研 究

TaC-WC 固溶炭化物の分解について*

蜂須賀 武 治**・飯 塚 知**

Takeji Hachisuka and Satoru Iizuka: On the Decomposition of TaC-WC Solid Solutions.

Powdered samples and sintered specimens of TaC-WC solid solutions containing up to 40 mol % WC as well as sintered alloys bonded with cobalt were heat-treated in vacuum at 1300~1500°C for 15~300 min. And the decomposition of solid solutions during heat treatment was studied. The results obtained are as follows.

1) The sintered specimens of TaC-WC solid solutions containing up to 20 mol % WC were considerably stable against heat treatment. But the discontinuous precipitation by grain boundary reaction occurred in specimens containing more than 30 mol % WC. It seems that decomposition proceeds gradually to the solubility limit after the rapid decomposition at the first stage.

2) Powdered samples of the solid solutions including those containing 10 mol % WC, however, decomposed very rapidly to the solubility limit.

3) In alloys bonded with cobalt, the solid solutions decomposed to the solubility limit during sintering, as in powdered samples. But it was found that the microstructure of these alloys differed from that of WC-TaC-Co alloys to which TaC was added in the form of monocarbide, especially in the form of WC phase.

(Received October 16, 1968)

I 結 言

TaC を TaC-WC 固溶炭化物として添加する WC-TaC-Co 系合金に関する基礎研究の一部として、前報¹⁾では TaC-WC 固溶炭化物について調整方法とその諸特性とを検討し、40 mol % WC までの固溶体が 2300°C の固溶温度からの急冷によって比較的高純度に調整し得ることを報告した。しかしながら超硬合金の焼結温度(1300~1500°C)での WC 固溶度は 2~8 mol %¹⁻²⁾であるから、これらの固溶炭化物を添加した場合、焼結過程で分解して WC を析出することが予想される。前報¹⁾でも認められた固溶温度からの冷却時の析出³⁾や、他の固溶炭化物に関する分解⁴⁻⁵⁾については二、三の報告があるが、本系の加熱による分解については、その詳細が明らかにされていない。

そこで、本報では焼結過程における固溶炭化物の分解と固溶度との関係を検討するため、固溶炭化物ならびにこれを Co で結合した合金について 1300~1500°C における分解挙動を調べた。

II 試料および実験方法

供試固溶炭化物は 10, 20, 30 および 40 mol % WC の 4 種の固溶体粉末と、この粉末を成形後 2150°C で 3 hr

真空焼結した焼結試片であり、いずれも前報¹⁾で調整したものである。これらの試料を 10⁻⁴ mmHg の真空雰囲気において、1300, 1400 および 1500°C の各温度に 15~300 min 加熱した。昇温および冷却速度は超硬合金の焼結に準じて行ない、処理中の炭素量が変動しないよう特に雰囲気を厳密に調節した。冷却後粉末試料については X 線回折と格子定数の精密測定を、焼結試片については格子定数、電気抵抗、硬度、比重ならびに顕微鏡組織を調査した。

つぎに各固溶体粉末に 16.4 vol %^{***} の Co を添加混合し、成形、予備焼結を経て 1400°C で 2 hr 真空焼結した。これらの合金については格子定数、硬度、顕微鏡組織などを調べ、分解挙動と合わせて単体炭化物添加合金の諸特性⁶⁾と比較検討した。

III 実験結果および考察

III-1 固溶炭化物焼結試片

焼結試片の加熱処理による格子定数ならびに電気抵抗の変化を Fig. 1 に示す。固溶炭化物の分解により格子

* 昭和43年5月本協会春季大会にて発表

** 不二越技術研究所 富山市石金20

*** この Co 量は WC-10 wt % Co 合金における Co の vol % に相当する。

Fig. 1 Changes in lattice constant and electrical resistivity of sintered specimens of TaC-WC solid solutions due to heat treatments at 1300~1500°C.

定数は上昇し、電気抵抗は減少するが、この両者の加熱処理による変化は後述の組織変化ともよく対応する。図から明らかなように焼結試片では加熱処理に対してかなり安定しており、SW 20 までは 1500°C で 5 hr 処理してもほとんど分解せず、SW 10 では組織にも分解相は全く認められなかった。分解量は過飽和度、加熱温度および加熱時間の増昇に伴って一般に増加するが、SW 40 の 1500°C 処理において顕著に認められるように、この分解は一定時間までは急激に進行するが、それ以後は比較的緩慢となる。1500°C で 5 hr 処理後の SW 40 の WC 固溶度を格子定数と固溶度との関係^{1,7)}

Fig. 3 The example of diffraction patterns of (420) plane of matrix phase obtained at early stage of decomposition. (Cu Radiation)

から求めると約 9 mol% となり、この温度における平衡固溶度 (8 mol%) より約 1 mol% 高い。

この格子定数と電気抵抗の変化に対応して組織はつぎのように変化する。まず Fig. 2 に示すように分解初期の各試料の粒界にはパーライト状の nodule の発生がみられる。この nodule の層間隔は処理温度が低いほど、または過飽和度が大きいほど小さくなるが、その効果は後者の方が著しい。これらの試料を X 線回折すると、母相および分解析出した WC の回折線以外に、Fig. 3 に示すように母相近傍に母相と組成の異なる固溶体相の回折線が現われる。この分解により生成した固溶体相と母相との格子定数を測定した結果を Table 1 に示す。これらの結果は加熱処理による固溶炭化物の分解が粒界反応型不連続析出によって開始することを示している。さらに Table 1 の結果によれば、nodule を形成する固

TaC-20 WC
(1500°C × 5 hr)

TaC-30 WC
(1500°C × 2 hr)

TaC-40 WC
(1500°C × 15 min)

Fig. 2 Pearlite-like structures by discontinuous precipitation at grain boundaries observed in early stage of decomposition. Etched in alkaline $K_3Fe(CN)_6$ solution. ($\times 250$)

Table 1 Lattice constant and WC content of decomposed solid solution phase.

	Heat treatment		Lattice constant of matrix phase (Å)		Decomposed solid solution phase (nodule)	
	Temp. (°C)	Time (min)	Before heat treatment	After heat treatment	Lattice constant (Å)	WC content* (mol %)
SW 30	1500	120	4.4109	4.4111	4.4333	11.5
SW 30	1500	300	4.4109	4.4115	4.4326	12.0
SW 40	1400	15	4.3960	4.3958	4.4322	11.6

* Estimated from the relation between lattice constant and WC content obtained by previous work.

溶体相の固溶度は試料の WC 固溶度ならびに処理条件に関係なく約 12 mol % に一定しており、この固溶度は処理温度における平衡固溶度 (4~8 mol %) より大きいことから、固溶炭化物分解の第一段階では WC と高濃度の溶体相とから成る nodule が生成し、これが順次粒内に向かって成長する過程をたどるものと結論される。既述の電気抵抗および格子定数が急激に変化する過程がこの段階に対応する。

この第一段階の分解によって生ずる nodule が成長すると、やがてその先端粒界で nodule 同志の接触により第二の粒界反応が起こるが、この反応は一般にきわめて緩慢であり、生成する nodule の層間隔は最初に生成する nodule のそれより大きくなることが知られている⁹⁾。本実験でも Fig. 4 に示すように SW 40 を 1500°C で 5 hr 処理した組織では明らかに nodule 層間隔の粗大化が認められ、かつこの試料の平均固溶度は約 9 % に低下している。これらの事実から、第一段階の反応に引き続き先端粒界での第二段階以降の粒界反応が起こり、固溶炭化物は緩慢に平衡固溶度まで分解が進行するものと考えられる。この過程が Fig. 1 における電気抵抗およ

び格子定数の緩慢な変化を示す領域に対応する。

本実験では上述のように粒界析出が起こるのに対し、前報¹⁾の固溶処理温度からの冷却過程では粒内析出が認められた理由については、つぎのように解釈できる。すなわち、いずれの機構が析出を支配するかは粒界の易動度に関係しており⁹⁾、0.8~0.9 T_c (T_c: 固溶限温度) を境として、その上下の処理温度でそれぞれ粒内あるいは粒界析出が起こる^{10,11)}。したがって前報¹⁾の粒内析出は冷却過程における 0.8~0.9 T_c 以上の高温領域において析出したものと解され、本実験での処理温度は 0.8~0.9 T_c 以下の温度領域であるから、粒界析出によって分解が進行することになる。

Fig. 5 および Fig. 6 に硬度および比重変化の一例として 1400°C 処理における結果を示した。一般に分解過程において母相の硬度は変化しない。nodule は組織がきわめて微細であるためかなり高い値を示す。この処理条件では nodule の粗大化はわずかであるので軟化傾向は認められないが、1500°C での長期間処理では幾ぶん軟化する傾向を示した。固溶炭化物が分解すれば、当然

Fig. 4 Typical microstructures of TaC-40 mol % WC solid solution after heat treatments.
(a) Treated at 1400°C (for 1 hr.): fine cellular structure.
(b) Treated at 1500°C (for 5 hr.): partially coarse cellular structure, grown slightly by prolonged heat treatment
Etched in alkaline $K_3Fe(CN)_6$ solution.
($\times 400$)

Fig. 5 Change in hardness of sintered specimens of TaC-WC solid solutions due to heat treatment at 1400°C.

Fig. 6 Effect of heat treatment on the apparent density of sintered specimens of TaC-WC solid solutions treated at 1500°C.

Fig. 7 Change in porosity of sintered specimen of TaC-40 mol % WC solid solution due to heat treatment. ($\times 250$)

Fig. 8 Change in lattice constant of TaC-WC solid solution powders due to heat treatment at 1300~1500°C.

試片比重はその組成に対応して低下するはずであるが*, 実測結果では図示のごとく明らかに分解が進行している試片においても, 一般に比重変化は認められなかった。この理由は, Fig. 7 に示したように試片の porosity が加熱処理後明瞭に減少する傾向が存在することから, 分解過程で pore が分解生成相によって充填され, その結果見かけ比重に変化が認められなかったものと解される。

III-2 固溶炭化物粉末

固溶炭化物粉末の加熱処理による格子定数の変化を Fig. 8 に示す。いずれの処理温度においても格子定数は固溶度に関係なく 15 min 程度の短時間処理によってほぼ一定値に達し, 以後 5 hr 処理まで変化しない。格子定数と固溶度との関係^{1,7)}から分解後の WC 固溶量を各温度について求めると, それぞれ約 2, 4 および 8 mol % となり, これは各温度における平衡固溶度に一致する。すなわち, この場合は各固溶炭化物は加熱処理に対しきわめて不安定であり, 固溶度に関係なく短時間に分解し, 過飽和 WC を完全に析出する。

このように分解が急激に進行する理由については, 粒度と歪の影響が挙げられる。粒界反応において nodule が一定の成長速度をもって粒界から一定方向に一樣に成長するものと仮定すれば, 所定処理条件における一定時間後の nodule fraction (f) と成長速度 (G : cm/sec), 結晶粒の一辺の長さ (a) および処理時間 (t : sec) との間には次式が成立し, a は近似的に $1/\sqrt{N}$ (N : 単位面積当りの結晶粒の数) とおくことができる¹¹⁾。

$$f = 1 - (1 - G \cdot t/a)^3$$

この関係から明らかなように, 粒度が微細になれば nodule fraction は大きな値となる。本実験の焼結試片の粒度が 50~100 μ であるのに対し, 粉末試料の粒度は約 1 μ ¹⁾ であるから後者の分解は当然きわめて急激に進行することになる。さらに, 粉末試料では粉碎過程においてかなりの加工歪が生じているものと推定されるので, この歪による分解促進^{12~15)} も寄与しているものと考えられる。

しかしながら, 粉末試料におけるこの急激で完全な分解が, 上述の影響によって単に促進されたものであるか, あるいは粒内析出が同時に起こるなどの分解機構の変化を伴った結果であるかは, 本実験結果からは判断し得ない。

III-3 (Ta, W)C-Co 合金

各固溶炭化物粉末に Co を添加して焼結した (Ta, W)C-Co 合金における TaC 相の格子定数測定結果を

* 加熱処理後 SW 40 の WC 固溶度が約 10 mol % に低下したとすれば, この固溶度の低下に基づく比重低下を算出すると約 0.15 となる。

Fig. 9 Effects of tungsten carbide and carbon content on lattice constant of tantalum carbide phase.

Fig. 9 に示す。まず標準合金(炭化物中の炭素量: 6.07 ~ 6.10%) の格子定数はいずれの試料も一定値を示し、約 4.4462 Å である。この格子定数の値から WC 固溶度^{1,7)}を求めると約 4 mol % となり、この値は焼結温度における平衡固溶度に一致する。さらに炭素量について考慮するため、遊離炭素が存在する高炭素合金(炭化物中の炭素量: 6.25%以上)について測定した結果でも、Fig. 9 に併示したように格子定数は一定値を示した。この場合の格子定数は標準合金より大きいが、炭素量の関係⁷⁾を考慮すれば、これらの合金の WC 固溶度も約 4 mol % となる。これらの結果から、正常組織領域以上の含炭素合金では、合金の含炭素量および固溶炭化物の WC 固溶度に関係なく、焼結過程において平衡固溶度まで完全に分解するものと結論される。

これらの結果を鈴木ら⁶⁾による単体添加合金の場合と比較してみると、Fig. 9 から明らかなように本合金の格子定数は一般にかなり小さい。単体添加合金でも WC 量が50%以上では格子定数は一定値を示すが、それ以下の高 TaC 合金では上昇している。この上昇の理由は、TaC スケルトン形成のため拡散、固溶が不十分となり、その結果 TaC と (Ta, W)C とが混在し、この両者の平均固溶量として実測されるためとしている。しかし本実験の合金は Fig. 10 に示す組織にみられるように、スケルトンの形成は顕著でなく、かつ X 線回折線の巾広がりもほとんど認められないことから、TaC は固溶体相としてのみ存在し、TaC との混在組織ではない。したがって、単体添加合金でも拡散、固溶が完全に進行すれば Fig. 9 に点線で示したような一定値が得られるものと推定され、WC の固溶量^{1,7)}は約 3 mol %* となる。この場合、本実験結果(約 4 mol %)との固溶量の差は主として焼結条件の差に基づいている。

つぎに γ 相の格子定数測定結果を Fig. 11 に示す。 γ 相の格子定数は併示した単体添加合金⁶⁾より一般にその値が大きいが、組成に伴う変化は同一傾向を示した。すなわち、WC 量が20%以上ではほぼ一定値を示すが、それ以下の高 TaC 側で上昇する。これは TaC の固溶に起因するものでなく、冷却過程での WC の析出が抑制される結果、 γ 相中の W 固溶量が増加したもの⁶⁾と考えて差し支えない。本実験の (TaC-10WC)-Co 合金において、固溶炭化物から分解生成する WC が後述するように焼結過程で Co 中に容易に固溶するものとすれば、焼結温度における未固溶 WC 相はきわめて少量となっている。したがって冷却過程での析出に際し核となるべき WC 粒子が不足する結果、残存する WC 粒子には集中的に析出が起こり粗大化するが、WC 粒子が存在し

Fig. 10 Microstructures of (TaC-WC)-16.4 vol % Co alloys sintered at 1400°C for 2 hr. Electrolytically etched in mixed solution of 10% solution of sodium carbonate and 5% solution of potassium sodium tartrate. (x700)

* 鈴木らは Nowotny らが求めた格子定数と WC 固溶量との関係直線の傾斜から、この場合の WC 固溶量を約 6 wt % と判断しているが、Nowotny らは固溶炭化物の炭素量を考慮していないので、この値は適当でないと思われる。

Fig. 11 Effects of tungsten carbide and carbon content on lattice constant of binder phase.

ない部分では当然 WC の析出が抑制される。この事実
は Fig. 12 の組織からも確認される。

γ 相の格子定数が単体添加合金より一般に大きい値を
示す理由については、不純物混入による影響として説明
がつく。すなわち本実験に用いた固溶炭化物粉末には約
1 % の Fe が含まれている¹⁷⁾が、この Fe の存在により
γ 相の格子定数が上昇する¹⁸⁾から、この上昇分を差し引
くと単体添加合金の値とよく一致する。したがって、γ
相の組成も TaC の添加方法によって本質的な変化は生
じないものと判断される。

Fig. 13 に硬度ならびに比重測定結果を示す。硬度は
単体添加の場合とほぼ同一値を示したが、比重は幾ぶん
低い値が得られた。この原因は主として Fe の混入によ
るものであり、Fe 量を考慮すればこれらの合金の比重
は理論比重に対し 99.6~99.8 % に相当している。

さらに組織については、すでに指摘したように単体添
加合金に比べスケルトンの形成が抑制されること以外に、
Fig. 12 に示したような WC の析出相が存在すること
が注目される。WC-Co 合金に TaC を添加すると、Ta
原子が γ 相に固溶して WC の溶解析出型粒成長を抑制

Fig. 13 Effects of tungsten carbide contents on hardness and density of (Ta, W)C-Co alloys.

することが知られている¹⁷⁾が、この作用のため単体で添
加した場合の高 TaC 合金の組織でも WC 析出相はは
とんど認められない¹⁹⁾。にもかかわらず固溶炭化物を添
加した合金においては析出相が存在する事実は、固溶炭
化物添加によって WC の固溶を抑制する TaC の作用
が妨げられることを示すものである。この機構の詳細に
ついては明らかでないが、焼結過程で固溶炭化物の分解
により形成される nodule 中の WC が非常に微細であ
ること、および分解後の TaC 相が平衡固溶度をもった
固溶体として存在することが、γ 相への Ta 原子の固
溶の抑制や WC の固溶促進に効果的に作用するのでは
ないかと思われる。組織上のこの特徴は固溶炭化物添
加合金の強度^{17~18)}に重要な役割を果たしているものと推
定される。

IV 結 言

前報で調整した 40 mol % までの TaC-WC 固溶炭
化物と、これを Co で結合した (Ta, W)C-Co 合金と
について、1300~1500°C の加熱処理における固溶炭化
物の分解挙動を検討した。得られた結果を要約するとお

Fig. 12 Microstructures of (TaC-WC)-Co alloys. Angular phase of precipitated tungsten carbide was shown. ($\times 1000$)

よそ以下のとおりである。

1) 固溶炭化物焼結試片は加熱処理に対して一般にかなり安定しており、20 mol % WC までの固溶炭化物はほとんど分解せず過飽和固溶体の状態を保持する。30 mol % WC 以上の固溶炭化物は粒界反応型不連続析出により分解するが、この分解はまず約 12 mol % WC の固溶体と WC との nodule を形成する第一段階の粒界反応が先行し、その後 nodule の先端粒界で再び低固溶度の固溶体と WC とに分解する第二段階以降の粒界反応が緩慢に進行し、徐々に平衡固溶度にまで達する過程をたどる。

2) しかしながら固溶炭化物粉末は加熱処理に対しきわめて不安定であり、短時間に平衡固溶度まで分解が完全に進行する。この急激な分解の進行は粒度ならびに歪の影響によるものと考えられる。

3) (Ta, W)C-Co 合金でも固溶炭化物は焼結過程で平衡固溶度にまで分解し、焼結合金における硬度、比重ならびに TaC 相, γ 相の組成などの諸特性は単体添加合金における諸特性と本質的には同一となる。しかし組織は単体添加合金に比べスケルトン形成の少ない均一組織が得られ、かつ WC が析出相として存在する特徴を示す。

文 献

- 1) 蜂須賀：粉体および粉末冶金, 15 (1968), 110.
- 2) A. E. Kovalski and J. S. Umanski: Zur. Fiz. Chim., 20 (1946), 773.
- 3) L. D. Brownlee, G. A. Geach and T. Raine: Iron Steel Inst., Spec. Rep. [38] (1947), 73.
- 4) V. P. Lvovskaja and J. S. Umanski: Zur. Tek. Fiz., 20 (1950), 1167.
- 5) R. Kieffer: First Plansee Seminar, De re metallica Reutte, Tyrol (1952), 268.
- 6) 鈴木, 山本, 川勝: 日本金属学会誌, 31 (1967), 585.
H. Suzuki and T. Yamamoto: Int. J. Pow. Met., 3 (1967), 17.
- 7) 蜂須賀：粉体および粉末冶金, 16 (1969), 38.
- 8) たとえば, 渡辺: 日本金属学会会報, 6 (1967), 435.
- 9) H. Böhm: Z. Metallk., 52 (1961), 518.
- 10) H. Böhm: Z. Metallk., 52 (1961), 564.
- 11) 渡辺, 幸田: 金属材料研究所報告, 8 (1965), 167.
- 12) H. Böhm: Z. Metallk., 54 (1963), 142.
- 13) J. R. Mihalsin and R. F. Decken: Trans. AIME., 218 (1960), 507.
- 14) 渡辺, 幸田: 日本金属学会誌, 20 (1956), 173.
- 15) 渡辺, 泉, 幸田: 日本金属学会誌, 20 (1956), 707.
- 16) 鈴木, 梶山, 梅田: 日本金属学会誌, 28 (1964), 577.
- 17) 鈴木, 山本, 川勝: 粉体および粉末冶金, 13 (1966), 243.
- 18) M. Petrdlik and V. Dufek: Neue Hütte, 3 (1958), 483.

書 評

粉 体 技 術

前 田 勇 著
モダン・エンジニアリング・
ライブラリー C301
地 人 書 館

京都大学 井伊谷 鋼 一

本書は粉体工学から粉体操作にわたる技術面をごく簡単に紹介したもので、初心者入門用として適当なポケット版である。

著者の専門から分級、輸送、集塵、貯蔵などに限られているので、粉体技術全般とはいえずやや片寄った内容はあるが、それだけにこの分野については、かえってかなり詳細になっているので好都合のことであろう。当然ながら理屈は少なく実例が多いのは、概念を把握するのによいが、引用文献に講習会テキストが入っているのはちょっと困る。

最後に章の題目とメモを参考までに列記しておこう。

1. 粉体技術の基礎(主として粒度測定) pp. 23
2. 乾式分級装置(主として遠心式) pp. 22
3. 粉体の輸送(空気利用方式のみ) pp. 15
4. 集塵装置
(測定法, 設計および選定を含む) pp. 44
5. エア・カーテン, フード, ダクトの設計
(主として図表) pp. 11
6. サイロの設計
(圧力計算や注意事項を含む) pp. 14
7. 粉体の自動制御機器
(レベルと流量の一部) pp. 7