研 究

高速度鋼粉の液相焼結挙動*

高城 重彰**, 新田 稔**, 河野 正樹**

Shigeaki Takajo, Minoru Nitta and Masaki Kawano: Behavior of Liquid Phase Sintering of High Speed Steel Powder Compacts.

The behavior of densification, austenite grain growth and carbide precipitation during sintering of high speed steel powder compacts were investigated. A water-atomized 6W-5Mo-4Cr-2V steel powder was annealed, compacted, sintered, quenched and then submitted to the observation and quantitative measurements of the microstructures.

After the formation of liquid phase along grain boundaries during sintering, the liquid penetrates into solid grain boundaries and disintegrates the solid skeleton into individual crystal grains, causing rapid densification through the rearrangement of the grains. The microstructure during sintering consists mainly of austenite solid grains and a high carbon liquid phase and resembles that of liquid phase sintered heavy alloys. The solid grains grow presumably by a solution-reprecipitation mechanism and the size of the solid grains at the end of the liquid phase sintering corresponds to the final austenite grain size after sintering.

Such microstructures which maintain the configurations during liquid phase sintering can only be observed when the specimens are cooled extremely rapidly after sintering. If the cooling rate is moderate, the liquid phase decomposes into carbide and austenite phases during cooling and the typical microstructure with dispersed carbides is obtained.

(Received November 16, 1985)

I 結 言

液相焼結の応用により、炭化物が微細に分散した真密度高速度鋼焼結体を製造することができる^{1~4)}。高速度鋼の状態図⁵⁾ (この場合、Fe-W-Cr-C状態図の4%Cr-18%W断面：なお、組成の%はすべて重量パーセントを表す) からわかるように、ある焼結温度以上では部分的に液相が出現し、この液相が急激な焼結緻密化に寄与していることは明らかである。Photo. 1に、焼結ののち熱処理した高速度鋼の代表的な組織を示す。合金組成は1.0% C, 4.2% Cr, 5.2% Mo, 6.2% W, 1.7% Vであり、1230°C (1503 K) で60 min (3600 s) 焼結したのち、1200°C (1473 K) から油焼入れし、550°C (823 K) で60 min (3600 s) の焼戻しを3回施したものである。この組織は気孔が無く、炭化物が細かく分散している。ここには載せていないが、熱処理前の焼結組織もPhoto. 1と同様の炭化物分布を示す。組織の観察は焼結の機構を調べるために有用な手段のひとつであるが、Photo. 1のような熱処理組織や焼結組織は、液相焼結中の組織ではなく、その後の冷却によって変化したものである³⁾ ので、これによって液相焼結の機構を推察することはきわめて困難である。

焼結高速度鋼の製造条件や機械的性質はすでに報告されている^{1,2)} が、液相焼結の機構、すなわち、液相の出現、緻密化の進行、炭化物の分散がいかに起こるかについては、明らかにされていないのが現状である^{3,4)}。

本研究はこのような高速度鋼粉の液相焼結機構を明らかにすることを目的とした。このため、焼結試料を直接急冷し、焼結過程で現れる相の形態を保存しつつ組織観察を行った。ひきつづいて、緻密化、粒成長、炭化物析出の各過程の機構を論じた。

II 実験方法

SKH 51 相当組成の鋼粉を水アトマイズしたのち焼鈍して実験に供した。Table 1 にその化学組成と粒度分布とを示す。

組織観察用の焼結試料はFig. 1に示す手順で作成した。ここで、圧粉体の炭素量を調節するため、黒鉛粉を鋼粉に添加した。圧粉体は900°C (1173 K) で60 min

* 昭和60年5月本協会春季大会および昭和60年9月6th World Round Table Conference on Sintering, Herceg-Novi, Yugoslaviaにて発表, 昭和60年11月16日受理。

** 川崎製鉄(株)技術研究本部ハイテク研究所, 〒260 千葉市川崎町1。

Photo. 1 Typical microstructure of sintered and heat-treated HSS (Density 99.85%).

Table 1 Chemical composition and particle size distribution of atomized and annealed powder.

Chemical composition (%)						
C	Cr	Mo	W	V	O	Fe
0.54	4.25	5.19	6.20	1.66	0.032	Bal.
Particle size distribution (%)						
100/150	150/200	200/250	250/325	—325 #		
30.6	25.2	13.2	16.4	14.6		

(3600 s) 予備焼結し、均質化をはかった。

その後、焼結を真空中で行った。試料を昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (0.17 K/s) で昇温し、 $1220\sim 1260^{\circ}\text{C}$ ($1493\sim 1533\text{ K}$) に $1\sim 100\text{ min}$ ($60\sim 6000\text{ s}$) 保持した。

焼結終了後、直ちにアルゴン・ガスを試料に噴射し、約 $140^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ (140 K/s) の冷却速度で急冷した。比較のため、一部の試料は $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (0.17 K/s) の冷却速度で徐冷した。

Fig. 1 Specimen preparation.

Fig. 2 Effect of sintering temperature on porosity.

焼結組織の観察は、焼結体試料の断面について行った。定性的な観察とともに、空孔率、液相量、オーステナイト結晶粒径を定量測定した。

III 実験結果および考察

焼結による緻密化におよぼす焼結温度および焼結時間の影響を、それぞれ Fig. 2 および Fig. 3 に示す。ほぼ真密度 (99%以上) に緻密化するには、 1240°C (1513 K) の温度が必要である。 1230°C (1503 K) での焼結では、 100 min (6000 s) 後においても90%の密度に達しない。

Photo. 2 に、焼結後急冷した試料の組織を示す。焼結は 1240°C (1513 K) でそれぞれ、 3 min (180 s)、 10 min (600 s)、 30 min (1800 s) である。

焼結 3 min (180 s) 後の組織は、主として固相粒 (白)、液相 (灰) および気孔 (黒) から成る。気孔消滅に先立って、液相が固相粒界に浸透しているのが見られる。固相粒界は、固相焼結によって粒子間に形成されたものと、もともと粒子間に存在していたものがあるが、液相はこれらのいずれにも浸透し、固相がほとんど単一結晶粒に分解されてしまう。

焼結 10 min (600 s) 後では、気孔はほぼ無くなり、固相粒が成長している。固相粒の成長は、この後も時間とともに続行する。 10 min (600 s) および 30 min (1800 s)

Fig. 3 Effect of sintering time on porosity.

Photo. 2 Microstructure of sintered and quenched specimen.

焼結したのち急冷した試料の組織は、焼結中の組織を保存したものと考えられるが、重合金の液相焼結組織⁶⁾に良く似ている。これは、Photo. 1 に示すような通常の高速度鋼焼結組織からは想像することができない。

今回の実験においても、試料が比較的ゆっくり冷却されると（すなわち、工業的な焼結におけると同程度の冷却速度であれば）、液相から炭化物が析出するとともに、オーステナイト相からも炭化物析出がおり、良く知られた焼結高速度鋼の組織が得られた。Photo. 3 はこのような例を示したもので、1240°C (1513K) で 10 min (600 s) 焼結した試料を、10°C/min (0.17 K/s) で徐冷した場合の組織である。徐冷試料のオーステナイト結晶粒の大きさは、同一温度で同一時間焼結したのち急冷した試料の固相粒の大きさと一致している。

これまでに述べた観察により、高速度鋼粉の液相焼結機構は、Fig. 4 に図式化したようにまとめることができる。液相発生後の焼結の素過程は、重合金、Fe-Cu 合金や他の金属系液相焼結材料におけるもの^{6~11)}と基本的に同じである。

まず、液相の出現に先立って、粉末粒子の固相焼結がおり、スケルトンを形成する。状態図⁹⁾の示すように、液相発生前の相は、オーステナイト (γ) と η 炭化物である。炭化物は、Podob らが示したように³⁾、空孔表面すなわち元の鋼粉粒子の表面に偏在する。これは、炭化物が空孔表面に存在するほうが、オーステナイト粒内に存在するよりも、界面エネルギーの和が小さく、しかもCの拡散が速いことによる。同様に、元の粒子の内部にある結晶粒界に沿っても、このような炭化物の偏在がおこるはずである。

つぎに、炭化物とオーステナイトとが反応して液相が

Photo. 3 Microstructure of sintered and slowly cooled specimen.

生じる、これは状態図⁹⁾からわかるように共晶反応 $L \rightleftharpoons \gamma + \eta$ である。液相の出現は、炭化物が偏在する粒子表面や粒界に沿って優先的に起こると考えられる。Photo. 2 からわかるように、この液相はオーステナイト固相粒に対してきわめて濡れ性が良く、二面角が 0° に近い。そのため、固相粒子の表面や粒界に沿って発生した液相は、粒界のほぼ全域に浸透し、粒界を絶ち切ることになる。

Photo. 2 における 3 min 後の写真は、このようにしてスケルトンがほぼ単一結晶粒に分解された結果を示している。そこで固相粒の再配列が可能となり、急激な緻密化が起こると考えられる。

固相粒の成長は、溶解-再析出過程によると考えられ、液相を通しての物質移動の結果である。冷却後の焼結体のオーステナイト粒度は、液相焼結終了時点の固相粒の大きさによってほぼ決定される。

通常の冷却速度であれば、冷却時に液相がオーステナ

Fig. 4 Mechanism of liquid phase sintering.

Fig. 5. Effect of sintering time on liquid phase amount.

イトと炭化物とに分解する。この炭化物は、おもにオーステナイト粒界に沿って見られる比較的粗いものである。一方、オーステナイト相からも炭化物が析出するが、これは、オーステナイト粒内に見られる比較的細かいものである。

Fig. 5 は、焼結中の液相量を示したものである。これを Fig. 3 の緻密化挙動とくらべると、ほぼ真密度の焼結体を得るには、5%以上の液相が必要であることがわかる。

Fig. 6 に、焼結中の固相粒の成長を示す。ここでは、単位断面積あたりの固相粒の数を、対数目盛の時間に対してプロットしている。焼結の初期には、Fig. 6 のグラフの負の傾きの値が小さく、粒成長の割合が比較的小さいことを示しているが、その理由はつぎのように説明できる。すなわち、焼結初期には Fig. 5 に示すように液相量が少ない。また、Fig. 3 に示すように気孔が残っている。したがって、固相粒が液相によって完全に囲まれておらず、溶解-再析出による粒成長が抑制されると考えられる。固相粒成長の速度定数と焼結時間依存性とをより正確に測定し¹²⁾、また、粒度分布を理論計算と比較する^{13,14)}ことにより、粒成長の機構を正確に知ることができるが、この点は今後の課題として残されている。

IV 結 言

高速度鋼粉をほぼ真密度にまで焼結する際の、液相焼結挙動は、次の過程によっている。固相焼結により形成されたスケルトンが、液相によって個々の固相粒に分解される。つづいて固相粒が再配列し、密度が急激に上昇する。固相粒は、液相の存在下で溶解-再析出により成

Fig. 6. Effect of sintering time on solid grain size.

長する。焼結後の冷却過程で、液相およびオーステナイト相から炭化物が析出し、炭化物が微細に分散した組織が得られる。

文 献

- 1) T. Levin and R. P. Herve: *Met. Progr.*, **115** [6], (1979), 31.
- 2) I. Kvasnicka: *Powder Met.*, **26** (1983), 145.
- 3) M. T. Podob, L. K. Woods, P. Beiss and W. J. Huppmann: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Vol. 13, H. H. Hausner, H. W. Antes and G. D. Smith, Eds., MPIF and APMI, Princeton (1981), 71.
- 4) K. M. Kulkarni, A. Ashurst and M. Sviar: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Vol. 13, H. H. Hausner, H. W. Antes and G. D. Smith, Eds., MPIF and APMI, Princeton (1981), 93.
- 5) K. Kuo: *J. Iron Steel Inst.*, **181** (1955), 128.
- 6) W. D. Kingery: *J. Appl. Phys.*, **30** (1959), 301.
- 7) W. D. Kingery, E. Niki and M. Narasimhan: *J. Am. Cer. Soc.*, **44** (1961), 29.
- 8) G. Petzow and W. J. Huppmann: *Z. Metallkunde*, **67** (1976), 579.
- 9) W. J. Huppmann, H. Riegger, W. A. Kaysser, V. Smolej and S. Pejovnik: *Z. Metallkunde*, **70** (1979), 707.
- 10) W. J. Huppmann: *Z. Metallkunde*, **70** (1979), 792.
- 11) G. Petzow and W. A. Kaysser: *Sintered Metal-Ceramic Composites*, G. S. Upadhyaya, Ed., Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1984), 51.
- 12) G. W. Greenwood: *Act. Met.*, **4** (1956) 243.
- 13) S. Takajo, W. A. Kaysser and G. Petzow: *Act. Met.*, **32** (1984) 107.
- 14) 高城重彰, W. A. Kaysser and G. Petzow: 粉体および粉末冶金, **30** (1983), 83.