研 究

Cr 含有 Mo_2NiB_2 ベース硬質合金の焼結過程

山崎 裕司^{☆1}, 内富 宏^{☆1}, 磯部 剛彦^{☆1}
 駒井 正雄^{☆1}, 高木 研一^{☆2}

^{☆1} 東洋鋼鋳技術研究所, 〒744 下松市東豊井1296.

^{☆2} 東洋鋼鋳技術部, 〒100 千代田区霞ヶ関1-4-3.

Sintering Mechanisms of Cr-Containing Mo_2NiB_2 Base Hard Alloys

Yuji Yamasaki^{☆1}, Hiroshi Uchitomi^{☆1}, Yoshihiko Isobe^{☆1}
 Masao Komai^{☆1} and Ken-ichi Takagi^{☆2}

^{☆1} Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd., 1296 Higashitoyoi, Kudamatsu 744.

^{☆2} Technical Department, Toyo Kohan Co., Ltd., 1-4-3 Kasumigaseki Chiyoda-ku, Tokyo 100.

Received June 9, 1994

The liquid phase sintering mechanisms of Cr-containing Mo_2NiB_2 base hard alloys were studied for Ni-6mass%B-58.6mass%Mo-(0,10)mass%Cr compositions. A fine composite microstructure of a M_3B_2 hard phase and a Ni binder phase was formed from the powders of MoB, Ni, Mo and Cr by a reactive sintering process with a liquid phase. During the solid state sintering stage, there are two reactions of boride formation. First, orthorhombic M_3B_2 was formed in the compact by a reaction of $2\text{MoB} + \text{Ni} = \text{Mo}_2\text{NiB}_2$. Second, orthorhombic M_3B_2 transformed to tetragonal M_3B_2 prior to the liquid formation. During the second stage above 1313K, a quasi-eutectic reaction between the M_3B_2 hard phase and the Ni base binder phase formed a liquid phase, which resulted in considerable densification of the compact.

The microstructures of the hard alloys at various sintering stages were also investigated.

1 緒言

一般に超硬合金を始めとした、これまでに実用化が進んでいるサーメットの焼結は、硬質相と金属結合相間の共晶反応を利用した液相焼結により行われている。液相焼結では、反応時に脆い第三相を形成させないことが高強度材を得るためには必要とされている。このため、出発原料の構成相と最終焼結体の構成相がほぼ同じになるような、出発原料の組み合わせを選択することが通常の手法となっている。しかしながら、二元系硼化物は金属結合相と濡れ性が悪いことや、または逆に金属結合

相と反応し、脆性相を形成し易いため、適当な結合金属を見いだすことが困難であり、硼化物系硬質材料の実用化が遅れていた。

我々は、この問題をFig.1に示す反応硼化焼結法を用いることで解決し、複硼化物を金属結合相で結合した Mo_2FeB_2 系¹⁾⁻⁴⁾ および Mo_2NiB_2 系⁵⁾⁻⁸⁾ の高強度硼化物系硬質合金を開発してきた。

反応硼化焼結法⁹⁾とは、硬質相となる三元系複硼化物を出発原料として使用するのではなく、既存の二元系硼化物あるいはBを含む合金粉末を利用し、焼結中にBの

拡散により生じる硼化合物と金属結合相の反応を積極的に進行させ、最終的には出発原料を構成する相とは異なる、三元系複硼化合物と金属結合相の二相から成るサーメットを得るものである。この焼結の過程において、三元系複硼化合物と金属結合相間の共晶反応を利用し、最終的には真密度の焼結体が得られる（この工程は反応を伴ういわゆる液相焼結であり、反応硼化焼結法と呼ばれる）。

これまでに Mo_2FeB_2 系硬質合金に関しては、井手、高木らにより詳しい焼結過程に関する研究がなされており、正方晶系の Mo_2FeB_2 型の三元複硼化合物が焼結中に形成することが報告されている^{10,11)}。しかしながら、 Mo_2NiB_2 系硬質合金に関しては、Cr または V を添加した場合⁸⁾、最終的に形成する複硼化合物の結晶構造が斜方晶から正方晶に変化することを見いだしてきたが、その焼結過程については明確ではない。

本研究では、 Mo_2NiB_2 系硬質合金において Cr を 0, 10 mass% 添加した合金の焼結過程、特に複硼化合物の焼結中の形成過程を調査した結果を報告する。

2 試料および実験方法

実験には、Ni-6mass%B-58.6mass%Mo-(0,10)mass%Cr 組成の二種類の合金を使用した。これらの組成になるように、MoB 粉末 (99.45 mass%, $-45\mu\text{m}$)、純 Mo 粉 (99.9mass%, 平均粒径 $2.3\mu\text{m}$)、純 Cr 粉 (99.8mass%, $-75\mu\text{m}$)、カーボニル Ni 粉 (99.75mass%, 平均粒径 $4.5\mu\text{m}$) を配合した後、ボールミル中で湿式混合粉砕後、加圧成形した。焼結中の熱的挙動を調査するために、熱膨張計（真空度： $6.7 \times 10^{-1} \sim 1.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 、測定温度範囲：293~1573K、試料形状： $\phi 3 \times 15 \text{mm}$ ）、および示差熱天秤（真空度： $6.7 \times 10^{-1} \sim 1.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 、測定温度範囲：293~1573K、試料形状： $\phi 3 \times 5 \text{mm}$ ）による測定を行った。また、焼結途中での複硼化合物の形成過程を調査するために、急速冷却が可能な焼結炉を使用して、823~1573K の各温度まで加熱後、Ar ガス急冷した試料を、X 線回折 (XRD) および走査型電子顕微鏡 (SEM) により組織および形成相を調査した。

3 実験結果

3-1 熱膨張計および示差熱天秤による測定

Fig. 2 に熱膨張計による加熱過程での測定結果を示す。Cr 無添加材および 10mass%Cr 添加材ともに、昇温時の 700K 付近から緩やかな収縮が始まっている。その後、Cr 無添加材では、緩やかな収縮が続いた後、1053K 付近から 1253K まで逆に膨張を示した。1253K 以上の温度では急激な収縮が認められ、1573K までの加熱で、圧粉体からの収縮率は 18% に達した。10mass%Cr 添加材において

Fig.1 A typical sequence of events expected in reaction boronizing sintering.

Fig.2 Dimensional changes during heating of Ni-6 mass%B-58.6mass%Mo-(0,10)mass%Cr alloy green compacts.

も、同様な寸法変化が認められたが、変曲点は各々1150と1333Kと、Cr無添加材と比較して高温側に移行した。

Fig.3に示差熱天秤による加熱および冷却過程での測定結果を示す。Cr無添加、および10mass%Cr添加材ともに、1523および1480K付近に大きなピークが認められた。これは、各々液相の生成反応、凝固反応に対応したピークを示す。液相出現開始温度は、Cr無添加材が1228K、10mass%Cr添加材が1313Kを示し、Cr添加材の方が90K程度高温で共晶反応を生じることが確認された。この他、いずれの合金とも、加熱時に小さな発熱ピークが認められた。この発熱および吸熱ピークが焼結中のどのような反応に起因して発現したかを明確にするために、個々のピークが発現した前後の温度A~E(Fig.3参照)より急冷した試料について、X線回折測定を行い形成相の同定を行った。

3-2 X線回折測定

吸熱および発熱反応が生じた前後の温度・A~Eから急冷した試料について、X線回折による形成相の同定結果をTable 1に示す。まず、Cr無添加材であるが、823Kまでは、圧粉体と同様、つまり出発原料であるMoB、MoおよびNiの各回折ピークのみが検出され、相変化は認められなかった。973Kでは、圧粉体中には存在していなかった斜方晶 M_3B_2 が出現するとともに、MoB、Moの減少が確認された。1123KではMoの回折ピークが認められなくなり、Moの固溶によると考えられるNiの回折ピークの低角度（高d値）側へのシフトが観察された。1323K以上の温度では斜方晶 M_3B_2 、すなわち Mo_2NiB_2 とNi基の結合相のみ^{12)~17)}が同定された。

次に、10mass%Cr添加材の圧粉体中には、出発原料であるMoB、Mo、NiおよびCrのみが認められる。ただし、NiとCrはd値が近いために区別が困難であり、Table 1中にはNiとCrを含めてNi(Cr)と示した。823Kまでは圧粉体と同様の各回折ピークを示し、973Kでは、MoB、Moが減少がするとともに圧粉体中には存在していなかった斜方晶 M_3B_2 の出現が確認されCr無添加材と同じ相変化を示した。しかし、1123Kでは斜方晶 M_3B_2 の他に、正方晶 M_3B_2 の出現が観察された。その後、加熱温度の上昇に伴い、斜方晶 M_3B_2 が減少し、正方晶系 M_3B_2 の量が多くなり、1573Kでは、正方晶 M_3B_2 とNi基の結合相のみが検出された。

3-3 昇温に伴う圧粉体の破面観察

Photo.1にTable 1に示したX線回折用試料を破断し、その破面をSEMで観察した結果を示す。973Kまでは両合金ともほとんど変化は認められず、ボールミル粉碎を行った原料粉末の形状を保っている。1123および1323Kの試料では、粉末粒子間においてネック形成が認められ、 M_3B_2 型の複硼化物と思われる微細な析出物が確認

Fig.3 DTA traces for a heating and cooling cycle of Ni-6mass%B-58.6mass%Mo-(0,10)mass%Cr alloy green compacts.

Table 1 Phases identified in Ni-6mass%B-58.6 mass%Mo-(0,10)mass%Cr hard alloys heated to (A)823K, (B)973K, (C)1123K, (D)1323K and (E)1573K prior to rapid cooling.

Hard alloy	MoB	Mo	Ni(Cr)	O- M_3B_2	T- M_3B_2
0Cr					
Green	VS	M	S	-	-
(A) 823K	VS	W	S	-	-
(B) 973K	S	VW	S	W	-
(C) 1123K	W	-	S	M	-
(D) 1323K	-	-	S	VS	-
(E) 1573K	-	-	S	VS	-
10Cr					
Green	VS	W	S	-	-
(A) 823K	VS	VW	S	-	-
(B) 973K	S	-	S	VW	-
(C) 1123K	M	-	S	M	W
(D) 1323K	-	-	S	W	M
(E) 1573K	-	-	S	-	VS

O:Orthorhombic, T:Tetragonal

S:strong, M:medium, W:weak, V:very.

non-Cr containing alloy

10mass%Cr containing alloy

Photo.1 SEM micrographs showing the fracture surfaces of Ni-6mass%B-58.6mass%Mo-(0,10)mass%Cr alloy heated to (A)823K, (B)973K, (C)1123K, (D)1323K and (E)1573K prior to rapid cooling.

された。1573Kまで加熱した試料では、液相焼結によって緻密化が進行し、残留気孔が認められないことから両合金とも焼結が完了していることが分かる。なお、Cr無添加材に比較すると10mass%Cr添加材は、破面観察からもネックの形成および液相生成等の各反応が高温側にシフトしている様子が確認できる。

4 考察

熱膨張計、示差熱天秤およびX線回折測定結果を併せて、焼結過程を考察すると、以下のようになる。

4-1 Cr無添加材の焼結過程

Cr無添加材においては、Fig.2の熱膨張計の測定結果で示した、700～1053Kでの緩やかな収縮は固相焼結の進行に起因した挙動と思われる。つまり、圧粉体中の隣接した粉末粒子同士の界面においてネックを形成し、このネック部を介して合金元素の表面拡散および固相拡散によって焼結が進行しているものと考えられる。次に、1053～1253Kまでの膨張は、Fig.3のDTA曲線上、1033Kの発熱ピークに対応したもので、ネック部での斜方晶 M_3B_2 の形成に伴う挙動と考えられる。この斜方晶 M_3B_2 の形成は $2MoB + Ni = Mo_2NiB_2$ の反応に従うと推察され、100% Mo_2NiB_2 組成になるようにMoBおよびNiを配合した試料を焼結することで、上式の反応を確認した。1253K以上に見られた急激な収縮は、1228K付近から始まる吸熱ピークに対応したもので、この挙動はNiと Mo_2NiB_2 間の液相反応 ($Ni + Mo_2NiB_2 \rightarrow Liquid$) に起因した液相焼結の進行を示すものと考えられる。なお、これまでにFe- Mo_2FeB_2 擬二元系合金で、液相反応（一種の擬共晶反応）が生じることが井手、高木ら^{10,11)}によって詳しく

報告されており、Ni- Mo_2NiB_2 擬二元系合金でも同様の反応によるものと推察される。

4-2 Cr添加材の焼結過程

10mass%Cr添加合金では、熱膨張計および示差熱天秤の測定結果において、各々の変曲点およびピークはCr無添加材と比較して高温側に移行したものの、同様の挙動を示した。しかしながら、焼結中の複硼化物の形成過程は、異なることが確認された。つまり、固相焼結中に一旦、斜方晶 M_3B_2 を形成した後、1133Kで斜方晶に加えて正方晶 M_3B_2 が形成される。(Fig.3のDTA曲線上、1133Kの発熱ピークは、正方晶 M_3B_2 の形成に対応する)。その後、温度の上昇に伴い、斜方晶の量が減少するのに対し、正方晶の量が増加し、最終的には、 M_3B_2 相は全て正方晶 M_3B_2 に変化する二段階の硼化物形成反応を焼結中に発現することが判明した。この現象は、 M_3B_2 硼化物がどの結晶構造を採ると最も安定であるかという熱力学的な問題と、系の自由エネルギーを最も速く下げするために、どのようなルートで最も安定な構造になるかという速度論的問題の両方が関連した結果生じたと考えられる。すなわち、Crは正方晶構造の M_3B_2 を安定化させる効果がある。実際、Cr含有合金では、オージェ分析により M_3B_2 相からCrが検出されることを報告している⁸⁾。しかし、MoB、NiおよびCrが反応した結果、最初に形成される M_3B_2 が斜方晶であるか正方晶であるかについては、速度論的議論が必要である。すなわち、MoB粒子¹⁸⁾とNi、Cr粒子界面で、拡散が起きた結果、斜方晶が核形成し易いか、正方晶が核形成し易いかの問題に帰着されるであろう。現時点では、推論の域をでないが、X線回折の結果より、生成自由エネルギーの観点から考えると、Crを含

有する場合、約1000Kの比較的低い温度では、正方晶よりも斜方晶系の結晶構造を採る方が、安定であると思われる。さらに温度が高くなると、添加したCrが正方晶系の結晶構造を安定化させる効果があり、生成自由エネルギーが低いと推察される正方晶 M_3B_2 に変化すると考えられるが、その詳細については今後の研究が必要である。

5 まとめ

Mo_2NiB_2 ベース硬質合金の焼結過程、特にCr含有による複硼化物の焼結中の結晶構造変化を調査した結果、次のような結論を得た。

- (1) Cr無添加材においては、1228K以下の温度で固相反応により斜方晶 Mo_2NiB_2 を形成した後、Niと斜方晶 Mo_2NiB_2 間の擬共晶反応により液相を生成し、緻密な焼結体が得られた。
- (2) Cr添加材においては、固相焼結中に、斜方晶 Mo_2NiB_2 を形成し、その後、温度の上昇と共に斜方晶から正方晶への結晶構造変化が生じ、最終的には、Niと正方晶 M_3B_2 間の擬共晶反応により液相を生成し、緻密な焼結体が得られることを確認した。

文献

- 1) 高木研一, 駒井正雄: 熱処理, **32**(1992)185.
- 2) 高木研一: 金属, **63**(1993)23.
- 3) K. Takagi, M. Komai, H. Okayama and T. Watanabe: Proceedings of PM'93 Powder Metallurgy World Congress, Part 2, ed. by Y. Bando and K. Kosuge, (1993), p.1201. [Japan Society of Powder and Powder Metallurgy]
- 4) 駒井正雄: プラスチック成形技術, **10**(1993)60.
- 5) M. Komai, Y. Yamasaki and K. Takagi: Sintering '91 (Solid State Phenomena, Vol.25-26) ed. by A. C. D. Chaklader and J. A. Lund, (1992) 531. [Trans Tech Publications, Zurich, Switzerland]
- 6) M. Komai, Y. Yamasaki, K. Takagi and T. Watanabe: Properties of Emerging P/M Materials, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials Vol.8 Compiled by J. M. Capus and R. M. German (1992), 81. [Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ]
- 7) 駒井正雄, 山崎裕司, 高木研一: 日本金属学会誌, **57**(1993)813.
- 8) 駒井正雄, 小崎信也, 山崎裕司, 高木研一: 日本金属学会秋期大会講演概要(1992)691
- 9) 高木研一: 鉄と鋼, **78**(1992)1422.
- 10) 井手恒幸, 中野和則, 高木研一: 粉体および粉末冶金, **34**(1987)302.
- 11) 井手恒幸, 中野和則, 高木研一: 粉体および粉末冶金, **39**(1992)247.
- 12) Yu. B. Kuz'ma and M. V. Chepiga: Poroshkovaya Metallurgiya, **82**[10](1969)71.
- 13) W. Rieger, H. Nowotny and F. Benesovsky: Monatsh Chem., **97**(1966)378.
- 14) P. T. Kolomytsev and N. V. Moskaleva: Poroshkovaya Metallurgiya, **44**[8](1966)86.
- 15) 大森慎一郎, 香山滉一郎, 橋本雅彦, 山下 勝: 日本金属学会誌, **48**(1984)682.
- 16) 大森慎一郎, 橋本雅彦, 香山滉一郎: 高温学会誌, **7**(1981)162.
- 17) 大森慎一郎: 粉体および粉末冶金, **33**(1986)57.
- 18) Robert Steinitz, Ira Binder and David Moskowitz: JOURNAL OF METALS, **4**(1952)983.