受賞記念講演 平成 24 年度技術功績賞

切削工具用硬質材料の研究開発

木下 聡*

(株) タンガロイ, 〒 970-1144 いわき市好間工業団地 11-1.

Research and Development of Hard Material for Cutting Tools

Satoshi KINOSHITA*

Tungaloy Corporation, 11-1 Yoshima industrial Estate, Iwaki 970-1144, Japan.

Received June 30, 2016; Revised July 12, 2016; Accepted July 22, 2016

ABSTRACT

A higher efficiency and a higher stability in machining processes are always required for cutting tools. Improvements of mechanical properties of hard materials, especially a plastic deformation resistance and a fracture resistance at high temperature, are desired for achieving such requirements. Our studies for understanding fundamental phenomenon of the hard materials have played important roles to enhance their mechanical properties for cutting tools.

Our previous work about a forming mechanism of open pore on sintered surface of Ti(C,N) based cermet figured out the origin and the growth mechanism of the open pore by microstructure observation and elemental analysis of the hard material samples sintered under various sintering conditions. Another work about mechanical properties and forming mechanism of plate-like triangular prismatic WC cemented carbide revealed that the triangular prismatic WC grains were preferably oriented along the pressing direction when tungsten (W) and carbon (C) powders were used as the starting materials. The cemented carbide exhibited higher plastic deformation resistance and fracture toughness at high temperature as compared to conventional cemented carbides prepared using a tungsten carbide (WC) powder as the starting material did.

KEY WORDS

cermet, open pore, cemented carbides, fracture resistance, plate-like

1 諸 言

切削工具には、常に機械加工における高能率化と安定化が求められている。これらの要求に応じるための重要な要素が硬質材料の特性向上であり、特に高温での耐塑性変形性と破壊靱性値を向上させることが重要である。一方、我が国における WC-Co 基超硬合金は、1929 年に開発・実用化されて以来、多くの研究がなされてきた 80 年を超える歴史を有する工具材料であり、前述の更なる特性向上のためには各種現象のメカニズムの解明が必須の材料である。私たちは、硬質材料に関する基礎的な現象のメカニズム解明を通じて、硬質材料の特性向上ならびに工具性能の向上を実現してきたが、ここでは“耐塑性変形性に優れる窒素添加サーメットのオープンポア形成メカニズム”と“破壊靱性に優れる配向した三角板状 WC 超硬合金の形成メカニズム”について述べる。

2 耐塑性変形性に優れる窒素添加サーメットのオープンポア形成メカニズム¹⁾

2.1 背景

窒素添加 Ti(C,N) 基サーメット製切削工具の耐塑性変形性は、窒素無添加 TiC 基サーメットに比べて優れることから²⁾、サーメット工具の主流となっている。しかし、Ti(C,N) 基サーメットの焼結体表面には、Fig. 1 に示するような 10~100 μm の

Fig. 1 An example of open pore in Ti(C_{0.5}N_{0.5})-Mo₂C-Ni cermet sintered in vacuum at 1723 K for 3.6 ks.

* Corresponding author, E-mail: s-kinoshita.tvz@tungaloy.co.jp

オープンポアが生じる場合がある。左はオープンポアの表面組織、右は断面組織をそれぞれ示した。このオープンポアは、切削時の破壊の起点となるため、耐久損性の大幅な低下を招くことから抑制することが実用的に重要である。このオープンポアの形成機構を明らかにし、これを抑制する方法を検討することを目的とした。

2.2 試料調整

市販のTiC (1.5 μm)、Ti(C_{0.7}N_{0.3}) (1.5 μm)、Ti(C_{0.5}N_{0.5}) (1.5 μm)、Mo₂C (2.7 μm)、Mo (4.1 μm)、C (0.3 μm)、Ni (2.8 μm) 粉末を出発原料として用いた。いずれの粉末粒度もFSSS (Fisher Sub-Sieve Sizer) で求めた平均値である。これらの粉末を用いて、組成がTiC-、Ti(C_{0.7}N_{0.3})-、Ti(C_{0.5}N_{0.5})-10 vol%Mo₂C-10 vol%Niとなるよう秤量した。本報文では、TiCサーメット、Ti(C_{0.7}N_{0.3})サーメットのようにMo₂CやNiを除いて略記する。これらサーメット試料の合金中の炭素量は通常領域では高炭素を示すが³⁾、ここでは合金中の炭素量の影響を明らかにするため、低炭素 (7.6 mass%)、高炭素 (8.6 mass%)、遊離炭素の生じる炭素量 (9.6 mass%) のサーメットも調整した。湿式ボールミルで混合した後、乾燥させ所定形状の金型を用いて成形した (成形圧力: 98 MPa)。ここで成形圧力の影響を調べるため、相対密度が40.2~45.7%となる範囲で成形圧力を変動させた (20~490 MPa)。Fig. 2には焼結に用いたプログラムを模式的に示した。また表は、

焼結中の各段階での雰囲気を表し、Vac.とN₂は、それぞれ真空 (7 Pa)、窒素 (0.13 kPa) 雰囲気中で行ったことを表す。焼結は1723 K-3.6 ksで行い、試料表面観察をSEMで行った。また、内部に生じた閉気孔を研削によって表面に現した別な試料では、1723 Kで3.6~32.4 ksの範囲で再焼結を行い、この成長過程を調べた。

2.3 実験結果

Fig. 3は、高炭素合金の焼結体表面組織に及ぼす窒素量の影響を示した。昇温、焼結、冷却のいずれも真空中 (表記はVVV) で行った。写真中Dは、オープンポアの大きさ、N_dは形成数を表す。これより、オープンポアはTi(C,N)サーメットに形成されるが、TiCサーメットには生じないことが分かった。また、Ti(C_{0.7}N_{0.3})サーメットとTiC(C_{0.5}N_{0.5})サーメットを比較すると、窒素量の増加とともにオープンポアの生成数が増加することが分かった。

Fig. 4には、Ti(C_{0.5}N_{0.5})サーメットの焼結体表面組織に及ぼす炭素量の影響を示した (焼結はVVV)。低炭素 (7.6 mass%C) と高炭素 (8.6 mass%C) を比較すると、高炭素試料のほうが、オープンポアの大きさ、形成数ともに大となった。なお、遊離炭素合金 (9.6 mass%C) には、オープンポアは発生しなかった。

Fig. 5は焼結体表面のオープンポア形成に及ぼす焼結雰囲気の影響を示した。これより、オープンポアは焼結温度保持

Fig. 2 Schematic diagram of sintering condition, i.e., temperature (left) and atmosphere (right). Symbols of sintering atmosphere Vac. and N₂ indicate vacuum (7 Pa) and nitrogen (0.13 kPa), respectively.

Fig. 3 Effect of nitrogen content on SEM microstructures of sintered surface of cermet with high carbon content, which were sintered at 1723 K for 3.6 ks in the atmosphere of VVV, the meaning of which is shown in Fig. 2.

Fig. 4 Effect of carbon content on SEM microstructures of sintered surface of Ti(C_{0.5}N_{0.5})-cermets, which were sintered at 1723 K for 3.6 ks in VVV.

Fig. 5 Effect of sintering atmospheres on SEM microstructures of sintered surface, D and N_d for $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ -cermet with high carbon content. Die-compacting pressure was 98 MPa, and sintering temperature and time were 1723 K and 3.6 ks, respectively.

Fig. 6 Effect of die-compacting pressure on open pore generation in $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ -cermet with high carbon content. Sintered at 1723 K for 3.6 ks in VVV.

Fig. 7 Growth of an open pore by increasing heating time at 1723 K in VVV. $\text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$ -cermet with high carbon content was used.

時の雰囲気は真空の場合に生じる、昇温時に窒素雰囲気とするとオープンポアの大きさが大となる、冷却時の雰囲気は、オープンポアの形成に影響が少ないことなどが分かった。

Fig. 6 にはオープンポア形成に及ぼすプレス成型時の圧力の影響を示した。これより、成形圧力の上昇とともに、オープンポアの大きさは大となり、形成数は減少する傾向にあることが分かった。

2.4 考察

前述のようにオープンポアの形成には、サーメット中の窒素量、炭素量、成形圧力、および焼結雰囲気の影響が大きいことが分かった。オープンポアの成長過程を調べる目的で、閉気孔である試料内部の微孔を、研削・鏡面研磨で試料表面に現し、これを 1723 K、加熱時間を 3.6～32.4 ks まで変化させ、組織を SEM によって観察した (Fig. 7)。これより、表面の微小空孔が加熱時間とともに大きく、深くオープンポアとして成長し、特にエッジ部は大きく盛り上がるということが分かった。さらに、この成長したオープンポアの研磨断面

を作製し、図示する位置での XMA による元素分析を行った (Fig. 8)。これより Mo、C が試料内部から、ポア底部 (PB)、ポア側面部 (PSI)、平坦部 (GSU)、エッジ部 (PE) の位置に結合相内を拡散移動していることが考えられた。以上の結果から $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 基サーメットのオープンポアの形成は Fig. 9 のように進行すると思われた。

(1) 表面からの脱窒

- (1.1) N 原子は試料表面から真空雰囲気中に脱 N する。
- (1.2) 脱 N 量はエッジ部、平坦部、ポア側面部、ポア底部の順に小となる。
- (1.3) N 含有量はエッジ部、平坦部、ポア側面部、ポア底部の順に大となる。

(2) C 原子の拡散

- (2.1) 試料表面近傍の Ni 液相中の C 原子が、脱 N によって生じた $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$ -rim 中の空孔に向かって拡散する。
- (2.2) 試料内部の C 原子は、C 濃度の傾斜を駆動力として

Fig. 8 SEM microstructure and result of XMA analysis near open pore.

Fig. 9 Schematic drawing of our proposed mechanism for the generation of open pore from a dent in Ti(C,N)-Mo₂C-cermet by sintering in vacuum.

Ni 液相中を試料表面部に移動する。

(3) Mo の移動

- (3.1) N と C の濃度傾斜のため Ni 液相中の Ti と Mo 溶解量にも傾斜が生じる。
- (3.2) Ti と Mo が主にポア底部、ポア側面部から、ポアエッジ部に移動する。

(4) オープンポアの成長

- (4.1) ポア底部とポアエッジ部の Ti と Mo 量は減少し続け、エッジ部の Ti と Mo 量は増加し続ける。
- (4.2) これらの機構でオープンポアは拡大（大きさ、深さ、球状化）し、そのエッジ部は盛り上がる。

2.5 まとめ

以上の事から、Ti(C,N) 基サーメットに生じるオープンポアの抑制には、焼結雰囲気や N₂ 雰囲気とし、脱 N を抑制すること、成形時のクラックや欠陥寸法の大きさを小さくすることが有効であると思われる。

3 破壊靱性に優れる配向した三角板状 WC 超硬合金の形成メカニズム^{4,5)}

3.1 背景

切削工具として広く用いられる超硬合金であるが、その硬質相である WC の特性は、結晶面によって異なることが知

られている。例えば (0001) 面と ($\bar{1}\bar{1}00$) 面の H_v 硬さは、それぞれ 2100, 1080 を示す⁶⁾。そこで硬さの高い (0001) 面を有する三角板状結晶の合金中の割合を高くすることができれば、機械的特性の改善が期待できる。ここでは W と黒鉛 (Gra) を出発原料とし、配向した三角板状結晶 WC が得られることを示した。出発原料に W + 黒鉛を用いた場合を “W + Gra alloy”，WC 粉末を用いた場合を “conventional alloy” と表記する。Fig. 10 は従来方法で得られた WC 超硬合金と WC + Gra から得られた三角板状超硬合金の SEM 組織を示したものである。WC + Gra 合金ではプレス成形方向に対して、垂直方向に板状組織が多くみられる。ここでは得られた三角板状超硬合金の機械的特性や、この三角板状 WC の生成過程を調べた。

3.2 実験方法

市販の W (2.0 μm)、WC (4.5 μm)、黒鉛 (20.0 μm)、30 mass%TiC を含む (W,Ti)C (1.5 μm)、10 mass%NbC を含む (Ta,Nb)C (1.5 μm) および Co (0.8 μm) を出発原料として用いた。焼結後の組成が WC-2 mass%TiC-3.3 mass%TaC-0.4 mass%NbC-(6~9)mass%Co となるように配合した。W + Gra alloy, conventional alloy とともに、湿式ボールミルで 64.8 ks 混合・乾燥した後、150 MPa で金型プレスにて成形した。焼結条件は 1773 K-3.6 ks (1 Pa) とした。Conventional alloy は

Fig. 10 SEM microstructures of two kinds of cross-section *V* and *P* in $W + \text{Gra} + \beta_t + 8 \text{ mass\% Co}$ alloy and conventional alloy.

Fig. 11 Schematic illustration of cutting-out method of three kinds of specimens VV, PV and PP from a large sintered compact.

TRS 試験用に焼結体の寸法が $4.2 \times 8.2 \times 25 \text{ mm}^3$ となるように金型で一軸成形した。一方 $W + \text{Gra}$ alloy は TRS, H_v , K_{IC} を測定する目的で $31 \times 31 \times 31 \text{ mm}^3$ の試料を作製し, Fig. 11 に示す方向で焼結体から $4 \times 8 \times 25 \text{ mm}^3$ を切り出した。“TS”, “LD”, “PD” はそれぞれ TRS およびクリープ試験での試料張力面を示した。切出した後, #230 のダイヤモンドホイールで研削した後, 最終的に $1 \mu\text{m}$ のダイヤモンド遊離砥粒で仕上げ, 各特性を評価した。

3.3 実験結果

Fig. 12 に両合金の X 線回折パターンを示した。 $W + \text{Gra}$ alloy の場合, プレス方向に垂直な方向に, (0001) 面が conventional alloy と比較して大きく配向していることが分かる。ここで β_t は $(W, Ti, Ta, Nb)C$ を示す。

Fig. 13 には両合金の H_v , K_{IC} の関係を示した。これより $W + \text{Gra}$ alloy と conventional alloy を比較すると, 同一 H_v で比較した時, $VV > PV > PP > \text{conventional alloy}$ の順で K_{IC} が高くなる傾向を示した。この時のクラックの進展を観察すると, VV と PV 合金は主に WC 粒内破壊が多く, PP は WC/WC 界面, または WC/Co 界面であった。これより $W + \text{Gra}$ alloy は粒界強度が高く, クラックの進展に対する抵抗が大きくなり K_{IC} が向上したと考えられた。

Fig. 14 には両合金のうち 7 mass%Co 組成を用いて 1273 K で行った曲げクリープ曲線を示す。これより Conventional

Fig. 12 Example of X-ray diffraction profile from cross-sections *V* and *P* of $W + \text{Gra}$ alloy and from conventional alloy (cross-section *V*) with 8 mass%Co.

Fig. 13 Relation between K_{IC} and H_v for three kinds of specimens of $W + \text{Gra}$ and conventional alloys. The Co contents of the alloys are both 6~9 mass%.

合金に比べ, いずれのプレス方向を張力面とした場合にも $W + \text{Gra}$ alloy 合金のほうが, 同一変形量となるまでの変形時間が 50~100% ほど長くなった。 $W + \text{Gra}$ alloy で比較すると $PV > VV > PP$ の順で変形しにくくなった。これは $W + \text{Gra} + \beta_t + \text{Co}$ 合金中で安定したマイクロクラックの発生や成長がしにくいため (界面結合強度の高い WC スケルトンが形成された) と考えられた。

Fig. 14 Creep curves at 1273 K and 0.4 GPa for both alloys with 7 mass%Co.

Fig. 15 Effect of sintering temperature (T_s) on X-ray diffraction (XRD) absolute intensities of W and generated phases in sintered surface V of W + Gra + β_1 + Co alloy.

3.4 三角板状 WC の生成過程⁷⁾

三角板状 WC の生成機構を明らかにする目的で、前述のような粉末を出発原料として焼結後の組成が WC-2 mass%TiC-3.3 mass%TaC-0.4 mass%NbC-8 mass%Co となるように試料を調整した。湿式ボールミルの混合時間の影響を調べるため、混合時間を 0.6~64.8 ks と変化させた。成形は一軸プレスを用いて 150 MPa とした。焼結中の相変化を観察する目的で 1 Pa の真空条件で、973~1573 K-0.6 ks の短時間焼結焼結を行った。また高温での結晶相を調べるため 1773 K-3.6 ks の試料も追加した。

Fig. 15 に焼結温度 (T_s) の生成相への影響を示した。焼結温度が 1073 K 以下では、ほとんどが W 相で、焼結が進行していないことが分かる。1173 K において $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ ($=\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}_4$, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$), W_2C , WC が生成し、W が減少した。1173 K から 1373 K において、 $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$, WC が温度上昇とともに増加し、逆に W および W_2C が減少した。1473 K 以上では $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$, W_2C 相が消失し WC 相のみとなった。

Fig. 16 に W + Gra alloy の V 焼結体表面および P 破断面の SEM 組織を焼結温度 1073 K と 1473 K の比較で示した。1073 K の場合の主相は W、1473 K の場合は WC である

Fig. 16 SEM microstructure of sintered surface V and fracture surface P for W + Gra + β_1 + Co alloy sintered at 1073 K and 1473 K, where the main phases are W and WC, respectively.

(II) Surface of compact

(I) Inside of compact

Fig. 17 Schematic diagram for inclination ($\theta_i \rightarrow \theta_f$) of plate-like W particles due to unidirectional die-pressing for the inside and surface of powder compact.

(Fig. 15 から)。いずれの焼結温度でも主相は板状を呈しており、両組織とも PD 方向に対して垂直に配向していることが分かる。これより板状組織は成形時に形成され、それ以後の過程では、組織には大きな変化がないことが推察された。このことから板状組織の形成過程を以下のように考えた。はじめに原料粉末の W は湿式ボールミル中に圧延により板状を呈す。圧延された板状 W が一軸プレス成型によって加圧方向に対し、垂直方向に配向したと考えられた。このモデルを Fig. 17 に示した。成形体内部の板状 W 粒子の傾斜角は、板状 W の初期配置を例えば 89, 60, 30, 15° と仮定した時、圧縮比 (CR) を 2.3 として求めると、一軸プレス成型後の板状 W の配置は、それぞれ 18, 16, 9, 5° となる。

3.5 まとめ

Fig. 18 に三角板状 WC の形成機構をモデルで示した。

- (1) 素原料の粒状 W 粒子はボールミルによって板状に圧延される。
- (2) 板状の W 粒子は一軸プレス成型によりプレス方向に垂直方向に配向する。
- (3) 液相出現よりも低い温度では CO, W 及びグラファイトの反応により、板状の形骸を保ったまま $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ が生成する。

Fig. 18 Schematic diagram for the process and mechanism of generation of highly oriented plate-like WC grains. The numeral under each figure corresponds to the ones in the context explaining the process and mechanism.

- (4) WC 粒子は $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z + \text{C} \rightarrow \text{WC} + \text{Co}$ の反応によって生成する。
- (5) WC の核生成と成長 (0001) 結晶面に平行した $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z + \text{W}_2\text{C} + \text{C}$ 上で進行する。
- (6) さらに反応が進行して WC (0001) に強配向した三角板状超硬合金が生成する。

4 結 言

今後、切削工具には更なる高速切削や高送り・高切込み切削などの高能率加工の要求が強くなることが予想される。現在の切削工具は、超硬合金やサーメットの耐摩耗性を改善する目的で CVD（化学蒸着）法や PVD（物理蒸着）法による被覆工具が主流であるが、その基材となる超硬合金、サーメットの特性によって切削用途は決定される。基材の代表的な機械的特性である H_V と K_{IC} は相反特性であるが、高能率

加工に対して両特性の改善が重要になる。このような特性改善について、論理的に現象を解明し、その機構を明らかにするような努力が必要であろう。

謝 辞

本受賞にあたり、ご指導頂きました元東京大学鈴木壽先生、林宏爾先生に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) N. Hojyo, S. Kinoshita, Y. Taniguchi, K. Hayashi: "Open pore generation on sintered surface...", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **50** (2003) 385-395.
- 2) M. Ueki, O. Terada, M. Saito, S. Kinoshita, H. Suzuki: "The difference in structure between nitrogen free...", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **39** (1992) 504-509.
- 3) H. Suzuki, K. Hayashi, Y. Kubo, H. Matsubara: "The two phase region of $\text{TiC-Mo}_2\text{C-Ni}$ containing nitrogen", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **28** (1981) 147-151.
- 4) S. Kinoshita, T. Saito, M. Kobayashi, K. Hayashi: "Microstructure and mechanical properties of new...", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **47** (2000) 526-533.
- 5) S. Kinoshita, M. Kobayashi, K. Hayashi: "High temperature strength of WC-Co base cemented carbide....", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **49** (2002) 299-305.
- 6) T. Takanashi, E. J. Freise: "Determination of the slip system...", Phill. Mag., **12** (1965) 1-8.
- 7) S. Kinoshita, T. Saito, M. Kobayashi, K. Hayashi: "Mechanisms for formation of highly oriented plate...", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **48** (2001) 51-60.