カーボンオニオンを添加した 自己潤滑性炭化タングステン焼結体の機械的特性の向上*

平田 敦** 中川 一平***

Improvement in Mechanical Properties of Self-lubricating Tungsten Carbide Sintered Body Including Carbon Onion

Atsushi HIRATA and Ippei NAKAGAWA

Improvement in the mechanical properties of self-lubricating tungsten carbide bodies that include carbon onion was carried out in terms of microstructure and sintering conditions. Tungsten carbide particles and carbon onion were mixed through ball milling process to achieve homogeneous dispersion. The conditions of electrical current activated sintering were examined regarding temperature, compacting pressure and compaction rate. Ball milling and sintering at the low temperature such as 1500°C resulted in achieving homogeneous microstructure of sintered bodies and leading to higher relative density and Vickers hardness. In accordance with the higher relative densities, surface roughness was reduced because of fewer large voids in sintered bodies. Examination of the sintering behavior revealed that carbon onion performed as lubricative agent for tungsten carbide powders during sintering. Moreover, tungsten carbide sintered bodies including carbon onion showed the similar corrosion resistance as binder-less tungsten carbide bodies.

Key words: carbon onion, corrosion resistance, hardness, microstructure, relative density, self-lubrication, sintering, surface roughness, tungsten carbide

1. 緒 言

通電焼結法により結合剤を用いずに炭化タングステン(WC)焼結体を作製できることが明らかになっており、盛んに研究がなされている^{1)~4)}。このバインダレス WC 焼結体は高硬度、高耐食性などの特徴から型材や耐摩耗部材への応用が期待されており、使用目的によっては摩擦特性の向上が求められている。

過去の研究で固体潤滑剤の複合によりセラミックスの摩擦特性を改善する試みがなされているが、焼成中に固体潤滑剤が熱分解する⁵⁾、潤滑性成分を含むナノ混合粉末を作製するのに高エネルギーのボールミルにより長時間粉砕する必要がある⁶⁾などの問題が指摘されており、WC の場合にも当てはまる課題である。これらの課題に対して、筆者らは耐熱性および分散性に優れた固体潤滑材であるカーボンオニオン⁷⁾を WC 焼結体に複合し、自己潤滑性 WC 焼結体の作製を試みた⁸⁾。そして、カーボンブラックおよびグラファイトと比較して、カーボンオニオンは WC 焼結体中での分散性に優れ、焼結体の潤滑特性の向上に最も寄与するとの結果を得た。そして、その時のカーボンオニオン添加量は 2wt% 程度でも効果的であることを示した。しかし、やや均質性に劣る組織に起因すると推測される硬さや三点曲げ強さの機械的強度の低下がカーボンオニオン添加とともに生じた。このとき焼結体組織の均質性を低下させる主な原因は、大きさ数十 μm のカーボンオニオン凝集体が焼結体中に生成することである。このカーボンオニオン凝集体は、焼結体の機械的特性を低下させると考えられるだけでなく、焼結体表面に凹凸を形成して表面平滑性をも低下させる。したがって、カ

ーボンオニオン凝集体が存在しない焼結体を作製することで上記の特性の改善が期待できる。

本研究は、カーボンオニオン添加量が一定の条件のもと、自己潤滑性を有するカーボンオニオン含有 WC 焼結体の機械的特性をいかに向上させるかについて検討したものである。まず、焼結体中のカーボンオニオン凝集体の生成を抑制するため、ボールミルによりカーボンオニオンと WC 粉末の混合を行った。また、焼結条件を見直し、WC 粒の成長の促進をできるだけ抑制できる条件を選定し、カーボンオニオンが WC 粒間の微細な空孔を満たして均一に分散するようにした。そして、得られた焼結体の組織、相対密度、硬さ、表面粗さを評価し、合わせて耐食性についても検討した。

2. 焼結体の作製法

まずカーボンオニオンの生成について述べる。カーボンオニオンの生成には、平均粒径 14nm のカーボンブラックを原料とし、これを不活性雰囲気中で加熱する方法を利用した。グラファイト製するつばにカーボンブラック粒子を入れ、高周波誘導加熱炉によってアルゴン雰囲気中で 2000°C まで加熱し、1 分間保持することでカーボンオニオンを生成した。

その後、生成したカーボンオニオンと平均粒径 0.11 μm の WC 粉末をボールミルにより混合し、混合粉末を得た。生成後のカーボンオニオンは凝集しているため、WC 粉末と混合を行う前にカーボンオニオンの凝集を十分に解く必要がある。そこでムライト製の乳鉢と乳棒を用いてエタノールを加えて解砕した後、1 時間の超音波処理を行うことで肉眼では凝集体が確認できない程度までエタノール中にカーボンオニオンを分散させた。次にボールミルを用いて表 1 の混合条件のもと解砕および混合を行った。ボールミルの容器およびボールの材質は SUS304 であり、3 種類の径の異なるボールを用いた。ボールミル容器にス

* 原稿受付 平成 23 年 5 月 13 日

** 正 会 員 東京工業大学大学院理工学研究科 (東京都目黒区大岡山 2-12-1)

*** 学生会員 東京工業大学大学院

Table 1 Mixing conditions using ball mill

Weight ratio of Carbon onion to WC	1, 2 wt%
Ball to powder weight ratio	1 : 12
Milling time	5 h
Rotating speed	100 rpm
Ball diameter	3.18, 4.46, 7.94 mm
Dispersant	Ethanol

Table 2 Sintering conditions of WC/Carbon onion mixture

Rate of temperature increase	180 °C/min
Maximum temperature	1500, 1600, 1800 °C
Sintering Pressure	50 MPa
Diameter of sintered body	12 mm
Atmospheric pressure	40 Pa

Fig.1 Optical microscopic observation of WC/Carbon onion (2wt%) sintered bodies from different mixture

ステンレス球，WC 粉末，そしてエタノールに分散させたカーボンオニオンの順に入れ，混合を行った．混合が終了した後，乾燥炉を用いて大気中 70°C の雰囲気中で 6 時間の乾燥を行い，エタノールを完全に蒸発させた．次に混合粉末とステンレス球を分離させ，ミキサーを用いて混合粉末の脱泡を行い，焼結する原料混合粉末を作製した．

得られた原料混合粉末を穴直径 12mm のグラファイト製ダイに充填し，グラファイト製パンチによって密閉したのち，通電焼結装置チャンパー内部のプレスに設置し，ロータリーポンプによりチャンパー内雰囲気圧力が 40Pa 以下になるまで減圧した．その後，ダイを通電により昇温させた．チャンパー観察窓から放射温度計でダイ表面の温度を測定しながら電流を調節した．このとき，混合粉末への加圧力を 20MPa から徐々に昇圧し，最高温度に達する前に約 50MPa に到達するよう調節した．最高焼結温度に達し，パンチの変位が 0 になるまで焼結を続け，焼結終了時には電流を 0 にすると同時に加圧力を 10MPa まで下げ，室温になるまで自然冷却した．表 2 に焼結条件をまとめる．

3. 焼結体の特性評価

3.1 ボールミルによる原料粉末混合の効果

ボールミルによりカーボンオニオン粉末が解砕されながら WC 粉末と十分混合されるかについて，焼結体の組織を観察することにより検証した．

まず，カーボンオニオンの凝集を乳鉢・乳棒で解砕し，自公転を利用したミキサーによって 30 分間の混合のみにより得たカーボンオニオン添加量 2wt% の原料粉末を用いて 1800°C で作製した焼結体の表面の光学顕微鏡観察写真を図 1 (a) に示す．図中で黒く写っているのがカーボンオニオン凝集体であり，大き

(a) Sintering temperature: 1500°C

(b) Sintering temperature: 1600°C

(c) Sintering temperature: 1800°C

Fig.2 Optical microscopic observation of WC/Carbon onion (2wt%) sintered bodies at different temperatures

さが十～数十μm であることが観察される．一方，表 1 の条件のもとボールミルによる混合を行った原料粉末から作製した焼結体の表面写真を同図(b)に示す．同図(a)に見られるような数十μm のカーボンオニオン凝集体は観察されず，カーボンオニオンがより均一に分散していることがわかる．以上より，ボールミルによる混合はカーボンオニオンの解砕およびマトリックスへの分散に十分な効果のあることが確認された．

3.2 焼結温度が焼結体の特性に与える影響

3.2.1 焼結体の組織

カーボンオニオン添加量を 2wt%，焼結温度を 1500, 1600, 1800°C とし作製した焼結体の表面の光学顕微鏡写真を図 2 に示す．いずれの焼結温度においても数十μm 程度のカーボン凝集体は観察されず，ボールミルによってカーボンオニオンの解砕および分散が十分になされていることが観察される．しかし，いずれの表面写真にも大きさ数μm 以下の黒点が観察され，特に 1500°C から 1600°C の間を境にして焼結温度が高いほど黒点は大きくなる傾向にあることがわかる．

Fig. 3 Scanning electron microscopic observation of WC/Carbon onion (2wt%) sintered bodies at different temperatures

Fig. 4 Variation of relative density of WC/Carbon onion sintered bodies as a function of carbon onion content at different sintering temperatures

Fig. 5 Variation of Vickers hardness of WC/Carbon onion sintered bodies as a function of carbon onion content at different sintering temperatures

これら焼結体破断面の走査型電子顕微鏡観察写真を図3に示す。いずれの焼結体破断面からもWC結晶粒が明瞭に観察される。同図(a)の焼結温度1500°Cで作製した焼結体には1μm以下の大きさのそろった粒子が観察される。同図(b)の焼結温度1600°Cで作製した焼結体の粒子の大きさは1500°Cのものより大きくかつ不均一であり、1μm以上の大きさの粒子も存在することがわかる。そして、同図(c)の焼結温度1800°Cで作製した焼結体では、結晶面の明瞭な約5μm程度の大きさに成長した粒子が観察される。また、WCが粒成長して大きくなるほど焼結体表面に図中の点線で囲んだような窪みが観察され、図2で示した光学顕微鏡観察写真で黒点として現れた空孔の原因となっていると考えられる。

3.2.2 相対密度

作製した焼結体の緻密さを定量的に評価するため、焼結体の相対密度を算出した。ここでWCの密度は15.6g/cm³であり、カーボンアニオンの密度は厳密には明らかにされていないためフラーレンやグラファイトの理論密度を参考に2.10g/cm³と仮定した。カーボンアニオン添加量および焼結温度に対する相対密度の変化を図4に示す。

カーボンアニオンを添加しない場合、すなわちWCのみでは焼結温度1800°Cのときに相対密度99%以上となり、これは過去の報告結果⁴⁾と一致する。そして、この高焼結温度ほど相対密度が高くなる傾向はカーボンアニオンの添加量が1wt%の場合にも見られる。しかし、カーボンアニオン添加量が2wt%に増加すると、逆に焼結温度が高いほど相対密度が低くなる。こ

れは、図3に示したように焼結温度の上昇とともにWC粒成長にともなって空孔が生成し、相対密度の低下の原因となったと考えられる。

3.2.3 ビッカース硬さ

ビッカース硬さ試験により焼結体の硬さを評価した。ビッカース硬さ試験は試験荷重19.6N、荷重保持時間15秒の条件で5点計測を行い、その平均値を算出した。測定誤差は±1%である。焼結体のカーボンアニオン添加量および焼結温度に対するビッカース硬さの変化を図5に示す。

カーボンアニオン添加量の増加とともにビッカース硬さは小さくなるのがわかる。カーボンアニオン添加量が2wt%のときビッカース硬さは焼結温度が低いほど大きく、焼結温度が1500°Cのとき2000HV、焼結温度が1800°Cのとき1400HVと大きな差が見られる。カーボンアニオンを添加した場合、焼結温度の上昇とともに生じる結晶粒の成長と空孔の生成とともに、カーボンアニオンは再び凝集して結晶粒界や空孔に偏析すると推測される。そして、WC粒同士の結合を弱める効果を及ぼし、ビッカース硬さの減少を引き起こすと考えられる。

3.2.4 表面粗さ

焼結体を粒径1μm以下のダイヤモンド砥粒によって研磨して鏡面仕上げし、測定範囲を4μm×4μmとして原子間力顕微鏡(AFM)により表面粗さを測定した。焼結温度1500°Cで作製した焼結体の仕上げ面のAFM観察像を図6、評価パラメータを算術平均粗さRaおよび最大高さRyとした表面粗さの変化を図7に示す。表面粗さは10カ所測定し、最大値と最小値の範

Fig. 6 Atomic force microscopic observation of WC/Carbon onion sintered bodies at 1500°C with different carbon onion content

Fig. 7 Variation of surface roughness of WC/Carbon onion bodies sintered at 1500°C as a function of carbon onion content

囲および平均値を示してある。

図 6 の AFM 像を見ると、カーボンアニオン添加量の増加とともにやや表面起伏が大きくなっている様子が観察される。この観察像から得た図 7 の表面粗さ変化をみると、いずれの焼結体も算術平均粗さ Ra は 1 nm 前後で大きな変化はないが、最大高さ Ry がカーボンアニオン添加量の増加とともにやや増加する程度であることがわかる。

以上より、カーボンアニオンを解砕して分散性を向上させ、さらに 1500°C と低い温度で焼結することで粒成長を抑制することによって、より優れた機械的特性を有するとともに、表面平滑性を大きく損なわずに自己潤滑性 WC 焼結体を作製できることがわかった。

3.3 カーボンアニオン添加が WC の焼結挙動に及ぼす影響

本実験で焼結時の最高温度が最も低い 1500°C のときの焼結中の挙動について検討した。焼結温度および焼結圧力、圧縮速度の変化を図 8 に示す。焼結温度は放射温度計で測定したダイ表面の温度であり、温度計の仕様により 540°C 以下は測定されていない。また、圧縮速度は 1 秒間あたりのパンチの変位を表し、これが正であることは原料粉末の圧縮、収縮が進んでいることを意味する。

同図(a)の WC 粉末のみの挙動を見ると、加圧力が 20MPa から増加するにしたがって原料粉末の圧縮が進みはじめ、800°C 前後からさらに進んで 1000~1200°C で 20μm/s 前後と最も圧縮速度が高くなる。その後も焼結温度および加圧力の上昇とともにゆっくりと緻密化が進んでいく様子がうかがえる。そして、圧縮は焼結温度および加圧が所定の値になった後も進むことがわかる。

一方、カーボンアニオンを添加した WC 粉末の焼結時の挙動

Fig. 8 Variation of sintering temperature, compacting pressure and compaction rate during sintering of WC and WC/Carbon onion at 1500°C

である同図(b), (c)をみると、加圧力が 20MPa から増加するにしたがって圧縮が進み始めているのは同様であるが、圧縮速度に鋭いピーク、すなわち急激に焼結体の収縮が生じる領域が現

Table 3 Surface roughness of WC sintered bodies after etching

Sample	Surface roughness nmRy		
	As polished	Etched in 5% HCl aq.	Etched in 35% NH ₃ aq.
WC	10	9.1	12
WC/Carbon onion (2wt%)	16	18	15
WC/Co (13wt%)	11	15	94

れ、カーボンオニオン添加量が 1wt%から 2wt%に増加するとともに圧縮速度は約 75μm/s から約 100μm/s に増加することがわかる。また、圧縮速度が 0 になるのは所定の焼結温度および加圧力に達する前であることがわかる。

圧縮速度が最高となる領域での焼結温度はカーボンオニオン添加量が 1 および 2wt%の場合、それぞれ約 1165 および約 1100°C であり、添加量の増加とともに圧縮速度のピークが生じる温度が低くなることわかる。また、加圧力に着目すると、添加量が 1 および 2wt%で、それぞれ約 42 および約 34MPa であり、添加量の増加とともに加圧力は小さくなることもわかる。これらは、カーボンオニオン添加量の増加が焼結時の原料粉末の流動性を高め、焼結体の緻密化に要する温度および圧力の条件を低くしていることを意味している。このカーボンオニオンが WC 粉末の焼結を容易にする効果は、カーボンオニオンの潤滑性⁷⁾によってもたらされていると推測され、特に焼結前の原料粉末への分散が重要であると考えられる。なお、焼結体の電子顕微鏡観察により、カーボンオニオン添加量が異なることにより WC の粒成長の度合いに変化はないことを確認した。

以上をまとめると、WC 粉末にカーボンオニオンを 2wt%まで添加すると高密度化が促進する温度や加圧力が低くなり、焼結温度が 1500°C と低い場合には WC の粒成長が抑制されて、表面平滑性を損なわずに機械的特性に優れる焼結体が得られる。

3.4 耐食性

塩酸とアンモニア水に対する焼結体の耐食性を評価した。試験に用いた焼結体は、焼結温度 1500°C で作製した WC 焼結体、WC/カーボンオニオン(2wt%)焼結体、および超硬合金 WC/Co(13wt%)の 3 種類である。それぞれの焼結体表面を粒径 1μm 以下のダイヤモンド砥粒で鏡面仕上げし、5%HCl 水溶液および 35%NH₃ 水溶液に室温で 24 時間浸漬した。試験前後の表面粗さを AFM により測定した結果を表 3 に示す。それぞれ 20μm の長さを 10 カ所測定しての平均値であり、ばらつきの範囲は約 5nmRy であった。

5%HCl 水溶液による耐食試験では、いずれの焼結体も試験前後で表面粗さ Ry に大きな変化は見られない。一方、35%NH₃ 水溶液による耐食試験では、WC 焼結体および WC/カーボンオニオン(2wt%)には Ry に大きな変化は見られないが、超硬合金は腐食試験後に Ry が大きく増加しており、NH₃ 水溶液により超硬合金表面のコバルトが激しく腐食されることがわかる。以上の結果から、WC 焼結体および WC/カーボンオニオン(2wt%)焼結体は、5%HCl および 35%NH₃ 水溶液に対して、超硬合金よりも優れた耐食性を有することがわかった。さらに WC/カーボ

ンオニオン(2wt%)焼結体は WC 焼結体に匹敵する耐食性を示すことがわかり、カーボンオニオン添加が耐食性に与える影響は小さいといえる。

4. 結 言

カーボンオニオンを添加した自己潤滑性炭化タングステン(WC)焼結体の機械的特性の向上を目的として、ボールミルにより WC とカーボンオニオンの混合粉末を作製し、通電焼結条件および焼結時の原料粉末の挙動を検討しながらカーボンオニオン含有 WC 焼結体を作製した。最高 2wt%のカーボンオニオンを添加した焼結体の組織および相対密度、ビッカース硬さ、表面粗さ、耐食性の評価を行った結果を以下にまとめる。

- (1) ボールミルはカーボンオニオンの解砕および WC 粉末への分散に十分効果があることを焼結体の組織観察より確認した。
- (2) カーボンオニオン添加 WC 焼結体には焼結温度 1500～1600°C を境として WC の粒成長がみられ、1500°C と低いほど WC 粒子の成長は抑制されたまま焼結体は緻密化し、相対密度およびビッカース硬さが向上した。
- (3) 焼結温度 1500°C で得られた WC 焼結体の仕上げ面の中心線平均粗さはカーボンオニオン添加量によらず 1 nm 前後であるが、最大高さは添加量とともにやや増加した。
- (4) カーボンオニオン添加 WC 焼結体はバインダレス WC 焼結体と同等の耐食性を示す。

参 考 文 献

- 1) B. Huang, L. D. Chen, S. Q. Bai: Bulk ultrafine binderless WC prepared by spark plasma sintering, *Scripta Materialia*, **54**, (2006) 441.
- 2) Y. Kawakami et al.: Development of binderless WC hard alloy prepared by pulse current sintering, *J. Japan Inst. Metals*, **71**, (2007) 195. (in Japanese).
- 3) G. Maizza et al.: Relation between microstructure, properties and spark plasma sintering parameters of pure ultrafine WC powder, *Science and Technology of Advanced Materials*, **8**, (2007) 644.
- 4) Seung I. Cha, Soon H. Hong: Microstructures of binderless tungsten carbides sintered by spark plasma sintering process, *Materials Science and Eng.*, **356**, (2003) 388.
- 5) K. Matsugi, T. Hatayama, O. Yanagisawa: Preparation and Some Mechanical Properties of WC-Co-MoS₂ Alloy by Spark Sintering, *J. Jpn. Inst. Metals*, **60**, (1996) 301. (in Japanese).
- 6) M. Yoshimura, T. Ueno, T. Awazu, A. Ikegaya: Development of Non-Oxide-Based Nano-Structured Ceramics, *SEI Technical Review*, **164**, 3, (2004) 24. (in Japanese).
- 7) Hirata, M. Igarashi and T. Kaito: Study on Solid Lubricant Properties of Carbon Onions Produced by Heat Treatment of Diamond Clusters or Particles, *Tribology International*, **37**, 11-12 (2004) 899.
- 8) I. Nakagawa, A. Hirata: Fabrication of Self-lubricative Sintered Tungsten Carbide Body by the Addition of Carbon Onion, *J. Jpn. Soc. Prec. Eng.*, **1** (2011) 111. (in Japanese).