WC-Co 合金の諸性質におよぼす Fe, Ni の影響*

鈴木 寿** 梶山正孝** 梅田高照**

Hisashi Suzuki, Masataka Sugiyama and Takateru Umeda : Impurity Effects of Fe and Ni on Properties of WC-Co Alloys. Two series of WC-Co alloys having constant 10% binder and containing approximately up to 2% Fe and Ni in alloys respectively were vacuum-sintered at 1400°C for 1 hr, carefully controlling the carbon content of each alloy. Using the alloys of the equal carbon content, effects of Fe and Ni on properties of as sintered WC-Co alloys and also of the alloys subsequently annealed at 800°C for up to 30 hr were investigated. The results are as follows. (1) As sintered state: Ni has almost no effect on the mechanical properties but Fe decreases the strength of alloys, indicating the limits of the Fe impurity in cemented carbides to be less than about 0.5%. The lattice constant of the binder phase increases with Fe but decreases with Ni addition. Therefore, the real value of pure WC-Co alloys is estimated to be about 3,550 Å. The magnetic saturation varies ordinally with Fe and Ni. The relation between the above mentioned properties and the carbon content in alloys containing constant Fe or Ni is essentially similar to that of straight WC-Co alloys⁽¹⁾. (2) As low temperature annealed state: No change in hardness is observed but the strength decreases as the annealing time increases. The lattice constant of the binder and magnetic saturation decrease as the carbon content of alloys becomes lower in the two-phase range. Such an annealing effect of alloys containing Fe or Ni is the same as WC-Co alloys already reported⁽²⁾, so that the cause of the annealing effect may also be attributed to the precipitation of W from the binder phase.

(Received March 17, 1964)

I. 緒 言

すでに筆者らは超硬合金の諸性質におよぼす含炭素量の影響、焼結後の低温焼鈍による諸性質の変化などに関する基礎的研究を行ない、超硬合金の強度に対する一見解を提示してきた⁽¹⁾⁽²⁾。他方超硬合金はその製造方法から考えられるように必然的に Fe, Ni などの不純物が混入する可能性があり、とくに Fe は比較的多量に混入するおそれがある。しかしこれらの不純物がどのように合金の性質に影響するかについての報文はまだ見当らず、したがって合金の性質を論ずる上にかんがりの支障を覚える。この理由により本報では既報の結果⁽¹⁾⁽²⁾に基づき、この点を系統的に検討した。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

試料は WC-Co 合金において結合材量が常に 10% 一定となるように、Fe, Ni (粒度 μ 程度のカーボニル粉末) をそれぞれ単独に添加したものである。各添加量の分析値を示すと、Fe は全体の 0.18, 0.70, 1.12, 1.96% (結合材中に

は 18.7, 11.2, 19.6%) と約 2% 以下、Ni は全体の 0.01, 0.43, 0.87, 1.74% (結合材中には 0.1, 4.3, 8.7, 17.4%) と同じく約 2% 以下であり、Fe 添加合金中の Ni 量は分析上痕跡、Ni 添加合金中の Fe 量はいずれも 0.16% であり、この Fe 量はミル工程中止むなく入ったものである。なお焼結条件はいずれの試料も真空中 1400°C × 1 hr とした。

ところで超硬合金の性質は微量の炭素量の変化により著しく変化することが判っている⁽¹⁾ので、本実験の場合も単に Fe, Ni 量だけを変化させたのでは、Fe, Ni の影響を定量的に求めることができないので、Fe, Ni 含有の各試料につき同時に炭素量も種々調整した。すなわち含炭素量一定の条件下で Fe または Ni の影響を検討できるよう試料の焼結調整を行なった。

なお本研究では焼結のままの試料に止らず、さらにこれを低温焼鈍し、これによる性質の変化も Fe, Ni 量との関連において併せて検討した。低温焼鈍は変化量の大きい 800°C⁽²⁾ で真空中で行ない、焼鈍時の有害反応の影響は全く入らないように注意した。そして焼結のままならびに焼鈍後の各試料につき、硬度、抗折力、結合材の格子定数、飽和磁化の相対値、組織などをしらべた。比抵抗は格子定数値などから推定できるのでここではとくに測定しなかつた。

以上のほかたとえば試料の調整法、焼結後の冷却速度、

** 東京大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

* 1964 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 鈴木, 梶山, 梅田: 本誌, 28(1964), 55.

(2) 鈴木, 梶山, 梅田: 本誌, 28(1964), 287.

試料寸法, 測定方法などは既報⁽¹⁾⁽²⁾同様であるので割愛する。

III. 実験結果および考察

1. 焼結状態における諸性質

炭素量が一定の条件下で結果を検討してみると以下のごとくである。まず硬度に対する Fe, Ni の影響はとくに見られないようであり, 比重に対しては Fe 添加により, Fe は Co よりも低比重であるために, 当然低下し, Ni 添加の場合はほとんど変化しない。Fig. 1 (a, b) はそれぞれ抗折力におよぼす Fe, Ni の影響例であるが, これによると Ni は強度に

Fig. 1 Effect of Fe (a) and Ni (b) on transverse rupture strength of as sintered cemented carbide.

ほとんど影響しないが, Fe の増加は強度をかなり低下させる。これより合金中の Fe 量は約 0.5% 以下と極力少なくしない限り強靱な合金はえられないと思われた。Fig. 2 (a, b) は結合材の格子定数の変化である。これによると Fe の増加とともに相対的に格子定数が上昇し, Ni は逆に低下させる。この理由は Fe, Co, Ni の順に原子半径が 1.26 ~ 1.24 Å と, また 2 価のイオン半径も Fe → Ni と漸減することおよび Co の面心域は 800°C で Fe は 20% まで, Ni の場合は全域に亘っていることから容易に理解できると思う。故に WC-Co 合金の結合材の格子定数は, 普通不純物としての Ni 量は極めて少ないから, 主として含炭素量と不純物の Fe 量とによって定ると考えられる。すなわち WC-Co 合金の含炭素量が, 2 相域範囲における最大量以上であれば, ほぼ 3.550 Å であるといえる。したがって高炭素合金の格子定数がこの値以上であれば, 不純物としての

Fe 量が多い合金であると判断され, その値から逆に Fe 量の推定も可能である。既報の格子定数 3.555 Å⁽¹⁾⁽²⁾ は上記

Fig. 2 Effect of Fe (a) and Ni (b) on lattice constant of binder phase of as sintered cemented carbide.

の値に較べるとやや高いが, その理由は含鉄量が 0.4~0.5% と多かつたことによる。Fig. 3 (a, b) は飽和磁化の相対値で, これは Fe の増加とともに増昇し, Ni の増加とともに低下する。この結果は Co に Fe および Ni を加えるとそれぞれボア磁子数が増加および減少する⁽³⁾ことから説明できよう。

含炭素量一定の条件下で, Fe, Ni 量に着目してのべると以上の通りであるが, Fe および Ni 量一定の条件下で含炭素量に関してのべれば, 炭素量が増加するほど, 硬度, 比重は低下し, 抗折力は炭素量 6.20% (2 相域合金中では max) で最大, 格子定数は低下, 飽和磁化は増昇しており, これらの傾向は既報⁽¹⁾の WC-Co 単純合金と全く同様であ

Fig. 3 Effect of Fe (a) and Ni (b) on relative magnetic saturation of as sintered cemented carbide.

(3) R.M. Bozorth: Ferromagnetism, (1951), 195, 279.

Fig. 4 Effect of annealing time on transverse-rupture strength of cemented carbide containing Fe (a) and Ni (b) respectively. Annealing temperature, 800°C.

つた すなわち Fe, Ni を含有する合金においても 諸性質と含炭素量との関係は単純合金の場合と同様であることが判る 以下に掲げる各図もそうであるが, 諸量と炭素量との関係で示しているのは, この種の実験においても炭素量の重要性を明示する必要があると考えたからである.

2. 焼結後の低温焼鈍による性質変化

800°Cにおいて30 hr までの焼鈍を行なつたが, まず合金の硬度は各含炭素量の各 Fe(Ni) 含有の試料につき変化のないことが判つた. 抗折力の変化例を Fe および Ni 含有の2相合金について例示すると Fig 4(a, b)の通りである.

Fig. 5 Effect of annealing time on lattice constant of binder phase of cemented carbide containing Fe(a, b, c) and Ni(d, e, f) a, b and c corresponds to various carbon content of WC in alloys containing Fe, d, e and f, in alloys containing Ni respectively. Annealing temperature, 800°C

Fig. 6 Effect of annealing time on relative magnetic saturation of alloys containing Fe a, b and c corresponds to various carbon content of WC in the alloys respectively. Annealing temperature, 800°C.

また結合材の格子定数の変化は Fig. 5 の各図に掲げ、飽和磁化の相対値の変化例は Fe の場合につき Fig. 6(a, b, c) に示した。

所定の炭素量および所定の Fe(Ni) 量において、これら焼鈍の結果をまとめると硬度変化は認められないが、抗折力は低下し、格子定数および飽和磁化は低炭素合金程低下する。Ni 含有の低炭素合金の結合材の格子定数の変化は、とくに Ni 量が多い場合にその変化が緩慢であることを認めたが、この理由は検討中である。他方炭素量のみを一定とすれば、たとえば Fe が多いほど抗折力は相対的に低下し、格子定数、飽和磁化などは相対的に高値を示すことは (A) の結果から予想できるところである。つぎに焼鈍による上記のごとき性質の変化であるが、傾向は既報⁽²⁾の WC-Co 単純合金の場合と同様である。したがって Fe, Ni は WC-Co 合金の焼鈍による性質変化に本質的な影響を与えないといえる。よってこの場合も変化の原因は、結合材中の W が焼鈍中に析出を生じ、結合材中の W 濃度が初期濃度のいかにらず、2 相域合金中含炭素量がほぼ最大である場合の最小 W 濃度 (平衡濃度) まで低下することにあると考えられる。この最小 W 濃度は本実験では Fe, Ni の影響を受けて単純合金の場合とは厳密には相違すると思うが、Fe, Co, Ni は類似元素であるから Co-W-C 合金 (結合材の組成) にさらに Fe(Ni) が添加されても W の固溶量はあまり変わらないであろうとすると、Fe(Ni) 入り合金の場合も単純合金における 2~3% W とほぼ同程度と思われる。

つぎに飽和磁化の変化については、既報⁽²⁾で略述したのでここでまとめることにしたい。急冷試料ならば焼鈍により一般に飽和磁化は増昇するのであるが、徐冷試料では図示のごとく低下するかまたはほぼ不変である。これは含炭素量によるもので低下する場合は低炭素合金に限っており、低下することに対しては本報で示したように Fe, Ni, その他後報で詳述する予定である Ti, Ta などはこれに影響しない。低炭素合金ほど焼鈍時の W の析出量が多いので、上記の現象は一見矛盾するようであるが、これは W の析出するときの析出物の種類とその性質によるとと思われる。これについては超硬合金の低温焼鈍脆化現象と関連させ

て改めて報告する。急冷試料の飽和磁化を上昇させる析出物は徐冷試料とは異なり WC であろうと推定している。

顕微鏡組織をしらべた結果は、Fe, Ni 量の増加とともにやや粗粒となる外はほとんどその影響が認められなかった。焼鈍による組織変化⁽²⁾についてはとくに結合材の組織に注目して調べたが、微粒組織であつたために低炭素合金の場合も電顕組織においてこれを十分判別することができなかった。しかし低炭素合金の結合材の耐酸性は焼鈍により著減し、結合材の W 濃度が減少したことを裏書きした。なお Fe, Ni の添加は 2 相域範囲の位置およびその巾に対しわずかに影響することを認めたが、この点は本実験の目的でないのとくにのべないことにする。

IV. 総 括

WC-Co 合金において、結合材量を 10% 一定として、Fe および Ni を約 2% 以下単独に添加し、同時に含炭素も十分調節した試料を用いて Fe, Ni の超硬合金の諸性質におよぼす影響をしらべた。焼結状態ならびにこれを低温焼鈍した状態において検討しおよそ以下の諸結果をえた。

(1) 焼結のままの性質はつぎのようである。WC-Co 合金の機械的性質に対し Ni はほとんど影響しないが、Fe は有害で許容限界は約 0.5% 以下であろう。結合材の格子定数は Fe により増加し、Ni により減少することが判り、これより純 WC-Co 合金の結合材の格子定数はほぼ $3.550 \text{ \AA}$ と推定された。飽和磁化は Fe により増昇し、Ni により低下する。同一 Fe(Ni) 含有合金における諸性質と含炭素量との関係は WC-Co 合金の場合と同じ傾向を示す。

(2) 焼結後の低温焼鈍による性質変化はつぎのようである。低温焼鈍により硬度は不変であるが抗折力は低下する。格子定数、飽和磁化は高炭素合金においてほとんど不変であるが、低炭素合金ほど変化を受け易くいずれも低下する。故に Fe(Ni) 含有合金におけるこのような性質変化も WC-Co 合金の場合と本質的に同じである。したがってこの場合も低炭素合金ほど結合材中に多量に含まれる W が焼鈍中に析出し、最終的には単純合金の場合と同等の 2~3% W の平衡結合材組成に変化すると考えられる。