

## WC-Co 超硬合金の機械的性質に及ぼす表面研削の影響\*

鈴木 寿\*\* 林 宏爾\*\*

Hisashi Suzuki and Kozi Hayashi : Effects of Surface-Grinding on Mechanical Properties of WC-Co Alloy. The effects of surface-grinding, i.e.,  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  transformation and residual compressive stress ( $\sigma_r$ ), on the mechanical properties of WC-(6~30)%Co alloy were investigated in detail. The specimen almost free from the  $\epsilon'$  phase and the residual stress was prepared by sufficiently polishing the ground specimen so as to remove the surface-layer containing  $\epsilon'$  and  $\sigma_r$  (the thickness is about 30  $\mu$ ).

The results obtained were as follows: (1) The hardness of the alloy and in particular that of the binder phase were increased by grinding. (2) The binder phase contracts by a small amount due to the  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  transformation, whereas the residual compressive stress was formed in the surface layer by grinding. (3) One set of crack length around Vickers indentation and frequency of crack path in the binder phase were larger in the orientation perpendicular to the grinding direction than in the orientation parallel to it. These were considered to be due to the anisotropy in the formation of a plate-shaped  $\epsilon'$  phase in relation to the grinding direction. (4) The contribution of  $\sigma_r$  to the transverse-rupture strength appeared to be neglected in common alloys, but it became considerably large in high-strength alloys. The amount of the contribution was considered to depend on the perfection of specimens, the surface state and distribution of  $\sigma_r$ , etc.

(Received December 29, 1973)

## I. 緒 言

WC-Co 系超硬合金の結合相( $\gamma$ 相)は焼結状態で *fcc* であるが、外部応力によりその一部が歪変態し *hcp* の板状  $\epsilon'$  相を生じることが知られている<sup>(1)~(6)</sup>。したがって研削表面にこの  $\epsilon'$  相を含むのは勿論であるが、それと共に一方では 100~150 kg/mm<sup>2</sup> の残留圧縮応力を生じることも知られている<sup>(7)~(9)</sup>。よって本合金の機械的諸性質は、これらの表面因子によっても影響されると思われるが、その詳細はまだ判っていない。周知のとおり本合金は一般に焼結のままでは使用されず、研削状態で使用されるので、この影響を明らかにすることは工業的にも意味があると考えられ、本報ではこの点を詳しく検討した。

## II. 試料調製および実験方法

試料としては主として WC-(6~30)% 高炭素 2 相合金 (WC 粒度は普通 1.7  $\mu$ ) を用いた。焼結は (1340~1390)°C  $\times$  1 hr, 真空中で行なった。焼結後、粒度約 150  $\mu$  のダイヤモンド・ホイールにより表面を普通の場合試片の長手方向に研削の後、粒度約 2  $\mu$  のダイヤモンド・ペーストにより研削傷が消失する程度に軽く研摩した試片を  $\epsilon'$  相が存在する<sup>(2)(4)</sup> 研削状態の試片とした。一方、研削後、深さ 30  $\mu$  以上同方向に十分研摩して、 $\epsilon'$  相を含む表面層をほぼ完全に除去<sup>(2)(4)</sup> した試片を  $\epsilon'$  相無しの研摩状態の試片とした。両試片について合金および結合相の Hv (荷重はそれ

ぞれ 5, 0.1 kg とし、圧痕深さを  $\epsilon'$  相を含む表面層の厚さよりも小とした)、Hv 圧痕 (荷重 100 kg) 周辺部に生じるクラック長の総和 ( $\Sigma l$ )、抗折力 (ASTM 規格) を測定し、これら機械的性質と表面状態との関係を調べた。またこの時  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  変態に伴う結合相の体積変化率の測定 ((103) $\epsilon'$ , (201) $\epsilon'$ , (311) $\gamma$  回折線などから各相の格子定数を求め、これより各相の 1 格子点当りの体積、体積変化率を算出。FeK $\alpha$  使用)、残留応力の実測 ( $\sin^2 \phi$  法)、合金の表面クラック伝播路の観察、Hv 圧痕付き試片の抗折試験なども行い、結果の考察を容易にした。

## III. 実験結果および考察

合金および結合相の硬度、 $\Sigma l$ 、抗折力などを研削および研摩状態で測定し、Table 1 の結果をえた。ここに結合相の硬度測定には 50  $\mu$  と粗粒の WC-20% Co 合金を用いた。抗折力については Fig. 1 にその分布を示した。合金および結合相の硬度はいずれも研削状態の方が他状態よりも大きく、研削による結合相の硬化は Hv 約 355~550 へと著しいことがわかった†。これは  $\gamma$  および WC 相の加工硬化、 $\epsilon'$  相による  $\gamma$  相の変形阻止効果その他残留圧縮応力などに原因しよう。

$\Sigma l$  に関する結果は従来の認識<sup>(7)</sup>通りであり、研削状態の方が研摩状態よりもはるかに短い。WC-20% Co 合金について WC および結合相に生じる残留応力を念のために求めた結果は Table 2 に示す通りであり、研削状態では

\*\* 東京大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy and Materials Science, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

\* 1973 年 4 月金属学会東京大会に発表

† WC 相の硬化は、WC 相 (*hcp*) の方位依存性が強く、測定値にかなりのばらつきを生じたため明確に捉えられなかった。

Table 1 Hardness of alloy and binder phase, sum of crack length formed around Vickers indentation and transverse-rupture strength of WC-(6~30)%Co alloys. Ground-state surface layer contains a large amount of  $\epsilon'$  phase, but polished-state surface layer contains a small amount. For measuring Vickers hardness, the depth of indentation is kept shallower than that of the thin layer containing  $\epsilon'$  phase.

State of specimen surface	Properties		Hardness (Hv)				Sum of crack length ( $\mu$ ) (Load, 100 kg)			Transverse-rupture strength (kg/mm <sup>2</sup> )		
	Alloy	Binder phase (Hv 100 g)	Alloy (Hv 5 kg)			6% Co	10% Co	15% Co	10% Co	20% Co	30% Co	
			10% Co	20% Co	30% Co							
Ground-state (A)			1455	1130	880	550	886	550	305	345	375	345
Polished-state (B)			1410	1090	855	355	1267	884	559	335	370	340
(A-B)/B (%)			3.3	3.4	3.0	55	-30	-38	-45	3.0	1.4	1.5

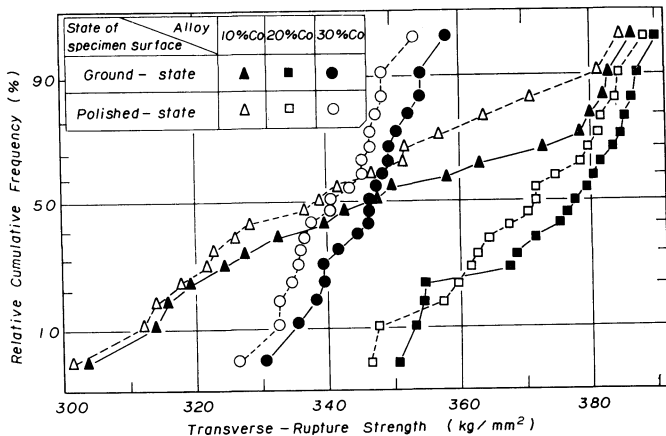


Fig. 1 Distribution curves of transverse-rupture strength of common WC-(10~30)%Co high carbon alloy. The figure shows that the difference between two specimens are very small, in spite of the fact that there is very large residual compressive stress on the surface of the ground-state specimen. ASTM standard.

Table 2 Residual compressive stresses in WC and binder ( $\gamma$ ) phases of WC-20%Co high carbon two phase alloy in the case of ground- and polished-state.

State of specimen surface	Phase	
	WC	$\gamma$
Ground-state (kg/mm <sup>2</sup> )	~100	~70
Polished-state (kg/mm <sup>2</sup> )	~20	~10

いずれの相にも大きな残留圧縮応力が存在することが確かめられた。またこの値は研削方向に対し異方性を示さずほぼ一様なことも確かめられ、Snell らの結果<sup>(9)</sup>にはほぼ一致した。よって上記の結果は研削状態では試片表面層にはほぼ一様に存在する大きな残留圧縮応力に基づく<sup>(7)</sup>と著者らも考えたい。

さてこの残留圧縮応力の起源については表面層の塑性変形に伴う正の変位が試片内部によって拘束されるためと単純にいわれている<sup>(7)</sup>が、変形に伴う  $\gamma$  相の歪変態<sup>(1)~(6)</sup>の事実を知っている著者らとしては、これに関して変態による  $\gamma$  相の体積変化はどの程度か知る必要があると思われる

た。よって 15% Co 合金につき  $\epsilon'$  相の格子定数 ( $a_{\epsilon'}$ ,  $c_{\epsilon'}$ ) と結合相の格子定数<sup>(10)</sup> (合金炭素量) との関係調べ、Fig. 2 をえ、さらに 1 格子点当りの体積 ( $V_{\epsilon'}$ ,  $V_{\gamma}$ )、および 100% 変態時の体積変化率 ( $\Delta V = 100(V_{\epsilon'} - V_{\gamma})/V_{\gamma}$ ) を計算し Fig. 3 が求められた。すなわち合金炭素量によらず結合相は変態に伴い体収縮し、その量は高~低炭素合金で約 0.3~0.4% であることがわかった(純 Co では 0.36%<sup>(11)</sup>)。表面層における実際の変態率は平均して高々 50%<sup>(2)(6)</sup> であるので、収縮量はさらに小さくなり、したがってこの体収縮が塑性変形に基づく伸長により打消され本合金では結果的に圧縮応力を生じると解された。

次いで Hv 圧痕の各対角線方向に生じる 2 個のクラック長の総和に注目し、両者間に異方性があるかどうかを検討した。結果は Table 3 の通りであり、圧痕の 1 対角線方向を研削方向に合わせる時、研削方向に直角な方向に生じるクラック長の和の方が大きくなることが認められた。そしてこの傾向は高 Co 合金ほど著しかった。この現象は新しい知見であるが、

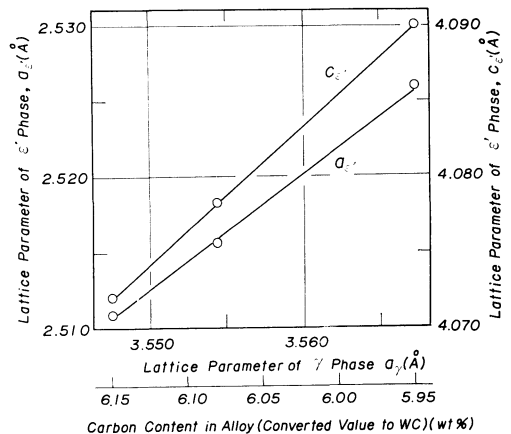


Fig. 2 Relations between lattice parameters of  $\epsilon'$  and  $\gamma$  phases, and carbon content in alloy.

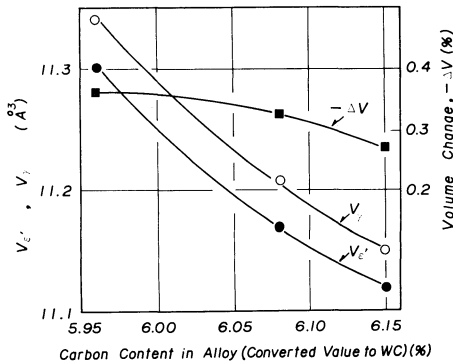


Fig. 3 Volume per one lattice point of  $\epsilon'$  and  $\gamma$  phases ( $V_{\epsilon'}$ ,  $V_{\gamma}$ ), and volume changes  $\Delta V = 100(V_{\epsilon'} - V_{\gamma})/V_{\gamma}$  of binder phase in  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  full transformation, as a function of carbon contents in WC-15% Co alloy.

Table 3 Sum of one set of crack length when the diagonal of Vickers indentation is perpendicular or parallel to grinding direction (G.D.). Load, 100 kg. Cracks propagate more easily in the direction perpendicular to G.D. due to anisotropy of location of  $\epsilon'$  phase.

Sum of two crack lengths ( $\mu$ )	Alloy	Carbon Content (%)		
		6% Co	10% Co	15% Co
Perpendicular to G.D. (X)		452	305	170
Parallel to G.D. (Y)		434	245	135
(X-Y)/Y (%)		4	14	26

(1) 研削方向にはほぼ平行な(111) $\gamma$ 面は迂りにくいので試片表面上では研削方向にはほぼ平行に走る板状 $\epsilon'$ を生じ難いこと、(2)クラック方向と $\epsilon'$ 方向とが一致すると $\epsilon'$ 相に沿ってクラックは生じ易いが互いに直交する程 $\epsilon'$ 相は逆にクラック阻止作用を呈する<sup>(3)</sup>ことを考慮するとこの結果は理解できる。つまりこの現象は $\epsilon'$ 相の生成異方性に関係するもので、Table 2の説明のところでも触れたように残留圧縮応力に異方性があるからではない。残留圧縮応力に異方性があれば、この場合はむしろ逆の結果になるべきであるからである。

Table 4は15% Co高炭素粗粒合金(粒度 $3\mu$ )を抗折破壊し、その時張力表面に生じたクラックの伝播路(試片の長手方向にはほぼ直交)を調べた結果であるが、研削方向を試片長手方向に平行にした場合と、直角の場合とでは前者の方が、 $\gamma$ 相中のクラック伝播の確率が大きくなることを示し、Table 3の結果とよく対応した。

さて最も注目される抗折力については、すでにTable 1, Fig. 1に示しているように研削状態(研削方向は試片長手方向として、横方向は検討せず)の方が他よりも僅かに高力である。しかしその差は小であるのでほとんど変化がな

Table 4 Effects of grinding direction (G.D.) on the crack path on tensile stress surface of transverse-ruptured WC-15% Co alloy (with the grain size of about  $3\mu$ ). The crack propagation in binder phase is more easy when G.D. is parallel to the longitudinal-axis of the specimen.

G.D.	Crack path (%)	Crack path (%)			
		in WC	WC/WC	WC/binder	in binder
Parallel to longitudinal-axis		56	3	23	18
Perpendicular to longitudinal-axis		68	5	18	9

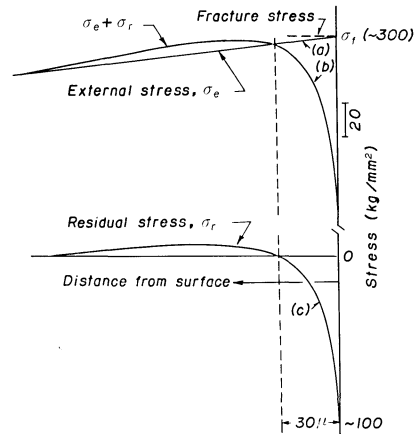


Fig. 4 Stress distribution in ground-state specimen under bending stress as a function of distance from specimen surface. Figure shows that fracture-origin must be at the location of about  $40\mu$  away from the surface if the fracture strength is nearly the same between the surface and the inside.

いとの方がよからう。Snellらの結果<sup>(9)</sup>もほぼ同様である。

ところでガラスなどの場合は、残留応力に見合う抗折力の上昇が知られている<sup>(12)</sup>ので、上記の結果には理由がありそうである。よって以下この点を検討した。まず研削状態の試料に負荷応力が作用した時の、試片内部での応力分布を模式的<sup>(7)(8)</sup>にFig. 4に示す。研削状態の試片の破断時の応力分布を直線(a)で示すと、この研削状態の試片では $\epsilon'$ 相の存在する表面層(厚さ $30\mu$ )に曲線(c)のような残留応力を生じると一応考えられるから、試片内部での応力分布は曲線(b)のようになり約 $40\mu$ の位置に最大応力を生じる。またこの値は曲線(c)の形状にも依存するが、最大負荷

†  $\epsilon'$ が存在する裏面層の厚さは普通約 $10\sim 30\mu$ であるので、この層は塑性変形によると見做され、したがってこの層には残留圧縮応力を生じると考えられる。 $\Sigma I$ は表面層を除去することによって増加し、 $10\sim 30\mu$ 以上の除去でほぼ一定になることが知られている。図ではこの厚さを $30\mu$ と仮定した。

応力  $\sigma_f$  と大差ないとしてよからう。したがって今、 $40 \mu$  内部の強度が表面部と同等であるとすれば、結果的に残留圧縮応力は抗折力にほとんど影響しないことになり、本結果をうまく説明できる。要するに上記の結果は圧縮応力が存在する表面層の厚さが極めて薄いために曲線(b)に生じる最大応力が最大負荷応力  $\sigma_f$  に比べて大幅に低下せず、他方試料の内外の強度がほぼ等しいことに原因があるものとして一応考えられる。強化ガラスなどではその厚さは板厚の約 20%<sup>(12)</sup> といわれるので本合金とは事情が異なっている。本試料の厚さは ASTM 規格によるので約 5 mm である。

そこで関連実験を行なってみた。まず 10% Co 合金を用いた研削および研摩の 2 種の試片について最大張力を生じる試片表面中心部に予め各種大きさの Hv 圧痕(プリ・クラック)をつけた後に、抗折力を測定し Fig.5 をえた。こ

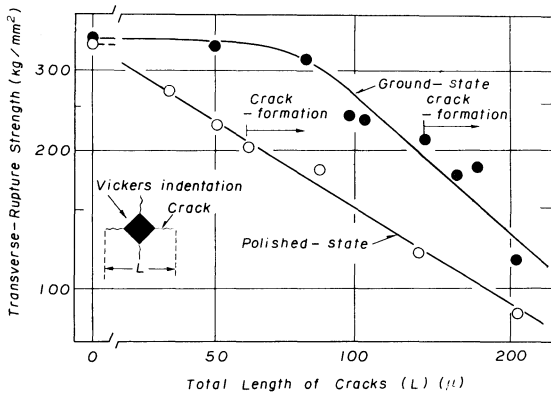


Fig.5 Effects of total length of cracks ( $L$ ) on the transverse-rupture strength of ground-or polished-state WC-10% Co alloy specimens. The figure shows that the pre-crack existed on the surface of ground-state specimen does not easily extend.

れによると研摩状態では  $30 \mu$  の Hv 圧痕により強度は約  $355 \text{ kg/mm}^2$  から  $270 \text{ kg/mm}^2$  へと急減するが、研削状態では約  $80 \mu$  の Hv 圧痕に対してもほとんど強度低下がない。このことは研摩状態ではもともと表面からクラックを発生しやすい条件にあるのに、今 Hv 圧痕をつけられたためその応力集中により強度低下を示したが、他の場合はもともと内部からクラックを発生し易い条件にあるので表面につけた微小の Hv 圧痕(応力集中は小)が強度に影響しなかったとみられ、この現象は Fig.4 の応力分布から一応説明できる。ただしここでも試片内外の強度に関する仮定は前と同様に入っている。

次に同じ 10% Co 合金の両状態の試片各 50 枚につき、抗折破面上に生じる白点<sup>(13)</sup>†の位置を調べたところ、研削

状態では約 90%、研摩状態では約 60% の高率で試片内部に白点が認められ、研削状態の方が表面から  $0.2 \sim 0.5 \text{ mm}$  の深さに生じる確率が大きかった(他の 1.5 倍)。この結果も定性的には上記の内容と一致する。しかし白点の位置が  $40 \mu$  に比べて深すぎること、および研摩状態でも白点を示すことは重大な事実と思われた。すなわち、Fig.4 に関して述べた仮定は、ここで修正が必要となり、試料の内部には理由は良く判らないが、既に脚注で述べたように欠陥が存在し、そのため内部強度は表面強度に比べてかなり低いと思われた。この点は後報で検討したい。したがって内部強度が低いことと、圧縮応力が存在する厚さが薄いことのために、Table 1, Fig.5 の結果になったと思われる。もちろん Fig.5 では研削試料において残留圧縮応力は表面クラック拡大阻止には役立っている。

以上述べたところから、内部欠陥が存在しない試料を仮定すれば、内部強度は表面強度よりもはるかにすぐれるべきであるので、そのような試料では、白点の中心位置は勿論表面に見出され、圧縮応力層の厚みが  $30 \mu$  と薄にしても、圧縮応力に基づく強化は可能と思われた。著者らはかつて超合金の炭素量、ならびに炭化物相互の接着防止に留意し、普通合金に比べて極度に高力な 10% Co 合金<sup>(13)</sup> (破面上の白点位置はごく表面に近い)をえているので、こ

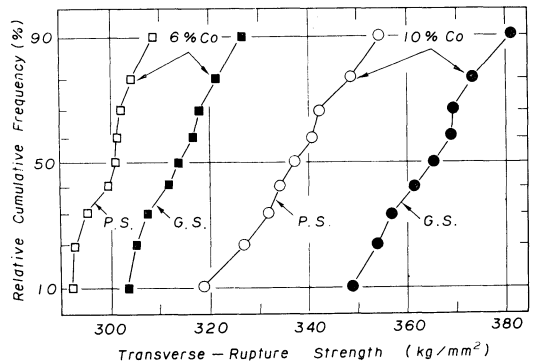


Fig.6 Effects of specimen surface-state on transverse-rupture strength of high-strength WC (6~10) % Co alloys. G.S., ground-state. P.S., polished-state.

† しばしば破面上に見られ、やや光輝ある白色を呈し、その中心部は破壊の起源を示す。普通  $0.2 \sim 0.5 \text{ mm}\phi$  の寸法のため、表面からの深さは肉眼では定性的にしか判らない。なお試片内部のポアは勿論であるが、必ずしも白点とポアは関係がなく、粗粒 WC、炭化物相互の界面などを含むある種の欠陥も白点の原因になっていることが、走査型電顕、光顕観察によって確かめられる<sup>(14)</sup>。また白点の破面上位置と抗折力との関係は目下必ずしも明確でないが、白点の位置が表面近傍ないしかなり深部のとき、または寸法が小的时候は一般に高強度となる。この詳細は後報で示す。

の種の 6~10% Co 合金†につき再び表面研削の影響を調べた。この種の試料では、普通強度の試料よりもいわゆる欠陥量(既述の脚注参照)が少く、したがって表面状態の影響を生じると思われたからである。結果は Fig. 6 の通りとなり、推定通りの結果がえられた。ただし強化の程度はまだ少い。理由は試料がなお十分でないためなのか、表面層の脆化(既述)によるのか、または張力下で  $\epsilon' \rightarrow \gamma$  の逆変態を生じて圧縮応力を減少させるためなのか十分判らない。これらは抗折力に及ぼす研削方向の影響、 $\epsilon'$  相の形成異方性等とともに今後さらに検討する。

#### IV. 総 括

WC-Co 合金の機械的性質に及ぼす試片表面研削の影響を調べ、以下の諸結果をえた。

(1) 合金および結合相の硬度は表面研削により上昇するが、とくに結合相の硬度上昇は著しい。

(2)  $\gamma \rightarrow \epsilon'$  変態において結合相は 0.3~0.4% 体収縮するが、それにもかかわらず研削によって試片表面層には残留圧縮応力を生じる。

(3) Hv 圧痕周辺部に生じるクラック長およびクラックの結合相中伝播頻度のいずれも研削方向に対し異方性を示したが、これらは研削によって生じる板状  $\epsilon'$  相の生成異方性に基づくと思われた。

† 平均粒度約  $2.2 \mu$  の高炭素 2 相合金。10% Co 合金の研摩状態での平均強度は Fig. 1 の粒度約  $1.7 \mu$  の 10% Co 普通合金のそれとほぼ一致するが、分布曲線は明らかに異なる。また粒度  $1.7 \mu$  の 10% Co 合金の平均強度はおおよそ  $290 \sim 340 \text{ kg/mm}^2$  (ASTM) の範囲にある。

(4) 抗折力におよぼす表面の残留圧縮応力の寄与は、普通強度の合金については認められないようであったが、高強度合金についてはその寄与は相当に大きく現われる。残留圧縮応力の寄与の程度は、試片内部における応力分布、破壊の起点となる欠陥の分布、表面層自身の性質などに依存すると思われた。

#### 文 献

- (1) 鈴木 寿, 山本孝春, 林 宏爾: 粉体および粉末冶金, **14**(1967), 262.
- (2) 鈴木 寿, 山本孝春, 坂上仁之: 金属学会誌, **32**(1968), 993.
- (3) 林 宏爾, 鈴木 寿, 川勝一郎: 金属学会誌, **32**(1968), 997.
- (4) 鈴木 寿, 棚瀬照義, 林 宏爾: 粉体および粉末冶金, **20**(1973), 55.
- (5) 鈴木 寿, 林 宏爾, 棚瀬照義: 金属学会誌, **37**(1973), 9.
- (6) 鈴木 寿, 棚瀬照義, 林 宏爾: 粉体および粉末冶金, **20**(1973), 190.
- (7) H.E.Exner: Trans. Met. Soc. AIME, **245**(1969), 677.
- (8) B.O.Jaensson: Mater. Sci. Eng., **8**(1971), 41.
- (9) P.O.Snell and E.Pärnama: Extended Abst. of 4th International Conference on P/M held in Tront Ciy, (1973).
- (10) H.Suzuki and H.Kubota: Planseeberichte für P/M, **14**(1966), 96.
- (11) ASTM Cards.
- (12) 成瀬 省: ガラス工学, 共立出版, (1972).
- (13) 鈴木 寿, 林 宏爾, 川勝一郎: 金属学会誌, **33**(1969), 504.
- (14) 鈴木 寿, 林 宏爾: 未発表.