研 究

コイル材切削法により作製された 20Cr-5Al 耐熱ステンレス鋼金属繊維の焼結に関する研究

兼子 正生^{☆1}, 全 敏榮^{☆1}, 今村 正人^{☆2}, 柳沢 章^{☆1}^{☆1} 日本工業大学工学部, 〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1.^{☆2} 新東工業(株)東京研究所, 〒338-0832 さいたま市西堀 4-6-10.

Production of Sintered Material used 20Cr-5Al Heat Resistant Stainless Steel Fiber by Coiled Sheet Shaving

Masao Kaneko^{☆1}, Min-young Jun^{☆1}, Masato Imamura^{☆2} and Akira Yanagisawa^{☆1}^{☆1} Fac. Eng., Nippon Institute of Technology, 4-1 Gakuendai Miyasiro-machi Minami-saitama-gun, Saitama 345-8501.^{☆2} Tokyo Res. Center, Sintokogio Ltd., 4-6-10 Nishibori, Saitama 338-0832.

Received October 31, 2002

SYNOPSIS

Sintered material made of stainless steel fibers is mainly used for surface combustion burners, automobile mufflers, gas filters and others. In the recent years, the applied temperature of those devices, are rising due to improved heat efficiency and output of them, which have led to demands for higher heat-resistance in parts and filters used in those devices.

Lately, the 20Cr-5Al heat-resistant stainless steel was developed for the metal honeycomb material for automobile catalyst carrier. However, there are no efficient methods to fabricate metal fibers from this 20Cr-5Al heat-resistant stainless steel at low costs at this point. The coiled sheet shaving method allows fabrication of metal fibers from 20Cr-5Al heat-resistant stainless steel at low cost for applications to highly heat-resistant porous materials.

In this study, 20Cr-5Al heat-resistant stainless steel fibers obtained by the coiled sheet shaving method were subject to fabricating unwoven material, and fabrication conditions of porous metal fiber sintered materials were investigated. The results confirmed that while the sintered material surface turns black and strength is poor with the separator of low pure alumina sheet (SSA-H) and mullite sheet (HB), metal color and high strength can be obtained by using highly pure alumina sheet (SSA-S), carbon sheet, and molybdenum sheet.

KEY WORDS

Metal Fiber, Sintering, Stainless Steel Fiber, Heat Resistivity, Coiled Sheet Shaving, Porosity

1 緒 言

金属繊維は自動車用マフラーの吸音材, 排煙浄化フィルター, 熱処理炉や各種燃焼炉等に使われている。これらのフィルターにはステンレス鋼繊維の焼結体が用いられることが多いが, 最近, これら装置の高効率化あるいは出力の上昇に伴う使用温度の上昇により, 通常のステンレス鋼繊維では高温酸化による劣化が大きな問題となっている。このため, より高温耐熱性を有するフィルターが望まれている。また, ディーゼル車の排気ガスによる大気汚染が社会的に大きな問題となっており, 排気ガスに含まれているカーボン微粒子の除去が必要不可欠なものとなっている。現在, この微粒子除去フィルターとしては炭化珪素セラミックによるものが開発されているが, 機械的な衝撃に対して弱く, 使用中に破損し易い等の問題点がある。20Cr-5Al 耐熱ステンレス鋼は高温耐

酸化性を向上させ, セラミックス代替の用途のために開発された材料でその箔材は排気ガス浄化触媒担体用メタルハニカム用として使われている。20Cr-5Al 耐熱ステンレス鋼は 20Cr-5Al フェライト系ステンレス鋼に活性元素である希土類を微量添加することにより高温における表面のアルミナ皮膜の密着性を向上させたものであり, 薄板材として十分な高温耐熱性を持っていることが明らかとなっている¹⁻³⁾。また, 20Cr-5Al 耐熱ステンレス鋼の成分を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical compositions

(mass %)							
C	Si	Mn	Ni	Cr	Al	La	Fe
0.05	0.14	0.18	0.21	20.0	5.0	0.08	Bal.

現在, 工業的に金属材料を繊維化する方法として集束伸線法⁴⁾とワイヤー切削法⁵⁾が行われているが, 前者によって, この材料を繊維化する場合, 伸線時に金属繊維同士の凝着を防ぐ為に用いる被覆材を酸洗いにより除去しなければならないため, 耐薬品性に劣る本材料の繊維化が困難であり, ワイヤー切削法では, 前述の用途に適する様な高品質の金属繊維の製造が困難である。しかし, 著者らの開発した湯溶性樹脂被覆コイル材切削法⁶⁾では, メタルハニカム用に大量生産されている50 μ m程度の薄板材を用いて低コストで繊維化することが可能である。また, これまでの研究で繊維形状加工しても高い高温耐酸化性を維持することが明らかになっている⁷⁾。

しかし, この20Cr-5Al耐熱ステンレス鋼繊維の焼結に関する研究は殆ど行われておらず, その焼結条件等は明らかになっていない。本研究ではこの20Cr-5Al耐熱ステンレス鋼繊維を用いた繊維多孔質焼結体を得るための焼結条件の検討を行い, 得られた繊維多孔質焼結体の機械的評価を行った。

2 実験条件

コイル材切削法金属繊維の製造法とは金属薄板を旋削装置の主軸にコイル状に巻き付けて, その端面を切削し金属繊維を得るものであるが, この時通常の切削では薄板相互が溶着し, 一体となった平板状切りくずとなり, 一本一本分離した繊維形状を得ることが困難である。この薄板相互の溶着現象を防止し, 一本一本分離した繊維形状を得ようとするものがFig.1に示す湯溶性樹脂被覆コイル材切削法(以後, コイル材切削法とする)である。この方法は切削時の薄板相互の溶着を防ぐために湯溶性樹脂(PVA)をコイル素材の片面に10~15 μ mの厚さにコーティングし, 乾燥させたものを被覆コイル材とし, この被覆コイル材を旋削主軸ドラムに必要量巻き取り(約20mm程度), その端面を切削して繊維とし, 繊維に残存するPVAや切削油剤等を温水で洗浄除去した後, 巻き取って金属繊維とするものである。また, コイル材切削法による金属繊維の製造の場合には如何に流れ形切りくずを分断せず連続した長い切りくず(金属繊維)として得るかが重要であり, すくい角の大きな特殊工具を用いて切削が行われる。本研究ではまず, この方法で20Cr-5Al耐熱ステンレス鋼繊維の製造を

行った。製造条件をTable 2に示す。供試材として板厚 $t=0.05, 0.135$ mmの2種類を用い, 工具送り量15~25 μ m/rev, 工具すくい角は予備実験の結果, 最もカールが少なく, 真直でしかも長く連続した金属繊維の得られる32°を採用した。この方法で製造された金属繊維束と金属繊維の断面形状をFig.2に示す。金属繊維の断面形状は薄板コイル材の端面を切削していることから, 長方形断面となる。この長方形断面の一边は薄板コイル材の板厚に一致し, 他の一边は工具送り量によって決まる金属繊維の厚さとなる。この長方形断面積を同一面積の円形断面の直径に換算した値を繊維換算直径とし, 各種条件で得られた金属繊維の比較を行った。

次に, 焼結実験に用いるための金属繊維不織布の製造を行った。通常, 金属繊維の不織布はランダムウェバー方式等で製造されるが, 切削により製造された金属繊維の場合には加工硬化していることから, 大きな繰返し曲げ加工が加わるこの方式では金属繊維が折損し, 粉末状となり不織布の製造が困難である。そこで, Fig.3に示すような切削繊維専用開発された不織布製造法を用いた。この不織布製造法は供給ロール, 中間ロール, 切断ロール等の多段ロールから構成され, 速度比の僅かずつ異なる供給ロールと中間ロールで金属繊維を部分的に引きちぎり, 最終段である高速回転の切断ロールで完全に切断開繊したのち, エアでコンベアー上に飛散させ, 無配向に積み重ねて連続した不織布とするものである⁸⁾。この方式で切断される金属繊維の長さは中間ロールと

Table 2 Fiber making conditions.

Work materials	20Cr-5Al Stainless steel thickness $t: 0.05, 0.135$ mm
Cutting tool	Sintered carbide tool (P20)
Cutting Conditions	Rake angle $\gamma: 32^\circ$ Feed rate $S: 15 \sim 25 \mu\text{m/Rev}$ Cutting speed $v: 72 \text{m/min}$ Width of cut $W: 20 \text{mm}$ Water soluble coolant (Castrol SUPERDGE6759)

Fig.1 Hot water soluble resin coated shaving method.

Fig.2 Metal fiber bundle and enlarged cross-section of fiber.

Fig.3 Schematic illustration of the web production method.

高速回転の切断ロールとのロール中心間距離にほぼ比例し、本実験では金属繊維切断長さを約100mmとした。不織布の大きさは450×450mm、目付量(単位面積当たりの金属繊維重量)は500, 1000, 1500 g/m²とした。これらの不織布を多室型真空熱処理炉(中日本炉(株)製, NVF400GC, 炉内最高温度1523K)を用い、10⁻⁴~10⁻³Paの真空中で焼結温度、保持時間、加圧力等を変化させて焼結体の製造実験を行なった。焼結条件をまとめたものをTable 3に示す。また、焼結時不織布を挟み加圧するためのセパレータとして通常のアリミナ板(SSA-H)と高純度アリミナ板(SSA-S)、ムライト板、カーボン板、モリブ

Table 3 Experimental conditions.

Felt production	Specimen size :450×450mm
	Weight Wt:500, 1000, 1500g/m ²
Sintered conditions	Temperature St: 1273, 1323, 1373, 1423, 1473K
	Holding time Ht:1.8, 3.6ks
	Pressing weight Wp:5, 10kPa
	Vacuum 10 ⁻⁴ ~10 ⁻³ Pa

Fig.4 Specimen for tensile test.

Fig.5 Relation between feed rate and equivalent diameters.

デン板を用い、比較検討した。また、得られた焼結体からFig.4に示す引張試験片(JIS Z 2550号)を作製し、引張速度5mm/minで焼結体の引張強度(ORIENTEC(株)製, RTC-1225A型万能試験機)の測定を行い、焼結体の機械的特性の評価を行った。また、焼結体の空孔率は試験片の体積、質量から密度を求め、ステンレス鋼の密度との比により算出した。

3 実験結果および考察

まず、はじめにコイル材切削法による20Cr-5Al耐熱ステンレス鋼繊維の製造において、どの程度の繊維径が得られるかの検討を行った。切削速度72m/min、すくい角32°で工具送り量を変化させて得られた金属繊維の工具送り量と繊維換算直径の関係をFig.5に示す。繊維厚さは工具刃先の丸み等の影響

により変化するため送り量と繊維厚さは必ずしも比例しないが、繊維換算直径は工具送り量の増加と共に増大し、板厚 $t=0.05\text{ mm}$ で $32\sim61\text{ }\mu\text{m}$ 、 $t=0.135\text{ mm}$ で $60\sim100\text{ }\mu\text{m}$ の金属繊維が得られた。以後の実験では2種類の板厚における中間的な繊維径である繊維換算直径 $47\text{ }\mu\text{m}$ ($t=0.05\text{ mm}$)と $85\text{ }\mu\text{m}$ ($t=0.135\text{ mm}$)の金属繊維を用いた。

次に、不織布製造装置で作製した不織布を用いて焼結実験を行なった。セパレータとして通常のSUS304、SUS316L、SUS430ステンレス鋼繊維の焼結体の製造に用いられているアルミナ板(SSA-H)を用いて焼結体の製造実験を行なったところ、金属繊維表面が黒く変色(黒化)し、強度のある焼結体が

得られなかった。この黒化の原因を明らかにする為に真空雰囲気中と N_2 ガス雰囲気中の夫々において焼結温度 $1175\sim1425\text{ K}$ 、焼結時間 $1.8\sim3.6\text{ ks}$ 等を変化させて焼結体の製造を試みたが、何れの条件の組み合わせでも20Cr-5Al耐熱ステンレス鋼繊維表面が黒化し、強度のある焼結体が得られないことが確認された。そこで、この焼結体表面の黒化が焼結条件ではなくセパレータの材質等に起因するものと考え、セパレータとして高純度アルミナ板(SSA-S)、アルミナ板(SSA-H)、ムライト板(HB)、カーボン板、モリブデン板を用いて焼結実験を行なった。その結果をTable 4に示す。また、焼結体の表面状態をFig.6に示す。セパレータとして用いたアルミナ板

Table 4 Sintered surface conditions by various kinds of separators.

Separator		Al_2O_3 (SSA-S)	Al_2O_3 (SSA-H)	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$ (SSA-S)	Carbon	Molybdenum
Chemical component	Al_2O_3	99.6%	95.0%	61.0%	————	————
	SiO_2	0.1%	3.0%	37.0%	————	————
Sintering Temperature	1473K	○	×	×	○	○
	1423K	○	×	×	○	○
	1373K	○	×	×	○	○
	1273K	○	×	×	○	○

○:metal color ×:discolored black

St=1423,Ht=3.6ks,d=47 $\mu\text{ m}$, Wp=10kPa

Fig.6 Sintered surface by various kinds of separators.

(SSA-H)とムライト板ではどの焼結条件の組み合わせでも焼結体表面が黒化するのに対し、高純度アルミナ板(SSA-S)、カーボン板、モリブデン板の場合には真空中、 N_2 ガス雰囲気中の何れの焼結条件でも焼結体表面の黒化が発生せず金属色を呈する焼結体の製造が可能であることが確認された。なお、焼結体表面の黒化の現象は目付量、繊維径、加圧力等に依存しないことが明らかとなった。

次に、各セパレータを用いて焼結した焼結体の引張強度の測定結果をFig.7に示す。焼結体表面が黒化したアルミナ板(SSA-H)とムライト板では黒化による表面皮膜等により十分な金属接合が阻害されるため、焼結温度1473 Kでも8 MPa程度の強度を持つ焼結体しか得られないが、黒化の発生しないその他のセパレータでは1473 Kで20 MPa程度の強度を持つ焼結体の製造が可能であることが確認された。さらに、黒化した焼結体をICP発光分光分析(セイコーインスツルメンツ株、Vist-Pro アキシャル型)を用いて分析を行なった結果をFig.8に示す。焼結体表面が黒化したセパレータには何れも数

%以上の SiO_2 が含有していることと、また、黒化した焼結体表面からは多量のSiが検出されていることから、セパレータに含有しているSiと金属繊維に含有するAl、その他の元素による相互作用により焼結体表面が黒化したものではないかと考えられる。これらのことから焼結材料の組成によって最適なセパレータが存在することが明らかとなった。

次に、焼結体表面に黒化の現象が発生しなかったモリブデンをセパレータとして用いてさらに詳細な焼結条件の検討を行なった。種々の焼結条件で得られた焼結体の引張強度の測定を行なった結果をFig.9に示す。焼結体の引張強度は焼結温度1273 Kから発現し、焼結温度の上昇と共に強度は増加するが、焼結温度が1473 Kと高くなると僅かに強度が低下する。また、目付量が多く、保持時間が長くなると焼結体の引張強度が大きくなることが確認された。

金属繊維不織布の接合状態をFig.10に示す。焼結体の接合は、コイル材切削法による金属繊維の特徴である金属繊維断面における四角形の稜線接触部で形成され、焼結温度が高く

Fig.7 Tensile strength by various kinds of separators.

Fig.9 Relation between temperature and tensile strength.

Fig.8 Analysis of sintered surface by ICP-AES. (a) Discolored black surface, (b) Good surface (Metal color)

Fig.10 Sintered surface of 20Cr-5Al stainless steel fiber.
(a) Appearance of bonding fibers, (b) Appearance of grain-boundary

なるにつれて接触部での金属繊維の変形等による接触部の増加と、原子の結合部への内部拡散等により金属繊維接触部での機械的強度は向上するものと考えられる⁹⁾。また、ネック部が増大しても金属繊維の収縮が殆ど認められなかったことから、金属繊維の焼結の場合には主として接触部での表面拡散による接合と考えられる¹⁰⁾。しかしながら、焼結温度が1473Kと高くなるとFig.10(b)に示すように焼結に関与しない金属繊維部分では結晶粒の粗大化が進行し、この部分が切り欠き効果となり機械的特性が低下するものと考えられる。また、目付量が多く、保持時間が長くなると焼結強度が大きくなっているが、これは目付量が多くなると接触する金属繊維の本数が多くなり、焼結に関与する繊維接触点の数が増え、多数点で接合が行なわれるためであると考えられる。また、繊維換算直径、加圧力等による引張強度の大きな差異は認められなかった。

次に、得られた焼結体の空孔率を調べた結果をFig.11, Fig.12に示す。空孔率は繊維換算直径が85 μm と大きい場合には80～91%、繊維換算直径が47 μm と小さい場合には75～88%となり、粉末焼結体に比較して大きな空孔率を持つ焼結体を得られた。また、高い焼結温度で保持時間が長く目付量が多くなると空孔率が低下することが確認されたが、加圧力等による大きな差異は認められなかった。繊維換算直径による空孔率の差異の原因としては、同じ目付量の場合、繊維換算直径

Fig.11 Relation between temperature and porosity ($d=85\mu\text{m}$).

Fig.12 Relation between temperature and porosity ($d=47\mu\text{m}$).

が小さいと単位面積当たりの金属繊維本数が多く、焼結に関与する金属繊維接触点が多くなる。したがって、焼結温度が高く、保持時間が長くなると金属繊維接触点での繊維の変形や表面拡散と物質移動等により金属繊維間の空孔が狭められ空孔率が低下したのと考えられる。

4 結 言

コイル材切削法により作製された20Cr-5Al耐熱ステンレス鋼繊維を用いた焼結実験を行い、次のような結論を得た。

- (1) 20Cr-5Al耐熱ステンレス鋼繊維を焼結するにはセパレータにアルミナ板(SSA-H)やムライト板のような SiO_2 を数%以上含むものを使用すると焼結体表面が黒化する。また、黒化による表面皮膜等の影響により金属接触が阻害され、強度のある焼結体の製造が困難である。
- (2) 20Cr-5Al耐熱ステンレス鋼繊維の焼結の場合には高純度アルミナ板(SSH-S)、カーボン板、モリブデン板をセパレー

タとして用いることにより金属光沢のある高強度の焼結体の製造が可能である。また、焼結する材料の組成等により最適なセパレータを選択する必要がある。

- (3) 焼結体の引張強度の発現する焼結温度は1223 Kであり、焼結温度の上昇とともに焼結体の引張強度も増加する。また、焼結温度が1473 Kと高くなると金属繊維接触点での焼結強度は増加するものの、逆に、焼結に関与しない金属繊維部分では結晶粒の粗大化等により強度が低下する。
- (4) 焼結体の空孔率は加圧力、焼結温度による大きな差異は認められず、目付量と繊維換算直径等により変化し、91%～75%の空孔率を持つ金属繊維多孔質焼結体の製造が可能である。

文 献

- 1) Tsueaki Ohoshi, et.al.: "A Study on Sintered Fe-Cr-Al Honeycomb with Good Oxidation Resistance", Proceedings of 1993 Powder Metallurgy World Congress.
- 2) 河野雅昭, 石井和秀, 佐藤進: "Fe-20Cr-5Al 合金の酸化挙動に及ぼす表面状態の影響", 日本金属学会第115回大会, (1994)1045.
- 3) 川崎龍夫, 石井和秀, 河野雅昭, 石井進: "Fe-20Cr-5Al 合金箔の耐酸化性に及ぼす活性元素の添加の影響", CAMP-ISIJ, 12(1999)583.
- 4) 平井修身: "焼結ステンレス鋼金属繊維の製造と応用", 50(1980)19-22.
- 5) 中川威雄, 柳沢章, 鈴木清: "金属繊維の製造と応用", 繊維と工業, 39(1983)121-127.
- 6) 兼子正生, 柳沢章, 中川威雄: "湯溶性樹脂被覆コイル材切削法によるステンレス鋼金属繊維の製造", 精密工学会誌, 62(1996)110-114.
- 7) 兼子正生, 李準宰, 今村正人, 柳沢章: "コイル材切削法により作製された各種ステンレス鋼金属繊維の耐熱性の検討", 日本繊維機械学会, 53(2000)T147-T153.
- 8) 兼子正生, 柳沢章, 鈴木亨: "コイル材切削法による金属繊維製造装置の開発", 日本繊維機械学会誌, 49(1996)T260-T268.
- 9) 若林章治, 渡辺恍尚: "粉末冶金", 技術書院, (平成7年)30-37.
- 10) 三浦秀士, 高木研一: 粉末冶金の科学, 内田老鶴圃, (1996) 277-292.