Fe-Ni-B 母合金粉を用いた液相焼結法による鉄粉焼結体の 緻密化と機械的性質の向上*

西田卓彦** 山宮昌夫** 千田 晋**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 7 (1989), pp. 716-722

Densification of Iron Powder Compacts by Liquid Phase Sintering
using Fe-Ni-B Master Alloy Powder and Improvement of their Mechanical Properties

Tokuhiko Nishida**, Masao Yamamiya** and Susumu Chida**

The effect of addition of 20%Fe-70%Ni-10%B master alloy powder on the sintering behavior, microstructure and mechanical properties of atomized iron powder compacts has been studied.

The results are summarized as follows.

(1) The Fe-Ni-B master alloy profoundly activated the sintering process through the formation of eutectic liquid. Rapid densification occurred above 1403 K. Densities of the order 99% theoretical were readily achieved with 2% addition.

(2) Sintered strength increased with the amount of master alloy powder. With 5% additive, the tensile strength of 400 MPa was obtained. Maximum elongation of 33% occurred at 2% addition.

(3) Elongation was closely related to the eutectic phase and decreased as the brittle intermetallic phase became continuous.

(4) The sintering process of this work could be treated as traditional persistent liquid phase sintering. The volume fraction of liquid necessary for full density was 8%.

(Received December 16, 1988)

Keywords: liquid phase sintering, iron-nickel-boron masteralloy microstructure, mechanical properties, densification, eutectic

I. 緒 言

鉄系焼結体の緻密化をはかり、機械的性質を改善するために、鉄粉にP, B, C, Nなどの元素が添加されて焼結が行なわれる。なかでもBは微量の添加で焼結体の密度の上昇と硬化に著しい効果を発揮することから注目されている。

HwangとGerman⁽¹⁾によると、水アトマイズ鉄粉に元素Bを添加して1473 Kで3.6 ksの焼結を行ない、焼結体の密度と機械的性質を調べた結果、密度と強度はB添加量とともに増加して、1.1 mass%Bで密度は7.6 Mg/m³、強度は360 MPaに達したが、伸びは無添加の場合の10%から1.1%Bで6%に減少している。

Bの添加方法はB元素の他にフェロボロン、B炭化物および窒化物などの形で行なわれ、それによって効果が異なるが、一般的に密度上昇と強化の効果が著しいが、伸びなどの延性は損なわれることが多い。延性はBと同時に添加されるC, Si, Mo, Niなどの第3元素によって変化する

が、あまり改善されず、Niだけが伸びの劣化をある程度おさえることができると報告されている⁽²⁾。

Bによる鉄系焼結体の緻密化はFe-B状態図⁽³⁾における1422 Kの共晶温度以上で発生する液相が利用される⁽⁴⁾、緻密化の機構および焼結体の延性の劣化の原因など不明な点が多い。

著者らはBを20 mass%Fe-10 mass%B-70 mass%Niの母合金粉として添加し、添加量と焼結条件による緻密化過程、および焼結体の機械的性質を検討した結果、少量の添加量ではほぼ完全な緻密化と焼結体の強硬化ができることを見出したので報告する。

II. 試料および実験方法

鉄粉は水アトマイズ法によって製造した25 μm以下の粒度のものを用いた。Fe-Ni-B母合金粉は雰囲気溶解炉で製造した铸件を1 mm程度の塊状に粗粉碎した後、振動ディスクミルで100 μm以下にし、さらに遊星ミルでアルコール中、18 ksの粉碎を行なって微粉末にした。鉄粉およ

* 1988年11月日本金属学会吹田大会に発表

** 新日本製鐵(株)第一技術研究所(R & D Laboratories-1, Nippon Steel Corporation, Kawasaki)

Table 1 Characterization of powders

	Chemical composition/mass%	Median diameter	Melting point
Atomized iron powder	C: 0.053% Mn: 0.001% S: 0.003% Si: 0.016% P: <0.003% O: 0.035%	15.9 μm	—
Master alloy powder	20%Fe-10%B-70%Ni	3.6 μm	1353~1393K

Fig. 1 Tensile test die (mm).

び母合金粉の粉体特性を Table 1 に示す。

鉄粉に母合金粉を添加してボールミルで 3.6 ks 混合した後, Fig. 1 に示す小型の引張試験片用金型にて圧力 245 MPa で密度 5.82 Mg/m^3 (相対密度 74%) の圧粉体を作製した。焼結は真空中 (10^{-2} Pa) で $1403 \sim 1573 \text{ K}$ の温度範囲で行なった。昇温速度は 0.83 K/s とし, 焼結後は炉冷した。焼結体の密度はアルキメデス法で測定し, 鉄の真密度を 7.86 Mg/m^3 とし, これを相対密度 100% とした。

引張試験はインストロン型の試験機で速度 $1.7 \times 10^{-5} \text{ m/s}$ で行ない, 伸びは破断後の突き合せにより算定した。破断後の試験片について光学顕微鏡による組織観察, EP-MA による元素の濃度変化の調査などを行なった。また, 示差熱膨張計により焼結機構を検討した。

III. 実験結果

1. 焼結体の緻密化

Fe-Ni-B 母合金粉を 1~5 mass% 添加し, $1403 \sim 1573 \text{ K}$ の温度範囲で各 1.8 ks 真空焼結した焼結体の密度変化を Fig. 2 に示す。母合金粉の添加の効果は 1403 K から現われる。添加しない場合の密度は 75% 程度で圧粉体とほとんど変わらず, 1573 K でも 80% 未満である。母合金粉 1% の添加で 1403 K では密度は 80% をこえ, 1423 K では 90% になる。添加量が多いほど緻密化は急速に進行し, 1423 K において 2% 添加材は 93%, 5% では 97% になる。 1423 K 以上では密度は焼結温度とともにゆるやかに上昇して添加量に応じた一定のレベルに達する。 1573 K では 1% 添加で 94% になり, 2% 以上ではほぼ真密度が得られる。

Fig. 3 に 1413 K と 1543 K における焼結時間の影響を示す。 1413 K では最初の 1.8 ks までの密度の上昇率が高く, 1.8 ks 以降はゆるやかである。添加量が多いほど到達する密度レベルが高く, 1% で 93%, 2% 添加で 98%, 5% ではほぼ真密度になる。焼結温度が高くなると緻密化は

Fig. 2 Density variation with Fe-Ni-B master alloy powder content for iron powder compacts sintered at $1403 \sim 1573 \text{ K}$ for 1.8 ks.

Fig. 3 Effect of Fe-Ni-B master alloy powder additions and sintering time on density of powder compacts after sintering at 1413 and 1543 K .

急速に進行する。 1543 K では 2% 添加材は 300 s で 96% になり, 以後徐々に真密度に近づく。5% の場合はさらに急激であり, 180 s までは密度は圧粉体と同一の 74% であるが, 240 s になるといきなり 99% 以上の密度になる。このように, Fe-Ni-B 母合金粉の液相焼結による緻密化過程は添加量がある量をこえ, 温度が高い場合は中間段階の過程がなく, 圧粉体の状態からほぼ真密度まで一気に進行するという特徴がある。

2. 焼結組織

Fig. 4 に 2% 添加材の 1543 K での組織変化を示す. 30 s の組織は圧粉体とほぼ同じである. 緻密化は 0.6 ks で急速に進行する. 空孔は球状化し, かつ孤立化してその数も減少する. 同時に結晶粒は成長粗大化して原料粉粒径の 3~5 倍になる. また, 0.6 ks ではある幅をもった直線的な組織があらわれる. それは焼結時間とともに大きくなり, 互いに連結して網目状に発達し, 3.6 ks では網目に囲まれた部分の直径が 100~150 μm になる. この網目状組織は層状をなす二つの相から構成されることから共晶組織と判断した. 共晶組織は焼結後の冷却過程で形成されるため, 焼結過程では液相として存在することになる.

母合金粉の添加量が多く, 焼結温度が高いほど共晶組織は短時間で網目状になり, 時間とともにその径と幅が大きくなる. 添加量が 2% 未満では高温長時間の焼結でも共晶組織は全体につながらず網目状組織を形成しない. その場合には空孔が必ず残ることから, 網目状共晶組織の形成, すなわち液相の連結と空孔の消滅とはほぼ同時に進行すると考えられる. 真密度に達するために必要な液相量を推定するために, 2% 添加材の 3.6 ks の組織における共

晶組織のしめる割合をポイント・カウンティング法によって測定した結果, 8 面積%であった.

共晶組織における Fe, Ni, B の濃度を EPMA によって調べた結果を Fig. 5 に示す. 共晶組織は 2 相からなるが, Ni の濃度が鉄粉のマトリックスよりも低く, B は逆に高く, かつ Fe がマトリックスよりもわずかに低い領域と, Ni と Fe が高く, B が低い領域にわかれる. また, Ni と B が鉄粉のマトリックス中へ拡散し濃度が高くなっている. これらの結果から共晶組織は Ni をわずかに含む Fe_2B 相と Ni を大量に含んだ Fe 相 (Fe-Ni 固溶体) からなることが示唆される.

X 線回折によると母合金粉は Ni_2B を主体にしたものであるため焼結過程で最初に発生する液相と最後に残る液相とでは組成が大きく異なることになる. これも本研究の液相焼結法の特徴の一つと考えられる.

3. 焼結体の機械的性質

母合金粉の添加量と焼結体の引張強度および伸びとの関係を Fig. 6 に示す. 焼結は 1473~1573 K の温度範囲で 1.8 ks 行なった. 強度は添加量とともに増大し, 1% で 250 MPa, 5% で 400 MPa となる. 強度の増加率は添加量

Fig. 4 Microstructures of specimens with 2% Fe-Ni-B masteralloy powder sintered at 1543 K (a) 30 s, (b) 600 s, (c) 3.6 ks, (d) 3.6 ks.

Fig. 5 The analysis of eutectic structure by EPMA. (a) secondary electron image (b) line analysis of EPMA.

Fig. 6 Effect of Fe-Ni-B master alloy powder additions on mechanical properties of iron powder compacts sintered at 1473 K for 1.8 ks.

が少ない場合が高く、0 から 1 % で 100 MPa であり、添加量が多くなると増加率は小さくなり、4~5 % では 20 MPa 程度になる。一方、伸びは添加量 1~2 % で 30~35 % のピークを示す山型になる。5 % の添加でも伸びは約 10 % あり、Fe-Ni-B 母合金粉の形による B の添加は延性への悪影響が極めて少ない。焼結温度が 1473~1573 K の範囲内で時間を 1.8 ks と一定にした場合は強度と伸びは母合金粉の添加量が一定ならばほとんど変化しない。

Fig. 7 Tensile strength of iron powder compacts sintered at 1413 K as function of amount of Fe-Ni-B master alloy powder and sintering time.

Fig. 8 Elongation of iron powder compacts sintered at 1413 K as function of amount of Fe-Ni-B master alloy powder and sintering time.

Fig. 7 および 8 は焼結温度 1413 K における添加量と焼結時間による強度と伸びの変化である。強度は添加量が多く、時間が長いほど高くなるが、最初の 1.8 ks までの変化が大きい。5% 添加材は 1.8 ks で 370 MPa であり以後の変化は小さく、5.4 ks では 380 MPa となる。伸びは添加量と時間によって大きく変化する。1 および 2% 添加材は時間とともに伸びは増大するが、3.5 および 5% では 1.8 ks をピークとする山型になる。絶対値は 3.5% 材は 5% 材よりも大きい。焼結温度が 1413 K よりも高い場合の変化は Fig. 7, 8 と基本的に同じであるが、伸びは母合金粉の添加量 2% から山型になり、ピークを示す時間は短くなる。5% 添加材の 1543 K における伸びのピークは 240 s で 25% であった。

IV. 考 察

1. 焼結体の伸びと共晶組織との関係

EPMA による鉄粉マトリックスおよび共晶組織の Fe, Ni, B の濃度変化の調査結果から、焼結体の強度が Fe-Ni-B 母合金粉の添加量とともに増大するのは焼結体の密度の上昇と Ni と B が鉄粉のマトリックス中へ急速に拡散してそれを強化することによると考えられる。

一方、焼結体の伸びは焼結条件が一定ならば添加量にたいして、添加量が 2% 以上で焼結温度が一定ならば焼結時間にたいしてピークをもつ山型になる。この現象は共晶組織の形成過程と密接な関係があると考えられる。

Fig. 9 に 1413 K で焼結した 5% 添加材の引張破断面に垂直な面の組織変化を示す。焼結時間 0.6 ks では緻密化はほとんど進んでいなく、空孔のエッジもするどい。破壊は空孔を結ぶように進行しており破面の変形は少ない。この状態は強度も伸びも小さい。1.8 ks になると空孔は少なくなり、結晶粒は粗大化し、共晶組織が現われる。共晶組織は網目状になりかけているが途中で切れているものが多い。破面は塑性変形し、破面近傍の結晶粒も変形している。この段階の焼結体の伸びは最大値を示す。5.4 ks になると共晶組織は全体に連結し、網目径は大きくなり、三重点も広がる。破壊は共晶組織に沿って進行しており、破面は滑らかでその単位が大きく、一種の粒間破壊とみなすこ

とができる。

共晶組織は Fe_2B のような硬くて脆い化合物の層状構造であるため、この組織が試料全体に連結すると破壊時にクラックはそれに沿って進行し、その伝播距離が小さくなるため伸びは低下すると考えられる。ただし、共晶組織が全体に連絡しても鉄粉のマトリックスが変形できれば伸びの低下は少ないと考えられる。同一の焼結条件では 3.5% 添加材の伸びが 5% 添加材よりも大きいのが、これは鉄粉マトリックスの強度差によるものと思われる。

5% 添加材について共晶組織の網目の径と伸びとを対応させると、Fig. 10 に示すように、網目径が大きくなると伸びは低下し、両者は密接な関係があることがわかる。さらに共晶組織はその微細化の程度も伸びに寄与すると考えられる。共晶組織の網目の径が小さい場合は同時に組織の厚さ、すなわち焼結時の液相膜厚も薄い。母合金粉の添加量が 2% の場合、共晶組織を連絡させても伸びの低下はみられない。これはマトリックスの強度とのかねあひもあるが、共晶組織の厚さも関係していると考えられる。また、共晶組織は焼結後の冷却過程で形成され、層状構造をとる。液相から共晶組織が形成される温度域での冷却速度を 0.8 K/s から 0.08 K/s まで変化させた実験では冷却速度が小さくなると伸びは低下した。冷却速度が小さくなると

Fig. 10 Relation between elongation of sintered compacts and diameter of eutectic network.

Fig. 9 Fracture of specimens with 5% Fe-Ni-B masteralloy powder sintered at 1413 K (a) 600 s, (b) 1.8 ks, (c) 5.4 ks.

化合物相は大きく発達し層間隔も広がるためクラックの伝播は容易になると考えられる。Fe-C 系のパーライト組織のようにセメンタイトを球状化すると靱性が向上するが、本系においても化合物相を球状化させれば伸びの改善が期待できる。この点についてはさらに検討を加える予定である。

2. 緻密化の機構

液相焼結法は液相の出現の仕方で二つに分けられる。その一つは Fe-Cu, W-Ni 系における、焼結時に出現する液相が焼結過程の最後まで残る、いわゆる重合金機構⁽⁵⁾に基づく液相焼結であり、他の一つは Fe-Ti⁽⁶⁾, Fe-P⁽⁷⁾ 系などにおける、焼結初期に発生した液相が後期で消滅する、遷移的液相焼結である。

本研究の Fe-Ni-B 母合金粉による液相焼結は共晶組織が形成されることから、液相が焼結過程の最後まで存在することが明らかであるため前者に属する。この場合の緻密化は固相の液相に対する溶解度の有無によって異なる。本系の液相焼結の特徴は (1) 母合金粉の添加量が 2% で真密度化する、(2) 添加量 2% 以上で焼結温度が高い場合は緻密化が急速であり、中間段階がない、(3) 焼結初期の液相と最後に残る液相の組成が異なる、ことである。Fe と Ni とは全率固溶体をつくること、Fe 中への B の拡散が容易なことなどが緻密化の基本的条件になっていると思われる。

液相を発生させるために添加される粉末とマトリックスの粉末とが互いに固溶しないがぬれがある場合は完全に緻密化するのに要する液相量は 35 容量%⁽⁸⁾⁽⁹⁾ とされ、Fe-Cu 系のようにある程度の固溶限がある場合には 15 容量%⁽¹⁰⁾ 必要と報告されている。Fe-Ni-B 母合金粉による本実験では、共晶組織は液相とみなすことができるため、真密度に達した焼結体の共晶組織の割合を測定すると、2 mass% 添加材で 8 面積%、5 mass% 添加材で 14.1 面積%であった。また、相対密度が 98% の 1.5 mass% 添加材は 7.0 面積%であり、完全緻密化に必要な液相量は 8 容量%(面積%は容量%とみなすことができる⁽¹¹⁾)と推定できる。これらの結果は焼結時に液相の増加をもたらし機構が働いていることをあらわしている。

緻密化過程を示差熱膨張計によって追跡した結果を Fig. 11 に示す。試料寸法は 5 mm×5 mm×15 mm で昇温速度は 0.25 K/s とした。収縮は 1073 K 附近より始まるが、1353 K 以上で急速に進行する。1353 K は Fe-Ni-B 母合金粉の融点に相当する。1353 K 以上での収縮は直線的であり、緻密化過程は一段階のみから成り立つと思われる。熱膨張曲線は、さらに焼結温度が高い場合の短時間の緻密化が焼結温度にいたる昇温過程で緻密化が終了することを示唆している。また、Fe-Cu 系や Fe-Ti 系では焼結初期に膨張(ふくれ)がみられるが、本系では昇温速度によらず膨張は全く観測されなかった。Fe-Cu 系におけるふ

Fig. 11 Differential dilatometric curve obtained during sintering of iron powder compact with addition of 5% Fe-Ni-B masteralloy.

くれは Cu 融液が鉄粉間のすき間に入りこむ、あるいは鉄粉中の粒界に入っていくことによるとされ、Fe-Ti 系では液相発生前の固相拡散の不均一性に起因するとされている。したがって本系においてはこれらの系とは異なる緻密化の機構が働いていると考えられる。

Fe-Ni-B 母合金粉の主相は Ni_3B であり、焼結後期の液相の組成は Fe_2B と推定され、液相の組成変化があることは本系の特徴の一つである。この変化も含めて上記の実験結果から緻密化の機構は以下のように推察される。

Fe-Ni-B 母合金粉を含む圧粉体は 1353 K になると母合金粉が溶融しはじめ、その液相が鉄粉粒子間の空隙にすいよせられる。温度が上がるにつれ液相中の Ni と B が鉄粉中へ急速に拡散していき、同時にマトリックスの Fe も液相中へ溶けこんでくる。液相は初期には Ni_3B を主体とする組成であったものが Fe_2B を主体にしたものに移行する。この Fe_2B はさらに Fe との共晶反応により液相を増加させる。液相は合体して膜を形成し、さらに合体と移動により膜厚が増加する。同時に空隙は液相を通して系外に放出され緻密化は急速に進行する。母合金粉の添加量が少なく発生する液相量が少なく液相膜が全体につながらないため、空隙がとり残されて到達する焼結体密度に限界が現われると考えられる。完全な緻密化に必要な液相量は 8 容量%であり、B 量に換算すると 0.2 mass% の添加量である。Hwang と German⁽¹⁾ の実験によると 1.1 mass% の B の添加によって発生する液相量は 23.0 容量%であり、B 量と液相量とをプロットすると本実験の延長線上にくる。いずれにしても本系の液相焼結の特徴は焼結過程で液相を増加させる機構が働くことであり、今後さらに検討する予定である。

V. 結 論

Fe-Ni-B 母合金粉を水アトマイズ鉄粉に添加して、液相

焼結法による焼結体の緻密化とその機械的性質について検討した。結果は以下のようにまとめられる。

(1) 20%Fe-70%Ni-10%B 母合金粉の液相焼結による鉄粉焼結体の緻密化の効果は焼結温度 1403 K 以上であられ、添加量 2 mass% で真密度の焼結体が得られる。

(2) 母合金粉の添加量が多く、焼結温度が高いほど焼結体は短時間で緻密化する。5% 添加材は 1543 K, 240 s で真密度になる。

(3) 完全緻密化に必要な液相量を共晶組織から求めると 8% となる。

(4) 緻密化過程は組織的に、①空孔の球状化および孤立化、②空孔消滅と結晶粒の成長粗大化、③網目状共晶組織の形成、④網目径の粗大化、の順序になる。この過程は母合金粉の添加量が多く、焼結温度が高いほど短時間で進行する。

(5) 焼結体の引張強度は母合金粉の添加量が多いほど高くなり、2% 添加で 330 MPa, 5% で 400 MPa である。伸びは焼結条件が一定の場合、添加量 1.5~2.0% で最大の 33% となり、それ以上の添加量では低下する。

(6) 母合金粉の添加量が 2% 以上で、焼結温度が一定の場合、伸びはある時間でピークになる。5% 添加材は、1513 K, 1.8 ks で伸び 20%, 1543 K, 300 s で 25% を示す。

(7) 焼結体の伸びは共晶組織と相関がある。網目状の共晶組織が発達すると、破壊はその組織に沿って進行し、伸びは減少する。

(8) 本系の液相焼結では焼結過程の初期に発生する液

相と最後に残る液相の組成が異なる。また、完全な緻密化は焼結中に液相量を増加させる機構が働くためであると推定される。

文 献

- (1) K. S. Hwang and R. M. German: *Processing of metal and ceramic powders*, Ed. by R. M. German and K. W. Lay, The Metallurgy Society, Warrendale, PA. (1982), p. 295.
- (2) 本田忠敏, 宮崎尚敏, 山本慎二: 粉体粉末冶金協会, 昭和60年秋季大会講演概要集(第56回講演大会), (1985), 78.
- (3) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, (1958), p. 249.
- (4) B. Loy and R. J. Dower: *Proc. P/M-82' International Powder Metallurgy Conference*, Florence, Italy, June, (1982), p. 307.
- (5) F. V. Lenel: *Powder Metallurgy, Principles and Applications*, Ed. by F. V. Lenel, MPIF, Princeton, NJ., (1977), 287.
- (6) R. M. German and J. W. Dunlap: *Metallurgy Trans. A*, 17A (1986), 205.
- (7) P. Lindskog, J. Tengzelius and S. A. Kvist: *Modern developments in powder Metallurgy vol. 10*, Ed. by H. H. Hausner and P. W. Tauvenblat, MPIF, Princeton, NJ., (1977), p. 287.
- (8) W. D. Kingery: *J. Appl. Phys.*, 30 (1959), 307.
- (9) J. A. Lund and S. Rao Bala: *Modern developments in powder metallurgy vol. 6*, Ed. by W. E. Smith, MPIF, Princeton, NJ., (1974), p. 409.
- (10) R. M. German: *Powder Metallurgy Science*, Ed. by R. M. German, MPIF, Princeton, NJ., (1984), p. 188.
- (11) 佐久間健人, 西沢泰二: 日本金属学会会報, 10 (1971), 279.