
真空還元法による低酸素 Cr 系合金鋼粉

Cr-Alloyed Steel Powders with Low Oxygen Content Manufactured by Vacuum Annealing Process

大和 宣介(Nobusuke Yamato) 小倉 邦明(Kuniaki Ogura) 初谷 栄治(Eiji Hatsugai)
前田 義昭(Yoshiaki Maeda)

要旨：

川崎製鉄千葉製鉄所に合金鋼粉専用の水アトマイズ・真空還元製造ラインを新設し、AISI 4100 相当鋼粉，すなわち KIP 4100V，KIP 4100VS の製造販売を開始した。従来のガス還元法では，Mn，Cr を含む合金鋼粉の還元が困難であった。当社で開発した真空還元法，VALCON プロセス(Vacuum annealing process for alloyed steel powders with low carbon, oxygen and nitrogen)によりこの問題を解決し低 O，低 C，低 N の鋼粉(0.10% O，0.02% C，0.001% N)を製造することに成功した。この鋼粉は成形圧力 7t/cm²における圧粉密度が 7.14g/cm³，ラトラ値が 0.44%を示し，また焼結後の引張り強さとして 130kgf/mm²が得られるなど，圧縮性，成形性などの圧粉体特性および焼結・熱処理特性に優れているので，高強度，耐摩耗材用，焼結部品への適用が期待できる。

Synopsis：

Kawasaki steel began to produce alloyed steel powders, KIP 4100V KIP 4100VS, which are equivalent to AISI 4100. New facilities were constructed in Chiba Works in 1985. They consist of wateratomization and vacuum annealing processes for manufacturing alloyed steel powders. Generally, it is difficult to deoxidize Mn-Cr alloyed steel powders by the gas reduction method. But we succeeded in producing alloyed steel powders with low O, C and N contents (0.10% O, 0.02%C, 0.001% N) by a newly developed process named VALCON (Vacuum annealing process for alloyed steel powders with low carbon, oxygen and nitrogen). These powders obtained by this method are better in compressibility and compactibility (green density of 7.14g/cm³, and Rattler value of 0.44% at compating pressure of 7 t/cm²), especially process the advantage of high strength after heat treatment. These features are suitable for high strength sintered parts for heat and wear-resistance.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

Cr-Alloyed Steel Powders with Low Oxygen Content Manufactured by Vacuum Annealing Process



大和 宣介
Nobusuke Yamato
千葉製鉄所 鉄粉溶接
棒部鉄粉溶接棒技術室



小倉 邦明
Kuniaki Ogura
ハイテック研究所 新素
材研究センター 主任
研究員(部長)



初谷 栄治
Eiji Hatsugai
千葉製鉄所 鉄粉溶接
棒部鉄粉溶接棒技術室
主査(課長補)



前田 義昭
Yoshiaki Maeda
千葉製鉄所 管理部鉄
粉管理室 主査(課長)

1 緒 言

鉄系焼結機械部品の需要は年々増加の一途をたどってきている。その需要の大半は自動車部品であるが、近年自動車の軽量化と低コスト化を目指し、高強度部品の焼結部品化が進められている。この時要求される特性は、原料粉に大きく依存しており、原料粉末の担う役割は重要なものとなってきている。

従来の、強度、靱性などの比較的低い部品に対しては、純鉄粉を主体とした混粉法でも十分であった。しかし高強度・高じん性部品の焼結化には、合金鋼粉の検討が必須となってきた。合金鋼粉の製造方法としては、溶鋼を高圧流体で粉碎するアトマイズ法が主体である。一般に、低廉な合金鋼粉とする場合には水アトマイズ法が有利であり、合金元素としては安価な Mn, Cr が適している。しかし、Mn, Cr を予合金化した鋼粉を、従来法の水アトマイズ-ガス還元法で製造すると、これらの元素は酸素との親和力が強いために鋼粉中の O 量を低減することは困難であった。このため圧縮性の向

要旨

川崎製鉄千葉製鉄所に合金鋼粉専用の水アトマイズ-真空還元製造ラインを新設し、AISI 4100 相当鋼粉、すなわち KIP 4100 V, KIP 4100 VS の製造販売を開始した。従来のガス還元法では、Mn, Cr を含む合金鋼粉の還元が困難であった。当社で開発した真空還元法、VALCON プロセス (Vacuum annealing process for alloyed steel powders with low carbon, oxygen and nitrogen) によりこの問題を解決し低 O, 低 C, 低 N の鋼粉 (0.10% O, 0.02% C, 0.001% N) を製造することに成功した。この鋼粉は成形圧力 7 t/cm² における圧粉密度が 7.14 g/cm³, ラトラー値が 0.44% を示し、また焼結後の引張り強さとして 130 kgf/mm² が得られるなど、圧縮性、成形性などの圧粉体特性および焼結・熱処理特性に優れているので、高強度、耐磨耗材用、焼結部品への適応が期待できる。

Synopsis:

Kawasaki steel began to produce alloyed steel powders, KIP 4100V, KIP 4100VS, which are equivalent to AISI 4100. New facilities were constructed in Chiba Works in 1985. They consist of water-atomization and vacuum annealing processes for manufacturing alloyed steel powders. Generally, it is difficult to deoxidize Mn-Cr alloyed steel powders by the gas reduction method. But we succeeded in producing alloyed steel powders with low O, C and N contents (0.10% O, 0.02% C, 0.001% N) by a newly developed process named VALCON (Vacuum annealing process for alloyed steel powders with low carbon, oxygen and nitrogen). These powders obtained by this method are better in compressibility and compactibility (green density of 7.14 g/cm³, and Rattler value of 0.44% at compating pressure of 7 t/cm²), especially possess the advantage of high strength after heat treatment. These features are suitable for high strength sintered parts for heat and wear-resistance.

上、すなわち高密度化が図れず、高強度焼結体が得られないという問題があった。

そこで、このような Mn, Cr を含む合金鋼粉の脱酸を行う方法として、真空還元法を用いた低酸素鋼粉製造法の開発が行われた。この方法をもとに月産 100 t の能力を有する真空還元設備を千葉製鉄所内に設置し、製造・販売を開始した。

本報告では真空還元法の原理、真空還元プロセスの概要および本プロセスで製造される AISI 4100 相当鋼粉、すなわち KIP 4100 V, KIP 4100 VS および Cr-Mo-V 系鋼粉 KIP 30 CRV の製品特性、焼結体特性について述べる。(当社合金鋼粉の製品名は、ガス還元法によるものは Mn-Cr-Mo 系を KIP 4100, Cr-Mo-V 系を KIP 30 CRA と表わしているが、真空還元法によるものは V をつけて KIP 4100 V あるいは 4100 VS, KIP 30 CRV と表わしている。S をつ

* 昭和61年4月16日原稿受付

けた 4100 VS は KIP 4100 V の圧縮性の向上を図ったものである。)

2 真空還元法概要

2.1 ガス還元法の問題点

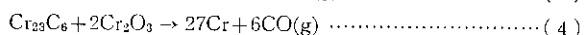
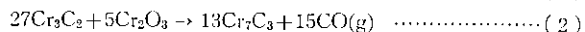
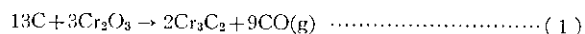
従来、当社では Mn, Cr が含まれる合金鋼粉を水アトマイズ-ガス還元法にて製造していた。水アトマイズ法でアトマイズ時に生成した Mn, Cr の酸化物を、ガス還元法で還元するには、低露点の雰囲気が必要とする。例えば純水素で Cr_2O_3 を還元する場合、 $RT \ln P_{\text{O}_2}$ -温度線図¹⁾によれば 1000°C で $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} > 10^4$ を必要とし、炉内を低露点に保つためには大量のガスを使用しなければならず、経済的に不利であった。

一方、低 C 鋼粉とするためには露点を高めて脱炭する必要があるが、還元雰囲気の高純度化とは相反する条件であり還元と脱炭を両立させることは困難であった。

また Cr は酸素との親和力が強い元素であるため、低酸素雰囲気を作るなど、ガス還元法は工業的に多くの問題点を有していた。

2.2 減圧雰囲気下での Cr_2O_3 の還元機構

Cr, C を予合金化したアトマイズ生粉を加熱することにより、(1)~(4) 式に示される反応が起る。いずれの反応も CO ガスを発生し、反応容器内の圧力を増加させる。減圧して CO ガスを排出することにより、各反応が促進される。(1)~(4) 式は Cr について示したが、Mn についても同様である。



還元中における還元機構模式図を Fig. 1 に示す。加熱により粒子内の C が拡散し、粒子表面の Cr_2O_3 などを還元する。還元生成ガスである CO ガスは粒子表面から外へ抜け出る。

次に反応ガス圧の変化による還元反応の起りやすさについて熱学的に説明する。炭素量の決まった Fe-C 系と平衡する、全圧 $P(P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2})$ の CO- CO_2 混合ガスの平衡酸素分圧は、Boudouard の平衡より、鉄中の炭素活量 a_c と全圧 P を用い、(5) 式で表わされる。

$$K_2(\sqrt{P_{\text{O}_2}})^2 + K_1\sqrt{P_{\text{O}_2}} - \frac{P}{a_c} = 0 \quad (5)$$

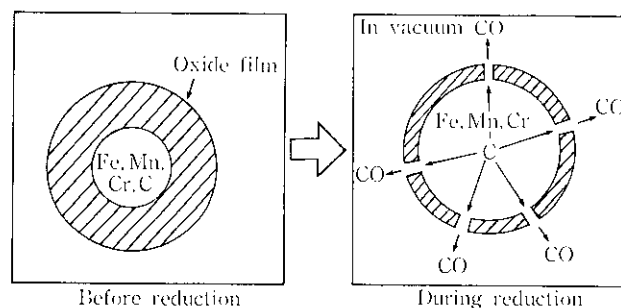
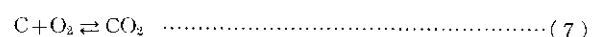
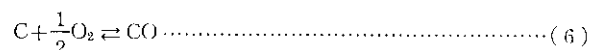


Fig. 1 Schematic illustration of reduction process in vacuum

ここで K_1 , K_2 は (6), (7) 式で表わされる反応の平衡定数である。



$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}}}{a_c P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{a_c P_{\text{O}_2}} \quad (9)$$

(5) 式より、温度、炭素活量一定の条件下では、全圧 P を下げると CO- CO_2 混合ガス平衡酸素分圧 P_{O_2} が下がり、より難還元性元素酸化物の還元が起りやすくなることがわかる。

一方、脱窒に関しては、Cr 系ステンレス鋼粉の真空焼結時において、 1000°C 以上で脱窒されることが報告²⁾ されている。また、溶鋼中の平衡窒素溶解度は (10) 式の Sieverts の法則に従う³⁾ とされているが、真空還元時の減圧雰囲気は合金鋼粉中、

$$[\%N] = K' \sqrt{P_{\text{N}_2}} \quad (10)$$

の平衡窒素溶解度を低減させ、脱窒に対し有利である。

3 製造プロセス

製造プロセスの概略を Fig. 2 に示す。製造工程はアトマイズ工程と仕上工程に分けられる。合金鋼粉の製造にあたっては専用ラインを設け、純鉄粉の混入がないよう配慮した。

アトマイズ工程では、千葉製鉄所内で発生する純度の高いスラップを原料とし、5 t の製鋼用アーク炉にて Mn, Cr, C など予合金

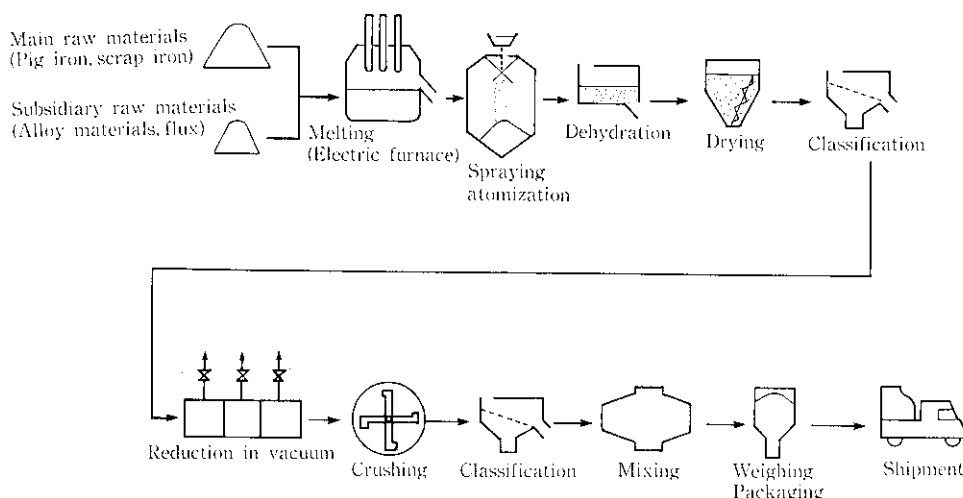


Fig. 2 Manufacturing process of KIP 4100 V

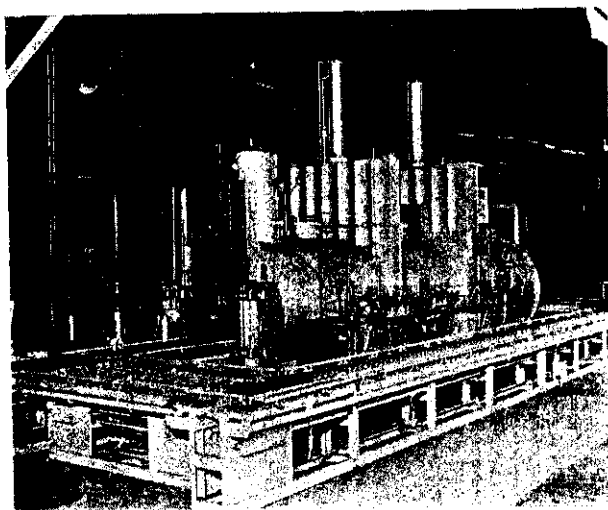


Photo 1 Appearance of vacuum annealing furnace

金化する。次に、溶鋼は、当社が開発したペンシルジェットを用いた水アトマイズ法⁴⁾により噴霧され、脱水、乾燥および分級を経て生粉となる。

仕上還元工程では、十分乾燥した生粉を真空炉で焼鈍還元する。その後、解砕、分級および混合を行い製品としている。なお当社に導入した真空炉は Photo 1 に示される 3 室タイプの炉である。

4 鋼粉の特性

4.1 鋼粉の特性

真空還元法により製造される Mn-Cr-Mo 系の KIP 4100 V, KIP 4100 VS および Cr-Mo-V 系の KIP 30 CRV の化学成分および粉体特性例を Table 1, 2 および 3 に示す。また, Fig. 3 に圧粉密度, Fig. 4 にラトラー値を示す。ガス還元法による当社合金鋼粉

Table 1 Typical properties of chemical composition

(%)											
	Process	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	O	N
KIP 4100 V	Vac. ann.	0.02	0.03	0.64	0.02	0.02	1.07	0.27	—	0.15	0.001
KIP 4100 VS	Vac. ann.	0.02	0.03	0.62	0.02	0.02	1.13	0.27	—	0.10	0.001
KIP 4100	Gas red.	0.05	0.01	0.66	0.01	0.01	1.08	0.28	—	0.80	0.058
KIP 30 CRV	Vac. ann.	0.03	0.03	0.31	0.01	0.01	2.97	0.34	0.26	0.12	0.001
KIP 30 CRA	Gas red.	0.13	0.04	0.25	0.01	0.01	2.99	0.32	0.26	0.83	0.061

Table 2 Typical properties of particle size distribution

(%)											
Powder	Process	Mesh									
		+60	-60/+80	-80/+100	-100/+150	-150/+200	-200/+250	-250/+325	—325		
KIP 4100 V	Vac. ann.	tr	2.0	9.4	18.4	25.4	10.0	15.4	19.4		
KIP 4100 VS	Vac. ann.	tr	0.9	12.8	28.9	28.7	9.2	12.5	7.0		
KIP 4100	Gas ann.	tr	tr	5.7	21.4	23.7	13.2	14.4	21.6		
KIP 30 CRV	Vac. ann.	tr	3.6	11.2	22.3	24.4	8.5	11.4	18.6		
KIP 30 CRA	Gas ann.	tr	tr	0.2	12.7	26.1	9.7	17.3	34.0		

Table 3 Typical properties of apparent density and flow rate

	Process	Apparent density (g/cm ³)	Flow rate (sec/50 g)
KIP 4100 V	Vac. ann.	2.83	25.7
KIP 4100 VS	Vac. ann.	2.70	28.9
KIP 4100	Gas ann.	3.26	20.1
KIP 30 CRV	Vac. ann.	2.58	29.6
KIP 30 CRA	Gas ann.	2.97	25.0

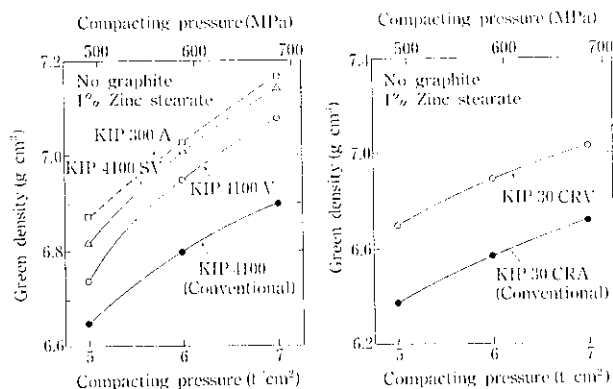


Fig. 3 Relation between compacting pressure and green density

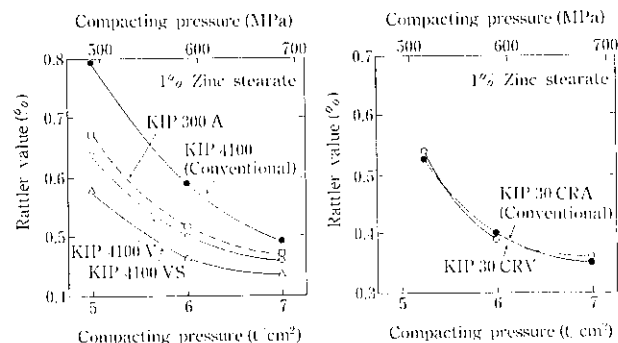


Fig. 4 Relation between compacting pressure and rattler value

従来品 KIP 4100, KIP 30 CRA および当社アトマイズ純鉄粉 KIP 300 A の特性を併せて示す。

Table 1 に示されるように, KIP 4100 V, KIP 4100 VS, KIP 30 CRV の O は従来品に比し明らかに低減されている。特に KIP 4100 VS の O=0.10% および KIP 30 CRV の O=0.12% は従来法では得られていない低い値である。また Table 1 より, C および N についても真空還元法による KIP 4100 VS, KIP 4100 V, KIP 30 CRV はガス還元法による製品より, 低減されていることが明らかである。これらは, 真空還元法が難還元性元素を含有した合金鋼粉の還元, 脱炭, 脱窒に対し極めて有効であることを示している。

Fig. 3 および 4 に示したように KIP 4100 V, KIP 4100 VS, KIP 30 CRV は圧縮性と成形性に優れ, 純鉄粉に匹敵する特性を有している。潤滑剤として 1% Zn stearate を添加して圧力 7 t/cm² で成形した圧粉の密度は,

KIP 4100 V: 7.08 g/cm³

KIP 4100 VS: 7.14 g/cm³

KIP 30 CRV: 7.02 g/cm³

であった。なお当社アトマイズ純鉄粉 KIP 300 A は同成形圧力に

て 7.16 g/cm^3 を示した。また成形圧力 7 t/cm^2 (1% Zn stearate) のラトラ値は、

KIP 4100 V: 0.46%

KIP 4100 VS: 0.44%

KIP 30 CRV: 0.36%

KIP 300 A: 0.47%

であった。真空還元法による合金鋼粉は低 O、低 C、低 N のため圧縮性に優れ、Photo 2 で示したように粒子形状が不規則なことから成形性に優れていると考えられる。

また、Photo 3 に真空還元法による KIP 4100 VS とガス還元法による KIP 4100 の鋼粉断面の合金成分の分布を比較して示す。KIP 4100 VS の各成分の分布は均一であり偏析が認められない。一方、ガス還元の KIP 4100 では、Mn, Cr, O の偏析が認められる。真空還元法を用いれば、Mn, Cr の酸化物を低減し、均一な組織を持った鋼粉とすることができる。

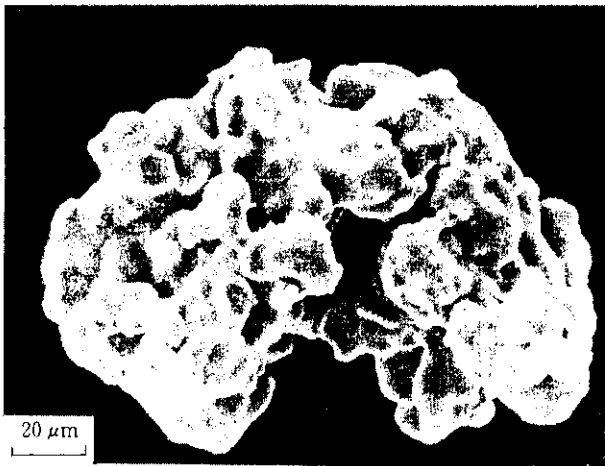


Photo 2 SEM of KIP 4100 V powder particles

4.2 O, C, N の粉体特性に及ぼす影響

Fig. 5, 6 および 7 に KIP 4100 V の O, C, N 量と圧粉密度の関係を示す。O や侵入型元素の C, N を、鋼粉の表面あるいは内部より低減させることにより、圧粉密度を改善することができた。

5 焼結材、焼入れ焼戻し材の特性

KIP 4100 VS および KIP 4100 の焼結体および焼入れ焼戻し材の

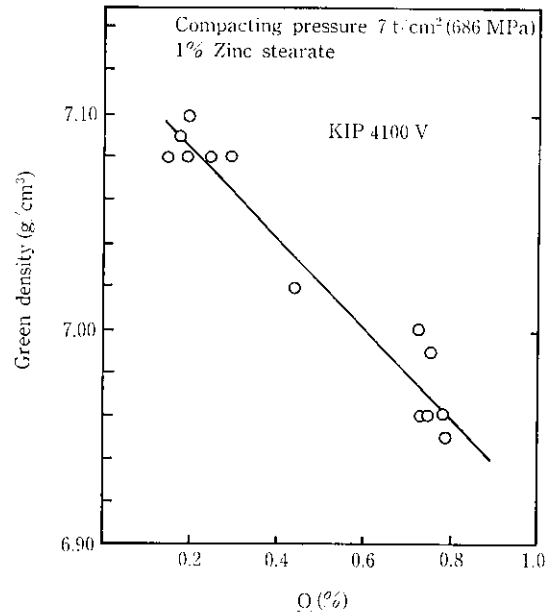


Fig. 5 Effect of O contents on green density

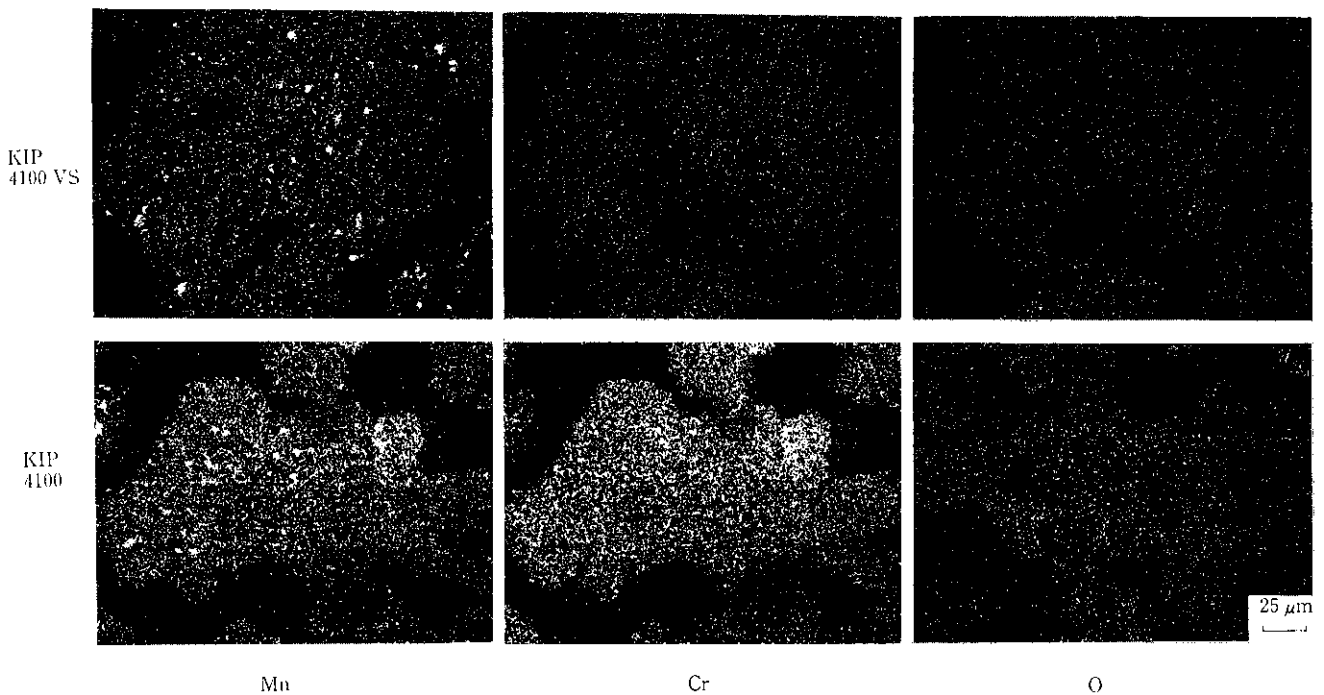


Photo 3 Comparison of Mn, Cr and O distribution between KIP 4100 VS and KIP 4100 sintered compacts

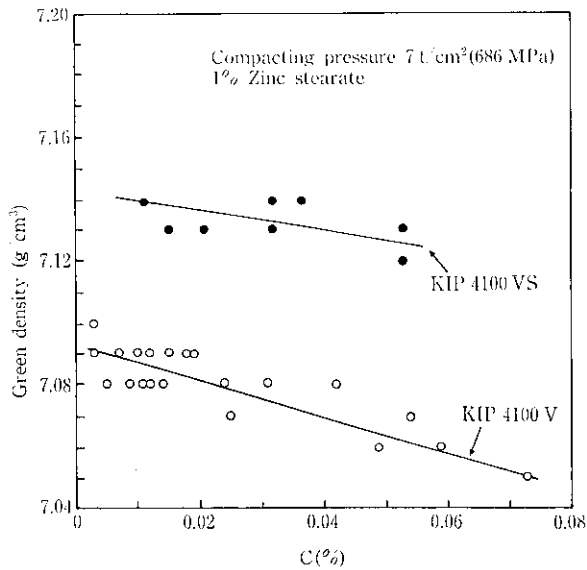


Fig. 6 Effect of C contents on green density

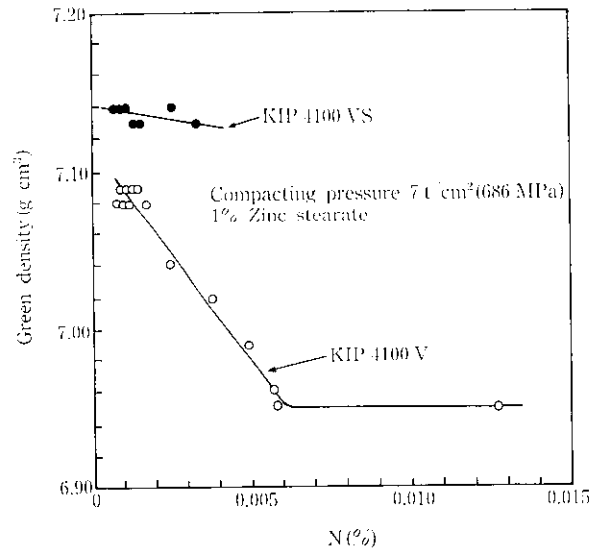


Fig. 7 Effect of N contents on green density

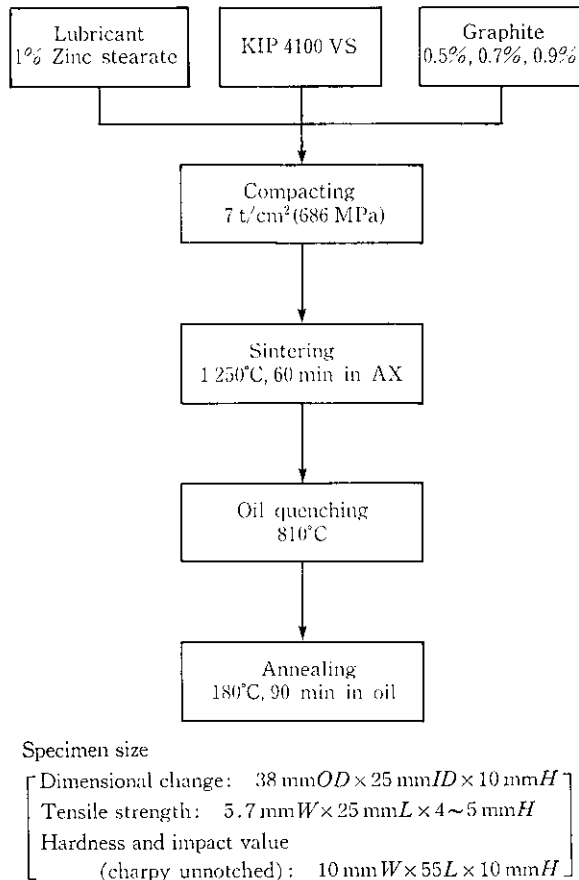


Fig. 8 Manufacturing process of test samples

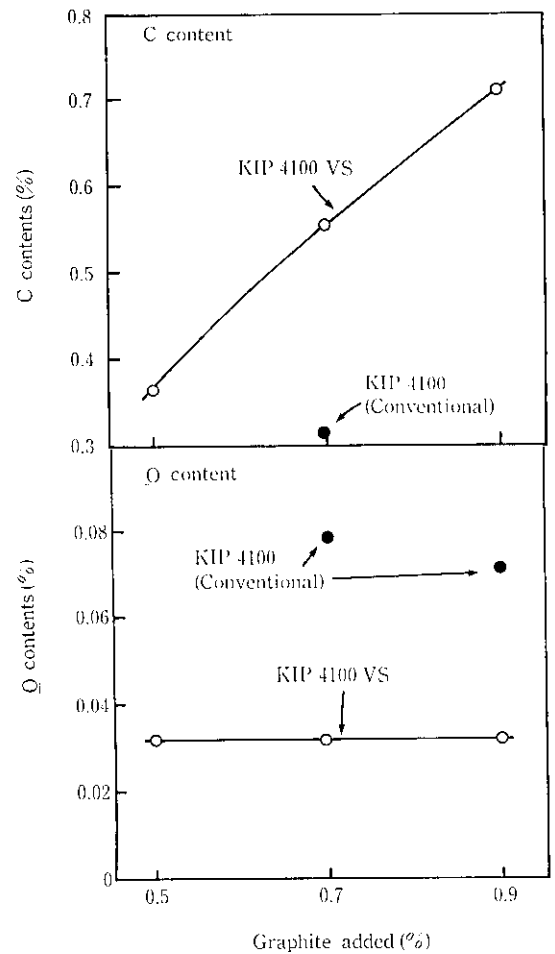


Fig. 9 Effect of graphite added on C and O contents in sintered compacts

特性調査⁵⁾に用いた試料の処理条件を Fig. 8 に示す。この結果は以下の通りである。

(1) C および O 含有量

添加黒鉛量と焼結後の C, O 含有量の関係を Fig. 9 に示す。KIP 4100 VS は鋼粉の O が低いため、焼結体中の炭素の歩止りが良い。また O は添加黒鉛量によらず一定で従来粉の KIP 4100 より低い。

(2) 引張り強さ

引張り強さは、Fig. 10 に示すように、焼結後の KIP 4100 VS では 80 kgf/mm² (0.9% 黒鉛添加) とガス還元法の KIP 4100 の約 2 倍の強度を示した。熱処理を行うと KIP 4100 VS は 130 kgf/mm² (0.7% 黒鉛添加) を越える高い値を示し、ガス還元法に比

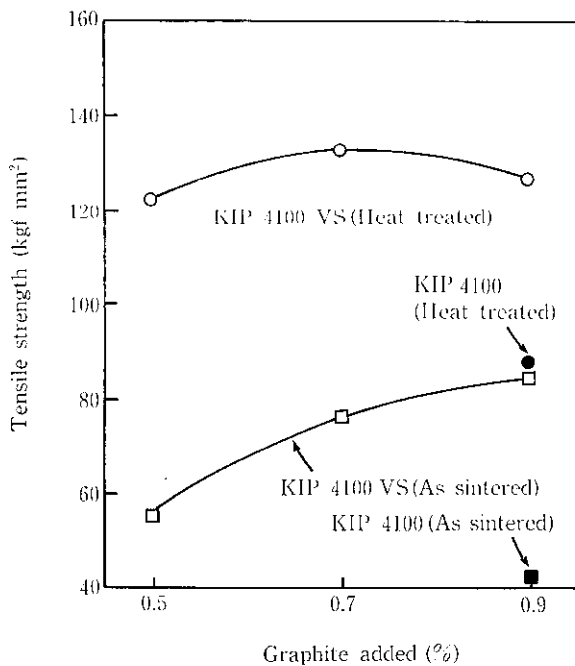


Fig. 10 Effect of graphite added on tensile strength

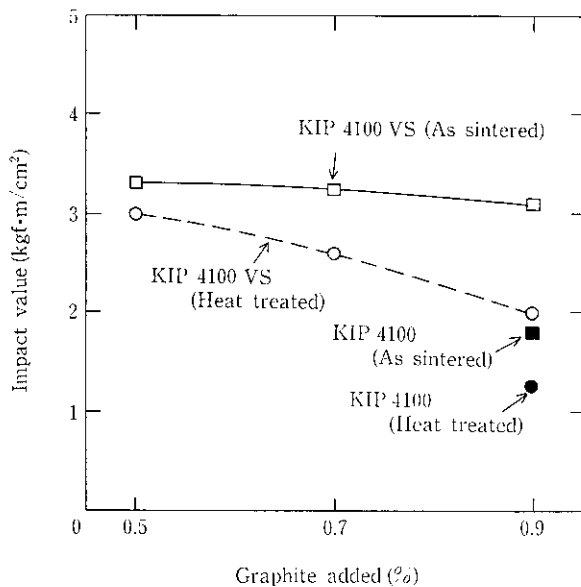


Fig. 11 Effect of graphite added on impact value

べ 1.5 倍の強度を示した。

(3) じん性および介在物

衝撃試験の結果を Fig. 11 に示す。KIP 4100 VS は酸素量が少なく、かつ介在物量が少ないためじん性に優れ、焼結後の KIP 4100 VS は KIP 4100 の約 3 倍のじん性を示した。また KIP 4100 VS は熱処理後も高いじん性が得られた。KIP 4100 VS および KIP 4100 焼結体の組織観察による非金属介在物体積率測定では、KIP 4100 VS は $2.8 \times 10^{-3}\%$ とガス還元法による KIP 4100 の $8.4 \times 10^{-3}\%$ より著しく低く、酸素量の低減による介在物量の減少が明らかである。

(4) 硬さ

Fig. 12 に硬さ試験結果を示す。熱処理後で HRA 68 の硬さが得られ、KIP 4100 に比し改善されている。

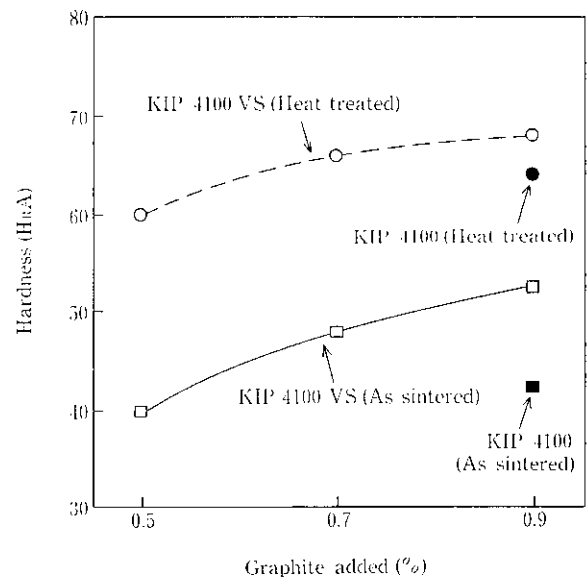


Fig. 12 Effect of graphite added on hardness

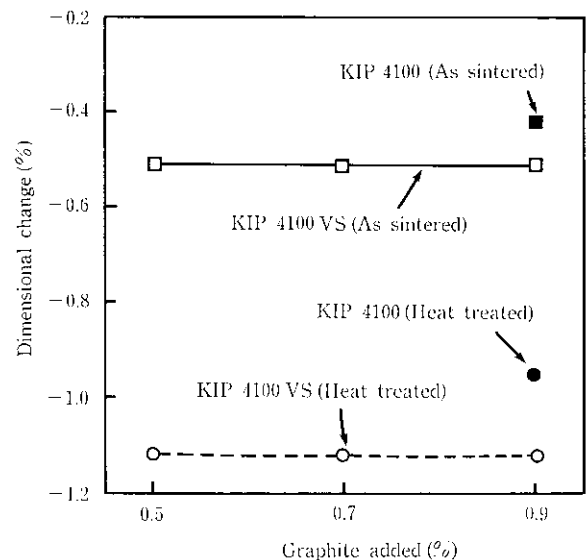


Fig. 13 Effect of graphite added on dimensional change

(5) 寸法変化

Fig. 13 に圧粉体基準の寸法変化測定値を示す。KIP 4100 VS では、焼結のままで -0.51% 、熱処理により -1.11% の寸法変化を示した。なお KIP 4100 VS のスプリングバックは 0.5%、黒鉛添加で 0.237%、0.7% 黒鉛添加で 0.224%、0.9% 黒鉛添加で 0.210% であった。

6 結 言

千葉製鉄所に、合金鋼粉専用の水アトマイズ-真空還元製造ライン（能力 100 t/month）を新設し、AISI 4100 相当鋼粉、すなわち KIP 4100 V、KIP 4100 VS の製造を開始した。Mn および Cr を含む低合金鋼粉では、溶鋼時に予合金化した炭素を還元剤に用いて行う真空還元法により、低 O 化が図れた。KIP 4100 VS では、次の結果が得られた。

(1) 鋼粉中の O, C, N 量が極めて低く、O が 0.10%, C が

- 0.02%, および N が 0.001% のものが得られた。
- (2) 粉体特性は極めて良好で, 成形圧力 7 t/cm^2 (1% Zn stearate) で圧粉密度 7.14 g/cm^3 , ラトラ値 0.44% であった。
- (3) 焼結体特性は, 熱処理後の焼結体の引張り強さで 130 kgf/

mm^2 と優れた値を示した。

以上のように, 真空還元法による鋼粉は, 圧縮性, 成形性, 焼結性, 焼入性に優れるので, 自動車部品などへの適用拡大が期待できる。

参 考 文 献

- 1) 大谷正泰: 「鉄冶金熱力学」, (1971), 103, [日刊工業新聞社]
- 2) 加藤哲男, 草加勝司: 粉体および粉末冶金, **25** (1978), 159
- 3) 「講座・現代の金属学 製錬編第1巻 鉄鋼製錬」, (1979), 245, [日本金属学会]
- 4) 川崎製鉄(株): 特公昭 52-19540
- 5) 小倉邦明, 岡部律男, 遠藤一哉, 前田義昭, 大和宣介: 粉体粉末冶金協会, 昭和60年秋季大会講演概要集, p. 84