

整理番号	2024-J-011	報告者氏名	村上 敬
------	------------	-------	------

研究課題名

超高温用耐熱工具材料 Ti (C, N) -W サーメットの無加圧焼結機構及び焼結条件の解明

<代表研究者> 機関名：産業技術総合研究所 職名：上級主任研究員 氏名：村上 敬

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：
機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

近年航空機・自動車エンジン・ボディや化学プラント等の分野で、熱効率改善や軽量化、強度改善のために、ニッケル基超合金、チタン合金、スーパーステンレス鋼、高張力鋼等の使用量が増加傾向にある。これら難加工材を高速切削、恒温鍛造、摩擦攪拌溶接しようとする、工具先端や金型表面が 1000℃以上になり、1000℃以上で低強度になる従来工具・金型では対応しにくい。このため、上記問題を克服できる、高温強度に優れ、熱的に安定な新規耐熱工具材料の開発が様々な業界で求められている。

一方研究代表者は、最近特異かつ熱的に安定な超微細 core-rim 構造を持ち、1600℃でも著しく優れた強度を示し、さらに超硬合金レベルの靱性を有する Ti(C, N)-(Ti, W)(C, N)-W サーメット(TW サーメット)を開発している。この TW サーメットは、難削材スーパーステンレス鋼の高速切削や低炭素鋼板同士の摩擦攪拌点接合で従来工具より長寿命を示す。この TW サーメットは元々加圧焼結により作製していたが、量産コストを下げるには無加圧焼結での作製が好ましい。

このため本研究では、加圧焼結で得られるものと同等の組織、機械的性質を示す TW サーメットを無加圧焼結で作製した時の適性条件を調べた。さらに TW サーメットの SEM、TEM 分析による、超微細 core-rim 構造の形成機構の解明も試みた。

その結果、原料粉末の混合比 $TiC_{0.5}N_{0.5}$ -70mass% W、焼結温度 1950℃、加圧力 40MPa、保持時間 0.5 時間の加圧焼結で得られる TW サーメットとほぼ同等の組織、室温・高温での機械的性質を有するサーメットを無加圧焼結で得るには、焼結温度及び W 濃度をそれぞれ 2100℃、70mass%より僅かに小さくすべきであることがわかった。さらに TW サーメットの 1700℃での圧縮試験片の断面組織観察結果より、当該サーメットの超微細 core-rim 構造は、焼結中著しく軟化した W 合金相が $TiC_{0.5}N_{0.5}$ 粒子間に広がることと、黒鉛型や原料粉末粒子表面に付着した酸素分子が W 成分と結びつき、沸点 1700℃の WO_3 ガスが形成され、広がることにより得られる可能性の高いことを明らかにした。

今後は上述の W 濃度かつ焼結温度での無加圧焼結で作製した TW サーメット工具が加圧焼結で作製した工具と同等の特性を示す確認を行う予定である。また超微細 core-rim 構造形成に WO_3 ガスが影響しているかどうかを、僅かに水素ガスを含むアルゴンガス中での加圧・無加圧焼結で明白にする予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

誌上発表

- ① T. Murakami, Microstructural and mechanical properties of Ti(C, N)-(Ti, W)(C, N)-W cermet specimens with core-rim structure prepared by pressureless sintering. Journal of Materials Research and Technology (Impact factor 6.6), Under Review.

口頭発表

- ① 村上 敬, 常圧焼結で作製した超微細構造を有する Ti(C, N)-(Ti, W)(C, N)-W サーメットの組織、機械的性質、トライボロジー会議 2026 春東京、2026 年 5 月 25～27 日、国立オリンピック記念青少年総合センター(東京都渋谷区)
- ② T. Murakami, Jonny Herwan, Ichiro Ogura, High-speed dry cutting performances of Ti(C, N)-(Ti, W, Re)(C, N)-(W-Re) cermet tools with core-rim microstructure against super stainless steel bars. THERMEC' 2025, 2025 年 6 月 30 日(トゥール・フランス、招待講演)
- ③ 村上 敬, Jonny Herwan, 小倉一朗, 特異な core-rim 微細構造を持つ超耐熱工具用材料 Ti(C, N)-(Ti, W, Re)(C, N)-(W, Re)サーメットの組織、機械的性質及び切削特性、トライボロジー会議 2025 春東京、2025 年 5 月 28 日、国立オリンピック記念青少年総合センター(東京都渋谷区)
- ④ 村上 敬, 特異な Core-rim 微細構造を有する超高温用耐熱工具材料及びその工具の開発、日本トライボロジー学会 2025 年度第 1 回固体潤滑研究会、2025 年 4 月 18 日、名城大学(愛知県名古屋市、依頼講演)
- ⑤ 村上 敬, 特異な Core-Rim 微細構造を持つ Ti(C, N)-(Ti, W)(C, N)-W サーメットの無加圧焼結、日本金属学会 2025 年春期大会、2025 年 3 月 9 日、東京都立大学(東京都八王子市)

ポスター発表

- ① 村上 敬, Jonny Herwan, 小倉一朗, 特異な微細構造を有し難加工材の加工に適した超高温用工具材料、nano tech 2026, 2026 年 1 月 28 日～30 日、東京ビッグサイト(東京都江東区)
- ② 村上 敬, Jonny Herwan, 小倉一朗, 難加工材の高速切削・摩擦攪拌点接合の可能な超高温用工具材料、第 15 回おおた研究開発フェア、2025 年 10 月 30～31 日、コンgresクエア羽田(東京都大田区)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

1. 研究の目的

近年航空機・自動車エンジン・ボディや化学プラント等の分野で、熱効率改善や軽量化、強度改善のために、ニッケル基超合金、チタン合金、スーパーステンレス鋼、高張力鋼等の難加工材製部品の使用量が増加傾向にある。これら難加工材の加工時間・コスト等を下げるため、従来耐熱工具・金型で高速切削、恒温鍛造、摩擦攪拌溶接を行おうとすると、工具先端や金型表面が1000°C以上になる。しかし従来の耐熱工具材料は融点約1500°CのNi、Co、Fe金属バインダーを含み、1000°C以上で低強度になるため、上記加工を行うのが非常に難しい。また従来の耐熱工具材料はFeやAl、Tiと反応しやすい欠点もある。このため、上記問題全てを克服できる、新規の耐熱工具材料開発が様々な業界で求められている。

最近研究代表者らは、融点が3000°C以上で粒径がサブミクロンオーダーの炭窒化チタン $TiC_{0.5}N_{0.5}$ とタングステンWの混合粉末を加圧焼結することにより、Ni、Co、Fe金属バインダーの融点を超える1600°Cで約1000MPaの降伏応力を示し、かつ従来のWC-Co超合金レベルの破壊靱性を示すTi(C,N)-(Ti,W)(C,N)-Wサーメット(TWサーメット)が得られることを発見した。さらにこのTWサーメットは、難加工材の高速切削、摩擦攪拌溶接用工具、恒温鍛造用金型として、従来耐熱工具材料を著しく上回る耐摩耗性を示すため、工業的に量産可能な無加圧焼結を採用できれば、開発工具の価格の大幅削減が実現でき、普及しやすくなると考えている。実際研究代表者は温度2100°C、保持時間1時間の無加圧焼結で、加圧焼結で得られるTWサーメットとほぼ同じ超微細組織を有するサーメットの得られることを突き止めている。

このため本研究では、加圧・無加圧焼結により作製したTWサーメットについて、TEM、SEMによる組織観察や室温・高温圧縮強度、室温靱性等の評価を行うことにより、最も難加工材加工に適した無加圧焼結条件を明らかにし、さらに焼結メカニズムの解明も行った。

2. 実験方法

本研究は次の①、②により実施した。

- ① $TiC_{0.5}N_{0.5}$ とWのサブミクロン粉末を混合・圧粉体とした後、焼結温度、保持時間を変えた無加圧焼結を実施した。次に得られた焼結体の室温・高温圧縮強度、室温でのヤング率・破壊靱性の評価、SEM、TEM組織観察を行った。
- ② 焼結温度や保持時間を変えた無加圧・加圧焼結で得られるサーメット試験片の組織観察により、TWサーメットの無加圧・加圧焼結機構の解明を試みた。

3. 実験結果、考察

本研究では、 $TiC_{0.5}N_{0.5}$ -W混合粉末を直接2000°C近傍に昇温すると、昇温途中（特に400°C～600°C）で粉末表面に付着した大量のガスが放出され、超高温炉の炉壁を傷める恐れがあるため、まず混合粉末を1500°C真空中にて2時間保持・炉冷し、

①形の崩れない圧粉体

を作製した。この圧粉体を超高温雰囲気炉にセットして、1気圧のアルゴン雰囲気中

㊸焼結温度2000°C、保持時間1時間

㊹焼結温度2100°C、保持時間1時間

㊺焼結温度2100°C、保持時間3時間

の3条件で無加圧焼結を行った。その結果、㊶と㊷の相対密度はそれぞれ48.3%、90.6%で、低い緻密性を示したが、㊸と㊹の相対密度はそれぞれ96.7%、97.6%になり、

**㊸焼結温度 1950°C、加圧力 401MPa、
保持時間 0.5 時間**

の加圧焼結で得られたサーメットの相対密度98.3%とほぼ同等になることがわかった。ここで以前行ったTWサーメットのTEM-EDS分析で、(Ti, W)(C, N)相内の各元素濃度が一定しなかったことから、相対密度の計算に利用する理論密度は、TiC_{0.5}N_{0.5}相とW相が焼結中反応しないという仮定で算出した。従って本研究で得られたTWサーメットの本来の理論密度は本研究で算出した値と若干異なると考えている。

次に試験片㊶、㊷、㊸、㊹のXRD及びSEM分析を実施した。これらの結果をそれぞれ図1、図2に示す。焼結前の原料粉末を含めて、全ての試験片はTi(C, N)相（あるいは(Ti, W)(C, N)相）とW合金相の2種類のピークから構成されていた。ここでTi(C, N)相と(Ti, W)(C, N)相のピークが重なっているのは、両者ともNaCl型結晶構造で、ほぼ同じ格子定数であるためである。

またSEM分析によると(図2)、試験片㊶は空隙の多い圧粉体、試験片㊷、㊸、㊹はTWサーメット独特のcore-rim構造を示した。さらに試験片㊷より焼結時間の長い試験片㊸は試験片㊷、㊹よりややcore-rim構造のサイズが大きいことがわかった。このことから、焼結温度2100°C、保持時間1時間の無加圧焼結で得られるTWサーメット㊷は焼結温度1950°C、加圧力

40MPa、保持時間0.5時間の加圧焼結で得られるサーメット㊹とほぼ同じ大きさの微細構造を示すことがわかった。さらに無加圧焼結温度を2100°Cから2000°Cに下げると緻密性が大きく低下することもわかった。一方、図2で試験片㊷と㊹を比較すると、前者のW合金相の体積比が後者より僅かに大きかった。この原因として、焼結時の加圧力あるいは焼結温度の違いがあり得るが、一般的に前者はGPaレベルの違いがないと差が出にくいと、後者が主に効いていると考えている。このことから試験片㊷のW合金相の体積率を試験片㊹と同じくするには、試験片㊷のW含有率を僅かに減ら

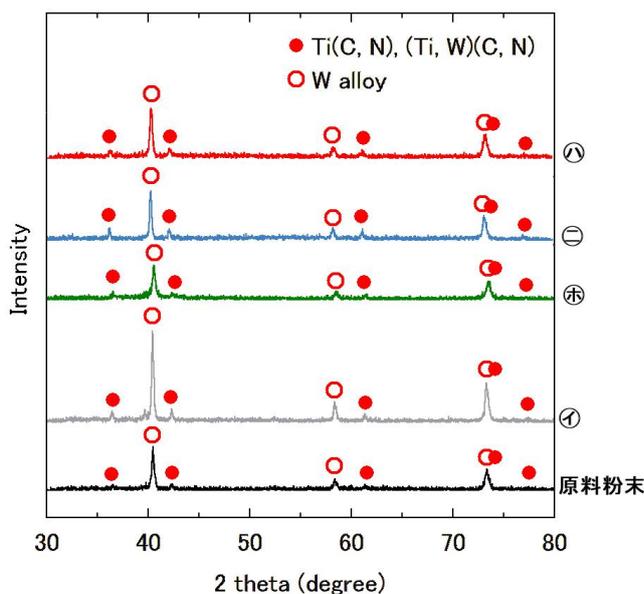


図1 試験片㊶、㊷、㊸、㊹のXRDパターン

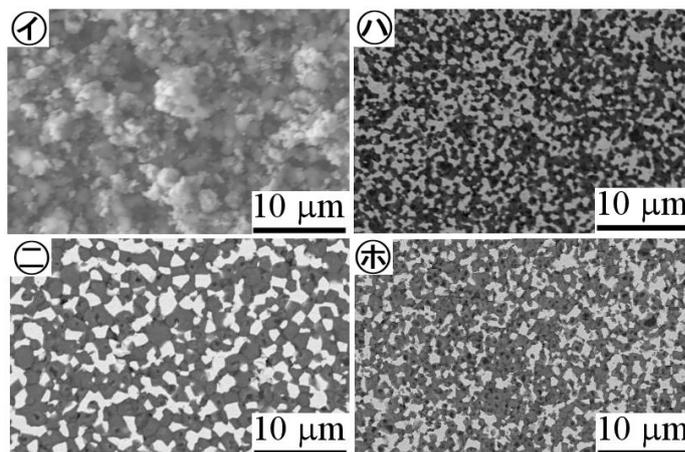


図2 試験片㊶、㊷、㊸、㊹のSEM組成像

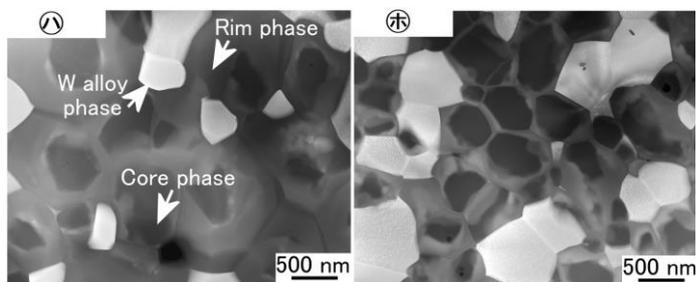


図3 試験片㊷、㊹のTEM像

すことが必要と考えている。また図3より、試験片①の rim 相は試験片②の rim 相より大きくなる傾向が見られた。従って試験片②と同等のサイズの rim 相と同等の体積率の W 合金相を有する無加圧焼結体を得るには、焼結温度及び W 含有量を試験片①より僅かに小さくすれば良いと考えている。

図4にTWサーメット試験片のヤング率と破壊靱性値を示す。試験片①、②、③のヤング率はほぼ同じ値を示した。しかしこれらの試験片の破壊靱性値は①、②、③の順に大きくなった。この違いは、試験片③、②、①の順に相対密度が小さくなっていることと関係しているようにみえる。しかし相対密度算出のために用いた理論密度が実際と少しずれている可能性があるため、より細かい分析・考察が必要であると考えている。

図5、図6にそれぞれ試験片①、②、③の大気中室温及びアルゴンガス中 1700°Cにおける圧縮試験結果を示す。室温での試験片①、②、③の応力-ひずみ曲線はほぼ同じ挙動を示した。これは3つの試験片の組織が組成、粒径共にかなり類似していることが原因と考えている。またこれら3つの試験片は、焼結温度 1950°C、加圧力 40MPa、保持時間 0.5 時間の加圧焼結で作製した、W 無添加の $\text{TiCo}_0.5\text{N}_0.5$ 試験片の 1.5 倍以上の室温圧縮強度を示した。これは W 原子による rim 相の固溶強化が著しく効いているためと考えている。一方、無加圧焼結で作製した試験片④、⑤の 1700°Cにおける圧縮強度は、加圧焼結で作製した試験片③の半分程度になった。試験片④、⑤の 1700°Cにおける圧縮強度が試験片③の強度より小さかった原因として、次の2点が挙げられる。

- (1) 一般的に無加圧焼結体が加圧焼結体より、粒界などにマイクロボイドを形成しやすいため。本研究でも無加圧焼結で作製した試験片④、⑤の相対密度が加圧焼結で作製した試験片③の相対密度より小さくみえる。しかし SEM、TEM 分析ではマイクロボイドの形成が明瞭に確認できず、かつ本研究で用いた理論密度が実際と異なる可能性が高いため、マイクロボイド形成がどれだけ機能しているかは、詳細に確認する必要がある。
- (2) 無加圧焼結で作製した試験片④、⑤が加圧焼結で作製した試験片③より W 合金バインダー相の体積率が大きい (図2)。

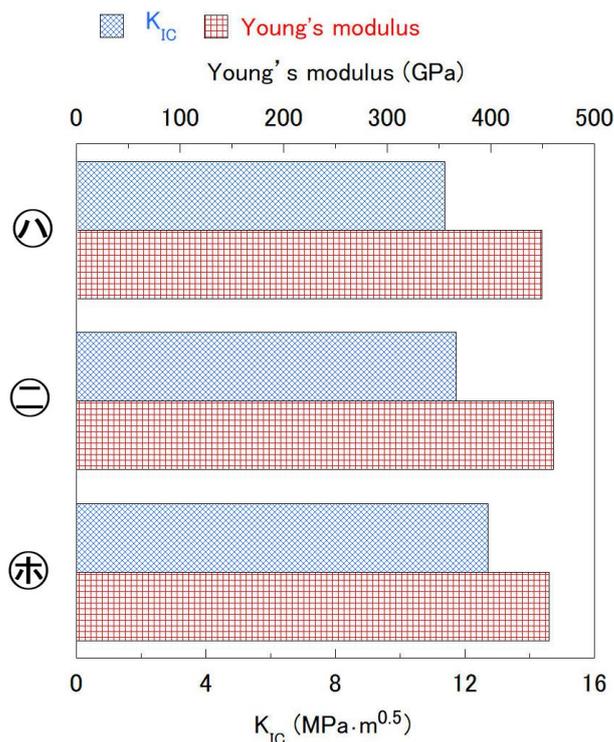


図4 TWサーメット試験片のヤング率と破壊靱性値

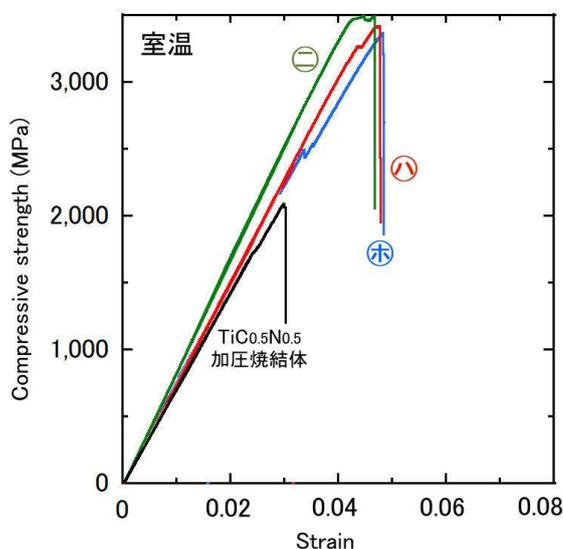


図5 大気中室温での圧縮試験結果

従って W 含有量を減らして無加圧焼結を行えば、加圧焼結で得られる試験片⑧と同等の高温強度を示すようになると考えている。今後 W 含有量を 70mass%より若干減らした無加圧焼結体を作製し、室温・高温強度を評価しながら、難削材に対する切削・摩擦攪拌接合工具としての特性を評価する予定である。

図 7 に 1 気圧のアルゴンガス中 1700°C で圧縮試験を行った TW サーメット試験片①、②、⑧の断面組織写真を示す。高温圧縮試験前後で core 及び rim 相の寸法、形状がほとんど変化していない一方、W 合金相が rim 相/rim 相の粒界に入り込む現象が観察された。このことから、加圧・無加圧焼結により core-rim 構造を有する TW サーメットが得られる一つの原因として、**TiC_{0.5}N_{0.5} 粒子間に非常に軟らかくなった W 合金相が表面積と表面エネルギーを減らすために広がった**ことがあるのではと考えている。

しかし各原料粉末粒子表面や黒鉛型に付着した酸素分子が W 成分と反応、**沸点約 1700°C の WO₃ ガスを形成し、TiC_{0.5}N_{0.5} 粒子間に広がった**可能性もある。この機構を明確にするには、水素分子を僅かに含むアルゴンガス雰囲気中での加圧・無加圧焼結が必要と考えている。これは Ellingham 図によると、焼結温度付近で酸素分子は W 原子よりも水素分子と結合しやすいためである。

以上のように、加圧焼結した TW サーメットと同様の超微細構造を有し、かつ同等の室温・高温強度を示すサーメットは W 濃度を若干減らし、焼結温度を 2100°C より僅かに下げた無加圧焼結で得られそうであることがわかった。さらに超微細構造を有する TW サーメットの形成に、焼結中軟化した W 合金相の塑性変形が影響していることもわかった。今後は上記の W 濃度かつ焼結温度での無加圧焼結で作製した TW サーメット工具が加圧焼結で作製した工具と同等の特性を示す確認を行う予定である。

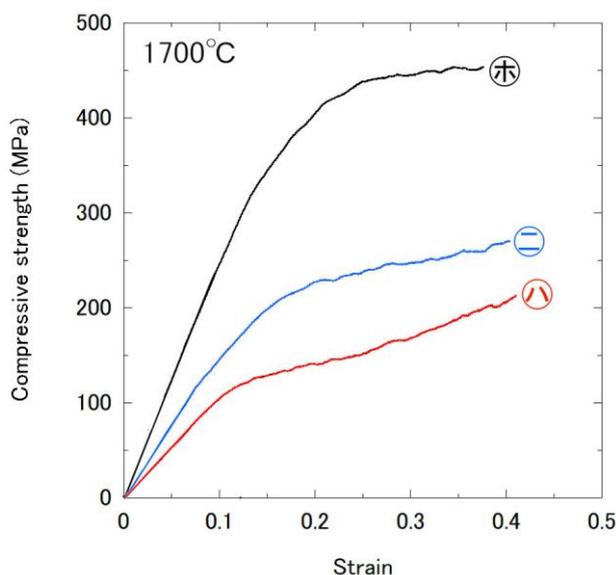


図 6 1 気圧のアルゴンガス雰囲気中 1700°Cでの圧縮試験結果

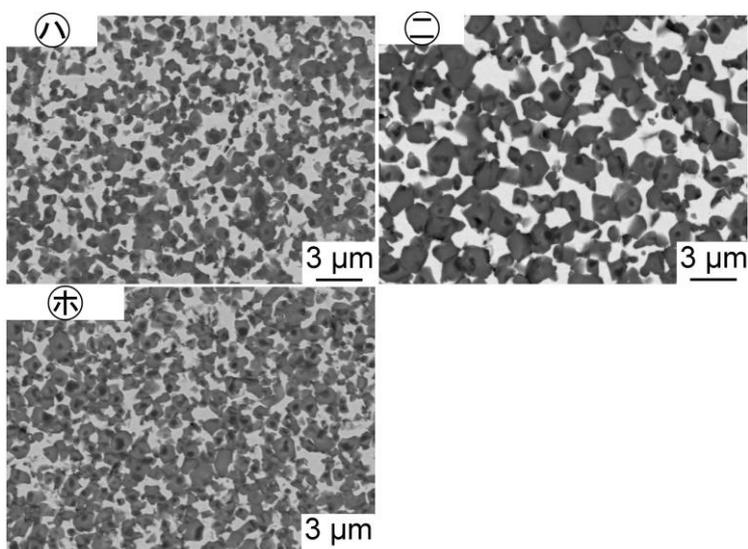


図 7 1700°Cにおける圧縮試験済試験片の SEM 断面組織