

# インバー系ガスアトマイズ粉末不定形状化に及ぼす 添加元素とガス種の影響

澤田 俊之\*1・柳本 勝\*2

Effect of additional element and atomize gas on shape of Invar gas atomized powder.  
Toshiyuki Sawada and Katsu Yanagimoto

Synopsis: Gas atomized (GA) powder has merits of high packing density and excellent flowability because of its spherical shape, but the green strength of cold formed GA powder is so low that the compact can not be handled without cracking or deforming. Therefore, GA powder is hardly used for conventional sintered parts application where irregular shapes of reduced iron powder or water atomized alloy powder is mainly demanded. However, low oxygen content of GA powder is expected as an advantage to achieve higher sintered density for high strength PM parts.

In this study, effect of additional element and atomize gas on shape of Invar alloy GA powder was investigated to improve green strength of the GA powder compact. Combination of Y addition to Invar alloy and N<sub>2</sub> gas atomization was found to be effective for making irregular shape powder and increasing its green strength. This technique could also be applied to other alloys like stainless steels and tool steels.

## 1. 緒言

自動車部品や家庭用機器に使用される機械部品には小型化および複雑形状化が要求されている。これら要求に対して、溶製材から鍛造、切削するといった加工コストの高い従来プロセスに代わり、金属粉末を金型プレス成形し、その成形体を焼結する粉末冶金法が広く用いられている。また、さらに小型、複雑形状部品を製造する方法としてはMIM（金属射出成形）法なども用いられている<sup>1) 2)</sup>。

金型プレスによる粉末成形体を焼結して機械部品を製造する工程においては、使用される原料粉末の保形性や焼結性が重要となる。保形性については製品の不良率に影響するため重要な因子であり、おもに粉末形状や粉末硬さが影響する。一般的なガスアトマイズ粉と水アトマイズ粉の特徴比較をFig.1, Table1に示す。ガスアトマイズ粉末は概ね球状をしており、金型プレス後の粉末は互いに点接触するため成形体の強度が低くハンドリング困難な場合が多い。一方、水アトマイズ粉末や還元鉄粉などは不定形状を

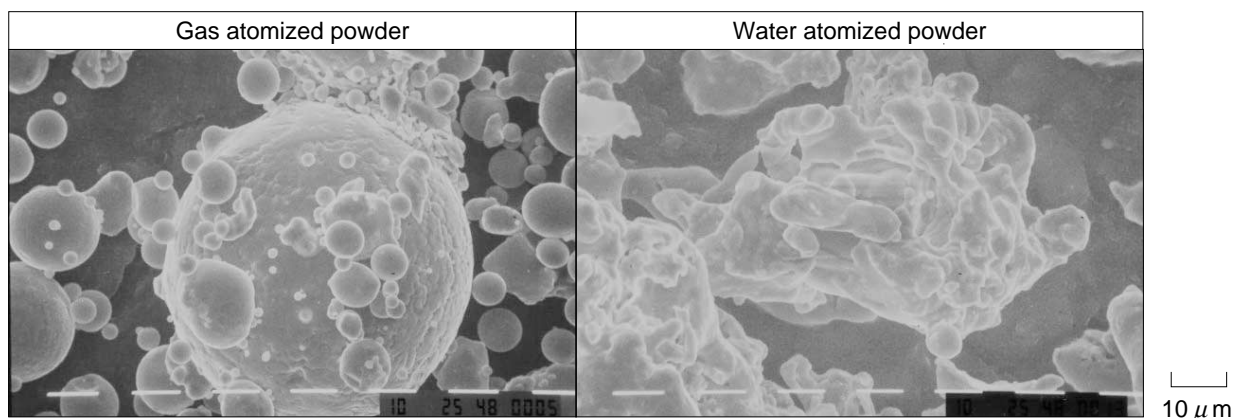


Fig.1. SEM Images of gas and water atomized powder.

\*1 技術研究所 新材料グループ

\*2 技術研究所 新材料グループ長

Table1. Comparison of gas atomized powder and water atomized powder.

	Gas atomized powder	Water atomized powder
Shape	Sphere	Irregular
Oxygen content	Low ( Typical content 300ppm )	High ( " 2500ppm )

SUS316L , - 150 μm

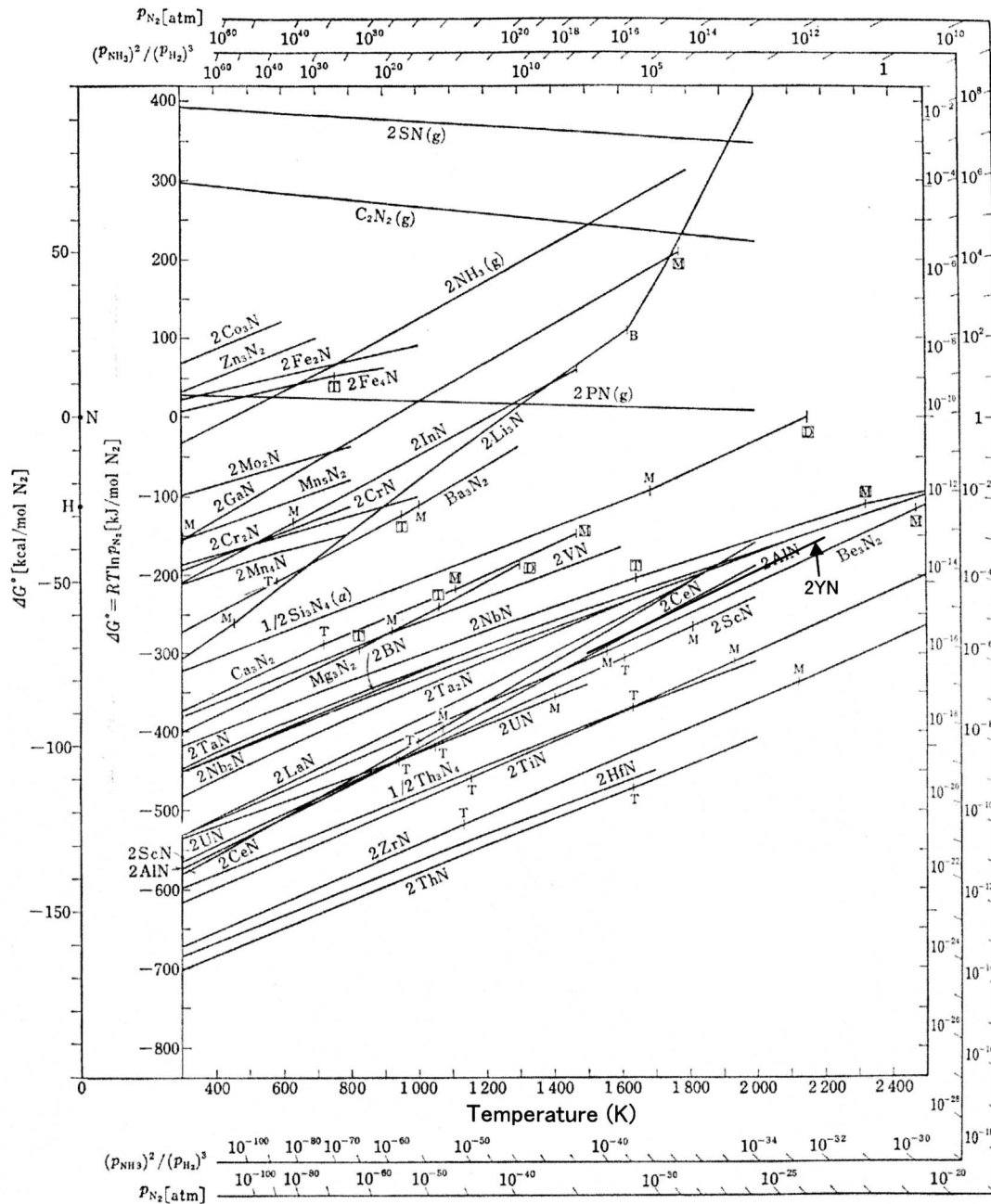


Fig.2. Ellingham diagram of nitride<sup>4)</sup>.

しており、金型プレス後の粉末は互いに面接触するため成形体の強度が高く保形性が良好である。したがって、現在の金型プレス成形市場は、水アトマイズ粉末や還元鉄粉をはじめとした保形性に優れた不定形状粉末が大部分を占めている。しかしながら、ガスアトマイズ粉末は水アトマイ

ズ粉末などと比較し低酸素が特長で、焼結を阻害する表面酸化物も少ないことから高密度に焼結できる可能性があり<sup>3)</sup>、今後この特長を生かした低酸素、高密度焼結部品のニーズも多くなっていくものと思われる。そこで、良好な保形性を有し、かつ低酸素な粉末として不定形状ガスアトマイズ

Table2. Chemical composition of experimental powders.

		mass%												
Atomize gas		C	Si	Mn	P	Ni	Ti	Zr	Y	La	Ce	Pr	Nd	Fe
Base	N <sub>2</sub>	0.003	<0.01	<0.02	<0.001	36.33	-	-	-	-	-	-	-	bal.
Ti	N <sub>2</sub>	0.002	<0.01	<0.02	<0.001	35.82	0.89	-	-	-	-	-	-	bal.
Zr	N <sub>2</sub>	0.004	<0.01	<0.02	<0.001	35.90	-	0.82	-	-	-	-	-	bal.
Y-1	N <sub>2</sub>	0.003	<0.01	<0.02	0.001	36.11	-	-	0.33	-	-	-	-	bal.
Y-2	N <sub>2</sub>	0.004	<0.01	<0.02	0.002	35.65	-	-	0.75	-	-	-	-	bal.
Y-3	N <sub>2</sub>	0.006	<0.01	<0.02	0.003	35.13	-	-	2.10	-	-	-	-	bal.
Mm	N <sub>2</sub>	0.004	<0.01	<0.02	0.001	34.95	-	-	-	0.81	1.23	0.13	0.47	bal.
Y-Ar	Ar	0.019	<0.01	<0.02	<0.001	35.11	-	-	2.79	-	-	-	-	bal.
Y-He	He	0.005	<0.01	<0.02	<0.001	35.25	-	-	2.69	-	-	-	-	bal.

粉末を実現することができれば、このような市場ニーズにも対応できるものと考えられる。

ガスアトマイズ法では、坩堝から出湯された溶湯が噴霧ガスにより数  $\mu\text{m}$  ~ 数百  $\mu\text{m}$  程度の液滴に分断され、この液滴が凝固する過程で表面張力により球状化し球状粉末が製造される。そこで本報告では、ガスアトマイズ粉末の保形性改善を目的として、噴霧ガスと反応しやすい第三元素を添加することで、噴霧ガスと第三元素との反応生成物により液滴の表面張力を変化させ粉末を不定形状化する試みを行なった結果について報告する。

## 2. 実験方法

ガスアトマイズ法において代表的な噴霧ガスとしては、Ar, He, N<sub>2</sub>ガスなどが考えられるが、不活性ガスであるAr, Heガスでは、溶湯との反応が少ないと考えられるため、本研究ではN<sub>2</sub>ガスアトマイズに着目し検討を進めることとした。また、第三元素としては、N<sub>2</sub>と反応しやすい元素としてエリンガム図<sup>4)</sup>(Fig.2)より、Ti, Zr, Y, Mm (La, Ceを主成分とした希土類混合物)を選定した。

Table2, 3に使用した粉末の成分分析値および詳細を示す。ベース成分としては低熱膨張といった機能的にも特徴ある合金としてインバー合金を選定した。各粉末は当社の研究用小型アトマイザーで作製後、-150  $\mu\text{m}$ に分級し使用した。

見掛け密度測定はJIS Z 2504に準じて行なった。保形性を評価するラトラ試験については、JSPM 標準 4 - 69に基づき、内部にステアリン酸亜鉛を塗布した直径10mmの金型に粉末を5.0g充填し、588MPaでプレスした高さ10mmの円柱型成形体を用いて行なった。粉末形状は-75 / +45  $\mu\text{m}$ に分級後、樹脂埋め研磨し光学顕微鏡で観察した。

Table3. Particle size and gas analysis of powders.

	Mean particle size ( $\mu\text{m}$ )		O ( ppm )	N ( ppm )
	- 150 $\mu\text{m}$	- 150 / + 75 $\mu\text{m}$	- 150 / + 75 $\mu\text{m}$	- 150 / + 75 $\mu\text{m}$
Base	74.5		200	11
Ti	84.4		50	206
Zr	75.2		50	178
Y-1	78.4		300	97
Y-2	82.0		400	145
Y-3	84.2		900	243
Mm	66.7		1100	383
Y-Ar	66.0		250	43
Y-He	61.1		90	20

## 3. 実験結果

### 3・1 粉末形状に及ぼす第三元素種類の影響

第三元素を添加していないインバー合金粉末(以下ベース粉末)、および第三元素を添加しN<sub>2</sub>ガスアトマイズした粉末の形状をFig.3に示す。Ti, Zr添加粉末は概ね球状をしており、ベース粉末の形状からの変化は見られない。一方Y, Mmを添加した粉末は明らかに不定形状化していることが確認できる。次に、これら粉末の見掛け密度をFig.4に示す。ベース粉末, Ti, Zr添加粉末は4.6Mg/m<sup>3</sup>と高充填されているのに対し、Y, Mm添加粉末はこれら粉末と比較し不定形状化により1割程度減少していることがわかる。また、Y添加粉末とMm添加粉末を比較すると、Y添加粉末のほうが見掛け密度の減少幅が大きいことから、本検討において不定形状化に最も効果の大きい第三元素はYであると考えられる。

### 3・2 粉末形状に及ぼすアトマイズガス種類の影響

Y, Mm添加粉末の不定形状化の要因は、添加元素とN<sub>2</sub>ガスの反応によるものと推測されるが、確認のためArおよびHeガスアトマイズによる粉末形状への影響も検討した。

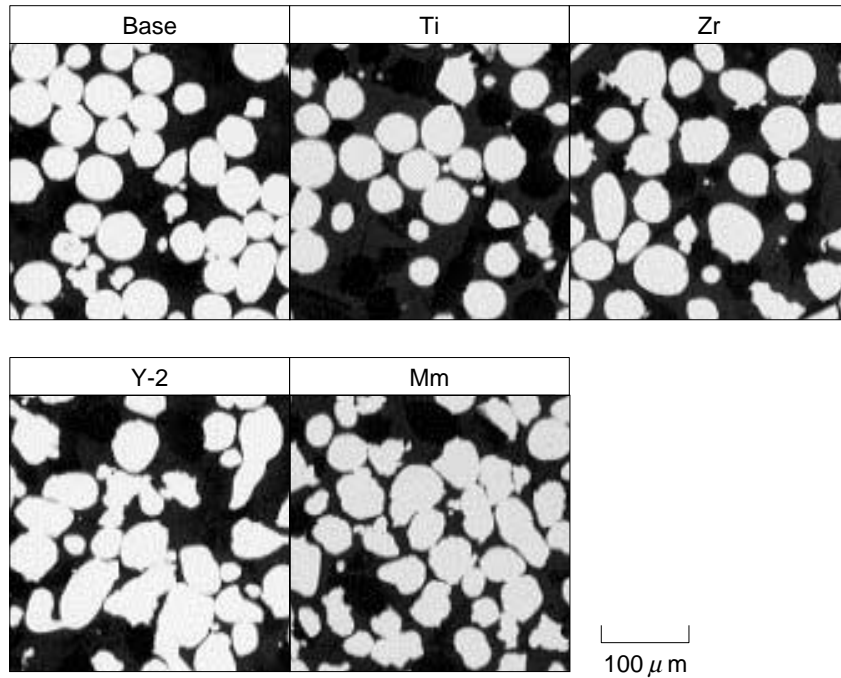


Fig.3. Cross sections of N<sub>2</sub> gas atomized powders with additional elements.

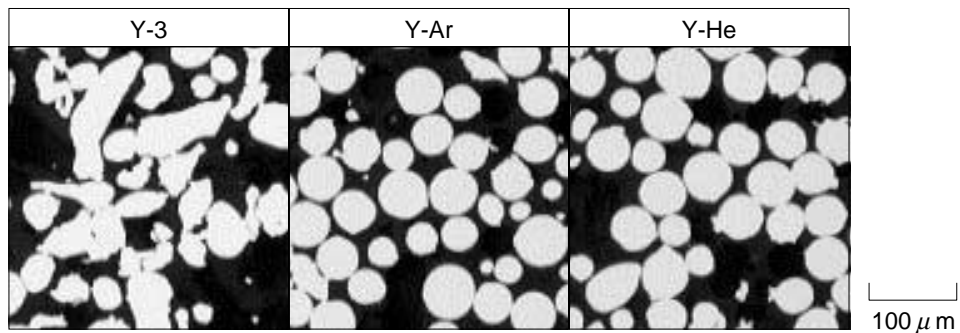


Fig.5. Cross sections of Y added powders atomized with different gases.

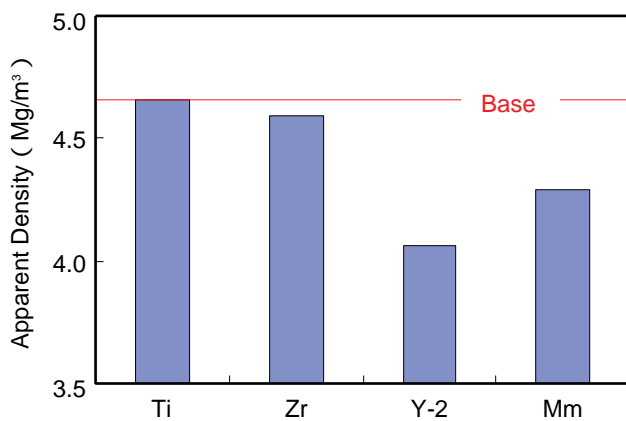


Fig.4. Apparent density of N<sub>2</sub> gas atomized powders with additional elements.

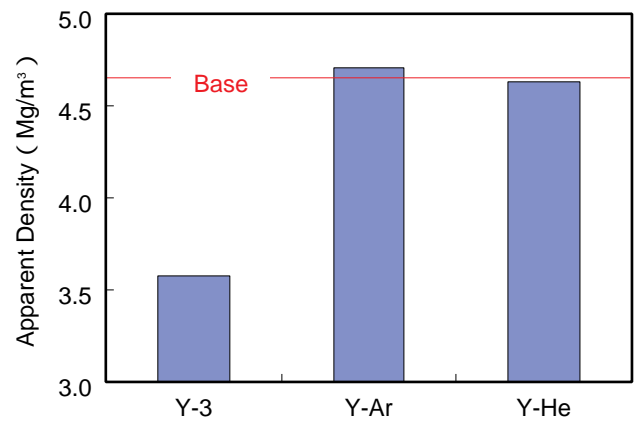


Fig.6. Apparent density of Y added powders atomized with different gases.

添加元素は、不定形状化に最も効果が大いと考えられる Yとした。各種ガスにてアトマイズしたY添加粉末の形状を Fig.5, 見掛け密度を Fig.6に示す。ArおよびHeガスアトマイズ粉末の形状は概ね球状であり見掛け密度にも変化は

見られない。このことから、不定形状化のポイントは、Y, Mm添加 + N<sub>2</sub>ガスアトマイズであることがわかった。

### 3・3 粉末諸特性に及ぼすY添加量の影響

Y添加量を0 ~ 2.10mass%の範囲で連続的に変化させ



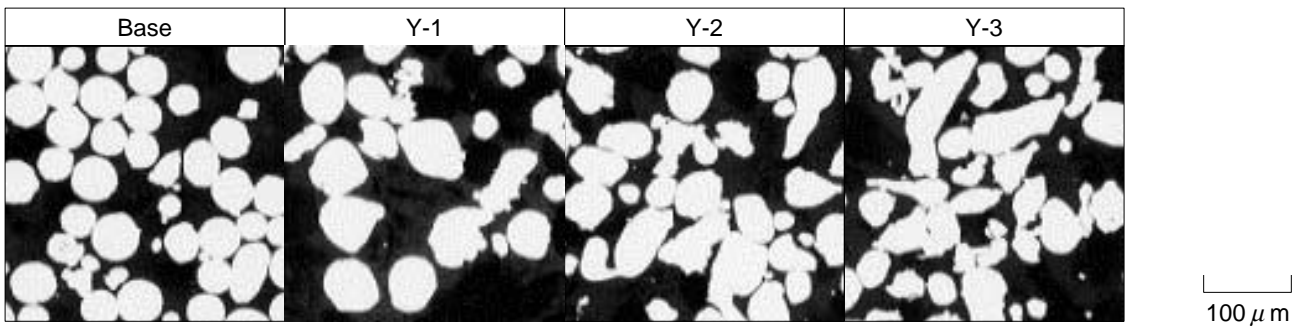


Fig.7. Cross sections of Y added powders atomized with N<sub>2</sub> gas.

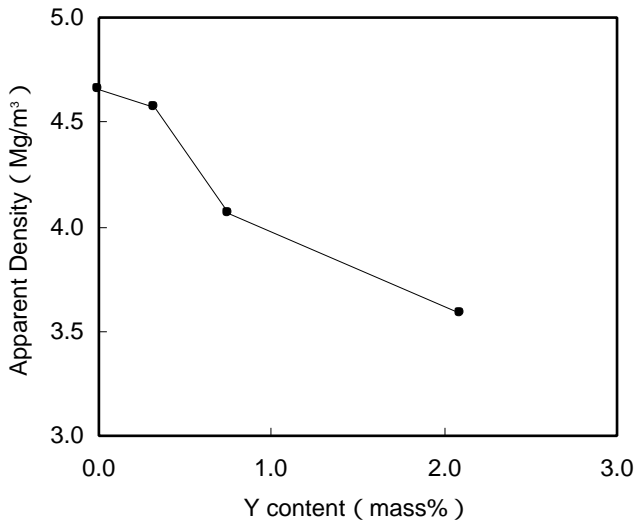


Fig.8. Relationship between Y content and apparent density.

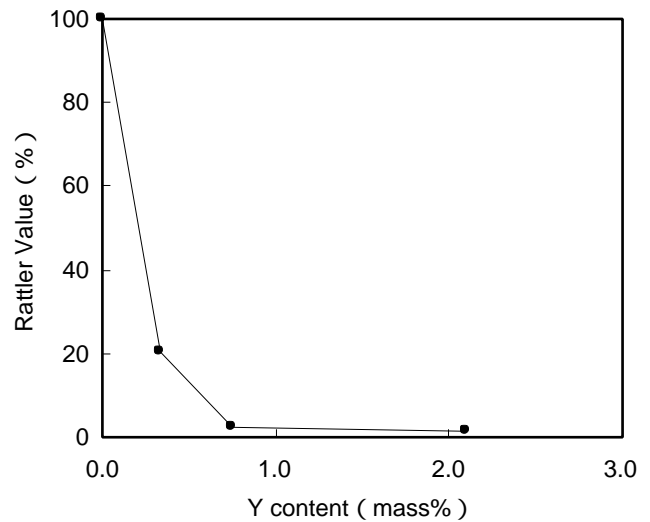


Fig.9. Relationship between Y content and Rattler value.

N<sub>2</sub>ガスアトマイズにて製造した粉末の諸特性を検討した。

・粉末形状

Y添加量を変化させた粉末の形状をFig.7, 見掛け密度をFig.8に示す。Y添加量の増加に伴い不定形状化が進んでおり, 見掛け密度も単調に減少することがわかる。

・保形性

Y添加量を変化させた粉末のラトラ値をFig.9に示す。Yを添加していないベース粉末については, 成形後の金型からの抜き出し圧が高く, 抜き出すと同時に成形体にクラックが入り, ハンドリング不可能であった。これに対し, Yを添加した粉末はいずれも金型から容易に抜き出すことができ, 抜き出した後も良好な形状を保ち, ハンドリングにも充分耐えうる保形性を有していた。また, Y添加量の増加に伴いラトラ値は改善され, Y添加量0.75mass%以上において, ラトラ値は2%前後と良好な値を示した。

3・4 焼結体の断面観察

0.75mass%Y添加粉末を588MPaにて直径10mm, 高さ10mmに金型成形し, 真空中で1473K - 7.2ks, F.C.の焼結を行なった。焼結体内部はポアの見られない緻密な組織になっており, 粉末粒界にはY系酸化物と思われる微

細分散が認められた。

3・5 Yを添加したインバー合金粉末焼結体の熱膨張特性

0.75mass%Y添加粉末を588MPaにて直径10mm, 高さ20mmに金型成形し, 真空中で1573K - 7.2ks, F.C.の焼結を行なった焼結体およびFe - 36mass%Ni溶製材の熱膨張係数をFig.10に示す。0.75mass%Y添加粉末の焼結体はFe - 36mass%Ni溶製材とほぼ同等の熱膨張係数を有しており, 熱膨張特性に及ぼすY添加の影響は小さいことがわかった。

4. 不定形状化の要因についての考察

本実験におけるガスアトマイズ粉末不定形状化方法の発想は, 第三元素と噴霧ガスの反応により液滴表面張力を変化させるという試みであった。そこで, 不定形状化の効果が見られたY添加N<sub>2</sub>アトマイズ粉末において, 表面に生成していると予想されるYNの観察を試みた。しかしながら, SEMによる表面観察においてYNは観察されなかった。希土類窒化物は大気中の水分と容易に反応し水酸化物とアンモニアに分解することが知られており, 粉末表面のYNは水酸化物に変化したのではないかとと思われる。Table4に

2.10mass%Y添加窒素アトマイズ粉末のSEM - EDS表面分析結果を示す。粉末表面には、Y濃縮層が存在していることからYNが変化したY(OH)<sub>3</sub>層ではないかと思われる。

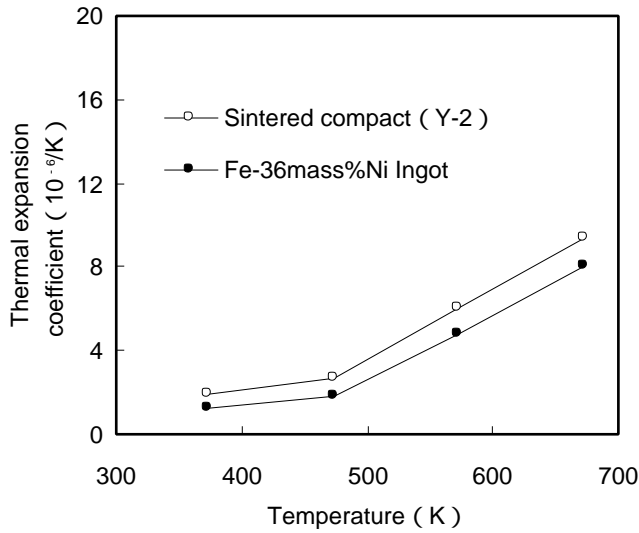


Fig.10. Thermal expansion coefficient of sintered compact (Y-2) and Fe-36mass%Ni Ingot.

Table4. Surface analysis of 2.10mass% Y added N<sub>2</sub> gas atomized powder.

	mass%		
	Fe	Ni	Y
Y-3	60.14	33.53	6.33

### 5. 他合金系への展開

Y添加 + N<sub>2</sub>ガスアトマイズによる粉末不定形状化効果の、インパー合金以外の合金系への展開を検討した。SUS316Lおよび当社の粉末ハイスSPM23にYを添加し、N<sub>2</sub>アトマイズした粉末の形状をFig.11に示す。SUS316L、SPM23ともに粉末形状は不定形状になっており、他合金系へも展開の可能性があることがわかった。

### 6. まとめ

ガスアトマイズ粉末の保形性を改善することを目的として、Ti, Zr, Y, Mmを添加したインパー合金をN<sub>2</sub>ガスでアトマイズし不定形状化する試みを行なった。その結果、YまたはMmを添加し、N<sub>2</sub>ガスでアトマイズすることによりガスアトマイズ粉末は不定形状化し、この効果はYが最も大きいことがわかった。またY添加量を増加させること

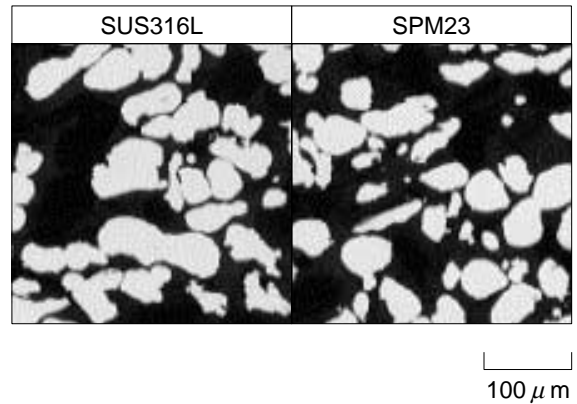


Fig.11. Cross sections of Y added N<sub>2</sub> gas atomized SUS316L and SPM23 powders.

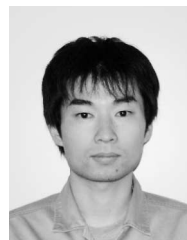
により不定形状化が進行するとともに保形性も改善され、0.75mass%以上添加することでラトラ値2%前後と良好な保形性を有するガスアトマイズ粉末を得た。Yを0.75mass%添加した粉末を1473Kで焼結したところ、ポアのない緻密な内部組織を有する焼結体が得られた。

通常ガスアトマイズ粉末は概ね球状をしており、成形体の保形性に課題があるためプレス成形、焼結の分野ではほとんど使用されていない。また、ガスアトマイズ粉末を用いることにより焼結密度向上などの期待があるのに対し、これまでガスアトマイズ粉末の形状を変化させて保形性を改善しプレス焼結用途に用いた事例は見られなかった。今回の検討のように粉末を不定形状化し保形性を改善することで、低酸素、高密度焼結といったガスアトマイズ本来の特長を生かしたニーズに対応できる可能性があるものと考えられる。

### 文献

- 1) 武川 淳二郎：粉体および粉末冶金, 35 (1988), 641.
- 2) 笠原 範雄, 大山 良隆, 金子 泰成, 岩崎 弘通, 寒川 喜光, 斉藤 勝義：粉体および粉末冶金, 36 (1989), 178.
- 3) 澤田 俊之, 柳本 勝：山陽特殊製鋼技報, 8 (2001), 39.
- 4) 日本鉄鋼協会編：第3版 鉄鋼便覧 第 巻, 丸善 (1981), 10.

### 著者



澤田 俊之



柳本 勝