TaC, TiC を含む超硬合金と炭素鋼間の拡散層について*

鈴木 寿** 山本孝春** 川勝一郎**

Hisashi Suzuki, Takaharu Yamamoto and Ichiro Kawakatsu : Diffusion Layers between Carbon Steels and Cemented Carbides Containing Tantalum or Titanium Carbide. The addition of tantalum or titanium carbide to WC-Co cemented carbide has been known to depress the cratering wear on the carbide tools during cutting steel. In order to obtain some fundamental information on this cause, carbon steels and three-phase cemented carbides containing tantalum or titanium carbide were mutually welded at 1250°C for 1 hr, and the diffusion layers were examined. Main results obtained were as follows:

(1) The characteristics of the diffusion layers developed between carbon steels and cemented carbide specimens were the same as those between carbon steels and WC-Co straight alloys. For example, the structure of the layers was strongly affected by the carbon content of each coupling material, and the M_6C type compound was formed only when the low carbon cemented carbides were coupled with low carbon steels.

(2) Tantalum carbide and β phases were stable in the diffusion layers, and these carbides checked not only the diffusing amount of cobalt and iron but also the formation of the M_6C type compound. The formation of the complex carbide was highly suppressed by titanium carbide addition.

(3) Tantalum carbide and β phases in cemented carbides changed their carbon contents according to the inter-diffusion of carbon, suggesting that these carbides acted as sinks or sources of carbon. Thus, it was considered that this mechanism was closely related to the suppressing effect of carbide addition on the formation of the complex carbide or in practice on the cratering wear of carbide tools. The reason why titanium carbide is more effective to the reduction of cratering wear than tantalum carbide was discussed in detail.

(Received December 22, 1967)

I. 緒 言

すでに著者らは WC-Co 単純合金と炭素鋼間に生じる拡散層の構造を検討し、それは本質的に兩種材料の炭素量によつて影響されることを明らかにした⁽¹⁾。すなわち超硬合金のクレータ摩耗の一因と目される超硬-鋼間の拡散現象に対しては、材料相互の炭素量が重要であることを指摘した。ところで単純合金のクレータ摩耗防止には普通 TaC, TiC などの添加を行なっているが、クレータ摩耗がそのようにして防止できる理由はまだよくわかっていない。よつて本報では炭素量を厳密に調整した WC-TaC (TiC)-Co 系の試料を用い、前報⁽¹⁾と同様に拡散層の構造を検討し、前結果と比較し、TaC, TiC などがなぜクレータ摩耗防止に役立つかの理由の一端を明らかにしようとした。

II. 試料および実験方法

超硬合金試料としては、WC-10% Co 合金の他に、結合相量が同じく 10% で、10, 30 wt% の TaC を含む合金と、5, 10 wt% の TiC を含む合金とを調整した。各合金の炭素量はすべて健全域内で高低 2 通りに変化させた。また相手材の炭素鋼としては、0.06, 0.23, 0.7, 1.2% C のスエーデン鋼[†]を用いた。超硬合金と炭素鋼とを接着させるには、あ

らかじめ表面を十分研磨し、重ね合わせ、これに約 25 g/cm² の荷重を加え、 5×10^{-2} mmHg の真空中 1250°C^{††} で 1 hr 保持して行なつた。つぎに接着試料の拡散層に対し、顕微鏡組織観察、X.M.A. 分析、X 線回折による出現相の同定、硬度測定、TaC 相 (正しくは TaC-6% WC 固溶体⁽²⁾)、 β 相 (TiC-70% WC 固溶体) の格子定数測定などを行ない、TaC, TiC の拡散層におよぼす影響を詳細に検討した。

III. 実験結果および考察

まず拡散層の組織観察と硬度測定とを行なつた。超硬合金中の TaC あるいは TiC 量が変化しても、後述する 2~3 の点を除いては、ほぼ同様な組織を示したので、Photo. 1 (a), (b) には TaC, TiC 各 10% の合金と各種鋼との接着組織例のみを示し、硬度測定の結果は Fig. 1 (a), (b) に示した。これらを検討すると、単純合金の場合とほぼ同様にまずつぎの事柄がわかつた。

第 1 に、組合せいかんによつては、界面近傍の超硬合金側に、超硬合金よりもやや低硬度の層 (約 1200 Hv で黒色に腐食される層で前報⁽¹⁾の A 層に対応する、写真中の矢印) が生成されることが知られた。さらにこの相を X 線の

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

* 1967 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 鈴木, 山本, 川勝: 本誌, 31 (1967), 1248.

† 不純物: 前報⁽¹⁾同様。

†† 前報⁽¹⁾から判断して、液相出現がほとんどなく、拡散層の発達最も著しい温度である。

(2) H. Suzuki and T. Yamamoto: International J. Powder Met., 3 (3) (1967), 17.

に同定すると、 M_6C 型 η_1 タイプの複炭化物であり、TaC, TiC を含まない単純合金と炭素鋼間に生じた炭化物とま

ても、やはり単純合金と鋼との組合せの場合同様、超硬合金側から拡散流出した Co がその部分において多量に存在

(a) WC-10% TaC-10% Co three phase alloy

(b) WC-10% TiC-10% Co three phase alloy

Photo.1 (a) (b) Microstructures of diffusion layers between carbon steels and WC-10% TaC-10% Co (a), and between carbon steels and WC-10% TiC-10% Co cemented carbides (b), which were welded at 1250°C for 1 hr. Dark-etched phase was identified as M_6C type complex carbide and white phase in M_6C compounds as tantalum carbide or β phase. Carbon contents of steels and cemented carbides are shown. Etched in alkaline sodium picrate ($\times 400$)

つたく同様な複炭化物がこの場合も生成されることがわかった。

つぎに、この M_6C 生成の条件を検討すると、超硬合金の炭素量が高いほど生じにくかった。その理由は単純合金の場合と同様、およそつぎのように考えられる。まず M_6C 型複炭化物が生じるためには、合金中への Fe の拡散浸入があるほか、超硬合金中の炭素量が減少する必要がある。Fig.2 (a), (b) に示す X 線マイクロ分析結果からもわかるように、Fe の拡散はいずれの組合せでも起こっている。しかし炭素の拡散は後述のように、相手鋼の炭素量が低い場合は超硬合金から鋼向きに起こり、高炭素鋼との組合せでは逆転して鋼から超硬合金向きとなる。したがってたとえば低炭素超硬合金(結合相の炭素量は約 0.3%)と 0.06% C の低炭素鋼との組合せの場合には M_6C 生成が最も著しくなると考えられ、Photo.1 (a), (b) の結果もこれを支持する。

第 2 にわかることは、Fig.1 によると M_6C 相の外側に低硬度の層(B 層)が存在することである。この成因につい

するためと解される (Fig.2 参照)。B 層の生成におよぼす炭素量の影響であるが、Fig.2 の Co 量の分布曲線から判断すると、これも単純合金の場合と同様、高炭素鋼との組合せにおいて多量のものであった。

第 3 にわかることは、超硬合金側に、超硬合金よりもやや高硬度の層(D 層)が認められる場合のあることである。この成因は主として、Co の拡散流出により当該部の Co 量が 10% 以下に低下することにある (Fig.2 参照)。また B 層の外側には鋼とは硬度の異なる層(C 層)が存在する。この層の生成は炭素の拡散流入による Fe_3C 相の増減によると思われる。なおここで、Fe の拡散流入量が高炭素鋼との組合せにおいてとくに著しく、W は Fe 中にはほとんど拡散しないことなども認められる。

以上のように TaC, TiC を含む合金と炭素鋼とを拡散接着させた場合でも、その拡散層の様相は基本的には単純合金と炭素鋼間の接着層と同様であり、両種材料の炭素量によつて敏感に変化することが判明した。

Fig.1 (a), (b) Hardness v.s. penetration curves for couples of carbon steels with WC-10%TaC-10%Co (a), and with WC-10%TiC-10%Co cemented carbides (b). Carbon contents of steels and cemented carbides, and diffusion layers named as A, B, C and D are shown in the figure

Fig.2 (a), (b) Concentration v.s. penetration curves determined by X-ray microanalyses

したがってこのままでは TaC, TiC の拡散層構造におよぼす影響が一見認められないようである。しかし事実はそうでないであり、以下この点について述べる。はじめに組織検討を行なってみると、Photo.1 にも示されているように、 M_6C 生成が行なわれる場合であっても、TaC 相、 β 相はともに界面のごく近傍まで安定に存在する。 β 相については古くから安定なことが知られているが^{(3)~(5)}、TaC 相も同様に、炭素量の増減、Fe の拡散流入、Co の拡散流出などに関係なく安定なことが示された。TaC または TiC 添加量と M_6C 複炭化物生成量との関係例を Photo.2 に示した。相手鋼はいずれの場合も、最も M_6C 複炭化物を生成しやすい 0.06% C 鋼である。これより TaC, TiC の増加とともに M_6C 型複炭化物の生成が抑制されることがわかる。さらに TiC の方がその抑制効果が TaC よりも大であることもわかる。このことはクレータ摩耗防止に対して TiC の方が TaC よりもより効果的であることを暗示するものであり、きわめて重要な結果と思われる。

そこで TaC または TiC の添加がなぜ M_6C の生成を抑制するかの原因を探る目的で、TaC 相、 β 相の格子定数を界面からの距離の関数として測定した。ここに表面を所定厚さずつ研削する方法をとつたが、結果例を示すと Fig.3 (a), (b) のとおりである。これより界面近傍の TaC 相、 β 相の格子定数は相手鋼の炭素量が 0.06, 0.23% のときは減少、0.7% ではほとんど変化が認められず、1.2% のときは増加する。TaC 相や β 相の格子定数はいずれも炭化物中の炭素量の増減にともない、増減することがわか

つている⁽²⁾⁽⁶⁾ので、上記の現象はつぎのように理解できる。接着界面近傍の TaC 相、 β 相は相手材の炭素量が高

れることになるために、結合相中の炭素量低下が単純合金の場合に比べて緩和^{††}されることになる(炭素が拡散流入

Photo. 2 Microstructures of diffusion layers formed between 0.06% C carbon steels and various low carbon cemented carbides. Approximate compositions of cemented carbides are shown. Addition of tantalum or titanium carbide decreased the amount of dark-etched M_6C complex carbide phase. Etched in alkaline sodium picrate ($\times 400$)

Fig. 3(a), (b) Lattice parameters of tantalum carbide and β phases v. s. penetration curves (a) tantalum carbide phase; (b) β phase

い場合は流入する炭素を吸収して、結合炭素量の高い炭化物となり、この逆の場合は各炭化物相は炭素を放出して低炭素の炭化物となる[†]ためと考えられる。すなわち、相手鋼の炭素量に応じて炭素の拡散方向が超硬合金-鋼間で互いに逆になるとする前結果⁽¹⁾の裏づけにもなっている。したがって、超硬合金側から炭素が拡散流出する場合を考えると、流出炭素量の一部が TaC 相や β 相によって受持た

す場合には、これらの相が炭素を吸収することにより逆に結合相中の炭素量増昇が緩和される)。このことは TaC 相や β 相を含む合金にのみ見られる最も基本的な特徴であり、たとえば Photo. 2 に示した TaC、TiC 添加の M_6C 相生成抑制作用は主としてこの緩和作用によると考えられ、したがって TaC、TiC 添加が WC-Co 合金のクレータ摩耗を抑える機構もおそらくここにあると思われる。もちろん上記の現象やこの種の機構はまだ知られていないものであることを付記しておきたい。

ところで添加炭化物の重量比が同一であつても、TaC よりも TiC 添加の方が M_6C 生成抑制効果が著しかった。この理由は、(1) TaC 相量よりも β 相量が多い^{†††}こと、(2) TiC 入り合金の 3 相域拡大量が TaC 入り合金のそれに比較してはるかに大である⁽²⁾⁽⁶⁾ことの二つの要因により、 β 相の方が TaC 相よりもはるかに炭素変化量が大きく強い緩和作用を示すと解される。実用合金における耐クレータ性は、やはり TiC 添加合金の方がはるかにすぐれており⁽⁷⁾、本実験結果ともよく一致する。すなわち本考察を用いれば、超硬合金の耐クレータ性向上には、いかなる炭化物添加が最も有効であり、またどの程度有効であるかが自ら判明しよう。この実際の結果については後刻報告の予定である。なお M_6C 生成抑制効果の理由としては、以上の他に、TaC 相、 β 相が安定に残存することによつて炭素の拡散断面積を減少させることも考えられる(とくに TiC 添加の場合は、 β 相が軽量のためその体積比を増し、Co 相の体積比を低下させる)。しかしこれは、耐クレータ性の機構としては本質的なものでないと思われる。

(3) G. Vierregge: Stahl u. Eisen, **77** (1957), 1233.

(4) F. Altenwerth: Arch. Eisenhütt., **31** (1960), 433.

(5) 深津, 油原: 本誌, **29** (1965), 582.

(6) H. Suzuki and K. Hayashi: Trans. JIM, **7** (1966), 199.

† 結合相は炭化物と平衡に存在するから、炭化物の格子定数の増減に応じて、結合相中の C 量は増加、減少 (W 量は減少、増加) する⁽²⁾⁽³⁾.

†† 結合相中の C がまず鋼中に流出し、不足 C が炭化物から補われる過程による。

††† β 相は TaC 相よりも多量の W を含むので、TaC 量と TiC 量が同一の場合は、 β 相量の方が TaC 相量よりも多い。

(7) E. W. Engle: J. Wulff's Powder Metallurgy, ASM, Cleveland, (1942), p. 436.

つぎに Co の拡散流出 (B 層生成) におよぼす TaC, TiC の影響について述べる. Fig.2 によれば TaC, TiC のいずれを含む合金の場合も, 深津らの結果⁽⁵⁾とは異なり, 単純合金⁽¹⁾に比較して Co 流出量はきわめてわずかである. 理由は十分明らかでないが, TaC 相, β 相が分解せず残存するために Co の拡散断面積が減少するためかと思われる. ところで B 層生成抑制効果にともない, Co 流出による変質層 (D 層) の生成も当然抑制される. したがってこの点からも, TaC, TiC 添加は拡散による超硬合金の変質を防止する作用がある.

この他 Fig.2 からわかるように, Fe の拡散流入は TaC, TiC の添加により抑制されるようであつた. また Ta, Ti の鋼中への拡散はほとんど認められなかつた.

IV. 結 論

TaC, TiC を超硬合金に添加すると, 鋼切削時の耐クレータ摩耗性が向上する. しかし理由が明確でないので, それに対する基礎的知見を得たいと考え, TaC, TiC を含む

超硬合金と炭素鋼間の拡散層について検討した. 主な結果はつぎのとおりである.

(1) TaC, TiC が添加された合金であつても, 鋼との間には, 単純合金と同様な拡散層を生ずる. たとえば試料相互の炭素量によつて拡散層が著しく変化し, 低炭素超硬合金-低炭素鋼の組合せ例においてのみ M_6C 型複炭化物生成が認められた.

(2) TaC, β 相は拡散層内において安定に存在する. また TaC, TiC の添加は Co および Fe の拡散を妨げるとともに, M_6C 複炭化物生成をも妨げる. 複炭化物生成阻止効果は TiC の方が大きい.

(3) 超硬合金-鋼間の炭素の拡散にともない, 超硬合金中の TaC 相, β 相はその炭素量組成を変える. すなわち, この種の炭化物は炭素の流出源または流入源となる. TaC, TiC 添加により M_6C 生成が抑制されるのは, この種の炭化物が主として炭素の流出源になつていることに原因があり, この作用はまたクレータ摩耗抑制作用の基本的機構に結びつくものと考察した. TiC の方が TaC よりも有効な理由についても述べた.