研究

焼結鉄の靱性に及ぼす Mo と Ni の影響*

黒 木 英 憲**, 徳 永 洋 一**

Hidenori Kuroki and Youichi Tokunaga: Effects of Mo and Ni on Toughness of Sintered Iron.

The purpose of present work was to evaluate the effects of molybdenum and nickel additions on impact properties of iron compacts, in relation to the activation of sintering process, to the solution hardening of ferritic matrix, and also to the decrease of ductile-brittle transition temperature.

Samples were prepared by compacting and sintering the reduced-ore iron powders (NC100-24) which contained either 1~8% of reduced molybdenum powders of 3μ in mean diameter, or 2~10% of carbonyl nickel powders of the same mean diameter. The pressing was performed under the pressure of 2~9 t/cm² and the sintering for 1 hr at 1100~1350°C in hydrogen.

Results were summarized as follows:

The addition of molybdenum increased the impact strength above the transition temperature, as the result of a remarkable densification due to the activated sintering in α phase.

The addition of nickel decreased the impact strength above the transition temperature due to the superior effect of solution hardening.

The addition of both elements apparently reduced the ductile-brittle transition temperature. This reduction caused the increase of impact strength at room temperature, when 2% of nickel was added.

The abnormal brittleness, which was often observed in the impact test of high density sintered iron at room temperature, also appeared when 1~10% of nickel was added, but disappeared with the addition of 4~8% of molybdenum.

(Received January 5, 1973)

I 結 言

言うまでもなく焼結鉄の機械的性質は残留気孔によって決定的な影響を受ける。したがって高い強度と延・靱性を得るためには、溶浸や粉末鍛造などによって気孔をつぶすことが、最も確実な方法であろう。しかしながら、従来、かなり多孔質な鉄系焼結部品についても、種々の合金元素を添加したり、熱処理を施して、材質の改善が試みられている。これらの手段によれば、たしかに引張り強さだけは溶製材なみの水準に容易に達し得るが、その反面、強化された基地の方が気孔の内部切欠効果に対する感受性を増すので、延性や靱性が著しく劣化してしまう場合が多い¹⁾。したがって、焼結鉄に合金元素を添加する場合は、固溶硬化や析出硬化による基地自体の脆化傾向を補うに足るだけの焼結性の改善（緻密化や気孔の球状化など）と結晶粒の微細化が起こり、しかも延性脆性遷移温度が低下することも望ましい。もちろん、これらの合金元素粉末は焼結の際に表面酸化膜が容易に還

元されて鉄中へ十分に拡散することも必要条件である。このような事情から選択できる合金元素の種類にはかなり制限を受けるが、本報で取り上げた Mo と Ni は、つぎに述べるように、焼結鉄の延・靱性にとって一応満足な条件を備えているようである。

まず Mo は構造用合金鋼において顕著な強化元素として用いられ、高強度の焼結鋼を得る目的でも、しばしば添加されている。これは、通常の焼結温度 1100~1200°C 程度の γ 鉄中で比較的速やかに拡散する²⁾。しかも Fe-Mo 系状態図³⁾は Fig. 1 に掲げたように Fe 側 γ 域が三日月状に閉じ込められているから、上記の焼結温度で約 3.5%以上の Mo を含む部分では α 相が存在する。よく知られているように鉄粉の焼結は γ 相よりも α 相の状態急速に進行し、さらに焼結温度において $\alpha + \gamma$ の混

* 昭和46年5月本協会春季大会にて一部発表，昭和48年1月5日受理

** 九州大学工学部鉄鋼冶金学教室，福岡市東区箱崎町

Fig. 1 The γ -loop in the Fe-Mo diagram³⁾.

合組織になっている場合も結晶粒度が細かいので粒界に空格子点が消滅しやすく、したがって気孔の収縮球状化が促進されると考えられる。このような焼結促進効果に加えて、Mo は鉄の延性脆性遷移温度をさほど上昇せしめることもないから、過量に加えて基地を著しく硬化させないかぎり、靱性の点ではむしろ好ましい効果が期待できそうである。

つぎに Ni は銅や炭素とならび焼結鉄に添加される最も一般的な元素として、衝撃特性に与える効果に関しても数多く報告されている⁴⁾。それらによれば、Ni は鉄粉の焼結を活性化して緻密化を進めるので、流出孔を残す銅に比べて、純鉄の靱性をあまり損なうことなく強度を高め、かつ銅、炭素を含む高強度焼結鋼への添加は靱性改善に有効であると言われている。しかし、Fe-Ni、あるいは Fe-Ni-C 系で実際に衝撃値の向上をもたらすのはせいぜい 2~4% の Ni 量までであり、それ以上に加えた時は逆に脆化に転じた例が多い。

以上述べたように、Mo と Ni は焼結鉄における代表的な添加合金元素で、いずれも焼結時の緻密化を促進する元素であるが、靱性に及ぼす影響は必ずしも同一とは言えない。とりわけ、混合法を採用した場合の気孔組織と基地の強度は、原料粉や成形・焼結条件によって多様に変化し、衝撃特性を左右しそうである。以下、これらの点を中心に検討する。

II 実験方法

鉄粉は鉾石還元粉(−100mesh)を主として用い、1~8%の還元 Mo 粉あるいは 2~10% のカーボニル Ni 粉(いずれも平均粒径 3 μ)を加えて、V ブレンダーで 30 min 混合した。これらの粉末を、ステアリン酸の四塩化炭素溶液を塗った 8×40 mm の金型に入れ、2~9 t/cm² の圧力で高さ 8 mm の試験片に成形した。焼結は 1100~1350°C に保持した水素雰囲気炉で 1 hr 行なったのち、炉端の水冷管中で冷却した。

焼結後の試料はまず見掛け密度を測定して均質な溶製材の密度に対する比、すなわち相対密度を求めた。つぎに深さ 1.6 mm、底面半径 1 mm の U ノッチをつけて、小

型シャルピー試験機(容量 7 kg·m, 支持台間隔 30 mm)⁵⁾により、常温あるいは、液体窒素温度から約 +200°C までの範囲のいろいろな温度で衝撃試験を行なった。試験片の数は常温衝撃値については同一条件のものを各 4 本、遷移曲線の場合は各温度毎に 1 本である。衝撃破断後の試料は破面状況を検討したのち切断して、焼結組織の観察やフェライト粒度の測定 (JIS-G-0552) に供した。

そのほか、若干の引張り試験も行なったが、試験片は JSPM 標準型を上記衝撃試験片に準じて作製し、インストロン型試験機を用いてクロスヘッド速度 2 mm/min で引張った。

III-1 Mo の影響

まず、Mo 含有量の異なる焼結鉄の常温衝撃値に及ぼす密度の影響を Fig. 2 に示す。試料は 8% までの Mo

Fig. 2 U-notched impact strength versus density for Fe and Fe-Mo compacts, sintered at 1200°C for 1 hr in H₂, and tested at 20°C.

粉を混合し、2~9 t/cm² で成形して、1200°C×1 hr 焼結したものである。各組成ともほぼ密度の上昇に伴って衝撃値は増大するが、Mo 量の少ない一部の試料では密度 92% 付近で脆化が見られる。これは著者らがすでに報告したように一種の異常脆性であり、フェライト粒の異常成長に起因している⁶⁾。なお、著者らはこの粒成長が γ 域焼結後の A₂ 変態時に生ずることを確かめており、現在、その詳細な機構などを検討中であるが、この観点から解釈すれば、高 Mo 試料 ($\geq 4\%$ Mo) における異常脆性の消失は、前述のような Mo の固溶による A₂ 変態消失の結果であろう。むしろ Fig. 3 において注目すべきは各組成ごとの密度対衝撃値曲線が Mo 量 4% まで次第に上昇するにもかかわらず、それ以上ではほぼ重なることである。そこで Fig. 2 に用いた各試料について焼結程度の指標として緻密化率 $\{(\rho_{\text{sintered}}/\rho_{\text{green}})/(\rho_{\text{theoretical}}/\rho_{\text{green}})\}$ を調べたところ、Fig. 3 に示すよ

Fig. 3 Densification parameter versus density for Fe and Fe-Mo compacts, sintered at 1200°C for 1 hr in H₂.

$$\text{Densification parameter} = (\rho_{\text{sintered}} - \rho_{\text{green}}) / (\rho_{\text{theoretical}} - \rho_{\text{green}})$$

うに 1~2% Mo 添加のグループでは緻密化率がきわめて小さく、むしろ、純鉄試料に比べると緻密化の遅れさえ認められる。他方、高 Mo のグループは 4% から 8% への添加量増大とともに急激に緻密化する。このように Mo 含有量の多少によって緻密化率が大幅に異なる主な原因は、緒言でも述べたように焼結温度での α 相の出現によるものであろう。すなわち Fig. 1 の Fe-Mo 系状態図を見ると、焼結温度 1200°C において Mo 2.4% までが γ 単相、3.3% 以上では α 単相となっている。したがって、4% 以上の Mo を混合した試料は焼結中にしだいに α 相を生じ、ついには全体が α 相に変わるから、焼結は急激に進行するはずである。参考までに、Photo. 1 (b) に 6% Mo 試料の顕微鏡組織を示すが、原料鉄粉

のみを用いた場合 (a) や Ni 添加試料 (c) に見られる比較的微細な気孔が Mo 添加によって消失していることが特徴である。他方、Mo 量が 2% 以下の試料では鉄粒子と Mo 粒子との接点に一時的に α 相を生じるとしても、十分均質化したあとでは γ 単相になるので、急速な緻密化を期待できないのは当然である。ところが、そのみならず、少量の Mo 添加で逆に緻密化に遅れを生じる原因は、Fe-W 系での例⁷⁾に見られるように、Mo 粒子が鉄粒子相互の接触を妨害するためと思われる。さらに鉄中における Mo の拡散の活性化エネルギーが Mo 中における鉄の場合より小さい⁸⁾ことから推測して、Mo の固溶に起因する鉄骨格の膨張も関係しているかも知れない。

上述したように Fe-Mo 系の焼結では α 相の存在が焼結性を左右する因子であるから、当然、焼結温度の影響も重要である。そこで Fig. 2, 3 から典型的な試料の作製条件として Mo 量 0, 2 および 6%, 成形圧力 5 および 9 t/cm² を選び、焼結温度を変えて密度と衝撃値を調べてみた。結果は成形圧力 5 t/cm² と 9 t/cm² の場合でよく一致したが、Fig. 4 に前者のそれを例示する。まず (a) 図を見ると、純鉄の密度は焼結温度による変化が少なく、1350°C に至ってようやく上昇し始める。Mo を含む試料は低温の 1100°C で純鉄よりも焼結がわずかに遅れ、高温側で急速に緻密化してくるが、この傾向は Mo 含有量 6% の試料において著しい。なお、Mo 量 2% の試料でも密度が 1300°C に至って急増し、この組成と温度で Fe-Mo 系状態図の $\alpha + \gamma$ 2 相共存領域に相当することに対応している。一方、(b) 図の常温衝撃値も密度の変化とともに着実に改善されてくる。つまり Mo を添加した焼結鉄で良好な靱性を期待するには、単に成形加圧力を上げるだけでなく、焼結温度を少なくとも 1300°C 程度まで上げて十分な拡散と高い密度を得ることが望まし

Photo. 1 Microstructures of compacts pressed under 9t/cm² and sintered at 1200°C for 1 hr in H₂.

(a)	Fe	Density : 92%
(b)	Fe-6% Mo	Density : 93%
(c)	Fe-6% Ni	Density : 93%

Fig. 4 Effect of sintering temperature on (a) sintered density and (b) U-notched impact strength of Fe and Fe-Mo compacts, pressed under $5t/cm^2$, sintered for 1 hr in H_2 , and tested at $20^\circ C$.

く、この際靱性のマイナス効果として予想される Mo による固溶硬化あるいは高温焼結に伴うフェライト粒の粗大化などは、あまり問題にならないようである。

つぎに延性脆性遷移曲線に及ぼす Mo 添加の影響を見てみよう。Fig. 5 は原料鉄粉および Mo を 2% と 6% 添加し、 $9t/cm^2$ で成形後 $1300^\circ C \times 1$ hr の焼結を行なった試料について求めた衝撃遷移曲線を示す。Mo の添加で高温側延性域の衝撃値が上昇するだけでなく、遷移温

Fig. 5 U-notched impact strength transition curves of Fe and Fe-Mo compacts, pressed under $9t/cm^2$, and sintered at $1300^\circ C$ for 1 hr in H_2 .

度も確実に低温側へずれてくるので、常温衝撃値も急激に改善されることが判る。なお、結果は省略するが、Mo による遷移温度の低下傾向は、遷移現象の不明確な低密度試料の場合にも同様に現われる。

以上の結果から、Mo 添加による焼結鉄の靱性改善は遷移温度の低下と延性破断エネルギー値の上昇を通して現われる。一般に溶解鉄においては、Mo のようなフェライト形成元素によって衝撃遷移温度は上昇すると言われる⁹⁾が、逆に、高純度の鉄基 2 元合金で Mo を 5% 添加して約 $10^\circ C$ 低下した例も報告¹⁰⁾されている。本実験試料では Table 1 に示すように Mo の添加でフェライ

Table 1 Micro-structural and tensile properties of Fe and Fe-Mo compacts, pressed under $9t/cm^2$, and sintered at $1300^\circ C$ for 1 hr in H_2 .

Mo %	Density %	Grain size No.	0.2% P.S. kg/mm^2	U.T.S. kg/mm^2	Elongation %
0	92	3	9.1~10.4	21.4~22.2	17~21
2	94	4	11.8~12.2	28.0~28.6	21~25
6	95	5	19.7~20.2	37.2~37.4	20~22

ト粒度も若干細くなり、かつ焼結密度の上昇で内部切欠効果も減少するが、これらの効果だけで Fig. 5 に見られる顕著な遷移温度の低下を十分説明することは困難である。詳細な機構については、なお検討を要しよう。一方、延性破断の吸収エネルギー値も、Mo の添加によって著しく上昇するが、これは主として緻密化による内部切欠効果の減少と基地自体の固溶硬化に起因すると考えられる。すなわち、つぎに述べる延性値に及ぼす影響をも考え合わせると、衝撃破壊の過程で、基地自体の強度上昇が大きく寄与するためであろう。Table 1 には参考までに、Fig. 5 で用いたと同一の条件で作製した試料について引張り試験を行なった結果も示すが、Mo の添加で降伏強さは確実に上昇し、引張り強さも、たとえば鉄粉焼結体に比べ、6% Mo で約 70% 大きい。ついで破断伸びを見ると、Mo の添加ではほとんど影響は現われていないが、これは延性の固溶硬化による低下分と、結晶粒微細化や緻密化による上昇分が相殺されるためと思われる。いずれにせよ、常温の引張り試験で得られる延性と衝撃値として表わされる靱性では、必ずしも評価が一致しないことに留意すべきである。

III-2 Ni の影響

緒言でも述べたように、Ni の影響は、その添加量によって相異なるようであるが、一応この点を再確認するため、純鉄と 2~10% のカーボニル Ni を含む焼結鉄の常温衝撃値と密度の関係を調べてみた。結果を Fig. 6 に示すが、各試料の焼結条件は $1200^\circ C \times 1$ hr で、成形加圧力を $2 \sim 9t/cm^2$ の範囲で変えている。まず、密度

Fig. 6 U-notched impact strength versus density for Fe and Fe-Ni compacts, sintered at 1200°C for 1 hr in H_2 , and tested at 20°C.

90%付近で見られる衝撃値の停滞や脆化傾向は、それらの破面が白色を呈することから、著者らがさきに指摘した高密度焼結鉄の異常脆性に相当すると思われる⁹⁾。

Fig. 6 においてももう1つの留意すべき点は、Ni含有量が2%から10%まで増大する順に焼結密度が上昇するにもかかわらず衝撃値が確実に低下することである。この脆化傾向は原料鉄粉の種類を鉍石還元粉から電解粉やカーボニル粉に変えても、また焼結温度を1300°Cまで上げて緻密化や均質化をはかっても同様に現われるので、フェライト鉄に対するNiの固溶にその原因を求めざるを得ない。これに関連して、鉍石還元鉄粉を硝酸Ni水溶液に浸漬・加温して製造した被覆鉄粉(1~6%Ni)を用いて、同じ実験を繰り返したが、結果はFig. 6の場合と全く同様であった。すなわち、一種の活性化焼結¹¹⁾によってさらに緻密化が促進されたにもかかわらず、常温衝撃値はNi量2%付近で最高、それ以上で低下の傾向を示した。

そこで上述したような常温衝撃値に及ぼすNi添加の影響を考察するために、延性脆性遷移曲線を求めてみた。試料は代表的なNi添加量0, 2および6%を選び、成形は異常脆性密度をねらった7 t/cm²と、さらに高密度側の9 t/cm²で加圧して、いずれも1300°C×1 hrの焼結を施した。まず、Fig. 7に示した7 t/cm²成形試料では

Fig. 7 U-notched impact transition curves of Fe and Fe-Ni compacts, pressed under 7 t/cm², and sintered at 1300°C for 1 hr in H_2 .

いずれも遷移温度領域が著しく広がる異常脆性の傾向を有し、全試験温度域で粒界剥離型の脆性破壊が起こっている。また、これら試料のフェライト粒度も同一Ni量の試料系列で比較すると、前後の密度値のものより若干粗大になっていることが確かめられた。つぎに、9 t/cm²の高圧で成形した高密度試料の遷移曲線は、Fig. 8に見られるように遷移挙動が明確だけでなく、Ni添加による影響も顕著である。すなわち、Ni量の増加は遷移

Fig. 8 U-notched impact strength transition curves of Fe and Fe-Ni compacts, pressed under 9 t/cm², and sintered at 1300°C for 1 hr in H_2 .

温度を確実に下げ、かつ延性破断に要する吸収エネルギー値を低下せしめる。そして、常温付近の衝撃値を比較すれば、2%Niで最高値を示して、高Ni側で再び低下する傾向、つまり、前掲Fig. 6(1200°C焼結試料)で得られた結果とも一致するわけである。なお、Fig. 8で代表されるような遷移曲線に及ぼすNi添加の影響は異常脆性域の試料を除き、それより低密度側でも高密度側でも、また焼結温度を1100°C程度に下げた場合でも、ほぼ共通して現われることを付記しておく。

元来、Niは溶解鉄においても遷移温度を下げるにきわめて有効な元素で、基地自体のミクロ塑性的性質(たとえば低温での交差すべりの容易さ)を改善すると考えられている⁹⁾。かつ、Niを含む焼結鉄でもPhoto. 1(c)の例に見るように、フェライト粒度がかなり微細であるから、この点も遷移温度を低下せしめる要因の1つとして見逃せない。ただ、同一割合のNiを添加した場合はMo添加の場合よりも緻密化が若干少なく、かつ微細気孔を残しているが、これらが遷移温度の変化にどのように寄与しているか、はっきりしない。

一方、延性衝撃値はMoの場合と異なりNi添加によって低下してくるが、これを考えるために、Fig. 8と同一の作製条件を適用した試料について引張り試験を行なってみた。結果をTable 2に示す。降伏強さ、引張り強さともに、Ni量に比例して上昇するが、Mo添加の場合と異なり、破断伸びは減少する傾向にある。強さの上昇はNiによるフェライトの固溶硬化と粒微細化の効果

Table 2 Micro-structural and tensile properties of Fe and Fe-Ni compacts, pressed under 9 t/cm² and sintered at 1300°C for 1 hr in H₂.

Ni %	Density %	Grain size No.	0.2% P.S. kg/mm ²	U.T.S. kg/mm ²	Elongation %
0	92	3	9.1~10.4	21.4~22.2	17~21
2	93	3.5	12.7~13.4	27.4~28.2	16~20
6	93	6	17.7~18.4	36.8~37.9	12~14

から考えて当然であるから、延性の低下はむしろ基地自体の脆化を補うだけの緻密化が十分に起こり得なかったためと解釈される。そして Ni 添加量 2% 以上では常温の衝撃破壊はつねに延性型であるから、破壊に至る仕事としての衝撃値（靱性の目安）と、破壊歪としての破断伸び（延性の目安）との間に良好な関係が得られるわけである。

IV 結 言

焼結鉄の衝撃特性に及ぼす合金元素の影響は気孔組織と基地強度の変化を通して現われるが、いわゆる低ないし中密度焼結鉄の場合は、気孔の影響が余りにも大きく、衝撃値そのものがかなり低いので、測定精度の範囲内でこれを適確に評価することも難しい。したがって、合金元素の影響がとくに問題になるのは、たとえば相対密度 90% 以上の高密度焼結鉄の場合であり、ここでは気孔の内部切欠作用に対する感受性が基地強度のわずかな違いで急激に変化する。そして、一般には焼結鉄の緻密化が進むほど気孔は球状化することと、多くの合金元素はその固溶によりフェライト基地を強化するだけでなく、延性脆性遷移温度を変化させることも考慮しなければならない。

以上のような背景のもとに本実験結果を要約するとつぎの通りである。

- 1) 延性型の破壊が起こる場合、Mo の添加は α 相焼結に起因した緻密化の効果が強く現われて衝撃値を改善し、逆に Ni の添加（2% 以上）は固溶硬化の方が強く効いて衝撃値を低下せしめる。
- 2) 両元素の添加で衝撃遷移温度は確実に低下し、常温衝撃値を改善する傾向を示す。とくに 2% 程度の Ni 添加で常温衝撃値が上昇する理由はこれによるものである。
- 3) 高密度焼結鉄の常温衝撃試験でしばしば観察される異常脆性は、Ni を添加しても相変わらず現われるが、多量の Mo、たとえば 1200°C 焼結の場合 4% 以上の添加で消失する。

終りに本研究に種々ご指導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を始め鉄鋼材料研究室の諸氏および卒業研究として熱心に協力された石田安正工学士（現株式会社神戸製鋼所）に対し、厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 木下, 徳永, 小林: 粉体および粉末冶金, 13 (1966), 236.
- 2) W. D. Jones: *Fundamental Principles of Powder Metallurgy*, Arnold, London, (1960), 452.
- 3) W. A. Fischer et al: Arch. Eisenhüttenwes., 41 (1970), 489.
- 4) たとえば, A. F. Kravic and A. B. Gloor Jr.: *Powder Metallurgy*, 9 (1966), 185.
- 5) 黒木, 徳永: 粉体および粉末冶金, 16 (1969), 259.
- 6) 黒木, 徳永: 粉体および粉末冶金, 20 (1973), 49.
- 7) C. Servant and G. Cizeron: *Mém. Sci. Rev. Métallurg.*, 64 (1967), 865.
- 8) 野原, 平野: 日本金属学会秋期大会一般講演概要, (1971), 143.
- 9) 北島: 鋼の強靱性 (*Toward Improved Ductility and Toughness*), Climax Molybdenum Development Company (Japan) Ltd, Tokyo, (1972), 143.
- 10) W. P. Rees et al.: J. Iron Steel Inst., 177 (1954), 93.
- 11) 庄司: 粉体および粉末冶金, 12 (1965), 22.