

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04671

研究課題名(和文) 塑性変形能を有する従来にない硬質材料の創製とそのメカニズムの解明

研究課題名(英文) Development of plastic deformable hard material and investigation of deformation mechanism

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：結合相に応力誘起相変態を生じる(Fe-Ni)合金を用いた超硬合金(WC-20 mass% (Fe-Ni))およびサーメット(TiC-25 mass% (Fe-Ni))を作製した。いずれの合金の結合相もNi量が多くなるにつれてfcc構造の割合が多くなった。これら合金の強度および変形挙動を評価したところ、Ni量を最適化することで延性および強度がともに向上することがわかった。その合金の破面のXRD回折結果より、結合相のfcc構造が応力誘起変態によりbcc構造へ変化していた。このような応力誘起変態とそれに伴う変形エネルギーの吸収により高い強度と延性を両立できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

硬質材料は切削工具や金型などに用いられている。これらの材料は高速切削やプレス成型のような過酷な使用環境下で用いられることが多い。そのため、強度や硬度といった特性に加えて、相反する延性や靱性も必要となる。

本研究成果は、硬質材料の強度や硬度を低下させることなく延性や靱性を向上させることが可能となり、より過酷な使用条件下での利用が可能となる。

研究成果の概要(英文)：A (Fe-Ni) alloy, exhibiting stress induced phase transformation, was used as a binder phase in cemented carbides (WC-20 mass% (Fe-Ni)) and thermets (TiC-25 mass% (Fe-Ni)). The fraction of fcc phase in (Fe-Ni) binder phase was increased with increasing Ni content. The strength and deformation behavior of these materials were investigated. As a result, strength and elongation were improved at the appropriate Ni composition. The XRD pattern obtained from the fracture surface of the sample cleared that the fcc phase in (Fe-Ni) binder phase transformed to bcc phase by applied stress. The stress induced phase transformation can realize the contradict properties of strength and elongation in the materials.

研究分野：粉末冶金

キーワード：マルテンサイト 超硬合金 サーメット

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

硬質材料は WC と Co からなる超硬合金や TiC (N) と Ni からなるサーメットがその大半を占めている。これら硬質材料はそのシンプルな材料構成でありながら、高強度、高硬度を有することから、切削工具や金型などに用いられている。その一方で、そのシンプルさ故に強度や硬度はその限界に達しつつある点も否めなかった。しかし近年、新たな組織微細化技術が開発され、硬質材料のさらなる強度向上が実現され、実用化に至るなど着実に進化を遂げている。それに対し、切削工具や金型といった用途のため、硬質材料は強度や硬度が最重要視され、トレードオフの関係にある延性や靱性については、これら 2 つの特性ほど重要視されることはなかった。しかし、硬質材料の強度向上や重切削などのシビアな条件下での使用が今後望まれるなか、延性や靱性の向上は、現在以上に重要になることが予想される。

2. 研究の目的

硬質材料開発は、切削工具や金型への用途から強度、硬度向上が最重要視される反面、これらの特性とトレードオフの関係にある延性や靱性を犠牲にしてきた側面があった。加えて、硬質材料は主として、超硬合金 (WC-Co)、サーメット (TiC (N)-Ni) といった比較的単純な材料構成のため、延性、靱性を向上させるための手段に限られるといった一面も存在する。そこで、本研究では超硬合金およびサーメットの結合相に着目し、この結合相に応力誘起相変態を生じる合金を用いることを試みた。応力誘起相変態は鋼のマルテンサイト変態に代表される TRIP (Transformation Induced Plasticity) のように、変態に伴い、変形エネルギーを吸収するとともに、延性を付与することができる。この現象に着目し、結合相に効率的に応力誘起相変態を発生させることができれば、硬質材料の延性や靱性を効果的に向上できると考えた。そこで本研究では Fe 基合金を結合相に用い、応力誘起相変態を有効的に発生させ、硬質材料の延性の向上を試みた。

3. 研究の方法

(1) WC-(Fe-Ni) 合金の作製と評価

市販の WC、Fe および Ni 粉末を WC-20 mass% (Fe_(100-x)Ni_x), $x = 10 - 30$ となるように秤量し、遊星型ボールミルを用い湿式混合した (ここで Fe と Ni の組成比は原子量)。この際、焼結時に生じる脱炭素を考慮し、少量の炭素も併せて添加した。得られたスラリーを乾燥、プレス成型後、真空中で焼結後、急冷した。焼結過程で Fe および Ni 粉末が反応し Fe-Ni 合金が形成され、最終的に WC-20 mass% (Fe-Ni) 合金が得られた。作製した合金の変形挙動を圧縮試験、強度 (TRS) を 3 点曲げ試験で評価した。

(2) TiC-(Fe-Ni) 合金の作製と評価

市販の TiC、Fe および Ni 粉末を TiC-25 mass% (Fe_(100-x)Ni_x), $x = 0 - 100$ となるように秤量した (ここで Fe と Ni の組成比は原子量)。これら粉末を遊星型ボールミルを用い、エタノール中で湿式混合し、スラリーを得た。このスラリーを乾燥後、プレス成型し真空下で焼結を行った。焼結終了後、急冷し試料を得た。それら試料に 4 点曲げ試験を行い、強度と応力-歪曲線を測定した。

4. 研究成果

(1) WC-(FeNi) 合金

図 1 に作製した WC-25 mass% (Fe-Ni) 合金の XRD 回折結果と代表的な SEM 像を示す。作製した合金は WC と (Fe-Ni) 合金の 2 相となっている。しかし、(Fe-Ni) 合金の構造は Ni が増加するに従い、bcc と fcc が混在する構造から fcc のみの構造へ変化している。これら合金に対し、圧縮試験により 3 GPa の応力を負荷した際の応力-曲線を図 2 に示す。 $x = 10$ の合金では試料は約 0.1 % の塑性変形を示しているのに対し、 $x = 20, 30$ の合金では約 0.7 % の塑性変形が確認できる。

これら合金の 3 点曲げ強度 (TRS) を WC の粒子径に対してプロットした結果を図 3 に示す。併せて従来の WC-20 mass% Co 合金の結果も示す。この図より従来の WC と Co か

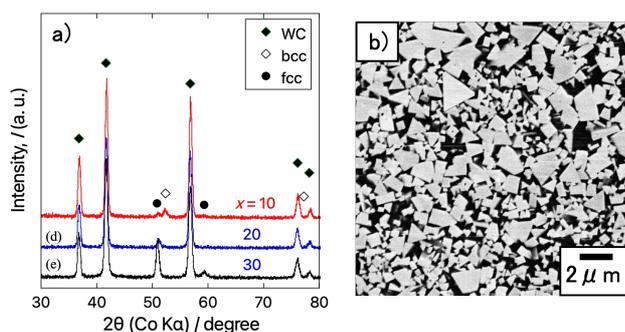


図 1 (a) WC-20 mass% (Fe_(100-x)-Ni_x) の XRD 結果と (b) 代表的な SEM 像 ($x = 30$)。

らなる超硬合金の強度はWCの粒子径に依存し、約 $0.6\mu\text{m}$ で極大を示す。一方、作製したWC-25 mas% (Fe-Ni)合金は、粒子径 $0.55\text{--}0.6\mu\text{m}$ の狭い範囲で、 $3.0\text{--}3.8\text{GPa}$ の強度幅を有し、 $x = 10$ および 20 の合金ではWC-Co合金 (ref. 1 および市販品) よりも高強度を示すことがわかる。これら試験片の破面から得られたXRD回折結果より、WC-Co合金に比べて高い強度を示した $x = 10$ および 20 の合金では、結合相がfcc構造からbcc構造へ応力誘起変態していることが確認できた。このことより、変形により発生した応力誘起マルテンサイト変態により、応力-歪曲線において塑性変形が可能となり、併せて相変態に伴う変形エネルギーの吸収により、従来の超硬合金(WC-Co)に比べて高い強度を示したと思われる。

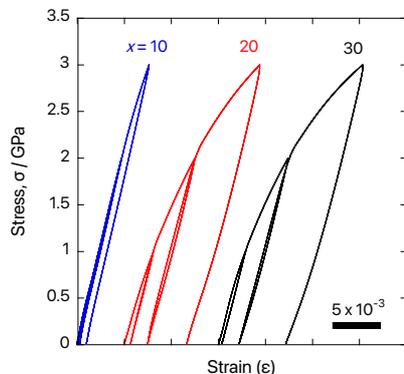


図2 (a) WC-20 mass%(Fe_(100-x)-Ni_x)の圧縮による応力-歪曲線。

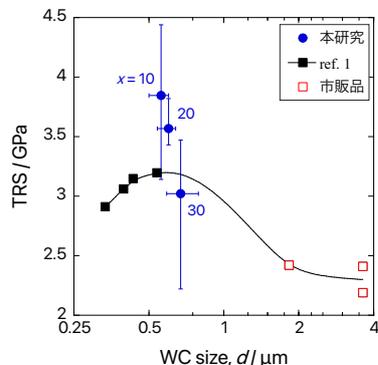


図3 WC-20 mass%(Fe_(100-x)-Ni_x)の3点曲げ強度とWC粒子径の関係。

(2)TiC-(Fe-Ni)合金

結合相の組成が異なるTiC-25 mass% (Fe-Ni)合金に対し試料が破断するまで4点曲げ試験を行い、その応力-歪曲線を取得した。その結果を図4に示す。この図より、 $x = 0$ の合金からNiの組成割合が増加するに従い、試料の破断歪は増加する。しかし、Ni量が一定の値を超えるとその値は低下する。また、曲げ強度も結合相のNi量に対して極大値を有する。特に $x = 60$ の合金では明瞭な降伏が確認でき、大きな塑性変形能を有していることがわかる。これらをまとめた結果を図5に示す。この結果より、従来、トレードオフの関係にある破断歪と破断強度が正の相関をもち破断歪が 1.5% 程度まで強度が増加していることがわかる。また、その際の強度も約 $2.5\text{--}3.0\text{GPa}$ と大きい。これら試料の破断面からのXRD回折結果を図6に示す。比較のため、試料表面の曲げ試験スパンの外側部分から得られた回折結果も併せて示す。この図より、比較的大きな破断歪が確認できた $x = 40$ の合金では、試料表面で見られるfcc構造に対応するピーク強度が、破面では小さくなり、bcc構造のピークの相対強度が大きくなっている。このことから、fcc構造の多くがbcc構造へ応力誘起変態したと思われる。これらより、結合相のfcc構造がbcc構造へ相変態することで、合金が塑性変形するとともに、その変形エネルギーが吸収され強度も向上したと思われる。

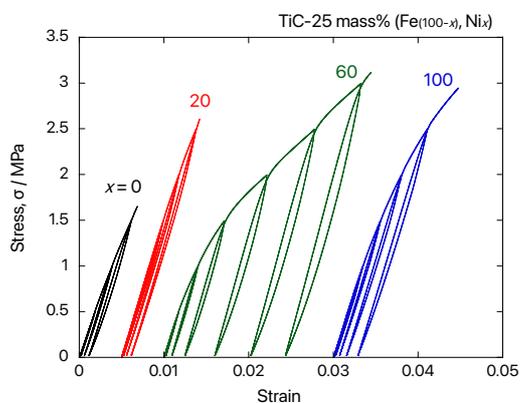


図4 TiC-25 mass%(Fe_(100-x)-Ni_x)の4点曲げにより取得した応力-歪曲線。

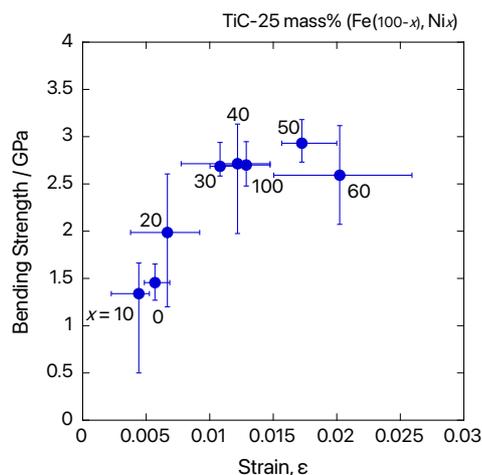


図5 TiC-25 mass%(Fe_(100-x)-Ni_x)の4点曲げによる破断強度と破断歪の関係。

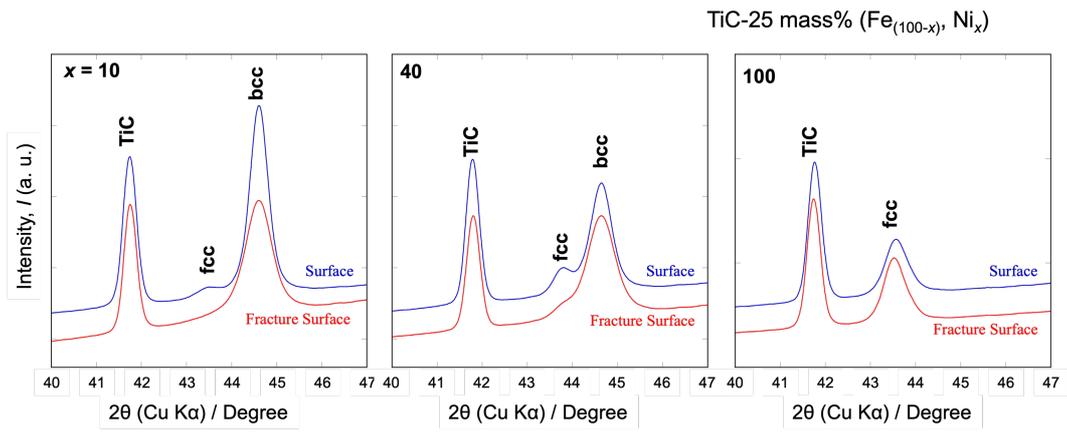


図 6 TiC-25 mass% ($\text{Fe}_{(100-x)}\text{Ni}_x$) 合金の破面および試料表面からの XRD 回折結果。

参考文献

1. 「超微粒 WC-Co 超硬合金の組織と抗折力」：鈴木壽、徳本啓、粉体および粉末冶金、32 卷 (1985)、pp. 152-157

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 rupture 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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中山博行、尾崎公洋
2. 発表標題 応力誘起相変態を生ずるFe-Ni合金を用いたTi(C, N)-25 mass% (Fe-Ni) サーメットの作製と特性評価
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 春季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中山博行
2. 発表標題 Synthesis of WC-structured metastable MoC powder via mechanical alloying process
3. 学会等名 International Conference on Powder and Powder Metallurgy, 2023, (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中山博行、尾崎公洋
2. 発表標題 応力誘起マルテンサイト変態を生じるFe-Ni合金を結合相に用いたTiC基サーメットの試作と機械的特性評価
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2022年度 春季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中山博行、尾崎公洋
2. 発表標題 粒径および結合相が異なる超硬合金の圧縮変形挙動の比較
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2022年度 秋季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中山博行、尾崎公洋
2. 発表標題 炭素濃度および冷却速度コントロールによるMo ₂ C-Ni二相合金の作製とその抗折強度
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 秋季講演大会
4. 発表年 2021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

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