合金マトリックス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****　渡邉　亮**

Report on Improving Functionality of Arroy Matrix Composites of Particle Dispersions

NAKAGAWA Masayuki*, AMAKI Yuko**, MORITA Wataru***, HIGUCHI Satoru**,
CHIKA Masamichi**** , OKADA Hideki**** and WATANABE Ryo **

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。

超硬合金やダイヤモンド焼結体等の高硬度複合材は粒子状の硬質相と Co，Ni などの金属の結合相から成り，材料の破壊は主に強度の低い金属相における亀裂伝播が支配的となる。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てきた。このような複合材の靭性向上のため，マトリックスとなる材料として，超硬合金の結合相にも用いられ，様々な元素と合金を形成する Ni と耐熱，耐摩耗性を向上させる W の合金を検討してきた。Ni と W は融点，密度が異なるため，冶金的な方法ではなく，固相における合金化法であるメカニカルアロイング [1]（以下 MA）を適用した。MA は例えば遊星回転型ボールミルを用い，粉砕，圧延，積層接合を繰り返すことにより結晶を微細化させ，強化する処理である。Ni と W の混合粉末に MA を施すと，微細な圧延，積層接合の繰り返しに伴い微細化が進行し，ナノスケールの微細な複合組織が形成される。図 1 に MA により得られた微視組織の SEM 観察の一例を示す。白い領域が W，グレー領域が Ni であり，ナノスケールで複合化されていることが分かる。

MA は巨大ひずみ加工 [2]（SPD）のひとつであり，強加工による塑性流動，動的再結晶による微細化や不均一ひずみなどの非平衡 [3]状態の導入による材料強化法である。非平衡状態とは，ここでは主にひずみや転位による結晶の乱れ，Ni，W 原子の混合，固溶状態の不均一分布による原子配位の乱れによるものとするが，いずれも原子半径の差や転位の増殖に起因する結晶格子面のゆがみにより，結晶の主な塑性モード

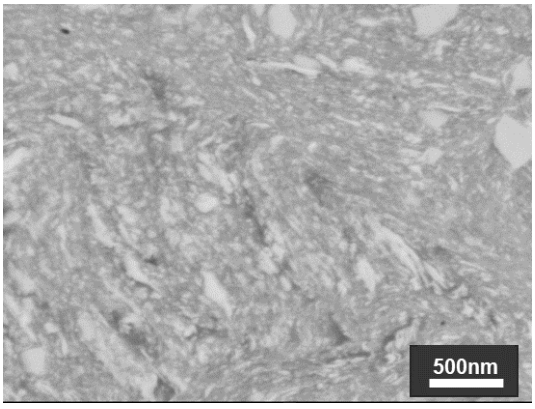


図 1　MA により複合化した Ni-W の微視組織

*　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

であるすべりが阻害されることから変形抵抗の増大をもたらすものと考えられる。そして，このような著しいひずみを加えられた非平衡 MA 粉末の微細構造を保持したまま焼結体とすることができれば，高強度材料が得られると考えられる。

本研究では Ni-W 合金の高機能化（高強度化）法について，MA による複合化プロセスを検討した。また強加工された MA 粉末の焼結法としては，その微細構造および非平衡状態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）により高強度化が可能なのではないかと考えた。本報では，マトリックスとなる合金の高強度化を MA-SPS 法により検討し，硬さ，圧縮試験により評価した。

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。MA による加工度の異なるサンプル A，B，C を作製し，MA による効果を比較，評価した。MA 処理条件を表 1 に示す。粉末の断面 SEM 観察により微視組織を評価し，XRD ピークの半価幅により，非平衡状態を比較した。XRD ピークは結晶性の高い平衡状態では鋭く高強度となるが，結晶が乱れ，アモルファス状になるほどピーク幅が広がりブロードとなるため，非平衡状態を反映するものであると考えられる。

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	サンプル/ボール重量比	回転速度 (rpm)	時間 (min)
	W	Ni				
ブランク	1.8	1.2	−−	−−	400	15
A	1.8	1.2	超硬	1:50	560	15
B	1.8	1.2		1:50	560	30
C	1.8	1.2		1:71	720	15

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，20MPa で加圧し，1000℃まで 10℃/min で昇温した。その後 1000℃，20MPa で 60min 保持したのち液相温度付近の 1100℃程度まで昇温し，除荷後，炉内で自然冷却した。

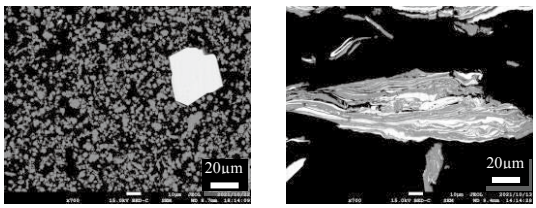
また，焼結温度の違いによる比較を行うため，C に対し，昇温レートは変えずに最終到達温度を 1150℃，1250℃，1300℃，1350℃と変えた焼結を行った。

3. 実験結果

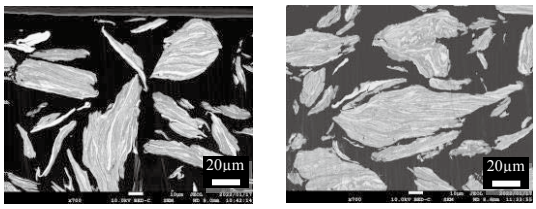
3.1 MA による混合粉末の微細構造

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 2（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，それぞれぞれ W，Ni の分布を示している。粉体周辺の黒いコントラスト部は包埋樹脂である。

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，原料粉末粒子が塑性加工を受けずに撹拌されたと考えられる。A と B では， MA 条件は同一で，B は加工時間が 2 倍であることから加工度が大きいと考えられる。A，B ともに W，Ni が積層しており，加



(a) ブランク　　(b) A



(c) B　　(d) C

図 2　粉末の断面 SEM 観察（反射電子像）

工度の大きい B では積層構造がさらに細かくなっている。また，複合化された粒径が破砕により小さくなっていることが分かる。

B と C の断面を比較すると，C はさらに緻密な微細構造になっている。MA 条件において C は B よりも加工時間は短いがサンプルに対するボール重量比が大きく，回転速度も大きいため，さらに加工度が大きくなったと考えられる。

このように MA による破砕，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変化したと考えられる。

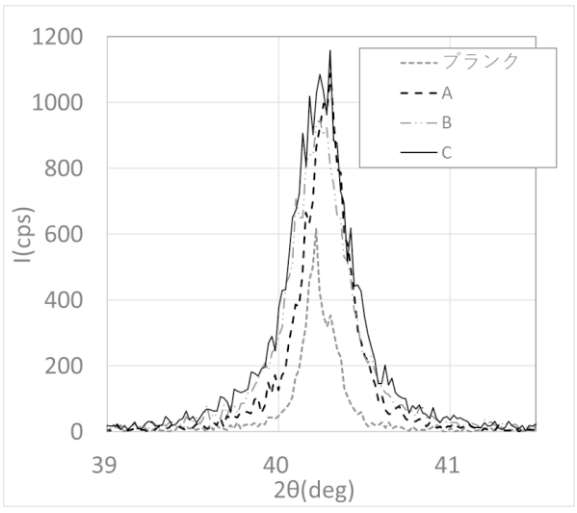


図 3　MA 粉末の XRD ピーク(W(110)面)

3.2　MA された混合粉末の XRD ピークの半価幅

図 3 に各サンプルの W（110）面の XRD ピークプロファイルを示す。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とんど塑性加工を受けていない。XRD ピークは結晶の微細化あるいは結晶性の低下によりブロードになり半価幅が大きくなり，非平衡状態を反映すると考えられる。図 4 に各サンプルの半価幅の比較を示す。加工度に従い半価幅が大きくなっており，微細化やひずみなど非平衡状態の導入が示唆される。

3.3　MA-SPS 焼結体の硬さ，圧縮試験

図 5 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 180HV だったのに対し，最も硬い C では 695HV に達した。

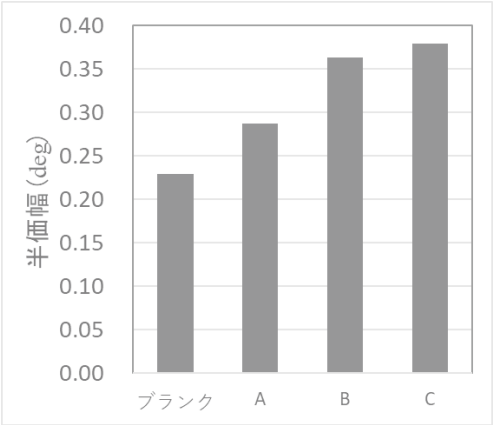


図 4　W（110）ピーク半価幅の比較

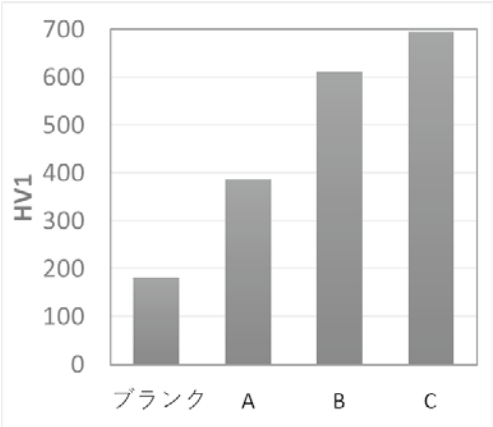


図 5　SPS 焼結体のビッカース硬さ

図 6 に圧縮強さの比較を示す。圧縮強さは 1 辺 5 ㎜程度に切り出したブロック試料とし，圧縮した時の応力ひずみ曲線より求めた。弾性域における直線部を試料の厚みの 0.2%オフセットさせた直線と応力ひずみ線図の交点の値を圧縮強さとした。A では 970MPa 程度であるのに対し B は 1.4GPa，C では 1.7GPa に達した。

XRD ピーク半価幅値と硬さ，圧縮強さには正の相関があり，MA による非平衡状態の導入により焼結体の硬さ，圧縮強さが向上したものと考えられる。

図 7 に焼結時の最終到達温度（焼結温度）を 1150℃，1250℃，1300℃，1350℃としたときの焼結体のビッカース硬さ，圧縮強さを示す。焼結温度が高くなるほど，硬さ，圧縮強さが低下しており，加熱による回復により，MA により導入された非平衡状態が緩和されたためであると考えられる。このことは，焼結温度あるいは焼結後の加熱により，硬さ，強度の制御が可能であることを示しており，強度と靭性をバランスさせた合金マトリックスとして期待できる。

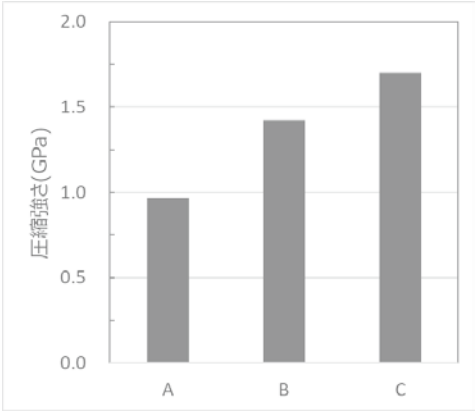


図 6　SPS 焼結体の圧縮試験結果

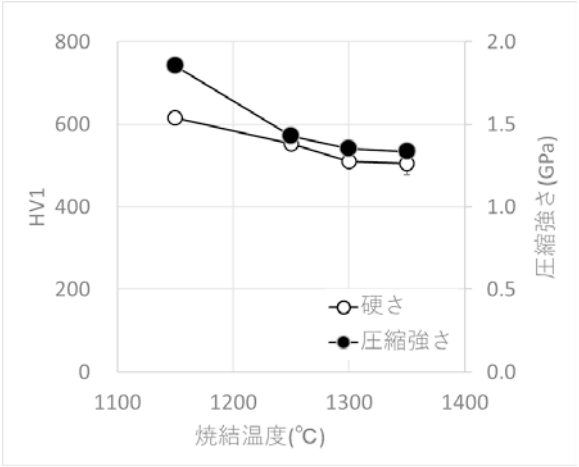


図 7　焼結温度による硬さ，圧縮強さの変化（サンプル C）

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，Ni と W がナノスケールで微細な積層構造を形成した複合粉体が得られた。

(2) MA による加工度が大きくなるほど W（110）面の XRD ピーク幅が広がり，ひずみなど非平衡状態の導入が示唆された。MA 粉末のピーク半価幅と焼結体の硬さ，圧縮強さには正の相関があり，MA による非平衡状態の導入によりこれらの機械的性質が向上したと考えられる。

(3) 焼結温度が高くなるほど，焼結体の硬さ，圧縮強さが低下する傾向を示した。これは，焼結温度あるいは焼結後の加熱により，硬さ，強度の制御が可能であることを示しており， 強度と靭性をバランスさせた合金マトリックスとして期待できる。

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) 辻，“金属の超強加工に伴う超微細結晶粒組織の形成” ，鉄と鋼，Vol.94，No.12，2008，pp.582-586.

3) 飴山，非平衡 PM プロセスによる新しい材料開発，不二越技報，Vol.58，No.1，2002，pp.2-9.

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」2023 年 3 月 30 日