研 究

固液相加圧による鉄系焼結材 (第2報)*

亀 岡 猛**, 木 村 尚**

Takeshi Kameoka and Takashi Kimura: Hot-Pressed Iron Alloys in the Presence of Liquid Phase (2nd Report)

The role of liquid phase and pressure on the densification mechanism of hot pressing of iron-carbon alloys in the presence of liquid phase was clarified and also a strengthening of the alloys was investigated. With an increase of the sintering temperature, both sintering of iron powder and diffusion of carbon into iron powder occurred simultaneously and then densification proceeded by an easy movement of solid phase under a constant pressure of 10 kg/cm² in the presence of liquid phase above the solidus line.

After cooling, the bending strength of Fe-2%C alloy was decreased by the presence of cementite network. The alloys were strengthened by annealing at 1100°C for 3 hrs in a vacuum or by addition of 3%Cu or Ni. An Fe-3%Ni-1.7%C alloy made by this process provided a bending strength of 280 kg/mm².

(Received August 7, 1978)

I ま え が き

これまで Fe-C 系¹⁾, 炭化物生成元素を添加した Fe-X-C 系および, さらに Ni, Cu を添加した 4 元系²⁾ について混合粉を型に入れ, 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, 低い圧力で高密度な焼結合金が得られることがわかった。

本報では, まず基本成分である Fe-C 系合金についてち密化におよぼす液相と圧力の役割を検討し, 固液相加圧によるち密化機構について明らかにした。次に Fe-C 系合金の強さを向上させるため熱処理による組織の改善および Ni, Cu の添加による地の強化について検討を行った。

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。これらの原料粉を所定の成分になるように秤量し, 振動ミルを用い 30 分混粉した。

II-2 試料作成方法

装置は既報¹⁾のものをを用い, 混合粉 30 g をセラミクス型 (10×50 mm) に入れ, 圧力 10 kg/cm² をかけながら 40°C/min の昇温速度で加熱し, 焼結温度に達した後 30 分保持した。焼結温度は炭素量に応じ最も効果的に密度の上昇する温度を選んだ。冷却過程は加圧したまま常温まで炉冷した。

II-3 諸性質の測定

あらかじめ 1000°C において 10 kg/cm² で 30 分ホットプレスした試料から 5×5×10 mm の寸法に切断し, 1100°C, 1200°C, 1300°C 再加熱後水冷および炉冷した試料をナイタルで食刻し, 光学顕微鏡で観察した。密度は水浸法により測定した。硬さはロックウェル C スケールを用い曲げ強さはインストロン型万能試験機を用いて支点距離 30 mm の 3 点曲げ試験 (荷重移動速度 5 mm/min) により測定した。

III 結果および考察

III-1 Fe-C 系合金のち密化

III-1-1 焼結温度と組織

Photo. 1 に Fe-1.5, 2, 2.5% C (wt %) を示す合金についてそれぞれ 1000°C, 1100°C, 1200°C から炉冷した試料の顕微鏡組織を示した。1000°C ではいずれの成分でも若干鉄粉が焼結したが, 鉄粉の輪廓が見られ, C の拡散も十分ではなく, 黒鉛がそのまま存在していた。1100°C では焼結が進んで再結晶も起こっており, 鉄粉中へ C は十分拡散していた。1200°C になると大きなセメンタイトが現われ Fe-2% C 合金以上の試料では網状組織になった。

次に高温における液相の状態を知るため 1200°C から水冷を行なった場合の顕微鏡組織を Photo. 2 に示した。急冷しているため地はマルテンサイト組織となっている。

* 昭和53年5月本協会春季大会にて発表, 昭和53年8月7日受理

** (株)豊田中央研究所, 〒468 名古屋市中天白区久方2丁目12

Table 1 Properties of powders used.

Powder	Apparent density (g/cm ³)	Flow rate (sec/50 gr)	Particle size distribution % (mesh)						Remark
			+100	+150	+200	+250	+350	−350	
Reduced iron	2.46	30.4	6.9	17.9	23.9	12.2	19.1	16.3	NC-100-24
Electrolytic copper	1.80	—			0.2	2.0	11.0	86.8	CE-25
Carbonyl nickel	0.95	—						100	Type B Av. 3~4 μ
Natural graphite	0.28	—					10	90	ACP Av. 24 μ

Photo. 1 Photomicrographs of Fe-C alloys (furnace cooled).

Photo. 2 Photomicrographs of Fe-C alloys water quenched from 1200°C.

が、高温においては液相であったと考えられるレーデライト組織が認められ、固相は球状となった。C量が多くなるほど液相量が増加していることがわかった。そこで高温における液相量を推定するため Fe-C 系の平衡状態図から液相量を算出した。Table 2 に示すように 1200°C において Fe-2% C 合金では 10%, Fe-2.5% C 合金では 33% である。顕微鏡組織では液相は試験片の場所によってばらつきがあるが、算出した量と平均して大体同じ程度と思われた。この事実は Fe-C 系においては温度が上昇するにしたがい固相領域でまず合金化が進み、かなり平衡に達したものであり、固相線を越えると Fe-C 系の液相が発生したものと考えられる。

III-1-2 ち密化におよぼす加圧の効果

液相が30%も生ずれば、液相焼結だけで密度が十分上昇するのではないかということも考えられる。そこで Fe-2% C 合金について加熱のみ行なった場合と加圧した場合について試料の密度の比較をした結果を Fig. 1 に示した。

固相範囲は勿論のこと液相が40%生ずると推定される 1300°C でも密度は加圧した場合の密度に達しなかった。加圧しない場合、試料は型の寸法よりかなり小さくなる形でち密化が進むものでありそれだけでは孔が消滅しにくいものといえる。この事実は Lund ら³⁾の研究でも見いだされており Fe-0.95% C の合金粉を固液相範囲 1425°C (36% 液相率) に加熱することによって密度比 91% の Fe-C 合金を得ているが、液相焼結だけでは孔がまだ残留し、寸法は型よりも収縮している。

次に圧力による固相粒子の塑性変形によって孔の消失の可能性を考察した。固液相状態における圧縮変形抵抗について Al-Cu 合金の溶解材の場合⁴⁾、固相率100%における変形抵抗に対し液相が30%生じた時 1/5 程度になり 50 kg/cm²であることを示している。Fe-C 系の固液相状態における圧縮変形抵抗の測定例はないので Fe-C 系合金の溶解材の高温における圧縮変形抵抗⁵⁾から推定した。Fe-1.2% C 合金の 1200°C (固相率100%) における圧縮変形抵抗が 1000 kg/cm²であり炭素量の影響はないので、Fe-2% C 合金の溶解材の固相状態における圧縮変形抵抗も 1000 kg/cm²と見なした。前述の Al-Cu 合金と同様に30%液相率で圧縮変形抵抗が1/5になると仮

Table 2 Calculated liquid phase quantities from equilibrium diagram of iron-carbon system (wt%).

Temp. °C \ C%	1.5	2.0	2.5	3.0
1500	100	—	—	—
1400	66	100	100	—
1300	11	42	71	100
1200	0	10	33	56

Fig. 1 Effect of hot pressing on density of Fe-2% C sintered alloy.

定すると 200 kg/cm² になって、仮に歪速度の影響を考慮に入れても本方法における圧力よりもはるかに大きいことになる。それゆえ、少なくとも本方法におけるち密化の初期の段階では Fe-C 合金相の塑性変形によりち密化が進むと考えるより、液相の発生により 10 kg/cm² の低い圧力によっても空隙に粒子が移動しやすくなり、型の寸法まで変形することによってち密化が促進されることが明らかである。

III-1-3 Fe-C 系合金のち密化モデル

以上の結果から Fe-2% C 合金の焼結過程を模式的に Fig. 2 に示した。まず室温において混合粉を型に入れた状態では、成形していないので多くの空隙が存在している。振動ミルを用いて混粉してあるので、黒鉛粉は鉄粉の表面に付着している。昇温して行くと、1000°C では接触していた鉄粉の一部で焼結が起こるが、原料鉄粉の輪郭が多く存在している。C は部分的に拡散するにす

Fig. 2 Schematic diagrams of supersolidus hot pressing process of Fe-2% C alloy.

ぎない。1100°C では鉄粉内部全体にCが拡散し、焼結も進み再結晶が起こり新しい結晶粒界を生ずる。さらに温度が上がり、固相線 1153°C を越すと Fe-C 共晶合金の液相が発生して一段と収縮が進む。1200°C になると液相は Fe-C 合金の粒界に満たされるが、まだ孔が残っている。時間が経つと液相量も増加し、圧力がかかっているで粒子の移動が著しく進み、液相が全体に満たされ孔はなくなる。同時に液相による溶解により固相の周辺は丸くなる。1200°C から室温までの冷却過程で、液相のあった部分がC濃度の最も高い γ 相となりここからセメントイトが析出して網状となり、最終凝固の際の引けのため孔が生ずると考えた。

Ⅲ-2 Fe-2%C 合金の曲げ強さの向上

Ⅲ-2-1 焼鈍による効果

Ⅲ-1 で示したように Fe-2%C 合金のような過共析鋼においては網状セメントイトが生じやすく、特に本方法のように液相を発生させる場合は初晶のセメントイトも出やすい。このような組織は曲げ強さを著しく低下させる原因になると考えられるので、まず焼鈍によって組織の改善を試みた。1100°C で1～9時間真空中で焼鈍を行ない炉冷した試料を、800°C 水冷、400°C 2時間焼戻した後曲げ強さを測定した。Fig. 3 に焼鈍時間と硬さ、曲げ強さの関係を示した。焼鈍時間が長くなると曲げ強さは増大し、硬さは減少する傾向を示したが、約3時間焼鈍で最大となった。焼鈍温度が低い1000°C 1時間焼鈍の試料の曲げ強さを併せてのせてあるが、曲げ強さは小さくなった。Photo. 3(a) に示したように焼鈍試料内部にはまだ網状セメントイトが存在しているが、表面近くでは黒鉛化が認められ、また表面では若干脱炭が認められた。Photo. 3(b) に示したように熱処理後の組織では表面近くの網状セメントイトは消失した。以上のように表面組織の変化が曲げ強さの向上と対応している。周辺部にはのみフェライトの生成が起こっているため脱炭の可能性も考えられるが、セメントイトの黒鉛化は合金成

Fig. 3 Effect of annealing time on hardness and bending strength of Fe-2%C alloy.

Photo. 3 Photomicrographs of Fe-2%C alloy.

(a) Annealed at 1100°C for 3 hr.

(b) After (a) heat treatment, water quenched from 1100°C and tempered at 500°C for 2 hr.

分、雰囲気等の影響も受けると言われており⁶⁾ 黒鉛化が主と考えられる。

Ⅲ-2-2 Ni, Cu の添加

次に鉄系焼結合金において通常行なわれている Ni や Cu の添加による強さの向上を本方法にも試みた。Fe-1.7%C に Ni あるいは Cu を1～3%添加した混合粉を、固液相加圧した後1100°Cで3時間真空焼鈍を行ない炉冷した。さらに1100°Cから水冷、500°C 2時間焼戻した試験片について密度、硬さ、曲げ強さを測定した。

Fig. 4 に示した通り密度は Ni と Cu とではほとんど変わらず、添加量と共にわずかに増加を示した。硬さは Ni, Cu の添加により増加したが、1%以上は添加量が増え

Fig. 4 Effect of Ni or Cu content on density, hardness and bending strength of Fe-1.7%C alloy.

Photo. 4 Photomicrographs of (a) Fe-3%Ni-1.7%C and (b) Fe-3%Cu-1.7%C alloys annealed at 1100°C for 3 hr.

でもほとんど変わらなかった。曲げ強さは1%のNiあるいはCuの添加により急激に増加した。Niの場合1%以上の添加量と共に増加するが、Cuではほとんど変化しなかった。溶解材においてはNiはフェライトを強化し靱性を増加させる元素として知られている⁷⁾。Fe-Ni-C系の焼結材について花立ら⁸⁾は最大の引張り強さ70 kg/mm²を得ているが、本実験では曲げ強さが280 kg/mm²に達した。一方焼結材ではCuの添加量と共に強さが向上するが、铸铁では添加量が1%以上ではかえって減少する傾向があるとされており⁷⁾、固液相加圧の場合も1%以上ではほとんど強さが変わらず溶解材に対するものと似た傾向を示した。3%のNiあるいはCuを添加した試料において、1100°C 3時間真空焼鈍した顕微鏡組織をPhoto. 4に示した。Cu, Ni添加とも内部まで網状セメンタイトはなく、フェライトと黒鉛が認められた。これはNi, Cuが黒鉛化元素と言われており⁷⁾、焼鈍によりFe-C系の場合よりセメンタイトの分解が進みやすいためと考えられる。熱処理した組織においても網状セメンタイトは生じておらず、Ni, Cuによる地の強化以外に、曲げ強さの向上に寄与したものと考えられる。

IV 結 言

固液相加圧によるFe-C系焼結合金のち密化と強化について検討し次のような結果が得られた。

1) Fe-C系の固液相加圧におけるち密化の機構は、温度の上昇と共に、固相領域において鉄へのCの拡散、鉄粉の焼結が同時に起こった後、固相線上で液相が発生することにより、10 kg/cm²の圧力でも固相の移動が容易になり著しいち密化が進む。

2) 曲げ強さを低下させる網状セメンタイトが冷却過程で生ずるが、1100°C 3時間の真空焼鈍後炉冷することにより曲げ強さは向上した。

3) Fe-C系合金にNi, Cuを添加することにより、組織の改善と固溶強化によって曲げ強さが向上した。

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) T. Kimura, A. Majima and T. Kameoka: Int. J. of Powder Metallurgy, **12** (1976), 19.
- 2) 亀岡, 馬島, 木村: 粉体および粉末冶金, **23** (1976), 191.
- 3) L. Cambal and J. A. Lund: Int. J. of Powder Metallurgy, **8** (1972), 131.
- 4) 福岡: 生産研究, **25** (1973), 457.
- 5) 志田: 塑性加工, **19** (1968), 127.
- 6) ホウドレメント, (川崎類雄訳): 鉄鋼材料の基礎, 内田老鶴園新社 (1971), 373.
- 7) 日本学術振興会製鋼第19委員会編: 鉄鋼と合金元素(上), 誠文堂新光社 (1971), 347, 849.
- 8) 花立, 真島, 三谷: 粉体および粉末冶金, **25**, (1978), 122.