WC-10%Ni 超硬合金の性質と結合相組成との関係*

鈴木 寿**・林 宏 爾**
山本 孝 春**・中 條 宣 義**

Hisashi Suzuki, Kōzi Hayashi, Takaharu Yamamoto, and Nobuyoshi Chujō: Relations between Some Properties of Sintered WC-10%Ni Alloy and its Binder Phase Composition.

Relations between basic properties of sintered WC-Co base alloys at the room temperature and the composition of the binder phase, that is, the carbon content of the alloys, have been investigated. It was found that the properties were strongly affected by the binder phase composition, although any harmful phase was not formed in the structures of alloys. On the other hand, researches on the subject for sintered WC-Ni alloys have never been carried out and it is still vague whether Co is superior to Ni or not as the binder metal of cemented carbides.

Therefore, studies on the properties of the WC-10%Ni alloy in relation to the composition of the binder phase were carried out. The results were compared with those already known for WC-10%Co alloy, to get an accurate knowledge on the superiority of Co or Ni as the binder metal. Specimens were vacuum-sintered at mostly 1450°C for 1hr. The carbon content of alloys was closely controlled. Results obtained are summarized as follows.

(1) Sintering temperature of WC-10%Ni alloy was higher by about 70°C than that of 10%Co alloy. This shows that the temperatures at which the liquid phase is formed, are in this case higher by about 70°C than corresponding temperatures of WC-10%Co two phase alloys. (2) The two phase range in WC-10%Ni alloy extended from about 5.77 to 6.06%C in WC and the width of the range corresponded to about 0.3%C (the values in WC-10%Co alloy are about 6.04~6.22%C and 0.15~0.18%C, respectively). Based on the former result, it is clear that the free carbon phase is formed more easily in Ni-binding alloy than the other. (3) The amount of W dissolved in the binder phase varied abruptly from about 10% to 31% according to the carbon content of the two phase alloys (the value in Co-binding alloy is in the range from 2~3% to 9~10%). (4) Properties such as density, hardness, transverse-rupture strength, magnetic saturation and resistance to acidic solution, etc. showed regular changes in the phase range. These changes were explained by the composition changes in the binder phase. The maximum strength of the alloy was obtained at about the highest carbon side of the range; however, the value was inferior to that of the Co-binding alloy. The reason may be that the content of the W dissolved in the binder phase in Ni-binding alloy is much higher than that of the other. The alloy having carbon content of less than 5.95% was found to be non-magnetic. (5) Aging phenomena taken place during annealing at temperatures as low as 800°C were not observed in the Ni-binding alloy. (6) The rapid grain growth of WC was observed in the high carbon alloys. (7) From these results, Co was confirmed to be by far superior to Ni as the binder metal of cemented carbides, except for a few cases.

(Received June 9, 1966)

I 緒 言

WC 基超硬合金の結合用金属としては, Fe, Co, Ni のうち Co がもっともすぐれるとして, 今日まで Co のみが使われてきている。しかし Fe 以外の

Co と Ni との比較においてはまだ検討の余地があるようである。Agte ら¹⁾の結果によると Ni よりも Co の

* 1966年11月 本会名古屋大会に発表

** 東京大学工学部冶金学科 東京都文京区本郷7-3-1

場合のほうが強靱性がすぐれ、Kohlermann²⁾らは強靱性の点では両者同等であるが、切削性については Co のほうがすぐれるとしている。一方 WC に対する Co と Ni のぬれ性はいずれもすぐれて $\theta=0$ とする結果^{3,4)}があり、この点については両者に差が認められない。また WC の高温における結合相への固溶度は、たとえば 1250°C で $\text{Co} > \text{Ni}$ である⁵⁾とされ、これは Co が不利であることを示すが、低温では逆転して、 $\text{Ni} > \text{Co}$ とする結果⁶⁾もある。以上のとおりであるので、ともかくもこの辺で Co と Ni との優劣を定量的に求めておく必要があるかと思われる。

ところで筆者らはすでに WC-Co 系合金につき、特性と結合相組成との関係を詳細に求め、結合相組成は合金の諸性質にもっとも本質的な役割を果たすことを明らかにしてきている⁷⁻¹⁰⁾。しかし WC-Ni 系合金についてはまだこの種の研究がみられていない。よって本研究では、まず WC-Ni 合金の諸性質と結合相組成との関係を追求することを目的とした。ついで得られる結果をすでにわかっている WC-Co 合金のそれと比較し、結合金属の優劣についても可能な限り定量的な結論を得たいと考えた。

II 試料および実験方法

粒度 1.3μ の普通の WC 粉末と粒度約 3μ のカーボニル Ni 粉末*とを原料にして、3日間の湿式ボールミルの後、乾燥、成形を経て、最初は種々の温度で 1.5hr の真空焼結を行ない適正焼結温度を求めることにした。つぎに適正と思われた 1450°C の一定温度ですべて 1hr の真空焼結を行ない、含炭素量を異にする種々の WC-10%Ni 試験片(寸法、 $8 \times 25 \times 4\text{mm}$)を調整した。ここに合金の炭素量は焼結後化学分析を行なって定めた。そして各試片につき、結合相の格子定数、飽和磁化などの値をまず測定し、これより相域の幅、位置ならびに結合相の組成などを検討した。つぎにこの相域内の合金に注目して、諸性質と結合相組成との関係を調べた。また焼結後 800°C で焼鈍を行ない合金の安定性についても調べた。なおいずれの結果もすでにわかっている WC-10%Co 合金の結果^{7,8,9,10,12)}を参考にして種々検討を加えた。

III 実験結果および考察

Fig. 1 には各含炭素量の WC-10%Ni 合金を 1,300~1,475°C の各温度で 1.5hr 真空焼結した時の長さ方向の収縮率を示す。比重測定結果はこれと同様な傾向にあるので省略する。これより高炭素合金は約 1,370°C 以上で焼結が可能となるが、低炭素合金または θ 相¹³⁾($\text{Ni}_3\text{W}_2\text{C}$)を含む 3 相合金は少なくとも約 1,430°C 以上でないと焼結困難であることがわかる。さらにいえば、液相出現温度が合金中の炭素量によって変化することは

両合金とも同様であるが、前者の液相出現温度は全体的に WC-Co 系(その温度範囲は約 1,300~1,375°C)^{20,21)}よりもおよそ 70°C 高くなっている。したがって WC-Ni 系は WC-Co 系と類似の擬 2 元系縦断面を構成していると推定される。ここではこの点の追求をさけるが、

Fig. 1 Relations between shrinkage of WC-10%Ni alloy and sintering temperature. Sintering time, 1.5hr.

Fig. 2 Curve (a) shows relation between lattice parameter of binder phase in WC-10%Ni alloys and the carbon content in WC. Curve (b) in WC-10%Co alloys is referred for comparison.

* 不純物は、C: 0.05~0.15%, O: 0.05~0.15%, S: <0.01%, Fe: <0.01%.

結論として WC-Ni 系のほうが焼結温度が高いわけであり、Co を結合相とする場合よりも不利であることがわかる。ただし高温の機械的性質については逆であり、Ni のほうがすぐれそうに思われる。

以上により以下の諸実験はすべて $1,450^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ 焼結の試料について行なった。Fig. 2 は結合相の格子定数 (FeK α 線使用) と含炭素量との関係である。併示した WC-10%Co 合金の曲線は比較のためであり、以下に掲げるほとんどの図についても同様である。図から直ちにわかることは本合金においても 2 相域が存在することであり、したがって 2 相域の幅とその位置も判明する。これらを正確に求めるには、後述の飽和磁化、組織などを考慮に入れなければならないが結果は図示のとおりであり、2 相域の範囲は WC 中の C に換算しておよそ 5.77~6.06% (その幅は約 0.3%) の間にある。WC-10%Co の範囲は 6.04~6.22% C (その幅は 0.15~0.18% C) であり^{7,17)}、一方 WC の理論的 C 組成は 6.13% であることを考えると、Ni を結合相とする場合は Co に比べて組織中に C を生じやすいことが明らかである。また 2 相域の幅が Co 結合の場合よりもはるかに広がることも特筆すべきことである。ところでこれらの傾向は Chaporova ら^{22,23)} が決定した $1,300\sim 1,450^{\circ}\text{C}$ における W-C-Ni 3 元状態図から、また前者の 2 相域の位置については Whitehead¹⁹⁾ による $1,200^{\circ}\text{C}$ 断面図から一応は推定できるところである。しかし室温において確実にそうであることを実証したのが上記の結果であり、これはきわめて重要な結論といえよう。なお結合相量と相域の幅との関係については、この場合も比例関係におかれることを付記しておく。

つぎに 2 相域内において、結合相の格子定数は、やはり WC-Co 合金の場合と同様に急変する事実であるが、

Fig. 3 Lattice parameter of Ni base alloys containing W or WC, respectively. (Ref. 23,24)

これは Ni 中への主として W の固溶量変化によると考えられる。Fig. 3 には Ni-W 合金²⁴⁾ および Ni-WC 合金²³⁾ の格子定数と W または WC 量との関係を引用して示す。図中の 2 つの結果は必ずしもよい一致を示さないが、しかしこれらの結果を用いれば WC-Ni 系合金の結合相中の W または WC の固溶量は、高炭素および低炭素 2 相合金に対応し、およそ 10% から 31% まで著変するとしてよからう。よってこれらの値は WC-Co 系合金の値である (2~3)% から (9~10)% に比べると著しく多量である。他報文⁹⁾ によると、室温における WC の固溶量は、Co に対し 1%, Ni に対し 25% としており、傾向は本結果と一致するようである。しかし結合相の組成は一義的に定まらず、合金の C 組成と密接に関係するので、上記の結果⁹⁾ は明らかに訂正を要する。

Fig. 4 は合金の比重と炭素量との関係であり、低炭素合金ほど高比重となることは WC-Co 合金と同様である。Fig. 5 は硬度と炭素量との関係である。低炭素合金ほど硬度が上昇するのは、WC-Co 合金の場合と同じく、結合相中の W 固溶量が低炭素合金ほど多量であり、かつ後述のように低炭素合金ほど著しく微粒組織であるためと思われる。また直線の傾斜が WC-Ni 合金において大きいのは、合金中の炭素量差による粒度変化がとくに本合金において著しいためであろう。この点については後に顕微鏡組織を掲げる。WC-Ni 合金において硬度がとくに低い理由は判然としない。

Fig. 6 は抗折力と炭素量との関係であり、この場合も WC-10%Co 合金と同様 2 相域の高炭素側で最大値を示す。これは要するに高炭素合金の結合相は、W 固溶量が少なくしたがって靱性に富むためと解される。ただし WC 粒度が著しく粗大化すれば逆に 2 相域の低炭素側で

Fig. 4 Density of WC-10%Ni alloys in comparison with that of WC-10%Co alloys.

Fig. 5 Hardness of WC-10%Ni alloys in comparison with that of WC-10%Co alloys.

Fig. 6 Transverse-rupture strength of WC-10%Ni alloys as a function of carbon content.

最大値を示すべきことは既報^{15,18)}のとおりでありこの点についてはあらためて述べることにしたい。ところで得られる最大強度は、WC-10%Co 合金ならば約 250kg/mm²を示す^{7,15)}ことから、Ni 結合の場合は Co 結合の場合に比べて低強度といえよう。これは Ni 結合の合金のほうが、結合相中のW量が多く、したがって同じ高炭

Fig. 7 Magnetic saturation of WC-10%Ni alloys in comparison with that of WC-10%Co alloys.

素合金について比較しても全体として靱性が低く、よって強度が低いと見るべきであろう。

Fig. 7 は飽和磁化 ($4\pi\sigma$) と含炭素量との関係である。ここに 2 相合金でも低炭素合金ほど $4\pi\sigma$ が低下する傾向があるのは、WC-Co 合金と同様であり、これは結合相中のW固溶量が低炭素合金ほど増加することに起因する。また $4\pi\sigma$ が飽和に達するC組成が、2 相および 3 相の相境界を示すC組成に対応することも WC-Co 合金と同様であり、Fig. 1 の格子定数変化とよく対応している。なお両合金の絶対値は、たとえば遊離炭素を出現する 3 相合金について比較すると、Ni 結合の合金は他の $\frac{1}{2}$ 以下と低い、これは Co および Ni のボー磁子数がそれぞれ 1.7 および 0.6 であることから当然の結果である。つぎに WC-10%Ni の $4\pi\sigma$ は、2 相範囲において含炭素量の低下とともに急減し、ある値以下の含炭素量において強磁性を失い、Co 結合の合金には見られない興味ある変化を示す。この事実は Ni 中の W 量が約 17.5% 以上になると Ni-W 合金は強磁性を失うとする結果²⁵⁾から説明できよう。すなわち今 $4\pi\sigma=0$ となる合金の炭素量を図から求めるとおよそ 5.95% C となり、Fig. 2 を用いてこれを結合相の格子定数に直すと 3,553Å となる。さらにこの値を Fig. 3 用いて Ni の中W量に換算すると約 17% となり、上述の 17.5% ときわめてよい一致を示すからである。このようにして以上の $4\pi\sigma$ の結果は、Ni 中の W 量が圧倒的に多量であることを確認する。

つぎに室温において 35% HCl および 10% HNO₃ Soln.

Fig. 8 Weight loss in corrosion test of both WC-10%Ni and WC-10%Co alloys with various carbon contents, using acidic solutions.

による耐酸試験を行なった。全表面を十分に研磨した主として2相合金試料を92hr浸漬した後の腐食減量を調べたが、結果はFig. 8に示すとおりであり、NiおよびCo結合のいずれの合金も低炭素合金ほど耐酸性のすぐれることがわかった。これは低炭素合金ほど結合相中のW濃度が高いからとして説明できよう。しかし同一腐食液に対しては、高炭素側においてNi結合のほうが腐食されやすい。これはW濃度だけを考えれば矛盾した結果となるが、Ni基合金とCo基合金との相違によると考えられる。またこの場合、環境はHClよりもHNO₃の場合にいずれの合金も腐食されやすかった。

低炭素のWC-Co系の合金は焼結後700~900°Cの焼鈍により時効現象を示すことがわかっているので^{8,10,12,17)}、本試料についてもその有無を調べることとした。 θ 相を含む合金、低炭素および高炭素2相合金をそれぞれ800°Cで40hrの真空焼鈍を行ない、主として結合相の格子定数変化を検討したが、本試料については何らの時効変化も生じないことがわかった。この理由はつぎのように考えられる。それぞれNi-WおよびCo-W 2元平衡状態図²⁵⁾のNiまたはCo偶を見ると、後者については $\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co} + \text{Co}_3\text{W}$ の溶解度曲線*が存在

するが、前者についてはそれがいないため、Cが添加された3元系になっても一方では溶解度曲面が存在し、他はそうでなくなることに原因があると思われる。いずれにしてもNi結合の合金は低炭素合金であっても、低温時効しないというWC-Co系合金には見られない長所

Carbon Content of WC, 5.60%

5.84%

5.94%

6.03%

6.08%

Photo. 1 Examples of microstructures of WC-10%Ni alloys having various carbon content, sintered at 1450°C for 1 hr. ($\times 1000$)

* Co-W 2元系平衡状態図のCo偶は十分わかっていない。つまり平衡状態図は一種でないが、超硬合金に関する限りは、Co偶に溶解度のある状態図が事実の説明に都合がよい^{12,17)}。

のあることがわかったわけである。

Photo. 1 には種々炭素量の合金についての組織例を示した。すなわち同一条件の焼結を行なっても高炭素合金は粗粒化がとくに著しい。Co 結合の合金でも高炭素合金は粗粒化の傾向にあるがこのように著しいことはない。よってまず硬度変化については、すでに述べたようにこの影響は見のがせまい。また抗折力についても同様といえよう。抗折力は高炭素 2 相合金において最大値を示したが、その粒度は約 $4\sim 5\mu$ であるので、Co 結合の合金ならばすでに強度低下を示すべき粒度条件である。しかるに本試料においてそうでないのは、Co 結合の合金よりも結合相が硬化している（固溶W量が Co の場合の 2～3% に対し 10% と多い）ことのためであろう。低炭素合金の強度低下は粒度の減少と結合相の組成とに依存すると考えられる。

IV 結 論

WC-10%Ni 超硬合金について諸性質と含炭素量との関係を調べた。そしてその結果とすでにわかっている WC-10%Co 合金の結果とを比較し、超硬用の結合金属としては Ni と Co とのいずれがすぐれるかを論じた。得られた結果はおおよそ以下のとおりである。

(1) WC-10%Ni 合金の焼結温度は WC-10%Co 合金のそれよりも、約 70°C 高い。すなわち高炭素および低炭素合金に対応する液相出現温度は Ni の場合 Co の場合よりも約 70°C 高いといえる。なお WC-Ni 擬 2 元状態図の縦断面は WC-Co 系に類似していると考えられる。

(2) WC-10%Ni 合金においても 2 相域が存在し、この 2 相域は WC 中の炭素量に換算しておよそ 5.77～6.06% C の範囲にあり、その幅はおおよそ 0.3% C である。この相域の範囲は Co 結合の合金に比べると低炭素側に移行しているので、Ni 結合の場合は Co の場合よりも組織中に遊離炭素を生じやすいことが判明した。また相域の幅は WC-Co 合金に比べると約 2 倍ほど広い。

(3) 2 相合金の結合相中の W 濃度は、含炭素量の多少に応じて最小約 10% から最大約 31% まで著変する。この変化の傾向は WC-Co 合金と同じであるが、W 固溶量は Ni 結合において著しく多量である。

(4) 比重、硬度、抗折力、 $4\pi\sigma$ などの値および耐酸性などは 2 相域内において規則的な変化を示した。この変化は Co 結合の場合と同じく結合相の組成変化から説明可能である。強度は高炭素 2 相合金において最大となる

が、この値は WC-Co 合金よりも低い。これは主として結合相中の W 濃度が高いことに起因する。含炭素量が 5.95% 以下の合金は強磁性を示さない。

(5) 低炭素 2 相合金は低温焼鈍により時効現象を示さない。この点は WC-Co 系合金と異なる。

(6) HCl, HNO₃ Sol. に対する耐酸性は予期に反して、WC-Ni 合金のほうが劣っていた。

(7) 組織は含炭素量変化によりきびしく左右されるようである。高炭素合金はとくに粗粒化が著しい。

(8) 結合金属としての Co と Ni との比較は、以上のとおりであり、一、二の例外を除けば Co のほうがはるかにすぐれると結論された。

文 献

- 1) C. Agte u. J. Vacek: Pokroky práškové metallurgie, Praha (1954), 421, 443.
- 2) R. Kohlermann u. R. Wehner: Technik, 12 (11) (1957), 736.
- 3) J. Hinnüber and O. Rüdiger: Cobalt, 19 (June 1963), 57.
- 4) N.M. Parikh and M. Humenik, Jr.: J. Amer. Cer. Soc., 40 (1957), 315.
- 5) F.W. Glaser: Met. Progr., 67 (4) (1955), 77.
- 6) Metals Handbook; ASM (1961), 659.
- 7) 鈴木, 梶山, 梅田: 日本金属学会誌, 28 (1964), 55.
- 8) 鈴木, 梶山, 梅田: 日本金属学会誌, 28 (1964), 287.
- 9) 鈴木, 梶山, 梅田: 日本金属学会誌, 28 (1964), 577.
- 10) 梶山, 鈴木: 東大工学部紀要(A), 2 (1964), 50.
- 11) 鈴木, 梶山, 原: 粉体および粉末冶金, 12 (1965), 33.
- 12) 鈴木, 梶山, 梅田: 日本金属学会誌, 29 (1965), 467.
- 13) 梶山, 鈴木, 山本, 北野: 日本金属学会誌, 29 (1965), 965.
- 14) 鈴木, 梶山, 林: 日本金属学会誌, 29 (1965), 970.
- 15) 鈴木, 梶山, 梅田: 日本金属学会誌, 29 (1965), 974.
- 16) 鈴木, 梶山, 山本: 日本金属学会誌, 30 (1966), 367.
- 17) H. Suzuki and H. Kubota: Planseeber für Pulvermet., 14 (1966), 96.
- 18) H. Suzuki: Trans. Japan Inst. Met., 7 (1966), 112.
- 19) K. Whitehead u. L.D. Brownlee; Planseeber. für Pulvermet., 4 (1956), 62.
- 20) P. Rautala and J.T. Norton: J. Metals, 4 (1952), 1045.
- 21) J. Gurland: J. Metals, 6 (1954), 285, 137.
- 22) I.N. Chaporova and E.A. Schichechilina; Reports of Soviet Academy, Metallurgy and Fuels, 1 (1961), 126.
- 23) I. N. Chaporova, et al: Hard metals Production Technology and Research in U.S.S.R., Pergamon press, (1964), 165.
- 24) W.B. Pearson: Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals and Alloys, Pergamon press, (1958), 794.
- 25) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, (1958).