

研究報告

超高剛性鋼の開発

田中浩司，斎藤卓

Development of Ultra-High Modulus Steel

Kouji Tanaka, Takashi Saito

要 旨

自動車用エンジン部品の軽量・高性能化を目的として，チタンホウ化物 (TiB_2) 分散型高剛性鋼 (HMS) を開発した。

独自のデータベースを用いた熱力学解析により， TiB_2 がCフリーの各種Fe合金と直接相平衡し，等方的な剛性の向上に最適な粒子であることを裏付けた。この中で，組織制御の基本となる ($\alpha + \text{TiB}_2$) または ($\gamma + \alpha + \text{TiB}_2$) の安定領域は，不可避的な不純物を考慮して計算した。

一方，基本プロセスとして，フェロTiとフェロBの各粉末の*In-situ*反応を利用し，サブミクロンサイズの微細 TiB_2 粒子を分散させる方法を見いだした。

熱力学的側面を重視した合金設計により，開発したHMSの粒子体積率とヤング率との関係は理論値と良好一致を示し，炭化物などを多量に含む従来の硬質鋼さえもはるかにしのぐ，大幅な高ヤング率が達成できることを示した。

現在，安価な低合金鋼粉末をベースに290GPa級のHMSが試作製造されており，用途によってはCu粉末を添加して析出強化による高強度化が図られる。本稿では，HMSの開発コンセプトや基本的な特性とともに，これら実用上重要なテーラードマテリアル開発についても紹介する。

キーワード

軽量化，剛性，弾性係数，ヤング率，粒子分散複合材料，熱力学計算，相平衡，粉末冶金

Abstract

TiB_2 -particle-reinforced high modulus steel (HMS) has been developed for designing high-performance automobile engine parts. Thermodynamic assessments of the Fe-X-Ti-B system revealed the direct equilibrium between TiB_2 and C-free iron-based matrices, and strongly supported the most effective contribution of TiB_2 particles to improving the isotropic Young's modulus. The stable region for the optimum phase combination of ($\alpha + \text{TiB}_2$) or ($\gamma + \alpha + \text{TiB}_2$) has been determined with the effect of impurities inevitably mixed in practical P/M process.

The P/M process of HMS employed the *In-situ* synthesis reaction between ferro-Ti and ferro-B powders resulting in submicron-size TiB_2 particles.

Due to the alloy design with the above thermodynamic

aspect, the relationship between particles fraction and Young's modulus of the HMS was in good agreement with the theoretically predicted value. And it demonstrates the achievement of high modulus surpassing even those of conventional hard steels including a high fraction of carbide particles.

The main raw powder for the HMS matrix has currently been a commercial low-alloyed steel powder considering its wide availability and low cost. Depending on the application, the high strength HMS is prepared by blending Cu powder that enhances the matrix by precipitation hardening. This article introduces the HMS with respect to the on-going development of tailored material as well as the concepts, alloy design, and microstructure/properties.

Keywords

Lightweight, Rigidity, Modulus of elasticity, Young's modulus, Particle-reinforced composite, Thermodynamic calculation, Phase equilibrium, Powder metallurgy

1. はじめに

自動車に代表される民需輸送機関は、従来どおり安全・快適でかつ高速大容量化が図られる一方で、エネルギー消費の高効率化が最優先で求められる情勢にある。このため、エンジン内の運動部品の高性能化・軽量化に関する材料技術、ならびに摺動部の低摩擦化技術はいっそう重要度を増している。

Mg, Al, Tiなどの軽合金や複合材料は低比重・高比強度で、軽量化アイテムの筆頭である。しかし、これらの材料は本質的に弾性係数が小さい。高負荷を受け運動するエンジン部品において、剛性の低下は位相ずれや振動を生じ、さらに周辺部品に2次的負荷を及ぼすため、システム全体の性能低下につながる。軽合金では、部品に必要なこのような剛性を確保することが難しい。

一方、現在用いられている構造用鋼では縦弾性係数（ヤング率）が200GPa前後と固定的であり、剛性設計された部品ではもはや形状の自由度はほとんどない。したがって、ヤング率が鉄鋼よりもはるかに高い構造用材料があれば、高速運動部品の高性能化、あるいは設計変更による大幅な軽量化が可能となる。

本報では、著者らが開発したチタンホウ化物 (TiB₂) 分散型超高剛性鋼 (HMS) について、相平衡解析にもとづく合金設計と基本製造プロセスを述べ、さらに高ヤング率と同時に高強度が要求される自動車部品をターゲットに開発を進めてきた材料・プロセス技術を紹介する。

2. 合金設計

2.1 開発コンセプト

鉄鋼が構造部品・部材に圧倒的に多く用いられる理由のひとつは、相変態を利用した多様な組織制御によって、強度特性を変化させやすい点にある。これに対し、弾性係数はFe原子間の金属結合の強さそのものを反映した物性値であり、組織による変化に乏しい。鉄鋼の代表的な構成相であるフェライト(α)とオーステナイト(γ)との違いについて見ると、 α では同じミラー指数を持つ面の面間距離が γ よりも小さく、弾性係数がやや高い¹⁾。また、置換型合金元素であるCrは α を安定化し、Feのヤング率を微増させる²⁾が、侵入型のCは格子を歪ませる効果が大きいため、ヤング率を著しく低下させる³⁾。そこで、CフリーのFe-Cr系 α 鋼を開発のベース(マトリックス)とした。

一方で、鉄鋼材料が優れた加工性・延性を持ち、多くの部品で塑性加工を利用した製造プロセスが確立されているのも、金属結合に負うところが大きい。この

ような鉄鋼の特質を維持しながら等方的に高ヤング率化するためには、共有結合性の化合物粒子を複合化することが唯一の手段となる。

鉄鋼材料において安定な炭化物であるFe₃CやM₇C₃, M₂₃C₆, M₆Cなどの特殊炭化物はヤング率が低く、比ヤング率ではFeと大差ない。このため、多量の特殊炭化物を含む高速度鋼や工具鋼でも、ヤング率は高々230GPa程度にすぎない。これらの炭化物はもっぱら耐摩耗性の付与を目的としており、高ヤング率化を目的とした粒子分散鋼の研究はほとんど行われていない。

4～6族の遷移金属元素が作る炭化物、ホウ化物には高ヤング率なものが多い。これらの粒子を複合化したTi, Al合金やTiAlなどの金属間化合物をマトリックスとする粒子分散型複合材料(以下、MMC)では、結果的にヤング率も向上している。同炭化物やホウ化物は単体でのヤング率に優れる点で有望であるが、より重要なのは鋼マトリックスとの熱力学的な相平衡である。Feとの3元化合物に変化したり、Feを多量に固溶することによって、ヤング率が著しく低下するようでは大幅な高ヤング率化は望めない。

Table 1に、4～6族元素の代表的な炭化物およびホウ化物について、ヤング率 E 、比ヤング率 E/ρ 、ならびに予備実験で得られたFe中での安定相をまとめた。炭化物の多くはFeと平衡できるが、比ヤング率が充分でないか、あるいはFe固溶量が大きく鋼中でヤング率が著しく低下すると予想される。これに対し、ホウ化物の多くはFeとの3元ホウ化物に変化するが、チタン

Table 1 Young's modulus, specific modulus, and the stable phases detected in sintered samples of iron powder and carbides/borides of Group 4～6 elements.

	E GPa	E/ρ GPa	Stable Phase (1473K, as-sintered)	Sol. Fe at%
TiC	451	92	(Ti, Fe)C	～1
VC	421	77	(V, Fe) ₈ C ₇	～5
NbC	338	45	(Nb, Fe) ₆ C ₅ ?	～2
Cr ₃ C ₂	372	55	(Cr, Fe) ₂₃ C ₆ ?	23
Mo ₂ C	533	58	Fe ₃ Mo ₃ C	43
WV	696	44	(W, Fe)C/Fe ₃ W ₃ C	～6/～40
TiB ₂	550	120	TiB ₂	～1
VB ₂	268	53	(Fe, V) ₃ B ₂ ?	37
NbB ₂	637	91	NbFeB	34
Cr ₃ B ₂	211	38	(Fe, Cr) ₃ B?	59
Mo ₂ B ₅	671	90	Mo ₂ FeB ₂	25
W ₂ B ₅	774	59	WFeB	50

ホウ化物 TiB_2 は、比ヤング率がきわめて高いという単体特性に加え、Fe中できわめて安定なことが分かる。

以上の観点から、 TiB_2 を高ヤング率化に最適な強化相と考え、これを前述の α 鋼に複合化することを合金設計の基本とした。

2.2 Fe合金- TiB_2 系の相平衡計算

以上のように、高ヤング率化に必要な強化相の熱力学的要件は、(1) Fe合金マトリックスと直接平衡し、(2) Feなど異種元素の固溶量が小さいことである。

TiB_2 はメタロイド系超硬質材料(サーメット)として欧州で研究が盛んで、最も基本となるFe-Ti-B系⁴⁾、Fe- TiB_2 擬2元系^{5,6)}の平衡状態図に関する報告例がある。しかしながら、Crの影響や TiB_2 粉末中の不純物であるO、Cは考慮されておらず、HMS開発に有益な情報を与えるものではない。

そこでまず、(Fe-Cr)- TiB_2 系とその周辺の相平衡を、市販ソフトThermo-Calcを用いた熱力学計算で予測した。用いたデータベース(DB)は、SGTE Solution / Substance Database(SSOL)⁷⁾を基本に、各種文献ならびに実験から求めたパラメータを追加・調整した独自のものである。これにより、マトリックス(α または γ)と TiB_2 のみが直接平衡する領域を、不純物の影響を含めて特定し、配合比や製造プロセスの温度条件、さらには後述の高強度化元素を選定した。

Fig. 1は(Fe-17Cr)-Ti-B系平衡状態図の1100°C等温断面で、(a)は不純物なし、(b)は0.5wt%のO存在下で計算したものである。本DBでは γ 、 α などの固溶体相にOが固溶するほか、酸化物として Ti_2O_3 が定義されている。Tiは酸化しやすいため、図のように Ti_2O_3 が全領域で安定となる。この結果、目的とする($\gamma + \text{TiB}_2$)または($\alpha + \gamma + \text{TiB}_2$)の領域が、O濃度が高まるにつれて高Ti側にシフトすることが予測できる。

Fig. 2はFe-Cr-Ti-3.9B合金のTi濃度による相変化を示したもので、SUS430粉(Fe-17Cr合金)、 TiB_2 粉、フェロTi粉など、入手しやすい原料を使った粉末冶金法を想定し、それらから混入するO、C、Al、Siなどの不純物を計算に取りこんでいる。また便宜上、CrとFeとの原子比は0.2に固定してある。図中点線で示したのは TiB_2 の化学量論比であって、この線上の合金組成ですべてのTiとBとが1:2で結合したとすると、 TiB_2 は20vol%，不純物を無視したマトリックス組成はFe-17Crとなる(20 TiB_2 /Fe-17Cr、以下同様に記述する)。

ところが本計算結果によれば、同線上では TiB_2 とともに第2のホウ化物 M_2B が、また低温では炭ホウ化物 $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ が安定となることが示唆される。C量はきわめて低いので炭ホウ化物は量的に無視できるが、 M_2B の形成を避けて($\alpha + \text{TiB}_2$)または($\gamma + \alpha + \text{TiB}_2$)の領域

に入るためには、Ti濃度を化学量論比より若干高めることが必要と考えられる。

逆にTi濃度を過度に高めると、 MgZn_2 型ラーベス相C14 Lavesが高温で安定化し、通常の鋳造や焼結などで徐冷するとこれが析出して脆化することが懸念される。したがって、 TiB_2 のみを複合化できる適正なTi濃度の範囲はかなり狭く、このような不純物を考慮した

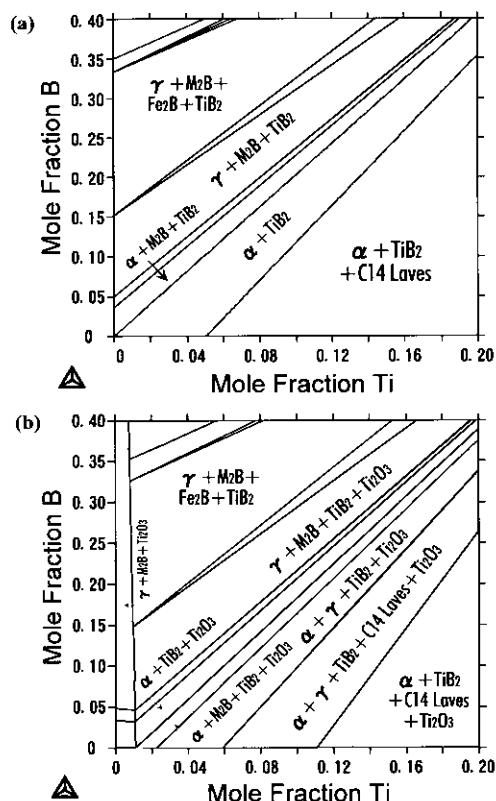


Fig. 1 1100°C isothermal of calculated phase diagram of (a) (Fe-17Cr)-Ti-B and (b) the same with 0.5%O.

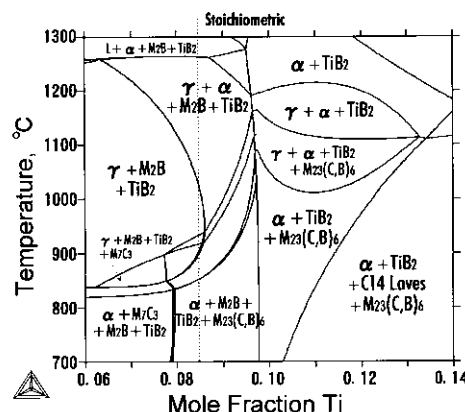


Fig. 2 Calculated phase diagram of Fe-Cr-Ti-3.9B with impurities of 0.07% C, 0.9% O, 0.01% Al, 0.50% Si, 0.37% Mn.

熱力学計算をもとに配合比，温度条件をコントロールすることが重要になる。

3. TiB₂粒子分散型高剛性鋼 (HMS)

3.1 反応焼結による粒子合成

HMSの製造プロセスとして，本研究では主に，微細なTiB₂粒子を高体積率(Vf)まで複合化するのに有利な粉末冶金法を検討した。なお，より低コストに大型素材を製造する手段として，溶製法プロセスも平行して検討しており，詳細は後報に譲る。

TiB₂粒子の原料としては市販TiB₂粉が一般的であるが，高価なうえ，入手状態での粒子径は数 μm と比較的に粗い。粒子を微細化するためには，メカニカルアロイングのように機械的高エネルギーを付与する手法もある。しかしながら，自動車部品等をターゲットとするためには，安価な原料を用い，量産可能な製造設備が適用できることが求められる。

そこで，鋳鋼・鋳鉄への添加原料であるフェロアロイを用いた方法を提案した。すなわちフェロTi，フェロBを粉砕した原料粉末を用い，焼結時に*In-situ*にTiB₂を形成する方法 (*In-situ*法) である。メリットとして，原料が安価だけでなく，生成した粒子とマトリックスとの界面が清浄なため，市販TiB₂粉を用いる方法 (*Pre-mix*法) に比べて優れた特性が期待できる。

Fig. 3に，SUS430微粉 (-45 μm) に，*In-situ*法で20vol%のTiB₂粒子を複合化した20TiB₂/Fe-10Cr-4Tiの焼結体組織を，*Pre-mix*法による20TiB₂/Fe-15Cr-4Tiのそれと比較して示す。混合は乾式アトライタを用い，

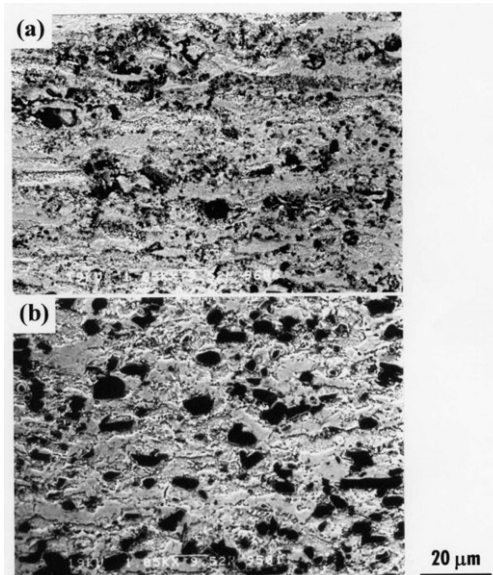


Fig. 3 BSE images for microstructures of (a) 20TiB₂/Fe-10Cr-4Ti prepared in *In-situ* method, (b) 20TiB₂/Fe-15Cr-4Ti in *Pre-mix* method.

15min.程度の短時間で行った。*Pre-mix*法ではTiB₂粒子が直径2～8 μm で原料の粒度にほぼ等しいが，*In-situ*法の場合には反応焼結によって，1 μm 以下のごく微細な粒子が形成されていることが分かる。

この*In-situ*法の粒子周辺をTEM観察したのがFig. 4で，(a)はTiB₂の[0001]方向，(b)は $[\bar{2}110]$ 方向からの明視野像である。双方の回折像が示すように，TiB₂粒子はc軸にそって伸長した六角柱状であり，側面に相当する{01 $\bar{1}0$ }面が晶癖面となっている。粒子と α マトリックスとの界面には，反応層や中間層が全く観察されない。このような界面の性状は，HMSの合金設計の基本であるTiB₂とマトリックスとの直接平衡を裏付けるものである。

3.2 ヤング率

変形特性の異なる2相が複合化した材料のヤング率に関しては，古くから理論的な解析がなされている。基本となるのは，Paul⁸⁾が示した上下限を与える式で，2相の歪みが等しい場合，ヤング率はいわゆる線形複合則で最大の E_{C1} に，2相に作用する応力が等しい場合には最小の E_{C2} になる。

粒子分散材料のように不連続な第2相が複合化している場合は E_{C1} と E_{C2} の中間となり，Hashinら⁹⁾，Miodownikら¹⁰⁾，Ravichandran¹¹⁾などが理論式を提唱している。Fig. 5に，Fe-17Cr合金マトリックス，TiB₂のヤング率をそれぞれ207，540GPaとし，3式で計算したVfに対するヤング率の変化を示す。式の詳細は省略するが，各式で得られる計算値の差はわずかである。

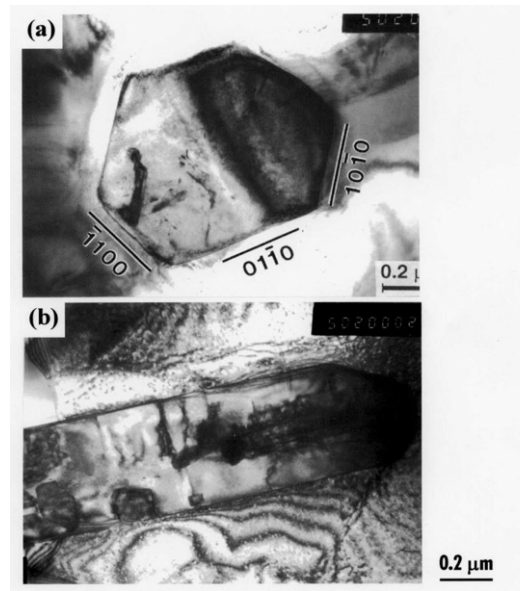


Fig. 4 Bright field images of *In-situ* synthesized TiB₂ particles from (a) [0001]_{TiB₂} direction, (b) $[\bar{2}110]$ _{TiB₂} direction.

これに、*Pre-mix*法、*In-situ*法のそれぞれで、Vfを変えて作製したTiB₂/Fe-Cr-Ti系焼結体のヤング率を重ねてプロットした。これから明らかなように、測定値は上下限の範囲内にあり、特に*In-situ*法では最大の46vol%まで、各式による計算値にほぼ一致している。これは、TiB₂が前記の熱力学的要件によって α マトリックス中でその高ヤング率を維持しているためであり、開発コンセプトに合致した最適な強化相であることを間接的に示している。

特に硬質な冷間ダイス鋼などではM₇C₃系炭化物を25～30vol%含むものがあるが、そのヤング率は高々230GPa程度であることを考えると、同じ量を複合化したときにはTiB₂がヤング率の向上にきわめて有効であることが分かる。

4. 開発高剛性鋼の応用展開

HMSの適用により、大幅な軽量化・高性能化が期待できるエンジン部品として、ターボシャフトとピストンピンが挙げられる。本節では、これら実部品に必要な各種特性を確保するための材料技術（テーラードマテリアル化）、ならびに素材の製造プロセスについて述べる。

4.1 テーラードマテリアル開発

4.1.1 低コスト原料の使用

TiB₂粒子の分散を均一にするためには、前記のTiB₂/Fe-Crのように、できるだけ微粉を用いるのが有利である。しかしながら、微粉は一般に高価でハンドリング性も悪い。これに対し、普通粒度の鉄粉や低合金鋼粉はきわめて安価で、これでHMSが製造できれば、大幅な低コスト化が可能である。

普通粒度の原料粉末を用いると、Fig. 6(a)のように、

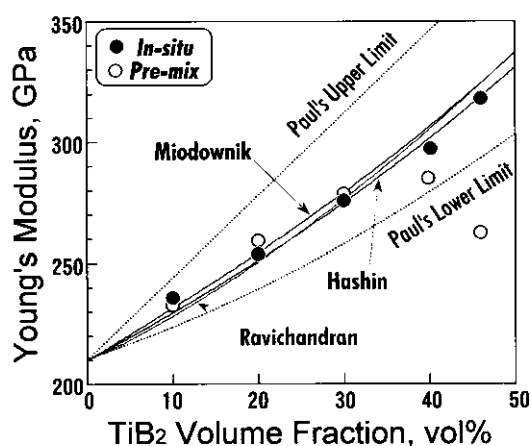


Fig. 5 Relationship between TiB₂ volume fraction and Young's modulus of 20TiB₂/Fe-Cr-Ti prepared in *In-situ* method, compared with *Pre-mix* method.

粗大なマトリックス領域ができ、TiB₂粒子がネットワーク状に局在化してしまう可能性がある。そこで、粒子の分散均一性を少しでも良くするため、還元法で製造されるポーラスな粉末を使用した。すなわち、Fig. 6(b)のように粉末の凹部にフェロTi粉、フェロB粉をかみ込ませることで、TiB₂粒子の局在化を防止している。

4.1.2 疲労強度の向上

上記のポーラスな粉末として、川崎製鉄製低合金鋼粉KIP30CRVを選定した。これは、前記の2部品ともある程度高い表面硬さを必要とし、Cを含まないHMSは通常の焼入れ処理よりも、窒化処理に適しているためである。KIP30CRVとフェロTi、フェロBの各粉末を配合すれば、30TiB₂/Fe-1.5Cr-0.2V-0.2Moなる平均組成となり、Cr、Vによって窒化層硬さが著しく向上することを確認済みである。

もうひとつの必要特性は、疲労強度である。特に、現用のピストンピンではSCr系、SCM系の強靱肌焼き鋼を用い、浸炭焼入れ層で疲労強度を大きく向上させている。これに対し、Cに関わる組織制御ができないHMSで同等の強度を確保するため、TiB₂との相平衡に影響することなく、マトリックスのみを固溶または析出強化する合金元素を選定することが不可欠となった。

安価な原料で配合できる各種元素を検討した結果、電解Cu粉によりCuを添加し、熱間加工後に溶体化時効(STA)すれば、疲労強度が顕著に向上することが分かった。CuはTiB₂粒子内にほとんど固溶せず、460°C

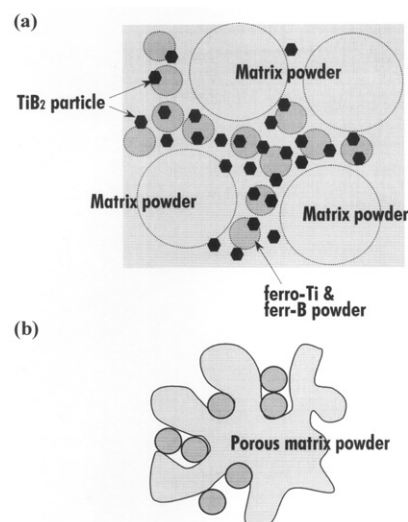


Fig. 6 Schematics of mixed raw powders of HMS using regular size matrix powder.

前後の時効によって α マトリックス中にナノスケールの ϵ -Cu相を整合析出する。このようにしてピストンピン用に開発された高強度HMS, 30TiB₂/Fe-3.0Cu-1.3Cr-0.2V-0.2Moの引張り強さは約1400MPa, 回転曲げ疲労強さは750MPaに達した。

また, ピストンピン専用の強度評価として, 圧環疲労試験を実施している。Fig. 7に, 次節で述べる素材メーカーの試作材の結果を, 現用のピストンピンから採取した試験片と比較して示す。高強度HMSは, STAのままの表面処理なしで, SCr415浸炭焼入れ鋼製ピストンピンと同等以上の耐久限度を有することが分かる。

4.2 素材製造プロセス

HMSの粉末冶金による製造プロセスは, 成形, 焼結, 熱間加工を基本とし, いわゆる焼結鍛造部品と同様に製造できることがひとつのコンセプトである。Fig. 8は, 焼結のままの20TiB₂/Feもしくは30TiB₂/Fe-17Crの円柱材に, 押出し・鍛造など各種熱間加工を施して成

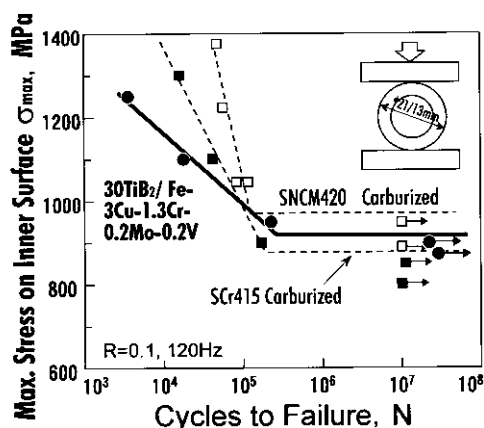


Fig. 7 Ring-pressing fatigue property of High Strength HMS, compared with carburized piston pins.

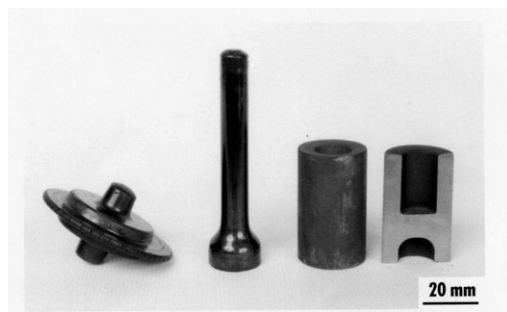


Fig. 8 Examples of trial parts formed by hot-working of as-sintered billets.

形したサンプルである。

また, 焼結のままでは鍛造が困難な複雑形状品や, 大型シャフト類など長尺部品に対しては, 粉末押出し法でいったん棒鋼素材とし, それを2次的に加工する方法をとる。粉末押出し法とは, 軟鋼製の缶に原料粉末を詰め, 熱間で缶ごと押出す方法である。現在では, 2000t横型プレスを用いて直径20~30mm, 長さ4~6mのHMS素材が製造可能となっている。

参考文献

- 1) Date, E. H. F. : J. Iron & Steel Inst., 207(1969), 988
 - 2) Speich, G. R., Schwobbe, A. J. and Leslie, W. C. : Metall. Trans. A, 3A(1972), 2031
 - 3) 技術資料「金属材料の弾性係数」出版分科会 : 金属材料の弾性係数, (1980), 247, 日本機械学会
 - 4) Fedorov, T. F. and Kuz'ma, Yu. B. : Izvest. Akad. Nauk. SSSR-Neorg. Mater., 3/8(1967), 1498
 - 5) Shurin, A. K. and Panarin, V. E. : Izvest. Akad. Nauk. SSSR-Metall., 5(1974), 235
 - 6) Ottavi, L., Saint-Jours, Valignat, C., N. and Alibert, C. H. : Z. Metallkd., 83(1992), 80
 - 7) Dinsdale, A. T. : CALPHAD, 15(1991), 317
 - 8) Paul, B. : Trans. Metall. Soc. AIME, 218(1960), 36
 - 9) Hashin, J. and Shtrikman, S. : J. Mech. Phys. Solids, 11(1963), 127
 - 10) Fan, Z., Tsakiroopoulos, P. and Miodownik, A. P. : Mater. Sci. and Technol., 8(1992), 922
 - 11) Ravichandran, K. S. : Acta Metall. Mater., 8(1994), 1113
- (2000年9月7日原稿受付)

著者紹介



田中浩司 Kouji Tanaka

生年 : 1963年。

所属 : 構造物材料研究室。

分野 : 金属材料の合金設計・開発。

学会等 : 日本金属学会, 日本鉄鋼協会会員。

1996年日本金属学会技術開発賞受賞。

1998年R&D100選受賞。

工学博士。



斎藤 卓 Takashi Saito

生年 : 1950年。

所属 : 材料1部。

分野 : 金属材料の合金設計・開発。

学会等 : 日本金属学会, 日本鉄鋼協会, 英国 Institute Materials会員。

1994, 1995, 1996, 1998年日本金属学会技術開発賞受賞。

1996年, 1998年R&D100選受賞。

1999年日本材料学会技術賞受賞。

1999年素形材産業技術賞受賞。

工学博士。