

氏 名	なか むら ひで ふみ 中 村 英 文
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成23年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料システム工学 専攻
学 位 論 文 題 目	オーステナイト系合金の金属射出成形法による焼結密度及び 機械特性の改善に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 千葉 晶彦
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 千葉 晶彦 東北大学教授 新家 光雄 東北大学教授 川崎 亮

論 文 内 容 要 旨

本研究は、オーステナイト系合金を水アトマイズして作製した粉末を用いて、金属射出成形法(MIM 法)にて優れた焼結密度と機械特性をもつ実用化可能な部品を製造できる合金組成を開発することを目的とした。

以下に本論文の内容を略記する。

第1章は緒言であり、金属射出成形の歴史、成形プロセス、近年の市場と使用材料、MIM 用粉末の製造方法、水アトマイズ粉末の課題および焼結性を改善する方法の検討及び本研究の目的と構成について述べている。

第2章では、部品製造に使用されることが多い316L 合金に、微量のZr をプレアロイ方式で添加した粉末と添加していない粉末を水アトマイズ法で作製し、その粉末の解析及びMIM 法による焼結試験を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) 同じ化学組成で製造した316L 合金粉末において、Zr を添加しない粉末は、粉末表面のSi 酸化物層の厚さが17nm であったのに対し、Zr を0.05mass%添加したプレアロイ粉末のそれは3nm であり、Zr 添加によりSi 酸化物の生成が抑制されたと考えられる。
- (2) Zr を0.05mass%含有する316L-Zr プレアロイ粉末では、ミクロ組織の微細化が観察され、Zr は体積拡散による緻密化に寄与しているものと考えられる。
- (3) 316L 合金粉末において、Zr を0.05mass%添加したプレアロイ粉末では、添加しない粉末よりも焼結体の焼結密度が約2%向上した。しかし、Zr を0.05mass%混合したプレミックス粉末では、Zr の効果は現れなかった。また、プレアロイ粉末では機械特性が向上したが、プレミックス粉末では逆に低下した。

- (4) 焼結工程において、Zr を添加したプレアロイ粉末では 1073K から焼結密度の上昇が観察され、組織観察においても 1073K からネックの形成が進行しており、Zr を添加しない粉末よりも焼結開始温度が 100K 低かった。
- (5) プレアロイ粉末においては、316L 合金溶湯に添加された Zr は、Zr 酸化物となることにより近傍の溶鋼酸素濃度を低下せしめる。この溶湯をアトマイズして得られた粉末では Si は酸化物生成自由エネルギーが大きく、かつ活量も大きい。このため Si は焼結時に粉末表面に拡散して、粉末表面に存在する Fe や Cr 等の酸化物から O を奪って酸化物となる。その結果、粉末表面の表面エネルギーが増大することによりネックの形成が促進され、焼結性の向上、機械特性の向上が図られたものと考えられる。

第 3 章では、Zr のプレアロイ効果に寄与する Si 添加量の検討を 316L 合金について行い、水アトマイズ法で製造する 316L 合金粉末において、Zr 添加量を一定とし、Si 含有量を変化させた場合の焼結特性について調査を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) 一般に Zr をプレアロイ法により添加した 316L 合金粉末では Zr 添加により焼結密度が向上するが、その効果は Si 含有量が増加すると減殺され、Zr 添加の効果が発揮されるのは Si 添加量 0.80mass% が限度である。
- (2) Si 添加量が 0.80mass% までは、Zr を 0.05mass% 添加した効果が現れるが、Si 添加量が 1.20mass% になると、生成した Si 系酸化物が肥大化し、Zr 添加の有無にかかわらず、緻密化を阻害し、機械特性及び硬度の低下をもたらす。
- (3) Si のプレアロイ量を増加すると粉末のフェライト量が増加するが、焼結体ではフェライト量はほぼ一定となり、今回調査を行った 316L 合金においてはフェライト量と焼結時の緻密化とは相関が認められなかった。

第 4 章では、耐食性、耐摩耗性に優れているが、塑性加工が困難で、ASTM F-75 として casting 品が規格化されているバイオマテリアルであるコバルトクロムモリブデン(Co-Cr-Mo)合金について、第 2 章及び第 3 章で明らかにした 316L 合金での Zr プレアロイ効果が当該合金においても同様に発揮されるかを調査した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 同じ化学組成で製造した CoCrMo 合金粉末において、Zr を添加しない粉末では、粉末表面の Si 酸化物層の厚さが約 10nm であったのに対し、Zr を 0.03mass% 添加したプレアロイ粉末では 5nm で、316L 粉末に Zr をプレアロイしたときと同様に Si 酸化物の生成が抑制され、低温での焼結性も改善された。
- (2) CoCrMo 合金粉末に Zr を添加した合金では、添加しない合金に比較し、Ar 及び N₂ のいずれの雰囲気での焼結においても焼結密度が向上した。
- (3) Zr を 0.03mass% 添加した CoCrMo プレアロイ粉末の焼結体の機械特性は、鍛造材と比較して引張強さ、0.2% 耐力、伸びにおいて約 2 倍改善された。

第5章では、一般機械部品や工具部品等に広く利用されている低合金鋼である 2mass%Ni-Fe 合金について検討した。この合金は現在、主原料にカルボニル鉄粉とカルボニルニッケル粉を用いるプレミックス法により製造されており、プレアロイ法により製造する場合、オーステナイト生成元素である C や Ni を含有しているため、オーステナイト析出温度が低下し、その結果、焼結温度においても結晶構造が面心立方格子であるオーステナイトが維持され、体積拡散速度が遅く、より緻密化が進みにくいという問題がある。

結晶構造が面心立方格子である 316L 合金に Zr と Si をプレアロイすると焼結密度が向上するという、第2章及び第3章で明らかにした効果を 2mass%Ni-Fe 合金にも適用し、調査した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 2mass%Ni-Fe 合金では、Zr に加えて約 0.8mass%の Si をプレアロイ法により添加すると、従来のカルボニル粉末を用いるプレミックス法と同等の焼結密度が得られる。
- (2) Si は、粉末表面の Fe や Ni 等の酸化物を還元して表面エネルギーを増大せしめ、表面拡散を活性化しネックの形成を促進する効果を有するものと考えられる。また C を添加すると C がマトリックスに固溶して焼結時の緻密化を阻害するが、C-O 反応によって O を消費し、かつ C 濃度が低下することにより急激な緻密化を促進する効果がある。
- (3) Zr 及び Si を添加した 2mass%Ni-Fe プレアロイ合金の焼結体ではポア及び介在物が少なく、結晶粒サイズも均一になっており、このため引張り強さや硬度も大きな値になるが、伸びが低い。
- (4) Zr 及び Si を添加した 2mass%Ni-Fe プレアロイ合金の焼結体を浸炭・焼入れすると、プレミックス法による焼結体を上回る機械特性や硬度が得られ、焼き戻し温度の調整によりこれを調整することができる。

第6章は、本論文の結言であり、研究の統括と今後の課題について述べている。

本研究では、焼結時における体積拡散速度が遅いオーステナイト系合金に微量の Zr をプレアロイした場合について、その溶鋼を水アトマイズ法により粉末とし、金属射出成形法により成形体を作成し、焼結を行い、その機構を明らかにした。また長年にわたって、焼結性及び機械特性の向上が課題であったオーステナイトフォーマーである C や Ni を含有する低合金鋼においても、Zr のプレアロイ効果を用いることにより、カルボニル粉末を用いるプレミックス法と同等の焼結密度及び優れた機械特性をもつ合金を工業的に実用化できる可能性を見出した。

また本研究によって開発された Zr をプレアロイ法により添加した合金の粉末は、粉末冶金製品の製造において課題となっていた焼結温度の降下による製造原価低減、エネルギー消費及び環境負荷の削減、さらには焼結密度及び機械特性の向上による自動車、医療及び他分野での部品採用などによる需要拡大等が期待できる。また粉末冶金業界においては、焼結性を考慮した合金組成は確立されていないため、今後 JIS あるいは ISO 等における標準化、規格化への可能性が拡大できると考えている。

論文審査結果の要旨

金属射出成形法(MIM 法)が適用される合金にはオーステナイト系ステンレス鋼が多い。この場合、焼結促進のため、拡散速度が速い δ フェライト相が析出する合金組成となるよう設計された鋼種もある。しかしながら、焼結温度付近では完全オーステナイト組織であっても冷却速度が遅いと δ フェライト相を析出し、耐食性が低下することもある。

本論文では、前述した課題を克服することを目的とし、MIM法による部品製造に多用されるオーステナイト系ステンレス鋼SUS316LにおけるZrブレアロイ効果を確認するため、水アトマイズ法により粉末を製造し、その粉末の特性、MIM法による焼結性に関する系統的かつ包括的な検討を行い、CoCrMo合金、2mass%Ni-Fe合金の合金系への展開も検討を行っている。

本論文は全6章から構成される。

第1章は緒言であり、金属射出成形の歴史、成形プロセス、近年の市場と使用材料、MIM用粉末の製造方法、水アトマイズ粉末の課題および焼結性を改善する方法の検討及び本研究の目的と構成について述べている。

第2章では、部品製造に使用されることが多いSUS316L合金に、微量のZrをブレアロイ方式で添加した粉末と添加していない粉末を水アトマイズ法で作製し、Zrブレアロイ粉末表面のSi酸化物の生成抑制、粉末組織の微細化効果を明らかにした。次にこの2種類の粉末と、Zrをブレミックス方式で添加した粉末の焼結性を調査し、Zr添加の効果は、ブレアロイ方式でのみ発揮されることを見出し、Siは焼結時に粉末表面に拡散して、粉末表面に存在するFeやCr等の酸化物からOを奪い、粉末表面の表面エネルギーが増大することによりネックの形成が促進される焼結機構を明らかにしている。

第3章では、Zrのブレアロイ効果に寄与するSi添加量の検討を316L合金について行い、Zrを0.05mass%添加した場合のSi添加効果は、Si添加量0.80mass%までで、Si添加量が1.20mass%になると、生成したSi系酸化物が肥大化し、Zr添加の有無にかかわらず、緻密化を阻害し、機械特性及び硬度の低下をもたらすことを示している。

第4章では、耐食性、耐摩耗性に優れているが、塑性加工が困難で、ASTM F-75として鋳造品が規格化されているバイオマテリアルであるコバルトクロムモリブデン(Co-Cr-Mo)合金について、第2章及び第3章で明らかにした316L合金でのZrブレアロイ効果が当該合金においても同様に発揮されるかを検討し、Co-Cr-Mo合金においてもZr添加により焼結性が改善され、金属射出成形法が適用できることを示している。

第5章では、一般機械部品や工具部品等に広く利用されている低合金鋼である2mass%Ni-Fe合金について、結晶構造が面心立方格子である316L合金にZrとSiをブレアロイすると焼結密度が向上するという、第2章及び第3章で明らかにした効果を2mass%Ni-Fe合金にも適用し、Zr及びSiをブレアロイした粉末を用いれば、従来のカルボニル粉末を用いるブレミックス法と同等の焼結密度が得られ、その焼結体を浸炭・焼入れした場合、ブレミックス法による焼結体を上回る機械特性や硬度が得られることを明らかにしている。

以上、本論文は焼結時における体積拡散速度が遅いオーステナイト系合金に微量のZrをブレアロイした場合について、その溶鋼を水アトマイズ法により粉末とし、金属射出成形法により成形体を作成し、焼結を行ってその機構を詳細に検討している。また長年にわたって、焼結性及び機械特性の向上が課題であったオーステナイトフォーマーであるCやNiを含有する低合金鋼においても、Zrのブレアロイ効果を用いることにより、カルボニル粉末を用いるブレミックス法と同等の焼結密度及び優れた機械特性をもつ合金を工業的に実用化できる可能性を見出している。このように本論文は材料システム工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。