メカニカルアロイング処理による低 Co 超合金の作製

小林 慶三, 高柳 猛, 三輪 謙治

通産省工業技術院名古屋工業技術試験所, 〒462 名古屋市北区平手町 1.

Preparation of the Hard Metals Containing Small Amounts of Cobalt
by Mechanical Alloying Treatment

Keizo Kobayashi, Takeshi Takayanagi and Kenji Miwa

The Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462.

Received August 31, 1992

Hard metals containing small amounts of cobalt were prepared by mechanical alloying using a vibrational ball mill in Ar atmosphere under reduced pressure. The contamination in the hard metal during mechanical alloying was attributed to wear of vibrational balls and could be reduced by using hard metal balls. Although mechanical alloying treatment was effective for the hard metals containing less than 3 mass%Co, increasing in cobalt content resulted in the formation of η phase ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$).

A mechanical alloyed WC-1mass%Co hard metal, sintered at 1773K for 1.2ks in a vacuum, showed finer structure and higher hardness than a mixed WC-1mass%Co one.

1 緒 言

結合相であるCo量の少ない超合金（以下、低Co超合金と記す）は、熱伝導率が高くヤング率も大きい、工具材料や耐摩耗材料への応用が期待される。しかし、Co量が5mass%以下の低Co超合金は、従来のWC粉末とCo粉末を湿式にて混合する方法ではCoを十分に分散することができず、焼結が難しくなる。そこで、本研究ではWC粉末とCo粉末を乾式で混合し合金化を行うメカニカルアロイング法（以下、MA法と記す）により、低Co超合金を作製した。また、延性に富む金属成分の少ない低Co超合金をMA処理する際の容器やボールからの汚染、Co量の違い

によるMA反応の差異、MA処理による焼結性の変化について検討した。

2 試料および実験方法

MAに用いた原料粉末は、WC粉末として東京タングステン製WC05S（平均粒径 $0.63\mu\text{m}$ ）、Co粉末としてスタルク製粉末（平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ ）である。MA容器はFig.1に示すステンレス鋼(SUS304)製のものを用い、ボールとしてはステンレス鋼(SUS304)製で大きさ約10φのものと超合金(WC-7mass%Co)製で大きさ約10φのものを用いた。ボールがステンレス鋼の場合も超合金の場合も粉末重量とボール重量の比

率が8:100になるようにした。

Co量が1,2,3,5mass%になるようにWC粉末とCo粉末を配合し、軽く乳鉢混合した後1容器あたり10gの粉末をMA処理した。焼結性の比較材として乳鉢混合のみの試料も作製した。MAは振動ボールミル¹⁾を用い、 3×10^4 Paの減圧Ar雰囲気にて360ksと720ks間処理をした。MA容器は水冷し、MA処理時の温度が上昇しないようにした。MA処理後の粉末は窒素雰囲気下のグローブボックス内で取り出し、一昼夜グローブボックス内で放置することにより表面を安定化した。MA処理した粉末はX線回折により生成相を調べた。また、炭素量により合金特性が変化するため²⁾、炭素量は6.2~6.3mass%の高炭素側とした。MA処理した粉末を320MPaでプレス成形した後、真空中にて1473Kあるいは1773Kで1.2ks焼結を行った。

Fig.1 Illustration of a vessel used for mechanical alloying.

焼結した試料の生成相をX線回折で調べ、組織観察を光学顕微鏡で、組成分析をEPMAの波長分散分析法にZAF補正を適用して行った。

3 実験結果および考察

ステンレス鋼製ボールを用い360ks間MA処理した粉末のX線回折パターンをFig.2に示す。出発原料のWCのX線回折パターンに比べてCo量が増加するほどピークがブロード化している。MA時間を720ksにするとさらにX線回折パターンはブロード化する。また、MA処理した粉末のX線回折ではCoやその他のピークは認められなかった。このことからCo量が多いほど、またMA処理時間が長いほどMA処理によりWCとCoの複合化あるいは微細分散化が生じ、WCの結晶の一部が崩れているものと考えられる。同様の傾向は超硬合金製ボールを用いた場合にも認められた。MA処理後の粉末はサブミクロンの粉末であるが、Co量が多くなるほど5 μ m程度の凝集体(2次粒子)を形成していた。

ステンレス鋼製ボールでMA処理した粉末をプレス成形し、1473Kで1.2ks間真空中で焼結した試料のFe含有量をEPMAにより分析した結果をFig.3に示す。

Fig.2 X-ray diffraction patterns of mechanical alloyed hard metal powders containing small amounts of cobalt for 360ks with SUS304 balls.

Co量が少ない試料では, MA時間が増加するにしたがいFeの含有量が顕著に増加している。しかし, WC-5 mass%CoではMA時間が増加してもあまり差が見られない。また, 焼結した試料のCo含有量の変化を調べると, 配合したCo量が多いほどMA処理後のCoのロスが

Fig.3 Fe contamination from SUS304 balls in hard metals containing of cobalt sintered at 1473K.

多く, WC-5 mass%Coでは配合Co量の30%程度がMA処理により減少していた。

延性に富むCoが多い場合, Coがボール表面を覆うため, ボールからのFeの汚染はあまり増加しないが, Coはボールに付着するため減少するものと考えられる。ステンレス鋼製ボールのかわりに超硬合金製ボールを用い, 360ks MA処理した場合のFe含有量もFig. 3に示す。ボールを超硬合金製にすることにより焼結した試料のFe含有量が5分の1以下になる。低Co超硬合金をMA処理した場合の汚染はMA容器からではなく, その大部分がMAボールによるものであり, WC粒子によるボールの摩耗が原因であろうと考えられる。

焼結した試料のX線回折および村上試薬でエッチング後の光学顕微鏡による組織観察の結果, Co量が5 mass%の試料では硬くて脆い相である $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (以下, η 相と記す) が認められた。特にMA時間が720ksになると η 相の量が多くなり, Co含有量が3 mass%以下の試料においても認められるようになった。本実験に用いた低Co超硬合金において, 720ksというMA処理時間はMA反応が進行し過ぎたオーバーミリング³⁾の状態であり, またMA時間の増加とともにFeの汚染が増加するため, 1473Kという低い焼結温度でも η 相が合成されたものと考えられる。超硬合金にMA処理を応

Photo.1 Microstructure of hard metals containing small amounts of cobalt sintered at 1773K for 1.2ks.

Fig.4 Hardness of hard metals containing small amounts of cobalt sintered at 1773K.

用する場合には、対象をCo量が3mass%以下の低Co超硬合金にし最適なMA処理時間を選定することが必要となる。また、1473Kという低温ではMA処理した粉末の焼結は2次粒子内だけで生じており、粒子間にわたる焼結を行うにはさらに高温での焼結が必要であることがわかった。

MA処理時の汚染を抑えるため超硬合金製ボールを用い、WC-1mass%CoとWC-3mass%Coの低Co超硬合金を360ks間MA処理し、得られた粉末を1773Kで1.2ks間真空中で焼結した。MA処理に伴う焼結性の変化をみるため、乳鉢にて混合しただけのWC-1mass%CoおよびWC-3mass%Co合金も同じ条件で作製した。焼結した試料を村上試薬でエッチング後、光学顕微鏡により組織観察を行った。その結果をPhoto.1に示す。MA処理したWC-1mass%Coは細かい組織を有し、小さなポアが点在しているが、混合しただけのWC-1mass%Coでは大きなポアが多く見られ組織も粗くなっている。混合しただけのWC-3mass%Coでは異常粒成長やCoプールなどの組織欠陥が認められる。これは混合だけではCoを十分に分散することができず、Coが偏析しているために生じた欠陥であろうと考えられる。また、混合しただけのWC-1mass%CoではCoの分散が悪く、液相がtransientなため液相焼結が進行せず、1773Kの焼結温度でも大きなポアが残存したのと考えられる。焼結した試料をX線回折してみると、混合しただけの試料ではWCとCoのピークであるが、MAした試料ではWC-1mass%Coの場合もWC-3mass%Coの場合も、それ

以外に W_2C のピークも認められた。本来 W_2C は鉄族金属が存在すると焼結時に η 相を形成しやすいが、MA処理した試料ではMA処理によりWCとCoの複合化が生じ、 η 相を合成するだけのCoの供給が得られなかったため W_2C の形で残存したのと考えられる。また、MA処理した試料では焼結後もMAで生じた2次粒子の形骸が見られることから1773Kの焼結温度でも固相焼結に近い焼結が生じているのと考えられる。相対密度はMA処理したWC-1mass%Coでは95%程度であり、混合しただけのWC-1mass%Coでは89%程度であった。それぞれの焼結した試料のビッカース硬度をFig.4に示す。混合しただけのWC-1mass%Coでは焼結性が悪く、ポアが多く残存しているためみかけ上の硬度はやや低くなっている。MAした試料では混合しただけの試料に比べ、硬度が高くなっている。これはMA処理した試料の方が微細な組織であるためWCより高硬度の W_2C が存在しているためだと考えられる。ビッカース圧痕の回りを観察するとMAした試料では混合しただけの試料よりクラックの長さが短くなっている。これは、MA処理によりCoの分散が改善され、WC粒子界面に薄いCo相が存在しているためであろうと考えられる。以上のことから、低Co超硬合金にMA処理を行うことにより焼結性が向上し、組織が微細で高硬度の材料が得られることがわかった。

4 まとめ

低Co超硬合金の作製にMA処理を適用した結果、以下の結論が得られた。

- (1) 低Co超硬合金をMA処理した場合の汚染はMAボールの摩耗によるものであり、ボールを超硬合金製にすることにより軽減できる。
- (2) MA処理は3mass%Co以下の低Co超硬合金の作製に効果があり、Co量が多い場合には焼結時に η 相が生成する。また、長時間のMA処理によってもこの η 相の生成は助長される。
- (3) 低Co超硬合金にMA処理を行うと、混合しただけのものより焼結性が向上し組織が微細になる。また、この材料は W_2C を含むため高硬度である。

文 献

- 1) 小林慶三, 阪口康司, 加藤清隆, 二宮三男, 野崎佳彦, 太田英明, 水野俊之: 名古屋工業技術試験所報告, 36 (1990), 433
- 2) 鈴木寿, 相山正孝, 梅田高照: 日本金属学会誌, 29 (1985), 974
- 3) 水谷宇一郎: 日本金属学会会報, 27 (1988), 825