研 究

鉄粗粉の焼結緻密化に及ぼす焼結条件と Mo 添加の影響

宇波 繁^{☆1}, 林 宏爾^{☆2}^{☆1} 東京大学生産技術研究所, [(現) 川崎製鉄㈱技術研究所, 〒260 千葉市中央区川崎町 1.]^{☆2} 東京大学生産技術研究所, 〒106 港区六本木7-22-1.Effects of Sintering Conditions and Mo Addition on Sintering
Densification of Fe Coarse PowderShigeru Unami^{☆1} and Koji Hayashi^{☆2}^{☆1} Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, [Present Address: Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chuo-ku, Chiba 260.] ^{☆2} Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku, Tokyo 106.

Received April 2, 1997

SYNOPSIS

We think that the dimensional accuracy of sintered machine part can be controlled mainly by regulating the relative density of green compact (D_g) and sintering shrinkage and by adding post-treatment such as repressing (cold forging), grinding or cutting in some cases, even if the compact is designed to considerably be densified by sintering. This opinion is based on the fact that such idea have been adopted since about 15~20 years ago in the fabrication of cemented carbides cutting tools and also in MIM or PIM process, where D_g in both cases is as low as 60% and the relative density of sintered compact (D_s) is 100%; the sintering shrinkage is as large as about 14%. Then, we thought that the promotion of the densification is valuable to increase the mechanical properties of sintered machine parts and thus investigated the conditions in the first step for obtaining high D_s as much as possible for coarse powder (45~150 μ m) of Fe which is the base metal of the parts.

The results obtained were as follows. (1) As for Fe coarse powder compact, D_s was nearly equal to D_g when the compact was sintered in vacuum or H_2 gas for 3.6~14.4ks at 1573K. Sintering for 14.4ks at 1743K was necessary for obtaining D_s of 97% even in case of $D_g=90\%$. (2) The addition of a small amount (2~4mass%) of Mo could enhance the densification; the compact with D_s of 96~98% was obtained by solid phase sintering at 1573K for 3.6~14.4ks, under which condition pure Fe compacts hardly densified. This enhancement was attributed to the considerable increase of diffusivity of Fe atoms due to the change in the crystal structure of Fe from fcc to bcc which is caused by the addition.

KEY WORDS

densification, iron, coarse powder, enhanced sintering, molybdenum

1 緒 言

鉄系の焼結機械部品の工業的生産条件は, (1) 主原料の Fe 粉としては一般に粒度分布が 25~180 μ m の粗粉を用いる, (2) 圧粉体の相対密度 (D_g) は 82~93% とする, (3) 焼結は無加圧の下で行い, 製品の寸法精度の向上を目的として, 緻密化は出来るだけ抑える, すなわち, 焼結体の相対密度 (D_s) は出来るだけ D_g と差がないようにするのが普通である¹⁾. そこで焼結体には多量の空隙が存在するため, その諸特性は溶製材の

ものに比べて劣る. ここで, 寸法精度の点については, 例え焼結によって緻密化させても, D_g と焼結縮みの両者を厳密に規定し, 場合によっては, その後, 再圧縮, 研削または切削加工などの後加工を施すことによって制御可能と考えられる. 何故ならば, (1) 超硬合金の製造では, D_g は約 60%, D_s は 100% であり, 焼結による緻密化は著しく大であり, 焼結縮みは一般に約 14% であるが, かなり高い寸法精度が得られ, 焼結体がほぼそのままの状態 で製品とされている例が 20 年前から

あること, (2) 最近, 用いられるようになってい
るMIM鉄系部品も超合金と同様に焼結縮みが大き
であるが, ほとんどの製品が焼結体そのものである
からである。

そこで, 各種の焼結機械部品の中でも, 焼結緻密
化を大とした場合に得られる寸法精度ではほぼそ
のまま使用に耐えるものについては, 部品特性の
向上のために緻密化を出来るだけ図ることは有
益と考えられる。その方法として, 無加圧焼結は
, たとえ焼結温度を現行の1370~1570K¹⁾より
も多少高くしても, 現用の高密度化法である焼
結鍛造などに比べると簡便なプロセスであり, 製
造コストの上昇も少なく広範に適用できる工法
であると思われる。しかし, これまで焼結機械部
品の基本成分である純Feの粗粉そのものにつ
いて, 無加圧焼結における緻密化に関する基礎
的な研究報告は見当たらないようである。そこ
で, 本研究では, まず (1) Fe粗粉焼結体のDsに
及ぼす諸条件の影響について調べ, 次にこの結
果を受けて, (2) Feの結晶形をfcc (γ) から
bcc (δ または α) へ変化させる²⁾ (Feの拡
散速度を増大させる³⁾) 効果のあるMoを添加
した場合のDsを調べた。併せて, 焼結体の曲げ
強さなども調べた。

2 試料調製および実験方法

Fe粗粉としては, 市販のアトマイズ粗粉 (川崎
製 KIP300A, 粒度分布は, 45 μ m以下が20%,
45~90 μ mが40%, 90~150 μ mが30%, 150 μ m
以上が10%, O量は0.25mass%, C量は0.001mass%)
を用い, これを篩分することによって, それらの
4種の粒径のものを得た。これらを金型成形し,
Dgが70~90%の圧粉体 (寸法は約15×12×3mm)
を作製した。焼結の雰囲気は, 1気圧の水素 (露
点は213K) 気流または真空 (10⁻³Pa) とし, 焼
結温度 (Ts) は1373~1743Kとした。焼結時間
(ts) は3.6~28.8ksと種々変化した。純Feに
ついては, 後述のように, Ts=1573K以下では
ts=3.6ksの場合ほとんど緻密化しなかったこ
とから, 一般に14.4ksとした。ここで, 昇温速
度は10K/min, 冷却速度は1073Kまでは10K/min,
1073K~室温までは平均20K/minとした。得
られた焼結体のDs, Dg, 焼結雰囲気, Ts, tsお
よび粉末粒径 (d) との関係で調べた。

次に, Dsに及ぼすMoの添加の影響を調べた。
Fe粉としては, 上記の各種篩分粉の中では最
多の45~90 μ mのものをを用い, Moの原料粉
としては-325メッシュ

のFe-60mass%Mo母合金粉 (福田金属箔粉工
業 (株) 製, O量は0.4mass%, C量は0.03mass%)
を用いた。Mo添加量は1~6mass%とした。Dg
が60~90%の圧粉体を作製し, 水素中, 1473~
1693K-3.6~14.4ksの条件下で焼結 (固相焼結)
し, Dsを諸条件との関係で調べた。併せて, 定
性的に焼結体の曲げ強さ (試片寸法は約14×11
×2.5mm, スパンは10mm, たわみ量が0.25mm
となる荷重で表示) と硬さHv (9.8N) を調べた。

3 実験結果および考察

3.1 Fe粗粉の焼結緻密化

Fig.1に, d=90~150 μ mの粉末について, Ds
に及ぼすTs, Dgおよび焼結雰囲気の影響 (ts=14.4ks)
を示す。これより, (1) いずれのDg, 雰囲気にお
いても, Tsが1573K以下ではほとんど収縮せず,
1673K以上の高温域でDsが上昇, すなわち緻密
化が顕著に起こり始める, (2) Dsは, いずれのTs
および雰囲気でも高Dgの方が大である, (3) い
ずれのDgでも, 水素中焼結体のDsは真空中焼
結体のものに比べ, 1573K以下ではほぼ同じで
あり, 1673K以上では高い, (4) いずれの雰囲
気でもDsが95%以上の焼結体を得るにはDgを
90%とし, Tsを約1693K以上としなければならない,
(5) 真空中焼結の場合は, 融点 (1807K) 近く
の1743Kでの焼結でも, Dsは97~98%で停
滞し100%とはならない, ことなどが分った。こ
れらのうち, 1673K以上で緻密化が顕著に起
こり始めることが注目されるが, これは, Feの
結晶形がfcc (γ) からbcc (δ) に変態し (変
態点は1663K²⁾), Fe原子の拡散係数³⁾が急増
 (変態温度直上の δ 晶中での値は 5.9×10^{-12} m²/s)
であり, これは, 変態

Fig.1 Effects of sintering temperature (Ts), relative density of green compact (Dg) and sintering atmosphere on relative density of sintered compacts (Ds) of Fe coarse powder (d=90~150 μ m). Sintering time (ts) is 14.4ks.

点直下の γ 晶中での値の $6.7 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$ に比べて約 88 倍、すなわち拡散量⁴⁾ は $88^{1/2}$ または約 9.4 倍) するためと考えられた。このほか、(3) の結果のうち、1673K 以上での結果は、水素中では粒子表面の酸化物が還元されるためと考えられた。

空隙の寸法と量を定性的に調べるため、研削・研磨面の組織を調べた。しかし、例えば D_s が 90% の焼結体についても、意外なことに空隙はほとんど認められなかった。この点を種々検討した結果、研削中に試片の表面層が塑性変形するために空隙が潰されることにその原因があることが分った。そこで、セラミックスの分野では一般に用いられている曲げ破面での空隙観察法⁵⁾ を試みた。しかし、室温ではいずれの焼結体でも延性が大きい曲げ破面は得られなかった。そこで、液体窒素中に焼結体を浸漬して冷却し、取り出した後、直ちに曲げ試験したところ、水素中焼結体はかなり脆性的に破断し、真空中焼結体は著しく脆性的に破断することが分った。この方法によって得られた焼結体の破面の SEM 組織例を Photo.1 に示す。水素中焼結体では、破面にはかなりディンプル模様が生じているため、空隙の状態が明瞭に観察できなかった。一方、真空中焼結体では、破面も脆性的であった。しかしながら、大きな黒色のものは空隙と見做せたが、周囲が白色に見える楕円状の $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の灰色のものは、高倍率での観察により、Fe 酸化物粒とその抜け穴であると見做せた。そこで、この方法によっても空隙の正確な観察は容易ではないことが分った。そこで、以後、焼結体の緻密化は、 D_s のみによって評価することとした。

Fig.2 に、 D_s に及ぼす t_s の影響を D_g が 70, 80, 90%, T_s が 1573, 1743K の場合 ($d=90 \sim 150 \mu\text{m}$, 真空中) について示す。いずれの D_g と T_s においても、 $t_s=3.6\text{ks}$ では緻密化量は小さいが、その後、 t_s の増加と共に、とくに 1743K の場合に D_s は上昇し、 $t_s=28.8\text{ks}$ においては D_s は最大 98% となった。但し、100% の完全緻密化には至っていない。Fig.3 には、 D_s に及ぼす粒径 (d) の影響 ($D_g=90\%$, 1693K-14.4ks, 水素中) を示す。 d が小となるほど、 D_s はもとより上昇した。しかし、 d が $45 \mu\text{m}$ 以下の場合も 98.5% に留まり、焼結体は完全緻密化しなかった。真空中焼結の場合も D_s に及ぼす d の影響を調べたが、結果はほぼこれと同様であり、 D_s は 98% に留まった。

以上のように、Fe 粗粉の無加圧焼結における緻密化については、(1) D_s が 95% 以上の高密度の焼結体を得るには、真空中と水素のいずれの雰囲気でも 1693K 以上

Photo.1 SEM micrographs of fracture surface of sintered compacts of Fe coarse powder ($d=90 \sim 150 \mu\text{m}$, $D_g=90\%$), which were sintered at 1473K and 1693K for 14.4ks in H_2 atmosphere and vacuum. Fracture surface was made by bending after cooling the test piece in liquid nitrogen.

Fig.2 Effects of t_s as a function of D_g and T_s on D_s of sintered compacts of Fe coarse powder.

Fig.3 Effect of particle size of Fe coarse powder on D_s .

の高温としなければならず, D_g , T_s , t_s , d を種々変化させても, 完全緻密化しなかったが, 97~98% の D_s が得られる。この他, (2) 真空焼結の場合は, 水素中の場合と異なり, 焼結中の蒸発による重量損失が高 T_s となるほど顕著に増大し, 融点 (1807K) 近くの 1743K では 40~50% にも達することを確かめた。ここで, (1) の結果のうち, 完全緻密化しないことの原因としては, (i) 結晶粒界 (原子空孔の消滅場所) と孤立空隙との分離⁶⁾, (ii) 孤立空隙内の CO ガスの平衡圧が孤立空隙内面の表面応力より高い⁷⁾, の2つが候補として挙げられるが, Fe 粉の C 量 (0.001mass%) が少ないことを考慮すると, (ii) が原因である可能性は小さく, (i) が原因と考えられた。但し, 実際に結晶粒界と孤立空隙が分離しているかどうかは確認しなかった。理由は, 焼結体の冷却過程での結晶形の変化 (bcc $\rightarrow$ fcc $\rightarrow$ bcc または fcc $\rightarrow$ bcc) に伴って結晶粒界 (結晶粒径) が変化するため, 室温での観察では, この点は確認できず, かつ上記のように空隙の観察が容易でないからである。一方, (2) の結果より, 高温焼結の雰囲気としては, 真空は不適であり, 水素 (還元性ガス) が好ましいと言える。

いずれにしても, 純 Fe については, 高い D_s を得るためには, T_s を 1693K 以上の高い温度としなければならないことが分った。それよりも低温で緻密化がほとんど起こらないことの一因は, Fe の結晶形が fcc であるためと考えられることから, 低温で緻密化を促進または D_s を向上させることは, Fe の結晶形を焼結温度で bcc (すなわち δ または α) 化する元素を添加することにより可能となると考えられた。そこで, 以下, Fe 水素中焼結体の D_s に及ぼす他元素 (Mo) 添加の影響を調べた。

3.2 Fe 粗粉の焼結緻密化に及ぼす Mo 添加の影響

例えば 1473K と 1573K の温度で, Fe の結晶形を fcc (γ) から bcc (δ または α) に変化させる元素としては種々ある²⁾ が, ここでは, (1) 少量の添加でそれを可能とし, かつ (2) 易還元性であり, (3) 現在, Fe 系焼結機械部品用原料粉の合金元素の一つである Mo (bcc 化する量は, 1473K で 2.5mass%, 1573K で 1.5mass%。なお, Mo 固溶限は各温度でそれぞれ約 20, 24mass%) を選んだ。Mo 添加による Fe の拡散係数³⁾ (D) の増大率は, Mo 量が 4mass% の場合, 1473K では 430 倍, 1573K では 833 倍であり, 結晶形が変化しない 1693K では 9 倍である。すなわち, Mo 添加は, bcc 化することにより著しい D の上昇をもたらし, また, 結晶形の

変化を起こさない場合でも D をやや上昇させる。

Fig.4 に, 1573K-14.4ks の焼結条件下における, D_s に及ぼす Mo 量の影響を D_g との関係で示す。これらの試料は, 既述のように, Fe 粉と Fe-60mass%Mo 合金粉との混合粉を用いて調製したが, 焼結中における Mo の, 拡散による均質化については, X 線回折による格子定数測定により検討し, 焼結温度に達した時点すなわち $t_s=0$ ks において十分に均質固溶していることを確認した。いずれの D_g でも, Mo 添加量が, bcc 化させる量 (1.5mass%) より多い 2mass% 以上になると, D_s は予想通り上昇し始め, 4mass% 以上の添加でほぼ飽和した。

Fig.5 には, 0, 2, 4mass%Mo 添加焼結体の D_s に及ぼす T_s の影響を示す。上記の 1573K の場合と異なり, いずれの D_g においても, 1473K の場合の D_s は, 2mass%Mo では上昇せず, 4mass%Mo でかなり上昇し, 1693K の場合の D_s は, Mo 添加によりやや上昇した。これらの結果は, 1473K では bcc 化に必要な Mo 量は上記の 1573K の場合と異なり 2.5mass% 以上であり, 1693K では純 Fe も Mo 添加焼結体と同様に bcc となる

Fig.4 Effect of Mo content as a function of D_g on D_s of Fe-Mo sintered compacts.

Fig.5 Effect of T_s as a function of D_g on D_s of Fe-(0, 2, 4)mass%Mo sintered compacts.

ことから、やはり、Fe 結晶形の bcc 化に伴う拡散速度の著しい上昇の点から説明できる。Dg が 90% の場合の Ds の値については、1473K においても 4mass% の Mo 添加によって 97% となり、1573K においては 2mass% Mo でも 95%、4mass% Mo では 98% となった。そして、1693K においては 4mass% Mo で最高の 99% の Ds が得られることが分った。

Fig.6 には、ts を 14.4ks から 3.6ks と減少させた場合の Ds に及ぼす Mo の影響 (Ts=1573K) を示す。これより、Dg が 90% の場合、Ts が 1573K で ts が 3.6ks でも、Mo 量が 4mass% で Ds は 97% に達することが分った。

なお、Fig.7 には、曲げ強さ (曲げ荷重) に及ぼす Ds の影響を各 Mo 量ごとに示す。図中の各データ点には Dg の値を併示した。曲げ強さは、いずれの Mo 量でも、確かに Ds の増加と共に上昇した。同一の Ds の下では、Mo 量の増加と共に上昇したが、これは Mo による固溶強化量の増大に基づくと言える。1573K-14.4ks 焼結体の Hv については、図は省略するが、(1) いずれの Mo 量でも高 Ds となるほどともより増大し (30~140)、(2) 同一の Ds たとえば約 93% の下では、Mo 量が 0~

4mass% に増加するにつれて約 70~110 になり、(3) Ds が 98% の 4mass% Mo 添加焼結体では 140 となった。

以上のように、Fe 粗粉の Ds は、Ts, ts, Dg, Mo 添加量などの選定により 97~99% とすることが出来ることが分った。今後、実際の製品に対応する種々異なる形状をした焼結体について、焼結縮みなどについて調べる予定である。

4 総 括

Fe 粗粉 (主として、90~150 μ m と 45~90 μ m の 2 種の粒度) について、無加圧固相焼結による緻密化に及ぼす焼結条件と Mo 添加の影響を調べ、以下の結果を得た。

- (1) Fe 粗粉については、雰囲気が真空と水素のいずれの場合も、圧粉体相対密度 (Dg) に依らず 1573K- (3.6~14.4) ks の焼結ではほとんど緻密化しなかった。1743K-14.4ks の焼結では最大 97% の焼結体相対密度 (Ds) が得られた。
- (2) Mo 添加によって焼結緻密化が促進された。すなわち、純 Fe 焼結体はほとんど緻密化しなかった 1573K- (3.6~14.4) ks の条件の焼結により、96~98% の Ds を得ることが出来た。この緻密化の促進は、Mo 添加によって Fe の結晶形が fcc から bcc に変化するため、Fe の拡散係数が顕著に上昇することに起因すると見做せた。

謝 辞

本研究に協力された大学院生の西秀之君に感謝する。

文 献

- 1) 日本粉末冶金工業会編：焼結機械部品—その設計と製造—、(株) 技術書院、(1987) 97.
- 2) M.Hansen : Constitution of Binary Alloys, MacGraw - Hill Book Company, New York, (1958) 91.
- 3) E.A.Brandes : Smithells Metals Reference Book-Sixth Edition-, Butterworths, London, (1983) 13-11.
- 4) 阿部秀夫：金属組織学序論、コロナ社、(1967) 162.
- 5) M.Ish-Shalom and D.G.Brandon : Engineering Ceramics 1984, Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, (1984) 127.
- 6) R.M.German : Powder Metallurgy Science, MPIF, Princeton, (1994) 261.
- 7) 林台煥, 林宏爾：粉体および粉末冶金, 40 (1993) 373.

Fig.6 Effect of Mo content as a function of Dg on Ds of Fe-Mo sintered compacts in the case of ts=3.6ks.

Fig.7 Effect of Ds as a function of Dg on bending strength (load needed for deflection of 0.25mm. Specimen size is nearly 14 × 11 × 2.5mm. Span is 10mm) of Fe-(0, 2, 4)mass%Mo sintered compacts.