研 究

メカニカルミリングした Ti(C,N)-30mass%WC-5mass%Mo₂C-20mass%Co 合金の特性

小林 慶三, 尾崎 公洋, 中山 博行

(独)産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部門, 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴が洞 2266-98.

Characteristics of Ti(C,N)-30%WC-5%Mo₂C-20%Co Sintered Body Prepared via Mechanical Milling

Keizo Kobayashi, Kimihiro Ozaki and Hiroyuki Nakayama

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Material Research Institute for Sustainable Development, 2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan.

Received April 19, 2010

SYNOPSIS

Ti(C,N)-30mass%WC-5mass%Mo₂C-20mass%Co was synthesized by a mechanical milling of Ti(C,N) powder, WC powder, Mo₂C powder and Co powder for 1.8 ks in a dry process. The mechanical milling used a planetary ball milling. Various powders were prepared by changing a rotational speed of main disk, rotational speed of grinding bowl and the size of crushing ball. The obtained powders were sintered at 1693 K in a vacuum after the press forming. The effects of the absolute acceleration and the ball size in the mechanical milling on the mechanical properties of the sintered bodies were examined by the microstructural observation, the transverse rupture strength test and the Rockwell hardness A-scale test.

The homogenous powder mixture was accomplished by using the small size ball even in a dry milling. The large absolute acceleration promoted the formation of a brittle phase in the sintered body because of the adhesion improvement between hard particle and metal powder during the milling. In our experimental condition, it was suitable for the preparation of a homogeneous powder mixture to apply the absolute acceleration of 2.5–10 G using cemented carbide balls with 2 mm in diameter. Additionally, the compact prepared using the homogeneous mixture with high carbon content at 1653 K showed 1313 MPa in transverse rupture strength.

KEY WORDS

cermet, Ti(C,N), mechanical alloying, mechanical property, planetary ball milling, transverse rupture strength

1 緒 言

超硬合金は硬度に優れ、強度が高いことから切削工具や土木鉱山工具、金型などに広く利用されている。しかし、その主要元素であるタングステンは希少金属の一つであり、中国への偏在性が高い元素である。そのため、将来にわたる安定供給に不安があり、タングステンへの依存を抑えた硬質材料が期待されている。一方、炭化チタンや炭窒化チタンを主成分とする硬質材料としてサーメットが知られており、難削材の加工用工具などへ応用されている。さらにサーメットの用途を拡大するためには、強度などの機械的特性や研削加工性、熱伝導性等の改善が必要である。そのため、サーメットの硬質粒子を微細にして焼結性を改善する研究¹⁻³⁾が行われている。

超硬合金もサーメットも硬質な無機材料の粉末を金属粉末と混合して、焼結した材料である。どちらも焼結時に金属相

が溶融して緻密な焼結体を作製することができる。そのため、無機材料粉末と金属粉末の均質混合が重要であり、一般には湿式での混合が行われている。しかし、湿式混合ではアルコールなどの溶剤を一度蒸発させる必要があり、また金属と無機材料を機械的に接合するような大きなエネルギーを投入することができない。一方、乾式での合金化技術であるメカニカルアロイング(MA)では、金属粉末の展延性を利用して原子レベルでの混合を実現し、アモルファスなどの非平衡材料が合成されている。そこで、本研究ではTi(C,N)を主成分としたTi(C,N)-30mass%WC-5mass%Mo₂C-20mass%Co合金を乾式のメカニカルミリングによって混合し、真空中で焼結することでサーメットを作製した。得られた焼結体の組織や機械的特性を測定することによって、サーメットの乾式混合の可能性について検討した。

2 試料及び実験方法

出発原料として、Ti(C,N)粉末(平均粒径1.5 μ m)、WC粉末(平均粒径0.8 μ m)、Mo₂C粉末(平均粒径2.0 μ m)、Co粉末(平均粒径5.0 μ m)をTi(C,N)-30mass%WC-5mass%Mo₂C-20mass%Co(以下、Ti(C,N)-30%WC-5%Mo₂C-20%Coと記す)組成になるように秤量し、遊星型ボールミルによる混合を行った。遊星型ボールミルには、容器の自転速度と公転速度を独立に設定できるフリッチュ製P-4を用い、自転と公転の回転方向は反対にして処理した。遊星型ボールミルには500 mlのクロム鋼製容器に粉末20gを充填し、超硬合金製ボール600gとともに真空引きした後、減圧アルゴンガス雰囲気にて1.8ks間のミリングを行った。ミリング時の摩擦熱による粉末の加熱を抑え、粉末を均質に混合することを目的として、240s間ミリングした後、60s間停止し、その後自転、公転の向きをそれぞれ反転させて同様の処理を目的の時間まで繰り返した。ミリング時のエネルギーを変化させるため、(1)公転速度300rpmで自転速度-450rpm、(2)公転速度150rpmで自転速度-300rpm、(3)公転速度400rpmで自転速度-800rpm、(4)公転速度100rpmで自転速度-100rpmの4条件にてミリングを行った。また、ボールサイズの影響をみるため、2mm ϕ と5mm ϕ の2種類の超硬ボールを用いて処理を行った。乾式ミリング後の粉末回収量を調べるとともに、粉末の保磁力を振動試料型磁力計(VSM)にて測定することでCo相の分散状態を評価した。

得られた粉末は超硬合金製の金型を用いて、3mm $\times$ 4mm $\times$ 30mmの試験片形状にプレス成形して真空焼結炉にて焼結を行った。プレス成形は成形助剤を用いず、120MPaの加圧力にて成形した。焼結は0.25K/sの速度にて昇温して、1173Kで0.6s間保持した後、さらに1693Kで1.2ks間保持することによって行った。

得られた焼結体の構成相をX線回折(XRD)にて同定するとともに、3点曲げによる強度測定、ロックウェルAスケールでの硬度測定、SEMによる組織観察を行った。

3 実験結果および考察

3.1 乾式ミリングによる粉末の変化

遊星型ボールミルにより得られるエネルギーの算出や絶対加速度(加速度)の計算³⁾について種々の報告がなされている。本研究では遊星型ボールミルの製造メーカーが提唱している下記の式にしたがってミリング時の加速度(G)を算出した。

$$G = \left[rs - \left(rpl \times \left\{ \left(rpl/rs \right) \times (1+iw)^2 \right\} \right) \right] \times \left\{ 2 \times \pi \times (rpm/60) \right\}^2 / 9.81$$

ここで、rs: 公転半径(m)、rpl: 容器の半径(m)、iw: 自転と公転の比、 π : 円周率、rpm: 公転の回転数を示す。この式にしたがって計算したそれぞれのミリング条件によるGは、(1)公転速度300rpmで自転速度-450rpmの場合では12.1、(2)公転速

度150rpmで自転速度-300rpmでは2.6、(3)公転速度400rpmで自転速度-800rpmでは18.8、(4)公転速度100rpmで自転速度-100rpmでは1.4と見積もられた。一般のセラミックス粉末の遊星型ボールミルによる粉碎では10G程度の加速度とされており、サーメットを構成する硬質粒子の粉碎効果も期待される。同じ容器を使用した本実験では、同じ加速度が付与されると粉碎ボールが大きくなるほど粉末へ投入されるエネルギーは大きくなるものと考えられる。各回転数で1.8ks間ミリングした際の粉末回収量をFig.1に示す。2mm ϕ の超硬ボールを用いた際の回収量の変化を見ると、粉碎に係る加速度が大きくなると、粉末の回収量が低下している。しかし、粉碎ボールが5mm ϕ になってボール間の衝突による粉末へ付与されるエネルギーが増加しても、回収量の変化はほとんど認められなかった。本実験条件では粉末重量/ボール重量=0.05と小さいため、ボール間の衝撃力よりボールと容器壁面での“すりつぶし”効果で混合が進行しているためと考えられる。ミリング時の加速度が大きくなって粉末の回収量が低下する現象は、これまでにWC-FeAl超硬合金のメカニカルアロイングによる合成プロセスで報告⁴⁾されているように、粉末中の金属相が変形して容器やボール表面への付着量が増加したためと考えられる。得られたミリング粉末について、VSMによる保磁力の測定を行ったところ305~324Oeの値を示し、大きな差異は認められなかった。しかし、2mm ϕ の超硬ボールを用いた方がわずかに大きな値を示しており、小径ボールの方が金属相の変形を抑えた均質な分散が行えるものと考えられる。

本実験条件においては、2mm ϕ の超硬ボールを用いて2.6Gの低加速度にて乾式ミリングすることで、金属相の分散が比較的良好な粉末を容器への付着を抑えて回収できた。この粉末のSEMによる外観写真をFig.2に示す。他の混合条件に比べると粗大な粒子の生成が少なく、金属粒子の変形が少な

Fig.1 Rate of recovery after mechanical milling plotted against absolute acceleration.

Fig.2 SEM image of Ti(C,N)-30%WC-5%Mo₂C-20%Co powder mechanically milled with the absolute acceleration of 2.5 G.

Fig.3 SEM images of Ti(C,N)-30%WC-5%Mo₂C-20%Co sintered bodies. The milled powders were prepared under (a) 2.5 G and (b) 12.1 G with cemented carbide balls in 2mm diameter.

かったことがわかる。また、粒子は2μm程度の粒子が多く、ミリング中に硬質粒子がほとんど粉砕されていないこともわかった。この粉末は蛍光X線においてミリング容器の成分が検出されておらず、金属粉末の変形を伴わない弱い力での混合であることがわかる。

Fig.4 XRD patterns of Ti(C,N)-30%WC-5%Mo₂C-20%Co sintered bodies. The milled powders were prepared under (a) 2.5 G and (b) 12.1 G with cemented carbide balls in 2mm diameter.

3.2 2mmφボールで乾式ミリングしたTi(C,N)-30%WC-5%Mo₂C-20%Co焼結体の特性

2mmφの超硬ボールを用いて合成した粉末をプレス成形し、1693 Kで真空焼結した焼結体のSEM組織をFig.3に示す。いずれの焼結体も組織は均質であり、小径ボールを用いた乾式ミリングでの混合状態は良好であったと思われる。しかし、ミリング時の加速度が大きい場合には、Fig.3 (b)に示すように硬質粒子や金属とは異なる相(円内)が認められた。この焼結体のX線回折パターンを調べると、Fig.4 (b)に示すようにCo₃W₃Cのピークが観察され、脆弱な複合炭化物相(M₆C)が形成されていることがわかった。これに対して乾式ミリング時の加速度を小さくすると、脆化相の生成が抑えられ、金属と硬質粒子が混合した粉末になっているものと考えられる。乾式のミリングでは粉砕ボールの摩擦熱や衝撃による熱により炭素の酸化が考えられるが、本実験のような短時間のミリングでは容器の温度が最大でも50℃程度にしか上がっておらず、ミリング中の炭素の損失は考えにくい。ミリング時の加速度を大きくしたことで脆化相が生成したことを考えると、乾式のミリング時に軟らかいCo粉末が変形し、WC粒子との密着が強まり、焼結時にCoとWCの界面部において局所的に脆化相が生成したものと考えられる。本来、サーメットの主成分であるTiCは幅広い組成域で安定したTiC構造を形成するため、サーメットでは脆化相が形成されにくいと考えられるが、乾式での粉末混合では混合状態によって脆化相が生成することがわかった。すなわち、乾式でサーメットを構成する粉末をミリングする際には、金属相と硬質粒子の密着性が局所的に強くならないような条件で処理しなければならない

と考えられる。脆化相の生成は、粉碎ボールを5mmφにすることでより顕著となり、Fig.5に示すような組織の不均一さ(図中のAで示す部分)とともに脆化相の生成が観察された。これはミリング時に生成される粗大な粒子に起因しているものと考えられ、粗大粒子中の炭素量を多くする必要があると考えられる。ただ、本実験で作製した粉末の炭素量はいずれも同じになるように調整しているため、局所的な脆化相の生成につながったと考えられる。また、ミリング時の加速度を1.4G(公転速度100rpm, 自転速度-100rpm)にして、粉碎ボールを2mmφにすると硬質粒子と金属の密着が生じず、Fig.6に示すように焼結体は金属と硬質粒子が一部分離した状態であった。

2mmφの粉碎ボールで様々な乾式ミリング条件にて合成した粉末を用いた焼結体の強度を3点曲げ試験によって評価した。得られた強度をミリング時の加速度に対してプロットしたグラフをFig.7に示す。ミリング時の加速度が小さい状態では混合が不十分であるため、その焼結体の強度は低く、さら

Fig.5 SEM image of Ti(C,N)-30%WC-5%Mo₂C-20%Co sintered body. The milled powder was prepared under 2.5G with cemented carbide balls in 5 mm diameter.

Fig.6 SEM image of Ti(C,N)-30%WC-5%Mo₂C-20%Co sintered body. The milled powder was prepared under 1.4G with cemented carbide balls in 2 mm diameter.

に大きな加速度でミリングした粉末では脆化相の生成により強度が低下しているものと考えられる。サーメットの乾式ミリングによる合成では、2Gから10G程度の比較的弱い加速度のミリングによって高強度のサーメット焼結体を作製できるものと考えられる。本実験ではプレス成形時の成形助剤を使用しておらず、プレス成形圧力も低く、HIP処理も行っていないことから、焼結体にはポアが残存しているため強度の絶対値は小さくなっているが、粉末の混合状態の影響は反映されているものと考えられる。また、焼結体の硬度をロックウェルAスケールにて測定した結果をFig.8に示す。硬度は金属の分散状態が悪い低加速度のミリング粉末で低くなっているが、その他の焼結体ではミリング時の加速度が大きくな

Fig.7 Transverse rupture strength plotted against absolute acceleration with 2 mm diameter ball used.

Fig.8 Rockwell A-scale hardness plotted against absolute acceleration with 2 mm diameter ball used.

るにしたがって、わずかに硬度上昇が認められる。これは、ミリング時の加速度が大きくなると硬質粒子の粉碎効果と微細な脆化相の生成量が増加するためと考えられる。ただ、サーメットのような複合材料の乾式ミリングでは、加速度が大きくなると金属の変形が生じるため、硬質粒子の粉碎効果は小さいものと考えられる。

乾式の粉末混合方法であるメカニカルミリングを用いて、 $\text{Ti(C,N)}\text{-}30\%\text{WC-}5\%\text{Mo}_2\text{C-}20\%\text{Co}$ 粉末を合成し、それぞれの粉末から作製した焼結体の特性を評価することによって、サーメットにおける乾式ミリングの適用可能性について検討した。ミリング時の加速度を硬質粒子が粉碎できるほど大きくすると、金属相の変形が生じ、また硬質粒子と金属の密着部で $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ の脆化相が生成した。また、粉碎ボールは小径の方が短時間で均一な粉末を作製できた。これらのことから、 $2\text{ mm}\phi$ の粉碎ボールを用いて公転速度 150 rpm で自転速度 $\sim 300\text{ rpm}$ にて 1.8 ks 間のメカニカルミリングを実施し、低温・長時間の焼結を 1653 K で 3.6 ks 間保持することで行った。また、脆化相の生成を抑制するために、配合炭素量を増加 ($0.1\text{ mass\%C}$ の黒鉛を追加) してミリングを行った。得られた焼結体の組織は Fig.9 に示すように均質な組織であり、3点曲げ強度も 1313 MPa となった。乾式でのメカニカルミリングは、条件を制御することによって湿式ミリングと同等の焼結体を作製することができるものと考えられる。

4 ま と め

$\text{Ti(C,N)}\text{-}30\text{mass\%WC-}5\text{mass\%Mo}_2\text{C-}20\text{mass\%Co}$ 組成のサーメット粉末を硬質粒子および金属粉末を乾式のミリング方法であるメカニカルミリングによって合成した。ミリング時の加速度を変化させることによって焼結体の機械的特性がどのように変化するかを調べた。その結果、下記の結論が得られた。

- (1) サーメットの乾式ミリングでは、加速度を 2 G から 10 G 程度とした比較的小さな加速度でのミリングにより、ミリング時の容器やボールへの付着を抑えながら、均質に分散した粉末を作製することができる。小さな加速度で混合することで金属相の変形を抑えた混合が可能となる。
- (2) サーメットの乾式ミリングでは、ミリング時のボールサイズが小さい方が均質な混合粉末を作製できる。小径の粉碎ボールを用いて、ミリングを最適な条件にて実施すると、短時間で均質な混合を行うことが可能である。
- (3) 乾式ミリングでサーメットを合成する際には、大きな加速度で混合すると金属と硬質粒子の密着性が向上し、焼

Fig.9 SEM image of $\text{Ti(C,N)}\text{-}30\%\text{WC-}5\%\text{Mo}_2\text{C-}20\%\text{Co}$ sintered body. The milled powder was prepared with high carbon content under 2.5 G at 1653 K .

結体に局所的な脆化相を形成する。この脆化相は微細であるが、焼結体の曲げ強度を低下させる。乾式ミリング時に黒鉛粉末を添加することで脆化相の生成は抑制できる。

謝 辞

本研究はNEDO希少金属代替材料開発プロジェクト「超硬工具向けタングステン使用量低減技術開発」の一環として行われたものであり、関係者各位に感謝いたします。

文 献

- 1) A. Sugiyama, K. Kobayashi, and K. Ozaki: "Preparation of fine TiC dispersed alloy by mechanical alloying", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **45**(1998)341-345.
- 2) F. Monteverde, V. Medri, and A. Bellosi: "Microstructure of hot-pressed Ti(C,N) -based cermets", J. Europ. Ceram. Soc., **22**(2002)2587-2593.
- 3) K. Kobayashi, K. Ozaki, S. Tada, and H. Nakayama: "Fabrication of WC-TiC based hard material by MA-PCS process", **56**(2009)523-528.
- 4) M. Abdellaoui and E. Gaffet: "The Physics of Mechanical Alloying in a Planetary Ball Mill: Mathematical Treatment", Acta Metall. Mater., **43**(1995)1087-1098.
- 5) K. Kobayashi, K. Ozaki, S. Tada, T. Nishio, and S. Yasui: "Effects of WC particle size and the FeAl amount on mechanical property of WC-FeAl hard metal", J. Jpn. Powder Powder Metallurgy, **55**(2008)593-598.