

© 1987 ISIJ

鉄複ほう化物系硬質合金の組織におよぼす 表面仕上げ条件ならびに合金成分の影響

論文

高木 研一*・駒井 正雄*・福森 正仁*
渡辺 忠雄*・近藤 嘉一*²

Effects of Surface Finishing Conditions and Alloying Elements on the Structure of an Iron Molybdenum Boride Base Hard Alloy

Kenichi TAKAGI, Masao KOMAI, Masahito FUKUMORI,
Tadao WATANABE and Yoshikazu KONDO

Synopsis :

A recently developed iron molybdenum boride base hard alloy has good mechanical properties, excellent wear and corrosion resistance. This hard alloy produced by liquid phase sintering consists of a hard phase composed mainly of a Mo_2FeB_2 type complex boride and an iron base, stainless steel-like binder phase.

In the present investigation, both the effects of surface finishing condition on the binder phase and the effects of alloying elements on the structure and alloy partitioning were studied by X-ray diffractometry, Auger analysis, transmission electron microscopy, etc.

Results indicate that the binder phase of the alloy becomes martensitic or austenitic depending on the alloy composition and sintering conditions, and that sometimes the martensitic transformation of the austenite in the binder phase is induced by surface grinding.

This hard alloy contains the Fe_2B or M_6C (M : metal) phases depending on the composition in addition to the Mo_2FeB_2 type complex boride and an iron base binder phase.

A martensitic binder of the alloy seems to give higher transverse rupture strength and hardness than an austenitic binder.

Key words : surface finishing ; alloying element ; Mo_2FeB_2 ; boride base hard alloy ; alloy partitioning ; alloy structure.

1. 緒 言

鉄複ほう化物系硬質合金¹⁾²⁾ (以下硬質合金と略す)は、Cr, Ni, Mo などを含む鉄ベースの結合相中に、硬質相となる Mo_2FeB_2 ³⁾ タイプの複ほう化物を微細分散させた、耐摩、耐食性に優れた高強度焼結合金である。

この硬質合金は、超硬合金と比較して、鋼材と拡散、あるいは焼結接合が容易であること⁴⁾、銅、亜鉛などの非鉄金属との反応性が少ないことなどいくつかの特徴を有し、銅の熱間押出ダイス、製缶用シーミングロールなどの耐摩耗部品に適用が始まっている。

一般に高硬度材料は、研削加工により最終仕上げされるが、超硬合金の場合は、表面研削により、加工面にかのり残留応力が生じるとともに、結合相である Co が

歪み誘起変態により、面心立方晶から六方晶に変態することが知られている^{5)~7)}。

硬質合金の結合相の組成は、ステンレス鋼に類似していると考えられ、Cr, Ni などの合金元素の量により異なるが、焼結時に残留オーステナイトが生じた場合、仕上加工により残留応力が生じるばかりでなく、この残留オーステナイトがステンレス鋼同様、マルテンサイトに変態する⁸⁾ 可能性がある。

さらに硬質合金の焼結は、液相焼結中に正方晶である U_3Si_2 構造を有する Mo_2FeB_2 タイプの複ほう化物を形成させる反応焼結法により行われており、その微細組織ならびに合金成分の各相への分配状態に関しては、まだ不明な点が多い。

本研究においては、X線応力測定⁹⁾¹⁰⁾ およびX線回折

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 6 月 9 日受付 (Received June 9, 1986)

* 東洋鋼鋳(株)技術研究所 (Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd., 1296 Higashitoyoi Kudamatsu 744)

*² 東洋鋼鋳(株)技術研究所 工博 (Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co., Ltd.)

により、表面仕上状態の硬質合金の組織、特に結合相組織におよぼす影響について調査するとともに、 Mo_2FeB_2 タイプの複ほう化物および鉄ベースの結合相以外の第三相の形成状態、ならびに合金成分の各相への分配状態について、X線回折、走査型オージェ、透過電顕などにより調査したので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

本実験に使用した硬質合金 A, B 二試料の合金組成、および機械的特性を Table 1 に示す。これらの試料は、あらかじめアトマイズ法により製造した Fe-13.5B-4.8Cr 合金粉末に、Mo, Cr, Ni, Fe の金属粉末を所定の組成になるように配合後、潤滑剤としてパラフィン 5 wt%，混合粉碎、乾燥造粒などの後工程で形成される粉末表面の酸化皮膜を焼結中に還元するため、0.4 wt% のグラファイト粉末を添加し、アセトン中で湿式混合粉碎後、乾燥、造粒、プレス成形を行い圧粉体を作成した。この圧粉体を真空中、1 225~1 250°C で 20 min 焼結後、表面研磨を行い供試材とした。供試材

Table 1. Compositions and mechanical properties of specimens.

Specimen	Composition (wt%)					Transverse rupture strength (kg/mm ²)	Hardness Density	
	B	Mo	Cr	Ni	Fe		HRA	(g/cm ³)
A	5.4	46.6	1.9	2.9	bal.	201	89.0	8.20
B	5.4	47.1	9.6	2.9	bal.	182	87.5	8.20

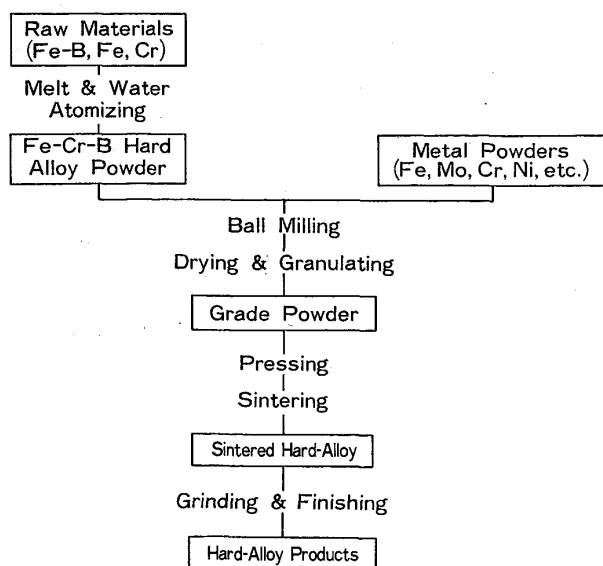


Fig. 1. Flow chart of the production of the iron-molybdenum boride base hard alloy.

の製造工程を Fig. 1 に示す。

2.2 電解研磨

本実験に先だつて、試料表面に形成されると考えられる加工歪み層あるいは加工変質層の除去条件を検討するため、ステンレス鋼の電解研磨¹¹⁾¹²⁾に用いられる 65% 無水酢酸 765 cc, 過塩素酸 185 cc, 水 50 cc, エチルアルコール 1 000 cc の混合液中で電流電位曲線を測定するとともに、種々の電圧で電解研磨を行った試料の表面観察を行い、適正電解研磨電圧を調査した。その結果、試料 A, B 共に硬質相あるいは結合相の選択エッチングがなく電解研磨が行える電圧は 9~15 V であった。参考として 13 V で電解研磨を行った試料 B の二次電子線像を Photo. 1 に示すが、試料表面はほぼ平滑化されている。よつて本実験では、両試料とも 10~13 V で電解研磨を行った。

2.3 ほう化物ならびに析出物の抽出

Speed 法¹³⁾¹⁴⁾により、10% アセチルアセトン-1% テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール混合液（以下 10% AA 液と略す）中で、供試材を定電位電解し、ほう化物およびその他の析出物の抽出を試みた。なお定電位電解条件を決定するため、硬質相である Mo_2FeB_2 および結合相と組成が近いと考えられる SUS 316, 405 の分極曲線を、飽和カロメル電極 (S.C.E.) を照合電極に、白金板を陰極とし、ポテンシオスタットにより自然浸漬電位より 50 mV/min の電位走査速度で測定した。

2.4 表面仕上状態の影響

エメリー紙 #120, #1 000 および 1 μm ダイヤモンド砥粒ラッピング仕上げの三段階に仕上状態を変えた試料、およびエメリー紙 #1 000 仕上げ後表面を電解研磨により約 50 μm 除去した試料について、結合相の α

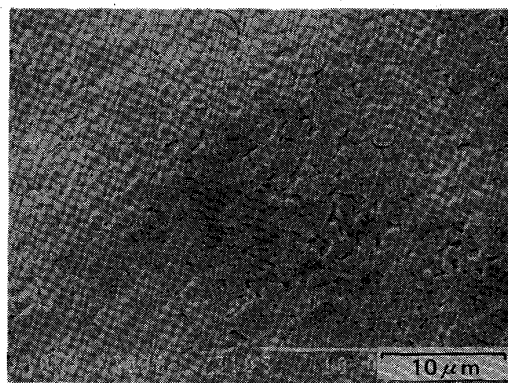


Photo. 1. Secondary electron image of the surface of specimen B electro-polished at 13 V in acetic anhydride-perchloric acid-ethanol solution.

$\{110\}$ および $\gamma\{111\}$ ピークの強度変化を, Cu ターゲットを用い, モノクロメーター付回転対陰極型 X 線回折装置 RAD-RB (理学電機製) で測定した. なお X 線回折では α (フェライト) と α' (マルテンサイト) の区別は明瞭にはできないため, 以下 α と α' を含めて α と記す.

さらに上記表面仕上状態を変えた試料表面の残留応力測定を, 歪み測定用アタッチメントを取り付けた RAD-RB X 線回折装置 (ターゲット: Cr, フィルター: V) により, 硬質相は $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\{311\}$ ピークを, 結合相は $\alpha\{211\}$ ピークを用いて測定した.

2.5 組織調査

硬質合金を構成する相, 特に硬質相, 結合相以外の第三相の有無を調査するため, 電解研磨により加工歪み層を取り除いた試料, および Speed 法により抽出したほう化物などの析出物の X 線回折を行った. さらに X 線回折で同定された相, ならびに各相中の合金成分の分布状態を調査するため, 走査型オージェ電子顕微鏡 JAMP-10 (日本電子製) によりラッピング面のオージェ分析を行うとともに, イオンエッチングにより薄膜を作成し, エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を装備した透過型電子顕微鏡 JEM-200 CX (日本電子製) により, Na 以上の元素について硬質相, 結合相おのの元素分析を行った.

3. 実験結果および考察

3.1 表面仕上状態による X 線回折ピークの変化

Fig. 2 に表面仕上状態を, 四段階に変えた試料 B の結合相の $\alpha\{110\}$ および $\gamma\{111\}$ ピークの強度変化を, おのの同一試料の Mo_2FeB_2 の $\{002\}$ ピーク強度に対する比で示した. エメリー紙 #120 研磨面では $\gamma\{111\}$ ピークは認められず, 結合相は α 単相であつた. しかし, エメリー紙 #1000 研磨面, $1\mu\text{m}$ ダイヤモンド砥粒ラッピング面と仕上状態が鏡面に近づくに従い, $\alpha\{110\}$ ピークの強度比は減少し, $\gamma\{111\}$ ピークの強度比は増加した. 電解研磨面では, $\alpha\{110\}$ ピークは認められず, 結合相は γ 単相であつた. したがって電解研磨面以外の面で同定された α は, 結合相のオーステナイトが機械研磨により加工誘起変態して生じたマルテンサイトと考えられる.

試料 A では, いずれの表面仕上げ状態でも γ ピークは認められず, 結合相は α 単相であり, 研磨による X 線回折ピークの変化は, 歪み効果による広がり以外は認められなかつた. なお電解研磨面の α ピークの半価幅が広がったことから, 試料 A の結合相はマルテンサイト化していると推察される.

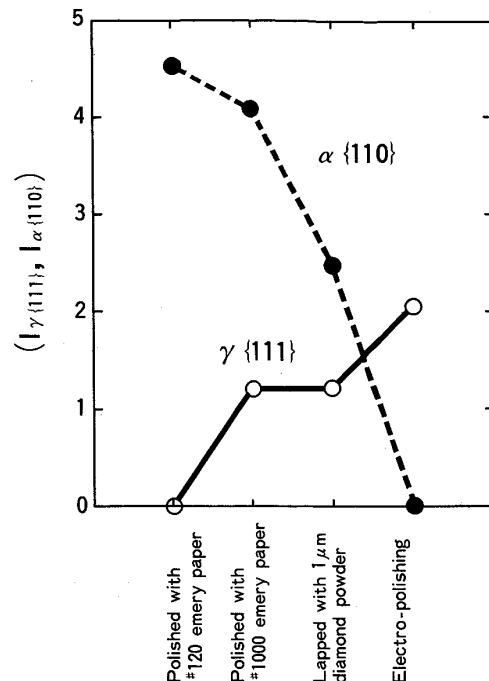


Fig. 2. Effect of surface states of specimen B on the peak intensity of $\gamma\{111\}$ and $\alpha\{110\}$ normalized by the intensity of $\text{Mo}_2\text{FeB}_2\{002\}$.

Table 2. Residual stresses in binder and hard phase of specimen A in various polished states.

	Polished state	Residual stress (kg/mm ²)
Binder phase	Polished with # 120 emery paper	-97
	Polished with # 1000 emery paper	-77
	Lapped with 1 μm diamond powder	-49
	Electro-polishing	+ 6
Hard phase	Polished with # 120 emery paper	-138
	Polished with # 1000 emery paper	-69
	Lapped with 1 μm diamond powder	-31
	Electro-polishing	- 1

+ : Tension - : Compression

3.2 表面仕上状態による残留応力の変化

Table 2 に, 表面の仕上状態を四段階に変えた試料 A の, 残留応力測定結果を示す. エメリー紙 #120 研磨面では, 鉄ベースの結合相, および Mo_2FeB_2 タイプの硬質相において, おのの 97 kg/mm², 138 kg/mm² の圧縮応力が, エメリー紙 #1000 研磨面では, 77 kg/mm², 69 kg/mm², $1\mu\text{m}$ ダイヤモンド砥粒ラッピング面では, 49 kg/mm², 31 kg/mm² の圧縮応力が測定された. このように, 超硬合金同様硬質合金においても, 機械研磨によりかなりの残留応力が生じていた. 一方電解研磨面では, 結合相, 硬質相共に残留応力はほとんど認められず, 電解研磨により機械研磨による残留応力は, ほとんど除去されると考えられる.

Table 3. X-ray diffraction patterns of specimens A and B.

Specimen A			Specimen B			Mo ₂ FeB ₂			α -Fe			γ -Fe			Fe ₂ B		
2 θ	d(Å)	I/I ₀	2 θ	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	I/I ₀	hkl
21.84	4.065	1	21.50	4.129	1	4.110		110							3.610	7	110
24.66	3.607	1															
28.44	3.135	23	28.28	3.152	22	3.140	50	001									
31.06	2.876	10	30.70	2.909	12	2.871	20	200									
34.80	2.575	70	34.44	2.601	83	2.575	80	210							2.560	15	200
36.10	2.485	31	35.88	2.500	34	2.488	50	111									
			39.68	2.269	1												
42.56	2.122	92	42.32	2.133	92	2.125	100	201							2.120	25	002
			43.32	2.086	83							2.080	100	111			
44.42	2.037	30	44.06	2.053	24	2.042	50	220									
44.94	2.015	19							2.027	100	110						
45.50	1.991	100	45.24	2.002	100	1.993	100	211							2.010	100	121
			46.10	1.967	1												
50.00	1.822	32	49.62	1.835	32	1.823	60	310							1.830	6	(112)
			50.40	1.809	14							1.800	80	200	1.630	18	(220)
56.22	1.634	1													1.612		202
56.86	1.617	1															130
57.60	1.598	1	57.10	1.611	1	1.600	5	320									
58.48	1.576	1	58.34	1.580	1	1.585		311									
58.74	1.570	16	58.74	1.570	11	1.575	50	002									
65.06	1.432	1							1.433	20	200						
65.50	1.423	1	65.06	1.432	1	1.433		321									
66.84	1.398	14	66.48	1.405	14	1.401	60	410									
67.92	1.378	2	67.92	1.378	1	1.382		202									
69.08	1.358	3	68.74	1.364	3	1.362	20	330							1.370	1	222
70.10	1.341	16	70.06	1.341	14	1.343	60	212							1.350	1	231
72.04	1.309	3	71.74	1.314	3	1.313	20	401									
73.38	1.289	2	73.00	1.294	2	1.292	20	420							1.290	6	(132)
74.16	1.277	20	73.82	1.282	18	1.280	100	411				1.270	50	220			(400)
76.28	1.247	17	75.98	1.251	16	1.255	100	331									
76.56	1.243	14	76.40	1.245	7	1.247		222									
79.54	1.204	1													1.200	13	(123)
80.70	1.189	11	80.60	1.190	10	1.193	100	312							1.190	10	141
82.38	1.169	2							1.170	30	211						
86.94	1.119	1	87.02	1.118	1	1.123		322									
			90.00	1.089	4							1.083	80	311			

試料Bの場合は、 α {211} ピークの強度が弱かったため、結合相の残留応力は測定できなかったが、硬質相については試料Aと大差ない結果が得られた。

したがって、硬質合金の組織をX線回折によって調査する場合は、電解研磨により残留歪み層、あるいは加工変質相を除去する必要があると思われる。

3.3 X線回折による組織の同定

Table 3 に、電解研磨により加工変質層を除去した試料 A, B のX線回折結果を示す。硬質相 Mo₂FeB₂ および結合相 α あるいは γ -Fe の他に、試料Aでは微量の Fe₂B が、試料Bでは $d=2.269$ および 1.967 Å に同定不可能なピークが認められた。ところで試料には、0.1 wt% 前後のカーボンが残留することから、これらは炭化物のピークではないかと考え、10% AA 液中での定電位電解による抽出を検討した。なお Mo₂FeB₂ の回折データとしては、RIEGER ら³⁾ の測定値と GLADYSHEVSKII ら¹⁵⁾ の計算値を併用した。

3.4 10% AA 液中における硬質合金の陽分極挙動

Mo₂FeB₂ および結合相に組成が類似していると思われる SUS 316, 405 の分極曲線を、浴温 25°C、電位走査速度 50 mV/min で測定した結果を Fig. 3 に示す。

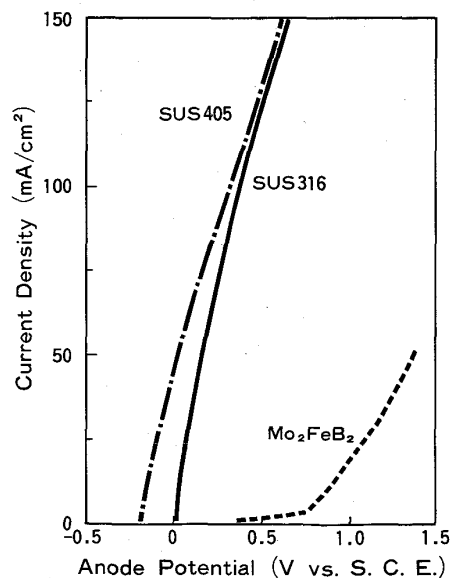


Fig. 3. Anodic polarization curves of stainless steels and Mo₂FeB₂ in a 10% Acetylacetone-1%TMAC-methylalcohol electrolyte.

SUS 316, 405 は、S.C.E. 電極基準で 0 V より貴な電位になると急激に溶解電流が増加した。一方 Mo₂FeB₂

Table 4. X-ray diffraction patterns of the residues isolated from specimen B by potentiostatic isolation using 10%Acetylacetone-1%TMAC-methylalcohol electrolyte.

Specimen B			Mo_2FeB_2			M_6C		
2θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	hkl	$d(\text{\AA})$	I/I_0	hkl
21.80	4.073	1	4.110		110			
28.58	3.120	22	3.140	50	001			
31.00	2.882	11	2.871	20	200			
34.74	2.580	75	2.575	80	210			
35.36	2.536	1				2.53	80	331
36.20	2.479	30	2.488	50	111			
39.96	2.254	2				2.250	80	422
42.62	2.119	91	2.125	100	201	2.120	100	(333)
44.34	2.041	22	2.042	50	220			(511)
45.52	1.990	100	1.993	100	211			
46.42	1.954	1				1.950	80	440
49.36	1.844	0				1.840	40	442
49.90	1.825	38	1.823	60	310			
57.50	1.601	2	1.600	5	320			
58.50	1.576	1	1.585		311			
59.04	1.563	14	1.575	50	002			
65.42	1.425	1	1.433		321	1.430	60	(553)
66.70	1.401	20	1.401	60	410			(731)
68.14	1.374	2	1.382		202			
68.88	1.361	5	1.362	20	330			
70.32	1.337	17	1.343	60	212			
71.92	1.311	4	1.313	20	401			
73.20	1.291	3	1.292	20	420			
74.08	1.278	27	1.280	100	411			
74.50	1.272	2				1.27	60	(555)
76.18	1.248	24	1.255	100	331			(751)
76.70	1.241	6	1.247		222			
80.36	1.193	1				1.200	20	842
80.84	1.187	13	1.193	100	312			
86.98	1.119	1	1.123		322			

の溶解電流は、約 0.7 V より貴な電位で増加が認められた。なお 0~0.7 V の電位域でわずかに認められる溶解電流は、 Mo_2FeB_2 単体作成時に含まれた微量な Fe によるものと考えられる。また成田¹³⁾は、 M_6C 、 M_{23}C_6 (M: Metal) などの炭化物の分解は、10% AA 液中で 0.8 V 付近から起こると報告していることから、0.5~0.7 V の陽極電位で定電位電解を行えば、硬質相であるほう化物、および炭化物の分離抽出が可能と考えられる。

そこで試料電位を 0.6 V とし、定電位電解した試料 B の X 線回折を行つたところ、Table 4 に示すように、 Mo_2FeB_2 の他に、 M_6C が同定され、この M_6C ピークが、Table 3 中の同定できなかったピークに対応することが明らかになった。よつて試料 B には、 Mo_2FeB_2 および $\gamma\text{-Fe}$ 以外に微量の M_6C が含まれていると考えられる。

3.5 硬質合金の組織

X 線回折により同定された各相の存在状態を走査型オージェ電子顕微鏡により調査した。Photo. 2 および Fig. 4 に試料 A の二次電子線像とオージェスペクトルを示す。 Mo_2FeB_2 タイプの複ほう化物 Point 1 からは、Mo, Fe, B は明瞭に認められるが、Ni は認められない。

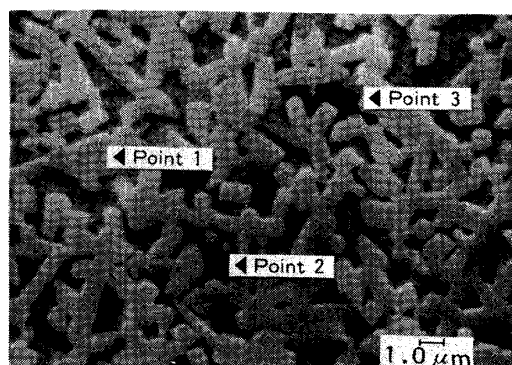


Photo. 2. Secondary electron image of specimen A.

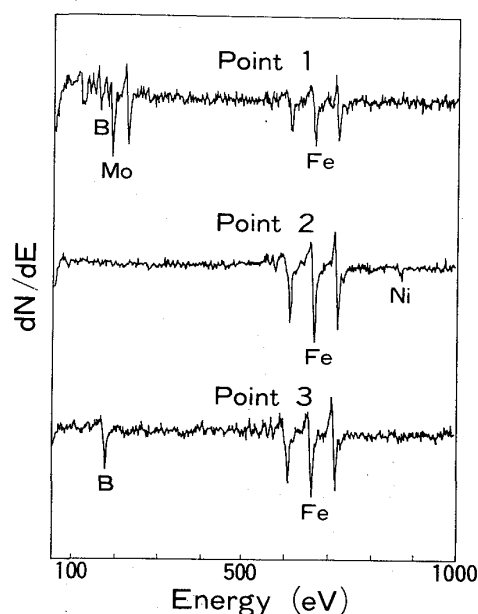


Fig. 4. Auger spectra of specimen A.

また Cr の存在の有無ははっきりしない。鉄ベースの結合相 Point 2 においては、Fe, Ni のみが認められ Cr は認められない。黒い相 Point 3 からは、Fe と B が認められ、この相は Fe_2B と考えられる。このように、オージェ分析結果と X 線回折結果は良く対応しており、Mo と B の原子比 Mo/B が 1 より小さい試料 A では、 Mo_2FeB_2 タイプの硬質相形成に過剰な B が、 Fe_2B を形成していることがわかる。また Cr についてははっきりしないが、Ni は結合相にのみ固溶していると考えられる。

試料 B の二次電子線像とオージェスペクトルを、Photo. 3 および Fig. 5 に示す。Point 1 からは、Mo, Fe, B の他に Cr が認められ、この硬質相は Mo_2FeB_2 に Cr を置換固溶した $(\text{Mo, Fe, Cr})_3\text{B}_2$ と表わせる複は

う化物になっていると思われる。Point 2 からは、Fe の他に Cr, Ni および少量の Mo が認められ、この結合相はこれらの元素を固溶していると考えられる。硬質相を取り巻く白い相 Point 3 からは、Mo, C, Cr, Fe および微量の Ni が認められることから、 M_6C 炭化物と思われる。このように、Mo/B 原子比および Cr 含有量が試料 A より大きい試料 B では、Cr を置換固溶した硬質相 $(Mo, Fe, Cr)_3B_2$ の形成に過剰な Mo が結合相中に固溶するだけでなく、その一部が M_6C として硬質相周辺に析出すること、Cr は硬質相、結合相共に、Ni は結合相のみに固溶することが判明した。

次に試料 A, B の分析電顕による明視野像を Photo. 4 に示す。いずれの写真も a 部がほう化物相、b 部が鉄ベースの結合相である。試料 A のほう化物相が暗くなっているのは、選択エッチングにより若干ほう化物相が厚くなったためである。ほう化物相は転位密度が低く、おそらく単結晶になっていると思われる。一方 b 部の結合相は、いずれも転位密度が高く、電子線回折の結果も α であり、特に試料 A においてはラスマルテンサイトらしき組織も

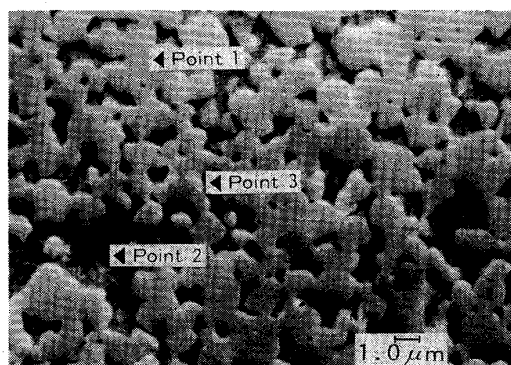


Photo. 3. Secondary electron image of specimen B.

認められることから、いずれもマルテンサイト化しているのではないかと推察されるがさらに検討が必要である。なお試料 B の結合相は、X線回折ならびに後述する Md 点を考慮すると、イオンエッチング中にマトリックスの拘束が少なくなり、焼結時のオーステナイトが、マルテンサイトに変態したのではないかと推察される。

次に試料 A, B 各相の X 線分析結果を Fig. 6, 7 に示す。試料 A では、オージェ分析では明瞭に認められなかった Cr が、少量ながら硬質相、結合相共に検出された。つまり試料 A においても合金成分 Cr は、結合相中だけでなく、その一部が硬質相中の Fe および Mo と置換し、 $(Mo, Fe, Cr)_3B_2$ の形で硬質相中に固溶していると考えられる。Ni は、オージェ分析同様結合相中にのみ認められた。また、Mo/B 原子比が 1 より小さく、理論的に

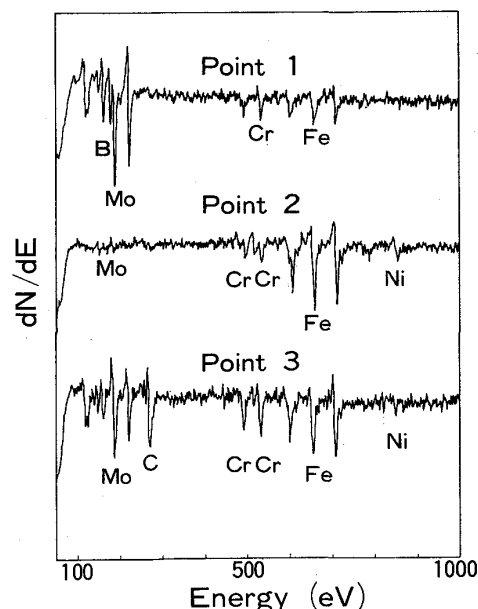
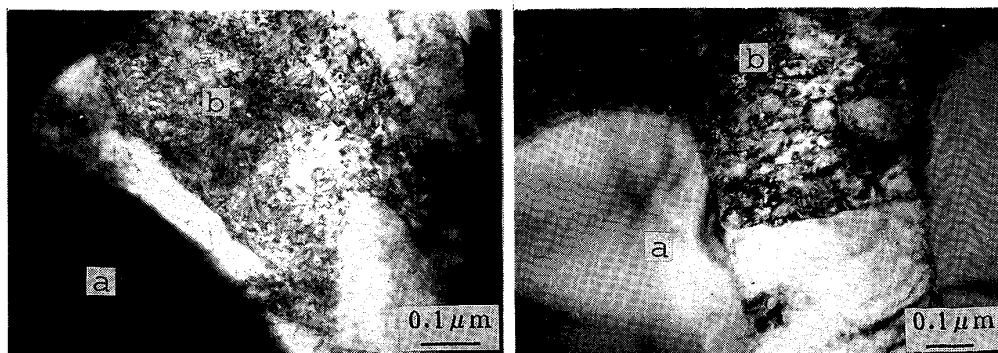


Fig. 5. Auger spectra of specimen B.



Specimen A

a : Hard phase b : Binder phase

Specimen B

Photo. 4. Thin-foil electron micrographs of specimens A and B.

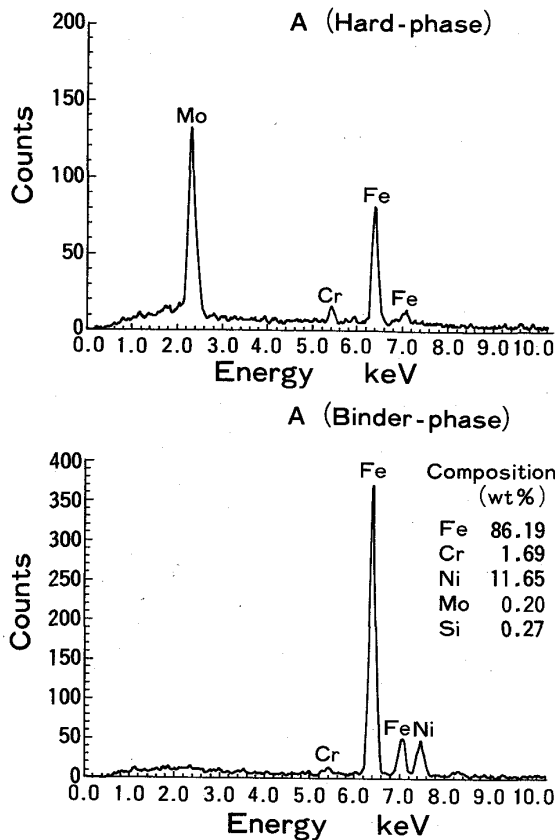


Fig. 6. X-ray energy spectra of specimen A.

は硬質相形成に過剰な Mo が存在しない試料 A においても, EDX 分析により, 結合相中にわずかながら Mo が検出された。硬質相については B 分析ができないため, 定量分析は行わなかった。Si は原料粉中の微量不純物と考えられる。

試料 B についても A 同様, Cr は硬質相, 結合相共に, Ni は結合相中にのみ検出された。結合相からは, 5.68 wt% の Mo が検出され, Mo/B 比が A より大きく, Cr を置換固溶した試料 B では, 硬質相 $(\text{Mo, Fe, Cr})_3\text{B}_2$ の形成に過剰となった Mo が, 結合相中に固溶しているのが認められた。

ところで先に述べた加工誘起変態が試料 B で起こるとすれば, その M_d 点は室温以上にあると考えられる。そこで定量分析結果より, 18-8 ステンレス鋼で用いられる 30% の歪みを与えた時 50% のマルテンサイトを生じる M_{d30} の式¹⁶⁾より, M_d 点を計算してみた。なお結合相単独の C, N の値は分析できないため, C は残留カーボンの分析値 0.10 wt% とし, N はトレースであつたため 0 とした。

$$M_{d30}(^{\circ}\text{C}) = 413 - 462(\% \text{C} + \% \text{N}) - 9.2(\% \text{Si}) \\ - 8.1(\% \text{Mn}) - 13.7(\% \text{Cr}) - 9.5(\% \text{Ni})$$

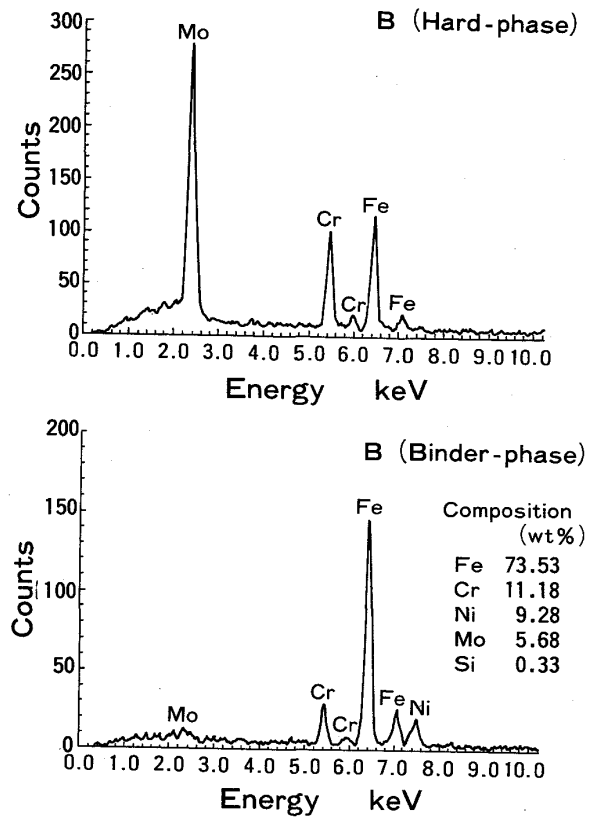


Fig. 7. X-ray energy spectra of specimen B.

-18.5(%Mo)

その結果 M_d 点は約 20°C となり, 試料 B の機械研磨面で, X線回折により加工誘起変態により生じたマルテンサイトが検出された結果とよく一致している。

3.6 特性におよぼす組織の影響

試料 A, B の特性を比較した場合, 抗折力, 硬度共に試料 A の方が高い値を示している。両試料の B 量は同じであり, 硬質相の量に大きな差があるとは考えにくい。Photo. 2, 3 より, Fe_2B あるいは M_6C は微細に分散しており, これらの第三相が特性に大きな影響をおよぼしているとは思われない。しかしながら両者の硬質相の形状を比較した場合, 試料 A は角柱状であるのに対し, 試料 B は丸みを帯びているのが観察される。このことから硬質相の形状は, Mo_2FeB_2 中の Cr 含有量により変化するのではないかと推察されるが, 特性との関係は明確でなく, 今後さらに詳細な調査が必要である。両試料の最も大きな違いは, 主として Cr および Mo 含有量の差によるものと思われる結合相組織の差, つまりマルテンサイトとオーステナイトの差である。このことより, 抗折力, 硬度共に, 結合相がオーステナイトの場合より, マルテンサイト化した場合の方が, 高い値を示すのでは

ないかと推察される。

4. 結 言

鉄複ほう化物系硬質合金の組織におよぼす表面仕上状態、ならびに合金成分の影響、合金成分の各相への分配状態、組織と特性の関係などを調査した結果、以下のよう結論を得た。

1) 硬質合金は、組成および製造条件によつて、結合相がマルテンサイトあるいはオーステナイトとなり、表面仕上状態により表面に加工変質層、あるいは残留歪み層が生じるとともに、オーステナイトの一部は、加工誘起変態によりマルテンサイトになる場合がある。

2) 硬質合金は、 Mo_2FeB_2 タイプの硬質相と鉄ベースの結合相のほかに、組成により微量の Fe_2B あるいは M_6C を含む。

3) 合金成分 B は、 Mo_2FeB_2 タイプの硬質相を形成する一方、硬質相形成に過剰な場合、 Fe_2B として析出する。

4) 合金成分 Mo は、B 同様 Mo_2FeB_2 タイプの硬質相を形成する一方、硬質相形成に過剰な場合、結合相中に固溶するだけでなく、Mo リッチな M_6C として析出する。

5) 合金成分 Cr は、結合相中に含まれるだけでなく、一部は硬質相中の Mo, Fe と置換し、 $(\text{Mo, Fe, Cr})_3\text{B}_2$ タイプの複ほう化物を形成すると考えられる。

6) 合金成分 Ni は、硬質相中からは検出されず、結合相中にのみ固溶すると思われる。

7) 硬質合金は、結合相がオーステナイトの場合より、マルテンサイト化した方が、抗折力、硬度共に高い値を示すと思われる。

文 献

- 1) K. TAKAGI, S. OHIRA, T. IDE, T. WATANABE and Y. KONDO: Modern Developments in Powder Metallurgy, ed. by E. N. AQUA and C. I. WHITMAN, **16** (1985), p. 153 [Metal Powder Industries Federation]
- 2) 近藤嘉一, 渡辺忠雄, 井手恒幸, 高木研一: 日本接着協会誌, **21** (1985), p. 18
- 3) W. RIEGER, H. NOWOTNY and F. BENESVSKY: Monatsh. Chem., **95** (1964), p. 1502
- 4) 河村次男, 坂本信夫, 高木研一, 福森正仁, 渡辺忠雄, 近藤嘉一: 鉄と鋼, **71** (1985), S770
- 5) 鈴木 寿, 林 宏爾: 日本金属学会誌, **38** (1974), p. 604
- 6) 鈴木 寿, 林 宏爾: 日本金属学会誌, **39** (1975), p. 754
- 7) 大槻悦夫, 増田良道: 粉体および粉末冶金, **28** (1981), p. 55
- 8) ステンレス鋼便覧 (長谷川正義監修) (1975), p. 120 [日刊工業新聞社]
- 9) 八代 勉: 材料科学, **19** (1982), p. 138
- 10) X線応力測定法 (日本材料学会編) (1981) [養賢堂]
- 11) D. R. GABE: Corros. Sci., **13** (1973), p. 175
- 12) D. R. GABE: Metallography, **5** (1972), p. 415
- 13) 成田貴一: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 2119
- 14) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **44** (1980), p. 1288
- 15) E. I. GLADYSHEVSKII, T. F. FEDOROV, Yu. B. KUZ'MA and R. V. SKOLOZDRA: Poroshkovaya Metallurgiya (1966) **4**, p. 55
- 16) ステンレス鋼便覧 (長谷川正義監修) (1975), p. 59 [日刊工業新聞社]