研 究

ワックスを配合したSKH51相当高速度鋼微粉の押出成形

金属材料技術研究所 武田 徹、皆川 和己

Tohoru Takeda and Kazumi Minagawa : Extrusion Forming of SKH51 High Speed Steel Fine Powder-wax Mixtures .

SKH51 high speed steel powders with the specific surface area diameter of $3\sim 6\mu\text{m}$ and the tap density ratio of 53% and over were produced by the super high pressure water atomization . With the use of Acrawax C as the binder of these powders, the extrusion properties of the mixture, dewaxing conditions and sintering properties of compacts were examined. Powders mixed with 4.5~6.0 mass% wax showed the apparent viscosity of $3\sim 5\times 10^3\text{ Pa}\cdot\text{s}$ at the shear rate of 10^3 s^{-1} . Compacts contained the closed porosity (ε_c) of 4~5%. these pores (mean radius r , surface tension γ_{LV}) induced the hydrostatic pressure $\propto (-2\gamma_{LV}/r)\varepsilon_c$ to the outer surface of the compact, then the wire shape resulted to be held with a suitable accuracy. Farther additions of the wax led the mixture to flow under gravity. The wax of the compact removed without any crack formations at the heating rate of 0.17K/s. Dewaxed compacts showed good sintering properties.

(Received September 16, 1988)

1. 緒言

押出成形にあずかる金属粉-バインダ系混合体においては、所定のせん断速度下で適当な低い見掛け粘度を示し、成形体の寸法精度が安定であり、かつ脱バインダも容易なことが望ましい。それら性質が金属粒子間の空隙を埋めて混合体の骨格を形成するバインダの性質に強く依存することは射出成形において周知である^{1), 2)}。もちろん金属粉の性質、とくに粒度と形状は大きく影響しよう。しかしその性質を連続して変えることがむずかしく、金属粉側から検討した報告はみあたらない。

本研究ではSKH51相当高速度鋼を対象として高圧水噴霧法によってタップ密度と比表面積を比較的狭い範囲で変えた微粉を調製し、それらにバインダとしてAcrawax C単味を配合した混合系についてプランジャ方式の押出成形を試みた。その実験から混合体の流動特性、成形体の強度、脱ろう条件、焼結性を調べ、押出成形用原料粉として合金粉が具備すべき性質を評価したので、結果を報告する。

2. 実験方法

合金微粉の製造には高圧液体噴霧装置^{3), 4)}を用いた。粉化は水圧65~73 MPaで発生した円錐状ジェットによる。その集束点へSKH51相当鋼棒材から調製した溶湯を1920Kで $2.5\times 10^{-3}\text{ m}^3/\text{s}$ から流下させて微粒化、急冷した。溶湯/水の流量比は0.016、溶湯をジェットへ吸引する雰囲気は窒素で、集束点近傍での圧力は約88 kPaとした。水に懸濁した粉末を遠心分離機で捕集し、420Kで真空乾燥した。

用いた粉末は-500 meshで、その外形をPhoto.1 に、化学組成をTable 1 に、また二、三の物理的性質をTable 2 に一括した。

Photo.1 SKH51 steel powder with the tap density of 4.7 g/cm^3 .

Table 1. Chemical compositions of SKH51 steel powders.

Powder	Composition mass%							
	O	C	M	Si	Cr	Mo	W	V
HS40	0.32	0.82	0.32	0.19	4.18	4.88	6.35	1.92
HS44	0.20	0.86	0.70	0.28	4.15	4.68	5.64	1.88
HS46	0.52	0.82	2.14	0.40	4.12	4.56	5.85	1.85
HS47	0.41	0.84	2.64	0.36	4.00	4.77	5.85	1.79

Table 2. Physical properties of SKH51 steel powders.

Powder	Specific Surface Area m ² /g	Mean Particle Size μm	Tap Density g/cc	Green Density Ratio
HS40	0.24	3.1	49.4	58.5
HS44	0.21	3.5	53.4	59.4
HS46	0.18	4.1	56.3	62.5
HS47	0.13	5.7	57.1	61.0

表中、比表面積はベータソープ自動表面積計（日機装製）で測定した。成形体密度比はバインダを除いたときの値である。粉末に配合するワックスとして従来の粉末金型成形用潤滑剤の中、バインダ効果と脱ろう性のよい Acrawax C を選んだ。これはエチレン・ビス・ステアアミドに属し、融点415～418K、密度0.97Mg/m³(293K)を示す。鋼粉とこのワックスを420Kで混練した。

押出には底面に2.1×10⁻³ mφの押出孔をもつダイにヒータを巻き、試料を定温に保って加圧面積1×10⁻⁴ m²のプランジャで圧縮、押出するダイセットを用いた。ディラトメータ用の試料は340Kに加熱したダイに混練物を射出して0.012×0.012×0.0067 m³に成形した。脱ろう処理は成形体をAl₂O₃板に配列し、SU S310製のふたをして流量5×10⁻⁵ m³/sのN₂雰囲気中で加熱する方法によった。その成形体を1438～1530K、0.13～0.013Paの真空中で焼結した。

3. 実験結果と考察

3. 1. 混合系のレオロジー

HS粉とAcrawaxのミックスが押出しで所定の寸法、形状に成形でき、しかもその形状が脱ろう時にも変わらない条件を満たすには、ワックス配合率は狭い範囲にしばられてしまう。該当範囲は0.5%間隔で調べた結果、HS44;5～5.5mass%、HS46および47;4.5～5.5mass%であった。HS44;5.5mass%、HS46 47;5mass%の場合の流動曲線をFig.1に示す。混練物の流動性はHS44、HS47、HS46の順に増し、HS44の例のとおり温度依存性が認められない。Acrawaxは熔融状態ではほぼNewton流体としてふるまうから、混合系のデータに次のCassonの式を適用してみた。

$$\sigma^{1/2} = k_0 + k_1 \dot{\gamma}^{1/2} \quad (1)$$

ここに k_0 は $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ におけるせん断応力(σ_y)、 k_1 は $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ における粘度(η)である。各場合の($\sigma^{1/2}$, $\dot{\gamma}^{1/2}$)プロットはそれぞれ直線関係を示し、 σ_y および η はTable 3 のとおりである。 σ_y は混合系の降伏点を表し、充填密度の高い粉末ほど低い値を示す(Table 2参照)。その値に影響を及ぼす因子の一つとして熔融ワックス存在下での内部摩擦係数が考えられ、粒子の球状化の度合いが関係するものであろう。

HS40には有効なワックス配合範囲が見あたらない。比表面積から推定して6.5mass%程度の配合率が適当とみられるが、それを430Kで押出すと、まず約30MPaで形状の整わない線が断続するが、間もなくとき

Fig.1 Relationship between rate of shear and shear stress for mixtures of metal particle - wax systems. HS44;5.5mass%wax, HS46,47;5.0mass%wax.

Table 3. σ_y and η of mixtures.

Powder	σ_y MPa	η_{∞} Pa.s
HS44	0.42	495
HS46	0.36	471
HS47	0.23	380

れる。さらに圧力を上昇すると再び断続的な押出が始まるが、それも短時間にとどえてしまう。先に出た混合物は7~7.5mass%のワックスを含む。混合系に偏析が生じたことを示す。これは押出中に変位の大きい加圧プランジャ側で粒子が一層緻密に充填してワックスの占める容積を縮小したため、その相当体積分が比較的低い充填状態の押出孔側へ押し込まれたことに起因する。ワックスの濃度勾配が生じるとその分率の高い側では見掛け粘度も低下し、比較的低い圧力で押出が進むが、次第に見掛け粘度が増し、押出を続けるには圧力上昇を必要としたと考えられる。この粉末はここで対象とする混合系の押出成形には適しない。Table 2から各粉末の成形密度比とタップ密度比の差を見るとHS40;9.1%、HS44;6.0%、HS46;6.2%、HS47;5.7%で、成形できる粉末ではその差が約6%である。HS40はHS44と平均体積径はほぼ等しいが、粒度分布で粗い粒子の不規則形状化が進んで比表面積が大きい。当然、内部摩擦係数も高く、充填時ブリッジをつくり易い。粒子移動が起これば、それが崩れてさらに緻密な充填状態に変わる。これが押出成形を妨げる。本混合系の場合、再充填による密度上昇が上記の値以下に小さいという条件は粉末選定の一つの目安になる。ちなみに640KでH₂ 雰囲気中焼鈍したカルボニル鉄粉(平均粒度5 μ m、比表面積0.25m²/g、)にAcrawax Cを7mass%配合したものは密度比差10.3%で押出せなかった。

HS44、46、47の混合系の見掛け粘度(η)とせん断速度との関係はFig.1 から次式で与えられる。

$$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

ここに $n=0.55$ 、 k は定数である。Fig.2 にその関係を示す。図のようにせん断速度 10^3s^{-1} において見掛け粘度は $3\sim 5 \times 10^3 \text{ Pa s}$ と通常の射出成形の場合より約1桁高い。この結果は本混合系が擬塑性流動することを示唆する。

3. 2. 気孔の役割

射出成形は一般に混合系の気孔率=0の状態で行うが、本混合系ではワックスがほぼ Newton流動するため、その状態では重力の作用で成形体が流動し、形状を保持できない。前記のワックス配合範囲で成形できたのは気孔の影響によるとみられる。Fig.3 は成形体のワックス配合率と気孔率との関係を示す。開放気孔分率および孤立気孔分率はHS46 混合系から測定した。また各混合系の気孔率は成形密度 (Table 2参照) を基準とし、ワックス配合率に応じて計算したものである。Acrawax Cは溶融すると体積を約16%増して密度 0.84 Mg/m^3 になる。各配合率スケールの上側の数値はワックスが液相下(L)、下側の数値は室温の固相下(S)の気孔率に対応する。図

Fig.2 Relationship between rate of shear and apparent viscosity for mixtures of metal particle - wax systems. HS44;5.5mass%wax, HS46,47;5.0mass%wax.

Fig.3 Change in open and closed porosity of green compacts as a function of wax content.

中、気孔率が0~5%の範囲では気孔のほとんどを孤立気孔が占めるが、10%を過ぎると開放気孔分率が大きく増加し始め、孤立気孔分率の最大値が生じる。さらに15%以上に増すと開放気孔が支配的になる。たとえばHS46混合系でワックスを5 mass% 配合した場合、押出は気孔率 約 7% で行われ、その成形体を室温に冷却すると気孔率は孤立気孔分率最大の約11%に増加する。3者の有効ワックス配合範囲にはいずれもその最大値を含む。ワックスが熔融状態で粒子間接触部に平均半径 r のメニスカスを形成して気孔に接した場合、その表面エネルギーを γ_{LV} とすると粒子間には $-2\gamma_{LV}/r$ の圧縮応力が働く。ワックス量が十分に多く、気孔が孤立化してその気孔分率が ε_0 のとき、混合系の外表面には個々の気孔による応力の合成効果として $(-2\gamma_{LV}/r)\varepsilon_0$ に比例する静水圧が作用することになる。HS46 混合系においてワックス配合率が 6 mass% では $\varepsilon_0 \approx 0.3\%$ で成形体は形状を保てないが、それを5 mass%に減少して $\varepsilon_0 \approx 5 \sim 7\%$ にすると健全な成形体が見られるのは静水圧効果によるとみてよい。さらに配合率が 4.5 mass%以下になって開放気孔分率が大きく増すと粒子の塑性変形を伴わねば押出成形できなくなる。

Photo.1 にHS44に5.5 mass%のワックスを配合し、押出温度430K、せん断応力 2MPa、成形速度 $11 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ で押出した $2.1 \times 10^{-3} \text{ m}$ の線状成形体を示す。各粉末成形体はTable 4に示す分率で開放気孔と孤立気孔を含み、抗折力値は約 6 MPaであった。この値は焼鈍処理した-100 mesh、見掛密度 1.9 Mg/m^3 のSKH51相当鋼粉を約 300 MPaで密度比約 61%に圧縮成形した場合の強度にほぼ等しい。

3. 3. 脱ろう条件および焼結性

Fig.4 はワックス配合率 5 mass% のHS46 混合系成形体($0.012 \times 0.012 \times 0.0067 \text{ m}^3$)に脱ろう処理を施し、脱ろう率の温度および時間依存性を調べた結果である。昇温速度は $410 \sim 680 \text{ K}$ で 0.082 K/s 、 $680 \sim 800 \text{ K}$ で 0.067 K/s であった。脱ろう速度の最大値は $650 \sim 700 \text{ K}$ の範囲で生じ、その間の昇温所要時間 0.6 ksで脱ろうが 53%進む。ワックスは成形体内部から気孔を通して表面へ流動し、そこで蒸発するので樹脂に比較して問題が少ないが、Fig.5 に示すように引火点近傍における昇温速度が 0.5 K/s と高いと成形体に局所的なふくれやクラックが発生する。昇温速度は従来法粉末冶金で常用される 0.17 K/s 程度以下であれば、本混合系の脱ろうに支障はない。Table 5 に昇温速度 0.17 K/s 、 770 K 、3.6ks保持の条件で脱ろう処理した成形体の密度比とワックス残滓量を示した。残滓は炭素で、真空焼結時、鋼粉の脱酸に消費されて鋼中の炭素レベル低下を防ぐのに有効であろう。

Table 4. Wax content, porosity and transverse rupture strength of green compacts.

Powder	Wax Content		Porosity %		T.R.S MPa
	mass%	vol. %	Open	Closed	
HS44	5.5	28.9	6.1	6.5	6.2
HS46	5.0	27.3	2.3	8.5	5.8
HS47	5.0	27.0	4.4	7.5	6.1

Photo.2 Green wires of SKH51 steel powder.

Fig.4 Relationship between heating rate and dewaxed rate for HS46 - 5.0mass% wax mixed compact. compact size: $12 \times 12 \times 6.7 \text{ mm}^3$, N_2 flow rate: $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$.

Fig.5 Relationship between heating rate and crack formation of green compacts.
compact size; $12 \times 12 \times 6.7 \text{ mm}^3$, N_2 flow rate; $5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$.

Table 5. Density ratio and wax residue content of dewaxed compacts.

Powder	Dewaxed Density Ratio %	Wax Residue %
HS44	59.6	0.26
HS46	62.3	0.29
HS47	60.1	0.31

Fig.6 Densification of HS46 compacts as a function of sintering temperature and time.
green density ratio; 62%

脱ろう処理したHS46成形体の焼結に伴う寸法および密度比の変化をFig.6 に示す。成形体密度比は62%に一定した。1503 K以下では固相焼結、また1516 K以上では液相焼結によって緻密化が進む。固相焼結の場合、密度比が90%に近づくとき焼結速度が著しく低下する。その焼結初期に連通していた気孔は密度比が85%を越えて上昇すると孤立化が進み、密度比90%では孤立気孔が全気孔の約60%を占める。

4. 結言

比表面積 $3 \sim 6 \mu\text{m}$ 、タップ密度比49~57%のSKH51相当高速度鋼粉とAcrawax Cとの混合系にプランジャ方式の押出成形を適用した場合、健全な成形体を得るには、ワックス配合率は粉末の性質にもよるが、4.5~6 mass%と狭範囲に限られ、その下限以下では押出ができず、また上限以上ではワックスの凝固前に混合物は重力の影響で流動し、所要の形状を保てない。その有効範囲では孤立気孔が成形体表面に静水圧効果を誘起し、それによって押出形状が保持される。粉末は球状を呈し、成形密度比とタップ密度比の差が約6%以下と小さいことが望ましい。脱ろう処理では昇温速度が0.17 K/s以下であれば、ふくれやクラックは生じない。成形体強度上、成形長さには限界がある。成形体の緻密化には液相焼結が有効であるが、緻密化の温度依存性が著しく、従来粉同様に密度および組織のコントロールに問題が残る。固相焼結は気孔が残るが、組織の微細化に効果大きい。

参考文献

- 1) R.E.Wiech and I.J.Weisenberg :SAE Tech. Pap.No.810240, 1981
- 2) J.Shah and R.E.Nunn : Powder Metall Int. 19 (1987)6, 38
- 3) 武田、皆川：公開特許公報 昭 59-6325
- 4) T.Takeda and K.Minagawa; USP 4624409