

切削時における凝着界面の反応相生成に関する熱力学的検討

生田 明彦*, 深谷 保博*, 篠崎 賢二**, 黒木 英憲**

Thermodynamics Calculation of the Reaction Phases in Adhesion Interface at the Cutting

Akihiko IKUTA *, Yasuhiro FUKAYA *, Kenji SHINOZAKI ** and Hidenori KUROKI *

Synopsis

In this study, that was investigated the elements diffusion influence the generation of reaction phases in the adhesion interface of tool material to work material. For the reason mentioned earlier, the cutting test, diffusion bonding test and thermodynamics calculation by Thermo-Calc were carried out to examine the reaction phases in the interface of tool material to work material. The titanium alloys such as commercially pure titanium, Ti-6Al-4V alloy and Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr alloy (β C Ti) were used as work materials, and the cemented carbide (K10) was used as tool material. From the results of cutting test and diffusion bonding test, a possibility of being decomposed WC into Tungsten and Carbon and being diffused in titanium alloys was shown, and α -titanium phase, β -titanium phase, TiC and η phase were generated in the interface of titanium alloys to cemented carbide. Moreover, it was confirmed that all phases were generated by calculated equilibrium phase diagram of Ti-W-Co-C system using the thermodynamics. In taking account of reaction of Titanium, Tungsten, Cobalt and Carbon elements, since calculated Gibbs free energy was always a value of negative by more than 300 K, TiC was generated. The results of calculation using the thermodynamics are consistent with both cutting test and diffusion bonding test.

Key words: titanium alloys, cemented carbide, reaction phase, thermodynamics calculation

1. 緒言

切削時における被削材と工具との凝着現象は、工具損傷を考える上で基礎的問題である。しかしながら、切削時は微小領域において種々の現象が同時に発生するため、その詳細な検討がなされているとは必ずしも言えない状況にある。

一方、近年の材料には高機能化が求められる傾向が強まっているが、反面、これらの材料は切削加工の点から、より難削性が高い材料であり、その一つとしてチタン合金（以下Ti合金）がある。Ti合金は切削時に比強度が高いおよびヤング率が小さいため、加工精度が悪くなる点もあるが、それ以外に、熱伝導率が低いおよび化学的に活性なため、凝着を起こしやすいため大きな問題である。

これらのことから、Ti合金について、工具損傷を低減

させる点から、切削時の凝着現象における詳細な検討が必要であると考えられる。著者らは、これまでにTi合金を超硬工具で切削する場合、その凝着現象に反応相が影響をおよぼしていることを示唆したが¹⁾、Ti合金と超硬合金の相互拡散が反応相におよぼす影響についてはいまだ明らかとなっていなかった。

そこで、本報告では、Ti合金と超硬合金との相互拡散による組成の変化が、凝着界面の反応相生成にどのような影響をおよぼすかを調べるため、まず、実際の切削および固相拡散接合界面に生成する反応相について調査した後、計算による熱力学的検討を行った。これにより、切削時に問題となる凝着現象の解明のため、被削材と工具間における元素拡散が、反応相の生成挙動におよぼす影響について明らかにすることを試みた。

* 近畿大学工学部機械工学科

Department of Mechanical Engineering, School of Engineering, Kinki University

** 広島大学大学院工学研究科

Graduate School of Engineering, Hiroshima University

Table 1 Chemical compositions of titanium alloys. (mass%)

	Al	V	Cr	Mo	Zr	Fe	O	C	H	N	Ti
Ti	-	-	-	-	-	0.005	0.011	-	0.001	-	Bal.
Ti-6Al-4V	6.2	4.18	-	-	-	0.213	0.156	0.005	0.0048	0.0045	Bal.
C Ti	3.57	7.74	6.05	3.99	4.04	0.09	0.01	0.008	0.001	0.009	Bal.

Table 2 Chemical compositions of cemented carbide tool, K10. (mass%)

	WC	TiC + TaC	Co
K10	92	2	6

2. 供試材料および実験方法

2.1 供試材料

本実験では、被削材として、各種Ti合金を使用した。Ti合金は母相組織の影響を考慮して、 α 型の工業用純チタン（以下Ti）、 $\alpha+\beta$ 型のTi-6Al-4Vおよび β 型のTi-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr（以下 β C Ti）を使用した。また、工具材料として超硬合金K10種を使用した。これら各種Ti合金および超硬合金の化学組成をTable 1および2に示す。

2.2 実験方法

2.2.1 切削方法

Ti合金と超硬合金との凝着界面に生成する反応相を調査するため、マシニングセンタを用いた乾式フライス削りを行い、凝着界面観察用試料を作製した。この時の切削条件は、定常的な凝着界面を得るため、幅30mmの被削材について、工具すくい面を15 μ mのダイヤモンドペーストで研磨した超硬合金工具を使用し、切削速度105m/min、送り速度0.1mm/tooth、切り込み0.5mmおよび切削時間60sで行った。

2.2.2 固相拡散接合法

Ti合金と超硬合金とのより定常的な接合界面に生成する反応相を調査するため、固相拡散接合を行った。使用した試料は8×6×t4.5mmの寸法で、Ti合金および超硬合金の接合面は、それぞれ#1500のエメリー紙および15 μ mのダイヤモンドペーストで研磨した。接合は真空度13mPa以下のチャンバ内で、高周波誘導加熱装置により、接合圧力10MPa、接合温度1473K、昇温速度30K/sおよび接合保持時間0sで行った。また、元素分析およびX線回折を行うため、より定常的な継手を得ることを目的に、接合圧力10MPa、接合温度1473K、昇温速度30K/sおよび接合保持時間1500sでの接合も行った。

2.2.3 組織観察および元素分析方法

凝着界面観察用および接合継手試料は接合面に対して直角に切断し、切断面を研磨して接合界面部のマイクロ組織観察および元素分析を行った。マイクロ観察に用いた腐食液はクロール液（40%フッ酸：1×10⁶m³、硝酸：3×10⁶m³、蒸留水：96×10⁶m³）で、60s間試料を腐食液中に浸して行った。また、接合界面部について、加速電圧20kV、ビーム電流20nAの分析条件でEPMA面分析を行った。なお、このとき、Ti-K α 、W-L α 、C-K α およびCo-K α の特性X線を検出した。

2.2.4 X線回折による反応相同定方法

接合界面に生成された反応相を同定するため、接合継手試料を界面に対して平行に切断し、その切断面を研磨量を測定しながらTi合金側から数10 μ mずつ研磨し、その都度X線回折を行った。その結果、各切断面のピークチャートの中で、接合界面のごく近傍と考えられる部分で反応相のピークが強い回折パターンから反応相を同定した。なお、X線回折は、ターゲットにCuを用い、管電圧40kV、管電流100mAで行った。

2.2.5 反応相生成に関する熱力学的検討方法

元素分析によって得られた元素の拡散状況およびX線回折によって得られた反応相の形成が、熱力学的に可能かどうかを検討するため、多元系の熱力学計算が可能である熱力学計算ソフトThermo-Calcを用いて、超硬合金の主要構成元素W、CおよびCo、各Ti合金の主要構成元素Tiが存在する接合界面において、平衡的に生成される相を調べた。計算には、Thermo-Calc中のデータベースから、2元、3元および多元系が評価される多元系合金用のSGTE固溶体データベース（SSOL:SGTE solution）を用い、WCが分解されてC濃度が5、10および20at.%である場合について、温度1073、1173、1273、1373および1473KにおけるTi-W-Co-Cの4元系平衡状態図を計算により求めた。

3. Ti合金と超硬合金との反応相

3.1 切削時における凝着界面における反応相

Fig. 1は切削時の凝着界面観察結果の一例として、超

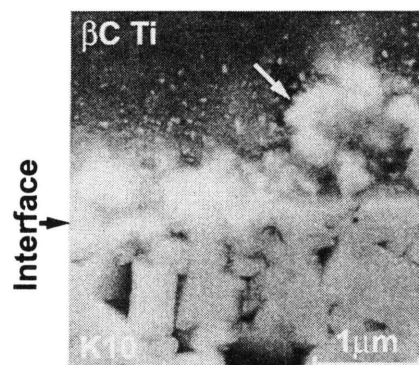


Fig. 1 Microstructure at the adhesion interface on cutting.

硬合金工具を用いて β C Ti を切削した場合について示したものである。これより、超硬合金の WC と考えられる粒子が、崩れたようになって Ti 合金と接合状態になっていることがわかる。また、この WC 粒子の周囲に微細な粒子や、図中に矢印で示したような粒子の輪郭が明瞭でなくなりつつある粒子が観察される。これらのごくわずかではあるものの、反応相や WC 粒子が分解し、Ti 合金中に拡散していく過程を示していることが考えられる。

3.2 固相拡散接合継手界面における反応相

3.2.1 界面反応相の形成

切削時の Ti 合金と超硬合金との凝着界面に反応相の生成が示唆されることから、より定常的な接合状態となった界面について検討するため、固相拡散接合を行った。Fig. 2 は各 Ti 合金と超硬合金との固相拡散接合界面観察結果を示したものである。これより、実際の切削を考慮して、接合時間 0s としたが、このような短時間な接合時間にもかかわらず、いずれの Ti 合金においても反応相と考えられる相が接合界面の Ti 合金側に層状に生成している。これらのことから、切削時においても、ごくわずかにはあるものの反応相生成の可能性が十分に考えられる。

3.2.2 界面近傍の元素分布

Fig. 2 において、反応相と考えられる相が観察されたことから、接合界面近傍の元素分析を行った。Fig. 3 はその一例として、 β C Ti と超硬合金との固相拡散接合界面近傍について、Ti, W, C および Co について EPMA による面分析結果を示したものである。これより、反応相と考えられる部分では Ti および C が富化しており、この部分が Ti と C で主に構成されていることが考えられる。一方、W および Co は反応相と考えられる部分にごくわずかにしか検出されない。ただし、これらが検出される領域が、超硬合金側界面の反応相と考えられる部分であることから、若干量の W および Co が Ti 合金側へ拡散した可能性が考えられる。また、固相拡散接合界面近傍の超硬合金に注目すると、C および W が少なくなっており、Co が富化している。これらのことから、超硬合金中の WC が分解し、C および W のうち W はわずかな拡散に止まったものの、C は Ti 合金中に拡散していき、その一方で Co は W 同様、Ti 合金側へはわずかな拡散に止まったものの、固相拡散接合界面近傍の超硬合金中に拡散が進んだものと考えられる。

3.2.3 界面反応相の同定

元素分析の結果から、Ti 合金と超硬合金との固相拡散接合界面に観察された反応相と考えられる相が、主に Ti と C により構成されていることが明らかとなった。そこで、Ti 合金を界面に対して平行に切断し、その切断面をわずかずつ研磨し、その都度 X 線回折を行うことにより、反応相の同定を行った。

Fig. 4 は Ti 合金および超硬合金母材部ならびに固相拡散接合界面ごく近傍の Ti 合金および超硬合金部分について

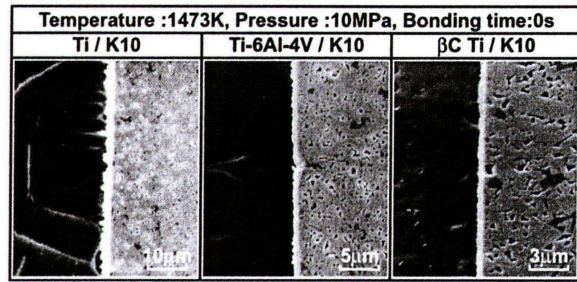


Fig. 2 Microstructures at the bonded interface of titanium alloys / K10 tool.

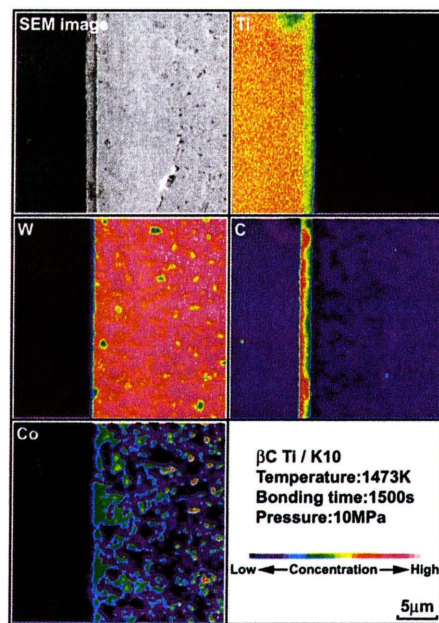


Fig. 3 Results of area analysis of Ti, W, C and Co using EPMA at the bonded interface of β C Ti / K10 joint.

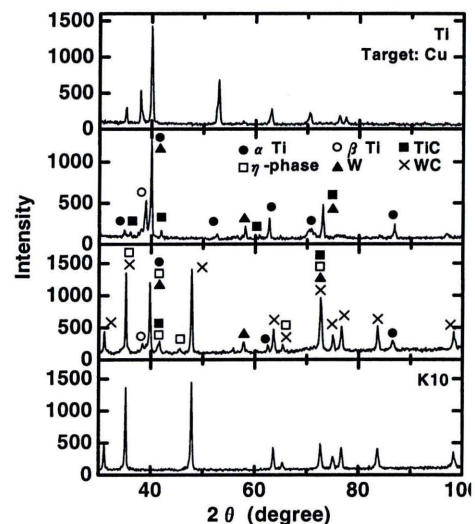


Fig. 4 X-ray diffraction patterns near the bonded interface of Ti / K10 joint (Temperature: 1473K, Bonding time: 1500s, Pressure: 10MPa).

て、X線回折を行った結果の一例として、Tiと超合金との継手について示したものである。これらより、固相拡散接界面ごく近傍のTi合金側からは、 α Ti、 β TiおよびTiCのピークが認められた。また、固相拡散接界面ごく近傍の超合金側からは、主にTiC、 η 相($\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ 、 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$)およびWのピークが認められた。これらの結果およびFig. 3に示した元素分析結果を考えると、固相拡散接界面に層状に観察された反応相はTiCであると考えられる。また、固相拡散接界面近傍の超合金側に η 相が生成しているものと考えられる。さらに、生成したTiC近傍のTiは、超合金側から拡散した元素により β Tiがわずかに混在した α Tiとなっているものと考えられる。

4. 反応相生成に関する熱力学的検討

4.1 熱力学計算による検討

前節までに示したように、Ti合金と超合金との凝着を考えた場合、Ti合金と超合金とはごく短時間であっても、元素の相互拡散および反応相をともなった接合状態となることが示され、その際の反応相としてTiCおよび η 相が生成することが明らかとなった。そこで、高温において、Ti合金および超合金の主要構成元素であるTi、W、CoおよびCの組成によって、反応相の生成にどのような影響がおよぼされるかを調べるため、熱力学計算ソフトによりTi-W-Co-C系平衡状態図を求めた。

Fig. 5は、1073KにおいてC量を5、10および20%とした場合におけるTi-W-Co-C系平衡状態図を示したものである。これより、ほぼいずれの領域にもTiCおよび β Ti相が生成している。また、WおよびCoの割合が少ない領域に注目すると、C量が増加するにつれてTiC + β TiおよびTiC + β Ti + α Ti領域が減少することがわかる。ここで、Tiにおける β 変態点は1155Kであることから²⁾、計算を行った β 変態点直下の1073Kにおいては β 安定化元素の働きが無ければ β Ti相は生成しない。これは、Tiに対してCが侵入固溶型の α 安定化元素として、WおよびCoが共析相形成の β 安定化元素として働くため³⁾、ほぼいずれの領域にもTiCおよび β Ti相が生成するが、WおよびCoの割合が少ない領域では、C量が増加するにつれてTiC + β TiおよびTiC + β Ti + α Ti領域が減少するものと考えられる。

次に、Fig. 6は、1173KにおいてC量を5、10および20%とした場合におけるTi-W-Co-C系平衡状態図を示したものである。ここでも、生成される相はFig. 5と同様の結果を示した。これは、計算を行った1173Kは本来 β 変態点直上の温度であるが、C量が比較的大きいため β トランザスが押し上げられたため、1073Kと同様の結果になったものと考えられる。さらに、Fig. 7は、1273KにおいてC量を5、10および20%とした場合におけるTi-W-Co-C系平衡状態図を示したものである。これらより、いずれの場合においても、TiC + β Ti領域が大きく

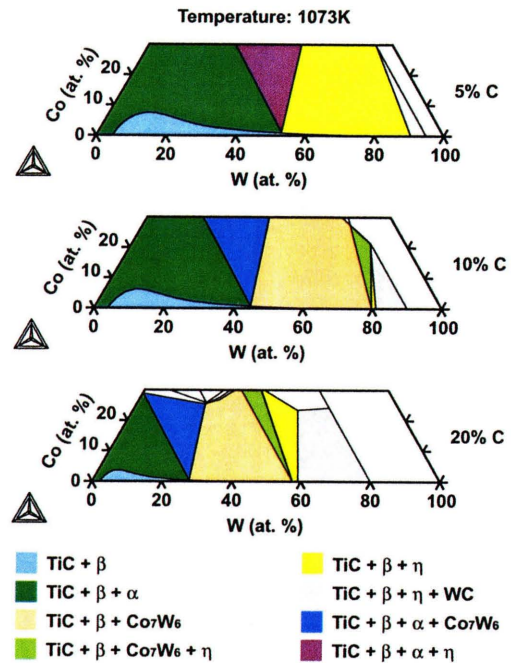


Fig. 5 Isothermal section of calculated equilibrium phase diagrams of Ti-W-Co-C system at 1073K using Thermo-Calc.

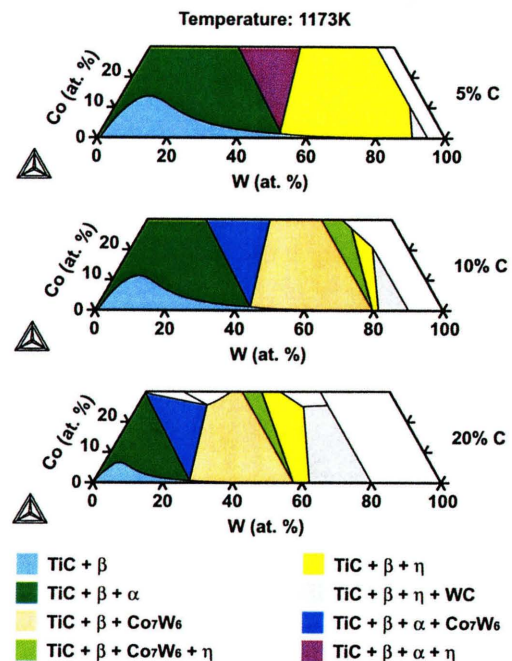


Fig. 6 Isothermal section of calculated equilibrium phase diagrams of Ti-W-Co-C system at 1173K using Thermo-Calc.

なっており、WおよびCoが0%であってもβTi相が生成する状態となっている。これは、計算を行った温度が1273Kとなり、βトランザスを超えたために常にβTi相が生成するようになったものと考えられる。

引き続き、Fig. 8は、1373KにおいてC量を5、10および20%とした場合におけるTi-W-Co-C系平衡状態図を示したものである。これらより、WおよびCoの割合が少ない領域に注目すると、これまで同様、TiC + βTi領域が大きくなる傾向を示す。一方、WおよびCの割合が多い領域に注目すると、これまでにも生成はしていたが、生成される領域が比較的小さかったη相を含む領域が大きくなっていることがわかる。すなわち、WおよびCの割合が多い領域を超硬合金側界面と考えれば、η相が超硬合金側界面部に生成していたこととよく一致する。またさらに、Fig. 9は、1473KにおいてC量を5、10および20%とした場合におけるTi-W-Co-C系平衡状態図を示したものである。これらより、これまでに示した傾向がより顕著になっていることがわかる。この中でも、前述したη相を含む領域の増加について、η相は一般に超硬合金の有害相として知られており⁴⁾、それらが多く生成されるような状態は超硬工具としての機械的性質を著しく低下させることから、高温下における通常の超硬合金の性能低下以上に大きな問題と考えられる。

以上のことより、WおよびCoの割合が少ない領域すなわちTi合金側にはTiC、WおよびCの割合が多い領域すなわち超硬合金側にはη相が選択的に生成する機構が、熱力学計算上では明らかになったと言える。

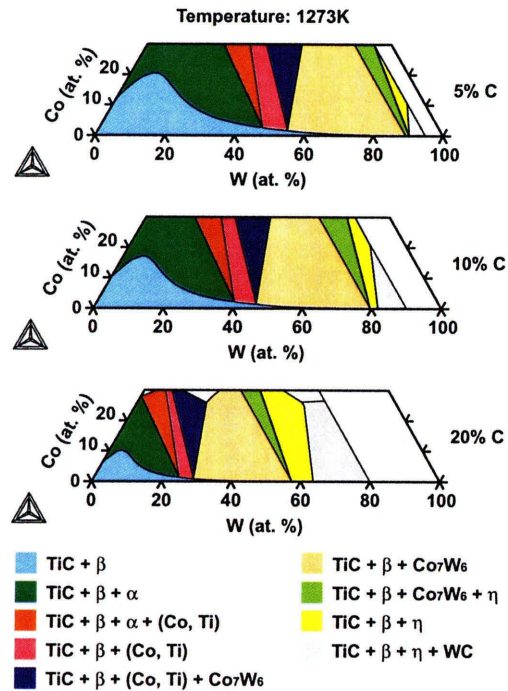


Fig. 7 Isothermal section of calculated equilibrium phase diagrams of Ti-W-Co-C system at 1273K using Thermo-Calc.

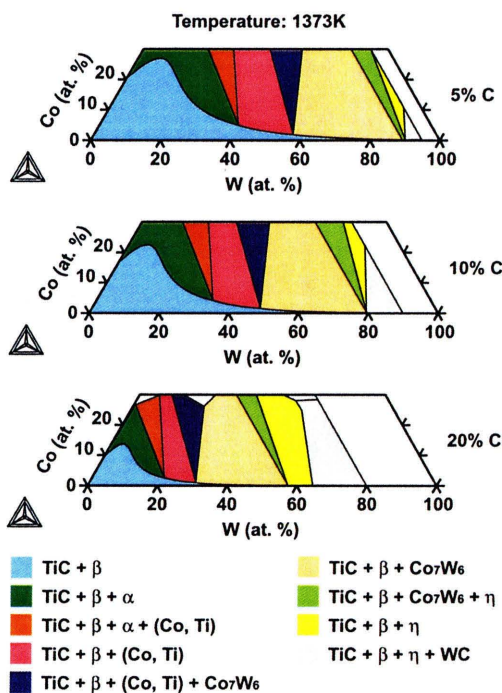


Fig. 8 Isothermal section of calculated equilibrium phase diagrams of Ti-W-Co-C system at 1373K using Thermo-Calc.

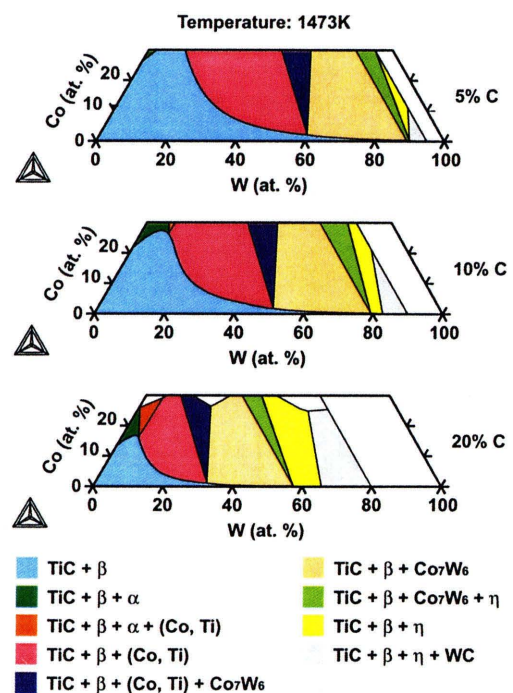


Fig. 9 Isothermal section of calculated equilibrium phase diagrams of Ti-W-Co-C system at 1473K using Thermo-Calc.

4.2 自由エネルギーによる検討

熱力学計算ソフトを用いてTi-W-Co-C系平衡状態図を求めた。その結果、固相拡散接合継手の界面に生成していた α Ti, β Ti, TiCおよび η 相が熱力学的にも生成することが明らかとなった。しかし、ここで用いた熱力学計算ソフトにおいて、これら反応相が生成される反応過程がどのようなものであるのかは不明なままである。そこで、式(1)の左辺から右辺への変化を考え、このような反応が起こり得るのかについて、Table 3に示す熱力学計算ソフト内のデータベース^{5,12)}を用いて自由エネルギーの変化(ΔG)を計算した。なお、式(1)はWCが分解し、単体のTi, W, CoおよびCが反応すると考えた式(2)~式(4)の反応式両辺に、式(5)に示すように係数を掛け加えることによって求められる。

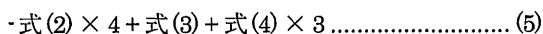
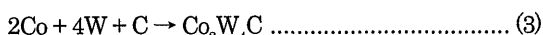
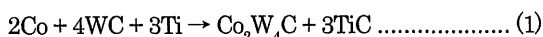


Fig. 10はTable 3に示した各反応式の ΔG の値を用いて計算した結果を示したものである。この結果より、300~1600Kの範囲において常に ΔG の値は負となり、式(1)に示した反応は熱力学的に起こり得ることがわかった。このことより、熱力学計算ソフト内においても、このような反応を考慮した計算が行われ、信頼性に足る計算結果が得られているものと考えられる。

5. 結言

本報告では、切削時に問題となる凝着現象の解明のために、被削材と工具間における元素拡散が、反応相の生成挙動におよぼす影響について明らかにするため、Ti合金および超硬合金を用いて、それらの相互拡散による組成の変化が、凝着界面の反応相生成にどのような影響をおよぼすかを調べるため、まず、実際の切削および固相拡散接合界面に生成する反応相について調査した後、計算による熱力学的検討を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) 超硬合金工具を用いてTi合金を切削した場合、これらの凝着界面には、反応相やWC粒子が分解し、Ti合金中に拡散していく過程と考えられる状態になっていることが観察された。
- (2) より定常的な接合状態となった界面について検討するために行った、各Ti合金と超硬合金との固相拡散接合界面において、いずれのTi合金についても、接合時間がごく短時間であるにも関わらず α Ti, β Ti, TiCおよび η 相が生成することがわかった。
- (3) 熱力学計算ソフトを用いてTi-W-Co-C系平衡状態図を計算して求めた結果、固相拡散接合継手の界面に生成していた α Ti, β Ti, TiCおよび η 相が熱力学的にも生成することがわかった。また、これら反応相

Table 3 Gibbs free energy as a function of temperature at each reaction.

Reaction	Free energy (J/mol)
$\text{W} + \text{C} = \text{WC}$	$\text{G} = -33178 - 13.7\text{T} + 1.9\text{TlnT}$
$2\text{Co} + 4\text{W} + \text{C} = \text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$	$\text{G} = -27554 - 29.48\text{T}$
$\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$	$\text{G} = -182000 + 43.84\text{T} - 5.06\text{TlnT}$

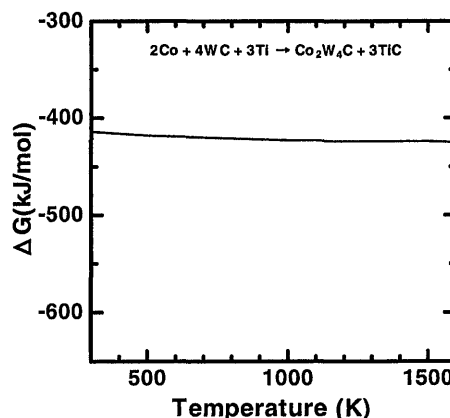


Fig. 10 Gibbs free energy - temperature diagram of the reaction between Ti, Co and WC.

の生成にはW, CoおよびCの組成が影響をおよぼしており、Ti合金側界面にTiC, 超硬合金側界面に η 相が生成する機構が熱力学計算上において示された。

- (4) WCが分解し、単体のTi, W, CoおよびCが反応すると考えた場合について、自由エネルギーの変化を計算した結果、300~1600Kの範囲において常に ΔG の値は負となり、この反応が熱力学的に起こり得ることがわかった。

参考文献

- 1) 篠崎賢二, 生田明彦, 増田秀基, 山根八洲男, 黒木英憲, 有年雅敏, 深谷保博: 難削材切削時の凝着機構に関する基礎的研究—各種Ti合金と超硬合金との凝着性評価方法の提案—, 精密工学会誌, 66, 2(2000), 224
- 2) 岸輝雄, 鈴木洋夫, 原田健一郎: チタンテクニカルガイド—基礎から実務まで—, 内田老鶴圃(1993), 11
- 3) 長崎誠三, 平林真: 二元合金状態図集, アグネ技術センター(2002), 286
- 4) 鈴木壽: 超硬合金と焼結硬質材料基礎と応用, 丸善(1995), 54
- 5) Alan Dinsdale: SGTE Data for Pure Elements, Calphad, 15(1990), 317
- 6) A. Fernandez Guillermet: Z. Metallkde, 79(1988), 317
- 7) A. Fernandez Guillermet: Z. Metallkde, 79(1988), 524
- 8) A. Fernandez Guillermet: Z. Metallkde, 78(1987), 700
- 9) A. Fernandez Guillermet: Z. Metallkde, 78(1987), 481
- 10) Alan Dinsdale: SGTE Data for Pure Elements, NPL Report DMA(A)195 Rev. September 1989
- 11) P. Gustafson: Z. Metallkde, 79(1988), 421
- 12) P. Gustafson: Z. Metallkde, 79(1988), 397