研究論文

Ti(C,N) と Cr₃C₂ を複合添加した WC-Co 超微粒超硬合金の強度高田 真之^{1*}, 松原 秀彰^{2,3}, 堤 友浩¹, 森 吉弘¹, 松田 哲志³¹ 日本特殊合金株式会社, 〒443-0011 蒲郡市豊岡町白山 11-3.² 東北大学大学院環境科学研究科, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-20.³ 一般財団法人ファインセラミックスセンター, 〒456-8587 名古屋市熱田区六野二丁目 4 番 1 号.Strength of Ultrafine-grained WC-Co Cemented Carbide
with the Combined Addition of Ti(C,N) and Cr₃C₂Masayuki TAKADA^{1*}, Hideaki MATSUBARA^{2,3}, Tomohiro TSUTSUMI¹, Yoshihiro MORI¹ and Tetsushi MATSUDA³¹ Nippon Tokushu Goukin Co. Ltd., 11-3 Hakusan Toyooka-cho, Gamagori 443-0011, Japan.² Dept. Environmental Studies, Tohoku University, 6-6-20 Aramaki-aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan.³ Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1 Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya 456-8587, Japan.

Received October 7, 2019; Revised December 6, 2019; Accepted December 9, 2019

ABSTRACT

WC-Co ultrafine-grained cemented carbide with the combined addition of Ti(C,N) and Cr₃C₂ was studied for microstructure and mechanical properties. In particular, the strength (transverse rupture strength) of the alloy was examined in detail comparing it with other kinds of cemented carbides. The WC grain size of the alloy with the single addition of Ti(C,N) or Cr₃C₂ became finer with increasing the amount of the additive. The combined addition of Ti(C,N) and Cr₃C₂ made the WC grain size further finer and the microstructure more homogeneous. The hardness of Ti(C,N)-Cr₃C₂ added alloys increased with decreasing the average grain size of WC or the mean free path of the binder phase, but the fracture toughness decreased. The strength of Ti(C,N)-Cr₃C₂ added alloy varied depending on the amount of the additive. It was noted that the strength of 3 vol%Ti(C,N)-0.5 vol%Cr₃C₂ alloy was the best and reached 4.6 GPa on average and 5.0 GPa at the maximum. It was observed that such a high strength alloy was shattered after the transverse rupture strength test and so that it was difficult to detect the fracture origin. Based on the limiting strength that is generated in normal-grained cemented carbide, it was considered that a high strength level exceeding the limiting strength of normal-grained alloy was achieved in the ultrafine-grained cemented carbide obtained in this study. The WC-Co ultrafine-grained cemented carbide with Ti(C,N)-Cr₃C₂ was superior in strength compared to conventional cemented carbide. New applications can be expected to take advantage of these characteristics.

KEY WORDS

cemented carbide, ultrafine, Ti(C,N), Cr₃C₂, high strength

1 緒 言

超微粒超硬合金は硬さと強度が高いことにより、耐摩工具や切削工具としての需要が増大している¹⁻³⁾。超微粒超硬合金の WC 粒子の粒成長抑制（微粒化）効果は VC 添加が最も強く、次いで Cr₃C₂ 添加であることが知られている⁴⁾。ここで、VC 単独添加の超微粒超硬合金はあまり実用化されていない。VC 添加合金は、極めて微粒組織になり硬さは高くなるが、焼結時に液相中に溶解していた VC が、冷却時に (W,V)C 相

あるいは V 濃化相などとして析出し^{2,5,6)}、合金特性を低下させると考えられる。VC 添加の超微粒超硬合金の強度（抗折力）は 3.5~4.3 GPa⁷⁻⁹⁾にとどまっている。

最近では VC と Cr₃C₂ の複合添加によって粒成長抑制を行った超微粒超硬合金が多く市販されるようになってきている¹⁰⁻¹⁵⁾。粒成長抑制材を複数種の炭化物とする効果は、炭化物の液相中への総溶解量を増やし、かつ WC の溶解量を抑え、粒成長が抑制されると考えることができる¹³⁾。VC と Cr₃C₂ を複合添加した超微粒超硬合金の機械的性質は非常に優れており、強度は 4~5 GPa に達すると報告されている^{11,15)}。

* Corresponding author, E-mail: takada.masayuki@tokyorope.jp

しかし、VCとCr₃C₂の複合添加においても、液相焼結後の冷却時に(W,V,Cr)C相あるいはV炭化相などとして析出し^{2,10,11,14}、強度や工具特性に悪影響を及ぼすとされる^{16,17}。

著者らは、結合相中にほとんど溶解しないTi(C,N)を超硬合金中に第2固相分散粒子として配置することにより、WC粒が微粒化することを報告した¹⁸。この添加Ti(C,N)の粒径を細かくするほど、粒成長抑制効果が高まり、0.1 μm程度の微粒のTi(C,N)粒子を超硬合金中に分散させると、WC粒の粒成長抑制効果はCr₃C₂添加とほぼ同等であることを報告した。粒成長抑制機構は、微粒Ti(C,N)が第2固相粒子として作用するピン止め(Zener)効果であると考えられた。

これらの知見をもとに、Ti(C,N)およびCr₃C₂添加を複合すれば、それぞれの単独添加よりも粒成長抑制効果は高まると考えられ、VCフリーの超微粒超硬合金として大いに期待できると考えられる。ここで、Cr₃C₂をもう一つの添加材として選択したのは次の二つの理由による。WC粒の粒成長抑制効果があり、結合相中に多量に溶解・固溶するので、WC表面の析出相はVC添加に比べて少なくなる^{13,19}。Cr₃C₂の添加量が多くなっても、強度低下はVC添加に比べて少ないと言われている¹⁾。

そこで、本研究ではTi(C,N)およびCr₃C₂を複合添加した超微粒超硬合金を作製し、組織観察を行った後、機械的性質を調べた。とくに強度(抗折力)については他種の超硬合金とも比較しながら詳細な検討を行った。Ti(C,N)およびCr₃C₂を複合添加した超微粒超硬合金は非常に高強度を示したので、その理由をこれまでの強度論を考慮して詳しく考察した。

2 実験方法

原料粉末として市販のWC(アライドマテリアル、平均粒径0.4 μm, 1.0 μm)、TiO₂(日本アエロジル、20 nm)、Cr₃C₂(H.C. Starck, 1.0 μm)、Co(Umicore, 0.8 μm)を用いた。配合したTiO₂は焼結後にTi(C,N)に変化するよう、炭素量および焼結時の窒素分圧を調整した。合金組成はWC-0~5 vol%Ti(C,N)-0~2 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Coとし、合金炭素量は中炭素(6.25%)とした。そのような混合粉末を、アセトン溶媒で70 hのボールミルを行った。その後、乾燥、成形(0.98 MPa)、焼結(1613 K, 3.6 ks, N₂中)、HIP処理(1593 K, 3.6 ks, 40 MPa, Ar中)を行った。

比較材料として、1.0 μmのWCを用いた普通粒合金(組成はWC-16.4 vol%Co)、0.4 μmのWCを用いたCr₃C₂単独添加超微粒合金(WC-1.7 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co)、VCとCr₃C₂の複合添加超微粒合金(WC-1.3 vol%VC-1.9 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co)を作製した。そのような混合粉末を、アセトン溶媒で70 hのボールミル、乾燥、焼結(1653 K, 3.6 ks, 真空中)、HIP処理(同上)を行った。

作製した試料は、まずSEM(日本電子、JSX-1000S)による組織観察を行ない、WC平均粒径はSEM写真からFullmanの式²⁰より算出した。また、高分解能SEM(日立ハイテクノロジーズ、SU-8000)を用いてWC粒度の分布、Co相厚みの分布をインターセプト法により測定した。次に、HRA硬さ測

定、IF法による破壊靱性測定(荷重9.8 N)を行った²¹⁾。そして、寸法4×8×25 mmに研削加工し(#140)、スパン20 mmの3点曲げ試験(N=5~9)を行い、抗折力(強度)を求めた。その後、破壊の起点のSEM観察およびEDS分析した。

3 実験結果

Fig. 1には16種類のWC-0~5 vol%Ti(C,N)-0~2 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co合金のSEM組織を示す。これらすべての合金(焼結体)のXRD分析結果からは、WC相、Co相、Ti(C,N)相(おそらくWが固溶している¹⁸⁾)が検出され、脱炭相、遊離炭素、異常相などはなく、健全な組織であった。また窒素分析の結果より、窒素量はTi(C,N)中への換算で約5/5のC/N比であり、前報¹⁸⁾と同等の値となった。Fig. 1よりTi(C,N)もCr₃C₂も添加しない合金ではWC粒が大きく成長していること、Ti(C,N)とCr₃C₂を添加した合金では、いずれの場合でも添加量の増加と共に組織中のWC粒子が細かくなることが分かる。そしてTi(C,N)とCr₃C₂を複合添加すると、WC粒子はさらに細かくなると共に、組織は均質になることが注目される。ただし、Ti(C,N)添加量を5%にすると黒い相が多く観察されるようになり、Ti(C,N)粒子が凝集しやすくなる。

さらに詳細な組織観察を行うため、Fig. 2には4種の合金の高分解能SEMの組織を示す。無添加合金(a)に比べて、Cr₃C₂添加(b)もTi(C,N)添加(c)もWC粒は微粒化すること、Ti(C,N)とCr₃C₂の複合添加(d)によりさらに微粒化し、かつ均質な組織になっていることが明確に分かる。

Fig. 3およびFig. 4には、Fig. 2を用いて測定したそれぞれのWC粒径分布およびCo相厚み分布を示す。これより、いずれの分布も(a)→(b)→(c)→(d)の順番に微粒側に移行し、かつ分布幅は狭くなることが分かる。以上の組織観察の結果より、Ti(C,N)とCr₃C₂を複合添加することによりWC粒が微粒で均質で、かつCo相厚みも薄く均質な組織が得られるという重要な結果が得られた。

以下にこれらの合金の機械的性質について述べる。Fig. 5には硬さにおよぼすTi(C,N)とCr₃C₂の添加量の影響を示す。これより、Ti(C,N)およびCr₃C₂の添加量を増加させるほど硬さは上昇すること、単独添加よりも複合添加した合金の方が硬さが高くなることが分かる。

Fig. 6には破壊靱性(K_{IC})におよぼすTi(C,N)とCr₃C₂の添加量の影響を示す。K_{IC}はTi(C,N)およびCr₃C₂の添加量を増加させるほど低下し、また複合添加した合金の方が低くなり、硬さと逆の傾向となる。

Fig. 7には、強度(抗折力)におよぼすTi(C,N)とCr₃C₂の添加量の影響を示す。(a)~(f)の6つの図は、Ti(C,N)添加量がそれぞれ0, 1, 2, 3, 4, 5%とした場合を、いずれも横軸をCr₃C₂添加量として示したものである。図中には平均強度とそのバラツキも示した。(a)~(f)いずれの図においても強度はあるCr₃C₂添加量で最大値をとる傾向があり、またTi(C,N)添加量が多い場合ほど、最大値をとるCr₃C₂添加量が少なくなるという傾向があることが分かる。(c)、(d)での

Fig. 1 SEM microstructures of WC-Ti(C,N)-Cr₃C₂-Co cemented carbide. Fig. 2 High resolution SEM microstructures. a: WC(0.4 μm)-16.4 vol%Co, b: WC(0.4 μm)-0.5 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co, c: WC(0.4 μm)-3 vol%Ti(C,N)-16.4 vol%Co, d: WC(0.4 μm)-3 vol%Ti(C,N)-0.5 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co.

0.5% Cr₃C₂ 添加合金の強度の平均値は 4.6~4.7 GPa という極めて高いレベルを示すこと、また 3%Ti(C,N)-0.5%Cr₃C₂ 合金は 5 GPa の最高強度を示すことも分かる（詳しくは後述）。

Fig. 8 には、上記で求めた硬さ、 K_{IC} 、強度を WC の平均粒径または結合相の平均自由行路との関係で整理した結果を示す。硬さおよび K_{IC} は WC の平均粒径（結合相の平均自由行路）に対してほぼ一つの曲線上に整理できることが分かる。超硬合金は一種の分散強化型材料であるという古くから言われている考え方²²⁻²⁴⁾ に合った結果と解釈できる。他方、強度

については、WC の平均粒径に対して、ある値（0.4 μm 近辺）で最大値を取る関係が存在するとも解釈できるかもしれないが、硬さ、 K_{IC} と比べると、明確な関係は認められないと判断する方が良いと思われる。

強度に関してはさらに詳しい検討を行った。Fig. 9 には 4 種の超硬合金、すなわち普通粒度の合金 (a) と、Cr₃C₂ 添加 (b1)、VC-Cr₃C₂ 添加 (b2)、Ti(C,N)-Cr₃C₂ 添加 (b3) の超微粒の合金について、強度試験の N 数を増やし（25~51 本）、累積度数（正規）分布プロットした結果を示す。これより中央値

Fig. 3 Distribution of WC grain size. a: WC(0.4 μm)-16.4 vol%Co, b: WC(0.4 μm)-0.5 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co, c: WC(0.4 μm)-3 vol%Ti(C,N)-16.4 vol%Co, d: WC(0.4 μm)-3 vol%Ti(C,N)-0.5 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co.

Fig. 4 Distribution of thickness of Co phase. a: WC(0.4 μm)-16.4 vol%Co, b: WC(0.4 μm)-0.5 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co, c: WC(0.4 μm)-3 vol%Ti(C,N)-16.4 vol%Co, d: WC(0.4 μm)-3 vol%Ti(C,N)-0.5 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co.

Fig. 5 Relationship between hardness and content of WC-Xvol%Ti(C,N)-Yvol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co.

Fig. 6 Relationship between fracture toughness and content of WC-Xvol%Ti(C,N)-Yvol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co.

Fig. 7 Relationship between average of T.R.S. and content of WC-Xvol%Ti(C,N)-Yvol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co. a: 0 vol%Ti(C,N), b: 1 vol%Ti(C,N), c: 2 vol%Ti(C,N), d: 3 vol%Ti(C,N), e: 4 vol%Ti(C,N), f: 5 vol%Ti(C,N).

Fig. 8 Mechanical properties of WC-Ti(C,N)-Cr₃C₂-Co as a function of WC grain size of sintered alloy and mean free path.

Fig. 9 Relative cumulative frequency of T.R.S. a: WC(1.0 μm)-16.4 vol%Co, b1: WC(0.4 μm)-1.7 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co, b2: WC(0.4 μm)-1.3 vol%VC-1.9 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co, b3: WC(0.4 μm)-3 vol%Ti(C,N)-0.5 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co.

(50%の時の値)は、a, b1, b2, b3でそれぞれ、約3.5, 4.2, 4.3, 4.6 GPaとなること、最高値はa, b1, b2, b3でそれぞれ、約3.6, 4.5, 4.6, 5.0 GPaとなること、バラツキはaでは小さく、b1, b2, b3の超微粒合金では普通粒合金よりも大きくなることなどが分かる。

Fig. 10には抗折試験後の破片を回収して撮影した写真(外観)を示す。(a)は普通粒合金(強度は3.4 GPa)、(b)はVC-Cr₃C₂添加合金(4.3 GPa)、(c)、(d)はTi(C,N)-Cr₃C₂添加合金(強度はそれぞれ4.3, 5.0 GPa)の状況である。これより、(a)→(b)→(c)→(d)の順番に破片数が多くなる(粉々にな

Fig. 10 Outlook of the broken test piece after T.R.S. a: WC(1.0 μm)-16.4 vol%Co, $\sigma_m = 3.4$ GPa, b: WC(0.4 μm)-1.3 vol%VC-1.9 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co, $\sigma_m = 4.3$ GPa, c: WC(0.4 μm)-3.0 vol%Ti(C,N)-0.5 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co, $\sigma_m = 4.3$ GPa, d: WC(0.4 μm)-3.0 vol%Ti(C,N)-0.5 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co, $\sigma_m = 5.0$ GPa.

Fig. 11 An example of a source of fracture observed on the fracture surface of WC-3 vol%Ti(C,N)-0.5 vol%Cr₃C₂-16.4 vol%Co (TRS = 4.6 GPa) and the EDS analysis.

る)ことが明らかである。高強度の材料ほど破片数が多くなることはすでに報告がなされている²⁵⁾。ただし、4.3~5.0 GPaという著しく高強度レベルの破壊状況を報告するのは、本研究が最初であると思われる。

このような破壊状況であったので超微粒合金の破壊の起点を調べることはほとんどの場合で困難であった。しかし、ごく一部の試料で破壊の起点を探ことができ、それをSEM観察およびEDS分析した結果をFig. 11に示す。SEM写真で

破壊の起点は大きさが12 μm程度の黒い部分であると考えられる（強度は4.6 GPa）。またこの部分のEDS分析からTiが最も多く検出され、Co、W、Crの順に検出されにくくなっていることが分かる。このことから、この破壊の起点の例では、Ti(C,N)の凝集体が欠陥として作用したのではないかと考えられる。ここで、破壊の起点でCoがやや多くなっていることを含めて、そのような破壊の起点が発生する原因は分からない。

4 考 察

本研究で得られた重要な結果は、Ti(C,N)-Cr₃C₂添加によって微粒で均質な組織が得られたこと、そのような超微粒超硬合金は平均で4.6 GPa、最高で5.0 GPaにも達する高強度が得られたということである。以下、これらの点について考察する。

Ti(C,N)粒子のピン止め効果によるWC粒の成長の抑制の実験結果やメカニズムについては前報¹⁸⁾で詳しく述べている。Ti(C,N)-Cr₃C₂の複合添加によって、さらに微粒化し、かつ均質な組織が得られたことは、従来から言われているCr₃C₂の単独添加に加算した効果が表れている現象と考えることができる。とくに、焼結後の材料のCo相の厚みが減少かつ均質化したことは注目される。これは、Co相に対して、WC、Ti(C,N)、Cr₃C₂の多元共晶の融液が発生していると考えられるが、おそらく液相出現の温度が低下する、固液共存の温度範囲が狭くなる、液相の粘性が低下するなどの効果が表れたことが原因ではないかと考えられる。そのような効果によって、ピン止め効果を有するTi(C,N)粒子の分散も均質になり、WC粒成長抑制がさらに効果的になったと理解することも可能であろう。Ti(C,N)-Cr₃C₂の複合添加によるWC粒径やCo相の厚みの減少および均質化は、以下に述べる高強度の実現に根本的にかかわる極めて重要な実験事実と考えることができる。

超硬合金の強度を考えるには、鈴木・林²⁶⁻²⁸⁾およびAlmond²⁹⁾の解析が有効である。Fig. 12およびFig. 13にはそれぞれ、 $\sigma_d^{-1}-\sqrt{a}$ と $\sigma_d^{-1}/\sqrt{2a}$ の関係を示す。ここで、 σ_d と $2a$ はそれぞれ破壊の起源に作用した応力、破壊の起源の寸法である。それぞれの図で、aの直線（または曲線）は普通粒合金、bは超微粒合金を示している。それらの線は過去のデータや著者らのデータを考慮して引いたものである。とくに $2a$ が10 μm以上の線（実線）はかなり正確な線であると考えている。両図の考え方の詳細はそれぞれの関係論文に²⁶⁻³¹⁾任せて、ここではaとbの線について詳しく考えることにする。まず、両図に共通して言えることは、 $2a$ が大きい領域でのaとbの線の比較である。この領域では両図とも明らかに直線関係にあり、直線の傾きは K_{IC} の大小に対応していることが知られている。すなわち、普通粒合金の方が超微粒合金よりも K_{IC} が高いということは両図において共通して分かる。

両図の違い（問題）は、 $2a$ が小さくなっていった場合の強度の解釈である。 $\sigma_d^{-1}-\sqrt{a}$ 関係では $2a$ が小さくとも強度は上昇し続けると考えられている（Fig. 12）。他方、 $\sigma_d^{-1}/\sqrt{2a}$ 関係では、ある $2a$ 以下になるとそれ以上強度が上昇しない

Fig. 12 Relationship between σ_d^{-1} and $\sqrt{a}$. a: Normal-grained alloy Ref. 26), 27) b: Ultrafine-grained alloy Ref. 7)

Fig. 13 Schematic drawing of relationship between σ_d and $1/\sqrt{2a}$.

い、すなわち限界強度が存在するということが表されている（Fig. 13）。本研究の普通粒合金の強度の結果（Fig. 9）においても、約3.3 GPaを越えると強度のパラッキが非常に小さくなり、最大3.5 GPaで止まっていることは、そのような限界強度の存在と対応する結果である。

超微粒合金では3.5 GPa以上の高強度の結果が頻繁に得られたということを、Fig. 12およびFig. 13を用いて考えることにする。両図には、 σ_d が2.5、3.0、4.0、4.5 GPaとなる場合の $2a$ の値が類推できるような破線を施している。まず、Fig. 12ではそもそも限界強度という扱いをすることはしないので、aとbの直線は交わることはなく、 $2a$ が同じなら常にaが高強度となる。超微粒合金の方が普通粒合金よりも高強度であるということを同図によって何とか説明しようとすれば、超微粒合金の方が $2a$ が小さいということが常に生じていなくてはならない。言い換えれば、普通粒合金では、 $2a$ はある大きさ（おそらく20~30 μm程度）までしか小さくできない、ということになってしまう。このような議論は

一見, 妥当な考えのようにも見えるが, 限界強度の議論抜きで強度を考えることは不適当ではないと思われる。

Fig. 13 に, a と b の差を, とくに $2a$ が小さい領域に適用してみたいと思う。普通粒合金の a の線の引き方についての著者らの考えを述べる。OA までは直線で書いてよいが, A の限界強度以降は必ずしも水平な直線であるとは限らないと考えられる。OA の傾きが維持されない, A 点以降は傾きが小さな直線になるという報告³²⁾もある。関連のこれまでの研究²⁹⁻³¹⁾では, 限界強度が生じる理由については, A 点を境にして破壊様式が変わるという程度の議論がなされているだけで, 本質的な機構は分かっていない。本来は, 限界強度発生機構を明らかにすべきと思われるが, それはかなり難しい課題であると思われるので, 今後あらためて検討したい。本研究の考察では, 限界強度が存在することと $\sigma_d - 1/\sqrt{2a}$ の直線の傾きは大きく減少する, という現象論を踏まえて, A 点より右ではある範囲(斜線)の関係があると仮定して議論を進めることとした。

超微粒合金の強度が, 普通粒合金の限界強度を越えたという事実は, b の線の直線部の限界, すなわち B 点が A 点を上回ったとして良いと思われる。Fig. 12 での解釈との違いは, Fig. 13 では $2a$ が同じ場合でも超微粒合金の方が普通粒合金よりも高強度となる領域が存在するということである。b でも B 点を越えた場合には, a で考えたように斜線で示した領域になると考えられる。しかし, Fig. 10 に示したように高強度の試料では σ_d や $2a$ の測定がとても難しいので, 今後, 詳細な議論を行うには, それらの測定技術の工夫が必要である。いずれにせよ B を越えた領域では, 超微粒合金は普通粒合金よりも著しく高強度を示すことになり, 定性的な議論になってしまうが, 本研究で得られた結果を理解するには, Fig. 13 が有効ではないかと思われる。

超微粒合金の種類によって強度が変化することについても考察したい。緒言で述べたように VC-Cr₃C₂ 添加の超微粒合金の強度は 4~5 GPa に達すると報告されている^{11,15)}。本研究では, 同じ WC 粉末 (0.4 μ m) を使って Ti(C,N)-Cr₃C₂ 添加と VC-Cr₃C₂ 添加を比較すると, 前者の方が強度が優れるという結果が得られた。その理由の仮説の一つとして, 両合金は Fig. 13 の OB までは同一であるが, B 点以降の $2a$ が小さい領域で, Ti(C,N)-Cr₃C₂ 添加は BB₂B₃, VC-Cr₃C₂ 添加は BB₁ となり, 前者の方が高強度になったとして理解できるのではないかと考えられる。そのようになる微構造的な考察(仮説)として, 緒言でも述べたように, VC を含む合金では液相焼結後の冷却時に (W,V,Cr)C 相あるいは V 濃化相などとして析出し, WC-Co 界面が劣化している可能性があるという著者らの考えである。

最後に, 超硬合金のいくつかの材種の中での Ti(C,N)-Cr₃C₂ 添加超微粒合金の位置づけや発展性を考えてみたい。Fig. 14 には, 著者らが実際に作製して得られた 5 つの系の超硬合金の硬さと強度(平均値とバラツキ)の関係を示す。これより, 全体的な傾向として, 超硬合金は硬さが高くなると強度が高くなる傾向にあると見なすことができる。本研究で開発

Fig. 14 Relationship between of T.R.S. and hardness of various cemented carbides.

した Ti(C,N)-Cr₃C₂ 添加超微粒合金は, 従来の超硬合金と比較して, 上方側に位置していることが分かる。すなわち, 本合金は HRA 硬さで 92~93.5 の範囲では, 従来超硬合金より強度が優れた材種であると言える。本合金の用途はそのような特性を活かした新しい展開が期待できるであろう。また, 今後の課題として, Fig. 14 において HRA93 以上になると強度が低下することを改善する必要があると考えられる。本研究の組織や強度の考察から言えることは, WC 粒子を更に微粒にし, 破壊の起点寸法を更に小さくすることにより, 更に高強度 (5 GPa 以上) かつ高硬度の材料の開発が可能になると考えられる。高強度合金の破壊の状況(破片や起点など)についても, 破壊機構(とくに限界強度の機構)との関係からの基礎的な研究が必要であろう。

5 結 言

Ti(C,N) と Cr₃C₂ を複合添加した WC-Co 系超微粒超硬合金の組織観察および機械的性質の評価を行った。強度(抗折力)については, 他種の超硬合金と比較しながら詳細な検討を行った。得られた結果は以下の通りである。

- (1) Ti(C,N) と Cr₃C₂ を単独に添加した合金ではいずれの場合でも添加量の増加と共に WC 粒子が微粒となり, Ti(C,N)-Cr₃C₂ 複合添加すると WC 粒子はさらに微粒化し, かつ組織は均質になった。
- (2) Ti(C,N)-Cr₃C₂ 添加合金の硬さは, WC の平均粒径または結合相の平均自由行路が小さくなるほど上昇し, 破壊靱性は減少した。
- (3) Ti(C,N)-Cr₃C₂ 添加合金の強度(抗折力)は添加量によって変化するが, 3 vol%Ti(C,N)-0.5 vol%Cr₃C₂ 合金の強度が最も優れ, 平均で 4.6 GPa, 最高で 5.0 GPa を示した。
- (4) そのような高強度の合金は抗折試験後に破片が粉々になるという状況が観察された。そのため破壊の起点の検出は困難であった。
- (5) 普通粒度の超硬合金で生じる限界強度を踏まえて, 本研究で得られた超微粒超硬合金では, 普通粒度の限界強度を越える高い強度レベルが達成されたことを考察した。

- (6) Ti(C,N)-Cr₃C₂添加したWC-Co系超微粒超硬合金は、従来の超硬合金の材種に比べて強度に優れた材種であり、そのような特性を活かした新たな用途展開が期待できる。

文 献

- 1) T. Tanase: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **54** (2007) 243-250.
- 2) Y. Kubo: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **62** (2015) 471-477.
- 3) M. Kawakami: SOKEIZAI, **52** (2011) 28-32.
- 4) K. Hayashi, Y. Fuke, H. Suzuki: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **19** (1972) 67-71.
- 5) H. Suzuki, Y. Fuke, K. Hayashi: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **19** (1972) 106-112.
- 6) M. Kawakami, O. Terada, K. Hayashi: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **51** (2004) 576-585.
- 7) H. Suzuki, K. Tokumoto: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **32** (1985) 152-157.
- 8) H. Ike, O. Terada, H. Suzuki: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **42** (1995) 517-521.
- 9) H. Suzuki, O. Terada, H. Ike: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **42** (1995) 1345-1349.
- 10) O. Terada, H. Ike, H. Suzuki: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **41** (1994) 709-713.
- 11) M. Saito, W. Hino, H. Suzuki: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **45** (1998) 785-789.
- 12) S. Lay, S. Hamar-Thibault, A. Lackner: Int. J. Refractory Metals & Hard Materials, **20** (2002) 61-69.
- 13) M. Kawakami, O. Terada, K. Hayashi: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **53** (2006) 166-171.
- 14) Y. Kubo, J. Yukimura, Y. Iyori, T. Kawata: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **53** (2006) 430-434.
- 15) M. Kawakami, M. Ota, J. Obara, K. Kitamura, O. Terada, K. Hayashi: PM2012 Proceeding.
- 16) M. Takada, H. Matsubara, Y. Kawagishi: Material Transactions, **54** (2013) 2011-2017.
- 17) M. Takada, H. Matsubara, Y. Kawagishi: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **64** (2017) 17-22.
- 18) M. Takada, H. Matsubara, Y. Mori, T. Matsuda: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **65** (2018) 91-98.
- 19) H. Suzuki, K. Tokumoto: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **31** (1984) 56-59.
- 20) Fullman, R. L.: Trans AIME, **197** (1953) 447-452.
- 21) K. Niihara: Bulletin of the ceramic society of Japan, **20** (1985) 12-18.
- 22) J. Gurland, P. Bardzil: AIME, **7** (1955) 311-315.
- 23) T. Sadahiro: J. Japan Inst. Met. Mater., **45** (1981) 291-295.
- 24) H. Suzuki: Cemented Carbide and Sintered Hard Material, (Maruzen, Tokyo, 1986) pp. 152-160.
- 25) Y. Yanaba, Won-Seung Cho, K. Hayashi: J. Japan Inst. Met. Mater., **57** (1993) 1352-1359.
- 26) H. Suzuki, K. Hayashi: J. Japan Inst. Met. Mater., **38** (1974) 1013-1019.
- 27) H. Suzuki, K. Hayashi, T. Yamamoto, K. Miyake: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **21** (1974) 108-111.
- 28) H. Suzuki, T. Tanase: Planseeber. Pulvermet., **40** (1976) 271-279.
- 29) E. A. Almond, B. Roebuck: Metal Science, **10** (1977) 458-461.
- 30) E. Ohtsuki, K. Kito, Y. Masuda: J. Japan Inst. Met. Mater., **45** (1981) 432-437.
- 31) T. Sadahiro, K. Sobata: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **34** (1987) 181-184.
- 32) Wu Chong-hu, Zhang Tai-quan: Int. J. Refractory Metals & Hard Materials, **40** (2013) 8-13.