調査・報告

材料の微細構造制御による高機能化の応用技術に関する調査研究

中川　昌幸[*]　渋谷　恵太[**]　天城　裕子[**]　樋口　智[**]
近　正道[***]　岡田　英樹[*]　河原　崇史[**]　福田　拓哉[**]

Report on Applied Technology for Improving Functionality of Materials by Controlling the Microstructure

NAKAGAWA Masayuki[*], SHIBUYA Keita[**], AMAKI Yuko[**], HIGUCHI Satoru[**],
CHIKA Masamichi[***], OKADA Hideki[*], KAWAHARA Takashi[**] and FUKUDA Takuya[**]

1. 緒　　言

材料の微細構造を制御することによって材料に機能性を付与することが可能である。例えば鉄鋼材料は焼き入れなどの熱処理によって硬くしたり耐摩耗性を向上させることが広く行われてきた。焼き入れにおいて組織をオーステナイト状態から急冷することでマルテンサイト変態が起こり，過飽和に固溶された炭素が結晶格子をひずませることによって高硬度という物性が得られる。

また，高温焼き戻しにおいてはカーバイドが微細に分散，析出することによって硬さ，耐摩耗性が得られるほか，焼き入れで脆くなったマトリックスの靭性を回復することによって，強度，靭性のバランスを持たせることができる。

プロセスによって微細構造を制御する手法はこのような鉄鋼材料のみならず，さまざまな実用材料の高機能化，高性能化に用いられている。

微細構造制御を応用したプロセスの最適化には得られた微細構造の分析が重要となる。熱処理のみによる場合，材料の平衡状態図から処理条件の目安を得ることが可能であり，硬さから得られた微細構造を推定することが容易である一方，オースフォーミング [1] など，加工と熱処理を組み合わせたプロセスにおいては変形抵抗のその場測定も重要だが，ひずみによるマルテンサイト変態温度の低下の影響を実際に微細構造分析によって把握することが不可欠となる。

また，時効処理や浸炭，窒化などの析出相の分散強化組織においても，析出相の同定や分散状態の評価が重要である。

高付加価値を狙った材料の高機能化には，微細構造を制御したプロセスの最適化が重要なポイントとなることは間違いない。

また，このような開発に微細構造分析手法をリンクさせることによって，他社との差別化を図った製品，技術開発を加速することが可能であると考える。

本調査研究では，新潟大学の大木基史准教授の研究シーズである WC-Ni 系硬質皮膜の開発に関して主に電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）／エネルギー分散元素分析装置（EDS）による微細構造解析を行い，連携して研究開発を行っている。この皮膜は Ni-W めっきに浸炭を施すことで硬い粒状のタングステンカーバイド（WC）を析出させることによって得られる，硬度，耐摩耗性を向上させた皮膜である。成膜は炭素鋼表面に無電解めっきしたのち電解めっきを行う。そして皮膜の還元熱処理によって合金めっきの微細構造を変化させたのちガス浸炭によって，WC を析出させる。このように Ni-

*　研究開発センター
**　下越技術支援センター
***　上越技術支援センター

W 合金めっき中に WC を析出させた組織は，Ni-W 合金マトリックス中に WC という硬質粒子が分散したものとなり，WC を Co をバインダーとして焼結した超硬合金に類似したものになる。このような硬質めっきが無電解めっきで得られれば，電極が不要，非導電性の母材に製膜できるなどのメリットがある。本研究では，無電解 Ni-W めっきによる硬質皮膜の可能性を調べるため，無電解 Ni-W めっきと固体浸炭を行い微細構造変化を評価した。

また，焼結プロセスによれば粉末原料の配合比によってさまざまな合金を得ることが容易であり，機能性合金開発に適した方法である。本研究では，放電プラズマ焼結（SPS）[2] と固体浸炭によって，この硬質皮膜と同様な微細構造を得ることを試みた。

2. WC-Ni 系硬質複合材の微細構造分析

2.1 WC-Ni 系硬質複合材生成プロセス

2.1.1 無電解 Ni-W めっきによる硬質皮膜

耐水研磨紙（#2000 まで）を使って表面を磨いた S45C（60×16×5mm）を基材として用い，めっきの前処理として，アセトンで拭き取り脱脂し，40℃に加温した硫酸（1+10）に 10 秒程度浸漬した後，十分に水洗を行った。熱処理は N_2 雰囲気で 700℃1Hr 保持，炉冷した。浸炭は固体浸炭法を用い，粉砕した活性炭と炭酸バリウムの混合スラリー中で 900℃に昇温後，1Hr 保持した。

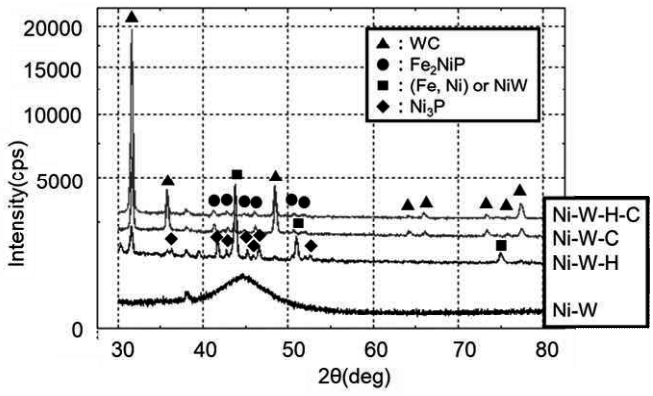


図 1 XRD プロファイル

2.1.2 放電プラズマ焼結（SPS）による複合材

Ni と W の粉末を重量比 40:60 で混合し，ϕ15mm × h5mm 程度のサイズに焼結した。焼結圧力は 30MPa，加熱は Ni が液相温度に達して急激な緻密化が起こったおよそ 1230℃程度まで行った。

2.2 実験結果

2.2.1 無電解 Ni-W めっきによる硬質皮膜

無電解 Ni-W めっきのままを Ni-W，めっき後に熱処理を行ったものを Ni-W-H，めっき後に浸炭を行ったものを Ni-W-C，めっき後に熱処理，浸炭を行ったものを Ni-W-H-C とする。図 1 にそれらの結晶構造変化を XRD によって測定した結果を示す。Ni-W では非晶のハローパターンが見られたが，Ni-W-H では，Ni_3P，（Fe, Ni） のピークが生じており，熱処理によって Ni_3P の析出と W，Fe，P を固溶した Ni 合金マトリックスの結晶化が生じていると考えられる。

また，Ni-W-C および Ni-W-H-C では WC のピークが見られ，浸炭によって WC の析出が起こっていると考えれられる。

また，浸炭前の熱処理の有無によって WC ピークの強度比が異なることから，結晶配向に変化が生じていると考えられる。

図 2(a)～(d)に Ni-W，Ni-W-H，Ni-W-C，Ni-W-H-C の断面 SEM 観察を示す。

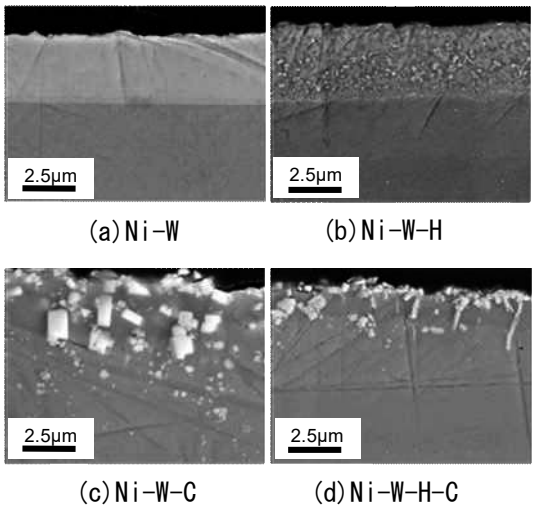
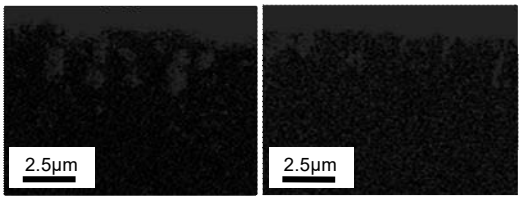
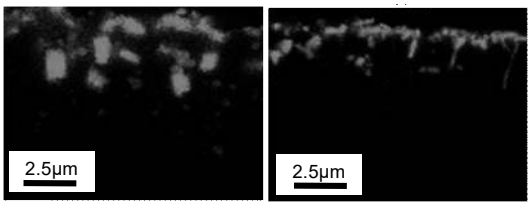


図 2 断面 SEM 観察



(ｱ)Ni-W-C　　(ｲ)Ni-W-H-C

(a)C マップ



(ｱ)Ni-W-C　　(ｲ)Ni-W-H-C

(b)W マップ

図 3　元素マップ

Ni-W は一様な皮膜になっており，XRD の結果と同様，非晶と考えられる。Ni-W-H では微細な析出が見られるが，XRD の結果から NiW 結晶と考えられる。図 3(a),(b)に(ｱ)Ni-W-C および(ｲ)Ni-W-H-C の C，W マップをそれぞれ示す。Ni-W-C では粒子状の析出が見られる。比較的大きいものは直方体のような形状で 1μm 程度のサイズで，細かいものは 100nm 以下程度と思われる。C，W の元素マップおよび XRD の WC ピークから，これらは浸炭によって析出した WC であると考えられる。Ni-W-H-C においても，C，W マップおよび XRD 結果から，WC の析出と考えられるが，WC 結晶の析出深さが小さく，細長い片状に深さ方向に成長している。前述のとおり，Ni-W-C，Ni-W-H-C の XRD プロファイルにおいて WC ピーク強度比が異なっており，結晶配向が異なっていると考えられる。これらの浸炭条件は同じため，浸炭前の熱処理の有無によって，このような微細構造の変化が生じたと考えられる。

2.2.2　放電プラズマ焼結（SPS）による複合材

焼結体および浸炭後の XRD プロファイルを図 4 に示す。焼結体では主なピークは Ni，W，

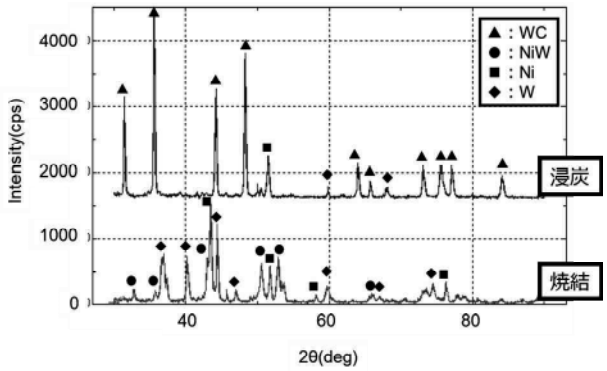


図 4　XRD プロファイル

NiW である。

また，いくつか帰属の不明な小さいピークはその他の化合物によるものと思われる。浸炭後には WC のピークが明瞭に現れており，浸炭によって WC が析出したことを示している。図 5 に焼結体の断面 SEM 観察（反射電子像）を示す。組成のコントラストから複数の相による組織になっていることがわかる。拡大した領域の SEM 観察を図 6 に示す。組成コントラストの異なる図中に示した 4 カ所において定性分析を行った。

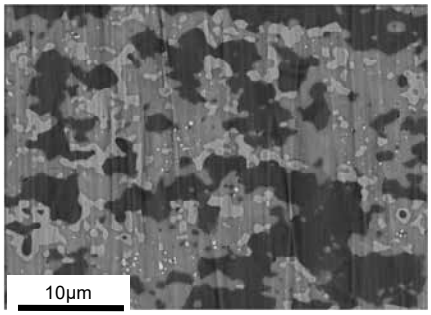


図 5　焼結体の断面 SEM 観察

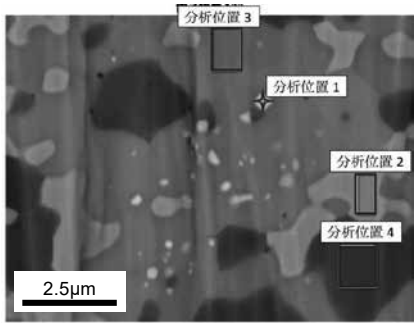


図 6　焼結体断面の分析位置

表 1　各分析位置の W，Ni の割合

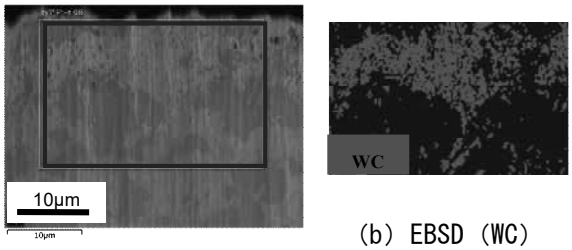
(mass%)

	分析位置1	分析位置2	分析位置3	分析位置4
W	98.1	75.1	97.6	38.3
Ni	1.9	24.9	2.4	61.7

表 1 に W と Ni の正規化した mass%値をそれぞれ示す。分析位置 1 と 3 は W が 98.1%，97.5%と非常に高く，W あるいは W が主成分の化合物と考えられる。分析位置 4 の組織は Ni が主成分の Ni-W 合金，すなわち W を固溶した Ni-W 合金マトリックス相であると思われる。

また，分析位置 2 の組織は，モル比に換算するとおよそ 1:1 となるため，NiW と推測される。

固体浸炭に供した焼結体の断面の SEM 観察と EBSD による WC 結晶マップを図 7(a)，(b)にそれぞれ示す。□で囲んだ領域が EBSD 測定領域である。WC の分布から，浸炭層深さはおよそ 10μm 程度と考えられる。図 8 に広範囲の断面 SEM 観察を示す。



(a) SEM 観察　　(b) EBSD (WC) 相マップ

図 7　浸炭表面の断面

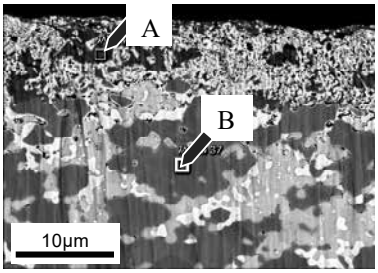


図 8　固体浸炭した表面の断面 SEM 観察

表 2 各分析位置の W，Ni の割合

(mass%)

	A	B
W	29.4	38.2
Ni	70.6	61.8

WC が集中している領域は浸炭前における分析領域 2 と 3，すなわち W，NiW の分布と一致していると考えられる。浸炭層の領域および内部の Ni-W 合金マトリックスの点分析を行い，正規化した Ni, W の成分比率を表 2 に示す。浸炭層 A では内部 B よりも Ni-W マトリックス中の W 量が少なくなっており，浸炭層では，Ni 中に固溶した W が WC となり析出しているのではないかと考えられる。

WC 析出は大別すると 2 つのモードがあるように思われる。W リッチの領域における析出と Ni 中に固溶した W からの析出である。原料粉末の成分割合や Ni に対する W の固溶度からこれらの相分布を制御することによって，析出する WC の集中度や Ni-W 合金マトリックスからの WC の析出など微細構造制御が可能であると考えられる。

3. 結　　言

(1) 無電解 Ni-W めっきの熱処理および浸炭によって Ni-W 合金マトリックス中に WC が析出した膜構造が得られた。浸炭前の熱処理によって浸炭後の WC の微細構造や析出深さが変化することが確認され，無電解 Ni-W めっき膜において熱処理条件によって微細構造制御ができ，高機能化を図ることが可能であると考えられる。

(2) SPS によって Ni-W 合金の焼結体を試作し，浸炭を行った。表面からおよそ 10μm 程度の深さの領域で WC 析出層が得られた。WC は W リッチ相の W のほか，Ni-W マトリックス中から析出していると考えられ，焼結による W リッチ相と Ni-W 合金相の微細構造制御によって高機能化を図ることが可能であると考えられる。

参考文献

1) 門間，“改訂第 4 版鉄鋼材料学”，実教出版（株），1985， pp.263-269.

2) http://sinterland.jp/technology/，放電プラズマ焼結，「（株）シンターランドホームページ」2021 年 3 月 25 日