi, Mo, およびNbは、冷却中にTi(C_{0.7}N_{0.3})の周囲に晶出・析出し、Ti(C,N)系サーメットにおける典型的なコアリム構造を形成する。他方、NbC 量の多いサーメットの場合、固溶体Ti(C,N)相が核生成・成長を起すと考えられる。

これらの組織形態の詳細を知るために、5NbCと20NbCの明視野像とSAED像により確認した。図4に結果を示す。5NbCにおいては、明視野像においてコアリムはともに黒色でありひとつの粒として認識される。コアとリムそれぞれのSAEDからTi(C,N)相、及びその周囲の固溶体Ti(C,N)相では同じ回折像が得られており、Ti(C,N)周囲から固溶体Ti(C,N)相が晶出・析出・成長していると示唆される。他方20NbCの明視野像ではTi(C,N)相は黒色、固溶体相は白色であり別の粒のようである。それぞれのSAEDからTi(C,N)相、及び固溶体Ti(C,N)相では別の方位の回折像が得られており、固溶体Ti(C,N)相がTi(C,N)周囲とは異なる箇所から生成していると示唆される。これらのことから固溶体相は、NbC量が少量の場合、固溶体Ti(C,N)相はTi(C,N)周囲より生成され、20NbCでは別の場所より生成されると考えられる。以上のことから、NbC量を調整することで、従来の2相構造のサーメットと3相構造のサーメットの作製が可能であることがわかった。

これらサーメットの機械的特性を評価した。図5に5NbC~20NbCの破壊靱性とビッカース硬度の関係を示す。NbC量の多い15NbCおよび20NbCの破壊靱性値はサーメットにおける基本組成であるTi(C,N)-Mo₂C-Niの硬度と靱性より低い値を示していることが確認できる。他方、NbC

量が少ない5NbCおよび10NbCにおいてTi(C,N)-Mo₂C-Niより高い破壊靱性を示している。すなわち、コアリム構造を有するほうが、破壊靱性値が高くなった。従って、Ti(C_{0.7}N_{0.3})-19 Mo₂C - 5NbC - 24Niをベースにして、NiへのCu置換を行うこととした。

図6にCu添加サーメットにおけるX線回折像を示す。各サーメットに対してTi(C_{0.7}N_{0.3})とNiのICDDデータ近傍の回折角にピークがある。これらピーク強度はICDDデータ強度と同傾向を示しており、各合金はTi(C_{0.7}N_{0.3})構造、Ni構造を有していると考えられる。Ti(C_{0.7}N_{0.3})ピーク近傍

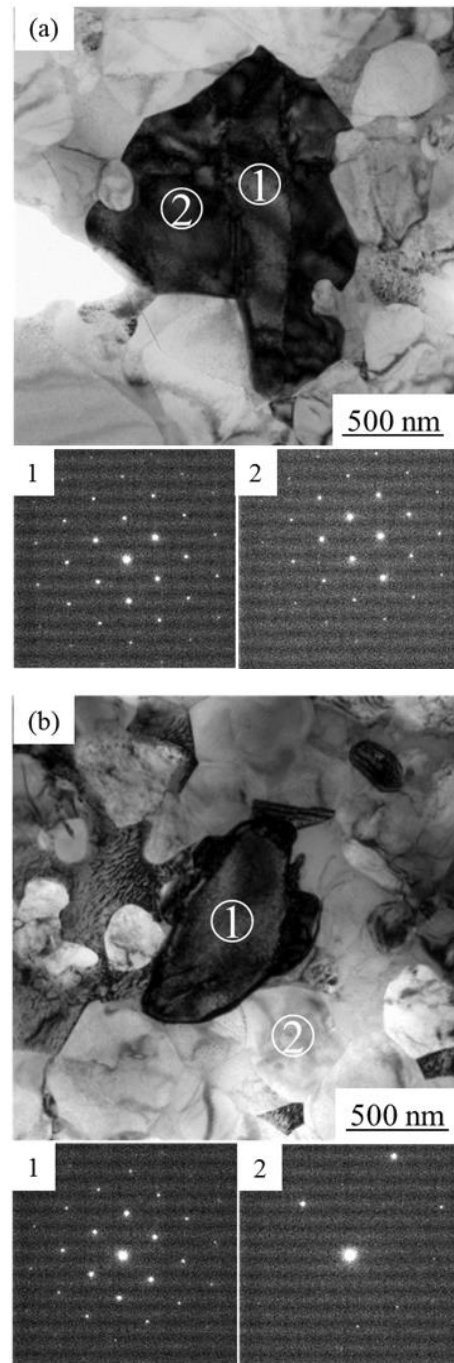


図4 TEM写真と電子回折図形:(a) 5NbCと(b) 20NbC

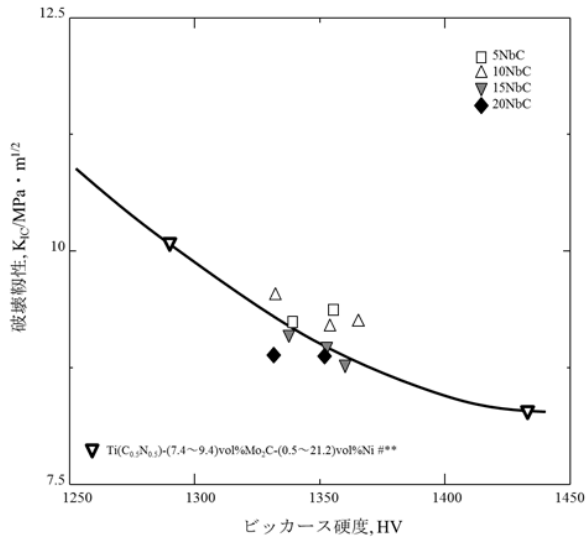


図 5 5NbC~20NbC の破壊靱性と硬度の関係。

にあるピークが ICDD データより低角側に存在する。これは、Ti(C,N)構造に Mo,Nb が固溶することにより格子定数が大きくなったためと考えられる。Ni に着目すると、すべての焼結体で Ni ピークは ICDD データより低角側に存在する。これは、Ni 中に Nb, Mo が固溶することで、格子定数が大きくなった結果であると考えられる。

Cu 添加サーメットの SEM 写真を図 7 に示す。5NbC と同様、すべての材料において組織は黒色、濃い灰色、薄い灰色の三色で構成されている。黒色は Ti(C_{0.7}N_{0.3})、濃い灰色は固溶体 Ti(C,N)、そして薄い灰色は Ni 合金相である。Cu の添加量に関わらず、硬質相組織は典型的なサーメット組織である Ti(C_{0.7}N_{0.3})をコア、固溶体 Ti(C,N)をリムと

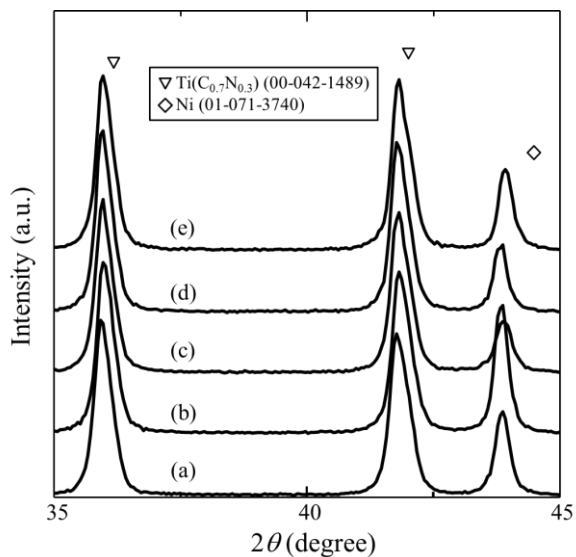


図 6 Cu 添加サーメットの XRD :
(a) 5NbC, (b) 5NbC-0.6Cu, (c) 5NbC-1.2Cu,
(d) 5NbC-1.8Cu および (e) 5NbC-2.4Cu.

するコア-リム構造を有している。

図 8 に Cu 添加サーメットの Ti(C,N)界面における Ti(C,N)と結合相界面の割合を示す。すべて 10%未満であり、典型的なコア-リム構造を形成しているようである。Cu 添加量が 0.6, 1.2 において、若干の割合の減少があり、Cu 添加量 1.8 以上で 5NbC と同程度になっている。

図 9 に各サーメットの破壊靱性とビッカース硬度の関係を示す。すべての Cu 添加サーメットは基本組成である Ti(C,N)-Mo₂C-Ni の硬度と靱性より高い値を示している。また、同じ程度の高靱性値を示す 5NbC および 10NbC などよりも高い硬度を示しており、Cu 添加による高靱性化がより高い硬度において達成されていることがわかる。

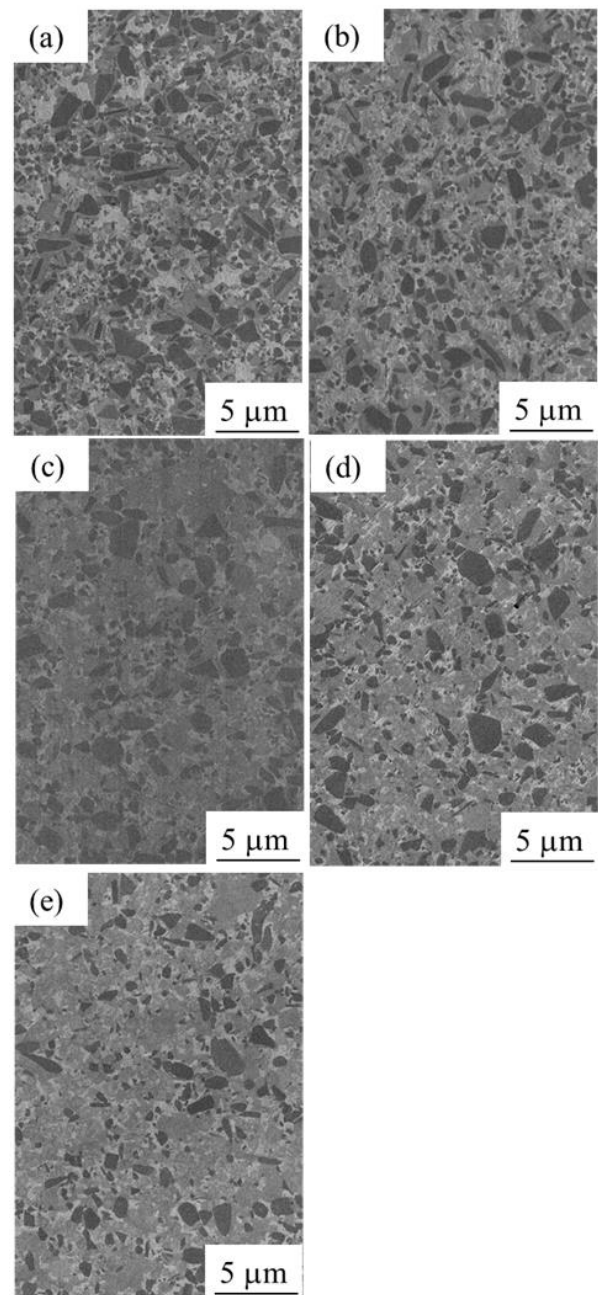


図 7 SEM 写真 : (a) 5NbC, (b) 5NbC-0.6Cu, (c) 5NbC-1.2Cu, (d) 5NbC-1.8Cu および (e) 5NbC-2.4Cu

高硬化化や高靱性化の原因を調査するために、硬質相の粒度と割合を測定した。図 10 に結果を示す。Cu 添加によりコア粒度は小さく、コアリム粒度は大きい。硬質相割合に着目すると、Cu 添加によりコアの割合は少なく、コアリム割合は多い。Cu 添加によるそれらの変化は 5NbC-0.6Cu と 5NbC-1.2Cu で顕著である。サーメットの焼結過程において、昇温中や焼結保持時間中に液体金属中に硬質相が溶解し、冷却中に晶出・析出が起こる。今回の場合、その晶出・析出はコア周辺で起こり、コアリム構造が形成される。Cu 添加サーメットにおいて、コアの粒度

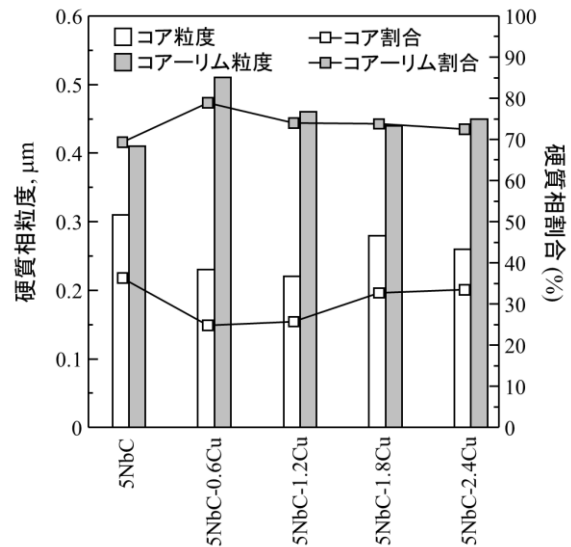


図 10 各サーメットの硬質相の粒度と割合。

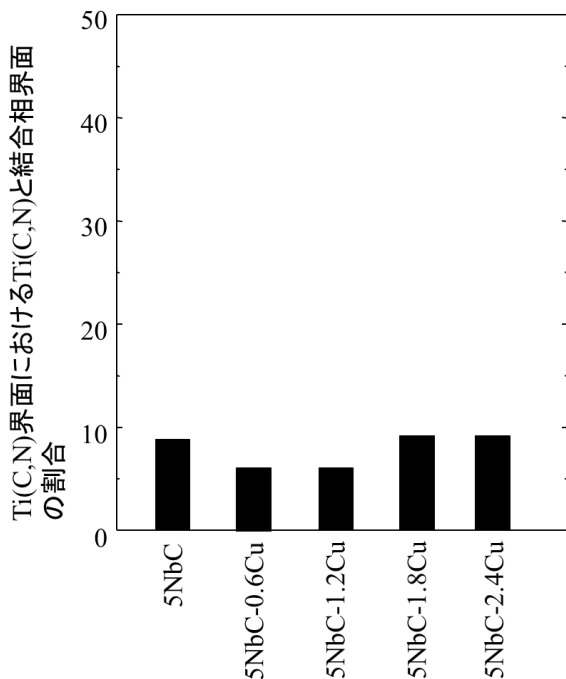


図 8 各 Cu 添加サーメットの Ti(C,N)界面における Ti(C,N)と結合相界面の割合。

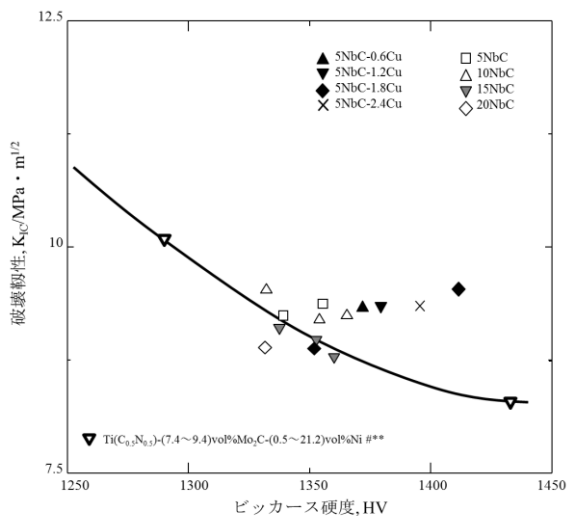


図 9 各サーメットの破壊靱性と硬度の関係。

が小さく、割合も少ないことから、Cu 添加により、高温での硬質相成分の金属への溶解量が増加したことが示唆される。また、コアリムの粒度が大きく、割合も多いことから、低温では硬質相成分の溶解量が少なくなり、結果として冷却中に多くの晶出・析出が起こったと考えられる。よって、Cu 添加サーメットにおいて、多くの溶解がなされたことにより、結合相が硬質相に十分回り込み、均質な硬質相分布とコアリム組織を形成したことで、靱性が向上し、溶解した硬質相成分が結合相から多く排出され、硬質相割合が多くなったことで高硬度になったと考えられる。

4. 結び

高靱性サーメットの作製を目指し、基本組成である Ti(C,N) - Mo₂C - Ni に NbC と Cu の添加を行い、サーメットを作製し、以下の結果を得た。

(1) NbC 量の増加により、硬質相組織は Ti(C_{0.7}N_{0.3})をコア、固溶体 Ti(C,N)をリムとするコアリム構造からリムレス構造の硬質相が増加する。また、NbC 量の増加とともに Ti(C,N)の周囲に固溶体相が少なく、結合相との界面が増加している。そしてその割合は 10NbC で急激に大きくなる。

(2) 固溶体相は NbC 量が少ないサーメットでは Ti(C,N)周囲から生成し、NbC 量の多いサーメットでは核生成が起こると思われる。

(3) 硬度と靱性は、コアリム構造を有する 5NbC および 10NbC のほうがリムレス構造を有する 15NbC および 20NbC よりも高く、サーメットにおいて、コアリム構造は機械的特性を向上させるのに必要な組織形態であることが示唆される。

(4) Cu 添加サーメットにおいての組織形態はコアリム構造を有しており、Ti(C,N)の周囲の結合相の界面割合

は、Cu 無添加サーメットに比べて少ない。

(5)Cu 添加サーメットは Cu 無添加サーメットに比べて、コア粒度は小さく、コアリム粒度は大きかった。硬質相割合に着目すると、Cu 添加サーメットのコア割合は少なく、コアリム割合は多かった。Cu 添加によるそれらの変化は 5NbC-0.6Cu と 5NbC-1.2Cu で顕著であった。

(6)Cu 添加サーメットは Cu 無添加サーメットに比べて、硬度が高いにも関わらず、同程度以上の破壊靱性値を示して下り、Cu 添加による高靱性化がより高い硬度において達成できることがわかった。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の一般研究開発助成 (AF-2012004) により行われたことを付記するとともに、記して深甚なる謝意を表す。

参考文献

1) T. Laoui, H. Zou, O. Van der Biest: *Int. J. Refract. Met. Hard*

Mater., 11 (1992) 207.

2) S. Zhang: *Mater. Sci. Eng. A*, A163 (1993) 141.

3) J. Xiong, Z. Guo, B. Shen, D. Cao: *Mater. Design*, 28 (2007) 1689.

4) Y. Li, N. Liu, X. Zhang, C. Rong: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 26 (2008) 190.

5) Y. Jin, Y. Liu, Y. Wang, J. Ye: *Mater. Chem. Phys.*, 118 (2009) 191.

6) W. Jun, L. Ying, Z. Ping, P. Jiancai, Y. Jinwen, T. Mingjing: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 27 (2009) 9.

7) W. Jun, L. Ying, F. Yan, Y. Jinwen, T. Mingjing: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 27 (2009) 549.

8) D. Mari, S. Bolognini, G. Feusier, T. Viatte, W. Benoit: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 17 (1999) 209.

9) S.-Y. Ahn, S.-W. Kim, S. Kang: *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 843.

10) S. Kim, J.-M. Zuo, S. Kang: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30 (2010) 2131.