研 究

超硬合金に対する添加炭化物としての TaC と NbC の役割の差*

鈴木 寿**, 林 宏爾***, 徳本 啓**

Hisashi Suzuki, Kōji Hayashi and Kei Tokumoto: The Difference Between Roles of TaC and NbC as Additives to Cemented Carbides.

The effect of TaC or NbC addition on some mechanical properties of WC- β -Co and WC- β (N)-Co alloys (β , WC-TiC solid solution; variable β (N), WC-TiC-TiN s.s.) was investigated to make clear the difference between TaC and NbC as the additional carbides.

It was found that the effect of TaC or NbC addition was nearly in the same way, so far as transverse rupture strength, hardness and high temperature deformation were concerned. However, it was emphasized that the TaC addition was more effective than the NbC addition to improve the oxidation resistance of the alloys.

(Received January 5, 1983)

I 緒 言

鋼切削工具用の WC 基超硬合金に含まれる擬 3 元系固溶体 (β) は WC-TiC-TaC であることが多く¹⁾, WC-TiC-NbC はほとんど用いられないようであるが, TaC と NbC とは類似の炭化物であるので, この理由は直ちには分らない。もちろん, TaC 添加合金と NbC 添加合金との差について検討した報文は見当たらない。そこで, 本研究では, WC- β -Co 合金 (β : WC-30%TiC 固溶体) と WC- β (N)-Co 合金 (β (N): WC-TiC-TiN 固溶体)^{2~4)} の 2 系列の合金を対象に, TaC と NbC を単独に添加し, 各系合金の諸性質がそれら炭化物の添加によりどのように変化するかを検討した。

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) (W 53.1%, Ti 34.5%, C 8.2%, N 4.2%), TaC, NbC, Co の各粉末 (平均粒度はいずれも約 1 μ m) を用い, 湿式ボール・ミル, 成形を経て, 以下に示す 2 系列の合金 (計 18 種) を 1673 K $\times$ 3.6 ks の真空焼結 (約 7 Pa) により作った。

① WC- β -Co 系合金 (以下 β 系合金と略す); 標準合金としての WC-33.0% β -12.2%Co (β 合金), WC-(30.9~25.5)% β -(2.8~9.8)%TaC-(12.1~11.8)%Co (β -TaC 合金), WC-(31.3~26.6)% β -(1.6~5.8)%NbC-(12.2~12.3)%Co (β -NbC 合金), ② WC- β (N)-Co 系合金 (β (N) 系合金); WC-30.3% β (N)-12.7%Co (β (N) 合金), WC-

(28.3~23.2)% β (N)-(2.9~10.1)%TaC-(12.5~12.1)%Co (β (N)-TaC 合金), WC-(28.7~24.3)% β (N)-(1.6~6.0)%NbC-12.7%Co (β (N)-NbC 合金)。各合金とも WC および WC 以外の炭化物 (または炭窒化物) の体積率はいずれも 41.8%, Co のそれは 16.4%一定とした。合金炭素量は一般に高炭素とし, 必要に応じて焼結後, HIP 処理 (0.1 GPa のアルゴンガス中, 1623 K $\times$ 3.6 ks) を施した。

各試料について, まず光顕による組織観察を行ない, 次に室温における抗折力 (JIS), 硬さ (H_V , 0.49 kN) の測定, 1273 K での高温曲げ試験, 973~1173 K での酸化試験 (静止大気中)⁴⁾ などを行ない, これら性質に及ぼす TaC と NbC 添加の影響を比較した。なお, β (N) 系合金については, 各測定結果に対して, 焼結体表面部に生じる脱 β 層⁵⁾ の影響が入らないようにするため, 表面部を約 0.6 mm 研削・除去した。

III 実験結果

Photo. 1 に β , β (N) 合金の組織に及ぼす TaC, NbC 添加の影響を示す。ここで, TaC と NbC の添加量 (mass %) は, β 系合金の場合はそれぞれ 6.2%, 3.6%; β (N) 系合金の場合はそれぞれ 6.4%, 3.7%とした (いずれの場合も添加炭化物の β 中体積率は 12.5%一定)。これによ

* 昭和57年9月日本金属学会秋期講演大会にて一部発表, 昭和58年1月5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。

*** 東京大学生産技術研究所, 〒106 港区六本木7-22-1。

Photo. 1 Effects of TaC or NbC addition on microstructures of WC-41.8vol% β -16.4vol%Co and WC-41.8vol% β (N)-16.4vol%Co high carbon alloys sintered at 1673K for 3.6ks. Volume fraction of TaC or NbC in β or β (N), 12.5%.

ると、両系とも TaC, NbC は β または β (N) との固溶体 (β_i) を形成し、 β_i の粒度は、 β 系合金では TaC 添加により小、NbC 添加により大となり、 β (N) 系合金では TaC と NbC とでは大差がない。WC 粒度は、両系とも TaC と NbC の添加によってほとんど変化せず、したがって β 系だけが (β +WC) の平均炭化物粒度が TaC 添加でやや小、NbC 添加でやや大となった。この傾向は TaC, NbC の添加量、または合金炭素量を変えても同様であった。

Fig. 1 に、 β 合金の室温抗折力 (σ_m) の分布に及ぼす TaC, NbC 添加 (12.5 vol%) の影響を示す。普通焼結 (NS) 試料の σ_m のばらつきと平均値は、3 合金間でほとんど差を生じないが、HIP 試料の σ_m は、当然のことながら NS 試料よりも大きくなり、TaC, NbC の添加によりやや上昇するようである。しかし、両炭化物間の差は小さい。抗折破壊した試片の破面観察⁵⁾ 結果によると、破壊の起源となった欠陥は、NS, HIP 試料で、それぞれポア、炭化物凝集体であったが、それら欠陥の寸法は、同一試料の場合両炭化物間で変わらなかった。

Fig. 2 には β (N) 合金の平均 σ_m に及ぼす TaC, NbC

Fig. 1 Effects of TaC or NbC addition on the distribution of transverse-rupture strength of WC- β -Co high carbon alloy.

Fig. 2 Effects of the amount of additional TaC or NbC on the transverse-rupture strength of WC- β (N)-Co high carbon alloy.

添加量の影響を示す。NS 試料では TaC, NbC を少量添加すると、 σ_m が同程度に上昇するが、固溶体相中約 5 vol%以上の添加でほぼ一定となる。破壊の起源を調べたところ、TaC, NbC の少量添加によって、破壊の起源となったポア寸法が減少したが、これは、 β (N) 相に TaC, NbC が固溶すると、焼結中の脱窒^{2,3)} が抑えられ、それによってポア寸法が減少したと思われる。 β (N)-TaC (NbC) 合金 (添加量はいずれも 12.5 vol%) の σ_m に及ぼす合金炭素量の影響を調べた結果によると、HIP 試料では低炭素合金程 σ_m が増加する傾向にあるが、HIP, NS 試料とも、両炭化物間でほとんど差を生じなかった。

Fig. 3 は β , β (N) 系合金の H_v 測定の結果であるが、この場合も両系合金の H_v は TaC と NbC 間でほとんど変わらない。ここで、 β (N) 系合金が β 系合金よりも低硬度となったのは、TiN の方が TiC よりも硬度が低い⁶⁾ ために、窒素 (N) を含む β_i の方が軟質になるためではないかと思われる。

高温曲げ試験 (1273 K) の結果を Fig. 4 に示す。 β 系合金では、TaC, NbC の添加により、合金の変形は抑えられ (曲線の位置が上昇)、破断荷重も大となるが、NbC の影響の方がやや大きくなる。これは NbC 添加合金の方が粗粒化したので当然の結果である。 β (N) 系合金では TaC, NbC 添加により同程度に変形が抑えられる。

酸化増量試験の結果は Fig. 5 の通りで、 β 合金の酸化増量は、TaC, NbC 添加により著しく減少し、TaC の方が酸化増量を抑える効果大きい。一方 β (N) 合金の酸

Fig. 3 Effects of the amount of additional TaC or NbC on the hardness of WC- β (or β (N))-Co alloy.

Fig. 4 Effects of TaC or NbC addition on load-deflection curves of WC- β (or β (N))-Co alloy. Specimen size, $4.0 \times 8.0 \times 24 \text{ mm}^3$ (span, 20 mm). Test temperature; 1273K. Cross-head speed; $8.3 \times 10^{-3} \text{ mm s}^{-1}$.

化増量は β 合金に比べると極めて小さく⁴⁾, TaC 添加によりそれはわずかに減少し⁴⁾, NbC 添加ではわずかに上昇する。Fig. 6 には酸化増量の時間依存性を示したが, 本結果からも, TaC の方が NbC よりも酸化増量を減少させる効果が大いことが分かる。なお Fig. 6 の傾向は, 酸化温度を変化させても, 炭化物粒度や合金中炭素量を多少変化させても, ほとんど変わらなかった。ところで, 既報⁴⁾の結果によると, 本系合金では, 酸化増量の少ない合金ほど耐酸化性の優れることが分かっているので, TaC の方が NbC よりも耐酸化性向上に有効なことが明らかである。なお付記すると, Fig. 6 の曲線で酸化増量の大きい場合は, 曲線が放物線状になっているが, 酸化に伴う試片の表面積減少を考慮する⁴⁾と, それはほぼ直

Fig. 6 Effects of TaC or NbC addition on the weight gain vs. oxidation time curves for WC- β (or β (N))-Co alloy, oxidized at 1073K.

Photo. 2 SEM microstructures of scales in three sorts of alloys indicated.

Fig. 5 Effects of the amount of additional TaC or NbC on the weight gain of WC- β (or β (N))-Co alloy, oxidized at 1073K for 1.8ks in air.

線になると見なされた。よって各合金の酸化はすべて界面反応律速⁷⁾になっていると考えられた。

Photo. 2 は β , β -TaC, β -NbC 合金について, 酸化層と合金との界面部における SEM 組織例を示す。各合金とも酸化層中には空隙(黒色)と, 棒状および粒状の酸化物がみられる。X線回折と EPMA 分析結果によると, 酸化物の種類は β 合金の場合は WO_3 , TiO_2 , CoWO_4 の 3 種となっており, TaC, NbC 添加合金でも同様な酸化物を生じた。ただし, TaC, NbC 添加合金では Ta, Nb がすべて TiO_2 中に固溶していた。なお Photo. 2 では必ずしも明確でないが, β -TaC および β -NbC 合金などでは界面近傍にしばしば未酸化の β_t 粒子が残留⁴⁾していた。 β (N) 系合金では β 系合金よりも β_t 粒子がより多く残留する傾向にあった。

IV 考 察

以上の実験結果より, (1) β , β (N) 合金の室温抗折力, 硬さに対する TaC と NbC の添加効果にはほとんど差が見られない, (2) β 合金の高温変形は, TaC よりも

NbC 添加でやや強く抑えられたが, $\beta(N)$ 合金では両炭化物の効果に差を生じない, (3) 両系合金の耐酸化性は, NbC よりも TaC の添加の方がより向上するなどが分かった. すなわち, (2)の理由については既に述べている通りであるので, TaC, NbC 添加効果の大きな相違は上記の(3)にあると考えられた.

したがって, 以下(3)の結果について考察する. それには, β 合金の耐酸化性が TaC 添加ではもちろんのこと, NbC 添加でも向上した理由をまず考える. 合金の酸化がいずれの場合も界面反応によって律速されること; 合金中で TaC(NbC) は β に固溶して β_1 を形成しているが, この β_1 は β と異なり界面近傍に残留する傾向を示したなどを考慮すると, このような β_1 の存在により, 酸素が界面部において合金内部に拡散・浸入しにくくなり^{4)*}, したがって TaC(NbC) 添加により合金の耐酸化性が向上したと思われる.

Fig. 7 は, WC 相を含まない β_1 -16.4 vol% Co 2 相合金の酸化増量に及ぼす TaC(NbC) 添加量の影響であるが, β_1 中の添加量が約 20 vol% までは, 添加量とともに酸化増量が減少 (等温酸化試験の結果によると, この場合も酸化増量は直線則に従う) し, これは Fig. 5 の結果とほぼ対応する. すなわち, TaC(NbC) の添加量とともに, ある添加量までは, β_1 -Co 2 相合金も WC- β_1 -Co 3 相合金も酸化増量が減少する. このことは, WC- β -Co

Fig. 7 Effects of the amount of additional TaC or NbC on the weight gain of β -16.4 vol% Co alloys, oxidized at 1073K for 1.8ks.

* 未酸化の β_1 が界面に存在する傾向にあるため, 耐酸化性が優れるとしたが, そのような β_1 が存在するのは, β に比べて β_1 の方が耐酸化性が優れるためである. 換言すると β の表面に生じる TiO_2 よりも, β_1 の表面に生じる Ta(Nb) を固溶している TiO_2 の方が酸素の拡散を抑えるためである (後述). よってこの場合は, 界面に β_1 が存在すること以上に, 上記のような TiO_2 が界面に存在することがより重要となる.

合金の耐酸化性が TaC(NbC) 添加により向上した原因が, β に比べ β_1 の方が耐酸化性が優れるとした上記の推定を, 妥当なものとする.

さて WC- β -Co と β -Co 合金の耐酸化性が 20 vol% までの TaC(NbC) の添加により向上したのは, β_1 中の TaC(NbC) 量が増加するほど WC 量が減少 (WC は酸化しやすい) するので, 一見合理的な結果のように見える. しかし TaC(NbC) の添加量がある量以上になると, 逆に増量が増加する. このような傾向は, TiC-Co 合金に対して TiC-TaC-NbC 固溶体⁹⁾ や TaC-NbC 固溶体⁹⁾ を添加した場合にも見られている. よって, 本研究において TaC(NbC) の添加により, WC- β -Co 合金の耐酸化性 (β の耐酸化性) が向上したのは, 上記とは異なる β_1 の本質的な効果によることを示す. Fig. 7 に関連して, TaC(NbC) の添加量が少ない場合はもちろんのこと多い場合も, 酸化後 Ta(Nb) はすべて TiO_2 中に固溶することを X線回折によって確認した.

そこで, β_1 が酸化した時に生じる TiO_2 系酸化物について考察する. 不純物を含まない TiO_2 は, 普通, n 型半導体 (金属過剰型)^{7,10)} であるため, 約 1070 K 程度の酸化温度では, 例えば Ti や TiC の酸化は TiO_2 中の酸素の拡散によって律速される¹¹⁾. しかし, TiO_2 中に Ti (4 価) よりも高原子価の Ta(Nb) (5 価) が固溶すると, 点欠陥濃度 (主として O^{2-} 空孔¹¹⁾ の濃度) が減少する*. 故に Ta(Nb) を固溶した TiO_2 中では酸素の拡散が抑えられることになる. よって β_1 の耐酸化性は TaC(NbC) を少量含む場合に改良される筈である. TiC-Co 合金の耐酸化性は, TaC(NbC) のごく少量添加によって確実に改良されること^{8,9)} が分かっている. しかし Fig. 7 の場合, そのようになっていない. これは, β_1 中には耐酸化性の劣る WC が多量に含まれており, その影響を受けているためとしてよい.

さて, 上記の考察では TaC と NbC とを同時に取扱い, それらを約 20 vol% まで添加することにより β_1 さらには WC- β -Co 合金の耐酸化性が改良されることについて述べた. しかし本研究で重要なのは, 両炭化物の

* TiO_2 (ルチル) は金属過剰型の酸化物で, 条件により O 副格子中に空孔が存在する場合と Ti 副格子に Ti^{4+} が格子間原子として存在する場合との二通りがある¹⁰⁾. しかし約 1170K 以下では前者の場合となる¹¹⁾ (O^{2-} 空孔濃度は最大約 0.5at%)¹⁰⁾ ので, この場合について示すと, TiO_2 に対し Ta_2O_5 (または Nb_2O_5) は置換型に固溶すると考えられるので次式を得る.

すなわち Ta 2 原子は 2 個の Ti 副格子の Ti^{4+} の位置に Ta^{5+} の形で入り (この状態を $2\text{Ta}^{5+}\text{Ti}$ と表記. 上付きの ' は, Ta^{5+} が Ti^{4+} に比べ正イオン価が 1 個多いことを示す), 5 個の O 原子のうち 4 個は直ちに O^{2-} の形で O 副格子中に入る (4O_O). そうすると, 2 個の電子 ($2e'$) と $\text{O}_2/2$ が結合して O^{2-} となり, TiO_2 中に存在していた O 副格子上の空孔位置に入る. すなわち O^{2-} 空孔 (点欠陥) 濃度が減少.

効果の相違である。この点の詳細は分からないが、上記の考察によると、同一添加量に対して、TaC 添加の場合の方が O^{2-} 空孔濃度を減少させる効果がより大きいとしか考えられない。これは、Ta の方が Nb よりもイオン化ポテンシャルが小さい⁶⁾ ので、前者は Ta^{5+} になり易いが、後者は Nb^{3+} になりにくいと考えれば一応理解できる。TaC(NbC) とも添加量が約 20~25 vol% を越えると、耐酸化性が劣化した (Fig. 7) が、これは適量の添加で上記の O^{2-} 空孔量がもっとも減少し、より多量の添加で再び O^{2-} 空孔量が増加するとすれば説明できる。この理由は次の通りである。 Ta^{5+} , Nb^{5+} は Ti^{4+} よりもイオン半径が大きい (それぞれ 7.3, 7.0, 6.4 nm)¹²⁾ ので、 Ta^{5+} , Nb^{5+} が TiO_2 中に多数導入されると、格子歪が大きくなる。それ故、この格子歪を緩和するには、イオン半径の大きい O^{2-} (13.2 nm)¹²⁾ の数が減少、すなわち O^{2-} 空孔濃度が増加すると考えられるからである。最後に、 $\beta(N)$ 合金の耐酸化性が優れたのは、主として窒素の効果⁹⁾ によるとしてよいと思う。TaC(NbC) の添加効果については、 β 合金に対する効果 (既述) と同様としてよからう。しかし、NbC 添加によって $\beta(N)$ 合金の耐酸化性がやや劣化した理由は分からない。

以上の結果によると、WC- β_t -Co 系超硬合金において、TaC が主として用いられるのは、NbC よりも耐酸化性の向上に寄与するためと思われた。なお、NbC 添加合金はやや粗粒組織となったが、低温靱性を低下させるほどではなかった。そこで NbC 添加合金の耐酸化性を TaC 添加合金と同等にするには、 β 系合金の場合は限界量の範囲内で NbC 量を TaC 量よりも多くすればよいとまず考えられる (Fig. 7)。 $\beta(N)$ 系は β 系に比べて著しく耐酸化性が優れるので、NbC を含む β_t に対してさらに窒素を固溶させれば、普通の TaC 含有の β_t の場合と同等、またはそれ以上の耐酸化性を示す合金が得られる可能性がある (Fig. 5)。本質的な方法としては、多価元素の効果をもう少し詳しく調べる必要があると考えられた。

V 総 括

WC- β -Co と WC- $\beta(N)$ -Co 合金 (β : WC-TiC; $\beta(N)$: WC-TiC-TiN 固溶体) の諸性質に及ぼす TaC, NbC 添加の影響の差を調べ、以下の結果を得た。

- (1) 両合金の室温における抗折力と硬さに対する TaC と NbC の添加効果にはほとんど差がないと思われた。
- (2) WC- β -Co 合金の 1273 K における高温変形は、TaC 添加よりも NbC 添加の場合の方がわずかに抑制された (粗粒化が原因であるので、調整は可能)。WC- $\beta(N)$ -Co 合金については、両炭化物間で差が認められなかった。
- (3) WC- β -Co 合金の耐酸化性はある量までの TaC または NbC の添加により添加量とともに改良されたが、その効果は TaC の方が優れた。WC- $\beta(N)$ -Co 合金の耐酸化性は WC- β -Co 合金よりも著しく優れ、TaC 添加によりそれは僅かに改良され、NbC 添加によりやや劣化した。
- (4) WC- β_t -Co (β_t : 擬三元系固溶体) 超硬合金において、NbC よりも TaC が用いられてきているのは、TaC の方が少なくとも耐酸化性の向上に有利なことが、その一因をなしていると思われた。

文 献

- 1) JIS, B4104-1978.
- 2) H. Suzuki, K. Hayashi, Y. Taniguchi: Trans. JIM, **22** (1981), 758.
- 3) 鈴木, 谷口, 林: 粉体および粉末冶金, **29** (1982), 25.
- 4) 鈴木, 林, 谷口: 粉体および粉末冶金, **29** (1982), 256.
- 5) 鈴木, 林: 日本金属学会誌, **38** (1974), 1013.
- 6) G. V. Samsonov, I. M. Vinitskii: *Handbook of Refractory Compounds*, IFI/PLENUM, N. Y., (1980).
- 7) 例えば, 腐食防食協会編: 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善, (1982).
- 8) J. C. Redmond: Met. Trans., **185** (1949), 987.
- 9) V. J. Hinnüber, O. Rüdiger: Arch. Eisenhütt., **24** (1953), 267.
- 10) 例えば, P. Kofstad: *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, John Wiley & Sons, N. Y. (1972).
- 11) P. Kofstad: *High Temperature Oxidation of Metals*, John Wiley & Sons, N. Y. (1966), 169.
- 12) 飯田ら: 物理定数表, 朝倉書店, (1969), 56.

会 告

文部省科学研究費特定研究「機能性セラミックスの研究」

第2回シンポジウム

日 時: 昭和58年11月24日(木)・25日(金)

会 場: 新橋住友ビル会議室

(〒105 港区新橋5丁目11-3)

Tel 03-436-7717, 7718)

講演内容: 「機能複合設計」(招待講演)

「電子・雰囲気感性セラミックスの研究動向」

「特定研究における熱・圧力感性セラミックス研究の現状」

<p. 277 へつづく>