ミルスケールの固相還元を用いたFeAl基ODS合金

FeAl Base ODS Alloy Fabricated
by Solid State Reduction of Mill Scale Powder

02107

研究代表者 滋賀大学教育学部 助教授 磯 西 和 夫 Kazuo Isonishi

Powder mixture of Fe, Al and mill scale Fe power (24.5 mass% O) was milled for certain period. Powders were mixed to become the composition of Fe-40mol%Al + 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 vol% Al_2O_3 after mechanochemical reaction. Longer time milling over 1080ks, FeAl phase newly formed only by MA. Al acts as a reducing agent for Fe oxide (mill scale powder) and then synthesizes Al_2O_3 . The mill scale powder affected the MA process and phase formation behavior. Almost full density compacts were obtained by vacuum hot pressing under the condition of 1273K-150MPa-3.6ks, and those become FeAl intermetallic compound. Compacts, made with adding high weight percent of mill scale powder, showed higher hardness compared with the case of FeAl monolithic compact. This is presumably resulting from the effect of dispersed Al_2O_3 introduced by mechanochemical reaction during MA and later consolidation process.

研究目的

近年、種々の構造用材料の高性能化が求められている。耐熱合金においても、期待されている性能は従来からの金属系耐熱合金では達成が困難であることから、金属間化合物が持つ可能性へ期待が集まっている。特に、軽量かつ優れた高温強度、耐酸化性が求められているが、金属間化合物も単相材ではこれらの特性の実現が不可能な場合が多い。したがって、現在では、表面被覆を含めて複合材料化が金属間化合物の実用化の鍵を握るであろうと認識されつつある。

耐熱構造用金属間化合物の高温強度の向上には、硬質粒子を用いた分散強化が効果的である。通常、母相を構成する粉末と強化材としての硬質なセラミック粉末を混合、焼結することによって作製されている。これに対して、素材製造プロセス中に強化材をin-situに析出させる、いわゆるin-situ複合材料は、母相と強化材の界面の整合性、均一な強化材の分散などから今後

の材料強化の手法として極めて有効である。

in-situ複合材料を作製するためには、複合材料の母相および強化材を構成する成分（元素）からなる素粉末、あるいはこれらの成分を含む粉末から所定の母相と強化材を生成させる必要がある。そのためには出発材料を原子レベルに近い状態まで十分に混合することが重要である。すなわち、メカニカルアロイング(MA)法は最適なin-situ複合材料作製のための合金粉末製造方法と言える。

本研究はステンレス鋼の代換え材料として検討されているFeAlに着目した。FeAlはその優れた耐酸化性と低比重から中高温域用構造材料および室温で用いられる特殊用途素材として注目されている。しかし、800Kを越える温度において強度とクリープ特性が劣っていることが問題となっている⁽¹⁾。

本研究において、これらの点を改善するために、素材製造プロセス中に母相と強化材をその場生成させる新たなFeAl in-situ複合材料製造プロセスの特徴と得

られた焼結体の特徴について検討する。

研究成果の概要

1. 緒言

強度、耐酸化性、耐腐食性等に優れた性質を示すFe-Al系金属間化合物がステンレス鋼の代替え材料として注目されている。しかし、耐熱材料として800K以上の温度における強度不足が指摘されている。したがって、FeAlにおいても複合材料化が、高強度化の手法として検討されている。従来からのODS合金製造法、すなわちFeAl合金粉末とセラミックス粉末をMAの手法により混合・焼結する方法が用いられている⁽²⁾。これに対して、近年、in-situに強化相を生成させるin-situ複合材料が注目されている。この場合、MA法を用いることによって、MA時の出発材料をきわめて微細に混合、すなわち各成分を原子レベルに近い状態にまで混合することが可能となる。その結果、これら微細に分散した各成分が反応し、より安定な相、すなわち本研究の場合の母相のFeAlと強化材(Al₂O₃)を生成させることができる。

そこで、筆者らは、あえて酸素含有量が高い水アトマイズしたままのFe粉末をAl粉末とともにMAし合金粉末を作製、固化成形した。この水アトマイズFe粉末を用いた焼結体は、還元した水アトマイズFe粉末を用いた同一組成のFeAl焼結体と比較して強化されることを明らかにした⁽³⁾。本研究はこれをさらに進めて、生成させるAl₂O₃形成のための酸素供給源として、鉄の熱間圧延時の副産物であるミルスケール粉末に注目した。ミルスケール粉末を用いることにより、任意の割合のAl₂O₃を生成させることができる。

本研究において、Alを用いた酸化鉄の還元とAlが酸化することによるAl₂O₃の生成、母相のFeAlの生成挙動について検討した。さらに真空ホットプレスを用いたMA粉末の固化成形挙動と得られた焼結体の特性について検討した。

2. 実験方法

本研究には、純度99.9%以上のFe粉末、99.98%以上のAl粉末、およびTable 1に示す組成のミルスケール粉末を用いた。X線回折(XRD)よりミルスケール粉末はFeO、Fe₃O₄、Fe₂O₃からなる。本研究において、母相はFe-40mol%Al、強化材はAl₂O₃とする。MAの出発材料である、Fe、Alおよび上記組成を有するミルスケール粉末が下記に示すようなメカノケミカル反応、すなわち、Fe酸化物は還元、還元剤のAlは酸化しAl₂O₃を生成、さらにFeとAlが反応しFeAlの生成が予想される。

このような反応を過不足なく生じ、所定の割合のAl₂O₃を生成させることを想定してMAの出発材料の粉末の混合割合を算出した。本研究におけるAl₂O₃の割合は0、2.5、5.0、7.5、10.0vol%、混合粉末の質量は100gとした。また、MAの助剤としてステアリン酸を0.3g添加した。MA処理は、SUS304製の容器およびボールを持ちいて1800ksまで行った。

まず、MAによるミルスケール粉末の混合割合と機械的合金化挙動との関連について、熱分析(DTA)、X線回折(XRD)、SEMを用いて検討した。さらに1800ksMAした粉末を真空ホットプレス(VHP)にて固化成形した。本研究における加圧焼結条件は以下の通りである。ダイスにMA粉末を充填し真空雰囲気中で150MPaを負荷した。その圧力を保持したまま20K/minの昇温速度で1273Kまで加熱、3.6ks保持した。この際に焼結体の高さを連続測定し緻密化挙動について検討した。さらに、得られた焼結体の組織的、室温特性についても合わせて検討した。ビッカース硬さ試験機を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 メカニカルアロイングによる合金粉末の作製

所定の割合のAl₂O₃が生成する組成に混合した粉末を1800ksまでMAした。MA中の混合粉末の構造変化

Table 1 Chemical composition of mill scale powder used in the present work. (mass%)

Eiement	Fe	C	Si	Mn	P	S	O
Composition	bal.	0.06	0.06	0.52	0.007	0.004	24.5

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed powders.
(a) Fe-40mol%Al + 2.5vol% Al_2O_3 composition, (b) Fe-40mol%Al + 10vol% Al_2O_3 composition.

について検討した。種々の時間MA処理したMA粉末のXRD結果を2.5および10vol% Al_2O_3 組成を代表例としてFig. 1に示す。いずれの組成においても540ksのMA処理から、Feの(110)ピークの低角度側に新たなピークの生成が認められ、MA時間の経過にしたがってピークの相対強度は増加した。1800ks経過後においては、新しく生成したピークに対応する相が主たる構成相となった。10vol% Al_2O_3 組成の90~1800ksMAしたMA

粉末の熱分析結果をFig. 2に示す。短時間のMA処理粉末は694~664Kにおいて発熱反応を示した。MA時間の増加に伴い発熱ピーク高さは減少し、1080ks以降、発熱反応は消失した。これは、MA中にFeAl金属間化合物が生成した結果であると考えられる。また、1080ksで吸熱反応が認められたが、詳細は不明である。Fe-Al系のMA粉末のメスバウアー分析結果から、MA処理中にFeAl金属間化合物が生成されたことが報告されている⁽⁴⁾。以上の実験結果は、本研究における組成の混合粉末は、MA処理中にFeAl金属間化合物を生成することを意味する。また、このFeAlの生成はミルスケール粉末の割合の増加とともに促進される傾向を示した。1800ksのMA処理後、ミルスケール粉末の割合が増加するにしたがって、MA中に生成されるFeAl量(XRDピーク高さから概算)は59から73%に増加した。Fig. 3にそれぞれの組成のMA粉末の1800k処理後の粉末形状を示す。同図から明らかなように、1800ksMA処理後の粉末粒径は、ミルスケール粉末の割合の増加に伴い次第に減少した。

Fig.2 DTA curves of MA powders as a function of MA time.

DTAを用いて加熱時の相変化挙動について検討した。MAまだ十分でなく、加工されたFeとAlからなる90ksMAから1800ksの間MAした粉末の相変化挙動をFig. 4に示す。90, 360ksの場合、MAままでは素粉末のFeとAlのピークのみが観察され、鉄酸化物の回折ピークは認められなかった。SEM観察において、MA時間の経過に従って、微細に粉碎された鉄酸化物がより柔らかいFeおよびAl粉末の中に次第に練り込まれ

Fig. 3 SEM micrographs of MAed powder. (a) Fe-40mol%Al, without mill scale powder, (b) 2.5vol% Al_2O_3 composition, (c) 5.0vol% Al_2O_3 composition, (d) 7.5vol% Al_2O_3 composition, (e) 10.0vol% Al_2O_3 composition.

Fig. 4 DTA curves of 90, 360 and 1800ks MAed powder with showing phase change.

ていく様子が認められた。ミルスケール粉末の割合に関わらず、短時間のMAではAlの融点近傍の発熱反応に伴って、Alリッチの化合物である Fe_2Al_5 および FeAl_3 が生成した。694Kの発熱反応の直後に、 Fe_3O_4 の生成がXRDにおいて明確に認められた。さらに高温となるにつれて、再析出した酸化物は消失した。これはMAによっていったん分解したFe酸化物の温度上昇による再析出⁽⁵⁾とさらに高温域におけるFe-酸化物のAlによる還元の結果と考えられる。すなわち、成分粉末がきわめて微細に混合されている、例えば1800ksのMA処理粉末を除いて、比較的高温のFe-Al系の金属間化合物の生成開始の後にFe酸化物の還元が生じたことが示された。また、いずれの組成のMA粉末においても、360ks以上のMA粉末において、MA助剤として添加したステアリン酸に起因するペロプスカイト型炭化物 Fe_3AlC の生成が認められた。

3.2 固化成形

1800ksMAした5種類の組成のMA粉末を真空ホットプレス（VHP）を用いて固化成形した。いずれの粉末もVHP前にはほぼFeAlが主たる構成相となっている。全ての焼結体は本実験条件下ではほぼ真密度に近い焼結体となった。Fig. 5にVHP中の昇温に伴う焼結体の密度変化を、ミルスケール粉末を混合しないFe-40mol%Al組成のMA粉を代表例として示した。焼結体の密度が上昇し始める温度をB1、さらに急激に密度が増加し始める温度をB2、緻密化が停止する温度

をB3とし、MA粉末の組成（ミルスケール粉末の混合割合）とこれらの温度との関係をFig. 6に示す。B1点は、ミルスケール粉末量に依存せず、ほぼ一定値の約630Kを示した。これは、母相であるFeAlの軟化温度と考えられる。B2、B3点はミルスケール粉末の混合割合の増加に伴って、高温側へシフトした。10vol% Al_2O_3 組成のMA粉末を除いて、1273Kまでの昇温中に密度増加が事実上停止した。

3.3 焼結体の特性

焼結体のXRDにおいて、DTA分析と同様に母相のFeAlとともに少量の Fe_3AlC の生成が認められた。なお、本実験組成における焼結体において Al_2O_3 の生成はXRDでは確認できなかった。2.5および10vol% Al_2O_3 組成の焼結体組織をFig. 7に示す。2.5vol% Al_2O_3 組成の焼結体組織に、数百nmの大きさの析出物が認められた。10vol% Al_2O_3 組成の焼結体も同様であるが、加えてさらに微細な析出物が認められた。SEM-EDS分析によって、粗大な析出物は Fe_3AlC であることが明らかとなった。Fig. 8に焼結体のTEM観察結果を示す。20nm以下の析出物が認められるが、制限視野絞りをういてこの析出物を含む領域とその隣接部のEDS分析をしたところ、析出物を含む領域において相対的に高いAlのピーク高さを示し、かつO量についても同様であった。以上の結果から、10vol% Al_2O_3 組成の焼結体の微細な析出物はin-situに析出した Al_2O_3 であると考えられる。

Fig. 5 Densification behavior of 1800ks MAed powder. Fe-40mol%Al composition, without mill scale powder.

Fig. 6 Effect of mill scale powder on the bending points of densification curves.

Fig. 7 SEM micrographs of VHPed compacts. a) FeAl+2.5vol%Al₂O₃ composition, b) FeAl+2.5vol%Al₂O₃ composition.

Fig. 8 TEM image of VHPed compact with showing Al₂O₃ precipitation.

作製した焼結体の硬さ試験結果をFig. 9に示す。図中にミルスケール粉の硬さの実測値も併せて示す。ミルスケール粉末の硬さとDTA分析結果から、焼結体の硬さに対するFe酸化物の影響はないとないと考えられる。したがって、得られた焼結体の硬さはAl₂O₃とFe₃AlCの2種類の析出物の複合的な効果と考えられる。また、同図に示すように、ミルスケール粉末の混合量の増加によって焼結体の硬さが単調に増加した。MA粉末を作製した際に添加したステアリン酸の量が同一であることから、本研究で作製した焼結体に析出したFe₃AlCの量は全ての焼結体でほぼ同一であると考えられる。Fe-40mol%Al組成の化合物の硬さは約HV400程度⁽⁶⁾であることから、本研究で得られた硬さの増加はin-situに生成したAl₂O₃の効果と考えら

Fig. 9 Results of hardness tests of FeAl + 0~10vol% Al₂O₃ composition compacts.

れる。

4. 結言

FeAl金属間化合物を複合材料(ODS合金)とすることによる、高温特性の改善について検討した。本研究の特徴として、従来からの成分粉末の混合-焼結による方法ではなく、粉末冶金のプロセス中にFe, AlおよびOの素成分からin-situに母相(FeAl)を生成かつ強化材としての酸化物(Al₂O₃)を析出させる、いわゆるin-situ複合材料の手法を適用した。本研究では、添加する酸素の供給源として鉄の熱間圧延の副産物であるミルスケール粉末を用いた。まず、MA法による合金粉末の構造変化と加熱による相変化挙動について

検討し、FeAl金属間化合物の生成過程について明らかにした。また、一旦分解された鉄酸化物の再析出とAlによる還元反応の過程を明らかにした。得られた5種類のMA粉末を真空ホットプレス法を用いて固化成形し、その緻密化挙動について比較検討した。焼結体の密度増加は、加熱によって生成する Al_2O_3 量と密接な関連を示した。MA法と1273K-150MPa-3.6ksの条件の真空ホットプレスによって、本研究の目的とするFeAl+ Al_2O_3 in-situ複合材料を作製することができた。生成した Al_2O_3 は20nm以下の極めて微細なものであった。また、得られた焼結体の硬度は混合したミルスケール粉末の割合によって上昇し、生成した Al_2O_3 の体積率は求めることはできなかったが、予想される Al_2O_3 の量と良い相関を示した。

今後の研究の見通し

従来からの方法は、原料粉末と酸化物粉末をMAの手法を用いて単に混合した後に焼結する方法である。これに対して今回提案する方法は、安価な素粉末と素材製造における副産物であるミルスケール粉を用いることから、素材作製に必要な総エネルギー量の低減が可能である。さらに、母相であるFeAlと強化相である Al_2O_3 が、共に素材製造プロセス中にin-situに生成することから、さらなる酸化物の均一微細な分散と母相の微細組織形成が可能となり、従来法より優れた機械的特性を有する材料を得ることが可能と予想される。また、本手法はその他の高強度構造材料にもその原理が適用が可能である。したがって、本研究によって環境負荷の低減と素材特性の向上という相容れない目標を同時に達成できる素材製造プロセスを提案できると考える。

また、焼結体中にステアリン酸の添加に起因する Fe_3AlC の生成が認められた。この2種類の析出物をそれぞれ単独にin-situ生成させた複合材料を作製し、2種類の強化材の、焼結体組織と強化に対する寄与と役割を分離して明らかにしたいと考えている。また、今回の検討を基に、作製したin-situ複合材料の高温特性の検討へと研究を発展させていく予定である。

参考文献

- (1) I.Baker and P.R.Munroe : Int. Mat. Rev., **42**(1997), 181.
- (2) J.Chao, D.G.Morris, M.A.Munoz-Morris and J.L.Gonzalez-Carrosco : Intermetallics, **9**(2001), 299.
- (3) K.Isonishi, K.Ameyama and Y.Hayashi : Material Sci. Forum, **426-432**(2003), 1739.
- (4) 橋井光弥, 徳光和人 : 粉体および粉末冶金, **48** (2001), 311.
- (5) K.Kimura, S.TAKAKI, S.Suejima, R.Uemori and H.Tamehiro : ISIJ Int., **39**(1999), 176.
- (6) P.Nagpal, I.Baker : Metall. Trans., **21A**(1990), 2281.

学会発表

- 1) K.Isonishi, K.Ameyama, Y.Hayashi : Thermec'2003 (International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, July 7-11, Madrid, Spain, (2003).
- 2) 磯西和夫 : “Fe, Al, およびミルスケール粉末のMAにより作製したFeAl基ODS材料の特性”, 2003年度機械学会年次大会(徳島) (2003), 講演論文集 I, (2003), 415-416.
- 3) 橋井光弥, 磯西和夫, 澤山哲也, 金武直幸 : “メカニカルアロイングによるFeAl基ODSの作製”, 2003年度機械学会年次大会(徳島) (2003), 講演論文集 I, (2003), 429-430.
- 4) 橋井光弥, 磯西和夫, 金武直幸 : “MA-VHP法によるFeAl基ODSのin situ合成”, 日本鉄鋼協会第146回秋期講演大会, (北海道), (2003), 材料とプロセス 16-5(2003), 1245.
- 5) 磯西和夫, 橋井光弥 : “MA-VHP法で作製したFeAl基ODSのin situ反応と組織”, 第11回機械材料・材料加工技術講演会(東京) 講演論文集, (2003), 123-124.
- 6) K.Isonishi : M.Hashii, K.Ameyama, H.Iwasa : PM2004, Oct. 17-21st, Vienna, Austria. (予定)

論文

- 1) K.Isonishi, K.Ameyama, Y.Hayashi : “Formation of FeAl In Situ ODS Alloy by Mechanochemical Reaction Using Mill Scale Powder and Its Properties.”, Materials Sci. Forum, **426-432** (2003) pp.1739-1744.
- 2) K.Isonishi : M.Hashii, K.Ameyama, H.Iwasa : “Mechanical and Structural Properties of in-situ FeAl Composite fabricated by MA and VHP process.”, PM2004, Conference Proceedings, **1** (2004) pp.375-380.