

廃超合金を利用した耐摩耗複合部材の開発

宮腰 康樹, 鴨田 秀一, 高橋 英徳
中嶋 快雄, 赤澤 敏之, 内山 智幸

Development of Wear-Resistant Composite Materials with WC-Co Alloy Scraps

Yasuki MIYAKOSHI, Shuichi KAMOTA, Hidenori TAKAHASHI
Yoshio NAKAJIMA, Toshiyuki AKAZAWA, Tomoyuki UCHIYAMA

抄 録

廃超合金の有効利用技術について検討した。まずはじめに、廃超合金を9.0mm以下に粉砕し、SS、S、M、L、4つの粒径に分級した。これら粉砕粒子を二ハード鑄鉄で鑄ぐるんだ。その結果、0.9～9.0mm（S～L）の粉砕粒子において、注湯温度1673K、体積比14の鑄ぐるみ条件で、満足できる複合材が得られた。これらの試料は、超合金と鑄鉄との接合界面近傍に反応層を形成し強固に結合していた。土砂摩耗試験の結果、複合材は二ハード鑄鉄単体に比べ3～4倍の耐摩耗性を示した。

キーワード：廃超合金，二ハード鑄鉄，鑄ぐるみ，複合材，土砂摩耗

Abstract

The method of effective application of WC-Co alloy scraps was investigated. Firstly, WC-Co alloy scraps were crushed down to diameter of 9.0mm under and classified to 4 particle size, such as 0.9mm under (SS) 0.9～2.4mm (S) 2.4～4.8mm (M) 4.8～9.0mm (L) Composite materials were made by cast-in insert of Ni-hard cast iron around WC-Co alloy particles. The experiments showed that the satisfactory composite was obtained where the particle size are 0.9 to 9.0mm (S-L), casting temperature is 1673K, and volume ratio is 14. By this method, excellent structure was obtained and reaction layers were formed at the boundary between the WC-Co alloy and cast iron. Wear resistance of the composite materials showed a value 3 to 4 times as that of Ni-hard cast iron in the abrasive wear test.

KEY-WORDS：WC-Co Alloy Scraps, Ni-Hard Cast Iron, Cast-in Insertion, Composite Materials, Abrasive Wear

1. 緒 言

超合金は高硬度，高韌性に加え耐熱性，耐食性にも優れることから，切削工具をはじめとする耐摩耗，耐衝撃用の工具や部品として広く利用されている¹⁾。超合金の主成分であるタングステンおよびコバルトは枯渇が懸念される希少金

属であり，高価格であることから，その廃材の一部は再び原料粉末へと調整され再利用されている²⁾⁴⁾。原料粉末へ再利用するためには，大量かつ安定な供給および超合金の材質（タングステンカーバイド粒径，コバルト量など）が明確であることの二つの条件が必要となる。これら条件を満たしている廃材は全体のごく一部に過ぎず，その他大部分の廃材は埋め立てなどにより産廃処理されたり⁵⁾，あるいは用途不明のまま放置されているのが現状である。したがって，原料粉末として再利用すること以外の有効利用法が開発されれば，

事業名：一般試験研究

課題名：廃超合金の有効利用技術に関する研究

その工業的意義は大きい。

本研究では、廃超硬合金の利用拡大を目的に、廃超硬合金の粉碎粒子を鑄鉄溶湯で鑄ぐるみ、それによって得られた複合材の組織、硬さ、土砂摩耗特性を調べ、耐摩耗部材としての適用性を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材料

被鑄ぐるみ材には、木工機械用の刃物を作製する際に生じた超硬合金の端材(一辺が10~50mm,厚さ4~5mmの矩形)を用い、落錘式粉砕法により、9.0mm以下の粒径まで粉砕した。これを0.9mm以下,0.9~2.4mm,2.4~4.8mm,4.8~9.0mmの4種類の粒径に分級し、供試材とした。以下、これら粉砕粒子は粒径の小さなものからSS,S,M,Lの記号で称す。

鑄ぐるみ材には、耐摩耗鑄鉄の一つである二ハード鑄鉄(以下、鑄鉄と称す)を用いた⁶⁾。表1に鑄鉄の化学成分を示す。

表1 二ハード鑄鉄の化学成分 (mass%)

C	Si	Mn	Ni	Cr
3.01	0.59	1.06	4.64	2.71

2.2 試験方法

図1に鑄ぐるみ方法の概略を示す。複合材は、鑄型内に設置した鋼管内に粉碎粒子を30g充填し、鑄鉄溶湯を鑄ぐるみで作製した。この際、溶湯は鋼管外周から充填され、鋼管上端部に達した後、内部へ流入し、超硬合金粒子の隙間に充填された。鋼管を用いた理由は、超硬合金に予熱を与える目的と粒子の流動を防ぐためである。被鑄ぐるみ材(鋼管の体積も含む)に対する鑄鉄の体積比は10~14とし、注湯温度は1623Kおよび1673Kの2通りとした。体積比は、鋼管の長さ

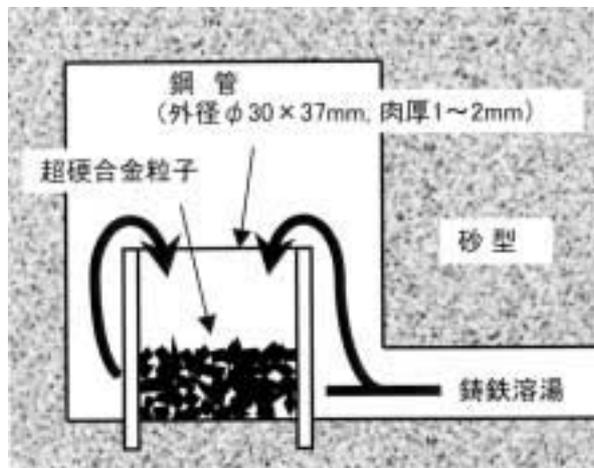


図1 鑄ぐるみ方法の概略

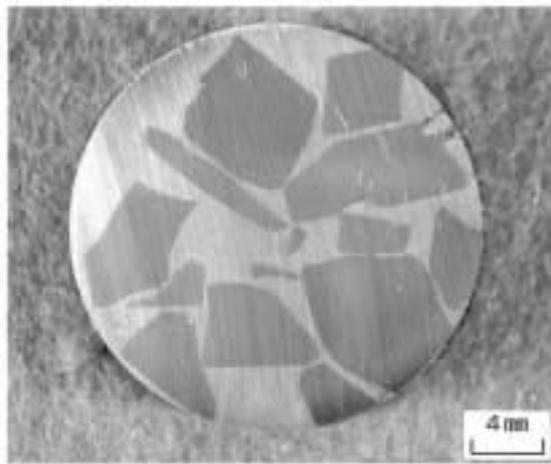
および肉厚を変化させることで調整した。得られた複合材は、ワイヤーカット放電加工機およびダイヤモンドカッターにてφ22×10mmの円盤状に加工し供試材とした。試料は、光学顕微鏡(OM)および走査型電子顕微鏡(SEM)による組織観察、X線微小部分分析装置(EDS)による元素分析、マイクロピッカース硬さ計による硬さ分布およびオルゼン型摩耗試験機による土砂摩耗試験により評価した。

3. 結果および考察

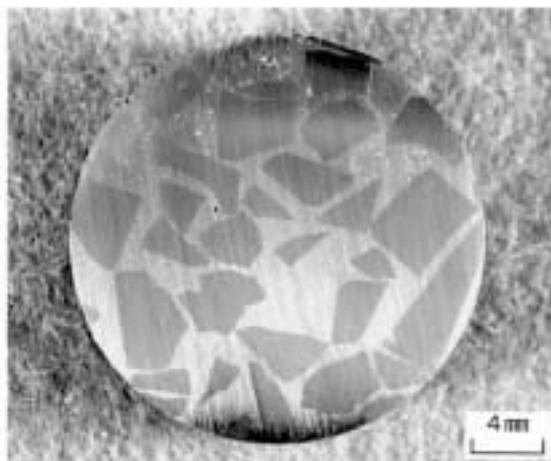
3.1 複合材のマクロ組織

図2に複合材の代表的なマクロ断面組織を示す。写真は、超硬合金粒子を充填した底面から10mmの位置で切断した断面である。濃いグレーの比較的角状の粒子が超硬合金で、それを取り囲んでいるマトリックス部分が鑄鉄である。体積比14,注湯温度1673Kの鑄ぐるみ条件においては、図に示すように超硬合金粒子の隙間に湯がほぼ完全に充填され、良好な複合状態が得られた。超硬合金粒子径の違いによる湯廻り性への影響は、S~Lにおいて見られなかった。ただし、粒子径の最も小さいSSでは湯が完全に廻る条件ではほとんど溶損した。体積比が14より小さい場合、および注湯温度が1623Kと低い場合は、湯廻りが悪く、良好な複合材は得られなかった。

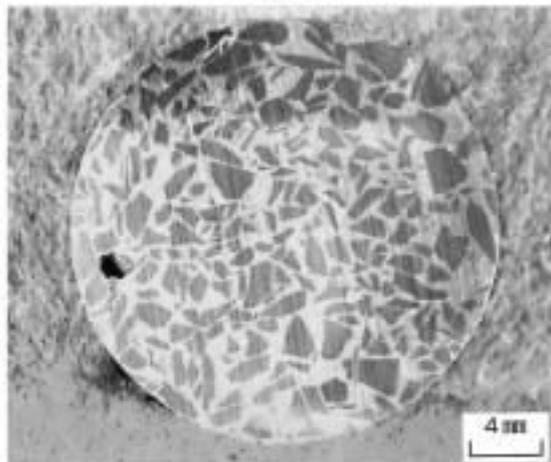
複合材は、粒子径が大きいものにおいてクラックが多く発生する傾向にあった。超硬合金内に生じたクラック表面をEDSで元素分析したところ、超硬合金の主成分であるタングステン、コバルトの他に、多量の酸素および少量の鉄が同定された。これより超硬合金部のクラックは、注湯時の熱衝撃により生じた可能性が高い。すなわち、超硬合金粒子に湯が到達した瞬間にクラックが生じ、その後長時間高温に晒されたことでクラック表面が酸化し、クラックの一部には湯が廻り込んだため、酸素および鉄が同定されたと考える。粒子径が大きい超硬合金粒子は、注湯時における粒子内外での温度差も大きいので、クラックが生じ易かったものと推定する。一般に、超硬合金と鑄鉄あるいは鋼とを接合した場合、超硬合金の熱膨張係数が鉄鋼材料よりも1/2~1/3と小さいため、大きな熱応力が生じクラックを発生することが報告されている^{7)~11)}。本複合材も鑄ぐるみ後の冷却時に、熱応力に起因するクラックの発生が懸念された。しかし今回の実験では熱衝撃で生じたクラック以外に、クラックの発生は認められなかった。これは鑄ぐるみ材に二ハード鑄鉄を用いたため、鑄ぐるみ後の冷却過程でマルテンサイト変態を生じ、この時体積が膨張するため、鑄鉄のトータル的な熱膨張係数が小さくなり超硬合金に近づいたため、クラックを発生しなかったと考える。



(a) 複合材 L



(b) 複合材 M



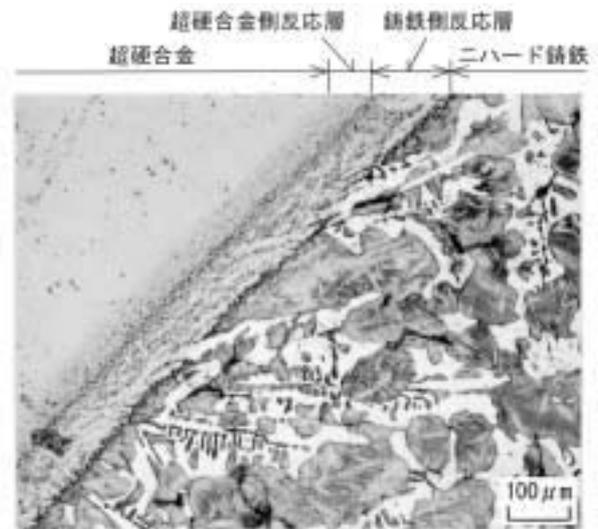
(c) 複合材 S

図2 複合材のマクロ断面組織
(注湯温度1673K, 体積比14)

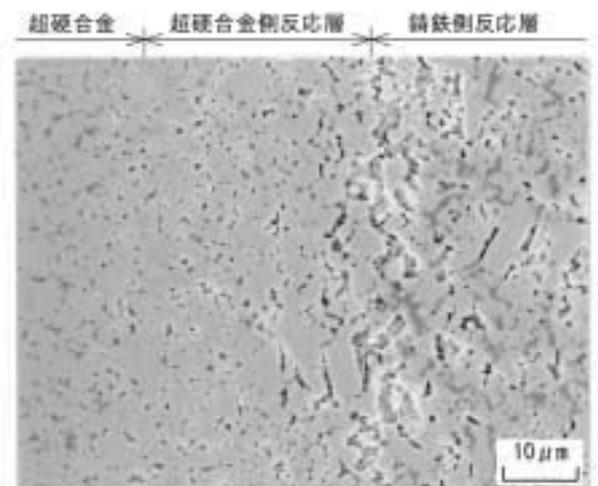
3.2 複合材のミクロ組織

図3にマクロ的に良好だった複合材の超硬合金/鑄鉄接合部近傍の断面組織を示す。鑄鉄部分は、OM像において白色に観察される樹枝状に晶出した炭化物と、笹の葉状のマルテ

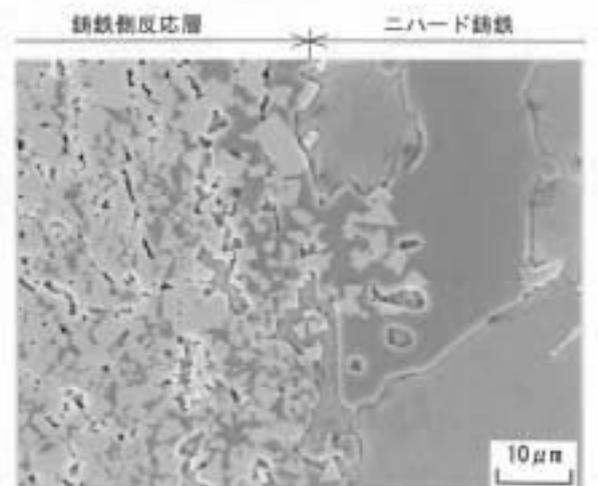
ンサイト組織で構成されている。鑄鉄と超硬合金との境には、約100 μ m幅の反応層が帯状に形成され、2相に分かれている。鑄鉄側の反応層には、鑄鉄母材の樹枝状炭化物が連続し



(a) 超硬合金/二ハード鑄鉄 (OM像)



(b) 超硬合金/超硬合金側反応層/鑄鉄側反応層 (SEM像)



(c) 鑄鉄側反応層/二ハード鑄鉄 (SEM像)

図3 接合部近傍の断面組織

て形成されている。反応層部分を高倍率で観察すると、角状のタングステンカーバイド粒子の周りを結合相で取り囲んだ、通常の超合金と極めて類似の組織を呈している。反応層部分でのタングステンカーバイドの粒子径は、超合金母材で1~5 μm なのに対し、超合金側では2~8 μm 、鑄鉄側では2~10 μm まで粒成長している。また、反応層の結合相部分は、超合金側から鑄鉄側へ向かうに従いその占める割合が多くなっている。いずれにしても本複合材は、接合部近傍に γ 相、空隙などの欠陥となりうる組織は観察されず、良好な接合状態を示している。

3.3 接合部近傍の元素分布

図4に超合金と鑄鉄との接合部近傍における主要元素の濃度分布を示す。ここでは超合金結合相の主要成分であるコバルトと鑄鉄の主要成分である鉄の2元素のみに着目し、両者の和が100%となるように換算した値をプロットしている。鑄鉄部分は任意の箇所を、反応層および超合金部分は結合相にスポットを当てて分析した。鉄は、鑄鉄のみならず鑄鉄側反応層においても高濃度で分布し、超合金側反応層で勾配をもって減少している。一方、コバルトは、超合金側で高濃度であるが、超合金側反応層で鉄とは逆の勾配をもって減少している。ただしコバルトは、鑄鉄側反応層および鑄鉄部においても2~3at%存在していた。これより鑄鉄側反応層では、液相あるいは固液共存状態となり、コバルトの希釈拡散が進行したものと推定される。

これらの結果より、超合金粒子と鑄鉄との接合機構は以下のように考察される。まずはじめに、超合金の液相出現温度(1593K)より高温の鑄鉄溶湯が超合金に接し、両者の接触界面近傍での融合(接合)がなされる。その後、超合金結合相のコバルトと鑄鉄側の鉄とが相互拡散をし、接合部近傍の超合金はWC-Co系からWC-Fe系へと変化する。WC-Fe系超合金は炭素の拡散により液相出現温度が1423K程度まで低下するため^{12)~14)}、融合はさらに容易となり強固な接合界面が得られる。また、元素分析結果には示し

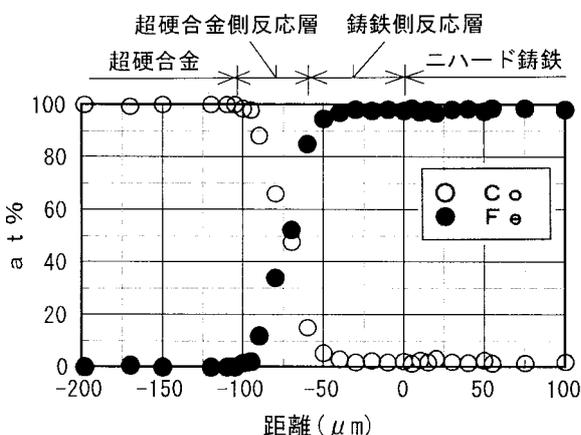


図4 主要元素の濃度分布

ていないが、鑄鉄側からのケイ素の拡散も融点降下作用が大きいため、接合に寄与していたと考えられる¹⁵⁾。

3.4 硬さ分布

図5に接合部近傍の硬さ分布を示す。超合金側で1500HV前後の高い値を示し、反応層、鑄鉄側へと向かうに従い低下する傾向を示している。また鑄鉄側反応層および鑄鉄部分では、硬さのばらつきが大きくなっている。鑄鉄部分は、硬質の炭化物とそれより低高度のマルテンサイトとが交互に分布しているため硬さのばらつきが大きい。鑄鉄側反応層においても結合相で、炭化物とマルテンサイトとが交互に分布しているため、硬さがばらついたと考える。反応層の硬さが超合金より低い理由は、先に述べたタングステンカーバイドの粒成長および結合相量の増加に起因していると考えられる。また、鑄鉄において特に硬さの低下している部分は、残留オーステナイトの存在によるものと推定される。

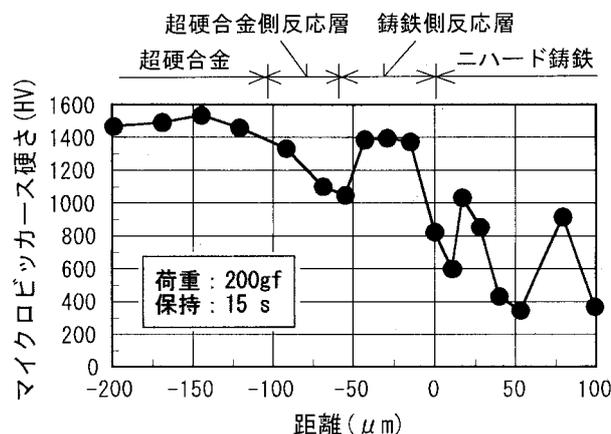


図5 接合部近傍の硬さ分布

3.5 摩耗試験結果

複合材の耐摩耗性を評価する目的で、オルゼン型摩耗試験機による土砂摩耗試験を行った。この試験は、摩耗材を敷き詰めた回転円盤(24rpm)に自転させた試料(33rpm)を周期的(66回/min)に押しつけ、ここでは試料の質量変化から耐摩耗性を評価した。試料は $\phi 22 \times 10\text{mm}$ の形状に加工したものをを用い、摩耗材にはオリピンサンド3号(平均粒径約1.0mm)を用い、負荷加重は9.8Nとした。

図6に摩耗試験結果を示す。鑄鉄単体では、円盤回転数の増加にともない摩耗量も直線的に増加している。これに対し、複合材は1,000回転付近を境に摩耗の傾きが小さくなっている。これは、試験初期の段階では鑄鉄部分が優先的に削られるが、ある時期を境に硬質の超合金部分が凸面となり摩耗材が鑄鉄部分を削るのを阻害するためと考える。10,000回転後の摩耗量で両者を比較すると、複合材は鑄鉄単体に比べ3~4倍の耐摩耗性を示し、超合金粒子を鑄ぐるんだことの有効性が認められる。次に複合材同士を比較すると、超硬合

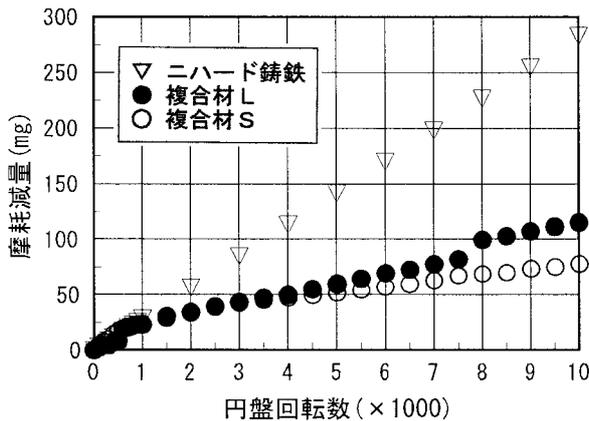


図6 円盤回転数と摩耗減量との関係

金粒子径の小さい複合材Sの方が良好な耐摩耗性を示している。複合材の耐摩耗性を左右する因子として、超合金の占める面積率および平均粒子間距離が考えられる。一般に、面積率の大きい方が、また、平均粒子間距離の小さい方が摩耗に対して優れている¹⁶⁾。表2に各複合材の超合金が占める面積率および平均粒子間距離を示す。面積率および平均粒子間距離は、粒径が大きいものほど大きくなる傾向がある。今回の摩耗試験結果では粒径の小さな複合材Sの方が耐摩耗性が良好なことから、面積率よりも平均粒子間距離の方が耐摩耗性に対する影響が大きいことが分かる。平均粒子間距離は複合材Sが0.6mm なのに対し複合材Lは1.8mm であり、今回使用した摩耗材の平均粒径は約1.0mm と両者のほぼ中間に位置している。したがって複合材Sでは、鑄鉄部分がある程度削られた後は、超合金粒子部分のみが摩耗材と接触するために、極端に摩耗の進行が鈍ったものと考ええる。また、粒子径が小さい複合材にクラックが少なかったことも耐摩耗性向上の一因と判断された。

表2 超合金が占める面積率と平均粒子間距離

複合材	S	M	L
面積率(%)	48.0	53.7	63.8
平均粒子間距離(mm)	0.6	1.5	1.8

4. 結 言

廃超合金の有効利用拡大を目的に、超合金粉碎粒子をニハード鑄鉄で鑄ぐるんだ複合材を作製し、耐摩耗性等を検討した。その結果、以下の知見を得た。

- 1) 体積比14、注湯温度1673Kの条件で、超合金粒子の周りにニハード鑄鉄が完全に充填されたマクロ的に良好な複合状態が得られた。
- 2) 粒径の大きな超合金粒子は、鑄ぐるみの際、熱衝撃に

よってクラックを生じた。

3) マクロ的に良好な複合材の超合金とニハード鑄鉄とは、元素の拡散をとめない、反応層を形成し冶金学的に結合していた。

4) 複合材はニハード鑄鉄単体に比べ、3～4倍の耐摩耗性が期待できる。特に、粒子径の小さい複合材、すなわち平均粒子間距離の小さい複合材は耐摩耗性が良好となる。

今回作製した複合材は、耐摩耗部材としての適用性が極めて高いことが認められた。これは廃超合金の新たな有効利用法を示唆するものである。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、(株)アサヒ 矢澤保氏には廃超合金の提供で、北海道立札幌専門学院 石郷岡淳一氏、旭川市工業技術センター 秋元俊之氏、(株)イズミテック 大西隆雄氏、並びに苫小牧工業高等専門学校 高澤幸治 助手には複合材のワイヤーカット放電加工で、さらに、北海道大学 野口徹 教授、堀川紀孝 助手、北海道大学当時学生の三野洋平君、深田辰五郎君、並びに木村裕介君には多くの実験において多大なご協力を得た。心より感謝の意を表します。

引用文献

- 1) 鈴木壽編著：超合金と焼結硬質材料，丸善，570pp., (1986)
- 2) 山内晃吉：金属廃棄物資源からタングステンの回収，資源処理技術，Vol.36 No.1, pp.14-19, (1989)
- 3) 浜田善久・佐藤修彰：レアメタルのリサイクリング，資源・素材学会誌，Vol.107 No.2, pp.109-118, (1991)
- 4) 中村満・吉田敏裕・鎌田公一・平塚貞人・稲葉鋼二郎・田鎖真：研削屑を利用した再生超合金の機械的性質，粉体および粉末冶金，Vol.41 No.8, pp.980-984 (1994)
- 5) 三戸篤史・小島隆・笹井亮・伊藤秀章：超合金の各種雰囲気における熱分解とリサイクルの可能性，第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集I, pp.472-474, (2000)
- 6) 齊藤弥平著：鑄鉄工学，丸善，248pp., (1965)
- 7) 蜂須賀武治：焼結合金の接合，金属，アグネ社，Vol.56 No5., pp.21-27, (1986)
- 8) 須賀唯知：応力集中と界面破壊，日本金属学会会報，Vol.25 No.5, pp.419-423, (1986)
- 9) 瀬尾健二・日下正広・野方文雄・寺崎俊夫・中尾嘉邦・才田一幸：“セラミックス—金属接合部の熱応力に関する研究”，日本機械学会論文集，Vol.55 No.510, pp.312-317, (1989)
- 10) 宮腰康樹・酒井昌宏・鴨田秀一・柴田功・丸山正男・金山達也：“超合金と鋼との複合化に関する研究”，北海道立工業試験場報告，No.293, pp.41, (1994)

- 11) 宮腰康樹・高澤幸治・田頭孝介・鴨田秀一・高橋英徳・丸山正男・金山達也：“WC-40mass% Co 合金／炭素鋼の接合界面における組織と強度”，粉体および粉末冶金，Vol.44 No.10，pp.958-962，(1997)
- 12) 鈴木壽・山本孝春・川勝一郎：“WC-10% Fe および WC-10% (Fe-Co) 超硬合金の性質と炭素量との関係”，粉体および粉末冶金，Vol.14 No.2，pp.86-91，(1967)
- 13) 宮腰康樹・高澤幸治・田頭孝介・鴨田秀一・高橋英徳：“超硬合金と鋼の焼結接合における応力緩和層材料としての WC-Fe 系合金”，粉体および粉末冶金，Vol.45 No.12，pp.1111-1115，(1998)
- 14) 宮腰康樹・高澤幸治・田頭孝介・鴨田秀一・高橋英徳：“WC-37mass% Fe 合金の機械的性質に及ぼす炭素添加の影響”，粉体および粉末冶金，Vol.49 No.3，pp.183-188，(2002)
- 15) 堀川紀孝・野口徹・木村祐介・宮腰康樹：“WC-Co 系超硬合金の鑄鉄による鑄ぐるみ接合機構”，日本鑄造工学会第140回全国講演大会概要集，pp.30-31，(2002)
- 16) 橋本健次著：粉体摩耗の対策，日刊工業新聞社，205pp.，(1981)