研 究

還元・焼結法による中空鉄ボールの作製

福田 泰隆, 林 偉平, 小倉 邦明

JFE テクノリサーチ(株), 〒260-0835 千葉市中央区川崎町 1.

Fabrication of Iron Hollow Spheres by Reduction Sintering Process

Yasutaka Fukuda, Lin Weiping and Kuniaki Ogura

JFE TECHNO-RESEARCH CORPORATION, 1 Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba 260-0835, Japan.

Received September 9, 2010

SYNOPSIS

Iron hollow spheres were fabricated by reduction sintering process. The reduction of iron oxide completed in a range from 573 to 973 K, and the shrinkage (sintering) advanced rapidly in a range from 673 to 1073 K. In spite of the large shrinkage, the shape of sintered body showed only an at all small distortion from a sphere. The compression curve of the block which joined iron spheres showed the plateau load region where a load change is small, and the average plateau load strongly depends on the compression strength of unit spheres. By means of chemical reaction controlled un-reacted core model, activation energy of reduction process has been estimated to be 22 kJ/mol.

KEY WORDS

Iron hollow sphere, reduction sintering, energy absorbing material, un-reacted core model

1 緒 言

内部に空洞を持つセル構造材料は、軽量性に加えて圧縮時に応力プラトー領域が現れるため、衝撃エネルギー吸収特性に優れている。金属系のセル構造材料としては、ポーラスアルミニウムや中空金属ボールが代表的であり、次世代の構造用材料として注目されている。ポーラスアルミニウム材料は、熔融アルミニウム中にガスを導入して発泡させたもので、著しい低密度を実現できる材料として研究開発が進んでいる^{1,2)}。しかしながら、ポーラスアルミニウムには気孔サイズにばらつきがあるため、材質の不均一性が実用化に際しての問題の一つと指摘されている³⁾。これに対し、中空金属ボールの成型体は、ボール同士の接合工程が別途必要となるが、均一セル構造を実現できる材料なため、信頼性のある材料となることが期待できる³⁻⁵⁾。中空金属ボール成型体の圧縮変形挙動については、これまでにいくつかの報告例がある。吉村らは、中空金属ボールについてボールや成型体の変形挙動を調査し、成型体の圧縮変形時に応力プラトー領域が発現し、その大きさは成型体密度に依存することを報告している³⁾。また、堀川らは成型体圧縮挙動のFEM解析を行い、プラトー応力発現にはボール同士の接着が重要なことを指摘している⁶⁾。

このように優れた特徴を持つ中空金属ボールであるが、高価な微細金属粉末から作製されるため、コストの問題が存在していた。著者らのグループでは、還元・焼結を1工程で完了することにより、酸化鉄から中空鉄ボールを直接作製することに成功した⁷⁾。酸化鉄は、製鉄プロセスからの副産物を精製して作られるもので、環境負荷が小さいエコ素材である。汎用磁性材料であるフェライトの主原料に用いられており、比較的安価に大量供給されている材料である。

本報告の1番目の目的は、中空鉄ボールが作製されるときの、還元・焼結挙動を明らかにすることである。本研究で採用した、酸化鉄成型体から還元・焼結法で形状品を作製する手法は、還元の均一性や寸法精度を保つことなどが困難なため一般的には採用されていない。したがって、本報告の結果は稀有な例であり、その現象を理解することは重要である。2番目の目的は、中空鉄ボールおよび接合体の特性を、機械強度を中心として明らかにすることである。

2 実験方法

中空鉄ボールは、球状の樹脂型材に平均粒径1 μm の酸化鉄をコーティングした後、一旦、大気中1273~1373 Kで焼結し

て酸化鉄中空ボールとした。その後、水素中 573~1373 K で熱処理を行った。中空鉄ボールの直径は、樹脂型材の寸法で変えることができ、シェル(殻)の厚さは酸化鉄のコーティング量でコントロールできる。本研究で使した中空鉄ボールの直径は約 4 mm である。中空鉄ボールを作製する場合、酸化鉄ボールを作製する工程は省略してコーティング体から直接、還元・焼結することもできる。本研究では、酸化鉄から鉄への還元反応をシンプルに議論できるように、樹脂型材を含まない中空酸化鉄ボールを作製してから熱処理を施した。

昇温過程での変化を調査する場合は、水素中で昇温して所定の温度とし、キープ時間を取らずに雰囲気を変えて冷却した。冷却時を窒素雰囲気としたのは、この期間での還元反応の進行を抑えるためである。温度ごとに同様の実験を繰り返し、得られたデータを温度に対してプロットすることで昇温時の特性変化を調査した。また、還元反応の時間依存性を調べる場合は、窒素中で所定温度まで昇温し、雰囲気を水素に切り替えて所定時間温度をキープしてから、再び雰囲気を窒素に戻して冷却した。昇降温時の雰囲気を窒素としたのは、所定の温度にキープした時間にだけ還元反応が進行することを期待したためである。

成型体の作製は、エポキシ系接着剤と混合したボールを厚さ 0.1 mm、長さ 100 mm のステンレスパイプに充填した後、熱硬化することで行った。ボール単体、成型体ともに、圧縮試験は 1 軸圧縮試験機で行った。圧縮速度は、ボール単体が 6 mm/min、成型体が 20 mm/min である。ボールの圧縮強度は、荷重-変位曲線の勾配が変わる点 (Fig.4 の A 点) で定義した。また、成型体を圧縮試験したときの平均プラトー応力は、歪み量 20~30% での平均値を用いた。

3 結果と考察

3.1 昇温過程での還元と焼結

酸化鉄中空ボールを水素中で熱処理したときの、昇温過程における重量と嵩体積の変化を Fig.1 に示す。重量と嵩体積は、室温(処理前)の値で規格化した数値である。ここで、重量変化は還元反応挙動を、嵩体積変化は焼結収縮挙動を反映すると考えて以下の議論を進める。理論的には、 Fe_2O_3 の重量を 1 としたとき、 Fe_3O_4 、 FeO_x 、Fe と還元が進むことで、重量が

Fig.1 Temperature dependence of weight and apparent density in iron hollow spheres.

0.97, 0.90, 0.70 と変化すると計算されるので、Fig.1 にはこれらの値も矢印で示した。重量の減少、即ち還元反応は 573 K 付近から始まり、873~973 K で完了している。1000 K 以上で熱処理したボールの X 線回折と化学分析結果は、酸素残留が 0.1% 程度の α -Fe 単相であった。一方、収縮は還元反応開始よりも遅く、673 K を超えた温度で始まり 1027 K 付近ではほぼ飽和に達している。827~973 K 付近までの収縮は主に還元反応によるものに対して、973 K 以上では還元生成した Fe 微粒子の焼結によって収縮したと考えられる。

Fig.2 には、昇温過程におけるボール強度の変化を示す。873 K 以下の温度で処理したボールは脆性破壊したため、その破壊荷重を強度としてプロットした。973 K 以上では、塑性変形を伴って圧縮されたため、先に定義したボール強度を用いた。873~973 K を境にした変形(破壊)モードの変化は還元反応が完了したこと、即ち、脆い酸化物から塑性変形が可能な金属 Fe に変化したことに対応している。873 K 以下の Fe に還元される前の Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO_x およびそれらの混合状態は非常に脆く、還元後のものに比べて 1~2 桁小さな荷重で容易に破壊する。その値は還元の度合いに関わらずほぼ一定であった。973 K に達して Fe への還元が完了すると同時に塑性変形モードが発現し、ボール強度は急激に増加する。さらに温度を上昇すると焼結収縮の進行とともにボール強度は増加するが、焼結収縮がほぼ飽和に達した後もボール強度の増加は続いている。ボール強度は焼結密度だけに依存するのではなく、温度増加に伴って進行する変化、例えば粒界構造の改質などが寄与している可能性がある。

水素中 1273~1373 K で 1~2 時間保持することで焼結を進ませた、代表的な中空鉄ボールの、外観とシェル断面の写真を Fig.3 に示す。均一な厚さの薄いシェルと大きな空洞から構成されていることが特徴的である。シェル断面には約 20 μm の結晶粒が観察される。原料酸化鉄粒径が約 1 μm なことを考えると、還元・焼結時に大きな結晶粒成長を伴って緻密化が進んだことが判る。結晶粒間には気孔が散在するがその割合は小さく、比較的緻密な組織を形成している。酸化鉄粒子の還元が完了した段階は微細な Fe 粒子であり、その大きな表面積が焼結の促進に寄与して緻密な焼結組織を達成したと考えられる。Fig.3 に示したボールの直径は、還元・焼結工程を経

Fig.2 Temperature dependence of compressive strength in iron hollow spheres.

Fig.3 Appearance (a) and sectional views (b), (c), (d) of iron hollow spheres.

て約26% (体積比で約60%) 収縮している。このような大きな収縮を伴ったにも関わらず、球体からの大きな歪みは見られなかった。形状の対称性が良くシェル厚さが均一に形成されているため、収縮が等方的に進行したためと推定される。

3.2 中空鉄ボールおよび接合体の圧縮特性

Fig.3で示した、直径 $R=4\text{ mm}$ 、シェル厚さ $t=0.08\text{ mm}$ ボールを圧縮試験したときの、荷重-歪み曲線と圧縮中の断面写真をFig.4に示す。歪み量は、変位量 L のボール直径 R に対する割合と定義し、図中には公称歪み(Nominal strain)と表示した。圧縮の開始と同時にボールの上下端が凹み、変位とともに凹みの直径が大きくなる。この領域での荷重は単調に増加している。その後、側面の座屈が始まり荷重が低下する。先に定義した本研究でのボール強度は、上下の凹み変形が終わり、座屈変形へ移行するA点の荷重である。

3種類(22.6 MPa, 12.1 MPa, 2.7 MPa強度)のボールを用いた成型体の、応力-歪み曲線をFig.5に示す。ここでのボール強度は、荷重を空洞を含む直径断面積 $\pi R^2/4$ (R はボールの直径) で割った値を公称応力と定義し、図中表示した。Fig.6には12.1 MPa強度のボールを用いた場合の、成型体の外観と断面の写真を示す。断面写真から、ボール間の隙間の一部は接着剤で埋められていることが判る。接着剤はボール同士を点接合するだけでなく、ボール間に太いネックを作って接合強度を補強する役目も担っているものと考えられる。Fig.5に見られる成型体の圧縮曲線は、いずれの場合もボール単体の場

Fig.4 Stress-strain curves of iron hollow spheres by compressive test.

Fig.5 Stress-strain curves of molding bodies constructed with iron hollow spheres.

Fig.6 Appearance (a) and sectional view (b) of iron hollow sphere adhesion body.

合と異なり、歪みの増加に対して応力変動の小さなプラトー領域が広い範囲に渡って現れることが特徴である。また、プラトー応力は強度の大きなボールを用いたもの程大きくなっていることが判る。さらに歪み量を大きくすると応力が急激に上昇するが、これは成型体の緻密化が進行したことに対応

する。Fig.5に示した圧縮変形挙動はセル構造体に一般的に現れるもので、応力プラトー領域はセル壁の座屈によると説明されている⁸⁾。Fig.2に示したボール単体の荷重-歪み曲線におけるA点以降の座屈挙動が、プラトー領域の強度に関係していると推測される⁹⁾。今後、個々のボールの変化観察などを通して、中空鉄ボールの圧縮変形挙動のメカニズムより詳細に調査する必要がある。一般的に衝撃エネルギー吸収体は、保護する対象物の耐荷重以下でエネルギーを吸収することが求められている。したがって、先頭荷重の突出が無く応力プラトー領域が現れてその変動が小さいFig.3の挙動は、効率的に衝撃エネルギーを吸収するのに好ましい特性である。

3.3 未反応核モデルによる還元挙動の解析

酸化鉄の還元反応は、反応生成物のFe(シェル)と未反応の酸化鉄(コア)が、コア-シェル構造を保って進行すること¹⁰⁾や、固体FeO_xの還元は化学反応律速であること¹¹⁾が報告されている。本研究の中空酸化鉄ボールから中空鉄ボールへの還元は、直径に比べて非常に薄いシェル内での挙動を議論しなければならないが、その反応がトポロジカルに進行するとして、未反応核モデルで説明することを試みる。

Fig.7には、973~1393 Kで反応率の時間依存性を調べた結果を示す。反応率 f は、重量変化から(1)式で算出した。

$$f = (w_0 - w) / (w_0 - w_{Fe}) \quad (1)$$

ここで、 w_0 は処理前、 w は t 秒間の処理後、 w_{Fe} はFeへの還元が完了したときの重量である。 $f=1$ のとき、Fe₂O₃からFeへの還元が完了したことを意味する。Fig.7には、時間とともに反応率は増加し、温度が高いほど短時間で還元反応が進行していることが示されている。

Fig.7のデータを基に、化学反応を律速とした未反応核モデルでの解析を試みる。還元反応は、Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO_x → Feと進行するが、律速となるFeO_x → Fe反応のみを考える。また、本研究で扱う中空酸化鉄ボールや中空鉄ボールは内部に大きな空洞があるため、直径に比べて非常に薄いシェル構造だが、シェル厚さ内ではFeO_x/Feの2層シェル構造を保って還元反応がトポロジカルに進行するとして、FeO_x/Feのコア/シェル構造と同様の解析を行った。化学反応律速のコア-

Fig.7 Hydrogen reduction rate of iron-oxide hollow spheres.

シェル構造では、反応時間と反応率には(2)式の関係がある。

$$t = C_{FeO_x} / kRC_{H_2} [1 - (1-f)^{1/3}] \quad (2)$$

ここで、 t は反応時間、 R は直径、 k は化学反応速度定数、 C_{FeO} と C_{H_2} はそれぞれ、FeO_xとH₂濃度である。Fig.7に示されたデータの中で、未反応部分が残って還元反応が進行中のものについて $1-(1-f)^{1/3}$ を計算し、これと反応時間 t の関係をプロットしたFig.8に示す。両者には直線関係が得られていることが判ったので、それらの勾配から(2)式にしたがって化学反応速度定数 k を求めた。得られた k を $1/T$ に対してプロットした結果を、Fig.9に示す。この図より k の温度依存性を求めると(3)式が得られた。

$$k = 0.045 \exp(-22 \times 10^3 / RT) \quad (3)$$

(3)式より、中空酸化鉄ボールにおけるFeO_x → Fe化学反応の活性化エネルギーは22 kJ/molと算出できた。この値は、固体FeO_xに対して報告されている18.2 kJ/mol¹¹⁾に近い値であり、上記モデルによる解析は妥当と考えられる。以上のことから、本研究の酸化鉄から中空鉄ボールへの還元は、内部に大きな空洞を持った2層シェル構造を維持しながら進行していることが明らかになった。

Fig.8 Relationship between reaction time and the coefficient of the chemical reaction controlled un-reacted core model, $1-(1-f)^{1/2}$.

Fig.9 Temperature dependence of reaction velocity constant in iron-oxide hollow spheres.

4 結 言

酸化鉄粉末を成型して還元・焼結法で作製した, 中空鉄ボールの機械特性や還元・焼結挙動を検討した結果, 以下のことが明らかとなった.

- (1) 還元焼結工程において, 還元は573 K付近から始まり, 873 ~ 973 Kで完了する. 収縮は, 673 Kを超えて始まり1073 K付近までに挙動の大半は終了する. ボール強度はFeへの還元が完了した温度で, 塑性変形モードの出現とともに大きく増加する.
- (2) 中空鉄ボールのシェル断面組織には, 大きく粒成長した結晶粒と気孔が存在するが, 緻密な焼結体を形成している. 還元・焼結時に直径が約40%と大きく収縮するが, 球形からの大きな歪みは認められない.
- (3) 中空鉄ボールの接合体を圧縮すると, 応力変動の小さなプラトー領域が現れ, その平均値はボール強度に依存する.
- (4) 還元挙動を化学反応律速の未反応核モデルで解析した結果, 活性化エネルギーは22 kJ/mol と, 従来固体FeO_xについて報告されている値18.2 kJ/molに近い値が得られた. この結果から, 中空酸化鉄/鉄ボールの還元反応は, FeO_x/Feの2層シェル構造を維持しながらトポロジカルに進行することが明らかになった.

文 献

- 1) N. Kanatake: "Porous-kinzoku no kougyo-riyou to kongo no kadai", SOKEIZAI, 6(2006)14-17.
- 2) T. Miyoshi: "Yo-yu hou ni yoru porous alminum", SOKEIZAI, 6(2006)10-13.
- 3) H. Yoshimura, K. Shinagawa, K. Murakami, Y. Sukegawa, M. Harada, and Y. Mihara: "Mechanical Characteristics of Metallic Hollow Sphere Structure", Trans. Jpn. Soc. Mechanical Engineers, 71(2005)86-92.
- 4) U. Waag, L. Schneider, P. Lothman, G. Stephani, and B. Kieback: "Metallic hollow spheres-a newproduct", Proc. of 2000 powder metal., (2000)379-382.
- 5) O. Anderson, L. Schneider, G. Stephani, and B. Kieback: "Novel metallic hollow sphere structures", Advanced Engineering Materials, (2000)192-195.
- 6) M. Horikawa, H. Yoshimura, Y. Hiura, K. Shinagawa, and Y. Mihara: "MHS no henkei-kyodo ga seikeitai no ashukutokusei ni oyobosu eikyo", Jpn. Soc. Technology of Plasticity, Spring Meeting, (2009)79-80.
- 7) Y. Fukuda: "Chukutetsu-beads (TEC-BALL) no tokusei to oyoi-kaihatsu", KINZOKU, 79(2009)58-62.
- 8) L.J. Gibson and M.F. Ashby: CELLULAR SOLIDS, PERGAMON PRESS, (1988)
- 9) Y. Fukuda, L. Weiping, and T. Toyo-oka: to appear in elsewhere.
- 10) Y. Nomura, H. Nakagawa, T. Maeda, K. Nishioka, and M. Shimizu: "Rapid Reduction of Fine Iron Ore Transported with CH₄ Gas", Tetsu-to-Hagane, 91(2005)11-17.
- 11) S. Ban-ya, Y. Iguci, and T. Nagasaka: "Rate of Reduction of Liquid Wustite with Hydrogen", Tetsu-to-Hagane, 70(1984)59-66.