調査・報告

合金マトリックス粒子分散複合材の高機能化に関する調査研究

中川　昌幸[*]　天城　裕子[**]　森田　渉[***]　樋口　智[**]
近　正道[****]　岡田　英樹[*]　福田　拓哉[*****]

Report on Improving Functionality of Arroy Matrix Composites of Particle Dispersions

NAKAGAWA Masayuki[*]，AMAKI Yuko[**]，MORITA Wataru[***]，HIGUCHI Satoru[**]，
CHIKA Masamichi[****]，OKADA Hideki[*] and FUKUDA Takuya [*****]

1. 緒　　言

超ハイテン材やアモルファス合金など高強度材加工には超硬合金を超える硬さや耐摩耗性を持つ高耐久性の金型が求められている。超硬合金においては硬質相であるカーバイドの微粒子化や結合相である Co や Ni 等金属含有量を減らすことにより，高硬度化を図ることが可能である一方，硬くなるほど脆くなり，高耐久性金型の課題となっている。

さらに硬いダイヤモンド焼結体(PCD)の打ち抜き金型への適用も一部試みられているものの欠けやチッピングが課題となっており，硬さと靭性を兼ね備えた高耐久性金型が求められてきている。

超硬合金や PCD は粒子状の硬質相と Co，Ni などの金属の結合相から成る複合材料である。このような微細構造をもつ材料における破壊は主に強度の低い金属相の破壊が支配的となる。すなわち，このような材料の強化法のひとつとして Co，Ni など結合金属相の合金化による強化が考えられる。本調査研究ではこのような微細構造を持つ複合材を合金マトリックス複合材とし，高耐久性金型への適用可能性について調査検討を行った。このような複合材においては，(1)合金の高機能化（高強度化），(2)分散粒子と合金マトリックス界面の親和性が主な課題になると考えられるが，R3 年度は(1)合金の高機能化（高強度化）法について，Ni-W 合金を対象とし，メカニカルアロイング [1]（以下 MA）と放電プラズマ焼結（以下 SPS）によるプロセスを検討した。MA は強ひずみ加工のひとつである。ひずみの付与法により ECAP[2]，ARB[3] などのプロセスがあり，いずれも強加工と動的再結晶による結晶の微細化の効果による材料強化法である。MA は例えば遊星回転型ボールミルを用い，粉砕，圧延，積層，粉砕を繰り返すことにより結晶を微細化させる処理である。得られた粉末の焼結法としては，その微細構造を維持して粗大化や反応を抑制できる放電プラズマ焼結 [4]（SPS）との組み合わせにより高強度化が可能なのではないかと考えられる。

2. MA による金属粉末の混錬処理と SPS（MA-SPS 法）の検討

2.1 遊星回転型ボールミルを用いた MA

（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）を用いた。混合比は重量比で 2：3 となるよう秤量し，超硬合金球あるいは鋼球とともにタングステンカーバイド製の容器に入れ，遊星回転型ボールミルを用い，MA を行った。使用した装置はフリッチュ ジャパン（株）製 Planetary Micromill Pulverisette7 である。それぞれ処理条件の異なるサンプルを用意し，MA による効果を比較，評価した。比較した MA 処理条件を表 1 に示す。

*　研究開発センター
**　下越技術支援センター
***　素材応用技術支援センター
****　県央技術支援センター
*****　上越技術支援センター

表 1　サンプルおよび MA 処理条件

サンプル名	サンプル量（g）			ボール種	ボール重量（g）	回転速度 (rpm)	時間
	W	Ni	計				（min）
ブランク	1.8	1.2	3	－－	－－	400	15
A	1.8	1.2	3	ϕ12(Steel) ×6	66	560	15
B	1.8	1.2	3	ϕ12(WC) ×6	150	560	15
C	1.8	1.2	3	ϕ12(WC) ×6	150	560	30

各粉末サンプルは，XRD プロファイル測定，粉末の断面 SEM 観察により評価した。

2.2　放電プラズマ焼結(SPS)

各サンプルに対し，MA 処理したのち SPS を行った。使用した装置は，（株）シンターランド製 LABOX-650F である。焼結体の寸法はおよそ ϕ15×h5mm 程度になるよう ϕ15 の黒鉛の型に 9g 程度の混合粉末を封入し，SPS に供した。

SPS 焼結条件は以下のとおりである。初期加圧 10MPa を付与し，600℃まで 6min で昇温した後 900℃まで 15℃/min 程度で昇温した。900℃，40MPa で 25min 保持したのち，1000℃まで 10℃/min で加熱，20MPa で加圧した。その後 1000℃，20MPa で 60min 保持したのち液相温度付近の 1100℃程度まで加熱し，除荷後，炉内で自然冷却した。

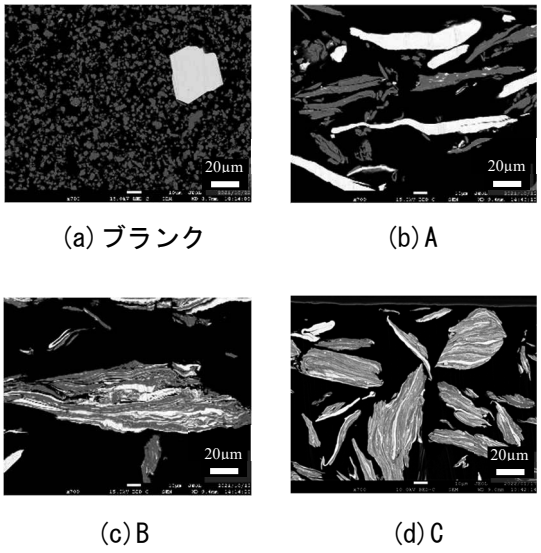
焼結体評価として，SEM 観察，EDS 分析，XRD プロファイル測定，マイクロビッカース硬さ測定を行った。

3.　実験結果

3.1　MA による混合粉末の微細構造

表 1 に示した 4 種類の粉末（ブランク，A，B，C）の断面 SEM 観察（反射電子像）を図 1(a)～(d)にそれぞれ示す。組成の違いから明瞭に白とグレーのコントラストの領域から成り，それぞれ W，Ni の分布を示している。また，MA 粉末は樹脂包埋後断面研磨したため，粉体周辺の黒いコントラスト部が樹脂の領域である。

ブランクにおいて，比較的大きな W 粒子と数 μm 程度の Ni 粒子が見られる。ブランクはボールを入れずに処理したため，原料粉末粒子が塑



(a) ブランク　(b) A

(c) B　(d) C

図 1　粉末の断面 SEM 観察（反射電子像）

性加工を受けずに撹拌されたと考えられる。A と B では，ボール種（重量）以外の MA 処理条件は同一で，B は超硬合金製，A は鋼製のボールを用いており，ボール重量は B は A の 2.3 倍程度であることから加工度が大きいと考えられる。A は W，Ni ともに平たく圧延されたような形状となっているが，B は W，Ni の各層がさらに薄く圧延，積層されて，複合化された粒径が大きくなっていることが分かる。これは MA によって圧延と積層接合が繰り返され粒径が大きくなったと考えられる。

C は B と同一 MA 処理条件で処理時間を 15min から 30min と 2 倍処理したものであり，B よりもさらに加工度が大きい。C の断面観察では B の積層状態よりさらに緻密な微細構造になっていることが見てとれる。また，複合化された粒が破壊され，粒径が小さくなっていることが分かる。このように MA により破砕，圧延，積層接合などの塑性変形の進行により，混合粉末の微細構造がその程度に応じて変化したと考えられる。

3.2　MA された混合粉末の XRD プロファイル測定

図 2 に各サンプルの XRD プロファイルを示す。

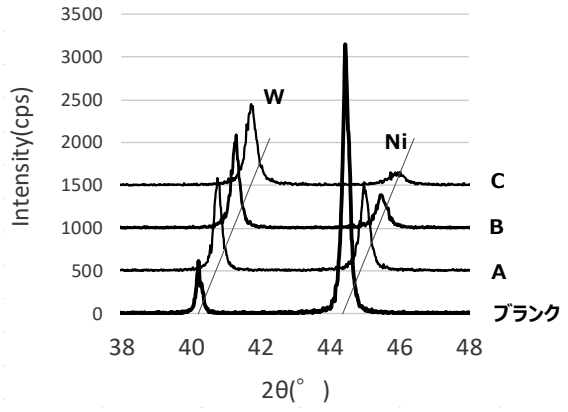


図 2　各サンプルの XRD プロファイル

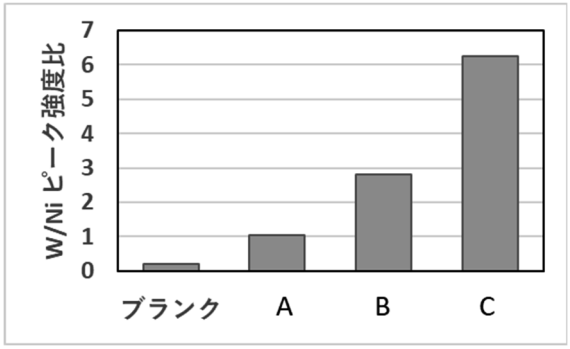


図 3　各サンプルの W/Ni ピーク強度比

2θ40°付近のピークは W，44°付近のピークは Ni のピークである。MA による加工度は前述のとおり A ＜B＜C である。ブランクは撹拌されたのみでほぼ塑性加工を受けていないと考えられる。各サンプルの W と Ni のピーク強度を比較するとブランクでは Ni のピークが非常に強くなっているが，A，B，C と加工度が大きくなるにつれて，W ピークが大きくなり，Ni ピークが小さくなっている。この W ピークと Ni ピークの強度比の比較を図 3 に示す。MA による加工度と W と Ni のピーク強度比は正の相関があることが分かる。W は原料粉末では 150μm 程度以下の粒径であり粉末表面における回折が支配的であると考えられるが，加工により粒度が小さくなることで回折に寄与する体積が増大するためピーク強度が大きくなると考えられる。一方，Ni は原料粉末の状態で 2～3μm と非常に小さいが，加工により塑性流動し結晶性が下がったため，回折強度が低下したのではないかと考えられる。

3.3　MA された混合粉末の SPS 焼結体

各サンプルを SPS により焼結した焼結体の EDS 面分析結果を図 4（a）～（d）にそれぞれ示す。MA された粉末断面と同様，加工度が大きくなるにつれて，組織が微細になっていることが分かる，B と C では粉末断面で見られた圧延，積層，接合から成る微細構造が SPS 焼結体でも維持されていることが見てとれる。図 5 にサンプル C の断面における Ni，W の EDS 面分析結果を示す。SPS 焼結体は図 5 中に示すよう

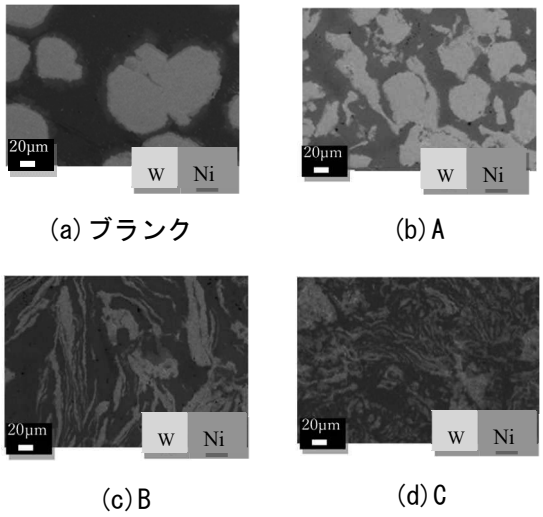


図 4　SPS 焼結体の断面 EDS 面分析

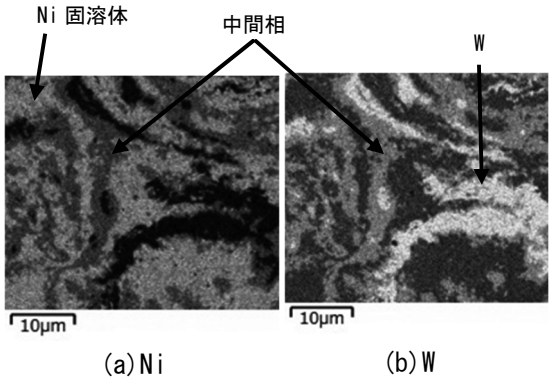


図 5　SPS 焼結体（サンプル C）の断面 EDS 面分析

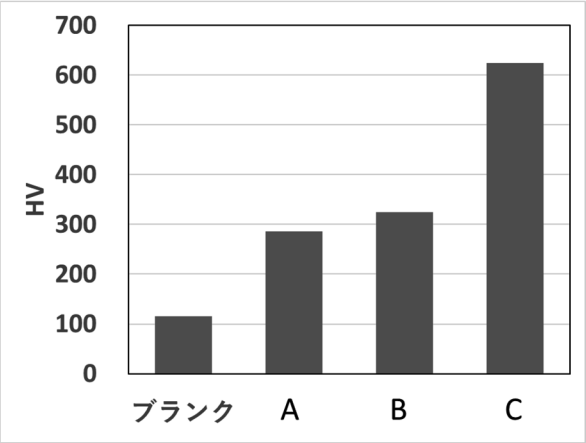


図 6　SPS 焼結体のビッカース硬さ

に Ni 固溶体（Ni リッチ領域）中に W（W リッチ領域）が分散し，その界面に Ni，W から成る中間層が生じていることが分かった。

図 6 に SPS 焼結体のビッカース硬さ試験の結果を示す。MA の加工度が大きいほど硬くなった。ブランクの焼結体硬さが 115HV だったのに対し，C では 625HV に達した。

4. 結　　言

(1) Ni，W 混合粉末を MA 処理することにより，圧延，積層接合，破砕等の塑性加工が繰り返され，微細な Ni,W の積層構造をもつ複合粉体が得られた。

(2) MA を行い，塑性変形が進行することにより，複合積層構造が微細化していく過程で W/Ni の XRD ピーク比が増大していくことが分かった。XRD プロファイルにより MA の進行度が評価できると考えられる。

(3) MA で生成した微細構造は固相焼結である SPS 後も維持された。また MA 処理による加工度が大きいほど組織が微細化し，硬い焼結体が得られた。MA-SPS により，Ni-W 合金の微細構造制御が可能であり、機械的性質向上が期待できると考えられる。

参考文献

1) 荻野，“メカニカルアロイング法による新材料の作製”，溶接学会誌，Vol.29 No.12，1992，pp.906-911.

2) 堀田，“ECAP 加工による微細粒組織の形成”，溶接学会誌，Vol.74，No.2，2005，pp.88-91.

3) 紙川ら，“ARB による加工後焼鈍された極低炭素 IF 鋼の組織と機械的性質に及ぼすひずみ量の影響”，鉄と鋼，vol.89，No.2，2003，pp.273-280.

4) http://sinterland.jp/technology/，放電プラズマ焼結，「（株）シンターランドホームページ」2022 年 3 月 30 日