

金属間化合物の時効析出を利用した高機能金属材料の開発(第4報)

金属射出成形法による複雑形状硬質金属材料の開発

坂村 勝, 大川正巳, 矢田貝稔, 中山英樹^{*1}, 戸田拓夫^{*1}

Development of Hard and Tough Materials by Age-precipitation of Intermetallic Compound VI

Development of Complicated Shaped Hard Materials by Metal Injection Molding Process

SAKAMURA Masaru, OHKAWA Masami, YATAGAI Minoru, NAKAYAMA Hideki^{*1} and TODA Takuo^{*1}

To prepare cemented carbides which have good mechanical properties and complicated shape, WC-Ni powders were sintered by Metal Injection Molding process. When WC-15%Ni was sintered by the heat pattern, by which WC-10%Co was sintered usually, sintered products had large distortion. But, when the heat-pattern was changed, we could get products which had little distortion. Hardness of WC-15%Ni was same as WC-10%Co and Transverse-Rupture-Strength(T.R.S.) of it was lower than WC-10%Co by about 600MPa. WC-15%Ni powders, to which Mo or Cr powders were added, were sintered. (We got the result that to add Mo or Cr was most efficient to strengthen WC-Ni sintered products.) Cr added WC-Ni sintered products had same hardness and T.R.S. as WC-10%Co.

機械的性質が優れ、複雑形状を有した超硬合金を開発するため、WC-Ni系超硬合金に金属射出成形法を適用した。WC-15%NiにWC-10%Coの焼結ヒートパターンを適用すると、変形が大きくなることが分かった。変形は焼結ヒートパターンを変更することで抑制できた。機械的性質については、硬度はWC-10%Coとほぼ同レベルであったものの、抗折力は約600MPa低くなった。次に、放電プラズマ焼結法で添加効果ありと判明したMoとCrを添加した粉末を焼結し、機械的性質の評価を行った。その結果、Cr添加材ではWC-10%Coなみの硬度及び抗折力を有することが判明した。

キーワード：超硬合金，耐摩耗性，靱性，金属射出成形法

1. 緒 言

硬質材料の中で最も代表的なものにWC-Co系超硬合金があるが、資源的な立場から、CoをNiやFe等に代替する試みが様々な研究者によってなされてきた。特にWC-Ni系合金の機械的性質はWC-Co系合金に匹敵するとの報告もあり¹⁾、また、耐食性については明らかにWC-Ni系合金の方が優れているとされている²⁾。しかし、現実には、WC-Co系合金以上の機械的性質を有するものは開発されていない。

筆者らは、WC-Niに添加元素を加え、放電プラズマ焼結を施して得られた焼結体の機械的性質について研究を続けてきた。その結果、WC-Coレベルには達しないものの、Mo及びCrについては添加効果が認められた³⁾。

一方、金属射出成形法(Metal Injection Molding; 以下MIMと略す)は、高いニアネットシェイプと高密度化を平成14年度中小企業技術開発産学官連携促進事業2003.5.30受理 材料技術部

*1 キャステム㈱

両立しうる成形技術として大きな可能性を秘めている⁴⁾⁹⁾。MIMは1972年に実用化されたR.E.Wiech Jr.のウィテックプロセスに代表されるようにアメリカで開発され発達したものであり、我が国でMIMによる本格的生産が開始されたのは1980年代後半のことである。

今回開発を試みているWC系超硬合金に関しては、そのMIMによる製造方法が完全には確立されておらず、脱バインダ及び焼結の際の割れや変形が問題になっている。そこで、まず従来材であるWC-10%Coにおいて脱バインダ条件及び焼結条件の最適化を行い、その結果を参考に、WC-Ni系超硬合金における脱バインダ及び焼結条件の最適化を試み、最終的にはWC-NiにMoやCrを添加した超硬合金製品の試作を試みた。

2. 実験方法

2.1 原材料

原材料としては、日本新金属㈱製WC-10%Co粉末(粒径約10 μ m)、東京タングステン㈱製WC粉末(平均粒径6.1 μ m)、日興ファインプロダクツ㈱製Ni粉末(平均粒

径 $10\mu\text{m}$), Mo 粉末 (平均粒径 $5\mu\text{m}$), 旭製錬鋳業(株)製 Cr 粉末 (平均粒径 $10\mu\text{m}$) を用い, バインダはステンレス鋼等の射出成形法で従来用いているバインダを使用した。

2.2 混合

WC 粉末, Ni 粉末及び添加元素粉末をステンレス製容器に入れ, そこにメタノールを添加して湿式混合を実施した。表1に湿式混合の条件を示す。なお, ボールと材料の重量比, 溶媒量及び処理時間については鈴木の手法¹⁰⁾に準じた。また, 容器及びボールの材質については小林らの報告¹¹⁾に従い, 不純物混入の少ない, ステンレス容器と超合金金製ボールの組み合わせとした。

表1 湿式混合条件

混合装置	フリッチュ(株)製遊星型ボールミル
容 器	ステンレス製250ml
ボ ー ル	超合金金製 8ϕ 材料: ボール=1:2(重量比)
雰 囲 気	大気
回 転 数	100rpm(約 1 G)
処理時間	172.8ks
処 理 量	約200g
溶 媒	メタノール 60ml

2.3 混練及び射出成形

2.2の金属粉末にバインダを添加し, 混練機にて混練した。混練した金属粉末を射出成形機にて直線部 30mm, 幅 6mm, 厚さ 3.5mm の引張試験片形状に成形した。

2.4 脱バインダ及び焼結

2.3で得られた成形体をタバイ・エスペック(株)製乾燥炉 PHH-200 にて脱バインダし, その後, シリコニット高熱工業(株)製真空電気炉 TSH-1060GV にて焼結を実施した。焼結時の真空度は $10^{-2}\sim 10^{-3}\text{Torr}$ であった。

2.5 評価

得られた焼結体の割れ・変形発生状況を確認し, 丸本ストルアス(株)製 RotoPol-22 にて研磨, 琢磨を実施し鏡面とした。機械的性質としては密度, 硬度, 抗折力の評価を行った。硬度はマイクロビッカース硬度計を用いて1サンプルあたり7点測定した。測定時の荷重は 9.8N とした。抗折試験は引張圧縮試験機で実施した。焼結材の密度測定は JIS-Z2505 に従ってアルキメデス法で行った。

3. 結果及び考察

3.1 金属射出成形法で作製した WC-10%Co 焼結体の機械的性質

脱バインダ温度3種類 (513, 523, 533K), 焼結温度4種類 (1653, 1663, 1673, 1683K) として焼結体を作製し, 機械的性質の評価を行った。図1に脱バインダ温度と脱バインダ率の相関を示す。脱バインダ率は脱バインダ

温度が高温ほど上昇することが分かる。表2に各脱バインダ温度における割れ・変形発生状況を示す。脱バインダ温度が高温ほど割れ・変形が発生しやすくなることが分かる。図2に脱バインダ率と相対密度, 図3に脱バインダ率と硬度, 図4に脱バインダ率と抗折力の相関をそれぞれ示す。相対密度は脱バインダ率が高いほど上昇することがわかる。硬度及び抗折力と脱バインダ率の

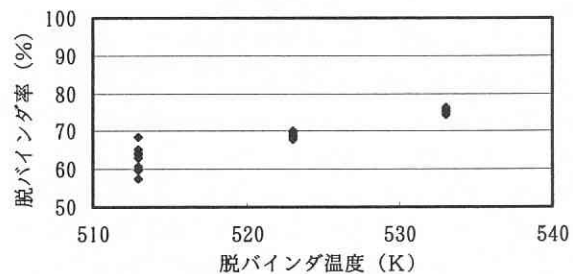


図1 WC-Co 脱バインダ温度と脱バインダ率

表2 脱バインダ温度と割れ・変形発生状況

脱バインダ温度	513K	523K	533K
割れ発生	0/10	0/8	1/8
変形発生	2/10	1/8	3/8

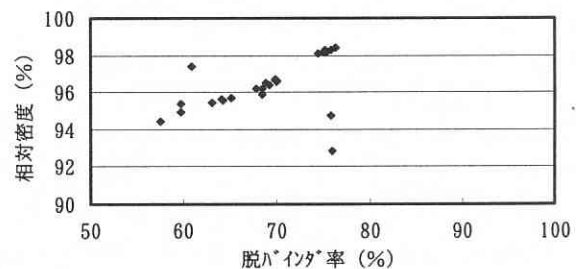


図2 WC-Co 脱バインダ率と相対密度

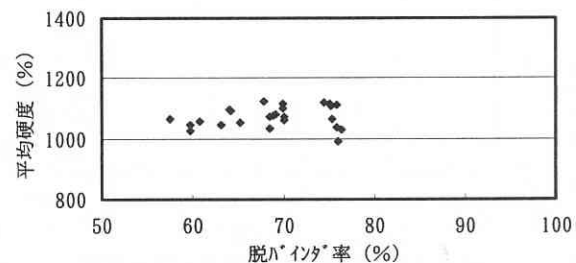


図3 WC-Co 脱バインダ率と硬度

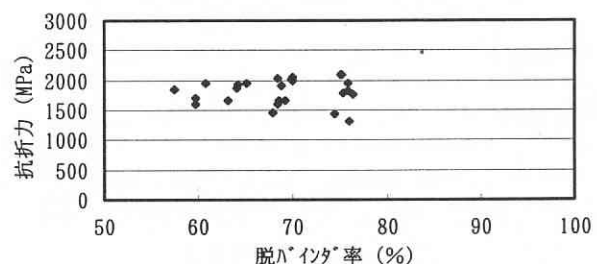


図4 WC-Co 脱バインダ率と抗折力

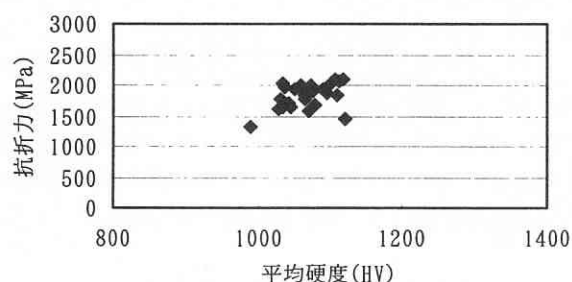


図5 WC-Co 硬度と抗折力

相関は相対密度との相関ほど明確ではないが、脱バインダ率が高いほど硬度、抗折力ともに若干の向上傾向が認められる。前述の割れ・変形発生状況と合わせて考えると、脱バインダ温度は523K程度が適当であると考えられる。なお、焼結温度と各パラメータの間には明確な相関が認められなかった。図5に硬度と抗折力の相関を示す。図より、今回の方法では硬度HV1100、抗折力2100MPa程度が最大値であることが分かる。

3.2 WC-Ni系超合金への金属射出成形法の適用

WCとNiの比は、中核技術開発事業において最も韧性が高いという結果を得た、WC-15%Niとした¹²⁾。脱バインダ温度については、523、563、593Kの3種類とし、焼結温度は1723Kとした。脱バインダ時及び焼結時のヒートパターンについては前項のWC-10%Coと同じパターンとした。脱バインダ温度と相対密度の相関を図6に、硬度との相関を図7に、抗折力との相関を図8に示す。これらの結果より、脱バインダ温度593Kにおいて、密度はほぼ100%となり、硬度、抗折力ともに最も良好であることが分かる。この際の最高値は硬度HV1100、抗折力1300MPaである。次に写真1に脱バインダ温度593

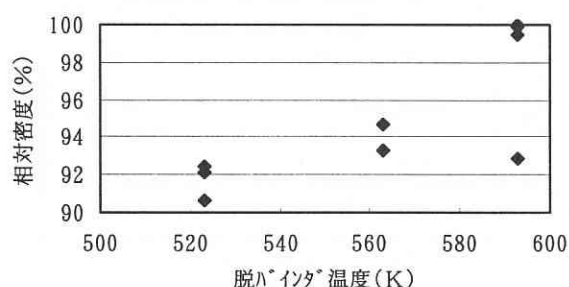


図6 WC-Ni 脱バインダ温度と相対密度

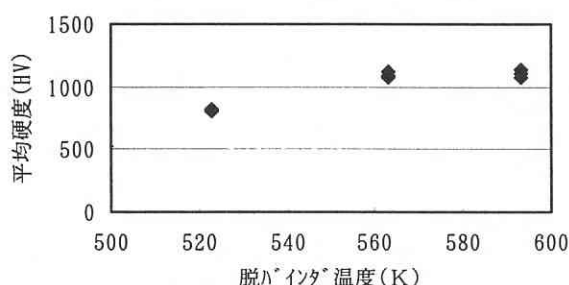


図7 WC-Ni 硬度と抗折力

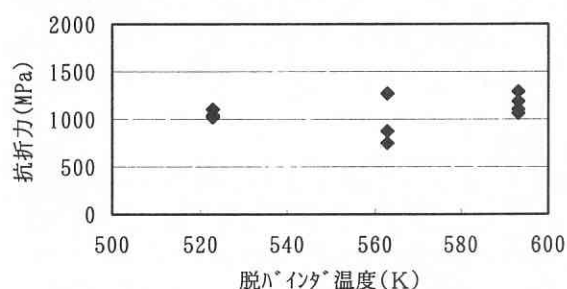


図8 WC-Ni 脱バインダ温度と抗折力

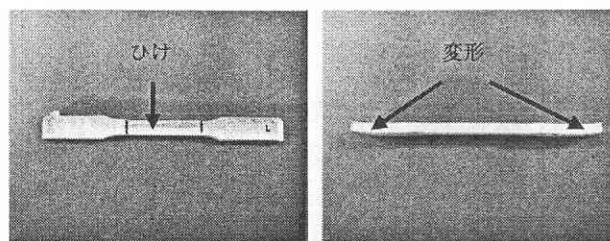


写真1 WC-15%Ni MIM 焼結体外観

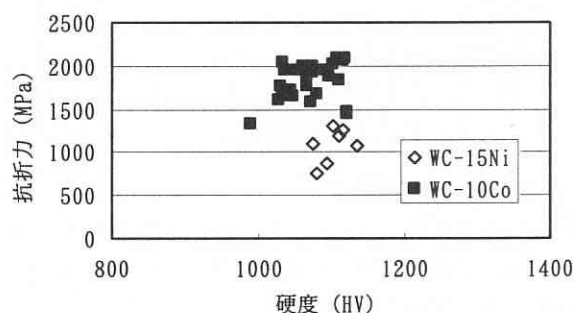


図9 WC-Co と WC-Ni 硬度、抗折力比較

Kの場合の外観写真を示す。写真に示すとおり焼結体は大きく変形しており、このままでは製品とすることは不可能である。この対策については3.3で述べる。

今回得られた材料の機械的性質をWC-10%Coの場合と比較して図9に示す。WC-10%Coの場合の最高値は硬度HV1100、抗折力2100MPaであり、WC-15%Niの場合の最高値は、WC-10%Coの場合に比し、硬度は同レベルであるものの、抗折力は大きく劣っている。そこで、WC-Ni系超合金の機械的性質を向上させるために、中核技術開発事業で効果ありと判断した添加元素を加えることとした。その結果については3.4で述べる。

3.3 WC-Ni系超合金の変形対策

前項で述べたように、WC-Ni系超合金をWC-Co系超合金と同一ヒートパターンで焼結すると、変形が非常に大きくなることが分かった。そこで、焼結時において、473～773Kの比較的低温領域での昇温速度を低下させた条件にて焼結を実施した。この際の焼結体の外観写真を写真2に示す。この場合は材料の変形をかなり抑制することができた。さらに、脱バインダ時間の短縮を図るべく、脱バインダ温度を593Kから573Kに低下させた条件にて脱バインダ、焼結を実施した。写真3に焼結体

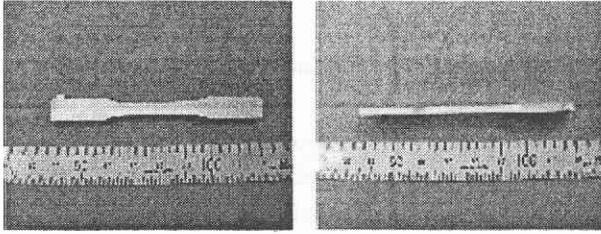


写真2 ヒートパターンを変更した WC-15%Ni MIM 焼結体外観

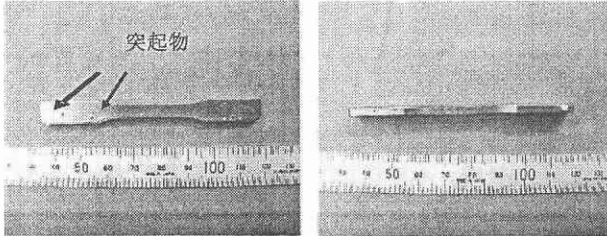


写真3 表面に突起物が発生した WC-15%Ni MIM 焼結体外観

の外観写真を示す。写真から明かなように表面には突起状の欠陥がある。この結果から、WC-Ni 系超硬合金を金属射出成形法で作製する際には、脱バインダ温度を 593K とし、焼結時における 473~773K での昇温速度を低下した条件にて脱バインダ、焼結する必要があることが分かった。

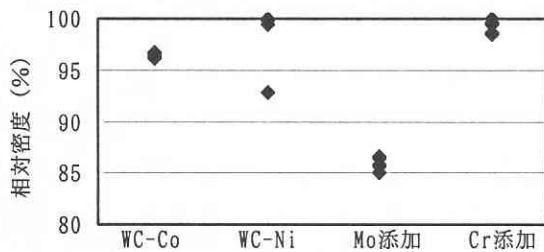


図10 添加元素の種類と相対密度

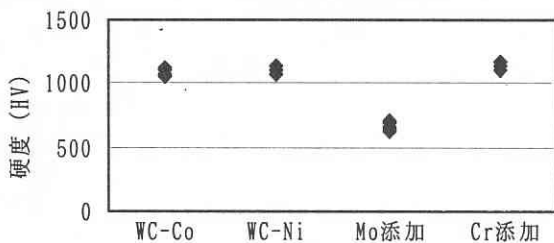


図11 添加元素の種類と硬度

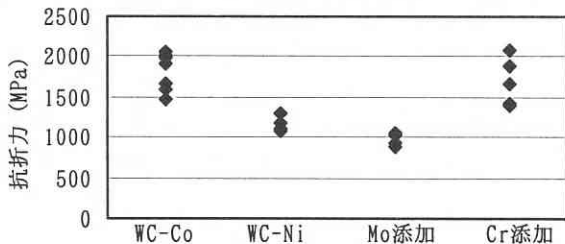


図12 添加元素の種類と抗折力

3.4 WC-Ni 系超硬合金への第3元素添加効果

中核技術開発事業では Zn, Mo, Cr で添加効果があることが判明した³⁾。Zn については、低融点金属であり、炉の中に炉体汚染防止対策を考える必要があるため、今回は Mo 及び Cr を添加したものについて評価を行った。Mo 及び Cr 添加材と WC-10%Co, WC-15%Ni の機械的性質を比較した結果を図10~図12に示す。これらの結果から、Cr 添加材はほぼ WC-10%Co に匹敵する機械的性質を有することが分かる。

3.5 Cr 添加 WC-15%Ni 製切削チップの試作

前述の通り、Cr 添加により WC-Ni 系超硬合金の機械的性質が向上することが分かったため、これを用いてチップブレイカー付切削チップを試作した。試作品を写真4に示す。

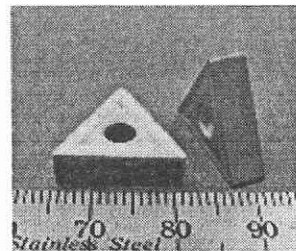


写真4 試作した超硬チップ

4. 結 言

- 1) WC-10%Co に金属射出成形法を適用した。脱バインダ温度3種類 (513, 523, 533K)、焼結温度4種類 (1653, 1663, 1673, 1683K) として焼結体を作製し、焼結性及び機械的性質の評価を行った。その結果、焼結温度と機械的性質との間に相関は認められなかった。しかし、脱バインダ温度については、523 K の際に、最も変形、割れを抑制でき、かつ、機械的性質が優れることが分かった。その際の機械的性質は硬度 HV1100、抗折力 2100MPa 程度であった。
- 2) WC-15%Ni に金属射出成形法を適用した。脱バインダ温度は 523, 563, 593K の3種類とし、焼結温度は 1723K とした。その結果、脱バインダ温度 593K において、密度はほぼ 100% となり、硬度、抗折力ともに最も良好となることが分かった。この際の機械的性質は、硬度 HV1100、抗折力 1300MPa であった。但し、焼結体の変形が大きく、WC-Co 系の焼結ヒートパターンを用いることはできないことが分かった。
- 3) WC-15%Ni に対して、焼結ヒートパターンを変更して焼結を実施した。その結果、変形を最小限に抑制する焼結条件を決定できた。
- 4) WC-15%Ni に Mo 及び Cr を添加して、焼結を実施した。その結果、Cr 添加材で WC-10%Co とほぼ同等の機械的性質を得ることができた。
- 5) Cr 添加 WC-15%Ni 製のチップブレイカー付切削チップ

ブを試作した。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、近畿大学工学部京極教授から多くのご助言を受けました。この場を借りて感謝いたします。

文 献

- 1) 貞廣孟史, 満田哲也, 高津宗吉: 粉体及び粉末冶金, **29**, 222 (1982)
- 2) 鈴木壽, 寺田修, 池浩之: 粉体及び粉末冶金, **42**, 1341 (1995)
- 3) 坂村ら: 広島県立東部工業技術センター研究報告, **15**, 39 (2002)

- 4) R.M.German, K.F.Hens and S.T.Lin: Ceramic Bulletin, **70**, 1294 (1987)
- 5) R.M.German: Powder Injection Molding, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, **7** (1990)
- 6) 荒木田豊: 日本金属学会会報, **26**, 473 (1987)
- 7) 荒木田豊: 粉体及び粉末冶金, **597**, 37 (1990)
- 8) 加藤豊: 素形材, **28** [10], 1 (1987)
- 9) 三浦秀士: 日本金属学会分科会シンポジウム予稿 金属粉末射出成形プロセスの基礎と応用, 日本金属学会, 1995, p.33.
- 10) 鈴木壽: 超硬合金と焼結硬質材料, 丸善, 1986, P.121.
- 11) 小林慶三, 高柳猛, 三輪謙治: 粉体及び粉末冶金, **40**, 62 (1993)
- 12) 坂村ら: 広島県立東部工業技術センター研究報告, **14**, 29 (2001)