研 究

質量移動法による WC- β -Co 合金表面への硬質層形成*

林 宏 爾**, 並 木 尚 己***
高 嶋 好 夫**, 鈴 木 寿**

Koji Hayashi, Naomi Namiki, Yoshio Takashima and Hisashi Suzuki: Hard Phase Formation on the Surface of WC- β -Co Alloys by Diffusion Method.

The WC- β -Co alloys with different compositions were in vacuum sintered, and subsequently heated mainly in N₂ at 1473~1723 K for 1.8~43.2 ks to form a hard phase layer on the specimen surface. The formation of hard phase layer was suggested by the authors' previous results.

It was found that the hard phase layer showed a smooth outersurface, when the alloy was heated in a solid state; The layer grew from the surface to the inside; The thickness of layer increased with heating temperature and time, N₂ pressure, β and Co contents; The relation, $x \propto \sqrt{t}$, was held, where x and t are the thickness and heating time, respectively.

(Received November 30, 1981)

I 緒 言

TiNなどを添加して窒素を含ませた WC- β -Co 系の超硬合金 (β : WC-TiC 固溶体) を真空焼結すると, 合金表面部に脱 β 層が生じる。脱 β 層が生じるのは, 焼結中に表面部から脱窒が起こることによって, 表面部における液相中の Ti, W の溶解量が増加し, これら溶質が表面から内部へ向って拡散するためと考えられた¹⁾。したがって, WC- β -Co 合金を窒素ガス (N₂) 中などで加熱すると, 上記と逆方向の質量移動が生じ, 表面部に β (N) (WC-TiC-TiN 固溶体) に富む硬質層が形成されると思われる。表面部に硬質の β (N) 層が形成されれば, 工具の耐摩耗性が向上し, 工業的にも有用と思われる。よって, ここでは WC- β -Co 合金を対象に, 表面硬質層形成に関する基礎研究を行った。

II 試料調製および実験方法

市販の WC (粒度 1.5 μ m), β (WC/TiC=70/30; 0.7 μ m), Co (1.3 μ m) 粉末を用い, ボール・ミル, 成形をへて, WC-33.3% β -12.1%Co 低炭素合金 (WC と β の体積率はいずれも 41.8%, Co のそれは 16.4%) をまず真空焼結 (1673 K $\times$ 3.6 ks) した。その後, 焼結炉の温度を 1473~1723 K の範囲の所定温度に変化させ, N₂ ガスを炉内に導入してから, 試料を 1.8~43.2 ks の各時間加熱した。ここで, N₂ 圧力は 0.06~91 kPa (6×10^{-4} ~0.9 気圧) とした。必要に応じて合金炭素量, β 量および Co 量を変化させた WC- β -Co 合金, WC- β_1 -Co (β_1 : WC-

TiC-TaC 固溶体) 合金, WC- β -Ni 合金なども焼結し, 同様に N₂ 中で加熱処理を行った。

以上の各試料について, まず試料断面の表面近傍の組織を調べ, その後, 試料表面近くでの各元素の濃度 (EPMA 分析), 各相の格子定数, 合金硬さなどの変化を調べた。そして表面組織と加熱処理条件および合金組成との関係を検討した。

III 実験結果

はじめに, 加熱温度を焼結温度と同じ 1673 K, 時間を 3.6 ks 一定とし, N₂ 圧力を変化させた時の WC- β -Co 合金の断面組織を検討した。Photo. 1 には 5.1 kPa (5×10^{-2} 気圧) の N₂ 中で加熱した時の組織例 (村上氏試薬で食刻) を示すが, 表面には明らかに硬質層が生じている。しかしその凹凸ははげしい。この場合, 硬質層の形成は, N₂ 圧力が約 0.7 kPa (約 7×10^{-3} 気圧) 以上で見られ, N₂ 圧力を高くして長時間加熱を行う程その厚さは増加したが, β (N) 粒子が粗大化して表面部の凹凸が著しくなった。それと共に表面部には Co プールも生じるようになった。液相出現温度以上の 1573~1723 K での加熱の場合には, 温度によらずほぼ上記と同様の傾向を示した。

* 昭和56年11月本協会秋季大会にて発表, 昭和56年11月30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

*** 富士ダイス(株), 〒146 東京都大田区下丸子2-17-10,
現在: 東京大学工学部研究室

Photo. 1 Microstructure near specimen surface of WC-33.3% β -12.1% Co low carbon alloy (β ; WC-TiC solid solution), sintered in vacuum at 1673K and subsequently heated in N_2 of 5.1kPa at the same temperature for 3.6ks. The β (N) (WC-TiC-TiN solid solution) layer with unevenness is formed near the surface. Etched in Murakami's reagent.

Photo. 2 Microstructures of WC-33.3% β -12.1% Co low carbon alloy, sintered in vacuum at 1673K and subsequently heated in N_2 of 91kPa at 1523K for 10.8~43.2ks. Two sorts of layers (A-layer, consisting of β (N) with high N; B-layer, consisting of β (N) with low N) are formed.

表面に硬質層が生じて、表面部の凹凸が大きければ、実用性に乏しいと考えられるので、次に加熱温度を合金の固相線温度（約 1573K）以下と低くした場合を調べた。加熱温度を固相線温度直下の 1523 K とし、 N_2 圧力を 91kPa (0.9 気圧)、加熱時間を 10.8~43.2 ks と変化さ

せた場合の断面組織例を Photo. 2 に示す。この場合はかなり平滑な表面がえられ、ごく表面には腐食されにくい層（原色は黄色、A 層）が、その下部には腐食されやすい層（B 層）がみられる。ここで A 層は、TiN に近い β (N) 相であり（後述）、B 層は、より N 濃度の低い β (N) 相であると考えられた*。なお Photo. 2 をみると、A, B のいずれの層も、その厚さはこの場合も加熱時間と共に増加することがわかる。そこで温度および N_2 圧力を低下させたところ、両層の厚さは減少し、表面状態はさらに平滑となる傾向を示した。

Photo. 3 Microstructures of WC- β -16.4vol% Co low carbon alloys affected by β content. Sintering and heating conditions, the same as in photo. 2(b).

Photo. 4 Microstructures of WC-41.8 vol% β -Co low carbon alloys affected by Co content. Sintering and heating conditions, the same as in photo. 2(b).

* 村上氏試薬で腐食すると、 β 相はやや腐食され、 β (N) 相は著しく腐食されるが、TiN はほとんど腐食されないことがわかっている。

Fig. 1 Relations between thickness of A-layer and square root of heating time in WC-β-Co low carbon alloy.

そこで、A層に注目し、その厚さに及ぼす合金炭素量、β量およびCo量の影響を調べた。合金組成をそのままとして高炭素とした合金、Co量を16.4 vol%一定とし、β量を3~60%と変化させた低炭素合金、およびβ量を41.8 vol%一定とし、Co量を6~18%と変化させた低炭素合金を、いずれもN₂圧力0.9気圧、1523 Kで21.6 ks加熱し、組織検討を行った。炭素量の影響については写真を略し、β量とCo量の影響をそれぞれPhoto. 3, Photo. 4に示した。これらの実験により、A層の厚さは高炭素、低β、低Co合金ほど減少することがわかった。WC-β-Co合金ではWC-β-Co合金よりもA層が生じにくく、Ni結合相の合金はCo結合相の合金よりもA層が厚くなった。

Fig. 1には、WC-33.3%β-12.1%Co低炭素合金をN₂圧力0.9気圧の下で、1473および1523 Kで加熱した場合に生じるA層の厚さ(x)と加熱時間(t)の1/2乗との関係を示す。いずれの温度でもほぼ $x \propto \sqrt{t}$ の関係にある。したがって、A層の成長は、ある元素がA層を拡散する過程に律速されていると思われる(後述)。

Fig. 2 Changes in W, Ti and Co contents on the cross section of WC-β-Co low carbon alloy. Sintering and heating conditions, the same as in photo. 2(c).

Fig. 3 Changes in hardness on cross section of WC-β-Co high and low carbon alloys.

次にW, Ti, Co濃度を試料表面からの距離の関数でEPMA分析した。N₂圧力を0.9気圧とし、1523 Kで43.2 ks加熱したWC-β-Co低炭素合金についての結果例をFig. 2に示すが、Ti量がA層で著しく増加しており、この傾向は、高炭素合金についても同様であった。そこで、β(N)粒子をEPMA分析したところ、A, B層内のβ(N)は試料内部のβに比べて、N₂圧力が高くなるほどTi濃度が増加し、W濃度が減少することがわかり、この傾向は、A層において顕著であった。すなわち、これらの結果は、既述のPhoto. 2の結果を裏づける。

次に、結合相とβ(またはβ(N))相の格子定数を測定した。これらの値は、いずれも表面部では減少し、この減少量はいずれもN₂圧力が高くなるほど大きくなった。例えば、0.9気圧のN₂中、1523 Kで加熱したWC-β-Co低炭素合金では、結合相の格子定数は内部の0.3568 nmから表面部における0.3563 nmへと減少し、β(β(N))相の格子定数は0.4317 nmから表面部における0.4254 nmへと減少した。これらは、それぞれ、表面部において結合相中の溶質量が減少し¹⁾、β(N)相中のN, Ti量が増加してC, W量は減少²⁾したことを意味する。

試料断面における硬さ分布(H_V, 荷重9.8×10⁻¹N)の例をFig. 3に示した。ここで、硬さ測定は、硬質層に対し傾斜した研削・研磨面で行った。図はN₂圧力0.9気圧、1523 Kで43.2 ks加熱したWC-β-Co合金の結果例であるが、A層の硬さは炭素量にかかわらず内部に比べて著しく高くなる。ただし、硬質層の厚さが約3 μmと薄いために、A, B層の硬さは下地の影響を受けており、その絶対値は明確でない。

IV 考 察

以上により、WC-β-Co合金を固相状態でN₂中加熱を行うと、合金表面部に平滑なβ(N)硬質層を生じることが明らかとなった。そこで以下この層の生成過程を簡単に考察する。

Photo. 5 Microstructures of WC-10%β-15% Co coarse-grained alloy heated in N₂ of 91kPa at 1523K after sintering, showing that β(N) phase nucleates in binder phase as well as on β grain.

N₂ 中加熱により、合金内部から表面部に向って主として Ti が拡散した事実は、Fig. 2 によく示されているが、このような Ti の拡散は、緒言で述べているように、脱β層生成の機構から容易に理解できる。表面部において窒素が結合相中に固溶すれば、結合相中の Ti, W 濃度が減少するはずであり¹⁾、このことは、既述の結合相格子定数測定の結果から明らかである。したがって、試料内部から表面に向って溶質原子が拡散（内部のβ相は結合相中に固溶）するのは当然のことである。A層の厚さが、N₂ 圧力の高いほど、高温、長時間ほど、また低炭素、高β、高 Co 合金ほど大となったことも当然のことになる。WC-β₁-Co, WC-β-Ni 合金のA層の厚さが、WC-β-Co 合金よりもそれぞれ小、大となった現象は、これら合金の脱β層の厚さが同様な傾向にあった¹⁾ こととよく対応しているが、その理由はよくわからない。

次に、表面部におけるβ(N)の核生成と成長の過程を調べた。既掲の Photo. 1 などでは組織が微細でわかりにくいので、粗粒、高 Co の WC-10%β-15% Co 合金を用いて、この点を調べた。Photo. 5 に N₂ 圧力 0.9 気圧、1523 K で 1.8 および 3.6 ks 加熱した場合の断面組織を示す。これによると、微細なβ(N)がまず既存のβ粒の周辺に優先的に生じることがわかる。時間が 3.6 ks 程度になると、β(N)は結合相中に核発生・成長することがわかる。以上により、表面に硬質層が生じるのは、βから生じたβ(N)と結合相中に核発生したβ(N)とが、それぞれ成長して表面を覆うようになるからと思われた。

表面に硬質層（A層）が生じると、その厚さは時間と共に増加した (Photo. 2, Fig. 1). そこで、Photo. 2～4 では組織が細くてわかりにくい、これらの組織を拡大してみると、A層中には合金中に存在していた WC 相が埋め込まれていることがわかり、このことは、A層が試料内部に向って成長することを示すとしてよい。そうすると、本研究で $x \propto \sqrt{t}$ の関係がみられたのは、A層を通して N 原子が拡散する過程に律せられて A 層が成長したとしてよい。

さて、N₂ 中加熱により、合金表面部にβ(N)層を生じた機構を考えると、N₂ 中加熱の代りに浸炭性雰囲気中の加熱を行っても、β相から成る表面硬質層が同様に生じるはずである。そこで、WC-β-Co 合金を 10 kPa (0.1 気圧) の CH₄ 中で 1523 K×21.6 ks 加熱した場合の結果を Photo. 6 (a) に示す。この場合は、N₂ 中加熱に比べて、硬質層の成長がより速かとなるが、表面のβ粒は粗大化し、平滑性はやや劣るようである。これは、N₂ 中加熱の場合と異なり、この場合は、合金内部から拡散してきた溶質が既存のβ粒子上へ析出するだけであるので、表面の起伏が1個1個の粗大β粒子に対応するようになるからであろう。そこで例えば、はじめに N₂ 中加熱により表面に多数のβ(N)粒子を形成させ、その後 CH₄ 中で加熱すれば、表面が平滑で、しかも短時間で厚い硬質層をえることができると思われた。Photo. 6 (b) に、N₂ 圧力 0.9 気圧で 1523 K×10.8 ks 加熱の後、CH₄ 圧力 0.1 気圧で 1523 K×10.8 ks 加熱した時の WC-β-Co 合金の表面組織例を示すが、ほぼ予想通りの結果となっている。

以上により、固相状態の WC-β(β₁)-Co 合金を N₂ 中または浸炭性雰囲気中で加熱すると、表面部に平滑な硬

Photo. 6 Microstructures of WC-33.3%β-12.1% Co low carbon alloy. (a), heated in CH₄ of 10kPa at 1523K for 21.6ks; (b), heated in N₂ of 91kPa at 1523K for 10.8ks and finally in CH₄ of 10kPa at 1523K for 10.8ks.

質層を生じることが示された。勿論この場合は、CVD 法によってえられる硬質層と異なり、硬質層と母相との界面に η 相を生じる³⁾ことがなく、被膜形成処理も簡便である。したがって、本法は CVD 法などとは異なる新しい硬質層形成法として発展する可能性がある。勿論それには今後とも検討が必要と考えるが、とりあえずここではその要点を述べることにした。

V 総 括

WC-β-Co 合金などを主として窒素雰囲気中で加熱する時、合金表面部に形成される β(N) 硬質層 (β(N): WC-TiC-TiN 固溶体) について検討し、以下の結果を得た。

- (1) 液相存在下の高温で加熱すると、表面硬質層の凹凸は著しく大きくなった。
- (2) 固相状態で加熱すると、かなり平滑な硬質層が形成され、その厚さは、加熱時間のほぼ 1/2 乗に比例して増加した。そして、表面部では内部に比べて、著しく

Ti 量が増大し、硬さが増加した。

- (3) 表面部に β(N) 硬質層が生成するのは、内部から表面に向って、質量移動があるためであるが、この時、表面部における β(N) の核生成は β 粒子表面および結合相中で生じる。そして、それら β(N) は合金内部に向って成長した。このことは β(N) 硬質層の成長は、この硬質層を通しての N 原子の拡散過程に律速されているとしてよい。
- (4) 本研究では、主として窒素雰囲気中で加熱の場合を対象としたが、浸炭性雰囲気中で加熱の場合も同様となることを示した。

文 献

- 1) 鈴木、谷口、林、張：日本金属学会誌，**45** (1981)，95。
- 2) 谷口、林、鈴木：日本金属学会昭和56年度秋期大会講演概要集，493。
- 3) 例えば、鈴木、林：粉体および粉末冶金，**28** (1981)，257。

新 入 正 会 員

(昭和57年 6月20日現在)

氏 名	卒業学校	卒業 年度	会員番号	専 門	勤 務 先	現 住 所
児 島 幸 雄	山 形 大		15076	応用化学	969-33 福島県耶麻郡磐梯町大字 磐梯1372 日曹金属(株)会津工場 024273-2121	969-62 福島県大沼郡会津高 田町大字八木沢字太子堂東 2816番地 02425(4)5999
藤本 章一郎	東 工 大	昭28	53040	耐 火 物	806 北九州市八幡西区東浜町1番 1号 黒崎窯業(株) 093(641)2111	803 北九州市小倉北区金田一 丁目三番32-1201 093(581)3008
林 桂	広 島 大	昭56	51070	粉末冶金	899-43 鹿児島県国分市山下町1-1 京都セラミック(株)総合研究所 09954(5)5200	899-43 国分市新町1454 新清 水住宅3-3-5 09954(5)3449
加藤 郁夫	埼 玉 大		11089		377-04 群馬県吾妻郡中之条1988 太陽誘電(株)中之条工場 0279(75)2221	377-04 群馬県吾妻郡中之条 町伊勢町1291 0279(75)2104
宇野沢 晃	早稲田大	昭44	03029	焼 結	355 埼玉県東松山市箭弓町3-13- 26 デーゼル機器(株)東松山工場 0493(22)1551	335 埼玉県蕨市南町1-15-3 0484(43)8397
国 分 馨	大 阪 大	昭31	15077	金 属	573 枚方市池之宮4-17-1 日本精 線(株) 0720(40)1261	593 堺市上野芝6-410 0722(47)1066
柴 坂 敏 郎	神 戸 大	昭50	22063	機械工学	671-22 姫路市書写2167 姫路工 業大学機械工学科 0792(66)1661	670 姫路市新在家本町一丁目 1-53-3 0792(94)2538
中川吉左衛門	大 阪 大	昭26	41098		260 千葉市川崎町1 川崎製鉄(株) 技術研究所 0472(64)2456	260 千葉市萩台町632番地の5 0472(54)1448
吉 本 高 士	早稲田大	昭40	75038		336 浦和市白幡4-10-3 三和精密 工業(株) 0488(64)2400	249 神奈川県逗子市桜水8-6- 9 0468(73)0454
広 島 嘉 人	東 北 大	昭56	52035	金属工学	950 新潟市小金町3-1 三菱金属 (株)新潟製作所 0252(75)0111	951 新潟市東通堀1-494 三 菱金属白山寮 0252(22)5573