少量の TaC を添加した WC-TaC-10% Co 合金の 性 質 に つ い て*

梶山正孝** 鈴木 寿** 山本孝春***
原 昭夫** 北野 均**

Masataka Sugiyama, Hisashi Suzuki, Takaharu Yamamoto, Akio Hara and Hitoshi Kitano : Consideration on Some Properties of Sintered WC-Co Alloys Containing a Small Amount of TaC. WC-TaC-10% Co alloys containing 0.5, 1.0, 3.0% TaC (added in the form of a mixed carbide) and having various carbon contents were vacuum-sintered at 1375°C for 2 hr. The particle size of the WC powder used was controlled to obtain an approximately same grain size of carbides in the sintered alloys. Some properties of the as-sintered alloys and the effect of low-temperature annealing (at 800°C up to 50 hr) on them were studied as a function of the TaC and carbon contents, using the experimental method as used in previous investigations^{(1)~(4)}.

The main results are as follows: (1) The relations^{(1)~(4)} recently obtained by the authors on sintered WC-Co straight alloys, namely, that the properties of two phase alloys are remarkably influenced by their carbon contents and also by low temperature annealing when the carbon contents are lower, are substantially maintained in the alloys containing TaC. (2) The composition of binder phase, width and position in the two phase range (a γ + TaC + WC three phase range) of the WC-TaC-10% Co alloys do not change by the addition of TaC. (3) The alloys containing TaC are higher in hardness than the straight alloys, but the strength scarcely decreases. (4) The aging rate at a low temperature is retarded in the alloys containing TaC.

(Received April 26, 1965)

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

*** 住友電工伊丹研究部 (Sumitomo Electric Industries Ltd., Itami, Hyogo Prefecture, Japan)

* 1964 年 10 月本会富山大会に発表

I. 緒 言

単純な WC-Co 超硬合金に関する既報^{(1)~(3)}の結果によると、(7+WC)の2相合金であつても含有炭素量の微量変化により、結合相中のW量が大巾に変化し、これより合金の性質が著しく変化すること、さらに焼結後超硬合金を低温焼鈍すると、低炭素合金ほど結合相中のWの析出量が多く、これによつてまた著しく諸性質が変化することがわかつてゐる。そして超硬合金の時効機構については引続き詳しく報告⁽⁴⁾してきた。

ところで TaC 入りの WC-TaC-Co 合金は、従来もつと多く用いられてきた WC-Co, WC-TiC-Co, WC-TiC-Ta(Nb)C-Co など 3 系の合金に加え、最近ではわが国においても重要な合金種として注目され、その応用も開けようとしている。これは WC-TiC-TaC-Co 合金の場合も同様 TaC 添加により、結果的に超硬合金の強靱性、切削性などが改良されるためである^{(5)~(7)}。しかし何故に TaC 添加が合金の諸性質を改良するのであろうかの理由になると、現状ではまだ何らの手がかりもつかめていないようである。

よつて本報では TiC を含まず比較的 TaC 量の少ないなるべく単純系に近い TaC 入り合金 (0.5~3.0% TaC 含有) に注目し、前報^{(1)~(3)}と同様な研究方法を用い、焼結状態ならびに低温焼鈍状態における諸性質を出来る限り定量的に計測するとともに、この結果と単純合金の結果⁽¹⁾⁽²⁾とを比較することにより、超硬合金中での TaC の役割についても検討することにした。TaC の役割については主として超硬合金の結合相の組成、構造などの面から解明の糸口を見出そうとした。この結果種々の結論を得たが、たとえば TaC は少なくとも結合相の性質に対しては影響をおよぼさないで、その効果は必然的に他に求めるべきであるとの重要な結論も導けた。

II. 試 料 お よ び 実 験 方 法

試料中の TaC 量を 0.5, 1.0, 3.0 wt% の 3 通りに変化 (ミッシュカーバイドの形で添加) させ、各 TaC 含有の試料ごとに既報^{(1)~(3)}同様合金中の炭素量を種々厳密に調整し、結局 3 系列の試料を作成した。いずれの試料も結合相量を 10 wt% 一定とし、1375°C×2 hr の真空焼結を行なつた。合金中の WC 粒度は TaC 量が多いほど、そのままでは微粒となり、それは主として機械的性質に影響をおよぼす。それ故ここでは原料 WC 粉末の粒度調整をあらかじめ行

なつておき、合金中の WC 粒度が TaC 量が変わつても変化しないようにし、さらに既報⁽¹⁾⁽²⁾の単純合金の粒度とほぼ等しいものとした。焼結後低温焼鈍をほどこす試料については、800°C で 50 hr までの各時間真空中の焼鈍を行なつた。焼鈍温度として 800°C を選んだのは、性質の変化がこの温度でもつとも著しいことが判つてゐる⁽²⁾からである。

以上の各試料につき硬度、抗折力、比重、結合相の格子定数、飽和磁化、顕微鏡組織などを調べ、その結果から TaC 添加の影響も考察した。それには各 TaC 含有合金の諸性質をすべて含炭素量との関係においてまず整理し、つぎにこの結果を単純合金の結果と比較する方法をとつた。何故本研究においてこのような方法を採用したかは、すでにふれたとおりであり、また既報⁽³⁾でのべた超硬合金の性質におよぼす Fe, Ni の影響の場合とも全く同様であり、要は結果の定量化が目的である。

III. 実 験 結 果 お よ び 考 察

1. 焼 結 の ま ま の 性 質

まず硬度測定の結果を含有炭素量ならびに TaC 添加量との関係において Fig. 1 に示す。図中の破線は単純合金

Fig. 1 Effect of TaC addition and of carbon content of carbides on hardness of WC-TaC-10% Co alloys sintered at 1375°C for 2 hr. Dotted line shows that of straight WC-10% Co alloy. The boundary between two and three phase range in WC-TaC-10% Co alloy is shown.

の場合であり、参考のため併示した。ここに硬度が含有炭素量の増加とともに直線的に低下するのは、単純合金と同様な傾向であるが、TaC 添加合金の硬度は、単純合金に比べて相対的にかなり高い。このことはすでに述べたように試料は粒度調整済みであるから、TaC 入り合金の硬度上昇についてはそこに何らかの機構があるとまず考えられる。なお図中の相界は以下の図においても同様であるが、後でのべる格子定数、飽和磁化の測定値などから定めたものである。

抗折力の測定結果を Fig. 2 に示した。これによると 0.5~1.0% 程度の TaC を添加しても、最大強度は単純合金とほぼ同等であり⁽¹⁾、したがつて TaC の微量添加はとく

- (1) 鈴木, 梶山, 梅田: 本誌, **28**(1964), 55.
- (2) 鈴木, 梶山, 梅田: 本誌, **28**(1964), 287.
- (3) 鈴木, 梶山, 梅田: 本誌, **28**(1964), 577.
- (4) 鈴木, 梶山, 梅田: 本誌, **29**(1965), 467.
- (5) V. Dufek and J. Likš: *Hútníká Listy*, **14** (9) (1959), 791.
- (6) M. Petrdlik and V. Dufek: *Neue Hütte*, **3**(8) (1958), 483.
- (7) M. Petrdlik: *SNTL Techn. Dig.*, Prague, **7**(1959), 404.

に合金の強度に悪影響をおよぼさないと解される。また同一 TaC 量の合金について考えれば、いずれも 6.17% C 前後

Fig. 2 Effect of TaC addition and of carbon content of carbides on transverse-rupture strength of the alloys.

の含有量で最大抗折力を示す。本試料と結合相量が等量の 10% Co 単純合金において最大強度を示す炭素量は、6.15～6.18% であるから⁽¹⁾ TaC 添加を行なつても、また TaC 量が本実験内で変化しても、最高強度を示す炭素量の位置は単純合金と何ら変りがないことがわかる。以下にのべる結合相の格子定数などの測定結果によると、TaC 入り合金の 2 相域 (実は γ , TaC, WC の 3 相域となるが、単純合金の 2 相域に対応するので便宜上ここでは 2 相域とよぶ) の位置および巾は、単純合金に比べてとくに変化がないことが判明するので、結局 TaC 入り合金の場合も最大強度を与える炭素量の位置は、やはり 2 相域中ほぼ炭素量が最大となる組成位置をとり、単純合金と全く同様といえる。しかし遊離炭素を生ずる高炭素側合金の強度の低下は単純合金の場合とは異なつて著しい。この理由は目下不明である。

さて前述の硬度と強度の結果を比較すると、TaC を含む合金の強度は、単純合金とほぼ同等であり、しかも高硬度となるから耐摩耗、強靱工具などにおいて TaC がすぐれた効果を示すとされる^{(5)~(7)} ことが一応は実験的に立証出来たかと思われる。

Fig. 3 は比重測定の結果である。硬度の変化と同じ傾向を示し、炭素量の増加とともに低下する。この図で TaC 添加量増加にしたがい比重が下るのは WC の比重 15.6 に比し TaC の比重が 14.5 と低いためであろう。

Fig. 4 および Fig. 5 (a, b) にはそれぞれ結合相の格子定数および合金の飽和磁化が含有炭素量ならびに TaC 添加量によつてどのように変化するかを示した。これらの図によれば、TaC 添加量はそれらの性質にとくに影響を与えていないようである。この点についてはつぎのように考えられる。Photo. 1 に示す各試料の組織例 (高炭素側合金) において、0.5% TaC の試料ですでに TaC が析出しており、

したがつて TaC 0.5% 以上では結合相の組成に異同を生じないために、上記の結果が得られたものと思われる。格

Fig. 3 Effect of TaC addition and of carbon content of carbides on density of the alloys.

Fig. 4 Effect of TaC addition and of carbon content of carbides on lattice constant of binder phase in the alloys.

Fig. 5 (a, b) Effect of TaC addition and of carbon content of carbides on absolute (a) and relative (b) magnetic saturation of the alloys.

子定数の変化および飽和磁化の変化から 2 相域の範囲を求めると、およそ 6.03～6.22% C の間にあり、単純合金のそれと全くよく一致する。またその巾も変化していない。

つぎに結合相の格子定数値であるが、それぞれ平滑とな

る γ 相出現域と遊離炭素出現域とにおける値および曲線の形状は、単純合金⁽¹⁾⁽²⁾と比べこれも何ら変化のないことが

と思う。

焼鈍による比重変化は認められなかったので、つぎに格

Photo. 1 Microstructures of WC-TaC-10% Co alloys vacuum-sintered at 1375°C for 2 hr. and situated in two phase range. Carbon content of carbides and also TaC content in alloys are shown. ($\times 1000$)

わかる (格子定数の値は不純物の影響⁽³⁾がないとすれば γ 側の合金で $3.573 \sim 3.574 \text{ \AA}$, C 側の合金で $3.550 \text{ \AA}$). このことは Ta 原子が、既存の W 原子と置換して結合相中にならずに固溶するとしても結果として W 原子のみの場合と同一であることを示す。

さらにいえば TaC を添加しても結合相の性質にはまず影響のないことを示すもので、このことは飽和磁化の測定値に徴しても明らかである。超硬合金におよぼす TaC 添加の効果を考えるには、それぞれ結合相、炭化物、結合相と炭化物との界面におよぼす TaC の影響および分散して存在する TaC そのものの役割をすべて分離して考察する必要があるが、以上の結果は少なくとも結合相の立場からはその効果は説明しにくいことを示す。一見意外な結果であるが、今後の研究指針としてはきわめて重要な結論である。事実著者らの最近の研究によると、TaC の結合相中への固溶量は極微であることが判りつつあるので、影響を受けるのは炭化物あるいは結合相と炭化物との界面であろうと推定される。さらに分散して存在する TaC の役割も考慮に入れば、TaC 添加により硬度が上昇し抗折力が低下しない理由も次第に明らかになるであろう。

2. 焼結後の低温焼鈍による合金の性質変化

2 相合金に属する高炭素および低炭素の TaC 入り合金について、いずれも 800°C で各時間焼鈍を行なった結果を以下に述べる。まず Fig. 6 は TaC 0.5 および 1.0% の合金の硬度におよぼす焼鈍の影響例であり、単純合金の場合⁽²⁾と同様変化が認められない。Fig. 7 に掲げる TaC 0.5 および 1.0% の場合の抗折力変化は焼鈍時間とともにいずれも抗折力が低下する。Fig. 4 に示した格子定数の値から見ても判るように、低炭素合金ほど結合相中の W 量が多く、WC-Co 単純合金におけると同様低炭素合金ほど低温焼鈍による結合相の析出硬化量も多くなり、したがって低炭素合金ほど強度の低下が大きくなるわけである。また低温焼鈍による強度低下の傾向は、TaC 添加量によつてはとくに変わらないようである。これは TaC 0.5% 以上で結合相の組成が一定とした既述の結果からみて、むしろ当然

Fig. 6 Effect of isothermal annealing at 800°C on hardness of WC-TaC-10% Co alloys containing 0.5% TaC (a) and 1.0% TaC (b). Carbon content of each alloy is shown in the figure.

Fig. 7 Effect of isothermal annealing at 800°C on transverse-rupture strength of WC-TaC-10% Co alloys containing 0.5% TaC (a) and 1.0% TaC (b).

子定数の変化を Fig. 8 に掲げる。TaC 0.5 および 3.0% の例を掲げたが、これを単純合金と比較すれば、時効速度

Fig. 8 Effect of isothermal annealing at 800°C on lattice constant of binder phase in WC-TaC-10% Co alloys containing 0.5% TaC (a) and 3.0% TaC (b).

Fig. 9 Effect of isothermal annealing at 800°C on magnetic saturation of WC-TaC-10% Co alloys containing 0.5% TaC (a) and 3.0% TaC (b).

が TaC 添加により低下する以外は、いずれも焼鈍時間とともに低下し同一の傾向である。前者については、低炭素の単純合金（普通粒度 1.5~2.0 μ ）が約 20 hr の焼鈍でその格子定数が高炭素合金の値にまで低下するが、TaC 入り合金は 50 hr の焼鈍後も十分に低下しきっていない。これ

より TaC には超硬合金の耐熱性を高める効果もあることがわかる。

Fig. 9 は TaC 0.5 および 3.0% の合金について飽和磁化に対する焼鈍の影響例であり、低炭素合金ほどその影響を受けやすく低下量の大きいことを示す。この傾向は単純合金の場合⁽³⁾も同様であつた。理由はすでに報告した⁽⁴⁾とおりであり、要するに Co_3W 系の析出物（ここでは $\text{Co}_3\text{W}_x\text{Ta}_{1-x}$, $x \approx 1$ ）が非磁性またはこれに近いものであること、この化合物形成のために結合相の Co が消費されるためである。

以上の諸結果を総括すると、TaC 添加の合金においても単純合金と同じく、低温焼鈍により低炭素合金ほど結合相中の W が $\text{Co}_3\text{W}_x\text{Ta}_{1-x}$ の形で析出し、これにより合金の強度、飽和磁化、結合相の格子定数などが低下するなどの現象のあることが明らかとなる。ただし TaC は時効速度を低下させる。

IV. 総 括

0.5~3.0% と比較的少量の TaC を添加したほぼ等粒の超硬合金を調整し、焼結のままならびに低温焼鈍後の諸性質を測定するとともに、この結果を同じくほぼ等粒の単純合金の結果⁽¹⁾⁽²⁾と比較することにより、TaC の超硬合金中における役割についてもその一端を探索しようとした。以下は得られた結果の概要である。

(1) TaC 添加を行なつた合金の性質と含炭素量との関係、TaC 入り合金の低温焼鈍による性質変化などは、すでに報告した単純合金の場合と本質的に同様と考えられる。

(2) 結合相の組成は、結合相の格子定数、合金の飽和磁化などからして、TaC を 0.5% 以上と多量に添加しても変化のないことがわかつた。すなわち少なくとも結合相の組成、性状などの観点からは、超硬合金中ではたす TaC の役割は説明することができないと考えられた。

(3) TaC を添加しても 2 相域の範囲および巾は WC-Co 単純合金と何ら変化がない。

(4) TaC を少量添加した合金は、単純合金と比べて高硬度となるが、強度はほとんど低下しない。この理由は十分明らかでない。

(5) TaC 添加は合金の時効速度を低下させるので、TaC 入り合金は単純合金よりも高温の性質が安定と考えられる（粒度がほぼ等しいという条件下で）。