傾斜機能超硬合金モデルの作製における硬さ分布の制御

松本 良* 塩見 誠規** 能瀬 慎也***

河合 祐輔*** 小坂田 宏造*

Control of Hardness Distribution in Fabrication of
Functionally Graded Cemented Carbide Model

Ryo MATSUMOTO *, Masanori SHIOMI **, Shinya NOSE ***,

Yusuke KAWAI *** and Kozo OSAKADA *

(Received on September 28, 2010)

Functionally graded cemented carbide (FGCC) models with a hardness distribution are fabricated by combining the powder layer compaction (PLC) technique and CNC milling. In the fabrication of the FGCC model, powders of cemented carbide (WC) with different Co contents are combined by compaction and then the resulting green compact is sintered. The hardness is confirmed to change smoothly around the interface of the WC samples with different Co contents in the sintered FGCC models. To control the hardness distribution of the sintered FGCC models, the influences of fabrication conditions on Co diffusion and movement during sintering are examined. Presintering at temperatures higher than 600 °C is found to be effective for suppressing Co diffusion and movement. Furthermore, residual stress in the sintered FGCC die model is estimated. When the inner layer is presintered at 1300 °C, a compressive residual stress is confirmed to be induced in the inner layer of the sintered FGCC die model.

Key words: powder forming, cemented carbide, compaction, sintering, die, hardness, residual stress.

1. 緒 言

塑性加工用金型では表面で硬度、耐摩耗性、内部で靱性、耐衝撃性がそれぞれ優れることが望まれており、機械的特性が連続的に変化する傾斜機能構造を有する金型の開発が期待されている。傾斜機能材料は宇宙往還機用の超高温熱遮蔽材として開発されて以来、熱的特性に限らず機械的特性等のさまざまな特性の傾斜機能化が研究・開発されている。また対象分野も航空宇宙分野に留まらず、一般輸送機器、電子機器、エネルギー機器、医療分野への展開が進められている^{1),2)}。

一方、超硬合金(WC-Co)は強度、耐摩耗性等の機械的特性に優れるため、切削加工用工具のみならず、塑性加工用の金型材料として広く使用されている³⁾。超硬合金は主

成分である WC が高硬度で融点が約 2900°C と高温であるため、切削加工や溶解による成形加工が困難であり、一般に超硬合金製品は粉末冶金法により作製される⁴⁾。粉末冶金法では超硬粉末を金型等を用いて圧粉成形し、超硬圧粉体に炉内で焼結を施し、比較的簡易な加工工程で製品形状に近い成形が可能である。超硬合金は結合材料として用いられる Co の含有率により機械的特性が変化する。Co 含有率の減少にともない高硬度となる一方、靱性が低下するため、硬度と靱性の両立が望まれており、その解決手法の一つとして傾斜機能超硬合金の研究⁵⁾⁻⁷⁾が取組まれているが、金型として実用化されている例は少ない。

本研究では、Co 含有率の異なる超硬粉末を適所に配置して、硬さ分布を有する傾斜機能超硬合金モデルを粉末冶金法に分類される粉末積層圧粉法⁸⁾により作製する。超硬粉末の積層条件や焼結条件が Co 拡散範囲に及ぼす影響について調べ、作製モデルの硬さ分布の制御を試みる。また塑性加工用金型への展開を目指して、傾斜機能超硬合金ダイスモデルを作製し、ダイス外層、内層の作製方法により焼結後にダイスモデルに生じる残留応力についても検討する。

* 大阪大学大学院基礎工学研究科 〒560-8531 豊中市待兼山町 1-3
Graduate School of Engineering Science, Osaka University,
1-3 Machikaneyama, Toyonaka 560-8531, Japan.

** 工学院大学グローバルエンジニアリング学部 〒193-0802 八王子市犬目町 139
Faculty of Global Engineering, Kogakuin University,
139 Inume, Hachioji 193-0802, Japan.

*** 大阪大学大学院 〒560-8531 豊中市待兼山町 1-3
Graduate School of Engineering Science, Osaka University,
1-3 Machikaneyama, Toyonaka 560-8531, Japan.

2. 傾斜機能超硬合金モデルの作製方法

積層造形と切削加工および粉末成形技術を組合わせた複合プロセスである粉末積層圧粉法⁸⁾による傾斜機能超硬合金モデルの作製方法を Fig. 1 に示し、以下に手順を示す。

- CAD/CAM を用いてモデルの設計およびモデルを積層ピッチごとにスライスした断面軌跡データ (スライスデータ) を作成する。
- 圧粉用のコンテナ金型内に一層分の超硬粉末を充填し、プレスで加圧し、薄板状の圧粉体 (本研究では、厚さ 0.5~1.0mm) を作製する。そして、所定の厚さまで超硬粉末の充填、圧粉を繰り返す。また繰り返しの途中で Co 含有量の異なる超硬粉末に変更して、Co 含有量の異なる超硬粉末を積層圧粉する。
- 必要であれば、作成したスライスデータに従い、エンドミルにより圧粉体をモデル部と非モデル部に分離する。(a)~(c)の工程を繰り返し、Co 含有率の異なる超硬粉末を適所に配置した圧粉体を作製する。
- 圧粉体に焼結を施す。
- モデルの完成。

本研究では、超硬粉末に Co 含有量の異なる二種類の超硬合金 WC-9mass%Co (平均粒径: 約 3 μ m), WC-25mass%Co (平均粒径: 約 5 μ m) を用いて、積層圧粉時の圧粉圧を 100MPa とした。また焼結は N₂ 雰囲気で最高温度約 1300°C (液相焼結) を 30 分間保持した。

Fig. 1 Fabrication procedure of Functionally Graded Cemented Carbide (FGCC) models for die with different Co contents

3. 傾斜機能超硬合金円盤モデルの硬さ分布

3.1 粉末積層条件と硬さ分布

WC-9mass%Co, WC-25mass%Co 粉末を用いて Fig. 2 に示すような二層円盤モデルを作製した。モデル上下方向に超硬粉末を順次積層・圧粉し、積層条件と焼結体の硬さ分布の関係について調べた。

Fig. 3 に圧粉体での上層厚さ t_U , 下層厚さ t_L がともに 1.5mm の場合の焼結体の硬さ分布を示す。ここで硬さ値は焼結体中央部を積層面に対して垂直方向に切断した断面で

の測定値であり、焼結時の収縮により厚さが約 75% となっている。作製した焼結体は上面および底面付近で単体材料と同等の硬さを有し、その間において硬さ値が傾斜分布していることが分かる。また上下層間の接合は良好であり、焼結時に積層面付近で WC-25mass%Co 層から WC-9mass%Co 層へ Co の拡散が生じたと考えられる。

次に上層に WC-25mass%Co, 下層に WC-9mass%Co を用いて、圧粉体での上層, 下層の厚さを変化させた場合の焼結体の硬さ分布を Fig. 4 に示す。WC-9mass%Co 層と WC-25mass%Co 層の割合を変えることにより、焼結体の硬さ分布は変化することが分かる。ここで、Co 拡散範囲を硬さ値が傾斜分布する範囲 (幅) として考え、硬さ測定値の誤差を考慮し、

$$H_L + 0.05(H_U - H_L) \leq H \leq H_U - 0.05(H_U - H_L) \quad (1)$$

となる硬さ H を有する範囲とする。ただし、 H_U , H_L はそれぞれ上層, 下層材料の硬さである。Fig. 3, Fig. 4 より、いずれの場合も硬さ分布の傾斜範囲 (Co 拡散範囲) は 2~

Fig. 2 Schematic illustration of disc green compact of WC-Co powder with different Co contents

Fig. 3 Hardness distribution of sintered FGCC disc models (thickness of upper layer $t_U = 1.5$ mm, thickness of lower layer $t_L = 1.5$ mm)

Fig. 4 Influence of thicknesses of upper and lower layers on hardness distribution of sintered FGCC disc models (upper layer: WC-25mass%Co, lower layer: WC-9mass%Co)

3.5mm となり、傾斜機能超硬合金モデルは Co 拡散範囲より大きい形状に限定されることが示唆される。

Fig. 5 に上下層に WC-9mass%Co, 上下層間に厚さ t_M の WC-25mass%Co の中央層を配置した焼結体の硬さ分布の測定結果を示す。粉末積層圧粉法により二層以上の多層構造においても傾斜機能超硬合金モデルの作製が可能であり、各層の厚さにより硬さ分布は大きく異なることが分かる。

以上の結果より、作製した超硬合金円盤モデルは焼結中の Co の拡散により機械的特性が内部で連続的に変化する傾斜機能を有することが示唆される。また Co 含有量の異なる超硬粉末の積層順や各層の厚さにより、焼結体の硬さ分布の制御が可能であることが分かる。

Fig. 5 Hardness distribution of sintered FGCC disc models (upper layer: WC-9mass%Co, middle layer: WC-25mass%Co, lower layer: WC-9mass%Co)

3.2 予備焼結による硬さ分布の制御

予備焼結を行うことで Co 拡散範囲を抑制し、硬さ分布の傾斜範囲を狭めることを試みる。一般に予備焼結は複雑形状の超硬製品を作製する際に超硬圧粉体に機械加工可能な強度を持たせるために行われている。本研究では、Co 含有量の異なる超硬粉末を組合わせた圧粉体に対して一体焼結を施すのではなく、あらかじめ一方の超硬圧粉体に焼結（予備焼結）を施し、予備焼結体と圧粉体を重ね合わせ、再度、焼結（本研究では本焼結と呼ぶ）を施す。

Fig. 2 に示した二層円盤モデルを対象として、上層に WC-25mass%Co, 下層に WC-9mass%Co をそれぞれ用いて、 $t_U = t_L = 3\text{mm}$ とした。予備焼結は下層に施し、最高温度 20～800℃（固相焼結）、1300℃（液相焼結）として、 N_2 雰囲気中で 30 分間保持した。ここで焼結温度 20℃ は焼結を施さず圧粉体の状態を意味する。本焼結はモデル上部に錘を載せた状態で行い、本焼結中に錘が圧粉体に与える圧力は約 4.0kPa であり、錘の圧力による焼結中の Co 流動への影響はほとんどないものと考えられる。本焼結後の二層円盤モデルは上下層間で剥離を生じず接合可能であった。

Fig. 6 に作製した二層円盤モデル焼結体の硬さ分布を示す。下層に予備焼結を施すことで硬さ分布の傾斜範囲が大きく異なることが分かる。これは 1300℃ での予備焼結中に下層内部で Co 流動および収縮が生じ、本焼結中には高 Co 層（上層）から低 Co 層（下層）への Co の拡散が抑制されたため、硬さの傾斜範囲が抑制されたものと考えられる。Eq. (1)によると Fig. 6 では予備焼結を施さない場合、

硬さ値は二層円盤モデル底面から約 0.4mm から約 3.8mm の範囲で変化し、Co 拡散範囲は約 3.4mm となり、1300℃ の予備焼結を施すと Co 拡散範囲は約 0.4mm となる。

予備焼結温度と Co 拡散範囲の関係を **Fig. 7** に示す。予備焼結温度の上昇にともない Co 拡散範囲は狭くなり、硬さ勾配は増大する。800℃ の予備焼結を施すことによって、Co 拡散範囲を 1.0mm 以下にすることが可能であるが、800℃ 以上での予備焼結では Co 拡散範囲のさらなる縮小幅は小さいことが分かる。

以上より、傾斜機能超硬モデルにおいて組合わせる超硬圧粉体の一部に予備焼結を施すことで、Co 拡散を抑制し、硬さ分布の傾斜範囲を 1mm 以下にすることが可能である。

Fig. 6 Hardness distribution of sintered FGCC disc models with/without presintering of lower layer (upper layer: WC-25mass%Co, lower layer: WC-9mass%Co, $t_U = t_L = 3\text{mm}$)

Fig. 7 Influence of presintering temperature of lower layer on diffusion width of Co in sintered FGCC disc models (upper layer: WC-25mass%Co, lower layer: WC-9mass%Co, $t_U = t_L = 3\text{mm}$)

4. 傾斜機能超硬合金ダイスモデルの作製

4.1 二層超硬ダイスモデルの作製方法

二層円盤モデルにおいて一部に予備焼結を施すことで Co 拡散範囲を大きく抑制できることが分かったため、塑性加工用金型への展開を目指して、**Fig. 8** に示す二層超硬合金ダイスモデルを作製した。コンテナ金型を想定して内層が高硬度となるように、外層には WC-25mass%Co, 内層には WC-9mass%Co を用いて、別々に圧粉体を作製した後、

外層, 内層をクリアランス $C_L = 0\text{mm}$ で重ね合わせ, 本焼結 (約 1300°C , 30 分) を施した。また内層には予備焼結 (1300°C , 30 分) を施したものを準備し, 外層 (圧粉体) とクリアランス $C_L = 0\text{mm}$ あるいは 2.5mm で重ね合わせた後, 本焼結を施したのも作製した。ここで, Fig. 8 は内層, 外層ともに圧粉体の寸法であり, 内層に予備焼結を施した場合は収縮が生じるため, 内層の内径は約 18mm , 内層-外層の境界部の直径は約 25mm , 外層の外径は 40mm の状態で本焼結を施した。いずれの場合も本焼結中に生じる超硬合金の収縮は外層の方が内層より大きく, 内層は締付けられるため, 両層の接合が可能であり, 各層の収縮量の差による残留応力が生じる可能性もある。なお本研究では, 半径方向に二層構造とするが, 同様の作製方法により, 3 章の多層超硬合金円盤モデル同様, 三層以上の多層構造のダイスも作製可能である。

Fig. 8 Schematic illustration of green compact of FGCC die model

4.2 作製モデルの外観写真および硬さ分布

$C_L = 0\text{mm}$ で作製した二層超硬合金ダイスモデルの本焼結前後の写真を Fig. 9 に示す。いずれの焼結体モデルも内層 (WC-9mass%Co) に比べて外層 (WC-25mass%Co) の方が大きく収縮し, 内層-外層間で剥離が生じることなく接合されていることが分かる。

Fig. 10 に $C_L = 0\text{mm}$ で作製した二層超硬合金ダイスモデルの半径方向硬さ分布を示す。ただし, 硬さ値は積層面に対して垂直方向に切断した断面のモデル高さ方向中心の測定値である。硬さ分布の傾斜範囲は予備焼結を施さなかったモデルでは約 4.0mm , 内層に予備焼結を施したモデルでは約 1.5mm となり, 二層円盤モデルと同様, 予備焼結を施すことにより Co 拡散範囲を抑制することが確認できた。

4.3 残留応力発生に関する検討

焼結による二層超硬合金ダイスモデルの収縮変形から残留応力発生について検討する。Table 1 に内層-外層間のクリアランス 0mm で作製した二層超硬合金ダイスモデルの焼結前後の寸法変化より算出した各層の対数ひずみを示す。予備焼結なしのモデルの体積ひずみは内層 -0.38 , 外層 -0.81 であり, WC-Co 単層焼結体の体積ひずみ (約 -0.60) に対して内層では小さく, 外層では大きいため, 内層では Co が流入, 外層では Co が流出したものと推察される。そのため内層では Co の流入により収縮が妨げられ引張りの残留応力, 外層では Co の流出により収縮する方向である圧縮の残留応力がそれぞれ生じることが予想される。一方, 内層に予備焼結を施したモデルでは, 内層の各方向ひずみおよび体積ひずみが 10^{-2} 以下のオーダーと小さい。これは内

Fig. 9 Appearances of sintered FGCC die model with/without presintering of inner layer (inner-outer clearance before sintering $C_L = 0\text{mm}$)

Fig. 10 Hardness distribution of sintered FGCC die models with/without presintering of inner layer ($C_L = 0\text{mm}$)

Table 1 Logarithmic strain estimated from size changes between green compact and sintered FGCC die models with/without presintering of inner layer ($C_L = 0\text{mm}$)

Presintering temp. / $^\circ\text{C}$	Layer	Logarithmic strain			
		ε_r	ε_θ	ε_z	ε_v
20 (no presintering)	Inner	-0.116	-0.149	-0.113	-0.379
	Outer	-0.334	-0.168	-0.304	-0.807
1300	Inner	-0.014	0.004	0.016	0.006
	Outer	-0.286	-0.064	-0.195	-0.545

層の収縮が予備焼結時にすでに完了しており本焼結中に収縮がほとんど起こらないためと考えられ、本焼結時に外層からの Co の流動が抑制されたと推察される。さらに外層の体積ひずみが-0.55 と単層で焼結した場合の体積ひずみ(約-0.60)より小さいことから、外層の収縮が内周層に妨げられ、内層に圧縮の残留応力、外層に引張りの残留応力が生じることが予想される。

4.4 残留応力の測定

二層超硬合金ダイスモデルの円周方向の残留応力を Fig. 11 に示す方法により評価する。モデルの内周面および外周面に円周方向に沿って抵抗線ひずみゲージを貼り、ゲージ位置と 180°離れた位置でモデルを外周面から半径方向に底面と垂直に切断した。切断にはワイヤカット放電加工機を用いて切断速度 $0.02 \sim 0.03 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。切断による内周面および外周面の円周方向のひずみ変化量と各層の縦弾性係数からフックの法則により簡易的に残留応力を算出した。

Fig. 12 に内周面および外周面での円周方向の残留応力の測定結果を示す。予備焼結なしのモデルでは内周面に引張りの残留応力、外周面に圧縮の残留応力がそれぞれ生じ、内層に予備焼結を施したモデルでは焼結時の外層の収縮変形により内周面に圧縮の残留応力、外周面に引張りの残留応力がそれぞれ生じた。また本焼結前の内層-外層間クリアランスの影響を見ると、 $C_L = 0 \text{ mm}$ の方が本焼結時に生じる外周層の収縮による内周層の締付け力が $C_L = 2.5 \text{ mm}$ の場合より大きいため、 $C_L = 0 \text{ mm}$ の方が内周面に大きな圧縮方向の応力が残留した。

一般に塑性加工用の超硬合金ダイスは鋼製の補強リングへの圧入や巻付けリングにより、ダイス内周面に 1~2GPa 程度の円周方向の圧縮応力を付与することでダイス内径面でのき裂発生を抑制し金型寿命の向上を図っている⁹⁾。特

に冷間鍛造では金型への負荷内圧が高く、二重あるいはそれ以上の多重の補強リングに圧入する場合もあり、超硬合金ダイス単体の状態で内周面に圧縮の残留応力を付与することは超硬ダイスの付加価値を高めるものと考えられる。内層に予備焼結を施した二層超硬合金ダイスモデルでは補強リングなしで円周方向の圧縮応力を付与でき、さらに補強リングに圧入することで通常の超硬合金ダイスより高い圧縮応力を付与可能であることが推察される。

しかしながら、Fig. 9 の外観写真からも分かるように外周面の反りや高さ方向の不均一収縮等の形状制御や外層、内層の体積比率や超硬粉末の組み合わせによる残留応力の制御手法の確立については実用化に向けた課題である。

5. 結 言

本研究では、粉末積層圧粉法により硬さ分布を有する傾斜機能超硬金型モデルを作製した。超硬粉末の積層条件や焼結条件が Co 拡散範囲に及ぼす影響について調べ、作製モデル内の硬さ分布の制御を行った。以下に得られた結果をまとめる。

- 1) Co 含有量の異なる超硬粉末を積層圧粉し焼結を施すことにより、焼結中に Co の拡散が境界面を中心に 2~4mm の範囲で生じ内部で硬さ値が連続的に変化する傾斜機能超硬合金モデルの作製が可能である。
- 2) 組み合わせる超硬圧粉体の一部に 800°C 以上で予備焼結を施すことで、Co 拡散範囲を抑制し、硬さ分布の傾斜範囲を 1mm 程度にすることが可能である。
- 3) 外層に高 Co 含有超硬、内層に低 Co 含有超硬を配置した傾斜機能超硬合金ダイスモデルでは、内層に 1300°C の予備焼結を施すことで本焼結後にダイス内周面に圧縮残留応力を付与可能である。

最後に超硬粉末の提供および焼結を実施していただいたダイジェット工業(株)に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Ichikawa, K. ed.: Functionally Graded Materials in the 21st Century: A Workshop on Trends and Forecasts, (2001), 1-12, Kluwer Academic Publishers.
- 2) 新野正之・木皿且人: 粉体および粉末冶金, **51**-4(2004), 242-249.
- 3) 森章司: 塑性と加工, **49**-564(2008), 2-6.
- 4) 鈴木壽: 超硬合金と焼結硬質材料, (1986), 18-32, 丸善.
- 5) Nomura, T., Moriguchi, H., Tsuda, K., Isobe, K., Ikegaya, A. & Moriyama, K.: International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, **17**-6(1999), 397-404.
- 6) Put, S., Vleugels, J. & Van der Biest, O.: Scripta Materialia, **45**-10(2001), 1139-1145.
- 7) Fang, Z.Z. & Eso, O.O.: Scripta Materialia, **52**-8(2005), 785-791.
- 8) 水上良明・小坂田宏造: 精密工学会誌, **69**-8(2003), 1154-1158.
- 9) Groenbaek, J. & Birker, T.: Journal of Materials Processing Technology, **98**-2(2000), 155-161.

Fig. 11 Attached position of strain gauges and cutting direction of sintered FGCC die model

Fig. 12 Circumferential residual stress at inner and outer surfaces of sintered FGCC die models with/without presintering of inner layer