

金属材料中の無機物質について考える

蒲 隆弘

株式会社クボタ 研究開発本部 マテリアルセンター
連絡先 takahiro.kaba@kubota.com

1. はじめに

これまで、窒化ケイ素、ホウ化チタン、炭化ホウ素等のエンジニアリングセラミックスの研究開発や実用化に従事してきた。その中で実用化がうまくいったケースもあるが、熱膨張率の異なる金属材料との複合化の問題、大型セラミックスの成形の難しさや靱性の問題に直面し、実用化されなかった事例も多い。非常に優れた高靱性セラミックス素材が開発されてきたが、その用途が切削バイトやベアリング球等に限定され、十分に活用されていないことは悲しい限りである。

以下に実用化の難しさの一例を示す。

図1は送風機の羽根の耐摩耗対策として、窒化ケイ素セラミックスパーツの小片を鋼板の上に銅板を介して共晶銀ロー付けしたときの組み立て図である。

窒化ケイ素と鋼板の熱膨張率が異なるので、窒化ケイ素を分割し、中間層に柔らかい銅板を使い、さらに銅板にエッチングで応力緩和スリットを設けている。

また、セラミックスパーツの側面にはクッション材を巻いてローが固化した後の、鋼板とセラミックスパーツの熱収縮差を吸収している。(1)、(2)

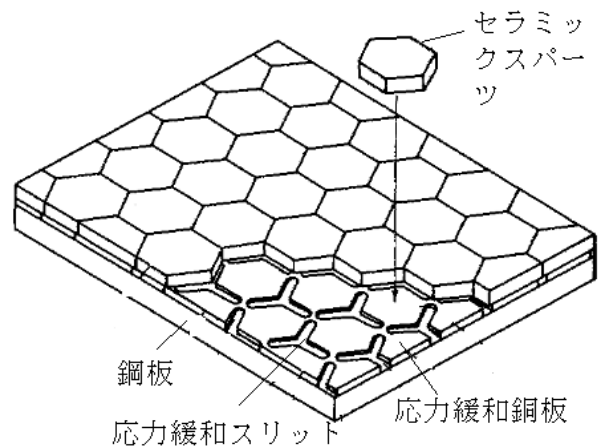


図1. 窒化ケイ素ロー付け構造

セラミックスの実用化でこのように苦労する一方で、金属材料の世界では、無機物（広義のセラミックス）が意外に簡単に使用されている。

弊社は水道用の鋳鉄管の製造から農業等の機械の製造へと発展した会社で、社内には金属材料を製造する部門があり、金属材料の情報を得る機会に恵まれている。

金属材料というと、純金属として使用されるものも多いが、特に鋼や鋳鉄では、材料中に硬質炭化物や黒鉛粒子等の無機物質が分散し、表面には酸化物等が生成し、母材金属と無機物質の両方が機能を発揮して材料として使用されている。

先ほど述べた、セラミックスの実用化における課題に真っ向からトライするのもよいが、専門外の金属材料における無機物質の使い方について学び、セラミックスの技術との融合を目指すことも一つの手法と考える。

以下に3つの事例を紹介し、セラミックス屋の視点から思うことを述べる。

2. 金属材料中の無機物質についての事例

(1) 工具などの耐摩耗性を要求される部品に使用される高硬度鋼

鋼マトリックス中に分散する無機物質は炭化物粒子で、 Fe_3C 、 M_{23}C_6 、 M_6C 、 Mo_2C 、 M_7C_3 、 WC 、 MC ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Cr 、 Mo 、 W) などが使用されている。⁽³⁾

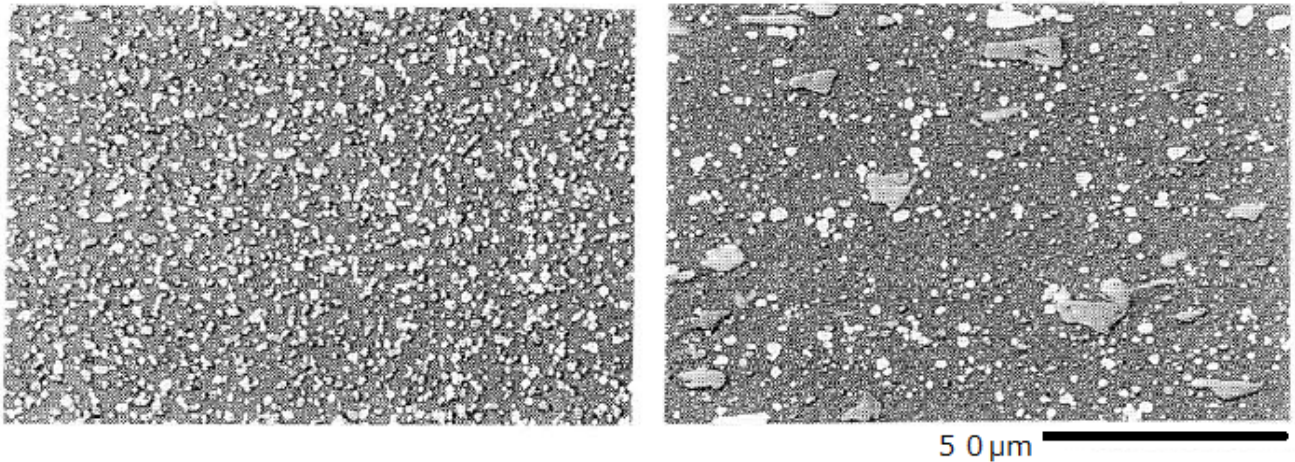


図2. 焼結ハイスおよび溶製ハイスSKH10相当の組織例（左図：焼結ハイス、右図：溶製ハイス）

図2に高硬度鋼の例として高速度鋼（ハイス）の組織写真を示す。⁽⁴⁾ 溶湯から原料粉末を作製し、HIP処理等で焼結したハイスでは、数 μm の炭化物が分散している。一方、鋳造で作製したハイスでは数十 μm の炭化物が分散している。炭化物は、材料の機械的特性の改善に寄与している。

これらの金属材料では、無機物質のサイズが小さくかつ金属に延性があるため、セラミックスの実用化の際に直面する熱膨張差や成形性の問題が回避されている。

ただし、無機物質の組成は、材料が鋳造で作られるため、金属マトリックス融液に固溶する元素に限られ、炭化物粒子として析出する。

これらの炭化物粒子は単結晶からなり、破壊靱性値は大きくない。また、2種類の炭化物粒子が析出する場合も、2相からなる複合炭化物として析出するのではなく、金属中に別々の炭化物として析出する。これらの炭化物粒子を高靱性セラミックス（一般的に単相でなく二相からなる）からなる粒子で置き換えれば耐摩耗性等の機械的特性が改善された金属複合材料が作製可能と思われる。

さらに、高靱性セラミックスには炭化物系以外に窒化物系、酸化物系、ホウ化物系、ケイ素化物系の組成のものがああり、炭化物分散とは違った特性の金属複合材が作製可能と思われる。

また、炭化物粒子のサイズについて、細かいと複合材の耐摩耗性が向上するが、一方亀裂がストレートになりやすいので、破壊靱性値は小さくなる。高靱性セラミックス粒子は析出炭化物に比べて粒子サイズを大きくすることも可能で、複合材の破壊靱性値の改善が可能である。

(2) ダクタイル鋳鉄

鋳鉄は鋼に比べ、安価に製造できる特徴があるが、機械的強度が低いため、その対策として分散する黒鉛を鱗片状から球状化したダクタイル鋳鉄⁽⁵⁾、⁽⁶⁾が機械部品等に使用されている。

図3、4に球状黒鉛鋳鉄および球状黒鉛を示す。鋳鉄の溶湯温度は1350℃前後であるが、このような低い温度でカーボンが黒鉛化し、しかも球状化粒子ができることは、セラミックス屋にとっては非常に不思議である（金属中では炭化物粒子も球状化しやすい）。金属材料中におけるこの現象を、黒鉛化温度の低温化、球状炭化物粒子作製に応用できるかもしれない。

また、黒鉛を球状化することで、材料の強靱化が達成できたが、黒鉛が分散するにも関わらず、摺動用途に適用すると、マトリックスに比べて黒鉛の機械的強度が低いので、摺動で黒鉛粒子が磨滅し、必ずしも摺動性はよくない。炭素組成で高硬度摺動性のある材料としてガラス状カーボンがある。そのままだでも分散粒子として活用できるが、セラミックスの高靱性化技術を使い、ガラス状カー

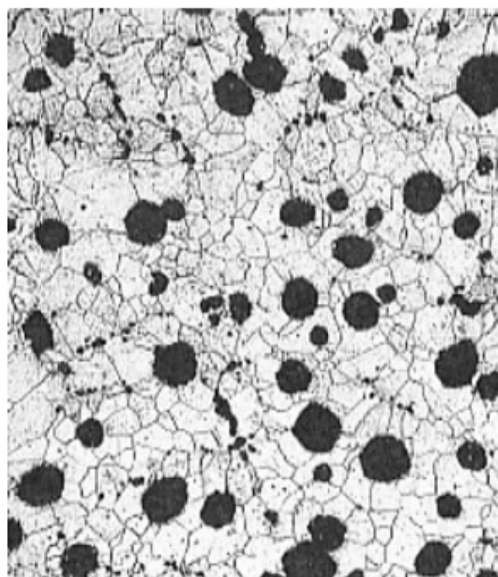


図3. 球状黒鉛鋳鉄の組織写真



図4. 球状黒鉛の断面写真

ボンの靱性を改善できれば、さらにより分散材料として使用可能である。

(3) 高耐熱フェロクロムHIP材⁽⁷⁾等

80%クロム残部鉄の#40メッシュアンダーの粉末をHIP処理した金属材料がある。これは1300℃の酸素を含む雰囲気数年使用しても酸化が進まぬ材料で、かつて窒化ケイ素や炭化ケイ素との競争で勝ち残り、鉄鋼熱処理炉で使われている材料である。

この表面にはスピネル型クロム鉄酸化物の保護膜が生成する。高温の使用時に酸化膜が生成するため、セラミックスと金属との熱膨張差を気にする必要はない。母材が純クロムの場合に生成する酸化クロムに比べて耐酸化性がある。同様の酸化膜を活用した例として、アダマイトロールが鉄鋼の圧延に使われたことがある。アダマイトロールの表面には酸化物マグネタイトが生成、焼き付きのない圧延を可能としている。⁽⁸⁾

金属材料については酸化膜の生成・剥離の研究が精力的に行われている⁽⁹⁾。セラミックス屋にとっても興味深い研究データが多い。これらの研究データをセラミックス屋の目で読み直すと新しいアイデアが閃くかもしれない。

3. 高靱性セラミックス粒子の作製と複合化における課題

(1) 組成

高靱性セラミックス粒子としては、工具材料として使用されている窒化ケイ素系、アルミナ系または炭化物系の高靱性セラミックスが使用可能である。また、近年ガラスレンズ型の用途向けに開発されたWC基のセラミックス⁽¹⁰⁾も使用可能である。

(2) 粒度

数 μm 以上の鋼粉末と素粉末混合することを前提とすると粒度は $10-100\mu\text{m}$ 程度である。

(3) 粒子作製方法

スプレードライまたは液中造粒であらかじめ造粒粉を作製し、焼結し、その後解砕する。ただ、高靱性化のためにSPS等の加圧焼結を実施するときは、造粒粉同士が結合しやすいので、粒子の解砕が技術課題である。

(4) 複合化

鋼と高靱性セラミックス粒子との複合において、鋼とセラミックス粒子は適度に反応することが重要で、反応が進みすぎると組成が変化し、反応しないと粒子が脱落することがある。また、セラミックス粒子サイズが大きくなると残留応力の問題も発生する。焼結温度と粒子サイズの最適化が重要である。

4. まとめ

金属材料中の無機物質について事例を示した。セラミックス屋の目でこれらの事例を見て考察することで新しい材料が開発出来れば幸いである。

5. 「参考文献」

- (1) 特許 2553865
- (2) 特許 2553866
- (3) 講座・現代の金属学 材料編 第4巻 鉄鋼材料 137-158 (1985.)
- (4) まてりあ、37 (5)、417- (1998)
- (5) 日本ダクタイル鉄管協会 ホームページ 第5章 ダクタイル鉄管時代の幕明
- (6) 球状炭化物材料、222-、日刊工業新聞社 (2006)
- (7) 特許 2607157
- (8) 鉄と鋼、61 (6)、869- (1975)
- (9) 金属の高温酸化入門、P69-134、丸善株式会社 (1988)
- (10) 粉体および粉末冶金、59 (8)、459- (2012)