

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：11401
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2017～2019
 課題番号：17K14841
 研究課題名（和文）バインダーレスWCと窒化ケイ素を複合した新規工具材料創製と焼結メカニズム解明

研究課題名（英文）Development of new tool ceramic materials combining binder-less WC and silicon nitride and its sintering mechanisms

研究代表者
 仁野 章弘 (Nino, Akihiro)
 秋田大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：80451649
 交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）： 通電加圧焼結装置を用い、1500℃以上で焼結助剤を含んだバインダーレスSi₃N₄-WC複合セラミックスを緻密に焼結した。構成相は -Si₃N₄、 -SiAlON、 WCであった。焼結温度が高くなるに伴い、相率が減少した。WCの複合化は 型相の割合を増加させた。ヤング率、硬さ、破壊靱性値はWC量の増加により増加した。
 焼結助剤無添加の場合、30 mol% Si₃N₄以下の添加量で緻密化した。硬さはWCに近い硬さを示した。電気抵抗率は本研究の組成域ではWCの抵抗率に近い値を示した。WC-Si₃N₄複合セラミックスは焼結助剤なしでも緻密化でき、優れた機械的性質を持つことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属バインダーを用いない、バインダーレスの機械的性質における優位性を生かしながら、炭化物であるWCと窒化物であるSi₃N₄を複合化することにより新たな難削材加工用工具材料を開発の指針が得られる。WCとSi₃N₄を複合化することにより焼結性が改善され、セラミックス製造時の装置の損耗や投入電力のコストを低減させるとともに、これら複合セラミックス合成および要求される機械的性質に対する組織制御指針を与える。

研究成果の概要（英文）： Binder-less Si₃N₄-WC composite ceramics containing sintering aids were densely sintered above 1500℃ with a resistance-heated hot-pressing machine. The -Si₃N₄, -SiAlON and WC phases were detected in the ceramics containing WC. The proportion of phase was decreased with increasing sintering temperature. The addition of WC was effective in inhibiting phase transition. Young's modulus, hardness and fracture toughness of Si₃N₄-WC composite ceramics were increased with increasing the WC amount.

Binder-less WC-Si₃N₄ composite ceramics without sintering aids were densely sintered under 0-30 mol% Si₃N₄ at 1650℃. The Vickers hardness and electrical resistivity of the binder-less WC-Si₃N₄ composite ceramics were closed to those of pure WC ceramics. The binder-less WC-Si₃N₄ composite ceramics consolidated without sintering aids and had superior mechanical properties.

研究分野：材料工学

キーワード：通電加圧焼結 炭化タングステン 窒化ケイ素 複合セラミックス 高い硬さ 高いヤング率 高い破壊靱性値

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

宇宙および航空産業で利用されている耐熱性、耐食性に優れるインコネルおよびハステロイは、ロケットエンジンのタービンや航空機エンジン部品に利用されているが、高温強度が高いため、その材料自身が難削性であり、加工速度、加工精度が問題となっている。高精度で加工するには、高い硬さ、高いヤング率の材料が必要である。近年、工具材料は超硬合金に薄くコーティングすることにより特性改善されているが、工具の大部分を占める土台となる材料の材質改善が重要になると考えた。

バインダーレス WC 系硬質セラミックスは、粉末焼結プロセスを利用し、固相拡散機構により相選択および組織制御することで作製されてきた。機械的特性の改善には遷移金属炭化物を添加することにより、機械的性質に有害となる相の生成を抑えるとともに組織の微細化を図っている。しかし、炭化物は窒化物に比べ高温での硬さが低く、添加による高温での性質改善は期待できない。近年、我々の研究で、バインダーレス WC の焼結性を改善する炭化物として SiC が有効であることが明らかとなった。WC-Co 超硬合金への SiC の添加は、Co の存在下で SiC が分解し、機械的性質が低下することから近年研究されていないが、バインダーレスの場合、SiC が分解しないのではないかと考え SiC を加えたところ、SiC が分解することなく組織中に残留した。WC 単体では、緻密化に 1800°C が必要であるのに対し、SiC 添加により 1600°C で緻密化した。SiC 添加による WC の焼結性改善と破壊靱性値向上のメカニズムは未解明であるが、粉末表面に存在する微量の酸化物が焼結性に影響するのではないかと考えた。Si 化合物がバインダーレス WC の緻密化に影響する可能性がある。Si₃N₄ は WC に比べ、高温での硬さ低下が少なく、WC と複合化すれば高温での硬さ低下が抑制できると考えた。Si₃N₄ は絶縁性であるため放電加工できず、加工困難であるが、WC と複合化することにより電気伝導性を制御できれば多様な加工性を提供できる。WC-Si₃N₄ セラミックスが WC 単体に比べ低温で緻密に焼結できれば、工具材料実用化の可能性が開かれる。

2. 研究の目的

一般的に WC の低温での焼結には、金属である Co が用いられ、その特性は、他の遷移金属炭化物の添加により制御されている。宇宙航空産業で利用されているインコネルなどの耐熱合金を高速で高精度に加工する工具材料には、高い高温安定性、高いヤング率と硬さが要求される。このため、金属である Co を用いることなく、バインダーレスで緻密化させることが必要となる。難焼結性材料の緻密化には、通電加圧焼結装置を利用する。この装置は、高密度化が容易で、均一な焼結体が作製でき、急速昇温と急速冷却が可能なることから、短時間での焼結が可能で、結晶粒成長を抑制し優れた機械的性質を持つ焼結体を合成可能である。また、Si₃N₄ 遷移金属炭化物に比べ、は高温での硬さ低下が少ない。そこで本研究では、通電加圧焼結装置を用い、従来の遷移金属炭化物添加による組織制御方法ではなく、Co フリーの WC と Si₃N₄ を複合化するという、新たな発想による構造用材料の開発の指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

原料粉末は AlN (平均粒径: 1.2 μm)、Al₂O₃ (平均粒径: 0.21 μm)、Si₃N₄ (平均粒径: 0.7 μm、α率: 93%)、WC (平均粒径: 0.75 μm)、Y₂O₃ (平均粒径: 1.08 μm) を用いた。Si₃N₄-22 mol% AlN-4 mol% Y₂O₃、Si₃N₄-11 mol% Al₂O₃-4 mol% Y₂O₃ を基本組成とし、WC 量を 0 から 80 mol% の間で変化させ、Si₃N₄ ボールとナイロン製ボールミル容器を用いて、24 h 湿式混合を行った。焼結助剤を加えない場合は WC に対し 0 から 30 mol% の Si₃N₄ を加えた。混合粉末は、乾燥後、圧力 50 MPa、保持時間 1 min の条件で一軸加圧成形を行った。その後、通電加圧焼結装置を用いて、昇温速度 50 °C/min、圧力 50 MPa、焼結温度 1500 °C から 1650 °C、保持時間 10 min、真空中の条件で焼結を行い、直径約 20 mm、高さ約 7 mm の焼結体を作製した。焼結体は、両面を平面に研削し、片面を鏡面に研磨した。焼結体の密度はアルキメデス法、ヤング率は超音波パルス法により測定した。焼結体を構成する相の同定は X 線回折装置を用いた。硬さは、ピッカーズ硬さ試験機を用いて、試験力 98 N および 9.8 N、保持時間 15 s の条件で測定し、破壊靱性値は、硬さ試験の圧子押し込み時に発生した亀裂長さより、IF 法の ED 式により算出した。微細組織の観察は、走査型電子顕微鏡により行った。この時の組織写真から画像解析ソフトを用いて平均粒径の測定を行った。

4. 研究成果

焼結中の収縮係数は、昇温時の試料厚さの変化量から調べた。図 1 は Al₂O₃ と Y₂O₃ を焼結助剤として用いた Si₃N₄-WC セラミックスの焼結中の収縮係数の変化を示している。昇温中、およそ 1300 °C で第 1 段階の収縮のピークが現れた。これは、焼結助剤である Al₂O₃ と Y₂O₃ に加え、Si₃N₄ の表面酸化物である SiO₂ との間で反応して生成した液相によると考えられる。このピークは WC 量が増加しても確認された。WC 無添加では、1400 °C で第 2 段階の収縮ピークが見られた。収縮のピーク温度は WC を加えると高温側にわずかにシフトした。WC 量増加による液相量の相対的な減少が寄与している。焼結助剤が AlN と Y₂O₃ の場合、Si₃N₄-WC セラミックスの収縮のピークは WC 無添加で約 1600 °C となり Al₂O₃ と Y₂O₃ を焼結助剤として用いた場合に比べ高くなった。WC 添加量の増加とともにピーク温度は低下し、50 mol% WC から 70 mol% WC では約 1500 °C となり、80 mol% WC では 1425 °C まで低下した。粉末表面には薄い酸化物層が存在

しており、WCの場合 WO_3 や WO_2 である。この酸化物と Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 SiO_2 による液相生成が焼結温度低下に寄与していると考えられる。

Si_3N_4 -WC セラミックスのかさ密度は、WC 無添加では 3.22 g cm^{-3} であったが、WC 単体の密度が 15.669 g cm^{-3} と高いため、WC 量の増加とともに複合則に従い増加した。いずれの焼結助剤を用いた場合も、かさ密度は計算密度に近い値となり、緻密な焼結体が得られた。 Si_3N_4 -WC セラミックスの構成相は、 Al_2O_3 と Y_2O_3 を焼結助剤として用いた場合は α - Si_3N_4 、 β - $SiAlON$ および WC であった。焼結温度 1600°C に比べ 1500°C の方が α 相の比率が高くなった。WC 無添加の焼結温度 1600°C では、ほとんどが β 相であったが WC を加えると α 相率がわずかに増加した。 AlN と Y_2O_3 を焼結助剤とした場合、 α - Si_3N_4 、 α - $SiAlON$ 、 β - $SiAlON$ 、WC および $Y_2Si_3O_3N_4$ から構成されていた。 AlN と Y_2O_3 を用いた方が、焼結温度が 1600°C でも α 相率が高くなった。 α 相率の高い Si_3N_4 セラミックスの方が、 β 相率が高いセラミックスと比べて硬さが高くなることが報告されており[1]、機械的性質の向上が期待される。 Si_3N_4 -WC セラミックスは、いずれの焼結助剤を用いた場合も WC が均一に分散した微細な粒状の組織となった。

焼結助剤を加えた Si_3N_4 -WC セラミックスのヤング率は、 Si_3N_4 のヤング率 ($291 \sim 304 \text{ GPa}$) に比べ、WC のヤング率が 709 GPa と高いため、WC 量の増加とともに約 450 GPa を超えて増加した。その変化挙動は、等ひずみ、等応力モデルで計算される計算値に沿っていた。硬さは、WC 量の増加とともに増加し、 AlN と Y_2O_3 を焼結助剤として加えた Si_3N_4 -70 mol% WC で最大の 21 GPa となった。 α 相率の高い Si_3N_4 -WC セラミックスの方が、 β 相率が高いセラミックスに比べ高い硬さを示した。破壊靱性値は、 AlN と Y_2O_3 を助剤に用いた場合、WC 無添加の $4.1 \text{ MPa m}^{0.5}$ から 70 mol% WC 以上で $8 \text{ MPa m}^{0.5}$ を超えて大幅に増加した。いずれの焼結助剤を用いた場合も、破壊靱性値は、WC 量が多くなると無添加と比べ高い値となった。

焼結助剤を用いない WC- Si_3N_4 セラミックスでは、焼結中の収縮係数最大時の温度が、WC 単体に比べ、 200°C 以上低くなり、およそ 1460°C となった。これは、WC 単体に比べ非常に低い温度で焼結できる可能性を示している。 Si_3N_4 量が増加しても収縮係数最大時の温度は 1500°C 前後を維持しており、 Si_3N_4 は WC の焼結性改善に有効であることがわかった。 SiC 添加においても焼結性の改善が見られており、この焼結性の改善には、両者に共通する粉末表面の酸化物である WO_3 、 WO_2 および SiO_2 の寄与が考えられる。

焼結体のかさ密度は、 Si_3N_4 の方が WC に比べて密度が低いため、 Si_3N_4 添加量増加に伴いかさ密度は低下したが、相対密度は 30 mol% Si_3N_4 添加までは 98% 以上の緻密な焼結体が得られた。 Si_3N_4 無添加で構成相は WC と W_2C であったが、添加によりこれらに加え W_5Si_3 と α - Si_3N_4 が生成した。添加量が増加すると、この W_2C が消滅し、さらに増加すると WC、 W_5Si_3 、 α - Si_3N_4 および β - Si_3N_4 となった。

WC 単体のヤング率は、 1650°C では緻密化していないため 672 GPa であったが、 Si_3N_4 を少量加えることにより緻密化し、ヤング率も 702 GPa まで増加した。 Si_3N_4 量が増加すると、複合則に従いヤング率は低下した。硬さは、 Si_3N_4 添加量が 5 mol% 以下の少量の場合は、WC 単体に近い約 22 GPa の高い硬さを示した。硬さと平均粒径の関係は 7.5 mol% Si_3N_4 までは純 WC の関係に近いホール・ペッチ型の関係を示し、平均粒径で制御可能なことがわかった。破壊靱性値は、10 mol% Si_3N_4 以下の添加量では、約 $6 \text{ MPa m}^{0.5}$ となり WC 単体に匹敵する高い値となった。WC への Si_3N_4 の添加は WC の性質を維持しながら焼結温度を大きく低下させることができ、焼結時の省電力化に寄与できる。また、WC- Si_3N_4 セラミックスは、絶縁体である Si_3N_4 量が増加しても本研究の組成域では純 WC と大きく変わらない電気抵抗率を示した。

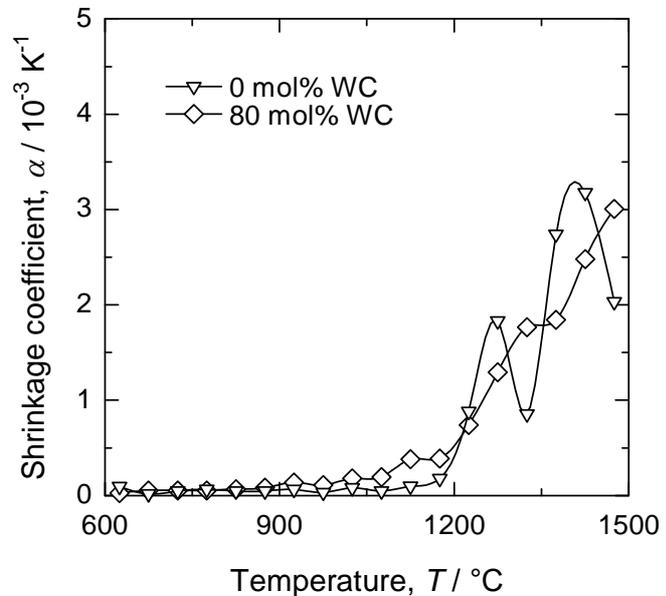


図 1 Si_3N_4 -11 mol% Al_2O_3 -4 mol% Y_2O_3 セラミックスの収縮係数。

[1] C. Greskovich, G.E. Gazza, Hardness of dense α - and β - Si_3N_4 ceramics, J. Mater. Sci. Lett. 4 (1985) 195-196.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Akihiro Nino, Yuma Izu, Takashi Sekine, Shigeaki Sugiyama, Hitoshi Taimatsu	4. 巻 82
2. 論文標題 Effects of TaC and TiC addition on the microstructures and mechanical properties of Binderless WC	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Refractory Metals and Hard Materials	6. 最初と最後の頁 167-173
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.04.012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akihiro Nino, Yuma Izu, Takashi Sekine, Shigeaki Sugiyama, Hitoshi Taimatsu	4. 巻 69
2. 論文標題 Effects of ZrC and SiC addition on the microstructures and mechanical properties of binderless WC	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 International Journal of Refractory Metals and Hard Materials	6. 最初と最後の頁 259-265
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.09.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 仁野 章弘
2. 発表標題 Si3N4セラミックスの微細組織と機械的性質に及ぼすWC添加の効果
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2018年春季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 仁野章弘
2. 発表標題 Si3N4-WC複合セラミックスの機械的性質に及ぼす焼結助剤の効果
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 仁野章弘
2. 発表標題 AlNおよびAl ₂ O ₃ を用いて焼結したSi ₃ N ₄ -WCセラミックスの機械的性質
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 仁野章弘
2. 発表標題 バインダーレスWCの機械的性質に及ぼすSi ₃ N ₄ 添加の効果
3. 学会等名 日本金属学会2019年春季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 仁野章弘, 高橋元, 関根崇, 杉山重彰, 泰松斉
2. 発表標題 WC-SiCセラミックスの微細組織と機械的性質に及ぼすNbC添加の効果
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 仁野章弘, 橋本元, 関根崇, 杉山重彰, 泰松斉
2. 発表標題 WC-SiC硬質セラミックスの微細組織と機械的性質におよぼすBN添加の効果
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 仁野章弘, 橋本元, 関根崇, 杉山重彰, 泰松斉
2. 発表標題 WC-SiCセラミックスの微細組織と機械的性質に及ぼすB4CおよびBN添加の効果
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 仁野章弘, コウ アテイ, 関根崇, 杉山重彰, 泰松斉
2. 発表標題 Si3N4-WC複合セラミックスの機械的性質
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 WC - Si3N4系複合セラミックス及びその製造方法	発明者 泰松斉、仁野章弘、 関根崇、杉山重彰	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、AK17	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----