

# パルス通電焼結法を用いた材料加工技術の開発（その2）

- 超硬合金の焼結特性に及ぼすボールミルの効果について -

材料環境部

玉井富士夫 川上雄士 円城寺隆志

パルス通電焼結法による超硬合金の焼結に関し、実用的見地から重要である製品形状の大型化に伴う焼結ムラ、緻密性低下等の問題について、特にボールミルの効果について検討した。その結果、(1)ボールミルの効果は顕著であり、6 ks間のボールミル混合によって、Fe-46NiバインダーおよびCoバインダーの場合、ともに超硬合金焼結体の曲げ強度は飛躍的に大きくなる。(2) Coを金属バインダーに用いたWC-20wt.%Co焼結体では、ボールミルを行うことで市販の超硬合金とほぼ同等の曲げ強度1.5GPaが得られる。(3)ボールミルの効果が現れた理由は、均一混合と凝集WCの破碎による焼結密度の向上および焼結組織の微細化である。以上を明らかにした。

## 1. はじめに

超硬合金は高硬度、強靱材料であるため、切削工具、金型等の耐摩耗工具を始め、メカニカルシール材、軸スリーブ材、ポンプ部品等の耐摩耗機械部品、土木建設用の土砂摩耗部品にも広く応用が進められている<sup>1)</sup>。県内企業に特徴的な土木・建設関連の機械製品製造企業においても、各種機械装置の使用環境が過酷さを増していることを背景に、高クロム鋼（鋳鉄）、ハイマンガン鋼等の金属材料に代わる耐摩耗材料として、超硬合金への切換えが検討されている。しかし、一品生産色の強い土木・建設機械用の耐摩耗部品は、多品種少量生産が基本であり、少量生産に適した超硬合金部品の安価・迅速な製造方法の確立が望まれている。

パルス通電焼結法（Pulsed electric-current sintering : PECS）は、型内に充填した圧粉体粒子間に直流パルス状の大電流を印加し、粉体間に発生するジュール熱拡散、電場による電解拡散等を複合的に利用する焼結方法である。そのため、急速昇温、短時間焼結が可能であり、多品種少量生産型の超硬合金部品の安価・迅速な製造方法として、実用的見地から大いに期待されている<sup>2), 3)</sup>。しかしながら一方で、複雑形状への対応困難、製品形状の大型化に伴う焼結ムラ、緻密性低下等の問題が指摘されており、PECS関連技術についての更なる研究開発が望まれている。

本研究では、土木・建設機械用部品として実用的意義が大きい中・大型形状の超硬部品のPECSに関して、焼結ムラの解消、緻密性の向上を目的として、超硬合金原料粉体にボールミル加工を行い、その効果について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 焼結方法

PECSに用いた粉体は平均粒径 $4.67\mu\text{m}$ のWC粉末に、金属バインダーとしてCo粉末またはFe-46wt.% Ni粉末を20wt%添加し、混合したWC/Co粉体とWC/Fe-46wt.% Ni粉体の2種類である。

混合方法はアルミナ乳鉢を用いた3.6 ksの手動混合と遊星ボールミルを用いた600 s混合、6 ks混合の3方法とした。

これら混合粉体おおよそ50 gを、内径：30、外径：80、高さ：80mmの円柱状のカーボン製型に充填し、住友石炭工業(株)製のPECS装置（SPS3.20MK4）で焼結した。図1にPECS装置の概略を示す。焼結は赤外放射温度計を用いた温度制御で行い、昇温速度は1 K/s、焼結保持時間は600s、加圧力は20MPa（すべて一

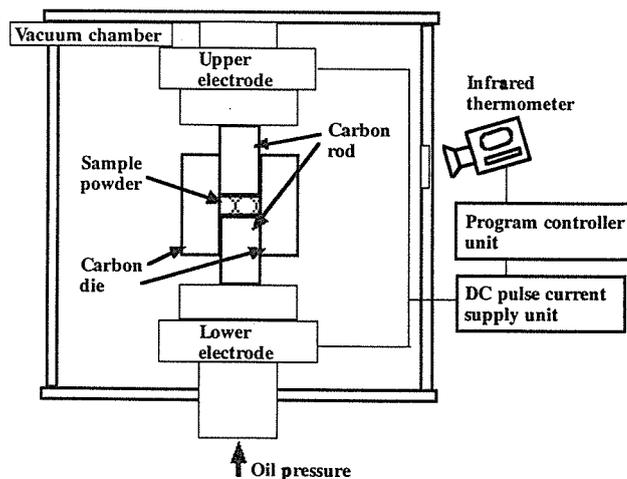


図1 SPS装置の概略

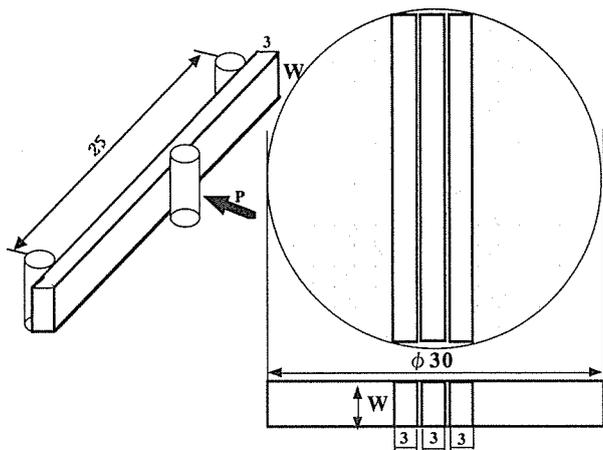


図2 曲げ試験片採取場所と曲げ試験の概略

定)とした。

## 2.2 焼結体の評価方法

PECS後、密度測定と曲げ強度試験を行い、ボールミルの効果について検討した。

密度測定では、PECS終了後の焼結体重量および体積から密度を算出し、理論密度と比較した。

曲げ強度は下部曲げスパン:25mmの三点曲げ試験によって評価した。ここで、表面近くと内部で焼結状態の違いが懸念されるため、試験片は図2に示すように焼結体の全体的強度を反映するように採取し、C-R方向に試験した。曲げ試験後、破面のフラクトグラフィ的観察を行った。

併せて、ロックウェル試験機を用いた硬さ(HRA)試験、光学顕微鏡による組織観察を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 曲げ強度特性に及ぼすボールミル効果

図3にWC-20(Fe-46Ni)超硬合金粉体50gを用いて、1403Kの温度で600s間焼結した円盤状試料から切り出した試験片の三点曲げ試験結果を示す。横軸は粉体の混合方法で整理している。なお、円盤の厚み、すなわち試験片の幅は試料間で少し異なっているが、これは焼結条件の影響を受けた焼結後の試料の密度の違いによる。

遊星ボールミル時間が600sと短い場合の曲げ強度は600MPa程度であり、アルミナ乳鉢を用いた3.6ks手混ぜ混合とほぼ同じである。しかし、遊星ボールミル時間が6ksと10倍程度に長くなると、曲げ強度は1170MPaと飛躍的に向上する。

ボールミル効果は同様に、硬さ特性や密度測定結果、組織観察結果にも現れている。6ks間のボールミル

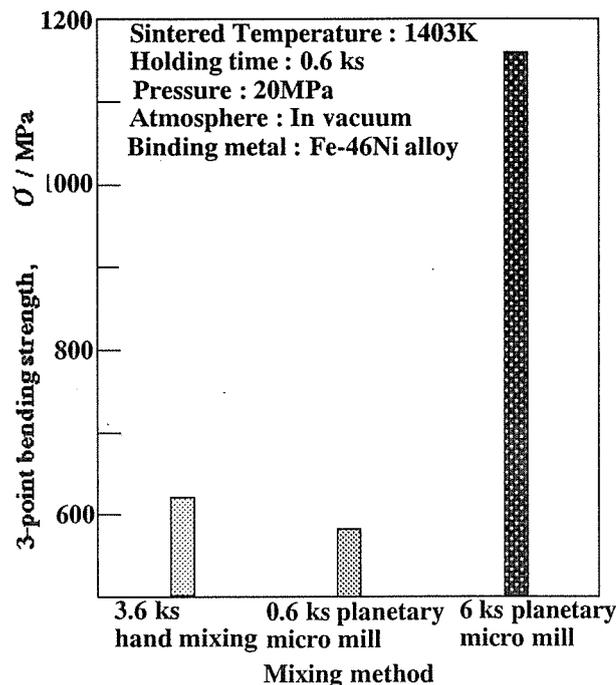


図3 WC-20(Fe-46Ni)超硬合金の曲げ強度と原料粉体混合方法との関係

ル混合によって、硬さは67HRA(アルミナ乳鉢手動混合)、および70HRA(600s間ボールミル混合)から、80HRAへと向上し、密度も理論密度比で82%(アルミナ乳鉢手動混合)、および84%(600s間ボールミル混合)から、93%へと大きく向上している。組織的にも6ks間のボールミル混合によって、WC相と金属バインダー相がより均質化され、空隙等の欠陥が少なくなっているのが確認される。ボールミル混合によって均一化、WC凝集粒子等の破碎が進んだ結果と考えられるが、詳細は次項で記述する。

図4にWC-20Co超硬合金粉体50gを用いて、1373Kおよび1423Kの温度で600s間焼結した円盤状試料から切り出した試験片の三点曲げ試験結果を示す。横軸は焼結温度であり、▲印がアルミナ乳鉢を用いた3.6ks間手動混合を、□が遊星ボールミル6ks間混合をそれぞれ示す。

焼結温度が1373Kと低い場合には、両者の曲げ強度特性にはそれほど違いがない。焼結温度が低く焼結が進んでいないためと考えられる。焼結温度が1423Kと高い場合には、ボールミル効果が顕著に現れ、6ks間遊星ボールミル混合を行った場合には、曲げ強度が1.5GPaと手動混合の場合の116%となっている。

そして、WC-20(Fe-46Ni)超硬合金の場合と同様、WC-20Co超硬合金の場合にも、硬さ特性や密度測定

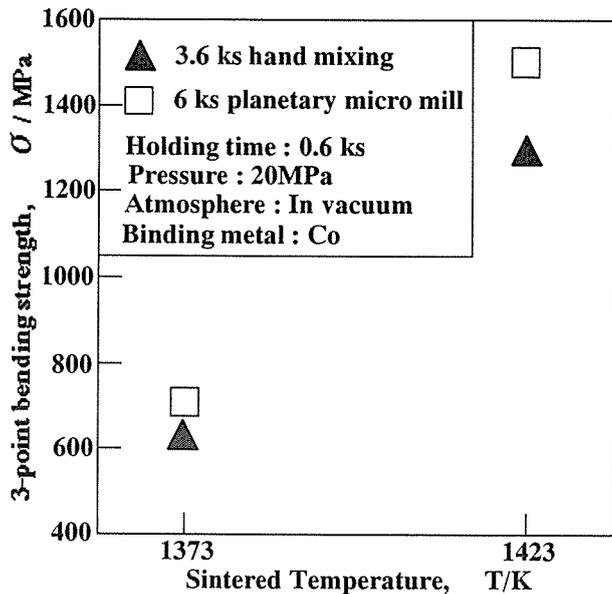


図4 各焼結温度における WC-20Co 超硬合金の曲げ強度に及ぼす原料粉体混合方法の違い

結果, 組織観察結果にボールミル効果が認められる. 1423Kの焼結温度での硬さは 83HRA (手動混合) から 85HRA へと向上し, 密度も理論密度比で 95% (手動混合) から 97% へと向上している. 組織的にも WC 相と金属バインダー相の均質化, および空隙等の欠陥減少が同様に確認される.

### 3.2 ボールミル効果についての考察

図5および6に曲げ試験後の破面観察結果を示す. ともに破壊起点近くの破面であり, (a)がマクロ的観察結果を, (b)がミクロ的観察結果をそれぞれ示している. 図5に示す WC-20(Fe-46Ni)超硬合金, 3.6 ks 間手動混合の曲げ試験後の破面は, 全体的に粗い感じで, 多くのポアが観察され, 緻密化が進んでいない. 粒子径サイズも図6に示す WC-20Co 超硬合金, 6 ks 間遊星ボールミル混合試験片の破面と比べると大きく, 平均で  $2,3 \mu\text{m}$  程度である. 曲げ強度が 600 MPa 程度と小さかったこととよく符合すると考えられる.

一方, 図6に示す WC-20Co 超硬合金, 6 ks 間遊星ボールミル混合の曲げ試験後の破面は, 全体的に細かい緻密な感じで, 観察されるポアの数も格段に少なくなり, ポアサイズも極めて小さくなっている. 併せて, 粒子径も  $1 \mu\text{m}$  以下程度にまで小さくなっている. ボールミル混合の効果と考えられ, 曲げ強度が 1.5GPa 程度と市販の超硬合金程度に大きくなっていることと符合する.

図7および8に焼結前の混合粉体の SEM 観察結果をまとめて示す. WC-20(Fe-46Ni)超硬合金, WC-20Co 超硬合金ともに遊星ボールミル混合の影響は明らか

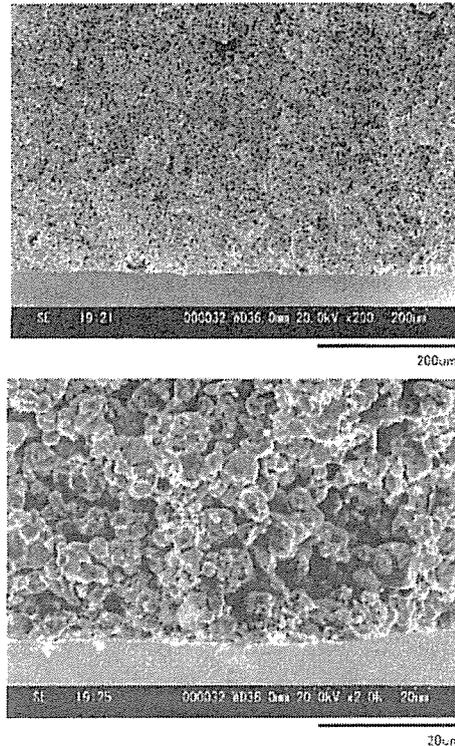


図5 3.6 ks 間の手動混合, 焼結温度 1403K, 焼結時間 600s での WC-20(Fe-46Ni)超硬合金焼結体の曲げ試験破面 (上: マクロ観察結果, 下: 破壊起点近くの拡大)

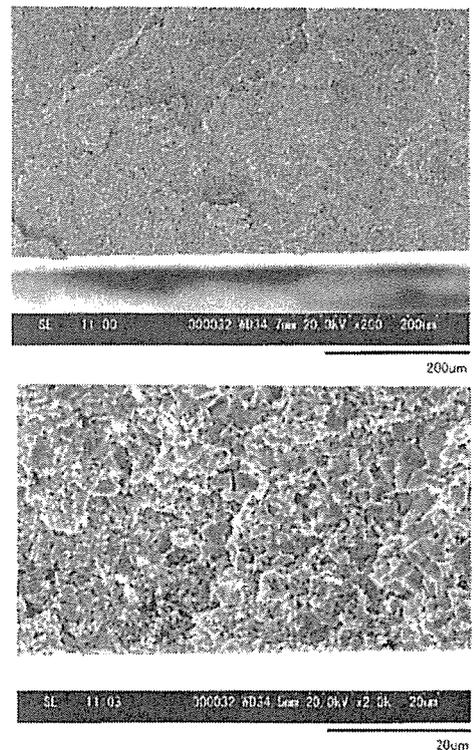
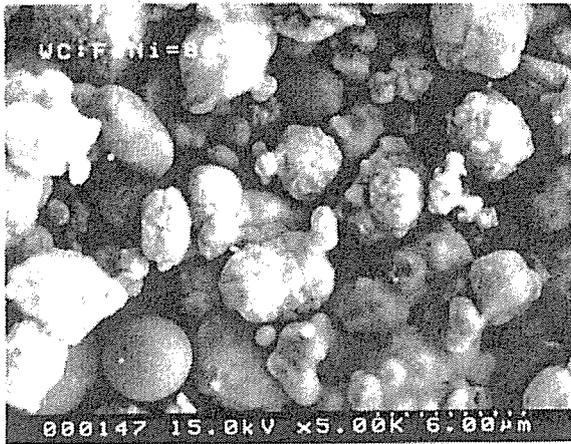
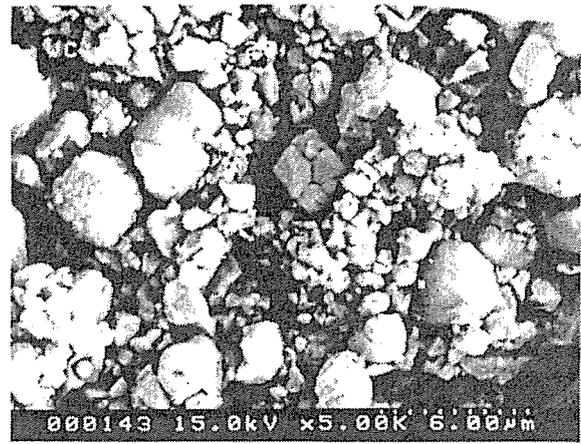


図6 6 ks 間の遊星ボールミル混合, 焼結温度 1423K, 焼結時間 600s での WC-20Co 超硬合金焼結体の曲げ試験破面 (上: マクロ観察結果, 下: 破壊起点近くの拡大)

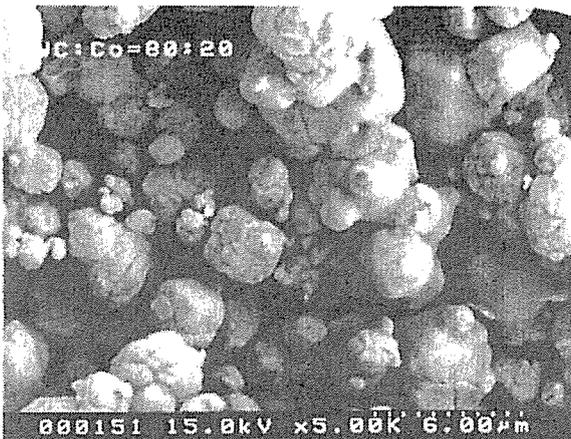


(a) Hand mixing for 3.6 ks

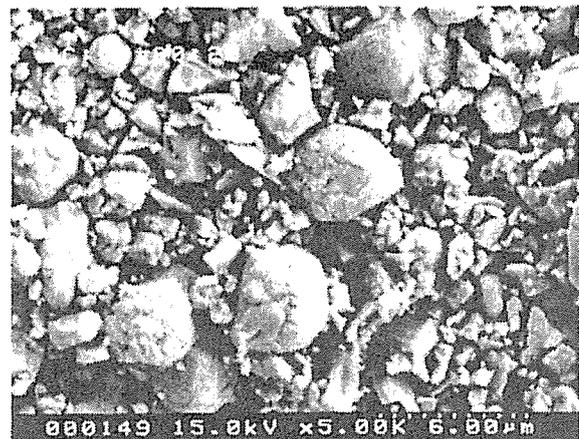


(b) Planetary micro mill mixing for 6 ks

図7 WC-20(Fe-46Ni)超合金原料粉体



(a) Hand mixing for 3.6 ks



(b) Planetary micro mill mixing for 6 ks

図8 WC-20Co 超合金原料粉体

であり、6 ks間の遊星ボールミル混合によって、凝集粒子の破碎、WC粒子と金属粒子の均一化混合、見かけの充填率の向上等が認められる。焼結前の原料混合粉体のボールミル効果によるこのような違いが焼結後の超合金の緻密性、均一性、微細化に影響した結果、曲げ強度、硬さ等の力学特性が大きく改善されたと考えられる。

#### 4. おわりに

PECSによる超合金の焼結に関し、実用的見地から重要である製品形状の大型化に伴う焼結ムラ、緻密性低下等の問題について、特にボールミルの効果について検討した。得られた結果を整理すると以下のとおりである。

- (1) ボールミルの効果は顕著であり、6 ks間のボールミル混合によって、Fe-46Ni バインダーおよびCo バインダーの場合、ともに超合金焼結体の曲げ強度は飛躍的に大きくなる。
- (2) Coを金属バインダーに用いたWC-20wt.%Co焼結体では、ボールミルを行うことで市販の超合金とほぼ同等の曲げ強度1.5GPaが得られる。
- (3) ボールミルの効果が現れた理由は、均一混合と凝集WCの破碎による焼結密度の向上および焼結組織の微細化である。

#### 参考文献等

- 1) <http://www.nittan.co.jp>
- 2) 鴫田, 粉体工学会誌, 30, p26 (1993).
- 3) 川原, 鴫田, Zairyou-to-Kankyou, 50, pp45-48 (2001)