501

ナノ SiC コートダイヤモンド分散超硬合金の開発

大阪大学接合研 〇宮本欽生 大阪大学[院] 森貞好昭 住友電工㈱ 森口秀樹 都築克典 池ヶ谷明彦

1. 緒言

ダイヤモンドは最も硬い物質であり、ダイヤモンド粒子を 超硬合金中に分散添加した焼結体は優れた耐磨耗性と靭性を 発揮することが期待できる。しかしながら、ダイヤモンドは 高圧安定型で、焼結時の圧力が十分でないと黒鉛に相転移す るという問題がある。通常、ダイヤモンドの焼結工具はコバ ルトをバインダーとして用い、1300~1400℃、5.5 万気圧程度 の高温高圧条件で生産されている。しかしながら、小型の単 純形状部材に限られており、コストも高い¹⁾。

筆者らは、WC-Coの超硬合金にダイヤモンド粒子を分散し た焼結部品を低圧で焼結し、耐磨工具材料や耐磨耗部品に応 用する研究開発に取り組んできた。緻密な焼結体を得るため には、ダイヤモンド粒子が溶融コバルトと反応して生じる黒 鉛化²⁾を完全に防がなければならない。放電プラズマ焼結法 (SPS)を用いて焼結を行うことによって、通常の超硬合金 の焼結温度である1300℃以上から1200~1300℃に低温化し、 さらに焼結時間を数分程度に短縮することに加え、ダイヤモ ンド粒子にナノ SiC コーティングを施すことでダイヤモンド 粒子の黒鉛化を抑制した。

2. 実験方法

2・1 ダイヤモンド粒子へのナノ SiC コーティング

ナノ SiC コートダイヤモンド粒子作製の出発原料として、 ダイヤモンド粒子とSiO 顆粒(純度 99.9%)を用いた。これ らを Fig. 1 に示すような配置でアルミナ坩堝中に装入し、真 空中(~0.03Pa)、1250~1450°C、1~90min の種々の条件 で熱処理した。各試料の組成や微細構造を XRD、SEM、TEM、 EDX を用いて詳細に観察した。また、TG-DTA を用いて SiC コートダイヤモンド粒子の耐酸化特性を評価した。



Fig. 1 An assembly for SiC coating of diamond particles.

2・2 ナノ SiC コートダイヤモンド分散超硬合金の作製 ナノ SiC コートダイヤモンド粒子(20vol%)とWC、コバ ルト(10w%) 微紛を混合し、SPS を用いて 1220℃、30MPa の条件で2min保持して焼結を行った。焼結後は表面研削、ダイヤモンドペーストを用いた鏡面研磨を施した後、アルキメデス法による密度測定、SEM 観察、硬度及び靱性値の測定を行った。

3. 結果及び考察

3・1 SiC 被膜生成メカニズム

各被覆温度に対する SiC 生成速度を算出し、アレーニウス プロットをとると直線関係を満たした。この直線の傾きから SiC 生成の見かけの活性化エネルギーを算出すると 100kJ/mol が得られた。この値は SiO(g)と CO(g)の反応によ り黒鉛基板上に SiC が析出する場合として報告されている値 (97kJ/mol)に非常に近い³⁾。なお、SiO(g)と黒鉛の表面が反応 して SiC ができる場合は 429kJ/mol である。実際、SiC 被覆 処理時間が増加するに従って数十 nm の SiC 粒がダイヤモン ド表面を覆い尽くしていく様子が観察された(Fig. 2)。以上の 結果から、SiC 被膜は主に SiO(g)と CO(g)の反応によって形 成されているようである。また、Fig. 3 に示すように、ダイ ヤモンド粒子は SiC 層で完全に被覆されている。



Fig. 2 SEM images of the SiC coated diamond treated at 1350°C for (a) 1min, (b) 15min, (c) 30min, and (d) 90min.



Fig. 3 TEM image of the SiC coated diamond particle.

-121 -

3・2 SiC コートダイヤモンド粒子の耐酸化特性 SiC コートダイヤモンド粒子の酸化開始温度を Fig. 4 に示 す。明らかに SiC 被覆処理によって酸化開始温度が上昇して いる。特に、1350℃で処理を行った試料で大幅な向上が見ら れ、90min の処理を行った場合は酸化開始温度が 920℃に達 している。この結果からも、個々のダイヤモンド粒子がほぼ 緻密にコーティングされていることが分かる。



Fig.4 Starting temperature of oxidation for the SiC coated diamond particles.

3・3 ナノ SiC コートダイヤモンド分散超硬の微細構造 と機械的特性

ナノ SiC コートダイヤモンド分散超硬の SEM 写真を Fig.5 に示す。ダイヤモンドとマトリックスの WC-Co 超硬合金は 非常によく密着しており、空孔は見られず緻密に焼結されて いる(相対密度 99.5%)。



Fig.5 SEM image of the polished surface of the SiC coated diamond particles dispersed cemented carbide.

WC-Co単体、ナノSiCコートダイヤモンド分散超硬の機械 的特性を測定したところ、硬度に関しては共に15.5GPa 程度 と変化は見られなかった。しかしながら、破壊靱性について はWC-Coが8.7MPam^{1/2}、ナノSiCコートダイヤモンド分散 超硬は16.3 MPam^{1/2}と実に2倍もの値を示した。また、ベア リング鋼に対する切削テストをしたところ、WC-Coに比較し て10倍もの耐磨耗特性を示した。Fig.6にダイヤモンド圧子 を加重 50kg で打込んだときのWC-Co単体、ナノSiCコート ダイヤモンド分散超硬表面の SEM 写真を示す。(a)ではクラ ックが直線的に進行しているのに対し、(b)ではダイヤモンド の影響によりクラックがダイヤモンドに向かって偏向し、終 端がダイヤモンド/マトリックス界面になっている。マトリッ クスである WC-Co の熱膨張係数がダイヤモンドのそれより 大きいため、ダイヤモンド粒子表面に対して垂直に引張応力 がかかる。この結果、クラックがダイヤモンド粒子に引寄せ られることになる。このような機構によってクラックの進展 が阻害され、破壊靱性が大幅に向上するものと考えられる。



Fig.6 SEM images of the indentation cracks, (a) WC·Co, (b) SiC coated diamond particles dispersed cemented carbide. The left line is the edge of indent and right line is the end of the crack.

本製造法を用いると、ダイヤモンド焼結体で製造できない 大径素材を製作することが可能である。Fig.7に直径150mm のナノ SiC コートダイヤモンド分散超硬合金を示す。



Fig.7 Photo of the SiC coated diamond particles dispersed cemented carbide.

ダイヤモンドの高密度焼結体はこれまで超高圧焼結法で製 造されたものに限られていたが、高々30MPaの加圧で高密度 に焼結されたダイヤモンド粒子分散超硬合金を得ることがで きた。また、ナノ SiC コートダイヤモンド砥粒や砥石も耐酸 化性向上により長寿命化することが期待できる。

参考文献

- 1) 深谷朋弘, 白石順, 中井哲夫, *NEW DIAMOND*, **47**, 16-22 (1997).
- 木下直治監修, "ダイヤモンドツール", 日経技術図書 (1987).
- 3) T. Shimoo, F. Mizutaki, S. Ando, and H. Kimura, J. Japan Inst. Metals **52** 279-287 (1988).