料中に含まれる欠陥の平均寸法がより小さかったことによると考えられた。したがって、例えば Co 量が一定ならば所定の粒度で $\bar{\sigma}_m$ が最大になるとしてきた従来の結果は疑問である。

(2) 超硬合金の抗折力に及ぼす粒度, Co 量の影響を定量的に理解するには、欠陥近傍の健全なマトリクス強度 (σ_0), 欠陥長軸端での有効曲率半径 (ρ) および欠陥の平均寸法などを用いて論じられねばならないと思われた。そして σ_0 の最大値は、例えば 10% Co 合金では粒度約 1.0μ で、また粒度一定の合金 (約 1.2μ) では約 10% Co で得られた。なお、 σ_0, ρ を結合相の平均自由行路 (λ) でプロットすると、粒度, Co 量によらずそれぞれ 1 本の曲線で示されることがわかり、 $\sigma_0-\lambda$ 曲線は $\lambda \approx 0.15 \mu$ でピーク (約 850 kg/mm^2) を示した。

(3) 本研究で得られた σ_0, ρ を用いることにより、実際の合金抗折力に及ぼす粒度, Co 量, λ の影響は従来以上に定量的に理解できるようになったと考える。しかしながら、 σ_0, ρ に対しては、微粒・低 Co 合金の場合は炭化物の接着度が、粗粒・高 Co 合金の場合は破壊時の塑性変形が影響していると思われるので、詳しくは今後とも検討が望まれる。

文 献

- (1) 鈴木 寿, 林 宏爾: 金属学会誌, **38**(1974), 1013.
- (2) H. Suzuki and K. Hayashi: Trans. JIM, **16**(1975), 333.
- (3) H. Suzuki and K. Hayashi: Planseeberichte für Pulvermet., **23**(1975), 24.
- (4) 鈴木 寿, 林 宏爾, 山本 勉, 三宅一男: 粉体および粉末冶金, **21**(1974), 108.
- (5) 鈴木 寿, 林 宏爾, 棚瀬照義, 土屋信次郎, 福家康矩: 粉体および粉末冶金, **21**(1974), 140.
- (6) 鈴木 寿, 棚瀬照義: 金属学会誌, **39**(1975), 749.
- (7) H. Suzuki, T. Tanase and K. Hayashi: Planseeberichte für Pulvermet., **23**(1975), 121.
- (8) 鈴木 寿, 林 宏爾, 福田雅秀, 棚瀬照義, 中山文夫: 粉体および粉末冶金, **22**(1975), 226.
- (9) 鈴木 寿, 林 宏爾: 金属学会誌, **39**(1975), 754.
- (10) 鈴木 寿, 棚瀬照義, 中山文夫: 粉体および粉末冶金, **22**(1975), 投稿中.
- (11) 鈴木 寿, 棚瀬照義, 中山文夫: 粉体および粉末冶金, **22**(1975), 192.
- (12) J. Gurland and P. Bardzil: Trans. AIME, **203**(1955), 311.
- (13) J. Gurland: Trans. Met. Soc. AIME, **227**(1963), 1146.
- (14) G. S. Kreimer: *Strength of Hard Alloys* (English Transl.), Consultant Bureau, N. Y., (1968).
- (15) R. L. Fullman: Trans. AIME, **197**(1953), 447.
- (16) H. Fishmeister und H. E. Exner: Arch. Eisenhüttenw., **37**(1966), 499.
- (17) 例えば, P. Schwartzkopf and R. Kieffer: *Cemented Carbides*, Macmillan Co., N. Y., (1960).
- (18) 例えば, 横堀武夫: 材料強度学, 岩波書店, (1974).
- (19) P. Kozakevitch and G. Urbain: J. Iron Steel Inst., **186**(1957), 167.
- (20) D. A. Mortimer and M. Nicholas: UKAEA Report AERE-2247 (1969).
- (21) G. S. Ansell and F. B. Lenel: Acta Met., **8**(1960), 612.
- (22) F. R. N. Nabarro and S. Bartolucci: 1967 年強度に関する国際会議概要, 374.
- (23) 鈴木 寿, 林 宏爾, 寺田 修: 粉体および粉末冶金, **22**(1975), 167.
- (24) 例えば, R. W. Rice: *Fracture Mechanics of Ceramics*, Plenum Press, N. Y., **1**(1974), 323.

WC-10% Co 超硬合金の抗折力の温度依存性*

鈴木 寿** 林 宏爾** 谷口泰朗***

Hisashi Suzuki, Kozi Hayashi and Yasuro Taniguchi: The Temperature Dependence of Transverse-Rupture Strength of WC-10% Co Cemented Carbide. The transverse-rupture strength of WC-10% Co cemented carbide was studied in the temperature range from room temperature to 900°C , paying attention to the structural defects or some defects which would act as a fracture source. The WC-10% Co alloy of medium carbon content with a mean carbide grain-size of about 1.2μ was vacuum-sintered and used as specimens. The transverse-rupture strength test was carried out according to the Japanese Industrial Standard.

The results obtained were as follows: (1) Below about 600°C , common structural defects such as pores or coarse WC grains were confirmed to act as fracture sources; however, at higher temperatures above about $600\sim 700^\circ\text{C}$, they did not tend to act as fracture sources. At still higher temperatures, a small region with irregularly rugged appearance, i.e., a region of stable crack propagation, was formed due to increased plasticity of the alloy. It was found

** 東京大学工学部金属材料学科 (Department of Metallurgy and Materials Science, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

*** 東京大学大学院 (Graduate School, University of Tokyo, Tokyo)

* 1975 年 10 月金属学会札幌大会に発表

that the region did not act as a fracture source. (2) The strength of the sound matrix having none of the defects gradually decreased with rising temperatures up to about 600°C; it sharply did above about 600~700°C and above about 800°C it agreed with the transverse-rupture strength of the alloy. (3) The sharp changes at about 600~700°C in the fracture mode which are closely related to the change in the sort of fracture source and strength of the alloy, etc., would be related to the strain-induced transformation of the binder phase.

(Received December 13, 1975)

I. 緒 言

WC-Co 系超硬合金は低温から高温に至る広い温度範囲で使用されるので、合金強度と温度との関係を明らかにすることは、極めて重要なことと思われる。ところで最近では、本系合金の室温抗折力が極微量の組織的欠陥(残留ポア、粗粒 WC など)により支配されていることが明らかになり、それらを考慮することにより合金強度は定量的に理解できるようになった^{(1)~(8)}。したがって合金抗折力と温度との関係についても同様な観点から検討を行えば、種々新しい知見が得られると考え、ここでは WC-10% Co 合金を対象に研究を行った。

その結果、室温強度を支配する組織的欠陥は約 600~700°C 以上の高温ではほとんど強度に影響しなくなり、この温度範囲以上で合金強度が急激に低下することなどが判った。

II. 試料調製および実験方法

市販の WC(平均粒度約 1.5 μ) および Co 粉末(約 1.3 μ) を用い、ボール・ミル、成形を経て、1370°C×3 hr の真空焼結により WC-10% Co 中炭素合金(平均粒度約 1.2 μ) を調製し、試料とした。なお本試料は、普通の場合よりも発生する欠陥密度を減少させた^{(4)~(6)}ので、室温の平均抗折力は約 340 kg/mm² を示した。焼結後、試料を粒度約 70 μ のダイヤモンド・ホールで研削し JIS 試片とした後、室温から 900°C までの各温度で抗折力(σ_m)を測定した(試片数は各試験温度ごとに普通 20~30 本)。炉の雰囲気は試片の酸化を防ぐ目的で Ar ガスとしたが、試片が室温から所定の試験温度に達するまでの時間は高温の場合でも約 5 min とし、試験温度で約 5 min 保持後、抗折試験に供した。応力増加速度は約 1 kg/(mm²・sec)とした。

次に抗折破壊した各試片につき既報^{(1)~(8)}同様の手法で強度解析を行った。すなわち各試片の破面を、主として光顕により、また必要に応じて走査型電顕により観察し、破壊の起源となった欠陥の種類、大きさ(2a)および位置(張

力面からの距離, Δt ; スパン中央からのずれ, Δl)、クラック伝播路などを調べた。そして破壊の起源に破壊時に作用した外部応力(σ_d)を算出し、次に $\sigma_d^{-1}-\sqrt{a}$ 関係直線から、欠陥周辺のマトリックス(欠陥を含まない WC-Co 合金)の強度(σ_0)および欠陥端部の有効曲率半径(ρ)を求めた^{††}。ただし結果的に、約 800°C 以上では破壊の起源としての欠陥を全く生ぜず、この直線関係を求めることができなかった。この温度より低温の場合にのみこの直線を利用して σ_0 , ρ を求めることができた。この他、破壊時の塑性歪なども調べ、最終的に σ_0 , ρ , $2a$, Δt などを用いて σ_m の温度依存性を詳しく調べた。

III. 実験結果

はじめに、 σ_m の測定結果を Fig.1 に示す。 σ_m の平均値($\bar{\sigma}_m$)は室温から約 600°C までは徐々に低下するが、それ以上の高温では急激に低下した。したがってこの結果は、WC-10% Co 合金の $\bar{\sigma}_m$ は約 200°C においてピークを生じるとする Kreimer らの結果⁽⁹⁾と相違した。

破面のマクロ組織例を室温、700 および 800°C で破壊した試片について Photo.1 に示す。これより、いずれの試験温度でも破壊の起点周辺にいわゆる白点⁽¹⁾が認められ、これは温度の上昇と共に大きくなることが判る。また高温で

Fig.1 The influence of testing temperature on the transverse-rupture strength of WC-10% Co alloy of medium carbon content with a mean carbide grain-size of about 1.2 μ .

†† ここに σ_0 , ρ の求め方は合金が完全脆性体であるとの仮定から出発しているが^{(1)~(7)}、試験温度が高くなると合金の破壊時の塑性変形量は大きくなり、この仮定は厳密には成立しなくなるとされる⁽⁸⁾。しかし、完全脆性体において成立する $\sigma_d^{-1}-\sqrt{a}$ 関係直線が結果的に、この場合、かなりの高温まで成立した(後述)ので、上記直線を求めることにより実験結果を検討した。

† 約 1.2 μ の平均粒度は電顕組織による。光顕組織によると約 1.7 μ 程度に大きくなる⁽⁸⁾ので、本試料の粒度は光顕組織による既報^{(1)~(7)}の普通粒度約 1.7 μ に相当する。

Photo.1 Scanning electron microstructures of the fracture surface near fracture source. It is noted that an irregularly rugged region (referred to as "P-region") is observed inside the white spot at elevated temperatures. Testing temperatures; (a) r.t., (b) 700°C, (c) 800°C. ($\times 50$)

Fig.2 The influence of testing temperature on the white spot size. The white spot size sharply increases above 600~700°C.

は写真(b), (c)に矢印で示すような凹凸の激しい領域(P領域と仮称)が白点内に生じることも明らかである。そこで破面観察の結果をやや詳しく述べると、まず白点の平均寸法(σ_d に依存する⁽¹⁾⁽⁷⁾)はFig.2に示すとおりとなり、約600~700°Cから急激に増加し、約900°Cでは図示しなかったが、ほぼ破面全域におよぶ程の大きさとなった。Fig.3には白点のほぼ中心部に観察された欠陥の種類と大きさまた

Fig.3 Size-distribution histograms for defects (pore or coarse WC grain) which acted as a fracture source (r.t.~400°C), and for P-region (600~800°C). The P-region formed at 600~700°C contains a segregated region of coarse WC grains of 3~5 μ, and that formed at temperature above about 800°C contains none of defects. See Photo.2(a).

† ここでP領域は試験温度が約600°C以上で生じ易く、高温となるほど試片内部よりも表面に接して生じ易くなる。そして試片内部に生じるP領域内部には一般に、平均粒度よりも少し大きい3~5 μの粗粒WCがいくつか偏在した小領域(S領域と仮称、一種の欠陥と思われる)が認められ、試片表面に接して生じるP領域内部には上記のようなS領域、その他粗粒WCのごときものはみられなかった。P領域の寸法は、それが試片内部に生じるものはその最大径を $2a$ 、試片表面に接するものは試片表面に垂直方向の最大長を a とした。なお、約600~700°Cで、普通の欠陥(ポア、単一粗粒WC)が破壊の起源となった場合、その周辺にはP領域がみられたが、このP領域の幅は欠陥(ポア、単一粗粒WC)の大きさに比べ、きわめて小さかったので、本研究ではこの種のP領域は対象としないことにし、欠陥そのものの寸法を $2a$ とした。

はP領域の大きさ†分布を温度との関係で示した。これによると、約600°C以下の低温ではポアと平均約10 μの粗粒WCとが欠陥となり、それらの大きさ $2a$ は試験温度により殆んど変化しないが、約600°C以上では、すでにふれているように、P領域が生じやすくなり(約800°C以上ではP領域のみ)、その寸法が温度と共に著しく増加することが明らかである。なお約600~700°Cの温度範囲で生じるP領域の形状はほぼ円状であること、および約700°C以上、とくに800°C以上で生じるP領域は半円状または試片表面に沿って一様な厚みを呈することを確かめた。

次に欠陥の Δl と温度との関係を Fig. 4 に示す。欠陥の見られない P 領域の位置は、それが表面に接することから $\Delta l=0$ として示した。これによるとポア、粗粒 WC の Δl は、それら欠陥が出現する温度範囲では温度によりほとんど変化しなかったが、P 領域を内部に生じた 600°C では Δl がかなり大きくなった。P 領域が表面に生じ始める 700°C では 600°C よりも Δl が減じ、800°C では $\Delta l=0$ となるのがよく判る。他方、 Δl は図を略したが、室温～約 600°C で $\Delta l \approx 0.5$ mm であったのが、800°C では $\Delta l \approx 0.1$ mm と減少し、900°C では $\Delta l \approx 0$ となった。

Fig.4 The influence of testing temperature on the distance from the tension surface of specimen to defects (Δl). The distance for P-region is also shown.

次に上記の σ_m , Δl , Δl を用いて σ_d を算出し、各試験温度ごとに $\sigma_d^{-1} - \sqrt{a}$ 関係を調べた。室温では両者間に既報^{(1)~(8)}同様の直線関係が得られた。高温となると合金の塑性変形の影響が入り、既述のように厳密には完全脆性体としての取扱いができなくなるが、結果的に σ_d^{-1} と $\sqrt{a}$ との間には直線関係が認められ、この直線は温度が上昇すると共に切片値 (σ_0^{-1}) が大となることが判った。400°C および 600°C の例を Fig. 5 示すが、600°C の場合は σ_d^{-1} と P 領域の寸法との関係も示してみた。すなわちこの場合、ポア、粗粒 WC などの測定点はより低温の場合と同一傾向の直線上に載るが、P 領域についてはこの場合その寸法が変化しても σ_d^{-1} (または σ_d) がほとんど変化しないことが判る。700°C の場合も 600°C の場合とほぼ同様となったが、P 領域の測定点が全体的にやや上昇した。また 800°C 以上ではすべて P 領域であったが、その点はさらに上昇した。

ここで P 領域の大小により σ_d が殆んど変化しなかったことは、P 領域そのものが破壊時一種の欠陥として作用しなかったことを示す。そこでポア、粗粒 WC の関係直線から、P 領域についての平均 σ_d に対応する $2a$ を求めてみると、600°C では約 15 μ , 700°C では約 30 μ となり、P 領域内部にはそれら寸法に対応する何らかの欠陥の存在を暗示する。ここで 600°C における P 領域内部の組織例

Fig.5 Relations between σ_d^{-1} and $\sqrt{a}$ at 400 and 600°C. The σ_d is the external stress operated on the defect at the moment of fracture. The σ_d corresponding to the P-region which appeared at 600°C scarcely changes with increase of its size.

Photo.2 Scanning electron microstructures at the center of P-region developed in the specimen tested at 600°C. A small region (referred to as "S-region") consisting of segregated coarse WC grains of 3~5 μ generally exists in this case (a), and interface fracture through WC/WC or WC/binder interface occurs even at the coarse WC grain of about 5 μ (b). ((a) $\times 700$), ((b) $\times 7000$).

を Photo. 2(a) に示すが、既述のように $3\sim 5\mu$ の粗粒 WC が、ここでは 3 個、偏在した S 領域があり、この寸法は約 15μ であった。すなわち、この約 15μ の領域が一応欠陥として作用したと思われた。700°C では平均約 30μ の S 領域を認めることができた。なおこれらの寸法は、より低温で生じた単一粗粒 WC の平均寸法 (約 10μ) よりもやや大きいことが注目された。約 800°C 以上になると P 領域中にはとくに欠陥が見られず、他方 P 領域の位置・形状を考慮するとこのような高温での破壊は低温の場合と異なり、欠陥に基づく応力集中が主因で生じたとは思われない。したがって約 800°C 以上では $\sigma_m (\approx \sigma_d)$ が σ_0 に等しくなると考えられた[†]。

Fig. 6 には、以上のようにして求めた σ_0 , ρ と試験温度との関係を示した。なお図には実測の $\bar{\sigma}_m$ も併示した。これより σ_0 , ρ は約 600°C までは徐々に、約 600~700°C 以上の高温ではそれぞれ急激に減少、増加することが明らかである。

Fig. 6 The influence of testing temperature on the strength (σ_0) of sound matrix and effective crack radius (ρ) around the defect, showing that their changes up to about 600°C are gradual. Their changes, however, are marked above 600~700°C. The value of σ_0 above about 800°C accords with the transverse-rupture strength of the alloy.

IV. 考 察

以上の諸結果の中では、試験温度の上昇に伴う破面形態 (白点と P 領域)、破壊の起源となった欠陥の種類、 σ_0 (ρ) などの変化がとくに重要と考えられるので、主としてこれらについて以下考察する。

1. 破面形態

はじめに、白点寸法が試験温度と共に著しく大きくなったことについて考える。室温における白点寸法が σ_d に依

存することについては既報⁽¹⁾で示しているが、ここではもう少し詳しくその形成機構を考察する。欠陥ないし P 領域からクラックが不安定伝播⁽¹⁰⁾ (後述) し、そのクラック長が増加していく時、そのクラック先端で解放される弾性歪エネルギー (ϵ) は主として表面エネルギー (Γ_s) と表面塑性仕事 (Γ_p) とに変換される^{††} が、クラックの伝播と共に ϵ が増加するので ($\Gamma_s + \Gamma_p$) も増加することになる。これはクラックの伝播と共に破面の凹凸が大きくなることを示すが、あるクラック伝播距離までは巨視的に平滑に見えるため、白点を生じたことになる。既報⁽¹⁾においては、白点はクラック伝播速度の比較的小さい領域に対応するとしたが、クラック長の増大と共にクラック伝播速度が増大する⁽¹¹⁾ ので、この説明は上記とほぼ同意となる。

それゆえ高温の場合は、温度が高くなるほど結果的に σ_d の平均値が減少したこと、 r_p がおそらく大となることのために、かなりのクラック伝播距離まで大きな凹凸を生じにくくなり (Δs が大きくなりにくい)、白点寸法が大きくなったと考えられた (脚注の式参照)。実際、 r_p の目安となる破壊時の塑性歪を測定したところ、それは約 600~700°C 以上で急昇することが認められ、この傾向は植田らの結果⁽¹²⁾ と一致した。なお室温の場合でも、 σ_d が小さいほど、また塑性変形しやすい高 Co 合金ほど白点寸法が大きくなることが判っているが⁽¹⁾⁽⁷⁾、この理由も同様に考えられる。

次に、約 600~700°C 以上で白点のほぼ中心部に P 領域を生じたが、これは合金が塑性変形し易くなることに起因すると思われた。すなわちこの領域は、いわゆるクラックの安定伝播 (その速度はきわめてゆるやか) 領域⁽¹⁰⁾ と考えられた。低温で破壊した高張力鋼の破面にもこの P 領域に対応すると思われる繊維状領域の発生がある⁽¹⁰⁾。それゆえ、低温では本合金は殆んど塑性変形を行わないためにクラックは伝播開始時からただちに不安定伝播するが、高温では塑性変形しやすくなり P 領域が生じたと思われる。

2. 破壊の起源

破壊の起源となった欠陥は約 600°C よりも低い温度では室温と同様、1 個のボアまたは粗粒 WC (単一粒) であったが、約 600~700°C 以上の高温ではそれらが生じにくくなり、既述の S 領域 (一種の欠陥) が P 領域内に生じ易くなった。そして約 800°C 以上では何ら欠陥を含まない P 領域を生じるようになったが、これらの現象は極めて重要と思われた。低温で強度低下の原因となった組織的欠陥が高温では強度に影響しなくなるからである。

†† クラック長を $2c$ 、合金のヤング率を E 、単位面積あたりの表面エネルギーおよび表面塑性仕事をそれぞれ Γ_s , Γ_p とし、クラック伝播方向でのクラック増分 (Δc) に対する破面表面積の増分 (凹凸の度合いに対応する) を Δs とすると、 $\epsilon = (\pi c \sigma_d^2 / 2 E) \Delta c$, $\Gamma_s + \Gamma_p = (r_s + r_p) \Delta s$ となり⁽¹¹⁾、 $\epsilon \approx \Gamma_s + \Gamma_p$ から、 $\Delta s \approx \{ \pi \sigma_d^2 \Delta c / 2 E (r_s + r_p) \} c$ を得る。

† 約 800°C 以上での P 領域が応力集中によって破壊したと仮定しても、 ρ の値はこの場合、低温の値 (後述の Fig. 6) から推定すると著しく大となるので応力集中係数はほぼ 1 と見做すことができ、結果は同様となる。なお P 領域の寸法は応力増加速度の微小変動に敏感であることを確かめている。

さて高温でS領域を生じ易くなったのは、高温でとくにWC/結合相ないしWC/WC界面の強度が低下するためであろう。すなわち粗粒WCに応力集中があるとその界面が破壊し、これに近接する場所に粗粒WCが存在すればこの界面も同様に破壊し、これらが合体するからであろう。Photo.2(b)は、600°Cで生じたS領域内の粗粒WCが明らかに界面破壊していることを示す。したがってS領域の大きさは、低温でみられた単一WCの大きさよりも大きくなる可能性があり、実際にもそうであった(既述)。またこの $2a$ 寸法の差により、600°Cで生じたS領域の $\overline{dl}$ は低温でみられた粗粒WCの $\overline{dl}$ よりも大となり、したがって全体としての $\overline{dl}$ も大となったと考えられた。700°CではP領域が表面に生じるようになったため、全体の $\overline{dl}$ が600°Cよりも減じたと思われる(既述)。なお、S領域の寸法が600°Cよりも700°Cで大となったのは、上記のS領域形成の機構からはほぼ当然と思われるが、詳しくはよく判らない。

次に、約800°C以上で生じたP領域がスパン中央の表面から生じたことについて考えてみると、この温度では ρ が著しく大となるため、試片内部にあるポアなどの欠陥に対してはその端部における応力集中が著しく減じることと、試片表面の研削残留圧縮応力が消失する $\dagger$ ことが、その主な原因と思われた。

3. $\sigma_0(\rho)$ の温度依存性

まず、 σ_0 が高温ほど減少したこと自体は、常識的現象と思われるが、既述のように本研究で得られた σ_0 には塑性の影響が入っている。つまりこのような σ_0 を今、対象にして考えているのであるが、その低下が約600°Cまでは小さくて約600~700°C以上で著しくなったことは注目される $\dagger\dagger$ 。この現象は既述のようにP領域を生じることに対応しているのは勿論であるが、とくに約600°C以下で強度が低下しなかったのはこの温度以下の低温で結合相が破

壊時に $\gamma \rightarrow \epsilon'$ の変態^{(13)~(15)} $\dagger\dagger\dagger$ を行うことに主因があると思われる。しかしここでは確証がないので今後とも検討したい。次に ρ については約600~700°C附近で急激に増大したが、このことは合金の塑性変形の影響を考慮すれば、みかけの ρ の値が増加するとして理解できる⁽⁸⁾。室温でも粗粒、高Co合金ほど ρ が著しく増大することが判っている⁽⁸⁾。

最後に実測の $\overline{\sigma_m}$ について付言すると、Fig.6に併示した $\overline{\sigma_m}$ は σ_0 とよい対応を示した(約600~700°Cまで)。これはすでに述べているように、本研究試料は欠陥密度を減じて高強度にしているからである。一般に、粗大欠陥を含む試料では両者の対応がつきにくい^{(1)~(8)}ので、そのような試料を用いればKreimerらの結果⁽⁹⁾のように $\overline{\sigma_m}$ -試験温度曲線の低温部に最大値を示すことも起りえよう。ただしこの結果は正しいとはいえない。

V. 総 括

粒度約1.2 μ のWC-10%Co中炭素合金について、室温から900°Cまでの各温度で抗折力、破面形態、破壊の起源となった組織的欠陥などを調べ、合金強度の温度依存性を検討した。得られた結果はおおよそ次のとおりである。

(1) 各試片の破面には高温でも室温におけると同様白点が認められ、その大きさは高温ほど大となり約600~700°C以上で急激に増大した。そして白点のほぼ中心部には破壊の起源として、約600°Cより低温ではポア、粗粒WCなどの組織的欠陥が認められたが、約600~700°C以上ではそのような組織的欠陥が現われにくくなり、代わって安定伝播領域(P領域と仮称)が生じはじめ、さらに高温となると表面に沿って大きなP領域が生じた。約600~700°Cで生じるP領域内には一種の欠陥が認められた。

(2) 欠陥周辺のマトリックス強度(約800°C以上では合金の強度)(σ_0)および欠陥端部の有効曲率半径(ρ)は約600°Cまでは徐々に変化した。そして約600~700°C以上になると σ_0 は急激に減少し、 ρ は急激に増加した。

(3) 以上のように白点の大きさ、欠陥の種類、 σ_0 、 ρ などが約600~700°C以上で急激に変化したのは、それら温度以上で合金がとりわけ塑性に富むようになり、上記P領域を生じ易くなるためと考えられた。そしてこの現象に対しては、 $\gamma \rightarrow \epsilon'$ 変態も関係していると思われた。

(4) 本研究で得られた σ_0 、 ρ を用いると、合金の高温強度を実際に見積ることが可能となり、大きな意義をもつが、それら両量の定量的理解や、P領域の生成機構などについては今後とも検討が必要である。

文 献

- (1) 鈴木 寿, 林 宏爾: 金属学会誌, **38**(1974), 1013; Trans. JIM, **16**(1975), 353; Planseeberichte für Pulvermet., **23**(1975), 24.
- (2) 鈴木 寿, 林 宏爾, 山本 勉, 三宅一男: 粉体および粉末冶金, **21**(1974), 108.

$\dagger$ 既報の結果⁽⁵⁾によると、研削残留圧縮応力と外部応力との合成張力が最大となる位置は室温において約20~40 μ の深さであるが、残留圧縮応力が消失すれば最大張力の位置は勿論表面となる。本研究における試料および保持時間の条件では約800°Cで残留応力が消失したと思われる。

$\dagger\dagger$ 破壊の条件式における σ_d に対してもむしろ塑性変形が影響しているが、この点を考慮して真の σ_d が求められたとするならば、このとき得られる $\sigma_0(\sigma_0')$ はここで求めた σ_0 の値よりも小となる⁽⁸⁾ので、 σ_0' の高温での低下はFig.6におけるものよりも、より急激なものとなる。

$\dagger\dagger\dagger$ 超硬合金の結合相は焼結状態(室温)で本来の $\epsilon(hcp)$ とならず高温相の $\gamma(fcc)$ となっているが、この γ 相は塑性変形を受けることにより、試験温度約400~550°C(高炭素~低炭素合金に対応)以下ではマルテンサイト状の $\epsilon'(hcp)$ へ歪誘起変態を行う可能性がある⁽¹⁶⁾。純Coでは ϵ' または ϵ 状態で温度上昇に伴う強度の低下が抑えられ、さらに温度が上昇して γ 状態になると急速に強度低下のあることが知られている⁽¹⁷⁾。

- (3) 鈴木 寿, 林 宏爾, 棚瀬照義, 土屋信次郎, 福家康矩: 粉体および粉末冶金, **21** (1974), 140.
- (4) 鈴木 寿, 棚瀬照義: 金属学会誌, **39** (1975), 749.
- (5) 鈴木 寿, 林 宏爾: 金属学会誌, **39** (1975), 754.
- (6) H. Suzuki, T. Tanase and K. Hayashi: Plansee-berichte für Pulvermet., **23** (1975), 121.
- (7) 鈴木 寿, 林 宏爾, 山本 勉: 粉体および粉末冶金, **22** (1975), 160.
- (8) 鈴木 寿, 棚瀬照義: 金属学会誌, **40** (1976), 726.
- (9) G.S. Kreimer: *Strength of Hard Alloys* (English Transl.), Consultants Bureau, N. Y., (1968), 10.
- (10) A.S. Tetelman, A.J. McEvily, Jr.: *Fracture of Structural Materials*, John Wiley & Sons, Inc., N. Y., (1967), 100.
- (11) 横堀武夫: 材料強度学第2版, 岩波書店, (1974), 117.
- (12) 植田文洋, 土井英和, 富士原由雄ら: 金属学会講演概要, (1974・10月), 342.
- (13) 鈴木 寿, 山本孝春, 林 宏爾: 粉体および粉末冶金, **14** (1967), 262.
- (14) 鈴木 寿, 山本孝春, 坂上仁之: 金属学会誌, **32** (1968), 993.
- (15) 鈴木 寿, 棚瀬照義, 林 宏爾: 粉体および粉末冶金, **20** (1973), 55.
- (16) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co., Inc., N. Y., (1958), 518.
- (17) R. Kamel and K. Halim: Phys. Status Solidi, **15** (1966), 63.

FeCo 規則-不規則転移温度におよぼす第3元素 (Cr, Mn, V) 添加の影響*

萩原 益夫** 鈴木 朝夫***

Masuo Hagiwara and Tomoo Suzuki: The Effect of the Addition of a Third Element (Cr, Mn, V) on the Order-Disorder Transition Temperature in FeCo. In order to estimate the thermodynamic interaction parameter Ω for the *bcc* phase of the binary system, the effect of the addition of a third element (Cr, Mn, V) on the order-disorder transition temperature (T_c) of the CsCl-type FeCo superlattice has been investigated by means of differential thermal analysis. Also the effect of Co addition on the miscibility gap in the Fe-Cr system has been investigated.

The T_c of the FeCo superlattice is lowered by the addition of Cr or V and raised by the addition of Mn. The critical temperature of the miscibility gap in the Fe-Cr system is raised by the addition of Co. From these experimental results, the following values of the parameters have been obtained:

$$\Omega_{\text{CoCr}} \approx 400, \Omega_{\text{CoMn}} \approx -5200, \Omega_{\text{CoV}} \approx -6100 \text{ cal/mol.}$$

Based on these parameters, some aging and transformation behaviors of Fe-Co-Cr, Fe-Co-Mn and Fe-Co-V alloys have been discussed.

(Received December 27, 1975)

I. 緒 言

Co を基質構成元素とし V, Cr, Mn, Ni, Mo, W などを変化要因元素として含む時効硬化性マルテンサイト鋼は多種類にわたり⁽¹⁾⁽²⁾, 実用上も Vicalloy, ステンレス型マルエージ鋼, 低炭素高速度鋼などがある. Fe-Co-Cr および Fe-Co-V 合金はこれらの基本合金として多くの研究がなされ, 機械的・磁氣的硬化の機構については規則化と微細 γ 相の析出が考察されている. しかしその詳細に関してはなお不明な点が多い⁽³⁾. Fe-Co-Ni マルテンサイト合金では2段の時効硬化のうち低温側の硬化は規則化によるもの

と推論され, これは FeCo 規則-不規則転移温度 (T_c) におよぼす Ni の影響から確認されている⁽⁴⁾⁽⁵⁾. Fe-Co-Mn マルテンサイト合金の低温側硬化および Fe-50Co-Mn 合金の $\gamma \rightarrow \alpha$ 恒温変態はいずれも FeCo 規則-不規則転移との関連により考察されており⁽⁶⁾⁽⁷⁾, これを確認する必要がある. また Fe-Co-Mn マルテンサイト合金の時効硬化について zone 形成の硬化機構を示唆する報告⁽⁸⁾, Fe-Co-Cr 合金では Fe-Cr 2 元素の miscibility gap を利用した磁性合金の開発研究^{(9)~(11)}, などからみて Fe-Co-Cr, Fe-Co-Mn および Fe-Co-V 3 元素を構成する各2元素の *bcc* 相における熱力学的相互作用パラメータ Ω の値を知って

** 東京工業大学大学院, 現在: 日本学術振興会奨励研究員 (Graduate School, Tokyo Institute of Technology, Tokyo. Now Postdoctoral Fellowship, Japan Society for the Promotion of Science, Tokyo)

*** 東京工業大学精密工学研究所 (Research Laboratory of Precision Machinery and Electronics, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)

* 1969 年 10 月金属学会広島大会および 1971 年 10 月金沢大会に発表