高強度硼化物系 サーメットの開発

駒井 正雄* 高木 研一**

1. はじめに

産業技術の急速な発展により、技術開発を取り巻く環境にも様々な変化が起こっている。設備の高速化、自動化、メンテナンスフリー化、高精度化が進むにつれ、部品の長寿命化やより高い耐摩耗性が要求され、材料開発への依存度は益々大きくなっている。従来から用いられていた工具鋼、高速度鋼、軸受鋼、ステンレス鋼等の金属材料では、これらの要求を満足する十分な特性を備えておらず、様々な環境、特に腐食環境など過酷な条件下で使用可能な耐摩耗材料の開発が望まれている。

このような使用環境の下で、高耐摩耗材料として既に開発されているタングステンカーバイド(WC)-コバルト(Co)系の超硬合金は、耐食性や高温特性の面で弱点があり、比重が13~15と、鉄の約7.8と比較して大きいと、非常に重いという欠点があった。また、セラミックスは優れた諸性質を有するものの、金属材料に比べて強さおよび靱性に劣るため、その適用範囲が限定されていた。そこで、硬質材料の脆さを改善するためにセラミックスと金属との複合化つまりサーメット化が多くの研究者によって試みられている。

高硬度材料として利用される物質には、ダイヤモンド、酸化物、炭化物、窒化物および硼化物がある⁽¹⁾⁽²⁾。これらのうち硼化物は、融点および硬度が高い、導電性を有する、熱伝導性が良い、化学的に安定である、などの優れた特性を有するため、その焼結材あるいは金属との複合体(サーメット)についての研究が進められてきた⁽³⁾。例えば、TiB₂およびZrB₂二元系硼化物を基とした、高硬度で導電性があり、放電加工が可能なセラミックスおよびサーメットの研究が精力的に行われ、特にTiB₂に関しては種々の焼結助剤が検討さ

れ⁽⁴⁾⁻⁽⁸⁾、実用化が進んでいる。ZrB₂はTiB₂に比較すると開発が遅れていたが、溶融鉄に対する耐食性に優れることを利用して、溶鋼测温用熱電対保護管などの鉄鋼用部材として実用化され始めている⁽⁹⁾。しかしながら、代表的な硬質材料であるWC基の超硬合金⁽¹⁰⁾に比較すると、これらの硼化物系硬質材料は強度および靱性値が低く、構造用部材に応用するには問題があり、新たな硼化物系硬質材料の開発が望まれていた。

2. 三元硼化物を利用した新しい硼化物系サーメット

(1) 三元硼化物

硼化物を利用したセラミックスおよびサーメットの研究は以前から行われてきたが、高純度原料が得にくい、結合金属との濡れ性が悪く難焼結性で緻密な焼結体が得にくい、あるいは結合金属との焼結時の反応により脆性相が生成されやすい、などの理由により、高密度および高強度の硼化物系硬質材料の開発は非常に困難であった。この問題を解決し、高強度の硼化物系サーメットの開発を可能にしたのが、筆者らにより開発された、焼結中の反応により三元系複硼化物を生成させる反応硼化焼結法⁽¹¹⁾である。この方法により、特に金属結合相を有するサーメットについては、M₂M'B₂型およびMM'B型(M, M': Metal)の三元硼化物を利用した高強度の新しい硼化物系サーメットが開発され、実用に供され始めている。以下に、この三元系複硼化物系サーメットの開発状況について述べる。

硼素は二元系硼化物と同様、金属と硼素の比(Metal: Boron ratio)の低いものから高いものにわたって、種々の三元系硼化物を形成する⁽¹²⁾⁽¹³⁾。一例としてMo-Ni-B系状態図の1073 Kにおける等温断面⁽¹⁴⁾を図1に示す。図より金

* 東洋鋼鉄株式会社技術研究所主任研究員(〒744 下松市東豊井1296)

** 東洋鋼鉄株式会社技術部副長

Development of Boride Base Cermets with Excellent Mechanical Properties; Masao Komai*, Ken-ichi Takagi**(*Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd., Kudamatsu, Yamaguchi. **Technical Department, Toyo Kohan Co., Ltd., Tokyo)

Keywords: cermet, Mo₂NiB₂, boride, transverse rupture strength, corrosion resistance, rietveld

1994年9月9日受理

図1 Mo-Ni-B系三元状態図の1073 Kにおける等温断面図.

図2 反応硼化焼結法を利用した硼化物系サーメット.

属相となるNiあるいはMoと共存可能な三元硼化物は、 $M_2M'B_2$ 型の Mo_2NiB_2 である。この他、金属とBの原子比が2の $WCoB$ に代表される $MM'B$ 型の三元系硼化物があり、これらは、ビッカース硬さが1500以上あり、硬質材料として利用可能と考えられる。これらのうち、現時点でサーメットとして実用化が進んでいるのは、図2に示す、 $M_2M'B_2$ 型の Mo_2FeB_2 系⁽¹⁵⁾⁻⁽²⁶⁾、 Mo_2NiB_2 系⁽²⁷⁾⁻⁽³⁰⁾および $MM'B$ 型の $WCoB$ 系⁽³¹⁾⁽³²⁾の3種類である。代表として、 Mo_2NiB_2 系をとりあげて以下に説明する。

(2) Mo_2NiB_2 系サーメットの製造方法

硬質耐摩耗材料分野では、超合金においてもNi基結合相の利用⁽³³⁾⁽³⁴⁾が増加していることから知られるように、耐摩耗性ばかりでなく、厳しい腐食環境下でも使用できる優れた耐食性を有する高強度耐摩耗材料の要求が増えている。これらの要求に応えるため開発されたのが、Ni基の結合相を有する Mo_2NiB_2 系サーメットであり、ステンレス鋼および

図3 Mo_2NiB_2 系サーメットの製造工程.

高耐食性材料であるハステロイCと同等以上の耐食性を有している。実用化されている合金はCrを含む Mo_2NiB_2 ⁽³⁵⁾⁻⁽³⁷⁾、つまり $(Mo, Cr, Ni)_3B_2$ よりなる硬質相と、Cr, Moなどを含むNi基の結合相の二相から構成される。図3に Mo_2NiB_2 系サーメットの製造工程を示す。原料粉には、MoBなどの硼化物粉末の他に、Mo, Cr, Niなどの純金属粉末が用いられる。これらの粉末を所定の組成になるように配合後、アセトン中で振動ボールミルなどにより、平均粒径が $1\mu m$ 程度になるまで湿式混合粉碎する。この時、潤滑剤としてパラフィン油を5質量%添加する。ボールミル後の粉末は、乾燥後、型に充填する際の流動性を良くするため造粒を行った後、油圧プレス、静水圧プレスなどにより圧粉、成形される。形状の複雑な製品は、この時点で縮み率を考慮し、最終形状に近い形まで機械加工される。その後、真空中で液相焼結され、焼結体となる。この焼結体は、必要に応じてボラゾン砥石により研削加工され、最終製品となる。

(3) 反応硼化焼結法

これまでのサーメットの焼結においては、硬質相と金属結合相の共晶融液が生成することはあっても、反応により脆い第三相を生成することはないようにすることが必要と考えられていた。そのため、図4にWC-Co系超合金の焼結過程を示すように、出発原料の構成相が最終焼結体とほぼ同じになるような原料の組合せが用いられていた。しかし、硼化物は金属結合相と反応しやすいために、この条件を満たす結合金属を見いだすのは非常に困難である。これが、硼化物系硬質材料の実用化を遅らせた原因であると考えられる。

これに対して Mo_2NiB_2 系サーメットの製造は、反応硼化

図4 WC-Co 系超硬合金の焼結過程.

図5 Mo_2NiB_2 系サーメットの反応硼化焼結の進行過程.

焼結法⁽¹¹⁾⁽²⁷⁾により行われる. 図5に進行過程の模式図を示す. すなわち, 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, 焼結中に硼化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, 三元系複硼化物の生成と同時に液相が出現し, この液相が粉と粉の間に存在していた空隙を埋め, 空隙を含まない真密度(100%)に近い焼結体が得られる.

3. Mo_2NiB_2 系サーメットの微細構造および機械的特性

(1) Mo_2NiB_2 系サーメットの組織および機械的特性

Mo_2NiB_2 系サーメットは, ニッケル, モリブデン, ボロンの三元素から構成されるNi-Mo-B組成のものと, 主に機械的特性および耐食性向上を目的としてクロムを添加したNi-Mo-Cr-B組成の2種類に大別される. 図6に代表的な合金のX線回折結果を示すように, 前者は斜方晶系 M_3B_2 型複硼化物 Mo_2NiB_2 よりなる硬質相とMoを含むNi基の結合相, 後者は正方晶系 M_3B_2 型複硼化物 $(\text{Mo}, \text{Ni}, \text{Cr})_3\text{B}_2$ よりなる硬質相とCr, Moなどを含むNi基の結合相から構成される. すなわち, Mo_2NiB_2 系サーメットの硬質相である M_3B_2 型複硼化物の結晶構造が, Cr添加により斜方晶から

図6 Ni-6質量%B-58.6質量%Mo-(0.10)質量%Cr合金のX線回折結果($\text{Cu-K}\alpha$).

表1 Cr添加量を変化させた Mo_2NiB_2 系サーメットの組成(質量%).

合金	B	Mo	Cr	Ni
a	6.0	58.6	0.0	bal.
b	6.0	58.6	5.0	bal.
c	6.0	58.6	10.0	bal.
d	6.0	58.6	15.0	bal.
e	6.0	58.6	20.0	bal.

正方晶に変化するという特徴的な組織変化が観察される. したがって, 表1に示すようにCr添加量を広い範囲で変えた合金を作製して, Mo_2NiB_2 系サーメットの機械的特性および反応硼化焼結によって生成する相について調査することにより, Mo_2NiB_2 系サーメットに関する興味深い知見が得られると考えられる.

図7にCrの添加量を0から20質量%まで5段階に変化させた合金の抗折力および硬さを示す. Cr添加により抗折力(JIS 3点曲げによる破壊強度)が大幅に向上し, 10質量%添加で2.3 GPaの高い値を示した後, さらにCr添加量を増す

図7 Ni-6質量%B-58.6質量%Mo-x質量%Cr合金の抵抗力および硬さ.

と低下する．これに対して硬さはCr添加量の増加とともに単調に増加し，20質量%添加においてロックウエルAスケール(HRA と略す)で約88.5と高い値を示す．

図8に組織写真(走査型電子顕微鏡SEMの反射電子線像)を示すように，Cr無添加合金において灰色に見える粒子が M_3B_2 型の複硼化物であり，黒く見えるマトリックスがNi基の結合相である．5および10質量%のCrを添加した合金においては， M_3B_2 型の複硼化物粒子の角の尖った多面体状から球状への形状変化に加えて，微細化が認められる．この複硼化物粒子の微細化に加えて，CrによるNi基結合相の固溶強化が抗折力の増加に影響していると考えられる．しかし，

図8 Cr添加量を変えた Mo_2NiB_2 系サーメットの組織写真(反射電子線像)．

15および20質量%のCrを添加した合金では，微細な粒子に加えて粒子の凝集体および粗大粒が認められ，破壊の起点には硼化物粒子の凝集体あるいは粗大粒子が認められた．これにより，抗折力が低下したと考えられる．

(2) Mo_2NiB_2 系サーメットで観察される複硼化物相

表2にX線回折結果を示す．当然のことながら，すべての合金においてNi基の結合相が認められる．一方，硼化物硬質相の結晶構造には，Cr添加量の増加とともに著しい変化が認められる．Cr無添加合金(a)では斜方晶系の M_3B_2 型複硼化物，5質量%添加の合金(b)では斜方晶系の複硼化物に加えて，新たに正方晶系の M_3B_2 型複硼化物が認められる．10質量%Cr添加合金(c)では斜方晶系の複硼化物がなくなり，正方晶系の複硼化物だけが認められる．Cr添加量が15～20質量%になると，正方晶系の M_3B_2 型複硼化物が減少するとともに，新たに M_5B_3 型の硼化物が認められる．

表3に硼化物相の格子定数精密測定結果を示す．Cr無添加合金の硼化物は，結晶系が斜方晶，格子定数はnmを単位として a 軸が0.709， b 軸が0.457， c 軸が0.317であり，Riegerら⁽³⁶⁾によって報告されている斜方晶系 Mo_2NiB_2 の値と良く一致している．

10質量%Cr添加合金(c)において認められた正方晶系の硼化物の格子定数はnm単位で a 軸および b 軸が0.582， c 軸が0.314であり，組成分析によると約40原子%のBを含有し， M_3B_2 なる化学式で表せる複硼化物と考えられる．しかしながら，これまでにMo-Ni-B三元系において報告された

表2 Ni-6質量%B-58.6質量%Mo-(0～20)質量%Cr合金のX線回折による同定相．

合金	Ni	斜方晶 M_3B_2	正方晶 M_3B_2	M_5B_3
(a) 0Cr	S	S	—	—
(b) 5Cr	S	M	M	—
(c) 10Cr	S	—	S	—
(d) 15Cr	S	—	S	VW
(e) 20Cr	S	—	M	W

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

表3 Mo_2NiB_2 系サーメットで同定された硼化物相．

同定された硼化物相		参 照
Cr 含有量 (質量%)	◆斜方晶 M_3B_2 $a=0.709$ nm $b=0.457$ nm $c=0.317$ nm	◆斜方晶 Mo_2NiB_2 $a=0.708$ nm $b=0.456$ nm $c=0.318$ nm
	◆正方晶 M_3B_2 $a=0.582$ nm $c=0.314$ nm	◆正方晶 $(Mo, Cr)_3B_2$ (29-40原子%Mo, 31-20原子%Cr, 40原子%B) $a=0.583\sim0.577$ nm $c=0.312\sim0.308$ nm
	◆正方晶 M_5B_3 $a=0.572$ nm $c=1.084$ nm	◆正方晶 $(Cr, Mo)_5B_3$ Cr_3B_3 は48原子%までMoを固溶 (Cr_5B_3 : $a=0.547$, $c=1.010$ nm)～ ($Cr_{1.16}Mo_{3.84}B_3$: $a=0.575$, $c=1.087$ nm)

Mo_2NiB_2 型複硼化物は、斜方晶系の Mo_2NiB_2 だけであり⁽³⁶⁾⁽³⁸⁾、正方晶系の M_3B_2 型複硼化物に関する知見は得られていない。また、Mo-Ni-Cr-B 四元系に関しては詳細な研究が行われていない。オージェ分光分析により確認したところ、添加した Cr は Ni 基結合相のみならず、硬質相である Mo_2NiB_2 複硼化物中にも置換固溶している。Kuz'ma ら⁽³⁹⁾は、Ni の含まれていない Mo-Cr-B 三元系において認められた、各種硼化物の構造および格子定数を検討している。その結果より、彼らが報告している (29~40) 原子%Mo-(31~20) 原子%Cr-40 原子%B という、極めて広い組成範囲を持つ正方晶系 $(\text{Mo}, \text{Cr})_3\text{B}_2$ と、10 質量%Cr を添加した本合金(c)において認められた正方晶系 M_3B_2 型複硼化物は、類似した構造であると考えられる。

20 質量%Cr 添加合金では、正方晶系 M_5B_3 型硼化物が生成し、格子定数は同じく nm 単位で a 軸および b 軸が 0.572, c 軸が 1.084 であり、同じく Kuz'ma らによって報告されている正方晶系 $(\text{Cr}, \text{Mo})_5\text{B}_3$ と類似した構造と推察される。

これらの結果から、最も高い抗折力が得られた 10 質量%Cr 添加合金は、第三相の析出が認められず、Ni 基の結合相と正方晶系 M_3B_2 型複硼化物の二相からなり、微細な硬質相が均一に分散した好ましい組織であった。

4. クロムを含有した Mo_2NiB_2 複硼化物の結晶構造変化

(1) リートベルト構造解析

強度および耐食性を向上させた Mo_2NiB_2 系サマーメットには必要量の Cr を添加しているため、硬質相は $(\text{Mo}, \text{Ni}, \text{Cr})_3\text{B}_2$ になっている。また、結合相は Cr, Mo などを含む Ni 基合金で、サマーメットはこれらの二相から構成されている。これまでに、Cr の添加により硬質相の結晶構造が斜方晶から正方晶に変化することを述べ、結晶系の同定と格子定数を測定したが、詳しい構造を明らかにしていない。そこで、Cr 無添加合金および 10 質量%Cr 添加合金の硬質相である、斜方晶および正方晶 M_3B_2 複硼化物の X 線粉末回折パターンをもとに、リートベルト (Rietveld) 法⁽⁴⁰⁾により結晶構造解析を行った。

粉末法の解析の場合、パラメーターの初期値が適当でないと、解が発散してしまうという問題点がある。言い換えれば、単結晶法に比べると十分な情報が X 線回折パターンから得にくいため、解が安定に収束しない。したがって、TEM の制限視野回折や、格子定数精密測定、類似構造化合物の情報、化合物の化学組成、元素の置換状態に関する情報を始めとした結晶化学的知見をもとに、おおまかな原子配置を推定し、パラメーターの初期値を決定した後、リートベルト構造解析を実施し、収束解が得られれば、その結果を基に

X 線粉末回折図形をシミュレートして、実測の回折図形との比較を行い、両者の一致を調べた。一致が良くない場合には、構造パラメーターを少しずつ変化させて、 R 因子(実測値と計算値のフィットの良さを示す尺度)の値が下がらなくなるまで再解析を行い、結晶構造モデルを組み立てた。その後、結晶模型の ORTEP^{††}(41)の作図を行った。

(2) M_3B_2 型複硼化物の結晶構造

表 4 にリートベルト構造解析により得られた斜方晶および正方晶 M_3B_2 複硼化物の空間群、ならびに単位胞内の部分座標を示す。また、図 9 に結晶模型図を示す。

斜方晶 M_3B_2 は空間群が No. 71 であり、Mo, Ni, B の各原子は表 4 に示す結晶格子の位置にある。表中の原子の座標 x, y, z は、格子の a, b, c 軸にそった単位並進の分率であり、4h, 4f, 2a などの数字と記号からなる記述は結晶学的サイトを示している⁽⁴²⁾。この解析結果($x=0.1994, y=0.2944$)は、Rieger ら⁽³⁶⁾によって同じ構造を有すると報告されている W_2CoB_2 の値($x=0.205, y=0.3$)と良く一致している。

なお、正方晶 M_3B_2 、すなわち $(\text{Mo}, \text{Ni}, \text{Cr})_3\text{B}_2$ については、これまでにその結晶構造について報告がないため、表 3 に示した Kuz'ma らの $(\text{Mo}, \text{Cr})_3\text{B}_2$ を参考としてリートベルト構造解析を試みたが、結晶系および格子定数は類似していたものの、彼らが報告した組成範囲が(29~40)原子%Mo-(31~20)原子%Cr-40 原子%B と、極めて広く、リートベルト解析を行う際の原子の席占有率および部分座標の初期値として参考にするには適当でなかった。そこで、Ni および Cr と原子半径が近い Fe を構成元素とする U_3Si_2 型の正方晶で

表 4 斜方晶および正方晶 M_3B_2 硼化物の結晶構造。

結晶系	斜方晶 M_3B_2	正方晶 M_3B_2
空間群	$D_{2h}^{25}-I_{\text{mmm}}$ (No. 71)	$D_{4h}^5-P_{4/\text{mbm}}$ (No. 127)
原子座標	4Mo in 4f: $x, \frac{1}{2}, 0; \bar{x}, \frac{1}{2}, 0$ with $x=0.1994$ 2Ni in 2a: 0, 0, 0 4B in 4h: $0, y, \frac{1}{2}; 0, \bar{y}, \frac{1}{2}$ with $y=0.2944$	4Mo in 4h: $x, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \bar{x}, \bar{x}+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\bar{x}+\frac{1}{2}, x, \frac{1}{2}; x+\frac{1}{2}, \bar{x}, \frac{1}{2}$ with $x=0.1776$ 2 (Ni, Cr) in 2a: $0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ 4B in 4g: $y, y+\frac{1}{2}, 0; \bar{y}, \bar{y}+\frac{1}{2}, 0$ $\bar{y}+\frac{1}{2}, y, 0; y+\frac{1}{2}, \bar{y}, 0$ with $y=0.3794$

参照⁽³⁶⁾ 斜方晶 W_2CoB_2 (Mo_2NiB_2 と同じ結晶構造)
空間群: $D_{2h}^{25}-I_{\text{mmm}}$ (No. 71)
原子座標: 4W in 4f: $x, \frac{1}{2}, 0; \bar{x}, \frac{1}{2}, 0$; with $x=0.205$
2Co in 2a: 0, 0, 0
4B in 4h: $0, y, \frac{1}{2}; 0, \bar{y}, \frac{1}{2}$; with $y=0.3$

† 無機材質研究所の泉 富士夫博士作成のリートベルトプログラム (RIETAN) を使用した解析法であり、X 線粉末回折パターンからできるだけ多くの情報を取り出し、精度の高い構造パラメーターが得られる。

†† C. K. Johnson 博士が作成したプログラムで、結晶中の分子模型および原子模型を図示できる。

図9 斜方晶および正方晶 M_3B_2 硼化物の結晶模型図.

ある Mo_2FeB_2 ⁽⁴³⁾ 三元複硼化物の構造を参考とした. また, Cr は Mo よりも Ni に近い原子半径であることから, 添加した Cr が Mo_2NiB_2 を構成している Mo および Ni の両方に置換固溶する場合と, さらに Cr が Ni とのみ優先的に置換固溶する場合の2種類の仮定をおいて計算を行った. その結果, 結晶構造は表4および図9に示したように, 添加した Cr が Ni とのみ優先的に置換固溶した正方晶構造を取るのが妥当と推察され, その空間群は No. 127 であった.

(3) 斜方晶および正方晶 M_3B_2 型複硼化物の形状変化

焼結体の機械的性質は一般に, 硬質粒子の大きさや分散状態に強く依存する. Mo_2NiB_2 系サーメットの製造に用いられる液相焼結においては, 液相(液相量約20%)と固相が直接接触した状態を緻密化に利用しているため, 同時に固相粒子の粗大化や形状および分布状態といった組織変化を伴う場合が多い. これは液相中の物質移動速度が固相中のそれと比較して, 圧倒的に大きいためである. ここでは, 図8に示した組織写真において明らかになった, Cr 添加量に対応した M_3B_2 型硼化物粒子の, 角が尖った多面体状から球状への形状変化について考察をしてみる.

液相焼結における固相粒子の結晶学的性質とその形状については, Warren⁽⁴⁴⁾ の NbC に関する界面エネルギーの異方性の観点からの研究がある. 図10にその結果を示す. NbC では{100}面が最も表面エネルギーが低いが, {100}面がその他の面に比べて表面エネルギーが小さくなればなるほど,

図10 粒子の形状によぼす表面エネルギーの異方性の影響⁽⁴⁴⁾ (平均表面エネルギーに対する{100}方向の表面エネルギーの比).

すなわち, 表面エネルギーの異方性が強いほど, その粒子のコーナー部はシャープになる. 逆に, 等方的であるほどコーナー部は丸みをおび, 異方性が全く無くなると球状になる. 図9に示した斜方晶および正方晶 M_3B_2 の結晶構造から考えると, 正方晶は nm 単位で $a=b=0.58042$, $c=0.31367$ であり, $a=0.70945$, $b=0.45746$, $c=0.31733$ の斜方晶に比べて異方性が小さい構造なので, その表面エネルギーの結晶面の違いによる相違も小さいと推察される. したがって, 図8において観察された斜方晶および正方晶 M_3B_2 型粒子の形態の違いは, おおむねその固相粒子の結晶異方性の問題に帰着

されるものと考えられる。すなわち、表面エネルギーの異方性が強いために角が尖った多面体状をとると考えられる斜方晶系 Mo_2NiB_2 から、添加した Cr が Mo_2NiB_2 複硼化物中の Ni と置換固溶することによって、表面エネルギーの異方性が弱くなり、結晶構造が正方晶系 $\text{Mo}_2(\text{Ni}, \text{Cr})\text{B}_2$ に変化するとともに、球状化が進んだと推察される。

5. Mo_2NiB_2 系サーメットの諸特性

先に述べたように、近年腐食環境、高温度域など過酷な条件下で使用可能な耐摩耗材料の開発が強く望まれている。そこで、実際に工業用材料として使用する場合に必要な耐摩耗性、耐食性、耐酸化性等の諸性質について述べる。

(1) 耐摩耗性

Mo_2NiB_2 系サーメットは、用途、摩耗形態にもよるが、超硬合金とほぼ同等の摩耗特性を有する。図11は、大越式摩耗試験⁽²⁰⁾により、 Mo_2NiB_2 系サーメットおよび比較材の摩耗体積を測定した結果である。Cr 添加量を変化させた Mo_2NiB_2 系サーメットは、硬いもののほど僅かに良い耐摩耗性を示す傾向はあったものの、大きな差は認められなかった。ここでは10質量%Cr を添加した試料(C)の結果のみを示した。左側が試験材自身の摩耗量、右側が相手材である SCM440 製のリングの摩耗量である。比較材の約30質量%の炭化物を含んだ粉末ハイス、ステンレス鋼 SUS405, SUS440C, SUS316L および SKD11 に比べると、 Mo_2NiB_2 系サーメットは自身の摩耗量が少ないばかりでなく、相手材の摩耗量も少なく、相手材攻撃性が少ないという優れた特性を示した。これに対して超硬合金は自身の摩耗量が少なく優れた耐摩耗材料ではあるが、 Mo_2NiB_2 系サーメットに比較すると相手材の摩耗量が多く、約5倍であった。 Mo_2NiB_2

固定試験片の摩耗体積, V/mm^3 回転リングの摩耗体積, V/mm^3
すべり速度, $\text{V}/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

図11 大越式摩耗試験による固定試験片および SCM440 製回転リングの摩耗体積の測定結果。(最終荷重: 185 N, すべり距離: 600 m)。

系サーメットが超硬合金と比較して鋼材等の相手材を傷めにくいという特徴は、両者の摩耗挙動が異なるためである。これは、摩耗界面に生成した B, Mo, Ni 系酸化物が潤滑効果を示すことにより摩耗粉の移着凝着を妨げ、相手材攻撃性が少ないという優れた耐摩耗性を示したと考えられる⁽²⁹⁾。

(2) 酸水溶液中での耐食性

耐摩耗材料の適用分野は年々広がり、化学工業、特に石炭液化プラントにおいて用いられる材料などのように、耐摩耗性だけでなく耐食性も合わせ持った材料の要求が高くなっている。もちろん、耐摩耗性に加えて耐食性の評価も実機で行うのが最も良いことはいうまでもないが、長期間にわたる同一条件での実機試験は非常に困難であるため、塩酸、フッ酸および硝酸の10質量%酸水溶液中、313 K, 36 ks 浸漬後の腐食減量を測定することにより、耐食性の評価を行った⁽²⁷⁾⁽²⁹⁾。

図12に、10質量%塩酸水溶液中の結果を示すように、 Mo_2NiB_2 系サーメットの腐食減量は、比較に用いた粉末ハイス材や各種ステンレス鋼の1/100~1/1000であり、ハステロイ C と同等の優れた耐食性を示している。また、10質量%フッ酸水溶液中においても、塩酸の場合と同様に、 Mo_2NiB_2 系サーメットは比較に用いた粉末ハイス材や各種ステンレス鋼の1/100~1/1000であり、ハステロイ C に近い極めて優れた耐食性を示した。

図13に、10質量%硝酸水溶液中による腐食試験の結果を示す。Cr 添加を行っていない試料(a)では、粉末ハイス材と同等の腐食減量であるが、Cr 添加量の増加とともに、耐食性は著しく向上している。比較材の中ではステンレス鋼およびハステロイ C は不動態化被膜を生成するため、優れた耐食性を示している。

以上のように、 Mo_2NiB_2 系硬質合金が優れた耐食性を示すのは、その結合相がハステロイ C と同じように Ni 基の合金であることに起因していると考えられる。これまでに Ni の優れた耐食性については多くの研究がされている⁽⁴⁵⁾。Ni は電気化学列において水素より卑であるが、Fe よりも貴な

図12 塩酸水溶液中での耐食性(10質量%HCl, 313 K, 36 ks 浸漬)。

図13 硝酸水溶液中での耐食性(10質量% HNO₃, 313 K, 36 ks 浸漬)。

電位をもっており、溶存酸素が存在しない限り、塩酸を始めとした非酸化性の酸とは急激な反応を起こさない。また、アルカリに対してもきわだった抵抗性をもっていることが知られている。さらに非酸化性の酸に対しては、NiにMoを添加することによって著しく耐食性が向上する。しかしながら、Niは硝酸を始めとした酸化性の酸に対しては腐食が進行するという欠点があり、Crを添加することによって不動態化させ、耐食性を向上させている。すなわち、Mo₂NiB₂系サマーメットの結合相は、ハステロイ Cと同様に耐食性に優れたNi基の合金であり、さらにMoとCrを必要量添加することによって、非酸化性の酸水溶液だけでなく、酸化性の酸水溶液に対する耐食性も良くなったものと考えられる。

(3) 溶融アルミニウムとの反応性

Mo₂NiB₂系サマーメットは、硼化物の溶融金属に対する耐食性が良いことから、アルミニウムダイカスト関連部品への利用が期待される。アルミニウムダイカストとは、図14に示すように、アルミニウム(Al)製品を製造する方法の一つであり、溶融Alをスリーブに注ぎ、プランジャーにより圧力をかけて金型内に押し出し、製品を製造する。したがって、すべての部品とも直接溶融Alと接触する構造をとるため、

図14 アルミニウムダイカスト模式図。

アルミニウムダイカスト部品材料は、溶融金属による溶損および反応性が少ないことが必要不可欠である。これまでに硼化物および炭・窒化物のセラミックスやサマーメットの溶融Alに対する耐食性⁽¹⁾⁽⁴⁶⁾⁽⁴⁷⁾について報告があり、中でも篠原ら⁽⁴⁷⁾はTiB₂系硼化物サマーメットが非常に優れた耐食性を示すことを報告している。ここでは、Mo₂NiB₂系サマーメットの溶融Alに対する耐食性を調べ、アルミニウムダイカスト関連部品への適応性を検討した。

評価試料は、表5に示す組成のMo₂NiB₂系サマーメットであり、比較材としてWC-10質量%Co、WC-15質量%Niの超硬合金、および現行のアルミニウムダイカスト金型材料として多く使用されているSKD61を使用した。これらの試料をJIS シャルビー試験用の試験片形状(10 mm×10 mm×50 mm)に仕上げた後、電気炉により1023 Kに加した溶融Al(JIS ADC10: 2~4 質量%Cu-7.5~9.0 質量%Si-bal. Al)中に36 ks 半浸漬した(溶融Al上部は大気)。その後、図15に示すように、浸漬部分を切断し、研磨により鏡面仕上げを行い、Alとの反応により生成した反応相までの試料寸法(浸食深さ)を測定し、溶融Alに対する耐溶損性を評価した⁽³⁰⁾。

図16に示すように、Mo₂NiB₂系サマーメットは、Mo/B原子比の増加に伴い浸食深さが小さくなる傾向を示している。すなわち、Mo量が多いほど良い耐食性を示している。また、Cr添加により浸食深さはさらに小さくなり、溶融Alに対する耐食性が大幅に向上している。SEM観察によると、Mo₂NiB₂系サマーメットの結合相が優先的にAlにより浸食され、反応相中に硬質相の脱落が認められた。また、Crを固溶していない斜方晶M₃B₂型硬質相の方がCrを固溶した正方晶系のものよりもAlとの反応がより進行していた。

図17にMo₂NiB₂系サマーメットにおいて最も優れた耐食性

表5 Mo₂NiB₂系サマーメットの組成(質量%)。

合金	Mo/B	B	Mo	Cr	Ni
A	0.8	6.0	42.60	0	bal.
B	0.9	6.0	47.93	0	bal.
C	1.0	6.0	53.25	0	bal.
D	1.1	6.0	58.58	0	bal.
E	1.2	6.0	63.90	0	bal.
F	0.8	6.0	42.60	10.0	bal.
G	0.9	6.0	47.93	10.0	bal.
H	1.0	6.0	53.25	10.0	bal.
I	1.1	6.0	58.58	10.0	bal.
J	1.2	6.0	63.90	10.0	bal.

図15 浸食深さの測定方法。

図16 溶融 Al 中における Mo_2NiB_2 系サーメットの浸食深さに及ぼす Cr 量および Mo/B 原子比の影響.

図17 Mo_2NiB_2 系サーメットと比較材の溶融 Al 中での耐食性.

を示した合金と比較材の浸食深さの測定結果を示す. 現行のアルミニウムダイカスト金型材料である SKD61 と比較すると, Mo_2NiB_2 系が 1/20 以下の浸食深さであり, Co および Ni 系の超硬合金と比較しても良い耐食性を示している.

以上のように, Mo_2NiB_2 系サーメットは硬質相と結合相の 2 相からなる合金であり, とくに, 硬質相である M_3B_2 型の硼化物が溶融 Al に対して良い耐食性を示している. また, Mo や Cr の添加量を増やすことにより, さらに耐食性が向上する.

(4) 大気中耐酸化性

Cr を添加した硼化物系硬質合金は, 溶融 Al 界面上部の大気中に露出した試料部分の耐酸化性も著しく向上した. そこで, 表 1 に示した合金の 1173 K 静止大気中 3.6 ks 加熱後の酸化増量を調べ, Cr 添加量と耐酸化性の関係を検討した. なお, 抗折力の低い 20 質量%Cr 添加合金は除いた. その結果を図 18 に示す.

Cr 無添加合金は SKD11 の約 1/5 の質量増加が認められるが, Cr 添加量の増加とともに酸化増量が減少し, 10 質量%以上の Cr を添加した合金では SUS304 を越える優れた耐酸

図18 大気中での酸化増量(1173 K, 3.6 ks).

化性を示した. 以上の結果より, 硼化物系硬質合金においては Cr 添加により, 溶融 Al に対する耐食性が向上するばかりでなく, 耐酸化性を著しく向上させることが確認された.

(5) 高温強度

Mo_2NiB_2 系サーメットの特徴を生かした用途として, アルミニウムダイカスト関連部品以外に, 約 1000~1100 K の熱間で使用されるダイスや耐摩工具があり, その使用量が増えつつある. 図 19 および 20 に, 高温硬さおよび高温抗折力の値を示すように, 常温から 900 K あたりまでは超硬合金に硬さおよび強度が若干劣るものの, 超硬合金の硬さおよび強度が大きく低下する 900 K 以上においても急激な特性低下はなく, Mo_2NiB_2 系サーメットは優れた高温特性を示している.

6. お わ り に

著者らが行ってきた Mo_2NiB_2 系, Mo_2FeB_2 系および WCoB 系の 3 種類の硼化物系サーメットの中から, 特に Mo_2NiB_2 系サーメットの組織と機械的特性, および諸特性に関する研究を紹介した. 詳細な研究により, 主要構成元素

図19 Mo_2NiB_2 系サーメットの高温硬さ.

図20 Mo₂NiB₂系サームットの高温抵抗力。

であるCrによる、硬質相であるM₃B₂型複硼化物相の斜方晶から正方晶への結晶構造変化について金属組織学的な解明を行うとともに、組織と機械的特性の関係を明らかにし、Mo₂NiB₂系サームットに関する興味深い多くの知見が得られた。さらに、耐摩耗性、耐食性および高温での機械的特性などの諸特性について検討を加えることにより、常温から高温までの幅広い温度域において、優れた特性を示すMo₂NiB₂系サームットの適用を進めており、今後の発展性が大いに期待できる。

なお、本技術に関しては国内外において特許登録あるいは出願済みであり、また、多くの論文が発表されているので、参考にして頂ければ幸いである。

文 献

- (1) ゲ・ヴェ・サムソフ、イ・エム・ヴィニツキー：高融点化合物便覧，日通通信社，(1977)。
- (2) 金属データブック，日本金属学会編，丸善，(1993)，275。
- (3) H. Pastor: *Boron and Refractory Borides*, Ed. by V. I. Matokovich, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1977), 457。
- (4) 渡辺忠彦，徳永洋一：日本金属学会会報，**26**(1986)，1018。
- (5) 西山勝廣：粉体および粉末冶金，**37**(1990)，898。
- (6) 高橋 肅，村井 誠，近藤嘉一：鉄と鋼，**75**(1989)，1604。
- (7) 渡辺忠彦：粉体および粉末冶金，**30**(1983)，140。
- (8) 鳥塚史朗，原田 淳，西尾浩明：日本金属学会会報，**29**(1990)，484。
- (9) 酒井恒蔵：セラミックス，**24**(1989)，526。
- (10) 例えば超硬合金と焼結硬質材料，鈴木 寿編著，丸善，(1986)。
- (11) 高木研一：鉄と鋼，**78**(1992)，1422。
- (12) H. Nowotny and P. Rogl: *Boron and Refractory Borides*, Ed. by V. I. Matokovich, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1977)，413。
- (13) P. Rogl and H. Nowotny: *J. Less-Common Met.*, **61**(1978)，39。
- (14) Yu. B. Kuz'ma and M. V. Chepiga: *Poroshkovaya Metallurgiya*, **82**[10](1969)，71。
- (15) 高木研一，駒井正雄，福森正仁，渡辺忠雄，近藤嘉一：鉄と

- 鋼，**73**(1987)，1041。
- (16) K. Takagi, M. Komai, T. Ide, T. Watanabe and Y. Kondo: *The International Journal of Powder Metallurgy*, Vol. 23, (1987)，157。
- (17) K. Takagi, M. Komai, T. Ide, T. Watanabe and Y. Kondo: *Powder Metallurgy International*, Vol. 19, No. 5 (1987)，30。
- (18) M. Komai, K. Takagi, T. Watanabe and Y. Kondo: *Proceeding of the MRS International Meeting on Advanced Materials*, Vol. 4, Executive Editors M. Doyama, S. Somiya and R. P. H. Chang, Materials Research Society, (1989)，475。
- (19) 高木研一，駒井正雄：粉体および粉末冶金，**36**(1989)，390。
- (20) 渡辺忠雄，井手恒幸，高木研一，近藤嘉一：鉄と鋼，**75**(1989)，1620。
- (21) M. Komai, K. Takagi, T. Watanabe and Y. Kondo: *API Conference Proceedings 231, BORON-RICH SOLODS*, Albuquerque, NM 1990, Ed. by D. Emin, T. L. Aselage, A. C. Switendick, B. Morosin and C. L. Beckel, American Institute of Physics, New York, (1991)，578。
- (22) 駒井正雄，岡山浩直，高木研一，渡辺忠雄：粉体および粉末冶金，**38**(1991)，614。
- (23) 駒井正雄，高木研一，渡辺忠雄：日本金属学会誌，**56**(1992)，670。
- (24) 高木研一，駒井正雄：熱処理，**32**(1992)，185。
- (25) 高木研一：金属，**63**(1993)，23。
- (26) 駒井正雄：プラスチック成形技術，**10**(1993)，60。
- (27) 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, Trans. Tech. Publications, Zurich, Switzerland, (1992)，531。
- (28) 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*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, (1992)，81。
- (29) 駒井正雄，山崎裕司，高木研一：日本金属学会誌，**57**(1993)，813。
- (30) 山崎裕司，内富 宏，小崎信也，駒井正雄，高木研一：粉体および粉末冶金，**41**(1994)，994。
- (31) 駒井正雄，磯部剛彦，高木研一：粉体および粉末冶金，**40**(1993)，38。
- (32) M. Komai, Y. Isobe, S. Ozaki and K. Takagi: *Proceedings of 1993 Powder Metallurgy World Congress*, Ed. by Y. Bando and K. Kosuge, Part 2, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, (1993)，1267。
- (33) 鈴木 寿，林 宏爾，川勝一郎：日本金属学会誌，**31**(1967)，160。
- (34) 鈴木 寿，山本孝春：粉体および粉末冶金，**15**(1968)，68。
- (35) Yu. B. Kuz'ma and M. V. Chepiga: *Poroshkovaya Metallurgiya*, **82**[10](1969)，71。
- (36) W. Rieger, H. Nowotny and F. Benesovsky: *Monatsh Chem.*, **97**(1966)，378。
- (37) P. T. Kolomytsev and N. V. Moskaleva: *Poroshkovaya Metallurgiya*, **44**[8](1966)，86。
- (38) 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。
- (39) Yu. B. Kuz'ma, V. S. Telegus and D. A. Kovalyk: *Poroshkovaya Metallurgiya*, **77**[5](1969)，79。
- (40) 泉 富士夫：日本結晶学会誌，**27**(1985)，23。
- (41) C. K. Johnson: *ORTEP Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-37*, (1965)，94。
- (42) 泉 富士夫：Rietveld解析システム RIETAN 使用手引書，科学技術庁・無機材質研究所，(1988)。
- (43) W. Rieger, H. Nowotny and F. Benesovsky: *Monatsh Chem.*, **95**(1964)，1502。
- (44) R. Warren: *J. Mater. Sci.*, **3**(1968)，471。
- (45) H. H. Uhlig: 腐食反応とその制御，産業図書株式会社，(1979)，338。
- (46) 三浦秀士，本田忠敏，柳 下紀，渡辺忠彦：粉体および粉末冶金，**40**(1993)，53。
- (47) 篠原信幸，白井伸二，村井 誠：粉体および粉末冶金，**40**(1993)，72。