研 究

WC-Co 超合金の性質に及ぼす WC 粉末の炭化温度の影響

斎藤 実^{☆1}, 伊藤 博郎^{☆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}東京大学名誉教授

Some Properties of WC-10mass%Co Cemented Carbide Affected by Carbonizing Temperature of Tungsten Carbide Powders.

Minoru Saito^{☆1}, Hiroo Ito^{☆1} and Hisashi Suzuki^{☆2}^{☆1}Technical Development Div., Fuji Die Co., Ltd., 36-1 Hirasawa, Hadano 257-0015. ^{☆2}Professor Emeritus, University of Tokyo.

Received December 4, 1998

SYNOPSIS

Some properties of WC-Co alloy as well as those of WC powder were studied relating to the carbonizing temperature of starting WC powder having the same grain size ($2.5\mu\text{m}$). The WC powder carbonized at low temperature (L-WC) appeared to be pulverized more easily, compared with the powder carbonized at high temperature (H-WC). In other words, sintered alloys prepared by using L-WC showed often the micro-structure containing coarse WC grains which anomaly grew, suggesting that H-WC was more stable than L-WC. However, the H-WC seemed to be not necessarily advantageous, considering that the above result was changeable according to manufacturing history of the alloy.

KEY WORDS

WC-Co alloy, WC powder, Cemented carbide, Carbonizing temperature

1 緒 言

WC 粉末は、超合金の主原料であるため国内および国外各社で多量に製造されている。しかし、同一粒度の WC 粉末でも、同一の粉末性質を示すとは限らず¹⁾、また同一粒度の WC 粉末を用いても得られる WC-Co 合金の性質が必ずしも同一になるとは思われない。よって、ここでは炭化温度を異にする同一粒度の WC 粉末を対象にこれらの点を検討した。

2 試料および実験方法

試料として用いた市販の WC 粉末 (平均粒度, $2.5\mu\text{m}$; Sub-Sieve Sizer, フィッシャー社製 (空気透過法 (air permeability method) による値) は、国内 2 社 (A, B 社) の炭化温度を異にするそれぞれ 2 種の粉末、即ち計 4 種の粉末 (A_1, A_2 と B_1, B_2 ; A_1, B_1 は高温炭化粉, A_2, B_2 は低温炭化粉) とした。これら WC 粉末の不純物例とその含有量を Table 1 に示した。試料の WC 粉末は所定条件下のボールミルによって 10~50h の湿式粉碎を行い、まず、粉末の性質; 即ち粒度分布、粒度の変化を光顕・SEM による外観観察により検討し、さらに粒度累積曲線、粒度分布については、遠心沈降方式の粒度分布測定装置 (島津

製作所製) を用いて調べた。次に各種 WC 粉末を用いて得られた合金の組織および抗折力などの性質を WC-10mass%Co 合金を例に調べた。これには、(WC+Co) 混合粉を 50~120h の湿式ボールミル、乾燥、成形を経て、 $1400\sim 1450^\circ\text{C}$ で主として 1~3h 焼結し、その後 HIP 処理 ($1350^\circ\text{C}\times 1\text{h}$, 101MPa, Ar 雰囲気) した合金を用いた。ここで強度試験用試片は $4\times 8\times 25\text{mm}^3$ 寸法の JIS 試片とした。また使用した Co 粉末は $1.2\mu\text{m}$ の UM 社製とした。

3 実験結果

Fig.1 は A, B 2 社の高温および低温炭化の WC 粉末 (それぞれ A_1, B_1 ; A_2, B_2) について、粉碎時間との関係で SEM による粉末の外観 (寸法) 変化の例を示す。未粉碎状態では、製造会社が変わっても、また炭化温度が変わっても平均粒度に大差がなく、粉碎時間と共にそれらはほぼ同様に粉碎されているように見える。

Fig.2(a,b) には、Fig.1 の試料について粉碎時間との関係で、重量基準による粒度累積曲線と粒度分布を示した。これより、未粉碎の状態では、B 社の低温炭化粉にやや粗粒が多いが、そ

Table 1 Impurities in WC powders (A₁, A₂; B₁, B₂) commercially sold. Marks A and B indicate sorts of manufacturers. A₁ and B₁ powders were carbonized at high temperature; A₂ and B₂ powders, at low temperature.

sample	mass%								
	Fe	O	Al	Ca	Mg	Mn	Mo	Si	Sn
A ₁	0.020	0.04	0.0005	0.0006			0.010	0.0010	
A ₂	0.020						0.010		
B ₁	0.003	0.02	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.002	0.0005	0.0002
B ₂	0.002						0.001

Fig.1 An appearance of each WC powder as a function of ball-milling time.

の他は大差なく、累積値50%に当たる粒子径(中位径)は、平均粒子径にほぼ等しい約 $2.5\mu\text{m}$ を示している。粉碎過程での粒度累積曲線、粒度分布の変化は製造会社、炭化温度が変わってもほぼ同様であり、粉碎時間とともに微粒化する。なお50hの粉碎後は、製造会社によらず低温炭化粉は高温炭化粉より全体的に微粒粉末が多くなることが分かる。この点は、SEMによる粉末の外観観察では十分に分らなかった(Fig.1)

だけに、注目される結果である。なお粉碎時間と共に、50hの粉碎後には累積曲線の中位径は約 $0.3\sim 0.4\mu\text{m}$ (空気透過法による平均粒度は $0.5\sim 0.6\mu\text{m}$)までにも粉碎されている。

Fig.3は4種のWC粉末を用いて、組成を(WC+10mass%Co)とした混合粉を50h粉碎した時のWCの粒度累積曲線を示す。この時、混合粉中のCoは希HClを用いて溶解除去しているが、図によると各WC粉末の被粉碎特性はほとんど同様に

Fig.2(a,b) Grain size distribution curves of each WC powder as a function of ball-milling time.

Fig.3 Grain size distribution curves of WC in WC-10mass%Co mixture ball-milled for 50h. The Co metal was leached off from the mixture using HCl aqueous solution.

Fig.4(a,b) Microstructures of sintered WC-10mass%Co alloy as a function of sorts of WC powders and sintering conditions.

える。このことは、粉碎平衡の現象を考えれば、当然の結果かも知れない。

次に合金の性質を調べた。Fig.4(a,b)は、Fig.3の混合粉(50h 粉碎)を $1400^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ と $1450^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ の焼結を行った WC-10%Co 合金の光顕組織例を低倍で示す。両社の低温炭化の粉末は高温長時間の焼結により異常成長した粗粒WCを多数生じる(高温炭化粉の方が安定)ことが明瞭であり、この現象は、低温炭化粉の方が高温炭化粉より微粉碎されている(粗粒WCは僅かに残存、Fig.2)ことを裏書きする。

Fig.5は、A社の高温および低温炭化した2種のWC粉末(A₁, A₂)について、組成を(WC+10mass%Co)として120hと長時間

の粉碎を行った後、 $1400^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ の低温焼結を行った時の光顕組織例である。Fig.4(a)のA₁, A₂と比較すると、この場合は低温焼結を行っているにも拘わらず、炭化温度の高・低によらず粗粒WCを生じる。これは長時間粉碎により、両種粉末ともWCが上記の場合と同様、微粉碎されたためとしてよい。従って、安定と思われた高温炭化のWC粉末を用いた場合でも、著しく長時間の粉碎などを行うと、低温炭化の粉末を高温焼結した場合と同様、異常成長WCを生じることが分かる。

以下、高温炭化と低温炭化のWC粉末を更に詳しく調べた。原料WC粉末をアルコール中で沈降分離してより観察しやすい粗粒粉末(WC粒子のスケルトン約 $20 \sim 30\mu\text{m}$)を得、これを観察した結果例を、A社の粉末を例にFig.6に示す。これより

粗粒粉末は微粒子(一次粒子)が多数凝集した2次粒子(複粒子)となっていることが分かる。また、高温炭化のWC粗粒粉は低温炭化粉と比べると一次粒子同士の接着が顕著になっている。上記の傾向はB社のWC粉末についても同様であった。

Fig.7は、A社のWC粉末(A₁, A₂)について、組成を(WC+10mass%Co)として50hの粉碎を行い、 $1400^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ および $1450^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ の焼結後、HIP処理してミクロ・ポアを消滅させた試料について、抗折力を測定した結果例である。 $1400^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ と $1450^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ 焼結とを比べると $1400^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ の低温焼結合金は全体に高強度で、 $1450^{\circ}\text{C} \times 3\text{h}$ の高温長時間焼結合金はかなり低強度となる。これは、Fig.4を参照すると、低温焼結合金は、炭化温度によらず、粗粒WCをほとんど生じないが、高温焼結合金では粗粒WCを比較的多く生じた(低温炭化粉では特

Fig.5 Microstructures of sintered WC-10mass%Co alloy as a function of sorts of WC powders. Ball-milled for 120h, and subsequently sintered at 1400°C for 1h.

Fig.6 Microstructures of coarse agglomerate of WC powder contained in A₁ and A₂ powders.

Fig.7 An example of transverse-rupture strength of sintered WC-10mass%Co alloy, as a function of carbonizing temperature of WC powders and sintering temperature.

Fig.8(a~c) Microstructures of WC-10mass%Co alloy. The WC powder was beforehand ball-milled for indicated time, this WC powder was hand-mixed with Co powder, and then sintered at 1400°C for 60s.

に多い)ためと考えられる。抗折力破面を調べると、いずれの試料も一般に粗粒WCが破壊の起源となっていたが、しばしば、WCが偏析している領域(炭化時生じたWCスケルトンの位置に対応)も、破壊の起源となっていた。

4 考 察

市販の炭化温度を異にする国内2社(A, B)の粒度が $2.5\mu\text{m}$ のWC粉末を試料粉として用い、それら粉末の粉碎に伴う性質変化、即ち重量基準による粒度累積曲線、粒度分布などの変化、およびWC-10mass%Co合金を調製した時の合金の性質変化などを調べ、種々の知見を得た。

まずWC粉末の粉碎に伴う粒度累積曲線、粒度分布の変化を考える。試料WCのこれら性質の変化は、いずれの粉末もほぼ同様の傾向にあり、粉碎時間と共に微粒化することが確かめられた。さらに、この微粒化とWCの炭化温度との関係を見ると、低温炭化粉の方が高温炭化粉よりも粉碎されやすいことが粒度累積曲線の測定などによって分かった(Fig.2)。そしてこのことはSEMによる粉末の外観観察によってもよく分らなかったことであるので、興味ある結果と思われた。なお上記の現象は、炭化時に生じるWC粒子の凝集体(スケルトン)の強度に影響され、低温炭化時のスケルトンの方が低強度(Fig.6)であることに原因があると思われた。しかし前述の様に、粉碎時間と共に初期の中位径 $2.5\mu\text{m}$ が $0.3\sim 0.4\mu\text{m}$ 程度にまで粉碎されることを考慮すると、スケルトンの強度と関連づけることは妥当とは思われない。

そこで粉碎時間を50hまで変化させたWCを原料として、WC-10%Co合金を手混合・成形後に $1400^\circ\text{C}\times 60\text{s}$ の焼結を経て調製し、ほとんどWCが粒成長しないと思われる組織を調べた結果はFig.8(a~c)の通りとなった。これによると、入手状態の粉末では、スケルトンに起因するWCの偏析域(Co量が少ない)を生じるが、WC粒度は、スケルトンを構成していたWC粒度(Fig.6)にほぼよく対応する。次に合金組織と粉碎時間との関係は同図(b,c)の通りであり、粉碎時間と共にWC粒

子が確実に粉碎されていることが明らかである。ボールミル粉碎時の粉末に対するボールの量を少なくとも同様な傾向が見られた。即ち粉碎時間と共に、低温炭化粉程WC粒子が粉碎されるために、上記の様に、中位径が初期の約 $2.5\mu\text{m}$ から $0.35\mu\text{m}$ までも粉碎されることが分かった。ところでWCは室温で塑性変形する。故にこの点を考えると、何故に個々のWC粒子がこの様に脆性を示し、微粉碎されるのかの理由はよく分からなかった。今後検討したい。窪田ら⁷⁾はボールミル時のWC粉末の粉碎性は、WCの製造歴によって異なっているが、本研究で示した様な微粉碎の現象については述べられていない。

次にWC粉末の炭化温度による特性差を考えると、本研究結果から、所定の粉碎条件下で低温炭化粉は低温焼結用、他は高温焼結用としてよいのかも知れない。しかし焼結温度が普通の 1400°C 程度で、合金炭素量が普通ならば、WCの炭化温度をとくに変化させる必要はないであろう。現在、炭化温度を変化させたWC粉末が市販されている理由がよく分からなかった。

最後に抗折力の結果については、Fig.7にその例を示した通りである。高温炭化粉は焼結時に粗粒WCを生じ難いので一応は安定な粉末といえそうである。しかし優れた合金を得るには、一般に、粉碎条件や焼結条件などを適切にする必要があるので、粉末の優劣性は粉末の炭化温度には直接関係しないと思われる。

本研究では粉末の不純物と性質との関係に関して特に述べなかったが、この点は後日検討の予定である。

5 結 論

市販の国産WC粉末($2.5\mu\text{m}$, 高温炭化と低温炭化の2種)の粉碎特性、それら粉末を用いて得られたWC-10mass%Co合金の組織、抗折力などを検討し、以下の諸結果を得た。

(1) WC粉末は、高温炭化粉よりも低温炭化粉の方が粉碎され易かった。そしてその程度はSEMによる外観観察よりも、

粒度分布測定による方が明瞭に分かる。

- (2) 低温炭化粉の方が粉碎され易いのは、炭化時のWCスケルトンの強度などによるのではなく、WC粒子の脆性に関係していると思われた。しかし定量的には、その理由は検討の余地がある。
- (3) 低温炭化粉を用いて合金を調製すると、焼結温度が高い場合は、WCの異常成長粒を生じ易くなる。高温炭化粉の場合でも粉碎条件などに依存して同様となる。

- (4) 高強度の合金を得ようとする場合は、適切な製造条件下で優れた組織の合金を調製することが必要となるので、WCの炭化温度には直接関係しないと思われた。

文 献

- 1) 窪田治夫, 原 昭夫, 三宅雅也: "超硬合金の湿式ボールミル時におけるWC粉末の粒度変化について", 粉体および粉末冶金, 18(1971)125-131.