

特集 —— 高圧力実験の装置及び素材の開発の現状と今後の課題 ——

高圧力実験で用いられる超硬合金

Tungsten Carbide Based Hardmetals Used for High Pressure Experiment

和田 光平

Kouhei WADA

Tungsten carbide based hardmetals have been used for the cylinders and anvils of high pressure apparatus, because of their high hardness, compressive strength and Young's modulus. In this article, tungsten carbide based hardmetals used for each high pressure apparatus are reviewed. In addition, newly developed ultra-fine grained binderless hardmetal TJS01 is introduced.

[tungsten carbide, hardmetal, anvil, stress-strain curve, uniaxial compression, mechanical properties]

1. はじめに

高圧力を発生する技術における重要な要素の一つに、安全に圧力を発生することのできる工具の設計とそれに耐えうる材料の使用が挙げられる。通常装置を設計する際に工具にかかる圧力は、材料の破壊強度、または0.2%の永久ひずみを生じる時の応力の値で定義される0.2%耐力の8割程度を想定しており、それ以上の圧力発生では、装置の寿命が短くなるだけでなく、破損事故にもつながる可能性がある。超硬合金は、圧縮時の機械的特性が優れているため、古くから高圧力実験で用いられてきた。一方で、高圧力実験を行っている方々の多くは、超硬合金は実験を行うための道具であり、本材料に関してほとんど知らないであろう。

そこで本稿では、まず超硬合金とはどのような材料か、概略と製法を紹介する。その後、基本的な超硬合金の機械的特性値を示し、高圧力実験のどの装置にどのような超硬合金が用いられているのかを紹介する。最後に、近年著者らが開発したWC-M₂C焼結体TJS01に関して紹介する。

2. 超硬合金の概略、及び製法について

超硬合金は、周期表第Ⅳa, V a, VI a族に属する9

種類の金属の炭化物を鉄、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)などの鉄系金属を結合材として用い、焼結した合金を総称し、1925年に工業化されて以降、その優れた機械的特性から切削工具や耐摩耗用工具として幅広く用いられている。超硬合金の中で、炭化タングステン(WC)をCoもしくはNiを焼結助剤として焼結した材料が最も機械的特性に優れており、一般的に超硬合金と呼ばれている材料は、本材料のことを示す。

Fig. 1にWC-Co系超硬合金の合金組織例を示す。濃い部分が硬質相(WC)、薄い部分が結合相(Co)であり、2相で構成されている粒子分散型の合金であることが分かる。

一般的に超硬合金は、Fig. 2の様な工程で粉末冶金法を用いて製作される。どの工程も高品質な超硬合金を得るために大事な工程であるが、ここでは特に影響が大きい、素材作製における最終工程である焼結工程について解説を行う。

Fig. 3にGurland(1954)で報告されているWC-16 wt% Co組成の炭素量と温度の擬二元系状態図を一部変更した図を示す[1]。一般的にWC-Co系超硬合金は、Coの液相出現温度より上の1300℃から1500℃の温度で焼結される。焼結時に重要となるのが合金炭素量である。機械的特性が優れた健全な超硬合金を得るためには、WC+γ(Co相、結晶

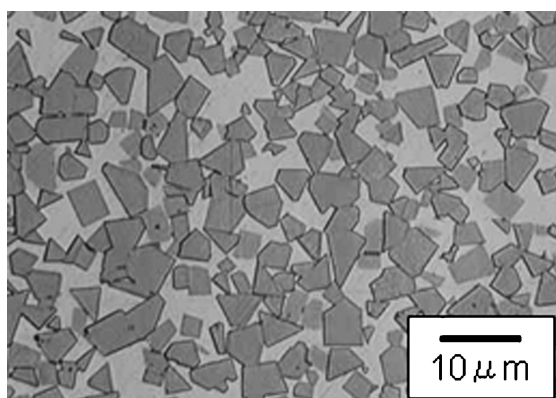


Fig. 1. Optical image of a polished surface of WC-Co hardmetal.

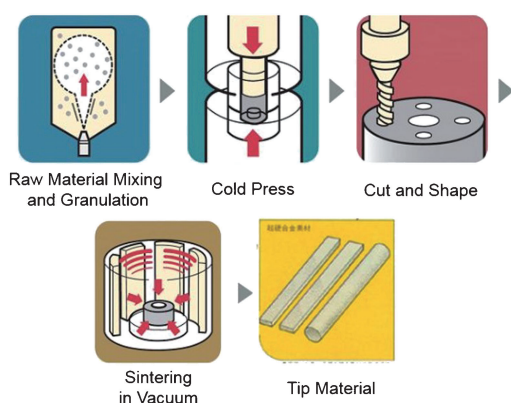


Fig. 2. The process of production for tungsten carbide based hardmetals.

構造 fcc) の 2 相合金が得られる様に焼結を行う必要がある。合金炭素量が高いと $WC + \gamma + C$ (黒鉛相, フリーカーボン相と呼ばれる) の 3 相, 逆に低いと $WC + \gamma + \eta$ (Co_3W_3C 相, η 相と呼ばれる) の 3 相の領域となり, WC 相と Co 相以外の異常相が出現し, 機械的特性値の大幅な低下を起こす。また, $WC + \gamma$ の相域は低結合相量の合金になるほど狭くなる[2]。合金炭素量は, 粉末の酸化度合や湿度, 焼結時のガス雰囲気(酸素分圧)等で容易に変わるため, 低結合相量合金の方が, 高結合相量合金よりも, また微粒粉末になるほど管理が難しい。 $WC + \gamma$ の健全相域内であっても, 合金炭素量が変化すると WC の粒度と結合相中の W の固溶量もわずかに変化するため, 硬さ, 抗折力等の機械的特性値もわずかに変化する。したがって, 粉末ロットや焼結ロ

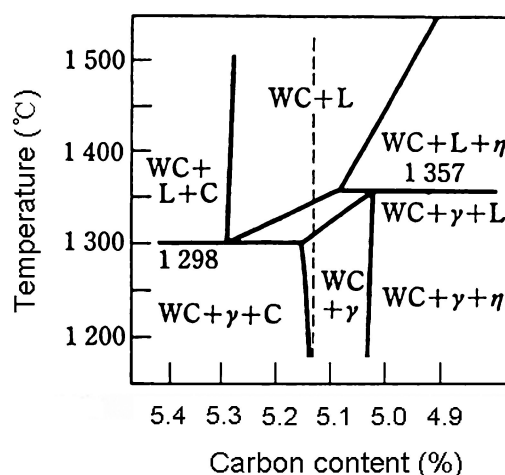


Fig. 3. Phase relation of WC-16 wt% Co hardmetal.

ット毎に, 機械的特性値のばらつきが多少発生するため, 製品の使用時に影響がない様に, 通常は材種毎に機械的特性値の管理基準を設けており, 安定した品質となる様に管理をしている。また, 超硬合金の様な粉末冶金法を用いて焼結を行う焼結体は, 焼結体の内部と外部の組成差なく, 均一に焼結することが難しい。超硬合金では, 特に炭素量の内外差が発生することが多く, 製作条件によっては 20 mm 程度の肉厚であっても, 炭素量の内外差が 0.1% 以上発生し, 低結合相量合金では健全相域に入れることですら困難となることもある。この様な組成の内外差が発生する要因は何点かあるが, 大型製品になるほど, また WC の粒度が微粒, もしくは高結合相量の合金ほど, 均一に焼結することが困難となる。このため, 富士ダイスでは過去に実績のない材種, 大きさの製品の引き合いがあった場合, その製品よりも大きな焼結体で一度焼結試験を行う。焼結後の焼結体は切断し, 内部まで均一に焼結ができているかを, 合金炭素量, 組成, 機械的特性値の測定を行うことで確認し, 製品の品質の保証がある程度できる様にしてから受注を受ける様にしている。

この様に超硬合金素材を製作する上で, 焼結工程と合金炭素量の管理は非常に重要な項目であるため, 超硬合金を製造しているメーカーは, 各社粉末の管理方法や焼結方法等にノウハウを持っており, それらも踏まえて材種選定を行うのが良いであろう。

3. 超硬合金の機械的特性値

超硬合金は粒子分散型合金であるため、機械的特性値は硬質相である WC の粒度と結合相の量と種類に依存する。WC の粒度を微粒とし、結合相量を減らすほど、硬さは上昇する[3]。また、0.2%耐力と圧縮強度は、WC の粒度を微粒とする、または結合相量を少なくするほど上昇し、ヤング率は WC の粒度に依存せず、結合相量に依存し、少なくなるほど上昇する[4]。このため、高圧力発生技術の発達により、発生圧力が高くなるほど、超硬合金の硬さ、0.2%耐力、圧縮強度、ヤング率等の機械的特性値も高い材料が求められ、より WC の粒度が微粒で低結合相量の超硬合金が用いられてきた。

一方で、WC の粒度を微粒とし、結合相量を少なくすると、材料の靱性値は低下する[5]。靱性が低下すると、高圧力実験で用いる場合に、扱いが難しくなるだけでなく、装置のアライメント等の問題から生じる偏心歪等に弱くなるため、使用条件によっては逆に寿命が短くなってしまう場合がある。単純に WC の粒度が微粒で低結合相量の合金を使えば良いわけではなく、実験条件毎に材種選定を行うのはこのためである。使用する材種の選定は今までの高圧力実験での使用結果から、経験則で決めている場合が多い。現在、各種高圧力発生装置で用いられている材種に関しては、次の項で詳しく述べる。

次に結合相の種類による機械的特性値の違いを述べる。同一 WC 原料を用いて、WC-Ni 系超硬合金

と WC-Co 系超硬合金を製作した場合、一般的には WC-Co 系超硬合金の方が、機械的特性は優れている。これは結合相の元々の特性値の差と液相出現温度が WC-Ni 系超硬合金の方が約 70°C 高く、その分焼結温度が高くなるために、WC 粒子が粒成長しやすいためである。また、Ni は Co と比べて延性が高いために、粉末混合時に凝集体を作りやすく、その凝集体が合金組織内に残り、強度低下を招くことも 1 つの要因である[6]。一方で、WC-Ni 系超硬合金は常温常圧条件下で非磁性であり、さらに耐食性が高い等の特徴を持っており、WC-Co 系超硬合金が使用できない特殊環境で使用されることが多い。

今までは単純な WC と結合相の超硬合金について述べてきたが、超硬合金は WC と結合相以外に、TiC, VC, TaC, Mo₂C, Cr₃C₂ 等の炭化物が少量添加されることがある。これらの炭化物は、WC 粒子の粒子成長抑制、もしくは結合相の固溶強化を目的として添加され、添加していない超硬合金よりも機械的特性が優れていることが多い[7]。したがって、機械的特性を向上させるため、近年の超硬合金では、ほとんどの材種で添加されていると考えても良いであろう。

4. 高圧力実験に用いられている超硬合金

本項目では、ベルト型高圧力発生装置のシリンダ、ピストン、DIA 型高圧力発生装置のアンビルトッ

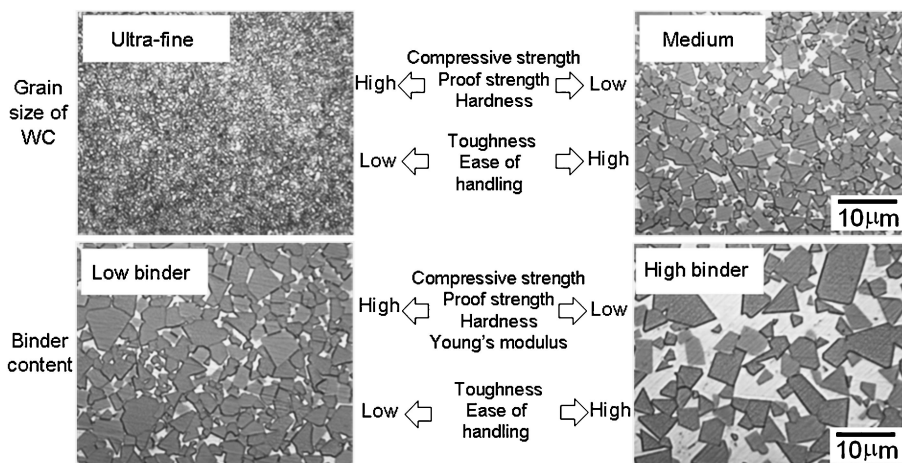


Fig. 4. The relations between mechanical properties and WC grain size and/or binder content of tungsten carbide based hardmetals.

プ、ドリッカマー高圧力発生装置やパリ・エジンバラ高圧力発生装置の対向型アンビル、そして川井型高圧力発生装置のキュービックアンビルで用いられている超硬合金材料を紹介する。前項目でも述べたが、これらの材種選定はあくまでも過去に高圧力実験で使用して頂き、結果が良く、現在も使用して頂いているとの経験則からであり、より良い選択の可能性が他にあることを先に断っておく。

ベルト型高圧力発生装置のシリンダ材料としては、ロックウェル硬さが 86–89 HRA で、WC の粒度が 1.5–4 μm までの中粒から粗粒で、結合相量が 8–15 wt% Co のある程度強度を持ち、靱性に優れた超硬合金が、通常鋼材に圧入、もしくは焼入れされて用いられている。シリンダは引張応力でクラックが進展して破壊することが多いため、ある程度強度を持ち、クラックが進展しにくい高靱性の材料が選ばれたためだと考えられる。また、万が一破損して

も飛び散らないことも選定の理由であると考えられる。

次にベルト型のピストン、DIA 型のアンビルトップで用いられている材料に関して紹介する。本材料には、ロックウェル硬さ 90–93 HRA で、WC の粒度が 0.5–1.5 μm と超微粒から中粒で、結合相量が 5–13 wt% の超硬合金が使用されている。シリンダと異なり、かかる力のほとんどが圧縮応力となる本材料は、可能な限り圧縮強度の優れる材料が選定されている。一方で、これらの装置で一般的に発生される高圧力は 4–10 GPa であるため、ラテラルサポート、マッシュサポート等を加えてこの程度の圧力が発生できれば充分であり、超硬合金の強度と靱性のバランスをとってこれらの材種の選定がされたのだと考えられる。

最後に、対向型アンビルや川井型高圧力発生装置で用いられるキュービックアンビルだが、本材料に

Table 1. Tungsten carbide based hardmetals used for each high pressure apparatus.

High pressure apparatus	Grain size of WC (μm)	Binder content (wt%)	Grade of Fuji Die Co., Ltd.
Cylinder used for belt-type	1.5–4.0	8–15	D60, AG54, C60
Anvil used for belt-type	0.5–1.5	5–13	F09, F10, VD15, D20, VD45
Anvil used for DIA-type			
Anvil used for counter-type	<1.0	<13	TF05, TMS05, F08, TF06, F09, F10, MF10, VF12
Anvil used for Kawai-type			

Table 2. Mechanical properties of tungsten carbide based hardmetals used for high pressure apparatus produced by Fuji Die Co., Ltd.

Grade	Binder type	Rockwell hardness (HRA)	TRS (GPa)	Young's modulus (GPa)	Compressive strength (GPa)	Fracture toughness ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	Thermal conductivity ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
TF05	Co	95.1	1.5	610	>8.0	3.3	25
TMS05	Ni	95.0	3.1	610	>8.0	4.2	20
F08	Co	93.5	3.9	560	7.3	5.2	29
TF06	Co	93.5	3.5	610	7.3	5.1	50
F09	Co	93.0	4.4	540	7.2	6.5	42
F10	Co	92.5	3.8	560	5.9	5.4	42
MF10	Ni	92.5	3.2	550	6.5	5.0	29
VD15	Co	92.0	3.2	620	5.5	6.4	89
VF12	Co	91.5	3.6	560	5.4	7.6	72
D20	Co	91.5	2.9	620	5.4	6.7	95
VD45	Co	90.0	3.5	540	4.9	9.7	78
D60	Co	88.0	3.4	520	4.3	15.0	82
AG54	Co	88.5	3.3	550	4.2	13.6	95
C60	Co	87.0	2.8	550	4.2	18.0	109

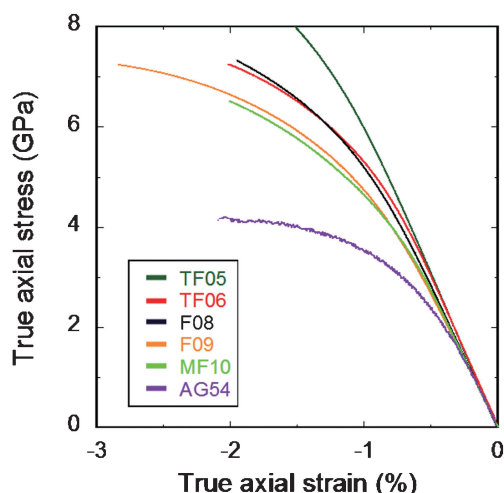


Fig. 5. Typical true stress-true strain curves for tungsten carbide based hardmetals.

は圧縮強度の可能な限り高い材料，ロックウェル硬さ 91 HRA 以上で，WC の粒度は $1\ \mu\text{m}$ 以下，結合相量は 13 wt% 以下の超硬合金が用いられている。対向型アンビルは形状によって様々な材種が使用されているが，キュービックアンビルはおおよそ発生圧力により使用する材種が決まっており，約 20 GPa までの圧力では，ロックウェル硬さが 93–94 HRA 程度の超硬合金が使用され，それ以上の圧力では，それよりも硬い材料が使用される。なお，一般的に超硬合金を用いて発生可能な最大圧力は約 30 GPa といわれている。

これまで述べてきたことと実際に高圧力発生装置で使用されている富士ダイス製超硬合金材種の代表例を Table 1，それらの材種の機械的特性値を Table 2 に示す。ほとんどの材種の結合相は Co であるが，MF10 と TMS05 のみ Ni であり，これら 2 材種は，高圧力条件下での磁性測定実験や中性子回折実験で用いられている。本機械的特性値を他社メーカーの硬質材料と比較する場合，メーカー毎に測定方法や設定する値の基準が異なるため，注意が必要である。例えば，破壊靱性値は測定方法と使用する式によって，値に大きな差が生じる。富士ダイスの場合は，破壊靱性値はビッカース圧痕法を用いて，新原の式[8]を使用して算出しているため，他社の示している値よりも一般的に小さな値を示す。したがって，他社メーカーとの特性値の比較は参考程度だと考えていただいた方がよい。また，これら

Table 3. Results of uniaxial compression, Young's modulus, 0.2% proof strength and compressive strength.

Grade	Young's modulus (GPa)	0.2% proof strength (GPa)	Compressive strength (GPa)
TF05	618	7.87	≥ 8.03
TF06	613	5.82	7.32
F08	568	5.96	7.32
F09	528	5.38	7.19
MF10	564	4.80	6.46
AG54	554	3.21	4.20

の値はカタログ値であり，保証値ではないことをご了承ください。

代表的な材種の一軸圧縮実験により得た真応力-真歪曲線図を Fig. 5 に，また真応力-真歪曲線から算出した圧縮時の機械的特性値を Table 3 に示す。本データは，一部 Wada ら[9]を引用した。新たな高圧力発生装置を開発する場合の設計等に本特性値を用いていただければ幸いである。

5. WC-M₂C 焼結体 TJS01

川井型高圧力発生装置等の大容量プレスを用いた実験において，超硬合金を用いて発生できる圧力は 30 GPa 程度に限られており，それ以上の圧力発生を行うためには高価な焼結ダイヤモンドをアンビル材料として用いるしかなかった。したがって，30 GPa 以上の高圧力条件下での実験は技術的に難しく，さらに費用が莫大にかかることが問題であった。また，焼結ダイヤモンドを用いては難しい実験，例えば 30 GPa 以上の圧力条件下での 2000°C 以上の高温実験等は，大容量プレスを用いた実験では困難であった。

結合相量が 1 wt% 以下の超硬合金は，擬バインダレス焼結体，もしくはバインダレス焼結体（以下バインダレス焼結体と記述）と呼ばれている。これらの焼結体は主として高鏡面性が要求される用途，例えば非球面ガラスレンズ成形用金型材料として使用されている。

バインダレス焼結体は，硬く，ヤング率が高い特徴を持っているため，今まで何度か試験的に高圧力発生実験で使用されたことはあった。しかし，強度不足のために，実験中にブローアウトする等良い結果が得られず，一般的に高圧力実験で用いられてき

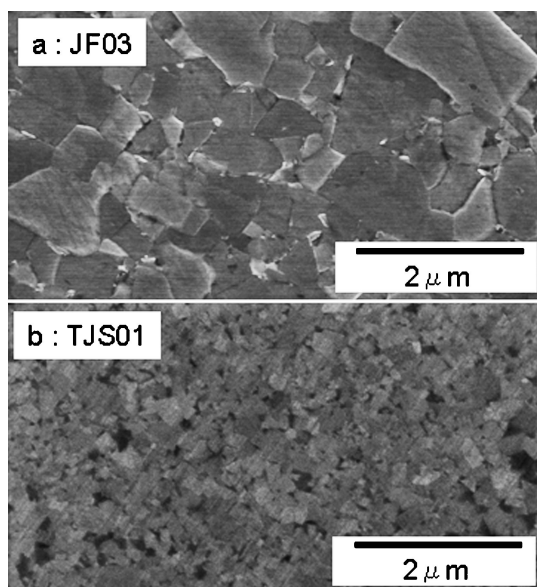


Fig. 6. SEM images of a surface of JF03 and TJS01 etched with 10 wt% KOH + 10 wt% $K_3Fe(CN)_6$ solution (Murakami's reagent).

た超硬合金は、結合相量が 3 wt% 以上の合金であった。バインダレス焼結体の強度が低い原因は、健全相域がかなり狭く、さらに焼結温度も $1500^{\circ}C$ から $1800^{\circ}C$ とかなり高いため、異常相の析出や WC の異常成長が起こりやすく、健全な組織を保ったままの焼結が非常に難しいために、一般的にホットプレス法やパルス通電加圧焼結法等の方法で作製されているためである。すなわち、これらの焼結方法で作製した場合、炭素量や WC 粒度の内外差が大きく、焼結性も悪いために強度が低い。

そこで、バインダレス焼結体の強度不足を解決するために、仮焼結法と HIP 処理法を組み合わせた焼結法で、高強度のバインダレス焼結体の開発を行った。まず、2012 年に WC 平均粒度が $0.8\mu m$ のバインダレス焼結体 JF03 の開発、製品化に成功した (Fig. 6a)。しかし、本材料は WC の粒度が細かいためか、強度が低く、アンビル材料への適用はできなかった。さらに組成と仮焼結条件の検討を進め、2015 年に WC と M_2C 相 (M: W, Cr, V, Ni の固溶体) の 2 相で構成される焼結体 TJS01 の開発、製品化に成功した (Fig. 6b)。薄い灰色の部分が WC であり、濃い黒色の部分が M_2C 相となる。本焼結体は他の超硬合金と比較して、焼結温度が高いにもかかわらず、WC 平均粒度が $0.16\mu m$ と市販さ

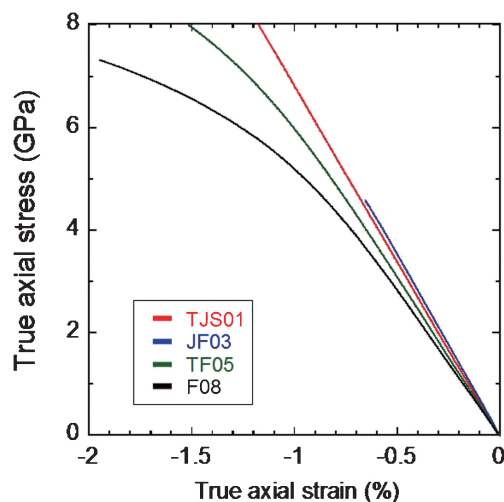


Fig. 7. Typical true stress-true strain curves for TJS01 and other hardmetals.

Table 4. Mechanical properties of ultra-fine grained binderless hardmetal TJS01.

Grade	Vickers hardness at 294 N (GPa)	TRS (GPa)	Young's modulus (GPa)	Compressive strength (GPa)
TJS01	27.5	2.6	665	>8.0
JF03	21.9	1.8	705	4.7
TF05	24.1	2.5	618	>8.0
F08	19.6	4.4	568	7.3

れている超硬合金の中で最も微粒子であり、ビッカース硬さも 27 GPa 以上と高硬度であった。Fig. 7 に一軸圧縮実験で得られた TJS01 と JF03 の真応力-真歪曲線図を、Table 4 に一軸圧縮実験の試験片と同時焼結した試験片で測定した機械的特性値と真応力-真歪曲線から算出した機械的特性値を示す。比較として、高圧力実験でよく使用されている TF05 と F08 も示す。JF03 は低応力下で破壊してしまったが、TJS01 はアンビル材料として用いられている TF05 や F08 と同等、もしくは高い圧縮強度を示した。したがって、アンビル材料として用いることは可能であると考えられたため、TJS01 製のアンビルを製作し、いくつかの研究機関で使用して頂いている。

Kunimoto らは、川井型高圧力発生装置のキュービックアンビル材料として TJS01 を用い、室温で

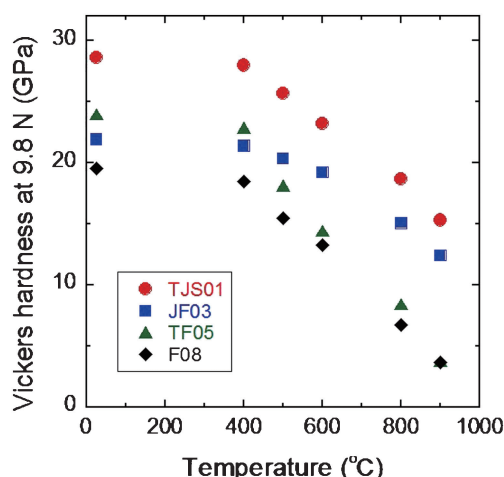


Fig. 8. Vickers hardness at high-temperature for TJS01 and other hardmetals.

最大 48 GPa の圧力発生に成功しており、これまでの超硬合金と比較して、10 GPa 以上高い圧力発生に成功している[10]。また、Ishii らは、通常のキュービックアンビルを用いて室温で最大 54 GPa、さらにテーパー付きのキュービックアンビルを用いることで、室温で最大 64 GPa の圧力発生に成功している[11]。一方で、高温を発生すると圧力の低下が大きく、試料部の断熱性の問題を報告している。断熱性が悪く、試料部周辺が高温になると、①高圧力実験で用いているパーツの粘性が低下し、パーツが流れて圧力が低下する、②アンビル材料の硬さ等の機械的特性値が低下することで圧力が低下する、の 2 つの圧力低下要因が考えられる。ここではアンビル材料の硬さ低下に関して、以下考察をしたい。

TJS01, JF03, TF05, F08 の高温時のビッカース硬さを、アルゴン雰囲気中、9.8 N の荷重で測定した結果を Fig. 8 に示す。400°C まではどの材料もほとんど硬さ低下をしなかったが、500°C 以上になると明らかな硬さ低下が起こった。パインダレス焼結体の硬さ低下量が、通常の超微粒超硬合金よりも低い結果になったが、これは WC と結合相を比較すると結合相の方が軟化しやすいためであると考えられる。以上のことから、アンビル表面温度は可能な限り 400°C 以下にすることが望ましいと考えられる。また、TJS01 は他の材料と比較して高温時の硬さも優れることがわかり、今まで超硬合金を用いて行うことが困難であった 30 GPa 以上の高圧力実験において、有用な材料であると考えられる。

6. おわりに

今回述べたのは主として材料に関することだが、材料の加工も寿命の大きな要因の一つであるため、超硬合金を使用する場合は注意をして欲しい。また、高圧力実験で用いられる超硬合金は、極限的な環境下で使用されるためか、材質のわずかな違いでも使用結果が異なるために、弊社の中でもかなり品質に気を使っている材料であり、生産時の扱いや検査も他の超硬合金製品よりも厳しく行っている。それに関わらず、問題は起こることはあるが、もし問題が起こった場合は可能な限り対応させて頂きたい。

また、最後にご紹介させて頂いた TJS01 は、他の超硬合金とは異なる製法、かなり厳しい管理をしており、焼結体の加工も困難なことから、まだ一度に大量に生産できず、形状等も限られている。徐々にこれらの問題は解決していくので、今のところはご了承頂ければ幸いである。

謝 辞

本稿を執筆する機会を与えてくださった編集委員の皆様にお礼申し上げます。超硬合金の一軸圧縮実験の手法開発、測定に関しては、東京大学名誉教授 八木 健彦 教授（前東京大学物性研究所教授）、東京大学物性研究所技術職員 後藤 弘匡 博士にご指導頂きました。超硬合金の高圧力発生装置での使用に関しては、愛媛大学 入船教授、國本博士、岡山大学 山崎准教授、バイロイト大学 石井博士をはじめとする様々な先生方にご協力を頂きました。この場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- [1] J. Gurland: J. Metals, 6, 285, 1327 (1954).
- [2] 鈴木寿: 日本金属学会会報, 11, 125 (1972).
- [3] J. Gurland: Trans. Met. Soc. AIME, 227, 1146 (1963).
- [4] A. Hara, T. Ikeda: Trans. JIM, 13, 128 (1972).
- [5] J.L. Chermant, F. Osterstock: J. Mater. Sci., 11, 1939 (1976).
- [6] 鈴木寿, 寺田修, 池浩之: 紛体および粉末冶金, 42, 1345 (1995).
- [7] 林宏爾, 福家康矩, 鈴木寿: 紛体および粉末冶金, 19, 67 (1972).
- [8] 新原皓一: セラミックス, 20, 12 (1985).
- [9] K. Wada, T. Yagi, H. Gotou, R. Iizuka, M.

Kawakami, K. Kitamura, K. Hayashi: High Pressure Res., **35**, 263 (2015).

[10] T. Kunimoto, T. Irifune, Y. Tange, K. Wada: High Pressure Res., **36**, 97 (2016).

[11] T. Ishii, D. Yamazaki, N. Tsujino, X. Fang, Z. Liu, T. Kawazoe, T. Yamamoto, D. Druzhbin, L.

Wang, Y. Higo, Y. Tange, T. Yoshino, T. Katsura: High Pressure Res., **37**, 507 (2017).

[2017 年 12 月 18 日受付, 2018 年 3 月 23 日受理]

© 2018 日本高圧力学会