

© 1992 ISIJ

解 説

硬質耐摩耗材料としての硼化物の利用

高 木 研 一*

Application of Borides as Wear Resistant Hard Materials

Ken-ichi TAKAGI

1. はじめに

機械設備の寿命の原因の 75~80% は、摩耗に起因すると言われ、摩耗の問題はエネルギー、材料共に重要な問題となっている¹⁾。さらに近年の複合材料を始めとする難切削材の発展、工作機械の自動化、高速化並びに省資源、省エネルギー傾向を反映して、さまざまな環境、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。

硬質材料として利用される高硬度材料の代表的なものとしては、ダイヤモンド、 Al_2O_3 などの酸化物、WC あるいは TiC などの炭化物、TiN、 Si_3N_4 などの窒化物および硼化物がある。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、熱伝導性がよい、並びに化学的に安定であるなどの優れた特性を有しながら、他の高硬度物質に比較してその利用および実用化は遅れていた。これは硼化物が、難焼結性である、適当な焼結助剤・結合金属がない、あるいは結合金属と反応して脆い第 3 相を形成し易いなどの性質を有するためである。しかしながら近年、硼化物の優れた特性に着目したサーメットおよびセラミックスの研究が盛んになり、新しい硬質材料が開発されつつある。特に金属結合相を有するサーメットについては、反応硼化焼結法により形成された $M_2M'B_2$ 型 (M, M': Metal) の 3 元複硼化物を利用したサーメットが開発され実用に供され始めている。ここでは硼化物の諸特性、並びに硼化物を利用した硬質材料、特に $M_2M'B_2$ 型サーメットの開発および実用化の状況について述べる。

2. 硼化物の諸特性および用途

2.1 硼化物の構造および種類

硼素 (B) の外殻電子配位は S^2P であるが、これは $S \rightarrow P$ 遷移により安定な SP^2 に変わりやすい。さらに B は他の元素との結合力が強く、化合物を形成した場

合安定な SP^3 配位を取りやすい²⁾。また B の原子半径は、Table 1³⁾ に示すように高硬度物質を形成する C、N より大きいため、侵入型としてばかりでなく置換型元素としても働き、化合物中では Table 2⁴⁾ に示すように、B 原子同士が孤立している場合から、3次元のネットワークを作る場合まで幅広い結合形態を有する。そのため B は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属および希土類金属を含む 50 種以上の元素と硼化物を形成し、2 元硼化物に限ってもその種類は 150 種以上、化学組成は M_5B (M: Metal) から MB_{100} の多岐にわたっている^{5)~7)}。この内一般的に形成され易いのは、 M_2B 、MB、 MB_2 、 MB_4 、 MB_6 、 MB_{12} の 6 種類であるが、工業的に利用されているのは、主として MB_2 、 MB_6 の 2 種類である。

2.2 硼化物の特性および用途

2273 K 以上の融点を有する単体物質の数を調査した結果を Table 3⁸⁾ に示す。最も高い融点を示すのは炭化物であるが、数量的には硼化物が最も多い。硼化物、特に金属硼化物の一般的な特徴としては、このように高融点であるほか、高硬度で化学的に安定である、熱伝導性、電気伝導性が良好である点が上げられる。さらに硼化物によっては、熱電子放射特性に優れる、溶融金属に対す耐食性が良好である、磁気特性に優れる、中性子吸収断面積が大きいなどの特徴を有している。代表的な硼化物の諸特性を Table 4⁵⁾ に示す。これらの特徴を生かして硼化物は、硼化处理、ハードフェイスング材、硬質耐摩耗材料、真空蒸着用ボート、研磨研削材料、電気電子材料、熱電子放射材料、磁性材料、熱電変換材料、

Table 1. Covalent bond radius of B, C and N (nm)³⁾.

Element	B	C	N
Radius	0.088	0.077	0.070

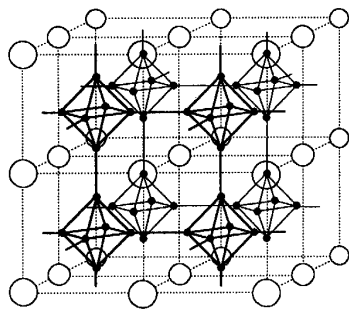
平成 4 年 1 月 20 日受付 平成 4 年 4 月 10 日受理 (Received on Jan. 20, 1992; Accepted on Apr. 10, 1992)(依頼解説)

* 東洋鋼鈹(株)技術研究所主任研究員 工博 (Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co. Ltd., 1296 Higashitoyoi Kudamatsu 744)

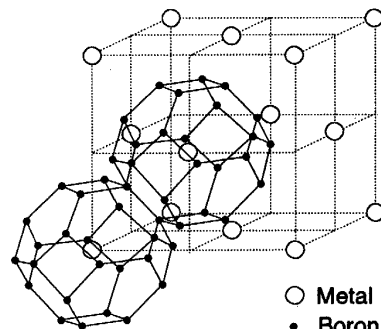
Key words: boride; ternary boride; cermet; wear resistant material; reaction boronizing sintering; Mo_2FeB_2 ; Mo_2NiB_2 .

Table 2. Structural classification of metal borides⁴⁾.

Group type	Atomic ratio	Examples	B-B distance (nm)	
Isolated B atoms	M ₄ B M ₃ B M ₂ B	Mn ₄ B Co ₃ B, Ni ₃ B Be ₂ B	} above 0.210 0.330	
Pairs of B atoms	M ₃ B ₂	V ₃ B ₂	0.179	
Single chains	MB	FeB NiB	0.177 0.172	
Branched chains	M ₁₁ B ₈	Ru ₁₁ B ₈		
Double chains	M ₃ B ₄	Ta ₃ B ₄ Cr ₃ B ₄		
Layer networks	MB ₂	TiB ₂ YB ₂ ReB ₂ MgB ₂	0.175 0.190 0.182 0.178	
Three-dimensional frameworks	MB ₄ MB ₆ MB ₁₂	UB ₄ CaB ₆ ZrB ₁₂ YB ₁₂	0.170 0.174 0.175 0.178	See Fig.1



(a) MB₆



(b) MB₁₂

○ Metal
● Boron

Fig. 1. Atomic arrangement in (a) MB₆ and (b) MB₁₂ structure.

Table 3. Melting temperature of refractory materials⁸⁾.

Temp. (K)	Element	Carbides	Nitrides	Borides	Oxides	Intermetallics
4 523						
4 273	1	2				
4 023	1	2				
3 773	1	2	1	2	1	
3 523	2		2	3		
3 273	1	2	2	7	4	4
3 023	2	9	4	7	6	3
3 773	2	10	5	12	13	7
3 523	2	7	3	23	14	14
2 773						
Totals	12	34	17	54	38	28

Table 4. Some physical properties of typical borides⁵⁾.

Boride	Crystal structure	Melting point (K)	Density (kg/m ³)	Microhardness (GPa)	Thermal conductivity (W/m·K)	Resistivity (nΩ·m)	Thermal expansion coefficient (×10 ⁶ /K)
TiB ₂	Hex.	3 063	4.53	33.0	64.4(300K)	90	4.6(300-1 300K)
ZrB ₂	Hex.	3 473	6.09	22.1	58.2(300K)	97	5.9(300-1 300K)
HfB ₂	Hex.	3 523	11.2	28.4±4.9	51.0(300K)	106	6.3(300-1 300K)
VB ₂	Hex.	2 673	5.06	27.5	42.3(300K)	227	7.6(300-1 300K)
TaB ₂	Hex.	3 310	12.62	24.5	15.9(300K)	325	8.2(300-1 300K)
MoB ₂	Hex.	2 623	7.99	11.8	—	450	7.7(300-1 300K)
NbB ₂	Hex.	3 273	7.00	25.5	23.8(300K)	257	8.0(300-2 300K)
CrB ₂	Hex.	2 473	5.60	20.6	31.8(293K)	300	10.5(300-1 300K)
CrB	Rhomb.	2 373	6.11	12.3	20.1(293K)	455	12.3(300-1 300K)
α-MoB	Tetrag.	2 823	8.67	23.0	—	450	—
α-WB	Tetrag.	3 073	15.73	36.3	—	—	—
LaB ₆	Cubic	2 803	4.72	27.2	47.7(293K)	150	6.4±0.5(293-1 073K)

中性子制御材料などとして広い分野に応用されている。硼化物の諸特性および用途については、文献 5)~7), 9), 10) に詳しく述べられているので参照されたい。

2.3 硬質材料としての利用

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¹¹⁾は、以前から数多く行われていたが、高純度原料の得にくいこと、難焼結性、結合金属との濡れ性の悪さ、あるいは結合金属との焼結時の反応により脆性相が形成され易いなどの理由により、高密度および高強度の硬質材料の開発は非常に困難であった。そのため硼化物の利用は、鋼の硼化処理、溶射などに用いられる Ni および Cr 硼化物を利用した自溶性合金に代表されるハードフェイシング材料、および B₄C を用いた研磨材およびショットブラストノズルなどに限られていた。

しかしながら近年硼化物の持つ優れた特性に着目し、特に TiB₂ および ZrB₂ は導電性を有するため、放電加工が可能なセラミックスとして注目され、これら遷移金属の 2 硼化物をベースとした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、実用化されつつある。

難焼結性の TiB₂ に関しては種々の焼結助剤が検討され、渡辺^{12)~14)}は 5% の TaB₂ あるいは W₂B₅ と 1% の CoB の複合添加により、1 GPa を超える抗折力を達成している。西山¹⁵⁾¹⁶⁾は、微量の Ni₇Zr₂ の添加により無気孔焼結体を得、鳥塚ら¹⁷⁾¹⁸⁾も焼結助剤の添加により高強度を達成し、切削工具、ブラストノズル、坩堝などとして実用化が行われている。また TiB₂ は、B₄C¹⁹⁾²⁰⁾、W₂B₅²¹⁾、TiC-SiC²²⁾、TiN²³⁾ などとの複合により、非常に高硬度のセラミックスが得られている。さらに高橋ら²⁴⁾は、TiB₂-Mo₂CoB₂-TiN 系において、抗折力約 1.5 GPa、硬度約 Hv 2 500 という高強度、高硬度の焼結体が得られたことを報告している。

TiB₂ のサーメット化に関しては、主として TiB₂-Fe 系の研究^{25)~27)}が行われているが、金属結合相を用いている割には、破壊靱性値などの機械的特性は低い。そのほか TiB₂ は傾斜機能材料としての利用も試みられている²⁸⁾。

TiB₂ に比較して ZrB₂ の利用は開発が遅れていたが、

Table 5. Mechanical characteristics of lanthanum hexaboride base composite materials²⁹⁾.

Material	Bend strength (MPa)	Fracture toughness (K _{1c} , MN/m ^{3/2})
LaB ₆ single crystal	200~ 250	3.0~ 3.4
LaB ₆ -TiB ₂	400~ 650	15.2~27.4
LaB ₆ -ZrB ₂	1 000~1 320	20.3~27.8
LaB ₆ -HfB ₂	1 150~1 250	11.0~14.4
LaB ₆ -TiB ₂ -ZrB ₂	970~1 120	12.9~17.3
LaB ₆ -TiB ₂ -HfB ₂	550~ 700	14.2~19.4
LaB ₆ -ZrB ₂ -HfB ₂	680~ 840	14.3~18.3
LaB ₆ -TiB ₂ -ZrB ₂ -HfB ₂	980~1 150	16.5~20.0

融けた鉄に対する耐食性に優れることを利用して、溶鋼測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²⁹⁾。

さらに Pederno ら³⁰⁾が、LaB₆ マトリックス中に ZrB₂ などの繊維を分散させた、Table 5 に示すように、優れた機械的特性を有する一方向凝固共晶複合材料について報告しているのは興味深い。

以上のように硼化物系セラミックスおよびサーメットは一部実用化が始まっているが、代表的な硬質材料である WC ベースの超硬合金に匹敵する機械的特性を得ることは困難であった。しかしながら最近、焼結中の反応を利用して硬質相となる 3 元複硼化物を形成させる反応硼化焼結法により、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。以下この複硼化物系サーメットの開発状況について述べる。

3. 複硼化物系サーメット

3.1 3 元硼化物

B は Table 6 に示すように、2 元硼化物同様、金属と B の比 (Metal : Boron ratio) の小さいものから大きいものにわたって、種々の 3 元硼化物を形成する³¹⁾³²⁾。一例として B-Mo-Fe 系状態図の 1 323 K における等温断面³³⁾を Fig. 2 に示すが、図より金属相となる Fe あるいは Mo と共存可能な 3 元硼化物は、Mo₂Fe₁₃B₅ と Mo₂FeB₂ の 2 種類である。この内 Mo₂Fe₁₃B₅ は高温における準安定相³⁴⁾であるため、実際にサーメットとし

て利用可能なのは Mo_2FeB_2 のみである。このほか Table 6 における、金属と B の比が 2 の MoCoB などの $\text{MM}'\text{B}$ 型 (M, M' : Metal) の 3 元硼化物も利用可能と考えられるが、現在までサーメットとして開発されているのは、 $\text{M}_2\text{M}'\text{B}_2$ 型の Mo_2FeB_2 系³⁵⁾³⁶⁾ および Mo_2NiB_2 系^{37)~39)} の 2 種類である。

3.2 反応硼化焼結法

一般的に炭化物などの硬質相を金属相で結合するサーメットの焼結においては、焼結中に硬質相と金属結合相の間で共晶液相は生成するが、反応により第 3 相を形成しない、つまり出発原料と最終焼結体の構成相がほぼ等しくなる組合わせを選ぶのが常識であった。しかしながら硼化物は、前述のように金属結合相と反応して脆い第 3 相を形成し易いため、適当な結合金属を見いだすのが困難であった。

Table 6. Classification of ternary borides.

Metal:boron ratio	Structure of ternary borides
>4	Metal frame structures β -Mn-, κ (kappa)-, perovskite-, filled up Mn_5Si_3 - and η borides
	Isolated boron atoms
3.83	$\text{Taz}-3\text{Ru}_{21}-20\text{B}_6$ ($\text{Cr}_{23}\text{C}_6-\gamma$)
3	Re_3B ; (Mo_2Fe) $_3\text{B}$ (Ti_3P type); (Ir,Fe) $_3\text{B}$ (Fe_3C type)
2.5	Pd_5B_2 (Mn_5C_2 type)
2.3	Ru_7B_3 (Ti_7Fe_3 type)
2	CeCo_3B_2 (CaCu_5 type) and structure family, ($\text{Hf}_3\text{Ir}_5\text{B}_2$ ($\text{Ti}_3\text{Co}_5\text{B}_2$ type)); NbCoB , NbFeB , MoCoB , TazB (CuAl_2 type); Cr_2B (Mg_2Cu type)
1.75	(Re,Co) $_7\text{B}_4$
1.7	Cr_5B_3 isolated boron atoms + boron pairs
	Boron pairs, boron chain fragments and chains incompletely developed owing to boron defects
1.5	W_2CoB_2 , (W,Fe) $_3\text{B}_2$ (U_3Si_2 type), boron pairs, Mo_2IrB_2 chain fragments
1.3	W_3CoB_3 chain fragments
1.25	CeCo_4B_4 boron pairs as well as cobalt-boron nets
	Boron chains
1.37	Ru_{11}B_8 branched boron chains
1.3	o - Ni_4B_3 chains + isolated boron atoms, m - Ni_4B_3 chains
1.0	FeB , CrB , MoB , NbCoB_2 , Mo_2BC ; PtB (NiAs) linear boron chains
0.81	V_5B_6 chains and double chains
0.70	V_2B_3 triple chains
0.75	$\text{IrB}_{1.35}$ chain-net, TazB_4 double chains
0.57	Y_3ReB_7 chain-net structures
	Two-dimensional boron nets
0.5	CeCr_2B_6 , YCrB_4 , ThMoB_4 , YRe_2B_6 , AlB_2 , ReB_2 , RuB_2 , YB_2C_2 , ScB_2C_2
0.4	W_2B_6 , Mo_2B_6 branched nets
	Three-dimensional boron frame work
<0.25	MB_4 , MB_6 , MgAlB_{14} , MB_{12} , solid solutions MB_{20-40} , $\text{MB}_{100} \rightarrow$ boron

反応硼化焼結法とは、Fig. 3 に進行過程の模式図を示すように、発想を逆にし、焼結中に B の拡散により生じる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、3 元硼化物と金属結合相のほぼ 2 相からなるサーメットを得るのである。この方法は、出発原料として 3 元硼化物を新たに合成する必要がなく、既存の 2 元硼化物あるいは B を含む合金粉末が利用できるという利点もある。

3.3 Mo_2FeB_2 複硼化物系サーメット

Mo_2FeB_2 複硼化物系サーメット (以下 Mo_2FeB_2 系硬質合金と略す) は、Fig. 2 に存在する U_3Si_2 型の正方晶である Mo_2FeB_2 型の複硼化物よりなる硬質相と、ステンレス鋼に類似した鉄ベースの結合相のほぼ 2 相からなる、硼化物系サーメットとしては初めて超硬合金に近い硬度および抗折力を達成した硬質合金である。以下この Mo_2FeB_2 系硬質合金の製造方法、組織、種類および諸特性について述べる。

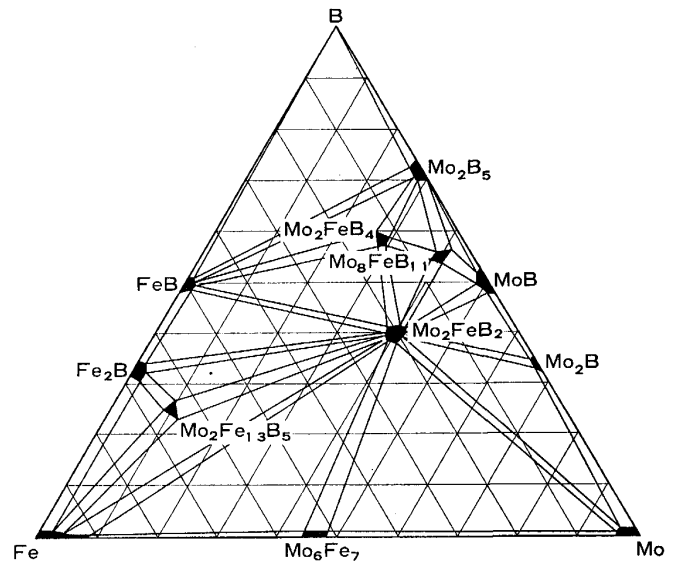


Fig. 2. Isothermal cross section of B-Mo-Fe system at 1323 K.

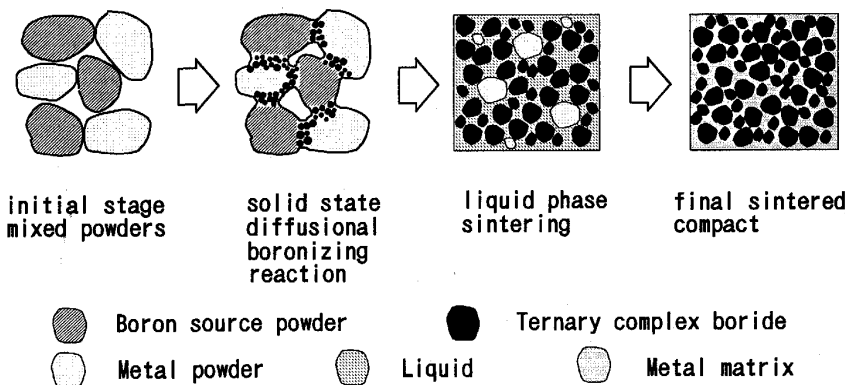


Fig. 3. A typical sequence of events expected in reaction boronizing sintering involving the formation of a liquid from a metal powder and boron source powder such as a boride or a B containing alloy.

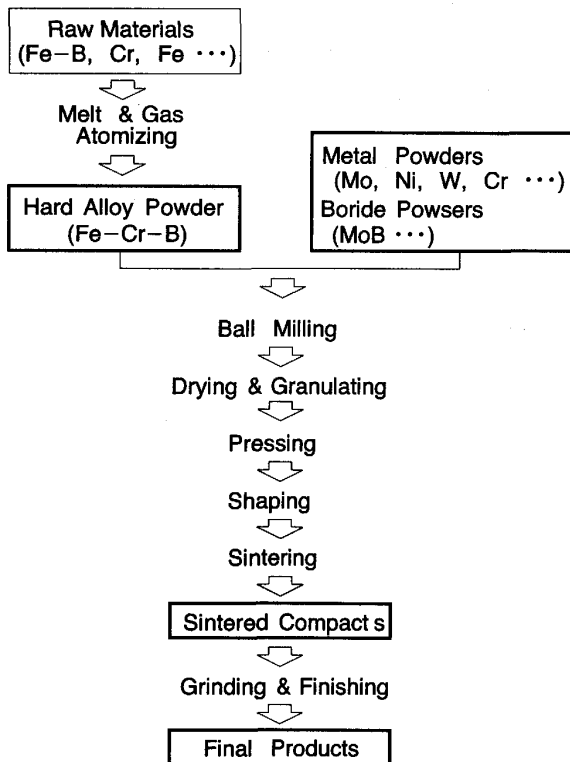


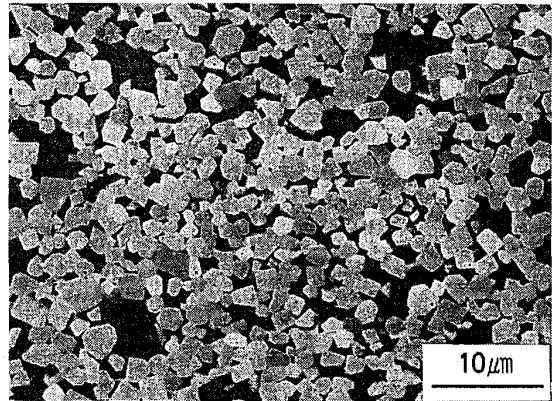
Fig. 4. Schematic flow chart of Mo_2FeB_2 complex boride base hard alloy production.

3.3.1 製造方法

Fig. 4 に、 Mo_2FeB_2 系硬質合金の製造工程を示す。製造工程はほぼ超硬合金と同じであるが、出発原料としてガスアトマイズ法により製造した Fe-Cr-B 合金粉末、および Mo, Cr, Ni, Fe などの金属粉末並びに組成によっては MoB などの硼化物粉末を用い、反応硼化焼結法により硬質相となる Mo_2FeB_2 型の複硼化物を焼結中に形成させる点が大きく異なっている。

3.3.2 組織

代表的な Mo_2FeB_2 系硬質合金の組織写真（2次電子線像）を Photo. 1 に示す。数 μm の明るい灰色をした硬質相である Mo_2FeB_2 型の複硼化物粒子が、分散性良く鉄ベースの結合相中に分布しているのが認められる。実用合金においては、耐食性向上のため Cr, Ni などが添加されているため、硬質相は Cr を固溶した (Mo, Cr, Fe) $_3\text{B}_2$ 複硼化物に、結合相は Cr, Ni などを固溶したステンレス鋼に類似した組成の合金になっている。そのため結合相組織は合金組成により、フェライト、マルテンサイトおよびオーステナイトと変化する^{40)~42)}。マルテンサイト結合相を有する硬質合金のイオンシニングにより作成した薄膜の、透過電子顕微鏡写真を Photo. 2 に示す。転位がほとんど認められない部分 (A) が (Mo, Cr, Fe) $_3\text{B}_2$ 複硼化物であり、転位密度の高い部分 (B) が鉄ベースの結合相で、マルテンサイト特有のラス構造が認められる。



Light gray particles : Mo_2FeB_2 complex boride
Dark phases : Iron base binder

Photo. 1. Typical SEM micrograph of a Mo_2FeB_2 complex boride base hard alloy.



A : Mo_2FeB_2 complex boride B : Iron base martensitic binder

Photo. 2. Thin foil electron micrograph of a Mo_2FeB_2 complex boride base hard alloy with martensitic binder.

3.3.3 種類および機械的特性

Table 7 に示すように、 Mo_2FeB_2 系硬質合金は、V, C, H の 3 種類のシリーズより構成されている。V シリーズは主として一般耐摩耗用、C シリーズは耐摩耗・耐食用、H シリーズは高温耐摩耗・耐食用であり、この順に Cr, Ni などの合金元素含有量は多くなる。結合相組織は、概ね V, C, H の順にマルテンサイトからオーステナイトへ変化し、H シリーズは非磁性となる。機械的特性は、結合相がマルテンサイト化したとき、耐食性はオーステナイト化したとき高くなる。表に示すように、超硬合金と比較して、抗折力および硬度はほぼ同等、密度は約 3/5 で鉄鋼材料に近い。そのほかヤング率は 300-400 GPa と約 1/2、破壊靱性値は 10-30 $\text{MN}/\text{m}^{2/3}$ と硬質材料としては高く、熱膨張率は $8-13 \times 10^{-6}/\text{K}$ と鋼材に近い。

3.3.4 耐摩耗性

大越式摩耗試験機により、相手材として SUS 440C を用いた場合の送り摩耗特性を評価した結果を Fig. 5

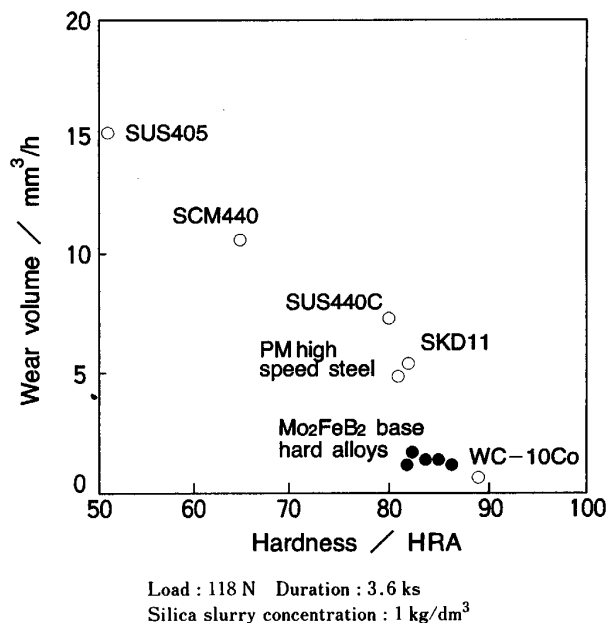
Specimen	Velocity (m/s)	(Wear volume of block (mm ³))					Wear volume of ring (mm ³)				
		0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	0	1	2	3
V30	0.62	[Bar chart]					[Bar chart]				
	0.94	[Bar chart]					[Bar chart]				
	2.38	[Bar chart]					[Bar chart]				
	4.39	[Bar chart]					[Bar chart]				
V50	0.62	[Bar chart]					[Bar chart]				
	0.94	[Bar chart]					[Bar chart]				
	2.38	[Bar chart]					[Bar chart]				
	4.39	[Bar chart]					[Bar chart]				
WC-7Co	0.62	[Bar chart]					[Bar chart] 7.569				
	0.94	[Bar chart]					[Bar chart] 23.532				
	2.38	[Bar chart]					[Bar chart] 14.88				
	4.39	[Bar chart]					[Bar chart]				

Final load : 185 N Sliding distance : 600 m
 Fig. 5. Ogoshi wear test results of Mo₂FeB₂ complex boride base hard alloys and a cemented carbide against SUS 440 C ring.

Table 7. Grades, physical properties and applications of Mo₂FeB₂ complex boride base hard alloys.

Grade	TRS GPa	Hardness HRA	Density Mg/m ³	Application
V10	1.30-1.60	91-92	8.3	Wear resistance
V20	1.60-1.90	90-91	8.3	
V30	1.90-2.20	88-90	8.2	
V40	2.00-2.30	86-88	8.2	
V50	2.10-2.40	84-86	8.3	
V60	2.20-2.50	82-84	8.3	
V70	2.30-2.60	80-82	8.3	
C20	1.10-1.60	89-91	8.3	Corrosion and wear resistance
C30	1.50-1.80	88-90	8.3	
C40	1.60-2.00	86-88	8.3	
C50	1.80-2.00	85-87	8.3	
C60	2.10-2.30	84-86	8.3	
C70	2.10-2.40	82-84	8.3	
C80	2.10-2.40	80-82	8.3	
H20	1.00-1.40	89-91	7.8	Heat, wear and high corrosion resistance
H30	1.30-1.70	86-88	8.2	
H40	1.40-1.70	83-85	8.1	
H50	1.50-1.80	82-83	8.1	
H60	1.60-1.90	81-82	8.1	
H70	1.60-1.90	80-81	8.0	

TRS : Transverse Rupture Strength



Load : 118 N Duration : 3.6 ks
 Silica slurry concentration : 1 kg/dm³
 Fig. 6. Abrasive wear resistance test results of Mo₂FeB₂ complex boride base hard alloys and various comparative materials as a function of hardness.

に示す。Mo₂FeB₂系硬質合金は、超硬合金と比較して、自身(固定試験片)の摩耗が少ないばかりでなく、回転試験片(SUS 440C)の摩耗も少ない。これはMo₂FeB₂系硬質合金自体が耐摩耗性に優れるばかりでなく、相手材攻撃性も少ないことを示す。

一般的に同種材同士の摩耗は、凝着などのため、異種材間の摩耗より増加すると言われているが、固定試験片、回転試験片共に、Mo₂FeB₂系硬質合金を用いた場合、両試験片の摩耗は、鋼材を相手にした場合より低下した。このようにMo₂FeB₂系硬質合金が優れた磨耗特性を示すのは、摺動時に硬質合金表面にBおよびMoなどの酸化被膜が形成され、これが潤滑効果を示すためと考えられた⁴³⁾⁴⁴⁾。

最近射出成形により、種々のフィラーを含むエンジニアリングプラスチック、金属粉およびセラミックス製品の製造が試みられ、スクリュー、シリンダーなどの成形機部品のアブレイシブ摩耗に対する耐摩耗性が問題になっている。Fig. 6は、Mo₂FeB₂系硬質合金の射出成形機部品への適用性を検討するため、射出成形あるいは混練時に激しい摩耗を生じるとされる、IC封着用樹脂

に含まれている平均粒径約10μmのSiO₂粒子を含む水溶液を用い、ASTM B611-76に規定されている超硬合金のスラリー摩耗試験と類似した方法による試験結果を、摩耗減量と硬度の関係で整理したものである。図よりMo₂FeB₂系硬質合金は、同硬度レベルの鋼材と比較して耐アブレイシブ摩耗性にも非常に優れていることが分かる。

3.3.5 耐食性

Mo₂FeB₂系硬質合金の耐食性は、電気化学的な面からも研究⁴⁵⁾されているが、ここでは種々の酸およびアルカリ溶液中で浸漬試験した後の腐食減量に、腐食後の表面観察結果を加味し、耐食性を4段階評価した結果をまとめたものをTable 8に示す。硬質合金、特に耐食性を高めたCおよびHシリーズの合金は、全ての溶液にわたって、超硬合金より優れ、SUS 440Cと同等かそれ以上の耐食性を有していることが分かる。さらにこ

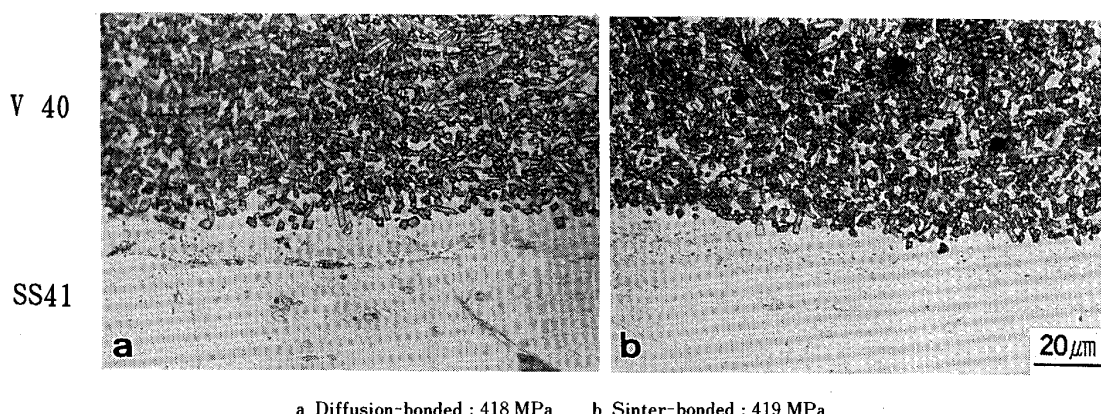


Photo. 3. Photomicrographs and shear strength of a Mo_2FeB_2 complex boride base hard alloy V40 diffusion- and sinter-bonded with SS41 at 1523 K.

Table 8. Corrosive resistance test results of Mo_2FeB_2 complex boride base hard alloys in various solutions.

Solution	Dipping time	V30	V50	C50	H50	WC-7%Co	SUS440C
10% HCl	36(ks)	B	C	B	A	C	D
10% HNO ₃	36	D	C	C	B	D	B
Conc. H ₂ SO ₄	72	B	A	A	A	C	B
Conc. H ₃ PO ₄	72	C	A	A	A	B	A
10% CH ₃ COOH	72	B	A	A	A	B	A
15% NaOH	72	B	B	A	A	B	A

Classification key A: Highly resistant B: Resistant C: Poor resistant but available depending on use D: Not resistant
Testing temperature: Room temperature

の硬質合金は、溶融した樹脂に対しても優れた耐食性を有する。

3.3.6 接合性

セラミックスやサーメットのような硬質耐摩耗材料は、用途および強度、特に靱性の面から、鋼材などの金属母材に接合することが求められる。 Mo_2FeB_2 系硬質合金は、銀ロウなどのロウ材により鋼材にロウ付けできるばかりでなく、焼結体を接合母材に乗せ炉中で加熱することにより、ロウ材を用いること無く拡散接合することが可能である。さらに Mo_2FeB_2 系硬質合金の大きな特徴として、圧粉成形体を母材の上に乗せ、焼結と同時に接合を行う焼結接合が可能である点が挙げられる。一例として硬質合金 V40 を SS41 に拡散および焼結接合したときの接合界面の観察結果、および JIS G0601 のクラッド鋼の接合強度試験方法に準じて、両者の接合界面の剪断強度を測定した結果を Photo. 3 に示す。剪断強度は、両者とも約 420 MPa と母材強度に等しく差は認められない。拡散層の幅は焼結接合の方が若干広いが、両者とも約 20 μm 以下と狭く、界面にポアも認められず、接合状態は良好である。Table 9 は、表面の仕上げ状態(粗度)を 3 段階に変化させた SS41 の母材に、 Mo_2FeB_2 系硬質合金を焼結接合した場合の剪断強度の測定結果であるが、仕上げ状態の影響は少なく、比較的

Table 9. Effect of surface roughness on the shear strength of Mo_2FeB_2 complex boride base hard alloys sinter-bonded with SS41 (MPa).

Sample	Surface roughness of SS41 substrate (R_{max} : μm)		
	<1	2-3	23-44
V30	428	428	—
V40	427	418	429

表面粗度が粗くても高い接合強度が得られている。これは接合時に、接合界面に Fe-B 共晶液相が形成され、ある程度凹凸があっても液相が隙間を埋めるためと推察される。さらに Mo_2FeB_2 系硬質合金の熱膨張係数は、鋼材に近いばかりでなく、結合相組織を合金組成によりフェライト、マルテンサイトおよびオーステナイトと変化させることにより、ある程度調整可能であるため、種々の鋼材と接合可能である。またボールミル粉をグリーンシートあるいはスラリー状にしたものを焼結接合することにより、母材表面に数百 μm から 1 mm 程度の比較的薄い硬質合金層を形成することもできる。

3.3.7 用途

以上のように Mo_2FeB_2 系硬質合金は、

- ①高強度である。
- ②耐摩耗、耐食性に優れる。
- ③相手材攻撃性が少ない。
- ④熱膨張係数が鋼材に近い。
- ⑤鋼材と焼結あるいは拡散接合が可能である。
- ⑥比重が超硬合金の 3/5 と鋼材に近い。

などの特徴の他、

- ⑦銅、亜鉛などの非鉄金属と反応性が少ない。
- ⑧成分として W, Co をほとんど含まない。

などの優れた特徴を有している。

これらの特徴を生かして Mo_2FeB_2 系硬質合金は、射出成形機部品、製缶工具、熱間伸銅ダイス、亜鉛浴軸受け、流動床ボイラー用保護部材などを始めとして種々の

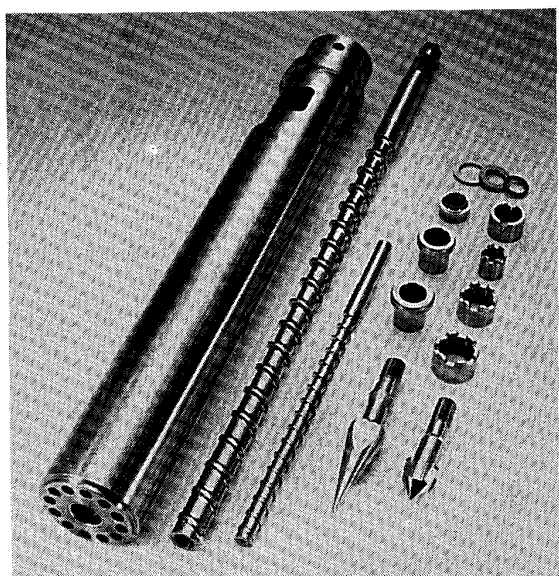


Photo 4. Various injection molding machine parts composed of Mo_2FeB_2 complex boride base hard alloys.

耐摩耗耐食部品として実用化されている。

Photo 4 に、 Mo_2FeB_2 系硬質合金として適用例の多い種々の射出成形機部品を示す。

3.4 Mo_2NiB_2 複硼化物系サーメット

硬質耐摩耗材料においては、超硬合金においても Ni 結合相の利用が増加しているように、耐摩耗性ばかりでなく優れた耐食性および耐熱性を合わせ持った材料に対する要求が増加している。この要求に答えるために開発されたのが、 Mo_2NiB_2 複硼化物系サーメットである。このサーメットは、 Mo_2FeB_2 系硬質合金同様、反応硼化焼結法により形成される Mo_2NiB_2 型の複硼化物 (Fig. 7) より成る硬質相と、Ni ベースの結合相の 2 相から構成される。硬度は、 Mo_2NiB_2 が約 Hv 1500⁴⁶⁾ と Mo_2FeB_2 (約 Hv 2000) より低いため、 Mo_2FeB_2 系硬質合金より若干劣るが、抗折力はほぼ同等、高温強度、耐食性は非常に優れる。最近増加しているフッ素系樹脂の射出成形への適用を考え、10% フッ化水素酸溶液中で、Cr 添加量を変化させた Mo_2NiB_2 複硼化物系サーメットの腐食試験を行った結果を Fig. 8⁴⁷⁾ に示すが、このサーメットは、高耐食材料である Hastelloy C と同等かそれ以上の優れた耐食性を有することがわかる。これらの特徴を生かして、耐熱耐食耐摩耗部品、例えば射出成形機およびガラス成形機部品などとして実用化されつつある。

4. おわりに

以上硼化物の種類、構造および諸特性、硼化物を利用した硬質材料、特に反応硼化焼結法により形成される 3 元硼化物を利用した $\text{M}_2\text{M}'\text{B}_2$ 型サーメットの開発およ

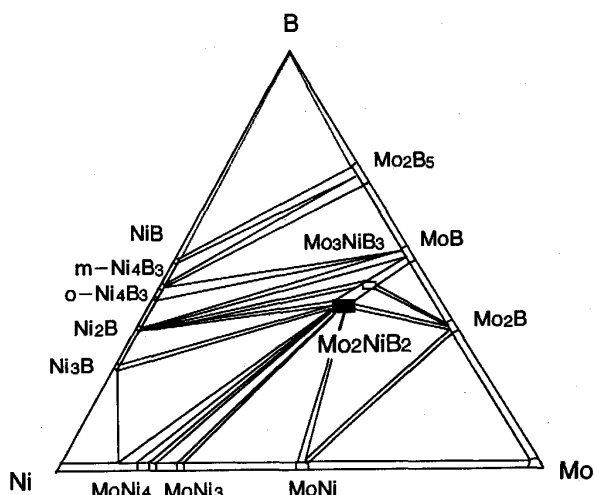


Fig. 7. Isothermal cross section of B-Mo-Ni system at 1073 K.

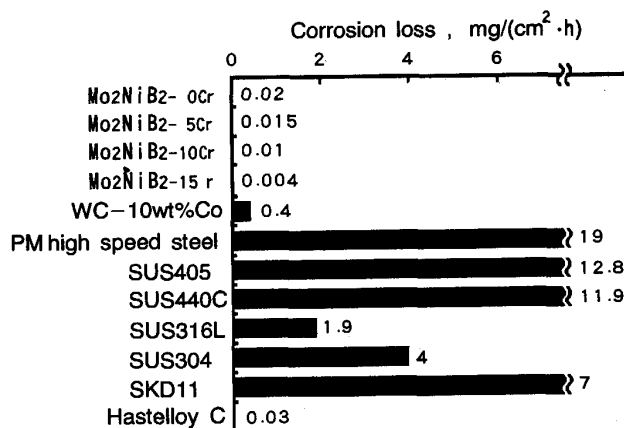


Fig. 8. Corrosion weight loss of Mo_2NiB_2 complex boride base hard alloys (Ni-6 mass% B-58.6 mass% Mo-x mass% Cr) and reference materials in a 10 mass% hydrofluoric acid (HF) solution at 313 K for 36 ks.

び実用化の状況について述べてきたが、硼化物系硬質材料の歴史はまだ浅く、その開発は途についたばかりである。

Badzian⁴⁸⁾ が、超硬質材料の開発指針として、ダイヤモンド構造の改良の他に、B, C, N などの軽元素相互の化合物、硼化物および硼素亜酸化物のような侵入型固溶体を挙げているように、硼素および硼化物の応用は、既存物質の利用だけでなく、新物質、新材料の発見、創生が大いに期待される。今後、硼化物の優れた特性を生かした硬質耐摩耗材料が、数多く開発され用途が拡大していくことを期待している。

文 献

- 1) 加藤康司: 日本金属学会会報, 22 (1983), p. 302
- 2) G. V. Samsonov and V. V. Stasovskaya: Poroshkovaya

- Metallurgiya (1966) 12, p. 95
- 3) 金属結晶の物理 (宮原将平監修) (1968), p. 29 [アグネ]
 - 4) R. Thompson: Progress in Boron Chemistry, ed. by R. J. Brotherton and H. Steinberg (1970), p. 181 [Pergamon Press]
 - 5) ゲ・ヴェ・サムソフ, イ・エム・ヴィニッキー: 高融点化合物便覧 (1977) [日ソ通信社]
 - 6) 中野喜久男: セラミックス, **24** (1989), p. 500
 - 7) 岡田 繁: 神奈川大学工学研究所報 (1986) 9, p. 103
 - 8) R. L. Fleischer: J. Met., **37** (1985) 12, p. 16
 - 9) Boron and Refractory Borides, ed. by V. I. Matkovich (1977) [Springer-Verlag]
 - 10) R. Thompson: The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides, ed. by R. Freer (1990), p. 113 [Kluwer Academic Publishers]
 - 11) H. Pastor: 文献 9), p. 457
 - 12) T. Watanabe and S. Kouno: Modern Development in Powder Metallurgy Vol. 14, ed. by H. H. Hausner, H. W. Antes and G. D. Smith (1981), p. 373 [MPIF]
 - 13) 渡辺忠彦: 粉体および粉末冶金, **30** (1983), p. 140
 - 14) 渡辺忠彦, 徳永洋一: 日本金属学会会報, **25** (1986), p. 1018
 - 15) 西山勝廣: 東京工業大学学位論文 (1990), p. 216
 - 16) 西山勝廣: 粉体および粉末冶金, **37** (1990), p. 898
 - 17) 鳥塚史郎, 西尾浩明: 粉体および粉末冶金, **36** (1989), p. 100
 - 18) 鳥塚史郎, 原田 淳, 西尾浩明: 日本金属学会会報, **29** (1990), p. 484
 - 19) K. Nishiyama and S. Umekawa: Trans. JSCM, **11** (1985), p. 53
 - 20) 文献 15), p. 311
 - 21) H. Hofmann and G. Petzow: J. Less-Common Met., **117** (1986), p. 121
 - 22) F. de Mestral and F. Thevenot: The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides, ed. by R. Freer (1990), p. 457 [Kluwer Academic Publishers]
 - 23) 渡辺忠彦: 粉体および粉末冶金, **32** (1985), p. 215
 - 24) 高橋 肅, 村井 誠, 近藤嘉一: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 1604
 - 25) B. Yuriditsky: Int. J. Refract. Hard Metals (1990) 3, p. 32
 - 26) L. S. Sigl and K. A. Schwetz: Powder Metall. Int. **23** (1991), p. 221
 - 27) Th. Jungling, R. Oberacker, F. Thummler, L. S. Sigl and K. A. Schwetz: Powder Metall. Int. **23** (1991), p. 296
 - 28) 高倉敏一, 田中 功, 宮本欽生, 山田 修: 粉体および粉末冶金, **37** (1990), p. 933
 - 29) 酒井恒蔵: セラミックス, **24** (1989), p. 526
 - 30) Yu. Paderno, V. Paderno and V. Filippov: API Conference proceedings 231 Boron-Rich Solids, ed. by D. Emin, T. L. Aselage, A. C. Switendick, B. Morosin and C. L. Beckel (1991), p. 561 [American Institute of Physics]
 - 31) H. Nowotny and P. Rogl: Boron and Refractory Borides, ed. by V. I. Matkovich (1977), p. 413 [Springer-Verlag]
 - 32) P. Rogl and H. Nowotny: J. Less-Common Met., **61** (1978), p. 39
 - 33) H. Haschke, H. Nowotny and F. Benesovsky: Monatsh. Chem., **97** (1966), p. 1459
 - 34) P. Rogl: 私信
 - 35) K. Takagi, S. Ohira, T. Ide, T. Watanabe and Y. Kondo: Met. Powder Rep., **42** (1987), p. 483
 - 36) K. Takagi, M. Komai, T. Watanabe and Y. Kondo: Proc. PM '90 World Conference on Powder Metallurgy, 1 (1990), p. 374 [The Institute of Metals]
 - 37) 山崎裕司, 駒井正雄, 高木研一, 渡辺忠雄: 平成2年度粉体粉末冶金協会春季大会講演概要集 (1990), p. 38
 - 38) 駒井正雄, 山崎裕司, 内富 宏, 高木研一, 渡辺忠雄: 1990年日本金属学会秋期大会講演概要集 (1990), p. 504
 - 39) 浜島和雄: 金属臨時増刊号 (1990) 9, p. 16
 - 40) 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), p. 1041
 - 41) K. Takagi, M. Komai, T. Ide, T. Watanabe and Y. Kondo: Int. J. Powder Met., **23** (1987), p. 157
 - 42) K. Takagi, M. Komai, T. Ide, T. Watanabe and Y. Kondo: Powder Metall. Int., **19** (1987) 5, p. 30
 - 43) 岡本浩明, 岡山浩直, 駒井正雄, 渡辺忠雄, 高木研一, 近藤嘉一: 平成3年度粉体粉末冶金協会春季大会講演概要集 (1991), p. 18
 - 44) 駒井正雄, 岡本浩明, 岡山浩直, 高木研一, 渡辺忠雄: 日本金属学会秋期講演概要 (1991), p. 364
 - 45) 駒井正雄, 高木研一, 渡辺忠雄: 粉体および粉末冶金, **36** (1990), p. 115
 - 46) P. T. Kolomytsev and N. V. Moskaleva: Poroshkovaya Metallurgiya (1966) 8, p. 86
 - 47) M. Komai, Y. Yamasaki and K. Takagi: Sintering'91 (Solid State Phenomena, Vols 25-26), ed. by A. C. D Chaklader and J. A. Lund (1992), p. 531 [Trans Tech Publications]
 - 48) A. R. Badzian: Appl. Phys. Lett., **53** (1988), p. 2495