

技術解説

材料複合学からみた耐摩耗性材料の組織

Consideration of Wear Resistant Material from the Point of View of Composite Theory

九州大学大学院工学研究院
材料工学部門
教授博士(工学) 宮原 広郁
Hirofumi Miyahara

1. はじめに

圧延を目的としたロール材は、鋼材を高品質かつ高精度で加工成形させることを目的として開発されてきたが^{1,2)}、それは表面を白銹部（チルド部）、内部をネズミ銹部に制御したチルドロールに始まり、製造プロセス開発と共に構成組織も大きく変化してきた（Fig.1）。グレン铸铁ロールはチルドロールが持つ共晶セメンタイトと基地組織に片状黒鉛を分散させた組織を持つ铸铁系ロール材であり、さらに高合金グレン铸铁（ニハード铸铁）組織は 4～8%Ni を含みマルテンサイト基地に改質したものである。また球状黒鉛を分散させたダクタイルロールも用いられ、このようなロールは黒鉛による圧延時の肌荒れ向上および焼付防止を目的とした組織設計と考えられる。

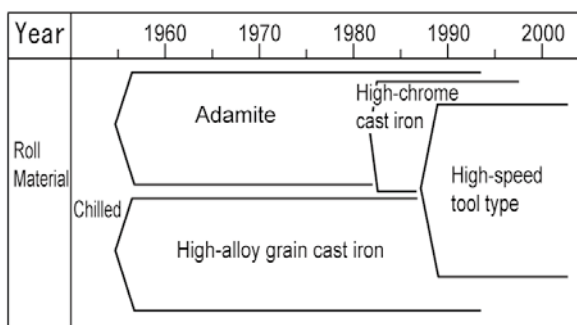


Fig.1 Development of roll materials.

一方、アダマイトロール材は铸鋼と铸铁の中間の組織で、高炭素オーステナイト生地に共晶セメンタイトが分散した組織を有しており、その後、強い白銹化傾向を有する Cr の添加により M_3C 、 M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ 等の炭化物を分布させた高クロム铸铁³⁾、さらに 1980 年後半には、VI_A 属元素（W、Mo 等）、VA 属元素（V 等）の MC、 M_2C 炭化物⁴⁾を分布さ

せたハイス系ロールが研究開発され、マルテンサイト基地に 2 次炭化物が微細に分布した基地組織へ制御することにより強度、耐摩耗性、耐熱性を兼ね備えた高品質ロールが製造されている。ここでは、ロール材を始めとする耐摩耗性材料についてマトリックス相（母相）と強化相（硬質分散相）の複合組織を、高合金铸铁やセラミックス分散アルミニウム合金等の組織を用いて各構成相の効果や役割について組織学的に検討してみた。

2. 複合則

複合材料の設計において、複合化プロセスと共に複合後の性質の予測は重要である。最も単純な形状として Fig.2(a) に示すモデルによる引張強さを考えると、Fig.3 に示すように強化相が破断されない歪の領域では金属 (σ_1^*) と強化相 (σ_2) から予測される特性の向上が期待される。しかしながら、マトリックス金属は大きく歪むことに対し、強化相単独では大きな歪に耐えられず、小さな歪で破断することから、破断後の引張強さは Fig.3(b) の金属単体の強さ (σ_1) からも低い値となる。

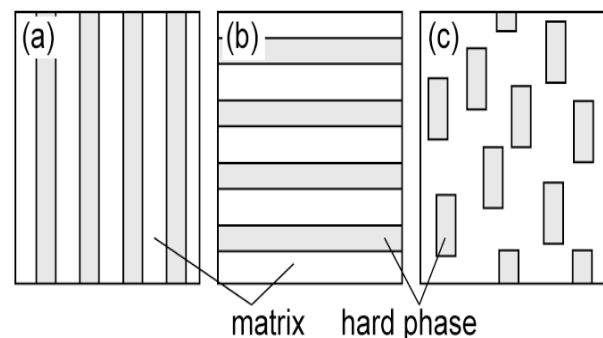


Fig.2 Array of hard phase, (a) parallel-type, (b) series-type, (c) short-fiber-type

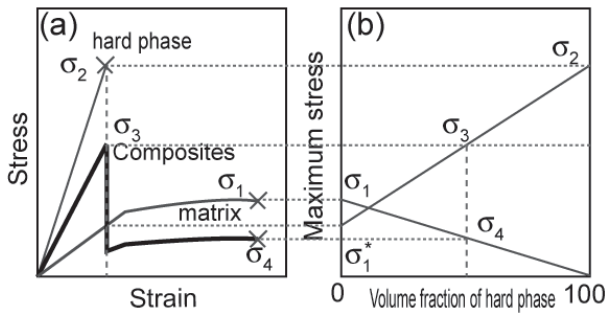


Fig.3 Stress-strain curve of matrix, hard phase and composites(a), and maximum stress of composites before and after breakdown(b).

Table1 Simple mixture rule of stress, young's modulus and thermal expansion between metal and ceramics.

maximum stress	
Parallel-type	$\sigma = \sigma_3 = \sigma_1^* V_1 + \sigma_2 V_2$ (before breakdown)
	$\sigma = \sigma_4 = \sigma_1 V_1$ (after breakdown)
Series-type	$\sigma = \sigma_1$
Young's modulus	
Parallel-type	$E = E_1 V_1 + E_2 V_2$
Series-type	$1/E = V_1 / E_1 + V_2 / E_2$
Thermal expansion coefficient	
Parallel-type	$\alpha = \alpha_1 (1 - \theta_2) + \alpha_2 \theta_2$ where, $\theta_2 = E_2 V_2 / (E_1 V_1 + E_2 V_2)$
Series-type	$\alpha = \alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2$

Table 2 Estimation of stress and Young's modulus of fibrous hard phase reinforced metal matrix composites.

maximum stress	
Short-fiber-type	$\sigma = \sigma_1 V_1 + \sigma_2 V_2 (1 - Lc/2L)$ ($L > Lc$)
	$\sigma = \sigma_1 V_1 + \sigma_2 V_2 (L/2Lc)$ ($L < Lc$) $Lc = \frac{d \sigma_2}{2 \tau}$
	L : length of fiber, d : diameter of fiber
Young's modulus	
Short-fiber-type	$E = E_1 V_1 + E_2 V_2 \left(\frac{1 - \tanh(\beta L/2)}{\beta L/2} \right)$
	where, $\beta = \sqrt{\frac{G_L}{E_2} \frac{2\pi}{A} \ln \frac{R}{r}}$
	A : area of fiber, $2R$: mean distance of fibers, r : radius of fiber

Fig.3 は強化相の体積割合の増加に対して、最大引張強さが直線的に向上しているが、一般に用いられる複合材料 (Fig.2(a),(b)) の特性に関する複合則は、

Table 1 に示すように直線または曲線で向上することが多い。なお、実際の組織は Fig.2(c) のように強化相は短繊維状または粒子状で分布することが一般的であるので、その複合則は Table 2 に示される式となり、特性改善への強化相の効果の見積もりを低く設定する必要がある。また、圧縮強さや硬さに関してもマトリックス合金の特性に影響されることが予想され、適正な推測が重要と考えられる。

3. 強化相の特性向上

ロール材組織を構成する炭化物の種類としては、まとめられた報告があるが、例えば Fig.4 に示されるように C と結合力の強い元素との組み合わせが多く、特にハイス系ロールで設計される元素は第 IV_A 族~VI_A 族が多い⁵⁾。強化相は MC や M₂C 型の高い硬さを持つ炭化物相を積極的に用いるが、Fig. 4 (薄灰色) に示すように MC 炭化物の硬さが比較的高く、続いて M₂C (灰色)、その他の構造 (濃灰色) の順で低くなっている。なお、炭化物だけではなく、炭窒化物を用いて改善を試みた報告もある⁶⁾。

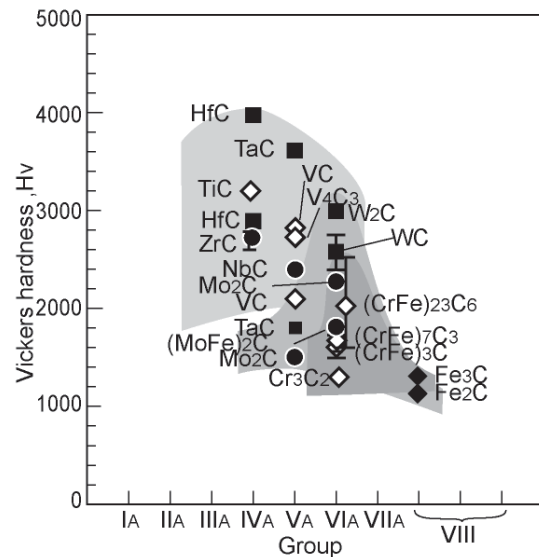


Fig.4 Vickers hardness of carbides.

MC 炭化物の形状は粒状や花卉状のものが多いが、M₇C₃ などは熱流方向に成長した板状のものも多い。炭化物が独立に分布するかネットワーク上に分布するかによりマトリックスへの応力伝達が異なるため、圧縮強度や耐摩耗性に影響を及ぼすと考えられる。一般にロールはころがり摩耗を主として受けると考えられるが、アブレッシブ摩耗

に対するセラミックス配列の影響について報告されており⁷⁾、Fig.5 に示すように、連続アルミナ繊維を摩擦面に対して垂直よりもやや傾いた繊維方向が最も抵抗力が高いとされている。最適な耐摩耗特性を得るためには、表面における摩擦や応力分布を解析し、炭化物の配列が可能であれば制御する必要があると考えられる。

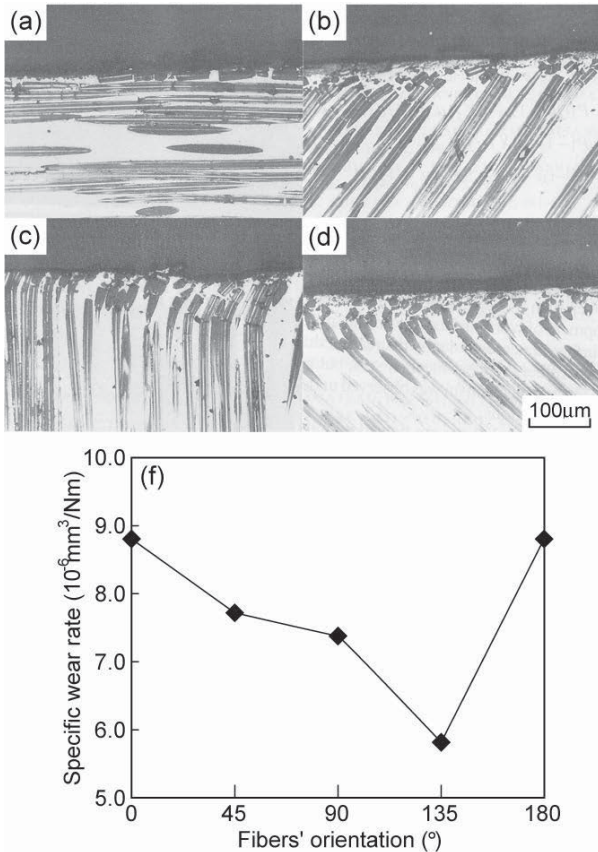


Fig.5 Influence of orientation of alumina fiber on wear resistance of alumina / Al-4.43mass%Cu alloy composite. Fibers are distributed parallel of sliding direction from left to right in sample (a).

4. マトリックス相の特性向上

マトリックス相は Fig.3 にも示したように、強化相の体積割合が低い場合は複合材料全体の特性に大きく影響すると考えられる。チルドロールにおいてもすでにベイナイトまたはマルテンサイト基地に制御されており、ハイス系ロールでも複数回の焼入れ焼戻し処理を行うことによりマルテンサイト組織に調整することが一般的となっている。Fig.6 は Fe-1.7~2.3%C-5%Cr-5%Mo-5%V 合金の焼入れ処理におけるマルテンサイト割合を示したものである⁸⁾。なお割合は全体から残留オーステナイト引

いて換算した。1200K 近傍がほぼマルテンサイトになっているのに対し、1373K 近傍からの焼入れでは 50~90%は残留オーステナイトが分布している Fig.7 は Fig.6 の(A)および(B)試料について2回の焼戻し処理を行った際の硬さとマルテンサイト量の変化について示したものであるが、高合金鋳鉄の場合は焼入れでマルテンサイト相とするよりは初回は残留オーステナイト相とし、複数回の熱処理によりマルテンサイトと2次炭化物の混合組織に制御することによりより高い硬さを得ている。

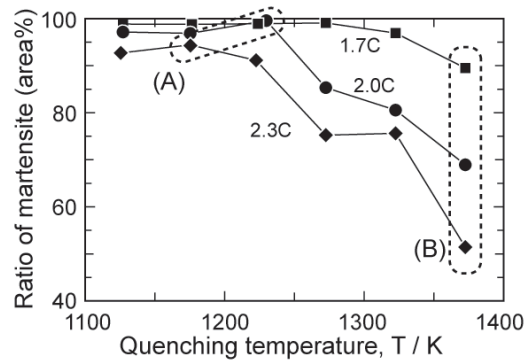


Fig.6 Influence of quenching temperature on the matrix microstructure for Fe- 1.7~2.3%C- 5%Cr- 5%Mo- 5%V alloy.

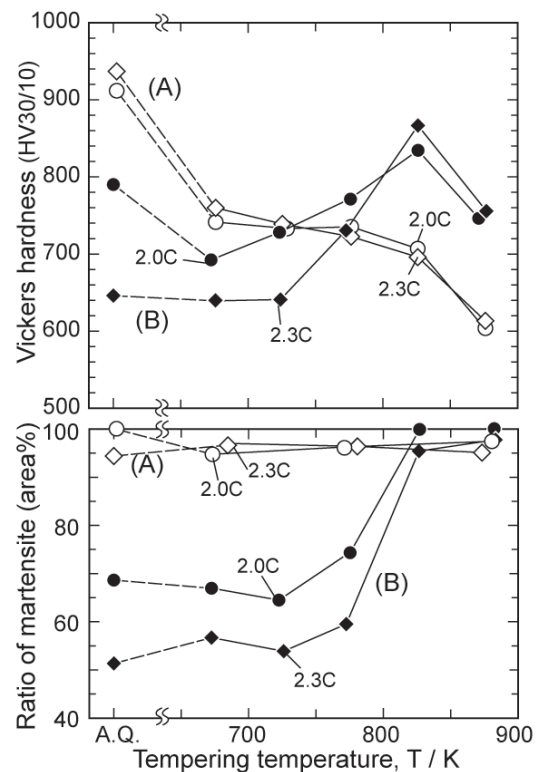


Fig.7 Vickers hardness and ratio of martensite at several tempering temperature, (A) and (B) are quenched sample of Fig. 6.

熱処理によるマトリックス相の組織制御としては、2次炭化物だけでなく、N 添加による改善も試みられており、N の添加は C と同様にマトリックスの硬さや組織に影響を及ぼすこと、Fig.8 に示すように、マトリックス組織内における2次化合物とみられる窒化物の分布によりわずかではあるが改善効果も見られている⁶⁾。また、Al-Si-Cu 合金試料ではあるが、熱処理および冷却中において、熱膨張係数の違いから Al₂O₃ 強化相および Si 相近傍のマトリックス相に転位が多く発生し (Fig.9)、時効硬化を加速させることも示されている⁸⁾。マトリックス相は強化相を保持するとともに強化相にかかる応力を連続的に緩和する必要があり、強化相との界面結合性や周囲の組織も含めた複合材料の熱処理設計が重要と考えられる。

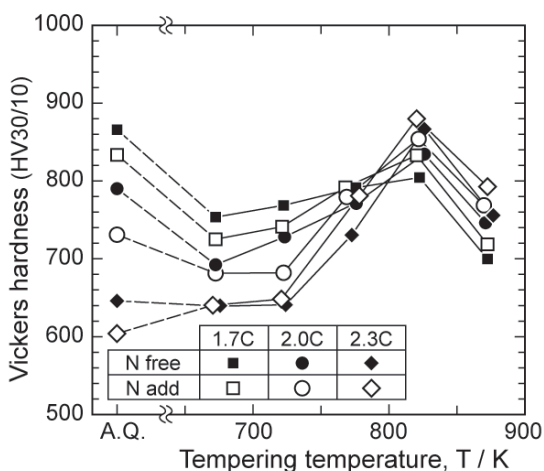


Fig.8 Influence of addition of N on hardness of Fe- 1.7~2.3%C- 5%Cr- 5%Mo- 5%V alloy.

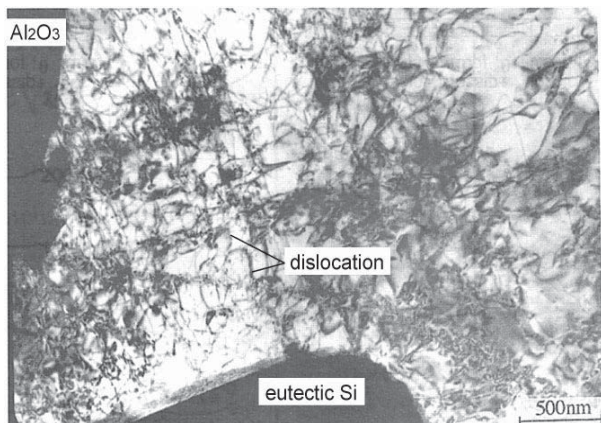


Fig.9 Distribution of dislocation around hard phases (alumina and eutectic Si) in Al-Si-Cu alloy which were solution treated at 773K for 10h.

5. 複合材料の疲労特性

複合材料において、Fig.4 のように引張りなどの静的破壊試験を行う場合、強化相とマトリックス相の界面強度が弱いときには最弱部となる強化相界面 (または黒鉛) からき裂が生成してしまう。しかしながら、切欠き疲労特性のように最弱部とは関係ない動的破壊が生ずる場合は強化相は少し変わった影響を及ぼす。

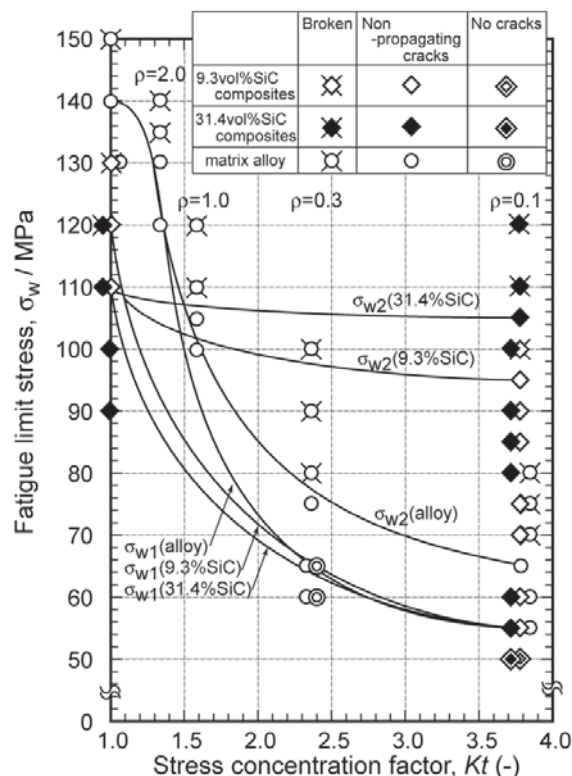


Fig.10 Relation between fatigue limit stress and stress concentration factor for SiC particle reinforced AC4B alloy composites.

Fig.10 に SiC 粒子分散 Al 複合材料の切欠き回転曲げ疲労試験の結果を示した⁹⁾。切欠きが無い平滑試料 (応力集中係数 $K_t=1$) においては、マトリックス合金試料の疲労限度が 140MPa と最も高く、一方、複合試料の値が 110~120MPa と低い値を示す。また、き裂を発生させるための臨界応力すなわちき裂発生応力 (σ_{w1}) および発生したき裂が進展して試料を破壊させる臨界応力すなわちき裂進展限界応力 (σ_{w2}) に明確な差はない。また、切欠き半径が 0.1mm (応力集中係数 $K_t=3.76$) の場合、切欠きの存在によりき裂発生は 55MPa と著しく低くなり、き裂進展限界応力についてもマトリックス試料では 65MPa と低下した。しかしながら、複合試料

では応力集中係数が増加しても、き裂進展限界応力はほとんど変化せず、9vol%SiC 試料で 95MPa、31vol%SiC 試料で 105MPa を示し、特に 31vol%SiC 試料では平滑材の疲労限度 (110MPa) とほぼ同等の値を示す結果が得られた。すなわち、複合材料の切欠き回転曲げ疲労試験では、強化相の分により、き裂が生成しても破断に至らない条件が広がった。そこで、未複合試料および複合試料の疲労破面を 45° 方向から観察し、その結果および破壊の模式図を Fig.11 に示した。マトリックス合金試料では、試験片内部方向へのき裂が比較的直線に進展しており、また、き裂は切欠き底表面に発生し、それらが連結して成長して破断に至っている。一方、複合材では Fig.11 (c, d) に示すように、疲労き裂は切欠き部以外の SiC 粒子凝集部からも多数発生し、非常に凹凸の激しい複雑な破面を形成している。この傾向は 31vol%SiC 試料の方が大きく、き裂の進展方向の変化や分岐の頻度が高い。SiC 粒子凝集部がき裂進展の抵抗となる理由は、今後詳細な調査が必要であるが、SiC 粒子近傍では、上述するようにマトリックス合金との熱膨張係数の差により導入された高密度に存在する転位や、き裂周辺の加工硬化および塑性誘起き裂閉口を助長し、さらに、き裂が分岐することによるき裂先端での応力集中緩和、得られる凹凸の激しい破面により生ずる破面粗さ誘起き裂閉口等も加えて、き裂の伝ば、進展および結合を妨げ、き裂伝ば抵抗ひいてはき裂進展限界応力を向上させたと考えられる。

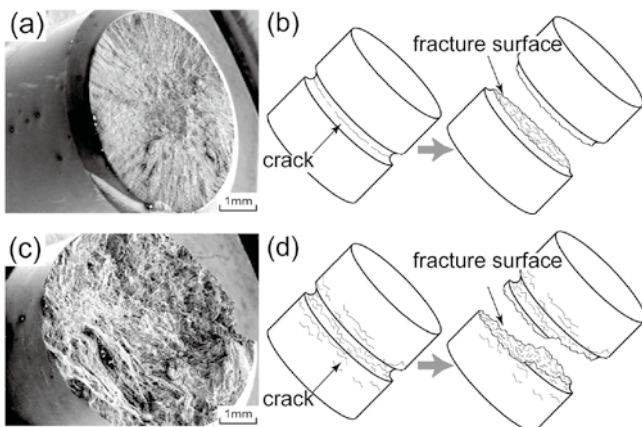


Fig.11 Scanning electron micrographs of fatigue fracture surfaces for unreinforced AC4B alloy (a,b), and 31vol%SiC reinforced composites (c,d).

6. おわりに

ロール材を耐摩耗複合材料としてとらえ、強化相とマトリックス相の材料設計について概説した。組織学的にはマトリックスの特性向上から着目すべきではあるが、マトリックスの特性改善が限界にきているとすると、炭化物そのものの特性の向上、およびマトリックス相との界面強度の向上が今後必要と考えられる。さらに表面粗さや熱応力、熱膨張に起因する熱サイクル疲労など、より現場に直結した問題についても総合的に評価・開発していく必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 鑄造技術講座編集委員会 編: “鑄造技術講座 4 特殊鑄鉄鑄物”, 日刊工業新聞社 (1970), p.253-260.
- 2) F. Neumann, H. Schenck and W. Patterson: *Giesserei*, 47(1960), 25.
- 3) 松原 安宏, 大城 桂作, 松田 公扶: *鑄物* 48(1976)12, 784-789.
- 4) 大城 桂作: *鑄物* 66(1994)10, 764-771.
- 5) H. Miyahara, Sergio V. Bravo, K. Yamamoto and K. Ogi, *ISIJ Int.* 49(7) (2009), 1075-1079.
- 6) 原 隆太郎, 山本 昌宏, 伊東 彦, 上宮田 和則, 成田 一人, 宮原 広郁, *日本金属学会誌*, 79(4)2015, 169-175.
- 7) Hua-Nan Liu and K. Ogi, *J of Materials Science* 34(1999) 5593-5599.
- 8) H.G Kang, M. Kida, H. Miyahara and K. Ogi, *Int. J. Cast Metal Research*, 15(2002), 1-7.
- 9) H. Miyahara, Y. Maruno and K. Ogi, *Materials Transactions*, 46(5) (2005), 950-958.