研究

一軸圧縮下における超硬合金の超音波減衰について*

勝村 祐次**, 高津 宗吉**, 小堀 景一**

Yuji Katsumura, Sokichi Takatsu, and Keiichi Kobori; Ultrasonic attenuation of cemented tungsten carbides under uniaxial compression

Changes of ultrasonic attenuation under uniaxial compression have been investigated for WC-Co alloys containing various cobalt contents and grain sizes by means of a conventional ultrasonic apparatus; the measuring frequency was 10 MHz. The attenuation of the alloys plotted against the amount of prestrain began to increase rapidly above some critical strain. This critical strain increased with increasing Co contents and grain sizes of WC. The ratio of the compressive rupture strain (ϵ_r) and the critical strain (ϵ_c) invariably remained constant, i.e. $\epsilon_r/\epsilon_c \approx 4$. Microscopic observations showed that the generation of micro-cracks at grain boundaries is responsible for the increase of the attenuation. Under compressive fatigue stresses, the attenuation increased rapidly after a certain number of fatigue cycles prior to the rupture of the alloy.

(Received November 20, 1972)

I 緒 言

最近の超硬合金は各種耐摩耗工具や、超高圧アンビルなどのように大きな応力下で繰り返し使用される用途が急速に増加しており、疲労強度が問題にされている。超硬合金のごとき脆性材料においても、破壊に至るまでにはかなりの塑性変形を起こすことは、すでにいくつかの研究¹⁻⁶⁾でも明らかにされているが、土井ら⁷⁾はこの変形に伴う内耗の変化を測定し、変形によって Co 相中の転位密度が急激に増加し破壊に達すると報告している。一般の金属材料において超音波減衰を測定することは、材料内部の空孔の状態や転位の挙動を知るのにきわめて有効な手段であり、さらに疲労の進行度を調べる上でも信頼度の高い情報が得られると言われている⁷⁻¹¹⁾。我々は超硬合金の一軸圧縮による変形、ならびに低サイクル圧縮疲労に伴う超音波減衰を測定し、減衰値の変化の原因を調べるとともに超硬合金の破壊過程について検討した。

II 実験方法

II-1 試片の性質

Table 1 に示すごとく WC 粒径および Co 量の異なる 11 種の試片を準備した。F 系試片で 1 vol % の Cr_3C_2 を添加したのは、焼結時における WC の異常成長を抑制し、均一な微粒合金を得るためである。これら試片の

代表的組織写真を Photo. 1 に示した。また組織写真(F 系試片は電顕写真)の線分析結果より Fullman の式を用いて WC の平均粒径を測定し、その結果も Table 1 に示してある。試片の寸法は応力-歪みの関係を測定する場合は $7\phi \times 15 \text{ mm}$ 、超音波減衰測定で応力除去後に減衰値を測定する場合は $12\phi \times 20 \text{ mm}$ 円柱状、また応力をかけながら連続的に測定する場合は $10 \times 10 \times 20 \text{ mm}$ の角柱状とした。いずれの試片も #800 ダイヤモンド砥石で研摩仕上げし、上下面の平行度は $5/1000 \text{ mm}$ 以内とした。

II-2 圧縮応力のかけ方と超音波減衰値の測定方法

端面拘束による試片各部の変形量のバラツキをなくするために試片の上下に厚さ $2/100 \text{ mm}$ のアルミ箔を乗せ、これを超硬合金製のアンビル間において島津 100 t 万能試験機で圧縮した。まず各試片の応力-歪みの関係を測定した。円柱状試片側面の相対する位置に 2 枚の新興通信の F 102 歪みゲージを応力方向に平行に貼り、荷重を 1 t/min の割合で連続的に増加させながら静歪み計により各歪みゲージの示す歪みを別個に測定し、その平均値をとった。塑性歪みと超音波減衰の関係を調べる場合は、まず試片を所定応力で圧縮し、後述する方法で減衰値を測定した後、さらに一段階上の応力をかけて減衰値を測

* 昭和46年本協会秋季大会(名古屋)にて発表、昭和47年11月20日受理

** 東芝タンガロイ(株)、川崎市幸区塚越1-7

Table 1 Chemical composition and properties of WC-Co alloys used in this experiment

Specimens	Co (vol %)	Cr ₃ C ₂ (vol %)	Total C (c/wc wt%)	WC grain size (μ)	Hardness (RA)	Coercive force (Oe)	Density (g/cm ³)	Compressive strength kg/mm ²
F-6-5C	10.1	1.1	6.16	0.5	91.5	295	14.8	675
F-10-5C	16.5	1.1	6.12	0.5	90.8	255	14.4	625
F-15-5C	23.6	1.0	6.14	0.5	89.3	200	13.9	550
M-3	5.0	—	6.11	2.1	91.9	200	15.3	550
M-6	10.2	—	6.16	2.1	91.5	180	14.9	533
M-10	16.5	—	6.15	2.1	89.5	150	14.5	510
M-15	23.1	—	6.09	2.3	87.2	115	14.0	430
M-20	30.2	—	6.12	2.5	85.8	90	13.6	390
L-6	9.9	—	6.15	4.2	87.7	97	14.8	445
L-10	16.0	—	6.15	4.0	86.8	85	14.4	430
L-15	23.4	—	6.14	4.7	84.9	65	13.9	385

Photo. 1. Typical microstructure of WC-Co alloys used in this experiment. (×1000)

定するという方法を繰り返した。一方応力を除去することなく連続的に減衰値を測定する場合は、応力を増しながら各瞬間における減衰値を測定した。いずれの場合も試片の変形量はその時の応力から前述の応力-歪み曲線を用いて求めた。また疲労に伴う減衰値の変化を調べるため、一定応力振幅で繰り返し圧縮を行ないながら、各繰り返し数における減衰値を連続的に測定した。超音波減衰測定に用いた装置のブロックダイアグラムを Fig. 1 に示した。超音波発信器ならびにプラグインはいずれも MATEC 社の Model 6000 および Model 960 で、周波数 10~310 M Hz の範囲で使用することができる。ブラウン管オシロスコープとしては、ソニーエレクトロニクス社の Type 545 B シンクロスコープを用いた。振動子は東洋通信器の X カット 10 M Hz の裸水晶振動子で

あり、これを真空グリスを油で適度な粘度に薄めた接触媒質を用いて試片に接触させた。応力除去後に減衰値を測定する場合は、試片上に接触媒質を塗り振動子を乗せて軽くリングングすればよいが、連続的に測定する場合は振動子の位置がずれないように Fig. 2 に示す方法で振動子を軽いスプリングでおさえた。超音波発信器より一定時間々隔で発信された電気信号は水晶振動子で機械的振動に変換され、試片中に超音波として入り、試片内部で減衰しながら両端面で反射を繰り返す。これを再び振動子を通して取り出し、増巾してオシロスコープに入れると、Photo. 2 のごとき多重反射像が得られる。今回の実験ではこの反射像をポラロイドカメラで写真にとり、各反射像の高さを直接ノギスで測定し計算により減衰値を求めた。応力除去後の測定では減衰値 α は

$$-\alpha = 20 \log(A_n/A_m) / 2(n-m) l \text{ dB/cm}$$

Fig. 1 System of ultrasonic attenuation measurements

Fig. 2 Arrangements for ultrasonic attenuation measurement under compressive stress

Photo. 2. Typical reflectogram of WC-Co alloy.

で示される. ここで A_n, A_m はそれぞれ n 番目, m 番目の反射像の高さ, l は超音波入射方向の試片の長さである. また応力をかけたままの状態では減衰値を測定する場合は, 超音波の入射方向は応力に対して直角方向であり, 応力に対する正確な試片の長さを測定していないので n 番目と m 番目の反射像間の時間 t を測定し,

$$-a = 20 \log(A_n/A_m)/t \text{ dB}/\mu\text{sec}$$

なる式で求めた. なお両式で得られる減衰値は試片中の音速がわかれば相互の換算は容易である.

III 実験結果と考察

III-1 圧縮試験における各種特性

III-1-1 応力-歪み曲線

Fig. 3 は歪みゲージを用いて求めた各種試片の応力-塑性歪み曲線である. 歪みは応力とともに増加し, 試片の破壊応力付近では応力の微少増加に対して歪みは急激に増加する. 最後の測定点以降は各試片の抗圧力まで曲線を外挿し(図中点線で示してある), その時の歪みを破

Fig. 3. Compressive stress vs plastic strain curves of WC-Co alloys

Fig. 4. Changes of coercive force of WC-Co alloys as a function of plastic strain.

壊時歪みと規定した. 降伏点が明らかでない材料において一般的に示される応力 (σ) と歪み (ϵ) の関係式 $\sigma = A\epsilon^n$ が成り立つ範囲は, 試片の Co 量および WC 粒径によって異なり, Co 量が少なく WC 粒径の最も小さい F-6-5C 試片の場合は歪みが約 0.2% まで, 一方 Co 量が多く WC 粒径も大きい L-15 試片の場合は約 1.0% までであり, それ以上の歪みになるとこの関係はより低応力側にずれる傾向がみられた. また同図の直線部分から求められる加工硬化係数 n は 0.15~0.25 の範囲であり, Co 量の多いほどまた WC 粒径の大きいほど大きな値を示している. 上述の応力と歪みの関係式は理論的に根拠のあるものではないが, 歪みとともに直線的に増加していた加工硬化現象が直線より偏倚することは, この付近で組織的ななんらかの変化が起きていることを示しており, これらの原因を調べさらに試片の Co 量および WC 粒径とどのような関係にあるかを調べることも本論文の目的の 1 つである.

III-1-2 塑性変形に伴う抗磁力の変化

超合金の塑性変形は Co 結合相の変形によるものであることは, すでにいくつかの報告例(例えば 1), 2) に示されている. ここでは塑性変形に伴う抗磁力の変化を測定した. Fig. 4 がその結果である. 抗磁力は歪みが 0.3% 以下ではほとんど変化はなく, それ以上の歪みになると歪みとともに直線的に増加する. 0.3% 以下の歪みでなぜ抗磁力が変化しないのかは明らかでないが, それ以上の歪みになると歪みとともに直線的に増加することは, 圧縮変形によって WC-Co 粒界の応力状態が変化することを暗示しているが, もしそうであるならば超音波減衰と密接な関係が予想される.

Photo. 3. Generation of cracks due to plastic strain (ϵ) in L-15 specimen. ($\times 1200$)

Ⅲ-1-3 変形に伴う合金組織の変化

つぎに歪み測定に用いた場合と同様寸法のあらかじめ側面を鏡面仕上げた試片を用いて、応力を繰り返し増加させながら圧縮変形させ、変形に伴う合金組織の変化を顕微鏡観察した。いずれの試片の場合も、歪みが大きくなるにつれて WC-Co, あるいは WC-WC 粒界のコントラストが次第に増して、試片を腐食しなくても容易に組織観察ができるようになる。さらに歪みを与えるとこれら粒界に微小クラックが認められるようになり、粒界クラック長さの増大とクラックの数を増してついに試片は破壊に至る。Photo. 3 は L-15 試片について塑性歪みと粒界クラックの状態を示したものである。なお同図に併記してある減衰値 (α) については後述する。初期クラックは 2.5% 歪み付近で認められ、その後クラック密度が次第に増加して 6% 歪み付近で試片は破壊している。一般に初期クラック発生から破壊に至るまでの歪みは Co 量の少ないほど、また WC 粒径の小さいほど小さく、たとえば 5 vol % Co の M-3 試片では初期クラック発生後微少の歪み増加で破壊したが、Co 量が多く WC 粒径の大きな試片では初期クラック発生より破壊に至るまでに相当の歪みが認められ、上述の 23.4 vol % Co の L-15 試片の場合は 3.5% であった。

以上の諸特性は、原ら²⁾はじめ多くの研究者が超硬合金の圧縮試験で得た結果とよく一致している。

Ⅲ-2 圧縮変形による超音波減衰値の変化

Ⅲ-2-1 変形前の試片の減衰値

Fig. 5 は変形を与える以前に $12\phi \times 20$ mm の試片上端に振動子を接触させて減衰値を測定した結果である。

横軸は試片の Co 量をまた縦軸は減衰値を示している。減衰値は Co 量の多いほど、また WC 粒径の大きいほど大きな値を示した。栗林⁷⁾によれば超硬合金の減衰値は、Co 量および WC 粒径による差はないといわれているが、この点我々の結果と異なっている。超音波減衰の原因の 1 つである散乱減衰は、超硬合金では WC-Co あるいは WC-WC 粒界で起こると考えられる。この粒界の数は WC 粒径の小さいほど、また Co 量の少ないほど多く、従って減衰値も大きくなると考えられるが、WC と Co では Co のほうが大きな減衰を有するため、WC 粒径の粗大化ならびに Co 量の増大に伴って減衰値は増大したものと考えられる。なお Fig. 5 にみるごとく振動子の大きさによって減衰値は変化した。以後の実験ではより大きな値が得られた $6\text{ mm}\phi$ の振動子を使用した。また減衰値の絶対値を正確に測定するためには

Fig. 5. Effects of Co contents, grain sizes of WC and diameter of transducer on the attenuation of WC-Co alloys.

試片製作上の問題、あるいは端面における反射損出に対する補正とかパルス同調など、いくつかの困難な問題を有するが、本実験の目的に対してはその相対値を知るだけで十分であるので、なんらそれに対する補正は行なわなかった。

Ⅲ-2-2 圧縮変形と超音波減衰値の関係

Fig. 6 は圧縮により塑性変形を与えた試片について応力除去後に減衰値を測定した結果である。横軸は塑性歪みを、縦軸は減衰値を示す。いずれの試片についても歪みの少ない間は減衰値の変化はほとんどなく、変形を与えない場合と同じ値を示すが、ある値以上の変形を与えると減衰値は増大し始める。この減衰が増大し始める歪みは各試片固有の値であり、Co 量の少ないほど、また WC 粒径の小さいほど小さい値である。一般に超音波減衰は試片中の転位密度の増減によって変化するといわれている。土井ら¹は周波数 100 KHz の複合水晶振動子法を用いて超硬合金の塑性変形と内耗の関係を調べ、0.2% 以下の歪みでも Co 相中の転位密度は著しく増大するという結果を報告している。しかし我々の結果では、このような変形の少ない間は減衰値の変化はほとんど認められなかった。つぎに除荷重に伴う転位の再配列・消滅による影響を確認するために、減衰値を応力を除去することなく連続的に測定してみた。Fig. 7 はその結果である。同図の横軸は応力方向の全歪みを、また縦軸の減衰値は $d/B\mu\text{sec}$ を単位として表わしてある。Fig. 6 同様ある一定以上の歪みを与えると減衰値は増加し始める。さらに Fig. 7 の横軸を塑性歪みに換算すると減衰値が増加し始める歪みは Fig. 6 とよく一致する。すなわち試片と減衰値の変化の関係という本実験の目的からすれば、Fig. 6, Fig. 7 いずれの測定法でも同一の結果が得られ、その間に転位の挙動による差は認められなかった。この原因は超硬合金は熱膨張率のきわめて異なる WC と Co の焼結体であり、試片内部には焼結時の残留応力が存在し、また他の材料に比べ複合組織のため密度の分布に変化が多く超音波が散乱されやすい状態にある。さらに本実験では装置の都合上 10 MHz という比較的高い周波数の超音波を用いたため、

Fig. 6. Changes of attenuation of WC-Co alloys as a function of compressive prestrain.

Fig. 7. Changes of attenuation of WC-Co alloys as a function of total strain measured under compressive stress.

上記の欠陥などによる減衰のバックグラウンドが低周波の場合に比べて拡大され、Co 相中の転位密度の増加による減衰値の変化の検出を妨げてしまったのではないかと考えられる。それでは各試片固有の歪み以上になると減衰値が増加するのはどういった原因によるものであるかを次に検討してみる。

Ⅲ-2-3 超音波減衰値の変化と合金組織の関係

先に述べたごとく超音波減衰は試片内部の転位密度の増減によって影響される他に、空孔やクラックなどの状態とも密接な関係があるといわれている。塑性変形と合金組織の項で観察したごとく、超硬合金の破壊は WC-Co あるいは WC-WC 粒界に微小クラックが発生し、そのクラックが次第に発達して全体が破壊するという過程を経て進行する。従って減衰値の変化が合金組織と関係が

Fig. 8. Relations between σ_r and σ_c (or σ_s), ϵ_r and ϵ_c (or ϵ_s)

Where σ_r and ϵ_r : Compressive strength and strain when specimen ruptured.

σ_c and ϵ_c : Stress and strain at bending points in Fig. 6

σ_s and ϵ_s : Stress and strain at deviating points from linearity in Fig. 3

あるであろうことが予想され、それらの関係について検討してみた。前述した Photo. 3 は L-15 試片について減衰値 (a) と合金組織の関係をも示している。合金組織の観察では 2.6% の歪みで始めて粒界クラックが観察されたが、減衰値は 1.6% 以上の歪みになると増加し始め、その後 Photo. 3 の (b) (c) (d) (e) (f) と粒界クラックの発達とともに増大していく。したがって超硬合金の圧縮変形による減衰値の増大は、合金中のクラックの発生状態を示していると考えられ、顕微鏡観察では明らかにされなかった微小クラックも超音波減衰法で探知できるといえよう。

Ⅲ-2-4 微小クラック発生より破壊に至るまでの過程

以上の事項より従来我々が超硬合金の塑性変形と考えてきた範囲を、Co 結合相のみの変形する範囲と粒界クラックの発生を伴う変形範囲という 2 段階に区別して考えることができる。すなわち Fig. 6 において変形を与えても減衰値が不変の範囲が前者に属し、それ以降の歪みとともに減衰値が増大する範囲が後者に属する。以上のごとき考えにしたがって Fig. 3 に示した応力-歪み曲線の直線より偏倚し始める点の応力 (σ_s) と歪み (ϵ_s), Fig. 6 の減衰値が増加し始める点の応力 (σ_c) と歪み (ϵ_c), さらに試片の抗圧力 (σ_r) と破壊時歪み (ϵ_r) などの関係を Fig. 8 に示した。Fig. 8 の横軸は σ_r , ϵ_r を、また縦軸は σ_c (σ_s), および ϵ_c (ϵ_s) を示す。すなわち σ_c と σ_s , ϵ_c と ϵ_s とはよく一致している。したがって Fig. 3 における $\sigma = A\epsilon^n$ からの偏倚は粒

Fig. 9. Effect of Co content on σ_c and ϵ_c of WC-Co alloys.

界クラック発生が原因であると考えられる。粒界クラックが発生してから破壊に至るまでに応力あるいは歪みはどのように変化するであろうか。Fig. 8 は Co 量および WC 粒径に無関係に $\sigma_r \approx 1.2 \sigma_c$, $\epsilon_r \approx 4 \epsilon_c$ なる関係があることを示している。すなわち粒界クラックが発生してから破壊に達するまでに要する応力は $0.2 \sigma_c$ で、試片中に微小の粒界クラックが発生するとそこに応力集中が起これ、クラックは容易に進行して破壊に達することを示している。一方歪みに関しては、超硬合金のごとき脆性材料においても粒界クラックが発生してから破壊に達するまでにはそれまでの 3 倍の変形を受けることを示している。Fig. 9 は Co 量と σ_c および ϵ_c の関係を示したもの

Fig. 10 Changes of attenuation of WC-11.7 vol % Co alloy during fatigue test under various stress amplitudes.

で、WC 粒径をパラメーターにとってある。すなわち σ_c は WC 粒径の小さいほど大きな値を示し、Co 量の増加に対して直線的に減少する。一方 ϵ_c は WC 粒径の大きいほど大きく、Co 量の増加に対して直線的に増加する。

III-3 圧縮疲労に伴う超音波減衰値の変化

次に超硬合金の低サイクル圧縮疲労に伴う減衰値の変化を調べた。Fig. 10 は $10 \times 10 \times 20$ mm の角柱状、市販の WC-11.7 vol% Co 試片の側面に Fig. 7 と同様の方法で振動子を接触させ、毎分 1 回の割合で繰り返し応力をかけた時の繰り返し数と減衰値の関係を示したもので、応力振幅をパラメーターにとってある。いずれの場合も応力振幅に特有な繰り返し数までは減衰値はあまり大きくは変化しないが、それ以上の繰り返し数になると急速に増加し始める。この減衰値が増加し始める繰り返し数は応力振幅 443 kg/mm^2 で 1×10^2 回、 405 kg/mm^2 で 1×10^3 回、 394 kg/mm^2 で 4×10^3 回で応力振幅の大きいほど少ない繰り返し数で減衰値は増加し始め、いずれの場合も最後の測定後試片は短時間で破壊した。したがって疲労によって破壊する場合も、単純圧縮の場合と同様粒界クラックが発生し、それらが急速に成長して全体が破壊するものと考えられる。高圧アンビルのごとき非常に高い圧縮応力下で繰り返し使用される場合、使用中に 1 個のアンビルが破壊すると連鎖的に他のアンビルも破壊することがあり、破壊を事前に探知する方法の開発は強く望まれている。我々はこのような方法を用いればアンビルなどの破壊を事前に予知し得るであろうと考えており、今後確認したいと思っている。

IV 結 論

超硬合金の圧縮変形および疲労と超音波減衰の関係を調べたとき結論を得た。

1. 本実験では、変形に伴う転位密度の変化の超音波減衰に及ぼす影響は確認されなかった。その原因は、このような高周波領域の超音波減衰では、焼結時の残留応力の存在とか、WC-Co あるいは WC-WC の界面散乱による減衰によるバックグラウンドが低周波の場合に比し大きく効いたためであろうと考えられる。

2. 減衰値は試片に固有のある歪み以上の変形を与えると急激に増加する。これは変形によって WC-Co およ

び WC-WC 粒界に微小クラックが発生し、発達するためである。

3. この結果より超硬合金の塑性変形を Co 結合相のみ変形する領域と粒界クラックの発生を伴う領域とに区別して考え、それらの間には次のごとき関係があることを知った。

3-1 応力-歪み曲線において $\sigma = A\epsilon^n$ よりの偏倚は粒界クラックの発生が原因である。

3-2 粒界クラックが発生してから破壊に至るまでに応力はそれまでの 0.2 倍の増加にすぎないが、歪みは 3 倍も変化する。

3-3 粒界クラックが発生するための応力は WC 粒径の小さいほど大きく、Co 量の増加に対して直線的に減少する。一方歪みは WC 粒径の大きいほど大きく、Co 量の増加に対して直線的に増加する。

4. 圧縮疲労と減衰定数の関係では、試片の破壊直前に減衰値は急激に上昇する。したがって圧縮疲労による場合も粒界クラックの発生、発達によって破壊するであろうと考えられる。さらに超音波減衰法を用いれば、たとえば高圧アンビルなどの破壊を事前に探知し得るであろうことを示唆した。

最後に本研究の実施にあたりご指導いただいた当社深津保氏、およびデータ収集にご協力いただいた飯田勝彦氏に感謝の意をあらわす。

文 献

- 1) H. Doi, Y. Fujiwara and K. Miyake: Trans. Met. Soc. AIME 245 (1969) 1457
- 2) 原昭夫, 池田格: 日本金属学会誌 34 [1] (1970) 120
- 3) David N. French: Intern. J. Powder Met. 4 [3] (1968) 55
- 4) R. C. Lueth, T. E. Hale: Materials Research and Standards 10 [2] (1970) 449
- 5) I. Johanson, G. Persson and R. Hiltcher: Powder Met. 13 [26] (1970) 449
- 6) Gersh. S. Kreimer: Strength of Hard Alloys, Consultant Bureau, New York (1968) 31
- 7) 超音波探傷法 日本学術振興会, 製鋼第19委員会編, 日刊工業 275, 523
- 8) 干潟昭: 機械試験所報告 第39号 (1960)
- 9) 小金井宏: 九州産業大学研究報告 6 (1969) 101
- 10) 栗林十四正, 渡辺将臣: 神奈川工試研報 27 (1970) 43
- 11) H. P. Zingshein: Planseeberichte für Pulvermet 16 (1968) 283