研 究

鉄 粉 末 の 加 圧 焼 結*

木 下 実**, 寺 井 良 平**

Makoto Kinoshita and Ryohei Terai: Pressure Sintering of Iron Powder.

Pressure sintering was carried out with atomized iron powder in graphite die at 600° to 1150°C under the pressure of 50 to 550 kg/cm². The densification behavior of the powder compact and the microstructure of the sintered body were investigated.

Under a constant pressure, maximum density was obtained by sintering at 850° or 900°C. When sintered at 900°C under 550 kg/cm², density reached about 7.81 g/cm³, the highest value attained in this investigation. As the pressure increased, the temperature at which densification started decreased and the density increased. Carburization was observed in the surface part of the compact when sintered above 950°C.

In the early stage of pressure-sintering, plastic deformation of the powder particles was thought to be a predominant densification mechanism, and from the densification behavior, the yield stress values of the iron particles were estimated at the temperature range from 600° to 900°C. Diffusion mechanisms seemed to become operative in the later stage.

(Received July 15, 1976)

I 結 言

鉄系材料の焼結体を作るには、通常、鉄粉末を高圧力で室温成形し、得られた圧粉体を調製雰囲気中で加熱して焼結する方法が用いられている。焼結体の密度は焼結温度によってももちろん異なるが、實際上、室温成形時の密度によってほぼ定まっている。

焼結体の機械的強度などはその密度によって大きく影響される。焼結の際の緻密化の点からすれば、上述の室温成形—焼結法によるよりも、高温時に試料に圧力を加えて焼結する、いわゆるホットプレス法が有効であるが、生産性が良くないこともあって、このホットプレス法による鉄系材料の焼結はほとんど行われていない。

本報告は、アトマイズ鉄粉についてホットプレス焼結を試み、緻密化挙動や得られた焼結体の組織などについて検討したものである。

II 実 験 方 法

II-1 焼結と緻密化測定

神戸製鋼所製のアトマイズ鉄粉(3J0M)を用いた。顕微鏡観察によると、10~20 μ 程度の丸い粒子が集まった塊状粒子が多い。

焼結実験で用いたホットプレス炉の構造の概略をFig. 1に示す。鉄粉を黒鉛型に充填し、この型を高周波誘導加熱した。型にあけた孔にPR熱電対を入れて温度を測定し、出力を調節して型の温度を制御した。油圧ポンプ

を用いて下方よりラムテーブルを介して試料に圧力をかけた。

600°から1150°Cの温度範囲、50から550 kg/cm²の圧力範囲で焼結実験を行った。通常の黒鉛材では実用上300 kg/cm²が限度であるので、この実験では東洋炭素製の高強度黒鉛材(CV-6)から作った型、押し棒その他の部材を用いた。室温より所定の圧力をかけたまま昇温させた。高周波誘導加熱の特長として昇温に要する時間は短く、8 kWの一定出力で1000°Cまでの所要時間は約13.5分間であった。所定温度に到達してからその温度で30分間保持し、その後圧力を除いて放冷した。

試料の寸法は20 mm角あるいは25 mm径である。鉄粉の充填量は、理論密度(X線的には7.874 g/cm³¹⁾)にまで焼結した時に試料の高さが約9 mmになる量とした。次に述べるように、ホットプレス中の試料の緻密化を測定したが、このためには鉄粉の充填量の多い方がラムテーブルの動きが大きくなるので測定しやすいことになる。しかし試料の高さが径に比べて大きくなると試料中の圧力分布が悪くなる²⁾ので、あまり多量充填することはできない。

ホットプレス中の試料の緻密化状況を、ダイアルゲージによるラムテーブルの動きの測定から調べた。この際、

* 昭和51年5月本協会春季(東京)大会にて発表、昭和51年7月15日受理

** 大阪工業技術試験所、〒563 池田市緑丘1丁目8-31

Fig. 1 Hot-pressing furnace.

加熱によって黒鉛型、押し棒、耐火物などが膨張するので、焼結実験と同じ圧力、加熱スケジュールでブランク実験を行い、ラムテーブルの動きの補正を行った。この測定と、放冷後に取り出した試料の寸法、密度とから、ホットプレス中の試料の密度変化が求められる。すなわち、最終密度から各時点での密度を求める方法であって、室温時まで逆算したとき、例えば 250 kg/cm^2 焼結シリーズの試料の逆算密度は $3.91 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ であり、このような方法としては良い一致であると思われる。

II-2 組織観察など

焼結試料の切断面を研磨した後、3%硝酸アルコール溶液でエッチングし、検鏡した。高温焼結試料では黒鉛型と接している部分で滲炭が起っていることを認めたので、いくつかの試料について EPMA によって炭素の分布状態を調べた。

焼結試料の各部位から約 3 mm 角の試片を切り取り、 α -アルミナを標準試片として示差熱分析を行った。また試料表面部から約 20 mm 長さの試片を切り取り、溶融石英を標準試片として熱膨張曲線を求めた。

III 結果と考察

III-1 緻密化曲線

各圧力でのホットプレス中の緻密化曲線の例を Fig. 2 に示す。Fig. 2(b) には温度曲線を示してあるが、所定温度までこれにしたがって昇温させて保持した時の試料の密度変化をあらわしている。

900°C 以下の温度に対する緻密化曲線は、所定温度に到達した時の密度は異なるが、その後の保持中の緻密化

の挙動はほぼ同じであり、時間の経過と共に緻密化の進行が遅くなり、長時間保持すればある一定の密度に収斂する傾向を示している。 950°C 以上の温度でホットプレスした場合、所定温度に到達した時の密度は大きいですが、その後の密度増加は少なく、 $950^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 保持では密度は反って少し減少する傾向が認められた。 1200°C での焼結も行ったが、所定温度に到達して数分後に試料の融解が認められ、十分な焼結試料が得られなかった。これは滲炭のため、炭素分の多くなった表面部分で液相が生じたためと考えられる。

Fig. 3 は焼結試料の圧力-温度-密度の関係を示したものである。先の緻密化曲線で認められたように、いずれの圧力の場合にも 850°C あるいは 900°C 焼結で最大密度の試料が得られている。

900°C を越えると鉄は α 相から γ 相に変態し、この変

(a) 50 kg/cm^2 hot-pressing. (b) 100 kg/cm^2 hot-pressing. (c) 400 kg/cm^2 hot-pressing.

Fig. 2 Densification curves.

Fig. 3 Densities of the compacts hot-pressed for 30 min.

態によって鉄の自己拡散係数が約3桁低下する³⁻⁶⁾。このために γ 相での低い温度では α 相の高い温度におけるよりも焼結の進行が遅いと言われている⁷⁾。本実験でもこれが認められたと言えるが、後で述べるように緻密化が鉄粉の変形充填によって支配されるとすれば、900°C以上の温度で緻密化が悪いのは α 相よりも γ 相の方が変形抵抗が大きいためではないかと思われる。 γ 相では滲炭が顕著に起るが、本実験の場合滲炭層は厚さ1 mm以下であり、試料全体としての理論密度の変化はわずかであって、Fig. 3 にみられる900°および950°C焼結試料の密度の差の原因となり得ない。

この高温域でも温度が高くなると緻密化はやや速くなるが、850°~900°C焼結時の密度を越える試料は得られなかった。したがって高密度の焼結体を得るには850°~900°Cで圧力を大きくすることが有効である。例えば900°C, 550 kg/cm²の条件で焼結した場合、気孔率が1%以下である約7.81 g/cm³の密度の焼結体が得られた。またこの900°C以下、すなわち α 相での焼結では試料のごく表面を除けばほとんど滲炭が起らないのも特徴である。

III-2 昇温中の緻密化

室温から約1000°Cまで昇温中の試料の密度増加の様子を温度に対して示したのがFig. 4である。圧力が大きくなると室温時の密度も大きく、緻密化が始まる温度も低下し、その後の昇温中の密度増加も急速である。

Fig. 4 Density increase during heating up period.

この昇温中の緻密化曲線は、ほとんど密度が増加しない温度域とほぼ直線的に増加する温度域に分けられる。それぞれの温度での曲線の直線部分の延長線の交点を緻密化が著しくなる温度とすれば、50 kg/cm²の場合その温度は約580°Cであるのに対して、550 kg/cm²の場合約410°Cに低下している。

III-3 焼結速度式による検討

900°C以上の温度で焼結中の緻密化挙動は相が異なることおよび滲炭が起るために複雑であると考えられる。したがって以下では900°C以下での緻密化についてのみ検討した。

緻密化については各種の速度式が提案されている。しかしながら、それらにこの実験での値を適用した場合いずれも満足する結果は得られなかった。例えばホットプレスについて広く用いられているMurrayらの示す式⁸⁾に適用して得られる実験曲線も、また通常焼結について用いられているlog(収縮率)対log(時間)の関係の実験曲線も初期段階では適合性が認められなかった。またこれらの実験曲線は、前者の関係式によるとその勾配(勾配には粘性係数が含まれ、これが温度によって変化するものと考えられる⁹⁾)、また後者の関係によるとその位置(一般的に $(\Delta V/V) = At^n$ の式で示され、 A には拡散係数が含まれる⁹⁾)が温度によって変るものと考えられるが、後期段階においてもこのような温度依存性が認められなかった。Fig. 5 にlog($\Delta V/V$)対log t (V は初めの体積、 ΔV は収縮量)の関係の実験曲線の例を示すが、900°Cの実験曲線は800°C, 700°Cのそれと重なっている。しかし、後期での曲線の勾配が約1/3あるいは約2/5になっていることは後期段階では粒界あるいは内部拡散が支配的になっていることを示すものと考えられる⁹⁾。また金属圧粉体の焼結について用いられている速度式の一つ $(\alpha/(1-\alpha) = (k_0 t)^n)$ 、 α は $(V_0 - V_t)/(V_0 - V_i)$ で、 V_0 は焼結前の体積、 V_s は時間 t における体積、 V_i は理論密度の時の体積¹⁰⁾)でも検討を行った。緻密化が拡散支配であるならば、約60 kcal/molの活性化エネルギー³⁾に相当する温度依存性が認められるものと思われるが、この速度式においても同様に温度

Fig. 5. The relation between log $\Delta V/V$ and log t for 100 kg/cm² hot-pressing

依存性が認められなかった。

Ⅲ-4 保持中の初期段階の緻密化

緻密化速度の変化の様子を示したのが Fig. 6 である。 ρ は相対密度であるが、これは鉄の X 線理論密度をもとにして求めた。プロットの傍の数字は所定温度に到達後の経過時間 (分) である。初期では緻密化速度、 $d\rho/dt$ は大きくまたその変化も急速で、最初の約10分間までである気孔率の値に向って変化している。この段階が

(a) 100 kg/cm² hot-pressing.

(b) 250 kg/cm² hot-pressing.

(c) 400 kg/cm² hot-pressing.

Fig. 6 The relations between densification rate and porosity.

各種の緻密化速度式で適合性の良くなかった範囲である。温度が高く、あるいは圧力が大きくなるにしたがって全体として低気孔率側へ移動しているが、緻密化速度が変化の様子は同じと言える。

ホットプレス中の緻密化の機構としていろいろなのが考えられているが、初期段階では粒子の接触面に外部から加えられた応力が集中し、この付近で塑性変形が起って緻密化するのが支配的機構ではないかと考えられる^{11,12}。アルミナやマグネシアなどの酸化物のホットプレスにおいても、Fig. 6 のように緻密化速度の大きいまたその変化の大きい初期段階が認められ、この段階の緻密化を粒子の接触面付近で起る塑性変形によるものとして解析し、妥当と考えられる結果が得られている^{13,14}。酸化物よりも鉄などの金属ではより変形しやすいと考えられるので同様な取り扱いを行った。

Fig. 7 に 6 配位および 8 配位の場合の変形モデルと、変形量、気孔率、実効応力係数 (F , 接触面にかかる応力と外部からの応力の比) などの関係式を示す¹⁵。ここで F は (粒子の表面積) / (接触面積) と考えている。

Fig. 6 で初期の緻密化速度の延長上の、 $d\rho/dt$ が 0 になる気孔率の状態が接触面での応力と鉄粉粒子の降伏応力とが平衡になる状態と考えた。したがってこの気孔率から上述の気孔率と実効応力係数の関係を用いて鉄粉粒子の降伏応力の値を推定することができる。Fig. 8 は 6 配位に対する関係から求めたものである。圧力が違えば 2 倍程度の差があるが、高温になるほど推定降伏応力は小さくなり、600°C で 10~15 kg/mm², 700°C で 4~7 kg/mm², また 800°C では 3~5 kg/mm² となる。炭素鋼の抗張力 (降伏点より大きい) の温度変化をみると、室温より約 300°C まで変わらず、600°C で室温時の約 1/2, 800°C で約 1/6 となっている¹⁵。一方炭素分の少ないアームコ鉄の室温時の抗張力は 18~25 kg/mm² とされているので¹⁶、上述の関係からは 600°C で 9~13 kg/mm², 800°C で 3~4 kg/mm² の抗張力になるものと考えられ

Fig. 7 Deformation models and their characteristics.

る。したがってここで推定した降伏応力の値は大きくは間違っていないものと思われる。セラミックスよりも変形しやすいと思われる鉄粉のホットプレスでは塑性変形

Fig. 8 Estimated yield stress of iron particles.

による緻密化が初期段階では支配的機構で、後期段階では拡散支配になっていくものと考えられる。

Ⅲ-5 焼結試料の組織

Photo. 1 に試料内部の組織の例を示す。

圧力が小さい場合、単に原料粒子が押しつまった組織であり、 1000°C 以上の焼結試料も空隙が多く、粒子成長もほとんど起っていない。圧力が大きくなるほど空隙は少なく、 400 kg/cm^2 以上の圧力で顕著であるが $750^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 焼結試料では $5\sim 10\mu$ 程度の細かい粒子より成り、一部この細かい粒子より成る元の粒子が認められる。そして 1000°C を越えると粒子成長が起り、 1150°C 焼結では 100μ 程度の粒子となっている。このことは圧力によって $750^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度域で一度塑性変形を受けあるいは壊されて緻密化し、温度が高くなると細くなった粒子が成長するものと考えられる。

高温で焼結した試料では表面部分で滲炭が起っている。滲炭層は温度の高い試料ほど、また圧力の小さい低密度の試料ほど厚くなる傾向があるが、この焼結条件で

Photo. 1 Microstructures of the hot-pressed compacts.

Photo. 2 Microstructures near the surface of the compact hot-pressed at 1100°C under 250 kg/cm².

は1mm以下であった。低密度の試料では空隙が多いので雰囲気から滲炭するものと考えられる。900°C以下の温度で焼結した試料では、ごく表面を除いて滲炭層を認めることはできなかった。

Photo. 2は滲炭層の組織の例を示したもので、(a)は試料の表面部、つづいて(b)、(c)と内部に入ったところの組織である。(a)ではパーライトの中に白く光ったセメントタイトが存在している。(b)ではパーライトのみであり、(c)ではフェライトの粒子の一部にパーライトが認められる¹⁷⁾。したがって高温で焼結した試料の最外部では炭素量が多く、内部になるにしたがって炭素量は少なくなる。このことは次のEPMAによる線分析の結果とよく対応している。

高温焼結試料について行った線分析の結果の例をFig. 9に示す。炭素の特性X線強度の変化の様子から表面より1~4の部分に分けられる。すなわち1はPhoto. 2の(a)の組織に相当し、また2は(b)に、3は(c)に、4は炭素がほとんどない部分の組織に相当する。1の部分ではセメントタイトが存在するために炭素量の多いピークが認められ、そのバックグラウンドはパーライト組織の2の部分の炭素量とほぼ同じである。

表面部分で滲炭していることは熱膨張の測定や示差熱分析からも判かる。Fig. 10は代表的な例として1100°Cおよび800°C焼結試料の表面部の試片について測定した結果である。高温焼結試料では約730°C、低温焼結試料では約920°Cで変化が起っていることを示している。

Fig. 9 Distribution of carbon in the cross section of the compact hot-pressed at 1100°C for 30 min.

Fig. 10 Thermal expansion and DTA curves about the surface specimens.

a: hot-pressed at 1100°C, b: hot-pressed at 800°C.

920°Cは鉄の $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態点に、730°Cはフェライトーセメントタイト共析変態点に相当する。高温焼結試料でも滲炭表面層を取り除いた内部のみの試片では約920°Cでの変化のみを示した。なお焼結体の200~400°Cにおける熱膨張率は約 $1.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。

IV 総 括

黒鉛型を用いて50~550 kg/cm²の圧力範囲、600~1150°Cの温度範囲でアトマイズ鉄粉のホットプレスを行い、緻密化挙動と得られた焼結体の組織について検討した。

1) 同一圧力下では、850~900°C焼結で、すなわち α 相での焼結で極大密度が得られ、それ以上の温度での焼結では密度はかえって低下した。焼結体の密度に対する圧力の効果は著しく、550 kg/cm²、900°C焼結の場合、気孔率1%以下の焼結体を得られた。また圧力が大きくなると緻密化が起る温度が低下した。

2) 950°C以上の温度で焼結した場合、黒鉛型と接している試料表面部に滲炭相が認められた。とくに1150°C以上では部分的に融解するために満足な焼結体は得られなかった。

3) ホットプレスの初期段階では粒子の塑性変形に

よる緻密化が支配的な機構であると考えられ、変形モデルから鉄粉粒子の降状応力を推定した。後期段階では拡散支配になるものと考えられた。

文 献

- 1) ASTM Index Card, 6-0696.
- 2) W. D. Kingery: "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons (1960), 44.
- 3) F. S. Buffington, K. Hirano and M. Cohen: Acta. Met., **9** (1961), 434.
- 4) Th. Heumann and R. Imm: J. Phys. Chem. Solids, **29** (1968), 1613.
- 5) C. M. Walter and N. L. Peterson: Phys. Rev., **178** (1969), 922.
- 6) D. Graham: J. Appl. Phys., **30** (1969), 2386.
- 7) 粉末冶金技術協会編: "粉末ヤ金総説: 焼結機構", 日刊工業新聞社 (1964), 151.
- 8) P. Murray, D. T. Livey and J. Williams: "Ceramic Fabrication Processes", ed. W. D. Kingery, p. 147, John Wiley & Sons (1958).
- 9) R. L. Coble: J. Amer. Ceram. Soc., **41** (1958), 55.
- 10) M. Tikkanen: Planseeber. Pulvermet., **11** (1963), 70.
- 11) A. K. Kakar and A. C. D. Chaklader: J. Appl. Phys., **38** (1967), 3223.
- 12) A. K. Kakar and A. C. D. Chaklader: ibid., **39** (1968), 2486.
- 13) 木下, 浜野: 窯業協会誌, **80** (1972), 239.
- 14) 木下, 小瀬, 浜野: ibid., **81** (1973), 43.
- 15) 日本金属学会編: "金属便覧", 丸善 (1952), 530.
- 16) 日本金属学会編: ibid., 丸善 (1952), 510.
- 17) 佐藤知雄編: "鉄鋼の顕微鏡写真と解説", 丸善 (1963), 22.