分解アンモニア雰囲気で焼結された鉄圧粉体の窒素含有量*

徳 永 洋 一**・後 藤 秀 人**

Youichi Tokunaga and Hideto Gotoh: Nitrogen Contents of Iron Compacts Sintered in Atmospher of Cracked Ammonia.

Nitrogen contents of iron powder compacts sintered in cracked ammonia were determined by direct chemical analysis. At the sintering temperature of 1200°C, maximum solubility of nitrogen in compacts seems to be reached at the earliest stage of sintering. Since the solubility of nitrogen in α -iron is considerably less than that in γ -iron, the nitrogen content of sintered compact decreases drastically, during the relatively slow cooling from Ar₃ down to 500°C after sintering. This desorption of nitrogen proceeds most rapidly at about 550°C for the low density compact, probably due to the catalytic effect of hydrogen on the inner surface of pore. In order to decrease the final content of nitrogen down to about 10 p.p.m. for the compact of 6.2 and 7.1 g/cc, the slow cooling rate below 100 and 2°C/min in the temperature range of 500~900°C are required respectively.

(Received September 27, 1971)

I 結 言

鉄粉の焼結雰囲気には実験室で水素を用いることが多く、一方、鉄系焼結機械部品の工業的生産には分解アンモニアガス、エキソあるいはエンド・サーミックガスなどの還元雰囲気が広く使用されている。これら雰囲気の違いで鉄粉の焼結性、ひいては焼結鉄の性質もなんらかの影響を受けるはずであるが、従来、この種の研究としては浸炭・脱炭などの現象面から炭素の影響を検討した例^{1,2)}が散見されるに過ぎず、とくに分解アンモニアやエキソ・サーミックガス中での焼結で固溶してくると思われる窒素の挙動については系統的な研究は全く見当たらない。Geijer³⁾は同一条件で加圧成形した密度 6.08 と 6.46 g/cc の鉄圧粉体を各所に依頼して、実験室と現場の炉で 1120°C 前後の焼結を行なわせた試料について

引張り強さを比較した結果、焼結雰囲気に水素と分解アンモニア・ガスをを用いた場合の有意差は認めらず、むしろデーターのバラツキ要因として、各炉における焼結温度の管理に問題があったと報告している。

純鉄では 1 atm の窒素と平衡させた場合の窒素溶解度として、Fig. 1 のような実験結果が知られている⁴⁻⁶⁾。ここで窒素吸収の反応は

の形で表わされ、これは Henry の法則に従うとして、平衡恒数 K は次式で与えられる。

$$K = \frac{[\% \text{N}]}{\sqrt{P_{\text{N}_2}}} \quad P_{\text{N}_2}: \text{窒素分圧}$$

焼結雰囲気に分解アンモニア・ガスをを用いた場合、 $P_{\text{N}_2} = 1/4 \text{ atm}$ であるから、これを上式の関係で整理して溶解窒素量に換算すると、Fig. 1 で右側の縦軸に示したような目盛になる。したがって、圧粉体を、たとえば 1200°C で焼結して飽和値まで吸収されたとすれば 120 p.p.m. 前後の窒素を固溶した焼結鉄が得られることにもなる。もっとも、実際の焼結では、このような平衡条件は得られず、圧粉密度、加熱・冷却条件などによって種々影響を受けるものと思われる。

焼結鉄の機械的性質はほぼ気孔の量と形で定まってしまうから、同一の焼結密度が得られさえすれば、實際上、雰囲気より固溶してくる窒素の影響もほとんど無視できるかも知れない。しかし、最近のように強靱な焼結機械

Fig. 1 Solubility of nitrogen in α -, γ -, and δ -iron in equilibrium with nitrogen at 1 atm.

* 昭和44年10月本協会秋季大会(広島)にて発表

** 九州大学工学部鉄鋼冶金学教室福岡市箱崎町

部品の要求から、7 g/cc 以上の高密度材あるいは粉末鍛造材が出現してくると、これらはもはや材質的には焼結鉄というより、一般の鍛造・圧延鋼材として取り扱うべきであり、当然ながら固溶窒素による影響も重要な問題になりそうである。つまり、具体的には窒素による固溶硬化、歪時効、降伏点現象などが現われるが、これらの詳細は次報⁷⁾にゆずるとして、まず本報では焼結雰囲気分解アンモニア・ガスを用い、成形・焼結条件を変えて得られた焼結鉄について固溶窒素量を調査した結果を述べる。

II 試料ならびに実験方法

使用した原料鉄粉は主にヘガネス還元粉(MH100・24)で、一部比較のためミルスケール還元粉、電解粉およびカーボニル粉も用いた。これらに潤滑剤としてステアリン酸カルシウムを0.5%添加、撚潰機で混合したのち、約10 gr ずつ加圧断面12×12 mmのモールドでタブレット型試験片に加圧成形した。焼結は内径30 mm、長さ600 mmの多孔質アルミナ炉芯管をもつ不完全マツフル型モリブデン線炉を用い、雰囲気として液体アンモニアを950°Cで分解後、モレキュラー・シーブで洗浄したものを通じた。このガス(3H₂+1N₂)の露点は約-70°Cで、未分解アンモニアの含有量は1 p.p.m以下であった。圧粉体は800°C×30 minの予備焼結を行なったのち、原則として1200°C×1 hrの本焼結後、炉端水冷部で冷却(常温までの所要時間約10 min)した。そのほか、再加圧、焼結温度と時間、および焼結後の冷却速度などの影響を検討する場合は、適宜条件を選定した。

分析試料はタブレット型焼結試験片の加圧断面一杯に径10 mmのドリルで中心孔をくり抜いて採取した。窒素分析はJIS-G1228で定められている酸溶解・蒸留法によって行なった。すなわち、試料2 grにHClを加えて1 hr加熱溶解すると、鉄中の窒素はNH₄Clとなる。ついで酒石酸と苛性ソーダを加えて蒸留すると、NH₄OHを含んだ水溶液として捕集されるから、これをネスラー試薬で比色定量する。分析精度は試料の窒素含有量にもよるが、±数 p.p.mと考えられる。なお、本実験に供した焼結鉄には合金元素が含まれていないので、酸不溶の窒化物は存在せず、分析値はすべて鉄中に固溶した窒素量を表わす。もちろん、焼結鉄の気孔に吸蔵されているN₂ガスははいさい含まれない。

III 実験結果および考察

III-1 炉端水冷部で冷却した試料の窒素含有量

まず原料鉄粉の窒素量を分析した結果、鉬石およびミルスケール両還元粉は10~15 p.p.mで比較的小なく、一方、カーボニルと電解粉は40~50 p.p.m程度であっ

Fig. 2 Nitrogen content as a function of sintered density for various iron powder compacts cooled in furnace end after sintering.

た。これらの値は粉末の保存状態によっても左右されるから、あくまで参考に過ぎない。しかも、焼結後の窒素含有量はつぎに述べるように原料粉のそれとは全く無関係である。

Fig. 2は各種原料鉄粉を2~9 t/cm²で加圧成形、800°C×30 min予備焼結、ついで1200°C×1 hrで焼結したのち、炉端水冷部で冷却した試料の窒素分析値を示す。鉬石還元鉄粉の場合は4 t/cm²で1次加圧、予備焼結後3~9 t/cm²で再加圧した試料の結果も併示してある。全体として窒素量は焼結密度とともに上昇する傾向にあり、かつ原料鉄粉の分析で、鉬石およびミルスケール両還元粉の窒素含有量はカーボニルおよび電解粉のそれに比べ少なかったにもかかわらず、焼結試料の分析では逆の結果を示している。また結果は省略するが、たとえば鉬石還元鉄粉を250 mesh以下と100~200 meshに分級して用いても、焼結密度と窒素含有量との関係はFig. 2に示した同種原料粉をそのまま用いた場合の曲線とほとんど変わらない。カーボニル粉を用い、あるいは鉬石還元粉を再加圧した場合、約7.2 g/cc以上の高密度側で窒素量は減少してくる。この密度範囲では焼結鉄の通気孔が減少して窒素が吸収されにくくなったとみなしても良いが、しかし、この考え方では低密度側にお

Fig. 3 Nitrogen content as a function of sintering temperature for compact formed by single press, sintered for 1 hr at various temperatures and cooled in furnace end.

Fig. 4 Nitrogen content as a function of sintering time for compact formed by single press, sintered at 1200°C and cooled in furnace end.

ける窒素量の変化を説明できない。結論をさきに言えば、これらの挙動は焼結温度での窒素吸収とその後の冷却過程における脱窒が重なった結果を示すもので、この際、焼結体の通気孔の量と形状が重要な因子として効いているようである。

Fig. 3 と 4 は鉾石還元粉を用いた単一加圧成形試料について焼結温度と時間による窒素量の変化を見たものである。焼結後の試料冷却はいずれも炉端水冷部で行なっている。まず、焼結温度の影響として、窒素量は約 900°C の A_3 変態点を越えると急激に増加し、これは α および γ 鉄における窒素溶解度の差から予想されたとおりである。しかしながら、 γ 域における窒素の平衡溶解度は、前述の Fig. 1 に示したように、負の温度依存、つまり温度上昇とともにわずかに減少するはずであるが、Fig. 3 では密度 6.0 g/cc の試料を除き、いずれも結果は逆であり、またデータのパラツキも大きいので、これらは到底平衡溶解量を示しているとは思えない。つぎに、Fig. 4 は焼結温度を 1200°C 一定にした場合の窒素量の変化を追ったもので、同図には比較のため鉾石還元鉄粉を真空溶解して作製した試料の結果も併示してある。溶解材の試料では表面と内部の窒素量に差異があると思われるので、あくまで参考データに過ぎないが、この場合は窒素の吸収が飽和値に達するまで、かなりの長時間を要することがわかる。したがって前掲 Fig. 2 のように、 α 域での予備焼結でいったん窒素量を低下せしめたのち、高压で再加圧した試料、あるいは単一加圧成形でも、カーボニル粉を用いた高密度側 (7.2 g/cc) の試料では、溶解材の場合同様に、本焼結時の窒素吸収が遅れてくると考えて良い。一方、Fig. 4 の単一加圧成形試料における窒素吸収速度は極端に大きく、加熱開始直後数分で最大値に達している。しかも長時間側で再び窒素量が減少し始め、この傾向はとくに低密度試料で著しい。

焼結鉄では鉄粉粒子の表面が活性で、かつ比表面積も

大きいので、窒素吸収は溶解鉄で予想されるよりも著しく急速である。つまり γ 域の焼結温度では、焼結の進行と同時に、あるいはそれ以前にほぼ飽和状態にまで窒素が吸収されてしまうと考えられる。一方、焼結後の冷却過程では、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態に伴う窒素溶解度の急激な減少によって急速な脱窒現象が起こり、むしろこの脱窒速度が焼結鉄の窒素含有量を決定しているようである。したがって、気孔率の高い低密度焼結鉄では、容易に脱窒され、比較的窒素量の少ないものが得られることになる。しかし、問題はこの場合、同一の冷却条件にもかかわらず、いったん最大値にまで達した窒素含有量がなぜ焼結時間とともに再び減少するかという点である。低密度試料でも、1200°C の焼結温度から直接、水冷入れを行なってみると、純鉄での吸収飽和値に近い窒素量 125~150 p.p.m. 程度で、焼結時間によってあまり変化しないから、ここではあくまで冷却過程における脱窒速度の差異が問題になる。しかし、1200°C $\times$ 1~3 hr 程度の焼結条件では、焼結鉄の全気孔率はもちろん、通気孔率と閉気孔率の割合もさほど変化しないし、また気孔内面の活性状態や試料自体の熱伝導性などを考慮しても上記の現象を説明することは困難である。さらに水素共存状態における脱窒機構の詳細な解明とともに今後の検討が望まれる。

III-2 焼結後の冷却過程における脱窒現象

前節の実験から単一加圧の成形を行なった焼結鉄で、最終的な窒素含有量は焼結後の冷却過程における脱窒によって定まることが推定された。そこで、まずこれを確認するために、鉾石還元鉄粉を 3 t/cm² で成形した低密度圧粉体 (焼結密度: 5.9~6.0 g/cc) を用い、1200°C $\times$ 1 hr 焼結後の冷却速度を変えた試料について窒素分析を行なってみた。Fig. 5 に試料の冷却条件ならびに窒素分析値を示す。まず 2 つの水冷試料で比較すると、 α 域での脱窒はほとんど起こらないと考えられるから、窒素含有量は γ 域における溶解度の負の温度依存性に起

Fig. 5 Relation between cooling curves and nitrogen content for compacts sintered for 1 hr at 1200°C.

Fig. 6 Nitrogen desorption as a function of holding time at various temperatures. Initial specimens were sintered for 1 hr at 1200°C and then quenched in water.

困して、この温度領域を徐冷した試料で若干高い値を示す傾向にある。一方、 α 域を 5°C/min で徐冷した試料では、高温側 γ 域での冷却速度に関係なく、著しく脱窒が進行し、ほとんど無視できるほどの窒素量を示す。これより、要するに冷却過程の α 域における脱窒速度が焼結鉄の最終窒素量を定めることになる。そこで、以下、再び鉍石還元鉄粉を 3 t/cm² で成形、1200°C×1 hr 焼結後、直接水焼入れした窒素含有量の高い試料を用い、 α 域に再加熱した場合の脱窒速度を調べてみた。まず Fig. 6 は 550~850°C で所定時間だけ保持したのち、水冷した試料について求めた窒素量の変化を示す。脱窒速度は低温の 550°C で最も大きく、各温度とも十数分の保持で大部分の窒素は抜けてしまい、やがて Fig. 1 に示した α 域各温度での平衡溶解度に近づいてくる。つぎに Fig. 7 は保持時間を 10 min 一定にして、 α 域の各温度における脱窒挙動を見たものである。脱窒は A_3 変態点より約 500°C までの温度範囲で盛んに進行し、それ以下では確実に遅れてくる。

定性的には、 α 鉄における脱窒反応の kinetics は固相で窒素原子の拡散と表面反応によって支配される。本焼結雰囲気のように大量の H₂ ガスが共存する場合、まず鉄表面で水素原子が吸着され、溶解窒素を離脱するような表面反応を考慮すべきである。すなわち、水素による一種の触媒効果として次の反応が比較的小さな活性化

Fig. 7 Relation between nitrogen content and holding temperature for 10 min. Initial specimens were sintered for 1 hr at 1200°C and then quenched in water.

Fig. 8 Nitrogen content as a function of cooling rate for compacts sintered for 1 hr at 1200°C.

エネルギーで進行することも知られている⁸⁾。

この表面反応は、本実験条件の場合、500~600°C において最大の反応速度を示した結果、Fig. 6, 7 のように約 550°C 付近にピークをもつ急速な脱窒現象が起こったものと解釈できる。なお、500°C 以下の低温側では上記の表面反応も抑制され、脱窒速度は主として α 鉄における窒素の拡散過程により律速されよう。

以上の結果からわかるように、単一加圧成形により、窒素含有量の少ない焼結鉄を製造するには、要するに焼結後の冷却を十分に遅くすれば良い。さらに具体的に言えば、それぞれの圧粉密度に応じて、とくに α 域 900~500°C の範囲で冷却速度を調整すべきである。その目安を得るための一例として、Fig. 8 に鉍石還元鉄粉を用いた代表的な試料について 1200°C×1 hr 焼結後、冷却速度を種々変化した場合の窒素量を示した。低密度 6.2 g/cc の焼結鉄では、900~500°C 間を約 100°C/min 以下の速度で冷却すると、十分に低窒素素材になるが、一方、高密度 7.1 g/cc の焼結鉄で、これを得るには 2°C/min 以下の極端な徐冷を要する。

以上述べてきたような含有窒素量の変化挙動は、たんに焼結雰囲気の問題だけでなく、たとえば焼結鋼の熱処理に分解アンモニア・ガスあるいは大気中加熱の炉を用いる場合にも考慮すべきであろう。また、水素雰囲気をを用いた場合でも、高密度圧粉体を 1200°C の焼結温度まで直接急熱し、かつ焼結後急冷した試料において 50 p.p.m. 程度の窒素が残留した例⁹⁾がある。この事実も、本実験の結果から同様に説明できよう。

IV 結 論

分解アンモニア・ガスを用いて鉄圧粉体を焼結すると、ごく短時間で γ 鉄の平衡溶解度 120~150 p.p.m. の窒

素が吸収される。しかし、 α 鉄における窒素溶解度は著しく小さいため、焼結後の冷却中、 $Ar_3 \sim 500^\circ C$ の温度範囲で急速な脱窒現象が進行する。この脱窒反応は約 $550^\circ C$ で最も速度が大きく、気孔内面で NH_3 ガスとして離脱する表面反応が効いているようである。したがって、焼結鉄の窒素含有量は $900 \sim 500^\circ C$ 間の冷却速度によって定まり、低窒素素材を得るには、焼結密度に応じて徐冷すれば良い。

終わりに、本研究に種々ご指導をいただいた九州大学工学部鉄鋼冶金学教室、木下禾大教授、また卒業研究として熱心に協力された故村上光利(元神戸製鋼)ならびに池田章(東洋鋼鋳)の両氏に対し、厚く感謝します。

文 献

- 1) 粉末冶金技術講座 5 還元炉および焼結炉 81 日刊工業新聞社 昭和39.
- 2) E.P. Kawasaki: Proceeding 14th Annual Meeting. Philadelphia, April, (1958), 21.
- 3) E. Geijer: Perspectives in Powder Metallurgy vol. 3 Iron Powder Metallurgy. Plenum Press. (1968), 320.
- 4) A. Sieverts, G. Zapf and H. Moritz: Z. Physik. Chem. 183 (1938), 19.
- 5) L.S. Darken, R.P. Smith and C.W. Filer: Trans. Am. Inst. Mining, Met. Eng., 191 (1951), 1174.
- 6) N.S. Corney and E.T. Turkdogan: J. Iron and Steel Inst., 180 (1955), 344.
- 7) 本田, 徳永: 粉体および粉末冶金, 18 [8] (1972).
- 8) J.D. Fast and M.B. Verrijp: J. Iron Steel Inst., 180 (1955), 337.
- 9) 黒木, 後藤, 徳永: 粉体および粉末冶金, 15 (1968), 184.

新 入 正 会 員

(昭和47年2月5日現在)

氏 名	卒業学校	卒業年度	学位称号	専 門	勤 務 先	現 住 所
久 保 浩 士	京 都 大	昭45		粉末冶金	280 千葉市川崎町1 川鉄技研 粉体研究室	280 千葉市南町2丁目20-6 川崎製鉄第3南町寮(61)3721
滝 清 次	大 阪 大 府 立 大	昭30		応用化学	254 神奈川県平塚市新宿6番地 東名ダイヤモンド工業	254 神奈川県平塚市黒部丘28 -8号 (32)1430
牧 村 征 雄	名古屋大	昭44		金属工学	473 愛知県豊田市高丘新町天王1 番地 高丘工業(株)	501-05 岐阜県揖斐郡大野町 西方998 (2)1543
戸 崎 宏	名 古 屋 大 工	昭30		金属工学	473 愛知県豊田市高丘新町天王1 番地 高丘工業(株)	473 愛知県豊田市若林西町茶 屋間20番地20 (52)2310
平 松 治 郎	名 古 屋 大 工	昭45		金属工学	473 愛知県豊田市高丘新町天王町 1番地 高丘工業(株)	473 愛知県豊田市前林町大陣 田70 陣田社宅8-414号 (32)1059
北 平 孝	姫路工大	昭45		金属材料 工 学	810 福岡市大字塩原字山王460 日本タングステン(株)	814 福岡市姪浜町上野間203- 11 (88)2000
永 井 宏	大 阪 大	昭44	工 博	冶 金 学	565 大阪府吹田市山田上 大阪大学工学部冶金学教室	562 大阪府箕面市桜ヶ丘2丁 目10-9 (21)2624
高 原 荘 三	商業学校				722 広島県御調郡向島町8099 高原商店	722 広島県御調郡向島町8099 (44)0822
地 主 美智男	秋 田 大	昭39		超硬合金 製 造	210 川崎市塚越1の7 東芝タンガロイ(株)	192-02 東京都稲城市平尾372 の1 平尾住宅49の304 (78)7309
岩 崎 正 巳	慶 応 大 義 塾	昭42			100 東京都千代田区大手町1-6-1 安宅産業(株)	180 武蔵野市境2-6-26 安宅産業武蔵野寮
内 田 杉 雄	信 州 大	昭42		精密工学	380 長野市栗田711 新光電気工業(株)技術課	380 長野市南県町1064 0262(26)3907
神 保 元 二	東 京 大	昭33	工 博	化学工学 粉体工学	464 名古屋市千種田不老町 名古屋大学工学部	468 名古屋市昭和区久方 1-150 相生山団地28-203 053(801)8824
菫 浦 次 憲					140 東京都品川区東大井1丁目10 番40号 都立工業高等専門学校	150 東京都渋谷区渋谷3丁目 8番10号 城南信用金庫内 03(400)6246
松 本 四 郎	姫 路 大 工 業 大	昭40		応用化学	488 愛知県尾張旭市旭前町新田洞 5050 東海工業(株)	488 尾張旭市旭前町北12 社宅103号 (3)1187
菅 井 敬	千 葉 大 工 業 大	昭36		金属工学	321-43 栃木県真岡市松山町1番地 千住金属工業(株)栃木事業所	329-05 栃木県下都賀郡石橋 町東原 国営団地1の407