粉末圧延法によるモリブデン薄板について

田村 皖司*・野田 龍彦*・山崎 修**

K. Tamura, T. Noda and O. Yamazaki: Über das pulvergewalzte Molybdänband.

Molybdänband wurde aus Pulver durch Pulverwalzen hergestellt. Die Duktilität der gesinterten Bänder und die mechanischen Eigenschaften der völlig behandelten Bänder sind mit den der Bänder verglichen, die auf übliche Weise durch Pressen-Durchstromsinterung erhalten waren. Das Band, das 1700°C 2 Stunden im Wasserstoffstrom gesintert war, war duktiler als Pressling, das in der festen Matritze verformt war und dieselbe gesinterte Dichte hat. Die Verformbarkeit des durch Pulverwalzen erhaltenen, dünnen Bandes war besser als die des auf übliche Weise hergestellten, dünnen. Der Unterschied der beiden Vorgänge für die Herstellung des dünnen Bandes, Pulverwalzvorgang und gewöhnlicher Press-Durchstromsinterungsvorgang, sind besprochen.

(Received July 17, 1967)

I 緒 言

モリブデンの薄板は現在粉末冶金法の技術によって製造されている。すなわち静圧プレスによって作製した圧粉体を予備焼結後、直接通電加熱を行ない高密度焼結体を得る。この焼結体は脆いため、その延性を向上させるために圧延前に温間鍛造により強加工を施し加工組織を形成する。一方粉末圧延成形法は本質的に薄板製造に最適な粉末成形法である。それに加えて前報¹⁾でも指摘したように、ダイス中での圧縮成形と比較してロール間でのそれは著しく効率がよく、ダイス中では容易に得られぬ高密度化が比較的容易に達成できる。この効果は塑性変形能の小さい金属（たとえば今回のモリブデンあるいはタングステン）では特に著しいものと考えられる。今回は、粉末圧延成形体を出発素材として薄板を作製していく場合、従来のプレス法に比して焼結体の延性、最終板の機械的性質にどのような特徴がみられたかについて報告する。

II 実験方法

使用したモリブデン粉末は Tafel 1 にみるもので、使用直前に 850°C で 1 時間水素気流中で還元を行なった。圧延はロール直径 300mm の横型圧延機²⁾を用い、3 r.p.m. の一定スピードで行なった。巾 75mm の長尺圧延成形板の中央から巾 40mm、長さ 250mm の板を切り出し焼結を 1700°C、2 時間水素気流中で行なった。焼結後の温間圧延は、作業ロール直径 50mm の 4 段圧延機で数パス行ない、厚さ約 70% 圧延後同上圧延機によって室温圧延（以下冷延という）し、0.1mm の厚さとした。なお温間圧延用の予備加熱は 900°C とした。

Tafel 1 Mittlere Korngröße und Sauerstoffsgehalt der verwendeten Pulver.

Nummer	Mittlere Korngröße* (Mikron)	Sauerstoffsgehalt (Gew.-%)*
1	3.80	0.13
2	2.05	0.25
3	1.25	0.34

* Nach der Reduktion (850°C, 1 Stunde) im Wasserstoffstrom.

** Mittlere Korngröße wurde durch "Fisher Sub-Sieb Seizer" gemessen.

一方プレス法の試料は現在実用されているごく標準的な方法により作製し、同じく厚さ 0.1mm の薄板とした。これらの薄板について、焼鈍特性を常温での組織検査とテンシロンによる引っ張り試験により検討した。Tafel 2 に両行程を図示した。

また焼結体の延性を調べるためにフローティングダイス中で 35mm×10mm×0.6~0.8mm の板を種々の圧力で成形するとともに、圧延板から同一サイズの板を切り出し試料とした。これを上述と同一条件で焼結し、焼結体の室温での曲げ角度を簡単な曲げ試験機で測定し延性比較の目安とした。

III 実験結果

1. 圧延条件が成形板の性質にあたえる影響ならびに焼結

ロールスピードを一定 (3 r.p.m.) としてロール間隔

* 金属材料技術研究所 東京都目黒区中目黒 2 の 300

** 東芝電気株式会社砂町工場 東京都江東区北砂 5 丁目 21 番

の大きい方が強度が高い。図からわかるように平均粒度が小さくなるに伴い、圧縮成形性が悪くなる。また粉末の凝集のために板の性質が不均一になってくる。しかし 2.05μ のものでは巾と圧延方向での板厚と密度とのバラツキは $\pm 5\%$ の範囲内にあり以後の実験に不都合は生じなかった。

Abb. 2 はロール間隔を一定 (0.1mm) としてロールスピードを変化した場合であるが、図にみるようにスピードが速くなると性質は低下している。このことから以下の実験ではロールスピードを 3r.p.m. と一定にした。

ロール間隔をいろいろかえて密度の異なった板をつくりその焼結を行なった結果が Abb. 3 である。 1.25μ の粉末では、 1700°C 、2時間の焼結で焼結密度はすでに飽和値に達しているが、粒度の粗いものでは圧粉密度への依存性が残っている。いずれの粒度の場合も、プレス法のもの（黒丸）と圧延成形板（×印）との間に密度の差はみられない。以下の実験には焼結性および圧延成形性が中間である 2.05μ の粉末について主に検討を加えた。

Abb. 3 Abhängigkeit der gesinterten Dichte von der grünen Dichte. Im Wasserstoff 2 Stunden gesintert.

2. 焼結体の加工ならびに熱処理

次に厚さ 0.6mm の焼結板を温間圧延し、厚さ減少率に対する機械的性質特に伸びの変化をみたものが Abb. 4 である。伸びは厚さ減少率 30% の点で最小となり以後圧延率が大きくなるにつれて漸次増加していく。密度変化と図中に示す顕微鏡組織写真とから、 30% までは空孔の偏平化による密度上昇が起こり金属部は極度の不均一変形を受けていると思われる。これ以上の圧延率において金属部の変形は均一変形に近づき写真にみるような加工組織を生ずる。 $60\sim 70\%$ 温間加工したものは冷間圧延が容易であり、中間焼鈍をまじえた 50% の冷延に

Abb. 4 Änderung der mechanischen Eigenschaften mit dem Warmwalzgrad.

よって 0.1mm 厚さの試料とした。

Abb. 5 には冷延後に行なった中間焼鈍温度が最終板の伸び、引っぱり強さ、硬さとに与える影響を示した。中間焼鈍回数は 2 回のものが最も伸びがあったので以下 2 回 15% 圧延することに行なった。図の横軸は最終焼鈍温度である。硬さは中間焼鈍温度によってほとんど差がないが、伸びにはかなりの差がみられる。すなわち 700°C で伸びは最低、900°C で最高、1000°C でやや減少する。したがって伸びの大きな試料を作るために以後 900~950°C の温度で中間焼鈍を行なった。

3. 粉末圧延法とプレス法との比較

プレス法の試料は焼結体を温間鍛造してはじめて以後の圧延が可能であり、同様に Tafel 2 のようにして 0.1mm 厚とした。加工歴、特に先行する冷延率の差が加工組織に反映していることが写真から知られる。この薄板を種々の温度で 10 分間焼なましたものの顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。プレス法、粉末圧延法ともに 1200°C で再結晶を終了しており、温度が上昇しても粒

Abb. 5 Einfluss der Zwischenglühtemperatur auf die mechanischen Eigenschaften des völlig behandelten, endgeglühten Bandes.

Photo. 1 Mikroskopisches Gefüge des geglühten Bandes. Zahlen auf Photos zeigen mittlere Korngrösse der rekristallisierten Bänder. Mittlere Korngrösse = $10^3/\sqrt{m}$ (μ), m: Zahl der Körner in 1mm^2 .

Abb. 6 Änderung der mechanischen Eigenschaften mit Endglütemperatur.

成長を示していない。再結晶粒子は加工組織の差を反映してプレス法の方が大きく、また圧延方向に沿って長く伸び同時にその方向に並んでいる程度が粉末圧延法のものより大きい。

これらの試料の引っぱり強さ、降伏値および伸びをAbb. 6に示した。粉末圧延法の方がプレス法のものより引っぱり強さ、降伏値の高いのは単なる加工歴の違い、すなわち再結晶粒子の大きさと、加工ならびに再結晶集合組織の差によるものと想像される。しかしワーキングレインジと通称される値、すなわち(引っぱり強さ - 上降伏値) / 引っぱり強さ × 100(%)の値はプレス法では3~7%, 粉末圧延法では13~18%と後者がかなり大きい。

次に焼結体の延性について述べる。Abb. 7, Abb. 8は曲げ試験の結果で、いろいろの焼結密度の試料につき常温で3mmφのエッジに沿って曲げたときの曲げ角度をたて軸に示してある。粒度が2.05μでも3.80μでも両者とも粉末圧延成形した板の方がプレス法のものよりよく曲がる。特に密度が約9.3g/cm³を越えると圧延板は密度の増加とともに著しく曲げ特性が良好になる。

Abb. 8 Biegewinkel des gesinterten Pulverbandes und der des gesinterten Presslings. Prüfung: Raumtemperatur, Sinterung: 1700°C, 2 St., Korngrösse 3.80μ.

IV 結果に関する考察

粉末圧延法によってモリブデン薄板を製造する場合には、使用するモリブデン粉末の保存法には特に注意する

Abb. 7 Biegewinkel des gesinterten Pulverbandes und der des gesinterten Presslings. Prüfung: Raumtemperatur, Sinterung: 1700°C, 2 St., Korngrösse 2.05μ.

必要がある。なぜなら、粉末の保存法によっては厚さ、密度ならびに抗折強度が大きく変動するからである。すなわち粉末を湿度の比較的高い容器中、空气中、デシケーター中および真空中に保存したのち圧延成形板の厚さ、密度と強度を調べたところこの順に値が低くなり、特に真空中保存のものは強度の低下が著しかった。還元後の保存時間も成形板の性質に影響を与え、時間の長いものほど一般に厚さ、密度、強度は大きくなった。これと同様なことを Dawihl と Frisch^{3,4)} も指摘している。それはいろいろの金属ならびに非金属粉末にいろいろなガスが表面に吸着層を形成した時 (WC, TiC では Co 層) の充填の問題を調べており、その結果一般に吸着層が存在すると充填度の良くなること、また真空中に保存した粉末は圧縮成形性と成形体強度の低下することを報告している。このような問題については進めていかねばならないが、今回のように微細で、塑性の小さい粉末では圧延前の保存には十分注意を払うべきである。

焼結体の結晶粒度はプレス法でも粉末圧延法でも密度が高く結晶粒の成長したものでは約 8μ と一定になり、両者の間には差が認められなかった。常温の曲げ角度が常温の延性を表現しているものと考え、延性の差は前報¹⁾ に述べたような圧粉成形様式の違いによって再結晶粒界における不純物濃度が異なってくるためと思われるが現在のところは単なる推定の段階である。今後は脆性遷移温度を測定する予定である。

焼結体の温間鍛造、温間圧延のところで用いた鍛造、圧延率は当然のことながら見掛け上のものであって、金属部の真の変形度はこれより小さく変形の不均一度も大きいであろう。この点は集合組織検討の際に特に問題となろう。ここで空孔を含む焼結体の見掛の圧延率について Abb. 9 にみるようなモデルについて考察してみよう。この場合圧延率は厚さの減少率とし、試料の圧延時の巾広がりはないものとする。いま見掛の厚さ t_A なる焼結体 A を圧延して B (厚さ t_B) になったとすると見掛け上の圧延率は、

$$(A \rightarrow B) = \frac{t_A - t_B}{t_A} \times 100(\%) \quad (1)$$

である。次に実際の圧延率を焼結体 A 中の金属部分のみが均一に変形するとした場合の平均圧延率と定義しよう。すなわち焼結体 A 中から空孔をすべて取り除いて同一長さ t_C と巾をもつ C を考えその厚さを t_C とする。この C を圧延して長さが B のそれ (t_B) に等しい板 D にもっていきその厚さを t_D とすると、上で定義した実際の圧延率は

$$(A \rightarrow C \rightarrow D) = \frac{t_C - t_D}{t_C} \times 100(\%) \quad (2)$$

となる。

ここで A を圧延して、パスの度ごとに t_B と t_D とを測定してゆきやがて $t_B = t_D$ になった所をみると B の体積

Abb. 9 Beziehung zwischen wirklichem und scheinbarem Walzgrad (I-I). (II-II): Abhängigkeit des scheinbaren Walzgrades, der erforderlich ist, um alle Poren wegzunehmen, von der anfänglichen Porosität des gesinterten Presslings.

は C のそれに等しくなっている。すなわち $t_B = t_D$ になる点は上の定義によれば B 中の空孔が消滅した点をあらわす。したがってそれ以後は見掛けの圧延率は実際の圧延率に等しくなると考える。

以上のことをまとめたのが図のグラフであり、破線は空孔率の異なった A (0, 12, 24.2, 27, 35%) を圧延した場合の見掛けの圧延率 (横軸 I) と実際の圧延率 (たて軸 I) との関係を示す。黒丸と実線とは圧延 $A \rightarrow B$ を行なって求めた実測値を示す。点線と実線との接点は $t_B = t_D$ の点すなわち焼結体の空孔体積が理論上ゼロになった時の A の実際の圧延率に相当する。光学顕微鏡的観察の結果でもほぼこの点で空孔が消失している。曲線 (II-II) は空孔体積がゼロになった時の見掛け上の圧延率 (たて軸 II) を焼結体の最初の空孔率 (横軸 II) との関係で示したものである。Abb. 2 で伸びが最小になる見掛け上の圧延率はほぼ圧延板の密度が 100% に達する点に相当しており、一回の圧延率がこの値を越すとワレが発生する。

一方プレス法の場合は鍛造の段階で空孔は完全に消失

するだけでなく、かなりの変形を受けており温間圧延時の圧延率は粉末圧延法のものとは全く異なっている。粉末圧延法の特徴の一つは低温焼結できわめて延性の大きな焼結体が得られることで、プレス法のように鍛造を行なう必要がなくなつたに温間圧延を行なうことができる。また上の考察からもわかるように薄板にもっていくまでの変形加工度が全体としてプレス法の場合よりもきわめて小さいので圧延集合組織形成の程度もきわめて小さいといえる。透過X線写真法によって調べたところプレス法薄板の圧延組織は(100) [011]⁵⁾ 主方位を中心に鋭く形成されており、粉末圧延法によるものではその分散がかなり大きかった。再結晶集合組織についても同様の傾向がみられた。

ワーキングレインジの大きいことも粉末圧延板の大きな利点で、その加工性がプレス法のものよりもよいことを示しており、先の異方性についての観察とともに深絞り性の良好なことを暗示している。これらの問題につい

ての詳細な検討は後日にゆずりたいと思う。

V 結 論

粉末圧延法によってモリブデン薄板を作り通常のプレス法と比較した。圧延法では焼結体の延性がプレス法による同一密度のものに比してきわめて大きく、加工性がすぐれている。実際問題として鍛造を行なう必要がない。圧延法による最終薄板のワーキングレインジが大きく、異方性も少ないのでプレス法による薄板よりも加工性が良好である。

参 考 文 献

- 1) 田村, 野田, 山崎: 本誌.
- 2) 田村, 野田: 本誌, 11 (1964), 236.
- 3) W. Dawidl und B. Frisch: Arch. Eisenhüttenwes., 34 (1963), 787.
- 4) B. Frisch: Arch. Eisenhüttenwes., 38 (1967), 151.
- 5) M. Semchyshem and C.A. Timmons: Trans. AIME, 194 (1952), 279.

MPIF ニュース

1970年度国際粉末冶金会議

最近開かれたプログラム委員会(会議委員長 Kempton H. Roll)において、1970年度国際粉末冶金会議での議題が決定しました。

主 催 Metal Powder Industries Federation, American Powder Metallurgy Institute

場 所 waldorf-Astoria, New York

7月13日から始まる4日間の会議では16 technical sessionsを予定することが決定され、2つの共通 session が各午前と午後に行なわれます。

論文は次の議題に合ったものが要求されています。

-New Processes for Producing P/M Mill Shapes
-Porous P/M Products for Sound Attenuation and Filters
-New Methods of Metal Powder Preparation
-A Statistical Approach in Classifying Metal Powders
-P/M Preforms for Forging, Extrusion, etc.
-P/M Refractory Materials and Composites
-Non-Destructive Testing of P/M Parts
-Automation in Producing P/M Parts and Products
-P/M Friction Materials
-A Review of P/M Technology Fundamentals
-Producing Superalloys through Powder Metallurgy

また、その会議の開催期間中に最新の工業発展を示す粉末冶金製品等の展示会が開かれます。

論文の件、その他くわしいことについては、Peter K. Johnson, Metal Powder Industries Federation, 201 East 42nd Street, New York, N.Y. 10017, U.S.A. にお問い合わせ下さい。