研 究

Mn および V を含有した Mo_2NiB_2 系硬質合金の組織および機械的特性に及ぼす Mo 量の影響山崎 裕司^{☆1}, 西 麻里^{☆1}, 高木 研一^{☆2}^{☆1} 東洋鋼鋳(株)技術研究所, 〒744-8611 下松市東豊井 1296.^{☆2} 東洋鋼鋳(株)技術部, 〒102-8447 東京都千代田区 4 番町 2-12.Effect of Mo Content on Microstructures and Mechanical Properties of Mn and V Containing Mo_2NiB_2 Base Hard AlloysYuji Yamasaki^{☆1}, Mari Nishi^{☆1} and Ken-ichi Takagi^{☆2}^{☆1} Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd., 1296 Higashitoyoi, Kudamatsu 744-8611.^{☆2} Technical Department, Toyo Kohan Co., Ltd., 2-12 Yonban-Cho, Chiyoda-Ku, Tokyo 102-8477.

Received December 19, 2001

SYNOPSIS

Mo_2NiB_2 base hard alloy consists of a Mo_2NiB_2 type complex boride as a hard phase and a Ni base alloy as a binder phase. According to previous investigation, additions of Cr and V to the alloy changed the boride phase crystal structure from orthorhombic to tetragonal and resulted in a remarkable improvement of mechanical properties associated with microstructural refinement. Moreover, an addition of Mn turned out to be effective for further improvement of the mechanical properties in the V containing alloy. In this investigation, Ni-5B-xMo-12.5V-2.5Mn (mass%) model alloys with four levels of Mo contents corresponding to Mo/B atomic ratio ranging from 1.0 to 1.3 were prepared to study the effect of the Mo/B atomic ratio on the mechanical properties and microstructure. The results indicated that transverse rupture strength (TRS) increased with increasing Mo/B atomic ratio and showed a maximum value of 3.2 GPa at Mo/B = 1.2 and then decreased with increasing the atomic ratio. Hardness increased linearly from 86.8 HRA to 90.8 HRA with increasing Mo/B atomic ratio.

KEY WORDS

Tetragonal microstructure, mechanical property, Mo_2NiB_2 base hard alloy, Mo/B atomic ratio

1 緒 言

Mo_2NiB_2 系硬質合金は、主として Mo_2NiB_2 (M_3B_2 , M: 金属) 型の三元複硼化物からなる硬質相と、Ni 基の金属結合相の 2 相で構成されるサーメットであり、高耐食性材料のハステロイ C と同等以上の極めて優れた耐食性と、室温から高温までの広い温度域で高い機械的特性を有する耐摩耗性硬質焼結合金である¹⁾。最近ではこの特徴を生かして、樹脂の射出成形機部品、高温鍛造金型部品、溶融アルミニウム casting 部品等、高温ならびに強腐食環境下で使用される部品への適用が増加している²⁾。

Mo_2NiB_2 系の三元複硼化物は、本来斜方晶の結晶構造を示すため³⁾、Mo-Ni-B の基本組成にて合金を作製すると、焼結中に複硼化物が角柱状に粒成長し易い性質があり、機械的特性が低い問題がある。著者らはこれまでの研究において、この合金に Cr または V を単体あるいは複合添加した場合、複硼化物の結晶構造が斜方晶から正方晶⁴⁾に変化するとともに、複硼化物の微細化および等軸化を生じることによって機械的

特性が大幅に向上することを見出した^{1,5)}。また最近の研究において、これら合金にさらに Mn を添加すると、複硼化物の結晶構造を維持したままで複硼化物粒子がさらに微細化し⁶⁻⁸⁾、特に V を含有させた合金では、硼化物系の材料では類を見ない、3 GPa 以上の高水準の強度が得られることを報告した⁸⁾。本研究では、適正量の V および Mn を添加した合金において、Mo と B の原子量比を指標として、本硬質合金の主要構成元素の一つである Mo 量を変化させた場合に生じる組織および機械的特性を調査した結果を報告する。

2 試料調製および実験方法

原料粉末として、VB 粉末 (99.41 mass%, 平均粒径 9.5 μm)、 Ni_2B 粉末 (99.75 mass%, 平均粒径 9.5 μm)、純 Mo 粉末 (99.9 mass%, 平均粒径 2.3 μm)、純 Mn 粉末 (99 mass%, 平均粒径 75 μm)、カーボニル Ni 粉末 (99.75 mass%, 平均粒径 4.5 μm) を用いて、Table 1 に示す Ni-5mass%B-xmass%Mo-12.5mass%V-2.5mass%Mn 組成になるように配合した。なお、合金中の Mo 量は、Mo

Table 1 Compositions of the investigated Mo_2NiB_2 base hard alloys.

Mo/B	B	Mo	V	Mn	Ni
1.0	5.0	44.4	12.5	2.5	bal.
1.1	5.0	48.8	12.5	2.5	bal.
1.2	5.0	53.2	12.5	2.5	bal.
1.3	5.0	57.6	12.5	2.5	bal.

(mass%)

と B の原子量比 (以下, Mo/B 原子比と略す) に注目し, Mo/B 原子比を 1.0 ~ 1.3 の範囲内で 4 段階に変化させた. この配合粉末を振動ボールミルを用いてアセトン中で 108 ks の湿式混合粉碎 (粒度分布計の測定で平均粒径約 $1.0\mu\text{m}$) を行い, 圧粉成形後, $1533 \sim 1613\text{ K} \times 1.2\text{ ks}$ の条件下で真空焼結した.

得られた焼結体について, 機械的特性として JIS の 3 点曲げ試験による抗折力 (TRS), ロックウエル A スケール (HRA) による硬度測定を行った. また, 走査型電子顕微鏡 (SEM), 透過型電子顕微鏡 (TEM) による組織観察および X 線回折装置による形成相の同定により各試料の組織構造を調査した. さらに示差熱分析 (DTA) 測定 (真空度: $6.7 \times 10^{-1} \sim 1.3 \times 10^{-2}\text{ Pa}$, 測定温度範囲: 室温 ~ 1573 K , 昇温速度: 10 K/min , 試料形状: $\phi 3 \times 5\text{ mm}$) により焼結機構を調査した.

3 実験結果

3.1 機械的特性

Fig.1 に合金中の Mo 量を変化させた試料の最適焼結温度 (試料 10 本の平均値で最も高い抗折力を示す焼結温度) における,

Fig.1 Transverse rupture strength (TRS) of the Ni-5B-xMo-12.5V-2.5Mn alloys sintered at optimum temperatures as a function of Mo/B atomic ratio. Hardness values shown in the figure were on the TRS specimens obtained by sintering at optimum temperature.

抗折力および硬度の測定結果を示す. なお各試料の最適焼結温度は, $44.4\text{ mass\% Mo}$ (Mo/B 比 = 1.0) の合金が 1553 K , $48.8\text{ mass\% Mo}$ (Mo/B 比 = 1.1) および $53.2\text{ mass\% Mo}$ (Mo/B 比 = 1.2) の合金が 1573 K , $57.6\text{ mass\% Mo}$ (Mo/B 比 = 1.3) の合金が 1593 K と, 合金中の Mo 量 (Mo/B 原子比) の増加に伴い, 高温側に移行する傾向が認められた. 抗折力は, Mo 量の増加とともに向上し, Mo/B 比 = 1.2 で約 3.2 GPa の最大値を示した後, Mo 量の増加に伴い低下する傾向を示した. 一方硬度は, Mo/B 比 = 1.0 の 87 HRA から Mo/B 比 = 1.3 の 90.5 HRA まで, 概ね単調増加が認められた.

3.2 X 線回折による形成相の同定

Fig.2 に各試料の X 線回折測定結果を示す. いずれの合金も, 正方晶の M_3B_2 型複硼化物と Ni 基結合相の 2 相を主体に形成していることがわかる. しかしながら, Mo/B 原子比 = 1.0 では, 前記 2 相以外に斜方晶の M_3B_2 型複硼化物が, そして Mo/B 原子比 = 1.3 では, V と Mn の金属間化合物 (ASTM カードの MnV) および Mo と思われる回折ピークが確認された.

3.3 組織観察

Mo 量を変化させた合金の SEM による組織の観察結果を Fig.3 に示す. 写真において黒色に見える部分が Ni 基の金属結合相であり, 結合相中に分散した灰色の粒子が複硼化物である. また, 前項の X 線回折結果を考慮すると, 全ての試料で

Fig.2 Cu-K α X-ray diffraction patterns of Ni-5B-xMo-12.5V-2.5Mn alloys with Mo/B atomic ratios from 1.0 to 1.3.

Fig.3 SEM micrographs of Ni-5B-xMo-12.5V-2.5Mn alloys with Mo/B atomic ratios from 1.0 to 1.3.

観察される微細かつ球形状の粒子が正方晶の M_3B_2 型複硼化物であり, Mo/B 原子比=1.0の試料で確認される粗大かつ角柱状の粒子が斜方晶の M_3B_2 型複硼化物と判断される。

これら複硼化物に着目すると, 合金中の Mo 量 (Mo/B 原子比) の増加に伴い, 複硼化物の粒径が小さくなる傾向が認められる。また Mo/B 原子比が 1.2 までは, いずれの試料も複硼化物と Ni 基結合相の 2 相で組織を構成しているが, Mo/B 原子比=1.3 の試料では, X 線回折によって確認された V-Mn の金属間化合物, あるいは Mo 合金と考えられる白色の相が複硼化物と接触し, 粒子間を埋めるように析出している。さらに Mo/B 原子比=1.3 の試料は, 他の試料よりも組織中に残存するポアが粗大で量が多いことが確認される。

Fig.4 に本実験で最大抗折力を示した Mo/B 原子比=1.2 の試料における, TEM による組織観察結果ならびに各分析点の EDS 分析結果を示す。これによると, 添加した V および Mn は Ni 基結合相 (Point 1) および複硼化物 (Point 2) の両相に固溶していることが確認される。また, SEM 観察では確認されなかった V-Mn の金属間化合物 (Point 3) がわずかではあるが確認される。さらに Mo に注目すると, Mo は複硼化物の形成に使用されるだけでなく, その一部は結合相にも固溶していることが確認された。

3.4 複硼化物の平均粒径および接触率

Fig.5 に前項の SEM 写真を基に, 画像解析装置によって複硼化物の平均粒径と接触率 (contiguity) を測定した結果を示す。contiguity⁹⁾とは粒子同士が接触している割合, つまり粒子の分散性を表したものであり, この値が小さいほど, 隣接する粒子の接触が少なく分散性に優れた組織である。なお, 複硼化物の体積率については, いずれの試料も約 60% の値を示し, 合金中の Mo 量の変化に伴う複硼化物と結合相の割合には顕著な差異は認められなかった。

複硼化物の平均粒径は, Mo/B 原子比=1.0 の約 $2.1\mu\text{m}$ から Mo/B 原子比=1.3 の約 $0.9\mu\text{m}$ まで, 合金中の Mo 量 (Mo/B 原

子比) の増加とともに概ね直線的に微細化する傾向を示した。一方 contiguity は, Mo/B 原子比=1.0 の約 60% から Mo/B 原子比=1.2 の約 50% までは, 合金中の Mo 量の増加に伴って小さくなり, 複硼化物粒子の分散性の向上が認められる。しかし, さらに Mo 量が増加すると逆に分散性が急激に低下する傾向が認められた。

4 考 察

一般に超硬合金や Ti(C, N) 基サーメットをはじめとする焼結硬質合金は, 硬質相と結合相の 2 相を主体に構成されるため, その機械的特性は硬質粒子の形態 (粒径および分散性) に強く依存する¹⁰⁾。そこで本研究にて得られた結果に基づいて, 組織と機械的特性の関係を以下に考察する。

合金中の Mo 量の変化によって生じる組織変化と機械的特性の関係を, 硬質粒子すなわち複硼化物の形態変化に注目してみると, Mo/B 原子比=1.2 までの抗折力の向上は, Fig.5 に示す組織の画像解析結果から, 合金中の Mo 量の増加とともに進行する複硼化物粒子の微細化と分散性の向上に起因したものと考えられる。また, これよりも Mo 量が増加した場合に生じる抗折力の低下は, X 線回折および SEM 観察で確認される V-Mn の金属間化合物, あるいは Mo 合金からなる第 3 相の形成, および残存ポアの増加に加えて, 複硼化物粒子の分散性の低下によって生じる粗大凝集体の形成に起因するものと推察される。実際, 各試料の抗折力測定試験後の破面を SEM によって観察したところ, 抗折力の低下を生じた Mo/B 原子比=1.3 は, $20\mu\text{m}$ 程度のサイズからなる複硼化物粒子の凝集体が破壊の起点に観察された。

一般に粒成長は焼結温度の上昇によって促進される。しかしながら複硼化物の微細化は, 合金中の Mo 量の増加とともに進行し, その最適焼結温度は Mo 量の増加に伴って高くなっており, 粒子の微細化が焼結温度の影響によるとは考えにくい。

Fig.4 TEM micrograph of Ni-53.2Mo-12.5V-2.5Mn alloy at Mo/B atomic ratio of 1.2 and EDS analysis results at the indicated points.

Fig.5 Effect of Mo/B atomic ratio on the mean particle size and the contiguity of the alloys.

そこで別の観点に立ち、本硬質合金が複硼化合物とNi基結合相間の共晶反応を利用した、液相焼結¹¹⁾を用いることに着目し考察する。液相焼結に関しては古くから多くの研究が行われ、粒成長過程として固相粒の液相への溶解再析出によるオストワルド成長と、固相粒が合体して粗大化する機構が知られている¹²⁻¹⁴⁾。本硬質合金では組織観察結果から固相粒子(複硼化合物)は完全に分離した状態でなく、いくつかの粒子が接触を保っていることから、粒成長の機構は粒子の合体に起因すると思われる。したがって、複硼化合物の粒成長の違いは接触する粒子間の2面角の差異、すなわち濡れ性の違いに依存すると推察される。組織写真をみると、明らかにMo量の増加に伴って粒子間の2面角が小さくなっている。このことから、おそらくMo量が多い試料では、Ni基結合相中のMo固溶量の増加に伴って界面エネルギーが変化し、その結果、接触する粒子間の2面角が小さくなるために液相が粒界に侵入し、粒子の合体が生じにくくなったため、微細な粒子が分散した組織を呈したと推察される。しかし、Mo/B原子比=1.3では、粒

Fig. 6 Isothermal cross section of Mo-Ni-B phase diagram at 1073 K.

子の微細化とともに生じるNi基結合相の平均自由行程があまりにも少なくなり過ぎたために、複硼化物の接触率が増加することによって粗大な凝集体を形成し、この凝集体部で応力集中を生じるために強度が低下したと考えられる。また、Ni基結合相中に固溶するMoの増加に伴い、VおよびMnが結合相から掃き出され、金属間化合物を形成することに加えて、Fig. 6のMo-Ni-Bの三元状態図に本実験で用いた合金組成の範囲を示すように、X線回折で確認されたMoのピークは、おそらく合金中のMo量の増加によって結合相の一部がNi基からMo基合金へと変化したためと考えられ、結合相の組成変化によって生じる複硼化物との整合性の違いも抗折力の低下に何らかの影響を及ぼしたものと推察される。

次に、Fig. 7は各試料の圧粉体を同量に調整し、加熱過程における示差熱分析を行い、複硼化物とNi基結合相間の擬二元共晶反応に対応する吸熱反応を測定した結果を示したものである。これによると、明らかに合金中のMo量の増加とともに吸熱ピークが小さくなっており、複硼化物とNi基結合相間の共晶反応によって形成される液相の量が減少する傾向にあることが確認される。なお、Mo量が少ない試料で見られる吸熱ピークの分離は、正方晶の複硼化物とNi間の共晶反応だけでなく、X線回折で確認される斜方晶の複硼化物とNi間で共晶反応を生じているためである¹¹⁾。したがって、Mo/B原子比=1.3の試料では形成する液相量が不十分のため、ポアが残存することに加えて、複硼化物の再配列が進まないために均一分散性に欠けた組織を示した可能性も考えられるが、これらの詳細については、今後さらに検討が必要である。

5 ま と め

適正量のVおよびMnを添加した Mo_2NiB_2 系硬質合金にお

Fig. 7 DTA traces of Ni-5B-xMo-12.5V-2.5Mn alloys with Mo/B atomic ratios from 1.0 to 1.3.

いて、合金のMo量をMo/B原子比を指標として変化させた場合に生じる組織および機械的特性を調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) 合金中のMo量(Mo/B原子比)の増加とともに抗折力が向上し、53.2mass%(Mo/B原子比=1.2)のとき最高値約3.2 GPaを示し、それ以上のMo量では抗折力は低下した。一方硬度は、概ねMo量の増加とともに上昇した。
- (2) Mo量の増加とともに複硼化物粒子の微細化および分散性が向上し、最大抗折力を示す53.2mass%Moのとき、微細な複硼化物がNi基結合相中に均一に分散した組織を示した。
- (3) Mo量が57.6mass%(Mo/B原子比=1.3)の合金では、複硼化物とNi基結合相間の共晶液相の減少に伴い、複硼化物粒子の分散性の悪化ならびにポアの残存によって強度が低下した。また、V-Mnの金属間化合物およびNi基結合相中のMo量の増加も強度低下に影響を及ぼしたものと推察された。

文 献

- 1) 駒井正雄, 山崎裕司, 高木研一: "(Mo, Ni) 硼化物系硬質合金の諸特性に及ぼすCr添加量の影響", 日本金属学会誌, 57(1993)813-820.
- 2) 山崎裕司, 高木研一: "硼化物系硬質材料の最近の動向", 熱処理, 39(1999)185-191.
- 3) W.Rieger, H.Nowotny and F.Benesovsky: "Die Kristallstruktur

- von W_2CoB_2 und isotypen Phasen", *Monatsh Chem.*, **97**(1966) 378-382.
- 4) Yu.B.Kuz'ma, V.S.Telegus and D.A.Kovalyk: "X-RAY DIFFRACTION INVESTIGATION OF THE TERNARY SYSTEMS V-Cr-B, Nb-Cr-B, Mo-Cr-B", *Poroshkovaya Metallurgiya*, **77**(1969)79-87.
- 5) 山崎裕司, 中野和則, 岡田光治, 高木研一: "V添加 Mo_2NiB_2 系硬質合金の組織と機械的特性", *粉体および粉末冶金*, **42**(1995)438-442.
- 6) 米津麻里, 山崎裕司, 高木研一: "Mnを添加した Mo_2NiB_2 型複硼化物系サーメットの組織と機械的特性", *日本金属学会誌*, **65**(2001)147-150.
- 7) 山崎裕司, 西麻里, 高木研一: 粉体粉末冶金平成13年度春季大会講演概要集, 189.
- 8) Y.Yamasaki, M.Yonetsu and K.Takagi: "DEVELOPMENT OF HIGH-STRENGTH Mo_2NiB_2 COMPLEX BORIDE BASE CERMETS", *Proceeding of 2000 Powder Metallurgy*, 1281-1284.
- 9) R.M.German: *Liquid Phase Sintering*, (1985)31-35.
- 10) B.Liu, Y.Zhang and S.Ouyang: "Study on the relation between structural parameters and fracture strength of WC-Co cemented carbides", *Materials Chemistry and Physics*, **62**(2000) 35-43.
- 11) 山崎裕司, 米津麻里, 高木研一: " Mo_2NiB_2 系硬質合金の焼結過程", *粉体および粉末冶金*, **47**(2000)521-525.
- 12) 増田良道, 渡辺竜三, 日向正範: "液相焼結における組織と緻密化の関係について", *日本金属学会誌*, **34**(1970)65-70.
- 13) 増田良道: "粉末の焼結現象", *電気製鋼*, **46**(1975)47-54.
- 14) 増田良道, 渡辺竜三: "焼結機構", *日本金属学会会報*, **16**(1977)632-637.