

博士論文

WC-Co 基超微粒超硬合金の
粒成長抑制機構の研究

平成 28 年

川上 優

目次

第1章 序論

- 1.1 はじめに
- 1.2 WC-Co 基超硬合金の特徴と粒成長機構
- 1.3 WC-Co 基超微粒超硬合金の粒成長抑制
- 1.4 WC-Co 基超微粒超硬合金の粒成長抑制機構と WC/Co 界面組織
- 1.5 本研究の目的

第2章 WC-VC-Co 超微粒超硬合金の WC/Co 界面の炭化物偏析量に及ぼす焼結後冷却速度の影響

- 2.1 はじめに
- 2.2 実験方法
- 2.3 実験結果および考察
- 2.4 小括

第3章 WC-VC-Cr₃C₂-Co 超硬合金の WC/Co 界面の偏析量に及ぼす冷却速度および VC 添加量の影響

- 3.1 はじめに
- 3.2 実験方法
- 3.3 実験結果および考察
- 3.4 小括

第4章 WC-TiC-Co および WC-TaC-Co 超硬合金の WC/Co 界面の偏析

- 4.1 はじめに
- 4.2 実験方法
- 4.3 実験結果および考察
- 4.4 小括

第5章 WC-VC-Co 超硬合金の WC/WC 界面の偏析

- 5.1 はじめに
- 5.2 実験方法
- 5.3 実験結果および考察
- 5.4 小括

第6章 固相焼結した WC-VC-Cr₃C₂-Co 超硬合金の WC/Co および WC/WC 界面の偏析

6.1 はじめに

6.2 実験方法

6.3 実験結果および考察

6.4 小括

第7章 WC 平均粒径が 0.1μm の WC-VC-Cr₃C₂-Co 超硬合金の機械的特性

7.1 はじめに

7.2 WC 平均粒径が 0.1μm の超微粒超硬合金の開発

7.3 WC 平均粒径が 0.1μm の超微粒超硬合金の機械的特性

7.4 小括

第8章 総括

参考文献

謝辞

研究業績

第1章 序論

1.1 はじめに

超硬合金とは、周期律表第4族、第5族、第6族の金属の炭化物粉末を、バインダー効果のあるFe、Co、Niなどの第8族の金属粉末を用いて焼結結合した合金の総称である。その組み合わせは多種多様に存在し、実用合金としては、WC-Co系、WC-Ni系、TiC-Ni系などがあるが、WC-Co系合金が最も機械的特性に優れるため、狭義ではWC-Co系の合金を指す場合もある。WC-Co系の合金には、WCとCoのみから構成されるストレート合金と呼ばれるものの他に、特性改善のため、TaC、TiC、NbCなどの炭化物が単独または複数で添加されたものが存在する。また、VCやCr₃C₂は、焼結中のWCの粒成長を抑制する目的でWC粒径が1μm未満の合金に添加される。表1-1に超硬合金に使用される炭化物の諸性質¹⁾を示す。これらの炭化物はWC中へはほとんど固溶しないが、Co相中へは一部固溶する。Co相への固溶限以上の炭化物を添加した合金では、合金組織中に析出した炭化物が観察される。本研究では、これらの炭化物を添加した合金をWC-Co基超硬合金と総称する。

WC-Co基超硬合金は、高硬度のWCをベースに高靱性のCoで結合した分散強化型複合材料である。金属材料としては最も高硬度な材料であり、また、セラミックスなどの硬質材料と比べて高強度、高靱性も併有することから、切削工具、土木鉱山用工具、耐摩耗工具などの幅広い分野に多用されている極めて有用な材料である。また、高ヤング率、低熱膨張係数、高熱伝導率という特徴も有しており、それらの特徴を生かした各種工具・金型にも使用されている。表1-2に耐摩耗工具用として一般的に使用される超硬合金のVM-40(CIS19D-2005²⁾)に基づいた名称、組成：WC-10Co(mass%，以下、記述なき場合は同様)、WC平均粒径：1.5μm)と工具鋼であるSKD11およびSKH51の機械的特性例を示す。超硬合金VM-40は工具鋼に比べて、ビッカース硬さおよびヤング率が約2倍、熱伝導率(CTE)が約1/2、熱膨張率が約3倍である。

図1-1に4種類のWC粒径のWC-Co基超硬合金の光学顕微鏡による合金組織例を示す(図1-1(b)が前出のVM-40)。ここで、組織中のダークな部分がWC相でブライتنا部分がCo相である。WC-Co基超硬合金は、WC粒径とCo含有量とを変化させることにより、特性を幅広く制御することが可能である。すなわち、用途に応じて硬さ、靱性、強度などを調整される。以下にそれらの特性について詳述する。

まず、硬さについてであるが、Co含有量を少なくすることもしくはWC粒径を小さ

くすることで高くすることが可能である．図 1-2 に WC-Co 基超微粒超硬合金の硬さに及ぼす Co 含有量および WC 粒径の影響を示す．WC-Co 基超硬合金の硬さは，WC 平均粒径が $3.8\mu\text{m}$ で Co 含有量が 15mass% の比較的粗粒で高結合相量の合金では約 900Hv と工具鋼とほぼ同じであるが，WC 平均粒径が $0.4\mu\text{m}$ で Co 含有量が 5% の微粒で低結合相の合金では約 2050Hv まで達する．

圧縮強さも硬さと同様に Co 含有量を少なくすることもしくは WC 粒径を小さくすることで大きくなる．図 1-3 に圧縮強さに及ぼす Co 含有量および WC 粒径の影響を示すが，図に示した範囲の超硬合金では，最小 3.5GPa から最大 6.7GPa の範囲となる．破壊靱性値については，図 1-4 に示したとおり，Co 含有量が多いほど WC 粒径が大きいほど大きくなる．Co 含有量の影響については，単純に WC に比べて Co の靱性が高いためであるが，WC 粒径の影響については，超硬合金のクラックの進展が WC 相や Co 相よりも WC/WC 界面もしくは WC/Co 界面で優先的に進行するため，WC 粒径が大となるとクラックがより大きく迂回する必要がある，WC および Co の粒内を通過するクラックが増加するためである．熱伝導率についても図 1-5 に示したが，WC の熱伝導率が $292\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (表 1-1 参照) と大きいので，WC-Co ストレート超硬合金の場合，Co 含有量が少ないほど WC 粒度が大きいほど大きくなるが，VC や Cr_3C_2 が添加された WC 粒径が $1\mu\text{m}$ 未満の超微粒超硬合金では，それらの炭化物のヤング率が WC よりも小さいため，それらの添加量が多いと小さくなる．ヤング率と線熱膨張係数(CTE)は図 1-6 および図 1-7 に示した通り，WC 粒径の影響はほとんどなく，WC と Co の複合則で説明ができ，ヤング率は Co 含有量を少なくすると大きくなり，熱膨張係数は Co 含有量少なくすると小さくなる．

このように，超硬合金の WC 粒径と Co 含有量により特性は大きく変化するが，WC 粒径と Co 含有量で整理すると超硬合金のそれらの特性を概ね把握することができ，工具の材種選定に使用できるので，日本機械工具工業会では耐摩耗・耐衝撃工具用超硬合金を，4 段階の WC 粒径と 8 段階の硬さ(同一 WC 粒径では Co 含有量と硬さには一定の相関があるので Co 含有量と同義)で区分している²⁾．WC 粒径の区分により， $1.0\mu\text{m}$ 未満のものが微粒超硬合金， $1.0\mu\text{m}$ 以上 $2.5\mu\text{m}$ 未満のものが中粒超硬合金， $2.5\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 未満のものが粗粒合金， $5.0\mu\text{m}$ 以上のものが超粗粒合金とされている．

これらの WC-Co 基超硬合金は，切削工具，土木鉦山工具，耐摩耗工具などの幅広い分野で多用されてきた．その耐摩耗工具の一種として、電子部品の部材を作製するための成形工具・金型があるが，電子機器の小型化，高精密化の影響により，それらの成形

工具・金型も小型化，高精度に対応でき，かつ，高耐摩耗性を有するものが要求されている．その対策としては，WC-Co 基超硬合金の WC 粒径を小さくすることが良いと考えられる．例えば，高精度を要求されるマイクロパンチ，精密金型，精密切断刃には，WC 粒径が $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ の微粒超硬合金が使用されている．それらの一例として，インクジェットプリンタのノズル成形用のマイクロパンチがある．図 1-8 にはその成形加工の模式図を示す．SUS430 の金属箔に $\phi 20\mu\text{m}$ の穴を開けるために先端径 $\phi 20\mu\text{m}$ の超硬合金製マイクロパンチが使用されている．そのマイクロパンチを WC 粒径が $0.5\mu\text{m}$ の WC-0.45VC-0.9Cr₃C₂-10Co 超硬合金， $0.8\mu\text{m}$ の WC-0.5VC-10Co 超硬合金および $1.5\mu\text{m}$ の WC-10Co 超硬合金の 3 種の材料で作製した場合の先端部の SEM(Scanning Electron Microscopy)による観察例³⁾を図 1-9 に示すが，WC 粒径が小さいほど表面性状が向上している様子が観察できる．表 1-3 にそれらのマイクロパンチの先端ストレート部の表面粗さの測定結果および寿命評価結果を示す³⁾．表面粗さの測定結果は SEM の観察結果を裏付けており，WC 粒径が小さいほど表面粗さが小さくなった．さらにそれらのパンチを用いて成形加工を行った場合の寿命については，WC 粒径が $1.5\mu\text{m}$ の超硬合金製のパンチが 200 ショットと短寿命であることに対して， $0.8\mu\text{m}$ 粒径のパンチで 39,000 ショット， $0.5\mu\text{m}$ 粒径のパンチで 453,000 ショットと WC 粒径を小さくすることにより飛躍的に増加した．そこで，このような成形工具・金型をより高精度・高耐摩耗で長寿命とするためには，さらに WC 粒径が小さい超微粒超硬合金を用いることが良いと考えられた．

WC 粒径がより小さな超微粒超硬合金を作製するためには，原料により微粒な WC 粉末を用いる必要があるが，従来の技術では，原料に平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 未満の WC 粉末を用いて超微粒超硬合金を作製しても，焼結中に WC 粒子の異常成長が発生し，健全な合金組織を得ることができなかった．健全な合金組織を得ることができないと，十分な機械的特性を得ることができないため，成形工具・金型としての性能も期待できない．そこで，その異常粒成長を防止するために，焼結中の WC 粒成長をよく理解し，粒成長を抑制させる機構を解明し，その結果を基に粒成長抑制技術を確立する必要がある．

序論では，WC-Co 基超硬合金の粒成長およびその抑制技術についてこれまで実施されて研究結果に触れる．さらに，提案されている超硬合金における粒成長抑制機構について紹介し，これらの背景に基づいた本研究の目的を述べる．

1.2 WC-Co 基超硬合金の製造方法と粒成長機構

WC-Co 基超硬合金は粉末冶金法で製造されるが、以下にその製造方法について説明する．原料粉末には、図 1-10(a)および(b)に示すような WC 粉末および Co 粉末のほか、必要に応じて VC 粉末、 Cr_3C_2 粉末、TaC 粉末などの炭化物が使用される．所定の組成に計量配合し、ボールミルやアトライタなどを用いアルコール中で湿式混合粉碎後乾燥し、混合粉末を得る．混合粉末を 80～150MPa でプレス成形し、相対密度が約 80%の成形体を得る．成形体を 1673K 前後の真空中で液相焼結することによって相対密度がほぼ 100%の緻密な超硬合金が得られる．Co 含有量が少ない配合組成の場合や WC 粒径が小さい場合などで焼結体中にマイクロポアが残存するような場合は、必要に応じて HIP(Hot Isostatic Pressing)処理することにより合金中のマイクロポアを消滅させる．ここで、得られる合金の WC 平均粒径は、原料粉末の WC 平均粒径とほぼ同じか、若干大きいものが得られる．例えば、 $1.4\mu\text{m}$ の WC 粉末および $1.6\mu\text{m}$ の Co 粉末(それぞれ図 1-10(a)および(b))を用いて作製した場合は、WC 粒系が $1.4\mu\text{m}$ の超硬合金(図 1-9(c))が得られる．すなわち、WC-Co 基超硬合金の WC 粒径は、まず、原料粉末の WC 粒径によって制御される．

次に、液相焼結中の粒成長について WC 以外の炭化物を含まない WC-Co ストレート超硬合金を例として説明する．はじめに、液相焼結温度での相平衡を考えるため、図 1-11 に 1548K における C-Co-W 三元系状態図、図 1-12 に C-Co-W 三元系状態図の 24at.%Co 垂直断面図⁴⁾を示した．WC-Co 超硬合金は、炭素量が低すぎると $(\text{W},\text{Co})_6\text{C}$ 相が、高すぎると遊離炭素(C 相)が生成する．それらの相が存在すると合金の機械的特性が低下するため⁵⁾、WC-Co 超硬合金は WC+Co の二相となるように炭素量が調整される．また、混合粉末の炭素量は、焼結の加熱中に発生する WC 粉末や Co 粉末表面の酸化物の還元反応による脱炭を考慮して、作製する合金の炭素量よりも高く調整される．その混合粉末を真空中で焼結することにより超硬合金が得られるが、その焼結温度は一般的に Co の液相線以上とされ、状態図から液相焼結中は固相の WC と液相の Co の二相共存状態となっていると考えられる．そこで、超硬合金の液相焼結中の固相の WC の粒成長はオストワルド成長に基づく．

図 1-13 にオストワルド成長による粒成長機構の概念図⁶⁾を示す．図は、液相中に直径 d_F の小さな粒子(左側)と直径 d_L の大きな粒子(右側)が存在することを模式化したものである．固相粒子の液相中への平衡溶解度は固相表面の曲率半径に依存するので、曲率半径を有する粒子近傍では、平面からの平衡溶解度 S_0 に対して大きくなる．さらに、小粒子

近傍の固相成分の平衡溶解度 S_F は大粒子近傍の平衡溶解度 S_L よりも大きくなる。そこで、小粒子近傍と大粒子近傍とで溶質となった固相成分の濃度差が生じるので、小粒子側から大粒子側へ溶質が拡散する。拡散により小粒子近傍では溶質濃度が減少するので小粒子の溶解が進行するので小粒子は収縮し、大粒子近傍では溶質濃度が過飽和となり、溶質は大粒子上へ析出するため大粒子は成長する。これが継続的に進行することで粒成長が発生する。

WC-Co 超硬合金の液相焼結においては、モデル図の固相粒子が球状であるのに対して、実際の固相粒子が三角柱状であるという相違点が存在するが、焼結温度が 1673K 前後と WC の融点の 3173K より低いこと、Co 液相中へは WC が 10~50mass%溶解できることから、同様の機構で粒成長が発生する。すなわち、液相焼結中は小さな粒径の WC 固相が Co 液相中へ溶解、溶質となった W および C が拡散し、大きな粒径の WC 固相上へ析出、これが繰り返されることによって、WC は粒成長する。ここで、WC の結晶構造は図 1-14⁷⁾に示すように六方晶であり、WC-Co 超硬合金中では図 1-15⁷⁾に示したような六角柱状を経て三角柱状へ粒成長する。そこで、合金組織中での WC 粒子表面は、WC(0001)面および WC(10 $\bar{1}$ 0)面が優先的に観察される。

1.3 WC-Co 基超微粒超硬合金の粒成長抑制

WC-Co 基超硬合金において、前述した通り原料粉末 WC 粒径により合金 WC 粒径が制御されているが、WC 粒径が 1.0 μ m 未満の超微粒超硬合金では粒成長を抑制するために VC や Cr₃C₂ などの炭化物が単独もしくは複合添加されている。

林らは、粒径が 0.6 μ m の WC 粉末を原料に用い、WC-XC-20Co(XC は WC 以外の炭化物を示す、以下同様)合金中の WC 粒径に及ぼす VC, Cr₃C₂, TaC および TiC の添加量の影響を調査し、各炭化物の添加量を Co 液相への溶解度限以上とした場合の粒成長抑制効果は、VC > Cr₃C₂ > TaC > TiC であることを図 1-16 により報告し、ギブスの標準生成自由エネルギーが小さく、液相 Co 中への溶解度が大きい炭化物(表 1-4)ほど、粒成長抑制効果が高いことを図 1-17 により示した⁸⁾。

Bock らは、V, Nb, Ta および Ti が単独ドーピングされた球状 WC 粉末(粒径 : 0.9 μ m)を用いて WC-XC-10Co 合金(XC=0.31~2.0mol%)を作製し、全ての合金組織において WC 粒子形状が多角形状に変化し粒成長しているが、VC を 2mol%添加することにより合金 WC 粒径が粉末 WC 粒径とほぼ同じとなるとした⁹⁾。さらに、WC-Cr₃C₂-10Co 合金において、Cr の添加の工程を、WO_{3-x} から還元・炭化して WC 粉末を生成する工程の還

元前，還元後炭化前，炭化後として，WC の粒成長は，より前の工程で添加することにより微粒で均質な合金 WC 粒径が得られることを報告した⁹⁾。

鈴木らは，原料粉末の WC 粒径を $0.15\mu\text{m}$ ， $0.19\mu\text{m}$ ， $0.27\mu\text{m}$ とし，組成を WC-0.5VC-10Co とした合金を作製し，合金の組織観察を行った結果を図 1-18 のように示し，合金中に数 μm になるまで異常成長した WC が発生し健全な合金組織が得られないこと，その異常成長 WC の発生数は，原料粉末の WC 粒径が小さいほど多くなることを報告した¹⁰⁾。

寺田らは，粒径が $1.5\mu\text{m}$ の WC 粉末をボールミルで 360ks 粉砕して平均粒径を $0.2\mu\text{m}$ とした WC を用いて WC-VC-13Co 合金を作製し，VC 添加量が 0.65% の場合で合金中の WC 粒系が $0.5\mu\text{m}$ ，1.3% の場合で $0.35\mu\text{m}$ の超微粒超硬合金を得たが，1.3% では組織中に粗大な (V,W)C_x 相が生じたため，合金の抗折力(3 点曲げ強さ)は十分に得られなかった¹¹⁾。さらに，VC の添加量を 0.65% 以下の合金で Cr₃C₂ の添加量の影響を調査し，0.65～1.04% Cr₃C₂ で合金中の WC 粒径が $0.35\sim 0.5\mu\text{m}$ となり， $0.35\mu\text{m}$ の場合の抗折力は 3.8GPa であったと報告した¹¹⁾。

Matsuoka らは，WC-Co 超硬合金の焼結において，液相 Co 中への固相 WC の平衡溶解度が WC 粒径に依存することに着目し，液相焼結中の WC の粒成長シミュレーションを行い，原料 WC 粒径を $0.035\mu\text{m}$ と微粒化しても，合金 WC 粒径は $0.4\mu\text{m}$ まで粒成長すること，粒度分布を持たない $0.1\mu\text{m}$ 均一粒径原料の場合でも合金中に $1.9\mu\text{m}$ ほどの異常成長粒子が発生すること， $0.1\mu\text{m}$ の均一粒径粉末中に $0.47\mu\text{m}$ の粗大な粒子が一つ存在すると，その粒子が $2.7\mu\text{m}$ まで異常成長することを報告した(図 1-19)¹²⁾。

Adorjan らは，粒径 $0.2\mu\text{m}$ の WC 粉末を用いて WC 基超硬合金の合金組織に及ぼす VC および Cr₃C₂ 添加の影響を調査し，VC は Cr₃C₂ に比べて異常成長粒子の発生を抑制でき，適切な添加量とすることで 2000HV 以上の WC-XC-10Co 超微粒超硬合金を得られるとしたが，それでも合金組織中には最大で $1\sim 2\mu\text{m}$ の WC が存在するとした¹³⁾。また，原料粉末中の粗大 WC の存在を完全に防止できないこと，混合粉末中の炭素量の不均一性によっても異常成長が発生することから，合金中の粗大 WC の完全な防止は困難であるとした¹³⁾。

1.4 WC-Co 基超微粒超硬合金の粒成長抑制機構と WC/Co 界面組織

WC-Co 基超硬合金における粒成長抑制機構については，1990 年に林がステップ吸着説⁶⁾を提唱した。その後，合金組織観察技術および組成分析技術の発達により，WC/Co

界面の詳細な解析が可能となり、江上らの冷却中 W 晶出抑制説¹⁴⁾や Lay らの表面偏析層存在説¹⁵⁾が報告された。以下にその詳細および関連報告を説明する。

林が提唱したステップ吸着説⁶⁾の概略を図 1-20 に示す。WC-Co 基超硬合金に添加すると粒成長抑制効果のある VC, Cr₃C₂, TaC, TiC などの炭化物は、W を固溶できるが、それらの炭化物を形成する金属元素は WC 中へはほとんど固溶できないことを考慮して、以下のように提唱した。WC-Co 基超硬合金中に VC などの炭化物を Co 液相中への溶解度限以下の量を添加し液相焼結を行うと、それらの炭化物は Co 液相中へ溶解する。溶解した炭化物の金属原子が WC 固相の成長面のステップ/キンクに吸着すると、それらの原子は WC 中へほとんど固溶できないことから、そのステップ/キンク上への W の析出が妨げられる。その後、吸着原子が脱離すると W が析出できるようになる。すなわち、炭化物の金属原子の吸着から脱離までの間、WC の粒成長が抑制される。吸着の頻度は、Co 液相中の金属原子の濃度が大きいほど高くなり、すなわち、粒成長抑制効果が大きくなる。

江上らは、WC-VC-Cr₃C₂-Co 超微粒超硬合金の TEM(Transmission Electron Microscopy)による組織観察および EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)による組成分析を行い、WC/Co 界面上に V 偏析が存在することを初めて示した¹⁴⁾。そして、液相焼結中の Co 液相中の V の濃度が、室温における Co 固相中への V の固溶限との差により、焼結の冷却初期に WC/Co 界面に V が偏析し、その後の WC 表面への W の析出の駆動力を減少させることによって粒成長が抑制されると考察した¹⁴⁾。

Taniuchi らは、WC-0.5VC-12Co 超微粒超硬合金の粒成長に及ぼす焼結温度の影響について VC 無添加合金との比較で調査し、加熱中の 1473K で VC は Co 相中に固溶すること、いずれの合金も 1273K から 1473K の温度範囲が他の温度域に比べて、粒成長が顕著に発生するが、1473K で焼結した合金の WC 粒径は VC 添加合金が無添加合金に比べて小さいことから、固相焼結中の WC の粒成長は WC 表面に偏析している V によって抑制されていると推測した¹⁶⁾。

Jaroenworarluck らは、1653K で 3.6ks 焼結した WC-0.5VC-12Co 超微粒超硬合金の TEM 観察および EDS 組成分析を行い、WC(0001)/Co 界面の V 偏析量は WC(10 $\bar{1}0$)/Co 界面の V 偏析量より大きいことを示し、この V 偏析層の存在が WC の粒成長抑制に対して、重要な役割を果たしているとした¹⁷⁾。

Yamamoto らは、液相焼結および固相焼結で作製した 2 種の WC-0.5VC-12Co 超微粒超硬合金を調査し、固相焼結した合金の WC(0001)/Co 界面にも V が偏析していること

から、焼結の加熱中に生成された V 偏析層が WC の溶解・析出を妨げることにより粒成長が抑制されるとした。また、WC(10 $\bar{1}0$)/WC(10 $\bar{1}0$)界面には Co と V が偏析しているが、WC(0001)/Co 界面に観察されるような層は観察されないことを報告した¹⁸⁾。

Lay らは、市販の WC-0.5VC-0.3Cr₃C₂-6.5Co 超微粒超硬合金の TEM 観察の結果、WC 表面のステップおよび複数の WC が重なり合った隅部に観察された粒状の V の偏析相を調査し、V 偏析層が少量の W を固溶した VC 相(すなわち(V,W)C_x相)であるとし、その結晶方位を同定した¹⁹⁾。そして、図 1-21 に示すように WC(0001)面と VC(111)面の整合性が高いことが偏析層を生成する原因であると考察した¹⁹⁾。また、WC 中に微小な(V,W)C_x相の存在を観察できたことから、WC(0001)面上の(V,W)C_x層は焼結初期に生成されると結論づけた¹⁵⁾。それらの観察結果に基づき、WC-VC-Co 超微粒超硬合金中に観察される(V,W)C_xの形態は粒状と薄膜状の 2 種類あり、粒状の(V,W)C_xは焼結後の冷却中に WC 表面に核生成し成長したものであり粒成長抑制とは関係なく、WC(0001)面上の薄膜状の(V,W)C_x層は固相焼結中と液相焼結中の両方で粒成長抑制に大きな役割を果たしているとした¹⁵⁾。

一方、Seo らは、WC-0.8VC-10Co 超硬合金について、炭素量が低く合金組織中に M₇C₃型の炭化物が析出した合金の TEM 観察を行った結果、既報¹⁹⁾にある V の偏析は WC/Co 界面に観察できなかったことを強調し、VC による粒成長抑制は VC を添加することにより Co 液相への W の溶解度限が減少することによって、Co 液相中への WC の溶解と WC の粒成長が抑制されると考察した²⁰⁾。

Weidow らは、WC-0.3V-10Co 超硬合金の WC/Co および WC/WC 界面を TEM 観察および APT(Atom Probe Tomography)による元素分析を行い、WC/Co 界面には 1～1.1 原子層厚さの(V,W)C_x層が存在すると考察した²¹⁾。そして、その層の V/(V+W)濃度比は 0.85 であり、(V,W)C_x相中の V/(V+W)濃度比の熱力学的安定性の計算結果に基づくと、焼結後の冷却中 1173～1203K で成長した層であると考察した。

以上の通り、WC 表面への V の偏析に関する報告は種々存在するが、提案されている粒成長抑制機構は表 1-5 に示した通り、ステップ吸着説⁶⁾、冷却中 W 晶出抑制説¹⁴⁾、表面偏析層存在説¹⁵⁾の 3 種に大別できる。それらのうち、冷却中 W 晶出抑制説については、WC-VC-Co 超硬合金における Co 液相中への W の溶解度限が Co に対して 10mass%であり、冷却時の W の晶出量は Co 含有量が 10mass%の場合で合金全体の 1%と少なく、冷却時に WC はほとんど粒成長しないことから、否定できる。そこで、ステップ吸着説⁶⁾と表面偏析層存在説¹⁵⁾のいずれであるかが議論されている。粒成長抑制が、

いずれの説に基づくかによって、炭化物の適切な添加量が異なると考えられる。表 1-6 に粒成長抑制機構の種類と最適添加量および偏析層の生成時期についてまとめたが、ステップ吸着説に基づくとすれば炭化物の添加量は Co 液相への溶解度限に近いほど粒成長を抑制できると考えられ、表面偏析層存在説に基づけば偏析層の厚さが 1 原子層となる添加量で粒成長は大いに抑制される。WC(0001)/Co 界面の偏析層の生成時期については、ステップ吸着説に基づく場合は液相焼結中には存在せず冷却中に生成するとしているが、表面偏析層存在説に基づく場合は焼結の加熱中に生成し液相焼結中も継続して存在するとしている。そこで、粒成長抑制がどちらの説に基づくかは、偏析層の生成時期を考察することによって解明することができる。

表 1-7 に偏析層生成時期の判定手段と予想される実験結果についての概略を示すが、以下に詳しく説明する。一つ目の WC/Co 界面の偏析量に及ぼす冷却速度の影響については、偏析層が冷却中に生成する場合は、急冷処理により炭化物の金属原子の一部が Co 相中に凍結されるので偏析量は減少し、液相相焼結中から存在する場合は、冷却速度の影響は受けないと予想される。二つ目については、冷却中に生成する場合は Co 相の最終凝固部の凝固前の金属原子濃度が初期凝固部のそれより大きいと考えられるため、偏析量が分析位置によってばらつくが、液相焼結中から存在する場合は、焼結中に十分に均一化すると考えられるためばらつきは発生しないと予想される。粒成長の異方性の有無については、液相焼結中に WC 表面に偏析層が存在しなければ等方的に成長し、WC(0001)面上に偏析層が存在すれば WC[0001]方向と WC[10 $\bar{1}$ 0]方向とで粒成長速度が異なると考えられるため WC は異方的に成長すると予想される。また、液相焼結中に偏析層が存在することによって粒成長が抑制されているならば、偏析量が多いほど粒成長が抑制されると予想される。さらに、液相焼結中に偏析層が存在するならば、Co 相に溶解していた WC は偏析層上に晶出・析出するため、偏析層上に WC 相が観察されると考えられる。そこで、これらの実験を行い、結果を考察することで粒成長抑制機構を解明できる。

1-5 本研究の目的

本研究では、VC などの炭化物を添加した WC-Co 基超硬合金における WC/Co および WC/WC 界面の TEM 観察および EDS 分析を行い、偏析量に及ぼす焼結後冷却速度の影響や界面偏析層と粒成長との関係などを調査することによって偏析層の生成時期を考察し、液相焼結中の粒成長抑制機構がステップ吸着説と表面偏析層説のいずれに基づく

のかを解明し、解明結果を基に平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ の超微粒超硬合金を開発することを目的とした。

これらの結果をまとめた本論文の構成は以下の通りである。

第 1 章では、一般的な WC-Co 基超硬合金の特徴、製造方法、粒成長機構を説明し、粒成長抑制に関する過去の研究結果および提案されている粒成長抑制機構を紹介する。最後に、本研究の目的を述べ、本論文の構成を説明する。

第 2 章では、冷却速度の異なる 2 種の WC-0.5VC-10Co 合金について、WC/Co 界面を TEM 観察および EDS 分析を行い、WC/Co 界面の偏析層の厚さや V 偏析量に及ぼす冷却速度の影響について調査する。また、同合金の粒成長の異方性の調査する。

第 3 章では、 Cr_3C_2 を単独添加および VC と Cr_3C_2 とを複合添加した WC-Co 基超微粒超硬合金の WC/Co 界面への炭化物の偏析量を調査し、偏析量に及ぼす炭化物添加量の影響について調査する。

第 4 章では、TaC および TiC を単独添加した WC-10Co 基超微粒超硬合金の TEM 観察および EDS 分析を行い、第 2 章および第 3 章の調査結果を踏まえて、WC/Co 界面の偏析量と粒成長との関係について調査する。

第 5 章では、WC-0.5VC-10Co 合金の WC/WC 界面の偏析量について、TEM 観察および EDS 分析により調査し、WC/Co および WC/WC 界面への V の偏析機構について提案する。

第 6 章では、液相焼結および固相焼結した WC-0.7VC-1.4 Cr_3C_2 -10Co 合金の WC/Co および WC/WC 界面の偏析について調査し、液相焼結と固相焼結の粒成長抑制について考察する。

第 7 章では、WC 平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ の超微粒超硬合金(世界最小粒径)の設計方針を示し、開発超微粒超硬合金の機械的特性を調査する。また、耐摩耗工具としての寿命評価を行う。

第 8 章では、本研究で得られた結果について総括する。

表 1-1 超硬合金用炭化物の諸性質¹⁾

	VC	TaC	Cr ₃ C ₂	TiC	WC
Molar mass / g·mol ⁻¹	63.0	192.9	180.1	59.9	195.9
Carbon content / mass%	19.06	6.23	13.34	20.05	6.13
Crystal structure	NaCl	NaCl	Orthorhombic	NaCl	Hexagonal
Lattice constant / nm	0.416	0.446	a = 0.282 b = 0.553 c = 1.147	0.432	a = 0.291 c = 0.283
Melting point / K	3073	4073	2173	3523	3173
Density / g·cm ⁻³	5.36	14.49	6.68	4.92	15.6
Thermal conductivity / Wm ⁻¹ K ⁻¹	42	221	—	171	292
Vickers hardness / Hv	2100	1800	1300	3200	1780
Young's modulus / GPa	268	284	—	315	706

表 1-2 超硬合金と工具鋼との諸特性の比較例

工具材料	超硬合金	合金工具鋼	高速度工具鋼
材種/鋼種	VM-40	SKD11	SKH51
Hardness / Hv	1400	700	800～900
Young's Modulus / GPa	560	210	220
Compressive strength / GPa	4.9	4.2	4.9～5.4
Bending strength / GPa	3.3	3.4	2.0～3.9
CTE / MK ⁻¹	5.5	13	11
Thermal conductivity / Wm ⁻¹ K ⁻¹	90	29	26

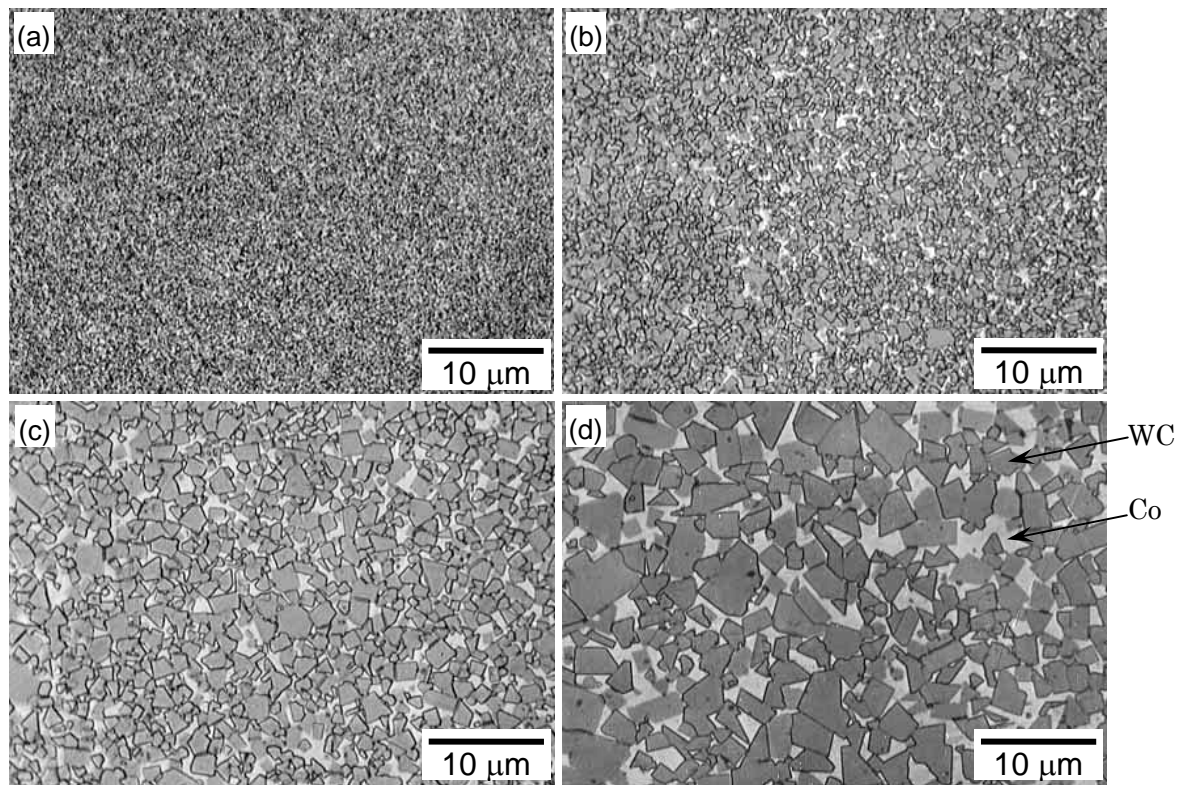


図 1-1 WC-Co 基超硬合金の合金組織例
WC 粒径: (a) 0.4 μm , (b) 1.5 μm , (c) 2.5 μm , (d) 3.8 μm

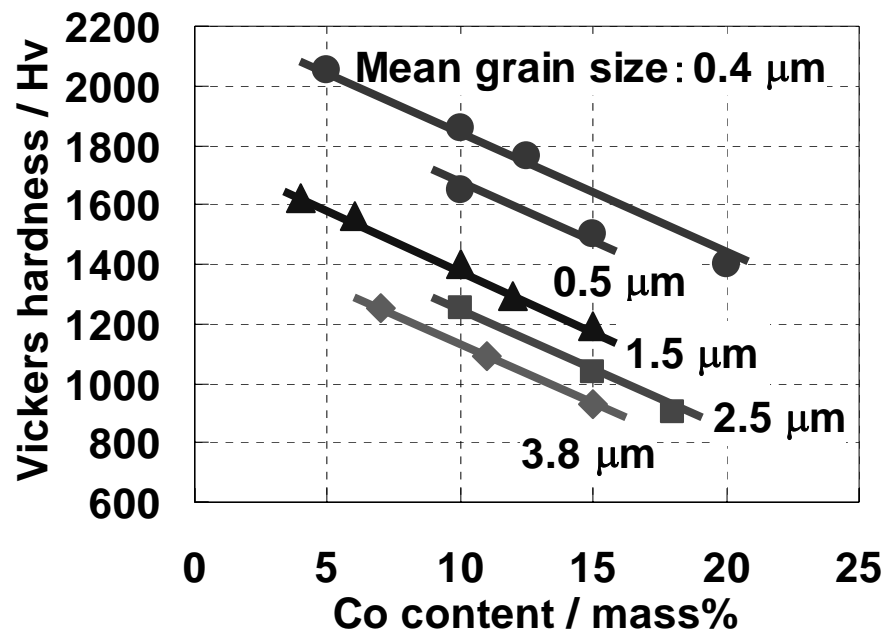


図 1-2 硬さに及ぼす Co 含有量および合金 WC 粒径の影響

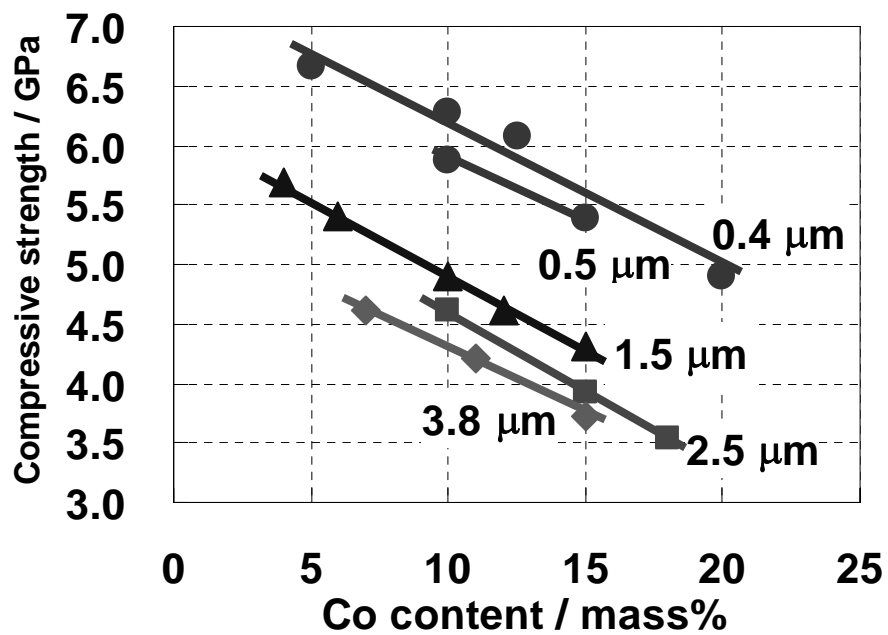


図 1-3 圧縮強さに及ぼす Co 含有量および合金 WC 粒径の影響

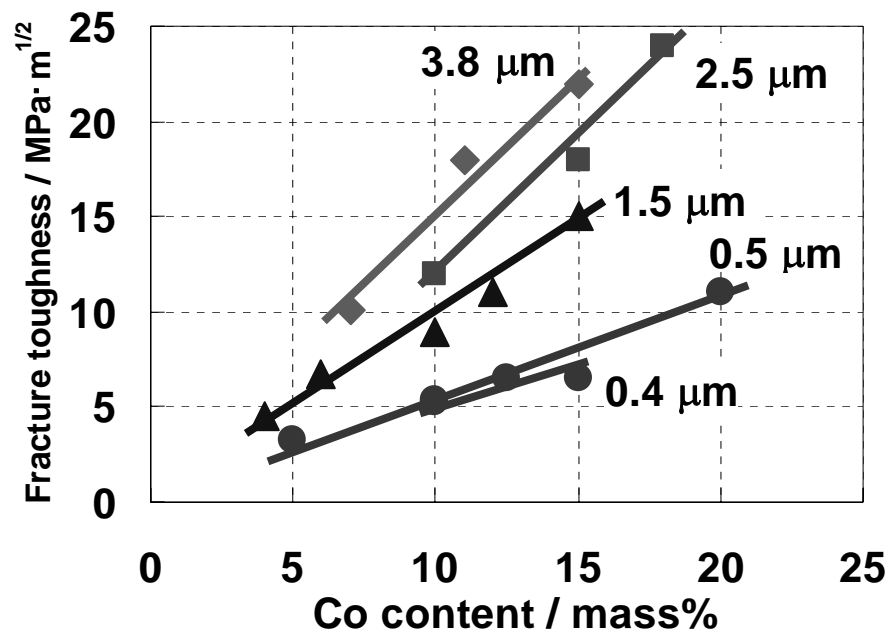


図 1-4 破壊靱性値に及ぼす Co 含有量および合金 WC 粒径の影響

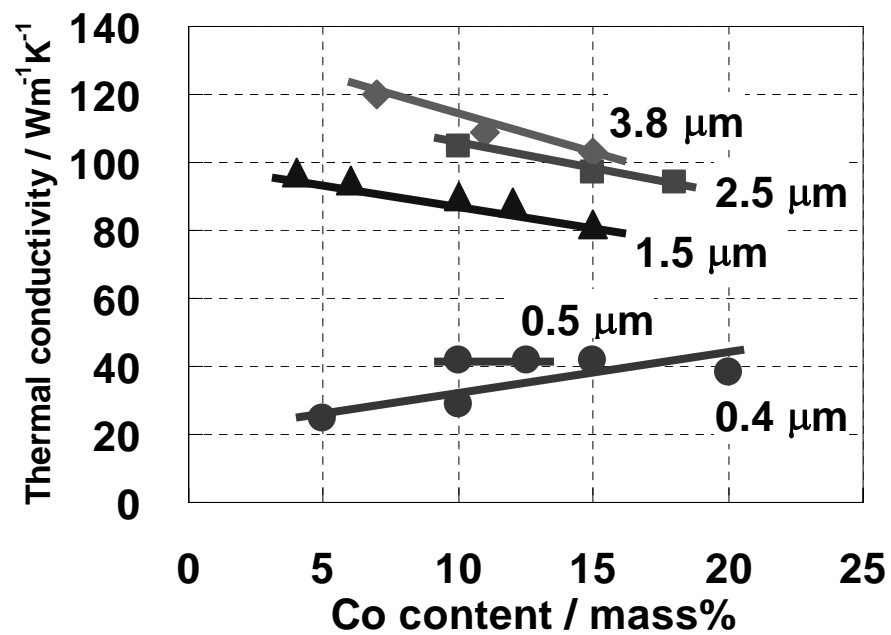


図 1-5 熱伝導率に及ぼす Co 含有量および合金 WC 粒径の影響

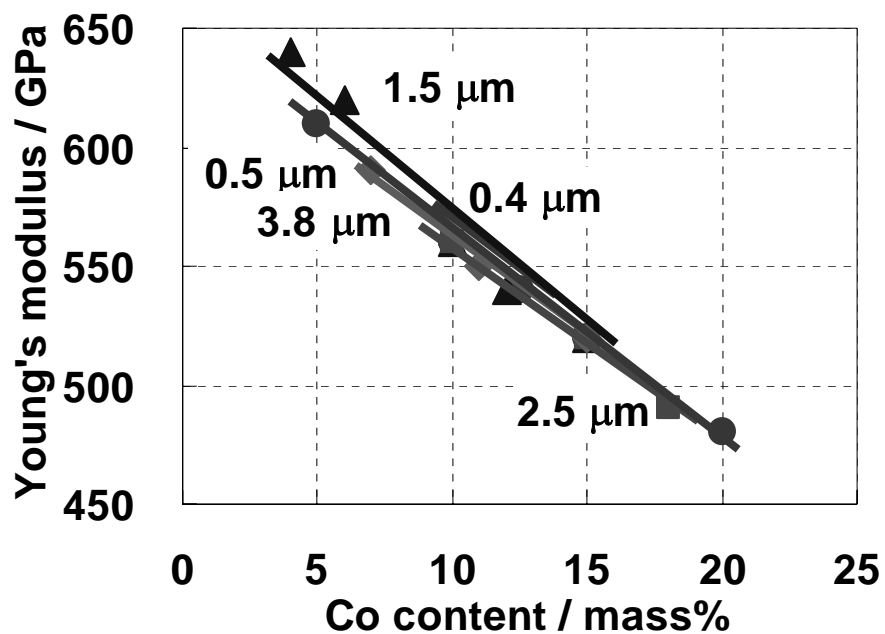


図 1-6 ヤング率に及ぼす Co 含有量および合金 WC 粒径の影響

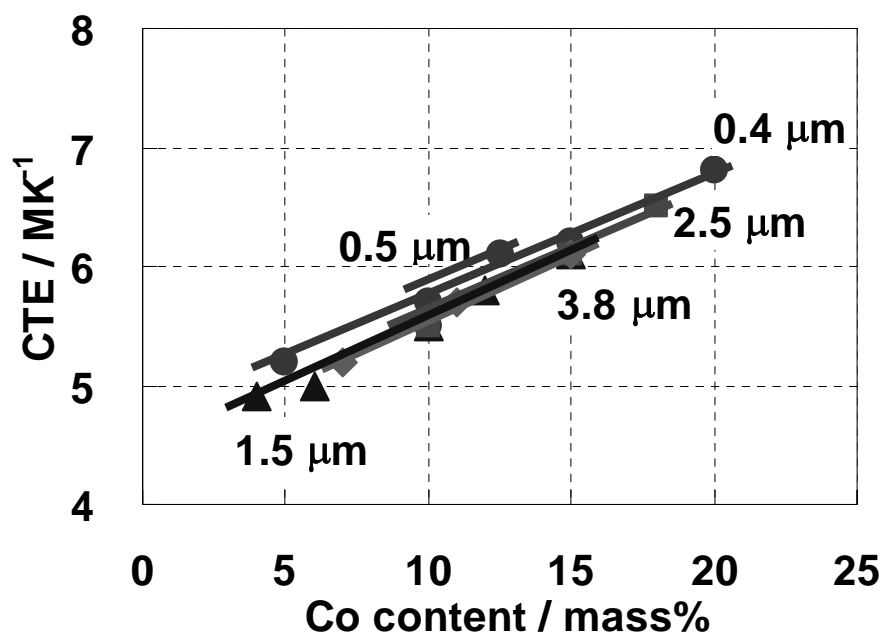


図 1-7 線熱膨張係数に及ぼす Co 含有量および合金 WC 粒径の影響

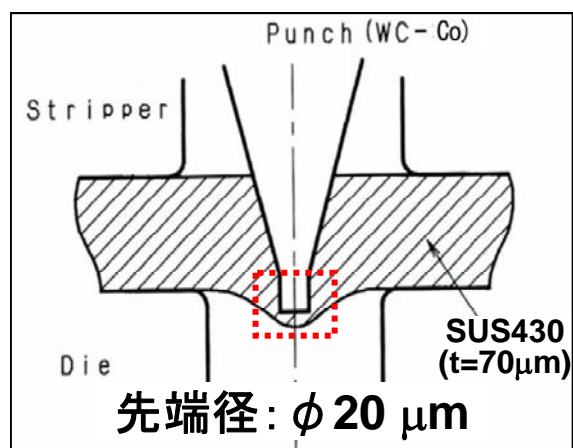


図 1-8 インクジェットプリンタのノズル成形加工の模式図³⁾

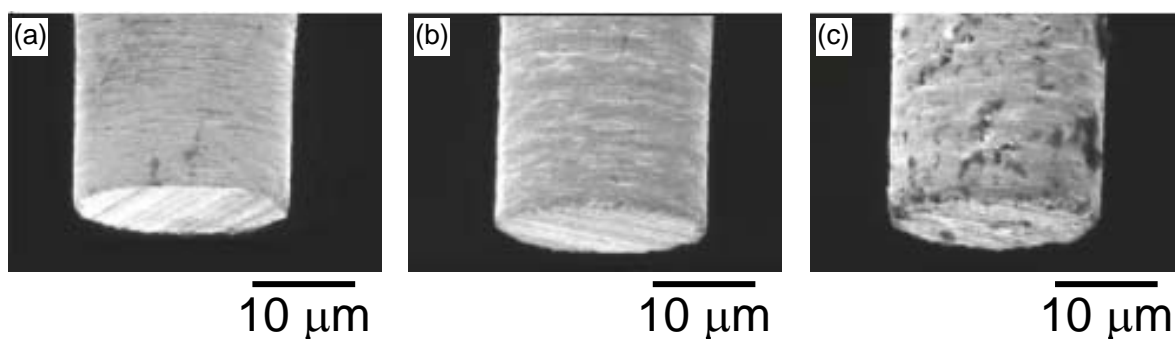


図 1-9 ノズル成形用マイクロパンチを合金 WC 粒径が(a)0.5μm, (b)0.8μm および (c)1.5μm の WC-XC-10Co 超硬合金で作製した場合の先端 $\phi 20$ 部分の SEM 像³⁾

表 1-3 マイクロパンチの表面粗さの測定結果および寿命評価結果³⁾

Grain size / μm	0.5	0.8	1.5
Rz / μm	1.2	1.8	2.9
Life / shot	453,000	39,000	200

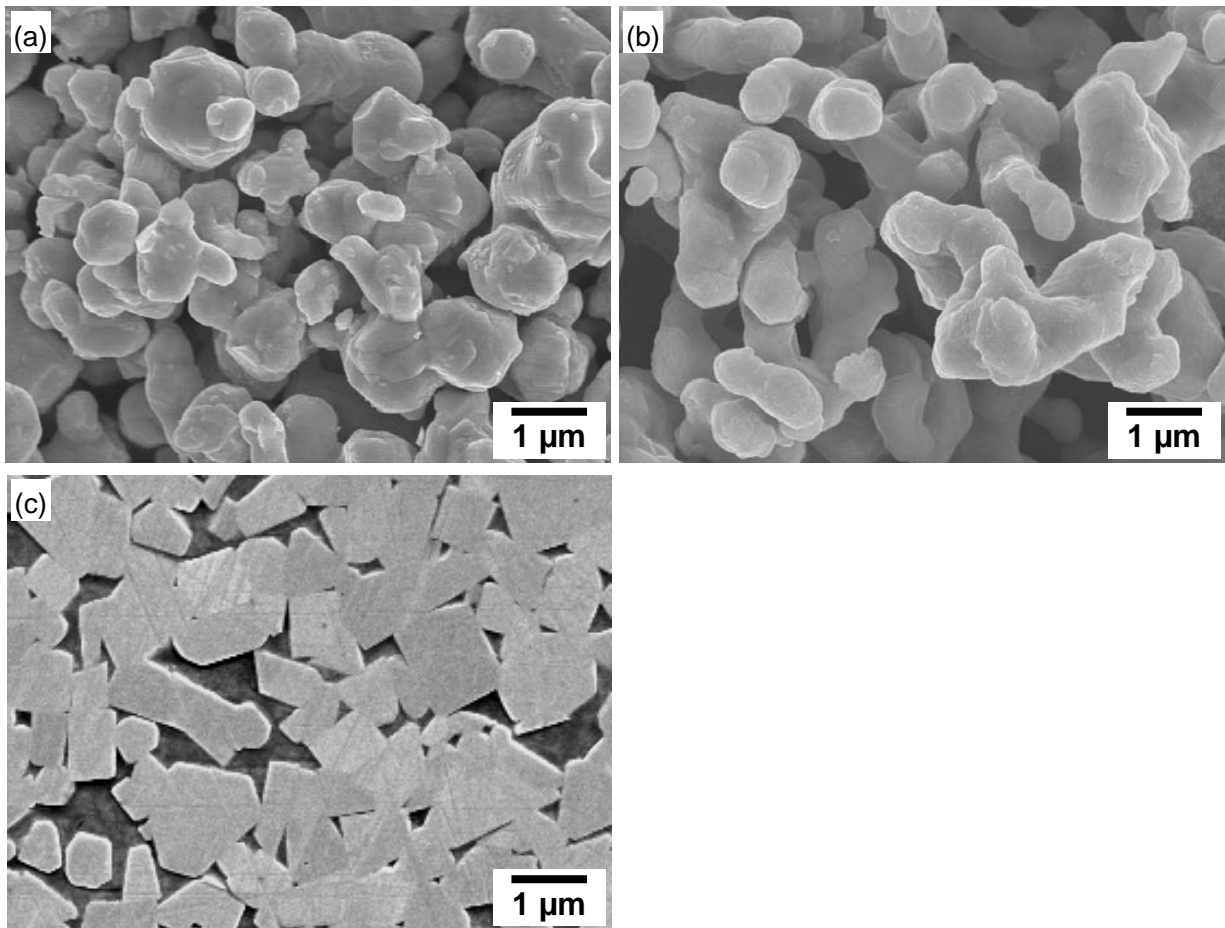


図 1-10 一般的な超硬合金の原料粉末および合金の SEM 組織例
(a) WC 粉末(1.4μm), (b) Co 粉末(1.6μm), (c) WC-10Co 合金(1.4μm)

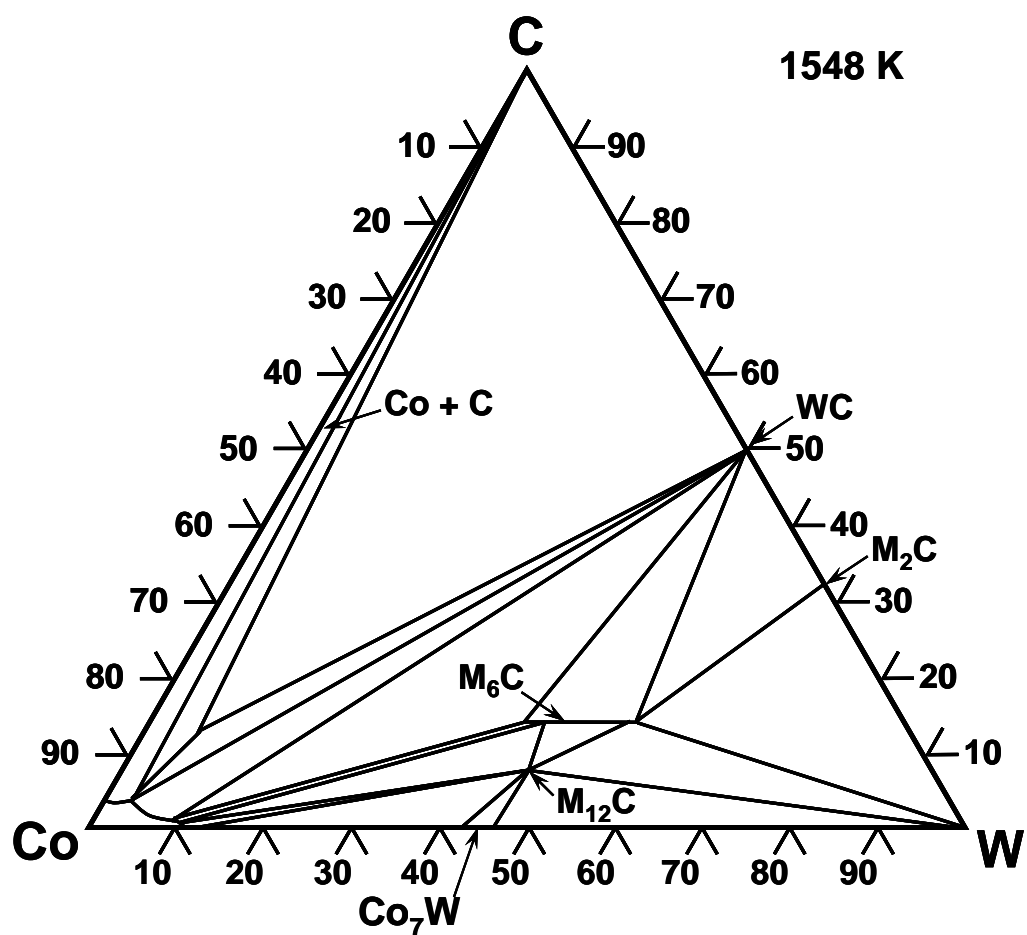


图 1-11 C-Co-W 三元系状态图(1548K)⁴⁾

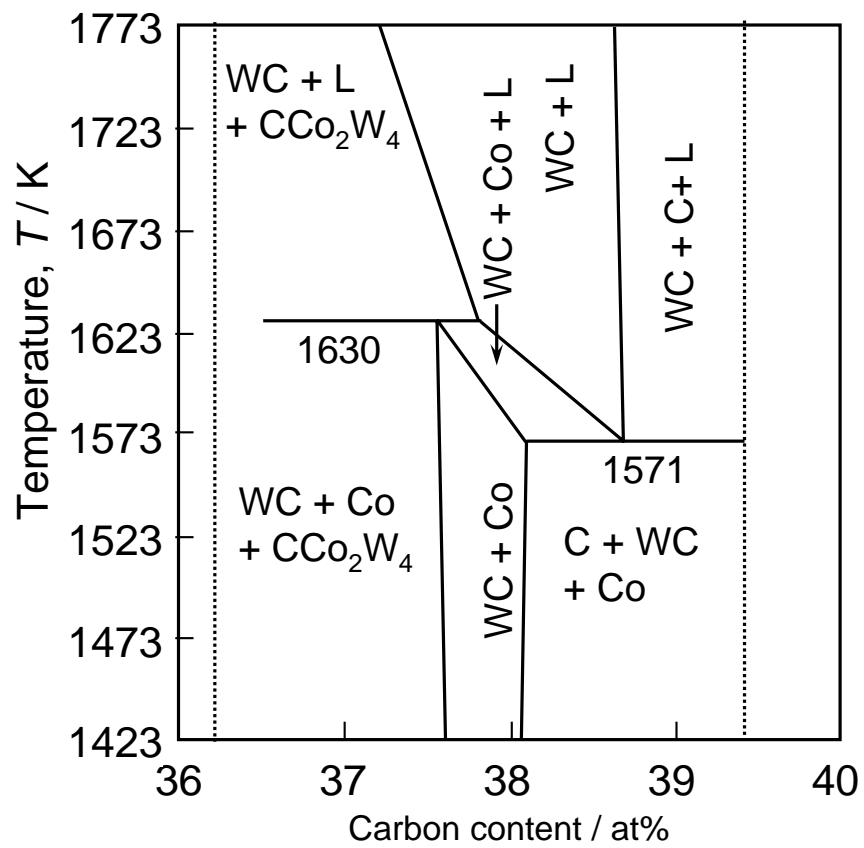


図 1-12 C-Co-W 三元系状態図の 24at.%Co 垂直断面図⁵⁾

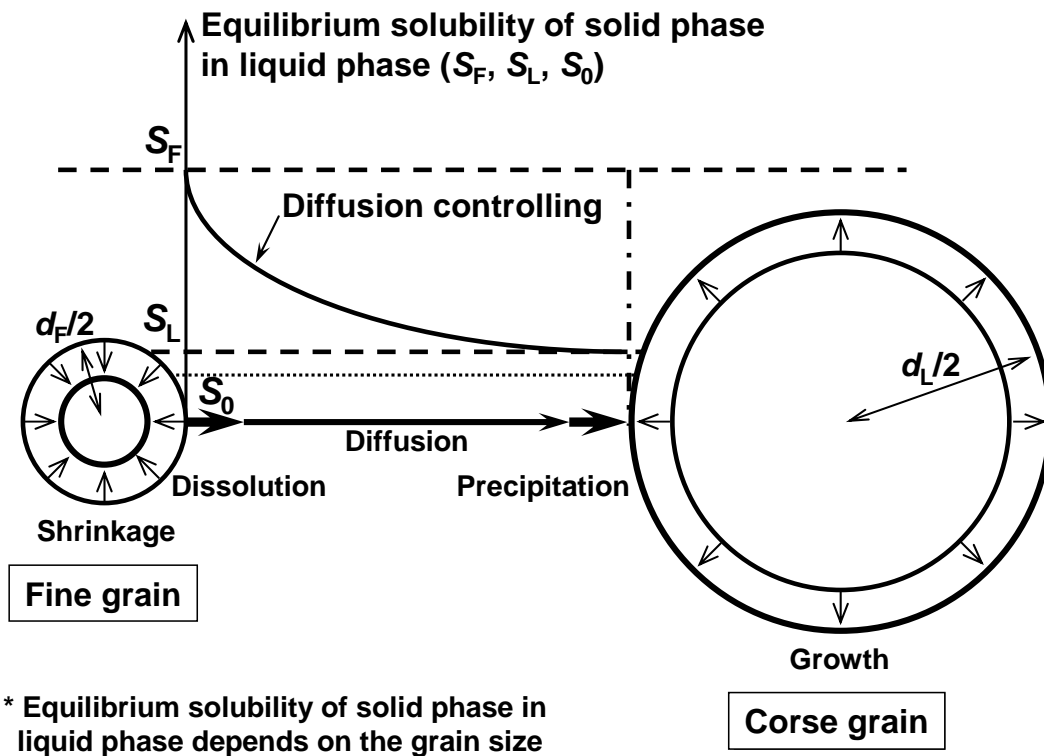


図 1-13 オストワルド成長による粒成長機構の概念図⁶⁾

d_F : 粒径が小さい固相粒子の直径

d_L : 粒径が大きい固相粒子の直径

S_0 : 固相の液相中への平面からの平衡溶解度

S_F : 小粒径の固相粒子から液相中への平衡溶解度

S_L : 大粒径の固相粒子から液相中への平衡溶解度

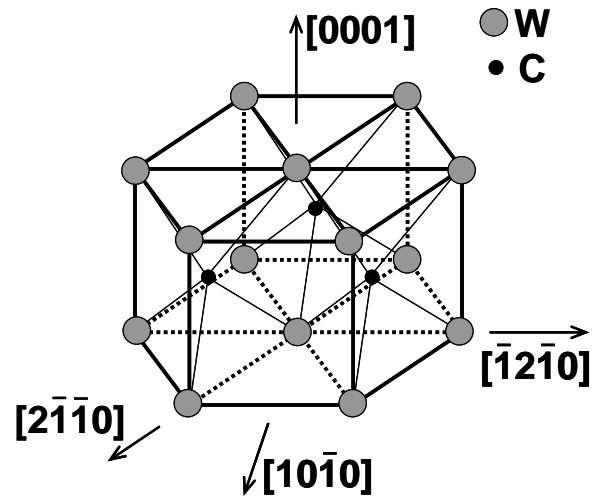


図 1-14 WC の結晶構造 7)

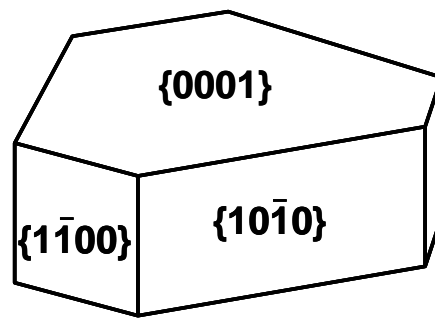


図 1-15 WC-Co 合金中での WC の粒子形状例 7)

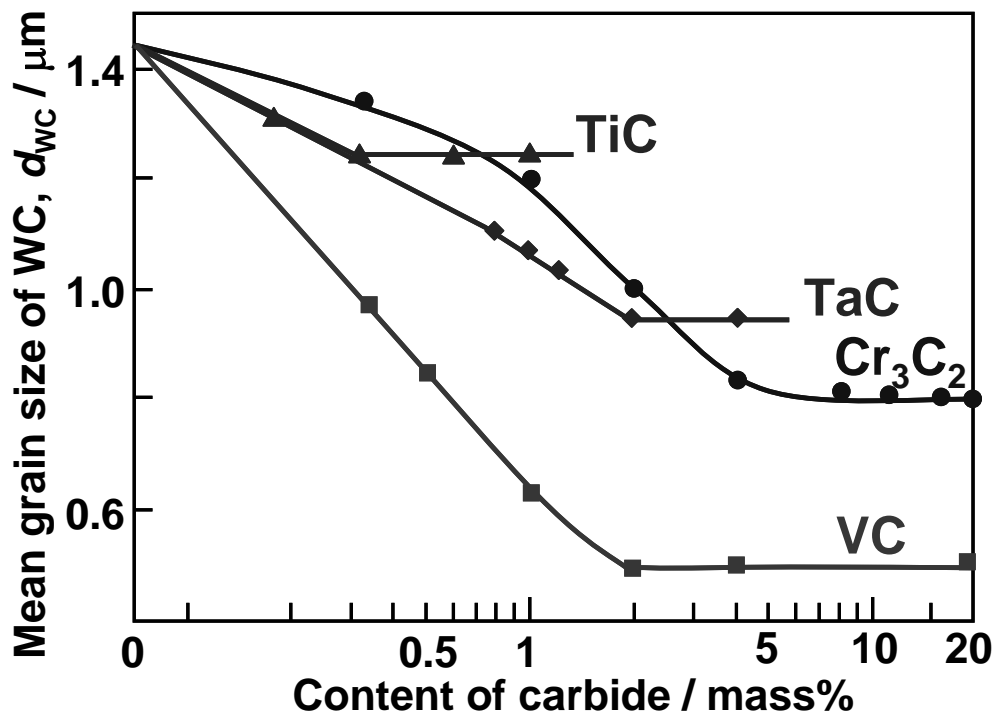


図 1-16 WC 粒径に及ぼす VC, Cr_3C_2 , TaC および TiC の添加量の影響⁸⁾

表 1-4 WC-20Co 超硬合金中への炭化物の溶解度限⁸⁾

添加炭化物の種類		無添加	VC	TaC	Cr_3C_2	TiC
WC の溶解度限	mass%	45	10	32	33	16
	mol%	—	10	10	12	1.5
添加炭化物の溶解度限	mass%	—	10	10	12	1.5
	mol%	—	10	3	30	1.5

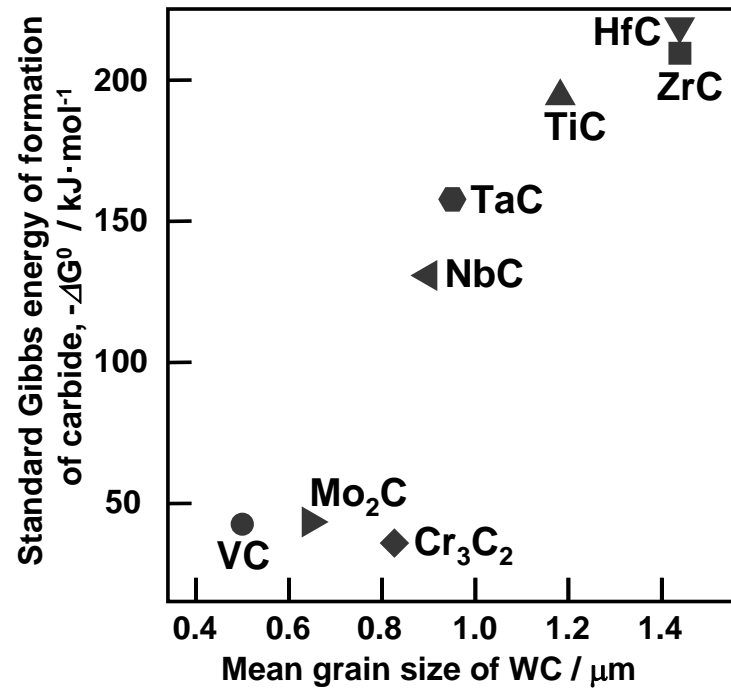


図 1-17 各種炭化物の標準生成ギブスエネルギーと WC 粒径との関係 ⁸⁾

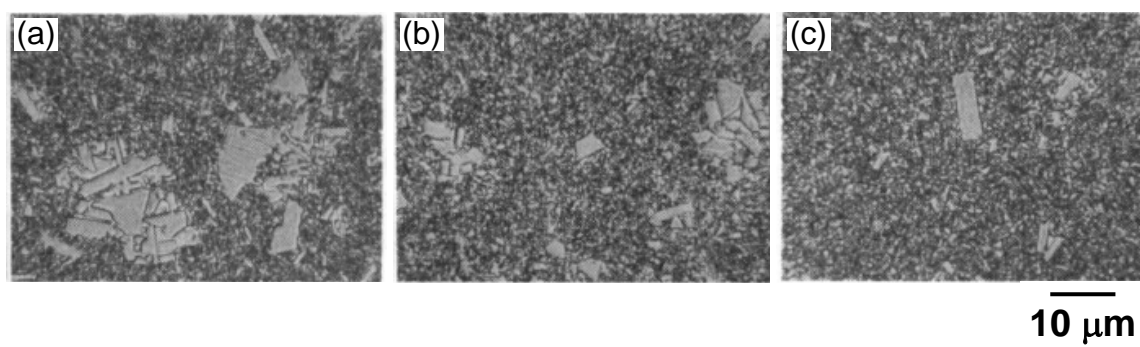


図 1-18 WC-0.5VC-10Co 超硬合金の合金組織に及ぼす原料 WC 粉末粒径の影響¹⁰⁾

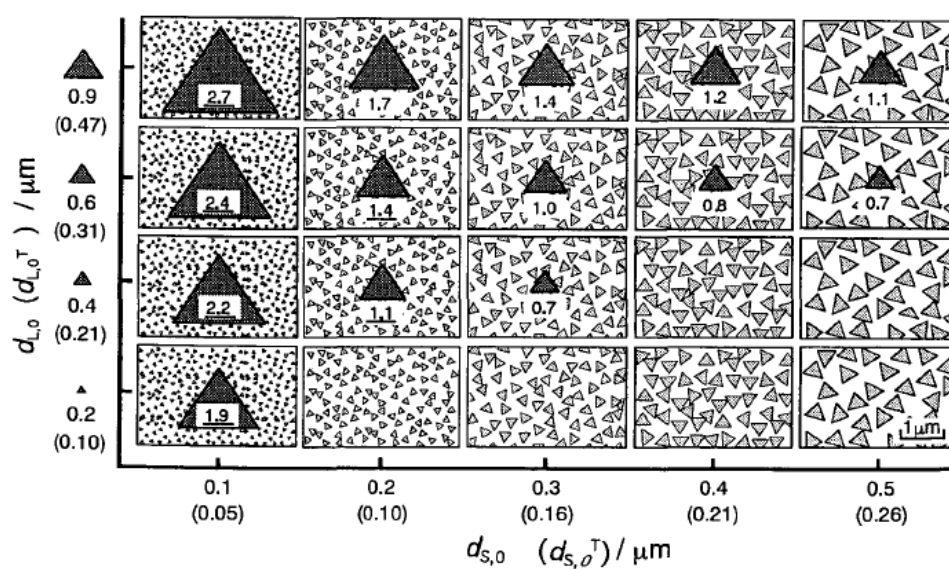


図 1-19 2 粒子径モデルにおける WC の粒成長シミュレーション結果¹²⁾

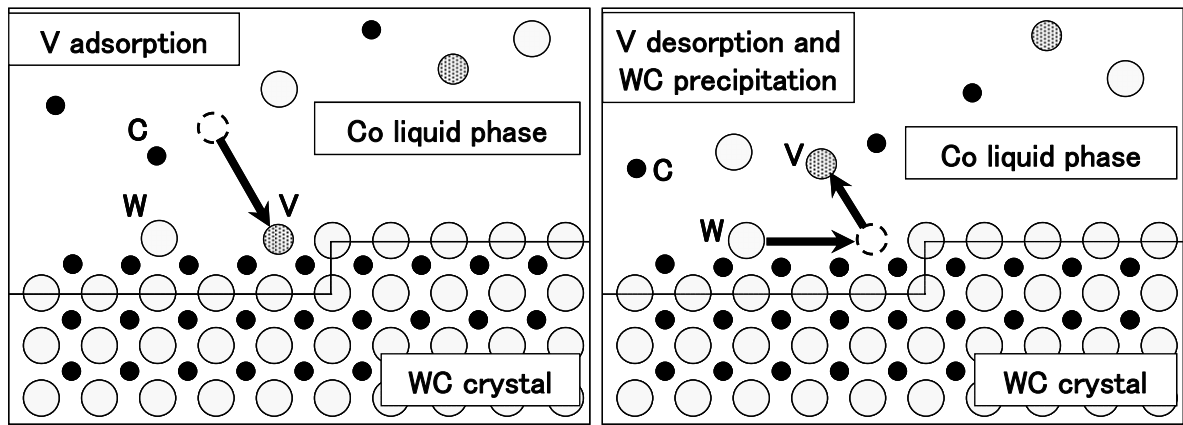


図 1-20 ステップ吸着による粒成長抑制機構の概念図 ⁶⁾

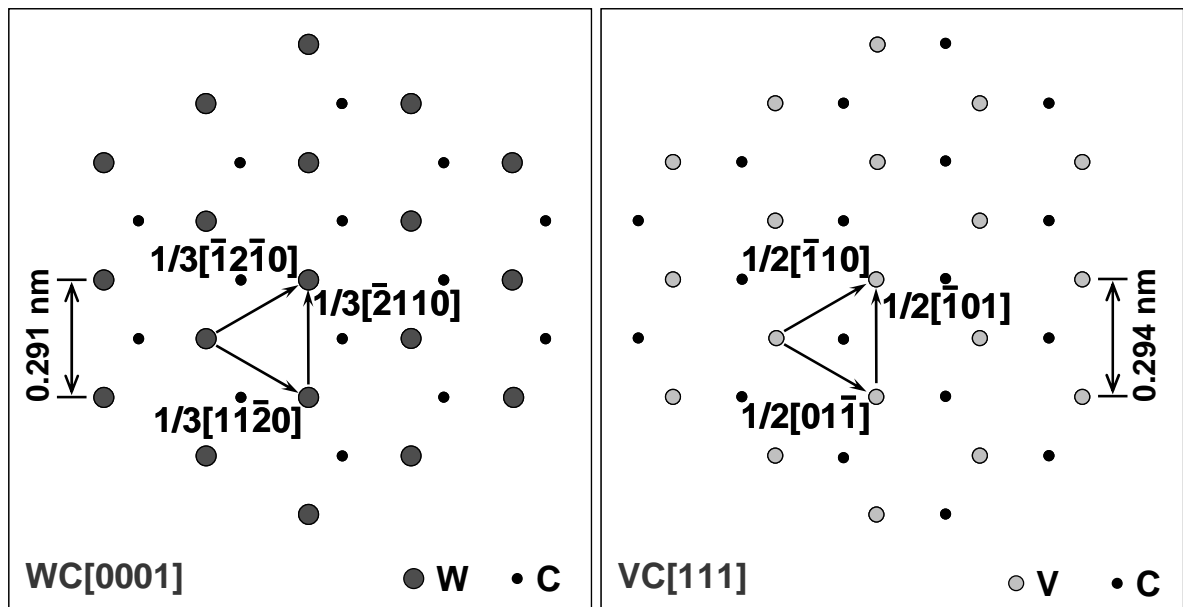


図 1-21 WC(0001)面と VC(111)面の整合性 ¹⁵⁾

表 1-5 提案されている粒成長抑制機構の種類と詳細

提案者	仮説の種類	仮説の詳細
林 ⁶⁾	ステップ吸着説	V などの金属原子が、液相焼結中の WC 粒子表面のステップ/キンクに吸着することにより、W の析出が制限されることによる。
江上ら ¹⁴⁾	冷却中 W 晶出抑制説	焼結後冷却中の WC の晶出・析出の駆動力が、WC 表面に偏析した(V,W)C _x によって減少されることによる。
Lay ら ¹⁵⁾	表面偏析層存在説	焼結の加熱中に WC(0001)面に(V,W)C _x 層が形成され、液相出現後も継続して存在し、液相焼結中の W の析出を防止することによる。
山本ら ¹⁸⁾		

表 1-6 粒成長抑制機構と炭化物の最適な添加量および WC(0001)/Co 界面の偏析層の生成時期

粒成長抑制機構の種類	炭化物の最適な添加量	偏析層の生成時期
ステップ吸着説	添加量が Co 液相への溶解度限に近いほど、ステップへの吸着の確率が増加するので、粒成長はより抑制される。	液相焼結中は存在せず、冷却時に生成する。
表面偏析層存在説	1 原子層の表面偏析層が生成すれば、W は WC 表面に直接析出できなくなるので、粒成長は抑制される。	焼結の加熱中に生成し、液相焼結中も継続して存在する。

表 1-7 偏析層の生成時期の判定手段と予想される現象

判定手段	予想される現象	
	ステップ吸着説	表面偏析層存在説
WC(0001)/Co 界面の偏析量に及ぼす急速冷却の影響	急速冷却により偏析量が減少する.	冷却速度に依存せず一定となる.
WC(0001)/Co 界面の偏析量の分析粒子によるばらつき	分析界面および界面中の位置によって変化する.	分析界面および界面中の位置によらず一定となる.
WC の粒成長の異方性の有無 (合金組織のアスペクト比)	等方的に成長し, アスペクト比は小さい.	異方的に成長し, アスペクト比が大きくなる.
粒成長抑制効果(炭化物種)と偏析量との関係	無関係である.	抑制効果が大きな炭化物ほど偏析量が多くなる.
WC(0001)/Co 界面の偏析層上への冷却時析出 WC の有無	観察できない.	偏析層の上に冷却時析出の WC 相が観察される.

第2章 WC-VC-Co 超微粒超硬合金の WC/Co 界面の炭化物偏析量に及ぼす焼結後冷却速度の影響

2.1 はじめに

第1章で説明したように、精密金型・工具に使用される WC-Co 基超微粒超硬合金は、高精度化・長寿命化のため WC 粒径の微小化が求められている。しかし、WC 粒径が $0.3\mu\text{m}$ 未満の超微粒超硬合金は、焼結中の WC の異常粒成長がより顕著に発生するため、健全な組織を有する合金を作製することができない。より微粒な超硬合金を開発するためには、粒成長抑制技術の確立が必要である。そこで、粒成長抑制に使用される VC などの炭化物が、粒成長を抑制する機構を解明する必要がある。提案されている粒成長抑制機構については第1章で説明したとおりであるが、液相焼結中の粒成長抑制がステップ吸着説⁶⁾と表面偏析層存在説¹⁵⁾のいずれに基づくかは、偏析層の生成時期を調査することで考察ができる。すなわち、ステップ吸着説では偏析層は液相焼結中には存在せず冷却中に生成するが、表面偏析層存在説では焼結の加熱中に生成し液相焼結中も継続して存在するので、液相焼結中の偏析層の有無を判定すると良い。

さて、WC-VC-Co 超微粒超硬合金の液相焼結温度および冷却時の相平衡について考えると、図 2-1 に示した C-V-W 三元系状態図²²⁾よれば、WC 中には V はほとんど固溶しないが、VC 中には W は固溶できる。また、VC-Co 擬二元系状態図²³⁾を図 2-2 に示すが、VC は Co 相へ溶解・固溶する(本論文では、「液相」に対して「溶解」,「固相」に対して「固溶」と区別して使用する)。ここで、Co 液相中への VC の溶解度限は液相線の直上の 1614K では約 23mol%であるが、固相線直下の 1573K での Co 固相中への VC の固溶限は約 12mol%であり、急激に減少する。WC-VC-20Co 合金中では、Co 相への VC の溶解度限および固溶限は、Co 量に対してそれぞれ 10mol%⁸⁾および 1mol%¹⁰⁾と報告されている(合金中ではそれぞれ 1mass%および 0.1mass%)。一般的な WC-VC-Co 超微粒超硬合金においては、VC の添加量は溶解度限の二分の一の 5mol%程度とされることが多く、VC の添加量が Co 液相への溶解度限より少ない組成の合金が液相線以上の温度で焼結される場合、VC は Co 液相中へ全て溶解していると考えられる。そして、焼結後の冷却時に Co 相が凝固すると Co 相中の VC 濃度が固溶限を超えるので、(V,W)C_x 相として WC/Co 界面に偏析すると考えられる。したがって、WC/Co 界面の V 偏析量は冷却速度に依存すると考えられるが、WC/Co 界面における V の偏析について報告した既報^{18,19)}では、冷却速度は明記されていない。

そこで本章では、冷却速度が異なる 2 種類の WC-0.5VC-10Co 超微粒超硬合金を作製し、WC/Co 界面の TEM 観察および EDS 分析を行うことにより、V 偏析層に及ぼす冷却速度の影響を調査した。その結果を基に、V 偏析層が液相焼結中から存在したのか、冷却中に生成したのかを考察した。また、既報^{18,19)}のように液相焼結中の WC(0001)面に(V,W)C_x層が存在した場合、偏析層が存在しない WC[0001]方向と WC[10 $\bar{1}$ 0]方向とで粒成長の速度が異なるため WC 粒子は異方的に成長し、合金組織としてはアスペクト比を有するものに変化すると考えられる。そこで、合金組織に及ぼす焼結時間の影響も併せて調査し、液相焼結温度のでの偏析層の有無を考察した。

2.2 実験方法

図 2-3 に試料作製手順を示す。原料粉末には図 2-4(a), (b)および(c)にそれぞれ示した WC 粉末(0.5 μ m, ㈱アライドマテリアル), VC 粉末(0.8 μ m, 同じく㈱アライドマテリアル)および Co 粉末(0.7 μ m, Umicore)を用いた。WC-0.5VC-10Co に配合し、湿式ボールミル(媒液：イソプロピルアルコール)で 432ks 混合粉碎後真空静置乾燥し、図 2-4(d)に示した混合粉末を得た。ここでは粉末の炭素量を、焼結後の合金組織に(W,Co)₆C 型の炭化物や遊離炭素を生じないように調整した。得られた混合粉末を 150MPa で 5 \times 10 \times 30mm³に一軸加圧成形し、真空中 1653K で 5.4ks 焼結後、0.067K/s で冷却し、4 \times 8 \times 25mm³の通常冷却試片を得た。一方、急速冷却試片は、成形体を真空中 1653K で 3.6ks 焼結し、0.067K/s で室温まで一度冷却、ダイヤモンド砥石で 3 \times 3 \times 25mm³に切断・研削加工した後、シリカチューブ中に真空封入し 1653K まで再加熱、1.8ks 保持し(1653K の保持時間の合計は通常冷却試片と同じ 5.4ks)、水中へ急冷した。急速冷却試片の冷却速度は赤熱した合金が冷却される時の色の变化から 50K/s 以上は確保できていると見積もれたので、以後、50K/s とする。

得られた 2 種の試片について、ダイヤモンド砥石で切断・分割、研削研磨し、粒径が 2 μ m 以下のダイヤモンド砥粒で仕上げ研磨し、さらに 10%KOH・10%K₃Fe(CN)₆水溶液にて 5s 間のエッチングを行い、(株)日立ハイテクノロジーズ社製電界放射型走査型電子顕微鏡 S-4800 を用いて SEM 観察を行った。また、合金中の炭素量について LECO 社製高濃度炭素分析装置 WC230 を用いて燃焼・赤外線吸収法により分析した。さらに、アルキメデス法による密度測定、ビッカース硬さ測定、X 線回折法による Co 相の格子定数の測定を行った。

TEM 観察および EDS 分析については、以下に示す手順で行った。まず、分割した試

片をダイヤモンド砥石でさらに $1\times 2\times 2\text{mm}^3$ に加工し、 $2\times 2\text{mm}^2$ の表面を厚さが $10\mu\text{m}$ になるまで研削研磨加工した。薄膜の試験片をさらに Ar イオンミリングを行い、観察用試片を得た。(株)日立ハイテクノロジーズ社製電界電解放射型透過型電子顕微鏡 HF-2000 を用いて、試片の厚さが $30\sim 70\text{nm}$ の部分の TEM 組織を観察した。Keve社製エネルギー分散型 X 線分析装置 SIGMA を用い、ビーム径を 1nm として WC/Co 界面の EDS 分析を行った。

2.3 実験結果および考察

まず、光学顕微鏡を用いて試片の研磨面を観察し、合金組織中に黒色の粗大な遊離炭素がないことを確認した。さらにその研磨面を $10\%\text{KOH}\cdot 10\%\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 水溶液にて短時間(5s)エッチングし、腐食されやすい $(\text{W},\text{Co})_6\text{C}$ が観察されないことから、作製した 2 種の試片は光学顕微鏡レベルで観察される粗大な有害相を含まない健全相域内の合金であることが確認された。2 種の試片の研磨面の SEM 観察例を図 2-5 に示すが、これより 2 種の冷却速度において、合金中の WC の粒径および形状に差がないことが分かった。

表 2-1 に 2 種の試片の合金炭素量、密度、ビッカース硬さおよび Co 相の格子定数の測定結果を示す。合金炭素量は、WC-Co 二相域のほぼ中央の値であり、合金組織中に遊離炭素および $(\text{W},\text{Co})_6\text{C}$ が観察されなかったことを裏付けた。また、2 種の試片で合金炭素量に差が生じると Co 相中への W および V の固溶限に差が生じて、WC/Co 界面の偏析量に影響することが考えられたが、炭素量は同じであることが確認できた。一方、密度、硬さおよび Co 相の格子定数は急速冷却試片が通常冷却試片より大きくなった。これは、Co 相中に W の固溶量が増加したことによると考えられたので、WC 相および Co 相の EDS による組成分析を行い、表 2-2 の結果を得た。Co 相中の W 固溶量が、 $3\text{mass}\%$ から $9\text{mass}\%$ へ予想通り増加していること、すなわち、急速冷却の効果があることが分かった。しかしながら、Co 相中の V 濃度はいずれも $1\text{mass}\%$ であり、配合組成の WC-0.5VC-10Co を考慮すると、焼結温度で Co 液相に溶解していると考えられる V の大部分は冷却中に晶出・析出していると考えられ、冷却速度は必ずしも十分でないと考えられた。合金組織を詳細に TEM 観察したところ、図 2-6 に示したように複数の WC 表面が鋭角に重なっている部分に、粒状の第 3 相が観察された。この部分を EDS 分析した結果、 $(\text{V},\text{W})\text{C}_x$ 相であり、V/W 比は $9/1$ であり、NaCl 構造の VC 中に W が固溶した相であると考察した。さらに、この $(\text{V},\text{W})\text{C}_x$ 相は、形状および組成から焼結中に

Co 液相に溶解していた V, W および C が冷却中に過飽和となり, 晶出・析出した相であると判断した。

図 2-7 に 2 種の試料について比較的低倍で撮影した TEM 組織例を示す。組織中の多角形状のダークな部分が WC, その間の比較的ブライต์な部分が Co 相である。いずれの試片の合金組織についても正四角形に近い形状の WC が組織の中央となるように撮影したが, それらの WC の結晶面の方向を電子線回折で同定した結果, いずれの粒子も上下面が WC(0001)面であり, 通常冷却試片では右側の面が, 急速冷却試片では左側の面が WC(10 $\bar{1}$ 0)面であることが分かった。それらの粒子の WC/Co 界面の観察例を図 2-8 に示す。通常冷却試片の WC(0001)/Co 界面には 3 原子層厚さの, 急速冷却試片の WC(0001)/Co 界面には 2 原子層厚さの第 3 相が観察されるが, 急速冷却試片の方がその厚さが薄かった。また, WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面にはいずれの試片にも明瞭な第 3 相は観察されなかった。WC(0001)/Co 面の第 3 相を同定するため, WC(0001)/Co 界面からの距離との関係で EDS による組成分析を行った結果が図 2-9 である。この結果より, 第 3 相は V 偏析層であり, 既報^{18,19)}と同様の結果が得られた。この層は状態図²²⁾を考慮すると (V,W)C_x 相であると考察した。また, 急速冷却試片の WC(0001)/Co 界面の V 偏析量は通常冷却試片に比べて少なくなることが分かった。

同様の方法で複数の WC(0001)/Co 界面および WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co の観察を行った。例として WC(0001)/Co 界面の組織例を図 2-10 に示すが, 偏析層の厚さは, WC(0001)/Co 界面では 2~4 原子層, WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面では 1~2 原子層であった。さらにそれらの WC/Co 界面の V の偏析量について, WC(0001)/Co の 5 界面の各 3 箇所(計 15 点)を, WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co の 2 界面の各 3 箇所(計 6 点)の EDS 分析を行い, その結果を図 2-11 に示した。WC(0001)/Co 界面の V 分析値は, 通常冷却試片が 12~20at.% の範囲で, 急速冷却試片が 5~13at.% の範囲であり, 急速冷却試片の偏析量は通常冷却試片に比べて少ないことが分かった。また, いずれの試片についても分析値に幅を持っており, 測定粒子や測定位置によるバラツキを有することが分かった。

ところで, (V,W)C_x 層の厚さは, 大きなもので 1nm ほどと分析ビーム系とほぼ同じである。粒状の (V,W)C_x 相の V/W 比が 9/1 であることを考慮すると, V の分析値は 90at.% が期待されるが, 分析結果は最大でも 20at.% とかなり小さく, W や Co が多く検出されていた。これは実際の分析範囲がビーム径の ϕ 1nm より大きいことが原因と考えられたので, 各相の面積比から分析範囲を見積もると, 約 ϕ 3nm であった。この値は, 図 2-9 において, 本来, V および Co が検出されるはずのない WC 中の分析点, すなわち, WC/Co

界面から 1nm の WC 中で V および Co が検出され、2nm では検出されなかったことと一致する。そこで、本研究における実際の分析半径は 3nm であると判断した(図 2-12)。

さて、本研究で得られた主な知見をまとめると、①WC(0001)/Co 界面の V 偏析量は急速冷却することによって減少する、②WC(0001)/Co 界面の V 偏析量は測定点によって幅ある、③WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面の V 偏析量は WC(0001)より少ない、の 3 点である。ここで、WC(0001)/Co 界面の(V,W)C_x層が焼結の加熱中に生成し液相焼結中にも存在する^{18,19)}ならば、急速冷却による偏析量の変化はないと考えられる。また、加熱中に生成した層であれば、液相焼結中に熱拡散が促進されて均一化し、測定点によるばらつきもないと考えられる。

さらに、表 2-2 より Co 相中の W 濃度が急速冷却試片の 9mass%に対して通常冷却試片で 3mass%であることから、Co 相中へ溶解していた少なくとも 6mass%(合金中としては 0.6mass%)の W が冷却中に過飽和となる。同様に冷却中に過飽和となる C と結合して WC 相を生成し、WC 上へ析出すると考えられる。(V,W)C_xが液相焼結中から存在した場合、その析出場所のひとつは(V,W)C_x層表面となると考えられるが、図 2-8 および図 2-10 には(V,W)C_x層上に WC 相は観察されなかった。そこで、(V,W)C_x層は Co 相中の W が過飽和になった時と同時にその後に生成した、すなわち冷却中に生成したと判断できる。

ところで、Sugiyama らは、本研究と同様に油中に急冷(100 K/s)した WC-VC-Co 合金の WC/Co 界面の TEM 観察および EDS 分析を行っており、WC(0001)Co 界面には 1~2 原子層の、WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面には 0~1 原子層の偏析が観察され、十分な速度で急冷した合金組織中に(V,W)C_x層が存在することは、液相焼結中に(V,W)C_x層が存在した直接的な証拠と報告した²⁴⁾。また、Johansson らは、密度汎関数理論(Density Functional Theory, DFT)に基づき、WC-VC-Co 合金中の(V,W)C_x層の厚さは 2 原子層が高温で最も安定と報告した²⁵⁾。もし、液相焼結温度の WC(0001)面上に(V,W)C_x層が存在し、その層が粒成長を抑制している(すなわち、表面偏析層存在説に基づく)ならば、WC[0001]方向の粒成長は WC[10 $\bar{1}$ 0]方向より抑制されると考えられるため、WC の粒成長は異方的になるはずである。一方、ステップ吸着説に基づく場合は、粒成長は等方的になると考えられる。図 2-13 に粒成長抑制がステップ吸着説および表面偏析層存在説に基づく場合の WC 粒子の粒成長方向と合金組織の模式図を示す。ステップ吸着説に基づく場合は、WC は等方的に成長するので合金組織は粒状となるが、表面偏析層存在説に基づく WC 粒子は異方的に成長するので、合金組織はアスペクト比を有するものに変化する

と考えられる．そこで，焼結時間を 0.01ks，5.4ks および 36ks と変化させた通常冷却試片を作製した．その合金組織例を図 2-14 に示すが，WC は焼結時間と共に粒径がそれぞれ 0.3 μm ，0.5 μm および 1.0 μm と約 3 倍に粒成長したが，アスペクト比を有するものとはなっておらず，等方的に成長していると判断できた．

以上より，WC-VC-Co 合金中の WC(0001)面上の(V,W) C_x 層は，液相焼結中は存在せず，VC の添加量が固溶限以上溶解度限未満であることから冷却中に相平衡に基づいて生成したが，WC(0001)面と VC(111)面の整合性が高いため WC(0001)面に優先して偏析したと考えられる．Seo らは，(W,Co) $_6\text{C}$ 相を含む低炭素の WC-VC-Co 合金では WC/Co 界面には(V,W) C_x 層は存在しなかったと報告している²⁰⁾が，これは合金炭素量が低く WC-(W,V,Co) $_6\text{C}$ -Co 三相領域となった場合，冷却中に過飽和となる W や V は，(V,W) C_x 相ではなく，(W,V,Co) $_6\text{C}$ 相を生成し，(W,V,Co) $_6\text{C}$ 相は WC(0001)面との整合性が低く，WC(0001)面上に偏析しないためと推察した．また，Lay らは，WC 粒子中に取り込まれた(V,W) C_x 相を観察したことを報告している¹⁴⁾が，これは VC の添加量が固溶限以上であること¹⁰⁾および WC は加熱中にも粒成長すること²⁶⁾から，液相線以下の温度で WC 中に取り込まれたと説明できる．

そこで，粒成長抑制はステップ吸着説に基づくと考えられる．しかし，ステップ吸着説の前提条件には，V が WC 中に固溶しないことが必要であるので，それを確認しなければならない．そこで，先ほどの十分に粒成長させた 36ks 焼結体の WC 相中，Co 相中および WC/Co 界面の TEM 観察および EDS 分析を行った．図 2-15 にはその一例として WC(0001)/Co 界面の TEM 組織を，表 2-3 に 2 種の WC(0001)/Co 界面(表中ではそれぞれ N₁ および N₂ と記載)について 3 箇所分析位置で EDS 分析を行った結果を示した．WC 中から V が検出できなかったことはもちろんであるが，V が WC 中に固溶した場合，Co 液相中の V 濃度が低下するので，WC(0001)/Co 界面への偏析量が減少すると考えられたが，V 偏析量は 12～14at% であり，5.4ks 焼結の通常冷却試片の 12～20at% と比べて最大値こそ減少しているものの，最低値は同じであった．図 2-14 の観察結果から，WC は 0.3 μm から 1.0 μm へと約 3 倍に粒成長しており，WC の体積の約 97% は粒成長した部分と見積もることができる．WC の粒成長部分に 0.6mass% 以上の VC が固溶したと仮定した場合，添加した VC (VC の配合組成は WC に対して 0.56%) のほとんどが WC 中に存在し，Co 相中の V がなくなり，WC/Co 界面の VC の偏析層は発生しないと考えられる．さらに，5.4ks 焼結および 36ks 焼結の WC 粒度がそれぞれ 0.5 μm および 1.0 μm であること V 分析値の最大値がそれぞれ 20at% および 14at% であることを考慮

すると、 $0.5\mu\text{m}$ から $1.0\mu\text{m}$ へ粒成長したときに WC 中に配合組成(0.5mass%)の VC(20-14)/20 = 6%が WC 中に固溶したと仮定すると、WC 中の VC 濃度は多く見積もっても 0.035%であり、WC 中には VC はほとんど固溶していないと考察できる。

2.4 小括

本章では、冷却速度が異なる 2 種類の WC-0.5VC-10Co 超微粒超硬合金の WC/Co 界面の TEM 観察および EDS 分析を行い、液相焼結中 WC 表面の V 偏析層の有無について調査した。その結果、WC/Co 界面の V 偏析量は急速冷却により減少すること、V 偏析量の測定点でのばらつきが大きいこと、液相焼結中の WC の粒成長方向に異方性がないことが明らかとなり、液相焼結中の WC 表面に V 偏析層は存在せず、冷却中に結晶面の整合性が高い WC(0001)面上に優先的に偏析したと考察した。

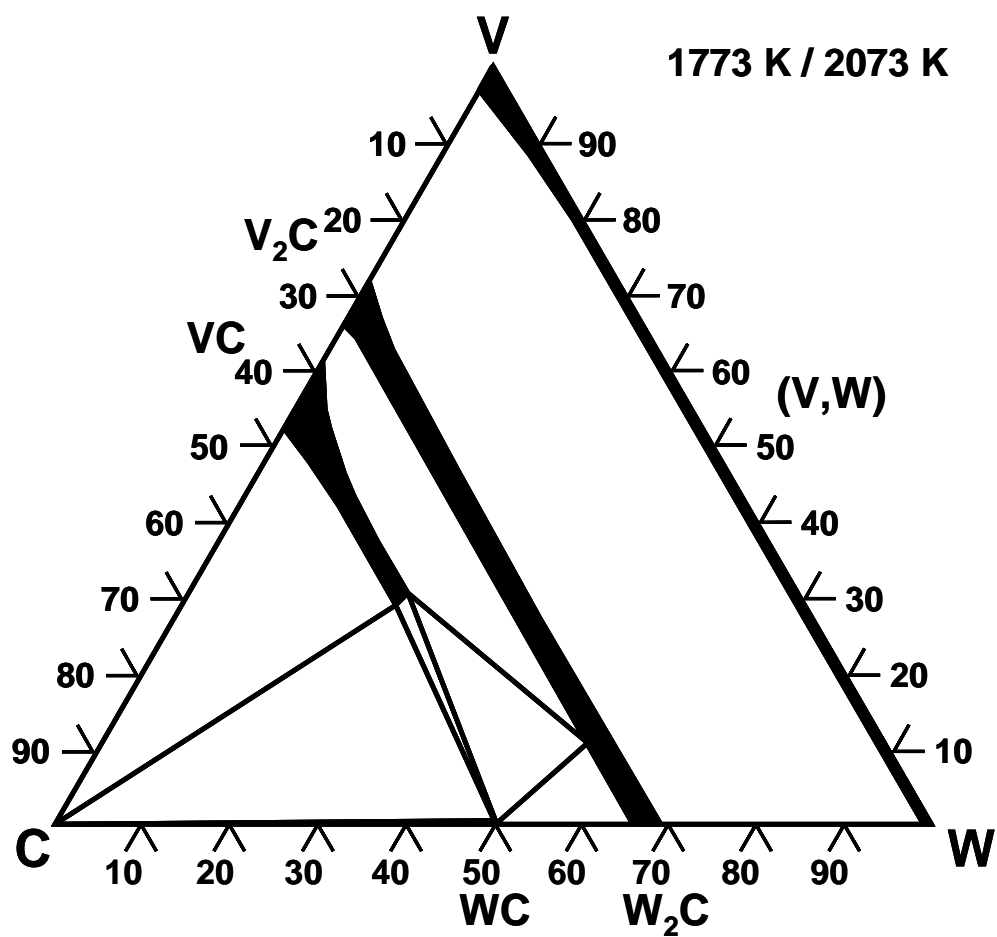


图 2-1 C-V-W 三元系状态图²²⁾

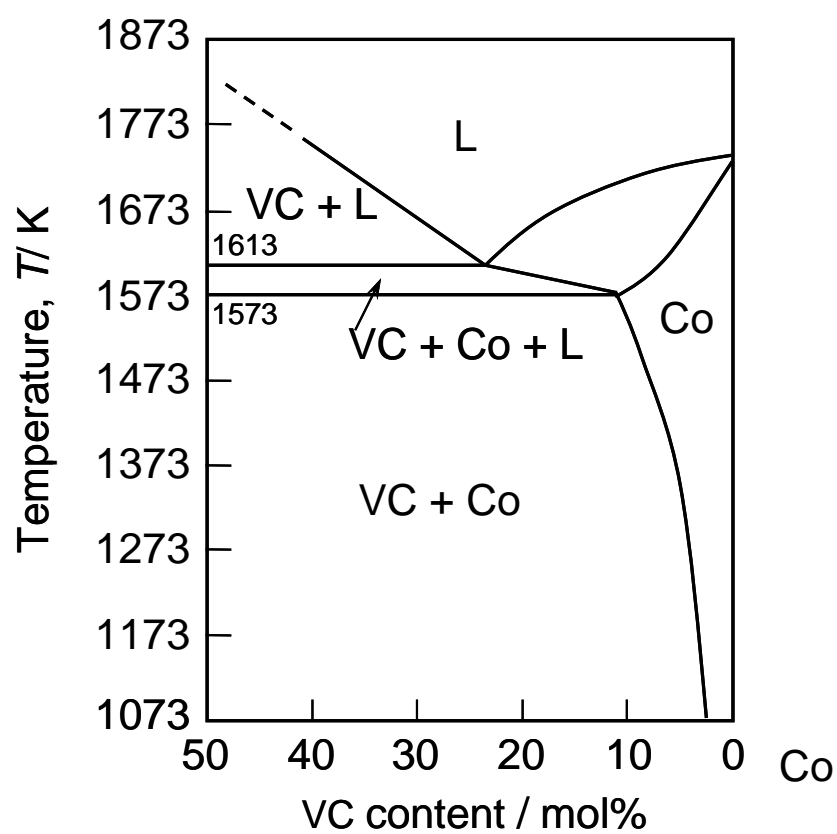


图 2-2 VC-Co 擬二元系状態図²³⁾

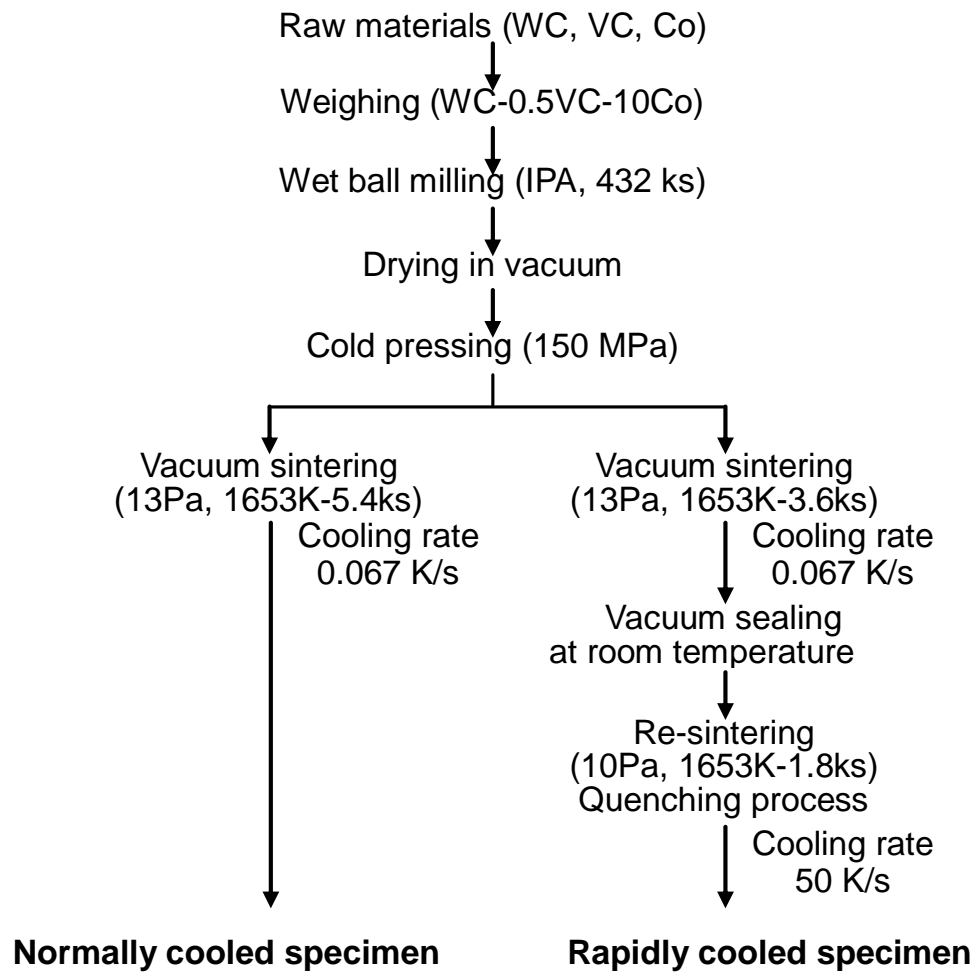


図 2-3 試料作製手順

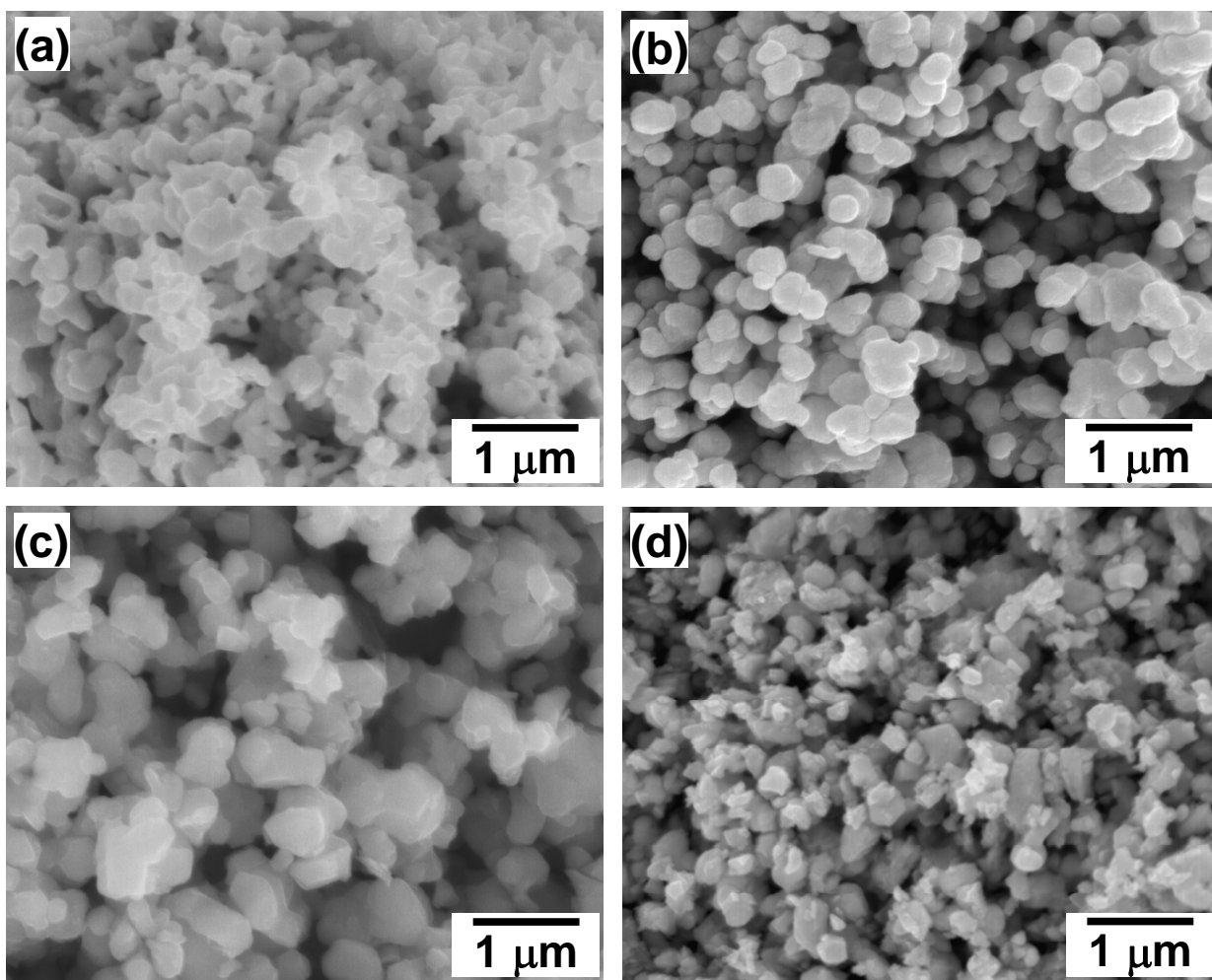


図 2-4 原料粉末および混合粉末の SEM 組織例
(a) WC 粉末(0.5 μ m), (b) VC 粉末(0.8 μ m),
(c) Co 粉末(0.7 μ m), (d) 混合粉碎粉末(WC-0.5VC-10Co)

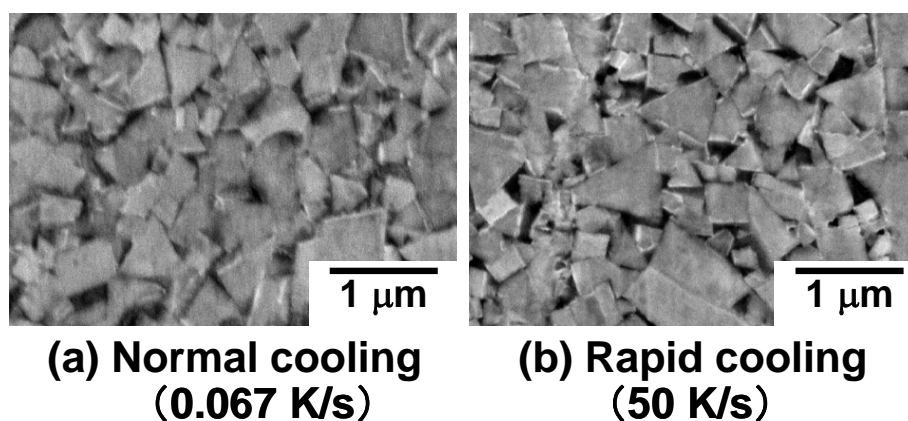


図 2-5 通常冷却試片および急速冷却試片の SEM 組織例

表 2-1 2 種の試片の炭素量，密度，硬さおよび Co 相の格子定数の測定結果

	Carbon content / mass%	Density / $\times 10^{-3}\text{kg/m}^3$	Hardness / Hv	Co lattice constant / nm
Normal cooling (0.067 K/s)	5.56	14.33	1750	0.3546
Rapid cooling (50 K/s)	5.56	14.36	1810	0.3555

表 2-2 WC および Co 相中の C，Co および W の EDS 分析結果

		In WC		In Co	
		mass%	at.%	mass%	at.%
Normal cooling	V	0	0	1	1
	Co	0	0	96	98
	W	100	100	3	1
Rapid cooling	V	0	0	1	1
	Co	0	0	90	96
	W	100	100	9	3

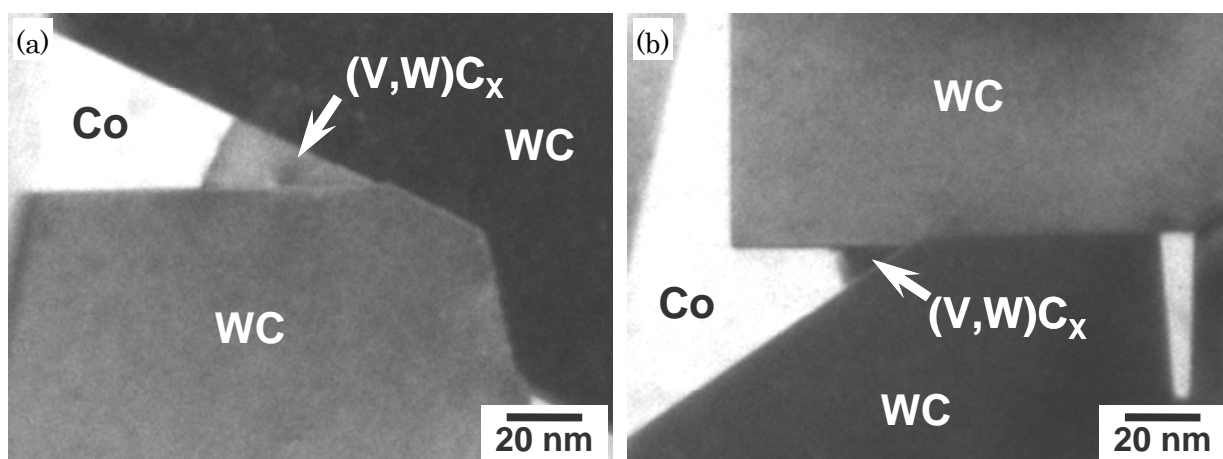


図 2-6 (a)通常冷却試片と(b)急速冷却試片の $(V,W)C_x$ 相の組織例

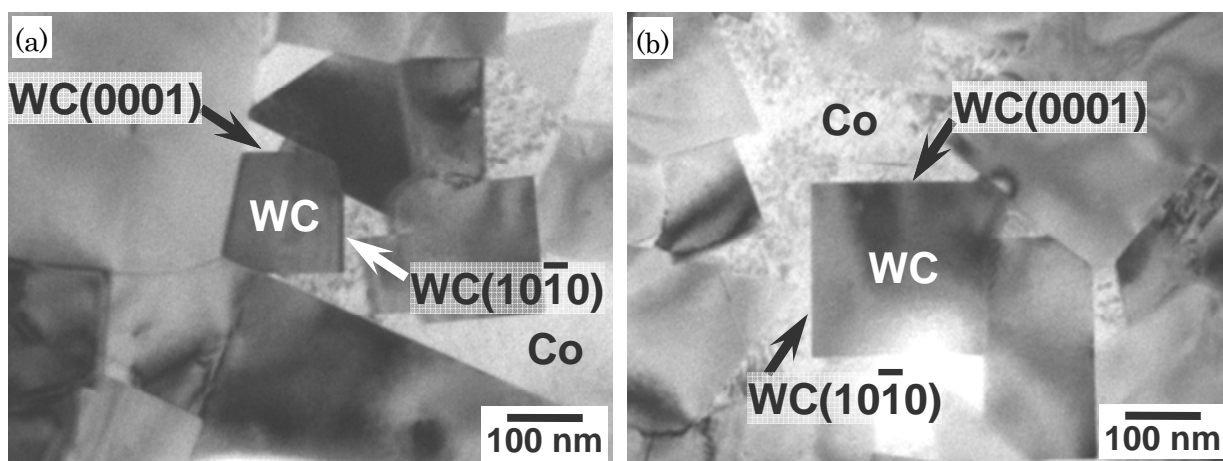


図 2-7 (a)通常冷却試片と(b)急速冷却試片の低倍の TEM 組織例

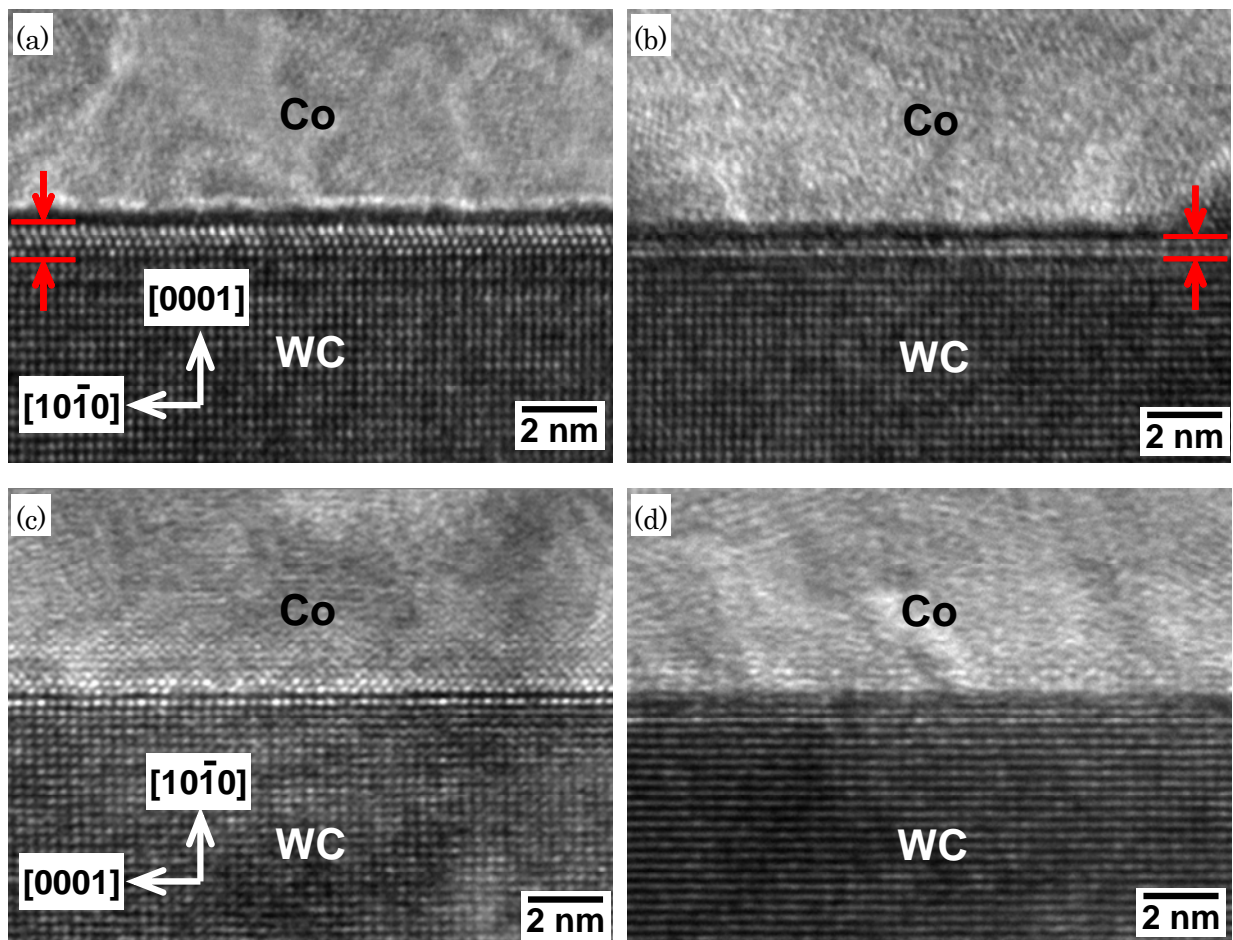


図 2-8 通常冷却試片および急速冷却試片の WC(0001)/Co および WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面組織例
 (a)通常冷却試片の WC(0001)/Co 界面, (b)急速冷却試片の WC(0001)/Co 界面
 (c)通常冷却試片の WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面, (d)急速冷却試片の WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面

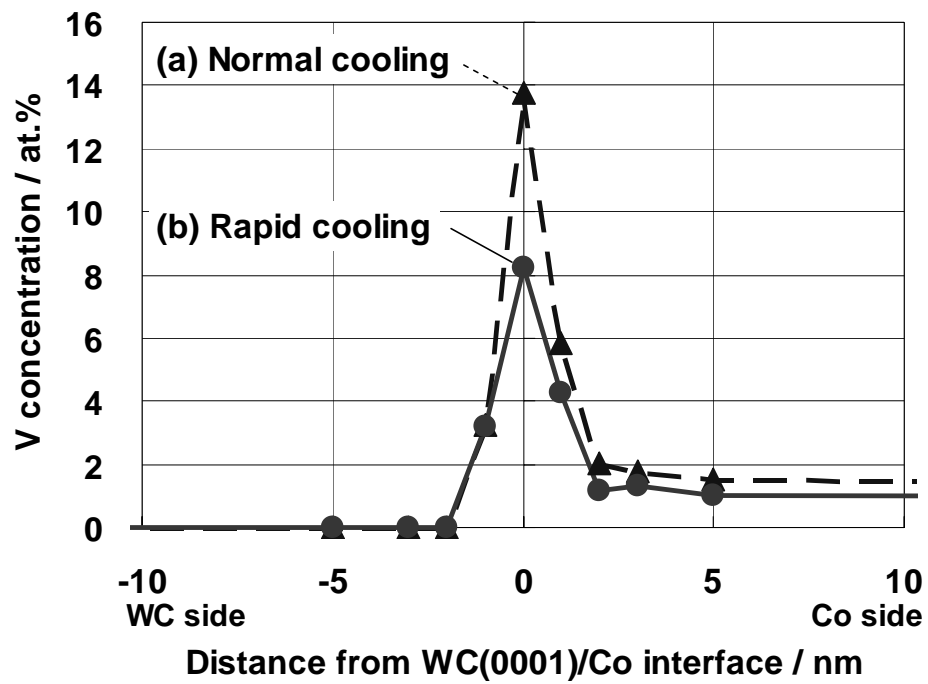


図 2-9 WC(0001)/Co 界面付近の EDS 分析結果

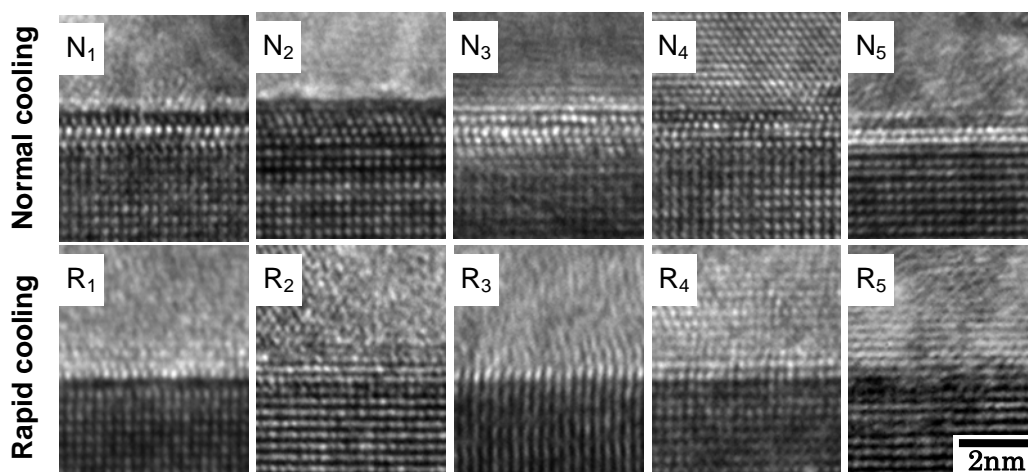


図 2-10 2 種の冷却速度における 5 箇所の WC(0001)/Co 界面組織例

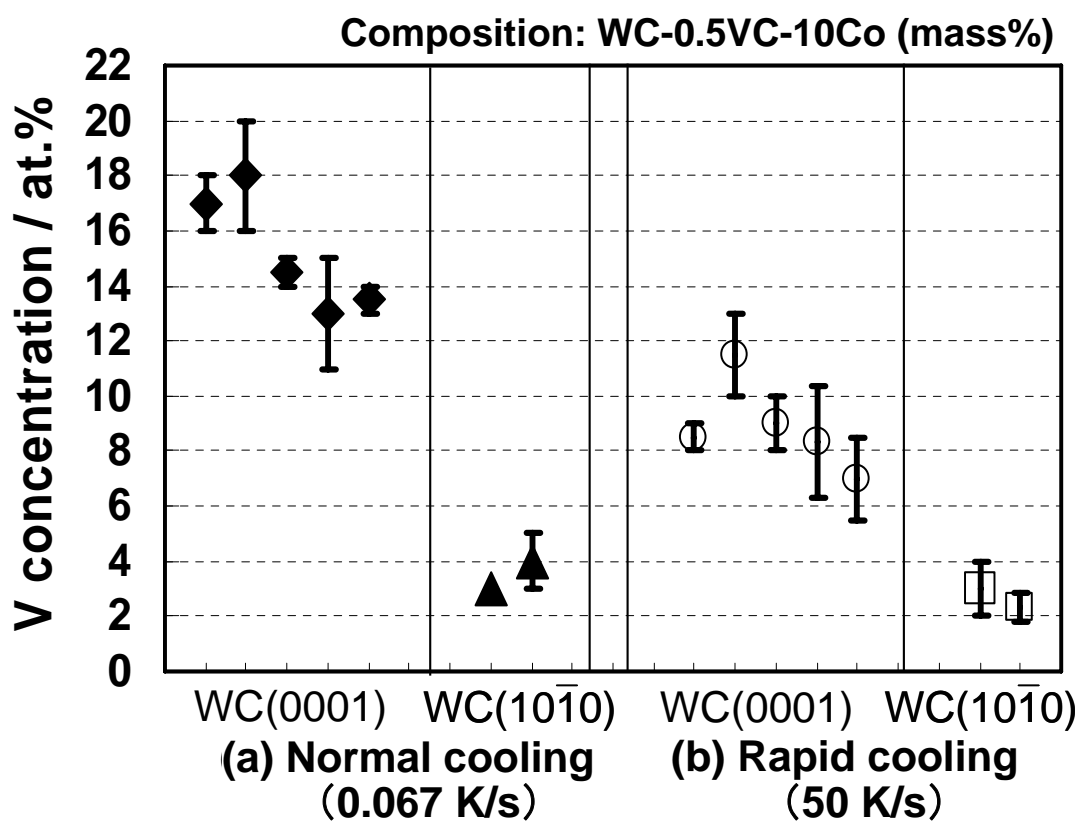


図 2-11 複数の WC/Co 界面での V の EDS 分析結果

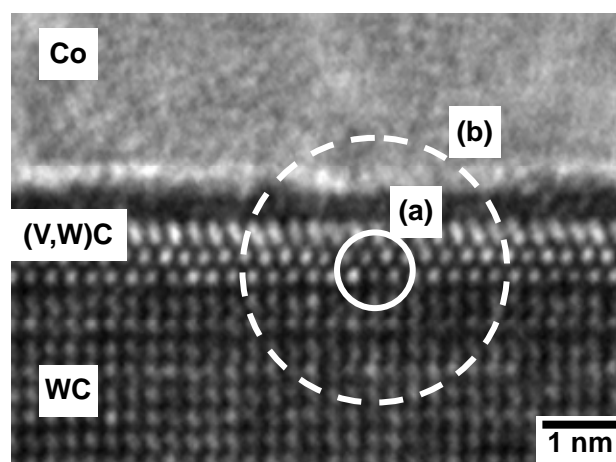


図 2-12 本研究における(a)分析ビーム径の設定値および(b)有効分析範囲

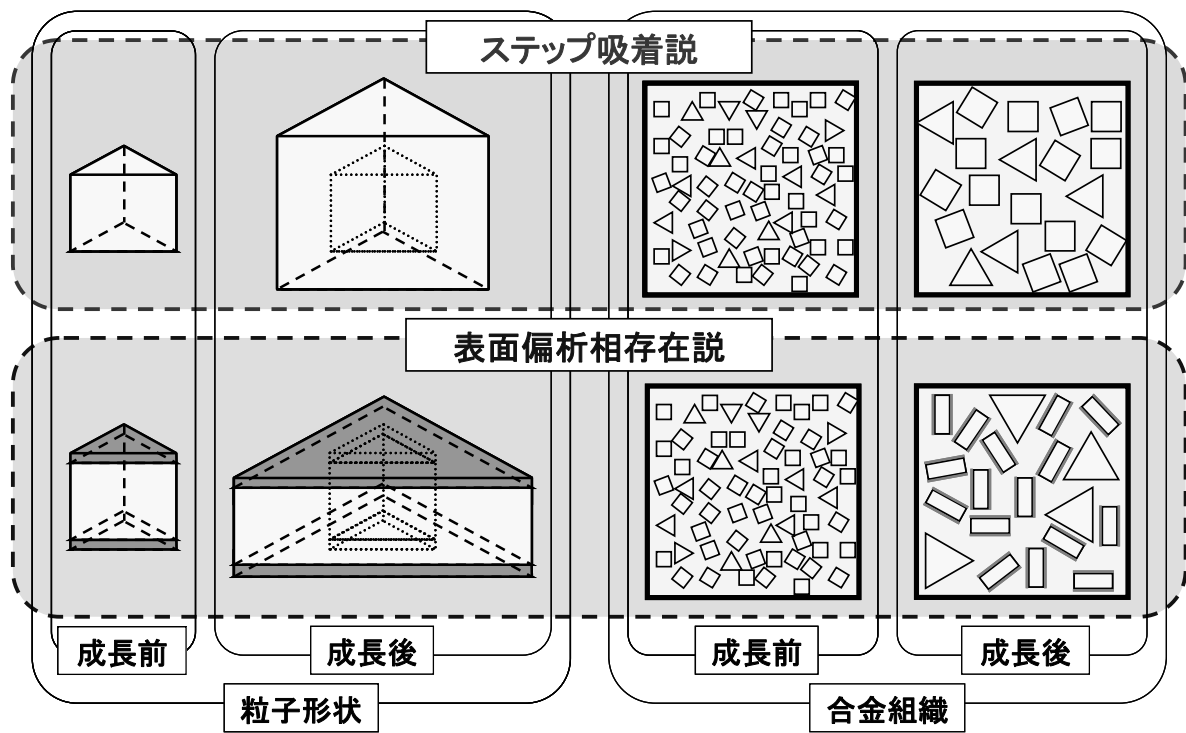


図 2-13 粒成長抑制機構と粒成長方向および合金組織との関係

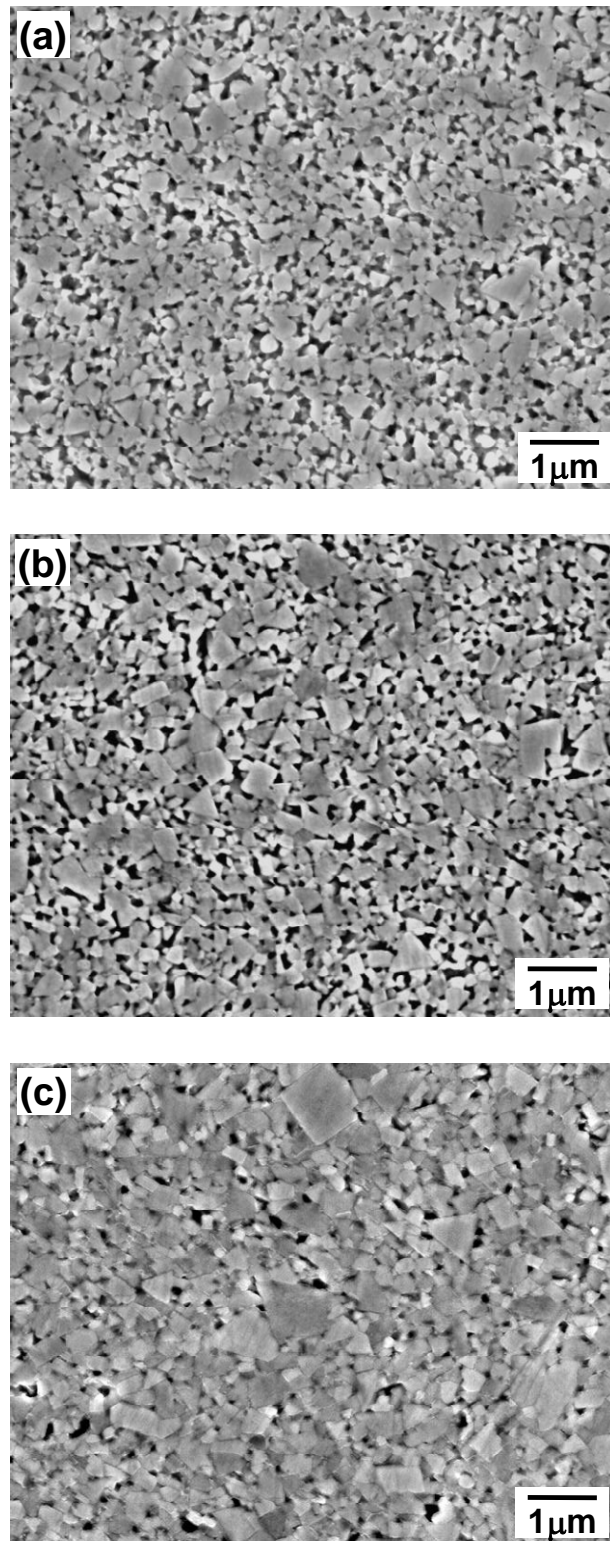


図 2-14 焼結温度 1653K の保持時間を(a)0.01ks, (b)5.4Ks および(c)36ks とした場合の WC-0.5VC-10Co 超微粒超硬合金の SEM 組織例

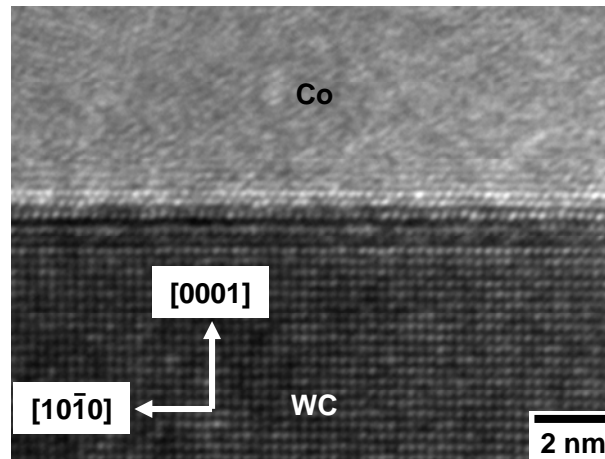


図 2-15 長時間焼結(36ks)した WC-0.5VC-10Co 超硬合金の WC(0001)/Co 界面の TEM 組織例

表 2-3 長時間焼結(36ks)した WC-0.5VC-10Co 超硬合金の 2 箇所の WC(0001)/Co 界面の EDS 分析結果(各 3 点)

Interface		WC(0001)/Co					
		N ₁			N ₂		
Position		1	2	3	1	2	3
at. %	V	12	13	15	13	14	14
	Co	30	32	34	44	49	46
	W	58	55	51	44	37	40

第3章 WC-VC-Cr₃C₂-Co 超硬合金の偏析量に及ぼす冷却速度およびVC添加量の影響

3.1 はじめに

WC-Co 基超硬合金の WC 粒成長を抑制する炭化物として、Cr₃C₂は VC の次に微粒な合金を得ることができること⁶⁾が知られており、WC 粒径が 0.8μm 程度の微粒超硬合金には Cr₃C₂が単独添加されているものが実用化されている。また、VC と Cr₃C₂とを複合添加することにより粒成長をより効果的に抑制でき、得られる超硬合金の硬さが向上する¹¹⁾。さらに、複合添加した元素により結合相が固溶強化されて高靱化されるので、抗折力に及ぼす VC および Cr₃C₂添加量の影響などが調査され、それらの炭化物の添加量を最適化することにより抗折力が向上することが報告されている²⁷⁾。そこで、実用されている WC 粒径が 0.5μm 以下の超微粒超硬合金では、硬さと抗折力を兼備させるため、VC と Cr₃C₂とが複合添加されるのが主流である。そこで、WC-Cr₃C₂-Co および WC-VC-Cr₃C₂-Co 超微粒超硬合金についても粒成長抑制機構を調査する必要がある。

WC-Cr₃C₂-Co 超硬合金について、WC-VC-Co 合金と同様に WC/Co 界面への炭化物の偏析についての調査が行われており、Yamamoto らは WC-0.9Cr₃C₂-12Co 超硬合金の WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面に Cr が偏析していることおよび WC(10 $\bar{1}$ 0)/WC(11 $\bar{2}$ 0)界面には Cr および Co が偏析し、WC の粒成長を抑制しているとした²⁸⁾。Delamoë らは、WC-Cr₃C₂-Co 超硬合金について調査し、準安定の(Cr,W)C 相が WC/Co 界面に偏析しているとし、Co 液相への Cr の溶解度が大きいことから、冷却中に偏析したと推測しながらも、WC の成長が抑制されていることから液相焼結中に既に偏析していたとした²⁹⁾。これらは、液相焼結中の WC 表面に偏析層が存在し、W の析出を防止しているという表面偏析層存在説に基づくものである。

一方、ステップ吸着説では、WC の粒成長は WC 表面のステップ/キンクに炭化物の金属原子が吸着することによって抑制されていると提案しており、WC 表面の偏析層は冷却中に生成していると提唱している。すなわち、WC-Cr₃C₂-Co 合金における Co 相中への Cr₃C₂の溶解度限および固溶限は合金炭素量によって変化する(例えば、遊離炭素を含む高炭素合金の場合、Co に対してそれぞれ 12mol%⁶⁾、3mol%³⁰⁾)が、WC-Co 基超硬合金中への Cr₃C₂の添加量は、一般的には WC-VC-Co 超硬合金の VC 添加量と同様、固溶限以上溶解度限未満とされており、VC と同様に Cr₃C₂は液相焼結中には Co 液相へ溶解しており冷却中に WC/Co 界面に偏析した可能性が高いと考えられる。

Weidow らは、WC-0.28Cr-9.9Co 超硬合金の WC/Co 界面に Cr の偏析は確認されたが、

その偏析量は 1 原子層厚さの CrC 層が生成していると仮定した場合の約 17%と小さいことから、CrC 層というより Cr 濃縮部であると考察した²¹⁾。

本章では、WC-Cr₃C₂-Co および WC-VC-Cr₃C₂-Co 超合金の WC/Co 界面の炭化物偏析量に及ぼす冷却速度の影響および VC 添加量の影響を調査し、偏析層が液相焼結中に既に存在していたのか、冷却中に生成したのかを考察した。

3.2 実験方法

試料調製手順を図 3-1 に示す。原料粉末には Cr がドーブされた WC 粉末(0.37μm, ㈱アライドマテリアル), VC 粉末(0.8μm, ㈱アライドマテリアル)および Co 粉末(0.7μm, Umicore)を用い, 組成を WC-0.9Cr₃C₂-10Co, WC-0.5VC-0.9Cr₃C₂-10Co および WC-0.9VC-0.9Cr₃C₂-10Co とし(VC および Cr₃C₂ の添加量はいずれも Co 液相中への溶解度限未満), 計量配合した粉末をイソプロピルアルコール中で 432ks 湿式ボールミルにて混合粉碎後, 真空乾燥し混合粉碎粉末を得た。混合粉末の炭素量は, 2 章と同様に焼結後の合金の炭素量が WC-Co 二相域の中央となるように調整した。得られた混合粉末を 150MPa で一軸加圧成形し, 真空中 1653K で 5.4ks 焼結後, 0.067K/s で冷却し通常冷却試片を得た。急速冷却試片は真空中 1653K で 3.6ks 焼結後, 一度室温まで冷却してシリカチューブ中に真空封入後 1653K まで再加熱し 1.8ks 保持し, 水中へ急冷した。

得られた試片について, 光学顕微鏡および SEM による合金組織観察, 燃焼・赤外線吸収方による合金の炭素量分析, アルキメデス法による密度測定, ビッカース硬さ測定, XRD による Co 相の格子定数の測定を行い, 得られた試片の健全性を確認した。ダイヤモンド砥石で 1×2×2mm³に加工し, 2×2mm²の表面を厚さが 10μm になるまで研削研磨加工し, Ar イオンミリングを行い, TEM 観察用試片を得た。(株)日立ハイテクノロジーズ社製電界電解放射型透過型電子顕微鏡 HF-2000 を用いて, 試片の厚さが 30~70nm の部分の TEM 組織を観察した。Kevex 社製エネルギー分散型 X 線分析装置 SIGMA を用い, ビーム径を 1nm として WC/Co 界面の EDS 分析を行った。

3.3 実験結果および考察

まず, 第 2 章の WC-0.5VC-10Co 超微粒超合金と同様に, 作製した全ての試片について, 光学顕微鏡により鏡面の組織観察を行い黒色の遊離炭素が観察されないこと, さらに 10%KOH-10%K₃Fe(CN)₆水溶液で 5s 間エッチングして(W,Co)₆C 相が観察されないことを確認し, 光学顕微鏡レベルでは WC-Co 二相合金であると判断した。また, い

ずれの試片の炭素量も WC-Co 二相域の中央値であり，光学顕微鏡の観察結果を裏付けた．さらに，通常冷却試片の Co 相の格子定数についても WC-Co 二相域の範囲であることを確認した．さらに，急速冷却試片の格子定数は通常冷却紙片より大きく，本組成においても急速冷却処理の効果が確認された．そこで，第 2 章と同様に TEM 観察を行った．

WC-0.9Cr₃C₂-10Co 超微粒超硬合金の急速冷却試片の低倍の TEM 組織例を図 3-2 に，その TEM 組織中の WC(0001)/Co および WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面の TEM 観察例を図 3-3 に示した．さらに，それらの界面および通常冷却試片の WC(0001)/Co および WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面の EDS 分析結果を表 3-1 に示したが，いずれの界面にも Cr の偏析層が存在した．WC(0001)/Co 界面での偏析量としては，通常冷却試片で 18at.%，急速冷却試片で 14at.％ほどであり，WC-0.5VC-10Co での V の偏析量よりやや大となった．WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面での偏析量としては，通常冷却試片で 10at.%，急速冷却試片で 9at.％であり，WC-0.5VC-10Co での V の偏析量より大となった．WC の結晶面に対する依存性としては，Cr の分析値は WC(0001)/Co 界面で 13at.%，WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面で 9at.％で，その比はおおよそ 4/3 であり，WC-0.5VC-10Co 合金中のそれらの界面における V の偏析量(図 2-11 参照)の比の 9at.％/3at.％=3/1 に対して小さかった．これは，特異な方位に WC と整合性を有する NaCl 構造の VC と異なりそのような整合関係を有しない斜方晶の Cr₃C₂ が WC との結晶方位依存性を持たないためと考えられるが，後ほど考察する．

急速冷却した WC-0.5VC-0.9Cr₃C₂-10Co 超微粒超硬合金の低倍の TEM 組織例を図 3-4 に，その TEM 組織中の WC(0001)/Co および WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面の拡大観察例を図 3-5 に示した．また，その WC(0001)/Co 界面付近の V および Cr の EDS 分析結果を図 3-6 に示した．WC(0001)/Co 界面には偏析層が観察され，分析結果より V と Cr が偏析していた．同様に WC-0.5VC-0.9Cr₃C₂-10Co の通常冷却試片および急速冷却試片の WC(0001)/Co および WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面の EDS 分析を行った結果を表 3-2 に示す．V の偏析量は WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面に比べて WC(0001)/Co 界面が大となったが，Cr の偏析量は界面種による差は小さかった．

図 3-7 に急速冷却により作製した WC-0.9Cr₃C₂-10Co 超硬合金における WC(0001)/Co および WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面および Co 相中の V および Cr 量に及ぼす VC 添加量の影響を示した．VC の添加量が増加することにより WC/Co 界面の V の偏析量は増加し，Cr の偏析量は減少する傾向となったが，V と Cr の合計の偏析量は，0.5mass%VC で極大値を示した．

以上の結果から得られた主な知見をまとめると以下の通りである．(a)WC-Cr₃C₂-Co 合金の WC/Co 界面への Cr の偏析量は WC-VC-Co 合金の V の偏析量より大きい，(b)WC-VC-Co 合金と同様に，WC(0001)/Co 界面の偏析量は WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面の偏析量より大となるが，両界面における Cr の偏析量の差は V の場合と比べて小さい，(c)急速冷却試片の WC/Co 界面の偏析量は通常冷却試片の偏析量より小となったが，その減少量は WC-VC-Co 合金に比べて少なかった，(d)VC の添加量を 0.5mass%から 0.9mass% に増加させることにより，WC(0001)/Co 界面の V の偏析量は増加した，(e)WC/Co 界面の Cr の偏析量は VC 添加量を 0mass%から 0.5mass%へ増加してもほとんど減少しなかったが，VC 添加量を 0.5mass%から 0.9mass%へ増加すると約半分に減少した，(f)WC/Co 界面の V と Cr の合計の偏析量は，WC-0.5VC-0.9Cr₃C₂-10Co で最も大となり，その偏析量は最も WC 粒径が小さい(最も WC の粒成長が抑制されている) WC-0.9VC-0.9Cr₃C₂-10Co よりも大きかった．

以上の得られた知見の中から，まず，(a)について，表面偏析層存在説に基づき液相焼結中に偏析層が存在しているならば，偏析量が多いほど粒成長抑制効果は高いと考えられるが，Cr₃C₂ に比べて VC の方が粒成長抑制効果は高い⁸⁾ので表面偏析層存在説では整合性が取れない．そこで，配合組成と Co 液相中への VC および Cr₃C₂ の溶解度限⁸⁾を考慮すると，液相焼結中はどちらの炭化物も Co 液相中へ完全に溶解していると考えられることが妥当である．Co 液相中のそれぞれの炭化物の濃度(合金中への添加量)と Co 固相中への固溶限との差は Cr>V である．すなわち凝固時に過飽和となる炭化物量が多い Cr の偏析量が多くなったと考えられた．(b)について考察するため，図 3-7 および図 3-8 に C-Co-Cr および C-Cr-W 三元系状態図^{31,32)}を示した．Cr 炭化物は V 炭化物と異なり NaCl 構造の化合物を生成しないので，WC(0001)面と整合する安定相を持たないと考えられる．そこで，VC とは異なり結晶方向への依存性が小さくなったと考えられる．(c)については，VC と Cr₃C₂ が複合添加されていることにより Co の液相線および固相線が低下したため³³⁾，凝固時の V および Cr の拡散速度が小さくなったことが原因のひとつと考えられる．また，(d)，(e)および(f)の結果を考慮すると WC/Co 界面偏析量と粒成長抑制効果との関係には相関がなさそうに思われる．これは，本検討範囲内では，VC と Cr₃C₂ の合計添加量が多いほど粒成長抑制効果は大きいと考えられることに対して，界面の偏析量は合計添加量が多いほど大となっていないためである．実際に合金の硬さの測定結果は VC 添加量が 0.9mass%の場合で 2060Hv と 0.5mass%の場合の 1940Hv より 120Hv ほど高く，粒成長が抑制されていたことに対して，WC/Co 界面へ

の V および Cr の偏析量は中間の VC 添加量の 0.5mass% の場合で最大となった。

以上より，WC-Cr₃C₂-Co および WC-VC-Cr₃C₂-Co 超硬合金についても，WC/Co 界面の偏析層は冷却中に生成したと説明できる．一方，液相焼結中に存在したと考えると偏析層量と粒成長抑制効果との関係が十分に説明できない．そこで本章の結果は，表面偏析相存在説を否定できるが，ステップ吸着説は否定されない．

本章では，WC-Co 基超硬合金への VC と Cr₃C₂ の複合添加についても検討したが，VC および Cr₃C₂ を単独添加した場合に比べて粒成長はより抑制された．これは，複合添加をすることにより，焼結中の Co 液相に溶解している V と Cr の合計の濃度が単独添加の場合より大きくなり，それらの原子が WC 粒子表面のステップ/キンクへの吸着する頻度および期間が増加したことによると考えられた．そこで粒成長を効果的に抑制するためには，これらの炭化物を複合添加することが良いと考えられた．

3.4 小括

本章では，WC-Cr₃C₂-Co および WC-VC-Cr₃C₂-Co 超硬合金の WC/Co 界面の炭化物偏析量に及ぼす焼結後冷却速度の影響および VC 添加量の影響を調査した．その結果，WC-VC-Co 合金と同様に WC/Co 界面に炭化物が偏析するがその偏析量は急速冷却により減少すること，VC 添加量を増加させると粒成長抑制効果は大となるが WC/Co 界面の炭化物偏析量は必ずしも大とならないことなどから，偏析層は液相焼結中には存在せず，冷却中に生成したと考察した．

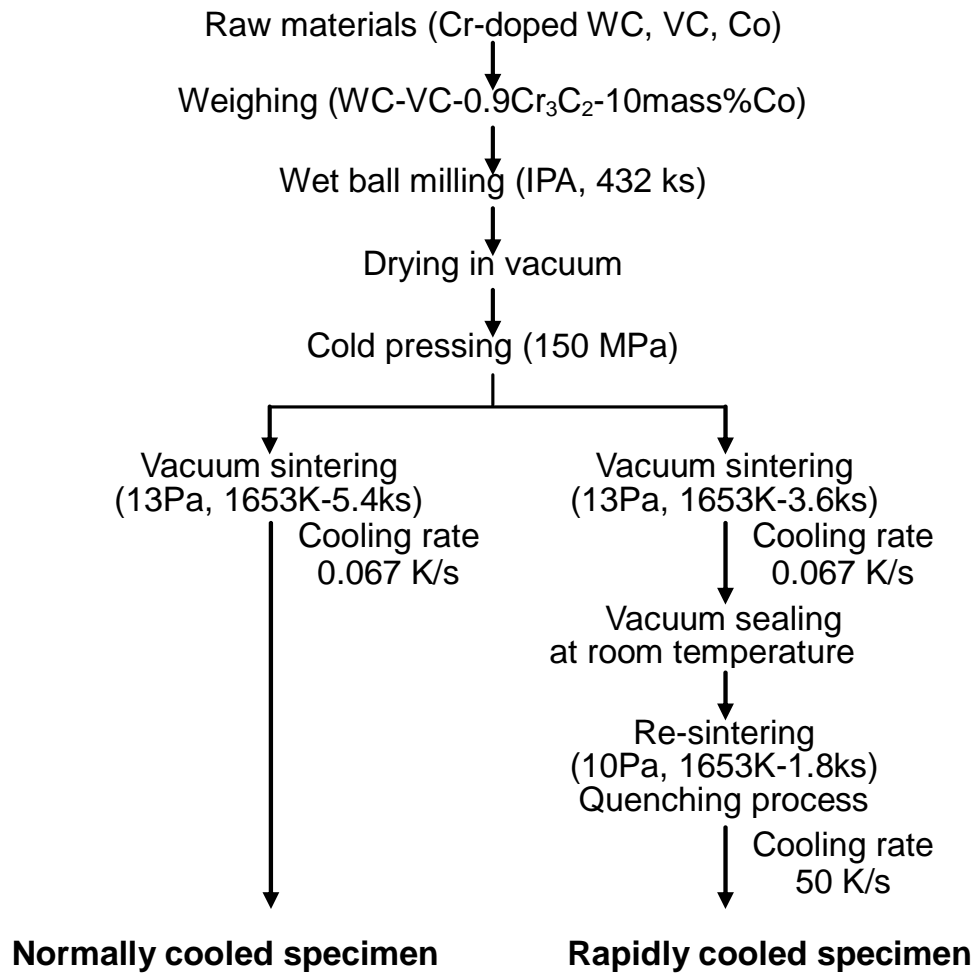


図 3-1 試料調製手順

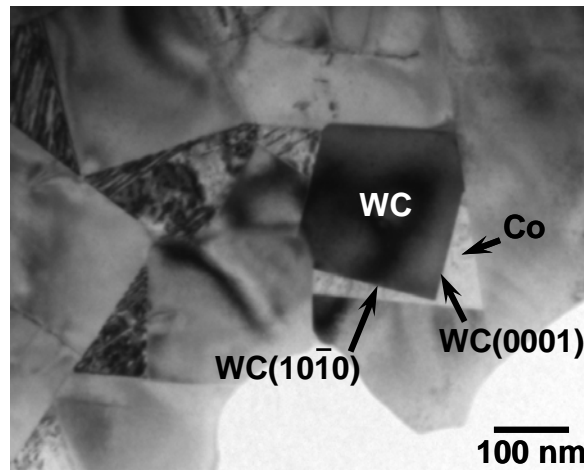


図 3-2 急速冷却した WC-0.9Cr₃C₂-10Co 超微粒超硬合金の低倍の TEM 組織例

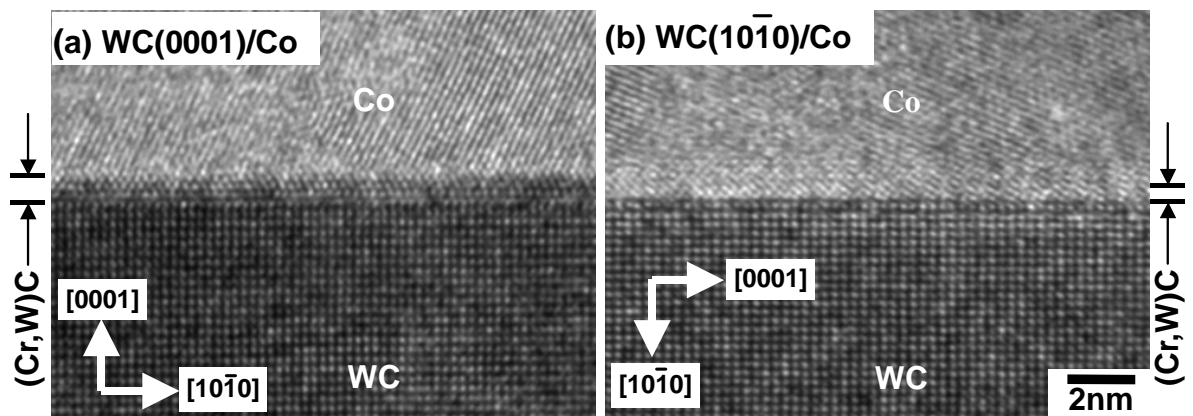


図 3-3 急速冷却した WC-0.9Cr₃C₂-10Co 超微粒超硬合金の WC/Co 界面の TEM 観察例

表 3-1 WC/Co 界面の EDS 分析結果(at.%)

	WC(0001)/Co			WC(1010)/Co		
	Cr	W	Co	Cr	W	Co
Normal cooling	18	30	52	10	47	43
Rapid cooling	13	48	39	9	43	49

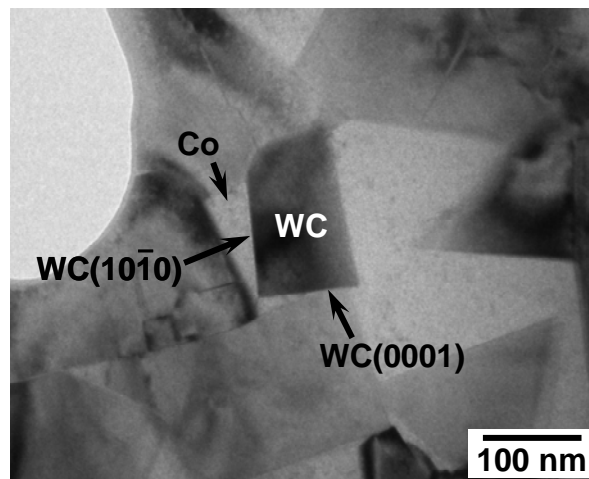


図 3-4 急速冷却した WC-0.5VC-0.9Cr₃C₂-10Co 超微粒超硬合金の低倍の TEM 組織例

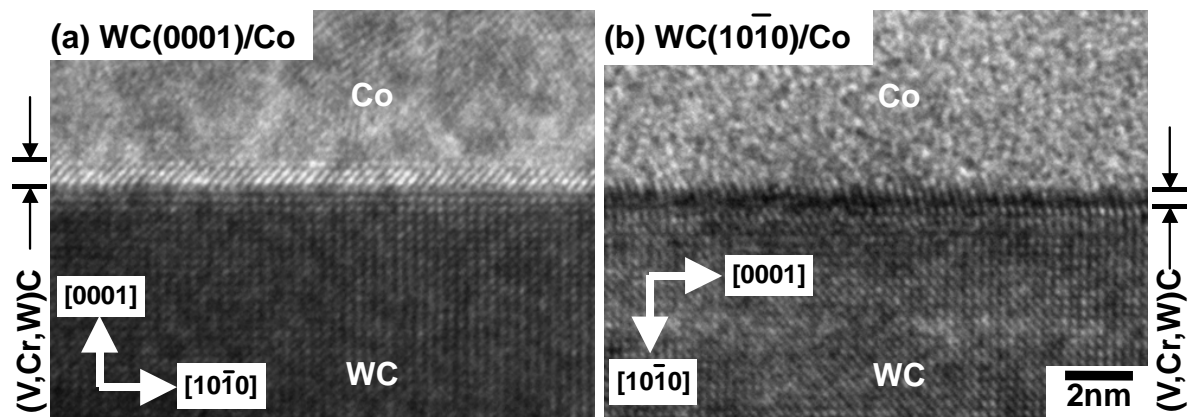


図 3-5 急速冷却した WC-0.5VC-0.9Cr₃C₂-10Co 超微粒超硬合金の WC/Co 界面の TEM 組織例

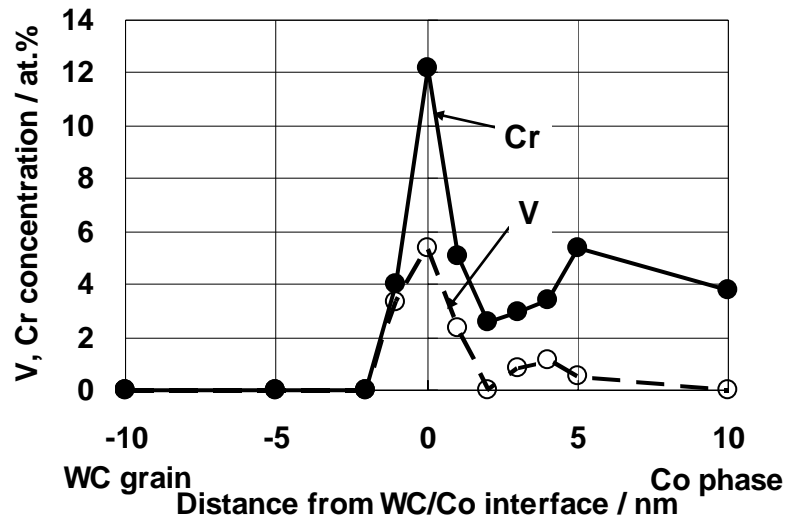


図 3-6 WC-0.5VC-0.9Cr₃C₂-10Co 超硬合金の WC(0001)/Co 界面付近の EDS 分析結果

表 3-2 通常冷却および急速冷却した WC-0.5VC-0.9Cr₃C₂-10Co 超微粒超硬合金の WC/Co 界面の EDS 分析結果(at.%)

	WC(0001)/Co				WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co			
	V	Cr	W	Co	V	Cr	W	Co
Normal cooling	7	13	45	35	2	14	47	37
Rapid cooling	5	12	41	42	1	10	61	28

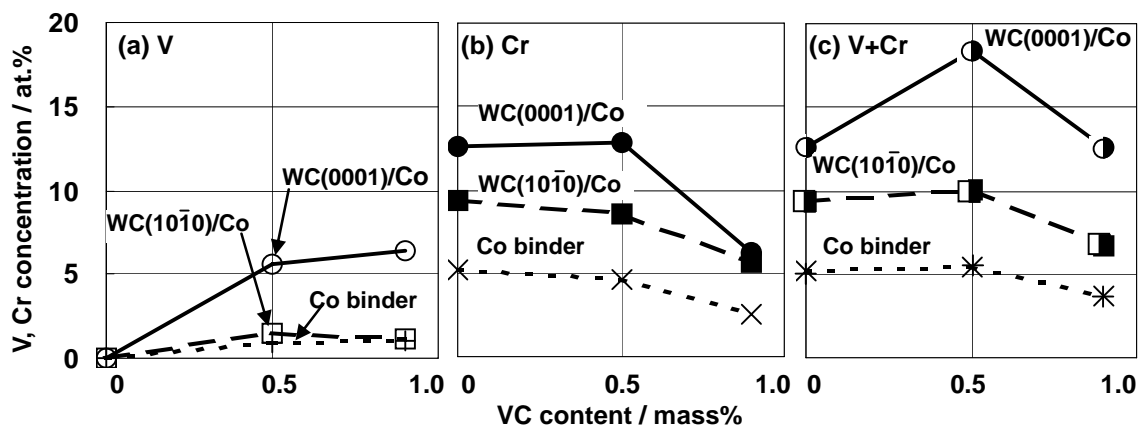
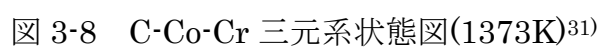


図 3-7 急速冷却した WC-VC-0.9Cr₃C₂-10Co 超微粒超硬合金の WC/Co 界面の偏析量に及ぼす VC 添加量の影響



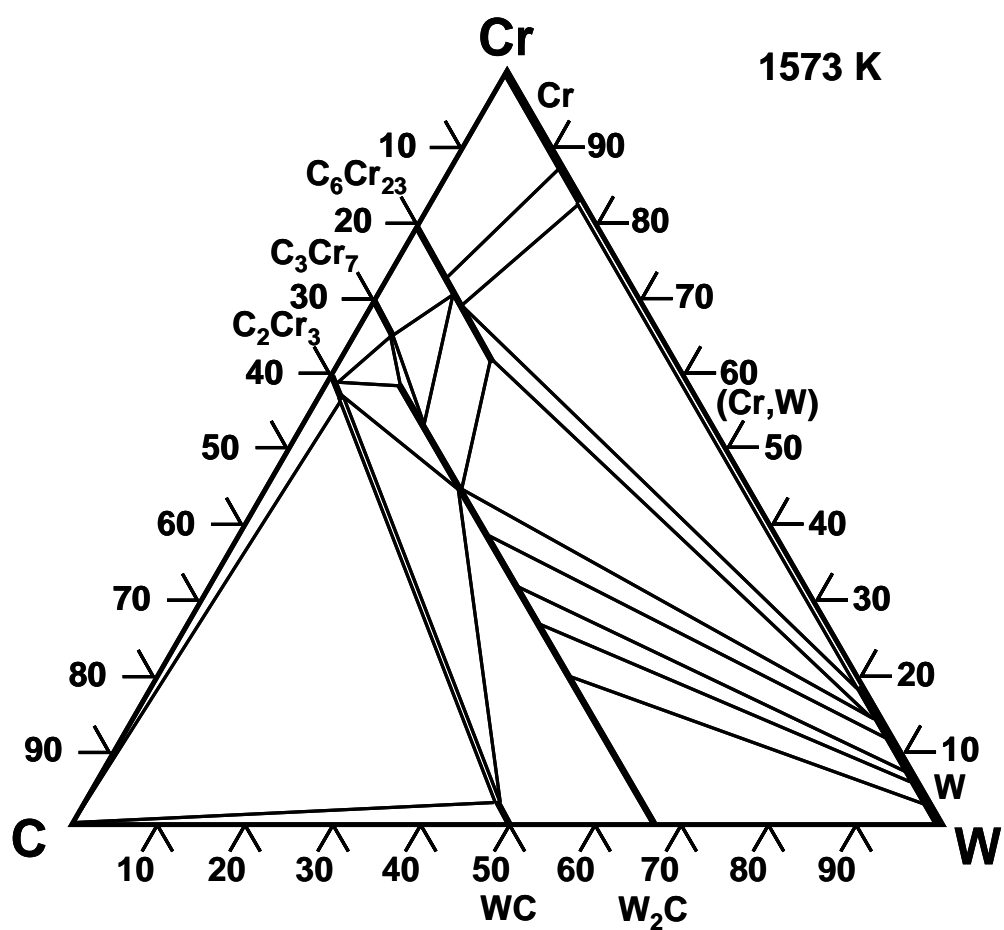


图 3-9 C-Cr-W 三元系状态图(1573K)³²⁾

第4章 WC-TiC-Co および WC-TaC-Co 超硬合金の WC/Co 界面の偏析量

4.1 はじめに

WC-Co 超硬合金に TiC や TaC を添加すると、合金の高温硬さが向上し耐酸化性も改善されるので、連続切削屑を生じる鋼の切削などに使用すると工具の耐摩耗性が改善される¹⁾。反面、TiC や TaC を添加した超硬合金は、粗大な TiC や TaC が破壊の起源となりやすく抗折力が低下するため^{34,35)}、用途が制限される。

粒成長抑制については、TaC は、VC および Cr_3C_2 と同様に WC-Co 基超微粒超硬合金の粒成長を抑制する効果があるため、添加炭化物としても使用される。一方、TiC は粒成長抑制のために使用されることはほとんどないが、わずかながら粒成長抑制効果があることが知られている⁸⁾。

林らは、VC, Cr_3C_2 , TiC および TaC の粒成長抑制効果は、各炭化物の Co 相への溶解度限以上を添加すると最大効果が得られ、その効果の大きさは $\text{VC} > \text{Cr}_3\text{C}_2 > \text{TaC} > \text{TiC}$ であるが、溶解度限以上の炭化物を添加すると炭化物が粗大化し、合金の機械的特性が損なわれることを明らかにした⁸⁾。実用合金では添加炭化物量が多すぎると、粗大な析出炭化物が破壊の起源となり抗折力低下させるため、溶解度限の半分程度の添加量とされる場合が多いが、その場合の粒成長抑制効果の大きさは、 $\text{VC} > \text{TaC} > \text{Cr}_3\text{C}_2 > \text{TiC}$ であった⁸⁾。

Morton らは、0.5mass%の TiC, TaC, NbC, VC および Cr_3C_2 を添加した WC-6Co および WC-10Co 超硬合金を 1573~1848K で焼結し、各炭化物の粒成長抑制効果と焼結温度との関係を調査し、VC は全ての温度域で最も効果的に粒成長を抑制すること、TiC, TaC, NbC および Cr_3C_2 の添加は 1673~1723K の範囲で粒成長を効果的に抑制することなどを示した³⁶⁾。

Johansson らは、各種炭化物が添加された WC-Co 基超硬合金において、WC/Co 界面において、NaCl 構造の TiC, VC, CrC, ZrC, NbC, MoC, HfC および TaC が薄膜をつくる傾向について DFT を用いて計算し、WC(0001)/Co 界面には VC, MoC, TiC および CrC の順に、WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面には MoC, VC および CrC の順に安定的に薄膜が生成され、ZrC, NbC, TaC および HfC はいずれの界面にも薄膜を生成しないことを示唆し、それらの結果は TEM による WC/Co 界面の観察結果と一致すると報告した³⁷⁾。

さて、WC 粒成長抑制機構としては、ステップ吸着説⁶⁾と表面偏析層存在説¹⁵⁾のいずれであるかが議論されている。WC-VC-Co, WC- Cr_3C_2 -Co および WC-VC- Cr_3C_2 -Co 超硬合金では、WC/Co 界面に炭化物偏析層が存在していることが確認されている^{14-19,28,29)}

が、ステップ吸着説ではその偏析層は冷却中に生成しているとし、表面偏析層存在説では偏析層は液相焼結中にも存在し偏析層そのものが粒成長を抑制しているとしている。上述したが、林らは、TaC は VC の次に粒成長抑制効果が高く、TiC の粒成長抑制効果は TaC の効果より小さいこと示した⁸⁾。一方、Johansson らは、TaC は WC/Co 界面に薄膜を生成しないが、TiC は薄膜を生成すると示している³⁷⁾。これらの報告に基づくと、TaC は偏析層が存在しないが粒成長を大いに抑制し、TiC は偏析層が存在するが粒成長抑制効果は小さいこととなり、表面偏析相存在説は否定できる。

そこで本章では、WC-TiC-Co および WC-TaC-Co 超微粒超硬合金の WC/Co 界面における炭化物偏析量を調査し、WC-VC-Co, WC-Cr₃C₂-Co および WC-VC-Cr₃C₂-Co 超微粒超硬合金の WC/Co 界面の炭化物偏析量と比較し、炭化物偏析量と粒成長との関連性を調査した。

4.2 実験方法

原料粉末に WC 粉末(0.5 μ m, ㈱アライドマテリアル), TiC 粉末(1.5 μ m, 日本新金属㈱), TaC 粉末(0.9 μ m, 日本新金属㈱)および Co 粉末(0.7 μ m, Umicore)を用い、組成を WC-10Co, WC-0.075TiC-10Co, WC-0.5TaC-10Co の 3 種とした(TiC および TaC の添加量は、Co 液相への溶解度限の 1/2)。配合粉末をイソプロピルアルコール中で 432ks ボールミル混合粉碎後、真空乾燥して混合粉末を得た。混合粉末を 150MPa で一軸加圧成形し、5 \times 10 \times 30mm³ の成形体を得た。成形体を真空中 1653K で 5.4ks 焼結し、0.067k/s で冷却し、3 組成の通常冷却試片を得た。

得られた試片について、(株)日立ハイテクノロジーズ社製電界放射型走査型電子顕微鏡 S-4800 を用いて SEM 観察を行った。また、合金中の炭素量について LECO 社製高濃度炭素分析装置 WC230 を用いて燃焼・赤外線吸収法により分析した。さらに、アルキメデス法による密度測定、ビッカース硬さ測定、XRD による Co 相の格子定数の測定を行った。TEM 観察試片は、ダイヤモンド砥石により研削研磨し、Ar イオンミリングにより薄膜化した。(株)日立ハイテクノロジーズ社製電界電解放射型透過型電子顕微鏡 HF-2000 を用いて、試片の厚さが 30~70nm の部分の TEM 組織を観察し、Kevex 社製エネルギー分散型 X 線分析装置 SIGMA を用い、ビーム径を 1nm として WC/Co 界面の EDS 分析を行った。

4.3 実験結果および考察

WC-Co, WC-0.075TiC-Co および WC-0.5TaC-Co 試片の合金炭素量, 密度, 硬さおよび Co 相の格子定数の測定結果を表 4-1 に示す. 光学顕微鏡による合金組織観察および合金炭素量の測定結果より, 作製した試片は $(W,Co)_6C$ 相および遊離炭素を含まない健全相域内の合金であることが確認できた. 硬さは $WC-Co < WC-0.075TiC-Co < WC-0.5TaC-Co$ となった. これは WC 粒度に基づくものと考えられるが, 後ほど SEM 組織と比較して考察する.

本研究における TiC および TaC の添加量はそれぞれの炭化物の Co 液相中への溶解度限⁸⁾の 1/2 としているが, これらの炭化物の Co 固相中への固溶限が小さく, 合金組織中には TiC または TaC として析出する^{34,38)}. TiC および TaC が析出物として存在すると, WC より容易にエッチングされるため, 短時間のエッチングで存在の有無を確認できる. そこで, 10mass%KOH-10mass% $K_3Fe(CN)_6$ 水溶液を用いて 5 秒間エッチングし, 鏡面組織と比較した結果を図 4-1 に示した. 図の左側 3 枚の鏡面組織において, ダークな部分が WC, ブライトな部分が Co 相である. WC-Co ストレート合金の鏡面組織(図 4-1(a))の Co 相が他の 2 種の組成に比べてより鮮明に観察されるが, これは WC の粒成長を抑制する炭化物が無添加であるため, WC 粒径が粗大化したためである. WC-TiC-Co および WC-TaC-Co 試片ではエッチング面において WC-Co 試片では観察されない黒点が観察された(各々比較的大きなものの 4 箇所を矢示した). これより, 両試片において, TiC および TaC に W が固溶した粒状の $(Ti,W)C_x$ および $(Ta,W)C_x$ がそれぞれ析出していると判断した.

WC-Co, WC-0.075TiC-Co および WC-0.5TaC-Co 試片の SEM 組織例を図 4-2 に示す. SEM 組織は研磨面を 3.5mass%HCl 水溶液および 10mass%KOH-10mass% $K_3Fe(CN)_6$ 水溶液でエッチングしたものである. これより, WC 粒度は $WC-Co > WC-0.075TiC-Co > WC-0.5TaC-Co$ となっており, 硬さの測定結果のを裏付けた. この結果に基づくと, 粒成長抑制効果は $TiC < TaC$ であり, これは林らの結果⁸⁾と一致した.

WC-Co, WC-TiC-Co および WC-TaC-Co 試片の WC(0001)/Co 界面の TEM 組織例を第 2 章および第 3 章で示した 3 種の通常冷却試片と併せて図 4-3 に示す. WC-Co 試片では偏析層は観察されず, WC-TiC-Co 試片では WC-VC-Co 試片と同様の偏析層が観察され, その厚さもほぼ同じであった. 一方, WC-TaC-Co 試片では偏析層は観察されなかった.

図 4-4 に WC-TiC-Co および WC-TaC-Co 試片の WC(0001)/Co 界面付近の EDS 分析

結果を示す。WC-TiC-Co 試片は WC-TaC-Co 試片より WC が粒成長していたが、界面の炭化物の偏析量は大きいことが分かった。一方、WC-TaC-Co 試片の界面偏析量は EDS の検出限界とほぼ同じとなった。WC-TiC-Co および WC-TaC-Co 試片の WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面の TEM 組織例を図 4-5 に示す。いずれの試片においても、WC-VC-Co 合金と同様に WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面には明瞭な偏析層は観察されなかった。以上の WC/Co 界面の TEM 観察結果は、Johansson らの DFT 計算結果³⁷⁾と一致した。

表 4-2 に WC-TiC-Co および WC-TaC-Co 試片の WC(0001)/Co 界面、WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面および Co 相の EDS 分析結果を示す。表中の分析値は C 以外の元素分析値の総和を 100 として正規化した。なお、表 4-2 には WC-Cr₃C₂-Co、WC-VC-Co および WC-VC-Cr₃C₂-Co の通常冷却試片のそれぞれの箇所の EDS 分析値も併示した。各試片の WC/Co 界面の Ti, Cr, Ta および V の分析値は、Co 相中の分析値より大きく、いずれの元素も WC/Co 界面に偏析していることが分かる。また、WC-TiC-Co および WC-TaC-Co 試片の WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面の偏析量は、他の 3 種の試片の偏析量より小さかった。

Weidow らは、TiC, ZrC, NbC および TaC がそれぞれ 20vol% 単独添加した WC-10vol%Co 超硬合金の WC/Co 界面について TEM 観察および APT 分析を行い、WC-TiC-Co 合金中の WC/Co 界面には 1 原子層厚さの (Ti,W)C_x 層が存在することを示唆し、Zr, Nb および Ta についても少量の偏析があるとし、TEM-EDS では検出精度が不足していることを指摘した³⁹⁾。しかし、Weidow らの検出した Zr, Nb および Ta の偏析量を原子層厚さに換算すると 0.2 以下であった。本研究でも、TiC は WC(0001)/Co 界面に偏析層は生成するが、TaC は層状にはなっていないと判断した。

図 4-5 に、WC(0001)/Co 界面の偏析量と各炭化物の粒成長抑制効果との関係を図示した。ここで、横軸の粒成長抑制効果は、林らの検討結果⁸⁾と本研究の炭化物添加量が Co 液相への溶解度限の 1/2 であることを考慮し、TiC < Cr₃C₂ < TaC < VC < VC+Cr₃C₂ とした。もし、WC の粒成長抑制が表面偏析層存在に基づくのであれば、偏析量が大きいほど粒成長抑制効果は大きいはずである。しかし、粒成長抑制効果が最も大きな VC+Cr₃C₂ と最も効果が小さい TiC の偏析量にはそれほど差がなく、効果が中程度の TaC の偏析量が最も少ないという結果は、表面偏析層存在説を支持しない。一方、ステップ吸着説の場合は、偏析量は冷却中に生成していると考えられており、偏析量と粒成長抑制とが無関係であっても否定されない。

ところで、Lay らは原料に 0.3 μ m の WC 粉末を用いて WC-0.35TiC-14Co 超硬合金を

1753K で 1 時間焼結した結果, WC が板状に成長しアスペクト比の高い合金組織が得られたことを報告している⁴⁰⁾. 得られた合金の WC 粒径の測定結果は記述されていないが, SEM 組織に基づくと, 短軸長が $0.3\sim 1\mu\text{m}$ で長軸長が $3\sim 5\mu\text{m}$ ほどであった. 林らの報告⁸⁾に基づくと, Lay らの配合組成においては, TiC は Co 液相中への溶解度限を超えており, 液相焼結中も $(\text{Ti,W})\text{C}_x$ が安定的に存在できる, すなわち液相焼結中は WC-TiC-Co 三相共存状態であると考えられる. その $(\text{Ti,W})\text{C}_x$ の一部は, WC(0001)面上に表面偏析層として存在していれば, 図 2-13 で説明したように粒成長に異方性が生じると考えられる. Lay らのアスペクト比を有する合金組織はその結果と判断できる. 一方, 本研究では, TiC の添加量は Co 液相への溶解度限の 1/2 としており, 液相焼結中は $(\text{Ti,W})\text{C}_x$ は安定的に存在できず, WC-Co 二相共存状態と考えられる. そこで, WC 表面に偏析層は存在せず, WC 粒子は等方的に成長する. 図 4-1 に示した合金組織は, アスペクト比を有しているとは考えにくい. そこで, 粒成長方向に異方性はなかったと考察できる. 両者の合金組織の差は, 図 2-13 の模式図で説明したように WC(0001)面上の表面偏析層の有無によって生じたと判断した.

4.4 小括

本章では, WC-TiC-Co および WC-TaC-Co 超合金の WC/Co 界面の炭化物偏析量について調査し, WC-TiC-Co では WC/(0001)界面に偏析層が観察されるが, WC-TaC-Co 合金では観察されないこと, 同界面の偏析量は $\text{Ti} > \text{Ta}$ となることが分かった. また, WC/Co 界面の炭化物偏析量と粒成長とは無関係であることから, WC-Co 基超合金の粒成長抑制は, 表面偏析層存在説に基づくものではなく, ステップ吸着説に基づくものと考えられた.

表 4-1 炭素量，密度，硬さおよび Co 相の格子定数の測定結果

Properties Specimens	Carbon content / mass%	Density / $\times 10^{-3}\text{kg/m}^3$	Hardness / Hv	Co lattice constant / nm
WC-10Co	5.50	14.51	1340	0.3548
WC-0.075TiC-10Co	5.45	14.49	1590	0.3559
WC-0.5TaC-10Co	5.45	14.49	1660	0.3555

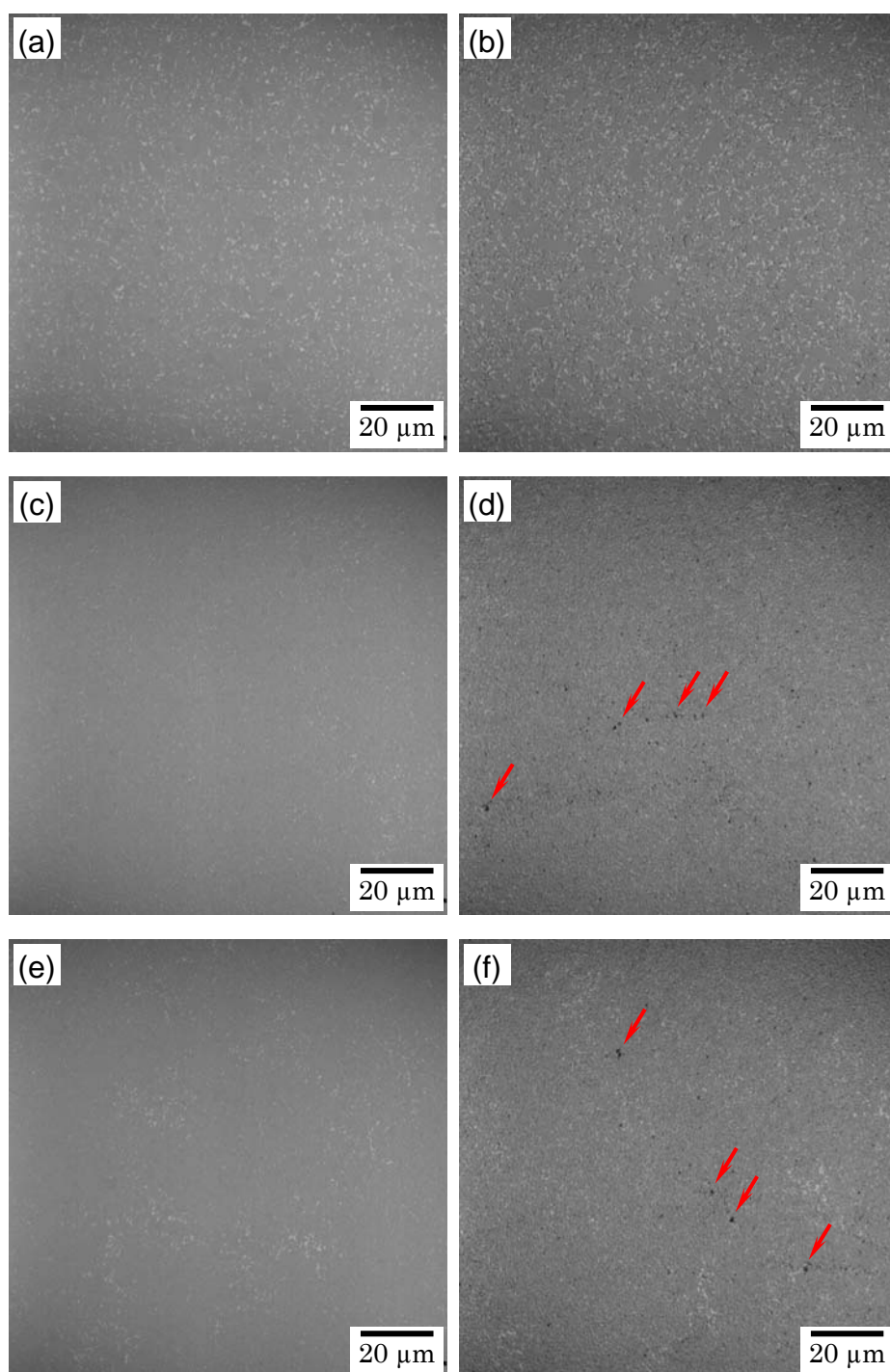


図 4-1 WC-Co, WC-TiC-Co および WC-TaC-Co 超硬合金の光学顕微鏡の合金組織例

- (a) WC-Co(鏡面), (b) WC-Co(エッチング面)
(c) WC-TiC-Co(鏡面), (d) WC-TiC-Co(エッチング面)
(e) WC-TaC-Co(鏡面), (f) WC-TaC-Co(エッチング面)

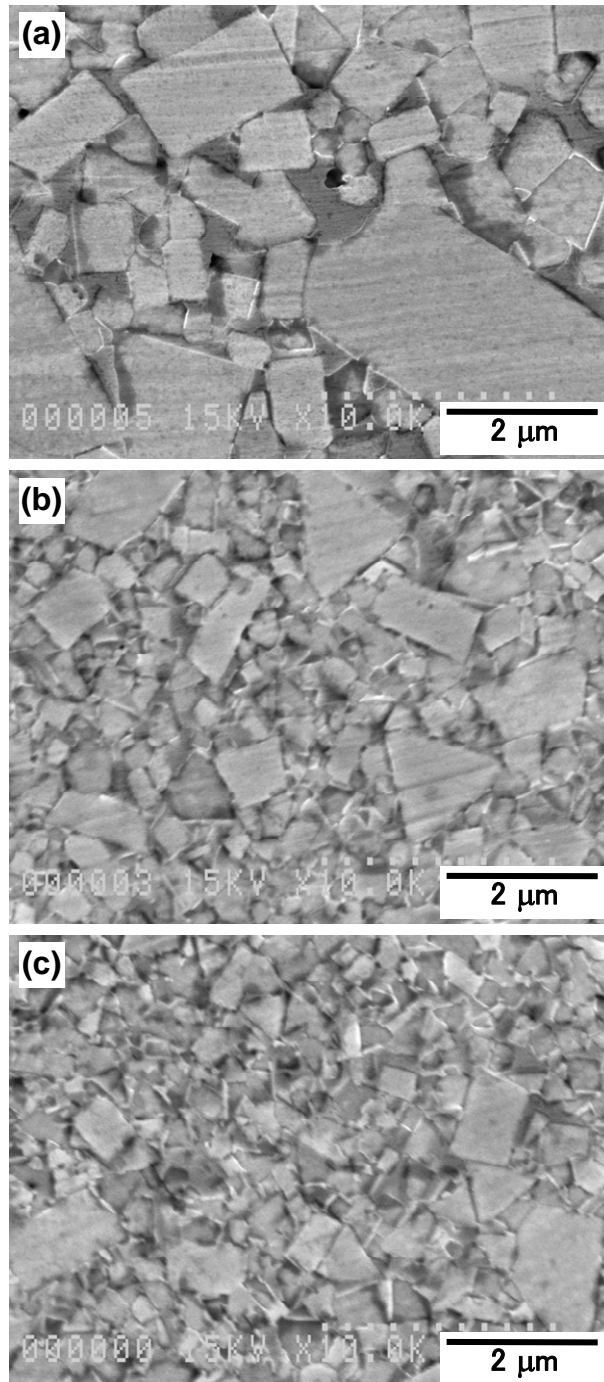


図 4-2 (a)WC-10Co, (b)WC-0.075TiC-10Co および(c)WC-0.5TaC-10Co 試片の SEM 組織例

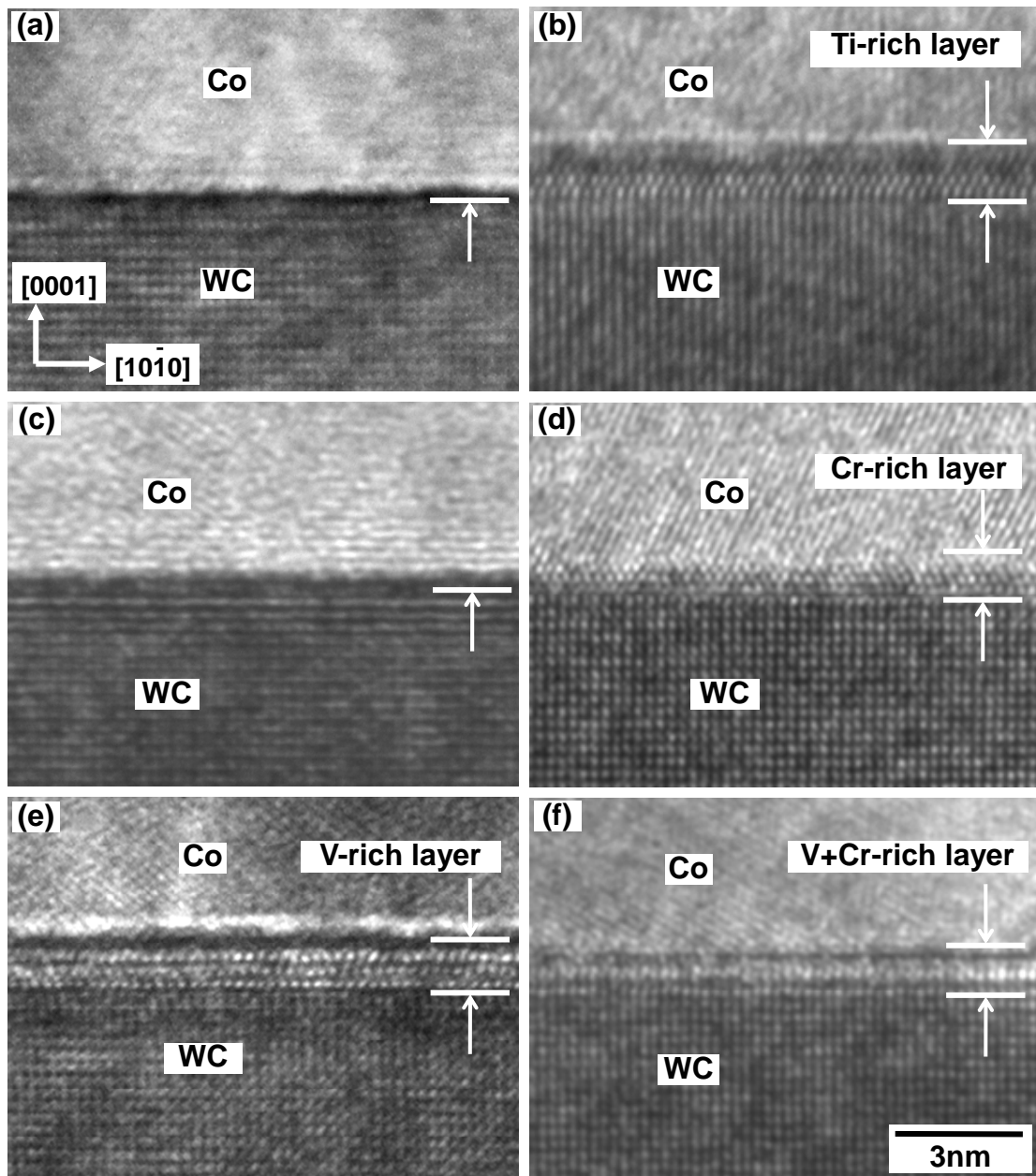


図 4-3 各種炭化物を添加した WC-Co 基超硬合金の WC(0001)/Co 界面の TEM 組織例

(a)WC-Co, (b)WC-TiC-Co,
(c)WC-TaC-Co, (d)WC-Cr₃C₂-Co,
(e)WC-VC-Co, (f)WC-VC-Cr₃C₂-Co

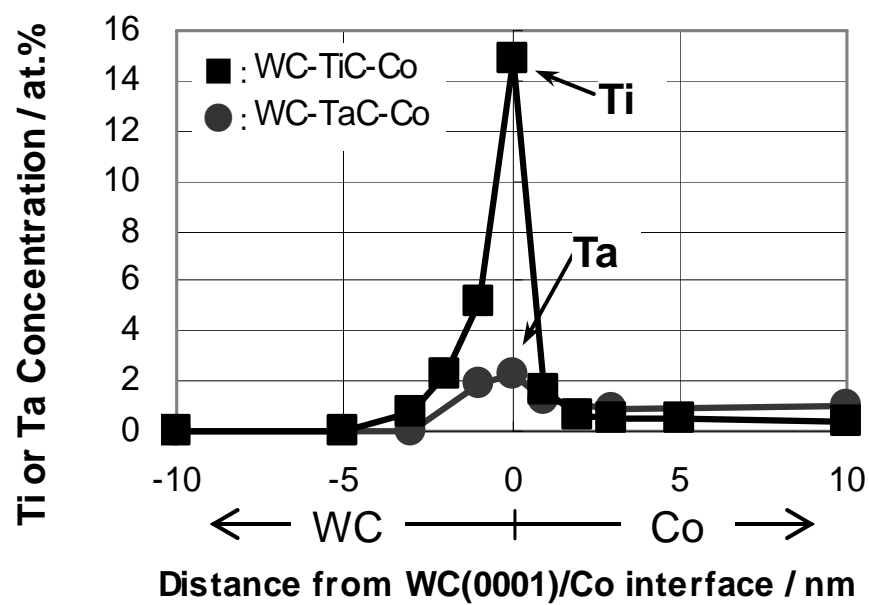


図 4-4 WC-TiC-Co および WC-TaC-Co 試片の WC(0001)/Co 界面付近の EDS 分析結果

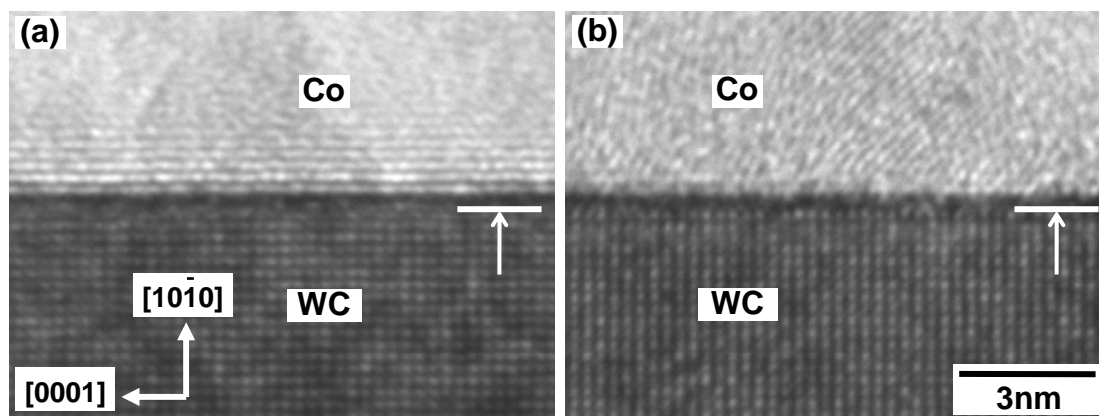


図 4-5 WC-TiC-Co および WC-TaC-Co 試片の WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面の TEM 組織例

表 4-2 5 組成の試片の WC/Co 界面および Co 相の EDS 分析結果(at.%)

Analysis	Dopant Element	TiC	Cr ₃ C ₂	TaC	VC	Cr ₃ C ₂ +VC
WC(0001)/Co	Ti	15	—	—	—	—
	Cr	—	18	—	—	13
	Ta	—	—	2	—	—
	V	—	—	—	20	7
	W	40	30	46	39	45
	Co	45	52	52	41	35
WC(1010)/Co	Ti	2	—	—	—	—
	Cr	—	10	—	—	14
	Ta	—	—	2	—	—
	V	—	—	—	5	2
	W	46	47	54	47	47
	Co	52	43	44	48	37
Co phase	Ti	1	—	—	—	—
	Cr	—	7	—	—	3
	Ta	—	—	1	—	—
	V	—	—	—	1	1
	W	4	2	5	3	3
	Co	95	91	94	96	93

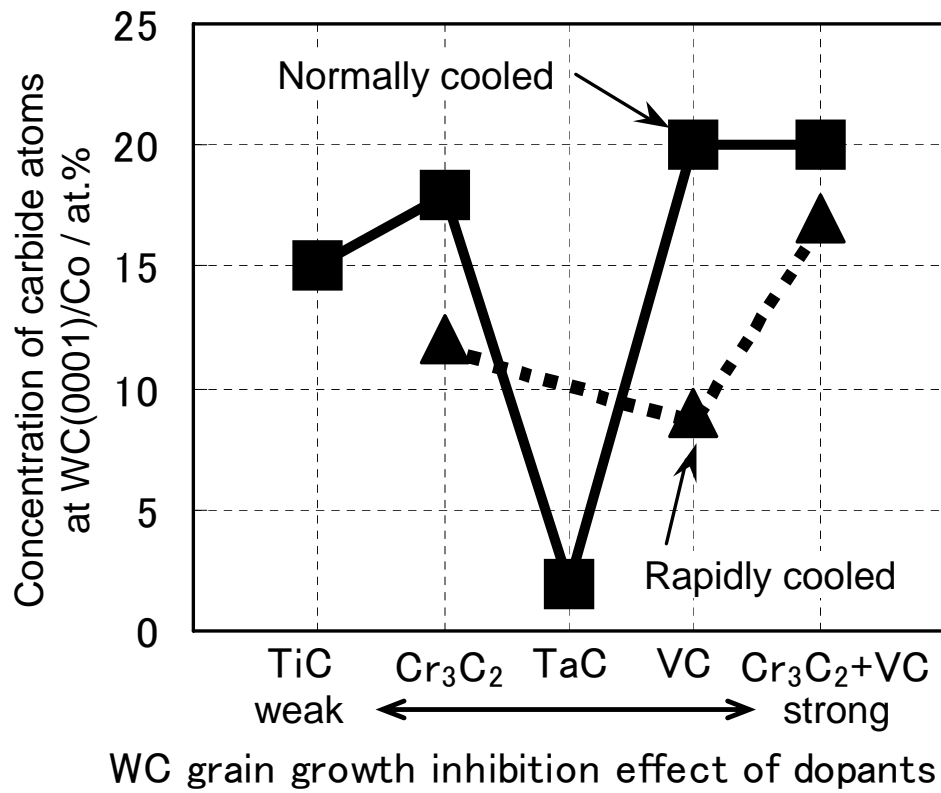


図 4-6 WC(0001)/Co 界面の偏析量と炭化物の粒成長抑制効果との関係

第5章 WC-VC-Co 超合金の WC/WC 界面の偏析

5.1 はじめに

WC-Co 基超合金の主成分である WC と Co とは非常に濡れ性が良く、WC 固相と Co 液相との接触角は 0° である⁴¹⁾ため、液相焼結時には Co 液相が WC 粒子表面に広がり、2 次粒子中の WC 粒界にも入り込んで分離・分解すると同時に、表面張力により WC 粒子同士を引きつけて緻密化を進行させる⁴²⁾。そこで、WC-Co 基超合金中には WC/WC 界面が数多く観察されるが⁴³⁾、それらの WC/WC 界面には Co が偏析していることが報告されている⁴⁴⁾。また、Henjered らは、WC-7.5TiC-7.5Co 超合金の WC/TiC 界面の組成分析を行い、同様に Co が偏析していたことを報告した⁴⁵⁾。

Christensen らは、WC(10 $\bar{1}$ 0)/WC(10 $\bar{1}$ 0)界面への Co の偏析の可能性について、DFT に基づいて計算し、同界面には Co が安定的に含まれることを示唆した⁴⁶⁾。さらに WC(0001)/WC(12 $\bar{1}$ 0)の界面エネルギーについても計算し、同界面に 1 原子層厚さ未満の Co が存在することにより、界面が強化されると結論した⁴⁷⁾。

Yamamoto らは、WC-0.5VC-12Co の WC(10 $\bar{1}$ 0)/WC(10 $\bar{1}$ 0)界面について調査し、TEM 組織上では同界面に析出物は存在せず直接接触しているが、同界面を EDS 分析すると Co と V が検出されたことを報告した¹⁸⁾。Weidow らは、WC-0.3V-10Co 超微粒超合金の WC/WC 界面を APT により分析し、同界面には Co と V が偏析しており、(V,W)C_x 層の厚さは 0.5 原子層であるとした²¹⁾。

WC(0001)/WC(0001)界面の偏析について着目し、WC(0001)面と VC(111)面との整合性が高いこと¹⁵⁾、Co が VC 中にはほとんど固溶できないこと(図 5-1)⁴⁸⁾を考慮すると、液相焼結中に既に(V,W)C_x層が存在した場合、WC(0001)/WC(0001)界面をミクロな視点で観察すると WC(0001)/(V,W)C_x/WC(0001)界面となり、液相焼結中に同界面から Co は排出されるか均一な濃度となると考えられる。一方、液相焼結中に(V,W)C_x層が存在しない場合は、ひとつの粒子に結合して WC(0001)/WC(0001)界面は消失するか、消失しない場合は冷却時に V が偏析し、Co と V が不均一に存在すると予想される。

本章では、WC-0.5VC-10Co 超微粒超合金の WC/WC 界面について詳細に調査し、V および Co の偏析層が液相焼結中に既に存在していたのか、冷却中に生成したのかを考察し、WC/Co および WC/WC 界面への V の偏析機構について提案する。

5.2 実験方法

実験試料としては、第2章で作製した急速冷却試片を用いた。その作製方法の概略を以下に再示する。原料粉末には、WC 粉末($0.5\mu\text{m}$, (株)アライドマテリアル), VC 粉末($0.8\mu\text{m}$, (株)アライドマテリアル)および Co 粉末($0.7\mu\text{m}$, Umicore)を用い、WC-0.5VC-10Co に計量配合後、イソプロピルアルコール中で 432ks 湿式ボールミル混合粉碎し、真空乾燥して混合粉末を得た。得られた粉末を 150MPa で一軸加圧成形して得た $5\times 10\times 30\text{mm}^3$ の成形体を、真空中 1653K で 3.6ks 焼結後 0.067K/s で冷却し $4\times 8\times 25\text{mm}^3$ の焼結体を得た。得られた焼結体を $3\times 3\times 25$ に切断研削後、シリカチューブに真空封入し、1653K に再加熱後 1.8ks 保持し、水中へ急冷(冷却速度: 50K 以上)し、急速冷却試片を作製した。得られた試片の合金炭素量は 5.56mass%であった。

得られた試片をダイヤモンド砥石で切断、研削、研磨により $2\times 2\times 0.01\text{mm}^3$ の薄膜とし、さらに Ar イオンミリングにより部分的な厚さを 30~70nm として、TEM 観察試片とした。観察試片中の WC/WC 界面について、TEM 観察および EDS 分析を行った。

5.3 実験結果および考察

図 5-2(a)に WC-0.5VC-10Co 合金の TEM 組織例を示す。中央に WC/WC 界面が観察されるが、その結晶方位を電子線回折像で調査したところ、WC(0001)/WC(0001)であることが分かった。図 5-2(b)に WC/WC/Co 三重点付近の拡大観察例を示すが、3~4 原子層の異相が存在し、WC-Co 界面まで連続的に連なっていた。図 5-3 にその WC/WC 界面付近の EDS 組成分析結果を示すが、WC/WC 界面で観察された層は V および Co が偏析し、WC/Co 界面の(V,W)C_x層から連続的に連なっていることから、同様に(V,W)C_x層であると考えられた。

図 5-2(a)中の WC(A)の WC(0001)/Co および WC(0001)/WC(0001)界面について、V および Co の EDS 分析結果を図 5-4 に示す。ここで、図の上部には分析部分の TEM 組織を横軸と同じスケールで示した。WC(0001)/WC(0001)界面の V の分析値は 6~14at.% の範囲で、Co の分析値は 7~20at.% の範囲で変化し、V/Co 比も 0.7~1.1 の範囲で変化した。

図 5-5(a)には WC($10\bar{1}0$)/WC($10\bar{1}0$)界面を有する WC 粒子付近の、図 5-5(b)には写真中央右上の WC/WC/Co 三重点付近の、図 5-5(c)にはその三重点から約 150nm の位置の WC($10\bar{1}0$)/WC($10\bar{1}0$)界面の TEM 組織を示した。WC($10\bar{1}0$)/WC($10\bar{1}0$)界面には不明瞭ながらも、WC とは異なる相が、三重点からの距離に関わらず観察された。その相を

調査するため、WC(0001)/WC(0001)界面と同様に WC($10\bar{1}0$)表面に沿って EDS 分析を行った結果を図 5-6 に示す。図 5-4 と同様に、図の上部には分析位置の TEM 組織を横軸と同じスケールで示した。この結果から、第 3 相は WC(0001)/WC(0001)界面と同様に V および Co の偏析層であることが分かった。しかし、WC(0001)/WC(0001)界面に比べて、V の偏析量が 2~6at.% と小さく、Co が 15~39at.% と大きくなった。この原因は、WC/Co 界面の時と同様に WC($10\bar{1}0$) 面と (V,W)C_x 相との整合性が WC(0001)面に比べて低いためと考えられた。

WC(0001)/WC(Randomly Oriented Plane, 以下 ROP)および WC($10\bar{1}0$)/WC(ROP)界面の TEM 組織例とその界面における EDS 分析結果をそれぞれ図 5-7 および表 5-1 に示した。WC(0001)/WC(ROP)の V および Co の偏析量は、それぞれ 7~12at.% および 14~18at.% と分析位置および分析界面で変化した。変化の幅は図 5-4 の分析結果とほぼ同じとなった。WC($10\bar{1}0$)/WC(ROP)界面の分析値についても同様と考えられた。

ここで、WC/Co 界面と同様に WC/WC 界面の偏析層が焼結の加熱中に生成し液相焼結中にも存在していたのか、または、液相焼結中には存在せずに冷却中に生成したのかを考察する。Yamamoto らは、液相焼結および固相焼結後にガス急冷した WC-VC-Co 合金の WC/WC 界面の TEM 観察および EDS 分析を行い、明瞭な偏析層は観察されないが、Co および V が検出されたことを報告した¹⁸⁾。また、Weidow らは WC/WC 界面の Co 偏析層の厚さは、約 0.5 原子層であると報告した²¹⁾。図 5-2 で観察された偏析層の厚さは 3~4 原子層ほどあり、それらとは生成機構が異なる可能性がある。図 5-3 および図 5-6 より、V と同時に Co が偏析しており、それらの偏析量は測定位置により幅を有していた。相平衡を考慮すると V は VC 相の V の一部を W で置換した (V,W)C_x 相として存在していると考えられるが、VC 相中には Co はほとんど固溶できない⁴⁸⁾ので、(V,W)C_x 相にも Co はほとんど固溶できないと推定される。そこで、WC/WC 界面の偏析層は (V,W)C_x と Co との 2 相共存状態と推定される。また、V および Co の偏析量と V/Co 比とが測定位置や測定界面によって幅を有していたことは、(V,W)C_x 層が冷却時に生成したこと示唆している。これは、(V,W)C_x 層が加熱中に生成していたのであれば、液相焼結中に熱拡散により十分に均一化すると考えられることに対して、冷却中に生成した層ならば不均一となりやすいことによる。

さて、WC-VC-Co 超合金中の WC(0001)面上の (V,W)C_x 偏析層の生成機構について相平衡の観点で考察する。図 1-10 によれば、WC-24at.%Co 超合金の Co の液相線は、低炭素の 37.8at.%C では 1630K、高炭素の 38.6at.%C で 1571K であるが、VC 添加に

より、液相線は低下する。Hashiya らは、WC-1.7VC-31Co 超硬合金の Co の溶解/凝固温度を調査し、液相線は低炭素合金では約 30K、高炭素合金では約 80K 低下するとした³³⁾。林らは WC-VC-20Co 合金における Co 液相への VC の溶解度限は、1673K の場合、Co 量に対して 10%であると報告した⁸⁾。そこで、本研究の組成の WC-0.5VC-10Co 合金を焼結温度の 1653K に保持した場合、VC 相は Co 液相へ全て溶解し、固相の WC と液相の Co の二相の平衡状態にあると考えられる。保持時間が終了し冷却により Co 相が凝固すると、VC の Co 固相中への固溶限は Co 相に対して 1%以下¹⁰⁾なので過飽和となり晶出・析出するが、同様に Co 液相中に溶解していた W および C も晶出・析出して (V,W)C_x 相を生成する⁴⁹⁾。この時、(V,W)C_x 相は結晶構造の整合性の高い WC(0001)面上および WC 表面の隅部(ステップ/キंक、WC/WC/Co 三重点)に優先的に析出すると考えられる。

ところで、WC-Co 基超硬合金には、冒頭から述べている WC 粒径のほかに、Co 固相の結晶方位の観点での粒径が存在する⁵⁰⁾。Co 固相の結晶粒径の大きさは WC 粒径や Co 量によって異なる⁵¹⁾が、例えば WC 平均粒径が 0.5 μ m の場合で Co 粒径は 50~100 μ m と WC 粒径に比べてはるかに大きい⁵²⁾。そこで、WC-VC-Co 超微粒超硬合金中の Co の凝固では、Co 相の固液界面が WC 粒子の間を移動する。Co 相の固液界面付近では、溶質である V, W および C の濃縮と析出が発生し、その析出位置が WC/Co 界面であると考えられる。

ここで、WC-VC-Co 超微粒超硬合金の冷却中の WC/Co および WC/WC 界面への V の偏析機構を提案する。提案する偏析機構を図 5-8 のように、液相線付近の温度における Co 相中の V の濃度と Co 固液界面からの距離の関係、VC-Co 状態図および合金組織の模式図を用いて説明する。焼結の保持温度 T_0 では Co 相は全て液相となっており、配合組成の VC 量が Co 液相中への VC の溶解度限 S_V^L よりも小さいため、VC は Co 液相中へ全て溶解し、Co 液相中の V の濃度は C_V^0 で均一と考えられる(図 5-8(a))。冷却が開始され、温度が液相線直下の T_1 まで低下すると Co 相の一部が凝固する。この時、Co 固相中への V の固溶限 S_V^S が C_V^0 より小さいため、Co 固液界面付近の V 濃度が C_V^1 に濃縮される(図 5-8(b))。さらに温度が下がり Co 固液界面付近の V の濃度がより濃縮されて S_V^L より大きい C_V^2 まで達すると過飽和の V が (V,W)C_x 相として析出する(図 5-8(c))。その析出位置としては WC/Co 界面と考えられるが、VC(111)と結晶構造の整合性を有する WC(0001)面上に優先的に析出する。 T_2 以下の温度では連続的に偏析層を生成するが、最終凝固部付近では粒状の偏析相が発生する。

5.4 小括

本章では，WC-0.5VC-10Co 超微粒超硬合金の WC/WC 界面の V および Co の偏析について調査した．V および C の偏析量は，WC(0001)/WC(0001)界面でそれぞれ 6～14at.%および 7～20at.%，WC(10 $\bar{1}$ 0)/WC(10 $\bar{1}$ 0)界面でそれぞれ 2～6at.%および 4～28at.%と大きな幅があり，V/Co 比も大きく変化したことから，WC/WC 界面の偏析層も冷却中に生成したと考えられた．状態図，凝固中の Co 相の溶質濃度を用いて V の偏析層の生成について考察し，冷却中の WC-VC-Co 超硬合金の WC/Co および WC/Co 界面への V の偏析機構を提案した．

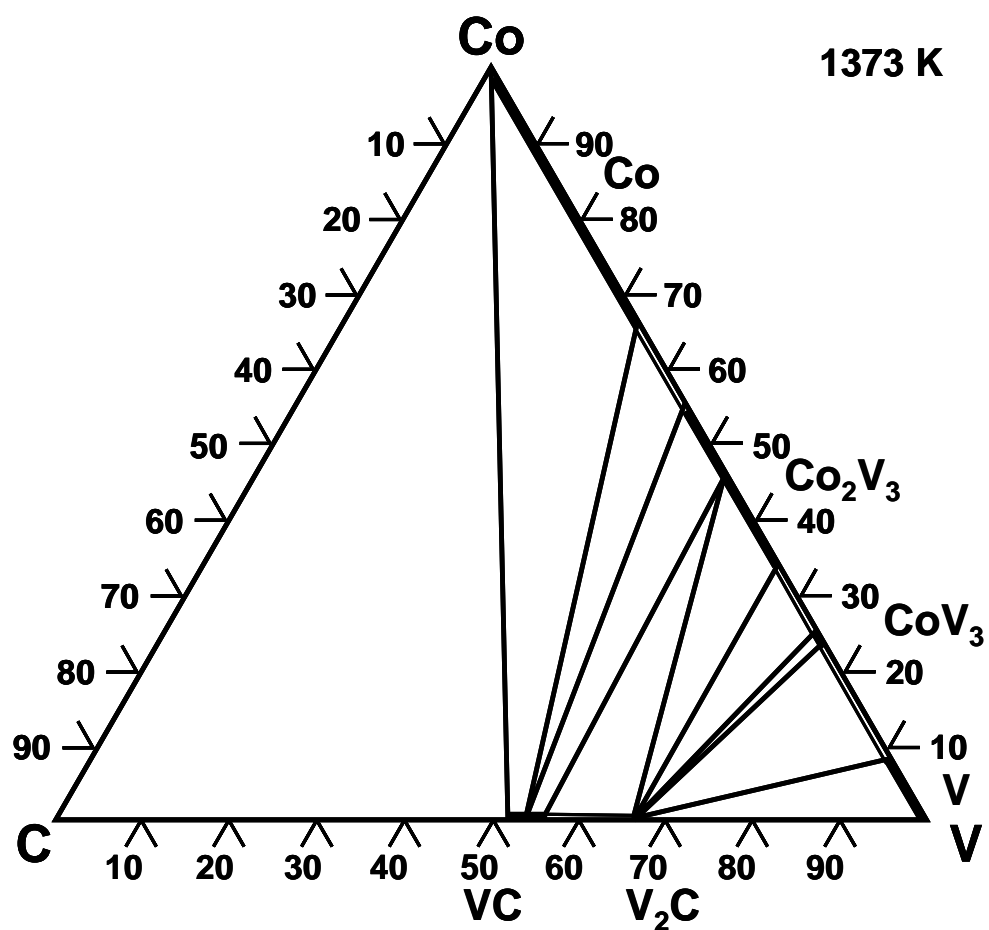


图 5-1 C-Co-V 三元系状态图(1373K)⁴⁸⁾

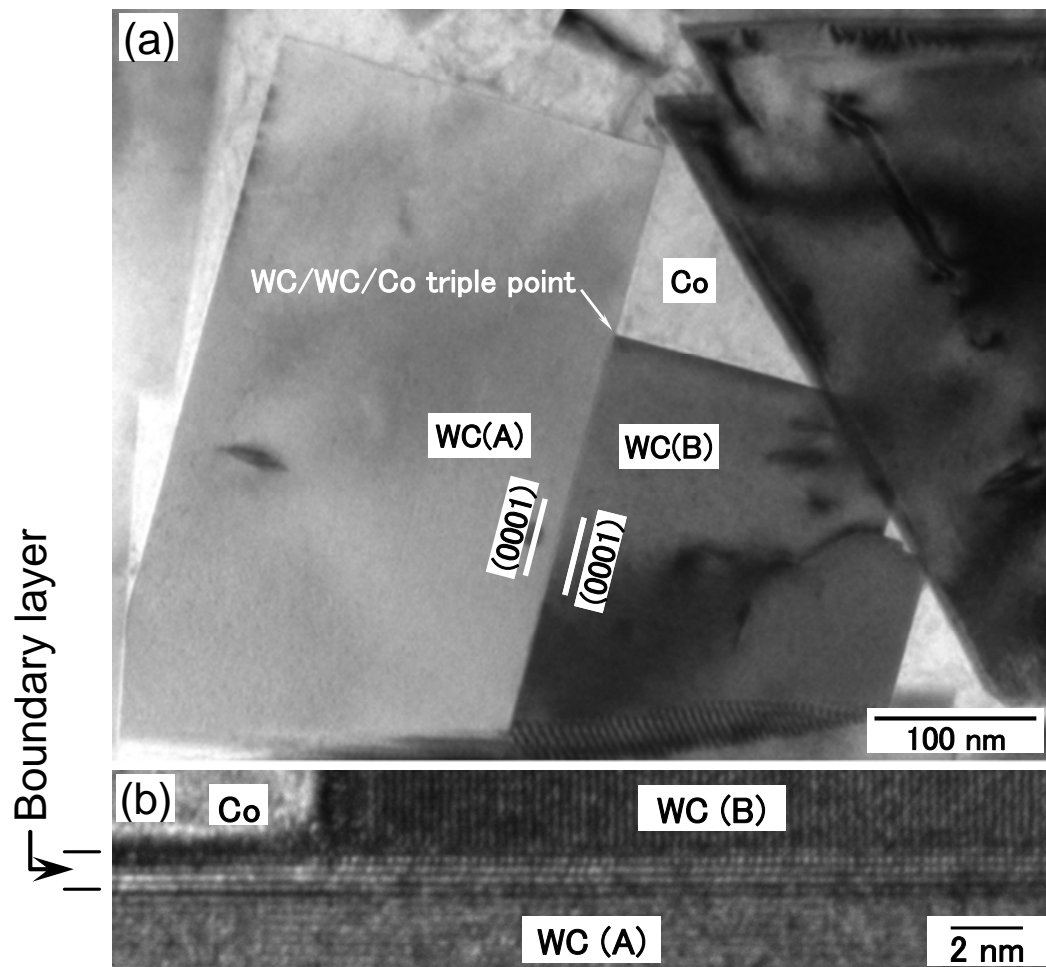


図 5-2 WC(0001)/WC(0001)界面近傍の TEM 組織
 (a)全体像, (b)WC/WC/Co 三重点付近の拡大観察

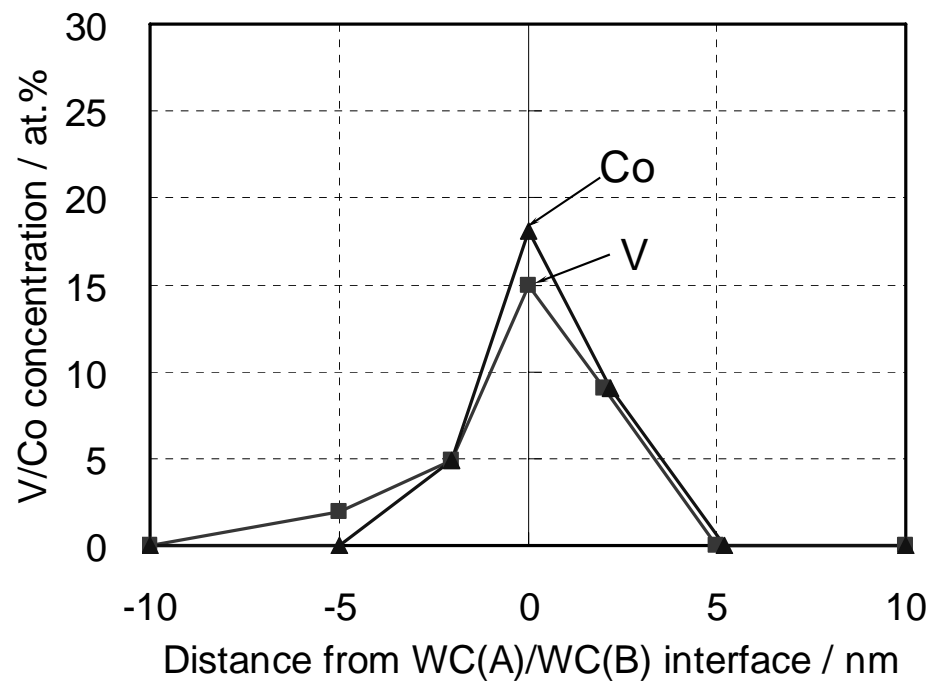


図 5-3 WC(0001)/WC(0001)界面付近の EDS 分析結果

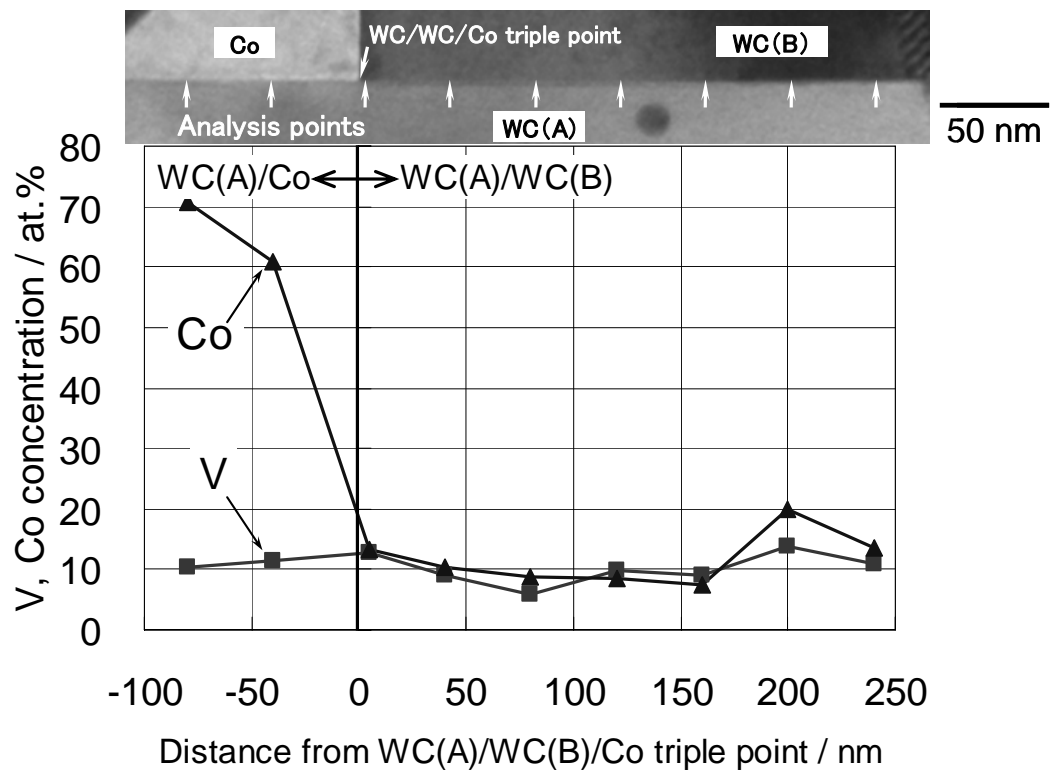


図 5-4 WC(0001)/Co および WC(0001)/WC(0001)界面の EDS 分析結果

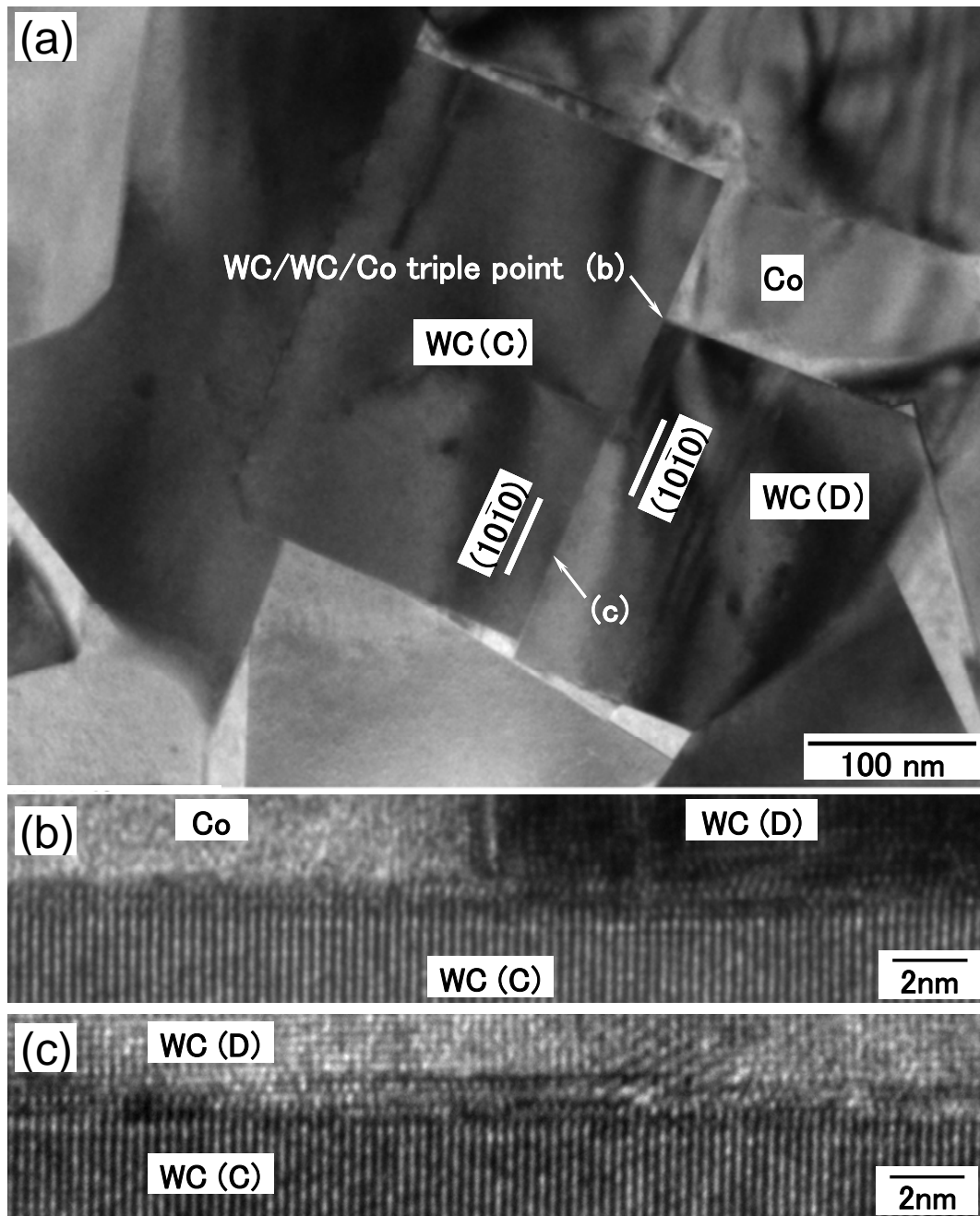


図 5-5 WC(1010)/WC(1010)界面近傍の TEM 組織

(a)全体像, (b)WC(WC/Co) 三重点付近拡大,
 (c)WC(WC/Co) 三重点から 150nm 付近の拡大

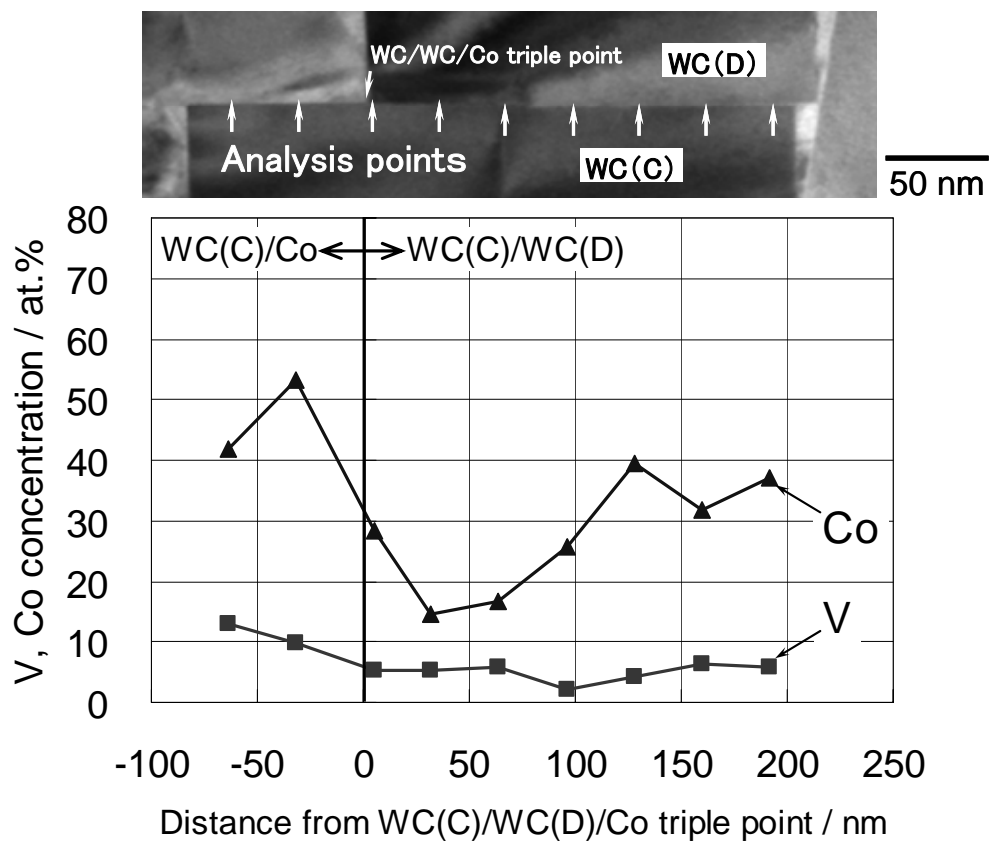


図 5-6 WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co および WC(10 $\bar{1}$ 0)/WC(10 $\bar{1}$ 0)界面の EDS 分析結果

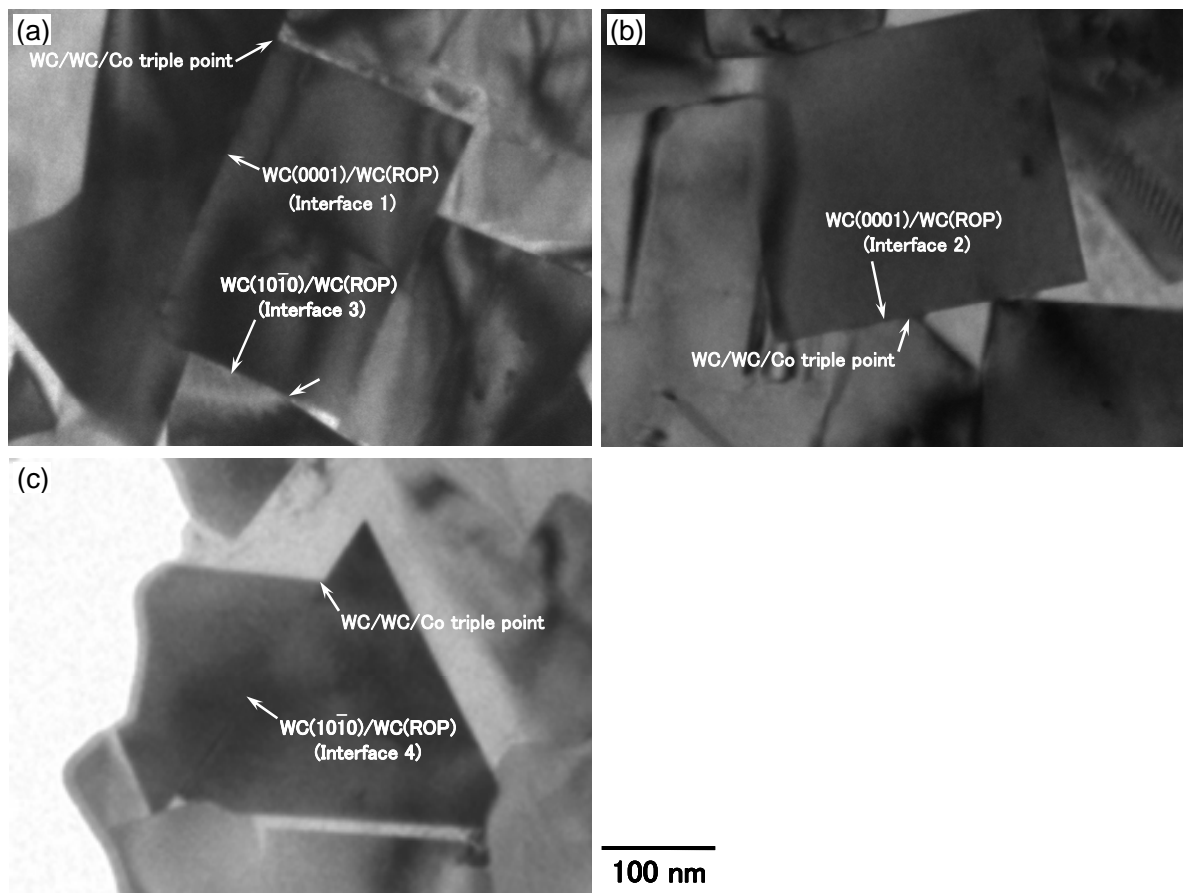


図 5-7 WC(0001)/WC(ROP)界面および WC(10 $\bar{1}$ 0)/WC(ROP)界面の TEM 組織

表 5-1 WC(0001)/WC(ROP)および WC(10 $\bar{1}$ 0)/WC(ROP)界面(図 5-6)の EDS 分析結果

	Orientation	WC(0001)/WC(ROP)				WC(10 $\bar{1}$ 0)/WC(ROP)			
	Interface	1		2		3		4	
	Distance	40	100	25	50	100	200	5	70
at. %	V	12	12	9	7	2	3	3	3
	Co	18	17	14	15	4	7	22	13
	W	70	71	77	78	94	90	75	84

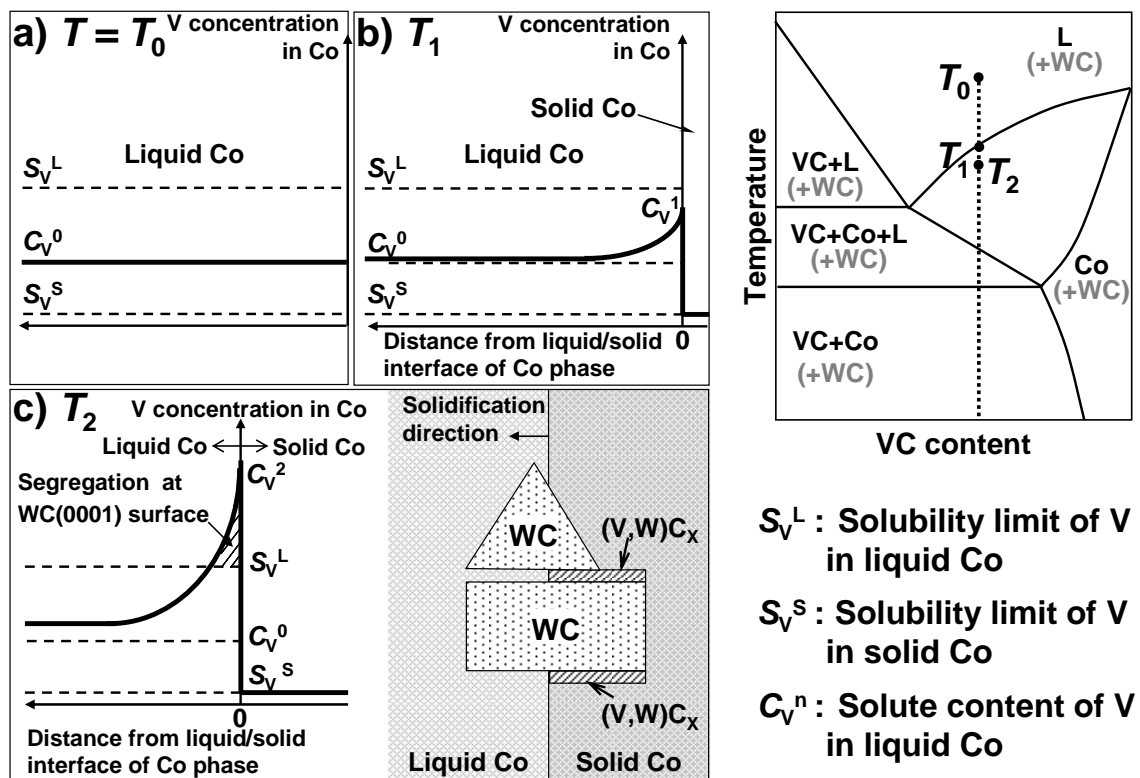


図 5-8 WC/Co および WC/WC 界面への V の偏析機構の概念図

第 6 章 固相焼結した WC-VC-Cr₃C₂-Co 超微粒超硬合金の界面偏析

6.1 はじめに

第 5 章までに炭化物を微量添加した WC-Co 超硬合金中の WC/Co および WC/WC 界面の炭化物偏析層は、液相焼結中は存在せず、焼結後の冷却中に生成していることを示し、冷却中におけるそれらの偏析機構を提案した。それらの炭化物の添加量は Co 固相への固溶限以上なので、固相線温度以下では炭化物相として安定的に存在しうるが、その存在形態が粒状となるか層状となるかは表面エネルギーに依存する。

Yamamoto らは、1473K で固相焼結した WC-0.5VC-12Co 合金について、WC(0001)/WC(10 $\bar{1}$ 0)界面の TEM 観察および EDS 分析を行い、同界面に明瞭な偏析層は観察されないものの、V および Co が検出されたことを報告している¹⁸⁾が、この偏析が固相焼結中に生じたのか、冷却中に生じたのかは明らかでない。もし、固相焼結中に偏析したのであれば、焼結の加熱中にも偏析しうることを示唆する。

本章では、WC-VC-Cr₃C₂-Co 超微粒超硬合金について、1593K で液相焼結した試片、1473K で固相焼結した試片および 1273K で仮焼結した試片の WC/Co および WC/WC 界面の TEM 組織観察および EDS 分析を行い、炭化物偏析層が固相線温度以下の低温で安定的に生成するか否かを調査した。

6.2 実験方法

原料粉末には、WC 粒径が 0.07 μ m の WC 粉末、0.8 μ m の VC 粉末、1.5 μ m の Cr₃C₂ 粉末(いずれも(株)アライドマテリアル社製)および 0.7 μ m の Co 粉末(Umicore 社製)を用いた。WC-0.7VC-1.4Cr₃C₂-10Co に計量配合し、イソプロピルアルコール中にて湿式ボールミル混合粉碎後、真空乾燥して混合粉碎粉末を得た。この時、混合粉末の炭素量は、焼結後の合金の炭素量が WC-Co 二相領域の中央値となるように調整した。得られた混合粉碎粉末を 1500MPa で一軸加圧成形し、5 \times 10 \times 30mm³の成形体を得た。成形体を真空中で 1273K、1473K および 1593K で 3.6ks 焼結後 0.067k/s で冷却し、仮焼結試片、固相焼結試片および液相焼結試片とした。比較考察用として、固相焼結試片を 1473K に再加熱し 1.8ks 保持後、氷水中へ急冷した固相焼結急冷試片も作製した(冷却速度：50k/s 以上)。

得られた 4 種の試片について、それぞれ 3 点曲げにて二分割し、SEM 観察用と TEM 観察用とした。分割した各 1 片の試片について、(株)日立ハイテクノロジーズ社製電界放

射型走査電子顕微鏡 S-4800 を用いて、破面組織の観察を行った。ここで、仮焼結試片を除く SEM 観察用の試片は、WC 粒子を観察しやすくするために 5%HCl 水溶液により Co 相を除去した。もう片方の試片は、 $1 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ に研削研磨後、 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の面を厚さが $10 \mu\text{m}$ になるまで研磨し、さらに Ar イオンミリングを行い、厚さが $30 \sim 70 \text{ nm}$ となった部分について、(株)日立ハイテクノロジーズ社製電界放射型透過電子顕微鏡 HF-2000 を用いて観察し、Kevex 社製エネルギー分散型 X 線分析装置 SIGMA を用いて WC/Co および WC/WC 界面の組成分析を行った。

6.3 実験結果および考察

図 6-1 に(a)混合粉碎粉末、(b)仮焼結試片、(c)固相焼結試片および(d)液相焼結試片の破面の SEM 組織例を示した。仮焼結試片は、焼結温度が 1273 K と低いため緻密化はほとんど進行していなかったが、固相焼結試片および液相焼結試片はほぼ緻密な焼結体が得られた。それらの WC 粒子の形状および粒径を混合粉碎粉末と比較すると、まず仮焼結試片の WC 粒子については、形状および粒径ともにほとんど変化がなく、粒成長していないと判断した。次に、固相焼結試片の WC 粒子であるが、晶壁面が観察できる形状に変化しているが、粒径としては混合粉碎粉末とほぼ同じであった。一方、液相焼結試片の WC は、固相焼結試片と比べて明らかに粒成長しており、最大 $0.3 \mu\text{m}$ の WC 粒子が観察された。

液相焼結試片の低倍の TEM 合金組織を図 6-2 に示す。中央の粒子の右面が WC(0001)面、下面が WC($10\bar{1}0$)/Co 面であることが電子線回折像により確認できた。図中の矢印(a)部付近の拡大観察例を図 6-3 に示すが、WC(0001)/Co 界面に約 1 nm の偏析層が観察された。この界面付近の EDS 分析結果を図 6-4 に示す。これより本組成の液相焼結試片の WC(0001)/Co 界面にも V および Cr が偏析していることが確認された。同様に図 6-2 中の WC($10\bar{1}0$)/Co 界面(矢印(b))および WC($10\bar{1}0$)/WC(ROP)界面(矢印(c))についても EDS 分析を行い、その結果を表 6-1 にまとめた。界面の V 偏析量が WC(0001)/Co よりも WC($10\bar{1}0$)/Co が小となること、Cr の偏析量は両界面でほぼ同じであることなど、これまでの検討結果と同様の傾向が得られた。

固相焼結試片の低倍の TEM 合金組織例を図 6-5 に示す。中央の WC 粒子の左上が WC(0001)面、左下が WC($10\bar{1}0$)面であるが、図中の矢印(g)の面の左下には積層欠陥によると考えられる縞模様を有した WC 粒子が観察された。このような縞模様は液相焼結の試片ではほとんど観察されなかったことから、焼結温度が 1473 K に低温化されたた

めに、原料粉末中に存在していた積層欠陥が焼結中の再配列により消失せずに残存したと推察された。図中の矢印(d)部付近の拡大観察例を図 6-6 に示す。WC(0001)/Co および WC(0001)/WC(ROP)界面には液相焼結試片と同様に偏析層が観察された。

表 6-2 には固相焼結試片の WC/Co 界面および WC/WC 界面の EDS 分析結果をまとめたが、WC(0001)/Co, WC(0001)/WC(ROP)および WC(10 $\bar{1}$ 0)/WC(ROP)界面については、図 6-5 中の矢印(d), (e)および(g)部について分析した結果、WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面については、固相焼結試片中の他の WC での分析結果を示した。固相焼結試片の WC(0001)/Co 界面の V 偏析量は、液相焼結試片の同界面の偏析量とほぼ同じであった。表 6-2 における WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面の V 偏析量は、液相焼結試片より固相焼結試片が大となったが、第 2 章での結果を考慮すると偏析量に差はないと判断した。同様に WC(10 $\bar{1}$ 0)/WC(ROP) 界面についても、液相焼結試片と固相焼結試片に差がないと見做せた。さらに Cr 偏析量についても、V と同様に両試片でほぼ同じであると考えられた。以上の結果から、通常冷却(0.067K/s)により作製した固相焼結試片と液相焼結試片の WC/Co および WC/WC 界面の V 偏析量については、差がないと結論できる。この原因については、後ほど考察する。

焼結温度が最も低い仮焼結試片の TEM 合金組織を観察したところ、図 6-7 に示すような少量の積層欠陥を有する WC 粒子が観察されたので、図中の矢印(h), (i), (j)および(k)部について、EDS 分析を行い、その結果を表 6-3 に示した。また、WC/WC/WC 三重点付近(矢印(i)および(k)で示した面の交点)の拡大組織を図 6-8 に示した。この結果より、仮焼結試片は焼結温度が 1273K と低く、緻密化が十分進行していないのにもかかわらず、既に WC/Co および WC/WC 界面には V および Cr の偏析層が生成されていることが分かった。すなわち、いずれの界面にも VC 相に W および Cr が固溶した (V,W,Cr)C_x 層が形成されていると考えられた。これらの結果は、偏析層が加熱中に生成しうることを示唆し、液相焼結中には存在しないという第 2~4 章の結果と一見矛盾するように思われる。しかし、VC および Cr₃C₂ の添加量が Co 固相への固溶限以下であることを考慮すると、固相線以下の温度では(V,W,Cr)C_x 相は安定的に存在でき、その存在形態のひとつが界面偏析層であるとも考えられる。そこで、以下に相平衡の観点から考察する。

C-Co-W 三元系状態図の 24at.%付近の垂直断面図(図 1-11)によると、炭化物が微量添加されていない WC-Co 超合金の Co 相の液相線温度は、低炭素合金で 1630K, 高炭素合金で 1571K である。VC および Cr₃C₂ を添加すると WC-Co 基超合金の液相線は

低下し、それらの添加量によってさらに変化するが、WC-1.7VC-1.7Cr₃C₂-31Co の場合、低炭素合金で 1591K、高炭素合金で 1522K との報告がある³³⁾。そこで、本研究の組成の WC-0.7VC-1.4Cr₃C₂-10Co を中程度の炭素量で調製した場合、焼結温度の 1593K は Co 相の液相線温度以上であると考えられる。また、VC および Cr₃C₂ の添加量は Co 液相への溶解度限未満であるので、VC および Cr₃C₂ は Co 液相中へ全て溶解しており、固相の WC と液相の Co 液相の二相平衡状態となっていると考えられる。すなわち、原料粉末として使用した VC および Cr₃C₂ は、Co 液相中へ溶解する。また、加熱中に (V,W,Cr)C_x 相を生成しても、同様に Co 液相中へ溶解すると考えられる。

次に、WC 中へ VC, Cr₃C₂ および Co がほとんど固溶できないこと、VC 中には Cr および W が相当量固溶できることを考慮して、VC 相と Co 相の二相平衡を考察する。VC-Co 擬二元系状態図(図 2-2)によると、VC 量が Co 固相の固溶限以上の場合、Co の固相線温度は 1573K であるが、WC-VC-Cr₃C₂-Co 超硬合金中では Co 相中に W, Cr および C が溶解・固溶するため低下していると考えられ、Hashiya らの報告³³⁾ではその低下温度は 30~50K である。そこで、本研究の固相焼結試片の焼結温度の 1473K では固相線温度まで達しておらず、VC 相は安定的に存在できると考えられるが、その VC 相は W および Cr を固溶した (V,W,Cr)C_x 相であると考えられる。そして、(V,W,Cr)C_x 相の一部は結晶構造の整合性を有する WC(0001)面上に偏析しやすいと考えられる。Johansson らは、DFT に基づいて、WC(0001)/Co 界面における VC 層の界面エネルギーを計算し、高温領域では 2 原子層厚さが最も安定であると結論しており³⁷⁾、固相焼結温度の 1473K では WC(0001)面に (V,W,Cr)C_x 層が存在していると考えられる。

表 6-4 は固相焼結試片を 1473K に再加熱し、1.8ks 保持後氷水中へ急冷した固相焼結急冷試片の WC/Co および WC/WC 界面の EDS 分析結果である。WC(0001)面上の (V,W,Cr)C_x 層が 1473K で安定的に存在できないならば、再加熱・急冷処理により V の偏析量は減少すると考えられるが、固相焼結試片と固相焼結急冷試片の WC(0001)/Co 界面の V の分析値はいずれも 9at.%であり、差は認められなかった。そこで、1473K では (V,W,Cr)C_x 層は安定に存在していると考えられる。ところで、表 6-1 および表 6-2 に示した液相焼結試片および固相焼結試片の WC(0001)/Co 界面の V の分析値がいずれも 9at.%で差はないが、第 2 章の結果に基づく液相線以上の温度から急冷すると V の偏析量は減少するので、加熱中に (V,W,Cr)C_x 層が生成しても、液相線温度以上では Co 液相中に溶解していることを示唆される。反面、固相焼結温度で (V,W,Cr)C_x 層が安定に存在するならば、冷却中の WC-VC-Cr₃C₂-Co 合金において、WC(0001)面に優先的に偏析

することも理解しやすい。

以上より、 $(V,W,Cr)C_x$ 層の生成についてまとめると以下のようになっていると考えられる。WC, VC, Cr_3C_2 および Co の混合粉末を成形し加熱すると配合成分が拡散し、本配合組成において固相線温度以下で安定な $(V,W,Cr)C_x$ 相が生成され、その一部は WC(0001)面上で $(V,W,Cr)C_x$ 層となる。さらに加熱し Co 相の液相線温度以上となると、 $(V,W,Cr)C_x$ 相は Co 液相中へ溶解するので、WC 表面上の $(V,W,Cr)C_x$ 層も消失する。焼結の保持時間が終了し、冷却が開始されると第 5 章で説明した機構により、偏析層が生成すると考えられる。

Lay らは、WC-VC-Co 超微粒超硬合金において、WC 中に $(V,W)C_x$ 相が存在することを確認している¹⁵⁾が、観察される $(V,W)C_x$ 相の量は WC の表面積に比べるとあまりにも少なく不自然である。その WC 中の $(V,W)C_x$ 相は、加熱中の固相線温度以下で WC が粒成長することにより取り込まれたものと考ええることで説明できる。

6.4 小括

本章では、固相焼結した WC-VC- Cr_3C_2 -Co 超微粒超硬合金の WC/Co および WC/WC 界面について調査し、WC/Co 界面には V および Cr が偏析しており、WC/WC 界面には V および Cr のほかに Co も偏析していることを示した。相平衡を考慮すると、固相線以下の温度では $(V,W,Cr)C_x$ 相が安定的に存在できることを示し、その一部が WC(0001)表面上に層状に存在すると考察した。さらにその $(V,W,Cr)C_x$ 層は、Co の液相線温度以上になると、Co 液相中へ溶解すると考えられることを示した。

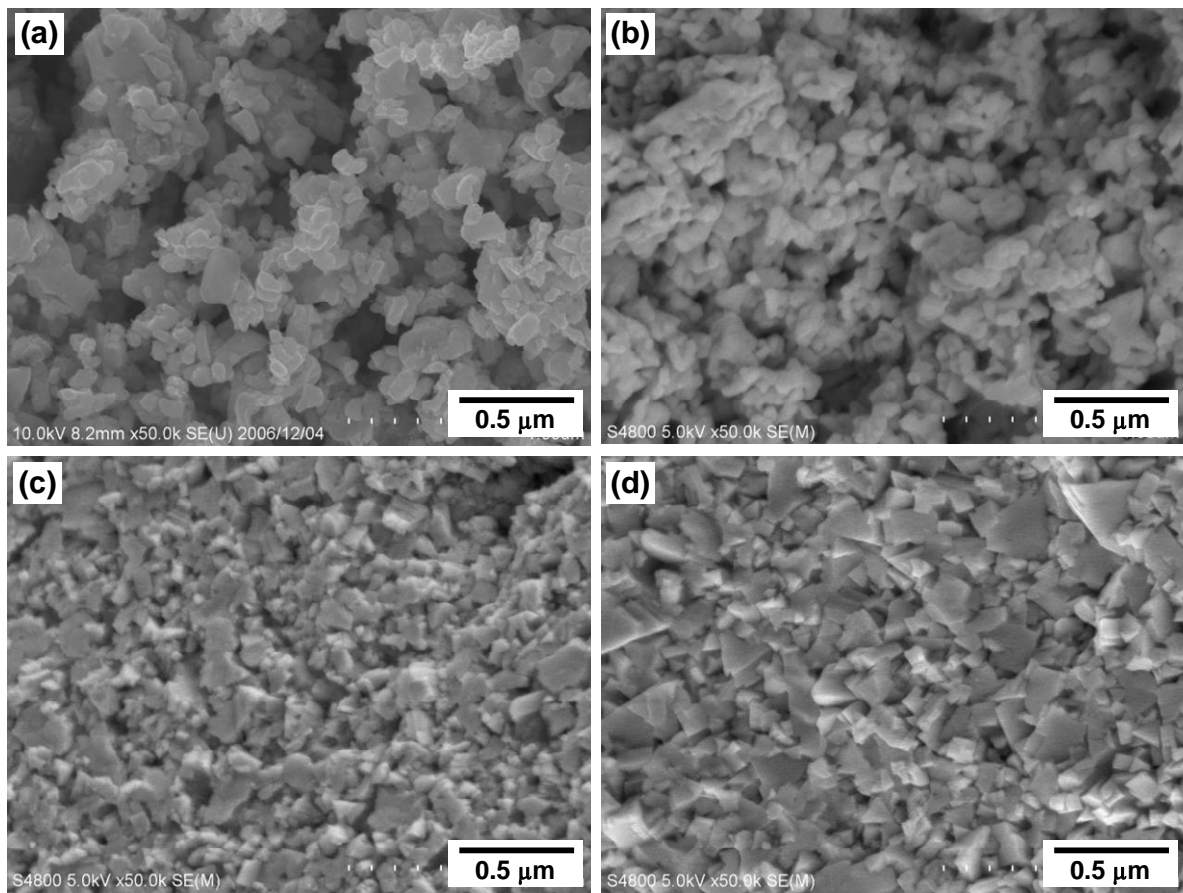


図 6-1 (a)混合粉碎粉末, (b)仮焼結試片, (c)固相焼結試片および(d)液相焼結試片の SEM 組織例

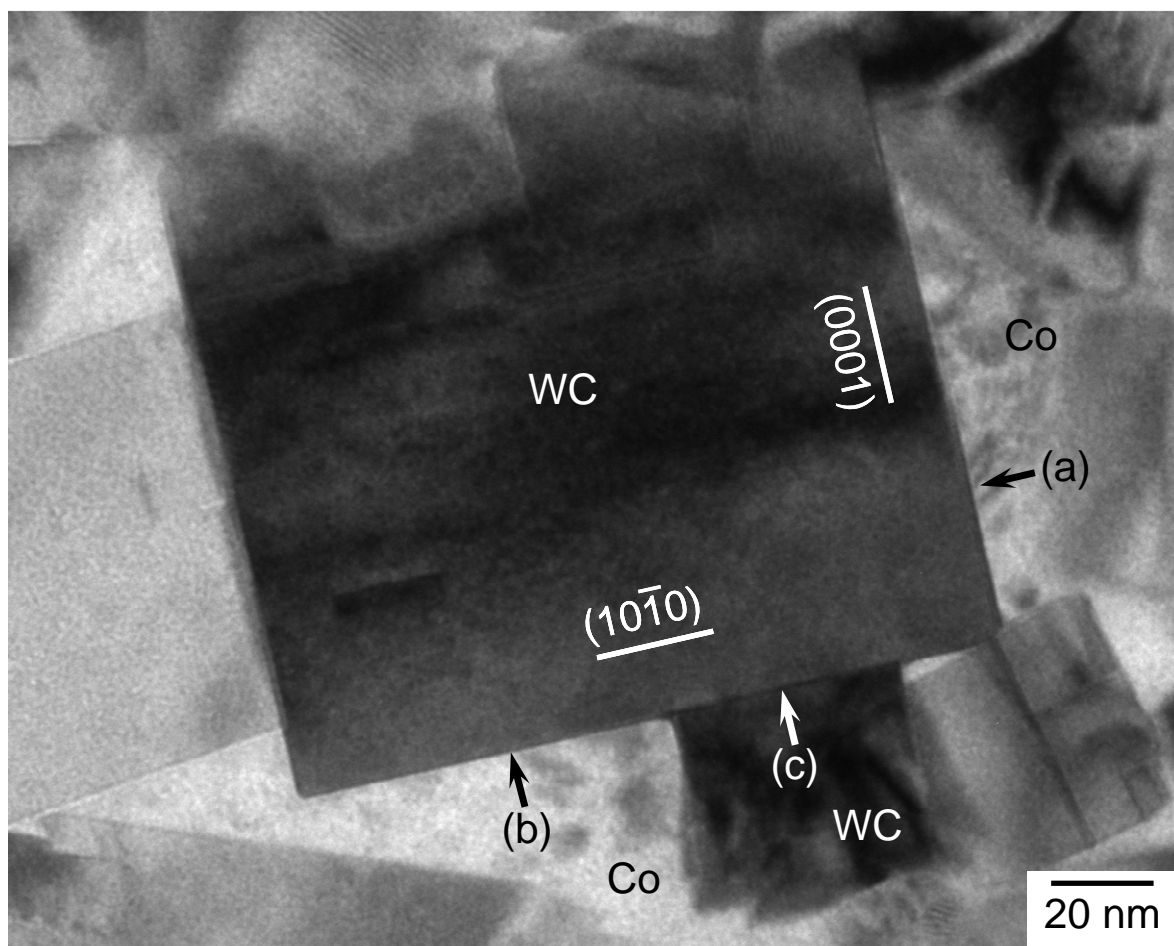


図 6-2 液相焼結試片の低倍の TEM 合金組織例

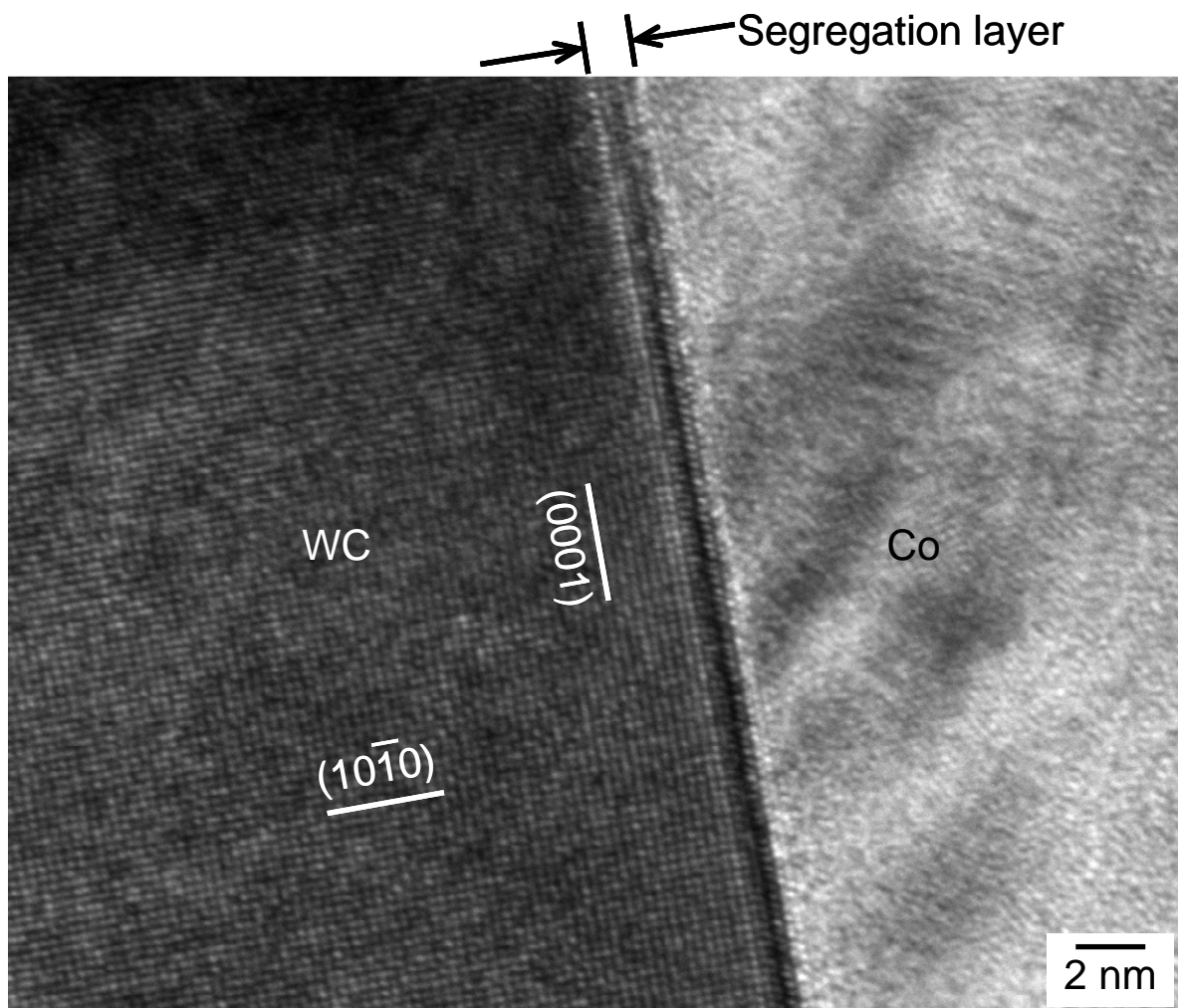


図 6-3 液相焼結試片中の WC(0001)/Co 界面の TEM 組織例

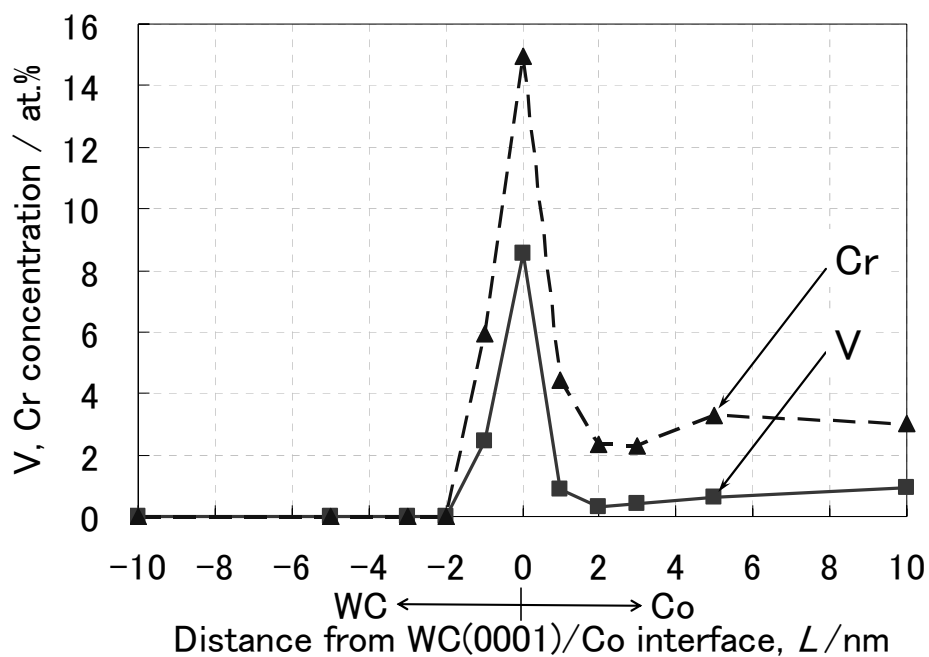


図 6-4 液相焼結試片の WC(0001)/Co 界面付近の EDS 分析結果

表 6-1 液相焼結試片の WC/Co および WC/WC 界面の EDS 分析結果 (at.%)

	(a)		(b)	(c)
	WC(0001)/Co	WC(0001)/WC(ROP)	WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co	WC(10 $\bar{1}$ 0)/ WC(ROP)
V	9	—	2	4
Cr	15	—	16	15
Co	52	—	52	13
W	24	—	30	68

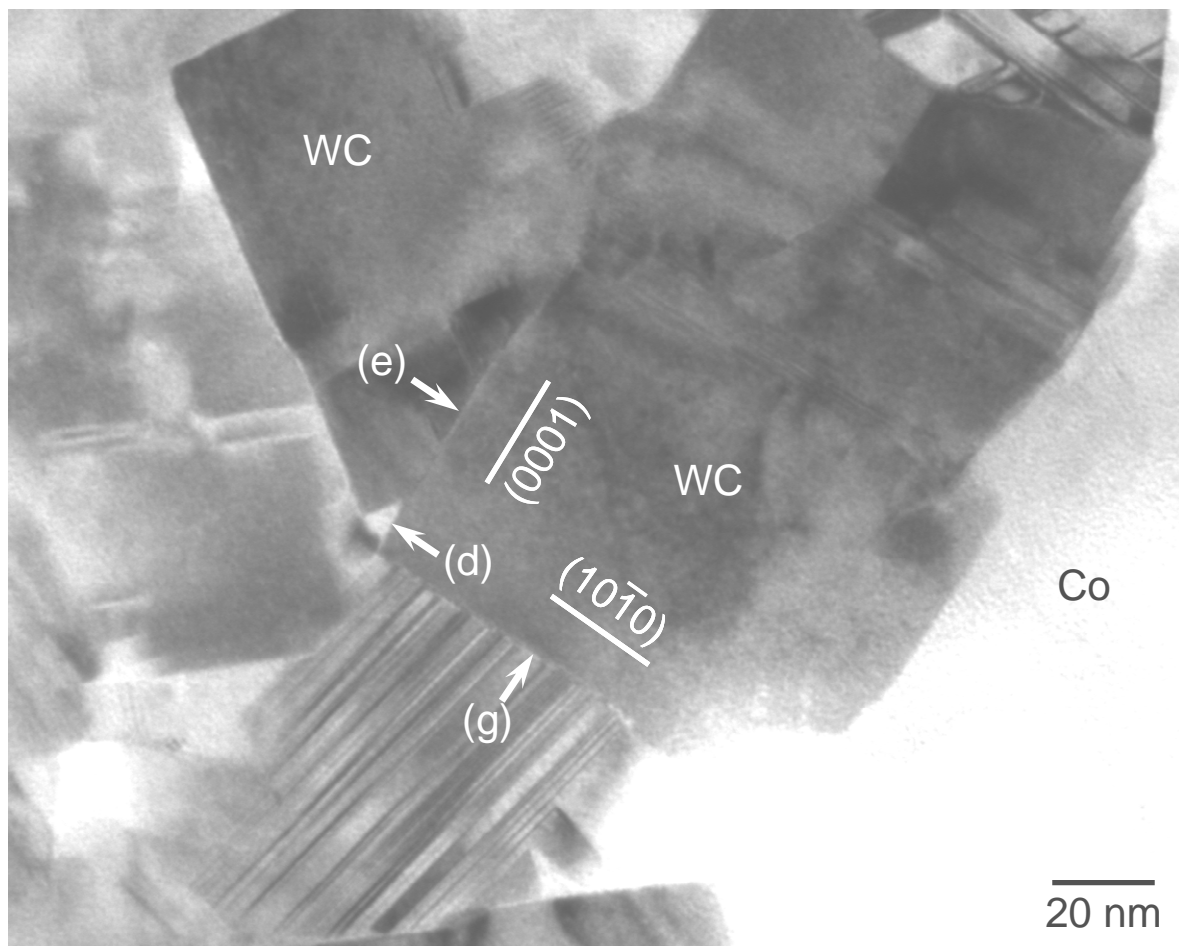


図 6-5 固相焼結試片の TEM 合金組織例

表 6-2 固相焼結試片の WC/Co および WC/WC (at.%)

	(d)	(e)	(f)	(g)
	WC(0001)/Co	WC(0001)/WC(ROP)	WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co	WC(10 $\bar{1}$ 0)/ WC(ROP)
V	9	11	4	3
Cr	11	23	18	18
Co	36	10	40	14
W	44	56	38	65

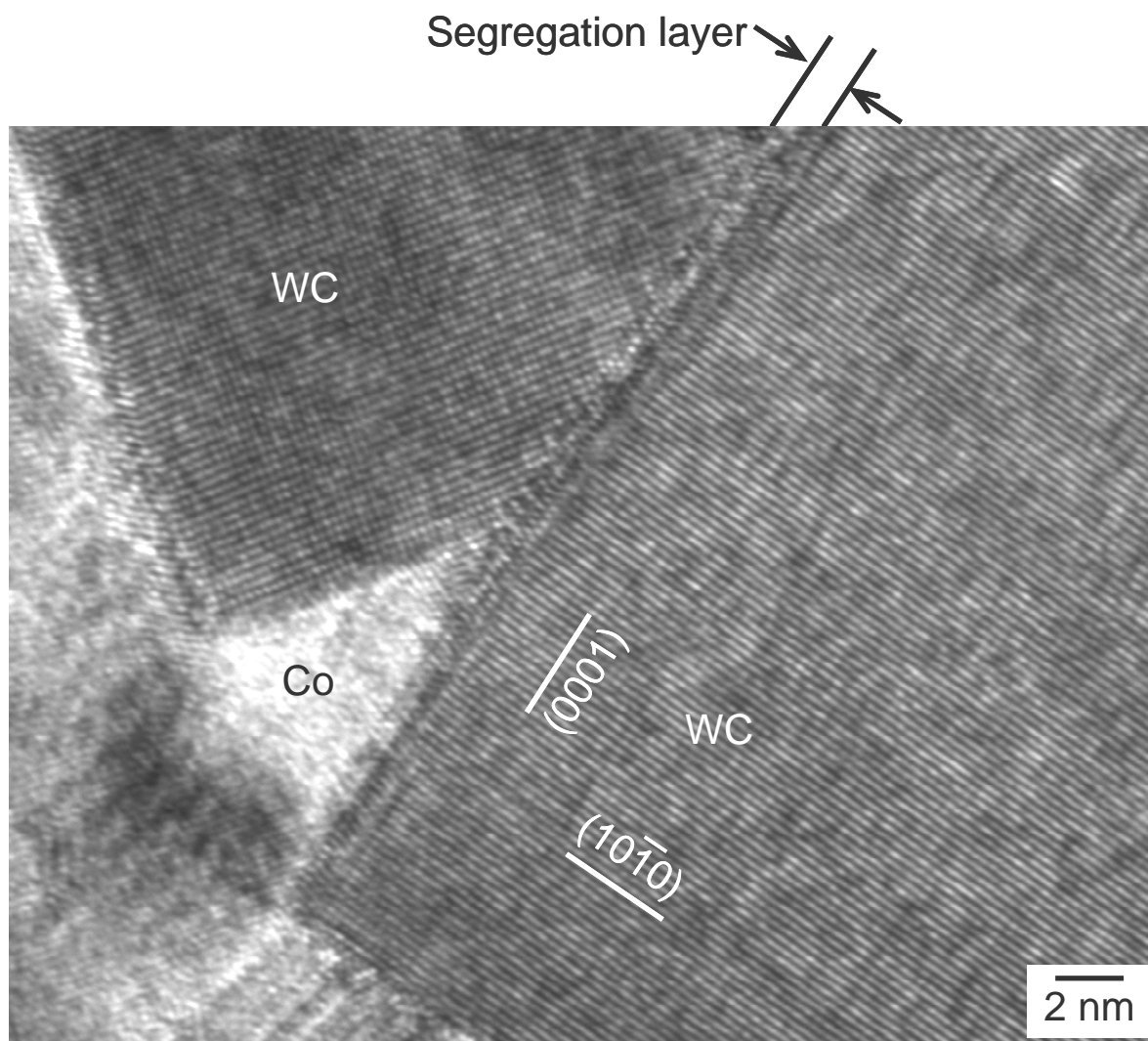


図 6-6 固相焼結試片の WC(0001)/Co および WC(0001)/WC(ROP)界面の TEM 組織例

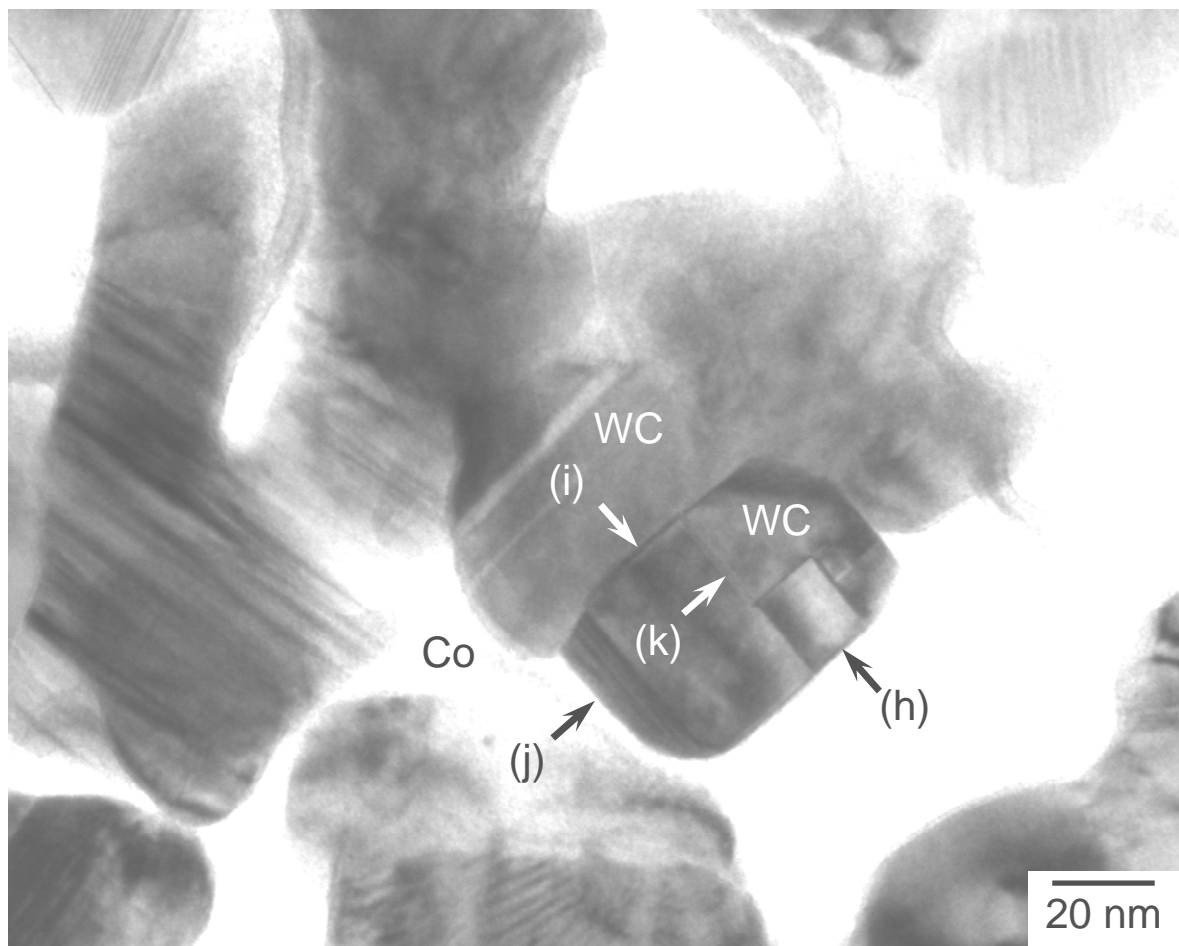


図 6-7 仮焼結試片の TEM 合金組織例

表 6-3 仮焼結試片の WC/Co および WC/WC 界面の EDS 分析結果 (at.%)

	(h)	(i)	(j)	(k)
	WC(0001)/Co	WC(0001)/WC(ROP)	WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co	WC(10 $\bar{1}$ 0)/ WC(ROP)
V	12	6	5	6
Cr	9	13	13	8
Co	19	14	15	8
W	60	67	67	78

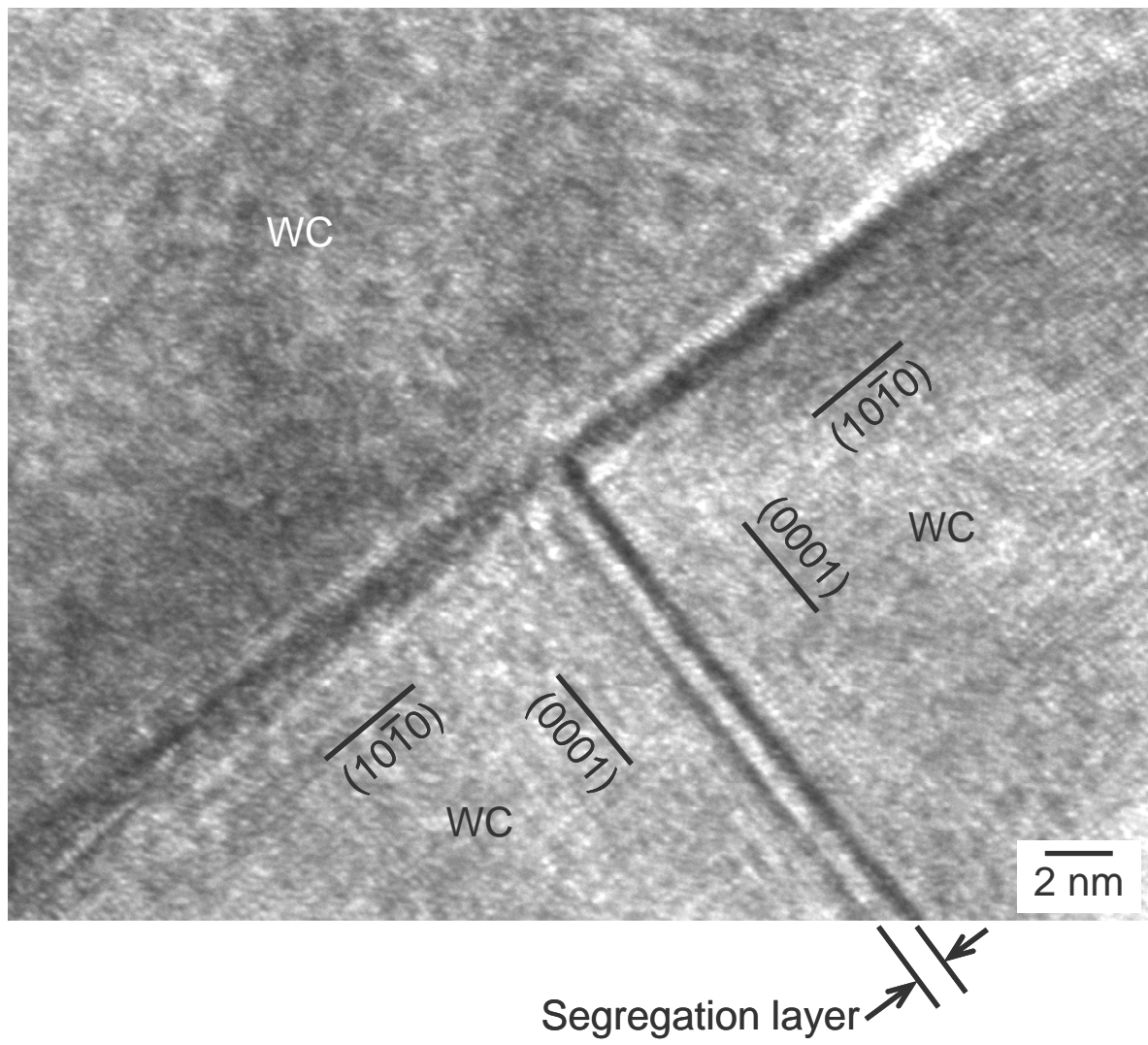


図 6-8 仮焼結試片の WC/WC 界面の TEM 組織例

表 6-4 固相焼結急冷試片の WC/Co および WC/WC 界面の EDS 分析結果 (at.%)

	WC(0001)/Co	WC(0001)/WC(ROP)	WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co	WC(10 $\bar{1}$ 0)/ WC(ROP)
V	9	—	4	2
Cr	13	—	5	11
Co	31	—	31	26
W	47	—	60	61

第7章 WC 平均粒径が 0.1 μ m の超微粒超硬合金の機械的特性

7.1 はじめに

本研究では、WC-Co 基超微粒超硬合金の WC/Co および WC/WC 界面の炭化物偏析量について調査し、表 7-1 に示したような結果が得られた。そこで、界面偏析層は液相焼結中には存在せず、焼結後の冷却過程において生成していると結論付けた。そして、液相焼結中の粒成長抑制機構は、炭化物の金属原子が WC 表面のステップ/キンクに吸着することによって抑制されるという「ステップ吸着説」に基づくと判断した。さらに、粒成長をより効果的に抑制するためには、炭化物添加量を Co 液相への各炭化物の溶解度限近くとすることにより炭化物の金属原子の吸着の期間をできるだけ長くすることが良いと考察した。得られた知見を基に本研究の最終目標である「WC 平均粒径が 0.1 μ m の超微粒超硬合金」の製造を試み、第 7 章ではその合金の設計方針と得られた合金特性について述べる。

7.2 WC 平均粒径が 0.1 μ m の超微粒超硬合金の開発

まず、原料粉末についてであるが、WC-Co 超硬合金中の WC 粒径が原料として用いる WC 粉末の粒径に依存するのは第 1 章で説明した通りである。合金 WC 粒径が 0.1 μ m の超微粒超硬合金を得るために必要な原料粉末の WC 粒径を、市販の粒径が 0.13～0.48 μ m の微粒粉末を用いて超硬合金を作製し、粉末粒径と合金の硬さとの相関から得られる合金粒径を推定したところ、0.07 μ m の原料粉末を用いると粒径が 0.1 μ m の超微粒超硬合金が得られると見積もられた⁵³⁾。そこで(株)アライドマテリアルの協力を得て 0.07 μ m の WC 粉末を入手し、開発合金の主原料とした。

次に配合組成について、第 1 章でも述べたように最も粒成長抑制効果が高い炭化物は VC である(図 1-14)が、VC と Cr₃C₂ とを複合添加することで、より高い粒成長抑制効果が得られ、高硬度化することが知られている¹¹⁾。これは、本研究結果に基づく VC と Cr₃C₂ とを複合添加することにより、Co 液相中の V および Cr の濃度の総量が単独添加の場合に比べて多くなり、それらの金属原子が WC 粒子表面のステップ/キンクへの吸着の期間が増加するためであると考えられる。また、複合添加には結合相が固溶強化されて高靱化する効果もあり、抗折力などの機械的特性も向上する²⁷⁾。そこで、開発目標とした WC 平均粒径が 0.1 μ m の超微粒超硬合金を作製するためには VC と Cr₃C₂ とを複合添加とすることが良いと考えられた。さらにそれらの添加量であるが、ステップ吸

着説に基づくと粒成長抑制のためには Co 相への溶解度限近くが良いが、添加量が多すぎると冷却時に析出する偏析相が増加する。WC-Co 基超硬合金中の添加炭化物の存在形態としては、(a)Co 固相中に固溶しているもの、(b)粒状に析出したもの、(c)WC 粒子表面に層状に偏析したもの、の 3 種が存在する。これらのうち、(b)の粒状析出物が機械的特性を低下させる大きな要因である。この粒状析出物について、WC 粒径が粗粒の合金ではより少ない添加量で生成することが分かっている⁴⁹⁾。これは、i)粗粒の合金は微粒の合金に比べて、Co 相の結晶粒径が大きい⁵¹⁾ため、冷却中の Co が凝固過程で Co 液相中に炭化物がより濃縮されるため、粗大化して析出しやすいこと、ii)粗粒合金では合金中の WC の比表面積が微粒合金に比べて小さいため、冷却中に WC/Co および WC/WC 界面に偏析する炭化物量が少なく、粒状析出物となる量が多いことが要因と考えた。前者の場合、Co の結晶粒径を小さくすることで粗大化を抑制できるが粒状析出物の総量は変化しない。しかし、後者は合金中の WC の比表面積が大きい微粒な合金ほど WC 表面に偏析できる量が増加するので、粒状析出物は少なくなると考えられる。以上より、平均粒径が 0.1 μm の超微粒超硬合金を得るための配合組成は、WC 平均粒径を 0.5 μm から 0.1 μm とした場合に WC 比表面積が 25 倍に増加すること考慮して、WC-0.7VC-1.4Cr₃C₂-10Co を選択した。

さらに、焼結温度であるが、十分に緻密化させるためには液相線温度以上が必要だが、粒成長を抑制するためには、より低温であることが望ましいと考えられる。著者は松野ら共に WC-0.5VC-0.9Cr₃C₂-10Co 超硬合金の合金組織に及ぼす焼結温度の影響を調査し、焼結温度が 1553K 以下ではポアが残存し、1573K ではそのポアの部分に Co 相が流入した組織となり、1593K で均一な合金組織が得られることを明らかにし(図 7-1)、その時の WC 粒径については、いずれの焼結温度でも約 0.16 μm であったと報告した⁵⁴⁾。これより、1593K で焼結することにより粒成長が十分に抑制された緻密で均一な合金が得られると判断した。

以上を基に、試料調製条件を決定し、WC 平均粒径が 0.1 μm の超微粒超硬合金の開発に初めて成功した。開発した超微粒超硬合金の SEM 組織を、市販の WC 粒径 0.5 μm の超微粒超硬合金との比較で図 7-2 に示す。ここで示した SEM 組織は、WC 粒子が明瞭に観察できるようにするために、破面を 5mass%HCl 水溶液で Co 相を除去した。開発超微粒超硬合金の WC 粒径は、細かいもので約 0.02 μm 、粗いもので約 0.3 μm と分布を有するが、平均すると 0.097 μm であった。これを市販の従来超微粒超硬合金と比較するとはるかに微粒であることが分かる。さらに、この結果を基に、より結合相量の少なく

高硬度な WC-0.4VC-1Cr₃C₂-4Co の超微粒超硬合金においても WC 粒径を 0.1μm とすることに成功した。

7.3 WC 平均粒径が 0.1μm の超微粒超硬合金の機械的特性

本研究では、最終開発の WC 粒径 0.1μm の超微粒超硬合金のほかに、その開発途上で 0.2μm および 0.3μm の合金も開発に成功したので、それらの開発超微粒超硬合金および従来超硬合金の硬さを合金 WC 粒径との関係で図 7-3 に示した。図には、耐摩耗工具用超硬合金として一般的な組成の WC-XC-10Co と高硬度・高ヤング率が要求される場合に使用される WC-XC-4Co の 2 組成(ここで、XC は粒成長抑制のために添加される炭化物の VC, Cr₃C₂ を示すが、その添加量は WC 粒径によって異なる)を示し、開発合金を塗りつぶしシンボルで、従来合金を中抜シンボルとした。開発合金の硬さは、10Co 合金および 4Co 合金でそれぞれ約 2300Hv および 2600Hv であり、従来の超微粒超硬合金(0.5μm)の 1800Hv および 2100Hv よりそれぞれ約 500Hv 増加した。硬さが向上したことにより、工具や金型として使用した場合の耐摩耗性の飛躍的向上が期待できる。既報を調査すると、Richiter らの結果が最も微粒な超微粒超硬合金と考えられるが、その硬さは WC-VC-Cr₃C₂-10Co 合金で 2100Hv ほどであり⁵⁾、開発超微粒超硬合金より 200Hv ほど低く、図 7-3 を用いてその粒径を推察すると約 0.2μm と開発合金の約 2 倍の粒径であると推定される。そこで、開発合金は世界で最も微粒な超微粒超硬合金であると考えられる。

開発超微粒超硬合金および従来超硬合金の破壊靱性値(K_{IC})を合金粒度との関係で図 7-4 に示した。 K_{IC} は粒度と共に減少し、開発超微粒超硬合金では、6~8MPam^{1/2} と従来超微粒超硬合金の 2/3 程度と小さかった。また、微粒合金ほど Co 含有量による差は小さくなった。超硬合金のクラック伝播は、主として WC/Co および WC/WC 界面を進展し、WC 粒内および Co 相内の伝播には比較的大きなエネルギーを要する。微粒な合金ほど界面積が大きいので、クラックの伝播が直線的になり K_{IC} は低くなる。また界面積が大きくなることで相対的に Co 相によるクラック伝播の緩和作用が小さくなったため、Co 含有量の影響が小さくなったと思われる。従来合金より K_{IC} が低いので、開発超微粒超硬合金を使用する場合は、工具設計として応力集中を小さくする形状とすること、工具製作においては研削時の応力により合金に微小クラックが発生しないように条件を調整することなどが必要である。

開発超微粒超硬合金および従来超硬合金の抗折力を合金 WC 粒径との関係で図 7-5 に

示した。WC-XC-4Co では合金 WC 粒径によらず抗折力は約 3GPa でほぼ一定となったが、WC-XC-10Co では合金 WC 粒径が小さいほど抗折力は上昇し、開発超微粒超硬合金(0.1 μ m)では 4.7GPa を達成し、従来超微粒超硬合金(0.5 μ m)の 3.9GPa より 0.8GPa(約 20%)の抗折力向上を実現できた。超硬合金の抗折力は、破壊の起源となった欠陥の寸法とその位置によって考察される⁵⁶⁾。そこで、WC-XC-10Co の抗折力測定時の破壊の起源の観察し、その例を図 7-6 および図 7-7 に示した。従来超微粒超硬合金の破壊の起源には、6 μ m の粗粒 WC や比較的粗粒の WC が 7 μ m ほどの大きさに凝集した部分が観察された。一方、開発超微粒超硬合金の破壊の起源には粗粒の WC は観察されず、WC の凝集部分が破壊の起源となっており、その寸法も従来超微粒超硬合金より小さかった。そこで、WC 粒径が微粒となることにより、破壊の起源となる欠陥の寸法が小さくなり、抗折力が増加したと判断される。一方、WC-XC-4Co 合金については、破壊の起源は合金内部ではなく、表面の研削傷であった。超硬合金の機械加工は一般的にダイヤモンド砥石による研削とされるが、この時、研削表面に残留圧縮応力が生じて表面近傍が強化されている⁵⁷⁾ので、表面に研削傷が残留していても先ほどの WC-XC-10Co のように破壊の起源は合金の内部となるのが一般的である。しかし、開発した WC-XC-4Co については、残留応力の効果が認められなかったため、破壊の起源が表面欠陥となり、WC 粒径の微小化の効果が抗折力に影響しなかったと考察した。いずれにせよ開発超微粒超硬合金において破壊の起源に粗粒の WC が観察されないことから、焼結中の WC の粒成長は効果的に抑制できたと考えられた。

最後に開発超微粒超硬合金において、第 1 章で説明したインクジェットプリンタの ϕ 20 μ m のノズル穴を成形加工する先端径 ϕ 20 μ m のマイクロパンチ(図 1-2(a))を作製し、厚さ 70 μ m の SUS430 の箔を成形加工し、その寿命評価を行った。その評価結果を従来超硬合金の寿命と共に合金 WC 粒径との関係で図 7-8 に示したが、従来超微粒超硬合金(0.5 μ m)の寿命が 45 万ショットであったのに対して、開発超微粒超硬合金(0.1 μ m)の寿命は約 200 万ショットと約 4 倍の長寿命化に成功した^{58,59)}。図 7-9 に約 100 万ショット使用後のパンチ先端の SEM 組織例を示す⁵⁹⁾が、クラック発生や被加工材の凝着等もなく非常に平滑な状態であることがわかる。以上より、開発超微粒超硬合金は、従来超微粒超硬合金に比べてマイクロパンチとして優れた特性を有することが確認された。

7.4 小括

本章では、WC 粒径が $0.1\mu\text{m}$ の超微粒超硬合金について、粒成長抑制機構の解明結果を基に合金組成を決定し、その他の粒成長抑制技術も応用して開発に成功したことを示した。開発超微粒超硬合金は従来超硬合金に比べて、硬さが非常に高く、WC-XC-10Co 合金においては、抗折力も向上した。開発超微粒超硬合金で作製したインクジェットプリンタノズル成形加工用のマイクロパンチは、従来超微粒超硬合金製に比べて 4 倍に長寿命化した。これより、開発超微粒超硬合金は工具用素材として高い性能を有していると考えられた。

表 7-1 粒成長抑制機構に関する実験結果のまとめ

判定手段	予想される現象		実験結果
	ステップ吸着説	表面偏析層存在説	
WC(0001)/Co 界面の偏析量に及ぼす急速冷却の影響	急速冷却により偏析量が減少する.	冷却速度に依存せず一定となる.	急速冷却により偏析量は約半分に減少.
WC(0001)/Co 界面の偏析量の分析粒子によるばらつき	分析界面および界面中の位置によって変化する.	分析界面および界面中の位置によらず一定となる.	通常冷却試片の分析値は 10~20at%で幅が存在.
WC の粒成長の異方性の有無(合金組織のアスペクト比)	等方的に成長し, アスペクト比は小さい.	異方的に成長し, アスペクト比が大きくなる.	長時間焼結により等方的に成長.
粒成長抑制効果(炭化物種)と偏析量との関係	無関係である.	抑制効果が大きな炭化物ほど偏析量が多くなる.	粒成長と偏析量とは無関係.
WC(0001)/Co 界面の偏析層上への冷却時析出 WC の有無	観察できない.	偏析層の上に冷却時析出の WC 相が観察される.	偏析層上には WC 相は観察されない.

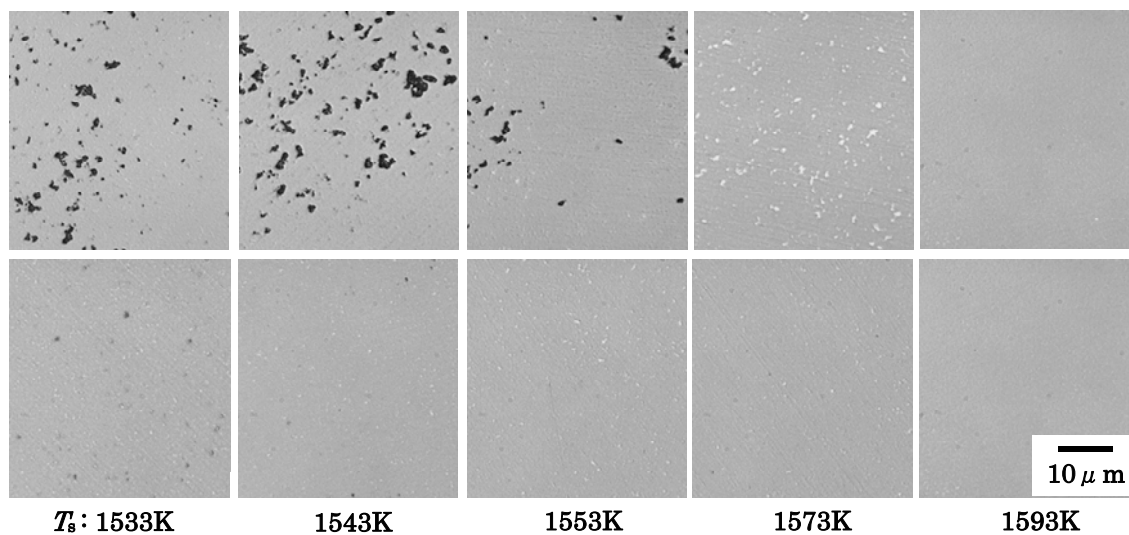


図 7-1 WC-0.5VC-1.0Cr₃C₂-10Co 超微粒超硬合金の
SEM 組織に及ぼす焼結温度(T_s)の影響⁵⁴⁾

上段：ポアまたは Co プール集中した部分，下段：標準的な部分

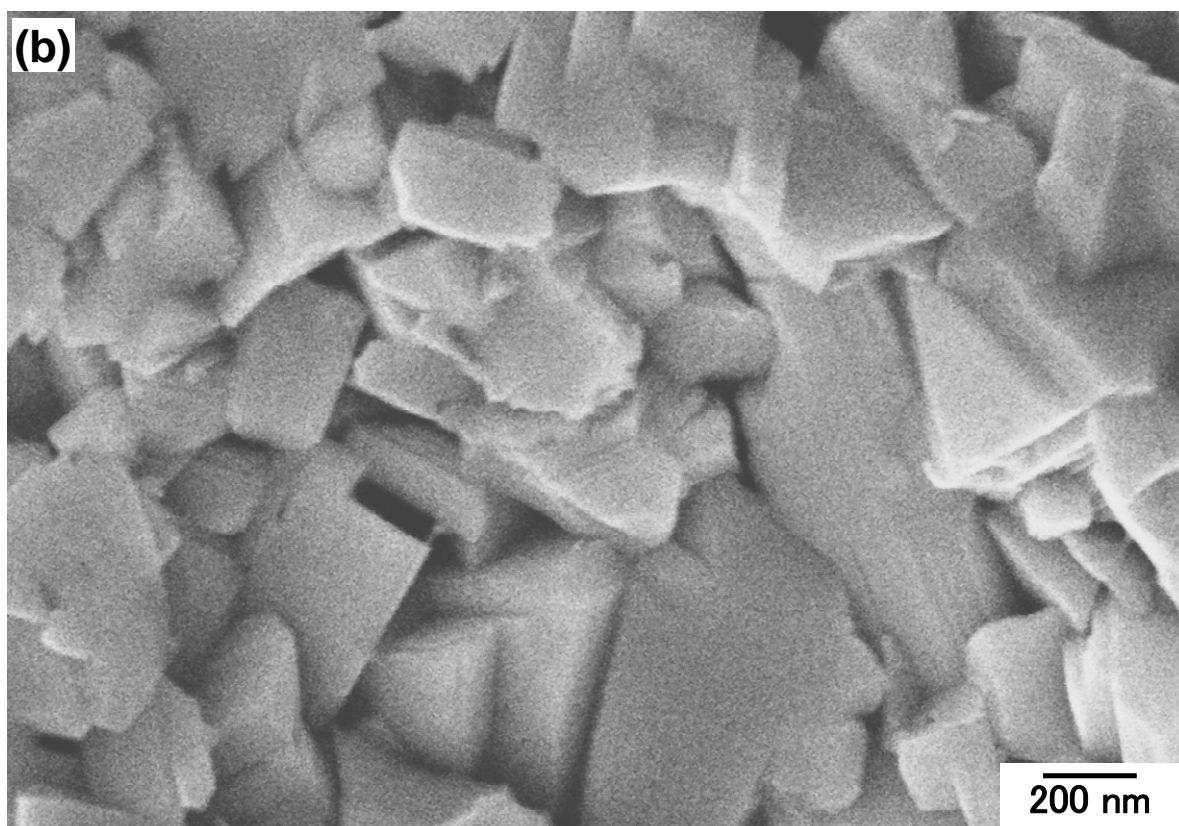
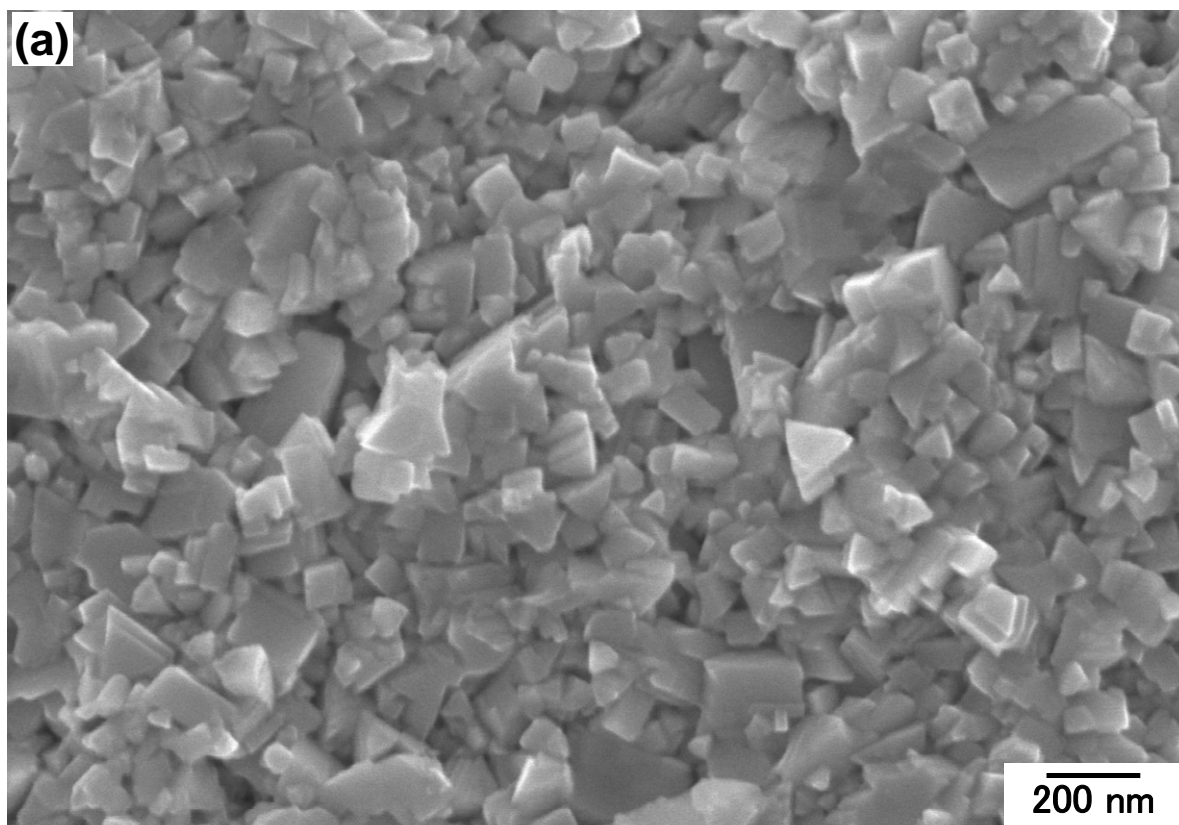


図 7-2 (a)開発した超微粒超硬合金(0.1 μm)と(b)市販の超微粒超硬合金(0.5 μm)の破面の SEM 組織例

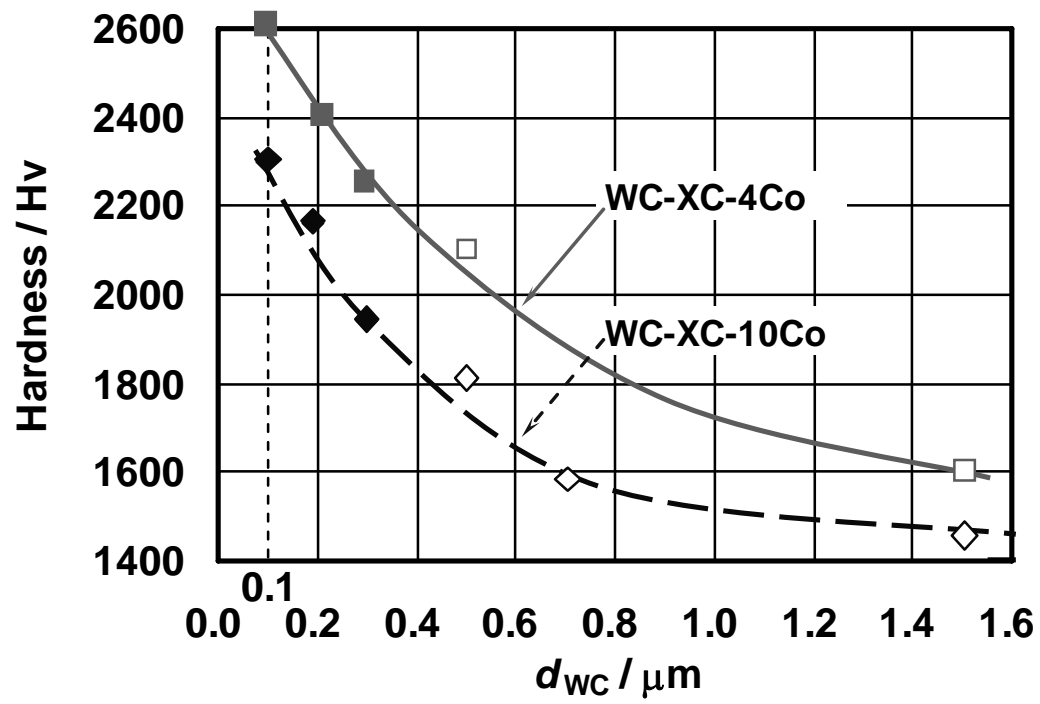


図 7-3 WC-Co 基超硬合金の硬さに及ぼす合金 WC 粒径の影響

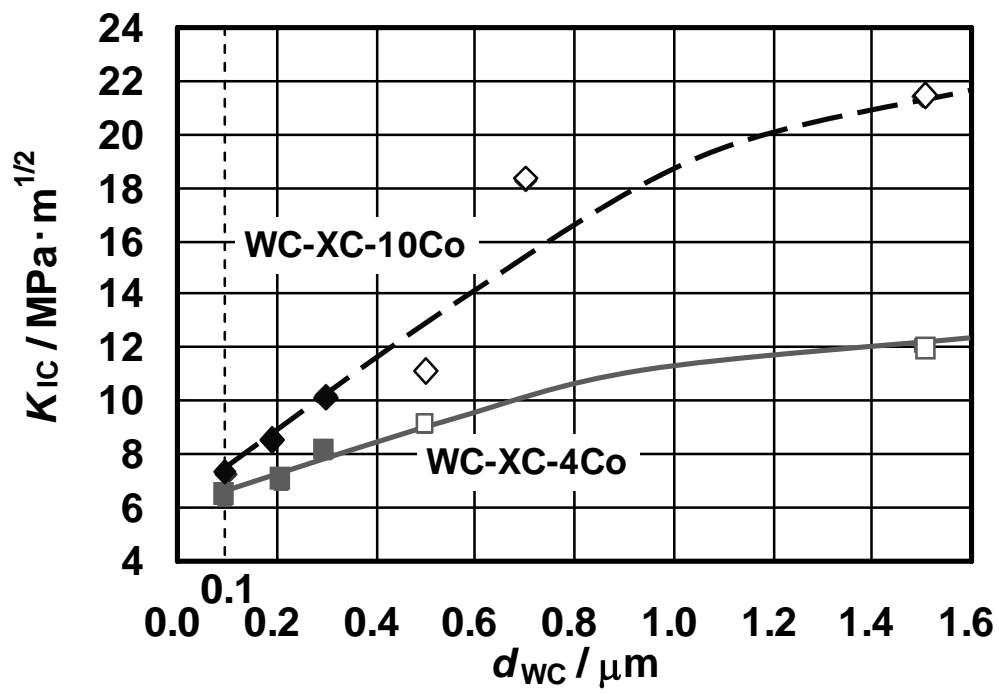


図 7-4 WC-Co 基超硬合金の破壊靱性値(K_{IC})に及ぼす合金 WC 粒径の影響

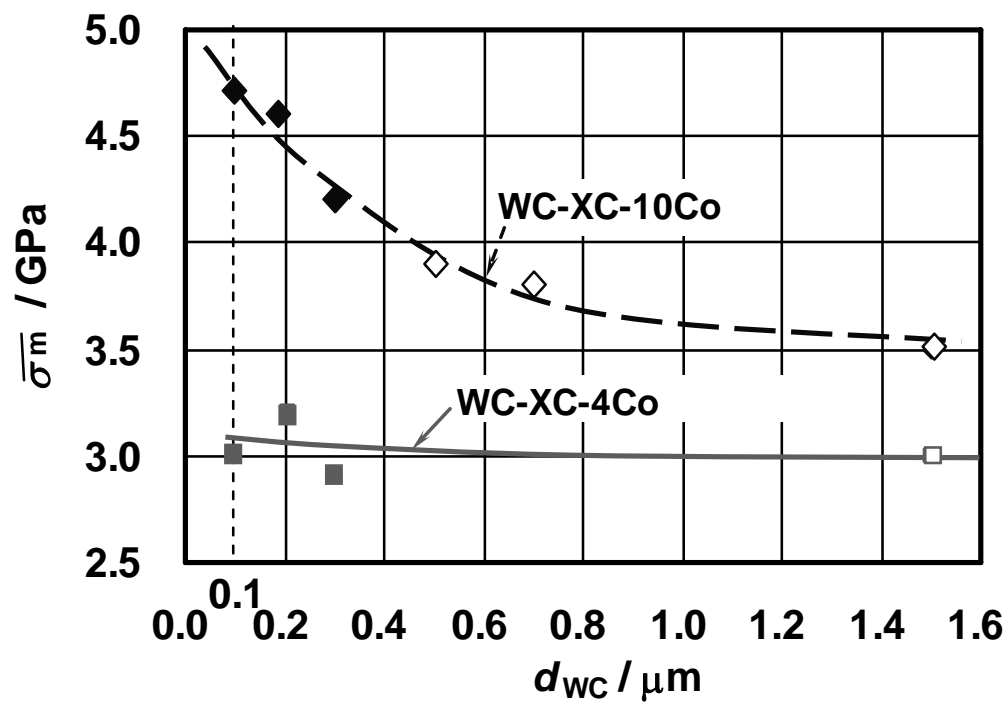


図 7-5 WC-Co 基超硬合金の抗折力平均値(σ_m)に及ぼす合金 WC 粒径の影響

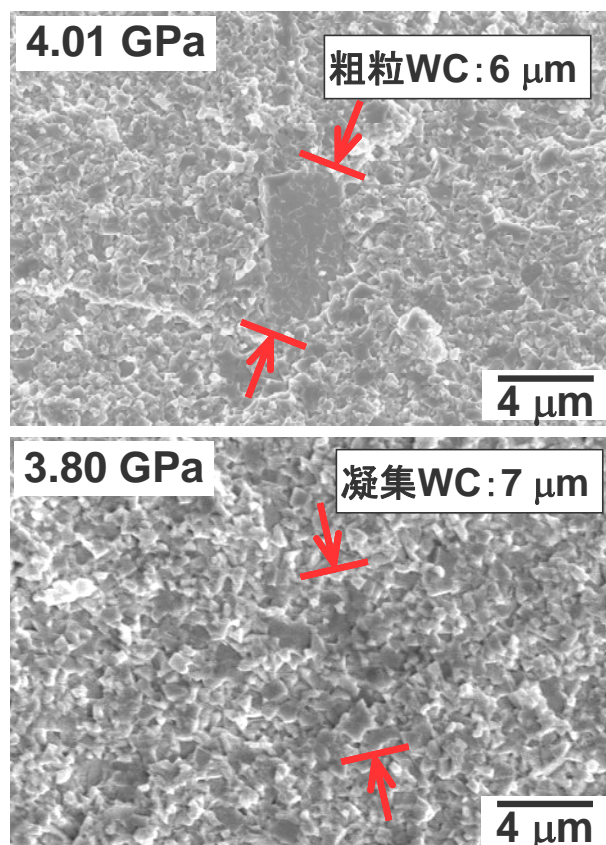


図 7-6 市販の超微粒超硬合金(0.5 μm)の破壊の起源の観察例

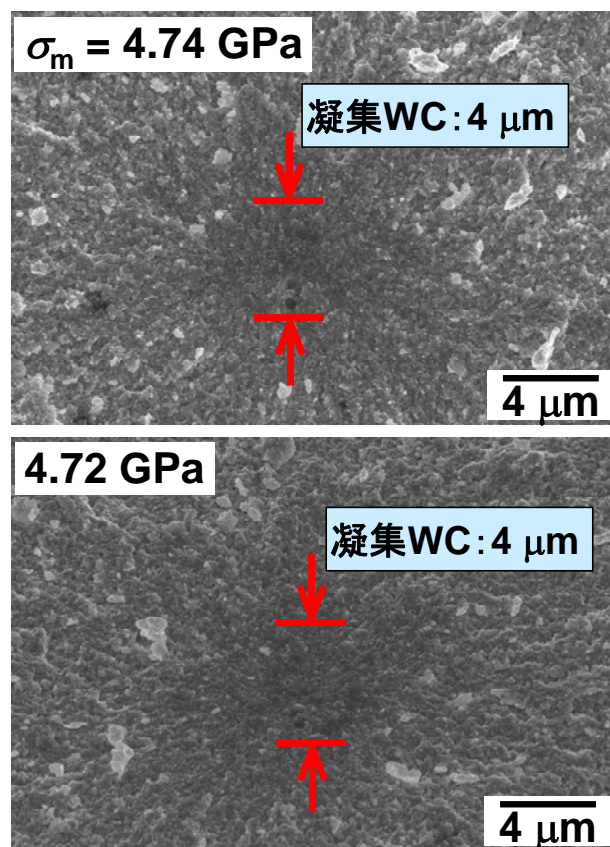


図 7-7 開発した超微粒超硬合金の破壊の起源の観察例

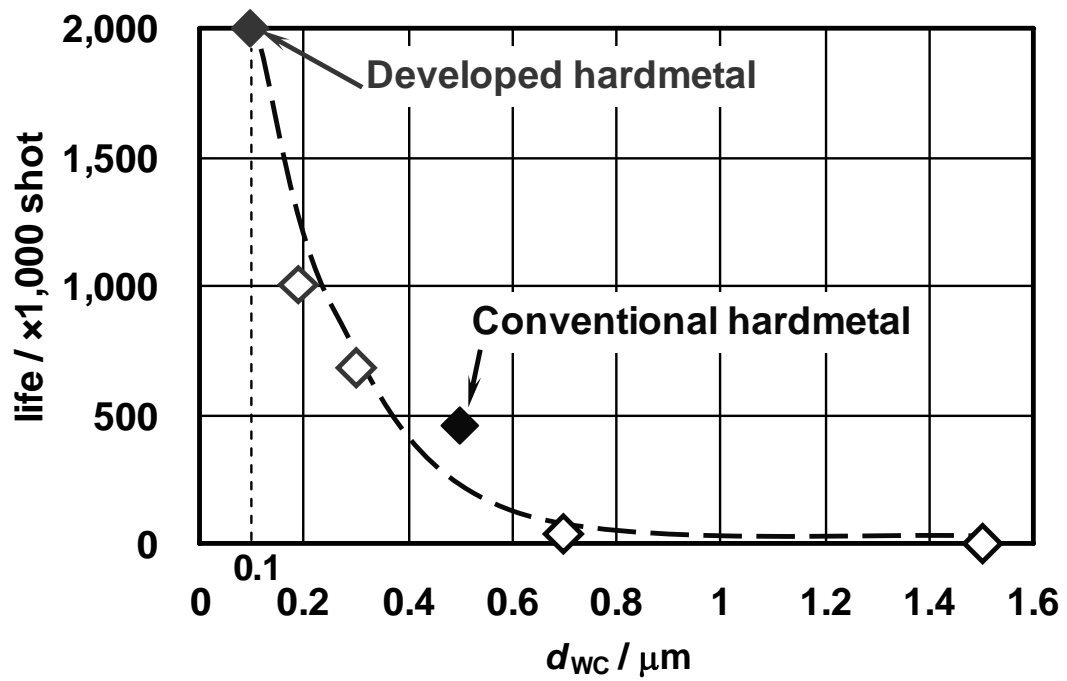


図 7-8 インクジェットプリンタのノズル穴成形用マイクロパンチの寿命に及ぼすパンチ素材に用いる超硬合金の WC 粒径の影響^{58,59)}

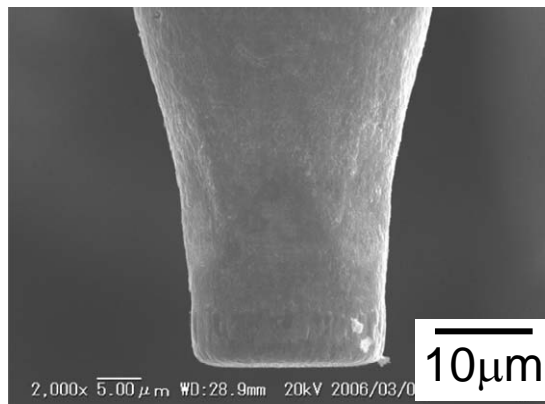


図 7-9 ノズル穴加工用マイクロパンチの 1,054,000 ショット使用後の外観⁵⁹⁾

第 8 章 総括

第 1 章では、一般的な超硬合金の特性について概説し、WC-Co 基超硬合金の機械的特性が WC 粒径と Co 量によって幅広く制御できることを示した。WC-Co 基超硬合金は粉末冶金法によって製造されるが、合金中の WC 粒径は原料粉末に依存して変化する。WC は液相焼結中に三角柱状にオストワルド成長するが、VC などの炭化物の添加により粒成長が抑制されることを述べ、過去の研究ではそれらの炭化物は WC/Co 界面に偏析していることが報告されていることを紹介した。超微粒超硬合金の工具材料としての性能を向上させるためには WC 粒径の微粒化が好ましいが、WC 粒径が $0.3\mu\text{m}$ 未満の超微粒超硬合金は、微粒な原料粉末を用いても焼結中に異常粒成長が発生して健全な合金組織を得ることができなかったことを示した。健全な合金組織を得るためには、粒成長抑制機構を解明することが不可欠であり、議論されている粒成長抑制機構としては、筆者が支持しているステップ吸着説と他の研究者が提案した表面偏析層存在説の 2 説があることを説明した。さらに、ステップ吸着説に基づくと液相焼結中には表面偏析層は存在せず冷却中に生成するが、表面偏析層存在説に基づく場合は加熱中に生成し液相焼結中も継続的に存在することを説明した。

第 2 章では、WC-VC-Co 超微粒超硬合金の WC/Co 界面の V 偏析量に及ぼす焼結後冷却速度の影響の調査結果について述べた。合金組織中の WC(0001)/Co 界面には、3~4 原子層厚さの (V,W)C_x 層が存在するが、焼結後急速冷却することにより WC/Co 界面の V の偏析量が減少することを明らかにした。また、同合金における WC(10 $\bar{1}$ 0)/Co 界面の V 偏析量は WC(0001)/Co 界面の V 偏析量より少なく、その V 偏析相が液相焼結中に存在した場合は WC が異方的に成長する可能性を示唆されたが、長時間焼結を行うと WC は等方的に成長することから、液相焼結中には V 偏析層が存在しないと考察した。

第 3 章では、WC-VC-Cr₃C₂-Co 超微粒超硬合金の WC/Co 界面の炭化物偏析量に及ぼす焼結後冷却速度および VC 添加量の影響の調査結果について述べた。Cr は V と同様に WC/Co 界面に偏析するが、VC と異なり WC 結晶方向への依存性が小さいことがわかった。また、WC/Co 界面への Cr の偏析量は V と同様に焼結後急速冷却することにより少なくなることがわかった。さらに、WC/Co 界面への V と Cr の偏析総量は炭化物添加量が中程度の WC-0.5VC-0.9Cr₃C₂-10Co で最大となり、炭化物偏析量と粒成長抑制効果との間には相関がないことが分かった。

第 4 章では、WC-TiC-Co および WC-TaC-Co 超硬合金の WC/Co 界面の炭化物偏析量の調査結果について述べた。作製した WC-TiC-Co および WC-TaC-Co 超硬合金の WC

粒度は WC-TiC-Co 合金が WC-TaC-Co よりも大となった. WC-TiC-Co 合金では WC/Co 界面に Ti 偏析層が存在するが, WC-TaC-Co 合金の WC/Co 界面には Ta 偏析層が存在しないことを明らかにした. TiC, TaC, VC, Cr₃C₂ および VC+Cr₃C₂ の粒成長抑制効果と粒成長との関係を調査した結果, 両者は無関係であることが分かった. 第 2 章および第 3 章の結果も考慮すると, 液相焼結中の WC-Co 基超硬合金の WC/Co 界面に炭化物偏析層は存在せず, 偏析層は冷却中に生成したと考察した. そこで, 液相焼結中の WC の粒成長抑制機構は, ステップ吸着説に基づくとの結論を得た.

第 5 章では, WC-VC-Co 合金の WC/WC 界面の偏析層の調査結果について述べた. WC/WC 界面には, V および Co が偏析していたが, その偏析量は WC/WC/Co 三重点からの距離によって異なり, V/Co 比も変化することがわかった. そこで, WC/WC 界面の V 偏析層も液相焼結後の冷却中に生成していると考察し, WC/Co および WC/WC 界面への V の偏析機構を提案した.

第 6 章では, 固相焼結した WC-VC-Cr₃C₂-Co 超微粒超硬合金の WC/Co および WC/WC 界面の炭化物偏析層の調査結果について述べた. 固相焼結した WC-VC-Cr₃C₂-Co 合金の WC/Co および WC/WC 界面にも炭化物偏析層が存在することが明らかとなった. 液相焼結体と固相焼結体の炭化物偏析量には差が認められないことが分かった. また, 固相焼結温度より急速冷却を行っても, 炭化物偏析量は減少しないことが分かった. 状態図を考慮すると, (V,W,Cr)C_x 相は固相焼結温度では安定的に存在する相であり, その一部が WC/Co および WC/WC 界面に存在すると考察した. また, 液相焼結温度から急速冷却処理をすると炭化物偏析層は減少することから, 焼結の加熱中に (V,W,Cr)C_x 層が生成しても, 液相線温度以上では Co 相中に溶解すると考察した.

第 7 章では, WC 平均粒径が 0.1μm の超微粒超硬合金の開発思想と開発超微粒超硬合金の機械的特性値の測定結果を述べた. 開発超微粒超硬合金の硬さは従来超微粒超硬合金に比べて極めて高くなった. 開発超微粒超硬合金を用いてインクジェットプリンタのノズル穴成形加工用のマイクロパンチを作製し寿命評価を行った結果, 従来超微粒兆個合金に比べて約 4 倍の長寿命化に成功した.

本研究では, WC-Co 基超微粒超硬合金の粒成長抑制機構を解明するために, 種々の WC-Co 基超硬合金の WC/Co および WC/WC 界面の炭化物偏析について調査した結果, 液相焼結後室温に冷却された WC-Co 基超硬合金においては, WC/Co および WC/WC 界面に観察される界面偏析層は冷却中に生成したと判断した. そして, 液相焼結中の WC-Co 超硬合金の添加炭化物による粒成長抑制は, WC 粒子表面のステップ/キンクに

炭化物の金属原子が吸着することにより W の析出が抑制されるためであると考察した．粒成長抑制機構を解明したことにより開発した超微粒超硬合金は，マイクロパンチ，精密金型，精密切断刃への適用が開始されており，今後も用途の拡大が期待できる．開発超微粒超硬合金は，高硬度・高強度を有しており，各種工具や金型に適用されることにより，各種部材の新開発の一助となることを確信する．

参考文献

- 1) 鈴木壽: 超硬合金と焼結硬質材料, 丸善, (1986)2.
- 2) 日本機械工具工業会: CIS19D-2005.
- 3) JRCM/AIST: 精密部材成形用材料創製・加工技術プロジェクト(No.P02019) 2004 年成果報告書, NEDO, (2005)210-240.
- 4) A.F. Guillermet: Metall. Trans., **20A**(1989)935-956.
- 5) J. Gurland: Trans. Metall. Soc. AIME, **200**(1954)285-290.
- 6) 林宏爾: 微粒子工学ハンドブック, フジテクノシステム, (1990)509-515.
- 7) S. Lay, C.H. Allibert, M. Christensen, G. Wahnströme: Mater. Sci. Eng. A, **486**(2008)253-261.
- 8) 林宏爾, 福家康矩, 鈴木壽: 粉体および粉末冶金, **19**(1972)67-71.
- 9) A. Bock, W.D. Schubert, B Lux: Powder Metall. Int., **24**(1992)20-26.
- 10) 鈴木壽, 福家康矩, 林宏爾: 粉体および粉末冶金, **19**(1972)106-112.
- 11) 寺田修, 池浩之, 鈴木壽: 粉体および粉末冶金, **41**(1994)709-713.
- 12) N. Matsuoka, K Hayashi: 粉体および粉末冶金, **47**(2000)1318-1327.
- 13) A. Adorjan, W.D. Schubert, A Schön, A. Bock, B. Zeilar: Int. J. Refract Hard. Metals, **24**(2006)365-373.
- 14) A. Egami, M. Ehira, M. Machida: Proc. 13th Int. Plansee Seminar, Reutte, **3**(1993)639-648.
- 15) S. Lay, J. Thibault, S. Hammar-Thibault: Philos. Mag., **83**(2003)1175-1190.
- 16) T. Taniuchi, K. Okada, T. Tanase: Proc. 14th Int. Plansee Seminar, Reutte, **2**(1997)644-657.
- 17) A. Jaroenworaluck, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, T. Sakuma, T. Taniuchi, K. Okada, T. Sakuma: J. Mater. Res., **13**(1998)2450-2452.
- 18) T. Yamamoto, Y. Ikuhara, T. Sakuma: Sci. Technol. Adv. Mater., **1**(2000)97-104.
- 19) S. Lay, S. Hammar-Thibault, A. Lackner: Int. J. Refract. Met. Hard Mater., **20**(2002)61-69.
- 20) O. Seo, S. Kang, E. Levernia: Mater. Trans. **44**(2003)2339-2345.
- 21) J. Weidow, H.O. Andrén: Acta Mater., **58**(2010)3888-3894.
- 22) E. Rudy: Zeitschrift Fuer Metallkunde, **54**(1963)213-223.

- 23) G.P. Dmitrieva, Z.B. Kransnokutskaya, N.N. Beyavia, A.K. Shurin: *Sov. Powder Metall Met. Ceram.*, **28**(1989)233-238.
- 24) I. Sugiyama, Y. Mizukami, T. Taniuchi, K. Okada, T. Tanase, Y. Ikuhara, T. Yamamoto: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **30**(2012)185-187.
- 25) S.A.E. Johansson, G. Wahnström: *Philos. Mag. Letters*, **90**(2010)599-609.
- 26) X. Wang, Z.Z. Fang, H.Y. Sohn: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **26**(2008)232-241.
- 27) T. Fukatsu, K. Kobori, M. Ueki: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **10**(1991)57-60
- 28) T. Yamamoto, Y. Ikuhara, T. Watanabe, T. Sakuma, Y. Taniuchi, K. Okada, T. Tanase: *J. Mater. Sci.*, **36**(2001)3885-3890.
- 29) A. Delanoë, M. Bacia, E. Pauty, S. Lay, C.H. Allbert: *J. Cryst. Growth*, **270**(2004)219-227.
- 30) 鈴木壽, 徳本啓: 粉体および粉末冶金, **31**(1984)56-59.
- 31) V.S. Telegus, Y.B. Kuzma: *Visnik L'vivs'kogo Derzhavnogo Universitetu, Seriya Khimichna*, **12**(1971)28-33.
- 32) Y.A. Chang, D. Naujock: *Metall. Trans.*, **3**(1972)1693-1698.
- 33) M. Hashiya, Y. Kubo, C. Gierl, W.D. Schubert: *Proc. 17h Int. Plansee Seminar, Reutte*, (2009)HM55.
- 34) 鈴木壽, 梶山正孝, 林宏爾: 日本金属学会誌, **29**(1965)970-974.
- 35) 鈴木壽, 山本孝春, 川勝一郎: 粉体および粉末冶金, **13**(1966)243-247.
- 36) C.W. Morton, D.J. Wills, K. Stjernberg: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **23**(2005)287-293.
- 37) S.A.E. Johansson, G. Wahnström: *Acta Mater.*, **59**(2011)171-181.
- 38) 梶山正孝, 鈴木壽, 山本孝春, 原昭夫, 北野均: 日本金属学会誌: **29**(1965)965-969.
- 39) J. Weidow, H.O. Andren: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **29**(2011)38-43.
- 40) S. Lay, M. Loubradou: *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**(2006)3229-3234.
- 41) L. Ramqvist: *Int. J. Powder Metall.* **1**(1965)2-21.
- 42) 鈴木壽: 超硬合金と焼結硬質材料, 丸善, (1986)42-55.
- 43) K. Mannesson, M. Elfving, A. Kusoffsky, S. Norgren, J. Ågren: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **26**(2008)449-455.
- 44) J. Vicens, M. Benjdir, G. Nouet, A. Dubon, J.Y. Laval: *J. Mater. Sci.*, **29**(1994)987-994.
- 45) A. Henjered, M. Hellsing, H.O. Andrén, H. Nordén: *Mater. Sci. Technol.*, **2**(1986)847-855.

- 46) M. Christensen, G. Wahnström: *Phya. Rev. B*, **67**(2003)115415_1-11.
- 47) M. Christensen, G. Wahnström: *Acta Mater.*, **52**(2004)2199-2207.
- 48) V.S. Telegus, Y.B. Kusma: *Visnk L'vivs'kogo Deezhavnogo, Universitetu, Seriya, Khimichna*, **12**(1971)28-33.
- 49) 寺田修, 鈴木壽: 粉体および粉末冶金, **44**(1997)102-105.
- 50) K.P. Mingard, B. Roebuck, J. Marshall, G. Sweetman: *Acta Mater.*, **59**(2011)2277-2290.
- 51) 鈴木壽, 林宏爾, 福家康矩: 粉体および粉末冶金, **19**(1972)346-353.
- 52) 佐々木章, 竹内文浩, 川上優, 伊藤博郎, 寺田修, 林宏爾: 粉体および粉末冶金, **53**(2006)172-176.
- 53) JRCM/AIST: 精密部材成形用材料創製・加工技術プロジェクト(No.P02019) 2003 年成果報告書, NEDO, (2004)105-112.
- 54) 松野恭司, 川上優, 寺田修, 林宏爾: 粉体および粉末冶金, **53**(2006)160-165.
- 55) V. Richter, J. Poestchke, R. Holke: *Proc. 2012 Powder Metall. World Congr. Exhib., Yokohama*, (2012)18C-S2-33.
- 56) 鈴木壽, 林宏爾: *日本金属学会誌*, **38**(1974)1013-1019.
- 57) 鈴木壽, 林宏爾: *日本金属学会誌*, **39**(1975)754-759.
- 58) JRCM/AIST: 精密部材成形用材料創製・加工技術プロジェクト(No.P02019) 2006 年成果報告書, NEDO, (2007)227-246.
- 59) JRCM/AIST: 精密部材成形用材料創製・加工技術プロジェクト(No.P02019) 2006 年成果報告書, NEDO, (2006)178-187.

謝辞

本論文は、経済産業省および国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構が一般財団法人金属系材料研究開発センターおよび国立研究開発法人産業技術総合研究所中部センターへ 2002～2007 年に委託した「精密部材成形用材料創製・加工プロセス技術プロジェクト」とその後の継続研究を通して、著者が、富士ダイス株式会社において行った WC-Co 基超微粒超硬合金の粒成長抑制技術の開発に関する研究をまとめたものである。

ご指導教官の東北大学金属材料研究所 正橋直哉教授には、論文の執筆やデータ解析について丁寧なご指導およびご助言をいただき、また、時には励ましのお言葉を賜り、本論文をまとめることができました。深く感謝いたします。

東北大学大学院工学研究科 川崎亮教授、小池淳一教授、粉川博之教授、吉見亨祐教授、野村直之准教授には、的確なご指導およびご助言をいただき、深く御礼いたします。

東京大学生産技術研究所 林宏爾名誉教授(兼富士ダイス株式会社技術顧問)には、本研究の開始当初から現在に至るまで一貫して、超硬合金の基礎、実験方法やデータ解析方法、論文の執筆方法、研究者としての心構え、人間としてのあり方などすべてにおいてご指導、ご鞭撻をいただきました。心より御礼申し上げます。

大阪府立大学工学研究科 高杉隆幸名誉教授、金野泰幸教授には博士課程への編入への道筋をつくっていただきました。ここに謝意を表します。

超微粒超硬合金の TEM 観察および EDS 分析では、株式会社日立ハイテクノロジーズ(元株式会社日立ハイテクサイエンスシステムズ) 松本弘昭技師に、約 5 年間もの長きにわたりお世話になりました。ここに感謝の意を表します。

東京大学生産技術研究所 木内学名誉教授、山本良治氏(元株式会社アライドマテリアル材料研究部長)および「精密部材成形用材料創製・加工プロセス技術プロジェクト」の参加メンバーの皆様には、プロジェクトの研究会などを通して様々なご助言をいただき、また原料 WC 粉末の開発および開発超微粒超硬合金の評価でのご協力をいただきました。深く感謝いたします。

富士ダイス株式会社 寺田修顧問(前生産開発本部研究開発部長)には、富士ダイスへの入社当初から丁寧なご指導賜り、粉末冶金および超硬合金の基礎から社会人としてのあり方まで幅広くご教授いただきました。心から御礼申し上げます。

超微粒超硬合金の粒成長抑制機構の研究にあたり、富士ダイス株式会社 技術開発本部開発センター材料開発部 北村幸三部長、松野恭司主事、西日本生産技術部 太田充

主事，秦野工場 小原純一主任には，実験遂行および論文執筆のための様々なお助言およびご協力をいただきました．ここに感謝の意を表します．故佐野勝健氏(前東日本生産技術部主査)には同じ精密部材プロジェクトメンバーとして研究遂行のご相談に乗っていただき，時には激励をいただいたおかげで，研究を全うできました．深く感謝いたします．また，技術開発本部 千葉理彦本部長，齋藤実副本部長，技術開発本部開発センター 篠宮護センター長および技術開発本部開発センター材料開発部のメンバーには，本論文の執筆にあたり様々なお配慮をいただきました．篤く御礼申し上げます．

研究業績

投稿論文

Effect of Sintering Cooling Rate on V Segregation Amount at WC/Co Interface in VC-doped Fine-grained Hardmetal

M. Kawakami, O. Terada, Koji Hayashi

Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, **51**(2004)576-585.

HRTEM Microstructure and Segregation Amount of Dopants at WC/Co Interfaces in TiC and TaC Mono-doped WC-Co Submicron-grained Hardmetalls

M. Kawakami, O. Terada, K. Hayashi

Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, **53**(2006)166-171.

Segregation Layers of Grain Growth Inhibitors at WC/WC Interfaces in VC-doped Submicron-grained WC-Co Cemented Carbide

M. Kawakami, K. Kitamura

International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, **52**(2015)229-234.

Segregation of Dopants at WC/Co and WC/WC Interfaces in Solid-state-sintered WC-VC-Cr₃C₂-Co Cemented Carbides

M. Kawakami, K. Kitamura

Materials Transactions, **56**(2015)1880-1886.

学会発表

VC 添加 WC-Co 超微粒超硬合金の WC/Co 界面 TEM 組織に及ぼす焼結後冷却速度の影響

川上優, 寺田修, 林宏爾

粉体粉末冶金協会平成 15 年度春季大会, 東京 (2003)

VC と Cr_3C_2 を添加した精密部材加工用超微粒超硬合金の WC/Co 界面組織

川上優, 寺田修, 林宏爾

平成 16 年度塑性加工春季講演会, 東京 (2004)

VC, Cr_3C_2 , TaC および TiC を微量添加した WC-Co 超微粒超硬合金の WC/Co 界面における添加物偏析量と粒成長抑制効果との関係の考察

川上優, 寺田修, 林宏爾

粉体粉末冶金協会平成 17 年度春季大会, 東京 (2005)

Segregation Amount of Dopants at WC/Co Interface in Cr_3C_2 - and VC+ Cr_3C_2 -doped WC-Co Submicron-grained Hardmetals

Masaru Kawakami, Osamu Terada, Koji Hayashi

16th Plansee Seminar, Reutte(2005)

超微粒超硬合金の WC/WC 界面における粒成長抑制剤偏析層の生成機構

川上優, 寺田修, 林宏爾

粉体粉末冶金協会平成 17 年度秋季大会, 浜松 (2005)

WC 平均粒度 100nm の超微粒超硬合金における WC/Co および WC/WC 界面の高分解電子顕微鏡組織

川上優, 寺田修, 林宏爾

粉体粉末冶金協会平成 18 年度春季大会, 東京 (2006)

平均粒度 100nm の超微粒超硬合金の合金組織および機械的特性

川上優, 寺田修, 林宏爾

粉体粉末冶金協会平成 18 年度春季大会, 東京 (2006)

A consideration on Segregation Process of Dopants at WC/Co and WC/WC Interfaces in VC-doped WC-Co Submicron-grained Hardmetal

Masaru Kawakami, Osamu Terada, Koji Hayashi

2006 Powder Metallurgy World congress, Busan(2006)

平均粒度が 100nm の超微粒超硬合金の開発

川上優, 松野恭司, 寺田修, 林宏爾

第 57 回塑性加工連合講演会, 高岡 (2006)

高硬度・高強度な 0.1 μ m 級ナノ微粒超硬合金の開発

川上優, 松野恭司, 寺田修, 林宏爾

粉体粉末冶金協会平成 21 年度春季大会, 名古屋 (2009)

Mechanical Properties and Workabilities of 100 and 200 nm-grained WC-Co Hardmetals

Masaru Kawakami, Mitsuo Ota, Junichi Obara, Kozo Kitamura, Osamu Terada, Koji Hayashi

2012 Powder Metallurgy World congress, Yokohama(2012)

Consideration on Mechanical Properties of 100 nm-grained WC-Co Hardmetals

Masaru Kawakami, Kozo Kitamura, Osamu Terada

Tungsten, Refractory & Hardmaterials Conference, Orland(2014)

特許

斉藤実，松野恭司，川上優，寺田修，林宏爾，「超微粒超硬合金」，特許第 4924808 号.

和田光平，福島崇洋，川上優，斉藤実，北村幸三，林宏爾，「結合相を Ni とした超微粒超硬合金およびそれを用いた工具」，特許第 5085799 号.