WC-Co 合金の破壊に関する一観察*

林 宏爾** 鈴木 寿** 川勝一郎**

Kozi Hayashi, Hisashi Suzuki and Ichiro Kawakatsu : Observations on Surface Cracks and Fracture Surfaces of Cemented Carbides. The purpose of this experiment was to make clear the reason why WC-Co alloy is superior in the strength to other WC-Ni and WC-Fe alloys. The observation on the surface cracks and the fracture surfaces have been carried out for various cemented carbides, using optical and electron microscope, respectively. Specimens having 20% binders of Co, Ni and Fe were sintered. Their grain size was fixed at $75\sim 149\mu$ for the study of surface cracks, and at $75\sim 149, \sim 44$ and $1\sim 2\mu$ for the study of fracture surfaces. Surface cracks were produced by the Vickers-indentor, and fracture surfaces, by bending-rupture. The results obtained were as follows :

(1) The following phenomena were commonly observed in each alloy having the coarsest grain size. On the portion of the surface subjected to tensile stress, initial cracks formed mainly in carbide grains, accompanied by almost no slip lines in both carbide and binder phases. On the sheared portion, however, cracks formed preferentially in the binder, with numerous slip lines in both phases of the alloys excepting WC-Fe alloy.

** 東京大学工学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, University of

Tokyo, Tokyo)

* 1968 年 4 月本会東京大会に発表

(2) As for the surface or interior cracks formed under tensile stress, various types of propagation were observed. In WC-Ni alloy, the propagation was very easy to occur along the carbide-binder interface; In WC-Fe alloy, along the double carbide-binder and carbide interfaces, or through the double carbide; In WC-Co alloy, generally through the binder and scarcely along the carbide-binder interface. Therefore, the resistance to crack propagation should be largest in WC-Co alloy considering the plastic deformation of the binder, leading to the superior strength of that alloy.

(3) In WC-Co alloys, cleavage fracture of the ϵ' (*hcp*) phase, transformed from the γ (*fcc*) binder phase before the occurrence of fracture, was not often observed, probably due to the small amount of the ϵ' phase.

(Received May 7, 1968)

I. 緒 言

WC 基超硬合金の結合金属としては、焼結性の点から Fe, Co, Ni などの鉄系金属がすぐれるが、その中でも Co を結合材とするとき最優秀の機械的性質がえられ、今日では WC-Co 系合金が広く用いられている。しかし最近ではこの系の合金に対し一層の強度改善が望まれている。この要望に応えるにはなお多くの研究が必要であろうが、はじめに明らかにしたいことは何ゆえ Co がとくに優秀であるかの理由であろう。ところでこれら合金に関する著者らのこれまでの結果によれば、(1) 常温での結合相中への W 固溶量は Fe, Co, Ni の場合、それぞれ 0⁽¹⁾, 1~10⁽²⁾, 10~31%⁽³⁾ (範囲は高炭素および低炭素合金に対応する) である。(2) η 相および遊離炭素のない合金の結合相は、Co, Ni の場合 1 相の *fcc* であるが、Fe の場合は *bcc* でしかもその中に (W, Fe)₂₃C₆ 複炭化物を含む⁽¹⁾。(3) Co の場合に限り、変形により γ (*fcc*) $\rightarrow$ ϵ' (*hcp*) の相変態を行なうこと⁽⁴⁾、などがわかつている。

本報では、上記の認識の下に、WC-Fe, Co および Ni の 3 種の合金について、自由表面上でのクラックの観察、合金破面の電顕観察などを行ない、3 者の結果を互いに比較し、破壊の形態および形式の相違から、Co 結合材がもつとすぐれる理由を現象論的に説明しようとした。

II. 試料調製および実験方法

1. 表面クラック観察用試料および方法

自由表面上においてクラックの発生位置およびその伝播路を光顕的に観察するには、通常の合金では WC 粒度が 1~5 μ , 結合相の厚さが 0.3~0.8 μ と微細組織のため困難である。そこで本実験ではまず著しく粗粒の WC 粉末 (75~149 μ) を使用し、結合相の厚さが最大約 100 μ となる WC-Co, WC-Ni および WC-Fe 合金を焼結した。結合金属量はいずれも 20 wt% とし、合金炭素量は Co, Ni 結合のもので二通り、Fe では一通りとした。各合金の組織

のうち WC スケルトン形成の度合はほぼ同様であつたが、Fe の場合に限って結合相中に複炭化物が網目状に生じていた。

えられた合金をダイヤモンド・ホイールで鏡面仕上げしたのち、以下に述べる方法で表面上にクラックを発生および伝播させた。すなわち Fig. 1 に示すように互いにほぼ垂直な 2 面 S_1 , S_2 の一方 S_1 に、ヴィッカース圧子を一辺が

Fig. 1 Method for producing cracks and slip lines on the polished surface S_2 . Macrohardness indentation was impressed on the other surface S_1 perpendicular to S_2

試片の稜に平行になるように打ち込む。圧子荷重を断続的に増加させると、ある荷重で検鏡面 S_2 の点 C 近傍にクラックを生じ、荷重増加とともにこれは $\overrightarrow{CD}$ 方向 (面 S_1 では $\overrightarrow{CE}$ 方向) に拡大する。また BDAB 領域の内部が突出し、それとともに曲線 BDA にそう領域に多量のすべり線が発

Photo. 1 Cracks and slip lines developed on the surface of WC-20% Co alloy, using the method shown in Fig. 1 ($\times 100 \times 2$)

(1) 鈴木, 山本, 川勝: 粉体および粉末冶金, 14 (1967), 86.

(2) 鈴木, 梶山, 梅田: 本誌, 28 (1964), 55.

(3) 鈴木, 林, 山本, 中條: 粉体および粉末冶金, 13 (1966), 290.

(4) 鈴木, 山本, 林: 粉体および粉末冶金, 14 (1967), 262; 鈴木, 山本, 坂上: 本誌, 32 (1968), 993.

生ずる (Photo.1 参照). これより $\overline{CD}$ 近傍にはこれに直角方向の張力が, また曲線 ADB 近傍には剪断力が作用して

おけるものと異なりただちに結合相を貫通せず, 結合相中で停滞し (Photo.2(c)), さらに荷重を増加すると, 著しく

Table 1 Results of X-ray micro-analysis on binder phase of the alloys having grain size of 75~149 μ , and microhardness of binder phase. The W content in WC-20% Co alloy was more increased due to the coarse grain size, compared with that of common fine grained alloys

		WC-20% Co		WC-20% Ni		WC-20% Fe
		High carbon	Low carbon	High carbon	Low carbon	
W content in binder phase (wt%)		4	19	14	30	1
Microhardness of binder phase (load, 50 g)	As-polished surface	420	530	255	320	470
	As-annealed surface	385	460	270	280	450

おり, その中間の領域では 2 種の応力が混在しているものと考えられた. ここでは主として $\overline{CD}$ 上に生じるクラックを光顕的に観察した.

結合相の性状を示すために, Table 1 に各試料の結合相の X 線マイクロ分析結果, 研摩状態の結合相のマイクロ硬度, および研摩による加工歪ないし Co については生成した ϵ' 相 (hcp)⁽⁴⁾ を消去するため 975°C×2 min の焼鈍を行なった後の結合相の硬度などを示す.

2. 破面観察用試料および方法

つぎに, 抗折破壊した張力側破面を電子顕微鏡 (アセチルセルローズカーボン 2 段レプリカ法) によつて観察した. 試料としては, 表面クラック観察用の試料以外に, やや微粒とした WC (~44 μ)-20% Co, Ni, Fe および普通粒度の WC (1~2 μ)-20% Co, Ni, Fe 合金などを用いた.

III. 実験結果

1. 表面クラックの観察結果

表面クラック観察にあたっては, 研摩した試料†では加工歪の影響が考えられ, したがって焼鈍試料について行うことが望ましいが, 焼鈍処理によりしばしば結合相が酸化され観察が困難となることおよび研摩試料と焼鈍試料とではクラック形態に本質的な差を生じないことがわかつたので, 以下研摩試料についての結果をのべる.

Fig.1 でのべた $\overline{CD}$ 近傍でのクラックの発生, 伝播を調べたが, これには以下にのべる諸過程が観察された. WC (75~149 μ)-20% Co の高炭素合金について, Photo.1 および Photo.2 にその結果を示す. 初期表面クラックは主として WC 粒内に, そして引張り方向にはほぼ直角に発生し, まれに結合相中にも発生した. 圧子荷重を増加すると, 多数の WC が粒内破壊するようになるが, 結合相にはまだクラックを生じない (Photo.2(a)). つぎにその WC 粒のクラック先端の結合相に迂り線を生じ (Photo.2(b)), その一部はクラックの通路となる. しかしそのクラックは WC 粒に

塑性変形を伴ない一般にはじめの迂り線と異なる場所で前方の WC 粒内のクラックと連結する (Photo.2(d)). 結合相中を走るクラックの形態は光顕下では明瞭でないが, 電顕によると Photo.3 に示すように迂り線に沿つてジグザグ

Photo.2(a)~(d) Example of crack propagation on the surface of WC-20% Co alloy having grain size of 75~149 μ ($\times 630$)

Photo.3 Electron micrograph of the surface zigzag crack propagating along the slip lines in binder phase. WC-20% Co alloy with grain size of 75~149 μ , used ($\times 3000$)

状をしており, クラックの進行とともに著しく塑性変形することがわかつた. この延性クラックの他に Photo.4 (a), (b) に示すようなほとんど塑性変形を伴わない脆性クラックもまれに観察された.

粗粒 WC-Ni 合金では, 張力下における初期表面クラックの発生場所は WC-Co 合金と同じく主として WC 粒内であるが, クラックの伝播路は WC-Co 合金と異なり, 結合相中よりも WC-結合相界面の方が圧倒的に多かつた. こ

† 5~12 μ のダイヤモンド・ホイールで研摩した WC-Co 合金では, このとき生じる ϵ' 相量は極微で X 線的に検出できない⁽⁴⁾.

の一例を **Photo.5(a)** に示す。粗粒 WC-Fe 合金では初期クラックの発生場所は同じく WC 粒内が多かったが、伝播

Photo.4(a),(b) Examples of cleavage cracks of binder phase on the surface of WC-20% Co alloy. The portion of the surface was subjected to tension. This cleavage crack is considered to be due to the ϵ' phase (hcp) formed ($\times 250 \times 2$)

Photo.5(a),(b) Surface cracks in WC-Ni (a), and WC-Fe alloys (b), indicating that the cracks in WC-Ni alloy propagate easily along WC-binder interface and in WC-Fe alloy, along double-binder and double carbide-carbide interfaces ($\times 250 \times 2$)

路は $(W, Fe)_{23}C_6$ 複炭化物と結合相ないし WC 粒との界面が大部分であった (**Photo.5(b)**)。

以上は張力下における表面クラックであつたが、剪断力の作用する Fig.1 の曲線 ADB に沿う領域ではいずれの合金でも WC 相中に多量のすべり線を生じ、また WC-Co(Ni) 合金では結合相中にも多量のり線を生じた。そして初期表面クラックはいずれの合金も γ 相中に生じやすく、張力下とは著しく異なつた。WC-Co 合金について、その例を

Photo.6(a)~(d) に示す。このうち (d) は破断した結合相を示す。

合金炭素量により結合相中の W および C 固溶量が大きく変わることから、クラック形態も合金 C 量により影響されると期待されたが、本研究の範囲内ではその差を明確にすることが出来なかつた。

2. 破面の観察結果

合金破面組織のうち、主として結合相の破面に注目し、前記の表面クラックの形態と結びつけて、それを電顕的に調べた。表面クラックの観察に用いた極粗粒 WC の試料の張力側破面上に見出された結合相の破壊形態のなかで、前記の表面クラックに対応すると考えられるものを **Photo.7(a)~(c)** に示した。(a),(a') は WC-Co 合金の結合相の破壊で、(a) はもつとも多く生じる延性破壊、(a') はわずかに

(a) (a')

(b) (c)

Photo.7(a)~(c) Electron microscopic fractographs of binder phase in WC-20% Co alloy (a),(a'), WC-binder interface in WC-20% Ni alloy (b) and double carbide-binder interface in WC-20% Fe alloy (c). Fracture surfaces, produced by bending. WC grain size of each alloy, $75 \sim 149 \mu$ ($\times 4000$)

Photo.6(a)~(d) Various sorts of cracks formed under shear stress on the surface of WC-20% Co alloy ($\times 250 \times 2$)

みられる脆性破壊を示し、(b)は WC-Ni 合金の WC-結合相界面破壊であり、(c)は WC-Fe 合金の複炭化物界面に

り、(d), (e)の脆性破壊はごくまれに観察された。Gurland ら⁽⁵⁾は WC-Co 合金について表面クラックの観察を行な

Photo.8 Example of fractograph of WC-20% Co (a), WC-20% Ni (b) and WC-20% Fe alloys (c). Grain size of each alloy, about $1\sim 2\mu$

Photo.9 (a)~(e) Various types of fractographs in WC-20% Co alloy with grain size of about $1\sim 2\mu$. Ductile fracture shown in (a), (b) and (c) is much more frequently observed compared with brittle fracture shown in (d) and (e) ($\times 4000\times 3$)

沿う破壊と思われるものである。ここで結合相の破面であるか否かの判定は、あらかじめ WC-0.2% Co 合金の破面を調べ、WC 粒内ないし粒界破壊の特徴を知つたうえで行なつた。

約 44μ の平均粒度をもつ合金の破面には前記合金とやや異なる形態のものもみられたが、大差がなかつたので省略する。つぎに粒度 $1\sim 2\mu$ の WC-20% Co, Ni および Fe 合金の破面組織例をそれぞれ Photo.8 (a)~(c) に示す。すなわち粗粒合金の破面の特徴と一般に対応し、各合金間に著しい相違が認められる。(a)の WC-Co 合金では著しく塑性変形した結合相の破面が多量あるのに対し(脆性破面は極少)、(b)の WC-Ni 合金では結合相の破壊は少なく、WC-結合相界面破壊が非常に多く観察された。しわ状の破面は WC-結合相界面の結合相側破面と考えられた。(c)の WC-Fe 合金では複炭化物と結合相との界面破壊の他に、Fe および複炭化物(6 方格子)の劈開破壊と考えられるものが多数みられ、この他 Fe の延性破壊も一部観察された。

つぎに WC-Co 合金の結合相の破壊形態の分類を行なつてみた。これは Photo.9 (a)~(e) に示すようであり、(a)は全体の大部分を占め、(b), (c)はいずれも 5% 前後であ

い、クラックは結合相中よりもむしろ WC-結合相界面を通りやすいとしているが、筆者らの結果ではこの逆であることは前述のとおりであり、またこの現象は上記のように破面観察結果においても同様であることが確かめられた。この他きわめて稀な例である破面の中にみられる破壊を Photo.10 (a)~(c) に示した。(a)は WC-WC 界面、(b)は WC 粒内、(c)は結合相粒内破壊を示す。また合金の炭素量の影響は、破面の形態についても明瞭に観察されなかつた。

IV. 実験結果の考察

WC-Ni 合金では結合相中よりも WC-結合相界面をクラックが通過しやすく、また WC-Fe 合金では (W, Fe)₂₃C₆ 複炭化物界面をクラックが通過しやすく、さらに複炭化物が劈開破壊しやすいために、いずれもクラックの伝播が容易になると考えられた。これに対し WC-Co 合金は有害相を含まず、WC-結合相よりも結合相をクラックが通過する。そしてこのとき結合相は一般に著しく塑性変形し、吸収エネルギーが大となり、この結果として WC-Co 合金は

(5) J. Gurland and P. Bardzil: J. Metals, 2(1955), 311.

他のいずれの合金よりも強度がすぐれると考えられた。

WC-Co 合金の結合相の破面形態については、種々複雑

えられる。この例は粗粒合金につき Photo.7(b) に示した。

しかし微粒合金となると WC が微細に分散するために結

Photo.10 Examples of various grooves of fracture observed on fracture surfaces of WC-20% Co alloy. Grooves, along WC-WC interface (a), in WC grain (b) and in binder phase (c)

なものがあつたが、これはその塑性変形量が主として相隣り合う炭化物粒内ないし炭化物-炭化物粒間のクラックを結ぶ歪面と、この粒間の結合相中に生じる活動すべり面とのなす角度に依存して種々変化するためと考えられた。またクラックの進行速度は破面の局所的マイクロ形態に何らかの影響を与えると考えられる。これについては Photo.9(b) のように著しく塑性変形を伴う破壊の形態の例があり、これは最大張力側の破面上にのみ見出されるところから、初期破壊の箇所にはほぼ対応するものと思われた。

WC-Co 合金の結合相は破壊により少量の $\gamma(fcc) \rightarrow \epsilon'(hcp)$ マルテンサイト変態を行なうが⁽⁴⁾、この生成 ϵ' 相は γ 相よりもすべり系が少ないことから、クラックの進行に影響すると思われる。この点を検討するため、純 Co 金属の破面 {破面における γ と ϵ' 相との X 線回折強度比 $\theta = (10\bar{1}1)_{\epsilon'} / [(111)_{\gamma} + (10\bar{1}1)_{\epsilon'}] = 0.72$ } と Co-25% W 合金の破面 ($\theta = 0.19$) を調べ、その一例をそれぞれ Photo.11 (a), (b) に示した。(a) にはもちろんのこと、(b) にも多量の脆性

相相の変形が阻止され(曲げ試験から求めた応力-歪曲線ではマクロの塑性歪は認められなかつた)、破面に生じる ϵ' 相量は減少し、1~2 μ の WC-20% Co 合金では Photo.9 (d), (e) に示したような劈開破壊はほとんど認められなかつた。 ϵ' 相はこのように破壊の形態と結びついており、したがって一見合金を脆化させるように思われる。しかし ϵ' 相の大きさは数百 Å 以下と極めて微細である⁽⁴⁾ ため、ステンレス鋼における α' , ϵ' 相⁽⁶⁾ または Mn 鋼における ϵ' 相⁽⁷⁾ と同じく、 γ 相中の分散相として作用し逆に合金の強化に役立つとする考えも出来よう。詳細は検討中であるが、Table 1 に示したように、Co 相の硬度は、W 固溶量がそれより約 2 倍もある Ni 相の硬度よりも約 2 倍も高いこと、および他の一般の固溶体硬化型合金の硬度よりもはるかに高いことは、おそらくこの ϵ' 相生成と何らかの関係があるように思われる。

V. 総 括

粒度 75~149 μ の WC-Co, Ni および Fe 合金の表面クラックをまず光顕的に調べ、つぎに粒度 75~149 μ , ~44 μ および 1~2 μ の合金の破面の電顕組織を観察し、以下の諸結果をえた。

(1) いずれの粗粒合金においても張力下では初期表面クラックはほとんど WC 粒内のみに発生し、切り線は生じにくかつたのに対し、剪断力下では初期表面クラックは逆に結合相中に生じやすく、切り線は WC 中、および WC-Fe 合金を除いては、結合相中のいずれにも多量に生じた。

(2) クラックは、WC-Ni 合金では Ni 相中よりも WC-Ni 界面を通過しやすく、WC-Fe 合金では複炭化物と結合相ないし WC との界面を通過しやすく、また複炭化物相が

Photo.11 Example of fracture of pure Co metal (a) and of Co-25% W alloy (b), indicating that the ϵ' phase (hcp) produced before the occurrence of fracture affect the fractographs ($\times 3000$)

破壊が認められ、これは明らかに破壊前に生じた ϵ' 相の破壊によるものであろう。超硬合金でも少量ながら破面に ϵ' 相を生じるから⁽⁴⁾、この ϵ' 相の劈開破壊が起こることが考

(6) たとえば、深瀬、江波戸、大久保、村尾：本誌，32 (1968)，38。

(7) 西山：金属物理，7(1961)，107。

劈開破壊しやすい。これに対し WC-Co 合金は有害相の生成がなく、クラックは WC-結合相界面よりも結合相中を通過しやすく、これにより結合相が著しく塑性変形するために吸収エネルギーが大となり、かつクラックの阻止能力が大と考えられた。すなわち WC-Co 合金の強度が WC-Ni, WC-Fe 合金のいずれよりもすぐれる理由はこの点にあると考えられた。WC-Co 合金の結合相中をクラックが通過しやすい事実は、従来の報文とは逆であり注目すべき

ことである。

(3) Co 相の破壊時ないし破壊前における生成 ϵ' 量は、その量が少ないためにほとんど破面形態に影響をおよぼさないと解された。すなわち ϵ' 相の劈開破壊はほとんど観察されなかつた。また合金 C 量による結合相中 W 固溶量変化の破面形態への影響は、本研究の範囲内では明確にとらえることができなかった。