

レアメタル使用削減を目指した複合調和構造を有する鉄鋼材料の開発

研究代表者 同志社大学理工学部機械システム工学科 准教授 藤原 弘

1. 諸言

今日の社会が必要とする資源は、種類、量、そして質において非常に膨大なものになっている。その中で金属資源は、近代社会においてもっとも基本的な構造材料であるベースメタル (Fe, Al, Cu, Zn, Pb) と、それに添加することによって高性能や特殊性能を発現することができるレアメタル (ベースメタル以外の金属) とに分類できる。これら金属資源のほとんどは、国外からの輸入に依存しており、特に希少価値の高いレアメタルは世界経済の影響や産出国の事情などにより、価格や生産量に変動が生じやすい。しかしながら、レアメタルのもつ多様性は近年の最先端科学技術分野では必要不可欠なものである。そこで、少ないレアメタルの添加で、できるだけ優れた性能を引き出すことが、日本の科学技術の進歩において非常に重要である。

本研究では、調和組織制御^{1,2)}を金属複合材料に応用して、特殊性能を持つレアメタルなどを使用した金属材料と従来の一般的な金属材料とに対して複合調和組織制御^{3, 4)}を適用し、これまでにないネットワーク状の微細組織を有する金属複合材料を作製する。そのような複合調和組織材の一つに、ハイス鋼/炭素鋼複合調和組織材料⁴⁾があるが、その変形メカニズムや耐摩耗性の評価は未だ行われていない。ハイス鋼は優れた耐摩耗性のため、切削工具や金型の材料として広く用いられているが、その化学組成の1~2割はレアメタルで構成されている。このような工具鋼におけるレアメタル割合を削減しつつも、できるだけ効果的に機械的特性や摩耗特性を引き出すために、ハイス鋼と低炭素鋼との複合調和組織材料を作製し、その優れた機械的特性を引き出す変形メカニズムと耐摩耗性を明らかにすることを本研究の目的とする。

2. 実験方法

供試材粉末として、ガスアトマイズ法により作製したハイス鋼粉末 (平均粒子径 35 μm , 山陽特殊製鋼社製) およびプラズマ回転電極法により作製した炭素鋼粉末 (平均粒子径 142 μm , 福田金属箔粉工業社製) を用いた。それぞれの粉末の化学組成を Table 1 および Table 2 に示す。メカニカルミリング (Mechanical Milling: MM) 処理には、FRITSCH 社製 P-6 遊星型ボールミル装置において、SKD11 製ミリング容器およびSUJ2 製ボールを用いた。まず、ハイス鋼の初期粉末 (平均粒子径 35 μm) を回転速度 300 rpm, MM 時間 90 ks で MM 処理を行った。このハイス鋼粉末と炭素鋼の初期粉末 (平均粒子径 142 μm) を、ハイス鋼体積率 11.5 % から 30.0 % の割合で混合し、回転速度 100 rpm, MM 時間 90 ks で MM 処理を行った。得られた MM 粉末を、住友石炭鉱業社製の放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) 装置 (SPS-510L)

を用い、焼結圧力は 100 MPa、昇温速度 1.6 K/s で 1173 K まで昇温し、1173 K で 1.8 ks 保持した後、1073 K で 1.8 ks 保持し、降温速度 0.2 K/s で室温まで冷却することにより、SPS 焼結体を得た。

SPS 焼結体の組織観察用試料は、機械研磨により鏡面仕上げした後、粉末断面および SPS 焼結体断面をエッチング液 (C₂H₅OH=90 wt%, HNO₃=10 wt%) で腐食させることにより作製した。微細組織観察には、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM, 日本電子社製 JSM-7001FD) を用いた。SPS 焼結体の機械的性質を評価するため、ビッカース硬さ試験および引張試験を行った。ビッカース硬さ試験はマツザワ社製ビッカース硬さ試験機 (VMT-7) および島津製作所社製マイクロビッカース硬さ試験機 (HVM-1) を用い、負荷荷重 30 N および 9.8 N、保持時間 15 s の条件で 10 回測定し、その平均値を求めビッカース硬さを算出した。引張試験は島津製作所社製オートグラフ (AGS-10kNG) を用い、初期ひずみ速度 5.6×10⁻⁴ s⁻¹ で引張試験を行った。引張試験片において、標点間部の断面形状は 1 mm×1 mm の矩形状であり、標点間距離は 3 mm とした。

摩擦摩耗試験では、CSM Instruments 社製のボールオンディスク型トライボメータを用いた。この試験では回転するディスク型の試験片に上方から固定されたボールを接触させて負荷をかけ、摩耗試験後の試験片の比摩耗量を測定した。負荷荷重は 10 N、回転半径は 6 mm、回転速度は 300 mm/s、摺動距離は 4000 m とした。比摩耗量は、摩耗体積を負荷荷重と摺動距離で除した値である。

Table 1 ハイステル粉末の化学組成 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	W	Fe
1.298	0.29	0.37	0.016	0.011	4.28	4.87	2.84	5.89	Bal.

Table 2 炭素鋼粉末の化学組成 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Fe
0.27	0.19	0.48	0.014	0.015	0.02	0.02	0.12	Bal.

3. 結果および考察

3.1 ハイステル／炭素鋼複合調和組織の変形メカニズム

Fig.1 に、本研究で得られるハイステル／炭素鋼複合調和組織の代表的な SEM 組織写真を示す。これは、ハイステル体積率 11.5 %の時の SPS 焼結体の断面組織写真であり、白いコントラストはネットワーク状に配置したハイステル領域であり、そのネットワークの間に分散配置する白と黒のコントラストの結晶粒を有するフェライト+パーライト組織は低炭素鋼領域に対応する。このような複合調和組織において、ハイステルで構成されるネットワーク領域は 1 μm 以下の結晶粒径を有する微細結晶粒組織であり、炭素鋼

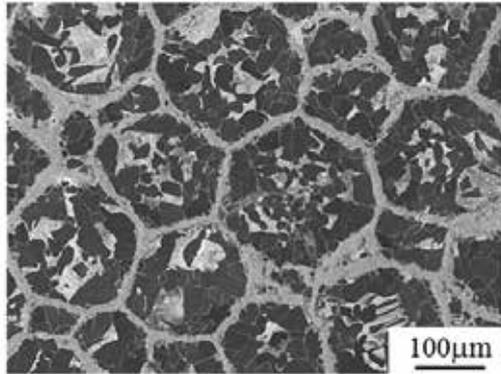


Fig.1 ハイ素鋼／炭素鋼複合調和組織

で構成される分散領域は、約 20 μm の結晶粒組織である⁴⁾。このハイ素鋼／炭素鋼複合調和組織材料のハイ素鋼体積率を 11.5～18.5 % まで変化させた時の引張試験結果を Fig.2 に示す。また、Fig.2 には、比較のため同体積率のハイ素鋼粒子分散の

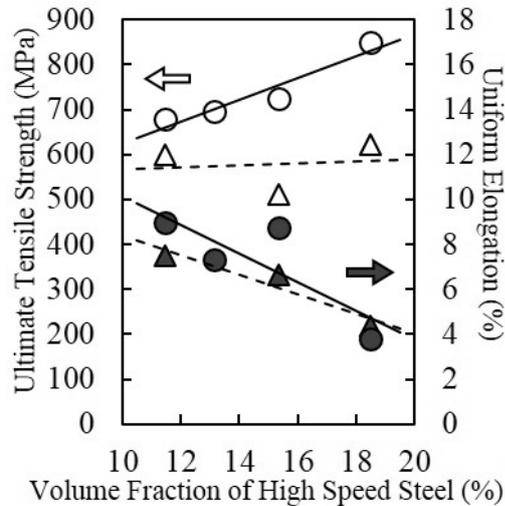


Fig.2 ハイ素鋼／炭素鋼複合調和組織材料の引張試験結果

複合材料も作製し、その引張試験結果も併せて示す。○および●はそれぞれ複合調和組織材料の引張強さおよび均一伸びの平均値を示しており、△および▲はそれぞれ粒子分散複合材料の引張強さおよび均一伸びの平均値を示している。粒子分散複合材料はハイ素鋼体積率が変化しても強度はほとんど変化しないが、複合調和組織材料は粒子分散複合材料よりも高強度であり、ハイ素鋼体積率の増加とともに強度も増加する。一方で、均一伸びはいずれもハイ素鋼体積率の増加とともに減少するが、複合調和組織材料のほうが高い値を示すことが多い。このように、複合調和組織材料は強度と延性のバランスに優れ、粒子分散複合材料よりも高強度かつ高延性を示すことが明らかである。しかしながら、その引張試験中の変形挙動は不明である。そこで、その変形挙動を検討するため、複合調和組織材料と粒子分散材料の加工硬化率を比較した。

Fig.3 は、ハイ素鋼体積率 15.4 % の複合調和組織材料と粒子分散材料の真応力-真ひずみ線図およびそれぞれの加工硬化率曲線を示している。実線は複合調和組織材料を、破線は粒子分散材料を示している。真応力を σ 、そして真ひずみを ε とした場合、加工硬化

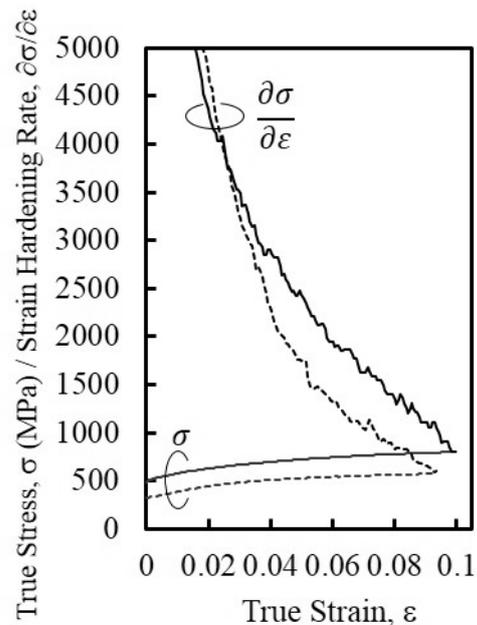


Fig.3 ハイ素鋼／炭素鋼複合調和組織材料の加工硬化率曲線

率は $\partial\sigma/\partial\varepsilon$ で表すことができ、そして塑性不安定を起こさず安定して塑性変形できる条件は $\partial\sigma/\partial\varepsilon > \sigma$ となることから、Fig.3 では真応力と加工硬化率はその条件の範囲内で表示している。Fig.3 より、塑性変形初期は粒子分散材料の方が加工硬化率は大きい、塑性変形が進むにつれて複合調和組織材料の加工硬化率が大きくなるのがわかる。その結果、複合調和組織材料は、粒子分散材料よりも延性に優れている。このような現象は、調和組織材料でよく観察され、延性に優れる調和組織材料の特徴である^{5,6)}。

Fig.4 は、引張試験を公称ひずみ 6.7%で中断した時の複合調和組織材料のネットワーク部近傍の SEM 組織写真である。引張変形を受け、硬度の高いハイス鋼で構成されたネットワーク部を起点にクラックが生じていることがわかる。しかしながら、クラックはネットワーク部だけであり、分散領域には進展していない。Fig.5 は、複合調和組織材料の引張試験破断後の側面からの SEM 組織写真である。Fig.5 は、左側が破断面であり、破断面近傍の大きな塑性変形を受けた領域を示している。矢印で示されるように、破断面近傍では多くのクラックが観察されるが、いずれもネットワーク部にのみ観察される。

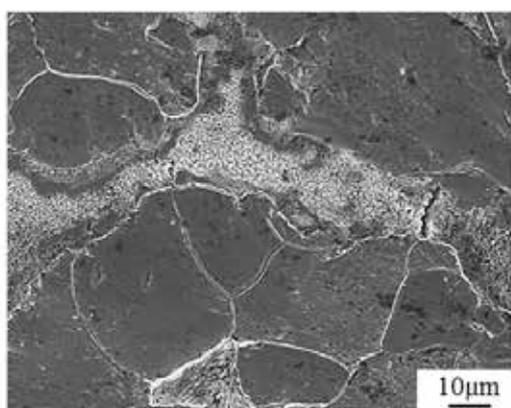


Fig.4 公称ひずみ6.7%におけるハイス鋼／炭素鋼複合調和組織材料のネットワーク近傍のSEM組織

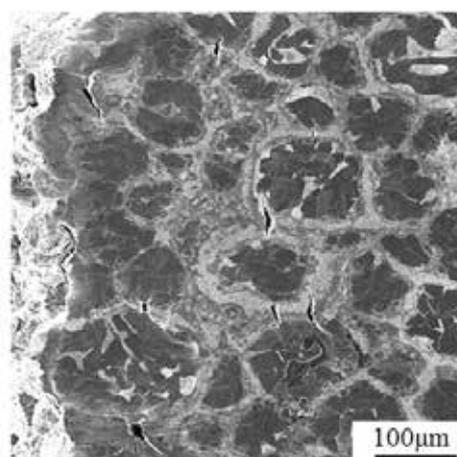


Fig.5 引張破断後のハイス鋼／炭素鋼複合調和組織材料の破断面近傍のSEM組織

Fig.6 は、破断面近傍のネットワーク部でのクラックの SEM 組織写真である。Fig.4 のクラックと比較するその幅は拡大しているにも関わらず、分散部へは伝播していない。クラック近傍の分散部では、多数の変形帯が導入されることから、ネットワーク部で発生したクラックの伝播を分散部の塑性変形により抑制していることがわかる。複合調和組織材料では、塑性変形しがたいネットワーク部でクラックが発生するが、分散部のクラック進展抑制効果により、延性が優れていると考えられる。Fig.7 に、公称ひずみ変化に伴うネットワーク部近傍と分散部のビッカース硬さを示す。●は、ネットワーク部近傍の硬さを示しており、◆は分散部の硬さを示している。◇も分散部を示しているが、破断時の破断面近傍における分散部の硬さである。Fig.7 に示すように、ネットワーク

部近傍はひずみが増加し、塑性変形が進行しても、硬さの変化はほとんどない。一方で、分散部はひずみの増加に伴い硬さが増加している。そして、最も激しく塑性変形したであろう破断面近傍の分散部の硬さは、ネットワーク部近傍の硬さとほぼ一致する。このことは、ひずみの増加に伴う加工硬化はネットワーク部では起こらず分散部で起こっていることを示しており、複合調和組織材料の優れた延性は分散部の塑性変形能力に起因していることを示している。以上のことより、ハイス鋼／炭素鋼複合調和組織材料の引

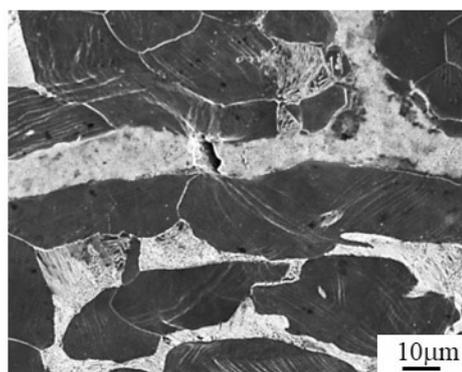


Fig.6 破断面近傍におけるハイス鋼／炭素鋼複合調和組織材料のネットワーク部のSEM組織

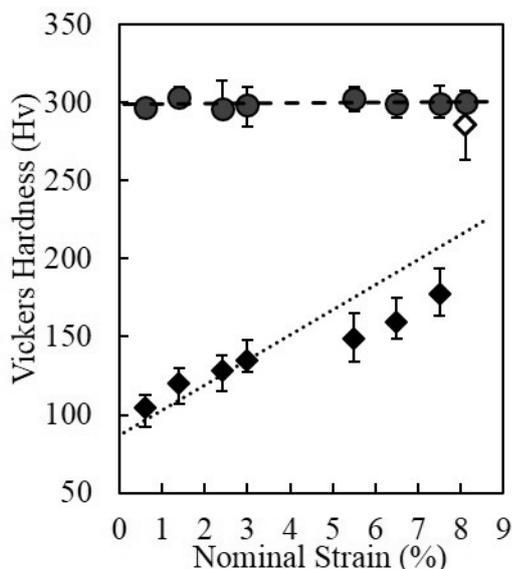


Fig.7 公称ひずみ変化に伴うネットワーク部と分散部のビッカース硬さ

張時の変形メカニズムは、次のように考えられる。塑性変形領域において、Fig.4 に示されるように塑性変形能に乏しいネットワーク部からクラックが発生する。しかしながら、Fig.6 に示されるように炭素鋼の分散部の塑性変形により、そのクラックは進展せず、そして分散部の炭素鋼の変形能により複合調和組織材料全体として伸長する。Fig.7 に示されるようにネットワーク部近傍と分散部がほぼ同一の硬さに達した時、分散部のクラック進展抑制効果は失われ、多数発生したクラックは連結され破断に至る。

複合調和組織材料は、ネットワーク部と分散部に異なる材料を適用する複合材料である。本研究で示したように、ネットワーク部に強度に優れた材料を選択し、分散部に延性に優れた材料を選択することにより、強度・延性バランスに優れた材料を創製することが可能である。そのため、ネットワーク部と分散部に適用する材料の組み合わせを変更することで、さらなる高強度かつ高延性を有する材料の開発も可能である。

3.2 ハイス鋼／炭素鋼複合調和組織材料の摩耗特性

ハイス体積率 15.4%および 30.0%の複合調和組織材料の摩耗特性結果を Fig.8 に示す。Fig.8 は横軸にハイス鋼体積率を示し、縦軸に比摩耗量を対数軸で示しており、ネットワーク部の材料であるハイス鋼単体および分散領域を構成している低炭素鋼単体の摩耗特性結果も合わせて示している。ハイス鋼体積率 15.4%の複合調和組織材料では、ハ

イス鋼と低炭素鋼を直線で結んだ線上に位置するが、ハイス鋼体積率 30.0%の複合調和組織材料では、急激に比摩耗量が低下しており、優れた摩耗特性を示すことがわかる。また、摩擦摩耗試験では、一般的に硬さが増加すれば比摩耗量は減少することが知られている。そこで、種々の材料の硬さと比摩耗量を各種参考文献より調べ、本研究結果と種々の材料との比摩耗量と硬さの関係を Fig.9 に示した。Fig. 9 は横軸にビッカース硬さを示し、縦軸に比摩耗量を対数軸で示している。参考文献より調べた種々の材料において、●は鉄鋼材料⁷⁻¹⁰⁾を示しており、▲は非鉄材料¹¹⁾およびセラミックス材料¹²⁾を示している。比摩耗量は摩耗試験方法や摩耗試験時の相手材の材質などにより大きく変化し定量的に評価することは難しいため、これらのプロットは広範囲に分布するが、おおむね硬さの増加とともに比摩耗量は減少していることがわかる。とりわけ、本研究におけるハイス鋼体積率 30.0%の複合調和組織材料は、低い硬度にもかかわらず優れた摩耗特性を示していることがわかる。Table 1 で示すように、ハイス鋼単体の化学組成には Mo, V, W など貴重なレアメタルが 13.6%含まれているが、この複合調和組織材料では 30.0%のハイス鋼と 70.0%の低炭素鋼から構成されているので、この材料全体の化学組成としては、Table 3 に示すように Mo, V, W は合計で 4.08%となり、少ないレアメタル量で構成された材料である。この材料の摩耗特性は当然ながらハイス鋼単体の摩耗特性よりは劣るが、Fig.8 および Fig.9 より少ないレアメタル量で効果的な摩耗特性を示しているといえる。複合調和組織材料では、ネットワーク状のハイス鋼は材料全体で連結されていることにより、摩耗試験時のボール摺動面にかかるせん断力はハイス鋼が材料全体で受け止めることができる。そのため、ハイス鋼体積率 30.0%の複合調和組織材料は優れた摩耗特性を示している。一方で、ハイス鋼体積率 15.4%の複合調和組織材料では、ネットワーク部の厚みが不十分なために摩耗試験時の摺動面におけるせん断力を十分に受け止めることができていると考えられる。ハイス鋼/炭素鋼複合調和組織材料において、優れた摩耗特性を示すには約 30%ほどのハイス鋼体積が必要である。

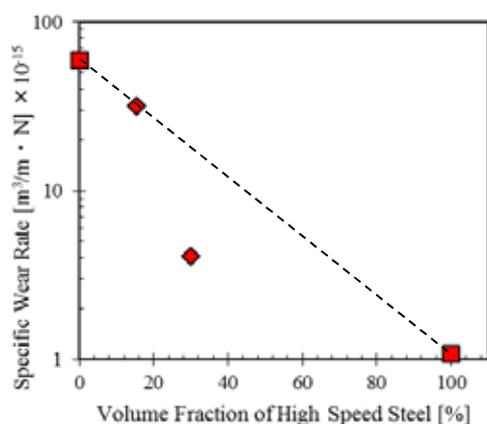


Fig. 8 ハイス鋼体積率と比摩耗量の関係

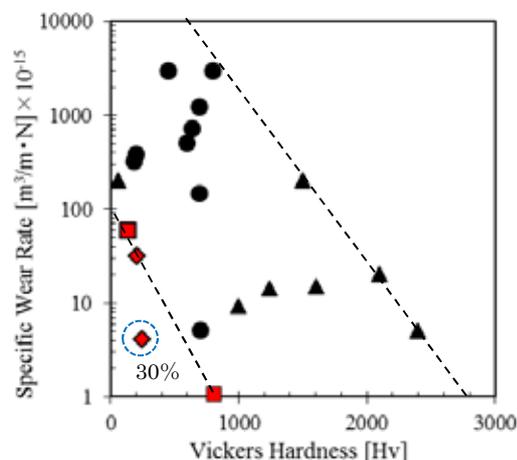


Fig. 9 種々の材料硬さと比摩耗量の関係

Table 3 ハイス鋼体積率 30.0%の複合調和組織材料の化学組成 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	W	Fe
0.578	0.22	0.45	0.015	0.014	0.014	0.014	1.37	1.46	0.85	1.77	Bal.

4. 結論

メカニカルミリング法および放電プラズマ焼結法によりハイス鋼/炭素鋼複合調和組織材料を作製し、種々の引張ひずみを与えた時の微細組織観察により、複合調和組織材料の変形挙動と摩耗特性を明らかにした。引張変形により、変形初期にネットワーク部にクラックが発生するが、分散部の塑性変形能によりそのクラックは分散部には進展しない。そして、分散部の塑性変形により、複合調和組織材料全体は伸張し、分散部の硬さがネットワーク部の硬さに到達した時、ネットワーク部に発生した多数のクラックが連結し破断する。摩耗特性は、ハイス鋼体積率 30.0%の複合調和組織材料で、低硬度にもかかわらず優れた比摩耗量を示す。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の支援により行われました。ここに付記し、感謝の意を表します。

引用文献

- 1) H. Fujiwara, H. Tanaka, M. Nakatani and K. Ameyama: "Effects of Nano / Meso Harmonic Microstructure on Mechanical Properties in Austenitic Stainless Steel Produced by MM / HRS Process", Materials Science Forum, 638-642(2010), 1790-1795.
- 2) T. Sekiguchi, K. Ono, H. Fujiwara and K. Ameyama: "New Microstructure Design for Commercially Pure Titanium with Outstanding Mechanical Properties by Mechanical Milling and Hot Roll Sintering", Materials Transactions, 51(2010), 39-45.
- 3) H. Fujiwara, T. Kawabata, H. Miyamoto and K. Ameyama: "Mechanical Properties of Harmonic Structured Composite with Pure Titanium and Ti-48at%Al Alloy by MM / SPS Process", Materials Transactions, 54(2013), 1619-1623.
- 4) 山田雄介, 藤原 弘, 宮本博之, 飴山 恵: "調和組織構造を有するハイス鋼/炭素鋼複合材料の微細組織と機械的性質", 粉体および粉末冶金, 60(2013), 160-166.
- 5) 飴山 恵, 関口達也, 藤原 弘, 張 喆: "調和組織制御によるヘテロ構造を有する構造用金属材料の組織と機械的性質", ふえらむ, 17(2012), 739-744.

- 6) M. Ota, K. Shimojo, S. Okada, S. K. Vajpai, K. Ameyama: “Harmonic Structure Design and Mechanical Properties of Pure Ni Compact”, J. Powder Metall. Min., 3(2014) 1000122.
- 7) 高橋利夫, 阿部利彦, 桜井輝雄, 水谷芳樹: “鑄鉄のすべり摩耗特性に及ぼす硬さの影響”, 東北工業技術試験所報告, 15(1982), 28-31.
- 8) 清水義之: “析出硬化系高ケイ素ステンレス鋼のトライボロジー特性とその応用”, トライボロジスト, 52 (2007), 107-113.
- 9) 納富完至, 河合伸泰: “高クロム粉末工具鋼 HIP 材の機械的諸特性”, 粉体および粉末冶金, 36 (1989), 87-92.
- 10) 竹内栄一: “硬い表面と耐摩耗性について”, 実務表面技術, 27 (1980), 171-182.
- 11) 篠田剛, 姜信興, 鄭鎬信, 加藤喜久: “プラズマ粉体肉盛溶接法によるアルミニウム合金の耐摩耗特性の改善”, 軽金属, 49 (1999), 432-437.
- 12) 湧川朝宏, 相吉澤俊一, 高木清和, 紺野大介: “立軸ポンプ用セラミックス軸受に関する研究”, 日本機械学会論文集(B編), 58(1987), 2094-2098.