研究速報

WC-TiC-ZrC-Ni サーメットにおける微細炭化物組織*

鈴木 寿**, 林 宏爾**, 久保 裕**

Hisashi Suzuki, Koji Hayashi and Yutaka Kubo: Fine Carbide Structure in WC-TiC-ZrC-Ni Cermet

The carbide structure of WC-17%TiC-40%ZrC-5%Ni cermet was mainly studied. It was found that the cermet showed an extremely fine carbide structure with high hardness and high strength when sintering cycle was specified. The structure was attributed to the phase separation of carbide solid-solution from one-phase to two-phases. Such a fine structure would similarly be obtained in other alloy systems.

(Received March 31, 1980)

I 緒 言

切削, 耐摩耗用などの工具材料は硬質, 高強度でなければならないが, それには一般に微細炭化物組織であることが要件となる. ところで WC-TiC-ZrC-Ni 系サーメットは焼結条件依存で, 炭化物組織が非常に微細となり, その結果, 普通の超硬合金やサーメットに比べて著しく高硬度を示すことが明らかになったので, ここではそのあらましを述べることにする.

II 試料調製および実験方法

市販の WC, TiC, ZrC, Ni 粉末を原料として用い, 各種組成の WC-TiC-ZrC-(5~10)%Ni 合金を調製した. 焼結温度は 1693~2373 K と変化させ, 焼結時間は 3.6~7.2 Ks とした (冷却速度は約 0.3 K/s). 各試料について組織観察, X 線回折, XMA 分析, 硬さ (H_V) 測定などを行った.

III 実験結果および考察

WC-17%TiC-40%ZrC-5%Ni 合金の結果例を以下に示す. Photo. 1 (a, b) は本合金の組織に及ぼす焼結温度の影響であり, (a) は 2273 K $\times$ 7.2 ks, (b) は 1693 K $\times$ 3.6 ks でそれぞれ焼結した組織である. これより炭化物粒度は焼結温度によって著しく異なり, 2273 K の場合は 1~1.5 μ m と著しく微粒となるが, より低温の 1693 K の場合はかえって粗粒化 (3~4 μ m) することが明らかである.

X 線回折および XMA 分析によると, Photo. 1 (a) の場合は約 20%WC, 5~10%TiC, 残 ZrC からなる ZrC リッチの炭化物固溶体相 (A) と, 約 60%WC, 25%TiC, 残 ZrC からなる WC リッチの炭化物固溶体相 (B) から

Photo. 1 Microstructures of WC-17%TiC-40%ZrC-5%Ni alloy sintered at indicated temperatures.

なることがわかった. Photo. 1 (b) の場合は (a) の場合に比べ, 上記 A, B 固溶体相中の ZrC 濃度はそれぞれ増加, 減少した. Photo. 1 において黒色の相は A 相であり, 灰色の相は B 相, 白い相は結合相である. Fig. 1 (a) は Photo. 1 (a) に対応する X 線回折図形である.

さて, WC-TiC-ZrC 擬 3 元系状態図¹⁾によると, 2273 K で本試料の炭化物相は 1 相となるべきであり, 2273~2373 K から急冷すると, Fig. 1 (b) に 2373 K の場合を示す通り炭化物は確実に 1 相となった. すなわち 2273 K 焼結の試料が前述の通り, 微細な 2 種の炭化物相からなったのは, 冷却過程で 2 相分離を起したことを示す. 1693 K 焼結の試料が, より低温焼結であるにも拘わらず, 2273 K の場合よりも粗粒となったのは, 普通の液相存在下の溶解・析出の機構により炭化物が固溶体化と共に粒成長を起したためと思われる. なお 2273 K で焼

* 昭和55年 3 月 31 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 X-ray diffraction patterns of the carbide phase in WC-17%TiC-40%ZrC-5%Ni cermet. (a) sintered at 2273 K and usually cooled; (b) sintered at 2373 K and rapidly cooled. Co K α ray, used.

結した試料を, 例えば 1693 K で 3.6 ks の焼鈍を行ったところ, 微細組織は極めて安定であり, 炭化物粒度にほとんど変化が認められなかった。

合金硬さ (H_V) 測定結果は荷重 5~20 kg において 2273 K 焼結のものは約 2400~2300*, 1693 K 焼結のものは 1700~1600 となった。超硬合金やサーメットの硬さは高々 1600~1800 であるので, 2273 K 焼結試料の硬さは極めて優れている。また合金抗折力は約 1.0 GPa と見積られ, これらの値は Photo. 1 (a) の微細組織に基づくとしてよい。なお Ni 量をさらに減少させた場合でも同様な微細組織となったが, 抗折力はやや低下した。

* 国内市販の CBN 工具の硬さを本実験と同様な方法で測定したところ, 荷重 5~20 kg において約 2700~2650 H_V であった。またビッカース圧痕周辺に生じるクラック長は 2273 K 焼結の WC-5%TiC-40%ZrC-5%Ni 合金とはほぼ同等であった。

ところで上記の実験結果から推定すると, 同一 WC-TiC-ZrC-Ni 系であっても合金組成, 焼結温度, 焼結後の冷却速度などを調節することにより, または焼結後急冷した試料の低温焼鈍, 他炭化物や窒化物, 酸化物などの添加により, Photo. 1 (a) よりもさらに微細組織がえられる可能性がある。これらについては今後検討の予定である。また, 本合金と同様に低温で 2 相分離形となる TiC-ZrC, TiC-HfC, WC-TiC-HfC などの炭化物³⁾を基とするサーメットでも同様に微細組織がえられることになる。すなわち炭化物が 2 相分離形の合金はそうでない場合よりも, 高硬度で強度が優れる可能性があり, 新しい工具材料として今後注目されることであろう。なお, TiC-Mo₂C-TiN-Ni 系サーメットは 2 相分離形といわれる³⁾が, 著者らの研究⁴⁾によるとそうではないと結論された。

IV 総 括

WC-17%TiC-40%ZrC-5%Ni サーメットを例に, 主としてその炭化物組織を検討したところ, 約 2273 K の焼結により極めて微細な 2 相炭化物組織のえられることがわかった。またこの合金は極めて高硬度であった。なおこのような微細炭化物組織は, 高温で 1 相の炭化物固溶体相が低温で 2 相分離することによって生じると考えられた。2 相分離形の合金は上記以外に数多く存在することの可能性について述べた。

文 献

- 1) F. Tombrei: II Plansee Seminar, Springer-Verlag, (1965), 205.
- 2) R. Kieffer *et al.*: Planseeber. Pulvermet., **17** (1969), 25.
- 3) E. Rudy: J. Less-Common Met., **33** (1973), 43.
- 4) 鈴木, 林, 山本, 李: 粉体および粉末冶金, **23** (1976), 224.

会 告

SI 単位への切り換え (投稿者各位へ)

去る 8 月 22 日の編集委員会において, 世界主要国の学会の情勢にかんがみ, 本誌投稿論文に対しても, SI 単位を採用することに決定致しました。ただし, 混乱を避けるため, 当分は現行の単位との併用を認めることにします。

SI 単位換算表は本誌 28 巻 1 号に掲載を予定しております。