

## 鉄系焼結体の焼結炉内調整雰囲気ガス\*

庄司啓一郎\*\*・山田新太郎\*\*\*

Controlled Atmospheres in the Sintering Furnace for  
Sintered Iron Products.

Keiichiro SHOJI and Shintaro YAMADA

## Synopsis:

Since iron-graphite compacts are usually sintered in the furnace of atmosphere such as H<sub>2</sub> gas or dissociated ammonia gas, the mechanical properties of sintered products are markedly deteriorated through decarburization of the compacts. Authors investigated, in this report, carbon potential of RX gas at sintering temperatures, carburizing and decarburizing reaction and bending strength of the iron, iron-graphite compacts sintered in the RX gas and hydrogen gas. Results of this experiment are as follows.

1. Carbon potentials of RX gas in sintering furnace can be pre-estimated by extending the theory applicable to the gas carburizing of steel.
2. When iron compacts are sintered in RX gas, the equilibrium carbon content can not be obtained and considerable differences in carbon content exist between surface and core structure of sintered products.
3. When iron-graphite compacts are sintered in RX gas, uniform carbon contents in both surface and core structure of sintered parts can be produced by only controlling the dew point of RX gas. The mechanical strength obtained in such a process is superior to those of parts sintered in hydrogen.

(Received 13 Feb. 1964)

## I. 緒 言

炭素を含む鉄系焼結体の焼結雰囲気として水素や分解アンモニアガスを用いると、脱炭を起こすので、これを防止するいろいろの補助的手段が講じられている。しかし雰囲気そのものを調整する方法がより優れている。最近、鋼材の熱処理に用いられている炭化水素変成ガスはその調整技術が進歩しているので、これを焼結雰囲気として利用することは有効であり、また価格の点でも有利である。焼結雰囲気としてこの種のガスを利用した例は最近しだいに多くみられるようになってきたが<sup>2)~5)</sup>雰囲気調整の基礎的な資料が与えられていない。

鉄系焼結体の焼結温度は一般に 1100°C 以上で、鋼材のガス熱処理温度よりかなり高く、このような温度における変成ガスの浸炭能についてはこれまで正確な値が知られていない。本研究ではプロパンを変成した RX ガスの焼結温度における浸炭能につき理論的および実験的な検討を行なった。また調整された RX ガス中で鉄および鉄-黒鉛圧粉体を焼結し、焼結体の炭素量、組織、機械的性質などについても検討を加えた。

## II. 実験装置、試料および実験方法

雰囲気ガスの発生には炉気用プロパンを原料とし、R

X-ガス発生機を用い、焼結炉には小型ガス焚マツフル炉を使用した。マツフルは耐熱鋼管製で、その寸法は、114mm(O.D.)×105mm(I.D.)×1500mm(L.)である。

焼結用圧粉体試料の作製に用いた鉄粉は Table 1 のようなヘガネス海綿鉄粉であり、黒鉛は-900 mesh の天然鱗状黒鉛である。成型を容易にするため 0.5% のステアリン酸亜鉛を添加した。本実験に用いた試料の寸法は 6mm×10.2mm×40.3mm の抗折試験片で、成型 Table 1. Chemical and sieve analysis of iron powder.

| Chemical composition (%)     |              |              |              |                  |
|------------------------------|--------------|--------------|--------------|------------------|
| C                            | S            | P            | Mn           | SiO <sub>2</sub> |
| 0.05                         | 0.01         | 0.01         | 0.02         | 0.23             |
| Size distribution (mesh) (%) |              |              |              |                  |
| -100<br>+150                 | -150<br>+200 | -200<br>+250 | -250<br>+300 | -300             |
| 26.7                         | 28.2         | 16.3         | 11.5         | 17.3             |

\* 昭和38年10月本会講演大会において発表  
昭和39年2月13日受付

\*\* 大阪大学工学部 工博

\*\*\* 中外炉工業株式会社 工博

圧力は 4, 5, 6t/cm<sup>2</sup> である。雰囲気ガスの浸炭能を検討する実験には厚さ 0.1mm の鉄薄板試料を使用した。

試料は調整雰囲気ガスを通じた 1100°, 1150°, 1200°C の炉内に装入し, 1 hr 保持後冷却帯で急冷した。炉内への装入にあたり, 400~500°C の炉温部で 20min 保持してステアリン酸亜鉛を揮散させた。

焼結試料について平均炭素量と表面部炭素量を分析した。表面炭素量は試料表面を 0.2mm 切削し, この切削試料中の炭素量を測定した。機械的強度としては抗折力試験を行なった。比較のために水素中で焼結した試料についても同ような試験を行ない, 両者の顕微鏡組織をしらべた。

III. 実験結果および考察

(1) 焼結雰囲気と平衡する炭素量

調整焼結雰囲気についての基礎的な資料として, RX-ガスの 1100°, 1150°, 1200°C における浸炭能につき計算を行ない薄板試料を用いて実測した。

本実験に用いた RX-ガス発生機の変成温度は 980°C で, 発生する RX-ガスと空気-プロパン比の関係については筆者らの一人によつて計算が行なわれている<sup>9)</sup>。この発生ガスが焼結炉内に入るとガス組成は次式によつて変化する。

$$K_w = \frac{\{(CO) + x\} \{(H_2O) + x\}}{\{(CO_2) - x\} \{(H_2) - x\}} \dots\dots\dots (1)$$

ただし (CO) (H<sub>2</sub>O) (CO<sub>2</sub>) (H<sub>2</sub>) は発生ガス中におけるそれぞれのガスの容量%。

x はその変化量,

K<sub>w</sub> は焼結炉の温度における水性ガス反応の平衡定数

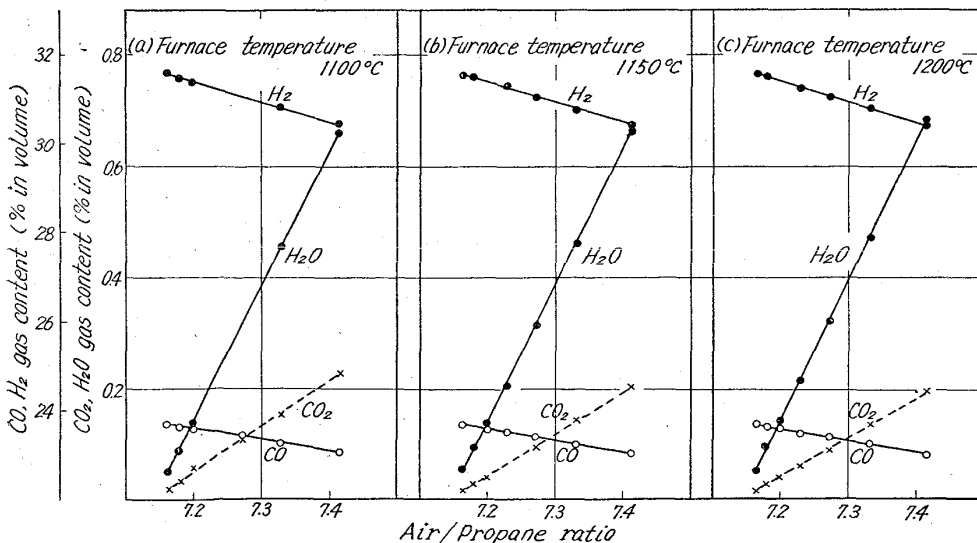
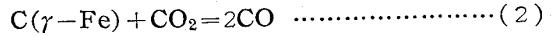


Fig. 1. The relations between gas composition and air-propane mixing ratio in the sintering furnace at various temperatures.

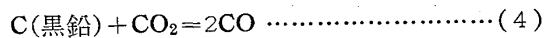
Fig. 1は K<sub>w</sub> の値として WAGMAN<sup>7)</sup>らによつて与えられた数値を用いて計算した焼結炉内のガス組成を空気-プロパン比に対して示したものである。なおこの他に微量の CH<sub>4</sub> が存在している。

焼結炉内の CO による浸炭反応およびその平衡定数は次の式で表わされる。



$$K = \frac{P_{CO}^2}{a_C^S P_{CO_2}} \dots\dots\dots (3)$$

a<sub>C</sub><sup>S</sup> はオーステナイト中の炭素の活量で, その標準状態はオーステナイト中の黒鉛の固溶限であるから, K の値として次式の平衡定数の値を用いることができる。



WAGMAN らによつて与えられた平衡定数を用い (3) 式から a<sub>C</sub><sup>S</sup> を計算した。

オーステナイト中の炭素の活量と炭素量の間については SMITH<sup>8)</sup> の実験値に基づく DARKEN と GURRY<sup>9)</sup>, SCHENCK<sup>10)</sup>, BODSWORTH<sup>11)</sup> らの報告があるが, 筆者らは DARKEN と GURRY による次式より a<sub>C</sub><sup>S</sup> を求め, (5) 式により得られた値をオーステナイト中における黒鉛の固溶限の a<sub>C</sub><sup>S</sup> にて割ることにより a<sub>C</sub><sup>S</sup> を求めた。

$$\ln a_C^S = \ln \frac{N_C^I}{N_{Fe}^I} + 6.6 \frac{N_C^I}{N_{Fe}^I} \dots\dots\dots (5)$$

a<sub>C</sub><sup>I</sup>: オーステナイト中の炭素の活量

ただし標準状態を  $\lim_{N_C^I \rightarrow 0} \frac{a_C^I}{N_C^I} = 1$  とした値

N<sub>C</sub><sup>C</sup>: オーステナイト中の炭素の原子率  
N<sub>Fe</sub><sup>I</sup>: オーステナイト中の鉄の原子率

なお高温領域における a<sub>C</sub><sup>S</sup> を求めるためオーステナイト中の黒鉛の固溶限およびその延長線を標準状態とした。

Fig. 2には以上のようにして計算した炭素量を焼結雰囲気ガスの露点に対して示した。図の実線は薄板試料を用いて実測した結果であるが, これにより実測値は計算値にかなり正確に一

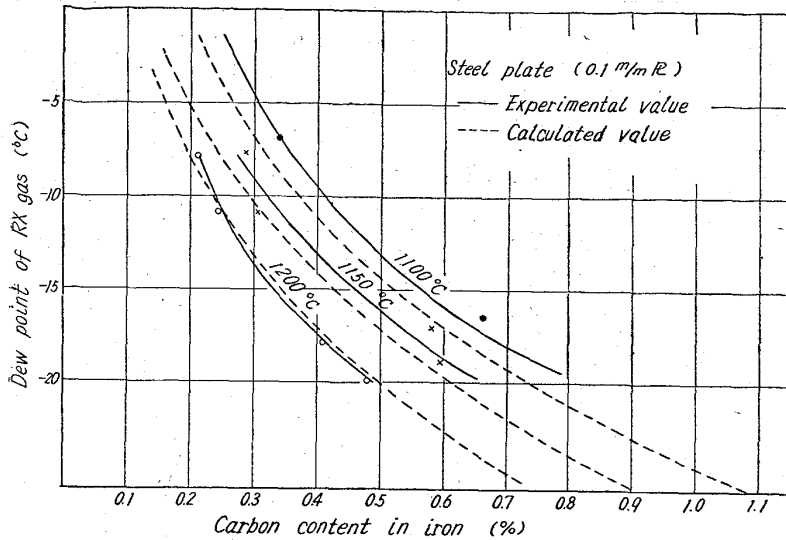


Fig. 2. Carbon potential of RX gas in iron-carbon system.

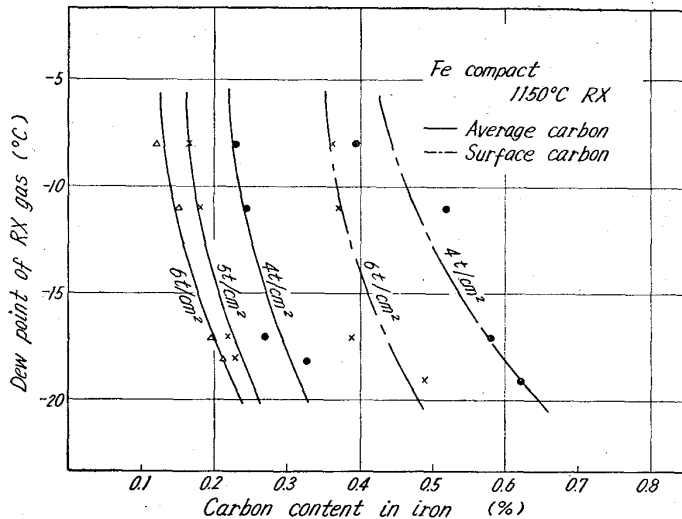


Fig. 3. Carbon content of sintered parts after sintering iron compacts in RX gas at 1150°C.

致することがわかる。実測値の方がわずかに浸炭量が多くなっているのは冷却時における浸炭と微量の  $\text{CH}_4$  の存在によるものと思われる。

#### (2) 鉄圧粉体の調整雰囲気中における焼結

以上の結果から焼結雰囲気と平衡する炭素量が求められたので、実際に鉄圧粉体試料を調整雰囲気ガス中で焼結して試料中の炭素量を調べた。Fig. 3は 1150°C で 1 hr 焼結した試料についての結果である。

試料表面部の炭素量をみると、露点の高い雰囲気の部分では Fig. 2 の平衡炭素量より浸炭量が多くなっている。これは圧粉体試料が多孔質であるため平衡炭素量の測定に用いた薄板試料より冷却中における浸炭が行なわれやすいためである。曲線の勾配は Fig. 2 の曲線の勾配より大きく、露点を低くしても浸炭量の増加率は少ない。この原因の一つとし

ては鉄粉中に含まれている酸化物が考えられる。鉄の酸化物は焼結中に還元されて  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  を生じ、雰囲気ガスの浸炭能を低下させる。成型圧力の低いものでは雰囲気ガスの浸透が速く、酸化物が早く還元され、炭素量は雰囲気ガスと平衡に達しやすいが、成型圧力が高くなるにつれて、平衡に達するのが遅れ、雰囲気ガスの露点を低くしても、これに相当した浸炭能を示し難くなるものと考えられる。6 t/cm<sup>2</sup> の試料表面部炭素量の曲線の勾配が 4 t/cm<sup>2</sup> の試料のそれより大きいのもこのためである。

浸炭量不足の大なる原因としてつぎに考えられることは RX ガス中の CO の分解生成物である炭素源の不足である。RX ガスは 980°C にて空気-プロパン混合ガスを変成して発生されるが、これを焼結炉内へ送入すると、RX ガスは焼結炉内にて炉内温度における平衡ガス組成に変化する。焼結温度は高温であるため CO の分解は僅少であり、したがって焼結体に与える炭素量もわずかであり、通常の操業条件においては RX ガスのみで焼結体に与え得る炭素量は鉄焼結体が均一な高炭素を含むにいたるほど十分でない。

試料の平均炭素量と表面部炭素量との間にはかなりの差が認められる。焼結鉄試料についてはいくつかの報告があり<sup>12)13)</sup>、いずれも

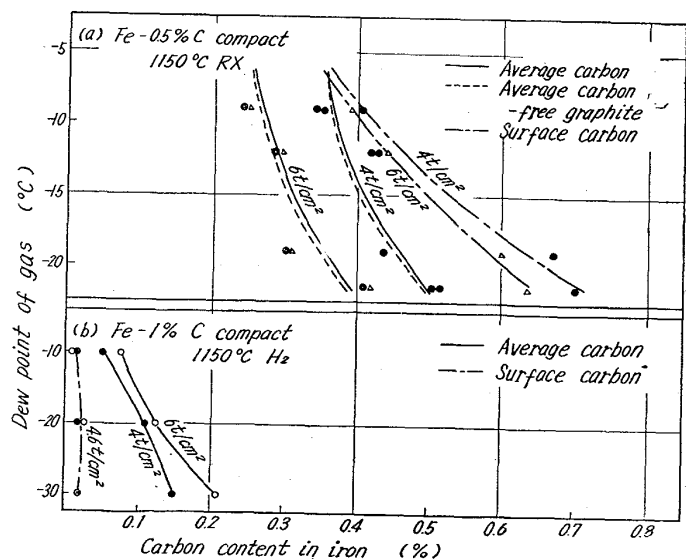


Fig. 4. Carbon content of sintered parts after sintering iron-0.5% graphite compacts in RX gas and hydrogen gas at 1150°C.

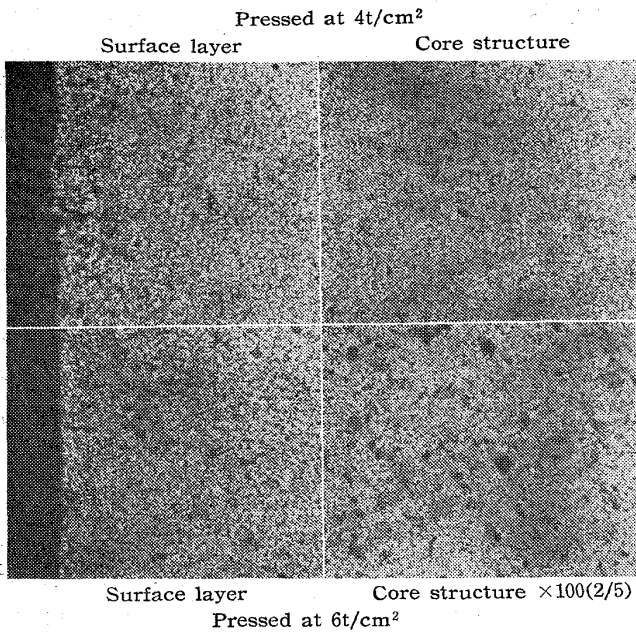


Photo. 1(a). Microstructures of iron-0.5% graphite sintered parts in RX gas having dew point -12°C.

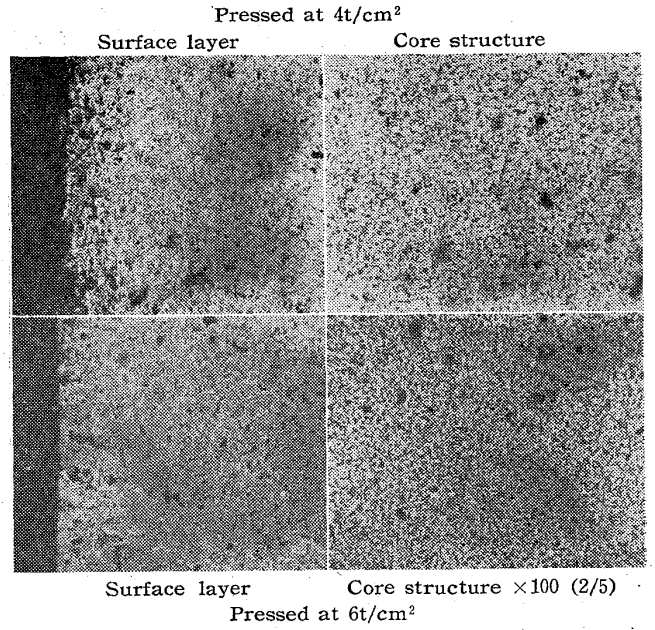


Photo. 1(b). Microstructures of iron-0.5% graphite sintered parts in hydrogen gas having dew point -30°C.

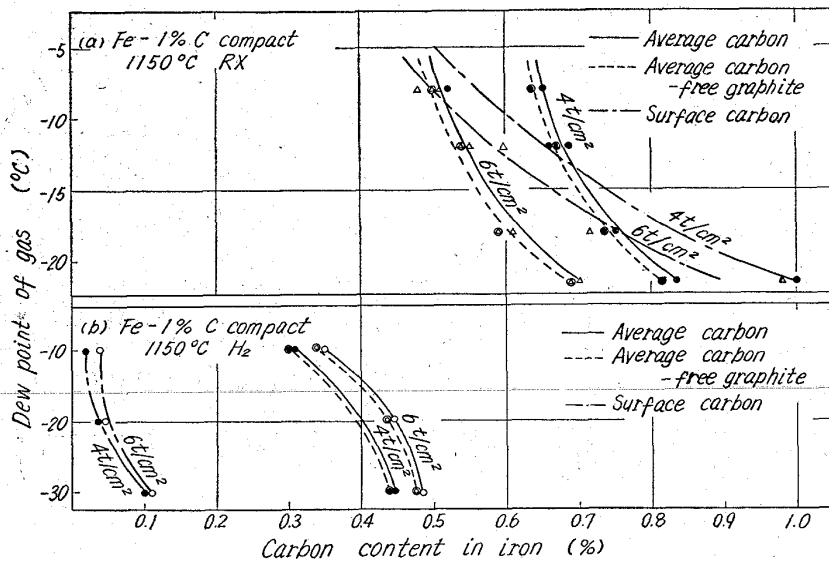


Fig. 5. Carbon content of sintered parts after sintering iron-1% graphite compacts in RX gas and hydrogen gas at 1150°C.

Fig. 4(a) は 0.5% の黒鉛を添加した鉄-黒鉛圧粉体を調整した RX ガス中で 1150°C, 1hr 焼結した結果である。試料表面部の炭素量は鉄圧粉体を試料とした Fig. 3 の場合とほとんど同じであるが、平均炭素量は試料内部における黒鉛による浸炭のため多くなり、表面部炭素量との差が鉄圧粉体の場合より少なくなつてゐる。露点 -10°C 附近のガスで焼結すると試料の内外部における炭素量の差はわずかであり、Photo. 1(a) はその顕微鏡組織を示している。焼結体中には少量の遊離黒鉛の存在が認められ、図の点線は全炭量からこの遊離黒鉛量を引いた値である。

鋼材にくらべ、はるかに急速な浸炭が認められている。鉄圧粉体を浸炭性の雰囲気ガス中で焼結する場合には焼結が進行する前の多孔質な組織中への雰囲気ガスの急速な浸透が行なわれるにしても上述のような浸炭能の低下、浸炭量の不足があるため、本実験で用いたような比較的小さい試料においても内部と表面部ではかなりの炭素量の差を示すのである。

Fig. 4(b) は同ような試料を水素雰囲気中で焼結した結果で、いずれも RX ガス中で焼結したものにくらべて炭素量ははるかに低く、とくに表面部で脱炭をおこしている。図中の露点は使用水素の露点である。Photo. 1(b) はその顕微鏡組織を示す。

(3) 鉄-黒鉛圧粉体の調整雰囲気中における焼結  
本実験では焼結鋼製造の基礎となる鉄-黒鉛圧粉体の焼結につき雰囲気調整による焼結体の炭素量および機械性質の変化を検討した。

Fig. 5(a) は 1% の黒鉛を添加した鉄-黒鉛圧粉体を RX ガス中で 1150°C, 1hr 焼結した結果で、添加黒鉛量が Fig. 4 の場合より多いので、試料内部の炭素量が多くなつてゐる。しかしこの炭素量は添加した黒鉛量よりかなり少なく、これは主として鉄粉中の酸化物の存在によるものである<sup>14)</sup>。図のように RX ガスの露点を調整

すれば試料表面部と内部の炭素量が等しいものを得ることができる。Photo. 2 (a)はこの顕微鏡組織である。

Fig. 5 (b) は同ような試料を水素雰囲気中で焼結した結果で、試料表面部と内部の炭素量の差がいちじるしい。Photo. 2 (b) はその顕微鏡組織である。

Fig. 6 に RX ガス中および水素中で焼結したものの抗折力を示す。水素中で焼結したものは脱炭のため抗折力が低く、とくに1%黒鉛を添加した試料ではRX ガス中での焼結試料との差が大きい。

#### IV. 総括

- 1100°C ~ 1200°C に加熱せる焼結炉内

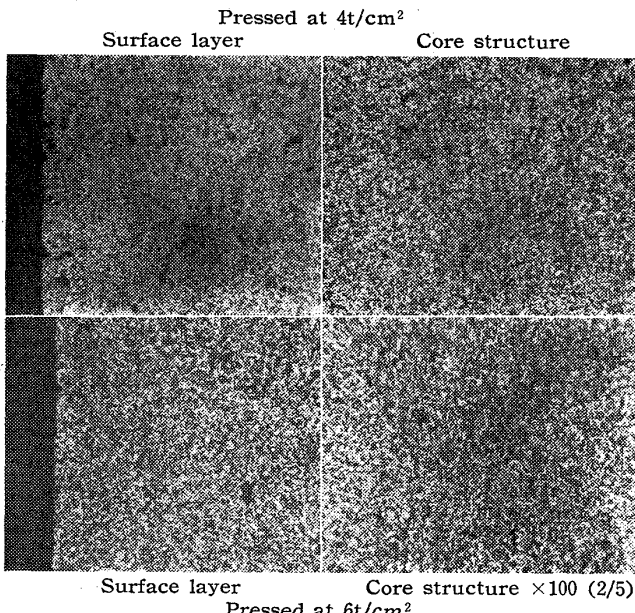


Photo. 2(a). Microstructures of iron-1% graphite sintered parts in RX gas having dew point-12°C.

におけるRX ガスの浸炭能は鋼のガス浸炭に用いる比較的低温における計算方法を拡張することにより、かなり正確に予測することができる。

2. 鉄圧粉体をRX ガス中で焼結して得られる焼結体中の炭素量は平衡炭素量からずれ、ガスの浸炭能を大きくしても炭素量の増加が少なく、また焼結体の内外部における炭素量の差が大きい。

3. 鉄-黒鉛圧粉体をRX ガス中で焼結するとき、ガスの露点を調整すれば内外部における炭素量の均一な焼結体を得られ、水素中で焼結し、脱炭をおこしたものに比べ機械的性質が優れている。

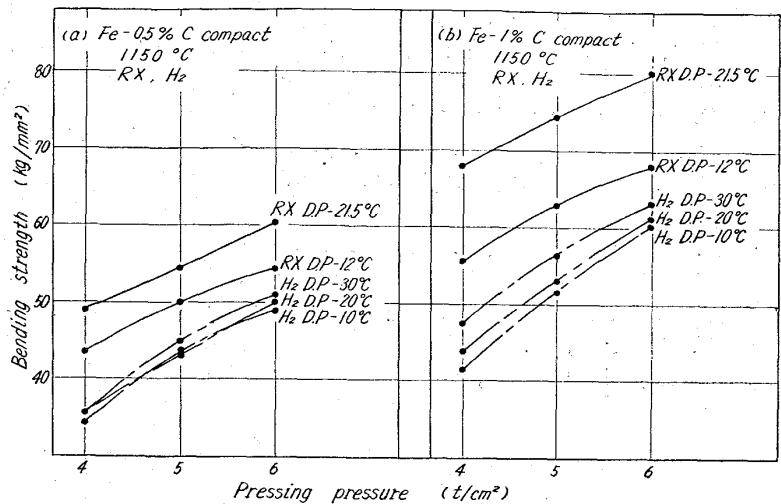


Fig. 6. Bending strength of sintered parts after sintering iron-graphite compacts in RX gas and hydrogen gas.

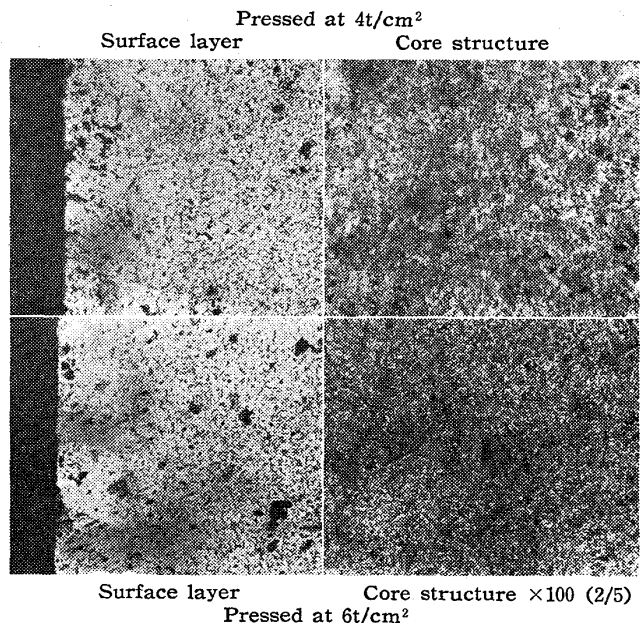


Photo. 2(b). Microstructures of iron-1% graphite sintered parts in hydrogen gas having dew point-30°C.

終りに本研究に対し、懇切なる御指導をいただいた阪大工学部足立彰教授、ならびに多大の御援助を賜った中外炉工業株式会社粉生宗幸専務に深く感謝します。

#### 文 献

- 1) A. G. HOTCHKISS, H. M. WEBBER: Protective Atmospheres (1953) [John Wiley & Sons Inc.]
- 2) S. R. CROOKS: Metal Progress, 74 (1958) 6, p. 68~73
- 3) R. TALMAGE: Metal Progress, 82 (1962) 6, p. 96
- 4) E. GEIJER: Materials Research & Standards, 2 (1962) 2, p. 124~126
- 5) Forschungsberichte des Landes Nordrhein-

- Westfalen, (1959) 798, p. 5~94
- 6) 足立, 山田, 阪野: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p.559~560
  - 7) D. D. WAGMAN et al.: J. R. National Bureau of Standards, 34 (1945), p. 143
  - 8) R. P. SMITH: J. Am. Chem. Soc., 68 (1946) p. 1163~1175
  - 9) L. S. DARKEN, R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals, (1953), p. 404, [McGraw Hill Kook Co. Inc.]
  - 10) H. SCHENCK, H. K. KAISER: Arch. Eisenhüttenw, 31 (1960) 4, p. 227~235
  - 11) T. ELLIS, I. M. DAVIDSON, C. BODSWORTH: J. Iron & Steel Inst. (U.K.) 20 (1963), p. 582~587
  - 12) C. G. GOETZEL: Treatise of Powder Metallurgy, 1 (1949), p. 639~646 [Interscience Publisher]
  - 13) H. WEISS: Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, (1960) 799, p. 1~61
  - 14) P. U. GUMMESON: Precision Metal Moulding Part I 17 (1959) 10, p. 56~59 Part II 17 (1959) 12, p. 36, 50
-