Ni₆₀Mo₃₀B₁₀ 非晶質粉末をホットプレスした 硼化物分散型複合材料の組織と力学特性

野末 章* 大塚正久** 鈴木啓史*
高山正行**† 田口秀之**†† 大久保忠恒*

*上智大学機械工学科

**芝浦工業大学金属工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 7 (1994), pp. 740-745

Microstructure and Mechanical Properties of Boride-Dispersed Composites Fabricated by Hot-Pressing Amorphous Ni₆₀Mo₃₀B₁₀ Powders

Akira Nozue*, Masahisa Otsuka**, Hiroshi Suzuki*,
Masayuki Takayama**, Hideyuki Taguchi* and Tadatsune Okubo*

*Department of Mechanical Engineering, Sophia University, Tokyo

**Department of Metallurgical Engineering, Shibaura Institute of Technology, Tokyo

Amorphous Ni₆₀Mo₃₀B₁₀ powders have been hot-pressed, crystallized and heat-treated to control microstructures for excellent mechanical properties.

In materials (HP) hot-pressed at 1373 K, borides such as Mo₂NiB₂ are dispersed in Ni solutions saturated with alloy elements. These boride precipitates are quite fine and homogeneous. Materials of HP are solution-treated at 1373 K and aged to precipitate within its Ni solutions (973STA, 1073STA, 1273STA). Symbols of 973, 1073 and 1273 signify aging temperatures. In materials of 973STA and 1073STA, the borides, and Ni₃Mo and NiMo compounds are dispersed, but little Ni solution exists. On the other hand, materials of 1273STA are formed of the borides and the NiMo compounds within the Ni solutions.

Materials of 1073STA give higher hardness in the temperature range between 300 and 800 K compared with HP materials. Its high hardness is about 8.3 GPa and compressive strength at room temperature is about 3.0 GPa. On the other hand, 1273STA materials of relatively high hardness exhibit large ductility because of the existence of the Ni solutions.

It is found that these composites maintain an excellent hardness and a moderate ductility up to about 800 K due to the thermal stability of its microstructures.

(Received December 15, 1993)

Keywords: composite boride, intermetallic compounds, mechanical properties, hot press, amorphous powder, microstructure

I. 結 言

セラミックス、金属間化合物等が次世代の構造用材料として注目されている。力学特性の優れた材料を開発するには、高い強度のセラミックスと金属間化合物、ならびに大きな延性と高い破壊靱性を有する金属について、それぞれの優れた力学特性を生かすような複合化が必要である。セラミックスと金属の複合材料であるサーメットは硬質材料の脆性を改善するために開発されている。合金元素が非平衡状態で強制的に固溶されているアモルファス合金において、その粉末の焼結体は力学特性に優れた合金となる可能性がある⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。このバルク結晶化は、

この材料がアモルファス状態を経ているため、通常の溶解法または焼結法で生成された材料とは異なり、多量な元素の均一固溶、難焼結体の成形等が可能となる特長を有している。すなわち、セラミックスと金属間化合物が多量、微細かつ均一に分散した高強度な複合材料の製造が期待できる。本研究では、耐熱合金の基本組成の一つであるNi、および硬質耐摩耗材料として注目されている硼化物系サーメット⁽⁷⁾の基本組成であるMo, Ni, Bを含有するNi₆₀Mo₃₀B₁₀アモルファス粉末合金をホットプレスによりバルク結晶化し、熱処理を施すことにより、硼化物、Ni-Mo系金属間化合物、Ni固溶体を分散させた複合材料を作製し、これらの材料の高温を含めた力学特性について検討を行う。

† 芝浦工業大学大学院生

†† 上智大学大学院生

II. 実験方法

1. 供試材

(1) 原料粉末

モル分率 Ni₆₀Mo₃₀B₁₀ の市販のアモルファスリボン(幅 150 μm , 厚さ 20~60 μm)から, 粉碎機と分級装置を用いて, 寸法 30~100 μm のアモルファス粉末を作製した. Fig. 1 にその粉末の外観を示す.

(2) アモルファス粉末の結晶化とバルク成形

原料粉末を真空中で 773 から 1073 K までの温度で 1.8 ks 間加熱後, 後述の方法で X 線回折ピークの確認を行った. 過飽和状態の Ni 固溶体を示す明瞭な回折ピークの出現し始める温度を結晶化終了温度とした.

前述の方法で粉末の結晶化終了温度を確認した後, 所定の条件でホットプレスすることにより, バルク材を得た. その形状は長さ 36 mm, 幅 5 mm, 厚さ 4 mm である. 焼結用の型材は BN 塗布のカーボンであり, その設計許容応力は約 50 MPa である. ホットプレス装置内の 1373 K における真空度は約 1×10^{-3} Pa である. ホットプレスされた材料の一部はさらに, 真空中で所定の熱処理が施された.

2. 組織の同定

(1) 充填率

アルキメデス法⁽⁸⁾により, バルク結晶材のかさ密度を測定し, 理論密度との比より, 充填率を求めた.

(2) X 線回折

グラファイトモノクロメータ内蔵の島津製作所製 X 線回折装置 XD-D1 を使用し, 構成相を同定した. 回折条件は電圧 30 kV, 電流 30 mA, 走査速度 $1^\circ/\text{min}$ である.

Fig. 1 Scanning electron micrograph of amorphous Ni₆₀Mo₃₀B₁₀ powders.

3. 力学特性の測定

(1) 硬さ試験

室温硬さについては, ロックウェル硬さ計により求め, 高温硬さについては, アカシ製のビッカース硬さ計 AVK-HF を用いて測定した. この場合, 圧子の荷重とその保持時間はクリープ変形が起きないように, それぞれ 9.8 N と 15 s とした. 試験片形状は高さ 5 mm, 長さ 8 mm, 幅 5 mm の直方体であり, 圧子は高さ方向に負荷された. 特に高温硬さ試験については, 試験の正当性を確認するため, 圧痕の形状とその周辺の様子を, 走査電子顕微鏡の反射電子像にて観察した.

(2) 圧縮試験

寸法 2.5 mm $\times$ 2.5 mm $\times$ 6 mm の試料について, インストロン型の万能試験機により定速圧縮試験を行い, 圧縮強さ σ_B と破断までの塑性歪 ϵ_p を求めた. 歪速度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ である.

III. 結果

1. 複合材料の製造

(1) ホットプレス条件の最適化

本合金のアモルファス粉末を 773 から 1073 K の温度で 1.8 ks 間加熱後の X 線回折結果を Fig. 2 に示す. 5 種類の X 線回折は, 下から非熱処理材, 773, 873, 973, 1073 K でそれぞれ保持後のデータである. Fig. 2 において, 下図のアモルファス粉末では, 非晶質を示すハローパターン⁽⁹⁾が現出し, 873 K の加熱で回折角 2θ が約 43° に Ni(111) 面の回折ピークが見られ, 加熱温度の上昇とともに鋭いピークとなり, 2θ が約 50° に新たに Ni(200) 面の回折ピークも観察される. この結果から, 約 1073 K で結晶化がほぼ終了していることが理解される.

ホットプレスの条件因子は加圧温度, 加圧量, 加圧時間などである. 加圧温度については, 本アモルファス粉末合金の結晶

Fig. 2 X-ray diffraction of original amorphous powder samples and those heat-treated at 773, 873, 973 and 1073 K for 1.8 ks.

化終了温度が Fig. 2 より 1073 K 付近であること、本合金の融点が約 1573 K であることから、この温度範囲内で複合材料を作製し、硬さと充填率を測定した。その結果を Table 1 に示す。なお、Table 1 において、加圧量は 40 MPa、加圧時間は 7.2 ks であることから、硬さと充填率が比較的高く、内部に欠陥が殆んどなく、組織の粗大化の少ない加圧温度として、本研究では 1373 K を適正とした。

加圧量については、本研究で使用した焼結用の型材の高温強度、ならびに予備実験で行った加圧量と硬さの関係を考慮し、40 MPa を適正とした。

1373 K, 40 MPa の条件でホットプレス装置付属の加圧棒の変位を時間とともに測定し、Fig. 3 を得た。1.8 ks 以降、変位はほぼ一定となっている。硬さについても、1.8 から 10.8 ks の間ではほぼ一定になっていた。内部欠陥が殆んどなく、硬さがほぼ一定となり、組織の粗大化が少ないことから、本研究では 7.2 ks を加圧時間の適正值とした。以下、最適条件 1373 K, 40 MPa, 7.2 ks においてホットプレスした焼結合金を HP 材と称する。

Table 1 Hardness and relative density against press temperature.

Press temperature, T/K	1223	1273	1323	1373
Hardness, HRC	52.0	64.5	65.0	62.5
Relative density, $R(\%)$	—	98.3	99.6	99.7

Table 2 Hardness for materials of HP, ST, 973STA, 1073STA and 1273STA. HP: as hot-pressed at 1373 K, ST: solution-treated at 1373 K after hot-pressing, 973STA, 1073STA and 1273STA: aged at 973, 1073 and 1273 K, respectively, after solution treatment.

Materials	HP	ST	973STA	1073STA	1273STA
Hardness, HRC	62.5	56.0	63.5	64.8	57.5

Fig. 3 Displacement of push-rod vs. holding time.

Fig. 4 Microstructures of (a) HP, (b) 1073STA and (c) 1273STA.

(2) HP 材の溶体化-時効処理

HP 材に 1373 K, 3.6 ks の溶体化処理を施した後, 3 種類の温度 973, 1073, 1273 K において, 時間 14.4 ks の時効処理を行った. これらの熱処理後の冷却方法はいずれも空冷である. 以下, 溶体化処理材を ST 材, および 973, 1073, 1273 K における時効処理材を 973STA 材, 1073STA 材, 1273STA 材とそれぞれ称する. HP 材, ST 材, 973STA 材, 1073STA 材, 1273STA 材の硬さを Table 2 に示す. 973STA 材と 1073STA 材の室温硬さは HP 材と ST 材と比べ上昇している.

2. 組織の同定

HP 材, 1073STA 材, 1273STA 材の組織と X 線回折の結果をそれぞれ Fig. 4(a)~(c) と Fig. 5(a)~(c) にそれぞれ示す. Fig. 5(a)~(c) において, 比較的大きな回折ピークに対応する物質をピークの上に示している. HP 材と 1273STA 材では, Ni 固溶体の大きな回折ピークと, Mo₂NiB₂ と NiMo の回折ピークが観察されている. ここで, Mo₂NiB₂ の第 1 回折ピークは約 43° に存在し, Ni 固溶体の第 1 回折ピークのわずかに左側に位置するが, Fig. 5(a), (c) では見かけ上, 一つの回折ピークとなっている. 一方, Fig. 5(b) の 1073STA 材では, Ni 固溶体の回折ピークは殆んど見られず, 新たに Ni₃Mo の回折ピークが存在している. Mo₂NiB₂ の第 1 回折ピークは HP 材と 1273STA 材と同様に約 43° に存在し, Ni₃Mo の回折ピークの直ぐ右側に観察されている.

3. 高温硬さと延性

Fig. 6 に高温硬さの測定結果を示す. 本研究の試験温度範囲では, 1073STA 材の硬さは HP 材より高く, 約 800 K までは室温の硬さを維持している. Fig. 6 において, 丸印は測定データの平均値であり, これらのデータの上限と下限, ならびに JIS の SKH 相当の M2 と T15 のデータ⁽⁴⁾もあわせて示している. HP 材の 973 K における硬さ試験において, 生成した圧痕を Fig. 7 に示す. その形状に乱れはなく, 周囲にき裂の発生も見られない. 各複合材料の室温の圧縮試験より求めた σ_B と ϵ_p を Table 3 に示す. 1273STA 材は, HP 材と比べ, σ_B の大きな低下はなく, 比較的大きな延性が得られている.

IV. 考 察

1. ホットプレスによる製造条件

複合材料の主な製造条件としては, 加圧温度, 加圧量, 加圧時間である. 加圧量については, 試験片作製の型材の強度も考慮に入れ, 可能な限り大きな圧力とした. 時間については, Fig. 3 における変位の変化が殆んどなくなり, 充填率が十分高くし, 時間はできる限り短く設定した. 本研究では, 複合材料

Table 3 Compressive strength and plastic strain to fracture for HP, ST, 1073STA and 1273STA.

Materials	HP	ST	1073STA	1273STA
Compressive strength, σ_B /GPa	2.98	2.45	3.22	2.76
Plastic strain to fracture, ϵ_p (%)	7.60	20.2	1.30	16.3

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of (a) HP, (b) 1073STA and (c) 1273STA.

Fig. 6 Hardness as a function of holding temperature for HP and 1073STA. This figure includes data⁽⁴⁾ on M2 and T15 alloys.

の力学特性に大きな影響を与える製造条件は加圧温度である。Table 1 に示されるように、充填率ができる限り高くなる温度として 1373 K を用いた。この温度では、加圧中の組織の粗大化のため、1323 K で加圧した時より室温硬さは低下したが、充填率は本研究の範囲で最も高くなっている。

2. 複合材料の組織

焼結前の原料粉末はアモルファス合金であることから、HP 材で存在する Ni 固溶体は依然過飽和固溶体であると考えられる。事実、Fig. 5(a) の Ni 固溶体の回折ピークは ASTM カードから得られる Ni の回折ピークより大きく低角側にずれている。Fig. 4(a)~(c) に見られる白色の析出物は、Fig. 5(a)~(c) の X 線回折の結果から、主に Mo_2NiB_2 ⁽¹⁰⁾ である。B は Ni, Mo の重金属より活性であるから、最初に B 系の化合物が析出したものと思われる。時効処理により析出した NiMo, Ni_3Mo 化合物は母相内に非常に微細に分散していると考えられる。上述の白色の析出物に、 Mo_2NiB_2 以外の硼化物の存在も考えられる。そこで、走査電子顕微鏡に搭載された Link 社製高速エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー QX2000J を用いて、これらの白色の析出物の定量分析を試みた。しかし照射表面から深さ方向への特異 X 線検出範囲(約 5 μm)が画像解析による析出物の平均粒径(約 1 μm)を上まわり、析出物の元素分析が困難なため、正確な同定はできなかった。

このような過飽和 Ni 固溶体を母相とする HP 材に溶体化-時効処理を行うことにより、母相中に新たな化合物を析出させることが可能である。Ni-Mo 二元系状態図⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾によると、Mo 濃度が 30 mol% の時、約 1180 K に存在する Ni と Ni_3Mo の変態点より十分に下、または上の温度を時効温度とした。時効処理による組織の変化としては、各種硼化物の析出と成長に加え、新たな析出物として、973STA 材と 1073STA 材では NiMo と Ni_3Mo 、1273STA 材では NiMo などが考えられる。Fig. 5(b), (c) において、それらの回折ピークがそれぞれ検出

Fig. 7 Morphology of part indented at 973 K in hardness test for HP materials.

されている。これらの析出物は Fig. 4(a) の HP 材の母相であった黑色部に主に分布していると考えられる。

3. 複合材料の力学特性

Table 2 において、973STA 材と 1073STA 材の硬さが HP 材と ST 材の硬さより上昇したのは、HP 材と ST 材の母相より析出した NiMo, Ni_3Mo 等の金属間化合物によるものと思われる。1273STA 材では 973STA 材と 1073STA 材と比較し、硬さは低下した。これは母相より NiMo の析出に加え、Ni 固溶体の体積量が増加したことによるものと考えられる。Table 3 の σ_B は Table 2 の硬さと良い相関がある。延性については、Ni 固溶体が比較的多く分布していると考えられる 1273STA 材が優れている。本研究では破壊靱性を測定していないが、延性の結果から 1273STA 材の K_{IC} は 973STA 材と 1073STA 材と比較し、向上していることが推測できる。

本研究で得られるホットプレス成形体は非常に小さく、引張試験片の作製が困難なため、高温での力学特性は高温硬さ試験より評価した。あわせて高温強度に比較的優れている実用合金である M2 と T15 と本複合材料の高温硬さの比較も行った。Fig. 6 に示されるように、室温硬さはむしろ M2 と T15 が優れるが、高温硬さは本複合材料の方が優れている。特に、硼化物と Ni-Mo 系の金属間化合物から主に構成されていると考えられる 1073STA 材は、800 K 付近まで約 8.3 GPa と高い硬度水準を維持している。Fig. 6 においてデータの変動が少ないこと、ならびに Fig. 7 の圧痕の形状に対称性があることなどから、クリープ変形は起きておらず、高温硬さ試験の結果は信頼できるものと思われる。Fig. 6 の高温硬さと Table 3 の圧縮強さの結果から、1073STA 材の室温~800 K の引張強さは 3.0 GPa 程度と推定される。

V. 結 言

Ni₆₀Mo₃₀B₁₀ アモルファス粉末合金をホットプレスによりバルク結晶化し、さらに各種熱処理を施すことにより、硼化物、Ni-Mo 系金属間化合物、Ni 固溶体を均一かつ微細に分散させた複合材料を作製した。その結果、この複合材料が室温～800 K において高い強度と、ある程度の延性を有することが確認された。

本研究の一部は(財)池谷科学技術振興財団の研究助成金の補助を受けたことを付記し、謝意を表します。

文 献

- (1) C. C. Wan: *Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys*, Ed. by B. H. Kear, B. C. Giessen and M. Cohen, North-Holland, (1981), 441.
- (2) S. K. Das, K. Okazaki and C. M. Adam: Proc. of TMS/AIME Conf. on High-Temperature Alloys: Theory and Design, Ed. by J. O. Stiegler, Bethesda, USA, (1984), 451.
- (3) D. Raybould: Metal Powder Report, Allied Corp., USA, **39**(1984), 282.
- (4) E. J. Vineberg, E. K. Ohriner, E. P. Whelan and G. E. Stapleton: Proc. of TMS/AIME Northeast Regional Meeting on Rapidly Solidified Crystalline Alloys, Morristown, USA, (1985), 1.
- (5) S. K. Das and D. Raybould: *Rapidly Quenched Metals*, Ed. by S. Steeb and H. Warlimont, Elsevier Sci. Pub., USA, (1985), 1787.
- (6) M. Yoshida, A. Inoue and T. Masumoto: *Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials*, Ed. by M. Doyama et al., Materials Research Society, **3**(1988), 489.
- (7) 高木研一: 鉄と鋼, **78**(1992), 1422.
- (8) 立花太郎編: 新実験化学講座17, 物質の構造と物性, 丸善, (1978), 549.
- (9) G. Wei and B. Cantor: Acta. Met., **37**(1989), 3409.
- (10) Y. W. Kim, L. Rabenberg and D. L. Bourell: J. Mater. Res., **3**(1988), 1336.
- (11) M. Hansen and K. Anderko: *Constitutions of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co., (1958), 968.
- (12) C. P. Heijwegen and G. D. Rieck: Z. Metallkde, **64**(1973), 150.
- (13) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Edition, ASM, **3**(1990), 2637.