WC-Co 系焼結合金の破面組織の電子顕微鏡観察

深 津 保*・笹 原 経 夫*

Tamotsu Fukatsu and Tsuneo Sasahara: Electron Microscope Observation on Fractures of Sintered WC-Co Alloy. It is stated that the technique termed Electron Microfractography may become an important tool in an analysis on metal fracture. In the present work an application of this technique was examined to reveal the details of failure phenomena of sintered WC-Co alloy. Characteristics of failures were classified in three types from the feature of fracture surfaces. They are type A of cleavage steps fractured in WC grain, type BC of flat or lined face fractured in WC-WC grain boundaries or WC-Co interfaces and type D of tear drops fractured in cobalt layer. On the basis of this classification, a model diagram of the fractures associated with WC grain size and cobalt content was drawn. 1) Type A appeared in the region where WC grain size is larger than about 5μ and Co contents are less than about 15%, 2) Type BC appeared in the region where WC grain size is smaller than about 2μ and Co contents are less than about 7%, 3) Type D appeared in the region where WC grain size is smaller than about 4μ and Co contents are more than about 20% and 4) Mixed types of fractures appeared in the intermediate regions between above three regions. This diagram was very useful for the Electron Microfractography of sintered WC-Co alloys. (Received Dec., 20, 1963)

I 緒 言

超硬合金工具の損傷面にみられる欠損あるいは超硬合金の研削や研磨時に生ずる欠損には微視的な破壊が原因と考えられる場合が多い。

このような超硬合金の破壊について Parikh¹⁾ は各種超硬合金のクラックの伝播経路を光学顕微鏡で観察し炭化物和結合金属との濡れを論じており、また Gurland ら²⁾ は Parikh と同様にクラックの伝播経路を光学顕微鏡で観察し抗折力との関係を報告している。これらの研究は超硬合金の組織と破壊機構についてかなり興味ある結果を得ている。しかし超硬合金の性質に最も影響する Co 量あるいは WC 結晶粒度との関係については不明点が多い。また実際に Co 量が少い場合とか WC 結晶粒度が細かい場合にはクラックの伝播経路が不明確になったり、また工具の使用後の損傷面から欠損の原因を調べようとする場合にはこの方法は不適當である。

そこで WC-Co 系焼結合金の破面組織を電子顕微鏡で観察する方法^{3), 4), 5)} について検討し、破面組織をその形態から分類するとともにこの分類と Co 量および WC 結晶粒度との関係を調べて WC-Co 系焼結合金の組成と破壊形式とのモデル図を描くことを試みた。

II 実験方法

1 試 料

観察に用いた試片は市販の WC-Co 系焼結合金材種から選んだ。また特殊な組成のものは別に製作した。

2 観察方法

各試料の WC 結晶粒度の測定は村上氏液によって腐蝕した組織を光学顕微鏡あるいは電子顕微鏡で観察しその組織写真から平均結晶粒径を求めた。

破面の観察は各試片の抗折破面からレプリカをとり電子顕微鏡で観察した。レプリカはアセチルセルロース・カーボン二段レプリカ法(クロムシャドーイング)を用いた。

破面組織の分類をするために焼結体のクラックの経路を観察し、これとこのクラックから破断した破面の組織とを比較した。また破面組織にあらわれる WC 粒と Co 層とを明確に区別するために補助手段として 6% HNO₃ で破面を腐蝕し Co 層だけを溶解除去して腐蝕前の破面組織と比較する方法も併用した。

III 観 察 結 果

1 破面組織の分類

WC-Co 系焼結合金が破壊される時のクラックの経

* 東芝タンガロイ K.K. 技術部 川崎市塚越 1 の 7

Photo. 1 (a): Optical microphotograph of cracks in sintered WC-10% Co alloy. (A: Transgranular, B: Intergranular, C: WC-Co interface and D: Binder respectively) (b): Electron microphotograph of the fracture surface ruptured along the cracks in photo. (a).

路は (A) WC 結晶粒内 (B) WC-WC 結晶粒界 (C) WC-Co 境界 (D) Co 層内の 4 通りが考えられる⁹⁾。Photo. 1 (a) は WC-10% Co 焼結合金の組織とクラックの経路を示した写真であるが一応 (A) から (D) までの各々の場合が認められる。このクラックから破断した破面の組織は Photo. 1 (b) に示すようなものであってクラック経路の 4 種の型は Photo. 1 (a) ほど明確に識別できない。そこでまず破面組織の解釈について検討した。

Photo. 1 (b) において cleavage step のあらわれた結晶粒は従来の研究^{6),7)}からも WC 粒内破断と識別できるがつぎのような測定からも裏づけられる。すなわち Photo. 1 (a) のクラックの全長に対する WC 粒内破断の長さの総和の比率と Photo. 1 (b) の破面の全面積に対する cleavage step のある結晶粒の面積の総和の比率はそれぞれ約 60% および 50% となり両者はかなりよ

く一致する。したがって破面組織にみられる cleavage step は WC 粒内破断の結果できたものと解釈した。これを A 型破壊と呼ぶことにする。

Photo. 1 に示した WC-10% Co 焼結合金よりもさらに Co 量の多い合金ではこれらの写真と違った破面組織を示す。例えば WC-25% Co 焼結合金の破面組織は Photo. 2 (a) に示すように cleavage step は全く認められず、また WC 粒も明瞭でない。そのかわりに tear drop 状組織が多くあらわれている。この破面を 6% HNO₃ 中に約 30 分間浸漬した場合その破面組織は Photo. 2 (b) に示すように tear drop 状組織は消えて平滑な面の WC 粒が浮き彫りにされた。あとに述べるようにこの腐蝕処理によって Co 層だけが溶解されて、WC 粒は影響を受けないから Photo. 2 (a) にみられる tear drop 状組織は Co 層の破面組織と識別した。これを D 型破壊と呼ぶことにする。

Photo. 2 (a): Tear drops of fracture surface in sintered WC-25% Co alloy. (b): Microstructure of the fracture surface after etching in 6% HNO₃ for 30 min. at room temperature.

Two photographs show that the tear drops are of binder cobalt and they were produced by plastic flow occurred before rupture.

Photo. 3 (a): Electron microphotograph of cracks in sintered WC-1%Co alloy. The cracks run along grain boundaries. (b): Electron microphotograph of the fracture surface ruptured along the cracks in photo. (a). Fracture surface is made of flat cleavages of WC grains. These features are characteristics of brittle fracture in WC-Co alloy of small grain and small Co content.

一般的にいて Co 量が少なくかつ WC 粒が小さい合金の破面には Photo. 1 (b) あるいは Photo. 2 (a) に示すような A 型あるいは D 型の破面組織は非常に少なくなり, Photo. 3 (b) に示すような破面組織があらわれる. この写真の合金はホットプレス焼結した WC-1% Co 組成のものである. この破面に対応するクラックは Photo. 3 (a) に示すようにほとんど全て 粒界を通過している. したがってこれらの破面組織の中で平滑な面の部分は WC-WC 粒界 (B) あるいは WC-Co 境界 (C) からの破断面とみることができ. しかしこれらの写真だけでは (B) と (C) とを区別することはできない. そこで破面の同一カ所の腐蝕前後を比較する方法⁹⁾ について検討した. Photo. 4 は WC-5% Co 焼結合金の破面

(a) およびこれを 6% HNO_3 中に 30 分間浸漬した後の同一部分の破面 (b) の写真である. Photo. 4 (a) の p および q の部分と腐蝕後の写真 Photo. 4 (b) の同一部分に注目すると p の部分は変化していないが q の部分では大きな WC 粒の表面があらわれている. p の部分はこの腐蝕処理によって影響を受けない WC 粒の表面がはじめからあらわれていたが q では表面に Co 層が薄くついていたことを示している. したがって q の部分は C 型破壊であることが識別できる. しかし p の部分は必ずしも B 型破壊とは断定できない. そこで BC 型として一つの型に分類した.

結局, A 型および D 型の破面はその特徴が明瞭であるが B 型および C 型の破面組織はよく似ているため識別は

Photo. 4 (a): Electron microphotograph of fracture surface in sintered WC-5% Co alloy. (b): After etching in 6% HNO_3 for 30 min. at room temperature, at the same portion in photo. (a).

The portion p does not show any difference between before and after etching, while q became flat after etching. This fact tells that the portion q is covered by thin film of Co.

Photo. 5 (a): Fracture surface of transverse rupture test piece of sintered WC-5%Co alloy in low magnifications. Test piece is ruptured by tension stress (bottom) and compression stress (upper). (b):, (c): Electron microphotographs of tension- and compression-side respectively.

There is clear difference of structure between tension- and compression-side by naked eye, but no difference in high magnification.

困難である。しかし腐蝕前後の破面組織を比較することによってC型は明瞭に識別できる。A型はCo量が少なくかつWC粒が大きい合金に多くあらわれやすい脆性破壊であり、D型はこれとは逆にCo量が多くかつWC粒が小さい場合にあらわれやすい延性破壊である。またBC型はCo量が比較的少なくかつWC粒が小さい合金にあらわれる型である。

2 破面の外観と破面組織の比較

この実験では抗折力試験片の破面を観察した。抗折力試験片の破面の外観は Photo. 5 (a) に示したようにあった部分と滑らかな部分とがある。また Fig. 1 には抗折力試験片が破断する寸前の状況を模式的に示した。すなわち中立面より上の圧縮応力側では平滑な破面となり、下の引張応力側ではあれた破面となる。そこでこの両方の部分のレプリカをとって破面組織を比較した。Photo. 5 (b) および (c) にその組織写真を示す。これは WC-5%Co 焼結合金の例であるが他に組成あるいは WC 粒度の異なった種々の合金について同様な観察をした結果についても圧縮応力側と引張応力側との破面組

織には相異が認められなかった。それゆえこの実験では破面の外観による区別はしなかった。

3 破面組織とバインダー Co 量との関係

WC-Co 系焼結合金の機械的強度たとえば抗折力とか硬度はおもにバインダー Co 量と WC 粒度によって変わることは従来の数多くの研究から明らかである。これらの両因子はそれぞれ独立に影響するものではない。し

Fig. 1 Schematic diagram of transverse rupture test.

Photo. 6 Fracture surfaces of sintered WC-Co alloys with various contents of cobalt.

(a): 5% (b): 10% (c): 15% (d): 25%

たがって破面組織におよぼす影響を Co 量と WC 粒度とにわけて議論するのは厳密には妥当ではないが便宜上別々に述べる。

市販の焼結超硬合金に含まれる Co 量は約 3～30% であるからこの範囲で Co 量が異なった 4 種の WC-Co 系焼結合金の破面組織を観察した。Photo. 6 にそれらの組織写真を示す。Photo. 6 に示した合金の WC 粒子の平均粒径はいずれも約 1μ である。WC-5%Co の組成の焼結合金では Photo. 6 (a) のごとく BC 型の破面組織が大部分を占めている。Co 量が 10% に増えると Photo. 6 (b) のごとく BC 型のほかに D 型の破面組織があらわれて BC 型と D 型の混合型となる。WC-15%Co 焼結合金も Photo. 6 (c) に示すごとく混合型である。さらに Co 量が増え WC-25%Co 焼結合金では Photo. 6 (d) のごとく D 型の破面組織が大部分を占める。

以上のような観察を Co 量が異なった各種組成の WC-Co 系焼結合金についておこなった結果、Co 量と破面組織について概略つぎのような関係が得られた。

Co 量	破面組織
7%以下	BC 型
7～20%	BC-D 混合型 (Co 量が増すにつれて D 型へ移る)
20%以上	D 型

実験に用いた合金の WC 粒度は平均約 1μ であるからこのような関係は WC 粒子が平均約 1μ の場合になりたつと考えなければならない。そこでつぎに WC 粒度との関係を調べた。

4 破面組織と WC 粒度との関係

破面組織と Co 量との関係について観察した結果 WC 結晶粒度が約 1μ のところで Co 量が 15% 以上になると D 型の破面組織が多くなり WC 粒度の影響はあらわれにくくなることがわかったので WC 粒度との関係を調べるにあたっては Co 量を 5% および 10% の二種類にした。

はじめに WC-5%Co 焼結合金の場合について述べる。Photo. 7 は WC 結晶粒の平均粒度が 0.8, 1.6, 3.0, および 5.5μ の合金の破面組織である。Photo. 7 (a) は平均粒度約 0.8μ であるが典型的な BC 型である。Photo. 7 (b) および (c) と WC 粒度が大きくなるにしたがってところどころに A 型および D 型の破面組織があらわれるようになる。WC 粒度がさらに大きく 5.5μ になると Photo. 7 (d) に示したように典型的な A 型の破面組織があらわれる。結局 Co 量が比較的小さい合金においては WC の平均粒度が約 2μ 以下では破壊は WC-WC 粒界もしくは WC-Co 境界を通して起こるが約 3μ

×3,300

Photo. 7 Fracture surfaces of sintered WC-5%Co alloys of various size of tungsten carbide grains.

(a): 0.8 (b): 1.6 (c): 3.0 (d): 5.5

前後の領域ではCo層の破壊する部分とWC粒子が破壊する部分とが多くなる。さらにWC粒度が約 5μ 以上の大きになると破壊はほとんどWC粒内を通ると説明することができる。

つぎにWC-10%Co組成の焼結合金について破面組織の代表例をPhoto. 8に示す。これらのWC平均粒度は約1, 3, 4および 5.3μ である。WC平均粒度が約 1μ ではPhoto. 8(a)に示すように破面組織はBC型およびD型の混合型であるがWC粒度が約 3μ になるとPhoto. 8(b)に示すようにD型の破面組織が多くなる。さらにWC粒度が大きくなり約 4μ ではPhoto. 8(c)に示すようにA型の破面組織があらわれ、約 5.3μ 以上になるとPhoto. 8(d)に示すようにA型の破面組織が大部分となる。

以上の結果を前述のCo量との関係も含めて考え、WC-Co系焼結合金の破面組織とCo量およびWC粒度との関係を示すモデル図を描いてみるとFig. 2のごとくなる。Fig. 2はAの領域ではA型破壊、BCの領域ではBC型破壊およびDの領域ではD型破壊が主として起こりさらにA, BCおよびD各領域には含まれた中間領域ではそれぞれA, BCおよびD型の混合型の破壊が起こることを示している。例えばWC-15%Co, WC平

均粒度約 1μ の合金はBC型とD型の混合型の破壊が起こる。A, BC, D各領域の境界線はそれほど厳密性のあるものではないが任意組成のWC-Co系焼結合金の破面組織を観察した場合その特徴を大きく分類するのに役立つものである。

Fig. 2 A model diagram representing the existing domains for various types of fractures by two factors of Co content and WC grain size.

Photo. 8 Fracture surfaces of sintered WC-10%Co alloys of various size of tungsten carbide grains.

(a): 1.0 (b): 3.3 (c): 4.0 (d): 5.3

IV 考 察

1 破壊様式について

クラックの経路についての研究ははじめに述べたごとく Parikh および Gurland らの報告がある。Parikh の観察によればクラックの伝播経路は (A) WC 粒内 (B) WC-WC 粒界 (C) WC-Co 境界および (D) Co 層内の 4 種類があってこのうちで (C) WC-Co 境界を最も通りやすい。また Gurland らは Parikh と同様な観察をおこなった結果からクラックは WC 粒内の通過が圧倒的に多く WC-WC 粒界がこれにつき WC-Co 境界や Co 層内にはほとんどみられないことを報告している。この二つの結果は一見矛盾しているようであるが観察した焼結合金の WC 粒度を考慮すると Parikh は Fig. 2 の BC の領域すなわち BC 型破壊の部分、また Gurland らは A の領域すなわち A 型破壊の部分について調べたものである。Parikh 自身も炭化物の粒度が $2\sim 4\mu$ を境にして小粒子側では炭化物-金属境界面の破壊が起こるが大粒子側では炭化物粒破壊が起こると述べている。したがって Fig. 2 に描いた破面組織と Co 量および WC 粒度との関係のモデル図は従来の研究結果も矛盾なく説明できる。

2 破面組織と抗折力について

WC-Co 系焼結合金の Co 量および WC 粒度と抗折力との関係については Gurland らの詳しい研究が報告されている。Gurland らの結果によれば Co 量 6~25%, WC 平均粒度 $1.2\sim 5.5\mu$ の範囲では抗折力は WC 粒子

Fig. 3 Correspondence of the domain for type of fracture with mean thickness of cobalt layer calculated from two factors of WC grain size and cobalt content.

間の平均距離（ミーンフリーパス）が $0.3 \sim 0.6 \mu$ で最大になるという結果が得られている。WC 粒子間の平均距離いかにせよ Co 層の平均厚さは Co 量および WC 粒度によって決まるから Fig. 2 に描いた破面組織のモデル図についても抗折力値との関係が推定できる。Fig. 3 は Co 層の平均厚さを計算して Fig. 2 と合わせたものである。Gurland らの結果にもとづいて、Fig. 3 から破面組織と抗折力との関係を推察すると抗折力が最大となる WC 粒度と Co 量との組み合わせは破面組織が A-BC-D 混合型の領域にあることになる。この点については今後さらに詳しく実験から検討することが重要と思われる。

V 結 論

WC 粒度および Co 量を変えた WC-Co 系統結合金の破面をレプリカ法を用いて電子顕微鏡観察をおこない破面組織をつぎの 3 種に分類した。

A 型：Cleavage step を有する結晶粒（WC 粒子破壊）
BC 型：滑らかな面を有する結晶粒（WC-WC 粒界または WC-Co 境界の破壊）
D 型：tear drop を有する破面組織（Co 層破壊）
この分類にもとづいて WC-Co 系統結合金の破面組織と Co 量および WC 粒度との関係を調べたところつぎのような結果が得られた。

- 1 WC 粒度 2μ 以下，Co 量 7% 以下の領域では BC 型
- 2 WC 粒度 5μ 以上，Co 量 15% 以下の領域では A 型

- 3 WC 粒度 4μ 以下，Co 量 20% 以上の領域では D 型
- 4 1, 2, および 3 の中間の領域ではそれぞれの混合型の破面組織を示す。

このモデル図は WC-Co 系統結合金の破壊の観察に有効である。

終りに本研究を御支援下さった笠原技術部長に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) N. M. Parikh: J. Am. Ceram. Soc., 40 (1957), 335/339
- 2) J. Gurland and P. Bardzil: J. Met., 7 (1955), 311/315
J. Gurland and J. T. Norton: Plansee Proceedings II (1955), 99/110
- 3) H. Pfisterer and H. Kasperek: Z. Metallkunde, 46 (1955), 574/578
- 4) A. Phillips and G. V. Bennett: Metal Progress, 79 (1961), 97/102
- 5) A. Phillips and G. V. Bennett: Metal Treatment and Drop Forging, July, (1961), 274/278
- 6) J. R. Low, Jr.: Fracture (Proceedings of International Conference on the Atomic Mechanisms of Fracture), Technology Press of M.I.T., Cambridge (1959), 68
- 7) R. W. Guard and A. M. Turkalo: Mechanical Properties of Intermetallic Compounds (A Symposium Held during the 115th meeting of the Electrochemical Society), J. Wiley and Sons, Inc., 141
- 8) J. Hinnüber and W. Kinna: Stahl und Eisen, 82 (1962), 31/46

会 告

昭和39年度春期（東京）大会講演募集

開 催 日	昭和39年 5月26日（火）総会，授賞者記念講演，晩餐会 27日（水）講演大会 28日（木）講演大会，見学会
場 所	早稲田大学（東京都）
講 演 時 間	講 演 1題につき25分以内 討 論 5分
講 演 申 込 締 切	昭和39年 4月15日（水）
申 込 方 法	「ハガキ」に横書で下記事項をご記入の上お申込み下さい。 (1) 39年度春期大会講演申込みと表記 (2) 演 題 (3) スライド使用の有無 (4) 講演者，連名者の氏名（講演者には○印を付す）勤務先，通信先 昭和39年 4月30日（木）
要 旨 原 稿 提 出 締 切	採択された講演については指定原稿用紙をご送附しますので1枚（図表を含め約1300字）にご執筆の上ご提出下さい。
講 演 要 旨 集	B 5 版 オフセット印刷，1部 300円（送料共）にて頒布する予定です。
申 込 先	なおその他詳細は追って連絡します。 京都市左京区吉田本町 京都大学理学部化学教室金相学研究室内 社団法人 粉末冶金技術協会事務局 (TEL (77) 8111 学内 683)