WC-Co 超硬合金における時効現象について*

鈴木 寿** 梶山正孝** 梅田高照**

Hisashi Suzuki, Masataka Sugiyama and Takateru Umeda : Aging Mechanism of Sintered WC-Co Hard Metals. Properties of two phase WC-Co alloys are not identical but vary remarkably. This is due to the fact that the tungsten content of the binder phase varies extremely from 2~3% min to 9~10% max in the two phase range with a very small variation of the carbon content in the alloys. Moreover, properties of the two phase alloys, when their carbon contents are lower, vary abruptly by low temperature annealing. For example, the transverse-rupture strength, magnetic saturation, electrical resistivity, and lattice parameter of the binder phase decrease, while the hardness of the binder phase increases. Such aging phenomena in cemented carbides are caused by the precipitation of tungsten atoms from the binder phase.

The results mentioned above were fully described in the previous papers^{(1)~(5)}, following which the present study was carried out on the aging mechanism of cemented carbides, i. e., the mechanism of precipitation of tungsten atoms when low carbon alloys were annealed. The specimens used were two phase WC-Co alloys vacuum-sintered at 1400°C for 1 hr and subsequently vacuum-annealed up to 30 hr at temperature below 950°C. The results are summarized as follows:

(1) Tungsten atoms supersaturated in the binder phase precipitate in the form of Co_3W according to the reaction $\gamma \text{ (f.c.c.)} \rightarrow \gamma \text{ (f.c.c.)} + \text{Co}_3\text{W}$. (2) The precipitate of Co_3W is formed on (001) cubic planes of the face-centered binder phase. (3) The hardness increase of the binder phase is considered due to a precipitation hardening by Co_3W . (4) The decrease in magnetic saturation is also attributed to the precipitation of Co_3W presumed to be nonmagnetic. (5) The solid solubility of tungsten in the cobalt phase is determined. The strength of low carbon alloys seems to be considerably improved by solution-treatment. But, for the purpose of obtaining high strength alloys, the preparation of high carbon alloys are far more desirable than the solution-treatment of low carbon alloys.

(Received November 13, 1964)

I. 緒 言

WC-Co 合金は、組織中に γ 相、遊離炭素などの第 3 相を生じると強靱性が劣化するので、原則として (γ +WC) の 2 相合金でなければならないとされる。しかし 2 相域の巾は、10% Co 合金においてさえ炭素量にして 0.15~0.18% C (合計炭素量は約 6.0%) ときわめて狭い⁽¹⁾ために、2 相合金の焼結といつても必ずしも容易でない。したがって従来は、2 相合金であればだちに実用可能な合金であると考えられてきており、関係報文などはすべて内外ともにこの立場に立つて報告されてきた。

これに対し著者らは、いかに 2 相域の巾が狭くても、2 相合金の性質は微量の含有炭素量の変化により変るべきであるとの考え方に立ち、これに関する基礎研究を行なつてきている。そしてこれまでの報文において実際にこの考え方の正しいことを立証してきた^{(1)~(5)}。たとえば合金中の炭素量が 2 相域中でほぼ最大 (結合相の W 量は最小) な条

件下で、最強靱な超硬合金のえられることを実験的に導き、その理論的裏付けも行なつた。すなわち 2 相合金の性質は、合金の炭素量または結合相の組成に応じて極度に变化し、決して一樣でないことを明らかにしている。

また関連して、低炭素の 2 相合金は、それが単純合金であろうとなかろうと、低温焼鈍によつて性質が変化する事実も見出した^{(2)~(5)}。超硬合金は、サーメットなどと同様に液相存在下の焼結により製造されるという単純な理由により、このような時効現象はとうてい起らないと一般に信じられてきたのであるが、低温焼鈍を行なうと事実低炭素合金ほど、強度、飽和磁化、比抵抗、結合相の格子定数などが低下し、結合相の硬度は上昇し、その組織、耐酸性などが変化する。これは既報の通り結合相中に多量に固溶していた W が析出するために生じる現象と解される。しかしそれだけでは W の析出の機構、飽和磁化の低下の理由などが明らかでないし、一方では仮りに析出機構がわかれば逆に結合相の一相化処理 (合金の強靱化処理) が可能になるとも考えられる。この理由により本報ではさらに時効現象の詳細を追求することにした。

II. 試料および実験方法

電子顕微鏡試料を除けば、Co 量は 10 wt% 一定とし、種々の含有炭素量をもつ WC-10% Co 合金を 1400°C × 1 hr 真空焼結した。焼結後の平均冷却速度は 700°C まで約 20°C/min であった。こうして作製した試料を 800°~950

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

* 1964 年 10 月本会富山大会に発表

- (1) 鈴木, 梶山, 梅田: 本誌, 28(1964), 55.
- (2) 鈴木, 梶山, 梅田: 本誌, 28(1964), 287.
- (3) 鈴木, 梶山, 梅田: 本誌, 28(1964), 577.
- (4) 梶山, 鈴木, 原: 粉体および粉末冶金, 12(1965), 投稿中.
- (5) 梶山, 鈴木, 山本: 本誌, 29(1965), 投稿中.

°C の各温度で各時間真空焼鈍し冷却後、試料の結晶分析と併せて結合相の格子定数、電子顕微鏡組織ならびに合金の飽和磁化、機械的諸性質などを測定した。結合相の結晶解析には X 線回折によつて主として析出物の検出、同定を行なつた。これらの実験結果から WC-Co 合金における時効機構を明らかにしようとした。

III. 実験結果ならびに考察

既報の結果⁽¹⁾⁽²⁾によると、焼結状態で 2 相合金であつて

Fig.1 X-ray diffraction charts obtained from WC-10% Co alloys. (a), as-sintered state and also as-annealed state of high carbon alloy (6.23% C of WC). (b) as-sintered state of low carbon alloy (6.04% C of WC). (c), as-annealed state of specimen used in (b). Annealed at 800°C for 20 hr. (Fe K α)

も含有炭素量の増加につれて、結合相中の W 量は約 10% から約 2% へと減少し、W 濃度において大きな変化が認められるが、これを低温、たとえば 800°C で焼鈍すると含有炭素量のいかにかわらず、W 量が約 2% とはほぼ一定となり、低炭素合金ほど W の析出量が多いことがわかつてゐる。しかし結合相中の W がいかなる形でどのようにして析出するかについては不明であつた。それゆゑ本実験ではまず、結合相の結晶解析 (Fe K α) を行なつた。これを Fig.1(a, b, c) に示すが、(a) は C 量が 6.23% の焼結状態、(b) は C 量が 6.04% の焼結状態、(c) は (b) の試料を 800°C $\times$ 20 hr 焼鈍した状態での回折図形の一部である。なお C 量 6.23% の合金を 800°C $\times$ 20 hr 焼鈍したものは、(a) に示した焼結状態と何ら変りがないのでここに採録していない。ところで (a) と (b) とは合金中の含有炭素量の違いによつて結合相 (純 Co ではない) の回折線の位置に差を生じ、(b) の方が低角度側にずれている以外に相違は認められない。これは (a), (b) 試料において結合相中の W 濃度がそれ

ぞれ約 2% および 10% と相違していることに対応する。また (c) における結合相の回折線の位置が、(a) とよく一致するのは、完全焼鈍により低炭素合金の結合相の W 濃度が約 2% まで低下するとする既報の結果⁽²⁾を裏づける。しかしここに注意すべきことは (c) には (a), (b) に見当らない回折線が存在することである。したがつてこれはただちに析出物の回折線であると考えられる。そこで図に示されている以外の回折線も併用して A. S. T. M. カード⁽⁶⁾からこれを検定すると Co₃W によるものであることが判明した。したがつて W は Co₃W の形で析出することがわかる。他方結合相は各試料とも γ (f.c.c.) で ϵ (h.c.c.) は認められず、このことは西山、石田の結果⁽⁷⁾ともよく一致する。これは Co に WC $\dagger$ が 0.5% 以上固溶すると $\gamma \rightarrow \epsilon$ の変態が阻止されるとする結果⁽⁸⁾からも当然のことであろう。したがつて低炭素の WC-Co 合金の結合相は低温焼鈍により γ (f.c.c.) $\rightarrow \gamma$ (f.c.c.) + Co₃W の反応を起すことが明らかとなる。高炭素合金においては焼鈍による性質の変化がほとんど認められないから、この反応はまず起らないものと考えられる。

結合相は Co-W-C 合金であるが、実際には C 量が微量であるのでこれを無視すれば、後述のように一応 Co-W 合金と考えてもよいであろう。ところで Co-W 合金の時効硬化に関しては、これまでに析出硬化説⁽⁹⁾、 $\gamma \rightarrow \epsilon$ + Co₃W の共析変態説^{(10)~(12)}、マルテンサイト変態説⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾などをあげることができるがまだ十分にわかつていない。しかし超硬合金の結合相に関する限りは、低温焼鈍によつて結合相が硬化する事実を認めており⁽²⁾、そして上述した本実験の結果からは $\gamma \rightarrow \gamma$ + Co₃W の反応があるので、この反応によつて結合相は析出硬化すると結論される。低炭素合金が焼鈍により強度を低下するのは、今のべた機構により結合相が靱性を失うとともに結合相の量が減少するためであると考えられる。

Photo.1 は 25% Co の低炭素合金を 800°C $\times$ 20 hr 焼鈍

(6) A. S. T. M. X-ray Diffraction Data Card, No.2-1298, (1949).

(7) 西山, 石田: Trans. JIM, **3** (1962), 185.

$\dagger$ WC 固溶により, Co-WC 合金ではなく Co-W-C 合金となる。

(8) A. Kochanovska: Czechoslov. J. Phys., **5** (1955), 279.

(9) W. P. Sykes: Trans. Amer. Soc. Steel Treating, **21** (1933), 385.

(10) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, (1958), 518.

(11) W. Köster and W. Tonn: Z. Metallk., **24** (1932), 296.

(12) 戸田: 本誌, **28** (1964), 72.

(13) S. Takeda: Sci. Rep. Tohoku Univ. Honda Anniv. (1936), 864.

(14) 橋本: 本誌, **1** (1937), 177.

してえられた電顕写真である。すなわち結合相中にここでは 3 方向の条痕が観察されるが、これは Co 量の多少にか

Photo.1 Electron micrograph of WC-25% Co alloy containing 5.74% C of WC annealed at 800°C for 20 hr. Three directional traces by precipitate of Co_3W in binder phase are seen in the figure. ($\times 20,000$)

かわらず低炭素合金を焼鈍した場合に限って認められるものである。したがって条痕は Co_3W の析出に基づくものと考えられる。ところですでにのべたとおり結合相は f.c.c. であり、析出物の痕跡の方向数はこの電顕写真のごとく高々 3 方向しかないことが種々の観察結果から確められる。したがって Co_3W は結合相である γ 相の (001) 面に沿って析出することが示唆される⁽¹⁵⁾。Fig.2 は Photo.1 に見

Fig.2 Determination of precipitation plane in the binder phase from traces shown in Photo.1. (□), (■); Standard projection of (001) poles (001) poles in orientation explaining traces. pp' , axis of rotation.

られる痕跡を用い、この痕跡を表わす結晶面が (001) 面に一致することをステレオ解析によつて示した例である。したがって Co_3W は結合相 (f.c.c.) の (001) 面に沿って析出することが確実である。

Fig.3 は飽和磁化の相対値におよぼす 800°C 焼鈍の影響を示す一つの例である。高炭素合金はほとんど変化しないが、低炭素合金ほど

焼鈍によつてその値が低下する。低炭素合金ほど、焼結状態で多量に固溶していた W が焼鈍により析出することから、この値の上昇が予期されるけれども事実は逆である。これは析出物の形とその性質によるものと考えられる。すなわち W が Co_3W として析出するためにそれだけ Co 量が減少すること、さらに Co_3W はその磁性に関する文献が

見当らないため実験的に検討してみたが、非磁性ないしこれに近い性質のものであることがわかり、この二つが飽和

Fig.3 Effect of 800°C annealing on the relative magnetic saturation of WC-10% Co alloys.

磁化を低下させる原因と思われる。したがって W の析出による Co 相の純化で上昇する分よりも、強磁性成分の減少の方がここでは大きく効いていると解される。炭素量が減少するほど W の析出量が多く、したがって実験的に飽和磁化の低下量が大きくなることは、この考えの正しいことを支持するようである。なお飽和磁化値が焼鈍によつて上昇するという報告⁽¹⁶⁾もあるが、これは焼結後急冷した試料であるためか、結合相がきわめて多いためか判然としない。しかし著者らは徐冷した低炭素試料については一般に低下すべきであると考えている。

800°C で焼鈍すると $\gamma \rightarrow \gamma + \text{Co}_3\text{W}$ の反応で析出が起る以上、 γ 相中の W 濃度の温度依存性が当然考えられる。Fig.4 は 850°~950°C の各温度で各時間焼鈍し、結合相の格子定数の変化をみたものである。(a) は C 量が 6.06% であるので 2 相合金としてはほぼ最小の炭素量を有し、結合相中に約 10% の W を含有する合金であるが、長時間焼鈍すると各温度で一定の格子定数となることがわかる。すなわち焼鈍温度によつて結合相はそれぞれ一定の W 濃度に達し、この値はその温度での結合相中の W の固溶限を表わすと考えられる。(b) は炭素量が 6.14% と 2 相域のほぼ中央に位する炭素量をもつ合金で、(a) に比べると含炭素量が多いので焼結状態では結合相中の W 量が(a)よりも低い合金である。焼結状態ですでに結合相の W 量が低くなっているために、950°C の高温では焼鈍しても変化がないが、900°, 850°C の各温度で長時間焼鈍すると(a)と同じ値の一定の W 濃度になる。すなわち含有炭素量によらず固溶限が一定となることがわかる。すなわちこの点を調べたのが Fig.5 であり、たとえば 950°C で完全焼鈍する場合は、C 量が約 6.12% 以下の合金は格子定数が約 3.568 Å 一定 (W 濃度は約 8% 一定) の結合相となり、それ以上の含有炭素量をもつ合金は焼鈍しても焼結状態の格子定数と変わらない。そして真の 2 相域 (結合相に関しては 1 相) の範囲は 950°C における平衡状態ではほぼ

(15) C.S.Barrett: *Structure of Metals*, (1952), 42.

(16) J.Hinnüber und O. Rudiger: *Tech. Mitt. Krupp. Forsch.*, 20(1960), 162.

6.12~6.22% となつてせばまり, さらに温度が下るとたとえば 850°C においてほぼ 6.20~6.22% となつてほとんど

低炭素合金はたとえば 800°, 900°C 焼鈍で結合相はそれぞれ約 1.8 および 5.5% W を含む結合相へと大きく変化し,

Fig.4 Effect of annealing temperature and annealing time on the lattice constant of the binder phase in WC-(10%)Co alloys.

どなくなつてしまふことがわかる. すなわち加熱温度が定まると, 結合相中の W は所定の平衡濃度に達し, 焼結状態でこの濃度以上に W を含む合金, 換言すれば含有炭素量がその固溶量に相当する炭素量以下の合金においては結

その差だけ Co_3W となつて析出し, 安定性に欠けることがわかる.

つぎに超硬合金の結合相にこのような溶解度曲線が存在することを検証するために以下の諸実験を行なつた. まず

Fig.5 Effect of annealing temperature and carbon content of alloys on the lattice constant of the binder phase.

合相中により多く固溶している W が析出し, 含有炭素量のいかんにかかわらず一定の平衡 W 濃度に到達する. なお結合相中の W の平衡濃度は実験的には図示のように横軸に平行な直線となり, 炭素量によつて変化しない.

Fig.6 は前図の格子定数の測定値から各温度における結合相中の W の濃度を求めたもので換言すると Co に対する W の溶解度を求めたものである. そして図の下方には焼結状態での結合相中の W 量に応じた組織範囲を参考のために示した. なおここで格子定数と W 濃度との関係については西山, 石田の結果のを便宜的に用いている. さて図の結果によれば, 焼結状態で結合相中に約 2% の W を含む高炭素合金は 800°C で完全に焼鈍しても Co_3W の析出はほとんど行なわれずほぼ安定であり, 約 820°C 以上では全然析出しない. しかし結合相中に W を約 10% 含む

Fig.6 Solid solubility of W in Co phase. The boundary between two and three phase range in 10% Co alloy is shown.

第一に低炭素合金ならば Fig.6 を用いると, 800°~950°C 間に約 6% の W の固溶差があり, Co_3W の量は高温で焼鈍するほど少なくなることが予想される. これを確かめるために C 量 6.06% の低炭素合金を 800°, 900°, 950°C で各 20 hr 焼鈍し結合相の X 線回折を行なつてみたが, Co_3W /Co の相対強度は高温焼鈍を行なうにつれて減少して期待どおりの結果となつた. また低温で Co_3W を完全に析出させ, さらに高温で焼鈍すれば当然析出物が Co 相中に再固溶しなければならないが, これに関連する結果を Fig.7, 8 に示す. Fig.7 は低炭素合金を一度 800°C で完全焼鈍し Co 相中の W 量を低めてから, それをより高温の 950°C で焼鈍して析出物を再固溶させると, 結合相の格子定数が上昇するなどこの過程がくりかえされることを示す. Fig.8 は各温度で焼鈍した後の飽和磁化の値であるが, 高温焼鈍を行なうほど Co_3W の量が少ないことによりその値が高く

なることを示す。また一度 $800^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ hr}$ の完全焼鈍を行なった後に、これをさらに高温で焼鈍しても同様な結果が

効果のあるのは低炭素合金に限られ、高炭素合金では焼鈍が不要なこと、(2)合金の炭素量に応じて焼鈍温度を変化

Fig. 7 The change of lattice constant of the binder phase annealed alternatively at 800° and 900°C for 20 hr.

Fig. 8 Effect of annealing temperature on the relative magnetic saturation.

得られた。Co₃W の減少にともない飽和磁化が上昇することについてはすでにのべた。つぎに 800°C の完全焼鈍により強度が低下した低炭素試料をさらに高温で再焼鈍すると強度が回復することを Fig. 9 に示す。なおこの図によれば 900°C 以上の高温焼鈍を行なうと焼結状態と同等またはそれ以上の強度になることも示される。高温焼鈍により強度が焼結状態よりも高くなるのは、焼結後の徐冷過程で生じた上記の析出物が再固溶するためと思われる。したがって一般的にいえば低炭素合金は、Fig. 6 を用い、含有炭素量（または結合相の W 量）に応ずるそれぞれの温度で結合相の溶体化処理を行なえば、合金の強靱化が期待できる。しかしこの処理よりも、はじめから高炭素の 2 相合金であることの方が、この処理の必要もなくはるかに望ましいわけである。この点 Böhler 特許⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾によれば、 $600^{\circ}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度で 2~10 hr 焼鈍し、結合相中に固溶している炭化物を析出させ、結合相を軟化させると合金の靱性が増加している。しかしながらこれらの事柄は、いままでにのべてきたところから判断できるように、(1)焼鈍

Fig. 9 Effect of annealing temperature on the transverse-rupture strength.

させねばならないこと、(3)強靱化のためには析出物を固溶させるべきであるのに、炭化物の析出により強靱化すること、(4)析出物を生じると結合相は硬化するのに逆に軟化すること、(5)真の析出物は炭化物でないなどと矛盾している点が多く、したがって理論的根拠に乏しいものであると思われる。

IV. 結 論

低温焼鈍により、低炭素合金ほど超硬合金の性質は種々の影響を受け、たとえば強度、結合相の格子定数、飽和磁化などが減少し、結合相の硬度は上昇した。この原因は結合相からの W の析出によることだけはわかつていたが、その詳細は明らかでなかった。このため本報では低温時効の詳細を検討し、大要以下の諸結果を得た。

(1) 結合相中に多量に固溶している W は焼鈍により Co₃W となつて析出し、析出反応は $\gamma(\text{f.c.c.}) \rightarrow \gamma'(\text{f.c.c.}) + \text{Co}_3\text{W}$ であると結論された。

(2) なお Co₃W は結合相 (f.c.c.) の (001) 面に沿うて析出する。

(3) Co₃W が析出する低炭素合金では結合相はこれによつて析出硬化する。すなわち超硬合金の結合相には析出硬化現象が存在する。また飽和磁化値が減少するのも Co₃W の析出による。そしてその理由ものべた。

(4) Co 相に対する W の溶解度曲線を求めたが、これを用いるとたとえば含炭素量に応じて溶体化処理の下限の温度がわかり、またこのような処理によつて低炭素合金の強度が改善されることも示した。ただしこの処理を行なうよりもはじめから高炭素の 2 相合金である方がはるかに望ましく、高炭素合金にはこの処理は必要ない。

(17) G.Böhler : Austrian Patent, 175708, (1953).

(18) G.Böhler : German Patent, 915987, (1954).