

放電プラズマ焼結法によるタングステン低減硬質材料の開発

中嶋快雄, 田中大之, 宮腰康樹, 高橋英徳, 相山英明, 工藤和彦

The Development of Hard Material reduced Tungsten by Spark Plasma Sintering

Yoshio NAKAJIMA, Hiroyuki TANAKA, Yasuki MIYAKOSHI,
Hidenori TAKAHASHI, Hideaki AIYAMA, Kazuhiko KUDOH

キーワード：放電プラズマ焼結法, 希少金属

1. はじめに

1.1 研究の背景

ものづくり産業を支える重要な物質であるタングステン(W)は、国内需要のほとんどを輸入に依存する希少金属である。その供給リスクの高さのため、国のレアメタル備蓄物質に登録されるとともに、代替技術・使用量低減技術が望まれている。

超硬合金は、ものづくり産業を支える基盤材料の1つで、工具等の材料となる。その組成は、硬質材料である炭化タングステン(WC)を主成分とし、コバルト(Co)を結合材とするのが一般的であり、各成分原料の粉末を焼結することにより作られる粉末焼結材料である。

WCの他に硬質な炭化物としては、炭化けい素(SiC)が挙げられる。これはWCに比べ、軽量・高硬度という特長を持ち、また熱伝導率が高い¹⁾が、焼結温度が高く、ホットプレス等の一般的な外部加熱による焼結法では高密度な焼結体を得るのが困難である²⁾。

粉末焼結法の1つである「放電プラズマ焼結法(SPS法)」は、通電加熱によって短時間で高温を実現できる特長がある焼結法であり、当時はSPS法に関して多くの知見を有し、過去に傾斜組成超硬合金の製造方法を開発し製品化した実績がある³⁾。

1.2 研究の目的

本研究では、SPS法を用い、超硬合金のWCの全部または一部をSiCに置き換えたタングステン低減硬質材料の作製条件を把握することを目的とした。具体的には、開発の基準材料としてWC-10mass%Co合金を選び、このWCの一部または全部をSiCで置換した混合粉末をSPS法により焼結し、その焼結条件を検討し、焼結体の評価を行った。

事業名：経常研究

課題名：放電プラズマ焼結法によるタングステン低減硬質材料の開発

2. 実験方法

2.1 粉末の混合

基準材料として選んだWC-10mass%Co合金のうち、WCが占める体積の一部または全部(10,20,50および100vol%)をSiCで置換するように混合比を定め、遊星ボールミルで原料粉末を混合した(図1)。なお、WC粉末は $2.5\mu\text{m}$ 、SiC粉末は $2\sim 3\mu\text{m}$ 、Co粉末は $0.5\mu\text{m}$ のものを用いた。

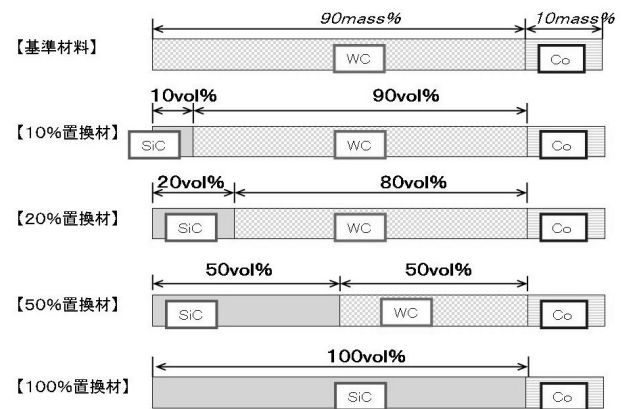


図1 粉末の混合比

以下、試作材を置換率に応じて「□□%置換材」と称する。

2.2 焼結

焼結はSPS法を用いた。SPS法は、原料粉末を導電性のある型(ダイ・パンチから成る)に充填し、加圧しながら通電することにより原料粉末に発生するジュール熱を利用して昇温し、焼結するというものである。図2にSPS法の主な工程を示す。

本研究では、内径 $\phi 30\text{mm}$ の黒鉛製ダイ・パンチに粉末を充填し、焼結条件は加圧力 20.0kN 、保持時間 180sec として、ダイ表面温度を $1448\text{K}\sim 1573\text{K}$ の範囲で変えて焼結した。

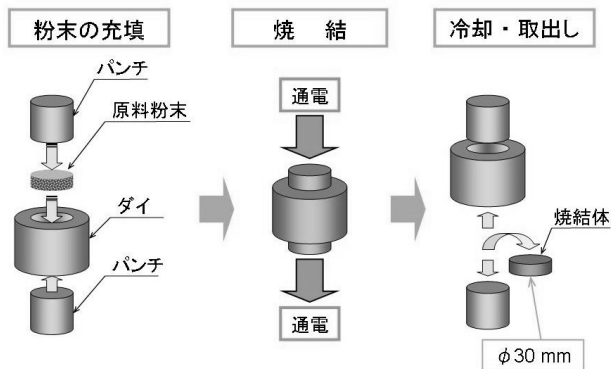


図2 SPS法の主な工程

WC-Co系合金等は、焼結の過程で一旦液相が生成することが知られている（液相焼結とよばれる）。一般に液相焼結では、焼結温度を高くするにしたがって焼結体の密度が高くなるが、ある温度を超えると液相が溶出し、所望の成分の焼結体を得ることができなくなる。したがって、この溶け出す直下の温度がその成分における最適焼結温度となる。

2.3 焼結体（機械的性質）の評価

得られた焼結体について、硬さ試験およびすべり摩耗試験を行った。硬さ試験は、ロックウェル硬さ計（Aスケール）を用いた。

摩耗試験は、すべり摩擦による耐摩耗性を評価するため、大越式迅速摩耗試験機によるすべり摩耗試験を実施した。この試験方法は、平板状の供試材に回転円板を一定荷重で押付けながら、一定距離をすべらせ、摩耗減量を測るものである（図3参照）。摩耗減量の指標は、図4の式にある「比摩耗量」が用いられる。これは、単位摩擦距離・単位荷重あたりの摩耗体積を意味するので、比摩耗量が少ない程、耐摩耗性に優れていることを表す。

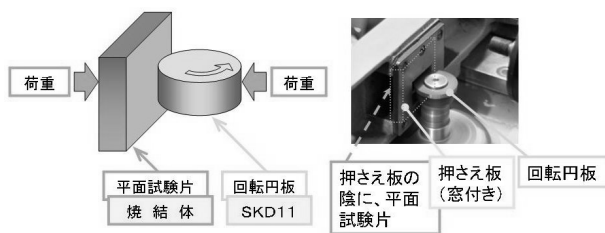


図3 すべり摩耗試験

本研究では、材料同士の相対比較を目的としたため、試験条件は、摩擦速度のみを0.054, 0.94, 3.62m/secと変えて、他の条件は、回転円板SKD11, 摩擦距離600m, 荷重124 N, 潤滑油なし、と一定にした。

比摩耗量 W_s :
$$W_s = \frac{B \times b_0^3}{4D \times P_0 \times I_0} (\text{mm}^3 / (\text{mm} \cdot \text{kN}))$$

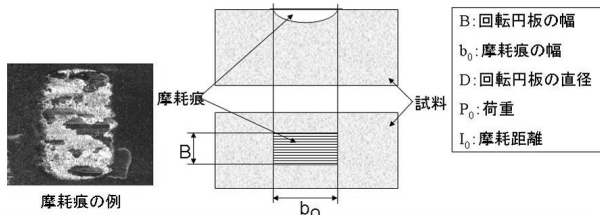


図4 比摩耗量

また、比摩耗量算定のために摩耗痕の外観を実体顕微鏡で拡大観察・摩耗痕幅の測定をした他、必要に応じて摩耗粉を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、X線微小部分分析装置（EDS）で元素分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 最適焼結温度

焼結温度における液相溶出の有無および焼結体の硬さから、各混合成分ごとに最適焼結温度を検討した結果、それぞれの温度は10, 20, 50および100vol%の順に1548, 1473, 1448および1533Kであった。以下、「□□%置換材」は、この最適焼結温度により得られた焼結体であることを指すものとする。

3.2 焼結体の組織

図5に各焼結体の断面組織を示す。暗いコントラストとして観察されるのがポア（空孔）である。SiC置換量が増加するにつれて、ポアが多くなるのが認められた。

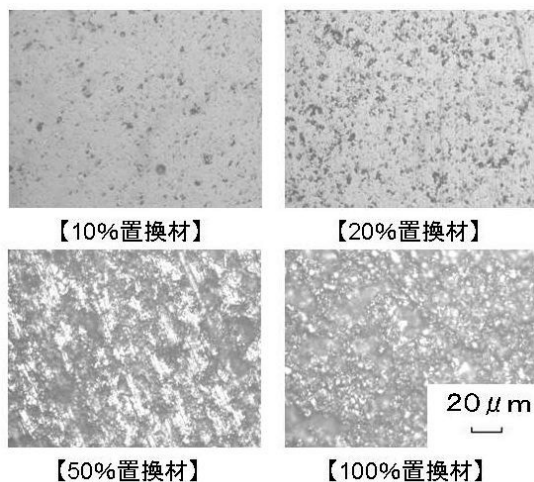


図5 焼結体の断面組織（エッチングなし）

表1に、図5に示した各焼結体の断面を画像処理することにより算出した気孔率を示す。最も焼結状態が良好な10%置

換材においても、気孔が5.8%存在する結果となっている。これは、SiCがWCに比べ、結合相であるCoとのぬれ性が悪いことに起因すると考えられる。焼結保持時間、結合相成分および添加剤のさらなる検討が必要と考える。

表 1 各焼結体の気孔率

試料	【10%置換材】	【20%置換材】	【50%置換材】	【100%置換材】
焼結温度 (K)	1548	1473	1448	1533
気孔率 (%)	5.8	15.3	64.3	92.7

3.3 焼結体の硬さ

図 6 に、各々の置換率において最適焼結温度で得られた焼結体の硬さを示す。10%置換材および20%置換材は、基準材料と同等の硬さを有する焼結体を得られているが、50%置換材および100%置換材は、十分な硬さが得られていない。これは、両試料の焼結状態が図 5 および表 1 に示したとおり、極めて低い充填率だったことによる。

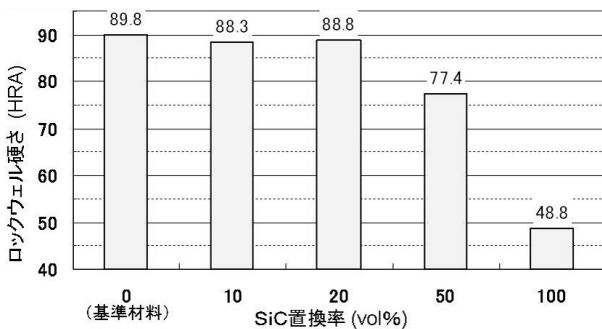


図 6 置換率と硬さとの関係

3.4 焼結体の耐摩耗性 (すべり摩耗特性)

焼結体の耐摩耗性を評価するため、すべり摩耗試験を実施した。ここで、硬さが不十分だった50%置換材および100%置換材については、優れた耐摩耗性が期待できないことから試験を行わず、硬さが基準材料と同程度であった10%置換材および20%置換材のみについて実施した。その結果を図 7 に示す。

縦軸の比摩耗量は値が低いほど耐摩耗性に優れることを意味している。すなわち、10%置換材は、基準材料に比べ中・高速域 (図 7 の 0.94 m/sec および 3.62 m/sec) で すべり摩耗特性が優れていることがわかる。これは SiC が WC より熱伝導率が高いため、摩擦面が高温になりにくく、強度低下が起こりにくかったためと考えられる。また 20%置換材は、中・高速域では基準材料と同程度の摩耗特性であったが、図 7 の低速域 (0.054 m/sec) では基準材料ほどの耐摩耗性はない結果となった。

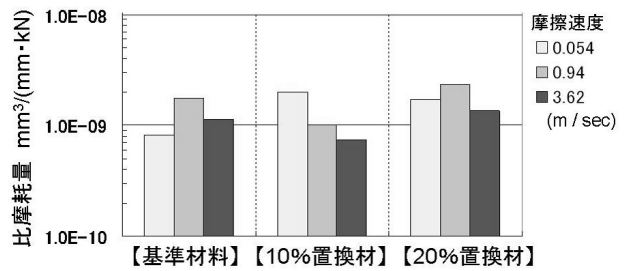


図 7 すべり摩耗試験結果

また試験後の供試材摩耗痕と、試験機の試験部周囲から採取した摩耗粉を観察した。摩耗痕の外観を図 8 に、摩耗粉の SEM 像を図 9 にそれぞれ示す。ただし、観察した WC-Co 合金は、基準材料とは異なる組成比の市販材である。

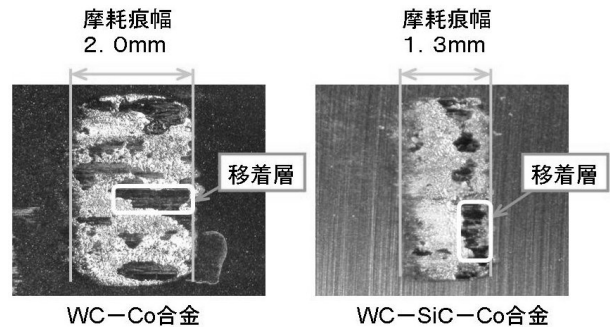


図 8 摩耗痕の外観

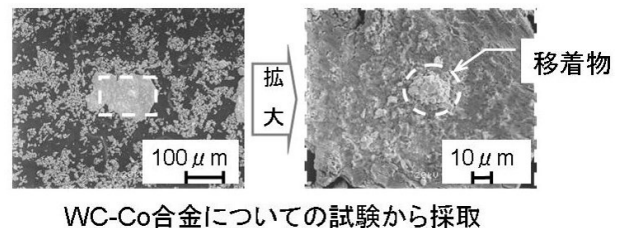


図 9 摩耗粉の SEM 像

図 8 で WC-Co 合金と WC-SiC-Co 合金の両者を比較すると、試作材は基準材より摩耗痕幅が狭いことがわかる (図 4 の計算式から、この違いが比摩耗量の違いとなって表れる)。また、摩耗痕の所々に摩擦の相手材から移着したように見える部分が認められた。この部分を EDS により分析した結果、回転円板の主成分である鉄 (Fe) であることが確認されたことから、回転円板の一部が平面試験片に移着したものであることがわかる。

図 9 の摩耗粉観察結果では、回転円板から剥離した Fe 系摩耗粉に焼結体から移着した W を主成分とする移着物が見

られた。このことから、すべり摩擦の環境下にある両者は、摩耗の過程で、互いに移着という現象が起こっていることが分かった。

4. おわりに

本研究では、SPS法により、WC-10mass%Co合金に対し、WCの一定割合をSiCで置換した材料を試作した。その結果、10%置換材については、基準材料と同程度の硬さを有し、中・高速域では優れた耐摩耗性を有する焼結体を得ることができた。また、他の置換率の焼結体は、硬さ・耐摩耗性とも十分な焼結体は得られなかった。これらの成分については、保持時間を長くするなど、さらなる焼結条件の検討が必要である。

引用文献

- 1) 日本金属学会編「金属データブック」p. 102,127
- 2) 鈴木壽編著「超硬合金と焼結硬質材料」p. 402-403
- 3) 第15回傾斜機能材料シンポジウム論文集, ほか