研削屑を利用した再生超硬合金の機械的性質

中村 満^{☆1}, 吉田 敏裕^{☆2}, 鎌田 公一^{☆2}
 平塚 貞人^{☆1}, 稲葉鋼二郎^{☆1}, 田鎖 真^{☆3}

^{☆1} 岩手大学工学部, 〒020 盛岡市上田4-3-5.

^{☆2} 岩手県工業技術センター, 〒020 盛岡市飯岡新田3-35-2.

^{☆3} 東北和田工業㈱, 〒028-13 岩手県下閉伊郡山田町石峠3-17-4.

Mechanical Properties of the Recycled Hard Metals Utilized by the Grinded Wastes

Mitsuru Nakamura^{☆1}, Toshihiro Yoshida^{☆2}, Ko-ichi Kamada^{☆2}
 Sadato Hiratsuka^{☆1}, Kohjiro Inaba^{☆1} and Makoto Takusari^{☆3}

^{☆1} Fac. Eng., Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020.

^{☆2} Industrial Research Institute of Iwate Pref., 3-35-2 Iikashinden, Morioka 020.

^{☆3} Tohoku WADA Ltd., 3-17-4 Ishitouge Yamada Shimohetii-gun, Iwate 028-13.

Received January 17, 1994

WC-Co type hard metals using for the die materials are mainly machined by grinding. The grinded wastes produced by grinding, which are very fine grains ($<10\mu\text{m}$) were thrown into the discard at present. In this experiment, the recycling technique of grinded wastes were studied. The mechanical properties of recycled metals were examined by hardness test ($H_R A$) and the transverse rupture strength test.

As a result, it was found out that the recycling process of the grinded wastes could be completed by 7 processes. Especially, the reducing process at 1073K and the recarburizing process before the compacting process were very important. The recarburizing process was to add graphite of total 6.0 mass%. The mechanical properties of recycled metals were almost satisfied with JIS standard values (H5501).

1 緒 言

代表的な工具材料である超硬合金は、組成により WC-Co系と WC-TiC-TaC-Co系に大別されるが、いずれの組成においても、WやCo等の希少資源を主成分にしている。また、その製造や加工が難しいため高価なものとなっているので使用済みの工具類は回収され各種原材料として再利用されているが¹⁻³⁾、金型、工具加工メーカーで超硬合金の研削加工で生じた多量の研削屑は回収されず、業者に委託し有料にて廃棄しているのが現状である。しかし、この超硬合金の

研削屑は研削時の切込量が、数 μm 程度と小さいため微粉末状態であり、粉末冶金の原料粉末として再利用できる可能性がある。

本研究はこの研削屑の再利用による超硬合金の再生加工技術について検討した。実験では可能な限り再生工程を簡略化するために研削屑の粒径調整等は行わず、還元および加炭等の成分調整を試み、より経済的な方法による再生技術について検討した。

再生した超硬合金はその物性値、特に抗折力に及ぼす酸素、炭素等の影響について検討した。

2 実験方法

本研究で用いた研削屑はJIS規格(H5501)でG種3号に分類される超硬合金(WC-Co)の平面研削盤による研削屑であり、研削条件は超硬合金製の金型研削条件としては一般的に行なわれている粗研削時での切込量0.5~1mm、仕上げ研削時での切込量2~5 μ mとし特に微粉末を得るための条件は与えていない研削屑を用いた。

Fig.1に本実験のフローチャートを示す。回収した研削屑には、水分、油分および砥石(合成ダイヤモンド-レジジンボンド)からの不純物が混入しているためアルコールまたはアセトン洗浄に加え蒸留水で数回攪拌洗浄し、真空乾燥後100mesh(-150 μ m)のふるい分けを行い、粗大な異物および凝集体を除去した。実験では

- 1: 洗浄、乾燥処理した研削屑をそのまま用いたもの(研削屑と呼ぶ)
 - 2: 1の研削屑を水素雰囲気炉で還元処理したもの(還元屑と呼ぶ)
 - 3: 2の還元処理後にさらに黒鉛添加による加炭処理を行なったもの(加炭屑と呼ぶ)
- の3種類に分け、それぞれ成形+焼結加工後各種の試験を行なった。

物性評価としては圧粉密度および焼結密度測定、硬度試験にはシャルピー衝撃試験片用金型(10X5X55mm)に焼結した試験片を用い、ロックウエルAスケール(H_RA)で評価した。抗折試験片形状も同様で、支点間距離を20mmとして測定した。これらの試験片は表面の凹凸を一定にするためダイヤモンド砥石を用い4面を平滑(<1.0 μ m)に研削した。

なお、本研究は工業製品の廃棄屑を利用したりサ

Fig.1 Experimental procedures of recycling process on this study.

Table 1 Chemical compositions and particle size distributions of grinded wastes obtained.

Material	Chemical composition (mass%)			
	W	Co	C	Fe
Grinded wastes	bal	8.7	4.5~5	0.14
Sintered compact (JIS G3)	83~88	7~10	4~6	—

Particle size distribution [μ m] (mass%)					
-1	+1	+5	+10	+20	+44
11.37	26.78	24.00	12.19	13.30	12.36

イクルを目的としているので、再生超硬合金の物性値の比較としてJIS規格(H5501)を参照した。

3 実験結果

Table 1に平面研削加工によって得られた研削屑の化学組成と粒度分布を示す。市販焼結品JIS (G3)と比較すると、ほぼ同様の組成を示すがC量が若干低い。これは研削加工により脱炭が起きていることが予想された。また、Feの存在も確認され研削盤等の材料からの混入と考えられた。

研削屑の粒度分布は1 μ m以下から44 μ m以上までかなりのばらつきが見られたが、これは粗研削の影響であると考えられた。市販超硬合金粉末が10 μ m以下であることを考えると10 μ m以上の屑を約38%も含む結果となっており、この比較的粗大屑が再生合金の物性値に与える影響についても検討した。

Fig.2は成形圧力と圧粉密度の関係を示している。研削屑のままの成形では圧粉密度で4~5Mg/m³となり市販粉からの成形⁴⁾に比べて約50%と著しく低下し成形が困難なケースもあった。これは粒径のばら

Fig.2 Relation between the compacting pressure and the green density of 2 type wastes.

Fig.3 Results of differential thermal analysis of 3 type treated wastes.

つきによる成形圧力分布の不均一さや屑の酸化等による粉体流動性の低下が原因として考えられる⁵⁾。

そこで、研削屑中の酸化物等を還元するため、水素雰囲気炉を用い1073K-3.6Ksの条件で還元処理をした結果、圧粉密度が研削屑のままのものに比べて約1.5倍 ($6\sim7\text{Mg/m}^3$)まで向上した。この還元処理温度は1073~1173Kの範囲で各々3.6Ks保持の条件で行なったが、いずれの条件でも圧粉密度にほとんど変化が見られないことから、本実験では一番処理温度が低い1073K一定で還元を行なった。

成形圧力についても196MPaまで行なったが、196MPa以上では圧粉体に割れが発生するケースもあったため、圧粉密度も考慮し本実験では147MPa一定で行なった。

Fig.3 は還元処理の効果を検討するために行なった研削屑、還元屑および加炭屑の圧粉体での示差熱分析(DTA)結果を示す。研削屑は1114Kより吸熱反応が始まり1213K付近で極小値をとった。還元屑と加炭屑は研削屑よりやや高い 1123K付近から吸熱反応が始まり 1173K付近で研削屑と比較してかなり小さな吸熱ピークをとっている。これらの傾向を考察すると、研削屑は酸化物を多く含み、それら酸化物が還元されることによりDTAで吸熱反応が大きく現われ、逆に酸化物が既に還元されている還元および加炭屑は比較的小さいピークとなったと考えられた。

次に、これら圧粉体の酸素(O_2)量を測定するためX線マイクロアナライザー(EPMA)による O_2 のX線強度($15\text{KV}-2.40\times 10^{-6}\text{mA}$, サンプル時間10s, 10回平均)の測定を行なった結果、研削屑の O_2 量は1183~1433cps, 還元および加炭屑は673~692cpsの結果が得られた。これより、屑に含まれる O_2 含有量が少

Photo.1 SEM micrographs of the sintered sample using by the grinded wastes.

なく、強度比による半定量結果ではあるが研削屑は還元屑等に比較して約2倍の酸素が存在していることが判明し、DTA結果ともよく対応した。

さらに、これら酸素の存在形態についてX線回折で同定を試みたがW, Fe等の化合物としては存在せず研削加工面表層のみの変化もしくはごく微量な量のため化合物としては同定できなかった。

Photo.1 は研削屑をそのまま成形+焼結加工した時のマイクロ組織を示す。a)は市販G3超硬合金, b)は研削屑を1573Kで, c)は1673Kでそれぞれ3.6Ks保持し焼結したものである。b)の1573KではWCの粒径も小さく黒く観察されるCo相の塊またはポアと思われる領域が比較的大きく偏析している。一方, c)の1673Kの焼結条件ではWC粒の成長も確認され黒く観察されるCo相の厚さもa)の市販G3焼結製品と比較しても大きな違いが認められなかった。

Table 2はPhoto.1で示した研削屑および還元屑を成形圧力147MPa, 焼結温度1673K(水素雰囲気炉)で焼結した試料の物性値を示す。硬度値は研削屑(Non-reduced), 還元屑(Reduced)ともJIS規格と比較してほぼ同程度の硬度値が得られたが、抗折力は研削屑でJIS規格値の48~71%, 還元屑ではさらに低下し45~55%と大幅に下回る結果となった。還元処理により

Table 2 Mechanical properties of the sintered sample obtained by 2 type wastes.

	Non-reduced	Reduced	Reference JIS-G3
Hardness (HRA)	87.5-88.5	87.6-88.8	>89
Transverse rupture strength (MPa)	657-974	619-754	>1375

Sintering temperature 1673K-3.6ks
Compacting pressure 147MPa

研削屑の成形性は改善されたが、抗折力は逆に劣化し、抗折試験後の破面も脆性破面であった。

この原因として研削屑時でのC量の低下(Table 1)があげられるが、還元屑では同様に元素分析を行なった結果、Co量は研削屑と同含有量(8.7mass%)であったが、C量は研削屑よりさらに低い4.2~4.3mass%となっていた。このC量の減少は還元処理をおこなっていることから当然と考えられるが、物性値に及ぼす影響についてX線回折により、WC-Coの化合形態の変化について検討した。

Table 3は還元屑まま、還元屑の焼結加工後および黒鉛添加による加炭屑の焼結加工後試験片の回折結果である。研削屑を還元することによりWCと共に W_6Co_6C と少量の η 相(W_3Co_3C)が同定された。さらにこれを焼結することによりWCと η 相が確認された。これはC量不足によりWCの他に W_2C が生成し、さらにCoが化合することにより η 相になることにより脆化する。また、結合相としてのCo相がWC界面で薄くなり、抗折力に大きく影響する平均自由行路(mean free path)が小さくなったため、これらの複合効果により抗折力が大幅に低下したものと考えられる⁶⁾。このため、影響を与えているCについて黒鉛添加により

Table 3 Results of X-ray diffraction patterns of 3 treated reduced wastes.

Reduced wastes	WC W_6Co_6C (W_3Co_3C)
Reduced specimen (Sintered)	WC W_3Co_3C
Reduced+6%C added (Sintered)	WC

Sintered conditions: 1673K-3.6ks
Cu Target 40kV-40mA

Fig.4 Effect of carbon content on the mechanical properties by reduced wastes.

Fig.5 Relation between the sintering temperature and the mechanical properties by the recarburized wastes (6mass% C added).

加炭してさらに抗折力の改善について検討した。

Fig. 4 は加炭量と硬度値および抗折力の関係について示している。なお、加炭量は使用した還元屑のC量が4.3mass%あり、それに加えた黒鉛の量との総量で表示した。硬度値はC量が増加するにつれて低下しているが、抗折力はC量 6mass%の時1375MPa以上のJIS規格を上回る再生超硬合金が得られた。その際の化合物は Table 3に示すようにWCのみが得られ、市販材料と同様の結果となった。7mass%Cでは抗折力が低下するが、この原因としてWCとCo相以外に過剰添加となった黒鉛が、結晶粒界に遊離黒鉛⁴⁾として存在していた。

Fig. 5 は抗折力の最大値が得られた6mass%Cにおける硬度値と抗折力に及ぼす焼結温度の影響を示す。硬度値では1623Kの焼結温度でいくぶん低下するが0.5程度と大差ない。一方、抗折力では焼結温度の上昇に伴い抗折力も若干ではあるが上昇している。

Photo. 2 は同様に焼結温度の相違によるミクロ組織を示す。両物性値の低い a)の1623KではCo相の偏析が認められるが、b)の1673K以上の焼結温度ではWC粒とCo相間がよい対応を示しており、Fig. 5の物性値も考慮し、工業的に考えると焼結温度は1673Kで充分であると思われる。

Fig. 6 に本実験で得られた研削屑の再生加工工程のフローチャートを示す。塊状の研削屑を純水等で攪拌洗浄し、屑の酸化を防ぐため343K-3.6ksの条件で真空乾燥を行ない、ふるいにより100mesh以下の屑だけを回収する。次に、酸化物等の除去を目的とした還元処理を水素雰囲気炉を用いて 1073K-3.6ks保

Photo.2 SEM micrographs of recarburized sample (6mass%C added) with various sintering temperature.

持の条件で行なう。そして、研削加工および還元処理でおこる脱炭によるC量を調整するために黒鉛による加炭を行ない、トータルC量6mass%に調整する。ここまでの工程で再生超硬合金の原料粉末は完成する。その後圧縮圧力147MPaで成形し、水素雰囲気炉を用いて 1673K-3.6Ksの条件で焼結することにより、研削屑のリサイクルが可能であることが判明した。

このリサイクル工程で得られた超硬合金の物性値は硬度値(H_{RA})で87.0~88.0とJIS規格(89以上)に対して1~2低くなるが、抗折力は1420~1650MPaと大幅な改善が見られJIS規格(1375MPa以上)を充分クリアし、試作金型等としての超硬合金の再利用の可能性を見出すことができた。

4 ま と め

研削屑を利用して超硬合金を再生する際、可能な限り経済的な工程で再生するために各工程での諸因子が焼結製品の物性値に与える影響について検討した結果、以下の結論を得た。

1. 研削屑の化学組成は市販焼結製品と比べ、研削加工によるCの低下および研削盤等からのFe等の不純物を含んでおり、これら屑の一部は酸化物を形成していた。また、粒径も44 μm 以上の屑が約38%も存在しばらつきがあった。このため、成形が非常に困難であり、かつ焼結体の物性値も低く、研削屑から直接の再生は不可能であった。
2. 研削屑を還元処理することにより、成形性が向上し、圧分密度が研削屑のそれに比べて約1.5倍になった。しかし焼結体の物性値は還元処理により

Fig.6 Recycling process of hard metals obtained by the grinded wastes.

さらに脱炭が進み η 相($\text{W}_3\text{Co}_3\text{C}$)が生成し、これが脆化の原因となっていた。

3. 還元処理によるC量の不足分を補うため黒鉛添加による加炭処理を行なった結果、トータル6mass%Cに調整した屑を使用した焼結体がJIS規格の抗折力を満足する結果が得られた。しかし、硬度値は若干低い結果となっていた。
4. 1073K-3.6Ksの条件で還元され、かつ総炭素量6mass%に加炭した研削屑を使用し、147MPaで成形し1673K-3.6Ksの条件で水素雰囲気中で焼結することにより、再生された超硬合金の物性値はJIS規格をほぼ満足する値が得られた。これにより、再生超硬合金は7工程によりリサイクルが可能となった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始実験に協力された岩手大学工学部学生和田光正君(現:青森フジクラ㈱)に対し、心から感謝の意を表します。

文 献

- 1)原田:資源リサイクル, 資源・素材学会編(1988)
- 2)浜田, 佐藤:資源・素材学会誌, 107(1991) 109.
- 3)山内:資源処理技術, 36(1989) 14.
- 4)吉田:超硬工具, 日刊工業新聞社(1982) 12.
- 5)庄司, 永井, 秋山:粉末冶金概論, 共立出版(1984) 30.
- 6)石丸:粉末冶金の基礎と応用, 技術書院(1993) 140.