

# MA-SPS による Ni, W と TiB<sub>2</sub> の複合化による 高硬度高韌性材料の開発

新潟県工業技術総合研究所 技術統括センター

研究主幹 中川 昌幸

(2022 年度 一般研究開発助成 AF-2022012-B2)

キーワード：メカニカルアロイング，通電加熱加圧焼結，ホウ化物

## 1. 緒言

Fe-B 基アモルファス合金箔は、次世代モーターコアへの適用が期待される低鉄損材のひとつである。この材料は 800HV 程度とダイス鋼と同等な硬さを持ち、なおかつ非晶質で非常に脆いことから、打抜き加工が非常に難しい。V30 など一般的な Co 含有量 12% 程度の超硬合金工具では数万ショット程度で摩耗し、微粒子超硬やダイヤモンド焼結体(PCD)では突発的なチッピングやフレーキングなど脆性破壊を起こすため、工具にはこれらの中間的な硬さと韌性をバランスさせた硬質材料が求められる。

本研究では、硬さと韌性をバランスさせる微細構造として、WC よりもモース硬度の高い二ホウ化チタン（以下 TiB<sub>2</sub>）を硬質相とした複合材を検討し、結晶相の微細化および結合相強化による韌性向上という観点で研究を進めた。

具体的な手法として、原料粉末をメカニカルアロイング（以下、MA）により複合化および活性化させ、パルス通電加圧焼結（以下、SPS）を組み合わせた MA-SPS 法を検討した。

原料粉末には、TiB<sub>2</sub> と Ni, W を用いた。ホウ素は遷移金属と反応し、さまざまなホウ化物を形成することが知られている<sup>1)</sup>。特に Mo や W は三元ホウ化物を形成し、耐食、耐摩耗、耐熱性に優れた高耐久性材料として微細構造制御による性能向上が検討されてきた<sup>2)</sup>。

本研究では MA により材料を微細に混練、複合化させるだけでなく、SPS での焼結時における Ni の部分的な液相化が、TiB<sub>2</sub> の一部と Ni および W との反応を促進させることにより、TiB<sub>2</sub> を硬質相とともにホウ素の供給源としたホウ化反応を利用した硬質複合材料を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 MA-SPS 法

MA は原料粉末と粉碎媒体（ボール）を粉碎容器に入れ、遊星回転ボールミルを用いて攪拌する。MA の模式図を図 1 に示す。原料粉末がボールにより激しく塑性加工を受けることにより、著しいひずみが加わると同時に、圧延・折り疊み・破碎が繰り返され、ナノスケールで材料が複合化される。その後、SPS により焼結する。SPS では材料粉末を黒鉛型に封入し、パンチで加圧しながら直接パルス通電させる焼結プロセスである。20 分程度の

加熱で 1000°C 以上に昇温させ、10min 程度の保持で焼結可能であり、固相状態および局所的な液相状態において、低温、短時間での焼結が可能である。SPS による焼結の模式図を図 2 に示す。なお、使用した装置はフリッヂュジャパン(株)製遊星ボールミル Planetary Micromill Pulverisette7、(株)シンターランド製 SPS 焼結機 LABOX-110 である。

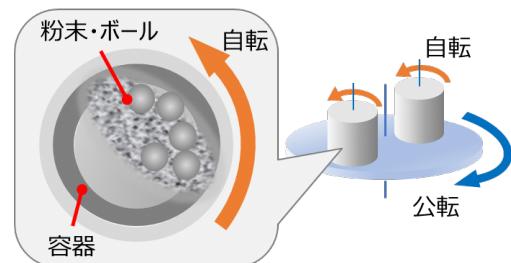


図 1 遊星回転ボールミルによる MA の模式図

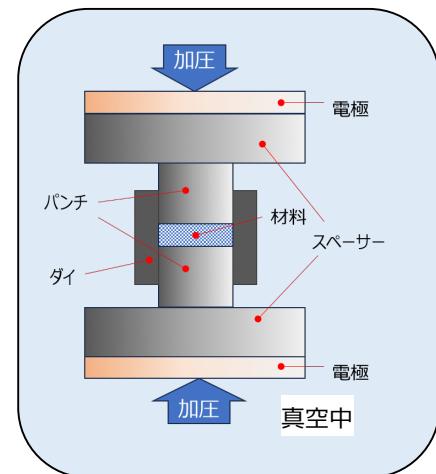


図 2 SPS の模式図

### 2.2 供試材

原料粉末には、(株)高純度化学研究所製金属粉末 Ni (粒径 2~3μm) および W (粒径 150μm 以下)、TiB<sub>2</sub> (粒径 2~3μm) を用いた。Ni と W の比率を 2:3 一定とし、TiB<sub>2</sub> 量を変えたサンプルを作製し比較した。表 1 に作製したサンプルの配合比および MA 条件を示す。試料 A, B, C は、TiB<sub>2</sub> 配合比をそれぞれ 17, 33, 50 重量%とした。試料 D は MA による効果を比較するため、原料粉

末を試料 C と同じ配合比とし, Ni と W を MA に供した後, TiB<sub>2</sub> を加えて, ボールを入れず粉末のみで攪拌を 1min 行った. 試料 D は TiB<sub>2</sub> を “後混ぜ” したものである.

表 1 原料粉末の配合比

試料	TiB <sub>2</sub> [wt%]	TiB <sub>2</sub> [g]	Ni [g]	W [g]	原料粉末: ボール重量比	MA時間 [min]
A	17	0.5	1	1.5	1:46	15
B	33	1.0	0.8	1.2		
C,D	50	1.5	0.6	0.9		

※試料 D の MA は Ni, W のみ

### 2.3 評価方法

焼結体の断面微視組織は、断面研磨およびイオンミリング加工を行い、JEOL 製電界放出形走査電子顕微鏡 (JSM-7800FP) により観察および EDS マッピング測定を行った。結晶相同定には Rigaku 製 XRD 装置 RINT-Ultima III を用いた。破壊靭性値は、IF 法によりビックアース硬さ試験 (HV2) による亀裂長さから求めた。算出に用いるヤング率はナノインデンテーション法により求めた<sup>3)</sup>。使用した硬さ試験機は、BUEHLER 製 Wilson VH1102 DiaMet ベーシック、ナノインデンターは、フィッシャー・インストルメンツ製 HM500 である。

## 3. 結果と考察

### 3.1 焼結体断面の XRD プロファイル

各試料断面の XRD プロファイルを図 3 に示す。試料によりピーク強度比は異なるが、主な結晶相は TiB<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>Ni<sub>20</sub>B<sub>6</sub> と考えられる。TiB<sub>2</sub> の一部と Ni および W が反応し、新たな結晶相である W<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>Ni<sub>20</sub>B<sub>6</sub> が生成したものと考えられる。

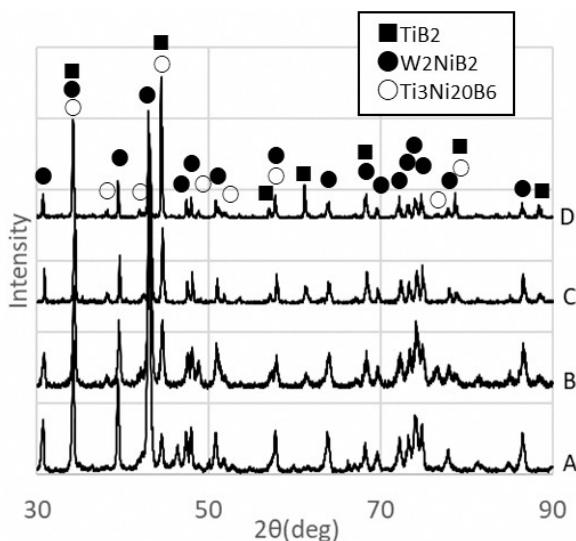


図 3 XRD プロファイル

図 4 に試料 C, D の  $2\theta=60\sim65\text{deg}$  における XRD プロファイルの比較を示す。61.4deg. 付近のピークは TiB<sub>2</sub>, 64.0deg. 付近は W<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> のピークである。試料 D の TiB<sub>2</sub> ピークが相対的に強いことから、試料 C は TiB<sub>2</sub> が Ni, W と反応することにより減少したと考えられる。つまり、TiB<sub>2</sub> の破碎による微細化は、TiB<sub>2</sub> の新生面の現出および表面積増大などによる反応の促進に寄与したものと考えられる。

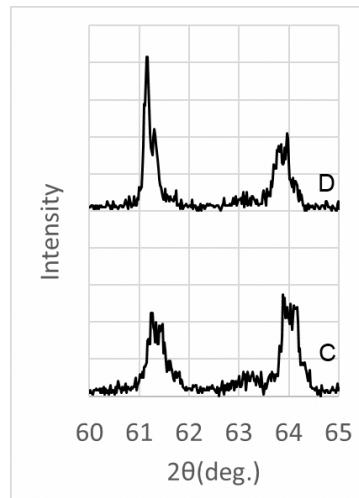


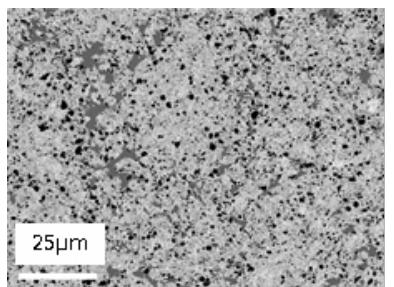
図 4 試料 C, D の  $2\theta=60\sim65\text{deg}$  における XRD プロファイル

### 3.2 焼結体断面の SEM/EDS 観察

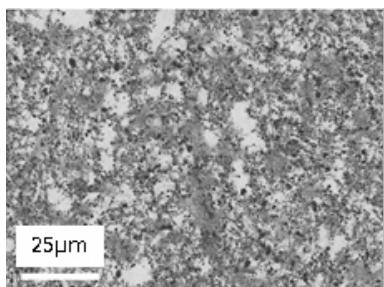
各試料の断面 SEM 観察像 (反射電子像) を図 5 (a) ~ (d) に示す。TiB<sub>2</sub> を多く配合した試料ほど、黒い粒子状の組織が多く見られ、黒いコントラストの領域が広い。SEM 観察像のコントラストと結晶相の分布を確認するため、試料 B の EDS マッピングを行った。分析領域の SEM 観察像を図 6 に、EDS マッピングの結果を図 7 に示す。

図 3 の XRD プロファイルから主な結晶相は TiB<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>Ni<sub>20</sub>B<sub>6</sub> であると考えられる。SEM 観察像における白いコントラストの領域は W の分布と一致しているため、W<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> と考えられる。黒い粒子状の分布は、Ti, B の領域と一致しており TiB<sub>2</sub> と考えられる。また、SEM 観察像におけるグレーの領域は、Ti, Ni, B が分布しており、Ti<sub>3</sub>Ni<sub>20</sub>B<sub>6</sub> であると考えられる。Ni のマップには高濃度な領域が点在しており、XRD により明確なピークは確認されなかったが、わずかに未反応 Ni が存在すると思われる。

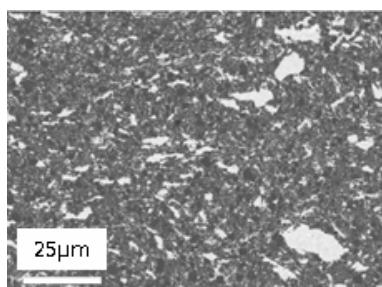
試料 D は試料 C と原料粉末の配合比は同じだが、TiB<sub>2</sub> は MA されていないため、TiB<sub>2</sub> 粒径はほぼ原料のままと考えられる。また、W<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> のクラスターサイズが粗大になっている。TiB<sub>2</sub>, Ni, W を同時に MA することで TiB<sub>2</sub> の破碎による微細化、W<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub> クラスターの微細化と分散の効果があると考えられる。



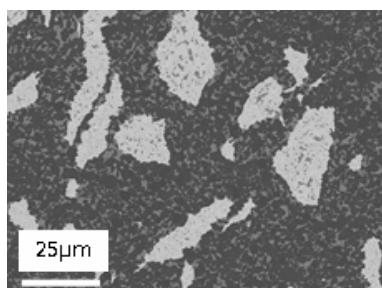
(a) 試料 A



(b) 試料 B



(c) 試料 C



(d) 試料 D

図 5 各試料断面の SEM 観察像 (反射電子)

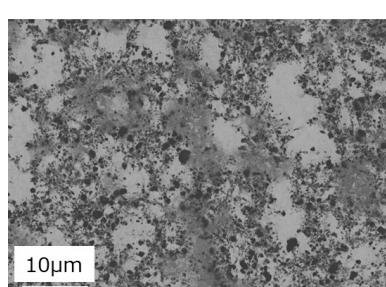


図 6 試料 B における EDS 分析領域の SEM 観察像

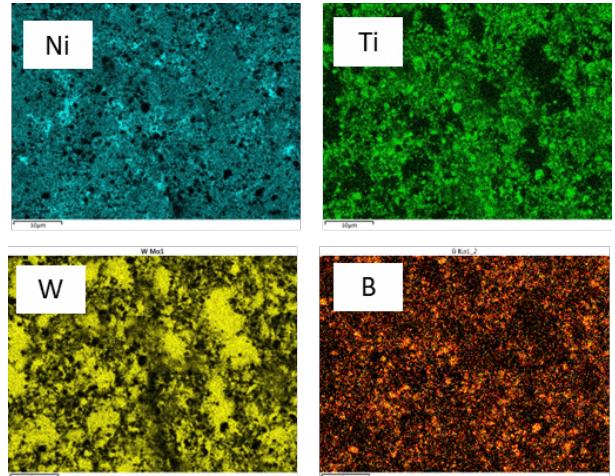


図 7 試料 B における Ni, Ti, W, B の元素マッピング

### 3.3 硬さと破壊靱性値

試料 A, B, C の硬さ, 破壊靱性値を図 8 に示す。原料粉末の  $TiB_2$  含有量が多いほど硬く, 試料 C では最大の 2060HV となった。一方, 破壊靱性値は, 試料 B が最大で  $11 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  程度となり, それ以上  $TiB_2$  量が増加すると試料 C では  $4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  と非常に低い値となった。つまり, 焼結体の硬さは  $TiB_2$  量が多いほど硬くなるが, 過剰な  $TiB_2$  含有割合では硬い反面, 脆くなるため, 硬さと靱性のバランスは,  $TiB_2$  の配合比により制御可能であることが示された。

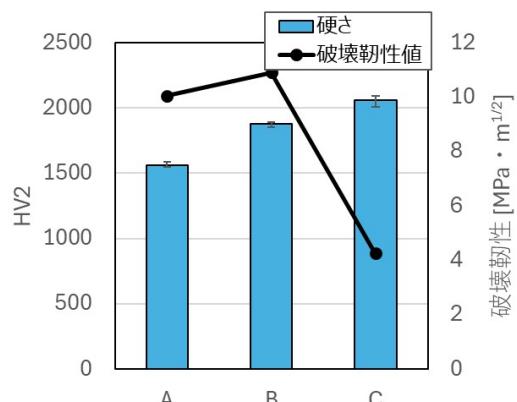


図 8 試料 A, B, C の硬さおよび破壊靱性値

試料 C, D の硬さおよび破壊靱性値を図 9 に示す。硬さはそれぞれ 2060HV と 1970HV で大きな差はなかったがわずかに試料 D が低い値となった。また, 破壊靱性値は同程度であった。

試料 C, D は, 前述のとおり, 同一の原料粉末で, 試料 D は  $TiB_2$  には MA を行わず, 後混ぜで混合したものである。図 10 に試料 C, D の SEM 観察像を示す。試料 D の  $TiB_2$  は原料粉末と同程度の粒径であるのに対し, 試料 C の焼結体では  $TiB_2$  の粒径は MA による破碎により微細

となった。また、図4における試料CとDのXRDプロファイルの比較より、前述のとおり試料Cの方がTiB<sub>2</sub>含有量が相対的に少なく、TiB<sub>2</sub>とNi、Wとの反応が促進されたと考えられる。

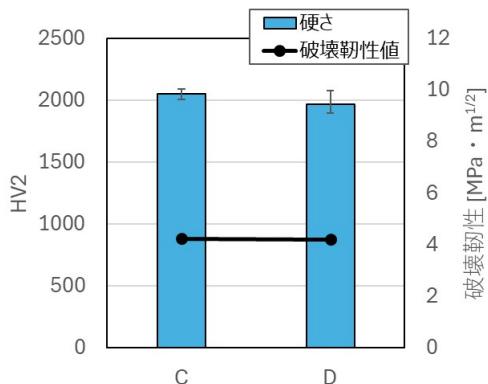


図9 試料C, Dの硬さおよび破壊靱性値

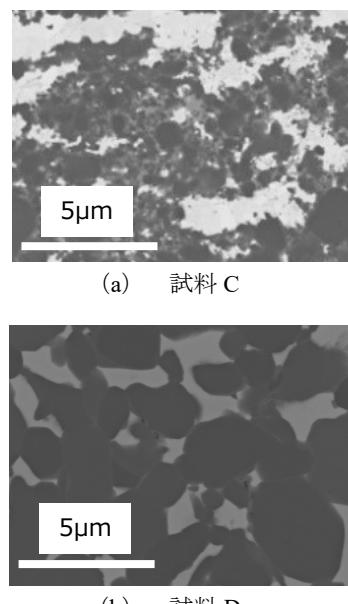


図10 試料C, DのSEM観察像 (反射電子)

硬さの差はわずかであるが、試料Cの方が硬く、MAによる微細化および反応促進の効果と考えられる。一方、靱性に関しては両者でほぼ一致しており、MAによるTiB<sub>2</sub>の微細化およびW<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>クラスターサイズの微細化による効果はほとんど見られなかった。このことからさ

らに靱性を向上させるためには、結合相であるTi<sub>3</sub>Ni<sub>20</sub>B<sub>6</sub>の強化が課題となると考えられる。

#### 4. 結言

本研究では、MA-SPS法によりNiおよびWとTiB<sub>2</sub>の複合化による高硬度高靱性材料の開発に取り組み、以下の結果が得られた。

- (1) NiおよびWとTiB<sub>2</sub>を原料粉末としたMA-SPS焼結により、TiB<sub>2</sub>の一部とNiおよびWが反応し、W<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>、Ti<sub>3</sub>Ni<sub>20</sub>B<sub>6</sub>が生成した。
- (2) TiB<sub>2</sub>に対するMAの効果を比較した結果、TiB<sub>2</sub>、Ni、Wを同時にMAすることでTiB<sub>2</sub>の破碎による微細化、W<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>クラスターの微細化と分散の効果があると考えられる。また、TiB<sub>2</sub>の破碎による微細化は、新生面現出および表面積増大によるNi、Wとの反応の促進に寄与したものと考えられる。
- (3) 原料粉末のTiB<sub>2</sub>含有量が多いほど硬く、試料Cでは最大の2060HVとなった。一方、破壊靱性値は、試料Bが最大で11 MPa · m<sup>1/2</sup>程度となり、過剰なTiB<sub>2</sub>含有割合では硬い反面、脆くなる。硬さと靱性のバランスは、TiB<sub>2</sub>の配合比により制御可能である。
- (4) さらに靱性を向上させるためには、結合相であるTi<sub>3</sub>Ni<sub>20</sub>B<sub>6</sub>の強化が課題になるとと考えられる。

#### 謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の一般研究開発助成(AF-2022012-B2)により行われたものであり、ここに記し謝意を表します。

また、長岡工業高等専門学校の青柳教授には、研究を進める中で貴重なご助言をいただき深謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 飯泉清賢、久高克也：遷移金属元素のホウ化物の構造と合成、東京工芸大学工学部紀要 Vol.21, No.1(1998) , p.1-8.
- 2) 米津麻里、山崎裕司、高木研一, “Mnを添加したMo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>型複硼化物系サーメットの組織と機械的特性”, 日本機械学会誌, Vol.65, No.3(2001)pp.438-440.
- 3) 翁ほか, “ナノインデンテーション法によるヤング率測定の精度検証”長野県工技センター研報, No.15(2020), p.P30-P33.