論 説

金属粉末射出成形法による高速度鋼の諸特性

三浦秀士*

Properties of High Speed Steels Produced by Metal Injection Molding

Hideshi Miura

Synopsis

Metal Injection Molding (MIM) is becoming a cost-effective production route for relatively small, complex and high performance metal components. This process also alleviates the need for secondary working operations because of providing net shape components. This is hoped to be a suitable production route for hard materials such as high speed steels. The purpose of this work is to test the feasibility of using the MIM approach to attain the same performance properties as those of the high speed steels produced by conventional P/M processes.

In this work, the debinding and sintering parameters were optimized in terms of carbon content, density and microstructure for water and gas atomized powders with different powder characteristics. Subsequently, the effect of heat treatment on the mechanical properties of those fully dense materials was investigated with the microstructure analysis. Finally, high performance properties such as a transverse rupture strength over 3GPa and a hardness of 70HRC were obtained with full density and fine scale microstructures through the optimum heat treatments by using water atomized powder.

1. 緒 言

金属粉末射出成形 (MIM) プロセスは、軟質、硬質の金属を問わず、高密度で三次元的に複雑な形状の部品をネットシェイプで量産できることから、旧来の粉末冶金法をさらに一歩進めた新しい金属加工法の1つといえる。とくに本プロセスでは後加工などの工程が省略できることから、高速度鋼のような加工が難しい硬質材料にとっても有効な製造技術と考えられるが^{(1)~(3)}、新しい技術で

あるだけに解決すべき問題点も多い。例えば、用いる原料粉末の特性によって混練、成形や脱バインダおよび焼結の各特性だけでなく、得られる焼結体の機械的性質も大いに異なってくる。

著者らは、まず高速度鋼の MIM プロセスに関する基礎的な資料を得るため、ガスおよび水アトマイズ粉を用いて、両粉末の MIM プロセスにおける成形や脱バインダおよび焼結などの各特性の差異について検討を行った^{(4),(5)}。ついで、高速度鋼は通常、熱処理によって優れた機械的性質を示すことから、両粉末焼結試料の熱処理特性についても組織観察と合わせて検討を加え、最終的には従来の粉末冶金法による高速度鋼を上回る高性能な

1994年1月6日受付

*熊本大学工学部、工博

Table 1. Chemical compositions of the powders. (wt %)

	C	W	Mo	V	Co	Cr	N	O	Fe
Gas atomized powder (PVF 60)	1.69	15.03	2.06	5.01	8.14	4.06	0.04	0.04	bal.
Water atomized powder (DEX 60)	1.66	15.38	1.97	5.15	7.83	4.13	0.04	0.33	bal.

Table 2. Particle size distributions of the powders. (%)

		5~10	10~20	20~30	30~44	44~55	55~	Mean particle size (μm)
PVF 60	7.3	15.6	31.2	23.2	15.4	5.3	2.0	18.5
DEX 60	14.7	24.7	36.1	19.1	4.8	0.6	0.0	12.3

特性を得た⁹⁾ので、それらについて報告する。

2. 実験方法

原料粉末には、Table 1, 2に示すような組成および粒度分布をもつW系のガスと水の両アトマイズ高速度鋼粉 (PVF 60, DEX 60: 大同特殊鋼製)を使用した。成分的には両者とも従来のSKH 10に相当するもので、 O_2 濃度においては水アトマイズ粉で高く、また粒度的にはガスアトマイズ粉の方が若干粗大であった。両原料粉末のSEMによる観察結果をPhoto. 1に示す。ガスアトマイズ粉末粒子はほぼ球状に近い形を呈しているが、水アトマイズ粉末の粒子形状はいわゆる涙滴状であった。

バインダは55wt %ポリプロピレン (PP), 13.5 wt %カルナウバワックス (CW), 30wt %パラフィンワックス (PW), 1.5wt %フタル酸ジオクチル (DOP) から成るワックス系バインダを用い、上記粉末との混練を加圧式ニーダにより433Kで3.6ks行い、冷却、粉碎して成形用材料とした。なお、粉末とバインダの配合割合 (Vol.%)は水アトマイズ粉の場合51:49であったが、ガスアトマイズ粉では前述したように粉末形状が球状に近く、やや粗い (比表面積としては小さくなる) ことから、バインダ添加量も少なくすみ63:37で混練した。成形は横形スクリー式射出成形機を用い、射出圧力98MPa (176.4MPa), 射出温度448K (493 K), 射出速度3.2cm³/s (16cm³/s), 金型温度313 K (343K), 冷却時間9s (7s) の条件で行い、平行部40mmの引張試験片を作製した。なお、()内

Photo. 1. SEM images of gas atomized powder (a) and water atomized powder (b).

の条件は水アトマイズ粉の場合であるが、成形性の観点からすれば、やはりバインダ添加量が多い水アトマイズ粉で成形し易かった。

得られた成形体の脱バインダ方法としては、溶剤による抽出を行ったのち、加熱による揮散を行った。まず溶剤による抽出においては、アルミナ粉末中に埋め込んだ成形体をヘプタンの気相中に約358Kで所定の時間保持したのち、大気中で7.2 ks乾燥した。ついで加熱揮散では、 H_2/N_2 混合ガスを用い昇温速度0.033K/sで所定の温度まで加熱した。焼結は H_2/N_2 混合ガス中、1423~1573Kで3.6ks行い、得られた焼結体を炭素分析や組織観察および密度、硬度測定に供した。また、熱処

理条件としては、まず N_2 雰囲気中 1273~1543K で 0.6ks の溶体化後、油焼入れ (323K) し、 N_2 雰囲気中 793~853K で 5.4ks の焼戻しを 3 回行った。これは、できるだけ残留オーステナイトが少ない均一な焼戻しマルテンサイト基地を得るためである。その後、両粉末の熱処理材の組織、とくに析出炭化物の形態を調べるため、SEM による観察や EPMA による元素分析のほか、X 線回折による相の同定も行った。

3. 実験結果および考察

3.1 脱バインダ特性および焼結特性

得られた成形体の脱バインダ方法としては、まず溶剤による抽出を行ったので、Fig. 1 に両粉末を用いた成形体の溶剤抽出における保持時間とバインダ抽出率との関係を示す。バインダ抽出率は保持時間が長くなるにつれて高くなっており、14.4ks ではガスアトマイズ粉の場合、バインダの総量のうち約 38.5% が抽出され、以後変化がないことがわかる。溶剤により抽出されるバインダ成分は主に PW と CW の両ワックスであるが、両ワックスのバインダ総量に対する重量比は約 43.5% であることから、ワックスの約 90% が抽出されたことを意味している。なお、水アトマイズ粉成形体の最大抽出率約 33% に比べると、ガスアトマイズ粉の方が比較的容易に抽出が進んでおり、やはり粉末特性が溶剤抽出にも大きく影響を及ぼしていることがわかる。すなわち、粉末の粒径が細くなるほど、また粒子形状が不規則なものほど比

表面積は増すため、バインダの添加量も必然的に多くなるが、球状でやや粗いガスアトマイズ粉ではバインダ添加量が少なくすみ、かつ不規則形状で細かな水アトマイズ粉に比べると粒子間隙が大きいことから、溶剤抽出も比較的容易に進行する。

なお、短時間の抽出材では後の加熱揮散時に多量のバインダが熱分解するため、試料に割れや脹れが生じ、最終的に高密度の焼結試料を得ることは困難であった。しかし、抽出時間が長くなるにつれ密度も上昇し、14.4ks 以上の抽出材では真密度のものが得られたことより、両粉末成形体とも溶剤抽出時間は 14.4ks で行うことにした。

通常、溶剤抽出後は残りのバインダ成分 (主に PP) を除去するため加熱による揮散を行うが、両粉末とも脱バインダ後のハンドリング性に劣ることから、加熱揮散と焼結とを組み合わせた連続プロセスにて焼結を施した。その場合、時間の短縮を考慮して、昇温速度は 873K までは 0.033K/s で、その後焼結温度までは、0.083K/s で行った。Fig. 2 に N_2 雰囲気中、種々の温度まで加熱し 3.6ks の焼結を施した両試料の、密度および硬度測定の結果を示す。まずガスアトマイズ粉の場合、密度は 1423K 付近より急激に上昇し、1463K 以上の温度ではほとんど変化がない。本鋼の真密度は約 8.39Mg/m³ であることから、1463K でも緻密化がよく進んでいることがわかる。一方、硬度も密度変化とよく対応しているが、1513K 以上で若干

Fig. 1. Relationship between the solvent debinding time and the binder weight loss.

Fig. 2. Effects of sintering temperature for 3.6ks in N_2 on the density and hardness of high speed steel MIM compacts with gas and water atomized powders.

低下する傾向にある。Photo. 2, 3に、両粉末の代表的な焼結試料の組織を示す。ガスアトマイズ粉試料 (Photo. 2) では、焼結温度が低い1423Kでは依然として微細な気孔が残存していたが、1463Kで完全に消失していることがわかる。ただ、この場合、炭化物や結晶粒がすでに異常に粗大化しており、水アトマイズ粉の焼結組織 (Photo. 3) とは大きく様相が異なっている。すなわち、水アトマイズ粉ではガスアトマイズ粉に比べ、真密度に到達する焼結温度は1523Kとかなり高いが、

微細な炭化物が均一に分散した組織を呈しているからである。そこで、これら焼結特性の相違について考察すると以下のようなものである。

まず、両粉末において十分に緻密化する焼結温度が大きく異なった原因としては、炭素量の違いが第1に挙げられよう。すなわち、Fig. 3に示すように、水アトマイズ粉では焼結後の炭素量が約1.2wt%であったのに対し、ガスアトマイズ粉では約1.7wt%であった。本鋼種とほぼ同組成の状態図によれば、高炭素量になるほど液相生成温度

Photo. 2. Microstructures of high speed steel MIM compacts with gas atomized powder, sintered at 1423K (a), 1453K (b), 1463K (c) and 1473K (d) for 3.6ks in N_2 .

Photo. 3. Microstructures of high speed steel MIM compacts with water atomized powder, sintered at 1513K (a), 1523K (b), 1533K (c) and 1573K (d) for 3.6ks in N_2 .

Fig. 3. Carbon content of sintered materials in Figure 2.

は低下するので、ガスアトマイズ粉の方がより低い温度でも焼結が進行することは容易に知れる。ただ、温度上昇とともに液相生成量も増大し焼結が促進することから、炭化物の凝集、粗大化あるいは結晶粒の粗大化も著しく、Photo. 2に示すような組織を呈したものと思われる。白色の粗大炭化物は、X線回折より M_6C であることを確認している。ところで、残存炭素量の相違は主に原料粉末中の含有 O_2 量に起因しており、水アトマイズ粉では0.33wt%であり、ガスアトマイズ粉の0.04wt%に比較してかなり多い。つまり、加熱揮散あるいは焼結過程において、酸素と炭素の反応による脱炭が水アトマイズ粉で著しく生じ、焼結後の残存炭素量が少なくなるからである。

なお、連続プロセス時における雰囲気の影響についても検討したので、その結果を簡単に記しておく。一例として、水アトマイズ粉の結果をFig. 4に示すが、雰囲気としては H_2 と N_2 の混合割合を変え、1463Kで3.6ksの焼結を施した。 H_2 濃度の増加とともに明らかに密度、炭素量ともに低下している。これは H_2 は O_2 と同様に脱炭反応を起こすことから、脱炭に伴う焼結時の液相生成量が減少し、緻密化も不十分になったものと推察される。両粉末試料とも H_2 濃度の増加とともに析出炭化物は微細になる傾向にあったが、気孔も増加するので (Photo. 4)、やはり雰囲気としては純 N_2 が好ましい。

3.2 熱処理特性および機械的性質

Fig. 5に、ガスアトマイズ粉および水アトマイズ粉の両焼結試料を用い、種々の温度で溶体化後、

Fig. 4. Effects of thermal debinding and sintering atmosphere on the density and carbon content of high speed steel MIM compacts.

Fig. 5. Effect of solution treating temperature on the hardness of high speed steel MIM compacts tempered at 823K for 5.4ks.

油焼入れし823Kで焼戻した場合の硬度測定結果を示す。溶体化温度が高くなるにつれ、焼戻しによる硬度も上昇しているが、これは一次析出炭化物が十分に基地中に固溶したもののほど、一般に焼戻しによって微細な二次炭化物が析出するためである。両試料の焼戻し組織はともに焼結組織に類似しており、ガスアトマイズ粉では析出炭化物が粗くて形状も角ばっていたが、水アトマイズ粉では微細でかつ球状に近い形をしていた。このような組織の違いは、硬度は同一でも他の機械的性質、とくに強度において大きく異なることを示唆している。Fig. 6に、種々の温度で焼戻しを施した場

Photo. 4. Sintered microstructures for each fraction of hydrogen in Figure 4, a) 0% H_2/N_2 , b) 20% H_2/N_2 , c) 50% H_2/N_2 , d) 100% H_2/N_2 .

Fig. 6. Effect of tempering temperature on the hardness of high speed steel MIM compacts.

合の硬度変化を示す。この場合、溶体化温度によっても硬度は著しく変化するが、ここでは両粉末の最高硬度が得られる溶体化温度での結果だけを示している。いずれも焼戻しによる二次硬化現象が約823K付近で現れているが、やはり微細な炭化物が均一に分散した水アトマイズ粉の方が全般的に硬度は高く、最高のものでHRC 70以上が得られた。従来の高速度鋼でHRC 70を得るためには多量の各種炭化物添加が試みられているが、MIM材ではこのように簡単に得られることも大きな特徴の1つではないかと考えられる。次に、

Fig. 7. Effect of tempering temperature on the transverse rupture strength of high speed steel MIM compacts.

Fig. 7に抗折力についても調べた結果を示す。この場合も、水アトマイズ粉の方が全体的に高い抗折力を示しており、823K焼戻しで3000MPa以上というやはり通常の高速度鋼に比べかなり高い抗折力が得られている。

ところで前述したように水アトマイズ粉では焼結後の炭素量が1.2wt%弱と少なくなっているにもかかわらず、高い硬度や抗折力を示した理由としては、析出炭化物の粒径が非常に細かな微細組織であるとともに、窒化物の生成も寄与しているものと思われる。すなわち、焼結後、約0.8wt%程

度の窒素が含まれていることが分析結果よりわかっており、これはバナジウムがかなり添加されていることからMXタイプの炭窒化物として生成しているようである。

いずれにしても、通常の粉末冶金法では得難い高性能な高速度鋼をMIMプロセスにより創製可能であることが、本研究から示唆されよう。

4. 結 言

MIMプロセスによる高速度鋼の創製に関し、ガスおよび水アトマイズ粉を用い、成形、脱バインダ、焼結の各特性を検討するとともに、両粉末試料の熱処理特性についても比較検討した結果、以下のようなことがわかった。

(1) 球状でやや粗いガスアトマイズ粉の方が、微細で涙滴状の水アトマイズ粉に比べ、バインダ添加量は少なくすむが、成形性にやや劣ることから、後者の方が射出成形条件の設定は比較的容易であった。

(2) 溶剤抽出においては、ガスアトマイズ粉成形体の方が水アトマイズ粉のものより短時間で抽出される傾向にあり、最大抽出率も後者の33%に対し約38.5%であった。

(3) O_2 含有量が極めて少ないガスアトマイズ粉では、純 N_2 雰囲気下での焼結後もほぼ初期炭素量を維持することから、水アトマイズ粉の場合と比較してより低い焼結温度で緻密化が進行したが、析出炭化物の凝集、粗大化や結晶粒の粗大化も生じ易い。

(4) 熱処理特性においては、ガスアトマイズ粉の焼結体の方が溶体化温度が低くとも、水アトマイズ粉のものに比べて焼戻し後の硬度は総じて高い傾向を示した。しかし、同一硬度の両試料間においては、微細で球状の炭窒化物が均一に分散した水アトマイズ粉の方が強度的には優れており、抗折力で3000MPa以上の値が得られた。

終わりに、本研究の遂行にあたり、原料粉末の提供などにご配慮を頂いた大同特殊鋼(株)・草加勝司氏、河野富夫氏に厚くお礼申し上げます。

(文 献)

- 1) H.E.Amaya and E.R.Andreotti: *Advances in Powder Metallurgy-1990*, Vol.3, Ed. by E.R.Andreotti and P.J. McGeehan, MPIF, Princeton, NJ, (1990), 385
- 2) 三浦, 関口, 内田, 大脇, 斑目: 粉体および粉末冶金, 38 (1991), 810
- 3) 桜木, 中山: 粉体粉末冶金協会平成3年度春季大会講演概要集, (1991), 149
- 4) 三浦, 権藤, 河野, 本田: 粉体および粉末冶金, 40 (1993), 393
- 5) 三浦, 権藤, 本田: 粉体および粉末冶金, 41 (1994), 9
- 6) Miura, Gondou, Kouno and Honda: *Proceedings of 1993 Powder Metallurgy World Congress*, Ed. by Y.Bando and K. Kosuge, JSP&PM, Kyoto, (1993), 273