

粉末冶金部品の 微細構造検査用 試料作製

アプリケーション ノート

鋳造、鍛造、機械成形および加工と同様に、粉末冶金 (P/M) は重要な金属製品製造方法です。容易に合金化しない材料でも異なった金属粉末同志の混合あるいは金属粉末と非金属粉末の混合により、溶製材で得られない特性を得ることができます。

粉末製造、必要形状を得るための粉末成形および焼結の各工程にはある程度のコストが必要ですが、最終製品には溶製材やい鋳造材にない幾つかの利点があります。

以下は主な利点です。

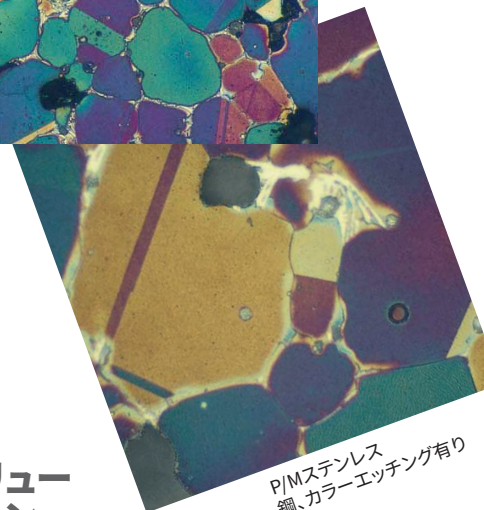
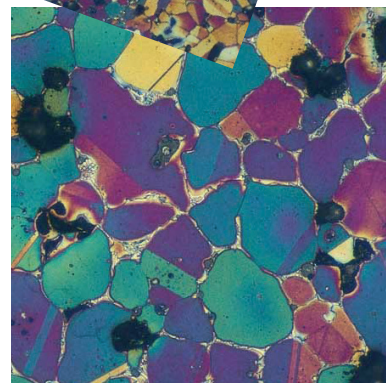
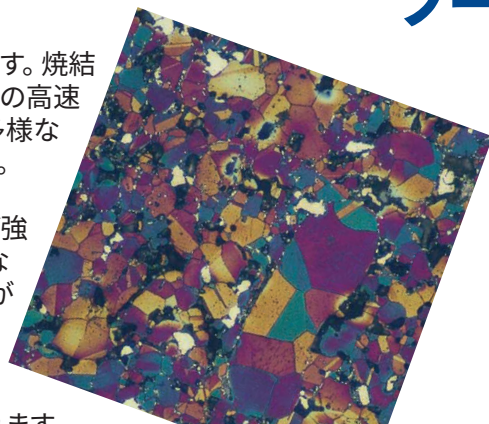
- 微細粒子をもつ均一組織が得られる
- 寸法精度が良く複雑形状の部品が可能
- 優れた表面状態の製品が製造可能

コストの掛かる機械加工が上記の利点より削減される、あるいは不要になり、またその結果として他の加工法よりもスクラップを低減します。そのため、歯車やリンクなどの小型で複雑な形状を持ち、精度を要求される部品の大量生産にはP/Mは最も経済的な方法です。

さらに、この工程は高温、強さ、および硬さなど異なる材料特性を持つ各

種合金製造にも適用されます。焼結タングステンカーバイドからの高速切削工具は、P/M法による多様な特性を持つ材料の一例です。

成形および焼結体の密度が強さや延性、硬さなどの主要な特性に影響を及ぼし、気孔が重要になります。工程制御において、金属組織観察は気孔率、非金属介在物、コンタミの確認に使われます。調査および不良解析において、金属組織観察は新製品開発や工程改善の主要ツールとして使用されています。品質管理では化学分析に加え、密度、寸法変化率、流動度などの物理的な方法も実施されます。



P/Mステンレス
鋼、カラーエッチング有り

微細構造検査用試料作製時の課題

研磨および琢磨:

正しく典型的な気孔形状を持つ組織を得るために重要な工程です。

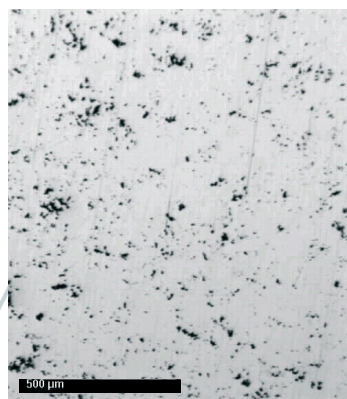


図1: 4分間、3 μmダイヤモンド研磨後のP/M鋼試料の気孔

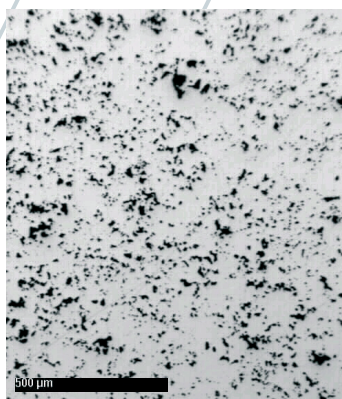


図2: 図1と同試料。8分間、3 μmダイヤモンド研磨後

ソリューション

十分な琢磨時間が推奨されます。



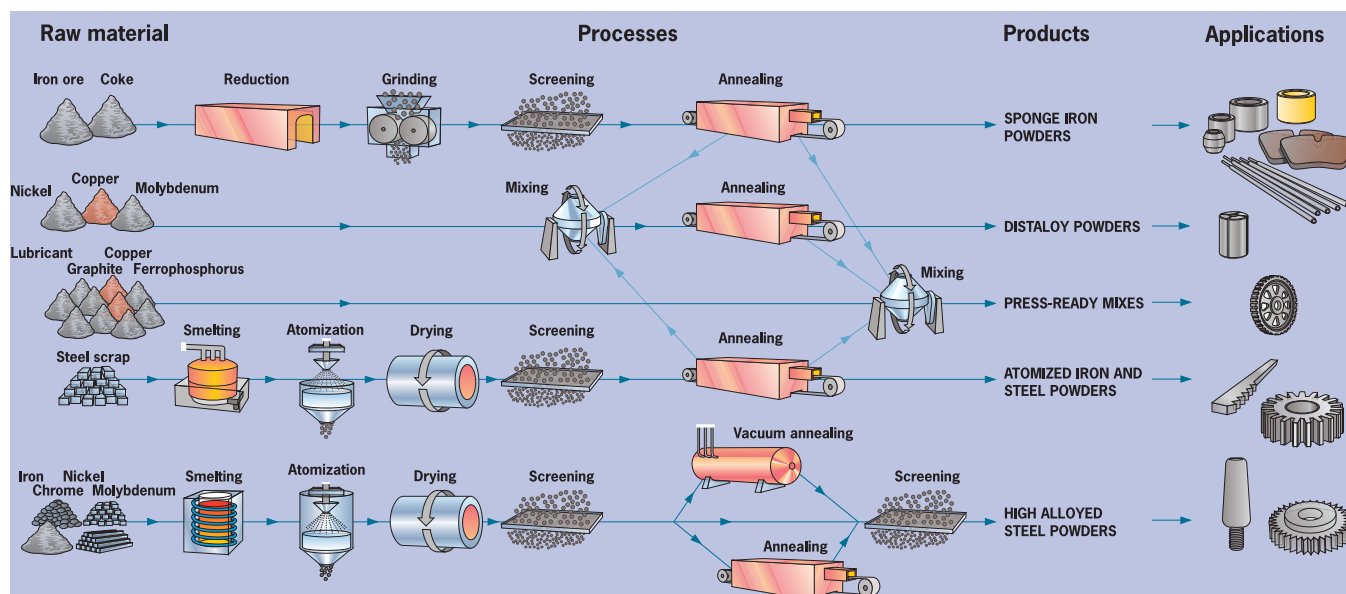
各種P/M鋼製品

粉末冶金 部品の生産



シンクロハブ

鉄粉と合金粉製造工程

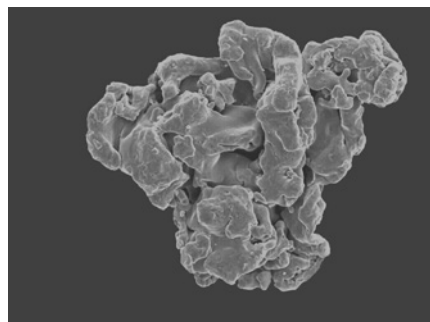


生産

要求される構造およびニヤネットシェイプの金属粉末製品を得るために、次に示す工程に厳密な制御が要求されます。

- 粉末製造
- 粉末と潤滑剤、黒鉛、合金元素との混合
- 超硬金型での粉末成形
- 保護雰囲気中での焼結 (1100-1200°C)

粉末製造方法においては、化学的およびアトマイズ法の2つが最も一般的な方法です。化学的方法是、鉱石酸化物を融点以下の温度にて直接金属に変換し、金属粉末を得る方法です。例えば、鉄粉は鉄鉱石からスポンジ鉄に直接還元されます。スポンジ鉄は機械的に粉碎されてスポンジ鉄粉になり、さらに還元雰囲気中で焼きなましされ、その後精錬され、純度の高い鉄粉が製造されます。この粉末は合金化や軸受のような低密度部品に使用されています。

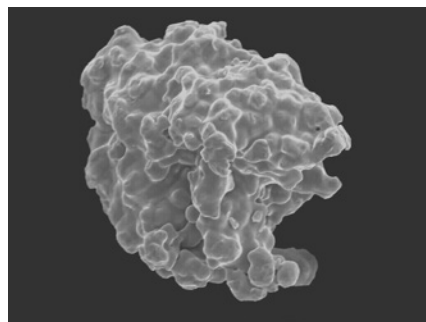


スポンジ鉄粉、SEM

アトマイズ法では要求される合金の溶融金属をノズルから流し、高圧水もしくは気体流を直接吹き付けます。微細な液体が形成され、それが粒子になります。アトマイズ粉は前述の機械的に粉碎した粉末より密度が高く、全ての合金粉はアトマイズにより製造されています。

銅粉はアトマイズ法もしくは電解法により作られます。タングステンカーバイド粉は炭素をタングステン粉に添加し、1400-2650°Cにて浸炭させ製造しています。

粉末製造および混合は高度に専門化された複雑な工程であり、各製品に必要な特性を満足するよう設計された注文品のミックス粉を製造しています。良いミックス粉は、合金に要求される特性の製造能力に優れているばかりでなく、作業、成形および焼結しやすいことも要求されます。例えば、流動性が良く、他の粉末と均一に混ざりやすい粉末は、プレス前に金型内で粉末が均一に分布し、最終製品が均一な



アトマイズ鉄粉、SEM

特性となることを保証します。

製品の製造では、ミックス粉はまずカーバイド金型にて高圧で成形されます。この段階で最終形状に近い形状になりますが、これは圧粉体と呼ばれ、まだ強度はありません。材料の機械的および物理的な特性を出すために高温の炉内において焼結し、金属的な結合を促進させます。この結合は隣接した粒子間の拡散によるものです。粒子間結合を阻害する酸化を防ぐために、焼結は保護雰囲気下にて行われます。

この結合は密度を増加させ、成形・焼結後の金属製品は一般に5~25%の内部気孔を持ちます。製品にもよりますが、部品によっては寸法精度を良くするためにさらに熱間静水圧を加えたり、表面処理や油含浸が行われます。最終処理として表面硬化やメッキ処理、もしくは被覆などが行われることがあります。

超硬材料の焼結は真空焼結工程が使用されます。

カーバイド粉は3-25w%コバルトおよび微量のチタンおよび炭化タンタルが粒成長防止のために添加されます。このミックスを成型し焼結します。1280-1350°Cにてコバルトの液相が発生し、その結果としてWC/Co.の共晶状の相が形成されます。緻密化が低温で始まり、液相発生後、理論的な100%の密度に短時間で到達します。液相発生間に体積で40%までの収縮が生じます。

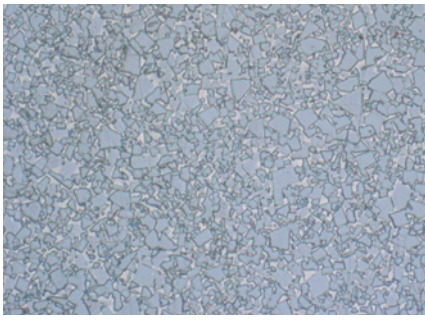


図3:
焼結タングステンカーバイド
(WC/Co)、村上試薬によるエッチング

1500倍

製品

粉末冶金法で作られた部品は主に以下のような製品に使用されています。

- 機械構造部品、主に鉄系ですが銅、黄銅、青銅およびアルミニウムもあります。P/M部品の最も大きなユーザは自動車業界です。部品サプライヤーはコネクティングロッド、シンクロハブ、カムや歯車を製造しています。
- 融かしたり鋳造などで作るのが困難な高融点の耐熱性金属。
- 自己潤滑性を持つ軸受などの特定の特性を有する制御された気孔を持つ多孔質材料。
- 合金化法では作れない複合材料、銅／タングステンの接点材料、超硬工具(図3)、ブレーキライニングおよびクラッチフェーシング、ダイヤモンド切削工具、金属マトリックス複合材料。
- 特殊負荷合金、ジェットエンジン部品用のニッケル・コバルト基スーパーアロイ、炭化物均一拡散および等方性品質の高速度工具鋼。(図4および5)

さらに、サーマルスプレー被膜用異種粉末のミックス粉が製造され、金属組織観察による品質管理が行われています。

金属組織観察用試料の試料作製の主要な目的に、研磨と琢磨後に気孔が正しい状態で見られるようにすることがあります。材料の硬さにより必要以下の状態であったり、必要以上の状態になってしまうことがあります。軟質材料の研磨時に研磨粒子が気孔内部に押し込まれるので、琢磨時に取り除く必要があります。硬質および軟質材料がミックスされる部分の試料は、著しい浮彫を見せることがあります。圧粉体の試料作製はそれらが脆いため、特に注意と忍耐が必要です。

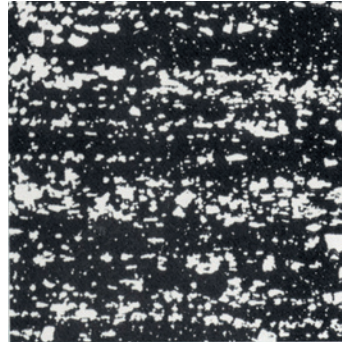


図4: 従来の製法で製造された鋼における炭化物分布

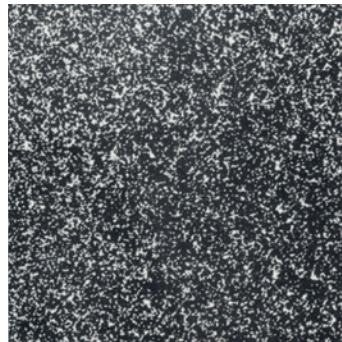


図5: 従来の製法で製造された鋼における炭化物分布



粉末冶金製品の 微細構造検査用試料 作製時の課題

粉末冶金部品の試料作製の 推奨方法

切断

特定の金属または合金の粉末冶金製品を切り分ける際、推奨チャートやガイドラインを用いて最適な切断ホイールを選択します。混合材料には、主な部位に合った切断ホイールの使用をお勧めします。焼結カーバイトには、レジンボンドのダイヤモンド切断ホイールをお勧めします。(例、B0DXX) 圧粉体にはクランプ固定したときの破壊を防ぐために、切断前に冷間埋込樹脂を用いて埋込みします。(「埋込み」参照)

埋込み

埋込樹脂と試料間の良好な付着を確保するために、埋込み前にアセトン、トルエン、またはIsopar C*を用いて試料全体を脱脂します。(溶剤使用時は、適切な安全対策をとってください!)

焼結部品は埋込みが可能であり、熱間圧縮埋込みには試料材料の機械的性質に適した樹脂、フェノール樹脂(マルチファスト)、もしくは繊維強化樹脂(デュロファスト、レボファスト)が適しています。冷間埋込みには、充填剤添加入りのアクリル樹脂(デュロシット - 3またはレボシット)が適しています。詳細については、www.struers.comをご覧ください。

圧粉体は切断後、冷間埋込エポキシ樹脂で真空状態で再度樹脂含浸を行う必要があります。(カルドフィックス-2、エポフィックス、スペシフィックス-40)

粉末の場合、少量の粉末(茶さじ半分)と硬化速度の遅いエポキシ樹脂と混ぜ、埋込み用カップに注ぎます。約12時間の硬化後、粒子はカップの底に層状に堆積します。

硬質金属粉末の場合、熱間埋込みが可能であり、細粒化した埋込み樹脂デュロファストを計量スプーン1杯分混ぜて行います。

混合したものを埋込みプレスの上シリンドーに注ぎ、上部にフェノール樹脂を注ぎます。

研磨と琢磨

粉末金属の研磨と琢磨工程は同じ組成の材料の溶製材試料と同様に実施します。150HV以上の大量の試料材料の面出し研磨はアルミナの砥石もしくはダイヤモンド研削ディスク(MD-ピアノ)を使用しま

*エクソンから入手可能

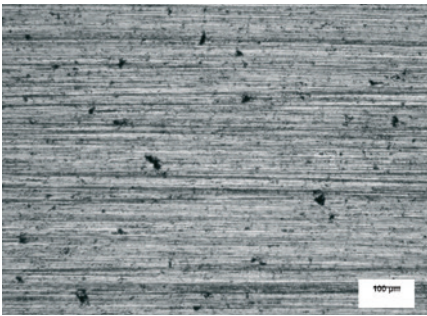


図6:
MD-アレグロ
で研磨後の
P/M銅表面

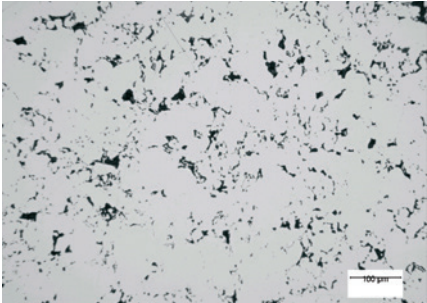


図7: 図6と同じ試料、
不十分な琢磨

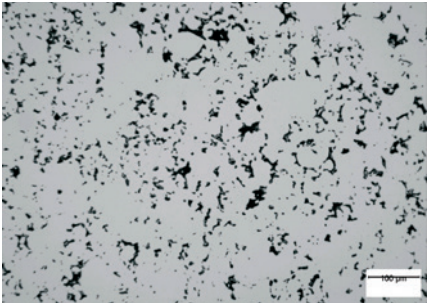


図8: 図7と同じ試料、十分な琢磨で正しい気孔が見られる

す。
150HV以下の材料は炭化ケイ素のフویل／研磨紙を使用します。

ダイヤモンド精研磨については、150HV以上の材料にMD-アレグロが、150HV以下の材料にはMD-ラルゴが適しています。この後は3μmのダイヤモンド琢磨を用い、最終的に1μmもしくは酸化物研磨懸濁液を用います。粉末冶金試料製作のメインゴールの1つは正しい気孔が見えるようにすることであり、このゴールに到達するためにダイヤモンド研磨工程を十分な時間実施することが重要です。(図6－9) 大型試料もしくは軟質試料に対して、研削時に気孔内部に入り込んだ金属を10－15分のダイヤモンド研磨で取り除き、正しい気孔形状が見えるようにします。軟質材料では、最終研磨時間は必要以上に長くすべきではありません。長くすると気孔エッジがだれ、丸みを帯びることがあります。圧粉体は500番もしくは800番で始め、4000番まで炭化ケイ素フویل／研磨紙を用いて研磨を行います。表面は必要に応じて再度樹脂含浸を行います。琢磨は個々の試料ごとに半自動研磨機を用いることができます。

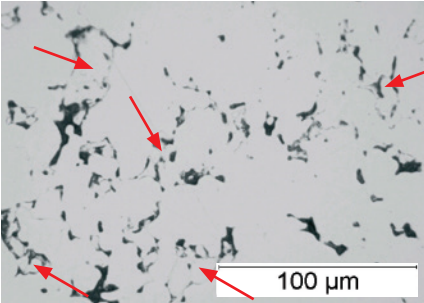


図9: 図7の高倍像、気孔を覆っている金属がまだ残っている

特定の合金および部品の研磨時間を決める場合、研磨時に2分おきに顕微鏡で観察することをお勧めします。気孔から全ての残留材料が無くなったなら、次の工程に進みます。

洗浄および乾燥

研磨後、水／洗剤混合液を用いて試料を洗浄し、気孔から懸濁液や潤滑液を取り除きます。その後試料を水、次にイソプロパノールで洗浄し、試料を傾けながら温風を当てて乾燥させます。温風を直接垂直に試料表面に当ててはいけません。気孔から液体が滲み出て表面のシミとして残ることがあります。(図10) シミを最小限にするために良品のアルコールを使って洗浄することが重要です。

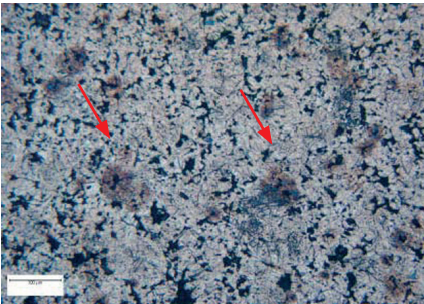


図10: 洗浄後の水シミ、組織判断を誤らせる原因

エッチング

密度、気孔形状、気孔サイズ、酸化物や介在物、焼結ネック、遊離黒鉛(図11および図12参照)を観察するには、エッチング前の試料観察をお勧めします。この気孔率と比較するために理論密度を知っていることが重要です。
この初期調査後、気孔からじわじわ滲みでてくる洗浄および乾燥時の液体によるシミを防ぐためには、すぐに試料をエッチング

研磨

FG	工程		PG	
			研磨フویل/ 研磨紙	MD-ラルゴ
	研磨剤	種類	SiC	ダイヤモンド
		サイズ	#320	9 μm
	懸濁液/ ループリカント		水	ダイヤプロアレ グロ/ラルゴ9
		rpm	300	150
		加圧力[N] 試料	35	25
		時間(分)	必要に応じて	4

琢磨

工程		DP	OP
	作業面	MD-Mol	MD-Chem
研磨剤	種類	ダイヤモンド	シリカ
	サイズ	3 μm	0.25μm
懸濁液/ ループリカント		ダイヤプロ Mol R3	OP-S/ノンドラ イ懸濁液
	rpm	150	150
	加圧力[N] 試料	25	25
	時間(分)	4	1

表1: 30mm直径、樹脂埋め、P/M青銅の6個試料の作製方法、半自動装置テグラミンを使用、直径300 mm円板仕様。
ダイヤプロの代替として、多結晶タイプのダイヤモンド懸濁液P、9 μm、3 μmおよび1 μmを 赤色、緑色、青色の潤滑剤と併用できます。

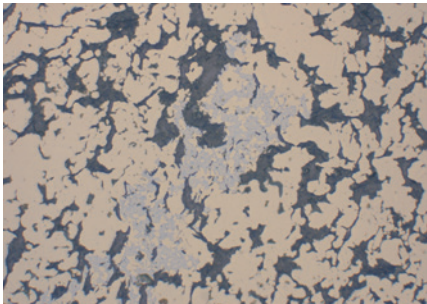


図11: P/M青銅、エッチングなし
黒鉛(灰色)、α-5 共析(青)が見られる
500倍

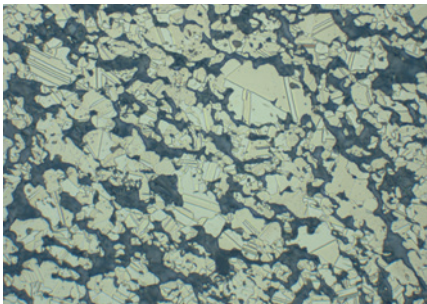


図12: 図11と同じ、
塩化鉄(III)でエッチング、青銅の粒界が見られる
500倍

研磨				
作業工程			PG	FG
	作業面		研磨フォイル/ 研磨紙	MD-アレグロ
	研磨剤	種類	SiC	ダイヤモンド
		サイズ	#220	9 μm
	懸濁液/ ループリカント		水	ダイヤプロ アレ グロ/ラルゴ9
	rpm		300	150
	加圧力[N] 試料		35	30
	時間(分)		必要に応じて	5
琢磨				
作業工程			DP 1	DP 2
	作業面		MD-Mol*	MD-Nap
	研磨剤	種類	ダイヤモンド	ダイヤモンド
		サイズ	3 μm	1 μm
	懸濁液/ ループリカント		ダイヤプロ Mol B 3	ダイヤプロ Nap B 1
	rpm		150	150
	加圧力[N] 試料		30	20
	時間(分)		6-8	0.5 - 1
表2: P/M銅の6試料に対する試料作製条件、直径30mm埋込済み、半自動機テグラミン、直径300 mm円板仕様 ダイヤプロの代替として、多結晶タイプのダイヤモンド懸濁液P、9 μm、3 μm および 1 μmと緑色/青色のループリカントを併用できます。 *もしくはMD-Dac/DiaPro Dac 3をご使用いただけます。				

すべきです。これはある一定の気孔を持つ粉末金属に比べ、高密度の焼結カーバイドにはそれほど重要ではありません。金属および合金の組織を見るためには、文献に推奨される一般的な化学エッチング液を使用することができます。以下の工程は推奨されるエッチング方法です。イソプロパノールで表面を濡らし、試料を表向きにしてエッチング液に浸し、少々揺り動かします。適切なエッチング時間の経過後、エッチング液から試料を取り出しエッチング液に応じてイソプロパノールまたは水で洗浄し(以下参照)、温風を当てて乾燥します。乾燥後、直ぐに観察、写真撮影、記録を始めます。

エッチング時間は合金で異なり、正確な時間を見つけるには若干の経験を要します。エッチング時間が短すぎると、異なる組織のコントラストが十分につきません。オーバーエッチングの場合、各種組織の区別

P/M銅用の試料作製条件

焼結カーバイト用の試料作製条件

が困難になります(図15ー17参照)。未知もしくは経験の無い材料の場合、短めのエッチングを行い、最初に顕微鏡で結果を確認することをお勧めします。必要に応じてエッチングを追加することができますが、オーバーエッチングの場合、琢磨まで戻る必要があります。以下は幾つかの一般的なエッチング液です。化学試薬を混ぜるまたは使用する場合、標準の安全措施に必ず従ってください。

銅および銅合金：

- 100 ml 水
20 ml 塩酸
5g 塩化鉄 (III)
10-20秒
水で洗浄後、イソプロパノール洗浄
- 100 ml 水
10mg過硫酸アンモニウム
新しいものを使用
水で洗浄後、イソプロパノール洗浄

鉄鋼：

- 鉄-炭素系合金、鉄 - 炭素-銅系合金
およびプレアロイ鉄-モリブデン向け
1-3% ナイタール：
100 ml エタノール
1-3 ml 硝酸
炭素量に応じて10-60秒。
イソプロパノール洗浄 (図14)
- マルテンサイトとオーステナイト間の違いを明瞭にしたい場合、
ピクラール：
100 ml エタノール
4 g ピクリン酸
炭素量に応じて10-60秒。
水で洗浄後、イソプロパノール洗浄 (図13)
- パーライト、ベイナイト、マルテンサイト間のコントラストを出す場合：
200 ml エタノール
4 g ピクリン酸
1-2 ml 硝酸
炭素量および合金元素に応じて
20-100秒。
水で洗浄後、イソプロパノール洗浄

研磨				
作業工程			PG	FG
	作業面		MD-ピアノ	MD-アレグロ
	研磨剤	種類	ダイヤモンド	ダイヤモンド
		サイズ	#220	9 μm
	懸濁液/ ループリカント		水	ダイヤプロ アレグロ/ラルゴ9
	rpm		300	150
	加圧力[N] 試料		30	30
	時間(分)		必要に応じて	4
琢磨				
作業工程			DP	OP
	作業面		MD-Dac	MD-Chem*
	研磨剤	種類	ダイヤモンド	シリカ
		サイズ	3 μm	0.04 μm
	懸濁液/ ループリカント		ダイヤプロ Dac3	OP-U ノンドライ懸濁液
	rpm		150	150
	加圧力[N] 試料		30	20
	時間(分)		4	1

表3: 焼結カーバイドの6個の試料に対する作製条件、直径30mm埋込済み、半自動機テグラミン、直径300 mm円板仕様。

ダイヤプロの代替として、多結晶タイプのダイヤモンド懸濁液P、9 μm、3 μm および 1 μmと緑色/青色のループリカントを併用できます。

* オプションの工程

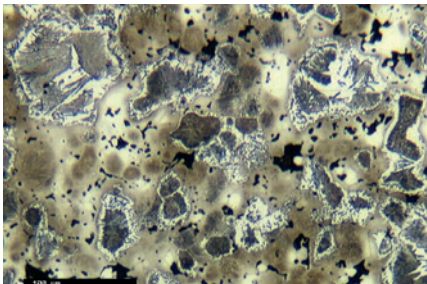


図13: 0.5%CのP/M鋼、Ni、CuおよびMoが拡散合金化。ピクラールエッチング、フェライト、マルテンサイト、ベイナイトおよびNiリッチオーステナイトが微細なパーライトを取り囲んでいる。

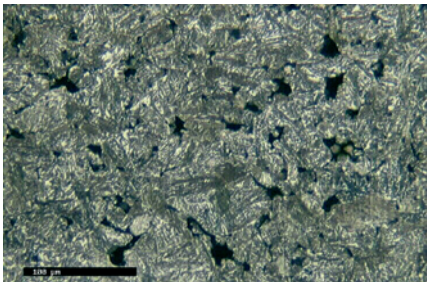


図14: 0.8%CのP/M鋼、1.5% Mo.のプレアロイ、ナイタールエッチング、緻密なベイナイトが見られる。

ステンレス鋼:

ヴィレラ試薬:

45 ml グリセロール

15 ml 硝酸

30 ml 塩酸

30秒から5分

水で洗浄後、イソプロパノール洗浄

焼結タングステンカーバイド:

村上試薬

水 100 ml

10 g 水酸化カリウムまたは

水酸化ナトリウム

10 g フェリシアン化カリウム

浸漬もしくは塗布でのエッチング

水で洗浄後、

イソプロパノール洗浄

まとめ

合金化が通常難しい金属であったり、金属および非金属材料の混合でそれらが合わさった特性を持つ部品を作ることができるのが粉末冶金法です。粉末冶金法での各工程は高コストですが、大量に複雑形状の小型部品を均一組織で経済的に生産できるという特徴があります。成形、焼結した部品の密度は強さや延性、硬さに影響を及ぼすので、気孔の制御は品質管理にとって重要な部分です。

試料作製時の研磨で金属が気孔内部に押し込まれるので、次の琢磨時に適切に取り除かれずに残留金属が気孔を覆うように存在し、正確な気孔調査の妨げになります。ダイヤモンドによる研磨、琢磨を通して各工程ごとに状態を顕微鏡で観察し、正しい状態になっているか確認することが重要です。自動的な試料作製および化学エッチング液に対し与えられたプロシージャが日々のラボでの調査や再現性のある結果に対し問題なく使われています。

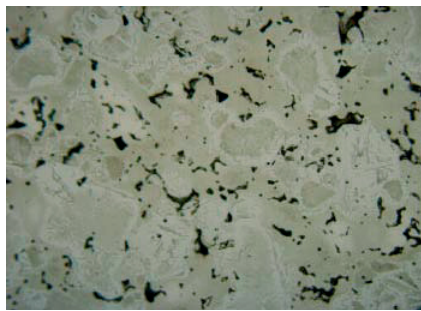


図15: 短すぎるエッチング

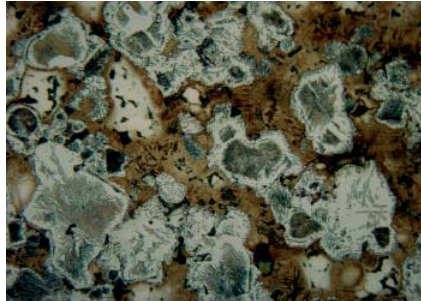


図16: オーバーエッチング

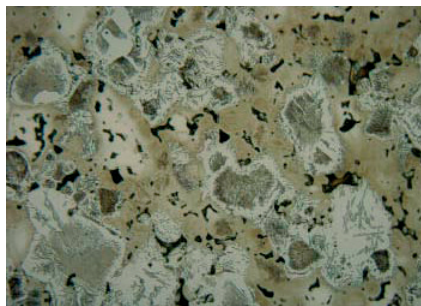


図17: 正しいエッチング

執筆者

エリザベス・ワイトマン、ブリジット・ニールセン、Struers A/S、デンマーク、コペンハーゲン

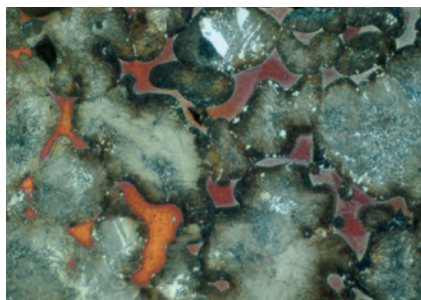
ジュディ・アーナー、Struers Inc、米国オハイオ州ウエストレイク

謝辞

以下の情報と試料の複製をご提供頂いたスウェーデン、ホガナス SE 26383のHöganäs ABに感謝の意を表します:P/M製品部品の全ての写真、図、SEM写真、ページ2、図1、2、6、7、8、9、10および13-17。特に専門的な経験を共有していただいたM. Carlsson様のご協力に心より感謝いたします。
図4と5、オーストリア、カーフェンベルクのBöhler Edelstahl GmbH提供

参考文献

Höganäs Handbook for sintered components, 6. Metallography, Höganäs AB, 1999
Höganäs iron and steel powders for sintered components, Höganäs AB, 1998
Structure 24, Metallographic examination of P/M stainless steel matrix composites, N. Frees, Institute for Product Development, Technical University, Lyngby, Denmark, 1991
Metallographic etching, G. Petzow, ASM, Metals Park, Ohio, 1978



銅溶浸P/M鋼