Liquid Atomization による 13Cr ステンレス鋼粉の製造*

田 村 皖 司**・武 田 徹**

Kiyoshi Tamura and Tōru Takeda: On the Manufacture of 13 Cr Stainless Steel Powder by Liquid Atomization.

In the manufacture of 13 Cr stainless steel powder by atomization using high velocity water jet, the influence of components in the melt upon particle shapes and properties was investigated. The results can be summarized as follows;

1) Increasing the silicon content in the melt reduces the amount of oxygen in the powder and leads to the powder of low apparent density. The optimum amount of silicon to be added is in the range of 0.5 to 0.7% by weight.

2) The oxygen content and apparent density of the powder increase with increasing manganese content, and, therefore, it is desirable that the amount of manganese is no more than 0.15%, for the containing 0.5~0.7% of silicon. The amount of silicon should be increased to the melt with a high manganese content.

3) The addition of carbon and nickel up to 0.15% and 0.5% respectively has little effect on the oxygen content and apparent density of the powder.

4) The high hardness of the as atomized powder leads to poor pressing properties, and so the powder atomized should be annealed before pressing. (Received Nov. 1, 1964)

I 緒 言

ステンレス鋼粉の製造法には粒間腐食法¹⁻²⁾、化学的方法および噴霧法があるが、それらの方法によって製造される粉末は、それぞれの製造履歴を反映した特有の性状をもっている。これらのうち、粒間腐食法は過去の代表的製造法であり、この方法で製造されたオーステナイト系ステンレス鋼粉は多孔質焼結材の唯一の原料粉であった。しかし、製造できる粉末の種類はその合金成分によって極めて狭い範囲に制限されてしまい、しかも、生産費が高いため現在ではほとんど実用されていない。次に、化学的方法は近年極く一部で実施されているもので、この方法によると、粉末は雪片状となり圧粉体強度が高く、優れた焼結性を示すと云われているが、製造法に関する詳細は発表されていない。

一つの合金粉製造法が工業的に実用されるためには、鋼の組成にあまり制限を受けないで広範囲の合金粉を安価に製造できることが望ましいことであり、噴霧法は3種の製造法のうちでは最もこの条件に適している。すでに欧米では多種多様の良質のステンレス鋼粉が噴霧法によって製造、市販され、その製造法の概要についても二・三報告³⁻⁵⁾されているが、製造条件に関する詳細な研究結果は全くみることができない。

ステンレス鋼は酸素に対する親和力の大きい Cr, Mn および Si などの元素を成分として含むため、その溶湯

を酸化雰囲気中で噴霧する場合、問題となるのは生成粉末の酸化である。表面酸化を起こした粉末は圧粉、成型性が悪く、しかも、還元も解離も不可能な厚い酸化被膜は当然粒子間の焼結を阻害することになる。先に、著者らは数年来研究⁶⁻⁸⁾してきた噴霧法を基礎として円錐水ジェット法を採用したアトマイザーを設計、試作し、その性能について報告^{9,10)}した。本実験では同じアトマイザーを用いて 13Cr ステンレス鋼溶湯を噴霧し、鋼中の成分元素が生成粉末の性状にあたる影響を調べ、さらにこの種の鋼の製造条件を検討したので、その結果について報告する。

II 実験方法

実験に用いた溶解炉⁹⁾、噴霧装置は前報^{9,10)}と同様であるが、ルツボ、ストッパーおよび溶湯ノズルはアルミナ製である。13Cr ステンレス鋼の調整は電解鉄、フェロクロムでおこない、Si, Mn および Ni の添加は各々フェロシリコン、フェロマンガナらびに電解ニッケルを用いた。なお、溶解中は絶えず溶湯表面にアルゴンガスを送入して溶湯の酸化を防止した。

噴霧法で製造される粉末の性状は噴霧条件(たとえば、溶湯温度、溶湯流の流量、噴霧媒の速度ならびに流量な

* 昭和38年11月当会秋期講演大会にて発表

** 科学技術庁金属材料技術研究所 東京都目黒区中目黒2の300)

Table 1 Atomized Condition.

Water Pressure	Atomized Temp.	Metal Nozzel Dia.	Atmosphere	Water Flow
60kg/cm ²	1550°C	2.5mmφ	Ar.	275l/min

ど)によって変るが、本実験の目的は溶湯の成分元素と生成粉末の性状の関係を調べることであるため、噴霧条件は Table 1 にみるように一定とした。ステンレス鋼溶湯は他の融点の低い金属に比べて比較的粘性が高く、溶湯の噴霧速度はルツボおよび溶湯ノズルの内面の仕上精度に影響される。そこで、これらによる噴霧速度のバラツキを出来るだけ小さくするため、溶湯ノズルをほぼ同一に仕上げた。その結果、実験を通じて噴霧速度は約 40 kg/sec のほぼ一定した値が得られた。なお溶湯温度は光高温計で測定した。また、生成粉末の見掛密度、流動率は JIS の Z2502, Z2504 により測定し、圧粉体の抗析力値は MPFI¹¹⁾ と同様の試験方法¹²⁾ によった。

Ⅲ 実験結果

1. ケイ素添加量が生成粉末の酸素量と見掛密度にあたえる影響

Si は Cr より酸素に対する親和力が高いことから、溶湯の Si 量によって粉末の酸素量が変わることが予想される。Fig 1 は Si 量が生成粉末の酸素量にあたえる影響を粒度別にみたものであるが、ほぼ同じような傾向を示している。すなわち、Si 量が約 0.5% までは含有量の増加と共に酸素量は減少するが、0.7% 以上になるとほぼ一定となっている。また、粒度別の酸素量を比較してみると、微粉よりも粗粉の方が酸素量は高くなる傾向を示すが、200/250 メッシュの粉末と -325 メッシュの粉末とでは前者の方が酸素量は低い。このように酸素量が粒度別に大巾に変ることは噴霧粉の酸素量は溶湯中の酸素量よりも主として溶湯滴が

Fig. 1 Effect of the addition of silicon to the melt on oxygen content of the atomized powder.

噴霧冷却される過程でおこった表面酸化によるものであることを意味している。また、-325 メッシュの粉末の酸素量が高くなるのは、次のような理由によるものであろう。すなわち、噴霧時に小さい液滴は大きい液滴より速く冷却されるため、小さい液滴 1 粒子当りの表面酸化量は低いが、微粉と粗粉では比表面積がちがひ、-325 メッシュの粉末は 200/250 メッシュの粉末より遙かに大きい比表面積を示し、その結果、微粉の酸素量が逆に高くなるものと考えられる。

Fig. 2 は Si 量が生成粉末の見掛密度にあたえる影響を粒度別にみたものであるが、Si 添加量が 0.5% 以上になると、見掛密度はほぼ一定となり、また、Si 量を一定とすると、微粉ほど見掛密度が高くなっている。このことは前報⁹⁾ で考察したように噴霧された溶湯滴はその大きさによって、乱流中での挙動と凝固速度がことなるからである。

以上の結果から、Si 添加量は 0.5% 以上とすること

Fig. 2 Influence of the addition of silicon to the melt upon apparent density of the atomized powder.

Photo. 1 Atomized 13 Cr stainless steel powder.

が望ましい。というのは 0.5% 以上 Si を添加した粉末は金属光沢を呈し、形状は Photo. 1 にみるように表面は凹凸の多い不規則形状となるからである。

2. マンガン添加が生成粉末の酸素量および見掛密度に与える影響。

ステンレス鋼の成分として Mn は普通 1% 程度含まれるので、溶湯を噴霧する場合、この元素の影響を知ることが重要である。Fig. 3 は合金中の Si 量を一定

Fig. 3 Effect of the addition of manganese to melt on oxygen content of the atomized powder.

(0.65%) として、Mn 量と生成粉末の酸素量の関係を見たものであるが、Mn 0.5% までは Mn 量の増加と共に粉末の酸素量は高くなり、粒度別にみると粗粉ほど酸素量が高くなっている。また、-325 メッシュの粉末は 200/250 メッシュの粉末より高い酸化量を示しているが、これは Si 添加の場合と同じ理由によるものである。Fig. 4 は Mn 量が生成粉末の見掛密度に与える影響を見たものであり、Mn 添加量が増すにしたがって見掛密度は高くなっている。粒度別に見掛密度は微粉ほど高く、Si 添加の場合と同様の傾向を示している。

以上のことから、Mn 量の増加は生成粉末の酸素量と見掛密度を高くするので、Mn 量はできるだけ低くし、0.2% 以下とすることが望ましい。

3. 炭素およびニッケル添加が生成粉末の見掛密度ならびに流動率に与える影響。

13Cr ステンレス鋼では焼入性を増すために C および Ni が添加されている。そこで溶湯 (Si 0.65%, Mn 0.03%, C 0.05%) に Ni (0.5%) および C (0.15%) を個々に添加した場合に、それら添加が生成粉末の見掛密度、流動率に与える影響について調べてみた (Fig. 5 参照)。図にみるように Ni および C を添加した粉末の見掛密

Fig. 4 Influence of the addition of manganese to the melt upon apparent density of the atomized powder.

度、流動率はこれらを添加しない標準粉と比較して大きな変化は認められない。いま、 90μ の粒子の見掛密度を比較してみると、標準粉では 2.29 g/cc 、0.15% C では 2.19 g/cc 、Ni 添加したものでは 2.15 g/cc であり、大きな変化は認められない。このことから、上記成分範囲では Ni および C 添加は粉末の形状変化に大きな影響をあたえないといえる。

4. 粉末の顕微鏡組織とかなさ。

水を用いた噴霧法では溶湯滴は急速に冷却されるため生成粉末の断面は一般に急冷組織を示す。そしてその組織は溶湯成分および粒度によってことになってくる。Photo. 2 は C および Si 量の異なる粉末断面の顕微鏡組織を粒度別に示したものである。a) は Si 0.65%、C 0.05% を含む標準粉の組織であり、b), c) はそれ

Fig. 5 Influence of the addition of carbon and nickel to the melt on apparent density and flow rate of the atomized powder.

Photo. 2 Microstructure of 13Cr stainless steel powder.

Fig. 6 Change in green density of the atomized powder with compacting pressure.

- annealed at 800°C, 1hr. (I) 0.7Si, 0.05C
 - - - as atomized. (II) 0.7Si, 0.15C, 0.5Ni.
 (III) 1.0Si, 0.05C.

Table 2 Micro-Vicker's hardness at room temperature..

mesh composition		100/145	200/250	-325
as atomized	0.7Si, 0.05C	244~262	314~350	339~347
	0.7Si, 0.15C	571~634	358~382	397~468
	1.0Si, 0.03C	323~379	321~384	294~367
	0.5Ni, 0.7Si, 0.05C	344~377	359~378	308~362
	0.5Ni, 0.7Si, 0.14C	484~701	454~650	537~549
annealed at 800°C, 1hr.		146~201		

ぞれ高 Si および高 C の場合である。写真にみるように同一噴霧条件でも微粉ほど高い冷却速度で製造されるため、結晶粒度は小さくなり、さらに Si のようにフェライト生成元素の高い粉末 (b) では δ -フェライトによると考えられる組織が認められ、その量は微粉ほど高くなっている。Table 2 は製造した粉末断面のかたさ値を示したものであるが、表にみるように噴霧したままの粉末は焼鈍したものに比べて数倍高く、特に C 量の高い粗粉はマルテンサイト組織に相当するかたさ値である (Photo. 2c 参照)。このことから、噴霧したままの粉末を圧粉、成型の工程を経る粉末冶金用に実用する場合には、適当な温度で焼鈍することが必要である。というのは粉末のかたさ値が高いと金型の摩耗が甚しく、時によっては満足する成型体を得ることがむずかしいからである。

7. 圧粉および圧粉体強さ

製造した種々の成分の粉末から代表的な 3 種類を選び、

粉末の圧粉性および圧粉体強さを調べた。Fig. 6 は圧粉性をみもたので、噴霧したままの粉末では粒度別に圧粉密度に差があり、微粉ほど高い圧粉密度を示すが、焼鈍した粉末では粒度別による圧粉密度の差はみられず、いずれの場合も良好な圧粉性を示している。3 種の粉末の圧粉密度を比較してみると、(I) および (III) はほぼ等しい値であるが、(II) はそれらより可成低い。

次に圧粉体の強さを測定するために抗折力試験を行なったが、その結果は Fig. 7 にみるものである。図からわかるように 3 種の粉末のうち (I) が最も高い抗折力値を示している。(III) は圧粉体密度が (I) にほぼ等しいにもかかわらず、抗折力値は低い。これは Si 量が高くなれば表面に形成される酸化物被膜の構造が変り、粉末粒子間の結合力が小さくなるためと考えられる。また、いずれの粉末の場合も、微粉ほど抗折力値が低いのは微粉末ほど形状が球形に近い、粒子間のかみ合いの程度が小さくなることが一因であろう。

IV 結果に関する考察

同一噴霧条件で製造した 13 Cr 鋼粉について生成粉末の粒子径と見掛け密度および流動率との関係を探ると Fig. 8 のようである。図中粒子径はふるい間の粉末に対してふるい目の開きの差の 1/2 を平均径とし、また、-325 mesh の粉末はフィッシャーのサブシブサイザーを用いて平均粒径を求めたものである。図から知られることは (1) 粒子径が大きいほど見掛け密度が低く、流動率は大きい、(2) 酸素量の高い粉末 (同一粒径) ほど、

Fig. 7 Relationship between compacting pressure and transvers rupture strength of 13 Cr stainless steel powder, annealed at 800°C, 1 hr.

(I) 0.7Si, 0.05C, (II) 0.7Si, 0.15C, 0.5Ni, (III) 1.0Si, 0.05C.

Fig. 8 Changes in apparent density and flow rate with particle size.

見掛密度が高く流動率は小さくなっていることである。これらのことは、粗粉ほど生成粉末は不規則な形状をし、微粉および酸素量の高い粉末ほど球状に近づくことを意味している。そこでこれらの事実に基いて溶湯が粉化される機構について二、三の仮定をおき考察してみよう。

噴霧された溶湯滴に作用する力としては、噴霧媒の動圧（密度、速度など）、噴霧媒の冷却効果、溶湯の表面（界面）張力、および粘性などがあげられ、いま、噴霧媒の圧力を一定とし、溶湯滴が凝固しないと仮定すれば、粉化された溶湯滴はすべて臨界径にまで分解される。そして臨界径まで分解された溶湯滴は動圧による変形を受けず表面張力のみにより球状となる。このときの臨界径は溶湯の表面張力および粘性とその溶湯滴に作用する動圧によって決まり、動圧が液滴の表面張力、粘性より小さいときは臨界径は大きくなり、逆の場合には小さくなって来る。実際には溶湯滴は粉化の過程において凝固と噴霧媒による冷却効果が加わり、さらに噴霧媒中での溶湯滴に作用する動圧が場所によってことなるため、臨界径に近い状態まで分解されるものもあろうし、あるいは

Photo. 3 Change in the particle shape of 13Cr stainless steel powder with particle size.

その途上において凝固するものも生ずる。臨界径まで分解された溶湯滴は前述したように動圧による変形をうけないで表面張力のみの作用により球状となり、その途上において凝固する溶湯滴は種々の方向の力が作用するため不規則形状化する。事実、Photo. 3 にみるように微粉側（-325mesh）では球形に近くなり、粗粉になるにしたがって不規則形状化している。

粉化された溶湯滴の表面張力および冷却速度は噴霧条件を一定とすれば溶湯成分によってきまる。冷却速度に影響をおよぼす因子の一つとして比熱が考えられるが、本実験であつた成分範囲では比熱の大きな変化は期待できない。むしろ、前報でもふれたように噴霧媒の流量が高いことから、いずれの成分でも溶湯の冷却速度はほぼひとしく、溶湯の表面酸化によって界面張力が変化すると考えるのが適当であろう。すなわち、液滴の表面に保護被膜が形成できれば動圧の低下後も表面張力の作用による球状化は保護被膜によって防止され、その結果、生成粉末は不規則形状となり、酸化量も少なくなる。溶湯の Si 量を増すことによって粉末の見掛密度が低下し、酸化量が減少するのは液滴の表面に保護被膜が形成されるためで、Mn 添加量（<0.5%）を増すことによって、粉末が球状化し見掛密度が高くなり、酸化量が増すのは保護被膜が形成されにくいと想像される。生成

粉末の表面を顕微鏡で観察してみると、Si (0.65~1.0%) 添加した粉末表面は滑らかで結晶粒界がみられるが、Si 添加量 (0.2%) の少ないものおよび Mn (0.65% Si に 0.5% Mn) 添加した試料は写真 4 にみるように表面が粗で着色した模様が観察され、結晶粒界はみられない。また、Photo. 5 は 0.65% Si, 0.5% B の粉末の顕微鏡写真であるが、写真にみるように球状化の傾向を示している。これはボロン添加によって界面張力が変化したものと考えられる。

噴霧法により 13 Cr 鋼粉を工業的に製造する場合に、粉末の価格の点で溶解原料としてはステンレス鋼屑を使用すべきであるが、鋼屑では Mn が 1% 含まれているのが普通である。酸化量が低く、見掛密度の制御された圧粉性の良好な粉末を製造するためには Mn のおよぼす悪影響を阻止しなければならない。それには次のような方法が考えられる。

(1) 溶湯を過熱する方法

(2) 溶湯に Si あるいは Nb などの元素を添加する方法。Si あるいは Nb は酸素に対する親和力が高いので、粉化が空気中でおこなわれた場合には、たとえ見掛上光沢のある粉末が得られたとしてもその焼結性が問題となる。したがってこの方法を実施する場合には、噴霧媒の速度を高くし、さらに不活性雰囲気中（たとえば、

Photo. 4 Surface Conditions of the atomized 13 Cr stainless steel powder.

Photo. 5 Atomized 13 Cr stainless steel powder containing 0.5% B.

Ar, N₂ など) で噴霧することが望ましい。

V 結 論

13 Cr 鋼溶湯流を高速水ジェットで噴霧し粉末を製造する場合に、鋼中の成分元素が粉末の性状に与える影響について調べた結果、次のことが明らかとなった。

(1) 溶湯中の Si 量が増すと、粉末の酸素量、見掛け密度ともに低くなるが、0.5%以上の添加では顕著な効果はない。適当な添加量は0.5~0.7%の範囲である。

(2) 溶湯中の Mn 量が増すと、粉末の酸素量、見掛け密度ともに高くなる。したがって、溶湯中の Mn 量は

Si 量が0.5~0.7%の範囲では0.15%位におさえることが望ましい。Mn 量が高い場合はそれに応じて Si 量を高くする必要がある。

(3) C 0.15%および Ni 0.5%までの添加は粉末の見掛け密度および酸素量にあまり著しい影響をあたえない。

(4) 噴霧したままの粉末はかたく、圧粉成型時に高い圧力を必要とし、圧粉体強さも低い。また、金型の摩耗を促進する。したがって、13 Cr 鋼粉の場合には焼鈍して使用する必要がある。

参 考 文 献

- 1) J. Wulff: Powder Metallurgy (1942) 137~144.
- 2) R. R. Marshall: Symposium on Powder Metallurgy (1954) 181~184.
- 3) A. H. Grobe & G. A. Roberts, Iron Age 163 (1949) 13, 78-79.
- 4) J. F. Watkinson: Powder Metallurgy (1958) 13~23.
- 5) W. D. Jones: Symposium on Powder Metallurgy (1954) 1~7.
- 6) 田村, 武田: 粉体および粉末冶金 9 (1962) 102
- 7) 田村, 武田: 金属材料技術研究所研究報告 5 (1962) 157
- 8) 田村, 武田: 粉体および粉末冶金 10 (1963) 153
- 9) 田村, 武田: 金属材料技術研究所研究報告 7 (1964) 289
- 10) 田村, 武田: 粉体および粉末冶金 11 (1964) 192
- 11) M. P. A. Standard: 13-51T (1951).
- 12) 田村, 野田: 金属材料技術研究所研究報告 7 (1964) 189

会 告

日本工学会第13回見学会の催し

日本工学会主催で、下記により見学会を催します。この見学会は傘下各学協会所属会員の方々に気楽に見学していただくことを目標としています。奮ってご参加下さい。

記

日 時 6月25日(金) 8時東京駅前専用バス発車, 20時30分帰着

見 学 先 東 海 村 原子燃料公社東海製錬所

日本原子力研究所東海研究所 (12,500kw 発電中)

日本原子力発電KK東海原子力発電所 (166,000kw の発電施設略完成)

電気通信研究所茨城支所

定 員 45名 45名に限り先着順に参加証をお届けします。

会 費 1,500円 往復バス代, 中, 夕食弁当等一切を含む。(中食, 東海クラブ)

集 合 8時 東京駅前, 丸ビル明治屋角に定刻までに集合のこと。

申込期限 6月15日 はがき大の紙に, 第13回見学会申込と書き, 住所, 氏名, 所属学会名を記入し, 参加会費を添え(現金書留として下さい)

日本工学会(東京都港区琴平町35 造船協会内)(電話 502-2049)

あて申込むこと。

6月15日以後の取消又は不参加の場合会費は返却いたしません。