WC-Co 合金中 WC の回復に関する透過電顕観察*

鈴木 寿** 棚瀬照義** 林 宏爾**

Hisashi Suzuki, Teruyoshi Tanase and Kozi Hayashi: Studies on the Recovery of Carbide Phase in Sintered WC-Co Alloy by Transmission Electron Microscopy. Two kinds of alloys, i.e., usual WC-7%Co alloy stressed to fracture under compression and a strain-free WC-10% Co alloy (standard alloy) carefully prepared were used as specimens. The changes in the dislocation structure of carbide in the fractured alloy by annealing were studied comparing with the structure in strain-free carbide in the standard alloy by transmission electron microscopy. Moreover, X-ray studies on the recovery of strained carbide powder and of strained carbide near the ground surface of standard alloy were also carried out.

The results showed that the strain introduced into carbide in the fractured alloy recovered rapidly when the annealing temperature exceeded about 1200°C, and that the strain almost disappeared by annealing at 1400°C for about 15 min. The results of X-ray analysis agreed fairly well with the above results.

(Received September 1, 1972)

I. 緒 言

WC-Co 合金の諸性質とりわけ機械的性質は、種々の要因により支配される事がわかっているが⁽¹⁾, WC 相または γ 相(結合 Co 相)中の歪の影響はまだ知られていない。しかしそれら歪は何らかの形で合金の機械的性質に影響しよう。この点はやがて解明されねばならない課題の一つであるが、それにはまず各相の回復に関する知見が必要である。 γ 相の回復現象は最近著者らの研究⁽²⁾により明らかになったが、WC 相については明確な報文がなく、その回復温度すらわかっていない。よってここでは合金中 WC 相の回復温度に注目し、これを主として透過電顕組織観察により追求した。もとよりこの種の電顕組織的研究は従来例をみない。組織的研究結果と対応させる目的で X 線の研究も併せて行った。

II. 試料および実験方法

試料は電顕組織観察用と X 線用とに大別できるので、まず組織観察用試料からのべる。組織観察用試料は(1)1800°C×1 hr の炭化後、WC(粒度約 5 μ)を粉碎せずかつ手混合の後に、1400°C×1 hr 焼結した WC-10%Co 高炭素 2 相合金(形状は ASTM 規格の抗折力試験片と同じ、粒度は約 4 μ)と、(2)普通の方法(WC の粉碎とボールミルが入

る)に従い、1400°C×1 hr 焼結により作った WC-7%Co 高炭素 2 相合金(形状は 4.5 mm ϕ ×9.0 mm の円柱状、粒度は約 1.7 μ)との 2 種とした。前者は無歪状態[†]の WC の組織を知る標準試料として、また後者は WC 中に歪を導入する目的で作成した。後者の試料に歪を導入するには、この試料を圧縮破壊(歪量は約 1.4%、破壊応力は約 500 kg/mm²)させた。試料を圧縮破壊させたのは、圧縮歪約 1% 以下では WC 中の転位密度がほとんど増加しなかった(以下に示す方法で予め検定)のに対し、破壊させた破片についてはその増加が明瞭であったからである。なお試料の Co 量についていえば、標準試料では手混合を行ったので欠陥量を少なくするために 10% Co とし、破壊用試料では欠陥量を極少に抑えたと共に圧縮強度を高める(本合金の圧縮強度は 5% Co 合金で最大約 600 kg/mm²⁽⁴⁾)ために 7% Co とした。

次に標準試料または圧縮破壊破片から約 3 mm ϕ ×0.5 mm の薄板を主としてダイヤモンド研削により作り、歪入りの薄板については(800~1400)°C×0.5 hr または 1400°C×(0.25~2) hr の真空焼鈍を行った。標準、未焼鈍あるいは焼鈍薄板から電顕用薄膜を調製するには次のようにした。薄板には出来るだけ外部応力が作用しないように注意し、Lehtinen 液⁽⁵⁾を電解液として用い、electro-jet polishing 法⁽⁶⁾により試片の両側をほぼ同一速度で電解研磨^{††}した。

(3) 例えば、A. Hara and M. Miyake: Planseeberichte für Pulvermet., **18**(1970), 91.

(4) E. Ammann und J. Hinnüber: Stahl u. Eisen, **71**(1951), 1081.

(5) B. Lehtinen: J. Sci. Instr., **1**(1968), 673.

(6) 竹山太郎: 固体物理, **2**(1967), 26.

†† 周知の通り超硬合金は 2 相合金であり、また WC 薄膜は W の原子番号からわかるように、約 1000 Å と極めて薄しかつ均一な厚さになければならなかった。WC 薄膜の作製は極めて難しかった。しかしこの場合液温を約 18°C、電圧を約 30 V、電流密度を約 10 mA/mm² とすると安定に薄膜を作ることができた。

** 東京大学工学部冶金学科(Department of Metallurgy and Materials Science, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

* 1972 年 10 月金属学会名古屋大会に発表

(1) 鈴木 寿: 金属学会会報, **11**(1972), 125.

(2) 鈴木 寿, 林 宏爾, 棚瀬照義: 金属学会誌, **37**(1973), 9.

† 外部応力に基づく歪が一応残留していないと見なされる状態を指し、したがってこの場合は格子欠陥の存在を無視する。1800°C×1 hr の炭化過程で WC が再結晶組織を示す現象はよく知られている⁽³⁾。

研削による薄板作製時の歪は表面からたかだか 50μ 深さまでにしか達しないので⁽⁷⁾⁽⁸⁾, このようにしてえられる薄膜はバルクの状態を示すと考えられた。

次に X 線用試料についてであるが, 上記の破壊破片は小さすぎて使用できなかったため, 便宜上 (1) 1800°C 炭化の WC を強ボールミル (粉末/ボール重量比を約 5 とし 3 日間ミル) した粉末と, (2) 上記標準試料の表面を 150μ のダイヤモンドホイールで研削し, 表面に歪を与えた試料との 2 種を X 線用に供した。焼鈍条件は前と同様とした。合金の表面は X 線回折に先立ち, γ 相の拘束に基づく WC 中の歪⁽⁷⁾ を除く目的で, γ 相を稀 HCl 中で十分電食除去した, $1800^{\circ}\text{C} \times 1\text{ hr}$ 炭化のままの WC をこの場合は標準粉末とし, 焼鈍による歪変化を定性的にしらべ, 組織観察の結果と対比させた。

III. 実験結果および考察

予備的に組織観察を行ったところ, 同一条件の薄膜でも各 WC 粒毎に歪量が異なるためであろうが, 転位密度が異った。また同一 WC 粒についても回折条件によって見掛の転位密度が変化した。それゆえ本実験では回折条件に注意しながら, 同一条件の薄膜につきそれぞれ約 50 ケの結晶粒を観察し, それらの中で比較的転位密度が高い結晶粒に注目することにした。

Photo. 1 は破壊破片からの薄板を 0.5 hr 等時焼鈍してえられた組織変化例である。以下もそうであるが代表と思われる組織を各場合 2 種類ずつ示した。これによると破壊状態では多数の転位が観察され 1000°C あたりまでは転位密度がほとんど変化しないように見えるが, $1300 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ の焼鈍では急減していることがわかる。なお 1400°C 焼鈍の組織は **Photo. 2** に示した標準試料についての組織とほとんど同様と見なされよう。

(7) H. Exner : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1967), 677.

Photo. 1 Electron micrograph of the carbide phase in sintered WC-7% Co alloy stressed to fracture under compression and subsequently isochronally annealed at indicated temperatures for 0.5 hr , showing that the strain introduced into the carbide phase was almost annealed out at 1400°C

上記の組織を基にし, また 1200°C 焼鈍の組織も加えて, 焼鈍による転位密度比の変化を求めてみた。その前に各試料とも約 10 個の結晶粒を選び, 線分析 (薄膜の平均厚さは消光距離から計算すると $\sim 1000\text{ \AA}$) し, 平均転位密度を求めたところ, 当然のことながら標準試料でも約 $2 \times 10^9/\text{cm}^2$

(8) 鈴木 寿, 山本孝春ら: 金属学会誌, **32** (1968), 993.

とかなり高い値を示した[†]。したがってここではそのようにして求められる破壊破片における転位密度 D_0 と、破壊試片を温度 $T^\circ\text{C}$ で焼鈍した後の値 D_T との比 (D_T/D_0) を回復の目安と考え、これを焼鈍温度に対してプロットし Fig.1 をえた。図には標準試料の値も併示したが、本図に

Photo.2 Transmission electron micrograph of the carbide phase in sintered state WC-10%Co alloy. Strain-free carbide powder and cobalt powder were hand-mixed, and sintered at 1400°C for 1 hr

Fig.1 Effect of isochronal annealing on the dislocation density ratio, D_T/D_0 (D_T and D_0 , dislocation densities in the as annealed and the as-fractured state, respectively) in the carbide phase in sintered WC-7%Co alloy stressed to fracture under compression. Annealed at indicated temperatures for 0.5 hr. The ratio in the strain-free state is also shown in the figure. Refer to Photo.1

よれば Photo.1 に関してのべた前述の結果が一層明確となり、焼鈍温度が約 1200°C を超えると転位密度が急速に減じることわかる。

Fig.2 は、標準試料表面の WC 中歪が、等時焼鈍によりどのように変化するかを、(11, 2) 回折線の幅広がり変化によって示したものである。ここで標準粉末の粒度または、合金中 WC の粒度は約 $4\sim5\mu$ であるので、回折線の幅広がりに対する結晶粒度の影響はまず考えにくく、幅広りの主因は WC 中の微視的歪に起因するとしてよからう。Fig.2 によると回折線は $1200\sim1300^\circ\text{C}$ 以上の焼鈍で急速に鋭くなり、標準粉末のそれに近づき、上述の組織観察結果とよい対応を示した。強ボールミルした粉末についての結果は、Fig.2 とほとんど同様となったので図を略した。WC 粉末の回復に関する原らの X 線の結果⁽¹⁰⁾ によると、 800°C 以上で急速な回復を示すが、これは疑問に思われる。

Fig.2 Effect of isochronal annealing on the change in X-ray diffraction profiles (of the carbide phase) from the surface of sintered WC-10%Co alloy. The surface of the alloy was ground with a diamond wheel (having 150μ particle), annealed at indicated temperatures for 0.5 hr, and subsequently treated in dilute HCl solution so as to dissolve the binder phase by about 50μ in thickness. FeK α ray, used. The figure corresponds well to the result shown in Photo.1 and Fig.1

ここで X 線回折結果について付言すると、合金中 WC の回折線が標準粉末のそれよりも僅かに低角にずれているのは、この現象が粉末試料に見られなかったことから、WC 中に Co が固溶したことによると思われる。しかしこの理由はよくわからない。また合金を $1300\sim1400^\circ\text{C}$ で焼鈍すれば、本合金の液相出現温度が約 1300°C である⁽¹¹⁾ こと

(10) 原 昭夫：粉協超硬合金小委員会資料，No.26 (1970)。

(11) P.Rautala and J.T.Norton：J.Metals, 4 (1952), 1045.

[†] 無歪状態での WC 中の転位密度は $\sim 10^8/\text{cm}^2$ 、衝撃強加工するとそれは $\sim 10^{10}/\text{cm}^2$ とされる⁽⁹⁾。本実験の破壊破片の転位密度は $\sim 10^{10}/\text{cm}^2$ となり、標準値の 10 倍に止った。これは加工方法の差による。

(9) G.Persson：Sonderdruck aus Hochtemperatur-Werkstoffe, 6, Plansee-Seminar, (1968), 672.

から、液相の出現があり、したがって WC の粒成長が行われ、歪の回復に寄与しよう。しかしこの場合の粒成長は7~10% Co のいずれの試料でも粒径の約5%以下と小さかったので、これは上記の結果にほとんど影響しないと思われた。この点は後述の1400°C等温焼鈍についてもほぼ同様と考えられた。

以上により、合金中の WC の回復については、従来何の手がかりもえられていなかったのであるが、合金中 WC の回復温度は、試料表面の WC または WC 粉末のそれとほぼ同様であり、かつ1200~1300°C以上の焼鈍で速かに回復が進行するという新しい知見をえた。これはいうまでもなく、本研究で WC 相の薄膜作製法を予め確立し、薄膜作成がほとんど意のままに行われたことに負っている。ところで後述のように1400°Cは実用焼結温度範囲にあるので、次にこの1400°Cに注目し等温焼鈍の影響をしらべた。Photo.

3は組織観察の結果例である。これによると1400°Cでは約0.25 hr 以上の焼鈍では回復が完了することが示される(Photo.1 (e)参照)。転位密度比の測定結果も同様となった。また Fig. 3 は研削した標準試料表面についてのX線結果であるが、この結果も Photo.3 の結果とよく対応し、前結果から予想される通りとなった。強ボールミルした粉末の結果も同一傾向を示した。

最後に上記の諸結果に関連して一、二のべておきたい。超硬合金の焼結条件は普通約(1350~1450)°C×(1~2) hr であるので、工程中に導入される WC 中の歪は焼結中にほぼ消滅し、したがってその種の歪は焼結合金の機械的性質にはまず影響しないといえよう。また同一粒度の合金を焼結する際に、原料 WC 粉末の粗細が合金強度に影響するかも知れないとの考えもある[†]が、少なくとも合金中 WC の歪に関する限りは、その影響はなからう。また合金使用中に導入される歪については使用温度が約1200°C以下ならば、蓄積の方向に向うであろうことなどが上記の結果から示唆される。

回復過程の組織については、亜粒界や転位網などが普通の金属には観察されているが、Photo.3の2 hr 焼鈍の試料

[†] これはとくに耐衝撃用の WC-10% Co 級合金に関しであるが、まだ定量的研究結果は知られていない。したがってその種合金の製法は大別して目下2通りになっている。

Photo.3 Transmission electron micrograph of the carbide phase in sintered WC-7%Co alloy stressed to fracture under compression, and subsequently isothermally annealed at 1400°C for indicated times

Fig.3 Effect of isothermal annealing on the change in X-ray diffraction profiles (of carbide phase) from the surface of sintered WC-10%Co alloy. Annealed at 1400°C for indicated times. The surface treatment of the specimen was the same as in Fig.2. FeK α ray, used

以外にはそれらしい組織は見当らなかった。これは WC 中の歪量がなお不十分であったためと思われる。転位ループは Photo. 1, 3 に見られるように多数生じていたが、これが W の炭化時、試料の焼結時または焼鈍時のいずれの時期に生じたものかは確かめることができなかった。積層欠陥は各試料に認められ、1400°C × 2 hr 焼鈍を行っても完全に消滅しなかった。標準試料や高温焼鈍の試料に見られる積層欠陥は加工歪に関係しないと思われるが、その成因は目下わからない。WC 中の各種欠陥組織、ならびに WC の回復機構などについては改めて検討したい。

IV. 結 論

超硬合金中の WC 相の回復について主として透過電顕

組織的研究を行い、また併せて X 線による検討も行い次の結果をえた。

合金内部の WC 中歪は 1200~1300°C 以上の焼鈍で速かに回復しやすくなり、1400°C では約 0.25 hr 以上の焼鈍によりほぼ回復することが初めて明らかになった。またこの結果は合金表面の WC 相または WC 粉末の回復に関する X 線の結果とほぼよい対応を示した。それゆえ超硬合金中の WC は普通の焼結状態ではほぼ無歪状態にあるが、約 1200°C 以下の使用温度に対しては WC 中の歪はむしろ増加するものと思われた。WC 中の欠陥組織、欠陥の回復機構その他合金の機械的性質と WC 中歪との関係などは今後の課題である。

タングステンまたはモリブデンせんで強化した銅および銅-クロム合金複合材料の変形ならびに破断挙動

落合庄治郎* 水原 誠* 村上陽太郎**

Shojiro Ochiai, Makoto Mizuhara and Yotaro Murakami: Deformation and Fracture Behaviours of Composites of Copper and Copper-Chromium Alloys Reinforced with Tungsten or Molybdenum Fibres. Tensile tests have been carried out in order to clarify the deformation and fracture behaviours of the composites of tungsten or molybdenum fibres uniaxially aligned in copper and copper-chromium alloy matrices prepared by vacuum infiltration technique. The factors affecting the elongation and tensile strength of the composites were discussed in detail from a comparison of the behaviours of the individual composites. The results obtained for W/Cu and Mo/Cu composites were in general, in agreement with the previous reports. It was found that the fracture of W/Cu-Cr alloy composites occurred in an elastic region of a tungsten fibre, and the elongation and tensile strength of the composites showed lower values than those of W/Cu. This mode of fracture can be explained in terms of a notch effect of a tungsten fibre caused by the breakage of a W-Cr solid solution layer formed at the fibre-matrix interface and a poor notch resistance of the composite arising from stronger bonding between fibre and matrix. Moreover, the deformation behaviour was confirmed to obey the rule of mixtures in which the constraint arising from the different lateral contractions between fibre and matrix is considered. On the other hand, the tensile and yield strengths of age-hardened Mo/Cu-Cr alloy composites were found to show higher values than those of Mo/Cu ones by the ageing treatment, because of the hardening of the matrix and the absence of detrimental effects of a Mo-Cr solid solution layer formed at the interface.

(Received September 8, 1972)

I. 緒 言

現在まで、せんで強化複合材料の研究において、マトリックスとしてたとえば W せんでに対して Ag⁽¹⁾, Al⁽²⁾⁽³⁾, Cu^{(4)~(6)} などの fcc 純金属が主に用いられてきたが、マ

トリックスを合金化し時効処理によりマトリックスの強度をあげることができれば、マトリックスの剪断変形により伝達される外部応力のせんで負担を原理とするせんで強化と、析出粒子による転位の運動の阻害を基礎とする時効硬

* 京都大学大学院 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto)

** 京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

(1) S. Bhattacharyya and N.M. Parik: Met. Trans., 1 (1970), 1437.

(2) 三浦維四, 本間久夫: 金属学会誌, 31 (1967), 475.

(3) H.P. Cheskis and R.W. Heckel: Met. Trans., 1 (1970), 1931.

(4) D.L. McDanel, R.W. Jech and J.W. Weeton: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), 636.

(5) A. Kelly and W.R. Tyson: J. Mech. Phys. Solids, 13 (1965), 329.

(6) A. Kelly and H. Lilholt: Phil. Mag., 20 (1969), 311.