[企画セッション]超微細結晶粒材料の創成と諸特性

研究論文

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

山田 雄介¹, 藤原 弘², 宮本 博之², 飴山 恵³¹同志社大学大学院工学研究科機械工学専攻, 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷 1-3.²同志社大学理工学部機械システム工学科, 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷 1-3.³立命館大学理工学部機械工学科, 〒525-8577 草津市野路東 1-1-1.

Microstructure and Mechanical Properties of High Speed Steel/Carbon Steel Composite with Harmonic Structure

Yusuke YAMADA¹, Hiroshi FUJIWARA², Hiroyuki MIYAMOTO² and Kei AMEYAMA³¹Graduate School of Doshisha University, Kyotanabe 610-0394, Japan.²Dept. Mechanical and Systems Engineering, Doshisha University, Kyotanabe 610-0394, Japan.³Dept. Mechanical Engineering, Ritsumeikan University, Kusatsu 525-8577, Japan.

Received December 16, 2012

ABSTRACT

Harmonic structured materials with fine and coarse grains demonstrate not only enhanced strength but also enough ductility simultaneously. The harmonic structured material consists of a network like a fine grain region and a dispersed coarse grain region. The high strength and enough ductility are attributed to the network fine grain region and the dispersed coarse grain region, respectively. In this study, the harmonic structured metallic composite with high speed steel (HSS) and low carbon steel (LCS) is fabricated by mechanical milling and spark plasma sintering process. The harmonic structured HSS/LCS composite consists of the network like fine grain region with HSS and dispersed coarse grain region with LCS. The hardness of the harmonic structured composite with HSS and LCS is higher than the conventional particle dispersed composite with the same HSS volume fraction. Furthermore, the harmonic structured composite with HSS and LCS indicates high tensile strength without ductility loss, compared to the conventional HSS particle dispersed composite with the same HSS volume fraction. The harmonic structure control of composite materials is effective to improve the mechanical properties with enough ductility maintained.

KEY WORDS

harmonic structure, mechanical milling, spark plasma sintering, composite, network

1 緒 言

多結晶金属材料において、ホールペッチの関係¹⁾に示されるように、その結晶粒径と機械的性質との間には密接な関係がある。結晶粒径を微細にすればするほど、その金属材料は高強度となる。しかしながら、均一微細結晶粒を有する金属材料は、ナノオーダーまで結晶粒を微細化させると、塑性不安定の早期発現により、十分な延性が得られないことが近年報告されている^{2,3)}。それに対して、微細結晶粒と粗大結晶粒とから構成されている調和組織材料では、高強度であるとともに十分な延性をも同時に示すことが明らかとなった⁴⁻⁹⁾。調和組織とは、3次元のネットワーク状に配置された微細結晶粒領域(以下、ネットワーク部)とそのネットワーク同士の間に分散配置された粗大結晶粒領域(以下、分散部)とを有する組織であり、微細組織内のあらゆる方向において一定間隔で同じ

組織が繰り返されることから、調和組織(Harmonic Structure)と呼ばれている。これまでの研究により、微細結晶粒組織を有するネットワーク部は主に強度の向上に寄与し、粗大結晶粒を有する分散部は主に延性の維持に寄与することが報告されている⁷⁻¹⁰⁾。これまでの調和組織に関する研究では、調和組織のネットワーク部および分散部には同一材料が用いられ、結晶粒径の制御により調和組織材料は作製されていた⁴⁻⁹⁾。ネットワーク部と分散部における機械的特性に及ぼす役割が異なることから、それらの領域で異なる特性をもつ材料を適用しても、高強度かつ十分な延性を示す材料が作製できることが容易に推測できる。そこで、本研究では、ネットワーク部および分散部にそれぞれ異種材料を用いた複合調和組織材料を作製することを目的とした。具体的には、強度を担うネットワーク部に高強度材料としてハイス鋼を用い、延性を

担う分散部に高延性材料として低炭素鋼を用いて、メカニカルミリング／放電プラズマ焼結法を利用して作製したハイス鋼／炭素鋼複合調和組織材料について微細組織と機械的性質との関連性について詳細に検討を行った。

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 $35\mu\text{m}$ および $245\mu\text{m}$, 山陽特殊製鋼社製)およびプラズマ回転電極法¹⁾により作製した炭素鋼粉末(平均粒子径 $142\mu\text{m}$, 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)処理は、FRITSCH 社製 P-6 遊星型ボールミル装置を使用し、SKD11 製ミリング容器および SUJ2 製ボールを用いた。焼結過程においては、住友炭鋳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 100MPa 、昇温速度 1.6K/s で 1173K まで昇温し、 1173K で 1.8ks 保持した後、 1073K で 1.8ks 保持し、降温速度 0.2K/s で室温まで冷却することにより、SPS 焼結体を得た。

まず、ハイス鋼の初期粉末(平均粒子径 $35\mu\text{m}$)を回転速度 300rpm 、MM 時間 90ks 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 $142\mu\text{m}$)を、ハイス鋼体積率 11.5% から 18.5% の割合で混合し、回転速度 100rpm 、MM 時間 90ks で MM 処理を行った。これを SPS 法により焼結することにより、複合調和組織材料を作製した。

炭素鋼の初期粉末(平均粒子径 $142\mu\text{m}$)を回転速度 400rpm 、MM 時間 18ks で MM 処理を行い、その炭素鋼粉末とハイス鋼の初期粉末(平均粒子径 $245\mu\text{m}$)をハイス鋼体積率 11.5% から 18.5% の割合で混合し、回転速度 100rpm 、MM 時間 90ks で MM 処理を行った。これを SPS 法により焼結することにより、ハイス鋼粒子分散複合材料を作製し比較用材料とした。

MM 粉末および 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($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{HNO}_3=10:1$)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 型)および光学顕微鏡(Nikon 社製 OPTIPHOT-100 型)を用いた。SEM における元素分析には、エネルギー分散形 X 線分析装置(Energy dispersion X-ray spectrometer; EDS)を用いた。

複合調和組織材料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)を用い、負荷荷重 98N 、保持時間 15s 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 $5.6\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ 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 $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ の矩形状であり、標点間距離は 3mm とした。

3 実験結果および考察

3.1 ハイス鋼および炭素鋼の MM 粉末

Fig. 1 (a) に Table 1 に示す化学組成のハイス鋼の初期粉末、Fig. 1 (b) に回転速度 300rpm で 90ks の MM 処理後のハイス鋼粉末、そして Fig. 1 (c) に Table 2 に示す化学組成の炭素鋼の初期粉末の SEM 写真を示す。Fig. 1 (a) に示すように MM 処理前のハイス鋼粉末は平均粒子径 $35\mu\text{m}$ の球形状を呈しているが、Fig. 1 (b) に示すように MM 処理により粉砕され、平均粒子径 $6\mu\text{m}$ の微細粉末となる。Fig. 1 (b) に示す微細ハイス鋼粉末と Fig. 1 (c) に示す平均粒子径 $142\mu\text{m}$ の炭素鋼粉末とをハイス鋼体積率 15.4% で混合し、回転速度 100rpm 、 90ks の MM 処理を施すと、Fig. 2 (a), (b) に示すハイス鋼／炭素鋼複合化粉末を作製できる。Fig. 2 (a) は、平均粒子径 $150\mu\text{m}$ の複合化粉末の外観を示しており、Fig. 2 (b) は複合化粉末の断面組織を示している。Fig. 2 (b) より、複合化粉末は粉末表面近傍と内部では異なる組織構造を呈している。この複合化粉末断面の EDS 分析画像を、Fig. 2 (c)～(f) に分析対象元素である W, Mo, Cr, V について、それぞれ示している。Fig. 2 (c)～(f)において、W, Mo, Cr, V のいずれの元素も、粉末表面近傍で高濃度となっている。W, Mo, Cr, V の元素は Table 1 に示されるように、ハイス鋼粉末の化学組成に一致するので、Fig. 2 (a), (b) に示される複合化粉末の表面近傍はハイス鋼で構成され、内部は炭素鋼で構成されていることがわかる。

3.2 ハイス鋼／炭素鋼複合調和組織材料の作製

ハイス鋼体積率 11.5% のハイス鋼／炭素鋼複合化粉末の SPS 焼結体の断面 SEM 組織写真を Fig. 3 に示す。この焼結体の微細組織において、明るいコントラストの領域は微細組織全体で連結されたネットワーク状を呈しており、暗いコントラストの領域はネットワーク状の組織の間に分散されており、

Table 1 Chemical composition of high speed steel powder (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 Chemical composition of carbon steel powder (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.

Fig. 1 SEM micrograph of appearance of initial and MM powders. (a) Initial powder of the high speed steel, (b) MM powder for 90 ks of the high speed steel and (c) initial powder of carbon steel powder.

Fig. 2 SEM micrograph and EDS analysis results. (a) and (b) show appearance and cross sectional image of the high speed steel/low carbon steel composite powder, respectively. (c) to (f) show elements distribution of W, Mo, Cr and V, respectively.

調和組織構造であることがわかる。ネットワークのサイズは
 おおよそ $100\mu\text{m}$ 程度であり、炭素鋼粉末の粒子径サイズに依
 存するものである。Fig. 4にハイス鋼体積率13.1%のSPS焼
 結体の断面SEM組織写真(a)と同視野のEDS分析結果(b)～

(f)を示す。Fig. 4(a)は、Fig. 3と同様に調和組織構造である
 ことがわかる。Fig. 4(b)～(f)は、それぞれFe, W, Mo, Cr, V
 のEDS分析結果である。Fig. 4(b)より、ネットワーク部と比較
 して分散部にFe濃度が高いことが確認される。一方で、Fig. 4

Fig. 3 SEM micrograph of the harmonic structured composite with the high speed steel and low carbon steel.

(c)～(f)に示されるように W, Mo, Cr, V は、ネットワーク部で高濃度であることがわかる。このことから、Fig. 3やFig. 4(a)で示される調和組織はネットワーク部がハイス鋼に対応し、分散部が炭素鋼に対応することがわかる。このことから、ハイス鋼／炭素鋼複合調和組織材料が作製できたことが明らかとなった。次に、ハイス鋼で構成されるネットワーク部と炭素鋼で構成される分散部の詳細な組織観察結果をFig. 5に示す。Fig. 5(a)は、Fig. 3のネットワーク部の拡大組織写真であり、Fig. 5(b)はFig. 3の分散部の拡大組織写真である。Fig. 5(a)より、ネットワーク部は粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のハイス鋼であることがわかる。一方で、Fig. 5(b)より、分散部は平均粒径 $20\mu\text{m}$ 程度のフェライト＋パーライト組織で構成されている。Fig. 5(b)における、明るいコントラストの結晶粒がパーライト粒である。以上のことより、ハイス鋼／炭素鋼複合調和組織は、粒

Fig. 4 SEM micrograph and EDS analysis results. (a) shows harmonic microstructure of the high speed steel/low carbon steel composite. (b) to (f) show elements distribution of Fe, W, Mo, Cr and V, respectively.

Fig. 5 SEM micrographs at (a) the network region and (b) the dispersed region in the harmonic microstructure.

径 $1\mu\text{m}$ 以下のハイス鋼で構成されたネットワーク部を有し、平均粒径 $20\mu\text{m}$ のフェライト+パーライトの炭素鋼で構成された分散部を有することが明らかとなった。

ハイス鋼/炭素鋼調和組織材料は、ハイス鋼がネットワーク部を構成しているため、言い換えれば、ハイス鋼の母相に対して炭素鋼粒子が分散している粒子分散複合組織材料とも理解することができる。しかしながら、一般的な粒子分散複合材料は、比較的軟質な母相中にそれよりも強度が高い粒子が分散している。このような一般的な複合材料と同様な組織を有するハイス鋼粒子分散複合材料を、複合調和組織材料との比較材料として作製した。ハイス鋼体積率 15.4% の粒子分散複合材料の SEM 組織写真を Fig. 6 に示す。フェライト+パーライト組織を有する炭素鋼の母相中に球形状のハイス鋼粒子が分散していることわかる。このようなハイス鋼粒子分散複合材料とハイス鋼/炭素鋼複合調和組織材料を比較することでそれぞれの機械的性質を評価した。

3.3 ハイス鋼/炭素鋼複合調和組織材料の機械的性質

ハイス鋼体積率 15.4% のハイス鋼/炭素鋼複合調和組織材料とハイス鋼粒子分散複合材料のビッカース硬さ試験結果を Fig. 7 に示す¹²⁾。Fig. 7 の横軸はハイス鋼体積率に対応しており、縦軸はビッカース硬さに対応している。また、粒子分散複合材料における Voigt と Reuss による 2 つの複合則による曲線^{13,14)} も併せて Fig. 7 に示している。H.S. Kim らの有限要素解析により、硬質粒子分散複合材料の硬さは、Voigt と Reuss の 2 つの複合則の間に分散されることが報告されている¹⁴⁾。ハイス鋼体積率 15.4% の複合調和組織材料の平均硬さは 405 Hv であり、同体積率の粒子分散複合材料の平均硬さは 339 Hv であり、複合則 (Voigt モデル) により算出した硬さは 346 Hv である。このことから、ハイス鋼粒子分散複合材料は、H.S. Kim らの報告にあるように、Voigt による複合側よりも低い値となっている。一方で、同ハイス鋼体積率の複合調和組織材料は、粒子分散複合材料の値よりも、優れた硬さを示していることが明らかである。このように、複合調和組織材料は、同ハイス鋼体積率の粒子分散複合材料や一般的な複合側で予測される値よりも高硬度であることがわかる。

Fig. 6 SEM micrograph of the conventional composite dispersed the high speed steel particle.

ハイス鋼体積率 15.4% の複合調和組織材料と粒子分散複合材料の引張試験結果を Fig. 8 に示す。太線は複合調和組織材料に対応し、細線は粒子分散複合材料に対応している。いずれの応力-ひずみ曲線も降伏後、十分な加工硬化現象を示し、強度上昇と十分な伸びを示している。複合調和組織材料では、引張強さは 725 MPa、全伸びは 14.5% であるのに対し、粒子分散複合材料では、引張強さは 523 MPa、全伸びは 12.5% である。複合調和組織材料は、粒子分散複合材料よりも降伏強度および引張強さともに高い値を示しているにも関わらず、

Fig. 7 Vickers hardness of the harmonic structured composite and conventional particle dispersed composite with the same high speed steel volume fraction. The curves by the rule of mixture are also shown.

Fig. 8 Nominal stress - nominal strain curves of harmonic structured composite and conventional particle dispersed composite with the high speed steel volume fraction of 15.4%.

伸び特性はほぼ同じ値である。このように、複合調和組織は延性を損なうことなく高強度化が可能な組織制御法であることがわかる。次に、ハイス鋼体積率 11.5～18.5% の複合調和組織材料の引張試験結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 では、横軸はハイス鋼体積率に対応し、縦軸は左側が引張強さ、右側が全伸びに対応している。白丸および黒丸のプロットはそれぞれ引張強さおよび全伸びの平均値である。Fig. 9 よりわかるように、ハイス鋼体積率が増加するのに伴い引張強さは増加する。一方で、ハイス鋼体積率 15.4% までは、ハイス鋼体積率の増加に伴い全伸びも増加するが、それ以上のハイス鋼体積率では全伸びは減少することがわかる。硬質材料であるハイス鋼の体積率が増加するにも関わらず、延性が増加する現象は非常に興味深いものであり、複合調和組織特有の現象であると考えられるが、詳しいメカニズムは今後さらに詳しい検討が必要である。Fig. 10 に、引張試験後のハイス鋼体積率 11.5% の複合調和組織材料の破断面近傍の SEM 組織写真を示す。Fig. 10 は、破断後の 2 つの試験片を突き合わせた状態で引張試験片の側面を撮影しており、右下側下部に示す白い破線は破断面を示している。破断は主にハイス鋼で構成されるネットワーク部で起こっていると考えられるが、一部分散部でも破断している。Fig. 10 において、矢印で示されるような多数のクラックが観察されるような連結している明るいコントラストの領域がネットワーク部に対応している。Fig. 10 の中央部分においても明るいコントラストの結晶粒が観察されるが、これらは分散部のパーライト粒である。多数のクラックがネットワーク部を起点に発生していることが Fig. 10 よりわかるが、いずれのクラックも大きく伝播しておらず、比較的軟質な組織を有する分散部がその進展を妨げている¹⁵⁾。そのた

Fig. 9 Relationship between the tensile test results and the high speed steel volume fraction of the harmonic structured composite with the high speed steel volume fraction of 11.5% to 18.5%.

め、クラックが発生してもすぐには破断せず、分散部の加工硬化による変形応力の増加に伴い延性も維持することができると考えられる。このような分散部のクラック進展抑制効果により、複合調和組織材料は、延性を維持しながらも、高強度を示すことができる。

4 結 言

ハイス鋼および炭素鋼を用いた複合調和組織材料を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作製し、その微細組織観察および機械的性質を詳細に検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 微細粒子ハイス鋼粉末と粗大粒子炭素鋼粉末を混合し、メカニカルミリングを行うことで、粉末表面近傍がハイス鋼であり内部が炭素鋼である複合化粉末を作製することができ、その複合化粉末を放電プラズマ焼結することにより、ハイス鋼／炭素鋼複合調和組織材料を作製することが明らかとなった。
- (2) ハイス鋼体積率 15.4% のハイス鋼／炭素鋼複合調和組織材料の平均硬さは 405 Hv であり、ハイス鋼粒子分散複合材料の平均硬さは 339 Hv であり、複合調和組織材料は一般的な粒子分散複合材料よりも硬さに優れることが明らかとなった。
- (3) ハイス鋼体積率 15.4% のハイス鋼／炭素鋼複合調和組織材料の引張強さは 725 MPa であり、全伸びは 14.5% であるのに対し、同ハイス鋼体積率の粒子分散複合材料の引張強さは 523 MPa であり、全伸びは 12.5% であった。このことから、複合調和組織材料は粒子分散複合材料に対して、延性を維持しながら高強度であることが明らかとなった。
- (4) ハイス鋼／炭素鋼複合調和組織材料のハイス鋼体積率と機械的性質との関連性においては、ハイス鋼体積率が増加すればするほど引張強さは上昇する。全伸びはハイス鋼体積率 15.4% で最も大きな伸びを示すことが明らかとなった。

Fig. 10 SEM micrograph in the vicinity of the fracture surface of the tensile specimen after the tensile test.

謝 辞

本研究は、平成23年度文部科学省科学研究費補助金(基盤研究(C)課題番号: 23560847)の助成を受けて遂行されました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) C.P. Brittain, R.W. Armstrong, G.C. Smith: "Hall-petch dependence for ultrafine grain size electrodeposited chromium", *Scripta Mater.*, **19**(1985)89-91.
- 2) N. Tsuji, N. Kamikawa, R. Ueki, N. Takata, H. Koyama, D. Terada: "Managing Both Strength and Ductility in Ultrafine Grained Steels", *ISIJ Int.*, **48**(2008)1114-1121.
- 3) N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito, Y. Minamino: "Strength and Ductility of Ultrafine Grained Aluminum and Iron Produced by ARB and Annealing", *Scripta Mater.*, **47**(2002)893-99.
- 4) K. Ameyama, H. Fujiwara, T. Sekiguchi, Z. Zhang: "Microstructure and Mechanical Properties of Hetero-Structure Metallic Materials Produced by Harmonic Structure Design", *Ferrum*, **17**(2012)9-14.
- 5) H. Fujiwara, M. Nakatani, T. Yoshida, Z. Zhang, K. Ameyama: "Outstanding Mechanical Properties in the Materials with a Nano/Meso Hybrid Microstructure", *Mater. Sci. Forum, Trans Tech Publications*, **584-586**(2008)55-60.
- 6) H. Fujiwara, T. Sekiguchi, K. Ameyama: "Mechanical properties of pure titanium and Ti-6Al-4V alloys with a new tailored nano/meso hybrid microstructure", *Int. J. Mater. Res.*, **100**(2009)769-799.
- 7) T. Sekiguchi, K. Ono, H. Fujiwara, K. Ameyama: "New Microstructure Design for Commercially Pure Titanium with Outstanding Mechanical Properties by Mechanical Milling and Hot Roll Sintering", *Mater. Trans.*, **51**(2010)39-45.
- 8) K. Ameyama, H. Fujiwara: "Creation of Harmonic Structure Materials with Outstanding Mechanical Properties", *Mater. Sci. Forum, Trans Tech Publications*, **706-709**(2012)9-16.
- 9) H. Fujiwara, R. Akada, A. Noro, Y. Yoshita, K. Ameyama: "Enhanced Mechanical Properties of Nano/Meso Hybrid Structure Materials Produced by Hot Roll Sintering Process", *Mater. Trans.*, **49**(2008)90-96.
- 10) Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma: "High tensile ductility in a nanostructured metal", *NATURE*, **419**(2002)912-915.
- 11) M. Tokizane, K. Isonishi: "Production of Uniformly-sized Spherical Powder by Plasma Rotating Electrode Process and Its Applications to Some Intermetallics Powders", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **39**(1992)1137-1344.
- 12) H. Fujiwara, Y. Yamada, H. Miyamoto, K. Ameyama: "Creation of Harmonic Structured Composite Materials with Tool Steel and Carbon Steel by MM/SPS Process", *Proceedings of 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, Yokohama, Japan Powder Metallurgy Association and Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, (2013)18B-S3-33 (CD-ROM).
- 13) H.S. Kim, S.I. Hong, S.J. Kim: "On the rule of mixtures for predicting the mechanical properties of composites with homogeneously distributed soft and hard particles", *J. Mater. Proces. Tech.*, **112**(2001)109-113.
- 14) H.S. Kim: "On the rule of mixtures for the hardness of particle reinforced composites", *Mater. Sci. Eng. A*, **289**(2000)30-33.
- 15) A. Ueno, H. Fujiwara, M. Rifai, Z. Zhang, K. Ameyama: "Fractographical Analysis on Fracture Mechanism of Stainless Steel Having Harmonic Microstructure", *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **61**(2012)686-691.