

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760707

研究課題名(和文) 摩擦攪拌プロセスを用いたナノ超硬合金皮膜の創製

研究課題名(英文) Nanocrystallized cemented carbide fabricated by friction stir processing

研究代表者

森貞 好昭 (Yoshiaki, Morisada)

大阪大学・接合科学研究所・講師

研究者番号：00416356

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：溶射超硬合金皮膜に摩擦攪拌プロセス(FSP)を施し、クラック等が存在しない良好な改質領域を得ることに成功した。溶射後に存在していたボアがFSPによって消失し、ツールの攪拌効果によるWC粒子の再配列及び破碎されたCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粒子の分散が観察された。WC-CrC-Ni皮膜のNi結合相及びWC-Co皮膜のCo結合相の結晶粒はFSPによって～200nmにまで微細化された。また、FSPによって硬質粒子を含有する各種金属材料の母材結晶粒をナノサイズ化することにも成功した。

研究成果の概要(英文)：The cemented carbide layer was successfully modified by Friction Stir Processing (FSP). The defects in the cemented carbide layer disappeared, and the WC particles were densely packed. It is considered that the plastic flow of the metal binder induced by the FSP led to the rearrangement of the WC particles. The grains of the metal binder were refined to ~200 nm. Additionally, the various metals contained hard particles were also successfully modified by FSP.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：摩擦攪拌プロセス 超硬合金

### 1. 研究開始当初の背景

超硬合金の高硬度化に関する研究は国内外で盛んに遂行されており、①WC粒子の微細化、②金属結合相の割合の低減(若しくはバインダレス化)という2つの大きな流れが存在する。いずれのアプローチも超硬合金の高硬度化には効果的であるが、破壊靱性の低下が不可避である。超硬合金はある程度の破壊靱性を有していることが最大の特徴であり、破壊靱性の低下は極めて大きな問題である。ここで、破壊靱性に主として寄与しているのは金属結合相であることから、金属結合相を低減するのではなく、その機械的特性を改善することができれば、高硬度・高靱性を両立する超硬合金を実現することができるものと思われる。

金属材料の高強度化には結晶粒の微細化が有効な手段であり、金属結合相の結晶粒をナノサイズ化することができれば、超硬合金の機械的特性の向上が期待できる。これまでも、ボールミルを用いて超硬合金の原料粉末に強歪を加え、金属結合相の組織を微細化しようとする試みが存在するが、焼成段階で組織が粗大化してしまう。現状、金属結合相をナノ組織化させる効果的な方法は確立されておらず、金属結合相のナノ組織化が超硬合金の各種機械的特性に及ぼす影響も明らかになっていない。

申請者は摩擦攪拌プロセス(高速回転する円柱状のツールを材料表面に圧入し、部分的に巨大ひずみを導入することで結晶粒を微細化することができる技術)と呼ばれる強歪プロセスを用い、種々の金属材料の組織微細化を研究してきた。材料中に微細な硬質粒子が大量に存在する場合、摩擦攪拌プロセスによる結晶粒微細化効果が飛躍的に向上することや、摩擦攪拌プロセスが溶射超硬合金皮膜に適用可能であることを明らかにしている。摩擦攪拌プロセス条件と超硬合金組成を最適化することができれば、全く新規なコンセプトによるナノ超硬合金の創製が期待できる。また、当該ナノ組織に起因した、優れた鏡面加工性も予想され、精密金型等への利用価値も大きい。本研究は超硬合金の機械的特性を最大限に引き出す手法を提案するものであると共に、再結晶による金属組織制御手法の探求という面でも意義深いものである。

### 2. 研究の目的

摩擦攪拌プロセスを用いて超硬合金の組織を制御し、高硬度と高靱性を両立するナノ超硬合金皮膜を創製する。具体的には、下記の内容を明らかにする。

- 1) 摩擦攪拌プロセス条件(超硬合金に付与する歪及び温度履歴等)と金属結合相の結晶粒径との関係
- 2) WC粒径と摩擦攪拌プロセスで得られる金属結合相の結晶粒径との関係
- 3) WC粒径及び金属結合相の結晶粒径と機械的特性(硬度及び破壊靱性値等)の関係

4) WC粒径及び金属結合相の結晶粒径と鏡面加工性の関係

5) 金属結合相の種類(Co, Ni, Fe)と上記1)~4)の関係

### 3. 研究の方法

①超硬合金の組織微細化に資する摩擦攪拌プロセス条件の検討

高速フレーム溶射にて形成させた厚さ約300 $\mu$ mのWC-Co皮膜(WC平均粒径:5 $\mu$ m, Co含有量:10 mass%)に対し、種々のプロセス条件を組み合わせ摩擦攪拌を施す。摩擦攪拌プロセスでは、ツール移動速度、ツール回転速度及び押込荷重によって容易にプロセス部への入熱及び歪量を変化させることができる。超硬合金は塑性変形抵抗が大きいため、比較的大きなツール押込荷重を想定しているが、弊所所有の大型摩擦攪拌装置で対応が可能である。なお、当該装置では、摩擦攪拌プロセス中にツールに加わるトルク、ツール位置及びツール先端の温度をモニタリングすることができる。摩擦攪拌プロセスによる超硬合金皮膜の組織変化は、OM、SEM-EDS、TEM及びSTEM-EDSを用いて詳細に観察する。

②WC粒子(粒径及び分散量)が摩擦攪拌プロセス後の超硬合金組織に及ぼす影響の検討

WC粒径を変化させ、WC粒径が摩擦攪拌プロセス後のCo結晶粒径に及ぼす影響を検討する。申請者は、材料中に微細な硬質粒子が存在する場合は、摩擦攪拌プロセスによって得られる再結晶粒径が極めて微細になることを明らかにしている。つまり、WC粒径の微細化により、Co結晶粒の微細化が促進されるものと予想される。また、超硬合金の破壊靱性値は金属結合相の割合が大きいほど高くなるため、Co量は10~30mass%の範囲で変化させる。最終的には、摩擦攪拌プロセス条件、WC粒径、Co量と得られる組織の関係を系統的にまとめる。

③種々の組織を有する超硬合金の機械的特性の評価

WC粒径、Co量及びCo結晶粒径が異なる種々の溶射超硬合金皮膜について、下記の特性評価を行う。

- ・ビッカース硬度測定:自動ビッカース硬度計を用い、皮膜の硬度マッピングを得る。
- ・破壊靱性値(IF法):50kgfでビッカース圧子を圧入した際に発生するクラック長から破壊靱性値を評価する。
- ・落球試験:鋼球を繰り返し皮膜状に落下させ、皮膜にクラックが発生するまでの落球回数を測定する。
- ・摩耗試験:大越式摩耗試験機を用い、S45C等に対する皮膜の耐摩耗性を評価する。
- ・鏡面加工性:ダイヤモンドラッピングによって皮膜を鏡面加工する。加工面の状況をSEMによって観察し、表面粗さ計を用いて表面の凹凸を計測する。

④機械的特性に対する超合金組織の最適化

③で得た結果と超合金組織の関係をまとめ、超合金の機械的特性の向上に資する組織設計の指針を得る。また、当該結果を基に摩擦攪拌プロセス条件等を最適化し、理想的なWC粒径、Co量及びCo結晶粒径を有する超合金皮膚膜を創製する。

⑤技術の普遍化

WC-Coの結果を基に、金属結合相の種類が異なる超合金についても同様の検討を行い、金属結合相を有する種々の硬質材料に対して普遍的に適用可能な改質技術を確立する。また、金属結合相の差異（結晶構造、変態の有無、積層欠陥エネルギー等）が再結晶粒径に及ぼす影響を、摩擦攪拌プロセスによって導入する歪、入熱及び冷却速度の観点から整理する。これらを系統的にまとめ、超合金の組成及び組織を自由に制御し、従来の超合金の特性を大幅に凌駕する新規ナノ超合金の創製を目指す。その他、硬質粒子が大量に分散した金属材料についても同様の検討を行う。

4. 研究成果

Fig. 1に摩擦攪拌プロセス前後における溶射超合金被膜のSEM写真を示す。摩擦攪拌プロセス前の溶射超合金被膜には欠陥が散見されるのに対し、摩擦攪拌プロセス後の溶射超合金被膜にはほとんど欠陥が存在しない。摩擦攪拌プロセス中の塑性流動により、欠陥が消失したものと考えられる。また、SEM-EDX マッピングにより溶射超合金被膜/SKD11の界面近傍における元素分布を観察したところ、摩擦攪拌プロセス後のサンプルでは、SKD11基材に含まれるFeの溶射超合金被膜への拡散が確認された。当該結果は、摩擦攪拌プロセスが基材と溶射超合金被膜との密着性向上に資することを示唆している。

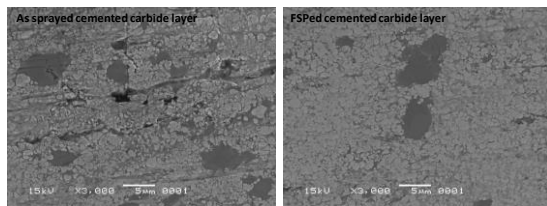


Fig. 1 SEM images of the as-sprayed and FSPed cemented carbide layer.

Fig. 2に摩擦攪拌プロセス前後における溶射超合金被膜のビッカース硬度（溶射超合金被膜表面から深さ150 $\mu$ mの位置に置ける水平方向プロファイル）を示す。摩擦攪拌プロセス前における溶射超合金被膜の硬度は約1250HV程度であり、欠陥が存在する領域では1000HVを下回る硬度となっている。これに対し、摩擦攪拌プロセス後では硬度が大幅に向上し、1900HV前後の領域が広範囲に確認された。

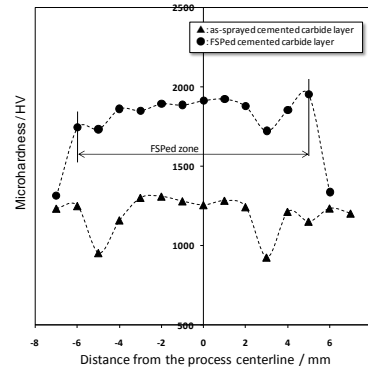


Fig. 2 Microhardness horizontal profiles of the cross-section of the as-sprayed and FSPed cemented carbide layer.

次に、異なる肉盛り方法（レーザクラッディング及びTIG溶接）を用いてSKD61基材にステライト6被膜を形成させた後、それぞれの被膜に摩擦攪拌プロセスを施した。

Fig. 3に摩擦攪拌プロセス前後におけるTIG溶接層とレーザクラッディング層のSEM写真を示す。摩擦攪拌プロセス前の両層は同様に大量の炭化物が母材結晶粒界に偏析しているが、母材結晶粒と炭化物のサイズが大きく異なるのが確認できる。入熱量が大きなTIG溶接では炭化物が大きくなるのに対し、入熱量が小さなレーザクラッディングでは炭化物が小さくなったものと考えられる。摩擦攪拌プロセス後の両層は強力な攪拌効果と塑性流動により炭化物が破碎され、母材結晶粒内に分散している。ここで、摩擦攪拌プロセスを経ても両層の炭化物サイズには明瞭な違いが残っており、レーザクラッディング層に比べてTIG溶接層の炭化物は粗大である。また、母材結晶粒は摩擦攪拌プロセスによる再結晶組織化及び破碎された炭化物のピン止め効果により、効果的に母材結晶粒が微細化されている。

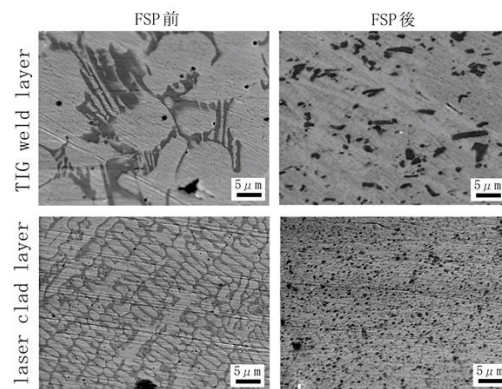


Fig. 3 SEM images of the Stellite6 layer.

Fig. 4に摩擦攪拌プロセス後のビッカース硬度を示す。TIG溶接層、レーザクラッディング層共に、摩擦攪拌領域（グラフ中央部）では約200HV前後の高度上昇が認められ、硬質粒子を大量に含む金属材料の組織微細化（それに伴う硬度上昇）に対する摩擦攪拌プロセスの有効性が確認された。

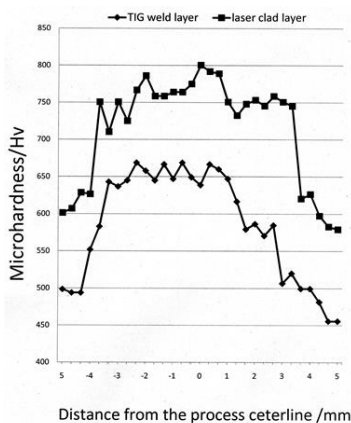


Fig.4 Microhardness horizontal profiles of the cross section of the Stellite6 layers.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計6件)

- ① Y. Morisada, H. Fujii, Y. Kawahito, K. Nakata, and M. Tanaka, Three-dimensional visualization of material flow during friction stir welding by two pairs of X-ray transmission systems, Scripta Mater, 査読有, 65 (2011) 1085-1088.
- ② S.A. Saad, Y. Morisada, R. Uejii, and H. Fujii, Microstructure and mechanical properties evolution during friction stir welding of SK4 high carbon steel alloy, Mater. Sci. Eng. A, 査読有, 558 (2012) 572-578.
- ③ T. Nagaoka, H. Watanabe, M. Fukusumi, T. Mizuno, G. Abe, Y. Morisada, and H. Fujii, Microstructural evaluation of friction stir processed D2 tool steel, Mater. Sci. Forum, 査読有, 735 (2012) 422-426.
- ④ K. Imagawa, H. Fujii, Y. Morisada, Y. Yamaguchi, and S. Kiguchi, Effect of tool geometry on hardened layer of friction stir processed cast iron, Mater. Trans., 査読有, 53 (2012) 1952-1955.
- ⑤ K. Imagawa, H. Fujii, Y. Morisada, Y. Yamaguchi, and S. Kiguchi, Surface hardening of ferritic spheroidal graphic cast iron by friction stir processing, Mater. Trans., 査読有, 53 (2012) 1456-1460.
- ⑥ K. Yabuuchi, N. Tsuda, A. Kimura, Y. Morisada, H. Fujii, H. Serizawa, S. Nogami, A. Hasegawa, T. Nagasaka, Effect of tool rotation speed on the mechanical properties and microstructure of friction stir welded ODS steel, Mater. Sci. Eng. A,

査読有, 595 (2014) 291-296.

〔学会発表〕(計9件)

- ① 森貞好昭, 藤井英俊, 川人洋介, 中田一博, 田中学, 高輝度 X 線透過装置を用いた摩擦攪拌接合における塑性流動の3次元可視化, 溶接学会秋期全国大会, 2011年9月7日, 伊勢市
- ② 森貞好昭, 藤井英俊, レーザクラッディングにより形成した工具鋼皮膜の摩擦攪拌プロセス, 粉体粉末冶金協会秋季大会, 2011年10月27日, 大阪大学
- ③ 今川浩一, 藤井英俊, 森貞好昭, 摩擦攪拌粉末プロセス中の粉末分散に及ぼすツール形状の影響, 溶接学会秋期全国大会, 2011年9月7日, 伊勢市
- ④ 北村優介, 森貞好昭, 水野雅, 阿部源隆, 藤井英俊, 長岡亨, 福角真男, Co 基合金肉盛層の微細組織に及ぼす摩擦攪拌プロセスの影響, 溶接学会秋期全国大会, 2011年9月7日, 伊勢市
- ⑤ 今川浩一, 藤井英俊, 森貞好昭, 表面硬化層の形成に及ぼす FSPP 条件の影響, 溶接学会春期全国大会, 2012年4月10日, 大阪市
- ⑥ T. Nagaoka, H. Watanabe, M. Fukusumi, Y. Kitamura, T. Mizuno, G. Abe, Y. Morisada, Modification of tool steel by friction stir processing, 11<sup>th</sup> International Conference on Superplasticity in Advanced Materials, 2012年7月3日, France
- ⑦ 北村優介, 水野雅, 阿部源隆, 森貞好昭, 藤井英俊, 長岡亨, 福角真男, 摩擦攪拌プロセスを施したステライトの母材結晶粒径に及ぼす晶出炭化物の影響, 溶接学会秋期全国大会, 2012年9月26日, 奈良市
- ⑧ Y. Kitamura, Y. Morisada, T. Mizuno, G. Abe, T. Nagaoka, Y. Kimoto, M. Fukusumi, H. Fujii, Nanostructure tool steel fabricated by combination of laser melting and friction stir processing, International Joint Symposium on Joining and Welding, 2013年11月6日, Osaka
- ⑨ 木元慶久, 長岡亨, 渡辺博行, 福角真男, 森貞好昭, 藤井英俊, 反応性および非反応性粒子の添加を伴うステンレス鋼への摩擦攪拌プロセス, 溶接学会秋期全国大会, 2013年9月2日, 岡山理科大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：

種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森貞 好昭 (MORISADA YOSHIAKI)  
接合科学研究所・講師  
研究者番号：00416356

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：