

炭化物粒子分散強化チタンの抵抗焼結 (1)

—物理的・機械的性質と組織—

Resistance Sintering of Titanium Reinforced with Dispersed Carbide Particles (1)

—Physical and mechanical properties and microstructures—

明智 清明*・原 善四郎*

Kiyooki AKECHI and Zenshiro HARA

1. はじめに

高速度鋼や硬質合金では高融点硬質炭化物微粒子が金属マトリックス中に分散して強化の役目を果たしている。Ti に炭化物粒子を分散させた合金は、われわれの知る範囲では、Ti-ZrC^(1,2)、-HfC⁽¹⁾、-TiC⁽¹⁾、-SiC⁽²⁾、-WC^(2,3)系などが耐摩耗材として研究されているだけである。

本報では炭化物粒子として市販の SiC, TiC, WC の3種類を用いて粒子分散強化 Ti の抵抗焼結法による作製を試みた。

2. 実験方法

用いた Ti 粉は前報⁽⁴⁾と同様-350メッシュ水素化物分解 Ti 粉である。

分散粒子として使用した SiC 粒子の平均直径は7μm, TiC 粒子は2μm, WC 粒子は0.8μmで、純度はいずれも99%以上である。各炭化物の主な物理的性質⁽⁵⁾を Table 1 に示す。

炭化物粒子の体積比 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 50 vol% の試片の作製を試みた。

他の主な実験条件・方法等は前報⁽⁴⁾とほぼ同様である。

3. 結果および考察

SiC 添加の場合には、20vol%以上の、また TiC, WC 添加の場合には30vol%以上の抵抗焼結体は、金型から

取り出されたときにすでに割れており健全な試片はできなかった。これは、炭化物が塊状に偏在していること (Photo. 1 参照) による局部的通電や、Ti と炭化物との反応などが原因と考えられる。

Ti-炭化物系抵抗焼結体の密度比、引張強さ、伸び、硬さ、電気抵抗におよぼす炭化物粒子体積比の影響を Fig. 1 に示す。Ti-SiC 系では炭化物添加による密度比の変化はほとんどないが、Ti-TiC および Ti-WC 系では炭化物体積比増大とともに密度比は低下する。また、炭化物体積比の増大とともに、いずれの系においても、伸びは低下し、硬さと電気抵抗は増大する。一方、引張強さは炭化物体積比 2 vol% までは増大し、それ以上の炭化物添加によって低下する。

Ti-TiC および Ti-WC 系における炭化物体積比増大による密度比低下の原因はつぎのように考えられる。TiC と WC の電気抵抗率は Ti よりも低い (Table 1) ので、圧粉体中の TiC あるいは WC 粒子部分を優先的に通電、発熱するが、炭化物体積比が多くなるほど純 Ti の場合に比して試片全体の塑性変形がしにくくなり密度比を低下させると考えられる。

Ti-SiC 系の場合には、SiC の電気抵抗は Ti にくらべるとはるかに高い (Table 1) ので、焼結初・中期では Ti マトリックス部分を通電、発熱するため、Ti マ

Table 1 Physical properties of various carbides and titanium.

	Density (g/cm ³)	Melting point (°C)	Electrical resistivity (μΩ·cm)	Temperature coefficient of electrical resistivity (°C ⁻¹ ·10 ³)	Coefficient of expansion (°C ⁻¹ ·10 ⁶)
SiC	3.2	2720	>0.13×10 ⁶ (25°C) >0.05×10 ⁶ (1000°C)	0.262 (900~1500°C)	5.68 ±0.11 (100~2400°C)
TiC	4.9	3147 ±50	52.5 (20°C)	1.16 (300~2000°C)	7.74 ±0.12 (12~240°C)
WC	15.7	2827 ±40	19.2 (20°C)	0.495 (20~1500°C)	3.84 (22~400°C)
Ti	4.5	1680 ±4	60~65* (20°C) 150~170 (900~1600°C)	4.1 (20~700°C)	8.9~11 (20~1500°C)

* values of resistance-sintered dehydrated titanium powder compacts.

研究速報

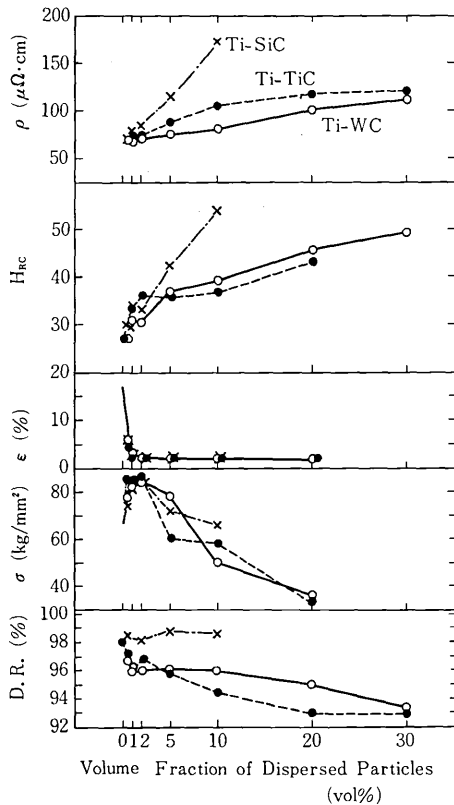
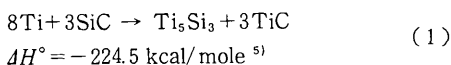


Fig. 1 Dependence of density ratio (D.R.), tensile strength (σ), elongation (ϵ), hardness-Rockwell C scale (H_{RC}) and electrical resistivity (ρ) on volume fraction of SiC, TiC and WC particles in three carbide-Ti systems

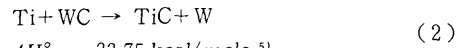
トリックス自体の塑性変形は、純 Ti の場合とほぼ同様であると考えられ密度比の低下が生じなかったものと思われる。また、TiC, WC 添加の場合の Ti-C, Ti-W 系の状態図⁶⁾の Ti 側では包晶反応であるのに反して、Ti-SiC 系の場合の Ti-Si 系状態図⁶⁾によれば、後述のように Ti-SiC 間の反応によって生成した化合物 Ti_5Si_3 は Ti と共晶反応を起こし、その共晶温度 (1330°C) が Ti の融点よりも 300°C 以上も低いため、抵抗焼結後期に液相の発生によって緻密化を促進させる効果も大きいと考えられる。

しかし、いずれの炭化物添加の場合にも比較的高い密度比 (>93%) である理由の一つとして、炭化物と Ti との反応による生成熱の影響を挙げることができる。

たとえば、Ti-SiC 系に関しては、



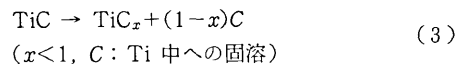
Ti-WC 系に関しては、



$$\Delta H^\circ = -33.75 \text{ kcal/mole}^{5)}$$

という反応が考えられる。上記の反応式の生成熱とそれにもとづく試片温度の上昇を概算すると、つぎのようになる。炭化物粒子体積比 $x \text{ vol}\%$ で、添加した全炭化物のうち $y\%$ が上式の反応をしたと仮定すると、Ti-SiC 系の場合 $\sim 0.1xy^\circ\text{C}$ 、Ti-WC 系の場合 $\sim 0.5xy^\circ\text{C}$ 試片温度が上昇することになる。したがって Ti-炭化物境界での局所的な温度上昇は極めて大きいと考えられ、それにもとづく緻密化の効果は少ないと思われる (なお、次報⁷⁾の入力値から焼結体の到達温度を推定する⁸⁾といずれも 1600°C から Ti の融点——固・液混合相——の範囲であり、このような温度では Ti と炭化物の反応^{1),2)}、炭化物の分解^{9),10)}が生じると報告されている。

炭化物体積比の増大とともに電気抵抗が上昇することに関して検討する。各炭化物の電気抵抗率は Table 1 に示すように、Ti に比して、SiC は著しく高く、TiC と WC は低い。SiC 添加材の電気抵抗は、SiC 体積比に相応した電気抵抗上昇をはるかに上回る値を示している。また、TiC, WC 添加材の電気抵抗は、TiC あるいは WC 体積比に相応した電気抵抗低下を示さず、逆に上昇している。一般に Cu-ThO₂ 等の分散強化合金は電気抵抗の上昇を防止ししかも強化の効果を上げることを特徴としている¹¹⁾ので、分散粒子によるマトリックスの弾性的歪にもとづく電気抵抗上昇の寄与はわずかであると考えられる。したがって、Fig. 1 にみられるような炭化物体積比の増大による電気抵抗の上昇は、上述(1), (2)ならびに



のような Ti-炭化物間の反応によって、新たな化合物の生成、TiC の非化学量論的組成 TiC_x への変化、Ti 中への炭化物構成元素 (C, Si, W) の固溶等によるものと考えられる。Ti-TiC 系材の電気抵抗の TiC 体積比による変化が TiC_x の形成と Ti 中への C の固溶による影響をあらわしていると思われる。

炭化物体積比増大にともなう伸びの減少ならびに硬さの上昇に対する理由も上述の電気抵抗の場合と同様に考察することができる。

以上に述べた炭化物粒子と Ti マトリックスとの間の反応層は、Photo. 1, 2 の金属組織、ならびに Photo. 3 ~ 5 の EPMA の X 線像から確認できる。すなわち X 線像から、Ti, Si, C; Ti, C; Ti, W, C の各元素が重なり合って広く分布していること、とくに C が偏りが少なくマトリックス中にも一様に存在していることがわかる。

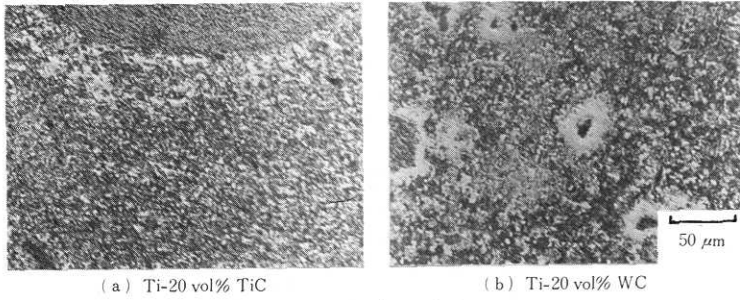


Photo. 1 Examples of maldistribution of dispersed carbide particles.

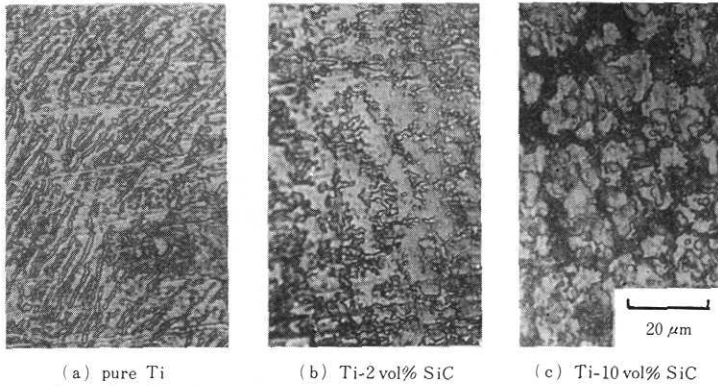


Photo. 2 Microstructures of resistance-sintered Ti-SiC compacts.

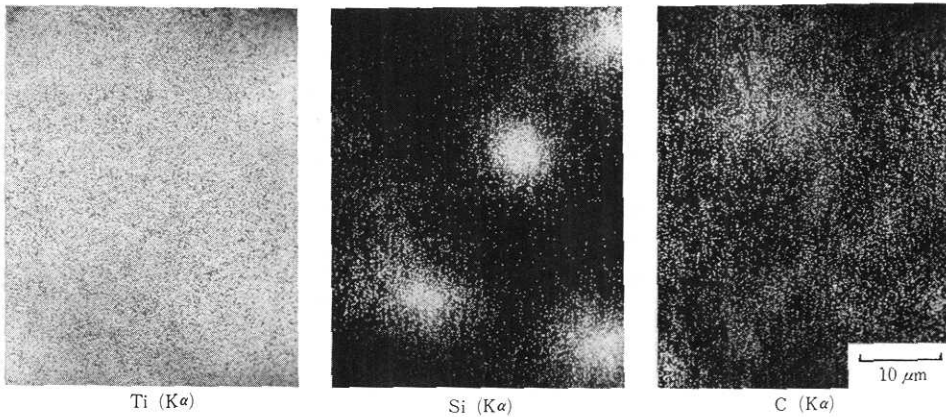


Photo. 3 EPMA X-ray image of Ti, Si and C in a resistance-sintered Ti-2 vol% SiC compact.

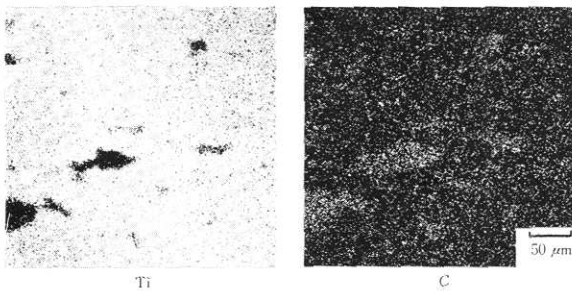


Photo. 4 EPMA X-ray images of Ti and C in a resistance-sintered Ti-5 vol% TiC compact.

前報⁴⁾の Ti-Al₂O₃ 系を含めて、分散粒子体積比の増大による伸びの低下、および硬さと電気抵抗の上昇の程度を比較すると、Al₂O₃>SiC>WC>TiC の順になる(なお炭化物の場合にはいずれも 10 vol%≒8.7~8.8 mol%に相当し、Al₂O₃ の場合には 10 vol%=4.4 mol%に相当する)。このことは、同じ侵入型不純物であっても硬さ等におよぼす効果は C よりも O の方が大きいこと¹²⁾、O の Ti 中への固溶限が Si や C、W にくらべて大きいこと、ならびに使用した分散粒子の直径は、Al₂O₃ が最小であることなどから理解できる。また炭化物中で

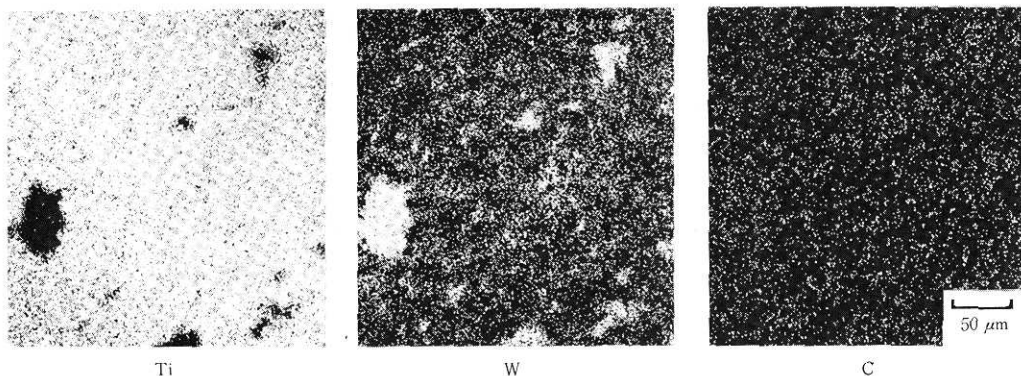


Photo. 5 EPMA X-ray images of Ti, W and C in a resistance-sintered Ti-20 vol% WC compact.

SiC添加の効果が最も大きいのは、前述のように反応生成物 Ti_5Si_3 が Ti と共晶反応し、液相が生じることによってさらに反応が促進されるためと考えられる。

炭化物体積比 2 vol% を越えると引張強さが低下する理由としてはつぎのことが考えられる。第1に、Ti 粉-Ti 粉間に存在する炭化物粒子が 2 vol% 以下ではそれほど大きな偏在がなくほぼ均一に分布している (Photo. 2-(b)) が、2 vol% 以上になると、はなはだしい場合には 100 μm を越える大ききで塊状に偏在しだす (Photo. 1) ことが挙げられる。炭化物自体は室温では脆いという欠点を有しているのを、これを延性のマトリックスでおおう必要があるが、炭化物が偏在している場合にはこの欠点を補うことができない。分散粒子を偏在なく適度に分散させた Co-WC 系の場合には、60 vol% Co-40 vol% WC のときに最大の曲げ強さと引張強さを示すと報告されている¹³⁾。また分散粒子の添加量増加にともなう偏在による強度低下についての報告も多い¹⁴⁾。したがって本研究の Ti-炭化物系においても、もっと細かい Ti 粉を用い炭化物粒子が十分に分散するような混合法を行うならば、より高炭化物体積比の複合材でより高強度材料を作製することも可能と考えられる。第2の理由として、前述の硬さや電気抵抗に関する考察と同様、炭化物体積比の増大にともなう Ti-炭化物間の反応、Ti 中への C, Si, W の固溶によって、かえって材料が脆化したと考えられる。

4. おわりに

Ti-SiC 系, Ti-TiC 系, Ti-WC 系の炭化物粒子分散強化 Ti 合金の抵抗焼結法による作製を試みた結果、つぎのことが明らかとなった。

炭化物体積比の増大とともに、抵抗焼結体の密度比は、Ti-SiC 系ではほとんど変化なく 98% であり、Ti-TiC 系, Ti-WC 系では若干低下した。また炭化物体積比の増大とともに伸びは低下し、硬さと電気抵抗は上昇した。

その傾向は前報⁴⁾の Al_2O_3 粒子添加が最も著しく、ついで $SiC > WC > TiC$ の順であった。引張強さは、いずれの炭化物添加の場合にも 2 vol% のときに最高値 (83~86 kg/mm^2) を示した。

以上の抵抗焼結体の諸性質の変化を、炭化物粒子の分散状態、Ti と炭化物との反応、Ti への炭化物構成元素の固溶等との関連で考察を加えた。

(1979年5月19日受理)

参考文献

- 1) I. N. Frantsevich et al.: Poroshokovaya Metallurgiya, No. 181 (1978), No. 1, 61
- 2) A. I. Bezykornov et al.: ibid., No. 187 (1978), No. 7, 39
- 3) 井形: 日本複合材料学会誌, 3 (1977), 2
- 4) 明智, 原: 生産研究, 31 (1979), 190
- 5) G. V. Samsonov: *Tugoplavkie Soedineniya*, Moskva (1963), 69~136
- 6) A. D. McQuillan and M. K. McQuillan: *Titanium* (Metallurgy of the Rarer Metals-4), Butterworths Scientific Publication, London (1956), 188, 255, 269
- 7) 明智, 原: 生産研究, 投稿中
- 8) 明智, 原: 粉体および粉末冶金, 25 (1978), 193
- 9) R. F. Vojtovich and E. I. Golovko: Poroshokovaya Metallurgiya, No. 183 (1978), No. 3, 55
- 10) G. G. Gnesin et al.: ibid., 76
- 11) J. A. Rogers: Powder Met., 20 (1977), No. 4, 212
- 12) T. M. Mckinley: J. Electrochem. Soc., (Oct. 1956), 564
- 13) C. Nishimatsu and J. Gurland: Trans. ASM, 52 (1960), 469
- 14) たとえば, I. W. Donald: Powder Met., 18 (1975), No. 35, 32