

非平衡プロセスおよび相変態を利用した硬質材料と蓄熱材料の開発

(国研) 産業技術総合研究所 極限機能材料研究部門

中山 博行

1. テーマ設定の背景

硬質材料は炭・窒化物セラミックスと金属の複合材料であるが、実用に至っている組み合わせは限られている。そこで急冷やメカニカルアロイングに代表される非平衡プロセスと相変態の一種であるマルテンサイト変態を利用し、新たな硬質材料開発を行うことを目標とした。また、この変態は大きな潜熱を伴うことから、その熱を有効的に利用するため、蓄熱材料への応用展開を図ることも目標とした。

2. 素形材分野との関連性

硬質材料は金型や切削工具に用いられており、金属加工に際し、必要不可欠な材料である。また著者が提唱する自由なタイミングで熱を材料から取り出せる蓄熱材料は、工作機械の立ち上げ時の暖気などへの応用展開が期待できる。

3. 研究開発の成果

非平衡プロセスは、アモルファスなどの準安定状態にある材料を作製することができる。また、マルテンサイト変態はオーステナイト（A）相とマルテンサイト（M）相の相変化が加熱・冷却により可逆的に生じる熱弾性型と冷却によりA相からM相への変化のみが生じる非熱弾性型とに分けることができる。さらには、A相に応力を加えることでM相を誘起できるという特徴もある。このユニークな相変態と非平衡プロセスを用い、硬質材料と蓄熱材料の開発を行った。

3.1 結合相のマルテンサイト変態を利用した硬質材料の高性能化

硬質材料とは炭・窒化物系セラミックスを少量の金属バインダーで結合した複合材料の一つであ

る。代表的なものに、炭化タングステンをコバルトで結合した超硬合金（WC-Co）や炭・窒化チタンをニッケルで結合したサーメット（Ti（C, N）-Ni）が挙げられる。しかし、これらの材料はその構成の単純さから、強度等の特性は上限に達しつつある。そこで、本研究では結合相であるCoやNiを応力でマルテンサイト変態が生じるFe-Ni系合金に置き換えることを試みた（WC-（Fe-Ni）、TiC-（Fe-Ni））。従来の手法では、Fe-Ni系合金がセラミックス粒子と反応し、脆化相が出現し、その特性が劣化する。しかし、急冷プロセスを用いこれらの反応を抑制することで、セラミックス粒子と（Fe-Ni）合金からなる材料を得た。その結果、材料の変形時に結合相であるFe-Ni合金が応力誘起マルテンサイト変態によりfcc構造であるA相からbcc構造を有するM相へ相変態することを確認した。この変態に伴い、その部分の応力は緩和され、同時にfcc-bcc変態に伴う塑性変形によりその部分が加工硬化し、新たな場所で相変態が起こることがわかった（図1）。その結果、WC-（Fe-Ni）合金の場合、従来のWC-Co合金に比べて、高い強度を有することができた。また、TiC-（Fe-Ni）合金では、トレードオフの関係に

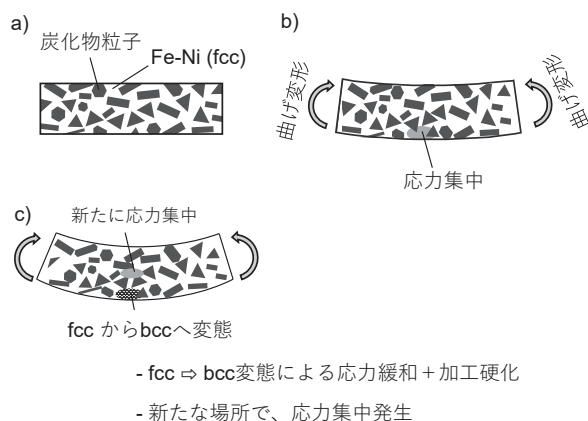


図1 結合相が応力誘起マルテンサイト変態する硬質材料の曲げ変形模式図。

ある強度と延性をともに向上させることができた。

3.2 熱弾性型マルテンサイト変態の蓄熱材料への適用

熱弾性型マルテンサイト変態は低温相（M相）と高温相（A相）が昇降温により可逆的に変化する。この際、氷-水の相変化と同様に、潜熱を伴う。特にTiNi系合金におけるマルテンサイト変態の潜熱は、最大で 240 J/ccと氷の融解に伴うもの（333 J/cc）と比べても遜色ない。そこで、この潜熱を先に述べた応力誘起マルテンサイト変態を利用し、任意のタイミングで取り出してやることができれば、図2に示したような、温度で動作するのではなく、日中に貯めた熱を夜間に任意のタイミングで合金内部から取り出すといった、アクティブな動作が可能となる。そのためには、材料の吸熱が終了する温度と放熱を開始する温度差が大きいほど、蓄熱できる温度域を広げることができる。しかし、氷などの融点と同様に相変態温度は物性値であり、容易に変化させることはできない。そこで、TiNi系合金に室温で強化加工を加えることで、アモルファスに近い状態にし、そこから熱処理することで、従来では得られない、超微細組織を有する合金を作製した¹⁾。その結果、吸熱が終了する温度と放熱を開始する温度の差を

広げることに成功した。そして、材料内部に貯めた熱を 120 MPaの応力ではほぼ 100 %取り出せることを確認した²⁾。

4. 訴求点

硬質材料は超硬合金（WC-Co）と、炭・窒化チタンをニッケルで結合したサーメット（Ti（C, N）-Ni）に限られてきた。そこで、著者はFe合金を結合相に用い、M相を応力で誘起させ、高強度を有する硬質材料の作製に成功した。これらのことは、切削工具や金型などに広く用いられている硬質材料の新たな設計指針の一つになり得る。

また、熱弾性型マルテンサイト変態を生ずるTiNi系合金を用いて、応力で熱を取り出すことができる蓄熱材料を提案した。従来の蓄熱材料は、氷やパラフィンに代表されるように、固体-液体の相変化を利用するものであり、吸発熱のタイミングは周囲の温度変化に依存していた。しかし、著者の提唱する応力により熱を取り出せる蓄熱材料は、従来のパッシブに動作する材料とは異なり、アクティブに熱を取り出せる点に独自性がある。

参考文献

- 1) H. Nakayama, K. Tsuchiya and M. Umemoto, Crystal refinement and amorphization by cold rolling in TiNi shape memory alloys, Scripta mater., Vol. 44, pp.1781-1785 (2001).
- 2) H. Nakayama, A. Fujita, Y. Kinemuchi, Active operative heat storage application using thermoelastic martensitic transformation in TiNi-based alloy, Scripta Mater., Vol. 247, 116121 (2024).

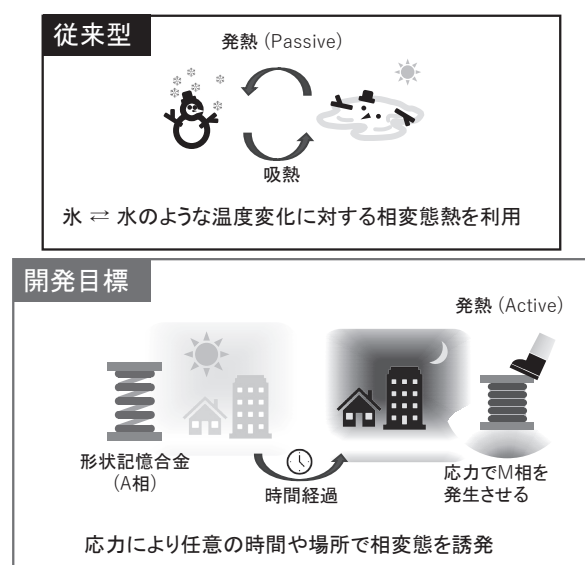


図2 従来の蓄熱材料と提案した蓄熱材料。