高密度鉄系焼結合金に及ぼす原料鉄粉の影響*

武谷 良明**・早坂 忠郎**・鎌田 充也***

Yosiaki Takeya, Tadao Hayasaka and Tetsuya Kamata: Effect of Iron Powders on High-Density Sintered Iron-Base Alloys.

High-density iron-base parts has been developed to meet the requirement for high strength sintered materials. The process consists of mixing, compacting, sintering and repressing (hot working temperature range), and is characterized by rapid heating and rapid forming under pressure. Effects of iron powders from different sources on the ductility of sintered products were studied. It is shown that the non metallic inclusions have deleterious effect.

(Received January 17, 1969)

I は し が き

一般に焼結合金は密度をその理論値にまで近づければ近づけるほど機械的性質が向上する¹⁻⁴⁾。ところで技術的にどこまで理論密度に近づけられるかということになると、現在のところ圧縮成形技術、さらには原料粉の改良によっても95~97%が限度とされており、またこれらは量産性の見地からも多くの問題を残している。

本研究は、従来のコイニング作業を冷間から熱間操作に置き換えることにより、99~100%の理論密度に近い焼結体を得たのでこれらの研究経過について報告する。なお、この研究は筆者らとわが社のユーザである某自動車メーカーの協力を得て行なったものであって、特に筆者らは、この研究で開発した高密度化処理法をHS処理(High Strengthening Treatment)と呼称している。

HS処理の採用により高強度、高じん性のユニークな焼結鉄合金の製造が可能となったが、一方、われわれはこの研究過程において特に原料粉中に含まれる非金属介在物の挙動が焼結鉄合金の機械的性質の向上に対して重要な要因を占めることを見出した。すなわち従来の焼結製品では空孔の影響がより大きく、介在物の存在あるいはその偏析についてはそれほど重視されなかったが、焼結密度が理論値に近くなると、一般の鋼材の考え方と同様、もはや介在物は直接的に材質の良否に影響し、到底無視できない段階に入ったのである¹⁾。本研究では還元法、電解法、および噴霧法などによるそれぞれの鉄粉を用いて高密度焼結体を作り、その物理、機械的性質を測定し、主原料鉄粉の製法履歴、換言すれば製法によって異なる介在物の物性が焼結体に及ぼす影響を調べた。また

一方焼結鋼の製造時に最も良く使用されるCおよびNiを取り上げ、それらの拡散現象について上述の各原料粉によるそれぞれの優位性を検討した。

II 実 験 方 法

II-1 HS処理法

ここにいるHS処理法とはあらかじめ焼結したピレットを900~1200°Cの温度範囲において、最初の成形圧力よりもはるかに大きな圧力で再圧縮する、いわゆる加熱再圧法である⁴⁾。

Photo. 1に装置の外観を、Fig. 1に工程の概略を示した。工程中最も重視されるのは加熱に伴う試料の熱膨張であるが、たとえば1000°Cにおける熱膨張は鉄粉のみのものでは長さで1.5%また一般鋼材相当材を目的とした混合粉を用いたものではおよそ1.3%で、これらは原料粉の製造履歴や添加成分などによって当然異なる。

そこで、本実験ではあらかじめ、これらの膨張係数を測定し、HS処理の際の押型とのクリアランスが常に一定になるよう、粉末成形体において寸法を調整した。

II-2 原料粉ならびにそれらの混合条件

Table 1は実験に用いた原料鉄粉の性状を示す。Table 2は配合元素としての黒鉛粉およびNi粉を示したものであるが、配合元素の混合に際しては潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を1.0%配合し、これを10kg/回のV型混合機を用いて回転数33rpmで45分間混合した。

II-3 試験片の形状ならびに寸法

* 昭和43年11月本協会秋季大会(浜松)にて発表

** 日立粉末冶金株式会社設計部 千葉県松戸市穂台520番地

*** 株式会社日立製作所日立研究所

Photo. 1 Apparatus of HS treatment.

Fig. 1 Stages in process

Table 1 Properties of powders used in this experiment.

Iron powder Properties		Reduced					Electro-lytic	Atomized		
		Mill scales			Iron ores			H	I	J
		A	B	C	D	E				
Chemical composition (%)	C	0.01	0.008	0.01	—	0.03	0.003	0.01	0.01	(0.01)
	Mn	0.36	0.27	0.37	0.02	0.03	0.001	(0.1)	0.2	—
	Si	0.07	0.04	0.05	0.17	0.13	—	(0.05)	0.08	—
	Al	0.04	0.04	—	0.23	0.07	—	—	—	—
	P	—	0.005	0.016	—	0.01	0.002	—	—	—
	S	—	—	—	—	0.01	0.004	—	—	—
	O ₂	0.19	—	—	—	—	—	—	0.08	—
	Fe	97.80	97.90	99.30	—	97.00	99.70	—	(99.50)	—
Hydrogen loss (%)		0.27	0.23	0.24	0.21	0.44	0.18	—	(0.12)	(0.2)
Screen analysis (%)	150 mesh	20.3	21.5	23.2	21.7	13.7	11.3	16.3	19.3	22.6
	200 "	27.3	34.8	33.3	33.0	29.4	34.0	34.0	23.2	30.5
	250 "	12.7	12.1	15.3	12.4	15.0	16.7	14.5	11.8	13.0
	325 "	15.3	13.0	9.9	14.2	15.1	17.0	17.7	16.9	15.5
	—325 "	24.3	18.6	18.3	18.7	26.7	21.0	17.5	28.8	18.4
Apparent density (g/cm ³)		2.67	2.66	2.59	2.51	2.84	2.82	2.94	3.27	2.97
Flow rate (sec/50g)		26.6	25.2	27.8	28.5	25.3	25.8	23.0	24.6	23.3

(): According to catalogues from powder manufactures.

Fig. 2 は試験片の形状を示す。これらはいずれも15×15×100 mm の HS 処理素材から所定の形状に切削加工したものである。すなわち引張試験片は ASTM 規格 E8-57 型、衝撃試験片は JIS 規格 B7703 に準じた。

Ⅲ 実験結果

Fig. 3 は還元鉄粉 A のみを用いた密度の異なる2種

類の焼結鉄ビレットを、さらに HS 処理した後の密度変化を示したものである。加圧力 7~8 t/cm² 以上で、ほぼ理論密度に到達するが、焼結体の密度が高ければ理論密度に達する HS 処理における加圧力は小さい。Fig. 4 は同じく還元鉄粉 A のみを用い HS 処理を施した焼結鉄体の密度と機械的性質との関係を示す。引張強さは密度

Table 2 Details of additive Materials

Materials	Details
Graphite	Products of The Nippon Graphite Industries, Ltd. Grade name: C.P.B. Particle size: 43μ max. Purity : 97.0 % min. Ash content: 2.0 % max.
Nickel powder	Products of The International Nickel Co. Grade No. : 100 (Carbonyl Nickel) Particle Size: $4\sim7\mu$ Purity : 99.7 % min.
Solution of nickel nitrate	First class grade chemical purity: 97.0 % min.

Fig. 2 Test specimens used in this experiment.

Fig. 3 Relation between preforming pressure and densities on HS treatment, reduced iron powder (A) used.

の上昇とともに直線的に向上するが、伸びおよび衝撃強さは密度 7.4 g/cm^3 を越えると急激にその数値を増して行くのは特に注目される。

Table 3 および Fig. 5 は製法を異にする各種鉄粉について、HS 処理後の衝撃強さ、およびかたさを示したものであるが、これらによって明らかに原料鉄粉中に内蔵する介在物の量に密接な関係のあることがわかる。非金属介在物の少ない電解鉄粉 (F) および噴霧鉄粉 (H.I.J)

Fig. 4 Relation between mechanical properties and densities on compacts made from iron powder A. Sintering: 1150°C min in dissociated ammonia gas.

は SiO_2 , Al_2O_3 などをより多く含む 鉱石還元粉 (D.E) に比較して、はるかに衝撃強さが高い。なお、ここに還元鉄粉同志において機械的性質に若干優位差を生じた理由は、主として上記の介在物の大きさに起因するものと考えられるが、これらについては IV で述べる。

Photo. 2 に HS 処理した焼結鉄の顕微鏡組織を示す。鉄粉の種類により非金属介在物の量、大きさが異なっているのがわかる。衝撃強さの大きい電解鉄粉と噴霧鉄粉は介在物の量が比較的少なく、また大きさも他の鉄粉に比較してかなり小さい。

IV 考 察

焼結体の密度が理論密度に近づく、原料鉄粉に含有される非金属介在物の量が焼結鉄のじん性に著しく影響することはすでに述べた。ところで、マトリックスよりもかたいこれらの非金属介在物が、鋼を構成するに必要な他の配合元素、すなわち、C, Ni などとの間にいかなる反応を示すかはきわめて興味ある事柄である。Fig. 6

Table 3 Impact strength and hardness of HS treated iron compacts.

	Reduced					Electrolytic	Atomized		
	A	B	C	D	E	F	H	I	J
Impact Strength (kg-m/cm ²)	7.0	9.4	12.6	3.0	3.0	33.4	27.6	31.5	24.0
Hardness H _{RB}	53.0	48.0	58.5	59.0	54.5	43.5	50.5	53.5	55.0

Fig. 5 Compacting: 5 t/cm^2 , Sintering: 1150°C -50min in dissociated ammonia gas.

Photo. 2 Microstructures of HS treated iron compacts.

Fig. 6 Relation between graphite addition and content of oxides in sintered compact, reduced iron powder A used.

Compacting pressure: 5t/cm²
Sintering: 1120°-50min in endothermic gas

は還元鉄粉に黒鉛を配合した焼結体の炭素量と介在物量との関係を示したものである。図から明らかなように、酸化物としての SiO₂ および Al₂O₃ の量にはほとんど変化ないが、MnO は 0.25% 以上の黒鉛添加で急激に減少している。すなわち、これらは C の存在によって MnO が還元されたことを意味するものであろう。ここにおいて MnO が C の共存で還元されるということは MnO の多いミル、スケール還元鉄粉にとってきわめて有利なことであって、この現象の応用分野には十分なる期待がもてるものと考えられる。ところで還元鉄粉中により大きな介在物が存在するという

ことは既にⅢで述べたところである。この粗大な非金属介在物が製鋼工場における精錬の際にそのまま残存したものか、あるいは製粉工程において混入したものかはつまりらでないが、顕微鏡で観察したかぎりではこれら介在物はほとんどが丸味をおびており、目下のところ筆者らは過去の経験から精錬時の脱酸生成物であろうと考えている。Photo. 3 に X 線で解析した介在物の一例を示したが、ここには Si と Al とが共存したものもあり、還元鉄粉における原鉱石選定のむずかしさを物語っている。

つぎに、合金鋼を製造する上において、最も多く使用される Ni 粉について、原料鉄粉との相関性を調べた結果について述べる。まず Ni 粉の混合方法であるが、ここには従来用いられている I. II. で述べた

ような粉末同志の混合方法では適切な分布状態が得にくいところから、筆者らは種々検討した結果、原料鉄粉を溶液中に浸漬することによって鉄粉の表面に Ni を被覆する方法を考えた。すなわち鉄粉を硝酸ニッケルの溶液に浸漬し、イオン化傾向によって Ni を析出させる方法である⁵⁾。この方法によるものは鉄粉の表面に一様に Ni の被覆ができるので、安定した材質になり均一な Ni の分布条件が得られる。ちなみに Photo 4 は Ni 被覆鉄粉

Table 4 Impact strength and hardness of HS treated compacts made from nickel coated iron powders.

Mechanical properties	Electrolytic (F)	Reduced (C)	Reduced (D)
Impacts Strength (kg-m/cm ²)	15.5	3.2	1.8
Hardness H _{RC}	27	27	25

Composition: 2%Ni-0.15%C-bal Fe.

Compacting: 5t/cm², Sintering: 1120°C-50min in endothermic gas.

After HS treating, specimens were austenized at 850°C for 30 minutes and quenched in oil of 50°C, and then tempered at 150°C for one hour.

Photo. 3 X-ray microanalysis of inclusions on HS treated specimen made from iron powder D.
Compacting pressure: 5t/cm²
Sintering: 1150°C-50min in dissociated ammonia.

Photo. 4 Nickel contents maps by X-ray microanalyser on the sintered compact made from nickel coated and nickel premixed iron powder (F)

と従来法の混合粉のそれぞれを焼結し、X線マイクロアナライザ (EPMA) を用いて Ni の反射 X 線像の比較を行なった。Ni 被覆法は Ni 像の濃淡がほとんど見られず良好な分散をしているのに対して、Ni 粉を混合したものは Ni 像が部分的に明瞭にあらわれていて明らかに Ni 被覆法の優位性を示している。Table 4 は Ni を 2% 配合した被覆鉄粉について各種原料粉の優位性を調べた結果を示す。この表から明らかなように原料鉄粉に介在する不純物が少ないものほど機械的性質は高い。Photo. 5 は筆者らの一人がタングステン焼結体に対して放電試験を行なった時の表面のクラックを観察したものであるが、これによって介在物は主として結晶粒界により多く析出し、強さの劣化の要因をなしている⁹⁾。以上、鉄粉中に含まれる非金属介在物について 2, 3 記述したが、焼結体中には、この外に Fe の酸化物の共存の影響も考えられる。いずれにしても現段階では前述の Table 1 に示すように既存の鉄粉では非金属介在物の量が、一般鋼

Photo. 5 Microstructure of cracks grown from inclusions interface in sintered metal D.C: 50V-30A, arcspark. material: W.

材よりもはるかに多く⁷⁾、鉄粉の純度をあげて焼結体中の清浄度をより向上させることがよりよい製品を作る重要な課題であるといえよう。

V む す び

各種原料鉄粉を用い熱間再圧法を加工手段として作った高密度鉄系焼結合金について、主として焼結体内部の介在物が焼結体の機械的性質に及ぼす影響について論述した。焼結体の熱間再圧法は、まだいとうちについたばかりで、これを実用するについては特別な条件が必要であって、たとえば工具系の設計および材質、さらに複雑な成形品を取り出すためのノックアウト装置など多くの技術的なしなかも重要な問題が残されている。これらはわれわればかりでなく、ユーザーの協力も加えて逐次解決して行き

たいと思っている。

一方、基礎的なものとして今回取り上げた鉄粉中の介在物についての考察はこれまでほとんど詳細な論文をみることができなかった。この理由は、既に述べたとおり、従来の焼結部品がかなりの空孔と共存しているためにほとんど無視される程度であると解釈されたことによる。しかしながら今日のように高密度化されてくると、前述のとおり介在物はその機械的性質に重要な要因を占め、これらは一般鋼材における介在物の挙動と同一視できるものになってきたといえよう。ことに結晶粒界の多い焼結材料においては熱的効果による材料の流動性に影響を及ぼすことは過去の多くの実験が証明している⁹⁾。本研究においては介在物のより少ない電解鉄粉がよりよい特性を示すことを述べたが、還元鉄粉といえども原鉱石を選定し、介在物に注視すれば優れた鉄粉が得られることもできよう。そうして介在物としての MnO は C の介在によって比較的容易に還元されることも本研究で明らかにすることができた。今後は合金鋼を対象にして主として Mo, Cr の合金化について研究を進めたいと思っている。

終りに臨み本研究の遂行にあたり終始ご指導を賜った早稲田大学鑄物研究所渡辺尚教授にお礼を申し上げるとともに、本研究を実施するにあたり種々ご援助を賜った日立金属工業株式会社小野健二博士ならびに宮崎主任研究員に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) P.F. Lindskog and S.I. Hulthén: Properties of Some Sintered Steels Based on Atomized and Reduced Iron powders; (Paper which was presented at the 2nd European Symposium on Powder Metallurgy, Stuttgart/Germany, May 8-10 1968)

- 2) M. Eudeir: The Mechanical Properties of Sintered Low Alloy Steels; Powder Metallurgy [9] (1962), 278
 3) M. Eudier: High Density Sintering of Metal powder Compacts; Powder Metallurgy. (1961) 137
 4) C.L. Kobrin: Iron Age Metalworking International. 6 [11] (1967), 38 17 (S42-1), 53
 5) 特許出願公告, 昭37-9814.
 6) 武谷: 昭和40年6月電子材料委員会にて発表.
 7) 成田, 外1名: 神戸製鋼技報, 17 (S-421), 53.
 8) たとえば, 浅村, 外2名: 粉体および粉末冶金, 14 (1967) 328.

新 入 正 会 員

(昭和44年4月30日現在)

氏 名	卒業学校	卒業 年次	学位称号	専 門	勤 務 先	現 住 所
樋 田 成 二	宮城県 工 高	昭 5		粉末冶金	愛知県中島郡祖父江町森上 アイコク工業(株) 05879(7)1111	東京都大田区池上3-38-10 (751)8570
熊 谷 五 郎					埼玉県草加市稲荷町938 焼結金属工業(株) 草加工場 0489(24)1141	
三 輪 武 尚					日本大学, 工業文理学部, 化学科	
佐々木 正					日本大学, 化学科, 無機化学研 長野県諏訪郡下諏訪町3170 (株)ヤシカ 諏訪工場 岡谷 (7)8881	
中 島 種 郎	九州大	昭22		化 学	千葉市川崎町1 川鉄化学(株) 千葉 (61)1111	千葉市稲毛台町5の6 (43)4560
野 沢 元					神奈川県川崎市塚越1の7 東芝タンガロイ(株) 川崎 (52)3111	
天 野 豊					池田市緑丘1-8-31 大阪工業技術試験所 0727(51)8351	
阿 度 和 明					東京都三鷹市下連雀482 日鉄鉱業(株) 三鷹研究所 (44)0161	
島 美	東北大	昭24		製造化学	東京都三鷹市下連雀482 日鉄鉱業(株) 三鷹研究所 (44)0161	東京都三鷹市下連雀498 (43)9256
三 上 八 州 家	東京理科大	昭34		化 学	岐阜県大垣市木戸町六社1122 揖斐川電気工業(株)中央研究所 大垣 (81)3111	岐阜県大垣市青柳町300 揖斐電南社宅
石 井 宏 和	名 大	昭28		化 学	愛知県東春日井郡旭町三郷1123 松下電工(株) 瀬戸工場 05615(3)3511	愛知県瀬戸市東権現町9 0561(82)3957
柴 田 隆 憲	愛知県立 瀬戸窯業 高等学校	昭37		窯 業		

新 入 特 別 会 員

団 体 名	口 数	所 在 地	担 当 者	業 務 内 容
堺 化 学 工 業(株)	1	堺市戒島町5-1 堺 (38)1171	渡 部 彦 二	亜鉛製品, バリウム製品, 酸化チタン, 安定剤及び金属石鹼, 触媒, 防錆顔料, 電子工業材料, 医薬品の製造並びに販売
日 栄 精 工(株)	1	東京都豊島区要町3~3 03(957)2126	青 木 高 次	粉末成形機と金型製造販売
東 粉 冶 金 工 業(株)	1	埼玉県蕨市中央7-5-1 蕨 (41)6465	富 田 侃	焼結含油軸受, 機械部品製造