

MA-SPS による機能性硬質材料に関する研究

中川 昌幸* 永井 智裕* 遠藤 桂一郎*
林 成実* 近 正道** 森田 渉***

Study on Functionally Enhanced High-Hardness Composite.

NAKAGAWA Masayuki*, NAGAI Tomohiro*, ENDO Keiichiro*,
HAYASHI Narumi*, CHIKA Masamichi** and MORITA Wataru***

抄 録

本研究では、メカニカルアロイングー通電加圧焼結（以下 MA-SPS）法を用いて、TiB₂ と Ni の複合化を検討し、2200HV の緻密な焼結体が得られた。また、青銅系銅合金の切削屑をポットミルで予備粉砕した後 TiB₂ と混合して MA-SPS 法により複合化した結果、断面硬さが 530HV の緻密な焼結体が得られた。

1. 緒 言

本研究は、工業技術総合研究所におけるコア技術研究として、「材料・サステナビリティ技術」分野に該当するテーマに位置付けられている¹⁾。

研究対象として、産業の基盤技術である切削や塑性加工に用いられる工具や金型の耐久性向上を目指した硬質材料の開発を検討した。金型、工具の耐久性向上は高付加価値化につながるだけでなく、段取り替えにかかる人件費削減など低コスト化にも直結するため、企業における競争力向上につながるものである。

我々は、硬質材料として TiB₂ を用いた焼結複合材を検討してきた²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾。TiB₂ はホウ化物セラミックスであり、モース硬度がタングステンカーバイド（以下 WC）と同等以上と非常に硬く、熱伝導性、電気伝導性が金属とセラミックスとの中間程度という特徴的な物性を持っている。また、比重は 4.4g/cm³ で WC の 15.63g/cm³ と比べると非常に小さく、これらの性質から超硬合金における WC の置き換えや軽量の硬質・耐摩耗材料としての活用が期待され

ている。本研究では、この TiB₂ と Ni を用いた MA-SPS 焼結による複合化を検討した。

もう一つの研究対象として、「サステナブル」な材料開発として、Cu 合金切削屑のリサイクル技術を検討した。Cu 合金は鋳造品を切削し、水道配管や継ぎ手などに多く用いられる。このような部品の製造時に切削屑が生成されるが、廃材は溶解・精錬・成分調整により再生材として利用される。本研究では通常用いられるプロセスである溶解・精錬を介さず、脱炭素に資するアップサイクル法として青銅系鋳物材料の切削屑をポットミルで予備粉砕して、MA により TiB₂ 粉末と混合、混錬した後、SPS 焼結を試みた。

本報では、MA-SPS プロセスを用い、TiB₂-Ni 硬質材料および、青銅系銅合金切削屑と TiB₂ の複合化について検討した結果を報告する。

2. MA-SPS による TiB₂-Ni 複合材の検討

2.1 供試材および実験方法

供試材には(株)高純度化学研究所製の TiB₂、Ni 粉末を使用した。それぞれ粒径は 2~3μm である。TiB₂ と Ni の配合比は重量比で 3:1 とし、総量 6g の粉末を用意した。MA は(株)フリッチュジャパン製遊星型ボールミル PL-7を使用した。

* 技術統括センター

** 上越技術支援センター

*** 素材応用技術支援センター

表 1 供試材

サンプル	供試材		
	粉末配合比		
	TiB ₂	Ni	計
A	0.75	0.25	1.00
B			
C			

表 2 MA 条件

MA条件				
サンプル	回転速度 [rpm]	加工時間[min]		サンプル： ボール比
		TiB2のみ	TiB2 + Ni	
A	720	0	1方向15min	1:46
B		0	リバース5min x 3	
C		リバース5min x 2	リバース5min x 3	

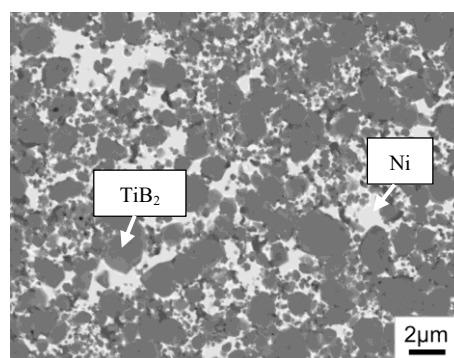
供試材粉末の配合比を表 1 に、MA 条件を表 2 にそれぞれ示す。MA の効果を比較するため、条件の異なる 3 つの MA 粉末を作製した。TiB₂ と Ni の混合粉末の MA 時間は 15min とし、条件 A は回転方向を一定、条件 B は 5min ごとに回転方向を 2 回反転させた。また、条件 C は B と同様に 5min ごとに 2 回反転させたが、その前処理として TiB₂ のみ 5min で 1 回反転させ、計 10min の MA を行った。

使用した SPS 焼結機は(株)シンターランド製 LaBOX-110 である。焼結条件は焼結温度 1080℃、保持時間 5min、加圧は 30MPa とした。

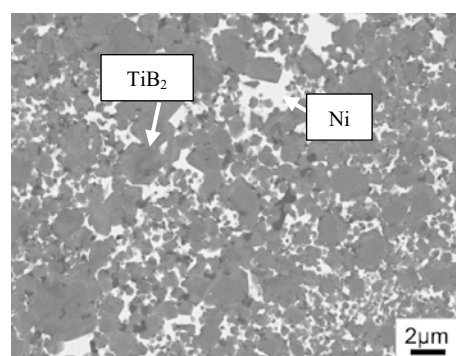
焼結体の硬さは、(株)ビューラー製マイクロビッカース硬度計 VH1102 を用いて測定した。また、断面組織観察には、JEOL 製電界放出形走査電子顕微鏡 JSM-7800FP を用いた。

2.2 結果と考察

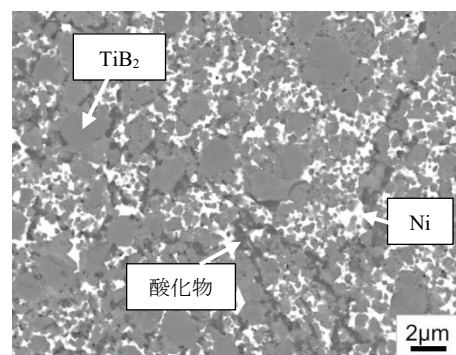
各サンプル断面の反射電子像を図 1 の (a) ~ (c) に示す。濃いグレーの粒子は TiB₂ で、その周辺の明るいコントラストが Ni である。また、1μm 程度以下の微細な黒い粒子が見られる。より暗いコントラストのため、生成した酸化物と考えられる。いずれのサンプルも TiB₂ の粒径は



(a) A



(b) B



(c) C

図 1 焼結体断面の反射電子像

ほぼ原料粉末と同等の 2~3μm のものと、それらの粒子間にさらに細かい 1μm 以下の粒子が分散している。分散状態を比較すると C がより一様な分散となっており、A は TiB₂ および Ni の集中がみられ最も不均一な分散状態と考えられる。MA 条件において A、B は処理時間が同一だが、A では 1 方向に 15min 処理するのに対し、B では 5min ごとに反転し、計 15min の処理となる。MA 処理において回転方向の反転は、材料の混錬をより効率的にする効果があると考えられる。

焼結体断面の硬さ試験の結果を図 2 に示す。

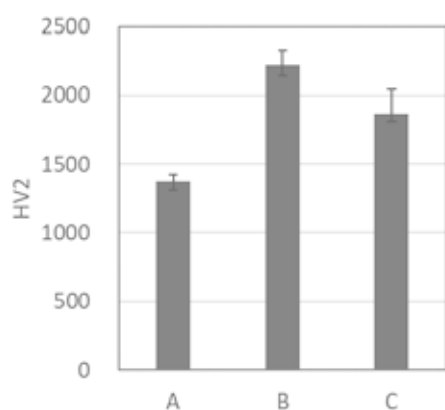


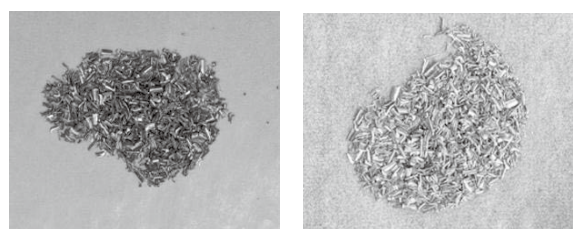
図2 焼結体断面の硬さ (HV2)

MAによる微視組織の均一性はA, B, Cの順に良好となったが、硬さはBが最も硬く 2200HV2と非常に硬い焼結体が得られた。Cの微視組織は最も均一な分散状態と思われるが、硬さがBよりも低い理由として生成した酸化物の影響が考えられる。図1より微細な黒い粒子状のコントラストはCにおいて最も多く、 TiB_2 粒子の界面に分布する傾向が見られる。この微細な酸化物が TiB_2 の界面強度を低下させ、結果として硬さが低下したと推測される。

3. 青銅系銅合金切削屑と TiB_2 の複合化の検討

3.1 供試材および実験方法

使用した青銅鋳物の切削屑の外観を図3(a)に、これをエタノール洗浄した外観を図3(b)に示す。切削屑表面には使用したクーラントの残留や加工熱による酸化物などの付着により茶黒色だが、



(a) 入手状態 (b) エタノール洗浄後

図3 切削屑の外観

表3 ポットミル予備粉碎条件

ポットミル予備粉碎条件		
回転速度 [rpm]	加工時間 [Hr]	サンプル： ボール比
150	6	1:54

表4 MA条件

MA条件		
回転速度 [rpm]	加工時間 [min]	サンプル： ボール比
720	リバース3min x 5	1:17

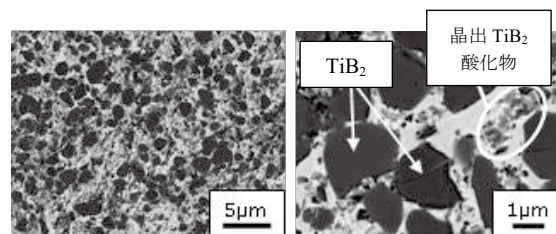
エタノール洗浄により金属光沢を呈しており、付着物はある程度除去されたと考えられる。

エタノール洗浄後の切削屑を予備粉碎としてボールミルで加工後、 TiB_2 粉末を加え、遊星回転ボールミルにより複合化粉末を作製した。粉碎媒体として、ポットミルでは $\phi 20\text{mm}$ のジルコニアボールを20個/容器、遊星回転ボールミルでは、 $\phi 6\text{mm}$ のジルコニアボールを40個/容器使用した。Cuと TiB_2 は重量比で55:45の割合とした。各工程の処理条件を表3, 4に示す。

使用した機器、評価は前述の2.1節と同様である。焼結条件は焼結温度 980°C 、保持時間5min、加圧は30MPaとした。

3.2 結果と考察

焼結体断面の反射電子像を図4に示す。黒い粒子状に見えるのが TiB_2 でその周辺の明るいコントラストは青銅(Cu-Sn系)の成分である。 TiB_2 の1次粒子(2~3 μm)の周辺に液相に溶解



(a) x3000 (b) x12000

図4 焼結体断面の反射電子像

し、晶出した $1\mu\text{m}$ 以下の超微細な TiB_2 粒子の分散と同様なサイズの介在物が見られる。介在物はポットミル，MA の際に残留した酸化物やその他コンタミと考えられる。

この焼結体の断面硬さは 530HV 程度であり，素材硬さ 100HV 以下程度と比較すると 5 倍以上の硬さとなった。これは TiB_2 の分散強化によるものであると考えられる。すなわち，MA-SPS 法を用いて TiB_2 を複合化させることにより，銅合金切削屑の機械的性質を向上させた再生材の可能性が確認された。

4. 結 言

工業技術総合研究所における「材料・サステナビリティ技術」分野におけるコア技術研究として， TiB_2 を複合化した機能性硬質材料について検討してきた。本報では， TiB_2 -Ni 複合材および銅合金切削屑と TiB_2 の複合化について紹介した。以下に結果をまとめる。

- (1) MA-SPS による TiB_2 と Ni を検討し，1 方向の回転で MA を 15min 行うよりも 5min ごとに反転させて 15min 実施した方が焼結体における分散状態がより一様となり，断面硬さが 1400HV から 2200HV に向上した。
- (2) TiB_2 と Ni を混合して MA を行う前に TiB_2 のみを MA した場合，焼結体断面の硬さは低下し 1800HV 程度となった。断面微視組織観察から，生成した微細な酸化物の影響と推測される。

- (3) 青銅系銅合金の切削屑をポットミルで予備破碎した後， TiB_2 と混合して，MA-SPS 法を行ったところ，断面硬さが素材に対し 5 倍以上となる 530HV の焼結体が得られた。銅合金切削屑の TiB_2 との複合化によるアップサイクル材料の可能性が示された。

参考文献

- 1) 新潟県工業技術総合研究所 コア技術高度化事業, <https://www.pref.niigata.lg.jp/site/iri/core-technology.html>, (閲覧 2026 -3-18).
- 2) 中川他, MA-SPS による TiB_2 系硬質材料の開発, 金属, Vol.95, No.7 (2025), pp.18-23.
- 3) 中川, MA-SPS による Ni, W と TiB_2 の複合化による 高硬度高靱性材料の開発, 公益財団法人天田財団 助成研究成果報告書, Vol.38 (2025), pp.216-219.
- 4) 遠藤他, MA-SPS による TiB_2 系硬質焼結体の検討, JSPM 粉体粉末冶金協会 2024 年度秋季大会 (第 134 回講演大会) 概要集 (2024), p.175.
- 5) 永井他, MA-SPS プロセスを適用した TiB_2 -Ni 系硬質材料の機械的性質向上に関する検討, JSPM 粉体粉末冶金協会 2025 年度秋季大会 (第 135 回講演大会) 概要集 (2025), p.95.
- 6) 近他, MA-SPS による TiB_2 -Ni-W 系複合材料の結晶相と機械的性質の関連性, 令和 7 年度日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部 連合講演会概要集 (2025), p.70.