研 究

鉄-すず系混合圧粉体の焼結過程に生じる諸現象*

金 胤 彩**, 渡 辺 悦 尚**

Youn Chai Kim and Teruhisa Watanabe: On Phenomena Appearing during Sintering Process of the Iron-Tin Mixed Powders Compact.

Phenomena appearing during sintering process of an iron-1.0wt%tin mixed powders compact were investigated in comparison with those of the iron powder compact. The results obtained are as follows;

When the iron-tin mixed powders compact is being heated, tin powder particles become liquid at the melting-point of tin, 505 K (232°C). The tin-liquid penetrates into capillaries between iron powder particles above about 673 K (400°C) and with the rising of temperature up to about 1173 K (900°C), the tin-liquid forms various tin-iron intermetallic compounds; θ , η , ϵ and ζ by the dissolution with a little of iron powder and also, these compounds produce their respective transient liquid phases by the decomposition of themselves. The above phenomena make the compact have a lower strength as well as more expansion in comparison with those of iron powder compact.

When the temperature is above about 1273 K (1000°C) however, all the intermetallic compounds become α phase iron-tin solid-solution having higher self-diffusion coefficient than the γ phase. The above phenomena make the compact have a higher strength as well as more shrinkage in comparison with those of iron powder compact at the sintering temperature of about 1423 K (1150°C).

(Received May 20, 1985)

I 緒 言

既報¹⁾において、種々の配合組成を持つ含油軸受用鉄-すず系焼結合金の諸性質におよぼす焼結温度について検討した。その結果、すず粉を1.0~1.5 wt%添加した鉄-すず系圧粉体が、約1423 K (1150°C)の比較的高温焼結でJIS規格²⁾における純鉄系以上の良好な有効多孔率ならびに圧環強さを示すことがわかった。そこで、本報では鉄-すず系の焼結現象を詳細に検討するために、すず粉を1.0 wt%添加した鉄-すず系混合圧粉体を作製、その焼結過程における諸性質の変化について純鉄系と比較、検討することにした。

II 実験方法

使用粉には主原料粉として、還元鉄粉(川崎製鉄製、KIP-255 M)を、添加粉として、噴霧すず粉(福田金属箔粉工業製、Sn-At-200)を用いた。またこれらの粒度分布について、還元鉄粉が入荷のままの-100 mesh、噴霧すず粉が-350 meshにふるったものである。つぎに鉄粉のみのものと、これらを重量比でFe-1.0 Snの配合組成になるような混合粉にしたものとを、圧粉体多孔率約20%をもつ軸受形(6φ×12φ×5 mm)および直方形(5×5×30 mm)圧粉体に加圧力約300~340 MPaで

それぞれ圧縮成形した。軸受形圧粉体については、露点約253 K、流量約 0.1×10^{-1} l/sの水素気流中において昇温速度約 1.6×10^{-1} K/sで673~1423 Kの各温度までそれぞれ加熱し、約0.3 ks間保持した後に、降温速度約 3.2×10^{-1} K/sで室温まで冷却することにより焼結体試料とした。これら各試料は寸法変化、有効多孔率および圧環強さなどの諸性質を測定するために用いた。一方、直方形圧粉体については、本多・佐藤式差熱膨脹計を用い、上記と同様な加熱条件で室温より1423 Kまで加熱、その間の熱膨脹を測定した。また焼結後の試料について顕微鏡観察、EPMAおよびX線回折による分析なども行ったが、この場合観察および分析などを容易にするために、すず粉添加量をとくに多くしたFe-5.0 Sn系試料を上記と同様な条件で作製した。そのほかに水素気流中、各温度における純鉄板の研摩面上でのすず液相の接触角 θ の測定も行った。

III 実験結果ならびに考察

III-1 純鉄系および鉄-すず系焼結体の寸法変化、有効多孔率ならびに圧環強さにおよぼす焼結温度の影響

Fig. 1に純鉄系および鉄-すず系焼結体の寸法変化、有

* 昭和59年5月本協会春季(京都)大会にて発表、昭和60年5月20日受理。

** 早稲田大学鋳物研究所、〒160 新宿区西早稲田2-8-26。

Fig. 1 Effects of sintering temperature on dimensional change, intercommunicating porosity (I.P.) and radial crushing strength of sintered Fe powder and Fe-1.0Sn mixed powders compacts.

効多孔率ならびに圧環強さにおよぼす焼結温度の影響を示す。まず寸法変化は、純鉄系が 873 K 付近から収縮しはじめて 1173 K 付近で約 0.2% の収縮となるが、それ以上の温度ではほぼ一定である。これに対して鉄-すず系は 1273 K 付近まではわずかに膨張を示すが、それ以上の温度では収縮して約 1423 K での収縮量は純鉄系のそれとほぼ同じとなる。つぎに有効多孔率は、純鉄系が 1073 K 付近から低下しはじめ、約 1173 K で約 18%，それ以上の温度ではほぼ一定となる。鉄-すず系も純鉄系とほぼ同様な変化傾向を持ってわずかに高値を示す。最後に圧環強さは、純鉄系が約 873 K から上昇しはじめ、約 1173 K で約 250 MPa、それ以上の温度ではほぼ一定である。これに対して鉄-すず系は約 1273 K までは純鉄系を下回って上昇しているが、約 1423 K では純鉄系を上回るようになる。以上の諸性質の変化から、鉄-すず系は純鉄系に比べてかなり異なった焼結現象が生じていると推察される。

III-2 純鉄系および鉄-すず系の熱膨張曲線

Fig. 2 に純鉄系圧粉体と Fe-1.0 Sn 系混合圧粉体との加熱中の熱膨張曲線を示す。まず純鉄系は 873 K 付近までは α 鉄の熱膨張率約 $1.5 \times 10^{-5}/K$ ³⁾ にもとづいてほぼ直線的に膨張するが、873 K 付近から A_{cs} 変態点約 1184 K までは α 相鉄粉の焼結現象⁴⁾ にもとづく収縮によって、わずかであるがその膨張を鈍化させている。約 1185 K の α - γ 相変態による大きな収縮を径ると、1423 K までは γ 相鉄粉のゆるやかな焼結現象⁴⁾ のために焼結

Fig. 2 Dilatometric curves of Fe powder and Fe-1.0Sn mixed powders compacts.

による収縮はほとんど現れず、したがって主として γ 鉄の熱膨張による直線的な膨張が見られる。つぎに Fe-1.0 Sn 系について、約 673 K までは純鉄系とほぼ一致しているが、それ以上になると純鉄系より膨張しはじめ、約 1073 K より 1185 K の A_{cs} 変態点付近までの間でさらに膨張して、波形状を有する熱膨張曲線を示すとともに、純鉄系に比べて A_{cs} 変態点付近での収縮は不明瞭でしかも大きい。約 1273 K から 1423 K 付近まではほぼ直線的な膨張を示すが、その膨張傾向は同温度範囲で γ 鉄となっている純鉄系に比べてやや低く、むしろ α 鉄の熱膨張に近い。以上のように、鉄-すず系混合圧粉体の加熱中における相変化は、かなり複雑であることが予想される。そこで Laurent, Eudier⁵⁾, 渡辺^{6,7)} および岡部, 角ら⁸⁾ が、銅-すず系混合圧粉体に対して適用した“加熱中に起こる固相変化ならびに液相発生状態を平衡状態図から解析する方法”を、本系にも適用して検討することにした。Table. 1 に Fe-1.0 Sn 混合圧粉体の加熱中における各温度での液相量、反応および安定相を示した。またこの解析は Fe-Sn 系平衡状態図⁹⁾ をもとにして、“加熱中の液相内で合金化はきわめて短時間で完了し、しかも均一である。それに対して固相内の合金化はきわめてわずかしかな進行しない”という仮定にもとづいて行ったものである。すなわち、添加したすず粉はまずその融点 505 K で液相となって鉄粉表面に接触する。そして温度上昇にともなって鉄と反応して速かに $\theta(FeSn_2)$ を生じるが、約 769 K 直上で $\eta(FeSn)$ 、約 1013 K 直上で $\epsilon(Fe_3Sn_2)$ 、約 1104 K 直上で $\delta(Fe_3Sn)$ および $\zeta(Fe_{1.5}Sn)$ などの中間相が逐次に生じ、1154 K 直上で α 鉄-すず固溶体が現れ、そして 1174 K 直上ですず側の中間相のすべてが α 固溶体となる。またそれらの中間相の分解に際しては一時液相が 0.4~1.0 wt% 現れる場合が多い。1185 K では未合金化部分の α 鉄が γ 鉄に変態するが、 α 固溶体は安定を保ちながら焼結温度 1423 K に達する。すなわち前出の Fig. 2 の結果において約 673 K より約 1184 K までの温度域で現れた純鉄系に比べて膨

Photo. 2 Micro-structures of Fe-5.0Sn mixed powders compacts sintered at 813, 1123 and 1273 K for 0.3 ks.

紹介した Fe-Sn 系状態図から解析した結果をほぼ裏書きするように, 723 K で θ , 823 K で η , 1053 K で ε が現れ, 1123 K では δ のみが現れている. Table 1 の結果では δ も生じているはずであるが, 少量のために検出できなかったと思われる. 1273 K ではこれらの中間相は完全に消失し, α 鉄の回折線だけとなっている. またこの場合に鉄の回折ピークが低角度側に移動しているが, これは高温度になるとすず側合金が鉄と反応して α 相化するばかりでなく, すずが鉄中へも直接固溶していることを示している. Photo. 2 は Fe-5.0Sn 系の各温度における試料の断面組織である. 813 および 1123 K のものでは, η および ε と思われるすず-鉄系の中間相が粒界や気孔のまわりに存在しているが, 1273 K ではこれらの中間相は消失していることがよくわかる. すなわち以上のことを総合すると, 鉄-すず系混合圧粉体におけるすず粉はその融点で溶融し液相となるが, 約 573 K までは鉄固相表面に対するぬれ性が悪いことから焼結体表面にすずのスエッチングを生じる. しかし約 673 K 以上になると鉄骨格に十分にぬれてそれと反応することにより, 種々のすず-鉄系の中間相が生じる. したがって前述の Fig. 2 の鉄-すず系の熱膨張曲線において, 約 673 K 以上で純鉄系に比べて膨張気味で, しかも波形状の曲線を示したのは, すず液相が鉄骨格のすきまに侵入してその粒界を押し広げるとともに, 種々の中間相を生じた結果であり, 一方, 約 1273 K 以上の高温側においてはほぼ直線でしかも純鉄系の場合よりやや低い熱膨張を示したのは, 高温での加熱中に α 合金相が生成し, 安定して存在することによるものと考えられる.

したがって Fig. 1 に示した鉄-すず系焼結体の焼結温度に対する諸性質の変化は, 次のように説明することができる. すなわち約 1185 K 以下の温度ではすずとの反応のために, 純鉄系に比べて膨張するとともに有効多孔率は増加し, しかも強さは低下する. しかしそれ以上約 1423 K までの温度では, γ 鉄に比べて自己拡散係数が約 250 倍も大きい α 鉄¹⁰⁾ がすずの合金化によって高温まで安定して存在するために焼結が促進され, その結果, 純

Fig. 5 Schematic representations of sintering process on Fe powder and Fe-1.0Sn mixed powders compacts.

鉄系とはほぼ同じ数値にまで収縮するとともに有効多孔率もわずかに低下し, しかも強さは純鉄系を上回ることになる. Fig. 5 に以上の実験結果および考察を総合して純鉄系および鉄-すず系各圧粉体の焼結過程を模式的に示したものである.

IV 結 言

鉄-すず系混合圧粉体の焼結過程に生じる諸現象について純鉄系と比較しながら検討を行ったが, それらの

結果をまとめるとつぎのように要約することができる。

鉄-すず系混合圧粉体を加熱すると、まず添加したすず粉はその融点 505 K(232°C) で液相となるが、このすず液相は約 673 K(400°C) 以上でようやく鉄骨格にぬれて骨格を形成している鉄粉の粒界に侵入しはじめる。そして温度上昇とともに約 1173 K(900°C) まではすず-鉄系の中間相, θ , η , ϵ および ζ などが生じ、またこれらの分解時には液相も発生する。このような諸現象は焼結体を膨張させるとともに、上述の各中間相のもらさによってその強さを低下させる。つぎにさらに温度が上昇して約 1273 K(1000°C) 付近では、これらの各中間相は合金化の進行とともに焼結が促進されやすい α 鉄合金相となつて、高温における焼結を促進させる。そしてこのような諸現象はすず粉 1.0~1.5 wt% を含む鉄-すず系焼結体を収縮させるとともにその強さを向上させる。そこで本鉄-すず系は鉄系の通常の焼結温度約 1423 K(1150°C) に到達するまでに、純鉄系よりも良好な諸性質を持つよ

うになるのである。

本研究は昭和51、52年度早稲田大学特定課題研究助成費によって行ったものである。また研究を進めるに当り御助言を賜った早稲田大学教授 葉山房夫博士に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) 金、渡辺：粉体および粉末冶金, **32** (1985), 27.
- 2) JIS B 1581-1976.
- 3) 東京天文台：理科年表, 九善(株), (1984), 463.
- 4) F. V. Lenel: Powder Metallurgy, MPIF (1980), 220.
- 5) P. Laurent and M. Eudier: Revue de Metallurgia, **6** (1953), 382.
- 6) 渡辺：日本金属学会誌, **19** (1955), 171.
- 7) 渡辺：粉体および粉末冶金, **12** (1965), 219.
- 8) 岡部, 角：粉体および粉末冶金, **14** (1967), 147.
- 9) ASM: Metals Handbook, **8** (1978), 308.
- 10) 日本鉄鋼協会：鉄鋼便覧, 九善(株), **V** (1982), 451.

会 告

第6回 表面科学セミナー

——表面・界面および薄膜の
設計・作成と問題点——

主 催：日本表面科学会

協 賛：粉体粉末冶金協会他

日 時：昭和61年7月9日(水)~11日(金)

会 場：総評会館 2階

千代田区神田駿河台3-2 TEL 03 (253) 1771

(国電「御茶ノ水」駅下車, または地下鉄千

代田線「新御茶ノ水」駅下車, B 3 出口前)

プログラム:

7月9日(水) 薄膜の設計・作成

9:40~11:30 超格子・ハイブリッド多層膜の設計
計 東大工 堂山 昌男

12:30~14:00 Organometallic Vapor Phase
Epitaxy (OMVPE) による薄膜の
設計 ソニー中研 渡部 尚三

14:20~16:00 生体(用)膜の設計・作成・解析
理研 雀部 博之

16:00~17:00 総合討論

7月10日(木) 有機薄膜の設計

9:40~11:30 有機電界合成による界面・膜の設

計・作成 東工大 野中 勉

12:30~14:10 Langmuir-Blodgett 膜 (LB 膜) の

設計作成 織高研 中西 八郎

14:20~16:00 有機多層膜のエレクトロニクス

電総研 杉 道夫

1600~17:00 総合討論

7月11日(金) 表面・界面の設計

9:40~11:30 Si-On-Insulator (SOI) 界面の設計

早大理工 大泊 厳

12:30~14:10 センサにおける界面設計

東大工 柳田 博明

14:20~16:00 光 Chemical Vapor Deposition

(光 CVD) による薄膜の設計

豊橋技科大 英 貢

16:00~17:00 総合討論

参加定員: 100名 (定員に達し次第切りめます。)

受 講 料: 大学・国公立研究所 民間企業

表面科学会会員 25,000円 30,000円

表面科学会賛助会員 — 30,000円

協賛学協会会員 35,000円 40,000円

そ の 他 40,000円 45,000円

(テキスト代を含む)

申 込 先: 〒113 文京区向丘1-20-8 木屋ビル

日本表面科学会

第6回表面科学セミナー係 TEL 03(812)0266

申込締切: 昭和61年6月25日(水)

(152頁へ続く)