WC-5%TaC-10%Co 合金の諸性質と TaC 添加方法との関係

鈴木 寿*・山本 孝春*・川勝 一郎*

Hisashi Suzuki, Takaharu Yamamoto, and Ichirō Kawakatsu: Relations between Some Properties of WC-5%TaC-10%Co Alloys and Adding Methods of Tantalum Carbide.

Two series of WC-5%TaC-10%Co alloys, using two different methods of adding of the tantalum carbide, i.e., additions in the forms of the straight TaC and of (Ta,W)C mixed carbide, were vacuum-sintered at 1375°C for 1.5hr. Studies on the effects of the adding methods and the grain size of the tantalum carbide on some properties of the alloys were carried out. Carbon contents of the alloys were minutely controlled.

The main results obtained were as follows: (1) The adding methods and the grain size of the tantalum carbide in the specimens did not affect the properties of the alloys such as the composition of the binder phase, the width and the position of three phase range, the hardness and density. Moreover, they appeared to have no relation to the inhibition-effect of tantalum carbide on the recrystallization of the WC phase. (2) The transverse-rupture strength of the alloys, however, was affected by the grain size of tantalum carbide and was greatly improved by the grain refinement. (3) In the case of addition in the form of (Ta,W)C mixed carbide, the strength of the alloys appeared to be superior to the other case, under an approximately same grain size of tantalum carbide. The reason for this superiority of the strength was not clear. (Received May 16, 1966)

I 緒 言

WC-TaC-Co 合金に TaC を添加する方法には TaC のまま添加する方法と (Ta,W)C で示される複炭化物の形で添加する方法とがあるが、これら添加方法の差が合金の特性に影響を及ぼすか否かの問題については、従来ともほとんど検討がなされていない。最近の Petr-dlík らによる研究¹⁾は合金の炭素含有量を厳密に調整していないため、明らかに再検討が必要である。さらに TaC は WC よりも一応低強度と考えられる^{2,3)}ので合金中の TaC 粒度の影響もこの場合あわせて検討の必要があると思われる。

それゆえ本報では筆者らの一連の研究⁴⁻¹⁰⁾により諸性質のほぼ明らかになっている WC-10%Co 合金を基とし、これに既報¹¹⁾よりも多量の TaC を添加した WC-5%TaC-10%Co 合金について、諸性質に及ぼす TaC の添加方法および TaC 粒度の影響を検討することにした。もちろん合金の炭素量を十分に調節して研究を行った。

II 試料および実験方法

試料の組成は WC-5%TaC-10%Co と一定にし、炭

素量を種々変化させた。TaC 添加量を 5wt% としたのは、たとえば 3wt% TaC 添加合金の強度は添加量がそれ以下の合金と比較し、やや低下することがわかっている¹¹⁾ので、TaC の添加方法ならびに TaC 粒度による影響を求めるには、その程度の量では十分と判断されたためである。

TaC の添加方法としてはすでに述べたように、TaC のまま添加する方法と、TaC-WC 固溶体として添加する方法との 2 方法をとった。TaC としては化学量論的組成の TaC (f.c.c., 格子定数 $a=4.456\text{\AA}$) を用いた。また TaC-WC 固溶体 (以下 (Ta,W)C と略記) には種々の組成が考えられるが、便宜上本報では 90TaC-10WC 固溶体 (f.c.c., 格子定数 $a=4.447\text{\AA}$) を使用した。

TaC ないし (Ta,W)C の粒度は 3 段階に変化させた。粒度調整は主としてボールミル工程を変えることにより行なったが、その詳細は Table 1 に示すごとくである。焼結は 1375°C で 1.5hr., $5 \times 10^{-2}\text{mmHg}$ の真空中で行なった。

* 東京大学工学部冶金学科 東京都文京区本郷7-3-1

Table 1 Method of tantalum carbide addition and ball-milling condition.

Specimen No.	Designation of tantalum carbide grain size	Method of tantalum carbide addition	Ball-milling condition
1	Coarse	TaC*	Ball-milling of WC and Co mixture for 72hr., then with TaC for 2hr.
2	Medium	TaC*	Ball-milling of WC, TaC and Co mixture for 72hr.
3	Fine	TaC*	Ball-milling of WC, TaC and Co mixture for 72hr using TaC powder already ball-milled for 150hr.
4	Medium	(Ta, W)C**	The same condition as the case of No.2.
5	Fine	(Ta, W)C**	The same condition as the case of No.3.

* Lattice constant, 4.456Å

** TaC90wt%-WC10wt% solid solution; lattice constant, 4.447Å

これらの試料につき焼結状態での諸性質，すなわち硬度，抗折力，比重，結合相の格子定数，合金の飽和磁化，抗磁力，顕微鏡組織などを調べ，それらと TaC の添加方法および TaC 粒度との関係を検討した。

Ⅲ 実験結果および考察

まず試料合金中の TaC 粒度の例を Photo. 1 に掲げる。TaC 粒のみを食刻する方法についてはまだ報告がないため種々検討した結果，10%赤血塩カリ溶液を用い短時間処理を行なうのが最も適していることがわかった。Photo. 1 からわかるように，TaC 粒度は TaC の添加方法によらずボールミル時間の長いものほど微粒であることがわかる。また同一ボールミル処理を施した合金では，TaC の添加方法による WC 粒度の差はほとんど認められなかった。

つぎに試料合金の炭化物粒度を調べるために抗磁力を測定した。その結果を Fig. 1 に掲げる。Fig. 1 には以下の図と同様に γ 相も遊離炭素もともに出現しない (WC+TaC+ γ) 3 相域が併示されているが，これは

後述する結合相の格子定数，合金の飽和磁化値ならびに顕微鏡組織観察などから求めたものである。Fig. 1 より 3 相合金の抗磁力は約 160~170 Oe. ときわめて高いことがわかる。同様に作成した WC-10%Co 単純合金の抗磁力が 110~120 Oe. であるからである⁴⁾。TaC 入り合金の抗磁力が高いのは TaC の WC 粒成長抑制効果によるものと思われる。ところで TaC に WC 粒成長抑制効果があることはよく知られていることであるが，しかし TaC の添加方法による異同については，何らわかっていない。この点に関しては，Fig. 1 における各測定点がほぼ 1 本の直線上にあるとみなされるところから，TaC を TaC のまま添加しても，(Ta, W)C の形で添加しても，TaC の粒成長抑制効果には変わりがなく，さらに TaC あるいは (Ta, W)C の粒度によっても，ほとんど影響を受けないことがわかる。このような事実は，TaC もしくは (Ta, W)C が直接 WC の粒成長を抑制するのではなく，TaC または (Ta, W)C が結合相に固溶し，結合相に固溶した Ta 原子が WC

Photo. 1 Microstructures showing grain size of tantalum carbide in WC-5%TaC-10%Co specimens. Designation of tantalum carbide grain size and method of tantalum carbide addition are shown.

Fig. 1 Effects of adding method and of grain size of tantalum carbide on coercive force of alloys. (γ +carbides) three phase range is shown in the figure.

Fig. 2 Effects of adding method and of grain size of tantalum carbide on density of alloys.

の溶解、析出型粒成長を抑制すると考えれば理解できる。

一方 3 相合金中低炭素合金程抗磁力が増昇するが、このことから直ちに低炭素合金の粒度は微細であるとの結論を下すことはできない。なぜなら、抗磁力値は粒度以外にも結合相組成の影響を受けるからである⁸⁾。この点を明らかにするために Photo. 2 に顕微鏡組織例を示した。これによればまず TaC 添加方法、TaC 粒度のいかんを問わず、WC 粒度に差を生じないことがわかり、WC 粒はいずれもきわめて微細である。さらに合金中の炭素量が変わっても WC 粒度にはば変化を生じないことも明らかである。したがって 5wt% と大量に TaC を添加した合金中の WC 粒度は、TaC の添加方法、TaC の粒度などによらず、また炭素含有量とは無関係に微細かつほぼ定粒度になると結論される。

Fig. 2 に比重測定結果を示す。比重も抗磁力と同様

に、ほぼ一直線で近似できるから、この量についても TaC の添加方法、粒度による差異はほとんどないと判断される。Petrářík ら⁹⁾によると WC-2%TaC-6%Co 合金の比重は複炭化物を用いると他の場合と比較し約 0.1 高いとされるが、本実験結果からはこのような大きな比重差は見出されず、したがって彼らは含炭素量に特別の注意を払っていないところから、同じ 3 相合金でも低炭素合金と高炭素合金とを混同しこのような誤った結論を導いたと思われる。

つぎに結合相への影響を検討するため、結合相の格子定数、合金の飽和磁化を測定した。その結果をそれぞれ Fig. 3, Fig. 4 に掲げる。結合相の格子定数、合金の飽和磁化はともに含炭素量に対し、ほぼ 1 本の曲線で表示できるうえ、単純合金の場合⁴⁾と全く同一の挙動を示し

Photo. 2 Microstructures of specimens. Carbon content of each alloy is shown. ($\times 1000$)

Fig. 3 Effects of adding method and of grain size of tantalum carbide on lattice constant of binder phase.

Fig. 4 Effects of adding method and of grain size of tantalum carbide on magnetic saturation of alloys.

ている。すなわち3相域の幅および位置が単純合金と比較し、ほとんど変化しないことはもちろんであるが、 η 相および遊離炭素の出現する組成での結合相の格子定数値、合金の飽和磁化値とともに、不純物としてのFe, Niの影響を考慮すれば⁶⁾、単純合金の場合と全く一致する。したがってTaCの添加方法、粒度をいかにに変化させても、結合相にはまずそれらは影響を及ぼさないと考えられる。この結論は筆者らの既報^{11,12)}の結果を裏づけるものである。またこのような結論は、先に述べたTaCの粒成長抑制効果に対し一見矛盾するかの印象を与えるが、必ずしもそうでないと思われる。極微量の不純物原子(ここではTa原子)が粒成長に大きな影響を及ぼすことはそれほど稀ではなく、他方TaCは結合相に極微量溶解することが簡単な仮定から推定できるからである¹³⁾。

Fig. 5 Effects of adding method and of grain size of tantalum carbide on hardness of alloys.

Fig. 5は硬度測定結果である。同一条件下で焼結した単純2相合金の硬度は1300Hv前後であるから、TaCの添加により硬度は著しく増昇する。このような硬度上昇の主原因はTaCの添加によるWC粒成長抑制効果によるものと考えられる。TaCの添加方法、粒度による硬度の異同について検討すると、(Ta,W)Cの形で添加した合金の硬度がやや高いようにも考えられるが、硬度測定点はすべてほぼ一直線で近似できる。したがって硬度値は合金の組成とWC粒度によって定まり、この場合もTaCの粒度および添加方法によってまず影響されないといえよう。Petrdlikら³⁾は添加方法によって硬度差を生ずるとするが、比重の優劣に関して述べたのと同様の誤りをおかしたものと考えられる。なお低炭素

Fig. 6 Effects of adding method and of grain size of tantalum carbide on transverse rupture strength of alloys.

Photo. 3 Example of microstructure showing the cracks developed on the tension-side surface (a), and schematic representation of this structure (b) Only the tantalum carbide grains are etched. Many microcracks are observed in or around the tantalum carbide grains existing near the principal crack. ($\times 400$)

合金ほど硬度の上昇する理由は既報^{11,12)}で十分論じている。詳細を略すが、おもな原因は結合相中のW濃度が低炭素合金ほど高いことにある。

Fig. 6 には抗折力に及ぼす TaC の添加方法ならびに粒度の影響を示す。参考のため同一条件下で調整した単純合金の強度を併示した。WC 粒度が微細であるがゆえ、既報¹¹⁾より推定されるごとく、いずれの場合も3相域高炭素側に抗折力の最大値を示す組成条件がある。また同一ボールミル処理を施した合金について、TaC のまま添加した場合と (Ta, W)C の形で添加した場合とを比較すると、いずれの場合も3相域の全領域にわたって、(Ta, W)C の形で添加した合金のほうがわずかではあるが高強度を示すようである。TaC の粒度の影響について考えると、TaC の添加方法のいかんによらず TaC が細粒になるほど強度が高くなる点が注目される。したがって以上の結果からすると、TaC を添加する場合、靱性の高い合金を得るには (Ta, W)C を用い、TaC 粒度を微細にすればよいと一応結論される。

このような TaC の添加方法ならびに粒度による強度値変化の原因についてその一端を調べるため、まず破断面近傍の組織を検討した。Photo. 3 にその例を掲げる。TaC の添加方法、粒度によらず、いずれの場合も破断亀裂近傍において高い応力が作用したと推定される TaC 粒内には引張方向にほぼ垂直な亀裂がまず観察された。また TaC と結合相界面にも亀裂を生じやすいこともわかった。しかしそのような高応力場に存在する WC 粒については、詳細に観察を行なっても WC 粒の損傷は検出できなかった。ところでこれら炭化物の強度については、TaC に比べ WC がかなりすぐれるとの報文^{1,2)}があり、炭化物-結合相間の濡れ性は WC-Co のほうが TaC-Co よりもすぐれること¹⁴⁾などから考えると、TaC ないし TaC-Co 界面の破損が WC の破損に優先して起こるとの観察は正しいと思われる。このような観

察結果から、TaC 入り合金の破壊過程は一応つぎのよう考えられる。すなわち応力が増大し、ある応力に達すると、TaC 粒内もしくは TaC-Co 界面で亀裂を生じ、その進行が始まる。そしてある応力範囲内ではその亀裂は TaC 粒内または界面にとどまっておき、さらに応力が増大したとき、初めて亀裂の伝播が起こり、直ちに合金全体の破壊に至ると考えられる。

合金の強度は多数の因子に左右され、簡単に結論を下すことはできず、たとえば TaC の添加方法による強度差の原因をどこに求めるべきかは現状ではまだ十分わからない。この点は今後検討の予定である。しかし少なくとも粒度の影響については、上述の破壊機構を考慮し、Griffith-Orowan の式を用いれば、TaC の粒度が合金の強度に直接大きな影響を及ぼし、微粒ほど高強度が得られるとする本実験結果は、むしろ当然な結果と思われる。

IV 総 括

WC-5%TaC-10%Co 合金について、合金の諸性質に及ぼす TaC の添加方法ならびに TaC 粒度の影響を検討し、TaC 入り合金の性質を向上させるにはどのようにすべきかについて考察した。得られた結果の要点は以下のとおりである。

- (1) TaC の添加方法および合金中の TaC 粒度は合金の結合相組成、3相域の幅および位置、硬度、比重などにはほとんど影響しない。
- (2) しかし合金の抗折力は TaC 粒度によって大きく左右され、TaC の微粒化により飛躍的に改良される。
- (3) さらにほぼ等粒度の TaC 粒を含む合金については、TaC のまま添加するよりも、(Ta, W)C の形で添加したほうが合金の抗折力は高くなるようであった。ただし TaC の添加方法によるこの強度差の原因は目下明らかでない。

文 献

- 1) M. Petrdl'k and V. Dufek: Neue Hütte, 3 (8) (1958), 483.
- 2) K. Becker and H. Ewest; Z. Physik, 65, (1930), 30.
- 3) C. Agte: Metallwirtsch, 9 (1930), 401.
- 4) 鈴木, 梶山, 梅田: 日本金属学会誌, 28 (1964), 55.
- 5) 鈴木, 梶山, 梅田: 日本金属学会誌, 28 (1964), 287.
- 6) 鈴木, 梶山, 梅田: 日本金属学会誌, 28 (1964), 577.
- 7) 鈴木, 梶山, 梅田: 日本金属学会誌, 29 (1965), 467.
- 8) 鈴木, 梶山, 梅田: 日本金属学会誌, 29 (1965), 974.
- 9) H. Suzuki and H. Kubota: Planseeber. für Pulvermet., 14 (1966), not yet published.
- 10) H. Suzuki: Trans. Japan Inst. Metals, 7 (1966), 112.
- 11) 鈴木, 梶山, 山本, 北野: 日本金属学会誌, 29 (1965), 965.
- 12) 鈴木, 梶山, 山本: 日本金属学会誌, 30 (1966), 367.
- 13) 鈴木, 山本, 川勝: 1966年4月日本金属学会講演会東京大会発表.
- 14) J. Hinnüber and O. Rüdiger: Cobalt, 19 (1963), 57.