日本金属学会誌 第49巻 第2号 (1985) 149-155

ガスアトマイズした超高炭素鋼粉末の圧力焼結と超塑性

磯 西 和 夫* 時 実 正 治**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 2 (1985), pp. 149-155

Hot Pressing of a Gas Atomized Ultrahigh Carbon Steel Powder and Superplasticity

Kazuo Isonishi* and Masaharu Tokizane**

An ultra high carbon steel powder prepared by N_2 -gas atomizing was hot pressed in a vacuum for 0.9-10.8 ks at 20-160 MPa at 973 K. Dense compacts having a relative density more than 99% of the theoretical value were obtained by hot pressing for 0.9 ks at 160 MPa and for 7.2 ks at 100 MPa. The analysis of the densification process by hot pressing theory indicated that sintering by a superplastic type flow mechanism occurred during the hot pressing.

The flow stress-strain rate relationship obtained from the results of change-in-strain rate test of the hot pressed specimen ($>99\%$ relative density) at 973 K yielded the high strain rate sensitivity ($m=0.44$). At the same time, the hot pressed compacts showed an excellent formability by compressive creep tests at 973 K. It has been concluded that superplastic flow operates during the deformation process of the hot pressed compacts of the present material.

(Received August 6, 1984)

Keywords: superplasticity, hot pressing, nitrogen atomized powder, ultra high carbon steel powder, high density compact, high-temperature formability

I. 緒 言

高密度、高強度焼結体の製造法として最近 HIP 法 (Hot Isostatic Pressing) や、焼結鍛造法が実用化されつつある。これらの方法によるとほぼ 100% の相対密度の焼結体を得られ、機械的性質は溶製鍛造材と同等となる。またチタンや Ni 基超合金などの難加工材にとっては、工程節減および原材料歩留の向上によりコストダウンに繋がり、そのためこれらの方法は機械構成部品の製造法として粉末冶金法の適用範囲の拡大に貢献している⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。しかしながら HIP 法において、100% 近くの相対密度を得るには鉄合金を例にとると 100 MPa 程度の圧力、1300 K 程度の高温が必要である⁽⁷⁾。また HIP 法の現行設備は実用的見地から開発されたものであり、その緻密化過程の詳細を知るには、必ずしも便利とはいえない⁽⁸⁾。

本研究において採用したホットプレス法による焼結過程の検討は、従来ほとんど検討されていない HIP 法による焼結体製造における緻密化過程についての有効な知見を与えるものと考えられる。一方、変態超塑性を利用した純鉄⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾や白鑄鉄⁽¹¹⁾のホットプレスや、微細結晶粒超塑性を利用した白鑄鉄⁽¹²⁾のホットプレスなどの研究が行なわれており、その有効性が報告されている。

本研究においては、従来 HIP 法によって 1273 K 以上の高温でロール材として成形焼結されていた超高炭素鋼 (ア

ダマイト鋼) 粉末について、 A_1 変態点以下の温度における、ホットプレス時の緻密化過程を詳細に検討し、この過程が微細結晶粒超塑性変形の機構によって進行し、このような低温でのホットプレスにより高密度の焼結体を得られ、同時にこの場合の焼結体が微細結晶粒超塑性を有することを明らかにした。

II. 実験方法

本研究に用いた超高炭素鋼粉末は、 N_2 -ガスアトマイズ法によって製造されたもので、その化学組成は、Table 1 に示すごとくであり、一般にアダマイトと呼ばれている (以下、アダマイト鋼粉とする)。

Table 1 Chemical composition of ultra-high carbon alloy steel powder (mass%).

Element	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
mass%	1.89	0.90	0.78	0.028	0.013	1.19	1.21	0.29	bal.

Fig. 1 に実験に使用した押型の部品の寸法、および組立図を示す。これらはすべて Ni 基超合金で作製した。押型は上下方向からの均等な圧力が型内の粉末へ負荷されるように浮型を用いた複動式とした。ダイの内径は 12 mm、プラグとは直径の公差 10 μ m のすきまばめとした。ダイの

* 立命館大学大学院生 (Graduate Student, Ritsumeikan University, Kyoto)

** 立命館大学理工学部 (Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, Kyoto)

(a) Parts of die assembly

(b) Die assembly

Fig.1 Dimensions of die assembly and the schematic diagram of die assembly used for hot pressing.

細孔に CA 熱電対を入れ温度制御および温度測定を行なった。本研究では設定温度の ± 1 K 以内に制御した。

アダマイト鋼粉は、粗大な直径の粉末を除くため、またダイとプラグとの間に微細な粉末が入り込むのを防ぐため、 $-145+400$ メッシュにふるい分けし、ホットプレスに使用した。

次にホットプレス手順を示す。Fig.1 のダイ、プラグに潤滑材として窒化ホウ素、二硫化モリブデンを塗布した後、直してんびんで 10 g のアダマイト粉末を 0.1 mg の精度で計量採取して型内に充填した。引き続き 300 MPa で 120 s 室温下で圧粉した。この操作は、その後に行なうホットプレスにおいて、初期密度の変動を減ずるために行なったものである。このような冷間圧粉の後に上下プランジャー間の距離より、初期密度を算出しさらに後述の最大密度を用いて初期相対密度の値を $\rho_0 = 0.6616$ と決定した。以上の操作の後、型を真空ホットプレス⁽¹³⁾ 機中に設置し、 5×10^{-3} Pa 程度に排気の後、 $0.5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の昇温速度で 973 K (700°C) まで加熱した。型、および粉末の均熱化のためこの温度で 1.8 ks (30 min) 保持後所定の条件でホットプレスを行なった。

焼結体の密度測定はアルキメデス法⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾により行なった。

次に焼結体の高温変形特性について検討するため、圧縮荷重下において、ひずみ速度変換試験⁽¹⁶⁾を行ないひずみ速度感受性指数 (m 値) を測定した。この測定に使用した試験片形状を Fig.2 に示す。なおこの試験はインストロン

Fig.2 Schematic view of the hot pressed compact (right) and dimensions of the compression test specimen (left) prepared from the compact.

型試験機に赤外線放射炉を取り付け、混合ガス (90% $\text{N}_2 + 10\% \text{H}_2$) 気流中で圧力焼結時と同じ 973 K (700°C) で行なった。さらに、焼結体の高温変形能を検討するため 973 K で種々の初期荷重による圧縮クリープ変形を行なった。

III. 実験結果および考察

1. アダマイト鋼末の観察

アダマイト粉末受入れ材の外観の走査電子顕微鏡による観察結果を Fig.3 に示す。粉末はいずれもほぼ球形で、表面にはデンドライト形状が見られる。平均粒径は約 20 μm であり、これをふるい分けて得た平均粒径約 51 μm の粉末を実験に使用した。なお、これらの粒径はいずれもフェレー径⁽¹⁷⁾を測定したものである。

受入れ材の X 線回折結果を Fig.4 に示す。これより粉末は大部分が残留オーステナイトから成っていることがわかる。この測定では $\text{CrK}\alpha$ 線を使用した。

さらに詳細に検討するため、受入れ材粉末断面の走査電子顕微鏡による組織観察を行なった。これらの結果は Fig.5 に示すごとくであり、アダマイト鋼粉中には、それぞれデンドライト状、セル状、針状の 3 種の組織状態の粉末粒が混在していたが、その内、針状組織を示す粉末粒子の割合は他の 2 種と比較するとごくわずかであった。これらの組織は白鉄粉末の組織観察結果⁽¹⁸⁾と類似している。

Fig.3 SEM photograph showing the particle shape of as-received adamite steel powders.

なおセメントは、これら粉末粒子中に大なり小なり析出しているものと考えられるが、X線回折結果では明確に認められなかった。また、Fig.5(a)のデンドライト状粉末の2次デンドライトアーム間隔の測定より⁽¹⁹⁾、このような粉末は、ほぼ $10^5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の冷却速度で冷却されたものと推定された。

Fig.4 The results of X-ray diffraction of as-received powder.

Fig.5 SEM micrographs of the cross-sections of as-received powder particles.
(a) Dendritic structure. (b) Cellular structure. (c) Acicular structure.

2. アダマイト鋼粉のホットプレス

アダマイト粉末を 973 K (700°C) でホットプレスした。圧力は 20～160 MPa、時間は 0.9 ks～10.8 ks (15 min～3 h) である。時間に伴う相対密度の変化を Fig.6 に、圧力に伴う相対密度の変化を Fig.7 に示す。図中の最大密度とは焼結体の 1 つを 1423 K (1150°C) で熱間鍛造してポアをつぶし焼なましを加えた焼結体の密度である。以下こ

Fig.6 Effect of hot pressing time on the relative density of the compacts.

の密度を基準とし焼結体の相対密度を算出した。

Fig.6 より 160 MPa の圧力を負荷した場合、短時間に高密度となりその後の相対密度の増加は少ない。より低い圧力を負荷した焼結体は圧力焼結初期に急激に密度が増加し、その後ゆるやかな増加がみられる。

99% 以上の相対密度を得るには、160 MPa の負荷圧力では 0.9 ks (15 min)、100 MPa、80 MPa ではそれぞれ 7.2

Fig.7 Effect of hot pressing pressure on the relative density of the compacts.

ks (2 h)、10.8 ks (3 h) のホットプレス時間が必要であった。なお Fig.6, 7 より、相対密度は時間の変化よりも圧力の変化に大きく依存していることがわかる。

以上より、本研究におけるホットプレス条件 (A_1 変態点以下) においてアダマイト鋼粉は十分高密度の焼結体となし得ることがわかった。

3. 焼結体のポアの形態分布ならびに結晶組織観察

(1) ポアの形態分布

まず、圧力 40 MPa、焼結時間 7.2 ks (2 h) の焼結体についてポアの形態分布を観察し、焼結体内部の密度分布について検討した。すなわち焼結体を加圧軸に平行に切断し、腐食せず光学顕微鏡観察した。Fig.8 にこの場合の検鏡部の位置とその部分のポアの形態分布を示す。それぞれの部分の相対密度を面積法により求め併記した (この焼結体の全体の相対密度はアルキメデス法によると 94.06% である)。一般に報告されているように⁽²⁰⁾、プラグに接している最上部で高密度となり、プラグからの距離が増加するにつれ密度が低下している。なお本研究の場合は焼結体の上

Fig.8 Comparison between the pore structures observed at the different positions in the cross-section (parallel to the compressive axis) of the compact (Hot pressed for 7.2 ks at 973 K and 40 MPa).

下による密度の相違は認められず、浮型を用いた効果が表われ、上下からほぼ均等に加圧されているものと考えられる。なお 60 MPa に圧力を増加させた場合には、Fig.8 に示したような焼結体内の検鏡部位置によるポアの形態および密度の違いはほとんど認められなかった。

Fig.9 に焼結時間 7.2 ks (2 h) の場合の焼結体の中心部分について焼結圧力の変化によるポアの形状の変化を示す。これらの結果より、40 MPa までの焼結圧力を加えた場合、ポアは不規則な形状をしており、互に連結し架橋形成による粗大ポアも認められる。これに対し 60 MPa 以上の焼結圧力を加えた場合は焼結体中のポアは孤立し、圧力の増加に伴いだいに小さくなり同時に数が減少していく。しかしより高温における HIP 法の場合⁽⁷⁾と異なり、ポアは球形とはならない。

40 MPa と 60 MPa (94.06% と 97.04% の相対密度) の焼結圧力において、ポアの形態に変化が現われるのは、従来

の報告⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾にもある通り、ホットプレス第 2 段階から第 3 段階[†]への移行によるものと考えられる。

(2) 結晶組織観察

焼結体の断面についての光学顕微鏡による結晶組織観察結果は Fig.10 に示すごとくである。この組織中には一部網目状に形成された大型のセメンタイトが存在するが、大部分のセメンタイトは直径 1 μm 程度の微細な粒状を呈しており、ほぼ均一に分布している。Caligiuri ら⁽¹²⁾は本研究に使用したものよりさらに炭素量の多い (2.6% C) 白鉄鉄粉末についてホットプレスを行ない、類似した組織状態の焼結体を得ている。この場合粗大なセメンタイトはさらに発達した網目状を呈しているが、このような組織状態の焼結体の場合でも、彼等の研究によると 923 K (650°C) での圧縮変形で超塑性変形挙動を示すことを報告している。このことから本研究で得られた Fig.10 のような組織状態の焼結体は高温で超塑性変形挙動を示すものと予測される。

4. 焼結体の高温変形挙動

焼結体の高温における変形特性を知るためにひずみ速度感受性指数、 m の値を求めた。すなわちホットプレス時と同じ温度である 973 K (700°C) において、ひずみ速度変換試験を行なった結果から真流動応力と真ひずみ速度の関係をプロットすると Fig.11 に示すような結果を得た。この図の直線の勾配から $m=0.44$ の値が得られた。この結果からアダマイト粉末の焼結体は、この温度で超塑性変形挙動を示すものと考えられる⁽²⁴⁾。

そこで、このような焼結体の高温における変形能について検討した。すなわち、焼結したままの形で真空ホットプレス機中で 973 K (700°C) における定荷重クリープによる圧縮変形を行なった。Fig.12 に変形前後の試験片形状を示す。(a) は変形前、(b), (c), (d) はそれぞれ 100 MPa, 150 MPa, 200 MPa の初期応力を 3.6 ks (1 h) 負荷した後の試験片の形状である。Fig.13 にそれぞれの場合の加工後の組織を示す。

Fig.12 より圧下率 70% を越える圧縮加工を加えても焼結体の周囲には全くクラックは認められずきわめて良好な

† ホットプレスにおける緻密化過程は次の 3 段階に分けられている⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾。

(1) 第 1 段階

個々の粉末粒子はそれぞれ独立な存在として振舞い粉末粒子の再配列により密度が上昇する。75~80% の相対密度までがこの第 1 段階といわれている。きわめてわずかな塑性変形が粉末粒子にもたらされる。

(2) 第 2 段階

粉末粒子は互に位置を変えず、塑性変形を起こし焼結体の密度が上昇する。ポアは大きく不規則な形状を示す。92~95% の相対密度まで続く。

(3) 第 3 段階

ポアは小さく孤立し、球形に近くなる。この段階も粉末の塑性変形により進行すると考えられている。緻密化が終了するまで続く。

Fig.9 Pore structures in the compacts hot pressed at 973 K for 7.2 ks at various pressures.

Fig.10 Microstructure of the cross-section (parallel to the compressive axis) of the compact hot pressed for 7.2 ks at 973 K and 100 MPa. (Etched by 5% nital)

高温加工性を示している。定荷重クリープ時の焼結体の初期ひずみ速度は Fig.11 の関係より、100, 150, 200 MPa を負荷した場合それぞれ、 4.1×10^{-4} , 1.0×10^{-3} , 2.0×10^{-3} である。このような圧縮変形の間に、Fig.10 のホットプレスしたままの組織中に見られたいく分粗大なセメントタイトは、Fig.13 に見られるように、ほぼ等軸的で微細な球状セメントタイトとなってフェライト中に均一に分布している。

以上の観察結果、ならびに前述のごとく焼結体が高い m 値を持つことを考え合わせると、本研究におけるアダマイト鋼粉焼結体の 973 K (700°C) における変形過程は、超塑性流動によるものと結論される。

Fig.11 The flow stress-strain rate curve obtained from the results of change-in-strain rate test of the hot pressed specimen at 973 K.

5. アダマイト鋼粉のホットプレスにおける緻密化過程について

粉末のホットプレス過程については、従来種々のモデル⁽²¹⁾⁽²²⁾⁽²⁵⁾が提案されている。それらはいずれも時間、圧力に伴う緻密化速度の変化を示したものである。しかし本研究においては、装置の都合上、連続的に焼結体の密度を測定し緻密化速度を求めることは困難である。そこで相対密度の時間、圧力に対する依存性について検討した。以下にその解析方法を示す。

材料の高温変形時における応力 - ひずみ速度関係式は一般に

$$\sigma = K \dot{\epsilon}^m \quad (1)$$

で示される。

Fig.12 Photograph of as-hot pressed and deformed compacts (Deformation of the compacts was carried out by compressive creep at 973 K for 3.6 ks at three different pressures).

- (a) As-hot pressed.
 (b) 100 MPa, 58% deformed.
 (c) 150 MPa, 74% deformed.
 (d) 200 MPa, 76% deformed.

Fig.13 Microstructures of the cross-section of the compressively crept compacts. (Etched by 5% nital)
 (a) 58% deformed at 100 MPa. (b) 74% deformed at 150 MPa. (c) 76% deformed at 200 MPa.

本研究に用いたホットプレス条件では緻密化は個々の粉末の塑性変形により進行すると考えられる。このことはホットプレス後期において、ポアの形状がより高温でのHIP法の場合とは異なり球形とはならず不規則な形状を呈していることから類推し得る。

さらに、ホットプレス過程において粉末の変形に有効に作用する応力は相対密度の上昇に伴って減少するので、ホットプレス圧力 P_A 下における相対密度が ρ である焼結体の緻密化に有効に作用する応力 σ_E は

$$\sigma_E = f(\rho) P_A - P_N \quad (2)$$

で表わされる⁽²⁶⁾。上式において $f(\rho)$ は相対密度の関数、 P_N はダイの内壁への垂直圧力である。ここではダイとプラグの間の摩擦は無視している。Coble⁽²²⁾は上式の $f(\rho)$ を

$$f(\rho) = 1/\rho \quad (3)$$

で表わした。また Rossi と Fulrath⁽²⁷⁾は

$$P_N = P_A \quad (4)$$

であるとした。従って式(2),(3),(4)より

$$\sigma_E = (1-\rho)/\rho \cdot P_A \quad (5)$$

が成り立つ。すなわち、 $\rho=0.5$ において $\sigma_E = P_A$ となり $\rho=1$ において $\sigma_E=0$ となる。式(1),(5)より粉末粒の変形挙動は、比例定数を新たに K とおくと

$$\dot{\epsilon} = K \left(\frac{1-\rho}{\rho} \right)^{1/m} P_A^{1/m} \quad (6)$$

で表わされる。

さらに Beeré⁽²⁵⁾は粒界すべりを生じている場合の定常

クリープ速度を $\dot{\epsilon}_{gb}$ とすると

$$\dot{\rho} = \dot{\epsilon}_{gb} \quad (7)$$

が成り立つことを示した。本研究において焼結体が焼結温度(973 K (700°C))で大きな m 値($=0.44$)を有し、超塑性変形挙動を示したことから、ホットプレス過程においても緻密化が主として個々の粉末粒の粒界すべりによって進行したものと想定すると、式(6),(7)よりホットプレスにおける緻密化速度は

$$\dot{\rho} = K \left(\frac{1-\rho}{\rho} \right)^{1/m} P_A^{1/m} \quad (8)$$

で表わすことができる。式(8)を積分可能にするために $m=0.5$ と仮定し[†]、時間 t について 0 から t まで、相対密度

Fig.14 $(\rho/(1-\rho))(3\rho-2) - (\rho_0/(1-\rho_0))(3\rho_0-2)$ vs. $P_A^2 t$ plot of experimental data.

を初期相対密度 ρ_0 から ρ までについて積分すると次式を得る。

$$\frac{\rho}{1-\rho} (3\rho-2) - \frac{\rho_0}{1-\rho_0} (3\rho_0-2) = K P_A^2 t \quad (9)$$

上式は、相対密度の関数で表わされる左辺が、右辺の $P_A^2 t$ に比例することを示している。今、Fig.6 および Fig.7 に示

† 超高炭素鋼について理想的超塑性は $m=0.5$ に対応するとされている⁽¹⁶⁾。本研究における焼結体については $m=0.44$ が得られたが、式(8)を積分するためには、 $1/m$ を整数とすることが必要なので $m=0.5$ と仮定した。

した本研究でのホットプレス結果における、ホットプレス圧力 P_A と時間 t による相対密度 ρ の変化を、ホットプレス開始時の初期相対密度 $\rho_0=0.6616$ として式(9)に従ってまとめ直すと Fig.14 のごとき結果が得られた。すなわち式(9)の左辺は右辺の $P_A^2 t$ と多少のばらつきの範囲内ではほぼ直線関係(傾斜=1)を示している。この結果から、本研究における条件のもとで行なったホットプレスにおけるアダマイト鋼粉の緻密化の過程は上述のように主として粉末粒個々の粒界すべりによる超塑性変形挙動により進行したものと考えることができる。

IV. 結 言

アダマイト鋼粉について 973 K (700°C) におけるホットプレス過程ならびに焼結体の 973 K における変形挙動について検討し、次のごとき結論を得た。

(1) アダマイト鋼粉は A_1 変態点以下の温度 (973 K) でのホットプレスにより十分高密度の焼結体とすることができる。99% 以上の相対密度を得るには、160 MPa 以上の焼結圧力で 0.9 ks (15 min)、100 MPa で 7.2 ks (2 h) が必要であった。

(2) アダマイト焼結体は 973 K においてひずみ速度感受性指数 $m=0.44$ を示し、超塑性変形によるきわめて良好な高温加工性を示した。

(3) アダマイト鋼粉のホットプレス過程についての実験結果は、緻密化が個々の粉末の粒界すべりによる超塑性変形に基づいて進行するものと仮定し、 $m=0.5$ として導出した相対密度と焼結時間ならびに焼結圧力の関係式と良好な一致を示した。従って本研究におけるアダマイト鋼粉のホットプレス過程における緻密化は超塑性変形によるものと判断された。

本研究に使用した超高炭素鋼(アダマイト)粉を提供していただいた(株)神戸製鋼所中央研究所に感謝致します。

文 献

(1) 河合伸泰, 高田 寿, 湯河 透: 鉄と鋼, **67**(1981), 1431.

- (2) 守時正人, 福田 保, 石井 勝: 塑性と加工, **25**(1984), 285.
- (3) 土井英和: 機械の研究, **35**(1983), 577.
- (4) 土井英和: 機械の研究, **35**(1983), 690.
- (5) 加藤哲男, 草加勝司: 鉄と鋼, **70**(1984), 305.
- (6) 加藤哲男, 草加勝司: 鉄と鋼, **70**(1984), 486.
- (7) 納富完至, 古田誠失, 河合伸泰: 塑性と加工, **25**(1984), 302.
- (8) 納富完至, 古田誠失, 河合伸泰: 粉体および粉末冶金, **30**(1983), 156.
- (9) 押田良機: 粉体および粉末冶金, **22**(1975), 147.
- (10) R.Tremblay and R.Angers: International Journal of Powder Metal, **81**(1972), 235.
- (11) O.A.Rauno, J.Wordsworth and O.D.Sherby: Metall. Trans., **13A**(1982), 355.
- (12) R.D.Caligiuri, R.T.Whalen and O.D.Sherby: International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology, **12**(1976), 9.
- (13) 磯西和夫, 時実正治: 日本金属学会誌, **48**(1984), 423.
- (14) JIS Z8807: “固体比重測定方法”.
- (15) JIS Z8804: “液体比重測定方法”.
- (16) B.Walser and O.D.Sherby: Metall. Trans., **10A**(1979), 1461.
- (17) たとえば, 久保輝一郎, 神保元二, 水渡英二, 高橋浩, 早川宗八郎編: 粉体理論と応用, 丸善株式会社, (1979).
- (18) L.E.Eiselstein, O.A.Rauno and O.D.Sherby: J.Mater. Sci., **18**(1983), 483.
- (19) 鈴木 章, 鈴木 武, 長岡 豊, 岩田至弘: 日本金属学会誌, **32**(1968), 1301.
- (20) M.Yu.Balshin: Vestnik Metallopron., **18**(1938), 124.
- (21) D.S.Wilkinson and M.F.Ashby: Acta Met., **23**(1975), 1277.
- (22) R.L.Coble: J.Appl. Physics, **41**(1970), 4798.
- (23) W.Beeré: Acta Met., **23**(1975), 139.
- (24) M.Okade and M.Tokizane: Trans. ISIJ, **22**(1982), 143.
- (25) W.Beeré: Acta Met., **24**(1976), 277.
- (26) R.D.Caligiuri: Ph.D.Dissertation, Department of Mat. Sci. and Engr., Stanford University, Stanford, Ca., (Aug. 1977).
- (27) R.C.Rossi and R.M.Fulrath: J.Amer. Ceram. Soc., **48**(1965), 558.