WC 基超硬合金の熱膨張係数及び熱伝導度

篠原 耕治^{☆1}, 植田 文洋^{☆1}, 棚瀬 照義^{☆2}^{☆1} 三菱マテリアル(株)中央研究所, 〒330 大宮市北袋町1-297.^{☆2} 三菱マテリアル(株)岐阜製作所, 〒503-23 岐阜県安八郡神戸町.

Thermal Expansion Coefficient and Thermal Conductivity of WC Based Cemented Carbides

Koji Shinohara^{☆1}, Fumihiro Ueda^{☆1} and Teruyoshi Tanase^{☆2}^{☆1} Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corp., 1-297 Kitabukuro-cho, Omiya 330.^{☆2} Gifu Plant, Mitsubishi Materials Corp., Godo-cho, Ampachi-gun, Gifu 503-23.

Received September 3, 1992

The linear thermal expansion coefficient (α) and the thermal conductivity (κ) of cemented carbides are very important properties for hot wear resistant tools. The effects of various structural factors such as binder content, carbon content, WC grain size and composition of binder on those parameters were studied.

The results obtained were as follows. The α values were proportional to binder content only. They were hardly affected by WC grain size, carbon content of the alloy, and composition of binder. In the case of WC-Co alloy, the κ values decreased with increasing Co content and with decreasing WC grain size and carbon content of the alloy. The κ values of WC-Co-Ni-Cr alloy were lower than those of WC-Co alloy at the same structural factors.

1 結 言

WC基超硬合金は、耐摩耗工具等の分野において高温で使用される場合が多くなっている。これらの工具を設計する上で、熱膨張係数や熱伝導度を知ることは重要である。WC基超硬合金の熱膨張係数や熱伝導度に関しては、これまで結合相量との関連ではいくつか報告されている^{1)~4)}が、結合相の種類やWC粒度、合金炭素量の影響については、ほとんど検討されていない。そこで本研究では、WC-Co系およびWC-Co-Ni-Cr系の超硬合金において、これらの影響を調べた。

2 試料および実験方法

WC-Co系合金については、WCの平均粒径が0.4から4.2 μm までのWC-(10~34vol%)Co合金を用い、WC粒径とCo量の影響を調べた。また、WC-Co-Ni-Cr系合金については、WCの平均粒径が約2~3 μm で結合相量を25~36vol% (Co/Ni=1, 結合相中のCr量=10%)の範囲で変化させた。このうち中粒・粗粒合金については、 η 相や遊離炭素が析出しない二相域内で高炭素合金と低炭素合金を作製して、合金炭素量の影響を調べた。これらの試料は、ボールミル混合、プレス成形

後, 真空焼結を行い, 必要な寸法まで研削加工し測定に供した。使用した試料の組成および特性をまとめて Table 1 に示す。熱膨張係数の測定は, 押し棒方式 (標準試料: SiO_2 , 荷重 0.098N) により, 試料形状 $\phi 5 \times 20$ mm, Ar 気流中, 室温 (303K)~973K で行った。熱伝導度の測定は, レーザーフラッシュ法により, 試料形状 $\phi 10 \times 2$ mm, 室温, 真空中で行った。

Table 1 Composition and WC grain size of specimens used.

Specimen No.	Kind of alloy	Composition (vol%)				Carbon content	WC grain size [μm]
		Co	Ni	Cr	WC		
1	Fine grain	15	-	-	Bal.	Medium	0.4
2		18	-	-	Bal.	Medium	0.4
3		20	-	-	Bal.	Medium	0.4
4-H	Medium grain	10	-	-	Bal.	High	1.3
4-L						Low	1.3
5-H		18	-	-	Bal.	High	1.3
5-L	Coarse grain					Low	1.2
6-H		30	-	-	Bal.	High	1.3
6-L						Low	1.3
7-H	Coarse grain	20	-	-	Bal.	High	4.0
8-H		25	-	-	Bal.	High	3.7
8-L						Low	3.3
9-H	Coarse grain	30	-	-	Bal.	High	4.2
9-L						Low	3.6
10-H		34	-	-	Bal.	High	4.1
10-L	Coarse grain					Low	3.8
11-H		11.25	11.25	2.5	Bal.	High	2.3
11-L						Low	2.0
12-H	Coarse grain	13.95	13.95	3.1	Bal.	High	2.4
12-L						Low	2.2
13-H		16.2	16.2	3.6	Bal.	High	3.1
13-L						Low	2.7

3 実験結果および考察

3.1 熱膨張係数

初めに, 中粒合金の一つである WC-10%Co 高炭素合金と粗粒合金の一つである WC-34%Co 高炭素合金の2種類について, 303~973K の線膨張率を調べた結果を Fig. 1 に示す。このように, いずれも直線に近いカーブを描いている。そこで, 結合相の量や種類, 合金炭素量, WC 粒径といった各合金の組成および組織的な因子が熱膨張係数に及ぼす影響をみるために, 横軸に結合相量を取り, 303~673K の平均線熱膨張係数をプロットした。この結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より, 各合金の熱膨張係数はおおよそ結合相の量に比例した一次直線の上に乗っていることがわかる。最小二乗法により直線近似して式を求めると,

$$\alpha = 0.078 V + 4.45$$

$$\alpha: 303 \sim 673\text{K の平均線熱膨張係数 } [\times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}]$$

$$V: \text{結合相の含有率 } [\text{vol}\%]$$

となる。すなわち, WC 粒径や合金炭素量や結合相の

種類による影響はほとんどないと考えられる。また, この直線の傾きは, 純粋な WC ($3.84 \times 10^{-6}/\text{K}$)⁹⁾ と Co ($14.0 \times 10^{-6}/\text{K}$) や Ni ($14.8 \times 10^{-6}/\text{K}$)⁹⁾ とを結んだ直線の傾き (WC-Co: 0.10, WC-Ni: 0.11) より, 少し小さくなっている。この原因としては, 結合相が純粋な Co や Ni ではなく, 熱膨張係数の低い W ($4.6 \times 10^{-6}/\text{K}$)⁹⁾ が固溶したものであるためだと考えられる。

Fig. 1 Thermal expansion characteristics of Specimen No. 4-H and No. 10-H.

Fig. 2 Effects of binder content on the mean linear thermal expansion coefficient from 303K to 673K.

3.2 熱伝導度

各合金の室温における熱伝導度を測定し, 結合相量

を横軸にとって整理した結果をFig. 3に示す。WC-Co系, WC-Co-Ni-Cr系いずれの合金系においても結合相量が多いほど熱伝導度が低くなっている。これは、純粋なWC($1.97 \times 10^3 \text{ J/m} \cdot \text{K} \cdot \text{s}$)⁵⁾とCo($0.96 \times 10^3 \text{ J/m} \cdot \text{K} \cdot \text{s}$)やNi($0.885 \times 10^3 \text{ J/m} \cdot \text{K} \cdot \text{s}$)⁶⁾自体の熱伝導度の差に起因すると考えられる。また、WC-Co系合金については、WC粒径が細くなるほど、熱伝導度が低くなっている。これは、微粒になるほど、合金中のWC/Co界面の面積が増え、これが熱伝導を阻害していると考えられる。結合相の種類の影響を見ると、WC-Co系よりWC-Co-Ni-Cr系の方が熱伝導度が低くなっている。しかもWC-Co-Ni-Cr系のWC平均粒径は2~3 μm であり、1.3 μm のWC-Co系より粗いにもかかわらず熱伝導度が低くなっており、これは、CoとNiの熱伝導度の差だけでは説明がつかない。また、合金炭素量については、WC-Co系では高炭素合金より低炭素合金の方が熱伝導度が低い値を示しているのに対して、WC-Co-Ni-Cr系では合金炭素量の影響がほとんど無くなっている。このように、結合相の種類が変わると熱伝導度の値が大きく変わり、しかも高炭素合金と低炭素合金で違った傾向を示すという現象の原因を調べるために、結合相の組成分析とWC粒子の接着度⁷⁾を調べてみた。

Fig. 3 Effects of binder content on the thermal conductivity at room temperature.

まず、平均粒径3~4 μm のWC-25%Co合金および平均粒径約2 μm のWC-11.25%Co-11.25%Ni-2.5%Cr合金各々の高炭素合金と低炭素合金の結合相中のWの固溶量をEPMA分析により調べた結果をFig. 4に示す。いずれの合金系においても、高炭素合金よりも低炭素

合金の方がWの固溶量が高くなっており、しかもそれぞれの合金系で、高炭素合金、低炭素合金は各々近い値を示している。これらの結果からは、先に示した、WC-Co系よりWC-Co-Ni-Cr系の方が熱伝導度が低く、しかも高炭素と低炭素とでほとんど変わらなかったという実験結果全てを説明することはできない。次に、中粒および粗粒のWC-Co系と粗粒のWC-Co-Ni

Fig. 4 W content in the binder phase of WC-25% Co alloy and WC-11.25%Co-11.25%Ni-2.5%Cr alloy.

Fig. 5 Relation between contiguity of WC grain and binder content.

-Cr系の内のいくつかの試料について、WC粒子の接着度を測定した。測定方法は、各合金組織のSEM写真上に一定の間隔で縦横に線を引き、WC-WC粒界およびWC-Co粒界と交差する数を数え、下の式により算出した。

$$C_{WC} = 2 N_{WC-WC} / (2 N_{WC-WC} + N_{WC-Co})$$

C_{WC} : WC粒子の接着度

N_{WC-WC} : WC-WC粒界と交差する総数

N_{WC-Co} : WC-Co粒界と交差する総数

縦軸にWC粒子の接着度、横軸に結合相量をとってプロットした結果をFig. 5に示す。WC粒子の粒径が同じ場合、熱伝導度の高いWCの接着度が高いほど、熱伝導が良いと考えられる。Fig. 5よりWC粒子の接着度は、結合相量が増えるほど、またWC粒径が粗くなるほど、小さくなっている。そして、WC-Co-Ni-Cr系において、高炭素と低炭素の差はほとんど見られないが、WC-Co系でも同じような傾向を示している。すなわち、WC粒子の接着度によっても熱伝導度の差はうまく説明できない。このように、結合相の種類によって、熱伝導度の値が大きく変わり、高炭素合金と低炭素合金で違った傾向を示すという点は、組織的な因子からだけでは、うまく説明できなかった。

4 ま と め

WC基超硬合金の熱膨張係数および熱伝導度に関して、結合相の量や種類、WC粒度、合金炭素量の影響について検討した結果、以下のことがわかった。

(1) 熱膨張係数

① WC基超硬合金の平均線熱膨張係数は、粒度、合金

炭素量および結合相の種類の影響はほとんど無く、結合相量のみに比例して大きくなった。この関係を直線近似すると、次式が得られた。

$$\alpha = 0.078 V + 4.45$$

$$\alpha: 303 \sim 673K \text{の平均線熱膨張係数} [\times 10^{-6} \cdot K^{-1}]$$

V: 結合相の含有率 [vol%]

(2) 熱伝導度

① WC-Co系合金

結合相量が多いほど、WC粒径が細かいほど、合金炭素量が低いほど熱伝導度が低くなった。

② WC-Co-Ni-Cr系合金

WC-Co系合金に比して、粒度、結合相量が同じでも熱伝導度が低く、合金炭素量の影響は、ほとんど認められなかった。

文 献

- 1) E.Kny and W.Neumann: High Temperatures - High Pressures, 17 (1985) 179.
- 2) H.Pastor: Int.J.R.&H.M., 6, 4, (1987) 204.
- 3) B.Schultrich and W.Poeßnecker: J.Thermal Analysis, 33 (1988) 305.
- 4) A.D.Krawitz, D.G.Reichel and R.Hitterman: J.Am.Ceram.Soc., 72 (1989) 515.
- 5) G.V.Samsonov: Plenum Press Handbooks of High-Temperature Materials Properties Index, Plenum Press (1964).
- 6) Smithells Metals Reference Book, Butterworth&Co Ltd (1983).
- 7) J.Gurland: Trans.Met.Soc.Aime, (1958) Aug 452.