研究

射出成形による機械構造用 Cr-Mo 鋼における炭素量制御

地主 弘幸^{☆1}, 京極 秀樹^{☆2}, 篠原 和充^{☆3}, 中山 英樹^{☆4}^{☆1} 福山大学一般教育部, 〒729-0292 福山市学園町 1. ^{☆2} 近畿大学工学部, 〒739-2115 東広島市高屋うめの辺 1.^{☆3} 愛媛大学工学部, 〒790-0826 松山市文京町 3. ^{☆4} キングインベスト(株), 〒720-0004 福山市御幸町中津原 1812.

Carbon Control of Cr-Mo Steel by Injection Molding

Hiroyuki Jinushi^{☆1}, Hideki Kyogoku^{☆2}, Kazumitsu Shinohara^{☆3} and Hideki Nakayama^{☆4}^{☆1} Faculty of Liberal Arts, Fukuyama University, 1 Gakuen-cho, Fukuyama 729-0292.^{☆2} School of Engineering, Kinki University, 1 Takayaumenobe, Higashihiroshima 739-2115.^{☆3} School of Engineering, Ehime University, 3 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-0826.^{☆4} King Invest Co., Ltd., 1812 Nakatsuhara Miyuki-cho, Fukuyama 720-0004.

Received August 19, 1999

SYNOPSIS

The effects of carbon (C) addition and debinding temperature on sintering behavior of Cr-Mo steel compacts shaped by metal injection molding were investigated to carry out the control of C content of the sintered compacts. The specimens were made of SCM415 steel powder and additional C powder with polyamide binder. The amount of C addition was varied from 0g to 0.6g per 100g of metal powder. The specimens were debound in air at temperatures ranging from 553K to 603K for 7.2ks, and were sintered in argon gas at 1623K for 7.2ks. The relationship between carbon (C) and oxygen (O) contents of debound compacts versus those of sintered compacts was analyzed by introducing a parameter, $\Delta C_d = C_d - aO_d$ ($a = \text{C/O atomic weight ratio}$) which represents the stoichiometric ratio of C and O contents of debound compacts (C_d and O_d , respectively). The obtained results showed that the reaction $M_xO + C \rightarrow xM + CO$ ($M = \text{Metal element}$) is dominant for reducing oxides during sintering process and the excess or shortage of C reducing oxides in compact can be estimated successfully by ΔC_d introduced in this study.

KEY WORDS

metal injection molding, SCM415 steel, carbon control, debinding, reduction

1 緒 言

金属粉末射出成形法 (MIM) は複雑形状部品をニアネットシェイプで製造できるという利点を有しており, 機械構造用鋼, 高速度鋼等の鉄系材料の成形加工に広く活用されている。加圧成形法とは異なり, MIMでは成形時に多量の有機系バインダを用いるため, 成形体の組成は脱バインダおよび焼結の過程で大きく変化する。このため, 炭素含有量がその物性を大きく左右する鉄系材料へのMIMプロセスの適用では, 正確な炭素量の制御が重要な問題となる。三浦ら^{1,2)}や武川³⁾は, 炭素含有量の基準が厳しい機械構造用鋼の代表的鋼種であるSCM415鋼について, 焼結雰囲気としてH₂/N₂混合気を用い, H₂混合比を調整することによって所望の炭素含有量を有する焼結体を得られることを示している。

鉄系材料の焼結過程でH₂混合気等の還元性雰囲気を用いない場合, 成形体中の炭素成分による金属酸化物の還元反応の結果として焼結体の炭素および酸素含有量がほぼ決定する。著者らは以前, 大気中での加熱による脱バインダ, 真空中で

の焼結という条件下で, 炭素粉を添加したFe-Ni混合粉射出成形体の焼結前後における炭素および酸素含有量の相関を調べた⁴⁾。その際, 焼結時の還元反応として $M_xO + C \rightarrow xM + CO$ ($M = \text{Fe, Ni}$) が支配的であると想定して検討を加えた。MIMの場合, 焼結前後における炭素および酸素含有量の相関を検討する上で問題となるのが, 脱バインダ体に残留するバインダ成分である。焼結過程においてバインダ成分の一部は成形体への炭素供給源となり, 金属酸化物の還元剤として作用する。しかし, 残留バインダの加熱による分解は焼結過程でも続き, 多くの分解物は還元反応に関与することなく成形体外部へと揮散する。このため, 残留バインダの量が多いほど, 焼結前後における炭素および酸素含有量の相関は不明瞭になる。

Fe-Ni混合粉射出成形体の実験結果をふまえ, 炭素含有量の基準が厳しい機械構造用鋼種 Cr-Mo 鋼について, 大気中での加熱による脱バインダ, 不活性ガス雰囲気中での焼結という条件下での炭素量制御法を検討した。SCM415 鋼ガス噴霧粉の射出成形体を試供材として, 炭素粉添加量および脱バイン

ダ温度の差異が焼結体の炭素含有量, 密度等に及ぼす影響を調べ, 焼結前後における炭素および酸素含有量の相関を検討した。

2 試料および実験方法

試料作製の金属粉末として, 平均粒径 $11.3\mu\text{m}$ の SCM415 ガス噴霧粉を用いた。この粉末の化学成分を Table 1 に示す。添加用の炭素粉末には平均粒径 $5.0\mu\text{m}$ の黒鉛粉末を用い, 添加量は SCM415 粉 100g あたり 0g, 0.2g, 0.4g, 0.6g の 4 種類とした。バインダにはポリアミドを用いた。SCM415 粉 100g あたりバインダ 8g を配合して 423K で混練を行った後, 射出成形機を用いて引張試験片形状に成形した。脱バインダは, 大気中にて 553K から 10K 毎に 603K までの 6 条件で, 7.2ks 保持して行った。脱バインダ体を真空中約 1Pa で 1273K まで加熱した後に Ar ガスを導入し, Ar ガス中にて 1623K で 7.2ks 保持して焼結体を作製した。焼結体の一部は, 浸炭雰囲気中にて 1173K で 2.7ks 保持後, さらに 1113K で 1.8ks 保持してガス浸炭を行った後, 大気中にて 453K で 7.2ks 保持して焼戻しを行った。

脱バインダ前後の成形体および焼結体について, 炭素および酸素含有量を測定した。焼結体については, 密度測定, 光学顕微鏡による組織観察, 引張試験を行い, 浸炭処理後の硬度プロファイルを測定した。

3 実験結果および考察

MIM では焼結に先立ち, 脱バインダ処理を行う必要がある。大気中で脱バインダ処理を行う場合, 金属粉の酸化は不可避である。脱バインダ体の炭素含有量 (C_d) および酸素含有量 (O_d) と脱バインダ温度 (T_d) の関係を, Fig.1 および Fig.2 に示す。炭素含有量 C_d の変化は, 脱バインダ温度の上昇とともに脱バインダが進行する状況を明確に示している。すなわち, 脱バインダの進行に伴って成形体に含まれるバインダ由来の炭素成分が減少するため, C_d も脱バインダ温度の上昇とともに単調に減少している。同じ温度における C_d の値は炭素粉添加量の差異にほぼ対応している。一方, 酸素含有量 O_d には, 炭素粉添加の有無による有為な差は認められない。 O_d は, 脱バインダ温度 573K 近傍で最小となり, それ以上の温度では逆に増加傾向に転じている。脱バインダ前の成形体における酸素含有量の値は, 約 1.3mass% である。これは, 明らかに, 脱

バインダ温度の上昇とともにバインダ由来の酸素成分の減少と金属粉の酸化が同時に促進され, O_d の増減に関して競合するためである。

鉄系材料の焼結過程で還元性雰囲気を用いない場合, 金属酸化物を還元する炭素成分の過不足が焼結体の炭素および酸素含有量に直接的に反映される。本実験では, 脱バインダ温度と炭素粉添加量の差異によって, 焼結時の還元反応における炭素と酸素の化学量論的關係すなわち金属酸化物を還元する炭素成分の過不足が決定する。焼結体の組成制御を考える上では, 脱バインダ体中に残留するバインダ成分に注意を払う必要がある。焼結過程において, バインダ成分と金属粉との間で反応が生じることは避けられない。所望の炭素含有量を有する焼結体を得るためには, その影響を見越した上で成形体への炭素粉添加を行わなければならない。

脱バインダ温度を上げると, 脱バインダのみならず金属粉の酸化も同時に促進されるため, 焼結時に金属酸化物の還元剤として消費される炭素の量も増加する。したがって, 脱バインダ温度の上昇とともに焼結体の炭素含有量は減少するも

Fig.1 Relations between carbon content of debound compacts (C_d) and debinding temperature (T_d).

Fig.2 Relation between oxygen content of debound compacts (O_d) and debinding temperature (T_d).

Table 1 Chemical compositions (mass%) of SCM415 gas atomized powder.

Cr	Ni	Mo	Mn	Si
1.2	0.19	0.24	0.63	0.24
C	S	O	N	Fe
0.17	0.013	0.062	0.014	Bal.

のと予想される。Fig.3に、焼結体の炭素含有量(C_s)および酸素含有量(O_s)と脱バインダ温度 T_d の関係を示す。焼結体の炭素含有量 C_s は、脱バインダ温度の上昇とともに単調に減少している。脱バインダ温度の低温側では同じ温度で比較すると、炭素粉添加量に対応した C_s の増加が見られる。脱バインダ温度553Kでは、炭素粉無添加の焼結体でもその C_s は原料粉(0.17mass%)より高い値を示している。これは、明らかにバインダの寄与によるものである。酸素含有量 O_s の変化は、金属酸化物を還元する炭素成分の過不足と密接に関連している。炭素粉添加量が0および0.2gの焼結体の場合、 O_s は脱バインダ温度の低温側では $(2\sim4)\cdot 10^{-3}$ mass%と低い値を示しているが、焼結体の炭素含有量 C_s が原料粉以下にまで減少する温度

Fig.3 Carbon contents (C_s) and oxygen contents (O_s) of sintered compacts debound at various temperatures (T_d).

付近を境界として、それより高温側で急増している。Fig.1およびFig.2が示すように、脱バインダ温度を上げると、脱バインダ体に含まれる炭素成分は減少し、金属酸化物は増加する。したがって、炭素粉添加量が十分でない場合、高温側では焼結時に金属酸化物を還元する炭素成分に不足が生じ、焼結体の酸素含有量 O_s が急増すると考えられる。なお、炭素粉添加量が0.4および0.6gの焼結体の場合、還元剤としての炭素成分が十分にあるため、 O_s は測定した全温度範囲で $(2\sim4)\cdot 10^{-3}$ mass%の低い値を示す。焼結体組織の光学顕微鏡による観察結果は、焼結体の炭素および酸素含有量の変化と明確に対応している。組織例として、Fig.4に脱バインダ温度 T_d に対する炭素粉添加量0.2gの焼結体組織の変化を示す。脱バインダ温度の上昇に伴う炭素含有量の減少に対応して組織中に占めるパーライト相の割合も減少し、酸素含有量が増加し始める583K以上では組織はほとんどフェライト相で構成されている。

Fig.3が示すように、炭素粉添加量と脱バインダ温度を調整することにより、所望の炭素含有量を有する焼結体を作製することが可能である。ただし、焼結体の炭素含有量を正確に制御するためには、作製条件と焼結体組成の相関関係をより明確にしておくことが望ましい。そこで、以前に報告した下記の方法⁹⁾によって、脱バインダ体と焼結体の炭素および酸素含有量の相関を検討した。

金属粉およびその酸化物とバインダおよびその副次的生成物の間に生じる化学反応の詳細を把握することは困難であるが、焼結過程で生じる主要な還元反応としては、

(a) $T_d = 553K$
 $C_s = 0.38\text{mass\%}$, $O_s = 0.003\text{mass\%}$

(b) $T_d = 563K$
 $C_s = 0.22\text{mass\%}$, $O_s = 0.002\text{mass\%}$

(c) $T_d = 573K$
 $C_s = 0.091\text{mass\%}$, $O_s = 0.004\text{mass\%}$

(d) $T_d = 583K$
 $C_s = 0.026\text{mass\%}$, $O_s = 0.036\text{mass\%}$

(e) $T_d = 593K$
 $C_s = 0.020\text{mass\%}$, $O_s = 0.13\text{mass\%}$

(f) $T_d = 603K$
 $C_s = 0.022\text{mass\%}$, $O_s = 0.17\text{mass\%}$

Fig.4 Micrographs of sintered compacts debound at various temperatures in case of carbon addition of 0.2g per 100g of metal powder. (T_d : debinding temperature, C_s : carbon content, O_s : oxygen content)

が考えられる。Linら⁵⁾の熱力学的考察およびFe-Ni混合粉射出成形体に関する実験結果⁹⁾から、焼結過程で生じる還元反応の形式としては、反応式(1)が支配的であると推定される。そこで、焼結過程で生じる反応はCOを生じる還元反応(1)のみであり、焼結終了に至るまで成形体中の炭素および酸素成分が還元反応(1)に関与することなく外部に排出されることはないものと仮定する。この仮定に基づけば、脱バインダ体の炭素、酸素含有量 C_d, O_d を用いて(4)式で定義される脱バインダ体の炭素成分と酸素成分の化学量論的關係を示す量、

$$\Delta C_d = C_d - aO_d \quad (3)$$

(ここで、 a : C/O 原子量比=0.751)

は焼結時に金属酸化物を還元する炭素の過不足量を表す。すなわち、(3)式右辺の aO_d は脱バインダ体中の金属酸化物を還元するのに必要な炭素量を意味し、 ΔC_d の値は焼結時に金属酸化物を還元する炭素の過剰量($\Delta C_d > 0$)あるいは不足量($\Delta C_d < 0$)を脱バインダ体質量を基準としたmass%換算で示した値である。さらに、 ΔC_d と焼結体の炭素、酸素含有量 C_s, O_s の間には、

$$M_d \Delta C_d = M_s (C_s - aO_s) \quad (4)$$

(ここで、 M_d : 脱バインダ体質量, M_s : 焼結体質量)

が成り立つ。通常、焼結体と脱バインダ体の質量差はごくわずかである。本実験における焼結体と脱バインダ体の質量比(M_s/M_d)は $(9.85 \sim 9.94) \cdot 10^{-1}$ である。上記の仮定に加え、 $M_d \div M_s$ すなわち $\Delta C_d \div C_s - aO_s$ と近似し、還元反応が炭素あるいは酸素成分のいずれかが消費され尽くすまで進行すると仮定すれば、(4)式より、

$$\begin{aligned} \Delta C_d > 0 &\rightarrow C_s = \Delta C_d, O_s = 0 \\ \Delta C_d = 0 &\rightarrow C_s = 0, O_s = 0 \\ \Delta C_d < 0 &\rightarrow C_s = 0, O_s = (-1/a) \Delta C_d \end{aligned} \quad (5)$$

が成り立つ。もとより(4)、(5)式成立の前提条件は還元反応に関与することなく気化排出されるバインダ成分の量を考慮し

なければならない射出成形体の焼結過程では厳密には成り立たないが、焼結過程における還元反応に関して、脱バインダ体の炭素、酸素含有量 C_d, O_d と焼結体の炭素、酸素含有量 C_s, O_s の相関を知る上でひとつの評価基準となると考える。

(5)式を念頭に置き、 ΔC_d に対する焼結体の炭素含有量 C_s の変化を示したのがFig.5である。(5)式が厳密に成り立つとすれば、炭素不足域 $\Delta C_d < 0$ では $C_s = 0$ となり、炭素過剰域 $\Delta C_d > 0$ では $C_s = \Delta C_d$ となってその変化は図中に示した傾き1の破線に従う。 $\Delta C_d > 0$ において C_s は直線的に変化しており、実験結果から最小二乗法により求めた式が、

$$C_s = 0.98 \Delta C_d - 0.021 \quad (6)$$

である。Fig.5が示すように、 C_s はほぼ(5)式に沿った変化をしている。これは、焼結体の炭素含有量 C_s がCOを生じる還元反応(1)すなわち $M_xO + C \rightarrow xM + CO$ の結果としてほぼ決まることを示唆している。MIMには必要不可欠のバインダではあるが、一方ではそれが組成を大きく変化させる要因となり、焼結前後における炭素および酸素含有量の相関を把握しにくいものになっている。これらの検討結果は、所望の炭素含有量を有する焼結体を作製するため、成形時に添加する炭素粉の量を決定する際に有効な目安となる。

(5)式をふまえて焼結体の炭素および酸素含有量と密度の関係を示すとともに、炭素粉添加が焼結体の密度に及ぼす影響を評価するため、 ΔC_d に対して焼結体の相対密度(D_s)をプロットした結果がFig.6である。密度は炭素粉添加量の差異には関係なくほぼ一つの曲線上に並んでいる。密度と炭素粉添加量の間には直接的な相関は見られず、炭素粉添加による緻密化促進効果は認められない。密度は、酸素含有量が高く炭素含有量が $(1 \sim 2) \cdot 10^{-2}$ mass%と低い値を示す炭素不足域 $\Delta C_d < 0$ において相対的に大きな値を示している。一方、酸素含有量が $(2 \sim 4) \cdot 10^{-3}$ mass%と低い値を示す炭素過剰域 $\Delta C_d > 0$ では ΔC_d すなわち炭素含有量が増加するとともに緩やかに減少する傾向を見せている。SCM415 鋼の炭素含有量規格0.13~0.18

Fig.5 Relationship between carbon content of sintered compacts (C_s) and $\Delta C_d = C_d - aO_d$.

Fig.6 Variation of relative density of sintered compacts (D_s) against $\Delta C_d = C_d - aO_d$.

mass% に該当する焼結体で見ると、その相対密度は 92.3% 前後である。焼結体の機械的性質は、その炭素含有量に強く依存する。Fig.7 に焼結体の引張強さ(σ)と炭素含有量 C_s の関係を示す。引張強さは炭素含有量の増加に対応して増大していくが、炭素含有量 0.4mass% 付近から飽和する傾向を見せている。これらのことは、組織中に占めるパーライト相の割合に関連していると考えられる。

SCM415 鋼の炭素含有量規格に該当する炭素含有量 0.13 mass% の焼結体試料に浸炭、焼戻し処理を施した。先ず、Fig.8 に試料の浸炭、焼戻し処理前後における光学顕微鏡組織を示す。処理前の組織はパーライトとフェライトの二相から構成

Fig.7 Relationship between tensile strength (σ) and carbon content (C_s) of sintered compacts.

(a) Before treatments (as sintered)

(b) After treatments (carburized and tempered)

Fig.8 Micrographs of the SCM415 compact before and after treatments of carburizing and tempering (carbon content as sintered: 0.13mass%).

されているのに対し、処理後の組織は焼戻しマルテンサイトで構成されている。浸炭、焼戻し処理後の試料について、試料表層から内部に向けて荷重 0.3kg でマイクロビッカース硬度を測定した結果が Fig.9 である。硬度は試料表層において約 450HV の最大値を示した後、表面からの距離が増すとともに低下していく。そして、表面からの距離 6mm 付近から約 250HV とほぼ一定の値を示す。本実験では、焼結体の炭素含有量は酸化物と炭素成分の量的関係のみでほぼ決まる。このため、焼結時の温度および時間設定等の自由度が大きい。この特性を生かして、より高密度高強度の焼結体の作製を試みたいと考える。

4 ま と め

機械構造用鋼種 SCM415 鋼のガス噴霧粉射出成形体について、大気中での加熱による脱バインダ、不活性ガス雰囲気中での焼結という条件下で、焼結体の炭素含有量制御法を検討することを目的として、作製条件の差異が焼結体の炭素および酸素含有量、密度等に及ぼす影響を調べた。以下のような結果を得た。

- (1) 焼結過程で還元性雰囲気を用いない場合、金属酸化物を還元する炭素成分の過不足が焼結体の炭素および酸素含有量に直接的に反映される。炭素粉添加量と脱バインダ温度を調整することにより、所望の炭素含有量を有する焼結体を作製することが可能である。
- (2) 脱バインダ体の炭素含有量 C_d と酸素含有量 O_d の化学量論的關係を示す量 $\Delta C_d = C_d - \alpha O_d$ (α : C/O 原子量比 = 0.751) を用いて、成形体の焼結前後における炭素および酸素含有量の相関を検討した。焼結時における金属酸化物の還元反応の形式としては $M_xO + C \rightarrow xM + CO$ (M =Metal element) が支配的である。本実験において、 ΔC_d はほぼ焼結時に金属酸化物を還元する炭素の過不足量に対応し、炭素過剰域 $\Delta C_d > 0$ では粗い近似として $\Delta C_d \approx$ 焼結体の炭素含有量 C_s と見なすことが可能である。

Fig.9 Hardness distribution from the surface of carburized and tempered SCM415 compact (carbon content as sintered: 0.13mass%).

(3) 焼結体の密度と炭素粉添加量の間には直接的な相関は見られず, 炭素粉添加による緻密化促進効果は認められない。密度は, 酸素含有量が高い炭素不足域 $\Delta C_d < 0$ において相対的に大きな値を示し, 炭素過剰域 $\Delta C_d > 0$ では ΔC_d すなわち炭素含有量 C_d が増加するとともに緩やかに減少する傾向を見せている。 $\Delta C_d > 0$ における相対密度は約 92% 程度にとどまっている。

文 献

- 1) 三浦秀士, 山西祐司, 安藤新二, 本田忠敏: "金属粉末射出成形プロセスの機械構造用鋼への適用", 粉体および粉末冶金, 41(1994)1067-1070.
- 2) 三浦秀士, 西真一郎, 馬場剛治, 宮崎尚敏, 梅谷昌弘: "SCM415 合金鋼射出成形材の熱処理特性と機械的性質", 粉体および粉末冶金, 44(1997)1009-1013.
- 3) 武川淳二郎: "MIM 法で作製した SCM415 鋼の C 含有量と機械的性質に及ぼす作製条件の影響", 粉体および粉末冶金, 44(1997)1004-1008.
- 4) 地主弘幸, 京極秀樹, 篠原和充, 竹保義弘: "射出成形による Fe-Ni 合金の焼結過程における炭素の役割", 粉体および粉末冶金, 43(1996)656-662.
- 5) S.T.Lin and R.M.German: "Mechanical Properties of Fully Densified Injection-Molded Carbonyl Iron Powder", Metallurgical Transactions A, 21A(1990)2531-2538.