

氏 名 徳本 啓
授 与 学 位 博士 (学術)
学 位 授 与 年 月 日 令和3年3月5日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学位規則第4条第2項

学 位 論 文 題 目 TiC-Ti系硬質材料およびWC基超硬合金の組織と
機械的性質の研究

論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 松原秀彰 東北大学教授 福山 博之
東北大学教授 高橋英志 東北大学教授 上高原理暢

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 総論

硬質材料の概要をまとめると共に、その用途の一つであるポンプのメカニカルシールや大容量の軸流ポンプの軸受けなどの摺動部品として TiC-Ti 系硬質材料や WC 基超硬合金が使われていることを日本タングステン株式会社の製品を事例に示した。それらの用途での課題は TiC-Ti 系硬質材料は機械的性質、特に強度を高めることであり、もう一つは TiC-Ti 系硬質材料、WC 基超硬合金共に摺動時に発生するき裂を抑制することであると言う。TiC-Ti 系硬質材料の組織と機械的性質に関する従来の研究では、偏析を避けるために粉末冶金法が採用されたことや、TiC などの硬質材料を含まない加工熱処理タイプの Ti 合金の特徴などを概括した。

耐熱性、高強度化、高硬度化などを目的に TiC 粒子 (20%以下) を用いた分散強化型が注目され、(1) 焼結あるいは HIP (Hot Isostatic Sintering, 熱間静水圧焼結)、(2)HP (Hot Press, 加圧焼結)、(3)SPS (放電プラズマ焼結)、(4)PTA 肉盛法 (プラズマ粉体肉盛法)、(5)レーザー積層造形などが試みられている。後のプロセスの方が高温での保持時間が短かく、組織が微細化するが、その硬さは高々 Hv550 であることを示した。TiC-Ti 系の TiC 粒成長は TiC 中の C 元素の拡散律速と言うが、合金元素の役割については研究が見たらないことも示した。

高耐摩耗性 TiC-Ti 系では、TiC-Ti-6Al-4V 系、TiC-Ti-Mo 系が焼結法でテストされ、いずれも 60% 以上の TiC 添加量では焼結が不足するという。45%TiC-Ti-Mo 合金は、硬さは Hv800 であるが、強度は 0.6GPa 以下と小さいことが課題という。よって以下の 2 点が課題である。課題 1 : TiC-Ti-(Mo)合

金の TiC 粒径を小さくし、強度、硬度を向上させること。課題 2: TiC 粒成長の支配因子や機構を明らかにすること。これが分かれば、合金系の選択指針にもなり、上記の焼結以外の別の製造方法での組織制御、材料開発にも適用出来ると思われる。

第 1 章後半の WC 基超硬合金の摺動特性に関する従来の研究では、超硬合金摺動面に生じるき裂を、単純な熱衝撃によるき裂、切削工具刃先に生じるき裂などと比較し、クラック形状がどれとも異なり、摺動方向に垂直にほぼ等間隔で発生する特殊な現象であることを示した。これを理解するために多くの研究がなされてきたが、不十分な実験であったり、実態を十分に説明できない理論であったりした。兼田らは詳細な現象論的研究および理論的研究によって、新理論：局所的な摺動材料の接触による「接触荷重と接線力による機械的作用が、材料の塑性変形ならびにき裂の発生をもたらす主原因」を提案し、その妥当性を有限要素法を用いた弾塑性応力解析によって確かめたという。ただし、この解析には熱的な作用は考慮されていないため、高速で摺動する場合も低速で摺動する場合もシミュレーション上では同じ結果になってしまい、実態に合っていない。よって以下が課題である。課題 1: 熱影響も含めた理論を構築すること。課題 2: 材料の組み合わせ方、材料の選定の基準、材料開発の指針を明らかにすること。

第 2 章 TiC-Ti 系硬質材料の組織と機械的性質に関する研究

河川水、海水用の立軸斜流ポンプの軸受けなど実際用途に適した材料開発を行う中で、同時に TiC 粒成長をコントロールしている因子を検討し、材料開発の指針、方向性を得ることを研究目的の一つとした。具体的には第 2 章の前半では「TiC-Ti-Mo/W 金属元素添加硬質材料の組織と機械的性質に関する研究」を行った。合金中の TiC 相量が 70%以上の領域で、硬さと強度を向上させるには TiC 粒成長を抑制し、微粒化することが重要である。TiC-Ti-Mo 系にて、Mo 添加量をパラメーターとして粒成長抑制現象を検討し、Mo 量増加と共に微粒化することが分かった。この合金組織を検討し、Mo の Ti 中溶質拡散係数が小さいことが粒成長を抑制している可能性が示された。それを確認するために、 β Ti 相中溶質拡散係数が異なる元素を添加し、更に検討を加えた。TiC 粒径は W 添加 < Mo 添加 < Cr 添加の順であること、それは添加金属元素の C との親和性が Ti に対して小さいこと (TiC 相よりも Ti 相中に添加元素が分配される) および Ti 相中の拡散係数が Ti よりも小さいことの 2 条件によって生じている可能性が高いことを明らかにした。TiC-Ti 系の TiC 粒成長は TiC 中の C 元素の拡散律速であると言い、上記の 2 条件を満たす場合の粒成長メカニズムも検討した。さらに、W 単独添加では耐食性に難があり、W の一部を耐食性効果が期待される Mo に置換し、組織微細化と耐食性を両立させようとし、高強度材料を得た。

2.2 節では、「TiC-Ti-Mo₂C/(Ti,W)C 金属炭化物添加硬質材料の組織と機械的性質に関する研究」を行った。組織の微細化を図る方法を考察し、TiC, Ti, Mo 混合粉末焼結から TiC, Ti, Mo₂C 粉末焼結に変更することによって反応プロセスをコントロールした。Mo₂C の分解反応が焼結促進と同時に TiC 微粒化をもたらすことを示した。Mo₂C 添加合金の TiC 微粒化メカニズムは次のように考えられた。①

Mo₂C から C が α -Ti に拡散した時に空孔などの欠陥を含む Mo 相が析出し、②析出した Mo 相と α -Ti 相との相互拡散による Mo の固溶が促進され、 β -Ti への変態が低温で起きること、③その β -Ti 中に原料 TiC 粉末から拡散した C によって TiC_x が析出するときに、Mo は Ti よりも炭化物を形成しにくいので Mo がその成長を抑制し、④TiC_x が微粒化すると考えられた。

(Ti,W)C+ Mo₂C 添加合金では、上記①のプロセスでは、(Ti,W)C は C が α -Ti 相あるいは β -Ti 相への拡散するときに、(Ti,W)C と W に二相分離するが W は拡散係数が小さいので、非常に微細な組織になることも分かった。HIP 処理すると、(Ti,W)C+Mo₂C 添加合金の方は W+Mo 添加合金よりも硬さはほぼ同等、抗折力は大きくなった。抗折力の向上は微細化によりマトリックス強度が向上したためと思われた。

第3章 WC 基超硬合金の摺動特性に関する研究

3.1 節では「セラミックスに対する超硬合金摺動面の微細き裂発生の現象論的検討」を行い、メカニカルシールや軸受けなどの長寿命化に貢献しようとした。既報とは異なる超微粒超硬合金を対象に、荷重、時間を徐々に大きくしながら亀裂発生現象を確認した。また、微小ビッカース圧痕を利用して超硬合金表面の変化を詳細に観察し、き裂発生に伴う現象を明確にしようとした。WC 粒径が数 μm の普通粒度のバインダーレス超硬合金および WC-6.5%Co 超硬合金と同様に、WC 粒径が約 0.6 μm の超微粒 WC-15%Co 超硬合金でも摺動による亀裂発生現象を確認した。超硬合金しゅう動面に観察されるき裂は、一度に多数発生するのではなく、最初に発生したき裂の間に新しいき裂が発生し、徐々にその間隔は狭くなる。しゅう動部には強い引張残留応力が存在し、微小ビッカース圧痕を起点にき裂が生じることを確認した。すなわち何らかのき裂発生起点が存在すると、き裂は引張残留応力が存在する範囲に一気に進展する可能性が高い。き裂が発生すると、き裂近傍の引張応力は緩和されるため、き裂間隔がある一定の値より狭まると新たなき裂は発生し難くなる。しゅう動試験を繰り返すごとにき裂間隔は低下していくものの、最終的にはほぼ一定の間隔に落ち着くものと考えられた。

3.2 節では、「超硬合金摺動面の微細き裂発生機構の有限要素法による検討」を行い、機械的作用のみならず熱的な作用も含めたメカニズムを構築し、超硬合金表面上を微小接触部が移動する過程をモデル化した有限要素法にてシミュレーションした。また、相手材の影響も検討し、熱伝導率の大きい材料が優れることを示した。熱伝導率、線膨張係数、ヤング率のそれぞれの $\pm 20\%$ の変化に対して、摺動面に発生する最大引張応力(この場合は残留応力 σ_{resid} に一致)はそれぞれ約 $-(\pm)5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 17\%$ 変化することが示され、強度(抗折力 σ_m)の影響も含めて $\sigma_m / \sigma_{\text{resid}}$ という評価式と実際の摺動き裂の発生実験結果が対応していることが確認された。TiC-Ti-X 合金は超硬合金よりも $\sigma_m / \sigma_{\text{resid}}$ が小さく亀裂が発生しやすかったが、抗折力を大きくすれば耐き裂性を向上させうる。2.1 節で述べたように HIP 処理するあるいは 2.2 節で述べたように金属炭化物添加で反応焼結させるなどで 1GPa 程度まで高強度化できたので、その結果を利用すれば、 $\sigma_m / \sigma_{\text{resid}}$ を約 2 倍に高めることが出来、使用可能性が広がると言える。

第4章 TiC-Ti系硬質材料およびWC基超硬合金の産業界での応用

産業上の応用事例として、ポンプ軸封装置であるメカニカルシール用リング、洪水被害防止や発電所の冷却に用いられる大型斜流ポンプ軸受け用ベアリングなどを紹介した。このように耐摩耗・耐食用途において大いに貢献している。

第5章 総括

以上、「TiC-Ti系硬質材料およびWC基超硬合金の組織と機械的性質の研究」により、これら材料の組織、機械的性質、耐食性などを向上させるための基礎的および開発研究を行い、TiC-Ti-Mo₂Cのような炭化物添加でTiCが著しく微粒化することなどを明らかにした。これは、別の製造方法においても応用できる技術であり、従来とは異なる分野での応用が待たれる。また摺動による損傷の発生メカニズム、さらには損傷の抑止方法などが明らかになった。よって、産業上も利用されている。

特に、熱伝導率、線膨張係数、ヤング率のそれぞれの±20%の変化に対して、摺動面に発生する最大引張応力(この場合は残留応力 σ_{resid} に一致)はそれぞれ約-(±)5%, ±10%, ±17%変化することが示された。したがって、材料選択、材料設計、材料開発などをする場合には、強度を大きくする、ヤング率を小さくする、線膨張係数を小さくする、熱伝導率を大きくするという順に優先順位をつけて考えれば良いことになる。強度を上げるには、同一合金系では加工熱処理などによって組織を微細化する、析出粒子あるいは分散粒子を小さくするなどの方法がある。総論で示したPTA肉盛りあるいはレーザー積層造形などの急冷が期待できるプロセスを用いることも良い。その際に2章で明らかにしたTiC-Ti系合金のTiC粒子の微粒化の手法、メカニズムを援用することも一つの方法である。ヤング率を小さくするには、そのような材料を選択することが第一の方法である。そして硬さは小さくなるが、炭化物と結合相の比率を調整し、ヤング率の小さい結合相を増やすことも選択の一つである。もちろん耐摩耗性とのバランスは留意する必要がある。なお、TiC-Ti系合金はヤング率が226GPa (Table 2 参照)と小さい。これは大きな特徴であり、それを生かす研究が待たれる。実質的にヤング率を小さくする別の方法は多層構造化である。摺動する部分は硬くてヤング率が高い材料としベースにヤング率の小さい材料を配すれば、相手材との接触部分の面積を広げ、応力が下がるので亀裂が生じにくくなると思われる。

このように、亀裂の発生機構がわかり、各物性の影響度合いが分かったので、合金素材、合金組織や全体構造をどのようにすべきかを考えることが出来るようになった。

論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	徳本 啓
論文題目	TiC-Ti 系硬質材料および WC 基超硬合金の組織と機械的性質の研究
論文審査及び 学力確認担当者	主査 教授 松原 秀彰 教授 福山 博之 教授 高橋 英志 教授 上高原 理暢
論文審査結果の要旨	
<p>本論文は、炭化チタン (TiC) -チタン (Ti) 系硬質材料および炭化タングステン (WC) 基超硬合金の組織と機械的性質に関する研究をまとめたものであり、五つの章で構成される。</p> <p>第一章は総論であり、硬質材料全体の概論、粉末を焼結して得られる粉末冶金法の特徴を述べた後、第二章以下に関係する焼結硬質材料の従来研究を二つに分類して課題を示すとともに本研究の目的を述べている。まず、TiC-Ti 系硬質材料について、従来報告されている材料の組織が粗く強度も低いので、組織を微細として強度や硬さなどを向上させること、組織形成機構を明らかにすることが必要であるとした。次に、WC 基超硬合金の摺動特性に関する従来の実験的またシミュレーション研究では、摺動面に生じるき裂の発生機構が不十分であるため、熱応力を含めた理論を構築することや硬質材料の種類による差などを明らかにすることが必要であるとした。</p> <p>第二章では TiC-Ti 系硬質材料の組織と機械的性質に関する研究を二種類の材料系で行った。まずモリブデン (Mo) またはタングステン (W) を添加した TiC-Ti-Mo/W 系についての研究を行い、焼結組織中の TiC 粒が W 添加の方が微粒となり強度が優れることを示し、それらの機構を論じ、耐食性も考慮すると W と Mo の両方を添加した TiC-Ti-W-Mo 系が優れることを明らかにしている。次に、Mo 炭化物 (Mo₂C) またはチタン・タングステン炭化物 ((Ti, W)C) を添加した TiC-Ti-Mo₂C/(Ti, W)C 硬質材料の研究を進め、組織がさらに微粒で強度に優れる材料の開発に成功するとともに、微粒化や高強度化の理由についても拡散論や強度論を基礎とした詳細な考察を加えている。</p> <p>第三章では WC 基超硬合金の摺動特性に関する研究として、セラミックスに対する超硬合金摺動面の微細き裂発生現象論的検討と、超硬合金摺動面の微細き裂発生機構の有限要素法による検討を行っている。そして、超硬合金摺動面に発生するクラックについて有限要素法によるシミュレーションと実験結果とを詳細に比較することにより、熱応力と機械的な応力の両者を含むクラック発生機構や支配因子を明らかにした。また、各種の硬質材料を摺動材料として用いる場合の組み合わせや新材料利用などについての重要指針を示している。</p> <p>第四章では TiC-Ti 系硬質材料および WC 基超硬合金に関する本論文の成果の産業応用として、ポンプ軸封メカニカルシールおよび大型斜流ポンプ軸受けへの適用の成功事例を示している。</p> <p>第五章では、全体を総括するとともに、TiC-Ti 系硬質材料および WC 基超硬合金で得られた研究成果は他の合金系や各種粉末冶金プロセスにも適用可能であることを示し、このような知見は本論文が材料科学の発展に寄与する成果と考えることができる。</p> <p>よって、本論文は博士(学術)の学位論文として合格と認める。</p>	
学力確認結果の要旨	
<p>令和 3 年 2 月 10 日、審査委員ならびに関係教員出席のもとに、学力確認のための試問を行った結果、本人は数学、物理学、材料科学、材料力学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを確認した。</p> <p>なお、英文の学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であることを認めた。</p>	