御助力、御討論を賜った谷口 哲博士ならびに測定、試料作成に御協力下さった椎木一夫博士、および上原啓一、渡辺武彦氏に心から感謝いたします。

文 献

- (1) D.R.Uhlman : J.Non-Cryst. Solids, 7(1972), 337.
- (2) P.H.Shingu and R.Ozaki : Met. Trans., 6 A (1975), 33.
- (3) H.H.Liebermann and C.D.Graham, Jr. : IEEE Trans. on Mags, Mag-12(1976), 921.
- (4) H.S.Chen and C.E.Miller : Mat.Res. Bull, 11 (1976), 49.
- (5) S.Kavish : Mat. Sci Seminar, A.S.M. Conference, Niagara Falls, NY, (1976), p.36.
- (6) H.H.Liebermann : (private communication)

WC-Co超硬合金のクラック伝播経路

大 槻 悦 夫* 増 田 良 道*

Etsuo Otsuki and Yoshimichi Masuda : Crack Path in Cemented Tungsten Carbides.

The crack path in cemented tungsten carbides has been investigated by means of ion microanalysis of the phase composition of the fracture surface and measurement of crack-tip displacement using SEM. The result obtained are as follows :

(1) Cobalt content in the fracture surface of all the alloys investigated, is always over the nominal content in these alloys.

(2) The phase composition of the fracture surface changes with grain size of carbide in the alloy; for the fine grain cemented carbides, having a mean carbide intercept of $0.5\mu\text{m}$, it is about WC-42~50 vol%Co irrespective of the alloy composition, and for the coarse grain cemented carbides, having a mean carbide intercept of $3.3\mu\text{m}$, the Co content in the fracture surface increases with the Co content.

(3) The crack path of the fine grain cemented carbides runs preferentially through the WC-Co interface, and coarse grain alloys break down by ductile fracture of the Co phase and brittle fracture of the WC-Co interface and the WC grain.

(4) Such a variation of the crack path depends on whether or not the size of WC the grain is larger than the locally yielded area around the crack tip; when the locally yielded area around the crack tip is larger than the WC grain size, the fracture in a mode of the fine grain alloy occurs, and if the dimensional relation is reversed, it turns out to be a type of the coarse grain alloy.

(Received March 20, 1979)

I. 緒 言

WC-Co 超硬合金は脆性破壊挙動を示す硬質の WC 粒子と、軟質で延性に富む Co 相より構成されている。そのため、この合金の強度やクラックの伝播経路は組成のほか WC 粒子径などの組織因子に強く依存するので⁽¹⁾⁽²⁾、これまで主に破壊強度と組織との関係について材料強度学的考察がなされて来た^{(3)~(5)}。一方、合金破壊過程を、破面生成による合金の歪エネルギー放散過程と考えるなら、合金の破壊強度を考察する上でクラック伝播経路を考慮に入れなければならない。

しかし、クラック伝播経路について、これまでその組織依存性の定性的な観察に留まっている。すなわち、合金のクラック伝播経路として、WC 粒子内、WC-Co 界面、

WC-WC 界面、Co 相内が考えられるが、光学顕微鏡による表面クラックの観察や、電子顕微鏡を用いた破面の観察によると、WC 粒子径約 $2\mu\text{m}$ を境として、それより粗粒の合金では WC 粒子のへき開が、また細粒合金では WC 粒子間の破壊がそれぞれの合金の特徴的な破壊形態であることが明らかにされている⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。しかし、光学顕微鏡は解像力に限界があり、また、走査電子顕微鏡観察では破面形態から WC 相と Co 相を明確に識別できないため定性的な結果しか得られない。そこで、本研究ではクラック伝播経路と組織との関係を定量的に求めるため、表面組成分析の可能なイオンプローブマイクロアナライザ(IMA)を用いて種々の組織の合金について破面の分析を行なった⁽⁸⁾。さらに、この結果にもとづいてクラック伝播経路と破壊強度との関係を明らかにするため、そのクラック伝播経路の組

* 東北大学工学部金属加工学科 (Department of Metal Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

織依存性について線形破壊力学的観点からの考察を試みた。

II. 実験方法

1. 試料の調製と IMA による破面の分析

WC 粒子径 0.5~3.3 μm, 組成 WC-6~20 wt%Co の範囲内のいくつかの合金を真空焼結法で作製した。試料寸法 2×5×20 mm³ に研削し, 洗滌後, IMA の試料室内に挿入し, 約 4×10⁻⁴ Pa の真空中で破壊して, そのままの状態で行なった。分析条件を Table 1 に示す。分析方法として, 破面の一点に長時間イオン照射し, 全スパッタイオン強度で規格化した ⁵⁹Co イオン強度, および ¹⁸⁴W イオン強度の経時変化を求める方法を用い, 破面の 5~10 箇所について分析を行なったところ, 分析結果は測定位置によらないことがわかったので, それらの平均値を得た。また, 研磨面からの W イオンおよび Co イオン強度の経時変化がないことから, これを標準試料とし, これに対する破面からのイオン強度の比 δ_{Co} および δ_W を得た。

Table 1 Analytical condition.

Instrument	HITACHI IMA-1
Accelerating voltage	7 kV
Ion beam size	φ100~200 μm
Kind of ion	Ar

2. 開口変位(COD)の測定

長さ 20 mm, 幅 8 mm, 厚さ 2 mm の WC-10 wt%Co 合金試片の幅方向の中央部分に幅 1 mm, 深さ 5~10 mm 程度のノッチを作り, それに超硬合金製のウェッジを打ち込んで安定クラックを作り⁽⁹⁾, そのクラック先端の開口変位を走査電子顕微鏡で測定した。

3. 組織観察

研磨試料表面の光学顕微鏡観察より, 遊離炭素および γ 相のないことを確認し, 線分析を行なって WC 粒子の平均切片長 d_{WC} を得た。なお, 本研究で用いた 3 種の WC 粒子径の合金について, d_{WC}=0.5 μm を細粒合金, d_{WC}=1.2 μm を中粒合金, そして d_{WC}=3.3 μm を粗粒合金と呼ぶことにする。

III. 実験結果

Fig.1 に細粒合金(d_{WC}=0.5 μm)についての分析例を示す。横軸のスパッタリング時間はスパッタリングにより掘られた孔の表面からの深さと関係があるため WC-10 wt% Co 合金について干渉顕微鏡で測定した結果, スパッタリング時間 0.3 ks で 0.4~0.5 μm, 0.9 ks で 1.2~1.5 μm であった。また縦軸のイオン強度比 δ は, たとえば δ_{Co} について見た場合, δ_{Co}=1 が合金組成を示し, ある面で δ_{Co}>1

Fig.1 Variation of δ_{WC} and δ_{Co} with sputtering time for the fine grain cemented carbides. (Mean grain intercept of WC is 0.5 μm.)

であることはその面の Co 量が合金組成に比し多いことを示し, δ_{Co}<1 はその逆を示す。なお, Fig.1 に示した測定結果とその他の合金組成についての測定結果を含めて, すべての合金についてスパッタリング時間とともに δ_{Co} は >1 より, また δ_W は <1 より 1 に漸近している。したがって, 破面の組成は合金組成に比して Co 量が多いことを示しており, またスパッタリング時間とともにイオン放出面が破面から合金内部に入るにしたがい, 本来の合金組成に近づいていることを示している。この結果, 合金中の Co 相の体積分率を f とすると, 破面の組成は δ_{Co} と δ_W 曲線のスパッタリング時間 t=0 への外挿値を用いて f·δ_{Co}/(f·δ_{Co}+(1-f)·δ_W), または (1-f)·δ_W/[(f·δ_{Co}+(1-f)·δ_W)] より定まる。その結果を Table 2 に示す。いずれの合金についても破面の組成は合金組成に比し Co が多く, 低 Co% 合金ほど破面組成の偏倚が大きく, その傾向は WC 粒子径が小さいほど顕著である。さらに, 粗粒合金の破面組成は合金組成とともに変化するが, 細粒合金の破面組成は合金組成によらず WC-42~50 vol%Co でほぼ一定であ

Table 2 Phase composition of the fracture surfaces of cemented carbides.

Mean grain intercept of WC(μm)	0.5				1.2		3.3			
Phase composition of alloys(vol%Co)	10.6	16.3	23.6	30.3	20.7	25	10.6	16.3	23.6	30.3
Co-content in fracture surfaces(vol%Co)	45	42	50	46	33	48	25	32	36	40

る。また、中粒合金はこれらの中間的性質を示すと考えられる。

IV. 考 察

1. 破面形態

Photo.1 にそれぞれ粗粒合金および細粒合金の破面写真を示す。Photo.1(a)に示す粗粒合金の破面では、WC 粒子のへき開を示す river pattern や割れと Co 相の延性破断を示す dimple が主に観察される。一方、Photo.1(b)

Photo.1 Scanning electron micrographs of fracture surfaces of cemented carbides.

(a) WC-20 wt%Co ($d_{wc}=3.3\mu m$)

(b) WC-10 wt%Co ($d_{wc}=0.5\mu m$)

に示す細粒合金の破面では、やや粗粒の WC 粒子上で合金破壊時 WC 粒子が抜けた跡と思われる網目状の Co 相が観察され(丸囲いの箇所)、また WC 相に river pattern が観察されないことから、細粒合金の破面は WC-Co 界面および WC-WC 界面の剥離か、または界面にきわめて近い Co 相の脆性破壊により構成されていると考えられる。一方、細粒合金破面分析の結果、WC 粒子の分散度の高い高 Co 合金から、光学顕微鏡で WC スケルトンが観察される低 Co 合金まで破面組成がほぼ一定であることから、もし、WC-WC 界面が合金中に存在しているとしても、破面組成には影響しないと考えられる。

したがって、破面観察より、クラックは粗粒合金中では Co 相内、WC-Co 界面、および WC 粒内を、一方細粒合

金中では WC-Co 界面を伝播すると推定される。また、合金研磨面の WC 粒子中にはかなりの量の格子欠陥が存在すると考えられるが[†]、細粒合金研磨面のクラックは破面観察と同様に WC 粒子を割らず、WC 粒子間を伝播することが観察されている。したがって、WC 粒子径の大小による確率的に存在する粒子内欠陥量の増減の程度は研磨による欠陥導入量に較べて極めて小さいことから、クラック伝播経路の WC 粒子径依存性と WC 粒子内欠陥量の粒子径依存性(すなわち、WC 粒子の強度の粒子径依存性)とは関係がないと考えられる。そこで、これらの破面観察結果と破面組成測定結果をもとに、クラック伝播経路の WC 粒子径依存性の決定要因を線形破壊力学を用いて考察する^{††}。

2. クラック先端の局部降伏域サイズ

一般に不均質材料のクラックの伝播経路あるいは破面形態はクラック先端の材料の局部変形挙動で定まるが、さらに、それはクラック先端の応力拡大係数、材料を構成する物質の固有の機械的性質および構成物質間の力学的相互作用により決定され则认为られている⁽¹⁰⁾。特に、クラック伝播経路と組織との関係を明らかにするためにはクラック先端の局部降伏域サイズの定量値を求め、またクラック先端領域における WC 相や Co 相がどのような変形状態にあるかを明らかにしなければならない。そこで WC-10 wt% Co 合金についてクラック先端の局部降伏域サイズを2方法で推定し、WC 粒子径との大小関係を考察する。

(1) von Mises の降伏条件を用いて推定したクラック先端の局部降伏域サイズ

Fig.2 に示したクラック先端におけるモード I の応力状態の弾性解は、平面歪状態を仮定して式(1)で示される⁽¹¹⁾。

$$\begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_{xy} \\ \sigma_z \end{Bmatrix} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \begin{Bmatrix} 1 - \sin \theta/2 \sin 3\theta/2 \\ 1 + \sin \theta/2 \sin 3\theta/2 \\ \sin \theta/2 \cos 3\theta/2 \\ 2\nu \end{Bmatrix} \quad (1)$$

ここで ν はポアソン比である。なお、超硬合金のように不均質な材料のクラック先端の弾性応力解は均質弾性体の解である式(1)と異なると考えられるが、複合材料についての解⁽¹⁰⁾より類推した結果、両者の数値的相違は高々10%以内であったので、式(1)を用いることにした。そこで、von Mises の降伏条件を適用し、クラック先端の局部降

† WC 相の脆性破壊強度を決定する先在欠陥として、穴、不純物、粒界および格子欠陥が考えられる。そこで亜結晶粒径を X 線解析で求めた結果、焼結肌面の WC 相の亜結晶粒径は細粒および粗粒合金で差が見られなかったが、研磨面の亜結晶粒径は焼結肌面に比しかなり小さいことが分かった。したがって、研磨により亜粒界を形成する格子欠陥がかなり多量に導入されると考えられる。

†† この種の合金の引張破壊歪は小さく⁽⁹⁾、靱性値も小さいことから⁽⁹⁾、小規模降伏理論を用いた線形破壊力学をこの合金に適用することは妥当である。

Fig.2 Stress components near the crack tip.

伏域サイズ r^* を求めると、式(2)が得られた。

$$r^* = (1/4\pi) (K_{IC}/\sigma_{ys})^2 (2 - 8\nu + 8\nu^2 + 6 \sin^2 \theta/2) \cos \theta/2 \quad (2)$$

なお、開口変位測定結果を式(3)⁽¹²⁾に代入することにより、クラック先端の実効的な降伏応力 σ_{ys} を得た⁽¹³⁾。

$$\sigma_{ys} = K_{IC}^2 (1 - \nu^2) / E \phi \quad (3)$$

ここで、 ϕ は開口変位、 E は合金のヤング率、 K_{IC} は平面歪破壊靱性である。Table 3 に計算に必要な数値とその計算結果を示す。 K_{IC} の文献値にかなりのバラツキがあるため正確な値は得られないが、局部降伏域幅 $2r_y$ (すなわち r^* の y 方向の値) は WC-10 wt%Co 合金で約 $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ となり、わずかであるが WC 粒子径とともに大きくなる傾向にある。

Table 3 Size of plastic zone near the crack tip for WC-10 wt%Co alloys.

Mean grain intercept (μm)	1.2	3.3
Young's modulus (GN/m^2)	583.5 ⁽¹⁴⁾	583.5 ⁽¹⁴⁾
Poisson's ratio	0.216 ⁽¹⁴⁾	0.216 ⁽¹⁴⁾
$K_{IC} (\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$	12~14 ⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾	17 ⁽⁹⁾
COD(m)	$4.3 \sim 5.0 \times 10^{-8}$	$7.0 \sim 7.5 \times 10^{-8}$
$r_y(\text{m})^*$	$5.1 \sim 6.9 \times 10^{-7}$	$9.1 \sim 10.0 \times 10^{-7}$
$r_x(\text{m})^*$	$1.8 \sim 2.4 \times 10^{-7}$	$3.2 \sim 3.5 \times 10^{-7}$

* r_x and r_y are the sizes of plastic zone on the x and y axes, respectively. (See Fig.2)

(2) 破壊歪より推定したクラック先端の局部降伏域幅

開口変位 ϕ は合金の破壊歪 ϵ_f と次式(4)の関係がある⁽¹⁷⁾。

$$\phi = \rho \epsilon_f \quad (4)$$

ここで、 ρ はクラック先端の有効曲率半径であり、単位厚さの試料が破壊する場合には、これは破壊塑性変形領域の幅に等しい。WC-10 wt%Co 合金 ($d_{wc} = 1.5 \mu\text{m}$) の限界強度は約 3 GPa であるから[†]、土井らが圧縮試験から得た応力 - 歪曲線を用い永久歪 $\epsilon_f = 0.084\%$ を得た⁽¹⁹⁾。WC 相

は弾性破壊に近い形で破壊するため合金の破壊塑性歪はほぼ Co 相の塑性歪とみなせるから^{††}、 ϵ_f を Co 相の体積分率で除して式(4)より $\rho \approx 1 \mu\text{m}$ を得た。このようにして求めた ρ が前節の $2r_y$ より若干小さいのは降伏域内の歪を破壊歪に等しい均一歪としたためであり、もし局部降伏域内の歪分布を考慮すれば、 ρ はもっと $2r_y$ に近づくであろう。したがって前節で求めた推定値 $2r_y = 1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ はほぼ妥当な値であると考えられる。 $2r_y$ を合金組織と比較した場合、本研究で用いた粗粒合金の WC 粒子 ($d_{wc} = 3.3 \mu\text{m}$) はその局部降伏域幅 $2r_y$ より大きく、一方、細粒合金の WC 粒子 ($d_{wc} = 0.5 \mu\text{m}$) は局部降伏域内に含まれてしまうことがわかった。したがって、WC 粒子径とクラック先端の局部降伏域幅との大小関係 2 通りについてクラック伝播経路を考察すればクラック伝播経路の組織依存性をある程度明らかにすることができると考える。

3. クラックの伝播経路

(1) WC 粒子径がクラック先端の局部降伏域幅より小さい場合(細粒合金)

この場合、クラック先端の変形状態は Fig.3 のようになると考えられ、塑性域内のクラック伝播経路は Co 相内、WC 粒内、および WC-Co 界面の 3 通りがある。したがって、それぞれについて単位面積当りの破壊仕事を比較すれば、その最少仕事の経路、すなわちクラック伝播の優先経路を決定することができるはずである。

Fig.3 Schematic representation of the configurations of the WC, Co and local plastic zone near the crack tip for fine grain cemented carbides.

(i) クラックが Co 相を通過する場合

WC-Co 合金の破壊靱性は合金の Co 量増加とともに急激に増大するため⁽¹⁵⁾、Co 相中のクラック伝播抵抗は他 2 種の経路に比し、圧倒的に大きいことが予想される。そこでこれらを次の方法で概算してみた。

一般に、破壊の平面歪靱性 G_{IC} は次式(5)で与えられる⁽¹⁷⁾。

$$G_{IC} = 2\sigma_Y \phi \quad (5)$$

ここで、 σ_Y はクラックが進展するとき、その先端に負荷される最大応力、 ϕ は開口変位である。 ϕ は式(4)で与え

† 破壊生成の起点となった欠陥が臨界のグリフィスクラックより小さくなった場合、合金の強度はその欠陥サイズによらない合金固有の破壊強度になると考えられる。これを限界強度とした⁽¹⁸⁾。

†† WC-Co 合金の曲げ断面の X 線回折曲線の解析から、合金破壊時に Co 相はかなり塑性変形するのに対して、WC 相の塑性歪は僅かで合金の塑性変形への寄与は無視できる。

られるが、Co 相が塑性変形により垂直破断する場合、 ρ は結晶粒径程度の大きさである。ところで、WC-Co 合金の Co 相は室温でも高温相 (*fcc*) が維持されており、また WC 粒子により変形拘束を受けるため、純 Co (*hcp*) の機械試験値を用いることはできない。そこで、さしあたり他 2 種のクラック伝播経路との比較が必要であるから、Co 相の靱性値として WC-90 wt%Co 合金についての機械試験結果を用いることにした⁽²⁰⁾。すなわち、この合金の応力-歪曲線の下面積より $\sigma_Y \cdot \epsilon_f = 30.38 \text{ MJ/m}^2$ を得、 $\rho \approx 10^{-5} \text{ m}$ を用いて、 $G_{IC} = 608 \text{ J/m}^2$ を得た。しかし、この値は軟鋼材の G_{IC} ($10^3 \sim 10^4 \text{ J/m}^2$) に比しかなり小さく、過小評価した値といえよう。

(ii) クラックが WC 粒子を貫通するのに必要なエネルギー

WC の結晶構造 (単純六方) から推測すると、へき開面は (100) 面である⁽²¹⁾。なお、WC 粒子は脆性破壊するため、破壊仕事はへき開面の表面自由エネルギー γ のほぼ 2 倍程度になろう。しかし、現在 WC の (100) 面の表面自由エネルギーは得られていないので、(100) 面の X 線弾性定数より推算した⁽²²⁾。すなわち、Buckingham potential function から導出される表面自由エネルギー式 (6) を用いた⁽²³⁾。

$$\gamma = Y r_0 (b-6) / 12b(b-7) \quad (6)$$

ここで $b = (X^2 + 14X + 56)^{1/2} - X$

$$X = \alpha Y r_0^3 / k$$

$$Y = E / (1 - 2\nu^2 / (1 - \nu^2))$$

ただし、 E はある格子面のヤング率、 ν はポアソン比、 α は熱膨張係数、 r_0 は面間距離、 k はボルツマン定数である。Table 4 に掲げたこれらの数値を用いて概算した結果、 $G_{IC} = 2\gamma(100) = 19.3 \text{ J/m}^2$ となった。この γ の値は他の硬質金属 W, Cr, Mo⁽²⁴⁾ やダイヤモンド⁽²⁵⁾ の表面自由エネルギーに較べて若干大きいと思われるが、これらの物質の表面自由エネルギーの実測値と式 (6) からの計算値との比較から類推すると、WC の γ の概算値は、もし実測値があるなら、その 1.5 倍以内であろう。なお、WC の γ につ

Table 4 Some properties of WC and Co.

Young's modulus (GN/m ²)	712.3 ⁽²²⁾	218.0 ⁽³⁴⁾
Poisson's ratio	0.18 ⁽²²⁾	0.32 ⁽³⁴⁾
Coefficient of thermal expansion (K ⁻¹)**	5.2×10^{-6} <100> ⁽³³⁾	14.2×10^{-6} ⁽³⁴⁾
Interplanar distance (m)*	2.51×10^{-10}	2.05×10^{-10}

* Data are obtained by present study.

** As Co phase in cemented carbide is present in the *fcc* modification, the value of Young's modulus is extrapolated from the data on high temperature and the coefficient of thermal expansion extrapolated from data on high temperature coincide with room temperature data.

いて (001) (110) 面などの表面自由エネルギーをも概算した結果、 $\gamma(100)$ が最小であった。

(iii) クラックが WC-Co 界面を伝播するのに必要なエネルギー

WC-Co 界面の接着が十分であり、合金の破壊強度程度の応力まで界面の剥離が起らない場合、界面近傍にある Co 相の塑性変形は WC 粒子に拘束されるため⁽²⁶⁾、界面あるいは界面近傍の Co は弾性破壊に近い形で破壊するであろう。したがって、界面の破壊エネルギーは Co 相の表面自由エネルギーの 2 倍となる。また、一般に分散強化材料内の母相と分散粒子との界面の破壊エネルギーは接着仕事 W に等しい^{(27)~(29)}。

$$W = \gamma_m (1 + \cos \beta) \quad (7)$$

ここで、 γ_m は母相の表面自由エネルギー、 β は 2 相間の接触角である。WC-Co 合金の場合、 $\beta = 0^\circ$ であることから⁽³⁰⁾、 $W = 2\gamma_m$ となり、やはり界面の破壊エネルギーは Co 相の表面エネルギーの 2 倍となる。 α -Co の表面エネルギーの実測値は $1.97^{(31)} \sim 2.595^{(32)} \text{ J/m}^2$ である。また、前節と同様に Co の弾性率より推算した結果 $\gamma_{Co}(100) = 2.75 \text{ J/m}^2$ が得られた。したがって、表面自由エネルギーの温度依存性の小さいことも考慮すれば⁽²³⁾、 $G_{IC}(\text{WC-Co 界面}) = 2\gamma_{Co}(100) = 5.5 \text{ J/m}^2$ 程度と考えてよいであろう。

以上 3 種の経路について評価したクラック伝播に要するエネルギーを比較すると、 $G(\text{Co}) \gg G(\text{WC}) > G(\text{WC-Co 界面})$ となり、WC 粒子径がクラック先端の局所降伏域幅より小さい場合には、クラックは主に WC-Co 界面から発生あるいは伝播するものと考えられる。

(2) WC 粒子径がクラック先端の局所降伏域幅より大きい場合 (粗粒合金)

この場合、WC 粒子、Co 相および WC-Co 界面にかかる応力はクラック先端前方でのそれらの分布状態により変化するため、クラックは破壊仕事の一番小さい経路を伝播するとは限らず、それら 3 種の経路の相対配置と破壊強度に依存すると考えられる。すなわち、クラック先端と WC 粒子、Co 相および WC-Co 界面との幾何学的配置についていくつかの場合が考えられ、Fig. 4 にその典型例を示したが、それらは結局 2 つの問題に帰着する。まず、第 1 はクラック先端が WC 相に突き当たるか (Fig. 4(a), (b), (c))、または Co 相に突き当たるか ((d), (e), (f)) であり、第 2 はクラックとその前方にある WC 粒子との相対配置、つまりクラックと WC-Co 界面との傾き具合 (Fig. 4(a) から (c)、および (d) から (f) への変化) である。まず第 1 の項について考察する。一般に、不均質体の各相の破壊はそれぞれの相の変位が相固有の限界変位に達したときに起ると考えられている⁽¹⁷⁾。弾性破壊する WC の場合、限界変位はへき開面間距離に等しく、Table 4 より $2.51 \times 10^{-10} \text{ m}$ である。一方、Co の限界変位は少なくとも WC-Co 合金の開口変位より大きいと考えられるから、 $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{ m}$ である。した

がって、粗粒合金中をクラックが伝播する過程は、まずクラック前方の WC 粒または界面が割れた後、Co 相が延性破断すると考えるのが妥当であり、Fig.4(a)~(c) のように WC 粒子より Co 相が先に割れる場合は考えられない。このことから、第2の問題は Fig.5 に示すクラックと WC 粒子および Co 相との相対配置について、 x 軸と界面とのなす角度 θ とクラック伝播経路との関係を調べることに単純化された。Co 相が優先的に破壊しないから、Griffith の式に Table 4 および前節に掲げた定数値を代入して σ_{WC} , σ_{WC-Co} を求めてみると、 $\sigma_{WC-Co}=1.237 \times 10^{-5}/\sqrt{a}$ N/m², $\sigma_{WC}=2.127 \times 10^{-5}/\sqrt{a}$ N/m² が得られた[†]。クラック径 a はどちらの場合にも等しいとしているから、これらの強度比 $S=\sigma_{WC-Co}/\sigma_{WC}=0.654$ を得た。つぎに WC 粒子内に働くへき開応力 σ_{yy} と、 θ に依存する WC-Co 界面に働くへき開応力 $\sigma_{\theta\theta}$ との比を求める。一般に、Co 相が

Fig.4 Schematic representation of typical configurations of WC and Co phases near the crack tip for the coarse grain cemented carbides.

(a), (b) and (c) show the cracks being arrested by WC phases.

(e), (f) and (g) show the cracks being arrested by Co phases.

(a) and (e) show that production of crack meets in the right angle with the WC-Co interface.

(b) and (f) show that production of crack intersects obliquely to the WC-Co interface.

(c) and (g) show that production of crack runs parallel with the WC-Co interface.

Fig.5 Stress components near the crack tip for typical phase-crack configuration of coarse grain cemented carbides.

[†] Griffith の式; $\sigma=(2E\gamma/\pi a(1-\nu^2))^{1/2}$. また WC-Co 界面の弾性率およびポアソン比は WC 相の値を用いた。

薄く局部降伏域が WC 粒子径より小さい場合には、降伏域を降伏応力に等しい応力下にあるクラックと見做しうるので⁽³⁵⁾、WC 粒子内の弾性応力状態に式(1)を適用して、WC 粒子内の最大へき開応力 $\sigma_{yy}(\max)$ と界面へき開応力 $\sigma_{\theta\theta}$ の比 $\sigma_{\theta\theta}/\sigma_{yy}(\max)$ が 0.654 となるような θ を定めると $\theta=0.646$ rad が得られた。すなわち、クラックの伝播経路はクラックと界面との傾角 θ に依存し、 $\theta>0.646$ rad の場合 WC 粒子を貫通し、 $\theta<0.646$ rad の場合、WC-Co 界面を伝播することが予想される。

(3) 考察の総括

まず、伝播経路と破面組成との関係を Fig.6 に示す。この関係をもとにこれまで考察したクラック伝播経路と IMA 測定結果を総括してみると、細粒合金 ($d_{WC}=0.5\mu m$) の場合、クラック先端の局部降伏域が WC 粒を包み込み、クラックが破壊仕事の一番小さい WC-Co 界面を選択的に伝播するため、破面の組成は合金組成によらずほぼ一定となることが予想され、IMA 測定結果と一致する。一方、粗粒合金 ($d_{WC}=3.3\mu m$) の場合、クラック先端の局部降伏域幅が WC 粒子径より小さくなり、破壊は WC 粒子または界面の破壊(ただしそれらの出現率はクラックと WC-Co 界面との傾角による)、と Co 相の延性破断により起るので、次のようにして破面組成を推算してみた。すなわち、クラックと界面との傾角 θ が $0\sim\pi/2$ rad まで均一に出現すると仮定すると、界面破壊の確率は $37/90$ 、WC 相のへき開の確率は $53/90$ となる。したがって、破面の Co 量は延性破断した Co の量(合金の Co vol% に等しい)の 2 倍と WC-Co 界面破壊により生じた Co 破面の量(WC-Co 界面破壊の確率と合金の WC vol% との積)の和であり、WC 相量は WC 相のへき開面の量(WC 相へき開の確率と合金の WC vol% との積)の 2 倍と WC-Co 界面破壊で生じた WC 相の量(WC-Co 界面破壊により生じた Co 破面の量に等しい)との和である。Table 5 はこの推算の結果である

Crack Path		(a)	(b)	(c)
Phase composition of fracture surface		(a)	(b)	(c)
		100 vol% WC	WC - 50 vol% Co	100 vol% Co

Fig.6 Relationships between crack path and phase composition of the fracture surface.

Table 5 Phase composition of the fracture surface estimated from crack path.(coarse grain)

Phase composition of alloys(vol%)	10.6	16.3	23.6	30.3
Phase composition of fracture surface(vol%)	29	34	39	45

が、それらは IMA 測定結果と比較的よく一致した。

さらにこれらの考えを高温破壊に拡張した場合、粗粒合金の高温破壊面で観察される WC-Co 界面破壊は⁽³⁶⁾、試験温度の上昇により合金の延性が増大し、その結果、局部降伏域幅が増加して WC 粒子径と局部降伏域幅との大小関係が室温の場合とは逆となり、クラック先端の変形状態が室温における細粒合金の場合と同様になるためと考えられる。

V. 結 言

IMA を用い各種の Co 組成、WC 粒子径をもつ WC-Co 合金の破面の組成分析を行なった結果、すべての合金の破面組成は合金組成に比し Co 量が多く、WC 粒子径 0.5 μm の細粒合金の破面組成は合金組成によらず一定となり、WC-45~50 vol%Co であった。一方、WC 粒子径 1.2 μm の中粒合金、および WC 粒子径 3.3 μm の粗粒合金の破面組成は合金組成とともに変化し、高 Co 合金ほど破面組成も高 Co となった。また、停留クラック先端の開口変位測定結果より、クラック先端の局部降伏域幅が 1.5~2 μm であることがわかった。

これらの結果を総合して、超硬合金の破壊形態には次の 2 種があり、それらの組織依存性はクラック先端の局部降伏域幅と WC 粒子径との大小関係によることがわかった。

(1) 粗粒合金のクラック先端の局部降伏域幅は WC 粒子径より小さく、この種の合金の破壊過程は Co 相の延性破壊と、WC 粒子のへき開($\theta > 0.646$ rad)あるいは界面破壊($\theta < 0.646$ rad)よりなると考えられる。

(2) 細粒合金のクラック先端の局部降伏域幅は WC 粒子径より大きく、WC 粒子が塑性域内に包み込まれ、クラックは主に WC-Co 界面を伝播する。

おわりに、実験を遂行するにあたり多大の尽力をいただいた東北大学選鉱製錬研究所技官 佐藤史生氏に心から感謝いたします。

文 献

- (1) 鈴木 寿：日本金属学会会報，**11**(1972)，125.
- (2) 大槻悦夫，増田良道：ibid.，**14**(1975)，699.
- (3) J.Gurand：Trans.Met.Soc. AIME，**227**(1963)，1146.
- (4) G.S.Kreimer：Strength of Hard Alloys(English Transl.)，Consultant Bureau，N.Y.，(1968)，72.
- (5) J.Gurand：Proceedings of the 1st International Cemented Carbide Confer.，Chicago，1971，Soc. of Manufacturing Eng.，Dearbon，Mich.，(1971)，Vol.2，Paper EM71-902.
- (6) A.Hara，T.Nishikawa and S.Yazu：Planseeberichte für P/M，**18**(1970)，28.
- (7) A.Mason and P.Kenny：Metallurgia，**178**(1970)，205.
- (8) 佐藤史生，谷田勝俊：東北大学選研彙報，**29**(1973)，112.
- (9) N.Ingelstrom and H.Nordberg：Engineering Fracture Mechanics，**6**(1974)，597.
- (10) F.Erdogan：Engineering Fracture Mechanics，**4**(1972)，811.
- (11) 岡村弘之：線形破壊力学入門，培風館，(1976)，22.
- (12) 岡村弘之：ibid.，(1976)，84.
- (13) L.P.Harrop：Eng.Fracture Mech.，**10**(1978)，807.
- (14) H.Doi，Y.Fujiwara，K.Miyake and Y.Oosawa：Met. Trans.，**18**(1969)，1417.
- (15) J.L.Chermant，A.Peschavres and A.Lost：Fracture Mechanics of Ceramics，Vol.1，ed. by R.C.Bradt et al.，Plenum Press，N.Y.，(1974)，347.
- (16) J.R.Pickens and J.Gurand：Mat. Sci. and Eng.，**33**(1978)，135.
- (17) A.S.Tetelman and A.J.McEvily，Jr.：Fracture of Structural Materials，John Wiley & Sons，N.Y.，(1967)，71.
- (18) E.A.Almond and B.Roebeck：Metal Science，**11**(1977)，458.
- (19) H.Doi，Y.Fujiwara and K.Miyake：Trans. Met. Soc. AIME，**245**(1969)，457.
- (20) C.Nishimatsu and J.Gurand：Trans. ASM，**52**(1960)，469.
- (21) N.J.Petch：Progress in Metal Physics，ed. by B.Chalmers and R.King，Vol.5，Pergamon Press，London，(1954)，7.
- (22) von J.Willbrand：Arch. Eisenhüttenwesen，**43**(1972)，503.
- (23) R.G.Linford and L.A.Mithell：Surface Science，**27**(1971)，142.
- (24) O.Vingsbo：Mat. Sci. and Eng.，**8**(1971)，32.
- (25) A.Kelly：Strong Solids，Clarendon Press，Oxford，(1966)，5.
- (26) T.W.Butler：Eng.Fracture Mech.，**4**(1972)，487.
- (27) B.O.Sundström：ibid.，**6**(1974)，483.
- (28) H.F.Fischmeister，E.Navara and K.E.Easterling：Metal Science J.，**6**(1972)，211.
- (29) K.E.Easterling，H.F.Fischmeister and E.Navara：Powder Met.，**16**(1973)，128.
- (30) L.Ramqvist：International J.Powder Met.，**1**(1965)，2.
- (31) L.F.Bryant，R.Speiser and J.P.Hirth：Trans. Met.Soc. AIME，**242**(1968)，1145.
- (32) T.A.Roth：Mat. Sci. and Eng.，**18**(1975)，183.
- (33) R.Kieffer and P.Schwartzkopf：Refractory Hard Metals，Macmillan，N.Y.，(1953)，160.
- (34) Cobalt Monograph，ed. by Centre d'Information du Cobalt，Brussels，(1960)，86.
- (35) J.R.Rice：Fracture，II ed. by H.Liebowitz，Academic Press，N.Y.，(1968)，191.
- (36) 鈴木 寿 林 宏爾，谷口泰朗：日本金属学会誌，**40**(1976)，732.