研 究

超硬合金のクラック抵抗におよぼす Co 量, WC 粒度, 炭素量, HIP 処理と他炭化物添加の影響*

貞 廣 孟 史**

Takeshi Sadahiro: Effects of Co Content, WC Grain Size, Carbon Content, Hot Isostatic Pressing Treatment and Addition Carbides on the Crack Resistance of Cemented Carbides.

Cracks emanating from the corners of Vickers indent, can be employed to determine the crack resistance of cemented carbides. Crack resistance was measured as a function of structural variables and compositions of cemented carbides.

Results obtained were as follows: (1) The crack resistance of WC-Co alloys was observed to be correlated to the thickness of Co phase and the hardness of the alloys, independent of Co content, WC grain size, carbon content and hot isostatic pressing treatment.

(2) The crack resistance of alloys involving addition carbides, was correlated to the thickness of Co phase, and this relation was influenced by the content and composition of the addition carbides.

(3) In comparison with the parameters of fracture mechanics, the crack resistance which can be easily measured was evaluated as the toughness of cemented carbides.

(Received November 22, 1978)

I 結 言

超硬合金においてビッカース圧痕のコーナーから発生するクラックについて、Palmqvist¹⁾はそのクラック発生に必要な臨界荷重から、クラック発生に要する仕事量を求め、靱性を評価した。しかし、H. E. Exner²⁾は表面の変形層を取り除けば、クラック発生に必要な臨界荷重はゼロとなり、クラック長さや圧痕荷重との関係をプロットすると原点を通る直線となる。その勾配の逆数をクラック抵抗と表わし、圧痕荷重、合金の硬さに無関係に靱性を評価できるとした。著者ら³⁾も高 Co 合金において H. E. Exner の提唱が適用できることを確認した。

そこで、本報では超硬合金のクラック抵抗におよぼす諸因子の影響を調べ、超硬合金の靱性評価法としてのクラック抵抗の意味を検討した。

II 試料の作成および実験方法

試料は Co 量の影響については、真空焼結した WC 粒度 1.25 μm の WC-(9, 16, 25 および 37)vol%Co 中炭素 2 相合金を用いた。WC 粒度の影響については、WC 粒度 1~3 μm と異なる 6 種の WC 粉末を使用、WC-16 vol%Co 中炭素 2 相合金を用いた。

HIP 処理の影響については、上記 9 種の合金を用い、HIP 条件は 1500 atm のアルゴン中で、1350°C 40 min

処理した。炭素量の影響については、上記の WC 粒度の異なる WC-16 vol%Co 中炭素 2 相合金のほかに、WC 粒度の異なる WC-16 vol% 高炭素および低炭素 2 相合金を加えた。以上のような使用粉末、試料調整条件の変化により Co 相の厚さは変化するが、焼結温度も 1380~1500°C の範囲で変えて、Co 相の厚さを調整した。その結果、WC 粒度も変化した。他炭化物添加については、TiC 添加は 70 wt%WC-30 wt%TiC 固溶体を用いて、WC-16 vol%Co 合金に 24, 33, 41 および 48 vol% 添加した。((W, Ti)C 相の割合はそれぞれ 42, 58, 72 および 84 vol% となる)

TaC, NbC 添加はそれぞれ単体で 20, 30 vol% 添加した。これらいずれの場合も WC 粒度の異なる WC 粉末を用い、WC-Co 合金と同様に焼結温度により Co 相の厚さを調整した。その結果 WC 粒度および炭化物固溶体相の粒度も変化した。さらに多元素合金として、WC-24 vol%TiC-16 vol%Co 合金に TaC を 4, 8, 12 および 16 vol% 添加した。((W, Ti, Ta)C 相の割合はそれぞれ 46, 50, 54 および 58 vol% となる) また、WC-24 vol%TiC-8 vol%(TaC-NbC)-16 vol%Co 合金において TaC と NbC との比率を変えた合金を用いた。((W, Ti, Ta, Nb)

* 昭和52年11月本協会秋季大会にて発表、昭和53年11月22日受理

** 東芝タンガロイ(株)研究部、〒210 川崎市幸区塚越1の7

C 相の割合は 50 vol% となる)

これらの試料表面をダイヤモンドホイールで研削し、ダイヤモンドペーストにより十分に研磨して、60, 100 および 150 kg の荷重でビッカース圧痕を押して、コーナーから発生する 4 本のクラック長さを測定し、(圧痕荷重)/(全クラック長さ) からクラック抵抗 (以後 W と記す) を求めた。さらに合金のロックウェル硬さ (R_A) を測定し、1500 倍の光顕組織写真上に数本の線を引き、切片上の Co 相の数を測定、(切片長さ) $\times$ (Co 相の体積率)/(切片上の Co 相の数) から Co 相の厚さ (以後 λ と記す) を求めた。なお、Co 相の数は 100 個以上になるように切片長さをとった。

III 実験結果および考察

WC-Co 2 相合金の硬さと λ との関係を図 1 に示した。Co 量, WC 粒度を変化させた合金のビッカース硬さと λ との関係を明らかにした Fischmeister らの結果を⁴⁾ R_A に換算して⁵⁾ 比較するとよく一致した。HIP 処理は超硬合金中の巣などを消滅させ、抗折力などを向上させるが^{6,7)}、硬さと λ との関係には大きな影響を与えない。

炭素量の影響について Fig. 2 に硬さと λ との関係を示した。炭素量が少ないほど、合金の硬さは高くなった。これは WC-Co 合金の Co 相中に固溶する W 量が増大し^{8,9)}、Co 相自身の硬さが高くなった¹⁰⁾ ためと思われる。

次に、WC-Co 2 相合金の W と λ との関係を Fig. 3 に示した。 W と λ との間に強い相関がみられる。 W と λ との関係におよぼす Co 量, WC 粒度, C 量および HIP 処理の影響は小さい。 W の意味について、最近 Viswanadham ら¹¹⁾ は合金のビッカース硬さと $1/W$ との間に直線関係があることから $W = \beta G_{IC}$ という仮定が正しい

Fig. 1 Effects of Co content, WC grain size and HIP treatment on the hardness of WC-Co alloys.

Fig. 2 Effect of carbon content on the hardness of WC-16 vol%Co alloys.

Fig. 3 Effects of Co content, WC grain size, carbon content and HIP treatment on the crack resistance in relation to the thickness of Co phase in WC-Co alloys.

と述べている。ここで β は定数、 G_{IC} は臨界歪エネルギー解放率である。

しかし、Dawihl ら¹²⁾ は W は臨界応力拡大係数 K_{IC} と相関があるとし、E.L. Exner ら¹³⁾ は G_{IC} と相関があることを示している。線形破壊力学においては $G_{IC} = K_{IC}^2(1-\nu^2)/E$ が成立つ。ここで ν はポアソン比、 E はヤング率である。

さらに、Murray¹⁴⁾ は λ と G_{IC} または K_{IC}^2 とが直線関係にあることを示した。この Murray の報告は Fig. 3 と良く似た関係を示すものと思われる。Viswanadham のいうに W と G_{IC} が直線関係にあるかどうかは疑問が残るけれど、いずれにせよ破壊力学のパラメーターと W とが強い相関があると思われる。超硬合金の靱性評価法

としての W は G_{IC} , K_{IC} の測定に比べると, 表面を十分に研磨し, 表面の残留応力を取り除くことに注意さえすれば, 小さい試料で容易に測定できる。そして, 組織写真から λ を測定し, W と λ との関係をプロットする。その直線の切片, 勾配から W の大小を判断する。すなわち, 同一 λ での W で比較する方法である。さらに, 合金の硬さと λ が Fig. 4 に示すように強い相関があることから, W と λ との関係と同様に, W と合金の硬さとの関係をプロットする。その線の切片勾配から W の大小を判断する。同一硬さで W を比較する方法もとれる。

次に, 他炭化物添加の影響について述べる。まず, WC-16 vol%Co 合金に添加した 3 元素合金について, 合金の硬さと λ との関係を Fig. 5 に示した。炭化物のビッカース硬さはそれぞれ (W, Ti)C 相 (WC/TiC=7/3):

Fig. 4 Relationship between the crack resistance and the hardness of WC-Co alloys.

Fig. 5 Effects of addition carbides on the hardness of the alloys.

2800¹⁸⁾, TiC : 3200, NbC : 2400, TaC : 1800, WC : 1780 であるので, 合金の硬さも $33 \text{ TiC} > 30 \text{ NbC} \approx 24 \text{ TiC} > 20 \text{ TaC} \approx \text{WC-Co}$ となり炭化物自体の硬さに対応した値を示した。それらの W と λ との関係を Fig. 6 に示した。 W は他炭化物添加により小さくなるが, 体積で同程度添加したものと比較すると TiC 添加と NbC 添加とはほぼ同じで, TaC 添加はこれらより少し小さい値を示す。

WC-Co 合金について述べたように W は硬さに対応すると思われるが, Fig. 6 では必ずしも対応していない。硬くて脆い TiC が体積で同程度添加した他炭化物に比べて W が比較的高いのは, 合金中に存在する各炭化物固溶体中の WC 固溶量は TiC の場合は 72 wt%¹⁵⁾, NbC の場合は 18 wt%¹⁶⁾, TaC の場合は 6 wt%¹⁷⁾ で, 炭化物中の WC 固溶量が多いためと思われる。

炭化物固溶体中の WC 量が多いほど WC の高い靱性高いヤング率等により, 炭化物が高靱性を持つようになり, W が高くなると考えられる。

Fig. 6 Effects of addition carbides on crack resistance in relation to thickness of Co phase in the alloys.

Fig. 7 Effect of TaC content on the hardness of WC-24 vol%TiC-TaC-16 vol%Co alloys.

WC-24 vol%TiC-TaC-16 vol%Co 合金の硬さと λ との関係を Fig. 7 に示した。TaC 添加量増大により合金の硬さが低くなっている。TaC 自体の硬さは WC 自体とあまり変わらないが、固溶体となったときは TaC 添加により高目になり¹⁸⁾、(W, Ti, Ta)C 相の合金中に占める体積も TaC 添加の増大により大きくなるので合金の硬さも高くなるように思えるが、低くなる理由は不明である。

この合金系の W と λ との関係を Fig. 8 に示した。TaC 添加により、ほとんど影響されない。

WC-24 vol%TiC-8 vol%(TaC-NbC)-16 vol%Co 合金の硬さと λ との関係を Fig. 9 に示した。NbC 置換により硬さは高くなる。 W と λ との関係を Fig. 10 に示した。NbC 置換により W は小さくなる。

他炭化物の影響は、添加量によって大きく影響される

Fig. 8 Effect of TaC content on crack resistance in relation to thickness of Co phase in the alloys.

Fig. 9 Effect of TaC- NbC ratio on the hardness of WC-24 vol%TiC-8 vol% (TaC-NbC)-16 vol%Co alloys.

Fig. 10 Effect of TaC-NbC ratio on crack resistance in relation to thickness of Co phase in the alloys.

が、WC-Co 合金に単にそれぞれの炭化物を混ぜ合わせた物ではないので、添加する炭化物固溶体の組成、性質およびその量にも左右される。その上、合金中で形成される固溶体の性質、その体積率およびスケルトンの状態、炭化物の粒度、さらに Co 相との濡れ、濡れ強度などの因子が加わるために、WC-Co 合金に比べると非常に複雑になる。逆に言えば、たとえば添加する炭化物固溶体の組成とか性質を変えることで合金の性質を変えることが可能で、まだまだ優れた合金を開発できることを意味していると思われる。

IV 総 括

超硬合金において、ピッカース圧痕のコーナーから発生するクラック長さから求めるクラック抵抗におよぼす諸因子の影響を調べ、クラック抵抗の意味と超硬合金の靱性評価法を検討し、以下の結果を得た。

- 1) WC-Co 合金のクラック抵抗と Co 相の厚さおよび合金の硬さとの間には、Co 量、WC 粒度、炭素量および HIP 処理に無関係に、強い相関関係がある。
- 2) 他炭化物を添加した多元系合金においてもクラック抵抗と Co 相の厚さとの間に強い相関がみられ、他炭化物の量および組成によって影響される。
- 3) クラック抵抗は破壊力学パラメーターに比べて測定が容易であるので、超硬合金の靱性評価法として、工業的には十分に評価できる。

文 献

- 1) S. Palmqvist: Arch. Eisenhuetten W., **33** (1962), 629.
- 2) H. E. Exner: Trans. AIME, **245** (1969), 677.
- 3) 横浜, 貞廣: 粉体および粉末冶金, **16** (1970), 345.
- 4) H. Fischmeister and H. E. Exner: Arch. Eisenhuetten W., **37** (1966), 499.
- 5) 貞廣: 日本金属学会誌, **37** (1973), 1153.

- 6) 鈴木, 林, 山本, 三宅: 粉体および粉末冶金, **21** (1974), 108.
- 7) S. Amberg, E. A. Nylander and B. Vhrenius: Pow. Metal. Int., **6** (1974), 178.
- 8) 鈴木, 梶山, 梅田: 日本金属学会誌, **29** (1965), 467.
- 9) 三好, 日野, 原, 蔵田: 日本金属学会誌, **30** (1966), 603.
- 10) O. Rüdiger, D. Hirschfeld, A. Hoffmann, J. Kolaska, G. Ostermann and J. Willbraud: Int. J. Pow. Met., **7** (1971), 29.
- 11) R. K. Viswanadham and J. D. Venables: Metal. Trans. A, **8A** (1977), 187.
- 12) W. Dawihl and U. Dworak: Arch. Eisenhuetten W., **47** (1976), 757.
- 13) E. L. Exner, J. R. Pickens and J. Gurland: Metal. Trans. A, **9A** (1978), 736.
- 14) M. J. Murray: Proc. R. Soc. Lond. A, **356** (1977), 483.
- 15) 鈴木, 林, 川勝: 日本金属学会誌, **30** (1966), 689.
- 16) 鈴木, 山本, 川勝: 日本金属学会誌, **31** (1967), 1368.
- 17) 鈴木, 山本, 川勝: 日本金属学会誌, **31** (1967), 585.
- 18) 三好, 原: 粉体および粉末冶金, **12** (1965), 78.

会 告

日本工学会創立100周年記念事業

日本工学会は明治12年11月18日に創立され、今年でちょうど満100年を迎えます。これを記念して、“工学知識の普及・啓蒙に関する事業”を企画いたしました。

公開行事につきまして、関係学協会会員のご参加をお願いいたします。

1. 創立100周年記念式典

日 時: 昭和54年11月20日(火) 11:00~12:00

会 場: 日本工業倶楽部大会堂(東京・丸の内)

(希望者は所属学協会を通じて日本工学会へお申し出ください)。

2. 創立100周年記念祝賀パーティー

日 時: 昭和54年11月20日(火) 12:00~13:15

会 場: 日本工業倶楽部中食堂

(希望者は所属学協会を通じて日本工学会へお申し出ください。会費 5000円)。

3. 記念講演会

日 時: 昭和54年11月20日(火) 13:30~16:00

会 場: 日本工業倶楽部大会堂(東京・丸の内)

講 演:

日本人の生活の知恵にみる工学

国学院大学教授 樋口 清之

工学と安全(仮題)

NHK解説委員 柳田 邦男

定 員: 350名(入場無料, 「往復はがき」で日本工学会へお申し込みください)

4. 記念論文集の刊行

1) 工学将来の展望 各専門分野の工学・工業・技術

などの将来展望。約50学会よりそれぞれの分野における“展望”記事提供。

2) 工学100年の歩み(年表) 工学に関する100年の年表を作り、それに工学会をはじめ、各専門学協会の関連事項、その他参考資料を併せて掲載。B5判350頁(展望250頁, 年表100頁)ご希望の向きは日本工学会へお申し込みください。

5. 工学会誌の総索引誌の刊行

工学会誌(明治14年11月~大正10年10月)は、現在1セットしか保存されておらず、貴重な文献である。そこで、これの総索引誌を作成し、将来のマイクロフィッシュ化への足がかりとする。B5判120頁タイプ印刷。ご希望の向きは日本工学会へお申し込みください。

6. 目でみる工学100年展

期 日: 昭和54年11月20日(火)~12月2日(日)

会 場: 科学技術館(4, 5階展示室・ロビー)

(東京・北の丸公園)

内 容: 明治・大正・昭和と100年にわたって進歩を遂げた技術の源泉と、今日の技術とのつながりを目で追ってもらうため、具体的な物を中心に、グラフ・写真・説明などを系統的に展示し、正しい工学知識を知ってもらう。

7. テレビ放送

NHK教育テレビ特集番組「日本の工学100年の歩み」放映 日時未定

■申込先: 104 東京都中央区銀座8-5-4 社団法人日本工学会 TEL 03-574-6176