

# 機能性と経済性を兼ね備えたクラッド複合鋼管の押出し成形

鳥取大学 大学院工学研究科 機械宇宙工学専攻

教授 陳 中春

(平成 21 年度一般研究開発助成 AF-2009014)

キーワード：押出し，クラッド，鋼管

## 1. 研究の目的と背景

優れた耐食性を有すると同時に十分な強度も持つクラッド複合鋼管が，腐食性高い環境の石油／ガス拙削・輸送用耐食鋼管，火力・原子力・廃棄物発電用鋼管，化学工業用配管等に求められている<sup>1)</sup>。このようなニーズに対して，ステンレス鋼やニッケル基超合金を合わせ材として，炭素鋼あるいは低合金鋼の内面に複合化させたクラッド鋼管は，機能性と経済性を兼ね備えた高付加価値材料として大いに期待されている。

クラッド中空材の成形加工について，従来，マンドレル方式による押出しと圧延技術が利用されるが，予め中空ビレットを組み合わせてクラッドビレットを用意する必要がある<sup>2)</sup>。しかしながら，高合金や超合金は変形抵抗が高く，変形能が劣る難加工材料であり，炭素鋼や低合金鋼と比べ加工性が大きく異なるため，中空ビレットの作製も熱間押出しによるクラッド化も困難であり，歩留まりが悪い。熱間圧延の場合，割れが発生しやすく，界面接合が悪く，あるいは薄肉管の圧延が困難といった問題点がある。また，中実ビレットからポートホール・ダイを用いる押出し技術により中空品を成形できるが，材料の分割と接合・成形が同時に行うために大きな荷重を要し，現在，流動応力の低い Al 合金や Mg 合金しか適用できない。

一方，金属粉末を用いたクラッド複合鋼管の押出し成形に関しては，これまで国内外で冷間等方圧成形(CIP)ー押出しや熱間等方圧成形(HIP)ー押出し技術が開発されていたが<sup>3-5)</sup>，高合金や超合金側を粉末とし，低合金側は中空管を用いた熱間押出し法がほとんどであった。また，押出し温度が高く(1100-1200°C)，押出しの前に薄肉カプセル材の使用，真空封入，押出し後カプセル材の除去等多くの工程が必要となる。したがって，内・外層に異なる環境にさらされる，あるいは機能性と経済性を兼ね備えるクラッド複合鋼管の効果的且つ経済的な成形プロセスの開発は学術的および工業的な両面から要求されている。

このような背景を踏まえ，本研究では，クラッド複合鋼管の新しい成形技術として，これまで著者らが提案した粉末多素材押出し法<sup>6-12)</sup>を適用することにした。この方法の原理は，粉末ーバインダー混合体の流動性を利用し，複数の粉末ーバインダー混合体系材を同時にウェルディ

ングチャンバーに押出して，素材どうしを接合させ，1つの中空品を成形することである。本研究では，モデル材料として，内層にステンレス鋼，外層に低炭素鋼を用い，ステンレス鋼／低炭素鋼クラッド鋼管の多素材同時押出し成形法を立証するとともに，クラッド複合鋼管の押出し挙動，押出し製品の健全性，焼結の際の緻密化挙動について調べることを目的とした。

## 2. 実験方法および条件

実験に用いた原料粉末は，平均粒径 2~4 $\mu\text{m}$  の SUS304L (以下 SUS)および平均粒径 3~5 $\mu\text{m}$  と 5~10 $\mu\text{m}$  の極低炭素鋼粉末 (それぞれ Fe(A)と Fe(B)と記す) である。これらの原料粉末に可塑性を付与し，且つ粉末粒子間に保形可能な接着強度を与えるため，バインダーが添加された。バインダーとして水溶性高分子ヒドロキシプロピルメチルセルロース (以下 HPMC と略す) の水溶液を用いた。

本研究では，内層にステンレス鋼，外層に低炭素鋼からなる二層クラッド管を押出し成形した。まず，原料粉末に HPMC 粉末を加えて，均一に混合してから所定量の水を加えてよく混練し，その後，混合体を 10°C 以下で約 24 時間熟成させた。押出し用のビレットとして，粉末ーバインダー混合体をフローティングダイ法により約 5MPa の圧力で成形した。

押出し実験に用いた工具の概略図は Fig. 1 に示す。コンテナには 4 つのビレット挿入穴を設けてあり，異なる対角線上のコンテナ穴にそれぞれ内層用ビレットと外層用ビレットを 2 本ずつ挿入し，同時に押出す。内層管成形ダイと外層管成形ダイが二階構造となっている。このようなダイセットによる二層管の成形過程は次の通りである。Fig. 1 の OB 断面にある 2 つのコンテナ穴から押出された素材は内ダイのチャンバー内で接合され，内ダイの出口から外ダイのチャンバー内へ内層管として押出される。この内層管は外ダイのチャンバーを通過する間に外ダイで成形される外層管のいわばマンドレルとして作用し，そこで外層管に被覆され，二層管として外ダイの出口から押出される。

押出し成形した二層管の寸法および押出し比は Table 1 に示す。二層管の内層と外層の肉厚はそれぞれ 1.2mm と 1mm で，押出し比はほぼ同じである。なお，押出し速度を 5mm/min 一定とし，押出しは室温，無潤滑で行っ

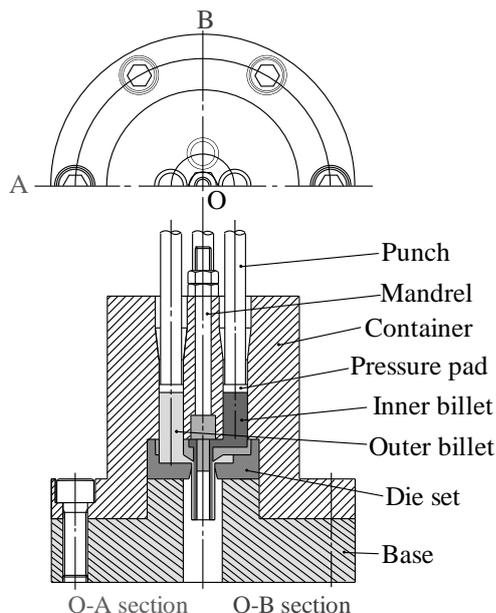


Fig. 1 Schematic drawing for two-layer clad pipe extrusion

た. 押し成形した製品は、乾燥・脱脂<sup>13)</sup>を施してから、真空中 1350℃で 2 時間焼結を行った。焼結前後の試験片の寸法から焼結収縮率を求め、また、焼結後の試料は SEM および EPMA による組織観察・成分分析を行った。なお、界面近傍のビッカース硬さを測定した。

Table 1 Nominal sizes and extrusion ratios

I.D. (mm)	O.D. (mm)	Inner		Outer	
		$t$ (mm)	$R$	$t$ (mm)	$R$
9.6	14	1.2	8.68	1.0	8.65

I.D., O.D.: nominal inner and outer diameters  
 $t$ : nominal wall thickness,  $R$ : extrusion ratio

### 3. 実験結果および考察

#### 3・1 単層管の押し成形

Fig. 2 は、多素材押し法によりそれぞれステンレス鋼と炭素鋼の単層管（二層管の内層に相当）を成形した場合の押し荷重-ストローク曲線である。粉末の種類やバインダー含有量によって押し荷重のレベルが異なるが、ストロークに伴う荷重の変化傾向はほとんど同じであり、Fig. 2 に示した①、②、③、④の 4 つの段階に分けられる。①は初期の荷重上昇段階であり、圧粉体がさらに圧密される或いはコンテナの隙間に充填されることに対応している。②の段階は主として、内ダイのチャンバーへの充填段階であり、ストロークの進行とともにチャンバーへの充填が進み、変形拘束が強まるので押し荷重が上昇する一方で、ビレットとコンテナ穴の側壁との摩擦接触面積はストロークが進むにつれて小さくなる。結果として荷重に大きな変化はないか緩やかに上昇する。ストロークがさらに進むと、内ダイのチャンバーが完全

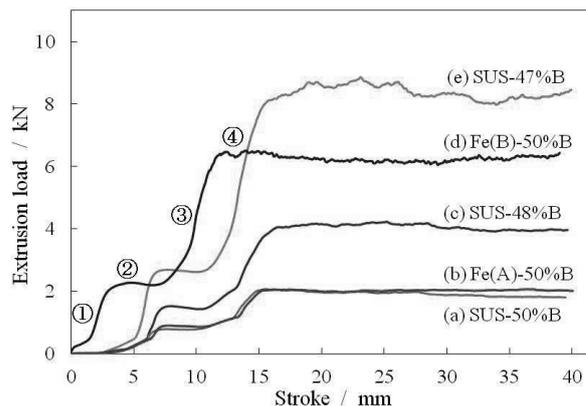


Fig. 2 Extrusion load vs. stroke curves for extruding single-layer pipes.

に充填状態に近づき、荷重が急上昇する。これは段階③である。④の段階に入ると、単層管として押し出される。押し出され始める時点から押し出しの進行とともに荷重の変化は小さい。

Fig. 2 から見られるように、ステンレス粉末に添加したバインダーの量が低くなると、押し荷重のレベルが上昇する。バインダー含有量がさらに少なくなると、押し出し中において荷重が高くなるため、バインダーと粉末との分離、或いはバインダーにおける HPMC と H<sub>2</sub>O との分離、いわゆる脱水現象<sup>14)</sup>が生じる。結局、正常な押し出しができなくなる。また、同じバインダー量で比較すると、粉末の種類や粒径等によって、荷重のレベルも異なる。例えば、Fe(B)粉末を用いた方が荷重が高い。

単層管を成形する際の押し圧力とバインダー含有量の関係を Fig. 3 に示す。どの原料粉末についてもバインダー含有量が増加するにつれて、押し圧力が低下していることが分かる。例えば、SUS 粉末に対して、バインダーの含有量が約 51% 以上の場合、押し圧力は極めて低く、しかも圧力に及ぼすバインダー量の影響は小さい。しかし、バインダー量がさらに少なくなると、押し

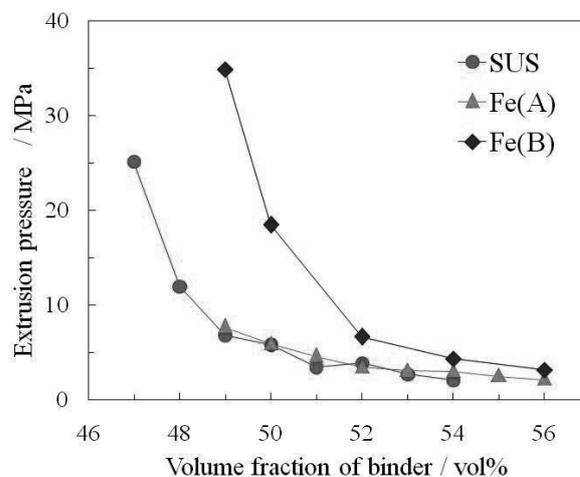


Fig. 3 Extrusion pressure as a function of volume fraction of binder for extruding single-layer pipes.

出し圧力が高くなる。特に、バインダー量が 48%以下になると、押し出し圧力はバインダー含有量に強く依存しており、バインダー量の減少に伴い圧力は急激に上昇した。これはバインダー量の減少に伴う粉末直接接触の割合が増加するためと思われる。SUS 粉末と比べ、平均粒径の大きい Fe(B)粉末の方が、圧力が急激に上昇するバインダー量が多くなっている。

押し出し製品の健全性については、バインダー含有量が少なくなると、粉末-バインダー混合体の流動性に不足が生じるため、押し出し成形した単層管にクラックが生じる或いは接合不良等の欠陥が発生する。バインダー量が少なすぎると押し出し圧力が増加するとともに、脱水現象が生じるため、健全な押し出し製品が得られない。一方、バインダー量が多すぎると、粉末-バインダー混合体の流動性は良好であるが、混合体が軟らかすぎて押し出し製品のハンドリング性或いは保形性が悪くなる。したがって、健全な押し出し製品を成形するために適正なバインダー量を添加する必要がある。例えば、本実験の条件で、SUS 粉末に対して健全な製品が成形できるバインダー量の範囲は 48-54vol%であった。一例として、Fig. 4 は押し出し成形した単層管の外観写真であり、外観上亀裂や接合不良等の欠陥が見られなかった。

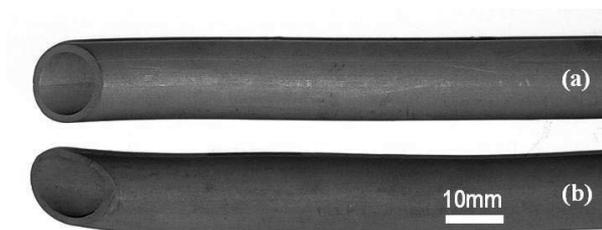


Fig. 4 Appearances of sound single-layer pipes formed by multi-billet extrusion method. (a) SUS-48%B and (b) Fe(A)-54%B.

### 3・2 二層管の押し出し成形

Fig. 5はステンレス鋼を内層、炭素鋼を外層とした二層複合管の押し出し荷重-ストローク曲線を示したものである。内・外層の組成によって荷重のレベルが異なるが、荷重-ストローク曲線の変化傾向はほぼ同じである。内ダイ、外ダイのチャンバーの大きさの違いによりストロークにずれが生じるが、二層管の荷重-ストローク曲線は内・外層それぞれ単層管として成形した場合の荷重-ストローク曲線を重ねた結果とみなすことができる。Fig. 5において、Aまでの段階では内・外層ビレットが圧密される。A~BとC~Dの段階においては、ビレットがそれぞれ内ダイと外ダイのチャンバーへの充填段階である。D~Eの段階で、内ダイのチャンバーが先に完全に充填状態に近づき、荷重が急上昇する。そして、Eの時点から、内層管が先に押し出される。その後、E~Fの段階は、外ダイのチャンバーの充填もほぼ完了することによって、押し出し荷重が急上昇し、Fから外層管として押し出され、また、内層管に被覆され、二層管として外ダイの出口から押し出される。ピーク荷重を過ぎた後、ビレットとコンテナ穴の側壁

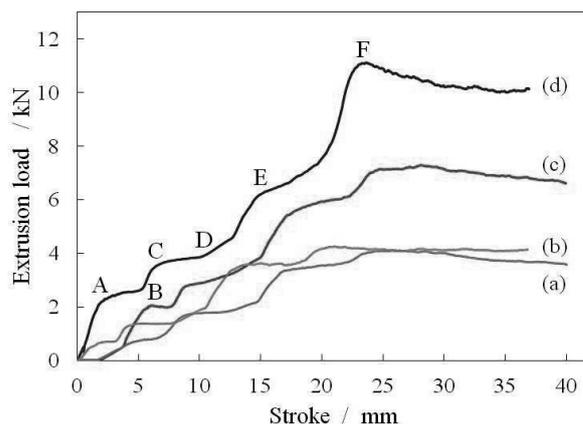


Fig. 5 Extrusion load vs. stroke curves for extruding stainless steel/low carbon steel two-layer pipes. Inner: SUS-48%B in all cases; outer: (a) Fe(A)-54%B, (b) Fe(B)-54%B, (c) Fe(A)-50%B, and (d) Fe(B)-50%B.

との摩擦接触面積はストロークが進むにつれて小さくなるため、荷重は次第に低下する。

Fig. 6は、内層の組成を一定 (SUS-48%B) とし、外層Fe(B)粉末にバインダー量を変えて多素材押し出し法により成形した二層管を自然乾燥させた後の外観写真である。(a)~(c)の場合、二層管は外観上気孔やクラック等の欠陥がなく健全であり、且つ内・外層の接合面で巨視的な接合不良は見当たらなかった。しかし、粉末混合体におけるバインダーの含有量が50%以下になると、粉末混合体の流動性が低下し、外層接合面で正常な接合ができず、或いは粘結力が欠如しているため、混合体が充填不足や表面に割れが現れた(Fig. 6(d))。なお、多素材押し出しのダイス構造から、内・外層の流動拘束状況に相違があり、同じ粉末混合体でも、外層としての成形は内層より2-3%以上多くのバインダー量を添加する必要がある。押し出し成形の観点から、健全なステンレス鋼/低炭素鋼二層管を成形するためには、内・外層にそれぞれ48~54vol%, 53vol%

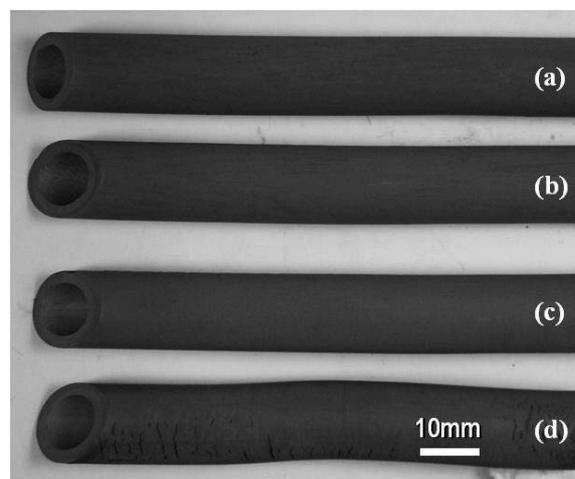


Fig. 6 Appearances of extruded stainless steel/low carbon steel two-layer pipes. Binder content: SUS inner: 48% in all cases; Fe(B) outer: (a) 62%, (b) 58%, (c) 54%, and (d) 50%.

以上のバインダー量を添加する必要となる。

### 3・3 焼結緻密化挙動

押し出しの段階で、内・外層がそれぞれ良好な製品の成形できるバインダー量の範囲において、健全な二層管を押し出し成形できるにも拘らず、焼結緻密化段階において必ずしも接合良好な二層管が得られない。Fig. 7 に押し出し成形した二層管を乾燥・脱脂を経て、真空中 1350°C で焼結した時に生じた欠陥の様子を示している。二層管の内層或いは外層に半径方向のクラック、または内・外層の間に剥離が発生している。二層管の焼結破損に関しては、内・外層の粉末混合体の組成や焼結条件によって破損の形式が異なるが、その主な破損原因は、内・外層の焼結収縮率の差および熱膨張係数の差であると考えられる。本研究の場合、内・外層とも鉄をベースとしたもので、熱膨張係数の差による二層管の焼結破損の影響は小さく、破損の原因は主に内・外層の焼結収縮率の差によるものと考えられる。例えば、内層の収縮率 > 外層の収縮率の場合、内層が大きく収縮し、内・外層の界面で剥離が起りやすくなる。逆に外層の収縮率 > 内層の収縮率の場合、外層にクラックが入るか、またその影響を受けて内層にもクラックが入る場合もある。

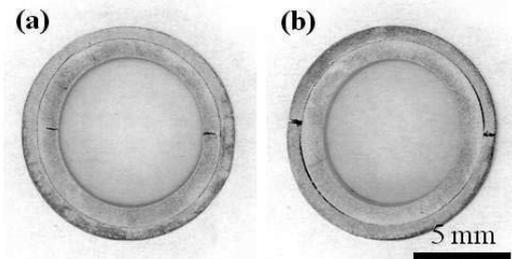


Fig. 7 Examples of typical flaws in sintered two-layer pipes.

Fig. 8 は押し出し成形した単層管を用い、焼結前後の管の肉厚を測定し求めた収縮率のバインダー含有量依存性を示したものである。SUS, Fe(A)と Fe(B)のいずれの粉末においても、バインダー含有量の増加とともに収縮率が大きくなっていることが分かる。これは、乾燥・脱脂の過程で管中のバインダーを除去する際に、バインダー含有量が多いほど空隙率が高いため、焼結した際に収縮率が高くなることによるものと思われる。

また、Fig. 8 から、粉末の平均粒径は焼結収縮率に大きな影響を与えることが分かる。細かい粉末 Fe(A)の方が大きい収縮率を示している。粉末の粒径が小さいほど、比表面積が大きく、焼結の駆動力が大きくなり、焼結体の相対密度が高く、収縮率も高くなる。したがって、健全な二層複合管を得るためには、内・外層における原料粉末の粒子サイズ、粒度分布等粉末性質および添加したバインダーの含有量等を調整して改善することにより、両者の焼結収縮率の差を小さくすることが可能であると示

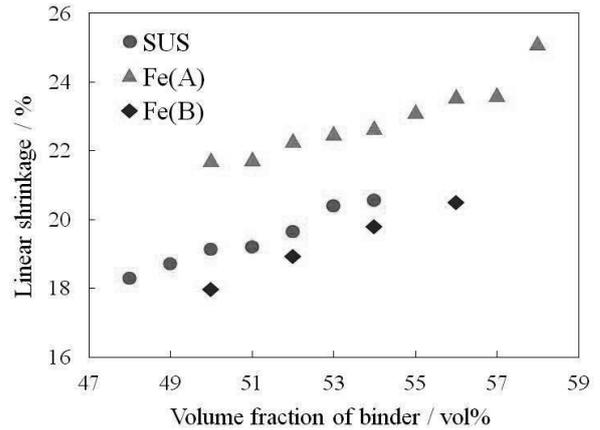


Fig. 8 Linear shrinkage of single-layer pipes as a function of volume fraction of binder.

唆される。本実験の場合、Fig. 8 から分かるように、Fe(A)より Fe(B)粉末の方が、SUS 粉末に近い収縮率を示した。したがって、SUS と Fe(B)粉末を用いて多素材押し出し法により二層複合管を成形し焼結を試みた。例として Fig. 9 に焼結後の二層管の断面写真を示す。これらの二層管は巨視的に健全で、内層と外層の接合も良好な様子が見られる。

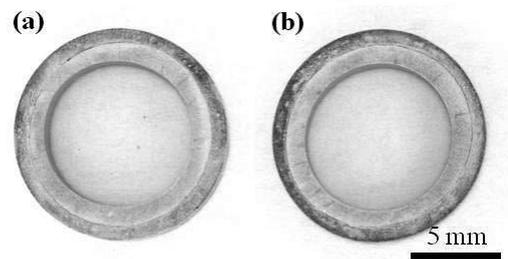


Fig. 9 Cross-sectional views of two-layer pipes sintered at 1350°C for 2h. Binder content: SUS inner: 48% in both cases; Fe(B) outer: (a) 54% and (b) 56%.

次に、健全に焼結できた試料の内層と外層の境界付近の SEM 組織観察と EPMA 成分分析を行い、その結果を Fig. 10 に示す。SEM 写真から SUS 内層と Fe 外層の界面が良好に接合され、界面近傍において焼結で残留した空隙が内・外層の内部より少なく、緻密度が高くなることが分かる。これは界面近傍で Fe, Cr, Ni の濃度勾配が大きくなり、焼結の際に拡散が促進されるためと考えられる。一方、EPMA による Fe, Cr, Ni の元素マッピングより、SUS 側から Fe 側に Ni, Cr が拡散しており、また Fe 側から SUS 側に Fe が拡散していることが明らかになった。したがって、押し出し成形した二層クラッド鋼管は焼結後、内層と外層は金属的に接合していることが言える。

二層複合管の内層と外層および境界付近のビッカース硬さを測定した結果を Fig. 11 に示す。内層は約 200HV で外層は約 100HV のビッカース硬さとなった。境界付近で

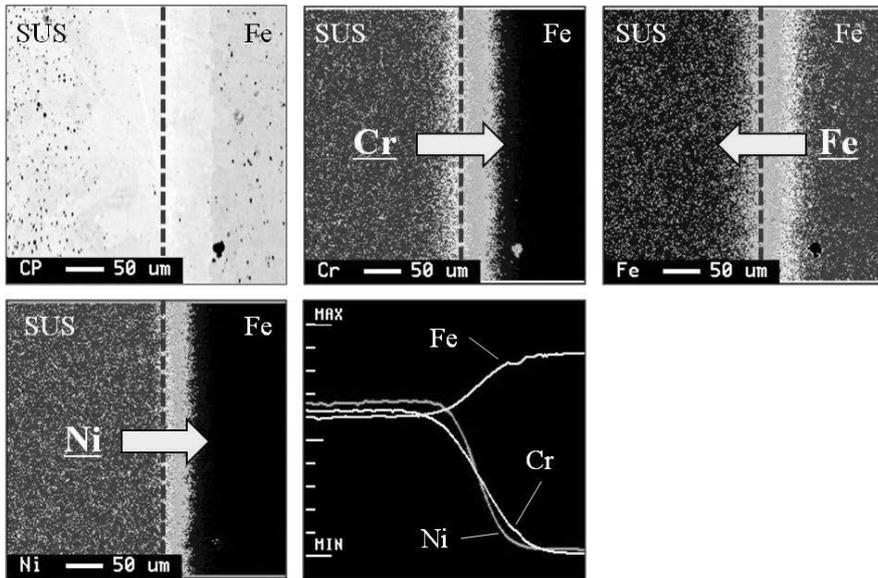


Fig. 10 SEM image and EPMA results around the interface between inner and outer layers.

はビッカース硬さが急激に上昇し 400HV 近い値を示した。これは界面近傍で密度が高いこと、および Cr や Ni 等の原子拡散による固溶強化が寄与することによるものと考えられる。

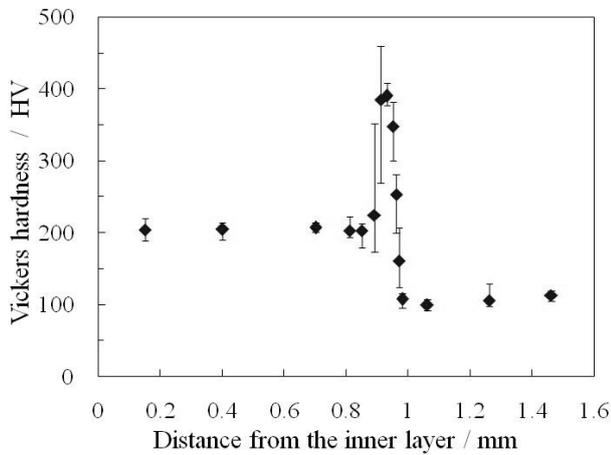


Fig. 11 Distribution of Vickers hardness around the interface between stainless steel and low carbon steel layers.

#### 4. 結 言

ステンレス鋼粉末と低炭素鋼粉末を用い、水溶性高分子 HPMC の水溶液をバインダーとして、内層にステンレス鋼、外層に低炭素鋼からなる二層クラッド鋼管の多素材押出し同時成形を試み、押出し挙動、押出し製品の健全性、焼結緻密化挙動等について調べた結果、次のような知見を得た。

- (1) ステンレス鋼/低炭素鋼クラッド複合鋼管が粉末多素材押出し法によって成形できる。
- (2) 健全な二層管を押出し成形するためには、原料粉末

の粒度と粒度分布、バインダーの含有量等を適正に選択する必要がある。本実験条件下で、内層の SUS 粉末に 48~54vol%、外層の Fe(B) 粉末に 53vol%以上のバインダー量を添加する必要がある。

(3) 健全な緻密複合管を得るためには、内層と外層の焼結収縮率を近づける必要がある。そのため、内・外層における原料粉末の粒度やバインダー含有量を制御することが重要である。

(4) 押出し成形した二層クラッド鋼管は焼結の段階で Cr, Ni, Fe 原子の拡散が進行し、界面近傍で高い硬さを示した。また、内層と外層は金属的に接合していることが確認された。

#### 謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団の一般研究開発助成により遂行された。ここに記して深甚な謝意を表します。また、研究の遂行にあたり実験で多大な協力を頂いた淵上雅博氏、瀧山直之氏、赤尾尚洋氏に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 大塚, 小溝, ふえらむ, 8 (2003), 29-35.
- 2) D.L. Sponseller, G.A. Timmons and W.T. Bakker, *J. Mater. Eng. Perform.*, 7 (1998), 227-238.
- 3) 平石, 福田, 大橋, 菊地, 粉体および粉末冶金, 39 (1992), 701-704.
- 4) 大橋, 西口, 福田, 大塚, 菊地, 住友金属, 44 (1992), 164-171.
- 5) 大井, バウンダリー, 10 (1994), 25-29.
- 6) 陳, 謝, 村上, 池田, 塑性と加工, 36 (1995), 1003-1008.
- 7) 陳, 村上, 池田, 塑性と加工, 37 (1996), 1328-1333.
- 8) Z. Chen, K. Ikeda, T. Murakami and T. Takeda, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000), 1081-1086.
- 9) Z. Chen, K. Ikeda, T. Murakami and T. Takeda, *J. Mater. Process. Technol.*, 114 (2001), 154-160.
- 10) Z. Chen, K. Ikeda, T. Murakami, T. Takeda and J.-X. Xie, *J. Mater. Process. Technol.*, 137 (2003), 10-16.
- 11) Z. Chen, T. Takeda, K. Kikuchi, S. Kikuchi and K. Ikeda, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (2004), 983-990.
- 12) Z. Chen, T. Takeda, K. Ikeda and T. Murakami, *Scr. Mater.*, 43 (2000), 1103-1109.
- 13) Z. Chen, K. Ikeda, T. Murakami and T. Takeda, *J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metall.*, 48 (2001), 3-8.
- 14) Z. Chen, K. Ikeda, T. Murakami and T. Takeda, *J. Mater. Sci.*, 35 (2000), 2517-2523.