研 究

WC-(TaC,TiC)-Co 超硬合金の短時間曲げクリープ破壊強度*

鈴木 寿**, 林 宏 爾**
李 完 宰**, 久 保 裕**

Hisashi Suzuki, Koji Hayashi, Wan Jae Lee and Yutaka Kubo: Short-Time Bending Creep-Rupture Strength of WC-(TaC, TiC)-Co Cemented Carbides

The effect of tantalum carbide or titanium carbide addition on the short-time creep-rupture strength of WC-Co alloy was studied at 700~900°C in relation to the carbon content, carbide grain size and the domain (or grain) size of binder phase of the alloy.

The results are as follows. At temperatures above about 800°C, the creep-rupture strength of tantalum carbide and/or titanium carbide contained alloys increased with increasing amount of those carbides. The observed increase in the creep-rupture strength of tantalum carbide contained alloy was found to be mainly due to the increased domain size, and that of titanium carbide contained alloy, due to the effect of increased strength of carbide skeleton in addition to the increased domain size. (Received January 24, 1979)

I 緒 言

著者らはこれまで WC-Co 超硬合金について、短時間曲げクリープ破壊強度に及ぼす試験温度^{1,2)}、合金炭素量と結合相 (γ 相) 量^{3,4)}、炭化物粒度と γ 相粒度⁴⁾などの影響を基礎的に調べてきているが、ここでは引き続き、本合金への炭化タンタル (TaC と略記)、炭化チタン (TiC と略記) 添加の影響を調べた。その結果、TaC, TiC のいずれの添加によってもクリープ強度は約 700~800°C の低温では劣化するが、それ以上の高温では改良され、とくに TiC 添加による改良は著しいことがわかった。

II 試料調製および実験方法

市販の各種粒度の WC 粉末、粒度 1~3 μm の範囲にある TaC や、 β (70% WC-30% TiC 固溶体) および Co 粉末を用い、1400°C $\times$ 1 hr の真空焼結により以下に示す各試料を調製した。すなわち、合金の Co 体積率は常に 16.4% と一定にし、(1) TaC, TiC 量を種々変化した高炭素の WC-(1~20)% TaC-Co (WC と他炭化物相の平均粒度、1.1~1.4 μm) および WC-(1~10)% TiC-Co 合金 (粒度、0.9~1.8 μm) (ここに他炭化物相の体積率は最大それぞれ 19, 45% である)、(2) 低炭素の WC-10% TaC-Co および WC-10% TiC-Co (粒度 1.3~1.8 μm)、(3) 炭化物粒度が種々異なる WC-10% TaC-Co 高炭素合金を調製した。この他 WC-10% TaC (または TiC) 30% Co 高炭素合金 (粒度、1.3~1.8 μm) も作った。ここにいずれの試料も焼結後の冷却速度は普通約 25°C/min

と一定にしたが、必要に応じて、 γ 相粒度を粗大化させるため約 0.5°C/min と徐冷した試料も作った。焼結後、各試料を研削し、JIS 試片をえた。

これら試料について、まず組織観察を行ない、次に既報¹⁴⁾と同様の 3 点曲げクリープ破壊試験 (破壊時間は最大約 2hr, アルゴン気流中, スパン 20 mm, 試験温度 700~900°C) に供し、負荷応力 (σ) と破壊時間 (t_r) との関係を求めた。次に試片の破面に生じる破壊の起源の種類と大きさ、試片張力面におけるき裂の発生・成長などを TaC, TiC 量との関係で調べ、クリープ試験結果を考察した。

III 実験結果

はじめに、合金の組織について述べると、よく知られているように WC 粒度は TaC, TiC の少量添加で WC-Co 単純合金よりやや微細となり (約 1.3 $\rightarrow$ 1.1~0.9 μm)、多量添加では粗粒の TaC, β 粒が増加するため、平均炭化物粒度は増大^{5,6)}し、20% TaC, 10% TiC 添加合金でそれぞれ約 1.4, 1.8 μm となった。ここに炭化物粒度に及ぼす合金炭素量の影響は僅かであった。他方、 γ 相粒度は普通の冷却条件下で、TaC 添加の場合は添加量と共に約 10% までは著しく粗大化し (140 $\rightarrow$ 320 μm)、それ以上ではほぼ一定となった (後掲の Fig. 5 参照)。他方、TiC 添加の場合は添加量と共に γ 相粒度は大となった (140

* 昭和54年1月24日受理

** 東京大学工学部金属材料学科, 〒113 東京都文京区本郷7-3-1

Fig. 1 The relation between bending stress (σ) and creep-rupture time (t_r) in WC-10% (TaC or TiC)-16.4 vol % Co high carbon alloys. Test temperatures, indicated. The marks "d" in case of 700°C show data points on the specimen in which main stable crack (R-region) started from a large microstructural defect.

→450 μm). γ 相粒度に及ぼす炭素量の影響は, TaC, TiC 添加のいずれの合金でも, 単純合金の場合^{3,4)}と同様低炭素合金の方がやや大となり (後掲の Fig. 6 参照), 炭化物粒度は γ 相粒度にほとんど影響しなかった.

次に炭化物粒度約 1.3 および 1.8 μm のそれぞれ 10% TaC, および 10% TiC 高炭素 10% Co 合金について, 700~900°C における σ と t_r の関係を調べ, Fig. 1 の結果をえた. 図には両合金の各温度における抗折力 (T. R. S.) と, 1.3 μm の WC-10% Co 高炭素合金のクリープ試験結果¹⁻³⁾を併示した. これによるといずれの温度でも σ と $\log t_r$ の間には単純合金と同様に直線関係がみら

Fig. 2 Effects of additional amounts of TaC or TiC on the relation between σ and t_r in WC-(TaC, TiC)-16.4 vol % Co high carbon alloy.

Fig. 3 Effects of carbon contents on the relation between σ and t_r in WC-10% TaC-16.4 vol % Co alloy.

れ, その傾きは TaC 添加によりほとんど変わらず, TiC 添加により著しく小さくなった. そして両合金のクリープ強度は単純合金に比べ, 700°C では小さく, かつばらつきが大きい, 800°C となると TaC 添加合金はほぼ同一強度となり, TiC 添加合金は単純合金よりも高応力では劣るが低応力では優れるようになった. 900°C では両合金とも単純合金よりもクリープ強度は優れ, この強度上昇は TiC 添加合金でとくに低応力となるほど顕著となった.

そこで TaC, TiC 添加合金のクリープ強度が単純合金よりも大となる 900°C において, クリープ強度に及ぼす TaC, TiC 添加量, 合金炭素量, 炭化物粒度などの影響を調べた. Fig. 2 (a, b) は TaC, TiC 量の影響であり, TaC 添加の場合 (a) は, TaC 量と共に約 10% 添加まではクリープ強度が上昇し, それ以上ではほとんど変わらなかった. 他方 TiC 添加合金の場合 (b) は, 添加量と共にクリープ強度は大となり, また直線の傾きは小となった. (a, b) より, 合金中他炭化物相の体積率を同一とした場合 (例えば 20% TaC, 5% TiC 添加合金ではいずれも約 20 vol %) でも TiC 添加の場合の方がクリープ強度の上昇が著しいことがわかる. 合金炭素量の影響は, 10% TaC 添加合金を例に Fig. 3 に示したが, 高炭素合金よりも低炭素合金の方が強度は大となり, また両合金の強度差は単純合金³⁾と同様, 低応力になるほど小さくなる. TiC 添加合金の場合も同様の傾向にあった. Fig. 4

Fig. 4 Effects of carbide grain sizes on the relation between σ and t_r in WC-10% TaC-16.4 vol % Co high carbon alloy.

Photo. 1 (a), Stable microcracks observed at carbide/carbide interfaces on tension surface of specimen; (b), small stable cracks in three sorts of alloys. Tested at 900°C and 0.70GPa.

は10% TaC 高炭素合金の900°Cでのクリープ強度に及ばず炭化物粒度の影響であるが、粒度1.6 μmで最大強度がえられる(700°Cでは1.3 μmで最大強度となる)。よってTaC添加合金も単純合金の場合⁴⁾と同様、最大クリープ強度を与える炭化物粒度は高温になるにつれ増加の傾向にあることがわかる。

そこで破壊の起源を調べたが、各合金とも試験温度によらず、破壊は常にR領域¹⁾(き裂の安定成長領域)から生じた。ただし700°Cの場合は、R領域のほぼ中心部に粗大な組織的欠陥(TaC, TiC凝集体⁷⁾)が観察される場合があり、このような場合は例外なく他の場合よりも低強度となった。このような現象は単純合金^{1,2)}についても知られており、Fig. 1において記号dを付けた測定点はこの場合を示す。800°C以上の高温ではそのような現象は観察されなかった。他方、R領域の寸法($2a_R$)は、いずれの合金も高温、低応力となるほど大になったが、同一の温度、応力下で比較すると、700°CではTaC, TiC量が増加するほどやや小となり、より高温ではTaC, TiC量にほとんど依存しなくなった。 $2a_R$ に及ぼす合金炭素量の影響はほとんど見られず、粗粒合金になるとやや大になる傾向にあった。したがってFig. 2~4を考慮すると、 $2a_R$ とクリープ強度との間にはほとんど相関の無いことが明らかである。

そこで安定き裂の発生・成長の状況を10% TaC, 10% TiC添加合金について調べた。900°Cにおいて、0.70 GPaの下でクリープ破壊した試片の張力面(クリープ試験後約5 μm研摩)に生じた微視的安定き裂の例を単純合金と比較してPhoto. 1 (a) (SEM組織)に示す。ここでSEM組織では光顕組織の場合⁵⁾と異なりWCとTaCとの間にコントラストを生じないので、同一場所を光顕観察することにより両者を区別した。これより初期の微視的き裂は単純合金ではWC/WC界面に、他炭化物添加合金ではWC/WC界面と共にWC/TaC, TaC/TaC, WC/β界面に生じることがわかった。ただしWC/WC

界面き裂に比べて、WC/TaC, TaC/TaC界面き裂はいずれの負荷応力でもほぼ同程度に生じたが、WC/β, β/β界面き裂は低応力となるほど生じにくくなり、とくにβ/β界面き裂は低応力ではほとんどみられなかった。したがって、微視的き裂が成長して生じる微小安定き裂の密度は、応力にも依存するが一般にPhoto. 1 (b)に示すように、単純合金よりもとくにTiC添加合金において小さくなった。主安定き裂長と負荷時間との関係を800~900°Cにおいて調べたところ、主安定き裂の成長はとくにTiC添加により著しく遅れた。なお、γ相粒が粗大であるWC-10% TaC(またはTiC)-30% Co合金については、WC-Co合金の場合⁴⁾と同様R領域がγ相粒界面から発生することが観察された。

IV 考 察

以上より、WC-Co超硬合金のクリープ強度はTaC, TiC添加により700°C程度の低温では低下するが、それ以上の高温では逆に大になること、そして高温クリープ強度はTaC添加の場合は添加量が10%までは添加量と共に上昇するが、それ以上ではほぼ一定となり、TiC添加の場合は添加量と共に低応力側で著しく上昇することなどが明らかになった。

そこでこれらの結果について考察することにし、まずFig. 1の結果から考える。700°Cで両合金のクリープ強度がばらついた理由は、単純合金の場合^{1,2)}と同様に考えられるので、略すが、欠陥からR領域を生じない試料でも700°Cの強度が単純合金よりも低かった。このことは700°Cの温度が十分高くないためR領域(主安定き裂)が発達しにくく、したがって他炭化物添加合金の低温強度が単純合金よりも本質的に低い(σ_s すなわちき裂の不安定伝播に対する抵抗力^{1,2)}が低い^{8,9)})ことの影響を受けたためとしてよい。

次に他炭化物添加合金のクリープ強度が800°Cでは単純合金とほぼ同等となり、900°Cでは大となった理由

Fig. 5 Effects of TaC contents on t_r and domain size of binder phase in WC-TaC-16.4 vol%Co high carbon alloys.

であるが、約 800°C は添加合金の強度と単純合金のそれとが逆転する遷移温度であるので、900°C の結果を便宜的に考える。そこで 900°C における σ_0 を調べた^{1,2)}ところ、添加合金と単純合金とではほとんど差が見られなかった（低温の σ_0 は既述のように添加合金の方が小）。 $2\sigma_R$ についても添加合金と単純合金とでは大差を生じなかった。よって他炭化物添加合金の 900°C での強度が単純合金よりも優れたのは、既に述べているように主安定き裂の成長が単純合金よりも遅れたためであるといえる。

そこで主安定き裂の成長が他炭化物添加によって遅れ

Fig. 6 Effects of domain size of binder phase on t_r in WC-(0~20)%TaC-16.4 vol%Co high carbon alloys. Cooling rate after sintering was variously changed. The result of WC-10%TaC-Co low carbon alloy is also shown. Mean carbide grain sizes, 1.1~1.4 μm .

た理由が問題になる。安定き裂の成長に対しては合金炭素量 (γ 相組成)、炭化物粒度、 γ 相粒度、炭化物相の種類などが影響する^{2~4), 8~10)}が、本研究では合金炭素量を一定とした場合でも添加合金は単純合金よりも安定き裂の成長が遅れ、また炭化物粒度は単純合金に比べて大差なかった。したがって上記の現象は炭素量や炭化物粒度の影響によるとは考えにくい。そこで γ 相粒度の影響に着目し、まず TaC 添加合金についてこの点を調べた。Fig. 5 は 900°C における t_r と γ 相粒度に及ぼす TaC 量の影響を示す。これより TaC 量変化に伴う t_r 変化と γ 相粒度変化とはよく対応する。Fig. 6 は各種 TaC 添加合金について 900°C における t_r と γ 相粒度との関係を一括した結果であるが、 t_r は TaC 量または冷却速度によらず、要するに γ 相粒度と強い相関のあることがわかる。Fig. 5, 6 と同様の関係はさらに高応力下でも認められた。よって TaC 添加により高温クリープ強度が 10% TaC までは上昇し、それ以上では一定となったのは、TaC 粒の本質的な影響によるというよりも TaC 添加に伴う γ 相の粗粒化によると結論される。なお、TaC 添加により σ -log t_r 関係直線の傾きがほとんど変わらなかったが、単純合金の場合でも関係直線の傾きは γ 相粒度によってほとんど変化しないことがわかっている。

次に TiC 添加合金の 900°C における t_r と γ 相粒度との関係を 0.75 GPa の応力下で調べ、Fig. 7 をえた。この場合は、TaC 添加の場合のように添加量、冷却速度に依存しない一つの曲線はえられず、添加量によってそれぞれの曲線がえられるようであった。しかし γ 相粒度が大となるほど t_r が大となる点は共通であった。さて図中の 10% TiC 添加合金の結果をみると、普通冷却の場合（図中矢印を付したデータ）よりも急冷して γ 相粒度を小とした場合の方が勿論のこと t_r は減少する。しかし、同一 γ 相粒度、同一炭化物粒度の下で 10% TiC 添加合

Fig. 7 Effects of domain size of binder phase on t_r in WC-(0~10)%TiC-16.4 vol%Co high carbon alloys with various carbide grain sizes. The marks are the same as in Fig. 6.

金と単純合金の ϵ_r を比べると, 前者は後者よりもはるかに大となる. 以上の結果は 0.75 GPa という比較的低応力下での結果であるが, 1 GPa 程度の高応力とすると, Fig. 7 の各曲線は TaC 添加の場合 (Fig. 6) と同様に 1 本の線図で示されるようになることを確かめた. 以上により, TiC 添加に基づく ϵ_r の上昇は, 高応力側では TaC 添加の場合と同様 TiC 添加に伴う γ 相粒度の増大に主因があり, 低応力側ではこの影響と共に TiC (β) 添加の本質的影響のあることが示される.

ここで本質的な影響とは, Photo. 1 に関連して述べたように低応力側では初期の微視的き裂が, WC/WC 界面に比べ, WC/ β , β/β 界面においてとくに生じにくいことに基づくと思われる. 初期の微視的き裂を生じにくい合金ほどそれが安定き裂に発展しにくく, 主安定き裂の成長が遅れると考えられる⁴⁾からである. なおクリープ強度の上昇量が TiC 添加量と共に大となったのは WC/WC 界面に比べて微視的き裂を生じにくい (スケルトン強度の高い) WC/ β , β/β 界面の増加にあるとしてよいであろう. ここで微視的き裂が WC/WC 界面よりも WC/ β , β/β 界面において生じにくいことの理由については今後検討したい.

付記すると TaC, TiC 添加の両合金とも γ 相粒度が大きくなるほど ϵ_r が大になり, また 10% TiC 添加合金では γ 相粒度が約 500 μm 以上で ϵ_r がほぼ一定となった (Fig. 7) この理由については, 単純合金^{4), 10)}, WC-TiC-TaC-Co 合金⁹⁾ の場合と同様と考えられるので略したい.

この他, クリープ強度に及ぼす合金炭素量の影響 (Fig. 3) は低炭素合金ほど γ 相粒度が大となることに主因がある (Fig. 6 参照) とすればおよそ説明できる. しかしこの場合高, 低炭素合金間のクリープ強度差が低応力になるほど減少するのは, 低炭素合金では Co_3W が析出⁹⁾し, その影響を受けるためではないかと思われるが, 詳しくはわからない. 他方, 炭化物粒度の影響 (Fig. 4) は, γ 相粒度が炭化物粒度によってほとんど変化しなかったため炭化物粒度そのものの影響と見なすことができる. そしてこの理由も単純合金の場合⁴⁾と同様と思われた.

V 総 括

結合相の体積率を 16.4% と一定にした, WC-(1~20)% TaC-Co および WC-(1~10)% TiC-Co 合金 (合金中他炭化物相の最大体積率はそれぞれ 19 および 45%) について, 700~900°C におけるクリープ強度を WC-Co 合金と比較して調べ, 以下の結果をえた.

(1) 他炭化物添加合金のクリープ強度は 700°C では低下し, より高温では優れるようになった. 900°C の強度は TaC 添加の場合は, TaC 量が 10% までは添加量と共に上昇し, それ以上では一定となるが, TiC 添加の場合は添加量と共にクリープ強度は上昇した. このとき応力と破壊時間の対数との関係はいずれの場合も直線となったが, 直線の傾きは TaC 添加の場合は変わらず, TiC 添加の場合は添加量と共に小となった.

(2) クリープ強度が TaC 添加により上昇したのは, 添加に伴って結合相が粗大化することに主因があると思われた. 他方 TiC 添加の場合は γ 相粒度が粗大化することの寄与の他に, 安定き裂の発生に対する炭化物スケルトン強度の寄与がある (とくに低応力側で) と考えられた.

(3) この他, 他炭化物添加合金のクリープ強度は WC-Co 合金の場合と同様高炭素合金に比べ低炭素合金の方が大となり, また炭化物粒度がある程度大きい程優れることが示されたが, これらの結果はほぼ WC-Co 合金と同様に理解された.

文 献

- 1) 鈴木, 林, 李: 日本金属学会誌, **41** (1977), 706.
- 2) H. Suzuki, K. Hayashi and W. J. Lee: Planseeber. Pulvermet., **25** (1977), 186.
- 3) 鈴木, 林, 李: 東京大学工学部総合試験所年報, **36** (1977), 229.
- 4) 鈴木, 林, 李: 粉体および粉末冶金, **26** (1979), 207.
- 5) 鈴木, 山本(孝), 川勝: 日本金属学会誌, **31** (1967), 585.
- 6) 鈴木, 林, 川勝: 日本金属学会誌, **30** (1966), 689.
- 7) 鈴木, 棚瀬, 中山: 粉体および粉末冶金, **23** (1976), 132.
- 8) 鈴木, 林, 谷口: 粉体および粉末冶金, **23** (1976), 274.
- 9) 鈴木, 林, 谷口, 中山: 東京大学工学部総合試験所年報, **37** (1978), 205.
- 10) 鈴木, 林, 谷口: 日本金属学会誌, **42** (1978), 894.