

イゲタロイ®の歴史

後藤 裕明

History of Igetalloy — by Hiroaki Gotou — Cemented carbide is a composite material of ceramics and metal, and the major structures are WC-Co and WC-TiC-Co. The advantages cemented carbide has over other materials are high degrees of hardness and wear resistance. Cemented carbide is already put into practical use in various applications, such as cutting tools, wear-resistant tools, corrosion-resistant tools and decorations, and this trend is spreading widely. Today, the annual production of cemented carbide in Japan has exceeded 6,000 tons. Sumitomo Electric Hardmetal started the research on cemented carbide 80 years ago, and has since then been working hard to develop new materials and techniques for manufacturing these. This paper provides a look back at 80 years of history of Igetalloy and also describes new materials and the latest manufacturing techniques.

1. 緒言

超硬合金は、主たる成分が、WC（炭化タングステン）-Coあるいは、WC-TiC-Coなどからなる、セラミックスと金属の複合材料である。超硬合金は切削工具、耐摩工具、耐食工具、装飾類など広範囲に実用化されており、その用途は確実に拡大してきている。超硬合金の生産量は現在、国内で年間6000tを超えるまでになっている。当社は超硬合金の研究を始めて80年が経過し、その間たゆまぬ生産技術および新材質の開発に取り組んできた。本報では、80年の歴史をふり返るとともに最新の生産技術、新材質について述べる。

2. 粉末冶金法と超硬合金の起源

2-1 粉末冶金法 金属製品を製造する方法は、粉末冶金、鑄造、鍛造などがある。粉末冶金法は1909年Coolidgeが、電球のフィラメントのW線を製造したことに始まり、粉末原料を出発点とし、融点が非常に高い元素を主成分とする超硬合金に適した製法である。高精度化やネットシェイプ化に向けた技術と言われ、材料使用率、エネルギー消費量においては、図1に示すように他の製法より優れている⁽¹⁾。超硬合金は結合金属であるCoを溶融させて焼結する液相焼結により製造され、WCの融点(2900℃)⁽²⁾よりもかなり低い温度で焼結は行われる。

2-2 超硬合金 超硬合金は、ドイツの電球メーカー、Osram社がSchroterが、特殊鋼製ダイスで電球用のフィラメントの伸線を行うと、ダイス表面にWCが析出して非常に硬くなることを発見したことに起源する。1923年Schroterが、WCをCoやNiで焼結することによ

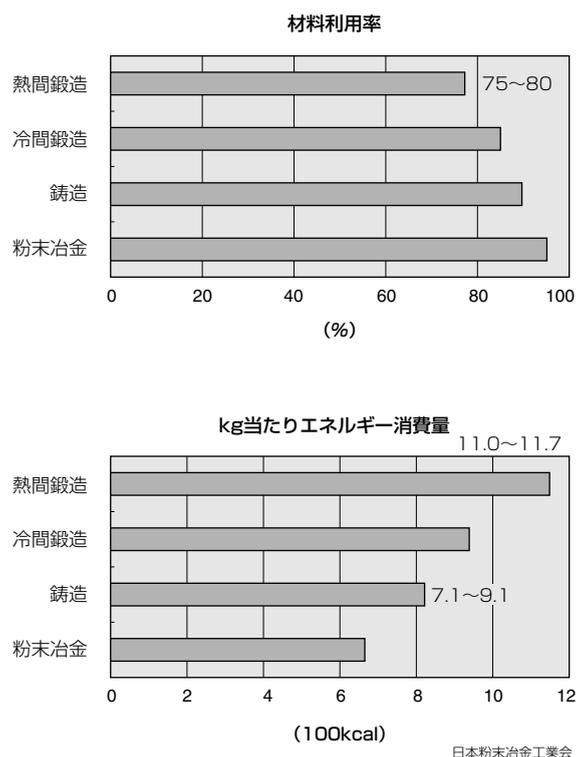


図1 金属製法と材料使用率、エネルギー消費量

て超硬合金を発明し、1926年にはドイツのKrupp社が超硬合金の発売を開始している。1931年にはKiefferがWC-TiC-Co系合金を鋼切削用として市場に出し、切削工具用超硬合金の基礎を確立した⁽³⁾。

3. 当社での超合金の製造開始

3-1 黎明期 1920年代、当社では伸線用ダイスで伸線用設備の高速化が進む一方でダイス材料には進展がなく、伸線設備能力が発揮できずダイスの改良が急務となっていた。1927年、Krupp社の超合金の情報を入手し、超合金に関する研究が始まった。1929年には、ホットプレス法（プレスと焼結を同時に行う手法）で自家用の伸線ダイスの製造に成功している。1932年には井ゲタハードロイの商品名での発売が始まった。（現在のイゲタロイ®は1959年から使用されている⁽⁴⁾。）

3-2 初期の製法 初期の製造方法は、W、C、Coを配合しボールミルで混合粉末を作製、それを炭化し再びボールミルで粉砕混合し完粉（WC+Co）とする、複合法にて製造していた。完粉はホットプレス法により超合金が製造された。

複合法はカーボン量、WC粒度の調整が困難であり、ホットプレス法は小さな製品を量産するには不向きである短所があった。

1953年オーストリアの有力な超合金メーカーであったMP社（Metalwerk Plansee）との技術提携が行われ、完粉製造は複合法から、W+Cを炭化しWCを製造、次にWC粉とCo粉を粉砕混合し完粉とする間接法に移行された。また合金素材の製造はホットプレス法から、室温でプレスしたあと焼結をバッチ式で行う冷型法に切り換えられていった。完粉製造の複合法と間接法、超合金製造のホットプレス法と冷型法の工程を図2、3に示す。

この技術提携では、原料粉粉砕での乾式から湿式への移行、成型工程での電着ダイヤモンド砥石の使用、ベッセル式真空焼結炉の使用等の大幅な技術向上が図られた。品質

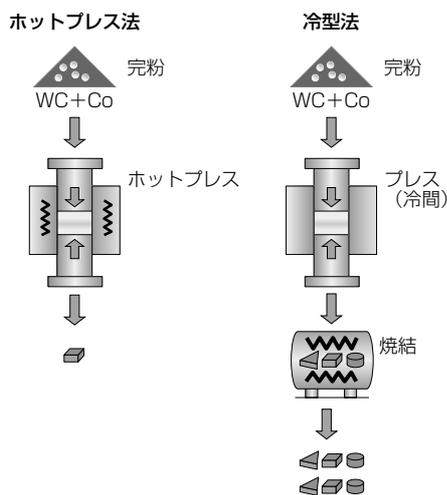


図3 合金素材の製造方法：ホットプレス法と冷型法

保証面では、遊離炭素、結合炭素の測定、飽和磁気量の測定、ビッカース硬度測定等の大きな進歩がもたらされた。

戦後間もない頃の製造材質は、切削工具用としては戦時中の技術を踏襲した鋼用に3種類、鋳物用に3種類のみ、耐摩用としてはWC-Co系の3種類であった。MP社からの技術導入により、WCの粒度とCo量により硬度と靱性のシリーズ化がなされた。1960年当時の耐摩用材質を表1に示すが、現在のWC-Co系材質の基礎がこの頃にはほぼできあがっている。

TiCの単体ではなく複炭化物としての添加、微粒材質にはTaC、VCの粒成長抑制剤の添加もこの頃開始されている。

表1 1960年当時の耐摩工具用材質

品 種	特性の傾向		用 途
	耐摩耗性	靱 性	
H2	高い ↑ ↓ 低い	小	衝撃の少ない工具 ダイス、ノズルなど
H1		↑	
D1		↓	
D2	低い	大	一般耐摩工具 プラグ、ロール、 ガイドブッシュなど
D3		↑	
G5	高い	小	耐衝撃工具 打抜パンチ、ダイ、ヘッダー
G6	↑	↑	
G7	↓	↓	
G8	低い	大	

4. 原料製造技術の変遷

超合金製造当初より、当社では超合金の成分であるWC粉、Co粉、複合炭化物の製造法について、研究と製造が行われていた。

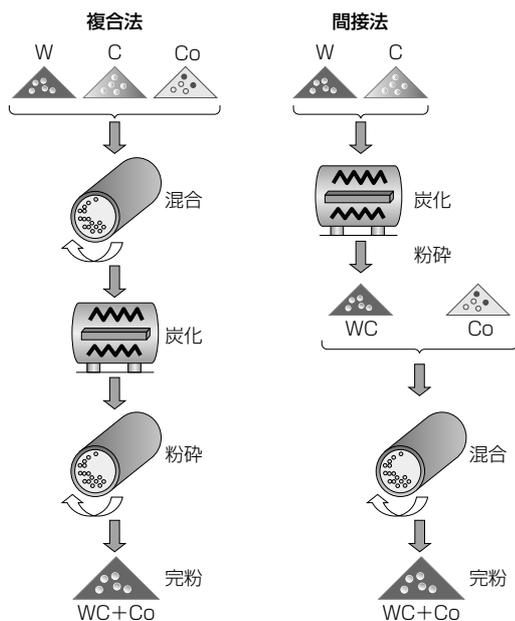


図2 完粉の製造方法：複合法と間接法

4-1 WC WCは図4に示す工程で製造されていた。タングステンの精錬は、鉍石を苛性ソーダに溶解、洗浄し、溶解液を化学処理によって純度の高いWO₃またはそのアンモニウム塩に精製する。精製工程では、いかに不純物を除去し純度の高いWO₃粉末を得るかの研究が行われた。

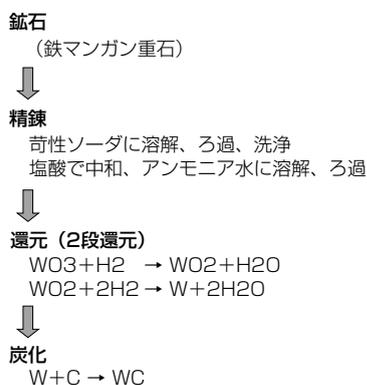


図4 WCの製造工程

還元工程は、これら精製物を水素で還元しW粉末にする工程で、WO₃は戦後、反応を均一化するためにWO₂を経てWに還元する2段階方式であった。1950年代には還元反応を均一にできる回転式還元炉が開発され還元の1段階が実現した。

炭化工程は、堅型高周波炉を使用していたが温度分布が不均一であり作業性も悪く、連続式横型炉が内製で開発され、WC品質向上と炉の寿命アップが図られた。

炭化の大きな技術としては、当社独自のWO₃からWを経ず直接超微粒WCを製造する、直接炭化法が実用化され、当社の超微粒材質開発に大きく貢献した⁽⁵⁾。

精錬および炭化工程は、量的拡大と新技術の展開を考慮してアライドタングステン(株) (旧東京タングステン(株)) に集約することが決められ、1980年代までにすべて移管が完了した。

4-2 Co Co粉末は、戦前戦中は輸入酸化Coを水素で還元するか、粗原料としてCoショットを直接電気分解して製造していた。これらの方法では、粒度的に難点があり、戦後は酸化Coの自家生産から行なった。Coショットを硝酸で溶解し、不純物を濾過したあと乾燥、焙焼して酸化Coとしていた。この方法は純度に難点があり、水酸化物法による硝酸Co溶液の精製が始められた。得られた酸化Coは、水素で還元してCo粉末とした。

1960年代後半になると、海外から良質で安価なCo粉末が入手できるようになり、自家生産は廃止された。

5. 超合金の製造方法

5-1 造形 戦時戦後の冷型法による製造は、ハンドプレスで複合法粉末を小ブロックに圧縮成形し、中間焼結後、手やすり、金鋸を用いて中間加工した。当時の複合法粉末はバインダーがなく粗いために、滑りやすく脆い短所があり、プレス体は圧力が不均一で作業性も極端に悪かった。

MP社から技術導入後は、間接法の粉末にバインダーとして樟腦とエーテルが添加され、圧力が調整可能な油圧プレスが用いられた。中間焼結も材質に応じた最適温度で行われるようになり、電着ダイヤモンドホイールにて精密な成型加工も始められ、寸法精度は格段に向上した。

粉末とプレス体の酸化は品質に重要な影響をおよぼすため、当時からプレス室と粉末保管室は空調が行われていた。また、この頃から成形加工で発生する削り粉(回収粉)は、品種毎に集められ完粉製造時に使用された。これによって粉末使用率は向上し、ロスが減少した。

1個押の場合、完粉の流動性が悪いために1回ずつ粉末重量を計量して金型に流し込む効率の悪い作業が行われていた。金型に連続的に粉末を流し込むには、粉末を一定の大きさにバラツキなく造粒する必要があった。これは1970年代にスプレードライヤーの導入によって実用化された。

金型プレス以外の造形方法としてCIP (Cold Isostatic Pressing) が実用化され、丸棒形状や大型品に適用された。成型ゴム型に粉末を投入し加圧ゴム型を介して、液体を圧力媒体として等方圧力を加え成型する方法である⁽⁶⁾。

また、丸棒類に代表される断面形状一定の長い製品では、押出法が実用化された。押出法は押出する際に、材料が適度の可塑性、潤滑性、強度を持つことが要求され、他の製法に比べ粉末に多量のバインダーを添加する必要がある⁽⁷⁾。そのため脱バインダー技術が難しく、焼結体にポアが残留しやすい短所があり、これらによって押出径が制限され、焼結後に得られる合金の最大径も決まる。最近、バインダー材種の改良により、最大合金径φ25mmの丸棒量産も可能になっている。

5-2 焼結 戦後の焼結は、横型Mo炉を使用し水素中雰囲気で行われた。その後、ヒーターはカーボンに変更され、真空焼結は高周波炉が使用されるようになった。当時、低真空焼結では表面の脱炭、高真空焼結ではCoの揮発などの問題点があった。1970年代後半、雰囲気焼結が導入され、合金カーボン量の微細な調整が可能となり、製品の反り(変形)も減少させることができた。

1990年以降になると、ヒーターと処理物の間にタイトボックスが設けられた。タイトボックス構造の模式図を図5に示す。脱ワックスはタイトボックス外側からキャリアガスを流し、内側から真空引きし、タイトボックス内外で差圧をつけることで、ワックスのタイトボックス外への流出を防ぎ、炉内汚染を防止することができるようになった。タイトボックスは二次輻射で、全面ヒーターとして処理物

に働き、昇温、温度保持中の温度分布を向上させる効果もある⁽⁸⁾。最近では、処理物近傍温度をモニター、コントロールするカスケード方式の温度制御もでてきている。タイトボックス構造は炉材にワックス付着がないため、ガス強制冷却を行っても、クリーンな状態で行える長所もある。最近では、冷却ガス圧力を加圧（0.3～0.8MPa）にして冷却時間の短縮、焼結工程のサイクルアップを行う方法が主流となりつつある。

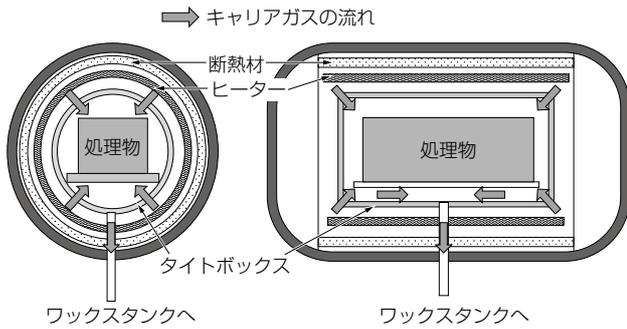
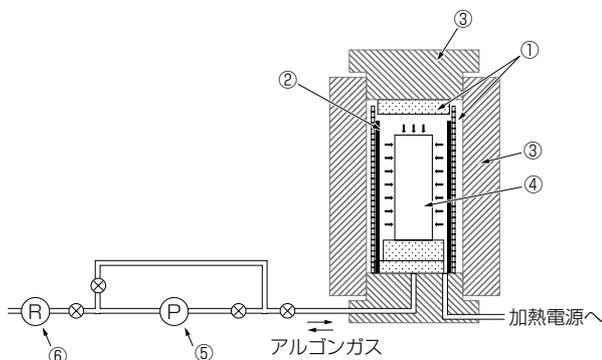


図5 タイトボックスの構造

5-3 熱間静圧プレス（HIP：Hot Isostatic Press）

超硬合金は液相焼結で行われるが、このプロセスでも焼結体に残留ポアが形成される。このポアは工具寿命を縮め、製品によっては致命的な欠陥として作用することもある。残留ポア対策として1970年代初期には、世界中の多くの超硬合金メーカーで、HIPが製造プロセスとして確立された。

HIP処理は千数百度の高温下でアルゴンガスにて100MPa程度の高圧をかけるもので、その構造を図6に示す⁽⁹⁾。現在では同一ベッセル内で焼結工程と連続して10MPa程度のHIP処理ができるSinter-HIPも実用化されて



①断熱材 ②ヒーター ③容器 ④被処理物
⑤高圧ガスコンプレッサー ⑥アルゴンガスタンク

図6 HIP模式図

いる。材質によっては10MPa程度の低圧HIPでも100MPaと同等性能が得られることも確認されている。

HIP処理によりポアが消滅し、図7に示すように抗折力（TRS）の向上が顕著に認められ、信頼性は大幅にアップする。HIP処理による抗折力の改善効果は、Co量が少ない程大きい。プリント基板穴明け用のドリル（PCBドリル）用合金などは、HIP処理を行うのが必須となっている⁽¹⁰⁾。

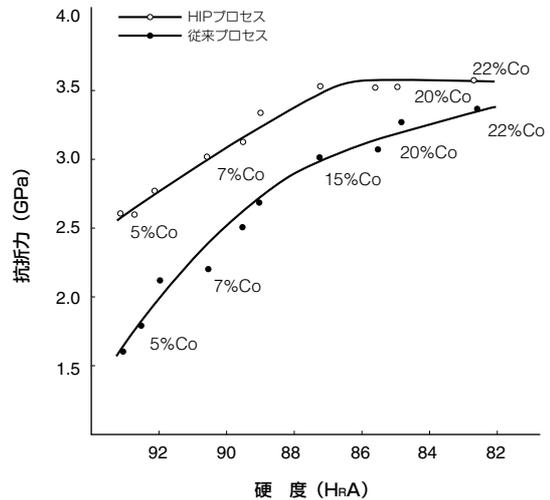


図7 HIP処理による抗折力の向上

6. 超硬合金の性能向上

6-1 切削工具材質とコーティング

1950年代以降、切削用新材質が次々と開発され、A40はハイス工具分野に食い込むほどの画期的な超硬合金と言われた。1970年代に窒素添加技術によって耐熱亀裂性を向上させた強靱超硬合金A30が開発されフライス用材質のメインとなるとともに鋼穴明け用のドリルとしても採用された。窒素添加超硬合金はその後、A30Nにてさらに強靱化が図られフライス用材質はA30Nに置き換っていった。

1970年代初め、欧州メーカーがコーティングを商品化した。コーティングとは、超硬合金の表面に炭化チタン（TiC）、炭窒化チタン（TiCN）、アルミナ（Al₂O₃）等のセラミックで被覆するもので、切削工具として耐摩耗性、耐酸化性、耐溶着性を著しく向上させることができる。コーティング方法としては、CVD（化学蒸着法）とPVD（物理蒸着法）が実用化されている。CVD法は、密着強度が高く切削工具のみならず耐摩工具にも適用されている。PVD法は当社が世界で始めて実用化した方法で、母材の強度低下がほとんどない特長を持つ。切削条件の過酷化により刃先交換チップのコーティング比率は年々上昇し、被膜材種とその複層化等の目覚ましい改良が行われ、現在最も技術改良に力を注がれている分野である。

6-2 サーメット 工具材料でのサーメットは、チタン化合物 (TiC、TiN、TiCN) を主成分とし、耐酸化性、耐溶着性に優れ加工仕上げ面が良い等の長所を持つ。窒素添加量の増量による強靱化、耐熱性の向上が図られ、超硬合金に匹敵する強度のものまで開発されている。最近では、省Wの観点からも注目を浴びている。

6-3 耐摩工具材質 耐摩工具では、Ni、Crの添加によって耐蝕性と耐酸化性にともに優れた合金 (Mシリーズ)、バインダーを殆ど含まない従来超硬合金比数十倍の耐摩耗性をもつBL合金などが開発された。Mシリーズは、耐蝕性と耐摩耗性が共に要求される化学プラント部品や、耐蝕性の潤滑剤を使用する耐摩工具に適している⁽¹¹⁾。BL合金はウォータージェット用ノズルやブラスト加工用ノズルなど、衝撃のかからない単純こすり摩耗の厳しい用途に適している⁽¹²⁾。

6-4 超々微粒合金 当社は、超微粒WCの製造で独自の直炭法の技術を活用し、超微粒合金の分野では、常に業界をリードしてきた。超微粒合金とは、合金中のWC粒径が0.7 μ m以下のものである。

超々微粒合金の主な製品用途は、PCBドリルである。基板の高集積化によりPCBドリルの径は年々小径化し、ドリル材質への要求は厳しくなっている。材質ZF20Aは、厳しいPCBドリルユーザーの要求に応えるために開発した最高品質の超々微粒合金である。

組成の最適化、高品質な原料粉の選択に始まり、完粉工程での粉碎方法の改良、プレス圧力伝達の良い完粉改質とプレス金型の改良、焼結工程での昇温と冷却条件の最適化等、英知を結集し製造条件を定めた。均質で欠陥のないZF20Aの組織を写真1に、抗折力を図8に示す。抗折力で

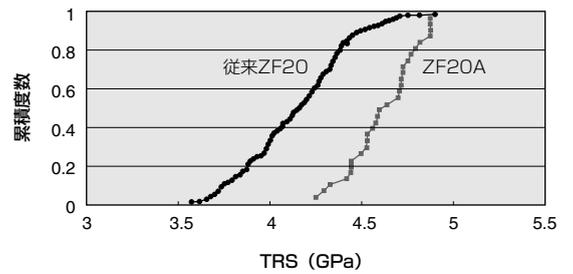


図8 ZF20Aの抗折力

は最低値が大幅にアップし、ドリルとしての信頼性を大幅に向上させている。

ZF20Aの品質保証は、従来材質にない厳しい規格にするとともに、組織の高倍率観察と組織均一性チェックを新たに加える等、最高級品質なものだけをお客様に届ける体制としている。

7. 原料のリサイクル

7-1 現状の課題 超硬合金の成分元素のW、Co、Ni、Cr、V等はレアメタルであり、産出国は表2に示すように極度に偏在している。中国、インド等の経済発展により、レアメタルの世界消費量は拡大を続ける一方で、日本はレアメタルの消費大国であり、Co消費量は1位、Wは4位である⁽¹³⁾。レアメタル生産国の動向が輸入に頼る日本への影響は大きく、事業そのものの存続さえ決定してしまう。全世界の8割のWを産出する中国は、資源保護を強化する国策を掲げている。2006年にWの輸出税の適用、輸出の許可制等の政策を取ってきており、今後の供給面で大きな不安材料となっている。(Wの中間原料であるAPT価格は10tonあたり'03年66\$が'04年には260\$に高騰した)これに対し、グループ会社を含めて原料ソースの多様化を現在推し進めているところである。

7-2 リサイクル レアメタルをめぐる世界情勢からリサイクルは重要であり、Wは高価であるため古くから各社でリサイクルが行われている。当社では、1940年代より超硬スクラップを大気中約1000℃の温度で酸化焙焼し精錬プロセスで再生する方法をとっていた。その後、処理コ

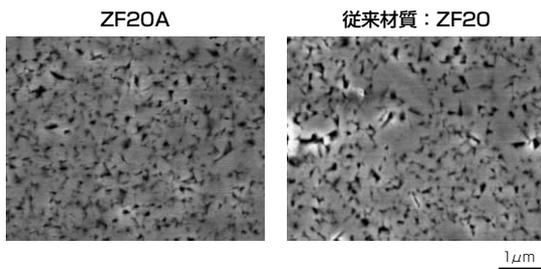


写真1 ZF20Aの組織

表2 超硬合金の原料となるレアメタルの産出国

	1位		2位		3位		上位三カ国の合計シェア
タングステン	中国	90%	ロシア	4%	オーストリア	2%	96%
コバルト	コンゴ	31%	ザンビア	17%	オーストラリア	13%	60%
ニッケル	ロシア	22%	カナダ	15%	オーストラリア	14%	51%
クロム	南アフリカ	43%	インド	19%	カザフスタン	19%	81%
バナジウム	南アフリカ	42%	中国	34%	ロシア	21%	98%

Mineral Commodity Summaries 2006

ストの改善を図った高温処理法、亜鉛処理法、コールドストリーム法が開発されたが、当社では亜鉛処理法に着目し、1970年代後半に実用化した。亜鉛処理法は、処理温度が1000℃以下である為にWCの粒成長がなく、被処理物の組成を変えることなく同じ組成のリサイクル粉を得ることができる特長がある。被処理物スクラップの選別回収技術向上、不純物混入防止のプロセス改善、処理炉の改善により、現在では亜鉛処理粉投入を前提とした材質も開発されている。1996年に超硬工具協会、技術委員会で当社の亜鉛処理粉を評価して頂いたところ、各超硬メーカーから使用上問題ないとの評価を得ている。'07年よりW精錬法の再開、亜鉛処理法の強化を推し進めている。

執筆者

後藤 裕明 : シニアスペシャリスト

住友電工ハードメタル(株) 生産部 主席
超硬合金素材の生産技術に従事



8. 結 言

超硬合金は、他の材料にない耐摩耗性と靱性を兼ね備えた特長を持ち、機械部品の加工精度向上、加工コスト低減に大きく貢献してきた。加工の更なる高精度化、高能率化の要求、工具の長寿命化、コストダウン等、今後も取り組んでいかなければならない課題は多い。ユーザー満足度を高め、市場で喜ばれる生産技術改善と材質開発活動をこれからも継続していきたい。

参 考 文 献

- (1) 日本粉末冶金工業会、「焼結部品概要」「焼結部品需要構造調査」(2006)
- (2) 鈴木壽、「超硬合金と焼結硬質材料」、丸善(1986)
- (3) 「創立50周年記念誌」、超硬工具協会(1998)
- (4) 「住友電工百年史」(1999)
- (5) 三宅、「2段式回転炭化炉によるWO₃粉末から直接WC生成の検討」、粉体および粉末冶金、26(1979)
- (6) P.J.JAMES、「HIPとCIP」、日刊工業新聞社(1986)
- (7) 有本、湊、山本、松本、白根、福田、丸山、「押出法による超硬合金の性能向上」、住友電気第141号(1992)
- (8) 武田、「島津焼結炉」、島津評論vol43.No4.(1986)
- (9) 小林、「塑性加工工具材料と切削工具材料の動向」、第64回 工技研テキスト
- (10) 湊、「超硬合金の技術開発動向」、新素材、日本工業出版第2巻第12号
- (11) 関、丸山、湊、坂田、「耐食、非磁性超硬合金の開発」、住友電気第131号(1987)
- (12) 丸山、松本、「擬バインダーレス超硬合金の開発」住友電気第140号(1992)
- (13) Mineral Commodity Summaries 2006, "World Metal Statistics Yearbook 2006"