スチールコード伸線用の超硬合金ダイスの摩耗

高田 真之¹ 松原 秀彰^{2,3} 川岸 美裕¹

¹日本特殊合金株式会社

²名古屋工業大学大学院工学研究科

³財団法人ファインセラミックスセンター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 76, No. 6 (2012), pp. 385-390

© 2012 The Japan Institute of Metals

Wear of Cemented Carbide Dies for Steel Cord Wire Drawing

Masayuki Takada¹, Hideaki Matsubara^{2,3} and Yoshihiro Kawagishi¹

¹*Nippon Tokushu Goukin Co. Ltd., Gamagori 443-0011*

²*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute Technology, Nagoya 466-8555*

³*Japan Fine Ceramics Center, Nagoya 456-8587*

Cemented carbide dies with the five categories of composition, namely, WC-Co straight alloy, TaNbC-, Cr₃C₂- or VC-containing WC-Co alloys and WC-Ni alloy, were fabricated by sintering and HIP-treatment. The wear behavior of these cemented carbide dies for drawing steel cord wire is examined, and material properties such as hardness, transverse-rupture strength and corrosion resistance are evaluated. Through the above investigations, it is particularly noted that the TaNbC-containing alloy shows the longest life time of steel cord drawing die, which is followed by Cr₃C₂-containing alloy, WC-Co, VC-containing alloy and WC-Ni alloy. The results on strength and corrosion resistance have no relation with the drawing die life. The hardness has some degree of relation with the die life; for example, among the same category alloy, there is such a tendency that the longer die life is obtained for the higher hardness. However, it is not able to explain simply by the viewpoint of hardness the reason why TaNbC-containing alloy has the longest life although the VC-containing alloy has the finest grain size and the highest hardness. The wear mechanism of cemented carbide dies for steel cord wire drawing was discussed to consider WC/Co interface adhesion.

(Received January 6, 2012; Accepted March 2, 2012; Published June 1, 2012)

Keywords: cemented carbide, tungsten carbide, cobalt, sintering, drawing die, steel cord wire, wear

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 系超硬合金製のダイスによって約 1.2 mm 径の太線から約 0.2 mm 径の細線に引抜き加工される。いうまでもなく、超硬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。

超硬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、スチールコードを伸線した超硬合金ダイスについての研究論文は見られない。また、超硬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、そのような超硬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することにした。

2. 試料および実験方法

市販の WC 粉末(平均粒径は 0.5~4 μm)、Ta_{0.8}Nb_{0.2}C(1 μm)、VC(1.5 μm)、Cr₃C₂(1.5 μm)、Co(1.2 μm)、Ni(2 μm)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 14.4~28.8 ks)、乾燥、成形を経て、焼結を行った。焼結条件は真空中、1653~1723 K、3.6 ks とし、焼結後、残留ポアの影響をなくすため、HIP 処理(1633 K、3.6 ks、40 MPa の Ar 中)を行った。

Table 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 1 μm とし、T および C 材では 2~4 μm の粗粒も使い、CV 材では 0.5 μm 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、

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

Signal	Category	Grain size of WC powder, $d/\mu\text{m}$	Alloy content (mass%)					Hardness, HRA	Transverse rupture strength, σ/GPa	Corrosion resistance	Relative value of wire production	
			TaNbC	Cr_3C_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	+ $\text{Ta}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{C}$	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_3C_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_3C_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. 1 Schematic illustration of steel cord drawing machine. In this study, the three dies of No. 19~21 were evaluated.

ロックウェル硬さ(HRA)試験を行った。抗折力試験片は4 mm×8 mm×25 mmの形状とし、3点曲げ試験(スパン20 mm)を行った。腐食実験は湿式潤滑液中で、333 K、 7.2×10^6 s(2000 h)浸漬した試料で、表面状態の観察、および質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. 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 $\phi 1.17$ mmである。伸線回数(ダイス個数)は21回、仕上がり線径は $\phi 0.220$ mm、最終段の伸線速度は800 m/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 $\phi 0.225$ 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。試験後のダイスの摩耗状態はワイヤーカットで約半分に切断して、SEMを用いて観察した。

3. 実験結果

Fig. 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材も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、 Cr_3C_2 、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、 Cr_3C_2 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。

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 1に示されている。まずT材は、S材よりも硬さの値は高く、TaNbC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、TaNbC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材よりも硬さの値は高く、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3.3~3.4 GPaとなり、ほぼS材と同等となった。CV材はS材よりも硬さの値は高く、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、3.8 GPaとなる。N材は他炭化物無添加の場合はS材よりも硬さの値は低く、 Cr_3C_2 添加した場合は、硬さの値が高い。N材の抗折力はS材よりもやや低い傾向にある。

Fig. 3には4つの材種のダイスについて伸線カーブを示

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

Fig. 3 Final diameter of wire vs wire production curve for the drawing dies of S2, T2, C2 and CV2.

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 0.001 mm 単位で行ったためである。仕上がり線径は $\phi 0.217 \sim 0.220$ mm であり、寿命判断は $\phi 0.225$ mm と線太となったときとしたが、一部には測定時に $\phi 0.225$ mm 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。ばらつきの原因は、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。そのようなばらつき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、そのようなばらつき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 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 Cr_3C_2 添加の C 材、無添加の S 材、 Cr_3C_2 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、同じ材種の中での比較では、Co 量が 10% より 6% の方が、WC 粒度は微粒の方が伸線量が多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. 4 には相対伸線量と硬さの関係および相対伸線量と抗折力の関係を示す。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、硬さの値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、2.8~3.4 GPa 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ないように思える。

Fig. 5 には腐食実験後の表面組織および質量変化率を示す。これらから、質量変化率は $\text{C2} < \text{N2} < \text{T1} < \text{CV2} < \text{S2}$ 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. 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

Fig. 5 Corrosion resistance experiment of cemented carbide of S2, T1, CV2, C2 and N2 showing SEM microstructures of specimen surface and weight loss (%) after dipping in drawing lubricant for 2,000 h at 60°C.

Fig. 6 SEM images of bearing surface in drawing die at the stage of life of S2, T2, C2 and CV2.

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

脱落部が複数観察され、T2 材では比較的に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。

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剤を含む超硬合金が、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剤の効果について考える。Fig. 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(添加剤)の材料間で比較すると、硬さの値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 種の添加剤の微粒化効果は TaNbC < Cr₃C₂ < VC となり、その順に硬さの値が高くなっているが、伸線量は逆に TaNbC > Cr₃C₂ > 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、TaNbC 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 Cr₃C₂ 添加材はそれらの中間に位置するといえる。VC 添加の超微粒超硬合金はミクロン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. 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 2 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. 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 1 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える。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、硬さの値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、高硬度の材料(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ため、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よう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. 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。まず、摩耗の初期には、WC 相と Co 相という 2 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ピング)して

Fig. 7 Schematic illustration of wearing mechanism on cemented carbide die for steel wire drawing.

いく過程(c)が考えられる。そして、最後の段階では WC 粒子が一举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 $5\mu\text{m}$ 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 $2.5\mu\text{m}$ の超硬合金が摩耗した時としている。WC 粒径が $1\mu\text{m}$ 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。同じ添加物の材種間で、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と思う。さて、添加物の種類の差は、(d)の過程が影響している可能性がある。VC や Cr_3C_2 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剤の種類によって TaNbC > Cr_3C_2 > 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いった材料開発指針が示されるのではないと思う。これについても今後、検討を進めたい。

5. 結 言

WC-10%Co 合金および TaNbC, Cr_3C_2 , 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 Nb C 添加合金が最も優れ、次いで Cr_3C_2 添加合金、無添加合金、 Cr_3C_2 + 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 6%の方が、WC 粒度は微粒の方が伸線量が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)が微粒化剤の種類によって TaNbC > Cr_3C_2 > VC の順になったのは、WC/Co 界面の状況に依存して、WC 粒子脱落のミクロ摩耗に関係した結果ではないかと考えられた。

文 献

- 1) H. Nakamura: Journal of JSTP **19** (1962) 527-532.
- 2) H. Nishimoto and K. Hyodo: Tetsu-to-Hagane **59** (1973) 898-906.
- 3) T. Matsushita: Journal of JSTP **31** (1990) 958-964.
- 4) H. Suzuki and K. Tokumoto: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal. **31** (1984) 56-59.
- 5) H. Suzuki, Y. Fuke and K. Hayashi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal. **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 Powder Metal. **51** (2004) 576-585.