研 究

パルス通電焼結法で作製された SUS/WC 表面硬化材料の微細領域における機械的性質の評価

川上 雄士^{☆1}, 田中 徹^{☆1}, 円城寺隆志^{☆1}, 高島 和希^{☆2}, 大津 雅亮^{☆2}^{☆1} 佐賀県工業技術センター, 〒 849-0932 佐賀市鍋島町八戸溝 114.^{☆2} 熊本大学大学院自然科学研究科, 〒 860-8555 熊本市黒髪 2-39-1.

Evaluation of Microarea Mechanical Properties of SUS/WC Surface Hardened Composite Material Prepared by Pulsed Current Sintering Process

Yuji Kawakami^{☆1}, Toru Tanaka^{☆1}, Takashi Enjoji^{☆1}, Kazuki Takashima^{☆2} and Masaaki Otsu^{☆2}^{☆1} Industrial Technology Center of Saga, 114 Yaemizo, Nabeshima-machi, Saga 849-0932, Japan.^{☆2} Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ., 2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan.

Received November 22, 2007

SYNOPSIS

In order to improve wear properties of austenite stainless steel, we applied powder composite process to obtain thick hard layer on stainless steel. The raw alloy powder was prepared by planetary ball milled tungsten carbide (WC) powder and SUS316L stainless steel powder. Sintering process was performed by pulsed current sintering (PCS) method. Wear properties were evaluated by pin-on-disk wear testing machine, and a remarkable improvement was confirmed in wear resistance property. In this investigation, we applied micro-sized testing technique to evaluate mechanical properties of WC layer and Stainless interface of layer. Micro-sized cantilever specimens with a size of $10 \times 20 \times 50 \mu\text{m}^3$ were prepared by focused ion beam machining system. Micro-sized bending tests were successfully completed using a mechanical testing machine for micro-sized specimens. The maximum bending stresses were different for stainless matrix, interface layer, and SUS/WC composite. Ductile rupture surface was observed at stainless matrix, and brittle rupture surfaces at interface of WC layer and Stainless layer and SUS/WC composite layer.

KEY WORDS

pulsed current sintering, WC, SUS316L, microbending test, mechanical properties

1 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼はステンレス鋼の中でも耐食性に優れ、塑性加工、溶接等の加工性も良好であるため、汎用性の高い耐食材料として広く使用されている。しかし、硬さが低く耐摩耗性に劣るため、耐食性と耐摩耗性が同時に要求される環境下での使用、例えば土砂摩耗環境で使用されるポンプの羽根車、バルブ部品等での使用に課題が残っており、耐摩耗性の向上を目的としたオーステナイト系ステンレス鋼の硬化技術、特に表面硬化技術の確立が望まれている。オーステナイト系ステンレス鋼の表面硬化技術に関しては、イオンブレーティング、窒化等の表面処理がおこなわれているが、これら耐摩耗性を目的とする硬質層形成では、硬化領域の厚さが極めて薄いため、面圧が高く、厳しい摩耗環境下では、母材の柔らかさのために摩耗特性が改善しない問題が生じている。厳しい摩耗環境・条件に耐え得る、ある程度の厚みを持った硬化層の形成技術の確立が望まれている。著者らはこれま

で、パルス通電焼結法 (PCS: Pulsed Current Sintering) を用いた粉体複合同時焼結法によってステンレス鋼表面に炭化タングステン (WC) との複合化による硬化層を形成する研究を行ってきた^{1,2)}。本手法により 1–2 mm の厚みを持つ複合硬化層が形成され、ベース材 (SUS316L) に比べて 10 倍以上の耐摩耗性の改善が確認されている。本研究では、複合硬化層とベース材接合界面の微細領域での機械的性質を直接測定するため、 μm オーダーの試験片を作製し、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) デバイス用材料の機械的性質評価方法として開発されたマイクロ材料試験機を用いてマイクロ曲げ試験を行った。

2 試料および実験方法

2.1 使用材料と焼結条件

耐食性材料としてオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L、耐摩耗硬質材料として炭化タングステン (WC) のそれぞれ粉

末を原料として用いた。SUS316L粉末は神戸製鋼所製平均粒径 $10.58\mu\text{m}$ のものを用いた。WC粉末は新日本金属製WC-50, 平均粒径 $4.57\mu\text{m}$ のものを用いた。粉末の混合は遊星ボールミルを用い、WC製ポット、WCボールを用いてアセトン中で3時間混合した。SUS/WC複合材料層の混合比率はSUS:WCが80:20, 60:40の重量比になるようにそれぞれ混合した。

SUS316L粉末をベース材として、得られた混合粉末をベース材の端面に焼結後の厚さが2mm程度になるように配置し、焼結を行った。焼結にはSPSシンテックス製パルス通電焼結装置(SPS-3.20MK-4)を用いて10 Pa以下の真空雰囲気、20 MPaの成形圧で1323 Kに10分間保持する条件で焼結・複合化を行った。

2.2 マイクロ曲げ試験片の作製と実験装置

SUS316L ベース材と SUS-WC 硬化層、両者の接合界面の微細領域の機械的性質を測定するための試験片は、焼結体をマイクロ切断機にて切断し、その後SiC研磨紙、アルミナ砥粒による研磨を行い厚さが $20\sim 30\mu\text{m}$ 程度になるまで薄片化を行った。薄片化した試料はGaイオンを用いた収束イオンビーム加工機(FIB: 日立製作所製FB-2000A)にて、Fig.1に示すような全長 $50\mu\text{m}$ で幅 $10\mu\text{m}$ の片持ち梁の形状とし、片持ち梁の根元から $10\mu\text{m}$ の位置に深さ約 $5\mu\text{m}$ 幅 $0.5\mu\text{m}$ 以下のノッチを有する片持ち梁形状の試験片に加工した。ただし、FIBによる加工では加工深部までGaイオンが到達しないため、深部でイオンスパッタによってとばされた原子が再付着するためイオン源に近い方が広く削られ梁の断面が台形形状になる。接合界面だけではなくSUS/WC複合層においても試料の厚さ方向に対しての材料のバラツキは、理想的には、粉末の混合割合に応じ、SUS316LとWCの比率が8:2, 6:4となるべきであるが、試験片厚さ($20\sim 30\mu\text{m}$)に対して原材料粉末粒径(SUS316L $\approx 10\mu\text{m}$, WC $\approx 5\mu\text{m}$)が大きいため、実際の比率は異なる。試験片加工時、特にノッチの加工位置については、接合界面・SUS/WC複合層においてはSUS316LとWC粒

子の接合界面の評価を確実にできるように、両者の界面を狙って加工を行った。収束イオンビーム加工は、加速電圧30kV, 引出電流値 $3.2\mu\text{A}$ の条件で行った。

曲げ試験は、MEMSデバイスの機械的性質評価用として開発されたマイクロ材料試験機³⁾を用いて曲げ試験を行った。マイクロ材料試験機のブロック図と曲げ試験の様子をFig.2に示す。ロードセルは最大荷重200 mNと2 Nのものを用い、変位を与えるアクチュエータには最大変位 $38\mu\text{m}$, 変位分解能0.2 nmのピエゾ素子を用い、荷重を負荷する圧子には先端が半球状で半径 $5\mu\text{m}$ のダイヤモンドを用いた。試験片の寸法、ノッチの深さ、ノッチから荷重負荷点までの距離は電子顕微鏡(日立製作所S-4500)の測長機能を用いて測定を行った。板厚、ノッチの深さ(L_0)の測定は電子顕微鏡内で試料をそれぞれ 30° (L_1), $50(60)^\circ$ (L_2)チルトさせて測定を行い式(1)に示す計算式を用いて元の板厚、ノッチの深さを求めた。ここで ϕ は、試料傾斜角度の差で $20(30)^\circ$ を用いた。

$$L_0 = \frac{\sqrt{L_1^2 - 2L_1L_2 \cos \phi + L_2^2}}{\sin \phi} \quad (1)$$

Fig.1 Micro bending testing specimen SUS/WC interface layer.

Fig.2 Block diagram and specimen appearance of micro bending test machine.

3 実験結果および考察

3.1 マイクロ曲げ試験

SUS316L ベース材と SUS/WC 複合層、両者の接合界面のマイクロ曲げ試験の荷重-変位曲線を Fig. 3, 4 に示す。SUS316L ベース材では最大荷重に達し、その後塑性的に変形していく様子が確認される。SUS/WC 硬化層と接合界面での荷重-変位の様子は同じような形態で、最大荷重に達した後脆性的に変形している様子が確認された。これらの挙動は、複合硬化層の SUS:WC の組成比が異なっても同様な傾向を示している。両者の間で最大荷重の絶対値が異なっているのは、試験片の調整時に板厚の制御が手動による研磨のため仕上りの厚さが異なっていることが原因である。試験時の最大応力 (σ_f) を一般的な材料力学で用いられる片持ち梁の曲げ応力計算式 (2) より求めた。

$$\sigma_f = \frac{LP}{Z} \quad (2)-1$$

ここで、L は破壊位置 (ノッチ) から荷重点までの距離、P は試験時の最大荷重、Z は断面係数で試料断面を台形断面とした場合は、(2)-2 式になる。ここで、B は

$$Z = \frac{B^2(W_1^2 + 4W_1W_2 + W_2^2)}{12(2W_1 + W_2)} \quad (2)-2$$

Fig. 3 Load-displacement curves during micro bending test of 80SUS-20WC composite.

Fig. 4 Load-displacement curves during micro bending test of 60SUS-40WC composite.

試験片のノッチ底からの厚み、 W_1 は試験片の下底、 W_2 は上底の幅である。

また、破壊靱性値 (K_Q) を亀裂先端の応力拡大係数により評価を行った。破壊靱性値は、切欠付き片持ち梁についての応力拡大係数の算出式 (3) により求めた。

$$K_Q = \frac{6PS}{W^2B} \sqrt{\pi a} F(a/W) \quad (3)$$

$$F(a/W) = 1.22 - 1.40(a/W) + 7.33(a/W)^2 - 13.08(a/W)^3 + 14.0(a/W)^4 \quad (4)$$

ここで、a, P, S は、それぞれ、き裂長さ、き裂進展開始荷重、荷重点と切欠 (ノッチ) の間の長さである。本試験では、き裂開口変位を直接計測することができなかったため、最大荷重でき裂が進展開始したとして、計算を行った。また、今回算出した破壊靱性値は、試験片並びに試験法が ASTM E-399 規格に準拠していないため、値の有効性を判定することは適当でないと思われる。そこで本研究では破壊靱性値を K_Q として表記することにした³⁾。それらの結果をまとめて Table 1 に示す。 σ_f , K_Q ともステンレスベース材が最も低く、SUS/WC 複合層が最も高く、接合界面層においては両者の中間の値になっている。また、複合硬化層の WC 添加量の違いによる差は、WC 添加量が多いほうが、 K_Q が高い値になっている。 σ_f の値は、超硬合金の抗折力 (1.3 ~ 2.3 GPa)⁴⁾ とほぼ同等の値を示している。 K_Q の値は、SUS/WC 複合層、接合界面層について WC-Co 超硬合金の一般的な破壊靱性値 K_{IC} (10 ~ 25 MPa·m^{1/2})⁴⁾ とほぼ同等値となっている。一方、SUS316L に関しては、一般的な破壊靱性値自体が定まった値がないが便覧での文献値⁵⁾と比較すると 1/20 程度の値になっている。本試験法自体がステンレス鋼のような延性材料の破壊靱性を評価することは適当ではないためであると思われる。前述のように、ノッチが存在するような状況での曲げ試験結果から曲げ応力

Table 1 Summary of micro bending test of SUS-WC.

		σ_f (GPa)	K_Q (MPa·m ^{1/2})
80SUS-20WC	SUS Matrix	1.20	9.99
	Interface layer	1.62	9.22
	SUS/WC Comp.	1.89	13.98
60SUS-40WC	SUS Matrix	0.98	10.33
	Interface layer	1.17	14.73
	SUS/WC Comp.	1.46	21.10

を計算すること自体に問題があると思われるので、マイクロ曲げ試験時の最大曲げ応力を詳細に計算するために有限要素法(FEM)にて検証を行った。FEM解析を行った試験片のモデルは、断面形状が上底 $10\mu\text{m}$ 、下底 $12\mu\text{m}$ の台形形状で全長が $50\mu\text{m}$ 、厚さ $20\mu\text{m}$ 、根元から $10\mu\text{m}$ 位置に深さ $6\mu\text{m}$ 開口部 $0.5\mu\text{m}$ 、先端半径 $0.1\mu\text{m}$ のノッチを有する三次元形状のソリッドモデルとした。ノッチ端から $30\mu\text{m}$ 位置に試験時の実測の荷重を負荷し、その時の最大応力値を計算させた。FEM解析に用いたヤング率とポアソン比は、SUS316Lが 190GPa 、 0.3 、WCが 720GPa 、 0.24 を用い、SUS/WC複合層では、その比率により混合則を適用しそれぞれの値を求めた。接合界面層においてはノッチを境にステンレスベース材とSUS/WC複合層より成るモデルとして解析を行った。その結果、ノッチ底で最大の曲げ応力が発生し、80SUS-20WC材料では、ステンレスベース材で 14.8GPa 、接合界面層で 29.1GPa 、SUS/WC複合層で 31.8GPa の計算値が得られた。FEM解析により求められた曲げ応力は、一般的な片持ち梁の曲げ応力の式(2)-1より求められた結果に比べると10倍以上の大きな値となっている。Fig.5に、FEM解析を行ったときの最大主応力の分布をあらわした図を示す。最大主応力はノッチ底に集中していることがわかる。試験時の負荷荷重の大部分をノッチ部底で負担することになり、最大応力値が大きくなったものと思われる。

一方、一般的な片持ち梁の応力計算式(2)-1では、ノッチ部への応力集中を考慮したものになっておらず、梁全体(ノッチ底からの厚さ分)で試験時の負荷荷重を分担しているために、低い最大応力値になっている。微小寸法の機械的性質試験において、その寸法効果によりミリメートルサイズの試験片よりも高い機械的性質が得られること^{6,7)}は知られているが、本材料系・本試験方式に対してその寸法効果がどの程度勘案されるべきものかは、明らかにされておらず今後の検討課題である。本研究でのマイクロ曲げ試験において、材料力学の一般的な片持ち梁の曲げ応力の計算式とFEM解析によって、PCS法によって作製されたSUS-WC複合材料のSUS316Lベース材とSUS-WC複合層、両者の接合界面の曲げ強度を求めることができ、それぞれが異なる値を持つことがわかった。ただし、得られた曲げ応力の絶対値については今後の検討が必要である。

3.2 曲げ試験後の破断面観察

マイクロ曲げ試験後のノッチ近傍の破壊部分の電子顕微鏡観察結果をFig.6に示す。ステンレスベース材の破壊面には延性破壊特有のディンプルパターンが見られ、荷重-変位曲線から予想されたように延性的な破壊が起きていることが確認された。一方、接合界面とSUS/WC複合層では、角状をした凹凸のある脆性破壊の様相を呈しており、白っぽく見える

Fig.5 Result of FEM analysis of 60SUS-40WC specimen (Maximum principal stress).

Fig.6 SEM analysis of fracture surface of micro bending test.

WC 粒を貫通して破壊が進んでいる様子が見られる。接合界面の破壊部分では、ノッチ直下のみならず、片持ち梁付け根の WC 粒にもクラックが発生しており、脆い WC 粒でき裂が発生進行していることがわかる。SUS/WC 複合層では、曲げ試験を行った試験片表面部位に WC 粒が露出していなかったため WC 粒からクラックが発生している様子は見られないが、ノッチ直下では、破断面に白い WC 粒子を貫通して割れが進行している様子が観察された。接合界面、SUS/WC 複合層においても、WC 粒とステンレスの境界が弱く、き裂が進行する様子は見られないので、PCS 焼結により、WC 粒はステンレスベース材と十分な機械的強度を持って接合・焼結していることが確認できた。

4 ま と め

PCS 法により作製された焼結体の微細領域の機械的性質の評価としてマイクロ曲げ試験を行った。FIB 加工装置を用いて、焼結体のマイクロメートルオーダーの片持ち梁形状の試験片を作製することに成功し、マイクロ曲げ試験機を用いて試験を行うことにより次のようなことが明らかとなった。

- (1) マイクロ曲げ試験により PCS 試料の微細領域での機械的性質の計測に成功し、ベース材層・界面層・硬化層における曲げ強度を片持ち梁の計算式より求め評価することができた。
- (2) マイクロ曲げ試験の結果から、ステンレスベース材層、界面領域、SUS-WC 硬化層の微小領域の曲げ応力 (σ_f) が異なることがわかった。破断面の観察から、ステンレスベース材層では塑性変形を示す領域が見られ、界面層・硬化層においては WC 粒において脆性的な破壊が起きていることが推測される。

- (3) 接合界面領域、SUS/WC 複合層において、WC 粒とステンレスベース材の接合・焼結は十分な機械的強度を持って形成されていることがわかった。
- (4) 焼結材料に対して、微小領域での機械的性質の評価技術を適用することにより、異種材料を複合化する粉末冶金材料の新たな評価方法が提案できた。

文 献

- 1) Y.Kawakami, F.Tamai, T.Enjoji, K.Takashima and M.Otsu: "Preparation of Tungsten Carbide/Stainless Steel Functionally Graded Materials by Pulsed Current Sintering", Solid state phenomena, 127(2007)179-184.
- 2) Y.Kawakami, F.Tamai, T.Enjoji, K.Takashima and M.Otsu: "Wear Resistance Properties of Tungsten Carbide/ Stainless Steel Composite Materials Prepared by Pulsed Current Sintering", Materials Science Forum., 534-536(2007)1573-1576.
- 3) K.Takashima, T.P.Halford, D.Rudinal and Y.Higo: "Fracture Toughness Testing of Micro-Sized TiAl Based Intermetallic Compound Specimens", Journal of The Society of Materials Science Japan, 54(10)(2005)1036-104.
- 4) H.Ynagida et al.: Fine Ceramics jiten, Gihodo syuppan, (1987) 614-630
- 5) R.Tanaka et al.: Stainless-ko binnran, 3rd edition, Nikkankogyo-sinbunsha, (2004)189-194.
- 6) J.W.Hutchinson: "Plasticity at the micron scale", International Journal of Solid and Structures, 37(2000)225-238.
- 7) W.Wang, Y.Huang, K.J.Hsia, K.X.Hu and A.Chandra: "A study of microbend test by strain gradient plasticity", International Journal of Plasticity, 19(2003)365-382.