研 究

ナノ結晶鉄の粒成長に及ぼす SPS 焼結温度の影響

川村 悟史, 桑野 壽

室蘭工業大学材料物性工学科, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1.

Effect of Spark Plasma Sintering Temperature on Grain Growth of Nanocrystalline Iron

Satoshi Kawamura and Hisashi Kuwano

Department of Materials Science and Engineering, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho, Muroran 050-8585.

Received April 7, 2003

SYNOPSIS

Pure iron powders were mechanically milled to produce nano crystallite with the grain size of 13 nm which was measured by transmission electron microscope. The nano crystalline iron powders were consolidated by Spark Plasma Sintering (SPS) in a temperature range from 300 to 900 °C at 71 or 141 MPa. Optical (OM) and transmission electron microscope (TEM) observations were performed to measure the grain size. X-ray diffraction (XRD) was also done to measure the grain size by both the Scherrer method and the Wilson method. The grain size measured by XRD on the sintered specimen is smaller than that measured by TEM and OM by a factor about 1/3 and 1/100, respectively. The grain size of the as-milled powders increases to 33–50 nm and to 2–5 μm after the sintering at temperatures of 300–500 °C and 600–900 °C, respectively. The 600 °C sintering produces a patchwork structure which is composed of the grains in 64 nm diameter and those in 2 μm . The characteristic structure seems to be a result of the abnormal grain growth. In order to make a dense compact with grain sizes less than 50 nm, sintering should be done at temperatures lower than 600 °C with higher pressures.

KEY WORDS

X-ray diffraction, Scherrer method, Wilson method, ball milling, lattice strain

1 緒 言

金属材料を強化する方法のひとつに結晶粒微細化がある。メカニカルミリング法を用いると金属粉末に激しい塑性変形と冷間圧接を繰り返すことにより、結晶粒径が 10 nm 前後のナノ結晶粉末が得られる。粒成長を抑えたままこれを固化成形することができれば高強度のバルク材料が得られる。ナノ結晶粉末の固化成形には放電プラズマ焼結法(以下 SPS と略記)や真空封入圧延法が有効である。SPS では原料粉末の加圧成形と直流パルス通電を同時に行うことにより、粉末間に火花放電を発生させ電界拡散効果や粉末表面の清浄化あるいはジュール熱などの相乗的な効果を利用し、短時間で緻密な焼結体が作製できる¹⁾。

ナノ結晶純鉄粉をそのまま焼鈍して粒成長を調べた研究が近年いくつか報告されている²⁻⁵⁾。例えば Malow と Koch³⁾によると、メカニカルミリングで作製したナノ結晶純鉄粉を 352–602 °C で焼鈍すると粒径は 20 nm または 60 nm 付近で飽和す

る。これはある程度低い温度で焼結を行えばナノ結晶鉄粉の粒成長を抑制できる可能性を示唆している。しかしそのような低温では十分な接合強度が得られるかどうか疑問で、どうしてもある程度以上の温度に加熱することが必要と思われる。本研究においては、このトレードオフの関係を両立させるような SPS の温度条件を調べることを目的とした。

また Malow と Koch³⁾は結晶粒径を X 線回折パターンから算出した。しかし桑野ら⁶⁾がナノ結晶純鉄粉焼結体の結晶粒径を X 線回折(以下 XRD と略記)と透過電子顕微鏡(以下 TEM と略記)で比較したところ、前者より後者の方が 3–6 倍大きかったと報告している。粒径 50 nm 以上になると回折ピーク幅と装置幅が同程度になり正しく測定できなくなるという。したがって本研究においては XRD により粒径を算出するとともに、光学顕微鏡(以下 OM と略記)または TEM による粒径測定を併せて行い両者を比較することとした。

2 実験方法

99.9mass%の純度で平均長径約110 μm , 平均短径約45 μm の電解鉄粉を出発原料とした。原料鉄粉6gをSUJ2製ボールとともにSUJ2製容器に入れ, 内部をアルゴンガスで置換した後, SPEX8000ミキサー/ミルを用いて172.8ks (48h)のミリングを行いナノ結晶純鉄粉を作製した。ミル容器は長さ65mm, 内径33mmの円筒形のものをを用い, ボールは直径12.7mm ϕ および6mm ϕ の2種類を合計約30g用いた。

作製したナノ結晶純鉄粉を住友炭工業製DR. SINTER SPS1050を用いてSPS焼結した。1回の焼結で約9gのナノ結晶純鉄粉を用いた。焼結雰囲気は真空3Paであり, ダイはグラファイト製で内径30mm ϕ , 肉厚20mmで側面に熱電対用の深さ10mmの穴があるものを使用した。また, ダイとパンチが試料粉と接する面には剥離剤としてBNスプレーを塗布した。焼結温度, 保持時間, 加圧力をそれぞれ300~900 $^{\circ}\text{C}$, 120または1200s, 71または141MPaで変化させた9種類の組み合わせを選んだ。プログラム制御により室温から焼結温度まで120sで昇温させ, 同時に手動で加圧力を調節することにより焼結を行った。このようにして直径30mm, 厚さ2~3mmのディスク状の焼結試料を得た。これらのバルク密度を電子比重計を用いてアルキメデス法により測定した。

焼結試料のX線回折パターンはRigaku社製RINT-2000を用いて, Cu-K α 線でスキャン速度1 $^{\circ}/\text{min}$, 0.05 $^{\circ}$ ステップで測定した。装置幅測定用の標準試料として純度99.99%, 平均結晶粒径5.0 μm の純鉄粉を用いた。測定した回折パターンを平滑化したのち, K α 2線を除去したピークの積分幅から装置幅を引いて真の積分幅を求めた。格子歪みを考慮しないScherrer法と, それを考慮に入れたWilson法の2つの方法で結晶粒径を算出した⁷⁾。

Scherrer法においてはピーク形状をCauchy関数で近似して積分幅を算出した。(110), (200), (211), (220), (310)回折ピークのそれぞれから計算した粒径の相加平均を平均粒径 D_s とした。Wilson法による粒径算出は以下の手順で行った。結晶粒の大きさによる回折ピークの広がりをCauchy関数で表し, その積分幅を β_d とする。また格子歪みによる広がりをGauss関数で表しその積分幅を β_s とすると, 真の積分幅 β は近似的に,

$$\beta^2 = \beta_d^2 + \beta_s^2 \quad (1)$$

となる。結晶粒径を D_w , X線の波長を λ (=0.154056nm), ブラッグ反射角を θ とするとScherrerの式

$$\beta_d = \frac{K\lambda}{D_w \cos \theta} \quad (2)$$

が成り立つ。ここでKは定数で1.00とした。格子歪みの上限値を e とすると

$$\beta_s = 4e \cdot \tan \theta \quad (3)$$

なので, (1)式は

$$\frac{\beta^2}{(\tan \theta)^2} = \frac{K\lambda}{D_w} \cdot \frac{\beta}{\tan \theta \cdot \sin \theta} + 16e^2 \quad (4)$$

のように変形される。 $\beta/(\tan \theta \cdot \sin \theta)$ に対して $\beta^2/(\tan \theta)^2$ をプロットして1次式をフィットさせると直線の勾配から平均結晶粒径 D_w , 縦軸の切片から格子歪みの上限 e が求められる。実際には, このような原理をプログラム化したRigaku製解析ソフトウェア“結晶子の大きさと歪み”を用いて粒径を算出した。

OM観察には焼結ディスクの縁から約2mm内側で切断した切片を用いた。断面部が観察面となるように樹脂包埋して鏡面研磨を行い5%ナイタール液で腐食した。TEM試料はOM試料の切断位置より0.5mm内側から採取した。樹脂を浸透させて補強したものをエメリー紙で研磨したのち3mm ϕ のディスクに打ち抜いた。イオンミリングによってディスク中心部を薄膜化してTEM観察に供した。

OM写真とTEMの明視野像より結晶粒の長径および短径を写真上で測定して相加平均をとった。1つの試料につきランダムに30個の結晶粒を選び相加平均をとって結晶粒径とした。

3 実験結果および考察

3.1 バルク密度

Fig.1に示すように, 焼結圧力71MPaで600 $^{\circ}\text{C}$ 以上で焼結すると, 相対密度は焼結温度に依存せずに97%でほぼ一定となる。500 $^{\circ}\text{C}$ 焼結では相対密度は81%と小さく, 緻密化されない。図中「 $\uparrow a$ 」のように500 $^{\circ}\text{C}$ で圧力を141MPaに倍増すると, 相対密度は84%に増加する。圧力141MPaで焼結温度を500 $^{\circ}\text{C}$ から400 $^{\circ}\text{C}$ に下げると, 相対密度は75%に低下する。相対密度は500 $^{\circ}\text{C}$ と600 $^{\circ}\text{C}$ の間で急激に増加しているの, 短時間の焼結で90%以上の相対密度を得るには, 少なくとも550 $^{\circ}\text{C}$ 以上で焼結する必要がある。

3.2 粒成長と結晶組織

Fig.2のOM組織において, ボールミリングをしたままの粉末の平均粒子径は11 μm で, 粒子内部の結晶粒は識別できず,

Fig.1 Relative density of the consolidated iron versus sintering temperature.

Fig.2 Optical microscope images of the as-milled powder and consolidated iron discs. In the 600°C image, the symbol 'a' means a micron-meter sized grain, and 'b' nano-meter sized grains.

すじ状のコントラストのみが観察される。300°C焼結では粉末どうしの接合は起こるが、多くの空隙が残っており元の粉末の形が判別できる程度にしか焼結は進んでいない。500°C焼結では接合面積が増加し、空隙が減少する。粉末内部の結晶粒は識別できない。粉末粒子の接合が起こったネック部では電流密度が高くなるため、他の部分より高温になり粒成長が速くなると予想される。しかし、OMで観察した限りそのような粉末の部位による粒径の違いは確認できなかった。600°C焼結ではFig.2に示したa部の大結晶とb部の微細結晶がパッチワーク状に混在した組織となる。このことについてはFig.4で詳細に報告する。700°Cでは結晶粒は急激に4μmまで成長する。900°C焼結の粒径は700°C焼結に比べてさほど成長していない。これは焼結時間が120sと短かったことと気孔による粒成長の抑制が効いているためと思われる。900°C焼結の場合、組織全体に細かく分布する黒い点が多くなるが、これらは気孔ではなく析出物と思われる。

Fig.3はTEMの明視野像と暗視野像である。ミリングしたままの粉末のTEM写真から得られた平均結晶粒径 $D_{TEM}=13.3\text{nm}$ である。300°Cでは33nmまで成長するが、500°Cではさらに少し成長して50nmにすぎない。しかし、600°Cでは平均粒径が64nmのナノ結晶領域と2.0μmの大結晶領域が混在する組

織となる。このように極端に異なる2種類の粒径が生じた理由としては、温度の不均一さによる成長速度の差異と、異常粒成長の2つの可能性が考えられる。もし前者なら、ナノ結晶領域から多結晶領域に移行する部分に中間的な大きさの結晶粒の領域が存在するはずである。しかしTEM観察によればFig.4のように、大結晶領域(a)とナノ結晶領域(b)とは直接隣接して存在する。したがって、混粒組織は異常粒成長により生成した可能性が高い。

以上のOMおよびTEM観察から測定した結晶粒径をそれぞれ D_{OM} 、 D_{TEM} として、Fig.5に示す。600°Cについては、ナノ結晶領域と大結晶領域をそれぞれの平均粒径に分けて図示した。300~500°Cでは温度上昇により10nmオーダーのわずかな粒成長が起こるにすぎない。500°C焼結においては、結晶粒径は焼結圧力によりほとんど変化しない。しかし600°C以上では温度上昇とともにμmオーダーへの大きな粒成長が起こる。3.3X線回折による結晶粒径と歪み

Fig.6にミリング前後の純鉄粉および焼結試料のXRDプロファイルを示す。ミリングによりピーク幅が広がり、焼結後は再び狭くなっている。ピーク幅の減少は焼結温度が高いほど大きく、500°Cと600°Cの間で違いが顕著である。このピーク幅の違いは粒径の変化に対応している。また900°Cのプロ

Fig.3 Transmission electron micrographs of the as-milled powder and consolidated iron discs. The 600 °C image is taken from the place corresponding to 'b' in Fig. 2.

Fig.4 Transmission electron micrograph of the iron disc consolidated at 600 °C. There is no transition zone where the grain size changes gradually from 'a' to 'b'.

ファイルには「○」で示した位置に他の試料には見られない微小なピークがいくつか存在する。これはOM観察で見られ

Fig.5 Grain sizes as a function of sintering temperature, which are measured by the following methods; D_{TEM} : transmission electron microscope, D_{OM} : optical microscope, D_S : Scherrer method, D_W : Wilson method.

た析出物によるものと考えられる。
式(2)のScherrer法で求めた結晶粒径 D_S をTEMおよびMalow

Fig.6 XRD profiles of iron powders before and after ball-milling, and iron discs consolidated in the various sintering conditions.

Fig.8 Lattice strain calculated from the Wilson method versus sintering temperature.

Fig.7 Wilson plot of XRD data for the as-milled iron powder and iron discs consolidated at various temperatures.

と Koch³⁾の結果とともに Fig.5 にまとめた。Malow らのデータはメカニカルミリングで作製した平均粒径 9.4 nm のナノ結晶純鉄粉を 5 min 間焼鈍したのち、Scherrer 法で粒径を算出したもので、本研究結果の D_s と一致している。式 (4) に基づいた Wilson プロットの結果を Fig.7 に示す。実験結果に直線式を近似して最小自乗法で求めた勾配から得られる結晶粒径 D_w を、これまでの結果とあわせて Fig.5 に図示する。

ボールミリングしただけの粉末において、TEM で測定した値 $D_{TEM} = 13.3$ nm であり、XRD の Wilson 法と Scherrer 法による粒径はそれぞれ $D_w = 11.1$ nm および $D_s = 8.5$ nm で、3 者の差は数 nm 以内に収まっている。しかし 300~500°C での焼結試

料においては D_w または D_s が 12~18 nm であるのに対して、 D_{TEM} は 33~50 nm と約 3 倍大きく、両者は大きく異なる。さらに焼結温度が 700~900°C に高くなると D_{OM} と D_w あるいは D_s の間には 60~140 倍の差が生じており、桑野⁹⁾によって指摘されたように XRD は結晶粒径を小さく評価する傾向がある。XRD データのみで解釈すると 500°C から 600°C にかけて急激に結晶粒は成長し、600°C 以上では粒径が 60 nm 付近で飽和するように見えるが、OM や TEM によると 1 μ m オーダーの結晶粒を生成している。したがって、ナノ結晶純鉄粉を 502~602°C で長時間焼鈍すると約 60 nm で粒成長が飽和するという Malow らの結果は支持できない。

次に、Wilson 法による格子歪み算出結果を Fig.8 に示す。ボールミリングしただけの鉄粉の格子歪みは 0.43% である。ボールミリングにより導入された格子歪みは 300~500°C での焼結中に 1/2 に減少し、焼結温度によらず一定で約 0.2% である。600°C 以上の焼結ではボールミリングで導入された格子歪みはほとんど開放されて消失する。このことはボールミリングにより導入された歪みは少なくとも 2 種類あることを示唆している。

4 ま と め

純鉄粉に 172.8 ks のボールミリングを行って作製したナノ結晶粉を 300~900°C、71 または 141 MPa で SPS 焼結し、密度および結晶粒径を XRD、OM、TEM で測定して得られた結果は以下の通り整理される。

- (1) TEM 観察によるとボールミリングした鉄粉の結晶粒径は 13 nm である。XRD の Scherrer 法および Wilson 法で求められた結晶粒径はこの結果とほぼ一致した。また Wilson 法で求められた格子歪みは 0.43% である。
- (2) TEM 観察によると、300°C-1.2 ks, 400~500°C-120 s の

SPS 焼結により結晶粒径は焼結温度に依存せずに 33~50 nm に成長する。XRD による結晶粒径は 12~18 nm で, TEM による結果の約 1/3 である。Wilson 法による格子歪みは 0.2% に減少し, この値は焼結温度に依存しない。

- (3) OM 観察によると, 600~900°C での焼結では異常粒成長により結晶粒径は μm オーダーに成長する。この結果は, 502~602°C での焼結において結晶粒は約 60 nm で飽和するという Malow と Koch³⁾ の研究結果と一致しない。
- (4) 500°C 以下において 141 MPa で焼結すると 50 nm 以下の結晶粒径が得られるが, 相対密度は小さく 75~84% にすぎない。より緻密な固化成形体を得るためにはより高圧での焼結が必要である。600°C 以上では 141 MPa でも相対密度は最大 98% まで緻密化されるが, 結晶粒径は μm オーダーまで成長する。
- (5) 300~500°C の焼結においては, ボールミリングで導入された格子歪みの約 1/2 が開放される。600°C 以上の焼結では格子歪みはすべて消失する。

文 献

- 1) 鍋田正雄: "SPS放電プラズマ焼結法の最近の技術動向", 粉体工学会誌, 30(1993)790-804.
- 2) Y. Kimura and S. Takaki: "Microstructural Changes during Annealing of Work-Hardening Mechanically Milled Metallic Powders (Overview)", Materials Transactions, 36(1995)289-296.
- 3) T.R. Malow and C.C. Koch: "Grain Growth in Nanocrystalline Iron Prepared by Mechanical Attrition", Acta Mater., 45(1997) 2177-2186.
- 4) A. Michels, C.E. Krill, H. Natter and R. Birringer: "Grain-Growth Kinetics in Nanocrystalline Iron Prepared by Ball Milling", Grain Growth in Polycrystalline Materials III, H. Weiland et al. Ed., The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, USA, (1998)449-554.
- 5) C.E. Krill III et al.: "Size-Dependent Grain-Growth Kinetics Observed in Nanocrystalline Fe", Physical Review Letters, 86 (2001)842-845.
- 6) 桑野寿, 武田裕基, 川村悟史, 高橋志郎, 加賀寿: "放電プラズマ焼結された超微細粒鉄の組織と機械的性質", 粉体および粉末冶金, 48(2001)539-545.
- 7) "結晶子の大きさ・格子歪の解析取扱説明書", 理学電機株式会社, MJ1010A01, 11-17.