研 究

鉄-モリブデン-炭素混合圧粉体の焼結過程*

—焼結鋼におけるモリブデンの拡散合金化過程 (II)—

沖 幸男**, 秋山 敏彦**, 庄司啓一郎***

Sachio Oki, Toshihiko Akiyama, and Keiichiro Shoji: Sintering Processes in Iron-Molybdenum-Carbon Powder Mixture Compacts. —Alloying Processes of Molybdenum in Sintered Steels (II)—

Alloying processes of molybdenum in sintered steels were studied on the basis of iron-molybdenum-carbon phase diagram. Mixed powder compacts of iron-molybdenum-carbon system containing molybdenum carbide (Mo_2C), metallic molybdenum, or ferro-molybdenum powder as a molybdenum additive were sintered in vacuum between 1273K and 1523K for 3.6ks, and the phases formed in these specimens were identified by means of X-ray diffractometry.

The results suggest that molybdenum diffuses into iron through a liquid phase produced by $(\gamma\text{-Fe})\text{-Fe}_3\text{C-Fe}_2\text{MoC}$ eutectic reaction and/or the M_6C carbide formation. In the compacts containing molybdenum carbide powder, the diffusion of molybdenum tended to occur through the liquid phase, whereas in the compacts containing metallic molybdenum and ferro-molybdenum powders it arose due to the formation of the M_6C carbide. The degree of the molybdenum diffusion in iron-molybdenum-carbon compacts changed depending on the diffusion path.

(Received December 20, 1983)

I 緒 言

焼結 Cr-Mo 鋼を製造する場合, Mo を金属 Mo 粉, Mo 炭化物粉あるいはフェロ Mo 粉の形で添加すると, 主として Mo の偏析によって組織的な不均一を生じる。また, Mo 添加方法ならびに C 量の相違によって, Mo の拡散の程度に差が生じることをすでに報告した¹⁻³⁾。

また, 前報⁴⁾では, Mo 添加方法の違いによる拡散合金化過程の相違を明らかにするため, Fe-Mo-C 3 元系について, 圧粉体を用いた拡散対による検討を行った。その結果, (1) Fe/Mo 拡散対では, C が存在すると Fe/Mo 界面に炭化物を形成し, Mo の拡散が促進される, (2) Mo_2C 圧粉体あるいは Mo 粉と黒鉛粉とを Mo_2C 組成になるよう調製した混合圧粉体と, Fe 圧粉体あるいは Fe 粉と黒鉛粉との混合圧粉体とによる拡散対においては, 同一組成の拡散対であっても, Mo_2C 粉を用いた方が著しく Mo の拡散が促進される, ことを明らかにした, しかしながら, この拡散の程度の差は, 固相での拡散のみならず, 液相生成の差にも強く影響を受けていると考えられる。

そこで, 本研究では, Mo 添加方法を変え, 種々の組成に調製した Fe-Mo-C 混合圧粉体の昇温過程における

組織変化を検討することにより, Mo 添加方法の違いならびに C 量の差による拡散合金化過程の相違を明らかにすることを試みた。

II 実験方法

本研究で用いた原料粉末は, 前報¹⁻³⁾までと同様, 噴霧鉄粉 (純度 99.7%†, -100 mesh), Mo 炭化物粉 (Mo_2C 組成, 平均粒径 3.3 μm), 金属 Mo 粉 (純度 99.9%, 平均粒径 0.7 μm), フェロ Mo 粉 (JIS FMoL 相当組成, -250 mesh) および天然黒鉛粉 (純度 99.5%, 平均粒径 6.0 μm) である。

これらの粉末を用いて, Mo を Mo 炭化物粉, 金属 Mo 粉あるいはフェロ Mo 粉で添加することにより (それぞれ Series C, M および F と呼ぶ) 焼結後の組成が Table 1 に示したようになるよう添加混合した。なお, この組成は, 後述のように Fe-Mo-C 3 元状態図において Fe- $\text{Mo}_2\text{C-Fe}_3\text{C}$ で囲まれた領域に相当する。

加圧成形は, $\phi 8\text{ mm}$ の金型を用いて 588 MPa で行っ

† 本報で用いた組成, %は, すべて mass %を示している。

* 昭和58年11月本協会秋季大会 (神戸) にて一部発表, 昭和58年12月20日受理

** 姫路工業大学金属材料工学教室, 〒671-22 姫路市書写2167

*** 大阪大学工学部金属材料工学教室, 〒565 吹田市山田丘2-1

Table 1 Chemical compositions of specimens.

Specimen		A	B	C	D	E		
Chemical composition /mass %	Mo	60	40	20	5	40		
	C	4	4	4	4	3		
	Fe	bal.	"	"	"	"		
	F	G	H	I	J	K	L	M
Mo	20	5	20	10	2.5	20	10	2.5
C	3	3	2	2	2	1.25	1	1
Fe	bal.	"	"	"	"	"	"	"

た. 焼結は, 1273, 1323, 1373, 1423あるいは 1523 K の各温度で 3.6 ks, 真空中 ($\approx 10^{-2}$ Pa) で行い, 平均冷却速度 0.7 K/s で冷却した.

焼結後の試料に存在する相の同定は, CoK α 線を用いた X 線回折によって行った, X 線回折に際して, 試料を粉碎し, 粉末試料を試験に供した, なお粉碎困難な試料については, 切断面を研磨して試験に供したが, この場合は, 少なくとも三回, 異なった切断面について X 線回折を行い, その結果を総合して試料に存在する相を判定した.

なお, 光学顕微鏡ならびに X 線マイクロアナライザーによる相の判定も試みたが, 低温で焼結した液相生成を伴っていない試料は脆弱であり, 検鏡面を得るための研磨が困難であった. また, 非平衡状態であるため, ごくわずかに存在する相まで含めると, 試料の組成によらず上述の組成領域に存在が予想されるほとんどすべての相が認められる場合もあった. しかし, これらの相は, 微細に分布しているため, その含有量を定量することは, 著しく困難であった. このため, 焼結後の試料に存在する相は, X 線回折の結果のみに基づいて判定した.

Fe-Mo-C 3 元平衡状態図の液相面と 1273 K および 973 K における等温断面図⁵⁾を Fig. 1 に示した. また, 本研究に用いた試料の組成を同時に示した. この平衡状態図によると, 本研究に用いた試料の組成範囲に存在が予想される相は, (γ -Fe), (α -Fe), Fe₃C, M₂₃C₆, Fe₂MoC, M₆C および M₂C である.

X 線回折による相の固定に際して, その回折角は, ASTM カードに収録されている (α -Fe), Fe₃C, Fe₂MoC および Mo₂C については, それぞれ 6-0696, 6-0688, 17-911, 911a および 11-680 の値を用いた, また, ASTM カードに記載されていない (γ -Fe), M₂₃C₆ および M₆C については, それぞれ Durnin ら⁶⁾, Pearson⁷⁾ および Fraker ら⁸⁾ による値を用いた.

なお, Fe₃C, M₂₃C₆, Fe₂MoC および M₆C については, それぞれの組成に対応する混合圧粉体を 1523 K で 10.8 ks 真空中で加熱した後, 923 K まで徐冷し, さらにこの温度で 10.8 ks 保持後, 炉冷した試料について X 線回折を行った. その結果, いずれも単相の試料は得られなかったが, その主要なピークは上述の値とよく一致した.

III 実験結果と考察

X 線回折の結果, 本研究に用いた組成範囲ならびに焼結条件の試料に存在が認められた相は, (α -Fe), Fe₃C, Fe₂MoC, M₆C および M₂C であった. 平衡状態図の上からは, (γ -Fe) の存在が予想されるが, 本研究の場合, 加熱保持温度からの冷却速度が比較的遅いため, 冷却過程での共析変態により (α -Fe) と Fe₃C に変態し, (γ -Fe) の存在が認められなかったものと考えられる.

X 線回折の結果の一例を Fig. 2 と Fig. 3 に示した. Mo 添加方法の相違ならびに加熱保持温度の違いによる最も顕著な差は, M₆C と M₂C が存在するかしないか

Fig. 1 Phase diagrams of Fe-Mo-C system⁵⁾ and chemical compositions of specimens.

という点に現れていた。そこで、 M_6C と M_2C のピークに着目して個々の X 線回折図形に検討を加えた。(X 線回折図形中 M_6C のピークを▼, M_2C のピークを●で示した。)

Fig. 2 は、Fe-40% Mo-4%C の試料, B の 1323 K および 1373 K における X 線回折図形である。1323 K

(Fig. 2 (A)) においては、Mo 炭化物粉を使用した series C の試料では M_2C が存在し、 M_6C は認められなかった。金属 Mo 粉を用いた series M の試料では、 M_2C と M_6C が共に存在した。一方、フェロ Mo 粉を用いた series F の試料では、 M_6C は認められたが、 M_2C の存在は確認できなかった。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Fe-40% Mo-4%C compacts sintered at (A) 1323K and (B) 1373K for 3.6ks. (●: M_2C , ▼: M_6C)

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Fe-40% Mo-3%C compacts sintered at (A) 1423K and (B) 1523K for 3.6ks. (●: M_2C , ▼: M_6C)

1373 K (Fig. 2 (B)) になると, series C の試料に存在が認められた相は, 1323 K の場合と同様であったが, series M では M_6C が認められなくなった. 逆に, series F では $M_{23}C_6$ が認められるようになった.

つぎに, Fe-40% Mo-3% C の試料 E の 1423 K および 1523 K における X線回折の結果を Fig. 3 に示した. 1423 K (Fig. 3 (A)) では, いずれの series においても M_6C と $M_{23}C_6$ がともに認められたが, 1523 K (Fig. 3 (B)) になると, series C では M_6C の存在が認められなくなり, series M と series F では, 1423 K の場合と同様, M_6C が存在していた.

このようにして求めた, それぞれの組成の試料に存在する相を, 各温度ごとに状態図として Fig. 4 に示した. なお, 図中 * 印は, 肉眼観察による液相生成の程度を示しており, * は, 試料が変形する程ではないが局部的に液相生成が認められたもの, ** は, 液相生成によって試料が変形したもの, *** は, 試料が溶融しボタン状になったものを表している.

これらの状態図から, 次のことが明らかになった. すなわち, 本研究に用いた試料の組成範囲において, 液相は, 1323 K と 1373 K の間の温度で生成していることがわかる. したがって, 液相が生成している温度ならびに

Fig. 4 Phase diagrams of the Fe-Mo-C sintered compacts.

Fig. 5 Schematic diagrams showing alloying paths in Fe-Mo-C mixed powder compacts.

その組成範囲から考えて, Fig. 1 に示した平衡状態図における $(\gamma\text{-Fe})\text{-Fe}_3\text{C}\text{-Fe}_2\text{MoC}$ 3元共晶温度, すなわち 1358 K での液相が生成したものと考えられる。また, 液相の生成している組成範囲は, 温度の上昇に伴って高 Mo 低 C 側に広がり, 同一温度で比較した場合, Mo 炭化物粉で Mo を添加した series C において, 他のものに比べ幾分液相生成範囲が高 Mo 低 C 側に広がっている。

一方, M_6C の存在が認められた組成範囲は, 温度の上昇に伴って高 Mo 低 C 側に限られて来ている。すなわち, 液相生成量の増加に伴って M_6C が認められなくなる傾向にある。

以上のことから, Fe-Mo-C 混合圧粉体の焼結過程における Fe 中への Mo の拡散に関して, Fig. 5 に示したような二つの経路が考えられる: その一つは, $(\gamma\text{-Fe})\text{-Fe}_3\text{C}\text{-Fe}_2\text{MoC}$ 3元共晶による液相を介して拡散する経路 (Fig. 5 に実線で示す) であり, もう一つは, M_6C 炭化物を形成し, この炭化物を介して拡散する経路 (Fig. 5 に破線で示す) である。また, 本研究で得られた結果は, Mo を Mo 炭化物粉で添加した場合は, 液相生成を介した経路が支配的であり, 金属 Mo 粉あるいはフェロ Mo 粉で添加した場合, M_6C の形成を伴う経路が支配的になることを示している。

Chatfield ら⁹⁾によると, M_2C ならびに M_6C の生成自由エネルギーは, それぞれ次のように表される。

$$\begin{aligned} {}^\circ G_{\text{M}_6\text{C}_{1/2}}^{\text{M}_2\text{C}} - {}^\circ G_{\text{M}_6}^\alpha - 1/2 {}^\circ G_{\text{C}}^{\text{Graphite}} \\ = -20439 - 8.987 T \text{ J/mol Mo} \end{aligned}$$

Fig. 6 Free energy of formation for M_2C and M_6C in Fe-Mo-C system.

$$\begin{aligned} {}^\circ G_{\text{M}_6\text{C}_{1/6}}^{\text{M}_6\text{C}} - {}^\circ G_{\text{M}_6}^\alpha - 1/6 {}^\circ G_{\text{C}}^{\text{Graphite}} \\ = -11467 + 1.957 T \text{ J/mol Mo} \end{aligned}$$

これらの式から明らかなように, 生成自由エネルギーは, M_2C , M_6C 共に負の大きな値をとっており, これらの炭化物が非常に安定であることを示している。また, それぞれの生成自由エネルギーを温度に対してプロットすると Fig. 6 のようになる。この図より明かなように, 低温側では M_6C の生成自由エネルギーが小さく, 高温側では逆に M_2C の生成自由エネルギーが小さくなっている。

混合圧粉体の焼結過程は, 非平衡状態の過渡的現象であり, 平衡状態の生成自由エネルギーのみで議論することはできないが, Fig. 6 の傾向は, Fe-Mo-C 混合圧粉体の焼結において, Mo を金属 Mo 粉あるいはフェロ Mo 粉で添加した場合, 昇温過程の低温側で M_6C が形成され, さらに温度が上昇してもこの M_6C が非平衡状態のまま残る可能性を示唆するものである。

また, このような Mo 添加方法の違いによる拡散経路の相違を考えることによって, 前報¹⁻³⁾の結果を説明することができる。すなわち, 焼結鋼において Mo を Mo 炭化物粉で添加すると, 液相生成を介した経路をとって Mo の拡散が進行し, 金属 Mo 粉あるいはフェロ Mo 粉で Mo を添加すると, M_6C 炭化物の生成を介した経路をとって拡散が進行する。したがって, 後者の場合, Mo の偏析領域の中心に core として M_6C が形成される。また, 前者の方が液相生成量が多く, 拡散が促進されたものと考えられる。さらに, C 量が多くなると液相生成量が増え, この液相生成量の増加が拡散の促進に寄与したと考えられる。

IV 結 言

焼結鋼における Mo の拡散合金化過程を明らかにするため, Mo を Mo 炭化物 (Mo_2C) 粉, 金属 Mo 粉ある

いはフェロ Mo 粉で添加した Fe-Mo-C 混合圧粉体を 1273 K から 1523 K の各温度で焼結し、昇温過程における組織変化を検討した。得られた結果を要約すると、次のとおりである。

(1) Fe-Mo-C 混合圧粉体の焼結過程における Fe 中への Mo の拡散経路として、 $(\gamma\text{-Fe})\text{-Fe}_3\text{C}\text{-Fe}_2\text{MoC}$ 3 元共晶による液相の生成を介して拡散する経路と、 M_6C 炭化物を形成し、この炭化物を介して拡散する経路の二つが考えられる。

(2) Mo を Mo 炭化物粉で添加した場合には、液相生成を介した経路が支配的になり、金属 Mo 粉あるいはフェロ Mo 粉で Mo を添加した場合には、 M_6C 炭化物の形成を伴う経路が支配的になると考えられる。

文 献

- 1) 沖, 難波, 秋山, 庄司: 粉体および粉末冶金, **28** (1981), 173.
- 2) 沖, 秋山, 庄司: 粉体および粉末冶金, **30** (1983), 201.
- 3) 沖, 秋山, 庄司: 粉体および粉末冶金, **30** (1983), 223.
- 4) 沖, 秋山, 庄司: 粉体および粉末冶金, **31** (1984).
- 5) T. Wada: *Metals Handbook 8th ed. vol. 8*, ASM, (1973), 409.
- 6) J. Durnin & K. A. Ridal: JISI, **188** (1968), 60.
- 7) W. B. Pearson: *A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford, **2** (1967), 429.
- 8) A. C. Fraker and H. H. Stadelmaier: Trans. AIME, **245** (1969), 847.
- 9) C. Chatfield and M. Hillert: CALPHAD, **1** (1977), 201.

本 会 記 事

(1) 協賛・共催の件

第 151 回 理 事 会

(関西) 日 時: 昭和59年 7 月19日 (木) 14時~16時

場 所: 生産開発科学研究所

(関東) 日 時: 昭和59年 7 月25日 (水) 14時~16時

場 所: 国立教育会館

出席者: 山崎会長他16名, 委任状 9 名, 計26名

議 事:

1. 昭和59年度秋季大会の件
2. 昭和59・60年度参事選出の件
3. 昭和59・60年度運営委員選出の件
4. 日本学術会議法の改正に基づく登録学協会申請の件
5. その他の件

第 152 回 理 事 会

日 時: 昭和59年 9 月20日 (木) 14時~16時

場 所: 国立教育会館

出席者: 山崎会長他13名, 委任状14名, 計28名

議 事:

1. 第23回協会賞選考委員選出の件
2. 昭和59年度秋季大会の件
3. 参事選任の件
4. 日本学術会議法の改正に基づく登録学協会申請の件
5. その他の件
 - (1) 協賛, 後援の件
 - (2) 第 8 回粉体セミナー・第 2 回最新の粉末冶金技術講座の件

新 入 正 会 員

(昭和59年 9 月現在)

氏 名	卒業学校	卒業 年次	会員番号	専 門	勤 務 先	現 住 所
宇津野 徳 利	(在学中)		03034	資源計測 工 学	980 仙台市荒巻字青葉 東北大学工学研究科資源工学専攻 横山研 (022222)1800	980 仙台市新寺 3 丁目10-28 中村コーポ201 0222(91)3379
松 井 徹 夫	群馬大	30	61081	電気工学	370-33 群馬県群馬郡榛名町本郷 中562 太陽誘電(株)総合技術研究 所 0273(43)1115	370 群馬県高崎市筑縄町558- 88 0273(62)9410
関 昌 浩	都立大	41	24014	物理分析 (電子顕微鏡)	180 武蔵野市緑町3-9-11 日本電信電話公社 武蔵野電気通 信研究所 0422(59)2373	112 文京区千石1-27-7 03(946)8820
山 田 勝 紀	(在学中)		71120		671-22 姫路市書写2167 姫路工業大学 0792(66)1661	671-22 姫路市書写337 大道 寮 0792(66)9396
鈴 木 英 夫	(在学中)		23056	粉 末 冶 金 学	980 仙台市荒巻字青葉 東北大学工学部金属加工学科 粉末冶金学研究室 0222(22)1800	982 仙台市八木山本町 1 丁目 4 番 9 号 新岡方 0222(29)3775