研 究

固液相加圧による鉄系焼結材*

亀岡 猛**, 馬島 梓***, 木村 尚**

Takeshi Kameoka, Azusa Majima and Takashi Kimura: Hot Pressed Iron Alloys in the Presence of Liquid Phase.

In Fe-X-C ternary system (X: carbide-forming element), high density ferrous sintered alloys were obtained by supersolidus hot pressing process. A relatively low pressure of 10 kg/cm² was applied to mixtures of iron, graphite and carbide-forming element powders, which were heated to the range between solidus and liquidus lines of Fe-2% C in iron-cementite phase diagram. Tungsten or chromium was found to be the most effective to the mechanical properties as the third additive element. Further improvement in strength was obtained by the addition of the fourth element, Cu or Ni, due to strengthening of the matrix phase in the Fe-X-C alloy. For example, Fe-15%W-1%Cu-2.4% C alloy made by this process provided a bend strength of 300 kg/mm² and a hardness of H_RC 50. Addition of 1%V, one of the fourth elements, made the wear resistance much improved.

(Received February 6, 1976)

I ま え が き

鉄系焼結合金の強さをますますは密度を上昇させることが有効である。最近新しい着想で固液相を利用して焼結することがカナダの Lund^{1,2,3)} らによって研究された。一方溶湯を冷却する過程の固液相において塑性加工を加える、いわゆる溶湯鍛造⁴⁾や、同じような考えで逆に溶解材を固液相に加熱して押出し加工を行なうことも研究されている⁵⁾。本研究は焼結過程で合金化を行ないながら固相と液相の共存する温度範囲で圧縮成形することにより、低い圧力で高密度化を達成しようというものである。Fe-C 系平衡状態図の固液相共存範囲で圧力をかければ、容易に密度があげられると考えその可能性を明らかにした⁶⁾。本報ではさらに本方法の応用を広げるために Fe-C 系に炭化物生成元素を添加した 3 元系、さらに母体相の強化のために Cu, Ni の添加あるいは耐摩耗性向上のため V を添加した 4 元系について密度、曲げ強さ、硬さ、摩耗量を検討した。

II 実 験 方 法

II-1 使用粉末

実験に使用した粉末は Table 1 に示した通りである。炭化物生成粉末には炭化物あるいはフェロアロイのできるだけ細かい粉末を選んだ。

焼結中に生成する炭化物を Cr₇C₃, WC, Mo₂C, VC,

TaC, NbC となると仮定し、これら炭化物生成に必要な炭素量を決めた後、鉄に対して炭素が 2% になるように添加炭素量を黒鉛粉で調整した。Fe-C 系状態図で固液相範囲の最も大きな成分を選べば実験がやりやすいと考え 2% C を採用した。また、Cu は炭化物を形成せず、Ni は鉄鋼中においてはほとんど炭化物を形成しないと仮定した。

3 元系では Mo の 10% を除き Cr, W, Ta, Nb, V の添加量を 15% 一定として NC-100-24 還元鉄粉との混合粉を用い、4 元系では Cr または W を 15% 一定とし、Cu, Ni, V をそれぞれ 3% まで添加した混合粉を用いた。混合は振動ミルを用い 30 分行なった。

II-2 試料作成方法

Fig. 1 に装置の概略を示した。加熱はタンマン炉を利用して行ない、黒鉛型の中に内径 50×10 mm のアルミナ製の型をはめ込みアルミナ製の上下パンチで成形できるようにした。黒鉛型に 2 個所穴をあけ熱電対を挿入し温度制御と記録を行なった。30 g の粉末を型に入れ圧力 10 kg/cm² をかけながら 40°C/min の昇温速度で昇温し、焼結温度に達した後保持時間を 30 分一定とした。焼結温度は炭素量に応じ最も効率よく密度の上昇する温度を選んだ。冷却は加圧したまま常温まで炉冷した。

* 昭和50年度本協会春季(東京)大会にて発表, 昭和51年2月6日受理

** (株)豊田中央研究所 〒468 名古屋市天白区久方2-12

*** 釧路工業高等専門学校 〒084 釧路市大葉毛128

Table 1. Properties of powders used.

	Powder	Composition	Particle size distribution (mesh)						Commercial name
			100	150	200	250	350	-350	
Iron powder	Fe	>97	0	15.2	32.3	13.1	19.2	19.9	NC 100-24 Atomel 4600
	FeNiMo	2Ni, 0.5Mo, balFe	6.0	21.4	26.7	9.6	15.2	20.6	
Ferroalloy powder	FeCrC	61.7Cr, 6.83C, 1.6Si	0	4.0	12.9	7.5	9.5	63.5	
	FeNb	59Nb, 3.6Ta		0	0.7	7.3	24.0	67.2	
	FeMo	61.4Mo		23.6	24.1	4.2	9.1	42.1	
	FeV	80.1V, 0.1C		5.3	23.7	19.9	17.2	33.9	
Carbide powder	Cr ₃ C ₂		0	1.0	58.5	22.2	15.0	2.7	Average 5.6 μ Average 1.4 μ
	WC	6.1C						100	
	TaC	6.2C						100	
Addition element	Cu		0	4.2	26.7	27.0	21.7	20.4	CE8A Carbonyl nickel type B ACP
	Ni							100	
	Graphite	>99.5					10	90

Fig. 1 (A) Schematic diagram of apparatus.
(B) Mold.

II-3 諸性質の測定

焼結後熱処理を行なった試料について密度は水浸法により測定し、曲げ強さはインストロン型万能試験機で支点距離 30 mm の 3 点曲げ試験 (移動速度 5 mm/min) により測定した。摩耗試験は大越式迅速試験機により回転子に SUJ 2 種を用い乾燥状態で接触荷重 13.2 kg, 摩耗距離 600 m, 摩耗速度 0.98 m/sec で行なった。顕微鏡組織は 5% ナイタルで食刻して観察した。硬さ, 摩耗量は 3~6 点の平均値を示した。

III 結果および考察

III-1 Fe-X-C 系 (X: Mo, W, Cr, Nb, V, W)

Table 2 に各種の Fe-X-C 系合金の焼結温度, 密度, 硬さ, 曲げ強さ, 摩耗量を示した。

Fe-2% C 合金の場合焼結温度は 1200°C が適当であることが分っているが⁶⁾, Mo, W, Cr, Nb, V などの炭化物生成元素を添加した場合でも密度上昇には 1200°C が適当な温度であることが分った。これらの炭化物生成元素を添加した 3 元系では初め予想したように炭化物生成元素の添加量に相当する炭化物が生成し, ち密化を促進

Table 2. Properties of supersolidus hot pressed Fe-X-C alloys and sintering temperature.

Composition	Sintering temp. °C	Density g/cm ³	Hardness H _{RC}	Bending strength kg/mm ²	Wear volume mm ³
Fe-10Mo-2.4C	1180	7.52	51.3	92.3	0.332
Fe-15W-2.2C	1225	8.23	51.2	188.1	0.295
Fe-15Cr-3.2C	1204	7.36	64.0	116.0	0.184
Fe-15Nb-3.4C	1200	7.20	62.0	102.9	0.198
Fe-15Ta-2.7C	1245	7.52	32.9	122.2	0.534
Fe-15V-4.1C	1200	6.62	57.4	93.3	0.099

Heat treatments: Fe-15Cr-C; Oil quenched from 950°C for 1 hr and tempered at 200°C for 2 hr
Others; Oil quenched from 1000°C for 1 hr and tempered 600°C for 2 hr

するための液相は主に Fe-2% C から発生したと大雑把に考えてもよさそうである。

Ta, V を添加したものは密度が上がりやすく理論密度比90%程度であるが, Mo, Cr, W, Nb を添加したものは95%以上に達し本方法の効果が認められた。

硬さは Cr, Nb を添加したものが硬く H_{RC} 60 以上あり, Cr を添加したものでは全炭素量が多いものほど硬くなった。Mo, W, V を添加したものは H_{RC} 50 以上となりこれら3元素の中ではVを添加したものが最も大きな値を示した。

曲げ強さはWで添加したものが 188 kg/mm^2 で最も大きかった。

摩耗量はVを添加したものが0.099と著しく少なく耐摩耗特性がすぐれていることを示し, 次に Mo, W, Cr, Nb を添加したものはいずれも0.2~0.3程度, Ta を添加したものは0.5と多かった。Vを15%添加したものでは摩耗量は少なくなったが逆に曲げ強さは低下したので耐摩耗性向上のための添加元素と考えてよいことが確認できた。

本方法による Fe-X-C 系3元合金に有効な炭化物生成元素としては曲げ強さの大きい点で W, 硬さが大きな Cr を選んで適当な添加量を検討した。

Ⅲ-2 Fe-W-C 及び Fe-Cr-C における W, Cr 添加量の影響

各種炭化物生成元素の中で最も効果のあった Cr およ

Fig. 2 Effect of W or Cr content on bending strength, hardness and wear volume.

Heat treatments: W; Oil quenched from 1000°C for 1 hr and tempered at 600°C for 2 hr
Cr; Oil quenched from 950°C for 1 hr and tempered at 200°C for 2 hr

びWについて添加量を5から20%まで変化させて, その影響を検討した。Fig. 2 に曲げ強さ, 硬さ, 摩耗量に対する Cr, W の添加量の影響を検討した。

W添加量とともに曲げ強さは増加して15%で最大を示し, 硬さは添加量に対しほとんど変化しなかった。摩耗量は添加量を多くするとしだいに少なくなった。

Cr 添加の場合はWと若干様相を異にし, 曲げ強さは添加量の増加にともない10~15%まではわずかながら上昇したが, 20%になるとかえって減少し, 硬さは添加量が大きなほど増大した。摩耗量だけはW添加と同様添加量増加にともなって少なくなった。

Fe-X-C (X: Cr, W) 3元系では諸性質から判定して15%が適当であると考えられる。

Ⅲ-3 Fe-X-Y-C 4元系 (X: Cr, W) における Cu, Ni, V 添加の影響

Cr あるいはWを添加した Fe-X-C 系に粉末冶金で一般に利用されている Cu, Ni の添加による母体相の強化を試みた。また耐摩耗特性の向上が期待できるVの添加を検討した。

Fe-15W-2.4C に Cu, Ni, V をそれぞれ3%まで添加した場合の曲げ強さ, 硬さ, 摩耗量に及ぼす第4元素の影響を Fig. 3 に示した。1% Cu, Ni の添加によって曲げ強さは最大を示し, 1%添加では 300 kg/mm^2 を越えるものが得られた。Vの添加はわずかでも曲げ強さは低下した。いずれの元素を添加しても硬さはほとんど変化なかった。摩耗量は Cu, Ni の添加によってわずかに減少したが, V 添加では1%の添加で顕著に減少しそれ以上添加量を増加してもあまり変わらなかった。

Fe-15Cr-3.7C に Cu, Ni, V をそれぞれ3%まで添加し

Fig. 3 Effect of Ni, Cu, V content on bending strength, hardness and wear volume.

Heat treatments: All; Oil quenched from 1000°C for 1 hr and tempered at 600°C for 2 hr

Photo. 1 Photomicrographs of hot pressed iron alloys in the presence of liquid phase.

Y: a), e) 0%; b), f) 1%Cu; c), g) 1%Ni; d), h) 1%V

た場合の曲げ強さ, 硬さ, 摩耗量に及ぼす第4元素の影響を Fig. 4 に示した. この場合は Cu, Ni のいずれを添加しても曲げ強さの向上は見られずかえって減少する傾向を示した. 硬さは1%の添加で少し上昇したが2%以上ではかえって減少した. 摩耗量はVの添加により著し

く減少したが, Ni, Cu 添加ではほとんど変化なかった.

Photo. 1 に Fe-15W-2.4C, Fe-15W-Y-2.4C 系, 及び Fe-15Cr-3.7C, Fe-15Cr-Y-C 系の顕微鏡組織を示した. Photo. 1 からわかるように炭化物の形状, 分布状態は第4添加元素によってほとんど影響されていない. W添加

Fig. 4 Effect of Ni, Cu, V content on bending strength, hardness and wear volume.
Heat treatment: All; Oil quenched from 950°C for 1 hr, and tempered at 200°C for 2 hr

の場合は網状セメントが認められ WC 粒子は原料粉程度の大きさで細かく比較的均一に分布しているが、Cr の炭化物は WC に比べはるかに大きく原料の粒径より大きな粒子となっており、粒子同志が連続する傾向があり、このことは焼結過程の粗大化か、固液相焼結中に凝集などが起こったことが考えられる。

以上のように最初に意図した通り多元系鉄系合金の場合にもわずかな圧力でち密化が可能であった。圧粉体中の鉄粉と黒鉛粉が昇温過程で焼結するとともに固相反応で合金化し、固相線以上で合金の液相が細かく出現することによって 10 kg/cm² 程度の圧力で十分にち密化が行なわれるという仮定は確認された。炭化物の固相中あるいは液相中での挙動については今後さらに検討を加えねばならない。

溶解材の Al-Cu-Si 合金を固液相温度に加熱して押出し加工の場合は 2 t/cm² の高い圧力が必要とされ⁷⁾、液相の出現による効果は粉末ほど十分でないと考えられる。一方 Flemings ら⁸⁾ は熔融状態から固液相のスラリー状金属を作り加圧成形することによって欠陥の少ない樹脂状晶のない鑄造品を作れることを提唱している。粉末を用いれば攪拌装置も必要なく容易に加圧成形が可能であると考えられる。

Lund ら⁹⁾ の場合は Fe-0.9% C 合金について加熱による合金化を行なった後に液相焼結だけを期待しているので 1425°C という高温が必要であるが本研究のように炭

素を増加してわずかな荷重をかければ低温度でち密化は促進されることが確認された。

IV 結 言

Fe-C 系に炭化物生成元素 (Cr, W, Mo, V, Nb, Ta) を添加した Fe-X-C 3 元系とさらに Fe-W-C, Fe-Cr-C 3 元系に Cu, Ni, V を添加した 4 元系の混合粉末を液相が生ずる温度まで加熱し且つ 10 kg/cm² で加圧することによりち密化と合金化を行ないその特性を検討した。得られた結果は次の通りである。

(1) 固液相における加圧によってとくに水素のような保護雰囲気を用いる必要もなく、今までの粉末冶金に比較すると極めて低い成形圧力で多元系の鉄系高密度合金が得られた。

(2) Fe-X-C 3 元系では曲げ強さの向上に対しては W, Cr の添加が最も効果的で 15% が適当であった。

(3) Fe-15W-Y-C 4 元系では 1% Cu あるいは 1% Ni の添加により曲げ強さを向上させることができ、300 kg/mm² のものが得られた。硬さは添加によってあまり変化しなかった。V の添加は曲げ強さよりも耐摩耗性の向上に効果があった。

(4) Fe-15Cr-Y-C 4 元系では Ni, Cu 添加により曲げ強さ、硬さはあまり改善がみられず、むしろ低下する傾向がみられた。V の添加により耐摩耗性向上に効果が大きかった。

終りに本研究の遂行にあたり、多くの援助と助言を賜った豊田中央研究所粉末冶金グループの方々にお礼申し上げる。

文 献

- 1) L. Cambal and J. A. Lund: Int. J. of Powder Metallurgy, **8** (1972), 131.
- 2) J. A. Lund, R. G. Butlers and C. H. Weaver: Powder Metallurgy Int, **4** (1972), 173.
- 3) J. A. Lund and Sathish Rao Bala: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Vol. 6, H. H. Hausner, W. E. Smith Ed. MPIF, APMI, Princeton, (1974), 409.
- 4) たとえば、鈴木、落合、伊藤、白柳、栗野：名古屋工業試験所報告, **10** (1961), No. 5, 299.
- 5) 福岡：生産研究, **25** (1973), 457.
- 6) T. Kimura, A. Majima and T. Kameoka: Int. J. Powder Metallurgy, To be Published.
- 7) 吉川、大藤、浅枝：日本機械学会講演論文集 No. 740-15 (1974), 243.
- 8) D. B. Spencer, R. Mehrabian and M. C. Flemings: Metal. Trans. **3** (1972), 1925.