研 究

メカニカルミリング処理した共析鋼粉の固化成形

飛鷹 秀幸^{☆1}, 木村 勇次^{☆2}, 高木 節雄^{☆1}^{☆1}九州大学大学院工学研究科材料工学教室, 〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1.^{☆2}九州大学, [(現) 金属材料技術研究所, 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1].

Consolidation of Eutectoid Steel Powder with Mechanical Milling

Hideyuki Hidaka^{☆1}, Yuuji Kimura^{☆2} and Setsuo Takaki^{☆1}^{☆1}Materials Engineering Group, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku, Fukuoka 812-8581.^{☆2}Kyushu University, (Present Address: National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047).

Received August 10, 1999

SYNOPSIS

The mechanically milled Fe-0.8mass%C alloy powder (MM powder) was packed in stainless steel tubes and hot-rolled to consolidate powder to the bulk material with full density (MM bulk material), and the mechanism during consolidation of the MM powder was investigated by means of tensile testing at the consolidation temperature (973K) using the MM bulk material. The MM bulk material has micro-duplex structure which consists of ferrite and cementite grains of the size; 0.3 μ m. The deformation stress of the MM bulk material is small as 80MPa at 973K, while high as 1700MPa at room temperature. Although the total elongation was not so large (about 100%) under the condition of strain rate; 10^{-2} ~ 10^{-1} /s⁻¹ at 973K, the m value was estimated at 0.3. Besides, it was confirmed that there were few dislocations within ferrite grains after tensile testing. These results demonstrate the fact that the MM bulk material deforms through the grain boundary sliding. Since the grain size in MM powder before consolidation (about 0.1 μ m) is smaller than that in the MM bulk material (about 0.3 μ m), MM powder is through to undergo superplastic deformation based on grain boundary sliding during the consolidation by hot-rolling.

KEY WORDS

mechanical milling, Fe-C alloy, consolidation, fine grain, superplasticity

1 緒 言

金属粉末を繰り返し圧接・鍛造するメカニカルミリング(MM)法は、ばく大な歪を金属に付与することが可能であり、内部組織をナノサイズにまで微細化できる点に特徴がある。しかし、MM法で得られる素材は粉末であり、構造用材料として利用するにはこれを固化成形し、バルク化するプロセスが必要となる。そこでわれわれは、一つの方法としてMM処理した粉末(MM粉末)をステンレスパイプに真空封入し熱間圧延により固化成形する Mechanical Milling and Consolidation (MMC)プロセスを提案した。この方法はあくまでも熱間押出加工を模擬したもので、長時間MM処理したFe-0.8mass%(%)C合金粉末はHv1200程度にまで加工硬化している¹⁾にもかかわらず、MMCプロセスによりほぼ真密度まで緻密化できる。このような硬質の粉末が700°Cという比較的低温で十分に固化成形できることは注目すべきである。このように優れた緻密化特性が発現する理由として、MM粉末自体が固化成

形中に超塑性変形している可能性も示唆されたが、そのメカニズムはいまだ明らかにされていない。本研究は、MM処理した共析鋼粉の固化成形機構を明らかにすることを目的として、Fe-0.8%C合金粉末に関して、まず固化成形条件を調査したのち、得られたバルク材の高温変形挙動を検討した。

2 実験方法

原料粉末は、(フェライト(α Fe)+セメンタイト(θ))二相組織を有するFe-0.8%C合金粉末である。MM処理は、直径10mmの鋼球(300個)と粉末を重量比が20:1になるように配合して、SUS304製のボット(容積:0.42L)に充填し、Arガス雰囲気中で遊星型ボールミル装置を用いて最長360ksまで行った。得られたMM粉末は45 μ m以下(-325mesh)に分級後、873Kで脱ガス処理を行い、直径16mm(肉厚1mm)のステンレス鋼製パイプに真空封入した。これを923~1023Kで厚さ約1.2mmまで熱間圧延することにより固化成形した(MMバルク

材)。また、比較材として、MM処理を施していない粉末を973Kで固化成形したバルク材(MMなし材)を同様な手順で作製した。

走査電子顕微鏡(SEM)観察は、固化成形体のRD面について行った。透過型電子顕微鏡(TEM)観察は、以下に示す手順で作製した試料についてそれぞれ行った。MM粉末はカーボニル鉄粉と1:1の重量割合で混合した後、直径3mmの穴開け加工をしたステンレス鋼製の円柱容器($\phi 10\text{mm} \times 10\text{mm}$)に充填し、これを冷間プレスにより厚さ約3mmまで圧縮変形して圧粉体を得た。圧粉体および固化成形体は、放電加工とエメリー研磨により $\phi 3\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ のディスク状に加工した。これらのディスクは過塩素酸10%・酢酸90%の電解液を用いたツイングジェット法で研磨してTEM観察用の薄膜に仕上げた。

硬度は、マイクロビッカース硬度計を用いて測定し、荷重9.8Nで10点測定したのち上下2点を除いた8点の平均値とした。引張試験は、インストロン型試験機を用いて973KにてArガス雰囲気中で行い、歪速度は $10^{-4} \sim 10^{-1}/\text{s}$ の間で変化させた。なお、試験片は、固化成形体を $40 \times 10\text{mm}$ の板状に切り出した後に、放電加工により平行部を長さ5mm×幅3mmに加工した。

3 実験結果および考察

3.1 メカニカルミリング処理した粉末の固化成形

Fig.1は、Fe-0.8% C合金粉末のMM処理にともなうX線回折パターンの変化を示す。MM処理をほどこしていない試料では αFe と $\text{Fe}_3\text{C}(\theta)$ からの鋭い回折ピークが観察されるが、 θ の回折ピークはMM処理の経過にともなうに消失する傾向を示し、36ks以上のMM粉末ではそれはほとんど消失している。これは、MM処理によって θ が分解するためで、108ks以上MM処理した粉末では θ は完全に分解してしまうことを示差熱分析により確認している²⁾。また、MM処理に伴う

Fig.1 X-ray diffraction patterns of an Fe-0.8mass% C alloy powder mechanically milled for various time.

αFe 粒径と硬度の変化を調査した結果、180ks以上MM処理した粉末では αFe 粒径は10nm程度にまで微細化し、硬度はHv1200に達していた¹⁾。内部組織と硬度は180ksのMM処理ではほぼ定常状態に達することがわかったので、以降MM処理時間は180ksと決定した。内部組織は、Fig.2に示すように、粒径が10nmの等軸 αFe 粒と、 θ の分解によって生じた炭素が粒界に偏析した粒界アモルファスから形成されることをすでに確認している²⁾。このような組織を有するMM粉末を加熱すると、約650Kで θ の再析出が起これ、粒界アモルファスが消失することもすでに確認している²⁾。Fig.3は、焼鈍に伴う αFe

Fig.2 Schematic illustration showing the nanosized grain structure which has been formed in an Fe-0.8mass% C alloy powder by mechanical milling treatment.

Fig.3 Change in the grain size of an Fe-0.8mass% C alloy fabricated by mechanical milling, as a function of annealing temperature (powder; ○ or ●, bulk; ▲). GBA denotes Grain Boundary Amorphous layer with high concentration of carbon.

粒径の変化を示す。 αFe の粒成長挙動は θ の再析出が起こる温度(650K)および $(\alpha\text{Fe}+\theta)\rightarrow\gamma$ 逆変態の温度(1000K)を境に大きく3つの領域に分けることができる。650K以下の温度域では αFe 粒径は数十nm以下に維持されている。650K以上の温度域では θ のオストワルド成長に起因して αFe 粒はしだいに粗大化し、1000K付近では $0.3\mu\text{m}$ 程度に達するが、この温度域まで $0.3\mu\text{m}$ 程度の微細組織が維持される点は注目値する。 $(\alpha\text{Fe}+\theta)\rightarrow\gamma$ 逆変態温度を越えると相変態をきっかけとした急激な粒成長が起こり、結晶粒は一気に $10\mu\text{m}$ 程度にまで粗大化する。このことは超微細組織を有する鋼の場合、相変態が必ずしも結晶粒の微細化に貢献しないことを物語っており、むしろ変態誘起粒成長 (Transformation Assist Grain Growth: TAGG) という超細粒鋼に特有の問題が発現することを示している。Fig.4は、種々の温度で固化成形したバルク材の固化成形温度と硬度の関係を示す。固化成形温度の上昇に伴いバルク材の硬度はいったん上昇し、973Kで極大値(約Hv600)を示したのち大幅に低下する。Fig.5は、種々の温度で固化成形したバルク材のSEM組織を示す。923Kで固化成形したバルク材では粉末の焼結が十分でなく、(a)に示すようにある程度の気孔が残存している。このことが923Kでの固化成形体の硬度が低い理由であり、成形体に割れが生じることもあった。これに対して、973K固化成形体(b)では、硬度が最大となるだけでなく、密度も真密度に達していた。さらに固化成形温度が高くなり1000Kを越えると、(c)に示すようにTAGGに起因した粒成長が起こるようになるので、固化成形温度は973Kに決定した。TEMで観察したFig.5(b)の試料の内部組織をFig.6に示す。内部組織は、結晶粒径 $0.3\mu\text{m}$ 程度の等軸状の αFe と θ からなるmicro-duplex組織であり、 αFe と θ の体積比は理論的には7:1となっていることが推察される。暗視野像に着目し

てみると αFe と θ のほとんどの結晶粒は大角粒界に囲まれていることがわかる。また、 αFe と θ 粒のほかに大きさ10nm程度の酸化物粒子が多数確認される。酸化物は原料粉末の作製に用いた還元鉄粉末中に含まれていたものであり、その体積率は約2vol.%である。酸化物は θ と同様にMM処理によりいったん基地中に分解し、その後の固化成形のための加熱過程で再析出する場合があることもわかっている²⁾。 θ が存在しない αFe 単相材では、微細かつ均一に分散した酸化物粒子が αFe 粒の粒界をピンニングすることによって、相変態直下の温度域までサブミクロンの微細粒組織が維持されることも確認されている³⁾が、 θ が共存する本鋼種では、 θ の寄与もある程度大きいように思われる。ここで注目すべき点は、基地 αFe の粒内に転位がほとんど認められないことである。本研究で

Fig.4 Relation between consolidation temperature and vickers hardness of the bulk materials fabricated from mechanically milled powder.

Fig.5 SEM images of Fe-0.8mass%C bulk alloy shown in fig.4.

は熱間圧延という比較的大きな歪速度で固化成形しているにもかかわらず、結晶粒は等軸状に保たれており、しかも粒内には転位がほとんど観察されない。このことは、熱間圧延中のMM粉末の変形が主に粒界すべりによってまかなわれていることを示唆している。

3.2 超微細(フェライト+セメンタイト)二相組織を有する鋼の高温変形挙動

MM粉末の固化成形メカニズムを検討するうえで、粉末自体の高温変形挙動を調査することは非常に困難なので、ここではMMバルク材について固化成形温度である973Kにおける変形挙動を調査した。Fig.7は、MMバルク材の973Kにおける応力-歪曲線を示す。MMなし材と比較すると、MMバルク材では降伏応力が極端に低く、しかもある程度の伸びが得られている。MMバルク材の変形に要する最大応力は80MPa程度であり、室温での強度(1700MPa)の5%以下にまで低下していることは注目すべきである。Fig.8は、MMバルク材の973Kにおける全伸びの初期歪速度依存性を示す。MMなし材では、ほとんど伸びが得られていないのに対して、MMバルク材では $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ という比較的大きな歪速度領域において100%以上の伸びが得られている。伸びの絶対値としてはそれほど大きな値ではないが、このような歪速度の領域で伸びの極大値が発現する現象は超塑性変形の特徴であり、

Fig.8の結果は、973Kでの変形中に粒界すべりが起こっている可能性を示唆するものである。一般に、材料の超塑性変形発現の判断基準として歪速度感受性指数(m 値)が用いられる。Fig.9は、初期歪速度と変形応力の関係を示す。この曲線の傾きが m 値を表し、MMバルク材では、100%以上の伸びを示す領域で m 値として約0.3の値が得られる。多くの材料で m 値と全伸びの関係が調査されており、この値が0.3を越えると超塑性現象が発現すると言われている。Fig.10は、もっとも大きな伸びが得られた歪速度 10^{-2} s^{-1} で引張試験を行った試料の破面近傍のTEM組織を示す。粒内にはほとんど転位は観察されず、また αFe 粒もほとんど粒成長せずに $0.3 \mu\text{m}$ 程度の粒径で、引張試験前とほぼ同様な組織が保たれている。このことは、上記の条件下における変形が粒界すべりによってまかなわれている事実を示しており、内部により微細な結晶粒(約 $0.1 \mu\text{m}$)を有するMM粉末の固化成形時に粉末自体の微細粒超塑性変形が起こっていることは間違いない。本来、Fe-0.8% C組成の鋼は、適切な加工熱処理を施してやる

Fig.6 TEM images of Fig.5 (b); (a) Bright-field and (b) dark-field.

Fig.7 Stress-Strain curves in Fe-0.8mass%C bulk alloy fabricated from the steel powders with or without MM.

Fig.8 Relation between initial strain rate and total elongation in Fe-0.8mass%C bulk alloy.

と、 $10^{-4}/s^{-1}$ 程度の歪速度で約700%の超塑性伸びを示すことも報告されている⁹⁾。本実験では同一組成の鋼種でありながらこれほどの伸びは得られていない。これにはもちろん試験片形状の影響も考えられるが、MMバルク材に存在する酸化物粒子の影響が最も大きいと考えられる。一般に超塑性材料の破断は、ボイドの発生・連結によっておこるとされており、粒界上に変形が困難な第二相が存在すると、粒界すべりが起こる過程で微粒子を起点としたマイクロボイドの発生が促進される⁹⁾。実際に本研究でも、破断した試験片には破面近傍に多くのボイドが観察された。このことは、酸化物を母相結晶粒のピン止め粒子として使用する場合、粒子が結晶粒を微細に保つ働きをする反面、ボイドの生成を促進して破断を早めるという“諸刃の剣”に成り得る可能性を示唆している。

4 ま と め

- (1) 基地の αFe 粒は、酸化物の粒界ピンニング効果によって($\alpha\text{Fe}+\theta$) $\rightarrow\gamma$ 逆変態が起こる約1000Kまで $0.3\mu\text{m}$ 程度の大きさに保持され、それ以上の温度では変態誘起粒成長(Transformation Assist Grain Growth; TAGG)により $10\mu\text{m}$ 程度の大きさにまで急激に粒成長する。
- (2) MM処理した粉末は973Kにて熱間圧延を行うことにより完全に緻密化できる。そのバルク材の内部組織は、結晶粒径が $0.3\mu\text{m}$ 程度の等軸状の αFe と θ からなるmicro-duplex組織となっている。
- (3) MMバルク材は、固化成形温度である973Kで引張試験を行うと、 $10^{-2}\sim 10^{-1}/s^{-1}$ の歪速度で100%程度の伸びを示す。この歪速度領域では、0.3程度の m 値が得られ、しかも破断した試験片の粒内には転位はほとんど観察されず、また αFe 粒の大きさもほとんど変化していない。これらの事実、MM粉末の固化成形時の変形に、粉末自体の微細粒超塑性変形の機構が関与していることを示唆している。

Fig.9 Relation between initial strain rate and deformation stress in Fe-0.8mass%C bulk alloy.

文 献

- 1) H.Hidaka, T.Suzaki, Y.Kimura and S.Takaki: "Grain Refining during Heavy Deformation in Fe-C Alloys with (Ferrite+ Cementite) Two-Phase Structure", Proceedings of the 2nd international Conference "Towards Innovation in Superplasticity", T.Sakuma, T.Aizawa, K.Higashi ed., Kobe, Trans Tech Publications Ltd., (1999)115-120.
- 2) 飛鷹秀幸, 木村勇次, 高木節雄: "超強加工による鋼の結晶粒超微細化と...", 鉄と鋼, 85(1999)52-58.
- 3) Y.Kimura and S.Takaki: "Ultra Grain Refining of Iron by Mechanical Milling Process", Proceedings of the 1998 Powder Metallurgy World Congress and Exhibition, Granada Spain, European Powder Metallurgy Association, (1998)573-578.
- 4) O.A.Kaibyshev: Superplasticity of Alloys, Intermetallides, and Ceramics, Springer-Verlag, (1992)212.
- 5) A.K.Ghosh, D.-H.Bae and S.L.Semiatin: "Initiation and Early Stages of Cavity Growth during Superplastic and Hot Deformation", Proceedings of the 2nd international Conference "Towards Innovation in Superplasticity", T.Sakuma, T.Aizawa, K.Higashi ed., Kobe, Trans Tech Publications Ltd., (1999)609-616.

Fig.10 TEM images of Fe-0.8mass%C bulk alloy near the fracture surface which was tensile tested at $10^{-2}/s^{-1}$; (a) Bright-field and (b) dark-field.