

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04740

研究課題名（和文）形状記憶合金を結合相に用いた高靱性硬質材料の開発とそのメカニズムの解明

研究課題名（英文）Study and Development of high toughness hard-material using shape memory alloy binder

研究代表者

中山 博行（Nakayama, Hiroyuki）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：00510075

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：超硬合金は結合相であるCoが応力誘起相変態を示す。このことに着目し、応力誘起変態を示しやすいTi-NiやFe-Ni系合金に置換することで、強度を維持したまま合金の靱性を向上させることを目的とした。Ti-Ni合金を用いた場合、目的としたTiNi相が形成されず、目標を達成することはできなかった。一方、Fe-Ni合金を用いた場合、応力誘起変態が有効的に発生し、高強度、高靱性の超硬合金を作製できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超硬合金は切削工具や金型等に利用されており、現代社会において必要不可欠な材料の一つである。この合金は、強度に優れるものの金属材料に比べて靱性が劣っており、耐衝撃性や対欠損性などの靱性を向上させることが必要である。従来、強度と靱性はトレードオフの関係にあり、強度を維持したまま靱性のみを向上させることは困難であった。しかし、本研究では超硬合金特有のCoの応力誘起相変態に着目し、これを積極的に利用できる新たな結合相を見出し、強度を維持したまま超硬合金の靱性を向上させることに成功した。

研究成果の概要（英文）：A Co binder in WC-Co cemented carbide shows a stress induced martensitic transformation (SIMT). We examined that the replacement of Co into Ti-Ni or Fe-Ni alloy systems, because these alloys easily show the SIMT as compared with the Co in the cemented carbide, expecting that the improvement of toughness of the alloy without degradation of strength. In the case of Ti-Ni alloy used for the binder, the TiNi phase was not formed in the sample, thus the alloy did not show the excellent properties. In contrast, the SIMT efficiently formed in the Fe-Ni alloy used for the binder, resulting that the higher toughness was realized without degradation of alloy strength.

研究分野：粉末冶金

キーワード：硬質材料 粉末冶金 マルテンサイト変態 Ti-Ni合金 Fe-Ni合金

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

代表的な硬質材料である超硬合金やサーメットは金属材料に比べ、非常に大きな強度を示すことから強度向上のための研究に主眼が置かれてきた。しかし、我が国での硬質材料の研究はすでに50年を超えており、その強度向上も限界に達しつつある。その一方で、強度とはトレードオフの関係にある靱性に関する研究の優先性は強度に比して低くなりがちであった。しかし、硬質材料の強度がほぼ限界に達しつつある現在、材料の強度を維持したまま靱性を向上させることは、硬質材料の発展に対し必要不可欠なものになると予想できる。

2. 研究の目的

超硬合金はWCをCoで結合させた硬質材料であり、その三点曲げ強度(TRS)と破壊靱性値 K_{IC} はそれぞれ、 ~ 5 GPa、 ~ 10 MPa \cdot m $^{0.5}$ 程度を示す。一方、もう一つの代表的な硬質材料にTi(C,N)をNiで結合したサーメットがあるが、その強度と靱性値はそれぞれ ~ 2 GPa、 ~ 8 MPa \cdot m $^{0.5}$ であり、超硬合金に比べ低いことが分かっている。しかし、両者の特性の違いは、各硬質粒子と結合相の特性値の違いのみでは説明できない。そこで、超硬合金に見られ、サーメットには無い点に注目すると、結合相のCoが準安定なfcc構造を有することが挙げられる。この、超硬合金中のCoは準安定相のため外力により安定相であるhcp構造に無拡散相変態する。この際の剪断歪みは理論値で35%と非常に大きく、Coの相変態に伴い多くの機械的エネルギーが吸収されていることが示唆され、このような応力誘起変態が超硬合金の優れた機械的特性の一翼を担っていると考えられる。しかし、Coの相変態を誘起するためには破壊強度に近い数GPaの外力が必要であることも分かっている。そこで結合相をCoよりも容易に応力誘起相変態を示す形状記憶合金に変えることで、硬質材料の強度を維持したまま、靱性値を向上させることを目的とする。

3. 研究の方法

結合相にTi-Ni系合金とFe-Ni系合金の2種類を用いることとした。まず、Ti-Ni系合金の場合、WC粉末、Ti粉末およびNi粉末をWC-20vol.%(Ti $_x$ Ni $_{(100-x)}$), $x = 48\sim 52$ となるように秤量したのち、エタノール中で遊星型ボールミルを用いて14.4ks間湿式混合した。得られたスラリーを大気中、313Kで乾燥し、混合粉末を得た。この粉末を通電焼結法を用いて温度:1573K, 時間:300s, 圧力:30MPaの条件で焼結し、試料を作製した。

Fe-Ni合金を結合相とした合金についてはWC, Fe, NiおよびC粉末をWC-20mass%(Fe $_{(100-x)}$ Ni $_x$), $x = 5\sim 30$ となるように秤量した。また、合金中の総炭素量が4.9~7mass%となるようにC粉末を添加することで調整した。これらを遊星型ボールミルを用いて14.4ksエタノール中で湿式混合した。得られたスラリーを大気中、313Kで乾燥し、混合粉末を得た。この粉末を冷間成形したのち、1673K \times 1.8ksで真空焼結した。焼結後、1073Kまで2K/sの速度で冷却したのち、炉冷した。併せてWCをTiCに置き換えたTiC-33vol.%(Fe $_{(100-x)}$ Ni $_x$), $x = 0$ および40も作製した。その際の焼結温度は1453~1473Kとし、他の作製条件はWC-20mass%(Fe $_{(100-x)}$ Ni $_x$)と同じとした。上記のように作製したWC-(Ti-Ni), WC-(Fe-Ni)超硬合金およびTiC-(Fe-Ni)サーメットの組織をSEM、構成相をXRDで調べた。また、これらのTRSも調べた。

4. 研究成果

(1) WC-(Ti-Ni)超硬合金

WC, TiおよびNi粉末の混合前、混合処理後および焼結後の構成相をXRDで調べた。その結果、混合前は原料粉末であるWC, Ti, Niのピークが確認された。混合処理後では、WCとNiのピークは確認できたが、Tiのピークは観察できなかった。これはTiが他の2つの粉末に比べ優先的に変形しピークがブロードになったものと思われる。この状態から通電焼結を行うとWCのピークに加え、TiとNiの反応により形成したTi-Niと思われる新たなピークが出現した。しかし、本来のピーク位置より低角側にシフトしており、WやCなどが不純物として混入したと思われる。また、TiとNi間の反応も十分に発生しておらず、未反応のNiのピークも確認できた。図1にTi-Ni相の組成を変化させた場合の3点曲げ強度(TRS)、ビッカース硬度の結果を示す。硬度は結合相の組成に依存せずHV1500程度一定であった。またTRSは

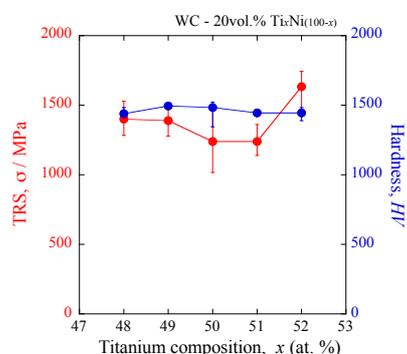


図1 WC-20vol.%(Ti $_x$ Ni $_{(100-x)}$)のTRSと硬度。

$x = 52$ で最も大きく約1.7GPaであり、従来のWC-Co超硬合金に比べて低かった。これら試料の破壊靱性値をIF法で調べたところ、TRSとは逆の傾向を示し従来材と同程度か、やや低かった。これはTiとNiが十分反応せず未反応のNiが残留したこと、結合相であるTi-Ni中にWやCなどの不純物が固溶し、当初意図していたTi-Ni合金の応力誘起変態が発生しなかったこ

となどの要因が挙げられる。

(2) WC-(Fe-Ni) 超硬合金

Ti-Ni 合金と同様に Fe-Ni 系合金も形状記憶合金効果や応力に伴う構造変化が古くから知られている。加えて、Ti-Ni 系合金に比べて組成幅が大きいことから粉末冶金法による作製が Ti-Ni 系合金よりも容易であると判断し、本合金系を結合相に用いた超硬合金の作製を試みた。図 2 に WC-20mass%(Fe₉₀Ni₁₀) 合金の総炭素量を変化させた焼結体の XRD 結果を示す。この図より、総炭素量が少ない場合は、脆化相である η 相 (W₆Fe₆C) が形成することがわかる。しかし、炭素量が増加すると η 相の形成は抑制され WC と Fe-Ni 相となる。また、この時の Fe-Ni 相は fcc と bcc 構造の 2 相が共存していた。さらに炭素量を増加させるとフリーカーボンが試料内に存在することが SEM 観察より確認された。次に η 相が形成しなかった総炭素量 6 mass% を基準として、結合相の組成を変化させた。その結果、Ni 量が増加するにつれて Fe-Ni 相の構造が bcc 単相、bcc と fcc の混相、fcc 単相と変化することが分かった。これら試料の TRS 測定結果を図 3 に示す。結合相の組成が Fe₉₀Ni₁₀ となる場合の TRS が最も高く、その平均強度は約 4 GPa と超硬合金として高い値を示すことがわかる。これら試料表面と破面の XRD を比較した結果を図 4 に示す。結合相の組成が $x = 10$ および 20 では、試料表面に比べて破面の方が bcc 構造のピークが大きくなっている。これは、亀裂の進展に伴い結合相である Fe-Ni が fcc から bcc 構造へ相変態したことを示唆している。またこの時の破壊靱性値を IF 法で見積もったところ、最大強度を示した WC-20mass%(Fe₉₀Ni₁₀) 合金で 15 MPa·m^{0.5} 以上を示し、同程度の強度を示す WC-Co 超硬合金に比べて大きいことが分かった。

(4) TiC-(Fe-Ni) サーメット

WC-33vol.%(Fe₆₀Ni₄₀) および比較のため WC-33vol. %Fe を作製し、その TRS を評価した。いずれの合金も 2 GPa 以上の強度を示した。しかし、WC-33vol.%(Fe₆₀Ni₄₀) は僅かではあるが塑性変形を示し、靱性が向上したことが示唆された。また、本合金の XRD 結果より、破面には応力により発生したと思われる bcc 相が確認できた。

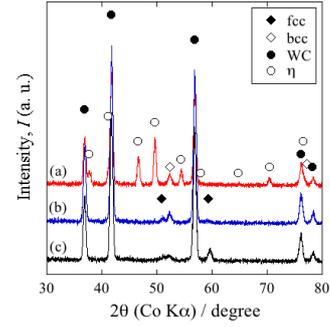


図 2 WC-20mass%(Fe₉₀Ni₁₀) 合金の各総炭素量での XRD 結果。(a) 4.9, (b) 6 および (c) 7 mass%。

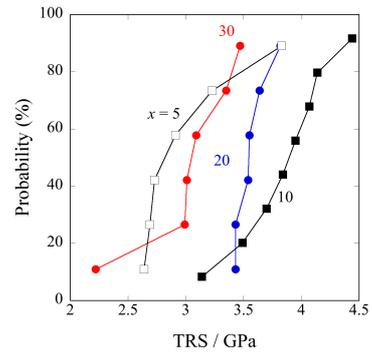


図 3 WC-20mass%(Fe_(100-x)Ni_x) の TRS 測定結果。(炭素量は 6 mass%)。

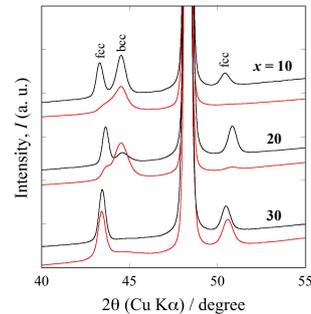


図 3 WC-20mass%(Fe_(100-x)Ni_x) の試料表面 (黒線) と破面 (赤線) の XRD。(炭素量は 6 mass%)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Nakayama Hiroyuki, Ozaki Kimihiro | 4. 巻 98 |
| 2. 論文標題 Fabrication of metastable dual-phase Mo ₂ C-20 mass%Ni cermet through carbon content control and rapid cooling and its transverse rapture strength | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 International Journal of Refractory Metals and Hard Materials | 6. 最初と最後の頁 105561 ~ 105561 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijrmhm.2021.105561 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------|
| 1. 著者名 中山博行、尾崎公洋 | 4. 巻 67 |
| 2. 論文標題 WC/Co間の拡散機構に与えるVC添加の影響 | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 粉体および粉末冶金 | 6. 最初と最後の頁 3-9 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2497/jjspm.67.3 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 中山博行、尾崎公洋 |
| 2. 発表標題 Mo ₂ C-Ni サーメットの組織と機械的特性に与えるカーボン量の影響 |
| 3. 学会等名 日本金属学会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 中山博行 |
| 2. 発表標題 オーステナイト型ステンレス鋼を結合相に用いた超硬合金作製の試み |
| 3. 学会等名 硬質材料分科会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 中山博行、尾崎公洋 |
| 2. 発表標題 WC-20 mass% SUS304L硬質材料の組織と強度におよぼす炭素量の影響 |
| 3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 中山博行、藤田麻哉、尾崎公洋、向出保仁 |
| 2. 発表標題 超硬合金中におけるCo相の熱弾性型マルテンサイトのな挙動 |
| 3. 学会等名 日本金属学会 秋季講演大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 中山博行、尾崎公洋 |
| 2. 発表標題 WC/Co界面の反応相形成に対する VCの影響 |
| 3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 春季講演大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

| | | |
|--|------------------|---------------------------|
| 産業財産権の名称 結合相にFe合金を用いた高強度超硬合金およびその製造方法 | 発明者 中山博行、尾崎公洋 | 権利者 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-094067 | 出願年 2020年 | 国内・外国の別 国内 |

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

| | | | |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|
| 6. 研究組織 | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|