

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05074

研究課題名（和文）超硬質・強靱ハイエントロピーセラミックスの開発と相安定性制御因子の解明

研究課題名（英文）Development of Hard and Toughness High-Entropy Ceramics and Clarify of Phase Stability Factors

研究代表者

仁野 章弘（Nino, Akihiro）

秋田大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：80451649

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）：W-Ti-Ta-CおよびW-Ti-Ta-Nb-Cハイエントロピーセラミックスを通電加圧焼結法により焼結温度1600 から1700 で合成した。W-Ti-Ta-CおよびW-Ti-Ta-Nb-Cいずれの場合もTaCと同じ立方晶系の結晶構造を持つ固溶体単相となった。1600 でも反応が進み、ハイエントロピーセラミックスが安定であることを示す。ヤング率はNbC量を増加させた場合も約500 GPaの高い値を維持した。Nbの固溶により結晶粒径は減少した。硬さは、NbC無しでは、20.6 GPaであったが、NbC量増加により18.8GPaまでわずかに低下した。破壊靱性値は、NbC単体より高い値となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来型の遷移金属炭化物を少量加える、いわゆる状態図の端組成での組織制御法では、新たな材料開発は困難となってきた。パインダーレスで、ハイエントロピーセラミックスを利用した、新たな発想による硬質工具セラミック材料の開発を目指した研究である。超硬質のハイエントロピーセラミックスの作製、その固溶体相安定性制御因子、機械的性質への各種元素の効果は、十分に明らかになっていない。本研究での成果は、超硬質ハイエントロピーセラミックスにおける、TaおよびNbの効果について明らかとなっており、超硬質材料開発の指針を示す。また、難削材加工用硬質工具材料および金型材料への応用にも有効な知見である。

研究成果の概要（英文）：W-Ti-Ta-C and W-Ti-Ta-Nb-C high-entropy ceramics were synthesized at sintering temperatures from 1600 °C to 1700 °C by the resistance-heated hot-pressing. W-Ti-Ta-C and W-Ti-Ta-Nb-C high-entropy ceramics have a cubic solid solution single phase same as TaC. The solid-solution reaction proceeds at 1600 °C, indicating that the high-entropy ceramics are stable at sintering temperature. W-Ti-Ta-Nb-C high-entropy ceramics had a high Young's modulus of about 500 GPa. Nb solid-soluted high-entropy ceramics were decreased the crystalline grain size. The hardness was decreased slightly from 20.6 GPa without NbC to 18.8 GPa with NbC addition. Fracture toughness values were higher than pure NbC.

研究分野：セラミック材料学

キーワード：通電加圧焼結 ハイエントロピーセラミックス 硬さ 破壊靱性値 硬質セラミックス

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ロケットエンジンのタービンなど高温で用いられる材料に、高温強度の高い耐熱、耐食性合金のインコネルやハステロイがある。高温強度材料は難削性であり、加工精度、速度と工具寿命の短さが問題となっている。難削性材料を迅速に精度よく加工するために、高温で高い熱的安定性、耐変形性に優れる高ヤング率、高い硬さを持つ材料が要求される。さらに、耐久損性の観点から高い破壊靱性値が求められる。

最近、工具材料は WC-Co 超硬合金の表面にコーティングし、特性改善されている。しかし、切削時の高温環境下では母材も高温になるため、表面だけを改質しても母材が高温で不安定化、さらには変形してしまえば、寿命、加工精度は低下する。機械的性質において、従来材を凌駕する母材の開発が必要である。金属材料分野では、各種元素を等比あるいは等比に近い組成で含み、多成分から構成され、固溶体を形成するハイエントロピー合金が注目されている。ハイエントロピー合金では、これまで着目されていなかった状態図の中央近辺組成に着目し、新機能を持った材料を開発する。大きな配置エントロピーを持つハイエントロピー材料では、ギブス自由エネルギーが高温で小さくなり、高温で高い熱的安定性を示す。この性質は工具材料用途に重要であるが、相安定性支配因子、工具材料の観点から機械的性質および組織制御指針が十分に明らかになっていない。また、機械的性質に優れる WC を含むハイエントロピーセラミックスは報告されていない。これまでに着目されていなかった組成域を利用することにより、未発見の特異な機械的性質を見いだせる可能性がある。これらの背景から、硬質セラミックスの分野にハイエントロピーセラミックスの導入が必要であると考えた。

### 2. 研究の目的

従来から行われているベースとなる遷移金属炭化物に対し他の炭化物を少量加える、いわゆる状態図の端組成での組織制御法では、超硬合金に相当するような機械的性質の改善は困難である。本研究では、バインダーレスで、ハイエントロピーセラミックスを利用した、新たな発想による硬質工具セラミックスの開発指針を得ることを目的とする。ハイエントロピーセラミックスを含む緻密な硬質セラミックスが合成できれば、ハイエントロピーセラミックスの相安定性支配因子、組織制御に対する指針を示すことが可能になる。

### 3. 研究の方法

原料粉末は、NbC (平均粒径: 1-3  $\mu\text{m}$ )、TaC (平均粒径: 1.01  $\mu\text{m}$ )、(W, Ti, Ta)C (平均粒径: 1.47  $\mu\text{m}$ ) を用いた。(W, Ti, Ta)C 粉末の W、Ti および Ta のモル比は、0.3:0.6:0.1 であった。(W, Ti, Ta)C に対し、0~50 mol% TaC および 0~30 mol% NbC を加えた。これら粉末は、WC-8 wt% Co ボールとともにナイロン製のボールミル容器に入れ、6h 湿式混合を行った。混合粉末は、乾燥後、通電加圧焼結装置 (SPS-2080) を用いて、昇温速度 50  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、圧力 50 MPa、焼結温度 1600~1800  $^{\circ}\text{C}$ 、保持時間 10 min、真空中にて焼結した。焼結体は、直径約 20 mm、高さ約 7 mm となり、両面を平面研削し、片面を鏡面に研磨した。焼結体の密度は、アルキメデス法により測定した。ヤング率は、超音波パルス法により測定した。構成相は、X 線回折装置 (SmartLab) を用いて調べた。硬さは、ピッカース硬さ試験機 (HV-115) を用いて、試験力 9.8 N、保持時間 15 s で測定した。破壊靱性値は、硬さ試験時の圧子押込みにより発生した亀裂長さを利用した IF 法の ED 式により計算した。

### 4. 研究成果

図 1 は (W, Ti, Ta)C に TaC を加えたときの密度変化を示す。焼結体のかさ密度は、(W, Ti, Ta)C に対し 0~50 mol% TaC を加えた場合、(W, Ti, Ta)C のみの 9.51  $\text{g cm}^{-3}$  から 12.1  $\text{g cm}^{-3}$  まで増加した。これはかさ密度の高い TaC を加えたことにより、固溶体中の Ta 濃度が増加したことによると考えられる。相対密度は、0~50 mol% TaC 添加ではいずれも 98% を超えており、1600 $^{\circ}\text{C}$  で緻密化した。焼結体中の Ta 量の増加は緻密化に悪影響を及ぼさなかった。(W, Ti, Ta)C に対する NbC 添加の場合は、30 mol% NbC 添加で 8.85  $\text{g cm}^{-3}$  に低下した。これは、NbC の密度が約 7.8  $\text{g cm}^{-3}$  と低いため、Nb 量が増加により低下したと考えられる。しかし、相対密度は 30 mol% NbC 添加までは 98% を超えており、焼結温度 1700 $^{\circ}\text{C}$  で緻密な焼結体が得られた。

(W, Ti, Ta)C に TaC を添加した場合、X 線回折パターンから 0~50 mol% の TaC 添加量で同じ立方晶のピークのみが観察され、反応生成物相に対応するピークは見られなかった。添加した TaC は残留することなく反応し、固溶体単相となった。(W, Ti, Ta)C に NbC を添加した場合の X

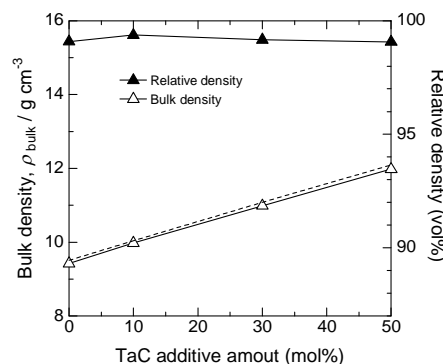


図 1 (W, Ti, Ta)C セラミックスの TaC 量と密度の関係。

線回折パターンを図 2 に示す。NbC 無添加と添加した試料はいずれも立方晶構造に対応するピークのみが見られ、固溶体となっていた。その他反応生成物に対応するピークは見られなかった。2 元炭化物粉末を利用して 1700 °C 固溶体が安定に存在することがわかった。固溶体相の(111)面に対応するピークは、同じ立方晶構造の NbC(111)面と TiC(111)面に対応するピーク位置の間に現れた。この固溶体相のピークは NbC 添加量増加とともに低角度側にシフトした。格子定数は NbC 無添加の 0.4341 nm から添加によりベガード則に沿う形で増加した。

焼結体の組織は、図 3 に示した。(W, Ti, Ta)C に TaC 添加、NbC 添加した場合ともに図 3 のような粒状の組織となった。固溶体相の結晶粒径は、NbC 添加量が多い場合、小さくなっていた。TaC 添加の場合も添加量増加により微細な組織となった。各種添加量において気孔はほとんど見られず相対密度と良く対応していた。組織写真から平均結晶粒径を求めたところ、NbC 無添加では約 9.3 μm であったのに対し、10 mol% NbC 添加では約 7 μm まで減少した。更なる添加量の増加では、大きな変化はなく、ほぼ一定となった。(W, Ti, Ta, Nb)C に対し C を加え焼結体中の炭素量の影響を調べた。組織は、炭素添加によりわずかに微細化するものの、平均粒径を測定すると 1.5 mol% C 添加で約 6.6 μm とわずかな減少であった。0.5 mol% C 添加から遊離炭素が出現しはじめるため、炭素添加による炭素は固溶体中にはほとんど吸収されず、若干の炭素欠損で固溶体が安定であると考えられる。

ヤング率は、(W, Ti, Ta)C に TaC を加え焼結体中の Ta 量を増加させると、ヤング率は 20 GPa 程度増加し、最大で 533 GPa となった。2 元炭化物である TaC のヤング率が 558 GPa であるため、固溶体相中の Ta-C 結合が増加することにより、ヤング率も増加したと考えられる。(W, Ti, Ta)C に NbC を加えた場合、ヤング率は僅かに低下するが、添加量が変わってもほぼ一定の 500 GPa 前後の値を取った。NbC のヤング率が 494 GPa であるため顕著な変化が見られなかったと考えられる。

図 4 は、TaC および NbC を添加した(W, Ti, Ta)C セラミックスの硬さと破壊靭性値を示す。硬さは、(W, Ti, Ta)C セラミックスの TaC 添加量が増加してもほとんど変化はなく、約 20 GPa となった。TaC 単体の硬さは、およそ 14 GPa であり、TaC 量が増加しても高い硬さを維持していたことから、2 元炭化物の複合則では想定できない高い値を実現した。NbC を加えた場合は添加量増加によりわずかに低下するが約 19 GPa と NbC 単体に比べ非常に高い硬さとなった。多種元素を含むセラミックスは、2 元炭化物に比べ、高い硬さの実現に効果的であった。破壊靭性値は TaC 添加量を増加させても、4.5 MPa m<sup>0.5</sup> 程度となっており、立方晶系の 2 元炭化物の破壊靭性値と比べ高くなってはいるが、六方晶系の WC の破壊靭性値には及ばなかった。NbC を加えた方が TaC の場合よりもわずかに低く 4 MPa m<sup>0.5</sup> 程度となった。焼結体中の Nb 含有は、高いヤング率の維持に寄与し、固溶体相单相を形成しつつも、粒成長抑制に効果的であった。

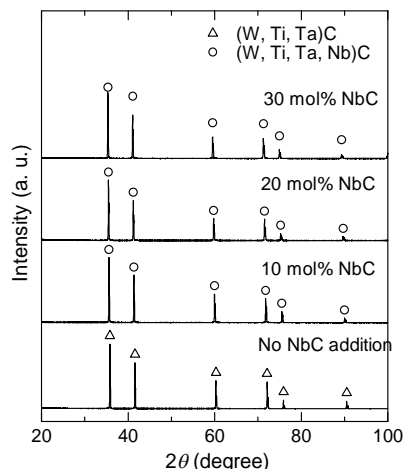


図 2 NbC 添加(W, Ti, Ta)C セラミックスの XRD パターン。

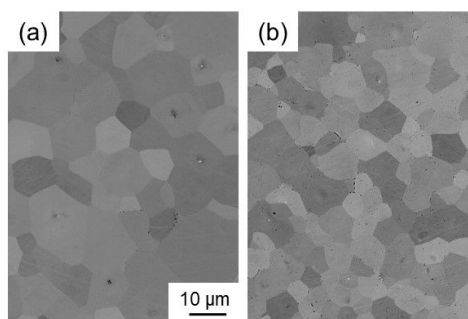


図 3 NbC 添加(W, Ti, Ta)C セラミックスの組織写真。(a) 0 mol% NbC、(b) 30 mol% NbC。

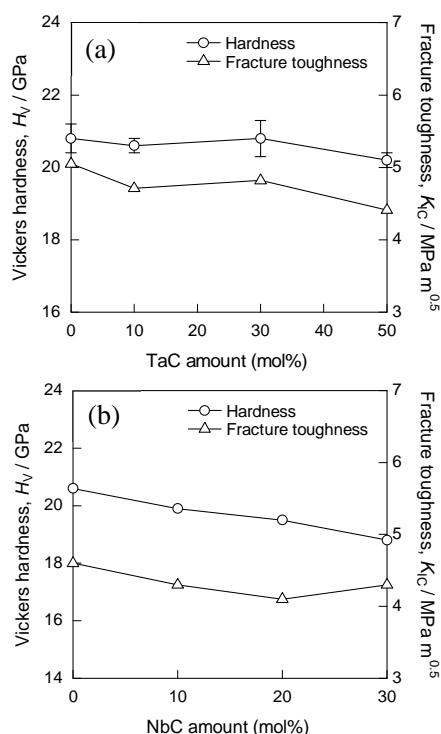


図 4 (W, Ti, Ta)C セラミックスの硬さと破壊靭性値。(a) TaC 添加、(b) NbC 添加。

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 Akihiro NINO, Takashi SEKINE, Shigeaki SUGIYAMA	4. 巻 69
2. 論文標題 Synthesis and Mechanical Properties of Silicon Nitride-Tungsten Carbide Composite Ceramics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 78-86
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2497/jjspm.69.78	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 Takashi Sekine, Akihiro Nino, Yasushi Sugawara, Shigeaki Sugiyama, Ken-ichi Ohguchi, Hitoshi Taimatsu	4. 巻 67
2. 論文標題 Synthesis and mechanical properties of AlN-WC ceramics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 581-587
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2497/jjspm.67.581	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11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 仁野章弘、濱田遼平、関根崇、杉山重彰
2. 発表標題 W, Mo, TaおよびNbを含むハイエントロピー硬質炭化物の合成と機械的性質
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金佑香、関根崇、杉山重彰、仁野章弘
2. 発表標題 (Ta, Nb, Ti, Mo, W)Cハイエントロピーセラミックスの機械的性質に及ぼすWC添加の効果
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤 洸輝、関根 崇、杉山 重彰、仁野 章弘
2. 発表標題 W-Ti-Ta-Nb-Cハイエントロピー硬質セラミックスの機械的性質と微細組織に及ぼす Nb量の効果
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 仁野 章弘、石積 優人、関根 崇、杉山 重彰
2. 発表標題 W-Ti-Ta-C硬質セラミックスの機械的性質に及ぼす Taおよび Hf量の効果
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2021年春季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 仁野章弘，濱田遼平，関根崇，杉山重彰
2. 発表標題 AlN およびSi <sub>3</sub> N <sub>4</sub> セラミックスの機械的性質に及ぼすW <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の影響
3. 学会等名 第19回 日本金属学会東北支部研究発表大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 関根崇，仁野章弘，菅原靖，杉山重彰，大口健一，泰松斉
2. 発表標題 AlN-WC複合セラミックスの微細組織と機械的性質
3. 学会等名 2020年度秋季粉体粉末冶金協会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 仁野章弘, ディンダン ドウック, 関根崇, 杉山重彰
2. 発表標題 (W, Ti, Ta)C硬質セラミックスの微細組織と機械的性質に及ぼすSiCの影響
3. 学会等名 2020年度秋季粉体粉末冶金協会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 仁野章弘, チン ティー タン, 関根崇, 杉山重彰, 泰松斉
2. 発表標題 SiC-AIN-WC複合セラミックスの機械的性質
3. 学会等名 2019年度春季粉体粉末冶金協会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 関根崇, 仁野章弘, 菅原靖, 杉山重彰, 泰松斉
2. 発表標題 AINセラミックスの焼結性と機械的性質に及ぼすWC添加の影響
3. 学会等名 2019年度春季粉体粉末冶金協会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 関根崇, 仁野章弘, 杉山重彰, 菅原靖, 泰松斉
2. 発表標題 AIN-WC複合セラミックスの機械的性質
3. 学会等名 2019年度秋季粉体粉末冶金協会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 仁野章弘, チン ティー タン, 関根崇, 杉山重彰, 泰松斉
2. 発表標題 SiC-AIN複合セラミックスの機械および電気的性質に及ぼすWCの効果
3. 学会等名 第166回日本金属学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
研究分担者	関根 崇  (Sekine Takashi)  (70733559)	秋田県産業技術センター・先端機能素子開発部・主任研究員    (81406)	

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
---------	---------