TiC 基サーメットと WC-Co 合金との接着に関する研究

寺田 修^{☆1}, 佐々木 章^{☆1}, 鈴木 壽^{☆2}^{☆1} 富士ダイス鋼技術部, 〒146 大田区下丸子2-17-10.^{☆2} 千葉工業大学工学部, 〒275 習志野市津田沼2-17-1.

Studies on Adhesion between Titanium Carbide Based Cermet and WC-Co Alloy

Osamu Terada^{☆1}, Akira Sasaki^{☆1} and Hisashi Suzuki^{☆2}^{☆1} Technical Development Div., Fuji Die Co., 2-17-10 Shimomaruko Ohta-ku, Tokyo 146.^{☆2} Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma, Narashino 275.

Received January 7, 1992

The titanium carbide (TiC) based cermet has often been known as a material showing a higher resistance to wear than that of WC-Co cemented carbide in the use of tools for working steels. However, the brazing characteristic of cermet to tool steels is inferior to cemented carbide. Then, the studies on adhesion between the cermet and WC-Co alloy were made to get fundamental knowledges in making combination tools. The cermet and WC-Co alloy were pre-adhered at 1300 °C, and finally adhered at 1360 ~ 1400 °C. It was found that liquid binder of nickel appearing in cermet generally flowed out into WC-Co alloy during the course of adhesion, resulting in the hardness increase and the volume (dimension) decrease in cermet, and in the reverse phenomena in WC-Co alloy side. The flow out of liquid nickel of cermet occurred during rising temperature to adhesion temperature and lowering temperature from the above temperature. The amount of flow out of liquid nickel depended on the adhesion temperature, grain size, carbon content of specimens and cooling rate from adhesion temperature. The mechanism of flow out of liquid nickel was in detail discussed.

1 緒言

鋼やステンレスの鋼管製造用プラグなどとしては、WC-Co 超硬合金よりも TiC 基サーメットの方が耐摩耗性に優れる場合があるため、その応用が期待されている。しかし、サーメットは鋼製治具へのろう付が難しい¹⁾ので、サーメットを応用するにはサーメットを WC-Co 合金の先端部に装着(接着)後、WC-Co 合金を治具にろう付して用いるのが実際的と思われる。

しかし、サーメットと超硬合金との複合工具製造の基礎となる両合金の接着に関する報文は見当たらない。

よってここでは関係の基礎研究を実施した。

2 試料および実験方法

主な超硬合金としては高炭素の WC-10mass%Co を、主なサーメットとしては高炭素の TiC-26mass%Ni, TiC-19mass%Mo₂C-24mass%Ni, TiC-19mass%Mo₂C-14mass%TiN-24mass%Ni を用いた。ここで結合相の体積率はいずれの合金も 16.4vol% 一定とした。各試料は普通のボールミル、乾燥、成形、焼結を経て、ほぼ 8×8×12mm³ の寸法とした。次にこれら試料の 8×8mm² 断面を十分

研削, 研摩後, サーメットと超硬合金とを研摩面で接しさせ, 10^{-2} mmHg の真空中, $1300^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ の条件で予備接着の後, 接着部に生じる形状不整を除去し, 真空中 1360 および 1400°C で各時間最終的な接着を行ない, 接着試料を得た^{*1)}。Fig.1 に接着試料の外形を示す。用いた主な試料は上述の通りであるが, 必要により超微粒超硬合金や結合相量の異なる超硬合金なども試料として用いた。

接着試料については, まず試料の長手方向断面の長手方向における界面部近傍の組織を光顕, SEM によって調べ, さらに試料長手方向での Ti, Ni, W, Co などの濃度分布, 硬さ(Hv)変化, 寸法変化などを調べた。

Fig.1 Schematic drawing of specimen arrangement for adhesion experiments.

3 実験結果

はじめにTiC-NiとWC-Co 合金との接着結果を述べ, 全容を明確にした後, Mo_2C やさらには TiNを添加した合金などとWC-Co合金との接着結果を述べる。

Photo.1 はTiC-NiとWC-Co との予備接着後の界面組織を示す。界面には約 $50\mu\text{m}$ 厚さの界面層(後述)が生じている。

以下, 記述の便宜上, 高温の 1400°C で5, 30, 60minの最終接着を行なった時の結果をまず示すことにし, Photo.2にはこの時の界面マクロ組織例を示す。これによると, 界面層の厚さは長時間より短時間の方が厚くなっている。

Photo.3 には, 接着界面部の拡大組織例(30min接着)を示した。これによると界面層には β 生成域があり, WC-Co合金に近い位置の β (TiC-WCの固溶体)粒子は粗大化している。そして, この β 粒子は組成分析を行なうと, TiC-Niサーメットに近い位置に生じる β 粒子(この場合, 中心部はTiCで, その周囲がTiCリッチの β 固溶体)と異なり, WC

Photo.1 Optical micrograph of interfacial layer after pre-adhesion between TiC-26%Ni and WC-10%Co at 1300°C for 1hr.

Photo.2 Optical micrographs of interfacial layer after final adhesion at 1400°C for 5 ~ 60 min.

リッチの様な β 固溶体になっていることが分った。

Fig.2(a, b, c) は, 各元素の濃度分布^{*2)}が接着試料の長手方向でどのようになっているかを示す。(a)は予備接着試料についての結果, (b)はこれを 1400°C に昇温(昇温速度は $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$)し, 5min保持後直ちに冷却(冷却速度は $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$), (c)は 1400°C で60min保持後に冷却した時の結果を示す。(a)によると, 予備接着では界面層近傍の極めて狭い領域においてのみ, Ni, Co, Wなどが相互に拡散していることが分かる。また界面層のところでNiの濃度が著しく高くなっている。他方(b, c)を見ると, 接着時間が5minと60minでは60minのほうが変化量は大きい, その差はわずかであり, Ni, Co, Wなどの濃度は試料の長手方向, かなりの距離(4mm以上)に亘って変化している。とくにNiは接着時間にあまり依存せずWC-Co側に多量に移動しており, その結果サーメット側のNi量は試片の全長に亘って, 初期の26mass%

*1 接着方法としては, 圧粉体を接着させる方法も考えられるが, この場合はサーメットと超硬合金とでは圧粉体の収縮率が異なるために, 昇温時に接着界面で剥離を生じ易い。よって, ここでは焼結体同志の接着を試みた。予備接着を行ったのは, 予備接着を行わないと最終接着温度への昇温過程で両試料の位置にずれを生じ, 諸量の計測が難しくなることがあるからであった。

*2 図では, 分かり易くするためTi, W濃度をそれぞれTiC, WC濃度に換算して示した。以下の関係各図も同じ。

Photo.3 Optical micrograph of interfacial layer after final adhesion at 1400 °C for 30 min.

[(a)参照]から18~20mass%へと減少する。保持時間を、60 min以上としても結果は60minの場合とほぼ同様であった。Fig.2(a)によると予備接着後の界面層に見られた白いコントラストの相(Photo.1)はNi富化相であり、Fig.2(b, c)によると Photo.2で短時間接着時に界面層の厚さが大になったのは Ni富化相を多量に生じたためであることなどが分かる。

Fig.3 にはFig.2(a, b, c) に対応させて、試料の長手方向の硬さ分布を示した。図には 30 min接着の結果も示した。これによると、予備接着時のHv 分布が、1400°C接着後は保持時間の長短にほとんど影響されず、サーメット側ではほぼ一様に予備接着後の値よりも急増し、WC-Co側では逆に低下する。Fig.2およびFig.3の結果は1400°Cへの昇温時、または 1400°Cからの冷却時などに何らかの理由により、サーメット側の Niが接着時間にほとんど関係なく、ほぼ同程度にWC-Co側の試片全長に亘って質量移動したことを示す。このような長範囲に亘る質量移動は、拡散ではなく液相流動に基くことを示唆する。接着時間が5minと60minとでは長時間の方が、この場合も変化量が多くなるが、この差は僅かである。

Fig.4 はFig.2, Fig.3 に対応する試験片寸法の変化^{*1)}を示す。サーメット側は寸法が減少(体積が減少)し、WC-Co側は逆に増加(体積が膨張)することが明らかである。すなわち本図は 1400°C接着の過程でサーメット側から確実に結合相の Niが質量移動(液相流動)したことの証拠となる。液相流動量は WC-Co側の界面にやや近い位置で多くなっている。

*1 接着試料の長さ方向に直角な断面はほぼ正方形となっているが、ここでいう試片寸法変化はその一辺の長さ(予備接着時は約8mm)の変化を指している。

Fig.2(a, b, c) Results of EPMA analyses on Ti, Ni, W, and Co across interfacial layer after adhesion. (a) pre-adhesion at 1300 °C for 1 hr, (b) and (c) final adhesion at 1400 °C for 5 and 60 min, respectively. The concentrations of Ti and W, converted to that of TiC and WC, respectively. The interface "0" in the figure shows for convenience central position of interfacial layer, being the same in the following figures.

Fig.3 Changes in hardness after pre-adhesion and final adhesion. Adhesion conditions, shown.

Fig.4 Changes in a side dimension of cross-section (perpendicular to longitudinal direction of specimens), after pre-adhesion and final adhesion.

徴である。また、 β 相の生成量が少なく、粒度は $1\sim 3\mu\text{m}$ と小さい。Fig.5 は Photo.4に対応する各元素の濃度分布例である。この場合も各元素の濃度がかなり変化しているが、 1400°C の場合と比べると、その程度は小さい。しかし Ni 濃度は界面で著しく上昇する。この現象は低温接着における特徴であり、Photo.4 に示した結合相プールは液相

Photo.4 Optical micrograph of interfacial layer after adhesion at 1360°C for 30 min.

Fig.5 Results of EPMA analyses on Ti, Ni, W and Co across interfacial layer after final adhesion at 1360°C for 30 min. Refer to fig.2.

流動したNiに基ずくと思われる。予備接着後の界面でも同様にNi濃度が上昇したことについてはすでに述べた。界面におけるNi濃度の著しい上昇は、サーメット側から結合相Niの液相が WC-Co側に流動(流入)する時、 $1300\sim 1360^\circ\text{C}$ のような低温ではWC-Co側の全域に一樣に流動することが出来ず、界面近くでその流動が抑えられ、この領域でNi液相量が増加したことよるとしてよいと思う。Fig.6および Fig.7にはそれぞれ硬さ変化と試験片寸法の変化とを示す。 1400°C 接着の硬さ変化(Fig.3)に比べると、この場合は変化量が少なく、寸法変化については、WC-Co側の界面近くでの膨張が著しくなっている。これはすぐ前にも述べたように、界面近くでNi量が著しく上昇(Fig.5)することに対応する。

Fig.6 Changes in hardness after adhesion at 1360°C for 5 ~ 60 min.

TiC-Ni/WC-Co 接着の結果はおおよそ上記の通りとなり、全体像が分ったので、以下、 Mo_2C , TiN添加サーメットとWC-Co合金との接着実験の結果を、簡述する。

以下、 1360°C 接着の結果を略記する。Photo.4 は 1360°C で30min接着後の界面組織(Photo.3に対応)の例である。この場合は界面層の厚さが 1400°C の場合よりも著しく厚くなり、かつ WC-Co 側に明瞭な結合相プールを生じるのが特

Photo.5(a,b)は、TiC- Mo_2C -Ni/WC-Co および TiC- Mo_2C -TiN-Ni/WC-Coの対を 1400°C で30min接着させたときのマクロ組織を示す。TiC-Ni/WC-Coの場合(Photo.2)に比べると、界面層が薄くなり、TiN入りサーメットの場合は界面層が

Photo.5(a,b) Optical micrographs of interfacial layer after adhesion at 1400 °C for 30 min. (a) between TiC-19%Mo₂C-24%Ni and WC-10%Co, (b) TiC-19%Mo₂C-14%TiN-24%Ni and WC-10%Co.

Fig.7 Changes in a side dimension after adhesion at 1360 °C for 5 ~ 60 min. Refer to fig.4.

Fig.8 Changes in a side dimension after adhesion at 1400 °C for 30 min. (a) between TiC-19%Mo₂C-24%Ni and WC-10%Co, (b) between TiC-19%Mo₂C-14%TiN-24%Ni and WC-10%Co.

Fig.9 Effects of cooling rate on changes in a side dimension after adhesion between TiC-26%Ni and WC-10%Co at 1400 °C for 30 min.

ほとんど生じない。Fig.8には、1400°C、30min接着における寸法変化の例を、TiC-Mo₂C-Ni/WC-Coおよび TiC-Mo₂C-TiN-Ni/WC-Co 接着対について示した。これより、この場合はNi液相の流動量が少なくなっていることが分る。

4 考察

本研究では、TiC-Ni系サーメットと WC-Co合金との複合工具製造に関する基礎研究として、両合金の接着 (1300 ~ 1400°C)に関する研究を行い、その結果、接着時にサーメット側の結合相 Niの液相がWC-Co側に流動(流入)することがまず見出された。そしてそのため、接着後はサーメットの硬さが上昇、体積が減少するのに対し、WC-Co 側ではこの逆の現象を生じた；またこの現象は低温よりも高温接着で明瞭となり、接着時間には余り影響されなかった、などの結果を得た。

以下最も重要な、サーメット側からの Ni液相の流動について考える。高炭素(HC)と低炭素(LC)のWC-Co合金を高温で接着させると、昇温時にHC合金側から LC合金側へと結合相Coの液相が流動するという現象があり、これは昇温時の液相出現が HC合金の方が速い(低温)ため、LC合金に張力を生じ、このため、やがて LC合金が液相出現温度に達した時点で、Co液相が LC合金側へ流動するために生じるといわれる²⁾。故に本研究で見出されたサーメット側から WC-Co 側へのNi液相の流動は、サーメットの液相出現温度³⁾が約1270°C、WC-Co合金のそれ⁴⁾が約1320°Cと、前者の方が液相出現温度が低いためと考えられた。1300°Cでの予備接着、または1360°Cでの最終接着後に両合金の界面層近くのWC-Co側でNi濃度が上昇したのは、既述の通り、それら温度が比較的低いためにWC-Co側でのNi液相の流動が容易に行なわれなかったためと思われる。1400°C接着の場合でも、上記の現象は僅かに認められた。

液相流動に関する上述の文献²⁾によると、サーメット側からWC-Co側への液相流動は昇温時に生じると思われるが、冷却時を考えると、WC-Coの方がより高温で固相を生じ、体収縮しようとする。故に WC-Co 側に張力を生じるので、再

Photo.6 An outside view of specimen near inter-facial region after adhesion at 1360°C for 5 min. It is shown that WC-Co specimen expands as the result of liquid flow of nickel binder from cermet to WC-Co during the course of adhesion.

びサーメット側からWC-Co側に Ni液相が流動する可能性がある。Fig.9はTiC-Ni/WC-Coの対を1400°Cに昇温し、30 min保持後、3種の冷却速度で冷却したときの寸法変化を示す。4°C/minは本研究で一般に採用した冷却速度であるが、これよりも徐冷すると、寸法変化がより大きくなり、Ni液相がより多く流動することが分る。故にNi液相のWC-Co側への流動は昇温時と冷却時の2度に亘って行われることになる。しかし、Fig.9によると普通の冷却速度の場合は昇温時の流動量のほうが多くなるようである。

TiC-Mo₂C-NiおよびTiC-TiN-Mo₂C-NiサーメットとWC-Coとの接着時にNiの流動が抑えられたのは、周知の通り、サーメットの粒度がMo₂C添加、さらにはTiN添加によって微粒化し、炭(窒)化物粒子間距離が小となって、Ni液相がサーメット内で流動しにくくなるためと思われた。ところで、本研究では、サーメットと超微粒WC-Coとの接着実験も行ったが、これによると、サーメット側からのNi液相の流動が普通粒度の場合よりも促進されるという興味ある結果を得た。注目すべき現象であるが、この機構は後刻検討する。両合金の結合相量、炭素量の相違などによってもNi液相の流動量が異なるが、詳細は略したい。サーメット側からNi液相がWC-Co側に流動すれば、接着試料対の長手方向において合金元素の濃度が変化し、硬さや寸法が変化するのとは当然であり、これらは既に述べている。寸法変化に関連して、最終接着(1360°C)後の接着部の外観を示したのがPhoto.6である。これを見ると接着部のWC-Co側で寸法が微視的に不連続(膨張)となっているが、この理由はその領域でNi濃度がとくに高くなるためとしてよい。

次に界面部の組織にふれる。これについてはサーメット側からNi液相が流動することと、WC-CoのWCはTiCよりも不

安定⁵⁾のためTiCに固溶してβ相(TiC-WC固溶体)を作ろうとし、サーメット側に拡散することの2要因を考えると、理解できると思う。界面層領域においてサーメット側ではTiCを芯とする二重構造の炭化物(周辺組織⁶⁾)はTiCリッチのβ固溶体を生じ、WC-Co側ではWCリッチのβ固溶体を生じることや、WC-Co側でNi濃度が上昇する現象などについても、既に述べている。

界面部のサーメット側には接着後室温で残留張力を生じる筈であるが、残留張力と界面層の強度との関係は、上記の諸結果と共に複合工具製造において極めて重要なこととなる。しかし、本報では煩雑を避けるため、界面層の強度にはふれないことにした。

5 結論

TiC-Ni系サーメットとWC-Co合金との複合工具製造を目的として、両合金の接着(1300-1400°C)に関する基礎研究を行い、以下の諸結果を得た。

(1)接着時にサーメット側からWC-Co側にNi(結合相)液相が流動する。従って接着後、サーメットの硬度は上昇し、寸法は減少する。WC-Co側ではこの逆の現象を生じる。Ni(液相)流動の程度は、接着温度、合金粒度、接着後の冷却速度などによって変化する。

(2)上記したNi液相の流動は、主に昇温時と冷却時に起り、昇温時はまずサーメットに液相を生じ、その後WC-Coに液相を生じるため、WC-Co側に張力が発生することによって上記流動が生じると思われ、冷却時にはまずWC-Coが固化し、収縮する故にWC-Co側に同じく張力が発生することによって、液相流動を生じると思われた。

(3)Ni液相の流動を抑えるには、サーメットの粒度を微粒とする、接着温度を低下させるなどの方法を講じる必要がある。

文献

- 1) 蜂須賀：ジョイテック, 5 (1989) 114.
- 2) 小堀, 植木, 谷口, 鈴木：粉体および粉末冶金, 34 (1987) 129.
- 3) E.R.Stover & J.Wulff: Trans.AIME, 215 (1959) 127.
- 4) P.Rautala & J.T.Norton: J.metals, 4 (1952) 1045.
- 5) 日本鉄鋼協会編：鉄鋼便覧Ⅰ基礎 丸善, (1981) 13.
- 6) 鈴木, 林, 寺田：日本金属学会誌, 35 (1971) 936.