WC-TiC-10%Co 超硬合金の基礎的諸性質 に及ぼす他炭化物添加の影響*

鈴木 寿**・林 宏爾**・原 昭夫***

Hisashi Suzuki, Kozi Hayashi and Akio Hara: Effects of Addition Carbides on the Properties of WC-TiC-10%Co Alloys.

Properties of WC-TiC-10%Co and β -10%Co alloys containing up to 20 mol% of various carbides, i.e., V_4C_3 , Cr_3C_2 , ZrC, NbC, Mo_2C and TaC were studied at room temperature.

The results are as follows: (1) Grain size of the β -phase in β -10%Co alloy is increased by addition of Cr_3C_2 and V_4C_3 , and is reduced by ZrC, NbC and TaC. Heterogeneous β -phase appears as the amount of ZrC increases. (2) The lattice parameters of β' -phase, i.e., carbide containing β -phase, increase with increasing ZrC, NbC and TaC but decrease sharply with addition of Cr_3C_2 , V_4C_3 and Mo_2C . (3) A large amount of Cr_3C_2 dissolves into the binder phase, but the other carbides are almost insoluble. (4) The hardness of the alloys is increased by ZrC and reduced by Cr_3C_2 . (5) The strength of the alloys, which is higher in Ni binder than in Co binder, is decreased remarkably by adding V_4C_3 , Cr_3C_2 and ZrC, and is improved by Mo_2C , NbC and TaC. The strength of the three phase (WC- β - γ) alloys is associated with that of two phase (β - γ) alloys, suggesting that the strength of two or three phase alloy is controlled by that of β -phase or of β/γ interface.

(Received August 12, 1968)

I 緒 言

WC-TiC-Co 合金の諸性質に及ぼす他炭化物添加の影響については、すでに報文¹⁾がありおよそのことはわかっている。しかしそれら結果は合金炭素量の規定が十分でないので必ずしも正確とは思われない。他方 WC-TiC-Co-Ni²⁾, WC-TiC-TaC-Co³⁾ および WC-TiC-NbC-Co 合金⁴⁾ に関する著者らの結果によると、 β -Co 2 相合金と WC- β -Co 3 相合金とは、強度の大小においてきわめてよい対応関係を示した(2 相合金の強度が大きい場合は3 相合金のそれも大という意)。それゆえもし他炭化物を添加した合金においても、一般に上記関係が成り立つものとすれば、2 相合金の研究をととして有効添加炭化物を見出すことができ、研究効率の面で意義深いと思われる。

以上により、WC-TiC-Co 合金の諸性質に及ぼす他炭化物添加の影響を改めて検討した。

II 試料および実験方法

主原料粉末としては、粒度約 1.3μ の市販の Co および WC 粉末、粒度約 $1.5\sim 2\mu$ の種々炭素量を異にする6種の β (WC-30%TiC 固溶炭化物)粉末****を用い、また添加用他炭化物粉末****としてはほぼ同粒度の V_4C_3 , Cr_3C_2 , ZrC, NbC, Mo_2C , TaC などを使用した。

3 日間の湿式ミル、乾燥、成形をえて、 $1430^\circ\text{C}\times 1\text{h}$ の真空焼結により次の各試料を作った。

①合計炭化物中、添加他炭化物量が 1, 5, 10, 20mol% となるようにした高炭素 β -他炭化物-10%Co 合金(ただし 20mol% 添加を行なったものは NbC, Mo_2C , TaC のみ、また Mo_2C 添加合金は約 5mol% 以上で Mo_2C を析出して3 相合金となる)。

②上記合金中 10mol% の他炭化物を添加した合金に着目し、この合金に WC 相を生じさせた高炭素 40%WC-(β -10mol% 他炭化物)-10%Co 合金。本合金は WC 相を含まない合金と強度比較を行なう目的で作った。

③強度の対応関係が結合材の種類によって変化するかどうかを調べるため、結合材を Co から Ni に変化させた①および②に対応する合金。

④代表的組成と考えられる①の合金、すなわち 10mol% 他炭化物添加合金につき、種々炭素量を変化させた β -10mol% 他炭化物-10%Co 合金などを調製した。

各試料につき比重、相対飽和磁化、 γ および β' 相の格子定数(それぞれ Fe および Co K α 線による。 β' 相とは β -他炭化物固溶体相の仮称)、硬度(Hv, 荷重 5kg)、抗折力($4\times 8\times 25\text{mm}$ 寸法の試片を用い、JIS に準じて 20 mm スパンにて試験)、 β' 相の粒度その他組織などを検

* 昭和43年5月本協会東京大会にて発表

** 東京大学工学部冶金学科 東京都文京区本郷7の3の1

*** 住友電気工業株式会社伊丹研究部 伊丹市昆陽字宮東1

**** いずれも住友電気工業株式会社伊丹研究部製。他炭化物についてはすべて現状の技術においてほぼ最高品位に調製。

討した。なお粒度測定は Fullman⁵⁾ の式にしたがって行なった。

III 実験結果および考察

あらかじめ結果の概要を述べると、種々の面で興味ある結果が得られたと考える。しかし現象が複雑であるために定量的な考察はほとんど不可能の状態であった。したがってここでは以下各項に分別し、結果の要点を記述するに止めたい。

(i) 高炭素 β -10%Co 合金の性質に及ぼす他炭化物添加の影響

まず Fig. 1 に β' 相の粒度に及ぼす他炭化物添加の影響を示す。これより Cr_3C_2 , V_4C_3 は著しく β' 相を粗大化させ、 Mo_2C はほとんど変化を与えず、 NbC , ZrC , TaC などはやや微細化の傾向を示す。 β -10%Co 合金およびこれに 10mol% の他炭化物を添加した合金の組織例を Photo. 1 に示した。なお組織について付言すると、 ZrC 添加の場合は β' 中にある種の析出物（これはおそらく WC と思われる⁶⁾）を生じ、 Mo_2C 添加では約 5mol% 以上で Mo_2C を析出した（X線的に同定）。また

Fig. 1 Effects of carbides addition on grain size of β' phases in β' -10%Co alloys. β phase contained addition carbide was named here as β' phase.

Photo. 1 An example of microstructures. (a), β (70%WC-30%TiC s.s.)-10%Co alloy; (b~g) β' -10%Co alloys containing 10mol% of various carbides in β' phase. High carbon alloys, used. Etched in alkaline sodium ferricyanide solution. ($\times 630 \times 2$)

いずれの添加炭化物も、従来述べられているとおり WC に対して粒成長抑制作用のあることがわかった。

Fig. 2 は合金の硬度に及ぼす他炭化物添加の影響である。これより Cr_3C_2 は多量添加で硬度を低下させ、 ZrC は著しく硬化に寄与し、 V_4C_3 は多量でやや硬度を上昇させる。そして他はほとんど硬度に影響を与えないようであった。 Cr_3C_2 が少量で硬化にあずかるのは、Cr が γ 相中に固溶する（後述）ことの影響であろう。また多量で β' 相が粗大化するにもかかわらず軟化しない理由は β' 相の硬度上昇にあるとしか考えられない。 ZrC が著しく硬化に寄与するのは、 β' 粒内析出に基づく β' 相の硬化が原因であろう。

Fig. 2 Effects of carbides addition on hardness of β' -10%Co alloys.

Fig. 3 は抗折力試験結果（試片11本の平均値）である。これより Cr_3C_2 , ZrC , V_4C_3 などが著しく強度に有害なことがわかる。 Cr_3C_2 については β' の粗大化と γ 中への Cr の固溶が、 ZrC については析出物を含む β' 相の強度が、他は主として β' 相の粗大化がそれぞれ強度低下の原因になっていると思われる。他方 NbC, Mo_2C はほとんど強度に影響せず、TaC は強度向上に役立つ。NbC, TaC の強度に及ぼす影響については、3 元固溶体（それぞれ WC-TiC-NbC および WC-TiC-TaC 固溶

Fig. 3 Effects of carbides addition on transverse-rupture strength of β' -10%Co alloys.

体)を原料にして調製した合金についても、上記と同様な傾向にあることがわかっている^{3,4)}。なお TaC 入り合金では TaC を 33~39mol% (50~60wt.%) 添加した合金において最大強度が得られ、最も微細な組織の得られることもわかっているが、それら理由については原本を参照されたい。

Fig. 4 は β' 相の格子定数と他炭化物添加量との関係である。 ZrC , TaC, NbC は格子定数を上昇させ、他は低下させる*。なお変化はいずれの場合も実験組成範囲内ではほぼ直線的であり、 ZrC , TaC, NbC, V_4C_3 などではおよそ Vegard 則にしたがうことがわかる**。Fig. 5

Fig. 4 Effects of carbides addition on lattice parameters of β' phases in β' -10%Co alloys.

は合金の比重測定結果である。 β' -10%Co 合金の比重はおおよそ9.50であるので、これより高比重の TaC は合金の比重を高め、それより小さい NbC, ZrC , V_4C_3 , Cr_3C_2 などは比重を低下させている。 Cr_3C_2 の場合はやや異状に見えるが、1mol% が 3 原子%に対応するとして理解できよう。

(ii) β' -10mol% 他炭化物-10%Co 合金の性質と炭素量との関係

β' 相の格子定数と合金炭素量との関係を Fig. 6 に示す。これより Cr_3C_2 添加合金を例外とすれば、他のすべての合金中の β' 相の格子定数は、ここに組織を略したが、遊離炭素および γ 相出現域において一定値を示し、

* 原子半径 (Å) は、Ti, 3.33; V, 2.63; Zr, 3.12; Nb, 2.85; Mo, 2.72; Ta, 2.85; W, 2.74 である。したがってこの場合 W の 2.74 以上の原子半径を有する金属の炭化物は β' 相の格子定数を上昇させると考えられる。

** 格子定数⁷⁾ (Å) は、 V_4C_3 , 4.16; Cr_3C_2 , 斜方晶, 略; ZrC , 4.68; NbC, 4.46; Mo_2C , 六方晶, 略; TaC, 4.456; WC, 六方晶, 略。

Fig. 5 Effects of carbides addition on specific gravity of β' -10%Co alloys.

Fig. 6 Effects of carbon content on lattice parameters of β' phases in β' -10%Co alloys. The amount of addition carbides was kept at 10mol% in β' phases.

その間の2相域 (Mo₂C 添加合金では β' -Mo₂C- γ 3相合金) において標準合金の β 相と同様高炭素合金ほど高い値を示した。これは β 相と同様、 β' 相中のC量による影響と思われる。一方 Cr₃C₂ 添加合金の β' 相は逆に高炭素合金ほど格子定数が低下した。原因は β' 中へのCoの固溶にあると思われるが、再度の X.M.A. 分析にもかかわらずまだ確認の状態に至っていない。

Fig. 7 は γ 相の格子定数と合金炭素量との関係である。ここでは便宜上 (111) 面についての相対値をプロットした。したがって定量的ではないが、各合金とも標準

Fig. 7 Effects of carbon content on lattice parameters of γ phase in various β' -10%Co alloys. The amount of addition carbides, 10mol%.

合金とはほぼ同様な変化を示すことが明らかである。WC (75~149 μ)- β -他炭化物-Co 合金を別途調製し、粗大Co プールを X.M.A. 分析した結果によると、 γ 中にWが約10%固溶する条件下(低炭素合金)で、Ta, Nb, Mo, V, Zr などの固溶量はすべてたかだか1%以下であった。ただしCrだけは挙動を異にし約7%と多量に固溶することがわかった。これは耐酸化性合金の開発にCr添加の有効であることを示す。Fig. 8 は合金の相対飽和磁化と合金炭素量との関係であるが、この場合も Cr₃C₂ だけが特殊な挙動を示しその値は最低であった。これは既述のとおりで、 γ 中のCr固溶の影響であろう。Cr₃C₂ 以外の他の場合は、ほぼ同様な傾向を示し、Fig. 7 と比較して検討すると高炭素合金ほど2相域 (Mo₂C 入り合金では3相域) 内でW固溶量が減じるためそのような変化を示すと考えられた。この種の傾向は、種々のWC基

Fig. 8 Effects of carbon content on relative magnetic saturation of various alloys. The content of addition carbides, 10mol%.

超合金についてすでに定量的に知られている。ところで各種炭化物間の相違については現在十分わかっていない。この点は γ 相の格子定数とともにさらに検討の余地あるところである。

Fig. 9 は硬度測定の結果である、標準合金に対し、それぞれ複雑な変化を示すが、ZrC を除けば一般に低炭素合金ほど高硬度といえよう。これは低炭素合金ほど γ 中のW固溶量が大となることに原因があろう。ZrC 入り合金の硬度が他と異なる理由は明らかでない。

Fig. 9 Effects of carbon content on hardness of various alloys. The content of addition carbides, 10mol%.

次に Fig. 10 には、抗折力測定の結果（試片 8 本の平均値）を示した。この場合いずれの合金も健全域内で低炭素合金ほど高力となる傾向を示す。理由は β' 相の粒度が全体的にかなり大きいことにあると思われる^{8,9)}。なお標準合金よりも高力合金が得られる添加炭化物とし

Fig. 10 Effects of carbon content on strength of various alloys. The content of carbides, 10mol%.

ては、NbC, TaC 以外に Mo_2C_3 のあることが注目される。ZrC, Cr_3C_2 などを添加すると著しく強度が低下する。これら結果はすでに述べた Fig. 3 の結果とほぼよい対応を示し、要するに強度に対する他炭化物添加の影響としては、 Mo_2C を除くとほぼ従来の結果と一致した。

(iii) 2 相合金の強度と 3 相合金の強度

最後に 2 相合金の強度と 3 相合金の強度との対応性について検討した。Fig. 11 には高炭素 40%WC- β' -10%Co 合金の強度と高炭素 β' -10%Co の強度との対応を示す。炭化物の種類により対応の度合いが違うようであるが、全体として両者間に正の対応関係があることがわかった。すなわちこの結果から 3 相合金の強度に対しては、

Fig. 11 Relations between strength of 40%WC- β' -10%Co and β' -10%Co alloys, showing that the strength of three-phase alloys increases with increasing strength of two-phase alloys.

β' スケルトンの強度または β' -結合相間の強度がほぼ支配的であることがわかる。厳密にはそれ以外に、WC 相が存在する組織部分の強度が、3 相合金の強度にかなりの影響を与えるのであるが、この点については後報にゆずりたい。

Fig. 12 は Fig. 11 に対応させ、結合材として Ni を

Fig. 12 Relations between strength of three-phase and two-phase alloys. In this case, nickel bind metal was used in each alloy.

用いた場合の結果である。この場合も両合金の強度間に正の対応関係の成り立つことが明らかであり、3相合金の強度に対して β' 相の役割がいかに大きいものであるかを示す上記の結果は、新しい3相合金の開発あるいは3相合金の強度論において特に重要なものがある。

IV 結 論

WC-TiC-Co合金の常温諸性質に及ぼす V_4C_3 , Cr_3C_2 , ZrC, NbC, Mo_2C , TaC など他炭化物添加の影響を調べ、およそ以下の諸結果を得た。

- (1) β' -10%Co合金の β' 粒度に対して、 Cr_3C_2 , V_4C_3 はこれを粗大化させ、ZrC, NbC, TaCは微細化に役立つ。ZrCの多量添加により β' 相は不均質となる。
- (2) β' 相の格子定数は、ZrC, NbC, TaC添加で増大し、逆に Cr_3C_2 , V_4C_3 , Mo_2C の添加で著しく減少する。
- (3) Cr_3C_2 は γ 相中に多量固溶する。これ以外の炭化物の固溶量はきわめてわずかと思われた。
- (4) 合金硬度はZrCで著増し、 V_4C_3 , NbC, TaC, Mo_2C

でほとんど変わらず Cr_3C_2 で著減した。

- (5) 抗折力は V_4C_3 , Cr_3C_2 , ZrC添加により著減し、 Mo_2C , NbC, TaC添加により増昇した。結合材はCoよりもNiの場合の方がすぐれた。なお2相合金の強度と3相合金の強度とはよい対応を示し、これはNiを結合材とする場合でも同様であった。このことは3相合金の強度が、主として β' 相によって支配されていることを示す。

文 献

- 1) たとえば、P. Schwarzkopf and R. Kieffer: Cemented Carbides, (1960), 188.
- 2) 鈴木, 林, 川勝: 日本金属学会誌, 31 (1967), 160.
- 3) 鈴木, 林, 川勝: 日本金属学会誌, 31 (1967), 1100.
- 4) 鈴木, 林: 日本金属学会誌, 32 (1968), 448.
- 5) R.L. Fullman: J. Met., 5 (1953), 447.
- 6) F. Benesovsky and E. Rudy: Metal, 14 (1960), 875.
- 7) 鈴木: 日本金属学会報, 5 (1966), 9.
- 8) 鈴木, 楳山, 梅田: 日本金属学会誌, 29 (1965), 974.
- 9) H. Suzuki: Trans. JIM., 7 (1966), 112.

分 科 会

議 事 録

焼結金属分科会焼結体基礎小委員会

日 時: 昭和43年11月11日 (月) 午後6時~8時

場 所: 呉竹旅館 浜松市東伊場町4774

出席者: 葉山委員長 他4名

議 事

1. 協会標準 (JSPM 標準) 作成業務に関する確認

本年度に焼結金属分科会が設立されたが、その際従来の機械部品分科会の一業務であった協会標準作成は、焼結体基礎小委員会に引き継がれた。すでに作成されて公表した協会標準は、昭和39年度のJSPM標準1-64 (金属粉の圧縮性試験法) およびJSPM標準2-64 (金属焼結体の引張試験片) であるが、昨年度においてJSPM標準3-68 (金属粉の還元減量試験法) の審議が終了したので去る11月1日その原稿を当協会誌へ提出した。現在審議中のものは“金属粉の成形性試験法”であるが、今後“金属粉のフルイ分析法”あるいはまだいろいろ残されている金属焼結体の諸性質測定法の標準などについて逐次審議を進めて行く計画である。

2. 本小委員会の新たな業務運営に関する討論

本小委員会の主務は焼結金属に対して基礎となる学術

的研究を行なうことにある。したがって遂行すべき対象は多いが、費用、時間などの面から制限がある本小委員会としてはどのような対象および運営方法を取るべきかは十分検討しなければならない。本日の小委員会はこの件について活発な討論を行なったが、次の基本的な方針を得た。すなわち1) 会合による研究、討論は地理的条件に支配されて遠隔の地にいる委員の協力を十分うることが困難である。本小委員会はこの点が解決されるような運営が望ましい。2) そこで本小委員会のテーマは各委員がそれぞれの研究室である程度までまとめることができるものであり、しかも小委員長のもとでそれらを一括できるものであってほしい。3) 常時の連絡は文書とし会合はたとえば春秋の大会期間を選ぶことによって全員が参加できるようにしたい。4) 業務は大体2年間とし、結果は協会誌に発表して全会員に公表するなどである。またかんじんのテーマに関しては多くの意見が出されたが、結局、費用などの点から文献の収集、調査を主体に進めることが有効であろうとの結論に達した。具体的なテーマについては本日の各委員の意見をもとにして小委員長が私案を作成、後日文書によって各委員の再確認を得ることとなった。