

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

- 第2報 ミリング条件, 焼結温度が焼結体強度に及ぼす影響 -

谷口 幸典・福田 龍一*・市瀬 辰己・尾崎 充紀・児玉 謙司

The Effect of Planetary Ball Milling Processing on Fabrication of Fe-G Sintering Carbon Steel
- Strength Variations on the Sintering Temperature and Ball Milling Conditions -

Yukinori TANIGUCHI, Fukuda RYUICHI*, Tatsumi ICHISE, Mitsunori OZAKI and Kenji KODAMA

Effects of ball-milling processing on the mechanical property of sintering carbon steel were discussed. Atomized iron powder and graphite powder were blended and ball-milled by Planetary Ball Milling device which had been designed in our laboratory. Vickers hardness and tensile strength were determined by micro Vickers test and upsetting test in sintered specimens. Fe-0.4wt.%G and Fe-0.8wt.%G sintering carbon steel were produced in the condition of two different rotational speed in ball-milling which were 760rpm and 1333rpm. Sintering temperature was selected as 1000°C and 1150°C and relations between rotation speed in ball-milling and strength of sintered specimens has been investigated. Results showed that $HV_{0.2}$ value increases with increasing of rotational speed due to the amount of pearlite in crystalline of ball-milled specimens increase. Grain size became small by 3hrs. ball-milling processing in 760rpm rotational speed and $HV_{0.2}$ value gains 25 in all tested specimens. It is considered that ball-milling processing promotes diffusion of G into Fe in sintering.

1. 緒 言

粉末冶金法 (Powder Metallurgy, 以下 PM 法) とは, 各種金属粉末を原料としてそれを加圧成形-焼結することで金属製品を得る手法であり, 各種焼結合金の作成や, 複雑形状部品の効率的な生産を行うための手段として利用される. 合金創製法と部品生産加工手法という異なる二面を合わせ持つことが特長であり, 前者においては, 近年, メカニカルアロイング法 (Mechanical Alloying, 以下 MA 法) 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材料の開発が活発に行われている. MA 法は, 異種金属粉末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粉末を生成する手法であり, それを焼結することで通常の溶製材では得られない超微細結晶粒や非平衡相などの特性を有する焼結体を作成できる特徴がある¹⁾⁻³⁾. PM 法における MA 法の適用は, 長時間の混練処理が必要であることや, MA 粉末が有する過飽和固溶

体, 金属間化合物, および非晶質相などの特性を残したまま焼結するためにプラズマ焼結法などの特殊な配慮を必要とすることなどの理由のため, 機能的な創製手法としての側面において多大な応用効果をもたらすものの, 部品生産手法としての側面においてはその効果を最大限に活用できない. しかしながら, あらかじめ原料粉末に対して MA に準じた数時間程度のボールミリング (Ball Milling, 以下 BM) 処理を施しておくことで, 合金成分を粉末粒子単位で微細に分散した状態とするとともに高転位密度状態とし得ることから, 通常の生産用電気炉による焼結の際においても, 低温化や焼結時間の短縮, および焼結体の機械的性質の向上が図れるものと期待される⁴⁾. そこで筆者らは, 典型的な部品生産手段としての PM 法の適用例である焼結炭素鋼部品において, 原料粉末にあらかじめある程度の BM 処理を適用した場合に得られる効果について検証した. その結果, 遊星ボールミル装置を用いた BM 処理によって Fe 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・短時間での焼結条件下において焼結体の引張強度

* 元機械制御工学専攻学生, 現 (株) ローム

およびビッカース硬さが未処理材よりも増加することを確認した⁵⁾。そこで本研究では、BM 処理時のミリング条件と焼結温度が焼結体のビッカース硬さおよび引張強さに及ぼす影響を調査した。

2. 実験方法および実験条件

2.1 原料粉末

一般的な焼結炭素鋼機械部品は、Fe 粉と黒鉛粉の混合-金型成形-潤滑剤の脱脂-焼結といった工程を経て製造されている。実験では、混合時に BM 処理を施すことで Fe 粉に強ひずみを付与するとともに Fe と黒鉛の混練を試み、通常の電気炉による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。Fe 粉は JFE スチール製アトマイズ鉄粉 JIP300A を使用した。その SEM 写真を図 1 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。黒鉛粉は粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粉のものをを用いた。合金組成が 0.4wt%G および 0.8wt%G の場合について、それぞれ BM 処理材と未処理材の焼結後の強度を調査した。

2.2 BM 処理条件

BM 処理には筆者らが前報⁵⁾において自作した遊星ボールミル装置を使用した。図 2 に装置の外観写真を示す。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、ボールは直径 $\phi 9.8\text{mm}$ のものを使用した。ボールの個数はポット内に挿入した際の見かけ上の体積がポット容量の約 1/3 となるように決定した結果 460 個とした。一度にボールミリング処理を施す粉末量は 70g とし、ポット内部の雰囲気は BM 処理中の酸化抑制のために Ar ガスで置換した。

遊星ボールミル装置において、ポット内に挿入したボールに対して与えることのできる最大の遠心加速度 a_{max} は次式で与えられる⁶⁾。

$$a_{max} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{N_A \pi}{30}\right)^2 \cdot \left\{ D + d_2 \left(1 + \frac{N_P}{N_A}\right)^2 \right\} \quad (1)$$

ただし、 N_A :公転回転数 [rpm]、 N_P :自転回転数 [rpm]、 D :公転半径 [m]、 d_2 :ポット内径 [m] である。公転回転数、公転直径、ポット内径、自転公転比の値が高くなればより大きな機械的エネルギーを粉末に付与できる。装置仕様は公転直径 $\phi 300\text{mm}$ 、自転公転比 1:4 であり、本研究では、自転回転数 $N_B = 760\text{rpm}$ と 1333rpm の二条件で、ミリング時間は 3hrs. 一定とし、ミリング助剤を使用せずに BM 処理を行った。

2.3 焼結体の作製

BM 処理を施した粉末と、比較材として処理を施していない同組成の原料粉末を成形して焼結に供した。キャビティ内径 $\phi 20\text{mm}$ を有する金型を用いて粉末を加圧成形し、直径 $\phi 20\text{mm}$ の円柱状圧粉体を作製した。焼結体の機械的性質がその密度と正比例の関係にあること、および、Fe-G 系焼結合金においては焼結時における体積収縮が無視できるほど小さいことを考慮し、圧粉体の密度比 (溶製材における密度との比) が約 0.90 の高密度となるように、加圧力を 300kN (成形圧力約 1000MPa) とし、その際に圧粉体の高さが約 20mm となるように粉末量を調整した。なお、成形時の潤滑はパラフィンワックス粉末を金型壁面に塗布して行った。加圧には島津製作所製油圧サーボ式万能試験機 UH-500kNI を、焼結には光洋サーモシステム製電気炉 MV-8X12 をそれぞれ使用した。焼結は図 3 に示すように炉内に設置したステンレス容器内部にて Ar ガス雰囲気で行った。昇温時間 0.5hr.、保持時間 1hr. で全ての試料で同一とし、焼結温度を 1000°C および 1150°C の二条件として焼結体を作成した。Ar ガスは流量 5l/min で供給し続け、焼結後の冷却の際に 10l/min へ増加させた。なお、焼結の前には圧粉体、ステンレス容器ともにアセトンによる洗浄を行った。

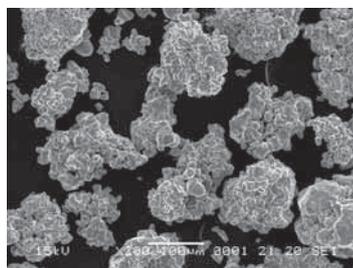


図 1 鉄粉の SEM 写真



図 2 遊星ボールミル装置の外観写真

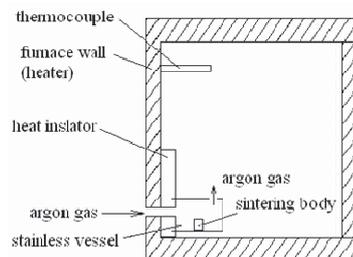


図 3 焼結炉内の構造

2.4 焼結体の強度評価方法

ビッカース硬さの評価においては、焼結体を軸方向に切断した切断面を研磨して切断による加工硬化を取り除いた上で、マイクロビッカース硬さ試験機により、断面の上部、下部、中心部とその左右の5か所についてそれぞれ3回ずつ、試験力1.96N(負荷重量200gf)で計15箇所の硬さ測定を行い、全ての測定値の平均値を算出してその焼結体のHV_{0.2}値とした。

引張強さは、据え込み圧縮試験によってその概算値を求めた。円柱状焼結体を平面工具によって軸方向に逐次的に圧縮変形させ、負荷荷重と焼結体高さの変化を計測することで真応力-真ひずみの関係、すなわち変形抵抗曲線を描き、その挙動がn乗硬化型に沿うものと仮定することで、次式によって引張強さを算出した⁷⁾。

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

ここで、 σ_B :引張強さ、 F :塑性係数、 n :加工硬化指数である。 F 値および n 値は変形抵抗曲線を最小二乗法で近似して同定した。平面工具と試料接触面との間の摩擦をなるべく緩和するため、1回の負荷ごとにグリースを塗布することで、なるべく均一変形が生じるようにした。ただし、Fe-0.8wt%G組成で作成した焼結体については試験時の試料の破壊が予想されるため試験は行わなかった。

作成した焼結体の組織観察も行った。軸方向切断面について0.1 μ mの粒度までのアルミナ研磨液によるラッピング加工を施し鏡面としたうえで、エタノールと濃度65%の硝酸を10:0.5の割合で混合した、いわゆるナイトール液に10~15s浸漬することで結晶粒を顕出した。

3. 実験結果および考察

図4および図5に、BM処理におけるポット自転回転数と焼結体のビッカース硬さ、引張強さの関係をそれぞれ示す。回転数が0における結果はBM処理を行っていない通常材を示している。両図より、BM処理により焼結体強度が増加し、その傾向はミリング回転数とほぼ直線関係にあることがわかる。HV値においては全ての試料において、自転回転数760rpmのBM処理を施すことで、数値で25程度増加している。

黒鉛添加量が0.4wt.%Gの場合、図5からわかるように、引張強さについては全ての試料において350~400MPaの範囲にあり、焼結温度の違いにおいて顕著な差は現れていない。しかしHV値に関しては図4の自転回転数760rpmの場合をみると、1000℃においてHV160に対して1150℃の場合はHV140と低く、焼結温

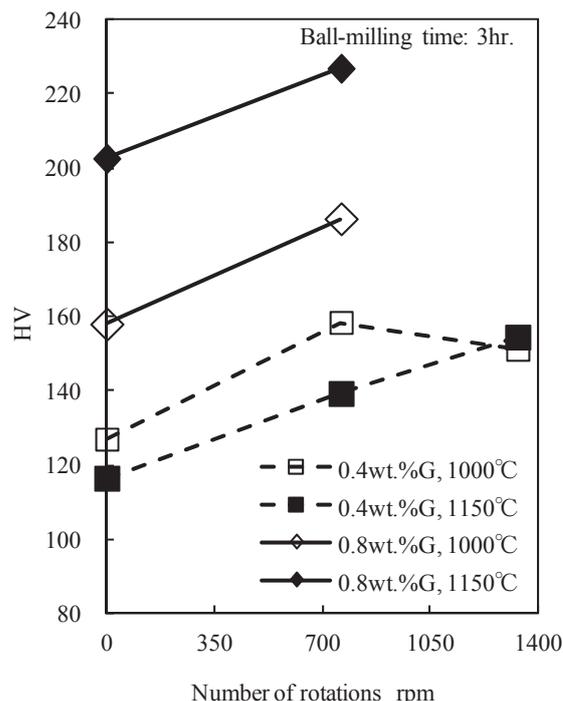


図4 自転回転数によるビッカース硬さの変化

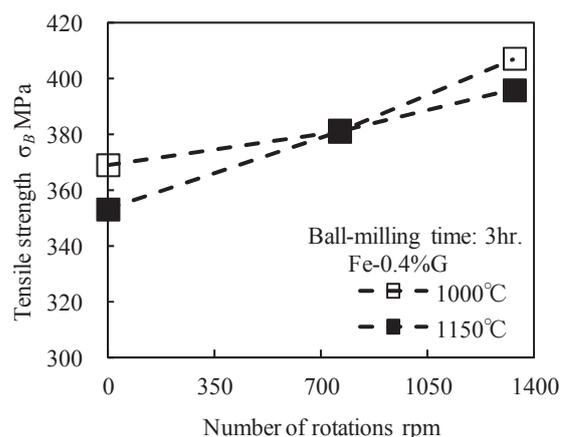


図5 自転回転数による引張強さの変化

度の増加によって硬度はやや低下しているものと考えられる。すなわち、焼結体のバルク体としての強度は同じであるが、微小領域における強度は1000℃の方がやや高い。

一方で、黒鉛添加量が0.8wt.%の場合のHV値は、焼結温度が1000℃の場合よりも1150℃の場合のほうが、BM処理の有無に関係なく数値で40ほどHV値が高くなっている。

これらの傾向を考察するために図6および図7に示す組織写真を参照すると、まず、添加した黒鉛の量に比べて析出しているパーライト相量は少なく、この傾向は0.4wt.%Gの場合に顕著であることがわかる。これは焼結中に黒鉛の昇華および脱炭が生じたためであると考えられる。また、1000℃の場合は拡散速度が低いことか

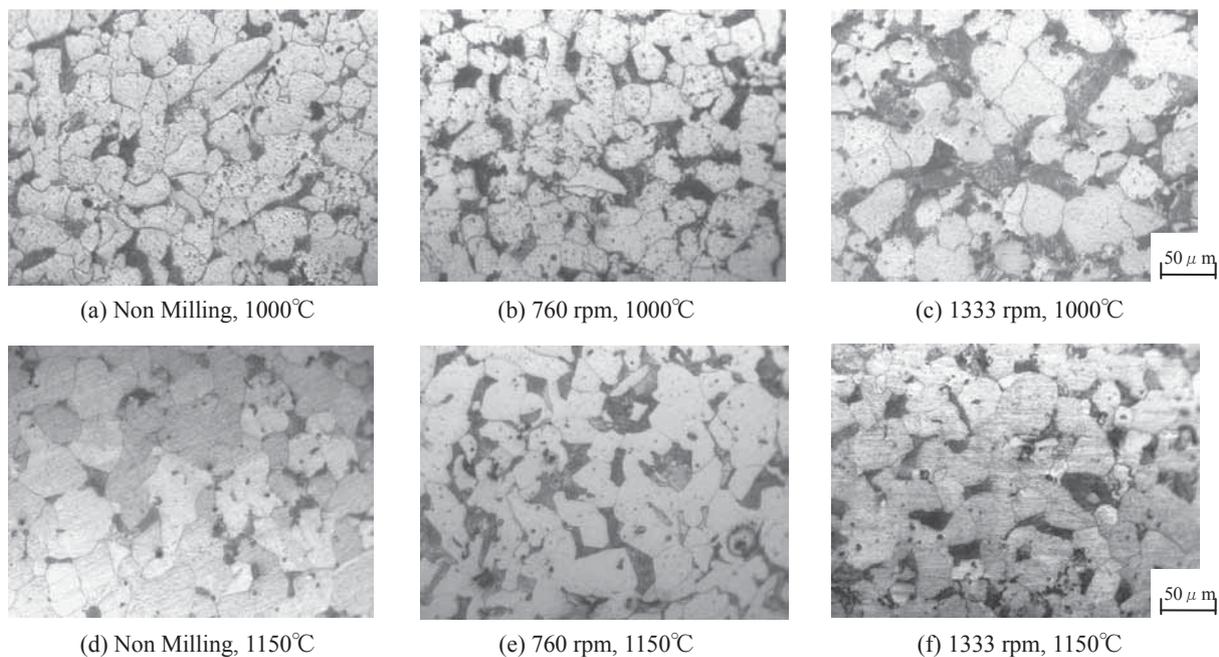


図6 Fe-0.4% G 粉末焼結体の BM 処理による組織変化

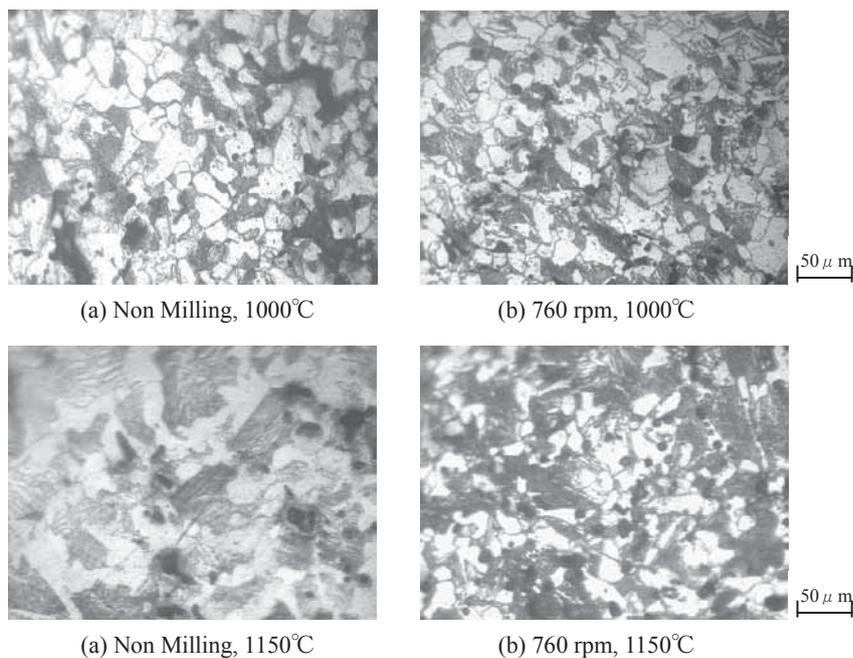


図7 Fe-0.8% G 粉末焼結体の BM 処理による組織変化

ら、全ての黒鉛が炭素原子としてオーステナイト相に取り込まれず、一部は黒鉛粒子のまま焼結体内部に残存していることも推測される。そのため、0.8wt.%Gにおいては焼結温度が1000°Cの場合に十分な硬さ値を示さなかったものと考えられる。

次にBM処理の影響をみると、760rpmの処理で、0.8wt.%G、焼結温度1150°Cの場合において明らかなようにパーライト相の微細化が図られており、全ての試料において未処理材よりも組織がやや微細となって析出している。このことは、BM処理によって導入された転位

が焼結時において再結晶核の生成を促し、それによって炭素のFeへの拡散が容易になったことを示唆しており、焼結体の硬さの増加をもたらしたものと考察できる。このことは、0.4wt.%GにおいてBM処理したものが未処理材よりもパーライト相量が若干増加していることからわかる。この場合において焼結温度が1000°Cのものが1150°Cのものよりも高いHV値を示したのは、焼結中の結晶粒径の増大が抑制されているとともに、BM処理時に導入された転位も関与していると考えられる。ただし、BM処理における機械的エネルギーの高い自転回

転数 1333rpm の場合において 760rpm の場合よりも HV 値が低い。これは、図 8 に示すように、BM 処理後の粉末粒子形状によるものと考えられる。すなわち、図 8 (b) の自転回転数 1333rpm の場合においては形状が扁平化してしまっているために、成形後の粒子の配位が不均一となり、それが焼結中の粒子相互の原子拡散を妨げるように作用したものと考えられる^{8), 9)}。今後、より質量の少ない小さなボールを用いて処理を行い、扁平化を抑制した BM 処理粉末について調査する必要がある。

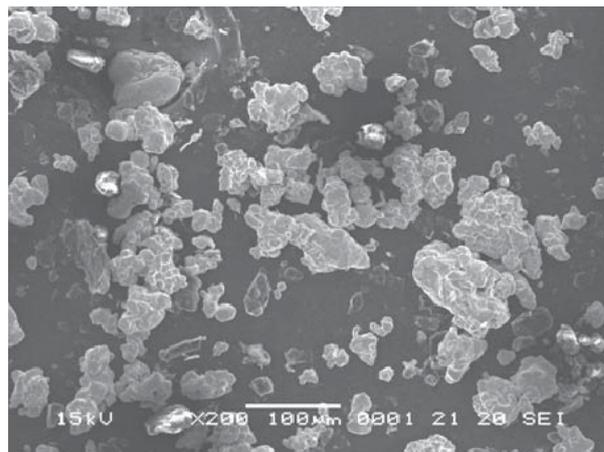
炭素鋼はその結晶粒が微細であればあるほどじん性を損なうことなく強度を向上することができるため、さらに結晶粒を微細化できるように BM 処理条件を最適化することができれば、低エネルギーでの効率的な粉末焼結炭素鋼の生産が可能となるものと期待される。

5. 結 言

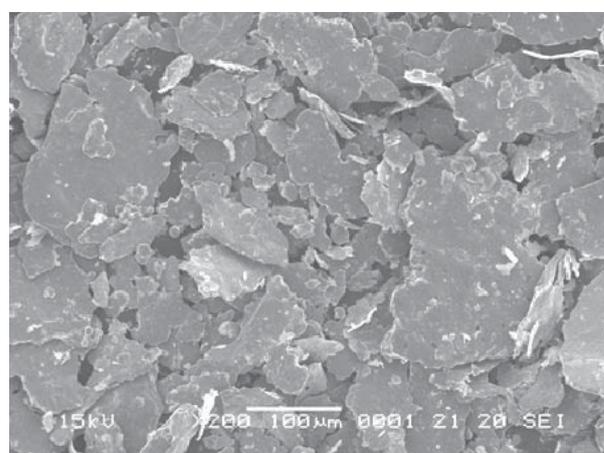
本研究では、PM 法を用いた焼結炭素鋼製の機械部品の生産を想定して、原料粉末である Fe 粉と黒鉛粉に対してあらかじめある程度の BM 処理を施した場合に得られる焼結体の機械的性質の向上効果を調査することを目的として、それぞれ二通りの自転回転数と焼結温度で作成した試料について、ビッカース硬さ試験による HV 値および据え込み圧縮試験による引張強さを調査比較した。その結果、BM 処理により焼結体強度が増加し、その傾向はミリング回転数とほぼ直線関係にあること、硬さの増加は BM 処理によって焼結後のパーライト相の生成が促進されるとともにその結晶粒径が微細化されたためであり、調査した全ての条件で、自転回転数 760rpm、3hrs. の BM 処理で HV 値が数値で 25 程度増加できることがわかった。一方で、1000℃、1hr. という条件で焼結した試料については BM 処理を施しても十分な硬さ値とはならず、生産時の低エネルギー化を図るためにはさらなる BM 処理条件の最適化を検討する必要がある。

参考文献

- (1) 新宮秀夫：メカニカルアロイングー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



(a) 自転回転数 760rpm



(b) 自転回転数 1333rpm

図 8 BM 処理後の粉末形状

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) 谷口幸典，尾崎充紀，市瀬辰巳，木下和也，川原和真：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，奈良高専研究紀要 No.44(2009)，1-6.
- (6) 水野良幸，齋藤文良，三尾 浩：メカノケミカル分野における高速遊星ミルのスケールアップ手法について，栗本技報 No.51(2004)，2-6.
- (7) 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.
- (8) 飯泉新吾：第三版 鉄鋼便覧 第 V 巻 鑄造・鍛造・粉末冶金，丸善(1982)，449-450.
- (9) 松山芳治，三谷裕康，鈴木寿：総説 粉末冶金学，日刊工業新聞社(1972)，113-115.

