

技術解説

Technical Review

特殊鋼鋼材（Ⅱ）：ステンレス鋼，耐食・耐熱材料，Ti合金，金型材料

清水哲也*¹，井上幸一郎*²，植田茂紀*¹，小川道治*¹

A Review on Special Steels (Ⅱ) : Stainless Steels, Corrosion Resistant Materials, Heat Resistant Materials, Ti alloys and Tool Materials

Tetsuya Shimizu, Koichiro Inoue, Shigeki Ueta, and Michiharu Ogawa

Synopsis

In this review, development trends for the last decade on stainless steels, corrosion and heat resistant materials, Ti alloys and tool materials were referred. The developments of corrosion resistant and heat resistant materials including Ti alloys have been mainly advanced corresponding to the technology in order to meet environmental regulations. As for tool materials, it is strongly required to propose the sophisticated solutions as high performance molds including surface treatment and heat treatment, but not only tool steel.

1. はじめに

地球温暖化をはじめとする環境問題，BRICsを中心とする発展途上国の経済成長，またそれに伴う資源価格の急騰，食を中心とする安全・安心に対する意識の高まりなど，ここ10年の間にも大きな社会的な変化が生じている。このような変化は材料の技術開発の面にも大きな影響を与えてきた。ここでは，ステンレス鋼，耐食・耐熱材料，Ti合金，金型材料の最近の動向に関して具体例を中心に概説する。

2. ステンレス鋼

2.1 概要

ステンレス鋼は，腐食環境に強いという特長を活かし，自動車部品や情報・通信機器部品，家電製品，文具や調理機器といった家庭用品，さらには土木・建築分野など我々の生活の身近なところへの適用が進んでいる。

近年のステンレス鋼のニーズとして，従来のように高性能化や低コスト化はもちろんのこと，環境対応や省資源化も求められている。本章では最近のステンレス鋼の開発動向について述べる。

2.2 快削ステンレス鋼

機器・部品の中には切削加工が施されて製造されるものが少なからず存在する。生産性および寸法精度を重要とする場合，被削性に優れた硫黄快削ステンレス鋼（SUS316F，SUS430F，SUS420F）や鉛快削ステンレス鋼（SUS420F2）が一般的に使用されている。しかし，これらJIS規格鋼は，用途によっては仕様・特性を満足することができない場合があることから，それぞれの要求仕様に合う特性改善を図った鋼種が開発されている。

2.2.1 アウトガス対策フェライト系快削鋼

記憶媒体であるハードディスクドライブの部品には，高精度な加工が要求される。そこで従来，SUS430Fや

2008年12月15日受付

* 1 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

* 2 大同特殊鋼(株)研究開発本部，工博 (Dr., Eng., Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

当社開発のフェライト系快削鋼 DSR6F (1.2Mn-20Cr-S,Pb,Te) などの硫黄快削鋼や複合快削鋼が使用されてきた。しかし、鋼中の硫黄が部品製造過程や湿潤環境で硫化ガスとなり、ハードディスク内の銅や銀の配線や接点を劣化させる、いわゆるアウトガスが問題となっていた。そこで、被削性を付与したまま耐アウトガス性を改善した鋼種として DHS1 (0.4Mn-19Cr-S,Pb,Te) が開発、実用化されている¹⁾。

一方、鉛は環境負荷が高い元素として、将来規制対象になる可能性がある。また、さらなる加工後の表面粗さ低減や耐食性の向上ニーズは高い。そこで、鉛フリーとし、さらに Ti 炭硫化物 (Ti₄C₂S₂) を被削性付与介在物として積極活用した鋼種が開発されている²⁾。Ti₄C₂S₂ は従来の被削性付与介在物の MnS よりも微細に粒状析出するため、切削後の表面粗度が小さい。

2. 2. 2 高被削性マルテンサイト系複合快削鋼

高強度を有するマルテンサイト系の快削鋼として、SUS420F や DSR10F (0.1C-12.5Cr-Pb), DSR20F (0.3C-13Cr-Pb) がある。より高い被削性への要求を満足させるために、快削元素を複合化した DSR16FC (0.15C-12Cr-S,Pb,Te) および DSR20FD (0.32C-12Cr-S,Pb,Te) が最近開発されている³⁾。添加元素の Te (テルル) は MnS とともに析出し、圧延時などにおける MnS の変形を抑制するため、被削性の異方性を小さくする効果をもたらす。さらに微細に分散した鉛による潤滑効果で被削性を高めている。これらの鋼種は高強度と耐食性が必要とされるモーターシャフトなどに使用されている。

Fig.1 にこれら快削鋼の特性位置付けを示す。

2. 3 冷間加工用ステンレス鋼

部品の製造は切削だけでなく、冷間加工によっておこなわれる場合があるが、ステンレス鋼は一般に構造用鋼よりも冷間加工性に劣る。そのため、冷間加工性を向上させたステンレス鋼が開発されている。

フェライト系では、ニオブを添加し母相中の固溶炭素を NbC で固定して冷間加工性を高めた LAK51 (0.01C-19Cr-Nb) やさらに耐食性を向上させた LAK52 (0.01C-20Cr-Mo,Nb) が開発され、ねじやボルトに適用されている。マルテンサイト系では、硬さと耐食性を確保したうえで、冷間加工時に割れの起点となる巨大な一次炭化物の生成を抑制するために炭素とクロムのバランスを調整した LAK41 (0.5C-16Cr-Mo), LAK42 (0.6C-13Cr-Mo), DSR7 (0.7C-11.5Cr-Mo) が開発され

ており、シャフトやタッピングねじに適用されている。オーステナイト系では、SUSXM7 のニッケルまたは銅を高め加工硬化を抑制した DSK6U (18Cr-10Ni-3Cu) が開発されている。析出硬化系では、SUS630 の低炭素化およびニオブ添加量の最適化などで冷間加工性を向上させた鋼種が開発されている⁴⁾。

2. 4 高窒素ステンレス鋼

窒素は、ステンレスのオーステナイト母相へ固溶し、耐食性および強度上昇に寄与するため、オーステナイト系はもちろんのこと、マルテンサイト系への積極活用が進められている。Fig.2 に高窒素ステンレス鋼の開発年次と窒素含有量を示す。

2. 4. 1 大気圧溶解鑄造高窒素ステンレス鋼

オーステナイト系には比較的窒素が固溶しやすいため、古くより大気圧溶解鑄造法で窒素を添加し高耐食性を図った Nitronic シリーズや生体アレルギー対応のニッケルフリーステンレス鋼が開発された⁵⁾。また最近では、ニッケルが 10% と比較的少ないにもかかわらずスーパーステンレス鋼レベルの耐食性 (耐孔食性) を有する DSN9 (6Mn-10Ni-23Cr-2Mo-0.5N) が開発されている⁶⁾。

マルテンサイト系では、SUS440C よりもクロム、炭素を低減して巨大な一次炭化物の生成を抑制し、窒素を 0.14% 添加することで優れた耐食性と、SUS440C と同等の硬さで 5 倍以上のスラスト転動疲労寿命を実現した ES1 (0.45C-13Cr-0.14N) が開発され、軸受用途に実用化されている^{7),8)}。

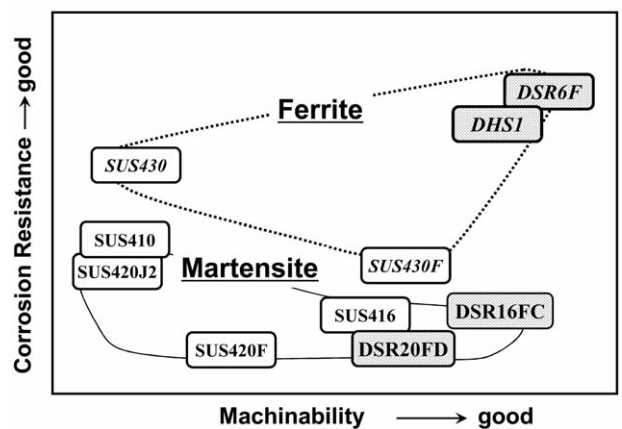


Fig.1. Machinability and corrosion resistance of free cutting stainless steels.

2. 4. 2 加圧溶解鑄造高窒素ステンレス鋼

欧州では約20年以上前から加圧ESRを用いた高窒素鋼の開発が進められ、いち早く実用化されている。オーステナイト系では、最大で窒素が0.9%添加された鋼種が発電機用リテーニングリングとして使用されている⁹⁾。この鋼種はニッケルを含まないが、オーステナイト単相組織となっており、非磁性であることに加えて、強度、耐応力腐食割れ性に優れている。一方、マルテンサイト系では、炭素の代わりに窒素を添加し、硬さを維持したまま巨大な1次炭化物を軽減したDIN X30CrMoN15-1 (0.3C-15Cr-1Mo-0.3N)が開発され、耐食軸受などに適用されている⁹⁾。当社でもNEDO委託研究で20気圧の500kg加圧誘導溶解設備を導入し、オーステナイト系およびマルテンサイト系の高窒素ステンレスの開発を進めている^{10)~12)}。

2. 5 非磁性ステンレス鋼

石油掘削用部品に、ドリル直上に連結され掘削に必要な荷重を担うドリルカラーがある。ドリルカラーには探査用電子機器が組み込まれるが、この機器の誤動作を防ぐためにドリルカラー材には非磁性であることが要求される。当社では、高Mn系オーステナイト組織をベースに、添加成分を最適化して耐食性と組織安定性を確保したDNM110 (15Mn-18Cr-3Ni-0.8Mo-N), DN140 (16Mn-

19Cr-3Ni-0.8Mo-N)を開発し、実用化している^{13),14)}。これらの鋼種は窒素による固溶強化と、温間加工による歪み負荷でそれぞれ110ksi (758MPa), 140ksi (965MPa)以上の0.2%耐力を有した状態で供され、透磁率は1.01以下と非磁性である。

2. 6 省資源ステンレス鋼

近年の合金元素高騰を受け、ニッケルを含有するオーステナイト系ステンレス鋼から省ニッケルのフェライト系ステンレス鋼の需要が増大した¹⁵⁾。しかし、フェライト系は一般に強度および耐食性がオーステナイト系より劣る。そこで、フェライト系で強度や耐食性をオーステナイト系に高めた鋼種が開発されている。当社でもフェライトとマルテンサイトの二相組織で、強度と耐食性を兼備したLAK53 (0.08C-1.5Mn-19Cr)を開発し、ねじなどへの適用を進めている。

3. 耐熱鋼・耐熱合金

3. 1 概要

異常気象や健康被害の問題から、CO₂削減や排出物などの環境規制が地球規模で進められている。そのため、自動車や航空機などの内燃機関や発電施設、廃棄物処理施設に対して、エネルギー変換効率の向上、新エネルギー活用、燃焼形態制御などの技術開発が従来に増して

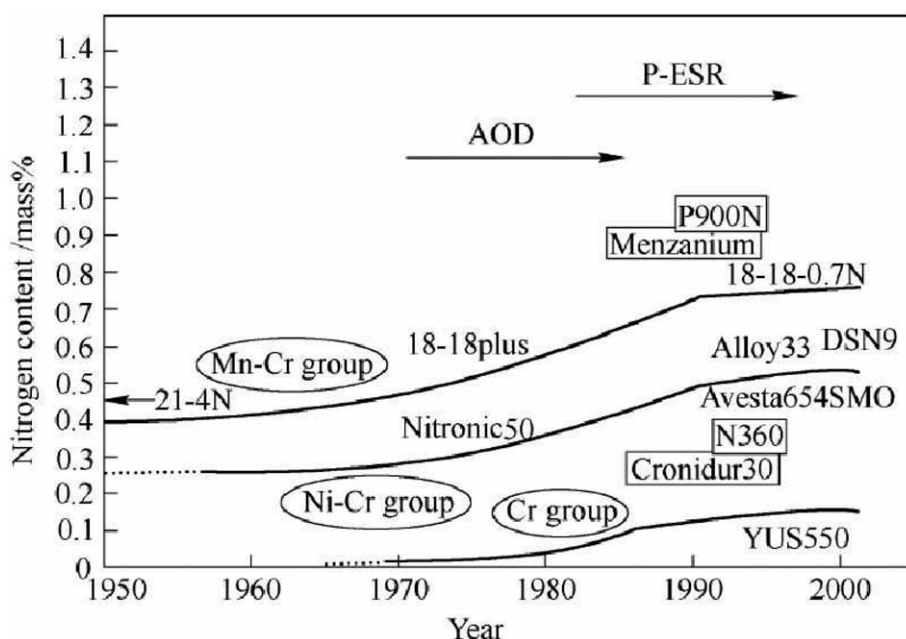


Fig.2. Historical change of maximum nitrogen contents in stainless steels.

盛んになってきている。それらには耐熱鋼および高合金が使用されており、新たなニーズに対応した材料開発が行われている。本章では、最近の耐熱鋼および高合金の開発動向について述べる。

3. 2 自動車用耐熱材料

3. 2. 1 エンジンバルブ材料

エンジンバルブはシリンダー内で燃焼した高温ガスに晒されるため、耐熱鋼や超合金が使用される。Fig.3に自動車エンジンバルブ材料の位置付けを示す。ガソリンエンジンの吸気バルブにはSUH3およびSUH11のマルテンサイト系耐熱鋼が広く用いられている。一方、排気バルブにはSUH35に代表されるオーステナイト系耐熱鋼やさらに高強度のNi基超合金が使用されている。超合金の適用は、軸の細径化による軽量化および高温対応化、耐摩耗性が必要とされるフェース部へのステライト硬化肉盛省略などのメリットがある。しかし、材料コストが高いため、JIS規格材のNCF751(70Ni)からNiを低減したNCF3015(Fe-32Ni-16Cr-2.7Ti-1.1Al-0.8Nb)を開発し、実用化されている¹⁶⁾。さらにバルブ成型の冷鍛化を可能にしたNCF2415C(Fe-24Ni-15Cr-2.2Ti-1.5Al-

0.5Nb)が開発され、2輪車用排気バルブとして実用化された¹⁷⁾。また、最近では燃費向上のため全回転域ストイキ(理論空燃比)燃焼による高温化ニーズも高まり、スポーツエンジン用超耐熱合金NCF440(70Ni)をベースに低Ni化したNCF5015(Fe-50Ni-15Cr-1Mo-1.5W-2.4Ti-1.4Al-1.3Nb)が開発されている¹⁸⁾。

3. 2. 2 ターボチャージャ材料

排ガスによるタービンの回転力を利用してコンプレッサーを駆動し、より多くの空気を圧縮してシリンダー内に送り込むターボチャージャは、同一排気量のエンジンでも高出力が得られる。そのため、CO₂排出低減につながるエンジン排気量のダウンサイズに貢献する技術として、その適用が増加してきている。以前は、ターボ用に耐熱性の高い材料がなく、燃料を理論空燃比よりも多く噴霧して排ガス温度を下げていたため、ターボは燃費が悪かったが、最近では耐熱性の高い材料が開発され、ストイキ燃焼が可能になり燃費は改善されている。

タービンホイールを収めるハウジングに使用される材料の位置付けをFig.4に示す。ハウジングはエンジンとボルト締結された状態で繰返し加熱を受けるため、優れた熱疲労特性が必要になる。ガソリンエンジンでは、1000℃以上の排ガス温度でも耐えられるオーステナイト系鋳鋼 Starcast DCN シリーズや950℃まで耐えられる Starcast DCR シリーズが開発され、実用化されている^{19)~22)}。一方、ディーゼルエンジンは比較的溫度が低いので鋳鉄が広く使用されるが、高温対応のニレジスト鋳鉄はニッケルを多く含む高価なため、フェライト系鋳鋼の採用が期待される。

タービンホイールは排ガスの流速により高速回転して遠心力が作用するため、優れた高温クリープ強度と耐酸化性が必要とされる。従来、Ni基鋳造合金 Inconel713C や低廉材の GMR235 の精密鋳造品が使用されているが、高温対応のためさらに高強度の超耐熱合金 Mar-M247 (Ni-0.15C-8Cr-10Co-10W-0.7Mo-5.5Al-1Ti-1.5Hf-0.015B) など一部使用されつつある。

3. 2. 3 ガasket材料

シリンダヘッドやターボチャージャなど部品の高温締結部をシールするためにメタルガスケットが使用される。このガスケットは400℃以上の高温になり、長時間暴露されてもシール性が劣化しないように、高硬度かつ耐高温軟化性に優れた材料が求められる。前述の高窒素ステンレス鋼 DSN9 は冷間加工とその後の時効熱処理に

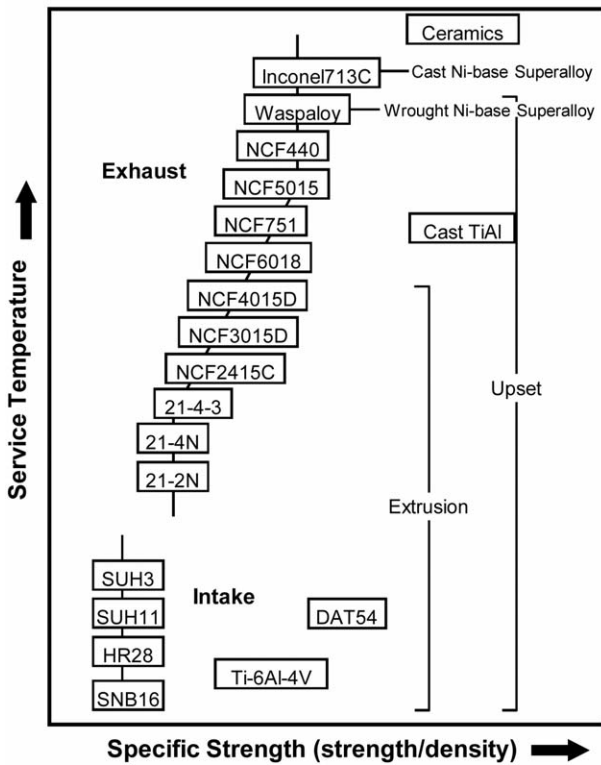


Fig.3. Service temperature of engine valve materials.

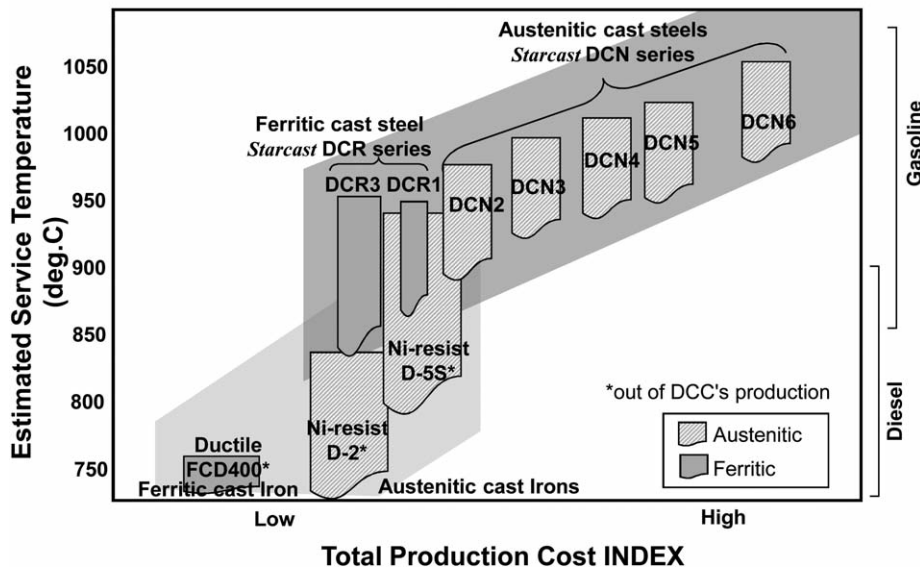


Fig.4. Position of heat resistance cast materials for turbo housings.

より高硬度が得られるうえ、Fig.5 に示すように 600 °C で 400 時間保持後もその硬さは小さい²³⁾。そのため、DSN9 鋼帯が高温用メタルガスケットとして採用されている²⁴⁾。

3. 3 発電用耐熱材料

発電効率向上のため、主蒸気が 24 MPa/566 °C の臨界点以上の USC 蒸気発電 (Ultra Super Critical: 超々臨界圧) の採用が進み、現在では 600 °C 級の石炭火力発電プラントが実用化されている。最近では蒸気温度を 700 °C 以上にしてさらに高効率を図るプロジェクトが日欧米で進められており、高温化対応の材料開発が進められている²⁵⁾。すなわち、タービンローターやケーシングボルトにはフェライト系耐熱鋼が使用されているが、700 °C 以上ではクリープ強度が低下し許容値を満たさず、Ni 基超合金の適用が必要になる。しかし、オーステナイト系であるがゆえ、熱膨張係数がフェライト系より高いため、設計上の制約が大きい。そこで、高温高強度を維持したまま熱膨張係数を低下させた Ni 基超合金 LTES700 (Ni-12Cr-18Mo-0.9Al-1.1Ti) を開発し、ボルトとして現在実機環境下で評価している²⁶⁾。また、ローター用に大型化を考慮した改良型合金 LTES700R (Ni-12Cr-6Mo-7W-1.6Al-0.7Ti) を開発し²⁷⁾、現在ディスクとして試作評価が行われている²⁸⁾。

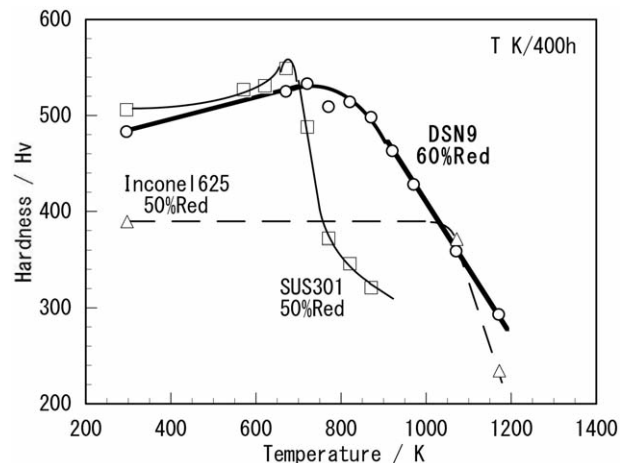


Fig.5. Hardness change of cold worked materials for exhaust gaskets after aging for 400 hr at elevated temperatures.

3. 4 航空機用材料

航空機用ターボファンエンジンのひとつのトレンドとして、大型化による推力向上と燃費改善がある。大型化にはタービンの動力でファンブレードや圧縮機を駆動するエンジンシャフトへの負荷が高くなり、材料の高強度化が必要となる。そこでマルエージ鋼をベースに疲労強度と引張強度を向上させた GE1014 (Fe-0.2C-14Ni-2.5Cr-1Mo-10Co-1.1Al) を開発し、双発エンジン大型航

空機 B-777 のエンジンに適用された²⁹⁾。さらに次世代機 B-787 用エンジンへの採用が検討されている。

3. 5 廃棄物処理用材料

ごみ焼却炉など廃棄物処理施設で使用される金属材料には、廃棄物から発生する腐食性の強いガスや低融点腐食性灰に高温で晒されるため、SUS310 や NCF625 など高耐食のステンレスや Ni 基合金が使用されている³⁰⁾。最近、ごみのもつエネルギーを有効活用し、ダイオキシンなどの有害物質発生が抑制されるごみ処理設備としてガス化溶融炉が注目されている³¹⁾。しかし、溶融炉内の温度は 1000 °C 以上にもなるため、超高温用耐熱鋳鋼 MO-RE2 でも強度および耐食性が不十分であり、非常に優れた高耐食高強度合金が必要とされる³²⁾。このような過酷な環境中で使用できる合金として Ni 基鋳造合金 TN105 (Ni-0.3C-27Cr-10W-2Al-2Si) が開発され、ガス化溶融炉の高温空気加熱器チューブとして適用されている³³⁾。

4. チタン合金

4. 1 概 要

チタン合金は鉄鋼材料に比べて比強度 (強度/密度) が高く、生体親和性にも優れるなどの特長を有することから、航空機部材、インプラントなどの生体材料を中心

にその適用範囲が広がってきている。従前は、海外で開発され規格化された合金を用いることがほとんどであったが、近年では用途に応じた合金が開発され、適用されるようになってきた。ここでは、最近開発された特徴ある Ti 合金について紹介する。

4. 2 耐熱チタン合金 DAT54

Fig.6 に近年開発された主な耐熱 Ti 合金を示す。DAT54 (Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-2.8Mo-0.7Nb-0.35Si-0.06C) は³⁴⁾ 既存の耐熱チタン合金の中で最も優れた高温特性を有する合金であり、航空機用エンジンディスクや自動車エンジンバルブなど 600 °C 程度までの高温環境下で用いられる部材への適用が進められている。

航空機用エンジンディスクでは、ディスクの外周部を高周波熱処理することで、外周部の組織を優れたクリープ強度が得られる針状組織とし、内部の組織を疲労強度に優れた等軸組織とすることにより、ディスクの各部位で重視される特性を付与し、ディスク製品としてより高い性能を確保するなど、実用化に向けた開発が進められている³⁵⁾。

4. 3 生体用チタン合金 TNTZ

チタン合金は、優れた生体適合性を有することから、生体材料として広く使用されている。生体用チタン合金としては、Ti-6Al-4V ELI や、細胞毒性の指摘がある

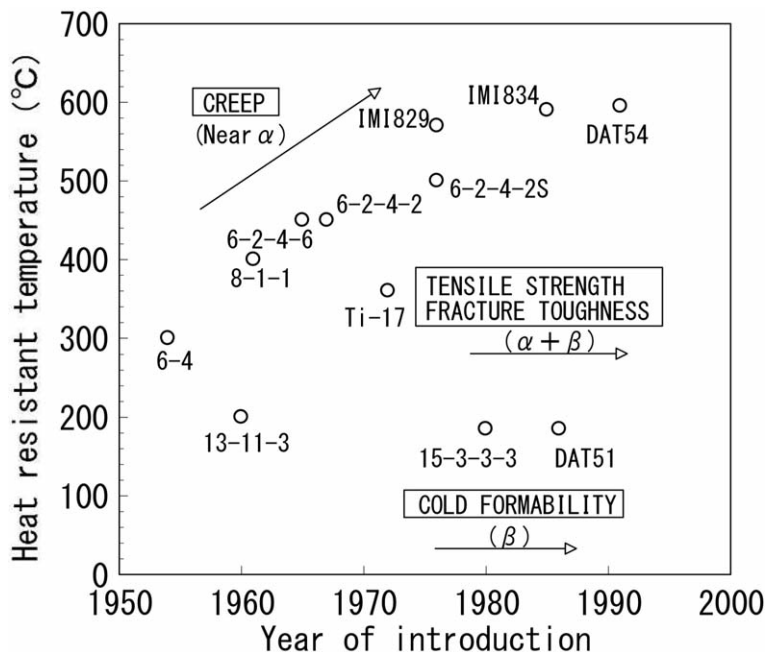


Fig.6. Trend of developing titanium alloys.

バナジウムをニオブに置き換えた Ti-6Al-7Nb³⁶⁾ が主に用いられている。近年, 生体適合性に優れた元素で構成することに加え, 骨組織に近い低弾性率を有する TNTZ (Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr) が開発され, 活発な適用研究が行われている³⁷⁾。TNTZ は生体用材料としてより高い適性を確保しているものの, タンタルやニオブなどの高融点の元素が含まれていることから, 溶解製造の際に偏析が生じやすく, これを抑制するためレビテーション溶解を適用している。

4. 4 $\alpha + \beta$ 型チタン合金 VLTi

$\alpha + \beta$ 型の Ti-6Al-4V は, 比強度が高く, 耐食性にも優れることから, 航空機や自動車の部材, ゴルフヘッドをはじめとするスポーツ分野など, 最も広く用いられている Ti 合金である。一方, Ti-6Al-4V は希少金属であるバナジウムを 4% 含有することから, 当社では, より価格安定性を高めるため, バナジウムを鉄に置換した VLTi (Ti-6Al-1Fe) を開発した³⁸⁾。VLTi は Fig.7^{39),40)} に示すように良好な強度を確保しつつ, 比重が低いという特徴を有する。民生用途の一つであるゴルフヘッドは, 設計上の自由度を高めるため低比重で強度に優れた材料を志向しており, VLTi はその志向に沿う合金として種々のゴルフヘッドに採用されている。また VLTi はゴルフヘッド以外にも Ti-6Al-4V の代替材料として自動車のコンロッドや吸気バルブなどへの展開が図られてい

る。

4. 5 β 型チタン合金 CATi

β 型チタン合金は, $\alpha + \beta$ 型チタン合金に比べ冷間加工性に優れ, 時効処理により強度を高めることができるという特徴を生かし, めがねフレームや自転車部品などに用いられている。代表的な β 型チタン合金としては汎用合金の DAT51 (Ti-22V-4Al)⁴¹⁾ や, 優れた強度・靱延性バランスを有するゴルフヘッド用に開発された DAT55G (Ti-15V-6Cr-4Al)⁴²⁾ が挙げられる。

これらの β 型チタン合金は, 希少金属であるバナジウムを多く含むことから, 原料価格高騰の影響を受けやすい。そこで, バナジウムなどの代替元素として価格変動幅の小さいクロムと鉄を利用した CATi (Ti-13Cr-1Fe-3Al) という Ti 合金を開発⁴³⁾。マウンテンバイクの前段変速ギヤとして実用化されている他, めがねフレームなどへの適用が検討されている。

4. 6 TiAl

金属間化合物 TiAl は, Fe 基や Ni 基耐熱材料と比較して軽量で, かつ高温での比強度が高いというメリットを有する。このメリットを活かし, かつ製造性や高温酸化性を量産実用レベルまで高めた DAT-TA1 (Ti-33.5Al-1.0Nb-0.5Cr-0.5Si) が開発され⁴⁴⁾。自動車のタービンホイールに適用されてきた。さらに近年では排ガスを

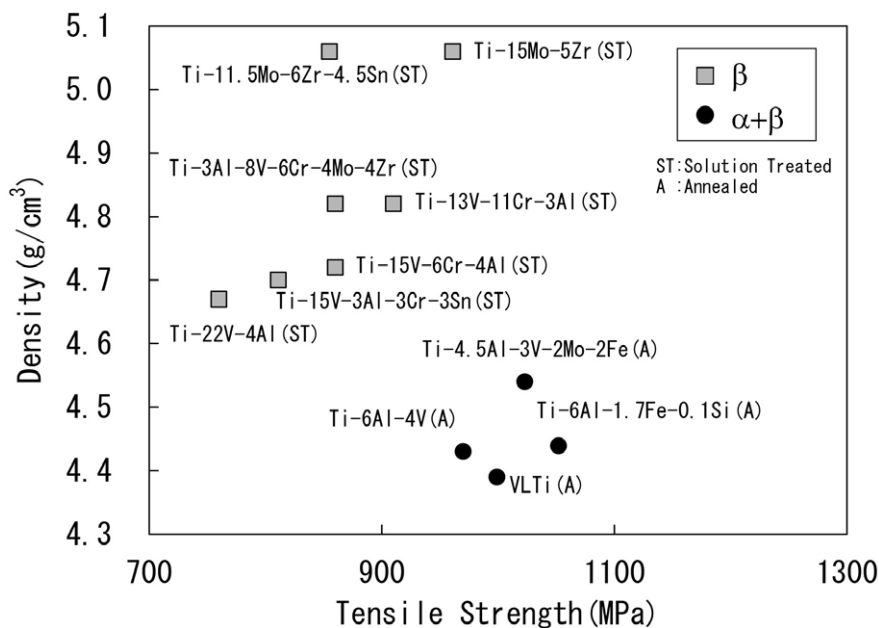


Fig.7. Density and tensile strength of Ti alloys.

規制，燃費規制に対応するため排ガス温度の高温化が進んできており，これに対応した合金として DAT-TA2 が開発されている。世界的な CO₂ 削減要求の高まりの中で，燃費規制が厳しくなりつつあることから，TiAl 製タービンホイールは環境規制対応部品として使用量の増加が期待される。

5. 金型材料の最近の動向と今後の方向性

5. 1 概要

金型は製造業を下支えする重要な要素技術であり，その技術力の高さが日本の製造業の国際競争力を支えている源泉であるといっても過言ではない。その一方で金型製造は設計，素材製造，加工，熱処理，表面処理が細かく分業化されており，各工程が最適化されていなければ高性能な金型を製造することは難しい。いい換えれば金型製造は日本の得意とする技術のすり合せにより高い競争力を維持してきた。このため一部に新技術を取り込んでも他の工程が新しい技術に最適化されていなければ型寿命改善効果が得られなかったり，場合によっては逆効果になる場合もあり，技術的には保守的にならざるを得ない。

このような金型製造の特異性に鑑みて，当社では従来の高性能化を目的とした金型材料の研究開発だけではなく，製造性を考慮した新しい金型材料や加工・熱処理・表面処理などの周辺技術の研究開発に軸足を移しつつある。すなわち金型材料のみの提供から金型材料，加工，熱処理，表面処理さらに CAE による金型の負荷応力解析による設計支援を含めたトータルソリューション提案ができる体制をあるべき姿として開発を進めている。ここでは前述の考え方にに基づき最近開発した新しい金型材料および熱処理・表面処理の一例について紹介したい。

5. 2 新しい金型材料

5. 2. 1 温熱間鍛造金型，ダイカスト金型

熱間ダイス鋼が用いられるダイカストや温熱間鍛造金型では安定して長寿命が得られる金型が強く求められている。これらの金型の損傷は温熱間鍛造型では摩耗・ヒートチェック・割れ，ダイカスト金型では溶損・ヒートチェック・割れに分類される。損傷の中で摩耗，溶損，ヒートチェックは溶接補修やリシンクによる金型の

再生が可能である。一方，割れ，特に大割れが発生すると再生が不可能で，それ以上金型として使用することができなくなる。このため金型の大割れを防止することが金型寿命改善の大きな課題となっている。

一般に実型から切り出した 2 mmU ノッチのシャルピー衝撃試験片で衝撃値が 20 J/cm² 以下の場合に割れのリスクが高くなるといわれている⁴⁵⁾。このため金型材料や熱処理の品質管理基準として衝撃値が用いられることが多くなってきている。これは金型の計画寿命が長く金型単価の高いダイカスト金型で顕著で，NADCA 規格⁴⁶⁾に代表されるように型材の受入れ基準に衝撃値規格を設けている場合もあり，高品位な型材を使用して金型寿命を安定させる試みは世界的な趨勢となってきた。

金型の衝撃値低下の原因は大きく分けて 2 種類あり，1 つ目は素材に起因するものである。低衝撃値品の試験片破面には起点部にバナジウム炭化物などの粗大な晶出炭化物や酸化物・硫化物などの非金属介在物が存在し，これらが破壊の起点として作用することにより衝撃値が大幅に低下する⁴⁵⁾。これらを無くし，安定して高い衝撃値を得るために ESR (Electroslag Remelting) などの二次溶解法の適用とその後の熱処理などの製造工程の最適化により晶出炭化物や非金属介在物を極力低減した熱間ダイス鋼 DHA1-ES が開発されている⁴⁵⁾。このような熱間ダイス鋼は部位による衝撃値のばらつきや異方性が少なく高位安定であり信頼性は非常に高い。Fig.8 は DHA1-ES と従来の熱間ダイス鋼を素材に衝撃試験片を作成し，試験片で熱処理をしたものの衝撃値のばらつきをワイブルプロットで比較したものである。いずれも組成は JIS-SKD61 であるが，従来鋼はばらつきが大きくワイブルプロットの傾きが小さいのに比べて，DHA1-ES はワイブルプロットの傾きが大きく衝撃値のばらつきが従来鋼対比小さくなっていることがわかる。これらの高信頼性熱間ダイス鋼に適正な熱処理を施すことにより割れ発生を抑えて型寿命を安定させることができる。

2 つ目は熱処理に起因する衝撃値低下である。従来から熱間ダイス鋼の韌性と焼入れ冷却速度には相関があることが知られており，焼入れ冷却速度が大きくなると韌性は高くなる。硬さが 48 HRC の場合には焼入れ冷却速度が 2 ~ 5 °C/min より小さくなると衝撃値が大幅に低下することが報告されている⁴⁵⁾。これは冷却速度の低下により粗大なベイナイト組織が生成し，この粗大なベイナイト組織がへき開することにより破壊起点として作用するためである。このため韌性改善のためには金型の焼入れはできるだけ急冷することが好ましい。しかしな

がら, 熱処理変形や焼割れの問題もありこれらを回避しながらの急冷は容易ではない. また, ダイカスト金型では金型の大型化も進んでおり, SKD61では物理的に必要な冷却速度が得られない大きさの金型も現れている. これらを背景にSKD61など従来の熱間ダイス鋼に比べて, より緩慢な焼入れでも十分な衝撃値が得られる大型金型用の熱間ダイス鋼 DH31-SS1が開発されている⁴⁷⁾. Fig.9はSKD61とDH31-SS1の冷却速度と衝撃値の関係を示したものである. DH31-SS1は焼入れ冷却速度が0.5℃/minまで低下しても安定した衝撃値が得られている. このためDH31-SS1は従来の熱間ダイス鋼に比べて速い

冷却速度が確保できない大型の金型でも高い衝撃値が得られ, 金型の早期割れリスクを低減できる. また, 同じ大きさの金型であれば焼割れを回避するために従来のダイス鋼に比べて緩慢に冷却しても十分な衝撃値が得られるため, 熱処理が容易な金型材料であるといえる. さらに, 海外で金型を製造する場合, 現地の熱処理業者のスキルがあまり高くなくても比較的安定した金型性能が得られるなどの特徴がある.

これらの他にも金型の温度上昇を防止し, 鑄造品の凝固組織改善や鑄造のハイサイクル化に寄与する高熱伝導率ダイカスト金型材料⁴⁸⁾, 高価なモリブデンの添加量

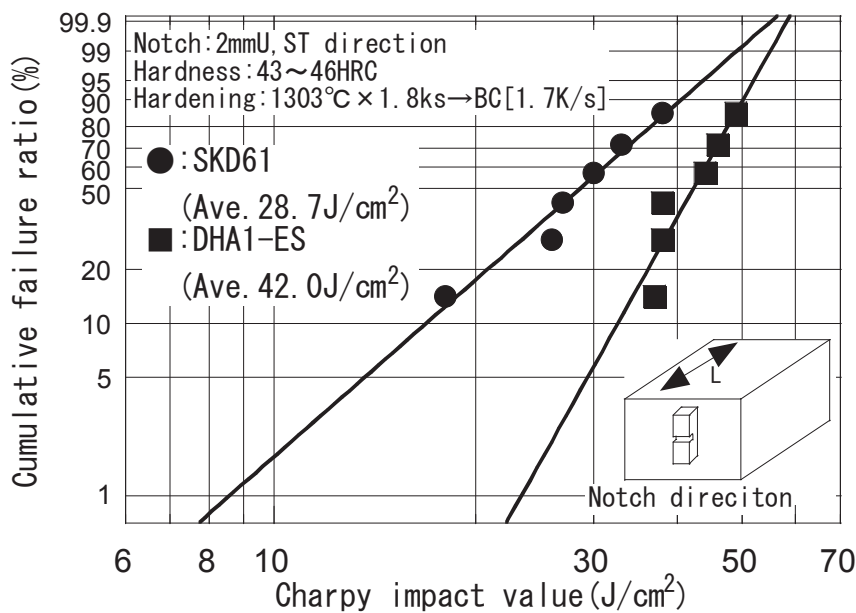


Fig.8. Comparison of Charpy impact value between SKD61 and DHA1-ES.

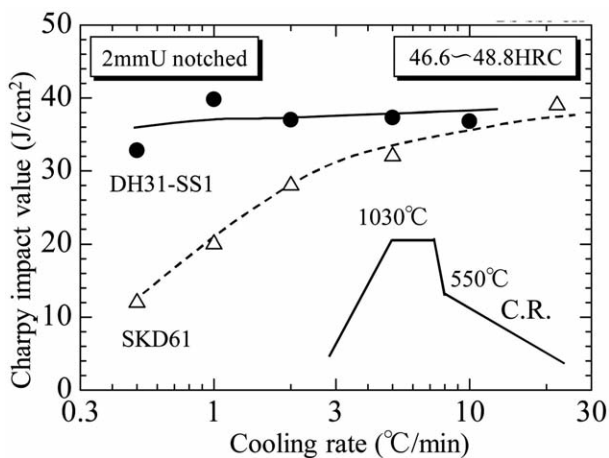


Fig.9. Influence of cooling rate on Charpy impact value.

を増やすことなくシリコン含有量を低減して金型表面に形成される酸化被膜でトライボロジー特性を改善させて, 耐摩耗性を改善した温熱間鍛造金型材料⁴⁹⁾などが開発されている.

熱間鍛造ではこれまで述べてきたような熱間ダイス鋼だけではなく, 摩耗や熱負荷の大きな金型ではハイスの一種であるマトリックスハイスが金型に用いられる. 通常のハイスは耐摩耗性を高めるために多量の晶出炭化物を含んでいる. しかしながらこれらの晶出炭化物は熱間ダイス鋼と同様に破壊の起点になりうるため, 金型として使用する場合には割れの危険性を高める大きな原因となっている. マトリックスハイスは通常のハイスとは異

なり、組成と製造工程を適正化することにより通常のハイスと同程度の硬さを有しながら晶出炭化物をできるだけ低減することにより耐割れ性を高めた型材である。熱間ダイス鋼が40～53 HRCの硬さで使用されるのに比べてマトリックスハイスは53～63 HRCの硬さで使用されるため熱間ダイス鋼に比べて切り欠き感受性が高く、晶出炭化物や非金属介在物の影響を大きく受ける。このため、これらがわずかに残存していても金型の割れを誘発する大きな原因となりうる。しかしながら、炭化物形成元素を多く含むマトリックスハイスでは合金設計が複雑で十分な硬さと晶出炭化物フリーを両立することは困難であった。このため、従来のマトリックスハイスでは残存した晶出炭化物が金型の割れ発生原因の一因となっていた。近年では Thermo-Calc に代表されるように熱力学データに基づいた計算状態図を作成することが可能になり、これを活用して完全に炭化物フリーとしたマトリックスハイス DRM シリーズ⁵⁰⁾が開発されており、温熱間鍛造用途としては DRM1 がラインナップされている。DRM1 は従来品に比べて Fig.10 に示すように衝撃値が大幅に改善されており、従来品対比2倍以上の寿命改善効果が得られた例も報告されている⁵¹⁾。

5. 2. 2 冷間プレス金型

冷間プレス金型に用いられる冷間ダイス鋼はSKD11とDC53に代表されるSKD11の改良鋼である8Cr系冷間ダイス鋼が広く用いられてきた。これらの冷間ダイス鋼は粗大な晶出炭化物を含む組成となっているため熱処理条件によらずシャルピー衝撃値は低く、前節で述べた熱間ダイス鋼に比べると衝撃値改善の要求はあまり強く

ない。このため、金型の焼入れ時も衝撃値改善よりも熱処理により発生する変形低減を重視し、十分な硬さが得られる範囲で緩やかに冷却して焼入れられることが多い。熱処理による変形は冷却の不均一により発生する熱処理歪みと焼入れ時のマルテンサイト変態とその後の焼戻しによる膨張・収縮による変寸の2種類がある。熱処理歪みは焼入れ方法の改善で低減できるが変寸は焼入・焼戻しされる鋼には不可避なものであり、熱処理後の変寸を考慮した金型作成が冷間ダイス鋼の場合重要である。しかしながら従来の SDK11 に代表される冷間ダイス鋼は変寸に異方性があり、焼入れ後圧延または鍛伸方向(L方向)に伸び、その直角方向(T方向)には縮む傾向にある。購入した材料の圧延・鍛伸方向が十分に管理されていれば変寸を予測して金型を製造することが可能であるが、材料取りの方向が管理されていない場合には変寸を予測して金型を作成することは難しい。このため焼入れ後に手直しをする必要が生じる場合が多く、金型製造の能率を低下させている大きな要因となっており、熱処理変寸が等方的で制御しやすい冷間ダイス鋼の開発が求められていた。

熱処理変寸の異方性は粗大な晶出炭化物量が多いほど顕著になることが明らかになっている⁵²⁾。これらの知見から粗大な晶出炭化物を有しないマトリックスタイプの冷間ダイス鋼 DCMX が開発された⁵³⁾。Fig.11 に SKD11 と DCMX の焼戻しによる変寸挙動を示す。いずれの鋼種も焼入れ状態から焼戻し温度が上昇すると変寸率が低下、500℃付近で変寸率が急激に増加する。この500℃付近の変寸率の増加は焼入れ時に存在する残留オーステナイトが分解するためである。SKD11では圧

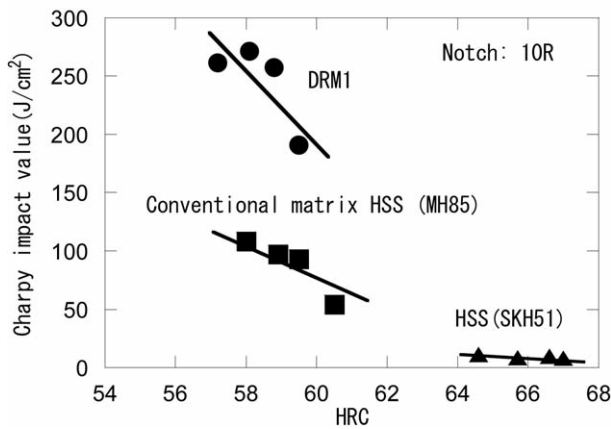


Fig.10. Charpy impact value of DRM1 and conventional tool steels.

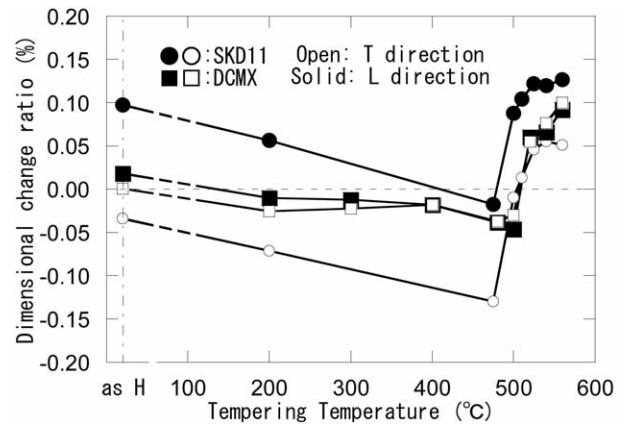


Fig.11. Comparison of dimensional change ratio between SKD11 and DCMX.

延・鍛伸方向に比べてその直角方向はいずれの焼戻し温度でも変寸率が低く、変寸異方性を有していることがわかる。一般に冷間ダイス鋼を高温焼戻しで使用する場合は 490 ~ 530 °C で焼戻しを行い、変寸量を小さくしたい場合は焼戻し温度の調節により寸法調整を行う。しかしながら SKD11 のように変寸異方性がある場合には圧延・鍛伸方向とその直角方向で変寸量が異なるためどちらの方向にも変寸を 0 付近に調整して焼戻す温度が存在しない。一方、DCMX では異方性がほとんどないため、焼戻し温度の調整で圧延・鍛伸方向とその直角方向の両方の変寸をほぼ 0 にする焼戻し温度が存在し、この条件で焼戻しを行えば熱処理変寸による金型の手直しの必要がなくなる。また、DCMX は粗大な晶出炭化物が存在しないため従来の SKD11 や 8Cr 系冷間ダイス鋼に比べて衝撃値が高く金型の耐チップング性も向上している。さらに被削性向上の効果もあり、製造しやすく高性能な冷間ダイス鋼であるといえる。

5. 2. 3 プラスチック金型

ここ数年の IT 製品の急激な普及にともない IT 関連に使用されるプラスチック製品も大幅に増加している。液晶パネルを製造する際に用いられるコーター型や CD、DVD のスタンパーなど光学用途も拡大しており、従来に比べてより強く鏡面性の向上が要求されている。また、光学用途ではないものの液晶テレビの枠に代表されるプラスチック製品は高い意匠性が要求されている。これらのプラスチック製品はウエルドレス成形⁵⁴⁾が適用され塗装レスで使用されることから、従来の金型ではさほど問題にならなかった鏡面研磨後に発生するわずかなうねりの発生などが問題となっている。これらのことから以前にも増してピンホールの発生頻度が低く、研磨後にうねりが発生しにくい安定した鏡面性が得られる金型材料が強く求められている。このようなニーズに対応するためプラスチック金型として高い評判を得ている NAK をさらに改善し介在物を大幅に低減することにより 40 HRC 級プレハードン鋼でありながら焼入・焼戻しで 50 HRC に調質して用いられる SUS420J2 系プラスチック金型と同程度の鏡面性が得られる MR-NAK が開発されている⁵⁵⁾。Fig.12 は MR-NAK と通常の NAK および SUS420J2 系金型材料である S-STAR の介在物レベルを比較したものである。MR-NAK はピンホールの原因となる介在物が他のものに比べて極めて少ないことがわかる。MR-NAK はプレハードン金型材料であるため高い鏡面性が求められる金型でも短納期で製造すること

が可能である。また、MR-NAK は従来の NAK でしばしばみられた研磨後のうねりの発生も製造工程の改善により大幅に低減されている。MR-NAK の他にも SUS420J2 系金型材料 S-STAR の介在物レベルをさらに改善することにより超鏡面性を実現した D-STAR⁵⁶⁾なども開発されており、液晶パネル製造用の T ダイなどに適用されている。

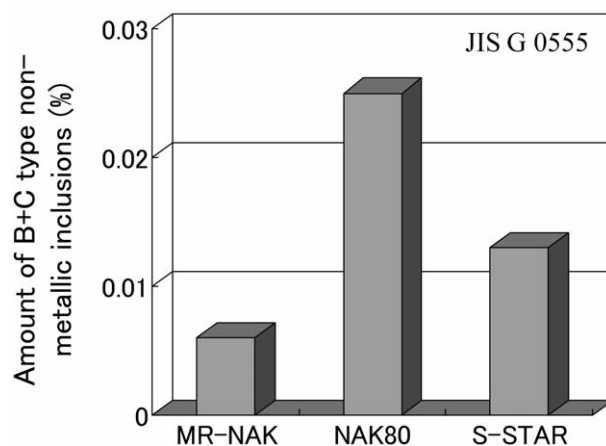


Fig.12. Amount of B+C type non-metallic inclusions in various plastic mold steels.

5. 3 新しい熱処理および表面処理技術

前述したように熱間ダイス鋼の焼入れは韌性向上と割れ防止という相反する項目を両立させなければならないため他の金型材料に比べて難しく、各熱処理メーカーの経験とノウハウが集大成されているといっても過言ではない。大同グループも 1980 年代に高韌性熱処理技術 HIT 法⁵⁷⁾を開発・実用化し、ユーザーからダイカスト金型の熱処理方法として高い評価を受けてきたが、近年の更なる高韌性化・低歪み化ニーズに応えるため 2007 年に e-HIT 法を開発・実用化した⁵⁸⁾。e-HIT 法の開発では有限要素法を用いた解析により金型の温度分布や歪み量を推定し⁵⁹⁾、高韌性と割れ防止を高いレベルで両立させる方案設計に成功しており、e-HIT 法は従来の HIT 法に比べて熱処理歪みを半減、衝撃値は 1.5 ~ 2 倍程度の改善が期待できる。

温熱間鍛造金型やダイカスト金型では金型表面の耐摩耗性改善やヒートチェック・溶損対策を目的に表面処理として窒化が施されることが多い。窒化による表面硬さや有効硬化層深さ、化合物層厚さ、カモメマークの有無など窒化品質は金型寿命に大きな影響を与えるため窒化条件の最適化は金型寿命改善には非常に有効な手段であ

る。一方、窒化品質は金型材料の成分によっても変化するため、従来金型材料と窒化条件の最適組合せは試行錯誤によって決定されていた。このような試行錯誤による手間を軽減するため、金型材料の組成と窒化条件から窒化品質を予測するシミュレーション技術が開発されてきている⁶⁰⁾。このシミュレーション技術を用いれば、寿命改善を目的に金型材料を変更する場合、経験的に最適化された窒化深さを得るための窒化条件を予備試験を実施することなく決定することができ、試作の手間を大幅に削減することができる。

従来、金型の表面処理としては主として窒化が適用されてきた。さらに耐摩耗性を向上させるために金型表面に硬質の炭化物・窒化物を被覆する処理としてTD処理やCVDなども適用されてきたが、これらの処理は変態点以上の高温処理のため熱処理歪みが課題であった。近年、処理技術の進歩により500℃以下で処理可能なPVDでも十分な被膜の密着性が得られるようになってきたことからTD処理、CVDに代わって金型に広く適用されてきている。また、これらのコーティングも従来は冷間プレス金型への適用が主体であったが、近年ではダイカスト金型への適用も進みつつあり、アルミニウム溶湯が焼付きにくい機能性表面を有するPVDコーティングなども開発されてきている⁶¹⁾。

6. まとめ

ここでは、特殊鋼の中でもステンレス鋼、金型材料およびTi合金を含めた耐食・耐熱材料について、ここ10年の開発を中心に概説した。

耐食・耐熱材料は、今後とも、新しい社会ニーズに適応した技術開発が継続的に続けられるであろうが、当面は、環境規制に対応するための技術に関連した材料、用途開発が軸となって進めらるものと考えられる。また、金型材料の技術開発に関しては、その周辺技術である熱処理・表面処理とあわせて、金型として高性能なソリューションをユーザーに提案できることが今後も強く求められるであろう。

(文献)

- 1) 清水哲也, 長島友孝, 古賀猛, 岡部道生: 電気製鋼, 70 (1999), 197.
- 2) 清水哲也, 石川浩一, 野田俊治, 及川勝成, 石田清仁: 電気製鋼, 73 (2002), 121.
- 3) 石川浩一: 特殊鋼, 57 (2008), 6,23.
- 4) 清水哲也, 豎山智直, 岡部道生: 電気製鋼, 67 (1996),

- 87.
- 5) 野田俊治: 日本鉄鋼協会 第190回西山記念講座, (2006), 141.
- 6) 古賀猛, 清水哲也, 野田俊治: 電気製鋼, 73 (2002), 127.
- 7) 田中進, 山村賢二, 大堀學: NSK Technical Journal, (1998), 665, 34.
- 8) 田中進, 山村賢二, 大堀學: NSK Technical Journal, (2002), 674, 7.
- 9) H.Berns, J.Lueg, W.Trojahn and H-W.Zoch: Proc. of the 2nd Int. Conf. on High Nitrogen Steels "HNS90", Aachen GERMANY, (1990), 425.
- 10) 濱野修次, 清水哲也, 野田俊治: 電気製鋼, 77 (2006), 107.
- 11) 成田修二, 濱野修次, 清水哲也: 電気製鋼, 77 (2006), 171.
- 12) 成田修二, 植田茂紀, 清水哲也: 電気製鋼, 79 (2008), 188.
- 13) 電気製鋼, 73 (2002), 135.
- 14) 電気製鋼, 79 (2008), 261.
- 15) 高橋明彦, 松橋透: まてりあ, 47 (2008), 501.
- 16) K.Sato, T.Saka, T.Ohno, K.Kageyama, K.Sato, T.Noda and M.Okabe: SAE Tech. Paper, (1998), No.980703.
- 17) H.Oketani, M.Ishida, T.Noda, S.Ueta and M.Kiriyama: SAE Tech. Paper, (2000), No.2000-01-0907.
- 18) 富永克彦, 清水哲也, 植田茂紀, 倉田征児, 都地昭宏: Honda R&D Tech. Rev., 19 (2007), 2, 55.
- 19) 植田茂紀, 濱野修次, 阿部直弘, 野田俊治: 電気製鋼, 73 (2002), 93.
- 20) 電気製鋼, 73 (2002), 137.
- 21) 高林宏之, 植田茂紀, 清水哲也: 材料とプロセス, 21 (2008), 1428.
- 22) 電気製鋼, 79 (2008), 263.
- 23) 濱野修次, 古賀猛, 清水哲也, 桂井隆, 西山忠夫: 電気製鋼, 75 (2004), 77.
- 24) 桂井隆, 西山忠夫, 濱野修次: Honda R&D Tech. Rev., 15 (2003), 2, 167.
- 25) 角屋好邦: 日本鉄鋼協会 第190回西山記念講座, (2006), 99.
- 26) T.Furuse, H.Sakuma, S.Ueta, T.Noda, S.Isobe, R.Yamamoto, Y.Kadoya, H.Kawai and R.Magoshi: Proc. of the 15th Int. Forgemasters Meeting "IFM2003", Kobe JAPAN, (2003), 487.
- 27) 倉田征児, 植田茂紀, 野田俊治, 山本隆一, 角屋好邦,

- 中野隆, 田中良典, 馬越龍太郎:電気製鋼, 79 (2008), 239.
- 28) S.Kurata, S.Ueta, T.Noda, H.Sekiguchi, H.Sakuma, R.Yamamoto, Y.Kadoya, T.Nakano, Y.Tanaka and R.Magoshi: Proc. of the 17th Int. Forgemasters Meeting "IFM2008", Santander SPAIN, (2008), 461.
- 29) 堀部恭平, 川平浩司, 坂井淳, 榊純一:石川島播磨技報, 43 (2003), 161.
- 30) 吉葉正行:まてりあ, 38 (1999), 203.
- 31) 藤吉秀昭:環境技術, 28 (1999), 863.
- 32) 野口学, 松岡慶, 藤村宏幸:材料と環境, 51 (2002), 67.
- 33) 植田茂紀, 野田俊治, 澤田義行, 野口学, 松岡慶:電気製鋼, 75 (2004), 85.
- 34) 野田俊治, 岡部道生, 磯部晋:電気製鋼, 67 (1996), 103.
- 35) 服部博, 錦織貞郎, 生島隆雄, 野田俊治, 鈴木昭弘:まてりあ, 38 (1999), 151.
- 36) M.Semlitsch: Titanium 1986 Products and application, TDA, (1986) 721.
- 37) 新家光雄, 福井壽男, 服部友一, 許健司, 鈴木昭弘:まてりあ, 41 (2002), 221.
- 38) 小川道治, 清水哲也, 野田俊治, 鈴木昭弘, 福田達雄:電気製鋼, 79 (2008), 253.
- 39) Eds. by R. Boyer, G. Welsch, E.W. Collings: Materials Properties Handbook Titanium alloys, ASM, (1994).
- 40) J. C. Fanning: Beta Titanium Alloys and Their Role in the Titanium industry, Beta Titanium Alloys in the 1990's, Ed. by D. Eylon, R. R. Boyer and D. A. Koss, (TMS, Warrendale, 1993), 411.
- 41) 福井彰一, 大宝雄蔵, 鈴木昭弘:電気製鋼, 57 (1986), 303.
- 42) 鈴木昭弘, 小川道治, 清水哲也:電気製鋼, 75 (2004), 127.
- 43) 小川道治, 清水哲也, 野田俊治, 福田達雄, 池田勝彦:まてりあ, 46 (2007), 96.
- 44) 野田俊治:チタン, 50 (2002), 17.
- 45) 井上幸一郎, 大藤孝, 市岡雄二, 荒木利彦:電気製鋼, 76 (2005), 287.
- 46) North American Die Casting Association: NADCA Product #207,1990.
- 47) 河野正道, 井上幸一郎:電気製鋼, 78 (2007), 347.
- 48) 河野正道:型技術, 23 (2008), 91.
- 49) 五味伸幸, 塩田哲郎, 森川秀人:電気製鋼, 78 (2007), 299.
- 50) 中浜俊介, 松田幸紀, 並木邦夫, 尾崎公造:電気製鋼, 76 (2005), 279.
- 51) 中浜俊介, 清水崇行:電気製鋼, 78 (2007), 353.
- 52) 清水崇行, 井上幸一郎:電気製鋼, 78 (2007), 289.
- 53) 清水崇行, 井上幸一郎, 関谷 篤:型技術, 23 (2008), 89.
- 54) 今枝智:プラスチックエージ, 54 (2008), 82.
- 55) 井坂剛, 大藤孝:型技術, 21 (2006), 134.
- 56) 井坂剛, 瓜田龍実, 大藤孝:型技術, 21 (2006), 40.
- 57) 相沢 力:電気製鋼, 57 (1986), 214.
- 58) 電気製鋼, 78 (2007), 369.
- 59) 河野正道:電気製鋼, 76 (2005), 293.
- 60) 平岡 泰, 井上幸一郎:電気製鋼, 78 (2007), 307.
- 61) 北川利博, 小林喜一:電気製鋼, 78 (2007), 341.