WC-Co 超 硬 合 金 の 圧 縮 破 壊 現 象*

原 昭 夫** 池 田 格**

Akio Hara and Tadashi Ikeda : Compressive Fracture Phenomena of WC-Co Cemented Carbide. Deformation and fracture mechanism by compression of WC-Co cemented carbide was studied by measuring and observing stress-strain curves, micro-structure and physical properties. It was found that micro-fracture in the alloy structure occurred in far advance of specimen's fracture. Stress-strain curves were deviated from empirical $\sigma = A\epsilon^n$ law from $\epsilon = 0.2\%$, and a maximum stress was attained at about $\epsilon = 1\%$ or more, further, the stress was decreased with an increase of strain until fracture. With micro-structure changes, density, hardness, coercive force and poisson's ratio were changed. Phase transformation of the cobalt phase was detected. Specimen's fracture was caused by boundary fracture of the WC phase irrespective of grain size and cobalt content in the alloy.

(Received October 9, 1969)

I. 結 言

超硬合金の強度は通常抗折力試験をもってその評価を行っているが、元来が脆性材料であるため表面の切欠き効果が大きく、塑性変形量が極めて少ない。しかし圧縮試験においては表面の切欠き効果の影響が少なくなるので、相当の塑性変形が得られる。

さて、圧縮試験を行ない破壊に至るまでの塑性変形を歪応力曲線を得ることは、使用者の立場にとって重要であるばかりでなく、超硬合金の WC 粒度、Co 量および組織等が塑性変形能や強度に如何なる役目を果すのか、ひいては

更にすぐれた材料を作るにはどうしたら良いかという基本的問題の手がかりにもなる。過去において超硬合金の常温一軸応力下における圧縮試験に関する報文は数多くあるが^{(1)~(5)}、圧縮変形に際しての組織的变化、物理的機械的

- (1) V. I. Tumanov, V. F. Funke, Z. I. Pavlova, T. A. Novikova and K. A. Bystrova : Phys. Met. and Metallog., **15** (1963), 104.
- (2) G. S. Kreymer, V. I. Tumanov, D. S. Kamenski and Z. I. Pavlova : Phys. Met. and Metallog., **17** (1964), 86.
- (3) V. A. Ivansen, O. N. Eiduk and L. K. Pivovarov : Soviet Powder Met. and Metal Ceram., **4** (1964), 300.
- (4) 土井, 富士原, 三宅 : 三菱金属技報, **9** (1968), 1.
- (5) J. Burbach : Techn. Mitt. Krupp. Forsch. Ber., **26** (1968), 2.

** 住友電気工業株式会社伊丹研究部 (Itami Research Division, Sumitomo Electric Industries, Ltd., Itami)

* 1968 年 9 月本会仙台大会に発表

変化に関してはまだ研究が少なく、わずかに Pelepelin⁽⁶⁾⁽⁸⁾の報告があるにすぎない。

今回我々は超硬合金、主として耐衝撃工具として使用される品種の硬さの WC-Co 系合金について、WC 粒度、Co 量を変えて圧縮試験を行ない、破壊に至るまでに合金がどのような挙動を示すかを詳細に観察し興味ある結果を得たので発表する。

II. 実験方法

WC-Co 系合金試料は、Table 1 に示すように WC 粒度 1.8~9.1 μ 、Co% 2.4~10.1%、ヴィッカース硬度 (Hv) は、

Table 1 Composition, grain size and some mechanical properties of the specimens

Specimens No.	Co content wt percent	WC grain size	Vickers hardness	Transverse rupture strength, (kg/mm ²)
1	9.7	1.7	1230	232
2	5.9	2.4	1300	191
3	7.0	2.4	1240	217
4	10.1	2.3	1150	250
5	4.2	4.3	1300	203
6	3.6	5.5	1290	192
7	5.7	5.6	1220	223
8	6.9	5.8	1120	205
9	2.4	7.7	1120	146
10	3.9	9.1	1080	166
11	6.2	8.4	1050	188
12	7.5	3.1	1260	221

1050~1300 である。WC 粒度は顕微鏡写真を用いてカルツァイス製パーティクル サイズ アナライザー TGZ-3 で測定した。これらの試料は WC 粉末と Co 粉末のボールミル混合、型押、焼結という過程を経て作製された。圧縮試験片の寸法は、7.5 mm ϕ $\times$ 15.5 mm h (± 0.1) で、直径/高さ比は約 1/2 である。端面平行度は 2/1000 mm 以内とし、ダイヤモンド砥石 400 井で表面を仕上げた。圧縮試験機は島津製 200 t 万能試験機を用いた。歪の測定にはストレンゲージを用いた。すなわち、ゲージ長さ 8 mm の大歪線ゲージを 2 枚試料両側面の中央部に平行に貼布し、圧縮変形中に生じる歪を動歪計を用いて、別個にとり出した。荷重は圧縮試験機にとりつけたポテンシオメーターよりとり出し、XY レコーダーに歪-応力曲線を 2 本描かせた。歪の精度は破壊まで測定するときは 8×10^{-3} 、降伏点まで測定するときは 1×10^{-5} とした。歪速度は最大荷重に達するまでに平均 10^{-4} (1/sec) とした。試料に荷重をかけるにあたっては、試料の両端面に厚さ 20 μ のアルミ箔をのせ、更に硬度 Hv=1500、20 mm ϕ $\times$ 40 mm h の超硬合金製プロ

ックではさみ、試験機のカロスヘッド間にセットした。試料の中心とクロスヘッドの中心を一致させるために、弾性範囲の 1/4 程度の荷重で歪-応力曲線の立上がりが始まるようになるよう調整した後に本試験を行なった。圧縮試験にあたっては特定の合金組成のものについて各種の測定観察を行なった。まず、ストレンゲージに現われる歪とダイヤルゲージで測定した歪がどの程度一致するのか、また試料のパレル型変形の程度や、ポアソン比等の測定を行なった。また試料の側面を巾 2 mm 程度に研削して落として、ここをダイヤモンド粉末で研摩し、塑性変形に伴う組織の変化を光学および電子顕微鏡によって観察した。またこれらの試料について密度、硬度、抗磁力の変化、Co の変態も測定して、WC-Co 合金の圧縮塑性変形の機構を観察した。

III. 結 果

1. ストレンゲージとマイクロメーターによる歪の一致性

歪の異なる試料についてストレンゲージにて記録された歪とマイクロメーターより測定された歪を比較したところ、Fig. 1 に示すごとく 45° の直線上に数%に達する歪の範囲までよくのことがわかった。なお、0.1% 付近の歪をマイクロメーターにて測定する場合に、その精度は 5 μ (歪にして約 0.03%) であるため測定誤差はかなり大きくなる。歪 1% 以上におけるストレンゲージとマイクロメーターとの喰違いはわずかであるから、ストレンゲージによる 0.1% 程度の歪もかなり良い精度で測定されていると考えてよいだろう。

Fig. 1 Agreement of the measured strains between with strain gauge and with micrometer

2. 真歪-応力曲線の特徴

最近国内外で WC-Co 合金の圧縮試験が行なわれ歪-応力曲線が発表されているが、我々の扱った程度の硬さをもつ合金の多くは塑性変形量が極めて少ないと報告されている。しかし、今回の我々の実験ではこれらの結果よりはるかに大きな数%に及ぶ塑性変形があることがわかった。そ

- (6) V. M. Pelepelin : Soviet Powder Met. and Metal Cerams., 11 (1965), 933.
- (7) J. Gurland and Norton : Trans. AIME, 203 (1955), 311.
- (8) V. M. Pelepelin : Soviet Powder Met. and Metal Cerams., 5 (1967), 425.

の歪-応力曲線は一見引張試験のネッキングを生ずる材料のごとき形状をしているが、WC-Co 合金の場合はこれらと違って真歪-応力曲線に直しても最大応力が存在し、ある真歪以上では応力が不変または低下する現象を示す。これらの様子を、Fig.2 に示した[†]。最大応力が出現した後歪と共に応力が低下する傾向は粒度が大きいほど、また Co が少ないほど大きいこともわかった。これについては詳しく別報としたい。

Fig.2 True stress strain curves for the specimens No.1, 2, 4, 6, 8, 9, 11

3. 歪の進行と共にあらわれる諸現象について

WC-Co 合金の真歪-応力曲線が一般の金属材料と異なった挙動を示すので、次に真歪-応力曲線の解析を行なうと共に試料の物理、機械的性質がどのような変化をするのかを調べ、WC-Co 合金の圧縮変形と破壊機構がいかなるものであるかを追求した。

(1) $\sigma = A\epsilon^n$ 曲線

明確な降伏点を示さない金属材料の真歪-応力曲線を経験的に $\sigma = A\epsilon^n$ (σ : 応力, ϵ : 真歪, A : 定数, n : 加工硬化係数) なる法則に従うことがわかっている。そこで 7 種の合金について得られた真歪-応力曲線をこの法則にあてはめ対数をとってみると Fig.3 のようになった。他の試料に

Fig.3 Logarithm of true strain and stress rotations for specimens No.1, 2, 4, 6, 8, 9, 11

[†] 本誌では、真歪 ϵ は真歪より弾性歪を引いた塑性真歪を表わすものとする。

についても同様であった。これらの曲線の特徴はほぼ $\epsilon = 0.2\%$ までは、 $\sigma = A\epsilon^n$ の法則があてはまるが、 ϵ がそれ以降になると応力は直線部より下にずれてきて $\epsilon = 1\%$ 以降になると最大値をとり、その後は低下していくことがわかった。合金の種類についてみれば、Co% が多いほどより大きな歪まで直線にのっている。このことは後に述べる変形に伴う組織の変化からわかるように、直線に長くなる合金ほど組織の破壊が遅く始まることを示している。

(2) ポアソン係数

圧縮変形が進行するにあたって、試料の形は圧縮試験に特有なバレル型になっていく。歪が 0.2% 以上になると縦歪と横歪をマイクロメーターによって測定することが可能になる。2 種類の試料につき各々 1 個ずつに荷重をかけては取りはずしながら、試料の縦歪と横歪 (中心部および端部) を測定してポアソン係数を求めた。その結果 Fig.4 に示すような曲線を得た。塑性領域におけるポアソン比は一般に $1/2$ 近くの値をとるが、WC-Co 合金の場合にはきわめて特徴のある変化を示す。2 種の合金共に試料の中心部は端部に比較して常に大きな変形があるのでポアソン比は前者の方が大きいのは当たり前であるが、WC 粒が小さく Co の多い合金は WC 粒が大きく Co の少ない合金と全く反対の挙動を示し、かつその値は $1/2$ よりかなりはなれている。これらの異常な挙動はおそらく以降に述べる変形中の組織の破壊と関係があると考えられるが、まだ十分な説明がつかない。

Fig.4 Variations in poisson's ratio with strain for the specimen No.4, 6

(3) 表面歪模様

試料表面の一部を円筒の側面に沿って研磨し組織の変化を観察したが、肉眼でよくわかる程度の歪模様を観察された。すなわち $\epsilon = 1\%$ の付近から表面には互に 45° で交差する二り線がみられるようになり、変形が更に進むに従ってますます顕著となる。そして破壊に近くなると二り線の交差した点に十字を 45° に傾けたようなクラックを生じ、ここから破壊が開始することがわかった。WC-Co 合金は脆性材料であるが、我々の行った圧縮試験においてはマ

クロのり線が観察されるほどの靱性材料であることがわかった。

(4) 微細組織の変化

圧縮変形の過程において微細組織にどんな変化が現われるかを光顕、電顕を用いて調べた結果、以下述べるように、 $\sigma = A\epsilon^n$ を対数で表わした真歪-応力曲線に生ずる変化点 ($\epsilon \approx 0.2\%$ と $\epsilon \approx 1\%$) と呼応するがごとき変化が起きていることがわかった。まず直線からずれてくる $\epsilon = 0.2\%$ 付近まではさしたる変化は認められないが、研磨したままの試料を光顕によってみると WC と Co の色調のコントラストがだんだん明確になってくることがわかった。これは多分変形によって WC 粒子が何らかの位置移動 (回転も含めた) を行なったために表面に WC の粒子単位の凸凹が生じたためではないかと考えられる。次に $\epsilon = 0.2\%$ 付近より $\epsilon = 1\%$ にかけては WC-WC 粒界およびそれに連続して WC-Co 粒界に小さなクラックが生じ、また WC 粒内にひり線が発生して増加し続けることがわかった。一般に平均粒度 2.4μ 以下の WC 粒度の合金においては粒界のクラックの発生が WC 粒内に先行するが、数 μ 以上の合金では WC 粒内に先行する。また平均粒度がどうであろうと、 1μ 以下の WC 粒には粒内ひりはみつからず、平均

粒度が $2\sim 3\mu$ より小さくても局部的に存在する $3\sim 4\mu$ 以上の WC 粒には粒内ひりがみつかった。従って $2\sim 3\mu$ を中心として、それより小さな粒度の WC は粒界クラックしか生じず、それより大きな WC は粒内ひりが先行してあらわれる傾向となっているといえる。WC 粒内すべりは互に接触する WC 粒子に伝達され進行していき、これは普通の金属材料の塑性変形に似ている。また粒内ひりは粒子の接触部の境界に多く発生するが、これはこの部分の応力集中が大きいと考えられる。これらの様子を **Photo.1** (a), (b) に示す。 $\epsilon = 1\%$ 以降の組織の変化は粒界クラック、粒内ひりがますます発達し、近接したクラックが互に連続化をたどる過程であることがわかった。しかし、粒度の大きい合金で WC 粒内にひりが多数発生しても WC 粒内にクラックの生じることはほとんどなく、破壊は粒界クラックの連続化によって始めて生じるようであった。このように我々の圧縮試験では、Gurland⁽⁷⁾ が曲げ試験を行なった結果指摘したような、WC-Co 合金の破壊が WC 内で起こることはほとんどなく、圧縮破壊は粒界破壊による寄与が非常に大きいといえる。クラックの連続化する様子を **Photo.2** に示す。

Photo.1(a) Boundary crack formation in 0.3 percent deformed 1.7μ WC-9.7 Co alloy, unetched, $\times 5000$ by electron microscope

Photo.2 Continuation of boundary cracks in 2.4 percent deformed 5.5μ WC-3.6 Co alloy, unetched, $\times 1500$ by optical microscope

Photo.1(b) Slip formation and transfer in 0.8 percent deformed 8.4μ WC-6.2 Co alloy, unetched, $\times 1500$ by optical microscope

(5) 密度の変化

圧縮変形に伴う密度の低下については、すでに報告があるが⁽⁸⁾、我々の場合も同様の結果を得た。**Fig.5** に 4 種の合金についての測定結果を示す。一般に密度の低下が認められるのは $\epsilon = 1\%$ 付近であり、急激な低下が起きるのは $\epsilon = 2\sim 3\%$ 以後である。密度低下の理由は組織に粒界破壊などのマイクロクラックが生ずるためと考えられる。 $\epsilon = 1\%$ 以後のクラック連続化によって密度が測定しうるほどに低下を開始し、破壊に近づくに従って発達したクラックが大きき口をあけるため急激な密度低下が観察されると考えてよいだろう。密度低下におよぼす Co% と WC 粒度の影響をみると、Co% が多いほど低下が顕著になる歪の値が大きく、WC 粒度にはあまり関係ないようである。

Fig. 5 Decrease in density with strain for the specimens No. 2, 4, 6, 7

(6) 硬度的変化

微細組織の破壊に伴って当然機械的性質の変化も生じるはずであるので、歪と共にヴィッカース硬度 (Hv) がいかに変化するかを2種の合金について測定した。その結果を Fig. 6 に示すが、いずれの合金も $\epsilon = 0.4 \sim 0.7\%$ の近辺まで硬度が上昇するが、以後は急激に低下することがわかった。このことは前半の硬度上昇は加工硬化のために起きると考えられ、後半の硬度低下は微細組織の破壊によって圧子に対する抵抗が弱まったために生じるものであろう。すなわち変形する試料には、加工硬化によって硬度を上昇させる要因と、微細組織破壊によって硬度を低下させる要因が同時に作用していることになる。このために、 $\epsilon = 0.2\%$ 付近から微細組織の変化がみられるにもかかわらず硬度低下はかなり遅れて生じるものと考えられる。なお、2種の合金のうち WC 粒度が大きく Co の少ないものが早く硬度低下が始まることわかった。この点でも密度の変化と同じく Co は微細組織の破壊を防止する機能があると考えられる。なお、Hv 圧痕は圧縮方向に長く伸び、試料には内部応力が非常に存在していることもわかった。

Fig. 6 Variation in hardness with strain for the specimens No. 10, 12

(7) 抗磁力の変化

$\epsilon = 0.2\%$ 以上から検知できる組織の変化は、WC-WC、

WC-Co 境界の迂りと破壊および WC 粒内迂りであるが、これらの変化は当然 Co 相の塑性変形を伴うことは明らかである。WC-Co 合金の抗磁力は WC 粒子が Co 相に及ぼす内部応力、Co 相の純度等に影響されるが、圧縮変形によって Co 相の加工硬化、あるいは WC 粒子の Co 相に及ぼす内部応力の大きさも当然変わってくるであろう。そこで $\epsilon = 0$ より破壊に至るまでの間に抗磁力がいかなる変化をするかを測定してみた。試料は4種のものにつき多数準備し、所定の歪を与えて抗磁力をそれぞれ測定した。その結果を Fig. 7 に示す。 $\epsilon = 0$ なる点の抗磁力は全試料の歪を加える前の抗磁力の平均値である。抗磁力のバラツキは ± 1 程度である。この結果によると抗磁力は、 $\epsilon = 0.15 \sim 0.2\%$ まではほとんど不変で、それ以上になると急激に上昇しはじめ、その上昇は歪にほぼ比例している。このことから抗磁力の変化も、真歪-応力曲線や組織の変化と対応していることがわかる。

Fig. 7 Variation in coercive force with strain for the specimens No. 1, 3, 5, 10

(8) Co 変態の進行

WC-Co 合金の Co 相は一般に fcc であるが、破面の Co 相は hcp に変化していることが最近報告されている⁽⁹⁾。この理由は WC-Co 合金中の Co は WC と Co の熱膨張係数の差異のため Co の変態が WC の拘束によって阻止されているが、破壊によって WC の拘束が少なくなり、かつエネルギーを与えられることによって変態が進行を始めるものと考えられる。そこで抗磁力の変化の測定に引き続いて、歪と共に Co の変態が進行するものかどうか X 線で測定してみた。試料は $1.7 \mu \text{ WC}-9.7 \text{ Co}$ 1 種について個々に所定の歪を与え、試料の縦断面を研削して更に 130μ を化学研磨によって除去した。X 線で測定した結果を Fig. 8 に示す。hcp の定量化はやらなかったが、fcc (111) と hcp (101) のピーク高さの比をもって、hcp への変態の程度を表わした。この結果によると Co の hcp への変態は $\epsilon = 0.5\%$ 程度から開始するのではないかと考えられる。

(9) 鈴木, 山本, 林: 粉体および粉末冶金, 14 (1967), 262.

Fig.8 $\beta \rightarrow \alpha$ transformation with strain for the specimen No.1

IV. 考 察

我々の実験の結果では、たとえば穿岩機用として使用されている $1.5 \sim 2.5 \mu$ WC, 6~11 Co% の合金が数%の塑性変形能をもち、試料にマクロの歪模様が得られるという驚くべき結果が得られた。これは我々の用いた試料の表面仕上げ、特に両端面の仕上げが良好であり、また座屈を起こさぬような荷重のかけ方と試料の平行度、更には Al 箔をはさんだということ、また決定的には合金にスなどの内部欠陥が少なかったということに起因されよう。とにかく WC-Co 合金のような高硬度材料に代る実用材料がまだ現れないのはこのような塑性変形能がないからであると考えてよいのではないか、また歪 - 応力曲線に極大値をもつということも初めてであるが、大理石などの極めて脆い材料を静水圧下で一軸圧縮試験を行なうと、WC-Co 合金と同様な現象を示すことが Kármán⁽¹⁰⁾によって報告されている。側圧が大きいときは各結晶は粒内りや双晶形成によって変形を行なうが、側圧が小さくなると粒界移動を起こして破壊に至り、途中応力に極大値をもつ。この現象のうち前者は一般金属材料と同じであるが、後者は WC-Co 合金の現象と似ている。このことから WC-Co 合金は高硬度で靱いというものの、半面大理石などの硬脆材料の一面をも持っていると評価することができよう。

- (10) T. V. Kármán: Forsh. Arb. VDI, Heft 118 (1912); 日本学術振興会編: 金属材料 (I) 応力論, 岩波書店, (昭 13), p.6.

$\sigma = A \epsilon^n$ 則は引張試験でネッキングが発生するところまで成立つといわれている。この法則は理論的に意味のあるものではないが、ネッキングとは局部的に加工硬化のはげしい部分ができるものであるから、ネッキング発生後に試験片の性質の変化が連続性を失ったことに相当すると考えられる。WC-Co 合金でも粒界きれつが発生することは、いわば歪と共に変化していた性質(加工硬化)が連続性を失ったと考えることができ、 $\sigma = A \epsilon^n$ 則より偏倚してくるとしてよいであろう。

WC-Co 合金に特有な圧縮歪 - 応力曲線は実験結果の項で述べたとおり微細組織の変化によって十分説明される。密度、硬度の変化も微細組織の変化を裏づけるものである。ポアソン比、抗磁力の変化、Co 変態等も微細組織の変化、破壊と表裏一体をなすものであるが、これらの相互関係についてはまだ考察が不足で発表するまでに至らなかった。圧縮歪に伴う微細組織の破壊の中で WC 粒度や Co 量によって破壊に至るまでの機構が異なり、それによって圧縮歪 - 応力曲線の形が影響されるが、これについては次報に詳しく報告したい。

V. 結 論

本実験に用いられた組成、粒度の WC-Co 合金について圧縮試験を行なった結果次の結論を得た。

- (1) いずれの試料の真歪 - 応力曲線も圧縮歪, $\epsilon = 0.2\%$ 以上より $\sigma = A \epsilon^n$ の法則から偏倚して強度の上昇率が鈍化し、1% 以上になると強度は最大値をとり以後減少していく。
- (2) これらの変化は微細組織の変化、破壊によって説明できる。
- (3) 圧縮歪に伴う密度の変化、硬度の変化はこれら微細組織の変化を裏付けており、かつ真歪 - 応力曲線の変化と対応している。
- (4) ポアソン比、抗磁力の変化、Co 変態等も微細組織の変化に起因すると考えられるが、機構の詳細については不明である。
- (5) 硬度 1200~1300 Hv 程度の WC-Co 合金は数%に及ぶ圧縮歪が得られることが明らかとなった。
- (6) 圧縮破壊は主として粒界破壊によって起きる。

終りにのぞみ本研究に御協力いただいた、住友電工株式会社 西川 武氏、西本達也氏に感謝いたします。