

平成 29 年度 博士学位論文

炭化タングステン基超硬合金の
組成、組織、機械的性質の関係

東北大学大学院環境科学研究科 環境科学専攻
松原・上高原研究室
社会人博士課程後期 3 年 B4GD3502

高田真之

目次

第一章 総論

1.1 緒言	1
1.2 超硬合金の概論	2
1.2.1 歴史	2
1.2.2 構成相	3
1.2.3 製法	5
1.2.4 組織	14
1.2.5 特性	17
1.2.6 用途	18
1.3 超硬合金の伸線ダイスの諸特性	19
1.3.1 伸線用ダイス	19
1.3.2 超硬合金の伸線用ダイス	20
1.3.3 スチールコードの伸線	21
1.3.4 スチールコードの伸線研究	23
1.4 超硬合金の組織の微粒化	26
1.4.1 焼結時の WC 粒子の成長	26
1.4.2 WC 粒子成長を抑制する他炭化物添加	26
1.4.3 WC 粒子成長抑制の最近の研究	28
1.4.4 Ti(C,N)基サーメットの微粒化	33
1.4.5 第 2 相粒子分散による粒成長抑制(ピン止め、Zener) 効果	34
1.5 超硬合金の強度と破壊	37
1.5.1 強度の測定方法	37
1.5.2 古典的な強度論	37
1.5.3 破壊の起点を考慮した強度理論	38
1.5.4 強度に及ぼす諸因子の影響	40
1.5.5 破壊靱性を考慮した強度論	41
1.5.6 超微粒超硬合金の強度	46
1.6 本研究の目的	51

第二章	スチールコード伸線用の超硬合金ダイスの摩耗	60
2.1	緒言	60
2.2	試料および実験方法	60
2.3	実験結果	63
2.4	考察	68
2.5	結言	72
第三章	TaNbC または Cr ₃ C ₂ を含む WC-Co 超硬合金ダイスの スチールコード伸線寿命	74
3.1	緒言	74
3.2	実験方法	75
3.3	実験結果	77
3.4	考察	82
3.5	結言	86
第四章	WC-Co 超硬合金の粒成長に対する Ti(C,N)粒子 分散の抑制効果	88
4.1	緒言	88
4.2	実験方法	90
4.3	実験結果	94
4.4	考察	104
4.5	結言	109
第五章	Ti(C,N)と Cr ₃ C ₂ を複合添加した超微粒超硬合金 の強度	111
5.1	緒言	111
5.2	実験方法	112
5.3	実験結果	113
5.4	考察	126
5.5	結言	135
第六章	伸線用ダイスおよびエンドミルへの応用	137
6.1	緒言	137
6.2	スチールコード伸線用ダイスの試験	137

6.3 エンドミルの試験	141
6.4 結言	149
第七章 総括	150
研究業績	155

謝辞

第一章 総論

1.1 緒言

超硬合金の定義は、周期律表第IV a, V a, VI a 族(4, 5, 6 族)の 9 種類の金属である Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W の炭化物の 1 種または 2 種以上の粉末と Fe, Co, Ni の鉄族金属の粉末を用いて焼結結合した合金である^{1, 2)}。この定義からするとサーメット(TiC-Ni 系合金)などの多数の合金が超硬合金と呼べるが、WC-Co 系合金が最も機械的性質に優れるため、一般的に超硬合金と言えば WC-Co 系合金を指している。すなわち超硬合金とは、セラミックスである硬質相の WC を韌性の高い金属である Co で結合した分散強化型複合材料であり、金属材料の中でも最も高硬度で、セラミックスより高強度、高韌性である。更に高ヤング率、高熱伝導率、低熱膨張率などの特徴があり、耐摩工具、切削工具などとして幅広く使用されている。

超硬合金は約 90 年前に発明されてから、これまでの基礎、応用の膨大な研究により支えられ発展してきている。近年、製造業では生産性の高能率化が求められ、超硬合金工具が用いられる工作機械では、加工効率の向上が限りなく追及されている。そのような工作機械の発展には、常に超硬合金のより一層の改良が望まれている。超硬合金の改良には、組成、組織、材料特性、工具性能などの多くの観点からの研究が行われてきている。とくに工具性能の評価は工作機械の加工効率に直結するため、世界中の超硬合金メーカーがしのぎを削って工具性能の向上に力を注いでいる。しかし、超硬合金という材料を根本的に改良するためには、組成、組織、材料特性と言った材料科学的観点からの研究開発を行う必要がある。そして、材料科学的観点からの改良研究と、工具性能といった実用的観点からの改良研究が連携して、超硬合金の真の改良が達成されると考えられる。

本研究では、超硬合金の応用例として耐摩工具に分類されるスチールコード伸線用ダイスを対象とした研究を行うが、組成、組織、材料特性という材料科学的観点からの研究と、ダイス摩耗特性という実用的観点からの研究を連携させるという手法に注力した。超硬合金のス

チールコード伸線用ダイスのこれまでの研究あるいは実際の工具開発では、材料科学的観点からの研究がほとんど行われていないと考えられるからである(詳しくは後述)。

本章の以下の各節では、超硬合金の概論として歴史、製法、特性、用途を述べた後、超硬合金の伸線ダイスの諸性質、超硬合金の組織の微粒化、超硬合金の強度と破壊について、これまで行われてきた研究結果をまとめると共に問題点を示し、本研究の目的と意義、本論文の構成について述べる。

1.2 超硬合金の概論

1.2.1 歴史

19世紀後半にフランスの H.Moissan が W の炭化についての研究を行って以降、硬質相である炭化物、珪化物、硼化物の応用は考えられていた³⁾。しかし、硬質相は非常に硬いが、脆かったため、実用化出来たのは 20 世紀になってからである。1923 年にドイツ Osram 社の K. Schröter ら⁴⁾が現在と同様な形態の超硬合金を発明した。これは W と C の粉末を水素雰囲気中で炭化することにより、WC を得る方法である。これは化学量論組成の WC となり、脆い W₂C を含まない粉末の作製が可能となった。この粉末を用いて最初は 10%以下の Ni を混合焼結した。その後、Co を結合相とした方が特性的に優れたので、これらの合金は特許を引き継いだドイツの Friedlich Krupp 社より、Widia(ダイヤモンドの様な意)の名で 1926 年に商品化された。K. Schröter らの特許はアメリカの General Electric 社へも譲渡され、Carboloy の名で販売された。日本では 1928 年頃から、芝浦電気、東京電気、後に合併して東芝(現タンガロイ)からタンガロイの名で発売された。住友電線製造所(現住友電工)、三菱金属(現三菱マテリアル)によっても研究がされており、住友電工からは井ゲタハードロイの商品名で販売を始めた。1929 年には Schwarzkopf⁵⁾によりこれまでの WC-Co 系の合金よりも、TiC, TaC または Mo₂C の複合添加が優れていると特許化され、鋼切削品種の発展のスタートとなった。Friedlich Krupp 社の K. Schröter ら⁶⁾

により研究がなされ WC-10%TiC-6%Co の Widia X を開発した。WC-TaC-Co 系合金はアメリカの F.C. Kelley ら⁷⁾によって開発された。成分は WC-27%TaC-13~16%Co であり、Carboloy77 という名称で販売された。同時期に WC-TiC-TaC-Co 系品種⁸⁾が Firth Sterling 社より発表された。超硬合金の組成は WC-Co、WC-TiC-Co、WC-TiC-TaC-Co が主流となり現在に至っている。また、最近では切削工具として、コーティング工具が多く使用されるようになってきている。

現在の超硬合金の国内生産量とその生産額は 2015 年では約 5920t、約 3460 億円であり⁹⁾、30 年前の約 2 倍の生産量となっている。

1.2.2 構成相

超硬合金の主成分は WC であり、添加する他炭化物および窒化物を Table 1-1 に示す¹⁰⁾。この中で、最も硬いものは TiC であり、WC は炭化物中では硬さは高くない。熱伝導率はこの中で WC は高く、29.2W/mK であり、Co を用いて焼結した超硬合金は、組成、WC 粒径にもよるが 20~80W/mK になる。工具として使用した場合は、工具の発熱を逃がすことができるので、熱伝導率が高いことは有利である。WC は最も弾性率が高く、工具や金型として使用する場合、荷重による変形はしにくい。また、WC は炭化物セラミックスではあるが応力が付加されると、WC 粒内に塑性変形が起こると言われている¹¹⁾。これにより、超硬合金の破壊は Co 相の塑性変形および WC 粒の塑性変形の相乗効果により、強度が高くなる。しかしながら、耐酸化温度はあまり高くないので、これを改善するためには TiC, TaC, TiN などの添加物が必要になる¹²⁾。

結合相としては鉄属元素の Co, Ni が多く使用されている。Table 1-2 に鉄族元素の特性値を示す¹⁰⁾。一般的に用いられるのは Co である。非磁性材料などの特殊用途には Ni を結合相として用いる場合がある。しかし、Fe は結合相としてほとんど使われない。Co は WC との濡れ性が良いため焼結しやすく、また、Co は応力誘起変態することにより、同一結合相量であれば Co 結合相を用いた超硬合金の硬さは高くなる。

Fe 結合相とした場合は、抗折力は非常に低くなり、WC-Co 合金の 2 相域に相当する領域で、 $M_{23}C_6$ の複炭化物相が生じ¹³⁾、錆びやすいなどの欠点がある。

Table 1-1 Characteristics of carbides and nitrides for cemented carbide.

分類	化合物	結晶型	格子定数 Å	融点 K	密度 g/cm ³	熱膨張係数 ×10 ⁻⁶ /K	熱伝導率 W/(m・K)	微小硬さ Hv	弾性率 GPa
炭化物	TiC	NaCl型	4.3178	3530	4.92	7.95	6.8	3170	451
	ZrC	NaCl型	4.6828	3803	6.66	7.01	11.6	2950	348
	HfC	NaCl型	4.6395	4163	12.60	6.80	6.3	2830	352
	VC	NaCl型	4.118	2921	5.48	7.25	9.8	2480	421
	NbC	NaCl型	4.433	3886	7.82	7.21	11.2	2170	338
	TaC	NaCl型	4.410	4258	15.10	7.09	22	1720	285
	Cr ₃ C ₂	斜方型	a=5.53 b=2.83 c=11.5	2168	6.74	11.70	19.2	1800	372
	Mo ₂ C	Hex.	a=2.98 b=4.73	2795	9.18	7.80	31.8	1499	533
WC	Hex.	a=2.91 b=2.87	3058	15.80	3.84	29.2	1716	696	
窒化物	TiN	NaCl型	4.249	3223	5.44	9.35	12.6	2050	251
	ZrN	NaCl型	4.539	3253	7.35	7.24	28.2	1670	-

Table 1-2 Characteristics of Co, Ni and Fe.

元素	結晶型	格子定数 Å	融点 K	密度 g/cm ³	熱膨張係数 ×10 ⁻⁶ /K	熱伝導率 W/(m・K)	微小硬さ Hv	弾性率 GPa
Co	hcp⇌fcc	hcp a=2.507 c=4.069 fcc a=3.545	1766	8.9	13.5	69.1	255	211
Ni	fcc	3.516	1726	8.9	13.3	92.1	214	291
Fe	bcc	1.240	1588	7.9	11.8	73.3	110	196

1.2.3 製法

1.2.3.1 粉末製法

(1)WC

最も一般的な WC の製法は、W 粉末と C 粉末の混合物を高温で加熱して炭化する方法である。WC 粉末の粒度は、原料の W 粒度および炭化条件に大きく依存するので、微粒 WC を得ようとする場合は、炭化温度を低くし、粗粒 WC を得ようとする場合は、炭化温度を高くすることによって、種々の粒径の WC を得ることができる。W 粉末に化学量論組成である 6.13%程度になるように C 粉末を加えて、ボールミルなどで均一に混合し、カーボンケース中に充填し、炭化炉へ挿入する。炭化炉は水素雰囲気または真空中で 1200~2000℃に加熱する。カーボンケース内では塊状になっているので、粉碎して粉末状とする。炭化炉はグラファイトヒーターを高周波または抵抗加熱する真空バッチ式とモリブデン線またはグラファイトヒーターの横型プッシャー式水素炉がある。また、粒度、炭素量、純度などは JIS 規格¹⁴⁾で定められている。

超微粒の WC 粉末を作製する方法として直接炭化法がある。WO₃ と C の混合粉末を水素気流中で還元後、窒素気流中で加熱反応させることにより、金属 W を経由せずに WC を生成することができ、微細で、粒度分布の小さな WC 粉末の製造が可能になる。一般炭化法では還元および炭化による粒成長がおこり、粒径としては 0.5μm が限界であるとされていたが、直接炭化法では、0.1μm 以下の粉末の製造も可能となった。

Fig.1-1¹⁵⁾には直接炭化法の模式図を示す。WO₃ と C の混合粉末を造粒粉にして、窒素雰囲気中で回転式の炭化炉を通過させて、還元と炭化を同時に行う。日本ではアライドマテリアル社から直接炭化法による超微粒粉末が販売されている。

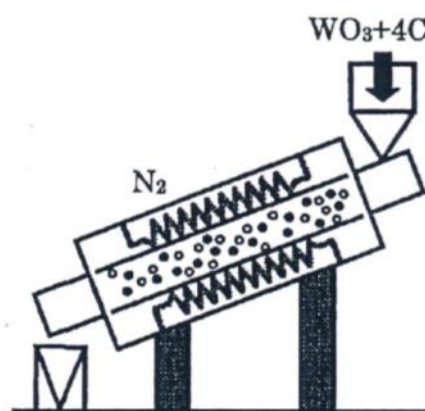


Fig.1-1 Schematic diagram of direct carbonizing method.

(2)TiC

TiC の製法は種々ある。その中で最も一般的な方法は TiO_2 と C を原料とするものであり、 $\text{TiO}_2+3\text{C}\rightarrow\text{TiC}+2\text{CO}$ の反応で TiC が生成する。反応の過程で生成される TiO は TiC と結晶構造が同じであり、完全に酸素を除去することは不可能である。本方法で作製した TiC 粉末の全炭素量は 19.5%、遊離炭素は 0.3%、酸素は 0.2%程度となる。

Ti の水素化物である TiH_2 に C を混合して真空で加熱し、 900°C から TiC が生成しはじめ、 1300°C で完了する方法がある。この製法の場合には TiO_2 出発の TiC と比べると不純物である酸素が少なくなる。

メンストラム法は、熔融金属中で TiO_2 あるいは Ti と C を約 2000°C で反応させた後、酸洗いして金属成分を除去し TiC を分離する。この方法で製造された TiC は固溶酸素が少なく結合炭素が高い特徴がある。

(3) Cr_3C_2 , VC, TaC

Cr_3C_2 の製法は電気炉中で Cr_2O_3 と C を加熱する。具体的には 74%の Cr_2O_3 と 26%のカーボンブラックを混ぜて加圧成形したものを炭素管状電気炉を使って水素気流中で 1600°C まで加熱する。炭化温度が低い場合は、低級な炭化物が生成する。このようにして作られた Cr_3C_2 は炭素量が 13.0~13.3%(理論値 13.3%)で、0.2~0.3%の遊離炭素が存在する。

VC の製法は、 V_2O_5 と C を混合し、 N_2 を含まない非酸化性雰囲気中で 1700°C 以上の高温で加熱する。またメンストラム法によっても製造されている。

TaC は TiC と同様な方法で製造される。Ta 鉱石は Nb を含んだものが多く、そのまま精錬されて $(\text{Ta},\text{Nb})\text{C}$ の固溶体の形の粉末でも市販されている。現在多く用いられている製法は Ta_2O_5 と C を黒鉛型に詰め、真空中もしくは H_2 中で 1600°C 以上に加熱して TaC を生成する方法である。

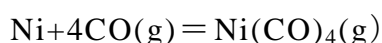
(4)Co

超合金用の Co 粉末は Co の酸化物を 550℃ 程度の水素気流中で還元して製造される。特に微細な Co 粉末を得るためには、Co のしゅう酸塩 ($\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を熱分解する方法がとられている。Co 粉末としては 0.5~2 μm が用いられる。純度の高い Co はカーボニルの熱分解、あるいは硫酸アンモニウムとアンモニアを含む硫酸 Co 溶液の電解によって作られる。

(5)Ni

超合金に用いられる Ni 粉はニッケル・カーボニル $\text{Ni}(\text{CO})_4$ である。これは Ni と一酸化炭素と反応してできる $\text{Ni}(\text{CO})_4$ が、比較的低温で生成、分解する性質を利用する。

50℃ →



← 230℃

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ を加熱分解し、種として加えた Ni 粉の表面に析出させ純度の高い Ni を得る¹⁶⁾。

1.2.3.2 超合金の製法

(1) 全体の工程

Fig.1-2 には一般的な超合金の製造のフローを示す。既に述べた炭化物および金属の原料粉末を、所定の組成に配合し、粉碎・混合する工程から始まり、その後、乾燥・造粒、プレスを経て、焼結により、超合金素材が得られる。その後、加工の工程を経て、最終的な超合金の製品が作られる。以下、それぞれの工程について述べる。

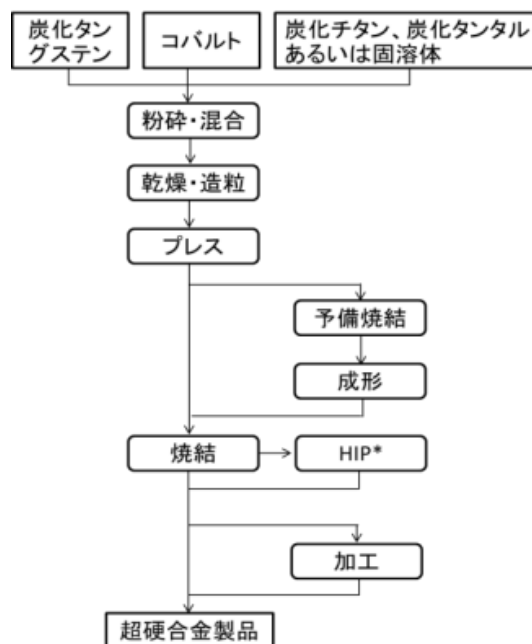


Fig.1-2 Production flow of cemented carbide.

(2)混合

超合金の混合方法として良く使用されるのは、Fig.1-3のボールミルおよびFig.1-4のアトライタである。ボールミルは、湿式で混合が行われ、超合金原料粉末を所定量投入する。混合時に溶媒を使用するが、粉砕効果を高め、粉末の酸化を防止するために、アセトン、アルコール、ヘキサンなどの有機溶媒を用いて行われる。爆発・引火の危険性があるため十分に注意が必要である。混合時間は求める材料の特性にもよるが、1~5日間程度となる。ポットは通常ステンレス合金を用いるが、不純物を嫌う材料などは、超合金ライニングを施す場合もある。ボールは一般的には超合金製を用いる。アトライタはジャケット式タンク内に超硬ボールと攪拌羽根があり、その中に原料粉末と有機溶媒を投入し攪拌する。構造そのものから、デッドゾーンに存在する粉末の粉砕不足、材種の切替時などに異種粉の混入などの問題も発生し易い。

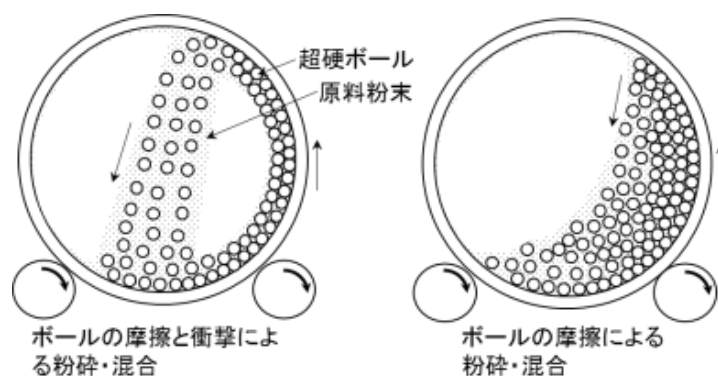


Fig.1-3 Schematic diagram of ball mill.

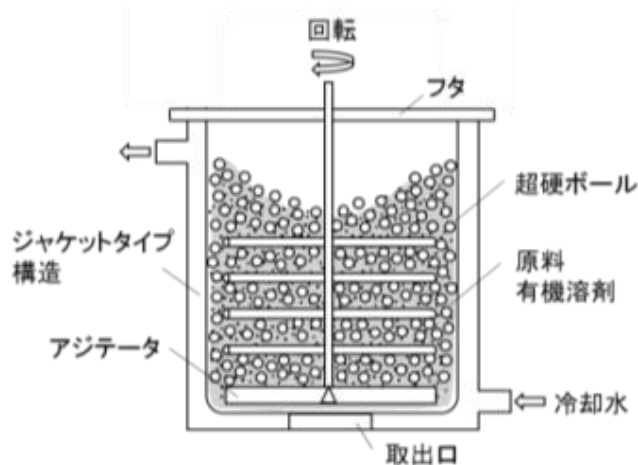


Fig.1-4 Schematic diagram of attritor.

また、最近では、超硬合金混合時に界面活性剤を使う場合もある。これは、配合時に超硬粉末と凝集しやすい粉末と有機溶剤と同時に界面活性剤を投入し、混合を行うものである。この場合、乾燥後に界面活性剤が残留するので、炭素量の調整や、ポアの発生などに注意する必要がある。

(3)乾燥

乾燥方法もいくつかの方法が存在する。ミキサー乾燥法はジャケット式タンク内にスラリーを投入し、ジャケット内部を温水などの媒体でタンクを加熱し、真空状態にして、有機溶剤を取り除く装置である。スラリーの乾燥はスプレードライヤと異なり、時間がかかるので、超硬合金中に添加している他炭化物など、比重の軽いものなどは凝集する可能性が高くなる。またミキサー乾燥は粉末乾燥後にパラフィンやポリエチレングリコールを添加して、粉末攪拌装置を兼ねる場合が多い。この装置は多品種、少量生産向けである。

スプレードライヤは乾燥と造粒を同時に行う装置であり、200℃程度に熱せられた窒素気流中の中で原料粉末スラリーを下から噴霧する方法が一般的である。現状では、最も量産性が良い方法であると言える。スプレードライヤによる乾燥の場合、短時間でスラリーが乾燥するので、超硬合金の他炭化物の凝集などは起こりにくいと考えられる。しかし、材種切替時の洗浄に手間がかかる欠点を有している。

(4)プレス

成形方法は、金型成形、ゴム型成形(CIP)、押出し成形などがある。金型プレス法は量産に適した成形法であり、インサートチップ、丸鋸チップ、ダイスなどの比較的小型形状には適した成形方法であり、油圧、機械方式でプレスする。プレス圧力は $0.5\sim 1.5\text{t/cm}^2$ で行う。金型プレスは機械のストローク、金型の容積などに限度があるので、大型成形品や長尺品の成形には向いていない。

(5)焼結

(5-1)仮焼結

プレス後そのまま本焼結を行う物と、仮焼結を行う物の2通りがあ

る。仮焼結するものは、成形助剤として用いているパラフィンなどのワックスを除去する工程(脱パラ)後、機械加工が可能な硬さまで温度を上げる必要がある。その温度は、700~800°Cである。脱パラ工程は、真空、窒素、水素が用いられるが、コスト面や圧粉体のクラック防止などを目的にキャリアガスとして窒素を用いる場合が多い。脱パラ工程の昇温が早いと、圧粉体中のパラフィンなどのバインダーが急激に気化し、圧粉体が爆発して製品を作ることは困難になる。仮焼結終了後は、チョーク程度の硬さになり、ダイヤモンドバイトやダイヤモンド電着砥石により容易に加工できる。

(5-2)本焼結

超硬合金は昇温過程で液相が出現し、液相存在下の焼結で製造される。超硬合金のように WC が液相に対して溶解度を有する場合の焼結機構は (a)初期：液相流動による固相粒子の再配列 (b)中期：固相粒子の溶解・再析出 (c)後期：固相焼結の3段階に分けられる¹⁷⁾。

ここでは焼結の初期状態について述べる。液相が出現する時点では WC/Co の界面エネルギーが関係する。すなわち Co が WC を良く濡らす必要がある。Table 1-3¹⁰⁾に主な炭化物、窒化物の Co, Ni の接触角 θ を示す。 θ は接触角または濡れ角と呼ばれるものであり、 $\theta < 90^\circ$ であれば固相は液相によって濡らされる。 $\theta = 0^\circ$ の時は完全に濡れる。これより、WC, Mo₂C を用いた場合は鉄属金属にはいずれも $\theta = 0^\circ$ であり、濡れ性が良いことが分かる。

Table 1-3 Contact angle(θ) of Co, Ni to carbides and nitrides.

分類	化合物	金属	温度(°C)	雰囲気	接触角(°)
炭化物	TiC	Co	1450	vac.	5
		Ni	1450	vac.	30
	ZrC	Co	1420	vac.	36
		Ni	1380	vac.	24
	HfC	Co	1420	vac.	40
		Ni	1380	vac.	23
	NbC	Co	1420	vac.	14
		Ni	1380	vac.	18
	VC	Co	1420	vac.	13
		Ni	1380	vac.	17
	TaC	Co	1420	vac.	13
		Ni	1380	vac.	16
	Mo ₂ C	Co	1420	vac.	0
		Ni	1380	vac.	0
WC	Co	1420	vac.	0	
	Ni	1380	vac.	0	
	Fe	1490	vac.	0	
窒化物	TiN	Co	1550	vac.	104
		Ni	1550	vac.	70
	ZrN	Co	1550	vac.	7
		Ni	1550	vac.	72

Fig.1-5 は Sandford の WC-Co の擬 2 元系状態図である¹⁸⁾。共晶型であり、WC 粉末と Co 粉末は十分に混合されているので、昇温と共に W と C が Co 中に固溶し、Co 粉末同士で固相焼結が進み、WC 表面には Co が拡散する。Table 1-4¹⁹⁾には鉄族金属に対する炭化物の 1250°C の固溶度(wt%)を示す。Co 相中に WC は 22%、TiC は 1%、Cr₃C₂ は 12% 固溶する。すなわち、WC は Co 相中に多く固溶する。1320°C に達すると、液相を生じる。さらに温度が上昇すると、Co 相中への WC の溶解量が増加し、液相量が増加し、液相存在下での焼結が進行する。Fig.1-5 より、1400°C では 22at%(約 48wt%)の WC が溶解することが分かる。

Fig.1-6(a)は 1400°C における Co-W-C 三元平衡状態図である²⁰⁾。(b)は凝固温度における Co 偶状態図である²¹⁾。Fig.1-7 は Fig.1-6(a)の垂直断面図である²²⁾。WC+ γ +C の 3 相合金では、1298°C から液相が出現する。これは Co-W-C の三元共晶温度である。WC+ γ + η の 3 相合金では、

1357°Cで液相が出現する。WC+ γ はそれらの中間温度となる。つまり、健全な 2 相合金を焼結する場合は炭素量により、液相出現温度が変化し、低炭素合金は高炭素合金より約 60°C 液相出現温度が高くなる。Fig.1-6(a)より WC の化学量論組成近傍であれば、WC+L の 2 相域となる。この 2 相域の幅は非常に狭く、少し炭素量が多くなると WC+L+C となり、炭素量が少ないと WC+L+ η となる。これら C は黒鉛相、 η は $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 相であり、超硬合金にとってはどちらも有害相である。有害相のない超硬合金を製造することは容易ではないことが分かる。Fig.1-6(b)は W-Co-C 3 元系の凝固温度での Co 偶状態図である。 γ 相に注目すると、高炭素(図中から読み取ると 3.2at%)と低炭素(2.3at%)の差があり、高炭素合金では γ 相中に W が少なく、低炭素合金では W が多く固溶することが分かる。よって、2 相域内であっても γ 相中の W の固容量は変化し、超硬合金の特性は変化すると考えられる。

一般的な焼結温度は、Co の液相線より高い温度であり、通常の超硬合金であれば、1350°C~1500°C 程度、保持時間は 1 時間程度である。以前は水素雰囲気炉も使用されていたが、炭素量のコントロールが難しい欠点があり、最近では真空炉での焼結が多くなっている。

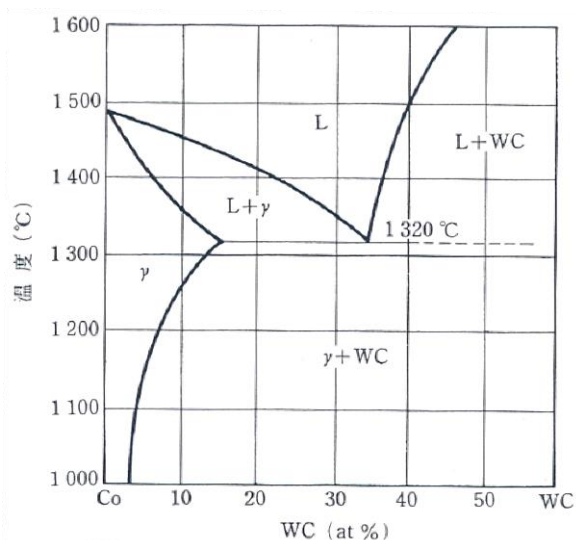


Fig.1-5 Phase diagram of WC-Co pseudo binary system.

Table 1-4 Solid solubility (wt%) at 1250°C of carbide in Co, Ni and Fe.

炭化物	Co	Ni	Fe
WC	22	12	7
TiC	1	5	<0.5
TiC-WC(50/50)	2	5	0.5
TaC	3	5	0.5
NbC	5	3	1
Cr_3C_2	12	12	8

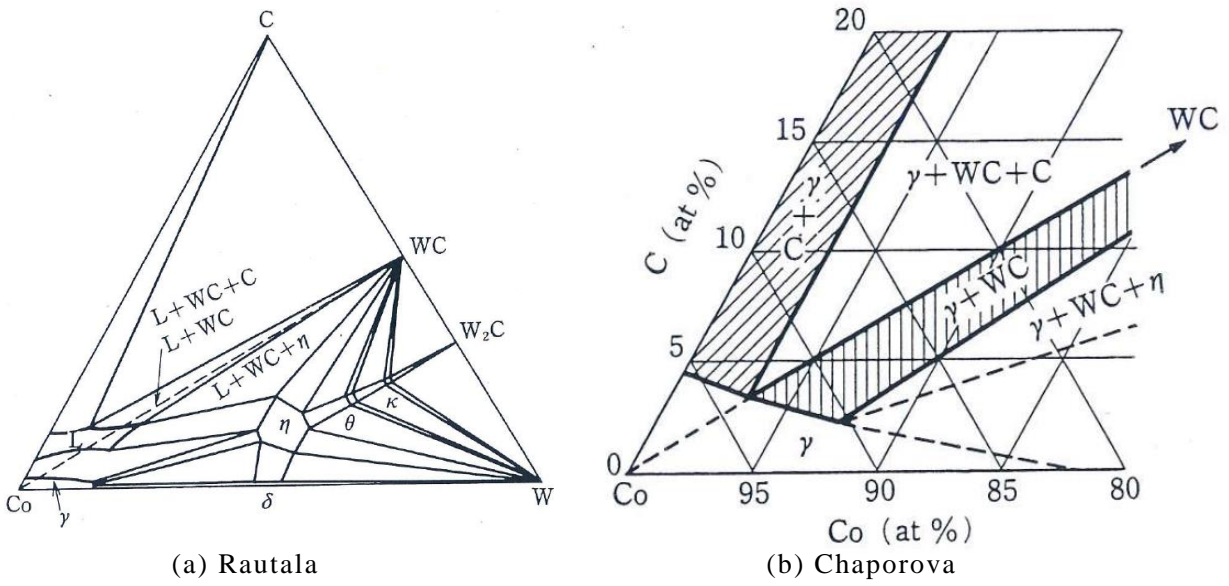


Fig.1-6 Phase diagram of Co-W-C.

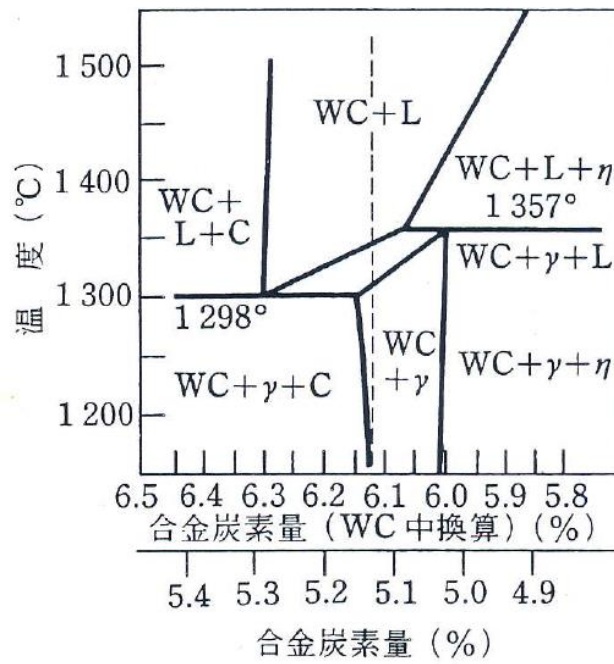


Fig.1-7 Longitudinal section diagram of Fig.1-6((a)WC-16%Co).

(5-3)HIP

通常の超硬合金はポアなどの欠陥も少なく、その状態でも製品として十分な性能があるが、低 Co 合金や超微粒超硬合金などでは、合金中に極微小のポアが発生する。このポアを潰す装置が HIP 装置(Hot Isostatic Pressing)である。

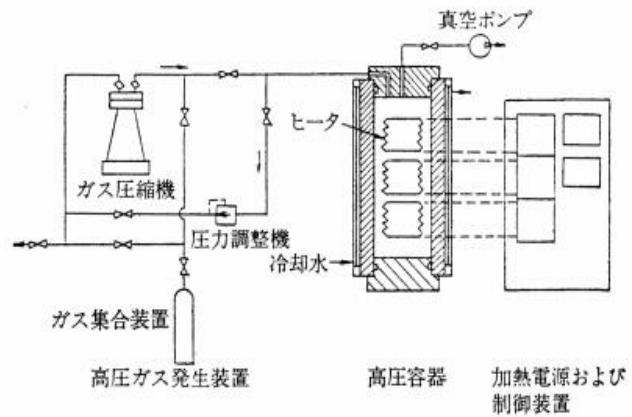


Fig.1-8 Schematic diagram of HIP system.

HIP 装置の模式図としては

Fig.1-8²³⁾のような構造になっている。製品は高压容器内にセットする。高压容器内にヒーターが配置されており、炉外部にはガス貯蔵設備、圧縮機がある。圧力容器は 100MPa 以上の圧力に耐える構造の多層構造になっている。圧力媒体は通常は不活性ガスである Ar が用いられる。ガス圧縮機はオイル混入による炉の汚染を避けるために、ダイヤフラムガス圧縮機が使われることが多い。HIP 処理はガスの圧力により、ポアを小さくする方法であり、常温時にガスを導入し、加熱時にガス圧が高くなることを利用する。超硬合金用としては、20~100MPa の圧力が一般的である。最近では、焼結の後にそのまま HIP 処理を行える Sinter-HIP の導入も進んでいる。このタイプの圧力は 10MPa である。

1.2.4 組織

超硬合金製造で最も重要なことは、既述したように脱炭相や遊離炭素を生じさせないように作ることであり、健全な合金を作ることである。Fig.1-9²⁴⁾には超硬合金の Co 量と健全相域のグラフを示す。健全相と遊離炭素の境界はほとん

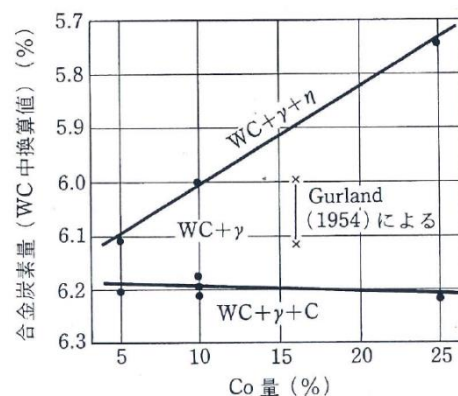


Fig.1-9 Two-phase region range of WC-Co alloy.

ど変化しないのに対し、健全相と脱炭相の境界部は Co 量の増加とともに合金炭素量は低くなる。これは γ 相中に固溶する W 量が多くなるためである。この図から分かるように高 Co 合金ほど健全な合金を作りやすいと言える。また、工業的に多く使われている 5~10%Co 合金では、健全相域が 0.1~0.2%程度の幅しか持たず、健全な合金を作る場合の炭素量調整は非常に難しいことが分かる。

Fig.1-10 は炭素量により、出現した組織である。中央部は健全相であるが、炭素量の少ない左図は脱炭相が出現している。これは脆化相であり $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ の化学式で示される。右図は遊離炭素であり炭素が過剰状態となっている。脱炭相、遊離炭素どちらも機械的性質を劣化させる。

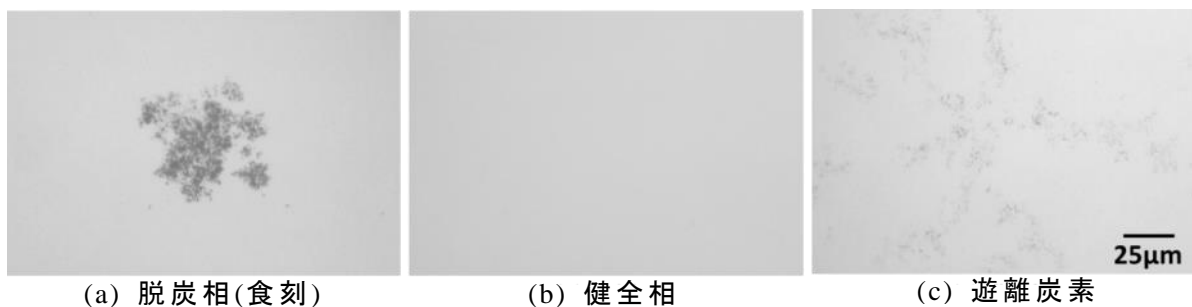


Fig.1-10 Examples of optical microscope images of cemented carbide of three different carbon contents.

Fig.1-11²⁴⁾には 10%Co 合金における他炭化物添加量と、健全相域の幅を示したグラフである。このように TiC を添加することにより、健全相域の幅が大幅に広がる事が分かる。これは、TiC が非化学量論組成であり、状態図より $\text{TiC}_{0.5}\sim\text{TiC}_{0.95}$ まで安定に存在するためである。このように、TiC 添加合金は 2 相域合金を得られやすくなる。

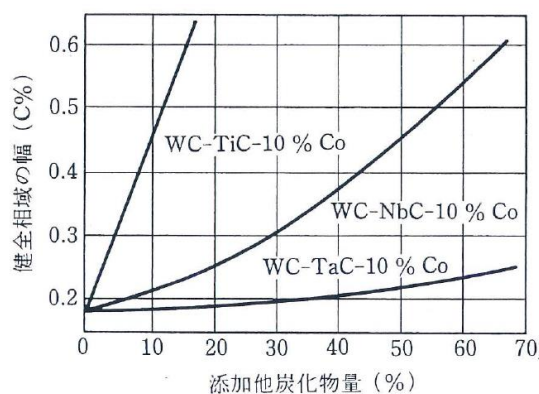


Fig.1-11 Relationship of the amount of other carbides and two-phase region in 10%Co.

Fig.1-12 には代表的な超硬合金の光学顕微鏡写真を示す。(a)は WC-10%Co のストレート合金であり、(b)は鋼切削用の P30 合金である。どちらも村上氏試薬で食刻を行っている。(a)の黒色の粒子が WC で白い相が Co である。WC 粒子を Co 相でつないだ組織になっている。(b)の丸みを帯びた黒色部が βt (WC-TiC-TaC の固溶体)であり、P 種は切削工具用として βt の固溶体などを添加している。

Fig.1-13 は Fig.1-12 の SEM 写真である。光顕組織とは異なり白い部分が WC 相で、黒い部分が Co 相である。(b)の P 種で、黒色に見える部分は βt 相と Co 相である。

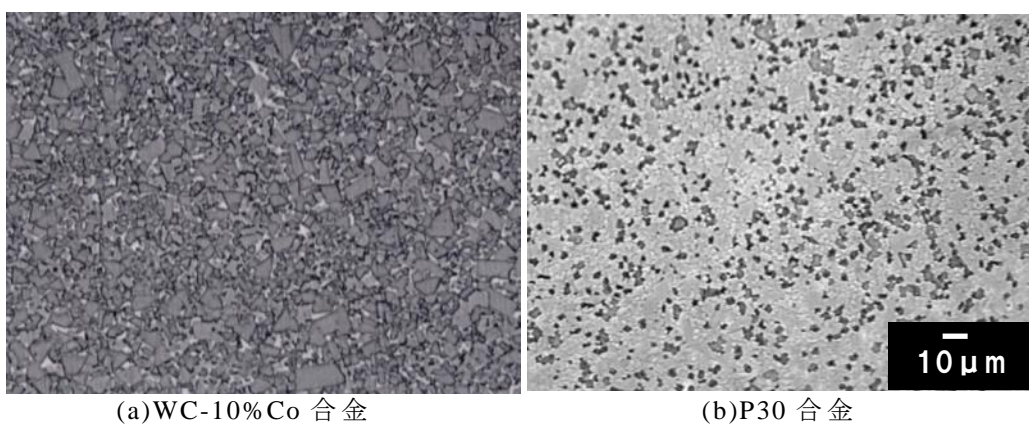


Fig.1-12 Optical microscope images of cemented carbide.

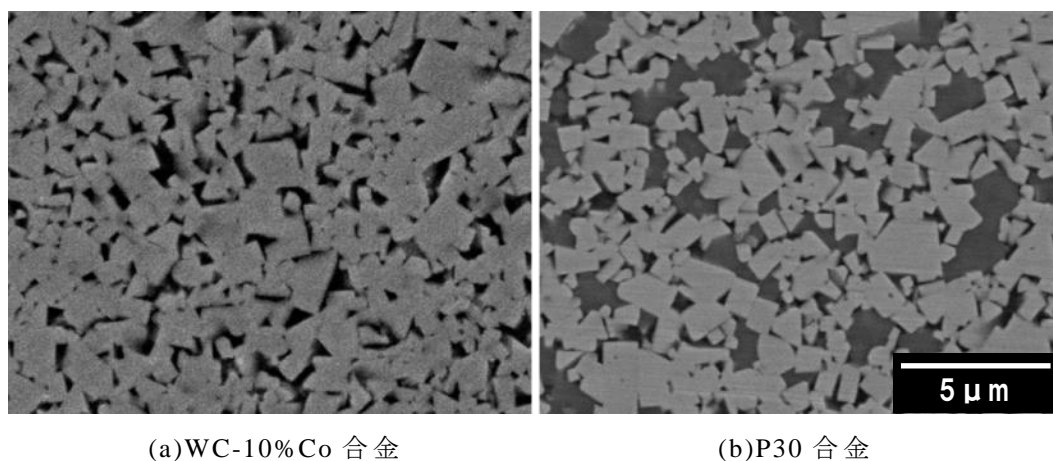


Fig.1-13 SEM photograph of the typical cemented carbide.

1.2.5 特性

Fig.1-14²⁵⁾は超硬合金中の炭素量に及ぼす格子定数などの変化を示している。図には抗折力、比重、 $4\pi\sigma$ (飽和磁化)、硬度、格子定数が記載されている。比重、硬さは炭素量の増加と共に低下する。Co相中の格子定数は脱炭相と遊離炭素が出現した状態では一定の値を示し、健全相域の間で変化する。抗折力が高炭素側でピークをとる。このように2相域内であっても大きく諸特性が変化することが分かる。

Fig.1-15²⁵⁾には WC 粒径と Co 量と硬さの関係を示している。同一 Co 量の場合は、WC 粒径が大きくなるほど、硬さは低下し、WC 粒径が細くなるほど、

硬さは高くなること分かる。これらの結果を結合相の平均自由行路 λ で整理すると Fig.1-16²⁶⁾ のようになり、硬さは λ で整理することができ、一般に λ が小さいと高硬度になる。

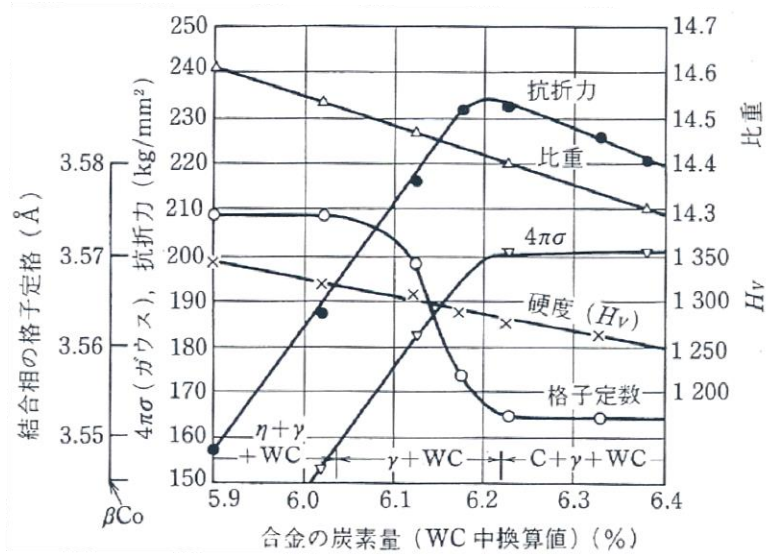


Fig.1-14 Relationship between characteristics of WC-10%Co and carbon content in the alloy.

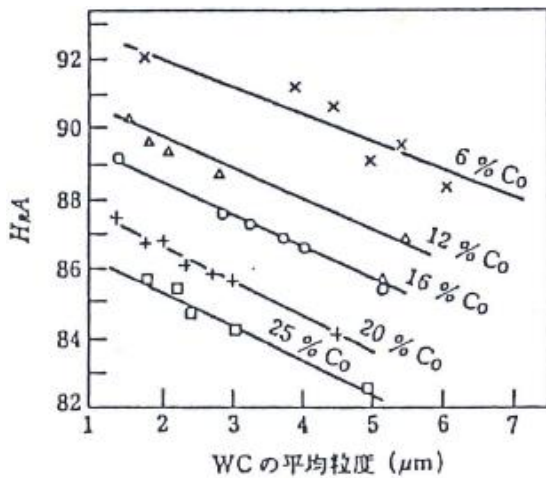


Fig.1-15 Relationship between hardness of WC-Co alloy and WC particle size.

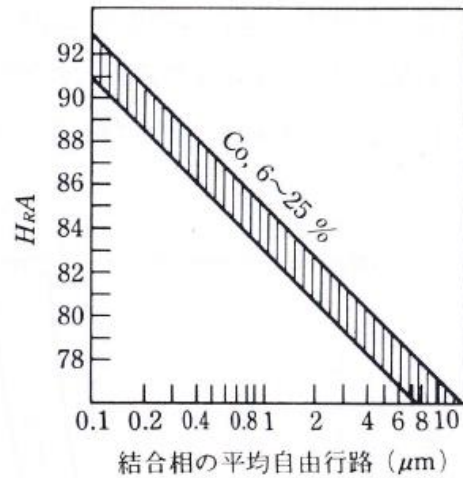


Fig.1-16 Relationship between hardness of WC-Co alloy and mean free path of binder phase.

Table 1-5 には各種硬質材料の室温特性値²⁷⁾を示す。超硬合金の硬さは高速度鋼とセラミックの中間の位置にあり、超硬合金の強度(抗折力)と破壊靱性は高い。圧縮強さ、熱伝導率などは cBN 焼結体、ダイヤモンド焼結体の次となっている。すなわち超硬合金は、機械的性質のバランスのとれた優れた硬質材料である。

Table 1-5 Properties of six kinds hard materials at room temperature

	焼結高速度鋼	超硬合金	サーメット	セラミックス (Al ₂ O ₃ 系)	ダイヤモンド 焼結体	cBN焼結体
硬さ (ヌーブまたはビッカース)	750~940	1200~1800	1300~1800	1800~2100	6000~8000	2800~4000
抗折力[GPa]	2.5~4.2	1.0~4.0	1.0~3.2	0.4~0.9	1.3~2.2	0.8
圧縮強さ[GPa]	2.2~3.6	3.0~6.0	4.0~5.0	3.0~5.0	6.9	8.8
破壊靱性[MPa・m ^{1/2}]	12~19	8~20	8~10	3~4	-	5~9
弾性率[GPa]	210~220	460~670	420~430	300~400	560	-
ポアソン比	0.3~0.4	0.21~0.25	-	0.2	-	0.14
熱膨張係数[K ⁻¹]	9~12×10 ⁻⁶	5~6×10 ⁻⁶	4~5×10 ⁻⁶	7.8×10 ⁻⁶	5.9×10 ⁻⁶	4.7×10 ⁻⁶
熱伝導率[W/m・K]	17~31	20~80	8~12	17~21	100	200
最高使用温度[K]	~800	~1300	~1400	~2000	900~1600	1600~1800

1.2.6 用途

超硬合金は用途によって切削工具用として P 種、M 種、K 種、耐摩・耐衝撃用として V 種に大別される。切削工具では使用中に刃先の温度が高温になるので、高温硬さが重要であり、比較的金属成分が少なく、TiC, TaC, NbC などが添加された超硬合金が使用される²⁸⁾。Table 1-6 に主な切削工具用超硬合金を示す。P 種は TiC, TaC, NbC などの添加量が多く、K 種は少なく、M 種は P 種・K 種の中間的成分となる。耐摩耐衝撃材料²⁹⁾については Table 1-7 に示す。比較的使用温度が低く耐摩耗性が重要となるので、常温での硬さが重要な特性になる。粒径は 1μm 以下の超微粒から 5μm 以上の粗粒も用いられる。一般的には、WC-Co 系超硬合金が多く用いられ、耐食性の面から、Cr 添加や Ni 結合相などが用いられる場合もある。

Table 1-6 Classification of cemented carbides for cutting tools.

大分類	被削材の大分類	使用分類	合金成分	合金の特徴	用途
P	連続切りくずの出る鉄系金属	P01～P50	WC-TiC-TaC-NbC-Co	TiC、TaCを多く含む耐熱性、耐溶着性に優れる。クレータ摩耗や熱亀裂に対する熱損傷に強い	鋼、鋳鋼
M	連続形、非連続形切りくずの出る鉄系金属又は非鉄金属	M10～M50	WC-TiC-TaC-Co	P種とK種の中間材種。TiC、TaCを適度に含み、熱および機械的損傷共に強い。	鋼、鋳鋼、マンガン鋼、耐熱合金、ステンレス鋼
K	非連続形切りくずの出る鉄系金属、非鉄金属又は非金属	K01～K40	WC-Co TiC,TaC,NbCなどの添加物が微量添加される場合もある。	強度に優れるWC主体の合金。機械的損傷に強い	鋳鉄、硬質鋳鉄、非金属材料、高シリコンアルミニウム鋳物、チタンおよびチタン合金、非鉄金属

Table 1-7 Classification of cemented carbides of wear-resistance tools.

大分類	材質特性	中分類	WC平均粒度および用途	主な工具例
V	WC-Co系で耐摩耗・耐衝撃工具用の汎用材種	VF	WC粒径：1.0μm以下 微粒合金で高い耐摩耗性が要求される場合	引抜きダイス、プラグ、ノズル、各種ゲージ、樹脂・ガラス成形金型、成形金型
		VM	WC粒径：1.0～2.5μm未満 細粒～中粒合金で耐摩耗性と靱性が要求される場合	ノズル、シーリング、プレス金型、パンチ、粉末成形金型、裁断刃、アンビル
		VC	WC粒径：2.5～5.0μm未満 中粒～粗粒合金で高い耐衝撃性が要求される場合	粉末成形金型、ヘッダーダイ、フォーマー用ダイ
		VU	WC粒径：5.0μm以上 超粗粒合金で極めて高い耐衝撃性が要求される場合	ヘッダーダイ、パンチ、フォーマーダイで重負荷、熱間鍛造用金型

1.3 超硬合金の伸線ダイスの諸特性

1.3.1 伸線用ダイス

伸線用ダイスは高圧力と摩擦を受けるため、強度が高く、耐摩耗性に優れた材料である必要があり、材質的には鋼、超硬合金、ダイヤモンドが使用される。現在では鋼ダイスはほとんど使われず、主流は超硬合金となっている³⁰⁾。日本で初めてワイヤロープを製造したのは東京製綱(株)であり、明治30年(1897年)からは叩きダイスが使用されていた。これはダイス鋼を焼鈍状態で、ポンチやハンマーを用いて塑性変形させ、孔を開けて作製していた。1929年頃から日本では超硬合金ダイスを使用するようになり、飛躍的に伸線量を多くすることができた。

1.3.2 超硬合金の伸線用ダイス

超硬合金ダイスの断面形状を Fig.1-17 に示す³¹⁾。ニブ部が超硬合金である。超硬ダイスは通常スチールのケースに焼嵌め、または圧入され、超硬合金に圧縮力がかかるような状態で使用する。ダイス形状は伸線速度、ダイス寿命や線材の品質に大きな影響をおよぼすため、線材の種類、潤滑剤、断面減少率など条件に適した形状と

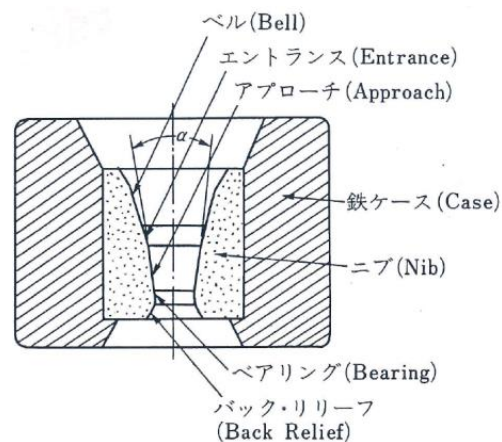


Fig.1-17 Name of the sectional shape of cemented carbide die.

する必要がある。特に重要なのがアプローチ部とベアリング部である。

アプローチ部は線材を変形させる機能と線材とダイス内面に潤滑剤を供給する部分から構成されている。アプローチ角は断面減少率と引き抜き力の関係から、引き抜き力を最小にする角度を最適ダイス角と言う。しかし、カッピ断線を減少させるためには、線材中心部と表面部での引張応力の差が少なくなるようにする必要があるため、このような対策ダイスは、最適ダイス角よりも小さくなっている。ベアリング部は線径を決定する部分であり、短すぎると、線くせや偏径になりやすく、長すぎると、摩擦係数が増え、焼き付きが生じ易くなるなどの傾向がある。

伸線ダイス用超硬合金の組成と特性値を Table 1-8 にまとめる³²⁾。一般に太物ではダイス割れを考慮して Co 量の多い VM-40、50 を選択する。細物では耐摩耗性を重視するので、VM-20 相当を選択するケースが多い。もちろん材料中に遊離炭素、脱炭相、ポアなどが無いことが条件である。ダイスの寿命は摩耗と破損に大別でき、摩耗によって線径不良、表面不良、直線性不良などが起こり、さらに摩耗が激しい場合や、異物混入などにより、ダイスに過度な力が働くとダイスは破損する。

Table 1-8 Hardness, composition and characteristics of cemented carbide for drawing dies.

記号	公称硬さ	成分(wt%)		特性傾向	
	HRA	WC相	Co相	耐摩耗性	靱性
VM-20	92以上93未満	成分規格なし		高い ↑ 低い	低い ↑ 高い
VM-30	91以上92未満	94~97	3~6		
VM-40	89以上91未満	90~95	5~10		
VM-50	87以上89未満	84~92	8~16		

1.3.3 スチールコードの伸線

自動車タイヤ補強用としてスチールコードが用いられる。

Fig.1-18 はスチールラジアルタイヤの断面模式図である³³⁾。

ベルト部などにスチールコードは使用されている。スチールコードが使用されている理由は、従来のタイヤ補強材であるレーヨン、ナイロン、ポリエステルなどの化学繊維補強材に比べ、高強度、高弾性、高剛性、高硬度、高熱伝導性、高耐熱性であり、それにより、自動車の燃費の向上、良好な耐摩耗性、高い操縦安定性、パンクの減少、良好な高速高荷重耐久性などの特徴がある。

スチールコードの強度は 1970 年代には 2800MPa、1980 年代には 3300MPa、1990 年代末には 4000MPa に達している。それらの動向を Fig.1-19 に示す³⁴⁾。年代ごとにスチールコード用線材の C 含有量は 0.72% C の亜共析鋼、0.82% C の共析鋼、0.92% の過共析鋼へと高くなっている。

Fig.1-20 にはスチールコードの製造工程の模式図を示す³⁴⁾。φ 5.5mm

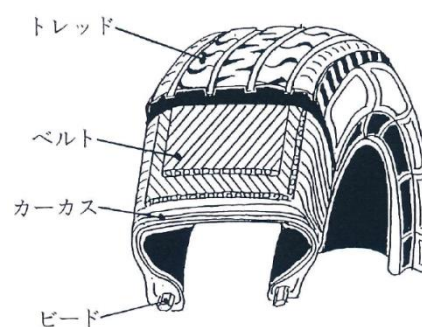


Fig.1-18 Sectional schematic diagram of steel radial tire.

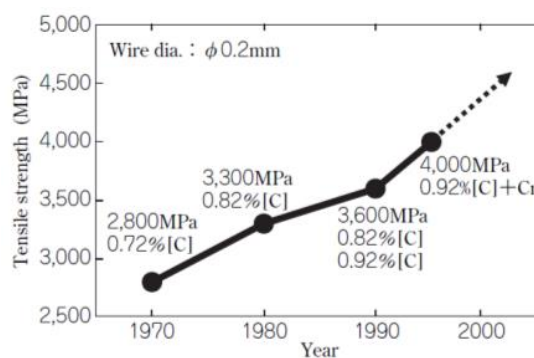


Fig.1-19 History of high strengthening of steel cord.

の熱間圧延材→乾式伸線→中間パテンティング→ブラスメッキ→湿式伸線の工程となる。製造工程でブラスメッキは必須の技術である。野本³⁵⁾は、タイヤのゴムとスチールコードの接着性は重要な特性の一つであり、ゴムと強固な結合を行う役目を持っていると報告している。ブラスとゴムとの接着機構については、 Cu_2S の生成によるものと説明されている。ブラス層の厚みは非常に薄く $0.2\sim 0.4\mu\text{m}$ 程度と言われている。

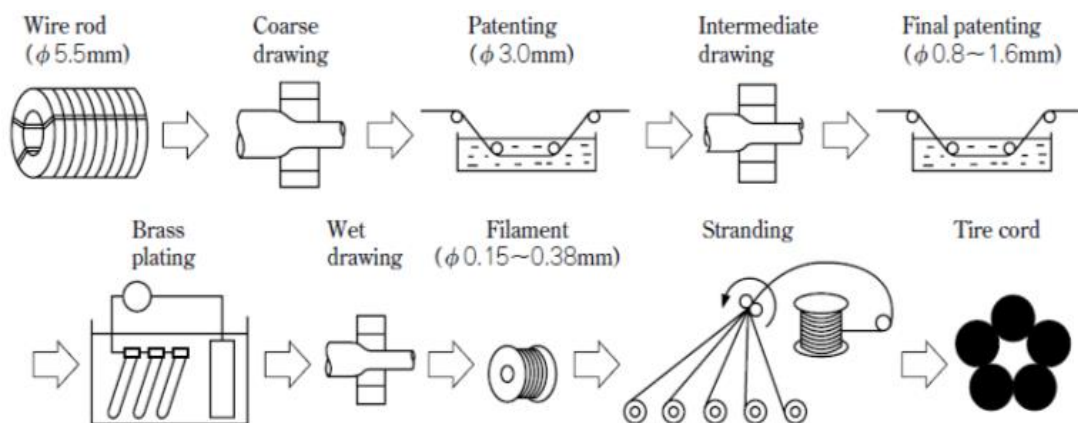


Fig.1-20 Production method of steel cord.

製造工程中で、特に重要な工程は湿式伸線工程である。湿式伸線は湿式潤滑液中にダイスを 15~30 個程度配置し、線径を細くする工程である。この工程を経て完成したスチールコードはフェライト/セメンタイトが層状に並んだパーライト組織になり、4000MPa 級の材料では、パーライトラメラ間隔は約 10nm まで微細化している。スチールコードはナノ複合組織であると言える。

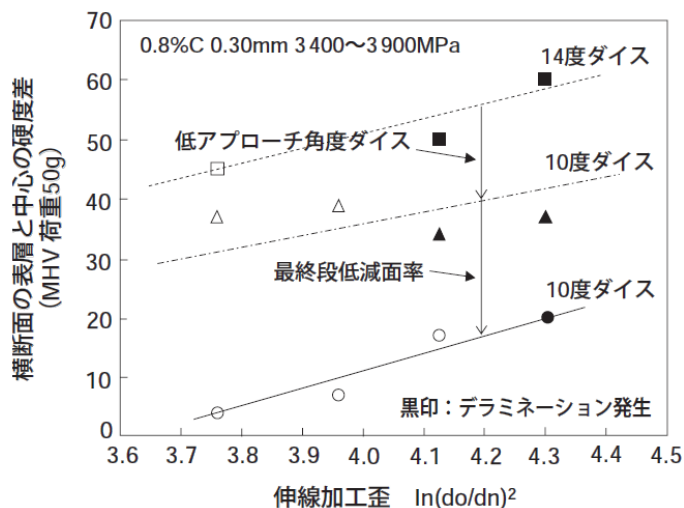


Fig.1-21 Relationship between strain in wire drawing and hardness difference of surface layer.

極細伸線加工時には均質変形が有効な手段である。この一つがダイ

スアプローチ角度の低角度化であり、14°から 10°へ低角度化することにより、表面と中心の硬度差が小さくなる。さらに均質変形を推進するには、最終段での 10%以下の低減面率伸線が有効である。Fig.1-21 に示すように、低アプローチ角度化と最終段での低減面率化が有効であることが分かる³⁶⁾。ダイスの設計では、求められる製品の材料、寸法、形状、および素材の寸法より、パススケジュールを決める必要がある。

1.3.4 スチールコードの伸線研究

中村らは³⁷⁾、超硬合金ダイスと炭素量 0.7%スチールφ3.5 およびφ5.05 での伸線実験と回転摩耗試験機による摩耗の比較を行っている。スチールコード用のブラスメッキはしていない。ダイスに受ける引き抜き時の状態と、回転摩耗試験時の試験片が受ける状態は同じではない。ダイスの場合、ダイス表面の硬い WC 粒が脱落してキズが付けられたが回転摩耗試験ではこのようなことは観察されない。すなわち、回転摩耗試験と実機による試験結果は一致しないと述べている。

Enghag ら³⁸⁾によると、一般的な伸線ダイスの Co 量は 4~10%であり、WC 粒径は 1~2μm の物が多く使用されている。まれに WC 粒径が 1μm 以下の合金も使われる。スチールコードなどの湿式伸線用のダイスは、6%程度の Co 含有の超硬合金が用いられていると述べられている。

実際にスチールコード伸線実験を行っている論文は非常に少ない。以下 2 論文は実際のスチールコード伸線実験である。Hollinger³⁹⁾は超硬合金の WC 粒径 1μm、結合相量は 3~10%Co として、潤滑剤を 3 種類変えて実験を行った。スチールコードの炭素量は 0.7~0.9%とし、スチールコー

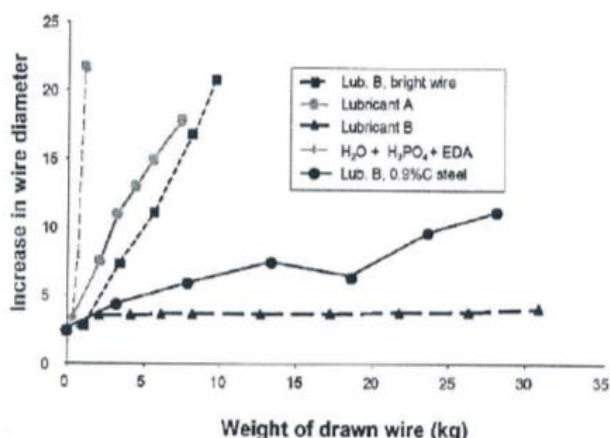


Fig.1-22 Relationship between weight of drawn wire and increase in wire diameter.

ド伸線時の摩耗メカニズムを検討した。Fig.1-22 に伸線量と線径の関係を示す。これより、裸線は著しく短時間で線径が太くなっている。潤滑液 B は最も潤滑性が良い結果となった。ここで、潤滑液 B は従来から用いている潤滑液であると記載されている。

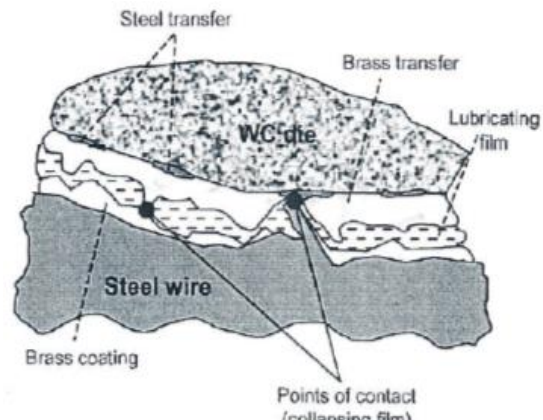


Fig.1-23 Schematic diagram of wire/die interface.

Fig.1-23 に伸線時の模式図

を示す。これより、潤滑膜やブラス成分が超硬ダイス表面と接している場合と、所々で鉄の成分と超硬ダイス表面が接する場合がある。その後 Fig.1-24 に示すように、ダイス表面に付着した鉄成分が、Co 相を通過して、ダイス内部に浸透し、その後 WC 粒子が塊状となり脱落すると報告されている。この論文では、超硬合金の組成は記述されておらず、超硬合金伸線ダイスと伸線寿命の関係などは把握できない。

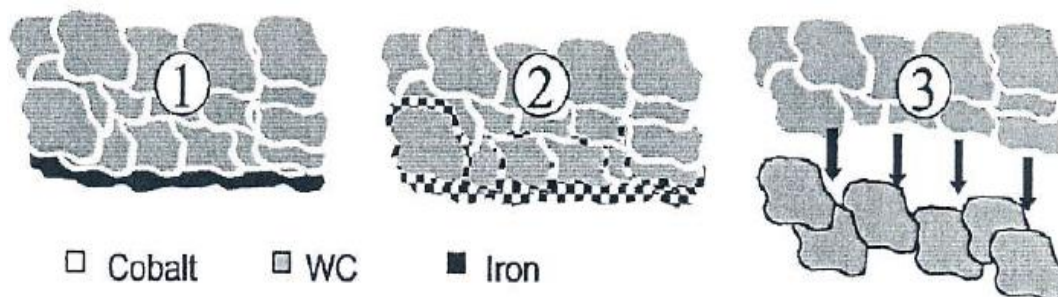


Fig.1-24 Schematic diagram of dies wear mechanism.

Lu⁴⁰⁾らは WC-6%Co 超硬合金ダイスを用い、C 量 0.82% の高張力スチールコードの伸線を行った。その結果ダイスには Fig.1-25 に示す 4 つの損傷形態があり、傾斜クラック、水平、垂直クラックの複合、マルチクラック、枝分かれクラックが観察された。潤滑液は Co 相を腐食させる。Fig.1-26 にはワイヤの破損状態を示す。破損した超硬合金の一片が湿式潤滑液中に存在し、伸線時にワイヤに食い込み、ワイヤが破損したものである。

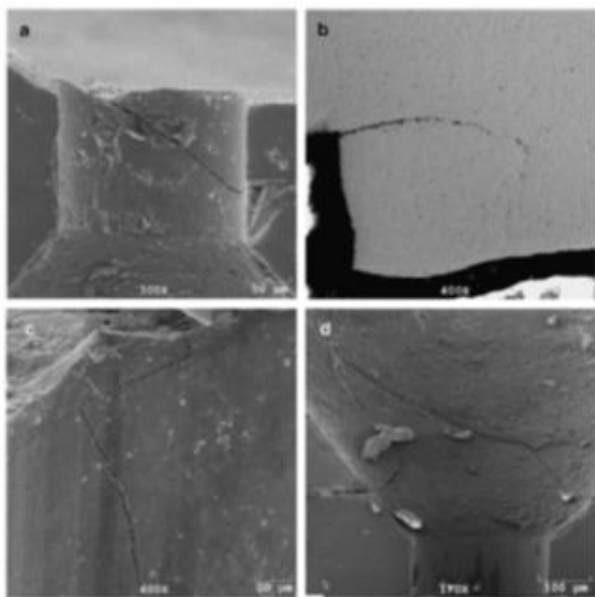


Fig.1-25 Photographs of fracture of drawing die.

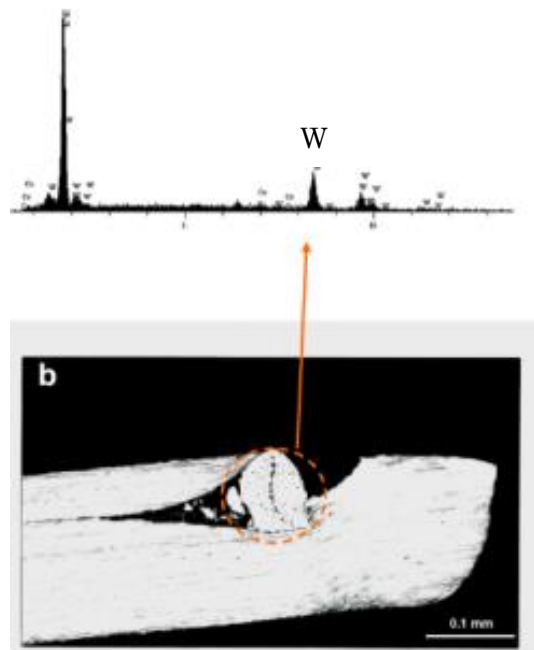


Fig.1-26 Situation of WC-Co piece to stick into wire.

伸線を行うときに用いる工作機械は伸線機である。伸線機の効率向上が追及されているが、材料科学的な観点からの報文はほとんどない。これは、超硬合金チップを用いた切削試験などと異なり、実機テストに時間が掛かることも要因の一つであり、実際に1試料を伸線実験するのに1~4か月程度の日数を要する。

これまでの報文では、実際の伸線実験結果と、摩耗試験を用いた実験結果は一致しないことや、スチールコードは、ゴムとの接着性も考慮して、ブラスメッキを施す必要があるが、ブラスメッキの有無により、伸線量が大幅に異なる、などが報告されている。しかし、材料科学的に超硬合金組成を詳細に変化させて、実機でのスチールコード伸線を行った研究例はほとんど報告されてない。スチールコードの伸線量(伸線寿命)の向上は伸線メーカーにとって、重要な改善課題であるが、それらの知見が得られる報文は存在しないのが実状である。そこで、筆者はまず、伸線用ダイスの伸線量を向上させるために、詳細なデータを取る必要があると考えた。すなわち、第二章で報告するように、ダイス用超硬合金の WC 粒径、添加他炭化物、結合相の種類、結合相量などを変化させた場合に伸線寿命がどのように変化するか、実機を用いて詳細に検討する。第三章では、第二章で比較的伸線寿命の

長かった超硬合金に関して、焼結時の熱処理方法を検討することにより、更なる伸線寿命の向上が図れないか検討を行う。

1.4 超硬合金の組織の微粒化

1.4.1 焼結時の WC 粒子の成長

超硬合金は合金の組成、焼結条件により、WC 粒度が決まる。混合粉の粒度が大で高 Co、高炭素、焼結温度が高温長時間になるほど WC は粗粒となる。焼結時の WC の粒成長は主として Ostwald⁴¹⁾成長である。合金中に分散している小さな WC が溶解、消滅し大きな粒子が成長する現象であり、固相が液相に対して溶解度を有するような焼結の溶解・析出過程において一般的に生じる。これは、固相の液相への溶解度が粒子半径に依存することに起因する。Thomson-Freundlich⁴²⁾の式から曲率半径 r の粒子の液相中への溶解度 C_r は

$$\ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{2\gamma_{SL}V_0}{RT} \cdot \frac{1}{r} \quad (1-1)$$

C_∞ : 曲率半径 ∞ (平面)の粒子の溶解度

γ_{SL} : 固相/液相界面エネルギー

V_0 : 固相物質の原子容または分子容

R : 気体定数

T : 絶対温度

と表される。これより、小粒子ほど溶解度が大きくなることが分かり、小粒子が優先的に溶解して、液相中を拡散し、大粒子上に析出すると考えられる。条件によっては、異常粒成長する WC が観察される。このため、特に平均粒度 $0.5\mu\text{m}$ 以下の原料を用いる場合は、VC, Cr_3C_2 を微量添加することにより、粒成長を抑制している。ただし、それらの添加による粒成長抑制のメカニズムについては良く分かっていない。

1.4.2 WC 粒子成長を抑制する他炭化物添加

林らが⁴³⁾、WC-20%Coにおいて、WC 粒子に $0.6\mu\text{m}$ を用い TiC, VC, Cr_3C_2 , ZrC, NbC, Mo_2C , HfC, TaC を添加した合金を作製し、粒成長抑制

効果を調べた結果を Fig.1-27 に示す。これより、Co 相中に飽和するまで添加した状態では、 $VC > Mo_2C > Cr_3C_2 > NbC > TaC > TiC > ZrC \approx HfC, TaC$ の順で VC の粒成長抑制効果が最も高い。これらについては、同様な研究も報告されているが⁴⁴⁾、やはり VC 添加による WC 粒抑制効果は最も効果的である。Co 相中の飽和量以下の他炭化物を添加した場合は、 $VC > NbC > TaC > TiC > Mo_2C > Cr_3C_2 > ZrC \approx HfC$ の順となり、こちらも VC 添加が最も粒成長抑制効果が高い。Table 1-9 に WC-20%Co 合金の液相(1400°C)中への他炭化物および WC の溶解度を示す。WC-Co ストレート合金の場合は、液相中への溶解度は 48%¹⁸⁾である。他炭化物を添加することにより、液相中への WC の溶解度が大きく変化することが分かる。粒成長抑制効果の高い VC を用いると、液相中への WC の溶解度が低くなることが分かる。

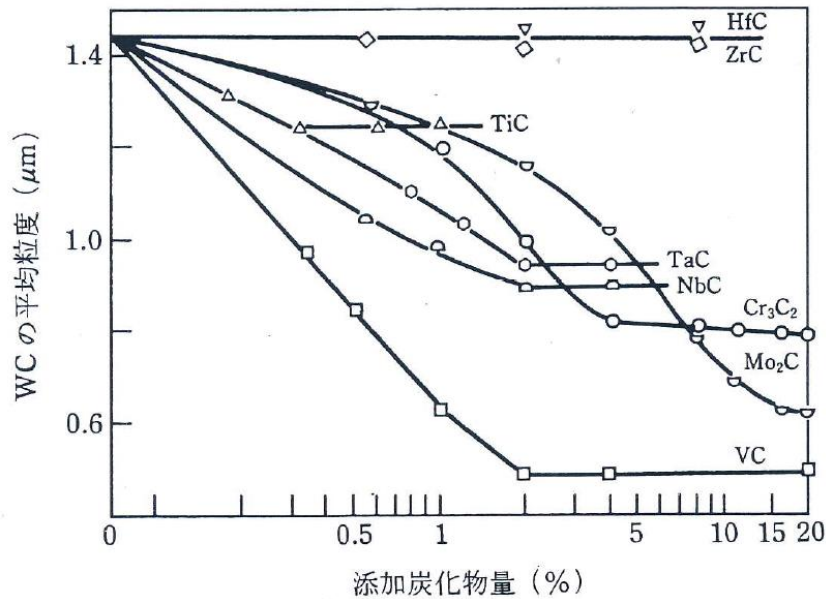


Fig.1-27 Effects of addition carbide contents on mean grain size of WC in WC-X-20%Co alloys (X; addition carbide) sintered at 1400°C for 1hr.

Table 1-9 Solubilities of both addition carbides and WC in the liquid phase of WC-X-20%Co alloys (X; addition) at 1400°C for 1hr.

添加他炭化物		TiC	VC	Cr ₃ C ₂	ZrC	NbC	Mo ₂ C	HfC	TaC
他炭化物の溶解度	wt%	~1.5	~10	~30	~10	~10	~40	~10	~10
	mol%	~1.5	~10	~12	~6	~6	~17	~3	~3
WCの溶解度	wt%	16	10	33	11	10	15	18	32

1.4.3 WC 粒子成長抑制の最近の研究

Yamamoto⁴⁵⁾らは高分解能 TEM を用いて、WC(0.8 μ m)-0.5wt% VC-12 wt%Co を作製し、添加した VC の存在位置を、液相焼結時 1380 $^{\circ}$ C と固相焼結時 1200 $^{\circ}$ C での状態で詳細に観察した。その結果、固相焼結状態でも、液相焼結状態でも、WC/Co 界面に V が析出することが観察された。Fig.1-28 は液相焼結後の WC/Co 界面の V 量であるが、(0001)面の析出量が(10 $\bar{1}$ 0)面より多い。また、Fig.1-29 は 1200 $^{\circ}$ C の固相焼結状態の HRTEM 像である。A, B 点に V が観察される。VC 添加合金では 1200 $^{\circ}$ C の固相焼結状態での WC 粒度は 0.12 μ m であり、1380 $^{\circ}$ C での焼結温度でも 0.13 μ m であり、固相状態から WC 粒の成長が抑えられていることが分かる。また VC 無添加合金は 1200 $^{\circ}$ C 固相焼結状態では 0.36 μ m、1380 $^{\circ}$ C の液相焼結状態では 0.67 μ m となっている。VC 添加合金の粒成長抑制メカニズムを次のように述べている。VC 無添加合金の Co 相中の W の溶解量は 25.2wt%、VC 添加合金は 9.8wt% であり、添加した VC は V に分離して V 層が WC 粒の周りに存在する。温度が上がると (W,V)₂C を形成する。この分離した V 層の形成により、炭化物粒子の溶解再析出が固相状態から制限される。

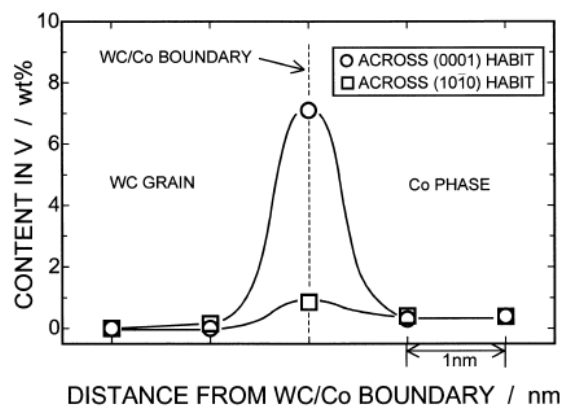


Fig.1-28 A profile of V and Co concentration carried out across the boundary.

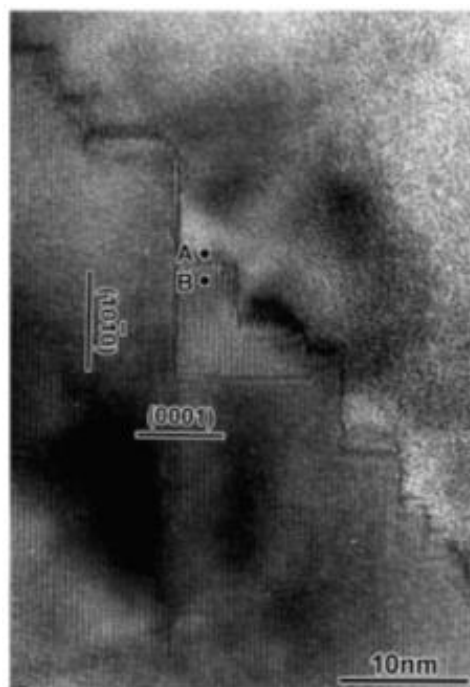


Fig.1-29 A HRTEM image of the doped compound quenched from 1200 $^{\circ}$ C. The WC/Co boundary is faceted even in the solid-state as seen in the figure. The dots alphabetically indicated are EDS analysis areas.

LAY^{46,47)}らは平均粒径 0.5 μm の WC を用いた WC-0.5wt%VC-6.5~9.2 wt%Co, WC-0.5wt%VC-0.3wt%Cr₃C₂-6.5~9.2wt%Co 合金を高分解能 TEM を用いて観察を行った。WC 表面上に(V,W)C_x層が焼結の早期段階で生成される。Fig.1-30 は Co ポケットに観察される(V,W)C_xである。このタイプは冷却時に WC 表面に生成したものであり、粒成長抑制には無関係と述べられている。これとは別に膜状タイプの(V,W)C_xがあり、このタイプは粒成長抑制に効果的に働いている。また、Cr₃C₂ 添加による粒成長抑制機構は、今だに十分に解明されていないと報告している。

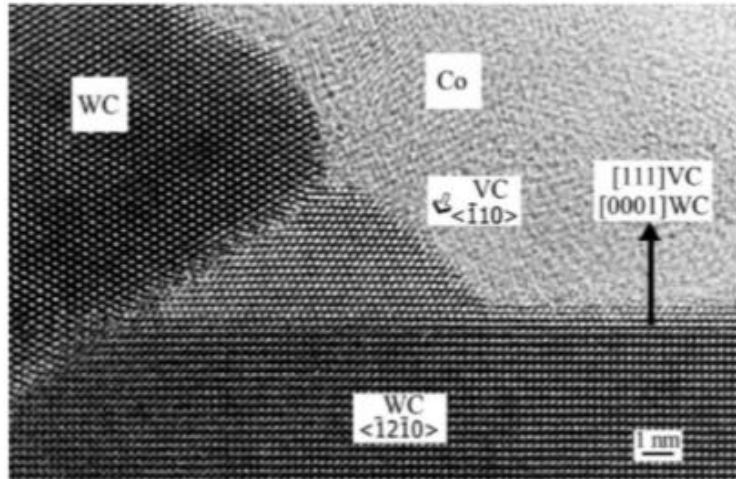


Fig.1-30 HRTEM image of a (V,W)C precipitate in the specimen. The VC exists between WC particles.

Kawakami^{48,49)}らは原料 WC として 0.5 μm を使い、各種添加物 TiC, TaC, Cr₃C₂, VC, VC+Cr₃C₂ を添加した 10%Co 合金を作製した。VC 添加超硬合金の粒成長抑制機構は、Fig.1-31 に示すように①V は WC 粒子中に全く、またはほとんど固溶しないので WC のステップ/キックに V 原子が吸着すると、W 原子がステップ/キック上へ析出できなくなる。②熱振動により、V 原子が脱離したときに W 原子はステップ/キック上に析出できると述べている。

これらの論文では、HRTEM 結果より WC/Co 界面上に V が析出している。特に WC(0001)/Co 面が厚く析出する。これらは、冷却速度を急速にすると厚みが減少することから、冷却時に形成されるもので、粒成長抑制には無関係としている。

TiC, TaC, Cr₃C₂, VC+Cr₃C₂ を添加した 10%Co 合金の WC(0001)/Co 面の析出物の HRTEM 組織を Fig.1-32 に示す。これより、TaC 添加合金以外は、析出物が観察される。これらの各界面での析出物の一覧を

Table 1-10 に示す。Cr₃C₂+VC では WC(0001)(10 $\bar{1}$ 0)どちらの界面にも大量の析出物が観察された。TaC を添加した超微粒超硬合金は WC 粒子表面に TaC の析出は認められない。TiC は WC(0001)/Co 界面のみに析出物が存在した。また、この表では Co 相中の固溶成分について示している。Cr が結合相中への固溶量が多く、Cr₃C₂, VC を添加した合金は W の固溶量が減少していることが分かる。

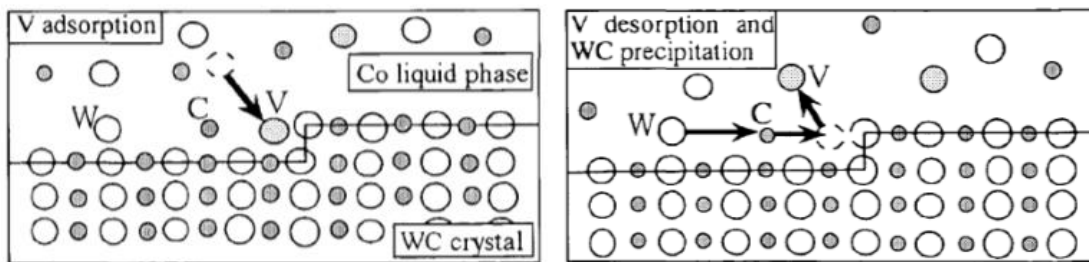


Fig.1-31 Schematic illustration for VC inhibition effect on WC grain growth. The adsorption of V atoms at the step and/or kink of WC crystal surface inhibits or suppresses the movement of W atoms to them.

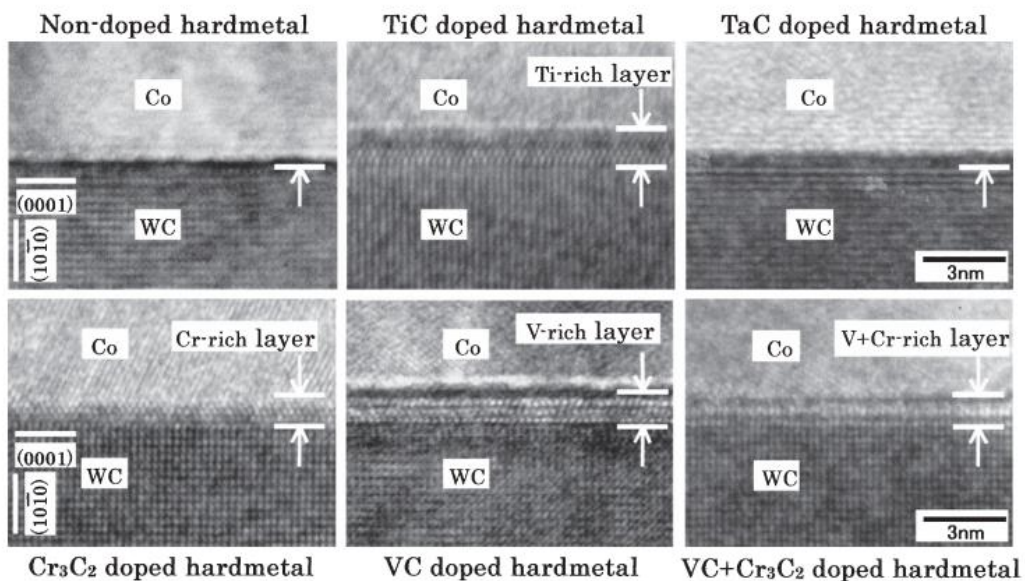


Fig.1-32 HRTEM microstructures at WC(0001)/Co interfaces in the above three kinds of hardmetals and in the previously studied 0.9mass%Cr₃C₂, 0.5mass% VC and 0.9mass% VC doped hardmetals. The dark gray layer of the interface near Co phase was thought to be due to the geometrical step which was formed by the thinning rate difference between Co and carbide phases.

Table 1-10 Examples of XMA analytical value at WC(0001)/Co and WC(10 $\bar{1}0$)/Co interfaces and Co phase in TiC, Cr₃C₂, TaC, VC and Cr₃C₂+VC doped hardmetals(normal cooling).

Analysis	Dopant		TiC	Cr ₃ C ₂	TaC	VC	Cr ₃ C ₂ +VC
	Element						
WC(0001)/Co interface	Ti	15	—	—	—	—	—
	Cr	—	18	—	—	—	13
	Ta	—	—	2	—	—	—
	V	—	—	—	—	20	7
	W	40	30	46	39	45	45
	Co	45	52	52	41	35	35
WC(10 $\bar{1}0$)/Co interface	Ti	2	—	—	—	—	—
	Cr	—	10	—	—	—	14
	Ta	—	—	2	—	—	—
	V	—	—	—	—	5	2
	W	46	47	54	47	47	47
	Co	52	43	44	48	37	37
Co phase	Ti	1	—	—	—	—	—
	Cr	—	7	—	—	—	3
	Ta	—	—	1	—	—	—
	V	—	—	—	—	1	1
	W	4	2	5	3	3	3
	Co	95	91	94	96	93	93

* Values are expressed in at%.

棚瀬^{50,51)}らは平均粒径 0.8 μ m の WC 粉末、Co 量は 12% とし、0.5% VC, 0.9% Cr₃C₂ を添加した合金の諸特性について検討を行っている。この結果によると、Cr₃C₂ 添加合金で、液相出現温度は通常の WC-Co 合金と比べて約 40 $^{\circ}$ C、VC 添加合金で約 30 $^{\circ}$ C 低下する。これらの結果は久保ら⁵²⁾の結果とほぼ一致する。Cr₃C₂ 添加、VC 添加合金で液相出現温度が低下するにも関わらず、低温からの収縮が遅れる現象も観察された。これは、固相段階での緻密化は表面拡散に支配され、粒成長抑制材の添加はその拡散の活性化エネルギーを高めるため、Co や W の拡散が抑制され、緻密化が遅れたと報告している。Fig.1-33 は各温度での組織観察結果である。VC 添加合金では、固相焼結状態の 1200 $^{\circ}$ C の状態でも、粒成長が抑制されることが観察される。また、Cr₃C₂ 添加した合金は、液相出現後の 1380 $^{\circ}$ C 付近で、粒成長が抑制されていることが分かる。

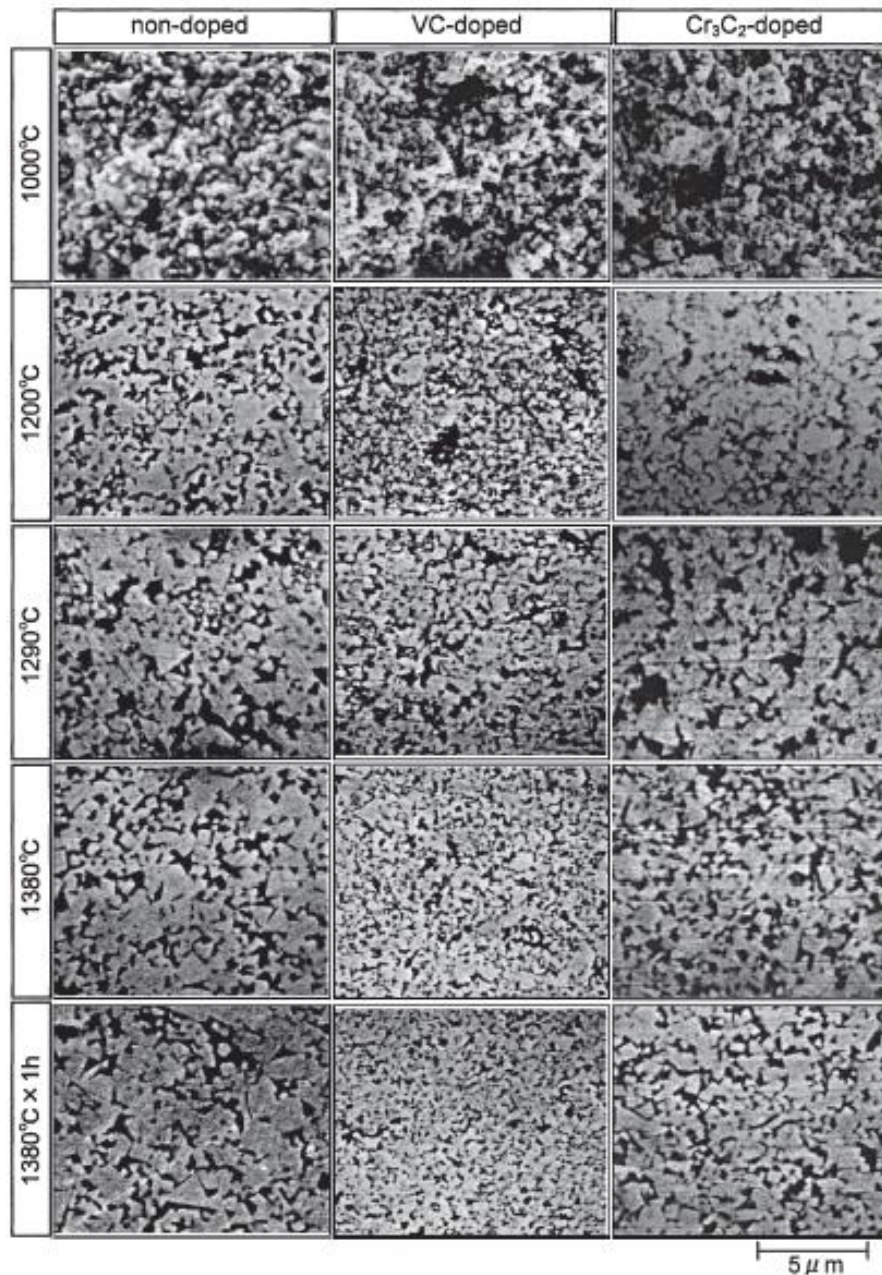


Fig.1-33 SEM micrographs of non-doped, and VC or Cr₃C₂-doped alloys heated up to the temperatures indicated. Fully sintered 1380°C for 1h are also shown.

また、久保らは^{52,53)}、0.4μmのWCを用いWC-0.40mass%VN-0.44 mass %Cr₃C₂-8.0mass%Co合金を作製した。Co相を置換する形態でV濃化相が散見される。また、0.2μmのWCを用い、WC-0.5mass%VC-0.5mass%Cr₃C₂-9.0mass%CoのDTA曲線をとった。これより、凝固時に2つのピークが見られ、高温側は純度の高い固相Coが生成し、次いでCr, Vに富むCoが凝固すると述べている。

Xiao-Ou Yi⁵⁴⁾らは WC-1wt% VC-30wt% Co の WC 上の析出物は (W,V)C_x 相であると報告している。焼結時には Co 相中に溶解している V, W, C は冷却により、Co 相のコーナー部に著しく多く析出する。また WC の (0001) 面に多く析出するが、(10 $\bar{1}$ 0) 面上にも析出して来る。Xiao-Ou Yi らも川上ら⁴⁷⁾と同様に冷却速度により、(W,V)C_x 相の厚みが増え、徐冷すると析出量が増すと述べている。

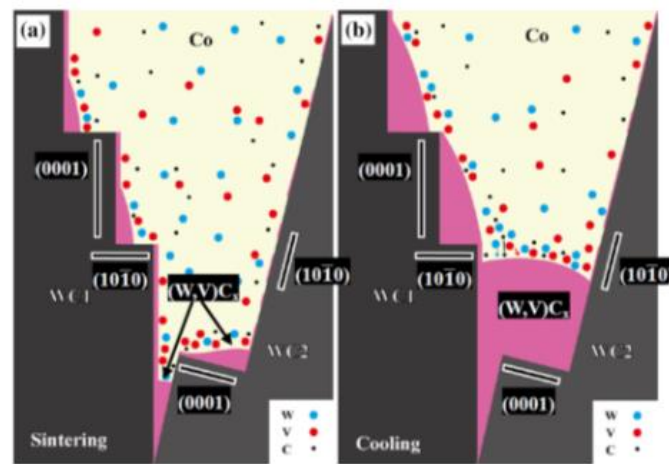


Fig.1-34 Schematic diagram of step profiles at the corner of two WC grains in WC-30Co-VC: (a) as-sintered; (b) as cooled.

1.4.4 Ti(C,N)基サーメットの微粒化

TiC 基サーメットは N を添加すると微粒化する。Fig.1-35 に N 添加サーメットの組織写真を示す⁵⁵⁾。左から TiC 合金、Ti(C,N)0.7/0.3 合金、Ti(C,N)0.5/0.5 合金である。これより、N 添加量が多いほど炭窒化物が微粒化している。また、周辺組織の厚みが減少している。この図は、Ti(C,N)粉末を原料として使用しているが、TiN 粉末を用いても本質的に同じ傾向を示す。TiN を原料として使用する場合は、組織中に遊離 TiN を生じやすい。Table 1-11 は、N 添加および無添加合金について、合金炭素量と粒度および結合相中 Ti, Mo 固溶量との関係を示したものである。この表からも N 添加合金の方が微粒になることが分かる。また高炭素合金の方がやや微粒となっている。結合相中の Ti, Mo 固溶量は、N 添加によって Ti 固溶量はやや減少するが、Mo 固溶量は著しく増加している。これは、N 添加合金で周辺組織が薄くなったことに対

応している。また、W と N の親和性が低いため、Ti(C,N)-WC の固溶体形成が抑えられる。

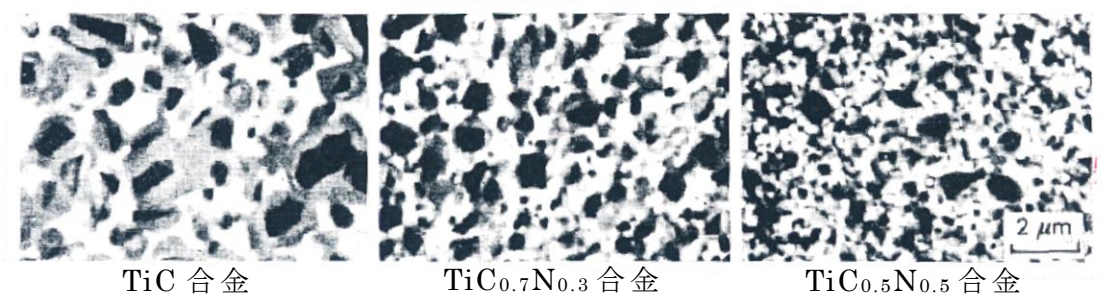


Fig.1-35 Microstructure of TiC or Ti(C,N) base cermets.

Table 1-11 Solubility of Ti and Mo in Ni phase of Ti(C,N)-Mo₂C-Ni with different carbon contents.

合金組成	炭素量	粒度(μm)	結合相中 Ti, Mo量(%)	
			Ti	Mo
TiC-11% Mo ₂ C-24% Ni	中炭素	1.8	12.7	0.2
TiC-19% Mo ₂ C-24% Ni	高炭素	1.1	4.9	0.3
	中炭素	1.4	12.0	1.1
	低炭素	1.5	16.3	1.8
TiC-27% Mo ₂ C-24% Ni	中炭素	1.2	11.9	2.1
TiC _{0.7} N _{0.3} -11% Mo ₂ C-24% Ni	中炭素	1.1	10.6	3.4
TiC _{0.7} N _{0.3} -19% Mo ₂ C-24% Ni	高炭素	0.9	2.7	2.3
	中炭素	1.0	8.4	5.9
	低炭素	1.1	9.3	10.0
TiC _{0.7} N _{0.3} -27% Mo ₂ C-24% Ni	中炭素	0.9	5.7	8.2

1.4.5 第 2 相粒子分散による粒成長抑制(ピン止め、Zener)効果

複数の固相からなる複合組織においては、第 1 相(母相)の粒界の移動(粒成長)が第 2 相の存在によって変化する。母相の粒界に異種相粒子(分散粒子)が存在する場合、母相の粒界移動は異種相粒子による抵抗を受け、移動度が低下し、粒成長が抑制される。この現象は、粒成長抑制するための組織制御の方法としてよく知られており、ピン止め効果と呼ばれている。ピン止め効果を最初に取り扱ったのは Zener⁵⁶⁾ であり、分散粒子による母相粒界の拘束力を解析して、粒子の分散した組織 1 モルあたりのピン止めエネルギーを次のように推定した。

$$\Delta G_{pin} \approx \frac{3\sigma V_f}{2a} \quad (1-2)$$

ここで、 f および a はそれぞれ分散粒子の総体積分率および半径である。ピン止め効果が作用しているときの粒成長の速度式は、単相の粒成長の駆動力からピン止め力を差し引いて次のように表される。

$$\frac{dr}{dt} = M \left(\frac{2\sigma V}{r} - \frac{3\sigma V f}{2a} \right) \quad (1-3)$$

Zener は定常的な粒成長では、ピン止め力と駆動力が平衡にあると考えて、以下の式を得た。

$$r = \beta \cdot \frac{a}{f} \quad \left(\beta = \frac{4}{3} \right) \quad (1-4)$$

これは Zener の関係と呼ばれる式であり、分散粒子が粒成長しない場合には母相の粒成長も飽和し、また分散粒子が成長する場合にはそれに比例した形で母相の粒成長が進行することを意味する。さらに Zener の関係はピン止め効果によって制御される母相の大きさは、分散粒子の半径と添加量のみ依存することも示しており、分散粒子の粒径が小さく、添加量を増やすことで、より母相の粒径をより小さくできることを意味している。また、式中の係数 β はピン止め効果の強さを表す係数であり、この値が小さいほどより強力にピン止め効果が働くこととなる。なお β については修正値が提示されており、確定はされていない。Fig.1-36 には、固相状態で分散粒子を添加した場合の粒成長抑制の模式図を示す。これより、分散粒子を添加すると母相粒子が細かくなっていることが分かる。

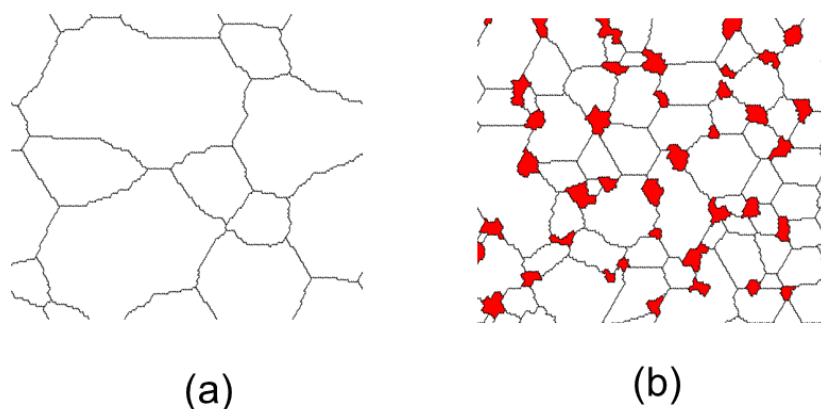


Fig.1-36 Schematic drawing of grain growth. (a) single phase, (b) pinning effect by the second particle.

超硬合金の超微粒化については種々の研究が報告されているが、超微粒超硬合金を実現させるためには、VC 添加や Cr_3C_2 添加もしくはこれらの複合添加などが行われている。しかし、最も粒成長抑制効果の高い VC 添加合金は、WC 粒子上に(W,V)C 相が析出し、また、 Cr_3C_2 も WC 粒子上に析出する。一方、WC 粒の粒成長抑制効果は高くない、TaC, TiC は WC 界面上にあまり析出しない。今後ますます過酷な環境下で使用される超微粒超硬合金では、現在の VC 添加合金ではなく、全く異なる粒子を添加した合金による粒成長抑制が重要になってくると考えた。そこで、第四章では、サーメットの微粒化に用いられる Ti(C,N)を超微粒超硬合金の WC 粒の粒成長抑制に効果があるか検討を行う。

ここで Ti(C,N)を選択した理由については、以下の様に考えた。超硬合金への粒成長抑制材として、酸化物、窒化物、炭化物での添加が考えられるが、酸化物は Co との濡れ性が悪く、ポアが発生しやすく、窒化物は、焼結中に分解しやすいなどの欠点がある。炭化物としては TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, Cr_3C_2 , Mo_2C などが考えられる。Table 1-9 より、TiC 以外は液相中に 10wt%(3mol%) 以上溶解する。TiC は 1.5wt%(1.5mol%) であり、溶解量は最も少ない。すなわち、添加した TiC は液相中に溶解せずに合金中に存在する可能性が高く、Ti(C,N)は TiC 同様に液相中の溶解量が少ないと考えられる。更に添加した TiC は WC 界面上にほとんど析出しないと報告されている^{48,49)}。分散粒子として添加する場合、微粒なほど粒成長抑制効果は高いと考えられる。しかし TiC の状態で超硬合金中に添加すると、添加した TiC が WC と固溶体を形成し、かつその固溶体は粒成長を起ししやすい⁵⁷⁾。これに対して、Ti(C,N)にすることにより、W と N の親和性が低いため、Ti(C,N)-WC の固溶体形成は抑えられ、かつ粒成長しにくいと報告されている⁵⁸⁾。よって Ti(C,N)は WC 粒子の粒成長を抑えるピン止め粒子(分散粒子)として最適と考えられる。

1.5 超合金の強度と破壊

1.5.1 強度の測定方法

超合金の試験片の作製は難しく、偏心などの点から、強度測定には引張試験はあまり行われな。一般的には3点曲げ抗折試験を行う。抗折力(σ_m)は、試験片の破壊時の最大張力で表され、試験片は完全弾性体と仮定した次式で表される。

$$\sigma_m = \frac{3F\ell}{2t^2W} \quad (1-5)$$

F: 破壊時の最大荷重、 ℓ : スパン長さ、t: 試験片厚さ、W: 試験片幅
わが国では JIS-B-4104⁵⁹⁾で規定される試験法が用いられている。世界的には ASTM-B-406-64⁶⁰⁾が用いられる。中国では GB3851-83⁶¹⁾が用いられている。

一般に JIS 規格より ASTM 規格の方が 10~20%高くなる⁶²⁾。なお、引張試験では抗折力試験に比べて、大幅に強度は低下し、約半分の値となる⁶³⁾。

Table 1-12 Size of test piece in three kinds of standard.

規格種類	試験片寸法	スパン	支持	負荷	治具材料
JIS-B-4104	4.0×8.0×24	20	φ4	φ4棒	超合金
ASTM-B-406-64	5.1×6.3×19	14.3	φ3.2	φ10ボール	超合金
GB3851-83	5.25×6.5×20	14.5	φ3.2	φ10ボール	超合金

単位: mm

1.5.2 古典的な強度論

1955年に Gurland らは⁶⁴⁾、Fig.1-37 に示すように Co 量(図では WC 量)を変えた超合金の抗折力(σ_m)と結合相の平均自由路(λ)との関係で整理した。抗折力は WC 粒径、Co 量で定まる λ で整理することができ、 $\lambda=0.3\sim 0.6\mu\text{m}$ でピークをとり、最大となる。Gurland らは、 $\sigma_m-\lambda$ の曲線のピークの右側は金属材料系で言わ

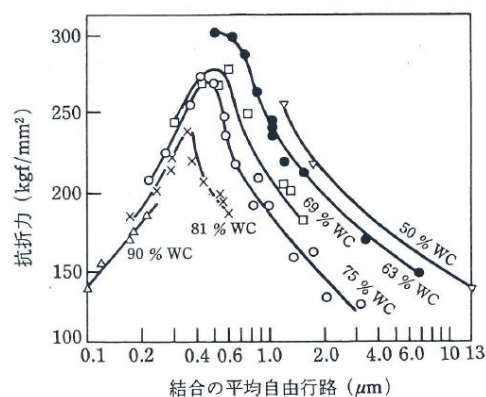


Fig.1-37 Influence of mean free path on the transverse rupture strength of WC-Co alloys.

れる分散強化の理論、左側は脆性材料(セラミックス、ガラス等)でいわれている Griffith 理論の式を用いて説明している。 $\sigma_m-\lambda$ の曲線のピークの右側は Co 相中の迂りにより、WC/Co 界面に転位が集積し応力集中が生じ、これにより、先端の WC が破壊するとただちに合金が破壊すると考えた。ピークの左側では λ が小さくなるほど材料が脆くなるため強度が低下すると考えた。

Gurland⁶⁵⁾らは接着度との関係も述べている。接着度(C_{wc})は WC/WC 界面積を全界面積(WC/WC 界面積と WC/Co 界面積)で除したものである。接着度は Co 量、焼結時間、温度によって変化する。Fig.1-38 は Co 量 10~40%までの分離度($1-C_{wc}$)と強度の関係である。これより、分離度が小さくなると抗折力が低下することが示される。

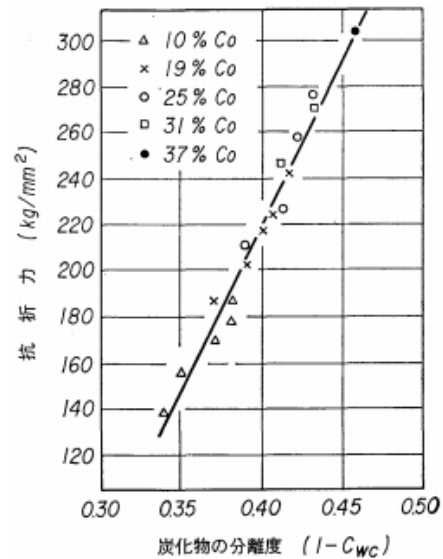


Fig.1-38 Relationship between transverse rupture strength and contiguity of carbide in WC-Co alloys.

1.5.3 破壊の起点を考慮した強度理論

破壊の起点(起源)を考えた強度理論を示したのは鈴木、林らの研究からである⁶⁶⁾。この研究は、破壊の起点は必ず破面上の一点からスタートし、これは白点を起点とすること、白点の中央部は組織的欠陥が存在することに着目して研究された。WC-10%Co の欠陥としては、ポア、粗粒 WC、Co プールであっ

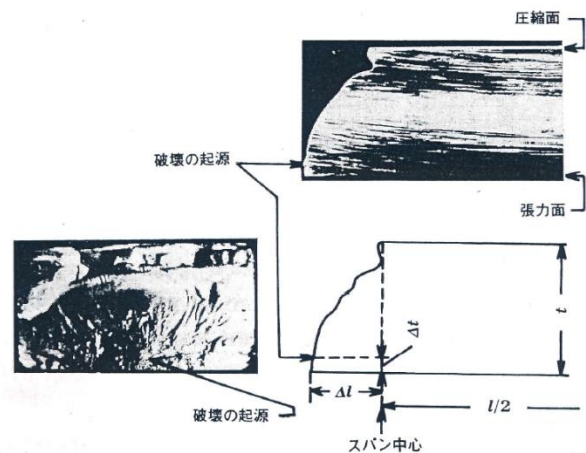


Fig.1-39 Schematic diagram of test piece after transverse rupture strength test.

た。これらの欠陥を楕円近似し、長軸長さ $2a$ 、短軸長さ $2b$ とし、抗折力と $2a$ の関係は、大きな相関はないように思われた。そこで、欠陥の位置について考慮することとし、欠陥は最大張力面およびスパン中央に存在しないので、Fig.1-39 に示すような試験片厚さ t 、スパン ℓ 、張力面およびスパン中央から欠陥までの距離をそれぞれ Δt 、 $\Delta \ell$ とすると、破壊の起点になった欠陥に作用した外部応力 σ_d と抗折力 σ_m との関係は

$$\sigma_d = \sigma_m \left(1 - 2\frac{\Delta t}{t}\right) \left(1 - 2\frac{\Delta \ell}{\ell}\right) \quad (1-6)$$

となり、Fig.1-40 に示すように $2a$ と σ_d は強い相関がみられた。

次に応力集中係数 $(1 + 2\sqrt{a/\rho})$ は欠陥長軸端での有効曲率半径を考慮すると、

$$\sigma_d(1 + 2\sqrt{a/\rho}) = \sigma_0 \quad (1-7)$$

σ_0 は健全な合金の本質強度である。この式を変形すると、

$$\sigma_d^{-1} = \sigma_0^{-1} + 2\sigma_0^{-1}\rho^{-1/2}\sqrt{a} \quad (1-8)$$

となる。

これより、 σ_d^{-1} と \sqrt{a} との間には直線関係が期待でき、Fig.1-41 の様な結果が得られた。この図の切片から σ_0 が求められる。これより、 $\sigma_0 = 830\text{kgf/mm}^2$ 、 $\rho = 8.5\mu\text{m}$ である。すなわち、欠陥のない合金の強度となる。この図の中で、全ての欠陥は等価と考えられ、粗粒 WC、Co プール、ポアはいずれも同じ直線で示される。すなわち、いずれの欠陥も破壊応力より低い応力で亀裂が生じ、その後、亀裂端部の

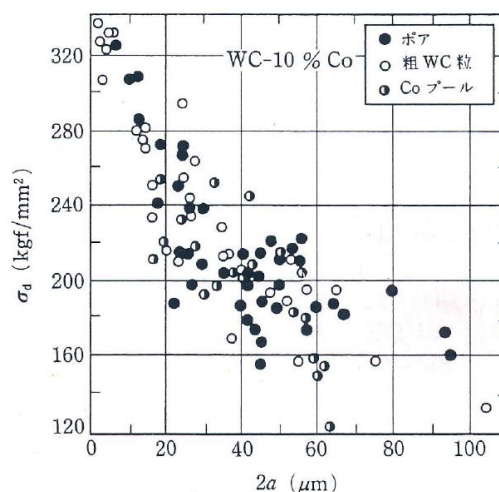


Fig.1-40 Relationship between σ_d and size ($2a$) of three kinds of defects.

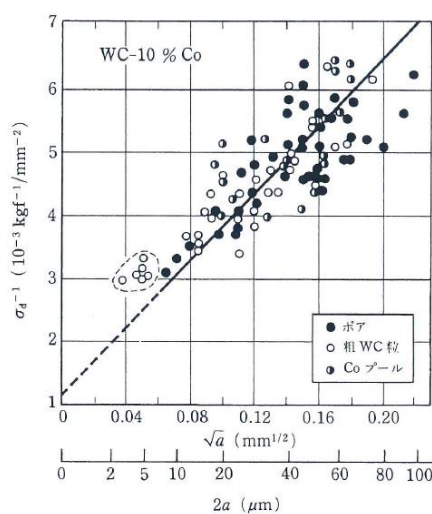


Fig.1-41 Relationship between σ_d^{-1} and \sqrt{a} .

マトリックスが塑性変形し、 ρ がいずれの欠陥でも同じになったと考えられる。

以上のようにこれまでの強度論では説明できなかった現象が説明され、超硬合金の強度が定量的に示されるようになった。すなわち、欠陥寸法やその分布を考慮すれば、強度差やバラツキが説明できるようになった。また強度改善の観点からは、 $2a$ を小とすればよいことも理解できるとされている。

1.5.4 強度に及ぼす諸因子の影響

以下には鈴木らのグループによって示された強度に関する主な研究成果について述べる。

(1) WC 粒径、Co 量の影響

Fig.1-42⁶⁷⁾は WC-10, 20%Co 高炭素合金の σ_m と σ_0 におよぼす WC 粒径および Co 量の影響を示す。 σ_m は $d_{WC}=1.9\mu m$ で最大となるが、 σ_0 は約 $1.0\mu m$ で最大となる。しかし、約 $0.5\mu m$ の WC 粒径の場合 σ_0 が低下している。

(2) 炭素量の影響

合金炭素量により、抗折力は大きく異なる。炭素量が少なくなることにより、抗折力は向上する。Fig.1-43⁶⁸⁾に $\sigma_d^{-1}-\sqrt{a}$ の関係を示す。低炭素合金と高炭素合金では、低炭素合金の方が γ 相中の W 固容量が多くなるため抗折力が向上すると言われている。以前の文献では、高炭素合金の方が抗折力が優れたが、これは、

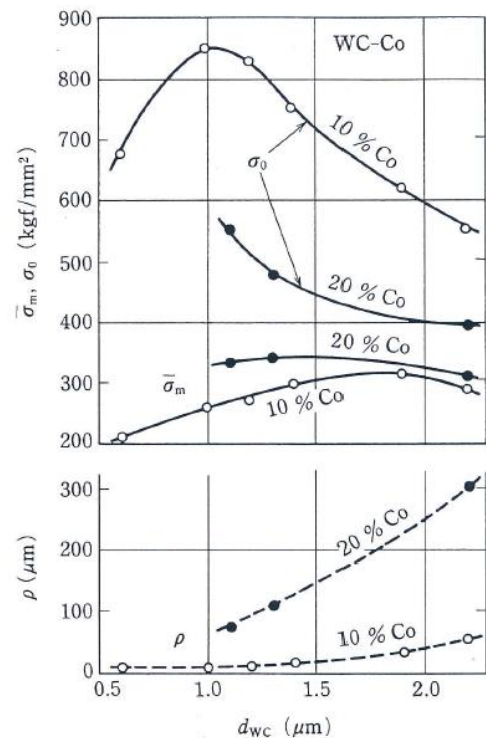


Fig.1-42 Influence of d_{wc} on σ_d , σ_0 , ρ .

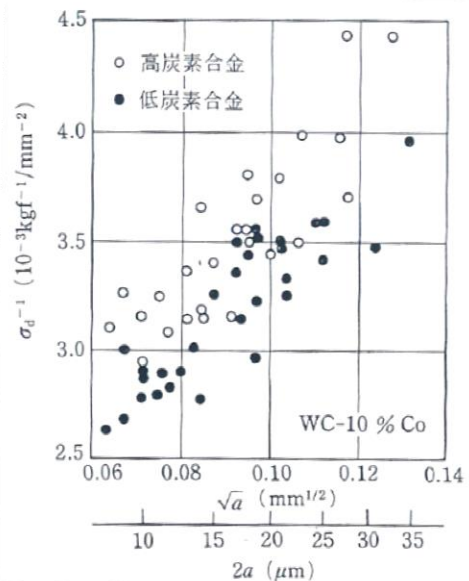


Fig.1-43 Effect of carbon content on the relationship σ_d^{-1} and \sqrt{a} .

高炭素合金の方が液相出現温度が低く、焼結性が優れたために、抗折力が高くなったと考えられる。

(3)研削残留応力の影響

超硬合金には熱応力による残留応力と研削による残留応力の発生がある。熱応力は WC 粒と Co 相の熱膨張係数の差により生じる。熱膨張係数の差により、WC 粒には圧縮力、Co 相には引張力が生じる。研削による残留応力は表面から 10~20 μm の間で 100~150 kgf/mm^2 の残留圧縮応力が発生する。これは、結合相中 γ の fcc が歪誘起変態により ϵ' に変化するためである。

(4)HIP の影響

HIP 処理条件が適切であれば、ポアを消滅させることができ、高強度超硬合金が得られる。Fig.1-44 には鈴木らによる WC-10%Co を HIP 処理した合金の $\sigma_d^{-1}-\sqrt{a}$ を示す。この図の a', b', c' alloy が HIP 品である。HIP 処理により抗折力が向上するが、これは、HIP 処理によるポアの消滅によるものと考えられる。通常の焼結合金と同じ直線上にのり、切片値 (σ_0) もほとんど良い一致を示すことから、その本質強度は N.S. と HIP で変わらないと報告している。

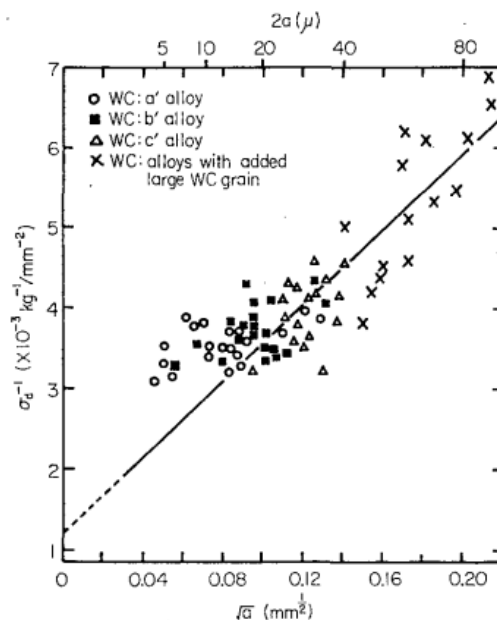


Fig.1-44 Relations between σ_d^{-1} and \sqrt{a} in HIP-treated WC-10%Co alloy.

1.5.5 破壊靱性を考慮した強度論

(1)脆性破壊の理論

無限板中に存在する長さ $2a$ の貫通亀裂を考えると、それによって解放される弾性ひずみエネルギー量を計算すると

$$U = -\frac{\pi\sigma^2 a^2}{E} B \quad (1-9)$$

U:弾性エネルギー、 σ :破壊応力、a:亀裂長さの1/2、B:亀裂の幅、
E:ヤング率

によって与えられる。したがって、微小の亀裂進展(2aの亀裂が2a+2 δ aとなる時)が起こった時の臨界エネルギー解放率は

$$G_{IC} = -\frac{\delta U}{2B\delta a} = -\frac{\pi\sigma^2 a}{E} \quad (1-10)$$

となる。すなわち破壊応力は、

$$\sigma \geq \sqrt{\frac{E'G_{IC}}{\pi a}} \quad (1-11)$$

と表される。ここで、 E' は平面応力で、 $E'=E$ 、平面ひずみの時は $E'=E/(1-\nu^2)$ である。また、無限平板中の中央亀裂について $K_{IC}=\sigma\sqrt{\pi a}$ と定義すれば、破壊の条件は、破壊靱性(応力拡大係数) K_{IC} あるいは臨界エネルギー解放率 G_{IC} によって表すことができる。なお、この2つの間には次の関係がある。

$$K_{IC} = \sigma\sqrt{E'G_{IC}} \quad (1-12)$$

また、 G_{IC} については新たな亀裂の形成に要するエネルギーとして表面エネルギーの他に塑性変形やマイクロクラッキングによって亀裂先端領域の損傷を引き起こすのに要する仕事などが含まれる。破壊に要する亀裂の単位表面積当たりのエネルギーを γ とすれば、亀裂表面積は亀裂面積の2倍であるから、 $G_{IC}=2\gamma$ である。Griffithは γ が表面エネルギー γ_{sv} に一致するとして

$$\sigma \geq \sqrt{\frac{2E'\gamma_{sv}}{\pi a}} \quad (1-13)$$

と提案した。金属材料では、 γ は表面エネルギーよりはるかに大きな値であり、塑性変形によって費やされる仕事にほぼ一致する。

(2)超硬合金への適用と限界強度

Almondら⁶⁹⁾は、Fig.1-45に示すように、破壊靱性と限界強度の関係を述べている。欠陥の断面積の-1/4乗(破壊起点の大きさの-1/2乗)と欠陥に作用した公称応力(鈴木らの外部応力と同意)との間には、ある欠陥を境に2つの異なった関係が成立する。欠陥寸法が大きい場合には、

破壊時に欠陥に作用した公称応力は欠陥の断面積の $-1/4$ 乗に比例し、その傾きは合金の破壊靱性値とほぼ同じ値になった。欠陥寸法がある値より小さい場合には、欠陥寸法が小さくなくても、公称応力は上昇せずに一定であった。これらは限界強度と考えた。破壊起点の大きさが $20\mu\text{m}$ 以下の場合には、限界強度を示し約 3GPa となり、この限界強度は鈴木らの理論強度に比べて大幅に低いと述べられている。大槻ら⁷⁰⁾の欠陥径と公称応力の関係を示した結果を Fig.1-46 に示す。これより Almond ら⁶⁹⁾と、同様の傾向があり、破壊の起点の大きさが $7.2\mu\text{m}$ 以下では公称応力は一定となり 3.2GPa となった。この値が限界強度と報告されている。

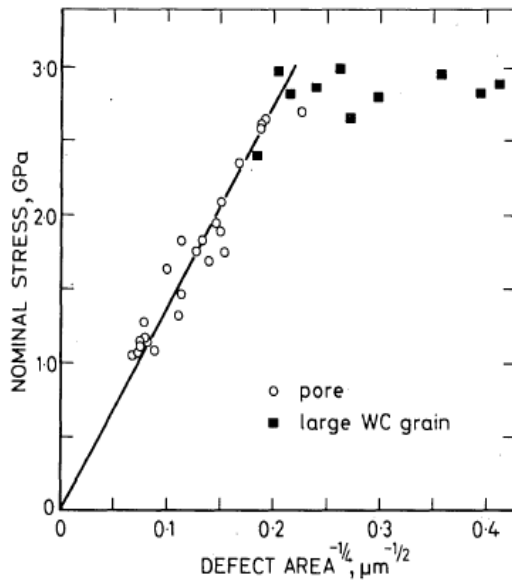


Fig.1-45 Nominal stress at fracture initiation site vs. defect size in TRS tests on specimens of WC-11%Co.

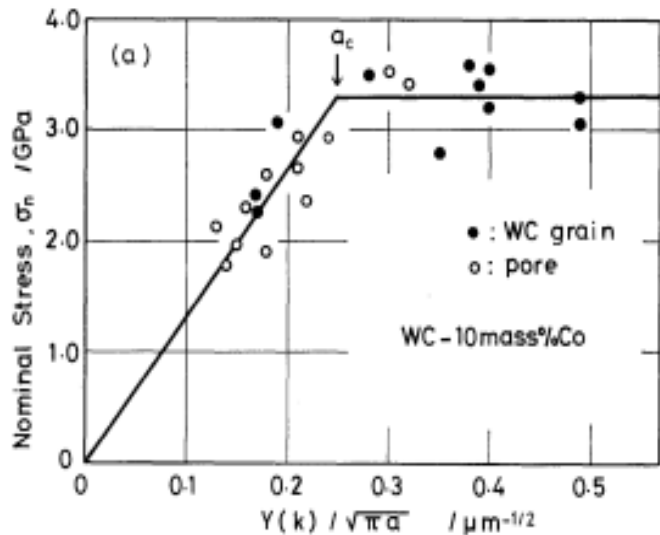


Fig.1-46 Nominal stress acting on fracture-initiating defect vs. size of equivalent defect for WC-10mass%Co.

貞廣は⁷¹⁾抗折力(σ_b)と平均自由行路(λ)の関係は、2種類の式で表されると述べている。 $\lambda=0.7\sim 0.8$ でピークをとり、その左側では、 $\sigma_b - \lambda$ の関係は Griffith の式が成立つとしている。

$$\sigma_b = K_{IC} / (Y\sqrt{a}) \quad (1-14)$$

Y は形状係数、a は欠陥寸法の $1/2$ であるが、Y の形状係数は、ほぼ 1.0 となっている。 λ が大きい合金では、分散強化型合金の歪効果理論を

適用することにより

$$\sigma_b = k\sqrt{(1-f)^{2/3}/d} \quad (1-15)$$

ここで k は WC の表面エネルギー、
Co の剛性率によって定まる値、 f
は Co 相の体積率、 d は WC 粒径で
ある。 k は実験より、3.62 と求ま
り、

$$\sigma_b = 3.62\sqrt{(1-f)^{2/3}\sigma/d} \quad (1-16)$$

となる。(1-14)式を σ_{b1} 、(1-16)式を
 σ_{b2} とすると

$$\sigma_{b(m)} = \min(\sigma_{b1}, \sigma_{b2}) \quad (1-17)$$

となり、Fig.1-47 に示すように $\sigma_{b(m)}$
と実測値は良い対応を示している。
これらより、分散強化理論に従う
と述べている。

貞廣ら⁷²⁾は Fig.1-48 で WC-10%
Co合金の HIP 有無での公称応力と
欠陥寸法の間を調べている。こ
こでも、欠陥寸法が約 25 μm より
小さい場合は、公称応力が一定に
なっている。また Bridge
Indentation 法で測定した K_{IC} より、
抗折力試験で求めた K_{IC} は低い値
となっていた。これは、欠陥先端
部に塑性変形域が形成されると考
え、塑性域分だけ大きな欠陥寸法
とした補正をすると、抗折力試験
と BI 法で求めた K_{IC} は良い一致を
示した。

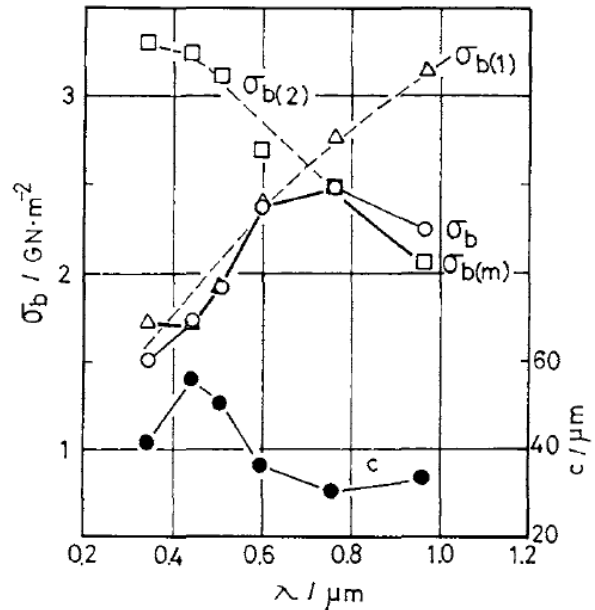


Fig.1-47 Relationship between the fracture strength and the thickness of Co phase for WC-10mass%Co alloys.

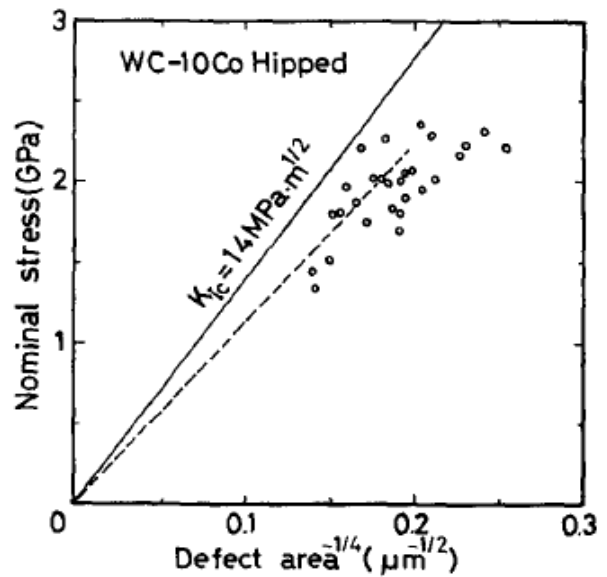


Fig.1-48 Relationship between nominal stress and defect area for WC-10mass%Co alloy Hipped.

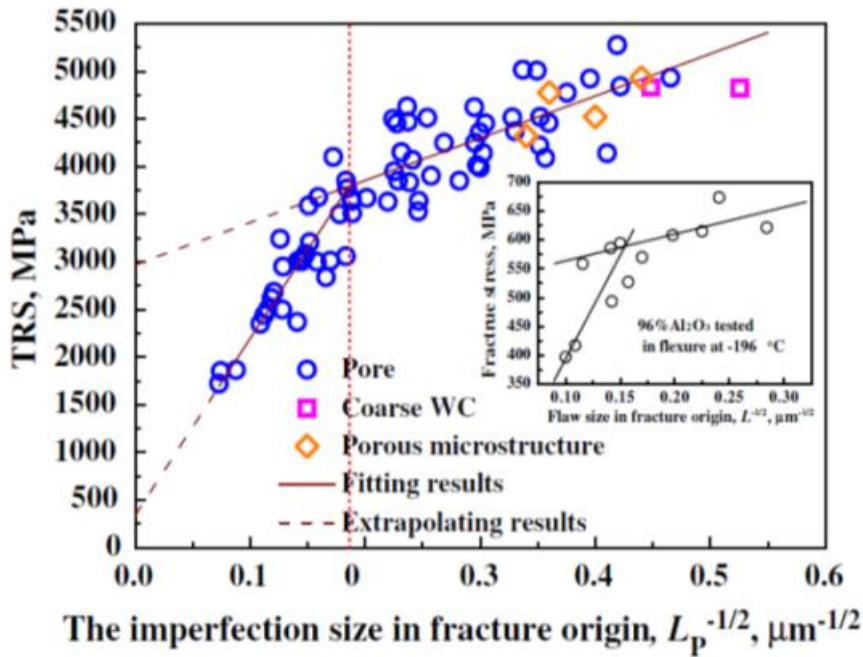


Fig.1-49 Relationship of TRS and the size of imperfections in fracture origin.

Wu ら⁷³⁾は、真空焼結および Sinter-HIP を行った超硬合金を用いて破壊の起点のサイズの $-1/2$ 乗と抗折力試験結果を調べ Fig.1-49 を得ている。原料は $0.6\sim 0.8\mu\text{m}$ の WC で 10%Co 合金を 1420°C の真空焼結および 1395°C の 5MPa の低圧 Sinter-HIP 処理を行っている。これによると、破壊の起点の大きい場合(折れ線の左側)は Griffith の関係や、鈴木らの関係とおおむね一致する。しかし破壊の起点の小さな状態では、ホールペッチの関係が成立つと報告している。この時の分岐点は破壊起点寸法 $28.8\mu\text{m}$ であると報告されている。

$$\sigma_b = 340.98 + 18569.23 \times L_p^{-1/2} \quad \text{図面の左側の式}$$

$$\sigma_b = 2969.49 + 4424.85 \times L_p^{-1/2} \quad \text{図面の右側の式}$$

σ_b は抗折力、 L_p は欠陥サイズである。

ホールペッチの式は同じ材料であっても、結晶粒径を小さくすると、材料の強さは増加する。降伏応力 σ_Y は

$$\sigma_Y = \sigma_i + k_Y d^{-1/2} \quad (1-18)$$

σ_i は単結晶の降伏応力、 k_Y は材料固有のパラメーター、 d は平均粒径

で表せる。

Wuらは欠陥サイズ L_p が小さくなることにより、抗折力が高くなると述べている。しかし、これらは破壊の起点の位置を考慮していないので、実際に欠陥部に作用した応力は不明である。Almond、大槻らと同一に比較することはできない。

1.5.6 超微粒超硬合金の強度

超微粒超硬合金の高強度化は多く行われており、粗大ポアの除去、HIP処理によるポアの減少による抗折力向上、WC粒の微粒化による欠陥寸法の減少、VC添加、 Cr_3C_2 添加やVC、 Cr_3C_2 複合添加などによる組織の微細化および欠陥寸法の減少による抗折力向上が可能となった。さらに原料粉末である超微粒WC粒末の粒度分布制御により⁷⁴⁾大幅に高強度が達成されている。

Fig.1-50には富士原⁷⁵⁾らがWC(0.7 μ m)-10%Coを従来法による焼結と、HIP処理合金との比較を行った。通常焼結の抗折力は3.0GPaであるが、HIP処理を施すことにより3.8GPaとなり、バラツキは小さくなった。これはポアの消滅により破壊の起点がWC粒に移行し、その起点寸法が小さくなったためと報告されている。

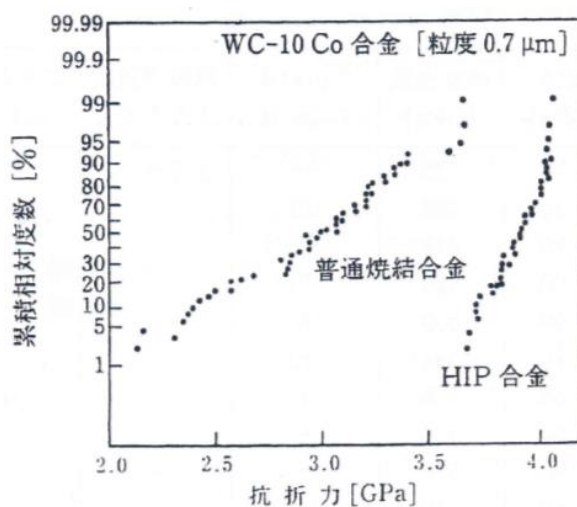


Fig.1-50 Distribution curves of transverse rupture strength for WC-10%Co alloy with WC particle size of 0.7 μ m.

鈴木、徳本⁷⁶⁾はWC(0.2 μ m)-0~5%VC-10%, 20%Coで1370~1400 $^{\circ}$ C焼結で1350 $^{\circ}$ Cで100MPaのHIP処理を施した。HIP処理を施すことにより、抗折力は上昇する。また、Co量が10%の場合の方が、抗折力の上昇率が著しく、HIP処理品は3%VC添加で、最高抗折力を示し、10%Coで3.2GPa、20%Coで3.6GPaとなった。破壊の起点となった欠陥は、

10 μm 程度の Ca を含む不純物であった。20 μm の欠陥の場合は(W,V)C と CaS、CaO が同時に発生していた。

寺田⁷⁷⁾らは、原料 WC としては、普通粒径 1.5 μm を用い、ボールミルで 100h 以上の混合を行うことにより、原料 WC 粒径は 0.2 μm 以下に達した。この粉末を用いて WC-VC-Cr₃C₂-Co を作製した。焼結温度は 1350 $^{\circ}\text{C}$ 真空中、1320 $^{\circ}\text{C}$

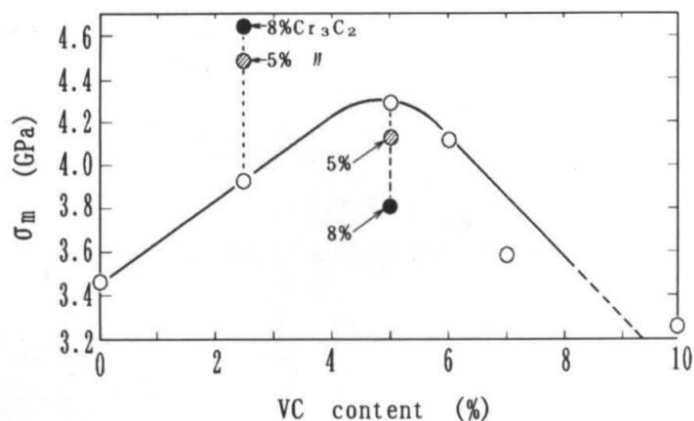


Fig.1-51 Effects of VC and Cr₃C₂ contents on σ_m of WC-VC-Cr₃C₂-13%Co alloys. Sintered at 1350 $^{\circ}\text{C}$ and subsequently HIP-ed at 1320 $^{\circ}\text{C}$.

HIP 処理の条件で、Fig.1-51 に示すように、結合相に対し 2.5%VC, 8%Cr₃C₂ 添加した合金、すなわち WC-0.325%VC-1.04%Cr₃C₂-13%Co で 4.6GPa を示した。VC が 2.5%では、Cr₃C₂ 量と共に微粒化するために抗折力が上昇し、VC が 5%では Cr₃C₂ 量と共に複炭化物が粗大に晶出するため抗折力が低下する。また、アトライタ混合では、不均一な組織となり、異常粒成長した粗粒の WC が散見され、高強度は得られなかった。

齊藤ら⁷⁸⁾は原料 WC として微粒粉末である 0.5 μm を用い、組成は WC-VC-Cr₃C₂-13mass%Co であり、結合相に対し 2.5%VC 一定とし、Cr₃C₂ 添加量を結合相に対し 5%, 8%とした。Fig.1-52 には炭素量と抗折力の関係を示した。その中で最も抗折力が高かった合金は結合相中に 2.5%VC, 5%Cr₃C₂ 添加した合金であり組成は WC-0.325%VC-0.65%Cr₃C₂-13%Co であり、低炭素合金で 4.8GPa を示し、最高抗折力は 5.0GPa を示した。これは、低炭素合金ほど、結合相中の W, V などの固容量が増加するためであり、炭素量の増加と共に抗折力が低下したのは (W,V,Cr)C 炭化物の影響と考えられる。高炭素合金の破壊起点の観察では、直径約 6 μm (一般には 4~8 μm)の領域が破壊の起源となっていた。

破壊の起源としては、V が検出された。一方低炭素合金では、高炭素合金と同様に(W,V,Cr)C 相が破壊の起源になるが、その寸法は 1~2 μm 程度と小さかった。

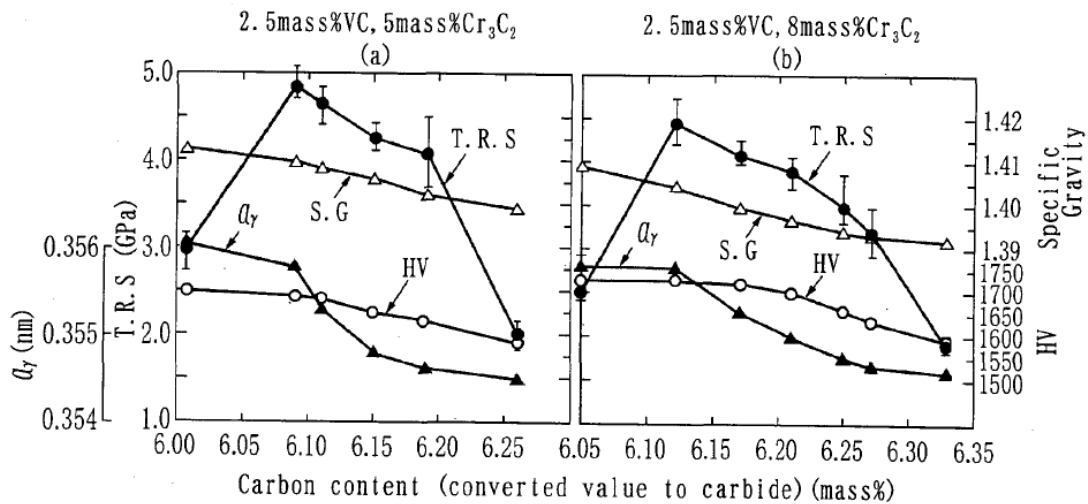


Fig.1-52 Effects of carbon content on different properties of WC-VC-Cr₃C₂-13% mass%Co.

久保⁵³⁾らは 0.4 μm の WC 原料を用い WC-0.4mass%VN-0.44mass%Cr₃C₂-8mass%Co を 1400 $^{\circ}\text{C}$ の真空焼結を行い、1350 $^{\circ}\text{C}$ で 50MPa、Ar 中で HIP 処理を行った。組織中に V 濃化相が観察されるが寸法は 0.6 μm 程度であった。この V 濃化相は(W,V,Cr)C の炭化物であった。抗折力は 4GPa、HRA は 94.0 となった。V 濃化相は高炭素合金となるほど析出量は多くなる。析出状態は、Co 相を置換する形態と、WC 粒子表面に析出する場合がある。

棚瀬⁵¹⁾は 0.8 μm の WC 原料を用い、WC-12%Co 合金に VC=0.5mass%一定で、Cr₃C₂=0~1.2mass%とした合金と Cr₃C₂=0.9mass%一定で、VC=0~1.1mass%とした合金を作製し、1380 $^{\circ}\text{C}$ の真空焼結後に 1320 $^{\circ}\text{C}$ 、100MPa で HIP 処理を施している。WC-0.2mass%VC-0.9mass%Cr₃C₂-12mass%Co の場合、抗折力が最も高くなり、3.8GPa となった。VC 添加量が 0.2mass%添加までは、粗粒 WC や Co プールが起点となっていたが、それ以上の添加量では粗粒 WC は認められず、Co プール、起点となった欠陥が不明なもの 2 種類となった。VC 添加量の多い合金の

破壊の起点を観察したところ、破壊の起点周りに、V の凝集範囲が広がっていることが観察された。WC-0.5mass%VC-0~1.2mass%Cr₃C₂-12mass%Co では、抗折力はあまり変化せず、0.9mass%Cr₃C₂ で 3.7GPa を示した。これらの破壊の起点は、Cr₃C₂ 添加量によらず、Co プールないしは(V,W)C であり、Cr の複炭化物が破壊の起点となることはなかった。

川上らは⁷⁹⁾0.1 μ m の WC 原料を用い、組成は WC-0.7%VC-1.4%Cr₃C₂-10%Co とした。この合金の VC, Cr₃C₂ 添加量は WC 平均粒径を 0.5 μ m から 0.1 μ m とした場合に WC の比表面積は 25 倍になることを考慮して選択したと記載されている。焼結温度は、一般的には液相線温度以上が必要であるが、1320 $^{\circ}$ C 焼結を行い、HIP 処理条件は記載されていない。抗折力試験の結果は、Fig.1-53 の通りであり、抗折力は 4.4GPa を示し、破壊の起点は WC の凝集であり、その大きさは 4 μ m となり高抗折力になった。

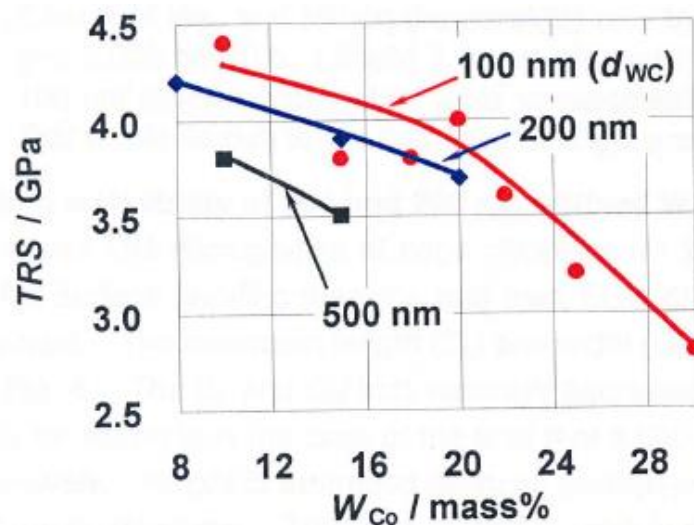


Fig.1-53 Effects of W_{co} on transverse rupture strength of 100 and 200nm-grained hardmetals with 10-30 and 8-20 mass%Co, respectively. The Results on conventional 0.5 μ m submicro-grained hardmetals are also shown for comparison.

Table 1-13 に超微粒超硬合金の高強度化のまとめを示す。これより、HIP 処理はもちろんであるが、WC 粒は微粒合金 0.1~0.5 μ m、添加他炭化物は、VC, Cr₃C₂ の複合添加が良く、結合相量は 10~13%程度が最適

値である。混合方法は全てボールミルである。これまで報告されている抗折力の最高値は平均 4.8GPa であり、その中での最高値は 5.0GPa に達する。高強度化を目指すためには、超微粒で均粒な WC を用いて VC, Cr₃C₂ などの複合他炭化物添加が一般的であり、結合相量を 10~13%Co とし、WC 粒が粒成長しないように低温で焼結し、HIP 処理を行う。

Table 1-13 WC grain size, composition, hardness, TRS of ultrafine cemented carbide.

WC粒径 (μm)	組成(wt%)				硬さ		抗折力(GPa)		焼結温度 ℃	HIP 有無	文献
	WC	VC	Cr ₃ C ₂	Co	HV	HRA ^{※1}	平均	最高			
0.7	90.0	-	-	10.0	-	-	3.7	4.0	-	有	75
0.2	79.4	0.6	-	20.0	1350	89.6	3.6	-	1370 ~1400	有	76
1.5 ^{※2}	85.635	0.325	1.04	13.0	1620	91.3	4.6	-	1350	有	77
0.5	86.025	0.65	0.325	13.0	1680	92.6	4.8	5.0	1360	有	78
0.4	91.16	0.4	0.44	8	-	94.0	4.0	-	1400	有	52
0.8	86.6	0.5	0.9	12	-	92.3	3.7	-	1380	有	50
0.8	86.9	0.2	0.9	12	-	91.5	3.8	-	1380	有	50
0.1	87.9	0.7	1.4	10	2300	-	4.4	-	1320	有	79

※普通粒 (1.5 μm) を長時間混合し、0.2 μm とした

超微粒超硬合金の微粒化は非常に重要な材料技術であるが、現状は VC, Cr₃C₂ の複合添加合金でしか、高抗折力、高硬度が報告されていない。そこで、筆者は第四章で、Ti(C,N)添加により、WC 粒子の成長を抑制することを試みた。第五章では、実用化に向けての取り組みとして、硬さ、強度などの機械的性質についてのデータを詳細に取ることとした。これは、実用化するためには重要な因子である。そこで、粒成長抑制効果があり、破壊の起点として作用しにくいと言われている Cr₃C₂ を Ti(C,N)の微粒粉と共に複合添加した合金を作製し、硬さ、抗折力などの機械的性質と、組織、炭素量の影響について詳しく調べ、今後の製品化への指針を得ることを試みる。

1.6 本研究の目的

第一章では、超硬合金の概論および、これまで行われてきた研究結果を示し問題点をまとめた。以下(第二章以降)には本研究の目的(要点)について主な着目点を述べる。

第二章では、スチールコード伸線ダイスの摩耗について述べる。これまでの報文では、摩耗実験では、実機(伸線)での摩耗と一致しない。実機試験の研究においても、超硬合金ダイスの組成(特に他炭化物添加の種類)の影響についての報告はない。すなわちこれまでの研究では、材料科学的な観点での研究は皆無に近い状態であった。そこで、伸線用超硬合金ダイスの組成などを詳細に変化させた合金を作製し、実機を用いて伸線実験を行い、伸線用ダイスの摩耗挙動を評価するとともに、超硬合金の機械的性質と伸線寿命についての関係を解析し、スチールコード伸線時の超硬合金ダイスの摩耗メカニズムについて考察する。

第三章では、第二章で用いた伸線用ダイスは全て、液相焼結後に熱間静水圧プレス(HIP)を行い、統一条件下で WC 粒径や合金組成の影響について検討を行ったが、HIP 処理は伸線ダイス寿命に関して最適なプロセスであるかは分かっていない。そこでダイス寿命向上の設計指針を明らかにするために、HIP 処理合金と、HIP 後に再焼結(Anneal)した合金を作製し、スチールコード伸線時の寿命、合金組織、機械的性質などを詳しく調べ、長寿命伸線用超硬ダイスの材料設計指針を、微細構造と合成プロセスの観点から解析する。

第四章は、超微粒超硬合金の研究である。第二、三章の結言より、伸線用ダイスの長寿命化には、WC 粒子の保持力を維持したままの超微粒化が有効であることが分かった。超硬合金の粒成長抑制材として最も効果のある VC 添加では、液相焼結後に VC を含む析出物が生じることが問題とされる。そこで、サーメットの粒成長抑制(微粒合金)に用いられる Ti(C,N)を、超硬合金の WC 粒子の抑制効果に適用できないか検討した。微細 Ti(C,N)系粒子を分散させることによって、金属あるいはセラミックスにおいての第 2 相の分散粒子による粒成長抑制(ピ

ン止め効果、Zener 効果)が、液相存在下で焼結される超硬合金でも、発現可能か検討した。Ti(C,N)粒子の分散による WC 粒子の粒成長抑制効果を実験事実およびメカニズムの両面から詳しく調べ、新しいタイプの超微粒超硬合金の開発が可能であることを明らかにする。

第五章は、超微粒超硬合金の強度の研究である。強度を高めるためには破壊の起源となる欠陥(ポアや粗粒 WC 粒子)の大きさを抑えることが重要であることが分かっているが、超微粒超硬合金の強度および破壊機構などについては不明な点が多い。VC を使用しない新しいタイプの超微粒合金を作製し、従来の VC 添加の超微粒合金と、組織や特性(特に強度)の比較を行うことが重要である。ここでは、第四章で得られた成果をもとに、Ti(C,N)と Cr₃C₂ を複合添加した超微粒超硬合金を作製し、強度、硬さ等の機械的性質を詳しく調べ、かつ破壊機構を明らかにする。そして、新しい超微粒超硬合金のコンセプトを明確にする。

第六章では、製品化への応用であり、第二～五章においての研究成果を基に、材料を作製し、実機による試験を行った。1 つ目はスチールコード伸線用ダイスであり、Ti(C,N)と Cr₃C₂ を複合添加した超微粒超硬合金、さらに TaC を添加した合金を作製し、実際に伸線テストを行い、現行品の材料と比較してどの程度伸線量が向上するか検討する。2 つ目は、エンドミル用素材であり、開発材料の用途拡大である。Ti(C,N)と Cr₃C₂ を複合添加した超微粒超硬合金を、エンドミル用に添加成分を最適化し、スクエアエンドミルとボールエンドミルを用いて、実際のフライス装置を用いて、切削加工を行い現行品と比較してどのような摩耗状態になるのか検討する。

第七章では本研究で得られた結果について総括する。

Table 1-14 には、従来の研究の課題抽出と問題解決方法、研究の目的を整理した。伸線用ダイスに関しては、超硬合金の組成の影響を検討した研究例はない。超硬合金の微粒化に関しては、液相存在下の焼結である超硬合金での、ピン止め効果を応用した研究例は報告されていない。超微粒超硬合金の強度に関しては、従来研究では VC と Cr₃C₂

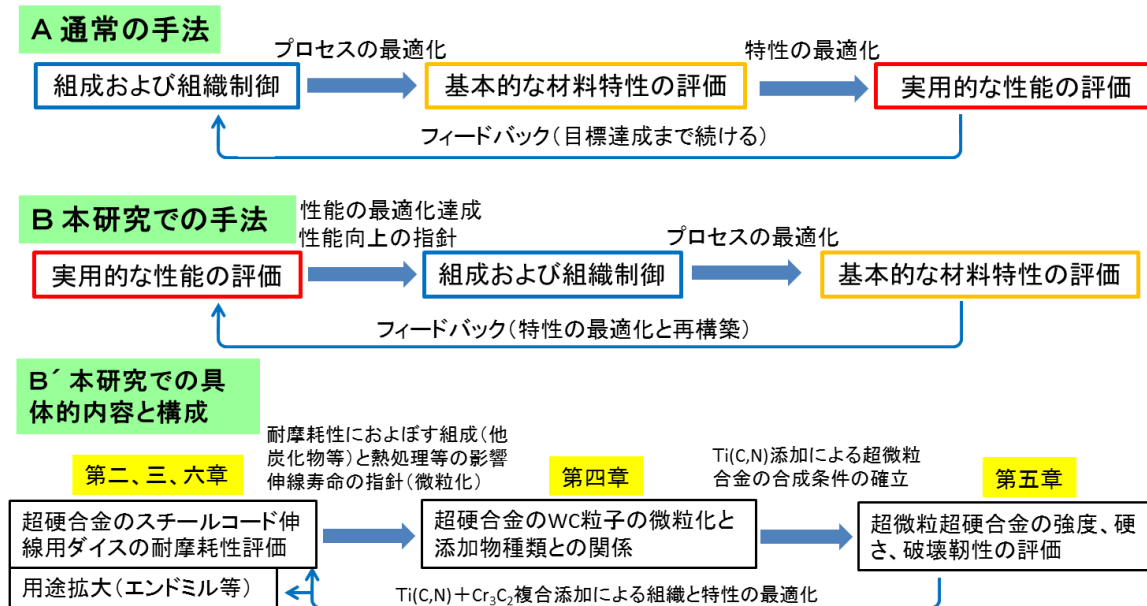
の複合添加合金が報告されているが、他の炭窒化物添加で高強度化は行われていない。これらの課題を解決し、超硬合金のさらなる性能向上の指針を得ることを目的にする。

本研究の構成を Fig.1-54 に示す。通常の方法であれば、組成および組織制御→材料特性の評価→実用的な性能評価を行い、各プロセス間において、それぞれの最適化が行われるべきである。しかし、超硬合金製品は世界的に競争が厳しく、実用的な評価を優先した材料開発が必須であるので、本研究では、伸線ダイスの耐摩耗性、すなわち実用的観点の性能評価からスタートし、組成、組織などの材料科学的観点の研究を行い、最終的には実用的観点と材料科学的観点の研究の融合により、超硬合金の性能向上を図ろうと考えた。

Table 1-14 Problems of previous research and purpose of this study.

項目	従来研究	課題	考えられる解決法	本研究の目的
伸線ダイス (+用途拡大)	主としてWC-Co合金(無添加)を対象として、摩耗実験(耐摩耗性評価)や実機で伸線実験の結果(伸線量等)が報告されている。	摩耗実験では、実機(伸線)での摩耗と一致しない。実機試験の研究においても、超硬合金ダイスの組成(特に他炭化物添加)の影響などの報告はない。	実機での伸線実験を行い超硬合金の組成、とくに他炭化物添加の影響などを詳しく調べ、最も伸線量(寿命)に優れた超硬合金材種を明らかにする。	第二および三章では、スチールコード伸線ダイスの摩耗特性におよぼす添加炭化物、熱処理等の影響を詳しく調べ、最も伸線量(寿命)に優れる条件を明らかにするとともに、摩耗機構を考察し、さらに性能向上の指針(特に微粒化の有効性)を得る。第六章で本研究で開発した超微粒合金を伸線ダイスおよびエンドミル(新規)に実用化するための研究を行う。
WC粒子の微粒化	WC粒子の焼結時の粒成長におよぼす他炭化物添加の影響が調べられ、粒成長抑制効果はVC添加が最も高く、次いでCr ₃ C ₂ 添加であることや、添加物の存在形態などが報告されている。	VC添加では超微粒の組織が可能であるが、VC添加合金は実際の工具材料にはあまり使われていない。液相焼結後にVCを含む析出物が生じることが問題とされる。	VC添加による微粒化を用いない超微粒超硬合金の開発が必要である。WC粒子の成長を抑える別のメカニズムとして、Ti(C,N)粒子(サーメットで利用)によるピン止め効果が有望である。	第四章では、Ti(C,N)粒子の分散によるWC粒子の粒成長抑制効果を実験事実およびメカニズムの両面から詳しく調べ、新しいタイプの超微粒超硬合金の開発が可能であることを明らかにする。
強度と破壊	WC-Co合金の強度や破壊について多くの研究がなされ、強度に及ぼす組織の影響や破壊機構などが分かっている。VC添加の超微粒合金は強度が低い、VC+Cr ₃ C ₂ 複合添加の超微粒合金の強度が高いことが一部の報文で示されている。	強度を高めるためには破壊の起源となる欠陥(ポアや粗粒WC粒子)の大きさを抑えることが重要であることが分かっているが、超微粒超硬合金の強度および破壊機構などについては不明な点が多い。	VCを使用しない新しいタイプの超微粒合金を作製し、従来のVC添加の超微粒合金と、組織や特性(とくに強度)の比較を行うことが重要である。	第五章では、第四章で得られた成果をもとに、Ti(C,N)と、Cr ₃ C ₂ を複合添加した超微粒超硬合金を作製し、強度、硬さ等の機械的性質を詳しくしらべ、かつ破壊機構を明らかにする。そして、新しい超微粒超硬合金のコンセプトを明確にする。

新材料開発研究の手法の考え方と本研究の構成



本手法(B、B')を採用した理由

超硬合金の製品(切削工具や耐摩工具等)では、世界中での競争が非常に激しく、常に実用的な評価を優先した材料開発を行うことが必須となっている。本研究では、伸線用ダイスの超硬合金の開発を念頭に置いて、まずはその摩耗特性評価を行う必要があったため、本手法を採用した。得られた成果は伸線用ダイスだけでなく、用途拡大(エンドミル等)にもフィードバックが可能となる。

Fig.1-54 Flow of research on new material development.

引用文献

- 1) 鈴木寿編：超硬合金と焼結硬質材料、丸善(1986) pp.1.
- 2) 粉体粉末冶金協会編：粉体粉末冶金用語辞典，日刊工業新聞(2001) pp.344-345.
- 3) 超硬工具協会編：超硬工具ハンドブック(1998) pp.13.
- 4) Patent-treuhand-gesellschaft fur elektrische gluhlampen m.b.H:German patent, 420689(1923), 434527(1925).
- 5) Deutsche Edelstahlwerke A.G.: German patent, 720502(1929).
- 6) F. Krupp A.G.: German patent, 622347(1931).
- 7) F.C.Kelly: German patent, 1960055(1930).
- 8) C.J. Comstock, Firth Sterling Steel Co.: United States patent, 1973428(1932).
- 9) Japan Cutting&Wear-resistant Tool Assocoation, (2016).
- 10) Samsonov: HANDBOOK OF REFRACTORY COMPOUNDS, IFI/Plenum Data Company(1980) pp.194-195.
- 11) H. Konno, K. Kudaka, T. Matoba, M. Ando: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **30**(1966) 1063-1068.
- 12) H. Suzuki, K. Hayashi, Y. Taniguchi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **29**(1982) 256-260.
- 13) H. Suzuki, T. Yamamoto, I. Kawakatsu: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **14**(1967) 86-91.
- 14) JIS H 2116:2012 Tungsten powder and tungsten carbide powder.
- 15) M. Minakami, Y. Yamamoto: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **53**(2006) 154-159.
- 16) K. Tozawa: The Iron and Steel Institute of Jpn., **79**(1993) 537-547.
- 17) W.D.Kingery: J. Appl. Phys., **30**(1959) 301-306.
- 18) E.J.Sandford and E.M. Trent: Iron and steel Inst., Rep. No.38 (1947) 84.
- 19) F.W.Glaser: Met. Progr., **67**(1955) 77-82.
- 20) P. Rautala and J.T.Norton: J. Metals., **4**(1952) 1045-1050.
- 21) I.N. Chaporova and E.A. Schetilina: Izv. Akad, Nauk SSSR, Met.Topl,

- 5(1959)91.
- 22) J.Gurland: TRANSACTION AIME, (1954) 285-290.
- 23) H.Takada: J. Jpn. Soc. Precision Engineering, **50**(1984) 524-528.
- 24) H. Suzuki: J. Jpn. Inst. Met. Mater., **11**(1972) 125-134.
- 25) H. Suzuki, M. Sugiyama, T. Umeda: J. Jpn. Inst. Met. Mater., **28**(1964) 55-58.
- 26) J.Gurland and P.Bardzil: J. Met. Trans. AIME, **7**(1955) 311-315.
- 27) 日本金属学会編：金属便覧、丸善(2000) pp.924.
- 28) JIS B 4053 Application of hard cutting materials for machining by chip removal-Designation of the main groups of chip remove and groups of application.
- 29) CIS 019D-2005 Recommendation of Cemented Carbide and Micro-grained Cemented Carbide for Wear Resistant Tools and Impact Resistant Tools.
- 30) 日本塑性加工学会編：引き抜き加工、コロナ社(2002) pp.49.
- 31) 超硬工具協会：超硬ハンドブック、超硬工具協会 (1998) pp.58.
- 32) JIS B4104-1970.
- 33) ワイヤロープハンドブック編集委員会編：ワイヤロープハンドブック、日刊工業新聞(1995) pp.730.
- 34) K. Kirihara: R&D Kobe Steel Engineering Reports, **61**(2011) 89-92.
- 35) H. Nomoto: J. Soc. Rubber Science and Technology, **44**(1971) 233-237.
- 36) H. Tashiro, K. Tarui: Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation、**378**(2003) 77-80.
- 37) H. Nakamura, I Fujita, M. Kakuzen: J. Soc. Materials Science, **10**(1961) 1006-1014.
- 38) Per Enghag: Steel Wire Technology, (2002) pp163.
- 39) Sébastien Hollinger, Eric Depraetere, Olivier Giroux:Wear **255**(2003) 1291-1299.
- 40) Rudy Lu, Lluís Minarro, Yea-Yang Su, Robert and M. Shemanski: Int. J. Refractory Metals & Hard Materials, **26**(2008)

- 589-600.
- 41) W.Ostwald, Z.Phys. Chem 37: 385(1901).
 - 42) R.A.Swalin: Thermodynamics of solids, John Wiley and Sons Inc.,N.Y., (1962) 144.
 - 43) K. Hayashi, Y. Fuke, H. Suzuki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **19**(1972) 67-71.
 - 44) C.W. Morton, D.J.Wills, K. Stjernberg: J. Refractory Metals & Hard Materials, **23**(2005) 287-293.
 - 45) T. Yamamoto, Y. Ikuhara & T. Sakuma : Science and Technology of Advanced Materials, **1**(2000) 97-104.
 - 46) S.Lay, S.Hamar-Thibault, A.Lackner: Int. J. Refractory Metals & Hard Materials, **20**(2002) 61-69.
 - 47) S.Lay, J.Thibault, S.Hamar-Thibault: Philosophical Magazine, **83**(2003) 1175-1190.
 - 48) M. Kawakami, O. Terada and K. Hayashi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **51**(2004) 576-585.
 - 49) M. Kawakami, O. Terada and K. Hayashi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **53**(2005) 166-171.
 - 50) T. Tanase: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **53**(2006) 409-418.
 - 51) T. Tanase: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **54**(2007) 243-250.
 - 52) Y. Kubo, J. Yukimura, Y. Iyori, T. Kawata: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **53**(2006) 430-434.
 - 53) Y. Kubo: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **62**(2015) 471-477.
 - 54) Xiao-Ou Yi, Xiang Huang, Chang-Bin Liu, Dan-Qing Yi, Yong Jiang, Bin Wang, Hui-Qun Liu, Li-Yong Chen Acta. Metall. Sin. **30**(2017) 146-145.
 - 55) H. Suzuki, K. Hayashi, H. Matsubara, K. Tokumoto: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **30**(1983) 106-111.
 - 56) C. Zener, C. Smith: Trans. Met. Soc. AIME, **175**(1948)298.

- 57) H.Suzuki, T. Tanase, F.Nakayama: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **23**(1976) 132-136.
- 58) H.Suzuki, Y. Taniguchi, K. Hayashi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **29**(1982) 25-29.
- 59) JIS-B-4104.
- 60) ASTM-B-406-64.
- 61) GB3851-83.
- 62) H. Suzuki, K. Hayashi, I. Kawakatsu: J. Jpn. Inst. Met. Mater., **33**(1969) 504-509.
- 63) H. Suzuki, K. Hayashi, Y. Fuke: J. Jpn. Inst. Met. Mater., **41**(1977) 155-159.
- 64) J.Gurland P. Bardzil: J. Metals, **2**(1955) 311-315.
- 65) J.Gurland:Trans. Met. Soc. AIME, **227**(1963) 1146-1150.
- 66) H. Suzuki, K. Hayashi: J. Jpn. Inst. Met. Mater., **38**(1974) 1013-1019.
- 67) H. Suzuki, T. tanase: Planseeber, Pulvemet., **24**(1976) 271-279.
- 68) H. Suzuki, T. tanase, K. Hayashi: Planseeber, Pulvemet., **23** (1975) 121-130.
- 69) E.A. Almond, B. Roebuck: Metal Science, **10**(1977) 458-461.
- 70) E. Ohtsuki, K. Kito, Y. Masuda: J. Jpn. Inst. Met. Mater., **45**(1981) 432-437.
- 71) T. Sadahiro: J. Jpn. Inst. Met. Mater., **45**(1981) 291-295.
- 72) T. Sadahiro, K. Sobata: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **34**(1987) 181-184.
- 73) Wu Chong-hu, Zhang Tai-quan: J. Refractory Metals & Hard Materials **40**(2013) 8-13.
- 74) N. Shigaki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **43**(1996) 457-463.
- 75) Y.Fujiwara, F. Ueda, K. Itaba:J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **25**(1978) 283-286.
- 76) H. Suzuki, K. Tokumoto: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **32**(1985) 152-157.

- 77) O. Terada, H. Ike, H. Suzuki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy,
41(1994) 709-713.
- 78) M. Saito, W. Hino, H. Suzuki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy,
45(1998) 785-789.
- 79) M. Kawakami, M. Ota, J. Obara, K. Kitamura, O. Terada, K. Hayashi:
PM2012 Proceeding.

第二章 スチールコード伸線用の超合金ダイスの摩耗

2.1 緒言

スチールコードとは自動車用のタイヤの補強材に用いられる黄銅被覆鋼線であり、WC-Co 系超合金製のダイスによって約 1.2mm 径の太線から約 0.2mm 径の細線に引抜き加工される。いうまでもなく、超合金ダイスの摩耗はスチールコードの生産効率に最も影響する要因であり、ダイス寿命を延ばすことはスチールコードの生産性向上に直接的な効果をもたらす。

超合金伸線ダイスの研究に関しては、これまで、銅線を引き抜いた時のダイス面観察結果¹⁾、鋼線引抜きにおけるダイスの形状²⁾、摩擦および潤滑³⁾などについて報告がある。しかし、第一章(1.3.4)に示したように実際にスチールコードを伸線した超合金ダイスに関する研究論文は非常に少なく、第一章での報文のダイス摩耗のメカニズムは、スチールコードからの Fe 成分が超合金の Co 相を通して、ダイス内部に浸透し、その後 WC 粒子が塊となって脱落すると報告されている。しかし、この報文からは、超合金の組成についての詳しい記述はされていない。超合金ダイスの摩耗は、合金の組成や組織などによって大きな影響を受けると考えられるが、そのような超合金ダイスの材質的な観点からの研究もほとんど行われていない。

本研究ではスチールコード伸線寿命の向上を目指して、WC-10%Co 合金を基準として、それに TaNbC, Cr₃C₂, VC など他炭化物を添加した超合金、Co の代わりに Ni を結合相とした超合金のダイスを作製し、スチールコードの伸線実験を行った時の摩耗挙動を評価するとともに、それら超合金の硬さ、強度、耐食性などの特性との関係を解析することにした。

2.2 試料および実験方法

市販の WC 粉末(平均粒径は 0.5~4 μ m, 日本新金属)、Ta_{0.8}Nb_{0.2}C (1 μ m, 日本新金属)、VC(1.5 μ m, 日本新金属)、Cr₃C₂(1.5 μ m, H.C.Starck)、Co(1.2 μ m, Umicore)、Ni(2 μ m, VALE)の粉末を用い、アトライタにより

アセトン中で混合・粉碎(時間は 14.4~28.8ks)、乾燥、成形を経て、焼結を行った。焼結条件は真空中、1653~1723K×3.6ks とし、焼結後、残留ポアの影響をなくすため、HIP 処理(1633K×3.6ks, 40MPa の Ar 中)を行った。

Table 2-1 には本研究で作製した 15 種類の超硬合金試料の材料組成を示す(材料特性などについては後述)。無添加の WC-Co 合金(ストレート)を S 材、TaNbC を添加した合金を T 材、Cr₃C₂ を添加した合金を C 材、Cr₃C₂ と VC を添加した合金を CV 材、結合相を Co から Ni に置換した合金を N 材と呼ぶ。また、WC 粒径は通常 1μm とし、T および C 材では 2~4μm の粗粒も使い、CV 材では 0.5μm の微粒を用いた。

作製した試料は、まず SEM による組織観察を行った後、ロックウェル硬さ(HRA)試験を行った。抗折力試験片は 4×8×25mm の形状とし、3 点曲げ試験(スパン 20mm)を行った。腐食実験は湿式潤滑液中で、333K、7.2×10⁶s(2000h)浸漬した試料で、表面状態の観察、および重量変化率を測定した。ここで湿式潤滑液は、極圧剤、油圧向上剤、乳化安定剤、発泡抑制剤、防腐剤などを含むエマルジョンタイプを使用した。

Fig.2-1 にはダイスの形状とスチールコード伸線機の模式図を示す。ダイスはすべて潤滑液中に浸漬した状態で使用した。スチールコードの材料は 0.82%C 含有の鋼、表面には真鍮被覆を施し、出発線径は 1.17mm である。伸線回数(ダイス個数)は 21 回、仕上がり線径は 0.220mm、最終段の伸線速度は 800m/min とした。本研究で作製したダイスは同図の最終側の 3 つのダイスに適用した。その他のダイスは通常の生産に用いている超硬合金ダイスとし、本研究用の上記 3 つのダイスが寿命に達した場合、他のダイスもすべて新品に交換することとした。伸線寿命の評価方法は、伸線後の線径をマイクロメーターで測定し、線径が 0.225mm になった時にダイスの寿命と判断することとした。伸線実験回数は n=3~5 とし、その平均伸線量(kg)を求め、最終的には相対伸線量として評価した。相対伸線量とは、それぞれの合金の平均伸線量を基準の超硬合金である S1 材の平均伸線量で割った値とした。試験後のダイスの摩耗状態はワイヤーカットで約半分は切断し

て、SEM を用いて観察した。

Table 2-1 Alloy content and grain size of WC powder of the cemented carbidespecimens for steel cord (wire) drawing dies.

Signal	Category	Grain size of WC powder d/ μ m	Alloy content (mass%)					Hardness HRA	Transverse Rupture Strength σ /GPa	Corrosion resistance	Relative value of wire Production	
			TaNbC	Cr ₃ C ₂	VC	Co	Ni					WC
S1	straight	1.0				10		bal.	90.3	3.3	bad	1.0
S2		1.0				6		bal.	90.8	3.2	bad	1.4
T1	+Ta _{0.8} Nb _{0.2} C	1.0	0.9			6		bal.	92.5	2.8	normal	1.7
T2		1.0	1.1			6		bal.	92.6	3.0	normal	1.9
T3		1.0	1.3			6		bal.	92.8	2.9	normal	1.6
T4		2.0	0.9			6		bal.	92.0	3.0	normal	1.5
T5		4.0	0.9			6		bal.	91.5	2.7	normal	0.8
C1	+Cr ₃ C ₂	1.0		1.0		10		bal.	91.7	2.5	good	0.9
C2		1.0		0.6		6		bal.	92.9	3.4	good	1.4
C3		2.0		0.6		6		bal.	92.2	3.3	good	1.3
CV1	+Cr ₃ C ₂ .+VC	0.5		0.9	0.5	10		bal.	93.0	3.8	bad	0.7
CV2		0.5		0.9	0.3	6		bal.	93.8	3.1	bad	1.2
N1	Ni binder	1.0					10	bal.	89.8	3.1	bad	0.7
N2		1.0		1.0			10	bal.	91.4	3.2	good	0.9
N3		1.0		0.6			6	bal.	92.2	2.9	good	0.8

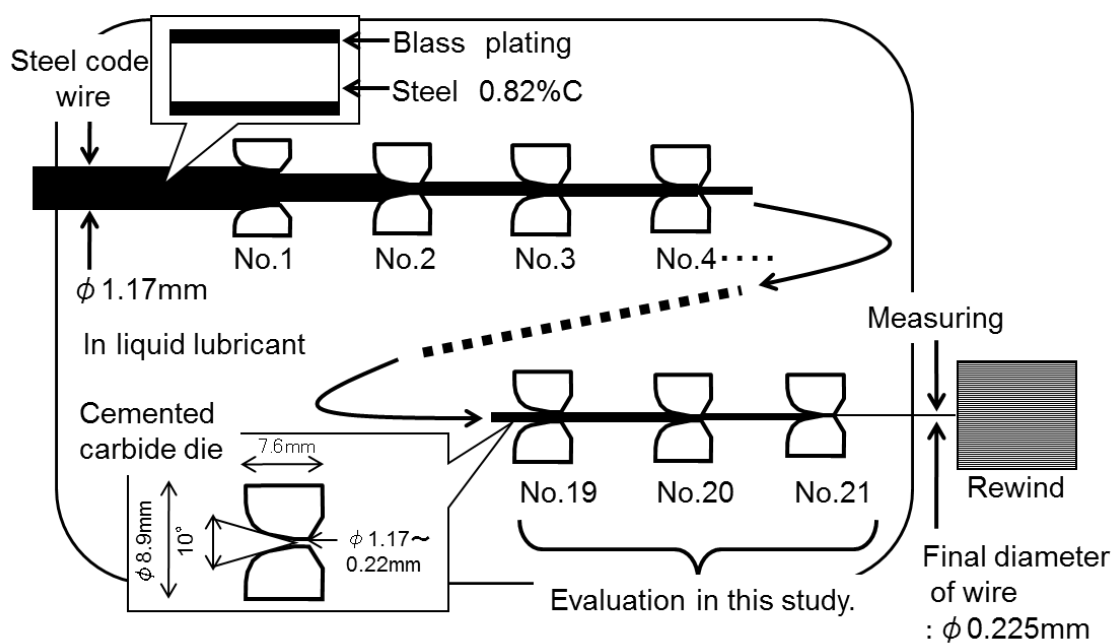


Fig.2-1 Schematic illustration of steel cord drawing machine. In this study, the three dies of No.19~21 were evaluated.

2.3 実験結果

Fig.2-2 には、各合金の SEM 組織を示す。T 材では S 材と比較して WC 粒径が小さく、TaNbC 添加量の増加により、若干組織が細くなる傾向があり、かつ原料 WC 粒径が大きくなると合金の WC 粒径も大きくなる。C 材は S 材と比較して WC 粒径が小さくなり、かつ原料 WC 粒径が大きくなると焼結体の WC 粒径も大となる。次に CV 材は VC 添加による微粒化効果と、超微粒粉末を使用していることによって、非常に微細な組織となった。これら合金の組織(WC 粒径)に及ぼす TaC, Cr₃C₂, VC 添加の効果は従来の報告^{4~6)}と同様である。次に N 材は他炭化物無添加の場合は S 材よりも WC が粗粒になり、Cr₃C₂ 添加した場合は、S 材より組織が細くなった。これも従来の報告⁴⁾と同様であった。

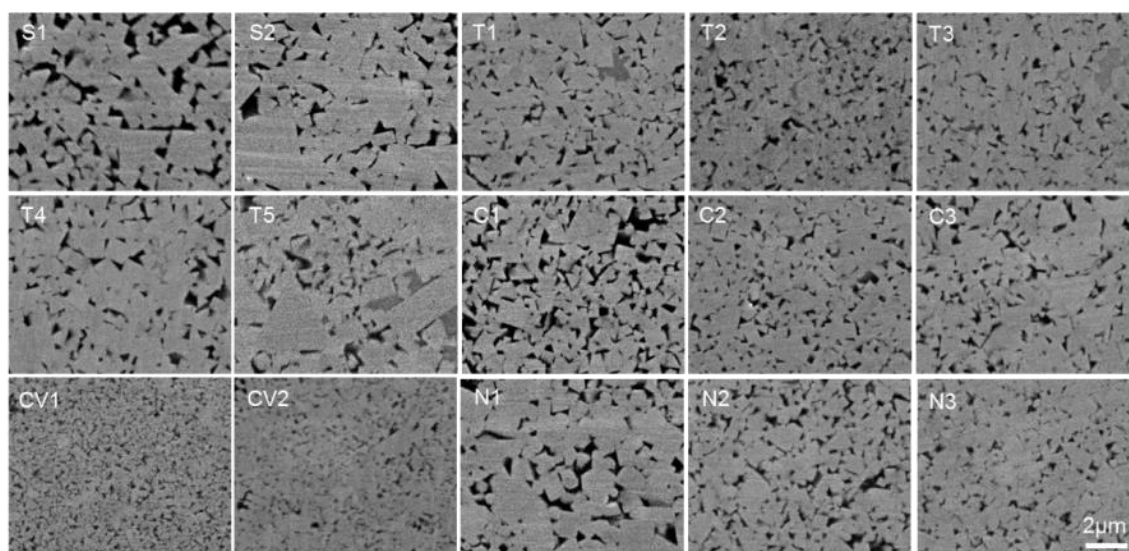


Fig.2-2 SEM microstructures of the fifteen kinds of cemented carbide specimens.

次に、作製した超硬合金の硬さ、抗折力の結果について材種間の比較を述べる。それらの平均値は Table 2-1 に示されている。まず T 材は、S 材よりも硬さは高く、Ta NbC 添加量の増加と共に硬さは上昇し、かつ WC 粒径が大きくなるほど硬さは低下する。また、T 材の抗折力は S 材と比較して若干劣る傾向にあるが、Ta NbC 添加量によってはあまり変化せず、WC 粒径が大きくなると低下する傾向にある。次に C 材は、S 材よりも硬さは高く、Co 量が少なくなると硬さは上昇し、WC 粒径

が大きくなると硬さは低下する。C材の抗折力は6%Coの場合3.3~3.4GPaとなり、ほぼS材と同等となった。CV材はS材よりも硬さは高く、Co量が少なくなると硬さは上昇した。CV材の抗折力は6%Coよりも10%Coの方が高く、3.8GPaとなる。N材は他炭化物無添加の場合はS材よりも硬さは低く、Cr₃C₂添加した場合は、硬さが高い。N材の抗折力はS材よりもやや低い傾向にある。

Fig.2-3には4つの材種のダイスについて伸線カーブを示す。伸線カーブのデータが階段状に変化しているのは、マイクロメーターでの測定を0.001mm単位で行ったためである。仕上がり線径はφ0.217~0.220mmであり、寿命判断はφ0.225mmと線太となったときとしたが、一部には測定時にφ0.225mmを若干オーバーしている場合もある。いずれの場合においても伸線カーブはかなりばらつくことが分かる。

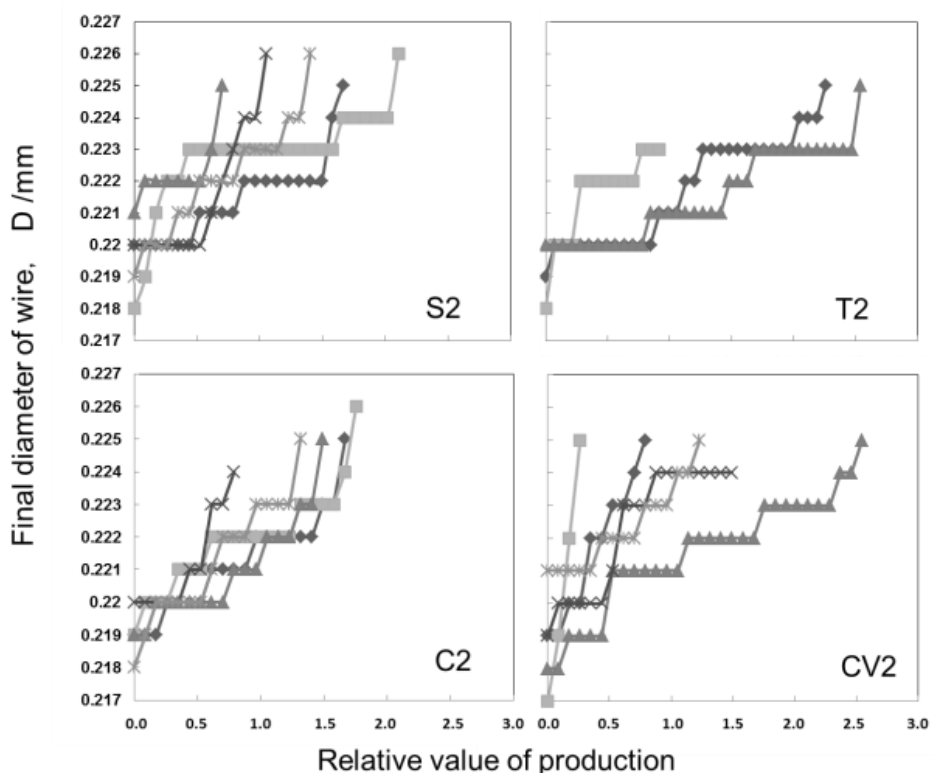


Fig.2-3 Final diameter of wire vs relative value of production for the drawing dies of S2, T2, C2 and CV2.

バラツキの原因は、線材、潤滑剤、ダイスの材質、仕上げなど多くの要因が複雑に関係していると考えられる。そのようなバラツキそのものを少なくするための研究も必要である。本研究ではスチールコード伸線用の超硬合金ダイスに関する第一報としていろいろな課題を明らかにすることが重要と考え、そのようなバラツキの下で得られた結果をまとめることとした。1回の伸線実験はケースにもよるが、約1～4週間の時間を要し、伸線実験は各材種について3～5回行い、その平均値を求め、各材種間の比較を行うこととした。Table 2-1には各材種の相対伸線量の平均値を示している。S2材は相対伸線量0.70～2.11となり、平均相対伸線量1.4であり、S1材と比較して若干長寿命となった。T2材は相対伸線量0.92～2.54となり、平均相対伸線量1.9と本研究の中では最も高い値となった。また、T1, T3, T4材も平均相対伸線量が1.5以上とS1材と比較して大幅に長寿命となった。しかし、T5材だけは平均相対伸線量が0.8と低めであった。C2材は相対伸線量0.79～1.76となり、平均相対伸線量1.4となった。C1, C3材の平均相対伸線量はそれぞれ0.9, 1.3となった。CV2材は相対伸線量0.28～2.54となり、平均相対伸線量1.2となった。CV1材は平均相対伸線量が0.7とS1材を下回った。これは、本研究の中ではN1材と並び最も低い値である。N1, N2, N3材はどれも、平均相対伸線量が1より低くなり、S1材よりも短寿命であった。

各材種の平均相対伸線量の比較から次のような傾向が分かった。材種間の比較では、TaNbC添加のT材が最も優れ、次いでCr₃C₂添加のC材、無添加のS材、Cr₃C₂およびVC添加のCV材、Coの代わりにNiを用いたNi材は最も伸線量が小さいという結果となった。また、同じ材種の中の比較では、Co量が10%よりは6%の方が、WC粒度は微粒の方が伸線量が大きい傾向があることが分かった。以下では、相対伸線量の各材種の物性値の関係を調べることにした。

Fig.2-4には相対伸線量と抗折力の関係および相対伸線量と硬さの関係を示す。まず、相対伸線量と硬さの関係からは、相対伸線量が1以上の材種は、ほとんどHRA92以上であるが、硬さがあまり高くなると

伸線量が低下する傾向、つまり HRA92.5～93 で相対伸線量がピークをとる傾向があることが分かる。HRA92.5～93 の範囲では、T 材の相対伸線量は高く、次に良いのが C 材であった。また、CV1 材は HRA93 でも相対伸線量は低くなることや、N3 材は HRA92.2 であっても、著しく相対伸線量が劣った。他方、相対伸線量と抗折力の関係からは、2.8～3.4GPa で相対伸線量が 1 以上となっているが、抗折力の高い合金でも相対伸線量が低い材種もあるので、相対伸線量と抗折力に顕著な相関は無いように思える。

Fig.2-5 には腐食実験後の表面組織および重量変化率を示す。これらから、重量変化率は $C2 < N2 < T1 < CV2 < S2$ の順となることや、組織写真からは、どの合金も Co 相部分が腐食していることが分かる。そして湿式潤滑液に対する耐食性は、 Cr_3C_2 添加した Co および Ni の結合相の材料が優れることが示され、伸線量の結果とは対応していないことが示された。

Fig.2-6 にはダイスを伸線方向に半割にした状態の SEM 組織を示す。写真左が線材の入口側、右側が出口側である。これより、ストレート系の S2 材にはベアリング部分に大きな脱落部が複数観察され、T2 材では比較的はっきりとした筋状のキズ(付着物の可能性もあり)が観察され、C2 材では線材の通過方向にキズが観察されるが、CV2 材のこの写真では特に大きな脱落や傷は観察されなかった。しかし、このようなダイスの摩耗表面の観察からは、材種による伸線量の差に対応する状況は見出せなかった。

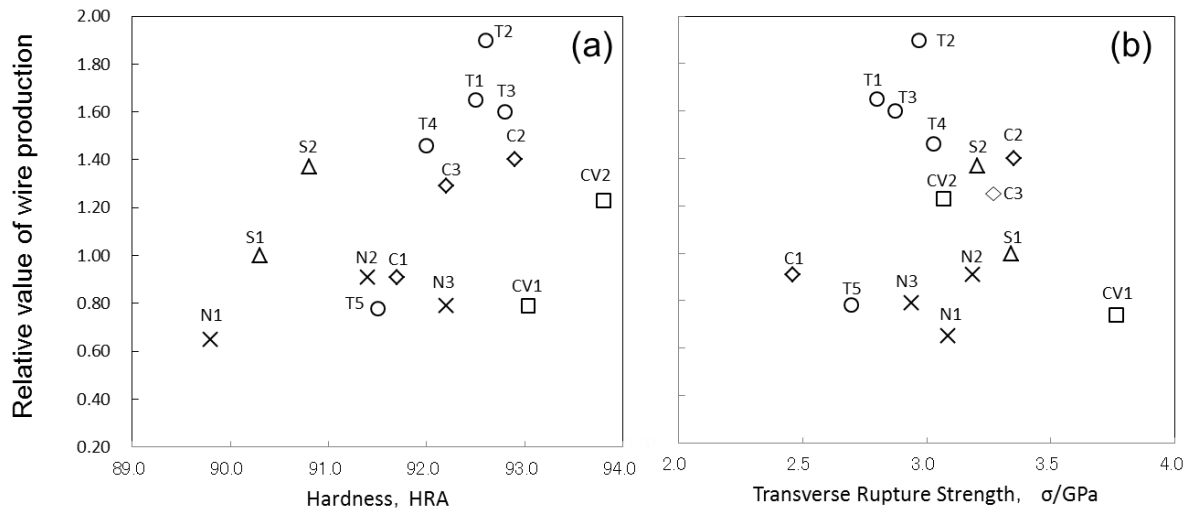


Fig.2-4 Relative value of wire production for each die (specimen) as a function of (a) hardness and (b) transverse rupture strength.

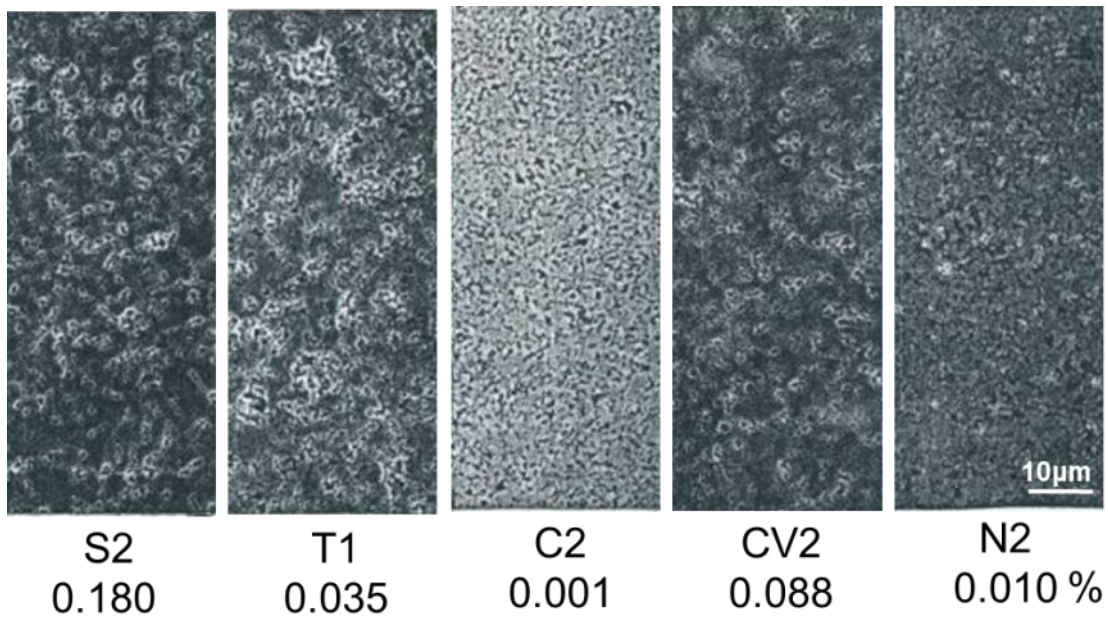


Fig.2-5 Corrosion resistance experiments of cemented carbides of S2, T1, C2, CV2, and N2 showing SEM microstructures of specimen surfaces and weight loss (%) after dipping in drawing lubricant for 2,000hr at 60°C.

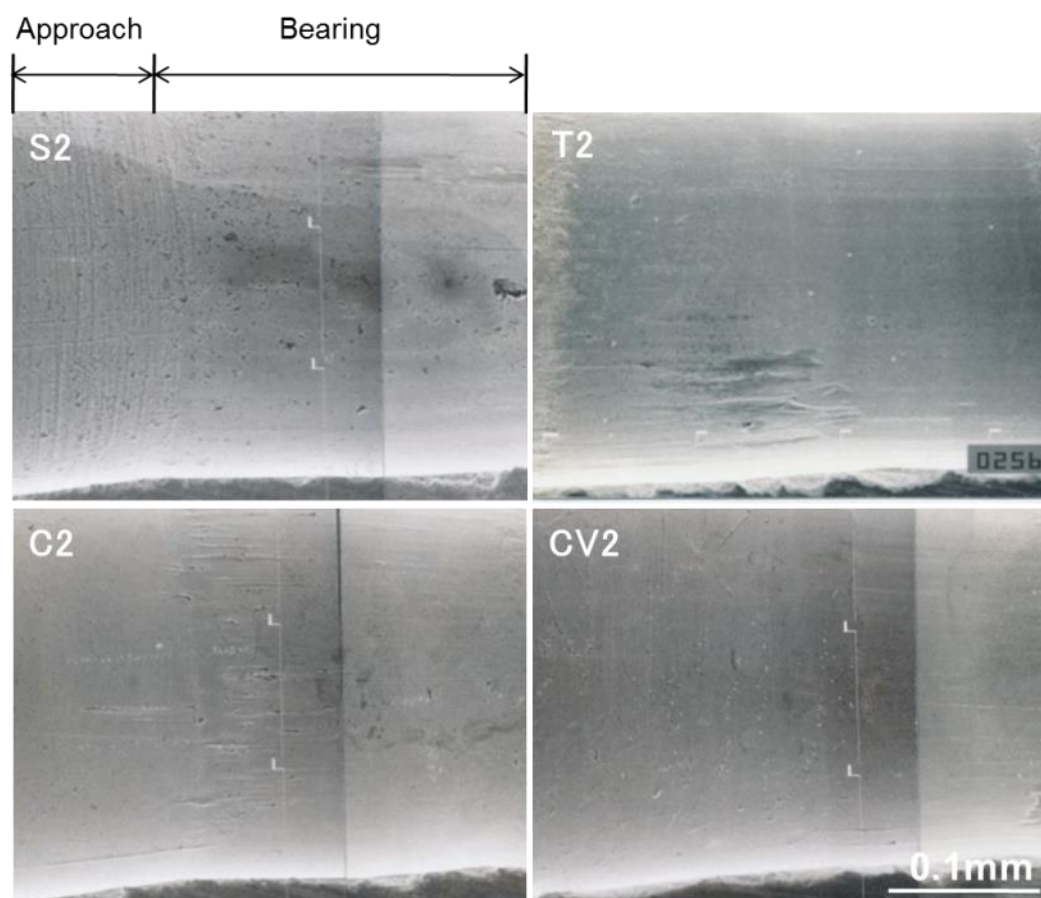


Fig.2-6 SEM images of bearing surfaces in drawing dies at the end of the useful lifetimes of S2, T2, C2 and CV2.

2.4 考察

耐摩耗用の超硬合金として実用される5分類の合計15種類の材種についてスチールコード伸線用のダイスを作製し、伸線(摩耗)挙動を詳細に調べた結果、TaNbC, Cr₃C₂, VCなどのいわゆる微粒化添加材を含む超硬合金が、無添加のWC-Co合金と比較して、伸線寿命が優れる傾向にあり、とくにTaNbC添加合金が最も伸線寿命が優れるという結果が得られたことは最も重要な結果であると考えられる。そのような伸線寿命の結果に対して、各材料の硬さや折抗力といった機械的性質および伸線用潤滑剤による腐食挙動などとの関係を調べた結果、折抗力や耐食性は伸線寿命とはほとんど関係はなく、硬さについてはある程度の相関が見られることが示された。

まず、無添加合金に対しての微粒化添加材の効果について考える。

Fig.2-4 の伸線量と硬さの関係図をさらに詳しくみるため、同じ分類(添加材)の材料間で比較すると、硬さが高い材料ほど伸線量が優れるという傾向にあることが分かる。しかし材料の分類が異なるとそのような傾向は成り立たなくなる。3種の添加材の微粒化効果は $\text{TaNbC} < \text{Cr}_3\text{C}_2 < \text{VC}$ となり、その順に硬さが高くなっているが、伸線量は逆に $\text{TaNbC} > \text{Cr}_3\text{C}_2 > \text{VC}$ となっている。VC 添加材では超微粒組織を有する高硬度材料が得られやすいが、スチールコードの伸線用ダイスには適さないことが分かる。逆に、Ta Nb C 添加材は、ある程度の微粒組織しか得られないが、伸線量が優れることが示される。そして Cr_3C_2 添加材はそれらの中間に位置するといつて良い。VC 添加の超微粒超硬合金はマイクロドリルなどの超精密加工用の工具に広く応用されていることを考えると、本結果は伸線ダイス等の実用的な観点からも極めて重要な結果といえることができる。

ここで、これらの結果をさらに考察するには、超硬合金の耐摩耗性のメカニズムを、その微構造との関係で考えることが必要である。Fig.2-7 には、本研究結果を踏まえた上で、スチールコード伸線用超硬合金ダイスの摩耗メカニズムのモデル(仮説)図を示す。まず、その摩耗形態は、ミクロ的な摩耗とマクロ的な摩耗の二つに大別できると考えられる。ここで、マクロ的な摩耗とはダイスのある塊の部分が一挙にワーク材(スチールコード)に取り去られるような摩耗形態を意味する。例えば、Fig.2-6 に示したダイスのベアリングに見られたような傷は、そのようなマクロ的な摩耗の一つではないかと考えられる。その原因としては、ワーク材以外の硬い物質、例えば粉塵、前のダイスのチッピング、ワーク中の不純物などが伸線に取り込まれるなどの可能性が考えられる。そして、そのような摩耗は、伸線量のバラツキの原因にもなりえると考えられる。しかし、本研究で得られた伸線量の超硬合金材種の差は、マクロ的な摩耗とは直接的には関係していないのではないかと考えられる。このことは、超硬合金の抗折力と伸線量の相関がほとんどなかったということからも支持されるであろう。本研究で用いた超硬合金の材料はすべて HIP 処理を行って残留ポアをなくし

た高強度材料としているので、マクロ的な摩耗はもともと生じにくい状況にあると言ってよい。HIP 処理を行わずに低強度材をダイスに用いてしまうと、さらにバラツキが大きくなり、本研究のような結果(材種間の差など)は得られなかった可能性がある。

ここで、硬さと伸線量の関係において、硬さがある以上に高くなると伸線量が低下する傾向、つまりある硬さで相対伸線量がピークをとる傾向が見られたことは、極めて硬い材料では、脆くなってマクロ的摩耗(材料の部分的なチッピング)が起こり易くなったためとも考えられる。しかし、硬さの高い材料(CV2)のダイスのベアリング部には、大きな脱落や傷は観察されなかったので、マクロ的摩耗は主たる要因とは考えにくいのではないかとと思われる。ただし、本研究で用いた材料よりもさらに硬い(脆い)材料でダイスを作製した場合にはその様なマクロ的摩耗が主要因となる可能性がある。

そこで、本研究で注目すべき摩耗機構はあくまでミクロ的なものであると考え、Fig.2-7 には WC-Co という複合的な組織(a)がどのようにミクロ的に摩耗していくかを模式的に示した。

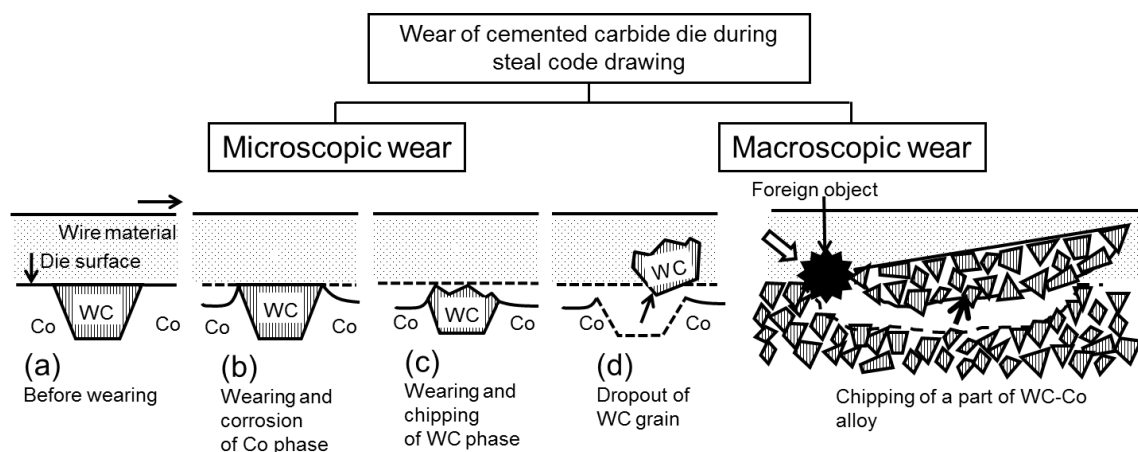


Fig.2-7 Schematic illustration of the wearing mechanism of cemented carbide dies for steel wire drawing.

まず、摩耗の初期には、WC相とCo相という二つの相に対して、軟質のCo相がある程度の深さ(0.1~0.2 μm 程度)が摩耗する過程(b)が考えられる。次の段階では、WCの表面が少しずつ摩耗(おそらくミクロ的なチップング)していく過程(c)が考えられる。そして、最後の段階ではWC粒子が一挙に脱落して摩耗が進行する過程(d)が考えられる。本研究におけるダイスの摩耗寿命は、線径(すなわちダイス径)が5 μm 太くなったとしているので、ダイスの表面からはその半分の2.5 μm の超硬合金が摩耗した時としている。WC粒径が1 μm であれば、寿命までに取去られるWC粒子は2~3個ということになる。ここで、(b)の過程はCo相の硬さに影響され、WCの粒径が小さいほど抑えられると考えられる。また(c)の過程はWCの粒径に影響され、微粒な材料ほどWC相の摩耗が抑えられると考えられる。同じ添加材の材種間で、微粒材料の方が摩耗寿命が大きかったのは、主に(b)と(c)の過程が抑えられたためとしてよいのではないかと思う。さて、添加材の種類の違いは、(d)の過程に影響している可能性がある。VCやCr₃C₂添加の材料では、焼結時、Co液相中には溶解していたこれら元素が、冷却の時にWC-Co界面に析出することが知られている⁷⁾。そのような析出相(層)はWC/Co界面の強度(WC粒子の保持力)を低下させることが考えられる。とくにVC添加は析出量が多く、その悪影響が著しいと考えられる。その点、TaNbC系は液相中への溶解量がそもそも小さいので冷却中に析出するということは心配する必要がない。したがってTaNbC添加の材料は、基本的には無添加の超硬合金と同じWC粒子の保持力が維持されているとしてよい。本研究で最も重要な結果となる伸線量が微粒化材の種類によってTaNbC>Cr₃C₂>VCの順になったのは、WC/Co界面の状況に依存して、(d)の形態(WC粒子脱落)のミクロ摩耗に関係した結果ではないかと考えられた。このような考察の妥当性を明らかにするためには、WC/Co界面の強度(接着力)などを評価することが重要と考えられるが、今後の検討課題としたい。また、さらにダイス寿命(伸線量)を改良するためには、WC/Co界面強度を低下させないような材料、例えばVC等を添加しない微粒合金が有効ではないかと言った材料開発

指針が示されるのではないかと思う。これについても今後、検討を進めたい。

2.5 結言

WC-10%Co 合金および TaNbC, Cr₃C₂, VC など他炭化物を添加した合金、Co の代わりに Ni を結合相とした合金のダイスによってスチールコードを伸線した時の摩耗挙動を評価し、併せて材料特性との関係を解析し、以下の結果を得た。

- 1)伸線量は、Ta**NbC** 添加合金が最も優れ、次いで Cr₃C₂ 添加合金、無添加合金、Cr₃C₂+VC 添加合金、Ni 結合相は最も伸線量が小さいという結果となった。また、同じ材種の中の比較では、Co 量が 10%よりは 6%の方が、WC 粒度は微粒の方が伸線量大きい傾向があった。
- 2)各材料の硬さや折抗力といった機械的性質および伸線用潤滑剤による腐食挙動などとの関係を調べた結果、折抗力や耐食性は伸線寿命とはほとんど関係はなく、硬さについてはある程度の相関が見られることが示された。
- 3)スチールコード伸線用超硬合金ダイスの摩耗機構を考えた時、伸線量(ダイス寿命)が微粒化材の種類によって Ta**NbC** > Cr₃C₂ > VC の順になったのは、WC/Co 界面の状況に依存して、WC 粒子脱落のマイクロ摩耗に関係した結果ではないかと考えられた。

引用文献

- 1) H. Nakamura: J. Jpn. Soc. Technology Plasticity **19** (1962) 527-532
- 2) H. Nishimoto and K. Hyodo: Tetsu-to-Hagane **59** (1973) 898-906
- 3) T. Matsushita: J. Jpn. Soc. Technology Plasticity **31** (1990) 958-964
- 4) H. Suzuki, K. Tokumoto: J. Jpn. Soc. Powder metallurgy **31**(1984)
56-59
- 5) H. Suzuki, Y. Fuke, K. Hayashi: J. Jpn. Soc. Powder metallurgy **19**
(1972) 106-112
- 6) H. Suzuki: cemented carbide and sintered hard material (Maruzen Tokyo
1986) pp.249-255
- 7) M. Kawakami, O. Terada and K. Hayashi: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy
51(2004) 576-585

第三章 TaNbC または Cr₃C₂ を含む WC-Co 超硬合金ダイスの スチールコード伸線寿命

3.1 緒言

自動車タイヤ補強用のスチールコードを伸線するダイスには、広く炭化タングステン(WC)-コバルト(Co)系超硬合金が用いられている。第二章においてスチールコード伸線用の WC 基超硬合金ダイスの摩耗についての研究を行った。TaNbC, Cr₃C₂, VC を添加した WC-Co 系超硬合金および結合相として Co の代わりに Ni を用いた超硬合金のダイスを作製し、スチールコードを伸線した時の伸線寿命を調べた。その結果、TaNbC 添加の WC-Co 合金が最も伸線寿命が優れ、次いで Cr₃C₂ 添加合金が優れ、VC 添加合金、Ni 結合相合金は伸線寿命が劣ることなどを明らかにした。また、伸線寿命と組織、合金特性などとの関係を考慮しながら、スチールコード伸線時の超硬合金の摩耗機構を考察した。著者の考える伸線ダイス摩耗機構では、Co 結合相に保持されている WC 粒子が摩耗していく機構が支配的であること、そして WC/Co 界面の密着性を低下することなく WC を微粒化することが最も重要な材料設計指針であることを論じた。しかし、第二章の研究では、合成プロセスは液相焼結後に熱間静水圧焼結(HIP)することに統一した条件下で、合金組成や WC 粒径の影響についての検討を行っているが、HIP 処理は伸線ダイス寿命を考えた場合、必ずしも最適な合成プロセスであるという保証はなく、ダイス寿命向上の材料設計指針を明らかにするためには、この点を考慮しながら合金組成や WC 粒径の影響も含めてさらに検討することが必要であると考えられる。

そこで本研究では、伸線寿命が優れた TaNbC または Cr₃C₂ を添加した WC-Co 合金に注目して、WC 粒径を変化させた合金(材料)を液相焼結後に HIP 処理した合金と、HIP 後に再焼結(焼鈍)した合金を作製し、スチールコード伸線の寿命、合金組織、材料特性(硬さ、抗折力、破壊靱性)などを詳しく調べた。そして、スチールコード伸線用の超硬合金ダイスの材料設計指針を、微細構造と合成プロセスの観点から解析した。

3.2 実験方法

市販の WC 粉末(平均粒径は 1.0~2.0 μm 、日本新金属)、 $\text{Ta}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{C}$ (1.0 μm 、日本新金属)、 Cr_3C_2 (1.5 μm , H.C.Starck)、Co (1.2 μm , Umicore) の粉末を用い、アトライタによりアセトン中で混合・粉砕(時間 28.8ks)、乾燥、成形を経て、焼結を行った。焼結条件は真空中、1653~1723K \times 3.6ks とし、焼結後、残留ポアの影響をなくすため、HIP 処理 (1633K \times 3.6ks, 40MPa の Ar 中)を行った。そして、本研究では HIP 後の試料を再び 1593K、真空中で 3.6ks の加熱処理を行った。この熱処理は、液相出現温度¹⁾(1573K 前後)以上である。焼結温度まで熱処理温度を高くすると、WC が粒成長するので、熱処理温度は 1593K とした。またこの熱処理温度では液相が出現しているので、再焼結(Re-sinter)とも言えるが、後述する組織変化から焼鈍(Anneal)と呼ぶ方が適当と考えられるので、以下 Anneal 処理と呼び、処理後の試料を Anneal 材と記載する。

Table 3-1 には本研究で作製した超硬合金試料の材料組成を示す(材料特性などについては後述)。無添加の WC-Co 合金(ストレート)を S 材、 TaNbC を添加した合金を T 材、 Cr_3C_2 を添加した合金を C 材と呼ぶ。また、WC 粒径は通常 1 μm とし、1.5~2 μm の粗粒も用いた。なお、同表では第二章で示した試料は引用(ref.)の欄に印(*)を付した。

作製した試料は、まず SEM による組織観察を行った後、ロックウェル硬さ(HRA)試験を行った。抗折力試験片は 4 \times 8 \times 25mm の形状とし、3点曲げ試験(スパン 20mm)を行った。破壊靱性の測定は IF 法を用い、荷重は 10kgf とし、Palmqvist 型クラックで使用されている新原の式²⁾から求めた。

伸線実験方法は第二章(2.2)と同様である。スチールコードの材料は 0.82% C 含有の鋼、表面には真鍮被覆を施し、出発線径は ϕ 1.17mm である。伸線回数(ダイス個数)は 21 回、仕上がり線径は ϕ 0.220mm、最終段の伸線速度は 800m/分とした。ダイスは全て潤滑液中に浸漬した状態で使用した。湿式潤滑液は極圧剤、発泡抑制剤、防腐剤などを含むエマルジョンタイプを使用した。伸線実験で使用する 21 個のダイス

のうち最終側の3つのダイスについて、Table 3-1の超硬合金を適用した。その他のダイスは通常の生産に用いている超硬合金ダイスとし、本研究用の上記3つのダイスが寿命に達した場合、他のダイスもすべて新品に交換することとした。伸線寿命の評価方法は、伸線後の線径をマイクロメーターで測定し、線径が $\phi 0.225\text{mm}$ になった時にダイスの寿命と判断することとした。伸線実験回数は $n=3\sim 5$ とし、その平均伸線量(kg)を求め、最終的には相対伸線量として評価した。相対伸線量とは、それぞれの合金の平均伸線量を基準の超硬合金であるS1材の平均伸線量で割った値とした。

HIP材とAnneal材で、材料内部に存在するガスの有無を調べるため、約 10^{-9}Pa の超高真空下で曲げ試験を行い、その時に出てくるガスを質量分析装置で分析した³⁾。

Table 3-1 Alloy content and mechanical property and grain size of WC powder of the cemented carbide specimens for steel cord (wire) drawing die.

Signal	Grain size of WC powder, d/ μm	Alloy content (wt%)				State	Hardness, HRA	Transverse rupture strength, σ/GPa	Fracture toughness, $\text{MPam}^{1/2}$	Relative value of wire production	ref.
		TaNbC	Cr_3C_2	Co	WC						
S1	1.0			10.0	bal.	HIP	90.3	3.3	16.9	1.0	*
S2	1.0			6.0	bal.	HIP	90.8	3.2	16.2	1.4	*
T1	1.0	0.9		6.0	bal.	HIP	92.5	2.8	11.2	1.7	*
T1A	1.0	0.9		6.0	bal.	HIP-Anneal	92.4	3.0	11.5	3.2	
T2	1.0	1.1		6.0	bal.	HIP	92.6	3.0	11.0	1.9	*
T3	1.0	1.3		6.0	bal.	HIP	92.8	2.9	10.9	1.6	*
T4	2.0	0.9		6.0	bal.	HIP	92.0	3.0	14.0	1.5	*
T4A	2.0	0.9		6.0	bal.	HIP-Anneal	91.8	2.8	14.7	3.9	
T6A	1.0	0.9		5.5	bal.	HIP-Anneal	92.7	3.2	10.8	4.6	
T7A	1.5	0.9		6.0	bal.	HIP-Anneal	92.5	3.2	14.1	5.4	
C1	1.0		1.0	10.0	bal.	HIP	91.7	2.5	16.0	0.9	*
C2	1.0		0.6	6.0	bal.	HIP	92.9	3.4	11.9	1.4	*
C2A	1.0		0.6	6.0	bal.	HIP-Anneal	92.7	3.2	12.0	3.8	
C3	2.0		0.6	6.0	bal.	HIP	92.2	3.3	13.2	1.3	*
C3A	2.0		0.6	6.0	bal.	HIP-Anneal	92.1	3.3	13.4	2.9	

* : Experimental results of the previous report.

3.3 実験結果

Fig.3-1 には T 材と C 材の主な 9 種の試料の SEM 組織を示す。まず、T1 と T4 を比較することにより、WC 粒径が小さな原料を用いた方が、組織中の WC 粒径も小さくなるのが分かる。次に、T1 と T1A、T4 と T4A、C2 と C2A を比較することにより、Anneal 処理することにより、若干 WC 粒径が大きくなるのが分かる。T 材と C 材では、同一粒径の WC 粉末を用いた場合、WC 粒径はほとんど差はなかった。また、写真は略するが、S 材に対して T 材と C 材はいずれも WC は微粒となった。

T 材、C 材および S 材の超硬合金試料の硬さ、抗折力、破壊靱性値を調べ、その結果を Table 3-1 に示す。まず、T 材は S 材より硬さは高く、WC 粒径が大きくなるほど硬さは低下し、Co 量が少なくなると、硬さは高くなる傾向があった。また Anneal 処理することにより硬さは若干下がる傾向にあった。T 材の抗折力は S 材と同等か若干劣る傾向があった。破壊靱性値は S 材に比べて、低い値となった。また、粒径が大きいと破壊靱性値は高く、Co 量が少ないと、破壊靱性値は低くなった。同一試料で HIP 材と Anneal 材を比較すると、Anneal 材の方が、破壊靱性値が高くなった。T1、T1A は破壊靱性値が低くなっていた。

次に C 材は S 材よりも硬さは高く、WC 粒径が大きくなるほど硬さは低下し、Anneal 処理することによって、硬さは若干下がる傾向があった。T 材と比較すると、同一粒径、Co 量、焼結条件では、C 材の方が硬さは高かった。C 材の抗折力は S 材と同等であった。破壊靱性値は S 材に比べて、低い値となった。また、WC 粒径が大きいと破壊靱性値は若干高くなった。T 材と比較すると、同等な硬さでは、破壊靱性値に大きな差はなかった。ただし、T1、T1A よりもいずれの合金も破壊靱性は高くなった。

伸線実験結果を Fig.3-2 および Table 3-1 に示す。S1 を 1 とした場合の相対伸線量を示す。Fig.3-2 の棒グラフは平均相対伸線量を示している。また、白棒は HIP 材、黒棒は Anneal 材を示している。ここで、

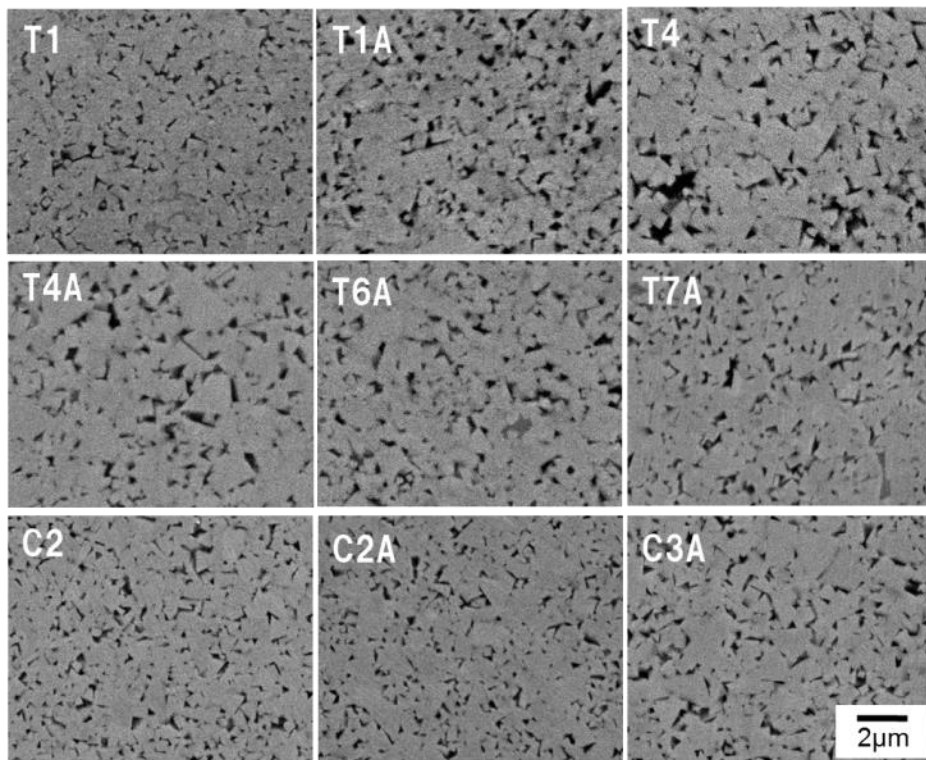


Fig.3-1 SEM microstructure of cemented carbide specimens.

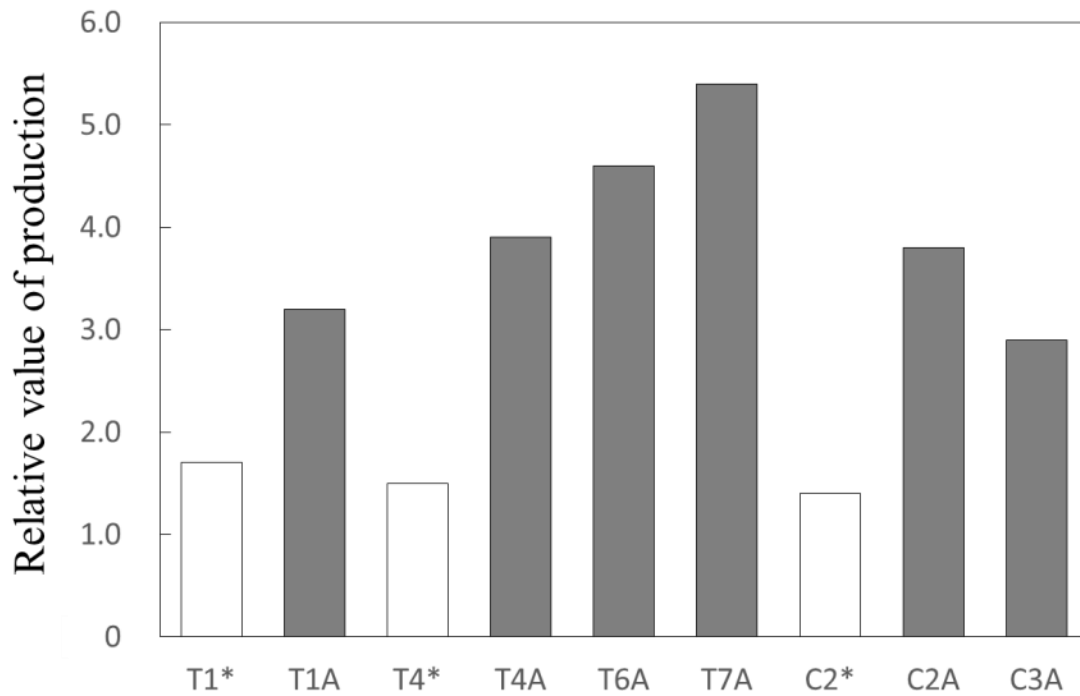


Fig.3-2 Relative value of wire production.

重要な結果は、HIP 材より、Anneal 処理を施した材料の伸線量が著しく大きく(長寿命と)なっていることである。Anneal 材を見てみると、 $T7A > T6A > T4A > C2A$ の順に、 $T7A$ が最も優れた。C 材は比較的バラツキが大きく、 $C2A$ では相対伸線量は $0.41 \sim 6.22$ ($n=5$) となり、平均伸線量は 3.8 となった。C 材の場合は最小の相対伸線量で 1 を切る物が多かった。このように、相対伸線量が 1 を切るような材料では、ダイス交換などの観点から実用的でないと考えられる。6%Co の T 材の Anneal 材で最も平均相対伸線量が小さかった $T1A$ で、バラツキは相対伸線量 $2.1 \sim 4.7$ ($n=5$) であり、平均伸線量は 3.2 となった。6%Co で最も平均相対伸線量が大きかった $T7A$ で、バラツキは相対伸線量 $3.2 \sim 9.1$ ($n=5$) であり、平均相対伸線量は 5.4 となった。これら T 材は、いずれも最小相対伸線量は C 材に比べて高く、ダイス交換管理などに適している材料と考えられる。

Fig.3-3 には縦軸に相対伸線量を横軸に硬さをとってプロットした。ここで、白抜きが HIP 材、黒塗りが Anneal 材である。Anneal 材の点が、全体的に上にプロットされていることが分かる。また、同じ硬さでも相対伸線量は上下しているが、全体的な傾向として硬さがある程度高い領域(HRA92.0~93.0)で相対伸線量の大きな結果が得られているという解釈も可能と思われる。硬さが低ければ、摩耗が進行しやすくなると考えられ、また硬さが高くなり過ぎると、第二章(2.4)でも述べているように、マクロ的摩耗(材料のチップング)が起り易くなったために、伸線寿命が小さくなったと考えられる。

Fig.3-4 には縦軸に相対伸線量を横軸に抗折力をとったプロットを示す。この場合にも Anneal 材の点が、全体的に上にプロットされていることが分かる。相対伸線量は抗折力が 3.2GPa 程度でピークを取るようにも見える。しかし、全体的な見方としては、相対伸線量と抗折力の間には強い相関はないように思われる。

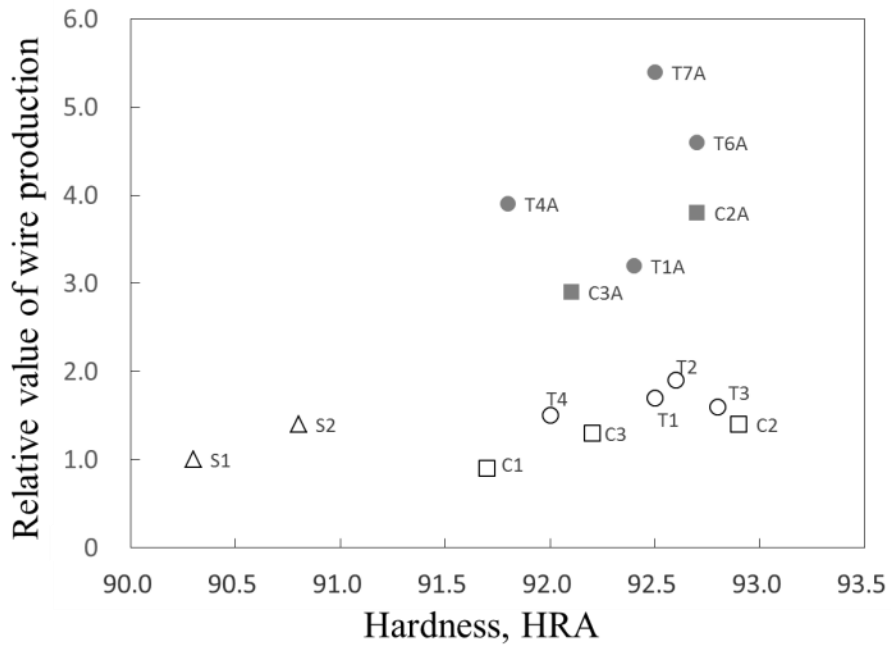


Fig.3-3 Relative value of wire production for each die (specimen) as a function of hardness.

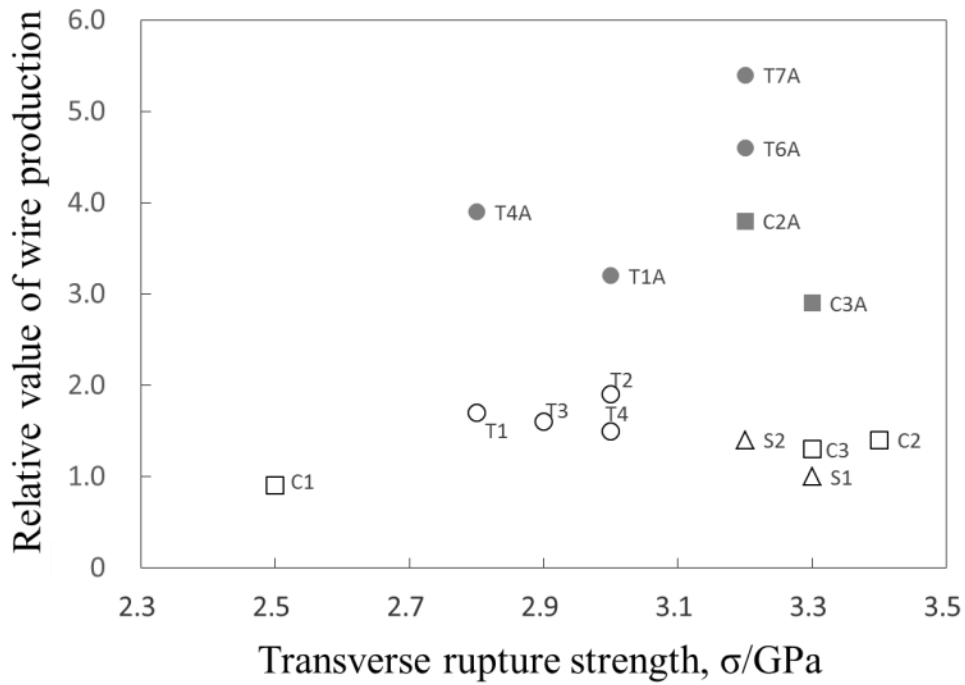


Fig.3-4 Relative value of wire production for each die (specimen) as a function of T.R.S.

Fig.3-5 には縦軸に相対伸線量を横軸に破壊靱性値をとったプロットを示す。破壊靱性値が高くても、相対伸線量の優れない材種もあることが分かる。硬さ、抗折力と比較しても、破壊靱性値は、相対伸線量と相関は最も少ないと見做すことができる。

Fig.3-6 には T1 および T1A について、超高真空下での曲げ試験時に出るガス分析した結果を示す。これより、種々のガスが検出されるが、Ar 以外の成分は T1 および T1A でほとんど差がなく、曲げ試験時に試験片内部以外にも、試験片表面や治具などのこすれなどから発生したガスの可能性が高いと考えられる。Ar については、HIP 材からは約 $10 \times E^{-10} A$ の電流を検出できたが、Anneal 材では約 1/3 まで減少している。これは HIP 処理では超硬合金中に Ar が浸入すること、HIP 後の Anneal 処理により Ar が除去されていることが示された重要な結果であると考えられる。

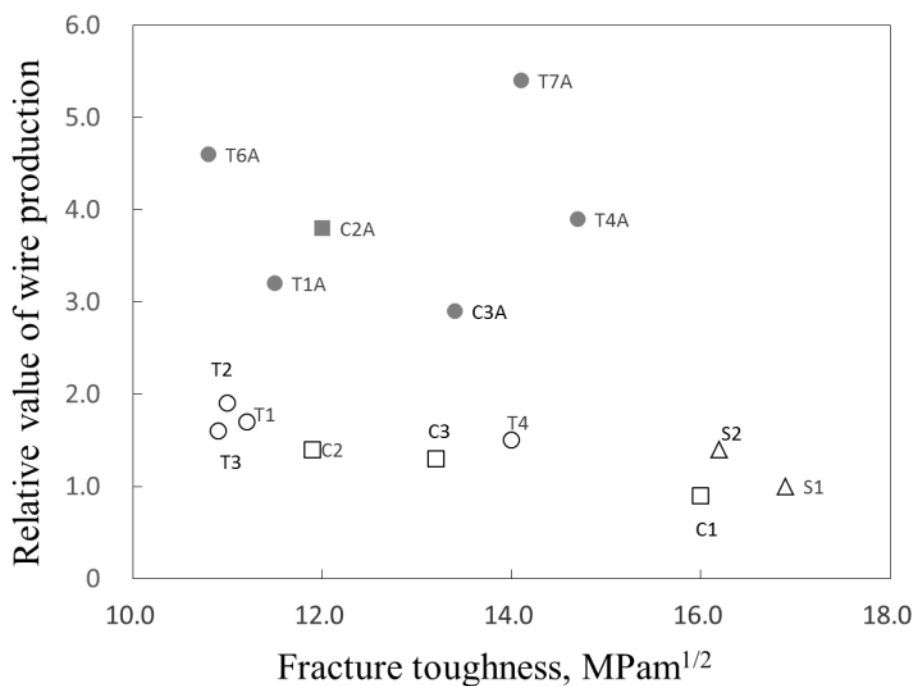


Fig.3-5 Relative value of wire production for each die (specimen) as a function fracture of toughness.

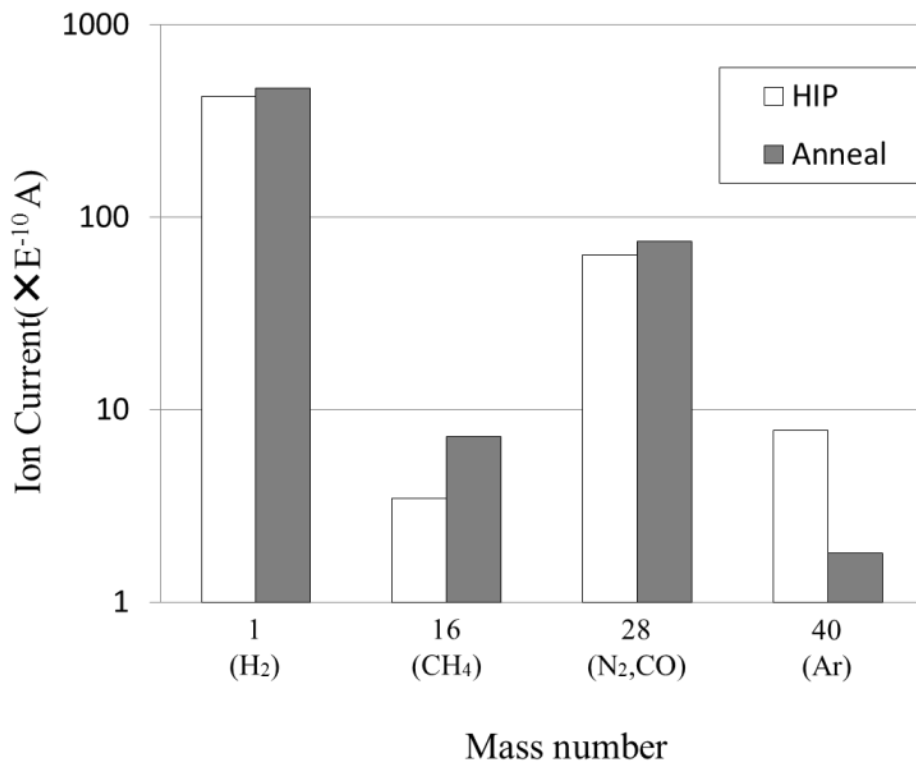


Fig.3-6 Gas in the material to be released from the bending test of time in high vacuum. Test was performed at T1 and T1A.

3.4 考察

TaNbC 添加の T 材、Cr₃C₂ 添加の C 材および無添加の S 材の 3 つの分類の超硬合金を対象に、HIP 処理した合金、HIP 後に Anneal した合金の合計 15 種類の材種について伸線ダイスを作製し、スチールコードを伸線した時のダイス寿命を評価した。その結果、HIP 後 Anneal 処理することによって伸線寿命が劇的に向上したことが、本論文で最も重要な結果と考えられる。また、Anneal 材の比較において、T 材の方が C 材よりも伸線寿命が優れたことも、重要な結果であると考えられる。

著者らは第二章(2.4)において、超硬合金の伸線ダイスの摩耗のメカニズムとして、ミクロ的摩耗とマクロ的摩耗の 2 つの考えを提唱した。そして、スチールコード伸線用ダイス寿命ではミクロ的摩耗が支配的なメカニズムであり、WC 粒子の Co 相による保持力と WC/Co の界面

の強度(接着強度のような考え方)が重要な要因と考えられることを論じた。さらには、超硬合金の組織的な要因(WC 粒度や添加物等)の影響を以下のように考察した。WC の粒度が小さくなるほど伸線寿命が向上したのは、WC 粒子の Co 相による保持力が大きくなるためであると考えられた。また、WC を微粒化する添加材種類の伸線寿命におよぼす影響は、 $VC < Cr_3C_2 < TaNbC$ の順に TaNbC 添加合金が最も優れたのは、焼結時に Co 液相中に溶解していたこれらの添加材が冷却の過程で WC/Co 界面に析出し、その度合いが $VC > Cr_3C_2 > TaNbC$ の順となるためと考察した。

本章の考察ではまず WC/Co 界面析出について、もう少し定量的な議論を進めることとしたい。WC の粒径(直径)を $0.5\mu m$ 、Co 結合相(または液相)の体積率を 20%、WC 粒子を球形と近似して、粒子 1 個の体積 ($0.07\mu m^3$)、表面積 ($0.8\mu m^2$)、 $1\mu m^3$ あたりの WC 粒子数(12 個)、WC/Co 界面の総面積 ($9.6\mu m^2$) を計算し、さらに界面の析出物の層の幅を $0.1nm$ として、析出物の体積を求めると $0.001\mu m^3$ となり、これを Co 結合相の $0.2\mu m^3$ で割ると 0.5% となる。つまり、焼結時の液相中に溶解していた添加物が焼結後の冷却時に析出し、それがすべて WC/Co 界面を覆うということが生じるのは、析出物の体積が 0.5% 以上であるということになる。別な言い方をすれば、液相からの析出が 0.5% 以上の添加量の場合には、WC/Co 界面を劣化させる可能性が高くなる、ということの意味すると考えられる。

Co 相の液相または固相への VC, Cr_3C_2 , TaC の溶解量に関する従来の報告⁵⁻⁷⁾から、それぞれの液相および固相への溶解限を体積%で見積もると、VC は 16, 2%、 Cr_3C_2 は 36, 9%、TaC は 6, 2% となる。つまり、液相への溶解量は Cr_3C_2 が最も多く、VC, TaC の順に少ないのに対し、固相への溶解量(固容量)は、 Cr_3C_2 が最も多いのは液相と同様であるが、VC と TaC は同じくらい少ないことが分かる。第二章および本章の超硬合金の添加量の Co 相中の体積%は、VC, Cr_3C_2 , TaC で、それぞれ、6, 12, 8% となり、VC, Cr_3C_2 の添加量は液相中への溶解限以下で、TaC の添加量は液相中への溶解限以上ということになる。そして液相から

固相への凝固の時に析出する添加物の体積%を見積もると、VC, Cr₃C₂, TaC でそれぞれ、4, 3, 6%となる。いずれの場合でも、上記で計算した0.5%以上となっており、WC/Co 界面を覆うように析出するに十分な量となっていることが分かる。三つの添加物のうち、VC は WC/Co 界面にもっとも顕著に析出することが知られており⁵⁻⁷⁾、このことが WC 粒子の保持力を低下させることは上記で述べた通りである。他方、Cr₃C₂ と TaC が VC に比べて保持力低下が少ないと考えられる原因は、Cr₃C₂ は析出量が少ないということで説明可能と思われるが、TaC の場合にはかなり析出量があるので別な解釈が必要である。一つの解釈としては、TaC 添加の場合には、液相中への溶解限以上に添加しているので、凝固の際の析出は残留の TaC 粒子上でおこるため、WC/Co 界面に析出しにくいとして理解できるのではないかと思われる。TaC(NbC)は WC と固溶体を形成する⁸⁾ので、残留の粒子の数あるいは表面積などの析出場所が増えるというのも付加的な要因と考えることができる。

さて、WC/Co 界面への析出という観点から、HIP 後の Anneal 処理による伸線寿命の劇的な向上の理由を考えてみたい。HIP 処理に用いる Ar ガスの Co の液相または固相への溶解量に関しては、従来の研究等からは添加物のような定量的な議論はできない。本研究で行った超高真空下での曲げ試験時に出るガス分析結果により、HIP 材から Ar が検出され、Anneal 材では検出されなかったという事実が得られた。HIP 処理を行った 1633K は、液相が生じている温度であり、40MPa の Ar 中で 3.6ks 保持すれば、液相中にはある程度の Ar が溶解(浸入)していくことは十分にありうることを考えられる。純鉄中の 0.1MPa の窒素ガスの溶解量(vol%)は液相、固相で 0.05, 0.01%となる⁹⁾。また、溶解量と圧力との関係がシーベルトの法則(圧力の平方根に比例)に従うとすると、40MPa では 0.1MPa の 20 倍に増加する。これらのデータから、液相からの析出が 0.5%以上という条件は、Ar の場合にも満たされそうである。HIP 処理は、最初の焼結状態に残留する気孔(ポア)を消滅させるには有効であると同時に、液相に Ar が溶解(浸入)し、冷却・減圧時に WC/Co 界面に析出し、WC 粒子の保持力を低下させている可能性が

あると考えられる。Anneal 処理によって伸線寿命が著しく向上したのは、そのような WC/Co 界面に析出した Ar が、材料の外に放出されたため、WC 粒子の保持力が上昇したためとして理解できるのではないかと考えられる。

HIP 材において、WC/Co 界面に Ar の析出による微小なポア¹⁰⁾や隙間などが観察されないかを高分解能 SEM 等で観察してみたが、ダイヤモンド砥粒による研磨(鏡面仕上げ)の際の砥粒の WC/Co 界面への埋め込まれ(微小ポアのように見える)との区別が不可能であった。TEM 等の観察も必要と考えられるが、析出量(そもそも含有量)が少ないことから、直接的な証拠を得るのはかなり難しいのではないかと思う。破壊ガス分析については、Ar が材料中に含まれているということが確実に検出できるので、今後、HIP 条件および合金組成(Co 量、WC 粒度等)との関係を検討する予定である。いずれにしても HIP 処理によって材料中に導入(浸入)された Ar が、耐摩耗特性等の材料特性(性能)に大きな影響を及ぼすという知見は、今後の超硬合金の研究開発にとって重要な知見となるであろう。

3.5 結言

TaNbC または Cr_3C_2 含有(添加)の WC-Co 超硬合金ダイスを、HIP および Anneal 処理を施した材料で作製し、スチールコード伸線実験を行った結果、以下の結論を得た。

- 1) TaNbC, Cr_3C_2 添加いずれの合金でも、HIP 材と Anneal 材では、Anneal 材の伸線寿命が著しく大となった。
- 2) 伸線寿命は、WC 粒径、Co 量、HIP 材と Anneal 材のいずれにおいても、Ta NbC 添加合金の方が Cr_3C_2 添加合金よりも優れた。
- 3) 伸線寿命と硬さ、抗折力、破壊靱性との相関を調べたが、伸線寿命と硬さには弱い相関がみられるものの、抗折力、破壊靱性はほとんど相関がないとみなされた。
- 4) 破壊ガス分析の結果、HIP 材では Ar が検出されたが、Anneal 材では Ar は検出されなかった。
- 5) Anneal 処理による伸線寿命の大幅な向上、Ta NbC 添加合金の方が Cr_3C_2 添加合金よりも優れた理由等を WC 粒子の保持力あるいは WC/Co 界面の析出物などの観点から考察し、スチールコード伸線用超硬合金の伸線量を向上させるためには、材料の硬さを上げ(微粒化と低 Co 化)、かつ WC/Co 界面への析出を抑制するなどの材料設計が重要となると考えられた。

引用文献

- 1) T. Hukatsu : J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **4** (1956) 42-55.
- 2) K. Niihara : The Ceramic Society of Japan, **20** (1985) 12-18.
- 3) M. Matsumoto, H. Okada, M. Kanno : Materia Japan, **35** (1996) 683-687.
- 4) K. Hayashi, Y.Fuke, H. Suzuki : J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **19** (1972) 67-71.
- 5) M. Kawakami, O.Terada, K. Hayashi : J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **53** (2006) 166-171.
- 6) 鈴木寿 : 超硬合金と焼結硬質材料, 丸善株式会社, (1986) pp249-252.
- 7) A.Hara : The Japan Society for Precision Engineering, **39** (1973) 1105-1110.
- 8) 日本金属学会 : 金属便覧第5版, 丸善株式会社, (1990) pp981-987.
- 9) H. Suzuki, K. Hayashi, T. Yamamoto, K. Miyake : J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **21** (1975) 222-226.

第四章 WC-Co 超硬合金の粒成長に対する Ti(C,N)粒子分散の抑制効果

4.1 緒言

WC-Co 超硬合金は、切削工具用および耐摩耗工具用の材料として幅広く使用され、それぞれの用途に適した多くの材種が製造されている。超硬合金の分類(材種)の中で、いわゆる超微粒超硬合金と呼ばれる材種の需要が近年とくに増大している¹⁾。この理由は WC 粒子を超微粒化することにより、硬さや強度などが向上し、工具の寿命や耐久性が改善されるためと思われる。ここで、超微粒超硬合金とは厳密な定義はないと思われるが、おおよそサブミクロン以下の平均粒径の WC 粒子からなる超硬合金をそのように呼んでいると考えられる。

これまでの超微粒超硬合金に関する研究では、第一章(1.4.2)に示したように、VC, Cr₃C₂ などの他炭化物の添加による液相焼結時の WC 粒子の成長を抑制(微粒化)する効果は、長年にわたり調べられている²⁻⁴⁾。VC 添加は微粒化効果が最も大きい、その微粒化機構については、V が Co 液相中に多量に溶解していることとも関係して、WC 粒子表面に V が雰囲気を作って WC 粒子の溶解・再析出による粒成長(Ostwald 成長)を抑制するという考えが提唱されている⁵⁻⁶⁾。また、第一章(1.4.3)に示したように、透過型電子顕微鏡による観察によって、WC/Co 界面に V 偏析、(V,W)C 相が存在することが分かっている^{5,7)}。ただし、それは焼結時に液相中に溶解していた VC, (V,W)C が冷却中に WC/Co 界面に析出したと考えられ、焼結時の WC 粒子の粒成長を抑える V 雰囲気説の実証は極めて困難であるとされる⁸⁾。

VC 添加の超硬合金の特性について考えてみると、WC/Co 界面だけでなく WC/WC 界面にも V 偏析が存在することが報告されている⁶⁾。これらのことは WC 粒子が Co 相に保持される力を低下させ、例えば超硬合金の耐摩耗性等を低下させる可能性があると考えられる⁹⁾。また VC 添加量がある量以上になると強度が低下することも知られている¹⁰⁾。

VC 以外の添加効果については、Cr₃C₂ 添加は VC に次いで微粒化効

果があることや、偏析状況などは VC と同じ傾向にあるが、その程度が VC よりも小さい(穏やか)ことが知られている⁷⁾。最近の超微粒超硬合金では、VC と Cr_3C_2 の複合添加、あるいは Cr_3C_2 単独添加の傾向がある。他方、TaC や TiC 等の添加では WC 粒子の粒成長抑制効果は小さいことが知られている²⁾が、その理由は、VC や Cr_3C_2 と比較して TaC や TiC は液相中への溶解量が少ないこと、TaC や TiC は WC と固溶体を形成し、その固溶体が焼結時に粒成長してしまうことなどが考えられる。

超微粒超硬合金では TaC や TiC の添加は行われていないが、普通粒度の超硬合金では古くから TaC や TiC の添加は行われてきた。また、それらの添加ではとくに WC/Co 界面に V 添加のような偏析現象も見られない。また、TiC 基サーメットでは窒素の添加によって微粒化する現象がよく知られており、それは TiC よりも Ti(C,N)が焼結時に粒成長しにくいためであることが分かっている¹¹⁾。WC 基の超硬合金への Ti(C,N)添加の報告もあり (Ti,W)(C,N)固溶体の形での添加によって、コーティング基材用の超硬合金等に用いられている¹²⁾。

以上のことを考慮することにより、サーメットの粒成長抑制(微粒合金)に用いられる Ti(C,N)を、超硬合金の WC 粒子の抑制効果に適用できないか、という新しい超微粒超硬合金の設計法が考えられる。Ti(C,N)粒子または (Ti,W)(C,N)粒子、(Ti,Mo)(C,N)粒子を微細に分散させることによって、WC の粒成長が抑えられないか、という発想である。金属あるいはセラミックスにおいては、第 2 相の分散粒子による粒成長抑制(ピン止め効果、Zener 効果)がよく知られている¹³⁾。しかし、超硬合金などの液相焼結中の粒成長が、第 2 相(固相)粒子の存在によって抑えられるかどうかはこれまで研究されていない。

ここで Ti(C,N)系添加材を選択した理由については、液相中への溶解量、WC 粒子上への析出状態などを考慮して、Ti(C,N)とした。Ti(C,N)の溶解量などの挙動は、TiC と同等と考えた。超硬合金中への添加炭化物としては TiC, ZrC, HfC, VC, NbC, TaC, Cr_3C_2 , Mo_2C が考えられる。これらの中で TiC は液相中に 1.5wt%(1.5mol%)溶解し、溶解量は最も

少ない。すなわち、添加した TiC は液相中に溶解せずに合金中に存在する可能性が高い。更に報文では、添加 TiC は WC 界面上にほとんど析出しないと報告されている¹⁴⁾。次にピン止め効果を発現するための分散粒子としては、微粒なほど粒成長抑制効果は高いと考えられる。しかし TiC の状態で超硬合金中に添加すると、添加した TiC が WC と固溶体を形成し、かつその固溶体は粒成長を起こしやすい¹⁵⁾。これに対して、Ti(C,N)にすることにより、W と N の親和性が低いため Ti(C,N)-WC の固溶体形成は抑えられ、かつ粒成長しにくいと報告されている¹⁶⁾。これらの理由により、添加粒子として Ti(C,N)の選択が最適と考えた。

そこで本研究では、粒径あるいは組成などの異なる Ti(C,N)系粒子を微粒の WC 粉末を用いた WC-Co 合金に添加して焼結し、その時の WC 粒子の粒成長が抑えられるかどうかを組織観察等により詳しく検討するとともに、硬さなどの機械的性質についても調べた。そして、VC, Cr₃C₂ 等の添加による超微粒合金も作製し、Ti(C,N)添加合金と比較することにより、Ti(C,N)添加によって超微粒超硬合金が作製できる可能性を検討した。

4.2 実験方法

(1)原料粉末

本研究で用いた原料粉末を Table 4-1 に示す。超微粒超硬合金用の粉末として、市販の 3 種類の WC 粉末(アライドマテリアル製、平均粒度 0.7, 0.4, (10 μ m : 結合相分析用))を用い、WC I ~ III と呼ぶことにする。Co 粉末(Umicore 製 0.8 μ m)、TaC(日本新金属製)、Cr₃C₂(H.C.Starck 製)、VC(日本新金属製)はいずれも平均粒径 1.0 μ m であり、それぞれ 1 種類とした。Ti(C,N)添加のために以下の 4 種類、すなわち、Ti(C,N), (Ti,W)(C,N), (Ti,Mo)(C,N) (いずれも日本新金属製、平均粒度はそれぞれ 1.0, 0.7, 0.5 μ m)、TiO₂(アロエジェル製、0.02 μ m)を用い、それぞれ Ti(C,N) I ~ IV と呼ぶ。

Table 4-1 Symbol, composition, size and maker of the powders used in this study. All mean sizes are in the catalog.

Symbol	Composition of powder	Size (μm)	Maker
WC I	WC	0.7	A.L.M.T.
WC II	WC	0.4	A.L.M.T.
WC III	WC	10.0	A.L.M.T.
Co	Co	0.8	Umicore
TaC	TaC	1.0	Japan new metals
CrC	Cr ₃ C ₂	1.0	H.C. Starck
VC	VC	1.0	Japan new metals
Ti(C,N) I	Ti(C0.45,N0.55)	1.0	Japan new metals
Ti(C,N) II	(Ti0.8,W0.2)(C0.6,N0.4)	0.7	Japan new metals
Ti(C,N) III	(Ti0.7,Mo0.3)(C0.6,N0.4)	0.5	Japan new metals
Ti(C,N) IV	TiO ₂	0.02	Aerogel Japan

(2)合金作製

本研究で作製した 28 種の材料および結合相分析用 5 種を Table 4-2 に示す。まず、すべての材料で共通した事柄を説明する。材料の組成のうち Co 量は 16.4vol%と一定とした。また、合金炭素量は中炭素になるように炭素量を調整した。混合はボールミル(アルコール中)で行い、真空乾燥、成形した後、焼結は 1653K で 3.6ks 行った。焼結雰囲気は、窒素を含まない材料は真空とし、窒素を含む材料(Ti(C,N)添加材)は 2.6kPa の窒素中とした。焼結後にはすべての試料を HIP 処理(1593K, 3.6ks, 40MPa, Ar 中)した。次に作製した材種を説明する。WC I 粉末を用いた場合、他炭化物の無添加の WC-Co 合金(ストレート)を ST 材、TaC を添加した合金を TA 材、Cr₃C₂ 添加合金を CR 材、VC 添加合金を添加した合金を V 材、Ti(C,N)系粒子を添加したものを TC 材と呼び、Ti(C,N)系粒子を添加したものをそれぞれ TC1~TC4 とし、TC3、TC4 の添加量を変化させたものには副番を付けた。また、WC II 粉末を用いた場合、それぞれの試料に F を付け(STF, TAF, CRF, VF, TCF1~4)、TCF3、TCF4 の添加量を変化させたものには副番を付けた。粗粒の WC III 粉末を用いた材料は試料名の先頭に C を付け、CTA, CCR, CV, CTC1, CTC4

とした。Ti(C,N)IVのTiO₂粉を用いた場合について補足すると、配合時に酸素を除く(還元する)だけの余分の炭素を添加しておき、また焼結雰囲気からNを吸収してTi(C,N)になるように調整した。

(3)評価・解析

作製した試料は、4×8×25mmにダイヤモンドホイールで研削した後、ダイヤモンドペーストで仕上げた。まずSEMによる組織観察を行うと共に、組織写真より次式(Fullmanの式)を用いてWC平均粒径(d)を算出した。

$$d = (4/\pi) N_L / N_S \quad (4-1)$$

ここで、 N_L は単位長さあたりの粒子数、 N_S は単位面積あたりの粒子数である。また、粒径と対応させる形で硬さ(HRA)の測定を行った。添加した各種Ti(C,N)の組成を調べるためにN分析およびXRDによる格子定数測定を行った。また、WCIII粉末を用いた粗粒試料を用いてCo相の組成分析を行った。さらに、高分解能SEMによる組織観察を行いTi(C,N)の存在位置を詳しく調べた。

Table 4-2 Alloy content and WC size and hardness after sintering.

Signal	WC	Additional carbide or Ti(C,N) powder		Sintered specimens		
		type	vol%	WC Size (μm)	Hardness (HRA)	
ST	WC I	Straight		0.62	90.8	
TA		TaC	3.8	0.51	91.2	
CR		Cr_3C_2	3.8	0.45	92.0	
V		VC	3.8	0.30	93.0	
TC1		Ti(C,N) I	3.8	0.57	91.3	
TC2		Ti(C,N) II	3.8	0.50	91.6	
TC3-1		Ti(C,N) III	1.0	0.55	91.5	
TC3-2			3.8	0.43	91.8	
TC3-3			5.0	0.38	92.1	
TC3-4			10.0	0.34	92.4	
TC4-1		Ti(C,N) IV	1.0	0.53	91.6	
TC4-2			3.8	0.39	92.0	
TC4-3			5.0	0.35	92.2	
TC4-4			10.0	0.34	92.4	
STF		WC II	Straight	0.0	0.71	90.0
TAF			TaC	3.0	0.47	91.9
CRF	Cr_3C_2		3.0	0.41	92.5	
VF	VC		3.0	0.25	93.8	
TCF1	Ti(C,N) I		3.0	0.54	91.7	
TCF2	Ti(C,N) II		3.0	0.41	91.8	
TCF3-1	Ti(C,N) III		1.0	0.49	91.4	
TCF3-2			3.0	0.39	92.1	
TCF3-3			5.0	0.35	92.1	
TCF3-4			10.0	0.34	92.5	
TCF4-1	Ti(C,N) IV		1.0	0.48	91.6	
TCF4-2			3.0	0.35	92.3	
TCF4-3			5.0	0.34	92.6	
TCF4-4			10.0	0.33	92.8	
CTA	WC III		TaC	3.0	-	-
CCR			Cr_3C_2	3.0	-	-
CV		VC	3.0	-	-	
CTC1		Ti(C,N) I	3.0	-	-	
CTC4		Ti(C,N) IV	3.0	-	-	

4.3 実験結果

Fig.4-1 には、まず比較試料である 8 種の SEM 組織を示す。上段および下段にそれぞれ WC I および II の粉末を用いて作製した材料を並べた。他炭化物無添加合金の ST および STF 材では WC 粒が大きく成長し、WC II を用いた STF 材の方が、WC I を用いた ST 材よりも、WC 粒がより粒成長していることが分かる。粒成長抑制効果のある VC, Cr_3C_2 , TaC を添加した合金では、WC II を用いた場合の方が WC I を用いた場合よりも、組織中の WC 粒径は小さくなることが分かる。3 種の他炭化物添加による粒成長抑制効果は、 $\text{TaC} < \text{Cr}_3\text{C}_2 < \text{VC}$ となり、従来の結果²⁾と同様である。以下、これらの比較材料に対して、種類の異なる Ti(C,N)粒子の添加の粒抑制効果を詳しく調べた。

Fig.4-2 には、4 種の Ti(C,N)粒子を添加した TC 材と TCF 材の SEM 組織を示す。上段および下段は前図と同様に WC I および II の場合を並べた。まず、前図の無添加材と比べると、いずれの Ti(C,N)粒子の添加でも粒成長抑制効果が観察される。Ti(C,N)粒子の種類の影響を見ると、Ti(C,N)の種類で、 $\text{I} < \text{II} < \text{III} < \text{IV}$ の順に粒成長抑制効果が強くなる傾向にあることが分かる。すなわち、Ti(C,N)粒子が微粒ほど粒成長抑制効果が大きいことが分かった。WC 粉末の影響を見ると、WC II の場合の方が WC I よりも微粒となる傾向にあるが、WC II の場合では、Ti(C,N)の I, II, III の添加の組織で、棒状(板状)の WC 粒子が観察されるが、IV の添加では棒状の粒子は観察されない。Ti(C,N)の IV の添加による粒成長抑制効果と、VC, Cr_3C_2 , TaC 添加と比較すると、VC には及ばないが TaC よりは強く、 Cr_3C_2 に近い、あるいはやや劣る、といった判定ができるのではないかと思う。

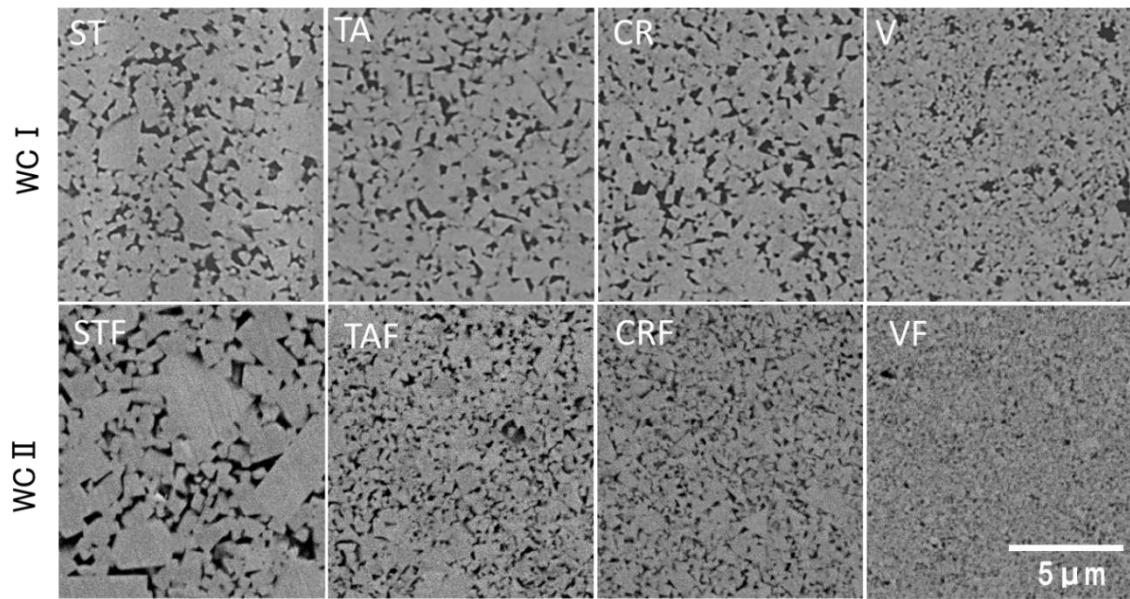


Fig.4-1 SEM microstructures of WC-Co and WC-(TaC, Cr₃C₂ or VC)-Co alloys.

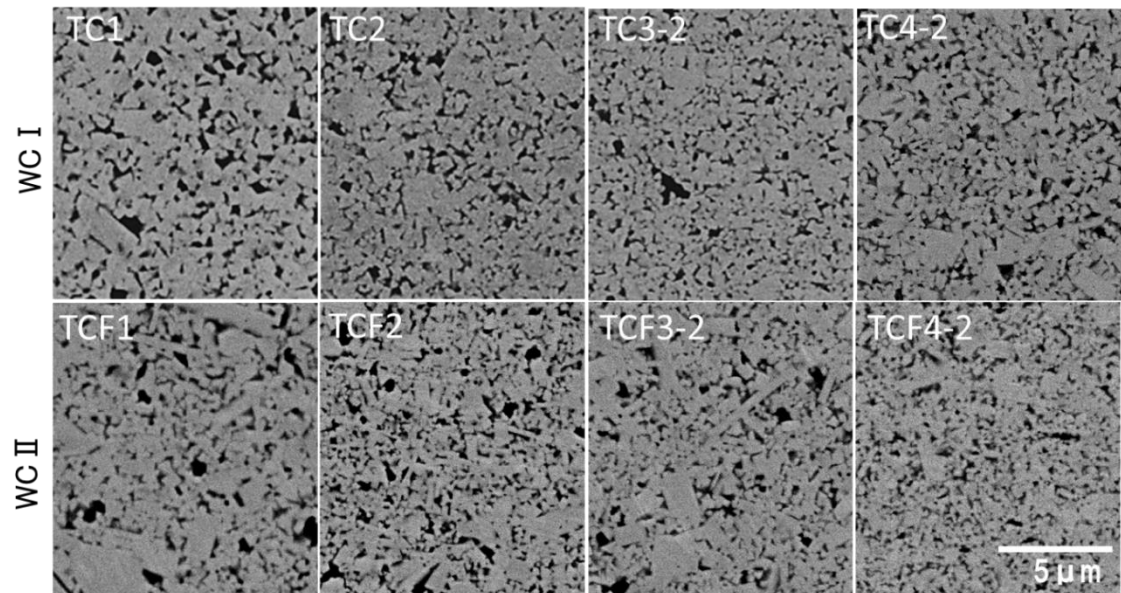


Fig.4-2 SEM microstructures of WC-Co and WC-Ti(C,N) I ~IV-Co alloys.

Fig.4-3 および Fig.4-4 にはそれぞれ Ti(C,N)ⅢおよびⅣの場合について、添加量を変化させた場合の組織を示す。いずれの場合にも、添加量とともに粒成長抑制効果が増大すること、WC I よりも WC II の方が微粒となること、WC II の場合には Ti(C,N)添加量が少ない場合には棒状の WC が観察されることなどが分かる。これら組織写真の中で、黒色に見えるのは、Co 相と Ti(C,N)粒子であり、両者の区別はできないが、Ti(C,N)添加量の多い場合には黒色の相が偏在して観察され、これは添加した Ti(C,N)粒子が凝集して存在しているものと考えられる。Ti(C,N)のⅢとⅣを比較すると、粒成長抑制効果はⅣの方が強いと思われるが、凝集がやや起こりやすいと判断される。

以上のような組織変化を、より定量的に捉えるために、各試料の硬さと WC 粒子径の値を調べることにした。Fig.4-5 および Fig.4-6 には、それぞれ WC I および WC II の場合について、硬さと WC 粒径を、添加した Ti(C,N)および他炭窒化物の量(vol%)との関係で示した。両図では、結果を分かりやすくするために Ti(C,N)の種類でⅢとⅣの場合について、得られたプロット点を結んだ二つの曲線を示す形にしている。まず両図の共通的な傾向を述べると、添加量と共に硬さは上昇し、WC 粒径は減少し、いずれも飽和する傾向にあることがまず分かる。3.0vol%, 3.8vol%で、添加物の種類の影響を見ると、Ti(C,N)添加の硬さ上昇および微粒化効果は、VC 添加より劣り、TaC 添加よりは優れ、Cr₃C₂ 添加とほぼ同程度の効果であると判定できると思われる。また、Fig.4-5 と Fig.4-6 を比較すると、WC II を用いた場合の方が WC I を用いた場合よりも、添加量の増加による硬さの上昇および WC 粒子径が微粒化することが分かる。

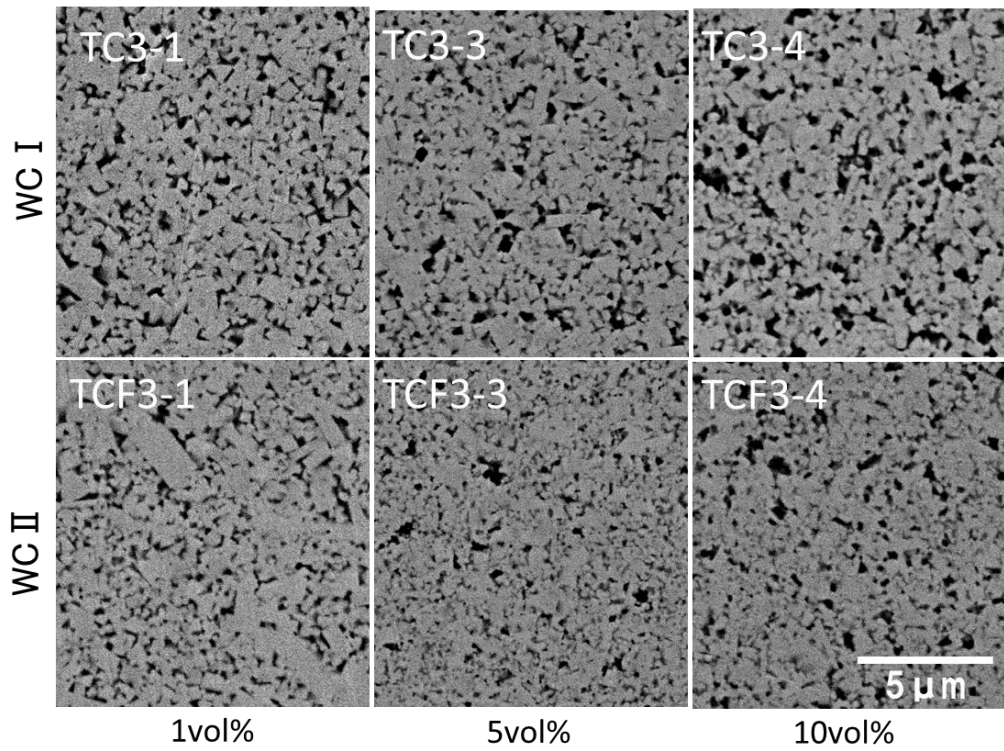


Fig.4-3 SEM microstructures of the WC I and II (0.7 and 0.4μm)-
1~10vol%Ti(C,N)III -16.4vol% Co.

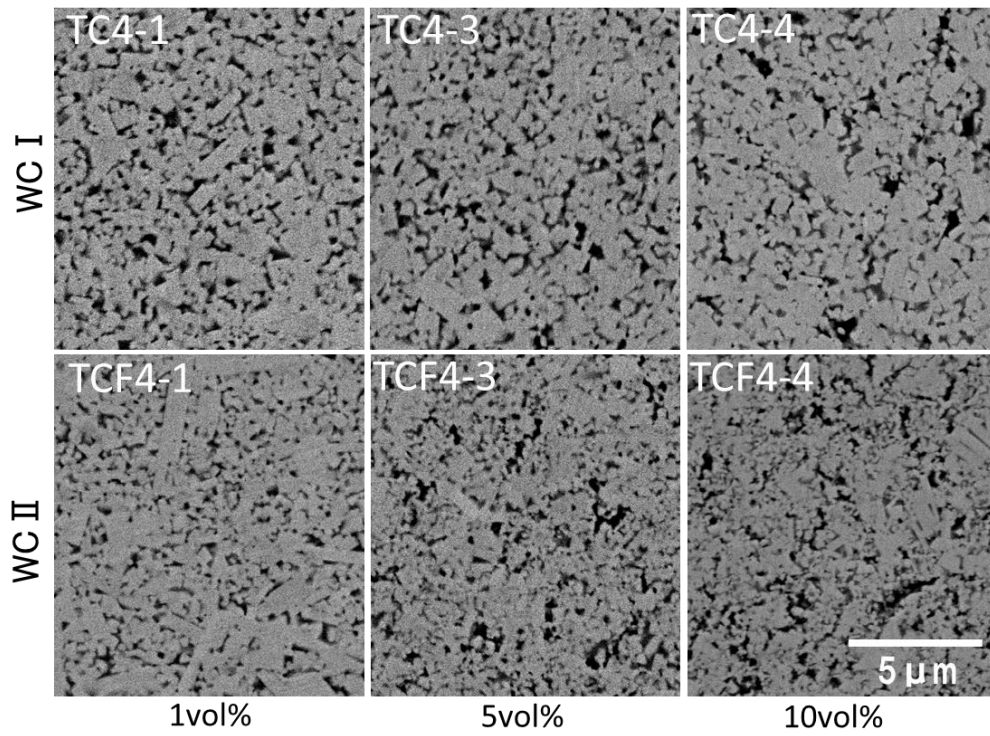


Fig.4-4 SEM microstructures of the WC I and II (0.7 and 0.4μm)-
1~10vol%Ti(C,N)IV -16.4vol% Co.

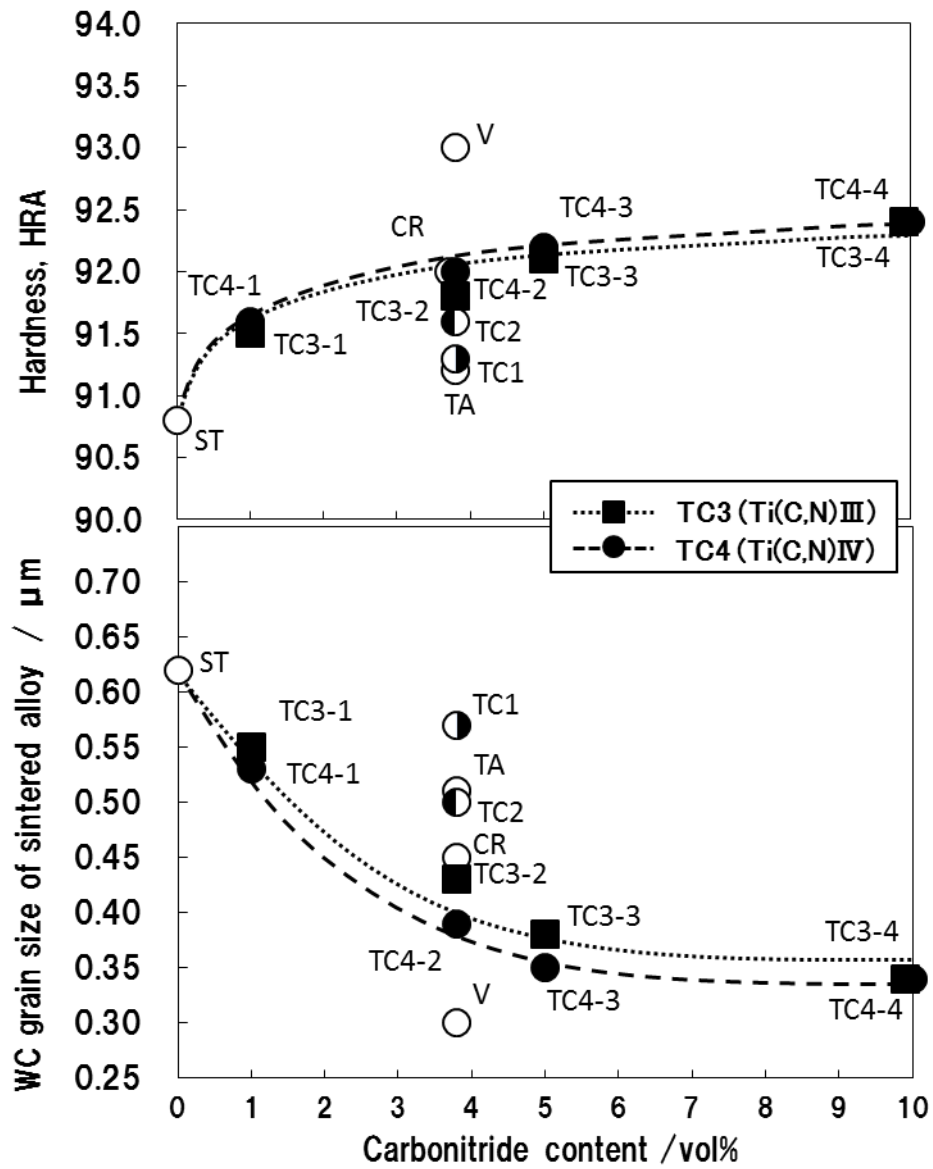


Fig.4-5 Hardness and WC grain size of sintered alloy as a function of Ti(C,N) or additional carbide in the case of WC I .

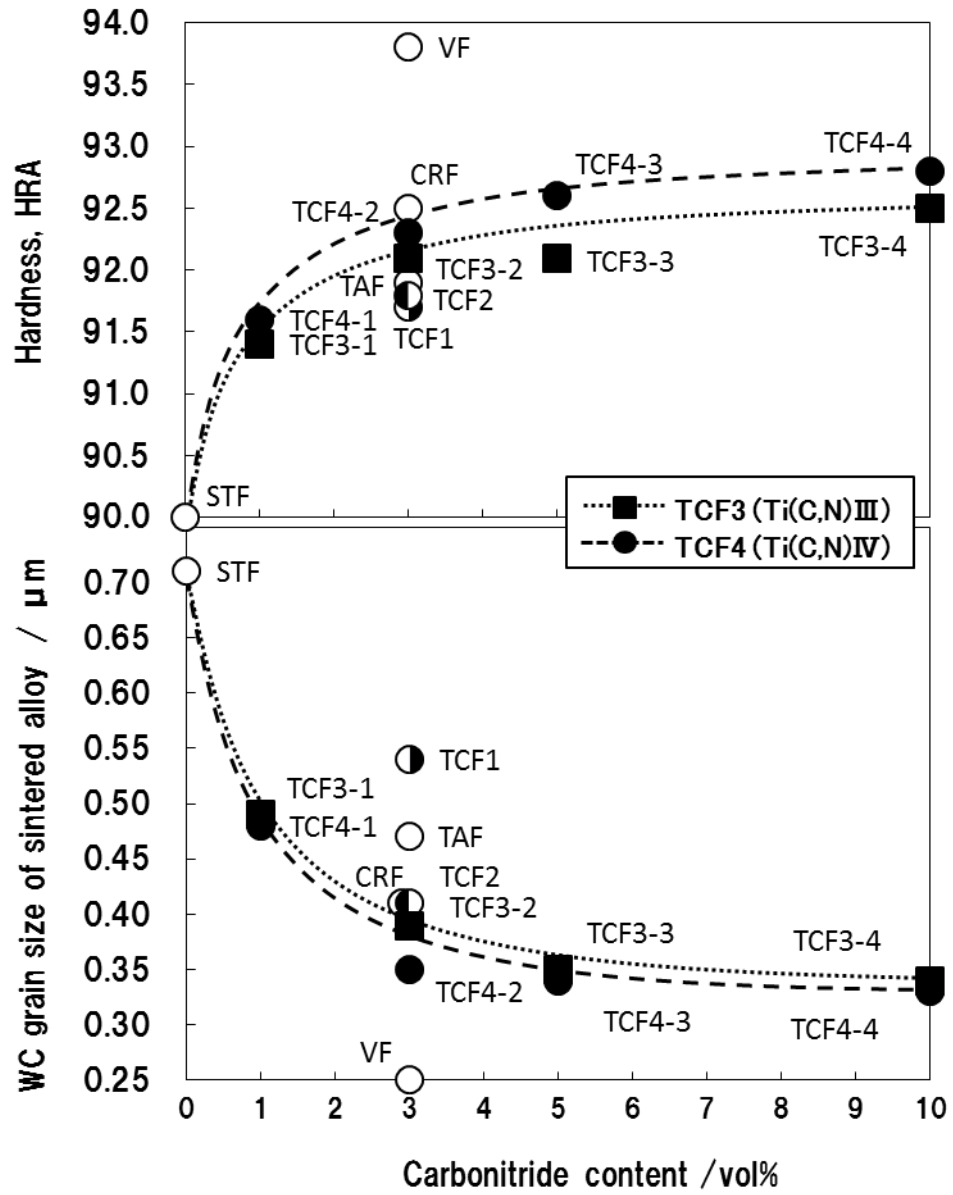


Fig.4-6 Hardness and WC grain size of sintered alloy as a function of Ti(C,N) or additional carbide in the case of WC II .

Fig.4-7 には、硬さと焼結体の WC 粒径を、添加した Ti(C,N)粉末の粒径との関係で示した。ここでの Ti(C,N)の粒径は、焼結後の粒径であり、Ti(C,N) I ~ IIIは焼結後もカタログ値とほぼ同等であったが Ti(C,N) IVは 0.1 μ m 程度となった。ここで、用いた WC 粉末の種類で二つの線を結んでみたが、それぞれほぼ一つの曲線にプロットすることが可能であり、添加した Ti(C,N)粉末の粒径が小さいほど、硬さは上昇し、焼結体の WC 粒子の粒径は小さくなること、WC II を用いた場合の方が WC I よりも全体的に硬さは高くなり、焼結体の WC 粒径は小さくなることなどが分かる。用いた Ti(C,N)粉末を微粒にした時の WC 粒成長抑制効果が、WC II の場合の方が WC I よりも顕著に現れることが明確に示されている。

以下、本研究で得られた材料(焼結体)の組織に関するさらに詳細な検討を進めた。Fig.4-8 には、WC-TiC-TiN の擬三元系状態図(模式図)上に、Ti(C,N) I , II , TiC, TiN, (Ti_{0.5}W_{0.5})C の粉末状態の格子定数および Ti(C,N)IVの焼結体の格子定数の測定値を示す。TiC と TiN は全率固溶体であり、C+N はほぼ 1 となることから、Ti(C,N)の格子定数は TiC と TiN の単純な混合則(ヴェガード則)が成り立つものとして考えた。また、Ti(C,N)IV添加の焼結体の C/N 分析を炭素・窒素分析装置を用いて行い、その燃焼分析の結果、C/N 比はおおよそ 5/5 となっていることが分かった。この図より、Ti(C_{0.6}N_{0.4})に W が固溶していても格子定数の変化はわずかであることが分かる。Ti(C,N) IV 添加の (Ti,W)C_{0.5}N_{0.5} の Ti/W 比は格子定数測定からは分からないが、おそらく Ti(C,N) II の (Ti_{0.8}W_{0.2})(C_{0.5} N_{0.5})に近い Ti/W 比になっているのではないかと考えられる。今後、詳細な検討が必要である。

Table 4-3 には、WCIII の材料を用いて Co 相の EDS 分析をした結果を示す。同表では、それぞれの炭化物(または炭窒化物)を添加した場合の液相中の WC および炭化物の溶解度に関する従来の結果も示している。また Co 相の EDS 分析も従来の結果(ただし TiC 添加)を示した。これより、Ti(C,N)添加の場合では、Ti の固容量は、VC 添加の V や Cr₃C₂ 添加の Cr の比べて著しく小さく、TiC 添加の超硬合金の Ti 固容量とほ

ば同程度であった。W 固容量も従来の EDS 分析とほぼ同様の値となっ
 ている。液相焼結時における液相への Ti(C,N)の溶解度は、本研究では
 調べなかったが、TiC 添加合金とほぼ同じ溶解度になり、VC や Cr₃C₂
 添加に比べて著しく小さいのではないかと考えられる。

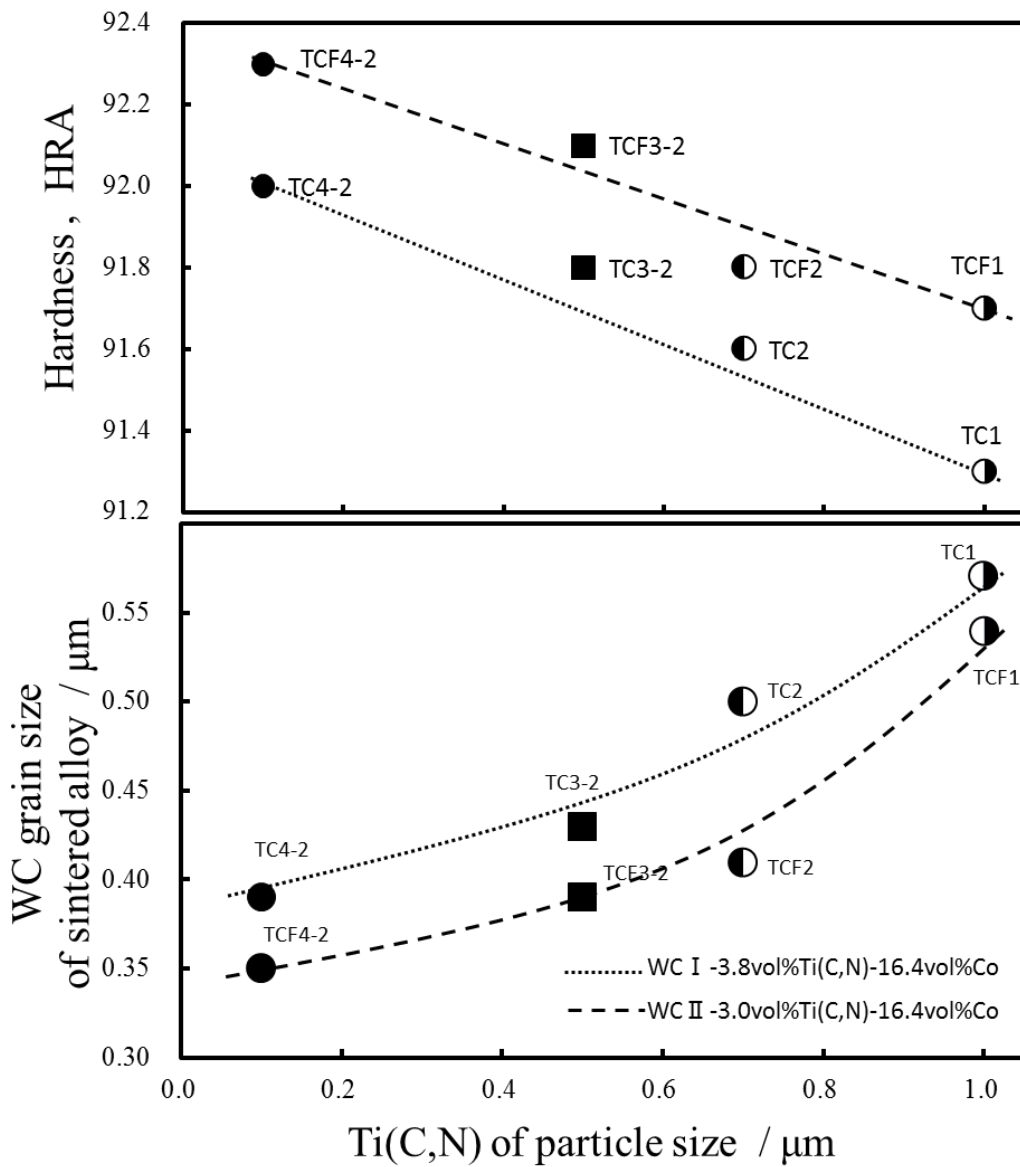


Fig.4-7 Hardness and WC grain size as a function of Ti(C,N) particle size.

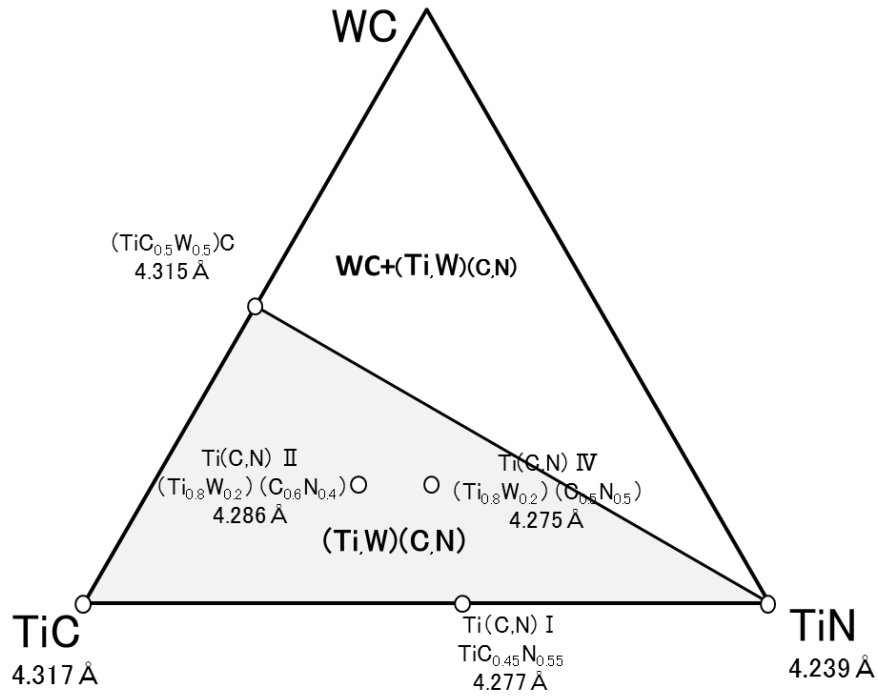


Fig.4-8 Schematic drawing of WC-TiC-Ti N phase diagram and lattice parameters of (Ti,W)(C,N) phase.

Table 4-3 Solubility of WC and carbide or Ti(C,N) in liquid and content of Ta, Cr, V, Ti and W in cobalt phase.

Additional carbide or Ti(C,N)	Solubility in liquid		Content in Co phase			
	Carbide or Ti(C,N) / mol%	WC / mol%	Ta, Cr, V or Ti / mol%		W / mol%	
none	-	22	-	-	-	3
TaC	3	14	1	0.1	5	2
CrC _{2/3} (Cr ₃ C ₂)	12	17	7	10.0	2	3
VC	10	3	1	0.7	3	2
TiC	1.5	5	1	-	4	-
Ti(C,N)	-	-	-	0.1	-	3
Ref.	2)	2)	14)	This study	14)	This study

Fig.4-9 には Ti(C,N)IV 添加の材料を高分解能 SEM によって、Ti(C,N) 粒子の存在形態を調べた結果を示す。また、それらに対応する模式図も合わせて示す。(a)一つの Ti(C,N)粒子が一つの WC 粒子に隣接して Co 相中に存在、(b)一つの Ti(C,N)粒子が複数の WC 粒子に隣接して Co 相中に存在、(c)一つの Ti(C,N)粒子が WC/WC 界面に存在、(d)一つの Ti(C,N)粒子が WC 粒子と離れて Co 相中に存在、(e)Ti(C,N)粒子が凝集して存在、の五つの形態に分類できるのではないかと考えられた。それらの形態の比率はここでは明らかでないが、(b)の場合が最も多く、(d)は最も少なく、(a)、(c)、(e)はその中間の比率ではないかと考えられた。

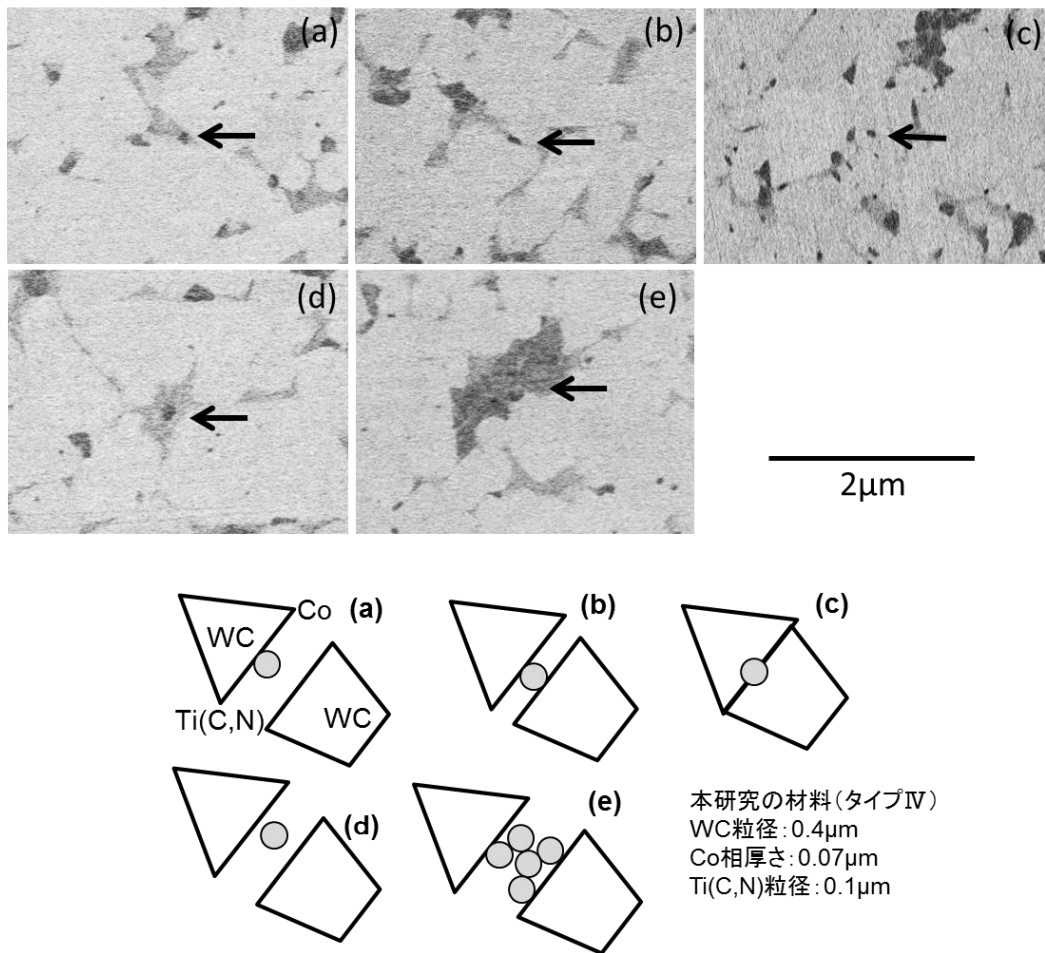


Fig.4-9 High resolution SEM images of WC II -Ti(C,N)IV -Co.
 (a) at WC/Co, (b) contacting two WC particles, (c) at WC/WC,
 (d) surrounded by Co phase, (e) agglomeration

4.4 考察

本研究の対象である Ti(C,N)粒子添加(分散)による粒成長抑制効果は、超微粒超硬合金を得るための従来手法である VC また Cr₃C₂ などの添加による粒成長抑制効果とは極めて異なることについて考察を始めたい。Co 相の分析によって、Ti(C,N)粒子添加の場合では、Ti の固溶量は、VC 添加の V や Cr₃C₂ 添加の Cr に比べて著しく小さく、TiC 添加の超硬合金の Ti 固溶量とほぼ同程度であった。Ti(C,N)粒子添加の場合の液相焼結時における液相への Ti(C,N)の溶解度については本研究では調べなかったが、おそらく TiC 添加合金とほぼ同じ溶解度になり、VC や Cr₃C₂ 添加に比べて著しく小さいのではないかと考えられる。VC や Cr₃C₂ 添加の場合に考えられているような WC 粒子と液相の界面での V 雰囲気という機構は、Ti(C,N)粒子添加の場合では当てはまらないとして良いと思う。

添加する Ti(C,N)粒子が微粒となるほど WC 粒子の成長が抑えられたという結果についても、Ti(C,N)粒子添加の粒成長抑制効果が VC 等とは本質的に異なるという考えを支持すると考えられる。VC や Cr₃C₂ 添加では、それらの添加炭化物の粒子径を変えても WC 粒子の成長抑制効果が大きく変わるということはないと考えられるからである。緒言でも述べたように、VC 等は液相に多量に溶解することが粒成長抑制効果の機構(V 雰囲気説)と強く関係しているというのが通説であることから、そのような議論は合理的であると思われる。本研究においても、TEM 観察を行うことにより Ti(C,N)粒子添加の場合には WC 表面には Ti 等の偏析はほとんどないことを示すことが可能と思われるが、TiC 添加の場合の川上らの結果⁸⁾と同様な状況ではないかと思われる。

さて、Ti(C,N)粒子添加の場合の WC 粒子の粒成長抑制効果そのものについて考察を進めたい。Fig.4-10 には、(a)固相状態の組織および(b)液相存在下の組織における第 2 固相粒子の存在の模式図を示す。固相の粒成長における分散粒子の抑制効果は、ピン止め効果あるいは Zener 効果などと呼ばれ、古くから研究が行われ、かつ金属系あるいはセラミックス系の材料で実際に利用されている。緒言でも強調したように、

超硬合金のような液相存在下の焼結の粒成長において、第 2 固相粒子の存在によるピン止め効果を提唱した研究例はこれまでないように思われる。超硬合金のような液相焼結中の粒成長は、固相粒子の液相への溶解・再析出機構、いわゆる Ostwald 成長によって進行すると考えられている。もし、WC 粒子と Ti(C,N)粒子が同じように液相に取り囲まれていれば、言い換えると、液相中で WC 粒子と Ti(C,N)粒子が離れていれば、ピン止め効果は働かないはずである。

Fig.4-9 の高分解能 SEM 像で示したように、Co 相に取り囲まれている Ti(C,N)粒子はほんの一部には存在するが、ほとんどは WC 粒子と接触(接着)する形で存在し、かつ一つの Ti(C,N)粒子が複数の WC 粒子と接着している形態、WC/WC 界面に存在するなど、かなり Zener 効果に近い状況が生じているように考えられる。

$$R = \beta \frac{r}{f} \quad \dots (4-2) \quad \beta = \frac{4}{3}$$

R : 母相の平均粒径

r : 分散粒子半径

f : 体積分率

β : 係数

すなわち、分散粒子径が小さく、分散粒子の体積分率が大きいと母相の粒径が小さくなる現象は、本研究結果と一致する。

ここでもう少し定量的な議論を進めるため、Co 相の平均自由行路と第 2 固相粒子の大きさを比較したい。 λ は次式によって表される。

$$\lambda = \frac{2}{3} \frac{f}{1-f} d \quad \dots (4-3)$$

ここで、f は結合相の体積分率、d は WC の平均粒径である。本研究の Co 相の体積分率を約 20%、WC 粒子の粒子径を 0.4 μm とすると、 λ は約 0.07 μm となる。本研究で添加した Ti(C,N)粒子の粒径は 0.1~1 μm となり、最も微粒 Ti(C,N)IV でも λ よりも大きくなることが示される。このことは、Ti(C,N)粒子が WC 粒子と接着して存在する確率を高める一因となるだろう。

Fig.4-11には、分散粒子による粒成長抑制の駆動力の模式図を示す。
(a)が固相状態、(b)が液相存在下の状態である。

(a)の固相の場合は、

$$\Delta G = -\gamma_{gb} \cdot S_{PM} \quad \dots \quad (4-4)$$

ΔG ：粒成長駆動力

γ_{gb} ：母相の界面エネルギー

S_{PM} ：分散粒子によって分断される粒界の面積

(b)の液相存在下の場合は

$$\Delta G = -(\gamma_{ml} + \gamma_{pl} - \gamma_{pm}) \cdot S_{PM} \quad \dots \quad (4-5)$$

が成立つと考えられる。

γ_{ml} ：母相と液相の界面エネルギー

γ_{pl} ：分散粒子と液相の界面エネルギー

γ_{pm} ：分散粒子と固相の界面エネルギー

S_{PM} ：分散粒子によって分断される母相/液相の面積

すなわち、(b)のように液相中に浮遊した状態よりも、母相上に分散粒子が存在した方が安定すると考えられる。

さらに、Fig.4-12には分散粒子であるTi(C,N)とWCと液相の界面エネルギーの関係を示す。Ti(C,N)/WC、Ti(C,N)/Liquid、WC/Liquidの界面エネルギーをそれぞれ(γ_{TW})、(γ_{TL})、(γ_{WL})とすると、それらの間には以下のようなつり合いの式が成り立つと考えられる。

$$\gamma_{TW} = \gamma_{WL} - \gamma_{TL} \cos \theta \quad \dots \quad (4-6)$$

ここで θ は、 γ_{TL} と γ_{TW} の間のなす角度である。液体の固体への濡れと似たような関係式となるが、液体が固体によく濡れる場合には θ は小さい値となるが、本研究の場合の θ はおそらく90度以上、180度以下となるのではないかと思われる。180度以下であれば、Ti(C,N)粒子はWC粒子の表面に接触して存在する方が安定であるということの意味する。今後、界面エネルギーの観点からの検討も必要である。さらには、シミュレーションと実験との比較による解析も有効となるであろう。

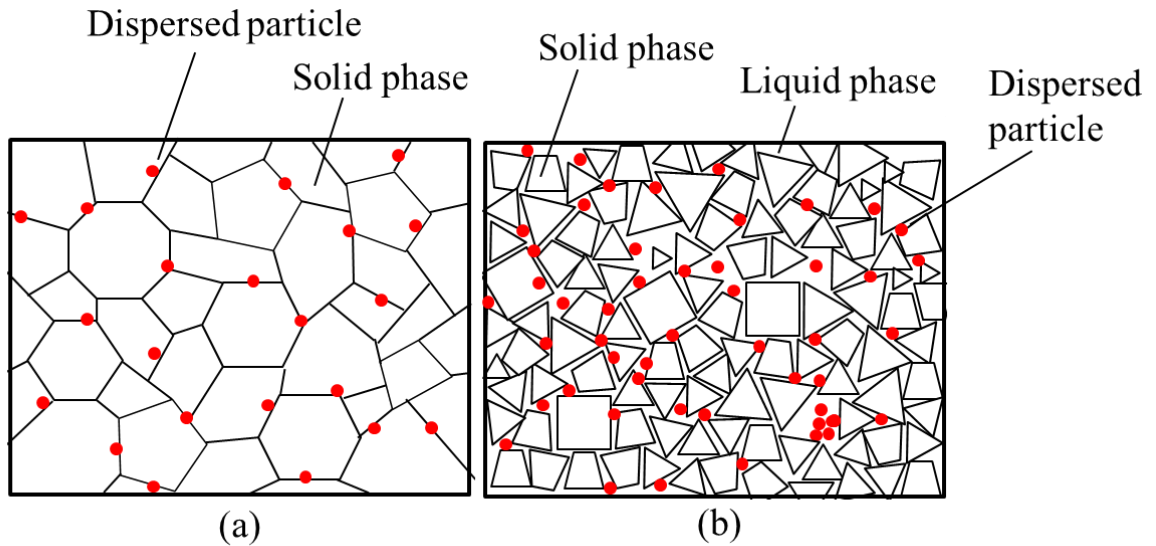


Fig.4-10 Schematic drawing of pinning effect by the second solid phase to grain growth.
 (a) solid state, (b) under the presence of liquid phase.

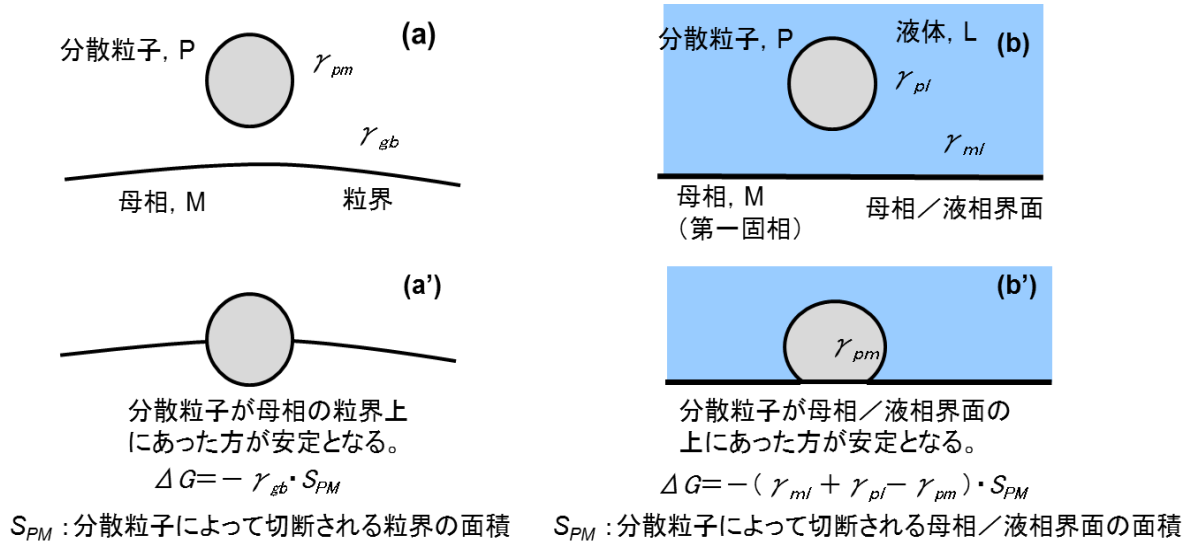


Fig.4-11 Schematic diagram of driving force (energy reduction) for grain growth inhibition by dispersed particles. (a) Solid state (b) Liquid state

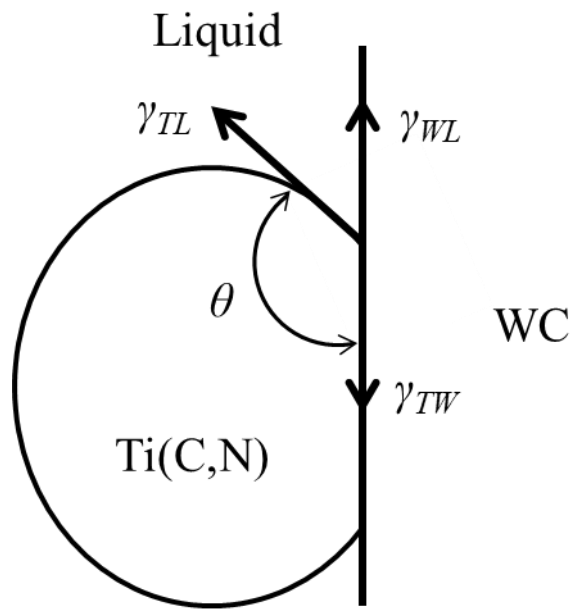


Fig.4-12 Relationship among the interfacial energies of γ_{TW} , γ_{WL} and γ_{TL} .

4.5 結言

粒径あるいは組成などの異なる Ti(C,N)系粒子を、微粒 WC 粉末を用いた WC-Co 合金に添加して焼結し、VC, Cr₃C₂ 等の添加による超微粒合金も作製し、液相焼結時の WC 粒子の粒成長抑制効果を比較し以下の結果を得た。

- 1) 添加した Ti(C,N)粉末の粒子径が細かいほど、粒成長抑制効果が高いことが分かった。
- 2) Ti(C,N)添加量が増加するほど、粒成長抑制効果が強くなるが、添加量が多くなると Ti(C,N)粒子の凝集が観察された。
- 3) 最も微粒の Ti(C,N)粒子(約 0.1 μ m)による粒成長抑制効果は、VC 添加には劣るが TaC よりは優れ、Cr₃C₂ 添加合金と同等であることが分かった。
- 4) 液相存在下での焼結である超硬合金でも、添加微粒粒子によるピン止め(Zener)効果により粒成長を抑制できることが明らかとなった。

引用文献

- 1) 日本機械工具工業会 : JTA Journal No.9 (2017).
- 2) K. Hayashi, Y. Fuke, H. Suzuki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **19**(1972) 67-71.
- 3) H. Suzuki, K. Tokumoto: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **31**(1984) 56-59.
- 4) H. Suzuki, K. Tokumoto: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **32**(1985) 152-157.
- 5) T. Yamamoto, Y. Ikuhara & T. Sakuma : Science and Technology of Advanced Materials, **1**(2000) 97-104.
- 6) M. Kawakami, K. Kitamura: Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, **52**(2015) 229-234.
- 7) T. Tanase: J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, **53**(2006) 409-418.
- 8) M. Kawakami, O. Terada and K. Hayashi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **51**(2004) 576-585.
- 9) M. Takada, H. Matsubara, Y. Kawagishi: J. Japan Inst. Met. Mater., **76**(2012) 385-390.
- 10) T. Tanase: J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, **54**(2007), 243-250.
- 11) H. Suzuki, K. Hayashi, H. Matsubara, K. Tokumoto: J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, **30**(1983) 106-111.
- 12) H. Yamaie: J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, **25**(1978) 35-43.
- 13) C. Zener, quoted by C. S. Smith: Trans. AIME, **175**(1948), 15.
- 14) M. Kawakami, O. Terada and K. Hayashi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **53**(2005) 166-171.
- 15) H. Suzuki, T. Tanase, F. Nakayama: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **23**(1976) 132-136.
- 16) H. Suzuki, Y. Taniguchi, K. Hayashi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **29**(1982) 25-29.

第五章 Ti(C,N)と Cr₃C₂を複合添加した超微粒超硬合金の強度

5.1 緒言

超硬合金における WC 粒子の粒成長抑制(微粒化)効果は、第一章(1.4.1)に示したように VC 添加が最も強く、次いで Cr₃C₂ 添加が強いことがよく知られている¹⁾。VC 単独添加による超微粒超硬合金は、極めて微粒組織になり、硬さは極めて高くなるが、あまり実用化されていない。この理由は、第一章(1.5.6)に示したように、VC 単独添加では、液相中に溶解していた VC が(W,V)C 相あるいは V 濃化相などとして析出し、とくに強度に悪影響を及ぼすためと思われる。VC 単独添加の超微粒超硬合金の強度(抗折力)は約 3.5GPa 以下となり、むしろ普通粒度(1 μ m)の超硬合金と同程度か、あるいは低いレベルにとどまっている²⁾。現在の超微粒超硬合金では、VC と Cr₃C₂ の複合添加によって粒成長抑制を行った材料が多く市販されているようである。VC と Cr₃C₂ の複合添加の超微粒超硬合金の強度は、約 4GPa 以上と優れ、最高 4.8GPa に達するとする研究も報告されている³⁾。しかし、VC と Cr₃C₂ の複合添加においても、液相焼結後の冷却時に(W,V,Cr)C 相あるいは V 濃化相などとして析出し、強度や工具特性に悪影響を及ぼすとされる⁴⁾。よって最近の超微粒超硬合金では VC の添加量をできるだけ抑える合金組成にする傾向がある。さらには VC を使わずに Cr₃C₂ 単独添加による合金も市販されているようであるが、やはり微粒化効果がそれほどでないことが欠点となっている。

第四章では、Ti(C,N)添加による粒成長抑制効果を詳しく調べ、0.1 μ m 程度の微粒の Ti(C,N)粒子を分散させると、VC 添加には及ばないが Cr₃C₂ 添加とほぼ同等の粒成長抑制効果が得られることを見出し、新しい超微粒超硬合金として Ti(C,N)添加合金の開発が可能であることを明らかにした。そのような Ti(C,N)添加超微粒超硬合金の強度に関する研究はこれまでなされていない。また、Ti(C,N)および Cr₃C₂ 添加を複合すれば、それぞれの単独添加よりも粒成長抑制効果は高まると考えられ、VC フリーの超微粒超硬合金として大いに期待されると考えられる。もとより、Ti(C,N)および Cr₃C₂ の複合添加合金の強度に関する研

究は皆無である。また、超微粒超硬合金では、合金炭素量によって組織、機械的性質などが大きく変化するので、炭素量を変化させた合金についても検討する必要がある。

そこで本研究では、 $0.4\mu\text{m}$ の WC 粉末を用い、Ti(C,N), Cr_3C_2 の単独添加および複合添加の WC-Co 超微粒超硬合金を作製し、組織、硬さ、破壊靱性、抗折力を調べた。Ti(C,N) および Cr_3C_2 の添加量を変化させるとともに、合金炭素量も変化させ、それら合金組成の影響を詳しく調べた。さらに、高強度が得られた組成の合金について、破壊の起源を詳しく観察し、欠陥寸法と強度との関係を解析することにより、Ti(C,N)および Cr_3C_2 の複合添加の超微粒超硬合金の強度論を考察した。

5.2 実験方法

原料粉末として市販の WC(アライドマテリアル製 平均粒度 $0.4\mu\text{m}$)、 TiO_2 (アエロジェル製 平均粒径 20nm)、 Cr_3C_2 (H.C.Starck 製 平均粒径 $1.0\mu\text{m}$)、Co(Umicore 製 平均粒径 $0.8\mu\text{m}$)を用いた。 TiO_2 は焼結後に Ti(C,N)に成るように、炭素量および焼結時の窒素分圧を調整し焼結後の C/N 比は 5/5 になるようにした。実際に作製した試料の Ti(C,N)の C/N 比は 49/51~48/52 であった。配合組成は WC-0~5vol%Ti(C,N)-0~2vol% Cr_3C_2 -16.4vol%Co となるようにし、炭素量は主に中炭素合金(6.25%)とし、一部の合金では炭素量を変化させ配合した。ボールミルは 70h 混合・粉砕し、溶媒としてはアセトンを用いた。成形($1\text{t}/\text{cm}^2$)、焼結(1613K, 3.6ks, N_2 中)、HIP 処理(1593K, 3.6ks, 40MPa, Ar 中)を行った。作製した試料は、寸法 $4\times 8\times 25\text{mm}$ に平面研削#140 で加工し、スパン 20mm の 3 点曲げ試験で抗折力試験を行った。その後破壊の起点観察および成分分析、HRA 硬さ測定、IF 法による破壊靱性測定、SEM 観察による組織観察を行った。WC 平均粒径は SEM 写真から Fullman の式より算出した。更に、最も抗折力の高かった合金である WC-3vol%Ti(C,N)-0.5vol% Cr_3C_2 -16.4vol%Co は、さらに試料の本数を多くして実験を行った。また、比較材として WC($0.5\mu\text{m}$)-0.5%VC-0.9% Cr_3C_2 -10%Co(WC-1.3vol%VC-1.9vol% Cr_3C_2 -16.4vol%Co)も製作した。

5.3 実験結果

Table 5-1 には WC-0~5vol%Ti(C,N)-0~2vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co で炭素量を 6.25%とした場合の作製した試料の組成、硬さ、抗折力、破壊靱性値、焼結後の WC 粒径についての一覧を示す。比較材の VC+Cr₃C₂ 添加超微粒超硬合金についても合わせて示す。Table 5-2 には WC-2~5vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co の炭素量を変化させた試料の一覧を示す。これらの実験結果についてはグラフなどを用いて後述する。

Fig.5-1 には作製した試料の代表的な 16 種類についての SEM 組織写真を示す。Ti(C,N)も Cr₃C₂も添加しない合金(無添加合金)では WC 粒が大きく成長していることが分かる。Ti(C,N)を添加した合金では、Ti(C,N)添加量の増加と共に組織中の WC 粒子が細かくなり、Cr₃C₂を添加した場合も、Cr₃C₂添加量を多くする程、WC 粒子は微粒になった。Ti(C,N), Cr₃C₂を複合添加すると、WC 粒子はさらに細かくなる。各添加量が Ti(C,N)>1vol%, Cr₃C₂>0.5vol%であれば、組織は均質になっており、WC 粒径は 0.4 μ m 以下の超微粒となっている。ただし、Ti(C,N)添加量を 5vol%にすると WC 粒子は細かくなるものの、SEM 組織上で黒い相が多く観察された。黒く見えるのは、Co 相と Ti(C,N)粒子であり、両者は区別できないが、Ti(C,N)添加量が多い場合に黒色相が増加したことより、添加した Ti(C,N)粒子が凝集した可能性が高いと考えられる。

Fig.5-2 には WC-2~5vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co の配合炭素量を変化させた合金の SEM 組織を示す。WC 粒子は低炭素合金ほど細かくなっており、高炭素合金ほど WC 粒子は成長していた。炭素量を 6.30%以上とすると、いずれの合金も黒い相が多く観察され、一部分には WC 粒の板状組織も観察された。このように添加炭素量によって大きく WC 粒径が変化することが分かる。

Table 5-1 Alloy content, hardness, T.R.S., fracture toughness and WC grain size of WC-0~5vol%Ti(C,N)-0~2vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co (C : 6.25%) and comparative material in this study.

No	Ti(C,N) (vol%)	Cr ₃ C ₂ (vol%)	Specific gravity	Hardness (HRA)	Average T.R.S (GPa)	Fractute Toughness (MPa·m ^{1/2})	WC grain size (μm)
1	0	0	14.50	90.9	3.5	22.7	0.65
2		0.5	14.48	91.9	3.9	18.8	0.44
3		1.0	14.46	92.4	4.1	16.7	0.41
4		1.5	14.43	92.9	4.0	15.5	0.39
5		2.0	14.40	93.1	93.1	3.8	13.5
6	1	0	14.47	91.6	3.8	21.0	0.46
7		0.5	14.36	92.3	4.0	18.2	0.42
8		1.0	14.35	92.9	4.0	14.1	0.38
9		1.5	14.33	93.1	4.1	14.5	0.37
10		2.0	14.30	93.3	93.3	4.2	12.3
11	2	0	14.36	91.8	3.8	20.9	0.45
12		0.25	14.30	92.4	3.9	16.1	0.43
13		0.5	14.30	92.6	4.6	14.6	0.41
14		0.75	14.28	92.9	3.8	14.6	0.40
15		1.0	14.27	93.0	3.8	14.6	0.38
16		1.5	14.25	93.3	3.8	13.7	0.35
17		2.0	14.15	93.5	93.5	3.7	12.7
18	3	0	14.28	92.0	4.2	16.6	0.44
19		0.25	14.26	92.7	4.6	15.7	0.42
20		0.5	14.24	92.8	4.6	14.4	0.41
21		0.75	14.23	93.0	4.5	13.9	0.38
22		1.0	14.20	93.2	4.4	13.0	0.36
23		1.5	14.21	93.4	3.9	12.5	0.32
24		2.0	14.11	93.6	93.6	3.8	12.1
25	4	0	14.19	92.3	4.2	16.7	0.41
26		0.25	14.18	92.8	4.3	16.0	0.40
27		0.5	14.15	92.9	4.4	15.7	0.38
28		0.75	14.12	93.0	4.3	14.5	0.37
29		1.0	14.08	93.2	4.2	13.7	0.36
30		1.5	14.07	93.5	4.0	12.8	0.34
31		2.0	14.06	93.7	93.7	3.8	12.3
32	5	0	14.12	92.5	3.5	16.1	0.43
33		0.5	14.06	93.0	4.1	15.1	0.38
34		1.0	14.00	93.2	3.9	13.5	0.36
35		1.5	13.98	93.5	3.7	12.6	0.35
36		2.0	13.96	93.7	93.7	3.4	12.8
No	VC vol%(wt%)	Cr ₃ C ₂ vol%(wt%)	Specific gravity	Hardness (HRA)	Average T.R.S (GPa)	Fractute Toughness (MPa·m ^{1/2})	WC grain size (μm)
37	1.3 (0.5)	1.9 (0.9)	14.35	93.5	3.8	12.2	0.30

Table 5-2 Alloy content, hardness, T.R.S., fracture toughness and WC grain size of WC-2~5vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co (Carbon content change) in this study.

No	Ti(C,N) (vol%)	Carbon (wt%)	Specific gravity	Hardness (HRA)	Average T.R.S (GPa)	Fracture Toughness (MPa·m ^{1/2})	WC grain size (μm)
38	2	6.05	14.33	92.8	3.8	14.1	0.36
39		6.10	14.32	92.8	4.6	14.2	0.37
40		6.15	14.33	92.7	4.8	14.4	0.38
41		6.20	14.29	92.6	4.6	14.5	0.40
42		6.25	14.30	92.6	4.6	14.6	0.41
43		6.30	14.25	92.5	4.4	14.8	0.45
44		6.35	14.25	92.3	3.8	15.0	0.48
45	3	6.05	14.27	92.9	3.4	13.9	0.37
46		6.10	14.28	92.9	4.7	14.0	0.37
47		6.15	14.26	92.8	4.6	14.2	0.37
48		6.20	14.26	92.8	4.6	14.5	0.38
49		6.25	14.24	92.8	4.6	14.1	0.41
50		6.30	14.23	92.6	4.5	14.9	0.42
51		6.35	14.20	92.4	4.2	15.0	0.43
52	4	6.05	14.20	93.1	3.8	13.5	0.33
53		6.10	14.20	93.1	4.4	13.9	0.34
54		6.15	14.18	93.0	4.4	14.1	0.34
55		6.20	14.16	93.0	4.3	14.7	0.37
56		6.25	14.15	92.9	4.4	14.6	0.38
57		6.30	14.13	92.7	4.3	14.5	0.43
58		6.35	14.10	92.5	3.9	14.8	0.45
59	5	6.05	14.08	93.2	3.7	12.6	0.33
60		6.10	14.08	93.1	4.0	13.0	0.33
61		6.15	14.06	93.1	4.2	13.5	0.34
62		6.20	14.04	93.1	4.2	14.0	0.37
63		6.25	14.06	93.0	4.1	14.1	0.38
64		6.30	14.03	92.8	4.1	14.5	0.40
65		6.35	14.02	92.6	3.8	14.7	0.44

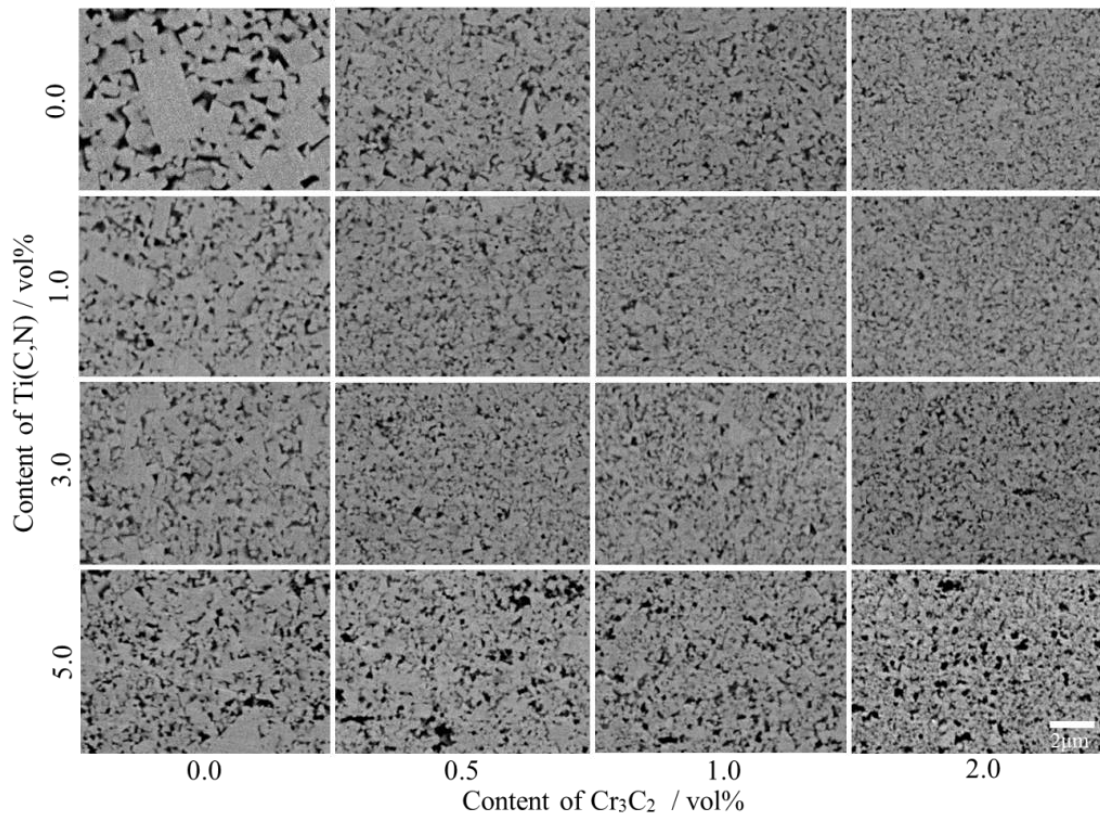


Fig.5-1 SEM microstructure of cemented carbide specimens.

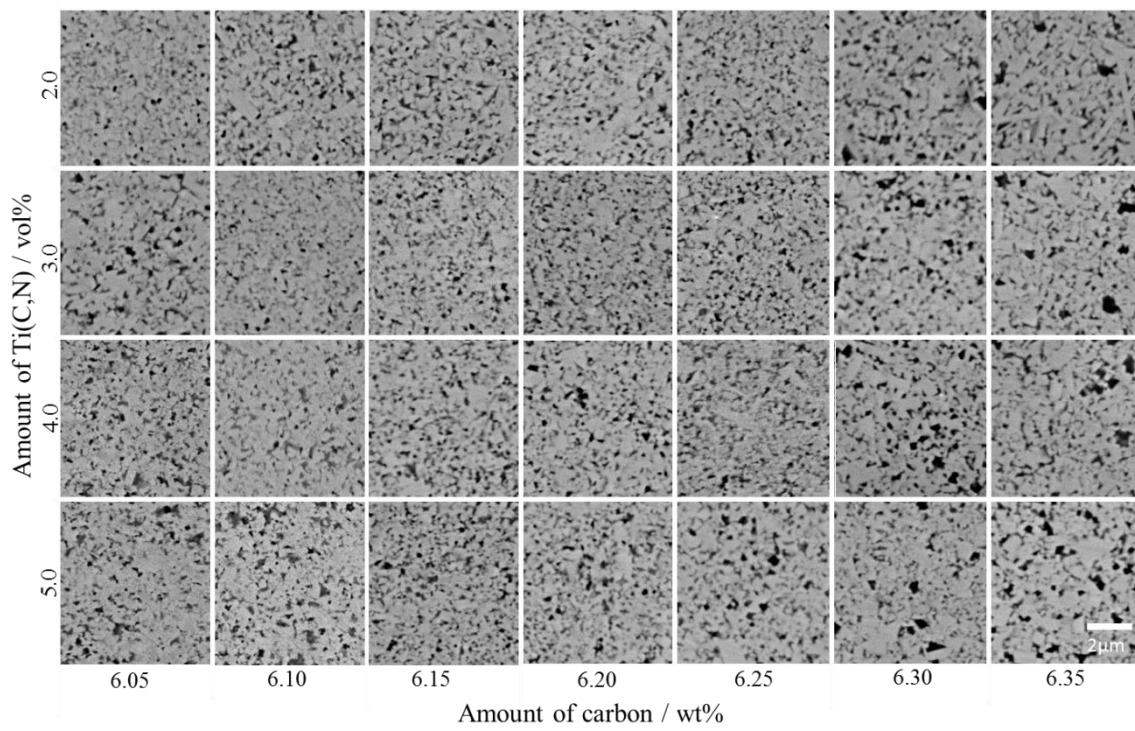


Fig.5-2 SEM microstructures of the WC-2~5vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co.

以上のような組織変化を定量的に捉えるために、Ti(C,N)とCr₃C₂の添加量と硬さの関係をFig.5-3に示す。これらより、Ti(C,N)とCr₃C₂の添加量が多くなるほど、硬さは高くなった。これは組織観察結果よりWC粒子径が細くなる程、硬さが高くなったと言える。Ti(C,N)を添加した場合、Ti(C,N)添加量が多い程、硬さは高くなり、Cr₃C₂を添加した場合も、Cr₃C₂添加量が多い程、硬さが高くなった。また、Ti(C,N)とCr₃C₂を複合添加した合金では、さらに硬さは高くなり、グラフが上方にシフトしていることが分かる。5vol%Ti(C,N)-2vol%Cr₃C₂とした合金ではHRA硬さは本実験中最も高く93.7となった。

Fig.5-4には炭素量と硬さの関係を示す。これより、炭素量の増加と共に硬さは低下し、6.30%以上の炭素量で急激に硬さが低下した。また低炭素側にすると、硬さは高くなり飽和する傾向にあった。

Fig.5-5には添加炭窒化物量と破壊靱性値の関係を示す。これより、Fig.5-3の硬さの関係とは逆の傾向を示し、Ti(C,N)添加量が多いほど破壊靱性値は低くなり、Cr₃C₂を添加した場合も同様にCr₃C₂添加量が多い程、破壊靱性値は低くなった。またTi(C,N)添加量が3~5vol%の場合にはほぼ同等の曲線になった。これは、焼結後のWC粒子径がほぼ同じであることに起因する。これらの破壊靱性値の変化はWC粒子径に依存したものと考えられる⁵⁾。

Fig.5-6には炭素量と破壊靱性値の関係を示す。炭素量が高くなると、破壊靱性値が高くなり、炭素量が高くなるほど試料間での破壊靱性値の差が少なくなった。また、5vol%Ti(C,N)添加合金では、低炭素となるほど破壊靱性値が大きく低下した。

Fig.5-7には添加炭窒化物量と平均抗折力の関係を示す。図中には抗折力のバラツキをエラーバーで併記している。Ti(C,N)無添加合金および1vol%Ti(C,N)添加合金では、Cr₃C₂添加量の増加と共に抗折力は上昇する傾向にあり、Ti(C,N)無添加合金では平均抗折力が3.5~4.1GPaであり、1vol%Ti(C,N)添加合金では3.8~4.2GPaであり、Cr₃C₂添加量が2vol%の場合に最も平均抗折力が高く4.2GPaとなった。Ti(C,N)の添加量が2~5vol%の場合には、いずれの合金でも抗折力はピークをとった。中でも

2, 3vol%Ti(C,N)添加合金では、Cr₃C₂添加量を0.5vol%とすることにより、平均抗折力は4.6GPaとなり、特に3vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂添加合金では最高抗折力は5.0GPaとなり、これまで報告されている超硬合金中最高レベルの抗折力を示した⁶⁻⁸⁾。さらにTi(C,N)添加量を増加させた4vol%Ti(C,N)添加合金となるとピークの凸の形が穏やかになり、Cr₃C₂添加量が0.75vol%までは平均抗折力は4.0GPaを超える高強度となった。また、0.25~1.5vol%Cr₃C₂の中で最高抗折力は約4.8GPaとなった。Ti(C,N)添加量が5vol%となると、平均抗折力は低下する傾向にあり、Cr₃C₂無添加合金で3.5GPa、0.5vol%Cr₃C₂添加合金で4.0GPaの抗折力となった。

Fig.5-8には炭素量の変化と平均抗折力の関係を示す。いずれの合金も6.35%の高炭素状態では、抗折力が低下すること、低炭素となるにしたがって、抗折力が高くなり、6.05%までの低炭素となると、また抗折力が低下することが分かった。2, 3vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂添加合金では6.10~6.30%の炭素量間の抗折力は高く、平均抗折力は4.4GPa以上となった。また2vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂添加合金の炭素量6.15%の時は平均抗折力4.8GPa、最高抗折力は5.0GPaを記録した。これまでの報文の中では最も高い抗折力と思われる。

Fig.5-9, 10には焼結後のWC粒径や結合相の平均自由行路と硬さ、破壊靱性値、抗折力の関係を示す。硬さ、破壊靱性値とWC粒径(結合相の平均自由行路)については、直線上にプロットされることが分かる。一方抗折力については、WC粒径(結合相の平均自由行路)とは傾向がないことが分かった。

Fig.5-11にはWC-3vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co合金(炭素量6.25%)を50本作製し、抗折力試験を行った結果を正規確率分布で示す。この図の中で欠陥についても記載している。●がWCの粗粒または凝集、○がTi(C,N)の粗粒または凝集、□ポア、×が不明である。確認ができた破壊の起源の欠陥は3系統のみであった。抗折力は4.2~5.0GPaであり、平均抗折力は4.6GPaとなり、非常に高抗折力となった。抗折力のバラツキは約0.8GPaであり、安定した抗折力であると

言える。

次に破壊の起点の欠陥部の観察を行った。Fig.5-12 には抗折力試験を行った試料の破壊の起点の分析結果の代表的な4つの例を示す。各例において、左がSEM像で、右が同じ場所のEDS分析結果である。図に示したように欠陥の長軸方向を $2a$ とした。図中には Δt 、 $\Delta \theta$ も記載した。 Δt はSEM写真より測定、 $\Delta \theta$ は工具顕微鏡より測定した。

これより(a)はTi(C,N)の凝集で $2a=6\mu\text{m}$ 、(b)はTi(C,N)の粗粒で $2a=12\mu\text{m}$ 、(c)はWC粒の粗粒で $2a=12\mu\text{m}$ 、(d)は不明(おそらくやや粗粒のWC粒、 $2a=3\mu\text{m}$)の例である。50本の抗折力試験を行った結果、破壊の起点が観察できたのは34本であった。破壊の起点となった物質は、Ti(C,N)の凝集(粗粒)が51%、WCの凝集(粗粒)が46%、ポアが3%であった。ポアに関しては、HIP処理を行っているにも関わらず発生しているので、今後の改善が必要であろう。また、ここでは Cr_3C_2 やCoが破壊の起点として観察されることはなかった。

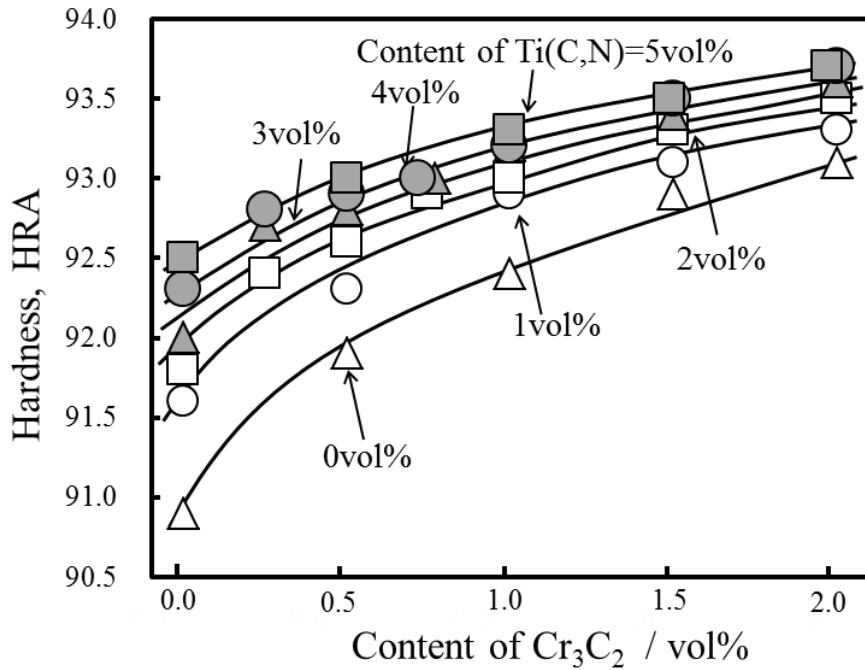


Fig.5-3 Relationship of hardness and content of WC-Xvol%Ti(C,N)-Yvol%Cr₃C₂-16.4vol%Co(6.25wt%C).

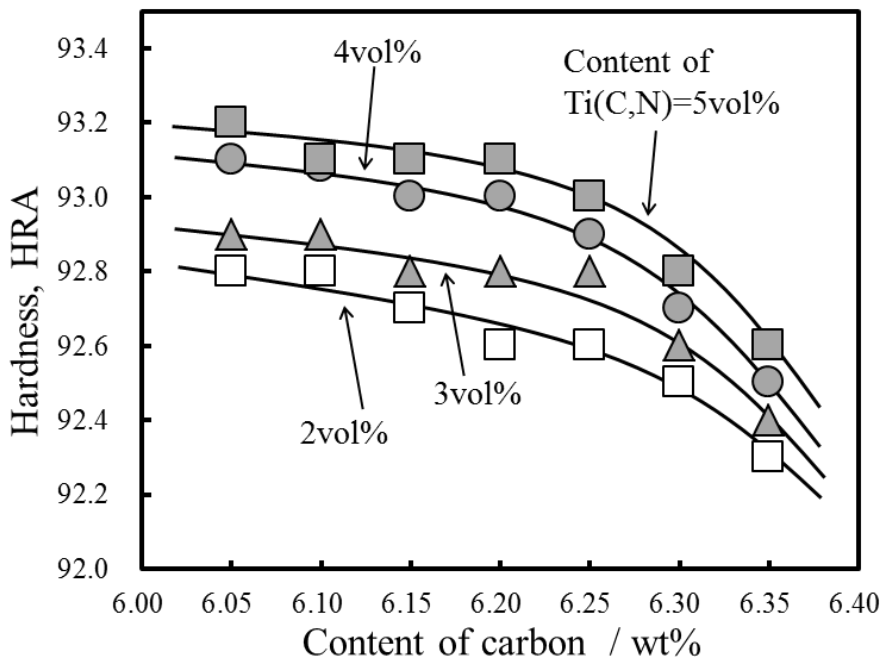


Fig.5-4 Relationship of hardness and content of Carbon(6.05~6.35wt%C) WC-2~5vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co.

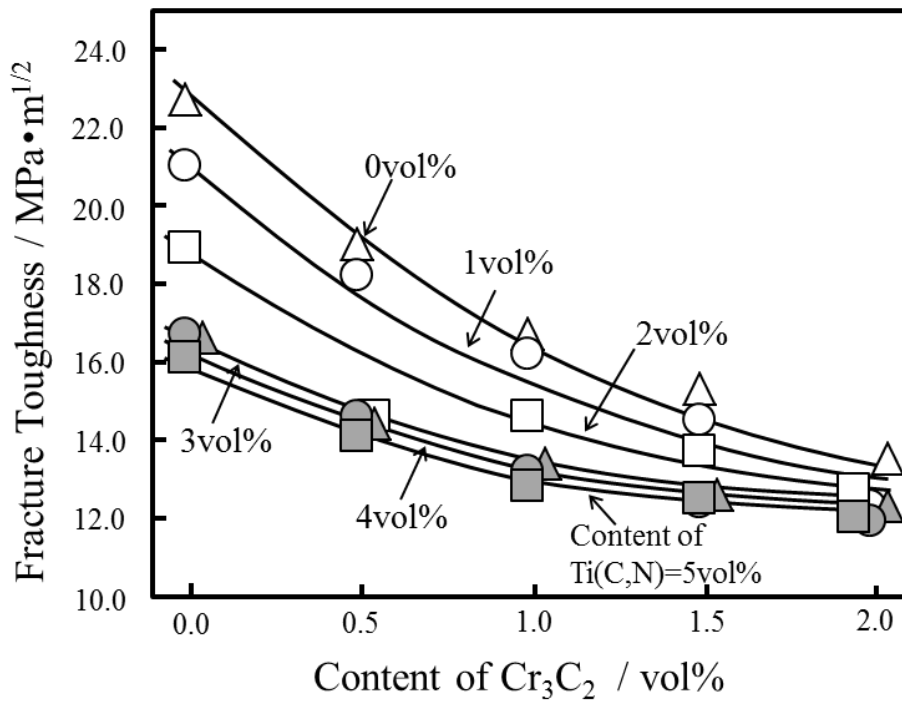


Fig.5-5 Relationship of Fracture toughness and content of WC-Xvol%Ti(C,N)-Yvol%Cr₃C₂-16.4vol%Co(6.25wt%C).

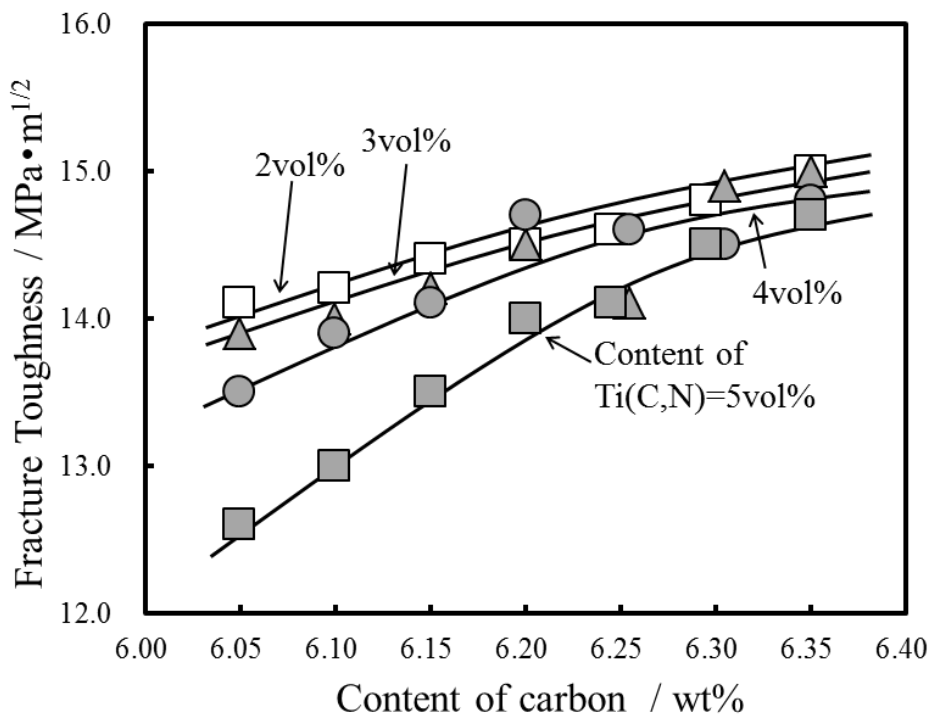


Fig.5-6 Relationship of Fracture toughness and content of carbon(6.05~6.35wt%C) WC-2~5vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co.

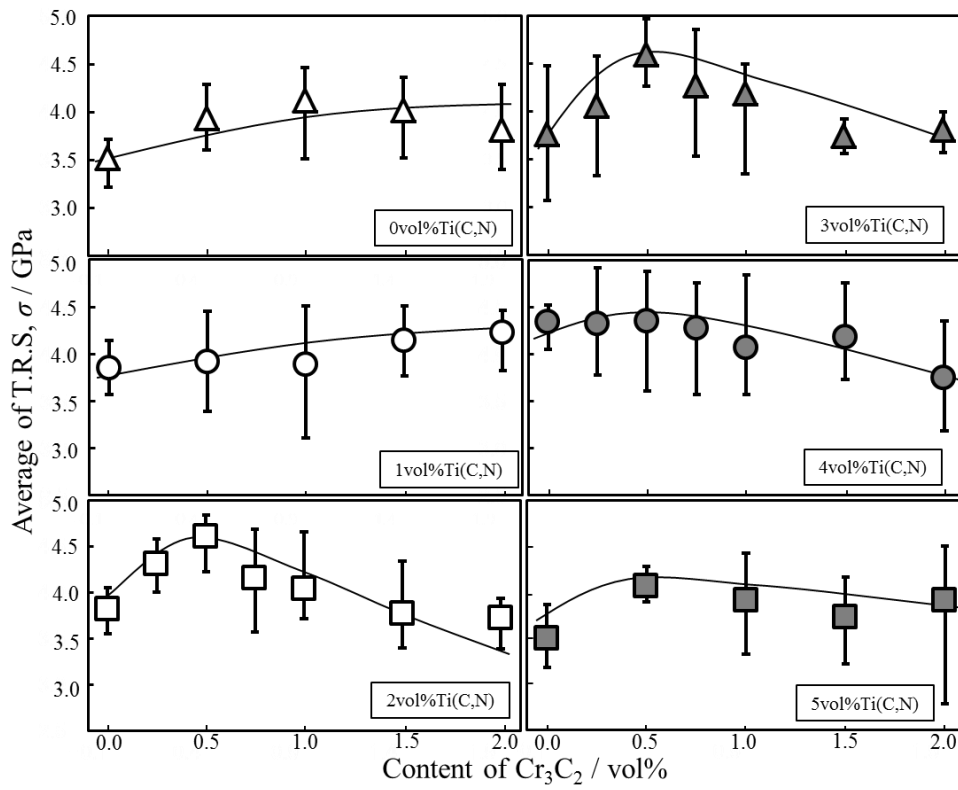


Fig.5-7 Relationship of the average of T.R.S and content of WC-Xvol% Ti(C,N)-Yvol% Cr_3C_2 -16.4vol% Co(6.25wt% C).

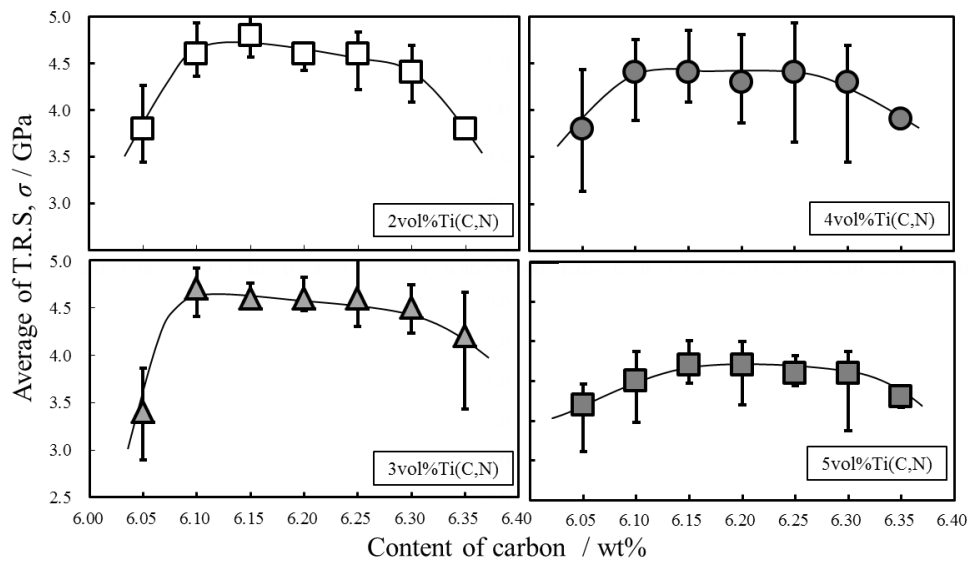


Fig.5-8 Relationship of the average of T.R.S and content of carbon (6.05~6.35wt% C) WC-2~5vol% Ti(C,N)-0.5vol% Cr_3C_2 -16.4vol% Co.

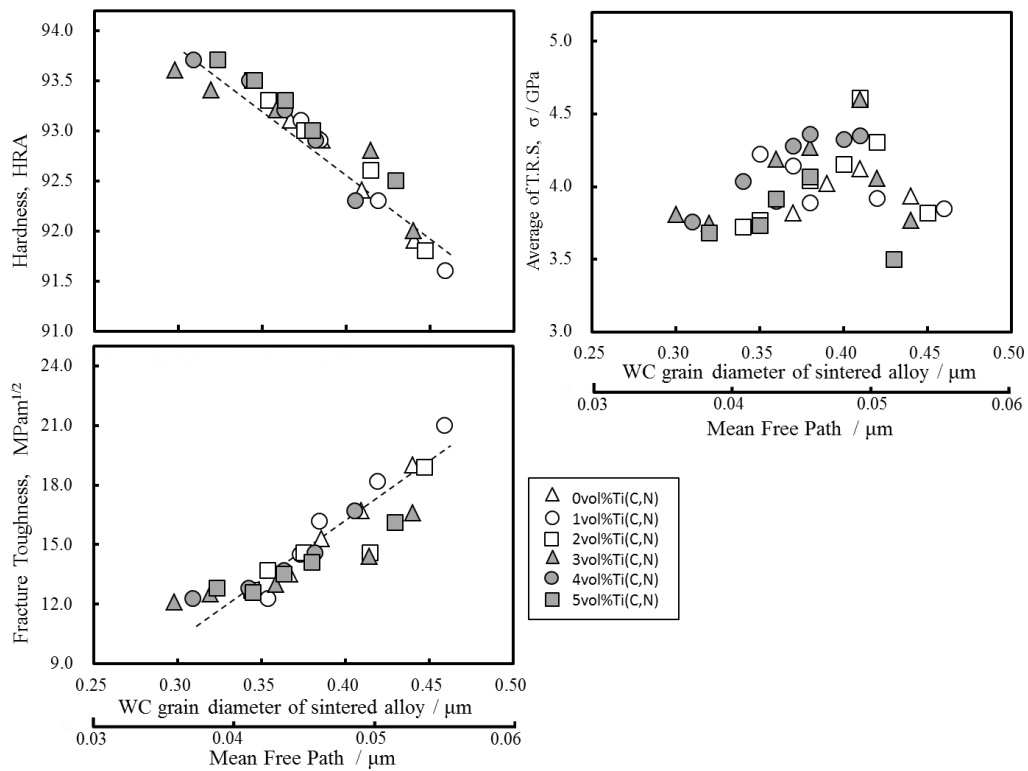


Fig.5-9 Average WC grain diameter of sintered alloy (μm)
 WC-Xvol% Ti(C,N)-Yvol% Cr_3C_2 -16.4vol% Co (6.25wt% C).

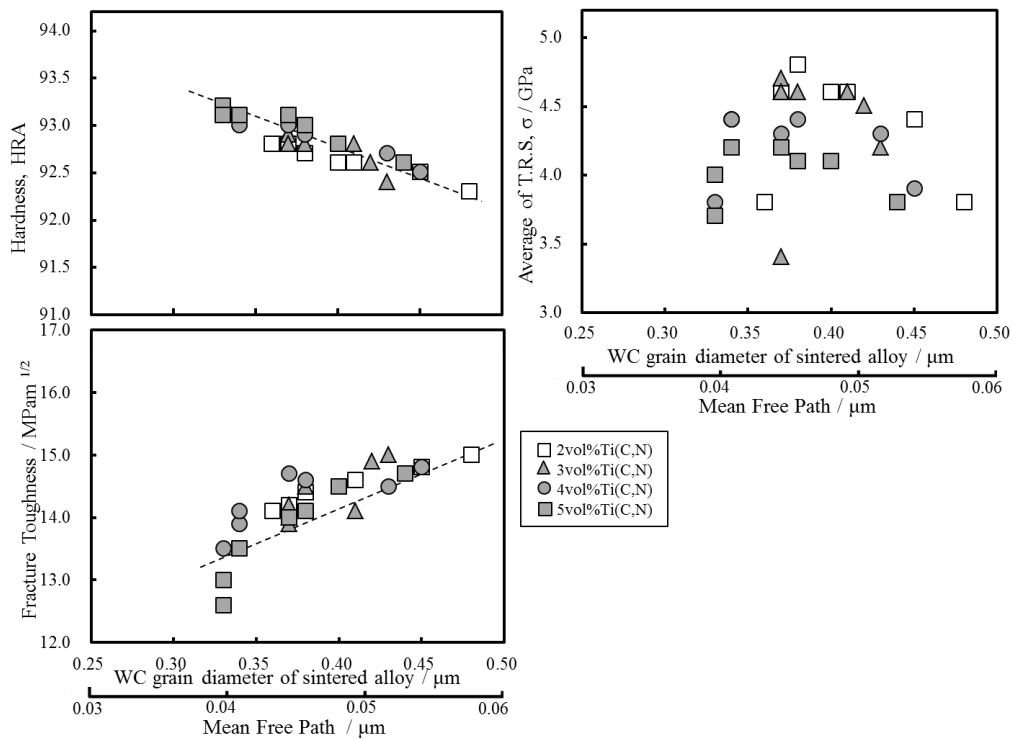


Fig.5-10 Average WC grain diameter of sintered alloy (μm)
 WC-2~5vol% Ti(C,N)-0.5vol% Cr_3C_2 -16.4vol% Co (6.05~6.35wt% C).

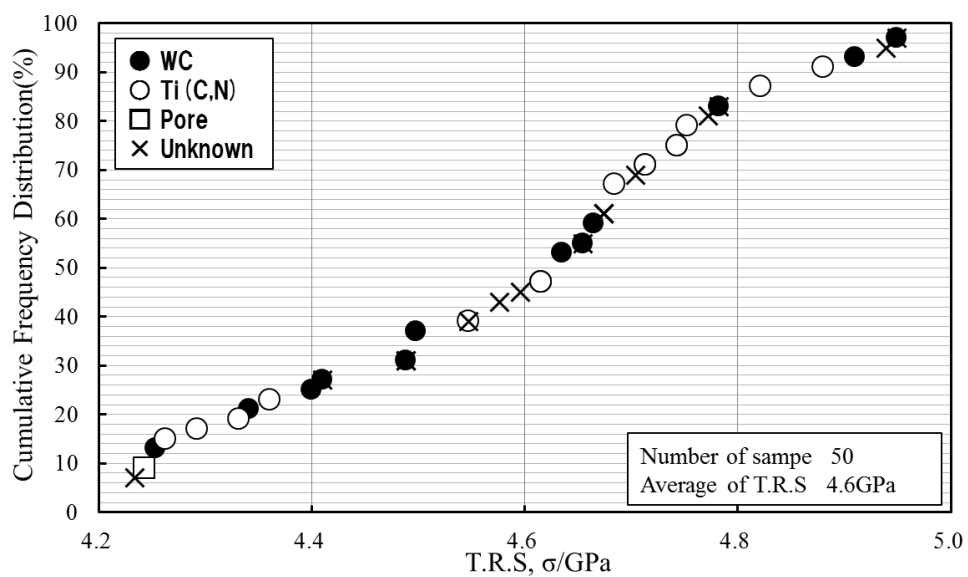


Fig.5-11 Relationship of T.R.S and cumulative frequency distribution (WC-3vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co).

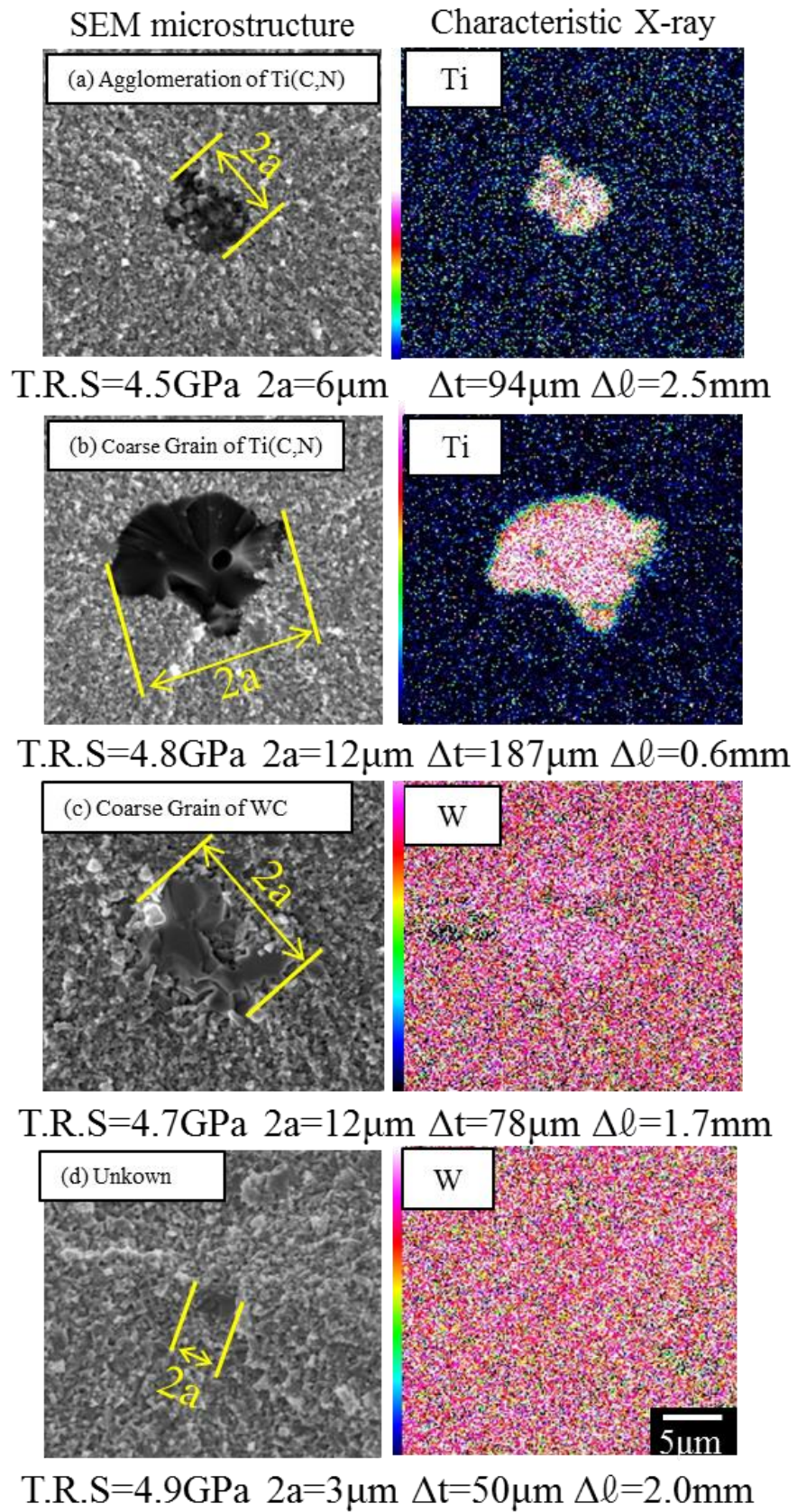


Fig.5-12 SEM microstructure of example of fracture origine and characteristic X-ray images.

5.4 考察

本研究で作製した合金は、いずれも組織は微粒化し、硬さは高く、抗折力も高かった。しかし、破壊靱性は微粒化によって低い値となった。すなわち、いわゆる超微粒超硬合金の特徴を十分にもった材料であることが分かった。機械的性質の中で、最も重要な結果は最高約 5GPa に達するほどの高強度が得られたということであろう。

そこで以下、Ti(C,N)および Cr₃C₂ の複合添加の超微粒超硬合金の強度の結果について考察を行う。まず、超硬合金の強度を考えるためには、鈴木・林らの研究に基づく解析が有効である。破壊の起点となった欠陥に破壊時に直接作用した外部応力(σ_d)と欠陥の大きさの関係を調べた。破壊の起点となった欠陥の大きさの長軸 2a、抗折力試験時の表面から試験片内部方向の欠陥の位置 Δt 、およびスパン方向の欠陥の位置 Δl を測定した。 $\sigma_d^{-1} \cdot \sqrt{a}$ を取ると、その Y 軸切片の逆数が欠陥のない理論強度(σ_0)と言われている。

まずは、破壊の起点となった欠陥の位置について検討を行った。Fig.5-13 には破壊の起点の位置 Δt と Δl の関係を示す。(a)は普通粒度の未 HIP 材である⁹⁾。このように、未 HIP 材では欠陥の位置の分布が大きく、 Δt は 0~0.6mm、 Δl は 0.1~2.5mm の幅で分布している。(b)は本研究で比較材として作製した WC-1.3vol%VC-1.9vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co の超微粒超硬合金の HIP 処理材の結果である。HIP 処理を施すことにより、破壊の起点の位置の分布は試験片中央側に移行することが分かる。(c)は本研究材 WC-3vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co であるが、HIP 処理を施しているにも関わらず、欠陥位置の分布は広い。また特徴的なのは、試験片の引張面の中央付近から破壊することはほとんど無かった。

Fig.5-14 には、鈴木らの実験結果との比較を行った。(a)は普通粒 WC-10%Co^{9,10)}、(b)には WC-0.5%VC-10%Co の超微粒超硬合金の HIP 処理材²⁾ および本研究で作製した WC-1.3vol%VC-1.9vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co の超微粒超硬合金の HIP 処理材の $\sigma_d^{-1} \cdot \sqrt{a}$ を示す。(c)は、本研究で作製した WC-3vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co の結果

である。(a)は欠陥の寸法が広い範囲で得られているので、実線の直線で示したような $\sigma_d^{-1}-\sqrt{a}$ の関係が得られ、かつ $\sqrt{a}=0$ の切片から理論強度 σ_0 は 8.1GPa が得られる。(b)に関しては、文献と本研究で作製した VC+Cr₃C₂系超微粒超硬合金の解析結果はほぼ同じ傾向を示した。鈴木らと同様の近似直線を引くと、 σ_0 は 4.9GPa となり、理論強度はかなり低い値となった。(c)には、(a), (b)の近似直線をそれぞれ、破線、一点鎖線で記入している。(c)は(a), (b)で示された近似直線からはずれ、プロットはやや下に位置する傾向にあることが明らかである。鈴木らは(a)においても \sqrt{a} が小さいプロットになると、直線より上部に位置することを報告している。(c)の本研究の場合には、 \sqrt{a} によって σ_d はそれほど大きく変化しないことが分かる。つまり、超微粒超硬合金の場合、欠陥寸法が小さい範囲での強度は必ずしも $\sigma_d^{-1}-\sqrt{a}$ の関係が成り立たない場合がある、ということの本結果は示しているのではないかと考えられる。

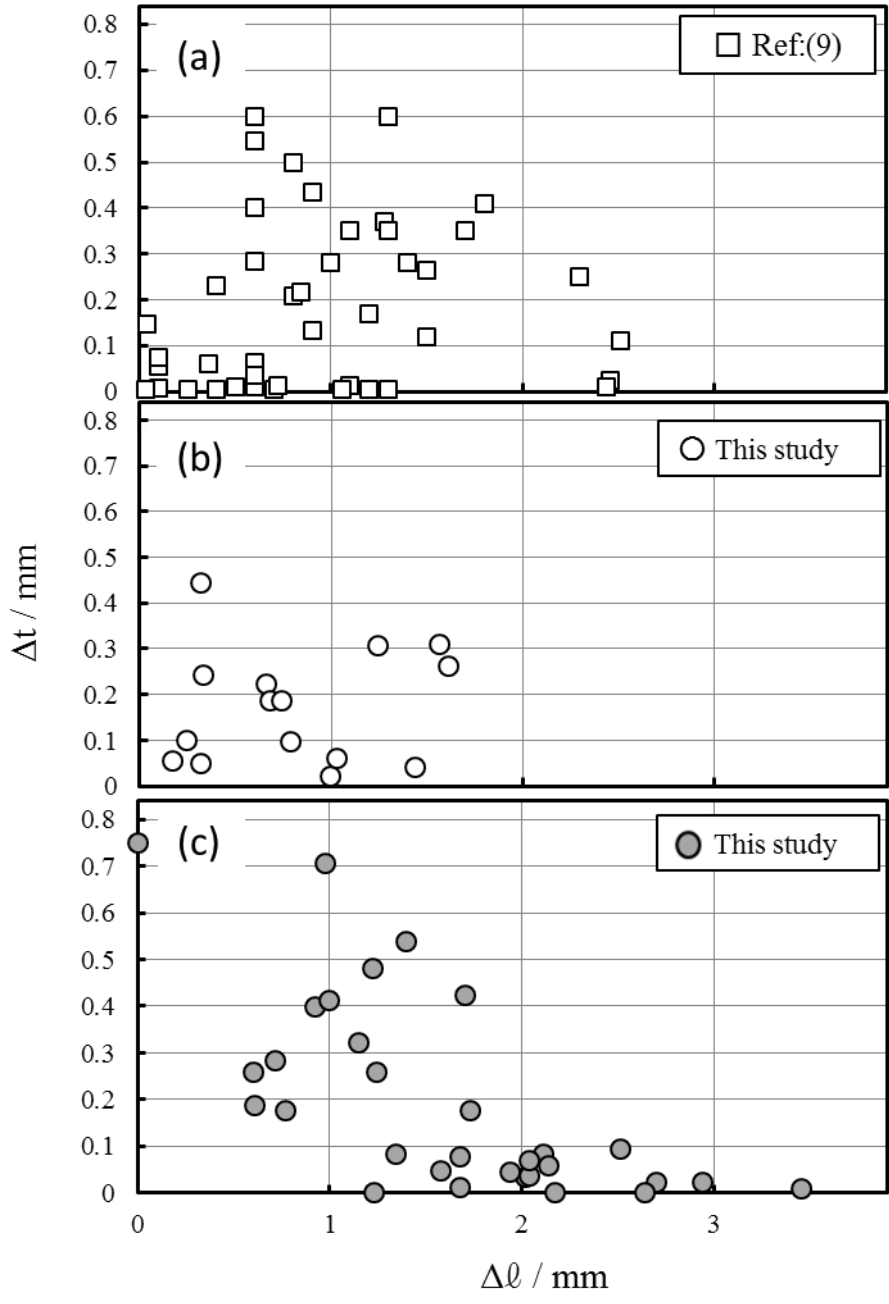


Fig.5-13 Relation between Δt and $\Delta \ell$

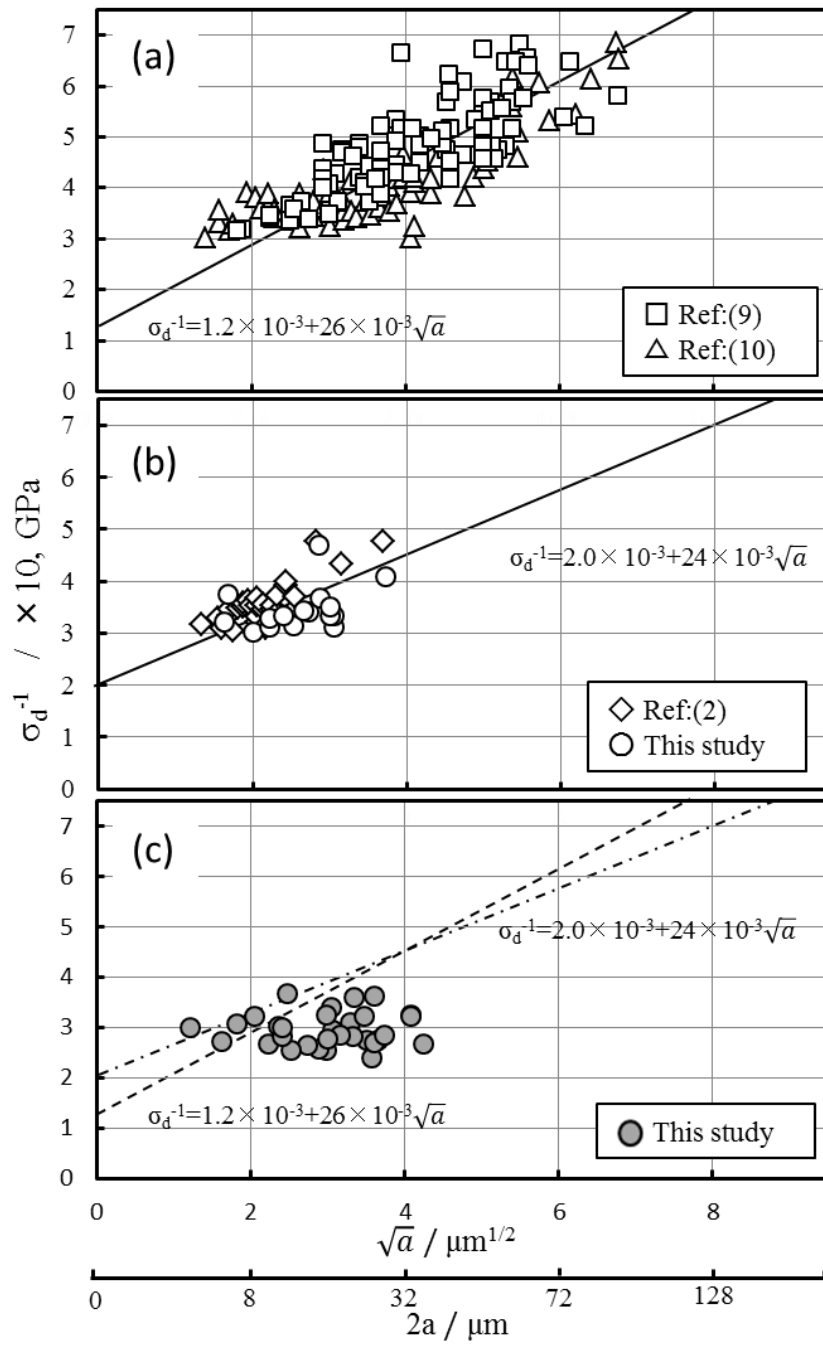


Fig.5-14 Relation between σ_d^{-1} and \sqrt{a}

そこで以下、破壊靱性をベースにした Almond らの解析方法を用いて強度の解析を行った結果を示す¹¹⁾。Fig.5-15 には前図の(a), (b), (c)でプロットした点を、外部応力 σ_d と $1/\sqrt{2a}$ の関係で整理した結果を示す。(a)には普通粒度の超硬合金の K_{IC} の値である $10.8\text{MPam}^{1/2}$ から引いた直線を、(b)に超微粒超硬合金の K_{IC} の値である $8.9\text{MPam}^{1/2}$ から引いた直線を実線で示し、(c)には(a)を破線、(b)を一点鎖線で記入している¹²⁾。(a)のプロットでは、Almond らが述べているように、ある σ_d あるいはある $1/\sqrt{2a}$ までは直線関係があるが、ある値以上になるとその直線からははずれ、 σ_d は $1/\sqrt{2a}$ にあまり依存しなくなる傾向が分かる。Almond らは $1/\sqrt{2a}$ に依存しない強度として限界強度と呼んでいる。しかし、わずかではあるが σ_d は $1/\sqrt{2a}$ とともに上昇するようにも見える。(b)でもそのような傾向が見られる。本研究の(c)ではプロットにバラツキが多くみられ、どのような依存性かははっきりしない。ただし、とにかく σ_d で 4GPa レベルの値が多く発現しており、かつ二つの直線からはかなり上方にずれていることが分かる。本研究で得られた Ti(C,N) および Cr_3C_2 の複合添加の超微粒超硬合金の強度の特徴は、 $1/\sqrt{2a}$ が $0.2\mu\text{m}^{-1/2}$ 以上、すなわち、 $2a$ (欠陥の大きさ)が約 $25\mu\text{m}$ よりも小さい領域で、普通粒度の超硬合金や VC 添加の超微粒超硬合金に比べて、強度が高いということである。 $2a$ が小さい場合の破壊の形態は、 $2a$ が大きい場合のそれとはかなり違っているのではないかと思う。

本研究で得られた Ti(C,N) および Cr_3C_2 の複合添加の超微粒超硬合金で、 $2a$ が大きい場合のときの考察も必要である。同材料の σ_d - $1/\sqrt{2a}$ 関係で、 $1/\sqrt{2a}$ が 0.16 付近($2a=40\mu\text{m}$)まで σ_d が下がらないという結果になっている。一見して同材料の強度は欠陥寸法が大きい場合でも欠陥寸法に鈍感である、ということになってしまう。しかし、本材料は明らかに脆性材料であるから、そのような解釈は誤りであると考えられる。同材料の σ_d - $1/\sqrt{2a}$ 関係のすべてのプロット点における $2a$ の精度、とくに Griffith 理論におけるき裂寸法と本当に対応しているのかどうかは、今後、大きな寸法の欠陥を入れた実験研究などの必要性が考えられる。また、同材料の破壊の起源の位置の結果から、スパン中央(完全な引張

モード)からのずれ、とくに Δl が大きいことは、破壊の起源となった欠陥にかかる応力のモードがかなり複雑な状況になっている(引張とせん断の混合モード)と考えられる。そのような複雑な応力のモードであるのに、 $\sigma_d-1/\sqrt{2a}$ 関係で一義的な線上に乗ってくるものなのかどうかという疑問も生じる。今後、計算手法的な解析(例えば FEM)を行っていくことも必要ではないかと思われる。

$2a$ が小さい場合について考察すると、亀裂進展に対する抵抗値 K と亀裂長さとの関係は R 曲線と言われている。 K は亀裂長さとともに上昇し、ある値以上に大きくなると一定となりこの時の K は破壊靱性値に相当する。言い換えると、亀裂長さが小さいときは K は小さな値となる。このような傾向は、Fig.5-16 の σ_d と $1/\sqrt{2a}$ の関係図で、 σ_d の $1/\sqrt{2a}$ 関係が K_{IC} に対応した直線からはずれたことと対応しているのではないかと考えられる。

Fig.5-16には外部応力 σ_d と $1/\sqrt{2a}$ の関係で整理した結果とき裂進展抵抗(R 曲線)の模式図を示す。A は普通粒超硬合金、B は VC 添加した超微粒超硬合金、C は本研究材である、破壊靱性値はこの中では、普通粒超硬合金が高くなるが欠陥寸法は小さくない。B と C の場合は、破壊靱性値の差は計測できていないが、C の場合は実験結果より σ_d が大きくなっているため、欠陥寸法を更に小さくすることが可能であれば、更に高強度の超微粒超硬合金の可能性が示唆されると考えられる。き裂進展抵抗については、A の普通粒超硬合金では WC と Co の熱膨張差によるミスマッチにより、クラック進展抵抗は低く、クラックがある程度進展した後に一定となり、その値は破壊靱性値として表され、その値は高くなる。B の VC 添加超微粒超硬合金は、VC が WC 上に析出することにより、クラック進展抵抗は C の本研究材より低くなる。しかし、破壊靱性値は B, C 共にほぼ同等の値を示すことになる。

Ti(C,N)および Cr_3C_2 の複合添加の超微粒超硬合金では、 $2a$ が小さい場合の亀裂進展抵抗が、他の超硬合金よりも優れるという理解が可能ではないかと思われる。これには WC/Co 界面の性質が、普通粒度から超微粒へ変化したとき、あるいは超微粒でも VC を含む材料と、本研

究のように VC フリーの Ti(C,N)および Cr₃C₂ の複合添加合金でどのように変化するかを考えることが有効であろう。WC と Co はもともと熱膨張係数がかなり違う物質であり、WC/Co 界面にはそれに基づく歪によるミスマッチが発生しているはずである。そのミスマッチは WC 粒径が小さくなるほど、緩和されるであろう。また、VC を含む材料では WC/Co 界面には有害層が析出するが、VC フリーの本研究開発合金ではそのような有害層は存在せず、WC/Co 界面における亀裂進展抵抗はかなり優れる可能性が大いに考えられる。今後、そのような WC/Co 界面の性質の違いを直接的に評価する研究や、界面の破壊比率なども解析する研究が必要となるであろう。

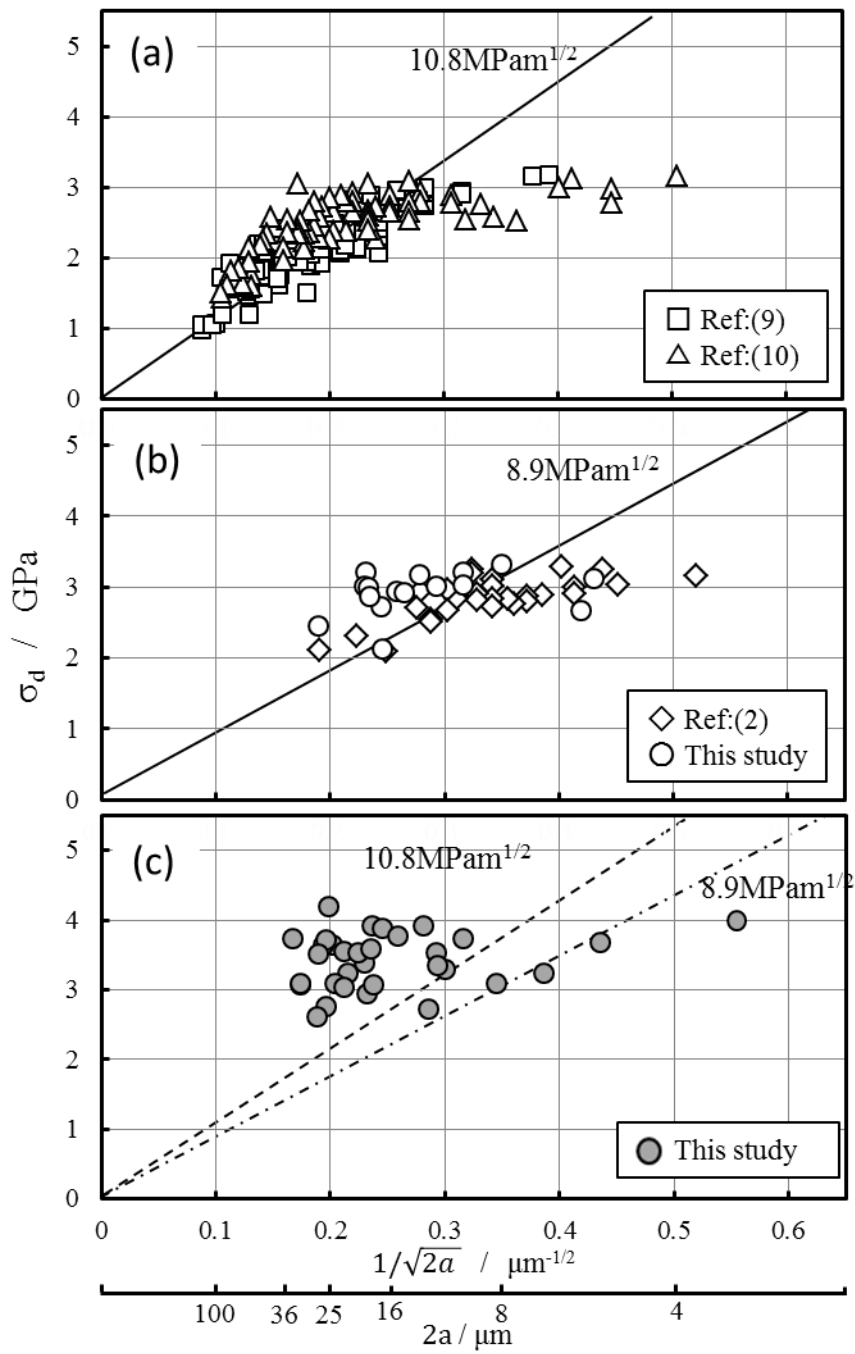


Fig.5-15 Relation between σ_d and $1/\sqrt{2a}$.

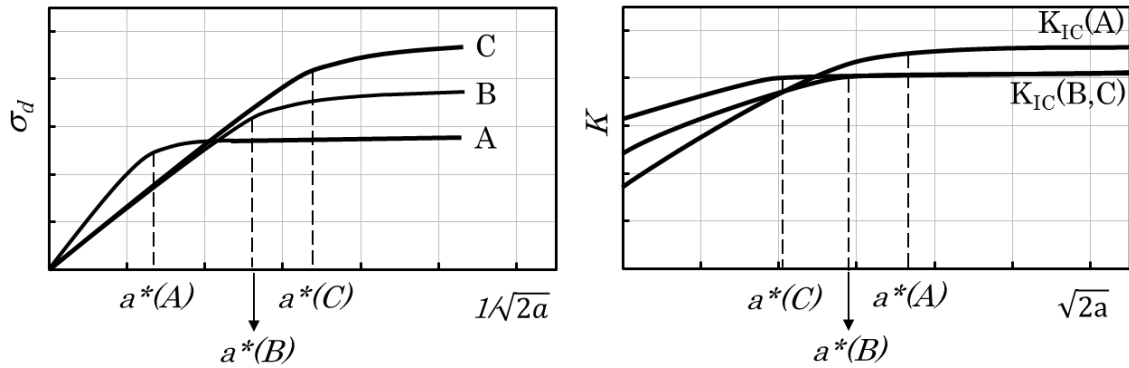


Fig.5-16 Schematic drawing of $\sigma_d - 1/\sqrt{2a}$ and $K - \sqrt{2a}$ plots of three type of cemented carbide. A: normal grain size, B: super fine grain size by VC and Cr_3C_2 , C: super fine grain size by Ti(C,N) and Cr_3C_2 in this study. a^* means the critical size of defect changing the slope in the plots.

最後に、さらに 5GPa を越えるような超高強度材料の可能性を考えてみたい。本研究で得られた Ti(C,N)および Cr_3C_2 の複合添加の超微粒超硬合金では、とにかく欠陥寸法が小さい領域での強度が非常に優れるという特徴があることが判明した。ただし、本研究で得られた材料では、まだかなり大きな欠陥から破壊していることも確かめられた。Ti(C,N)の凝集や粗粒 WC は、まだまだそれらの発生を抑える手段が考えられる余地を残しているのではないかとと思われる。すなわち本研究で開発された Ti(C,N)および Cr_3C_2 の複合添加の超微粒超硬合金は 5GPa を越えるような超高強度材料の可能性が高い新材料として期待ができるのではないかとと思われる。

5.5 結言

微粒 WC と微粒 Ti(C,N)系粒子添加によるピン止め効果と Cr₃C₂ の複合添加により、WC(0.4μm)-0~5vol%Ti(C,N)-0~2vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co の超微粒超硬合金を作製し以下の結論を得た。

- 1) 組織は Ti(C,N), Cr₃C₂ 添加量が多いほど細くなり、Ti(C,N), Cr₃C₂ 複合添加の場合は Ti(C,N)>1vol%, Cr₃C₂>0.5vol% であれば、組織は均質になっており、WC 粒径は 0.4μm 以下の超微粒となっていた。ただし、Ti(C,N)添加量を 5vol%にすると Ti(C,N)の凝集が多く観察された。炭素量と共に組織は大きく変化し、炭素量が少ない程微粒化した。
- 2) 硬さは、Ti(C,N)添加量、Cr₃C₂ 添加量が多いほど高くなり、Ti(C,N), Cr₃C₂ 複合添加の場合はさらに硬さは高くなった。5vol%Ti(C,N)-2vol%Cr₃C₂ とした合金では硬さは本実験中最も高く HRA93.7 となった。
- 3) 抗折力は、2, 3vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂ 添加合金でピークを取り、平均抗折力 4.6GPa となった。その中でも 3vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂ 合金では最高抗折力は 5.0GPa を示した。主な破壊の起点は、Ti(C,N)の凝集や WC の粗粒であった。Cr₃C₂ と Co プールは破壊の起点にはなっていなかった。炭素量を変化させた合金では、低炭素側で、平均抗折力 4.8GPa、最大抗折力 5.0GPa とこれまでの報文の中で最も高強度となった。
- 4) 破壊の起点の欠陥寸法と、欠陥に直接作用する外部応力 σ_d を検討してみたが、従来通りの解析では、高強度の理由は分からなかった。クラック進展抵抗が大幅に増加したため、強度が向上したものと考えている。
- 5) 超硬合金中に微粒な TiO₂ を配合し、焼結中に炭窒化させ、Ti(C,N)化させ、Cr₃C₂ を複合添加することにより、高硬度、高強度合金が可能となった。市販超微粒超硬合金より大幅な高強度であり、硬さも同等以上であった。今後は、強度の必要な工具への応用などが期待できると考えられる。

引用文献

- 1) K. Hayashi, Y. Fuke, H. Suzuki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **19**(1972) 67-71.
- 2) H. Suzuki, K. Tokumoto: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **32**(1985) 152-157.
- 3) M. Saito, W. Hino, H. Suzuki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **45**(1998) 785-789.
- 4) Y. Kubo: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **62**(2015) 471-477.
- 5) J.L Chermant and F. Oaterstock: J. Mater. Sci., **11**(1976) 1939-1951.
- 6) O. Terada, H. Ike, H. Suzuki: J.Jpn.Soc. Powder Powder Metallurgy, **41**(1994) 709-713.
- 7) M. Kawami, M. Ota, J. Obara, K. Kitamura, O. Terada, K. Hayashi: PM2012 proceeding.
- 8) M. Saito, W. Hino, H. Suzuki: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **45**(1998) 785-789.
- 9) H.Suzuki, K. Hayashi: J. Japan Inst. Met. Mater., **38**(1974)1013-1019
- 10) H.Suzuki, K. Hayashi, T. Yamamoto, K. Miyake: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **21**(1974) 108-111.
- 11) E.A. Almond, B Roebuk: J. Metal Science (1977) 458-461
- 12) T. Sadahiro, K. Sobata: J.Jpn.Soc. Powder Powder Metallurgy, **34**(1987) 181-184.

第六章 伸線用ダイスおよびエンドミルへの応用

6.1 緒言

第二～五章において、スチールコード伸線用超硬合金の改良を目的の一つとして種々の合金を作製してきた。これまで得られた知見では、添加物としては、TaNbC系材料の伸線量(伸線寿命)が多い、熱処理条件としては、HIP後 Anneal 処理を施すことにより、大幅に伸線量を増加させることができることが分かった。実際の伸線実験より、WC/Coの界面特性を劣化せずに、微粒化することが重要と考えられた。そこで、界面特性を劣化させないと考えられる微粒 Ti(C,N)系粒子を、超微粒超硬合金中に配置することにより、WC粒の粒成長を抑えられる効果があることを確認した。さらに微粒 Ti(C,N)系粒子+Cr₃C₂を複合添加することにより、非常に強度の高い超硬合金となることが分かった。そこで、スチールコード伸線用ダイスへの応用として、微粒 Ti(C,N)系粒子+Cr₃C₂を複合添加した超微粒超硬合金と、現行品伸線ダイスを用い実機による伸線実験を行い寿命の比較を行った。実験に用いたダイスは全てHIP後に Anneal 処理した。

もう一つの応用としてはエンドミル用素材である。これについては、伸線用ダイス以外の用途拡大である。微粒 Ti(C,N)系粒子と Cr₃C₂を複合添加した超微粒超硬合金の研究も皆無であり、ましてや切削工具であるエンドミルでの試験も行われたことはない、そこで本研究で作製した微粒 Ti(C,N)系粒子と Cr₃C₂を複合添加した超微粒超硬合金をエンドミルに加工し、実機を用いて実際の金型材料の切削テストを行い現行品との摩耗量の差などについて比較実験を行った。

6.2 スチールコード伸線用ダイスの試験

(1)狙い

第二章と第三章の結果より、スチールコード伸線用ダイスとしては、WC/Co界面の強度(WC粒子の保持力)が高く、微粒化した合金の方が、伸線寿命が優れることが分かった。第五章で製作した微粒 Ti(C,N)+Cr₃C₂複合添加合金は、WC/Co界面には析出物が存在しなく、

同時に微粒化も図れると考えた。そこで、Ti(C,N)+Cr₃C₂ 複合添加合金で伸線ダイスを作製し、実際の伸線実験を行った。当初は高価な TaC は用いずに伸線実験を行ったが、伸線実験結果が HIP-Anneal した現行品に比べて優れなかったため、TaC を若干添加した合金により、最適化を図り伸線テストを行った。比較材としては伸線寿命の長かった TaNbC 添加合金の HIP-Anneal 品を用いた。

(2)方法

基本組成としては、第五章で述べた微粒 TiO₂ を添加して、焼結中に炭窒化させた WC(0.4μm)-3vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co (10wt%Co)を、湿式伸線ダイス用に 6wt%Co に変化させた合金、また、第二章より伸線寿命の優れた、TaC 添加合金も作製した。比較材としては WC(1.0μm)-TaNbC-6%Co とし、すべて HIP-Anneal 処理を行った。作製した試料の組成一覧を Table 6-1 に示す。焼結温度などは組成により変化させている。スチールコード材料として、0.82%C で真鍮被覆を施し、出発線径 φ1.17mm、仕上がり線径は φ0.220mm、伸線回数(ダイス個数)は 21 回であり、最終ダイス 3 個に本研究ダイスを適用した。伸線方法は第二章(2.4)と同様である。伸線寿命の測定方法は伸線後の線径をマイクロメーターで測定し、線径が φ0.225mm になったところで、寿命と判断することにした。伸線実験回数は n=5~8 であり、その平均伸線量を求め、最終的には相対伸線量として評価した。相対伸線量は、TaNbC 系合金(現行品④)の平均伸線量を基準とし、それぞれの合金の平均伸線量を現行品④の平均伸線量で割った数値である。

Table 6-1 Composition and preparing conditions of cemented carbides.

試料	特徴	WC粒径 (μm)	Ti(C,N)	Cr ₃ C ₂	TaC	NbC	Co	焼結温度 (°C)	焼結 雰囲気	HIP条件	Anneal (°C)
			wt%(vol%)								
①	WC微粒+Ti(C,N)+10%Co	0.4	1.35 (3.0)	0.30 (0.5)	-	-	10.0 (16.4)	1340	N ₂	1320°C-40MPa	1340
②	WC微粒+Ti(C,N)+6%Co	0.4	0.54 (1.2)	0.18 (0.3)	-	-	6.0 (10.1)	1400	N ₂	1320°C-40MPa	1340
③	WC微粒+Ti(C,N)+TaC+6%Co	0.4	0.54 (1.2)	0.18 (0.3)	0.3 (0.3)	-	6.0 (10.1)	1400	N ₂	1320°C-40MPa	1340
④	WC-TaNbC-6%Co	1.0	-	-	0.8 (0.82)	0.2 (0.38)	6.0 (10.1)	1450	真空	1320°C-40MPa	1340

*①～③は開発品、④は現行品

(3)結果

Table 6-2 に作製した合金の機械的性質値および、相対伸線量を示す。作製した試料①~③までの材料は、HRA 硬さ 93.2~93.7 であり、非常に硬い合金になったことが分かった。また、結合相を 6wt%Co とした場合は抗折力が下がる傾向があった。

Table 6-2 Mechanical property of cemented carbides.

試料	特徴	硬さ	抗折力	相対伸線量
		(HRA)	(GPa)	TaNbC系基準
①	WC微粒+Ti(C,N)+10%Co	93.2	4.2	0.79
②	WC微粒+Ti(C,N)+6%Co	93.7	3.3	0.84
③	WC微粒+Ti(C,N)+TaC+6%Co	93.5	3.3	1.13
④	WC-TaNbC-6%Co	92.6	3.3	1.00

Fig.6-1 にはこれらの合金の SEM 組織を示す。これより、試料①は WC 粒が微粒になっていることがわかる。試料②、③は焼結温度を上昇させたため、WC 粒は若干成長していた。

Fig.6-2 には伸線実験結果を示す。棒グラフが平均相対伸線量であり、○印が、それぞれの相対伸線量(バラツキ)である。試料①、②は平均相対伸線量 0.79、0.84 であり、現行品④より優れなかった。相対伸線量は試料①で 0.62~1.03、試料②で 0.60~1.09 であった。現行品④より優れた伸線寿命を示したのが、試料③である。試料③の平均相対伸線量は 1.13 であり、現行品④の 13%の寿命向上となっている。相対伸線量は 0.53~1.59 であった。現行品④の相対伸線量は 0.37~1.58 であり、最低伸線量、最高伸線量共に試料③の方が優れた。生産現場としては使用し易いと考えられる。TaC 添加合金がなぜ優れるのかについては、今後検討が必要である。

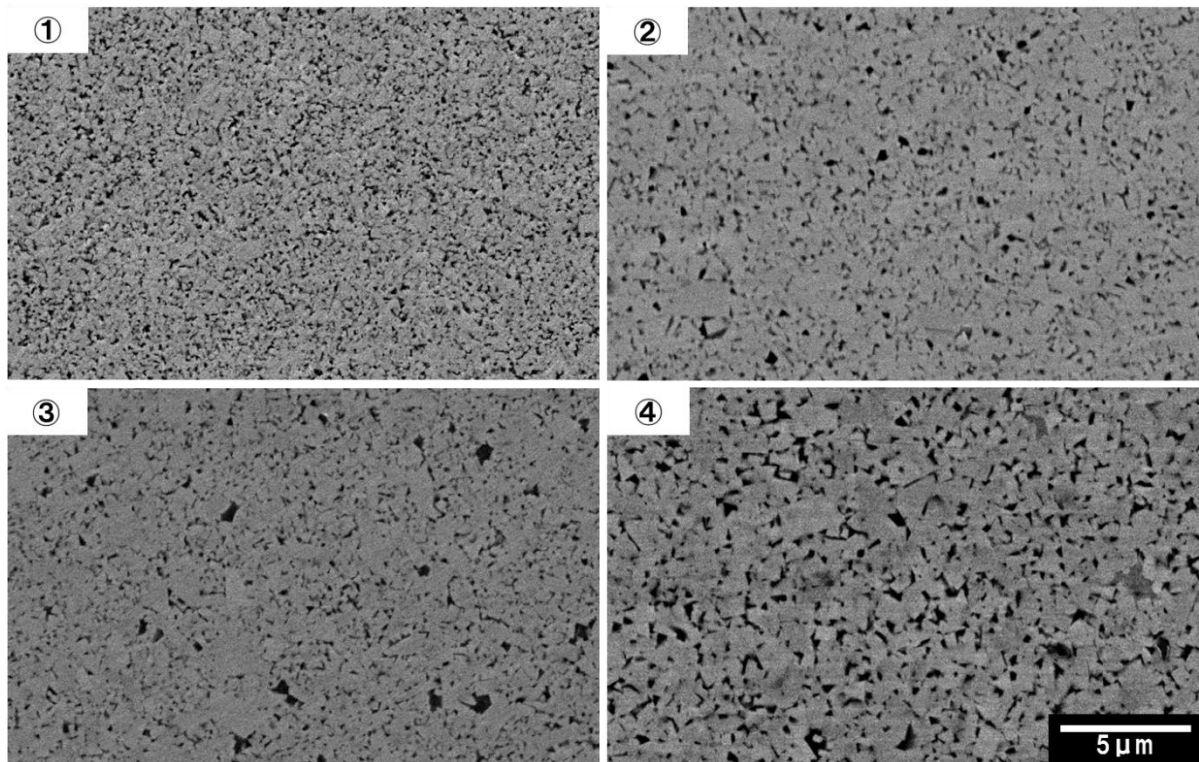


Fig.6-1 SEM microstructure of cemented carbides for drawing die.

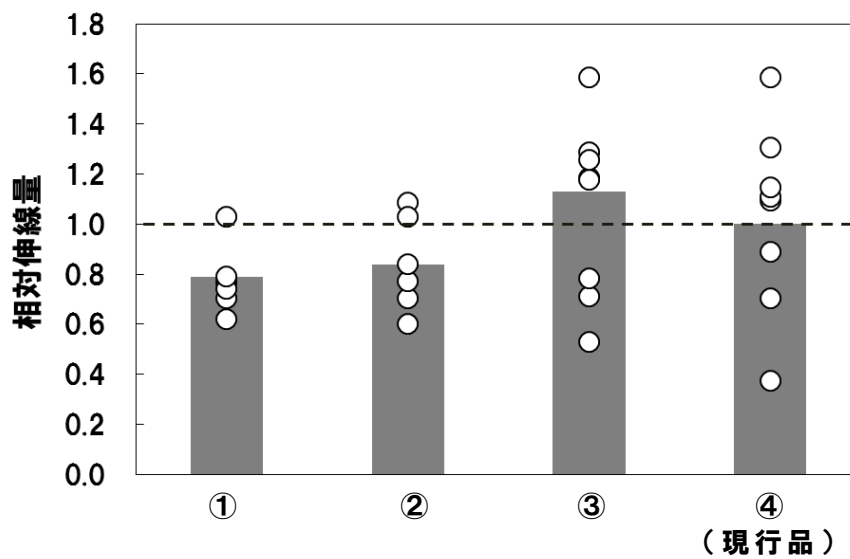


Fig.6-2 Results of wire drawing.

(4)まとめ

TiO₂ を出発原料とした作製した WC-Ti(C,N)-Cr₃C₂-TaC-Co 合金はスチールコード伸線用ダイスとして、高い性能を示すことが分かった。

6.3 エンドミルの試験

(1)狙い

第五章で述べた WC-Ti(C,N)-Cr₃C₂-Co 合金は、非常に高硬度でかつ高強度であった。これらを実際のエンドミルに加工し、実機を用いて S50C、ステンレス系金型素材 STAVAX の切削加工を行い、現行品との比較を行った。この実験については、大手エンドミルメーカーと共同で行った。

(2)方法

WC-Ti(C,N)-Cr₃C₂-16.4vol%Co を基準にエンドミル用に Cr₃C₂ 添加量を調整している。Table 6-3 には作製した試料の組成や焼結条件などを示す。

Fig.6-3 には作製したエンドミル、使用機械の外観写真、切削条件を示す。エンドミルはいずれも φ2.5mm とした。スクエアエンドミルは刃の側面を用いて切削を行った。ボールエンドミルでは、エンドミルの底面を使って切削を行う。いずれのエンドミルもコーティング処理 (Ti 系コーティング) を行っている。評価 1, 2 はエンドミルの初期の摩耗破損状態を見るための予備実験であり、評価 3 では実際に金型材料の切削を行った。使用機械は牧野フライス製 V33 を用い、切削条件は Fig.6-3 の通りとした。

Table 6-3 Composition and preparing conditions of cemented carbides.

サンプル	特徴	WC粒径 (μm)	Ti(C,N) vol%	Cr ₃ C ₂ (wt%)	Co (wt%)	焼結温度 (°C)	焼結 雰囲気	HIP条件
A	WC微粒+2%Ti(C,N)+Cr ₃ C ₂	0.4	2.0 (0.90)	2.0 (1.0)	16.4 (10.0)	1340	N ₂	1320°C-40MPa
B	WC微粒+3%Ti(C,N)+Cr ₃ C ₂	0.4	3.0 (1.35)	2.0 (1.0)	16.4 (10.0)	1340	N ₂	1320°C-40MPa

切削条件

評価1(予備実験) スクエアエンドミル(側面切削)
被削材:S50C
工具名:φ2.5-2枚刃スクエアエンドミル(Ti系コーティング)
使用機械:牧野フライスV33
使用ホルダ:焼ハメホルダ(HSK-F63)
切削条件: $n=11,500\text{min}^{-1}$ ($V_c=90\text{m/min}$)
 $V_f=340\text{m/min}$ ($f_z=0.015\text{mm/tooth}$)
 $a_p=3.75\text{mm}$, $a_e=0.25\text{mm}$, Wet, OH=18mm

評価2(予備実験) ボールエンドミル(底面切削)
被削材:S50C
工具名:φ2.5-3枚刃ボールエンドミル(Ti系コーティング)
使用機械:牧野フライスV33
使用ホルダ:焼ハメホルダ(HSK-F63)
切削条件: $n=15,300\text{min}^{-1}$ ($V_c=120\text{m/min}$)
 $V_f=1,400\text{m/min}$ ($f_z=0.031\text{mm/tooth}$)
 $a_p=0.125\text{mm}$, $a_e=0.375\text{mm}$, Dry with air blow, OH=13mm

評価3 ボールエンドミル(底面切削)
被削材:STAVAX (HRC52)
工具名:φ2.5-3枚刃ボールエンドミル(Ti系コーティング)
使用機械:牧野フライスV33
使用ホルダ:焼ハメホルダ(HSK-F63)
切削条件: $n=22,900\text{min}^{-1}$ ($V_c=180\text{m/min}$)
 $V_f=2,940\text{m/min}$ ($f_z=0.043\text{mm/tooth}$)
 $a_p=0.25\text{mm}$, $a_e=0.75\text{mm}$, Dry with air blow, OH=13mm

使用機械の外観写真



牧野フライス製V33
(株)牧野フライス製作所カタログより

工具の外観写真



スクエアEM ボールEM

Fig.6-3 Testing conditions of endmill.

(3)結果

Table 6-4 に合金特性値を示す。硬さは HRA93.5, 93.8 であり、抗折力は 3.5GPa 以上となった。 Cr_3C_2 の添加量が多くなると硬さは上昇するが、抗折力は低下する傾向があった。

Fig.6-4 には SEM 組織写真を示す。現行品は開発品(サンプル品)より WC 粒径が大きくなっていることが分かった。開発品はどちらの組織も WC 粒子は非常に細かくなっており、均質になっていることが分かる。またサンプル A、B で特に組織上大きな差はないと考えられる。

Table 6-4 Mechanical property of cemented carbide alloys.

試料	特徴	硬さ (HRA)	抗折力 (GPa)
現行品	WC微粒+他炭化物	93.2	—
サンプルA	WC微粒+2%Ti(C,N)+Cr ₃ C ₂	93.5	3.8
サンプルB	WC微粒+3%Ti(C,N)+Cr ₃ C ₂	93.8	3.5

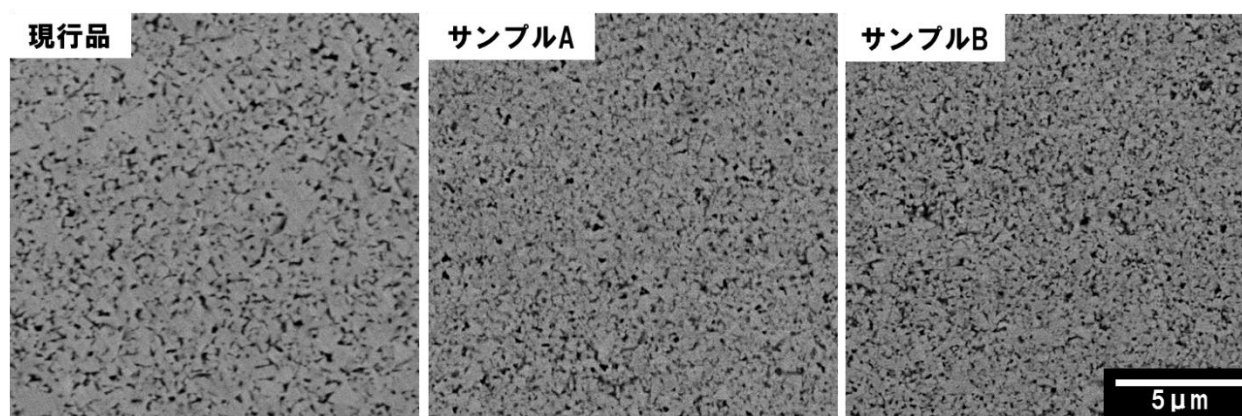


Fig.6-4 SEM microstructure of cemented carbides for endmill tools.

＜評価1 予備実験＞ スクエアエンドミルによる S50C の側面切削結果

Fig.6-5 には切削長と逃げ面摩耗幅の関係を示す。また、Fig.6-6 には切削長 5m 時の摩耗部の写真を示す。これより、先端部逃げ面摩耗および、境界部逃げ面摩耗ともに、現行品と同等であり、遜色がないことが分かった。

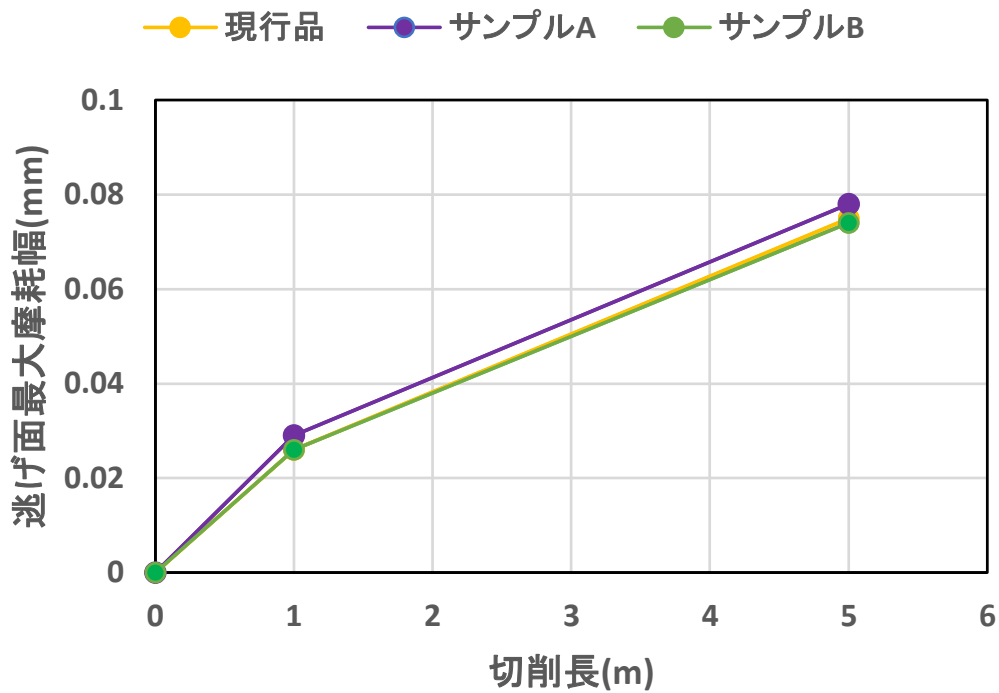


Fig.6-5 Relationship between cutting distance and flank wear.

現行品		サンプルA		サンプルB	
逃げ面	すくい面	逃げ面	すくい面	逃げ面	すくい面
先端部逃げ面摩耗幅：0.057mm 境界部逃げ面摩耗幅：0.075mm		先端部逃げ面摩耗幅：0.049mm 境界部逃げ面摩耗幅：0.078mm		先端部逃げ面摩耗幅：0.046mm 境界部逃げ面摩耗幅：0.074mm	

Fig.6-6 Wear amount at the cutting distance of 5m.

〈評価2 予備実験〉 ボールエンドミルによる S50C の底面切削結果

Fig.6-7 には切削長と逃げ面摩耗幅の関係を示す。また、Fig.6-8 には切削長 30m 時の逃げ面摩耗部の写真を示す。これより、先端部逃げ面摩耗および、境界部逃げ面摩耗ともに、現行品と同等であり、遜色がないことが分かった。

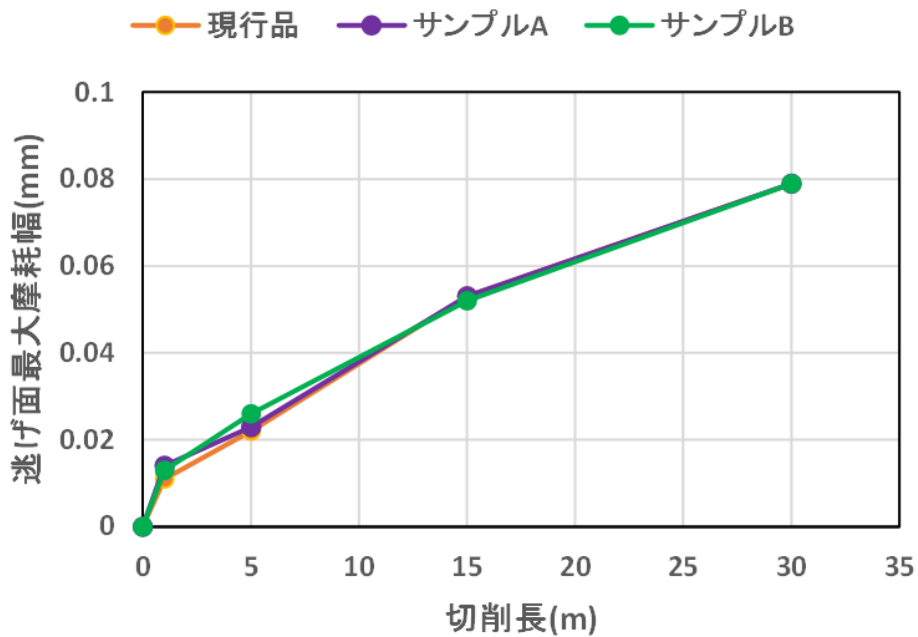


Fig.6-7 Relationship between cutting distance and flank wear.



Fig.6-8 Wear amount at the cutting distance of 30m.

〈評価3〉 ボールエンドミルによる STAVAX 金型の底面切削結果

硬さ HRC52 の硬いステンレス系金型材料の切削試験を行った。Fig.6-9 には切削長と逃げ面摩耗幅の関係を示す。また、Fig.6-10 には切削長 115m 時の逃げ面摩耗部の写真を示す。これより、現行品と同等であり、遜色がないことが分かった。

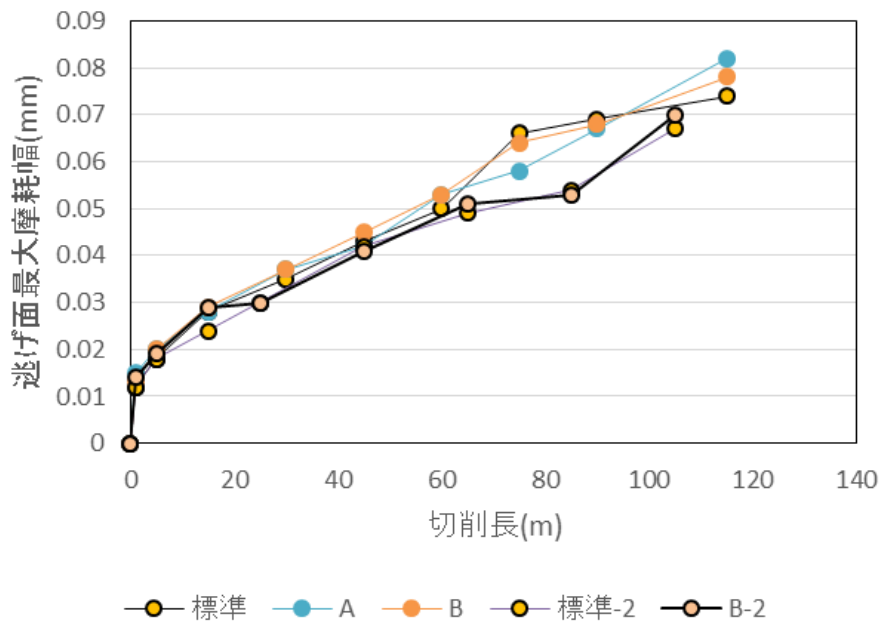


Fig.6-9 Relationship between cutting distance and flank wear.

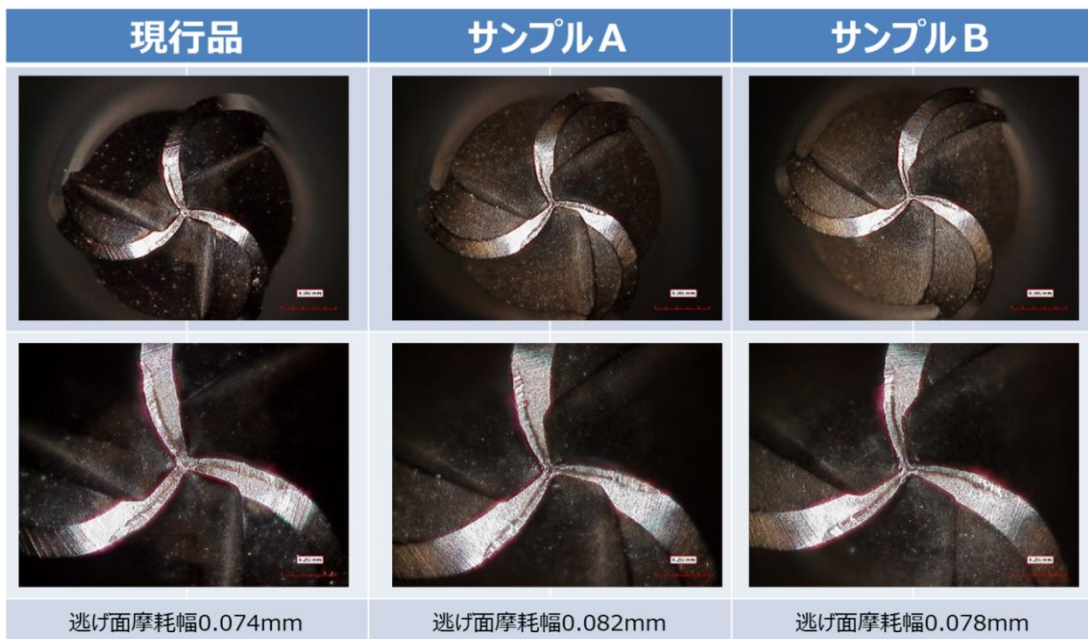


Fig.6-10 Wear amount at the cutting distance of 115m.

ボールエンドミルの摩耗面の詳細状態(SEM)を Fig.6-11 に示す。ここでは、外観、中心部、切れ刃の中央部および切れ刃中央部の拡大写真を示す。いずれの試料も低倍ではほとんど差は観察されなかった。最も荷重の掛かるボールエンドミル中心部の摩耗状況は、現行品が最も摩耗しており、サンプル A、サンプル B の順で、サンプル B の摩耗が少ないことが分かった。切れ刃部分では、いずれの試料でもコーティング膜がはがれていることが分かった。現行品は WC の脱落している部分が観察されるが、開発品は WC の脱落はあまり観察されない。また、開発品については、硬さが上昇してもチッピングが少ないと思われた。

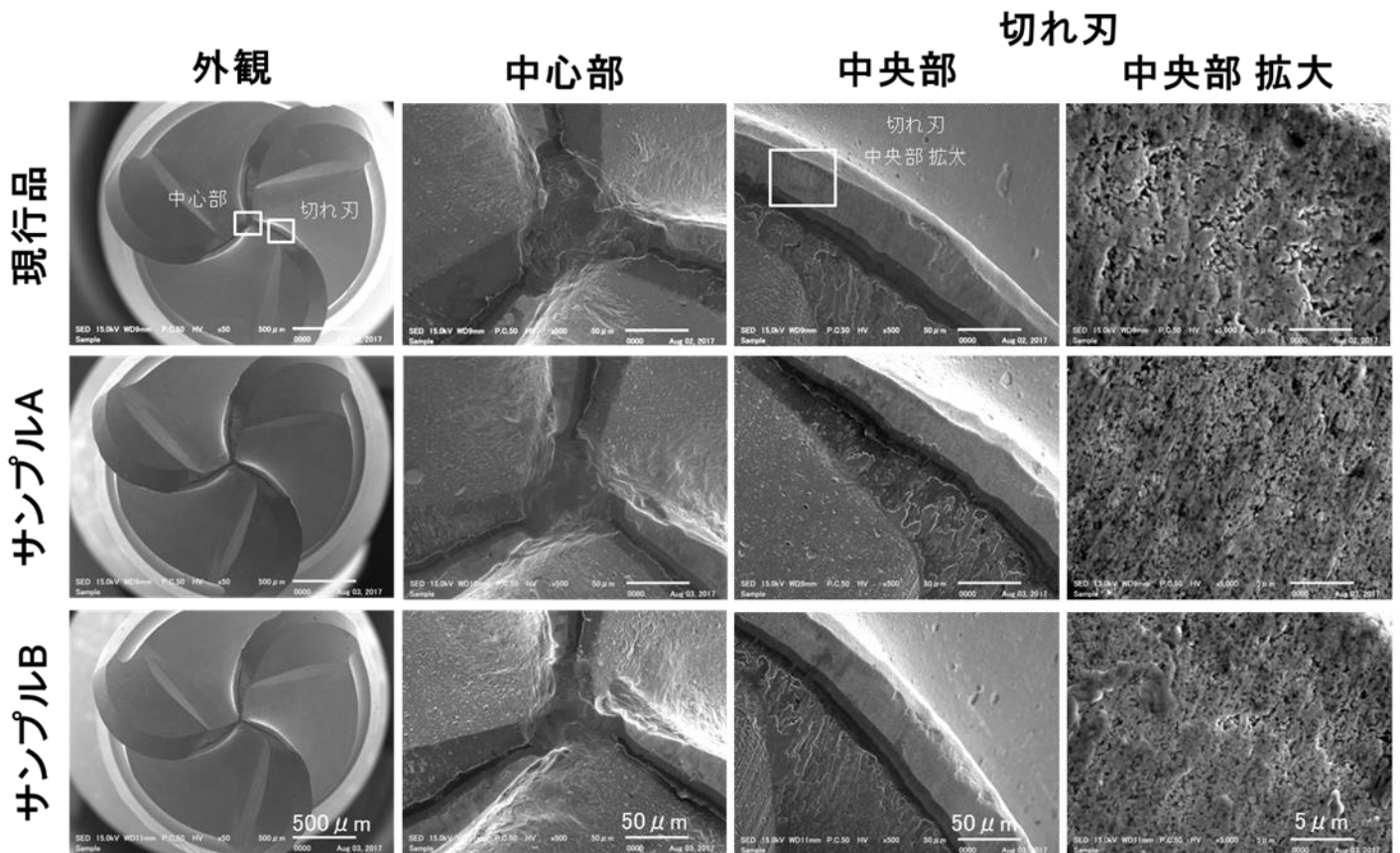


Fig.6-11 Wearing condition of endmill.

これら上記評価 1~3 までの実験結果を Table 6-5 に示す。いずれの条件でも現行品と遜色のないレベルであった。

Table 6-5 Summary of experiment results.

評価 1 (予備実験) スクエアエンドミル (側面切削)
被削材 S50C、切削長 5m (mm)

	現行品	サンプルA	サンプルB
先端部逃げ面摩耗幅	0.057	0.049	0.046
境界部逃げ面摩耗幅	0.075	0.078	0.074

評価 2 (予備実験) ボールエンドミル (底面切削)
被削材 S50C、切削長 30m (mm)

	現行品	サンプルA	サンプルB
逃げ面摩耗幅	0.079	0.079	0.076

評価 3 ボールエンドミル (底面切削)
被削材 STAVAX(HRC52)、切削長 115m (mm)

	現行品	サンプルA	サンプルB
逃げ面摩耗幅	0.074	0.082	0.078

(4)まとめ

S50C、ステンレス金型素材 STAVAX をスクエアエンドミル、ボールエンドミル用い切削を行った結果、スクエアエンドミルでの側面切削の初期状態で、欠けは発生しなかった。ボールエンドミルを用いての実際の金型切削に関しても、摩耗状況は現行品と同等であった。さらに摩耗面の詳細な分析の結果では、開発品であるサンプル A、B は中心部の摩耗が少なく、チッピングも少ないことが分かった。これは、更に専用の改良を加えることにより、従来品より優れる材料になる可能性が高いことを意味している。

6.4 結言

新たな超硬合金製品を、スチールコード伸線用ダイス、エンドミルを用いて評価を行った結果、以下の結論を得た。

- 1)スチールコード伸線用ダイスの実験では、WC-Ti(C,N)-Cr₃C₂-Co 合金は現行品に比べて若干劣る結果となった。
- 2)WC-Ti(C,N)-Cr₃C₂-TaC-Co 合金はスチールコード伸線用ダイスとして、高い性能を示すことが分かり、平均伸線量は現行品に比べて 13% 向上した。
- 3)エンドミルの実験では、スクエアエンドミル、ボールエンドミルによる欠損を見るための予備実験結果で、現行品と遜色なく、欠け等は発生しなかった。
- 4)実際の金型材料を切削したボールエンドミルの結果、WC-Ti(C,N)-Cr₃C₂-Co 合金は摩耗、チッピング共に優れた結果となった。

上記の結言より、現行品と比較して優れる性能の新規超硬合金の実現が可能となった。

第七章 総括

第一章では、超硬合金の特性について概説し、超硬合金は組織により大きく特性が変化することを示した。伸線用ダイスに関しては、近年の自動車用タイヤの高性能化に対して、タイヤの補強材に用いられるスチールコードは高強度化へ進み、伸線用ダイスへの負荷は高まっている。しかし、実際にスチールコードの伸線実験を行った報文はほとんどなく、また摩耗試験と実機での伸線試験結果は、一致しないこと等を述べた。超硬合金の微粒化については、添加する他炭化物により、WC 粒の成長が抑制され、中でも VC, Cr₃C₂ 添加による WC 粒の成長抑制効果は高い。特に VC 添加合金では、粒成長抑制効果が最も高いが、WC/Co 界面や WC/WC 界面上に VC が析出する現象が、各研究者から報告されている。このような析出物は界面特性を劣化するものと考えられる。超硬合金の強度と破壊については、鈴木らは破壊の起点の大きさを小さくすると、理論強度が求められるとしているが、他の研究者たちは、ある欠陥寸法より小さくなると、強度は上昇せず一定になると述べている。強度を高めるためには破壊の起源となる欠陥(ポアや粗粒 WC 粒子)の大きさを抑えることが重要であることが分かっているが、超微粒超硬合金の強度および破壊機構などについては、いまだに不明な点が多い。超微粒超硬合金の強度は、添加他炭化物として VC, Cr₃C₂ を複合添加した合金において、平均抗折力は 4.8GPa を示した論文が報告されている。しかし、VC, Cr₃C₂ の複合添加以外に高強度を示した報告はない。以上超硬合金の一般的特性、伸線ダイスの諸特性、超硬合金の組織の微粒化、超硬合金の強度と破壊について、これまでの研究結果と問題点をまとめた。

第二章は『スチールコード伸線用の超硬合金ダイスの摩耗』について述べた。スチールコード伸線用の超硬合金ダイスについてのこれまでの研究では、材料科学的な観点での改良研究は皆無に近い状態であった。そこで、スチールコード伸線寿命の向上を目指して、WC-10%Co 合金を基準として、それに TaNbC, Cr₃C₂, VC など他炭化物を添加した超硬合金、Co の代わりに Ni を結合相とした超硬合金のダイスを作製

し、スチールコードの伸線実験を行った時の摩耗挙動を評価するとともに、それら超硬合金の硬さ、強度、耐食性などの特性との関係を解析した。その結果、TaNbC 添加合金の伸線量が最も優れ、次いで Cr₃C₂ 添加合金であった。無添加合金、Cr₃C₂+VC 添加合金、Ni 結合相は優れなかった。抗折力や耐食性と伸線寿命はほとんど相関はなく、硬さについてはある程度相関が示された。超硬合金ダイスの摩耗機構を考えたとき、伸線量が TaNbC > Cr₃C₂ > VC となったのは WC/Co 界面の状態に依存し、WC 粒子の脱落によるマイクロ摩耗に関係した結果であると考えられた。

第三章は『TaNbC または Cr₃C₂ を含む WC-Co 超硬合金ダイスのスチールコード伸線寿命』について述べた。第二章で伸線寿命の優れた TaNbC 添加合金、Cr₃C₂ 添加合金に注目し、ダイス作製時に液相焼結後に HIP 処理した合金と、HIP 後に再焼結 (Anneal) した合金を作製し、実機によるスチールコード伸線を行った。その結果、TaNbC 添加合金、Cr₃C₂ 添加合金のいずれの合金でも HIP 後に Anneal 処理を行うと、伸線寿命が大幅に優れた。HIP 材、Anneal 材共に TaNbC 添加合金は Cr₃C₂ 添加合金より優れた伸線寿命となった。ガス分析結果から HIP 材では Ar が検出されたが Anneal 材では Ar は検出されなかった。Anneal 処理による伸線寿命の大幅な向上および TaNbC 添加合金が Cr₃C₂ 添加合金より優れた理由を WC/Co 界面の析出物などの観点から考察した。伸線量を向上させるためには、材料の硬さを高く (微粒化と低 Co 化)、WC/Co 界面への析出物を抑制することが重要であると考えられた。

第四章は『WC-Co 超硬合金の粒成長に対する Ti(C,N)粒子分散の抑制効果』について述べた。第二章および三章で WC/Co 界面の析出物を抑制し、WC 粒を微粒化することが、ダイスの長寿命化に有効であると考えられた。通常の超微粒超硬合金では、VC, Cr₃C₂ などの他炭化物添加により、WC 粒の成長を抑制する。特に VC は WC 粒の微粒化効果は高いが、WC/WC 界面や WC/Co 界面に析出する現象がある。サーメットの粒成長抑制 (微粒合金) に用いられるのは Ti(C,N)粒子であるが、Ti(C,N)粒子は WC/WC 界面や WC/Co 界面に析出しないと考えられるの

で、この Ti(C,N)系粒子を超微粒超硬合金の WC 粒子の抑制効果に適用できないか、という新しい設計法を考えた。実験としては、粒径あるいは組成などの異なる Ti(C,N)系粒子を微粒の WC 粉末を用いた超硬合金に添加し粒成長が抑えられるかを組織観察などにより詳しく検討し、硬さなどの機械的性質についても調べ、Ti(C,N)添加による超微粒超硬合金の可能性について検討した。その結果 Ti(C,N)系粒子が細かいほど、粒成長抑制効果が高く、微粒 Ti(C,N)系粒子は、Cr₃C₂ 添加合金と同等の粒成長抑制効果を示した。また微粒 Ti(C,N)系粒子の添加量を多くするほど、粒成長抑制効果は高くなり、硬さも向上した。最も微粒化効果のあった Ti(C,N)系粒子は TiO₂ の微粒粉末を焼結中に炭窒化した合金であった。これらより液相存在下での焼結である超硬合金でも、添加微粒粒子によるピン止め効果により、WC の粒成長を抑制できることが明らかとなった。

第五章は『Ti(C,N)と Cr₃C₂ を複合添加した超微粒超硬合金の強度』について述べた。第四章では、Ti(C,N)添加による粒成長抑制効果を詳しく調べ、粒径 0.1μm 程度の微粒の Ti(C,N)粒子を分散させると、VC 添加には及ばないが Cr₃C₂ 添加とほぼ同等の粒成長抑制効果が得られることを見出し、新しい超微粒超硬合金として Ti(C,N)添加合金の開発が可能であることを明らかにした。また、Ti(C,N)および Cr₃C₂ を複合添加すれば、それぞれの単独添加よりも粒成長抑制効果は高まると考えられ、VC フリーの超微粒超硬合金として大いに期待されると考えられる。最も微細な Ti(C,N)粒子の添加と共に Cr₃C₂ を複合添加した合金を作製し、合金組成におよぼす組織変化や硬さ、抗折力、破壊靱性値などの機械的性質などを解析するとともに、高硬度と高強度の両立した超微粒超硬合金の製造が可能か検討した。その結果、Ti(C,N)と Cr₃C₂ を複合添加することにより、少ない添加量で均質な超微粒超硬合金が得られることが分かった。WC-3vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co で、硬さは HRA92.8、平均抗折力 4.6GPa、最大抗折力 5.0GPa の強度を達成できた。さらに炭素量の調整を行ったところ、低炭素合金では硬さが上昇し WC-2vol%Ti(C,N)-0.5vol%Cr₃C₂-16.4vol%Co の場合、低炭

素合金で平均抗折力は 4.8GPa を示し、最大抗折力は 5.0GPa となった。これは世界トップクラスであり、VC 無添加の超微粒超硬合金では世界最高強度である。このことより、超硬合金中に微粒な TiO_2 を配合し、焼結中の炭窒化により Ti(C,N) 化させ、 Cr_3C_2 を複合添加することにより、高硬度、高強度合金が可能となることが分かった。

第六章では、『伸線用ダイスおよびエンドミルへの応用』について述べた。第五章で作製した合金をベースとして、伸線用ダイスおよび用途拡大としてエンドミルの実機での試験を行った。スチールコード伸線ダイスでは、 Ti(C,N) と Cr_3C_2 と TaC を添加した超微粒超硬合金は、現行品よりも 13% の伸線量が向上した。エンドミルでは、S50C による予備実験結果で、開発品は欠けなどの発生は観察されなかった。さらに、実際の金型材種を研削した場合、現行品と比較して耐摩耗性や欠損性が優れる結果となった。これらの結果については、専用チューニングを行うことにより、さらに優れる超硬材種となる可能性が高いことを意味している。

以上、材料科学的観点からの研究開発と実用的観点からの改良研究を融合することにより、伸線用ダイスでは、超硬合金の組成、焼結条件などが重要であることが明らかとなり、超微粒超硬合金では TiO_2 を添加し、焼結時に炭窒化することにより、微細な Ti(C,N) 粒子分散の超微粒超硬合金が可能であることが分かった。さらに、 Ti(C,N) 分散(添加)と共に Cr_3C_2 を複合添加することにより、VC 無添加で超微粒超硬合金が可能となり、世界一の高強度を誇る超微粒超硬合金となった。

本研究では、超硬合金の更なる性能向上を図るため、種々の実験を行ってきた。これらについて、材料科学的な見地から Table 7-1 にまとめた。項目(各章)と本研究の目的と具体的に達成したことをまとめ、更に大目標として達成できたことについて示している。すなわち、超硬合金を伸線用ダイス等の耐摩耗工具として用いる場合に重要な特性(強度、硬さ、破壊靱性、耐摩耗性等)に対して、最適な組成および組織制御の考え方、特に微粒化のための添加物の種類(組成)を明らかにすることができた。

今後は、伸線用ダイスなどの耐摩工具だけでなく、切削工具としてエンドミル、ドリル、インサートチップ等への応用も考えており、更に用途展開が期待できる材料であると考えている。

Table 7-1 Summary of goals and objectives

項目	本研究の目的	具体的に達成したことのみ
第一章	従来の研究のまとめおよび問題点の抽出。	これまでの研究での問題点を把握した。
実用的な性能の評価 (+用途拡大) 第二、三、六章	第二および三章では、スチールコード伸線用ダイスの摩耗特性におよぼす添加炭化物、熱処理等の影響を詳しく調べ、最も伸線量(寿命)に優れる条件を明らかにするとともに、摩耗機構を考察し、さらに性能向上の指針(特に微粒化の有効性)を得る。 第六章では、本研究で開発した超微粒合金を伸線用ダイスおよびエンドミル(新規)に実用化するための研究を行う。	第二および三章では、スチールコード伸線用ダイスとして、TaNbC添加合金の伸線寿命が優れること、次いでCr ₃ C ₂ 添加が優れ、VC添加合金は硬さは高いが伸線寿命は優れないことが分かった。熱処理の影響はHIP-Annealすることにより、伸線寿命が著しく優れることが分かった。これらより、WC/Coの界面特性が重要であると考察した。 第六章では、開発品を伸線用ダイスとエンドミルで実機テストを行った。伸線用ダイスで13%の伸線寿命向上、エンドミルでは現行品と同等以上の耐摩耗性を示した。
組成および組織制御 第四章	第四章では、Ti(C,N)粒子の分散によるWC粒子の粒成長抑制効果を実験事実およびメカニズムの両面から詳しく調べ、新しいタイプの超微粒超硬合金の開発が可能であることを明らかにする。	Ti(C,N)添加により、液相存在下での焼結で作製される超硬合金において、ピン止め効果によりWC粒の成長が抑制できることが分かった。 Ti(C,N)粒子の添加量が多いほど、Ti(C,N)粒子径が小さいほど、WC粒の粒成長抑制効果が高いことが分かった。粒成長抑制効果は、Cr ₃ C ₂ 添加合金と同程度であった。
基本的な材料特性の評価 第五章	第五章では、第四章で得られた成果をもとに、Ti(C,N)と、Cr ₃ C ₂ を複合添加した超微粒超硬合金を作製し、強度、硬さ等の機械的性質を詳しく調べ、かつ破壊機構を明らかにする。そして、新しい超微粒超硬合金のコンセプトを明確にする。	Ti(C,N)とCr ₃ C ₂ の複合添加することにより、VC無添加で超微粒超硬合金が可能となった。強度は、これまで報告されている世界最高強度と同等の値となった。しかし、従来方法の解析では、高強度化した理由については分からなかった。超微粒超硬合金中に微粒なTiO ₂ を配合し、焼結時に炭窒化させ、Ti(C,N)化させ、Cr ₃ C ₂ を複合添加することにより、高強度、高硬度となる優れた超微粒超硬合金が可能となった。

大目標として達成したこと

超硬合金を伸線用ダイス等の耐摩工具として用いる場合に重要な特性(強度、硬さ、破壊靱性、耐摩耗性等)に対して、最適な組成および組織制御の考え方、特に微粒化のための添加物の種類(組成)を明らかにした。

研究業績

関連する論文

- 1) M. Takada, Y. Mori, Y. Kawagishi, T. Matsuda, H. Matsubara, “Microstructure and Properties of Fine Grained WC-Co Cemented Carbide with the Addition of (Ti,X)(C,N) Solid Solution Powder”, Proceeding of the 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition
- 2) M. Takada, H. Matsubara, Y. Kawagishi, “Wear of Cemented Carbide Dies for Steel Cord Wire Drawing”, Materials Transactions 54(2013), 2011-2017 和文題:「スチールコード伸線用の超硬合金ダイスの摩耗」
- 3) 高田真之、松原秀彰、川岸美裕、「TaNbC または Cr₃C₂ を含む WC-Co 超硬合金ダイスのスチールコード伸線寿命」、粉体および粉末冶金 64 (2017), 17-22.

国際会議（発表者に○）

- 1)○M. Takada, Y. Mori, Y. Kawagishi, T. Matsuda, H. Matsubara
“Microstructure and Properties of Fine Grained WC-Co Cemented Carbide with the Addition of (Ti,X)(C,N) Solid Solution Powder” 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition October 17 2012.
- 2)○M. Takada, Y. Mori, T. Tsutsumi, H. Matsubara “High strength and refrainment effect of ultra-fine grained cemented carbide with the addition of Ti(C,N) particles.” The 3rd International Conference on Powder Metallurgy in Asia (APMA2015) November 10 2015.

国内会議（発表者に○）

- 1)○高田真之、川岸美裕、松原秀彰
「スチールコード伸線用の超硬合金ダイスの摩耗挙動と材料特性との関係」
2011年10月28日 粉体粉末冶金協会
- 2)○高田真之、森吉弘、川岸美裕、松原秀彰
「スチールコード伸線用の WC 基超硬合金ダイスの摩耗挙動」
2012年5月22日 粉体粉末冶金協会
- 3)○高田真之、森吉弘、松田哲志、野村浩、松原秀彰
「WC-Co 超硬合金の粒成長における第2相粒子ピン止め効果」
2012年5月22日 粉体粉末冶金協会
- 4)○高田真之、森吉弘、松田哲志、松原秀彰
「WC-Co 超硬合金への Ti(C,N)系粒子添加による微粒化効果」
2012年11月21日 粉体粉末冶金協会
- 5)○森吉弘、高田真之、松田哲志、松原秀彰
「バインダレス超硬への Ti(C,N)系粒子添加による微粒化効果」
2012年11月21日 粉体粉末冶金協会
- 6)○高田真之、森吉弘、松原秀彰
「Ti(C,N)系粒子および Cr₃C₂を複合添加した WC-Co 超硬合金」
2013年5月28日 粉体粉末冶金協会

- 7)○森吉弘、高田真之、松原秀彰
「Ti(C,N)系粒子添加のバインダレス超硬の組織と諸特性」
2013年5月28日 粉体粉末冶金協会
- 8)○高田真之、森吉弘、松原秀彰
「Ti(C,N)系粒子添加による超微粒超硬合金の機械的性質」
2013年11月28日 粉体粉末冶金協会
- 9)○森吉弘、高田真之、松原秀彰
「Ti(C,N)系粒子添加による超微粒バインダレス超硬の機械的性質」
2013年11月28日 粉体粉末冶金協会
- 10)○森吉弘、高田真之、松原秀彰
「Ti(C,N)系粒子添加バインダレス超硬における微粒化効果の解析」
2014年6月5日 粉体粉末冶金協会
- 11)○高田 真之、森 吉弘、松原 秀彰
「Ti(C,N)系粒子およびCr₃C₂を複合添加した高強度超微粒超硬合金」
2014年10月29日 粉体粉末冶金協会
- 12)○高田 真之、森 吉弘、松原 秀彰
「WC基超硬合金のTi(C,N)微粒子ピン止め効果による超微粒合金化
について」
2015年5月26日 粉体粉末冶金協会
- 13)○森 吉弘、高田 真之、松原 秀彰
「Ti(C,N)系粒子添加の超微粒バインダレス超硬の組織と機械的性質」
2015年11月12日 粉体粉末冶金協会
- 14)○高田 真之、森 吉弘、堤 友浩、松原 秀彰
「Ti(C,N)およびCr₃C₂を複合添加した超微粒超硬合金の高強度化」
2016年5月24日 粉体粉末冶金協会
- 15)○高田 真之、森 吉弘、堤 友浩、松原 秀彰
「Ti(C,N)系粒子およびCr₃C₂を複合添加した超微粒超硬合金の強度
と破壊の起点」
2016年11月10日 粉体粉末冶金協会

特許

1)特許番号 5856752 炭化タングステン基焼結体およびそれを用いた耐摩耗部材

上野修司、古川幸太郎、中原賢治、船水健司、木下聡、高田真之、松原秀彰、松田哲志、野村浩

2)特許番号 6068830 超硬合金および被覆超硬合金

船水健司、木下聡、上野修司、古川幸太郎、中原賢治、高田真之、松原秀彰、松田哲志、野村浩

3)出願番号 P2014-235350 超硬合金

高田真之、森吉弘、堤友浩、松田哲志、松原秀彰

謝辞

本論文は、筆者が日本特殊合金株式会社で行った超硬合金の研究成果を学位申請論文としてまとめたものである。

本論文をまとめるにあたり、研究の開始から終始熱心なご指導とご教示を戴き、また超硬合金以外の多くの材料研究について長年に渡りご指導いただいた、指導教官の東北大学大学院松原秀彰教授には言葉に尽くしきれない感謝の意を表したいと思います。また本論文審査において貴重な時間を取って戴いた東北大学大学院福山博之教授、橋田俊之教授に感謝申し上げます。

東北大学で種々の手続きや発表練習などをご指導くださいました上高原理暢准教授、産官学連携研究員の寺坂宗太博士に感謝申し上げます。

財団法人ファインセラミックスセンター主任研究員松田哲志博士には超硬合金の組織および微粒化について貴重なご意見を戴き感謝申し上げます。超微粒超硬合金の高分解能 SEM 観察では、野村浩上級技師に多くのご協力を戴きましたことを感謝申し上げます。

社会人博士課程への編入を積極的に推進して戴いた東京製綱株式会社の中村裕明取締役社長に感謝申し上げます。

社会人博士課程へ入学のご許可、多大なるご支援、叱咤激励を賜りました日本特殊合金株式会社川岸美裕取締役社長に深く感謝申し上げます。本研究を遂行するに当たり、日々楽しく、時に苦しい中で一緒に実験を行った、森吉弘氏、堤友浩氏、白井喜裕氏、高橋正行氏、大橋保道氏、高村和義氏に感謝申し上げます。超硬合金の基礎から、色々教えて戴いた森川則幸氏に深謝申し上げます。

本論文をまとめるにあたり支えくれた、妻 高田基子と頑張る元気をくれた子 高田直之、有難うございました。最後に父 高田矩之(故人)、母 高田裕子(故人)に感謝申し上げます。

今後この経験を活かし、研究開発に励んでいきたいと思ひます。