研 究

Ni-Cr-Mo-B 系ガスアトマイズ粉末の複硼化物生成挙動に及ぼす B 量および熱処理の影響

澤田 俊之, 柳本 勝

山陽特殊製鋼(株), 〒 672-8677 姫路市飾磨区中島 3007.

Effects of Boron Content and Heat Treatment on Behavior of Complex Boride Forming in Ni-Cr-Mo-B Gas Atomized Powder

Toshiyuki Sawada and Katsu Yanagimoto

Sanyo Special Steel Co., Ltd., 3007 Nakashima, Shikama-Ku, Himeji 672-8677, Japan.

Received August 11, 2010

SYNOPSIS

Effects of B content and heat treatment on properties of gas atomized powders with Ni-10mass%Cr-36mass%Mo- X mass%B compositions ($X=1.5\sim4$) were investigated. Examined powders were produced by gas atomization, followed by sieving under $150\mu\text{m}$. These powders were heat treated at various temperatures to investigate the effect of heat treatment temperature.

As a result, tetragonal M_3B_2 , tetragonal M_5B_3 and orthorhombic M_3B_2 type complex borides were observed in examined powders before and after the heat treatment. Compositions and crystal structures of complex borides varied depending on B contents in examined powders, hereby compositions of Ni-based matrix phases also varied. Vickers hardness after the heat treatment at 1473 K increased with increasing B content.

KEY WORDS

nickel-based alloy, M_3B_2 complex boride, corrosion resistance, wear resistance, Vickers hardness

1 緒 言

樹脂製品は様々な分野で用いられており、耐熱性、耐摩耗性、強度などを改善した樹脂であるエンジニアリングプラスチック(以下、エンプラと略す)は、家電製品、携帯機器、自動車用部品としても使用されている。用途の多様化に伴い、高性能化、高機能化を目的とし、エンプラにはガラス繊維、カーボン繊維、セラミックス粒子などの添加剤が多量に含まれるようになってきている。このような樹脂製品は射出成形機や押出成形機により加工されるため、エンプラを加工する成形機のスクリー、スクリーヘッド、シリンダーには、添加剤に対する耐摩耗性が要求される。更に、成形機のシリンダー内で溶融した樹脂は腐食性ガスを発生し、特に弗素樹脂は熱分解によって腐食性の強い弗酸を含むガスを発生するため、その成形機用部品には極めて優れた耐食性も要求される。このような成形機用部品に使用される合金として、Co-1.6% C-30%Cr-8%W 耐食耐摩耗合金(以下、ST-12 合金と記す)があるが、弗酸に対しては必ずしも耐食性が十分ではない。一方、耐食超合金として知られる Ni-16%Cr-16%Mo-3.5%W-6.5%Fe 合金(以下、C-276 合金と記す)は酸化性酸および

還元性酸に対して優れた耐食性を示すが、硬度が 90 HRB 程度¹⁾であり耐摩耗性が十分ではない。このように、エンプラの成形機部品に使用される合金には、極めて優れた耐食性と耐摩耗性が求められ、これらを両立する合金が要求されている。そこで本研究では、耐食性に優れる Ni-Cr-Mo 系合金に高硬度化を目的とし B を添加した、Ni-Cr-Mo-B 系ガスアトマイズ粉末冶金材により、これら要求を満たす材料を検討している。

ガスアトマイズ法は耐火物坩堝内で加熱された熔融金属を坩堝下部のノズルから出湯し、直後に不活性ガスを噴霧し、合金粉末を作製する方法であり、急冷凝固されることにより均一微細なミクロ組織を有する粉末が得られる。したがって、本研究ではガスアトマイズ法で作製した粉末を焼結することで、微細な複硼化物が分散した Ni-Cr-Mo-B 系粉末冶金材が実現できる可能性に着目している。

また、上述のような過酷な腐食、摩耗環境で使用される材料として、反応焼結法を利用した Ni-Mo-B 系サーメットもある。一般に Ni-Mo-B 系サーメットは、 Ni_2B 、MoB 等の硼化物粉末と、純 Ni、純 Mo 等の金属粉末を原料とし、ボールミル

で混合した後、成形、焼結する工程で製造され、 M_3B_2 型複硼化物(M: 金属)を始めとする硬質粒子を、Ni基金属相が結合したミクロ組織を有している²⁾。またNi-Mo-B系サームットは、生成する複硼化物の構造や形状により著しく機械的特性が変化することが報告されており、Cr, V, Mn等の添加による複硼化物の形態制御が行なわれている^{3,4)}。

著者らはこれまでに、Ni-Cr-Mo-B系ガスアトマイズ粉末を原料とし、複硼化物を生成させた超耐食・耐摩耗粉末冶金材を開発してきた⁵⁾。この材料はC-276合金以上の耐食性と、ST-12合金と同等の耐摩耗性を有しているが、更に過酷化する腐食、摩耗環境に耐えるための成分改良には、Ni-Cr-Mo-B系ガスアトマイズ粉末冶金材に生成し、機械的特性を始め様々な特性に影響する複硼化物の形態に関する基礎的研究が必要である。なお、本合金系において、反応焼結を用いたサームットに関する基礎研究は多数見られるが、ガスアトマイズ粉末に関する基礎研究はほとんど見られない。そこで本報では、B量を変化させたNi-Cr-Mo-B系ガスアトマイズ粉末を熱処理し、複硼化物生成挙動に及ぼすB量および熱処理温度の影響を検討した結果について報告する。

2 試料および実験方法

ガスアトマイズ法により、Ni-10%Cr-36%Mo-X%B合金粉末を作製した。Xは1.5~4の範囲で変化させ、諸特性に及ぼすB量の影響を検討した。作製した粉末の化学成分をTable 1に示す。CrおよびMo量は概ね狙いの濃度となった。一方、B量はいずれの粉末においても、狙いよりわずかに低い値となった。以下、供試材の試料名を添加したB量に従い、「1.5%B粉末」のように記す。これらの粉末を150 μ m以下の粒度に分級し供試粉末とした。

次に、熱処理温度の影響を検討するため、1073~1473 Kの温度範囲で熱処理を行なった。保持時間は7.2 ksとし真空中で実施した。なお、本合金系のガスアトマイズ粉末を焼結する場合、1473 K付近の温度が想定される。

これら熱処理前後の供試粉末について、X線回折により複硼化物の構造、ミクロ組織観察およびEDX微小領域分析により複硼化物の分散状態およびマトリックス相、複硼化物の成分を評価した。また、測定荷重0.98 Nでピッカース硬度を評価した。ピッカース硬度は10点測定し、その平均で評価した。

Table 1 Chemical compositions of examined gas atomized powders in mass%.

	Ni	Cr	Mo	B
1.5%B	Bal.	10.00	36.70	1.35
2%B	Bal.	9.98	36.78	1.93
3%B	Bal.	9.79	36.34	2.93
4%B	Bal.	9.57	35.86	3.86

3 実験結果および考察

3.1 X線回折

3.1.1 熱処理前の構成相

X線回折パターンをFig.1に示す。熱処理前の1.5%B粉末には、Ni基 γ 相およびハローパターンが確認され、複硼化物は見られなかった。一般にBはFe, Co, Niなどの遷移元素に添加し、その合金溶湯を単ロール法などにより急冷凝固することで非晶質合金が得られる代表的な半金属元素である⁶⁾。本実験における1.5%B粉末は、X線回折パターンにハローパターンが確認されたことから、Bを含む本粉末をガスアトマイズ法により急冷凝固することで、一部が非晶質化したと考えられる。

一方、2%以上のBを添加した熱処理前の粉末には、いずれもNi基 γ 相および正方晶 M_3B_2 型複硼化物が確認された。また、この正方晶 M_3B_2 型複硼化物の回折ピーク強度は、B量の増加とともに増大した。

3.1.2 熱処理後の構成相

1.5%B粉末は、1073 Kで熱処理することにより正方晶 M_3B_2 型複硼化物を生成し、熱処理温度の上昇にともないこの正方晶 M_3B_2 型複硼化物は減少し、新たに正方晶 M_3B_3 型複硼化物が生成した。更に、本実験において最も高温である1473 Kの熱処理では正方晶 M_3B_2 型複硼化物は見られず、正方晶 M_3B_3 型複硼化物のみが確認された。

2%B粉末は、いずれの熱処理温度においても正方晶 M_3B_2 型複硼化物を生成した。なお、熱処理温度の上昇にともない、正方晶 M_3B_2 型複硼化物の回折ピーク強度は増大した。

3%Bおよび4%B粉末は、いずれの熱処理温度においても熱処理前に生成していた正方晶 M_3B_2 型複硼化物に加え、斜方晶 M_3B_2 型複硼化物を生成した。3%B粉末は熱処理温度の上昇にともない、正方晶 M_3B_2 型複硼化物の回折ピーク強度には大きな変化が見られず、斜方晶 M_3B_2 型複硼化物の回折ピーク強度が増大した。4%B粉末は熱処理温度の上昇にともない、正方晶 M_3B_2 型複硼化物の回折ピーク強度が減少し、斜方晶 M_3B_2 型複硼化物の回折ピーク強度が増大した。

このように、Ni-10%Cr-36%Mo-X%Bガスアトマイズ粉末において、溶湯からの凝固、冷却過程で生成する複硼化物は、2%B以上において正方晶 M_3B_2 型複硼化物のみであるが、熱処理後はB量および熱処理温度によって、正方晶 M_3B_2 型、正方晶 M_3B_3 型および斜方晶 M_3B_2 型と複数種の複硼化物を生成することが明らかとなった。なお、正方晶 M_3B_2 型はNi基マトリックス相との整合性が高く、機械的強度に優れることが報告⁷⁾されている複硼化物である。

3.2 ミクロ組織観察

3.2.1 熱処理前のミクロ組織

ミクロ組織をFig.2に示す。熱処理前の1.5%B粉末には複硼化物が見られず、2%B粉末には数 μ mの複硼化物がわずかに確認された。3%B以上では複硼化物の生成が顕著となり、B量の増加にともない複硼化物が粗大となる傾向が見られた。1.5%B粉末を除く熱処理前の粉末に見られた複硼化物は、X線

Fig.1 Effects of B content and heat treatment temperature on crystal structure of Ni-10%Cr-36%Mo-X%B gas atomized powders.

Fig.2 Cross-sectional backscattered electron images of Ni-10%Cr-36%Mo-X%B gas atomized powders before and after heat treatment at various temperatures. White phase in figure is complex boride and gray phase is Ni-based γ matrix phase.

回折の結果からいずれも正方晶 M_3B_2 型であると考えられる。

3.2.2 熱処理後のミクロ組織

1.5%B粉末は1273 K以上の熱処理により微細な複硼化物が全面に析出し、温度の上昇とともにわずかに粗大化する傾向が見られた。2%B粉末は1273 Kの熱処理により、主に粒界と考えられる部位に複硼化物を析出し、1473 Kでは全面に析出した。また、1.5%B粉末と同様に熱処理温度の上昇とともに、複硼化物はわずかに粗大化する傾向が見られた。

3%Bおよび4%B粉末は、熱処理前に生成していた粗大な複硼化物が熱処理後も残存し、更にその間に、熱処理により新たに微細な複硼化物を析出した。X線回折の結果から、この微細複硼化物は斜方晶 M_3B_2 型であると考えられる。また、4%B粉末は1473 Kの熱処理により、複硼化物が凝集する現象が見られた。なお、1473 Kで熱処理した粉末は、いずれも著しく焼結した。

3.3 1473 K 熱処理後の EDX 微小領域分析

3.3.1 複硼化物の EDX 分析

1473 K 熱処理後粉末における、複硼化物およびNi基マトリックスのEDX分析結果を、Fig.3 (a)および(b)に示す。なお、複硼化物の構造はX線回折およびミクロ観察の結果から推察されるものである。

Fig.3 (a)に示すように、1.5%B粉末に析出する正方晶 M_3B_3 型複硼化物のCr含有量と、2~4%B粉末に生成する正方晶 M_3B_2 型のCr含有量は、約13%でほぼ同等であり、これは粉末全体のCr含有量である10%に近い値であった。一方、3%Bおよび4%B粉末を熱処理することにより析出した、微細な斜方晶 M_3B_2 型複硼化物のCr含有量はこれらより低く4%以

下となった。また、複硼化物中のMo含有量は70~80%の範囲でB量の増加にともない単調に減少する傾向があり、複硼化物の種類による顕著な差異は見られなかった。なお、粉末全体のMo含有量が36%であることから、Moは複硼化物中に濃化していることがわかった。

3.3.2 Ni基マトリックスのEDX分析

Fig.3 (b)に示すように、Ni基マトリックスのCr含有量は2%B以下において粉末全体のCr含有量と同等の約10%であるが、3%B以上ではB量にともない増加した。これは、3%B以上の粉末が熱処理によりCr含有量の低い斜方晶 M_3B_2 型複硼化物を析出することに起因していると考えられる。一方、Ni基マトリックスのMo含有量はB量の増加にともない単調に減少した。これは、生成するいずれの複硼化物のMo含有量も粉末全体のMo含有量より著しく高く、B量の増加にともないこれら複硼化物の生成量が増加することに起因していると考えられる。

Ni-Mo-B系材料の腐食挙動について、Ni基マトリックス相が優先的に腐食することが報告⁸⁾されており、このマトリックス相の耐食性が合金の耐食性に影響するとされている。したがって、本実験におけるB量および熱処理温度の変化によるNi基マトリックス相中のCrおよびMo濃度の変化は、焼結体の耐食性に影響する要因であると考えられる。

3.4 ビッカース硬さ

Fig.4にビッカース硬さを示す。熱処理前粉末のビッカース硬さは2%Bで極大となり、その値は1040 HVであった。しかしながら、熱処理温度の上昇にともない、いずれの粉末もビッカース硬さが低下し、特に2%B粉末は1073 K熱処理で

Fig.3 EDX analyses of (a) complex boride and (b) Ni-based matrix phase in Ni-10%Cr-36%Mo-X%B gas atomized powders after heat treatment at 1473 K.

Fig.4 Effects of B content and heat treatment temperature on Vickers hardness of Ni-10%Cr-36%Mo-X%B gas atomized powders.

の硬度低下が著しく、1273 K以上の熱処理で極大が見られなくなった。本実験で最も高温であり、想定される焼結温度に近い1473 K熱処理後粉末のビッカース硬さは、B量とともに増加する傾向となった。

3.5 熱処理前のNi-10%Cr-36%Mo-X%Bガスアトマイズ粉末における複硼化物生成挙動に関する考察

化学熱力学計算によるNi-Mo-B系3元状態図⁹⁾において、本実験で検討した36%Moを含む組成では約2.5%Bを境界とし、低B側でNi基γ相、高B側で M_3B_2 型複硼化物(Mo_2NiB_2)が初晶になるとされている。本実験において、Fig.2に示したように2%B以下ではガスアトマイズ時の凝固、冷却過程において複硼化物の生成が顕著でなく、3%B以上において正方晶 M_3B_2 型複硼化物の生成が顕著となり、粗大化の傾向も見られた。このことから、10%Crを添加した本合金系においても、2~3%Bにおいて初晶がNi基γ相から M_3B_2 型複硼化物に変化し、3%B以上の粉末では多くの複硼化物を生成した可能性が示唆される。また、これらの粗大な複硼化物は想定される焼結温度に近い1473 K熱処理後も残存していることから、焼結体の機械的特性を劣化させると考えられる。したがって、Ni-Cr-Mo-B系ガスアトマイズ粉末を用いた冶金材の合金設計では、B量を初晶がNi基γ相となる組成領域に設定することが重要であると考えられる。

4 ま と め

耐食性、耐摩耗性に優れるNi-Cr-Mo-B系ガスアトマイズ粉末冶金材を開発するため、複硼化物生成挙動に関する基礎的な研究が必要であると考えられる。そこで、Ni-10%Cr-36%Mo-X%Bガスアトマイズ粉末(X=1.5~4)の複硼化物生成挙動に及ぼすB量および熱処理温度の影響を基礎検討した結果、以下のことが明らかとなった。

Table 2 Effects of B content and heat treatment temperature on crystal structure of complex boride in examined powders. T- and O- stand for tetragonal and orthorhombic, respectively.

	1.5%B	2%B	3%B	4%B
Before H.T.	—	T- M_3B_2	T- M_3B_2	T- M_3B_2
1073 K	T- M_3B_2	T- M_3B_2	T- M_3B_2 O- M_3B_2	T- M_3B_2 O- M_3B_2
1273 K	T- M_3B_2 T- M_5B_3	T- M_3B_2	T- M_3B_2 O- M_3B_2	T- M_3B_2 O- M_3B_2
1473 K	T- M_5B_3	T- M_3B_2	T- M_3B_2 O- M_3B_2	T- M_3B_2 O- M_3B_2

- (1) X線回折の結果、熱処理前において、1.5%B粉末には複硼化物は生成せず、2%B以上には正方晶 M_3B_2 型複硼化物が生成した。熱処理後に生成する複硼化物はB量および熱処理温度により、正方晶 M_3B_2 型、正方晶 M_5B_3 型および斜方晶 M_3B_2 型に変化した。これらの生成挙動をTable 2にまとめる。
- (2) ミクロ観察の結果、2%B以下の粉末は、熱処理前の複硼化物生成が顕著でなく、1473 Kの熱処理により全面に微細な複硼化物を析出した。3%B以上では、熱処理前に粗大な複硼化物を生成し、1473 Kの熱処理後はこの粗大複硼化物が残存し、更に新たに微細な複硼化物を生成した。
- (3) EDX分析の結果、1473 K熱処理後の複硼化物は、種類によりCr濃度が異なり、これにともないNi基マトリックス中のCr濃度も変化した。1473 K熱処理後の複硼化物およびNi基マトリックス中のMo濃度はB量の増加とともに減少した。
- (4) 熱処理前のビッカース硬さは2%Bで極大となった。また、いずれのB量においてもビッカース硬さは熱処理温度の上昇とともに低下し、1473 K熱処理後はB量の増加とともに増加する傾向となった。

文 献

- 1) M. Hasegawa, et al.: Sutenresukou Binran, THE NIKKAN KOGYO SHINBUN, LTD., (1973)538.
- 2) K. Takagi: "Development of High Strength Complex Boride Base Hard Materials Produced by Reaction Boronizing Sintering", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 45(1998)507-514.
- 3) M. Komai, Y. Yamasaki, and K. Takagi: "Effect of Cr Content on Properties of (Mo, Ni) Boride Base Hard Alloys", J. Jpn. Inst. Metals, 57(1993)813-820.
- 4) Y. Yamasaki, M. Nishi, and K. Takagi: "Effect of Mo Content on Microstructures and Mechanical Properties of Mn and V Containing Mo_2NiB_2 Base Hard Alloys", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 49(2002)312-317.

- 5) T. Sawada and K. Yanagimoto: "Development of Ni-Based Super Corrosion and Wear Resistance Alloy with Distributed Fine Boride", Sanyo Technical Report, **16**(2009)63-70.
- 6) T. Masumoto, et al.: Amorphous Kinzoku no Kiso, Ohmsha Ltd., (1982)26.
- 7) Y. Yamasaki and K. Takagi: "Recent Research and Development of Boride Base Hard Materials", J. Jpn. Soc. Heat Treatment, **39**(1999)185-191.
- 8) G. Zhang, M. Morishita, M. Inada, and K. Koyama: "Effect of Cu on the Corrosion Resistance of a NiMo_2B_2 -Dispersed Ni-Based Alloy", J. Jpn. Inst. Metals, **63**(1999)1255-1261.
- 9) K. Koyama, M. Morishita, and G. Zhang: "Calculated Phase Diagrams of the Ni-Mo-B and Ni-W-B Ternary Systems on the Basis of the Data Obtained by Thermodynamic Measurement of the Related Materials", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **53**(2006)419-429.