研 究

MA 合成した Fe-48at%Cr 合金の SPS 成形におよぼす Al 添加の効果

松井 則男^{☆1}, 小林 慶三^{☆2}, 杉山 明^{☆2}, 尾崎 公洋^{☆2}^{☆1} 名古屋市工業研究所, 〒456-0058 名古屋市熱田区六番三丁目 4-41.^{☆2} 名古屋工業技術研究所, 〒462-8510 名古屋市北区平手町 1-1.

Effects of Al Addition on Forming of Mechanical Alloyed Fe-48at%Cr Alloys by SPS Process

Norio Matsui^{☆1}, Keizo Kobayashi^{☆2}, Akira Sugiyama^{☆2} and Kimihiro Ozaki^{☆2}^{☆1} Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-4-41 Rokuban Atsuta-ku, Nagoya 456-0058.^{☆2} National Industrial Research Institute of Nagoya, AIST, MITI, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462-8510.

Received July 27, 1998

SYNOPSIS

Fe-48at%Cr alloy powders were synthesized by mechanical alloying (MA) of Fe powder and Cr powder using a planetary ball milling for 180ks under 1.33kPa argon gas atmosphere. In order to consolidate the MA powder at a lower temperature, 0.5~5.0mass%Al powders were mixed with the MA powder for 36ks by a planetary ball mill. The results of DSC indicated that Al powders were not reacted with mechanical alloyed powders and remained as primary powders. The obtained mixed powders were consolidated by spark plasma sintering (SPS) apparatus.

By the addition of Al, the starting temperature of the shrinkage of mixed powders during SPS was reduced to lower of 100~150K than that of mechanical alloyed powders. However, the sintered bodies containing more than 2.5mass%Al were brittle because of the formation of FeAl intermetallic compound during a sintering process. The sintered body which contained 0.5mass%Al had fine microstructure and the hardness of 350~370HV.

KEY WORDS

mechanical alloying, spark plasma sintering, Fe-Cr alloy, Al, FeAl

1 緒 言

Fe-Cr 合金はフェライト系ステンレス鋼と総称され、耐応力腐食割れ性¹⁾や耐孔食性²⁾に優れている。また、Ni を含有しないので省資源の観点からも注目されている^{3,4)}。Fe-Cr 合金に関しては多数の報告⁵⁾がなされているが、その製造方法のほとんどは溶解法である。溶解法では Fe-Cr 2 元系状態図⁶⁾にあるように、47~49at%Cr 組成において、硬くて脆い σ 相の生成⁷⁾が考えられる。そこで、著者らはこれまでにメカニカルアロイング (以下、MA と記す) 法と放電プラズマ焼結 (以下、SPS と記す) 法を組み合わせた MA-SPS プロセスにより Fe-Cr 合金を作製し、その合金化の過程を含めた MA 粉末の特性および焼結体の特性について報告してきた^{8,9)}。Fe-48at%Cr 合金を MA-SPS プロセスで作製した場合、不純元素として Si が約 2mass% 以上混入しなければ σ 相が生成しにくいこと、SPS による焼結では 1073K で 300s 間保持することにより緻密な焼結体が得られることなどを明らかにした。

しかし、SPS 成形においては黒鉛型を使用するため、焼結時に型と Fe や Cr との反応が懸念される。そのため、より低温で

の焼結が望ましいものと考えられる。これまでに高融点材料の低温焼結方法として Al の液相を利用した金属間化合物の低温焼結に関する報告^{10,11)}がなされており、本合金についても Al の利用による低温焼結の可能性が期待される。

そこで、本研究では MA 合成した Fe-48at%Cr 組成の粉末に Al 粉末を添加し、焼結性の変化について検討した。

2 試料および実験方法

2.1 Fe₅₂Cr₄₈ 合金の MA 合成

出発原料として Fe 粉末 (99.86mass%Fe) と Cr 粉末 (99mass%Cr) を用い Fe-48at%Cr 組成に秤量後、雰囲気制御が可能な遊星型ボールミル (伊藤製作所製 LA-PO₁) を使用して、自転および公転の回転数が 200r.p.m. で 180ks 間 MA 処理を行った。容器 (500ml) およびボール (10mm ϕ) には硬質鋼 (11mass%Cr) 製を用い、ボール重量の 10% に相当する粉末を処理した。また、MA の雰囲気は 1.33kPa の減圧アルゴンガス雰囲気とした。得られた Fe-48at%Cr 組成の MA 粉末 (以下、Fe₅₂Cr₄₈ 粉末と記す) は X 線回折により相の同定を行った。

2.2 Fe₅₂Cr₄₈ 粉末 + Al 混合粉末の作製

Fe₅₂Cr₄₈粉末は粒径が細かく硬度が高くなっており、Al粉末(99.5mass%Al, 平均粒径100 μ m)との比重差もあるため、通常の混合機では均一な混合が難しかった。そこで、MAに使用した遊星型ボールミルを混合機として使用した。Al粉末の添加量はFe₅₂Cr₄₈粉末の重量に対して0.5, 1.0, 2.5, 5.0mass%と変化した。容器およびボールの大きさや材質、混合した粉末の重量比および雰囲気は上記のMA処理と同様である。ただし、混合中にAl粉末がMA粉末と反応しないように容器の回転数は150r.p.m.に減速し、混合時間も36ksとした。得られたFe₅₂Cr₄₈粉末+Al混合粉末(以下、混合粉末と記す)はX線回折による相の同定、SEM/EDXおよび熱分析による解析を行った。

2.3 混合粉末の固化成形

固化成形は放電プラズマ焼結機(住友石炭鉱業製 SPS-510L)を使用し、33MPaの加圧下において1073Kまで加熱して300s間保持することにより行なった。成形は内径が15mm ϕ の黒鉛型を用い、温度測定はK熱電対を黒鉛型内に3mm挿入して行った。このとき、焼結に伴う試料寸法(厚み)の変化を測定した。なお、試料寸法の変化量には加熱に伴う黒鉛型の熱膨張も含まれている。得られた焼結体はビッカース硬度測定、光学顕微鏡による組織観察およびX線回折による相の同定を行った。

3 実験結果および考察

3.1 混合粉末の特性

Fe₅₂Cr₄₈粉末のX線回折パターンをFig.1に示す。FeとCrが均質化したと考えられるFe-Crのピークだけが検出された。このFe₅₂Cr₄₈粉末に0.5~5.0mass%のAl粉末を添加し、36ks間混

Fig.1 X-ray diffraction patterns of mechanical alloyed Fe₅₂Cr₄₈ powders milling for 180ks.

合した粉末のX線回折パターンをFig.2に示す。すべての混合粉末はMA粉末と同じFe-Crのピークを有しており、Alの明瞭なピークは観察されなかった。5.0mass%Alを添加した混合粉末からはAlのピークが微量ながら検出されたが、Al化合物のピークは検出されていない。この混合粉末のSEM/EDXによる分析結果をFig.3に示す。軟らかいAl粉末が硬質なMA粉末を包み込んでいる様子がわかる。遊星型ボールミルを用いて回転数150r.p.m.で36ks間行った混合では、Al粉末がMA粉末と反応せずAlの状態が残っていることが確認できた。

5.0mass%Al混合粉末の熱的特性をDSCにて調べた結果をFig.4に示す。約933KでAlの溶融が生じ(Fig.4の矢印a)、その直後に発熱反応(Fig.4の矢印b)が観察された。すなわち、Alが溶融すると同時に化合物を生成することが判った。このため、Fe-Cr合金ではAlの液相を利用して焼結性を改善することは難しいことがわかる。そこで、Alが溶融する直前の軟化状態を利用することにより、焼結性の促進を図った。なお、850K付近で観察された発熱ピークはAl粉末表面に圧着されたMA粉末(Fig.3参照)がAlと部分的に反応したものと推定される。

3.2 混合粉末の固化成形

SPSによる固化成形で、混合粉末を1073Kで300s間保持しても、Al粉末を添加した効果は観察されなかった。この原因としてSPSの昇温速度が0.83K/sと速いため、Alが軟化状態で十分な応力を受けて変形することができないものと考えられた。すなわち、Alの変形が十分生ずる前に、化合物が生成する温度へ加熱されたものと推察される。このため、Alの融点以下で一定時間保持する予備成形実験を行った。その結果、723Kで300s間保持した場合の密度が最も高くなることが判

Fig.2 X-ray diffraction patterns of mechanical alloyed Fe₅₂Cr₄₈+Al powders mixing for 36ks. (a) 5.0mass%Al, (b) 2.5mass%Al, (c) 1.0mass%Al and (d) 0.5mass%Al

Fig.3 SEM image and EDX mappings of mechanical alloyed $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{48}+5.0\text{mass\%Al}$ powder. (a) SEM image, (b) Al $\text{K}\alpha$, (c) Fe $\text{K}\alpha$ and (d) Cr $\text{K}\alpha$

Fig.4 DSC curves of mechanical alloyed $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{48}+5.0\text{mass\%Al}$ powder.

Fig.5 Shrinkages of mechanical alloyed $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{48}+\text{Al}$ powders plotted against temperature during a SPS process.

た。そこで、SPSにおける焼結パターンは723Kで300s間保持した後、1073Kで300s間保持する二段成形とした。 $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{48}$ 粉末および混合粉末のSPS成形における収縮曲線をFig.5に示す。Al粉末を含まないMA粉末は723Kで300s間保持してもほとんど収縮しなかったが、混合粉末は保持中に収縮が進行していることがわかる。また、混合粉末は1073Kまで加熱する際にも急激な収縮を示している。これらの結果から、 $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{48}$ 粉末にAlを添加すると収縮開始温度が低くなり、黒鉛型との反応も減少するものと考えられる。

得られた焼結体のX線回折パターンをFig.6に示す。すべての焼結体からFe-Crのピークが検出された。これは $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{48}$ 粉末のSPS成形体と同じ結果であった。しかし、Al粉末の添加量が2.5mass%および5.0mass%の焼結体からは、微量ながらFeAlのピークが検出された。なお、FeAlのピーク高さは、Al

粉末の添加量が多い5.0mass%Al焼結体の方が大きくなっており、FeAlが多く生成したものと推察される。この化合物は混合粉末では観察されなかったことから、Fig.4のAlの溶解直後に生ずる発熱反応によって、SPS成形時に生成したものと考えられる。

得られた焼結体のビッカース硬度をFig.7に示す。Al粉末の添加量が1.0mass%以下では、Fe-48at%Cr合金の硬度とほとんど差がなく350Hv程度であった。しかし、2.5mass%以上Alを添加した焼結体ではAl量の増加とともに硬度は上昇している。5.0mass%Alを添加した焼結体にビッカース硬度測定を行うと、Fig.8に示すように圧痕の周囲にクラックが発生する場合があった。クラックが発生した場合の硬度は500Hv前後であることから、FeAl化合物相が含まれる部分であろうと推察

Fig.6 X-ray diffraction patterns of consolidated $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{48}+\text{Al}$ alloys by SPS using mixed powders. (a) 5.0mass%Al, (b) 2.5mass%Al, (c) 1.0mass%Al and (d) 0.5mass%Al

Fig.7 Hardness of consolidated $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{48}+\text{Al}$ alloys at various Al contents by SPS using mixed powders.

される。Alを添加することによりFeAl金属間化合物が生成すると、焼結体の機械的特性は低下するものと考えられる。

0.5mass%Alを添加した焼結体の光学顕微鏡組織をFig.9に示す。ポアもほとんどなく、均一微細な組織を示しており、その硬度は350~370Hvであった。本混合粉末はSPSを用いた固

Fig.8 Optical micrograph around the indentation for vickers hardness of consolidated $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{48}+5.0\text{mass}\%\text{Al}$ alloy by SPS using mixed powder.

Fig.9 Microstructure of consolidated $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{48}+0.5\text{mass}\%\text{Al}$ alloy by SPS using mixed powder.

化成形において約600Kで収縮が開始し、Alを添加しなかった $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{48}$ 粉末より120K低い温度であった。0.5mass%Alを添加することにより、Fe-48at%Cr合金の特性を損なうことなく、低温での固化成形を実現できた。

4 ま と め

MA合成した $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{48}$ 粉末にAl粉末を混合し、SPS成形を行い、焼結性におよぼすAl添加の効果について検討した。さらに、得られた $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{48}$ 粉末+Al合金の特性について調べた。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) MA合成した $\text{Fe}_{52}\text{Cr}_{48}$ 粉末とAl粉末を遊星型ボールミルを用いて回転数150r.p.m.で36ks間混合すると、Al粉末とMA粉末は反応せず、Alを均質分散することができる。
- (2) Alを添加することにより、Fe-48at%Cr合金のSPS成形における収縮開始温度が約100~150K低温になる。しかし、2.5mass%以上のAlを添加した場合、焼結時にFeAl化合物

が生成し、硬く脆い材料になる。

- (3) 0.5mass%Al を添加して SPS 成形すると、Fe-48at%Cr 合金より 120K 低い約 600K から収縮が開始する。得られた焼結体の組織は均一微細で、そのビッカース硬度は 350～370Hv を示す。

文 献

- 1) 日本金属学会: "改訂 4 版金属便覧", 丸善, (1982)525.
- 2) 日本金属学会: "改訂 4 版金属便覧", 丸善, (1982)1245.
- 3) 下平三郎: "高強度フェライトステンレス鋼(2)", 日本金属学会会報, 16(1977)157-171.
- 4) 細井祐三: "ステンレス鋼の精製技術の進歩と材料の耐食性", 日本金属学会会報, 16(1977)405-413.
- 5) 例えば福田 正, 形浦安治, 音谷登平: "Fe-30%Cr 合金の機械的性質に及ぼす炭化物および窒化物の影響", 日本金属学会誌, 54(1990)93-100.
- 6) Binary alloy phase diagram, American Society for Metals, (1986) 822.
- 7) 五十嵐 廉, 本吉健也: "Fe-Cr-Ni 系焼結合金における σ 相粉末の挙動について", 粉体および粉末冶金, 20(1974)261-267.
- 8) 松井則男, 小林慶三, 杉山 明, 尾崎公洋: "メカニカルアロイング法による Fe-Cr 合金の合成とその固化成形", 粉体および粉末冶金, 44(1997)560-564.
- 9) 松井則男, 小林慶三, 杉山 明, 尾崎公洋: "MA 粉末をパルス通電焼結した Fe₅₂Cr₄₈ 合金の特性", 粉体および粉末冶金, 44(1997)1121-1125.
- 10) 小林慶三, 坂崎一茂: "Al 液体を利用した FeAl 金属間化合物の成形", 粉体および粉末冶金, 42(1995)1247-1251.
- 11) 小林慶三, 尾崎公洋, 杉山 明, 榎原照男: "メカニカルアロイング合成した Al 基合金を用いた FeAl の合成", 43 (1996)1203-1207.