研 究

超微粒 WC-VC-Cr₃C₂-13mass%Co 超硬合金の性質斎藤 実^{☆1}, 日野 弥^{☆1}, 鈴木 寿^{☆2}^{☆1} 富士ダイス(株)研究開発部, 〒257-0015 秦野市平沢 36-1. ^{☆2} 千葉工業大学工学部, 〒275-0016 習志野市津田沼 2-17-1.Some Properties of Micro-grained WC-VC-Cr₃C₂-13mass%Co AlloyMinoru Saito^{☆1}, Wataru Hino^{☆1} and Hisashi Suzuki^{☆2}^{☆1}Technical Development Div., Fuji die Co., Ltd., 36-1 Hirasawa, Hadano 257-0015.^{☆2}Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma, Narashino 275-0016.

Received February 26, 1998

SYNOPSIS

Micro-grained WC-13mass%Co alloys with a fixed content of VC (2.5mass% in binder) and two sorts of Cr₃C₂ contents (5 and 8mass% in binder) were sintered and then HIP-ed. Different properties of the alloy were studied relating to the Cr₃C₂ content and carbon content of the alloy. Among the results obtained, the fact that the (W,V,Cr)C phases formed in the alloy, and the amount of the phases increased with higher content of Cr₃C₂ and with increasing carbon content of the alloy, was noted. The fact that the strength (TRS) of the alloy was affected by the size of segregated area of complex carbides as above, was also noted.

KEY WORDS

WC-Co alloy, carbon content, transverse-rupture strength, (W, V, Cr) C phase, fracture source

1 緒 言

VC および Cr₃C₂ を添加した超微粒 WC-Co 系超硬合金は、優れた機械的性質を示すため、近年エンドミルや半導体用リードフレームの打ち抜きパンチなどの工具材料として多用されている^{1,2)}。しかし、上記合金の組織、機械的性質などと合金炭素量、Cr₃C₂ 添加量との関係については報文が見当たらない。そこで、この点を詳しく検討した。

2 実験方法

市販の微粒 WC 粉末 (0.5 μ m; 東京タングステン社), VC 粉末 (1.6 μ m; Treibacher 社), Cr₃C₂ 粉末 (1.9 μ m; Starck 社) 及び Co 粉末 (1.2 μ m; MHO 社) を原料として用い、ボールミルによる湿式混合・粉碎、乾燥、成形を経て、1360 $^{\circ}$ C $\times$ 1h の真空焼結、次いで 1350 $^{\circ}$ C $\times$ 1h の HIP 処理 (Ar, 101MPa) を行い、炭素量を変化させた平均粒度 0.4~0.5 μ m 程度の WC-VC-Cr₃C₂-13mass%Co 超微粒合金を調製し、試料とした (得られた試料の平均粒度測定は、8000 倍の SEM 組織写真を用い Fullman の式³⁾ によって算出)。HIP 処理後の冷却速度は 0.3K/s とした。VC 添加量は抗折力に及ぼす影響が少ない量、すなわち結合相に対して 2.5mass% 一定とし、Cr₃C₂ 添加量は結合相に対し 5mass% および 8mass

% の 2通りとした。なお、付記すると、これらの添加量は一般の工業材料に見られる添加量の範囲内にある値である^{1,4,5)}。

はじめに、得られた合金について、合金組織を炭素量との関係で調べた。次いで、SEM (日立/KEVEX, S800) を用いて結合相や複炭化物の組成分析を行った。この場合、SEM による観察倍率は 1~30 万倍とし、ビーム径は約 0.1 μ m とした。続いて、硬さ (HV)、抗折力 (σ_m)、比重、結合相の格子定数 (a_p) 測定などを行った。なお、結合相の組成分析には、主として約 1 μ m の結合相プールを意図的に作った試料を用いた。上記の他、室温での腐食減量試験 (10mass%HNO₃ および 10mass%HCl 水溶液による) も実施した。

3 実験結果

Fig.1 には、1360 $^{\circ}$ C $\times$ 1h の焼結後、HIP 処理した試料の SEM 組織を合金炭素量と Cr₃C₂ 添加量との関係で示した。WC 粒子はほぼ白色相として、結合相は灰色相として観察される。Fig.1 によると、高炭素 (H.C.) 合金の方が WC 粒度が大となるが、Cr₃C₂ 添加量の多少によってはほとんど粒度差を生じない。これは Cr₃C₂ の粒成長抑制効果が小さい⁵⁾ ためと思われる。図は略したが、5mass%Cr₃C₂ 添加合金 (以下 mass を略す) の場合、合

金炭素量が約6.01%以下で、組織中に η 相が、また約6.26%以上で、遊離炭素(free C)が認められた。これら他相の出現する合金炭素量は8%Cr₃C₂添加合金では実験精度の範囲内で若干H.C.側となった。

Fig.2(a,b,c)にはFig.1の8%Cr₃C₂添加合金について、結合相に注目し、Fig.1より高倍率のSEM組織を示した。やはり、組織写真中でWCはほぼ白色に、結合相は灰色に見えるが、これら以外に、結合相に置き替わるように黒色の相(以後黒色相という)が見られる。Fig.2では分かりにくい、この黒色相はH.C.合金程多量に生じ、低炭素(L.C.)合金ではその量を減じ、微細に観察された。

そこで、上記の黒色相についてEPMA点分析を行い、Fig.3を得た。これより、黒色相にはW, V, Crが含まれていることが分かり、黒色相は(W, V, Cr)C複炭化物と見なされた。これは、WC-VC-Co合金では(W, V)C複炭化物を生じることが分かっている⁹⁾からである。しかし、複炭化物の正確な組成は

分らなかった。Fig.2, Fig.3の結果は、5%Cr₃C₂添加合金についても同様な傾向にあったが、複炭化物の量は、5%添加合金の方が全体的に少なくなった。複炭化物の組成は5%Cr₃C₂添加合金の方がCr濃度が低いようであった。

念のため、Fig.4(a,b)にはFig.2(c)に示した8%Cr₃C₂添加のH.C.合金について、VのEPMA面分析結果例を示した。Fig.4(a)によるとFig.2(c)で示した黒色相の領域には高濃度のVが認められ、低倍で観察すると、Fig.4(b)のようになった。L.C.~M.C.合金については図は略したが、黒色相の寸法および数密度はH.C.合金程大となった。また、このような傾向は5%添加合金でも同様であったが、全体的に見ると黒色相の量は減少した。

Fig.5(a,b)は、2種のCr₃C₂添加合金について合金炭素量との関係で結合相組成をEPMA分析して得た結果である。結合相中のCr濃度はCr₃C₂添加量が多い合金程多量となるが、それらは炭素量によってほとんど変化せず、WおよびV濃度はH.C.合金程両合金とも減少した。なお、H.C.合金の結合相中のWおよびVの濃度はCr₃C₂の添加量に関係なくほぼ同程度の値を示した。

Fig.6(a,b)は、2種の合金についてHV, σ_m , 比重および a_T を測定した結果である。 σ_m がL.C.合金、およびH.C.合金で低下するのはそれぞれ η 相および遊離炭素(freeC)の出現に関係するが、 η 相およびfreeCを生じない炭素量の合金においてもH.C.

Fig.1 SEM microstructures of WC-VC-Cr₃C₂-13mass%Co alloy in relation to the amount of Cr₃C₂ and carbon content of alloy. VC and Cr₃C₂ contents in binder, and carbon content (converted value to carbide) are shown.

Fig.2(a,b,c) SEM microstructures of WC-VC-Cr₃C₂-13mass%Co alloy. VC and Cr₃C₂ contents, and carbon content of alloy are referred to Fig.1.

Fig.3 Result of EPMA analysis on the phase showing a black contrast in Fig.2(c).

Fig.4(a,b) Results of EPMA analyses of V on WC-VC-Cr₃C₂-13mass%Co alloy. The photographs are referred to Fig.2(c).

Fig.5(a,b) Effects of carbon content on the amount of W, V and Cr dissolved in binder of WC-VC-Cr₃C₂-13mass%Co alloy. Fig.6(a,b) Effects of carbon content on different properties of WC-VC-Cr₃C₂-13mass%Co alloy.

合金程低強度となる。これは主として (W, V, Cr) C 複炭化物の影響と考えられる(後述)。 σ_m 以外の諸量は L.C. 合金程増加の傾向にある。これは L.C. 合金程結合相中の W, V などの固溶量が増加する (Fig.5) ためと思う。

Fig.7(a,b) には 8%Cr₃C₂ 添加の H.C. 合金について抗折破面を示した。これより直径約 6 μ m (一般には 4~8 μ m) の領域が破壊の起源となっていることが明らかで、その領域からは、Fig.7(c) のように V が検出される。ここで Fig.7(c) と Fig.4(b) とを比較すると、Fig.7(c) の領域はいくつかの複炭化物が偏析している領域であることが分かる。L.C. 合金の場合は、同様に

(W, V, Cr) C 相が破壊の起源になるが、その寸法は 1~2 μ m 程度と小さかった。5%Cr₃C₂ 添加合金についても、起源の寸法はやや小となるが上記の傾向はほぼ同様であった。上記の結果によると、 σ_m に及ぼす諸要因 (結合相組成、粒度、複炭化物) の中で、(W, V, Cr) C 相の偏析域の寸法が強度を律していることが明らかであり、この考えによれば Fig.6(a,b) に示した両合金の σ_m が合理的に説明できると思われた。

以下、耐食性について調べた結果を述べる。Fig.8 は 10%HNO₃ に対する腐食減量を測定した結果である。これより L.C. 合金程、また Cr₃C₂ の添加量が多い合金程、腐食減量が減

Fig.7(a,b,c) An example of fracture source appearing on fracture surface of high carbon alloy, and the result of EPMA analysis of V on the fracture source. The figures show that the fracture of specimen is initiated from a segregated area of (W, V, Cr) C phases.

Fig.8 Effect of Cr₃C₂ content on corrosion resistance of specimens in 10mass% aqueous nitric solution.

少し、耐食性が優れることが分かる。このような傾向は10%HClについても同様であった。この理由はこの様な場合ほど結合相中のCrおよびW固溶量が増加する (Fig.5(a,b)) ためと思われた⁶⁾。以上より、耐食性を必要とする場合にはCr₃C₂の添加量を増加し、L.C.合金とすることが望まれる。

4 考 察

本研究ではWC-VC-Cr₃C₂-13%Co超微粒超硬合金の性質を合金炭素量およびCr₃C₂添加量との関係で調べ、種々の知見を得た。以下得られた主な結果について考察する。まず、合金組織については(W, V, Cr) C複炭化物がH.C.合金程、またCr₃C₂添加量の多い合金程、多量に生じる理由を考える。はじめにFig.5(a,b)を見ると、結合相中のW, V固溶量はH.C.合金程減少する。即ち焼結後の固化過程でのW, Vの析出量は、H.C.合金の方がL.C.合金よりも多くなると思われる。他方、Fig.5においてCr固溶量を見ると、合金炭素量によらず8および5%Cr₃C₂添加合金でそれぞれ約5%および3%となり、結合相へのCr固溶量は8%Cr₃C₂添加合金の方が5%Cr₃C₂添加合金より多い。他方合金粒度はH.C.合金の方が大きい (Fig.1)。即ち結合相厚が大となる。以上の要因を考慮すると、H.C.合金の方が、また、8%Cr₃C₂添加合金の方が、晶出する(W, V, Cr) Cの量が多くなり、しかも粗大化し易いと考えられた。

次にHVおよびσ_mについては、Fig.6に関連して既に述べている通りであるが、そのうちσ_mに注目すると、(W, V, Cr) C複炭化物の偏析域が破壊の起源として作用するという事実が見出された。即ちCr₃C₂添加量が多く、かつH.C.合金である程上記の複炭化物の寸法 (または偏析域の寸法) が大となり、σ_mが低下することが明らかになったことは注目に値する。

耐食性を調べた結果は、HNO₃, HClのいずれに対してもL.C.合金で、Cr₃C₂添加量の多い場合程耐食性が優れたが、理由は記述の通り結合相中のW, Crなどの固溶量が増加するためと

思う。詳細は分らなかった。

最後に結論を述べる。工業的に有用なWC-VC-Cr₃C₂-Co合金は、とくに高硬度でかつ優れた耐食性を要する応用に対してはCr₃C₂添加量の多いL.C.合金が適し、とくに高強度を要する応用には、Cr₃C₂添加量をしかるべく抑えたL.C.合金とするのが望ましいことが分かった。

5 結 論

結合相中のVC添加量を2.5mass%一定とし、さらに結合相中のCr₃C₂添加量を5mass%および8mass%と変化させたWC-VC-Cr₃C₂-13mass%Co超微粒超硬合金を調製し、これら合金の性質に及ぼす合金炭素量の影響を検討し、以下の結果を得た。

- 1) 結合相中に固溶するCr量は添加Cr₃C₂量が多いほど多量となるが、合金炭素量によってはほとんど変化しなかった。しかし、WおよびVの結合相中固溶量は、Cr₃C₂添加量および合金炭素量が増加するほど減少した。
- 2) 硬さ(HV)はCr₃C₂添加量が多くかつ低炭素合金程上昇した。
- 3) 抗折力はη相を生じない低炭素合金が優れ、Cr₃C₂添加量については5mass%Cr₃C₂添加合金の方が8mass%Cr₃C₂よりも優れ、前者の合金強度は約5.0 GPaにも達した。中～高炭素合金では高炭素合金ほど、またCr₃C₂添加量の多い合金ほど寸法が大きい(W, V, Cr) C複炭化物相を生じ、これら複炭化物の偏析領域が破壊の起源となるために低強度となることが分かった。
- 4) 10mass%硝酸および塩酸水溶液に対する耐食性は低炭素で、Cr₃C₂添加量の多い合金ほど優れた。
- 5) 以上により、VC, Cr₃C₂添加の実用合金(VC添加量一定)では、硬さ、抗折力、耐食性などの関係でCr₃C₂添加量および合金炭素量を適切にする必要のあることが明らかになった。

文 献

- 1) 寺田 修, 池 浩之, 鈴木 寿: "ボールミル粉碎の炭化物粉末を原料として用いた超微粒超硬合金の性質", 粉体および粉末冶金, 41(1994)709-713.
- 2) 浅田信昭, 五十嵐廉, 土井良彦: "各種炭化物を添加した微粒超硬合金の高温硬度", 粉体および粉末冶金, 41(1994)871-876.
- 3) R.L.Fullman: "Measurement of Particle Size in Opaque Bodies", J .Metals, 5(1953)447-452.
- 4) A.Bock, W.D.Schubert and B.Lux: "Inhibition of Grain Growth on Submicron Cemented Carbides", Powder Metallurgy International, 24(1992)20-26.
- 5) 林 宏爾, 福家康矩, 鈴木 寿: "WC-Co 合金の粒度に及ぼす他炭化物添加の影響", 粉体および粉末冶金, 19(1972)67-71.
- 6) 鈴木 寿, 林 宏爾, 山本孝春, 中條宣義: "WC-10%Ni 超硬合金の性質と結合相組成との関係", 粉体および粉末冶金, 13(1966)290-295.