論文

メカニカルアロイングした高炭素鋳鉄粉末の
鋳鉄への圧縮接合

—— ガラス成形用鋳鉄金型の表面改質 (第2報) ——

三枝 雅彦* 杉浦 桂紹** 湯浅 栄二***

Compressive Bonding of High-Carbon Cast Iron Powder Fabricated by
Mechanical Alloying to Cast Iron

—— Surface Improvement of Cast Iron Die Material for Glass Forming (2) ——

Masahiko SAEGUSA*, Keishi SUGIURA** and Eiji YUASA***

(Received on December 22, 2006)

The mixtures of machined cast iron (FC300) chips and graphite (Gr.) powder with 3~10mass% Gr contents were mechanically alloyed (MA) up to 36ks. The obtained MA powder was mixed with polypropylene (PP) and paraffin wax (WAX) as the binder. Then it was stacked on a cast iron (FC300) plate as the substratum and hot-pressed at 893K at various pressures to realize debinding and preforming. Subsequently, it was sintered at 973~1273K for 1.8ks, for the bonding of the MA alloy and FC300 plate. For the estimation of bonding characteristics, the structural change due to the sintering of the bonded MA alloy layer and the hardness distribution near the bonding interface were investigated. Rupture strength in a three-point-bending test was also investigated. The structure of the sintered MA alloy layer consists of a fine ferrite phase and graphite of nanometer-order size. The structure is the same as the MA powder. However, the hardness of the MA alloy layer decreases after sintering. The rupture strength of the cast-iron-bonded MA alloy is higher than that of cast iron without the MA alloy layer. Shot peening treatment was carried out on the surface of the MA alloy layer. The surface hardness of the MA alloy layer increases with the shot peening treatment.

Key words: mechanical alloying, powder forming, die material, high-carbon cast iron, compressive bonding, dispersion, sintering, mechanical strength, shot peening

1. 緒言

ガラスびんは自動製びん機で数工程に分けられて製造されている。各工程では600~1000℃のガラス溶塊を成形するため、用いられる金型材料には、スケール生成を抑止する耐高温酸化性、熱変動にともなう寸法変化の小さい低熱膨張係数、冷却のための高熱伝導性、連続操業のための離型性など、プレス用金型材料とは異なり、ガラス成形特有な材質が求められている¹⁾。さらに加工費や補修費など、コスト面からも安価な材料が適する。したがって、これらのニーズを満たす材料として普通鋳鉄が広く用いられている。しかし、普通鋳鉄は片状の粗大な黒鉛組織を有し、上記の長所としている諸特性が劣るばかりでなく、耐摩耗性や熱衝撃特性も低い。前報²⁾では、鋳鉄スクラップのリサイクルを見据え、メカニカルアロイング(MA)法を用い、鋳鉄切削チップに黒鉛粉末を加えてMAすることを試みた。

その結果、MA粉末のフェライト相中には0.18 mass%の炭素が固溶する過飽和固溶体となり、その結晶子サイズは約200nmの超微細結晶であった。さらに、MA粉末を種々の温度で熱処理した結果、過飽和炭素のフェライト相からセメントライトが析出するが、結晶子サイズはほとんど成長せず、アモルファス炭素は結晶化してナノメートルサイズの黒鉛となることを明らかにした。そして、粉末射出成形で用いられているバインダーを利用し、固化成形・脱バインダー処理と973~1273Kで焼結したが、その機械的強度は、高炭素鋳鉄であるため極めて低い材料であった。

近年、粉末を用い鋳鉄の表面改質する方法として、ニッケル粉末をプラズマ溶射し、鋳鉄基板に皮膜を作製する方法^{3),4)}や、金属間化合物粉末をホットプレスで厚膜層とする方法^{5),6)}などが提案され、金型表面を硬質層にして耐摩耗性を改良することが試みられている。一方、ガラス成形用金型に求められる鋳鉄の特性は、耐摩耗性以外に耐高温酸化性や離型性等の表面性状である。したがって、黒鉛が微細粒子として分散する高炭素鋳鉄粉末を作製し、この粉末を金型表面に積層・接合すれば、

* 東洋ガラス機械㈱ 〒241-0803 横浜市旭区井本町 76

** 武蔵工業大学大学院 〒158-8557 世田谷区玉堤 1-28-1

*** 武蔵工業大学工学部 同上

ガラス成形に適した金型材料となる。そこで本報は、MA で作製した高炭素鋳鉄粉末を鋳鉄板に圧縮接合・焼結することで、鋳鉄表面を微細で、かつ過剰に黒鉛粒子が分散する表面に改質することを試みた。そして、接合特性を MA 合金層と接合界面近傍の組織変化と機械的強度の観点から評価した。

さらに、最近の金型ではショットピーニング処理が施され^{7),8)}、極薄い加工硬化層を形成する表面改質が成されている。そこで、本研究においても、MA 合金粉末を接合・焼結し、表面にショットピーニング処理を施して、その効果を検討した。

2. 実験方法

切削チップは普通鋳鉄 FC300(C=3.59mass%, Si=2.93mass%, Mn=0.21mass%, Fe=bal.)を旋削して得た。これに天然黒鉛粉末(C=97.76mass%, 灰分=1.79mass%, 平均粒径=385 μ m)を 3~10mass%となるように配合した。したがって、MA 粉末の実質黒鉛量は FC300 分の 3.59mass%が加算されるが、配合量により、3%Gr.MA, 5%Gr.MA, 10%Gr.MA のように表示する。MA は遊星型ボールミルを用い、混合粉末 20g とステンレス鋼ボール(ϕ 9.5mm, 3.6g)160g, さらにミリング助剤としてのステアリン酸を 0.2g 加え、ステンレス鋼(SUS304)製容器(5×10^{-4} m³)に入れ、36ks までミリングした。容器内は粉末の酸化防止のためにアルゴン雰囲気とした。

得られた MA 粉末と鋳鉄基板との接合は、前報²⁾と同様に、粉末射出成形(MIM)で用いられているポリプロピレン(PP)+パラフィンワックス(WAX)のバインダーを用い、ホットプレスと焼結処理で行った。バインダー量は黒鉛量に応じて MA 粉末の 12~20mass%を混練し、幅 10mmx 厚さ 4mmx 長さ 34mm の鋳鉄基板(FC300)上に約 3mm の高さに盛り、種々の接合圧力を負荷しながら 893K まで加熱して固化成形と脱バインダー処理を行った。さらに、成形体をアルゴン雰囲気の高周波誘導加熱炉で種々の温度(973~1273K)で 1.8ks 保持の焼結を行った。処理後、接合 MA 合金層のX線回折(XRD)による成分変化と組織変化およびビッカース硬さ試験による硬さ変化を調べた。また、接合断面を走査電顕(SEM)による組織観察、電子線マイクロアナライザー(EPMA)による成分分析や硬さ分布も測定した。接合・焼結材の強度特性はスパン距離 24mm とし、MA 合金層が引張応力側となる3点曲げ抗折試験を行って評価した。

MA 合金層へのショットピーニング処理は、0.7~1.0mm のガラス粒子を用い、空圧 0.4MPa で 10s 施して、処理後の組織変化や硬さ変化を調べた。

3. 実験結果および考察

3.1 接合圧力と接合性

接合圧力を 6MPa と 15MPa とし、5%Gr.MA 粉末を固化成形・接合した後、1173K で焼結した接合体の外観形状を Fig.1 に示す。接合圧力が 6MPa では、焼結後、MA 合金層と鋳鉄基板は剥離し、MA 合金層表面に板幅方向の線状の割れが生じた。接合圧力が低いと、脱バインダーによる空洞が残存し、焼結時に収縮する。剥離と割れは、この収縮時の引張力によって生じたと考えられる。接合圧力を 15MPa に高めると、MA 合金層の厚さはいずれも約 0.7~1.0mm となり、剥離や表面割れが生じることなく、良好に接合できる。

Fig.2 は各黒鉛量の MA 粉末について、15MPa で固化成形・接合後、1173K で焼結した MA 合金層の XRD 結果を、FC300

Fig.1 Outside view of FC300 specimens bonded 5%Gr.MA powder by (a) 6MPa and (b) 15MPa compacting pressures

Fig.2 XRD patterns of (a) MA alloy layer bonded and sintered at 1173K and (b) as-MA powder with various compositions

切削チップと MA 粉末の結果と比較して示す。切削チップでの黒鉛(Gr.)とフェライト(α -Fe)相は粗大であり、先鋭な回折線であるが、MA するといずれの黒鉛量の粉末も Gr.の回折強度は低下し、黒鉛の一部は炭素となって α -Fe 中に固溶する²⁾。FC300 基板上に固化成形し 1173K で焼結すると、Gr.および α -Fe の回折線は先鋭化し、強度も上昇する。これは α -Fe 相に固溶した Gr.が析出するとともに、MA でアモルファス相となった Gr.の結晶化によるものと考えられる。このような焼結による組織変化は接合圧力に関係なく、低接合圧力の場合も生じた。

3.2 黒鉛量と接合界面

種々の黒鉛量の MA 粉末を 15MPa で FC300 基板上に圧縮固化し、1173K で焼結して接合した。そして MA 合金層の化学成分を蛍光 X 線分析した。その結果を素材として用いた普通鋳鉄棒(FC300)の化学成分と比較して Table 1 に示す。MA 合金層における C 量は添加した黒鉛量より増加し、黒鉛量が増すほど炭素(C)の増加量が大きくなった。これは、MA 粉末の固化成形に PP と WAX を用いたが、脱バインダー時での燃焼物が残存し、高黒鉛量の MA 粉末ほど、その混合量が多いことから残存量が多くなったものと思われる。さらに、MA 時でのミリング

助剤による汚染も考えられ、接合 MA 合金層の分析結果では C 量が添加黒鉛量より増加したものと思われる。

MA 合金層と FC300 基板との接合界面部を組織観察した。Fig.3 に 5%Gr.MA 粉末を固化成形・焼結した場合の結果を示す。界面には空洞や剥離は見られない。しかし、MA 合金層内には脱バインダー跡と思われる空洞が存在した。このような空洞は高黒鉛量の MA 合金層ほど多くなる。これは高黒鉛量の MA 粉末では、接合圧力によって緻密に固化され、内部に脱バインダーで発生したガスが密閉されたためと考えられる。

Table 1 Chemical composition in MA alloy layer bonded to FC300 plate (mass%)

Composition	C	Si	Mn	P	Fe
FC300	3.6	2.93	0.21	—	Bal.
3%Gr.MA	6.2	4.65	0.92	0.12	Bal.
5%Gr.MA	11.6	7.89	0.49	0.10	Bal.
10%Gr.MA	22.8	3.09	0.53	0.08	Bal.

Fig.3 SEM image in near interface of 5%Gr.MA alloy bonded to FC300 plate

そこで、接合界面近傍の C と Fe の濃度分布を調べるために、EPMA による面分析を行った。Fig.4 は 3%Gr.MA と 10%Gr.MA の結果を示す。MA 合金層中の C は偏析することなく、高黒鉛量であっても均一に分散している。C 濃度分布像では鮮明でないが、特に 10%Gr.MA の Fe 濃度分布像中に矢印で示すように、FC300 基板との界面に Fe 濃度の低い約 20 μm 幅の層が観察され、高 C 量の合金層が生成していることを示唆している。

接合界面部に C および Fe 濃度差があれば、硬さ変化が生じる。そこで、接合界面に垂直方向に MA 合金層表面から FC300 基板までの硬さ分布を調べた。Fig.5 はそれぞれ 3, 5, 10%Gr.MA 合金の場合の結果を示す。MA 合金層は高 C 濃度であるため、黒鉛量により(30-150)HV~(40-150)HV の硬さで、バラツキの範囲内で変わらない。これに対し FC300 基板では、いずれも(200-400)HV で、高硬さであるが硬さ値のバラツキが大きい。これは、MA 合金層では黒鉛が微細かつ均一に分散しているのに対し、FC300 基板が粗大な片状黒鉛であるためである。

MA 合金層と FC300 基板の硬さ値の間では、MA 合金の組成により、0.2~0.7mm の範囲で硬さ分布に傾きが生じ、その幅は高黒鉛量の MA 合金ほど減少した。このような硬さ分布に傾斜をもつ領域では MA 合金と FC300 基板との間で拡散反応が生じていることが考えられる。マグネシウム合金の MA 粉末を圧縮接合すると、低活性化エネルギーで拡散接合する⁹⁾。これは MA 粉末が拡散の駆動力となる内部エネルギーが高いことと、拡散を促進する空孔量が多いことに起因する。本研究における鉄の MA 粉末の場合も同様な拡散反応が考えられ、フェライト中へ炭素が拡散し、炭素濃度の上昇により硬さ分布に傾き

Fig.4 SEM image and concentration distributions of carbon and iron in near interface of (a) 3%Gr.MA and (b) 10%Gr.MA alloys bonded to FC300 plate

が生じたものと考えられる。しかし硬さ値のバラツキが大きいこと、MA 合金が高 C 濃度であること、さらに処理中の汚染による C 量の加算が考えられ、濃度分析結果から拡散領域を定量的に判断することができないが、硬さ分布に傾斜が存在することから MA 粉末を接合・焼結すれば拡散接合すると推察される。

Fig.5 Change of Vickers hardness with distance from surface in MA alloy layer of various graphite contents

3.3 接合・焼結材の抗折強度

MA 粉末を接合・焼結した材料の接合強度を評価するために、MA 合金層側が引張応力となるような 3 点曲げ抗折試験を行った。MA 合金粉末のみを固化成形・焼結すると極めて低い曲げ力で破壊するが²⁾、MA 合金を接合・焼結した FC300 材では、高曲げ破断力となる。そして接合界面での割れや剥離は生じなかった。したがって MA 粉末と鑄鉄基板は十分金属接合していることが確認できた。そこで、最大曲げ破断力から抗折強さを求めた。Fig.6 は MA 合金層の黒鉛量と抗折強さの関係を示す。FC300 基板材の抗折強さは約 230MPa で MA 合金接合材より低い値であった。これは、3 点曲げ試験片が厚さ 4mm と薄いため、片状黒鉛組織のところから亀裂が発生し破断したためである。MA 合金を接合すると、抗折強さは上昇し、5mass%Gr.MA 合金接合材では約 450MPa となる。これは引張応力側の MA 合金層は高炭素の状態であるが、極めて微細黒鉛組織となっているため、FC300 基板材の片状黒鉛のところの亀裂発生を抑止したためと考えられる。しかし、高黒鉛量 (10%Gr.MA) では、抗折強さがやや低下した。

Fig.6 Relation between rupture strength and graphite content in FC300 plate bonded MA alloy layer

3.4 接合面へのショットピーニングの効果

MA 粉末を FC300 基板に接合・焼結すると、粗大な黒鉛組織による低抗折強度を抑止できるが、硬さは鑄鉄基板より低い。表面硬化法として種々の手法があるが、金型表面に微細粒子をショットピーニング処理し、ダイカスト金型に応用した例⁷⁾や硬質皮膜処理の前処理としてショットピーニングによる残留応力の付与^{8),10)}が成されている。また、ショットピーニングすると、表面層が大きな塑性流動して異種金属の接合も可能¹¹⁾となる。

そこで、接合・焼結した MA 合金表面をショットピーニング処理することによって、表面硬化と接合性強化を試みた。Fig.7 は 5%Gr.MA 粉末を接合・焼結した表面に、ショットピーニングした接合材の断面の SEM 観察結果を示す。

Fig.7 SEM image of cross-sectioned bonding interface of MA alloy and FC300 plate after the shot peening

MA 合金層の黒鉛およびフェライト相とも変形し接合面に平行な層状組織となっている。鑄鉄基板の接合面も変形して凹凸のある面となり、特に、図中の矢印で示すところでは、鑄鉄基板のフェライト相が変形して、片状黒鉛が MA 合金層側にまで及んでいる。

ショットピーニング前と比較するために、処理後の硬さ分布を測定した。Fig.8 は各黒鉛量の MA 粉末接合材についての結果を示す。硬さ分布に傾斜をもつ領域および MA 合金層ともその厚さは薄くなり、MA 合金層の硬さは上昇した。

ショットピーニング処理した MA 合金表面の硬さを測定し、黒鉛量の関係を、同様に測定した処理前の硬さと比較して Fig.9 に示す。処理前と同様に MA 合金層の硬さは大きなバラツキ範

囲を有するが、いずれの黒鉛量の MA 合金層も平均硬さは約 HV=250 となり、処理前より HV=150 程度上昇する。したがってショットピーニング処理により、MA 合金層の硬さを 2.5 倍程度表面硬化することが可能となった。また、接合面では塑性変形して、アンカーリングのような力学的接合も生じる。

Fig.8 Change of Vickers hardness with distance from surface in MA alloy layer of various graphite contents after the shot peening treatment

Fig.9 Relation between graphite contents of MA alloy layer and Vickers hardness after the shot peening treatment

4. 結 言

鑄鉄切削チップに 3~10mass%の黒鉛粉を加えメカニカルアロイングして黒鉛が微細に分布する高炭素鑄鉄粉末を作製した。この MA 合金粉末を普通鑄鉄(FC300)基板上に積層してホットプレスし、固化成形後焼結して鑄鉄との接合特性を検討した。その結果、

- 1) 893K で 15MPa の成形圧力のホットプレスで固化成形し、1173K で焼結すると、微細な黒鉛組織で緻密な MA 合金層が形成する。
- 2) MA 合金層と FC300 鑄鉄基板の界面では硬さ分布に傾斜する領域があり、両合金間で拡散接合していると推察できる。
- 3) MA 合金層は高炭素であるため、FC300 鑄鉄基板より低硬さであるが、MA 合金層の表面であれば、粗大な片状黒鉛組織のところの破壊起点を抑止し、抗折強度は向上する。
- 4) 固化成形・焼結して接合した MA 合金層表面にショットピーニング処理すると、MA 合金層の厚さは減少するが、硬さは FC300 鑄鉄基板と同程度まで上昇し、接合界面で力学的接合していることから、その接合強度の向上が期待できる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、表面分析実験では武蔵工業大学・機器分析センターの吉田明助教授と新藤恵美技士の協力を得た。ここに感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) 田中司:素形材, **41-7** (2000), 36-40.
- 2) 三枝雅彦・竹林学・杉浦桂紹・湯浅栄二: 塑性と加工, **47-548**(2006),875-879.
- 3) Skulev, H., Malinov, S., Sha, W. & Basheer, P.: Surf. Coat. Technol., **197-2/3** (2005), 177-184.
- 4) Morks, M. F., Tsunekawa, Y. & Okumiya, M. : Mater. Trans., **44-4** (2003), 743-748.
- 5) 木股哲郎・小林紘二郎・上西啓介・池永明・川本信: 鑄造工学, **76-9**(2004), 767-772.
- 6) 室谷貴之・田口徹・広瀬幸雄・池永明: 同上, **75-9**(2003), 593-599.
- 7) 久保田普堪: 型技術, **16-9** (2001), 30-33.
- 8) 加藤修・中島一輝: 表面技術, **52-8**(2001), 544-547.
- 9) 湯浅栄二・佐川宏彰・沖善成: 粉体粉末冶金 **52-11** (2005), 800-804.
- 10) 武田仁: 表面技術, **52-2**(2001), 181-183.
- 11) 原田泰典・宇治橋諭・梅村貢・小林祐次・土田紀之・深浦健三: 塑性と加工, **47-542**(2006), 221-225.