

純鉄粉のメカニカルミリングと通電焼結

材料・化学系（材料物性工学科）川村 悟史

1. はじめに

多結晶体の金属は結晶粒径の減少に伴い強度が増加する。結晶粒径が20~2nm程度の多結晶組織をナノ結晶と呼び高強度構造材料として利用できる可能性を持っている。そのような方針に基づき、筆者はメカニカルアロイングと通電焼結によってナノ結晶ステンレス鋼を作製する研究を進めている。本報告ではその予備実験として行ったメカニカルアロイングによるナノ結晶純鉄粉の作製と通電焼結について述べる。通電焼結機で実際に焼結可能な温度と、ナノ構造の失われ方の温度依存性を調べることを目的とした。

2. メカニカルアロイングと通電焼結について

2.1 メカニカルアロイング

異種金属に機械的エネルギーのみを与えて合金化するプロセスをメカニカルアロイングという。金属を溶融することなく融点よりはるかに低い温度で合金化が可能な点が特徴で、主に粉末材料を対象として行われる。合金化と同時に結晶の微細化も進むので、単一組成の材料から出発し微細化を目的として行う方法をメカニカルミリングと呼びメカニカルアロイングと区別する。本研究はメカニカルミリングに該当する。

実際にはボールミルやアトライターを用いてメカニカルアロイング・メカニカルミリングを行う。本実験では振動型ボールミルを用いた。図1のような金属容器の中に金属球と材料粉を入れ容器ごと振動させると、内壁と球あるいは球どうしの激しい衝突が起きる。この衝突に材料粉が巻き込まれることにより機械的エネルギーが与えられる。材料粉の破壊・新生面どうしの冷間接合・激しい変形による転位や歪みの蓄積・原子の拡散などの複合的固相反応が起こり、最終的には材料粉の合金化・結晶微細化が達成される。

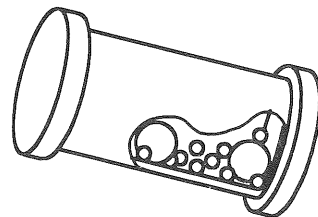


図1 ボールミルに使用する容器と球

2.2 通電焼結

通電焼結の概念を図2に示す。グラファイト製のダイとパンチの中に粉末試料を入れ、数1000アンペアの直流パルスを通電しながら加圧することにより焼結する。ジュール熱による試料やダイの発熱に加えて、直流パルスにより試料粉間に火花放電が起こり、試料粉表面の清

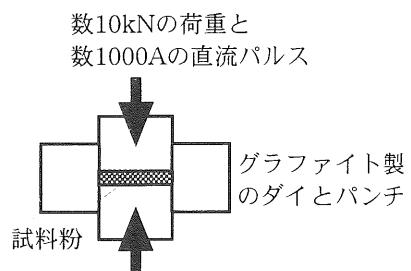


図2 通電焼結の概念図

浄化などの作用が伴って焼結が進むとされている[1][2]。数分という短時間で焼結を行うことができるため、メカニカルミリングで作られたナノ構造をなるべく壊さずにバルクの試料が得られるという利点がある。

3. 実験方法

純度99.9%電解鉄粉を振動型ボールミルで48時間ミリングしてナノ結晶純鉄粉を作製した。使用したボールミルはSpex 8000 mixer/millである。容器・金属球の材質は軸受鋼SUJ2である。容器の内寸は長さ65mm, 直径33mm φの円筒状である。鋼球は直径12.7mm φのもの2個と直径6mm φのもの10数個用い質量の合計が約30gになるようにした。容器に6gの電解鉄粉を入れ、Arガスを封入して容器内を不活性雰囲気にして48時間ミリングを行った。これを数回繰り返して合計約50gのナノ結晶純鉄粉を得た。

次に、作製したナノ結晶純鉄粉を9gずつ秤量し通電焼結を行った。用いた焼結機は、道立工業試験場保有の住友石炭鉱業製DR. SINTERである。内径30mm φのグラファイト製ダイとパンチを用意し、試料と接する面に剥離剤としてBNスプレーを塗布した後、試料粉を入れて組み立て、焼結した。焼結雰囲気は3Paの真空中で、温度・荷重パターンは図3のように行った。温度のコントロールはプログラムによる自動制御、荷重コントロールは手動で行った。なお、冷却法は炉内での放冷によるので、図のような緩やかな温度減少になった。表1に示した条件で5種類の焼結試料を作製した。

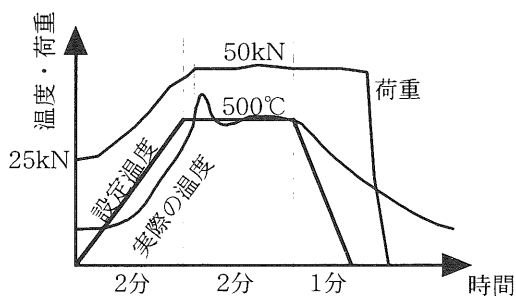


図3 温度・荷重パターンの例

表1 焼結条件

温度	900℃	800℃	700℃	600℃	500℃
荷重	50kN	50kN	50kN	50kN	50kN

30mm φのパンチなので50kN荷重で70MPa相当

作製した試料のそれぞれについて、X線回折パターン・密度（アルキメデス法による）・マイクロビッカース硬度などを測定した。

4. 結果

電解鉄粉を48時間ミリングした結果、X線回折パターンは図4のように変化した。各回折ピークの幅が広がっている。これは結晶粒径が小さくなっていることを示している。

結晶粒径はこの回折パターンからWilson法のアルゴリズムを用いて計算した。Wilson法とは、結晶粒径による効果と結晶粒の不均一歪みによる効果の和で回折ピークの幅の広がりが決まるという仮定から、結晶粒径と不均一歪みを計算する方法である。この方法で焼結前の結晶粒径は11.5nmと算出された。また焼結後の各試料についてもX線回折パターンからWilson法を用いて結晶粒径を算出した。その結果を図5に示す。焼結後の結晶粒径は焼結温度が高いほど増大している。

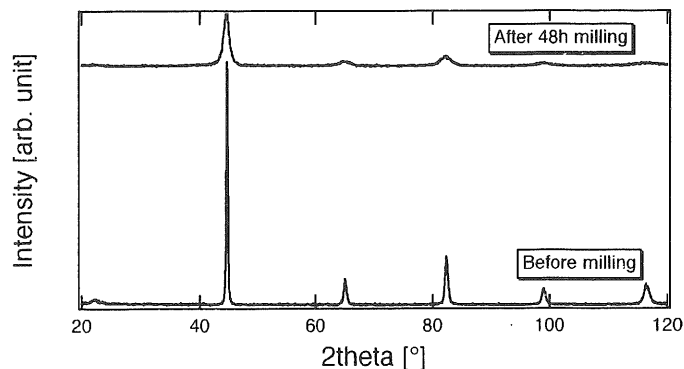


図4 ミリング前後のX線回折パターンの比較

また、密度測定の結果を図6に示す。焼結試料の密度は焼結の進行度合いを示し、純鉄の密度7.87g/cm³に近いほど焼結が進んでいることになる。図6によると、600℃以上で焼結した試料は密度7.5g/cm³以上と比較的焼結が進んでいるのに対して500℃で焼結した試料は6.3g/cm³と密度が低くなった。

試料表面を鏡面研磨して光学顕微鏡観察した結果を図7に示した。600, 700, 800℃で焼結した試料は900℃のものとはほぼ同じ状態だったため、900℃の試料と500℃の試料の写真のみを示してある。900℃の試料では、気孔は散在する程度にしか見られず十分焼結が進んでいることが確認できた。一方500℃で焼結した試料では空隙が目立つ。この違いが密度の差として現れていると考えられる。

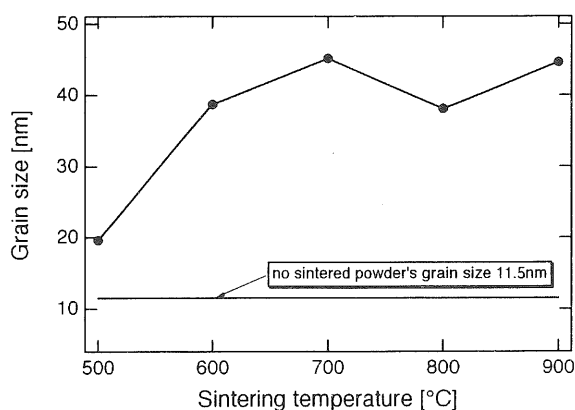


図5 結晶粒径計算結果

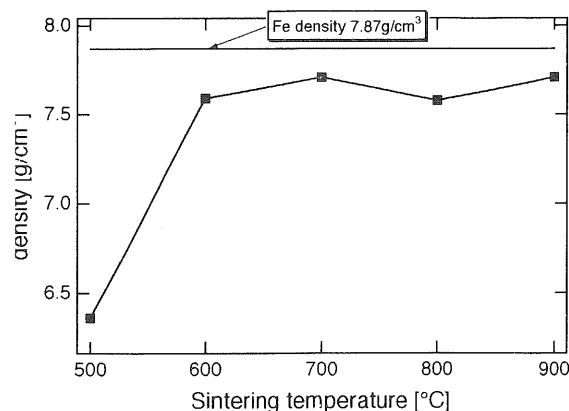


図6 焼結試料密度測定結果

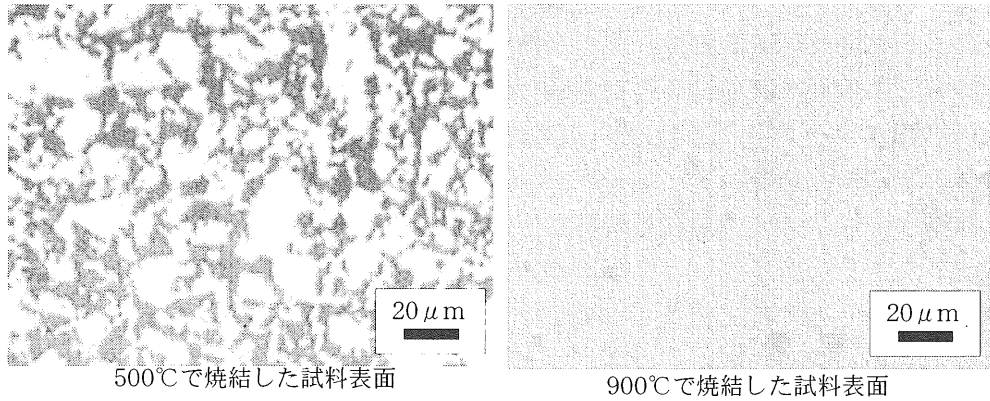


図 7 試料表面の光学顕微鏡観察像

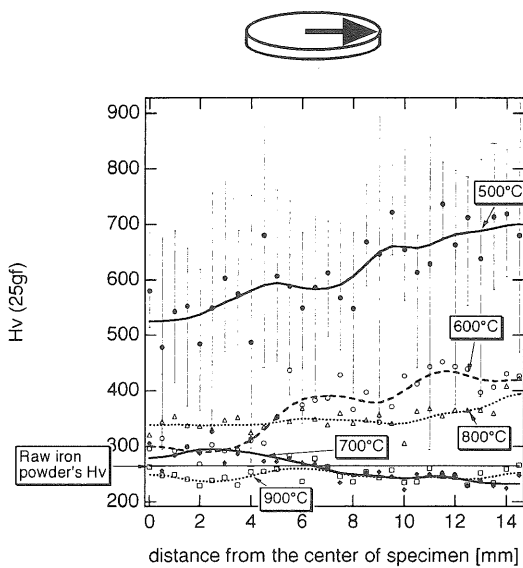


図 8 試料表面のマイクロビッカース硬さ試験結果

表 2 硬さ平均値

焼結温度	平均Hv
900°C	249
800°C	352
700°C	263
600°C	370
500°C	613
ボールミル前の原料鉄粉	265

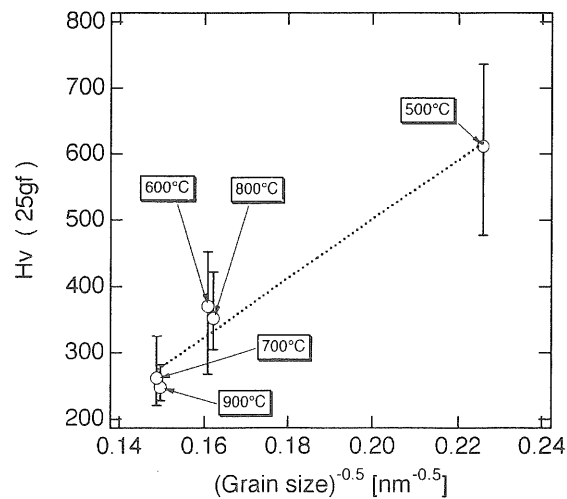


図 9 結晶粒径と硬さの相関

試料表面のマイクロビッカース硬さ試験の結果を図8に示す。焼結試料の中心から縁までほぼ一直線上を0.5mm刻みに30点の測点を取り、荷重0.254N(25gf)で測定を行った。500℃の試料では測定ごとのデータのばらつきが他の4つと比較して異常に大きいため各位置で5回測定した。図8のエラーバーは各位置の測定値の最大値と最小値を表す。測定した全てのHvの平均値を表2にまとめた。

図8のグラフから、900, 700℃で焼結した試料の硬さはミリング前の純鉄の硬さと同じ程度になっていることが分かる(ミル前の原料鉄粉の硬さは、樹脂包埋により粉末を固定し研磨による面出しをして測定した)。500℃で焼結した試料が平均Hv613と純鉄にしては非常に高い値を示した。同時に硬さのばらつきが他の試料より非常に大きい。また、500, 600℃と低温で焼結した試料では、中心付近より周辺の方が約Hv100程度硬くなるという変化が見られた。この理由は次のように推測される。焼結の際電流密度は中心の方が高いため中心付近の方が周辺より焼結が進む傾向にあるが、全体の焼結温度が低くなることによって中心と周辺の違いが目立ってくるため硬さの違いも顕著になる。

結晶粒径の-0.5乗を横軸にとりHvを縦軸にとって各試料の測定値をプロットしたものが図9である。結晶粒径の-0.5乗と硬さの間に正の相関があり、結晶粒径が小さくなれば硬度が増加することが確認できた。

5. 考 察

理論的に考えれば、密度を上げる、すなわち焼結度を上げることと結晶粒の粗大化を抑えることは相反する目標である。温度が高ければ原子の移動や拡散が起りやすくなり焼結が進んで高密度になるが、その分ナノ結晶も粗大化しやすくなる。図5,6に示す密度測定と結晶粒径計算の結果はこのことを支持している。結晶の粗大化を抑えたまま焼結させる可能性として荷重を増やすことが考えられる。荷重を増やせば焼結中の粉体の塑性変形やクリープ変形が促進される。そうすれば原子の移動や拡散を、バルク試料として粉体が結合するための最小限の度合いに抑えられるのではないかと推測される。本実験で使用した焼結機の最高荷重は100kNであるが、ダイの強度の制約で50kNに抑えて焼結を行った。高強度のダイを用いて荷重を100kNまで引き上げれば、500℃の試料において結晶粒の粗大化を抑えたまま密度を上げられる可能性がある。

結晶粒径を小さくして強度を上げるという方針の基礎にあるのはホールペッチの法則である。これは、結晶粒径の-0.5乗に対し降伏強度(あるいは硬度)が線形的に増加するという法則である。図で横軸を結晶粒径の-0.5乗としたのはこの法則をふまえたためである。今回は5つしか試料が無いためホールペッチの法則に結果が合致しているかどうか厳密な判断はできなかった。しかし、結晶粒径が小さくなるほど硬さが増すという相関関係は確認できた。

本実験はナノ結晶ステンレス鋼を作製するための予備実験であった。純鉄粉において高密度・小結晶粒の試料が実際に作製できれば、その条件を援用してステンレス鋼粉をボールミルを用いて作製し通電焼結を行う事ができる。しかし、適切な焼結条件をもう少し探索する必要があると思われる。

6. まとめ

ボールミルでナノ結晶純鉄粉を作製し、温度条件を変えて通電焼結した結果つぎのような結論が得られた。

- 温度900~500℃圧力70MPaの条件のもとでは焼結が起きた。
- 500℃で焼結した試料は他の温度の試料に比べて結晶粒の粗大化を19nmに抑える事ができた。そしてこの試料の硬さはHv613と原料鉄粉より2.3倍硬いものとなった。
- 500℃の下でさらに荷重を上げることによって高密度の焼結試料が得られると期待できる。
- 結晶粒径が減少すると硬さが増大するという相関が確認された。
- 低温（500, 600℃）で焼結した試料では中心付近より周辺の方がHvが高い傾向を示した。

謝 辞

本研究の計画・方向付けなどについては材料物性工学科固体構造研究室の桑野壽教授の御指導に負うところが非常に多く、心より感謝申し上げます。また、北海道立工業試験場の御厚意により通電焼結機を使用させて頂いたが、関係者に深く謝意を表す。

参考文献

- [1] 鴫田正雄 (1993) SPS放電プラズマ焼結法の最近の技術動向, 粉体工学会誌. Vol. 30 No. 11 pp. 790-804
- [2] 大森守, 平井敏雄 (1998) 放電プラズマシステム(SPS), まてりあ, Vol. 37 No. 4 p. 295