回転水噴霧法によって製造した Fe-30Cr-5Al 合金 急冷凝固粉末のシース圧延

水内 潔* 大神田佳平* 大中逸雄**

*大阪市立工業研究所

**大阪大学工学部材料開発工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 9 (1993), pp. 1083-1088

Sheath-Rolling of Fe-30Cr-5Al Alloy Powder Rapidly Solidified by Rotating-Water-Atomization Process

Kiyoshi Mizuuchi*, Yoshihira Okanda* and Itsuo Ohnaka**

*Osaka Municipal Technical Research Institute, Osaka

**Department of Material Science and Processing, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita

Rapidly solidified Fe-30Cr-5Al alloy powder was sheath-rolled. With increasing reduction in cross-sectional area, oxide films of the powder particle surface were broken or divided to some pieces and the shape of oxide film was changed from plate to granular form. In this result, bonding of the powder particles were improved. The tensile strength of sheath-rolled alloy powder without Ce increased linearly with increasing reduction in cross-sectional area from 45 to 75%. The sheath-rolled alloy powder with the addition of Ce showed low tensile strength in the low reduction. However, The sheath-rolled Fe-30Cr-5Al-0.69Ce alloy powder showed almost the same tensile strength as the Ce-free compacts in the high reduction more than 60%. The tensile strength of the sheath-rolled alloy powders with or without Ce were over 700 MPa for the range of reduction in cross-sectional area more than 70%. The fracture pattern of the sheath-rolled Fe-30Cr-5Al-0.69Ce alloy powder changed from intergranular fracture at the boundaries of primary particles to trans-granular fracture with increasing reduction in cross-sectional area.

(Received February 12, 1993)

Keywords: iron-chromium-aluminum alloy, cerium addition, powder, rapid solidification, sheath-rolling, reduction in cross-sectional area, oxide film, mechanical property

I. 緒 言

Fe-Cr-Al 系ステンレス鋼は優れた耐高温腐食性を有している⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。なかでも Fe-30Cr-5Al 合金においては、Ce を添加することにより、 R_2M_{17} 型の構造を有する金属間化合物が生成し、この化合物が、80%Na₂SO₄-20%NaCl 熔融塩腐食に対し保護スケールとして機能する α -Al₂O₃ 生成の核として作用するため、耐高温腐食性が著しく向上するが、一方では延性は低下する⁽⁸⁾⁽⁹⁾。著者らは前報⁽¹⁰⁾で、この合金を低圧下率繰返し圧延という特殊な圧延法で加工することにより、強度と延性がともに向上しうることが報告した。しかしながら、Ce を多量に添加すると、金属間化合物が粗大に析出し延性の著しい低下を招くため、この方法は適用できない。そこでこの合金の急冷凝固粉末を作製し、それを成形固化することにより延性を改善できないかどうかを検討した。これに関しては、前報⁽¹¹⁾⁽¹²⁾において、この合金の急冷凝固粉末を回転水噴霧法⁽¹³⁾によって作製し、得られた粉末粒子そのものの特性を詳細に調べた結果、組織の微細化による延性の改善が見られることを確認した。ま

た、通常の焼結法に比べ、シース圧延法⁽¹⁴⁾を用いた場合、粉末固材材の緻密化や機械的性質等の点で有効であることも明らかにした。すなわち本合金では、粉末製造時に形成される粉末粒子の表面酸化皮膜が、後処理で除去しにくい α -Al₂O₃ であるため、粉末の成形加工時に酸化皮膜を物理的に分断するという観点からシース圧延法を適用するもので、この種の急冷凝固粉末を成形固化した例はほとんど見られない。シース圧延法の場合、通常の圧延法と比較して、シースによる拘束のため圧延時の引張応力の発生割合が少なく、1パス当りの圧下率を大きくすることができる。また、個々の粉末粒子の塑性変形に伴う表面積の増加が期待できるため、焼結法や HIP 等と比べ、粉末粒子同志の接合強度が向上する可能性もある。今回我々は、回転水噴霧法により作製したこの合金の急冷凝固粉末を、種々の断面減少率においてシース圧延し、前報で明らかにできなかった、高い断面減少率を与えた場合の、断面減少率による固材材の組織変化を調べるとともに、断面減少率と機械的性質の関係の定量化を試みたので報告する。

II. 実験方法

使用した急冷凝固粉末の作製方法は前報⁽¹¹⁾のとおりである。なお、Ce を含有する場合については、水噴霧は大気中と Ar 中の 2 通りで行った。ふるい分けされた粉末のうち約 300 μm 以下の粒子(得られた粉末の全質量の約 90% に相当、平均粒子径は約 100 μm) をシース圧延用の粉末として用いた。これらの粉末を再びよく攪拌した後、約 5 g を、外径 8 mm、内径 6 mm の SUS310 製パイプ内に充填し、室温において約 1000 MPa の圧力で 60 s 間圧粉し、パイプ内を真空に引きながらスポット溶接することにより、圧力約 0.1 Pa で真空封入したものを、シース圧延用の予備圧粉体とした。その時の空隙率は 50% 程度であった。予備圧粉体の加熱は、前報⁽¹²⁾の焼結材の組織や機械的性質との比較を行うために、その焼結条件(1673 K で 3.6 ks)に合わせて、まず 1673 K の温度で 0.6 ks 加熱後、厚さ 1.5~5.5 mm (充填されている粉末は厚さ約 0.5~3.5 mm) まで熱間圧延し、その後 3.0 ks 加熱し固化した。シースより取り出した圧延材を研削後、組織観察および機械的性質の評価のために用いた。なお、結晶粒径の観察は、試料を 10% シュ

ウ酸水溶液中で電解腐食した後に、また粉末粒子の表面酸化皮膜の観察は、SPEED 法により試料を(10% アセチルアセトン + 1% テトラメチルアンモニウムクロライド + 89% メチルアルコール)混合溶液中で電解腐食した後、それぞれ走査電子顕微鏡により行った。

III. 実験結果および考察

1. シース圧延材の組織

Fig. 1 はシース圧延材の圧延方向と直角方向の断面の光学顕微鏡組織である。圧延材の粉末粒子同志の接合状況を観察するために、組織観察のための電解腐食は行っていない。Ce を添加すると、粉末製造時に粉末粒子の表面酸化が激しくなる⁽¹¹⁾ため、大気中の水噴霧において断面減少率 R_d が 45% 程度の段階では、Ce 無添加の場合と比べて接合しにくかった。しかしながら、粉末製造時に、Ar 雰囲気中で水噴霧を行うことにより粉末粒子の表面酸化が抑制され⁽¹¹⁾、接合が改善された。このように、シース圧延材の断面減少率が低い段階では、急冷凝固粉末製造時の表面酸化量の違い⁽¹¹⁾がそのまま圧延組織に現れており、粉末製造時の粉末粒子の表面酸化量が多い粉末を

Fig. 1 Structures of Fe-30Cr-5Al-Ce alloy powders sheath-rolled at 1673 K. (a) Without Ce. (b) 0.69 mass% Ce. (c) 0.68 mass% Ce. Powder of (a) and (b) has been water-atomized in air atmosphere. Powder of (c) has been water-atomized in Ar atmosphere.

用いた場合ほど、粉末粒子接合界面が明瞭に観察でき、接合しにくくなる傾向が見られた。しかしながら、圧下率の増加によりその差はしだいに明確ではなくなり、断面減少率が70%を越えた段階ではCe添加の有無による圧延組織の違いはほとんど認められなくなった。

2. EPMA 分析

粉末粒子接合界面の圧下率による変化をさらに詳細に観察するために、接合界面近傍のEPMA分析を行った。Fig. 2に大

気中で水噴霧した粉末のシース圧延材のEPMA分析結果を示す。Ce添加の有無によらず粉末粒子接合界面には、 Al_2O_3 の濃縮が観察された。前報⁽¹¹⁾⁽¹²⁾でも報告したように、これは Al_2O_3 皮膜の生成である。Ce無添加の場合、 Al_2O_3 皮膜は不連続的に形成されており、低圧下率においても粉末粒子同志の接合が観察された。これに対し、Ceを添加した粉末のシース圧延材では、低圧下率では Al_2O_3 酸化皮膜は粉末粒子接合界面に連続的に生成しており、粉末粒子同志の接合はほとんど観察されなかった。これらの低圧下率(断面減少率45%程度)の

Fig. 2 Microstructures and X-ray images of Fe-30Cr-5Al-Ce alloy powders, water-atomized in air atmosphere and sheath-rolled at 1673 K.

(a) and (b) Without Ce.
(c) and (d) 0.69 mass%Ce.

Fig. 3 Structures of Fe-30Cr-5Al alloy powders sheath-rolled at 1673 K.

場合の組織は前報⁽¹²⁾の焼結材の組織と良く一致していた。しかしながら、圧下率の増加により酸化皮膜は分断され、断面減少率が70%程度になると、Ceを添加したことによる接合の阻害はほとんど認められなくなった。

3. 結晶粒径

大気中で水噴霧したCe無添加の急冷凝固粉末のシース圧延材を、シュウ酸で電解腐食後、光学顕微鏡で観察した。その結果をFig. 3に示す。断面減少率の増加により、粉末粒子同志の接合の妨げとなる Al_2O_3 酸化皮膜の分断が進行すると、結晶粒の粗大化が起こる可能性も考えられたが、実際には、断面減少率の増加による結晶粒径の変化はほとんど見られず、結晶粒径は50 μm 程度以下であった。この結晶粒径は、シース圧延材と同一温度で粉末粒子をそのまま焼きなました場合⁽¹¹⁾、および圧粉後焼結した場合⁽¹²⁾と同程度の値であった。しかしながら、Fig. 3を詳細に観察すると、断面減少率の低い場合(Fig. 3(a))、組織は各粉末粒子内でそれぞれ独立しており、粉末粒子接合界面にまたがる結晶粒は観察されない。一方断面減少率の高い場合(Fig. 3(c))、粉末粒子接合界面を越えて結晶粒が存在している。このことから、断面減少率の高い場合には、シース圧延時に集合組織の形成および再結晶が起こるが、微細に分断された無数の酸化物の存在により粒成長が抑制された可能性が高いと考えられる。

4. シース圧延による酸化皮膜の形態変化

回転水噴霧において粉末製造時に形成された粉末粒子の表面酸化皮膜[†]がシース圧延によりどのように分断されていくかを明らかにするために、シース圧延材の基底部分を一部溶出させた後、粉末粒子同志の接合界面をSEMにより観察した。最も粉末粒子の表面酸化量の多い、大気中で水噴霧したCe含有粉末のシース圧延材の例を、Fig. 4に示す。酸化皮膜は、圧下率の増加に伴い分断されるだけでなく、板状から粒状への形態変化が生じていることも観察される。このように、酸化皮膜の分断に加えて、応力集中部となる酸化物の形状が板状から粒状へ変わること、その応力集中係数が小さくなることで、後述

するように断面減少率が增大すると引張強度が著しく向上する一因であろう。

5. 機械的性質

Fig. 5に断面減少率 R_d の増加に伴うシース圧延材の引張強度と破断ひずみの変化を示した。断面減少率の増加とともに引張強度は増加する傾向が見られた。大気中で水噴霧したCe無添加の急冷凝固粉末のシース圧延材の引張強度 σ は、式(1)の関係式で整理することができた。

$$\sigma(\text{MPa}) = 14R_d - 180 \quad (1)$$

引張強度は、断面減少率 $R_d = 45 \sim 75\%$ の範囲では直線的に増大した。Ceを添加すると断面減少率の低い範囲での著しい低下が見られたが、断面減少率60%以上では、Ce無添加の場合と同程度の引張強度を示した。断面減少率の低い範囲での引張強度の低下は、前報⁽¹²⁾で報告したように、粉末粒子の表面酸化量がCe含有量の増加とともに増大することが1つの原因と考えられ、Ceの添加により形成された多量の酸化皮膜が粉末粒子同志の接合を阻害したものである。しかしながら、断面減少率が増加すると酸化皮膜の分断および粒状化が進行し、粉末粒子同志の接合が改善されたものと考えられる。大気中で水噴霧した粉末粒子の表面酸化量はCe無添加の場合0.2 mass%程度、Ce含有量0.69 mass%では表面酸化量は0.4 mass%程度である⁽¹¹⁾ことから、この組成の回転水噴霧粉末をシース圧延する場合、60%以上の断面減少率であれば、0.4%程度の粉末粒子の表面酸化は引張強度に悪影響を及ぼさないといえる。Ar中で水噴霧したほぼ同一Ce含有量の急冷凝固粉末の場合も、大気中で水噴霧の場合と同様に断面減少率の低い領域で引張強度の低下がみられたが、大気中で水噴霧した場合よりも低い50%以上の断面減少率から同じ直線関係が得られた。これは、Ar中で水噴霧した粉末の場合、粉末粒子の表面酸化量が、大気中で水噴霧の場合に比べて半分以下⁽¹¹⁾と少ないため、加工による酸化皮膜の分断が、より低い断面減少率から効果を現したのであろう。大気中で水噴霧したCe無添加の粉末を断面減少率72%までシース圧延した場合、800 MPaを越える引張強度が得られた。これは、金型鑄造によるas-cast材の200 MPa⁽¹⁰⁾⁽¹⁵⁾、焼結材の400 MPa⁽¹²⁾および金型鑄造材を低圧下率で繰返し圧延した場合の700~800 MPa⁽¹⁰⁾を上回る値であった。金型鑄造材の場合、Ce含有量が0.2 mass%を越えると低圧下率での熱間圧延すら不可能となる⁽¹⁰⁾が、回転水噴霧粉のシース圧延材では、Ceを0.69 mass%含有させても、

† 金型鑄造材は、真空中(0.1 Pa)で高周波溶解しており、内部酸化は認められなかった。また、低圧下率繰返し圧延材については、圧延時の表面酸化皮膜の試料内部への巻き込みも考えられたが、光学顕微鏡およびEPMAによる観察の結果 Al_2O_3 の存在は認められなかった。

Fig. 4 SEM micrographs of Al_2O_3 oxide film in interfaces of as-sheath-rolled Fe-30Cr-5Al-0.69Ce alloy powder particles.

Fig. 5 Change in the tensile strength and elongation of sheath rolled Fe-30Cr-5Al-Ce alloy powders as a function of the reduction in cross-sectional area.

70%程度の断面減少率で700 MPaを越える引張強度を得ることができた。破断ひずみについても、引張強度ほど顕著ではないものの、断面減少率の増加とともに増大する傾向が認められた。しかしながら、低圧下率繰返し圧延材⁽¹⁰⁾の15~20%の破断ひずみと比較するとかなり低い値であった。そこで、破断ひずみの向上が少なかった原因として考えられる要因のうち、結晶粒径の問題と Al_2O_3 皮膜の存在の2点について考察してみた。結晶粒径については、低圧下率繰返し圧延材において、50 μm 程度の結晶粒径で15~20%の破断ひずみが得られていること⁽¹⁰⁾と、本研究のシース圧延材の結晶粒径が50 μm 程度以下であったことを考え合わせると、直接の原因とは考えにくい。 Al_2O_3 酸化皮膜の存在については、前述のように板状から直径数 μm 程度の粒状への形態変化が生じているが、伸びの向上のためにはまだ不十分である可能性もあり、さらに微細化する必要がある。 Al_2O_3 の高温での延性については、Kronbergら⁽¹⁶⁾によると、1543 K以上では塑性変形が可能であるが、それ以下ではほとんど伸びを生じないと報告されている。したがって Al_2O_3 皮膜をさらに微細化するためには、本研究における1673 Kでのシース圧延に加え、さらに低温域での圧延を付加することも有効かもしれない。

Fig. 6 SEM micrographs for fractured surface of Fe-30Cr-5Al-Ce alloy powders sheath-rolled at 1673 K.

6. 破面観察

大気中で水噴霧した Ce 無添加の急冷凝固粉末および Ce を添加した急冷凝固粉末のシース圧延材の破断面を Fig. 6 に示す. Ce 無添加の粉末シース材の場合, 低下率(断面減少率 47%)においても粉末粒子同志の接合は良好であり, 破断は粉末粒子内で生じていた. これに対し, Ce を含有する粉末では, 低下率の低い場合(断面減少率 44%)破面には Al_2O_3 皮膜が観察され, 破壊は粉末粒子接合界面で生じている. しかしながら, 低下率の増加により粉末粒子接合界面における破壊は減少し, 断面減少率 74% においては破壊はすべて粉末粒子内で生じ, Ce 無添加の場合とほぼ同様の破面となった. これは, 断面減少率の増加に伴い粉末粒子接合界面に存在する酸化皮膜の分断および粒状化が進み, 粉末粒子同志の接合が改善されたことが一つの要因であろう.

IV. 結 言

回転水噴霧法により作製した Fe-30Cr-5Al 合金急冷凝固粉末を, シース圧延法により固化し, 以下のような結果を得た.

(1) 断面減少率の増加とともに粉末製造時に生じる Al_2O_3 酸化皮膜の分断および板状から粒状への形態変化が進み, 粒子同志の接合を改善できる. また製造時の粉末粒子表面の酸化量が多い場合でも 0.4 mass% 程度までの酸化量であれば, 断面減少率の増大により, その影響はほとんど認められなくなる.

(2) シース圧延材の引張強度は金型鑄造による as-cast 材や急冷凝固粉末の焼結材よりも高い値を示し, Ce 無添加の場合, 圧延時の断面減少率と引張強度の間には断面減少率 45~75% の間で直線関係が成立した. また, 断面減少率 70% 以上では,

低下率で繰返し圧延した金型鑄造材をも上回る引張強度が得られた. また, Ce を含有する場合でも, 大気中で水噴霧した粉末の場合断面減少率 60% 以上で, また, Ar 中で水噴霧した粉末の場合断面減少率 50% 以上で, Ce 無添加の場合とほぼ同様の直線関係が得られた.

(3) Ce を含有する粉末では, 断面減少率の低い範囲では粉末粒子接合界面で破壊が生じるが, 断面減少率の増大とともに粉末粒子内破壊への移行が認められた.

文 献

- (1) 池 偉夫, 岡部廣文, 辻 栄治: 日本金属学会誌, **46**(1982), 546.
- (2) 池田雄二, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **47**(1983), 191.
- (3) 岡部廣文: 日本金属学会誌, **49**(1985), 891.
- (4) 岡部廣文: 日本金属学会誌, **50**(1986), 500.
- (5) 辻 栄治, 水越朋之: 日本金属学会誌, **53**(1989), 1248.
- (6) 中森正治, 水田育児, 石川達雄, 成田敏夫: 防食技術, **39**(1990), 597.
- (7) 石井和秀, 川崎龍夫: 日本金属学会誌, **56**(1992), 854.
- (8) Y. Okanda, M. Fukusumi, K. Mizuuchi and S. Nenno: Trans. JIM, **27**(1986), 680.
- (9) Y. Okanda, M. Fukusumi, S. Nenno and John. B. Newkirk: Met. Trans., **14A**(1985), 2131.
- (10) 水内 潔, 大神田佳平, 大中逸雄, 稔野宗次: 日本金属学会誌, **52**(1988), 878.
- (11) 水内 潔, 大神田佳平, 大中逸雄: 日本金属学会誌, **55**(1991), 74.
- (12) 水内 潔, 大神田佳平, 大中逸雄: 日本金属学会誌, **56**(1992), 930.
- (13) 大中逸雄, 福迫達一, 堤 浩明: 日本金属学会誌, **46**(1982), 1095.
- (14) 新宮秀夫: 超急冷粉とその固化技術, 日本金属学会シンポジウム予稿, (1987), 1.
- (15) 大神田佳平, 福角真男: 科学と工業, **55**(1981), 249.
- (16) M. L. Kronberg: J. Am. Ceram. Soc., **45**(1962), 274.