

## 超合金の研削屑の利用 —超合金の再生及び溶射材への応用—

鎌田 公一\*、佐々木稔明\*\*

研削屑を利用した再生超合金の機械的性質改善のための粉碎工程の導入による効果と溶射用原料粉末への応用について検討した。その結果、粉碎時間の増加により硬度・抗折力とも向上するもののその値は小さかった。また、溶射用原料粉末として研削屑を用いたところ、粉末の流動性に問題があったものの、成膜可能であった。

キーワード：超合金、リサイクル、ボールミル、機械的性質、溶射

## Utilization of the Grinded Wastes of the Hard Metal

KAMADA Koichi and SASAKI Toshiaki

The effect of the crash process using ball-mill of the recycled hard metal utilized by the grinded wastes on mechanical properties and the application to thermal spray powder was studied. As a result, the hardness and transverse rupture strength of the recycled hard metal has improved by the increase of milling time inconsiderably. On the other hand, in the case of using the grinded wastes for thermal spray powder, it was possible to spray though there was a problem in flowability of grinded powder.

key words : hard metal, recycle, ball milling, mechanical properties, thermal spray

### 1 緒 言

超合金は優れた硬度や高温強さにより、切削工具や金型用材料など高硬度・耐摩耗機械部品用材料として広く利用されている。一方、金型・工具加工メーカーで多量に排出される超合金の研削屑はW（タングステン）やCo（コバルト）の希少資源を含んでいるものの回収再利用されず、業者に委託し有料にて廃棄しているのが現状である。再利用されない主な原因として、超合金研削屑中の不純物による特性の低下や原料粉末とするための再生コストの問題が挙げられる。しかし、超合金の研削屑は研削時の切込みが数 $\mu$  m程度と小さいため微粉末状態にあり、粉末冶金技術による再生の可能性があり、超合金バルク材以外への応用も考えられる。

これまでに、超合金研削屑の粒度調整等は特にせず、還元および加炭による成分調整のみで、JIS規格をほぼ満足する結果を得られること<sup>1)</sup>、またバインダーである

Coを添加することで抗折力向上が図られるものの、Coの増加は硬度低下を招いた<sup>2)</sup>ことを報告した。一方で、これまでの超合金再生工程にボールミル粉碎を導入したところ、抗折力と硬度とも向上することが確認された<sup>2)</sup>ことから、今回は粉碎条件の機械的性質への影響について検討した。また、超合金研削屑の溶射用原料粉末への応用の可能性についても併せて検討した。

### 2 実験方法

本研究に使用した研削屑は前報<sup>2)</sup>と同様のもの（JIS H 5501 G種3号相当WC-9mass%Co）である。まず、研削屑を水およびアルコールで洗浄、乾燥した後、篩いで $-75\mu$  mに分級し水素中800℃-1hrで還元処理した。この還元粉を回転ボールミルにより40、80、120hrエタノール中で湿式粉碎した。ミル容器は内径80mmのステンレス鋼製、ボールは直径7mmの超合金製と

\* 金属材料部

\*\* (株) テツニックス

し、粉末投入量は200g、ボール充填率は容積比で約50%に調整した。粉碎後、各粉末の総炭素量は6%に黒鉛添加により調整した。混合はプラスチック製ポットと鉄心入りナイロンボールを用い、分散媒をエタノールとし4hr行った。各粉碎条件で得られた粉末を成形圧力

147MPaで金型成形し圧粉体とした。焼結は水素中、1000℃/hrで昇温し焼結温度1400℃、保持時間1hrとした。焼結体について焼結密度及び寸法変化率を測定後、平面研削加工し硬さ試験、抗折試験ならびにSEMによる組織及び破面観察を、また硬さ試験はロックウェルAスケールで評価し、抗折試験は支点間20mmとして測定した。一方、溶射用原料粉末としての研削屑の前処理は水及びアセトンにて洗浄・乾燥し、メノウ乳鉢で粗粉碎後、篩分けにより-75μm及び-45μmの2種類の粒径に分級した。溶射は超高速ガス溶射装置、基材はS45Cを用いた。表1にその溶射条件を示す。溶射皮膜について硬度測定、EPMAによる皮膜組織観察及びX線回折による皮膜の同定も行った。

表1 本実験の溶射条件

酸素	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	1.04
	流量 (ℓ/min)	271.6
プロピレン	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	0.69
	流量 (ℓ/min)	73.6
空気	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	0.52
	流量 (ℓ/min)	325.0
窒素 (粉末搬送用)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	0.86
	流量 (ℓ/min)	12.7
粉末供給量	(g/min)	38
溶射距離	(mm)	150~200
成膜速度	(m <sup>2</sup> /hr/0.1mm)	1.2
溶射歩留 (概算値)	(%)	60

注: DIAMALLOY 2005 (スルザーメテコ社製) 用標準条件

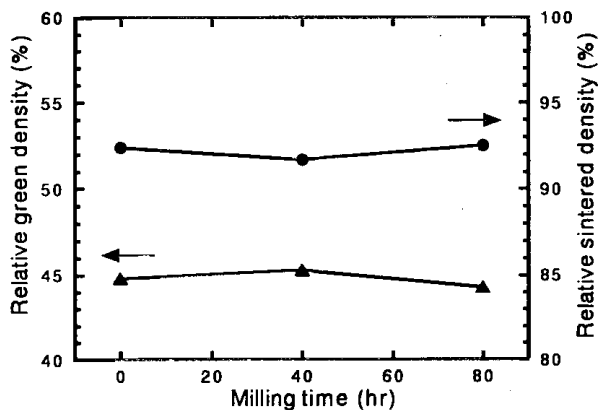


図1 粉碎時間と成形及び焼結密度の関係

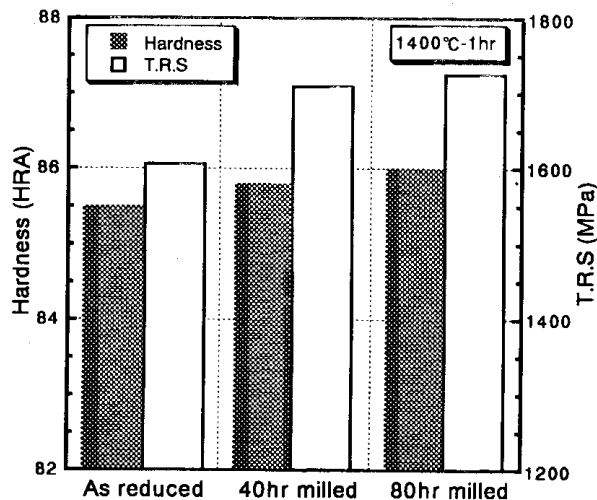


図2 粉碎時間と硬度及び抗折力の関係

### 3 実験結果及び考察

#### 3-1 粉碎時間による機械的性質への影響

図1に粉碎時間と成形体及び焼結体の相対密度の関係を示す。成形、焼結密度とも粉碎時間80hrでは若干の変化は見られるものの、その値はわずかであった。図2は硬度及び抗折力と粉碎時間の関係を示す。粉碎時間の増加に伴い硬度・抗折力とも上昇することが認められる。図1においてわずかではあるが焼結密度も同様に上昇していることから粉碎による原料粉末の微細化が焼結

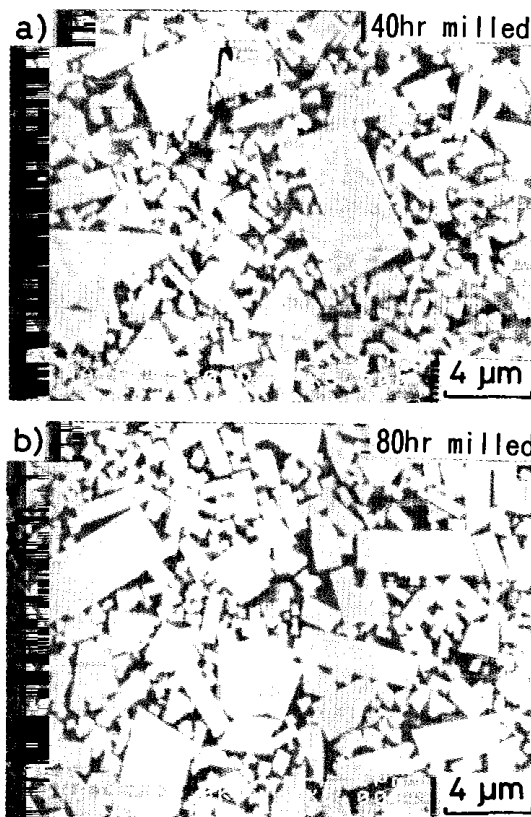


図3 各粉碎時間でのマイクロ組織のSEM像

性を向上させ、結果として機械的性質が改善されたもの  
と考える。しかし一方で、その値の向上はわずかである  
こと、また粉碎時間 120hr の場合、粉碎による粉末の  
微粉化が進んだことにより大気中での溶媒除去時に粉碎  
粉末の表面酸化に起因すると思われる発熱が激しく起こ  
り、実験に供せなかったことから、本プロセスでこれ以  
上の特性改善は難しいものとする。図3は粉碎時間  
40、80hr の焼結体のミクロ組織写真である。いずれの  
ミクロ組織にも、大きな空孔などの欠陥は見られず特に  
差異は認められない。これは先の機械的性質の変化とよ  
く相関する。図4に抗折試験後の破面の SEM 写真を示  
す。いずれの試料とも破断は試料内部から発生しており、  
起点には微細な異物が確認される。このことから前報<sup>2)</sup>  
でも述べたように、機械的性質、特に抗折力の改善には  
これら不純物等を完全に除去する必要があることが改め  
て確認された。

### 3-2 溶射用粉末としての性質

今回粒度調整した2種類の粉末のうち $45\mu\text{m}$ の粉  
末は粉末供給装置から溶射ガンまでの流動性が悪く、実  
際に溶射できたのは $75\mu\text{m}$ のものであった。従来の  
溶射用粉末は $10\mu\text{m}$ と微細であり、今回のいずれの  
粉末ともそれ以上の粗粒が含まれていることから、当初  
流動性には特に問題は発生しないものと考えていた。し  
かし今回、流動性に問題が発生したことから、今後溶射  
用粉末への応用のためには流動性を考慮した粒度範囲の  
調整のほか、粒子形状の制御も必要であるとする。

図5は $75\mu\text{m}$ の粉末による溶射皮膜断面の組成像  
である。今回の溶射方法が主に粉末の基材への衝撃力  
を利用したものであるため、原料粉末の形状がそのまま皮  
膜の組織に反映しその結晶粒径は不均一であった。また、  
基材に近いほど皮膜は緻密になり、逆に溶射皮膜表面に  
近傍では一部空孔が観察される。b)は a)の皮膜中央部  
の拡大像である。灰色の粒子の中に白色の微細粒子が点  
在していることがわかる。面分析の結果から、白色部はW  
とCが、灰色部にはさらにCoが存在することがわかつた。  
そこで、つぎに溶射皮膜をX線回折により同定した結  
果を図6に示す。研削屑ではWCとCoのみのピークであ  
ったものが、溶射後はメインピークであったWCは減少  
し、新たに $\text{W}_2\text{C}$ 及び $\text{W}_6\text{Co}_6\text{C}$ のピークが確認される。  
これは溶射処理中の脱炭及び急冷過程で生成、残留し  
たものとする。これらの炭化物はWCに比較し硬度が低  
く、またCoを含む三元系複合炭化物の生成はバインダ  
ー相の減少を招くため、超硬合金においては有害相と  
される<sup>3)</sup>。皮膜硬度はHRA80であり、超硬合金

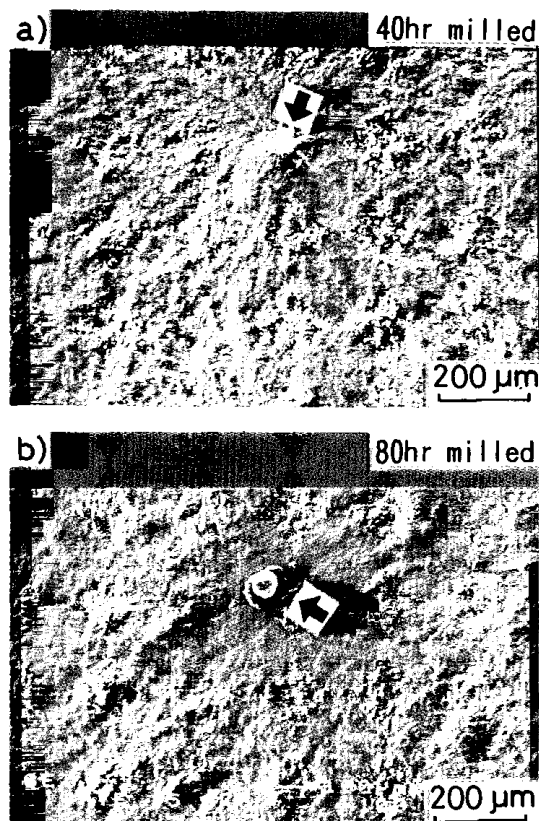


図4 抗折試験後の破面のSEM像

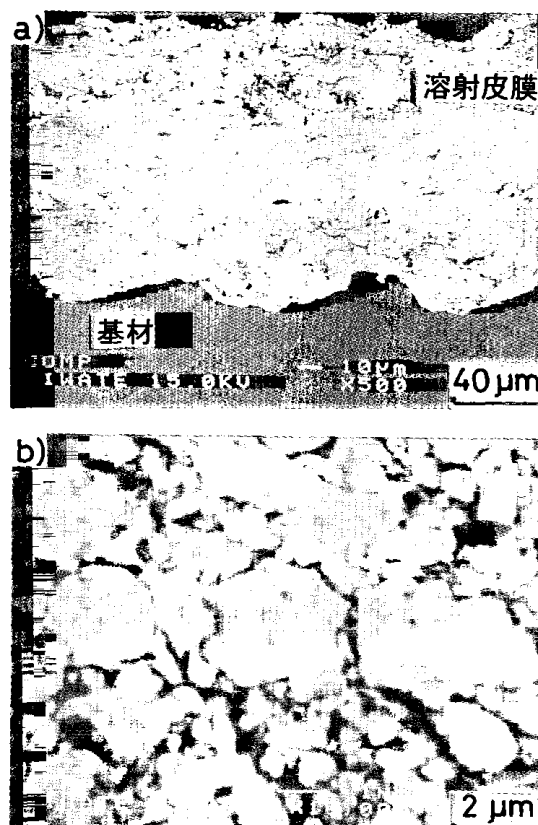


図5 溶射皮膜断面組織の組成像

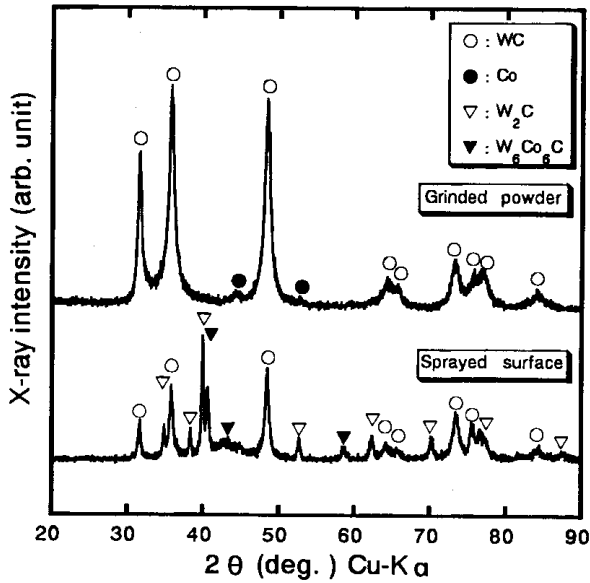


図6 研削屑と溶射皮膜のX線回折結果

バルクとして再生した場合よりも低い値となった。この原因は上記の炭化物の生成と皮膜内の空孔によるものと考えられる。

以上から、超硬合金研削屑を溶射用原料粉末として応用する場合、溶射皮膜中の有害相の低減と皮膜の緻密化のために研削屑の粒度・形状の制御やバインダーの添加、さらには溶射条件の検討が必要と考える。

#### 4 結 言

研削屑を利用した再生超硬合金について、ボールミルによる粉碎時間の機械的性質への影響について検討し

た。また、溶射用原料粉末への応用の可能性についての検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 粉碎時間の増加により、硬度及び抗折力は若干上昇した。これは粉碎による粉末の微細化が焼結性を向上させたためである。
- (2) 粉碎時間 120hr では、粉末調整中に粉碎粉末の表面酸化に起因すると思われる発熱が激しく起こったことから、本工程によるこれ以上の特性の改善は難しいと考える。
- (3) 溶射用原料粉末としては流動性に問題があるものの、成膜は可能であった。また、溶射皮膜は WC、 $W_2C$  及び  $W_6Co_5C$  からなり、硬度は HRA80 であった。
- (4) 溶射用原料粉末として応用するためには皮膜中の有害相の低減や緻密化のための研削屑の粒度及び成分調整が必要である。

本研究の遂行に際し、原料の超硬合金研削屑の提供と試料の加工に協力いただいた和田工業(株)東北工場 田鎖 真氏ならびに溶射加工において指導・協力いただいたスルザーメテコジャパン(株)佐々木光正氏に衷心より深謝致します。

#### 文 献

- 1) 中村 満, 吉田敏裕, 鎌田公一, 平塚貞人, 稲葉鋼二郎, 田鎖 真: 粉体および粉末冶金, 41, 980(1994)
- 2) 鎌田公一, 吉田敏裕, 佐々木稔明: 岩手工技セ研報, 3, 61 (1996).
- 3) 鈴木 寿: 超硬合金と焼結硬質材料, 丸善.