

平成 22 年 6 月 10 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19560726
 研究課題名（和文） 超微細WCと高耐熱性バインダをその場生成させた精密切削加工用超硬合金の開発

研究課題名（英文） Development of WC-alloy for precision cutting tool by in-situ formation of fine WC and heat resistant binder

研究代表者

磯西 和夫（ISONISHI KAZUO）
 滋賀大学・教育学部・教授
 研究者番号：50223061

研究成果の概要（和文）：素粉末を出発材料として、MA 法と真空ホットプレスを用いて WC 超硬合金のその場生成について検討した。目的とする WC とバインダ相を焼結時に生成させる。バインダ相として従来からの Co について検討し、さらに耐熱性の向上を目的としたバインダ、FeAl および Fe₃AlC を有する超硬合金の可能性について検討した。WC-Co 合金は市販材と比較して微細な WC が分散し、優れた硬さ、室温および高温特性を示した。FeAl と Fe₃AlC を WC と共に生成させるために、化学両論組成の WC とバインダが生成するように原料粉末を配合し合金を作製したが、Fe₃W₃C 相および α-Fe 相が生成した。Al 添加量の不足が原因と考えられる。得られた焼結体の機械的性質（破壊じん性、室温・高温強度）は合金を構成する相と密接に関連していた。さらなる検討の結果、Al 量の調整により FeAl をバインダーとして含む超硬合金を作製することができ、今後の展望を示すことができた。

研究成果の概要（英文）：In this study, the formation WC-alloy fabricated by mechanical alloying and vacuum hot pressing from elemental powders was investigated. WC and binder phase were synthesized during consolidation process. First of all, conventional Co binder was discussed, and then the ability of FeAl or Fe₃AlC binder was discussed to order to increase the high temperature properties. In the case of WC-Co alloy, compact showed higher mechanical properties (hardness and bending strength at room and high temperature) compared to the commercial alloy due to the fine dispersed WC particle. The amounts of elemental powders for MA were determined from the fraction of WC and binder having stoichiometric chemical composition. On the other hand, Fe₃W₃C and α-Fe were formed during consolidation at 1100°C. It seems to be the lack of Al content. The hardness, fracture toughness and bending strength up to 1000°C have strong correlation to the type of binder phase. After the further discussion, FeAl was synthesized as a binder phase by increasing Al content, and the further prospect was suggested.

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：超硬、メカニカルアロイング、その場生成、真空ホットプレス、硬さ試験、曲げ試験、高温曲げ試験、破壊じん性

1. 研究開始当初の背景

超硬合金は、高剛性、高耐摩耗性、高硬度、高強度さらには高靱性をバランスよく備えた優れた切削工具用および金型用材料である。近年超硬合金の性能のさらなる向上が求められている。WC粒の微細化が有効であり、現在最も微細な粒径 0.5-0.7 μm をしのぐ超微粒超硬合金 (0.1 μm 目標) の開発が 2002 年から開始された。「革新的部材産業創出プログラム」の「精密部材プロジェクト」では、微細な WC 粉末を用いた超硬合金の開発を目指している。WC の特性は超硬合金の性能に大きな影響を及ぼすことから、いかに微細な WC 粉末を作製するかが重要である。

従来、超硬合金は WC 粉末と Co 粉末を混合し液相焼結することによって製造されてきた。高密度の超硬合金は得られるが、焼結中に WC が液相に溶解・再晶出することから、出発時の WC の微細粒径を維持することが難しい。これに対して近年、WC 粒の成長を抑制するために固相下での焼結も試みられている。

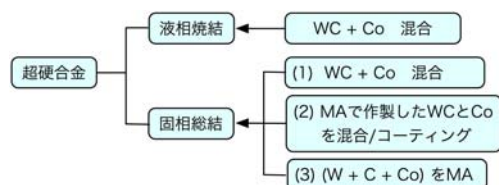


図1 超硬合金の製造方法

図1に超硬合金の製造方法を、焼結方法とWCの製造およびCoとの混合方法に注目して示す。

固相焼結においても超硬合金の高性能化を目的として、微細WC粉末をCo粉末と混合し加圧焼結により固化成形する方法が多い。しかし、これらの研究は、有害物質であり、また希少資源でもあるCoをいずれもバインダとして用いている。これに対して、FeAlをバインダとして用いる試みが行われ、国内では2006年度から地域新生コンソーシアム研究開発事業「鉄系バインダ超硬合金を用いた難切削材用乾式高効率切削工具の開発」で研究が開始された。このプロジェクトは、高送り速度と高切り込み量下でのいわゆる重切削をターゲットとしている。従来と同様にWC粉末を原料として用いるが、バイン

ダにCoより高温特性が優れかつ環境調和性の良いFeAlを使用した新しい超硬合金の開発を目的とした。

以上のような微細なWC粉末を利用する方法に対して、メカニカルアロイング(MA)を用いてWC粉を作製、あるいは素粉末から(WC-Co)超硬合金を作製する試みがある。目的はより微細なWC粒子の容易な生成である。しかし、合金粉末より安価な素粉末(W,C,Co)を出発材料とした(WC-Co)超硬合金の開発の試みはわずかであり、耐熱性向上の試み(バインダの研究)、切削工具への適用を視野に入れた材料特性の検討はほとんど行われていないのが現状である。

以上の超硬合金を取り巻く状況から、近年の新しい超硬合金の開発、特に切削工具の開発への試みは、以下の3点が重要となる。本研究でこれらの点に注目して、その場生成による新しい超硬合金の開発を試みる。

- (1) さらに微細なナノサイズ WC 粒子 → 耐摩耗性の向上、超精密加工
- (2) 超硬自体の耐熱性の改善 (切削用工具材料として必須、バインダ特性に依存)
- (3) 有害物質・希少物質の使用の低減、環境適合性に優れた素材の使用

2. 研究の目的

以上に述べたように、切削工具としての超硬合金には2種類の異なる用途、重切削と精密加工、がある。これらには耐熱性の向上とより微細なWCが有効である。特に超精密加工が可能な切削工具を実現するためには、耐熱性に優れたバインダを有し、さらにより微細な切れ刃、すなわち、超微粒WCが必要となる。そこで、WCとバインダを素粉末を用いて、固相下でのプロセス(固相焼結)によりその場生成させることによって、これらの目標を満足する優れた超精密加工用の超硬合金を開発することを本研究の目的とする。すなわち、超硬合金中に微細なWCをCoおよび耐熱性に優れるFe-Al化合物バインダ中に均一に分散させる。

したがって、本研究ではメカニカルアロイング法(MA)で合金粉末を作製し、それを真空ホットプレスで固化成形することにより、固相プロセス中でWCとバインダ相を合成させて目的とする超硬合金を作製する。

まず、従来からのCoをバインダとする超硬合金のその場生成について検討し、その特

性を明らかにする。さらに、前述の研究の背景で述べたように、バインダの耐熱性の向上を目的として金属間化合物をバインダとする。本研究では、FeAl と FeAl よりも耐熱性が優れかつ高温下では延性を有する Fe₃AlC をバインダとする超合金の合成を試みその特性（室温および高温特性）を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

従来からの超合金と同じ組成である WC-Co 系、さらに、より耐熱性のあるバインダを有する WC-FeAl 系、WC-Fe₃AlC 系の超合金のその場生成による合成と、室温から高温までの機械的性質に関する検討を行う。

まず Fe₃AlC 単相材を素粉末から合成するための合金組成を明らかにする。その検討結果を基に、3 種類のバインダを有する超合金を MA-加圧焼結法で作製する。

次に素粉末の MA 状況と MA 粉末を加熱した際の相の生成挙動の詳細を明らかにする。得られた MA 粉末を加圧焼結し、かつその固相プロセス中に目的とする相をその場生成させる。その際、緻密化挙動と相変化との関連について、熱分析結果と関連づけて検討する。

得られた焼結体中に生成された相と組織について X 線回折 (XRD) と SEM 観察で検討した。次に、その場生成された焼結体の室温での材料組成と組織、および機械的性質との関連について明らかにする。切削工具の刃先温度は 1000°C に達すると言われていることから、1000°C までの材料特性について高温曲げ試験を用いて明らかにし、切削工具としての性能を検討する。

素材作製には MA 法で合金粉末を作製した。本研究では他の研究と異なり低エネルギーボールミルを用いた。すなわち、これまでの他の研究とは異なり、MA 中に化合物の生成を生じさせずに出発材料の素粉末を微細に混合させ、加圧焼結中に目的となる相をその場で生成させることを目的としたためである。このことにより、加圧焼結開始時には MA 粉末は金属相からなり、従来法 (WC 粉末とバインダ粉末の混合物を焼結) より容易に緻密化を行えるものと考えられる。MA 粉末の特性は SEM、XRD、DTA により行った。

加圧焼結には直接通電方式のホットプレス (パルス通電焼結法、以下 SPS とする) および赤外線放射加熱方法による通常の真空ホットプレス (以下 VHP とする) を用いた。SPS は 1100°C-40MPa-5min、VHP は 1100°C-100MPa-1h の焼結条件とした。VHP では、固化成形中にパンチの圧下量を連続測定して緻密化挙動について検討した。

機械的性質は硬さ試験 (ピッカース、ロックウエル)、破壊じん性、3 点曲げ試験により

行った。3 点曲げ試験は室温および 1000°C までの高温で行った。

4. 研究成果

(1) Fe₃AlC の化学組成に関する検討

アーク溶解法で得られた Fe₃AlC 合金に関する合金組成と材料中の相との関連についての検討によって、Fe-25mol%Al-11mol%C 組成の溶解材でほぼ単相材が得られることを明らかにしている。この結果を基に炭素量を約 11mol% と固定し、Al 量を 23、25、27mol% に変化させた MA 粉末を作製し、固化成形しその構成している相について分析した。その結果、23、25mol%Al を有する焼結体は α-Fe がわずかに残留し、その割合は Al 量の増加に従って減少した。27mol%Al では FeAl の生成が認められた。得られた焼結体の高温圧縮試験を行ったところ、700°C を超えると 0.2% 耐力は 200MPa 以下となった。また、図 1 に示すように、800°C 以上では高温 X 線の結果 Fe₃AlC 単相となった。すなわち、Fe₃AlC は少なくとも 800°C 以上で十分な延性を示す予子を明らかにした。

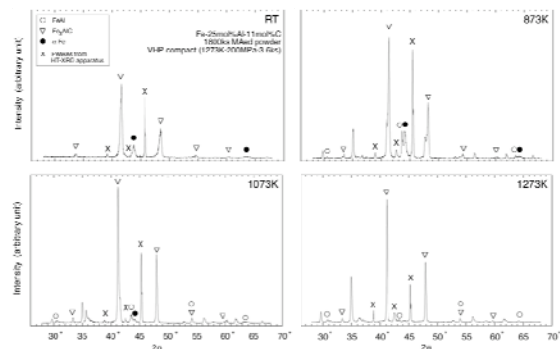


図 1 Fe-25mol%Al-11mol%C MA 粉末焼結体の高温 X 線結果

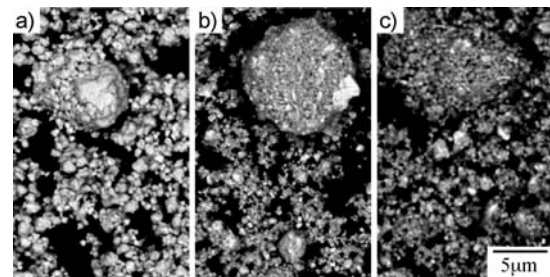


図 2 MA 粉末の走査電子顕微鏡観察結果.

- (a) W-5.4C-12.3Co (WC-20vol%Co 組成),
- (b) W-5.6C-6.5Fe-2.1Al (WC-20vol%FeAl 組成),
- (c) W-5.9C-7.1Fe-1.6Al (WC-20vol%Fe₃AlC 組成) (mass%)

(2) MA 粉末の作製とその特徴

10 および 20vol%Co のバインダを目的組成とする超合金を作製するための合金粉末

を MA 法で作製した。低エネルギーボールミルを用いたことより、MA 中に WC を生成させることなく、各成分が微細に混合した粉末を作製することが可能であった。500h MA 処理した粉末の SEM 観察結果（反射電子像）を図 2 に示す。

1000℃までの DTA 分析の結果、それぞれの MA 粉末は目的とする相 (WC、FeAl) に加えて、 W_2C や Co_3W_3C 、あるいは Fe_3W_3C などの中間相の生成が認められた。DTA 結果を図 3 に示す。

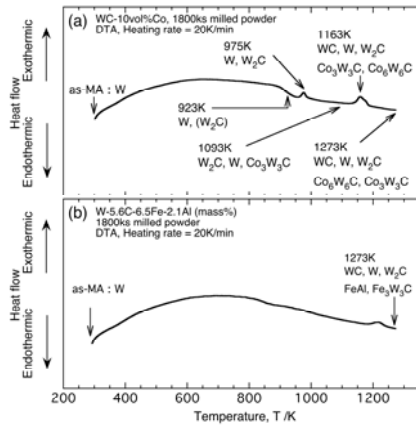


図 3 DTA 分析結果. (a)WC-10vol%Co 組成, (b)W-5.6C-6.5Fe-2.1Al (mass%)

(3)緻密化挙動と相変化の関係、及び焼結体の組織

得られた MA 粉末の固化成形を行った。まず SPS と VHP について比較した。SPS は緻密化が容易であると言われているが、その欠点として温度コントロールが不確か (SPS は表示温度よりも高温となっている) などがあげられる。VHP はこの点を考慮し、SPS より高圧力および長時間で固化成形した。後に述べるように、両者はほぼ同一の機械的性質を示した。以下、より正確なプロセス制御を行ないまた緻密化挙動について検討することから、VHP を用いて固化成形した。

代表的な緻密化挙動を図 4 に示す。下図は相生成を表す DTA 曲線と緻密化曲線 (パンチの移動量、すなわち、焼結体の高さ変化) との関係を表す。上図は、単位温度上昇当たりのパンチの移動量 (緻密化速度に相当) の温度による変化を表す。同図 (a) は WC-Co 合金の結果である。発熱反応までは素粉末成分からなるが、最初の発熱ピークで炭化物が生成する。したがって、発熱反応までは軟質な (MA で加工されている) 金属相、相変化後は硬質な炭化物が存在することになる。硬質な相が生成するにもかかわらず、相変化を生ずる温度域において緻密化の促進が認められる。第 2 の発熱反応において、WC および中間相としての複合炭化物が生成する。よって最初の

発熱反応時と同様に、相変化中は緻密化速度が増加するものの、硬質な相が生成された後は、焼結体 (粉末) として変形抵抗が増加するため一旦緻密化は停止に近い状態になる。

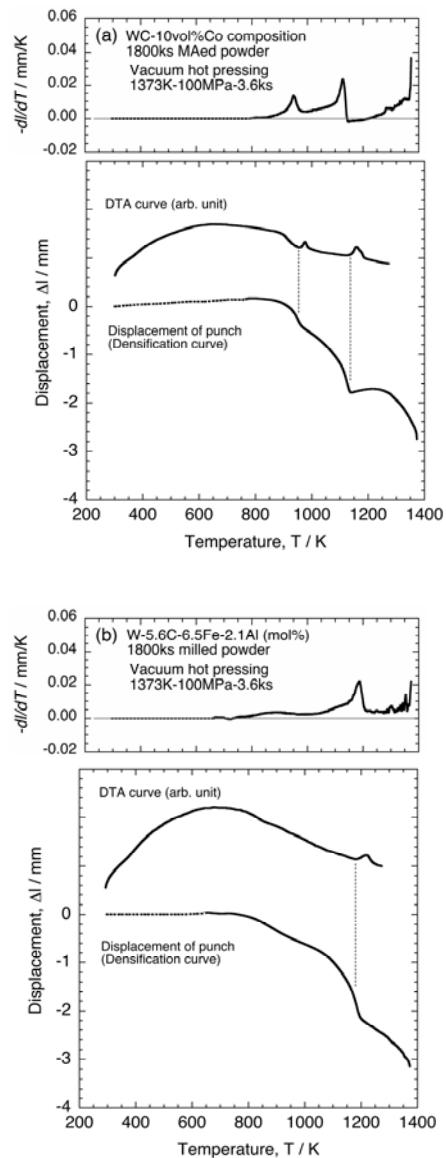


図 4 緻密化挙動と相変化との関係 (a)WC-10vol%Co 組成, (b)W-5.6C-6.5Fe-2.1Al (mass%)

得られた焼結体の SEM 観察結果を図 5 に示す。同図において、最も明るいコントラストの部分が WC などの炭化物、中間のコントラストがバインダとしての Co および α -Fe に相当する。(b) (c) においてのみ認められる黒い領域はポアである。WC-Co 系では板状の微細 (0.1 μ m 厚、0.5~1 μ m 長さ) な WC が認められほぼ真密度に近いのに対して、W-C-Fe-Al 系では不規則形状の粒状となっている。本研究と異なる高エネルギーボールミ

ルを用いて作製した WC 粉末を用いた場合、液相焼結で固化成形した焼結体の WC 粒径はサブミクロン〜5 μ m、固相焼結ではサブミクロンサイズとなっている。したがって本研究では、従来もより微細な WC が得られることが明らかである。また、合金系による組織形態の相違についてはさらに検討が必要である。

WC-20vol%Co、10vol%Co 合金のバインダ相は画像解析の結果約 21vol%、14vol%を示し、合金作成時の配合組成に近い値が得られた。

バインダ相として延性的な α -Fe が生成する場合 (図 5(c)) においてもポアが認められた。これは、図 3 に示したように、平衡相に達するまでに多様な中間相が加熱途中で生成するために緻密化が抑制されたものと考えられる。

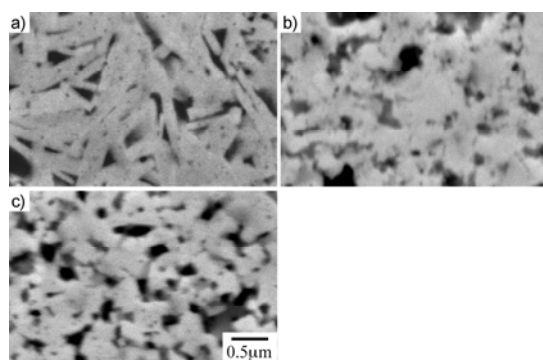


図 5 焼結体組織の SEM 観察結果
(a) WC-20vol%Co 組成, 黒いコントラストの部分は Co バインダ,
(b) W-5.6C-6.5Fe-2.1Al (WC-FeAl 組成),
(c) W-5.9C-7.1Fe-1.6Al (WC-Fe₃AlC 組成) (mass%).

(4) その場生成により作製した WC 超硬合金の機械的性質

得られた焼結体の機械的性質を硬さ試験と曲げ試験により検討した。表 1 に焼結後の相と硬さ試験結果および破壊じん性を示す。

表 1 焼結体の硬さ試験結果と破壊じん性

Material (objective composition)	Phases	HV	HRA	K _{IC} (MPam ^{1/2})
WC-10vol%Co	WC, Co	1969	93.3	8.0
WC-20vol%Co	WC, Co	1574	91.4	13.8
WC-10vol%FeAl 組成	WC, Fe ₃ W ₂ C	2472	95.0	5.5
WC-20vol%FeAl 組成	WC, Fe ₃ W ₂ C, α -Fe	2112	93.0	6.8
WC-20vol%Fe ₃ AlC 組成	WC, α -Fe	1949	93.5	7.3
WC-30vol%Fe ₃ AlC 組成	WC, α -Fe	1627	90.2	9.3

3 種類のバインダを有する WC 合金は、いずれの組成において、もバインダの体積割合に応じた硬さと破壊じん性を示した。すなわち、

バインダ体積割合が低い合金の方が高硬度、低破壊じん性を示した。バインダに Fe-W 複合炭化物を有する場合は、WC-Co 系に対してさらに高硬度、低破壊じん性となった。しかし、延性的な α -Fe の生成と体積割合の増加により、硬さの減少と破壊じん性の向上が認められた。また、図 5 に示したように、Fe および Al を出発材料として有する WC 合金は、ポアが明確に観察され、相対密度が WC-Co 系 (ほぼ 100%) と比較して低いことから、 α -Fe バインダであっても破壊じん性の大幅な向上は認められなかった。

WC 合金の室温、および 1000°C までの高温硬さ試験結果を図 6 に示す。本研究で作製した著鋼合金は、800°C 以上で延性的な変形挙動を示した。

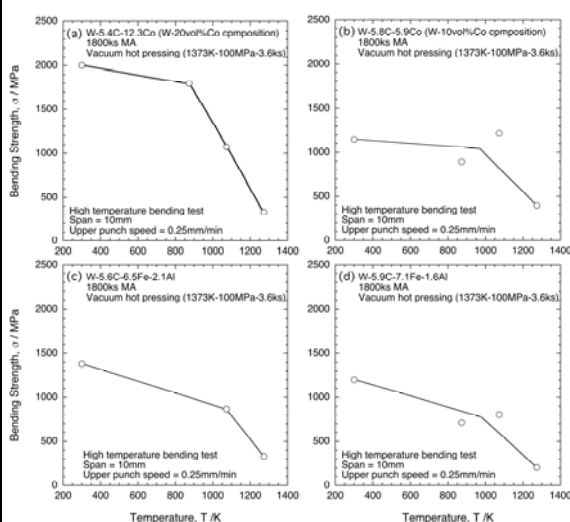


図 6 曲げ試験結果
(a) WC-20vol%Co 組成, (b) WC-10vol%Co 組成,
(c) W-5.6C-6.5Fe-2.1Al,
(d) W-5.9C-7.1Fe-1.6Al (mass%).

WC-20vol%および 10vol%Co 合金は、室温での曲げ強さ 2.0GPa (SPS 材、VHP 材共) および 1.4GPa、1000°C で 330MPa および 400MPa を示した。室温強度との逆転は、高温での延性的変形の影響であると考えられる。20vol%Co 材の曲げ強さは室温および 600°C 以上で同組成の市販材よりも優れた値を示した。より均一微細な WC がその場生成した結果と考えられる。

(5) 本研究の課題と今後の展望

本研究では Fe₃AlC および FeAl をバインダとして適用し、その場生成による WC の微細化および均一分散を達成することによって室温、高温強度の改善を図ることを目的とした。そのために、本研究で求めた Fe₃AlC 単相となる化学組成と FeAl 化学量論組成を用いて原料粉末を配合し MA 処理を行った。DTA 分

析では FeAl の生成が認められたものの 1100℃での焼結後は Fe₃W₃C の生成と α-Fe の残留が認められた。そこで、さらに Al 量を増加させて合金を作製したところ、Fe₃W₃C と共に FeAl の生成が認められた。したがって、当初の化学量論組成等を用いた配合組成では、Al は他の相に固溶したものと考えられるが、Al 量の調整により目的とする高温特性が優れると考えられる超硬合金の作製が可能であることを示すことができた。また、FeAl 相は固化成形温度で十分な延性を有するため、緻密化の促進も期待できると考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

①K. Isonishi : “Manufacturing of WC Alloys by Consolidation of MA powders Made from W-C-Co or W-C-Fe-Al Powder Mixtures” , Steel Research International, (2010), (in press). 査読あり

②K. Isonishi : “Synthesis of WC Phase from Elemental Powders by Mechanical Alloying and SPS” , J.Solid Mechanics and Solid Materials Engineering., 3(2009),178-188. 査読あり

③K. Isonishi : “SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF WC-Co ALLOY FABRICATED BY MECHANICAL ALLOYING AND PRESSURE SINTERING” , Proceedings of 3rd JSME/ASM International Conference on Materials and Processing, (2008) (CD-ROM), 全 6 ページ, 査読あり

④K. Isonishi : “Effect of the Second Phase on Mechanical Properties of Fe₃AlC Alloy Prepared by Mechanical Alloying” , Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, 9(2008),104-114. 査読あり

[学会発表] (計 7 件)

①磯西和夫 : 「その場生成により作製した WC 超硬合金の特性と結合相との関係」, 日本機械学会 2009 年度年次大会, 2009 年 9 月 14 日, 弘前大学.

②K. Isonishi : “Synthesis of WC Phase from Elemental Powders by Mechanical Alloying and SPS” , 2nd German- Japanese Symposium on Nanostructures, (2009), 3 月 1-3 日, Ristumeikan University.

③K. Isonishi : “SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF WC-Co ALLOY FABRICATED BY MECHANICAL ALLOYING AND PRESSURE SINTERING” , ICM&P2008, (2008), 3rd

JSME/ASME International Conference on Materials and Processing, 2008 年 10 月 7-10 日, North Western University.

④磯西和夫 : 「固相反応による WC 超硬合金の合成」, 日本機械学会 2008 年度年次大会 講演論文集, 1(2008), 219-220, 2008 年 8 月 4-6 日, 横浜国立大学.

⑤K. Isonishi : “Effect of the Second Phase on Mechanical Properties of Fe₃AlC Alloy Prepared by Mechanical Alloying” , 2008 World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials, (2008), 2008 年 6 月 8-12, Washington D.C.

⑥磯西和夫 : 「W, C, Co 素粉末を用いた超硬合金の作製」, 粉体粉末冶金協会平成 20 年度春季大会 講演概要集, (2008)113, 2008 年 5 月 27-19 日, 早稲田大学国際会議場.

⑦磯西和夫 : 「MA 法で作製した Fe₃AlC 合金の組織と機械的性質」, 日本塑性加工学会春季講演会講演論文集, (2008), 15-16, 2008 年 5 月 24-25 日, 日本大学
2010 年度中に 2 件の国際会議で発表予定

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

磯西 和夫 (ISONISHI KAZUO)

滋賀大学・教育学部・教授

研究者番号 : 50223061

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし