研究

WC-Ni 系超硬合金の破壊靱性*

貞廣 孟史**, 満田 哲也**, 高津 宗吉**

Takeshi Sadahiro, Tetsuya Mitsuda and Sokichi Takatsu: Fracture Toughness of Ni-Bonded WC Base Cemented Carbides.

Fracture toughness of WC-(4-20)%Ni alloys and WC-10%Ni alloys with different WC grain size (1.31-2.21 μm) was compared with that of WC-Co alloy. Effect of various additions on the fracture toughness of WC-10%Ni alloy was also investigated.

The results obtained are as follows:

- (1) Fracture toughness of WC-Ni alloy increases with the increase of the Ni content and the WC grain size.
- (2) WC-Ni alloy shows a fracture toughness equal to WC-Co alloy in relation to hardness. However, for the same WC grain size, the WC-Ni alloy shows a lower hardness and a higher fracture toughness than those of WC-Co alloy. The reason is considered to be in that the binder phase of WC-Ni alloy has lower hardness and higher fracture toughness.
- (3) By addition of Si, Ti, Cr and Mo which are soluble in Ni, the hardness of the WC-Ni alloy is increased. It is found that WC-Ni alloys containing 6%Si, 1-2%Ti, 5-10%Cr and Mo in the Ni binder show the same hardness and fracture toughness as the WC-Co alloy has.

(Received June 1, 1981)

1 緒 言

WC 基超硬合金の結合金属として Ni よりも Co が優れていることで実用に供されてきたが、最近 Co の資源事情が悪いので、省 Co 超硬合金の結合金属として、Ni, Fe 等を使用することが検討され、^{1,2}特に WC-Ni 系合金の機械的性質は WC-Co 系合金とほぼ匹敵することがわかってきた³⁻⁵。靱性評価の尺度として用いられてきた抗折力においては、内部の欠陥に大きく左右され、また、表面状態にも影響される。性質と組織因子との関係を明確にするには要因が多く、問題がある。破壊靱性にはそれらの問題がない利点があるが、現在報告されていない。そこで、本報では WC-Ni 合金の破壊靱性と組織因子との関係を調べた。

その結果、WC-Ni 合金は WC-Co 合金に比べて、硬さは低く、靱性は高いことがわかったので、引き続き Ni 相の硬さを改善するため各種添加物を添加し、破壊靱性に及ぼすそれらの影響を調べ、WC-Co 合金と比較検討した。

II 試料調整および実験方法

市販の WC, Ni (インコ社製), TiH₂ (東邦チタン社製), Al (山石金属製-325メッシュ), Si (福田金属製-250メッシュ) 粉末などを用いて、ボールミル、成形後、

真空焼結 (1300~1600°C $\times$ 1時間) を行なって、次の各試料を作った。

- (1) WC- (4, 6, 8, 10および20) %Ni 合金。
- (2) 種々の WC 粒度 (1.31~2.21 μm) の WC-10%Ni 合金。
- (3) WC-10%Ni 合金の Ni 中に少量の Al, Si, TiH₂, Cr₃C₂, Mo₂C, VC を添加した合金††。

一部の試料について HIP 処理 (Ar 中1500気圧, 1350°C $\times$ 40分) を行なった。

なお、結合相の硬さ (荷重 100 g) および結合相の組織観察のため、-100 mesh WC 粉末 (ケンナメタル社製) を用い、50%WC-Ni (Co) 合金および各種添加物を添加した50%WC-Ni 合金のモデル組成合金を作製した。

* 昭和56年6月1日受理。

** 東芝タンガロイ(株)研究部, 〒210 川崎市幸区塚越1の7

† 添加物の種類により、適正焼結温度が異なるので、それぞれ 50°C 間隔とし、Al, Si 添加では 1450~1500°C (6% Si 添加では 1300~1500°C), 1~2%Ti 添加では 1400~1550°C, 5~10% Ti 添加では 1450~1500°C, 5~10% Cr, Mo 添加では 1500~1550°C, 5~10% V 添加では 1550~1600°C で焼結した。

†† WC-Ni 系合金の Ni 相の硬さが WC-Co 系合金の Co 相の硬さより低いので、Ni 相に固溶すること、添加量が多くと金属間化合物を析出するなどにより、Ni 相の硬さを上昇させると考えられる元素を選び、その添加量は共晶温度において、Ni 中に溶ける最大固溶限を目安とした。ただし、Cr, Mo など炭化物の形で添加したものについては 5, および 10 %添加とした。(合金中に 0.5 および 1.0 %添加)

Fig. 1 Relation between fracture toughness K_{Ic} and Vickers hardness H_V of WC-Ni alloy.

上記試料を JIS 抗折力試片 (4×8×24mm) に研削したのち、試料中央に予備クラックを入れて、(プレクラック深さ)/(試片の深さ)が0.4~0.6の範囲に入る5本の試片で3点曲げ試験により破壊荷重を求め、応力拡大係数 K_Q を計算し、破壊靱性 (5本平均) を示した。^{7,8)} (以後、 K_{Ic} と略す)

ビッカース硬さは荷重 60kg で測定し、(以後、 H_V と略す) 1500 倍の光顕組織写真の切片上の WC 粒の数から WC 粒度 (以後、 d と略す) を算出した。

III 実験結果

まず、WC-Ni 合金 (以後、Ni 合金と略す) の K_{Ic} と H_V との関係を Fig. 1 に示した。WC-Co 合金 (以後、Co

Fig. 3 Relation between K_{Ic} and H_V of WC-10% (Ni-Al) alloy: open; as-sintered, closed; HIP.

合金と略す) の結果^{7,8)} も併せて示した。 H_V が高くなるほど K_{Ic} は低下し、Ni 合金は Co 合金とほぼ同じ程度の靱性を示すことがわかった。HIP 処理により、残留ポアを抑えても、未処理合金とほとんど変わらない。

Ni 量の増大により、 K_{Ic} は増大した。WC 粒度の影響については Fig. 2 に WC-10%Ni 合金の K_{Ic} 、 H_V と d との関係で示した。WC 粒度が増大すると、 K_{Ic} は増大し、 H_V は低下した。 H_V と d との関係は鈴木らの結果⁴⁾ とよく一致した。同一 d で比較すると、Ni 合金は Co 合金に比べて、 H_V は低い、 K_{Ic} は大きい。Fig. 1 に示されるように K_{Ic} と H_V との関係で示すと、Ni 合金は Co 合金とほぼ同じであるが、Fig. 2 のように表わす

Fig. 2 Relation between fracture toughness K_{Ic} , Vickers hardness H_V and WC grain size d of WC-10% Ni (Co) alloy.

Fig. 4 Relation between K_{Ic} , H_V and d of WC-10% (Ni-Al) alloy.

Fig. 5 Relation between K_{IC} and H_V of WC-10% (Ni-Si) alloy: open; as-sintered, closed; HIP.

ことによって, Ni 合金は Co 合金に比べて軟かく, 靱性のある合金であることが明らかになった。

次に, 硬さを改善するため各種添加物を添加したときの結果について述べる。

まず, Al 添加の結果を Fig. 3 に K_{IC} と H_V との関係で示した。Al 添加量が増すと H_V は少し高くなるが, K_{IC} は急激に低下した。HIP 処理によって残留ポアが抑えられたが, K_{IC} には大きな変化はみられなかった。 K_{IC} , H_V と d との関係を Fig. 4 に示した。 H_V は Co 合金と Ni 合金の中間に位置するが, K_{IC} は Co 合金よりも低い値を示した。本実験での Al 添加は靱性を低下させ, 好結果が得られなかった。しかし Al の添加方法⁹⁾ など

Fig. 6 Relation between K_{IC} , H_V and d of WC-10% (Ni-Si) alloy.

Fig. 7 Relation between K_{IC} and H_V of WC-10% (Ni-Ti) alloy: open; as-sintered, closed; HIP.

を検討すれば靱性が改善されるかも知れない。

Si 添加の結果を Fig. 5 に示した。 K_{IC} と H_V との関係では Si 添加量によっても大きな変化はなく, Ni (Co) 合金とほぼ同じ程度である。しかし, K_{IC} , H_V と d との関係を Fig. 6 に示したが, これによると 2-4% Si 添加は Ni 合金とほぼ同じ K_{IC} , H_V を示し, 6% Si 添加では Co 合金とほぼ同じ特性を示し, 8% Si 添加になると Co 合金より H_V は高く, K_{IC} は低い結果となった。Si 添加量により硬くて, 脆くなる傾向を示すことがわかる。(後述)

Ti 添加の結果を Fig. 7 に示した。Ti 添加により H_V は少し高くなる。1~2% Ti 添加では Ni (Co) 合金とほぼ同じであるが, 5~10% Ti 添加では K_{IC} は低下した。Ti 添加量により, TiH_2 の分解による H_2 の放出のため

Fig. 8 Relation between K_{IC} , H_V and d of WC-10% (Ni-Ti) alloy: * sintered at 1550°C.

Fig. 9 Relation between K_{IC} and H_V of WC-10% (Ni-Cr, Mo, V) alloy.

か、残留ポアが多くなる。そこで、5~10%Ti 添加において HIP 処理を行った結果、 H_V は増大した。 d はほとんど変わらないのでポアの減少による硬さの増大であると思われる。しかし、 K_{IC} は HIP 処理によってほとんど変わらない結果となった。Fig. 8 に Ti 添加における K_{IC} 、 H_V と d の関係を示した。1~2%Ti 添加は Ni 合金とほぼ同じ K_{IC} 、 H_V を示した。ただし 1550°C 焼結した合金 (図中※印) は Co 合金に比べて、 H_V は高く、 K_{IC} は低くなった。(後述)

5~10%Ti 添加は H_V は Co 合金と Ni 合金の間で、 K_{IC} は Co 合金より低い。しかし、HIP 処理により残留ペアを抑えると H_V は上昇するので、多量添加でも Co 合金に匹敵する合金が得られる可能性はある。

Cr, Mo, V 添加の結果を Fig. 9 に示した。Cr, Mo

Fig. 10 Relation between K_{IC} , H_V and d of WC-10% (Ni-Cr, Mo, V) alloy: ※ sintered at 1550°C.

添加は Co (Ni) 合金に近い靱性を示したが、V 添加は低い。

K_{IC} 、 H_V と d の関係を Fig. 10 に示した。Cr, Mo 添加は Co 合金とほぼ匹敵する。1550°C 焼結した合金 (図中※印) は H_V は高く、 K_{IC} は低下した。比重が0.3~0.4程度も低下していることから Ni が蒸発し、6%Ni 合金ぐらいになったものと推測される。参考に WC-7%Co 合金の結果を記入したが、これらと比較しても5~6%Ni 合金相当と思われる。(X. M. A で分析した結果、Ni 量は5%Cr 添加: 6.1%, 10%Cr 添加: 4.9%, 5%Mo 添加: 4.8%, 10%Mo 添加: 5.7%となり推測とよく一致した。) 焼結温度が 1550°C となると蒸気圧が高くなるため Ni が相当蒸発するが、なぜこの系の合金だけ多量に蒸発したのか理由はわからない。

IV 考 察

まず、Ni 合金が Co 合金よりも硬さが低いことについて述べる。-100mesh WC 粉末を用いた WC-50%Ni (Co) 合金 (遊離炭素、 η 相が出現しない健全領域) における低~高炭素量) および Co-6%WC (W)*、Ni-15%WC (W) 合金*における結合相の硬さ (荷重 100g) を測定した結果を Table 1 に示した。

炭素量が増すほど結合相の硬さは低くなり、中炭素での値と比較すると少量 WC (W) 添加した Ni (Co) の硬さとよく一致し、鈴木らの結果⁹⁾ともよく一致した。

Si 添加について考察する。Si 添加による結合相硬さを Table 2 に示した。Si 添加により結合相の硬さは高くなり、6~8%Si 添加で Co 合金の結合相と同じぐらいの硬さとなる。8%Si 添加においてはX線回折により、

Table 1 Microhardness (load, 100 g) of binder phase of the alloys (sintered at 1450°C).

Binder phase	50% WC used -100 mesh (Low-high carbon)	WC addition	W addition
Ni	285-205	270	265
Co	410-320	350	340

Table 2 Microhardness of binder phase of the alloys (sintered at 1450°C).

	% Si in Ni			
	2	4	6	8
Microhardness of binder phase	220	260	340	385

* WC, W 粉末はともに 0.8 μ m と細かいものを用い、WC (W) 添加量は結合相中の W 固溶量が WC-Ni 合金で約10~31%³⁾(高~低炭素)、WC-Co 合金では約 2~10%¹⁰⁾ であるので、その中央値を用いた。

Table 3 Microhardness of binder phase of the alloys.

Sintering temperature	% Ti in Ni			
	1	2	5	10
1450°C	245	220	240	295
1550°C	370	420	480	560

Table 4 Microhardness of binder phase of the alloys (sintered at 1550°C).

Addition	% in Ni	
	5	10
Cr	320	345
Mo	315	310
V	330	420

Ni₃Si の析出が観察され、その部分での硬さは 545 と高い。その結果、8%Si 添加は Co 合金以上に硬くなったものと思われる。(Fig. 6)

Ti 添加の効果について考察する。Table. 3 に結合相の硬さを示した。1450°C 焼結では X 線回折により TiC 回折線が認められ、組織観察でも TiC が分散しており、結合相の硬さは Ti 添加量に無関係に Ni 合金と同じ程度の硬さである。1550°C と高い焼結温度となると TiC が固溶し、結合相の硬さは高くなり、Co 合金の結合相の硬さとはほぼ同等となる。多量 Ti 添加では X 線回折により Ni₃Ti の析出が認められ Co 合金以上の硬さとなる。これらから Fig. 8 の結果をよく説明できる。1~2% Ti 添加、1550°C 焼結合金 (Fig. 8 中※印) は比重が 0.1~0.2 低下していることから、Ni が蒸発し、結果的に 8~9%Ni 合金相当になったものと思われる。X. M. A 分析の結果、Ni 量は 1%Ti 添加: 7.5%, 2%添加: 8.8%であることが確かめられた。

Cr, Mo, V 添加の場合の結合相の硬さは Table 4 に示した。これらの結合相の硬さは Co 合金の結合相の硬さに匹敵するので Fig. 10 の結果をよく説明できる。1550°C 焼結した Cr, Mo 添加合金については前述の Ni の蒸発によるものと思われる。V 添加については、5%V 添加で VC が残留するので K_{IC} は低下したと考えられる。1~2%V 添加の結合相の硬さは 5~10%V 添加とはほぼ同じで、Co 合金の結合相並みの硬さが測定された。そこで、VC が残留しない 1~2%V 添加では Co 合金に匹敵する合金が得られる可能性もあると思われる。

WC-Co 合金の破壊経路として、WC 粒内、WC-Co 界面、WC-WC 界面および Co 相内が考えられ、クラック伝播に要するエネルギーは高い順に示すと Co 相内>>WC 粒内または WC-WC 界面>WC-Co 界面となっている。^{11,12)}

そのため、WC-Co 合金の破壊靱性は結合相の厚さが大きいほど増大する。^{7,8,11)} 同一 Co 量合金で WC 粒度が大きくなるほど結合相の厚さは大となり破壊靱性も増大する。^{7,8,11)} WC-Ni 合金においても破壊経路としては WC-Co 合金と同様で、Ni 相内のクラック伝播に要する

エネルギーが最も高いであろう。WC-N 合金の破壊靱性も結合相の厚さに大きく依存すると考えられる。

WC-Co 合金と WC-Ni 合金の硬さ、破壊靱性の差は Fig. 2, Table 1 で明らかになったように、結合相の硬さ、破壊靱性との差であろうと考えられる。

他元素添加の主たる効果は結合相に分散した析出相を含む結合相の硬さおよび破壊靱性を変化させることであろう。そして、Ni 合金の結合相の硬さ、破壊靱性を、Co 合金相の硬さ、破壊靱性と同程度にすれば、同一 WC 粒度で Ni 合金と Co 合金はほぼ同じ硬さと破壊靱性になると考えられる。

本実験で、これに当るのは 6%Si 添加、1~2%Ti 添加 (高温焼結)、5~10%Cr, Mo 添加であり、多量 Ti 添加、少量 V 添加においても得られる可能性がある。

V 総 括

WC- (4~20)%Ni 合金および WC 粒度 (1.31~2.21 μm) の WC-10%Ni 合金の破壊靱性を測定し、結果を WC-Co 合金と比較した。さらに WC-Ni 合金の破壊靱性に及ぼす各種添加物の影響について調べ、以下の結果を得た。

- (1) Ni 量、WC 粒度の増大により、WC-Ni 合金の破壊靱性は増大した。
- (2) 破壊靱性と硬さとの関係で示すと、WC-Ni 合金は WC-Co 合金に匹敵する。しかし、同一 WC 粒度で比較すると WC-Ni 合金は硬さが低く、靱性は高いことがわかった。これは WC-Ni 合金の結合相が軟かくて、靱性が高いことによる。
- (3) WC-Ni 合金の硬さを改善するには、結合相中に固溶する Si, Ti, Cr, Mo の添加が有効で、6%Si, 1~2%Ti, 5~10%Cr, Mo 添加により WC-Co 合金に匹敵する硬さと破壊靱性を有する WC-Ni 合金が得られた。

文 献

- 1) D. Moskowitz, M. J. Ford and M. Humenik, Jr.: *Modern Development in Powder Metallurgy*, **5** (1971), 225.
- 2) G. Barlow: 4th European Symposium for Powder Metallurgy, in France. Part 2 (1975), S5-2.
- 3) 鈴木, 林, 山本, 中條: 粉体および粉末冶金, **13** (1966), 290.
- 4) 鈴木, 林, 寺田: 日本金属学会誌, **41** (1977), 559.
- 5) 鈴木, 林, 高嶋, 中山: 粉体および粉末冶金, **28** (1981), 61.
- 6) 林, 鈴木, 川勝: 日本金属学会誌, **32** (1968), 997.
- 7) T. Sadahiro and S. Takastu: 1980 Powder Metall. Conference, Washington D.C., (1980).
- 8) 貞廣: 日本金属学会誌, **45** (1981), 291.
- 9) 西垣, 吉村, 土井: 粉体および粉末冶金, **27** (1980), 50.
- 10) H. Suzuki and H. Kubota: *Planseeberichte für Pulvermet.*, **14** (1966), 96.
- 11) M. Nakamura and J. Gurland: *Metal. Trans. A*, **11A** (1980), 141.
- 12) 大槻, 増田: 日本金属学会誌, **44** (1980), 117.