研 究

射出成形による Fe-Ni 成形体の焼結挙動に及ぼす炭素添加の影響

地主 弘幸^{☆1}, 京極 秀樹^{☆2}篠原 和充^{☆3}, 岡本 作治^{☆4}^{☆1} 福山大学一般教育部, 〒729-02 福山市学園町1.^{☆2} 近畿大学工学部機械システム工学科, 〒729-17 東広島市高屋町うめの辺1.^{☆3} 愛媛大学工学部材料工学科, 〒790 松山市文京町3.^{☆4} キングインベスト株式会社, 〒720 福山市御幸町中津原1812.

Effect of Addition of Carbon on Sintering Behavior of Fe-Ni Compacts Shaped by Injection Molding

Hiroyuki Jinushi^{☆1}, Hideki Kyogoku^{☆2}Kazumitsu Shinohara^{☆2} and Sakuji Okamoto^{☆4}^{☆1} Fac. Liberal Arts, Fukuyama University, 1 Gakuen-cho, Fukuyama 729-02.^{☆2} Dept. Mech. Sys. Eng., Fac. Eng., Kinki University, 1 Takayaumenobe, Higashihiroshima 729-17.^{☆3} Dept. Mat. Sci., Fac. Eng., Ehime University, 3 Bunkyo-cho, Matsuyama 790.^{☆4} King Invest Co., Ltd., 1812 Nakatsuhara Miyuki-cho, Fukuyama 720.

Received December 5, 1994

The effect of C addition affecting sintering behavior and mechanical properties of sintered bodies on Fe-4%Ni compacts made by injection molding has been studied. Specimens were made of carbonyl Fe(0.05mass%C, 0.2mass%O) and carbonyl Ni powder having average diameters of 5 and 2 μ m, respectively, and the amount of C powder added to the specimens was from 0 to 0.8g per 100g of Fe-4%Ni mixed powder. The compacts were debound in air at temperatures ranging from 503 to 553K for 7.2ks. They were then sintered in a reduced pressure of 1Pa at 1523K for 7.2ks. It was found that there exists a critical debinding temperature above which oxides precipitate in sintered bodies and below which no oxide is formed. As the amount of added C is increased, the critical temperature becomes higher. C addition strongly affects the densities and mechanical properties of sintered bodies. Below the critical temperature, for instance, C addition increases the tensile strength and it lowers the elongation.

1 緒言

射出成形による Fe 基合金焼結体の作製において、脱バインダ後の成形体に残留する C の含有量は、成形体の焼結挙動ひいては焼結体の組織、機械的性質に大きな影響を及ぼす。¹⁻²⁾ C は焼結時に成形体中の金属酸化物を還元する働きを持ち、還元反応の進行とともに成形体の C、O 含有量は低下する。³⁾

林ら⁴⁾は C 粉末を添加したカーボニル Fe 粉加圧成形体の焼結過程を検討し、添加 C 粉は Fe 粉中に元々含まれる C に比べて還元能力が優れていると指摘している。射出成形体の焼結過程では、成形体に残留

するバインダも C 供給源としてその寄与は無視できない。三浦ら⁵⁾は焼結体の C、O 含有量からバインダ寄与分を推定している。所望の組織、機械的性質を有する焼結体を得るためには、脱バインダ等の条件とともに成形体の C 含有量を積極的に制御することが必要である。

本研究では、C 粉末を添加した Fe-4%Ni 射出成形体において、大気中での加熱による脱バインダ、真空中焼結という条件下で、C 添加が成形体の焼結挙動および焼結体の組織、機械的性質に及ぼす影響を調べている。

2 試料および実験方法

実験用の金属粉には還元タイプでC含有量0.05mass%, O含有量0.2mass%, 平均粒径 $5\mu\text{m}$ のカーボニルFe粉末と平均粒径 $2\mu\text{m}$ のカーボニルNi粉末を質量比にして96対4の割合で混合したものを使用した。添加用のC粉末にはキッシュ黒鉛粉を用い, 添加量はFe-4%Ni混合粉100g当り0g, 0.4g, 0.8gの3種類とした。バインダにはアクリル-E V A-ワックス系を用い, Fe-4%Ni混合粉100gに対してバインダ10gの割合で混練を行った。成形体はFig.1に示した引張試験用金型を用いて作製した。

脱バインダは, 大気中で温度503Kから10度毎に553Kまでの6条件, 保持時間7.2ksで行った。その後, 真空焼結炉を用い, 真空度約1Paで温度1523K, 保持時間7.2ksとして焼結体を作製した。

脱バインダ後の成形体についてはC含有量測定, 焼結体については光学顕微鏡による組織観察, 密度

Fig.1 Dimensions of metal mold for tension test pieces.

Fig.2 Relationship between degrees of binder removal and debinding temperatures.

測定, 引張試験, 硬さ試験, CおよびO含有量測定を行った。

3 実験結果および考察

3.1 成形体の脱バインダ

大気中で脱バインダを行う場合, 金属粉の酸化は不可避である。成形体の脱バインダ前後の重量差から求めた脱バインダ率にも, 金属粉の酸化の影響が現れる。⁶⁾ Fig.2に脱バインダ温度に対する成形体の脱バインダ率の変化を示す。脱バインダ率の値にはC添加の有無による差異は認められない。脱バインダ率が脱バインダ温度533K以上で減少傾向に転じるのは, 金属粉の酸化による重量増加の影響が顕著になるためである。C無添加の成形体についてはO含有量を測定し, 脱バインダ温度523K以上ではO含有量が急激に増加することを確認している。

Fig.3に脱バインダ温度に対する脱バインダ後の成形体のC含有量の変化を示す。成形体のC含有量は脱バインダ温度の上昇とともに単調に減少しており, 各脱バインダ温度におけるC含有量の差はほぼC添加量に対応している。

以上のように, 大気中で加熱による脱バインダを行う場合, 脱バインダ温度を上げると, 脱バインダの進行に伴う成形体のC含有量の減少と金属粉の酸化に伴うO含有量の増加が同時に起きる。したがって, 脱バインダ温度は脱バインダ後の成形体に含ま

Fig.3 Relationship between carbon contents of debound bodies and debinding temperatures. (C addition ○ 0 g, △ 0.4g, □ 0.8g / Fe-4%Ni powder 100g)

れるCとOの量的関係を示すパラメータとして、成形体の焼結挙動を大きく左右する。真空中で焼結を行う場合、Cによる金属酸化物 M_xO の還元反応、

によって成形体のC、O含有量が同時に減少する。²⁾ただし、射出成形体の真空中での焼結過程において、脱バインダ後の成形体に含まれるCが全て上記の還元反応に有効に寄与するわけではない。残留バインダに含まれるCは還元反応が活発化する以前の昇温過程初期に気化して失われるため、その一部しか還元反応には寄与しないものと考えられる。

3.2 焼結体のC、O含有量と組織

脱バインダ温度に対する焼結体のCおよびO含有量の変化をそれぞれFig.4およびFig.5に示す。脱バインダ後の成形体のC含有量は脱バインダ温度の上昇とともに単調に減少しているにも関わらず、焼結体のC含有量は513K近傍で最大値をとる。これは、脱バインダ温度の上昇に伴って残留バインダ中に含まれる還元反応に有効に寄与する成分すなわちバインダ物質の酸化、熱分解により生成するCまたは低分子有機化合物の量が一時的に増加するためではないかと考えている。しかし、本実験において、脱バインダ温度を上げていくと、還元すべき金属酸化物の量もまた増加する。このため、焼結時の還元反応によって消費されるCが増加して焼結体のC含有量は急激に減少し、脱バインダ温度の高温側では焼結体のC含有量は $(2-3) \cdot 10^{-3}$ mass%の低い値を示

す。これに対して、焼結体のO含有量は、低い脱バインダ温度では $(1-2) \cdot 10^{-3}$ mass%程度の低い値に留まっているが、高温側では焼結体のC含有量の急激な減少と相前後して急激に増加する。脱バインダ温度を上げていくと、脱バインダ終了時の成形体に含まれるC成分は減少し、金属酸化物は逆に増加していくため、焼結時の還元反応に参与するCとOの量的関係はC過剰状態からO過剰状態へと移行する。したがって、脱バインダ温度の高い成形体では焼結時に金属酸化物を還元するCが不足するため、成形体に含まれる金属酸化物の一部は還元されないまま残留して、焼結体のO含有量が急激に増加する。

焼結体組織の光学顕微鏡による観察結果は、焼結体のCおよびO含有量の測定結果と明確に対応している。組織例として、Fig.6に脱バインダ温度に対するC添加量0.8gの焼結体の組織の変化を示す。脱バインダ温度513K以下ではパーライトを主としたフェライトとの2相組織になっているが、523Kでは組織中のパーライト量が明らかに減少し、533Kではフェライトのみの組織となっている。543K以上ではフェライト結晶粒界および一部粒内に金属酸化物が析出しており、温度の上昇とともに大きく成長する傾向を見せている。C添加量0.4gの焼結体の場合も、脱バインダ温度523K以下ではパーライトとフェライトの2相組織であったが、533Kではパーライトは完全に消失し、わずかながら金属酸化物の析出が見られる。C無添加の焼結体の場合、⁷⁾ 脱

Fig.4 Carbon contents of sintered bodies debound at various temperatures. (C addition ○ 0 g, △ 0.4g, □ 0.8g / Fe-4%Ni powder 100g)

Fig.5 Oxygen contents of sintered bodies debound at various temperatures. (C addition ○ 0 g, △ 0.4g, □ 0.8g / Fe-4%Ni powder 100g)

Fig.6 Examples of micrographs of sintered bodies debound at various temperatures. (C addition 0.8g / Fe-4%Ni powder 100g)

バインダ温度 523K 以下では組織はほぼフェライトのみで形成されており, 533K でははっきりと金属酸化物の析出が見られる。脱バインダ温度の上昇とともに焼結体のC含有量が減少して組織から炭化物が消失し, 相前後してO含有量が急激に増加して組織中に金属酸化物が析出し始める。

焼結体のO含有量の測定結果から, 焼結体組織に金属酸化物が析出するか否かの境界となる脱バインダ温度(以下, 臨界脱バインダ温度と記す)を求めることができる。C添加量 0g, 0.4g, 0.8gの焼結体における臨界脱バインダ温度はそれぞれ 523K, 529K, 533Kであった。焼結過程において金属酸化物を還元するCに不足が生じ始める脱バインダ温度が臨界脱バインダ温度であり, 成形体に不足分のCを添加することによって臨界脱バインダ温度はより高温側に移動したものと考えられる。

3.3 焼結体の密度と機械的性質

Fig.7に脱バインダ温度に対する焼結体の密度の変化を示す。臨界脱バインダ温度以下では, 密度はC添加量に関係なくほぼ一定の値を示し, その値は相対密度にして約95%である。組織中に金属酸化物が析出し始める臨界脱バインダ温度以上の領域では, それぞれの臨界脱バインダ温度にほぼ対応して一時的な密度の増加が見られる。これは, 金属酸化物が組織中の孤立空隙を埋めるように析出して空隙が減

少し, 一時的に密度が増加するためと考えられる。しかし, C無添加の焼結体の密度が533K近傍で最大値をとるという測定結果が示すように, さらに脱バインダ温度が上がり, フェライトに比べて密度の低い金属酸化物の析出量がより増加すると, 密度は逆に減少傾向に転じるものと考えられる。

Fig.8に脱バインダ温度に対する焼結体の引張強さの変化を示す。引張強さはFig.4に示した焼結体の

Fig.7 Densities of sintered bodies debound at various temperatures. (C addition ○ 0 g, △ 0.4g, □ 0.8g / Fe-4%Ni powder 100g)

Fig.8 Tensile strengths of sintered bodies debound at various temperatures. (C addition ○ 0 g, △ 0.4g, □ 0.8g / Fe-4%Ni powder 100g)

C含有量の変化すなわち組織中のパーライト量の変化に対応して、513K近傍で最大値をとる。その後、引張強さはパーライト量の減少に伴って急激に減少し、パーライトが消失してフェライトのみの組織となる臨界脱バインダ温度近傍で極小を示す。臨界脱バインダ温度以上で引張強さが一時的に増加するのは、金属酸化物の析出による空隙の減少および微小な金属酸化物による粒子分散強化のためと考えられる。⁷⁾ しかし、より高温側で金属酸化物がフェライトの結晶粒界に多量に析出すると、引張強さは減少する。C無添加の焼結体組織に金属酸化物の析出が起きない523K以下の領域すなわちC添加が直ちに焼結体組織中のパーライト量の増加に結びつく領域では、C添加量の増加とともに引張強さは増加する。

Fig.9に脱バインダ温度に対する焼結体の伸びの変化を示す。伸びの変化は、C添加量の違いに起因する臨界脱バインダ温度、組織中のパーライト量や金属酸化物の析出量の変化を反映している。C無添加の焼結体の場合、臨界脱バインダ温度523K以下では、組織はほとんどフェライトのみで形成されているため、伸びはCを添加した焼結体に比べて高い値を示している。臨界脱バインダ温度以上では、Fig.5に示したように金属酸化物が組織中に析出、成長するため、伸びも急激に低下している。本実験では最もC添加量が多いすなわちC添加量0.8gの焼結体の場合、伸びは脱バインダ温度523K以下では20%以下の低い値に留まっているが、組織からパーライト

Fig.9 Elongations of sintered bodies debound at various temperatures. (C addition ○ 0 g, △ 0.4g, □ 0.8g / Fe-4%Ni powder 100g)

が減少、消失する臨界脱バインダ温度523K近傍では急激に上昇して最大値をとる。組織中に金属酸化物が析出し始める543K以上では、伸びは急激に低下している。C添加量0.4gの焼結体の伸びの変化は、C無添加の焼結体とC添加量0.8gの焼結体の場合の中間的なふるまいを示す。

Fig.10に脱バインダ温度に対する焼結体の硬さの変化を示す。低温側では、引張強さと同じく焼結体のC含有量すなわち組織中のパーライト量の変化に対応して513K近傍で最大値をとる。その後、急激

Fig.10 Hardness of sintered bodies debound at various temperatures. (C addition ○ 0 g, △ 0.4g, □ 0.8g / Fe-4%Ni powder 100g)

に減少して臨界脱バインダ温度近傍で最小となり、金属酸化物の析出、成長につれて再び急激に増加している。

焼結体のC、O含有量の変化を反映した組織の変化に伴い、臨界脱バインダ温度を境目として、密度、機械的性質は大きく変化する。臨界脱バインダ温度より低い温度領域では、C添加が直ちに焼結体組織中のパーライト量の増加をもたらすため、C添加量の増加とともに焼結体の引張強さや硬さは増加し、伸びは低下する。

4 まとめ

C粉添加がFe-4%Ni射出成形体の焼結挙動およびその焼結体の組織、機械的性質等に及ぼす影響を検討した。得られた結果は次のとおりである。

- (1) 加熱による脱バインダ、真空中焼結という条件下では、焼結時に成形体中の金属酸化物を還元するCに不足が生じ始める脱バインダ温度すなわち焼結体組織中に酸化物が析出するか否かの臨界となる脱バインダ温度が存在する。
- (2) C粉を成形体に添加することにより、臨界脱バインダ温度は高温側に移動する。
- (3) 臨界脱バインダ温度以下ではC添加によって焼結体組織中のパーライト量が増加する。臨界脱バイン

ダ温度以上では組織中に酸化物が析出する。

- (4) 臨界脱バインダ温度以下では焼結体の密度はC添加量に関係なくほぼ一定であるのに対し、臨界脱バインダ温度以上では一時的に増加する。
- (5) C添加による組織変化に対応して、焼結体の機械的性質は大きく変化する。臨界脱バインダ温度以下では、C添加量の増加とともに引張強さおよび硬さは増加し、伸びは低下する。

文献

- 1) H. Zhang, R.M. German, K.F. Hens, D. Lee : Industrial Heating, **57**(1990)33.
- 2) S.T. Lin, R.M. German : Metall. Trans. A, **21A**(1990) 2531.
- 3) R. Wähling, P. Beiss, W.J. Huppmann : Powder Metall., **29**(1986)53.
- 4) 林台煥, 木原宏, 林宏爾 : 日本金属学会誌, **57** (1993)289.
- 5) 三浦立, 関口順一, 内田雅浩, 大脇康志, 斑目広和 : 粉体および粉末冶金, **38**(1991)810.
- 6) 武川淳二郎 : 粉体および粉末冶金, **38**(1991)800.
- 7) 地主弘幸, 京極秀樹, 岡本作治, 篠原和充 : 粉体および粉末冶金, **41**(1994)236.