WC-10%(Co-Ni) 超硬合金の基本的諸性質と炭素量との関係*

鈴木 寿**・山本 孝春**

Hisashi Suzuki and Takaharu Yamamoto: Effects of Carbon Content on Some Properties of WC-10%(Co-Ni) Cemented Carbides.

Investigations were made on some fundamental properties of WC-10%(Co-Ni) alloys affected by the carbon content, i.e., the composition of binder phase in the alloys. Specimens were sintered in vacuum at 1375°C for 1.5 hr. Main results obtained were as follows:

(1) The composition of binder phase in the alloys showed a marked change in the two phase region as in the cases of WC-Co, WC-Ni alloys, etc., i.e., the amount of tungsten dissolved in binder phase increased sharply with decreasing carbon content and increased also with increasing nickel content in binder phase.

(2) Therefore, the properties of the alloys lie between those of WC-Co and WC-Ni alloys, as well as they showed regular changes similar to those in other WC-Co base alloys. It is suggested that the mechanical properties of the alloys containing up to about 10% of nickel in binder are nearly the same as those of WC-Co alloys.

(3) With increasing nickel content, the two phase region of the alloys shifted towards the lower carbon side with the extension of that phase region.

(4) Summerizing, the WC-(Co-Ni) alloys were confirmed to situate between WC-Co and WC-Ni alloys.

(Received October 14, 1967)

I 緒 言

WC-10%Co¹⁾ および WC-10%Ni 合金²⁾の基本的諸性質に及ぼす炭素量の影響については、すでに報告したとおりであり、これによると次のことがらが判明している。①両合金とも2相域内で結合相中のW固溶量が微量の合金炭素量変化により著しく変化し、したがって両合金の性質は2相域内で規則的かつ著しい変化を示す***。②ただし2相域の位置、巾および結合相中のW固溶量は両合金間にかなりの差があり、性質は原則的に相違するなどである。

このような事実を徴すると、今検討しようとしている WC-10% (Co-Ni) 合金の性質は、おそらく両合金の中間に位置するものと推測できる(結合相である Co-Ni 合金は全率型³⁾)。すなわちその機械的性質についていえば、Ni が少量であるほどすぐれることになる。しかし機械的性質に対する Ni 量の影響は Fe ほど有害ではないと考えられる⁴⁾ので、Ni の許容量は Fe よりもかなり大きいと思われるが、許容量についての詳しい報告はまだ見られていない。他方 WC-(Co-Ni-Fe) 系合金の可能性を期待し、これを研究しようとするならば、まず WC-Co-Fe 合金および WC-Ni-Fe 合金に関する既報の結果^{5,6)}とともに、本系合金に関する結果がぜひとも必要

である。すなわち上記2つの理由により、本報では WC-10%(Co-Ni) 合金の研究を行なった。なおこの系の合金の性質については Kieffer らの簡単な結果⁷⁾があるが、これはあまりにも定性的であることを、ここに付言しておく。

II 試料および実験方法

普通の WC, Co 粉末およびカーボニル Ni 粉末(粒度約 2 μ , 炭素量0.1%)を原料として、Co/Ni 比を90/10, 75/25, 50/50, 25/75および10/90と5とおりに変化させた WC-10%(Co-Ni) 合金を 1375°C×1.5hr. の真空焼結により調製した。炭素量は十分厳密に規定し、各系の合金に対し、それぞれ広範に変化させた。試料作成に当たってのミル、成形などの諸条件は既報^{1,2)}と同様なので割愛する。

試料寸法は、ほぼ 3.5×8.0×25.0mm であり、これを用いて合金の常温基本的性質すなわち結合相組成(結合相中の W 固溶量)、飽和磁化、比重、硬度、抗折力、

*本会1967年11月 福岡大会に発表

**東京大学工学部冶金学科 東京都文京区本郷7の3の1

***この傾向は今日 WC-Co, WC-Ni はもちろん、WC-Co を基とする全 Widia 系合金に認められている。これは筆者らの研究による。

組織などを合金炭素量および Co/Ni 比との関係において求めた。

III 実験結果および考察

WC-10%(Co-Ni) 合金の諸性質は、結果的にいえば、ほぼ予想どおりとなり、WC-10%Co 合金と WC-10%Ni 合金との中間となった。したがって以下なるべく簡述したい。

まず Fig. 1 に結合相の格子定数（以下 a_T と略記）を示す。現象をわかりやすくするため、各単純合金の a_T および 2 相域を併示した。これは以下の各図についても同様である。さて図から a_T の変化の傾向は、2 種の単純合

Carbon Content (Converted Value to WC) (wt%)

Fig. 1 Effects of carbon content and of Co/Ni ratio on the lattice parameter of binder phase of WC-10%(Co-Ni) alloys vacuum-sintered at 1375°C for 1.5 hr. Compositions of the alloys are shown. (WC+ γ) two phase regions and the lattice parameters of binder phases of WC-10%Co and WC-10%Ni are referred to.

金のそれと同様で、低炭素合金程 a_T が著増し、きわめて低炭素および高炭素の領域で一定値を示す。すなわち a_T が急変する C 量の範囲が、この合金においても 2 相域に対応すると思われる。組織検討の結果はこのとおりであった。よって次に 2 相域の位置と巾とを調べた。すなわち WC-Co 合金に少量の Ni を添加すると①相域がかなりすみやかに低炭素側にずれ、20%Ni 以上で緩慢になるようであり、②相域の巾についてもほぼ同様に、Ni 量の増加とともに WC-Ni 合金の値に近づくことがわかる。 a_T の絶対値は Ni 量の増加に伴い、低炭素側では上昇し、高炭素側では減少し、やがて WC-Ni 合金の値に一致する。全く同様な現象はすでに WC-TiC-Co-Ni 合金⁸⁾ について報告しているとおりである。次にこのような変化に対する理由を考えてみたい。まず Co, Ni, W の原子径はそれぞれ 2.50, 2.48, 2.74 Å であり、したがって a_T は Ni, W の固溶によりそれぞれ低下および上昇することになる。結合相中の W 固溶量は WC-Co 合金と WC-Ni 合金とでは著しく相違し、それぞれ低炭素合金から高炭素合金への変化に応じて、約 10% から 2%¹⁾ および約 30% から 10%²⁾ の範囲にある。すなわち WC-Co 合金

に対して添加 Ni 量を増加させると、低炭素合金の結合相中への W 固溶量は高炭素合金の場合よりも著しく増加することになる。すなわち a_T の変化は、 a_T に及ぼす Ni と W との効果が相重なり合ったものとして説明できると考える。

Fig. 2 は飽和磁化測定の結果であり、明らかに Ni 量が増加するほどまた同一 Ni 量に対しては W 固溶量が多い低炭素合金ほど低い値を示す。飽和磁化が一定、最大値に達する C 組成が、2 相-3 相の相境界を示すが、この炭素量は Fig. 1 において a_T が一定最小値に達する値に対応していることがわらう。Fig. 1 および Fig. 2 から、WC-Co-Ni 2 相合金の結合相組成も、たとえば WC-Co または WC-Ni 合金などと同様な傾向にあり、低炭素合金では W 固溶量が著増し、高炭素合金ほど低下することが明らかである。したがってこれは合金の諸性質に本質的な影響を与えることになる。

Fig. 3 は硬度測定の結果であるが、高炭素合金ほど低下し、結合相組成の影響が見られるようである。もちろん

Carbon Content (Converted Value to WC) (wt%)

Fig. 2 Effects of carbon content and of Co/Ni ratio on magnetic saturation of the alloys.

Carbon Content (Converted Value to WC) (wt%)

Fig. 3 Effects of carbon content and of Co/Ni ratio on hardness of the alloys.

んこれには後述する粒度の影響も入っている。Ni 量が増加するとともに全体的に硬度は低下する傾向にあり、また低炭素、高炭素合金間の硬度差が大となる傾向がみられるが、これは Ni 量が増加するほどまた高炭素合金ほど粗粒化しやすくなるためであろう。Ni 量が多くなるほど粗粒化する理由はいくつかあるが、この事実は粒度と Ni 量との関係を示す Photo. 1 の組織例から明らかであろう（高炭素合金の例を示した）。

Fig. 4 に抗折力測定の結果を示す。いずれの合金も 2 相域内のほぼ最大炭素量の組成で最大強度を示す。一般に最大強度を示す炭素量の位置は結合相の組成と粒度と

Photo. 1 Microstructures of the high carbon two phase alloys. Compositions of the alloys are shown. Etched in alkaline sodium ferricyanide.

Fig. 4 Effects of carbon content and of Co/Ni ratio on transverse-rupture strength of the alloys.

によって定まるものであるが、この詳細は既報⁹⁾にゆずりたい。ところで、WC-Co 合金の強度におよぼす Ni 量の影響は、Ni が多量なほどもちろん有害であるが、結合相中約 10% まではそれほどではないようである。これを Fe の許容限界（普通は結合相中約 3% 以下、最大に見積っても約 5%⁴⁾以下）に比べると相当に大きいことがわかる。なお本報における Ni を多量に含む WC-10% (Ni-Co) 合金の強度は、WC-10%Ni 合金に関する既報の結果²⁾よりも低い、これは本実験の焼結温度が前報よりも低いことによる。

Fig. 5 は比重測定の結果であり、Ni 量が増加するほど上昇し、高炭素合金ほど低い。WC-Co 合金と WC-Ni 合金とで直線の傾斜が異なるとか、WC-9%Co-1%Ni 合

Fig. 5 Effects of carbon content and of Co/Ni ratio on density of the alloys.

金の傾斜が他とわずかに異なるとかを別にすれば、大よその傾向はこれでよいと思われる。すなわち Ni, Co の比重差と同時に他合金の場合と同様、結合相組成の影響を考慮に入ると、上記の比重変化が説明できると考える。

IV 結 論

WC-10% (Co-Ni) 合金の諸性質と合金炭素量との関係をしらべおよそ以下の諸結果をえた。

(1) 結合相組成は、2 相域内において WC-Co 合金

または WC-Ni 合金などと同様、大巾な変化を示す。すなわち W 固溶量は低炭素合金ほど多く、高炭素合金ほど減少する。また結合相中の Ni 量が増加するほど、2 相合金の結合相中の W 固溶量は増加する。

(2) したがって諸性質は、他の WC-Co 基の超硬合金と同様に健全域内で規則的な変化を示す。そして Ni 量の増減に応じて WC-Co 合金の性質と WC-Ni 合金のそれとの中間の性質を示す。結合相中の Ni 量がおおよそ 10% 以下ならば、WC-Co 合金の強度に対しそれほど悪影響を与えないと考えられた。

(3) 2 相域の位置、巾なども Ni 量に応じて WC-Co 合金と WC-Ni 合金の中間の値を示した。

(4) 以上要するに WC-10%(Ni-Co) 合金の諸性質は WC-10%Co 合金と WC-10%Ni 合金との中間にあるこ

とを確認した。

終りに本研究に協力された中条宣義君に感謝の意を表する。

文 献

- 1) たとえば H. Suzuki and H. Kubota: Planseeber. für Pulvermet., 14 (1966), 96.
- 2) 鈴木, 林, 山本, 中条: 本誌, 13 (1966), 290.
- 3) M. Hansen: "Constitution of Binary Alloys", (1958), 486.
- 4) 鈴木, 梶山, 梅田: 日本金属学会誌, 28 (1964), 577.
- 5) 鈴木, 山本, 川勝: 本誌, 14 (1967), 86.
- 6) 鈴木, 山本, 中条: 本誌, 14 (1967), 308.
- 7) R. Kieffer u. F. Benesovsky: "Hartmetalle" (Springer Verlag) (1965), 228.
- 8) 鈴木, 林, 川勝: 日本金属学会誌, 31 (1967), 160.
- 9) たとえば H. Suzuki: Trans. J.I.M. 7 (1966), 112. H. Suzuki and T. Yamamoto: International J. Powder Met., 3(3) (1967), 17.

新 入 正 会 員

(昭和43年1月31日現在)

氏 名	卒業学校	卒業 年次	学位称号	専 門	勤 務 先	現 住 所
小 林 猛 郎	宮城県工業学校	大15			仙台市東8番丁107番地 (財)電気磁気材料研究所0222 (56)6623	宮城県名取市小塚原字寺田3 番地 02235(5)0520
元 吉 治 夫	京大理修	42	修	触媒化学	滋賀県大津市本堅田町1300の1 東洋紡績(株)繊維研究所	滋賀県大津市本堅田町 昭和園自啓寮
大 野 博	東京教育大	31		化 学	横浜市神奈川区守屋町3-12 日本ビクター(株)研究部 (441)1291	神奈川県相模原市新磯部 1392, 2706-25 0462(51)7235
坂 本 弘 道	京大工	28	工		北九州市門司区小森江538の2 東邦金属(株)技術課 093(38)0503	北九州市門司区清滝町 清滝公住1608号 093(32)7471
篠 原 昭	静大工	34		歯車加工	静岡県浜名郡可美村高塚 鈴木自動車工業(株)生産技術課 (47)1111	浜松市富塚町2132の77
中 村 恭 之	東京理科大	40	理	金属物理	大阪府豊中市待兼山町の1 大阪大学基礎工学部藤田研在学 0727(61)1125	堺市浜寺諏訪森町中2丁213 0722(61)1030
岩 崎 澄 男	名大	29	理 技術士	物 理	大阪府枚方市中宮600の2 (株)小松製作所特殊工作課 0720(41)1101	大阪府枚方市山の上1528-1
泉 祐 彰	京大大学院 神戸大	37 39	工修 法		大阪市加納505-3 白水化学工業(株)河内工場 0720(72)7001	神戸市東灘区御影町御影字城 之前1458

新 入 外 国 会 員

Petzow, Günter Edmund	Stuttg- art Univ.	1956	Dr.		Max-Planck-Institute für Metallforschung, Institute für Sondermetalle Head Department of Metallography and Powder Metallurgical Laboratory 7 Stuttgart N. Seestraasse 92, Germany
Mc Glynn, J.J.	Glas- gow Univ.	1932			British Non-Ferrous Metals Research Association Euston Street, London, N.W.I. England
Bezer, John M	British Columbia Univ.	1950			Domter Chemicals Ltd, Metal Powder Division 1155 Dorchester Blvd West Montreal, Quebec, Canada