

## 廃棄超硬合金粉末を用いた再生超硬合金の製造技術とその特性\*

小野 元\*\*、鎌田 公一\*\*\*、中村 満\*\*\*\*、齋藤 貴\*\*

廃棄超硬合金の再粉化技術によって得られる再生タングステンカーバイド(WC)粉末を用いた再生超硬合金の製造技術開発を行い、その機械的特性を市販WC粉末を用いて作製した市販超硬合金と共に評価した。市販超硬合金の硬さ及び抗折力は日本工業規格(JIS)を十分に満たす。一方、再生超硬合金は市販超硬合金に比べ硬さでは約2%低く、抗折力では約20%低い値を示すが、JISをほぼ満足することが分かった。

キーワード：超硬合金、タングステンカーバイド、リサイクル、粉末冶金

## Production Technique and Mechanical Properties of Recycled Hard Alloy Reusing Waste Hard Alloy Powder

ONO Tsukasa, KAMADA Koichi, NAKAMURA Mitsuru and SAITOH Takashi

We developed the production technique of recycled hard alloy utilizing recycled tungsten carbide (WC) powder which were obtained from the repowdering technique of waste hard alloy, and then we evaluated the mechanical properties of recycled hard alloy and commercial hard alloy which were prepared by commercial WC powder. The hardness and transverse rupture strength of commercial hard alloy meet well Japan Industrial Standard. On the other hand, both the mechanical properties of recycled hard alloy are low about 2% and 20% as compared with that of commercial hard alloy, respectively. However, these values meet almost Japan Industrial Standard.

key words: hard alloy, tungsten carbide, recycle, powder metallurgy

### 1 緒 言

超硬合金(WC-Co系)は鉄系材料に比べ、極めて高い強度・硬度を示し、かつ優れた耐摩耗性・耐食性を有する<sup>1)</sup>。このことから工具・金型などに使用され、生産量は約3000t/年の市場を形成している。しかし、これらの加工で発生する切断破片や端部等のチップ材は非常に高価(2~3万円/kg程度)であるにも関わらず有料で廃棄されている。また、中小企業においてはより廉価な超硬合金が切望されている。

これまでに著者らは廃棄超硬合金に対してSn含浸処理・塩酸洗浄・物理的粉砕及び粒度調整を施すことによって、従来の方法に比べより廉価に高純度のWC微粉末を回収する技術(再粉化技術)を開発した<sup>2)</sup>。本研究はこの再粉化技術によって得られた再生WC粉末を原材料とする再生超硬合金の製造技術の開発を目的とし、再生WC粉末及び再生超硬合金の諸物性評価を市販WC粉末及びそれを原材料とする市販超硬合金と共に行ったので、その結果を報告する。

### 2 実験方法

#### 2-1 供試材料

原料粉末は(株)富士工業にて作製された再生WC粉末及び市販WC粉末((株)豊島製作所製、平均粒径1 $\mu$ m前後、純度99%以上)を、バインダー材として市販Co粉末((株)豊島製作所製、平均粒径1~2 $\mu$ m、純度99.9%以上)及び再生WC粉末の全炭素量調整用として黒鉛粉末を用いた。

#### 2-2 WC粉末のSEM観察及び粒度分布測定

再生WC粉末及び市販WC粉末の大きさ、形状及び凝集状態を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。また、再生WC粉末及び市販WC粉末の粒度分布をレーザー光散乱式粒度分布測定装置を用いて測定した。分散媒には0.1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用い、WC粉末及び分散媒の屈折率をそれぞれ1.82及び1.33として粒度分布解析モデルを作成した。

\* 廃棄超硬合金のリサイクルによる再生超硬合金製造技術の開発  
\*\* 金属材料部(現在 材料技術部)  
\*\*\* 企画情報部  
\*\*\*\* 岩手大学工学部材料物性工学科

### 2 - 3 超合金粉末の作製

化学組成がWC-13wt%Coの超合金粉末を得るため、表1に示される混合比率にてそれぞれの粉末をアルミナ製自動乳鉢及びステンレス製V型混合器を用いて混合し、再生超合金粉末及び市販超合金粉末（以後、再生粉末及び市販粉末と表記）を作製した。ここで、再生WC粉末の全炭素量は5.9%と再粉化処理過程での酸化等により脱炭が認められたことから、黒鉛粉末にて全炭素量を約6.2%に調整した後、Co粉末と混合した。混合時間は約2hである。

表1 再生及び市販超合金粉末の混合比率

	混合比率(%)		
	再生WC粉末+黒鉛粉末	市販WC粉末	市販Co粉末
再生超合金粉末	86.7±0.3	-	13.0
市販超合金粉末	-	87.0	13.0

### 2 - 4 超合金粉末の成形及び成形密度の測定

粉末成形機及び4種類の金型を用いて超合金粉末を成形した。成形条件は成形圧力：1.0～4.0t/cm<sup>2</sup>、成形時間：5～30secの範囲で行った。また、成形密度は成形体の実測密度を混合則によって見積もられる真密度(14.7g/cm<sup>3</sup>)で割り求めた。実測密度は成形体の重さを体積で割る方法によって求めた。

### 2 - 5 成形体の焼結及び焼結密度の測定

成形体を真空焼結炉及び高真空焼結炉を用いて焼結した。焼結条件を表2に示す。また、焼結密度は焼結体の実測密度を真密度で割り求めた。実測密度はアルキメデスの原理を応用した水中排除法を利用した。その計算式を式(1)に示す。ここで、 $\rho$ は試料の密度、Aは試料の空气中の重さ、Bは試料の液体中の重さ、 $\rho_0$ は液体の密度である。液体には20℃の水を用いた。

表2 真空焼結炉及び高真空焼結炉による焼結条件

	雰囲気(Torr)	温度(℃)	時間(Hour)
真空焼結炉	10 <sup>-2</sup>	1300～1400	1, 2, 4
高真空焼結炉	10 <sup>-4</sup>	1300, 1360	1

$$\rho = \frac{A}{A - B} \times \rho_0 \quad \text{式(1)}$$

### 2 - 6 焼結体の硬さ試験及び抗折試験

(株)岡本工作機械製作所製CNC超精密研削盤UPG-63NCにて硬さ試験片は約15×15×6mm<sup>3</sup>、抗折試験片は約4×8×45mm<sup>3</sup>に焼結体の形状を整え、JIS H 5501<sup>3)</sup>に準拠した硬さ試験及び抗折試験にて評価した。

### 2 - 7 焼結体の組織観察

焼結体をストルアス製エポフィックス冷間埋込樹脂に埋め込み、MD-Chem琢磨布と0.04μmアルミナ懸濁液によって最終研磨した面を光学顕微鏡を用いて組織観察した。

## 3 実験結果及び考察

### 3 - 1 市販・再生WC粉末のSEM像及び粒度分布

図1に(a)市販WC粉末及び(b)再生WC粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。市販WC粉末は1μm程度の球形に近い粒子同士が数μm程度の大きさに凝集している。一方、再生WC粉末は1～3μm程度の角形に近い粒子からなる。

図2に(a)市販WC粉末及び(b)再生WC粉末の粒度分布グラフをそれぞれ示す。市販WC粉末の粒度は約0.05μm～40μmの範囲に分布しており、2μm付近で大きなピークを示す。また、10μm付近に表れている相対粒子量の山は粒子の凝集によるものと考えられる。一方、再生WC粉末の粒度は約0.05μm～50μmの範囲に分布しており、2μm付近で大きなピークを示していることから、ほぼ市販WC粉末と同じような粒度分布であることが分かる。ただし、市販WC粉末でみられた10μm付近での凝集による相対粒子量の山は小さい。

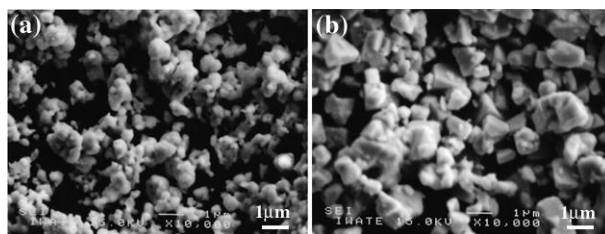


図1 (a)市販WC粉末及び(b)再生WC粉末のSEM像

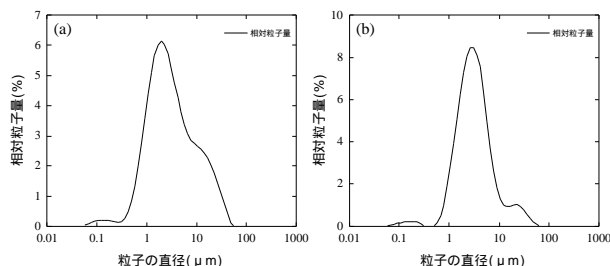


図2 (a)市販WC粉末及び(b)再生WC粉末の粒度分布

### 3 - 2 成形密度に及ぼす混合方式及び成形条件の影響

図3に成形体の成形圧力による成形密度の変化を示す。市販粉末は混合方式に自動乳鉢及びV型混合器を用いた結果を、再生粉末は自動乳鉢を用いた結果をそれぞれ示す。市販粉末の成形密度は成形圧力が1.0～4.0t/cm<sup>2</sup>の範囲では成形圧力の増加によって上昇する傾向を示し、成形圧力が1.5t/cm<sup>2</sup>のとき約43%、4.0t/cm<sup>2</sup>のとき約49%を示す。しかし、成形圧力が2.0t/cm<sup>2</sup>以上になると成形品の側面に割れが観察された。混合方式による成形密度の影響は、乳鉢混合がV型混合より全成形圧力に渡って約1%程度良好な結果を示す。一方、再生粉末の成形密度も市販粉末と同様に成形圧力の増加によって上昇する傾向を示すが、市販粉末に比べ成形性が著しく向上し、成形圧力が1.5t/cm<sup>2</sup>のとき約54%と市販粉末より11%も高い成形密度を示す。また、2t/cm<sup>2</sup>の成形圧力で

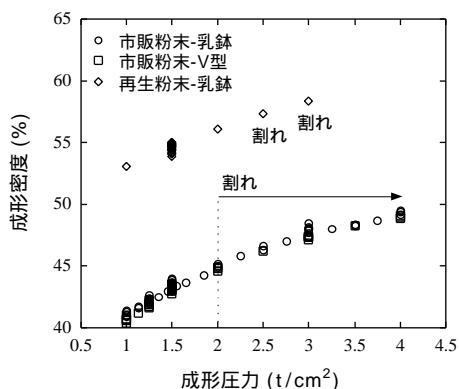


図3 成形体の成形圧力による成形密度の変化

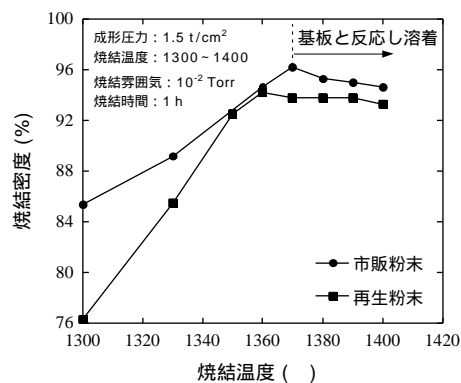


図5 原料粉末による焼結密度の違い (焼結温度)

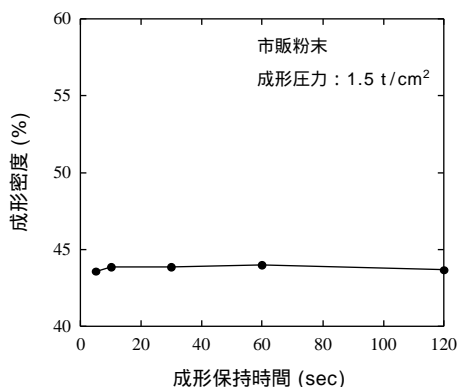


図4 成形体の成形保持時間による成形密度の変化

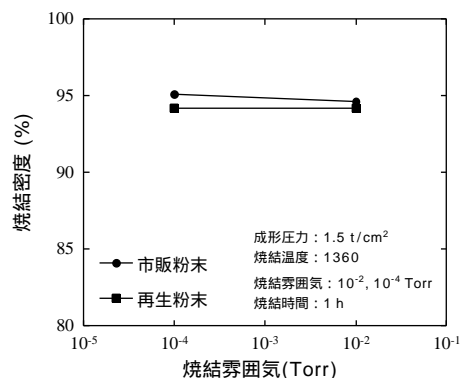


図6 原料粉末による焼結密度の違い (焼結雰囲気)

も割れが確認されなかった。このように再生粉末の成形性が市販粉末より優れているのは、全炭素量調整のため添加した黒鉛粉末が潤滑剤として働いているためと考えられる。

図4に成形体の成形保持時間による成形密度の変化を示す。成形に用いた粉末は市販粉末である。混合方式は自動乳鉢による混合、成形圧力は1.5t/cm<sup>2</sup>である。成形保持時間を5～120secの範囲で行ったが、成形密度は5secで43.6%、120secで44.0%と大きな変化は見られない。このことから、成形保持時間が成形密度に及ぼす影響はほとんどないことが分かる。

これらの結果から最適な成形条件は、混合方法：乳鉢混合、成形圧力：1.5t/cm<sup>2</sup>、成形保持時間：10secであることが分かった。

### 3 - 3 焼結密度に及ぼす成形条件及び焼結条件の影響

図5に焼結温度による焼結密度の変化を原料粉末(市販及び再生粉末)ごとに示す。成形・焼結条件は混合方式：乳鉢混合、成形圧力：1.5t/cm<sup>2</sup>、焼結温度：1300～1400、焼結雰囲気：10<sup>-2</sup>Torr、焼結時間：1hである。市販及び再生超合金ともに焼結温度の上昇によって焼結密度が増加するが、市販超合金は1370 以上で約95%、再生超合金は1360 以上で約94%とほぼ一定となる。このときの原料粉末による焼結密度の差は1%程度とほとんど変わらないが、1330 以下の温度範囲では再生超合金の焼結密度は市販超合金に比べ1300 で約9%、

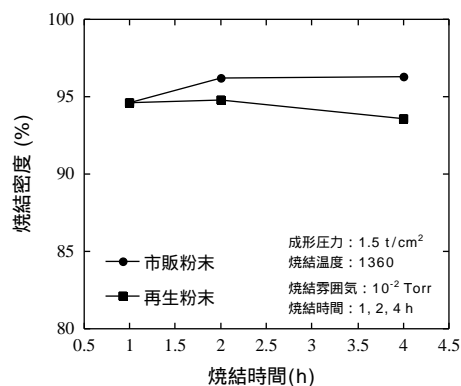


図7 原料粉末による焼結密度の違い (焼結時間)

1330 で約4%と著しく低い値を示す。また、1370 以上の温度では焼結体と基板が溶着する現象が確認された。

図6に焼結雰囲気による焼結密度の変化を原料粉末ごとに示す。成形・焼結条件は混合方式：乳鉢混合、成形圧力：1.5t/cm<sup>2</sup>、焼結温度：1360、焼結雰囲気：10<sup>-2</sup>、10<sup>-4</sup>Torr、焼結時間：1hである。市販及び再生超合金ともに焼結密度は焼結雰囲気に大きく影響を受けない。ただし、再生超合金の焼結密度は約94%と市販超合金に比べ1%弱低い値を示す。

図7に市販超合金及び再生超合金の焼結時間による焼結密度の変化を示す。成形・焼結条件は混合方式：乳鉢混合、成形圧力：1.5t/cm<sup>2</sup>、焼結温度：1360、焼

結露雰囲気： $10^{-2}$ Torr、焼結時間：1、2、4hである。市販超硬合金の焼結密度は焼結時間を1hから2hにすると94.5%から96%に増加するが、さらに4hで行ってもほとんど変化しない。一方、再生超硬合金は2hまでは94.5%と変化しないが、4h行くと93.5%に低下することが分かる。

これらの結果から最適な焼結条件は、焼結温度：1360～1370、焼結雰囲気： $10^{-2}$ Torr、焼結時間：1～2hであることが分かった。

### 3-4 硬さ試験及び抗折試験

図8に市販超硬合金及び再生超硬合金の焼結温度によるHRA硬さ(ロックウエルAスケール)の変化を示す。成形・焼結条件は混合方式：乳鉢混合、成形圧力：1.5t/cm<sup>2</sup>、焼結温度：1300～1400、焼結時間：1h、焼結雰囲気： $10^{-2}$ Torrである。市販超硬合金及び再生超硬合金ともに硬さは焼結温度の上昇とともに増加するが、1360付近からそれぞれ約89及び87.5の一定値を示す。

表3に種々の焼結条件で作製した市販超硬合金及び再生超硬合金の抗折力の最小値と最大値を示す。共通する成形・焼結条件は混合方式：乳鉢混合、成形圧力：1.5t/cm<sup>2</sup>、焼結雰囲気： $10^{-2}$ Torrである。市販超硬合金は137～178kgf/mm<sup>2</sup>の抗折力を示し、再生超硬合金は102～141kgf/mm<sup>2</sup>の抗折力を示す。このことから、再生超硬合金は市販超硬合金に比べ8割程度の抗折力を示すことが分かる。また、最も優れた抗折力が得られた試験片の焼結条件は市販超硬合金で1360×2h、再生超硬合金で1370×1hである。

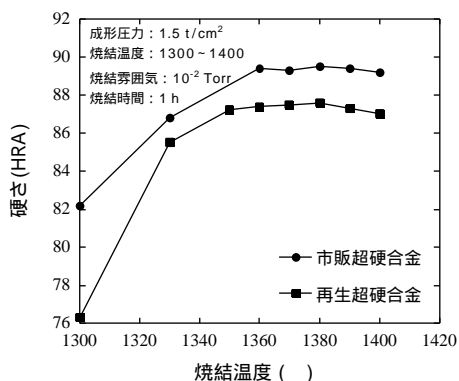


図8 市販及び再生超硬合金の焼結温度による硬さ

表3 市販及び再生超硬合金の抗折力

	焼結条件		抗折力(kgf/mm <sup>2</sup> )	
	温度(°C)	時間(Hour)	最小値	最大値
市販超硬合金	1360	1	141	158
		2	161	178
	1370	1	137	154
		2	155	176
再生超硬合金	1360	1	102	136
		2	131	132
	1370	1	110	141
		2	110	114

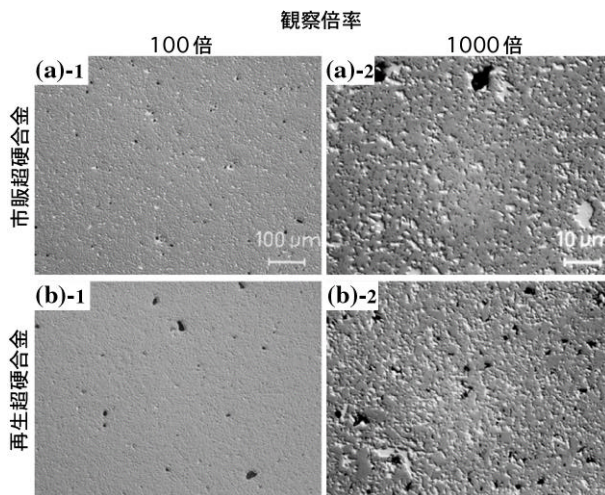


図9 市販及び再生超硬合金の微細組織

### 3-5 組織観察

図9に(a)市販超硬合金及び(b)再生超硬合金の微細組織を示す。観察倍率は左が100倍、右が1000倍で、灰色のコントラストを示す領域がWC相、白色のコントラストを示す領域がCo相、そして黒い点はポアである。成形・焼結条件は混合方式：乳鉢混合、成形圧力：1.5t/cm<sup>2</sup>、焼結温度：1360、焼結時間：1h、焼結雰囲気： $10^{-2}$ Torrである。観察倍率100倍にて両合金のポアの様子を比較すると、市販超硬合金のポアに比べより大きなポアが再生超硬合金で形成されていることが分かる。次に観察倍率1000倍にてWC相とCo相の微細組織を比較すると、再生超硬合金の方がより微細なWC相を形成しているが、観察倍率100倍で確認できなかった数μm程度のポアまたは遊離黒鉛が多数存在していることが分かる。

## 4 結 言

本研究で作製した市販超硬合金の機械的特性は日本工業規格(JIS H 5501<sup>3</sup>)を十分に満たす。一方、再生WC粉末を用いた再生超硬合金は市販超硬合金に比べ硬さでは約2%低く、抗折力では約20%低い値を示し、JISをほぼ満足することが分かった。再生超硬合金がJISを十分にクリアするためには、例えばD種1号の場合、硬さを約1%、抗折力を約15%それぞれ向上するか、S種3号の場合、硬さを約2%、抗折力を約7%それぞれ向上する必要がある。今後は組織観察の結果等を参考に再生超硬合金の機械的特性を低下させている原因を調査し、成形・焼結条件のさらなる最適化を行う必要がある。

本研究は平成13年度即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業により実施した。

## 文 献

- 鈴木 壽 編著：超硬合金と焼結硬質材料 基礎と応用、丸善株式会社、1(1986)
- 中村 満：超硬合金のリサイクル技術、工業材料、43巻12号(1995)60-63
- 日本工業規格協会：日本工業規格 JIS H 5501、755(1996)