アーカイブ 8

超硬合金の問題点 –主に WC-Co 系について–

深津　保

粉体および粉末冶金 **4** (1956) 74–87.

「超硬合金の問題点 –主に WC-Co 系について–」に寄せて

タンガロイ株式会社
高橋　俊行

今回のアーカイブ記事は，2013 年にお亡くなりになった，元東芝タンガロイ（現タンガロイ）常務の深津保さんが，京都大学金相学研究室の研究生時代に執筆されたものである．当時は，切削工具用途の超硬合金が，その用途別（被削材分類）に種々開発され始めた時期にあたる．現在のようなセラミックスコーティングによる性能改善ではなく，複炭化物添加や，粒度調整による最適化が行われ，本書には良質な超硬合金を得るための課題が述べられている．具体的には，WC 粉末の粒度や炭素量の調整，WC-Co の機械的特性への影響因子，焼結機構と状態図との関係，結合相の機械的特性への影響などが，実務者の観点で書かれている．多くの引用文献が記載され，恐らくは，ご自身が研究を進めるにあたり，試作，評価に際し，参考にされていたと思われる．超硬合金は，原料粉末から焼結に至るまでに多くの影響因子があり，それを理解する上で非常に参考になると思われ，粉末冶金あるいは超硬合金の技術者，研究者には是非一読していただきたいと思う．

J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 66 (2019) 494-507
https://doi.org/10.2497/jjspm.66.494
©2019 Japan Society of Powder and Powder Metallurgy

綜　報

超硬合金の問題点

── 主にWC-Co系に就いて ──

深津　保*

1. 緒　言

超硬合金の歴史は古くその始めは19世紀の終りに逆上る。その発展過程は切削工具として実用化された WC-Co 系合金の歴史に見る事が出来るが主に実用的立場から研究がなされて居り，物性論の対象としてはあまりにも複雑なため基礎的問題は未開拓の点が多い。実用的な面からも超硬合金の改良には基礎的な研究の必要性が痛感せられる。

それではどの様な所に問題があるか。私なりに一応まとめて見た。

超硬合金に就いては古くは Hoyt (1930)[1] 又最近では Ammann 及 Hinnüber (1951)[1] (之はドイツの超硬について) 及窪田[2]，或は佐藤[3] の綜合的な報告がある。

2. タングステンカーバイド

1) 製　法

タングステンカーバイド (WC) の生成に於ける問題をその発展過程をたどつて見るならば，第4，5及6属の炭化物，珪化物，硼化物等の謂所超硬物質に関する Moissan (1893)[4] の研究に始まる。当初はWO_3或はW と炭素粉末或はカルシュームカーバイドの混合物をアーク熔解或はタンマン炉で熔解する方法がとられていた。この方法では結合炭素量が少く純粋な WC が得難いため，炭素量を増す研究が進められた。WO_3, Fe 及び炭素粉を同時に熔解したものから WC を分解する方法で WC に相当する 93.5%W, 6.1%C の合金を得ている。反応促進剤としての Fe の作用に注目したものであろう。この研究は同時に複炭化物 Fe_3W_3C, Ni_3W_3C, Co_3W_3C に就いての知識を与え更に現在その重要性が増々大きくなつた TiC-WC 系等複炭化物にも関係している。

之等とは全く別途に白熱電燈のフィラメントの研究に関係して，タングステン線を CO 或は CH_4 ガスで炭化する，謂所気相炭化法が研究された。之は実用性もあつたため Becker[6] 等を始め数多くの研究が行はれて W-C 系の状態図，炭化の機構或は WC, W_2C の結晶構造とか W_2C の $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移[7] 等の基礎的性質が明らかにされた。勿論ガスと金属との平衡条件もかなり詳しく研究された。もう一つの興味ある結果は単結晶体の W 線よりも多結晶体の方が炭化速度が速いという[8]，粒度及び結晶構造えの注目である。

現在一般的に行はれているタングステン粉末とカーボン粉末から出発する固相反応法は始め Friederich[9] 等により行はれた。Wの外 Ti, V, Cr, Zr, Mo, Ta 等10種の炭化物が金属粉或は酸化物を原料として作られ，その融点等が測定された。がやはり炭素量の少い事が問題であつた。

炭化の場合

$$2W+C \rightleftarrows W_2C,\quad W+C \rightleftarrows WC$$

いずれになるかは反応の条件に依る所が大きく，或程度の炭素の分圧が必要であるとして次に炉の種類即ち反応雰囲気の検討が行はれた[6]。

固相反応法により，炭素量も充分入つた炭化物を作るまでに発達したけれども未反応のまゝ残る遊離炭素については解決されなかつた。遊離炭素は後述する如く焼結体の性質に悪影響を与えるものであり，超硬合金の改良にはぜひ解決されなければならない問題である。最近ドイ

*京大理学部化学全相

ツに於てはこの点を特に重要視して，遊離炭素量は0.05%以下におさえる様努力されていると聞く。現在普通に使用されている WC は全炭素量は 6.1～6.15%又遊離炭素量は 0.05～0.1%である。

其後炭素分析或はX線分析等の測定技術の発達によつて以上見て来た色々な問題は逐次解決されて純度の高い炭化物が得られている。

2）構造と性質

タングステンカーバイドの二種 W_2C と WC の構造及性質を第1表に示した。

第1表 WC 及び W_2C の性質

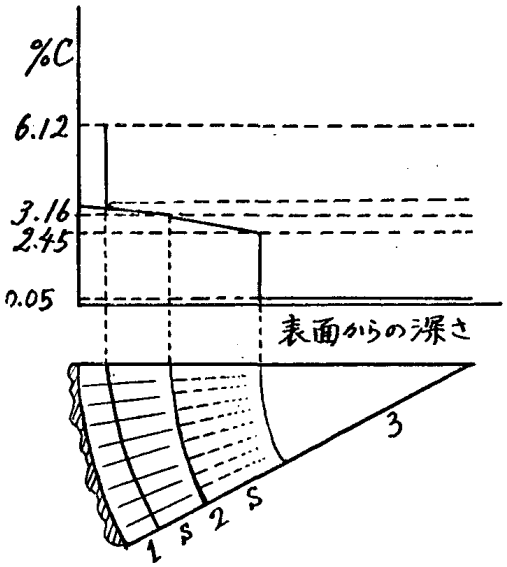
	WC (6.13%)	W_2C (3.16%)
化学的	耐酸性; HNO_3—HF (1:4), 常温で不蝕, 600～800°Cで可蝕; 塩素, 400°Cまで安定; 空気中加熱, 酸化し WO_3.	酸, 比較的反応; HNO_3, 可溶（ホット）; HNO_3—HF, 可溶（常温）; 塩素, 200°Cで反応 WCl_6 とCに分解; 空気中加熱, WO_3.
結晶型	六方格子. a=2,900A c=2,831Å	α W_2C 六方格子 a=2.98Å, C=4.71Å. β WC_2面心立方格子 a=4.16Å α→β 転位, 2400°C
密度	15.5～15.7 g/cm³（測定） 15.77 〃（X線）	α W_2C 17.2 g/cm₃（測定） 17.34 〃（X線）
硬度	Mohs +9 RockwellA 94(WC—Coから計算)ミクロ硬度 2400～2500kg/mm² Knoop. 1,307k g/mm²	Mohs +9 ミクロ 3000 kg/mm²
抗張力	5000 p.s.i.	
弾性率	72,200 kg/mm²	42,800 kg/mm²
抗折力	80,000 p.s.i. (15.0g/cm³) 76,000 〃 (15,5g/cm³)	
融点	2600～2800°C	2700～2900°C
熱膨張係数	a—軸 5.2×10^{-6} c—軸 7.3×10^{-6}	a—軸 1.2×10^{-6} c—軸 11.4×10^{-6}
帯磁率	$+0.05\times10^{-6}$	
電気抵抗	純Wの 40% 53μΩcm（常温） 260μΩcm（融点）	純Wの 7% 80μΩcm(常温) 125μΩcm (2000°C)

タングステンカーバイドの結晶構造に就いては既に Westgren[10] 等及び Hägg[11] により明らかにされているが最近更に Pfau[12] 等により，WC 単結晶粒と結晶型が対応づけられ，格子の W 及び C 原子の位置も確認された。

最近磁性の分野に於いて NiAs 型結晶の構造が問題にされているが WC 型と NiAs 型は非常に似かよつたものであり，NiAs 型から WC型にはイオン半径のわずかな差で容易に転移出来るものである[13]。この様な WC 型或は TiC 等に見られる NaCl 型の遷移金属一非金属元素の結合が何故高い融点，大きい硬度或は金属的電気伝導度を示すかという事は古くから興味の対象であつた。遷移金属一非金属元素の結合に就いては Hägg のイオン半径による定性的な説明を出なかつたが最近 Rundle[14] により Pauling の“ハーフボンド”を用いた共鳴構造の考えがとり入れられて，NaCl 型の安定性が説明された。しかしながら未だ不明な点が多く，最近磁性の分野から研究されている遷移金属一非金属の結合状態についての結果[15]に学ぶ所が多い。

3）炭化の機構

タングステン粉末の表面に達した炭素は表面



第 1 図 炭化の層状構造
1; WC 2; W_2C 3; W
S; W_2C-C 固溶体

拡散により粉末表面全体に行きわたる。次いで炭素原子は粒子内部に拡散して表面より炭素濃度の勾配が生ずる。その濃度勾配は粒芯に向つて連続的に減少しているのではなく第1図に示した様な変化を示し，グラファイト層，WC層，W_2C層次いで粒芯は W 或は W と C との固溶体となつている[16]。反応の進行と共にこの層状構造は次第に中心部に浸透し遂には全体が WC（C＝6.12%）となる。

その反応速度を決定する因子は第一に炭化の初期過程即ち表面拡散の所では粒子の表面状態が影響する。例えば吸着ガス或は酸化物によつてもかなり異る[17]。気相炭化でも粒表面で

炭化水素⇄H_2＋C

の解離反応に影響するであろう。即ち表面に遊離炭素を作り C 原子の拡散を阻止する。第二に固相反応では先に述べた如く炭素の表面拡散によるとされているが水素中と真空中の反応速度を比較する時前者の方が速いのは固相応にも気相を通じた炭化即ち

炭素＋H_2→炭化水素→H_2＋炭素（粒表面）

が起つていると考えられる[17]。即ち雰囲気の影響である。第3は不純物の存在が結合炭素量に大きく影響する事である。純度の高い W 粉末が得られる様になつて WC 系超硬合金の性質は著しく改良された。

WC生成の過程は可逆的[16]

W＋C⇄WC（或は W_2C＋C）

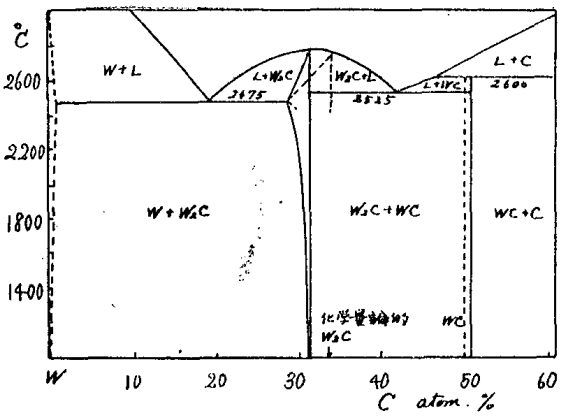
であるため高純度な WC を得るには適当な雰囲気と同時に粒度に対応した反応時間と温度を決定しなければならない。換言すれば比表面積は反応の初期過程を又粒の直径は粒芯までの炭素の拡散を決定する。

Pirani等[17] によれば炭素の拡散は丁度水の表面に氷が出来る場合の熱伝導と同等に扱えるものであり，その拡散のエネルギーは 59Kcal/gr である。

4） 状態図

W-C 系状態図を第2図に示した。

状態図からわかる如く W_2C 相は狭いけれども C の固溶範囲がある。W への炭素の固溶度は



第 2 図 W-C 系状態図

0.05% 以下であり，先に述べた炭化の層状構造はこの状態図とよく一致する。状態図から W_2C の自由エネルギーは WC よりも低い事が知られるが之は高純な WC の生成には一層厄介な事である。

W_2C, WC 或は又 W が共存する場合，之らの結晶構造は夫々皆異るため結晶構造的にかなり歪んだ状態に置かれると考えられる。この様な粒子が超硬合金の原料とされる場合どの様な挙動を示すかは興味ある点である。

5） 粒度及炭素量の調節

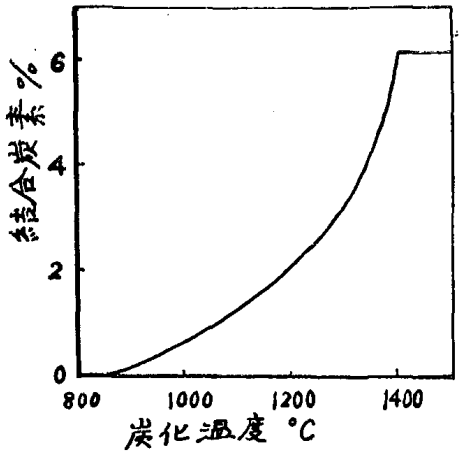
WC の粒度は WC-Co 合金の機械的性質を大きく左右するものであり，超硬合金の改良には特に重要な問題として研究されている。測定法，製造法の発達に伴い，この問題は一段一段解決されて来た。例えば Widia のH1種がそれである。各製造会社独自の方法がとられ従つてその研究内容も秘密の点が多く明確には言は

第2表 WC 炭素量と混合炭素量の関係
（タンマン炉，H_2 中，1400°C.）

混合炭素量 %	WC 粉末 全炭素 %	WC 粉末 結合炭素 %	WC 粉末 遊離炭素 %
5.21	5.57	5.57	—
5.50	5.94	5.94	—
5.66	6.12	6.12	—
6.10	6.14	6.11	—
6.28	6.17	6.11	0.06
6.35	6.29	5.15	0.14
6.45	6.35	6.12	0.23
6.55	6.43	6.14	0.29
6.63	6.50	6.15	0.35
6.72	6.58	6.10	0.48

れない。粒度は炭化条件に依るばかりでなく，原料タングステン粉末にも依り，結局W鉱石の還元条件にまで逆上る問題である。

炭素量は始めの炭素の混合量により大体調節出来る。第2表に Krainer[18] 等の結果を又第3図は炭化温度による結合炭素量[19]をあげたが



第3図 WCの結合炭素量と炭火温度の関係

タングステン粉末の粒度，表面状態，或は炭化条件特に雰囲気（H_2 中の水分）により非常に変るものであつて常に注意が払われている。

6）雰囲気の影響

一般に炭化はグラファイト管に入れて行はれるため水素と壁及び炭素粉末との反応により生ずる炭化水素との平衡を考慮しなければならない。そこで反応装置をどう選ぶかが重要な問題となつて来るのである。

$$W + \text{炭化水素} \rightleftarrows WC + 2H_2$$

$$2W + \text{炭化水素} \rightleftarrows W_2C + 2H_2$$

のいずれになるかは結局フリーエネルギー変化の大きさにより律せられる反応であり，これにあずかるフリーエネルギー変化さえわかれば容易に解決されるはずであるが，反応の機構自身が明らかでないため実際には容易でない。

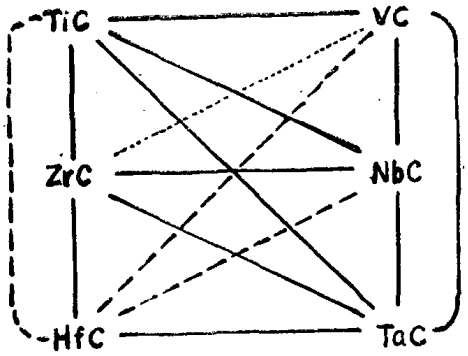
今チタンカーバイド[20]の場合を例にとつて見ると一般に TiC は TiO_2 と炭素から $TiO_2 + 3C \rightarrow TiC + 2CO$ によつて作られるが化学量論的に50原子%まで C が入つたものが出来難い。しかも TiO が TiC と結晶構造も同型で格子常数も非常に近く，完全溶解度をもつため高純度の TiC を得る事が一層困難であつた。之について今迄は Ti の面心立方格子の空隙を炭素原子が全部占有せず空孔や酸素原子が占め，それ等が殆んど熱平衡を保つて存在すると考えられていた。従つて完全な TiC に達する速度は非常に遅いため 50原子%C をもつた TiC は出来ないとさえ信じられていた。所が最近 Hüttig[21] 或は Meerson[22] は TiO_2 と C の反応機構を検討した結果，雰囲気を CO に選び圧力を 1～10mmHg に選ぶ事により殆んど化学量論的に炭素が入つた TiC を作る事に成功している。

3. 複炭化物（TiC-WC）

4，5及6属のカーバイドの二つ或は三つが組合された複炭化物が最近実用的立場から単独カーバイド合金に代りつつある。かつて1920年代WCに W, Mo, Fe, Ni, Cr 或は Ti 等の遷移金属元素を添加して性質を改良する試みが払はれているが P. Schwarzkopf らにより炭化物固溶体の有用性が指適されて以来，その研究は非常に盛んとなつた。S級（WC-TiC-Co）或はTT級（WC-TiC-TaC-Co）はその代表的なものである。

1）固溶度

二元炭化物系の相互溶解度に就いては比較的詳しく研究されている。第4図[23]は NaCl 型の構造をもつ炭化物の相互の溶解性を示し，実線で結ばれたものは完全溶解を示すが点線の間（VC-ZrC）では限界がある。Nowotny 及

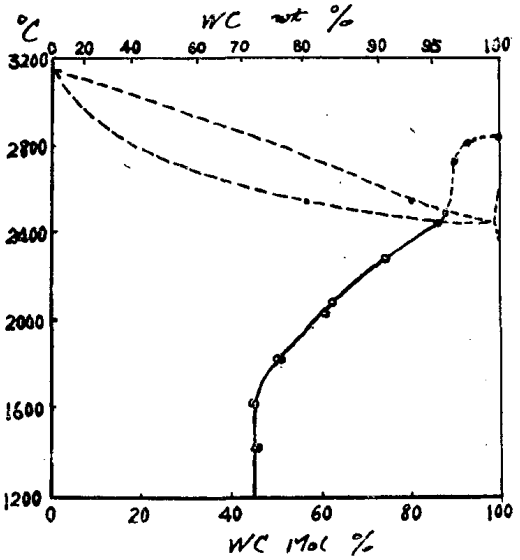


第4図 NaCl 型炭化物の相互溶解性
実線 完全溶解
破線 限界のある溶解
点線 不明

Kiffer 等[24]に依れば完全溶解性を示すものは金属原子の半径の差が小さいものであり，之等に比較して VC-ZrC 系ではその差が大きいため溶解度に限界が生ずる。従つて炭化物の相互溶解に於ても Hume-Rothery の原子半径の理論が適応されると言つている。これらの場合格子常数は Vegard の法則に従うが WC-TiC 或は WC-TaC という様な結晶構造が違う組合せでは事情は異る。この場合は4及5属の炭化物は6属炭化物に対して溶媒となり，例えばTiC 中に WC は固溶するけれども WC 中えの TiC の溶解度は殆んど零である。[25]

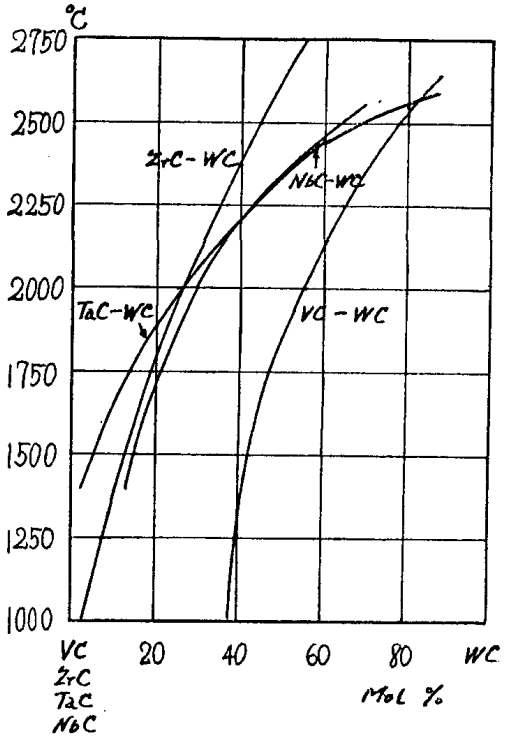
2）TiC-WC

TiC-WC 系複炭化物は後に述べる如く S級と呼ばれる WC-TiC-Co 合金として実用的な面からも多くの研究がなされている。第5図に Metcalfe[25] による WC-TiC 凝二元系を示した。溶解度の決定は WC の固溶による TiC 結晶の格子常数の変化から行はれ，常温で



第 5 図　WC-TiC 系状態図

大体70%とされているがその値は報告者によりかなり異つている。之は先にも述べた如く完全な TiC が出来難い所に原因して居り TiO 或は TiN の固溶によつても格子常数は減少するため試料の生成条件によつてかなり異るのである。



第6図　VC, ZrC, TaC 及 NbC 中へのWC の固溶度

TiO の溶解度は WC-TiC 固溶体の結合炭素量を下げ，TiC 量の多い程この偏差が大きい[26]（第3表）実用的立場からも炭素量の不足

第3表　WC-TiC 合金の炭素量と TiC 量との関係

混合量% TiC	混合量% WC	炭素量 全炭素量 %	炭素量 結合炭素量 %	不足炭素量 原子%
5	95	7.20	6.71	0.96
25	75	9.24	9.24	3.10
50	50	12.40	12.40	3.70
60	40	13.40	12.53	9.88
75	25	15.55	14.65	7.92
85	15	16.65	16.65	4.98
95	5	17.46	16.10	11.20

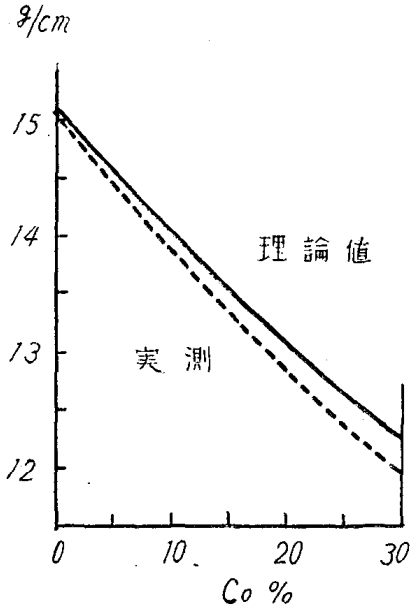
は固溶体の耐蝕耐熱性を悪くするため，解決せねばならない重要な点である。

WC と他の炭化物との固溶体について簡単に溶解度曲線のみを第6図に示して置く。

4. WC-Co 合金の構造と性質

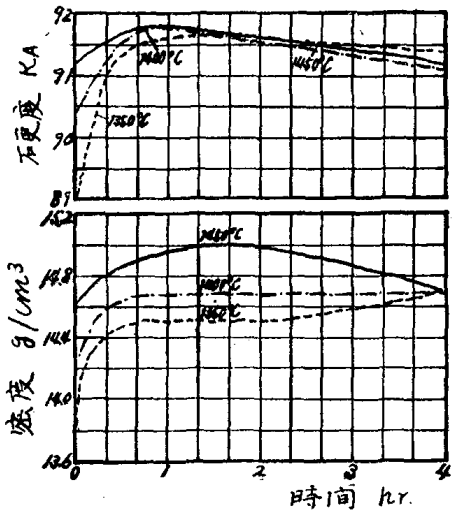
1）密　度

焼結体の見かけ密度は Co 量によつて異るけれども理論値より 3～5% 小さいのが普通であ



第7図 Co 量による WC-Co 合金の密度変化

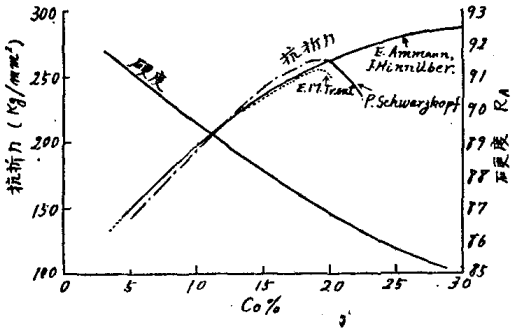
る[27]（第7図）。その原因は酸化物或は遊離炭素の影響もあるが又空隙の存在も大きく効いている[28]。従つて密度は焼結の条件によりかなり変化する（第8図）。又ボールミル過程中に入る不純物（主に Fe）によつても 0.1～0.2% も変化すると言われる。



第8図 WC-Co（6.25%）合金の密度及硬度の焼結条件による変化

2）硬 度

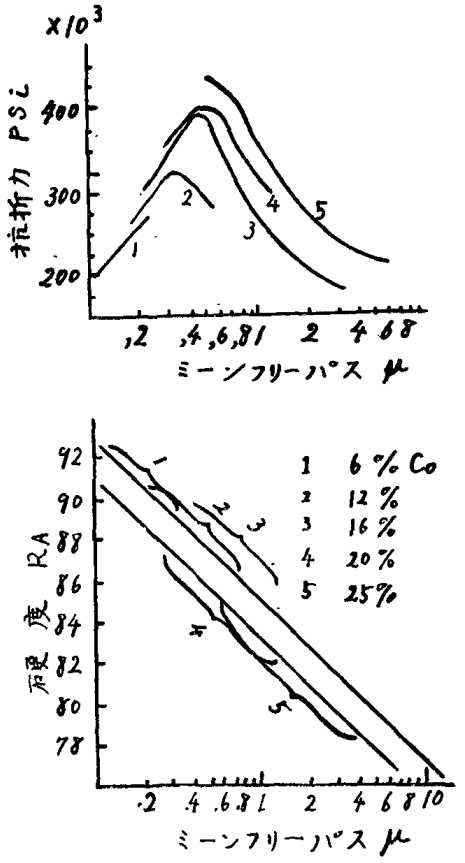
Co量及粒子の大きさにより大体決定される。Co 量の増加又粒径の増大と共に硬度は直線的に低くなる（第9図及第10図）



第9図 Co 量と抗折力及硬度との関係

3）抗折力

同様に Co 量及粒度により一応は決定される（第9図及第10図）。Co 量に対しては第9図に示す如く Co 量の増加と共に漸次強くなり，一定の Co 量の所で最大となり，それ以上増せば再び減少する。これは勿論焼結体の粒径が



第10図 ミーンフリーパスによる抗折力及硬度の変化

一定の場合であり，粒径が異れば変るのは当然で[29]，Co 量が一定（12～25%Co）の時，抗折力は粒度に対して最大値のある曲線を描き，約 3μ の所で最大となりその両側ではかなり顕著に減少する。しかし Co 量が少い範囲（6% Co）では粒度と共に大体直線的に上昇する。

以上焼結超硬合金の機械的強度をバインダー量と超硬粒子の大きさとに対応づけて見たけれども焼結体の構造は超硬粒子とそれを取り囲むバインダーの網目から成る所に注目して，バインダーと超硬粒子の結合状態と密接な変数を選んで機械的強度との関係を見る事が必要である。この意味で Gurland[29] の用いたミーンフリーパス（超硬粒子間の平均距離）はより適切に思はれる。実際抗折力は焼結温度によつて第18図[28] の如く変化して居り又同一 Co 量でも焼結の条件によりバインダー層の厚さは異る。第10図は抗折力及硬度をミーンフリーパスで表したものである。抗折力は 0.3～0.6μ の非常に狭い範囲に最大値をもち之からずれると急速に減少している。之はバインダーの役割を議論する場合興味ある結果である。一方硬度は指数函数的に減少している。Unckel[30] に依れば焼結体の強度はミーンフリーパスに対して指数函数的に減少する。

3） 測定方法

上の如き組成と機械的強度との関係は常に生ずるというような一般的なものでなく，例えば第9図の Hinnüber 等の結果の如く最大値を示さないものもある。之は後述する如く，焼結の過程が熱平衡の下に進まない所に原因がある。η 相或は遊離炭素の発生，β 相中の WC（及C）の固溶度及びバインダー相の残留歪等は熱処理条件の僅かな差で変化する。これ等の変化をとらえる方法として，磁性（飽和磁化の強さ，Curie 温度，及抗磁力）の測定，電気抵抗或はX線及電子廻折法があげられる。既に磁気的方法は製品管理に応用されて，η 層（飽和磁化から）或は残留歪（抗磁力から）の検出が試みられているが実用的とまではいつていない。筆者等[31] はバインダー相の構造に注目して，熱処理条件，Co 量及添加炭化物（元素）による飽和磁化及 Curie 温度の変化を測定した。Torkar[39] 等は Ni-Cu 系焼結体の飽和磁化—温度曲線の形と焼結条件との関係或は飽和磁化と空隙の関係を調べているが之等の研究は超硬にも有力なものである。

4） 粒成長

粒子の大きさが焼結体の機械的強度に大きく影響する事は上述の結果からも十充理解出来る。それではこの粒度を決定する因子は何であろうか，先づ原料粉末については

i）その粒度　ii）バインダーの量　iii）炭化物の炭素量　iv）粉末の凝集状態　v）酸化物及び不純物

更に

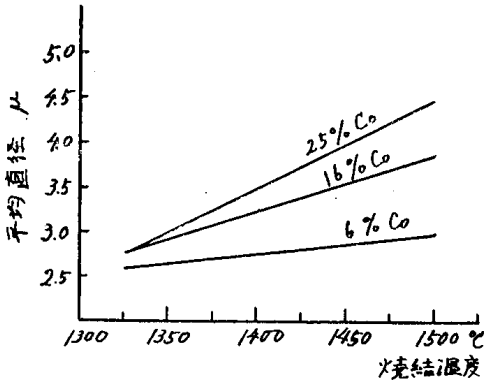
vi）焼結時の温度及時間　vii）雰囲気

等があげられる。之等の研究は現場管理上常に注意が払はれているけれども系統的な研究は殆んどなされていない。以下，最近 Gurland[33] によりなされた結果を中心にして述べる。

第4表は原料 WC 粉末の粒度と焼結体の粒度を比較したものであり，平均粒度では一定の関係は見出されないが粒度分布に明瞭な変化が窺れる。第11図は Co 量と粒成長の関係であ

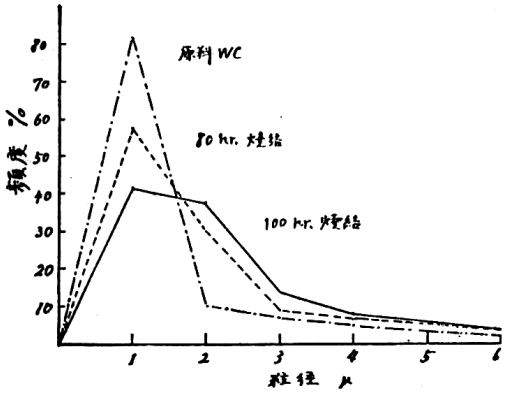
第4表　WC 粉末の粒度と焼結体の粒度
（16%Co，H_2 中，1400°C，1時間）

WC 平均粒度 μ	焼結体の粒度 粒度分% 0.1μ	1.3μ	3.10μ	布平均粒度 μ
2.5	42	49	9	2.4
2.4	44	47	9	2.7
2.4	30	54	16	3.3
2.5	31	54	15	3.1

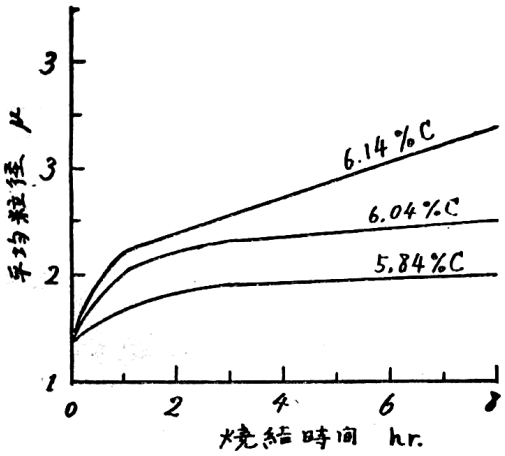


第11図　焼結中の粒成長と Co 量

る。之等は焼結時の粒成長の機構を考察する上に重要な指針を与える。即ち粒成長は焼結時に生ずる融体に小粒子は溶解し，冷却の時残つている WC 核上に折出するため大粒子が小粒子を融合して成長すると解される。又融体により，WC 粒子の移動と結合が容易となつて成長を起すと考えられる。従つて Co 量の多い程融体の量も多く生じ WC 粒子の成長は容易となるが第11図はその様子を明瞭に示している。小粒子を融合しながら粒度分布は大粒子側に移動する過程も 第12図 によく現れている。

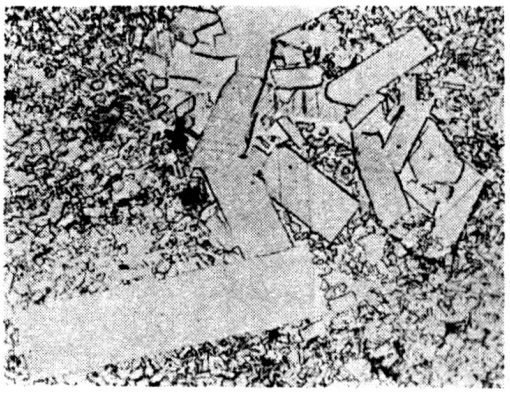


第12図 焼結時間による粒径の変化
(1400°C 焼結)



第13図 炭素量の差による粒成長の変化

第13図は原料粉末の全炭素量による成長速度の違いを示している。この結果は上述した粒成長の機構から見るならば WC-Co 間の反応，殊に焼結温度での溶解度の差によるとも解される。



第14図 94%WC-6%Co 合金に発生した異常 WC 粒子と B 相の湖

ボールミルによる変化は第14図の様な異常粒子を生じ，Co の湖を作る事がある。之は混合の不均一にも依るが粉末の塑性変形に依るとも考えられる[34]。Wymann[34] に依ればこの異常粒子は化学分析からやはり WC であると言つているが筆者等のX線廻折の結果からは WC W_2C 或は W_3Co_3C 以外の何か未知なものと考えられる。

最後に焼結時の雰囲気について見ると，炭化雰囲気では全炭素量は増加し，粒度は原料粉末で 2.5μ のものが 3.9μ となつているのに対し，脱炭雰囲気では全炭素量は減少し，粒度は 2.8μ で，僅かに成長しているにすぎない。実際問題としては水素ガス中の水蒸気が影響すると考えられる。

Boosz[35] は超硬合金とガスの反応を色々仮定してそのフリエネルギーを計算しているが今後実験との対応が必要である。

5） 異種炭化物の影響

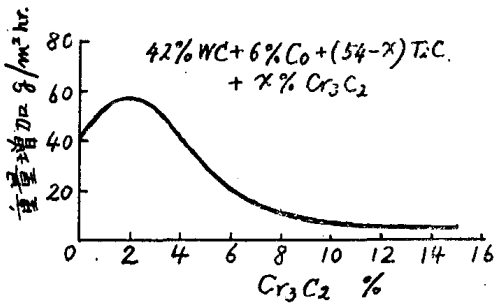
かつて WC を実用化した当初はバインダーなしで熔融するか或は非常な高温で焼結する方法がとられていた。之では勿論ち密なものは得難く，機械的強度も十分出ないので焼結温度を下げることとち密な焼結体を作る事が必要であつた。そこで試みられたのが異種金属（或は異種炭化物）の添加である。之がバインダーの発見となり，複炭化物の始まりとなつたのである。

粒度調節による硬度の改良に注目されるや

(1929)，Cr_3C_2 の添加が試みられた（1930)。現在市売のG1種がそれである。

従来，異種炭化物は粒成長の抑制剤としてのみ注目されていたが，最近 Cr, Mo を逆に粒成長の促進剤として使用し，(20～45μ) 機械的性質の改良を計つた事（1953）は超硬合金の歴史上一つのエポックとなろう。

Cr_3C_2の添加は硬度の改良と共に耐酸化性にも影響する（第15図)。筆者等は Cr_3C_2 が TiC, TaC に比較して焼結体の Curie 温度を著しく下げる事を知つた。之は Cr_3C_2 が他の炭化物に比較して Co と合金相を作り易いためと

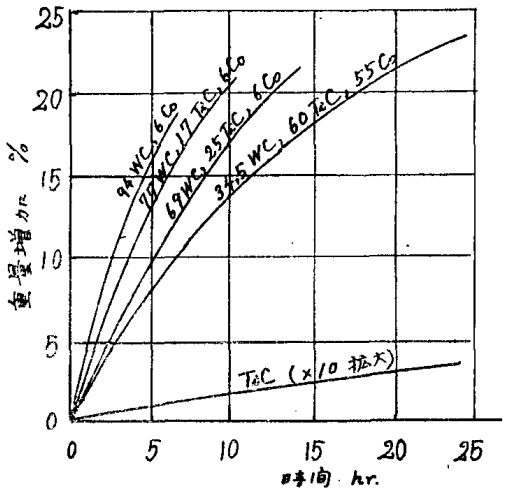


第15図　WC-Tic-Co 合金の空気中酸化（1000°C）に及ぼす Cr_3C_2 の影響

解釈している。後述する如く Co-Cr 合金バインダーが使用され始めた現在この結果は一つの指針になると考えている。この様な立場からS級（TiC-WC-Co系）或は TT 級（TiC-TaC-WC-Co）等を研究する事は有意義であろう。

6）WC-TiC-Co 系（S級）

高温強度，耐酸化性に優れている事が特徴である。第16図には耐酸化性を TiC-Co 合金と比較して示した。TiC 量と共に耐酸化性はよくなつている。この理由はち密な TiO 被膜に依るものと考えられ，之は高温強度をも強くすると言われている。又この理由を Metcalfe[37] はX線廻折の結果から次の如く説明している。TiO の結晶構造は TiC 及 TiC-WC 固溶体と同形の NaCl 型で格子常数（或は Ti-Ti 間の距離）は殆んど同じである。そのため TiO の生成は母体の TiC 或は TiC-WC 格子のTi の位置を殆んど変えなくとも O原子だけ



第図16　WC-Tic-Co 合金の空気中酸化（900°C）速度

の拡散で行はれる。従つて TiO 被膜は母体との結合も強く，ち密であり酸化の進行を防ぎ高温強度をあげる。

酸化被膜の影響は Ni-Cr 合金[38] について優れた研究があるが最近超硬に就いても行はれている[39]。筆者等[40]は Cr_3C_2-Ni（CR合金）の耐酸化性が比較的低温では方位化した Cr_2O_3 結晶の被膜が，又大体 800°C 以上では Cr_2O_3 及び $NiO \cdot Cr_2O_3$ スピネル酸化物が役割をはたしている事を認めた。

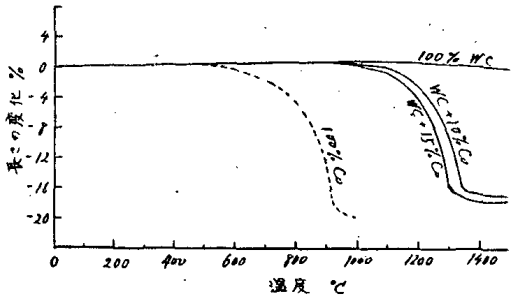
5．焼結の機構

以上焼結体の性質と構造の関係に於いて見て来たがその中熱処理条件或は雰囲気がしばしば問題となつた。吾々はもう一度これらの点を状態図の知識の上に立つて検討して見よう。

1）焼結の機構

Gurland と Norton[41] は特殊な熱膨脹計を用いて，焼結に伴う圧粉体の収縮率から WC-Co の焼結機構を観察している（第17図)。800°C で既に収縮が起り始めて，1300～1350°C で最も急激となり，これ以上では再び非常にゆるやかとなつている。第一段の収縮は純 Co の焼結（800°C）に対応したものであり，第二段の収縮は WC-Co の共晶反応による液相の発生（1275°C～1300°C）に対応したもので，この時液相の表面張力により WC 粒子は互に引寄せられて再配列を行いそのため空隙が消滅して急

激な収縮となる。



第17図　焼結曲線（一定速度の温度上昇）

液相に溶解した WC は焼結温度からの冷却で順次析出し，WC 粒子の成長を起すがバインダー相の WC の溶解度は常温で 1%と報告されている。

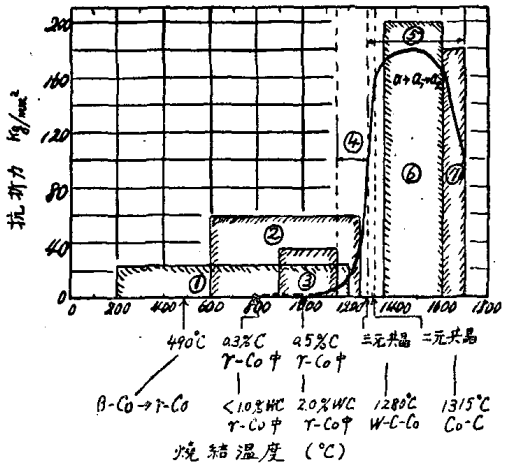
第17図の焼結曲線は粉末粒子間に起つた反応を平均化したものであり，実際に起つている内部のミクロな反応と対応ずけるには少なからず問題がある。共晶反応を含む WC-Co 系の焼結曲線は純 Co 粉のそれとは異つた形のものにならないであろうか。Krupp の報告[2] によれば第一段階として WC-WC 粒子間の接触部に結合が起り（1000°C），次いで 1300°C で Co 中に C が拡散して Co-C 共晶が生ずる。この液相に刺戟されて WC-Co の共晶反応が急速となる。この時 Co 酸化物が存在すると WC 粒子の焼結は妨げられてそのため第一段の焼結が見られなくなるといつている。この結果で粉末の表面状態特に酸化物による影響は注目すべきである。以上は焼結過程を連続的に示す焼結曲線について述べたがその他多くの方法で検討されて居り，現在明らかにされている機構は第18図[42] に示した様なものである。

2）状態図

WC-Co 系は既に1936年 S. Takeda[44] により明らかにされた。その後多くの研究により不備な点が次第に補われている。

WC-Co 焼結体の研究に於いて常に問題となる η 相についても精密な X 線廻折よりかなり明確になつた。

第19図は P. Rautala[43] により示された W-Co-C 三元系状態図である。之は W (57), Co



第18図　焼結過程と抗折力との対応
① Co の焼結範囲
② γ-Co 中への C 及び WC の拡散領域 900-1250°C
③ 予備焼結 900-1150°C
④ 収縮範囲
⑤ 液相範囲
⑥ 高温焼結 1350-1600°C 及び W, 或はWC スケルトン中への Co の拡散
⑦ 過焼結 1600-1700°C 及び膨脹

(43) と炭素軸を通る断面図であり，WC-18% Co 系（A点）を含んでおり，実際の超硬合金の組成に対応するものである。実用上重要な点は WC- 液相の二相系から冷却する時 β+WC, β+WC+η及β+WC+グラファイトを生ずる所の1357°C と 1298°C である。

β+WC となるのが理想的であるが β+WC の範囲は非常に狭く η 相或はグラファイトが発生し易く之等は超硬の性質を著しく下げるので，その発生機構を調べる事が必要となる。しかもこの η 相は Takeda[44] の言うように焼鈍により分解して WC を生ずる様な不安定なものでなくてもつと安定なものである。Rautala によれば安定系では

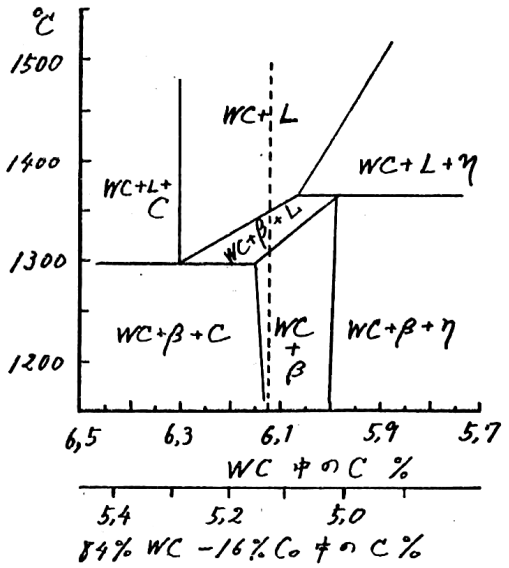
液相+WC→η+C

次いで　液相→β+η+C

となつて η 相が析出する。

又準安定系では　β+WC

のみでη相は発生しない。この準安定系が普通のWC-Co合金の構造である。従つて安定系による折出は望ましくない所であり，η 相は除冷



第19図　W-Co-C 三元系状態図
（WC-Co（16%）の断面）

により生じ易いといわれている。

又一方 η 相の発生がわずかの炭素量の変化に大きく依存する事も注目すべきである。Gurland[29] は炭素量と η 相の関係について実験し次の結果を得ている。即ち WC の全炭素量が 6.00～6.10% の範囲にあれば焼結体は常温に於いて WC+β の二相から成るがこれより少い場合は η 相が発生する。勿論多い場合は WC+β+グラファイトとなる。

6．バインダーの役割と構造

タングステンカーバイトのみならず一般の超硬合金の特長は適当な補助金属即ちバインダーを得て始めて活される。バインダーの発見は超硬合金の応用に飛躍的な進歩をもたらしたがその例は切削工具としての WC-Co 合金の歴史に見る事が出来る。(しかしながら現在高温強度及高耐蝕耐熱性材料を要求して再びバインダーフリーのものが注目されているが)

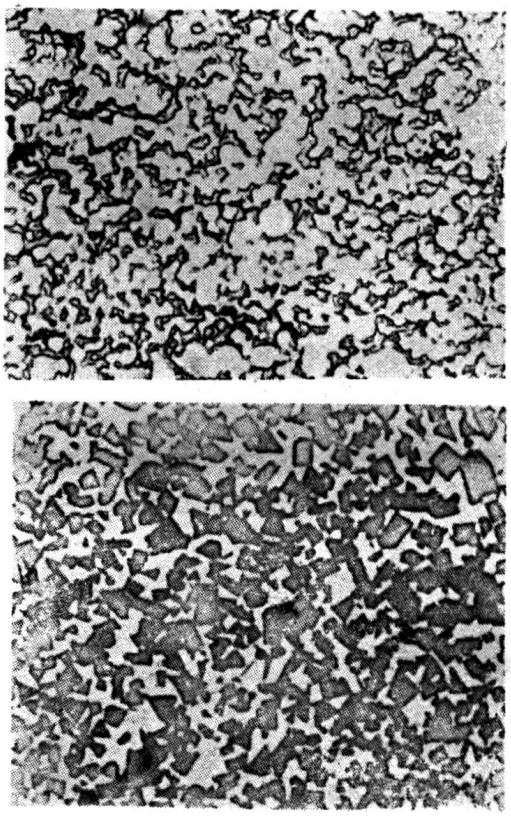
1）機械的強度

バインダーの役割を論ずる場合，先づ機械的強度が問題となる。WC-Co 系の抗折力は Co 量により異るけれどもよく焼結されたものは 250kg/mm² 以上であるが WC のみではその 1/3 を越えない。Norton[45] はこの様な機械的強度の生ずる理由を Co 層の塑性変形から説明している。Co の破壊強度は勿論それ程強くないが之が超硬合金に見られる如く薄膜となりしかも WC の如く非常に高い破壊強度のものに狭まれた状態では塑性変形が妨げられて想像以上に強くなる。又塑性変形を超させる力も Co 層の厚さにより異り，適当な所で最大となる，之が Co 量―抗折力曲線に最大値の生ずる理由である。

Co 層の塑性変形を阻止するもう一つの原因は Co と WC の熱膨脹係数が異るため，焼結温度から冷却する時生ずる残留歪によると述べている。

2）濡　れ[45]

所がこのような説明は一定の焼結条件で作られたものに就いて言う事は出来るが，バインダーの状態が異つている場合にはもはや言はれなくなる。従つて上述の如き結果を議論する場合，バインダーと超硬粒子との結合状態というような基礎的条件を検討して置く必要がある。



第20図　WC 圧粒体に Cu（a）及 Co（b）を浸透させた場合の組織

その一つは濡れの性質である。濡れはWCのみの焼結体表面上に Co を置き，温度を上げて行く場合 Co が溶けて液滴となる時の WC と液滴との接触角から決定する。 WC-Co では 1375°C で接触面に溶解が起り， 1420°C では溶けた Co は容易に WC 焼結体内部に浸透する。所が若し Co の代りに Cu を置くならば 1405°C で接触角は 20° であり，濡れは非常に悪い。之等をバインダーとして使用した場合，濡れれの良いものと悪いものでは第20図に見られる様な相異を示す。Co バインダーでは WC 粒子は一ケ一ケ完全に包囲され，粒形も明確で再成長の跡が認められるのに反して Cu では巣（写真の黒い斑点）も多く WC 粒子は凝集している。

WC- 液相間の界面エネルギーが小さい時は濡れはよく，液相は粒子の境界まで容易に行きわたる。この時液相の量が適当であればWC粒子は液相の表面張力で凝集する，丁度粘土を水で粘つた場合の如く。

液相は只表面張力で WC 粒子を凝集させるばかりでなく， WC を溶解し冷却に際し再び折出して WC 粒子の再成長を起させるため，粒子面の接近を容易にさせて結合を強める。

3） バインダーの構造

結合状態を表すもう一つの量はバインダー中の WC の溶解度であろう。バインダー層は出来るだけ WC を常温に於いて固溶していない方がよいとされている[45]。Wymann[34] によれば最大 35%WC を固溶出来る。勿論之は均一固溶体ではなく第21図に示すような β 相を囲んだ共晶相のある層状構造のものである。従つて普通の焼結体もミクロに見ればこの様なバインダー層となつていると思はれる。

第21図 WC 粒子と Co 相の界面に見られる WC-Co 共晶相

4） 耐酸化及び耐蝕性

バインダーの役割を論ずる場合，WZ 合金等に見られる，合金バインダーの役割を見逃す事は出来ない。耐酸化，耐蝕性超硬合金の発達によりバインダー金属は謂所“バインダー”である共にそれ自身が耐酸化，耐蝕性をもつ事が要求される。

TiC 基合金のバインダーに就いての研究に於いて，Cr が上の条件にかなうとして注目された[47] が実際には機械的強度に乏しく， Co-Cr, Ni-Cr 或は Co-Ni-Cr 合金が使用され，Metallwerk Plansee の“WZ” 合金[47] (40～60%TiC-15～48%Ni（或Co）-8～10%Cr) 及 Metro-Cutanit の“ElmetH” として既に実用化されて非常な成功を収めている。

バインダーに Cr を添加する理由は Cr_2O_3 の保護被膜としての作用に注目されたものである。筆者[40] らも CR 合金の耐酸化性が Cr_2O_3 及び NiO. Cr_2O_3 被膜に依る所が大きく，このバインダー層も純粋な Ni 相ではなく Ni-Cr 合金になつている事を認めている。

Norton[45] は，バインダーの条件として次の5つを挙げている。即ち

i） 焼結温度で液相となり超硬相と平衡であるもの

ii） 超硬相をよく濡らすもの

iii） 液相で或程度超硬相を溶解し，冷却に際し折出するもの

iv） 焼結過程中に超硬相と反応して固溶体或は化合物を作らないもの

v） 超硬合金を使用する温度で十分な機械的強度のあるもの

更につけ加えるならば耐蝕耐酸化性であろう。

現在，比較的よくこの条件を満足するものとして Ni, Co が経験的に知られているがその理由は全く解つていない。恐らく之等遷移金属の電子構造に依るものであろう。今後の研究が期待される。 以上

文　献

1) S.L.Hoyt : Trans, AIME **89** 9 (1930), E. Ammann, J.Hinnüber : Stahl. u. Eisen **71** 1031 (1951)
2) 窪田治夫：日本金属学会誌 **18** A217, A241, (1954),**19** A104, A125 (1955)
3) 佐藤隆夫：金属物理 **1** 228 (1955)
4) H.Moissan : Compt. rend. **116** 1225 (1893) ; P.Schwarzkopf & R. Kieffer : Refractory Hard Metals p. 138 (1953)
5) V.Adelsköld, A.Sundelin, A.Westren : Z.anorg. allg. Chem. **212** 401 (1933)
6) K.Becker : Z.Metallkde. **20** 437 (1928)
7) K.Becker : Z.Elektrochem. **34** 640 (1928)
8) W.Geiss, J.A.M. von Liempt : Z.Metallkde. **16** 317 (1924)
9) E.Friederich, L.Sittig : Z.anorg. allg. Chem. **144** 169 (1925)
10) A.Westgren, G.Phragmén : Z.anorg. allg. Chem. **156** 27 (1926)
11) G.Hägg : Z.phys. Chem. **12** 33 (1931)
12) H.Pfau, W.Rix : Z.Metallkde. **45** 116 (1954); **43** 440 (1952)
13) M.Schönberg : Acta Metal. **2** 427 (1954)
14) R.E.Rundle : Acta Cryst. **1** 180 (1949)
15) G.W.Wiener, J.A.Berger : J.Metals. **7** 360 (1955)
16) C.W.Horsting : J.Appl. Phys. **18** 95 (1947)
17) M.Pirani, J.Sandor : J.Inst. Metal **73** 385 (1947)
18) H.Krainer and K.Konopicky (S. & K. Refractory hard Metals P.145 (1953)
19) L.D.Brownlee and coworkers (ibid. P. 152)
20) J.T.Norton : J.Metals. **8** 49 (1956)
21) G.F.Hüttig : Z. anorg. allg. Chem. **270** 33 (1952)
22) G. A.Meerson : S. & K. Refractory Hard Metals (1953)
23) H.Nowotny : Plansee Berichte, **1** 43 (1953)
24) H.Nowotny, R.Kieffer ; Metallforschung, **2** 257 (1947)
25) A. G. Metcalfe : J. Inst. Met. **73** 591 (1947)
26) P.Schwarzkopf, R.Kiffer : Refractory Hard Metals P.192 (1953)
27) R.Kiffer, P.Schwarzkopf, : Hartstoffe und Hartmelalle P.450 (1953)
28) W.Dawihl, J.Hinnüber : Koll. Z. **104** 233 (1947)
29) J.Gurland, P.Bardzil, Trans. AIME **203** 311 (1955)
30) H.Unckel : Metall, **5** 146 (1951)
31) 未発表
32) K.Torkar, H.Götz, Z.Metallkde. **46** 371 (1955)
K.Torkar, Powder Met. Bull. **6** 13 (1951)
33) J.Gurland : Trans. AIME **202** 285 (1954)
34) L.L.Wyman, F.C.Kelley : Trans. AIME 93 208 (1931)
35) H.J.Boosz : Metll. **7** 130 (1956)
36) J.Hinnüber, O. Rüdiger : Arch. Eisenhüttwes. **24** 267 (1953)
37) A.G.Metcalfe : Metal Treatment **13** 127 (1946)
38) A.Gulbransen, W.R.Mcmillan : Ind, Eng. Chem. **45** 1734 (1953)
39) W.Kinna, O. Rüdiger Arch. Eisenhüttenwes. **24** 535 (1953)
40) K.Ogawa, T.Fukatsu, Bull. Chem. Soc. Japan **29** 388 (1956)
41) J.Gurland, J.T.Norton, Trans. AIME **194** 1051 (1952)
42) R.Kiffer, P.Schwarzkopf. P.399
43) P.Rautala, J.T.Norton : Trans. AIME **194** 1045 (1952)
44) 武田修三：東北大理科報告本田紀念号 (1936)
45) J. T.Norton : Powder Met. Bull. **6** 75 (1951)
J.Gurland, J.T.Norton, Trans. AIME

194 1051 (1952)

46) N.J.Engel : Met. Progress **61** (1951) 67; J.D. Roach : J.Electrochm. Soc. **98** 160 (1951)

47) R.Kieffer, F.Kölbl: Z.anorg. allg. Chem., **262** 229 (1950)

この他次の二書に依つた。

R.Kieffer und P.Schwarzkopf, Hartstoffe und Hartmetalle (1953), Wien, Springer-Verlag.

P,Schwazkopf and R.Kieffer, Refractory Hard Metals (1953), New York. The Macmillan Co.