

# 球状バナジウム炭化物材料の開発

## Development of New Casting Materials Contained with Spheroidal Vanadium Carbide

橘堂 忠\* 武村 守\*\* 松室 光昭\*\*  
 Tadashi Kitsudo Mamoru Takemura Mitsuaki Matsumuro  
 出水 敬\*\*\*  
 Kei Demizu

(2010年6月7日 受理)

キーワード: 球状炭化物, 溶湯処理, バナジウム, 白鑄鉄, 高マンガン, 耐摩耗, 靱性, 非磁性, 低熱膨張

### 1. はじめに

川野, 西内らは高炭素(C)・高クロム(Cr)・ニッケル(Ni)組成鑄鉄において, バナジウム(V)炭化物を球状に晶出させたことを報告し, 本鑄鉄はオーステナイト系ステンレス鋼の持つ耐食性とステンレス鋼にはない耐摩耗性の両特性を備えた新しい耐久材として注目されている<sup>1)</sup>. この報告の中で, V炭化物の球状化は, 高温溶解により吸蔵される水素ガスによる気泡によるものと推論されている. V炭化物の球状化が気泡説<sup>2)</sup>に基づくものであると仮定すると, より積極的な気泡の導入を図る処理を施せば, より容易にかつ安定的に, 加えてステンレス組成以外の系においてもV炭化物は球状化されるものと考えられる. つまりステンレス組成に拘束されることなく, 基地組織を自由に变化させて球状のV炭化物を含有させることができるようになる. その結果, 球状V炭化物の存在による耐摩耗性と基地が元来持つ特性を組み合わせた複合機能を有する新材料の開発が可能となることが考えられる. 以上の点を考慮して, まず鉄(Fe)-C-V系あるいはFe-C-けい素(Si)-V系において,

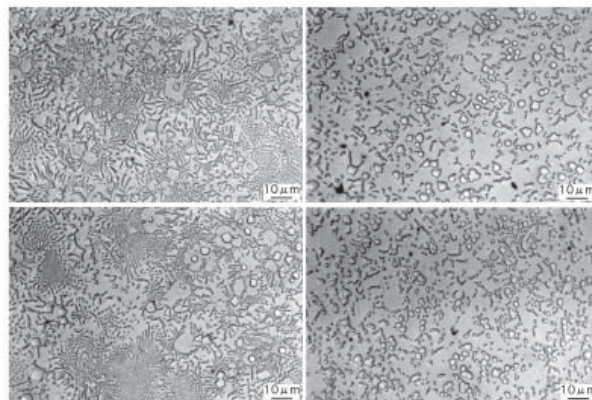
a) V炭化物を積極的に球状に晶出させること,

b) 球状V炭化物以外の炭化物はその晶出を抑制すること

を目的として, Ni-マグネシウム(Mg)合金を溶湯に添加処理する実験を行った. この炭化物球状化処理についての結果と, この処理技術を用いて新たに開発した材料である球状V炭化物白鑄鉄, 高マンガン(Mn)球状V炭化物鑄鉄, 鉄系低熱膨張球状V炭化物材料について述べる.

### 2. V炭化物の球状化処理

#### 2.1 微量溶解によるFe-C-V系鑄鉄の晶出炭化物の球状化処理



左: 無添加 右: Ni-5%Mg 合金添加

図1 炭化物形状に及ぼす Ni-Mg 合金添加の影響

\* 機械金属部  
 \*\* 機械金属部 金属材料系  
 \*\*\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

図1に目標組成 Fe-3.0mass%(以後%と表記) C-10%V に球状化剤である Ni-5%Mg 合金を 5% 添加した試料と無添加の試料の炭化物形態を示す。微量溶解遠心铸造機により全量 70 g を溶製した。また、球状化剤の添加は溶湯表面への添加によるものである。無添加の試料では一部に球状、角状の V 炭化物の晶出がみられるが大半は共晶状の片状炭化物である。これに対して、球状化処理を施した試料では球状の炭化物が観察されるとともに、共晶の炭化物も分断化され粒状化している。このことから Ni-Mg 合金の添加が V 炭化物を球状化させる効果があることがわかる。

## 2.2 少量溶解による Fe-C-Si-V 系鉄の晶出炭化物の球状化処理

図2に V 炭化物の形状に及ぼす Ni-Mg 合金添加量の影響を示す。小型高周波炉 (30 kW・5 kg 容量) にて高純度鉄、電解鉄、金属 Si を溶解し、これに Fe-V 合金、Mn, Ni, モリブデン (Mo) を添加し、全量を 2.5 kg とした。炭化物球状化処理には主に Ni-5%Mg 合金を使用し置注ぎ法によった。炭化物は全面で球状化あるいは角状化しており、層状の炭化物は観察されず、上記の遠心铸造材に見られたように球状化している領域と非球状の領域の共存は認められない。また、球状化には、Ni-Mg 合金添加量は 0.5% でも十分といえる。しかし、処理温度が約 1550°C 前後であり、処理後には V 炭化物鉄としてはやや低くなり、铸造性に問題が生じる危険性がある (共晶凝固温度が約 1340°C)。このため、この温度以上で処理する必要が予想され、添加量は約 1% 前後以上が必要と考えられる。なお、組織中には大きな黒色の凝集したものが観察されるが、これを EPMA にて分析すると、Fe, V, C, 酸素 (O), アルミニウム (Al) 等が検出された。これは溶解温度が低いため、V 添加に用いた Fe-V 合金に含まれる V 酸化物が十分に還元されていない状態のものと考えられる。

図3に球状化剤の種類の影響を検討した結果を示す。下段の Fe-Si-Mg 系の球状化剤では炭化物の球状化を十分に達成することが困難な様に見受けられ、炭化物の球状化には上段の Ni-Mg 合金が適していると考えられる。このことは、炭化物の球状化・角状化が気泡によるものとの考えに立脚すれば、Ni-Mg 合金の Mg 化合物 ( $Mg_2Ni$ ) の球状化処理温度における蒸気圧が Fe-Si-Mg 系球状化剤の Mg 化合物 ( $Mg_2Si$ ) よりも低く、処理温度から球状炭化物形成まで気泡が溶湯中に残存していることによるものと考えられる。また、Ni-Mg 合金による黒鉛球状化処理時の反応が穏やかで Mg 蒸気圧が低いことは、生産現場で経験的にもよく

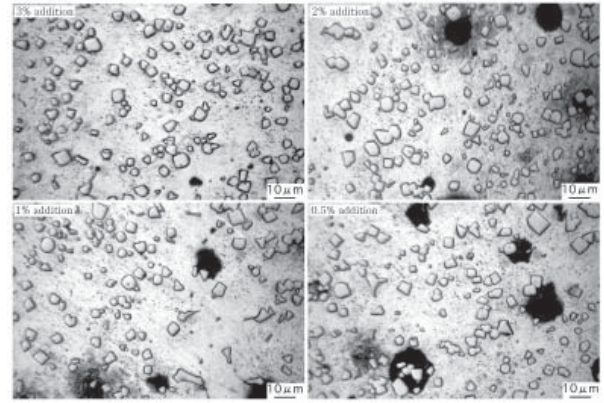
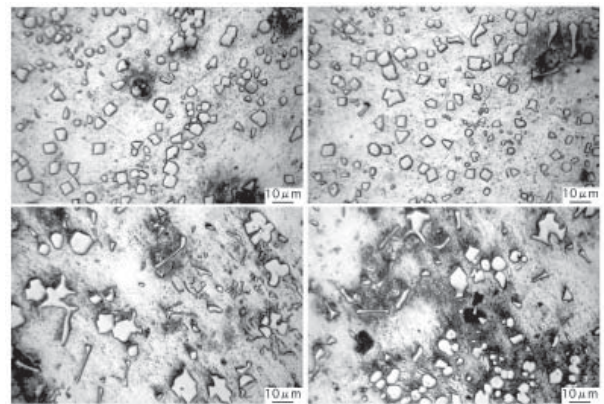


図2 バナジウム炭化物形状に及ぼす Ni-Mg 合金添加量の影響



上段: Ni-5%Mg 合金 0.5% 添加  
下段: Fe-Si-3%Mg-RE-Ca 合金 0.8% 添加

図3 バナジウム炭化物形状に及ぼす球状化剤の影響

知られているところである。

## 2.3 V 炭化物球状化の一考察

図1に示した結果では、試料採取に銅金型を使用した場合について述べた。一方、砂型を適用して冷却を遅くした場合、どのような炭化物組織になるかを検討するため、水ガラス、コニカルけい砂を用いて、金型と同様の試料径の試料が採取できる砂型に遠心铸造した。

図4に球状化処理していない試料について、試料横断面の中心部と外周部の溶湯が鑄型に差し込んだ部分の2箇所の組織を示す。中心部組織は共晶形態の V 炭化物のみであるが、外周部の鑄型近傍部および鑄型に差し込んだ部位では球状化処理していないにもかかわらず、球状炭化物が多数観察される。同様に球状化処理した試料の組織についての結果を図5に示す。試料中心部では金型铸造した試料 (図1) と比較して、球状炭化物が極めて少なく、図4同様に外周部の鑄型近傍部および鑄型に差し込んだ部位に球状炭化物が密集して観察される。

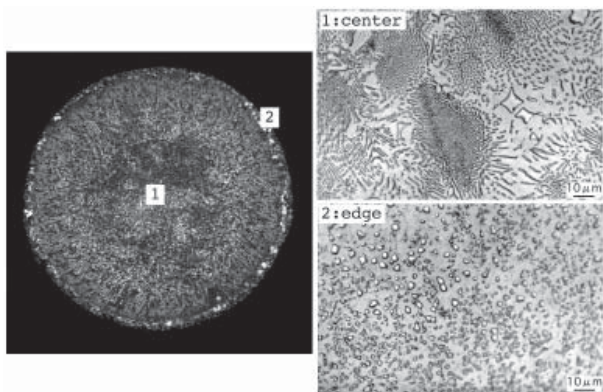


図4 遠心鑄造鑄型を砂型とした場合の各部位の炭化物組織形状(球状化処理なし)

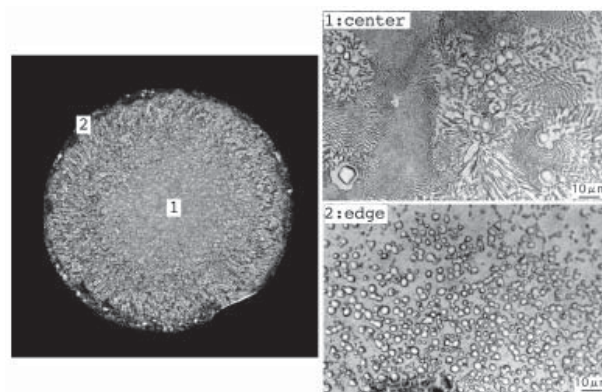


図5 遠心鑄造鑄型を砂型とした場合の各部位の炭化物組織形状(球状化処理あり)

以上の結果から、遠心鑄造により溶湯中のガスが排出されると考えられる鑄型界面個所で、球状炭化物が観察されるものと考えられる。つまり気泡が多く存在すると思われる箇所で、V炭化物がその形状を球状にすると推測される。このため球状化処理していない試料でもガス排出される試料外周部で炭化物の球状化が認められることが理解される。

図6に少量溶解で作成した試料に見られる炭化物が密集した領域の一例を示す。スラグと思われるような介在物周辺に球状あるいは擬球状の炭化物が集中して存在している。このような球状炭化物が異物周辺に晶出することについては本報告だけでなく、Changらの報告<sup>3)</sup>にも記されている。

図7にV炭化物の断面のSEMによる観察結果を示す。炭化物に穴状の凹みが観察される。このような穴は光学顕微鏡によっても黒点として観察され、その位置は炭化物の中心にも存在する場合があるが、多くは炭化物中心から離れ、炭化物の端に観察されることもある。

この穴部分をEDX分析するとMg, O, 硫黄(S)が

検出されたことから、球状化剤に含有されるMgと溶湯中のO, Sが反応して生成された酸化物、硫化物が存在したと考えられる。このような酸化物、硫化物は球状黒鉛にも観察され、これらが球状黒鉛生成の核になるという説(核説)<sup>4)</sup>が述べられている。

これら酸化物、硫化物が核となって球状黒鉛と同様に球状炭化物が放射状に、かつ球状に成長すると考えると、炭化物の中心に存在している必要があり、炭化物は多結晶体となる。しかし、上述したようにこれら酸化物、硫化物の存在する部位は必ずしも炭化物中心には無く、球状V炭化物は単結晶であるとの報告<sup>5)</sup>に矛盾する。

以上の結果を考慮すると図8に示すような球状化プロセスが提案できる。まず溶湯中にMgなどの蒸気圧の高い活性な元素が添加されると、マグネシウムの一部が溶湯中の酸素、硫黄と反応してそれぞれの生成物が形成される。次に鑄造等により溶湯温度が低下して過飽和となった溶湯中のMgからMg酸化物、Mg硫化物あるいは溶湯中のスラグなどの介在物を発生核として、Mg気泡が発生する。このことは沸騰水の気泡

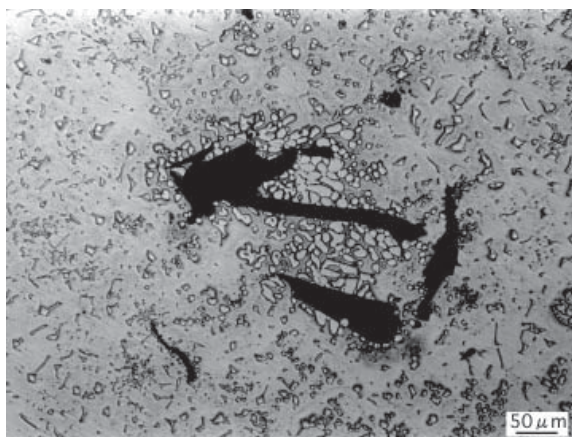


図6 異物周辺に観察されるバナジウム炭化物

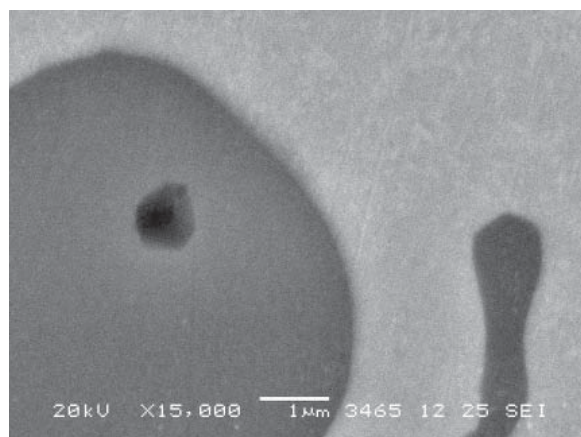


図7 バナジウム炭化物断面の高倍率観察

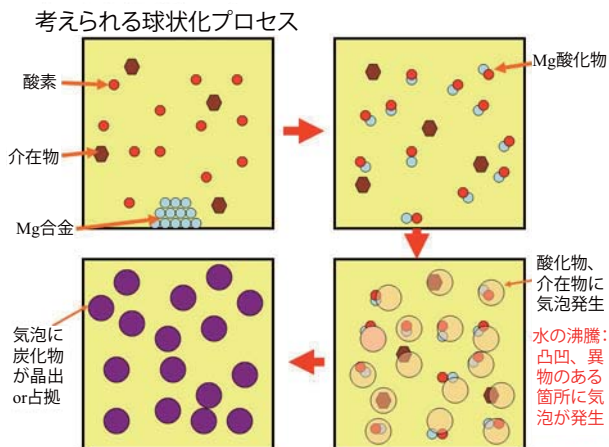


図8 バナジウム炭化物球状化プロセス

発生観察からも、また不均質核形成の考えからも容易に理解される。続いて、このMg気泡にV炭化物が晶出・占拠して炭化物が球状化すると考えられる。

この球状化プロセスによると、上述した球状V炭化物に関する観察結果を説明できる。なお、本提案プロセスだけではV炭化物が単結晶であるとの説明は困難である。これについては、V炭化物がイオン結合性が強いことや凝固過程における炭化物の晶出段階についての検討結果を上記プロセスに付与する必要があると考えられる。

### 3. 球状V炭化物白鑄鉄の開発

晶出炭化物が球状V炭化物のみからなり、韌性に富む耐摩耗白鑄鉄材の開発を目的に実験を行い、それらの機械的性質、耐摩耗性を調査した結果を記述する。

図9に炭化物球状化処理を行い、基地を鑄放しベイナイト化するためにNi, Moを添加した試料の顕微鏡組織を示す。組成はFe-2.91%C-12.20%V-1.06%Si-2.89%Ni-0.49%Moである。約1650℃でNi-Mg合金1.2%を添加処理した。炭化物球状化率は98.3%となり、球状黒鉛鑄鉄のJIS規格(G5502)に規定されている黒鉛球状化率の規定を満足している。この試料ではV炭化物は球状化したものがほとんどであり、図2,3に示したような角状の炭化物は少ない。このことは多くの組成の試料について検討した結果、1.06%Siのような低Siであることによるものと認められた。

基地は上部、下部ベイナイトの混在した組織となっている。このような炭化物球状化率と基地組織からなる試料では20.6Jの白鑄鉄としては極めて高いシャルピー衝撃値(無溝)が得られている。しかし、硬さは約49HRCであり、衝撃摩耗倍数と加圧摩耗倍数はそ

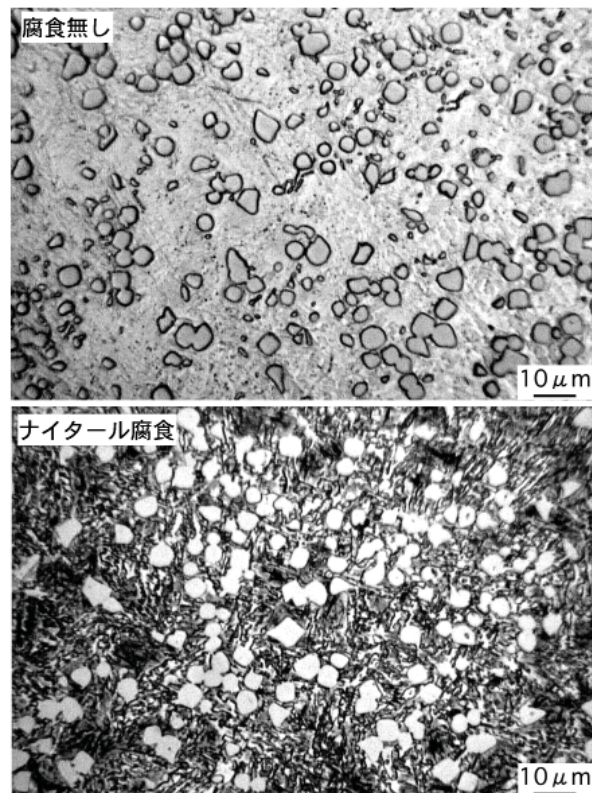


図9 炭化物球状化処理を施した試料の光学顕微鏡組織(鑄放しベイナイト)

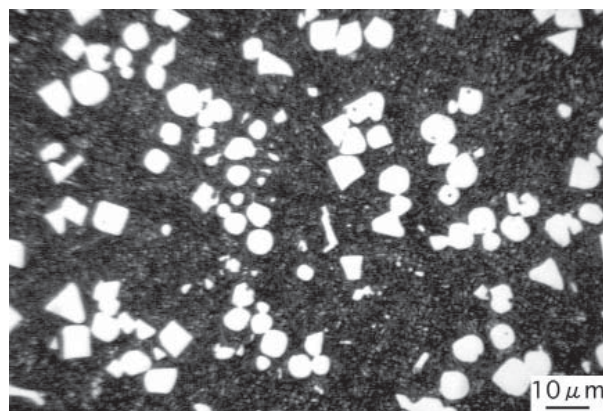


図10 焼ならし処理した試料の光学顕微鏡組織

れぞれ4.31, 3.1であり、低合金鑄鋼などをやや上回る数値である。なお、衝撃摩耗倍数、加圧摩耗倍数はそれぞれ石英斑岩に周速度14 m/sで衝突させる試験とラバーホイールと試験片の間に6号けい砂を投入する試験で評価される耐摩耗性で、いずれも基準となる一般構造用鋼SS400で測定される重量減と比較し、その逆数で表した指標である。

鑄放しでベイナイトとなる組成の試料を1193Kで3.6ksec保持後、強制空冷にて焼ならしし、その後623Kで焼戻し処理した試料の組織等を図10に示す。この処理により、基地は焼戻しマルテンサイトとなり、

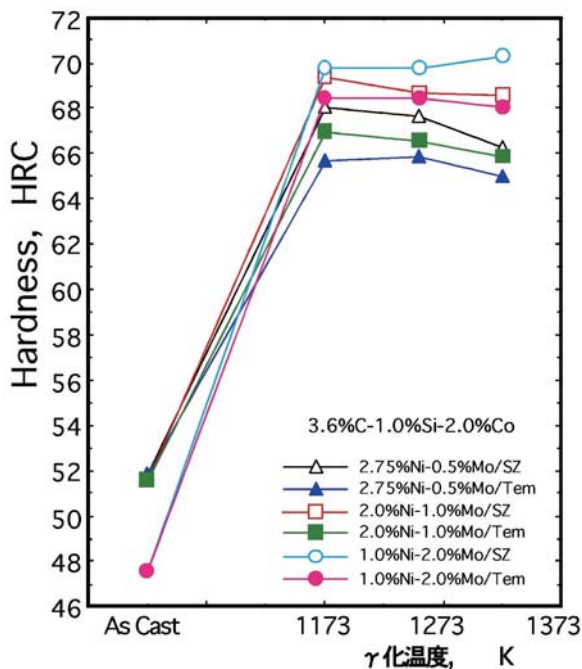


図 11 硬さに及ぼす熱処理温度、組成の影響

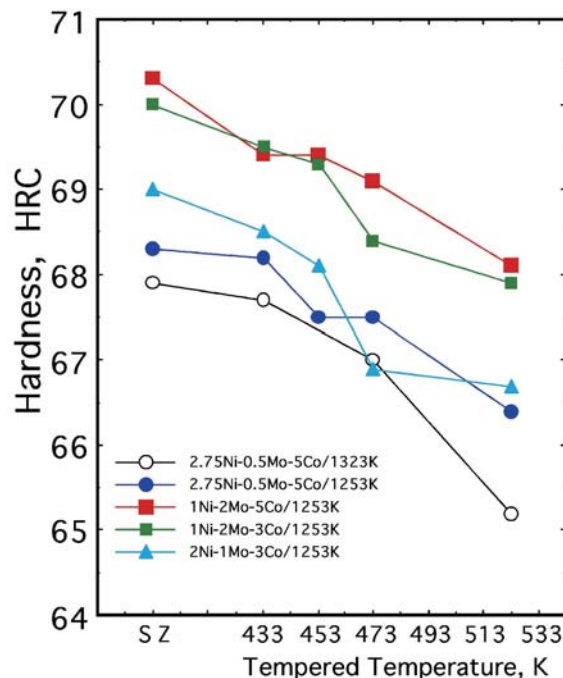


図 12 硬さに及ぼす焼戻し温度の影響

硬さは 62HRC が得られる。耐摩耗倍数は実際の試料では測定していないが、硬さと耐摩耗倍数の回帰式から算出すると、衝撃、加圧摩耗倍数はそれぞれ 7.28, 4.94 となり、摩耗特性の目標値である 20Cr 鋳鉄とほぼ同等の耐摩耗性を得ている。一方、衝撃値は 12.9 J/cm<sup>2</sup> の数値が得られ、従来の高 Cr 鋳鉄のような耐摩耗材 (2 ~ 4 J/cm<sup>2</sup>)<sup>6, 7)</sup> と比較して高い靱性値を示している。

さらに、高硬度を求めて、C, Ni, Mo, Co 等の添加量を調整し、焼入れ温度等の影響を調べた。その結果を図 11,12 に示す。焼ならしによる焼入れ後に液体窒素によるサブゼロ処理 ( 図中 SZ で示す、なお Tem はサブゼロ後 473K での焼戻しを示す ) を施し、残留オーステナイトのマルテンサイト化を図った。Ni, Mo, Co 量を選定することで、焼入れ・サブゼロ処理後に 70HRC を超える硬さを示すものがあり、焼戻し後にも 68HRC 以上を示している。このような硬さは鉄鋼材料において最も硬いとされる高速度鋼と同等以上のものである。また、この高硬度が焼ならし・サブゼロといった高速度鋼に比較して低温かつ簡単な熱処理工程により得られることが特徴といえる。

引張り試験の結果を表 1 に示す。試験に供した試料は 10 mm 厚の板状試験片を使用し、その目標組成は Fe-3.0%C-12.8%V-2.0%Si-2.75%Ni-0.5%Mo であり、1193K で 3.6 ksec 保持後、焼準して焼入れ処理を行い、この後 623K で 3.6 ksec 焼戻し熱処理を施した。試料平行部 6 mmφ × 30 mm の小型試験片に加工して行っ

表 1 引張試験結果

試料 No	引張強さ N/mm <sup>2</sup>	伸び %	硬さ HRC
79-A	1319	0.78	62
79-B	1094	0.34	62
80-A	1418	0.48	61
80-B	1184	0.82	61

表 2 破壊靱性試験結果 (MPa・m<sup>1/2</sup>)

No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	平均
26.7	25.3	26.5	26.1	24.7	25.9

たものである。開発当初に行ったもので目標 Si 量を 2% としたため、V 炭化物に角状のものが多く存在し、伸びも低く、引張強さにはややばらつきが見られるが、1100 ~ 1400 N/mm<sup>2</sup> の高強度を有していることがわかる。

材料中の微小亀裂の進展開始に対する材料固有の抵抗値である破壊靱性値 K<sub>IC</sub> を求める試験を ASTM 規格 E-399 に準拠して、3 点曲げ試験片を用いて行った。その結果を表 2 に示す。供試材組成は 3.07%C-1.15%Si-0.13%Mn-11.9%V-2.87%Ni-0.49%Mo-0.045%Mg である。試料は 1323K・1000 気圧・3.6 ksec で HIP 処理した試料を 1073K・1.8 ksec 保持後、油焼入れし、523K で 3.6 ksec 焼戻した。試料硬さは

59.9HRC とやや低いものについて行った。比較する  $K_{IC}$  の数値としては、高炭素鋼である冷間圧延用ロール材のそれらが  $20.2 \sim 24.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (約 60HRC) と報告<sup>8)</sup> されている。また冷間工具鋼と高速度鋼について、硬さ (HRC) と  $K_{IC}$  の関係式 ( $K_{IC} = -2.356 \times \text{HRC} + 170.8$ ) が示されており<sup>9)</sup>、これから 60HRC に相当する  $K_{IC}$  を算出すると  $29.45 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  と計算される。以上の数値より、鑄造材料である本開発材が冷間工具鋼や高速度鋼とほぼ同様の破壊靱性値を有していることがわかる。

#### 4. 球状 V 炭化物含有高 Mn 鑄鉄材料の開発

オーステナイト系の耐摩耗材として知られている高 Mn 鑄鉄組成に V 炭化物を球状に晶出・分散させる実験を行った。従来、高 Mn 鋼は耐摩耗材料として知られているが、その前提条件として摩耗を受ける部分が衝撃荷重等により、加工硬化する必要がある<sup>10)</sup>。従って、加工硬化の生じないようなすべり摩耗や粒子衝突摩耗において切削摩耗が主に働くような条件下では、耐摩耗性が発現できない欠点を有している。

そこで硬質粒子である球状 V 炭化物を晶出分散させることができれば、加工硬化の生じないような条件下でも耐摩耗性が発現でき、耐摩耗性の適用領域の拡大が望めるとの展望から球状 V 炭化物含有高 Mn 鑄鉄材料の開発を行った。

図 13-a に鑄放しでの顕微鏡組織の一例を示す。目標組成は 3.0%C-12.8%V-13%Mn で、Ni-Mg 合金により V 炭化物の球状化処理を施した。V 炭化物はよく球状化し、前章で記した基地がマルテンサイトのような白鑄鉄系球状炭化物試料に観察された角状の炭化物

は観察されない。また、基地には高 Mn 鑄鉄の鑄放し組織にしばしば存在する鉄炭化物が認められない。このことは X 線回折結果からも明らかで、認められる相は V 炭化物 ( $V_8C_7$ ) とオーステナイト相のみであった。硬さは 32.0HRC で、シャルピー衝撃値は  $9.8 \text{ J/cm}^2$  (U-notch) であった。

ところで、凝固時のような高温での V 炭化物は VC であると考えられ、その V と C の質量組成比 (V/C 比) は 4.25 である。上述の試料の V/C 比を示すと 4.27 であり、V が炭素と全て結合していると考え、Fe 炭化物の晶出が無いと推定される組成である。

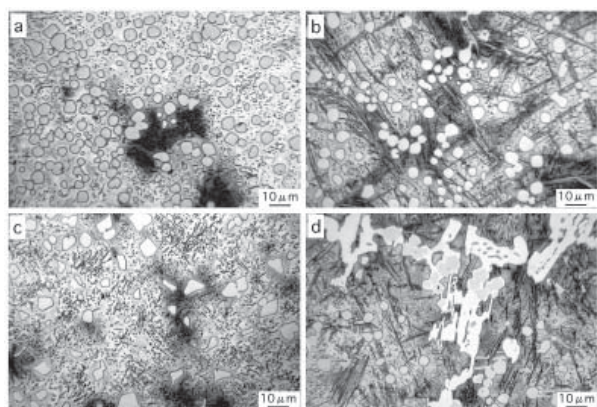
V 量を 10% に低下させた 3.0%C-10%V 試料の組織を図 13-b に記す。V/C 比は 3.33 であり、この組成では V 炭化物構成の面からは C 過剰の試料である。顕微鏡組織には炭化物と推測される針状の組織が見られ、硬度は 39.0HRC に上昇している。しかし、X 線回折結果では、この針状の組織に対応する相は同定できなかったが、硬度が上昇していることおよび EPMA 分析結果からその形態部分に僅かに C の濃化が認められたことから Fe 炭化物組織と推測される。

さらに C 量と V 量が低下した 2.1%C-8%V 組成についてその組織を図 13-c に示す。晶出している V 炭化物の球状化低下が認められる。この炭化物の球状化不良はさらに V 量を 6% に低下した場合に特に顕著であり、2.4%C 系列で V 量が 8% 以下に低下した場合にも同様に観察される。従って、V 炭化物の十分な球状化を促進するためには、球状黒鉛鑄鉄における炭素当量と同様にある程度以上の C 量、V 量が必要であることが考えられる。

一方、3.3%C-8%V 試料の組織を図 13-d に示す。この高 C 量では V 量が 8% に低下しても V 炭化物の球状化の著しい低下は認められない。しかし、V/C 比が 2.42 と低くなり、図 13-b に示す試料よりも炭素過剰の組成になるため、V 炭化物以外の針状の Fe 炭化物と推測されるものやレーデブライト状の Fe 炭化物が V 炭化物を取り囲むように晶出するのが特徴である。この結果硬さは増加し、43.4HRC となる。また、球状 V 炭化物以外の炭化物が多く観察されるため、シャルピー衝撃値は 4.1 J の低値になる。

上述の光学顕微鏡組織観察より、V 炭化物の球状化が良好であった C 量が 2.7 ~ 3.0% で V/C 比が 4 付近の組成の試料について鑄放しでの引張り試験を行った。その結果を表 3 に示す。

引張り強さは 700 ~ 760 MPa を示し、従来の高 Mn 鑄鉄に比較して高い値を示す。このことは球状 V 炭化物の存在による複合強化効果によるものである。し



a: 3.0%C-12.8%V      b: 3.0%C-10%V  
c: 2.4%C-8%V        d: 3.3%C-8%V

図 13 光学顕微鏡組織に及ぼす炭素量、バナジウム量の影響

表 3 引張試験結果 (高マンガン: 鑄放し)

組成(mass%)	引張強さ(MPa)	伸び(%)
Fe-3.0%C-12.8%V-13%Mn	765	3.8
〃	732	2.0
〃	737	2.8
Fe-2.7%C-10%V-13%Mn	739	3.7
〃	723	4.5
〃	694	2.5
〃	713	2.7

表 4 シャルピー衝撃値および硬さ

組成(mass%)	V/C	シャルピー衝撃値 J (2 mm U-notch)	硬さ (HRC)
Fe-3.0%C-12.8%V	4.27	9.8	32.0
Fe-3.3%C-12.8%V	3.88	5.4	35.3
Fe-3.0%C-8%V	2.67	3.5	41.3
Fe-3.3%C-8%V	2.42	4.1	43.4

かし、伸びは 2 ~ 4% 前後の値に止まっている。

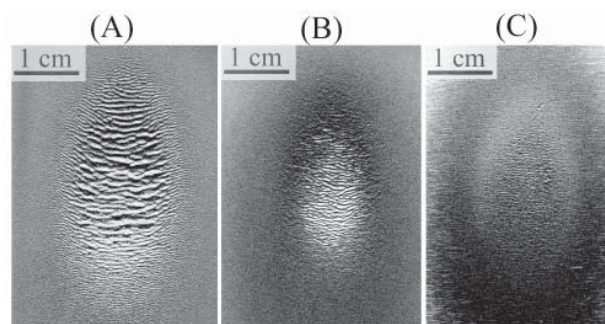
V/C 比が異なる種々の組成を有する試料のシャルピー衝撃値、硬さを表 4 に示す。V/C 比が 4.27 の 3.0%C-12.8%V で最も高い衝撃値が得られ、V/C 比が低くなる他の組成では衝撃値は低下する。これは前述したように C 量が高い場合や、V 量が低い試料では針状 Fe 炭化物や球状の V 炭化物を囲むような形態のレーデブライト状炭化物が晶出するためと考えられる。

図 14 にサンドブラストを用いた粒子噴射摩耗試験後の摩耗痕形態を示す。このような粒子噴射摩耗は摩耗試験の分類ではアブレーション摩耗に属するものである。試験に使用した粒子は 180 μm 径のスチールショットで噴射圧力 0.466 MPa、噴射角度 30 度、噴射時間 1.8 ks、噴射量  $3.57 \times 10^{-2}$  kg/s、ノズル径  $7 \times 10^{-3}$  m、ノズル・試料間距離  $5 \times 10^{-2}$  m である。

比較材の SS400 では著しく大きくかつ深い縞状の摩耗痕形態が認められる。粒子を 30 度の角度で試料に鋭角的に噴射する摩耗試験条件下では切削摩耗が主に働く。このような摩耗条件化では、同じ比較材の高 Mn 鑄鋼においても耐摩耗性を発現するのに必要な加工硬化が生じないことにより、高マンガン鑄鋼 SCMnH2 においても摩耗痕が明瞭に認められる。

一方、球状 V 炭化物鑄鉄材料では摩耗痕は認めがたいものになっており、このことは摩耗減量値にも反映され、耐摩耗性が極めて良好であることが理解できる。

図 15 に比透磁率に及ぼす C 量、V 量の影響を印加



(A): 比較試料 SS400: 摩耗減量 1.48 g  
 (B): 比較試料 13%Mn 鑄鋼: 摩耗減量 0.48 g  
 (C): 球状 V 炭化物高 Mn 鑄鉄: 摩耗減量 0.0434 g

図 14 粒子噴射摩耗試験後の摩耗痕の比較 (噴射角度 30 度)

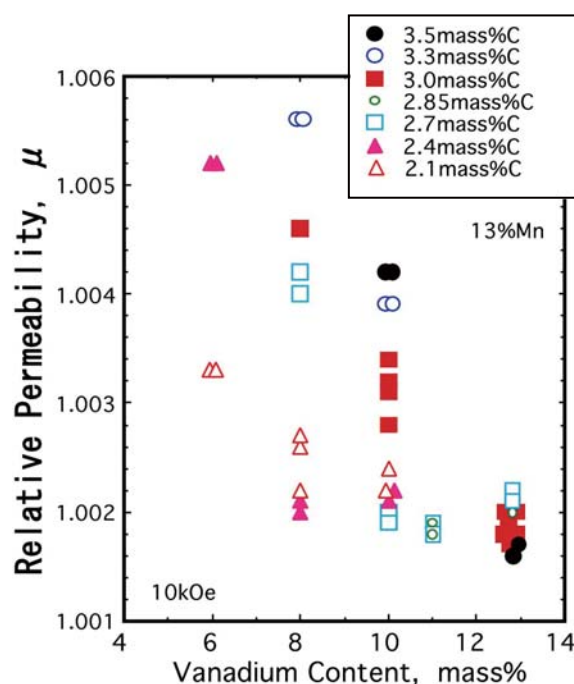


図 15 比透磁率に及ぼすバナジウム量、炭素量の影響

磁界 10 kOe ( $7.96 \times 10^5$  A/m) について示す。V 量が低下するとともに、また C 量の高い試料が高い値を示している。これは Fe 炭化物の晶出によるものと考えられる。図 13-a に示した組織のようなオーステナイト基地に V 炭化物のみが分散している V/C の比が約 4 程度 (例えば 3%C-12.8%V や 2.7%C-10%V など) 試料では比透磁率が 1.002 以下である。高 Mn 鑄鋼の水靱熱処理後の比透磁率が 1.03 ~ 1.10 と記されている<sup>11)</sup>。また非磁性材料として知られているオーステナイト系ステンレスである SUS304 について、溶体化処理した試料について、同一条件下で測定すると 1.0027 である。以上より、本材料はこれよりも低い比透磁率値を鑄放し状態で示すことが理解される。

### 5. V 炭化物含有鉄系低熱膨張材料の開発

低熱膨張材料として知られているインバーやスーパーインバー合金基地に V 炭化物を球状に晶出・分散させることを目的として実験を行った。その結果、開発した球状 V 炭化物を含有する高 Ni-Co 組成の鉄基合金が低膨張性を示すとともに、すべり摩耗において他の市販の低膨張材に比較して極めて良好な耐摩耗性を有していたことを報告する。

図 16 に試料の鑄放しでの顕微鏡組織を示す。目標組成は Fe-2.7%C-12.8%V-33%Ni で、Ni-5%Mg 合金添加により V 炭化物の球状化処理を施した。V 炭化物はよく球状化していることが観察される。この試料に

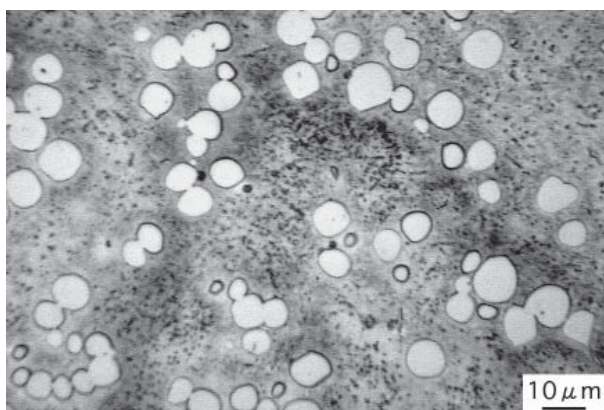


図 16 球状バナジウム炭化物含有鉄系低熱膨張材の顕微鏡組織

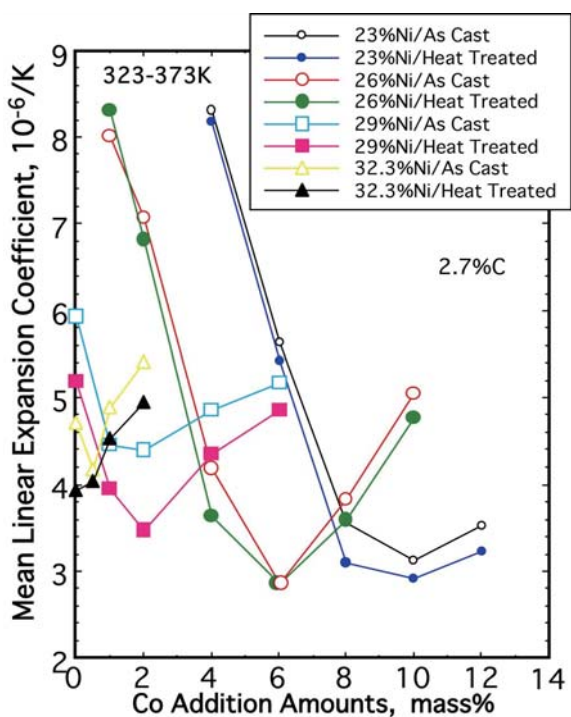


図 17 323-373K 間の平均線膨張係数に及ぼす Co 量、Ni 量および熱処理の有無の影響

ついで X 線回折からは、 $V_8C_7$  とオーステナイトの 2 相のピークのみが認められた。

硬さは 21HRC (ビッカース硬さ換算 243HV) で、比較材として用いたインバー、スーパーインバーおよび黒鉛鋼系低熱膨張材の換算硬さがそれぞれ 117HV, 130HV, 160HV であったことから、球状 V 炭化物の分散により硬度が上昇していることが理解される。

JIS G-5511 での低熱膨張材料の評価指標である 323K ~ 373K 間の平均線膨張係数に及ぼす Co 量の影響を図 17 に示す。それぞれの Ni 系列において、ある Co 量で平均線熱膨張係数は最低値を示すことが認められ、26%Ni-6%Co あるいは 23%Ni-10%Co で約  $3 \times 10^{-6}/K$  の低熱膨張係数が得られている。最低値を示す Co 量は Ni 量の減少とともに高値となる。

本材料では大越式摩耗試験機を用いたすべり摩耗による摩耗体積で耐摩耗性を評価した。摩耗体積に及ぼす硬さの影響を比較材を含めて図 18 に示す。硬さの増加とともに摩耗体積は減少し、V 炭化物を含む開発材料が優れた耐摩耗性を有していることが理解される。インバー、スーパーインバーおよび黒鉛鋼系低熱膨張材 ( 図中 Graphite C.S.LE と記す ) 等の比較材の負荷荷重増加による摩耗体積の増加に比べて、開発材のそれが少ないことが理解される。なお、200HV 近辺のやや摩耗体積が大きい試料は炭素量が少ない球状 V 炭化物材料である。これら 2 点を除けば、球状 V 炭化物含有低熱膨張材のすべり摩耗性は他の鉄系低膨張材料に比べて 1 桁優れているといえる。

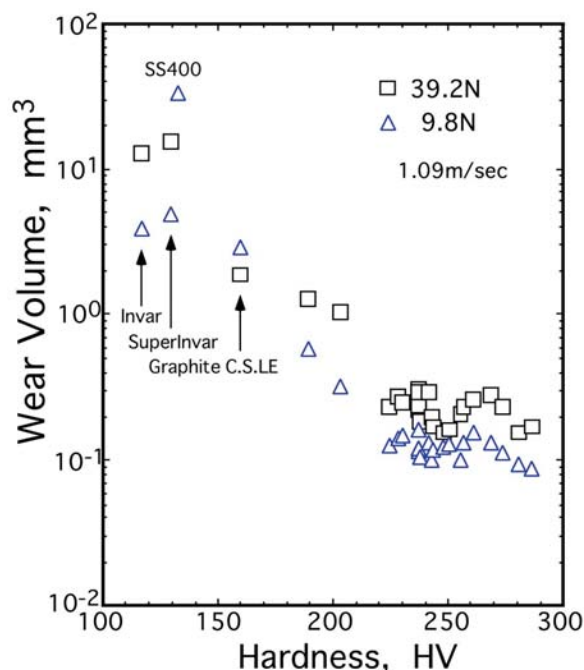


図 18 摩耗体積に及ぼす硬さ (HV) の影響



## 6. おわりに替えて・・・球状炭化物材料製造に際しての留意点

球状炭化物材料は溶湯処理により V 炭化物を球状化するこれまでにない材料であるため、その商業的な製造のためのノウハウに関する情報はほとんど公表されていない。そこで、当研究所において実施した種々の基地を有する球状炭化物材料の開発過程において判明している製造条件を示すことで、今後この材料製造に取り組む際の指針となれば幸いである。

- 1) V 炭化物の十分な球状化を達成するには、溶湯組成のうち基本的な成分である C と V はそれぞれ 2.7～3.0%、10～13% の組成範囲が望ましく、かつ V/C 比を約 4 近辺とすることで良好な球状化が得られる。さらにマルテンサイト基地とするような場合には焼入れ硬化で基地が必要とする炭素量をさらに加える。この基地 C 量を知るには例えばサーモカルクなどの平衡状態図計算ソフトの援用が有効である。
- 2) 溶解炉出力／溶湯量比の大きな炉（できれば 2 kW/kg 程度以上）で短時間に溶解し、最高溶解温度約 1700～1750℃で保持することが必要である。高温溶解であるためアルゴンガス等を用いて溶解雰囲気を形成し、活性な元素である V の酸化を防止することが望ましい。
- 3) 球状化処理温度は約 1680℃付近、球状化剤は現在購入可能なものとして Ni-5%Mg 合金が最も望ましく、これを溶湯の 1.2～1.5% となるように約 1680℃付近で添加・球状化処理する。Ni-Mg 合金を使用するのは、球状化処理温度が球状黒鉛鑄鉄の処理温度よりも約 150K 程度高く、球状化処理時の激しい爆発反応により、Fe-Si-Mg 系の球状化剤では Mg の消耗が激しく、炭化物の球状化不良を招くため、高温処理での反応が比較的穏

やかな特性を考慮してである。この高温での球状化処理時に穏やかな反応を示す球状化剤の更なる開発が今後の課題である。

- 4) 球状化処理後は速やかに鑄込むことが必須であり、このためには溶解・球状化処理の近くに鑄型を配置して、かつ短時間で鑄込める鑄型に必要な量だけ球状化処理することが重要である。
- 5) V 炭化物が比較的容易に球状化しやすい材料には、川野、西内らが開発した 18%Cr-8Ni のオーステナイト系ステンレス鋼組成や 13%Mn の高 Mn 系組成、Ni-Co 系の低熱膨張インバー組成系が挙げられる。
- 6) Si の増加は V 炭化物の球状から角状への変化を促進し、Mo、Cr などの炭化物形成元素は特に白鑄鉄系で炭化物の球状化不良をもたらす。

## 参考文献

- 1) 川野 豊, 西内滋典, 菅原清介, 山本 悟: 鑄造工学, **71** (1999) 727.
- 2) 張, 明智, 塙: 球状黒鉛鑄鉄 基礎・理論・応用, アグネ (1983)
- 3) W. C. Chang, H. H. Tsun and M. Qian: Material Science and Technology, **6** (1990) 905.
- 4) 一例として, (社) 日本金属学会編: 球状黒鉛鑄鉄の理論と実際, 丸善 (1966) 187.
- 5) 球相材料研究会編: 球状炭化物材料, 日刊工業新聞社 (2006) 47.
- 6) 第 5 回鑄物協会シンポジウム「鑄鉄の摩耗現象と耐摩耗性」, (社) 日本鑄物協会 (1978) 47.
- 7) S. K. Kantanik and R. Ya. Rabinkii; Russian Casting Production (1970) 37.
- 8) (社) 日本機械学会編: 技術資料「機械・構造物の破壊事例と解析技術 JSME Data Book」(1984) 104.
- 9) 日立金属技術資料「最近の冷間用工具鋼について」資料 No.288 (日立金属安来工場)
- 10) 一例として, (社) 日本鑄物協会編: 鑄物便覧 (改訂 3 版), 丸善 (1973) 1252.
- 11) 鑄造技術講座編集委員会編: 鋼鑄物, 日刊工業新聞社 (1967) 236.