超硬合金 WC-Co の薄膜の電子顕微鏡観察

原 昭夫*・西川 武*・西本 達也*

Akio Hara, Takeshi Nishikawa and Tatsuya Nishimoto: Transmission Electron Microscopy of WC-Co Alloys.

Electropolishing of multiphase materials, for example, of the WC-Co hard metal, is very difficult. Therefore only a few examples of the transmission electron micrograph of the WC-Co hard metal have been published. In this paper the preparation method of the foil was described and some micrographs are shown. Subgrain boundaries and dislocations were observed in WC phase, and many stacking faults, in Co phase.

(Received August 14, 1969)

I 緒 言

多相合金の薄膜の電子顕微鏡透過観察は、電解研磨法による薄膜試料が作りにくいため、非常に高度な技術とされている。特に WC-Co からなる超硬合金は二相合金であり、WC と Co のイオン化傾向が異なるため、両者を同一速度で電解研磨することは非常にむずかしい。このため最近になってわずかに B. Lehtinen¹⁾ と G. Person²⁾ が、WC-Co 系合金中の WC 相を観察した例を1~2発表しているのみである。しかし合金中の Co 相を観察した例はない。われわれは電解条件、電解方法などについて種々の検討を行ない、Bollman 法により 100 kV の電子顕微鏡で透過観察可能な薄膜を得ることができた。その結果、合金中の WC 相には Lehtinen が観察したと同様の転位が観察されるとともに、ヘリカル転位、subgrain なども観察され、Co 相中には多くの積層欠陥が観察された。これらの観察結果はいまだ報告された例がないので、ここにそれらの観察例を報告する。

II 試料および電解方法

実験に用いた試料は6%および10%Co-WC 合金で、WC 粒度が 1.5~3 μ 程度のものを用いた。

まず 7×10×20 mm の焼結合金の試料を、ダイヤモンドカッターで 7×10×1 mm に切断し、# 200 のダイヤモンドグラインダーにより、0.2~0.25 mm の厚みになるよう平行に機械研磨した。電子顕微鏡による薄膜観察の場合、加工による影響が試料に加わらないよう注意

せねばならない。超硬合金の場合 H. E. Exnell³⁾ や目賀田⁴⁾ などの実験によると、大きく見積もっても加工の影響は 50 μ である。特にダイヤモンド研削においては、加工歪の影響が比較的少ないものと考えられ、200 μ の試料を両側から均等に電解研磨すれば、観察される像に研削応力の影響が加わる心配は全くない。

一般に知られているごとく、析出物を含む試料や異質の二相合金試料では、電解研磨が非常に困難である。緒言でも述べたごとく、WC-Co 合金は二相合金であるとともに、WC はアルカリに、また Co は酸に溶解される性質のものである。したがって析出物を含有する試料以上に二相を同速で電解研磨することはむずかしい。電解液、電解方法、電圧電流条件など種々の要因について検討した結果、Lehtinen が用いた電解液と Bollman 法の組み合わせによって最もよい結果が得られた。しかしながら、この電解法においても、WC と Co が全く同速に研磨されるのではなく、Co が若干早く研磨される性質がある。したがって WC と Co が隣接する部分において、両者が同時に透過観察されることはほとんどなく、Co 相の観察される部分においては WC が厚いため、WC と Co の界面状態については観察できなかった。

なお、Lehtinen の電解方法は jet 法であり、電解が完了してから試料を cut して、電顕試料台に挿入している。われわれの実験結果では、試料を電顕試料台の大きさに cut してから電解研磨した方が、cut 時の衝撃が加わらず、良好な結果を得た。

* 住友電気工業株式会社伊丹研究部 伊丹市昆陽字宮東 1

III Co 相の観察例

先に述べた電解方法で得られた薄膜を観察した結果を、Photo. 1 ~ 2 に示す。Photo. 1(A) は 10% Co 合金中の Co 相部分の観察例である。2 で述べたごとく、WC 部分は厚くて電子線が透過しないため、黒くなって観察される。line 状の干渉縞が観察される部分が Co である。この干渉縞の部分、制限視野法により電子回折を行なったところ、Photo. 1(B) に示す net pattern を得た。この net pattern を解析すると、試料面は (111) 面であり、投影図形からは line 状の干渉縞は全て (111) 面上にあることがわかった。なおこの net pattern をよく観察すると矢印の箇所に三方向に 120° の交角をなす streak が見られる。

試料が歪んでいる場合、また積層欠陥がある場合には、その面に直角方向に streak が延びることはたくさん報告されている。Co は面心立方格子であり、(111) 面上には積層欠陥が発生しやすいこと、および line は (111) 面上にあることを考えると、本写真の line は積層欠陥と考えてよい。

Photo. 2 は、6% Co 合金の Co 相部分を観察したものである。Photo. 1(A) より本写真の方が line は明瞭に観察される。Photo. 2(A) を Photo. 1 と同様に解析すると、試料面は (310)、line は (111) 面上にあることが判明した。この line の一部 (矢印) を拡大したものが Photo. 2(B) である。この写真で line の内

(A)

(B)

(C)

Photo. 2 Stacking faults in the Co phase in the WC-6% Co hard metal.

(A)

(B)

Photo. 1 Stacking faults in the Co phase in the WC-10% Co hard metal.

部を見ると、積層欠陥特有の line が 2 本観察できる。

以上は合金中の Co 相を観察した代表例である。実際の合金では、Co 相には WC 相との熱膨張係数差に起因する大きな熱応力が加わっているが、透過電顕試料ではその応力はなくなるため、合金中の状態そのものを見ているわけではないかもしれない。したがって実際の合金中に積層欠陥があるかどうかは今後の課題である。

IV WC の観察例

超硬合金中の WC については、最近前述のごとく Lehtinen が観察した数枚の写真を発表しているが、われわれが観察した結果を Photo. 3~5 に示す。Photo. 3 は 6% Co 合金試料を観察したものであるが、Lehtinen が発表した写真と同じく、WC 粒内にはある程度の転位が存在することが確認された。(A) は 1 枚の WC 粒子を観察したものであるが、(B) は 2 枚の粒子が密着

(A)

(B)

Photo. 3 Dislocations in the WC phase in the WC-6% Co hard metal.

(A)

(B)

Photo. 4 Dislocations in the WC phase in the WC-10% Co hard metal.

している部分を観察したものである。中央部に若干の boundary fringe が観察されている。したがってこの部分における WC と WC の間には、Co が存在していないと考えられる。

Photo. 4 (A), (B) については、10% Co 合金の WC の部分を観察したものである。(A) 右側中央には、一定方向に転位密度の高い部分が観察されているが、この理

(A)

(B)

(C)

(D)

(E)

(F)

Photo. 5 Dislocations in the WC phase in the WC-6% Co hard metal.

由については明らかでない。(B) において矢印で示したのはヘリカル転位であるが、これはあまり観察されなかったので非常に少ないものと考えられる。

Photo. 5 は、6% Co 合金中で観察された micro structure の中から変わった視野を集めたものである。(A) はモアレ模様と考えられる部分であり、(B), (C) は平行な転位の存在する部分で、両者同じものと考えられる。(B) は電子線の入射方向により、転位まわりの応力場の影響が関係し、(C) と異なる様子で観察されている。(D) ~ (F) については subgrain boundary と考えられるものであり、(D) は一見 (B), (C) の転位密度の高いものであると思われる。しかし部分的に boundary fringe が観察されることから、subgrain boundary と考えられるものである。(E) については、一般の金属の場合に強加工度の試料について、焼鈍過程によく観察されるものと同じ形であり、subgrain boundary による干渉縞である。(F) は subgrain boundary の典型的な観察例である。(ただし、WC-Co 合金中の光学顕微鏡的に観察可能な一つの粒子を grain

とし、その内部に結晶方位の異なるものがある時、その部分を subgrain と称する)

以上は合金中の WC を観察した結果であるが、合金中の WC 粒子にはある程度転位が含まれているとともに、ある程度の subgrain を含んだ WC もあることが明らかとなった。

この実験において従来全く未知の世界であった WC 粒子内の転位状態、subgrain の存在などが明らかになるとともに、Co 相内の積層欠陥についても、密度、分布状態の把握ができた。

終りに電子回折の解析についてご教示いただいた金材研、貝沼氏に深く感謝致します。

V 結 言

以上超硬合金 WC-Co の薄膜試料作成ならびに電子顕微鏡による透過像について述べたが、当初予想していたとおり電解法が非常にむずかしく、特に WC は重元素であるため透過力が問題になった。われわれの電解研磨方法は現在確立されたものでなく、今後 WC と Co を全く同速度で研磨する必要があるが、現状でも 100 kV の電子顕微鏡で WC と Co を別々に観察することが可能になった。

文 献

- 1) B. Lehtinen; Journal of Scientific Instrument 1 (1968), 673.
- 2) G. Person; Nature 218 (1968), 159.
- 3) H.E. Exner; Trans of Met Soc of AIME 245 (1969), 677.
- 4) 原, 目賀田; 第8回 X 線材料強度に関するシンポジウム予稿集 (1969), 677.

寄 贈 図 書

本会へ下記の新刊図書が寄贈されました。ご覧になりたい方は、事務局へおいで下さい。

1. 理化学研究所報告 Vol. 45, No. 5, 6	(理化学研究所)
2. 機械試験所所報 Vol. 23, No. 4	(機械試験所)
3. 研究実用化報告 Vol. 18, No. 11	(電気通信研究所)
4. 通研月報 Vol. 22, No. 11, 12	(")
5. 名古屋工業技術試験所報告 Vol. 18, No. 8, 9	(名 工 試)
6. 生産研究 Vol. 21, No. 11, Vol. 22, No. 1	(東大 生研技研)
7. 宇宙航空研究所報告 Vol. 5, No. 4	(東大 宇宙航空研)
8. 金属材料技術研究所報告 Vol. 12, No. 5	(金 材 研)
9. Institute of Space and Aeronautical Science
University of Tokyo Reports 442	(東大 宇宙航空研)
10. Nuclear Science Abstracts of Japan Vol. 8, No. 6	(日本原子力研)
11. The Science Reports of the Research Institute Vol. 21, No. 2	(東北大 金材研)
12. Journal of American Ceramic Society Vol. 52, No. 9~11	
13. American Ceramic Society Bulletin (1969) No. 9~12	
14. ПОРОШКОВАЯ МЕТАПЬЮРТИЯ (1969) No. 9~11	
15. Technische Mitteilungen Krupp (1969) No. 2, 3	
16. 研究報告 1969, 第14号	(千・工 大)
17. 工学と技術 Vol. 3, No. 4	(関西大学工学会誌)
18. 住友重機械技報 Vol. 17, No. 48	
19. J. Mechanical Laboratory of Japan Vol. 15 No. 1	