様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２７ 年　 ６ 月　 ２ 日現在

機関番号：１１４０１
研究種目：基盤研究(C)
研究期間：2012～2014
課題番号：２４５６０８７１

研究課題名（和文）省タングステンバインダーレス超硬材料の開発

研究課題名（英文）Development of tungsten-saving binderless hard materials

研究代表者
泰松　齊（Taimatsu, Hitoshi）

秋田大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：６０１２５７２１

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　4,200,000円

研究成果の概要（和文）：省WC型のWC-MoC-SiC系バインダーレス超硬合金の開発を目指して、WC、Mo2C、Cの粉末からの反応性通電加圧焼結によるWC-MoCセラミックスの合成条件を決定し、その結果に基づいてWC、Mo2C、C、SiCの粉末から同じ方法によるWC-MoC-SiCの焼結性と機械的性質に優れる組成範囲を調べた。WC-MoCの場合、5～30 mol% MoCの組成で1700°Cで緻密化できた。SiCを添加すると、残留Mo2CとCが少ない、緻密な焼結体が加えない場合に比べて低い温度で作製できた。この焼結性の向上のために、WC-MoC-SiCセラミックスは1900°Cで常圧焼結することができた。

研究成果の概要（英文）：To develop tungsten reduced binderless cemented carbides, we determined synthesis conditions of dense WC-MoC ceramics by reactive resistance-heated hot pressing of WC, Mo2C and C powders, and then using the obtained information we examined compositions with good sintering and mechanical properties. WC-MoC ceramics was possible to be consolidated at 1700°C in the composition range of 5 to 30 mol% MoC. The addition of SiC provided dense ceramics including scarce residual Mo2C and C at lower sintering temperatures than without SiC. This good sinterability of WC-MoC-SiC enabled the preparation of dense ceramics by pressureless sintering at 1900°C.

研究分野：セラミック材料工学

キーワード：バインダーレス超硬合金　炭化タングステン　炭化モリブデン　炭化ケイ素　反応焼結　機械的性質

1．研究開始当初の背景

金属を全く含まないWC基のバインダーレス超硬合金は、焼結が非常に難しいが、通常の WC-Co 超硬合金とは異なって、硬度と耐食性が非常に高い。この性質を利用して、耐食性と耐摩耗性が同時に要求される分野に多用されてきており、特に非球面レンズ用金型への応用が増大している。

バインダーレス超硬合金の主成分であるタングステンは、中国に資源量として85%埋蔵されてり、資源的制約の非常に強い元素である。このため、近年タングステン価格は上昇し続け、超硬材料分野において、タングステンの一部を他の元素で代替し、省タングステン化する必要性が叫ばれてきている。

2．研究の目的

WC の一部を代替する場合、候補となる資源的制約の少ない硬質炭化物は Mo_2C、SiC、NbC、TiC、ZrC である。このうち、NbC、TiC、ZrC は、これまでの研究で、WC の焼結性を悪化させることが分かっている。このため、NbC、TiC、ZrC を添加すると、WC の焼結温度の上昇により高価格化し、資源的制約を逃れたとしても意味がなくなる。

SiC は、WC の焼結性を向上させることが、本申請者らの研究でこれまでに明らかになっている。WC-SiC セラミックスで、性質が優れるのは 5～20 mol%SiC で、20 mol%SiC 分 WC を代替できるようになった。

これまで、硬度が低い Mo_2C は、代替材料とは考えられてこなかったが、同じモリブデンの炭化物である MoC は、WC と同じ結晶構造で、硬さにおいてすぐれている。しかし、純粋な MoC は 1100°C 以下でのみ存在するため、高温で合成することはできない。にもかかわらず、MoC は WC に固溶した形では存在できる。

これまでの研究から、WCにMoCは数十mol%程度固溶できると考えられるので、これにWCの焼結性を改善する効果のあるSiCを添加すれば、比較的低温でWC-MoC-SiCバインダーレス超硬を焼結できる可能性がある。本研究では、資源的制約の非常に強いWCをかなりの量削減したWC-MoC-SiC系の新しいWC基バインダーレス超硬の開発を目指して、焼結条件を決定し、焼結性と機械的性質に優れる組成範囲を見出す。

3．研究の方法

この研究で基本となる反応は、

$$(1-x)WC + x/2Mo_2C + x/2C \rightarrow (WC)_{1-x}(MoC)_x$$

である。

WC-MoCセラミックスの合成には、WC粉末、Mo_2C粉末、C粉末をボールミルを用いて混合し、1600~2000°Cの温度で、反応性通電加圧焼結した。反応後の試料を切断研磨し、粉末X線回折、EPMA、TEMで分析した。また、焼結した各試料について、密度、弾性率、硬さ、破壊靭性値の測定を行った。

WC-MoC-SiCセラミックスの場合は、WC粉末、SiC粉末、Mo_2C粉末、C粉末を用い、WC-MoCと同様の方法で合成と機械的性質の測定を行う。さらに、常圧焼結可能な組成と焼結温度の条件についても調べた。

以上得られた成果を基に、優れた焼結性と機械的性質を持つ組成に絞って、WC-MoC固溶体粉末そのものをまず合成し、固溶体粉末を通電加圧焼結した。

まず、WO_3粉末とMoO_3粉末を混合し、圧縮成形したのち、760°Cで6 h間反応させ、これを粉砕し、水素ガス中800°Cで還元してW-Mo金属固溶体粉末を作製した。これに化学量論のCを加えて乳鉢で混合後、1200°Cで直接炭化した。合成粉末を通電加圧焼結し、得られた試料について組織学的および機械的性質の評価を行い、WC、Mo_2C、C粉末から直接反応性通電加圧焼結した結果と比較した。

4．研究成果

(1) 通電加圧焼結による WC-MoC セラミックスの緻密化条件と機械的性質

WC-MoC セラミックスは 1600°C では緻密化しなかった。図 1 に 1700°C で焼結した WC-MoC セラミックスの相対密度を示す。x が 0.3 までは十分緻密で、0.2 で最も緻密であった。すなわち、1700°C で、WC に MoC を 30 mol%まで添加して焼結することが可能であった。1800°C 以上の焼結温度でも緻密化す

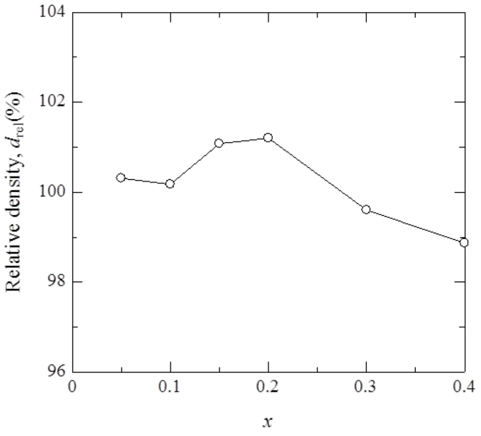

図 1　添加量 x と相対密度の関係。

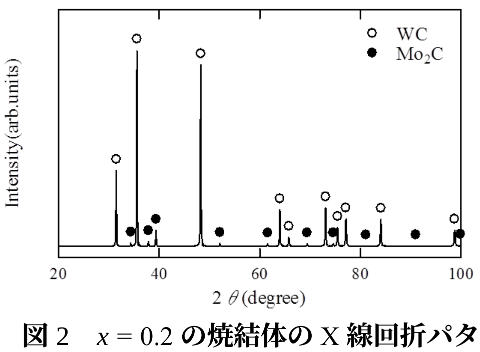

図 2　x = 0.2 の焼結体の X 線回折パターン。

る組成範囲は変わらなかった。

図 2 に、最も緻密であった 20 mol% MoC 焼結体の X 線回折パターンを示す。WC 相とわずかな量の Mo_2C 相が認められた。MoC は WC と同じ結晶構造で、W と Mo の原子半径がほぼ同じであるので、WC に MoC が固溶すると純粋の WC と区別はつかない。この結果では、Mo_2C 相がほとんどなくなっていた。

Mo_2C 相の残留量は 30 mol%以上では増加したので、20 mol% Mo_2C までは WC-MoC 固溶体が生成していると考えてよい。

ヤング率は，Mo_2C の増加に従って，x = 0.2 までは少し低下する程度であったが，それ以上では，低下の度合が大きくなった。硬さもヤング率と同様に 25 GPa から 24 GPa に少し低下した。破壊靱性値は Mo_2C の添加にほとんど影響を受けなかった。

以上のことから、20 mol% Mo_2C までは、緻密で機械的性質が WC と変わらないセラミックスが得られると結論できる。

(2) 通電加圧焼結による WC-MoC-SiC セラミックスの緻密化条件と機械的性質

図 3 にセラミックスの相対密度を示す。SiC 添加した試料では，すべて計算密度と一致していた。したがって、SiC を添加すると WC-MoC の焼結可能温度である 1700 ℃より低い 1600 ℃で緻密に焼結できる。

図 4 に 1600°C と 1700°C で焼結したセラミックス中の Mo_2C と$(W, Mo)_5Si_3C$ の相対強度を示す。SiC を添加しない時とは異なって，x = 0.2 までは，固溶せず残留する Mo_2C がほとんど認められず，

$$(1-x)WC + x/2Mo_2C + x/2C \rightarrow (WC)_{1-x}(MoC)_x$$

の反応が完全に進行した。以上のことから、SiC の添加は、反応焼結の際の固相反応の促進に寄与したものと思われる。

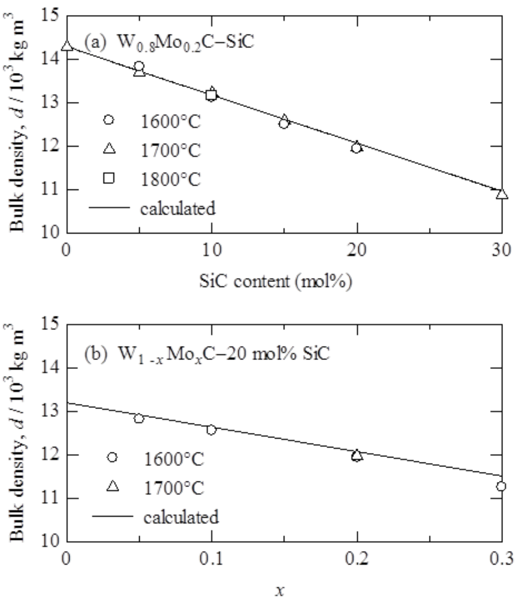

図 3 WC-MoC -SiC セラミックスの相対密度。

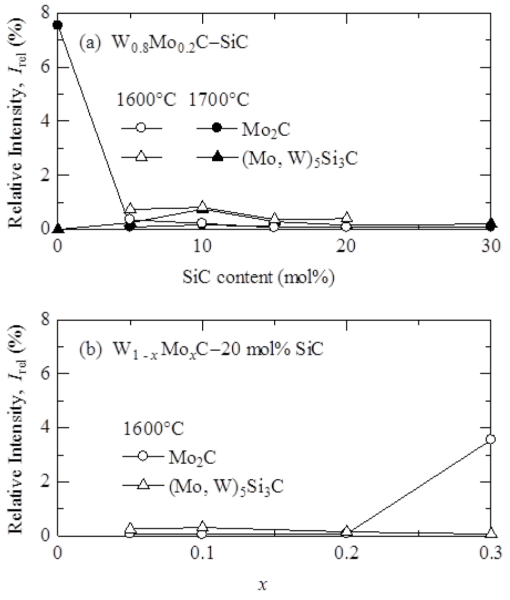

図 4 1600°C と 1700°C で焼結した WC-MoC -SiC セラミックス中の Mo_2C と $(W, Mo)_5Si_3C$ の X 線相対強度。

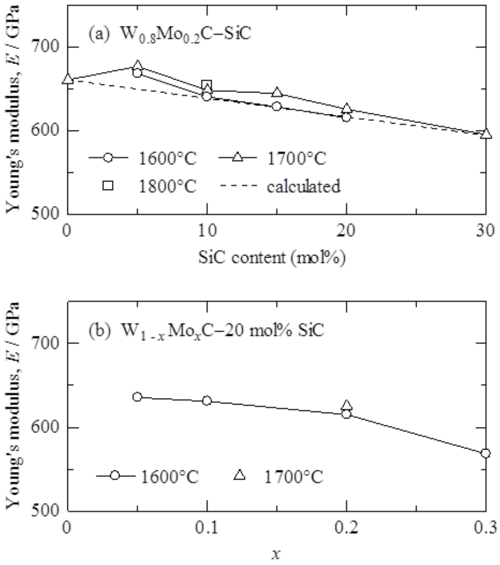

図 5 1600°C と 1700°C で焼結した WC-MoC -SiC セラミックスのヤング率。

図 5 に 1600°C と 1700°C で焼結したセラミックスのヤング率を示す。ヤング率は，SiC 量の増加に従って緩やかに低下した。これは，SiC のヤング率が WC-MoC よりも低いことによる。

焼結温度のヤング率に対する影響はほぼなかった。ヤング率は，MoC 添加量の増加に従って，x = 0.2 まで緩やかに低下し、それ以上になると，低下の度合が大きくなった。これは x = 0.2 以上では Mo_2C が残留したことと気孔率が増加したことによる。

硬さは，WC-MoC セラミックスより少し低いが，21～22 GPa の範囲にあった。破壊靱性

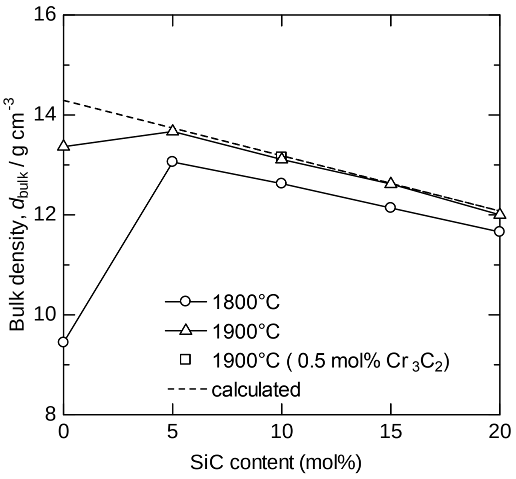

図 6　(WC-20 mol% MoC)-*x* mol% SiC セラミックスのかさ密度。

値は SiC の影響を受けなかった。

(3)　常圧焼結による WC-MoC-SiC セラミックスの緻密化条件と機械的性質

図 6 に 1800°C および 1900°C で常圧焼結した(WC-20 mol% MoC)-*x* mol% SiC セラミックスのかさ密度を示す。SiC の添加は、明らかに焼結性を向上させ、1900°C では SiC 添加の範囲全域で緻密に焼結した。反応生成物を調べた結果、通電加圧焼結の場合と同じであった。

図 7 に常圧焼結した(WC-20 mol% MoC)-*x* mol% SiC セラミックスのビッカース硬さを示す。硬さの変化は図 6 に示したかさ密度の変化によく対応していた。SiC 添加し、1900°C で焼結した試料は、いずれも 20 GPa 以上の高い硬さを示した。通電加圧焼結した場合と比べると、3 GPa ほどいずれの場合も低かった。これは、焼結時間の短い通電加圧焼結の方が結晶粒成長が抑えられたためと思われる。

(4)　WC-MoC 固溶体粉末の合成と通電加圧焼結したセラミックスの機械的性質

実験法で述べた合成条件で *x* が 0.5 までは $(WC)_{1-x}(MoC)_x$ 固溶体粉末は合成できた。0.7 以上になると未反応の Mo_2C と C が残留した。

図 8 に固溶体粉末を 1700°C で通電加圧焼結して作製した $(WC)_{1-x}(MoC)_x$ セラミックスの相対密度を示す。Mo_2C と C が残留していない、*x* が 0.5 までは緻密に焼結していた。

x= 0.３の $W_{0.7}Mo_{0.3}C$ 粉末、V_8C_7 または Cr_3C_2 粉末から、通電加圧焼結法を用いて、(W, Mo)C セラミックスを作製した結果、V_8C_7 添加では 1700°C で緻密化しなかった。

Cr_3C_2 の添加は、0.5 mol%までは焼結性に影響せず、1 mol%では若干低下させた。(W, Mo)C 相の平均結晶粒径は、0.5 mol Cr_3C_2 の添加で、無添加の場合の 0.62 μm から 0.27 μm に減少した。0.5 mol% Cr_3C_2 の添加試料は、ヤング率は無添加の場合と同じで、硬さは 22.9 GPa から 24.3 GPa に向上し、破壊靭性値は 6.08 MPa から 5.82 MPa に若干低下させる程度で、機械的性質の向上に有効であった。硬さの向上は、Cr_3C_2 添加による(W, Mo)C 相の結晶粒微細化効果によると考えられる。

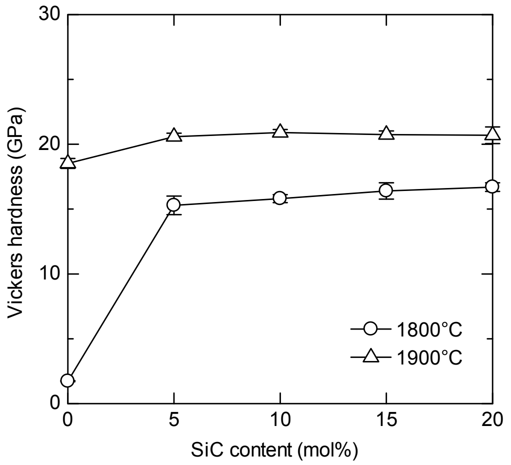

図　7　常圧焼結した(WC-20 mol% MoC)-*x* mol% SiC セラミックスのビッカース硬さ。

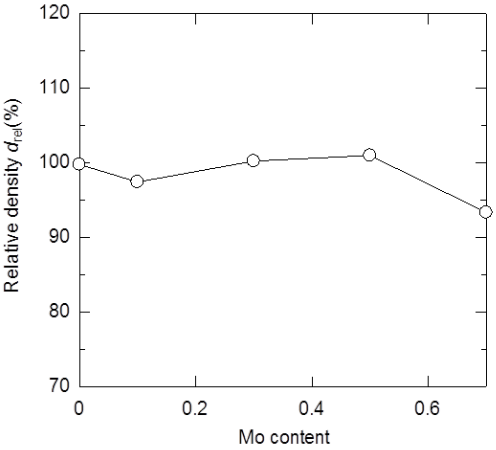

図 8　1700°C で通電加圧焼結した $(WC)_{1-x}(MoC)_x$ セラミックスの相対密度。

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 1 件）

① C. Liu, A. Nino, S. Sugiyama and H. Taimatsu, Preparation of (W, Mo)C-SiC ceramics and their mechanical properties, Journal of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 査読あり, 59, 2012, 484-488

〔学会発表〕（計 5 件）

① 劉超、杉山重彰、仁野章弘、泰松斉、W-Mo-Si-C 硬質セラミックスの常圧焼結による緻密化とその機械的性質、紛体粉末冶金協会、2012 年 05 月 24 日、京都

② 劉超、杉山重彰、仁野章弘、泰松斉、W-Mo-Si-C 硬質セラミックスの微細組織、日本金属学会、2012 年 09 月 18 日、松山

③ 泰松斉、劉超、仁野章弘、菅原和久、杉山重彰、常圧焼結による(W, Mo)C-SiC 硬質セラミックスの作製、日本金属学会、2013 年 09 月 19 日、金沢

④ Akihiro Nino, Takashi Sekine, Kazuhisa Sugawara, Sigeaki Sugiyama, Hitoshi Taimatsu, Effect of Cr_3C_2 on the mechanical properties of WC-SiC, 2014 Machining, Materials and Mechanical Technologies, Aug. 31-Sep. 5, 2014, Taipei

⑤ 関根崇、仁野章弘、菅原靖、杉山重彰、泰松斉、WC-SiC-Cr_3C_2 セラミックスの機械的性質と微細組織、紛体粉末冶金協会、2014 年 10 月 29 日、京都

６．研究組織

(1)研究代表者

泰松　斉（TAIMATSU, Hitoshi）

秋田大学・工学資源学研究科・教授

研究者番号：６０１２５７２１

(2)研究分担者

仁野　章弘（NINO, Akihiro）

秋田大学・工学資源学研究科・講師

研究者番号：８０４５１６４９