研 究

クロム炭化物をプレミックスしたアダマイト粉末材の
機械的諸特性

納富 完至**, 古田 誠矢***, 河合 伸泰***

Kanji Notomi, Seiya Furuta and Nobuyasu Kawai: Mechanical Properties of Adamite P/M Steels Premixed with Chromium Carbide.

Mechanical properties of the premixed adamite P/M steel have been investigated in comparison with the conventional adamite steel (1.7%C-1.2%Cr). Chromium carbide (Cr_3C_2) powder was mixed with adamite steel powder containing 1.7%C-1.2%Cr and then hot-isostatically pressed to a full density. During hot isostatic pressing, Cr_3C_2 carbide changed into Cr_7C_3 carbide whose size was almost twice as large as that of Cr_3C_2 carbide powder.

Mechanical properties of the premixed adamite P/M steel were as follows:

- (1) The bending strength and fire cracking properties of P/M steels decreased with increasing the added content of Cr_3C_2 powder. However, these properties of P/M steels (6% addition) were still superior to or equivalent to those of conventional steel.
- (2) The fracture toughness of P/M steels increased with addition of Cr_3C_2 powder. It is worth noting that the fracture toughness of P/M steels (6% addition) was 1.4 times as high as that of conventional steel.

(Received December 6, 1984)

I 緒 言

圧延用ロールにおいて要求される特性には耐折損性、耐摩耗性および耐肌荒れ性などがある。これらの諸特性はいずれもロール材中に存在する炭化物のサイズ、量、分布状態等と密接に関係しており^{1,2)}、従来溶製材においては、これら炭化物のサイズ、量、分布状態等を制御するために、鑄造、鍛造、熱処理工程等で種々の研究がなされてきた。

今回、ロール材中の炭化物を制御する目的で、アダマイト鋼粉末中にクロム炭化物を添加混合した粉末をHIP成形して粉末ロール材を試作し、同ロール材の機械的諸特性を調査したので、本報で報告する。

II 実験方法

II-1 供試材の製造方法

本実験で使用した原料粉末は、ガスアトマイズ法にて試作したアダマイト鋼粉末 (1.7%C-1.2%Cr, A粉末) と(米)セラック社製クロム炭化物粉末 (Cr_3C_2 , B粉末)である。供試粉末並びに比較のための溶製アダマイト材(C材)の化学成分をTable 1に、またクロム炭化物粉末のSEM写真をPhoto. 1に示す。

クロム炭化物粉末は粉末粒度が-325メッシュと-150

+325メッシュの2種類を用い、それぞれを重量比で2,6%ずつVミキサーによりアダマイト鋼粉末中へ混合した。アダマイト鋼粉末と上記混合粉末を軟鋼製カプセル内へ充填し、1050°Cで6時間真空加熱脱気後密封した。つづいてHIP成形(HIP条件: 1000°C/100MPa/1hr)により真密度の供試材を作製した。供試材の製造条件をTable 2に示す。本試験で用いた供試材はプレミックス粉末を原料とする粉末材(E~H)4種類と、アダマイト粉末材(D)および比較のための溶製材(C)の計6種類で

(a) - 325 mesh

(b) -150+325 mesh

Photo. 1 SEM photographs of Cr_3C_2 powders used.

* 昭和59年11月本協会秋季大会にて発表, 昭和59年12月6日受理。

** (株)神戸製鋼所試作実験センター, 〒651 神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号。

*** (株)神戸製鋼所材料開発センター, 〒651 神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号。

Table 1 Compositions of the powders and conventional steel.

Code	Designation	Composition (w/o)			
		C	Mn	Cr	Mo
A	Adamite steel powder	1.79	1.17	1.22	0.28
B	Cr ₃ C ₂ powder	12.70	—	85.49	—
C	Conv. adamite steel	1.70	0.90	1.20	0.30

Table 2 Materials and process parameter levels.

Code	Blending condition	Degassing
D	A (no addition)	1050°C/6 hr
E	A+2%B (−325 mesh)	in vac.
F	A+6%B (−325 mesh)	Hipping
G	A+2%B (−150+325 mesh)	1000°C/1 hr/
H	A+6%B (−150+325 mesh)	100 MPa

ある。

これら6種類の供試材は全て、焼入焼もどし熱処理(950°C×1 hrAC → T°C×5 hrFC)により、現用アダマイトロールの標準硬度(約 HV 400)に硬度調整した後、以下の各種試験に供した。

II-2 各種試験

(1) C, O分析

試作 HIP 材ならびに溶製材のC, O分析を行った。

(2) 組織観察

供試材の焼入焼もどし組織を光学顕微鏡で観察した。また、EPMAによる添加粉末部の同定およびカンチメットによる炭化物の定量化も行った。

(3) 抗折試験

5×10×30 mm の試験片を支点間距離 20 mm で、3点曲げ試験を行うことにより測定した。繰返し数は $n=3$ とした。

(4) 破壊靱性試験

コンパクトテンション型試験片 (50[□]×16.5^t) を用い

て、ASTM 規格 (E 399) に準じ破壊靱性値を求めた。また同試験片の硬度測定、疲労クラック伝播経路の観察、ならびに破面観察を行った。

(5) ファイアクラック試験

Fig. 1 に示すように、円盤状試験片 1 (70^φ×25^t mm) を環状支持台 2 の上にセットし、且つ試験片 1 の上面側中央部に設けた凹部 3 に熱電対 4 を取付けた。そして試験片 1 をヒーター 5 により 600°C に加熱(熱電対 4 で検知)した後、支持体 2 の下部から冷却水 6 を試験片 1 の底面に散水して冷却し、熱電対 4 が 300°C を検知した時冷却を中止した。この工程を 1 サイクルとし、200 サイクル繰返した後、試験片の散水側表面に発生したクラックの形状、深さ、分布状態等を観察した。

III 実験結果および考察

III-1 C, O分析

Table 3 にC, O分析結果を示す。計算値として示されている値は、アダマイト鋼粉末と Cr₃C₂ 粉末が均一に混合した時の供試材の平均炭素含有量で、Table 1 の値を用いて算出した。炭素の分析値が計算値とほぼ一致していることより、Cr₃C₂ 粉末とアダマイト鋼粉末がほぼ均一に混合しているものと思われる。

III-2 組織観察

Photo. 2 に供試材のミクロ組織を示す。白く見えているのが炭化物で、アダマイト粉末材では微細な炭化物が均一に分布しているのが認められる。他方、溶製材およびプレミックス粉末材では、微細な炭化物の間に巨大な炭化物がほぼ均一に分布しているのが認められる。これより、アダマイト粉末と Cr₃C₂ 粉末が乾式Vミキサーにてほぼ均一に混合できることがわかる。さらに巨大炭化物の形状は溶製材では塊状および棒状であるが、プレミックス粉末材では塊状のみであり、数個のクロム炭化物が凝集している様子も認められる。

Fig. 2 に添加したクロム炭化物の EPMA 測定結果を示す。−325メッシュの炭化物を添加した粉末材では巨大炭化物は Fig. 2 (a) に示すように均質な炭化物になっていて、この炭化物がミクロ硬度約 MHV 1500 の

Fig. 1 Fire-crack test.

Table 3 C, O content.

Code	C (w/o)		O (ppm)	Remark
	Measured	Calculated	Measured	
D	1.79	1.79	21	P/M
E	1.98	2.01	36	
F	2.42	2.44	28	
G	1.90	2.01	21	
H	2.22	2.44	45	
C	1.70	—	5	Conv.

Photo. 2 Micrographs of specimens.

Fig. 2 EPMA analysis of addition carbide after HIP'ing.

M_7C_3 型炭化物となっていることが判明した。一方、 $-150+325$ メッシュの炭化物を添加した粉末材では巨大炭化物の大半は Fig. 2 (b) に示すように 2 層になっていて、その内側はクロム濃度が約 80~90%、マイクロ硬度約 MHV 1900 の Cr_3C_2 であり、その外側のリング状に見えているのはクロム濃度が約 40~50% でマイクロ硬度約 1500 の M_7C_3 型炭化物となっていることが判明した。

Table 4 に供試材中の炭化物を $5\mu m$ 以下の微細炭化物と $5\mu m$ 以上の巨大炭化物に分けて測定した結果を示す。Table 4 より①供試材中の炭化物面積率が Cr_3C_2 の添加量とともに増大すること。②巨大炭化物の平均粒径ならびに面積率が添加した Cr_3C_2 の平均粒径および添加量のそれぞれおよそ 2 倍、4 倍となっていること。③微細炭化物の平均粒径ならびに面積率が、クロム炭化物の添加量とともに減少していること等が判明した。

これらの現象は、先述の EPMA 観察結果にもとづい

Table 4 Carbide size and content measured.

Code	Mean carbide size (μm)		Carbide content (%)			Addition powder	
	fine ($<5\mu m$)	massive ($>5\mu m$)	fine ($<5\mu m$)	massive ($>5\mu m$)	total	size (μm)	content (%)
D	3.3	—	13.1	0	13.1	—	—
E	1.8	57.5	7.1	10.4	17.5	27	2
F	1.4	60.7	3.2	21.0	24.2	27	6
G	2.0	66.8	10.2	6.8	16.8	34	2
H	1.6	77.0	6.5	15.9	22.4	34	6
C	2.4	35.4	8.1	9.6	17.7	—	—

て以下の様に考えることができる。供試材中の巨大炭化物の平均粒径が添加粉末 (Cr_3C_2) の約2倍になった主な原因は、HIP 成形時に C, Cr が Cr_3C_2 より外周部へ拡散し、C, Cr 濃度が約1/2程度の Cr_7C_3 炭化物に変態したためである。また第2番目の原因としては、生成した Cr_7C_3 炭化物の外周部 (Cr 富化層) ヘマトリックス中の炭素が拡散し炭化物化する現象³⁾ も考えられる。なお、微細炭化物の径および面積率が Cr_3C_2 の添加量とともに減少したのはこのためと考えられる。

III-3 抗折試験結果

抗折試験結果を Fig. 3 に示す。アダマイト粉末材の抗折値は 2523 MPa もあり、この値は溶製材の抗折値 (1246 MPa) の約2倍に相当する。クロム炭化物粉末の添加量が増すにつれて粉末材の抗折値は急激に低下するが、6%添加材においてもなお 1300MPa 以上あり、比較材よりも優れた抗折値を示していることがわかる。なお、粉末材の抗折値がクロム炭化物粉末の添加により急激に低下した原因としては、Table 4 に示したように炭化物粉末の添加に伴い供試材中の炭化物の面積率、とくにクラックの起点となりやすい角ばった巨大炭化物の増大が考えられる。また、添加した炭化物粉末のサイズにより抗折値の低下の程度に若干の差が認められるが、これは Table 4 に示した供試材中の巨大炭化物量の差異に起因しているものと考えられる。

III-4 破壊靱性試験結果

破壊靱性試験結果を Fig. 4 に示す。アダマイト粉末材の破壊靱性値は溶製材に比べ約30%程度低いが、クロム炭化物粉末を添加することにより同材の破壊靱性値はほぼ直線的に向上し、6%添加材では比較溶製材の約1.4倍の特性を示した。なお、2%添加材では添加した炭化物粉末のサイズにより破壊靱性値に大きな差が生じたが、これも Table 4 に示した供試材中の巨大炭化物量の差異に起因しているものと考えられる。

Fig. 3 Bend strength.

Fig. 4 Fracture toughness.

Photo. 3 に破壊靱性試験に際し ASTM E 399-72 に準じて導入した疲労クラックの伝播経路観察結果を示す。写真より、①アダマイト粉末材 (D) では疲労クラックの伝播経路が直進性に富むこと、②プレミックス粉末材 (H) では疲労クラックが巨大炭化物の間を縫うようにして進んでおり、また巨大炭化物の所で屈折または分岐している様子等が認められた。

Photo. 4 に破壊靱性試験片のマクロ破面写真を示す。アダマイト粉末材 (D) の破面は全くフラットである。これに対して溶製材 (C) の破面は非常に凹凸に富んでいる。添加粉末量が増すに従って (E, F) 破面の凹凸度が增大していく様子が写真より認められる。

以上の各種観察結果より Cr_3C_2 粉末の添加とともに破壊靱性値が向上する機構としては以下の様に考えることができる⁴⁾。即ちプレミックス粉末材 (E~H) では巨大炭化物が比較的割れやすいため、クラック先端が Photo. 3 に示した様に屈折または分岐する。ところで、

Photo. 3 Comparison of crack path of the fatigue precrack.

Photo. 4 Fracture surface.

き裂先端が分岐すれば⁵⁾ き裂先端部における応力拡大係数が減少するため、その分だけ試験片の破断荷重が上昇し破壊靱性値が向上したものと考えられる。

III-6 ファイアクラック試験結果

Photo. 5 に200サイクル試験終了後、試験片表面層のクラック発生状態を拡大実体顕微鏡で観察した結果を示す。アダマイト粉末材(D)では巨大なクラック(1次クラックと呼ぶ)は観察されなかった。一方、溶製材およびプレミックス粉末材(E~H)では1次クラックが観察され、とくにプレミックス粉末材では1次クラックが添加したクロム炭化物を縫って進んでいる様子も認められた。アダマイト粉末材(D)の2次クラック(写真

で網目状に見える微細なクラック)は均一微細であるが、溶製材の2次クラックは粗く数も少ない。プレミックス粉末材(E~H)の2次クラックは添加したクロム炭化物粉末を中心に成長しており、このことよりプレミックス粉末材ではファイアクラックの発生ならびに伝播が添加したクロム炭化物と密接な関係にあることが判明した。

次にファイアクラックの発生状態を定量的に測定した結果を Table 5 に示す。これは試験片を中心線より切断し、その切断面上の検境部(50×25 mm)にて観察されるクラックの長さや個数を測定したものである。まず同表よりアダマイト粉末材のファイアクラック特性が溶製材に比べ優れていることは明瞭である。クラック総数

Photo. 5 Fire-cracks of the specimens.

Table 5 Fire-crack test results.

Code	Designation	Number of cracks			Maximum crack depth (mm)
		>0.05 mm	>0.1 mm	>2 mm	
D	A (no addition)	6	0	0	0.08
E	A+2% B (-325 mesh)	83	61	1	3.83
F	A+6% B (-325 mesh)	106	76	4	5.85
G	A+2% B (-150+325 mesh)	78	56	1	3.39
H	A+6% B (-150+325 mesh)	109	76	3	3.14
C	Conv. adamite steel	47	26	4	6.41

(0.05 mm 以上の深さを有するクラックの個数)を見ると、アダマイト粉末材ではわずか6個で非常に少ない。これに比べ溶製材では47個、またプレミックス粉末材では約80~110個と多くなっている。また 2 mm 以上の深さを有するクラックの個数と、最深クラック長さについて見ると、プレミックス粉末材のファイアクラック特性が Cr_3C_2 粉末の添加量とともに低下し、6%添加材では溶製材と同程度まで劣化している様子が認められた。

IV 結 言

アダマイト鋼粉末中にクロム炭化物粉末を添加したプレミックス粉末 HIP 材を試作し、各種確性試験を行った。得られた結果を要約すると以下の通りである。

(1) クロム炭化物は乾式にてアダマイト鋼粉末と均一に混合できた。また添加したクロム炭化物 (Cr_3C_2) は HIP 成形時に微粉は炭化物全体が $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 炭化物に、

また粗粉は Cr_3C_2 炭化物の外周部が $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 炭化物に変化した。

(2) クロム炭化物の添加量が増すにつれて、HIP 材の抗折値およびファイアクラック特性は低下したが、6%添加材においてもなお、従来溶製材に比べ同等以上の特性を有していた。

(3) クロム炭化物の添加量が増すにつれて、破壊靱性値は向上した。とくに6%添加材の破壊靱性値は溶製材の約1.4倍の特性を示した。

文 献

- 1) 河原：鉄と鋼，**57** (1971)，761.
- 2) 白岩，松野，田頭：鉄と鋼，**57** (1971)，823.
- 3) 納富，古田，河合：粉体および粉末冶金，**31** (1984)，88.
- 4) 納富，古田，鳥本，河合：粉体および粉末冶金，**30** (1983)，162.
- 5) 北川，結城：日本機械学会論文集，**41** (1975)，346，1641.

会 告

昭和60年度金属材料技術研究所 研究発表会

金属材料技術研究所では、研究活動をより広く理解していただくために、毎年研究発表会を開催しております。本年度は極限環境下で用いられる超耐熱材料に関する研究成果を中心に下記の題目について発表いたします。関係各位の多数の御来聴を得たく、御案内申し上げます。(聴講自由)

日 時：昭和60年11月6日(水) 13:30~16:40

会 場：金属材料技術研究所 大会議室

東京都目黒区中目黒2-3-12

(東横線・地下鉄日比谷線

中目黒駅下車徒歩10分)

プログラム

13:30~ あいさつ 所長 中川 龍一

13:40~ (座長 構造制御研究部長 新居 和嘉)

1 金材技研における超耐熱合金の研究開発

エネルギー機器材料研究グループ総合研究官

山崎 道夫

2 耐熱耐食性表面処理とその特性

エネルギー機器材料研究グループ

第5研究グループリーダー 武井 厚

15:00~ 休 憩

15:20~ (座長 溶接研究部長 中村 治方)

3 粒界制御によるモリブデンの脆性改善と実用化

原子炉材料研究部長 岡田 雅年

4 金属へのセラミックスの接合・被覆

原子炉材料研究部第2研究室長 福富 勝夫

問合せ先：管理部企画課普及係

Tel 03(719)2271 (内線 278 または 314)