ダイヤモンド被覆 WC-Co 超硬合金の疲労強度特性
に及ぼす微視組織の影響*大塚 昌明^{*1}, 松岡 秀明^{*2}
広瀬 幸雄^{*3}, 石井 仁^{*4}Effect of Microstructure on Fatigue Strength of
Diamond Coating on WC-Co AlloyMasaaki OHTSUKA, Hideaki MATSUOKA,
Yukio HIROSE and Hitoshi ISHII

The sintered cemented tungsten carbide alloys having with binder phase, Co, are used that the materials for the tip of cutting tools and dies. Then, surface of these tool parts are coated with ceramic thin film, i. e. titanium carbide, TiC, film and titanium nitride, TiN, film by physical vapor deposition, PVD, method or chemical vapor deposition, CVD, method. In recently, many researchers are estimated of physical properties and growth behavior that the diamond thin film was coated on the surface of various tools by thermal-filament CVD method. However, quite a few problems remain unsolved regarding the mechanical properties, it is important to know these properties of a diamond thin film on WC-Co alloys. This paper was mainly studied about the effect of diamond coating on fatigue strength of the sintered tungsten carbide alloys including with binder phase, Co, at 10, 16 and 25 wt.%. Then, the growth behavior and occurrence of thermal residual stresses of diamond film were evaluated by using for the Raman spectra analysis and X-ray diffraction method. As results, the fatigue strength of this material was depended on growth behavior and residual stress of diamond film.

Key Words: Diamond Coating Film, Fatigue Strength, Growth Behavior of Diamond Film, Residual Stress, Raman Spectra, X-ray Diffraction Method

1. 緒 言

溶融焼結される WC-Co 合金には微小空孔が残存しており、これが起点となって破壊に至る場合が多い。そのため、実用 WC-Co 合金は下記の 2 種類の二次的処理を施すことによって使用される。その一つは、焼結後に熱間静水圧処理(HIP)を施す方法であり、これは内部欠陥を積極的に除去する方法で、WC-Co 合金中の気孔率を低下、つまり材料中の応力集中源を消滅させることで機械的特性を向上させる手法である。もう一つは、本研究で対象とした WC-Co 合金上に化学的蒸着(chemical vapor deposition, 以下 CVD)法に代表される硬質膜を被覆する方法である。これは、材料表面に新たな機能性を付与し、複合化材料とすることで機械的特性を向上させる方法である。特に、最近では WC-Co 合金にダイヤモンド膜を合成することで、さらに優れた特性を付与する試みが行われている⁽¹⁾。しかしながら、WC-Co 合金上でのダイアモン

ド膜の成長挙動は、基盤中の Co 含有量や合成温度に依存することが予測できる。また、周知のとおり CVD 法は高温で処理されるために、基盤材料と被膜材の熱膨張係数の違いによって熱応力が発生するようになる。そのため、ダイヤモンド被覆 WC-Co 合金の機械的特性は、基盤中の Co 含有量や高温合成特有の熱残留応力および被覆膜内部の微視組織が多大な影響を与えると予測できるが、これらの関係について詳細に調査された報告が非常に少ないのが現状である。

本研究は、WC-Co 合金上にダイヤモンド膜を被覆した場合に本材料の機械的特性に対する Co 含有量および合成条件の影響について詳細に調査を行うことを最終目的としたものである。まず、本報において通常の実機材料では疲労破壊を招くことが多いので、CVD 合成条件とダイヤモンド被覆膜の微視組織、疲労強度特性の関係について検討を行った。

2. 実験方法

2・1 試験片および CVD 合成条件 本実験では、WC- x wt.%Co 超硬合金を基盤材料として、その表面に熱フィラメント CVD 法によってダイヤモンド膜を被覆したものを試験片とした。なお、基盤材料には Co 含有量 x の異なる 10, 16, 20 wt.% の 3 種類を準

* 原稿受付 1997 年 7 月 14 日。

^{*1} (株)ムサシエンジニアリング(☎ 441-8134 豊橋市植田町字関取)。^{*2} 正員, 金沢大学大学院(☎ 920-1192 金沢市角間町)。^{*3} 金沢大学理学部。^{*4} 正員, 静岡大学工学部(☎ 432-8561 浜松市城北 3-5-1)。

備した。また、Co含有量 x によらずWC粒度を $5\mu\text{m}$ で一定とし、焼結処理および焼結後の HIP 処理は同一工程で行った。表1には、基盤材料の物理的特性を示した。

ダイヤモンド膜の合成には、図1で示した熱フィラメント CVD 装置を用いた。その合成条件は、表2に示してある。 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2$ 混合ガス(混合比1:9)をWフィラメントで気化させ、基盤温度 T_s を1173, 1273 K に調整して合成させた。なお、合成後のダイヤモンド膜厚は基盤のCo含有量および T_s によらず $5\mu\text{m}$ で一定とした。

2・2 ラマンスペクトル分析 本実験材料は炭素源ガスを用いた気相合成であるので、被覆膜内部には炭素同素体、つまりダイヤモンド成分と非ダイヤモンド成分(グラファイトやカーボンブラック等の無定型炭素)が混在している可能性がある。特に、非ダイヤモンド成分の機械的特性はダイヤモンド成分よりも著しく劣ることが予測できるので、それらの混在割合が本実験材料の機械的ヤング率、疲労強度特性に影響を与えていることが示唆される。そこで、本実験材料においてCo含有量、 T_s の違いと被覆膜の合成状態および微視組織の変化について、ラマンスペクトル分析法より検討を行った。

Table 1 Relation between physical properties and amount of Co contents at WC- x wt.%Co alloys

Co content x , wt. %	Young's modulus E , GPa	Poisson's Ratio ν	Flexure strength F , MPa	Coefficient of thermal expansion α , J/mCsec
10	588	0.21	2740	0.21
16	549	0.22	3140	0.22
20	539	0.22	3330	0.24

Fig. 1 Schematic illustration of thermal-filament CVD device for diamond coating

ラマンスペクトル分析では、励起光源として Ar^+ レーザ(波長 488.0 nm)を用いた。なお、本測定ではMirror間に干渉フィルタを設けることで他の周波数成分を除去し、また多重反射の抑制に関しても考慮している。散乱光はレンズによって集光された後、分光器(ダブルモノクロメータ)に入り、そこで各周波数成分に分光された光を電気信号に変換、増幅した後、コンピュータに取り込んだ。ラマン線の測定範囲は $1300 \sim 1700\text{ cm}^{-1}$ (0.1 cm^{-1} step), slit幅は 800 nm としている。

2・3 残留応力測定 X線法により、CVD合成時に発生する残留応力について検討を行った。本実験材料では、 $\langle 2\theta_{\phi\phi} \rangle - \sin^2 \phi$ 線図に非線形性(湾曲)が認められたので、ここでは佐々木らの方法⁽²⁾⁽³⁾に従って残留応力を算出した。なお、残留応力の測定法に関しては佐々木らの文献(2)を参照されたい。また、本測定はC-Diamond 311回折面に対して、特性X線 $\text{CoK}\alpha$ を用いた並行ビーム法により行っている。

2・4 機械的ヤング率測定 ダイヤモンド膜の機械的ヤング率 E_D は、曲げ試験より測定した。本実験材料は、片面のみの被覆であるので、ここでは次式で示した田中らの方法⁽⁴⁾に従った。

$$E_D = \frac{h_1^2 - h_2^2}{2h_D h_2 + h_D^2} E_s \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 E_D , E_s はそれぞれ被覆膜、基盤材料のヤング率、 h_D は膜厚である。同法では、基盤材料と被覆膜が一体となって曲がるよう結合した組合せはり(図2)を

Table 2 Diamond coating condition on WC- x wt.%Co alloys

Filament	W
Voltage	18 V
Gas composition	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2$ (1 : 9)
Gas amount	$1.67 \times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{sec}$
Pressure	$4 \times 10^3\text{ Pa}$
Coating Time	54.0 ksec
Distance from filament to substrate	7 mm

Fig. 2 Schematic illustration of the coated beam

考え、試験片表裏の測定ひずみ比より中立軸を求める。ここで、試験片の中立軸が図2中の一点鎖線で表されるとき、 E_s が既知であれば中立軸の移動量と式(1)から E_D を求めることができる。

2・5 疲労試験 疲労試験片は曲げ試験片として、ワイヤ放電加工機にて図3に示す形状に機械仕上げし、特に被覆面に対する(二次的な)表面処理は施していない。また、ダイヤモンド膜の被覆は図3で示した試験片の片面のみ(A部)としている。本実験は三点曲げ疲労試験として、電気油圧式サーボ式試験機を用いて室温、大気中、正弦波形、荷重繰返し速度 $f=10$ Hz、応力比 $R=0.5$ 一定で行った。最大試験荷重 P_{max} は基盤材料の抗折力 F の30%で一定とし、疲労強度特性は破断繰返し数 N で評価した。本研究ではダイヤモンド膜を被覆していない基盤材料だけの疲労強度特性についても調査を行っていて、両者の比較からダ

Fig. 3 Schematic illustration of three-point bending fatigue test and shape and dimensions of fatigue specimen

Fig. 4 Raman spectra of deposited on WC- x wt.%Co alloys as a function of substrate temperature

イヤモンド被覆による WC-Co 合金の疲労強度特性の変化について考察を行った。

3. 実験結果

3・1 ダイヤモンド被覆膜のラマンスpekトル分析

図4にはCo含有量の異なる WC-Co 合金上に $T_s=1173, 1273$ K としてダイヤモンド膜を成長させた場合のラマンスpekトル分析結果を示した。ラマン線のピーク位置を観察してみると、CVD 処理によって出現したラマン線のピーク強度は、合成時の T_s および基盤中の Co 含有量の影響を受けて異なっており、各試験片ではダイヤモンド膜の成長挙動に違いが生じていることが示唆された。さらに、基盤中の Co 含有量の違いによって、 $1350\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の広い範囲でいくつかのラマン線が確認されるものがあった。

3・2 ダイヤモンド被覆膜の合成状態と残留応力

ダイヤモンド膜の合成状態と残留応力について、X線法による検討を行った。図5は、X線入射角 ψ を変化させた場合の C-Diamond 311 回折ピークの一例であるが、本実験材料では回折強度の ψ 角依存性は認められず、各 ψ 角において明りょうなピークが観察された。したがって、本実験材料では英ら⁽⁵⁾によって報告されているような c 軸配向(異方性)はなく、等方均質体であると仮定できる。また、図6で示した $\langle 2\theta_{\phi\phi} \rangle$ と $\sin^2 \psi$ の関係において、両者の間には非線形性が認められた。すでに、ダイヤモンドのX線の弾性定数 $[(1+\nu_x)/E_x=1.33\text{ TPa}^{-1}, \nu_x/E_x=0.21\text{ TPa}^{-1}]$ については報告しており⁽³⁾、その結果と $\langle 2\theta_{\phi\phi} \rangle$ と $\sin^2 \psi$ の関係に対して最小二乗法⁽²⁾を適用することで試験片長手方向表面の残留応力を決定した。その結果は表3に示してあるが、各試験片には大きな圧縮残留応力

Fig. 5 Relation between peak intensity of 311 diffraction plane by $\text{CoK}\alpha$ radiation and each ψ angle of diamond film on WC-10 wt.%Co alloy at $T_s=1173$ K

が存在していた。しかし、残留応力には基盤中の Co 含有量や T_s による顕著な違いは確認されなかった。

3.3 ダイヤモンド被覆膜のヤング率 次に、ダイヤモンド被覆膜のヤング率 E_D について測定を行った。

表 4 には、曲げ試験より得られた E_D の測定結果を示した。なお、各試験片のポアソン比 ν_D は 0.15 で一定であった。また、表 4 中のせん断率 G_D は E_D および ν_D の測定結果から、 $G_D = E_D / \{2(1 + \nu_D)\}$ より換算した結果である。まず、 $T_s = 1173 \text{ K}$ で WC-10 wt.% Co 合金上に被覆した膜の E_D はおよそ天然ダイヤモンドのヤング率 (1050 GPa) と一致していた。しかし、他の試験片の E_D は Co 含有量および T_s の影響を受けて異なり、特に Co 含有量が多くなるにつれて、また T_s が高くなるにつれて低くなる傾向にあることがわかった。なお、 $T_s = 1273 \text{ K}$ で WC-20 wt.% Co 合金上に被覆した膜の E_D は他の試験片よりも著しく低い値となっていた。この理由に関しては、後述しているように合成時に非ダイヤモンド成分の多く混在したために、被覆膜の平均的な E_D が小さくなったものと考えている。

3.4 疲労強度特性 図 7 には、基盤材料 (WC-Co 合金) と各試験片の Co 含有量 x と破断繰返し数 N の関係を示した。なお、図中の各プロットは 3 枚の

試験片の平均値を示している。まず、基盤材料である WC-Co 合金の疲労強度は Co 含有量に依存しており、Co 含有量の増加とともに N が大きくなっており、この結果は他の報告例とよく一致していた⁽⁶⁾。一方、ダイヤモンド膜を被覆した各試験片の疲労強度についてみると、 T_s に関係なく基盤中に Co が多く含まれるものほど N は短くなっていた。また、 T_s が異なる場合を比較してみると、 $T_s = 1173 \text{ K}$ よりも $T_s = 1273 \text{ K}$ のほうが N は短くなっており、基盤材料のみの結果とは逆の傾向となった。

ところで、残留応力およびヤング率の測定結果との関連について考えてみると、まず残留応力には Co 含有量および T_s の影響は認められていないことから、本実験材料の疲労強度特性に対して残留応力が支配的となって作用したとは考えにくい。一方、ヤング率には疲労強度特性と同様 Co 含有量、 T_s の影響が認められていて、被覆膜のヤング率が高いものほど疲労強度特性がよくなる傾向にあった。そこで、以下では Co 含有量および T_s に依存した本実験材料の微視組織と機械的ヤング率、疲労強度特性の関連について考察を行った。

Table 3 Measurement results of residual stress on diamond at $T_s = 1173$ and $T_s = 1273 \text{ K}$

Co content wt. %	Residual stress, GPa	
	$T_s = 1273 \text{ K}$	$T_s = 1173 \text{ K}$
10	-2.74	-2.33
16	-1.97	-2.40
20	-2.25	-1.96

Fig. 6 $\langle 2\theta_{\phi\phi} \rangle - \sin^2 \psi$ diagram of diamond film on WC-10 wt.% Co alloy at $T_s = 1173 \text{ K}$

Table 4 Young's moduli and shear moduli of diamond film on WC- x wt.% Co alloys at each specimen

Co content x , wt. %	CVD temp, T_s			
	$T_s = 1173 \text{ K}$		$T_s = 1273 \text{ K}$	
	E_D , GPa	G_D , GPa	E_D , GPa	G_D , GPa
10	1105	480	686	298
16	737	320	566	246
20	672	292	40	17

Fig. 7 Relation between cyclic number of fatigue fracture and Co content in substrate

4. 考 察

4.1 ラマンスペクトル分光による微視組織の変化と CVD 合成条件 炭素のラマンスペクトルは、顕著な構造敏感性を示す。また、CVD 合成時にダイヤモンド結晶と同時に生成される無定形炭素は非晶質に近い構造となるために、これらの結晶学的情報は X 線法では得られず、ラマンスペクトル分析によるのみ得ることができる。そのため、これまでにも低圧下で合成された炭素源材料について、ダイヤモンド以外の炭素同素体の存在を調べるのに、ラマンスペクトル分析は有効な手段として用いられてきた。通常、ダイヤモンドで一次のラマン活性となる光学モードは Γ^{c} のフォノンのときだけで、これに対応するラマン線は室温で $1332.5 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ となる。一方、グラファイトやカーボン・ブラックといった無定形炭素(非ダイヤモンド成分, *i*-carbon)のラマン線は 1580 cm^{-1} と 1360 cm^{-1} および 1600 cm^{-1} となることが知られている⁽⁸⁾。本実験材料で確認された基盤材料以外のラマン線位置は、これらの炭素同素体で報告されているものとよく一致していたことから、図4で示したラマン線で 1335 cm^{-1} はダイヤモンド成分の存在を示すものであり、他のものは非ダイヤモンド成分(グラファイトや無定形炭素の共析相)の存在を表しているといえる。また、ダイヤモンド膜の成長過程では、基盤中の Co 含有量と合成温度が多大な影響を与えていることが十分に示唆されたので、次に、ラマンスペクトル分析結果からダイヤモンド成分と非ダイヤモンド成分の混在割合について定性的検討を行った。

図8は、各試験片で $T_s=1173 \text{ K}$ および $T_s=1273 \text{ K}$ で合成した場合の 1335 cm^{-1} のラマン線のピーク

Fig. 8 Relation between Raman scattering intensity of diamond crystal and Co content in substrates

強度と基盤材料中の Co 含有量の関係を示したものである。ダイヤモンド成分を示す 1335 cm^{-1} のラマン線のピーク強度は基盤中の Co 含有量、CVD 合成温度に依存して変化していることがわかる。特に、本実験材料中では WC-10 wt.%Co 合金上においてラマン線のピーク強度が最も高くなった。他方、CVD 合成温度の影響についてみると、 $T_s=1273 \text{ K}$ よりも $T_s=1173 \text{ K}$ の場合のほうが相対的にピーク強度が高く、特に被膜の $T_s=1173 \text{ K}$ で WC-10 wt.%Co 合金上に合成した膜中でダイヤモンド成分が多く含まれていると考えることができた。図4で示した結果から、Co 含有量、 T_s に依存してピーク強度が異なるが、ダイヤモンド成分が最も多かった WC-10 wt.%合金上に $T_s=1173 \text{ K}$ で合成したものが非ダイヤモンド成分が最も少なく、他の試験片はそれよりも多く含む傾向が認

(a) W-C phase

(b) Co-C phase

Fig. 9 Binary alloy, W-C and Co-C, phase diagrams⁽⁴⁾

められた。なお、こういったダイヤモンド成分、非ダイヤモンド成分の成長過程の違いは合成温度での熱平衡状態に起因するものであり、下記に説明する基盤材料中へのCの拡散程度やダイヤモンド結晶の成長速度等の積層エネルギー的特性に依存していると考えている。

図9には、W-CおよびCo-C二元系状態図を示した⁽⁹⁾。基盤材料として用いたWC-Co合金は、製造工程でWC粉末とCo粉末を溶融焼結後、HIP処理によって合金中の気密性を向上させている。また、図9からわかるように、WC/Co界面ではCo-C結合相と、CoへのCの移動に起因して δ 相(W-C)が生じるため、製造工程で特に δ 相の析出に関して抑制を行っている。また、基盤中のWC相、Co相ともにCが過飽和な状態ではグラファイトを生成するようになるので、合成時のCの供給によって一部はダイヤモンド結晶を生成し、一部はWC相、Co相へ拡散後グラファイトを生成するようになる。したがって、ダイヤモンドのラマン線のピーク強度に違いが生じていたのは、WあるいはCo中へのCの拡散速度とダイヤモンド結晶の成長速度に起因していると考えることができる。特に、ラマンスペクトル分析の結果において、基盤中にCo相が多く含まれるものほどダイヤモンドのラマン線のピーク強度が低かった事実は、ダイヤモンド成分の生成に基盤中のCo含有量が多大な影響を及ぼしたことを明確に示している。

図10には、試験片表面で存在するWC相、Co相上にダイヤモンド、グラファイトが生成されるようすを模式的に示した。本実験で用いている高Co基盤材料(WC-20 wt.%Co合金)のCo相厚さ ξ は、Co含有量

が少ない基盤材料(WC-10 wt.%Co合金)よりも大きく、またダイヤモンド被覆面、つまり基盤表面においても低Co基盤よりも高Co基盤で単位面積当たり存在するCo相は多くなる。基盤中へのCの拡散を考えた場合、WおよびCoの拡散係数 D はそれぞれ $0.92 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $0.21 \text{ cm}^2/\text{s}$ であり⁽¹⁰⁾、このことからCがW相よりもCo相へ優先的に拡散することが十分に示唆される。また、 $T_s=1173 \text{ K}$ の場合よりも $T_s=1273 \text{ K}$ のほうがダイヤモンド成分が少なかったのは、基盤中へのCの拡散が高温によって助長されたためであろう。つまり、Co相がダイヤモンド被覆面で多く存在するほうがCは基盤中に多く拡散し、グラファイトの成長を促進させると同時に、ダイヤモンドの生成時期を遅延させる傾向にあったと考えることができる。また、ダイヤモンド成分はWC相上で形成され、一方の非ダイヤモンド成分はCo相上で優先的に生成されていると考えることができた。また、ダイヤモンド成分、非ダイヤモンド成分の混在割合の違いは、本実験材料のような複合材料のヤング率に強く現れるので、各試験片の機械的ヤング率の違いは被覆膜内部の微視組織に依存した結果であると考えることができた。

4・2 疲労過程でのダイヤモンド被覆の効果 材料の変形過程では負荷応力によって転位が生じ、それが自由表面(試験片表面)方向に伝ばすることにより全体に変形が及ぶようになる。これは、疲労過程でも同様であるが、本実験材料のように材料表面に硬質な薄膜が被覆された場合では、界面のミスフィットや被覆膜と基盤材料の機械的特性の違いによって転位のすべ

Fig.10 Schematic illustration of growth of carbon system crystal on WC and Co phases

Fig.11 Relation between force on dislocation for $\gamma=0.05, 0.89, 1.09, 1.23, 1.42$ and 1.98 , and position of edge dislocation near interface of diamond/WC-Co materials

Table 5 Relation between code and γ ($=G_D/G_S$) of each specimen in Fig. 11

Co content wt. %	γ ($=G_D/G_S$)	
	$T_s=1173K$	$T_s=1273K$
10	1.98	1.23
16	1.42	1.09
20	0.89	0.05

り運動に違いが生じる。そのときに生じる転位の拘束力 F_0 は、Weeks ら^{(11)~(13)} によって提唱された理論で見積もることができ、本実験材料に適応させた場合の計算例は図 11 に示してある。なお、 F_0 は次式によって表され、 F_0 が負の場合転位のすべり運動は助長され、一方正の場合はすべり運動が妨げられることになる。

$$F_0 = \frac{\pi(\kappa_s + 1)h_D}{G_S b^2} F \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 κ_s は基盤材料のポアソン比に依存する定数、 h_D は膜厚、 G_S は基盤材料のせん断率、 b は burgers vector、 F はせん断率、ポアソン比、 h_D および界面から転位までの距離 c に依存するものである。図 11 では、 F_0 が c によって異なるので横軸を膜厚との比 h_D/c としている。また、各 γ 値は前述した本実験材料の測定結果 G_D と基盤材料のせん断率 G_S の比 (G_D/G_S) で表される。なお、図 11 中の γ 値は各試験片の G_D より決定していて、 γ 値と試験片の対応は表 5 に示してある。

図 11 から明らかなように、膜内部でダイヤモンド成分が多く含まれる。本実験材料中で γ が最も大きな ($\gamma=1.98$, WC-10 wt.%Co 合金上に $T_s=1173K$ で被覆した) 試験片では界面に近づくにつれて F_0 は負から正に移行し、さらに界面極近傍で F_0 は発散する傾向にあった。このことは、この試験片では内部で生じた転位のすべり運動は界面近傍より拘束され、また被覆膜に伝ばできないことから、その部分では局所的な加工硬化が起こっていることを示している。したがって、試験片表面近傍の平均的強度の増加に起因して、疲労強度特性が向上したと考えることができた。他方、被覆内部に非ダイヤモンド成分が混在し、 γ が小さくなる試験片では転位のすべり運動に対して拘束力が弱くなっているのがわかる。特に、 γ が 1 以下の場合では転位のすべり運動が著しく助長されると考えられる。そのため、前者に比べ小さな応力が作用した場合でも変形が材料全体に及ぶようになる。このように、本実験材料では被覆膜内部の微視組織の影響によって転位のすべり運動に違いが生じ、こういった影響によって疲労強度特性に違いが生じたものと結論づけ

ることができた。

以上より、本実験材料の疲労強度特性には被覆膜内部の微視組織の違いが多大な影響を与えることがわかった。一方で、非ダイヤモンド成分の混在を抑制することで、疲労強度特性を著しく向上させることができたことが本実験より明らかとなったので、実用上こういった微視組織の制御が極めて重要であることが明らかとなった。なお、基盤材料の疲労強度特性よりも悪くなった試験片 (WC-20 wt.%Co 合金上に $1273K$ で被覆した場合) に関して、同試験片ではグラフアイトが多く混在したために、比較的低い応力でき裂が発生し、それが応力集中源となつてき裂伝ば、破断を助長させたものと推察されるが、現段階では調査は実施していないので、今後のさらに詳細な検討が必要である。

5. 結 言

(1) WC-Co 合金上に被覆したダイヤモンド膜の微視的構造について、膜内部には基盤中の Co 含有量、合成温度に依存して非ダイヤモンド成分が混在しており、特に Co 含有量が少なく、合成温度が低いほうがダイヤモンド成分の析出が多いことがわかった。

(2) X 線法により被膜内のダイヤモンドに存在する残留応力を調査したところ、圧縮応力が残在していた。しかし、残留応力には Co 含有量および合成条件の顕著な影響は認められなかった。

(3) 本実験材料の疲労強度特性は、Co 含有量が多くなるにつれて、また合成温度が高いものほど悪くなることがわかった。こういった疲労強度特性の違いには、膜内部の微視組織が多大な影響を与えているので、非ダイヤモンド成分の抑制を目的とした制御が実用上極めて重要であることがわかった。

本実験ではダイヤモンド被覆材料の作成に際し金沢大学工学部・渡辺一郎教授および院生の浜岡拓氏に終始有益なるご教示をいただいたことを付記し、感謝の意を表す。

文 献

- (1) 鈴木寿・松原秀彰・堀江則俊, 粉体および粉末冶金, 33 (1985), 262-269.
- (2) 佐々木敏彦・倉元眞實・吉岡靖夫, 非破壊検査, 42 (1993), 37-43.
- (3) Ohtsuka, M., Matsuoka, H., Hirose, Y. and Ishii, H., *Adv. in X-Ray Analysis*, (1997), 413-420.
- (4) 田中啓介・峰典明・鈴木賢治, 第 26 回 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集, (1989-7), 140-144.
- (5) 英崇夫・富永喜久雄・藤原晴夫, 材料, 42(1993), 627-633.
- (6) 例えば, 広瀬幸雄・夫明煥・岸陽一・朴栄哲, 材料, 46

- (1997), 726-731.
- (7) Richter, A., Scheibe, H. J., Pompe, W., Brzezinka, K. W. and Muffing, I., *J. Non-Crys. Solids*, **88**(1986), 131-136.
- (8) 例えば, Nathan, M. I., Smith, J. E. and Tu, K. N., *J. Appl. Phys.*, **53**(1974), 2370-2378.
- (9) A. S. M., *Binary Alloy Phase Diagrams*, **1**(1980), 600.
- (10) 日本金属学会編, 金属データブック, (1974), 24.
- (11) Weeks, R., Dundurs, J. and Stippes, M., *Int. J. Eng. Sci.*, **6**(1968), 365-372.
- (12) 塩沢和章・大島誠司, 材料, **39**(1990), 927-932.
- (13) 松英達也・英崇夫・池内保一, 材料, **45**(1996), 1119-1124.
-