研 究

WC-Co 合金における主として結合相粒度について*

鈴木 寿**, 林 宏爾**, 福家康矩***

Hisashi Suzuki, Kozi Hayashi and Yasunori Fuke: The Grain Size of Binder-Phase in WC-Co Alloy

The methods of revealing grain-structures of binder-phase (γ -phase) in WC-Co alloy, effects of various factors on the grain size of γ -phase, the composition changes near the grain boundary of γ -phase and the mechanical properties affected by the grain size were in detail investigated.

The results obtained were as follows; (1) The grain-structure of γ -phase in WC-Co alloy was confirmed to be successfully revealed by either chemical etching or thermal etching under a certain suitable condition. The reasons why the γ -phase grain could be revealed by these methods were discussed. The surface-pattern of as-sintered alloy was also confirmed to reflect well the γ -phase grain. (2) The grain size of γ -phase increased with increasing cobalt contents and mean grain size of WC in the alloy, and increased with decreasing carbon contents and cooling rates. (3) The grain-structure of γ -phase consisted of equiaxed grains regardless of cooling rates or cobalt contents so that any kinds of anisotropy due to solidification did not exist in the cemented carbide. (4) The region deficient in cobalt contents (or excess in WC contents) existed near γ -phase grain boundary. The amount of this segregation increased with increasing cobalt contents in the alloy and grain size of γ -phase. (5) The strength of the alloy increased, in particular in high cobalt alloy, with decreasing grain size of γ -phase.

(Received December 25, 1972)

I 結 言

WC-Co 合金の性質におよぼす諸要因のなかで、合金炭素量¹⁻³⁾、結合相(以下 γ 相と略記)の厚さ⁴⁾、WC 粒度および粒度分布²⁻⁵⁾の影響などについてはこれまでにかなりの研究がなされているが、 ϵ' 相****、表面応力、 γ 相粒度などの影響についてはほとんど知られていない。いま γ 相粒度の影響に注目すると、著者らはすでに普通焼結合金の γ 相のX線回折強度が、試片の場所ごとに著しく変化する現象を認めており⁶⁻⁸⁾、 γ 相、 ϵ' 相などの定量には十分の注意が必要であることを認識している⁷⁾。他方、関係報文^{9,10)}もないではないが、これらの報文では γ 相粒度をX線的に検定しており、 γ 相粒の組織観察にはまだ成功していない。また γ 相粒の役割も十分明らかになっていない。よってここでは γ 相粒の組織観察をまず試み、次に γ 相粒界近傍における組成変化、 γ 相粒度におよぼす諸因子の影響、 γ 相粒度と機械的性質との関係などを詳しく検討した。

II 試料および実験方法

試料としては、WC 粒度約 $1.5\mu\sim 3.4\mu$ の各種炭素量

の WC-(6~30)%Co 2 相合金 (寸法: $5\times 8\times 25$ mm) を用いた。焼結は $(1340\sim 1380)^\circ\text{C}\times 1$ hr, 5×10^{-2} mmHg の条件下で行なった。はじめに γ 相粒の組織観察を酸蝕刻法と熱蝕刻法とにより試みたが、この場合、酸蝕刻には $[(1\sim 20)\%\text{HNO}_3-(0.1\sim 2)\%\text{H}_2\text{O}_2]$ 混液を用い、熱蝕刻は大気中あるいは真空中で $(100\sim 1280)^\circ\text{C}\times (1/60\sim 3)$ hr の焼鈍を行ない、それぞれ最適条件を調査した。この種の研究にはもちろんのこと研摩状態の試料を用いた。その結果所定の条件下で、 γ 相粒の検出が可能になったので、次に γ 相粒度におよぼす合金炭素量、Co 量、WC 粒度、冷却速度 ($0.5\sim 40^\circ\text{C}/\text{min}$) などの影響、ならびに γ 相粒度と焼結状態で見られる表面模様との関係などを調べた。

γ 相粒界部の結合相量の変化については、硬度測定、X.M.A. 分析 ($25\text{ kV}-0.5\mu\text{A}$, CoK α) によりこれを調べ

* 昭和47年11月本協会秋季(大阪)大会にて発表, 昭和47年12月25日受理

** 東京大学工学部冶金学科, 東京都文京区本郷7-3-1

*** 富士ダイス株式会社, 東京都大田区下丸子 2-17-10, 現在東京大学工学部研究生

**** 外部応力下で $\gamma(\text{fcc})\rightarrow\epsilon'(\text{hcp})$ の歪誘起変態の現象^{9),7)}がある。

た。最後に合金硬度、抗折力 (JIS 試験による) におよぼす γ 相粒度の影響 (γ 相粒界の役割) を詳しく検討した。

III 実験結果および考察

まず γ 相粒の組織検出に関する実験を、各種 Co 量の高炭素合金 (WC 粒度約 1.5μ , 冷却速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$) を対

Photo. 1. Microstructures of γ -phase grains in WC-Co alloys. Etched in $(2\%\text{HNO}_3 + 0.5\%\text{H}_2\text{O}_2)$ aqua-solution. The Co contents, shown in the figure. ($\times 10$)

Fig. 1. Changes in Co contents and hardness in the region near γ -phase grain boundary of WC-Co alloys. The Co contents, determined by X.M.A..

象に行なった。はじめに酸蝕刻の場合を述べると、いずれの濃度の蝕刻液を用いても、一応目的は達せられるが、とりわけ $(2\%\text{HNO}_3 - 0.5\%\text{H}_2\text{O}_2)$ 液が最適であった。ただし、Co 量は 15% 以上、 γ 相粒度は約 400μ 以上でなければ組織観察ができなかった。Photo. 1 はこの条件が満たされる $(15\sim 30)\%$ Co 合金の組織例である。これを見ると、粒界の幅がきわめて広く、したがってこの組織が γ 相粒を示すとは一見考えにくい。しかし ϵ' 相の条痕の方向が γ 相の粒によって異なることを考慮¹¹⁾すると、幅広く見える粒界部のほぼ中央に真の粒界が存在するので、Photo. 1 は γ 相の組織を示すとしてよいことが判る。

そこで粒界部と粒内部とで蝕刻の度合いが異なる原因を明らかにするため 20 および 30% Co 合金における粗大 γ 相粒界部の硬度測定 (荷重 1 kg, 圧痕の大きさ約 40μ) と X.M.A. による Co 量の検定を行ない Fig. 1 を得た。ここに Co 量は $40 \times 40\mu^2$ の面分析結果より計算により求めた。これによると γ 相の粒界部では Co 濃度が、20 および 30% Co 合金においてそれぞれ約 18.5 および 25.2% と減じており、硬度変化もこれに対応することが判明した。すなわち γ 相粒界部は Co 量が減じ WC に富むという新しい知見が得られた。 γ 相粒界部にお

ける Co の偏析度が合金中の Co 量に依存することは、Fig. 2 および Fig. 3 に示す通りであり、高 Co 合金ほど偏析しやすいことが判る。すなわち Photo. 1 に示した幅広い粒界部は、この部分の Co 量が減じるために粒内よりも蝕刻されにくくなって生じたことも判る。

Fig. 2. Effects of Co contents of the alloys on the segregation of the binder phase in the region near γ -phase grain boundary.

Fig. 3. Effects of Co contents in the alloys on the hardness variation near the γ -phase grain boundary.

次にこのような γ 相粒界部の生成機構を考察した。焼結温度からの冷却過程で、固相 γ が核生成と成長を行なうはずであるが、この時 γ 液相は凝固に伴って体収縮（純 Co で、約 11 vol %¹²⁾）する。よって残留する γ 液相はその収縮を補うべく凝固した γ 相に向かって流動するが、WC はこの時スケルトンの形成¹³⁾などにより流動しにくいと思われる。したがって最終凝固部である γ 相粒界部はある幅をもって結合相量が減じたと思われる。

熱蝕刻による結果を述べれば、真空 (5×10^{-2} mmHg) 中 ($800 \sim 1250$) $^{\circ}\text{C}$ の熱蝕刻により、 γ 相の検出が可能になった。1150 $^{\circ}\text{C} \times 10$ min の熱蝕刻による組織例を Photo. 2 および Photo. 3 に示すが、この場合も上記酸蝕刻の場合と同様、合金 Co 量は 15% 以上、 γ 相粒度は約 400 μ 以上でなければ γ 相は観察できなかった（ただし 20% Co 合金では約 200 μ まで可能、後述の Photo. 7

Photo. 3. Two grains of γ -phase in WC-20%Co alloy. Thermally etched. ($\times 100$)

参照)。なおこの方法の特徴は、 γ 相粒界がきわめて明瞭に観察されることであった。

この理由を調べる目的で、以下熱蝕刻面の電顕組織を調べた。Photo. 4 (a), (b) は Photo. 3 に示される (a), (b) の黒色領域と白色領域に対応する組織である。これによると、① 蝕刻後は Co が全域にわたって突出すること、② 突出量は長時間加熱ほど増加すること、③ 突出部の形態は光顕的に黒色に見える領域でやや丸味を帯び、白色領域ではステップ模様を生じることなどが判る。すなわち熱蝕刻によって γ 相粒が観察可能なのは、例えばステップ模様を生じる場合とそうでない場合とは光の反射率に差を生じるためと考えられた。さてこの突出物は、 γ 相の回折 X 線強度が焼鈍時間とともに増大することから、 γ 相であることが確かめられた。 γ 相の突出成長の機構であるが、全表面で γ 相が成長するので、局部的な蒸発・凝縮の機構によるとは考えにくい。また焼結後の冷却過程で残留応力が試料中に発生したとか、あるいは昇温時に熱応力を発生して、いわゆる Nabarro-Herring のマイクロクリープ¹⁴⁾によって結合相が突出したとも考

えられるが、それらの内部応力が 1 hr もの長時間にわたって保存されるはずはないから、この機構もここでは考えにくい。今後検討を要するところである。突出した γ 相の表面形態は、表面エネルギーが最小となる条件を充たすべきであるから、おそらく (100) γ が表面にはほぼ平行に配行する場合は Photo. 4 (b) のようなステップ模様を、そうでない場合は Photo. 4 (a) のような丸味を帯びた形態になると思われる。ステップ面が (100) γ に一致するかどうかの証明は今後行ないたい。

次に焼結体表面に生じる組織模様*に注目し、この模様と合金 Co 量との関係を示すと Photo. 5 が得られた。これより Co 量が多いほど表面模様が粗くなることがわか

Photo. 2. Microstructures of γ -phase grains in WC-Co alloys. Thermally etched in vacuum at 1150 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min. The Co contents, shown in the figure. ($\times 10$)

* 外観上は凹凸模様を呈し、一つの模様（これが一つの γ 相粒に対応することは後述）の周辺は凹んでいる。

Photo. 4. Electron-micrographs of the surface of WC-20%Co alloys, thermally treated at 1150°C for indicated times. Series (a) and (b) correspond to the γ -phase shown as (a) and (b) respectively in Photo. 3. These show that the γ -phase grows probably due to condensation mechanism of Co atoms on the specimen surface.

Photo. 5. Microstructures of as-sintered surface of WC-Co alloys. The Co contents, shown in the figure. ($\times 10$)

る。また一つの模様に対応して生じる周辺の凹みは γ 相の凝固時に、すでに述べたような液相流動を生じること、および表面は内部と異なり拘束がないこととの二つの理由により生じたと思われる。表面を所定量研磨の後、酸蝕刻および熱蝕刻によって得られる γ 相組織とこの模様とがよく対応することは Photo. 6 の通りである。図中の矢印は同一の γ 相粒を示す。すなわち一個一個の表面模様が一個一個の γ 相粒に対応することが判る。また表面模様の周辺に生じる凹みも明らかであろう。ところでこの方法による γ 相粒度の検定は、Photo. 5 から判る

ように、合金 Co 量が約 6% 以上、 γ 相粒度約 100μ 以上で可能であり、前二者に比べて観察可能な Co 量、 γ 相粒度の範囲が拡大する。

以上により γ 相粒の観察は酸蝕刻、熱蝕刻または焼結体での表面模様の観察などのいずれによっても可能ことが判った。そこで次に試料の表面と内部とでの γ 相粒度の差を調べた。Photo. 7 は 5 および 40°C/min で冷却した WC-20%Co 合金の熱蝕刻による断面組織である。これより急冷試料では表面と内部との間に若干の粒度差を生じるが、徐冷試料ではほとんど差を生じないことが

Photo. 6. Figures show that the structure of as sintered-state surface is directly related to γ -phase structure, because it corresponds well to the structure revealed by etching the surface (prepared by polishing off the original surface). (a), structure of as sintered-state surface; (b), one obtained after polishing off the original surface by 0.02 mm; (c), one obtained after polishing off the surface by 0.05 mm and subsequently chemical etching; (d), one obtained after polished off by 0.06 mm and subsequently thermal etching. WC-20%Co alloy, used. ($\times 10$)

判る。また急冷、徐冷のいずれの場合も γ 相は等軸晶であり、したがって焼結体表面には凝固異方性を生じないことも判った。焼結体表面の γ 相粒が無秩序方位であることは Fig. 4 の X 線回折図からも裏付けられる。Willbrand ら¹⁰⁾ は個々の γ 相粒の方位解析を行なって同様の結果を得ている。普通焼結合金の γ 相の X 線回折強度が試片の場所によって変化する現象⁶⁻⁸⁾ は γ 相の異方性によるのではなく、 γ 相が粗粒のためであることも上記の結果から明らかであろう。

以下に γ 相粒度におよぼす諸因子の影響を調べた。粒度測定には焼結体の表面模様を利用し、まず WC-20%Co 合金 (冷却速度, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; WC 粒度, 約 1.5μ) につき粒度と炭素量との関係を求めたが、結果は Fig. 5 の通りとなり、低炭素合金ほど γ 相は粒粗大化した。これは低炭素合金ほど液相中の WC 溶解量が増加し、固相 WC 量が減少し、凝固時の γ 相の成長が容易となったことによる。

Fig. 6 は γ 相粒度におよぼす合金 Co 量の影響である。試料は上記の結果からすべて高炭素合金 (冷却速度, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; WC

Fig. 4. Changes in X-ray profiles from γ (311) in WC-20%Co alloy as a function of inclined angle α . The cooling rate of alloy from sintering temperature; (a)- $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and (b)- $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. The figure shows that there exists none of anisotropy of γ -phase, and that the variation of X-ray intensity according to the rotating angle is due to large grain size of γ -phase.

Photo. 7. The γ -phase structures in cross section of WC-20%Co alloy. The cooling rate, shown in the figure. Thermally etched. ($\times 10$)

Fig. 5. Effects of carbon contents on grain size of γ -phase in WC-20%Co alloy. The mean grain size of WC, $\sim 1.5 \mu$; the cooling rate at temperatures between $1350 \sim 1300^\circ\text{C}$, $\sim 5^\circ\text{C/min}$.

Fig. 6. Effects of Co contents on grain size of γ -phase in high carbon two-phase WC-Co alloys. The mean grain size of WC, $\sim 1.5 \mu$; the cooling rate, $\sim 5^\circ\text{C/min}$.

Fig. 7. Effects of mean grain size of WC on grain size of γ -phase in high carbon two-phase WC-20%Co alloy. The cooling rate, $\sim 5^\circ\text{C/min}$.

Fig. 8. Effects of cooling rates on grain size of γ -phase in high carbon two-phase WC-(10, 20)%Co alloys. The mean grain size of WC, $\sim 1.5 \mu$.

γ 相は若干粗粒となる。これら Fig. 6, Fig. 7 の結果も、WC 相の体積率、スケルトン形成度などが γ 相の粒成長に影響するとすれば理解できそうである。

Fig. 8 は高炭素 WC-(10, 20)%Co 合金 (WC 粒度、約 1.5μ) の γ 相粒度と冷却速度との関係である。これによると高 Co 合金ほど冷却速度の影響が大きく、急冷試料ほど γ 相粒度が小となる。低 Co 合金の γ 相粒度が冷却速度にほとんど依存しないのは、 γ 相の凝固核の成長に対して WC の体積率が律速因子になっていることを示しているようである。

以上により、合金の γ 相粒度は種々の因子により変化し、しかも γ 相粒界面は結合相量が減少するという事実が明らかとなった。したがって γ 相粒度は直ちに合金の機械的性質に影響すると思われた。そこで、まず合金硬度を調べたが、前述のように γ 相粒界面部で硬度の異常を生じながら、実験精度の範囲内で、平均硬度は γ 相粒度に影響されなかった。強度と γ 相粒度との関係を調べるには、冷却速度の異なる WC-(10, 20)%Co 合金の抗折力測定を行なったが、20%Co 合金については Fig. 9 の通りとなった。すなわち 20%Co 合金の強度は冷却速度

粒度、約 1.5μ) とした。これより Co 量の増加とともに γ 相粒が著しく粗大化することが判る。Fig. 7 は高炭素 WC-20%Co 合金 (冷却速度、 5°C/min) について WC 粒度の影響を調べた結果である。WC 粒度が大となると

Fig. 9. Effects of cooling rates on the strength of high carbon two-phase WC-20%Co alloy. The mean grain size of WC, $\sim 1.7 \mu$.

に大きく依存し、 γ 相が微粒となるほど高強度となる。一方 10%Co 合金の平均強度は冷却速度によってほとんど変化しないので図を略したが、 γ 相が微粒になるほど高強度を示す試片数が増加するという結果が得られた。したがってこれらの結果から、 γ 相が微粒化するほど高強度合金が得られ、その程度は Co 量の多い合金ほど著しいことが判った。Pivovarov ら⁹⁾は 15%Co 合金について同様な結果を得ている。しかし γ 相の微粒化が強度上昇に寄与する理由は、 γ 相粒界がクラックの伝播阻止効果を有するからとしており、この説明は明らかに誤りと思われる。本結果によると γ 相粒界部は Co 量が減少しているからである。

γ 相微粒化に伴う強化機構を以下に検討した。一般に外部応力下で集積転位に基づく γ 相粒界での応力集中は結晶粒度が小なるほど小となろう¹⁵⁾が、この場合は複合合金であるために、それ以前に WC/Co 界面で同種の応力集中を生じるはずである。よって上記の機構による強度上昇はの場合ほとんど期待できないと思われる。すなわち、 γ 相が微粒な合金ほど粒界部での Co 量の減少

度（偏析度）が減じ、結合相の分布が均一化するために粒界部における優先クラックの発生確率が低下して、強度が上昇すると考えるべきであろう。この考えは次の実験によって支持される。WC-20%Co 合金の γ 相粒界および粒内部でのビッカース圧痕（荷重 50 kg）周辺に生じるクラック長を比較すれば Photo. 8 が得られ、 γ 相粒界部の方が粒内部よりもクラック長は大であり、クラック発生応力¹⁶⁾は粒界部の方が小さかったことが示されている。Photo. 9 は抗折破断した WC-20%Co 合金試片の張力側表面を熱蝕刻し、 γ 相粒界とクラック伝播路との関係を観察した結果であるが、一度発生したクラックの伝播路は γ 相粒界部とは無関係なことが示され、既述の Pivovarov らの考え⁹⁾の誤りも明らかとなる。

Photo. 9. Relation between crack path and γ -phase grain boundary in WC-20%Co alloy. ($\times 10$)

IV 結 論

WC-Co 合金の γ 相粒の組織観察法、 γ 相粒界近傍の組成、 γ 相粒度におよぼす諸因子の影響、 γ 相粒度と機械的性質との関係などについて検討し、およそ次の結果を得た。

(1) γ 相粒の組織観察は酸蝕刻、熱蝕刻のいずれによっても可能なことが判った（ただし合金 Co 量は 15% 以上と多く、 γ 相粒度は約 200 $\sim$ 400 μ 以上で可能）。またそれらの組織観察が可能となる理由も明らかにした。他方焼結体表面の模様からも γ 相の粒度測定が可能となることを示した（ただし合金 Co 量は 6% 以上、 γ 相粒度は約 100 μ 以上で可能）。

(2) γ 相粒度は合金炭素量が少ないほど、Co 量が多いほど、WC 粒度が粗いほど、冷却速度が遅いほど大となる。

Photo. 8. Comparison of the crack length around the Vickers indentation between in the region near γ -phase grain boundary (a) and in the central region of γ -phase grain (b). Load, 50 kg. ($\times 630$)

* ここで γ 相粒界部、粒内部の同定は次のようにして行なった。すなわち、あらかじめ熱蝕刻により γ 相粒界を現わし、次に荷重 1 kg でビッカース圧痕二個を γ 相粒界上に刻印し、 γ 相粒界の目印とした。その後、熱蝕刻により凹凸を生じた試片表面層部を研磨により除去する。次に残留するビッカース圧痕二個を目印として γ 相粒界部にビッカース圧子（荷重 50 kg）を打込む。粒内部についても同様。

(3) γ 相は冷却速度のいかんによらず等軸晶であり、したがって焼結体表面には凝固異方性が存在しない。
 (4) γ 相粒界近傍は、粒内に比べて結合相量が減少(WC 量が増加)する。またその偏析度合は Co 量の多い合金ほど、徐冷却するほど著しい。
 (5) 合金強度におよぼす γ 相粒度の影響は高 Co 合金ほど大きく、 γ 相の微粒化は合金強度を上昇させる。この事実は合金強度の理解に対し新しい要因を提供する。 γ 相微粒化に伴う強化機構についても示した。

文 献

- 1) H. Suzuki and H. Kubota; Planseeberichte für Pulvermet., **14** (1966), 96.
- 2) H. Suzuki; Trans. JIM, **7** (1966), 112.
- 3) H. Suzuki and K. Hayashi; Trans. JIM, **10** (1969), 360.
- 4) J. Gurland and P. Bardzil; Trans. AIME, **203** (1955), 311.
- 5) H. Fischmeister and H. E. Exner; Arch. Eisenhütt., **37** (1966), 499.
- 6) 鈴木, 山本, 林; 粉体および粉末冶金, **14** (1967), 262.
- 7) 鈴木, 山本, 坂上; 日本金属学会誌, **32** (1968), 993.
- 8) 鈴木ら; 未発表.
- 9) L. Kh. Pivovarov et al.; Russian Met. and Mining, [2] (1967), 98.
- 10) J. Willbrand and U. Wieland; Intern. J. Powder Met., **8** (1972), 89.
- 11) 鈴木, 棚瀬, 林; 昭和47年11月本協会秋季(大阪)大会にて発表.
- 12) J. F. Elliot et al.; Thermochemistry for Steel Making, vol. 1. Adison-Wesley P. C. Inc., London (1961).
- 13) J. Gurland; Trans. AIME, **215** (1959), 601.
- 14) F. R. N. Nabarro; Strength of Solids (1948), 75.
- 15) N. J. Petch; J. Iron and Steel Inst., **174** (1953), 25.
- 16) S. Palmqvist; Arch. Eisenhütt., **33** (1962), 629.

本会記事

第 92 回 理 事 会 議 事 録

日 時 : 昭和48年 2月20日 午後 2:00~4:00
 会 場 : 国 立 教 育 会 館 (東京)
 出 席 者 : 内藤会長他29名 (内委任状 9名)
 議 事

1. 本年度決算予想報告の件 (承認)
2. 来年度収支予算案の件 (承認)
 (含, 特別会員費, 維持会員費値上案)
3. 企画, 出版委員会報告の件 (承認)
4. 昭和47年度協会賞選考委員会報告の件 (承認)
 - 1) 功 勞 賞 該当者なし
 - 2) 研究功績賞, 岩 瀬 賞
 研究功績賞
 ・ペロブスカイト形構造の各種化合物焼結体の合性と性質に関する研究 早川 茂
 ・粉末冶金法による磁性材料の研究 小島 浩
 ・超硬合金に関する研究 原 昭夫
 岩 瀬 賞
 ・高圧酸素ガス雰囲気下での反応焼結による Sr, Ca 鉄酸塩の合成に関する研究 小泉 光恵, 金丸 文一, 久米 昭一, 新 重光
 - 3) 技術功績賞, 武 井 賞
 技術功績賞
 ・アトマイズ金属粉の生産技術の開発 長谷川徳四郎
 ・W, Mo 鉱石の製錬および W, Mo 金属粉末の製造ならびに超硬用 WC の生産開発 吉田 励二
 武 井 賞
 ・フェライト鑄込成形技術の開発 若林 章一, 横山 光延, 横山 効生
5. 来年度事業計画案の件 (承認)
6. 各種報告の件 (承認)
 - 1) 春季大会
 - 2) 第 4 回粉末冶金国際会議
 - 3) その他
7. 次回理事会について
 3月24日 東京工業試験所第 6 部