

超微粒超硬合金の開発とその応用例

Development and Applications of Sub-micro grained Hard-metals

富士ダイス(株)

生産開発本部 研究開発部

川上優

○ 概要

各産業界の発展に伴い、難加工材や高負荷加工に対応できる高性能金型が各所から要望されている。超微粒、超々微粒およびナノ微粒超硬合金は、高強度、高剛性、高硬度を有するためそれらに対応できる金型用素材として使用されつつある。富士ダイス(株)では経済産業省・NEDO プロジェクトに参加し、超微粒、超々微粒およびナノ微粒超硬合金の作製に重要な粒成長抑制技術を検討した。これらから得られた技術などを基に、WC 平均粒度が世界最小の $0.1\mu\text{m}$ のナノ微粒超硬合金の開発に成功した。開発したナノ微粒超硬合金や当社超硬合金 FUJILLOY で販売している超微粒超硬合金などは各種高性能金型に応用され、優れた性能を発揮している。さらに、超微粒バインダレス合金はその優れた鏡面性を利用し、高精度なガラスレンズ成形用金型素材に用いられている。今後、より高性能な金型の需要は増大し、それに伴い、超微粒超硬、超々微粒、ナノ微粒超硬合金素材の生産も増加していくものと予想される。

○ 緒言

各産業界で生産されている機器や装置は高性能化、小型・軽量化、低コスト化が要求されており、それらの機器や装置を構成する部品や部材の生産においては難加工性材料の増加、高負荷な加工への移行、加工寸法の高精度化などが進んでいる。また、それらの部品や部材を成形するための金型にも、難加工材や高負荷に対応できる高強度・高耐摩耗性を有する金型素材、高精度な金型仕上げを実現できかつその精度を維持することができる金型素材が要望されている。

WC-Co 系超硬合金は高速度工具鋼や合金工具鋼に比べて高強度、高剛性、高硬度(耐摩耗性)などの特性を有するため、プレス絞り加工、抜き加工、冷間鍛造、引抜加工などの耐摩耗工具として幅広く使用されている。より微細または精密な金型として使用される場合、合金中の WC 平均粒度を小さくすることが求められる。本稿では、精密金型用素材として開発された WC 平均粒度が $0.1\mu\text{m}$ のナノ微粒超硬合金および当社超硬合金 FUJILLOY にラインナップされている超微粒超硬合金についてその特性や応用例を紹介する。

○ 超微粒超硬合金の粒成長抑制機構

WC-Co 系超硬合金中の WC 平均粒度は、原料に使用する WC 粉末の平均粒度および粒度分布、粉碎混合条件、焼結条件などによって変化する。WC 平均粒度が $1\mu\text{m}$ 以上の超硬合金においては、原料に用いる WC の平均粒度を小さくすれば合金中 WC の平均粒度も小さくなる。しかし、平均粒度が $1\mu\text{m}$ より細かい超微粒超硬合金を作製しようとして、より微粒な WC 粉末を用いても、焼結中の WC 粒子のオストワルド成長が顕著になり、合金中の平均 WC 粒度は期待したほど小さくならない。ここで、オストワルド成長とは、小さな WC 粒子が Co 液相中に溶解し、より大きな WC 粒子上に析出し、WC 平均粒度が大きくなることである。そのオストワルド成長を抑制するため、市販されている WC 平均粒度 $0.5\sim 0.8\mu\text{m}$ の超

微粒超硬合金には、通常、粒成長抑制剤として VC や Cr₃C₂ が添加されている。

富士ダイス(株)では、2002～2006 年に行われた経済産業省・NEDO の「精密部材成形用材料創製・加工プロセス技術の開発」プロジェクトへ参加し、WC 平均粒度が 0.1 μm (100nm) のナノ微粒超硬合金の開発に着手した。当時、WC 平均粒度が 0.1 μm を下回る WC 粉末も販売されていたが、その粒度分布は広く粗粒の WC が混在していた。そのため、そのような WC 粉末を用いて超硬合金を作製しても WC 粒子が焼結中に粒成長し、合金中の WC 平均粒度が小さなものは得られなかった。そこで、①粒度分布幅が狭く微粒な原料 WC 粉末を開発し、②VC や Cr₃C₂ による粒成長抑制機構の解明、③焼結中の WC 粒成長抑制技術の開発が必要とされた。富士ダイス(株)では②および③の粒成長抑制機構解明および粒成長抑制技術の開発を担当した。

これまで提案されている WC-Co 基超硬合金の粒成長抑制機構は諸説存在するが、実際の粒成長が何れの機構によるものかを調査するため、WC/Co 界面を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察し、その界面組成をエネルギー分散型 X 線分析した。その結果、WC/Co 界面には粒成長抑制剤である V や Cr の偏析が認められるが、そのほとんどは冷却時に晶出・析出したものと分かった。そこで、「ステップ/キンクへの V や Cr 原子の吸着からその後の脱着までの期間だけ、同ステップ/キンクへの W の移動が抑制される」ことが示唆された。その仮説を WC-Co 基超硬合金中の粒成長抑制機構の模式図を図 1 に示す。

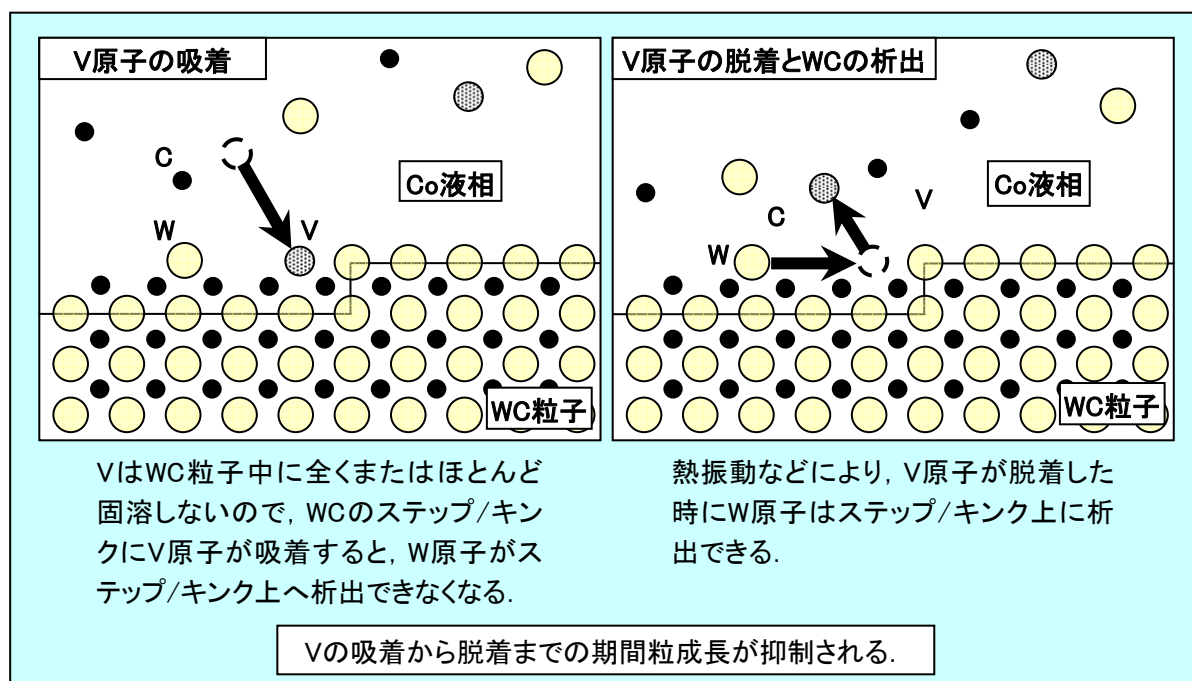


図 1 V による WC-Co 基超硬合金中の粒成長抑制機構の模式図¹⁾

WC-Co 超硬合金の WC 粒成長が上記の模式図に基づく場合、粒成長抑制剤の V や Cr 原子などが長時間にわたりステップ/キンクに吸着するほど、WC 粒成長が抑制される。そこで、V や Cr の添加量は Co 液相へのそれぞれの溶解度限に近いほど良く、WC 平均粒度が小さい合金が得やすい。WC 平均粒度が小さい超硬合金は硬さが高く、耐摩耗工具として優れた性能を発揮すると考えられる。一方、V や Cr などを多量に添加すると、それらの偏析が生じて抗折力(TRS、3 点曲げ強さ)が低下する。抗折力が低いと、耐摩耗工具として使用した場合に折損しやすくなる。

前述したプロジェクトでは、新開発の平均粒度が $0.07\ \mu\text{m}$ (70nm) の WC 粉末を用い、粒成長抑制剤の種類と添加量、混合方法、焼結条件などを鋭意検討した結果、WC 平均粒度が $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$ のナノ微粒超硬合金の開発に成功した。硬さおよび抗折力に及ぼす WC 平均粒度の影響をそれぞれ図 2 および図 3 に示す。WC-XC-10mass%Co 合金においては、WC 平均粒度が小さくなるほど硬さおよび抗折力が高くなった。

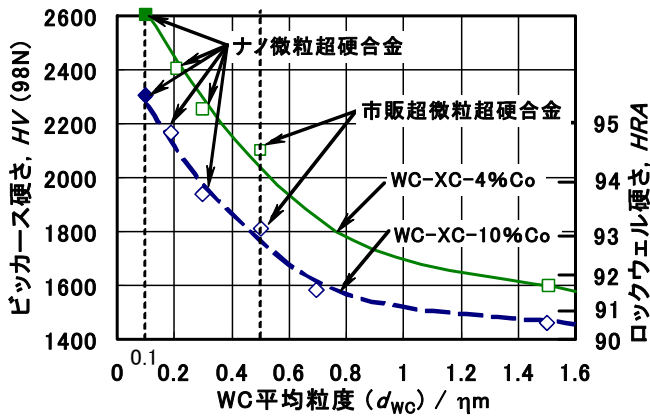


図 2 硬さに及ぼす WC 平均粒度の影響¹⁾

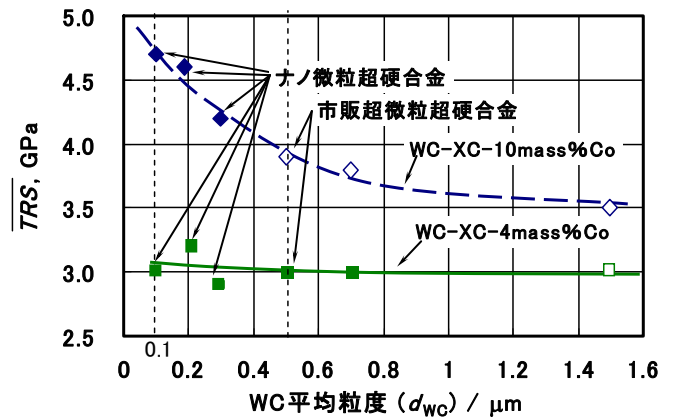
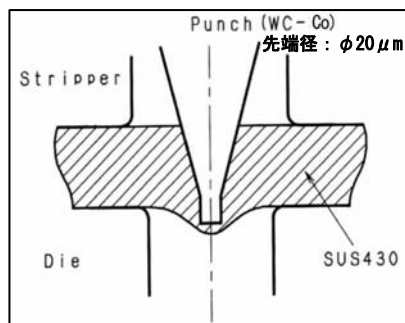
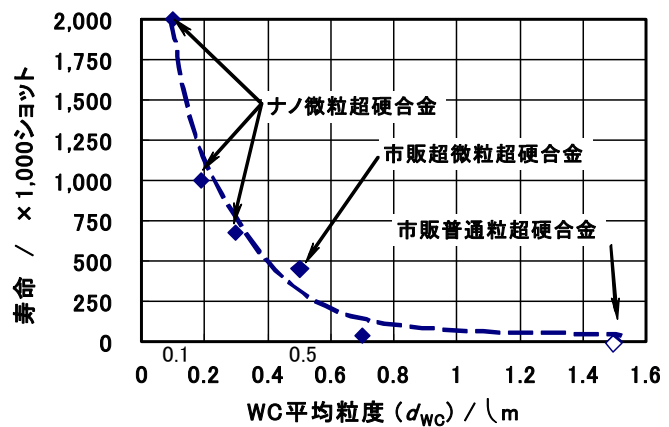


図 3 抗折力の及ぼす WC 平均粒度の影響¹⁾

同プロジェクトで実施されたインクジェットノズル成形用パンチでの寿命評価結果(ブラザー(株)提供)を図 4 に示す。普通粒超硬合金では、成形時の圧縮応力によりパンチが破損するため加工困難であった。これは、この成形用パンチの先端径は $\phi 20\ \mu\text{m}$ であり、平均粒度が $1.5\ \mu\text{m}$ の普通粒超硬合金では直径方向にはわずか十数個の WC 粒子しか並んでおらず、WC 粒子が互いに保持する力が不足したためと考えられた。WC 平均粒度が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の超微粒超硬合金、ナノ微粒超硬合金を用いると加工が可能となり、WC 平均粒度を小さくすると寿命が向上した。これは、パンチ先端の WC 粒子相互の保持力が増加したためと考えられた。



a) パンチおよびダイの模式図



b) パンチ寿命に及ぼす WC

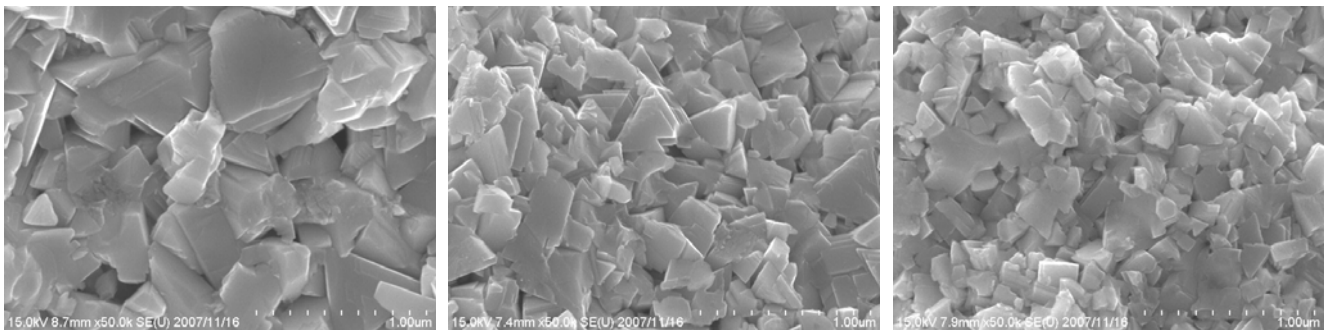
図 4 インクジェットノズル成形パンチの寿命評価結果¹⁾

○ 超微粒超硬合金の特性

当社超硬合金 FUJILLOY の代表的な超微粒、超々微粒およびナノ微粒超硬合金の SEM 組織例(破面)を 図 5 に、それらの合金特性値(代表例)を 表 1 示す。参考までに汎用されている普通粒超硬合金の合金特性値も併示した。SEM 組織例より超微粒、超々微粒超硬合金およびナノ微粒超硬合金の WC 粒子が非常に小さく、その平均粒度はそれぞれ $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ および $0.2\mu\text{m}$ であることが観察できる。

硬さは、D40(普通粒超硬合金)の 90.0HRA に対して、VF12、F10、F08、TFS06 がそれぞれ 91.5、92.5、93.5、95.0HRA であり、WC 平均粒度が小さくなるに従い、高くなっていることがわかる。抗折力(三点曲げ強さ)も同様に普通粒超硬合金に比べて、超微粒、超々微粒およびナノ微粒超硬合金の方が高い。反面、 K_{Ic} (破壊靱性値)が低くなっており、取り扱いや加工方法、金型形状などに配慮が必要である。

また、ASTM に準拠した方法で測定した摩耗量(アルミナスラリーによる摩耗減量)については、D40 の $5.8 \times 10^{-5} \text{cm}^3/\text{rev}$ に対して、VF12、F10、F08 がそれぞれ 4.3、2.6、 $1.1 \times 10^{-5} \text{cm}^3/\text{rev}$ と WC 平均粒度が小さくなるに従い、少なくなっている。これは、これらの合金が優れた耐摩耗性を示すことを意味する。



a) F10(超微粒)

b) F08(超々微粒)

c) TFS06(ナノ微粒) $0.4\mu\text{m}$

図 5 FUJILLOY の超微粒、超々微粒およびナノ微粒超硬合金の SEM 組織例(破面)²⁾

表 1 FUJILLOY のナノ微粒、超々微粒、超微粒超硬合金および普通粒超硬合金の合金特性値³⁾

材種名	WC 粒度 μm	比重	硬さ HRA	抗折力 MPa	引張強さ MPa	K_{Ic} $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	熱膨張係数 $\times 10^{-6}/\text{K}$			摩耗量 $\times 10^{-5}$ cm^3/rev
							RT-400°C	RT-600°C	RT-800°C	
TFS06	0.2	14.55	95.0	4200	2220	4.9	5.3	5.6	5.9	0.10
F08	0.4	14.30	93.5	3920	2140	5.2	5.5	5.7	6.0	1.1
F09	0.4	14.00	93.0	4410	2450	6.5	5.7	6.1	6.4	2.1
F10	0.5	14.40	92.5	3820	2110	5.4	5.1	5.5	5.8	2.6
F20	0.5	13.90	91.0	3480	1910	6.5	5.8	6.2	6.6	6.1
VF12	0.8	14.45	91.5	3600	1960	7.6	5.4	5.6	5.9	4.3
D40	1.5	14.55	90.0	3290	1810	8.9	5.1	5.5	5.8	5.8
D60	1.5	14.05	88.0	3430	1860	(15)	5.7	6.1	6.5	14

*このデータは規格ではなく、代表例です。

○ 超微粒およびナノ微粒超合金超合金の応用例

近年、超微粒および超々微粒超合金の需要量は年々増加し、その国内生産量は普通粒超合金に接近しつつある。その主な用途としては、半導体の封止材料成形用パンチおよびダイ、リードフレームやコネクタなどの電子部品の打ち抜き加工用パンチおよびダイ、アルミニウム合金の塑性加工用アイアニングダイ、超高压発生容器用アンビルなどの他、以下に具体的な寿命比較例を示したような耐摩耗工具に用いられている。

図 6 には FUJILLOY 超微粒、超々微粒およびナノ微粒超合金の寿命評価例を示す。超微粒超合金の F10 を樹脂フィルム切断刃に用いた場合、普通粒超合金(超硬工具協会規格 VM-40 相当)に比べて約 10 倍の超寿命化となった。すえこみ圧造金型に用いた場合、超々微粒超合金でも寿命は約 1,100,000 ショットと十分に超寿命であったが、ナノ微粒超合金を用いることにより約 2,300,000 ショットとさらに超寿命となった。異型プラグについては使用前後の表面粗さの差の評価を行ったが、微粒化によって使用後の表面粗さの劣化が抑制されるという結果となった。これらの結果は必ずしも全ての金型に対応できるものとは限らないが、用途や使用条件に応じて、超微粒、超々微粒、ナノ微粒超合金を種々選択することによって、金型コスト削減や最終製品の品質向上に役立つものと考えられる。

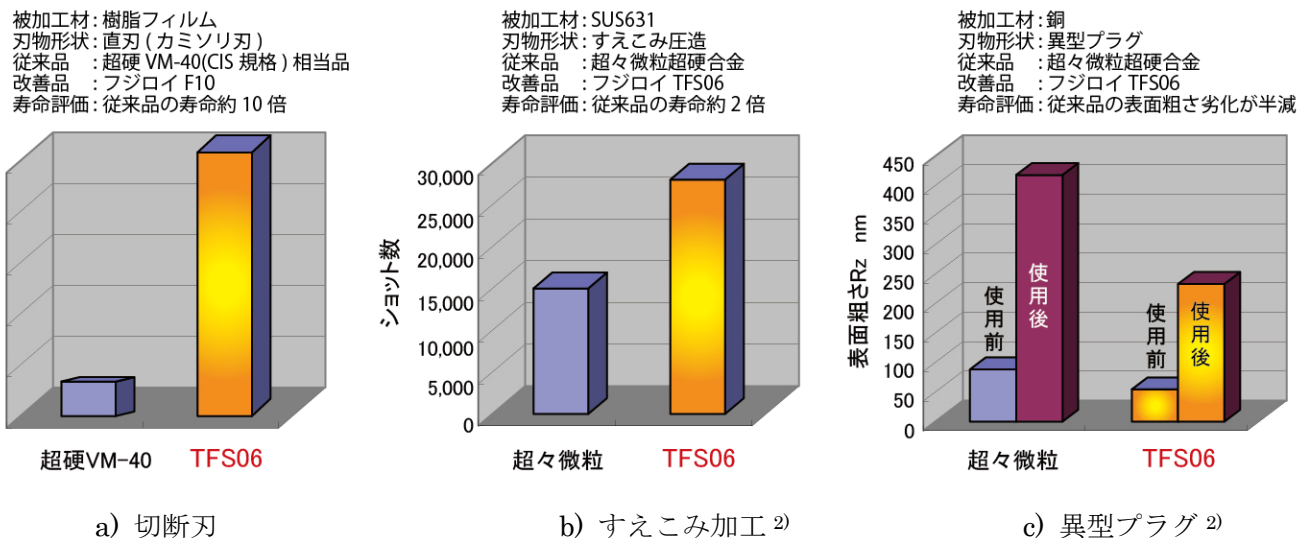


図 6 FUJILLOY 超微粒、超々微粒およびナノ微粒超合金の寿命評価例

○ 特殊な用途に使用される超微粒超合金

WC 平均粒度が小さい超微粒、超々微粒およびナノ微粒超合金は、普通粒超合金に比べて鏡面研磨性およびその維持特性に優れており、鏡面性が必要とされるガラスレンズ成形用金型にも応用が進んでいる。図 7 には FUJILLOY の超微粒および普通粒度バインダレス超合金の SEM 組織例を、表 2 にはそれらの合金特性値を示す。SEM 組織はエッチング液による食刻面であるため凹凸があるが、これは研磨面では存在しない。超々微粒および超微粒バインダレス超合金は、普通粒バインダレス超合金に比べて WC 平均粒度が小さく、硬さが硬い。

図 8 にはそれらのバインダレス超合金を一定条件下で研磨した際の表面粗さの測定結果を示す。普通粒度バインダレス超合金 J05 に対して、超微粒、超々微粒バインダレス合金の JF03 および TJS02 は、より表面粗さが小さくなっていることがわかった。これは、微粒化によって鏡面性が向上していることを

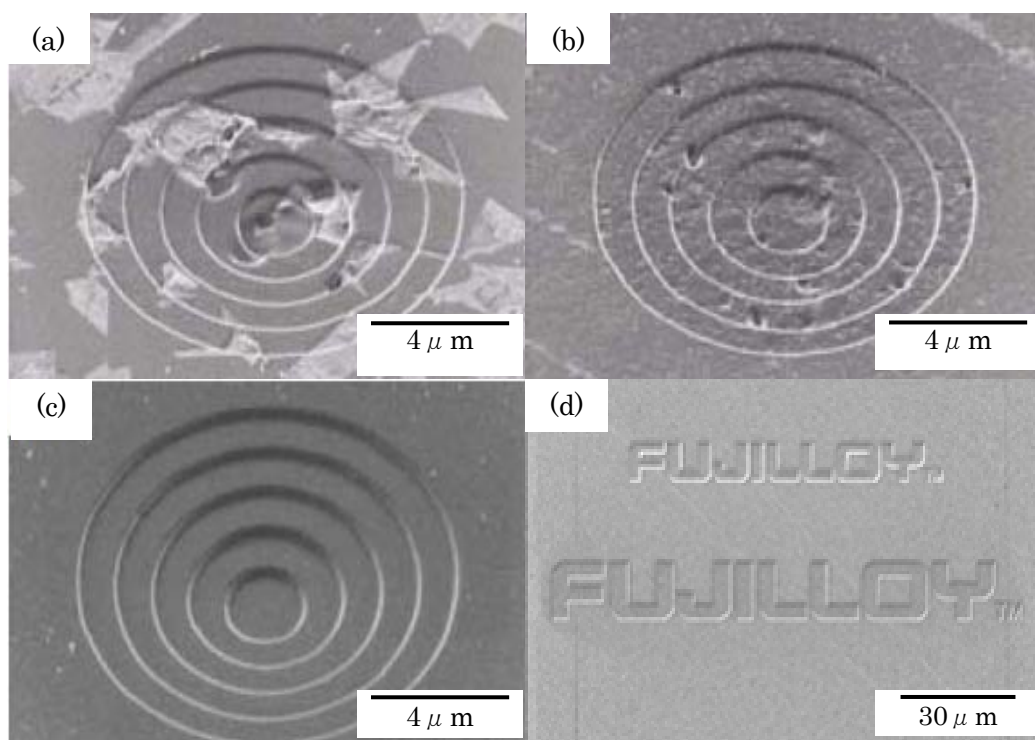


図 9 粗粒(a)および超微粒(b)超合金および超微粒パ
インダレス超合金(c,d)の FIB 加工例 ⁵⁾⁶⁾

○ おわりに

超微粒、超々微粒およびナノ微粒超合金は、従来の普通粒超合金に比べて、硬さや強度がはるかに高い。また、研磨面の仕上げ精度およびその維持特性にも優れるため、高精度な金型を実現できる素材である。反面、破壊靱性が低いため、チッピング等の問題は生じやすい。このような超微粒、超々微粒およびナノ微粒超合金の長所短所を良く理解し、使用する超合金材種の選択、金型形状の設計、金型製作条件および金型使用条件の決定を行うことで、難加工材や高負荷に対応できる高強度・高耐摩耗の高精度金型とすることができると考えられる。この金型が、金型コスト削減や最終製品の精度向上の一助となることに期待したい。

○ 参考文献

- 1) NEDO 平成 18 年度成果報告書 革新的部材産業創出プログラム 精密部材成形用材料創製・加工プロセス技術プロジェクト
- 2) 富士ダイス(株) 技術資料 C-243 (図 3 (b)～、(c))
- 3) 富士ダイス(株) カタログ「超合金・フジロイ」
- 4) 富士ダイス(株) 技術資料 C-246
- 5) NEDO 平成 15 年度成果報告書 革新的部材産業創出プログラム 精密部材成形用材料創製・加工プロセス技術プロジェクト(写真 2(a)～(c))
- 6) 神奈川科学技術アカデミー FIB 加工試験片(写真 2(d))

以上

富士ダイス株式会社

本社 〒146-0092 東京都大田区下丸子2-17-10
TEL.03-3759-7181 FAX.03-3756-0290

URL <http://www.fujidie.co.jp>

富士ダイス 検索

