

Fe-G粉末焼結鋼の作成時におけるボールミリング処理の効果について

谷口 幸典・尾崎 充紀・市瀬 辰己・木下 和也*・川原 和真**

The Effect of Planetary Ball Milling Processing on fabrication of Fe-0.4%C Sintering Carbon Steel

Yukinori TANIGUCHI, Mitsunori OZAKI, Tatsumi ICHISE,
Kazuya KINOSHITA*, Kazuma KAWAHARA**

Influences of ball-milling process on the mechanical property of sintering carbon steel were investigated. Atomized iron powder and graphite powder were blended and milled by using stainless pot and balls. Milled-powder was examined by observation of its particle shapes using scanning electron microscope, and investigated by Vickers hardness tester as a compaction-sintered specimen. A commercial desktop type ball milling device was used for ball-milling process, and experimentally-devised planetary ball milling device was also used to attempt increases of mechanical energy during milling-process. Three types of ball-diameter were tested, and milling times were 2 hours, 5hours and 10 hours. As results, particle shapes were flattened by typical milling process, and hardness of sintered specimen was decreased from un-milled sintered specimen. However, planetary milling process effectively randomized the shape and grain size of powders and increases the hardness and deformation resistance of sintered specimen.

1. 緒 言

粉末冶金法は、各種金属粉末を原料としてそれを成形・焼結することで、各種焼結合金の作成や複雑形状部品の効率的な生産を実現する手法である。材料創製プロセス（例えば粉末ハイス、超硬合金など）、および、生産プロセス（各種焼結機械部品、粉末射出成形品など）の両者を同時に達成するという点で、他のプロセスにない特徴を有している。加えて近年、メカニカルアロイング（Mechanical Alloying、以下MAと略記）と呼ばれる合金粉末作成方法、およびそれを焼結することによる新規材料の創製が注目されている。MA法とは、異種金属粉末粒子同士を機械的エネルギーの付与によって激しく混練することで、常温にて固相のまま合金化を図る材料創製プロセスであり、超微細結晶粒や非平衡相などの特性を有する合金粉末を容易に作製する手法である⁽¹⁾⁻⁽³⁾。MA手法としては主としてボールミリング処理が適用されているが、合金化が十分に完了するためには数十～数百時間に及ぶミリングが必要であることが欠点となっている。また、MAの適用によって創製された各種非平衡相（過飽和固溶体、金属間化合物、非晶質相など）の特性を残したままそれをバルク体とするためには特殊な焼結手法が

必要であり、各種の機能性材料の創製例を除けば、実生産現場におけるMA技術の適用は進んでいるとは言い難いのが現状である。しかしながら、現行の粉末冶金法を用いた生産プロセスにおいて、あらかじめ原料粉末に対してMAに準じたある程度のボールミリング処理を施しておくことは、以下の効果が期待されることから有用であると考えられる⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。

- ①焼結温度の低温化、および焼結時間の短縮
- ②強ひずみの導入に伴う機械的性質の改善

すなわち、①については、機械的混練によってその構成成分を粉末粒子単位で微細に分散した状態とすることで、焼結時の原子拡散の迅速化を図り得ることにより、焼結プロセスの低エネルギー化が実現できる。②については、粉末粒子を高転位密度状態とし得ることから期待される効果である。そこで本研究では、一般的な粉末冶金法による生産プロセスである焼結炭素鋼の粉末冶金成形・焼結プロセスにおいて、原料粉末にあらかじめある程度のボールミリング処理を適用した場合に得られる効果について検証した。効率的な混練処理を行うため、遊星ボールミル装置を新たに設計・試作して用い、種々のミリング条件にて作製した混練粉末を加圧成形・焼結した試料について、ビッカース硬さ試験、据え込み圧縮試

*元機械制御工学専攻学生，現（株）モリタ製作所

**元機械工学専攻学生，現 愛媛大学工学部機能材料工学科

験を行いその機械的性質を調査するとともに、通常の方法で作製した焼結体との比較・検討を行った。

2. 遊星ボールミリング処理

2.1 ボールミリングの原理

ボールミリング処理は、円筒状のポットへ金属粉末と硬質ボールをともに挿入し、ポットを適当な回転数で回転することで攪拌する操作である。各種粉体の粉碎、造粒、混合等の操作に古くから用いられている手法であるが、図1に示すような、ボール同士あるいはボールポット内壁間の衝突作用により、所定の合金組成となるように計量した粉末粒子同士に対して、圧延-接合-粉碎を繰り返し施すことが可能である。これにより、異種金属粉末粒子のナノオーダーレベルの混練を行い、各種の非平衡相を有する合金粉末を得る操作が、ボールミルを用いたMA法となる⁽⁴⁾。図2(a)に典型的な卓上ボールミル装置の機構図を示す。この場合、ポット回転数が増加するとボールがポット内壁に沿って運動するようになり、十分な混練が不可能となる欠点がある。そこで、MA処理のように激しい混練を効率良く実現する手段としては、ポットを公転させながら自転させる遊星ボールミル装置が主として用いられている。この場合は、図2(b)に示すように、重力加速度に相当する部分を公転運動による遠心力が担うため数十Gの加速度を発生できる。よって、ポット自転回転数を高くすることが可能となり、ボールに対してより大きな機械的エネルギーを直接かつ恒常的に付与することが可能となる。そこで本研究においては、市販の卓上ボールミル装置に加えて新たに試作した遊星ボールミル装置を用いた実験を行った。

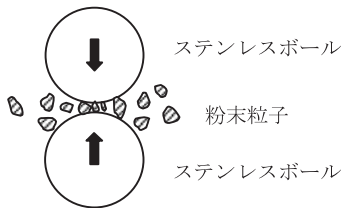


図1 ボールミリングによる粉末粒子の圧延・接合・粉碎作用の模式図⁽⁴⁾

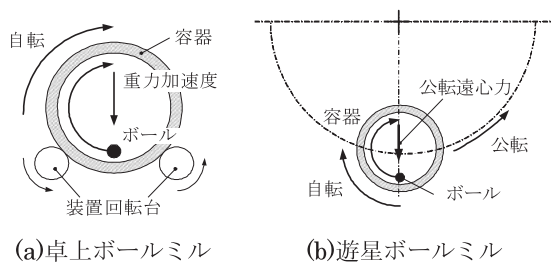


図2 ボールミル装置の原理図

2.2 試作装置の仕様

ポットの遊星運動を実現するために、図3に示すような遊星歯車機構を応用した機構を提案した。モーターによって太陽歯車を回転すると、ポットを固定した2つの遊星歯車が自転すると同時に、主軸と回転中心が同一であるアームが自転方向と反対方向に公転する仕組みになっている。アームは遊星歯車の主軸をラジアル-スラスト軸受にて強固に支持しており、それに太陽歯車を含めた回転部の総重量をアーム中心とベース部の間に挿入されたスラスト軸受けが支持する構造となっており、装置の剛性が高く、大きな遠心加速度を発生させても安定した遊星運動を実現できるようになっている。

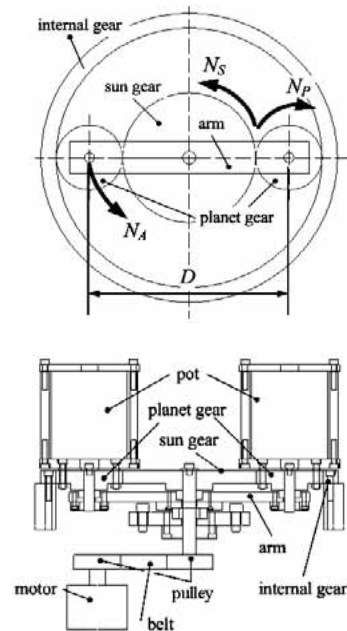


図3 設計した装置の機構図

装置はその仕様を表1のように決定して設計し、製作した。公転直径は $D=300\text{mm}$ 、ポットは最大外径 160mm のものまで対応可能であり、市販されているMA用遊星ボールミル装置の仕様⁽⁵⁾を上回る容量を実現することができた。なお、安全対策として装置回転部全体を覆う鉄鋼製の防護カバーを設置した。

表1 試作遊星ボールミル装置の仕様

公転直径	D [mm]	300
最大主軸回転数	N_S [rpm]	1000
自転公転比	N_P/N_A	4
最大自転回転数	N_P [rpm]	1333
最大公転回転数	N_A [rpm]	333
遠心加速度	a [m/s^2]	~1000

3. 実験方法

3.1 原料粉末

一般的な焼結炭素鋼機械部品は、鉄粉と黒鉛粉の混合—金型成形—焼結といった工程を経て製造されている。本実験では、混合と成形の間にボールミリング処理を施すことで、鉄粉に強ひずみを付与するとともに黒鉛との混練を試み、焼結後の機械的性質にどのような変化が見られるのかを調査した。鉄粉にはアトマイズ鉄粉（JFEスチール：JIP300A）を使用した。そのSEM写真を図4に示す。平均粒径は約 $100\mu\text{m}$ で、形状は不規則球状である。また黒鉛粉の直径は $1\mu\text{m}$ 以下の微粉である。調査する合金組成はFe - 0.4wt%Gで一定とした。

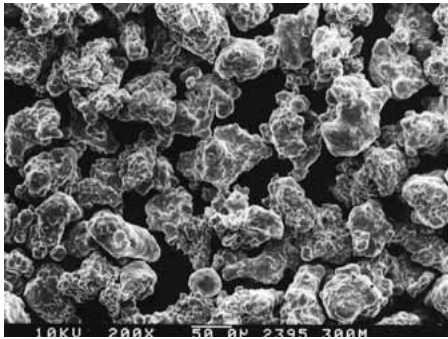


図4 鉄粉のSEM写真

3.2 ボールミリング処理条件

ポットおよびボールの材質はSUS304とし、ポットは内径 $\phi 104\text{mm}$ 、内容量 930ml のものをを用いた。投入するボールの個数は、多くすれば処理効率が增加するが、多すぎるとボールの運動が妨げられることも予想される。したがって、その充填体積がポット容積の約 $1/3$ となるようにボールの個数を決定するものとした。ボールの質量が大きいほど一度の衝突で粉末粒子に付与できるエネルギーは高くなることを考慮し、ミリング処理条件は次の3条件とした。すなわち、ボール衝突の、

①エネルギーが大きい衝突回数は少ない条件

ボール径 $\phi 19\text{mm}$ ：40個 + $\phi 16\text{mm}$ ：30個、計70個

②エネルギーは小さいが衝突回数が多い条件

ボール径 $\phi 9.5\text{mm}$ ：460個

③エネルギーがより小さく衝突回数がより多い条件

ボール径 $\phi 7.9\text{mm}$ ：760個

のようにボール径とその使用個数を決定した。ポット回転数は予備実験によって検討した結果、卓上の場合には自転回転数 140rpm 、遊星の場合には自転回転数 760rpm 、公転回転数 190rpm とした。ミリング処理時間は 2hr .および 5hr .とし、遊星の場合には 10hr .についても調査した。

一度にミリング処理を施す粉末量はFe-0.4wt%Cの組成

となる鉄粉 69.72g 、黒鉛粉 0.28g の計 70g とし、ミリング処理中および圧粉成形時の潤滑のため、パラフィンワックス粉末を $0.8\text{wt}\%$ に相当する 0.56g 添加したものをミリング処理に供した。なお、パラフィンワックスは焼結時の加熱によって昇華する性質を持っている。またポット内部の雰囲気は処理中の酸化抑制のためアルゴンガスで置換した。

3.3 焼結体の作製

ミリング処理粉末 20g を、キャピティ内径 $\phi 20\text{mm}$ を有する金型を用いて加圧成形し、直径 $\phi 20\text{mm}$ の円柱状圧粉体を作製して焼結に供した。焼結体の機械的性質が密度に依存して変化することを考慮し、加圧力を 300kN （成形圧力 1000MPa ）と高圧で成形することで、焼結体の密度比が $0.85\sim 0.90$ の範囲の高密度な圧粉体を得た。加圧には油圧サーボ式万能試験機（島津製作所製：UH-500kNI、最大荷重 500kN ）を、焼結には電気炉（光洋サーモシステム：MV-8X12、最大使用温度 1000°C ）を使用した。焼結は焼結温度 1000°C 、焼結時間 1hr .および 3hr .とし、大気中にて行った。この条件は実際の焼結条件（ 1150°C 、 $\sim 10\text{hr}$.）と比べて低温・短時間であると言える。比較材としてミリング処理を行っていない粉末焼結体も作製した。

3.4 評価方法

3.4.1 SEMによるミリング処理粉末の観察

各ミリング条件による処理粉末それぞれについて、走査型電子顕微鏡（SEM）により、ミリング後の粉末粒子形状や粉碎状況の変化を観察した。

3.4.2 焼結体のビッカース硬さ試験

各ミリング処理粉末を成形・焼結した試料のビッカース硬さ試験（負荷荷重 500gf ）を行った。ビッカース硬さは、試料を中心軸で切断した断面の上部、中心部、および下部についてそれぞれ2回ずつ、計6箇所を測定し、それら全ての平均値として求めた。

3.4.3 焼結体の据え込み圧縮試験

万能試験機を用いて円柱状焼結体を平面工具によって軸方向圧縮することで、試料の真応力-真ひずみ関係、すなわち変形抵抗曲線を計測し、ミリング処理による焼結体の強度変化を調査した。作成する試料の高さ/直径比は 1.0 一定とし、真ひずみが 0.5 を超えるまで試料を逐次的に圧縮変形させた。この際、工具と試料接触端面との間の摩擦を緩和するため1回の負荷ごとにグリースを塗布し、均一変形が生じるように配慮した。また、今回焼結炉の都合から試料表面に酸化スケールが形成されていたが、それらは試験前に取り除いた。

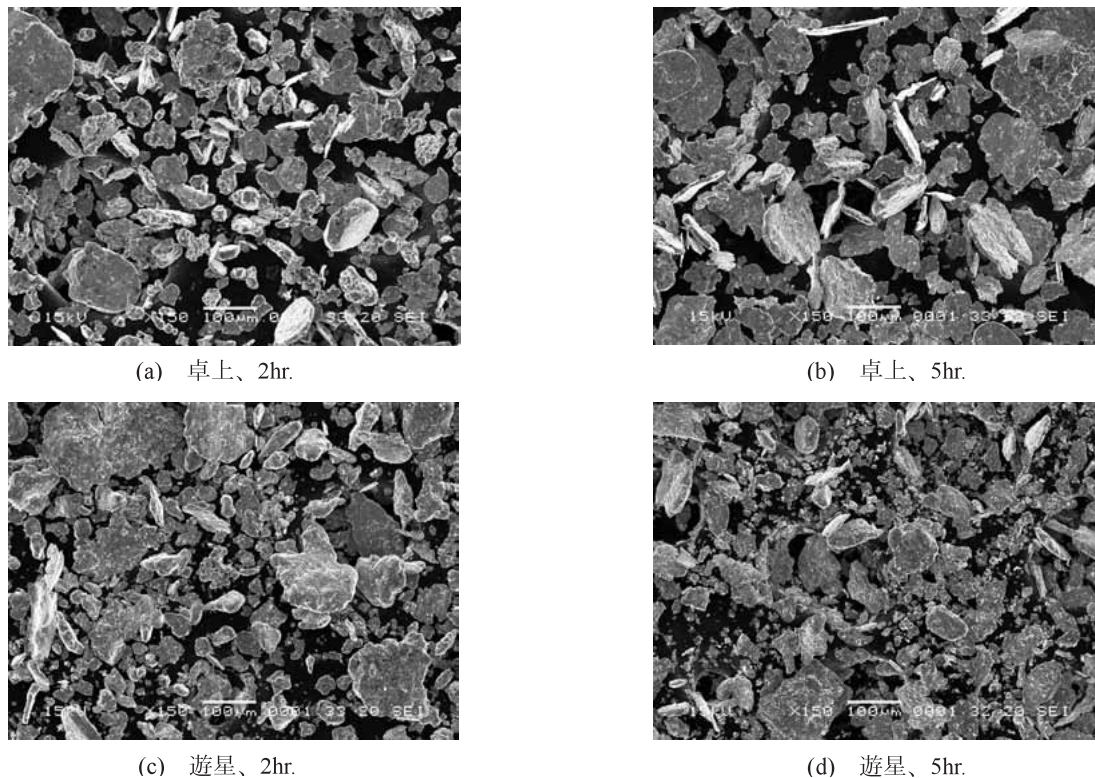


図5 ミリング処理した粉末のSEM写真

4. 実験結果および考察

4.1 ボール径が大きい場合

Φ19・Φ16mmボールを用いてミリング処理した粉末のSEM写真を図5に示す。図4と比較すると、ミリング処理によって粉末粒子形状が扁平化していることがわかる。卓上ボールミルの場合、2hr.処理の場合は元の形状の粒子と扁平化した粒子が混在しているが、5hr.処理の場合は扁平化が進み、その度合い（アスペクト比）も大きくなっている。一方、試作した遊星ボールミルによるミリング粉末においては、扁平化した粉末のほか、元の粒子よりも小さい数 μm 程度の粒子が多くみられるようになっており、形状もよりランダムなものとなっていることがわかる。2hr.処理の場合はアスペクト比の高い扁平状の粒子が主体的であるのに対して、5hr.処理の場合は粒度が低下するとともに形状が扁平状から不規則球状に近づいてきている。なお、高倍率にて詳細に観察した結果、黒鉛粉の存在箇所は明確に確認できなかったものの、遊星ボールミルを用いた場合については粉末粒子の激しい変形の痕跡が認められ、粒子同士の接合—粉砕が生じているものと推測される。

図6はΦ16・Φ19mmボールでミリング処理した粉末を成形・焼結した試料断面のビッカース硬さである。卓上ボールミリング処理によって、ミリング処理を施してい

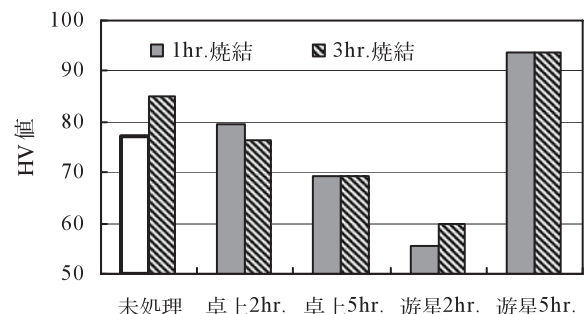


図6 各条件の焼結体ビッカース硬さの比較

ない通常の焼結体よりも硬さが低下し、また、遊星ボールミリング2hr.処理の場合において最も軟化していることから、粒子形状のアスペクト比の増加が焼結時の粒子同士の拡散接合を妨げ、焼結体の強度を著しく低下させたものと考えられる。ただし、遊星ボールミリングにおいては処理時間を増加させた5hr.の場合において未処理材よりも硬さが増加した。このことは、試作した遊星ボールミルにて、粉末粒子形状の扁平化を抑制しつつ、ある程度の混練を行うことにより、焼結時の原子拡散が促進され、焼結条件の低エネルギー化を図ることができる可能性を示唆している。

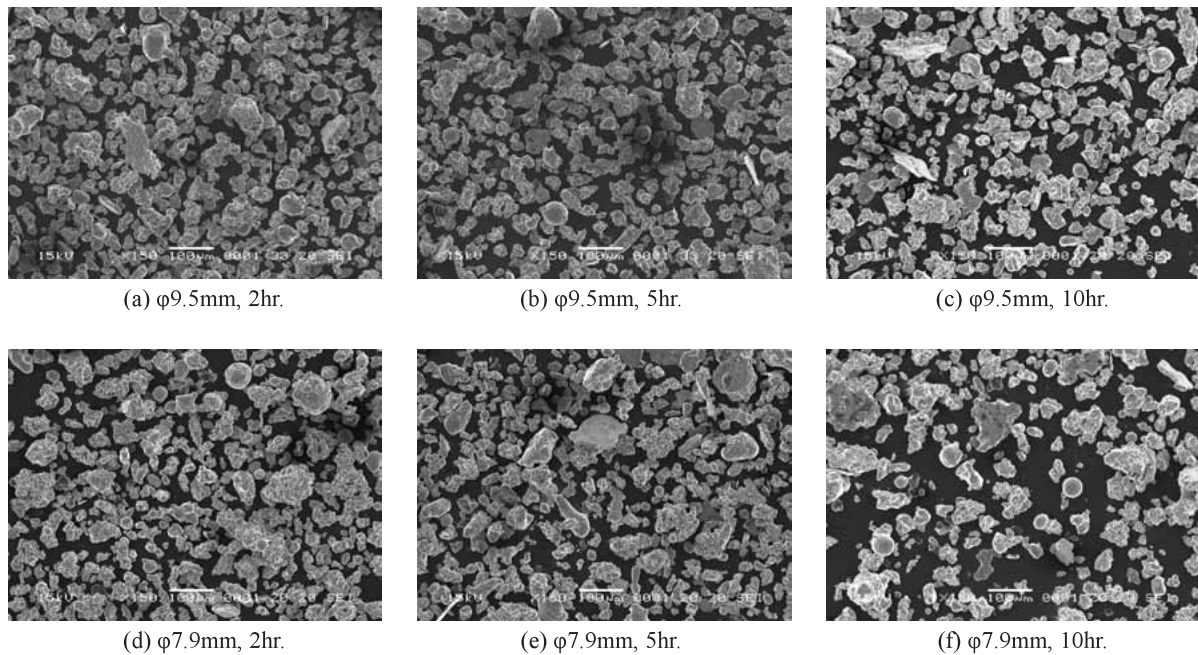


図7 遊星ボールミル装置によるミリング処理時間の増加に伴う粉末粒子状態の変化

4.2 ボール径が小さい場合

Φ9.5mmおよびΦ7.9mmボールを用いて遊星ボールミルにてミリング処理した粉末のSEM写真を図7に示す。図5(c)、(d)と比較すると、ボール径が小さく、衝突エネルギーが減少したことによって、個々の粒子の形状の扁平化は抑制されており、粒子全体の傾向として粒度が低下している。高倍率で観察したところ、複数の微粒子が接合して一つの粒子を形成しているものが見受けられたとともに、処理時間の増加に伴い粒子形状と粒度分布はランダムなものとなっていた。これより、遊星ボールミリング処理においては、粉末の粉碎-接合がある程度繰り返し行われているものと推測される。

図8は、焼結時間1hr.の場合におけるミリング時間に伴う焼結体断面のHV値の変化を示したものである。Φ19・Φ16mmボールの場合と異なり、処理時間2hr.からHV値は未処理材より徐々に増加していくことがわかる。しかし、Φ7.9mmボールの場合、増分は小さいもののHV値が単調増加するのに対して、Φ9.5mmボールの場合は、ミリング時間10hr.の場合に低下した。また、焼結時間が3hr.の場合においてもほぼ同様のHV値を示し、Φ7.9mm、10hr.の条件で作製したミリング粉末を用いて、1000℃、3hr.の焼結を行った場合において、今回調査した条件で最も高い102HVという結果が得られた。

なお、S40C焼なまし材のHV値は170HV程度であり、これに相当する焼結炭素鋼では150HV程度であると考えら

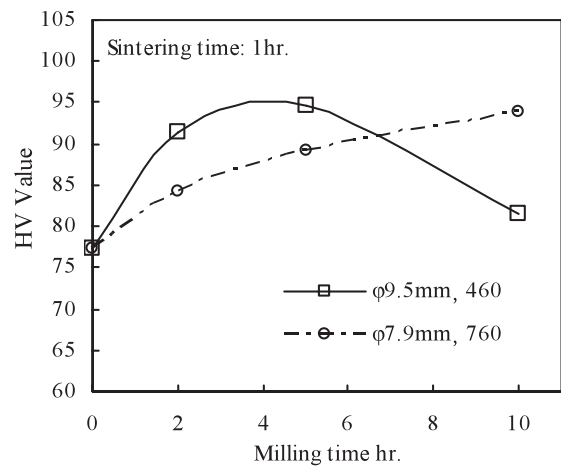


図8 ミリング時間に伴うHV値の変化

れるので、本結果においては未処理材はもちろんミリング処理を行ってもかなり低いHV値となっている。これは、低エネルギー焼結条件であるとともに、大気中での焼結によって黒鉛の酸化や脱炭等が生じ、黒鉛の鉄中への拡散が正常に行われていないためであると思われる。各試料の組織観察も行ったが、試料間に明確な相違は認められず、フェライト組織中に若干のパーライト組織が確認されたものの、その量は極微量であった。今回、Φ9.5mmボールで10hr.のミリング処理を行った場合にHV値が減少した理由も含めて、今後、焼結時の脱炭を防ぐとともに、処理粉末のX線回折等によって、ミリング処理による混練状況を詳細に調査していく必要がある。

4.3 変形抵抗曲線の解析

図9に、 $\Phi 9.5\text{mm}$ および $\Phi 7.9\text{mm}$ ボールを用い、遊星ボールミルにて2hr.および5hr.のミリング処理を施した粉末の焼結体について据え込み圧縮試験を行うことで計測した変形抵抗曲線を示す。いずれも未処理材と比べて変形抵抗は増加しており、ピッカース硬さ試験の結果と同様にミリング処理による強度増加が確認できる。ボール径による差はほとんど見られない。

いずれの条件においても、その変形抵抗曲線は通常材料と同じく次の近似式にて近似が可能であった。

$$\sigma = F\varepsilon^n \quad (1)$$

F 値は塑性係数、 n 値は加工硬化指数と呼ばれている。また、 n 値は引張試験によって公称応力-真ひずみ曲線を得た場合における最大応力、すなわち引張強さ σ_B に対応する真ひずみ ε の値に一致する。すなわち、 F 値および n 値を既知とすることで、以下の式によって引張強さ σ_B を見積もることができる⁶⁾。

$$\sigma_B = F \left(\frac{n}{2.718} \right)^n \quad (2)$$

図10は式(2)によって計算した引張強さをミリング時間に対してプロットしたものである。ボール径の大小の影響は無いものとして区別はしていないが、強度がミリング処理時間に伴って直線的に増加していることがわかる。したがって、比較的ボール径が小さいものを多く用い、5hr.程度のミリング処理を施すことで、粒子扁平化を抑制しつつ、鉄粉と黒鉛粉をある程度混練することが可能であり、それによって低温・短時間という低エネルギーでの焼結条件下において、焼結体の強度増加を図ることができることになる。今後、ミリング時の回転数や、ボール径とその個数の組み合わせを変化させてさらなる調査を行い、ボールミリング処理による焼結体の機械的性質向上のメカニズムを明らかにしていく必要がある。

5. 結 言

本研究では、原料粉末にあらかじめある程度のボールミリング処理を適用した場合に得られる効果を調査することを目的として、試作した遊星ボールミル装置を用いて鉄粉と黒鉛粉のミリング処理を行い、それを比較的lowエネルギーの条件で焼結した焼結体の強度をピッカース硬さ試験と圧縮試験にて調査した。その結果、両試験結果には良好な相関があり、ミリング処理粉末焼結体の強度は処理時間の増加に伴いほぼ直線的に増加することが確認された。

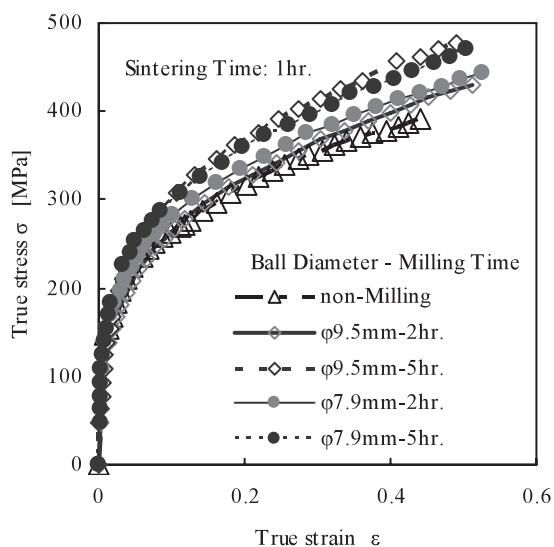


図9 ミリング処理による変形抵抗曲線の変化

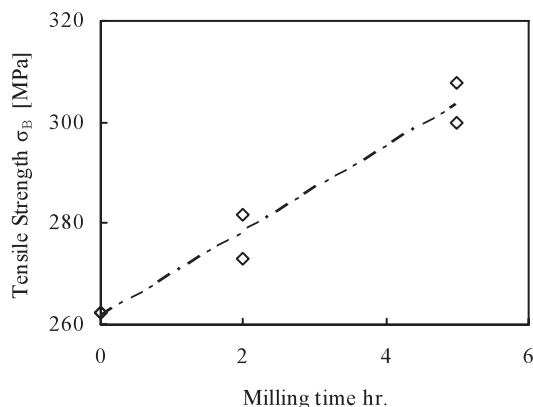


図10 ミリング時間に伴う引張強さの変化

参考文献

- (1) 新宮秀夫：メカニカルアロイング-状態図の制約なしに合金を作る技術，金属，vol.71，No.1(2001)，43-45.
- (2) 松野進，梅川聖，飴山恵：SUS316L 高ひずみ付加PMプロセス材の熱処理による組織変化，粉体および粉末冶金，Vol.49 (2002)，479-485.
- (3) 伊藤雅章，増井孝実：メカニカルアロイングによるFe-Cr合金の試作，三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告No.26(2002)，6-10.
- (4) 石田恒雄：焼結材料工学，森北出版(1997)，97.
- (5) 株式会社レッチェ：遊星ボールミルPMシリーズカタログ.
- (6) 例えば，益田森治，室田忠雄：改訂工業塑性力学，養賢堂(1980)，10-15.