

川崎製鉄技報

KAWASAKI STEEL GIHO

Vol.33 (2001) No.4

自動車用鋼管・鉄粉特集号

温間成形用部分合金化鋼粉クリーンミックス「KIP クリーンミックス HW シリーズ」
Pre-mixed Partially Alloyed Steel Powder for Warm Compaction "KIP Clean Mix HW Series"

尾崎 由紀子 (Ozaki, Y.) 宇波 繁 (Unami, S.) 上ノ菌 聡 (Uenosono, S.)

要旨：

川崎製鉄では、温間での使用に適した潤滑剤「KW ワックス」を配合することにより、温間成形用偏析防止処理鉄粉「クリーンミックス HW シリーズ」を開発した。KW ワックスの採用により、室温から 423K までの広い温度領域で、流動度および見掛密度などの粉体特性が安定なクリーンミックスが実現した。この粉体特性の安定化により、HW シリーズでは、量産成形における鉄粉の厳密な温度管理が不要である。さらに、鉄粉成形時の圧密化挙動の解析により、KW ワックスが、粉末成形時において、鉄粉粒子の再配列を促進し、均一な空孔分布を有する 7.3Mg/m³ を越える高密度の圧粉体が得られることが確認された。均質で高密度の成形体の実現により、高強度の焼結体・熱処理体の製造を可能にした。

Synopsis：

Kawasaki Steel has developed Japan's first iron powder pre-mix "Clean Mix HW Series" specially designed for warm compaction by incorporating "KW-wax", a lubricant with high performance during warm compaction process. KW-wax realized the powder characteristics—flow rate and apparent density—stable in the wide temperature range from room temperature to 423K. Because of this stability, HW Series does not require the rigid control of the powder temperature in the compacting process of mass production. It was also found by the study about compacting process that KW-wax promoted particles rearrangement during compaction and gave green density higher than 7.3Mg/m³, having pore structures homogeneous in size and shape. The homogeneous structure of green compacts resulted in the improvement of mechanical strength of sintered and heat-treated compacts.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

温間成形用部分合金化鋼粉クリーンミックス 「KIP クリーンミックス HW シリーズ」*

川崎製鉄技報
33 (2001) 4, 170-174

Pre-mixed Partially Alloyed Steel Powder for Warm Compaction “KIP Clean Mix HW Series”



尾崎 由紀子
Yukiko Ozaki

技術研究所 鉄粉・磁性材研究部門 主任研究員(課長)・理博



宇波 繁
Shigeru Unami

技術研究所 鉄粉・磁性材研究部門 主任研究員(主席掛長)



上ノ園 聡
Satoshi Uenosono

技術研究所 鉄粉・磁性材研究部門 主任研究員(課長)

要旨

川崎製鉄では、温間での使用に適した潤滑剤「KWワックス」を配合することにより、温間成形用偏析防止処理鉄粉「クリーンミックス HW シリーズ」を開発した。KWワックスの採用により、室温から 423 K までの広い温度領域で、流動度および見掛け密度などの粉体特性が安定なクリーンミックスが実現した。この粉体特性の安定化により、HW シリーズでは、量産成形における鉄粉の厳密な温度管理が不要である。さらに、鉄粉成形時の圧密化挙動の解析により、KWワックスが、粉末成形時において、鉄粉粒子の再配列を促進し、均一な空孔分布を有する 7.3 Mg/m^3 を越える高密度の圧粉体が得られることが確認された。均質で高密度の成形体の実現により、高強度の焼結体・熱処理体の製造を可能にした。

Synopsis:

Kawasaki Steel has developed Japan's first iron powder pre-mix “Clean Mix HW Series” specially designed for warm compaction by incorporating “KW-wax”, a lubricant with high performance during warm compaction process. KW-wax realized the powder characteristics—flow rate and apparent density—stable in the wide temperature range from room temperature to 423 K. Because of this stability, HW Series does not require the rigid control of the powder temperature in the compacting process of mass production. It was also found by the study about compacting process that KW-wax promoted particles rearrangement during compaction and gave green density higher than 7.3 Mg/m^3 , having pore structures homogeneous in size and shape. The homogeneous structure of green compacts resulted in the improvement of mechanical strength of sintered and heat-treated compacts.

1 緒 言

自動車部品をはじめ、各種焼結部品の小型化が指向され、高強度鋼粉、あるいは高密度成形工法の開発が重要視されて久しい。温間成形は、既存の鉄粉を温間 (293~423 K) で成形することにより、1 回成形で 2 回成形・2 回焼結 (以下、DPDS) 並の高密度焼結体を得られる低コストの高密度成形工法として開発された^{1,2)}。温間成形用に使われる鉄粉は、黒鉛粉などの副原料粉をバインダを用いて付着させ、これに潤滑剤を混合した偏析防止処理鉄粉に分類される。温間での使用にあたり、鉄粉はもとより、添加するバインダ、潤滑剤が粉体の諸特性を左右する。当社では、この用途に向けて、高融点で、成形時に粒子の再配列を促進する温間成形用潤滑剤 KW ワックスを開発し³⁾、これを用いて国内初の温間成形用偏析防止鉄粉 (温間成形用クリーンミックス HW シリーズ) として製品化を行った。

本報告では、Ni 系部分合金化鋼粉シグマロイ 415 S をベースとした温間成形用クリーンミックス HW シリーズの温間での粉体特性、温間成形・焼結体および温間成形・焼結・熱処理体の機械的特性について報告し、高密度成形の利点を紹介する。

2 実 験

2.1 試験片の調製

2.1.1 鉄粉

ベース鉄粉として、Fe-4 mass%Ni-1.5 mass%Cu-0.5 mass%Mn 部分合金化鋼粉シグマロイ 415 S を用いた。実験に供した試料の配合を、Table 1 に示す。KW ワックスは、温間成形用に開発したバインダおよび潤滑剤の混合物を示し、これを用いた開発材 (以下、試料 A) と、粉末冶金用潤滑剤として汎用のステアリン酸亜鉛を混合した比較材 (以下、試料 B) を用意した。後述する、温間成形時における粉体の圧密挙動を調査するための試料として、黒鉛粉末を含まない試料 C および試料 C の比較材として、ベース鉄粉単

* 平成13年8月8日原稿受付

Table 1 Compositions of tested iron powders pre-mixes

Material	Iron powder	Graphite (mass%)	Lubricant
A	KIP SIGMALOY 415S	0.3	0.6 mass% KW-wax
B	KIP SIGMALOY 415S	0.3	0.75 mass% Zinc Stearate
C	KIP SIGMALOY 415S	0	0.8 mass% KW-wax
D	KIP SIGMALOY 415S	0	Non-lubricant

Table 2 Pressing and sintering conditions in the preparation of specimens

Material	Pressing condition	Sintering condition
A	Warm compaction (403 K, 588 MPa)	N ₂ -10vol%H ₂ , 1 523 K, 3.6 ks
A	Warm compaction (403 K, 686 MPa)	N ₂ -10vol%H ₂ , 1 523 K, 3.6 ks
B	Cold compaction (298 K, 490 MPa)	N ₂ -10vol%H ₂ , 1 523 K, 3.6 ks
B	Cold compaction (298 K, 490 MPa)	N ₂ -10vol%H ₂ , 1 523 K, 3.6 ks
B	1st: Cold compaction (298 K, 686 MPa) 2nd: Cold compaction (298 K, 686 MPa)	1st: AX gas, 1 123 K, 1.8 ks 2nd: N ₂ -10vol%H ₂ , 1 523 K, 3.6 ks

味の試料Dをあわせて準備した。

2.1.2 成形条件と焼結条件

試料 A および B について、成形・焼結条件を Table 2 に示す。(簡便のため、以後の表および図中においては、温間成形: warm compaction を WC、冷間成形: cold compaction を CC と記す。)

2.1.3 熱処理条件

Table 2 中の条件で得られた焼結体を 1 193 K、カーボンポテンシャル 0.9 mass% 中で 9 ks の間、さらに、1 123 K カーボンポテンシャル 0.7 mass% 中で 2.64 ks の間浸炭した後、333 K の油に焼入れ、453 K の油中で 3.6 ks の間焼戻しを行った。

2 評価方法

2.2.1 粉体特性

試料 A をあらかじめドライオープン中で所定の温度に加熱し、JIS Z 2502 および、JIS Z 2504 に基づいて、流動度と見掛け密度をそれぞれ測定した。圧粉体密度は、ヒーター内蔵の内径 11.3 mm のタブレット型超硬金型を所定の温度に加熱し、これを用いて成形した圧粉体の重量と体積より算出した。

2.2.2 温間成形時における圧密挙動

圧密挙動における潤滑剤の効果を確認するため、黒鉛を無添加とした試料 C と比較材としてベース鉄粉のシグマロイ 415 S 単味(試料 D)の温間成形時における圧縮圧力 p に応じた空隙率 $\varepsilon(p)$ の変化を測定した。加圧成形は、SKD 鋼の直径 11 mm のタブレット型ダイと 50 t 精密万能試験機を用いて以下の手順で行った。433 K に温度制御されたダイス内壁に潤滑剤を塗布し、7.5 g に秤量した試料を充填した後、クロスヘッド速度 1.67×10^{-4} m/s 一定の条件で、圧縮圧力 490 MPa まで加圧した。各 p での上パンチの変位量 $L(p)$ を計測し、加圧中の圧粉体の断面積はスプリングバックがなく、成形終了時の圧粉体の断面積と等しいと仮定して、圧粉体の体積減少量 $\Delta V(p)$ を求めた。433 K での成形については、厳密には 433 K で

の圧粉体の寸法を用いて計算すべきであるが、温度一定での測定が困難なため、室温での値を用いた。成形終了後の圧粉体の寸法は、型抜き後、圧粉体の重量と直径および高さをマイクロメーターにて計測し、これらの値をもとに成形終了時の圧粉体体積を算出し、 $\Delta V(p)$ を加えて各圧縮圧力での圧粉体体積 $V(p)$ を算出した。 $V(p)$ 、および真密度を有する試料体積 $V(\infty)$ を用いて、 $\varepsilon(p)$ は、(1) 式により算出した。

$$\varepsilon(p) = \{V(p) - V(\infty)\} / V(p) \dots \dots \dots (1)$$

温間成形における緻密化過程は、Cooper および Eaton のモデル^{4,5)}の改良により、(2) 式で表わされることを先に報告した^{6,7)}。

$$\{\varepsilon(0) - \varepsilon(p)\} / \varepsilon(0) = a \exp(-b/p) + A \exp(-B/p) \dots \dots \dots (2)$$

$$C_i(p) = C_{i,1}(p) + C_{i,2}(p) \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 a 、 b 、 A 、 B ($> b$) は定数であり、第 1 項が粒子再配列、第 2 項が塑性変形の寄与に対応する挙動と考えることができる。左辺 $C_i(p)$ を空隙率減少度とよぶことにする。定数 a 、 b 、 A 、 B は、実験値を (2) 式に代入し、非線形の最小二乗法により算出した。定数 a および A の比較により、圧密過程における粒子の再配列および塑性変形の寄与率を推定した。

2.2.3 圧粉体強度

幅 10 mm × 長さ 35 mm × 厚さ 3 mm の形状に成形した圧粉体について、3 点曲げ試験を行い抗折力を測定した。

2.2.4 焼結体と熱処理体の機械的強度、および空隙の分布

各試験片について、引張り強さ、伸び、衝撃値、ロックウェル硬さを測定した。さらに、温間成形・焼結・熱処理体、および DPDS 処理体については、面圧疲れ強さを測定した。測定は、直径 60 mm、高さ 5 mm の円筒状の試験片を用いた 6 球森式面圧疲労試験機により実施し、(4) 式にしたがい、ヘルツ応力を算出した⁸⁾。

$$\sigma_w = 0.62(P/r^2)^{1/3}(1/E_1 + 1/E_2)^{-2/3} \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 σ_w : 焼結体の疲れ強さ (MPa)

P : 試験剛球の負荷荷重 (N)

r : 試験剛球の半径 (m)

E_1 : 試験剛球のヤング率 (MPa)

E_2 : 焼結体のヤング率 (MPa)

また、

$$E_2 = -342\,000 + 69\,200\rho$$

ρ : 焼結体の密度 (Mg/m³)

である。 ρ には、アルキメデス法で測定した試験片体積を代入し、10⁷ 回の繰返し数を示した時のヘルツ応力を耐久疲れ強さとした。

切断した試験片を樹脂に埋め込み、切断面を研磨し、エッチングなしで撮影した光学顕微鏡写真の画像を計算機に取り込み、コントラストで 2 値化し、暗部である空孔の円相当径、および空孔の円形度の個数分布を解析した。円相当径は、空孔断面積と同等の面積を有する円の直径、円形度は、(空孔の周囲長)²/(4 π ・空孔断面積)によって、それぞれ算出した。

3 結果と考察

3.1 粉体特性の温度依存性

試料 A の流動度、見掛け密度、および 686 MPa での圧粉体密度の温度依存性を Fig. 1~3 にそれぞれ示す。試料 A の流動度、見掛

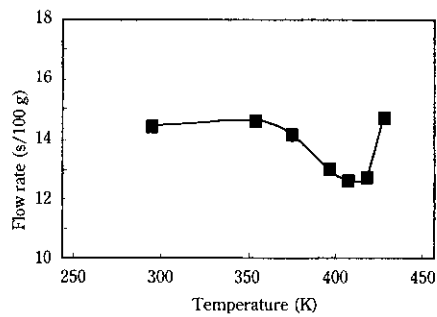


Fig. 1 Temperature dependence of flow rate for powder pre-mix of material A

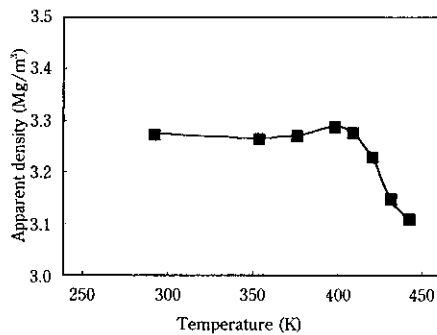


Fig. 2 Temperature dependence of apparent density for powder pre-mix of material A

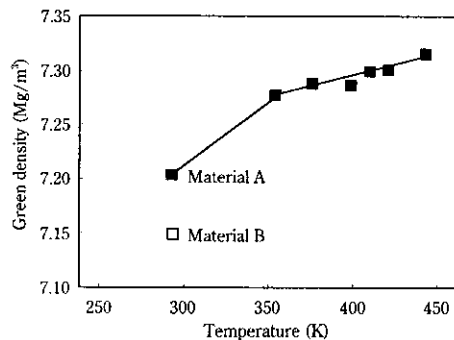


Fig. 3 Temperature dependence of green density for material A and green density of cold compacted material B

密度のいずれも、常温から 423 K の間の温度変化に対する変動が小さい。このことは、高融点の KW ワックスが温度変化の影響に鈍感であることに由来し、温間成形の際の試料温度の管理が容易であるという利点をもたらす。

圧粉体密度は、試料 B の常温成形体よりも高く、373 K 以上の領域での温度変化に対する変化が鈍くなる傾向が見られた。常温における高密度化は、後述の KW ワックスによる粒子再配列促進に起因する。また、温間領域での温度に対する依存性の鈍化は、高融点の KW ワックスが溶融せず、圧粉体内部に一部残存するためと考えられる。

3.2 温間成形時の圧密挙動

Fig. 4 に、433 K での各鉄粉の、空隙率減少度の圧縮圧力依存性を示す。測定値と、回帰式はよく合致した。得られた回帰式の第 1 項 $C_{r,1}(p)$ 、および第 2 項 $C_{r,2}(p)$ の値も合わせて Fig. 4 に示す。鉄粉

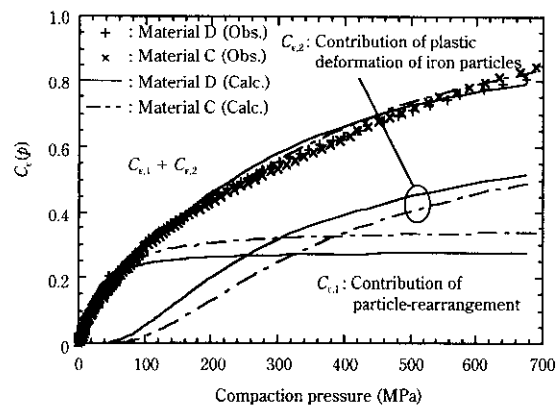


Fig. 4 Compaction pressure dependences of reduction rate of porosity, $C_r(p)$, of powder pre-mix C and powder D during warm compaction process

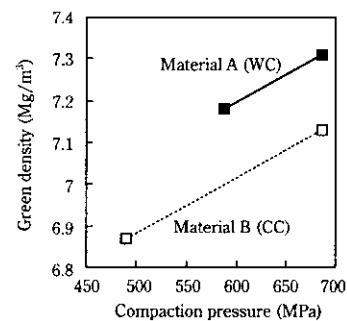


Fig. 5 Compaction pressure dependences of green density of materials A and B

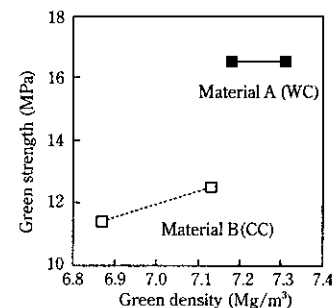


Fig. 6 Strength of green compacts for warm compacted material A and cold compacted material B

単味に比較して、試料 C は、同一圧縮圧力下での空隙率減少度が大きく、高密度化する様子が分かる。また、 $C_{r,1}(p)$ 、および $C_{r,2}(p)$ をそれぞれ比較すると、試料 C では、比較的低い圧縮圧力から $C_{r,1}(p)$ の増大が目立つ。このことは、試料 C に添加した潤滑剤 KW ワックスが、低圧縮圧力における粒子の再配列を促進し、緻密化に寄与したことを示す結果である。すでに、鉄粉が温間成形によって高密度化するの、加熱により、鉄粉の塑性変形能が増大することが報告されている⁹⁾。したがって、KW ワックスを添加した HW シリーズは、鉄粉の塑性変形能の増大に加え、粒子の再配列により高密度化が実現しているものと説明される。

3.3 圧粉体特性

Fig. 5 に、圧縮圧力と圧粉体密度の関係を示す。温間成形を行っ

Table 3 Physical properties of as-sintered samples A and B sintered at 1523 K for 3.6 ks in N_2 -10vol% H_2

Material	Compacting condition	Sintered density (Mg/m ³)	Dimensional change (%)	Charpy impact value (J/cm ²)	Hardness (HRB)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
A	Warm compaction, 588 MPa	7.35	-0.504	45	88	1353	5.8
A	Warm compaction, 686 MPa	7.43	-0.405	56	90	1445	6.9
B	Cold compaction, 490 MPa	7.06	-0.812	28	82	579	3.1
B	Cold compaction, 686 MPa	7.29	-0.625	41	85	619	4.7

Table 4 Physical properties of heat treated samples A and B

Material	Warm compaction, 686 MPa	Density (Mg/m ³)	Charpy impact value (J/cm ²)	Hardness (HRC)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Contact fatigue strength (MPa)
A	Warm compaction, 588 MPa	7.35	35	44	1424	1.1	2691
A	Compacting condition	7.43	38	45	1316	0.4	2913
B	Double press, double sinter	7.48	50	47	1278	0.8	2942

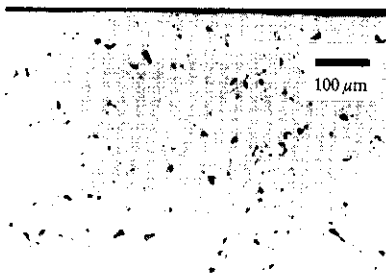


Photo 1 Microstructure near the surface of as-sintered material A



Photo 2 Microstructure of the center part of as-sintered material A

た試料 A は、686 MPa で相対密度 95% を越える 7.31 Mg/m³ を達成している。

Fig. 6 に、圧粉体密度と圧粉体抗折力の関係を示す。温間成形体（試料 A）は、常温成形体（試料 B）の値の外挿値に比較して、圧粉体密度の増加以上に抗折体強度が増加した。このことは、温間成形時、加熱により鉄粉の塑性変形能が増大し、点接触している粒子表面に応力が集中することによって容易に塑性変形するとともに、加熱による添加剤の軟化により、粒子間の添加剤が空孔に排除されるため、粒子同士が強固に圧着することによる効果と解釈される。

3.4 焼結体と熱処理体の機械的特性

Table 3 および 4 に、各焼結体、および熱処理体の密度、寸法変化率、衝撃値、硬さ、引張り強さ、伸び、面圧疲れ強さをそれぞれ示す。

焼結体の引張り強さ、衝撃値、硬さは、密度の増加に比例して増加し、温間成形による高密度化の効果が確認される。Photo 1 および 2 に、密度 7.38 Mg/m³ の温間成形・焼結体の表面および中心部分

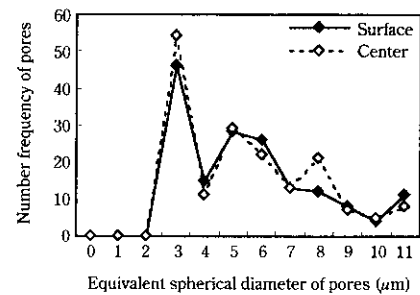


Fig. 7 Hystograms of equivalent spherical diameters of pores in the center part and near the surface of as-sintered material A

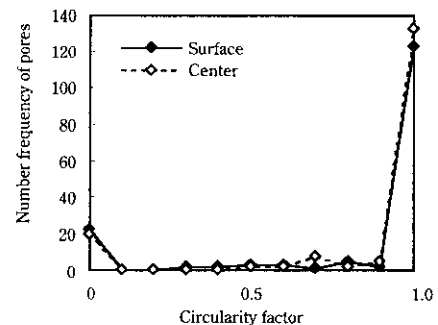


Fig. 8 Hystograms of circularity factors of pores in the center part and near the surface of as-sintered material A

の組織写真を示す。表面および中央とも、空孔の分布は一樣で、サイズの差異も見られない。これらの写真を画像解析し、空孔の円相当径分布、円形度のヒストグラムを求めた結果を、Fig. 7 および 8 に示す。Fig. 7 および 8 より、焼結体表面および、中心部の空孔の円相当径および、円形度のヒストグラムは、ほぼ重なり、メジアン値も同等の値となった。さらに、いずれもシャープな分布を示し、均一なサイズの円に近い形状の空孔が表面および中心部に均一に分布している様子を示し、温間成形において、粒子の再配列が促進され、緻密化が進行したためと考えられる。この結果は、圧密挙動の解析結果と合致する。温間成形・焼結体における機械的強度の向上は、単に密度の増大のみならず、粒子の再配列促進により、焼結体全体にわたる均一な円形の空孔の分布が要因となっているものと考えられる。

Table 4 より、熱処理体の密度と衝撃値および硬さは、密度とと

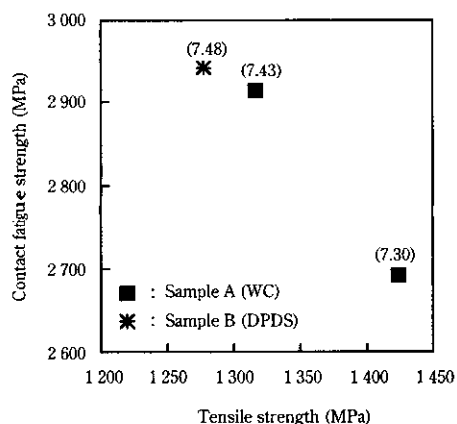


Fig. 9 Contact fatigue strength vs. tensile strength for heat treated specimens

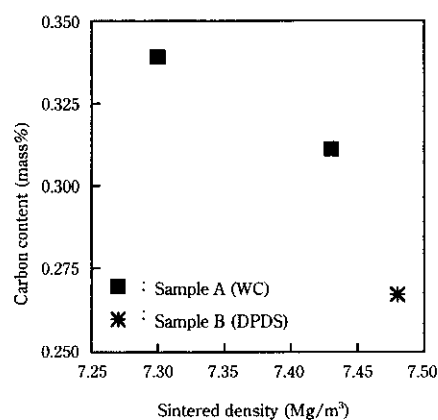


Fig. 10 Carbon content of heat treated specimens

もに増加する傾向が確認された。Fig. 9 に、熱処理体の引張り強さと耐久面圧疲れ強さの関係を示す。図中のかっこ内に、密度を記した。密度が高いほど、面圧疲れ強さは増大するが、これに反し、引張り強さは低下した。焼結体の疲れ強さは、試料表面での亀裂の発生の難易度の指標であり、表面での空孔の形が円形に近く、数が少なく、空孔径が小さいほど、高強度となるとされる⁹⁾。Fig. 9 に見

られる面圧疲れ強さの増大は、密度すなわち空隙率の減少によるとともに、Fig. 7 および 8 の結果にあるとおり、表面での空孔が円形で均一なサイズであるためと説明される。引張り強さは、密度の他、亀裂の発生する表面状態に依存し、浸炭量および深さの影響を受ける。Fig. 10 は、熱処理試験片の密度と浸炭時増加した炭素量の関係を示す。密度：約 7.3 Mg/m³ を越えると浸炭量の低下が見られ、密度の増加とともに試験片表面での気孔率、とりわけ開空孔の比率が低下し、浸炭が抑制されたものと解釈される。温間成形・焼結・熱処理体については、DPDS 処理体とともに、浸炭条件の最適化が今後の課題であり、これにより、引張り強さの改善が期待される。

4 結 言

- (1) 温間成形に適した KW ワックスを開発し、これを用いた温間成形用クリーンミックス HW シリーズを製品化した。温間での下記の粉体特性は、量産成形工程において想定される試料温度の振れの影響を受けにくく、温度管理の容易な製品となっている。
 - (a) 流動度と見掛け密度は、温度の変動によらず、常温～423 K の範囲で安定であった。
 - (b) 圧粉体密度は、686 MPa で >7.30 Mg/m³ を達成した。>373 K での成形温度に対する圧粉体密度の依存性が小さい傾向を示した。
 - (c) 温間成形時の緻密化は、鉄粉の塑性変形能の増大に加え、KW ワックスの添加により、粒子再配列が促進されることによって進行することが確認された。
- (2) 温間成形における HW シリーズの圧密挙動の解析により、KW ワックスの機能は、粒子再配列の促進効果であることが確認された。粒子再配列による緻密化は、温間成形・焼結体、温間成形・焼結・浸炭熱処理材の高密度化に加え、均一なサイズの円形に近い空孔が分布した構造を実現し、機械的強度の改善が確認された。
- (3) 温間成形・焼結・浸炭熱処理材では、密度の増加にともない、引張り強さが低下する傾向を示した。試験片表面での開空孔の比率が低下し、浸炭が抑制されたためと解釈され、温間成形・焼結体のガス浸炭処理では、浸炭条件の最適化が課題である。

参 考 文 献

- 1) S. H. Luk, H. G. Rutz, and M. Lutz: "A New Method for Manufacturing High Performance Powder Metallurgy Components", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, MPIF, Princeton (USA), 5(1994), 135
- 2) H. G. Rutz and F. G. Hanejko: "High Density Processing of High Performance Ferrous Materials", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, MPIF, Princeton (USA), 5(1994), 117
- 3) 尾崎由紀子, 上ノ蘭聡, 高城重彰: 「耐熱性潤滑剤を添加した偏析防止粉の温間での圧密機構と焼結体特性」, 粉体粉末冶金協会平成11年度春季大会講演予稿集, 1A-11, (1999), 92
- 4) A. R. Cooper and L. E. Eaton: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45(1962), 97
- 5) 橋本 等, 渡辺龍三, 井谷 弘: 「アトマイズ低合金鋼粉の圧縮成形式」, 日本鉄鋼協会創形創質工学会粉体工学フォーラムテキスト, (1996), 39
- 6) 尾崎由紀子, 上ノ蘭聡, 小倉邦明: 材料とプロセス, 10(1997), 1066
- 7) Y. Ozaki, S. Uenosono, and K. Ogura: "An Analysis of the Compaction Behaviors of Iron Powder", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, MPIF, Vancouver (CAN), 2(1999), 109
- 8) 小倉邦明, 高城重彰, 前田義昭, 香月淳一, 桜田一男: 川崎製鉄技報, 21(1989)3, 250
- 9) P. Beiss and M. Dalic: "Effect of Pore Structure on Bending Fatigue Strength of Sintered Steel", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, MPIF, Washington (USA), 13(1996), 249