研 究

WC-Co 超硬合金の高温抗折力におよぼす 合金炭素量の影響*

鈴木 寿**, 林 宏爾**, 谷口 泰朗**

Hisashi Suzuki, Koji Hayashi and Yasuro Taniguchi: The Influence of Carbon Content on High Temperature Transverse-Rupture Strength of WC-Co Cemented Carbide.

The transverse-rupture strength affected by carbon contents of the WC-Co alloys was investigated in the temperature range from 600 to 900°C in relation to fracture sources. The WC-(6~20)%Co high and low carbon two phase alloys with carbide grain size of 1.2 μ were used as specimens. The stress increasing rate was kept at 1 kg/mm²/sec.

The high temperature strength of the low carbon alloy was confirmed to be substantially superior to the high carbon alloy. However, actually, this relation due to the carbon content was not always observed over a wide range of temperatures up to 900°C, because in conventional alloys structural defects were apt to be fracture sources with decreasing temperature and Co content: That is, the above relation was usually held at temperatures higher than the specified one which was determined according to Co contents and defect dimensions. In this case, a specific fracture source (R-region) always appeared and was smaller in the low carbon alloy. Discussions concerning the influence of stress increasing rate on the strength have been made.

(Received January 29, 1977)

I 緒 言

著者らは WC-Co 系超硬合金の高温抗折力について一連の研究を行ってきており、すでに WC-10%Co 合金についてその抗折力の温度依存性^{1,2)}、高温抗折力におよぼす TaC 添加の影響³⁾などを破面上に生じる破壊の起源との関係で詳しく調べてきている。そして破壊の起源としては、一般に約 600°C 以下ではポア、粗粒 WC、炭化物凝集体などの組織的欠陥がその起源となるが、600~700°C 以上の高温では、高温特有の破壊の起源(き裂の安定伝播領域、R 領域^{2)f)}を生じることを明らかにした。

ところで超硬合金の諸物性におよぼす合金炭素量の影響⁴⁾の重要性については述べるまでもないことであるが、高温抗折力におよぼすその影響はまだ判っていない。切

削合金などでは高炭素合金が用いられてきているようであるが、十分な根拠があるとは思われない。高温強度におよぼす要因は多いが、以上によりここではとりあえず炭素量の影響を調べることにした。600~900°C の温度範囲で検討を行ったが、これは既述のように、600~700°C 以上の高温強度はほとんど組織的欠陥と関係がなくなり、高温特有の R 領域との関連で定まることが判っているからである。

II 試料および実験方法

市販の WC および Co 粉末を用い、普通の方法⁵⁾により、平均炭化物粒度約 1.2 μ の WC-Co 高炭素および低炭素 2 相合金(普通強度合金)を調製した。ここに Co 量は 6~20% の範囲で変化させ、6~10%Co 合金は 1400°C × 1 hr, 20%Co 合金は 1360°C × 1 hr の条件で焼結した。結合相格子定数⁴⁾は Co 量によらず高炭素、低炭素合金でそれぞれ約 3.556, 3.569 Å であった。なお必要に応じて、10%Co 低炭素合金の一部は 800°C × (0.5~15)hr の真空焼鈍により析出処理(約 15 hr 以上で析出はほぼ終了する⁶⁾)を行い、試料とした。

* 昭和52年1月29日受理

** 東京大学工学部金属材料学科 〒113 文京区本郷7-3-1

f) 著者らはこの領域を初め P 領域と称した^{1,2)}が、その後 R 領域 (rugged region) と改めた²⁾。R 領域は合金の塑性が増加することにより、600~700°C では主に試片内部に、より高温では試片表面から生じる。破面上に観察される R 領域の性質を詳しく検討した結果²⁾によると、その発生位置は結合相の粒界面部に一致し、かつその寸法が高温強度を直接支配する (R 領域は低温における組織的欠陥に対応) ことを明らかにした。すなわち既報^{1,2)}では合金の高温強度は R 領域寸法に支配されないとしたが、正しくはそうでないことがわかった²⁾ので、ここでこの点に関する既報^{1,2)}の結果を修正する。

これら各試料をダイヤモンド・ホイールにより研削し、JIS 試片とした後、Ar 気流中、応力増加速度約 $1 \text{ kg/mm}^2/\text{sec}$ の条件下で、主として $600\sim 900^\circ\text{C}$ の高温抗折試験に供した。ここに試片数は、高温になると強度のばらつきが小さくなる¹⁻³⁾ことが判っているので、各条件につき10~15本とした。抗折破壊の後、各試片の破面を逐一、顕微鏡により観察し、R 領域の寸法、出現状況などを検討し、合金強度と炭素量との関係を調べた。

III 実験結果

最初に各系合金平均抗折力 ($\bar{\sigma}_m$) の温度依存性を Fig. 1 に示す。図には室温抗折力も示したが、10~20% Co 合金は低炭素合金の方が大であり、6%Co 合金はその逆になっている*。そこで各 Co 量の合金につき、強度の温度依存性におよぼす合金炭素量の影響をみてみると、まず 20%Co 合金は常に低炭素合金の方が高強度となり、 $700\sim 800^\circ\text{C}$ で $\bar{\sigma}_m$ 差が減少し、 900°C で再び大となる。10%Co 合金では約 700°C 以下では炭素量による $\bar{\sigma}_m$ 差が小さいが、 900°C になるとやはり低炭素合金の $\bar{\sigma}_m$ の方がかなり大きくなる。他方、6%Co 合金の $\bar{\sigma}_m$ は約 800°C 以下で高炭素合金の方が、そして 900°C では明らかに低炭素合金の方が大となる。以上の結果をまとめると、例えば $700\sim 800^\circ\text{C}$ よりも低温の強度におよぼす炭素量の影響は、各合金とも室温と同様の傾向にあるが、約 800°C 以上になると Co 量によらず常に低炭素合金の方が高強度となることが判る。そして Co 量によらず $\bar{\sigma}_m$ 差が $700\sim 800^\circ\text{C}$ 、とくに約 800°C で小となる。なお Co 量による $\bar{\sigma}_m$ の変化をみると、20%Co と 10%Co 合金は約 600°C で強度が逆転し、20%Co と 6%Co 合金は約 800°C で同様な現象を生じ、約 900°C では低 Co 合金ほど $\bar{\sigma}_m$ が大きくなる。

次に破面観察を行った。破面のマクロ組織例を Photo. 1 に示すが、各 Co 合金とも白点¹⁻³⁾の大きさは低炭素合金の方が常に小さく、また白点内部の破壊の起点部には、低温では組織的欠陥、あるいはR 領域が試片内部に現われ、高温になるとR 領域のみを試片表面のスパン中心から生じるようになった。この結果の傾向は既報¹⁻³⁾の結果と同様であった。破面上に観察される組織的欠陥またはR 領域の寸法 ($2a$) 分布におよぼす炭素量の影響を 10%Co 合金について Fig. 2 に例示した。図には室温の結果も併示した。これによると 600°C までは炭素量によらずポア破壊が主となり、 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 以上ではR 領域から破壊しやすくなることが判る。ここに低温におけるポア発生率が既報^{1,2)}よりも大きいのは、本研究の

* 合金中の組織的欠陥の寸法を約 20μ 以下に制御すると、室温強度は Co 量によらず常に高炭素合金より低炭素合金の方がすぐれることが判っている^{5,7)}。また一定の炭素量では最大強度は 10%Co 合金でえられる⁸⁾。

Fig. 1 Influences of test temperature on average transverse-rupture strength ($\bar{\sigma}_m$) of WC-(6~20)%Co high and low carbon two phase alloys. The figure shows that $\bar{\sigma}_m$ of low carbon alloys is higher than that of high carbon alloys, at temperatures at least over about 900°C . The $\bar{\sigma}_m$ at room temperature are also shown.

Fig. 2 Dimension ($2a$) distribution histograms of fracture sources (coarse WC grains, pores, R-regions) as a function of test temperature and carbon content in WC-10%Co alloy. The $\bar{2a}$ is average dimension of the sources.

試料が普通強度の合金であるからである。また低炭素合金の方がその発生率および $\bar{2a}$ がより大となったのは、低炭素合金の方が高炭素合金よりも液相発生温度が高く⁹⁾、したがって焼結しにくいことを考慮すると当然の結果である。さてR 領域のみを生じる温度は、炭素量により多少の差を生じると思われたが、この場合は共に約 800°C であり、R 領域の発生により $\bar{2a}$ が著しく大きく

Photo. 1 Influences of test temperature on the appearance of fracture surface. The dimension of white spot and rugged region (R-region) increase with rising temperature and increasing carbon and cobalt contents.

Fig. 3 Influences of test temperature, carbon and cobalt contents on the dimension of R-region.

なった。ただし $\bar{2a}$ は低炭素合金の方が小さい。R 領域のみを生じる温度は高 Co 合金ほど低下し、20%Co 合金では約 600°C、6%Co 合金では 800~850°C と見積られた。R 領域のみを生じる場合の $\bar{2a}$ は Co 量によらず常に低炭素合金の方が小となった。なおこのような臨界温度では、いうまでもなく白点寸法が著しく増加した^{1~3)}。R 領域の平均寸法に注目し、それと試験温度との関係を示したのが Fig. 3 である。これより高炭素、高 Co 合金ほど、また高温となるほど、R 領域が成長しやすいのがよく判る。

IV 考 察

$\bar{\sigma}_m$ におよぼす合金炭素量の影響は、Co 量によらず少なくとも約 900°C の高温では低炭素合金の方が大となり、R 領域の寸法は試験温度の範囲内で常に低炭素合金

の方が小さくなった。そして炭素量に基づく $\bar{\sigma}_m$ 差は約 800°C で小となり、それ以上で再び大きくなったなどが、とくに重要な結果と考えられるので、これらについて以下考察したい。

一般に $\bar{\sigma}_m$ は、合金固有の強度 (σ_0)、破壊の起源端部における有効曲率半径 (ρ 、一般に塑性変形の影響が入り、みかけの値^{1~3, 8)}となる)、破壊の起源の寸法 ($2a$) などの関数となる^{8, 10)}ので、高温の $\bar{\sigma}_m$ におよぼす炭素量の影響は簡単には判らない。しかし σ_0 については、①室温の σ_0 は低炭素合金の方が大きい⁸⁾、② 10~20%Co 合金 (粗大欠陥を生じにくい⁸⁾) の $\bar{\sigma}_m$ は温度によらず常に低炭素合金の方が大きかった (本結果) などを考慮すると、一定 Co 量の合金については、 σ_0 は温度によらず常に低炭素合金の方がすぐれるとしてよいと思われる。Fig. 1 に示した 6%Co 合金の $\bar{\sigma}_m$ は、低温側で高炭素合金の方が大となったが、これは、この場合、10%Co 合金の場合よりも粗大な欠陥を生じ易く、この粗大欠陥の寸法は低炭素合金の方がより大となったからである。 σ_0 が温度によらず低炭素合金の方がすぐれるのは、結合相中の W 固溶量が低炭素合金においてより大きくなるという事実からも支持される。

したがって σ_d (破壊の起源に作用する外部応力) と $2a$ との関係*は、一定温度下で Fig. 4 の模式図に示すとおりとなる。ここに I, II の曲線はそれぞれ高炭素、低炭素合金を示す (低炭素合金の σ_0 は高炭素合金より大、 ρ は σ_0 が大であることからより小を考慮)。よって応力増加の過程で $2a$ が変化しない抗折試験の場合、すなわち組織的欠陥から破壊を生じるような室温または比較的

* $\sigma_m \cdot f(Dt, Dl) = \sigma_d = \sigma_0 / (1 + 2\sqrt{a/\rho})$ が成立し、ここに $f(Dt, Dl)$ は破壊の起源の位置に関する量である^{8, 10)}。なお a 値としては組織的欠陥の場合 (a) と R 領域の場合 (a_R) とがあるが、ここではそれら両方の場合を意味することにする。R 領域に関する既述の脚注参照。

低温 (<600~700°C) の抗折試験の場合は, $2a$ が同一ならば常に低炭素合金の σ_d がより大になる. 欠陥が少ない合金では $f(4t, 4l) \approx 1$ となるので σ_m も同様に大となるべきである. 図には寸法 $2a_0$ の組織的欠陥が破壊の起源となる場合, それぞれ A_I , A_{II} 対応の σ_d で抗折破壊することを示す.

ところでR領域が破壊の起源となる, より高温の抗折試験の場合は, 応力が増加していくとある時期にR領域を生じ, それが成長し, 所定の寸法に達した時に破壊する. そしてR領域の発生時期と成長速度は応力増加速度 (歪速度) に依存することが判っている^{1,2,11)}. これはR領域の発生と成長が合金の塑性変形能に関係する¹⁻³⁾ からである. 本研究ではすでに述べているように, 一定応力増加速度下で試験しているので, この点は問題ないが, しかし $\sigma_0(\rho)$ が低炭素合金の方が大 (小) であることは, 一定応力増加速度下であっても, 低炭素合金の方が塑性変形能が低いことを示す. ゆえに低炭素合金の方がその発生時期は遅れ, 成長速度は減少しよう.

以上の内容を模式的に示すと Fig. 4 の曲線 I_R , II_R (これらの曲線はそれぞれ, 高炭素および低炭素合金に対応するもので, R領域の発生・成長の経過を示す.) のようになり, 低炭素合金の方が σ_d は大, かつ $2a_R$ が小

Fig. 4 Schematic drawing of relations between external stress (σ_d) and half dimension of fracture sources; curves I and II show relations of high and low carbon alloys, respectively. The σ_d corresponding to cross points A_I and A_{II} , show low temperature strength, where the strength is controlled by microstructural defects having the same dimension of $2a_0$. The σ_d corresponding to A_{IR} and A_{II_R} show high temperature strength, where the strength is associated with R-region, because the dimension should vary in this case according to the carbon content. The shape and position of curves I and II naturally change with test temperature.

となることが判る. 高温になるほど, $f(4t, 4l) \rightarrow 1$ となることを考慮すると, 低炭素合金の方が σ_m が大で $2a_R$ が小となることが示され, 実験結果はほぼ矛盾なく説明できる. なお, この考察に基づくと, 比較的低温での抗折力に対する応力増加速度の影響はほとんど無視できるが, 高温では応力増加速度を大にするほど, また合金の塑性変形能が低い条件下ほど, R領域の成長が阻止され, 高強度になり, また高強度になるほど $2a_R$ が減少することが判る. なお応力増加速度を規定しない高温抗折試験を行えば, $\bar{\sigma}_m$ あるいは $2a_R$ におよぼす炭素量の影響が区々になり, それを明瞭に捉えることができないのは当然のこととなる. 他方, 白点寸法は常に低炭素合金の方が小さかったが, 白点寸法におよぼす炭素量の影響も上記と同様に考えられた.

次に, 炭素量による $\bar{\sigma}_m$ 差が Co 量によらずとくに 800°C において小となったことについて考える. 原因としては低炭素合金における Co_3W の析出^{12,13)} がもっとも可能性が高いと思われるので, 800°C で焼鈍した試片を同一温度で抗折試験し, $\bar{\sigma}_m$ におよぼす焼鈍時間の影響を調べた. ここに結果の詳細を略すが, 焼鈍による $\bar{\sigma}_m$ の低下は予想に反して僅少であった. これは本合金の高温での破壊が室温の場合と異なり, 炭化物粒内破壊が減少し, WC/結合相界面もしくは結合相内の破壊が顕著になる^{1,2)} ことから, 焼結後の冷却中または試験時の保持時間中, わずかでも Co_3W が析出すると界面もしくは結合相の強度が著しく低下し, それによる合金強度の低下量は多量析出の場合とほぼ同様になるのが原因と思われる. 900°C で $\bar{\sigma}_m$ 差が大になったのは析出物がほとんど再固溶する¹²⁾ ためと考えられた. しかし詳細は検討の余地がある.

次に, $\bar{\sigma}_m$ の温度依存性に対する Co 量の影響について付記する. 炭素量を一定とすれば低温での σ_0 は 10%Co 合金が最大であり, 6, 20%Co 合金の順に小となる⁹⁾ が, 例えば 900°C での $\bar{\sigma}_m$ はそのようにならず, 低 Co 合金ほど大となった. これは塑性変形能が低 Co 合金ほど小, 言い換えれば σ_0 が大になるからと思われた. しかし低温の合金強度が分散強化の理論で説明できるとすれば, 高温でも 10%Co 合金で常に $\bar{\sigma}_m$ が最大となるべきである. しかし実際にはそうでない. このことは高温の塑性変形に対し, その負荷時間が比較的短いにもかかわらず, 炭化物界面における粘性流動や結合相中での Co 原子の移動 (Nabarro Herring の diffusional creep¹⁴⁾) などが付帯するからであろう.

いずれにしても, Co 量の影響は炭素量のそれに比べる と著しく大きいことが明確である. このことは, 前述の結果と関連して考えると, 同一 Co 量の合金を低炭素として高強度とするよりも, やや低 Co の高炭素合金とする方が有利となることを示す. したがって実用合金が

高炭素であるとすれば、それは合理的と思われる。一般に超硬合金の高温強度は、炭素量、Co 量以外にも粒度依存性があり、また既に触れているように応力増加速度（歪速度）依存性などもあるので、さらに検討が必要であるが、ここで前 2 者の影響が明らかになったことは意味がある。低温強度と共に高温強度のすぐれることが実用合金には重要であるので、低温強度の知見を踏まえての高温強度の研究は今後とも大きな課題となるであろう。

V 総 括

普通粒度（約 1.2μ ）の WC-(6~20)%Co 合金の高温抗折力におよぼす炭素量の影響を、600~900°C の高温において検討し、以下の諸結果をえた。

(1) 合金の高温強度は Co 量によらず、低温強度と同様、本質的に低炭素合金の方が高炭素合金よりもすぐれると考えられた。高炭素・低炭素合金間の抗折力差は、約 800°C で減少した。

(2) 合金の破壊の形態は、例えば 10%Co 合金については 600~700°C（Co 量、欠陥量などに依存）を境にして低温と高温とで相違することが本研究によっても確かめられた。そして 600~700°C 以上では、破壊の起源と

して作用する R 領域（rugged region）の寸法は低炭素合金の方が高炭素合金よりも小となった。この理由は、破壊応力と R 領域寸法との関係および R 領域の成長速度などの観点から説明できる。

(3) 高温強度におよぼす Co 量の影響は、炭素量のそれよりも大きく、約 900°C では低 Co 合金ほど高強度となった。

文 献

- 1) 鈴木, 林, 谷口: 金属学会誌, **40** (1976), 732.
- 2) H. Suzuki, K. Hayashi and Y. Taniguchi: Planseeberichte für Pulvermet., **25** (1977), 23.
- 3) 鈴木, 林, 谷口: 粉体および粉末冶金, **23** (1976), 274.
- 4) 鈴木, 梶山, 梅田: 金属学会誌, **28** (1964), 55.
- 5) 鈴木, 棚瀬: 金属学会誌, **39** (1975), 749.
- 6) 鈴木, 梶山, 梅田: 金属学会誌, **28** (1964), 287.
- 7) 鈴木, 林, 福田, 棚瀬, 中山: 粉体および粉末冶金, **22** (1975), 226.
- 8) 鈴木, 棚瀬: 金属学会誌, **40** (1976), 726.
- 9) J. Gurland: J. Metals, **6** (1954), 285.
- 10) 鈴木, 林: 金属学会誌, **38** (1974), 1013.
- 11) 鈴木, 林, 谷口: 未発表.
- 12) 鈴木, 梶山, 梅田: 金属学会誌, **29** (1965), 467.
- 13) 鈴木, 棚瀬, 中山: 粉体および粉末冶金, **23** (1976), 163.
- 14) C. Herring: J. Appl. Phys., **21** (1950), 437.