

CFRP 精密成形を支える高剛性低熱膨張鋳鋼

藤井 啓道, 坂口 直輝, 大野 晴康

炭素繊維強化複合材料の成形においては、生産性や寸法精度の点で成形用金型の機械特性や熱膨張特性が重要となる。我々は、精緻な成分調整技術とマイクロ組織制御技術を利用し、精密成形金型用の材料として高剛性低熱膨張鋳鋼を開発した。本稿では、従来の低熱膨張鋳鋼の特徴や課題を紹介し、新規材料開発によって得られた研究成果を述べる。

はじめに

炭素繊維強化複合材料 (Carbon Fiber Reinforced Plastics : CFRP) は、軽量素材として多く用いられるアルミニウム合金の 2/3 程度の比重でありながら¹⁾、鉄鋼の約 10 倍の比強度および約 7 倍の比弾性率を示す材料である。主に、燃費や安全性が重視される自動車や航空・宇宙分野で応用が進んでおり、様々な形状や性能の CFRP 製品が開発されている。CFRP は、炭素繊維と樹脂という異なる素材によって構成されるため、金属や樹脂と比較して成形工程が複雑となる²⁾。現在、航空機部品等の CFRP 製品の製造では、高温・高圧下において硬化を行うオートクレーブ成形が一般的である。この手法では、材料内部のポイド (欠陥) 形成を著しく低減できるため、高品質な製品を安定して得られるという特徴がある¹⁾。しかしながら、成形時間が長いこと、生産性が極めて低く、自動車部品等の普及品の量産には不適であった。そのため、近年は脱オートクレーブ成形法を目指し、様々な成形技術が進歩してきている。特に、量産成形にはプレス加工技術が適しており、高度なプレス制御技術や高性能な金型の開発が CFRP 発展の重要な鍵となる。

CFRP の熱膨張率は、一般的な金属と比較して著しく小さいため、通常のプレス成形に用いられる金型では、成形後の寸法精度が低くなる。そのため、低熱膨張合金として知られるインバー合金

やコバル合金を用いて、CFRP と同等の熱膨張率を有する金型を作製すれば、高い寸法精度での成形が可能となる。さらに、近年の製品形状の複雑化に対応するためには、プロセスの簡易性とコスト面を考慮すると、鋳造により金型を作製することが非常に有利となる。しかしながら、インバー合金やコバル合金の鋳鋼品においては、鋳造時の凝固過程において形成する粗大な柱状晶によって、機械特性が著しく低下することが知られている^{3)~5)}。そこで、我々は低熱膨張鋳鋼のマイクロ組織に着目し、マルテンサイト逆変態や再結晶等の金属学的現象を精緻に制御することによって、低熱膨張特性を損なうことなく機械特性を飛躍的に向上させることに成功した。

本稿では、量産加工用 CFRP 精密成形金型の材料として、高剛性低熱膨張鋳鋼を確立することを目指して行った研究の成果を紹介する。

従来のインバー鋳鋼の機械特性とマイクロ組織

インバー合金は、1897 年にスイスの Guillaume 博士によって発見された Fe-36 mass%Ni 合金であり、室温付近で $1.2 \times 10^{-6}/K$ という極めて小さい熱膨張率となることが知られている⁶⁾ (以下、mass% は単に % と表記する)。発見から 1 世紀以上経過した今日においても、インバー合金は様々な分野で応用されており⁷⁾、近年は宇宙産業にも活躍の場を拡げようとしている^{8)~10)}。インバー合

金を CFRP 成形用の金型材料として考える場合、成分調整やマイクロ組織制御によって熱膨張率を CFRP と同等にできる点は、精密成形に非常に有利となる。しかしながら、インバー合金は大きな磁歪を有しているため、本質的にヤング率が低いことが知られている¹¹⁾¹²⁾。磁歪の大きい強磁性体では、外部からの応力が加わった際、自発磁化の回転によって余分な伸びを生じるためである。

図 1 は、インバー組成近傍の Fe-Ni 合金の鍛鋼および鋳鋼におけるヤング率と Ni 濃度の関係を示している。どちらの材料においても、一般的な鉄鋼のヤング率 200~215 GPa と比較して、著しく低い値となっている。鍛鋼では、Ni 濃度の増加とともにヤング率が単調に減少していることが確認できる。これは、丹治らによって報告された研究結果¹³⁾と同様の傾向であり、Ni 濃度が 40% 程度まではヤング率が減少するとされている。また、Tino らによっても Fe-Ni 合金のヤング率に関する研究¹⁴⁾が報告されており、インバー組成近傍においてヤング率の極小点が存在することが明らかにされている。インバー組成近傍におけるヤング率の低下は、熱膨張率がゼロに近づく異常現象とも密接に関連しており、正しく説明するためには、原子の結合状態や電子配置を考慮する必要がある。一方、鋳鋼のヤング率は鍛鋼よりも低い値を示しており、データのばらつきが著しく大きくなっている。これは、鋳造の凝固時に形成される

粗大な柱状晶組織に起因している。柱状晶組織は、ヤング率の小さい(100)の結晶方位が凝固方向に揃った集合組織となっているため、鋳鋼のヤング率も小さくなる。また、凝固組織は不均質であり、柱状晶と等軸晶の存在比率のばらつきが大きいため、機械特性のばらつきも大きくなる。鍛鋼のマイクロ組織は、塑性加工と再結晶により形成された等軸の微細な結晶粒組織となるため、鋳鋼よりも高いヤング率となり、値のばらつきも低減される。

マルテンサイト逆変態を利用したインバー鋳鋼の剛性改善

一般的に、金属材料中の粒界や転位といった格子欠陥の密度が増加すると、塑性変形の素過程である転位の運動の障害となるため、材料の降伏応力は上昇する。これらの現象は、Hall-Petch の法則¹⁵⁾¹⁶⁾ および Bailey-Hirsch の法則¹⁷⁾としてよく知られている。図 1 に示した通り、鋳鋼は結晶粒が粗大であるため、鍛鋼と比較して機械特性は低下する。これまで述べてきたように、低熱膨張鋳鋼においては、低熱膨張特性や複雑形状を得るために、機械特性を犠牲にせざるを得ない。そのため、低熱膨張鋳鋼を量産加工用 CFRP 精密成形金型材料として用いる場合、鋳造後のマイクロ組織制御により機械特性を改善しなければならない。最も基本的な材料の強靭化の手法としては、結晶粒微細化や高密度転位の導入が挙げられ、塑性加工を利用することが実用上適している。しかしながら、鋳造技術により複雑形状を得る場合は、形状の変化を伴う塑性加工を用いることができないため、他の手法によりマイクロ組織を制御する必要がある。

そこで、我々はマルエージング鋼等の Fe-Ni 系合金において生じるマルテンサイト逆変態に着目した。マルエージング鋼は、Ni および Co を中心とした添加元素を 30% 程度含む合金である。また、マルテンサイト逆変態とは、体心立方 (body centered cubic : bcc) 構造または体心正方 (body centered tetragonal : bct) 構造のマルテンサイト

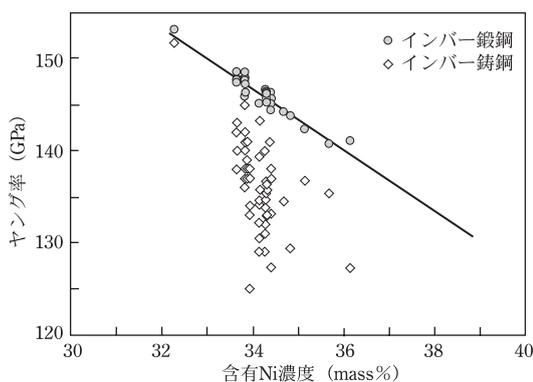


図 1 インバー組成近傍の Fe-Ni 合金の鍛鋼および鋳鋼におけるヤング率と Ni 濃度の関係。

相が、熱処理等によって面心立方 (face centered cubic : fcc) 構造のオーステナイト相に変化する現象をいう。牧らの研究¹⁸⁾によると、18Ni マルエージング鋼において、逆変態直後のオーステナイト相を熱処理すると、再結晶が進行して結晶粒が微細化すると報告されている。この現象を利用すれば、低熱膨張鋳鋼においても微細結晶粒組織を得ることができ、機械特性が著しく改善されることが期待される。ただし、インバー合金やコバル合金は、マルテンサイト変態温度 (M_s 点) が 0°C 以下の低温であるため、液体窒素等を用いてクライオ処理をすることによりマルテンサイト相を形成させる必要がある。図2は、マルテンサイト逆変態に誘起されるオーステナイト再結晶を利用した鋳鋼の強化機構の概念図を示している。粗大な

オーステナイト結晶粒で構成される鋳鋼を、液体窒素浸漬によって M_s 点以下の温度まで冷却すると、マルテンサイト相とオーステナイト相の混相組織となる。マルテンサイト変態は、母相に拘束された状態でせん断変形を伴って生じる無拡散変態であるため、マルテンサイト相内には高密度に転位が発生する。その後、これらの転位の欠陥エネルギーを駆動力として、熱処理によって再結晶を進行させると、等軸の微細結晶組織を得ることができる。実際に、Krauss¹⁹⁾ や他の研究者^{20)~22)} は、Fe-Ni オーステナイト合金において、液体窒素を用いたクライオ処理によってマルテンサイト相が形成し、その後の焼鈍によってマルテンサイト逆変態が生じることを報告している。

本研究では、低熱膨張鋳鋼における材料の強化を実現するため、初めに上述の強化プロセスの適用可能性を検討した。図3は、本研究で用いた熱処理プロセスの模式図を示している。材料を铸造により準備した後、液体窒素浸漬によって冷却し、マルテンサイト相を形成させる。その後、再結晶温度で焼鈍を行い、結晶粒を微細化する。ここで、結晶粒の微細化した材料を再び液体窒素に浸漬し、マルテンサイト化を行う。微細結晶粒のままマルテンサイト化した材料を、今度は再結晶温度以下、逆変態温度以上の温度で焼鈍し、高密度に転位を導入する。以上の2段階のクライオ処理と焼鈍処理 (以下、開発プロセスと表記する) を施すことにより、低熱膨張鋳鋼の機械特性は著しく改善されると考えられる。

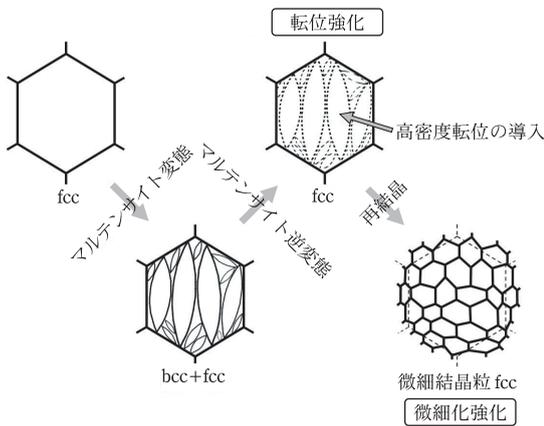


図2 マルテンサイト逆変態に誘起されたオーステナイト再結晶を利用した材料強化機構の概念図。

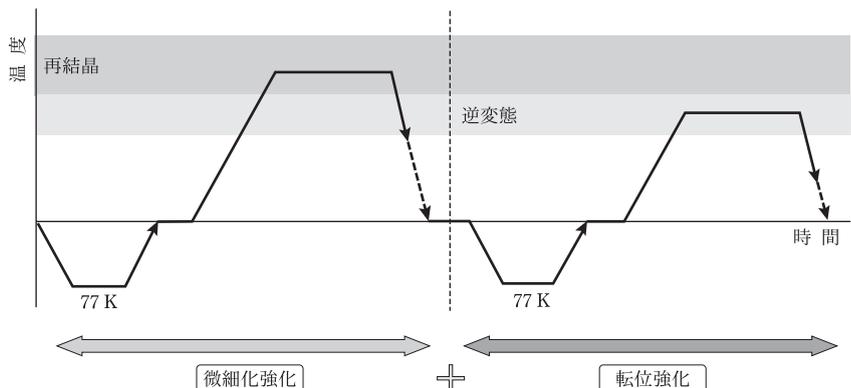


図3 本研究において開発した2段階熱処理の模式図。

図4 Fe-32%Ni-5%Co スーパーインバー鋳鋼の (a) 鋳放し材および (b) クライオ処理 + 焼鈍を行った材料のマクロ組織写真。

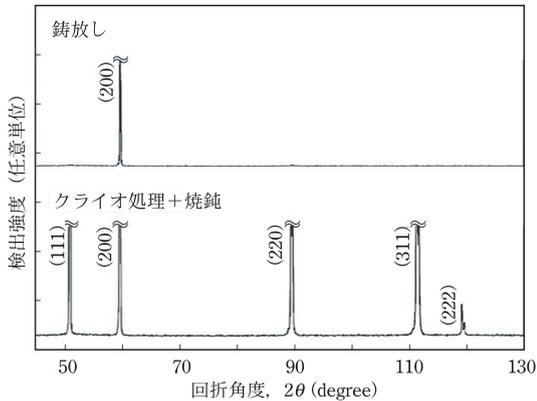


図5 Fe-32%Ni-5%Co スーパーインバー鋳鋼の鋳放し材およびクライオ処理 + 焼鈍を行った材料から得られた XRD プロファイル。

図4は、Fe-32% Ni-5%Co 鋳鋼の鋳放し材と開発プロセスを施した材料のマクロ組織写真である。Fe-32%Ni-5%Co 合金は、1931年に増本博士によって開発されたスーパーインバー合金²³⁾と呼ばれる低熱膨張合金であり、マルテンサイト変態温度が -50°C 程度であるため、液体窒素浸漬により容易にマルテンサイト相が形成する。写真から明らかのように、スーパーインバー合金の鋳放し材においては、鋳造の凝固過程で形成した粗大な柱状晶組織が形成しているのに対し、開発プロセスを施した材料では等軸の微細結晶粒組織となっていることが確認できる。写真から個々の結晶粒径を測定すると、それぞれ平均 $1660\ \mu\text{m}$ および $101\ \mu\text{m}$ となっており、開発プロセスによって1/10以下の結晶粒径が得られることが明らかになった。続いて、同じ試料を用いて、X線回折(X-ray diffraction: XRD)法によって集合組織解析を行った。図5は、鋳放し材および開発プロセスを施した材料から得られたXRDプロファイルを示している。鋳放し材

においては、凝固方向に $\langle 100 \rangle$ のシャープな集合組織が形成されている様子が確認された。それに対し、開発プロセスを施した材料では特定の結晶方位を有する結晶粒の優先成長は確認されず、ランダムな結晶方位分布となっていた。これらの材料のヤング率を測定すると、それぞれ $118\ \text{GPa}$ および $134\ \text{GPa}$ であり、機械特性が著しく改善されていることが明らかになった。つまり、マルテンサイト逆変態および再結晶を利用し、結晶粒の微細化および結晶方位のランダム化を行うことは、低熱膨張鋳鋼の機械特性向上に有効な手段であることが示唆された。

量産加工用 CFRP 精密成形金型材料の開発

CFRPの成形温度は、樹脂の種類によって異なり、樹脂の粘性、冷却後の物性、生産性等を考慮して決定される。そのため、金型材料に用いる低熱膨張合金は、成形温度に応じて適切に選定されなければならない。インバー合金の低熱膨張は、温度が上昇する際に、原子の格子振動による自然熱膨張と強磁性体の有する自発体積磁歪の消失による体積収縮が打ち消しあうことにより発現する²⁴⁾。そのため、強磁性の消失するキュリー温度である 280°C 以上においては、低熱膨張特性も失われる。つまり、CFRPの成形温度が 200°C 程度であればFe-36% Ni インバー合金の使用に問題はないが、高い耐熱性を有するCFRPの場合、成形温度が 400°C 程度に達するため、インバー合金は金型材として使用できなくなる。その場合、Co添加によりキュリー温度を上昇させたFe-29%Ni-17% Coのコバル合金が使用に適することとなる。し

かしながら、従来の組成のインバー合金とコバル合金においては、それぞれに課題が存在する。Fe-36%Ni インバー合金は、Ni 濃度が高いことにより M_s 点が低下しているため、液体窒素浸漬により温度を -196°C に保持してもマルテンサイト変態は生じない。また、Fe-29%Ni-17%Co のコバル合金の熱膨張率は、CFRP と比較すると大きな値を示す。そのため、それぞれの合金に対して狭幅な成分調整を行うことにより、CFRP 成形金型用材料としての最適組成を模索した。成分調整は、滴定法による化学分析を用いることにより、0.1%の精度を達成している。

最適組成を決定するための材料は、Fe- x %Ni 合金および Fe- x %Ni-15%Co 合金を用いた。ここ

で、厳密にはインバー合金およびコバル合金は、それぞれ熱膨張率が極小値を示す Fe-36%Ni 合金および Fe-29%Ni-17%Co 合金を指すが、本稿では Fe- x %Ni 合金および Fe- x %Ni-15%Co 合金もインバー合金およびコバル合金と呼ぶこととする。加えて、Fe- x %Ni-15%Co コバル合金に関しては、熱膨張率とキュリー温度の測定結果に基づき、Co 濃度を従来とは異なる 15%としている。図 6 および図 7 は、それぞれ液体窒素浸漬により温度 -196°C でクライオ処理を行った後の Fe- x %Ni 合金および Fe- x %Ni-15%Co 合金におけるマイクロ組織を示している。Fe- x %Ni 合金においては、Ni 濃度を 34.6%まで減少させると、部分的にマルテンサイト相が形成している様子が観察された。ま

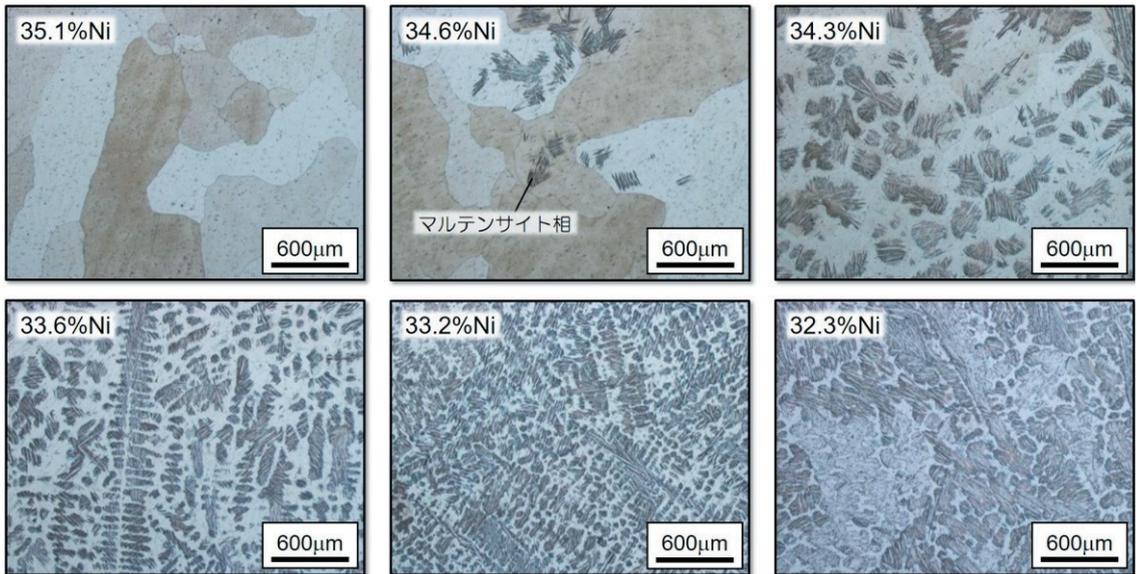


図 6 液体窒素により -196°C の温度でクライオ処理を行った後の Fe- x %Ni 合金におけるマイクロ組織。

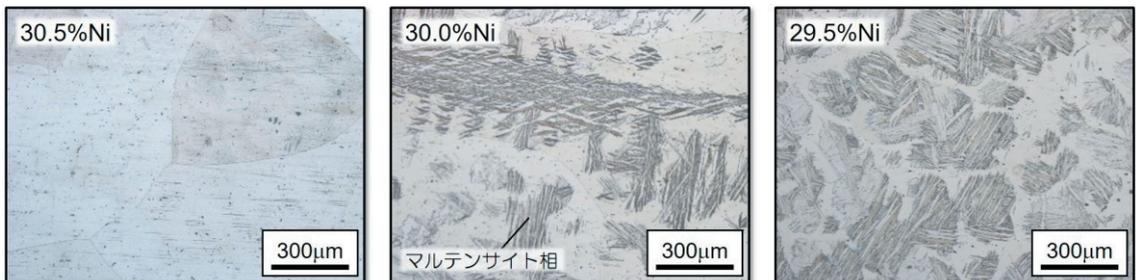


図 7 液体窒素により -196°C の温度でクライオ処理を行った後の Fe- x %Ni-15%Co 合金におけるマイクロ組織。

た、Ni 濃度が 34% 以下となると、十分な量のマルテンサイト相が形成することが明らかになった。続いて、Fe-x%Ni-15%Co 合金のミクロ組織を見ると、Ni 濃度が 30.5% ではマルテンサイト相が全く形成せず、30.0% まで減少すると、強化に十分な量のマルテンサイト相が形成することが明らかになった。以上の結果に基づき、それぞれ Fe-34%Ni インバー鋳鋼および Fe-30%Ni-15%Co コバル合金鋳鋼を CFRP 成形金型用材料として採用することとした。

決定した組成のインバー鋳鋼およびコバル合金鋳鋼に対して、上述の開発プロセスを施した試料を作製し、高精度熱膨張計を用いて低熱膨張特性が維持されているかを確認した。図 8 は、インバー鋳鋼およびコバル合金鋳鋼の従来の材料 (Fe-36%Ni および Fe-29%Ni-17%Co) と開発プロセスを施した材料 (Fe-34%Ni および Fe-30%Ni-15%Co) の熱膨張曲線を示している。それぞれの曲線を比較すると、インバー鋳鋼およびコバル合金鋳鋼ともに、成分調整・開発プロセスを行った後も曲線にほとんど変化は見られず、低熱膨張特性が維持されていることが分かる。また、熱膨張率の値は、開発プロセスを施したインバー鋳鋼が $4.3 \times 10^{-6}/K$ (室温~200℃)、コバル合金鋳鋼が $4.6 \times 10^{-6}/K$ (室温~400℃) であり、CFRP と同等の $10^{-6}/K$ 台を示していた。

最後に、それぞれの材料の機械特性の評価を行った。図 9 は、インバー合金およびコバル合金における従来の鋳鋼、開発プロセスを施した鋳鋼および鍛鋼の機械特性を示している。インバー合金に着目すると、開発プロセスを施した鋳鋼の 200℃における 0.2% 耐力は、鍛鋼の 2 倍以上という驚異的な値となっていることが確認された。これは、開発プロセスにより、鋳鋼の結晶粒径が鍛鋼並みに微細化されたことに加えて、高密度に転位が導入されたことに起因していると推察される。また、同材料のヤング率も鍛鋼以上の値を示しており、機械特性が著しく改善されている結果となった。一方、コバル合金においても、開発プロセスを施した鋳鋼の耐力、ヤング率は鍛鋼と同等まで改善されていることも確認された。以上より、

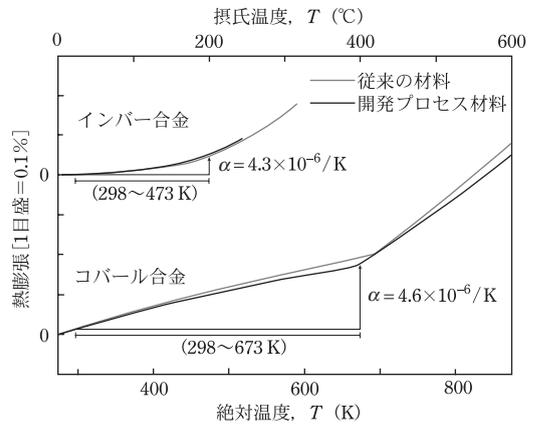


図 8 開発プロセスを施したインバー鋳鋼 (Fe-34%Ni) およびコバル合金鋳鋼 (Fe-30%Ni-15%Co) の熱膨張曲線。比較のため、従来のインバー鋳鋼 (Fe-36%Ni) およびコバル合金鋳鋼 (Fe-29%Ni-17%Co) の曲線も示す。

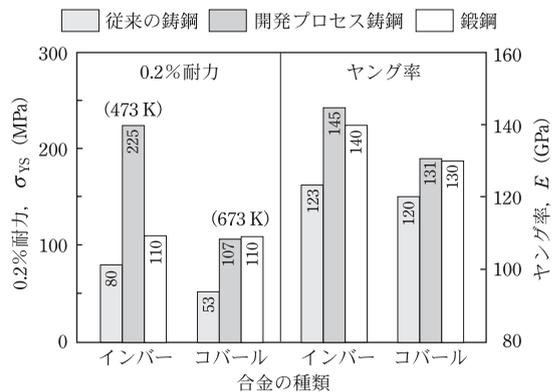


図 9 開発プロセスを施したインバー鋳鋼 (Fe-34%Ni) およびコバル合金鋳鋼 (Fe-30%Ni-15%Co) の機械特性。比較のため、従来のインバー鋳鋼、鍛鋼 (Fe-36%Ni) およびコバル合金鋳鋼、鍛鋼 (Fe-29%Ni-17%Co) の特性も示す。

本研究で開発した 2 段階クライオ処理および焼鈍による材料強化プロセスは、低熱膨張鋳鋼の強化に非常に有効であり、量産加工用 CFRP 精密成形金型の材料開発の強力なツールとなることが証明された。

おわりに

CFRP の成形加工装置やツールの世界市場規模

は、2030年には1,700億円に達すると予測されている²⁵⁾。特に、2020年以降は熱可塑性CFRPの連続繊維製品における成形加工用プレス機の採用が急増すると見込まれている。本稿で紹介した通り、インバー合金やコバル合金は熱膨張率をCFRPと同等の値に精緻に調整することが可能であり、鋳鋼であれば複雑形状にも柔軟に対応できる。そのため、今回開発した高剛性低熱膨張鋼は、次世代のCFRP成形金型用材料として大きなポテンシャルを秘めており、輸送機器産業等において製品の軽量化を支えるコアテクノロジーとなることが期待される。

素形材産業は、ものづくりの基盤を支える重要な産業であり、「科学技術創造立国」を標榜する日本の技術革新の礎とならなければならない。資源に乏しい日本では、国内市場におけるシェアを海外企業に譲らず、海外市場におけるシェアを拡大するため、高付加価値の製品開発を続けていかなければならない。我々は、素形材分野の一員として、今後の日本の科学技術を支えていくために、これまで培ってきた生産技術と研究成果を有機的に結び付け、革新的な高付加価値材料を開発し続けていくことを目指している。また、人々の豊かな暮らしを支えるため、物理現象の本質を真摯に見つめ、人類共通の知の財産を提供できるような研究を続けていきたいと考えている。

参考文献

- 1) 清水信彦：レーザー研究, **38** (2010), 603.
- 2) 平野啓之：ネットワークポリマー, **36** (2015), 38.
- 3) H. Masumoto, M. Kikuchi and S. Sawaya: J. Jpn. Inst. Met., **33** (1969), 1299.
- 4) N. Tsuji, H. Takebayashi, T. Takiguchi, K. Tsuzaki and T. Maki: Acta Metall. Mater., **43** (1995), 755.
- 5) 白川勇記, 丹治雅典, 森谷博, 小熊一郎：日本金属学会誌, **33** (1969), 1196.
- 6) C. E. Guillaume: CR Acad. Sci., **125** (1897), 235.
- 7) 深道和明：まてりあ, **36** (1997), 1063.
- 8) R. K. Gupta, P. Varma, V. A. Kumar, P. Sarkar, J. Desai and P. Ramkumar: Mater. Sci. Forum, **830-831** (2015), 30.
- 9) 宇都宮真：金属, **89** (2019), 422.
- 10) 藤井啓道, 大野晴康：金属, **89** (2019), 1002.
- 11) 近角聰信：強磁性体の物理(下), (1984).
- 12) 坂口直輝, 小奈浩太郎, 包睿, 中田伸生：鉄と鋼, **105** (2019), 629.
- 13) 丹治雅典, 白川勇記, 森谷博：日本金属学会誌, **34** (1970), 417.
- 14) Y. Tino and T. Maeda: J. Phys. Soc. Japan, **18** (1963), 955.
- 15) E. O. Hall: Proc. Phys. Soc. Lond., **64** (1951), 747.
- 16) N. J. Petch: J. Iron Steel Inst. Lond., **173** (1953), 25.
- 17) J. E. Bailey and P. B. Hirsch: Philos. Mag., **5** (1960), 485.
- 18) 牧正志, 森本啓之, 田村今男：鉄と鋼, **65** (1979), 90.
- 19) G. Krauss: Acta Metall., **11** (1963), 499.
- 20) 今井勇之進, 泉山昌夫, 花田修治：日本金属学会誌, **31** (1967), 898.
- 21) N. Nakada, S. Kawasaki, Y. Kogakura, T. Tsuchiyama and S. Takaki: Mater. Sci. Eng. A, **690** (2017), 270.
- 22) N. Nakada: Mater. Lett., **187** (2017), 166.
- 23) H. Masumoto: Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., **I-20** (1931), 101.
- 24) 深道和明：まてりあ, **36** (1997), 1064.
- 25) 榎富士経済ホームページ
<https://www.fuji-keizai.co.jp/>

ふじい・ひろみち Fujii Hiromichi T.

2007 日本学術振興会特別研究員, 2008 ケンブリッジ大学客員研究員, 2009 東北大学大学院工学研究科ナノメカニクス専攻博士課程後期3年の課程修了, 同年 東北大学大学院工学研究科材料システム工学専攻助教, 2010 オハイオ州立大学客員研究員, 2019 新報国製鉄株主幹. 博士(工学). 専門:鉄鋼材料, 電磁気学, 接合工学.

さかぐち・なおき SAKAGUCHI Naoki

2001 新報国製鉄株入社. 高温高強度超合金や高剛性低熱膨張合金等の高機能材料の開発に従事. 2018 東京工業大学物質理工学院材料系博士後期課程に在学. 専門:鉄鋼材料.

おおの・はるやす OHNO Haruyasu

1993 新報国製鉄株入社, ガラス成形用金型材や極低熱膨張合金等の高機能鉄鋼材料の開発に従事. また, 鉄鋼材料の各種特性評価技術により品質管理業務にも従事. 専門:鉄鋼材料, 機械工学, 品質管理.