材料のナノ複合化による高機能化技術に関する調査研究 －メカニカルアロイングの効果－

中川　昌幸*　天城　裕子**　森田　渉***　幸田　知華**
山田　佳奈**　岡田　英樹****　林　成実*

Report on Improving Functionality of Composite Materials by Nano-Assembly Technique
-Effect of Mechanical Alloying-

NAKAGAWA Masayuki*, AMAKI Yuko**, MORITA Wataru***, KOUDA Chika**,
YAMADA Kana**, OKADA Hideki**** and HAYASHI Narumi*

1. 緒　　言

世界的な脱炭素社会実現の流れから，モビリティの軽量化や材料廃棄の削減，リサイクルなどが強く求められており，車体材料として用いられる超ハイテン材は 1000MPa を超える高強度材が開発されている。用いられる材料が高度化するに伴い，プレス加工などの量産加工技術にもさらなる高度化が必要となり，金型には長寿命化が求められる。また，EV 化の推進や空飛ぶクルマの実現のためにモータの高効率化は電池の高性能化とともに喫緊の課題となっている中で，その解決のためにはモータコア材料を電磁鋼板の 1/10 程度という低鉄損のアモルファス合金に置き換えることが検討されており，報道では量産加工に目処が立ったとの記述も見られるようになってきた。しかし，実際にはアモルファス合金のダイス鋼を超える硬さにより金型寿命が短く電磁鋼板に対する生産コストの問題が残されているのが現状である。

一般的に打抜き金型材料には被加工材の 3 倍程度の硬さが必要とされるが Co 量 10%程度の超硬合金の硬さは 1800HV 程度であり，Fe-Si-B 系アモルファス合金の硬さ 900HV の 3 倍の 2700HV には及ばない。一方 Co 量のごく少ない超硬合金では 2000HV 以上になる反面，非常に脆くなるため，金型の摩耗よりもチッピングなどの脆性破壊が顕著になってしまう。

超硬合金はタングステンカーバイド（以下 WC）の硬質相とそれを結合する Co や Ni などの金属相から成る。WC は金属と比較して非常に硬いことから，超硬合金は鉄系の金型材に比べて飛躍的に耐久性が向上しているが，その破壊は金属相（結合相）における破断が支配的となる。そこで本研究では，金型の高硬度高靭性化を図る有効な手段のひとつとして，その金属相の高強度化を考えた。

一般的に金属材料の高強度化などの高機能化の手法には，結晶粒の微細化，合金化による固溶体強化，析出硬化などが挙げられる。本研究では，それらの効果を期待し，超硬合金の結合相にも用いられる Ni をベースとし，耐熱，耐摩耗性を向上させる W との合金を検討してきた。Ni と W は融点，密度が大きく異なるため，複合化プロセスとして，冶金的な方法ではなく固相プロセス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。

既報 [2]では MA 後に放電プラズマ焼結 [3]（以

* 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
**** 企画管理室

下 SPS）で焼結する MA-SPS 法により焼結体の硬さ，圧縮強度という機械的性質が向上することを示した。本報では MA により材料に蓄積された内部ひずみを XRD ピークの半価幅により相対的に評価し，その後 1000℃に真空加熱することにより，既報 [2]で報告した焼結体の機械的性質の向上メカニズムを考察した。

2. 遊星回転型ボールミルを用いた MA と熱処理

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）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 WC 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。以下，MA を行った粉末を MA 粉末とする。使用した装置はフリッチュ ジャパン(株)製 Planetary Micro-mill Pulverisette7 である。同じ MA 条件により加工時間を 5min，10min，15min としてサンプルを作製した。MA 処理条件を表 1 に示す。

MA 後の加熱による微視組織の挙動を調べるため，真空中で 1000℃15min 熱処理を行った。それぞれの MA 粉末の微視組織は粉体を樹脂包埋した後，断面研磨およびイオンミリング加工を行い，日本電子(株)製 FE-SEM(JSM-7800FP)により観察および EDS マッピングを行った。また，結晶相は(株)リガク製 XRD (RINT UltimaⅢ)により確認した。

3. 実験結果

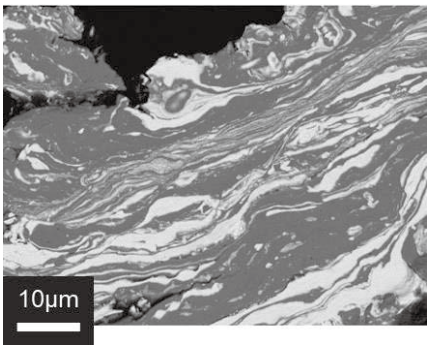
3.1 MA による混合粉末の微細構造

表 1 に示した MA 加工時間 5min，10min，15min とした MA 粉末の断面 SEM 観察（反射電子像）を図 1(a)～(c)にそれぞれ示す。

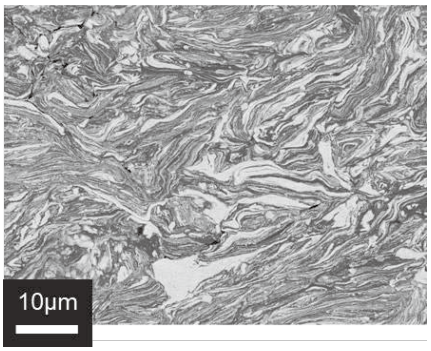
組成の違いから明瞭に白とグレーのコントラストの領域から成り，それぞれぞれ W，Ni の分布を示している。粉体周辺の黒いコントラスト部は包埋樹脂である。W と Ni が塑性流動を伴いながら複雑に折り重なって積層化している状態が見てとれる。そしてその構造は加工時間が長くなるに従い微細化している。

表 1　サンプルおよび MA 処理条件

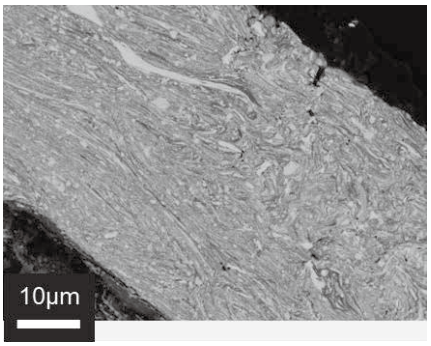
原料粉末（g）		ボール重量 (g)	サンプル：ボール比	回転速度 (rpm)
W	Ni			
1.8	1.2	137.8	1:46	720



(a) 5min



(b) 10min



(c) 15min

図 1　MA 粉末断面の SEM 観察
（反射電子像）

3.2 MA 粉末の XRD ピークの半価幅

図 2 に MA 加工時間の異なる MA 粉末の XRD プロファイルを示す。XRD ピーク幅の広

がりは結晶の微細化あるいは結晶性の低下を反映する[4]。すなわち回折ピークの半価幅は，塑性流動による結晶粒の破壊や転位の増殖による内部不均一ひずみなどの結晶の非平衡状態の程度を示すパラメータである。

図 2 に示した XRD プロファイルの 2θ が 40.3°，44.5°，58.3°，73.2° におけるピークの半価幅の MA 加工時間による変化を図 3 に示す。加工時間に従いいずれのピークも半価幅が広がっており，結晶方位に関わらず MA により塑性流動による結晶の破壊や内部不均一ひずみなど非平衡状態の導入が進行したと考えられる。

3.3 MA 粉末の熱処理による結晶相変化

図 4(a)～(c)に MA 加工時間 5min，10min，15min の粉末を 1000℃15min 真空熱処理した粉末断面の SEM 観察（反射電子像）をそれぞれ示す。

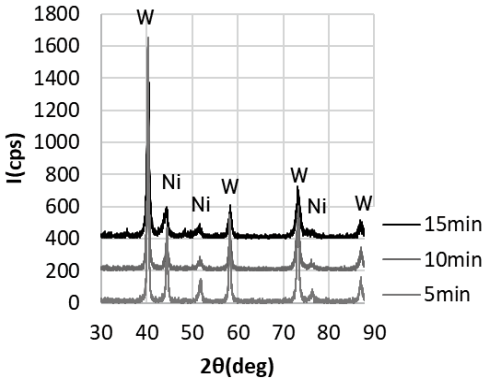


図 2　MA 粉末の XRD プロファイル

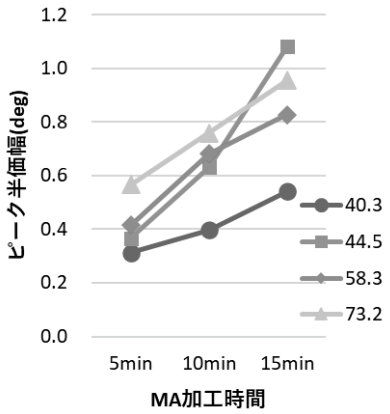
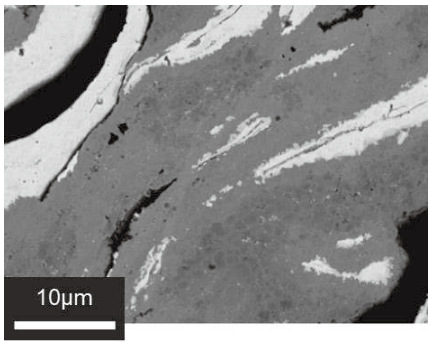


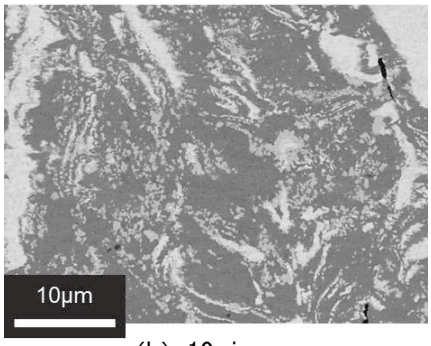
図 3　MA 加工時間による半価幅の変化

図 3 の熱処理前と同様，白とグレーの領域は明確にコントラストが異なっており Ni と W の濃度分布を持った組織となっていることが分かる。また，MA 加工時間が長くなるほど，組織が微細化しており MA による微細構造を継承した組織になっていると考えられる。

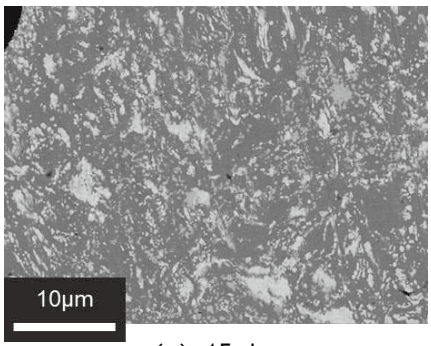
XRD プロファイルを図 5 に示す。2θ 範囲は(a)が 48°～60°(b)が 69°～77°である。また，断面分析の一例として，MA を 10min 行ったのち熱処理した粉末断面の EDS マッピングを図 6 に示す。



(a) 5min



(b) 10min



(c) 15min

図 4　MA 後熱処理した粉末断面の SEM 観察(反射電子像)

コントラストの違いから主に 4 つの結晶相があると考えられる。XRD の結果からこれらは W，Ni_6W_6C，Ni_4W，$Ni_{17}W_3$ と考えられる。

図 5(a)の例えば 54.5°および 56.5°のピークに着目すると MA 加工時間が長くなるほど，Ni_4W のピークが明瞭になっている。熱処理条件はそれぞれ同一の 1000℃15min だが，MA 加工時間が長いほど塑性流動や不均一ひずみなどの導入によるひずみエネルギーが蓄積され，熱処理による Ni_4W の析出量が多くなったと考えられる。つまり，MA により激しく塑性変形され，微細に混錬，複合化された Ni，W はその加工度に応じて活性化されることにより，加熱プロセスの際の化合物の析出を促進すると考えられる。Ni と W の MA においては，金属間化合物 Ni_4W や固溶体 $Ni_{17}W_3$，炭化物 Ni_6W_6C が析出するため，析出硬化，分散強化，固溶体強化が重畳することで硬さが向上したものと考えられる。

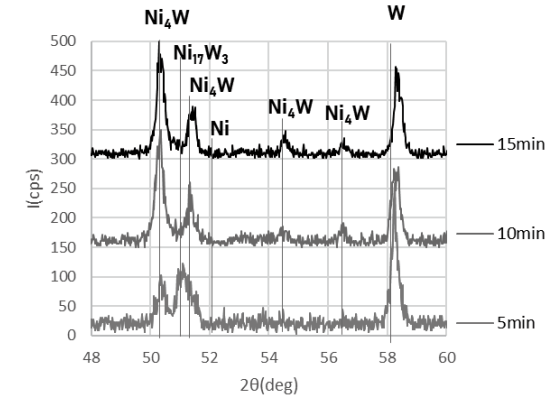


図 5　熱処理後の XRD プロファイル

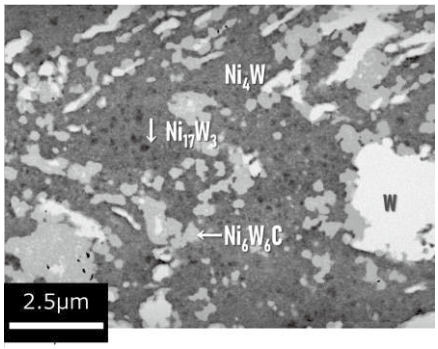


図 6　MA 後熱処理した粉末断面の EDS マッピング(MA10min)

4. 結　　言

既報 [2]では MA 加工度が大きくなるほど硬さ，圧縮強度が向上することが確認された。本報では XRD，SEM/EDS によりそのメカニズムを考察した。

(1) MA 加工時間が長くなるに従い XRD ピーク半価幅が大きくなり，塑性流動，微細化，不均一ひずみなどの非平衡状態の導入が進むことが分かった。

(2) MA 後の熱処理により，MA 加工時間が長いほど，即ち蓄積された非平衡状態が顕著なほど，反応相の生成が促進された。

(3) Ni と W の MA においては，その後の熱プロセスによる反応相の生成により析出硬化，分散強化，固溶体強化が重畳するため硬さ圧縮強度が向上するものと考えられる。

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) 中川他, “合金マトリックス複合材の高機能化に関する調査研究”, 工業技術研究報告書, No.52, 2022, pp.73-76.

3) 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」2024 年 3 月 25 日.

4) 松村源太郎訳, “カリティ 新版 X 線回折要論”, アグネ, 1991, pp.256-266.