

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月29日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：平成22年度～平成23年度

課題番号：22760553

研究課題名（和文） 超硬バインダーレスWCの粒成長支配因子の解明

研究課題名（英文） Clarification of dominant factor for grain growth in binderless WC hard ceramics

研究代表者

仁野 章弘 (AKIHIRO NINO)

秋田大学・工学資源学研究科・助教

研究者番号：80451649

研究成果の概要（和文）：

金属バインダー無添加の WC、WC-V₈C₇、WC-Cr₃C₂ 超硬質セラミックスは、通電加圧焼結により、いずれも緻密に焼結した。機械的性質に影響をおよぼす WC の粒成長抑制には、W₂C 型相の存在が効果的である。平均粒径の増加により硬さが低下し、硬さと平均粒径の間にはよい相関関係が見られた。超硬質バインダーレス WC の機械的性質は、炭素添加量の制御を通じ、平均粒径により制御可能である。

研究成果の概要（英文）：

WC, WC-V₈C₇, and WC-Cr₃C₂ hard ceramics without a metallic binder were sintered densely using a resistance-heated hot-pressing machine. WC grain growth affecting mechanical properties was inhibited by the existence of the W₂C type phase. The hardness of the binderless WCs decreased with increasing average grain size. There is a good correlation between the hardness value and the average grain size. The mechanical property of dense binderless WCs was firmly controlled by the average grain size through controlled carbon amount.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|------|-----------|---------|-----------|
| 22年度 | 1,400,000 | 420,000 | 1,820,000 |
| 23年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | | | |

研究分野：セラミック材料学

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、焼結、機械的性質、粒成長

1. 研究開始当初の背景

超硬合金の主原料として知られる WC は、約 700 GPa の非常に高いヤング率かつ高硬度で、機械的特性に優れることから、切削工具や金型材料に用いられている。WC 系超硬合

金の需要は、材料加工の高精度化と高速化により、増大することが見込まれる。WC は、単体では融点が高いため、焼結温度が 1800 から 2000 °C と高く、難焼結性材料である。このため、コバルトやニッケルなどの金属が

結合剤として用いられている。WC よりも融点の低いこれらの金属を添加することで、WC 単層の場合よりも低温で液相焼結されている。焼結の際、結合剤にニッケルを用いた場合、コバルトに比べ、焼結温度が高くなるだけでなく、炭化物相が粒成長し、強度および硬度が低下する。そのため、結合剤にコバルトを用いた WC-Co 超硬合金が着目され、機械的性質、WC の異常粒成長、組織学および結晶学的特長など研究されている。WC-Co 超硬合金は、工具や金型などの用途から、高硬度、高強度化が要求されている。硬度や強度は、結晶粒径に依存していることから、これを達成するために、微細粒超硬合金が有効であると考えられている。WC-Co 超硬合金における WC の粒成長抑制は、他炭化物の添加による方法で行われている。添加される他炭化物は、 Cr_3C_2 、 HfC 、 Mo_2C 、 NbC 、 TaC 、 TiC 、 VC 、 ZrC などがあるが、WC-Co 系においては VC が粒成長抑制に最適であり、 Cr_3C_2 、 NbC も効果的であることが知られている。しかし、WC-Co 合金は金属バインダーを用いているため、WC のみに比べ、耐食性および耐酸化性を悪化させるだけでなく、硬度、ヤング率も低下する。さらに Co は環境規制物質にも指定されている。そのため、WC の優れた特性を維持するためには金属バインダーを用いないことが望ましい。しかし、機械的性質だけでなく耐食性、耐酸化性にも優れるバインダーレス WC は、単体で緻密な焼結体を得ることが困難であるため、他炭化物の添加の影響については、ほとんど研究されておらず、明らかになっていない。

2. 研究の目的

機械的性質の向上には、ミクロな視点から、結晶粒径が大きく寄与している。結晶粒径が大きくなれば硬さ、強度は低下する。超硬合金は、焼結容易な材料においては、粉末を混合・成形した後、無加圧で液相出現温度以上において焼結される普通焼結法により、また焼結困難な材料においては、ホットプレスや静水圧焼結といった加圧焼結により作製される。しかし、加圧焼結法は非常に緻密な焼結体作製が可能である反面、生産性が低く、昇降温時間が長いといった問題がある。昇降温時間が長い場合、粒成長を抑制できず、焼結体の機械的特性は低下する。近年、加熱方式を直接型へ通電するように変更し、高速加熱を実現した放電プラズマ焼結法では、難焼結性の WC でも短時間で粒成長を抑制し焼結が可能である。加えて、粒成長を抑えるためには、その支配因子を解明し、他炭化物添加による影響を探る必要がある。本研究では、従来の超硬合金の機械的特性を凌駕する新たなセラミック材料を作製する指針を得るため、バインダーレス WC の粒成長抑制の支

配因子および他炭化物添加による粒成長への影響を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

WC の粒成長を抑制する支配因子を明らかにするため、WC 粉末に C を添加することで、WC 単相、 W_2C 残留、C 残留の 3 パターンの試料を高速焼結可能な通電加圧焼結により作製した。これら試料の微細組織変化を調べ、硬さ、破壊靱性値といった機械的性質との関連を調べた。さらに粒成長抑制剤として、少量の遷移金属炭化物である V_8C_7 および Cr_3C_2 を添加することにより、構成相、組織、平均粒径の変化を調べた。さらに、構成相、平均粒径の変化と機械的性質との関係を調べた。

① バインダーレス WC の粒成長抑制

炭素は無添加から最大 1.0 mass% (14.1 mol%) 添加した組成になるように秤量を行い、混合した。これら粉末は、通電加圧焼結装置により、圧力 50 MPa、焼結温度 1800°C、真空中で焼結した。得られた焼結体は、平面研削を行った後、密度、X 線回折、ヤング率、硬さ、破壊靱性値、平均粒径の測定および組織観察により評価した。

② 他炭化物添加の影響

他炭化物として遷移金属炭化物である V_8C_7 および Cr_3C_2 を選択した。これら他炭化物を少量添加し、秤量、混合を行った。混合粉末は通電加圧焼結装置により、圧力 50 MPa、焼結温度 1800°C、真空中で焼結した。得られた焼結体は、平面研削を行った後、密度、X 線回折、ヤング率、硬さ、破壊靱性値、平均粒径の測定および組織観察により評価した。

4. 研究成果

① 炭素添加したバインダーレス WC

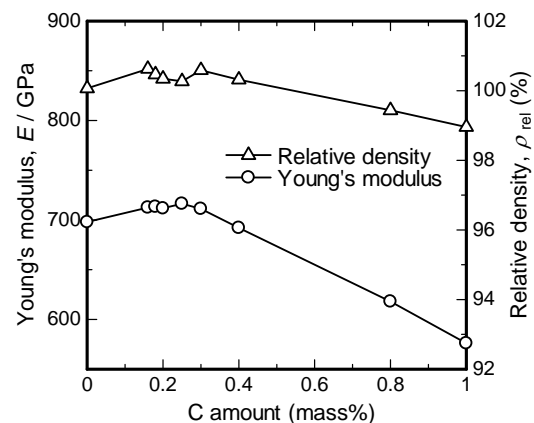


図1 炭素添加による相対密度とヤング率の変化。

バインダーレス WC に炭素を添加し焼結を行った試料の炭素添加量による相対密度およびヤング率の変化を図1に示す。炭素を添

加しても相対密度は約 99%以上となり、緻密な焼結体を得られた。ヤング率は焼結体の密度に影響されることはよく知られており、本研究においても、高炭素添加量で相対密度が低下するとヤング率も低下した。ヤング率は、炭素添加量が 0.25 mass% の時、最も高い値を示した。

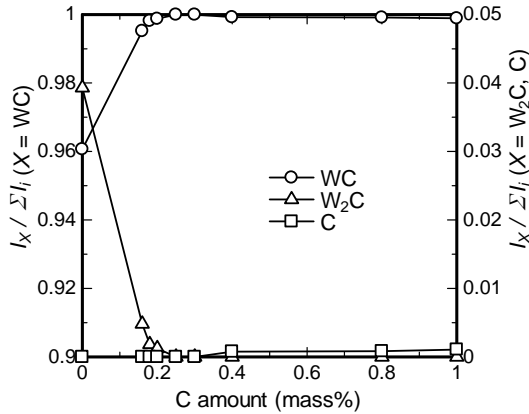


図2 炭素添加による存在率の変化。

構成相は XRD により調べ、炭素添加量による各相の存在率の変化を図 2 に示す。存在率は、各相の最も強度の高いピークを用いて相対強度比を求め、存在率とした。炭素無添加では、WC に加え W₂C の生成が確認された。炭素添加量の増加とともに W₂C は減少し、0.25 mass% で消滅した。さらに、炭素添加量を増加すると、炭素が残留した。

微細組織観察により得られた組織写真を用いて平均粒径の測定を行った結果を図 3 に示す。平均粒径は炭素添加量が 0.2 mass% 以下では 0.4 μm 程度と非常に微細であったが、0.25 mass% 添加で著しく粒成長した。さらに炭素添加量が増加すると平均粒径は減少傾向を示した。この著しく粒成長した組成において、構成相は、W₂C 相が消滅し、WC 単相になった。この W₂C 相は EPMA および TEM による観察から結晶粒として組織内に

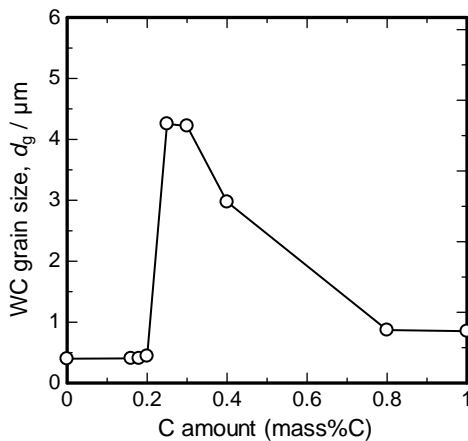


図3 炭素添加による平均粒径の変化。

存在していた。また、粒界には W₂C の存在は確認されなかった。これらの結果から W₂C 粒が組織内に存在し、WC の粒成長を抑制していることがわかった。バインダーレス WC における粒成長抑制の支配因子は W₂C 粒の存在にあると考えられる。

硬さは、平均粒径の影響を受け、粒径が小さくなった低炭素添加量の組成では高く、著しく粒成長した組成では、急激に低下した。硬さと平均粒径の間にはよい相関関係が見られた。バインダーレス WC において、平均粒径の制御は機械的性質の改善に重要な因子であると言える。

② V₈C₇ 添加の影響

WC 単相となるように炭素を 3.93 mol% 加えると WC 粒は大きく粒成長するが、この粒成長抑制効果を調べるため V₈C₇ を最大 0.25 mol% 添加した。V₈C₇ を添加しても相対密度はおおよそ 100% 近い値となり、緻密な焼結体を得られた。この焼結体の構成相は、WC 相に加え、(V, W)C 固溶体が生成した。V₈C₇ 添加量の増加により (V, W)C は増加した。W₂C 型の結晶相など他の相は確認されなかった。

焼結体のヤング率は、V₈C₇ 添加量が増加してもほぼ一定であった。また、硬さについても V₈C₇ 添加量が増加してもほとんど変化が見られなかった。

WC の平均粒径は、V₈C₇ 無添加では約 4.3 μm であったが、V₈C₇ を添加しても粒径は減少せず、ほとんど変わらないか、わずかに増加した。硬さに変化が見られなかったのは、平均粒径があまり変化しなかったためと考えられる。

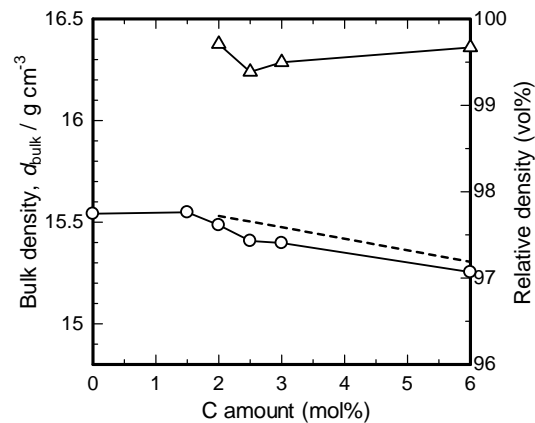


図4 WC-V₈C₇ セラミックスの炭素添加による密度変化。

V₈C₇ 添加では (V, W)C 固溶体を形成し、粒成長抑制効果は見られなかった。そこで、バインダーレス WC のみの場合、炭素添加により粒径の制御が可能であったので、WC に 0.2 mol% V₈C₇ を加え、炭素添加量を変化させた。

炭素添加量は 0 から 6 mol% とした。

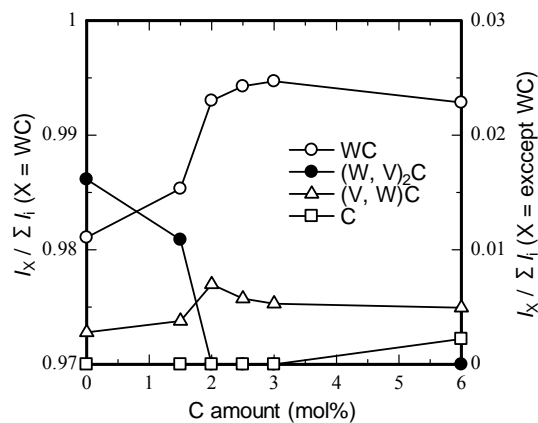


図5 WC-V₈C₇セラミックスの炭素添加による構成相の変化。

WC-V₈C₇セラミックスの相対密度変化を図4に示す。相対密度は炭素添加量が増加してもほとんど変化せず、約99%以上の緻密な焼結体が得られた。焼結体の気孔率の影響を受けるヤング率は、炭素添加量が増加しても約700 GPaでほとんど変化が見られなかった。

構成相をXRDにより調べ、各相の存在率をそれぞれの相の最も強度の高いピークを用い、相対強度比と取ることにより求め、図5に示した。構成相は、炭素添加量が2 mol%以下ではWCに加え、(W, V)₂C、(V, W)C固溶体の生成が見られた。炭素添加量が2 mol%から3 mol%までの間では、(W, V)₂C固溶体相は消滅し、WCと(V, W)Cのみに変化した。バインダーレスWCの場合と同様に、V₈C₇添加セラミックスにおいても炭素添加によりW₂C型相が消滅した。

炭素添加によるWCの平均粒径の変化は2 mol% Cまでは、非常に微細な組織を形成したが、2.5 mol% C以上では著しい粒成長がみえられた。この粒成長は、W₂C型の結晶相が消滅することに対応している。V₈C₇無添加の場合と同様の変化が得られた。W₂C型の固溶体はEPMAによる観察から結晶粒として組織内に存在していることが確認された。また、TEM観察から粒界に析出物は確認されなかった。これらの結果から、WCにV₈C₇を添加した場合においても、WCのみの場合と同様に、W₂C型結晶相の存在が粒成長抑制の支配因子であると考えられる。

硬さは、平均粒径の影響を受け、粒径が小さくなった低炭素添加量の組成では高くなり、著しく粒成長した2.5 mol% C以上では、急激に低下した。硬さと平均粒径の間にはよい相関関係が見られた。V₈C₇添加したWCにおいて、平均粒径の制御は機械的性質の改善に重要である。

③ Cr₃C₂ 添加の影響

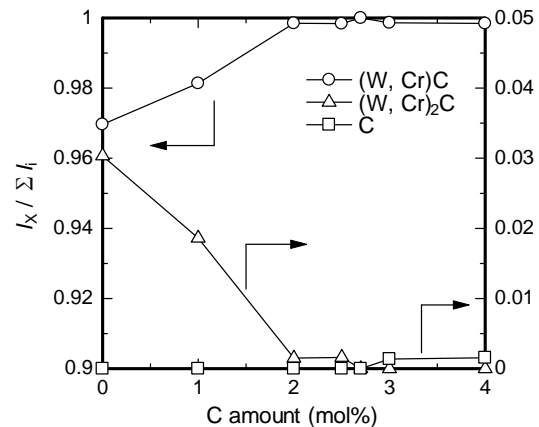


図6 WC-Cr₃C₂セラミックスの炭素添加による構成相の変化。

金属バインダーなしでWC粉末のみを焼結した場合、W₂C相の存在がWCの粒成長に影響した。この結果から、WCに一定量のCr₃C₂を添加し、炭素添加量を変化させた。作製した焼結体の組成は、WC-0.5 mol% Cr₃C₂を基本組成とし、炭素を0から4 mol%まで変化させた。

いずれの炭素添加量においても、相対密度は、ほぼ100%の緻密な焼結体が得られた。焼結体の気孔率の影響を受けるヤング率は、約700 GPaの高い値とり、炭素添加量に変化してもほとんど変化は見られなかった。

構成相はXRDにより調べ、それぞれの相の存在率の変化を図6に示す。炭素無添加では、(W, Cr)Cに加え、(W, Cr)₂Cが存在したが、炭素添加量の増加とともに(W, Cr)₂C量が減少し、2.7 mol% C添加で消滅した。WC単体の場合と同様に、炭素添加によりW₂C型相の消滅が確認された。V₈C₇添加の場合と異なり、Cr₃C₂ベースの固溶体は確認されず、また、WC相はWC結晶中にCrがわずかに固溶し(W, Cr)C固溶体として存在する。

平均粒径は、炭素無添加では、約0.3 μmであったが、炭素添加によりわずかに増加し、おおよそ0.5 μm程度に変化した。WC単体およびV₈C₇添加の場合に見られた、W₂C型相の消滅による著しい粒成長は観察されなかった。

TEMによる組織観察においては、非晶質状でややCrが多い非常に薄い領域が結晶粒界で観察された。W₂C型相が消滅しても、著しく粒成長が起らなかったのは、(W, Cr)C固溶体形成と非常に薄いCr-rich粒界相が存在することが寄与していると考えられる。

硬さは、平均粒径のわずかな変化の影響を受け、炭素添加量増加で平均粒径がわずかに増加すると硬さもわずかに減少した。硬さと平均粒径の間にはWC単体およびV₈C₇添加

の場合と同様により相関関係が見られた。

バインダーレスWC基セラミックスにおいて、優れた機械的性質を得るためには、 W_2C 型結晶相を少量残留させるように炭素を添加し、平均粒径の小さい微細粒組織を形成することが重要であると考えられる。

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)

- ① Akihiro Nino, Kensuke Takahashi, Shigeaki Sugiyama, Hitoshi Taimatsu, Effect of carbon addition on microstructures and mechanical properties of binderless tungsten carbide, Materials Transactions, 53, no. 8, Accepted, 2012, 査読有
- ② Akihiro Nino, Yoshinao Nakaibayashi, Shigeaki Sugiyama, Hitoshi Taimatsu, Microstructure and Mechanical Properties of WC-SiC Composites, Materials Transactions, 52, 1641-1645, 2011, 査読有

[学会発表] (計6件)

- ① 仁野章弘, 菊谷史人, 大鐘祐亮, 杉山重彰, 泰松斉, バインダーレスWC- V_8C_7 硬質セラミックスの組織におよぼすC添加の効果, 日本金属学会, 2012.3.30, 横浜
- ② 仁野章弘, 関根崇, 会田寛隆, 杉山重彰, 泰松斉, WC-SiC系硬質セラミックスの機械的性質におよぼす Cr_3C_2 の効果, 日本金属学会, 2011.11.7, 沖縄
- ③ 仁野章弘, 菊谷史人, 大鐘祐亮, 杉山重彰, 泰松斉, WCの組織と機械的性質におよぼす V_8C_7 の効果, 紛体粉末冶金協会, 2011.6.1, 東京
- ④ 仁野章弘, 関根崇, 会田寛隆, 杉山重彰, 泰松斉, Cr_3C_2 添加によるWC-SiCセラミックスの機械的性質変化, 日本金属学会, 2011.3.26, 東京
- ⑤ 仁野章弘, 高橋賢介, 杉山重彰, 泰松斉, バインダーレスWCの粒成長におよぼす炭素添加の効果, 紛体粉末冶金協会, 2010.11.9, 京都
- ⑥ 仁野章弘, 高橋賢介, 杉山重彰, 泰松斉, バインダーレスWCの微細組織, 日本金属学会, 2010.9.27, 北海道

6. 研究組織

(1) 研究代表者

仁野 章弘 (AKIHIRO NINO)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・助教
研究者番号：80451649