研 究

WC-Ni(-P) 粉末の放電焼結性と得られた焼結体の摩耗特性

松木 一弘^{☆1}, 安保 弘利^{☆1}, 崔 龍範^{☆1}, 佐々木 元^{☆1}, 倉本 英哲^{☆2}, 隠岐 貴史^{☆2}, 柳沢 平^{☆1}

^{☆1} 広島大学大学院工学研究科, 〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1.

^{☆2}(財)広島市産業振興センター, 〒730-0052 広島市中区千田町 3-8-24.

Spark Sinterability of WC-Ni(-P) Powders and Wear Characteristics of their Sintered Compacts

Kazuhiro Matsugi^{☆1}, Hirotooshi Abo^{☆1}, Yong Bum Choi^{☆1}, Gen Sasaki^{☆1}, Hideaki Kuramoto^{☆2},
Takashi Oki^{☆2} and Osamu Yanagisawa^{☆1}

^{☆1}Department of Mechanical Materials Engineering, Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8527, Japan.

^{☆2}Hiroshima City Industrial Promotion Center, Hiroshima 730-0052, Japan.

Received October 6, 2008

SYNOPSIS

The spark sintering technique was utilized to fabricate WC-16mass%(Ni-P) compacts with different P contents using two starting powders, Ni plated WC particles by electroless Ni plating solutions with different P contents and their elementally blended ones. The sintering temperature decreased as P content in Ni binders increased, and all compacts had theoretical densities (13.6–13.9 Mg/m³) under the optimum sintering conditions depending on binder-compositions. The sintered compacts consisted of WC, Ni and Ni₃P phases. Higher P containing alloy fabricated at lower temperature (1150 K), showed theoretical density, compared with that (1273 K) for lower P containing ones. Both uniform deformation of Ni+P binders and a large amount of Ni₃P with low melting point, resulted in excellent sinterability. It was found that noticeable grain growth of WC particles during the spark sintering was not observed and homogeneously sintered structure was obtained, due to pressure application at lower temperature and uniformly Ni plating on WC particles. The compacts produced from the electroless Ni plated WC particles showed higher and no-scatter values on hardness, compared with ones produced by elementally powder blending. The dynamic coefficient of friction showed the same value at initial state, but a little higher value at steady state in higher P containing alloys. Wear loss of alloys increased as Ni₃P contents increased in binder phase, because in addition to wear of WC particles, separation of WC particles was also caused from alloy-structure by failure of binder phases consisting of Ni and Ni₃P due to their brittleness under the wear conditions.

KEY WORDS

electroless Ni plating, poor sinterable materials, crack propagation, specific wear rate, friction

1 緒 言

周期表の第 VIa 族に属する金属元素の炭化物中, 最も高温酸化特性が劣るのは, W 系のものである¹⁾. WC 基合金のような硬質材料の高温領域での利用は, 耐酸化特性が問題となり, 使用が制限される²⁾. ところで, 高温材料として実績のある Ni 基超合金は超多元素系であり Ni, Cr, Al, Ti, Ta, W, Co 等を合金元素として含有し, 高強度化のために W の増量が図られている. 高 W 量の超合金を高温での腐食酸化雰囲気さらすと合金表面に WO₂ や WO₃ を生成し, 大幅に腐食酸化が進む. しかし, Ni, Cr および Al の増量により合金表面に NiO, Cr₂O₃ および Al₂O₃ を連続的に生成させると, これらの緻密な酸化皮膜層が保護性を持つため, 高 W 含有量の超合金でさえ

良好な耐腐食酸化性を示すと報告されている^{3,4)}. そこで, WC 系超合金のバインダーに Ni を使用した結果, 保護性の増した NiO が合金表面に生成し, 高温酸化特性は向上した^{5,6)}. このことから, 高温使用環境下でも WC 系超合金の強度や摺動特性の維持が期待できる^{5,6)}. 実際, 超合金の実用上の用途から高温, 高負荷の過酷な環境下で良好な摩擦・摩耗特性が要求されている.

WC 系超合金の製造法として真空焼結, ホットプレスあるいは熱間静水圧プレスが挙げられる. これらの焼結プロセス技術は, 高温で数時間程度までの処理を要する場合が多く, その結果, 焼結体組織の粗大化や結晶粒界への特定元素の偏析が生じる⁷⁾. 例えば, WC と Ni を素粉末混合すると, WC と

Ni間の比重差による重力偏析, 硬質WC粒子相互の直接接触のため, 組織の不均質性や強度を始めとした各種特性の劣化を招いている^{5,6)}.

一般に, 放電焼結⁸⁾とは, 圧粉体を加圧下に置き, 直接, 圧粉体に直流パルス通電および連続通電負荷を行うものである. 直流パルス通電プロセスでは粉末表面に存在する酸化物の絶縁破壊が誘導され⁹⁾, 連続通電プロセスでは温度の非定常状態下での急速加熱が生じるため¹⁰⁾焼結性が向上し, 加圧下も原因して結晶粒成長を抑制することができる. 放電焼結法を適用しても, 素粉末混合による固相焼結では, 母粉末の個々を超微粒の合金元素粉末が均一に覆わない限り, 組成不均一が生じる. さらに, 合金元素粉末の不均一分布が生じると, 放電焼結プロセスで圧粉体中の電流経路に起因して局所的に発熱の不均一が生じ, 得られる焼結体も不均質な組織となる^{11,12)}. 母粉末表面へバインダー元素のコーティングにより, バインダーの不均一分布が達成されと考えられる. さらに, バインダーを表面にコーティングしたWC粉末の固化に放電焼結を適用する事で, (1)焼結体中でのWC粉末の直接接触の回避, (2)絶縁母粉末の電流経路確保, (3)バインダーとして作用する合金元素の均一な塑性・高温変形による硬質粉末圧粉体の高密度化等, が達成されると期待される. 母粉末表面への合金元素のコーティングは, 無電解めっき処理によって達成される¹³⁾. 無電解Niめっき浴を用いることで, NiがWC粉末表面に均一にコーティングされる. さらに, 無電解めっきは電解めっきと比し, めっき膜の堆積率は大きい. 事実, 無電解NiめっきWC粉末の放電焼結体は, 素粉末混合した同組成のそれと比し, 硬度, 衝撃特性, 973 Kまでの耐酸化性の向上を示した^{5,6)}. これは, Niを均一に分布させることで組織の均質性が図られたためである. 以上は, 無電解NiめっきWC粉末に放電焼結を適用することの有用性が示された一例である.

摺動部材としても実用化されている超硬合金には高温, 高負荷の過酷な環境下で良好な耐摩耗特性が要求される. 一般に, 合金の硬度と摩耗量は相関があることが知られている. 無電解Niめっき浴中には, 還元剤としてPが存在するため, WC粒表面へのめっき後, 結晶化させることでNi₃Pのような硬質相が生成し, 硬度向上が期待できる. そこで, めっき浴を選択することでP量を変化させた, 無電解NiめっきWC粉末の焼結に放電焼結法を利用し, 放電焼結性を検討するとともに, 得られた焼結体の硬度や摩擦・摩耗特性を評価した.

2 実験方法

2.1 無電解Niめっき

純度99%, 粒径6.4 mmのアライドマテリアル(株)製のWC粉末(WC60S)をアセトン中で超音波洗浄することにより, 粉末表面のアルカリ脱脂を行った. めっき前処理としてのアルカリ脱脂時間は0.6 ksである. その後, 所定温度(343 K)と時間(0.4–0.5 ks)の条件で, 無電解Niめっき浴500 ml中へ所定量(1.0×10^{-2} kg)のWC粉末を浸漬した. 本条件で, WC粉末表面への無電解めっきによるNi付着膜量の飽和値が達成され

る. ここで, 無電解Niめっき浴は, 低Pタイプである1~3 mass%P含有のもの(奥野製薬工業(株)製, TOP NICORON LPH)と高Pタイプである10~13 mass%P含有のもの(奥野製薬工業(株)製, TOP NICORON SA-98)の2種があり, いずれのNi量も93 mol/m³である. 以上2種のめっき浴使用により, Niバインダー中のP量を変化させることが可能となる. また, Pを含有しないNiバインダーを得るため, 純度99%, 粒径0.8 μmの東邦チタニウム(株)製のNi粒子(NF40)をWC粒子と湿式にて素粉末混合した.

2.2 放電焼結

表面に無電解Ni-PめっきしたWC, あるいはNiとWCの素粉末混合した粉末を所定量秤量し, 内径10 mmのグラファイト製の円筒型に装てんし, グラファイト製の2本のパンチを円筒型に挿入後, 放電焼結機の電極間にセットした. 粉末は浮遊型形式によって一軸圧縮をした. 放電焼結機は, 電源, チャンバー, 加圧装置, 真空装置, 計測装置からなる. 直流パルス通電と連続通電の可能な2モードタイプのものである¹⁴⁾. 低負荷圧力下で粉末の予備処理としての直流パルス通電後, 負荷圧力を増加させると共に, 電流密度を増加させて連続通電を行い, 圧粉体の緻密化を図った. 直流パルスのトータル負荷時間は0.9 ksであり, パルス・オン・オフ時間はそれぞれ100 ms, 負荷圧力は25 MPa, 直径10 mmのグラファイト製パンチ上面の電流密度は1.2–2.5 MA/m²とした. パルス負荷後, 圧粉体に連続通電を行い, 圧粉体の最高保持温度を, 1100–1725 Kの範囲内で選定した. この時の負荷圧力は40 MPa, 最高温度での保持時間および電流密度はそれぞれ0.6–3.6 ksおよび5.1–6.4 MA/mm²である. 焼結雰囲気は, 総て 10^{-2} Pa以下の減圧下で行った. 試験片の作製は, グラファイト製の型温度を熱電対で測定しながら行ったが, 本論文では, 予め求めた型温度と圧粉体中央部の温度の関係から, 圧粉体温度を推定し¹⁵⁾, これを試料温度として用いた. 一方, 焼結中に電極間変位から求めた見掛けの相対密度と, アルキメデス法で求めた室温での相対密度の双方を, 試料の相対密度として用いた.

2.3 摩擦・摩耗試験

本試験にはFig.1に示した大越式タイプの摩耗試験機を用

Fig.1 Schematic drawing of the wear testing apparatus.

い、その詳細は既報に詳しく述べている¹⁶⁾。室温、大気下でリング(相手材: ペアリング鋼, SUJ2, 硬度: 2.5 GPa)–オン–ディスク(試料: 本実験で得られた WC-Ni 系材料)の組み合わせ下で乾式試験を行った。なお、リングの回転速度は 1.58 m/s, 負荷荷重(F)は 196 N の一定値である。Fig.2 に相手材の回転リングと試験片間の幾何学的関係を示す。相手材であるリングに、ひずみゲージを貼り付けて荷重を検出した。摩耗試験においては、試験終了後の摩耗痕幅(b)の測定を行うことで、摩耗量(W)を式(1)に示した幾何学的近似式によって算出することができる。

$$W = \frac{Bb^3}{12r} \quad (1)$$

ここで、 r および B は、それぞれ回転リング半径 (1.5×10^{-2} m) およびリング厚さ (3×10^{-3} m) である。

一方、摩耗量を評価するため式(2)に示される比摩耗量(W_s)を考えた。

$$W_s = \frac{Bb^3}{8rFl} = \frac{3W}{2Fl} \quad (2)$$

ここで、 l は摺動距離である。

動摩擦係数(μ)は式(3)に示すように摩擦力(f)と F から求めることができる。

$$\mu = \frac{f}{F} \quad (3)$$

また、回転におけるトルク(T)は、リングの直径(D)を使用して式(4)より求められる。

$$T = \frac{fD}{2} = \frac{F\mu D}{2} \quad (4)$$

従って、動摩擦係数は、リング半径を r とすると式(5)を利用して具体的に求めることができる。

$$\mu = \frac{2T}{FD} = \frac{T}{Fr} \quad (5)$$

摩擦・摩耗試験用の試料は、アルキメデス法で測定して理論密度を示す放電焼結体であり、ダイヤモンド砥石を用いて

研削加工した。試料の当り面は研削加工により表面粗さを 0.7–1.0 mR_a に仕上げた。

3 実験結果および考察

3.1 無電解 Ni めっき量

既報告によれば、金属のみならず炭化物や硫化物粉末表面にも、Ni を無電解めっきすることができる⁶⁾。本実験でも 2.1 節で述べた条件により、6.4 μ m 粒径の WC 粉末表面に無電解 Ni めっき処理を施すことで、16 mass% Ni(-P) が付着した。ここで、本実験で採用した焼結温度 (1153–1725 K) 下では WC 粒子の塑性変形は期待できないため、焼結体が 3.3 節に示す理論密度を得るためには Ni(-P) バインダー相のみの変形に頼らざるを得ないので^{6,17)}、16 mass% の Ni(-P) 量が必要である。既出のめっき条件を使用して、LP タイプの無電解 Ni めっき液に浸漬した時の WC 粉末断面を Fig.3 に示す。表面から 0.2–0.3 μ m の範囲で Ni めっき層が観察され、16 mass% 程度の Ni(-P) 層が付着していると推定される。なお、蛍光 X 線分析法を用いると 16 mass% の Ni(-P) が定量されている。さらに、Ni(-P) 層がめっきされた WC 粉末の X 線回折結果を Fig.4 に示す。HP タイプのものは P が多く含まれているため完全に非晶質体として Ni(-P) が存在する。一方、LP タイプでは完全な結晶質でないが Ni(-P) の存在が認められる。ここで、無電解めっきされた Ni(-P) 中の P 量は、LP および HP タイプに関して、蛍光 X 線分析の結果、それぞれ 3 および 13 mass% と定量された。

無電解 Ni めっき水溶液は 2.1 節に示したように P を含んでいるため、結晶化後 Ni と P の低融点化合物が生成する。Fig.3 に示した粉末を用いて作製した焼結体の示差熱分析を行うと、共晶反応(液相→Ni+Ni₃P)に対応するピークが約 1150 K で確認された。本温度の上下で、一部液相あるいは固相焼結が達成されるため、本温度は放電焼結時の最高保持温度の目安となる。

Fig.2 Schematic representation for friction force in a ring (counterpart: SUJ2)–on–disk (specimen: WC-16Ni sintered compacts prepared in this study) configuration.

Fig.3 A SEM image of cross-section of an electroless Ni plated WC powder particle using the LP type solution, showing concentration profiles of W, Ni and P.

Fig.4 X-ray diffraction profiles obtained from as-electroless Ni plated WC powders from (a) HP- and (b) LP-type solutions, and as-sintered compacts using powders of (c) HP- and (d) LP-types.

Fig.5 The relation between apparent relative density and temperature during spark sintering of WC-based compacts.

3.2 焼結プロセス挙動

Ni バインダー相の組成が異なった3種類の粉末とバインダーレスのWC粉末を出発粉末とした焼結曲線をFig.5に示す。3種類の出発粉末とは、(1) 1～3mass%P含有の無電解Niめっき液中へ浸漬したWC粉末、低P(Lower Phosphorus: LP)タイプ; (2) 10～13mass%P含有の無電解Niめっき液中へ浸漬したWC粉末、高P(Higher Phosphorus: HP)タイプ; (3) 16mass%の純Ni粉末(粒径 $0.8\mu\text{m}$)と湿式混合したWC粉末、素粉末混合(Elementally Blended: EB)タイプ; である。以上の3種の合金の組成は、いずれもWC-16mass%Ni(-P)であり、WC粉末は同一のものである。

バインダーレスのWCは、焼結曲線から判断して1900 K以

下の温度では密度の向上は望めない。バインダーレスのWCと比較して、LP, HPタイプの無電解NiめっきWCは、めっき層の存在のため低温より相対密度が著しく向上し、両めっき粉末とも同様の焼結挙動を示した。HPタイプは、最終的に1153 Kで一部液相出現となるものの固相状態(1100–1150 K)でも理論密度に近いが、LPタイプは1273 Kでなければ同等までの密度上昇が期待できない。めっき粉末は、非晶質の状態から結晶化(Ni_3P の生成, Fig.4 (c), (d)参照)が開始する温度(623–673 K)に達することで、密度の上昇開始が確認できた。一方、素粉末混合のEBタイプは、 $6.4\mu\text{m}$ のWC粒子に比し小粒径($0.8\mu\text{m}$)のNi粒子を混合することで、幾何学的観点から他のタイプのものより高い初期相対密度(73%)が達成されている。しかし、焼結進行を意味する温度上昇にともなう密度上昇は、1600 Kになって初めて顕著となった。したがって、Pを含有するめっき粉末と比較して、同相を含有しない素粉末混合のものの方が、低い焼結性を示す。

純Cu粉末単体¹⁵⁾と、母粉末のCuに第2相として Al_2O_3 粉末を添加した複合材料¹⁷⁾の放電焼結過程は、以下に示す3段階より成ると報告してきた。第1段階: 直流パルス負荷時における、粉末粒子接触部での絶縁破壊後、局所加熱による溶融あるいは気化を伴う粉末粒子間の微視的な溶接¹⁸⁾。第2段階: 温度の非定常状態を示す加熱時における、粉末粒子接触部近傍での局所的および粉末粒子全体の均一的な塑性変形による圧密、あるいは、どちらか一方の塑性変形による圧密を伴う緻密化。第3段階: ひずみ速度に依存し、累乗則クリープ式で表される高温変形による圧密を伴う焼結。本研究でも、Fig.6に示すように無電解NiめっきWC粉末を用いたものは、直流パルスの負荷時間と共に、圧粉体の電気抵抗が低下している。粉末粒子接触部近傍での絶縁破壊後、局所加熱によ

Fig.6 The relation between the specific resistivity and number of pulses in the pulse discharge process.

る溶融あるいは気化を伴う粉末粒子間での微視的な溶接が達成されていると考えられ、このことは焼結性の向上につながり、上記の第1段階が達成されていると言える。連続通電時の温度上昇プロセスの初期段階では、個々の粉末の再配列が生じると共に、温度、粉末の降伏応力、パンチ間の負荷圧力に依存する塑性変形の機構によって緻密化が進行する。これらの圧粉体に関して焼結の第2段階では、各タイプにおいて負荷圧力と各相の降伏応力は一定であるので、圧粉体の温度のみによって、焼結の進行つまり相対密度が決定される。第2段階の終了、つまり第3段階の開始は、塑性変形が生じている粉末の融点 (T_m) の $0.5T_m$ 以上の温度に対応すると考えられる。ここで、ある温度範囲では、第2段階と第3段階の機構が同時に作用し、変形応力のひずみ速度依存性が現われ始めるのは、おおよそ $0.5T_m$ 以上の温度領域であるといえる¹⁹⁾。

本実験では硬質相 (WC) が母相であることに對し、上述の議論は硬質相 (Al_2O_3) が第2相であり、硬質相量は異なっているが、再度 Fig.5 の挙動を観察してみる。Ni-P より成るバインダーの結晶化温度以上での固相焼結状態では、バインダー相の Ni-P が塑性変形、さらに高温変形して密度が上昇する。ここで、塑性変形可能なものは純 Ni および Ni_3P 相 (共晶反応 (液相 $\rightarrow$ Ni + Ni_3P) 温度: 1150 K, 3.1 節で議論) であるが、 Ni_3P 相の方が低温より軟化が進行する。したがって、 Ni_3P 相量については 3.3 節で述べるが、本相の多い HP タイプのものにおいて、低温領域から高密度化が示された。さらに 1153 K で共晶反応が生じることで、一部液相の生成が主たる要因となり、理論密度が達成されたと考えられる。一方、 Ni_3P 相量の少な

い LP タイプのものにおいては、1153 K にて共晶反応は生じるものの液相量が少ないため、純 Ni の塑性変形および高温変形を伴うことにより理論密度化は 1273 K で生じた。なお、素粉末混合のものは純 Ni の塑性変形および高温変形と 1725 K での Ni の溶融により真密度化が達成された。また、Ni めっき粉末を使用した場合、素粉末混合と比し圧粉体中の Ni 分布が均一であるので、圧粉体内で低温域から均一に変形が生じることで、圧粉体全体として高い密度が示されたとも考えられる。めっき粉末、特に Ni_3P 量の多いものは、素粉末混合のものに比べ約 570 K 程度低温で理論密度化が達成されることは望ましい事実である。

3.3 放電焼結体の組織

LP および HP タイプの焼結体の X 線回折結果を Fig.4 に併せて示す。各焼結体とも、母粉末と無電解 Ni めっき液の組成を反映して、WC, Ni および Ni_3P 相が同定された。このことは、3.1 節に記した 1150 K における共晶反応 (液相 $\rightarrow$ Ni + Ni_3P) の存在とも一致する。LP および HP タイプの焼結体中、Fig.4 の結果に基づいて Ni-P バインダー相の Ni と Ni_3P の定量値を Table 1 に示す。HP タイプおよび LP タイプの無電解 Ni めっきを使用し、放電焼結中に結晶化させることで、バインダー中の Ni_3P はそれぞれ 66 および 4 mass% となった。ここで、Ni および Ni_3P の定量値を使用して HP タイプおよび LP タイプ合金の理論密度を求めると、それぞれ 13.6 および 13.8 Mg/m^3 であり、EM タイプ合金のそれは 13.9 Mg/m^3 である。また、LP, HP, EB タイプ 3 種の焼結体の組織を Fig. 7 に示す。めっき粉末を用いた焼結体 (LP, HP タイプ) はいずれも、一部液相焼結が達成され焼結気孔がほとんど観察されず高密度が達成された。母粉末である WC 粉末の周りに均一に Ni めっきが施され組成の均一化へと発展し、均質に存在する Ni バインダーが電流経路となり、焼結中に均一にバインダーが変形し、圧密化の促進と各相間の充分な焼結進行へとつながり均質焼結組織も達成された。また、加圧下の焼結と低温で焼結が進行するため、WC 粒子の粗大化も生じていない。以上の事実は、1 章で述べた無電解 Ni めっきを WC 粉末に施し、放電焼結を利用した当初の目的を達成したことになる。また、EB タイプの焼結体も Ni の融点以上での焼結のため、液相焼結が達成されて高密度化は達成されている。均質圧密をはじめとした焼結体の健全性を広範囲で検討するため、各焼結体のロックウェル硬度値を測定し Fig.8 に示す。組成均一性と組織均質性が達成された無電解 Ni めっき粉末 (HP, LP 両タイプ) から作製した焼結体の硬度値は試験片の場所によらず一定硬度値が示されたが、EB タイプの硬度値には、ばらつきが見られた。なお、

Table 1 Compositions of the binder phase consisting of Ni and Ni_3P for the sintered compacts

Alloys	Ni (mass%)	Ni_3P (mass%)
LP type WC-16Ni	96	4
HP type WC-16Ni	34	66

Fig.7 SEM images of (a) LP-, (b) HP- and (c) EB-type WC-16Ni sintered compacts.

Fig.8 Hardness of Rockwell on A scale (H_{RA}) of WC-16Ni sintered compacts.

同図中には比較のために、実用の WC-7.8Co 合金 (アライドマテリアル(株)製, GR35 粉末使用) の特性も併せて示す. WC-7.8Co 合金の放電焼結条件は, EB タイプの WC-16Ni 合金と

同様に最高保持温度は 1725 K である. WC-7.8Co は本実験合金より WC 量が多いため硬度値は大きく, その上, 気孔の存在と焼結不充分のため硬度値のばらつきも大きい. このことは, 純 Ni の融点あるいは WC と Co の共晶反応温度の違い, 密度向上に寄与するバインダー量の違いがあり厳密には比較できないが, 同一温度下で一部液相が存在する条件の焼結で Co より Ni バインダーのものの方が, 焼結性が良いと示唆される.

各焼結体の WC と Ni を含めた合金組織を意味する平均の硬度値と, WC 粒に比べ組織的に微小域として存在する Ni バインダー単体の硬度値を, 同一基準で比較するためビッカース硬度計を用いて測定し, それらの値を Table 2 に示す. 焼結体の平均硬度は Fig.7 の結果と同じ傾向である. Ni と Ni_3P より成る Ni バインダーは, Ni_3P 量の増加と共にその硬度値は増加した. さらに, 各焼結体とも WC 粒は受け入れ時のサイズを呈しており, WC 量も同等であるから, 焼結体の平均硬度は, Ni バインダー相中の Ni_3P 量に依存し, 同量の最も多い HP タイプのものが最高値を示した.

Table 2 Vickers microhardness of the alloys

Alloys	Mean hardness of alloys (GPa)	Hardness of binder phases (GPa)
LP type WC-16Ni	8.4	3.3
HP type WC-16Ni	9.5	7.1
EB type WC-16Ni	8.1	1.4

3.4 摩擦・摩耗特性

摩擦試験結果として動摩擦係数曲線をFig.9に示す. いずれの合金でも, 初期に約0.65の最大摩擦係数値が観察された. このことは, 試料と相手材間の当り面接触が不均一であり, 摺動面に十分な量の摩耗粉あるいはそれらの膜が存在していなかったことを意味する. 摺動時間の増加と共に0.45まで摩擦係数値は減少し, その後ある一定の摺動距離以上では摩擦係数の定常値が示され, 摩擦係数曲線の挙動に関しては合金間に大差が認められない. 摩擦係数の定常値はHPタイプ合金で最も高値が示され, EBタイプ合金で低値が示された. ただし, 定常状態において摩擦係数曲線(トルク曲線)は小刻みな変動を示すが, HPタイプ合金の変動量は最も少なく観察された.

Fig.9 Variations on the dynamic coefficient of friction obtained from torque curves, for (a) HP-, (b) LP- and (c) EB-type WC-16Ni sintered compacts.

摺動距離が2800 mまでの試料の摩耗による試料体積の減少変化をFig.10に示す. 同図中には比較のために, 実用のWC-7.8Co合金の特性も併せて示す. 合金種に関係なく, 摺動距離つまり摩耗時間の増加と共に, 試料の摩耗減量は直線的に増加した. 摩耗減量は, 試料のNi バインダー相中のP量と相関が有り, P量つまり硬質のNi₃P量が增加するに従い増加した. WC-7.8Co合金の摩耗減量は, 全摺動距離においてWC-Ni系の実験合金より多く観察された. ここで, 式(2)の関係から試料の摩耗減量は, 負荷荷重(196 N)と摺動距離に比例し, 比例定数が比摩耗量ということになる. このことは, Fig.10に示される直線式における比例定数が比摩耗量と言う事である. Table 3には, 各合金の比摩耗量の具体的な値を示す. WC-16Niの全実験合金では $4.8 \sim 6.5 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ の比摩耗量が示され, Niバインダー中のP量が異なっても, 同じオーダー($10^{-16} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$)の比摩耗量が示された. 本値は実用のWC-7.8Co合金のそれ($7.3 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$)とも同じオーダーである. 耐摩耗材料として開発した10~25 vol% TiB析出のTi-B-C-N系Ti基複合材5種を同条件で摩耗試験した際, $2 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ の比摩耗量を報告してきた¹⁶⁾. さらに, 摺動材として開発されたAl-Al₃Ni傾斜機能材料においては $2 \times 10^{-13} \sim 2 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ の比摩耗量が得られた²⁰⁾. これらのTi基複合材5種は7~15 GPaの硬度が示されており, Table 2に示したWC-16Ni系合金のそれよりはるかに高硬度である. しかし, 比摩耗量の値はWC-16Ni系合金において, TiおよびAl基材料と比べ $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 倍低いものが得られた. このことは, 乾式摩耗条件下において, 本実験合金は耐摩耗材として最も優れた特性を示す

Fig.10 The relation between volume-loss of specimens by wear and sliding distance for WC-16Ni alloys.

Table 3 Specific wear rate of experimental and reference alloys

Alloys	Specific wear rate ($\text{m}^2 \text{ N}^{-1}$)
LP type WC-16Ni	5.5×10^{-16}
HP type WC-16Ni	6.5×10^{-16}
EB type WC-16Ni	4.8×10^{-16}
WC-7.8Co	7.3×10^{-16}

Fig.11 The typical morphologies of the worn traces for (a) HP- and (b) LP-type WC-16Ni sintered compacts, and SEM images of cross section near worn surfaces for (c) HP- and (d) LP-ones.

ことを示唆する。ただ、実験合金において同じオーダーの比摩耗量が示されたとはいえ、硬質の Ni_3P 量が多いものほど同値は低く示されことは、 Ni バインダー相の効果によると考えられる。

HPおよびLPタイプ摩耗試験片の摺動面の外観を観察した結果をFig.11 (a), (b)に示す。両タイプの合金では摩耗粉より構成された移着物が積層した部分 (図中 Film と表示) が観察され、主として凝着挙動が観察される。さらに、Fig.11 (a), (b) に示した摩耗面の垂直方向の縦断面を Fig.11 (c), (d) に示す。同図中の丸印で囲んだWC粒子に観察されるように、両タイプの合金ともWC粒子が摺動方向に対し垂直に削られ、WC粒子の摩耗面自体が摺動面の一部となって摩耗が進んでいる。さらに Ni と Ni_3P より成るバインダー相が一定荷重下で破壊されて、金属組織から離脱し空洞になった部分が移着物により摺動面まで充填され、この傾向はHPタイプのものが大きい。つまり、バインダー相中に硬質 Ni_3P 相が多く存在するため、 Ni と Ni_3P の界面や Ni_3P 相内部で破壊が生じやすいためであると考えられる。実際、HP, LPタイプの合金の研磨面にダイヤモンド圧子を大きい荷重(98 N)で押し込んだ場合のクラック伝播をFig.12に示す。バインダー相が純 Ni 単体よりなるEBタイプの合金は、純 Ni は延性があるので圧痕先端よりクラックは発生しなかった。一方、 Ni_3P 相を含んだHPおよびLPタイプの合金ではクラックが圧痕先端より発生し伝播し、伝播長さはそれぞれ約70および20 μm である。LPタイプの合金ではWC粒とバインダー相の界面でクラック伝

Fig.12 SEM images showing the propagation of crack caused from the corner of the indentation under the application of a load of 98 N with a Vickers hardness tester for spark sintered (a), (b) LP- and (c), (d) HP-type WC-16Ni compacts.

播が観察された。さらにクラックの伝播長さの長いHPタイプの合金では、WC粒とバインダー相の界面でクラックが伝播することに加え、バインダー相内部でもクラックが伝播した。これは、バインダー相中に析出している硬質 Ni_3P (Table 2参照)量が多く、本相と Ni の界面あるいは本相内部でクラックが伝播していると考えられる。ここで、 Ni と Ni_3P より成るバインダー相内のクラックの伝播について明らかにするため、WC-80mass%(Ni - Ni_3P)となるようにHPタイプのめっき液中にWC粉末を長時間浸漬し、その後、放電焼結した材料のパ

Fig.13 (a) A SEM image, corresponding characteristic X-ray images of (b) Ni and (c) P, and (d) crack propagated behavior under the application of a load of 3 N for the binder phase consisting of Ni and Ni_3P .

インダー相のEPMA分析の結果をFig.13に示す。本結果とFig.4(c)より、バインダー相はNiと Ni_3P よりなることが確認された。さらに、本バインダー相にダイヤモンド圧子を3Nの荷重下で押し込んだ場合のクラック伝播をFig.13(d)に示す。クラックは Ni_3P 内とNi/ Ni_3P 界面に観察された。従って、HPタイプ合金では Ni_3P の多量の存在によりバインダー相が脆弱化し、本摩耗試験荷重下でバインダー相が破壊し空洞が生じ、その周辺に存在するWC粒も同時に離脱し摩耗減量が増加したものと考えられる。つまり、Table 2に示したように Ni_3P 量に起因したバインダー相の硬化は、本条件下では摩耗量の減少にはつながらなかった。

各合金とも同一WC粒子を同量含有しているため、本相自体の摩耗現象は同じと言え、 Ni_3P 量の異なったNiバインダー相の効果により、比摩耗量に差が生じた。つまり、上述のように硬質WC粒子が順次削られて摩耗が進行している部分と、バインダー相が破壊すると同時にWC粒子が離脱することで摩耗が進行している部分がある。それぞれの摩耗減量に対する寄与は、 Ni_3P 量の多少によって変化する。

4 結 言

WC-16mass%(Ni-P)において、P量を変化させた粉末の焼結に放電焼結法を利用し、焼結性を検討した。さらに、得られた焼結体の摩擦・摩耗特性を評価した。結果は以下の通りである。

- (1) P濃度の異なった無電解NiめっきWC粉末あるいはWCとNiの素粉末を用いることで、Niバインダー相の成分として純NiあるいはNiと Ni_3P よりなる焼結体が作製できた。
- (2) Niバインダー相中、P量が増加するに伴って焼結温度は低下し、すべて理論密度に近い試料が得られた。Ni-Pバインダーの存在により、均質な電流経路の確保ができ、バインダー相の均一変形や各相間の十分な焼結進行が達成され、放電焼結性は著しく向上した。特に、バインダー相として Ni_3P 量の多いものは、低温(1150 K以下)での固相状態でさえ高密度が達成され、焼結性が向上した。
- (3) 母粉末であるWC粉末の周りに均一にNiめっきを施して作製された焼結体にも均一組成や均質組織が達成され、WC粒サイズも初期と大差なかった。均質焼結組織が達成された結果、安定した平均硬度値が得られた。なお、バインダー相中の Ni_3P 量増加とともに、バインダー硬度および合金平均硬度は上昇した。
- (4) バインダー相の種類に関係なくいずれの合金でも、初期に同一の最大摩擦係数が観察され、摺動時間の経過とともに摩擦係数値は減少しその後、バインダー組成に依存した定常値が示され、合金間で摩擦係数曲線の変化挙動に関しては大差が認められなかった。
- (5) 合金種に関係なく、摺動距離つまり摩耗時間の増加とともに、試料の摩耗減量は直線的に増加した。摩耗減量は、試料のNiバインダー相中のP量と相関が有り、P量つまり硬質の Ni_3P 量が増加するに従い増加した。 Ni_3P 量の存在とその増加によりバインダー相が脆弱化し、WC自体の摩耗に加え本摩耗試験条件下でバインダー相が破壊し同時にWC粒も離脱し、摩耗減量が増加した。

文 献

- (1) R.F. Voitovich and E.A. Pugach: "High-temperature oxidation characteristics of the carbides of the group VI transition metals", Soviet powder metallurgy and metal ceramics, 12(1973)314-318.
- (2) N. Tsuchiya, M. Fukuda, T. Nakai, and H. Suzuki: "Strength decrease of WC-Co alloy due to surface oxidation", J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, 38(1991)505-509.
- (3) K. Matsugi, M. Kawakami, Y. Murata, M. Morinaga, and N. Yukawa: "Accelerated Oxidation of Single Crystal Ni-10Cr-12Al-Ta-W Superalloys Coated with a Na_2SO_4 -NaCl Salt", Tetsu-to-Hagane, 77(1991)1503-1510.
- (4) K. Matsugi, M. Kawakami, Y. Murata, M. Morinaga, N. Yukawa, and T. Takayanagi: "Alloying effects of Cr and Re on the hot-corrosion of nickel-based single crystal superalloys coated with a Na_2SO_4 -NaCl salt", Tetsu-to-Hagane, 78(1992)821-828.
- (5) K. Matsugi, K. Shimizu, T. Hatayama, and O. Yanagisawa: "Preparation of WC- Cr_3C_2 cemented carbides with a Ni and Cr binder by spark sintering and their properties at high

- temperatures", Proc. of 2000 Powder Metall. World Cong., (2001)1249-1252.
- 6) K. Matsugi, G. Sasaki, and O. Yanagisawa: "Preparation of high performance sintered compacts by utilization of both electroless plating treatment and spark sintering to some powders", J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, **53** (2006)928-937.
 - 7) G.S. Upadhyaya: "Sintered metallic and ceramic materials", John Wiley & Sons, Ltd, New York, (1999)22-24.
 - 8) O. Yanagisawa, T. Hatayama, and K. Matsugi: "Recent research on spark sintering process", Bulletin Japan Inst. Metals, **33** (1994)1489-1496.
 - 9) K. Matsugi, T. Hatayama, and O. Yanagisawa: "Effect of direct current pulse discharge on specific resistivity of copper and iron powder compacts", J. Japan Inst. of Metals, **59**(1995)740-745.
 - 10) J.R. Groza: "Nonconventional pressure-assisted powder consolidation methods", J. Mat. Eng. Perform., ASM International, **2**(1993)283-290.
 - 11) K. Matsugi, H. Kuramoto, T. Hatayama, and O. Yanagisawa: "Temperature distribution at steady state under constant current discharge in spark sintering process of Ti and Al_2O_3 powders", J. Mat. Processing Tech., **134**(2003)225-232.
 - 12) K. Matsugi, H. Kuramoto, O. Yanagisawa, and M. Kiritani: "A case study for production of perfectly sintered complex compactions in rapid consolidation by spark sintering", J. Mat. Sci. and Eng., **A354**(2003)234-241.
 - 13) T. Kanbe: "Electroless Plating", Maki-Shoten, Japan, (1984) 13-79.
 - 14) K. Matsugi, T. Hatayama, and O. Yanagisawa: "Impact properties of spark sintered titanium aluminides at elevated temperatures", Intermetallics, **7**(1999)1049-1057.
 - 15) H. Kuramoto, K. Matsugi, and O. Yanagisawa: "Sintering rate of pure copper powder uniaxially compressed in closed die in spark sintering process", J. Japan Inst. Metals, **66**(2002)621-626.
 - 16) K. Matsugi, G. Sasaki, O. Yanagisawa, D.C. Li, H. Kuramoto, and T. Oki: "Preparation of Ti matrix composites of Ti-B-C-N systems by spark sintering and their friction and wear characteristics", Mat. Trans., **48**(2007)1042-1049.
 - 17) H. Kuramoto, K. Matsugi, K. Kawahara, and O. Yanagisawa: "Densification rate of Cu- Al_2O_3 composite in the spark sintering process", J. Japan Inst. Metals, **67**(2003)528-537.
 - 18) H. Kuramoto, K. Matsugi, T. Hatayama, and O. Yanagisawa: "Observation of particle behaviors in the copper powder compact during pulsed electric discharge", J. Japan Inst. Metals, **65**(2001)868-873.
 - 19) H. Kuramoto: "Densification rate in spark sintering process", (Doctor Thesis, Hiroshima University, Japan), (2003)38-53.
 - 20) Y. Hukui, H. Okada, N. Kumazawa, and Y. Watanabe: "Wear characteristic of semi-solid formed Al- Al_3Ni functionally graded material", J. Japan Inst. Metals, **72**(2008)496-502.