パルス通電焼結法を用いたバインダレス超硬合金の開発

川上雄士¹ 円城寺隆志¹ 毛利茂樹² 田中宏季² 高島和希³

¹佐賀県工業技術センター材料環境部

²日本タングステン株式会社

³熊本大学工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 2 (2007), pp. 195–198

© 2007 The Japan Institute of Metals

Development of Binderless WC Hard Alloy Prepared by Pulsed Current Sintering

Yuji Kawakami¹, Takashi Enjoji¹, Shigeki Mouri², Hiroki Tanaka² and Kazuki Takashima³

¹Department of Materials and Environment, Saga Industrial Technology Center, Saga 849-0932

²Researches and Development Center, Nippon Tungsten Co., Ltd., Saga 841-0203

³Department of Materials Science and Engineering, Kumamoto University, Kumamoto, Kumamoto 860-8555

In this paper, we describe an experimental study of pulsed current sintered binderless tungsten carbide hard metal. The binderless tungsten carbide is expected to be a highly precious mold material used under high temperature and harsh conditions.

Low temperature and rapid sintering are achieved by the pulsed current sintering method. The developed material has more than 99% of relative density and Rockwell hardness of 96.5[HR30N] without applying hot isostatic press. Due to its rapid sintering, the material has fine microstructure and fine surface roughness. The polished surface roughness (Ra) is less than 3 nm.

(Received October 16, 2006; Accepted December 18, 2006)

Keywords: tungsten carbide hard metal, binder less, pulsed current sintering, relative density, fracture toughness, surface roughness

1. 緒 言

コンピュータおよび周辺機器、音響関連機器、映像関連機器、半導体製造装置関連部品などに使用されている機械・電子部品は高品質、高精度かつ低価格を要求されるため、金型を使用した大量生産が行われている。これらの精密金型材料として、特に高精度が要求され高温で域で使用されるものには炭化タングステン(WC)や炭化チタン(TiC)などの高融点炭化物セラミックスを Co や Ni などの靱性に優れた金属を結合材として用いて焼結する超硬合金が使用されている¹⁾。しかしながら、結合材として材料中に存在する金属相が耐食性や精密研磨仕上げ時に悪影響を及ぼすことがある。この金属結合相の影響をなくすために金属結合相を含まないバインダレス超硬合金の研究開発が行われている。これらバインダレス超硬合金は低融点の金属相を含まないため焼結温度が高く、通常のホットプレス法などでは十分な焼結密度が得られないために HIP (Hot Isostatic Pressing) 処理等の特別な緻密化工程を経なければ十分な特性をもつ材料が得られない。これらの製造工程では製造コストが高くなることもあるが、工程のリードタイムが長くなることも大きなデメリットである。近年盛んに研究開発が行われているパルス通電焼結(Pulsed Current Sintering: PCS)法は、黒鉛型に充填された原料粉末を加圧し、パルス状の直流電流を投入することにより原料粉末のジュール熱による自己発熱によって焼結が促

進される焼結法であり、従来の焼結法(ホットプレスなど)と比較し、難焼結性の材料を短時間で焼結でき緻密な焼結体を得ることができる新しい金属粉末加工法である。PCS 法を用いたバインダレス超硬合金の焼結に関する研究はこれまでも報告されているが^{2,3)}、WC 単体のみを焼結するもので PCS 法を用いても 2000 K 程度の焼結温度を要する高温焼結を行うものである。今回我々が用いた材料系は、Co などの金属バインダーを含まず、硬質 WC 超微粒子と耐熱性に優れた β 相(WC-TiC-TaC 固溶体)から構成される超微粒子バインダレス超硬合金で、粉末・樹脂成型用精密金型、鏡面工具などとして幅広い市場・用途に適用することを期待している。これまで我々は PCS 法を用いて超硬合金/ステンレス鋼の接合技術を確立させてきた^{4,5)}。今回、PCS 法を用いて超微粒子バインダレス超硬合金の製造を試み、焼結諸条件がおよぼす相対密度、機械的性質、加工性、焼結組織への影響を検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

使用した粉末試料は、WC-TiC-TaC 系超微粒子バインダレス超硬合金粉末で粉末粒径は 0.7 μm 程度である。ホットプレス後 HIP 処理を行う工程により作製された本材料系の物理的特性を Table 1 に示す。

Table 1 Physical properties of hot pressed and hot isostatic pressed binderless WC alloy.

Thermal expansion coefficient [$\times 10^{-6}/K$]	4.75
Hardness [HR30N]	94~96
Bending strength [GPa]	1.5
Young's modulus [GPa]	600
Thermal conductivity [W/m·K]	72
Density [g/cm ³]	14.6

2.2 焼 結

円柱状黒鉛型(内径 20 mm, 外径 50 mm, 高さ 40 mm)に超微粒粉末を所定量充填し, パルス通電焼結装置(SPS シンテックス製 SPS3.20MK4)を用いて焼結した。焼結中は赤外放射温度計を用いて黒鉛型表面の温度を測定することにより温度制御を行った。焼結に用いた黒鉛型は, 放熱を抑え効率よく焼結できるようにカーボンフェルトで型表面を覆い断熱を行った。焼結条件による影響を調査するために, 次に示すように条件を変えて焼結を行った。①離型剤: グラファイトフォイル(GF)/窒化ホウ素(BN)塗布, ②PCS 温度: 1473 K から 1773 K, ③PCS 時の加圧力とその負荷方法: 20/40 MPa, ④PCS 後の緻密化処理: HIP 処理の有無。比較用として, 通常の工法として用いられているホットプレス後 HIP 処理を行った試料を準備した。ホットプレスの条件は成形圧 20 MPa, 真空中で所定の温度まで 10 K/min. で昇温し, 90 min. 保持を行った。HIP 処理はアルゴンガスを用い 180 MPa の等方圧力で 1723 K において 90 min. 保持を行った。

得られた焼結体試料はアルキメデス法による密度測定, ロックウェル硬さ測定, ビッカース圧痕による亀裂長さから求めた破壊靱性値を測定し, 研磨後, 組織観察および機械加工(鏡面研磨)後の表面粗さの計測を行った。

3. 結果および考察

3.1 焼結温度と離型剤の影響

超微粒子バインダレス超硬合金粉末 20 g を黒鉛型に充填し, 種々の実験条件にて焼結した試料(PCS 処理のみでその後の HIP 処理は行っていないもの)および従来の製造方法(ホットプレス後 HIP 処理)で焼結された試料の相対密度比を Fig. 1 に示す。

ホットプレスで焼結後に HIP 処理されたバインダレス超硬合金は焼結温度 1673 K において約 65% の理論密度比であったが, ホットプレス温度の上昇と共に理論密度比は上昇し, 1823 K にて相対密度比が約 100% に達した。これに対し離型剤に BN を用いた PCS 試料では 1573 K にて理論密度比がほぼ 100% に達し, ホットプレス後 HIP 処理試料より 250 K 焼結温度が低下した。これは焼結型の外部から熱を加えるホットプレスと異なり, PCS は粉体に直接電流を流すため, 粉体粒子接触部にパルス状の大電流が通過することで急激なジュール加熱により粉体の焼結が促進され, ホッ

Fig. 1 Effects of sintering methods and mold release agents.

トプレスよりも低温で焼結が可能であるためと考えられる。

離型剤として GF を用いると BN を用いた場合と比較して同じ 20 MPa の焼結圧力では相対密度比が低く, 加圧力の高い 40 MPa の焼結圧力においても相対密度比が低下していることが確認された。両者の間での焼結にかかる電力量を PCS 装置付属のアナリシスユニットに出力される電流値, 電圧値から簡易的に計算すると, GF 離型剤使用時に 2914 W, BN 離型剤使用時に 2548 W の電力が使用され, 同じ焼結温度を得るために電気抵抗の大きい BN 離型剤のほうが少ない電力が使用された事がわかる。BN は絶縁体であり, 粉末試料は周囲を絶縁体で囲まれた状態で焼結型の中にあり, 直接粉末試料に電流が流れない環境で焼結されている。我々のこれまでの研究においても, 導電性試料粉末上下にアルミナの絶縁板を挟んで, 電流が直接試料に流れない状態でパルス通電焼結を行い, 試料内部の温度を測定すると, 電流が直接試料に流れる状態に比べて試料内部の温度が高くなることが観察されている^{6,7)}。絶縁層が導電体の面積を減少させ, 抵抗が上がり, その結果発熱量が上がり試料内部の温度を高めることによって BN 使用の条件の方が密度, 硬さの向上がみられる原因のひとつとなったことが考えられる。さらに, 絶縁物に囲まれる環境においては熱電子が発生しやすい状況になり, 試料粉末の活性化が進み焼結が促進されることも可能性として考えられる。離型剤の影響を今回の測定結果からだけでは原因を特定するのは難しく, PCS の基礎現象の解明も含めた試験, 考察を必要とする。著者らは PCS 焼結内部のモニタリングを行う研究も行っており⁶⁻⁸⁾, それらの結果と併せて離型剤の影響に関する効果を今後明らかにしていきたい。

つぎに, 種々の焼結条件で得られた試料を硬さにより整理したものを Fig. 2 に示す。離型剤に BN を用いた場合, 1473 K で焼結した試料は HR30N で測定した硬さが 91 であった。硬さは焼結温度の上昇と共に硬くなり 1673 K において 96.5 を示した。しかしながら, 1773 K の焼結では 95.1 と低下した。同様にホットプレスで焼結した場合は, 1823 K において 96.4 であったが, 1973 K で 94.6 と低下している。これらより離型剤に BN を用いたバインダレス超硬合金の PCS 焼結において高い硬さを求めるには, 1673 K が最適

な焼結温度であり、1773 K では過焼結であると考えられる。また、離型剤に GF を用いた場合は 1673 K において 95.2 であり、BN を用いた 1573 K 焼結のものよりも低い硬さであった。これからも、離型剤には BN が有効であることが示された。いくつかの焼結温度で得られた試料の組織写真を Fig. 3 に示す。組織写真において白い部分は硬質 WC 相であり黒い部分は β 相(WC-TiC-TaC 固溶体)である。Fig. 3(a) に一部見られる周囲が白く光ったような黒色部はポアであると思われる。焼結温度が高いものにおいてポアはほとんど見られず、相対密度比の測定結果をよく表している結果となっている。PCS 製法では焼結温度の上昇と共に硬質 WC 粒子、 β 相が成長し、1773 K においては過焼結と思われるような WC 粒子、 β 相の粗大化が見られた。PCS 製法では粒子間に流れる大電流でジュール熱が発生し、粒子同士が結合して粒子間接触部にネック(頸部)と呼ばれるくびれた部分が形成され焼結が進行していく。低温領域では隣接粒子間の接合のみであるが、隣接粒子間に形成されたネックはジュール熱の増大と共に発達し、塑性変形をおこしながら拡散部分を拡張させながら焼結が進行していく。そのため焼結温度が高い領域では硬質 WC 粒子、 β 相が過焼結により粗大化したと考えられる。また、組織写真からホットプレス焼結品と比較し、WC 粒径が微細であることが確認できた。PCS 製法ではホットプレスより焼結時間が短いために WC の粒成長が抑制されたと考えられる。

Fig. 2 Effects of sintering methods and mold release agents.

3.2 焼結時の加圧力, HIP 処理の影響

PCS 時の加圧力の影響を確認するために 20, 40 MPa の 2 水準で焼結実験を行った。また、昇温時の原材料粉末からのガス抜きを考慮し、昇温中は加圧を行わず、所定の焼結温度になった時点で加圧を行う実験をあわせて行った。これらの試験結果からは、加圧力は 20 MPa で昇温の初期段階から加圧を行う条件が相対密度比、硬さにおいて優れた性質を示す事がわかった。その理由として、焼結はおよそ 1173 K 付近から始まっており、その時点からすでに加圧を行っていないと十分な緻密化が行われないため、加圧のタイミングは焼結の初期段階から行う必要があること。また、PCS 時の加圧力 20 MPa と 40 MPa を比較すると、同じ焼結温度においても、40 MPa 加圧力の試料の方が結晶粒の粗大化がみられ、加圧力が駆動力となり同じ焼結温度においても焼結が促進され過焼結となり、結晶粒が粗大化し密度、硬さが低下した事が理由であると考えられる。

つぎに、PCS 処理で得られた試料に HIP 処理を行い、その影響を調査した。Fig. 4 に PCS 温度と硬さの関係と HIP 処理の影響を示す。PCS 処理試料に対しては HIP 処理による効果はほとんど見られない。同試料の相対密度比も調査を行ったが、焼結温度が低く PCS 処理直後に相対密度比が低い試料は HIP 処理の効果があるものの、すでに相対密度比が 100% に近いものにおいては HIP 処理の効果はほとんど見られない。破壊靱性値の評価においては、硬さの結果と同

Fig. 4 Effects of HIP as a function of Rockwell hardness.

Fig. 3 Microstructures of sintered binder less WC alloys.

Fig. 5 Surface roughness of PCS+HIP polished sample.

様に HIP 処理の影響はほとんど見られず, Kc が 3.5 から $4.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の値であった. PCS 処理において材料はすでに真密度に近い状態まで緻密化が進むために HIP 処理を省略しても影響は少ないものと考えられる. HIP 処理を省略することになれば工程の大幅な削減であり, 大きなメリットとなることが予想される.

3.3 表面粗さの測定

鏡面工具, 粉末・樹脂成型用の超精密金型などへの本材料の展開を考えると, 鏡面加工後の表面粗さは重要な特性である. 各 PCS 処理温度で焼結した後 HIP 処理を行った試料の鏡面加工後の表面粗さを測定した結果を Fig. 5 に示す. 粗さは算術平均粗さ (Ra) と十点平均粗さ (Rz) により求めた. 粗さは算術平均粗さ (Ra) と十点平均粗さ (Rz) により求めた. どの焼結温度においても Ra が 2.0 nm 前後であり, Rz は 13 から 20 nm の範囲に有り非常に良好な表面粗さになっており, 超精密金型材料への応用は十分可能なレベルである.

4. 結 言

金属バインダーを用いない WC 系超硬合金の焼結には高

温度・高圧力が必要であり, 工程のリードタイムが長く高コストになる問題点がある. これらの問題点を解決するために, PCS 製法を用いた WC-TiC-TaC 系バインダレス超硬合金の製造を試みた結果, 以下のことが判明した.

(1) 通常のホットプレス焼結後 HIP 処理を行った試料と比較して, PCS 試料では低温・短時間で焼結が行える.

(2) PCS 処理温度 1673 K の条件で加圧力 20 MPa を昇温初期状態から負荷する条件で良好な特性を持つ焼結体を得られた. 過焼結は WC 粒子を粗大化させ, 硬さが低下する.

(3) 離型剤として窒化ホウ素を塗布する方法がグラファイトフォイルを用いたときよりも低温・低圧力で焼結が可能である.

(4) PCS 後の相対密度比は 99% 以上・硬度は 96.5 [HR30N] であり, 鏡面加工後の表面粗さも小さく, 十分に超精密金型材料として使用できるレベルである.

(5) PCS 処理において焼結後に十分な緻密化が行われているため, PCS 処理後の HIP 処理は省略することができる.

(6) 課題として, 試料に流れるパルス電流の影響が十分理解されていないので, 今後のさらなる調査研究が必要である.

文 献

- 1) A. Fuji: *Kogyo zairyo nyumon*, (Sankaido Co., LTD., 2003) pp. 107-110.
- 2) S. I. Cha and S. H. Hong: *Materials Science and Engineering A356* (2003) 381-389.
- 3) H. C. Kim, I. J. Shon, J. E. Garay and Z. A. Munir: *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* **22** (2004) 257-264.
- 4) F. Tamai and T. Enjoji: *Annual research report of Industrial Technology Center of Saga* (2003) No. 12, pp. 31-38.
- 5) F. Tamai, Y. Kawakami and T. Enjoji: *Annual research report of Industrial Technology Center of Saga* (2004) No. 13, pp. 32-39.
- 6) Y. Kawakami, T. Enjoji, N. Shikatani, H. Fujita and T. Misawa: *Collected Abstracts of the 2006 Spring Meeting of The Japan Inst. Metals* (2006) pp. 320.
- 7) T. Misawa, N. Shikatani, Y. Kawakami, T. Enjoji, Y. Ohtsu and H. Fujita: *Abstracts of Spring Meeting of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2006 (2006) pp. 95.
- 8) Y. Kawakami, F. Tamai, T. Enjoji, N. Shikatani, T. Misawa, M. Otsu and K. Takashima: *Materials Science Forum Vols. 534-536* (2007) 541-544.