研 究

Master Mix 法による Fe-P 系焼結合金の伸びの改善*

河 野 通**

Tohlu Kohno: Improvement of Elongation of Fe-P Sintered Alloy by Means of Master Mix Method.

Producing Fe-P sintered alloy by means of master mix method was attempted.

The results obtained are follows;

- 1) The maximum point appears at the effect of P on the sintering vs. admixed weight of the master mix owing to complex of two factors; P content in the master mix and the interface area between Fe powders (matrix) and master mix.
- 2) In this master mix method, as the diffusion of P is very fast, eutectic liquid is not generated during sintering process, so that pores in the structures are extremely spheroidized by solid α phase sintering.
- 3) Elongation of sintered compacts is extremely improved by this master mix method, and it is because of the pore structure that fine spheroidized pores are homogeneously distributed.

(Received August 22, 1977)

I 結 言

Fe に P を微量添加することによって、その強度が著しく改善されることは古くから知られており、それに関する研究も二、三みられるが¹⁻⁴⁾、我国ではいまだ工業的な生産はなされていない。その理由の一つは、Fe 粉への P の添加方法によって焼結体の機械的性質が大きく左右されるからである。すなわち、Fe-P 焼結合金を製造する場合には、Eisenkolb⁵⁾ も指摘しているように、微量の P を Fe 粉に、どのような形でいかに混合するかが、最も重要な点であろう。そこで、今回は、微細な Fe₃P 合金粉と微細な Fe 粉とを配合して、P 濃度を低くした、いわゆる Master Mix 粉を調整し、それを P 源とした。この Master Mix 法を採用することにより、微量 P の Fe 粉への均質添加がはかれるばかりでなく、マトリックスである粗大 Fe 粉粒子間で構成される空隙に Master Mix 粉が充填され、空孔の微細化、さらに α 相焼結によって空孔が球状化され、焼結体の機械的性質、特に伸びが改善される^{5,6)}と期待したからである。

II 実 験 方 法

Master Mix に使用した Fe₃P 合金は振動ミルで粉碎し平均粒径 1.7 μ (F.S.S.S.) の微粉とした。この Fe₃P 粉に三種類の性状、粒度の異なる微細 Fe 粉 A, B, C† を

† A ; カーボニル粉 (MDF), 2.8 μ , 0.007c%B ; カーボニル粉 (MC), 4.4 μ , 0.016c%C ; 還元粉 (MH 300), 1.3 μ , 0.006c%

配合し、Master Mix 粉を調整した。この Master Mix と Fe 粉 (Höganäs NC100-24) との混合は、最終組成がそれぞれ 0, 0.3, 0.6, 0.9 wt%P となるようにボールミル中で 30 min 間、その粒度や粒径を変化させない程度に充分に乾式で行なった。また比較のために Fe 粉に直接 Fe₃P 粉を添加した混合粉も調整した。成形は 2~7 t/cm² の範囲で行ない、密度測定用に 19.6 $\times$ H (H: 6~7 mm) のタブレット状試料および当協会規定の引張試験片を作製した。焼結は 4 l/min の水素気流中で 900°C~1200°C の範囲でそれぞれ 1 hr 行なったが†, その際昇温は 10°C/min とした。焼結体の機械的性質の測定††には、2 t オルゼン型万能試験機を使用した。

III 実験結果および考察

III-1 Master Mix 混合粉の圧縮性

Master Mix 混合粉の圧縮性を知るために Fig. 1 に示すように、Master Mix の配合量と圧粉密度との関係を調べた。全 P 量は 0.6% で成形は 2 および 5 t/cm² で行なった。Master Mix (A) を配合した混合粉が†いずれの加圧力でも配合量に対して圧粉密度の極大値を有する形を示した。この現象は Fig. 1 の下部に示した見掛密度の

* 昭和48年10月 日本金属学会秋期大会で発表、昭和52年8月22日受理。

** 科学技術庁金属材料技術研究所、(現在 (株)三菱金属中央研究所、大宮市北袋町1-297 〒330)

† 焼結に伴う P の損失は最大でも 8% 以内である。

†† 引張強さおよび伸びの測定は 1 条件 3 本の試験片で行なったが、伸びの測定値は、標点内で破断した値のみを採用した。

Fig. 1 Green density and apparent density vs. admixed weight of master mix, total P content; 0.6%.

● Master Mix A ○ Master Mix B
△ Master Mix C

測定結果からも明らかなように、粗大 Fe 粉粒子間に構成される空隙を微細な Master Mix 粉が充填することによって圧縮性が改善される結果であろう。Master Mix (B) および (C) を配合した混合粉ではこのような現象が明確でなく、Master Mix 中の微細 Fe 粉の性状、粒度によるものであろう。そこで、この圧縮性が最も優れた Master Mix(A) 混合粉の焼結性について次に詳しく検討した。

III-2 Master Mix 混合粉の焼結性

Fig. 2 は Master Mix(A) 混合粉 (全 P 量, 0.6%) を 5 t/cm² で成形し、1100°C で焼結した場合の焼結密度を Master Mix 配合量に対して示した。また比較のために、P を含まない、即ち微細 Fe 粉 A の量を 0~100% 変化させた試料の結果も示した。Fe 粉の粒度の相違による効果を差し引き、P の焼結性に与える効果を直接知るために、各々の点でち密化係数*を計算し、P を含む試料の値から P を含まない試料のそれを差し引き、その結果を Fig. 2 の下部に示した。これによると、焼結性に与える P の添加効果が、Master Mix 配合量 20~30%**のところでも最も顕著であることがわかる。そこで、Master Mix 配合量と焼結体のち密化の関係について考察してみる。

Fig. 3 は Master Mix 配合量とその中の P 濃度 (全 P 量 0.6% の場合) および Master Mix 混合の 5 t/cm² で成形した場合の圧粉密度 (Fig. 1 より転載) を示したものである。Master Mix の配合量が多くなるとその中の P 濃度が減少する。一方 Master Mix 配合量に対する圧粉密度の変化からわかるように、Master Mix の配

* ち密化係数を σ とすれば、 $\sigma = (D_S - D_P) / (\rho - D_P)$ ただし、 D_S : 焼結密度、 D_P : 圧粉密度、 ρ : 理論密度である。

** もちろんこの値は、厳密に言えば、P 添加量、成形圧力、焼結温度、時間等によって多少変化するだろうが、通常の成形条件範囲内では、それ程大きな変化はないものと思われる。

Fig. 2 Relations between admixed weight of Master Mix and sintered density of 0.6% P and P free compacts, and Difference of Densification parameters.

compacting; 5 t/cm², sintering; 1100°C, 1 hr

合量が少ない場合 (20%以下) には、粗大 Fe 粉同士の接触が存在し、ち密化層と粗大 Fe 粉 (マトリックス) 間の接触面積が小さい。圧粉密度が極大となる範囲 (20~30%) では、粗大 Fe 粉間の空隙にち密化層 (Master Mix 粉) が充填され、さらに粗大 Fe 粉がち密化層に丁度分断される形となる。さらに Master Mix を配合した場合には、ち密化層と粗大 Fe 粉間の接触面積の割合は変化せず、ただマトリックス Fe 粉間の mean free path が大きくなる。このように Master Mix 中の P 濃度と、Fe 粉 (マトリックス) と Master Mix の界面積の二つの因子の複合により、Master Mix 配合量に対して焼結性に与える P の効果に極大点が現われるものと考えられる。

Fig. 3 Relation between admixed weight of Master Mix and P content in it and green density pressed at 5 t/cm², total P content; 0.6%.

III-3 焼結体の機械的性質

以上, Master Mix 混合粉の圧縮性ならびに焼結性を考察して P の添加効果が最も顕著である 20% Master Mix 混合粉について, P 添加量, 焼結温度, および焼結密度に対する機械的性質の変化を調べた。

Fig. 4 は, P 添加量に対する機械的性質の変化である。焼結は 1100°C で行ない, 焼結体の密度は約 7.3 g/cc にそろえた。P 添加量 0.6% で引張強さは最大となり, 伸びも比較的大きい。しかし, 0.9% では, 試料は脆化し, 伸びが著しく減少する。この組織を光学顕微鏡で観察する限り, 大きな変化はみられないが, このような現象は, Eisenkolb¹⁾ の実験にもみられ, さらに P を添加すると粒界近傍に Fe-P 化合物が析出するものと予想される。

Fig. 5 は, 最大の引張り強さを示す 0.6% P 添加の場合の焼結温度に対する機械的性質の変化を示したものである。成形は 5 t/cm², 焼結は各温度でそれぞれ 1 hr 行なった。引張り強さ, 伸びおよび密度は焼結温度と共に徐々に増大する。Fe-P 状態図に示されている 1050°C の共晶温度を境界とする大きな変化は認められず, また, E.P.M.A. により P の分析を行なったが Photo. 1 に示すように 900°C で焼結した試料において, すでにマトリックスにはほぼ均一に拡散しており, 本 Master Mix 法において, 合金化が極めて速いことを示し, 組織はほぼ α 単一相の組成になっているものと考えられ, 焼結中に大きな液相発生はないものと思われる*。Photo. 2(A), (B) は共晶温度の前後である 1000°C と 1100°C でそれぞれ焼結した試料の顕微鏡組織を示したが, 両者に明確な相違

は認められない。このため均一に分布した微細な空孔は, 主に固相の α 相焼結により著しく球状化したものであろう。(C) は直接 Fe₃P を添加した試料の組織を比較のために示したもののだが前者と比べて空孔の形状, 分布に大

Fig. 5 Relations between sintering temperature and tensile strength, elongation and density of Fe-0.6%P alloy.
compacting; 5 t/cm², sintering; 1 hr

Fig. 4 Tensile strength and elongation vs. P content.
Sintering; 1100°C, 1 hr
Density ; 7.25~7.33 g/cc

* 密度変化, E.P.M.A. 分析結果および組織観察から, 焼結中に大きな液相発生のないことは断定できるが, 焼結初期のごく微量の液相発生までを否定はできない。伸びが 1050°C~1100°C で10%~20%に大きく上昇しているのは, この現象を示すものかも知れない。

Fig. 6 Tensile strength and elongation vs. sintered density of Fe-0.6%P alloy.

- Master Mix Method (at 1100°C in H₂ for 1 hr)
- △ Direct Addition of Fe₃P (at 1100°C in H₂ for 1 hr)
- Höganäs Data (at 1120°C in dis. NH₃ for 1 hr)

Photo. 1 The E.P.M.A. image of Fe-0.6%P alloy by Master Mix Method sintered at 900°C for 1 hr.

きな差異が認められる。

Fig. 6 に種々の圧力で成形し 1100°C で焼結した試料 (0.6%P) の機械的性質と焼結密度の関係を示した。比較のために Fe 粉に Fe₃P 粉を直接添加した時の値、および Höganäs 社のカタログの値⁴⁾ も示した。これによ

ると引張り強さはいずれの場合にも大きな差はみられないが、当初期待した様に、Master Mix 法の伸びの値が極めて大きいことがわかる。Photo. 2 に示した著しく球状化した空孔組織が伸びを改善する原因^{5,6)} になっているのであろう。

IV 総 括

Master Mix 法により Fe-P 系結合合金の製造を試み以下の結果を得た。

1) Master Mix 中の P 濃度と Fe 粉 (マトリックス) と Master Mix の界面積の二つの因子の複合により、Master Mix 配合量に対して焼結性に与える P の効果に極大点が現われる。

2) 本 Master Mix 法においては P の拡散が極めて速く焼結中に共晶液相は発生せず、組織中の空孔は固相 α 相焼結により著しく球状化する。

3) Master Mix 法によって焼結体の伸びが著しく改善されるが、それは微細なかつ球状化した空孔が均一に分布した空孔組織によるものである。

終りに、本報告の作成にあたって御助言をいただいた金属材料技術研究所・故田村皖司室長、武田徹実室長始め粉末冶金研究室の諸氏、また早稲田大学鋳物研究所・渡辺尙尚教授に厚くお礼申し上げる。

文 献

- 1) F. Eisenkolb: Arch. Eisenhüttenw., **24** [5/6] (1953), 257.
- 2) G. Naeser and H. Burmeister: Arch. Eisenhüttenw., **24** [5/6] (1953), 251.
- 3) N. Dautzenberg: Arch. Eisenhüttenw., **40** [4] (1969), 351.
- 4) Höganäs AB No. 71-5.
- 5) 河野: 粉体および粉末冶金, 投稿中.
- 6) 柴田, 田辺: 粉体および粉末冶金, **19** (1972), 43.

Photo. 2 Microstructures of Fe-0.6%P alloy pressed at 5 t/cm² sintered for 1 hr A; 1000°C, B; 1100°C, C; 1100°C. A, B; Master Mix method, C; Direct addition of Fe₃P.