研 究

扁平な Co 相を有する超微粒超硬合金の特性

森口 秀樹^{☆1}, 都築 克典^{☆1}, 池ヶ谷明彦^{☆1}, 宮本 欽生^{☆2}^{☆1}住友電気工業(株), 〒 664-0016 伊丹市昆陽北 1-1-1.^{☆2}大阪大学接合科学研究所, 〒 567-0047 茨木市美穂ヶ丘 11-1.

Mechanical Properties of Ultra-fine Grained Cemented Carbides with Flattened Co Phase

Hideki Moriguchi^{☆1}, Katsunori Tsuduki^{☆1}, Akihiko Ikegaya^{☆1} and Yoshinari Miyamoto^{☆2}^{☆1}Electronics & Materials R&D Department, Sumitomo Electric Industries, Ltd., 1-1-1 Koyakita, Itami 664-0016, Japan.^{☆2}Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan.

Received June 9, 2006

SYNOPSIS

Mechanical properties of ultra-fine grained cemented carbides with 12 wt% Co binder produced by pulsed-electric current sintering were compared with those of cemented carbides by conventional vacuum sintering. The cemented carbides prepared by pulsed-electric current sintering had 6% higher hardness and 23% higher fracture toughness. These excellent properties seemed to be caused by ultra-fine WC grains and flattened Co phase in the sintered compacts. The flattened Co phase tended to be arranged in a perpendicular direction against a pressurized direction during sintering. However the increasing effect of fracture toughness by the flattened Co became small according to decreasing of Co contents. The fracture toughness of the compacts with Co binder less than 2 wt% Co sintered by pulsed-electric current process was about 8% smaller than that by conventional process. But the hardness was about 20% higher than that by conventional process. The transverse rupture strength of ultra-fine grained cemented carbides sintered by pulsed-electric current process was about 28% smaller than that by conventional process.

KEY WORDS

ultra-fine grained cemented carbide, pulsed-electric current sintering, flattened cobalt phase, mechanical properties

1 緒 言

WCを硬質相とし, Coを結合相とする超硬合金は, 優れた強度, 靱性, 硬度, 熱伝導率, ヤング率を有し¹⁾, 粉末冶金プロセスによるニアネットシェイプ焼結が可能であるため, 切削工具, 耐摩工具, 鉋山・都市開発工具などで幅広く使用されており, 近年その需要は益々高まっている. 中でもプリント基板の穴あけ加工に用いられる超硬合金製ドリルは年々細径化し, 直径0.05 mmのドリルも登場している. このような細径で十分な強度を獲得するため, 硬質相であるWCの粒径は益々微粒化しており, WC粒径が0.2~0.5 μm の超微粒超硬合金が実用化されている²⁾. さらに微粒の超微粒超硬合金を製造するため, 原料となるWC粒子の微粒化技術の開発が行われており, 0.1 μm を下回るWC粒子の製造が報告されている³⁾. しかしながら, このような微粒のWCを粒成長させずに緻密に焼結することは非常に難しい. これは, 超硬合

金中のWC粒子は焼結過程で生成した液相中に溶解・再析出し, オストワルド成長により粗粒化するためである⁴⁾. サブミクロンの平均結晶粒径を有する超微粒超硬合金はこの溶解再析出現象を抑制するため, VCやCr₃C₂などの粒成長抑制剤を添加して製造されているが, その効果には限界があるのが現状である.

一方では, 焼結プロセスの改良によりWCの粒成長を抑制して超微粒超硬合金を製造する取り組みも活発に行われている⁵⁾. パルス通電加圧焼結技術⁶⁾を活用した取り組みはその代表的な例で, 本プロセスの特徴である低温, 短時間, 加圧焼結を用いることにより, 従来よりも粒成長が少ない超硬合金が緻密に焼結できたと報告されている⁷⁾. 本研究では, パルス通電加圧焼結技術を用いて作製した超微粒超硬合金の合金特性を, 従来の焼結手法で作製した超微粒超硬合金の特性と比較検討した結果について報告する.

2 試料および実験方法

原料として、直接炭化法で製造した平均粒径 $0.25\mu\text{m}$ のWC粉末(株アライドマテリアル), 平均粒径 $1.4\mu\text{m}$ のCo粉末(ユニオンミニエール(株)), 平均粒径 $2\mu\text{m}$ のVC粉末(日本ニューメタルス(株))を用いた。本研究で用いたWC粉末には炭化工程でWCと同時に炭化された Cr_3C_2 が均一に分散しており、WCに対する Cr_3C_2 の含有量は1 wt%である。Fig.1にこのWC粉末のSEM二次電子像写真を示す。このWC粉末に12 wt%のCo粉末と0.4 wt%のVC粉末を添加し、ボールミルを用いて24時間、エタノール中で湿式混合を行った後乾燥させた。こうして作製した粉末の組成は、WC中にあらかじめ分散していた Cr_3C_2 を考慮に入れるとWC-0.4wt%VC-0.88wt% Cr_3C_2 -12wt%Coとなる。なお、Co量が1, 2, 6 wt%の超合金粉末も同様にして準備して焼結に供した。

Fig.2に本研究で用いたパルス通電加圧焼結炉の模式図を示す。前述のようにして作製した粉末を、焼結後に5 mmの厚さになるように直径30 mmの黒鉛型中に充填し、1.4 MPaで予備プレスした後、パルス通電加圧焼結炉に配置して、41 MPaの荷重を付加しながら焼結を行った。焼結温度は、試料近くの黒鉛型表面温度をパイロメータで測定した。昇温速度は $200^\circ\text{C}/\text{分}$ 、最高温度での保持時間は6分とし、 $1000^\circ\text{C} \sim$

Fig.1 FE-SEM micrograph of WC powder.

Fig.2 Schematic illustration of pulsed-electric current sintering.

1200°C にて焼結を行った。一方、比較試料として用いた従来超合金は前述の超合金粉末を100 MPaで金型プレスした後、昇温速度 $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ 、焼結温度 1380°C 、保持時間1時間の条件で真空焼結を行って準備した。作製した焼結体の密度測定はアルキメデス法で行い、組織観察はArを用いたイオンエッチング後にFE-SEMで実施し、WC平均粒度はFullmanの式で算出した。さらに光学顕微鏡を用いてCo結合相の分散状態の観察を行った。また、硬度及び破壊靱性測定はピッカース圧子を用い、荷重490 Nで圧痕の大きさ、および亀裂長さを5点測定して行い、 K_{IC} は $K_{IC} = 721.6 \times P \times C^{-3/2}$ (P は荷重, C は平均亀裂長さ: Majdicの式)により算出した。さらに、 $3\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 13\text{ mm}$ の試験片を#200のダイヤモンド砥石を用いて作製し、#1200のダイヤモンド砥石で面取り処理を行った上で抗折力試験に供した。

3 実験結果および考察

Fig.3にパルス通電加圧焼結炉で焼結して得られた超微粒超合金焼結体の密度測定結果を示す。約 1100°C 以上の焼結温度で緻密化していることがわかる。この焼結温度は超合金の液相発生温度が 1300°C 前後であることを考慮するとかなり低温である。しかし、焼結中の試料温度をW-Re熱電対で測定すると、この焼結温度は約 200°C 、実際の焼結温度よりも低いことが確認できた。つまり、本実験での焼結温度 1100°C は試料温度で約 1300°C に相当し、 1100°C の焼結温度では試料の少なくとも一部に液相が生成しているとみなされた。

Fig.4にパイロメータ指示温度 1100°C でパルス通電加圧焼結法で作製した超微粒超合金、Fig.5に従来焼結法で作製した焼結した超微粒超合金のFE-SEM組成像写真をそれぞれ示す。Fig.4, 5から算出したWCの平均結晶粒径はそれぞれ $0.25\mu\text{m}$, $0.33\mu\text{m}$ であった。さらに、パルス通電加圧焼結法で作製した超微粒超合金中には、従来焼結法で作製した超微粒超合金よりも未成長のまま残存したと思われる 100 nm サイズの超微粒WC粒子が数多く観察された。また、 $0.5\mu\text{m}$ よりも大きく成長したWC粒子の数はパルス通電加圧焼結法の

Fig.3 Density of sintered specimen at various sintering temperature.

Fig.4 FE-SEM micrograph of a ultra-fine grained cemented carbide produced by pulsed-electric current sintering.

Fig.5 FE-SEM micrograph of a ultra-fine grained cemented carbide produced by conventional sintering.

方が従来焼結法よりも少ない。

Fig.6に両手法で焼結した超微粒超硬合金のビッカース硬度及び破壊靱性の測定結果を示す。パルス通電加圧焼結法はパイロメータ指示温度1100℃で焼結した焼結体である。パルス通電加圧焼結法で作製した超微粒超硬合金は硬度で約6% (1 GPa), 破壊靱性で約23% ($1.6 \text{ MPam}^{1/2}$), 従来の超微粒超硬

Fig.6 Relation between fracture toughness and Vickers hardness of cemented carbides produced by pulsed-electric current sintering and conventional sintering.

合金よりも優れていた。パルス通電加圧焼結品の硬度が従来焼結品よりも大きいのはパルス通電加圧焼結品が従来焼結品よりも微粒のWCを多く含んでいたことが原因と考えられた⁸⁾。しかし、微粒WCからなる超硬合金では粗粒WCからなる同一Co量の超硬合金と比較して、Co相厚みが薄くなるため破壊靱性は小さくなると考えられ、パルス通電加圧焼結品の破壊靱性が従来焼結品よりも大きくなった理由の解釈が難しい^{8,9)}。

両焼結手法で作製した焼結体の組織を光学顕微鏡で詳細に観察した結果をFig.7に示す。パルス通電加圧焼結品には組織の切断方向によって存在形態が異なって見える白い相(Co結合相)が存在していることが確認できた。Fig.7(1)に示すパルス通電加圧焼結の加圧軸に対して平行な断面では、Co相は加圧軸に対して垂直な方向に並んだように配列している。一方、Fig.7(2)に示す加圧軸に垂直な断面では、Co結合相は比較的大きな球状に分散している。このことから、パルス通電加圧焼結法で作製した焼結体中のCo相は扁平な形態で焼結体中に存在していると考えられた。扁平なCo相が形成された理由

Fig.7 Optical micrographs of cemented carbides produced by pulsed-electric current sintering and conventional sintering.

は、パルス通電加圧焼結法による加圧焼結により固相のCo粒子が扁平化された上、液相出現前にほぼ緻密化が完了し、液相が出現しても移動できる空間がほとんど消滅している上、短時間焼結のため扁平化されたCo相がそのままの形状で維持されたためとみなされる。

亀裂の進展に対する抵抗力はWCとCoの界面が最も小さく、次にWC粒子内、最も亀裂の進展抵抗が大きいのはCo相内と考えられる。このため、Fig.8に示すように扁平なCo相が焼結体中に存在し亀裂が必ずCo相を横切ることになると、その過程で亀裂進展エネルギーが吸収され亀裂長さが短くなって、破壊靱性値が大きくなると考えられる。Fig.9の(1)にパルス通電加圧焼結品の加圧軸に平行な断面のビッカース圧痕及び亀裂写真を示すが、扁平なCo粒子を横切る方向に亀裂が進展する写真上下方向の亀裂長さは、写真左右方向の亀裂長さよりも短くなっている。一方、パルス通電加圧焼結の加圧軸に垂直な断面のビッカース圧痕及び亀裂写真をFig.9の(2)に示すが、この断面での亀裂長さに異方性は観察されない。以上のように、Co相の存在形態に対応して亀裂長さに異方性があることからパルス通電加圧焼結法で破壊靱性が向上した理由は、焼結体中に扁平なCo相が形成されたためであると考えられた¹⁰⁾。

Fig.8 Schematic diagram of crack propagation in a cemented carbide produced by pulsed-electric current sintering.

(1) Vertical cross section

(2) Horizontal cross section

Fig.9 Crack propagation behavior of a cemented carbide produced by pulsed-electric current sintering.

このように、結合相Coの形状が破壊靱性に影響を与えたのであれば、Co量が少ない超微粒超硬合金ではその効果は小さくなるはずである。そこで、硬度および破壊靱性に与えるCo量の影響を評価した。その結果をFig.10, 11に示す。ここで、

Fig.10 Relation between Co content and Vickers hardness of cemented carbides produced by pulsed-electric current sintering and conventional sintering.

Fig.11 Relation between Co content and fracture toughness of cemented carbides produced by pulsed-electric current sintering and conventional sintering.

パルス通電加圧焼結の焼結温度は1wt%Co組成粉末を除いてパイロメータ指示温度で1100℃としたが、1wt%Co組成粉末のみ緻密化促進のため同1250℃で焼結した。Fig.10がCo結合相量とビッカース硬度の相関、Fig.11がCo結合相量と破壊靱性の相関を示す図である。Fig.10より、Co量が少なくなってもパルス通電加圧焼結品の硬度は、従来法による超微粒超硬合金よりも大きく、その差は拡大する傾向にある。これに対し、パルス通電加圧焼結品の破壊靱性値の向上効果はCo量が少なくなると予想通り小さくなり、2wt%よりも低Co量の組成での破壊靱性値は従来の超微粒超硬合金よりも小さくなった。

12wt%のCoを有する超微粒超硬合金の抗折力の測定結果をFig.12に示す。抗折力の測定は、張力面がパルス通電加圧焼結時の加圧軸に平行な方向(1)と張力面が加圧軸に垂直な方向(2)の2方向に分けて行った。パルス通電加圧焼結品の抗折力は張力面の方向では大差なかったが、従来焼結法で作製した超微粒超硬合金よりも小さい値となった。一般に欠陥サイズが同じで破壊靱性が大きい材料の破壊強度 σ は次式(1)から大きくなることが期待される^{11,12)}。

$$\sigma \propto K_{IC} / C^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 K_{IC} は破壊靱性、 C は欠陥サイズである。しかも、パルス通電加圧焼結法で作製した超微粒超硬合金のWC粒子サイズは、従来焼結法で作製した超微粒超硬合金よりも小さく、欠陥サイズ C も小さくなると予想される。パルス通電加圧焼結法で作製した超微粒超硬合金の抗折力は従来法による超微粒超硬合金の抗折力よりも大きくなることが期待されるが、本実験ではそうはならなかった。SEMを用いて抗折済み試験片の破壊起点を観察したところ、破壊起点は扁平なCo相であり、扁平なCo相が欠陥サイズを大きくしたことが抗折力低下の原因であると考えられた。抗折力を重視する用途にはこの特性は不十分であり対策が望まれる。微粒で凝集の少ないCo原料の使用やCo粒子径の最適化、Co粒子の均一分散の手法確立などが今後の課題である。

4 ま と め

パルス通電加圧焼結法を用いて、超微粒超硬合金の作製を試みた。得られた焼結体の特性は、従来の焼結法で作製した超微粒超硬合金よりも高硬度で優れた破壊靱性を有するものであった。その理由は次のようなものであると考えることができた。

- (1) 高硬度の超硬合金が得られた理由は、低温・短時間・加圧焼結によりWC粒子の溶解再析出が起こりにくく、WC粒子の成長が抑制されたためである。
- (2) 優れた靱性が得られた理由は、低温・短時間・加圧焼結によりCo相が扁平となり、亀裂の進展を効果的に防ぐことができたためである。

パルス通電加圧焼結法で作製した超微粒超硬合金の硬度は、Co含有量によらず従来焼結法で作製した超微粒超硬合金より

Fig.12 Transverse rupture strengths of cemented carbides produced by pulsed-electric current sintering and conventional sintering. The strained face was on the vertical section: ●, on the horizontal section: ■.

も高い値を示したが、破壊靱性の優位性はCo含有量が減少するとともに小さくなり、2wt%以下の超微粒超硬合金では従来焼結法で作製した超微粒超硬合金の破壊靱性の方が大きくなった。但し、パルス通電加圧焼結法で作製した超微粒超硬合金の抗折力は、従来焼結法で作製した超微粒超硬合金よりも低い値を示した。

文 献

- 1) K.Matsuno, M.Kawakami, O.Terada and K.Hayashi: "Microstructure and Property of Submicro-grained Hardmetal Sintered Compacts Prepared by Hybrid and Normal Sinterings", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 53(2006) 160-165.
- 2) B.North: "Global Trends in Hard Materials", Proceedings of the 16th International Plansee Seminar, Vol.2. Reutte, Plansee AG, (2005)1-8.
- 3) M.Mizukami, Y.Yamamoto, N.Asada and A.Matsumoto: "Manufacturing of Nano-sized WC Powder by Direct Carburization of WO₃", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 53(2006)154-159.
- 4) N.Matsuoka, Y.Doi and K.Hayashi: "A Consideration on Grain Growth in WC-Co Fine Grained Hardmetal", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 45(1998)544-552.
- 5) D.Agrawal, J.Cheng, P.Seegopaul and L.Gao: "Grain Growth Control in Microwave Sintering of Ultrafine WC-Co Composite Powder Compacts", Powder Metal., 43(2000)15-16.
- 6) H.C.Kim, D.Y.Oh and I.J.Shon: "Sintering of Nanophase WC-15vol%Co Hardmetals by Rapid Sintering Process", Int. J. Refract. Met. Hard. Mater., 22(2004)197-203.
- 7) M.Tokita: "Trends in advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology", J. Soc. Powder Tech., 30(1993)

- 790-804.
- 8) M.Kawakami, K.Matsuno, O.Terada and K.Hayashi: "Microstructure and Mechanical Properties of Ultra-fine Grained Cemented Carbides Having 100nm Average Grain-sized WC", Abstracts of Spring Meeting of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, (2006)28.
- 9) K.Matsuno, M.Kawakami, O.Terada and K.Hayashi: "Mutual Compaction of Properties of Low Co Submicro-grained Hardmetals Prepared by Hybrid and Normal Sinterings", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **53**(2006)435-440.
- 10) Y.Waku, M.Suzuki, Y.Oda and Y.Kohtoku: "Improvement of Fracture Toughness of Al_2O_3 Composites by Micro-Dispersion of Flaky Refractory Metals Mo, Ta and Nb", J. Ceram. Soc. Japan, **103**(1995)713-719.
- 11) H.Okamura: "Introduction to Linear fracture mechanics", Baihukan (1976)
- 12) B.R.Lawn and E.R.Fuller: "Equilibrium Penny-like Cracks in Indentation Fracture", J. Mater. Sci., **10**(1975)2016-2024.