研 究

窒素を含む WC- β -Co 超硬合金の性質*

鈴木 寿**, 谷口 泰朗**, 林 宏爾**

Hisashi Suzuki and Yasuro Taniguchi: Some Properties of WC- β -Co Cemented Carbide Containing Nitrogen

Effect of nitrogen addition on some basic properties of WC- β -Co (β ; WC-TiC solid solution) alloy was studied. Effect of tantalum carbide addition on the mechanical properties of nitrogen free or contained WC- β -Co alloy was also studied.

It was found that the grain size of carbonitride in the nitrogen contained WC- β -Co alloy became finer almost independently of TaC addition; the strength of those alloys was somewhat lowered by the pore-formation caused by denitrification; however, the strength of hot-isostatically pressed alloy was extraordinarily increased; the hardness of alloys inclined to decrease to some extent. The three-phase region of the nitrogen contained WC- β -Co alloy was examined.

(Received May 18, 1981)

I 結 言

WC- β -Ni 合金 (β : WC-30%TiC 固溶体) に窒素(N) を添加すると β 相が微細化し, 合金強度が上昇することがわかっている¹⁾. そうすると, この現象は WC- β -Co 合金 (β : 上記と同じ) についても同様となり, 本合金の場合はとくに TaC の節減にもつながることになろう. よって本研究では, β と TiN の固溶体粉末 (β (N) と略称) を原料として用いた WC- β (N)-Co 合金に着目し, その健全相域²⁾ の位置, 幅, 室温抗折力, 硬さなどの基礎的な諸性質を調べた. N を TiN の形で添加した WC- β -TiN-Co 合金, および WC- β (N)-TaC-Co, WC- β -TaC-Co 合金などの性質も併せて検討した.

II 試料調製および実験方法

原料粉末として, 市販の WC, β , β (N) (TiN 量は焼結後, 脱窒 (後述) の程度に応じて約 10~14%), TiN, TaC および Co の各粉末 (各平均粒度は 0.7~1 μ m) を用い, 湿式ボール・ミル, 成形を経て, 次の 5 系列の合金 (配合組成で示す) を, 約 4 Pa の真空下で 1673 K, 3.6 ks 焼結して作った. ① WC-30.3% β (N)-12.7%Co, ② WC-(31.8~28.8)% β -(1.0~3.0)%TiN-(12.3~12.4)%Co, ③ WC-(29.7~25.8)% β (N)-(0.9~6.4)%TaC-(12.7~12.4)%Co, ④ WC-33.3% β -12.2%Co, ⑤ WC-(32.6~27.9)% β -(1.0~7.0)%TaC-(12.1~11.9)%Co 合金. 以後, 各合金を略して, 例えば, ① を β (N) 合金, ② を (β +TiN) 合金, ③ を (β (N)+TaC) 合金などと呼ぶことにするが, 各合金試料中の β (N), β +TiN, β (N)+TaC, β , β +TaC 相の粉末配合時の体積率はすべて 41.8

%, Co 相のそれは 16.4% 一定とした. 合金炭素量は, β (N) 合金および β 合金については種々変化させ, TiN および TaC を添加した合金は高炭素とした. なお, 焼結時の昇温の際, 液相出現温度以下の 1523 K で 0~10.8 ks 保持したのも作った. また各合金とも, その一部は焼結後に HIP 処理 (0.1 GPa のアルゴンガス中, 1623 K $\times$ 3.6 ks) を行なった.

以上の各合金試料について, 光顕による組織観察, β (N), β および Co 相 (γ 相) の格子定数測定, さらに合金中の炭素 (C) 量, N 量分析などを行ない, まず β (N) および β 合金の健全相域の位置, 幅などを調べた. その後, 室温抗折力 (JIS) を測定し, 強度解析を行なった. 硬さ測定も行なった. この場合, N を含む合金については, 表面部に生じる脱 β 相³⁾ の影響を除くために表面部はすべて約 0.6 mm 除去した.

III 実験結果

まず組織検討を行ない, Photo. 1 には β (N), β 合金の高炭素および低炭素合金の例を示した. これより N を含む β (N) 合金は β 合金よりも β (N) 相が予想通り微細になることがわかる. C 量の影響については, 両合金とも高炭素ほど粗粒となるが, その程度は β 合金の方が顕著である. (β +TiN) 合金の組織は β (N) 合金とほとんど同様となったが, TiN 約 2% 以上で TiN 粒子が残存した. β (N) および β 合金に TaC を添加したときの組織例を Photo. 2 に示したが, β (N) 合金は TaC 添加により組織がほとんど変わらず, β 合金は TaC 量と共に β 相が球状

* 昭和56年5月18日受理

** 東京大学工学部金属材料学科, 〒113 文京区本郷7-3-1

Photo. 1 Microstructures of WC-30.3%β(N)-12.7%Co, WC-33.3%β-12.2%Co high and low carbon alloys. Volume fraction of β(N) and β, 41.8%; that of Co, 16.4%. β(N); WC-TiC-TiN solid solution, β; WC-TiC s.s.

Photo. 2 Microstructures of WC-(29.7~25.8)%β(N)-(0.9~6.4)%TaC-Co and WC-(32.6~27.9)%β-(1.0~7.0)%TaC-Co alloys. Volume fraction of Co, 16.4% in common.

化する。しかしやや粗粒である。ここでこのβ相の球状化は周知の現象であり、TaCはβ相に対してはもちろん、β(N)相にも十分固溶している。

Fig. 1 にはβ(N)合金における各相の格子定数変化に及ぼす合金炭素量の影響を示す。比較のため、β合金の結果も併示した。またβ(N)合金については、昇温時1523 Kにおける保持時間の影響も示した。これより、β(N)合金の3相域の位置*は、β合金のそれよりもやや低炭素側へずれ、その幅はほとんど変わらないようである。

γ相の格子定数(a_γ)は、高炭素および低炭素側ではほぼ一定値を示すが、それら一定値はβ(N)、β両合金でほとんど変わらない。しかしβ(N)相の格子定数($a_{\beta(N)}$)はβ相のそれ(a_β)よりもかなり低い。液相出現前の保持時間を長くすると、相域の位置は高炭素側へずれ、それと共に $a_{\beta(N)}$ は上昇し、とくに高炭素側での上昇は著しくなる。しかしβ合金の場合は、このような変化は認められなかった。

ところでNを含む合金は焼結中脱窒(N)する^{3,4)}ので、

Fig. 1 Effects of carbon content on lattice parameters of γ(Co), β(N) and β phases in WC-β(N)-Co and WC-β-Co alloys. Effects of holding time at 1523 K on parameters in WC-β(N)-Co alloys are also shown. The β(N) means WC-TiC-TiN solid solution.

* 結合相(γ相)および硬質相の格子定数が相俟って変化する領域が3相域に対応する。ゆえにその位置は格子定数がそれぞれ一定となる2種の境界炭素量の値で示される。

β (N) 合金の焼結後の N 量を保持時間の関数で分析した。結果は Fig. 2 に示す通りで、本合金は保持時間が長いほど、高炭素合金ほど脱 N 量が多くなり、その量は C 量に応じて約 40~45% となることがわかる。

次に抗折力 (σ_m) を調べ、Fig. 3 には、C 量の異なる β (N) および β 合金の結果を示した。図には、普通焼結 (N.S.) 試料と HIP 試料の結果を示した。これによると、N.S. 試料の場合、 β (N) 合金は β 合金に比べて低強度のものが多く、強度のばらつきがやや大きくなった。C 量の影響は、共に殆んどみられない。一方、HIP 試料については、 β (N) 合金の σ_m の上昇が著しく大きく、約

Fig. 2 Effects of holding time at 1523 K on nitrogen loss in WC- β (N)-Co high and low carbon alloys.

Fig. 3 Transverse-rupture strength (σ_m) of WC- β (N)-Co and WC- β -Co high, medium and low carbon alloys. N.S.---normally sintered, HIP---hot-isostatically pressed.

3 GPa にも達するのが注目される。そしてこの場合は低炭素合金の方が高強度となる。(β + TiN) 合金の結果は Fig. 4 に示されるが、N.S. 試料では TiN 量が多いものほど σ_m は低下する傾向にあり、HIP 処理しても β 合金とはほぼ同程度の強度であった。

Fig. 5 には、(β (N) + TaC) 合金の σ_m を示した。TaC は少量添加で N.S. 試料の σ_m を上昇させるが、多量添加しても著効がなく、HIP 試料の強度は TaC 量によってほとんど変らない。併示した 1523 K 保持の試料の結果をよく見ると、保持することにより強度が上昇する。比較試料として (β + TaC) 合金の結果を Fig. 6 に示し

Fig. 4 σ_m of WC- β -TiN-Co high carbon alloys. TiN contents are shown. Contents of β and Co, 31.8~28.8% and about 12.4%, respectively.

Fig. 5 σ_m of WC- β (N)-TaC-Co high carbon alloys. TaC contents are shown. σ_m of specimens held at 1523 K for 10.8 ks are also shown. Contents of β (N) and Co, 29.7~25.8% and about 12.5%, respectively.

Fig. 6 σ_m of WC- β -TaC-Co high carbon alloys. TaC contents are shown. Contents of β and Co, 32.6~27.9% and about 12.0%, respectively.

Fig. 7 Size (2a) of defect acting as the fracture source in WC- β (N)-TaC-Co and WC- β -TaC-Co alloys.

Fig. 8 Hardness of WC- β (N)-Co and WC- β -Co alloys affected by carbon and TaC contents.

た。これより、TaC 添加により、N.S., HIP 試料共に σ_m は上昇の傾向にある。そして、その程度を β (N) 合金と比べると、N.S. 試料では大差なく、HIP 試料では β (N) 合金に及ばない。

次に破壊の起源となった欠陥の種類と寸法を調べ、TaC 添加合金の結果例を Fig. 7 に示した。まず、N.S. 試料の欠陥の種類は、(β +TaC) 合金で約半数が β 相の凝

集体で、残り半数がポアであったが、(β (N)+TaC) 合金の場合はすべてポアとなった。そしてその寸法は、(β (N)+TaC) 合金の方がより大きい。HIP 試料については、ポアが消滅してすべて β 相あるいは β (N) 相の凝集体が破壊の起源となった。そしてその寸法は (β (N)+TaC) 合金の方がやや小さくなった。これは (β (N)+TaC) 合金の方が微粒組織となった (Photo. 1~2) ことを反映している。

Fig. 8 (a, b) には室温硬さを示した。(a) より、 β (N) 合金も β 合金も、低炭素合金ほど高硬度となるが、 β (N) 合金の方がより硬さが低い。(b) は TaC を添加した場合の両合金の硬さ変化であるが、やはり N を含む合金の方が低硬度となる。

IV 考 察

以上により、N を含む WC- β -Co 合金は β 相が微細化すること、健全相域の位置が合金中の N 量によって変化すること、抗折力 (σ_m) は、N の添加方法により異なり、 β (N) 固溶体の形で添加する方がすぐれること、そしてこの場合、普通焼結状態ではポアが生じやすいが、ポアを消滅させると著しく高強度を示すことがわかった。以下、主として健全相域および σ_m の結果などについて考察する。

まず β (N) 合金の健全相域が β 合金のそれよりも低炭素側に位置したことについては、 β (N) 相が N を含むためであり、液相出現前の保持時間を長くするほど相域の位置が高炭素側へずれたのは、保持時間と共に脱 N 量が増す (Fig. 2) ことから当然の結果である。N の有無によって相域の幅および a_γ 値にほとんど差を生じなかったのは、それぞれ合金中 N 量が比較的少ない⁴⁾ こと、および低温での γ 相中への N 固溶量が小さいために、それが W, Ti などの固溶量にほとんど影響しなかったことによる。また $a_{\beta(N)}$ が a_β より低くなったのは、Ni 結合合金¹⁾ の場合と同様、N と C の原子半径を考えると理解できる。ここで $a_{\beta(N)}$ が保持時間と共に上昇したのは、脱 N により、液相中の溶解 C が β (N) 相中に侵入したためと考えられる³⁾。高炭素合金ほどその上昇が大きくなったのは、それら合金ほど脱 N しやすくなる (Fig. 2)、 β (N) 相中への浸炭が行なわれやすかったためと思われる。なお念のため付記すると、 β (N) 合金の相域の位置は脱 N 量に依存するため、焼結条件 (昇温速度、真空度など) が変れば僅かずつ異なることになる。

次に σ_m の結果について考える。まず Fig. 3 より、N.S. 試料の場合、 β (N) 合金は β 合金に比べて低強度のものが多く現われ、ばらつきが大きくなったが、これは Fig. 7 から推定できるように、 β (N) 合金ではポアが生じやすく、かつその寸法が大きかったためである。これは (β (N)+TaC) 合金においても同様であった。N を含む合

金でポアを生じやすかったのは、脱 N によって生じた N_2 ガスが原因と思われる。このように考えると、保持時間を長くして脱 N 量を多くした合金試料で σ_m が上昇した (Fig. 5) のは、保持時間が長いほど、液相出現時における N_2 ガスの発生量が少なくなるためと思われる。一方、HIP 処理してポアを消滅させると、 $\beta(N)$ 合金はかなりの高強度を示した。これは $\beta(N)$ 相の微細化に主因であろう。なお、HIP 試料で $\beta(N)$ 、 β 両合金共に低炭素合金の方が高強度となったのは、 $\beta(N)$ あるいは β 相が低炭素合金ほどやや微細となることと γ 相が固溶強化されることが原因と思われる。ここで (β +TiN) 合金の σ_m (Fig. 4) が、HIP 処理後も上昇しなかったのは、組織を詳しく検討すると、 $\beta(N)$ 相が局部的に粗粒となったり、凝集組織を示したり、また既述の通り多量添加では TiN 相が残留したためなどによる。詳細はよくわからない。

さて $\beta(N)$ 合金を (β +TaC) 合金 (Fig. 6) と比較してみると、N.S. 試料では両合金で大差がないが、HIP 試料については $\beta(N)$ 合金の方がはるかに高強度となった。これは (β +TaC) 合金の β 相 (実は TaC を固溶した β_1 相) が $\beta(N)$ 合金の $\beta(N)$ 相ほど微粒でなかったためと思われる。 $\beta(N)$ 合金に TaC を少量加えると N.S. 試料の σ_m が上昇したのは、TaC の添加により液相出現温度が低下してポアの発生が少なくなったためであろう。ともあれ、 $\beta(N)$ または ($\beta(N)$ +TaC) 合金の σ_m は、本研究における焼結条件下では HIP 処理をしない場合、 β および (β +TaC) 合金とさほど大きな差がなかったが、HIP 処理後は著しく高い強度を示すことがわかった。すなわち N を含む超硬合金の場合、焼結条件を適当にしてポアの発生が抑えられれば、実際にも N を含む合金は有用であることが示唆される。ポア発生阻止の具体法については、後報にゆずる。

最後に、 $\beta(N)$ 合金の硬さ (Fig. 8) にふれると、低炭素合金ほど高硬度になることは常識的なことであり、 $\beta(N)$ 合金の方が低硬度となったのは、 $\beta(N)$ 相の硬さが β 相に比べて低いためとして理解できる。

V 総 括

$\beta(WC-30\%TiC)$ と TiN の固溶体粉末 ($\beta(N)$) を用いた WC- $\beta(N)$ -Co 合金を主な対象として、その組織、健全相域、機械的性質などを、WC- β -Co 合金などとの比較で調べ、以下のような結果を得た。

- (1) WC- $\beta(N)$ -Co 合金の $\beta(N)$ 相は窒素 (N) を含まない合金の β 相に比べてかなり微細化する。これは TiN の形で N を添加しても同様であった。
- (2) WC- $\beta(N)$ -Co 合金の健全相域は、WC- β -Co 合金に比べて、その位置は低炭素側へずれ、幅は殆んど変化なかったが、焼結時の脱 N 量に影響され、その量が多いほど高炭素側へずれた。
- (3) WC- $\beta(N)$ -Co または WC- $\beta(N)$ -TaC-Co 合金は、普通に真空焼結した場合、脱 N による N_2 ガスによって破壊の起源となるポアが生じやすくなるが、抗折力は WC- β -Co または WC- β -TaC-Co 合金などと大差なかった。他方、HIP 処理によってポアを消滅させると、それら合金は著しく高強度となることがわかった。すなわちこれら合金は、焼結条件を適当にしてポアの生成を抑えることができれば、実際にも有用な合金となろう。しかし合金硬さはやや低下するようであった。

文 献

- 1) 鈴木, 林, 高嶋: 粉体および粉末冶金, 投稿中。
- 2) 鈴木, 林, 川勝: 日本金属学会誌, **30** (1966), 689; 他。
- 3) 鈴木, 谷口, 林, 張: 同上, **45** (1981), 95。
- 4) 鈴木, 林, 久保, 松原: 粉体および粉末冶金, **28** (1981), 147。

< P. 24よりつづく >

2月17日 (水)

9:00~10:30 9. 加工油剤の働き

大阪市立大学工学部 玉村謙太郎

10:40~12:10 10. 精密非切削加工

大阪市立大学工学部 朝倉 健二

13:20~14:50 11. 電気加工の考え方

大阪工業大学 木本 康雄

15:00~16:30 12. 新しい生産システム (CAM) の展開

神戸大学工学部 岩田 一明

16:30~16:40 閉会の辞

精機学会関西支部副支部長 吉永 博俊

定 員: 70名先着順により満員になり次第締切ります。

参 加 費: 会 員 (協賛団体会員を含む) = 30,000円
非会員 = 35,000円

申込締切: 昭和57年2月6日 (土)

申 込 先: 精機学会関西支部 〒565 吹田市山田丘2-1

大阪大学工学部精密工学科内

電話 06-877-5111