研 究

TaC 基超硬合金の二、三の性質*

鈴木 寿**, 林 宏爾**

Hisashi Suzuki and Koji Hayashi: Some Properties of TaC-Base Cemented Carbides.

The mechanical properties, tone of color, resistance to corrosion, etc., of TaC-10%Ni(Co) alloys and of TaC-10%Ni alloys with another addition carbides were studied.

It was found that the strength of TaC-Ni alloy was superior, in particular in the alloy with low carbon content, to that of TaC-Co alloy, and moreover it was remarkably improved with increasing amount of addition Mo₂C up to 10 mol% in carbides. It was concluded that the alloys such as low carbon TaC-Mo₂C-Ni, TaC-NbC-Mo₂C-Ni and TaC-NbC-Mo₂C-Ni-Cr alloys (NbC < 30 mol% in TaC plus NbC, Cr ≈ 1.7 mol%) would be excellent in the above mentioned properties.

(Received February 16, 1981)

I 結 言

TaC 基超硬合金は、かつて Ramet 合金¹⁾として市販されたこともあったが、その後は工具用合金として用いられることはなかった。しかし、本合金は金色に近い色を呈し、かつ硬質であるために、近年は、傷を嫌う装饰材料として応用されつつある。ただし関係の研究は見当らない。それ故、ここでは合金の機械的性質、色調などに及ぼす結合相の種類、炭素量、他炭化物添加などの影響を詳しく調べた。

II 試料調製および実験方法

市販の TaC (6.33% C, 1.2 μm), Ni (1.5 μm), Co 粉末 (1.5 μm) ならびに添加用炭化物としての TiC, V₄C₃, Cr₃C₂, ZrC, NbC, Mo₂C 粉末 (いずれも粒度は 1~2 μm) を用い、1623 K × 3.6 ks の真空焼結により以下の各合金を作った。ここで焼結温度を 1623 K としたのは、TaC-10%Ni(Co) 合金はその温度で緻密化することが確かめられたからである。合金の種類は、(1) 炭素量が種々異なる TaC-10%Ni と TaC-10%Co 合金、(2) TiC, V₄C₃, Cr₃C₂, ZrC, NbC, Mo₂C などの各炭化物を、(TaC + 各炭化物) 中 10 mol% (wt% はそれぞれ約 3.3, 3.5, 3.6, 5.6, 5.7, 5.9) となるように添加した TaC-10%Ni 系合金、(3) TaC-(1~12)mol%Mo₂C-Ni 合金、(4) TaC-(10~100)mol%NbC-Ni 合金、(5) TaC-20mol%NbC-10mol%Mo₂C-(0.3~4.4)mol%Cr₃C₂-Ni 合金の 5 系列とした。ここで(2)~(5)の合金は、中炭素合金とし、Ni 量はどの試料も合金中 15.3 vol% とした。一部の合金については残留ポアを消滅させるため HIP 処理 (100 MPa, 1623 K × 3.6 ks) を行ない、抗折力試験に供した。

上記の各試料について、光顕組織観察、各相の格子定数測定その他、抗折力、硬さ、色調(反射光の明度***と色相***)などを調べ、これら諸性質に及ぼす結合相の種類、合金炭素量、他炭化物添加、NbC 置換などの影響を調べた。

III 実験結果および考察

はじめに、TaC-10%Ni(Co) 合金の光顕組織を Photo. 1 に示す。これより、粒度は両合金とも (TaC + γ) 2 相域 (γ は結合相) 内においては合金炭素量によってほとんど変化しないことがわかる。また両合金とも WC-Co 合金などに比べるとかなり粗粒化しているが、TaC-Ni 合金の方が TaC-Co 合金よりも全体的にやや粗粒となる。他方、両合金とも炭素量が約 5.7~5.8% 以下となると、

* 昭和56年2月16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

*** 反射光の明度と色相を知るには、日本電色工業 K.K. の測色計 (JIS Z 8722—測定条件Ⅱに準拠した積分方式、光源は昼色光) を用いた。すなわちこの測色計を用いると反射率と波長との関係曲線がえられると同時に、明度を示す L 値、および色相を示す a, b 値が求まる²⁾。本研究では 5.90% C の TaC-10%Ni 中炭素合金を標準試料として用い、標準試料の L, a, b 値を、各試料の L, a, b 値から差引いた値 (ΔL, Δa, Δb) を用いて、標準試料からの各試料の色調の変化を調べた。純金と標準試料との比較も行なった。ここで ΔL が正でその値が大きくなる程、試料は標準試料よりも白色がかり、負で絶対値が大きくなる程黒みがかかることを示す。また Δa が正または負の方向にずれると、それぞれ赤色、緑色を帯び、Δb の正負については、それぞれ黄色、青色を帯びるようになることを示す。なお $D = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ とすると、D 値が 1.5 以下では色調の変化が「僅少」、1.5~3.0 では「感知できる程度」、3.0~6.0 では「目立つ程度」、6.0~12.0 では「大幅」であることを意味する。

Photo. 1 Effects of carbon content on microstructures of two-phase TaC-10%Ni and TaC-10%Co alloys.

それぞれ Ni_3Ta , Co_2Ta 化合物³⁾ (Cを少量含むと思われる)を生じ、炭素量が6.2~6.3%以上では遊離炭素を生じた。

Fig. 1 には γ 相と炭化物相の格子定数 (それぞれ a_γ , a_c) に及ぼす合金炭素量の影響を示した。まず a_γ は (TaC + γ) 2相域内において、TaC-Ni 合金では炭素量の減少と共に著しく上昇する。しかし TaC-Co 合金では炭素量によってほとんど変化せず、この傾向は既報⁴⁾の結果と一致した。 a_γ の値から γ 相中 Ta 固溶量を見積ると、それは、TaC-Ni 合金では高炭素の約14%から低炭素合金の約35%まで変化し、TaC-Co 合金では炭素量によらず約1~2%⁴⁾と考えられた。他方、 a_c は、2相域内において、両合金とも低炭素合金となるほど減少する。これは TaC が低炭素となるため⁵⁾である。しかし両合金の傾向は異なり、TaC-Ni 合金の方が高い値を示す。TaC-Ni 合金の方が炭化物の格子定数が高く、しかも γ 相中への Ta 固溶量が増加するのは、合金中炭素量が同一の場合、Ni 結合相中の方が Co 結合相中よりもCの

Fig. 1 Effects of carbon content on lattice parameters (a_γ , a_c) of binder and carbide phases in TaC-10%Ni and TaC-10%Co alloys.

固溶量が少くなるためと思われる。Ni-C と Co-C との二元系についてはこのような関係がある³⁾。なお、Fig. 1 に記入した2相域の範囲は、Fig. 1 の a_γ , a_c の結果と組織観察の結果とを考慮して定めたものであるが、これによると両合金の相域の位置は大幅に変わらないようである。

Fig. 2 には両合金の抗折力と硬さ (H_V) に及ぼす合金炭素量の影響を示す。まず抗折力は、2相域内において低炭素合金となるほど、TaC-Ni 合金では上昇、TaC-Co 合金では逆にやや減少の傾向を示す。ここで TaC-Ni 合金の強度と炭素量との関係は低炭素合金となるほど γ 相中の Ta 固溶量が増加することに主因があろう。TaC-Co 合金における強度の傾向は良くわからない。しかし強度水準は TaC-Ni 合金の方が全体的に優れていることは明らかである。他方、両合金の硬さは低炭素合金ほど上昇の傾向にある。これは TaC 自身の硬さが低炭素となるほど上昇する⁵⁾ことに主因があると思われる。但し、TaC-Co 合金の硬さは Co_2Ta 出現域では低下する。これは TaC 粒が著しく粗大化するためである。TaC-Co 合金の方が高硬度となるのは、WC-Co 合金と WC-Ni 合金との比較においても同様であり、この原因は、Co 結合相では $\gamma \rightarrow \epsilon'$ 歪誘起変態を起こすのに対し、Ni 結合相ではこの変態を起こさないためとしてよい⁶⁾。

さて装飾材料では、できるだけ高強度であることと、傷の発生防止の観点からは H_V 約800以上の硬さを持つことが望まれる。よって両合金とも硬さの点では問題はないが、強度を考慮すると TaC-Ni 合金の方が TaC-Co 合金よりも有利となる。そこで以下 TaC-Ni 合金に注目して研究をすすめることにした。まず本合金の鏡映面について、反射率と波長との関係を調べ、Fig. 3(a)をえた。これより、反射率は合金炭素量によらず長波長側ほど上昇し、また低炭素合金となるほど反射率は高波長側で低下し、短波長側では増加することがわかる。なお併示した純金の反射率曲線に比べると、TaC-Ni 合金は長波長側の反射率が低く、短波長側では高い。そこで 5.90% C

Fig. 2 Effects of carbon content on transverse-rupture strength (T.R.S.) and hardness (H_V) in TaC-10%Ni and TaC-10%Co alloys.

Fig. 3 (a) Reflectivity vs. wave length curves in TaC-10%Ni alloy as a function of carbon content. Curve for gold is also shown. Daylight, used. (b) Differences in lightness (ΔL) and hue (Δa , Δb) between standard alloy (TaC-10%Ni alloy with 5.90%C) and TaC-10%Ni alloys with various carbon contents.

の TaC-10%Ni 標準試料と各試料の色調の差に関係する ΔL , Δa , Δb を示すと, Fig. 3(b) がえられる. すなわち炭素量が変化しても, 2 相域内では $|\Delta L| < 0.5$, $|\Delta a| < 0.5$, $|\Delta b| < 1.5$ の範囲となり, D は約 1.7 以下となる. よって低炭素となるほど標準試料に比べて色調が低下する(色が薄れる)が, その程度は僅かである. 純金と標準試料との比較では, $\Delta L=5.0$, $\Delta a=-3.1$, $\Delta b=8.2$ として $D \approx 10$ となる. それ故, 標準試料 (TaC-Ni 中炭素合金) は純金に比べやや黄緑色を帯び, 色調がかなり薄れることになる. しかし視覚を通しての判断では, そ

Fig. 4 Effects of Mo_2C content on T.R.S. and hardness of TaC- Mo_2C -15.3 vol% Ni alloy.

れが必ずしも厳密ではなく, 一般に TaC-Ni 合金は金色に近い色を呈していると言われている. したがってここではこのような TaC-Ni 合金を規準として考えているわけである.

さて, 既述のように TaC-Ni 合金は WC-Co 合金よりも粗粒となるので, 粒成長抑制(強度改良)を目的とし, 各種他炭化物添加の粒度に及ぼす影響を調べた. Photo. 2 は結果例である. ここで他炭化物の添加量は炭化物中 10 mol% としているが, これより Mo_2C , Cr_3C_2 は著しく粒成長を抑制することがわかる.

そこで, Cr_3C_2 添加については後で述べることにし, Mo_2C 添加量の影響を調べた. これによると炭化物粒度は添加量と共に減少し, 上記の 10 mol% (TaC 相中へのほぼ固溶限⁷⁾) 添加でほぼ飽和することが確かめられた. Fig. 4 には Mo_2C 添加合金の抗折力と硬さを示したが, 両量とも, Mo_2C 量の増加(微粒化)に対応して上昇することがわかる. 一方 D 値は Mo_2C 量と共に増加した. しかしその値は 2.1 以下であったので, 色調は 10 mol% の Mo_2C 添加でもほとんど変化しないと見なされた. 実

Photo. 2 Effects of carbides addition (10 mol% in carbides) on microstructures of TaC-10%Ni medium carbon alloy.

Fig. 5 Effects of NbC content on ΔL , Δa , Δb of TaC-NbC-15.3 vol% Ni alloy.

視する限りではもちろんこの変化は認められなかった。

ところで, TaC は極めて高価であるので, その一部を NbC で置換した. TaC-NbC は全率固溶体型であり⁷⁾, 既述の各種他炭化物添加合金の色調変化は NbC 添加の場合に最小であったからである. Fig. 5 に TaC-NbC-Ni 合金の ΔL , Δa , Δb を示すが, これらの値は約 30 mol% NbC までの添加範囲内で僅かであった ($D \leq 2.2$). 他方, 抗折力は NbC 量と共にやや減少したが, 低下量は 30 mol% 添加でも約 0.1 GPa であり, 硬さはほとんど変化しなかった。

以上により Mo_2C と NbC とは TaC-Ni 合金に対して有効な添加物であることが見出された. そこで次に Mo_2C と NbC とをそれぞれ 10, 20 mol% (合計 30 mol%), さらに Cr_3C_2 を 0.3~4.4 mol% 添加した合金を検討した. ここで Cr_3C_2 の添加は, 耐食性を高める目的で行なった. この場合の詳しい結果は略すが, Cr_3C_2 の添加量と共に実際には強度がかなり低下し, 硬さは上昇の傾向にあった. しかし強度低下量は約 1.7 mol% 添加までは僅か (<0.1 GPa) であり, 色調もその程度の Cr_3C_2 添加によってほとんど変らなかった。

最後に, 各試料の鏡映面について耐食性試験 (腐食液は 0.99% NaCl-0.025% Na_2S -0.17% 尿素-0.22% 蔗糖-0.11% 乳酸-0.018% NH_3 組成の人工汗; 温度は 323 K; 時間は 5 days) を行なった. 結果は次の通りであった. 高~中炭素の TaC-Ni 合金では 1~2 日後に腐食による色調変化が認められたが, 低炭素合金では 5 日後でもそれは認められなかった. 中炭素の TaC- Mo_2C -Ni および TaC-NbC-Ni 合金の場合は 5 日後に僅かに色調が変化した, 低炭素合金とすると耐食性はさらに優れると思われた. TaC-NbC- Mo_2C - Cr_3C_2 (≥ 1.4 mol%)-Ni 系合金については 5 日後でも色調変化が見られず, 低炭素の

TaC-Ni 合金と同程度に耐食性のすぐれることがわかった。

V 総 括

TaC-10%Ni(Co) 超硬合金の組織, 折抗力 (HIP 処理状態), 硬さ, 色調 (明度と色相) などに及ぼす合金炭素量, 他炭化物 (TiC , V_4C_3 , Cr_3C_2 , ZrC , NbC , Mo_2C) 添加などの影響を調べ, 以下の諸結果をえた。

(1) TaC-Ni および TaC-Co 合金の 2 相域はほぼ 5.7~6.3% C の範囲にある. そして結合相中 Ta 固溶量は, TaC-Ni 合金では高炭素の約 14% から低炭素の 35% まで変化するが, TaC-Co 合金では炭素量によらず 1~2% 程度 (既報の結果と一致) と見積られた. TaC-Ni 合金の強度は 2 相域内で低炭素合金ほど優れ, TaC-Co 合金に比べると著しく優秀であった. しかし硬さは TaC-Co 合金には及ばない。

(2) TaC-Ni 合金の色調は合金炭素量および他炭化物添加 (とくに Mo_2C , NbC の添加) によってほとんど変化しなかった。

(3) TaC-Ni 合金に Mo_2C を添加すると, 炭化物は微粒化し, 機械的性質が上昇した. TaC を NbC で置換した合金も検討したが, 約 30 mol% までの置換は機械的性質にはほとんど影響を与えなかった. 勿論これらの合金は色調の点で差支えがないと思われた。

(4) 低炭素の TaC-Ni, TaC- Mo_2C -Ni, TaC-NbC-Ni 合金および TaC- Mo_2C -NbC- Cr_3C_2 (>1.4 mol%)-Ni 合金などは, 人工汗に対して優れた耐食性を示す。

最後に, 実験に協力された建野範昭君に感謝の意を表す。

文 献

- 1) F. C. Kelley: J. Am. Soc. Steel Treat., (1932), 233.
- 2) 川上: 色の常識, 日本規格協会 (1976), 135.
- 3) M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, McGRAW-HILL Book Com., INC., N/Y (1958).
- 4) 鈴木, 山本, 川勝: 日本金属学会誌, **31** (1967), 585.
- 5) E. K. Storms: The Refractory Carbides, Academic Press, N/Y, (1967), 89.
- 6) 鈴木, 林, 寺田: 日本金属学会誌, **41** (1977), 559.
- 7) E. Rudy: Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems, Part V, Compendium of Phase Diagram Data, AIR FORCE MATERIALS LABORATORY, W-PAFB, OHIO, (June 1969).