超 硬 合 金 の 破 壊

鈴木 寿*

Widia と は

1909年タングステン線の製法 (Coolidge 法) が開発されて以来、今日のタングステン・フィラメントが白熱電球用に使われてきているが、1909年当時、硬いタングステン線を引抜くためには、高価な工業用ダイヤモンドをダイスとして用いる以外に方法がなかった。工業用ダイヤモンドを持つ国はそれでもよかったが、第一次大戦後の敗戦国ドイツにはそのようなものがある筈がなかった。そこで Osram 社の Schröter らは、ダイヤモンドに代るダイス材料を見出そうと研究に着手し、1923年 WC-6%Co 合金を創製した。溶解することなく、焼結法によってこの合金を作った (Schröter 特許) のであるが、極めて硬く強靱な合金であったことから、ダイヤモンドのように硬い合金という意味で、Widia (wie Diamant) と名づけられ、1926年にはじめて市販された。

超 硬 合 金 と は

Widia を契機に、その後多くの炭化物基合金が調べられ、その結果周期律表第 IV_a~VI_a 族金属の炭化物を鉄系金属 (Fe, Co, Ni) で焼結結合してえられる合金は、共通して硬さが非常に優れるということがわかった。すなわち、これらの合金は総称して超硬合金 (cemented carbides, hard metals, Hartmetalle) と呼ばれるようになった。なかでも WC-Co 系超硬合金は、工業的にもっとも重要な役割を果たしてきたために、わが国などでは超硬合

金とはこの系合金のことであるかのように思われてきている。したがって、ここでいう超硬合金も WC-Co 系合金を指すことにして、話をすすめることにする。

超硬合金の応用と品種

応用のほとんどは工具関係であり、切削工具の分野では、バイト、カッタ、エンド・ミル、リーマ、ソウ、ドリル、ロータリ・バ；耐摩耗工具の分野では、線引用ダイス、押出用ダイス、ヘディング・ダイ、抜き型、絞り型、粉末成形用型、治具、ゲージ、レース・センタ、圧延用ロール；耐衝撃工具の場合は、各種ビット、ボウリング・クラウンなどとして用いられ、超高圧発生用アンビル、各種の鋏、時計の側、ボール・ペンのボールなどにも応用されている。

切削工具用品種の主体は、WC-TiC-TaC-Co (WC-β-Co) 合金 (7~45%β, 5~15%Co) であり、それ以外の品種は大体 WC-Co 合金 (3~25%Co) と思えばよいであろう。

どんな性質が必要か

切削工具に例をとると、約 1500 K までの硬さ、破壊強さ、耐クレータ性、耐融着性、耐酸化性、耐熱および機械的衝撃性、熱伝導性などが同時に優れることが必要である。しかし超硬合金をどんな分野に応用する場合でも、広い温度範囲に亘って硬さと破壊強さとが優れるということがもっとも重要なことになる。

どうすれば硬さと破壊強さが優れるか

写真 1 には WC-Co および WC-TiC-TaC-Co 合

* 東京大学教授；工学部金属材料学科
The Fracture of WC-Co Base Cemented Carbides; Hisashi Suzuki (Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)
1978年8月12日受理

写真1 超硬合金の顕微鏡組織例。(×1200)
(a) WC-Co 合金, (b) WC-TiC-TaC-Co 合金

金の組織例を示したが、角ばった相が WC 粒、粒状の相が β 相 (b 図)、炭化物間を埋めている薄い相が結合相 (binder phase, γ 相) である。ここで γ 相は純 Co でなく、たとえば WC-Co 合金の場合ならば合金炭素量の高～低に応じて、W を 1～2% から 9～10% も固溶する。

そこで硬い合金を作るには、 γ 相量を少なくし、炭化物の粒度を細くして、 η 相 ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ の形で示される三元化合物で、これができると合金硬さは上昇するが破壊強さは著しく低下) を生じない範囲でなるべく低炭素合金とすればよく、そうすることにより任意に Hv 1800 までの硬さがえられる。しかし破壊強さ (普通は抗折力で示す) の優れる合金を作るには、以下に示すように多くの要因を抑える必要があるといわれてきている⁽¹⁾。 η 相や遊離炭素を生じない条件下で、 γ 相量とか炭化物粒度 (または γ 相の平均厚さ) を適切にし、強さ水準がとくに高い合金の場合は低炭素合金とする。また炭化物の接着度や合金中の不純物量をできる限り少なくし、TiC のような他炭化物を添加しないようにする。さらに約 1100 K での加熱をさせ、残留応力や γ 相の歪誘起変態などにも留意しなければならない。ここで、この話は低温強さを対象としてのものであるが、高温強さについては最近までほとんど手がかりがなかった。

破壊強さ (低温) のばらつき

いろいろな強度要因がわかってくると、それは製造技術にも反映し、超硬合金の強さは最近非常に上昇した。10%Co 合金の平均抗折力の例を示すと、Widia 当時の 1.27～1.76 GPa (130～180 kgf/mm²) は現在 2.45～2.74 GPa (250～280 kgf/mm²) ; いずれも JIS) の強さにまで上昇した。

ところで破壊強さのばらつきは、現在図 1⁽²⁾ の

B 曲線に見る通りである。粒度 1.2 μm の 10%Co 合金の例であるが、平均強さが 2.65 GPa (270 kgf/mm²) といっても、強さは 1.96～3.14 GPa (200～320 kgf/mm²) の範囲にばらついており、このばらつきは驚くべき程大きい。工業材料にして、こうしたことが許される筈がなく、したがっていろいろ検討はされてきたが、最近までその原因はわからなかったのである。超硬合金は脆性体なのだから、強さが統計的にばらつくのはむしろ当然という考えもあった。

図1 WC-10%Co 高炭素合金の強さ分布。B 曲線は普通合金、A 曲線は 30 μm 以上の欠陥を生じない合金。図中の温度は焼結温度を示し 1 時間焼結。

合金の低温破壊⁽³⁾

この辺から本論に入りたいと思うが、事の成り行きなどを説明している中に、思わず多くの字数を費やしてしまった。

さて図 2 には JIS 試験片による抗折破面を示した。試験片は 4 mm × 8 mm × 25 mm の寸法で、長手方向にダイヤモンド・ホイールで研削してある。模式図に見る通り、破壊は張力面のスパン中心から起らないで、中心から $4l$ (≤ 2 mm)、深さ $4t$ (≤ 0.8 mm) だけずれた位置から生じている。写真 2 は破壊の起源近傍の組織例であるが、それぞれ 1 ケの残留マイクロ・ボア (≤ 120 μm) および粗粒 WC (≤ 20 μm) が破壊の起源になっていることを示す。 γ 相プールや特殊な欠陥が破壊の起源になることもある⁽³⁾。

これらの結果から一般的に、強さのばらつきは今述べた組織的欠陥に関係していると思われる；

図 2 抗折破面と、破面上に生じる破壊の起源の位置を示す模式図。

写真 2 破壊の起源となった組織的欠陥の例。
(a), (b) は対をなしており、ミクロ・ポアを、(c) は粗粒 WC を示す。

従来の抗折力は破壊が張力面のスパン中心から生じるとして求められてきているので正しくない； γ 相量や粒度のような強度因子は見掛のものである可能性が強い；液相存在下の焼結を行えば、ミクロ・ポアは生じないと信じられてきているのに実際はそうでない、などの新しい知見や疑問が出てくる。なおここでいうポアは、普通は検鏡面上に現われることがないので、発生率は極めて低く、このような合金は 100% 密度の合金と考えられてきているものである。

そこで個々の試験片について、抗折力、欠陥の位置、寸法 ($2a$) を測定すると、前の 2 量から破壊時に欠陥に作用した応力 (σ_d , 抗折力より小) が求められる。そうすると、Griffith の式などからすぐにわかるように、 σ_d^{-1} と $\sqrt{a}$ との間には直線関係が期待できる。図 3 には、10%Co 高炭素合金 (粒度 $1.2 \mu\text{m}$) について上記の関係⁽³⁾を示した。これに見る通り、どの欠陥から破壊した場合でも全く同じ直線がえられ、この直線は原点を通らない。

欠陥の種類によらず同一直線関係がえられるのは、欠陥からき裂が不安定伝播する少し手前の段階で、図 4 に示す通り粗粒 WC のとき場合は、迂り線に沿ってまず WC が破壊し、どの欠陥の場合も端部に Δa なる極めて微小なき裂を生じるためであろう。

図 3 などから以下に示す単純ではあるが極めて重要なことがわかる⁽³⁾。超

図 3 WC-10%Co 高炭素合金 (粒度 $1.2 \mu\text{m}$) の欠陥破壊における $\sigma_d^{-1} - \sqrt{a}$ プロット。欠陥の軸比は 4 以下の場合。

図 4 欠陥端部に生じる鋭いき裂の模式図。(a) はポア、(b) は粗粒 WC の場合。粗粒 WC や γ 相ボールは前以て迂り帯にそって割れる。

硬合金の強さは、寸法と位置とが適当であった 1 個の観察可能 (破面上で) な欠陥に支配されて定まっている、つまり抽象的な欠陥が統計的に分布することによって定まっているものではない；破壊強さがばらつくのは、最大約 $120 \mu\text{m}$ までのミクロ・ポア、その他の欠陥が破壊の起源として作用するからである；強くてばらつきの少ない合金を作るに

は、欠陥寸法の上限値を小さくすればよい、などがわかる。再び図3において、直線の切片値の逆数を σ_0 とすれば、この値は合金の到達可能強さの目安となる重要な量となるが、10~20%Co 高炭素合金の σ_0 と実測抗折力に及ぼす炭化物粒度の影響は図5の通りとなる。

図5 σ_0 および実測抗折力(σ_m)に及ぼす WC 粒度の影響。

なぜミクロ・ポアを生じるか⁽⁴⁾

結論からいえば、1~2 μm の原料 Co 粉末中にごく微量ではあるが、たとえば 50 μm とか 100 μm の粗粒 Co 粉末が混っているためにミクロ・ポアを生じるのである。(WC+Co)の混合粉中に人為的に粗粒 Co 粉を混ぜて焼結すると、写真3に見る通り、焼結温度が低い場合は粗粒 Co が γ 相ブールとなり、焼結が十分の場合はそれが液体となって周りに流出するためにポアが発生する。いったんポアができると、その周りに普通 WC スケルトンが存在するために、そのポアは容易に収縮しないのである⁽⁴⁾。

写真3 モデル実験による γ 相ブール、ミクロ・ポアの発生。焼結温度および時間は図示の通り。WC-10%Co 合金。(×50)

どの位破壊強さ(低温)は上昇するか

今述べた粗粒 Co 粉を取り除いてポアを生じな

いようにし、他方適当な方法を講じて WC の異状成長を抑えると、欠陥の最大寸法はほぼ任意に調節が可能となる。いま 30 μm 以上のポアを生じないようにすると、強さ分布は図1のA曲線で示される。普通合金のB曲線に比べると、平均強さが上昇しばらつきが小さくなる。この時、低炭素合金とし、焼結条件を変化させると、平均強さは 3.43~3.63 GPa (350~370 kgf/mm²; JIS) にも達する。また 10 μm 以上の欠陥が生じないように調製すると、図3からもおおよそ推定できるように、平均強さは 3.92 GPa (約 400 kgf/mm²) (ASTM 規格に換算すると、4.31 GPa (440 kgf/mm²)) となり、ばらつきは著しく小さくなる。欠陥処理合金の強度特性がいかに優れるかは、普通合金のそれに比べれば明らかなことである。強靱性 10%Co 合金の強さは、JIS 換算値で従来は約 3.0 GPa (約 300 kgf/mm²) 程度であった⁽⁵⁾。

図5によると、 σ_0 が最大となる粒度よりも粗い

図6 合金の組成、結合相の種類により $\sigma_d^{-1} - \sqrt{a}$ 直線の傾斜が異なることを示す。

粒度で、たとえば 10%Co 普通合金の抗折力は最大値を示し、その値はたかだか約 3.0 GPa (300 kgf/mm²) であり、上述の値よりも低い。これらの現象は、抗折力が欠陥支配になっているために生じたものであるが、低 Co 微粒合金程この現象は大きく現われるのである。

合金の強さは、所定の粒度、 γ 相量などにおいて最大値を示すといわれてきたが、このような説は誤りである。

図 6 は $\sigma_d^{-1} - \sqrt{a}$ 直線の傾斜が γ 相量や結合相の種類などによって変化することを示している。傾斜が小さく、直線の位置が低い合金程、合金の破壊靱性が優れ、同一欠陥寸法に対して一般に破壊強さが大きくなることがわかる。高 Co, 粗粒, 高炭素合金程直線の傾斜は小さくなる。

合金の高温破壊

高温破壊⁽⁶⁾は低温の場合と違って、ある温度(T_c)以上になると組織的欠陥が破壊に関係なくなる。そして写真 4 に示す通り、 T_c 以上では張力面のはばスパン中心から安定き裂の成長領域(R 領域

写真 4 WC-10%Co 合金の破壊時に生じる安定き裂成長域。(×7.5)
(a)は試験温度 1073 K, (b)は 1173 K

域と仮称)を生じ、これがある寸法に達した時、合金は脆性的に破壊する。 T_c は合金の種類、組成などによって変るが、 T_c よりやや低い温度域では欠陥破壊と R 領域破壊とが混在し、その温度域よりも低温になると、室温の場合と同様の欠陥破壊となる。したがって、強さのばらつきは、温度上昇と共に少なくなり、 T_c 以上ではそれが見られなくなる。また同一合金系ならば、低温で強い合金も弱い合金(いずれも欠陥依存)も T_c 以上で同一の強さを示すようになる。

切削工具などの場合、しばしば刃先のチップング現象が問題になるが、刃先温度が T_c 以下の場合、欠陥と応力との関係でチップングを起すであろうし、 T_c 以上の場合ならば R 領域の発生と成長とが重要な因子になろう。

写真 5 (a)には γ 相が同一結晶方位を示す領域

写真 5 7 相粒の境界部から生じる安定き裂。試験温度 873 K, WC-30%Co 合金。(×7)

を示したが、これに見る通り、その領域は WC 粒度が $1 \sim 2 \mu\text{m}$ であるのに対し数 $100 \mu\text{m}$ 以上と著しく大きい。この領域の境界部には $1 \mu\text{m}$ 程度のマイクロ・ポアや比較的粗い WC が生じ易いので、結果的に R 領域はこの境界部から (b) 図のように発生する。そして R 領域は γ 相領域の寸法が小さい時は境界部に沿って、領域寸法が大きい時は領域内を伝播・成長する。したがって、後者の場合は R 領域が成長しにくくなり、高温強さが大きくなる。すなわち、 T_c 以上のチップングに対しては、このようなマクロ組織にも目を向ける必要のあることがわかる。一般の金属材料でも粗粒合金は微粒合金よりも高温強さが優れるといわれるが、超硬合金では γ 相粒界部に沿っての、 γ 相や Nabarro-Herring のマイクロ・クリープなどによるポア形成のないことがわかっている。

文 献

- (1) 鈴木 寿：日本金属学会会報, **11**(1972), 125.
- (2) 鈴木 寿, 棚瀬照義：日本金属学会誌, **39**(1975), 749; Planseeber. für P/M., **23**(1975), 121.
- (3) H. Suzuki and K. Hayashi : Planseeber. für P/M., **23**(1975), 24.
- (4) 鈴木 寿, 棚瀬照義：粉体および粉末冶金, **22**(1975), 192.
- (5) P. B. Anderson : Planseeber. für P/M., **15**(1967), 180.
- (6) 鈴木 寿, 林 宏爾, 谷口泰朗：日本金属学会誌, **40**(1976), 732; Planseeber. für P/M., **25**(1977), 23.