

純鉄粉末のシース・温間孔型ロール法による固化成形

太田口 稔*・鱈川 周治*・津崎 兼彰*・長井 寿*

Consolidation of Sheathed Pure Iron Powders by Warm Caliber Rolling

Minoru OTAGUCHI, Syuuji WANIKAWA, Kaneaki TSUZAKI and Kotobu NAGAI

Synopsis : Metal powders produced by mechanical milling show the specific microstructures and properties. With these merits preserved, the powders should be combined into a large size compact. Saito *et al.* and Kimura *et al.* have succeeded in consolidating the iron powders into 1~2.5 mm thick sheets by sheath rolling at a relatively low temperature of 973K. Based upon their success, we have attempted to apply caliber rolling for consolidating the powders into a large bar ($\phi 11 \times 1000$ mm). The sheath can was filled with pure iron powders, sealed in vacuum, and then rolled. When the rolling temperature was 973K, rolling reduction of more than 80% was enough to make sound compacts of >10 mm diameter with fine microstructure and relative density larger than 99.6%. When the rolling reduction was 90%, the consolidation was accomplished in a wide range of rolling temperature between 1273K and 823K. At 823K and 873K, the sound consolidation could be realized without recrystallization. The tensile properties were better than those of the HIP treated compact. Hence, the solid-state joining is confirmed to occur much easier in the present method than in the HIP method.

Key words: consolidation; pure iron powder; sheathing; warm caliber rolling; tensile properties; solid-state joining.

1. 緒言

メカニカル・ミリング(MM)や急冷凝固などによって得られた粉末には特徴ある微細組織や機能性等が備わっている。それらを損なうことなく大型の試料を得るためには、微細組織を可能な限り保持しながら、緻密化と粉末接合を同時に達成できる固化成形方法が必要となる。

鉄系粉末の焼結は、通常1373K以上の高温で行われており^{1,2)}、焼結体では粗大な結晶粒が見られるのが通例である。このような組織の粗大化を避けるために、温間でのホットプレス³⁻⁶⁾や押し出し⁶⁻⁹⁾および熱間等方圧プレス(HIP)等^{10,11)}によって固化成形体が作製されている。それに対し斎藤^{12,13)}らは水アトマイズ鉄粉末を用い、また木村ら^{14,15)}はMM鉄粉末から共にシース平ロール圧延を利用し、973Kという従来にない低い温度において、1~2.5 mm厚の板状の固化成形体を製造することに成功した。著者らは、さらに大きな試料を容易に得るために、これらの方法に着目し、シース材を用いた温間孔型ロール法を検討することにした。入手すべき試料の大きさとしては、より長く、より厚い寸法を持ち、しかも丸棒引張試験片が複数切り出し可能なことを想定した。

本技術報告では、本手法が比較的低温域での固化成形法として妥当であるかどうかを検討するために、組成が最も単純である純鉄粉末で、しかもMM処理や圧粉処理をしていない無加工粉末を対象とした。そして、検討すべき固化成形条件として、減面率(断面減少率)と圧延温度につい

て詳細に調べ、得られた固化成形体の健全性を熱間静水圧プレス(HIP)処理材と比較検討した。

2. 実験方法

原料粉末は、市販のミルスケール還元純鉄粉末である。その化学組成をTable 1に示す。粉末径は平均30 μm 、粉末のビッカース硬さ(荷重0.49N)は平均110HVであった。Fig. 1に原料粉末の内、比較的大きな粉末のSEM写真と光学顕微鏡写真を示す。原料粉末の化学組成表に示す0.178%の酸素量の大半は、粉末表面を覆っている酸化被膜として存在する。

シースの形状は、外径40 mm、内径30 mm、長さ135 mmとした。材質には、硬さ、安さ、入手のしやすさからS45C鋼(ビッカース硬さ272HV)を選んだ。原料粉末400 gをシース缶にタップ密度約58%で充填し、753Kにおいて圧力 10^{-3} Pa以下の真空度で54 ksの脱ガス処理¹⁶⁾を施し、そのまま封缶して、室温まで放冷した。その後、孔型ロールで圧延加工した。用いた孔型圧延機は、熱間・冷間兼用孔型ロール専用機で、孔寸法50 mm角より6.5 mm角まで圧延可能であり、圧延速度が30 m/minのものである。まず、減面率の影響を調べた。そのために、斎藤ら^{12,13)}お

Table 1. Chemical composition (in mass%) of the iron powder used in the present study.

C	O	Ni	Cr	Si	Mn	P	S	Fe
0.002	0.178	0.011	0.041	0.02	0.16	0.01	0.01	bal

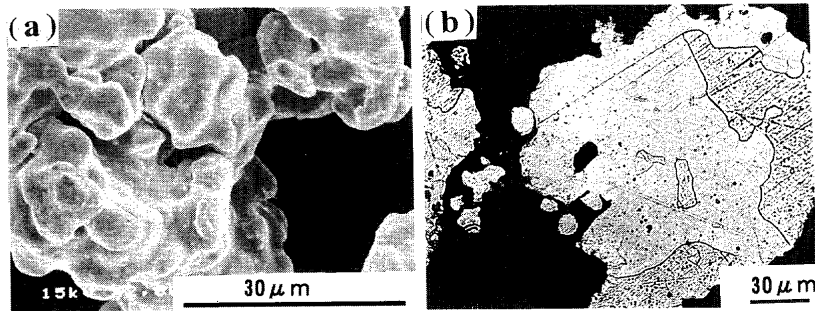


Fig. 1. SEM (a) and optical (b) micrographs of the iron powder.

Table 2. Relative density, Vickers hardness and tensile properties.

Processing method	Processing temperature (K)	Rolling reduction (%)	Relative density (%)	Vickers hardness (49N)	Tensile strength (MPa)	Total elongation (%)	Reduction in area in tensile test (%)
Rolling	973	55	93.1	32	0	0	0
		64	97.3	127	350	3	6
		75	99.3	147	420	13	40
		79	99.6	150	425	20	57
		90	99.6	178	458	20	70
		823	99.5	155	481	18	52
	873	87.8~88.7	99.5	156	469	22	63
	923		99.5	155	459	23	69
	973		99.5	155	455	22	73
	1073		99.5	144	428	32	72
	1173		99.4	141	421	22	70
	1273		99.3	108	349	25	71
HIP	973		99.6	115	354	21	24
HIP + Rolling	973	87	99.6	150	427	23	60

(The Vickers hardness of the initial iron powder was 110HV0.05)

よび木村らの方法^{14,15)}を参考に圧延温度をまず973Kに固定した。孔型ロール圧延は1パス約10%の減面率で行い3パスごとに973Kに再加熱し、見かけの合計減面率がそれぞれ約50, 55, 65, 75, 80, 90%の6水準となるように多パス圧延し、空冷した。90%減面率は所定の寸法の丸棒引張試験片が採取できる最大減面率である。

次に、圧延温度の影響を検討するために、減面率を約90%に固定し、圧延温度を773, 823, 873, 923, 973, 1073, 1173, 1273Kの8水準に変化させた。 α 域での圧延を意図したが、1273Kは純鉄の A_3 変態点(1185K)を十分越える温度として選定した。

圧延後の試料の光学顕微鏡による組織観察、ビッカース硬さ(荷重49N)および相対密度測定、引張試験およびその破面観察(SEM)を行った。密度はアルキメデス法¹⁷⁾で測定し、純鉄溶製材に対する相対密度で評価した。引張試験は、平行部直径3.5mm、平行部長さ25mmの丸棒試験片を加工材から機械加工により切りだし、オートクレーブ万能試験機を用い、初期ひずみ速度 $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で行った。引張特性は2または3試験片の平均値とした。

HIP処理では、同じ原料粉末670gを所定の缶(材質は軟鋼、外径48.5mm、内径44mm、長さ100mm)に充填し、前述のように脱ガス処理を施し、真空封缶した。さらに、アルゴンガスを圧力媒体として、圧力200MPa、温度973Kにおいて3.6ks保持し、その後炉冷した。得られたHIP処理材についても引張試験等を同様に行った。

3. 実験結果および考察

3.1 減面率の影響

圧延温度を973Kとし、減面率を50~90%の間で変化させて圧延したところ、以下の結果を得た。減面率による相対密度、ビッカース硬さおよび引張特性の変化はTable 2に示す。減面率約50%では、固化成形が不十分で、引張試験片加工はもちろん、相対密度測定、ビッカース硬さ測定も行うことはできなかった。減面率55%の加工材では、相対密度は93.1%であり、ビッカース硬さ測定の結果は32HVと低く、引張試験片を採取し試験に供したが荷重負荷後直ちに破断したので、十分に固化成形したとは言えるものではなかった。64%以上の減面率による加工材では、相対密度は97.3~99.6%となり、光学顕微鏡観察では気孔も確認されなかった。

次に、減面率64%および89%の加工材から採取した引張試験片による公称応力-公称ひずみ曲線とその破断面写真ならびに引張試験片ネジ部の光顕組織をFig. 2で比較する。まず光顕組織に注目すると、減面率64%加工材では粉末がほとんど伸張していないのに対して、減面率89%加工材では粉末が圧延方向に長く伸張しており一部に微細な再結晶粒が認められる。減面率64%加工材の破断伸びは3%と小さい。また、破断面の一部には原料粉末が原形のまま存在し、粉末同士の接着が不十分であることがわかる。すなわち、減面率64%では健全な固化成形体が得ら

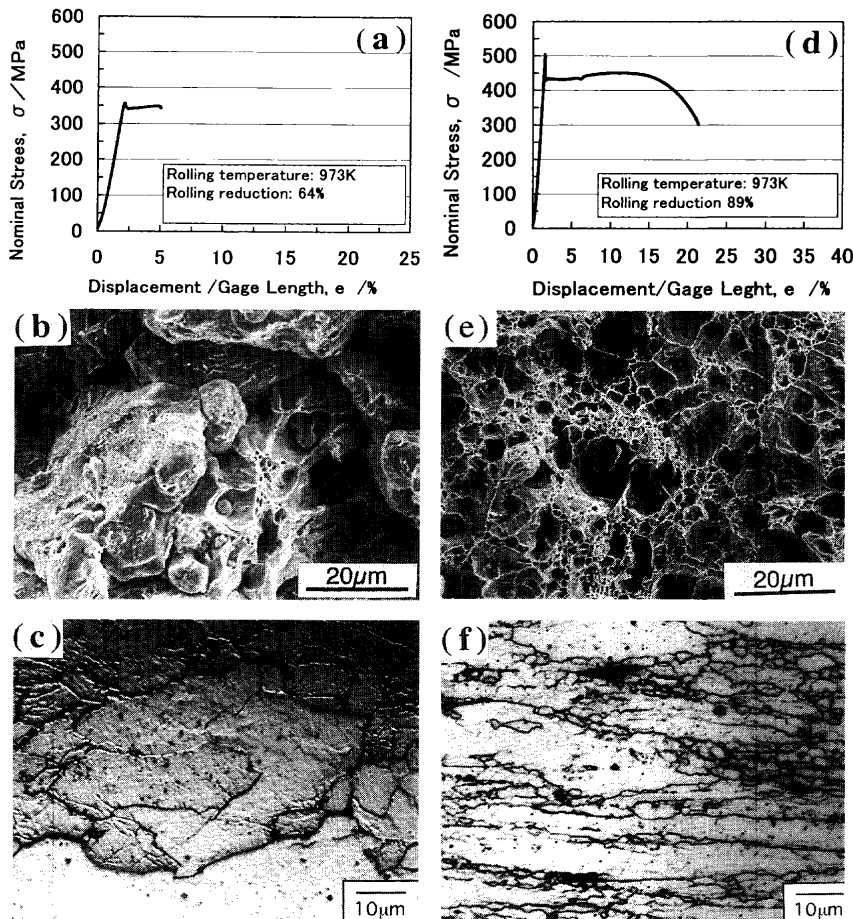


Fig. 2. Stress-strain curves, SEM fractographs of the fracture surfaces and optical micrographs of microstructures for the compacts rolled at 973K: (a), (b), (c) rolled by 64% reduction, and (d), (e), (f) rolled by 89% reduction, respectively.

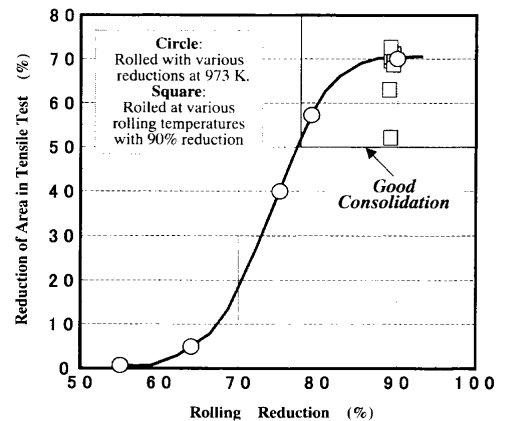


Fig. 3. Reduction of area in tensile test by change in rolling reduction.

れなかったと判定される。これに対し減面率89%の加工材では、全伸びは20%と大きい。また、破断面は全面にわたりディンプル状を示しており、これらから減面率90%では、健全な固化成形体が得られていると判定される。

Fig. 3は破断絞り値の減面率による変化を示したものである。破断絞り値は、減面率75%で急に上昇しており、50%以上の高い破断絞り値は上述した健全な固化成形体が得られた条件と対応している。したがって、固化成形体を得るには少なくとも75%以上の減面率が必要で、健全性を十分に確保するためには、減面率を80%以上とすることが望ましい。

以上の結果から、本手法は圧延温度を973Kとした場合、減面率80%以上の圧延で、健全で緻密な固化成形体を容易に得ることができる方法であると結論づけられる。また本手法では、表面を酸化皮膜で覆われた無加工粉末を原料にしても容易に固化成形体の創製が可能であることを示しており、減面率89%の圧延によって、直径11mm、長さ1000mmの大きさの棒材が得られた。

ところで斎藤ら^{12,13)}は、水アトマイズ鉄粉末の加熱シーブ圧延(平ロール1パス圧延)による固化を検討しており、973K 50%圧延によって完全に固化すると報告している。

本研究では、固化成形体の引張破断絞り値が50%以上で破断面が全面ディンプル状となる場合に完全に固化成形したと判断したが、固化に必要な圧延減面率は80%であり、斎藤らの報告した値(50%圧延)より大きな加工を要した。しかし、斎藤らの研究では、圧延前に圧粉処理およびプレス圧縮を施していることから圧延前の粉末の充填率が98%と高い。本研究では、圧延前の粉末の充填率は約58%と低く、このため完全固化に大きな圧延加工を必要としたと考えられる。

3.2 圧延温度の影響

減面率を約90%に固定し、圧延温度を773~1273Kの間で8水準変化させて圧延を試みたところ以下の結果を得た。圧延温度による相対密度、ビッカース硬さおよび引張特性の変化はTable 2に示す。またFig. 4に、823~1273Kの圧延温度で得られた加工材の光学顕微鏡組織(圧延方向と平行な断面)および引張破断面のSEM写真を示す。

773Kでの圧延を試みた場合、シーブ缶が圧延途中で破壊し、最後まで圧延できなかった。これはシーブ缶の素材選択の問題と考えられるが、本研究における試験条件内では773Kでの固化成形は不可と一応結論づけた。しかし、773Kで全く固化成形が不可かどうかは、シーブ材の素材

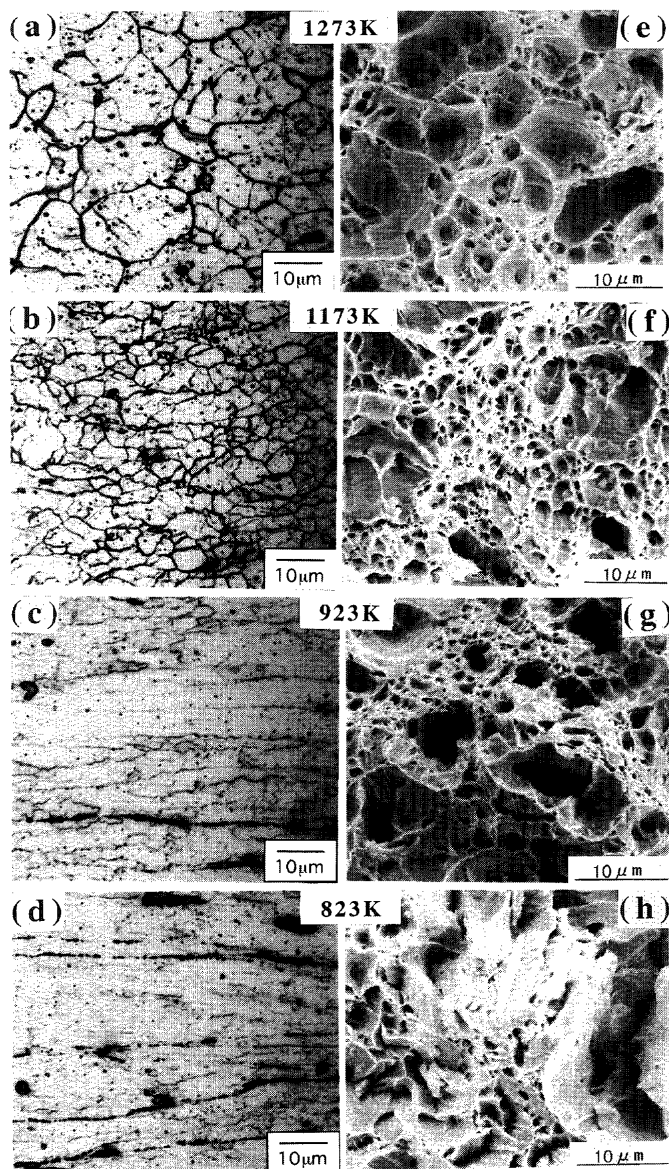


Fig. 4. Optical microstructures in the section parallel to the rolling direction (a)–(d) and the fractographs (e)–(h) for the compacts rolled by about 88% at different temperatures.

を変更するなどして別途検討しなくてはならない。

823K以上の圧延温度で得られた加工材は、圧延温度によらず99.3%以上の相対密度を有しており(Table 2)、光学顕微鏡観察によっても気孔などは認められない(Fig. 4(a)–(d))。引張試験後の破面においても、873K以上の加工材では全面にディンプル状破面が観察されたが、823Kでは、一部に粉末が引きちぎられたような破面が見られた(Fig. 4(h))。823K以上の圧延温度で得られたすべての加工材では、破断絞り値が50%以上となり(Table 2)、ほぼ健全な固化成形体が得られていると判定された。

Fig. 4(a)–(d)の光学顕微鏡組織に着目すると、Fig. 4(d)に示すように、873K以下の圧延温度では粉末が圧延方向に伸張した加工組織となっており、再結晶粒は明確には観察されなかった。ここで、タップ密度が約58%であったの

で見かけの圧延減面率約90%は真の圧延減面率約82%に相当する。したがって、圧延後の粒子の形状を円柱と仮定すると、粉末粒径が30 μm のものは100 μm 程度の長さになることとなる。実際に、823Kの加工材の顕微鏡写真には、粉末が大きく引き伸ばされたものが一面に観察される。また一部の粉末粒子境界には酸化物と思われる粒子(黒く見えている)が点列状に連なっている様子も見える。このように、全体としてはボイドもなく、粉末境界同士が密着したものとなっていると考えられる。この結果は、顕著な粒界移動を必要とせずとも粉末の固相接合が可能なことを示している。本手法では、減面率90%の強加工を施すことにより、粉末が大きく伸張し、粉末表面にあった酸化被膜が容易に破壊されて新生面が現れることが想定される。新生面により粉末の固相接合が容易に生じたと考えられるが、さらに、シース圧延によって生じる静水圧成分が比較的低温において固化成形が促進される大きな要因となっているものと考えられる。

Fig. 4(c)に示すように、923Kの圧延温度では一部に再結晶粒が認められる。光学顕微鏡写真から判断すると、粉末境界近傍が再結晶の優先サイトとなっている。圧延温度が高くなるにしたがい再結晶領域が拡大していき、Fig. 4(b)に示すように1073K以上の圧延温度では全面が再結晶組織となった。

ビッカース硬さでみると、全面が再結晶組織とならない低温側(973K以下)の圧延材では155~156HVである(Table 2)。それに対して、全面が再結晶組織となる圧延温度の1073Kと1173Kでは、ビッカース硬さは141~144HVと若干低くなるが、いずれも原料粉末の硬さ110HVを大きく越えている。これらの硬さ上昇が、単純に加工硬化によるとみるか、微細化効果によるとみるかについてはさらに検討を加える必要がある。

α 域における最高圧延温度である1173Kまでは再結晶粒の大きさは数 μm と微細なものが観察されるが、 γ 域となる1273Kでは10 μm 以上の粗大な結晶粒組織となる(Fig. 4(a))。これは、 A_3 変態点以上でオーステナイト化したものから冷却中に変態生成したフェライト組織となったためと考えられる¹⁸⁾。1173K以下の圧延温度の場合、ビッカース硬さは141~156HVとなるのに対して、1273K圧延材のビッカース硬さは108HVであり、原料粉末の硬さ110HV程度になっていることからこのことが裏付けられる。

ところで、 α 域における圧延においては、再結晶粒径の微細さが保持されること(Fig. 4(b))：1173K圧延で数 μm の結晶粒径は注目されるべき事実である。今後、その理由について、微細分散した酸化物による粒界移動のピン止め効果、動的再結晶による微細新生粒の現出などの観点から詳しく検討すべきである。

本研究と同様に、斎藤ら^{12,13)}は固化に及ぼす圧延温度の影響を573~1173Kの範囲で検討している。シース平ロー

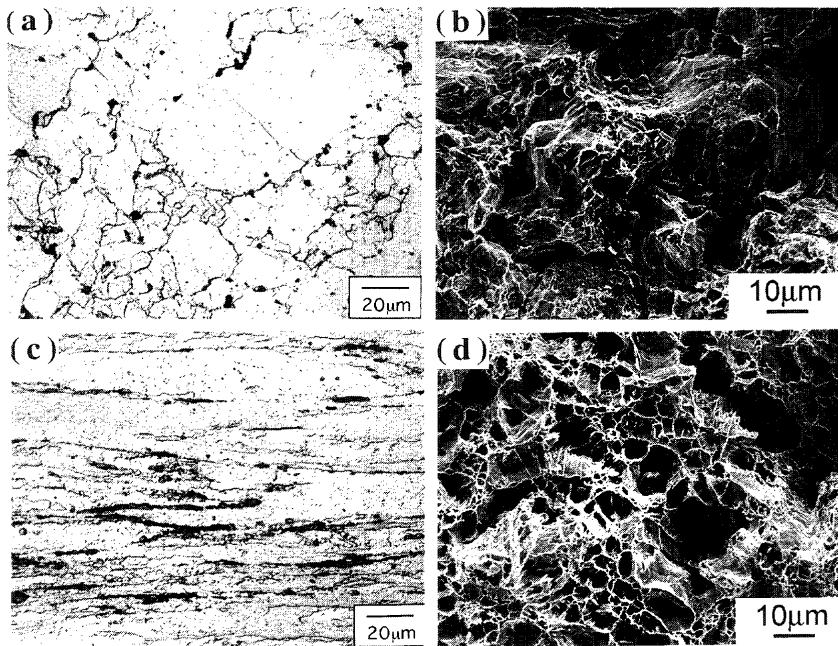


Fig. 5. Optical micrograph (a) and SEM fractograph (b) for the as-HIPed compact, and optical micrograph (c) and SEM fractograph (d) for the HIPed and rolled samples. The HIP treatment was carried out at 973K for 3.6K under a pressure of 200 MPa. The rolling after the HIP treatment was performed at 973K until the total rolling reduction of 87% was obtained.

ル1パス圧延による固化成形を検討しているが、973K 50%圧延の場合、粉末内部に組織変化を生じさせずに回復のみによって固化することができると指摘している。しかし、873K圧延の場合、固化成形体の引張破断面には延性破面がほとんど認められないと報告している。本研究の場合、より低温の823K圧延でも引張破面の大半はディンプル状であり健全な固化成形体が得られた(Fig. 4)。本研究では、孔型ロール圧延を採用したため、平ロール圧延よりも大きな静水圧が発生して固化を促進した可能性がある。しかし、圧延を多パスで行ったことに加え3パスごとに電気炉に戻す処理を行ったため、高温での保持時間が長く回復・拡散が進行した結果、斎藤らと比べてより低温でも固化できた可能性も否定できず、詳細については今後の検討が必要である。

以上のように、本手法において健全な固化成形体が得られる圧延温度範囲は比較的広く、従来シース平ロール圧延で報告されてきた973Kよりも低温である823Kでも、シース孔型ロール圧延によって引張試験が可能な強固な丸棒固化成形体が製造できることが明らかにされた。

3.3 固化成形体とHIP処理材との性質比較

HIP処理材(973K)は、比較対象としたシース孔型ロール圧延材(973K, 減面率90%)とほぼ同じ相対密度99.6%を示し、真密度に近い緻密な固化成形体となっている(Table 2)。

HIP処理材の光学顕微鏡組織をFig. 5(a)に示すが、20µm以上の粗大粒と5µm以下の細粒との混粒組織になっており、また、粒界に酸化物の凝集(黒く見えている)も

認められる。ビッカース硬さは115HVで原料粉末の硬さ110HVより若干高い。したがってHIP処理材においても、シース孔型ロール圧延材ほどではないが、多少の加工ひずみが導入されると考えられる。

細粒の成因については、1)原料粉末自体が広い粒度分布を持っているので、粉末径の小さいものがそのまま固化成形されている可能性と、2)一定の加工ひずみが導入され、よりひずみ集積が大きいと考えられる粉末境界で再結晶が起こった(シース孔型ロール圧延材でも923K以上で再結晶粒が観察されており、符合している)という可能性も考えられる。著者らは主に前者によると判断しているが、細粒部の体積率からみると、2)の可能性も否定できない。

Fig. 6はHIP処理材とシース孔型ロール圧延材の公称応力-公称伸び曲線を比較したものである。強度レベルはHIP処理材が低いにもかかわらず、破断までの全伸びおよび破断絞り値共にHIP処理材の方が小さい。

Fig. 5(b)にHIP処理材の引張破断面のSEM写真を示すが、ほぼ全面で原料粉末が境界剥離した様相を示し、ディンプル状破面は観察されない。これは、HIP処理材では、粉末境界の固相接合が十分には達成されず、さらに粉末境界に集積した酸化物の存在もあいまって、十分な破断絞り値が得られず、全伸びも小さくなったと判断される。

一方、シース孔型ロール圧延材の組織は、既に述べたように粉末が伸張した組織と粉末境界に生成した再結晶組織の混合となっており、粉末境界の酸化物は細かく分散されて、良好な破断絞り値と共に大きな全伸びが得られている。

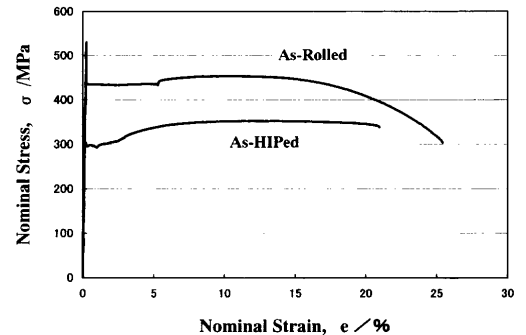


Fig. 6. Stress-strain curves for the caliber-rolled sample and the as-HIPed one. The rolling temperature and reduction for the caliber-rolled sample were 973K and 88%, respectively. The HIP treatment was carried out at 973K for 3.6ks under a pressure of 200 MPa.

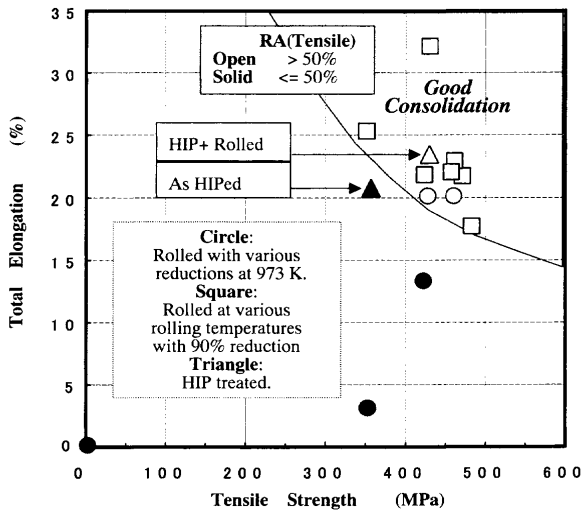


Fig. 7. Tensile strength and total elongation for all the samples obtained by the present study.

そこで、HIP処理材に圧延温度973K、減面率87%の孔型ロール圧延を施して、引張試験を行ってみた。その結果、引張強さは427MPa、破断絞り値が60%、全伸びが24%となり、強度、延性共に向上した (Table 2)。Fig. 5(c), (d)に光学顕微鏡写真と引張破断面のSEM写真を示すが、粉末の伸張組織における粉末境界の酸化物は微細分散し、破面もディンプルで覆われている。

Fig. 7は今回の研究で得られたすべての材料の引張強さと全伸びの関係をまとめて整理したものである。HIP処理まま材の強度-延性バランスは孔型ロールで改善されて、シース孔型ロール圧延材の良好な強度-延性バランス領域に含まれるようになる。このようにシース孔型ロール圧延は、低温処理による固化成形法としては、HIP処理に比較し、得られる固化成形体の健全性において格段に優れていることが示されている。しかも、簡便であり、その点を利用すれば、多方面に適用可能な方法と期待される。

4. 結言

比較的低温における固化成形法としてシース孔型ロール圧延法の有用性を実証するため、無加工処理の純鉄粉末を用いて、圧延の際の減面率および圧延温度の影響を検討し、次の結果を得た。

(1) 圧延温度を973Kとした場合、80%以上の減面率で、99.6%以上の相対密度を有する緻密で、丸棒での引張試験可能な強固な固化成形体 (直径11mm、長さ1000mm)を得ることができた。

(2) 減面率を90%とした場合、 α 域では従来平ロール圧延で報告されていた973Kより低温の823Kまでの広範囲の圧延温度で固化成形ができ、かつ923Kより低温では顕

著な再結晶をとみなわずに固化成形が可能であることが分かった。

(3) HIP処理材と本手法で作製した成形体の引張特性を比較した結果、HIP材に勝る低温での固相接合性を持つことが確認され、HIP処理にかわるプロセス開発の可能性を示唆している。

(4) 本手法においては、圧延における新生面の現出と粉末表面の酸化皮膜の破壊と分断が起こることと加工中の静水圧負荷が、粉末の固相接合を促進する要因と考えられる。

終わりにシース圧延固化成形法に関して多くのご助言を賜った九州大学高木節雄教授に厚く御礼申し上げます。また本研究実施にあたり、終始有益なご討論、ご指導を頂いた金属材料技術研究所、材料創製ステーション、村松祐治ユニットリーダー (現: (株) A.E.S)、林透構造材料特別研究員 (現: 川崎製鉄 (株) 水島技術研究所)、坂井義和主任研究官、エコマテリアル研究チーム、皆川和己研究員に深く感謝します。また孔型ロール圧延機を用いた固化成形実験において貴重なアドバイスを頂いた、当研究所、研究支援課、元圧延・熱処理係長斎藤正、同係の大西勝也両氏 (現: 神戸工業試験所) に対し、ここに改めて深く感謝します。

文 献

- 1) M.Miura, M.Hanada and Y.Tokunaga: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **32** (1985), 18.
- 2) M.Miura, M.Hanada and Y.Tokunaga: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **32** (1985), 17.
- 3) Y.Kawamura, A.Inoue, A.Kojima and K.Masumoto: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **42** (1995), 40.
- 4) Y.Kawamura, K.Masumoto, A.Inoue and T.Imura: *Materia Jpn.*, **37** (1998), 133.
- 5) H.Esaki, K.Ameyama and M.Tokizane: *Mater. Sci. Technol.*, **5** (1989), 369.
- 6) Y.Kawamura: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **44** (1997), 921.
- 7) Y.Kawamura, A.Inoue and K.Masumoto: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **38** (1997), 948.
- 8) Y.Kawamura, A.Inoue and K.Masumoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, **57** (1993), 804.
- 9) Y.Kawamura, A.Inoue, K.Sasamori and T.Masumoto: *Mater. Sci. Eng.*, **A181/A182** (1994), 1174.
- 10) S.Takagi: *Abstracts Jpn. Inst. Met.*, (1998), 431.
- 11) S.Takagi: *Abstracts Jpn. Inst. Met.*, (2000), 58.
- 12) T.Sakai, T.Hino and Y.Saito: *Proc. 4th Int. Conf. on Technology of Plasticity, International Academic Publishers, Beijing*, (1993), 893.
- 13) T.Saito, T.Sakai, Y.Hino and M.T.Cai: *Proc. 1992 Japanese Spring Conf. for The Technology of Plasticity*, (1992), 661.
- 14) Y.Kimura and S.Takaki: *Materia Jpn.*, **36** (1998), 1062.
- 15) H.Hidaka, Y.Kimura and S.Takaki: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **46** (1999), 1256.
- 16) Y.Sakka, S.Ohno and M.Uda: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992), 244.
- 17) 貝瀬正次, 江頭満, 岸本哲, 新谷紀雄: 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会研究報告, Vol. 26, 日本学術振興会, 東京, (1985), 11.
- 18) Y.Kimura and S.Takaki: *Proc. 1998 PM World Cong. Nanocrystalline Materials*, Vol. 1, European Powder Metallurgy Association, Granada, (1998), 573.