WC-Ni-WS, 超硬合金の乾式摩耗特性

倉本 英哲, 隠岐 貴史, 松木 一弘*, 柳沢 平*

二硫化モリブデン(MoS₂)や二硫化タングステン(WS₂)など一般的な硫化物系固体潤滑剤について、非常に優れた潤滑特性を示すものの、高温での熱安定性は優れているとは言えず、例えば焼結時の熱による分解等が起こる可能性が高く、その特性が失われることが考えられる。一方、筆者らはこれまでに炭化タングステン(WC)粉末に無電解ニッケル(Ni)めっきを施し、その粉末をそのまま放電焼結することにより、均質な組織を有する WC-Ni 超硬合金圧粉体を作製するプロセスを開発した。このプロセスでは、無電解 Ni めっきに含まれるリン(P)の効果によって、1123~1273K という比較的低温での焼結を完了することができる。

本報告では自己潤滑特性を有する炭化物系超硬合金を作製することを目的とし、粉末へのめ っき→放電焼結のプロセスを用い、このプロセスで作製される WC-elpNi 合金に硫化物系層状 固体潤滑剤である WS₂を添加して、WC-elpNi-xwt%WS₂(x=0~5wt%)合金を作製した。また、 作製した WC-elpNi-xwt%WS₂合金の摩耗試験を行い、その摩耗特性について調査した。得ら れた結果は以下のとおりである。

WS2を添加すると、バインダー相である Ni の一部と反応し、Ni 硫化物を生成することが分かった。この Ni 硫化物は脆い特性を示し、また、WS2を添加することによって、バインダー 相の相対的減少が起こるため、WC 粒子の保持力が低下して、WS2添加量が大きくなるほど比 摩耗量が大きくなった。つまり、WS2粒子を添加することで摩耗形態は主として WC 粒子の離 脱となり、摩耗特性の改善については、その影響が大きすぎるためにほとんど見られず、むし ろ悪化することとなった。

キーワード:WC-Ni 超硬合金、放電焼結、比摩耗量、固体潤滑剤

1. 緒言

前報⁽¹⁾において、筆者らは WC 粉末に無電解 Ni め っきを施し、これを原料粉として、WC-Ni 超硬合金を 作製する手法を報告した。この手法によれば、低温で の緻密化が可能となり、均質の WC-Ni 超硬合金を作 製することができた。本報告においては、この開発合 金を WC-elpNi 合金と呼び、これをベースマテリアル として用いることとした。この WC-elpNi 合金の乾式 摩耗特性は、代表的な WC-7.8mass%Co 超硬合金に 匹敵するものであった。

例えば、軸受けやメカニカルシールなど機械摺動部 においては、高い耐摩耗性が要求される。摺動部を有 する機械装置においては、潤滑油を使用することが基 本であるが、複雑化していく構造の中で、給油困難な 部位があった場合、当初の設計とは別に給油構造を設 ける等の対策をしなければならない。このような状況 で、自己潤滑特性を持つ材料を準備することができれ ば、潤滑剤の供給を考える必要性がなくなり、場合に よっては装置のコンパクト化が期待される。また、通 常潤滑油が供給される部位においても、一時的な油膜 切れなどが起こった場合の損傷を抑えることができ、 長寿命化に寄与することが考えられる。

固体潤滑剤に関する研究^{(2),(3)}は、各国で盛んに行われているが、これには硫化物、セレン化物、窒化物、 有機物など種々の物質を挙げることができる。ここで、 炭化物系超硬合金の潤滑性の改善には層状固体潤滑剤

*広島大学大学院工学研究科

の添加が有効であるとの報告(4)がある。

ここで、本研究の目的は WC-elpNi 合金の摩耗特性 の改善であり、WC-elpNi 合金中へ固体潤滑剤を添加 することで自己潤滑性能を持たせることを考えた。添 加する固体潤滑剤としては、一般的に使用されている 硫化物系固体潤滑剤で層状固体潤滑剤のうち、比較的 高温での分解が起こりにくく、また、その摩耗特性が 優れる WS2 を用いることとした。WS2 は真空中にお いて 1573K 程度まで熱的安定であるといわれている ⁽⁵⁾。WC-elpNi 合金の焼結温度は、めっき中の P 量に 依存するものの、Ni と P の共晶反応を有効に利用す ることで、液相焼結法で 1123~1273K とすることが できる。これによって WS2の熱分解を最小限にとどめ ることができると考えた。焼結法としては、真空中で 低温短時間での焼結が可能60であり、また、セラミッ クスをはじめとする難焼結材料の焼結に実績の高い放 電焼結法(7-(9)を用いることとした。

2. 実験方法

2.1 試料作製

WC 粉末は、アライドマテリアル製(WC60S)の純度 99.9%で平均粒径が 6.4µm のものを、また、WS2粉末 は、日本潤滑剤製の純度 99.8%で平均粒径が 0.97µm のものを用いた。これら供試粉末の走査型電子顕微鏡 (SEM)像を図1に示す。



図1 供試粉末の SEM 観察結果 (a)WC 粉末、(b)WS₂粉末

図1(a)に示すWC粉末に無電解のNi めっきを施し、 これとWS2粉末とを目的の組成となるようにそれぞ れ秤量し、乾式混合して、放電焼結法によって円柱状 試験片(φ10mm×20mm)を作製した。この試験片の 縦方向中心部で切断、研削を行い、この研削面を摩耗 試験の試験面とした。なおWS₂粉末の添加量については、0~5wt%の範囲で添加することとした。

無電解 Ni めっきについては、還元剤として残留す る P 量の違いで高リンタイプと低リンタイプが存在す るが、本報告では、前報⁽⁰⁾において良好な摩耗特性を 得ることのできた低リンタイプを用いることとした。 めっき浴は、浴中の P 量を 1~2%に制御している㈱ 奥野製薬製 TOP NICORON LPH である。めっき膜 厚は約 $0.2\mu m$ 程度であり、WC との重量比においては 理論的に約 16%程度となり、蛍光 X 線分析の結果と してもほぼ同様の値であった。

放電焼結の条件は、粉末粒子間の酸化膜の絶縁破壊 などによる圧粉体比抵抗の減少を目的とした予備焼結 を、焼結圧力が15MPa、on/off時間がそれぞれ100ms、 パルス電流が100Aの矩形波直流パルス通電を900秒 行い、その後、焼結圧力を40MPaに上げて、連続パ ルス通電による緻密化を行った。連続パルス通電過程 における制御については温度で行うようにし、液相状 態での焼結を行うこととした。今回の場合、1273Kを 焼結温度として、1273K直下で3600秒保持した。

2.2 摩耗試験

摩耗試験方法は、代表的なリング・オン・ディスク方 式の摩耗試験機である大越式摩耗試験機を用いて行っ た。大越式摩耗試験は回転円盤(SUJ2 製)を平板試験片 に押し付けて摩耗させる摩耗試験である。なお、回転 円盤は熱処理を行わず、鋼棒より切り出したままのも の(焼きなまし材)を機械加工して使用するようにした。 その硬度はロックウェルCスケール硬さでHRC10相 当である。この摩耗試験機と試験方法の概略図を図2 に示す。

本研究では、リングを平板試験片に押し付ける荷重 を一定とする一定荷重条件での試験を行い、このとき の押し付け荷重(F)は 196N を選択した。この摩耗試験 では、試験終了後の摩耗痕幅(b)の測定を行うことで、 摩耗量(W)を以下の幾何学的近似式によって算出する ことができる。摩耗速度は 1.58m/s を選択し、試験片 に関わらず一定とした。

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

ここで、r および B は、それぞれ回転円盤の半径(mm) および回転円盤の厚さ(mm)である。本研究において、 r=15、B=3.0 である。



図2 摩耗試験方法の概略図

次に、摩擦係数(µ)に関しては、回転円盤の軸トルク (T)が分かれば、一般的な摩擦係数を求める以下の式に よって表すことができる。なお、本研究では試験中の 軸トルクを連続的に測定するようにした。

$$\mu = \frac{T}{Fr} \tag{2}$$

なお、試験はすべて乾式で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 摩耗試験

図3に摩耗距離(1)と摩耗減量(W)の関係を示す。試料の種類に関係なく摩耗距離と摩耗減量の間には比例 関係が成り立ち、Wと1との間には、以下の関係が成り立つことが知られている⁽¹⁰⁾。

$$W = W_s Fl$$
(3)

ここで、Wsが比摩耗量である。

図 3 において、Fは 198N で一定であり、W_sは直 線の傾きになる。得られた W_sを表1に示す。

本合金系の W_s は WS_2 の添加量が大きくなるにした がって、その摩耗量は増加し、比摩耗量が大きくなっ ていくことが分かる。 図4に WS_2 の添加が摩擦係数 (μ)に及ぼす影響を示す。

図は、ぞれぞれ1の変化に対するµの直接的な変化を示



図3 WC-elpNi-xwt%WS₂ 超硬合金の摩耗量に及ぼす WS₂添加量の影響

表1 図3から得られる WC-elpNi-xwt%WS₂ 超硬合 金の比摩耗量

WS ₂ volume (wt%)	Specific wear rate (mm ² /N)
0	6.1×10^{-10}
1	2.9×10^{-9}
5	5.1×10 ⁻⁹



図 4 WC-elpNi-xwt%WS₂ 超硬合金の摩耗試験中の 摩擦係数, (a)x=0 および(b) x=1 の場合

したものである。図から、全体として平均的なμの値 については、WS2の添加の有無にほとんど影響してい ないことが確認される。しかし、一時的な部分につい てのμの変化については、特に l=1500m を超えた辺り から WS2 を加えた試料においてばらつきが明らかに 大きくなっていることが確認される。このばらつきに ついてはμが小さくなる方向でばらつくようになって いる。

3.2 組織観察

図5にそれぞれの試験片についての顕微鏡組織観察 結果を示す。WS2の添加量に伴い、組織上の空洞が目 立つようになっている。理論上の計算においては、1 および5wt%のWS2を圧粉体に加えた場合、その体積 率は約2と10vol.%である。図.5における組織観察結 果においては空洞が存在したが、この空洞すべてに WS2が存在していたと考えるならば、理論的な体積率 とは一致しない。



図5 WC-elpNi-xwt%WS2 超硬合金の顕微鏡組織観察 結果, (a)x=0,(b)x=1 および(c) x=5 の場合

図6に5wt.%のWS₂を加えて焼結した圧粉体の中 で、組織ムラができていた場所における顕微鏡組織観 察結果を示す。この部分は、バインダーが凝集してい わゆる液だまりのようになった部分である。つまり、 バインダー相のみを取り上げたような部分である。観 察の結果としては、図中矢印で示すように、粒界のよ うな、もしくは針状結晶のような第3相が確認された。 これは、WS₂の添加以前では確認されなかった相であ る。



図 6 WC-elpNi-5wt%WS2超硬合金の内、組織ムラの 部分で、WC 粒子が観察されない部分の顕微鏡組織観 察結果

先述した第3相の存在について、検証を行うことと した。まず、純Ni粉末と WS_2 粉末とを重量比で4:1 となるように混合し、これをWC-elpNi $-xwt%WS_2$ を焼結する場合と同条件で焼結した。その結果として 得られた組織を図7に示す。組織は、図7における白 色部分の相に黒っぽい相が斑に存在するような形態で あった。



図7 放電焼結した Ni-WS2合金の顕微鏡組織観察結 果, (a)低倍率による観察および(b)図7中○部拡大

図 7(a)について、白色の相は Ni 相と考える。黒っ ぽい相については WS₂ リッチの相と考えられるが、図 中丸で示す部分について拡大観察した。結果を図 7(b) に示す。ここで、形状は異なるものの、やはり純 Ni および WS₂ 以外の第 3 相の存在を確認することがで き(図中矢印部)、Ni との化合物を生成しているように 見られる。この第 3 相について調査することを目的と して、X 線回折を行った。結果を図 8 に示す。

図8の結果から、図7(b)で示す組織において、Ni、 WS₂およびNi₃S₂の存在が確認された。なお、白色の 相については、純Ni相であった。



図 8 放電焼結した Ni-WS₂ 合金、WS₂ リッチ相の X 線回折結果

つまり、第3相として注目した灰色の相は Ni_3S_2 からなる相と考え、WC-elpNi-xwt%WS2の焼結においては、バインダー相で Ni_3S_2 が生成されると考える。 ここで、図9にNiとSの二元系平衡状態図を示す。



図から Ni と S の共晶温度が、923K 程度の低温領 域にあることが分かる。共晶反応を中心として考えて みると、やはり、Ni と S の間での生成反応物につい ては、代表的には Ni₃S₂ になりやすいと考えられ、こ れが図 8 で示す結果と一致する。

生成した硫化物については、もともと熱的不安定の 要素を持っている WS2が分解して、この内のSがNi と反応して生成したものと考える。

3.3 バインダー相の超微小硬さ試験

図6に示す組織の強度について、検証を行うことと した。試験はJISZ2255に規定する超微小負荷硬さ試 験方法による。試験機は㈱エリオニクス製ENT-1100a を用い、試験条件は、試験力を10mN(HTL10)、試験 温度を23℃とした。試験位置については①図6中矢印 で示すような第3相を中心とした部分、②図7(a)中白 〇で示され、Ni-Ni₃S2からなると予想される部分およ び③同図中純Ni相と考えられる白色部分の3箇所に ついて試験を行った。以降、簡単のために、試験を行 った各部分について、part①~③で示す。図10に押 し込み深さと負荷の関係を表したグラフを示す。



また、結果より得られた超微小負荷硬さを Table2 に示す。なお、Ni-WS2合金における Ni 相部分につい てのビッカース硬さを測定したところ、135HV であ った。

図には、負荷曲線と除荷曲線が描かれており、塑性 変形仕事(Welast)と弾性変形仕事(Wplast)を分けて考え ることができる。図中左側の曲線が負荷曲線であり、 1000mgfに達した後の右側の曲線が除荷曲線である。

表2 超微小負荷硬さ(HTL10)と押込み弾性率(Err)

	HTL10
1	474
2	335
3	199

結果から、①~③の順に硬さの値が小さくなってい ることが分かる。②と③の比較において、NiはSと 合金化することによって、硬くなることが示される。 つまり、Ni は硫化することで硬くなると言える。また、 ①と②の比較において、実際のWC-elpNi-5wt%WS2 合金のバインダー相の方が硬くなっていることが分か るが、これは、①と②の違いを考えると、リンの存在 であり、リン化物も存在することで、さらに硬さが増 しているものと考える。以上のことから、WC-elpNi-5wt%WS2合金のバインダー相について、WS2を添加 することで硬くなっていることが予想される。一般的 に硬度が大きくなることでは、脆化の傾向を示す。こ こで、図10における負荷-除荷曲線において、除荷 曲線が右側に寄っていることが分かる。これは、塑性 変形仕事が大きくなっていることを現しており、つま り、変形したら復元しないことを現している。高強度 の材料について、靭性が大きな材料であれば、復元能 が高く、除荷曲線は比較的左側にシフトすることが予 想される。脆性的な材料の場合、クラックの発生等に よって変形の復元が難しいことが考えられる。つまり、 図10が本合金におけるバインダー相は硬いが脆いこ とを表しているのではないかと考える。

3.4 摩耗形態

ここで、図3について考えてみると、WS2の添加量

の増加に伴い、その摩耗量が大きくなった。これは、 バインダー相における Ni₃S₂の生成を含む Ni 相の硫 化を原因として、バインダー相が脆化してクラックの 発生等を促進し、WC 粒子の保持力低下を招き、WC 粒子離脱による摩耗促進に寄与したものと考える。も ちろん、WS2そのものの存在も、ベースマテリアルか らみれば、空洞として作用するものであり、これによ っても粒子離脱は促進され、摩耗量増加の原因になっ たものと考える。本合金系においては、その摩耗形態 の主たるものは、WC粒子の定常摩耗であり、WC粒 子離脱によれば、摩耗量の増加は避けられない。以上 のような要因によって WC 粒子の離脱が促される中 で、残ったWS2についても、その自己潤滑性能を発揮 するに至らず、WC 粒子の離脱に伴い同時に摩耗面か ら次々に離脱して行ったのではないかと推測する。こ れは、組織観察において、図5に示すような空洞の多 い組織形態を示したが、これは研磨、琢磨の負荷レベ ルにおいても粒子離脱が起こったのではないかと考え、 このことからも粒子の保持力低下が想像される。

図4に示す摩擦係数について、摩耗の安定期に入っ たところで、その摩擦係数が低くなる方向でばらつく ようになったが、これは、摩耗痕が大きくなって、粒 子の剥離と離脱が比較的起こりにくくなると、WS2が その自己潤滑特性を瞬間的に示すことがあったのでは ないかと推測する。しかし、その効果を保持できるほ どにはバインダー相が強固でなかったと考える。

4. 結言

WC 粉末に低リンタイプの無電解 Ni めっきを施し、 この粉末と自己潤滑特性を有する WS₂ の混合粉末を 用い、放電焼結法によって WC-elpNi-WS₂合金を作製 し、乾式での摩耗試験を行い、この特性について評価 した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) WC-elpNi-xwt%WS₂超硬合金について、WS₂を 0~5wt%添加すると、その添加量が大きくなるほど、 比摩耗量は大きくなった。

(2) WC-elpNi-xwt%WS₂の焼結では、WS₂の熱不安 定化と、さらにその共晶温度が 923K であることも加 わり、バインダー相の Ni の一部が硫化して Ni₃S₂を 生成することが分かった。 (3) Ni₃S₂をはじめとする硫化物を含むバインダー相 は高い硬度値を示すものの、同時に脆性的な側面を引 き出し、WC 粒子の保持力が低下するため、摩耗試験 中の WC 粒子の離脱が起こりやすくなり、比摩耗量が 大きくなると考えられた。つまり、WC-elpNi 超硬合金 への WS₂の添加は、圧粉体に恒常的な自己潤滑特性を 示すに至らず、耐摩耗特性の改善に寄与しない。

おわりに本研究を実施するに際して使用した超微小 押込み硬さ試験機、摩耗リングの加工等に使用した NC 旋盤および試料調整に用いた遊星型ボールミルは、 日本自転車振興会競輪機械工業資金補助により整備し たものであり、また、試料作製に用いた放電焼結機は、 経済産業省地域産業集積活性化対策補助により整備し たものであることを記し、関係各位に深く感謝いたし ます。

参考文献

(1) 倉本英哲, 隠岐貴史, 松木一弘, 柳沢 平、広島市工 業技術センター年報 20(2006) p.27-35 (2)多田 博、潤滑 19(1974) p.784 (3)津谷裕子編、固体潤滑ハンドブック(1978) p.330、 幸書房 (4)松木一弘, 大澤真司, 畑山東明, 柳沢 平、日本金属 学会誌 61(1997) p.519-527 (5)(株高純度化学研究所総合カタログ(2003) p.493 (6)松木一弘, 畑山東明, 柳沢 平、日本金属学会誌 59(1995) p.740-745 (7)藤崎和弘, 落合 宏, 高田寿明, 鵜飼隆好, 但野 茂、日本機会学会北海道支部講演会概要集 41(2001) p.2-3 (8)福永 稔,町田正弘,小林慶三,尾崎公洋、粉体およ び粉末冶金 48(2001) p.616-620 (9)坂村 勝, 兼広二郎, 鈴木 寛, 藤井敬二, 水成重 順、矢田貝稔、広島県立東部工業技術センター研究報 告 13(2000) p.29-33 (10)山本雄二, 兼田楨宏、トライボロジー p.189、理 工学社