研 究

P 合金粉末を添加した Mo 圧粉体の焼結挙動

坂本 卓

国立八代工業高等専門学校機械電気工学科, 〒866 八代市平山新町2627.

Effect of P Alloy Powder Addition on Properties of
Sintered Mo Powder Compacts

Takashi Sakamoto

Department of Mechanical Engineering, Yatsushiro National College of Technology, 2627 Hirayama-shinmachi,
Yatsushiro 866.

Received July 8, 1993

We studied sintering behaviour of Mo powder compacts with an addition of P alloy powders. The relative densities of Mo powder compacts remarkably rose when sintered at 1300°C with an addition of 1.0wt% Fe-P powder and sintered at 1200°C with an addition of 0.5wt% Ni-P powder. This sintering promotion was due to the existence of the liquid phase. This liquid phase was produced at lower temperature than that where the Mo powder compacts were sintered with an addition of Fe and Ni powders. The decomposition of the added P alloy powders in the Mo powder compacts occurred at the temperature where the liquid phase was produced.

1 結 言

一般に溶製鉄鋼中のPは材料を脆化させる元素として知られている。しかし一方では、たとえば鉄系焼結材料においてとくにPを添加することにより焼結時に液相が生じ、気孔が残存して封孔するとともに球状化するため、機械的性質上は延性を損なうことなく引張強度を向上させる^{1), 2), 3)}ことが報告されている。また鉄系材料の他にはW粉末の焼結に際して、NiP合金粉末を添加した低温焼結の研究が報告され、W焼結体の強度向上について効果がある^{4), 5)}ことが認められている。

本研究はWと同じ高融点金属であるMoの圧粉体にPを添加したとき焼結が促進されるかどうかを固相お

よび液相焼結温度域で調査した。Pの添加はP合金の形でFe-P合金粉末およびNi-P合金粉末を選択した。またこれらのP合金粉末が分解する焼結温度と緻密化の関係を探った。

2 実 験 方 法

母粉末は平均粒径4.32 μmの純Mo粉末(日本タングステン製)を使用した。添加したP合金粉末は福田金属箔粉工業製の2種類のFe-P合金粉末(FP606型)およびNi-P合金粉末を選んだ。これらの粉末の粒度はいずれも45 μm以下であり、P含有量は重量比率でFe-P合金粉末が25.9%, Ni-P合金粉末が11.4%である。粉末の外観をPhoto.1に示す。Fe-P合金

Photo.1 SEM appearances of (a)Fe-P alloy powder and (b)Ni-P alloy powder.

粉末は機械粉碎しているため、アトマイズ法で製作した丸みのある形状のNi-P合金粉末と比較して粒子が角張り、異形状のことが多い。

Mo粉末にP合金粉末を1.0wt%まで添加し入念に混合したあと、ステアリン酸Znを溶剤としたエタノール溶液を塗布した金型を用いて、加圧力4.9MPaで単軸成形し、焼結用の $\phi 11.28$ mmとDTA（示差熱分析、リガク製、TAS200型）用の $\phi 3.5$ mmの円柱圧粉体を作製した。

DTAはArガス中で昇温速度 $0.33^{\circ}\text{C}\times\text{s}^{-1}$ で室温から 1400°C まで加熱して熱量の変化を標準試料と比較して曲線で求め、焼結温度の決定および焼結時の相変化の考察を行った。

焼結は真空雰囲気中（ 10^{-3} Torr以下）、加熱温度 $900\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 、保持時間3.6ksで焼結した後、直径寸法の測定による寸法変化（ $\Delta d \times D^{-1}$ ）、水中法による焼結密度の測定および光学顕微鏡による組織観察に供した。また焼結したあとの試料を軸方向に破断し、その破面をSEM観察して焼結温度による焼結促進を比較した。

さらに添加したP合金粉末が焼結の促進とともに分解するどうかをEPMA（加速電圧0.02kV、試料電流20 μA ）によって面分析して調べた。

3 実験結果および考察

Fe-P合金粉末およびNi-P合金粉末を添加したMo圧粉体をDTAした曲線をFig.1に示す。縦軸は熱量の変化量であるが(a)の曲線は(b)の変化量の5倍に拡大して示している。Fe-P合金粉末を添加した場合は 1248°C に吸熱のピークが生じた。Fe-P合金粉末が25.9wt%のPを含有するため、Fe-P2元系状態図⁶⁾中に示される 1262°C の共晶反応線よりやや低い、これを圧粉体の融点と推定した。Ni-P合金

Fig.1 DTA curves of Mo powder compacts heating up to 1400°C in Ar gas.

粉末を添加した場合は、図に温度で示す3箇所に吸熱ピークが観察された。Ni-P2元系状態図⁷⁾から 881°C に現れる吸熱ピークはP含有量が0から14.96wt%間に、および 1098°C の吸熱ピークは同じく金属間化合物 Ni_3P_2 および Ni_2P 間にそれぞれ存在する共晶反応線を示すものと推定した。なおこれらの吸熱ピークがMo、NiおよびP間で新しく結晶化を示すことも考えられたのでX線により回折したが化合物は認められなかった。また 1209°C に生じる吸熱ピークはこの圧粉体の融点であろう。

これらのP合金粉末をMo圧粉体に添加して焼結した時の相対密度の結果をFig.2およびFig.3に示す。

Fig.2はFe-P合金粉末を添加した場合である。添加量

Fig.2 Relative densities of sintered Mo powder compacts with an addition of Fe-P alloy powder.

が1 wt%を越え、焼結温度が1300°C以上の時に明らかに向上し1400°C焼結ではなお急激に上昇した。DTA曲線によって融点と推定した温度以上で相対密度が向上していることは、液相の出現による焼結促進と思われる。Fig.3はNi-P合金粉末を添加

Fig.3 Relative densities of sintered Mo powder compacts with an addition of Ni-P alloy powder.

した場合である。1100°C焼結では殆ど変化していないが1200°Cから顕著に向上している。つまり融点を超える温度では焼結が促進するが、DTA曲線で推定した2つの共晶反応温度を越えて1200°C以下の温度範囲では焼結が促進していない。また添加量については0.5 wt%を越えて急激に上昇している。

これらのP合金粉末の添加による相対密度の向上に対してP合金粉末に含有する元素Pがどのように影響するかを調べるため、Mo粉末にFe粉末およびNi粉末を単独に添加して焼結密度を測定した。Fig.4は平均粒径3.15 μm のカーボニルFe粉末（独Glidden製）を添加した結果である。先の研究結果⁸⁾と類似してFe粉末を多量に添加した場合も焼結密度が向上している。しかしこれとFe-P合金粉末の添加の結果と比較してみると、Fe粉末を添加した場合は1300°Cおよび1400°Cの焼結結果とも低い値である。これはPを含有するFe-P合金粉末の融点がこれらの焼結温度より低いため液相焼結し、そのため密度が大きく向上したためである。つぎにFig.5はNi粉末を単独

Fig.4 Relative densities of sintered Mo powder compacts with an addition of Fe powder.

Fig.5 Relative densities of sintered Mo powder compacts with an addition of Ni powder.

に添加した場合の焼結後の相対密度を示している。Ni粉末は粒度4~7 μm のFe粉末と同じカーボニル粉末（Inco製,123型）を使用した。焼結温度が1100°C焼結ではまだ密度の向上は少ないが1200°C焼結で急激に上昇し1300°C焼結でさらに上昇するがその割合は少ない。本図とFig.3と比較すると、1100°C焼結ではNi粉末単独の添加の場合が高い。NiはMo圧粉体の焼結に際して著しい活性化を示すた

め1100°C焼結ですでに焼結を促進しているが、一方Ni-P合金粉末は促進効果が認められていない。しかし1200°C焼結、さらに1300°C焼結ではNi粉末の単独添加の場合に比較して極めて向上し、Ni-P合金粉末としてのPによる効果が認められる。

つぎにP合金粉末の添加による焼結促進を焼結体の破面の組織をSEM観察して比較した。Photo.2(a)はFe-P合金粉末を10wt%添加した場合、(b)はNi-P合金粉末を同じく10wt%添加した場合である。(a)では1300°C焼結で気孔が球状化し成長した粒子の中に封孔されている。この組織から液相焼結であることは明瞭であり、1400°Cでは粒子がますます粗大化して焼結が進行している。この組織を観察してもFig.2に示した1300°C焼結時の相対密度の向上は液相による焼結促進であることがわかる。(b)は1000°Cおよび1100°C焼結の組織が類似して焼結温度の差異がない。1200°C焼結では粒子が急激に粗大化し液相焼結していることがわかり、DTA曲線で考察した1209°Cに生じた吸熱ピークが融点であることを認めることができる。

Photo.2 SEM microstructures of fracture surface.

焼結が液相の出現によって促進するとき、添加したP合金粉末が分解するかどうか、あるいはP合金粉末中の元素Pの挙動について、EPMAにより面分析して調べた。Fe-P合金粉末を10wt%添加して1300°C焼結した場合とNi-P合金粉末は同じく10wt%添加して1200°C焼結したときのSEMおよび特性線像をPhoto.3に示す。なお焼結温度はいずれも相対密度が向上した場合である。それぞれの特性線像のうちPKα線像に注目して観察するとFe-P合金粉末に

Photo.3 SEM microstructures and EPMA micrographs of Mo-10wt%(FeP) powder compact at 1300°C sintering and Mo-10wt%(NiP) powder compact at 1200°C sintering.

においてはPKα線像が微細に分散した濃度分布を示しているが、FeKα線像の場合はPKα線像に比較して濃度が低く観察され、その分布は部分的にPKα線像の位置に重なっているところがあるものの全体の濃度の分布はPKα線像との関連が薄い。1200°C焼結の場合は本論に掲載していないが、FeKα線像は1300°C焼結のときと比較するとPKα線像と同じ位置

に多くの濃度の分布が確認された。よって焼結が進むとともにFe-P合金粉末が分解し始め、とくに焼結が促進した1300°Cでは殆ど分解すると言える。つぎに、Ni-P合金粉末の場合におけるPK α 線像とNi K α 線像の濃度分布を観察すると、Fe-P合金粉末の場合に比較してさらに関係が少なくなり、Ni-P合金粉末がよく分解していることになる。

一方、Photo.3中のSEM観察の結果からは粒子の大きさに差異があるもののFe-P合金粉末およびNi-P合金粉末の場合とも粉末の粒界が丸みを帯びて明らかに液相が出現している。さらにFe-P合金粉末の場合は1400°C、Ni-P合金粉末の場合は1300°Cでそれぞれ焼結した組織をSEM観察したところ、いずれも粒界の輪郭が丸く円状に閉じ液相化がさらに進んでいることがわかった。またFe-P合金粉末の場合の1200°C焼結およびNi-P合金粉末の場合の1100°C焼結では液相は観察されなかった。以上のことより、Fe-P合金粉末およびNi-P合金粉末中の元素PがMo圧粉体の焼結に及ぼす影響は、これらのP合金粉末を添加することにより液相の出現する温度を低温側に移動させるため、Fe粉末あるいはNi粉末単味の添加による焼結時と比較してより低温度域の焼結を促進させる。

4 結 言

Mo圧粉体に2種類のP合金粉末を添加して焼結の挙動を調べた結果、つぎの結論を得た。

1) Fe-P合金粉末を1wt%添加して1300°C焼結す

ると相対密度は急激に向上する。

2) Ni-P合金粉末を0.5wt%添加して1200°C焼結すると同じく相対密度は著しく向上する。

3) P合金粉末の添加はFe粉末あるいはNi粉末単味の添加と比較してより低温度域で液相を出現させ焼結が促進する。

4) P合金粉末は液相の出現する温度で分解する。

謝 辞

本研究を推進するにあたり、実験試料をご提供いただきました日本タングステン(株)および福田金属箔粉工業(株)殿、さらにEPMAおよびX線回折に関してご協力願いました熊本大学工学部工学機器研究センター宇藤、小川様各位に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 三浦, 徳永 : 粉体および粉末冶金, 32(1985)17.
- 2) 三浦, 花田, 徳永 : 粉体および粉末冶金, 33(1985)19.
- 3) 三浦, 鎌田 : 粉体および粉末冶金, 14(1985)17.
- 4) 伊藤, 古川 : 粉体および粉末冶金, 12(1986)16.
- 5) 伊藤, 福永 : 粉体および粉末冶金, 33(1986)31.
- 6) Hansen : Constitution of Binary Alloys, (1958) 692.
- 7) Hansen : Constitution of Binary Alloys, (1958) 1027.
- 8) 坂本 : 粉体および粉末冶金, 37(1990)878.