

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340101

研究課題名(和文)鉄ホウ化物強化と放電焼結の利用による難加工材成形用のユビキタス工具最適化開発

研究課題名(英文) Optimum development of ubiquitous tools for formation of materials with low production-ability, using both the strengthening by borides addition and utilization of spark sintering

研究代表者

松木 一弘 (Matsugi, Kazuhiro)

広島大学・工学研究院・教授

研究者番号：30253115

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ユビキタスFeB粉末表面に無電解めっきによりNiを分布させ放電焼結に供し、成分組織・各種特性・焼結パラメータ関係を明らかにした。FeB-5～30vol.%Niの焼結速度解析より、Fe、MoS₂に比べNiの有用性が示された。25Ni添加焼結体に関し焼結温度を上昇させることで各粒間の原子拡散が活性化し、機械特性、特に圧縮応力・ひずみが、Fe添加に比べ4倍向上した。FeB-10Ni製の刃物でTi合金を連続・断続切削した場合、切削距離30mでの工具寿命値は満足した、特に断続切削時、WC-7.8Coと同等の逃げ面摩耗幅値が示された。これは473 KでFeB系酸化量が、WC系の1/5に減じたためである

研究成果の概要(英文)：The development of hard tools has been carried out using ubiquitously FeB system powders as alternative materials of WC-Co. Uniform Ni layers were formed quantitatively on FeB, MoS₂ powders. It is clear that relation among powders-compositions-microstructures-properties-process parameters. The sintering curves of the 25Ni powders were between those of pure FeB and Ni. The maximum densification rate in the 25Ni was achieved at 0.79 density, which was higher than that of the pure FeB and close to that of Ni. The change in densification mechanism occurred at the maximum densification rate ($7.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). The increase in maximum temperature led to improvement in hardness, compressive and toughnesss, which resulted from the increase in density due to the activation of diffusion. The flank wear width was 0.28 mm at 30 m length under interrupted cutting, for the work material of Ti-6Al-4V using tools of FeB-10Ni and WC, which meant the satisfaction for its standard of 0.3 mm as the life.

研究分野：金属材料の材質制御

キーワード：鉄ホウ化物放電焼結 環境対応合金 焼結メカニズム 難焼結粉末 切削特性

1. 研究開始当初の背景

金属元素の資源埋蔵量(クラーク数)、精錬効率、持続的供給を考慮した希少金属元素戦略として、地球規模での環境対応型合金の開発が繰り返されている。機械加工用工具、鉋山用工具、軸受用メカニカルシールのように過酷な条件下で使用される硬質合金の代表として、WC-Co 系のものが用いられてきたが、W および Co 共に希少金属元素の最たるものである。CO₂削減達成や持続可能社会実現のためには省力化や省エネルギー化を図ることも重要であるうえ、従来用いられてなかった軽量化・高能率化を達成した材料を機械部品として使用することとなる。これらの材料は高硬度、低熱伝導率、凝着容易などの特性を有するため、従来材料と比較して難加工材料となることが余儀なくされている。したがって、難加工材料製造時の加工用の硬質材料製工具の高性能化が求められるようになってきている。さらに難加工材料でさえ高生産性加工を達成しなければ、エネルギー消費や排出 CO₂削減に逆行してしまう。したがって高生産性加工性を達成するため、ユビキタス元素より成る硬質合金を開発し、それらの高性能化は、環境対応型合金の開発と密接に結びつくものである。

例えば、機械加工用の工具に要求される主要特性の一つとして耐摩耗特性が挙げられる。本特性を達成するためには、高熱伝導率や耐凝着性を具備しなければならない。一方、工具の高強度化には、工具材料を構成する硬質材料およびバインダー両相の高硬度および高強度化が必要であり、硬質材料/バインダー界面の高強度化をも要求される。硬質材料として候補となるものとして、金属系の炭化物、窒化物、ホウ化物が挙げられる。中でもユビキタス金属元素は Fe であり、第1段階として、WC の代替硬質材料としてホウ化鉄(FeB や Fe₂B)を、Co の代替として Fe バインダーを選定することにする。ここでホウ化鉄は、硬度および熱伝導率が WC のそれらに比肩したものであるため機械加工用工具素材として格好であることも、ホウ化鉄選定の理由である。このことは希少金属元素戦略の一手法として有望である。

合金や金属基複合材料の高性能化は、その組成と構造の最適化により達成される。粉末冶金法による焼結体の製造技術は、ニアネットシェイプ、多様な組成と構造制御、ミクロ複合化技術を達成し高性能材料創製のプロセス技術であり、CO₂削減下での地球環境保全や持続可能な社会構築のために有用な“ものづくり”である。例えば 3,500 ton/年の生産量である切削加工用 WC-Co 工具は、通常の真空焼結により作製されるが、放電焼結法を適用することで原油換算として 44,000 kl の削

減効果があると推定できる。そこで、製造プロセスとして放電焼結を取り上げ、本プロセス因子を最適化し、合金の構造最適化に備える。放電焼結は、圧粉体を加圧下に置き、直接圧粉体に直流パルス通電および連続通電負荷を行うものである。直流パルス通電プロセスでは粉体表面に存在する酸化物の絶縁破壊が誘導され、連続通電プロセスでは温度の非定常状態下での急速加熱が生じるため焼結性が向上し、加圧下のために結晶粒成長を抑制することができる。さらに、硬質材/バインダー界面の形態や高強度化をはじめとした材質制御も、プロセス因子制御によって達成することができる。

2. 研究の目的

硬質材料としてユビキタス元素である、ホウ化鉄(FeB や Fe₂B)を、バインダーとして Fe を選定し、これらの粉末の緻密化に高焼結速度が達成できる放電焼結法を用い、焼結体を作製してきた。実験に用いた Fe-B 系粉末は、主として製鋼時の添加に供されるものであり、大変安価である。そのため平均組成は Fe-19.1 wt%B であるが、B、FeB、Fe₂B および Fe 相の機械的な混合状態であり、液相焼結ができる最低温度と FeB 融点差は 4 0 0 K である。したがって真密度と化学平衡を達した FeB-Fe 焼結体作製することは困難であり、難焼結材料と言える。

FeB-Fe 焼結体を作製するための、最適焼結温度範囲が 10 K 以下と狭いため、事実上、拡散反応が進行し化学平衡が達成された上での真密度の焼結体を得ることは困難である。このことは、将来汎用合金として産業的に焼結を行う際、目下使用している粉末を用いた放電焼結プロセスパラメータの最適化は極めて困難であることを示している。そこで、今回の研究では、用いる粉末に前処理として、Fe-B 系粉末表面に Ni-B 無電解めっきを施すことで、Ni めっき領域の存在により Fe₂B-Fe の共晶温度より 160 K 低温の 1263 K 程度で焼結し真密度化を達成する。また、Fe と Ni は焼結温度にて完全固溶するため Fe 系材料の取り扱いが可能であり都合良い。また Ni-B めっき液中の B は Fe ホウ化物形成元素でもある。真密度化と化学平衡化を達するために粉末の前処理を始めとした最適化を行う。目的の難加工材料に用いる工具として、硬質粉末とバインダー粉末の混合比を最適化させた粉末への放電焼結を行い、プロセス制御をしつつ WC-Co 以上の高性能化を図る。摩擦・摩耗特性向上のために固体潤滑剤添加も範疇とする。

放電焼結挙動を観察しつつ内部反応や組織微細化などの材質制御を行い製造プロセスの最適化を行う。得られた焼結体の硬度、

圧縮特性、摩擦摩耗特性、切削特性の評価を行う。換言すれば、資源豊富な Fe と B の使用と高速焼結による省力化・省エネルギー化を達成することで、硬質合金のコピキタス化を図ることである。さらに CO₂ 削減達成や持続可能社会実現のための生産技術開発下で、材料創製と機械加工の両プロセスの複合領域で、「難加工材をターゲットに高生産性加工用の硬質材料製工具・治具の高性能化」達成が期待でき、多方向・一貫ものづくりアプローチとして全世界的に画期的な研究開発を提言するものでもある。

3. 研究の方法

平均組成が Fe-19.1 wt%B である B、FeB、Fe₂B および Fe 相の安価な混合粉末と純 Fe を用い、目的工具性能に合致するよう最適組成混合比を決定する。焼結粉末の前処理として出発粉末表面上を Ni-B 系の無電解めっき膜でコーティングすることで、難焼結性粉末の緻密化に備える。真密度と化学平衡達成を目標にして、放電焼結パラメータを最適化すべく前処理した粉末の内部反応や組織粗大化防止の材質制御を行い、各種形状の放電焼結体を作製する。得られた焼結体を用いて、難加工材料の加工用硬質材料製工具・治具に具備すべき特性（しゅう動・摩耗・切削・高温強度特性）評価を行う。また、特性が不十分な点は粉末前処理と放電焼結パラメータ制御にフィードバックする。

4. 研究成果

4.1 FeB-10vol.%Fe 基本系の放電焼結挙動

10%Fe をバインダー相として添加することで、FeB 粉末の焼結能は向上した。1493 - 1523 K の温度範囲において焼結温度上昇と共に、焼結密度は上昇した。放電焼結速度として、焼結体密度が 0.75 の時に最高値が示され、本密度に到達前は Fe の塑性変形が主とした焼結機構であり、本密度に到達後は Fe の高温変形に支配されて緻密化が進行した。ただし、真密度化は達成されていない。

液相が発生すると FeB との濡れ性が悪いため、液相が緻密化にはつながらず密度が低下したため、平均硬度も低下した。しかし、焼結温度の上昇と共に各 FeB 相界面での焼結が進行し、界面硬度は上昇した。さらに、界面強度が向上した焼結体では圧縮試験において、破壊応力とひずみの最高値が示された。

4.2 FeB-x vol.%Ni 系の放電焼結挙動

無電解めっき条件の最適化により、コピキタスな FeB 粉末表面に、定量的に Ni 層が均一に堆積可能となった。非晶質 Ni は放電焼結プロセスにおいて結晶化した。FeB-0 ~ 30 vol.%Ni 粉末は同様の焼結曲線を示し、それらの焼結機構は 4.1 節に示した Ni の塑性変形および高温変形に支配された。なお、Ni 添

加量と共に相対密度は増加した。FeB-0 ~ 30 vol.%Ni 焼結体の平均硬さは、Ni 量の増加と共に低下した。一方、FeB-0 ~ 30 vol.%Ni 焼結体の圧縮ひずみは 40%程度となり、Ni 無添加のそれに比べ 2 倍程度増加した。圧縮応力は Ni 量の増加と共に低下した。以上の結果から、粉末および焼結プロセス因子の最適化を行うという条件のもと、FeB-10 および 25 vol.%Ni 組成が最適と結論付けた。

そこで、FeB-25 vol.%Ni の焼結に特化した。焼結曲線は純 FeB および純 Ni のその中間に位置した。なお、FeB-25 vol.%Ni 粉末、純 FeB および純 Ni の放電焼結速度は、それぞれ 0.79, 0.6 および 0.74 の焼結体密度の時、最高値が示された。FeB-25 vol.%Ni の最高焼結速度は、 $7.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ が示され、FeB-10 vol.%Fe のそれ ($7.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) を上回った。FeB-25 vol.%Ni 焼結体は、焼結温度を 1273 ~ 1373K の範囲で上昇させることで、硬度、圧縮、破壊靱性特性は向上した。このことは、固相焼結下での各構成相粒間の原子拡散の進行状況に依存した。また FeB-25 vol.%Ni は、FeB-10 vol.%Fe 焼結体の機械的特性を凌駕したが、特に圧縮応力・ひずみが約 4 倍に向上した。

4.3 FeB-Ni 系の切削特性

4.2 節までに示した結果を基に、使用粉末性状 合金組成 組織解析 各種特性 焼結パラメータ間の相互関係を一般化し、放電焼結データベース化に備えた。例えば、放電焼結速度の理論解析から、緻密化のために FeB 系粉末に Ni 添加することが有効である。一方、無電解めっき条件により Ni の存在形態は変化したので、各種 Ni 配置における最適焼結条件が存在した。硬度、摺動、切削特性を始めとした機械的特性の向上には、FeB 粉末表面にネットワーク状 Ni めっき層が取り囲んだ形態を呈することが必要であった。組織的に最適化され、99%以上の相対密度を呈した FeB-10 vol.%Ni 放電焼結体の硬度および破壊靱性値を比較すると、それぞれ H_{A} 値で 80、 K_{IC} 値で $11 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ が示され、これらは WC-7.8Co 実用合金のそれらとほぼ同値であった。

切削特性解析の基礎データとして、ピンオン ディスク方式の摩擦摩耗試験を行った。相手材料は難削材としての凝着容易性の Ti-6Al-4V 合金と高硬度の SKS93 鋼を用いた。試料は、上記の組織最適化された FeB-10 vol.%Ni 放電焼結体である。工具が寿命に達するまでの被削材切削量を推定するパラメータとして、試験片と相手材料の摩耗体積減の比率を考えた。相手材が Ti-6Al-4V 合金および SKS93 鋼の場合、3.8 および 1.4 の摩耗体積減の比率が得られた。これらの値は、試験片を FeB-10 vol.%Ni および比較として WC-7.8Co 合金とした場合で変化が無く、FeB-10 vol.%Ni は WC-7.8Co 実用刃物工具と同程度の切削特性が期待できる。

工具逃げ面の平均摩耗幅を指標として摩耗進行曲線を取得した。被削材料は摩耗試験の相手材料と同様に、Ti-6Al-4V 合金およびSKS93 鋼である。旋盤による連続切削した場合、FeB-10 vol.%Ni 刃物工具の逃げ面摩耗幅は WC-7.8Co 刃物工具の 3 倍程度になった。一方、フライス盤による断続切削した場合は、3 および 10m/min の低速切削条件で、FeB-10 vol.%Ni 刃物工具の逃げ面摩耗幅は WC-7.8Co 実用刃物工具と同値になり、実用刃物と同程度の切削特性が観察された。このことは、473 K における酸化量が FeB-10 vol.%Ni の方が、WC-7.8Co のその 1/5 に減じたため、酸化の効果が顕著となる断続切削特性が向上したものと考えられる。連続・断続切削の両条件下、切削距離 30m でさえ、FeB および WC 系双方刃物工具とも、一般的な工具寿命値（逃げ面摩耗幅）の 0.3mm を満足していた。

4.4 放電焼結条件の一般化

粉末種が異なっても焼結条件の最適化が容易に図られることを目的としてのケーススタディーを行った。金属系化合物粉末として MoS₂ を選定して、放電焼結挙動解析を行った。MoS₂ は固体潤滑特性も有しているから、FeB-10 vol.%Ni へ添加することで、潤滑特性始め切削特性の向上も期待できる。FeB-10 Ni-10MoS₂ 粉末を使用して放電焼結挙動を解析した。10MoS₂ 粉末添加により、同一の焼結温度でも相対密度は向上した。また、焼結速度挙動は、Ni バインダーの緻密化に依存するため、10MoS₂ 粉末添加を行っても変化しなかった。また焼結温度を 1273, 1323, 1373 K と 3 水準変化させた。通常これらの温度で、MoS₂ 粉末は気相反応により熱分解が生じるが、プロセスパラメータの制御により、10%初期添加量を温存させることに成功した。

10MoS₂ 粉末添加により、密度と硬度値が向上し破壊靱性値はほぼ変化なかった。また、ピン オン ディスク方式の摩擦試験を行った。相手材料は Ti-6Al-4V 合金である。10MoS₂ 粉末添加により動摩擦係数は 2/3 程度まで減少した。

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 3 件)

- (1) Spark Sintering Behavior of Ubiquitously Fe-B and Fe Powders and Characterization of Their Hard Composites”, Shaoming Kang, Zhefeng Xu, Yongbum Choi, Kenji Fujita, Kazuhiro Matsugi and Jinku Yu, Materials Transactions. **57**(2016), No.5, 600-607. (査読有)
- (2) Preparation of FeB-Ni Hard Materials by Both Electroless Plating and Spark

Sintering, and Their Mechanical Properties, Shaoming Kang, Zhefeng Xu, Kenji Fujita, Yongbum Choi, Kazuhiro Matsugi and Jinku Yu, 粉体および粉末冶金, **63**(2016), No.7, pp.484-490. (査読有)

- (3) Consolidation Behaviors of Fe-25Ni Powders in Spark Sintering and Mechanical Properties of Their compacts, Shaoming Kang, Zhefeng Xu, Yongbum Choi, Kazuhiro Matsugi, Hideaki Kuramoto and Jinku Yu, Materials Transactions. **57**(2016), No.12. pp.2139 - 2145. (査読有)

〔学会発表〕(計 8 件)

- (1) 学会名：日本金属学会 2017 年春期大会
発表題目：Development of the ubiquitous FeB System Compacts for Cutting Tools
著者：Shaoming Kang, Kazuhiro Matsugi, Zhefeng Xu, Yongbum Choi, Keiji Yamada and Jinku Yu
会期：2017 年 3 月 15 日(水)～ 17 日(金)
会場：首都大学 東京南大沢キャンパス

- (2) 学会名：金属第 56 回 鉄鋼第 59 回 中国四国支部講演大会
発表題目：Spark sintering behaviors of FeB-25Ni hard materials and mechanical properties
著者：Shaoming Kang, Zhefeng Xu, Yongbum Choi, Jinku Yu and Kazuhiro Matsugi
会期：2016 年 8 月 22 日(月)～23 日(火)
会場：島根大学

- (3) 学会名：粉体粉末冶金協会 平成 27 年度秋季大会
発表題目：Spark sintering of FeB-Ni powders and their mechanical properties.
著者：Shaoming Kang, Zhefeng Xu, Yongbum Choi, Jinku Yu and Kazuhiro Matsugi
会期：2015 年 11 月 11 日(水)～12 日(木)
会場：京都大学 百周年時計台記念館

- (4) 学会名：3rd International Conference of Powder Metallurgy in Asia (APMA2015)
発表題目：Spark sintering of electroless Ni coated FeB powders and their mechanical properties.
著者：Shaoming Kang, Zhefeng Xu, Kenji Fujita, Yongbum Choi, Kazuhiro Matsugi and Jinku Yu
会期：2015 年 11 月 8 日(日)～10 日(火)
会場：京都大学 百周年時計台記念館

- (5) 学会名：日本金属学会 2015 年秋期大会

発表題目：Spark sintering FeB-25vol%Ni powders and their hardness properties.
著者：Shaoming Kang, Zhefeng Xu, Yongbum Choi, Jinku Yu and Kazuhiro Matsugi
会期：2015 年 9 月 16 日(水)～9 月 18 日(金)
会場：九州大学 伊都キャンパス

(6)学会名：金属第 55 回・鉄鋼第 58 回中国四国支部講演大会
発表題目：Spark sintering FeB-20vol%Ni powders and their mechanical properties.
著者：Shaoming Kang, Jinku Yu, Zhefeng Xu, Yongbum Choi, Kazuhiro Matsugi
会期：2015 年 8 月 19 日(水)～20 日(木)
会場：広島工業大学

(7)学会名：粉体粉末冶金協会 平成 27 年度春季大会
発表題目：The characterization in spark sintering for electroless Ni coated FeB powders
著者：Shaoming Kang, Zhefeng Xu, Yongbum Choi, Jinku Yu and Kazuhiro Matsugi
会期：2015 年 5 月 26 日(火)～28 日(木)
会場：早稲田大学国際会議場

(8)学会名：金属第 54 回・鉄鋼第 57 回中国四国支部講演大会
発表題目：Preparation of Ni-W-P amorphous alloys by jet electrodeposition
著者：Shaoming Kang, Zhefeng Xu, Yongbum Choi, Jinku Yu and Kazuhiro Matsugi
会期：2014 年 8 月 21 日(木)～22 日(金)
会場：徳島大学工学部(常三島キャンパス)

〔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
松木 一弘 (Matsugi, Kazuhiro)
広島大学・工学研究院・教授
研究者番号：30253115

(2)研究分担者
佐々木 元 (Sasaki, Gen)
広島大学・工学研究院・教授
研究者番号：30192595

崔 龍範 (Choi, Yongbum)
広島大学・工学研究院・助教
研究者番号：00457269

(3)連携研究者
許 哲峰 (Zu, Zhefeng)
広島大学・工学研究院・助教
研究者番号：70620863

(4)研究協力者
()