

チタンカーバイド-ニッケル サーメットの ホットプレスに関する研究

仁 木 栄 次
小 原 嗣 朗
田 尻 雅 一

概 要

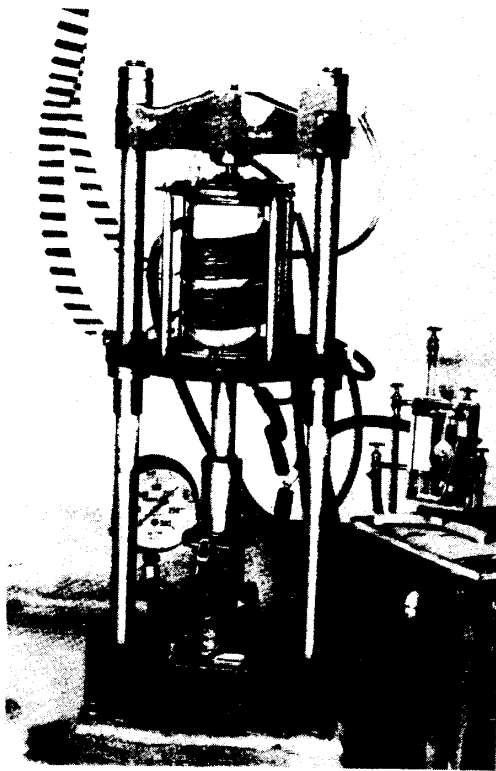
TiC-Ni サーメットの諸性質と製造条件の関連性を研究するために、ホットプレス装置を試作し、これを用いて温度、圧力、時間および雰囲気等がサーメットの抗折力、硬度等の機械的性質に及ぼす影響を、ニッケル 10~50% の組成の TiC-Ni サーメットについて研究を行なった。

緒 言

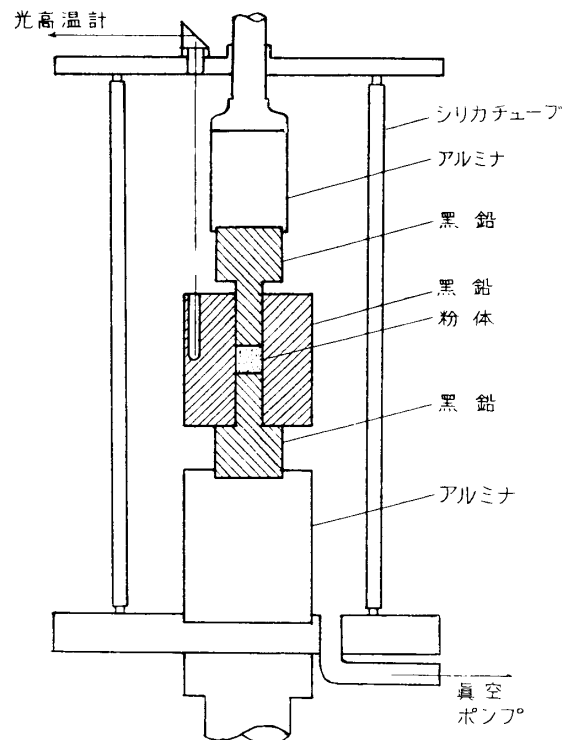
高温で使用される新しい材料として最近サーメットが注目されるようになったが、TiC を主体とし結合材に Ni を用いたサーメットについて、その性質および高温材料としての可能性等を検討するために研究を行なった。TiC のように融点の高い物質を含む材料では熔解によって合金を得ることははなはだ困難であるので、従来 WC 超硬合金の製造に用いられている焼結法が適している。一般的には焼結しようとする粉末を良く混合し、プレスによって成形したものを適当な温度で焼結するのであるが、サーメットのように一方の成分が完全に液相になるような温度における焼結では、焼結中の収縮率が非常に大きい。そこで高温で焼結させると同時に圧力を加えると、焼結中の収縮による形状の崩れも少なく、液相が微細な空隙にまでは入り込むことによって焼結過程での反応が促進れることが期待される。このような方法をホットプレス法と呼ぶが、超硬合金の製造に対してホットプレスは密度の高い製品を作るのに適した方法であり、この方法によって作られたものは冷間プレス-焼結によって作られたものより硬度が高いことが報告されている [1] [2] [3]。ホットプレス法では加える圧力は小さくて良いから、加熱法が主な問題となる。ホットプレス法における加熱法は、粉体に直接通電して加熱する方法と、高周波誘導により外部から加熱する方法がある [2]。焼結は中性または還元性の雰囲気で行なわれるが、WC 超硬合金の場合は一般に炭素粉で包み、水素気流中で焼結される [4]。優れた機械的性質を得るためには、密度の高い焼結体を得ることが第一に重要であるが、このためには焼結体中に捕えられる気体が少ないことから真空中の焼結が望ましい。このような点から TiC-Ni サーメットを真空中でホットプレスすることを考え、これには外部加熱法が便利であったので高周波加熱を採用した。型の材料としては、黒鉛以外に適当な材料が考えられなかったので黒鉛型を使用した。

実験方法

ホットプレスの装置は、実験室的な規模で種々条件を変えて実験を行ない得ることを目的として設計し、当研究所の工作部で製作したものである。その外観および細部を第1図および第2図に示す。圧力は油圧によって加え、最大荷重 3 ton である。加熱は高周波出力

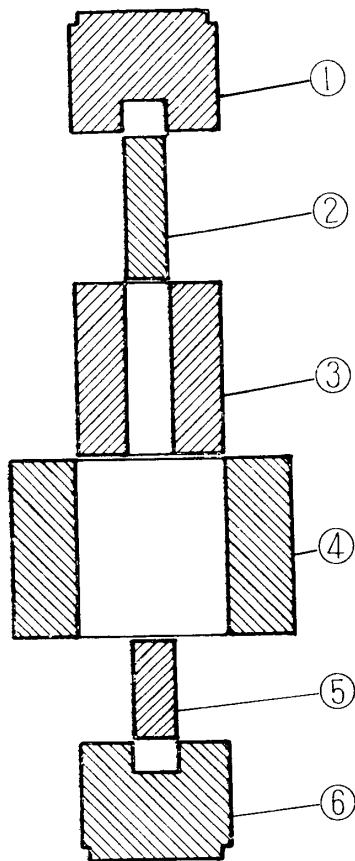


第1図 ホットプレス装置



第2図 ホットプレス主要部

8kW, 400 kc/s の真空管式発振機を用い、シリカチューブの外部から行なう。シリカチューブの内部は気密に保たれ、真空またはアルゴン等の雰囲気中で加圧状態での焼結を行なうことができる。排気は回転ポンプのみで行ない、 10^{-2} mmHg に達する。真空度は回転式水銀真空計によって測定した。温度は、黒鉛型の一部に中心に達する穴を明け、あらかじめこの穴の底部に光高温計の焦点を合わせて置き、測温窓およびプリズムを通して外部から測定した。液相の存在する場合のホットプレスの最大の欠点は、プレス後焼結材料を黒鉛型と分離することが困難なため、ほとんど毎回黒鉛型が消耗することである。このために消耗部分をできるだけ少なく、かつ単純な形のものにすることが望ましい。この実験においては、主として超硬合金の抗折試験片[5]と同形の試片をホットプレスしたが、このために用いた黒鉛型の例を第3図に示す。型は図に示すように6個の部分に分かれ、消耗部分を②③⑤にかぎるようにしてある。①④⑥は全実験を通じてほとんど消耗せず、同一のものを連続使用した。③の部分は円筒形に角形の穴の明いたもので、主として機械加工によって製作したが、この様な単純でない形の黒鉛型を多数製造する一方法として黒鉛粉末をホットプレ



第3図 分割黒鉛ダイスの構造

スする方法を考えた。実験の結果、このような方法で製造した黒鉛型も機械加工によるものと同様に使用することができた [6]。黒鉛型の上下にはアルミナ製の円筒形のブロックを置き熱の伝導を防いだが、このブロックは黒鉛型との接触部を除きほとんど変化しなかった。

ホットプレス法によって製造された材料の性質に影響する因子は、粉末の組成、粒度が同じ場合は温度、圧力、時間および雰囲気等が考えられる。最初 30% Ni の組成のものを用い、温度 1450, 1550, 1650, 1750°C, 圧力 20, 45, 155, 210, 260 kg/cm², 時間 5, 10, 20, 40 min 等の条件で真空中のホットプレスについて最適の条件を得るための実験を行なった。次に 10, 30, 50% Ni の組成のものに関して、1550°C, 100 kg/cm², 5 min の条件で真空中およびアルゴン雰囲気中のホットプレスを行なった。また 50% Ni のものを用いて空気中でのホットプレスも行なった。

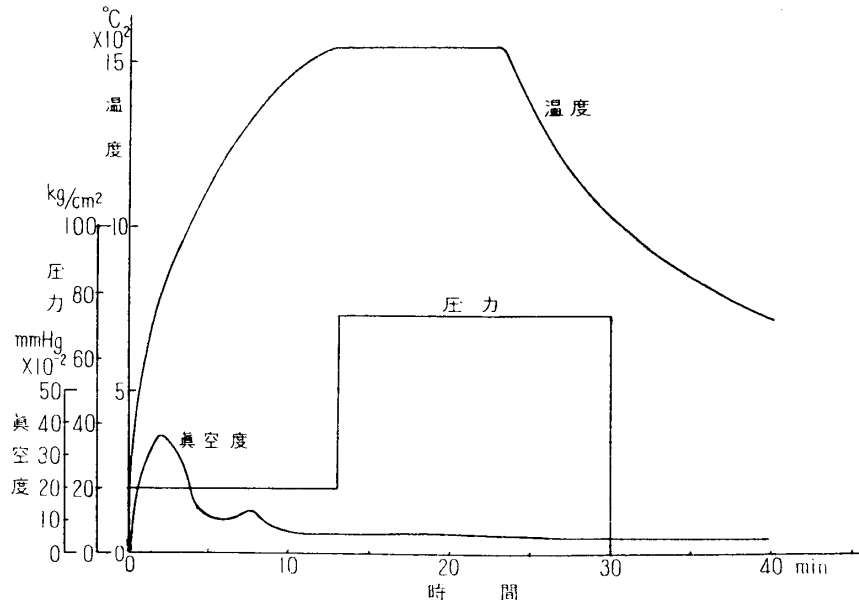
使用した TiC および Ni 粉末は市販のもので、顕微鏡法によって測定した結果、平均粒度は TiC は 1~2 μ, Ni は 7~9 μ であった。メチルアルコールを用いて湿式で 50 hr ポールリングした後の平均粒度は、TiC は 1 μ, Ni は 3 μ であった。

ホットプレスした材料の機械的性質についてはサーメットに関する測定法はまだ規準が定められていないので、

JIS に定められている超硬合金の試験法 [5] に準じて行なった。硬度の測定はロックウェル A スケールを用い、抗折試験は支点間距離 20 mm で、いずれも室温における測定のみを行なった。抗折試験片はホットプレスしたものを GC グラインダーで所定の寸法に研削したものをを用いた。この他密度の測定、サーメット中の Ni および遊離炭素の分析、顕微鏡組織の観察等を行なった。

実験結果

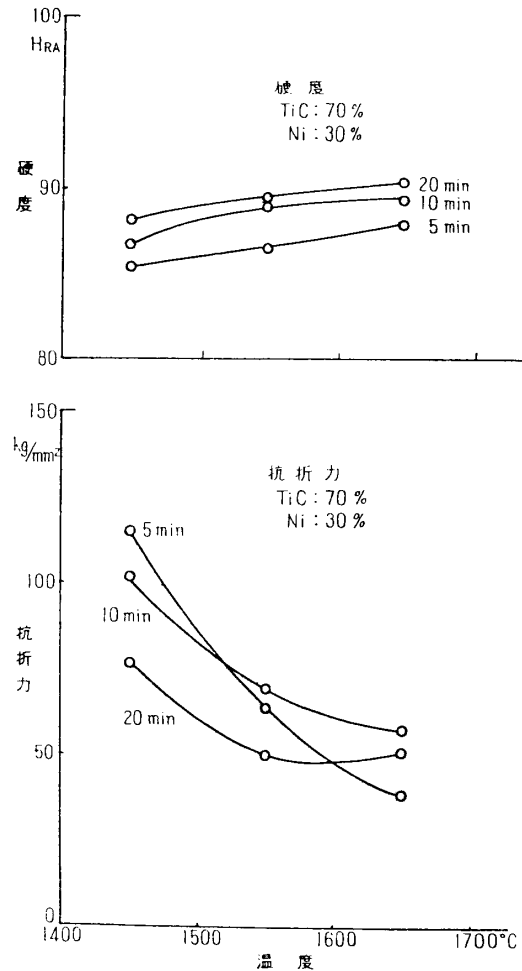
ホットプレス法では、所定の温度に達するまでの加熱時間中に圧力も次第に増加させて行く方法と、加熱中は低い圧力を加えておいて一定温度に達した後所定の圧力に増加させる方法とがある [2] が、この実験ではあとの方法に従った、1 回のホットプレス中の温度、圧力、真空度の時間に対する変化の例を第 4 図に示す。個々の場合で多少の変動はあるが、10~12 min で 1500°C に達する。真空度は加熱と同時に次第に悪くなり、後次第に良くなるが、温度が 1300~1350°C に達した時再び少し悪くなる。これは最初の変化は黒鉛型等に含まれる気体の放出に、またあとの変化は液相が出現して反応が起ったことによるものと考えられる。最初 46 kg/cm² の圧力を常に加えて置き、所定の温度に達した後に更に高い圧力を加え、所定の時間を過ぎて高周波加熱装置のスイッチを切った後も温度が 1100~1000°C



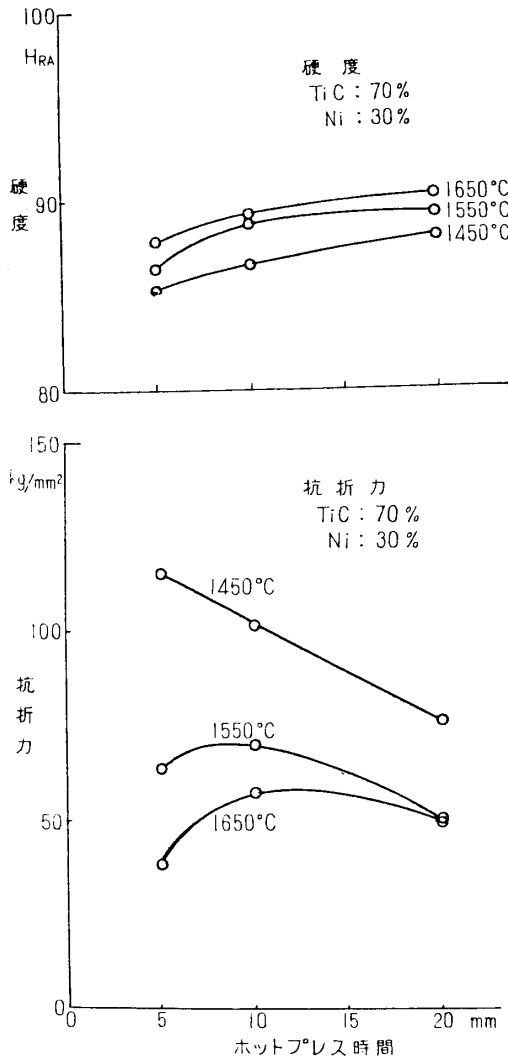
第4図 ホットプレス中の温度，
圧力，真空度の変化

に下がるまでその圧力に保った。これは液相が凝固するまで高い圧力が加えられるからである。

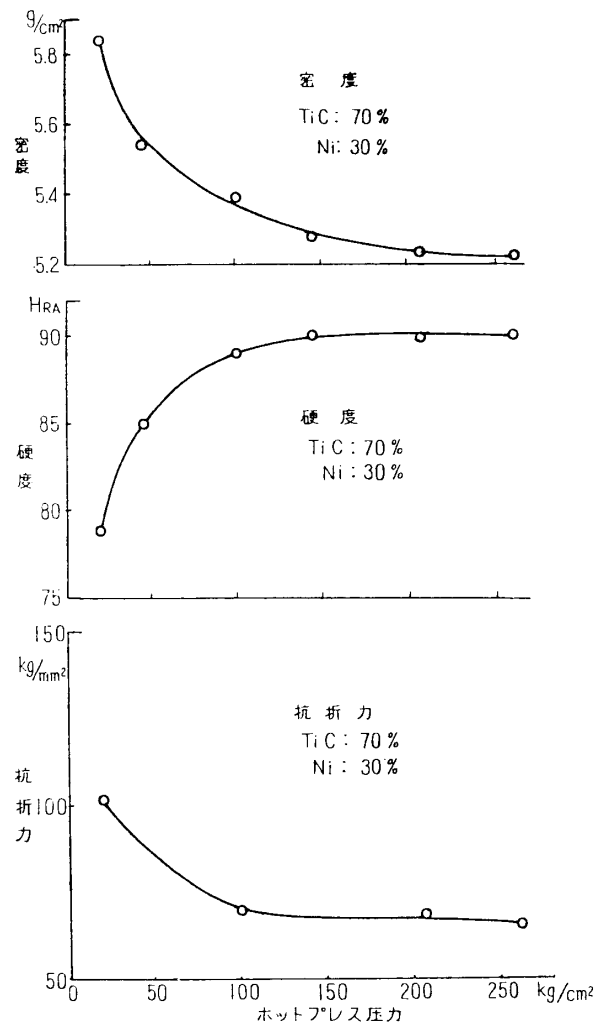
ホットプレスされたサーメットの抗折力および硬度のホットプレス温度に対する変化を第5図に示す。抗折力は温度が高いほど下がり、またホットプレス時間が増すほど上がっている。硬度は温度および時間と共に増大している。次にこれをホットプレス時間に対する変化について見ると第6図のようになる。抗折力は各温度に対して最適の時間が存在することを示しているが、1550°C、1650°Cでは5~10 min附近である。抗折力および硬度のプレス圧力に対する変化は第7図に示すが、抗折力は低圧力の方が高く、硬度は逆に高圧力の方が高い。これ等の試片の密度を測定した結果も同図に示してあるが、高圧力ほど密度が下がり、その変化は抗折力に似た傾向を持っている。この実験は同一組成の原料について行なったのであるから、密度の減少は比重の大なる成分、すなわちNiの減少を示し



第5図 ホットプレス温度に対する
抗折力および硬度の変化



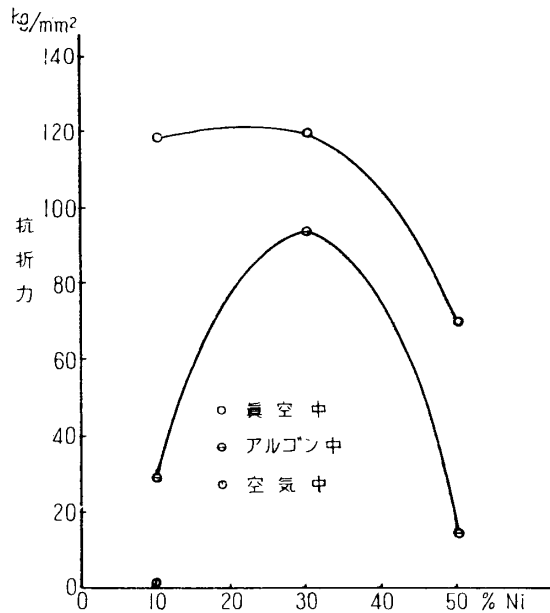
第 6 図 ホットプレス時間に対する
抗折力および硬度の変化



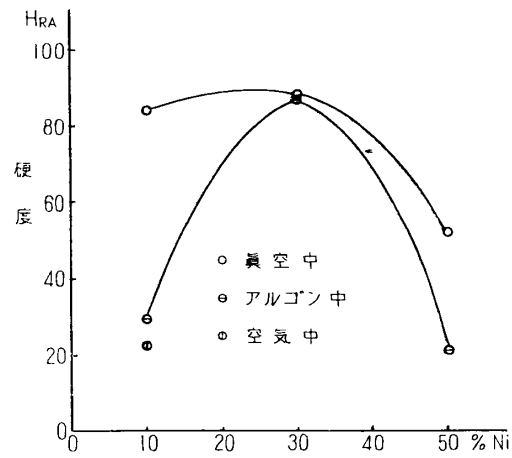
第 7 図 ホットプレス圧力に対する抗折力、
硬度および密度の変化

ている。Ni の分析を行なった結果、その含有量は圧力が高くなるほど減少しており、圧力が高くなるほど液相の Ni が黒鉛型の間隙から押し出されることを示している。この場合顕微鏡組織（第 11 図）から空孔も次第に減少していることが認められるが、密度の変化に対しては Ni の減少の影響の方が大きく、結局密度は圧力の増加と共に次第に減少している。

ホットプレスされたサーメットに対する雰囲気の影響は第 8 図および第 9 図に示す。これは 10%、30%、50% Ni の組成のものを真空中およびアルゴン中でホットプレスした結果である。抗折力、硬度共に真空中ホットプレスの方がアルゴン中ホットプレスにまさっている。アルゴン中でホットプレスしたサーメットの傾向として、30% の組成のものは真空中ホットプレスのものに大体匹敵する性能を備えているが、10% および 50% では性質が非常に悪くなることが示されている。次に空気中のホットプレスも試みた。これは黒鉛型はいずれの雰囲気でも毎回消耗するから外部が酸化によって損われるとしても消耗するこ



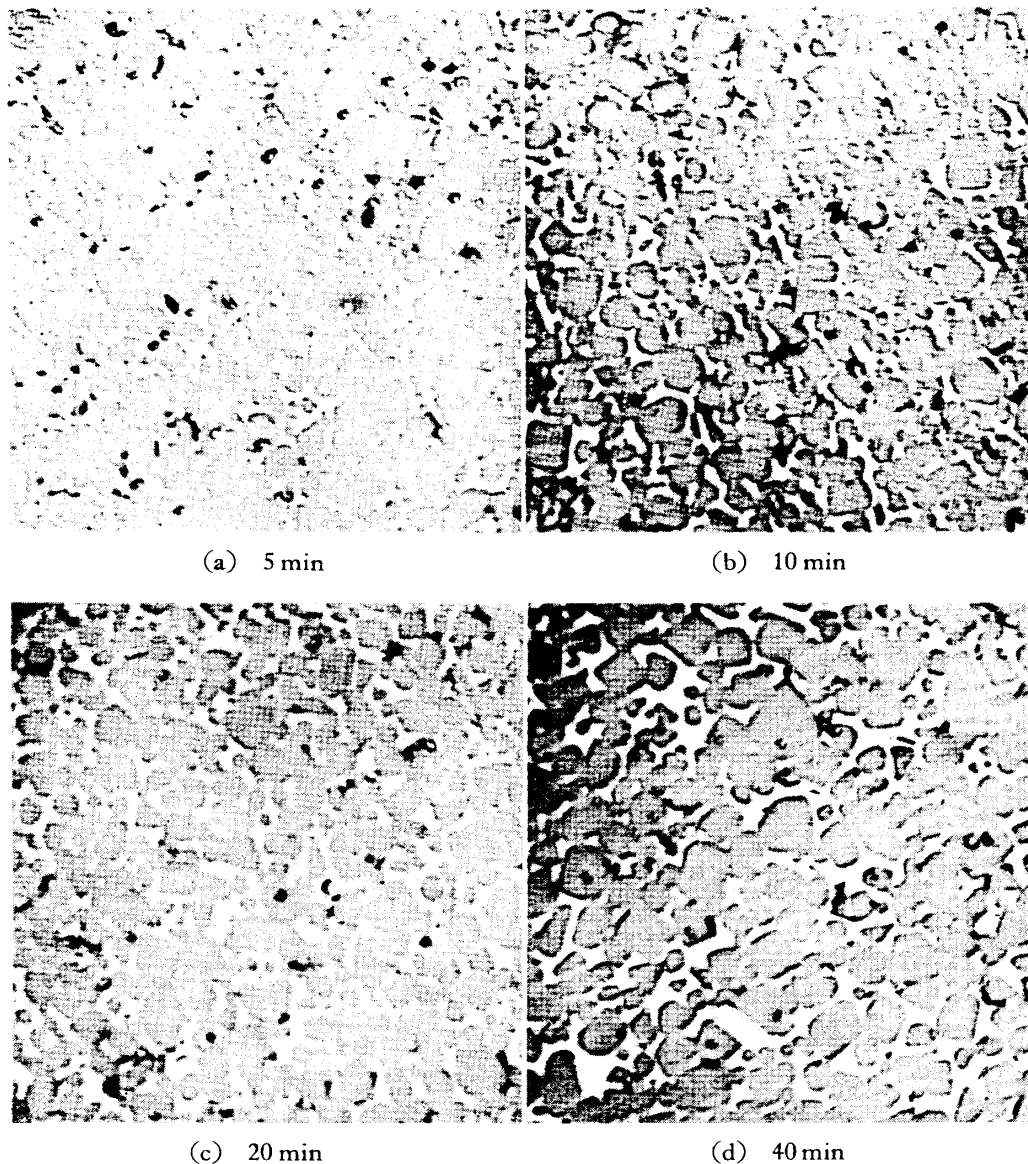
第8図 ホットプレス雰囲気の影響に対する影響



第9図 ホットプレス雰囲気の影響に対する影響

とは同じであることおよび、粉末に極めて近い雰囲気はCOガスであると考えれば粉末の酸化は妨げられているかも知れないことなどから、もし空气中のホットプレスによってもほかの雰囲気のホットプレスと比較してあまり劣っていない性質のサーメットが得られるならば、真空中やアルゴン中でホットプレスする必要はないからである。このために第2図のシリカチューブの上下に広い隙間を明け、空気の流通を良くしてホットプレスを行なった。この実験は10% Niの組成のものについてのみ行なった。その結果は第8図および第9図に示されているが、真空中およびアルゴン中でホットプレスしたものの方がいずれよりも劣っていた。

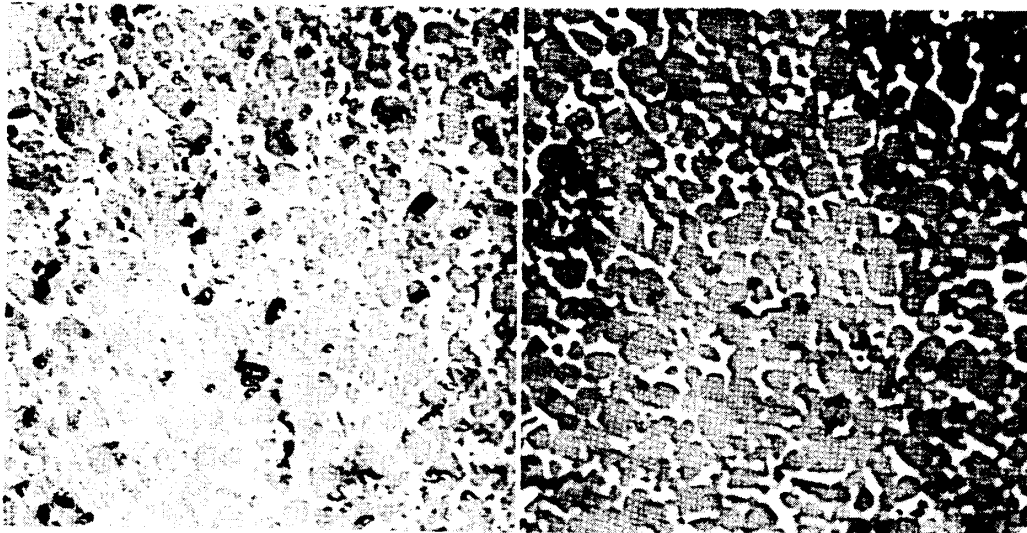
第10図、第11図および第12図は、上記の各条件に対応する顕微鏡組織の変化を示す。顕微鏡写真はサーメットをGCグラインダーで研削後、ダイヤモンドペーストで研磨した面でも得られたもので腐蝕液は用いてない。第10図は1550°Cにおけるホットプレス時間に対する組織の変化を示す。ホットプレスの条件は、温度1550°C、圧力260 kg/cm²で、時間を5, 10, 20, 40 minと変化させたものである。時間が増すに従って空孔が次第に減少しているが、TiC粒の著しい成長が認められる。第11図は圧力の増加に対する顕微鏡組織の変化を示す。ホットプレスの条件は温度1550°C、時間10 minで、圧力は20, 100, 260 kg/cm²である。圧力が増加するに従って結合材の層が減少し、液相の結合材が次第に押し出されて行くことを示している。結合材減少と同時にTiC粒の成長も認められるが、これはTiC粒同志の接触が多くなるので成長が促進されるものと考えられる。第12図は温度の増加に対する顕微鏡組織の変化を示す。ホットプレスの条件は圧力260 kg/cm²、時間5 minで、温度は1450, 1550, 1650, 1750°Cである。ホットプレス温度が高くなるほどTiC粒の成長は著しい。最も成長の少ない1450°Cでも原料のTiC粉末の粒度より大きい。これはTiCの成長は温度が低くても可成り速やかに進むことを示している。



第 10 図 ホットプレス時間に対する顕微鏡組織の変化, $\times 740$.
 温度; 1550°C , 圧力; 207 kg/cm^2 , TiC, 70% : Ni, 30%.

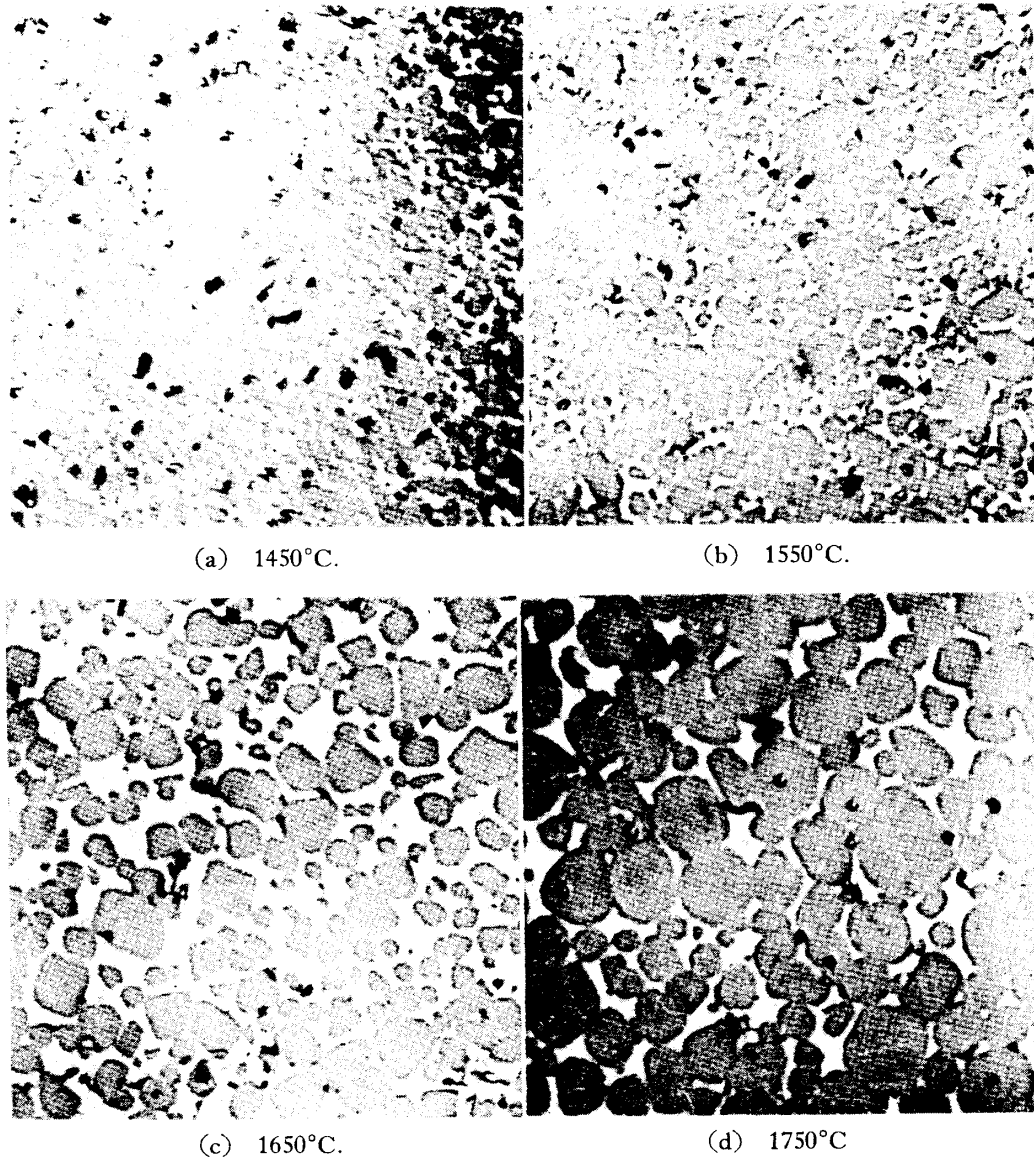
考 察

温度, 圧力, 時間の影響. 以上の実験結果を比較検討すると, サーメットの抗折力および硬度とその顕微鏡組織, すなわち TiC 粒の大きさおよび結合材層の幅等間に密接な関係が存在することがおのずから明らかになる. Gurland および Bardzil [7] は WC-Co 合金に関する研究から抗折力と平均粒間距離および硬度と粒間距離の間に関係があることを明らかにしている. 6~25% Co を含む WC-Co 合金では一定の平均粒間距離に対して抗折力は最大値を示し, 硬度は粒間距離が小さくなるほど増大する. 実際に生ずる破壊の発生の様子を調べることもサーメットの強度を支配する因子を発見するためには重要である. WC-Co

(a) 20 kg/cm².(b) 100 kg/cm².(c) 260 kg/cm².

第 11 図 ホットプレス圧力に対する顕微鏡組織の変化, $\times 740$.
 温度; 1550°C, 時間; 10 min., TiC, 70% : Ni, 30%.

合金の衝撃破壊に対して, Gurland ら [7] は WC 粒内の破壊が最も多く, WC 粒相互の境界の破壊の頻度がこれに次ぐことを報告している. Parikh [8] は更に TiC-Ni のようにぬれ性の悪い系ではカーバイドの集合が起こり, 破壊は粒内に起こることを報告している. カーバイドの粒度によっても破壊の発生の様相は異なり, 粗粒の場合は粒内に, 微細粒の場合は粒界に破壊が起こる [9] ことや, カーバイドの粒形によりサーメットの強度は影響され, 球形の場合は角状の場合より高い [10] ことなども報告されている. TiC-Ni の場合はカーバイドが角状に発達することが比較的少ないから, TiC の粒子をできるだけ分散させ, かつ成長を妨げるような方法で焼結した場合に高い強度が得られることが期待される. このような点から考えると, この実験で得られた結果も説明することができる.



第 12 図 ホットプレス温度に対する顕微鏡組織の変化, $\times 740$.
 圧力; 260 kg/cm^2 , 時間; 5 min. , TiC, 70% : Ni, 30%.

第 5 図のホットプレス温度の上昇に従って抗折力の減少することは、温度の上昇によって TiC 粒の成長が促進され粗大粒を生ずるためである。従って硬度は逆に増加する傾向にある。同様な観点からホットプレス時間の増加に伴う抗折力の減少及び硬度の増加も説明され、このことは顕微鏡写真からも明らかに認められる。圧力の増加に伴う抗折力および硬度の変化は、結合材層の減少によって説明されるが、一定の値に達した後変化しないことは、TiC 粒子が稠密に圧縮されると圧力は互に接触した TiC 粒子によって支えられるようになり、従って結合材はその空間を埋めるに十分な量以下に押出されることはない。このことは密度の測定値からも明らかに認められる。

雰囲気及び組成の影響. 雰囲気の影響は 10% および 50% Ni の組成に対して著しいが

30% Ni の組成に対しては僅かである。今 TiC 粒がすべて等しい球状のものから成り、相互に固溶しないと仮定すると、稠密に充填した場合、空間と TiC 粒の容積比は 26:74 である [11]。重量百分比 10, 30, 50 は容積百分比に直すと 5.8, 19.1, 35.7 であり、30% Ni の場合が最も上の比に近くなる。従って TiC 粒が稠密に圧縮されてその空間を液相の Ni がうめると考えるとこの場合は最も密に圧縮されて、しかも押出される余分な結合材は少ない。実際には TiC 粉末の粒度は様でなく、また Ni 中に TiC は固溶されるから Ni 粉末に対する最適の容積比はこの仮定と少し異なるが、それでも様な球形と考えた場合と極端な差があるとは考えられない。50% Ni の場合はこの比より Ni の量が多い、従って液相が多いから圧力を掛けると僅かな隙間からも押出されてしまう。事実 50% Ni の場合は、ホットプレスされたサーメットの局所的な組成は様でなく、Ni の多い部分と TiC の多い部分とに極端な分離が起こる。このため抵抗力も非常に低くなる。この現象は真空中でもアルゴン中でも同じように起こり、雰囲気の影響はむしろ問題外であった。一方 10% Ni の場合は、アルゴン中でホットプレスしたものは Ni が sweat out する傾向が非常に強かった。この場合は加えられた圧力は稠密に圧縮された TiC 粉末で支えられるがその空間を埋める Ni は不足した状態にある。雰囲気によって液相のぬれの状態が非常に異なるならば、TiC 粉末のスケルトンの間から Ni が流出してしまうことも考えられる。しかし Ni の TiC に対する接触角は真空中で 32°, He 中で 30° である [12] から真空中とアルゴン中で極端な差があるとは考えられない。30% Ni の場合アルゴン中のホットプレスも真空中の場合に匹敵する性能を持つことを考え合わせると、これは接触角のほかに TiC 粒子の酸化、あるいは吸着された気体の影響等焼結を支配する諸因子に関する基礎的な研究が更に進められない限り明瞭な説明を与えることはできない。30% Ni の場合顕微鏡組織を比較するとアルゴン中でホットプレスしたものは僅かに空孔が多い。このようなことも一つの原因と考えられる。いずれにしても真空中のホットプレスがアルゴン雰囲気で行なった場合にまさっていることは明らかである。

TiC-Ni 状態図 [13] [14] からは 1270°C 附近で液相が出現することが判るが、これは TiC-Ni の焼結過程の研究 [15] によっても 30% Ni の場合は 1300°C 附近であることが認められた。ホットプレス中押出される液相が最も低い温度で液相の現われる組成のものか、または共晶点に近い組成のものであることが考えられる。このためにホットプレス中に押出されて黒鉛型の縁に固まった小塊を分析した結果は Ni 69.7% を含んでいた。従って押出される成分は TiC の一部を固溶した液相の Ni で、これに TiC 粒子を捲込んでいるものと考えられる。このことは 1300°C 附近から 1500°C に達する時間が極めて短いことから当然予想される。押出される Ni の量は温度、圧力等より黒鉛型の精度が最も大きく影響する。極端な場合には混合された Ni の 40% が押出されることさえある。このようなことから大きな部品をホットプレスで製造することは局所的な成分の変化を生じ困難である。これに対する一方法として、あらかじめ冷間プレスしたものを黒鉛型中に入れてホットプレスにより一体化する方法を考えた。径 12 mm の円筒状の圧粉体を 2 個冷間プレスによって作り、同じく径 12 mm の円筒状の黒鉛型に詰めてホットプレスした結果 2 個の圧粉体は完全に一体化した。これは顕微鏡組織にもその接目は認められなかった。この方法によるとホ

ットプレス中の収縮量も少なく、粉末はあらかじめプレスされているから比較的小さい圧力を加えるだけで良い。

普通の冷間プレス-真空焼結によって製造したサーメットとホットプレスによって製造したサーメットを分析によって比較すると、真空焼結の場合の方が Ni の減量は少なく、遊離炭素はホットプレスにより製造したものに多く含まれていた。これは黒鉛型からはいることが多いためであろう。

総 括

TiC-Ni サーメットのホットプレスによる製造法を研究した結果、

1. ホットプレスの雰囲気は真空が最も適している。
2. 30% Ni に近い組成のものが最もホットプレスしやすく、50% Ni 以上の組成のものはホットプレスには不適當である。
3. この様な条件に対し優れた機械的強度のサーメットの得られるホットプレスの条件は、大体温度 1350~1450°C, 圧力 50~100 kg/cm², 時間 5~10 min である。
4. 優れた機械的強度は微細な TiC 粒子が分離して分布している組織に対応する。
5. TiC 粒子は、ホットプレス温度および時間を増すと著しく成長する。

等の結論が得られた。

1959 年 11 月 8 日, 材料部

参 考 文 献

- [1] S. L. Hoyt: *Trans. AIME*, **89**, (1930), 9.
- [2] C. G. Goetzel: *Treatise on Powder Metallurgy* Vol. I, Interscience Pub. Inc., New York, (1950), 465; Vol. II, 106.
- [3] R. Kieffer und W. Hotop: *Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe*, Springer-Verlag, Berlin, (1948), 140; 283.
- [4] E. W. Engle: *Cemented Carbides*, in J. Wulff, *Powder Metallurgy*, A. S. M., Cleveland, (1942), 436.
- [5] *JIS, H 5501* (1953).
- [6] 仁木, 小原, 田尻: (未発表).
- [7] J. Gurland and P. Bardzil: *Trans. AIME*, **203**, (1955), 311.
- [8] N. M. Parikh: *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, (1957), 335.
- [9] H. Pfan und W. Rix: *Z. Metallkunde*, **43**, (1952), 440.
- [10] L. P. Skoulick and C. G. Goetzel: *Symposium on Metallic Materials above 1800°F, ASTM*, (1955), 103.
- [11] J. M. Dallavalle: *Micrometrics*, Pitman Pub. Corp., New York, (1948), 123.
- [12] M. Humenik, Jr. and N. M. Parikh: *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, (1956), 60.
- [13] E. R. Stover and J. Wulff: *WADC Technical Report* 54-212.
- [14] R. Steinitz: *J. Metals*, **5**, (1953), 891.
- [15] 仁木, 小原, 田尻: 日本金属学会 第 44 回大会 (1959) に発表.

Abstract

E. Niki, S. Kohara and M. Tajiri, *Hot Pressing of Titanium Carbide-Nickel Cermet*.
Effects of various factors on the properties of titanium carbide-nickel cermet in hot pressing were

investigated. An apparatus for hot pressing of cermet was designed as to make specimens in various conditions. Mixed powder of titanium carbide and nickel was pressed in a graphite mold which was heated externally by high frequency induction. The hot pressing conditions were varied in the following range: temperature, 1450 to 1750°C: pressure, 10 to 260 kg/cm²: time interval, 5 to 40 min. Compositions used were 10 to 50% Ni and atmosphere was in vacuum or in argon.

The transverse rupture strength decreases with hot pressing temperature and time, but hardness conversely increases with temperature and time. These changes in properties of cermet correspond to the grain growth of titanium carbide particles in cermet. Both transverse rupture strength and hardness of cermets hot pressed in argon are inferior to those hot pressed in vacuum.