受賞記念講演：平成22年度研究進歩賞

WC-SiC 系硬質セラミック材料の合成および機械的性質に関する研究

泰松 齊^{☆1}, 杉山 重彰^{☆2}^{☆1}秋田大学大学院工学資源学研究科, 〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1.^{☆2}秋田県産業技術センター, 〒010-1623 秋田市新屋町字砂奴寄 4-11.

Study on the Syntheses and Mechanical Properties of WC-SiC Hard Ceramics

Hitoshi Taimatsu^{☆1} and Shigeaki Sugiyama^{☆2}^{☆1}Graduate School of Engineering and Resource Science, Akita University, 1-1 Tegata-Gakuenmachi, Akita 010-8502.^{☆2}Akita Prefectural Research and Development Center, 4-11 Sanuki, Araya, Akita 010-1623.

Received March 26, 2012

SYNOPSIS

This paper reviews our investigations for developing new types of binderless cemented carbides, WC-SiC ceramics. We first found that WC-SiC whisker powder mixtures were consolidated by using a resistance-heated hot pressing at a much lower temperature than pure WC powder. Eventually, regardless of whether SiC was added to WC powder in the form of whisker or powder, SiC addition was very effective for the densification of WC powder. Simultaneously the SiC addition vigorously grew WC grains and resulted in lowering the hardness of ceramics. This problem was overcome by the addition of a small amount of Cr₃C₂ or V₈C₇ widely known as a inhibitor of WC grain growth in WC-Co cemented carbides. Finally, for WC-10 mol% SiC-0.7 mol% Cr₃C₂, almost fully dense ceramics were obtained by pressureless sintering at 1750°C.

KEY WORDS

tungsten carbide, silicon carbide, composites, sintering, mechanical properties

1 緒 言

WC-Co 超硬合金の開発の歴史は非常に古く、1926 年にさかのぼる¹⁾。当初組成の WC-5 mass% Co (商品名 Widia) は、その後組成や製造工程の改良を重ね、高性能を要求される切削工具や金型などの高硬度、高耐摩耗部材に用いられる硬質材料の代表となった。さらに近年、Ti-C-N、Ti-B-C、Al₂O₃などの複合コーティングにより、表面の硬さや耐酸化性が向上し、サーメットよりも劣っていた鉄系合金切削時の耐摩耗性を改善できるようになった。超硬合金がこのような長年にわたって発展し続けられた主な理由は、切削工具や金型材料に要求される硬さ以外の材料特性、高ヤング率、高強度、高熱伝導率、低熱膨張率に関して WC が優れているからである。特に、サーメットの母材である TiC よりもいずれの面でも優れている。また、ダイヤモンドによる被研磨性についても TiC より優れている。

超硬合金には金属 Co が添加されているが、これは、WC は難焼結性で、加圧焼結を用いてもそう簡単には緻密化はできないことによっている。Co は、液相焼結助剤として作用し、金属であるために靱性を向上させるが、WC が本来持つ硬さ、

ヤング率、耐食性を低下させる。このため、高硬度、高ヤング率、高耐食性が同時に要求される様な用途では、低 Co 化が必要である。

近年、ガラスレンズ金型のような高硬度と耐変形性が求められるがそう高い強度を必要としない用途や非常に高い腐食環境で使用する硬質部材においては、Co をほとんど含まず TiC と TaC を少量含む WC 基セラミックスが使用され始めてきている。この材料は、日本語で超硬合金とよぶべきかは別にして、バインダーレス超硬合金と名付けられ、超硬合金の分類に新たに加わった。最近では、WC-TiC-TaC^{2,3)}だけでなく、通電加圧焼結を用いて WC そのもののバルク材の製造も行われるようになり、バインダーレス超硬合金は身近なものになりつつあるが、焼結性の悪さによる生産性の低さが依然問題である。

このような状況を踏まえて、本研究者は、焼結性に優れた、金属を全く含まない WC 基セラミックスの開発を目的に、硬質炭化物の添加物を探索してきた結果、SiC が非常に有効であることを初めて見出した⁴⁾。SiC は研磨剤によくつかわれる珍しくもない硬質炭化物であるにもかかわらず、WC への

SiC 添加の研究は本研究者が取り組むまで全く行われたことはなかった。この理由は、SiC を超硬合金に添加すると Co により分解して性能を悪化させることが超硬合金の分野では常識であったからではないかと考えている。たとえば、Fe、Co または Ni 金属を Me としたとき、SiC との固相反応 $\text{SiC(s)} + \text{Me(s)} = \text{MeSi(s)} + \text{C(s, graphite)}$ の Gibbs エネルギー変化は負の値となる⁵⁾。このため、SiC そのものを金属で固めることはできない。しかし、金属を全く含まないバインダーレスの場合には SiC の分解は起きない。

本開発研究は、WC-SiC 系セラミックスの焼結性、機械的性質と組織制御、熱伝導性について調べ、焼結性と機械的性質に最も優れる組成と焼結条件を見いだすことを目的としてきた。一連の研究の結果、1750℃ で無加圧焼結できる WC 基セラミックスを開発することができた。金属無添加の WC 基セラミックスは、超硬合金に比べると焼結は難しいが、使われ始めてきている。まだ用途は限られているが、より容易に生産できるようになれば、今後種々の利用がひらけてくると思われる。

2 合成および評価方法

WC に添加する SiC としてウイスカーおよび粉末を用いた。これらは、WC 粉末と混合し、一部の試料では WC 結晶粒成長制御のために V_8C_7 あるいは Cr_3C_2 粉末をさらに加え、アルミナ乳鉢または湿式ボールミルで混合した。混合粉末をグラファイト型に充てんし、通電加圧焼結装置を用いて、加圧力 50 MPa、焼結温度 1600~1800℃、保持時間 10 min の条件で、真空中で焼結した。焼結性に優れる組成では、混合粉末を静水圧成形したのち、1750~1900℃、減圧 Ar 雰囲気化で無加圧焼結した。得られた焼結体について、密度、ヤング率、ポアソン比、ビッカース硬さ、破壊靱性値の測定を行い、EPMA と X 線回折によって組織観察と分析を行った。緻密な焼結体の一部については、レーザーフラッシュ法を用いて熱伝導度を測定した。

3 研究過程と成果

研究開始時点では、高い靱性を得ることを期待して、SiC 原料として SiC ウイスカー (SiC_w) を用いた。WC-SiC ウイスカー系の混合粉末を通電加圧焼結した結果、SiC 添加が WC の焼結性を著しく向上させることが明らかになった。しかし、焼結性の向上に伴って WC の激しい粒成長が起きた。この研究に続いて、この粒成長を抑制するために、超硬合金の WC 結晶粒成長防止剤として知られる Cr_3C_2 と V_8C_7 (通常 VC とよばれる) の添加効果を調べた。その結果、 Cr_3C_2 と V_8C_7 の添加によって粒成長を制御できることが明らかになった。SiC ウイスカーは塵肺の危険性が高い物質であることはよく知られており、SiC 粉末を用いる方が安全上好ましいのは当然である。また、価格の面でも有利である。そこで、SiC を粉末に替えて添加効果を調べた結果、焼結性により優れ、機械的性質においてウイスカーと変わらないことが明らかになった。その

後、粉末の混合方法や粒成長防止剤の添加量の検討を行い、現時点では 1750℃ の無加圧焼結で、ほぼ緻密な WC 基セラミックスが得られるまでになった。以下に、これらの研究を順を追って紹介する。

3.1 WC-SiC (ウイスカー) セラミックスの通電加圧焼結による緻密化

最初、通電加圧焼結法を用いて、WC-SiC ウイスカー系の焼結体を作製し、組織と機械的性質を調べた⁴⁾。

超硬合金では、WC と Co 粉末のみを出発原料にすると、炭素不足の複合炭化物である η 相が生成する。これを防ぐために、炭素添加が行われているが、炭素不足になる原因は WC 粉末の粒子表面が酸化されていることによっている。WC-SiC 系の場合も同様のことが起きる。

1650℃ で通電加圧焼結した時の生成物を Fig. 1 に示す。純 WC の場合は、炭素不足によって W_2C 相が生成する。しかし、SiC を添加すると W_2C 相が消え、 W_5Si_3 相が生成する。WC-SiC 系状態図⁶⁾では、WC- W_2C 共存相に SiC が添加されていくと、WC- W_2C 共存相から WC- W_2C - W_5Si_3 共存相を経て WC-SiC- W_5Si_3 共存相に変化する。実験結果は状態図から予想される通りになっていた。したがって、 W_5Si_3 相の生成は出発原料の若干の炭素不足が原因である。

焼結体の密度および相対密度を Fig. 2 に示す。純 WC では 1650℃ では相対密度が 85% で、1800℃ でないと緻密化しない。しかし、WC に 3~20 vol% SiC ウイスカーを添加すると、1650℃ で十分緻密化した。しかし、30 vol% では少し気孔が残った。

焼結温度 1650℃ の焼結体の微細組織を Fig. 3 に示す。純 WC の場合は、黒く見える気孔が非常に多く存在し、WC 結晶粒は元の粉末の粒径からほとんど成長していない。それに対して、5 vol% 添加では WC 結晶粒が非常に大きく成長している。また、WC 結晶粒の成長によって SiC (黒く見える相) が合体し、ウイスカーの痕跡は全くない。10 vol% 以上の添加では、多量の SiC 相の存在が WC 結晶粒の成長を妨害するため、WC 結

Fig. 1 Relative peak intensity of products in the WC-SiC_w ceramics sintered at 1650℃.

Fig. 2 Bulk density and theoretical density of the WC-SiC_w ceramics sintered at 1650 °C.

Fig. 3 Microstructures of the WC-SiC_w ceramics sintered at 1650 °C (backscattered electron images). SiC content: (a) 0 vol%, (b) 5 vol%, (c) 10 vol%, and (d) 30 vol%.

晶粒は細くなっている。当初 SiC ウィスカー添加は、ウィスカーによる靱性向上を目指したものであったが、ウィスカー原料が直径0.4 μ m、長さ30 μ mであったにもかかわらず、焼結すると合体して丸くなり、元の形状はとどめていなかった。この結果は、SiCを粉末に替えても機械的性質に与える効果が同じである可能性を示唆するものであった。

焼結体のヤング率とポアソン比を Fig. 4 に示す。焼結温度 1650 °C では、ヤング率は緻密な焼結体が得られる 20 vol% SiC までは、計算値とほぼ一致するが、気孔率の少し高い 30 vol% では気孔によって少し低下した。ポアソン比はいずれの組成でも 0.2 で一定であった。

1650 °C での焼結体の硬さの SiC 量に対する変化と 30 vol% SiC 焼結体の硬さの温度変化を Fig. 5 に示す。焼結温度 1650 °C の焼結体の硬さは 5 vol% までは低下し、それ以上では高くなっている。セラミックスの硬さと結晶粒径の間には、 H を硬さ、 d を結晶粒径、 a と b を定数とすると、Hall-Petch 型の関係⁷⁾、

Fig. 4 Young's modulus and Poisson's ratio of the WC-SiC_w ceramics.

Fig. 5 Vickers hardness of the WC-SiC_w ceramics.

$$H = a + b d^{-1/2} \quad (1)$$

が成立することが広く知られているが、この硬さ変化は Fig. 3 に示した WC 結晶粒径の変化に対応している。30 vol% SiC 焼結体の硬さは、焼結温度 1650 °C まで硬さが上昇するが、これは気孔率が低下するため、それ以上の温度でまた硬さが低下するのは WC 結晶粒の粗大化が原因である。

3.2 WC-SiC (ウィスカー) セラミックスの組織制御

先に示したように、WC への SiC 添加は WC の焼結性を向上させる。しかし、その反動として WC 結晶粒の激しい成長が起き、結果として硬さが低下した。この問題を克服するためには、WC 結晶粒の成長を防止する必要がある。WC-Co 超硬合金の場合は、Cr₃C₂ と V₈C₇ の添加がきわめて有効であることが知られているので⁸⁾、WC-SiC 系で Cr₃C₂ と V₈C₇ の添加効果を調べた⁹⁾。

焼結温度 1650 °C の 5 vol% SiC 焼結体の結晶粒径と V+Cr 量の関係を Fig. 6 に示す. 図中での V+Cr は V と Cr を 1:1 で添加した場合の結果である. Cr_3C_2 , V_8C_7 いずれの添加でも WC 結晶粒の成長は少量の添加で大きく抑制されるが, 同じ原子の量で比較すると V のほうが効果が高い. V と Cr を等量ずつ添加すると, ちょうど単独の場合の中間の効果を示す.

WC 超硬合金での WC の結晶成長機構は, 焼結時に生成する Co 液相を介した WC の溶解と析出による Ostwald 成長で, V_8C_7 は WC 結晶粒表面に偏析あるいは吸着して Ostwald 成長を阻害すると考えられている¹⁰⁻¹⁷. Cr_3C_2 に関しても同様の機構であると考えられている. WC-SiC の場合は, 金属液相を伴わない固相成長であるので, 超硬合金とは WC 結晶粒の成長機構が異なるが, 効果としては同じであった.

焼結温度 1650 °C の 5 vol% SiC 焼結体の硬さと V+Cr 量の関係を Fig. 7 に示す. 硬さは Fig. 6 に示した WC 結晶粒径の変化

Fig. 6 WC grain size for the WC-5 vol% SiC_w ceramics sintered at 1650 °C.

Fig. 7 Vickers hardness of the WC-5 vol% SiC_w ceramics sintered at 1650 °C.

に対応して, 結晶粒径が小さくなるほど硬さが増加した. この図で示した各添加量での硬さは, Fig. 8 に示すように, (1) 式の Hall-Petch 型の関係式に従っていた. 図中の直線は Lee と Gurland¹⁸ がホットプレスで作製した WC で測定した結果であるので, 得られた結果は, この SiC 添加範囲では焼結体の硬さが WC 結晶粒径で決まることを表している.

3.3 WC-SiC (粉末)セラミックスの通電加圧焼結による緻密化

WC 原料としてウイスキーを粉末に替える方が, 粉末を取り扱う上での安全面と価格の両面で有利である. SiC を粉末に替えて焼結体を作製し, 機械的性質を調べた¹⁹.

焼結温度 1600 °C の焼結体の密度および相対密度と SiC 量の関係を Fig. 9 に示す. 2 mol% (本研究の組成範囲では mol% と vol% の値はほぼ等しい) 以上の SiC 添加でほぼ緻密な焼結体がえられた. 粉末の場合はウイスキーの場合より 50 °C 低い焼結温度であり, 焼結性の向上には粉末 SiC の方が効果に優れ

Fig. 8 Relationship between the Vickers hardness and the WC grain size for the WC-5 vol% SiC_w SiC_w ceramics sintered at 1650 °C.

Fig. 9 Bulk density and theoretical density of the WC-SiC ceramics sintered at 1600 °C.

Fig. 10 Vickers hardness of the WC-SiC ceramics sintered at 1600 °C.

ていた。この原因は、試料の混合に際して粉末のほうが分散させやすいことによると考えられる。

焼結温度1600°Cの焼結体の硬さとSiC量の関係をFig. 10に示す。純WCは1600°C焼結では緻密にならないため、硬さが低い。2 mol% 以上の SiC では、Fig. 9 に示したように緻密になっているのにもかかわらず、硬さが5 mol%まで低下したのち、それ以上で増加する。この変化は、Fig. 5 に示した WC-SiC ウィスカーの場合とまったく同様で、WC 結晶粒の大きさの変化に対応していた。WC 結晶粒成長そのものは結晶粒成長防止剤の添加で制御できるので、ウィスカーを粉末に替えても基本的な機械的性質に与える効果は同じである。

切削工具材料は熱伝導性に優れる必要がある。本研究者が最近熱伝導度測定を行った結果によると、緻密な純 WC の熱伝導度は $84 \text{ J m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であったが、5 mol% SiC を添加すると熱伝導度は $115 \text{ J m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ に向上し、20 mol% まではあまり変化しなかった。SiC そのものが熱伝導性に優れるとはいっても、WC に対する異種物質である SiC の添加は WC-SiC 界面でのフォノンの散乱を引き起こすので、多量の添加は熱伝導度を低下させる可能性もある。得られた結果から判断して、SiC 添加はこの添加範囲では WC の熱伝導性を向上させている。

3.4 WC-SiC (粉末) セラミックスの常圧焼結による緻密化

SiC ウィスカー添加に比べて、SiC 粉末の添加は、焼結性をさらに向上させることが明らかになった。現在、WC-SiC 粉末系で無加圧焼結の可能性について検討しているのでその成果の一部を紹介する。

WC-5~20 mol% SiC 粉末を種々の温度で焼結した結果、緻密化のために必要な温度は 1800 °C であった。この組成に、 Cr_3C_2 を添加すると、WC 結晶粒成長を防ぐだけでなく、焼結性を向上させる効果が得られた。1750 °C の無加圧焼結で得られた WC-10 mol% SiC-0.7 mol% Cr_3C_2 焼結体の微細組織を Fig. 11 に示す。図中の黒い相が SiC で十分緻密化している。 Cr_3C_2 には焼結性への向上効果があったが、同じ粒成長防止剤

Fig. 11 Microstructure (backscattered electron image) of the WC-10 mol% SiC-0.7 mol% Cr_3C_2 ceramic pressureless-sintered at 1750 °C.

である V_8C_7 には焼結性の向上効果はなかった。

以上説明してきたように、一連の研究によって WC-SiC セラミックスは 1750 °C の無加圧焼結で緻密化できるところまできた。用いる粉末の粒度や混合に改良を加えていけば、さらに低い温度での焼結が可能になると考えられる。

4 ま と め

焼結性に優れた金属無添加の WC-SiC セラミックスの開発研究を行い、以下のような成果を得た。

- (1) WC の緻密化に対して SiC は非常に有効である。
- (2) WC 結晶粒の成長防止には、 V_8C_7 と Cr_3C_2 が有効である。
- (3) Cr_3C_2 は WC 結晶粒の成長防止効果と焼結性の向上効果を持ち、 Cr_3C_2 を少量添加した WC-SiC は、1750 °C の無加圧焼結で十分緻密化する。

謝 辞

本研究の遂行にあたっては、秋田大学大学院工学資源学研究科材料工学専攻の仁野章弘助教、菅原和久技術専門員、セラミック材料学研究室の多くの卒業生ならびに秋田県産業技術センターの加藤勝主任研究員、菅原靖主任研究員のご協力をいただきました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) P. Schwarzkoph and R. Kieffer: Cemented Carbides, Macmillan, (1960)1-13.
- 2) Y. Kanemitsu, T. Nishimura, H. Yoshino, K. Takao, and Y. Masumoto: "Effect of Hot Isostatic Pressing on Binderless Cemented Carbide", Refract. Met. Hard Mater., 1(1982)66-68.
- 3) S. Imasato, K. Tokumoto, T. Kitada, and S. Sakaguchi: "Properties of Ultra-Fine Grain Binderless Cemented Carbide 'RCCFN' ", Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 13(1995)305-312.

- 4) S. Sugiyama, D. Kudo, and H. Taimatsu: "Preparation of WC-SiC Whisker Composites by Hot Pressing and their Mechanical Properties", *Mater. Trans.*, **49**(2008)1644-1649.
- 5) O. Kubaschewski, C.B. Alcock, and P.J. Spencer: *Materials Thermochemistry*, Pergamon Press, (1993)257-323.
- 6) A.E. McHale: *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. X, Am. Ceram. Soc., (1994)20.
- 7) R.W. Rice, C.C. Wu, and F. Borchelt: "Hardness-Grain-Size Relations in Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1994)2539-2553.
- 8) K. Hayashi, Y. Fuke, and H. Suzuki: "Effects of Addition Carbides on the Grain Size of WC-Co Alloy", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **19**(1972)67-71.
- 9) H. Taimatsu, S. Sugiyama, and M. Komatsu: "Effect of Cr₃C₂ and V₈C₇ on the Microstructure and Mechanical Properties of WC-SiC Whisker Ceramics", *Mater. Trans.*, **50**(2009)2435-2440.
- 10) A. Egami, M. Ehira, and M. Machida: "Morphology of Vanadium Carbide in Submicron Hardmetals", *Proc. 13th Int. Plansee Seminar, Reutte*, **3**(1993)639-648.
- 11) H.-O. Andrn, U. Rolander, and P. Lindahl: "Atom Probe Analysis of Cemented Carbides and Cermets", *Appl. Sur. Sci.*, **76/77**(1994)278-284.
- 12) T. Taniuchi, K. Okada, and T. Tanase: "Sintering Behavior of VC-Doped Micro-Grained Cemented Carbide", *Proc. 14th Int. Plansee Seminar, Reutte*, **2**(1997)644-657.
- 13) A. Jaroenworarluck, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, T. Sakuma, T. Taniuchi, K. Okada, and T. Tanase: "Segregation of Vanadium at the Interface in VC-Doped WC-Co", *J. Mater. Res.*, **13**(1998)2450-2452.
- 14) T. Yamamoto, Y. Ikuhara, and T. Sakuma: "High Resolution Transmission Electron Microscopy Study in VC-Doped WC-Co Compound", *Sci. Technol. Advanced Mater.*, **1**(2000)97-104.
- 15) P. Warbichler, F. Hofer, W. Grogger, and A. Lackner: "EFTEN-EELS Characterization of VC and Cr₃C₂ Doped Cemented Carbides", *Proc. 15th Int. Plansee Seminar, Reutte*, **2**(2001)65-74.
- 16) M. Kawasaki, O. Terada, and K. Hayashi: "Effect of Sintering Cooling Rate on V Segregation Amount at WC/Co Interface in VC-Doped WC-Co Fine-Grained Hardmetal", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **51**(2004)576-585.
- 17) S. Lay, S. Hamar-Thibault, and A. Lackner: "Location of VC in VC, Cr₃C₂ Codoped WC-Co Cemented Carbides by HREM and EELS", *In. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **20**(2002)61-69.
- 18) H. C. Lee and J. Gurland: "Hardness and Deformation of Cemented Tungsten Carbide", *Mater. Sci. Eng.*, **33**(1978)125-133.
- 19) A. Nino, Y. Nakaibayashi, S. Sugiyama, and H. Taimatsu: "Microstructure and Mechanical Properties of WC-SiC Composites", *Mater. Trans.*, **52**(2011)1641-1645.