

次世代耐熱・耐摩耗被膜の開発

大山 礼^{*1}, 阿部 一彦, 宮本 達也, 水上 浩一, 鈴木 鋭二

材料開発・分析技術部

(*¹現 新産業振興課)

近年、自動車用材料における高張力鋼板の使用率が上昇しており、その強度も改良されているが、金型のコーティング技術は従来のTiCN等のPVD膜のままであり、さらなる性能向上が望まれている。一方、東北大学の吉見らによって開発されたMoSiBTiC合金は高い耐熱性と耐摩耗性を有しており、金型への応用も期待できる材料であるが、耐酸化性が低いことが実用化への課題となっている。そこで、本研究では、MoSiBTiC合金の耐酸化性を改善するとともに、耐熱・耐摩耗コーティングとしてプレス金型やダイカストマシンの部品として応用できないかを検証するため、開発したMoSiBTiC合金を粉末焼結して高温圧縮強度を評価するとともにアルミ溶湯との反応性の評価を行った。

キーワード：金型、プレス、ホットスタンプ、MoSiBTiC、耐摩耗コーティング、アルミダイカスト

1 緒言

近年、自動車に用いられる高張力鋼板は乗員保護とともに燃費向上による環境保護の観点からその使用率が多くなっている⁽¹⁾。また、鉄鋼技術開発の進歩によりその強度は1000MPaを超える材料も開発されている⁽¹⁾。その中でも通電加熱等で900℃以上に加熱された鋼板をプレス金型で急冷した際に生じるマルテンサイト相変態により強度を高めるホットスタンプという技術では1500MPa以上の強度を有する高張力鋼板が開発されている⁽²⁾。ホットスタンプ用金型では900℃以上に加熱された鋼板と接するため、耐摩耗性と耐焼付き性、耐酸化性が求められる。しかし現在主流のプレス金型コーティング技術はPVDによるTiCやTiN膜が主流であり、耐酸化性や大型部材への処理について課題がある。

一方、耐熱合金として注目されるMo合金が東北大学吉見らによって開発されている⁽³⁾。本合金は次世代耐熱合金として長年研究されてきたMoSiBにTiCを添加することで課題とされてきた室温破壊靱性を改善させ、15MPa(m)^{1/2}以上の特性を得ている。本合金はMoSiTiC(モシブチック)と命名され、実用温度1400℃以上の耐熱合金として開発中であるが、800℃付近の耐酸化性に課題がある。

本研究では、耐酸化性に優れたMoSiBTiC合金を開発するとともに、プレス金型やダイカスト部品のコーティング素材への適用を評価し、耐熱・耐摩耗特性に優れたコーティング技術を開発することを目的とする。

2 実験方法

MoSiBTiC母合金はアーク溶解により作製した。元素の添加は1元素毎に行い、1元素添加毎に秤量して目的重量を添加できているかを確認した。溶解はMo→TiC→B→Si→Ti→耐酸化性向上元素の順番で添加し、CはTiC化合物の形態で添加した。

2.1 耐酸化性及び高温圧縮強度の比較

Mo合金の中温域(400～600℃)劣化の対策として、SiO₂による耐酸化性皮膜形成を目的としたSi添加が挙げられる⁽³⁾。そこで、新合金としてSiを増量するとともに、Mo₃Siによる脆化を防ぐため、Ti量を増加し、49Mo-28Ti-15Si-5B-3C(at%)という合金を作った。これを【28Ti】とする。さらに、耐酸化性を高めることを目的として、Crを添加し、42Mo-28Ti-15Si-5B-3C-7Cr【28Ti-7Cr】、及びTiの添加量を増やした40Mo-30Ti-15Si-5B-3C-7Cr【30Ti-7Cr】の2つの組成を作製し、耐酸化性の比較を行った。表1に合金継承と組成を示す。

表1 合金継承と組成

名称	合金組成 (at%)
従来	65Mo-5Si-10B-10Ti-10C
28Ti	49Mo-28Ti-15Si-5B-3C
28Ti-7Cr	42Mo-28Ti-15Si-5B-3C-7Cr
30Ti-7Cr	40Mo-30Ti-15Si-5B-3C-7Cr

耐酸化性の試験は、マクロ熱重量測定装置(島津製作所製 TGA-50)を用い、800°C24時間の重量変化を確認することで評価した。実験雰囲気はAr:39.5ml/s, O₂:10.5ml/sのガスフロー雰囲気を実施した。試験片サイズは4mm×3mm×3mmである。

作製した合金の高温圧縮強度の評価はインストロン(インストロン・ジャパン製 8802型)で評価した。真空雰囲気において温度1400°C, ひずみ速度10⁻⁴で実施した。試験片は幅2mm×奥行2mm×高さ4mmである。

2.2 粉末焼結体とアーク溶解剤の比較

先に記載した手順で作製した合金を横型帯域熔融アーク炉でφ11mmの棒状にし、ガスアトマイズにて粒径~300μmの粉末を作製した。

さらに、作製した粉末を放電プラズマ焼結機(住友石炭鉱業製 Dr.Sinter SPS-7.40)にて焼結し、2.1と同等の条件で、インストロンで焼結体とアーク溶解材との高温圧縮強度の違いを評価した。

2.3 アルミ溶湯との反応試験

アルミダイカストマシンへの適用を検討するため、アルミ溶湯中との反応を評価した。用いた溶湯はADC12(Si量12wt%)とAC7A(Mg量4.5wt%)である。24時間及び96時間、溶湯に浸漬した後、試料をダイヤモンド砥石で切断し、断面をイオン研磨装置(日立ハイテック製 IM4000PLUS)で研磨し、走査型電子顕微鏡(日立ハイテック製 SU-5000)を用いて、MoSiBTiC表面に生成した化合物の観察を行った。

3 実験結果及び考察

28Ti-7Cr, 30Ti-7Crの組織を図1に示す。柱状のMo₅SiB₂が、30Ti-7Crでは細かくなっており、分解しつつある状態が確認出来る。

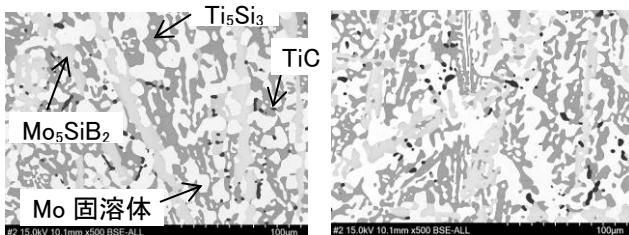


図1 アーク溶解後のMoSiBTiC合金組織
(左)28Ti-7Cr (右)30Ti-7Cr

3.1 耐酸化性について

耐酸化試験の結果を図2に示す。従来のMoSiBTiCでは急激な重量減少がみられたが、28Ti-7Crおよび30Ti-7CrではMo相に固溶する耐酸化元素の添加により劇的に重量減少が抑えられている。

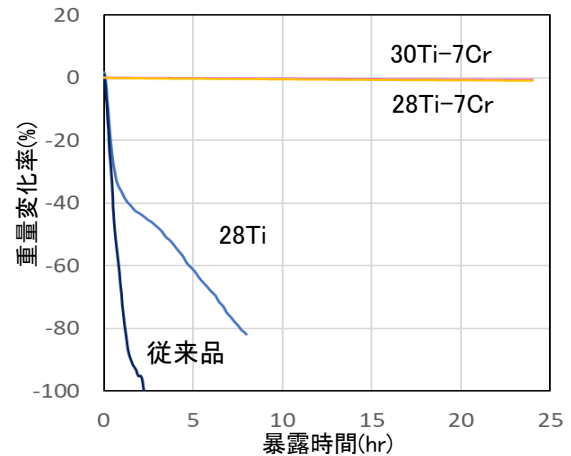


図2 800°Cにおける各MoSiBTiC合金の重量変化

さらに、28Ti-7Crと30Ti-7Crについて詳細を確認すると、僅かに30Ti-7Crが28Ti-7Crより重量減少率が低いことが分かった。

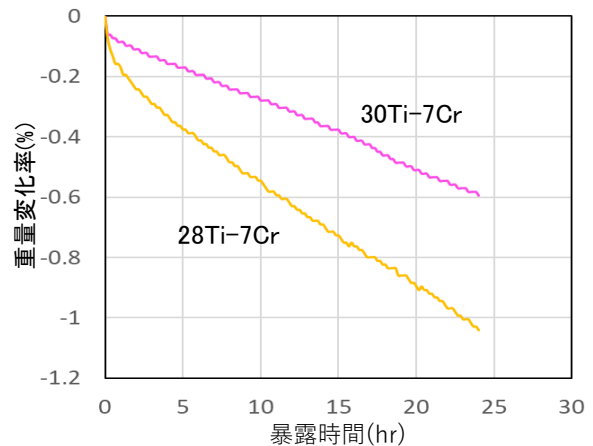


図3 800°Cにおける28Ti-7Crと30Ti-7Crの重量変化比較

さらに、高温圧縮強度の結果を比較した結果を図4に示す。Cr添加による融点低下にもかかわらず28Ti-7Crは圧縮強度が従来品と同等であることが確認出来る。

一方で、Mo合金の強度に貢献しているMo₅SiB₂が若干減少している30Ti-7Crは、28Ti-7Crにより圧縮強度が低いことが分かる。

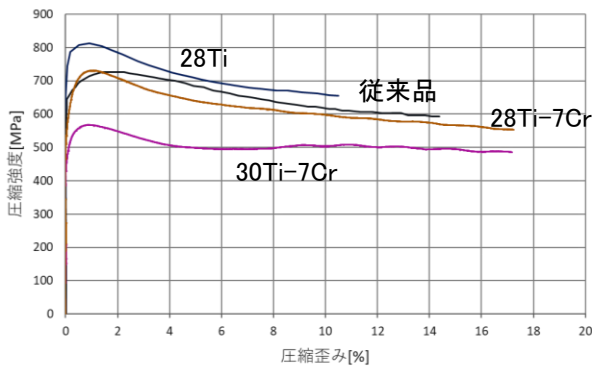


図4 800°Cにおける各MoSiBTiC合金の圧縮強度

3.2 粉末焼結体とアーク溶解材の比較

作製した粉末を放電プラズマ焼結機にて焼結し、焼結体とアーク溶解材の材料特性を評価した。その組織を図5, 6に示す。また、焼結体における各相の割合を表2に示す。

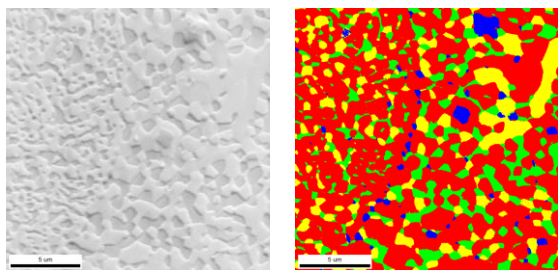


図5 1480°C焼結体の組織写真
(左) 二次電子像 (右) 相マップ

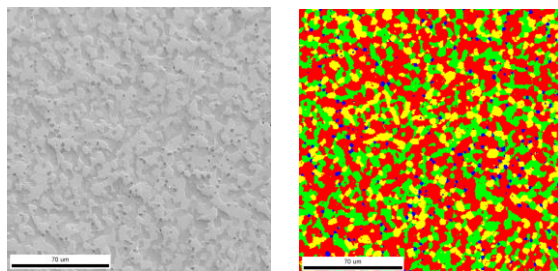


図6 1550°C焼結体の組織写真
(左) 二次電子像 (右) 相マップ

表2 MoSiBTiC焼結体における各相の割合

焼結温度(°C)	Mo	Ti ₅ Si ₃	Mo ₅ SiB ₂	TiC
1480	65	16	16	3
1550	51	30	17	2

(単位: Volume%)

粉末焼結体とアーク溶解材の高温圧縮強度を図7に

示す。溶解材では従来のMoSiBTiCとほぼ同等の強度を示したが、粉末冶金で作製した試料では半分程度の強度に低下してしまった。粉末冶金試料で強度が低下した原因は非常に細かい組織が影響していると思われる。

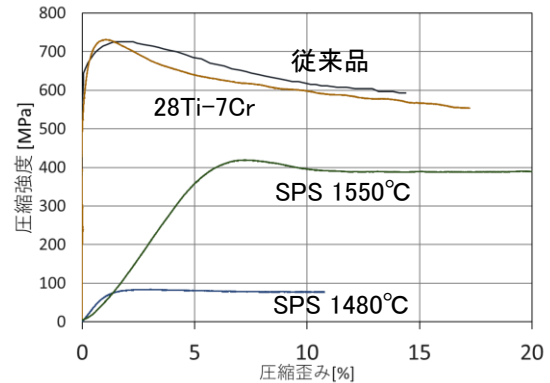


図7 粉末焼結体とアーク溶解材の高温圧縮強度

また、シェブロンノッチ法による破壊靱性値測定結果を表3に示す。ここでも焼結体の破壊靱性値が、従来のMoSiBTiCの半分となっている。

表3 破壊靱性試験結果

材質	K _Q [MPa(m) ^{1/2}]
28Ti-7Cr (1460°C焼結)	6.8
28Ti-7Cr (1550°C焼結)	7.2
従来品	15.2

3.3 アルミ溶湯との反応について

ADC12溶湯660°Cに従来MoSiBTiCを96時間浸漬したところ、表面にAlとSiの拡散が確認された(図8)。組織はMoSiBTiCの形態を示しており、AlとSiがMoSiBTiC内に拡散侵入していることが分かる。また、拡散層にクラックが発生している。

AC7A溶湯700°Cに、28Ti-7Crを24時間浸漬したところ、MoSiBTiC表面にMo、Mgの反応層が確認できた(図9)。この反応層はMoSiBTiC表面から成長する形で形成されている。

Si添加されたアルミ合金の場合、今回確認された様なクラックが発生すると考えられ、Siの拡散を防ぐ合金組成を考える必要がある。それに対しSiを含まないAC7A合金ではクラックも発生せず、良好な表面状態であった。表面の成長層については今後影響を調査する予定である。

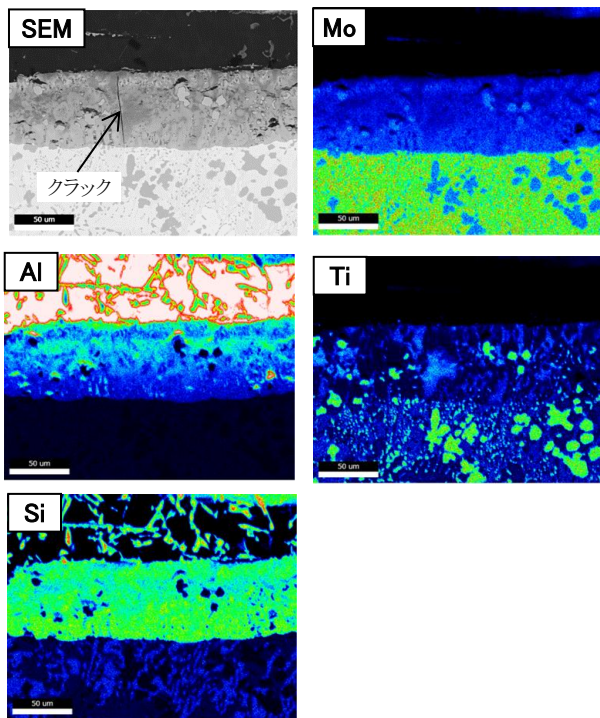


図8 AD12溶湯浸漬後におけるMoSiBTiC表面の元素分布

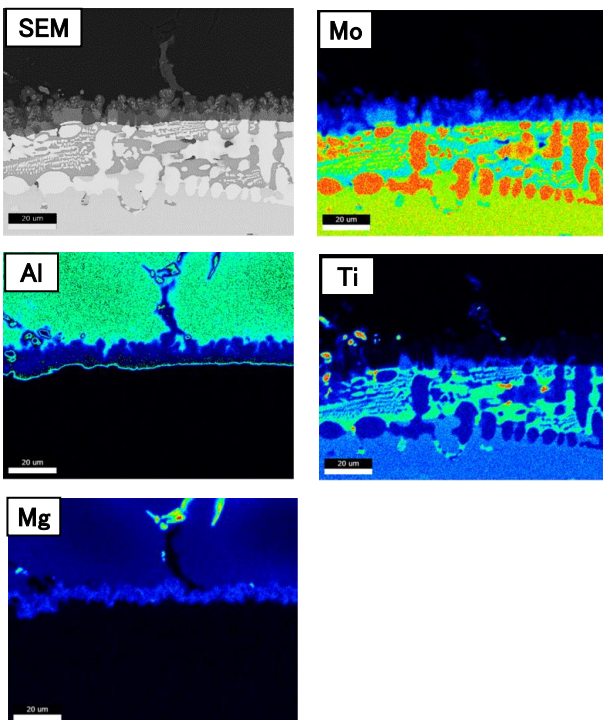


図9 AC7A溶湯浸漬後におけるMoSiBTiC表面の元素分布

4 結言

アーク溶解と粉末冶金で作製したMoSiBTiCの耐酸化性の改善および強度について評価すると共に、アルミダイカストへの適用を目指し、アルミ溶湯との反応性の評価を実施した。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) 従来のMoSiBTiCに対してSi, Tiを増量すると共にCrを添加することにより、800℃付近での耐酸化性が著しく向上した。
- 2) 耐酸化性向上MoSiBTiCの高温圧縮強度の評価を行ったところ、溶解材であれば従来合金と同等の強度を得られることが分かった。一方で焼結材では強度、破壊靱性とも従来合金より低下した。
- 3) アルミ溶湯とのMoSiBTiCの反応性評価を行ったところ、ADC12溶湯に浸漬すると、SiがMoSiBTiCに拡散、クラック発生した。一方で、Siを含まないAC7Aでは拡散がほぼ見られなかった。

謝辞

本研究を進めるにあたり東北大学工学部工学研究科吉見享祐教授をはじめとした研究室の皆様には多大なるご協力を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 小宮幸久, 自動車用鉄鋼材料の現状と動向, 神戸製鋼技報,52-3(2002) p.1-5
- 2) 齋藤和也, 自動車用ハイテン材の現状, までりあ,53(2014) p.584-588
- 3) 吉見享祐, Mo-Si基金属間化合物からMoSiBTiC合金への展開, までりあ,58(2019) p.363-370