

平成 21 年 6 月 10 日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560719
 研究課題名（和文） 無加圧焼結可能な金属無添加の炭化タングステン基超硬セラミックスの開発
 研究課題名（英文） Development of WC-base hard ceramics possible to fabricate by pressureless sintering
 研究代表者
 泰松 斉 (TAIMATSU HITOSHI)
 秋田大学・工学資源学部・教授
 研究者番号：60125721

研究成果の概要：WC に 2.5 vol%以上 SiC を添加することで WC の焼結性が改善された。WC-4.85 mol% SiC セラミックスは 1900 °C の無加圧焼結で十分緻密化するが、WC 粒径が 7 μm 以上となり、硬さが低下した。VC 添加は粒成長の抑制には効果的であるが、焼結を阻害し、常圧焼結には適さなかった。Cr₃C₂ の添加は粒成長を抑制するとともに、少量添加で、焼結性を向上させ、緻密な焼結体の 1800 °C での作製を可能とした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：炭化タングステン，炭化ケイ素，焼結，硬さ，機械的性質

1. 研究開始当初の背景

WC-Co超硬合金の仲間のバインダーレス超硬合金は、バインダーレス(金属バインダーが入っていない)と言われているが、実際には Coバインダーが0.5 wt%程度添加されている。これは、無添加では焼結が非常に困難であるからである。しかし、Coバインダーは、硬度とヤング率を低下させるとともに、溶液中あるいは高温での耐反応性を必ず低下させるので、理想的にはCoを完全に無添加にした、金属フリーWC基セラミックスにすることが望ましいと考えられている。

金属無添加のWCは、よく知られているように非常に難焼結性である。これまで、緻密体の合成は、通常のホットプレスでも容易ではなかった。ホットプレスより焼結性に優れた静水圧焼結(HIP)を用いることを想定

した場合、焼結温度は1700 °C以上と予想されるが、この場合、これらのセラミックスは普通焼結で閉気孔化するところまで焼結できないので、圧力を加えるためにカプセル入りで行う必要がある。しかし、適切なカプセル材料が見あたらない。このため、静水圧焼結もそう簡単ではない。

本研究者は、最近、WCにSiCを少量添加すると、WCの焼結性が著しく向上することを見いだした。WCに対する金属以外の効果的な焼結助剤が見つかったのはこれが初めてである。SiCは、焼結性の向上だけでなく、それ自身は耐酸化性に優れるため、WCの耐食性を向上させる効果も同時に期待できる。

2. 研究の目的

WC-SiCは、これまでの予備的な研究で、

従来よりずっと低い1600~1700 でホットプレスできることが分かっている。これは、従来のバインダーレス超硬合金とほぼ同等である。しかし、加圧焼結はニアネットシェイプでないため、金型としての製品化には過大な研削工程を必要とする。ニアネットシェイプするためには、普通焼結（無加圧焼結）で閉気孔化する必要がある。閉気孔化できれば、カプセルを用いずに静水圧焼結で完全無気孔化できるので効率的生産が可能になる。このように普通焼結で閉気孔化するには、さらに焼結性を向上させる添加剤を探索する必要がある。

本研究は、WC-SiCの焼結性と機械的性質を向上させる炭化物の添加剤を探索し、適切な添加量を見出すことによって、完全に金属無添加のWC系超硬セラミックスの無加圧焼結を達成することを基本的な目的とする。

3. 研究の方法

高い硬度と破壊靱性値を同時に有し、かつ焼結性のよいWC基セラミックスを作るための条件を見つけるために、焼結時間が非常に早く、迅速な開発研究に向いている通電加圧焼結により、WC-SiC基本系と焼結中に生成するW₂Cの機械的性質をまず調べ、並行して、最終目的の無加圧焼結のためのバインダーの探索を行った。

通電加圧焼結

WC粉末にSiCホイスカ（ここでのみホイスカを用いた）を2.5~30 vol%添加した組成、WC粉末にW粉末を加えてW₂Cになるようにした組成に秤量し、混合した。これらを真空中、焼結温度1600~1800で通電加圧焼結した。作製した試料は、平面研磨後、密度、X線回折、弾性率、硬さ、破壊靱性値の各測定、および組織観察により評価した。

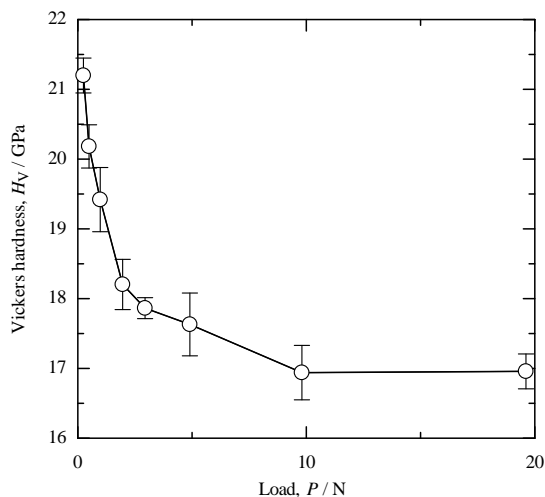


図1 W₂Cの硬さの試験加重依存性。

無加圧焼結

WC, SiC, VC, Cr₃C₂の各粉末を所定の量秤量し、潤滑剤としてパラフィンまたはオレイン酸を加えて十分に混合した。混合した試料粉末を一軸加圧成形し、その後、脱脂処理を行った。成形体は、1700~2000で無加圧焼結した。得られた試料は通電加圧焼結の場合と同じ評価を行った。

4. 研究成果

W₂Cの機械的性質

W₂Cは超硬合金中では、機械的性質を低下させることが知られているが、ピッカース硬さが30 GPa以上という報告があるように、これまではWCよりもずっと硬いと考えられていた。緻密な単相のW₂Cを作製して硬さを測定した結果を図1に示す。ピッカース硬さ（荷重9.8 N）はWCの場合の25.3 GPaに対して17.1 GPaで、WCよりも低かった。他の機械的性質を評価した結果、ヤング率はWCの702 GPaに対して444 GPa、破壊靱性値はWCの5.9 MPa m^{1/2}に対して3.6 MPa m^{1/2}で、どの機械的性質もWCより劣っていた。しかし、焼結性にはWCよりも優れていた。したがって、少量の生成は問題ないが、多量に生

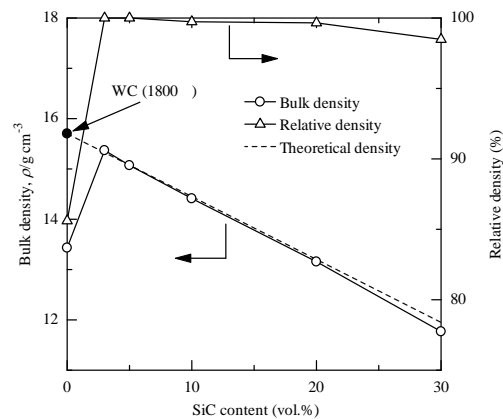


図2 WC-SiC焼結体の密度。

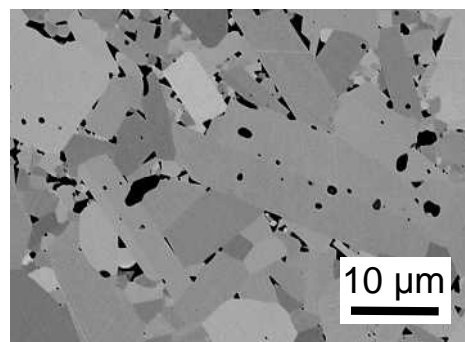


図3 WC-5 vol% SiCの微細組織（焼結温度：1650）。

成すると機械的性質を著しく低下させることが分かった。

WC-SiC セラミックスの機械的性質

通電焼結して得られた WC-SiC (ホイスカ) 焼結体のかさ密度と相対密度を図 2 に示す。純 WC の場合は、1650 °C では 85% 程度の相対密度であるが、2.5 vol% の添加で焼結性は著しく改善された。SiC を 20 vol% 以上添加すると少し焼結性が悪化した。したがって、20 vol% までの添加が可能で、5 vol% 付近が最も焼結性の向上に適していた。

図 3 に WC-5 vol% SiC (ホイスカ) の微細組織を示す。灰色の相が WC で黒色が SiC である。元の WC 粉末は 0.71 μm であったので非常に大きく成長していた。

よく知られているように、結晶粒径が大きくなると硬さは低くなる。図 4 に WC-SiC (ホイスカ) 焼結体の硬さを示す。硬さは、結晶粒成長が激しい 5 vol% SiC で最低となり、16.2 GPa まで低下した。したがって、このセラミックスの実用化のためには、WC 結晶粒を粗大化させないために、適切な結晶粒成長抑制剤を適正に添加する必要がある。

無加圧焼結のための成形助剤

金型で精密圧粉成形加工するためには、適切な潤滑剤を選ぶ必要がある。脂肪酸系としてオレイン酸、炭化水素系としてパラフィンを選び、WC-SiC 系に添加し、1900 °C で無加圧焼結を行うことによって、焼結体のかさ密度との関係を調べた。

パラフィンを用いた場合、4~8 mol% (4~8 vol%) SiC 添加で相対密度が 98% であったのに対して、オレイン酸ではパラフィンよりも 2~3% 低かった。組織を詳しく調べた結果、オレイン酸は、脱バインダー時にそのまま蒸発せず、分解して炭素が残りやすいことが緻密化に悪影響していると考えられた。

そこで、潤滑剤にはパラフィンを用い、焼結体の機械的性質を 1900 °C で調べた。WC-SiC 系のビッカース硬さは、SiC の添加量が 4.85 mol% (5 vol%) 付近で最も高くなった。

WC-4.85 mol% SiC を基本組成として、WC の機械的性質をあまり変えないと予想される Mo₂C の添加量と焼結体の密度の関係を 1900 °C でまず調べた。Mo₂C の添加は相対密度にあまり影響しなかったが、3 mol% 以上の添加では相対密度を低下させた。

次に、焼結体の機械的性質を 1900 °C で調べた。WC-4.85 mol% SiC 系では、Mo₂C は硬さにあまり影響しなかった。破靱性値は、WC への 2 mol% 以上の SiC の添加では変化がなかった。したがって、Mo₂C は WC-SiC の焼結性や機械的性質にあまり影響することがないので、WC の使用量を減らすための添加剤として優れており、WC-4.85 mol% SiC-1 mol% Mo₂C

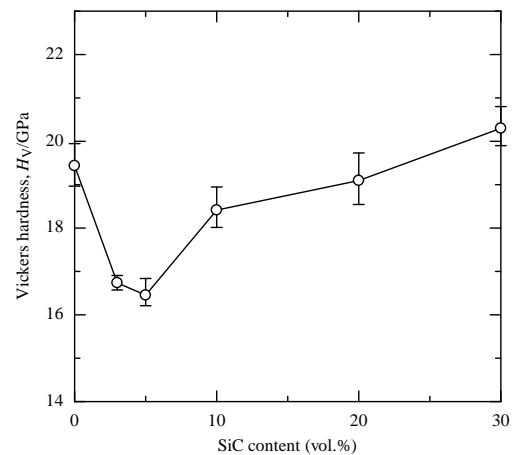


図 4 WC-SiC のビッカース硬さ。

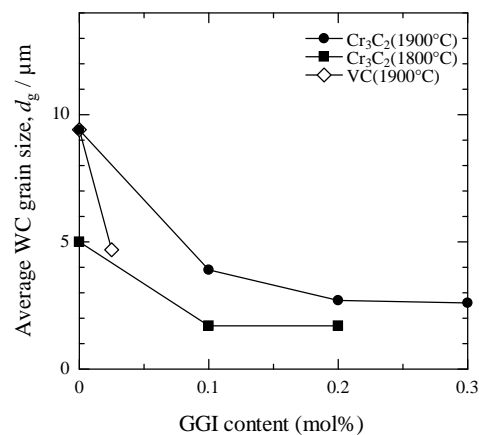


図 5 WC-4.85 mol% SiC-1 mol% Mo₂C に対する粒成長抑制剤の添加量と WC 平均粒径の関係。

が推奨できる組成であることが分かった。この組成では 98% の相対密度が得られるので、気孔はすべて閉気孔であると考えられ、HIP 処理すれば完全に無気孔化できると予想される。

無加圧焼結のための粒成長抑制剤

WC の結晶粒成長抑制剤 (grain growth inhibitor: GGI) の効果を迅速に調べるために、通電加圧焼結により、WC の粒成長に及ぼす Cr₃C₂ と VC の影響を調べた。その結果、Cr₃C₂ よりも VC の方が WC の結晶粒成長を抑える効果に優れていることが分かった。しかし、VC の多量の添加は、WC の焼結性を阻害するが、Cr₃C₂ はかえって改善した。

これらの成果を基に、WC-5 mol% SiC-1 mol% Mo₂C をベースに、無加圧焼結条件下で、結晶粒成長抑制効果のある Cr₃C₂ と VC の効果および最適添加範囲を調べた。

図 5 に、WC-4.85 mol% SiC-1 mol% Mo₂C 対

する粒成長抑制剤の添加量とWC平均粒径の関係を示す。 Cr_3C_2 の場合、結晶粒成長抑制効果は、0.1~0.2 mol%で十分現れ、焼結温度が低くなるほどその効果が顕著であることが分かった。VCは結晶粒成長抑制効果は優れているが、通電加圧焼結で得られた結果と同様、焼結性を阻害した。

図6にWC-4.85 mol% SiC-1 mol% Mo_2C に対する粒成長抑制剤の添加量とビッカース硬さの関係を示す。図5に示したWC結晶粒径の減少に対応して、硬さが増加した。1800 °Cの焼結では、0.2 mol%の Cr_3C_2 の添加で16.2 GPaの硬さが得られた。

図7にWC-4.85 mol% SiC-1 mol% Mo_2C の破壊靱性値と粒成長抑制剤添加量の関係を示す。一般に、硬さが増加すると、破壊靱性値は減少することが知られている。図7のように、 Cr_3C_2 の添加は、硬さを増加させても破壊靱性値を低下させない優れた効果があった。

2007年から2008年度の研究期間内に以上

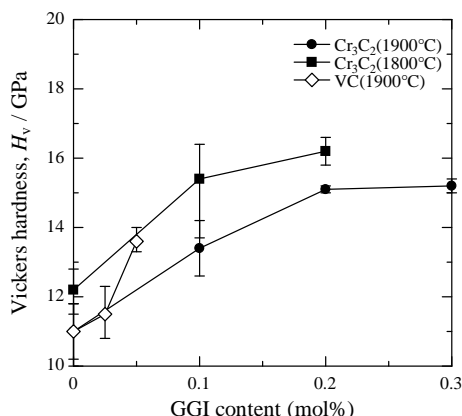


図6 WC-4.85 mol% SiC-1 mol% Mo_2C に対する粒成長抑制剤の添加量とビッカース硬さの関係。

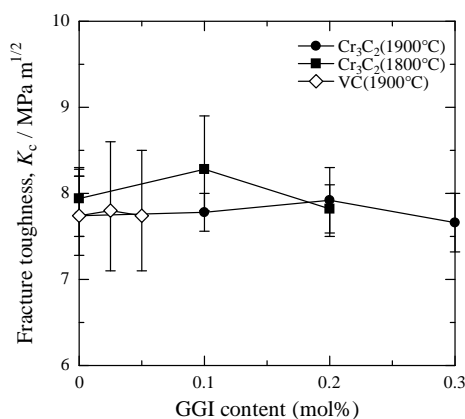


図7 WC-4.85 mol% SiC-1 mol% Mo_2C の破壊靱性値と粒成長抑制剤添加量の関係。

のような研究を行い、まとめると、次ぎのような成果が得られた。純WCのみの焼結体は1700 °C以下ではほとんど焼結が進行しないが、WCにSiCを添加することで焼結性は改善された。1900 °Cの無加圧焼結で、WC-4.85 mol% SiCセラミックスの相対密度は最高で98.6%に達するが、粒径が7 μm以上となり、硬さの向上のためには粒成長抑制剤が必要であった。VC添加は粒成長の抑制には効果的であるが、緻密化を伴わないため常圧焼結には適さなかった。 Cr_3C_2 の添加は粒成長を効果的に抑制した。 Cr_3C_2 の少量添加は、焼結性を向上させ、緻密な焼結体を作製することができた。この焼結体は、ビッカース硬さは最高16.2 GPaと若干低い、それ以外では十分な機械的性質を備えているので実用化が可能と考えられた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Shigeaki Sugiyama, Hitoshi Taimatsu, Preparation of WC-SiC Whisker Ceramics Composites by Hot Pressing and Their Mechanical Properties, Materials Transactions, 49, 1644-1649, 2008, 査読有
Hitoshi Taimatsu, Shigeaki Sugiyama and Yuichiro Kodaira, Synthesis of W_2C by Reactive Hot Pressing and Its Mechanical Properties, Materials Transactions, 49, 1256-1261, 2008, 査読有

[学会発表](計6件)

杉山重彰, 中居林義直, 仁野章弘, 泰松 斉, WC-SiC系硬質セラミックスの機械的性質に及ぼす炭化物の効果, SPS研究会, 平成20年11月27日, 長岡
 杉山重彰, 中居林義直, 仁野章弘, 泰松 斉, WC-SiC系硬質セラミックスの機械的性質に及ぼす Mo_2C の効果, 粉体粉末冶金協会, 平成20年11月6日, 福岡
 仁野章弘, 中居林義直, 杉山重彰, 菅原和久, 泰松 斉, WC-SiC系硬質セラミックスの微細組織, 日本金属学会, 平成20年9月27日, 熊本
 高橋賢介, 泰松 斉, 杉山重彰, 仁野章弘, バインダーレスWCの焼結性に及ぼすC添加の効果, 日本金属学会, 平成20年9月27日, 熊本
 高橋尚巳, 杉山重彰, 泰松 斉, WC-SiC- Mo_2C 硬質セラミックスの機械的性質に及ぼす Cr_3C_2 , NbC, ZrCの効果, 日本金属学会, 平成20年3月27日, 東

京
中居林義直, 杉山重彰, 泰松 齊, WC-SiC
硬質セラミックスの機械的性質に及ぼ
す Mo_2C と Cr_3C_2 の効果, 日本金属学会,
平成 19 年 9 月 19 日, 岐阜

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

泰松 齊 (TAIMATSU HITOSHI)
秋田大学・工学資源学部・教授
研究者番号 : 60125721