研 究

市販の超高圧発生装置用 WC-Co 超硬合金の主として顕微鏡組織

福島 崇洋^{☆1}, 斎藤 実^{☆1}, 寺田 修^{☆1}, 鈴木 寿^{☆2}^{☆1} 富士ダイス(株), 〒146 大田区下丸子2-17-10. ^{☆2} 千葉工業大学工学部, 〒275 習志野市津田沼2-17-1.Mainly on the Microstructures of Commercially Sold WC-Co Cemented Carbide
Used for High Pressure ApparatusTakahiro Fukushima^{☆1}, Saito Minoru^{☆1}, Osamu Terada^{☆1} and Hisashi Suzuki^{☆2}^{☆1} Technical Development Div., Fuji Die Co., 2-17-10 Shimomaruko Ohta-ku, Tokyo 146. ^{☆2} Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma, Narashino 275.

Received December 4, 1995

SYNOPSIS

Microstructures, hardness, cobalt and carbon contents of WC-Co alloys prepared commercially in different manufacturers for anvil and cylinder of high pressure apparatus were, in detail, examined. It was known that the above properties of anvil or cylinder were, at first sight, almost in the same way, in spite of the difference of manufacturers. On the other hand, it was noted that very coarse WC particles were usually observed in the microstructures of both parts of anvil and cylinder. It was also noted that the distribution of HV, cobalt and carbon contents throughout the parts were never uniform, with the fact that those properties differed distinctly between the surface layer and inside of the parts, in no relation to the sorts of manufacturers.

KEY WORDS

cemented carbide, high pressure apparatus, anvil, cylinder.

1 緒 言

cBNあるいはダイヤモンドなどの合成、焼結には、高温、超高圧が必要であり¹⁾、超高圧発生装置用のアンビルやシリンダには広くWC-Co超硬合金が用いられている。従って本合金に対して、優れた機械的性質が要求されるのは当然のことと思う。しかし、この種の超硬合金の性質に関する報文は見あたらないようである。よってとりあえず本研究では、我が国で現用されつつある内外各社の中形装置用シリンダ（内径30～50mm）とアンビルの主として合金組織、その他硬さ(HV)、Co量、合金炭素(C)量などを調査し、合金設計に必要な基礎的資料を得ようとした。

2 試料および調査方法

超高圧発生装置用の、国内および外国製の使用済み製品（破損製品）をまず入手^{*1)}した。そしてはじめに、破損状態を観察し、次いでワイヤ・カット放電加工により各種試験片を切り出した。各種試験片は、光学顕微鏡およびSEM組織観察、硬さ(HV, 294MPa)測定、Co量の測定(EPMA分析および化学分析)、合金炭素(C)量の測定などに供した。

*1) 当社と関係がある各社、研究機関に依頼して使用済の破損品を入手した。故に各社製品の製造年月は一般に不明確。すなわち各会社の製品の組織などが現在も同様であるかそうでないかは分からない。なお、F, T, M, K, Sは製造会社を記号で示したものである。

Fig.1(a, b)には、組織観察および諸量の測定位置を示した。すなわち、それら測定位置は(a)のアンビルについては、曲面部の高さ(H_0)の1/2に位置する表面部直下(E_1)と中心部(E_2);(b)のシリンダについては、シリンダの高さ(H)の1/2に位置する内径表面部直下(F_1)、肉厚中心部(F_2)および外径表面部直下(F_3)とした。

Fig.2には、参考のため、よく知られている超高压発生装置(Belt型)²⁾の模式図²⁾を掲げた。

Fig.1(a,b) Schematic illustration of inspected positions for anvil and cylinder.

Fig.2 Schematic illustration of belt type high pressure apparatus²⁾.

3 調査結果

はじめに、アンビルの一般的な破損の形態例をPhoto.1(a, b)に示す。矢印は加圧面を示すが、加圧面に近接する曲面では圧縮応力が最大となり、弾性変形量およびこれに基づく円周方向の張力が最大となる。従って疲労破壊の初期段階として、写真に見られるような縦割れが曲面に沿って発生することが分かる(締めつけリングは曲面には装着されていない)。Photo.1(b)はアンビルの最終的な破損形態で、その形態が極めて複雑であることを示す。

次にシリンダの一般的な破損の形態例をPhoto.2(a, b)に示した。シリンダは締めつけリングで補強されており、普通はそれが十分のためにシリンダの内・外径が内圧によって増加する(弾性変形)ことはまずあり得ないと思われる。そうすると、内圧がかなり大きい条件下では、シリンダの内壁に沿ってシリンダ軸の上・下方向に張力が作用し、内壁の表層部が上・下方向に塑性流動を起こすことになろう^{*1)}。

Photo.1(a,b) An appearance of damaged anvil. (a) initial cracks formed on curved surface, (b) rupture of anvil.

Photo.2(a,b) An appearance of damaged cylinder. (a) appearance of rupture perpendicular to axis, (b) ruptured surface perpendicular to axis.

*1) シリンダ内壁に沿っての軸方向の塑性流動は、使用回数の増加と共に外径が不変で、内径が増加する³⁾ことから裏づけられる。組織的証拠は後報にゆずる。

即ちPhoto.2(a)に示したシリンダの横割れは、今述べた軸方向の張力に起因するとしてよい。このことは以下の記述からも明らかであろう。Photo.2(b)には横割れによって生じたシリンダの破面を示すが横割れは内壁の表面から生じ、初期亀裂が成長してある長さまたは面積に達した時点で上下2つに分離、破壊したことが明らかである。

以下、組織観察および諸量の測定を行なった。Photo.3(a, b)は各社製のアンビルについて、組織観察を行なった結果である。国内各社(F~K)の製品は、平均粒度が $1\sim 2\mu\text{m}$ と見積られたが、曲面の表面部直下(E_1)および中心部(E_2)には粗粒WCが存在し、粗粒WCは内部において、特に顕著に見られた。ここで表面部直下の粗粒WCは合金強度を著しく損うことは理の当然であるが、寿命との相関は知ることができなかった。外国S社の製品では曲面の表面部直下が2相合金、内部が η 相を含む3相合金となっている極めて特異な組織構造を示した。この様に η 相を内部に生じている合金は、3相合金を焼結時または焼結後に、浸炭処理して作られたものと思われる。表面部の2相合金中に粗粒WCが生じているので、上記の考えは妥当と思う。

Table 1に、Photo.3に掲げた各試料についての硬さ、Co

量の測定結果を示す。全体として硬さはHV1500~1600の値を示し、表面部より中心部の方がやや高硬度となった。Co量は、平均約6%であったが、表面部の方が、中心部より多量であった。国内各社の製品は表面部より中心部でやや高Cになっていた(化学分析および結合相の格子定数測定結果などによる)。外国製品は内部に η 相を生じていることから分かる様に、中心部の方が低Cであった。

Table 1 Hardness and Co content of five sorts of anvils.

specimen	position	HV(294MPa)	Co(mass%)
F	E_1	1570	7.2
	E_2	1600	5.1
T	E_1	1570	7.0
	E_2	1580	6.1
M	E_1	1530	6.1
	E_2	1560	5.8
K	E_1	1510	7.3
	E_2	1530	5.7
S	E_1	1530	3.1
	E_2	1630	5.8

Photo.4(a~c)にはシリンダの組織例を掲げた。F社の2例(F(a), F(b))とT社、S社の計4種について調べた結果であるが、WCの平均粒度は $1.5\sim 2.5\mu\text{m}$ と多様であった。またいずれの製品、いずれの観察位置においても粗粒WCが認められ、粗粒WCは肉厚中心部の方が、内径側や外径側よりも多

Photo.3(a,b) Microstructures of anvil. Marks (F,T,M,K,S) indicate sorts of manufacturers. E_1 and E_2 are referred to fig.1(a).

Photo.4(a~c) Microstructures of cylinder. Marks (F(a), F(b), T, S) indicate sorts of manufacturers. $F_1\sim F_3$ are referred to fig.1(b).

く認められた。なお、F(a)の組織は驚くほど粗粒であった。

Table 2はPhoto.4の試料について、硬さ、Co量の測定結果を示す。硬さは製造会社により異なり；Co量は各社10%~12%程度で、中心部より内径側と外径側で多量となっていた。Coが中心部分で少なく、C量が中心部で多くなる傾向はアンビルの場合と全く同様であった。Photo.4およびTable 2によると、シリンダについてもアンビルと同様、統一された合金設計思想が見られない様に思われた。

Table 2 Hardness and Co content of four sorts of cylinders.

specimen	position	HV(294MPa)	Co(mass%)
F(a)	F ₁	1180	11.5
	F ₂	1260	10.5
	F ₃	1130	12.0
F(b)	F ₁	1320	12.0
	F ₂	1320	10.8
	F ₃	1270	12.1
T	F ₁	1310	10.7
	F ₂	1330	9.1
	F ₃	1250	11.2
S	F ₁	1230	11.2
	F ₂	1240	10.5
	F ₃	1210	11.5

4 考 察

ここでは超高压発生装置用WC-Co合金の主として顕微鏡組織その他HV、Co量などについて国内外のアンビルおよびシリンダ(中型)を調査した。まず組織について考えると、アンビルもシリンダも組織中に粗粒WCが含まれていることが注目された。著しく粗粒の合金も見出された。粗粒WCがアンビル曲面部直下、シリンダでは内径表面部直下に存在すれば、それらは応力集中源となり、アンビルもシリンダも短寿命になると思われたが、各社製品の寿命に関する情報は、アンビルについては勿論、シリンダについても得られなかった。

次に、Co量はアンビルもシリンダもそれぞれ文献値⁴⁾とほぼ一致していたが、HV、Co量、C量などがそれぞれアンビル、シリンダの表面部と内部とで異なった点について考察する(外国製アンビルは除外)。まずC量であるが、合金内部の方が外部より高Cとなっていた。この原因は、脱パラフィン処理が不十分であったか、炉内雰囲気炭素性であったかなどが考えられる。この様な場合は、焼結時の昇温過程で、内部の方が外部よりも速やかに液相が生じ、液相

が外部に流出するからである。合金内部の方が高炭素となれば、合金内部でWCの粒成長が助長され、粗粒WC粒がより多く見られるようになるのは、当然のことであろう。

S社(外国)製のアンビルが、内部に η 相を生じ、外部に粗粒WCを生じていたことと、その製法については、既に述べているが、内部のCoを η 相とすることにより、ヤング率の向上が多少ははかれたとしても、その程度はわずかである。破壊は表面より生じる(Photo.1(a))ので、表面部に粗粒WCが存在するこのようなアンビルの組織構造には、疑問が残る。

5 結 論

超高压発生装置に用いられている現用WC-Co超硬合金の組織、硬さ、Co量、C量などを比較検討し、調査の範囲内で以下の事柄が判明した。

- 1)国内製のアンビルは、WCの平均粒度が $1\sim 2\mu\text{m}$ 、Co量が約6%、硬さ(HV)が1500~1600であった。いずれの製品にも常に粗粒WCが散見された。S社(外国)製のアンビルは、二重構造を示し、内部は η 相を含む3相合金、外部は著しく粗粒WCを含む2相合金となっていた。
- 2)シリンダは国内、国外ともWCの平均粒度は $1.5\sim 2.5\mu\text{m}$ の範囲で種々変化し、Co量は約10~12%(硬さはHV約1100~1300)の範囲内にあった。いずれの製品にも、粗粒のWCが含まれており、この点は上記のアンビルの組織と類似していた。
- 3)外国製のアンビルを除くと、アンビルもシリンダもCo量とC量がそれぞれ合金部品の内外で異なり、Co量は外部が内部より多く、C量がその逆であった。理由は本文中で述べた。
- 4)アンビルもシリンダも、著しく粗粒のWCを含む合金組織となっていたことなどにより、各社の合金設計思想に疑問を覚えざるを得なかった。

6 文 献

- 1) A.A.Giardini, J.E.Tydings : Am. Mineral., 47(1962), 1393.
- 2) H.T.Hall : Rev. Sci.Instr., 31(1960), 125.
- 3) 山岡信夫 : 科学技術庁無機材質研究所, 私信 (1995).
- 4) 鈴木 壽 : 超硬合金と焼結硬質材料, 丸善 (1986), 530.