

Title	焼結合金鋼の熱処理特性と機械的性質に関する研究
Author(s)	沖, 幸男
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/447
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

焼 結 合 金 鋼 の 熱 処 理 特 性 と
機 械 的 性 質 に 関 す る 研 究

1984年4月

沖 幸 男

目 次

緒 論	1
第1章 焼結Cr鋼の変態特性	
1.1 緒 言	5
1.2 実験方法	5
1.2.1 試料調製法	5
1.2.2 変態特性	7
1.3 実験結果と考察	9
1.3.1 供試材の性質	9
1.3.2 CCT曲線	10
1.3.3 変態特性に及ぼす多孔率の影響	11
1.3.4 変態特性に及ぼす試料調製法の影響	12
1.3.5 焼結Cr鋼の焼入れ性	18
1.4 結 言	20
第2章 焼結Cr-Mo鋼の変態特性に及ぼすMo添加方法の影響	
2.1 緒 言	22
2.2 実験方法	22
2.2.1 試料調製法	22
2.2.2 変態特性	24
2.3 実験結果と考察	24
2.3.1 供試材の性質	24
2.3.2 CCT曲線および変態組織	27
2.3.3 組織的不均一領域	27
2.3.4 変態特性に及ぼす合金元素濃度分布の影響	35
2.4 結 言	40
第3章 焼結Cr-Mo鋼の変態特性に及ぼすMo量およびC量の影響	
3.1 緒 言	41
3.2 実験方法	41
3.2.1 試料調製法	41
3.2.2 変態特性	42

3.3	実験結果と考察	43
3.3.1	供試材の性質	43
3.3.2	変態特性に及ぼすMo量の影響	45
3.3.3	変態特性に及ぼすC量の影響	47
3.4	結言	50
第4章 焼結鋼におけるMoの拡散合金化過程		
4.1	緒言	52
4.2	Fe-Mo-C三元系拡散対による検討	52
4.2.1	実験方法	52
4.2.2	実験結果と考察	54
4.3	Fe-Mo-C三元系状態図による検討	64
4.3.1	実験方法	64
4.3.2	実験結果と考察	66
4.4	結言	76
第5章 焼結鋼の機械的性質を評価するための方法に関する検討		
5.1	緒言	78
5.2	実験方法	79
5.2.1	試料調製法	79
5.2.2	顕微鏡組織	80
5.2.3	静的引張試験	80
5.2.4	疲れ試験	80
5.2.5	破面観察および破断部断面の観察	81
5.3	実験結果と考察	81
5.3.1	供試材の性質	81
5.3.2	静的引張性質	82
5.3.3	静的引張破面	86
5.3.4	疲れ強さ	92
5.3.5	破面形態および断面に現れるき裂	93
5.3.6	破面上の多孔率	97
5.4	結言	101
第6章 焼結Cr-Mo鋼の機械的性質		
6.1	緒言	102
6.2	実験方法	102

6. 2. 1	試料調製法	102
6. 2. 2	熱処理	104
6. 2. 3	静的引張試験	106
6. 2. 4	疲れ試験	106
6. 2. 5	試験片の断面および破面観察	106
6. 3	実験結果と考察	106
6. 3. 1	供試材の性質	106
6. 3. 2	静的引張強さ	109
6. 3. 3	静的引張破面	109
6. 3. 4	疲れ強さ	109
6. 3. 5	疲れき裂の進展経路および微視組織	112
6. 3. 6	疲れ試験による破面形態および破面上の多孔率	115
6. 4	結 言	121
総 括		122
文 献		127
謝 辞		132

鉄系焼結材料の機械部品への適用は、20世紀初期を出発点としている粉末冶金工業の歴史の中でもかなり新しいものに属し、その発祥は、1943年前後ドイツにおいて大量生産された砲弾の焼結弾帯であるとされている。¹⁾ やがてこの技術は、アメリカにおいて自動車用鉄系機械部品の製造技術として急速に成長し、さらに家庭用電気機器や事務機などの部品にも応用されるようになった。

我が国では、1955年以降の家庭用電気機器工業、それにつづく自動車工業の発展に支えられ成長して来た。

このような鉄系焼結機械部品の需要の拡大に伴い、材質的に、特にその機械的性質に関してさらにすぐれたものが要求されている。このために合金元素の添加と熱処理によって、その材質を改善しようとする試みがなされている。従来、機械部品用鉄系焼結材料に用いられて来た添加合金元素は、C、Cu、Niが最も一般的であったが、²⁾ 最近では、Mn、Cr、Mo、Coなどの添加が試みられている。³⁾ また、圧縮性の良い噴霧鉄粉が比較的安価に供給されるようになったため、⁴⁾ 単一加圧、単一焼結の簡単な工程で高密度(7.0 Mg/ m³ 前後)の焼結材料が得られるようになったこととあいまって、10 vol. %程度の気孔を含んだ焼結材料の機械的性質を、合金元素の添加と熱処理によって改善するための検討が最近の鉄系焼結材料の研究の重要課題となっており、⁵⁾ 特にCrとMoの添加が要望されている。^{6) 7)}

さて、焼結合金鋼を製造する方法は、原料粉の形態から次の二つに分けられる。その一つは、均一成分の合金鋼粉を製造し原料粉とする方法(以下 合金法と記す)であり、もう一つの方法は、原料鉄粉に、いろいろな合金元素粉を添加混合して用いる方法(以下 混合法と記す)である。⁸⁾

焼結合金鋼を製造する場合、合金元素の均質化の観点からすれば合金法が有利であることは言うまでもなく、噴霧法による合金鋼粉の製造が検討されているが、Crのように酸素との親和力の強い元素を添加しようとした場合、噴霧時に酸化され、この酸化物は、後

処理の還元工程においても容易に還元されない。⁹⁾ したがって、このような元素を焼結合金鋼に適用しようとした場合、混合法によらざるを得ない。また、圧縮性および成形性、組成の自由度などの点においても、混合法が合金法に比べ有利であり、¹⁰⁾ 混合法による合金元素添加方法の確立が急務となっている。しかしながら、混合法によって製造した材料には合金元素の種類ならびにその添加方法によって程度の差はあるものの、多かれ少なかれ合金元素の偏析に起因する組織的不均一性が生じる。このため、合金元素添加方法に関して多くの試みがなされている。すなわち、炭化物粉、¹¹⁾ 炭化物基母合金粉、¹²⁾⁻¹⁵⁾ フェロアロイ粉¹⁰⁾¹⁶⁾¹⁷⁾ の使用などである。

さらに、混合法による不均一な組織の存在は、必ずしも有害なものではなく、均質な材料に比べすぐれた特性をもたらす可能性があるが、¹⁸⁾⁻²⁰⁾ このためには、その材料に適した熱処理をほどこし変態組織を制御することが不可欠である。

ところで、焼結鋼の熱処理に関して大きな関心もたれているにもかかわらず、組織的不均一性をもった焼結鋼の熱処理特性に関する知見は、非常に少ない。²¹⁾ このような焼結鋼の特殊性を考慮した合金元素添加方法と熱処理法を確立するためには、変態特性、すなわち焼結材料特有の組織に依存した変態曲線の形状を把握する必要がある。²²⁾²³⁾

さらに、焼結材料の機械的性質に関する基礎的検討の多くは、鉄単味の焼結鉄に関するものであり、主として多孔率および気孔形状のみに着目して検討されている。²⁴⁾ しかしながら、焼結合金鋼の機械的性質は、気孔のみならず基地組織の影響も大きく受けると考えられる。このため、焼結鋼、特に混合法によって製造した不均一な組織をもつ焼結合金鋼の機械的性質を検討する場合、機械的性質に及ぼす基地組織の影響も考慮する必要があるが、その適正な検討はほとんどなく、²⁵⁾ この点の解明が一つの課題である。

このような観点から、混合法によって製造した焼結合金鋼の変態特性を明らかにし、その変態組織の機械的性質に及ぼす影響を解明しようとするのが本論文の目的である。

なお、本論文において、変態特性、焼入れ性および熱処理特性の三者を区別して考えている。すなわち、変態特性とは、変態曲線の形状によって特徴づけられるものであり、焼入れ性とは、臨界冷却速度によって代表されるように、変態曲線の時間軸における位置を示すものである。また、この両者を総括したものが熱処理特性である。

また、本研究において、添加合金元素としてCrとMoを選んだ。これらの元素は、共に焼結鋼の材質改善に大きく寄与すると考えられ、その添加が要望されているが⁶⁾⁷⁾現在まで適正な添加方法は確立されていない。

本論文は、つぎの各章より構成されている。

第1章から第3章までは、混合法によって製造した焼結合金鋼の変態特性を、主として連続冷却変態曲線（以下 CCT曲線と略記する）の形状および変態組織に着目して検討したものである。

まず、第1章では、焼結Cr鋼を取上げ、その変態特性に及ぼすCr添加方法の影響について検討した。また、焼結鋼の変態特性に及ぼす多孔率の影響ならびに、焼結鋼の焼入れ性についても検討を加え、合金元素の偏析を伴う焼結合金鋼の熱処理特性を評価する場合に、変態特性、すなわちCCT曲線の形状を知ることが重要であることを示した。

第2章では、CrをCrカーバイド粉、Moを金属Mo粉、Moカーバイド粉、あるいはフェロMo粉で添加した焼結Cr-Mo鋼の変態特性を、噴霧合金粉を用いた試料と比較検討すると共に、Moの不均一な分布と、その変態特性との関係について考察した。さらに、合金元素の偏析を有する焼結合金鋼の変態特性を評価するための基本的考え方を示した。

第3章では、第2章と同様の合金元素添加方法で、Mo量あるいはC量を増加させた焼結Cr-Mo鋼の変態特性を検討し、混合法による焼結合金鋼の熱処理特性改善のための基礎的知見を得ることを目的とした。

第4章は、焼結Cr-Mo鋼の焼結過程におけるMoの拡散合金化について検討したものである。第2章、第3章において、混合法によって製造した焼結Cr-Mo鋼の場合、Mo添加方法およびC量によって、その組織的不均一性の程度に大きな差を生じることが明らかになった。そこで本章では、この原因を解明するため、Fe-Mo-C3元系について、圧粉体による拡散対ならびに、種々の組成の混合圧粉体の昇温過程での組織変化を検討することにより、Mo添加方法の違いによる拡散合金化過程の相違を明らかにすることを試みた。

第5章および第6章は、上述のような組織的不均一領域を持った焼結合金鋼の機械的性

質について、検討したものである。

まず、第5章では、焼結炭素鋼を用い、静的引張り破壊挙動および疲れ破壊挙動について、その破面形態に着目して検討し、焼結鋼の機械的性質を評価するための基礎的知見を得た。

次に、第6章では、第5章の結果に基づいて、Mo 添加方法の違いによりそれぞれ特徴的な組織を有する焼結Cr - Mo 鋼の機械的性質に及ぼす微視組織の影響について検討した。さらに、その変態特性と機械的性質の関係を明らかにすることにより、混合法による焼結合金鋼の材質改善のための一つの指針を与えることを試みた。

第 1 章 焼結 Cr 鋼の変態特性

1. 1 緒 言

鉄系焼結機械部品の材質改善のため、高密度化と同時に合金元素を添加した焼結合金鋼の使用が検討され、その諸性質について多くの報告がある²⁶⁾。このような焼結合金鋼は、その用途に応じて様々な熱処理をほどこされるのが通例であり、また、特別に熱処理をほどこさない場合も、焼結後の冷却過程において種々の変態組織が得られる。

これらの変態組織を把握するためには、変態曲線の形状を知ることが重要である。そして、焼結鋼の場合、気孔の存在や合金元素の偏析など溶製鋼では見られない因子が変態曲線の形状ならびに変態組織に影響を及ぼすと考えられ、この点の解明が一つの問題点であるが、これまでに適正な検討は、ほとんどなされていない。

そこで、本章では、試料調製法を変化させた焼結 Cr 鋼の変態特性を、CCT 曲線によって検討し、また焼入れ性を溶製鋼と比較することにより、焼結合金鋼の熱処理特性に影響を及ぼす因子を明らかにすることを試みた。

1. 2 実 験 方 法

1. 2. 1 試料調製法

本実験に使用した原料粉は、噴霧鉄粉、Fe - 1 % Cr^{*} 噴霧合金粉、Fe - 5 % Cr 噴霧合金粉、Cr カーバイド粉および天然黒鉛粉であり、その諸性質は、Table 1-1 に示したとおりである。

Cr 添加方法の違いによる変態特性の変化を検討するため、Table 1-2 に示したように Fe - 1 % Cr 合金粉に黒鉛粉を添加する方法（記号：CRA）、噴霧鉄粉に Cr カーバ

* 本論文で示す組成、%は、特に断りのない限り質量百分率、mass %を示している。

Table 1-1 Properties of powders.

Chemical composition / mass%							
Powder	C	P	S	Si	Mn	Cr	
A Fe powder*	0.006	0.008	0.013	Tr.	0.20	-	
B Fe-1%Cr powder*	0.003	0.004	0.003	0.02	0.03	1.07	
C Fe-5%Cr powder*	0.027	0.004	0.009	0.02	0.03	5.31	
D Cr carbide powder	total C:13.08, combined C:13.01						
E Graphite powder	purity:99.5						
Particle size distribution / mass% in mesh or mean particle size / μm							
	+100	-100 +145	-145 +200	-200 +250	-250 +300	-300 +350	-350
A	7.4	17.0	25.1	12.7	13.2	3.3	21.2
B	0	1.3	5.1	5.5	17.5	3.6	67.6
C	0.5	1.4	4.0	4.7	13.2	4.3	71.7
D	mean particle size:4.0						
E	mean particle size:6.0						

*: Water atomized powder.

Table 1-2 Preparing conditions of specimens.

Designation of specimen	CRA	CRA-P	CRC	CR5
Fe powder			o	o
Fe-1%Cr powder	o	o		
Fe-5%Cr powder				o
Cr carbide powder			o	
Graphite powder	o	o	o	o

*: Properties of powders were shown in Table 1-1.

イド粉および黒鉛粉を添加する方法（記号：CRC） および噴霧鉄粉にFe - 5 %Cr合金粉と黒鉛粉を添加する方法（記号：CR5）の三種類の方法で、Cr とCの含有量がJIS SCr 440 相当組成（Fe - 1 %Cr -0.42 %C）となるよう配合した。混合は、磁製乳鉢を用い、鉄粉あるいはFe - 1 %Cr 合金粉に白灯油を0.5 %添加混合し、鉄粉表面に白灯油の薄い被膜を形成させた後、合金元素粉を順次添加混合する方法で行った。これらの混合粉末をフローティング・ダイ（Floating die）法²⁷⁾によって588 MPa で加圧成形した。圧粉体の寸法は、5 mm x 10 mm x 40 mmであり、成形に際し 10 %ステアリン酸亜鉛-トリクロロエチレン溶液を潤滑剤として金型に塗布した。焼結は、Mo 線炉を用い真空中（ $\sim 10^{-2}$ Pa）、1523 Kで3.6 ks行った。

また、CRAの試料については、成形圧力を294 MPa とし、多孔率を著しく大きくした試料（記号：CRA - P）も上記と同様の方法で調製した。

なお、比較のために用いた SCr440 溶製鋼は、市販の $\phi 30$ mm 熱間圧延丸棒であり、その化学組成をTable 1-3 に示した。

Table 1-3 Chemical composition of wrought Cr steel.

	C	P	S	Si	Mn	Cr
SCr440	0.42	0.012	0.020	0.27	0.77	1.04

1. 2. 2 変態特性

変態特性は、CCT曲線によって評価した。CCT曲線の作製には、Formaster-f を用いた。試験片の形状は、Fig. 1-1 に示したとおり、 $\phi 3$ mm x 10 mm であり、一端に $\phi 2$ mm x 2 mm の熱電対挿入孔を有する。また、装置の概要は、Fig. 1-2 および Fig. 1-3 に示したとおりである。石英パイプおよび石英ロッドで真空中（ $\sim 10^{-2}$ Pa）に保持された試験片は、高周波誘導加熱によって 1153 K、0.6 ksオーステナイト化の後、種々の冷却速度で冷却される。このときの試験片の膨脹変化は、石英ロッドに取付けられた差

動トランスにより、また温度変化は、試験片に溶着された熱電対によって検出され、2ペンレコーダーおよびX-Yレコーダーに記録される。

試験片の冷却は、つぎの三種類の方法によった。冷却速度が3.3 K/sより遅い場合は、プログラム制御によって一定速度で冷却した。冷却速度がこれより速く、55 K/s以下の時は、アルゴンガスを吹付けながらプログラム制御することにより一定速度で冷却した。また、それ以上の冷却速度の場合は、水素ガスを吹付けることにより冷却し、冷却速度はガスの流量により制御した。このような方法で得られた最高冷却速度は、330 K/sであった。なお、図および本文中の冷却速度は、1073 Kから773 Kまでの平均値を示すものとする。

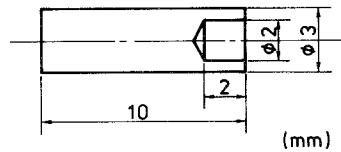


Fig. 1-1 Shape and dimensions of specimen.

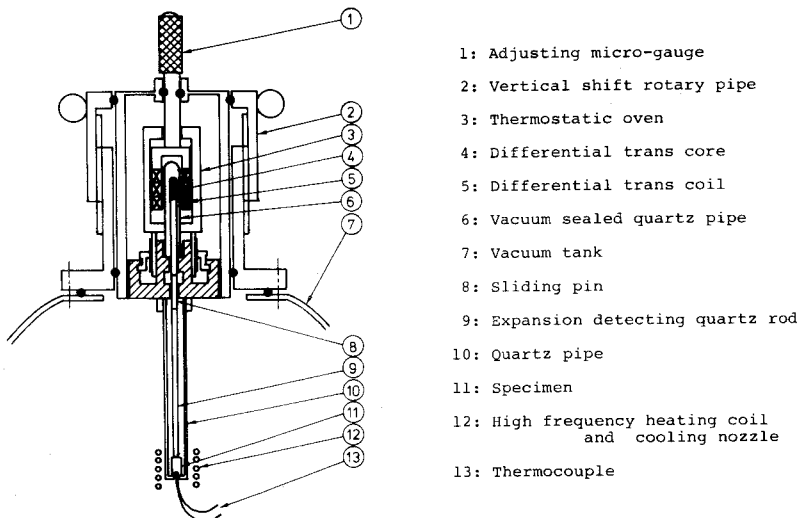


Fig. 1-2 Schematic drawing of dilatation detecting unit.

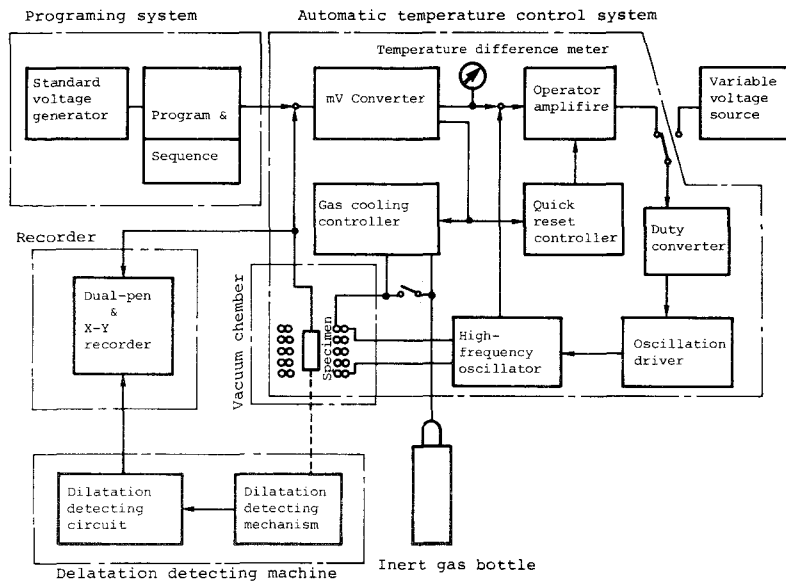


Fig. 1-3 Block diagram of formator-F.

変態の開始および終了点は、熱膨脹曲線より求めたが、さらに顕微鏡観察によりこれを確認した。組織観察の位置は、試験片の中央部軸方向断面である。また、Crの偏析について、X線マイクロアナライザー（以下 EPMAと略記する）で検討した。

1.3 実験結果と考察

1.3.1 供試材の性質

得られた供試材の化学組成、多孔率および前オーステナイト結晶粒度は、Table 1-4 に示したとおりである。CRAとCRA-Pは、多孔率を変化させるため成形圧力を変えた試料であり、CRA-Pの多孔率は、CRAに比べ著しく大きく、およそ二倍であった。また、前オーステナイト結晶粒径は、CRA-Pが幾分か小さかった。

CRC、CR5は、混合法によって調製した試料であり、化学組成、結晶粒度はCRAとほぼ同じであった。一方多孔率は、CRAに比べ幾分か小さい値を示した。これは、噴霧合金粉の圧縮性が噴霧鉄粉に比べ多少劣っているためである。

Table 1-4 Chemical compositions, porosities, and prior austenite grain sizes of specimens.

Designation of specimen		CRA	CRA-P	CRC	CR5	SCr440
Chemical composition / mass%	Cr	1.07	1.07	1.04	1.04	1.04
	C	0.44	0.44	0.42	0.42	0.42
Porosity / vol.%		14.4	25.1	10.5	10.7	-
Grain size*		9.4	10.9	8.4	8.8	10.4

*: Prior austenite grain size (ASTM No.).

1. 3. 2 CCT曲線

焼結鋼の変態による寸法変化は、主として気孔の存在により溶製鋼に比べて小さい。また後述のように、合金元素の偏析により変態が局部的に起り、パーライト変態とベイナイト変態あるいはベイナイト変態とマルテンサイト変態が重なり合っ膨脹曲線上に現れる場合がある。このため、焼結鋼の熱膨脹曲線における変態による屈曲は、溶製鋼にそれに比べてなだらかであり、変態の開始あるいは終了の温度を、熱膨脹曲線から正確に読取るのは困難であった。そこで、次のような基準で変態点を決定した。

熱膨脹曲線は、一般に Fig. 1-4 に示したように、それぞれの組織の熱膨脹係数による固有の傾きをもつ直線部分 (A~B、E~F)、変態による膨脹部分 (C~D) およびそれらを結ぶ曲線部分よりなっている。この変態の開始あるいは終了を示す点の両側の直線部分 (A~BとC~DあるいはC~DとE~F) をそれぞれ延長し、その交点 a および b を変態点、その温度 T_a と T_b を変態温度として求めた。なお、a、b 各点の前後で試料を急冷してこの様な方法で変態点を求めることの妥当性を確認した。

Fig. 1-5 および Fig. 1-6 は、上述の方法で作製した焼結 Cr 鋼および比較のために求めた SCr440 溶製鋼の CCT 曲線である。図中○印で示したのは、熱膨脹曲線より求めた変態点であり、破線で示した部分は、熱膨脹曲線の上には変態点が現れていないが、組織観察の結果、明らかに変態生成物の認められた部分である。また、図中の F、P、B

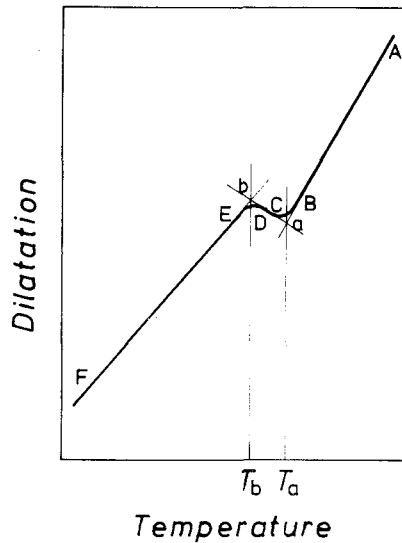


Fig. 1-4 Schematic dilatation-temperature curve on continuous cooling to determine transformation temperature.

およびMは、それぞれフェライト、パーライト、ベイナイトおよびマルテンサイトの生成域を示している。

1. 3. 3 変態特性に及ぼす多孔率の影響

Fig. 1-5 (A) および (B)は、それぞれCRAとCRA-PのCCT曲線である。図から明らかなように、CRAとCRA-Pは、多孔率が大きく異なっているにもかかわらずCCT曲線の形状ならびにその臨界冷却速度は、ほぼ同じであった。したがって、この両者は同一の変態特性を示すものと考えられる。

また、これらの試料の組織観察の結果、気孔周辺部にマルテンサイト以外の変態生成物が特に集中しているという傾向は認められず、気孔の寄与は、結晶粒界と同程度であると考えられる。さらに、試料表面近くと中央部においてその変態組織に差は認められなかった。

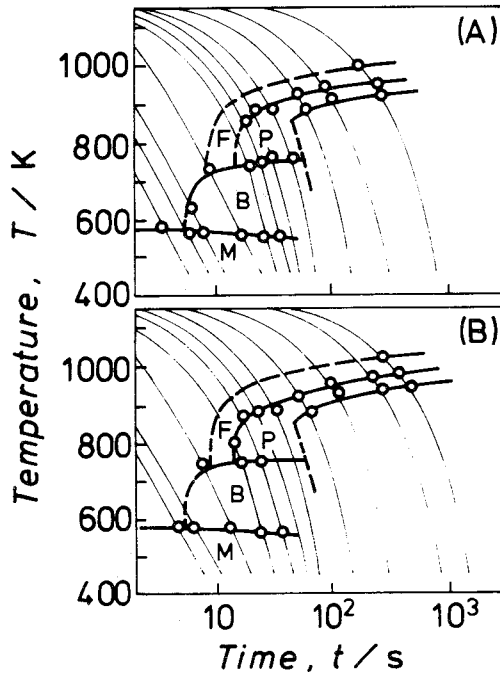


Fig. 1-5 CCT diagrams of sintered Cr steels. (A) and (B) are CRA and CRA-P, respectively.

したがって、焼結鋼の熱処理特性に対して気孔は、熱伝導度の低下による焼入れ性の低下という点で寄与するにしても、²²⁾ 基地組織の変態特性には影響を及ぼさないものと考えられる。また、このことは、本研究の方法によって、基地組織そのものの変態特性を評価し得ることを示すものである。

1. 3. 4 変態特性に及ぼす試料調製法の影響

SCr440 の CCT 曲線を Fig. 1-6 (A) に、Cr 添加方法を変えた焼結 Cr 鋼 CRA、CRC および CR5 の CCT 曲線を Fig. 1-6 (B) 、(C) および (D) に示した。これらの図から明らかなように、CRA の CCT 曲線は、SCr440 に比べ幾分短時間側にずれてはいるものの、その形状はほぼ同じであった。一方、CRC および CR5 の CCT 曲線は、CRA に比べフェライト・パーライト生成域が短時間側に広がり、またベイナイト生成域

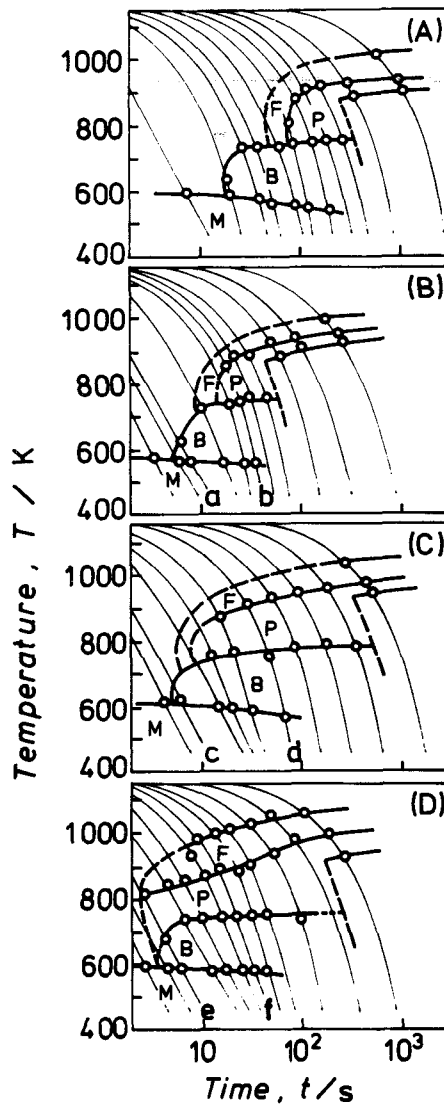


Fig. 1-6 CCT diagrams of wrought Cr steel and sintered Cr steels. (A), (B), (C), and (D) are SCr440, CRA, CRC, and CR5, respectively.

が長時間側に大きく広がっていた。臨界冷却速度は、CRAが138 K/sであるのに対し、CRCは142 K/sとほとんど変わらない。しかしながら、CR5においては、パーライト生成域がCRCに比べてさらに短時間側に広がり、臨界冷却速度は、ベイナイト変態よりパーライト変態の開始に支配されるようになっている。その結果、CR5の臨界冷却速度は200 K/sとなり、CRAあるいはCRCに比べ大きくなっている。

このようなCr 添加方法の違いによるCCT曲線の形状の相違を変態組織の上から検討するため、Photo. 1-1 にこれらの試料の顕微鏡組織を示した。Photo. 1-1 の(a) ~ (f) は、Fig. 1-6 に示した a~f の冷却速度にそれぞれ対応している。(a)、(c) および (e) は、臨界冷却速度に近い比較的速い冷却速度 (120 K/s) で冷却し、(b)、(d) および (f) は、比較的遅い冷却速度 (10 K/s ~ 20 K/s) で冷却した試料の組織である。

CRAの組織は、いずれの冷却速度においても均一であったが、CR5において、冷却速度の速い場合、マルテンサイト中にパーライトとベイナイトの混在する比較的大きな領域が存在し、冷却速度の遅い場合、初析フェライト、パーライトとベイナイトの領域とマルテンサイトの領域がはっきりと分れて存在していた。

このような組織的不均一性は、CRCにおいても認められ、この原因としてCr の偏析が考えられる。そこで、それぞれの試料のCr 濃度分布についてEPMAで検討した。

Photo. 1-2 は、CRA、CRCおよびCR5のCr K α 線像である。この結果より明らかのように、CRAにおいてはCr の分布が均一であるのに対し、CRCおよびCR5では、Cr の偏析が認められ、CR5において特に著しく、この傾向は、Photo. 1-2 に示した組織と対応している。また、Photo. 1-3 は、CR5について、マルテンサイト中にパーライトとベイナイトが混在する領域の組織とCr 濃度分布を示したものである。これは、Fig. 1-6 (D) のeの冷却速度に対応する試料である。ここでパーライト・ベイナイト組織になっている部分は、明らかにCr 濃度が低く、このような組織的不均一性がCr の偏析に起因したものであることは明らかである。

さて、Hollomon ら²⁸⁾ は、鋼の焼入れ性をCCT曲線の形状から、pearlitic hardenability と bainitic hardenability に分けて評価することを試みている。すなわち、焼入れ性に寄与する合金元素のうちSi、Mn、Niなどの固溶元素は、CCT曲線の形

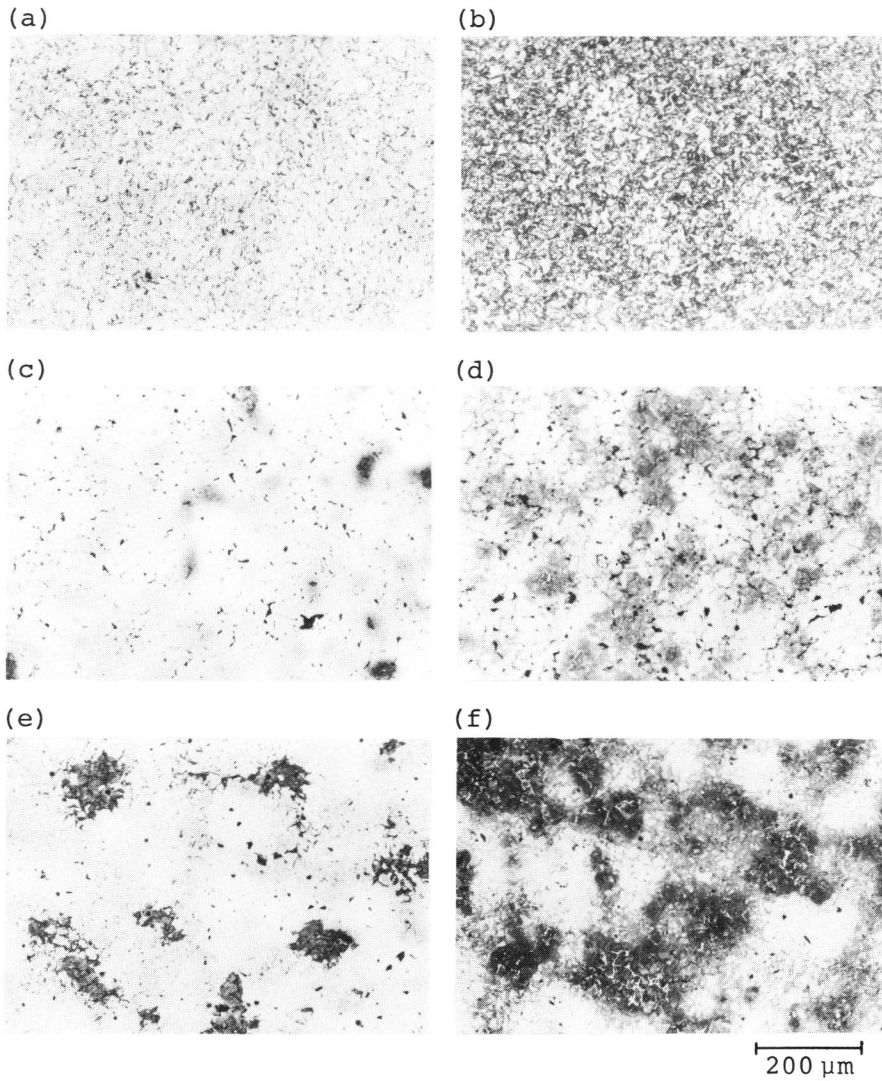
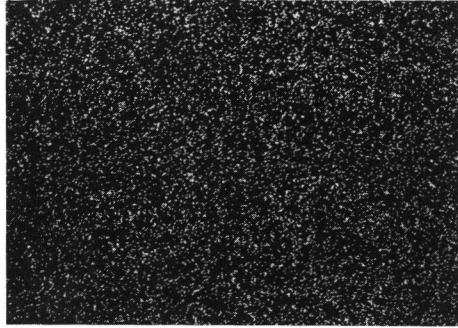
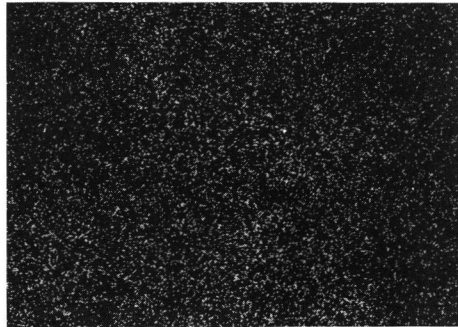


Photo. 1-1 Microstructures of sintered and heat treated Cr steels. (a) - (f) correspond to a - f in Fig. 1-6.

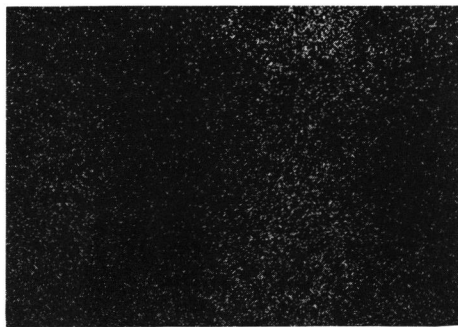
(a) CRA



(b) CRC



(c) CR5



50 μm

Photo. 1-2 Cr K_{α} images of sintered Cr steels showing segregation of Cr.

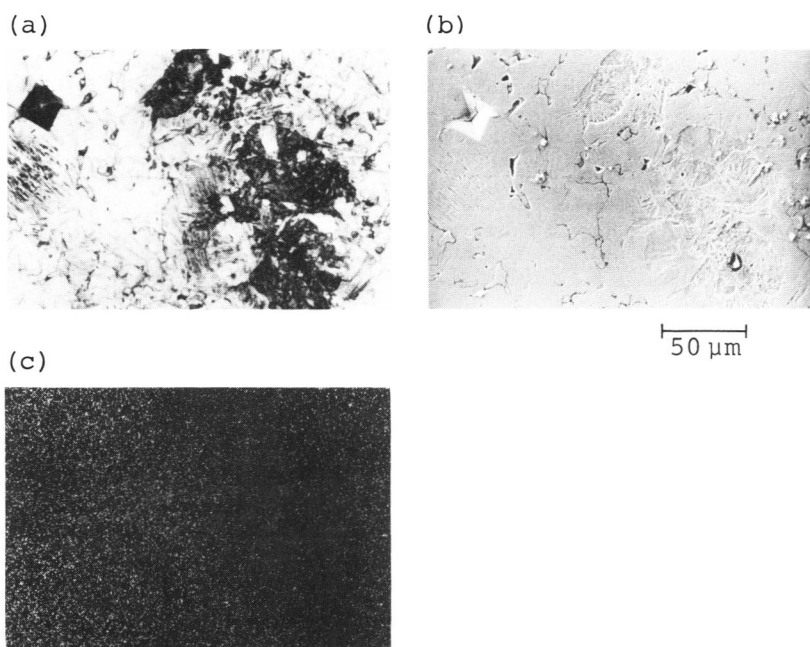


Photo. 1-3 Microstructures and Cr K_{α} image of sintered Cr steel, CR5.

状を変えないで、全体として長時間側へ移行させるので、これらの元素を加えた鋼の焼入れ性は、pearlitic hardenability によって支配される。一方、Cr、Mo など炭化物形成元素を加えると、CCT曲線のパーライト部分は長時間側に移行して、pearlitic hardenability は急激に増大し、一定量以上加えられるとベイナイト生成が焼入れ性を支配するようになる。

そこで、本研究におけるCr 鋼の焼入れ性は、Fig. 1-5 および Fig. 1-6 に示したように bainitic hardenability によって支配され、またCr 添加方法の違いによるCCT曲線の形状の差は、主としてパーライト生成域の相違によることは明らかである。すなわち、Cr の偏析があるCRCおよびCR5において、短時間側でのパーライト生成域は、Cr 濃度の低い領域に依存し、長時間側でのパーライト変態の終了は、Cr 濃度の高い領

域に支配される。このため、CRCおよびCR5のCCT曲線の形状は、CRAあるいはSCr440に比べ、パーライト生成域が短時間側へ、ベイナイト生成域が長時間側へそれぞれ著しく広がっているものと考えられる。

しかしながら臨界冷却速度は、偏析の程度が比較的小さなCRCにおいては bainitic hardenability によって支配されているため、ほとんど変化せず、CR5のように、さらにCr濃度の低い領域が生じると、臨界冷却速度は、パーライト変態に支配されるようになる。このため、CRAおよびCRCの臨界冷却速度がおよそ140 K/sであるのに対し、CR5では200 K/sと大きくなるものと考えられる。

このように混合法によって合金元素を添加する場合、その均質化の程度によって変態特性が大きく変化することが明らかになった。したがって、混合法による焼結合金鋼を機械部品として使用する場合、上述のような組織的不均一性がその機械的性質にどのような影響を及ぼすかについても、変態特性と併せて留意する必要があるものと思われる。

1.3.5 焼結Cr鋼の焼入れ性

鋼の焼入れ性を評価する方法には、ジョミニー試験により焼入れ性曲線を求める方法、臨界直径 (D_c) あるいは理想臨界直径 (D_I) による方法、CCT曲線による方法などがある。一般溶製鋼の場合は、ジョミニー試験あるいは D_I による方法が広く用いられているが、このいずれの方法も多孔質焼結材料に適用するのは、実験操作上困難である。²¹⁾ そこで、本研究においては、CCT曲線から求めた臨界冷却速度によって焼入れ性を評価することを試みた。

CRAおよびSCr440の臨界冷却速度は、それぞれ138 K/sと38 K/sであり、C量およびCr量に関してはほぼ同じであるにもかかわらず、大きく異なっていた。本研究の方法によると、前述のように臨界冷却速度に気孔の影響は現れていない。また、結晶粒度も同程度であった。したがって、このような焼結鋼の焼入れ性が溶製鋼に比べて劣っているのは、Si、Mnなど焼入れ性に寄与する微量合金元素が焼結鋼には含まれていないためであると考えられる。

これらの微量元素の影響をも考慮して焼入れ性を比較するため、Grossmannら³⁰⁾の焼

入れ性倍数の考えを適用し、 D_I によって焼入れ性を比較することを試みた。すなわち、前述のように焼結鋼の D_I を実験的に求めるのは困難であるため、化学組成および結晶粒度からGrossmann型の予測式 ($D_I = D_0 \cdot \Pi f_i$) によって D_I を求めた。そして、この D_I とCCT曲線から求めた臨界冷却速度の関係を示したのが Fig. 1-7 である。なお、ここには文献³¹⁾⁻³³⁾に報告されているCCT曲線と化学組成および結晶粒度から同様に求めた D_I と臨界冷却速度の関係を同時に示してある。

焼入れ性に寄与する合金元素の効果が互いに独立であり、相乗的であるとするGrossmannの前提は、必ずしも成立するものではなく、共存する合金元素によって変り得るものであると考えられる。このため Fig. 1-7 の関係には相当ばらつきがあるが、ある程度の相関は認められる。また、本研究に用いた SCr440 溶製鋼の結果もこのばらつきの幅の中に入っている。したがって、このような方法によって焼入れ性を評価することも一応意味があるものとする。

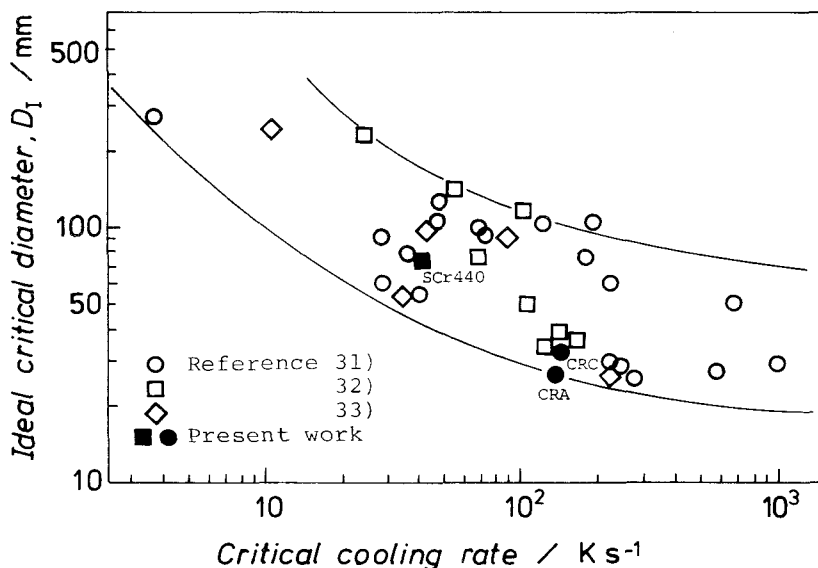


Fig. 1-7 Relationship between critical cooling rate as derived from CCT curves and ideal critical diameter as derived by computation from amount of alloying elements and grain size.

また最近、日本鉄鋼協会材料研究委員会が、鋼の焼入れ性予測に関する共同研究を行い Si、Mn、Ni、Cr、Mo を単独添加あるいは複合添加した鋼の D_I についての重回帰分析によって、C および C 以外の合金元素間の相互作用の有意性を確認し、これらの相互作用項を取入れ、精度のよい予測式を提案している。^{34) 35)} しかしながら、Fig. 1-7 を得るために用いたデータにこれらの予測式を適用して同様のプロットを行ったところ、そのばらつきは、Grossmann 型の予測式を用いた場合と同じ程度であった。これは、材料研究委員会が焼入れ性予測に際して用いたデータが、注意深く調製された試験片を用いて得られたものであり、Fig. 1-7 で用いた従来のデータとは不純物や前処理の条件が異なっていることによると考えられる。そこで、溶製鋼と焼結鋼の焼入れ性を比較するためにここでは Fig. 1-7 に示した、Grossmann 型の予測式に基づいた方法を用いた。

さて、焼結 Cr 鋼の結果であるが、臨界冷却速度に対して偏析の影響がないと考えられる CRA、CRC いずれの場合もこの範囲内に入っており、 D_I から予想される臨界冷却速度よりむしろ小さな値を示している。このことは、焼結鋼においても基地組織の焼入れ性は、溶製鋼に比べ決して劣るものでないことを示唆するものである。

しかしながら、焼結鋼の熱処理特性を考える場合、前項で述べたように、合金元素の偏析によってその変態特性が変化するため、臨界冷却速度のみではその特性を十分に理解することはできず、CCT 曲線全体の形状を把握する必要がある。

1. 4 結 言

焼結 Cr 鋼の変態特性および焼入れ性について、多孔率、Cr 添加方法を変化させた試料を調製し、その CCT 曲線によって検討した。得られた結果を要約すると、次のとおりである。

(1) 多孔率を変化させた試料において、CCT 曲線の形状および臨界冷却速度に差は認められなかった。このことは、本研究の方法によって基地組織そのものの変態特性を評価し得ることを示すものである。

(2) Cr 添加方法の相違による変態特性の違いは、主として Cr の偏析によるものであ

る。すなわち、Cr の偏析によって CCT 曲線におけるパーライト生成域が短時間側に、ベイナイト生成域が長時間側に広がる。また、Cr を Cr カーバイド粉を用いて添加した場合のように、偏析の程度が小さいときは、CCT 曲線の形状が変化するのみで、臨界冷却速度は変化しないが、Cr を Fe - 5 % Cr 母合金粉を用いて添加した場合のように、さらに偏析の程度が大きくなると、焼入れ性がパーライト変態によって支配されるようになり、臨界冷却速度が大きくなる。

(3) 焼結鋼と溶製鋼の焼入れ性を、その化学組成および結晶粒度から計算によって求めた理想臨界直径 D_I と臨界冷却速度の関係から比較評価した結果、焼結鋼の焼入れ性は、気孔の影響を取除いて考えた場合、溶製鋼に比べ決して劣るものではないことが明らかになった。

(4) これらの結果は、焼結合金鋼への Cr 添加方法として Cr カーバイド粉の利用が有効であることを示すものである。

第2章 焼結Cr-Mo鋼の変態特性に及ぼす Mo添加方法の影響

2.1 緒言

前章において、焼結Cr鋼の変態特性に及ぼす多孔率およびCr添加方法の影響について検討した。その結果、合金元素の不均一な分布をもった焼結合金鋼の変態特性を検討する場合、CCT曲線の形状を把握するのが重要であることが明らかになった。また、混合法によってCrを添加する場合、Crカーバイド粉の使用が有効であることを示した。

本章では、混合法による焼結合金鋼へのMoの添加を試みた。Moは、Crとならんで鋼の熱処理特性を大きく改善する効果のある元素であり、焼結鋼への添加が要望されているが、⁷⁾混合法によって添加した場合、著しく拡散が困難であると考えられ、³⁶⁾適正な添加方法の確立が望まれている。

そこで、焼結Cr-Mo鋼の変態特性に及ぼすMo添加方法の影響を明らかにするためCrをCrカーバイド粉で添加し、またMoを金属Mo粉、Moカーバイド粉、あるいはフェロMo粉で添加した焼結Cr-Mo鋼のCCT曲線を求め、その変態特性を噴霧合金粉を用いて作製したものと比較検討した。

さらに、合金元素の分布を測定し、Moの不均一な分布とその変態特性との関係について考察し、合金元素の偏析を有する焼結合金鋼の変態特性を評価するための基本的考え方を明らかにしようとした。

2.2 実験方法

2.2.1 試料調製法

本研究に用いた原料粉末は、噴霧鉄粉、Fe-1%Cr-0.2%Mo噴霧合金粉(4100系)、Crカーバイド粉(Cr_3C_2)、金属Mo粉、Moカーバイド粉(Mo_2C)、フェロ

Mo 粉 (Fe -62.6 %Mo JIS FMo L 相当) および 天然黒鉛粉であり、その諸性質を Table 2-1 に示した。

Mo 添加方法の違いによる変態特性の変化を検討するため、Table 2-2 に示したような組合せで、JIS SCM435 相当組成 (Fe - 1 %Cr - 0.2 %Mo -0.35 %C) になるよう配合した。

これらの混合粉を、前章と同様588 MPa で加圧成形し、焼結は、真空中 ($\sim 10^{-2}$ Pa) 1523 Kで 3.6 ks 行った。

Table 2-1 Properties of powders.

Chemical composition / mass%							
Powder	C	P	S	Si	Mn	Cr	Mo
A Fe powder*	0.006	0.008	0.013	Tr.	0.20	-	-
B Fe-1%Cr-0.2%Mo powder*	0.045	0.002	0.010	0.05	0.56	1.08	0.24
C Cr carbide powder	total C :13.08, combined C :13.01 (Cr ₃ C ₂)						
D Metallic Mo powder	purity :99.9						
E Mo carbide powder	total C : 5.86, combined C : 5.83 (Mo ₂ C)						
F Ferro Mo powder	0.044	0.027	0.054	1.29	0.03	-	62.55
G Graphite	purity :99.5						
Particle size distribution / mass% in mesh or mean particle size / μ m							
	+100	-100 +145	-145 +200	-200 +250	-250 +300	-300 +350	-350
A	7.4	17.0	25.1	12.7	13.1	3.3	21.2
B	3.9	16.3	25.4	11.9	21.2		21.6
C	mean particle size : 4.0						
D	mean particle size : 0.7						
E	mean particle size : 3.3						
F	100 (-250 mesh)						
G	mean particle size : 6.0						

*: Water atomized powder.

Table 2-2 Preparing conditions of specimens.

Designation of specimen		CMA	CMM	CMC	CMF
Material used*	Fe powder		○	○	○
	Fe-1%Cr-0.2%Mo powder	○			
	Cr carbide powder		○	○	○
	Metallic Mo powder		○		
	Mo carbide powder			○	
	Ferro Mo powder				○
	Graphite powder	○	○	○	○

*: Properties of powders were shown in Table 2-1.

2. 2. 2 変態特性

変態特性は、前章と同様、Formaster-F を用いて作製したCCT曲線ならびに顕微鏡組織によって評価した。

また、合金元素の分布をEPMAで調べ、変態組織との関係について検討した。

2. 3 実験結果と考察

2. 3. 1 供試材の性質

得られた供試材の化学組成、多孔率および前オーステナイト結晶粒度は、Table 2-3 に示したように、試料調製法の違いにかかわらずほぼ同じであった。

焼結後の供試材の組織を Photo. 2-1 に示した。合金法を用いたCMAの組織が均一なものであるのに対し、混合法を用いたCMM、CMCあるいはCMFの組織は、組織的に著しく異なった領域の存在する不均一なものであった。この不均一な組織は、後述のようにMoの偏析によるものである。また、この組織的不均一の程度は、前章で示した焼結Cr鋼の場合に比べて著しかった。

Table 2-3 Chemical compositions and prior austenite grain sizes of specimens.

Designation of specimens		CMA	CMM	CMC	CMF
Chemical composition / mass%	Cr	1.08	1.03	1.03	1.03
	Mo	0.24	0.21	0.21	0.21
	C	0.35	0.36	0.35	0.36
Grain size*		10.3	9.9	9.4	9.8

*: Prior austenite grain size (ASTM No.).

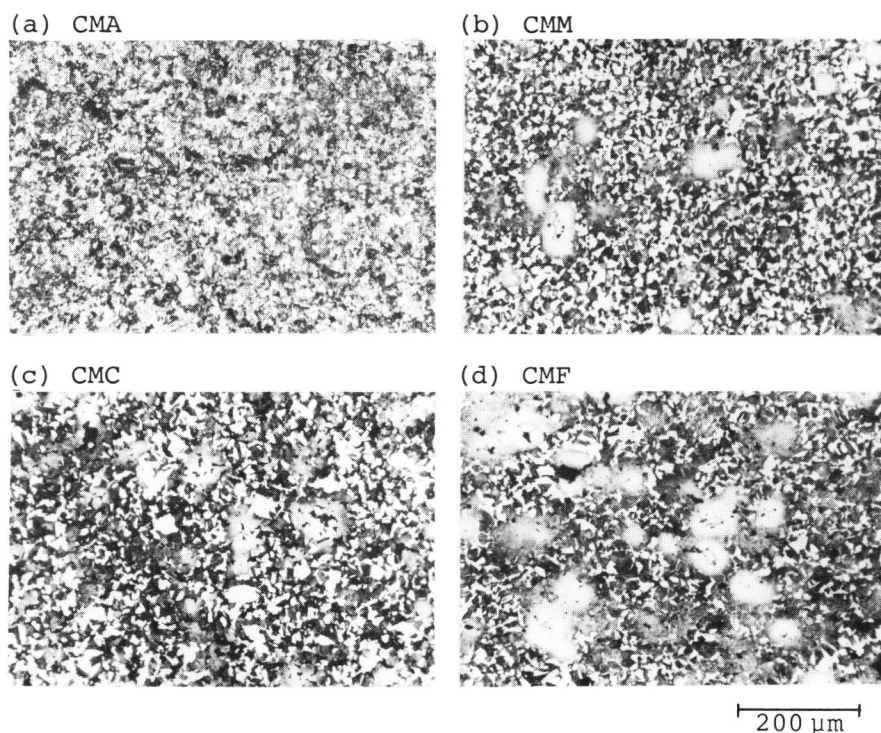


Photo. 2-1 Microstructures of sintered Cr-Mo steels.

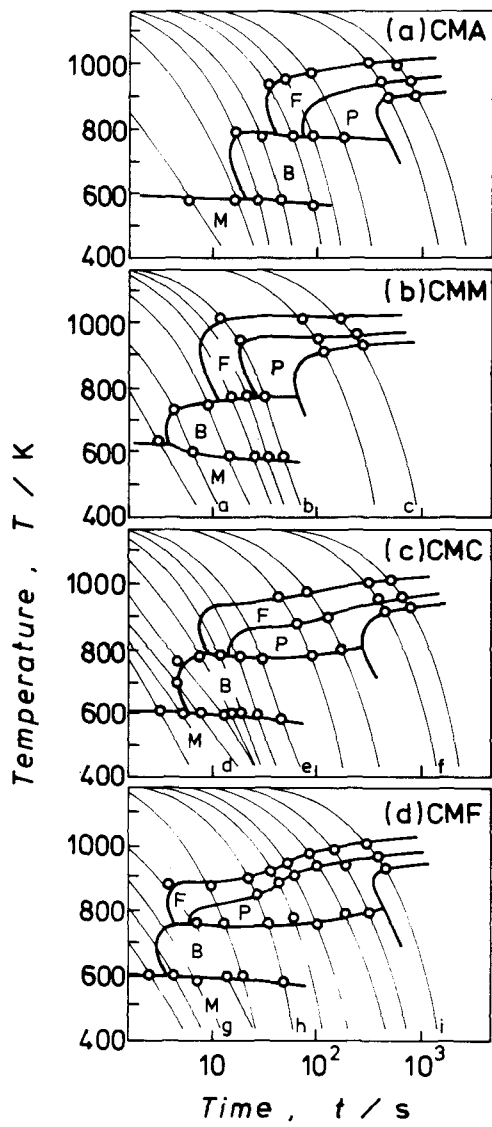


Fig. 2-1 CCT curves of sintered Cr-Mo steels.

2.3.2 CCT曲線および変態組織

CMA、CMM、CMCおよびCMFのCCT曲線を Fig. 2-1 に示した。CMMのCCT曲線は、CMAと比較してほぼ同じ形状であるが、CMMの方が著しく短時間側にずれていた。一方、CMCおよびCMFのCCT曲線において、臨界冷却速度はCMMと同程度であったが、ベイナイト生成域がCMMに比べて著しく長時間側に広がっていた。

このようなM₀添加方法の違いによるCCT曲線の形状の差を変態組織の上から検討するため、Photo. 2-2 に混合法によって調製した試料の顕微鏡組織を示した。Photo. 2-2の(a)~(i)は、Fig. 2-1 に示した(a)~(i)の冷却速度に対応している。

混合法による試料の変態組織は、いずれの冷却速度においても不均一なものであった。すなわち、基地組織中に組織的に著しく異なった領域が混在している。M₀カーバイド粉を用いたCMCの場合、中間的な冷却速度域(Photo. 2-2 (e))において、この組織的偏析領域と基地組織との境界が、金属M₀粉を用いたCMM(Photo. 2-2 (b))に比べて不明瞭であった。一方、フェロM₀粉を添加したCMFの場合(Photo. 2-2 (h))、CMMと同様、偏析領域と基地組織との境界が明瞭に認められた。このような、M₀添加方法の違いによる変態特性の差は、中間的な冷却速度域において最も著しく現れていた。そこで、この冷却速度域の試料における偏析領域から基地組織への組織変化を Photo. 2-3 に示した。

さらに、冷却速度の遅い領域において、CMCの組織(Photo. 2-2 (f))が初析フェライトとパーライトであるのに対して、CMMおよびCMF(Photo. 2-2 (c)および(i))では、マルテンサイトが存在していた。

このように、CCT曲線の形状の上からは、CMCは、CMFと類似であったが、変態組織においては、CMCとCMFとは異なっていた。すなわち、CMCの組織的不均一性の程度は、CMCあるいはCMFに比べて幾分か小さかった。

2.3.3 組織的不均一領域

混合法を用いた試料において、前述のように組織的に著しく異なった領域が存在する。この領域は、Photo. 2-4 に示したように、その中心部に焼結過程での液相生成のために

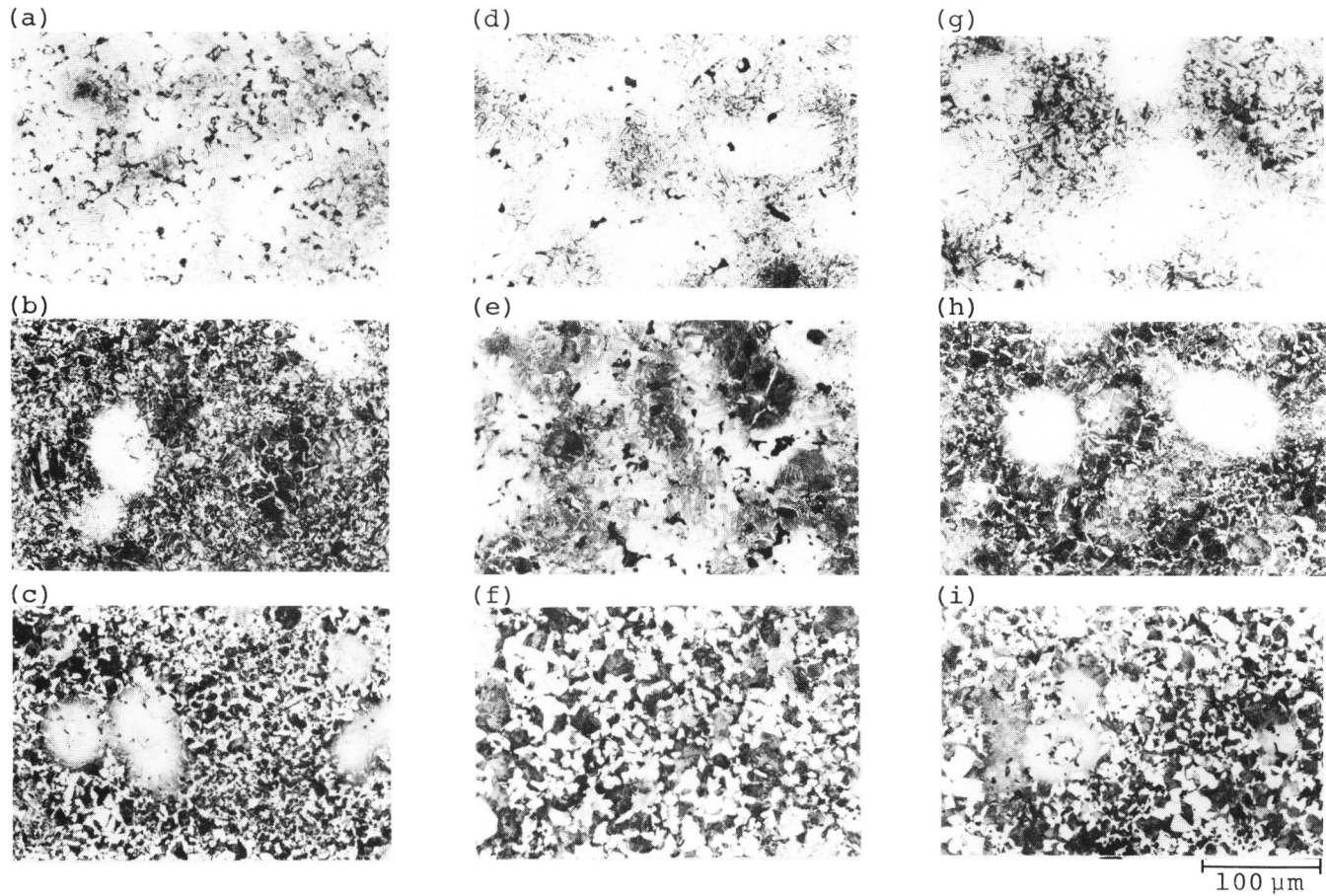
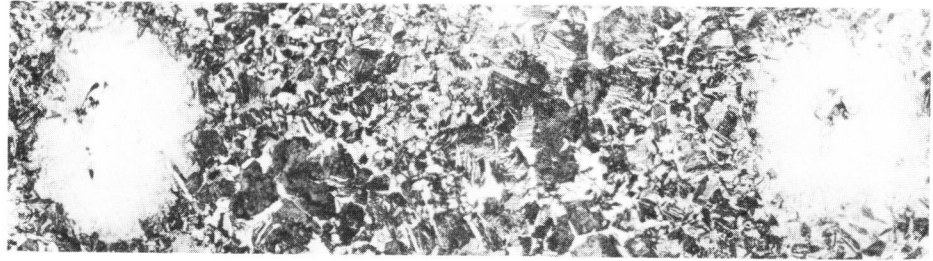
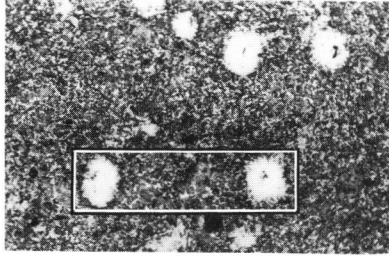


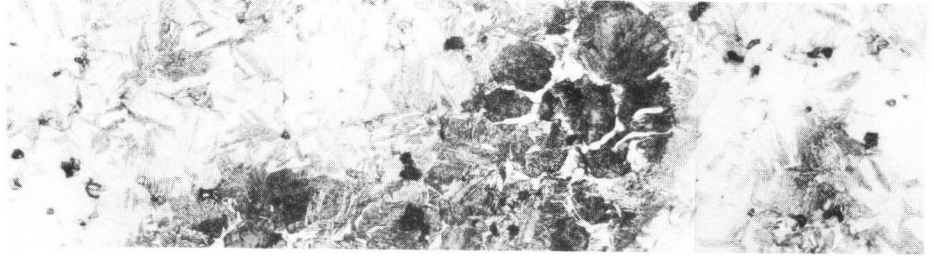
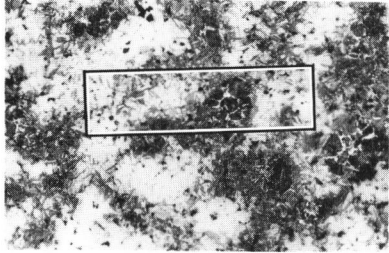
Photo. 2-2 Microstructures of sintered and heat treated Cr-Mo steels.

(a) - (i) correspond to a - i in Fig. 2-1.

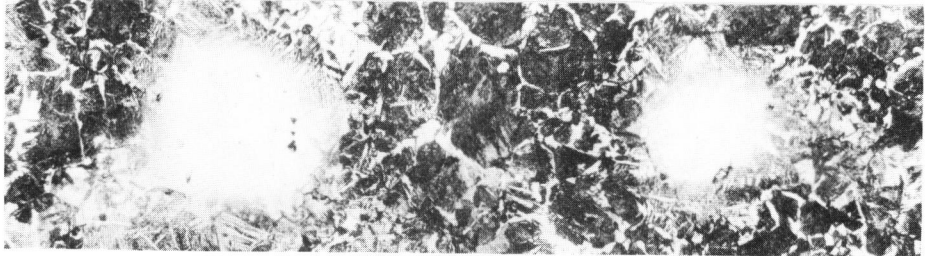
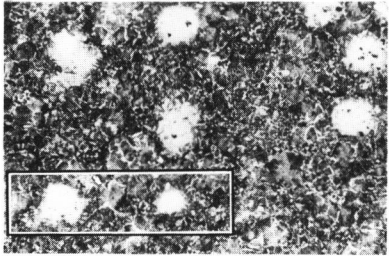
(a) CMM



(b) CMC



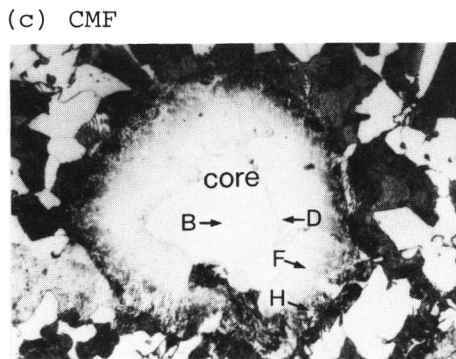
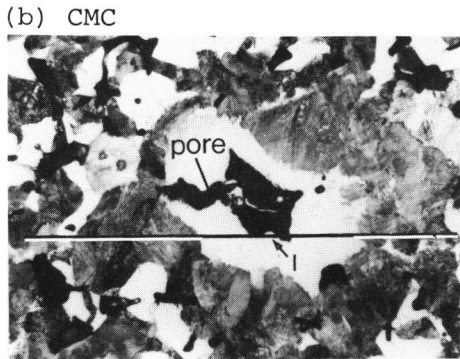
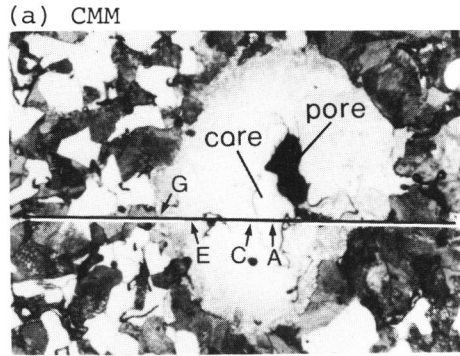
(c) CMF



200 μm

50 μm

Photo. 2-3 Microstructures of sintered and heat treated Cr-Mo steels.
Cooling rate : 12.7 K/s.



50 μm

Photo. 2-4 Microstructures of segregated areas. (a), (b), and (c) are CMM, CMC, and CMF, respectively. Straight lines show positions of line analysis by EPMA in Fig. 2-2. Arrows A-I indicate positions subjected to EDS analysis of Mo concentrations.

生じたと考えられる気孔を持っている。また、この気孔に接して core (Photo. 2-4 A, B) が存在する場合がある。このような core は、CMCの場合には認められず、CMMあるいはCMFの場合、その組織的不均一領域の大部分が core を伴っていた。

これらの組織的不均一領域のEPMAによる線分析の結果を Fig. 2-2 に示した。Fig. 2-2 の(a) および(b) は、それぞれ Photo. 2-4 の(a) および(b) に対応している。

CMM (Fig. 2-2 (a)) では、Mo 濃度が core の部分で急激に上昇し、C濃度も幾分上昇した。これに対応して、Fe 濃度およびCr 濃度が、core の部分で低下した。エネルギー分散分析 (EDS) によって core の部分のMo 濃度を定量したところ、およそ 58 %であり、マイクロピッカース硬さは、1000 から 1500 であった。さらに、Photo. 2-5 にCMMから抽出された炭化物の電子顕微鏡写真ならびに制限視野回折像を示した。また

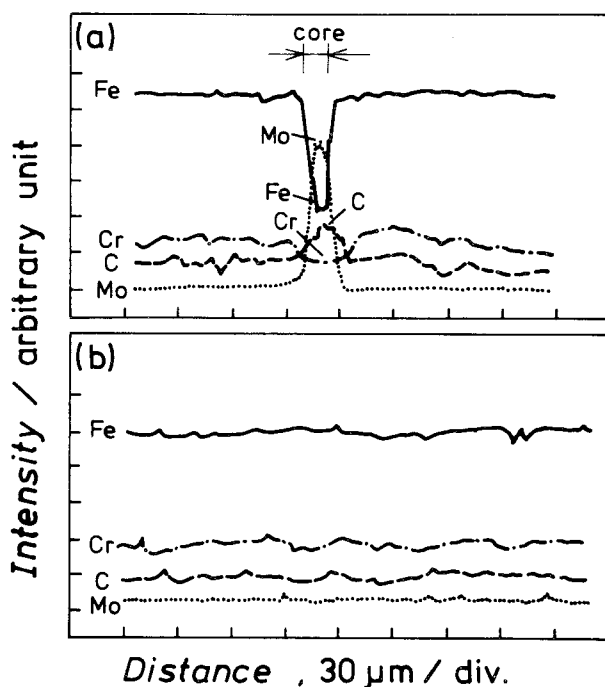


Fig. 2-2 Line analysis profiles of Mo segregated areas. (a) and (b) correspond to (a) and (b) in Photo. 2-4.

これに内部標準としてAlを真空蒸着し格子定数を測定した。その結果この炭化物の結晶構造ならびに格子定数は $(\text{Fe,Mo})_6\text{C}$ (空間群Fd3m, $a=1.08\sim 1.125\text{ nm}$) に一致した。

これらのことは、coreにおいてFe-Mo複炭化物、 M_6C が形成されていることを示すものである。また、CMFの組織的不均一領域においても同様の結果が得られた。

なお、この M_6C の成因については、第4章で詳しく検討する。

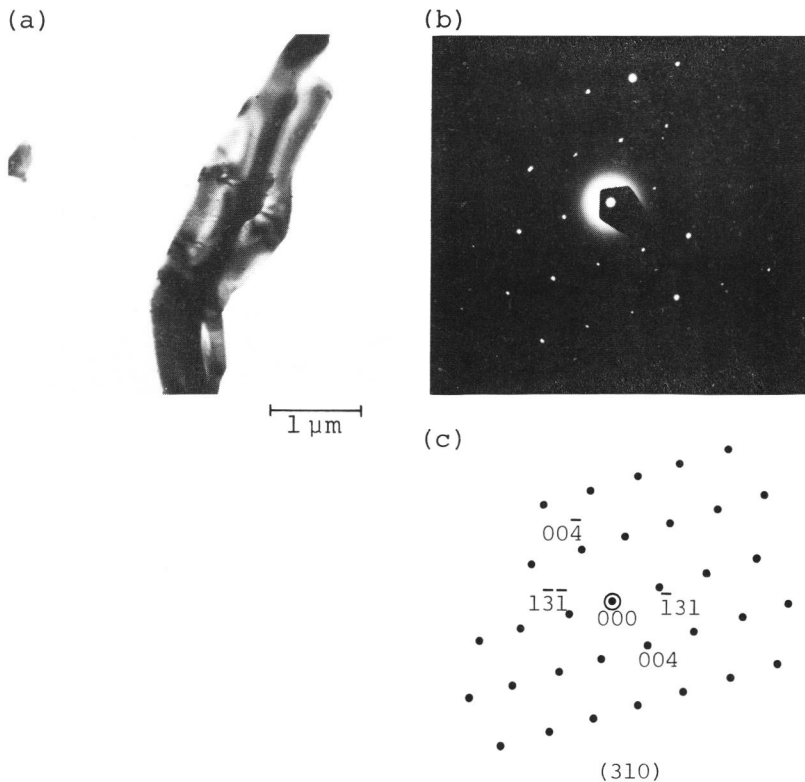


Photo. 2-5 Extraction-replica electron micrograph of sintered Cr-Mo steel made from admixing metallic Mo powder, showing extracted particle of M_6C carbide. Transmission electron micrograph (a), corresponding electron diffraction pattern (b), and its schematic representation (c).

一方、CMC (Fig. 2-2 (b)) では、その組織が大きく変化しているにもかかわらず、この組織的不均一領域における合金元素濃度の変化は、線分析においては認められなかった。

CMMおよびCMFにおいて、EDS法によって求められたMo濃度は、coreに接した部分 (Photo. 2-4 C, D) で4~5%、偏析領域のマルテンサイト組織の部分 (Photo. 2-4 E, F) で1.0~1.2%、またその周辺部のベイナイト組織の領域 (Photo. 2-4 G, H) で0.4%であった。

これに対して、Moカーバイド粉を用いたCMCにおいて、最も高いMo濃度は、気孔周辺部 (Photo. 2-4 I) で0.6~0.8%であり偏析領域周辺部と基地組織とのMo濃度に有意差は認められなかった。

さて、Photo. 2-2に示した顕微鏡組織においても明らかのように、偏析領域においても冷却速度によってその組織が変化している。そこで、それぞれの冷却速度における偏析領域およびその周辺部の硬さ分布の変化を測定し、Mo添加方法の違いによる拡散の程度の差を検討することを試みた。Fig. 2-3 (a), (b), (c)は、それぞれCMM、CMC、CMFの結果である。図中A、B、C、Dはそれぞれ偏析領域、偏析領域と基地組織の境界部、境界部から30 μm および50 μm の点であり、図の上部には基地の変態組織を示した。Fig. 2-3において、Mo添加方法の違いによらず偏析領域の硬さも冷却速度が遅くなるに従って低くなっている。CMMおよびCMFの場合、いずれの冷却速度においても境界部と基地組織との硬さがほぼ等しく、この硬さと偏析領域の硬さとの差が大きかった。またこの傾向は、冷却速度の速い領域において特に著しかった。

一方、CMCの場合、偏析領域の中心から離れるに従い順次硬さが小さくなる傾向を示し、硬さ分布の上からも偏析領域と基地組織との境界が不明瞭になっていることを示している。

さらに、このようなMoの偏析が変態特性に及ぼす影響を検討する場合には、その濃度勾配と共に偏析領域の分布も重要な因子になると考えられる。そこで、偏析領域の分布を測定した。それぞれの試料の組織は、冷却速度によって大きく変化するため、偏析領域の分布の測定に際して、パラメータの選択によって異なった結果が得られる恐れがある。

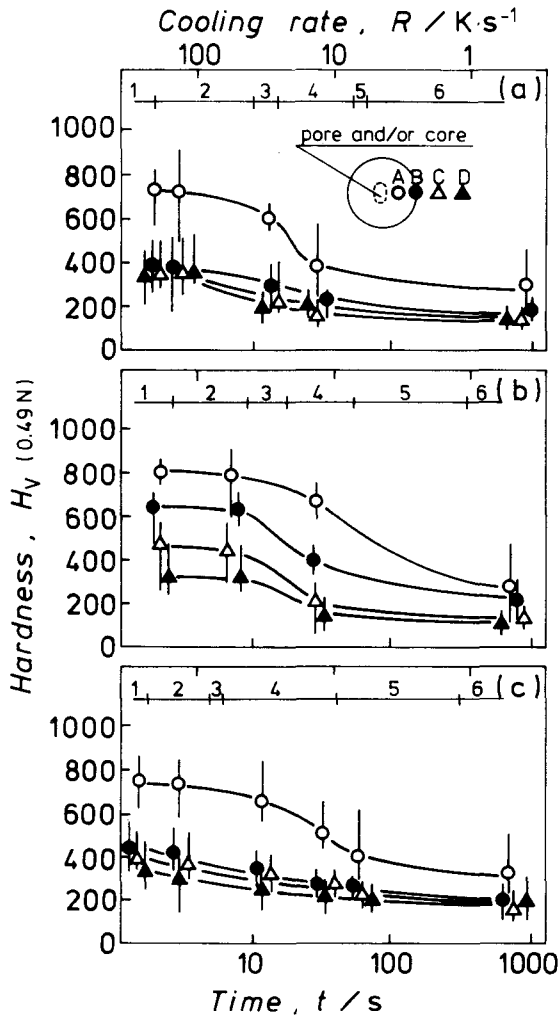


Fig. 2-3 Hardness distributions of Mo segregated areas. (a), (b), and (c) are CMM, CMC, and CMF, respectively. Numerals, 1 - 6, indicate microstructures of matrices. 1: M, 2: B-M, 3: F-B-M, 4: F-P-B-M, 5: F-P-B, 6: F-P. (M: martensite, B: bainite, P: pearlite, F: ferrite.)

そのため、ここでは Photo. 2-1 に示した焼結後の組織を用い、パラメータとして単位面積あたりの偏析領域の数、 N_S ³⁷⁾ をその代表値として選んだ。

測定の結果を Table 2-4 に示した。この結果から明らかなように、フェロM0 粉を添加したCMFの N_S は、CMMあるいはCMCに比べ著しく大きく、およそ二倍であった。

この偏析領域の数の差は、合金元素添加に用いた粉末の粒度、密度の差あるいはその粒子形状の違いによると考えられる。³⁸⁾ すなわち、一般に微粉末は付着、凝集性が強く、³⁹⁾ 本研究に用いた金属M0 粉およびM0 カーバイド粉は、フェロM0 粉に比べてその粒径が著しく小さいため、凝集により N_S が小さくなったと考えられる。

Table 2-4 Quantitative microscopic parameters of Mo segregated areas.

Designation of specimen	CMM	CMC	CMF
Number of segregated areas per unit area, N_S / mm^{-2}	660	580	1210

2. 3. 4 変態特性に及ぼす合金元素濃度分布の影響

組織観察ならびにM0 濃度分布の測定結果から、混合法によって合金元素を添加した場合に見られるような不均一な組織を持つ材料の合金元素濃度を、つぎの三つの領域に分けて考えることができる。

I：合金元素濃度が著しく低いため、その変態組織に合金元素添加の効果が現れない領域（未拡散領域）。

II：合金元素が拡散しており、変態組織に合金元素添加の効果が現れている領域（拡散領域）。

III：合金元素濃度が高いため、基地組織（上記 領域IおよびII）とは著しく異なった組織を呈する領域（偏析領域）。

このような、合金元素の偏析を持った材料の変態特性をCCT曲線によって評価しようとした場合、それぞれの領域の合金元素濃度を求め、その組成に対応したCCT曲線を求

める必要があると考えられるが、本研究の場合、Mo 含有量が少ないため、試料全体にわたってのMo の分布を正確に求めるのは困難であった。

今、仮に領域Ⅰを、臨界冷却速度近くの冷却速度で冷却した試料の組織、Photo. 2-2 (a)、(d) および(g) においてベイナイト組織を呈している領域であるとする、この領域のMo 含有量が少ないため定量することはできなかったが、本研究に用いた試料の平均組成である0.2 %Mo 以下であることは明らかである。また、領域Ⅲを、Photo. 2-3 に示した焼結後の組織(平均冷却速度 :1 K/s) においてマルテンサイトになっている領域とすると、前項で示した偏析領域のMo 濃度分布から考えて、およそ0.6 %Mo 以上であると考えられる。したがって、この場合領域ⅡのMo 濃度は、0.2~0.6 %の範囲ということになる。なお、領域Ⅲにおいてその中心に core を生じている場合は、その部分でのMo 濃度が極端に高くなっていることは前項で示したとおりである。

さて、中島ら⁴⁰⁾ は、調製法の異なる1 %Cr - 0.2 %Mo - 0.7 %Mn - 0.5 %C鋼の変態特性を検討し、調製法の違いにより、Cr、Mo、Mn などの合金元素の微視的偏析の程度が異なるため、恒温変態曲線において変態の開始と終了の間隔、すなわち変態の経過時間に差が現れることを示した。この場合の合金元素の偏析の状態は、Mo についてはその含有量が少なくしかも励起電圧が高いため測定はなされていないが、Cr、Mn については、平均組成がそれぞれ1.0 %および 0.74 %であるのに対し、偏析部の濃度は、通常の溶製鋼で1.6 %Cr 1.0 %Mn、低炭素再溶解鋼に浸炭処理をほどこした比較的均質な材料で1.2 %Cr 0.9 %Mn であるとしており、合金元素のわずかな偏析が変態特性に著しい影響を及ぼすことを示している。

また、Fostiniら⁴¹⁾ は、0.31 %から 0.73 %のMo を含んだ0.4 %C鋼のCCT曲線を求め、Mo 量の増加に伴ってCCT曲線が著しく長時間側へ移行することを示した。このMo 量の増加に伴うCCT曲線の長時間側への移行量を、その代表値として臨界冷却速度によって表すと、0.31 %Mo でおおよそ117 K/sであるのに対し、0.73 %Mo でおおよそ 21 K/sとなっている。

そこで、本研究における上述のような合金元素の不均一な分布を持った材料のCCT曲線は、模式的に Fig. 2-4 のように表すことができる。Fig. 2-4 (a)において、破線

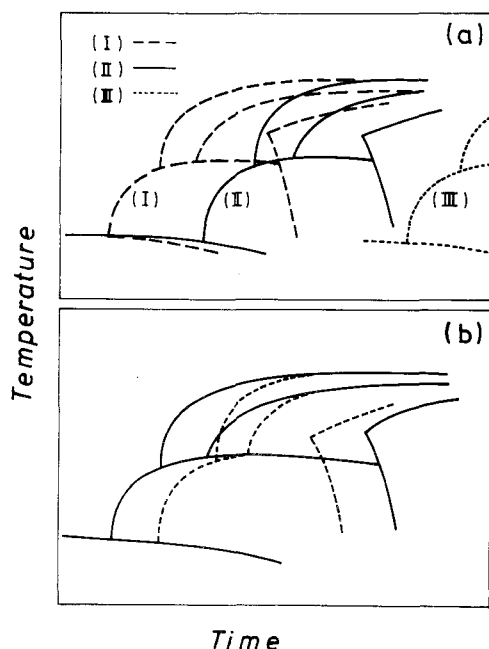


Fig. 2-4 Schematic illustrations of CCT diagrams of specimen having heterogeneity of alloying elements. (I), (II), and (III) in figure (a) represent CCT curves of areas I, II, and III, respectively. Solid and broken lines in figure (b) show CCT curves of heterogeneous and homogeneous materials.

(I)、実線(II)および点線(III)で示した三つのCCT曲線は、それぞれ領域I、IIおよびIIIに相当する材料のCCT曲線に対応している。それぞれの領域のCCT曲線は、簡単のため同じ形状のCCT曲線を短時間側あるいは長時間側に平行移動した形で示してあるが、この形状は、各領域の合金元素濃度あるいは、その合金元素が bainitic hardenability に寄与するのか、pearlitic hardenability に寄与するのかによって当然変化すると考えられる。²⁸⁾ また領域IIIにおいて、著しく合金元素濃度が高い場合、さらに金属間化合物あるいは炭化物を形成しているような場合には、この領域の変態特性を議論することに意味がなくなってくることは言うまでもない。また本研究の場合、領域IIIの組織

中に占める割合が比較的少ないので、このような組織的不均一性を持つ材料の変態特性を CCT 曲線によって表示する場合には、領域ⅠとⅡに着目するのが妥当であると考えられる。

そこで、合金元素の不均一な分布を持つ材料の CCT 曲線は Fig. 2-4 (b) に実線で示したようになる。この CCT 曲線において、臨界冷却速度は領域Ⅰに依存し、冷却速度の遅い領域でのベイナイトの生成は、領域Ⅱに支配される。このため、均質な材料の CCT 曲線 (Fig. 2-4 (b) に破線で示した) に比べて、ベイナイト生成域が短時間側および長時間側に引き伸ばされた形状となる。

一般に、これらの領域の組織は、冷却速度によって大きく変化するため、領域Ⅰ、ⅡおよびⅢの境界を厳密に規定することは困難である。すなわち、変態組織の上からは、冷却速度が速くなると領域ⅡとⅢの境界が明らかでなくなり、冷却速度が遅くなると領域ⅠとⅡの区別がつかなくなる。

さて、本研究において、混合法によって調製した試料の場合、試料調製法のいかんにかかわらず臨界冷却速度に大きな差は認められなかった。このことは、これらの試料の領域Ⅰに差がないことを意味するものである。しかしながら、変態組織において CMC の領域Ⅱは、CMM に比べて広がっており、領域ⅡとⅢとの境界が不明瞭になってきている。一方、CMF の場合、その変態組織および M_0 濃度分布の上から領域Ⅱは、CMM と同様であると考えられるが CMF の CCT 曲線は、CMC と同様、著しく長時間側に広がっていた。

このことは、次のように説明することができる。EDS 法による分析結果および偏析領域の分布から、CMM、CMC および CMF の M_0 濃度分布を模式的に Fig. 2-5 (a) のように表すことができる。Fig. 2-5 (a) において c_R^M および c_R^B は、それぞれ冷却速度 R におけるマルテンサイトおよびベイナイトの臨界濃度⁴²⁾である。すなわち、冷却速度 R で冷却した試料において、 M_0 濃度が c_R^M 以上の領域ではマルテンサイトが、 c_R^M と c_R^B の間の領域ではベイナイトが、 c_R^B 以下の領域ではフェライトパーライト組織がそれぞれ支配的になることを示している。そこで、Fig. 2-5 (a) に示したような M_0 濃度分布を持つ試料の冷却速度 R における変態組織は、Fig. 2-5 (b) のようになり、Photo. 2-3 に示した観察結果と一致している。

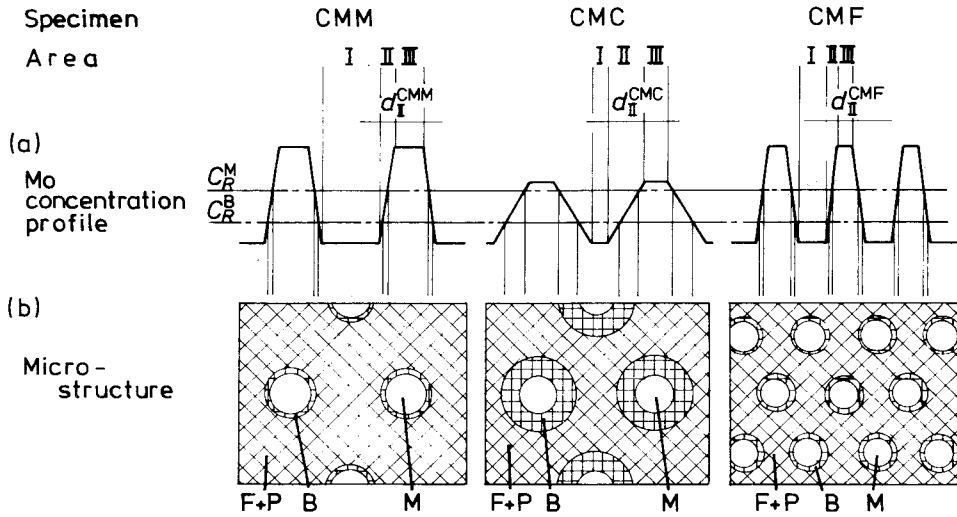


Fig. 2-5 Schematic diagrams to illustrate relationship between heterogeneities of Mo and microstructures. C_R^M and C_R^B are critical concentrations for martensite and bainite at cooling rate R , respectively.

また、それぞれの試料の領域Ⅱに着目すると、次の関係が成り立つ。

$$d_{II}^{CMC} > d_{II}^{CMM} \approx d_{II}^{CMF} \quad (2-1)$$

$$N_{AII}^{CMC} \approx N_{AII}^{CMM} < N_{AII}^{CMF} \quad (2-2)$$

したがって、

$$\Sigma d_{II}^{CMC} \approx \Sigma d_{II}^{CMF} > \Sigma d_{II}^{CMM} \quad (2-3)$$

ここで、 d_{II} ：領域Ⅱの幅、 N_{AII} ：単位面積あたりの領域Ⅱの数、 Σd_{II} ：領域Ⅱの体積率である。

種々の冷却速度におけるベイナイト体積率は、領域Ⅱに依存する。したがって、これらの関係は、ベイナイト体積率についても成立する。このことは、CCT曲線における長時

間側でのベイナイト生成域の広がり、領域Ⅱの広がり、すなわち d_{II} だけではなく、その数、 N_{AII} にも依存することを示している。

したがって、CMCのCCT曲線においてベイナイト生成域が長時間側に広がっている事実は、領域Ⅱの広がりによると考えられる。一方、CMFの場合、ベイナイト生成域の広がり、領域Ⅱが広がっているためではなく、その数が多いことによる。

2.4 結 言

焼結Cr-Mo鋼の変態特性に及ぼすMo添加方法の影響を検討するため、Moを金属Mo粉、Moカーバイド粉あるいはフェロMo粉で添加した試料を調製し、その変態特性をCCT曲線ならびに変態組織によって検討した。得られた結果を要約すると、次のとおりである。

(1) 混合法によってMoを添加した試料には、Moの偏析により、組織的な不均一が認められた。また、この組織的不均一の程度は、前章で示した焼結Cr鋼の場合に比べて著しかった。

(2) このような組織的不均一領域を持つ材料のCCT曲線は、合金法による均質な材料のCCT曲線に比べ短時間側にずれていた。

(3) Moカーバイド粉あるいはフェロMo粉を添加した試料において、臨界冷却速度は、金属Mo粉を添加した場合に対して改善されていないが、CCT曲線におけるベイナイト生成域は、長時間側に広がっていた。

(4) 変態組織の上からは、Moカーバイド粉を用いた試料の組織において偏析領域と基地組織との境界が、不明瞭であったのに対し、フェロMo粉を用いた場合、金属Mo粉を用いた場合と同様、基地組織と偏析領域との組織的变化が急激であった。

(5) Mo添加方法の違いによる、このような変態特性の相違は、Moの拡散の程度だけではなく、偏析領域の分布にも依存していることが明らかになった。

(6) これらの結果は、焼結合金鋼へのMo添加方法として、Moカーバイド粉の利用が有効であることを示している。

第3章 焼結Cr-Mo鋼の変態特性に及ぼす Mo量およびC量の影響

3.1 緒言

焼結合金鋼を混合法によって製造した場合、その変態特性は、合金元素添加方法によって大きく影響を受ける。前章において、焼結Cr-Mo鋼の変態特性に及ぼす合金元素、特にMo添加方法の影響について検討するため、Moを金属Mo粉、Moカーバイド粉あるいはフェロMo粉の形で添加した試料を調製し、その変態特性を合金元素の拡散領域、未拡散領域および偏析領域に分けて考察した。その結果、Moカーバイド粉添加によると、拡散領域が広がり、また、フェロMo粉添加の場合は、拡散領域がせまいにもかかわらず、基地組織中に数多く分散するため、いずれの場合もCCT曲線においてベイナイトの生成域を長時間側に広げる効果のあることが明らかになった。しかしながら、これらの方法では、未拡散領域が広く残っており、臨界冷却速度の改善には至らなかった。

そこで、本章では、変態特性に及ぼすMo量およびC量の影響を、上記三種類のMo添加方法について検討することにより、混合法による焼結合金鋼の熱処理特性改善のための基礎的知見を得ることを目的とした。

3.2 実験方法

3.2.1 試料調製法

本章で用いた原料粉は、前章と同様 Fe-1%Cr-0.2%Mo噴霧合金粉、噴霧鉄粉、Crカーバイド粉、金属Mo粉、Moカーバイド粉、フェロMo粉および天然黒鉛粉である。

供試材としては、Table 3-1 に示したように、噴霧合金粉を用いる方法、およびCrをCrカーバイド粉で添加し、Moを金属Mo粉、Moカーバイド粉あるいはフェロMo粉

Table 3-1 Preparing conditions of specimens.

Designation of specimen	Fe-1%Cr-0.2%Mo-0.35%C	CMA**	CMM**	CMC**	CMF**
	Fe-1%Cr- 1 %Mo-0.35%C	-	CM1M	CM1C	CM1F
	Fe-1%Cr-0.2%Mo-0.86%C	CMAH	CMMH	CMCH	CMFH
Material used*	Fe powder		○	○	○
	Fe-1%Cr-0.2%Mo powder	○			
	Cr carbide powder		○	○	○
	Metallic Mo powder		○		
	Mo carbide powder			○	
	Ferro Mo powder				○
	Graphite powder	○	○	○	○

*: Properties of powders were shown in Table 2-1.

** : Details of properties were discussed in Chapter 2.

を用いて添加する方法により、前章で示した JIS SCM435 相当組成を基本組成（CMA、CMM、CMC、CMF）とし、Mo 量を1 %に増加させたもの（CM1M、CM1C、CM1F）、およびC量を 0.86 %に増加させたもの（CMAH、CMMH、CMCH、CMFH）を調製した。

加圧成形は、588 MPa で行い、焼結は、真空中（ $\sim 10^{-2}$ Pa）、1523 Kで 3.6 ks 行った。

3. 2. 2 変態特性

変態特性は、前章までと同様、Formaster-fを用いて作製したCCT曲線によって評価した。なお、オーステナイト化は、試料の組成によらず 1153 K、0.6 ks とした。

また、合金元素、特にMo の分布についてEPMAによって定量的に検討した。

3. 3 実験結果と考察

3. 3. 1 供試材の性質

焼結後の供試材の化学組成および前オーステナイト結晶粒度をTable 3-2 に、また混合法による試料の焼結後の組織（平均冷却速度 0.7 K/s）を Photo. 3-1 に示した。

Mo 量を1 %にした試料、CM1M、CM1CおよびCM1Fでは、0.2 %Mo の試料CMM、CMCおよびCMFと同様、組織的に基地組織と著しく異なったMo の偏析領域を生じており、この偏析領域におけるMo 濃度分布も、前章で示した0.2 %Mo の試料と同様であった。また、この偏析領域の単位面積あたりに占める数 N_g は、Table 3-3 に示したように、Mo 量が5倍になっているのに対応して、およそ3倍になっていた。

一方、0.86 %Cの試料、CMMH、CMCHおよびCMFHの最も大きな特徴は、偏析領域中心部の気孔が0.35 %Cのものに比べて大きく、金属Mo 粉あるいはフェロMo 粉添加の試料の偏析領域中心部に見られた core が認められない点である。また、この偏

Table 3-2 Chemical compositions and prior austenite grain sizes of specimens.

Designation of specimen	Chemical composition / mass%			Prior austenite grain size (ASTM No.)
	Cr	Mo	C	
CMA	1.08	0.24	0.35	10.3
CMM	1.03	0.21	0.36	9.9
CMC	1.03	0.21	0.35	9.4
CMF	1.03	0.21	0.36	9.8
CM1M	1.03	1.00	0.35	9.7
CM1C	1.03	1.00	0.35	9.9
CM1F	1.03	1.00	0.35	10.0
CMAH	1.08	0.24	0.89	10.6
CMMH	1.03	0.21	0.86	9.3
CMCH	1.03	0.21	0.84	9.3
CMFH	1.03	0.21	0.85	9.4

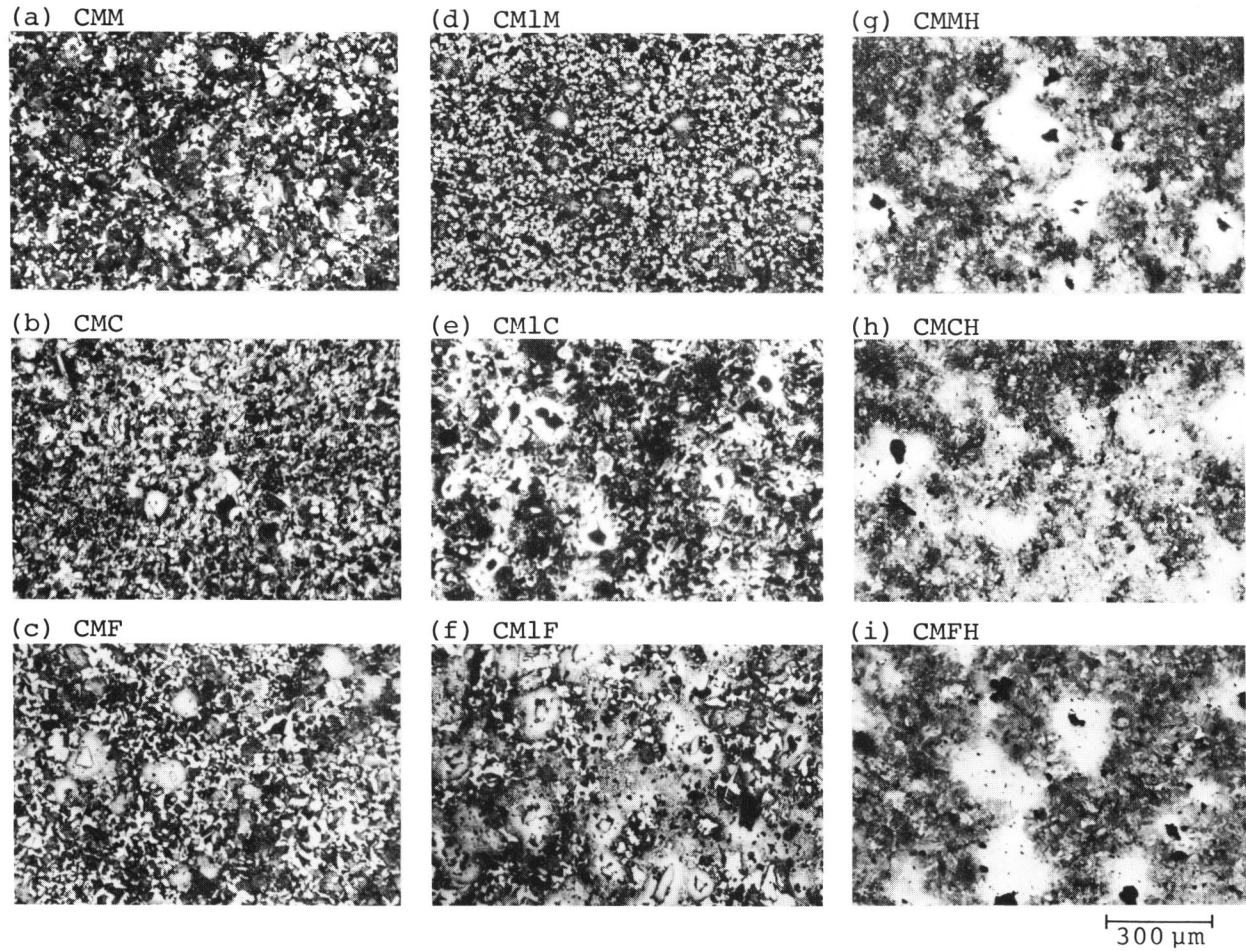


Photo. 3-1 Microstructures of sintered Cr-Mo steels.

Table 3-3 Quantitative microscopic parameters of Mo segregated areas.

Designation of specimen	CMM	CMC	CMF	CM1M	CM1C	CM1F
Mean segregated area distance, $\Delta_2 / \mu\text{m}$	200	210	140	120	120	75
Number of segregated areas per unit area, N_s / mm^{-2}	660	580	1210	1850	1980	4180

析領域におけるMo濃度は、0.35% Cの試料において、CMMあるいはCMFのcoreに接した部分で4~5%であり、CMCの気孔近傍では0.6~0.8%であったのに対し、0.86% Cの試料の場合、いずれのMo添加方法においても最も高いMo濃度は、気孔に接した部分で0.4~0.5%となっており、C量の増加によりMoの拡散が著しく促進されたことをうかがわせる。

Fe-Mo-C三元平衡状態図⁴³⁾において、本研究で用いた焼結温度、1523 Kにおける液相生成域は、低Mo高C側に広がっている。したがって、C量を増やしたことによるMo濃度分布の変化は、液相生成量の増加がMoの拡散促進に寄与したためであると考えられる。

3.3.2 変態特性に及ぼすMo量の影響

CCT曲線をFig. 3-1に示した。Fig. 3-1 (a)は、前章で示したFe-1%Cr-0.2%Mo-0.35% Cの試料CMA、CMM、CMCおよびCMFのCCT曲線であり、(b)は、Mo量を増加させて1%にした試料CM1M、CM1CおよびCM1FのCCT曲線である。

Fig. 3-1 (a)と(b)を比較すると明らかなように、混合法では、その添加方法のいかんにかかわらず、Mo量を増加させても臨界冷却速度は、ほとんど改善されていない。Mo量の増加によってCCT曲線にもたらされる大きな変化は、短時間側ではなく長時間側であった。すなわち、いずれの混合法においても、Mo量を増加させるとベイナイト生成域が長時間側に大きく広がっていた。

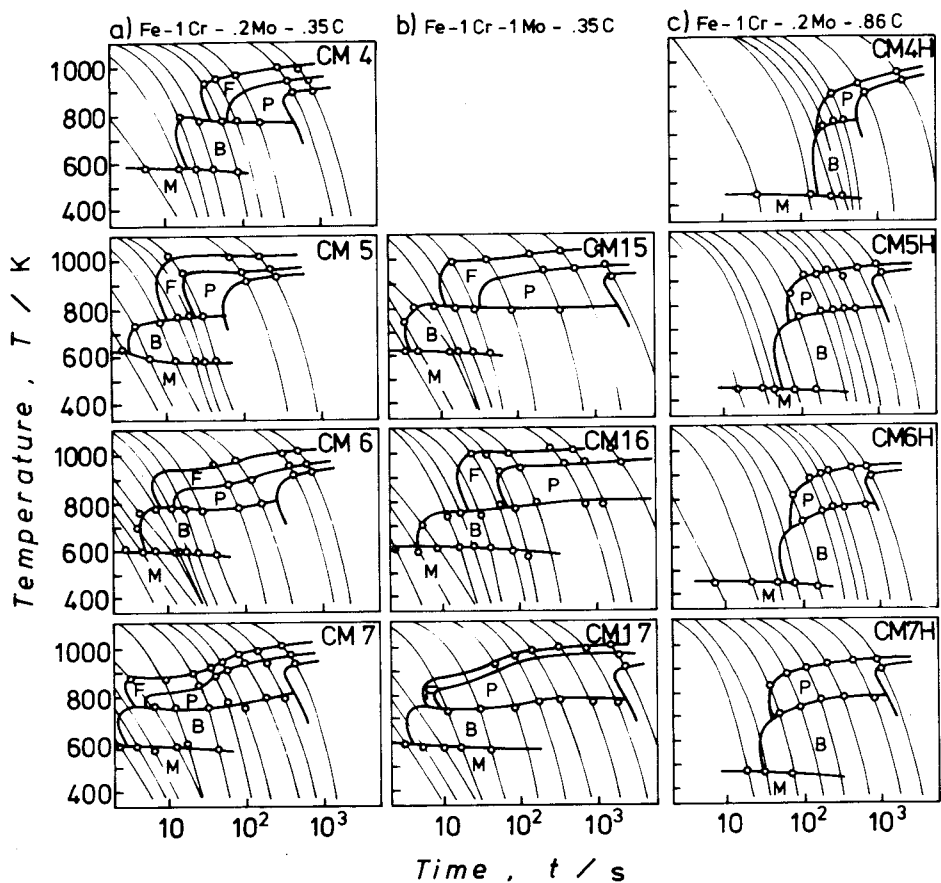


Fig. 3-1 CCT curves of sintered Cr-Mo steels.

CCT曲線における短時間側での変態開始は、合金元素の未拡散領域に支配され、長時間側でのベイナイト生成域は、拡散領域に依存する。また、この長時間側でのベイナイト生成域は、拡散領域の広がりだけではなく、拡散領域の数、すなわち基地組織に分散している偏析領域の数にも影響を受ける。

さて、前項で示したように、1%Moの試料において、偏析領域のMo濃度は、0.2%Moの試料と同じであり、基地組織と偏析領域との著しい組織的差異も同様であった。一方、偏析領域の数は、Mo量が5倍になっているのに対応して増加している。

したがって、Mo 量を増加させても未拡散領域は依然残っており、臨界冷却速度は、この領域に支配されている。また、拡散領域は、0.2 %Mo の場合に比べ広がっているわけではないが、その数が多いため全体としての体積率が増加し、その結果 CCT 曲線におけるベイナイト生成域が広がったものと考えられる。

このことは、Mo 添加量を増やすことは、CCT 曲線におけるベイナイト生成域を長時間側に広げ、組織の分布形態を変化させるものの、熱処理特性の改善には直接つながらないことを示している。

3. 3. 3 変態特性に及ぼす C 量の影響

C 量を増加させて 0.86 %C とした試料 CMAH、CMMH、CMCH および CMFH の CCT 曲線を Fig. 3-1 (c) に示した。C 量は、焼入れ性向上に大きく寄与するため、C 量を増加させると当然臨界冷却速度は遅くなる。この C 量が増えたことによる効果そのものは、合金法の CMA と CMAH とを比較すれば明らかである。一方、混合法による CMMH、CMCH および CMFH の CCT 曲線には、C 量そのものの効果と共に、C 量が増加したことにより Mo の拡散が促進された効果が含まれていると考えられる。

そこで、この C 量の増加による Mo の拡散促進の効果を、変態組織の上から検討するため、一例として金属 Mo 粉を用いた 0.35 %C と 0.86 %C の試料、CMM と CMMH の連続冷却変態後の組織を Photo. 3-2 に示した。基地組織においてもマルテンサイト組織が認められるようになる比較的遅い冷却速度の試料 (Photo. 3-2 (a), (b), (d), (e)) において、ベイナイトと共存している基地組織のマルテンサイトには、通常の腐食 (2 vol % nital, 5~10 s) で針状組織が認められる (Photo. 3-2 において記号 M で示した部分)。一方、偏析領域およびその周辺部の拡散領域のマルテンサイトには、この針状組織が認められない (記号 U で示した部分)。今、この通常の腐食で針状組織の認められないマルテンサイト組織を un-etched martensite と呼ぶ。この un-etched martensite は、比較的 Mo 濃度の高い部分であり、Mo の偏析領域および拡散領域に対応すると考えられる。冷却速度の違いによる組織の変化に着目すると、CMM では冷却速度によって un-etched martensite 領域の大きさは、ほとんど変化していない。しかし、CMMH では、冷却速度

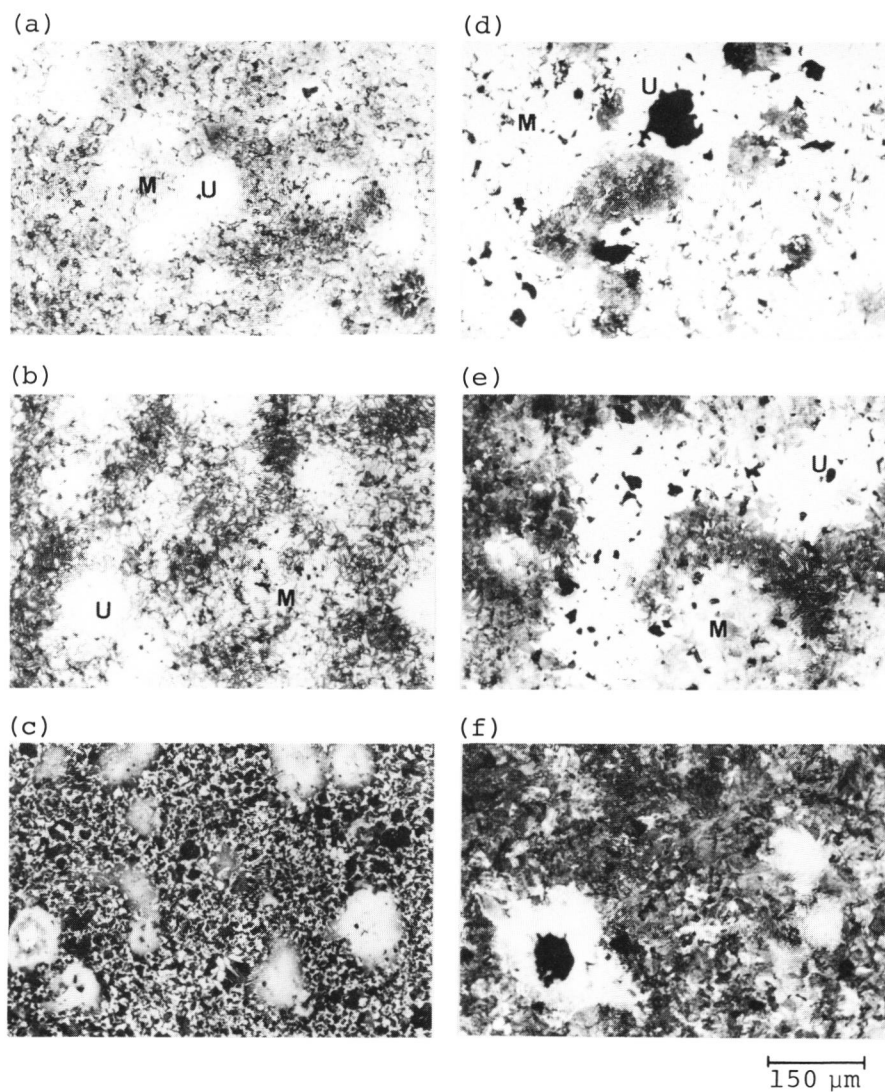


Photo. 3-2 Microstructures of sintered and heat treated Cr-Mo steels containing 0.35%C ((a), (b), and (c)) and 0.86%C ((d), (e), and (f)). Cooling rates are (a): 115.2 K/s, (b): 19.0 K/s, (c): 2.1 K/s, (d): 7.6 K/s, (e): 3.2 K/s, and (f): 0.3 K/s.

が速くなるに従い un-etched martensite 領域は大きくなっている。この傾向は、Mo カーバイド粉あるいはフェロMo 粉を用いた試料についても同様であった。

このことは、それぞれの冷却速度に対してマルテンサイト以外の変態生成物が現れ始めるMoの臨界濃度、⁴²⁾ C_M^* を考えることによって次のように説明することができる。ある冷却速度においてその位置でのMo濃度、 C_M が $C_M < C_M^*$ であればフェライト・パーライトあるいはベイナイトが生成し、 $C_M > C_M^*$ であれば完全にマルテンサイト組織

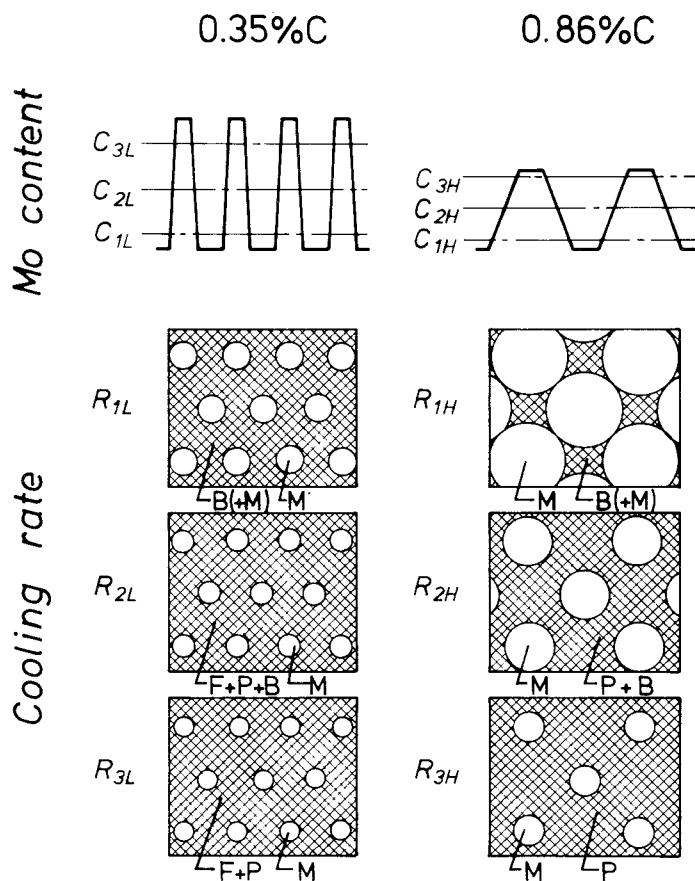


Fig. 3-2 Schematic diagrams to illustrate relationship between heterogeneities of Mo and microstructures. C_1 , C_2 , and C_3 are critical concentrations of Mo at cooling rates R_1 , R_2 , and R_3 , respectively.

となる。また、 C_M^* は、冷却速度に依存し、冷却速度が速くなると小さくなる。

以上のことは、模式的に Fig. 3-2 のように表すことができる。Fig. 3-2 において、冷却速度 R は、 $R_1 < R_2 < R_3$ であり、 C_1 、 C_2 、 C_3 はそれぞれ R_1 、 R_2 、 R_3 に対応した臨界濃度である。また添字 L、H は、それぞれ 0.35 %C あるいは 0.86 %C の試料であることを示している。

したがって、0.86 %C の試料におけるように、un-etched martensite 領域が冷却速度の上昇に伴って大きくなっているのは、Fig. 3-2 に示したように、Mo がゆるやかな濃度勾配を持ち、広く分布していることを意味している。

3. 4 結 言

Mo を金属 Mo 粉、Mo カーバイド粉あるいはフェロ Mo 粉で添加した焼結 Cr - Mo 鋼の変態特性に及ぼす Mo 量および C 量の影響を検討するため、Fe - 1 %Cr - 0.2 %Mo - 0.35 %C を基本組成として、これを 1 %Mo とした試料および 0.86 %C とした試料を調製し、その CCT 曲線および変態組織について検討した。得られた結果を要約すると、次のとおりである。

(1) いずれの混合法においても、Mo 量を増やすことによって偏析領域の Mo 濃度分布に変化は認められず、基地組織と偏析領域との著しい組織的差異は緩和されなかった。

(2) Mo 添加方法にかかわらず、混合法で Mo 量を増加させた試料の CCT 曲線において、臨界冷却速度は、Mo 量の低いものに比べてほとんど改善されていないが、ベイナイト生成域が著しく長時間側に広がった。これは、Mo 拡散領域が広がっているためではなく、狭いにもかかわらずその数が多いため、全体としての体積率が増加しているためである。

(3) C 量を増加させると、金属 Mo 粉あるいはフェロ Mo 粉を用いた試料において低 C の場合に偏析領域中心部に見られた core が存在せず、いずれの混合法においても、偏析領域中心部の、液相生成によって生じた気孔が大きくなっていた。また、この領域の Mo 量も 0.3~0.4 % となり、低 C の場合に比べ著しく低くなった。

(4) 変態組織の上からも、C量の増加によって拡散領域が広がっていることが推測された。

第4章 焼結鋼におけるMoの 拡散合金化過程

4.1 緒言

前章までにおいて、焼結Cr-Mo鋼を混合法によって調製した場合、組織的な不均一を生じ、この組織的不均一は、Moの偏析によるものであることを明らかにした。また、Mo添加方法の相違およびC量によって、この組織的不均一性の程度、すなわちMoの拡散の程度に差が生じることを示した。

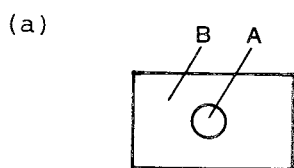
そこで本章では、Mo添加方法ならびにC量の違いにより拡散の程度に差が生じる原因を解明するため、Fe-Mo-C三元系について、圧粉体を用いた拡散対による検討およびMoをMoカーバイド粉、金属Mo粉あるいはフェロMo粉で添加し、種々の組成に調製した圧粉体の焼結過程での組織変化の検討を行うことにより、Mo添加方法の違いによる拡散合金化過程の相違を明らかにすることを試みた。

4.2 Fe-Mo-C三元系拡散対による検討

4.2.1 実験方法

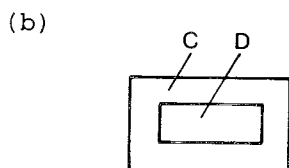
本研究に用いた原料は、前章までに用いたのと同じ噴霧鉄粉（Fe粉、純度99.7%、-100 mesh）、Moカーバイド粉（ Mo_2C 粉、平均粒径 $3.3\ \mu\text{m}$ ）、金属Mo粉（Mo粉、純度99.9%、平均粒径 $0.7\ \mu\text{m}$ ）、天然黒鉛粉（純度99.5%、平均粒径 $6.0\ \mu\text{m}$ ）および発熱体用Mo線（純度99.97%、 $\phi 1.5\ \text{mm}$ ）である。

これらの粉末ならびにMo線を用いて、Fig. 4-1に示した組合せの拡散対試料を調製した。DC1からDC3までは、Fe粉あるいはFe粉と黒鉛粉の混合圧粉体とMo線との組合せによる拡散対である。 $\phi 12\ \text{mm}$ の金型を用い、半量の上記粉末を入れ、その上面中央部にMo線を置いた後、残りの粉末を充填して588 MPaで加圧成形した。



	A	/	B
DC1 ;	Mo wire	/	Fe
DC2 ;	Mo wire	/	Fe-0.8%C
DC3 ;	Mo wire	/	Gr.* / Fe

* Gr. : Graphite powder



	C	/	D
DC4 ;	Mo ₂ C	/	Fe
DC5 ;	Mo ₂ C	/	Fe-0.8%C
DC6 ;	Mo-5.8%C	/	Fe
DC7 ;	Mo-5.8%C	/	Fe-0.8%C

Fig. 4-1 Diffusion couples.

拡散加熱は、前章までで示した焼結合金鋼の焼結条件と同じく、1523 K、3.6 ks 真空中 ($\sim 10^{-2}$ Pa) で行った。

なお、このような圧粉体を用いた拡散対においては、Fe 粉表面が酸化被膜で覆われているため、Fe 粉単味で用いた場合、Mo 線と Fe 圧粉体との界面で良好な接合状態が得られない。本研究で用いた温度と雰囲気において、この Fe 粉表面の酸化被膜を除去するのに必要な C 量は、前章までの研究に際して行った予備実験の結果、0.2 % であることがわかっている。したがって、Fig. 4-1 に示した組成に対してそれぞれ 0.2 % 過剰の黒鉛粉を添加混合した。なお、拡散加熱後の試料についてクーロマチック法による C 分析を行ったところ、DC1 の Fe 圧粉体から C は検出できなかった。また、DC2 においても、Fe 側への添加 C 量は 1.0 % であったが、拡散加熱後の分析 C 量は 0.8 % となっていた。

つぎに、DC4 から DC7 は、Mo₂C 粉あるいは Mo 粉と黒鉛粉とを Mo₂C 組成になるように配合した混合圧粉体と、Fe 粉と黒鉛粉との混合圧粉体による拡散対である。

まず、φ8 mm の金型を用いて、Fe 粉と黒鉛粉の混合粉末を 196 MPa で加圧成形し、圧粉体小片を作製した。つぎに、φ20 mm の金型に Mo₂C 粉あるいは Mo 粉と黒鉛粉との混合粉末の半量を入れ、その上面中央部に上記の小片を置いた後、残りの粉末を充填し

て329 MPa で加圧成形した。拡散加熱は、前述と同一の条件で行った。

本研究に用いた圧粉体による拡散対の場合、Fe 側圧粉体とMo 側圧粉体とでは、焼結による収縮量が大きく異なっており、Mo 側の収縮がFe 側に比べて著しく大きい。このため、通常の実合せによる拡散対では、界面で良好な接合状態が得られなかった。上述の方法は、界面の良好な接合状態を得るため、加圧成形方法および成形圧力について種々の組合せで予備実験を行い決定したものである。

なお、Fig. 4-1 (b) の組合せにおいては、外側のMo 圧粉体の焼結による収縮が内側のFe 圧粉体に比べて大きいため、Fe 圧粉体は静水圧を受ける。また、Fig. 4-1 (a) の組合せにおいては、Mo 線がFe 圧粉体の収縮によって静水圧を受けるが、このような圧力の影響については特に考慮しなかった。

拡散加熱後の試験片を、切断研磨の後、光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡（以下SEMと略記する）による組織観察およびEPMAによる濃度分布の測定に供した。

4. 2. 2 実験結果と考察

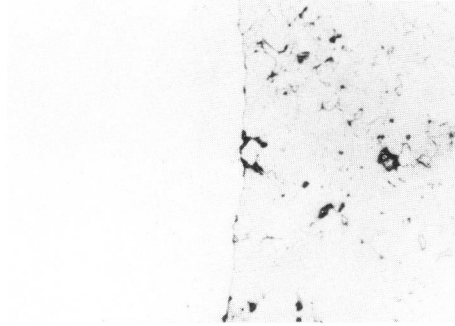
Mo 線とFe 粉あるいはFe 粉と黒鉛粉との混合圧粉体による拡散対、DC1～3の拡散加熱後の光学顕微鏡組織（2 %ナイトール腐食）を Photo. 4-1 に示した。また、これらの試料のSEMによる組織観察の結果を Photo. 4-2 に示した。

Mo 線/Fe 圧粉体の拡散対、DC1においては、光学顕微鏡による観察ではその界面に化合物相の存在は、認められなかったが、SEMによる観察では、4～5 μm 程度の化合物相が界面に認められた。しかしながら、Fe 側において、Mo の拡散による組織の変化は、観察できなかった。

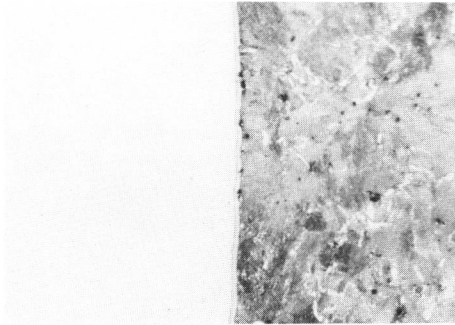
Mo 線/Fe - 0.8 %C圧粉体の拡散対、DC2においては、光学顕微鏡によっても界面に化合物相が観察され、SEM観察の結果、この化合物相が二相に分れていることが認められた。しかし、Fe 側の化合物相に接した部分でもパーライト組織であり、このことは、拡散加熱温度においてこの領域が γ 相であったことを示している。

一方、黒鉛を塗布したMo 線/Fe 圧粉体の拡散対、DC3では、界面の化合物相は、光学顕微鏡でも二相に分れていることがはっきりと認められた。また、Fe 側で、界面が

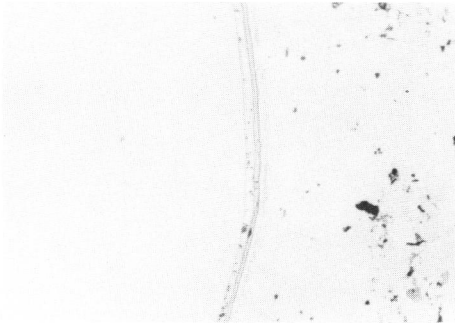
(a) DC1, Mo/Fe



(b) DC2, Mo/Fe-0.8%C



(c) DC3, Mo/Graphite/Fe



100 μm

Photo. 4-1 Microstructures of diffusion couples.

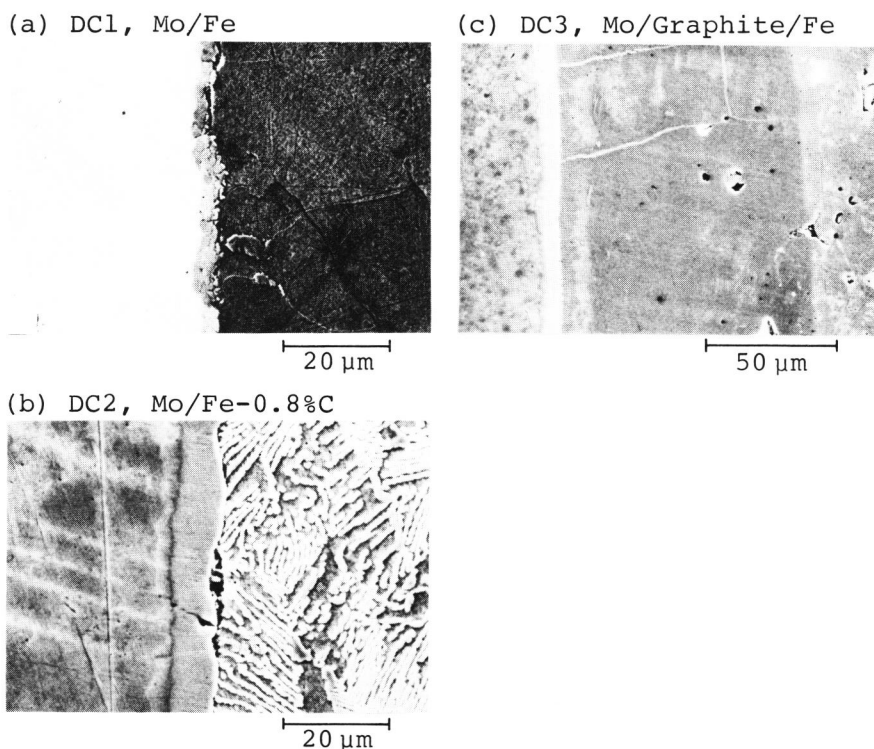


Photo. 4-2 Scanning electron micrographs of diffusion couples.

らおよそ100 μm まで腐食の程度に差のある領域が観察された。このFe側の領域において、結晶粒は、化合物相に対して垂直に成長しており、結晶粒界に化合物が析出している部分も観察された。また、界面の化合物相近傍には、微細な化合物の析出が見られた。

これらの試料のEPMAによる線分析の結果を Fig. 4-2 に示した。また、DC1とDC3の界面の化合物相のFeおよびMoの特性X線像をSEM像と対応させて Photo. 4-3 に示した。

DC1におけるこの化合物相は、Fig. 4-2 (a) および Photo. 4-3 (a) より明らかのように、Fe-Mo化合物である。EDSによる定量分析の結果、この化合物相のMo濃度は55～60%であった。したがって、この化合物相は、 Fe_3Mo_2 (ϵ 相) であると考えられる。

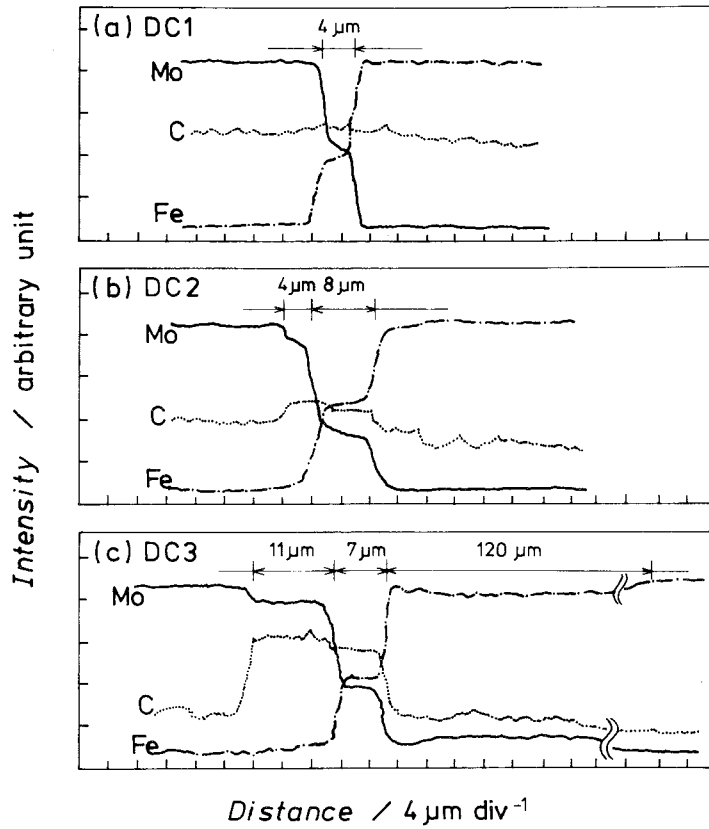


Fig. 4-2 Line analysis profiles of diffusion couples by EPMA.

野原ら⁴⁴⁾によると、Fe-Mo 拡散対において、その界面にε相、R相およびσ相が認められ、これらの各相の幅は、次のように表されるとしている。

$$W_i = \sqrt{K_i t} \quad (4-1)$$

$$K_\epsilon = 3.09 \times 10 \exp(-83.1 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$K_R = 1.78 \times 10^4 \exp(-108.9 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$K_\sigma = 5.99 \times 10^6 \exp(-134.8 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

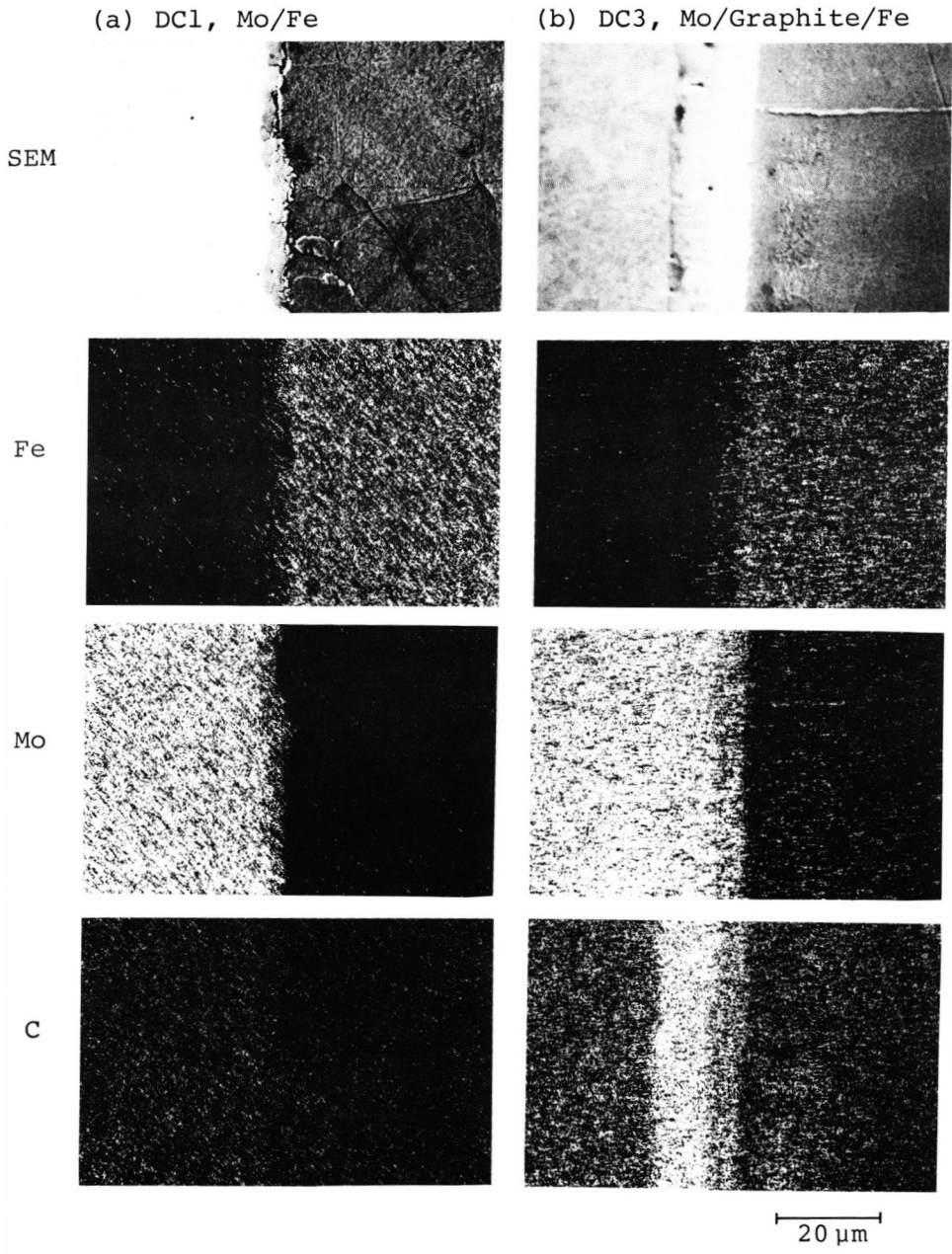


Photo. 4-3 Scanning electron micrographs and X-ray images of diffusion couples.

本研究の結果では、これらの三相を識別することはできなかったが、本研究の加熱温度ならびに加熱時間における各相の幅を(4.1)式を用いて計算してみると、 ϵ 相、R相および σ 相の幅は、それぞれ3.5、1.2 および0.3 μm となり、これらの和は、5.0 μm である。この値は、Photo. 4-2 あるいは Fig. 4-2 から求めた本実験の結果とよく一致した。

圧粉体を用いた拡散対による検討は、徳永ら⁴⁵⁾ が、Fe-Ni系について報告している。その結果、圧粉体どうし、あるいはFe側またはNi側に圧粉体を用いた拡散対では、溶製材による場合より相互拡散係数が大きくなることを示し、粉末粒子ないし気孔内面での表面拡散、あるいは粉末粒子間の粒界拡散が関与していることを示唆している。しかしながら、これは中間相を生じない系によるものであり、本研究のように中間相の生成を伴う場合は、少なくとも中間相の成長に関しては、溶製材の結果と一致するものと考えられる。

一方、組織観察の結果明らかに二相が認められたDC2およびDC3の界面での濃度分布を Fig. 4-2 (b), (c) および Photo. 4-3 (b) に示した。EPMAによる分析の結果からも、明らかに二相が認められ、EDSによる定量的結果、この二相のうちMo側の相では90~95%Mo、Fe側の相では58~68%Moであった。また、Cの定量は行っていないが、この化合物相の領域においてC濃度が高く、Mo側の化合物相においてFe側の化合物相よりC濃度が高いことは明らかである。これらのことから、Mo側で生じている相は、 Mo_2C のMoの一部がFeに置き変わった M_2C 炭化物であり、Fe側の相は、 M_6C 炭化物であると考えられる。

さらに、これらの炭化物相の幅は、いずれもDC1における化合物相の幅より大きく、DC2に比べDC3の方が大きかった。また、DC2においては、炭化物相に接したFe側に α 相の存在が認められなかったのに対し、DC3の拡散対においては、Fe側におよそ120 μm にわたってMoの拡散領域が存在しており、Mo濃度ならびにその組織から、この領域は α 相であると考えられる。また、この α 相の結晶粒界および α 相と炭化物相の界面近くに微細に析出している化合物は、 M_6C であると考えられる。

このように、Fe-Moの拡散対においては、Cが共存するとその界面に炭化物を形成

し、Mo の拡散が促進されることが明らかになった。また、このFe 側の界面に形成された炭化物、 M_6C は、第2章で示したMo の偏析領域の中心に core として存在した炭化物であり、Fe - Mo - C系の拡散過程において M_6C が形成されることが明らかになった。

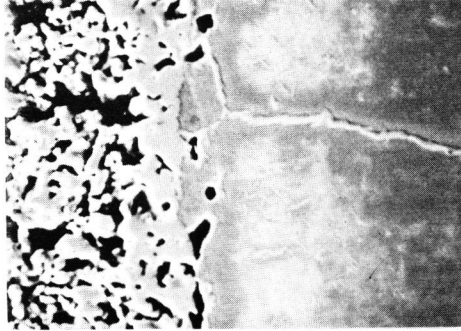
3元系の拡散についての報告は、極めて少なく、⁴⁶⁾ Fe - Mo - C 3元系の拡散については、Mo / Fe 相互拡散における中間層の生成に及ぼすCの影響に関するHeijwegenとRieckの報告⁴⁷⁾があるのみである。Heijwegenらは、Mo と 0.09 %Cを含んだFeの拡散対による検討を 1073 Kから 1573 Kまでの温度範囲で行い、中間層として M_6C と Mo_2C の二相が認められることを明らかにした。このうち M_6C 相は、高温で急速に成長し、1423 K以上では、拡散温度と時間にかかわらずほぼ 10 μm 程度で一定となることを示しており、本研究の結果とほぼ一致している。一方、 Mo_2C 相は、1273 K以下の温度で認められ、拡散の進行に伴って消滅するとしている。本研究では、1523 K、3.6 ks の拡散においても Mo_2C 相は認められ、DC3においてその幅は 11 μm にも達しており、Heijwegenらの結果と大きく異なっていた。本研究における拡散条件が 1523 K、3.6 ks のみであり、これらの結果の相違について詳細を明らかにすることはできないが、C量の違いによるものではないかと推測される。

そこで、つぎにFe - Mo 系の拡散においてMo 側にCの入った場合の挙動を明らかにするため、 Mo_2C 圧粉体あるいはMo 粉と黒鉛粉を Mo_2C 組成になるよう調製した混合圧粉体とFe 粉あるいはFe 粉と黒鉛粉の混合圧粉体による拡散対を用いて、同様の検討を行った。

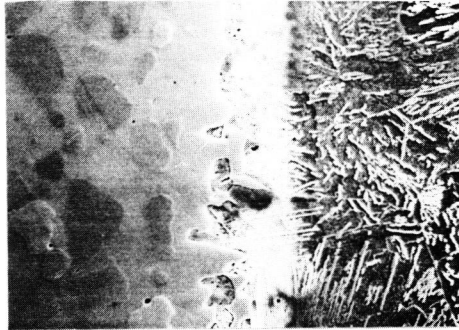
Photo. 4-4 に Mo_2C /Fe 拡散対、DC4、 Mo_2C /Fe - 0.8 %C拡散対、DC5およびMo - 5.8 %C/Fe - 0.8 %C拡散対、DC7のSEMによる組織観察の結果を示した。また、Photo. 4-5 にDC4およびDC5のFe とMo の特性X線像をSEM像と対応させて示した。

DC4においては、前述のDC3と同様、界面に M_6C が形成されていた。また、Fe 側では、100~150 μm にわたって α 相を生じており α 結晶粒界および α 相と M_6C 相の界面近くに微細な M_6C が析出していた。

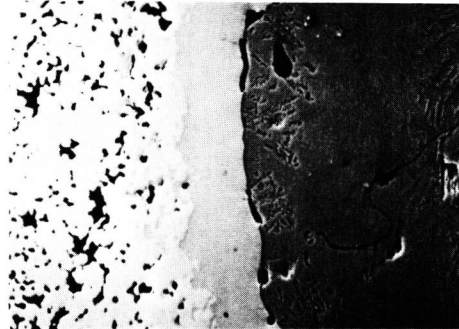
(a) DC4, Mo₂C/Fe



(b) DC5, Mo₂C/Fe-0.8%C



(c) DC7, Mo-5.8%C/Fe-0.8%C



20 μm

Photo. 4-4 Scanning electron micrographs of diffusion couples.

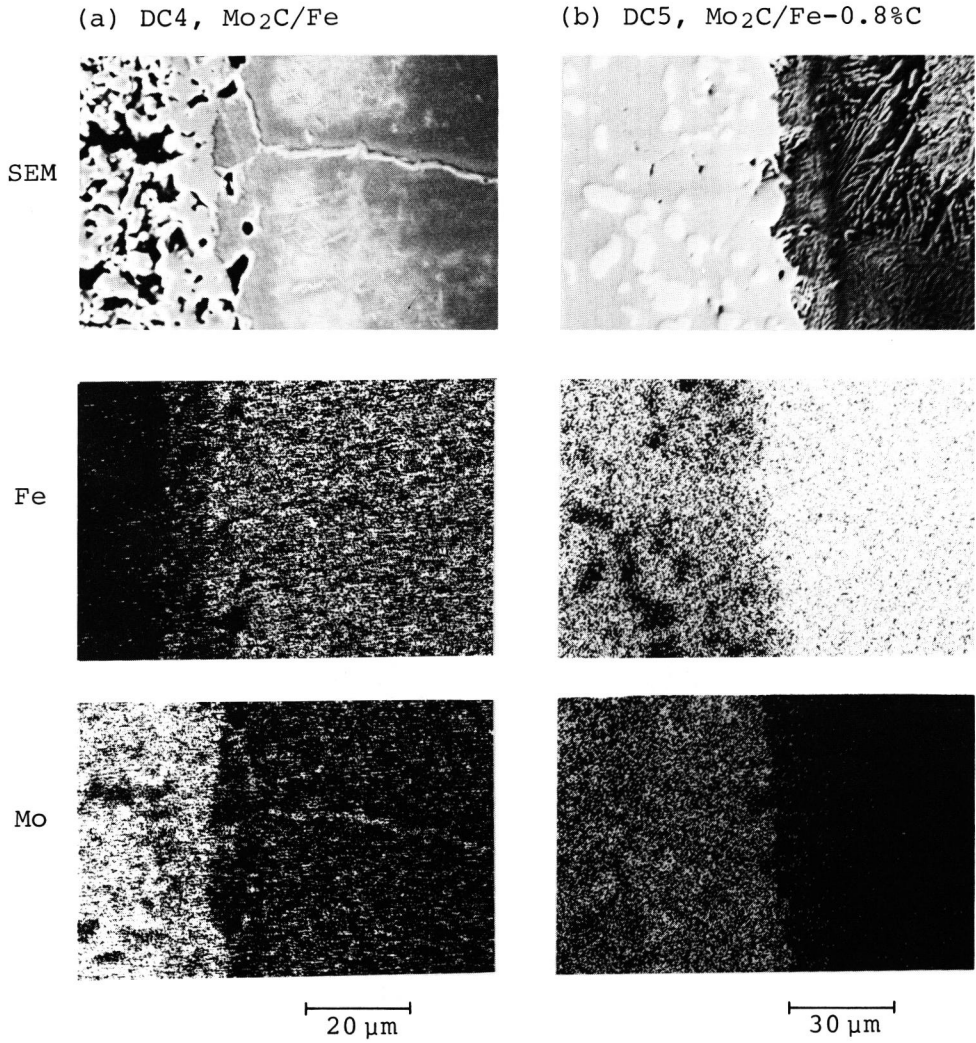


Photo. 4-5 Scanning electron micrographs and X-ray images of diffusion couples.

Fe 側にCを添加したDC5において、Mo 側では、 M_6C 中にまるみをおびた M_2C が存在しており、気孔は完全に消滅していた。また、Fe 側においても試料全体にわたって針状の析出物が認められ、Mo 濃度は3~5%であり、界面近くでは11~12%Moになっていた。さらに、試料全体が大きく変形しており、かなり多量の液相が生じたものと思われる。

一方、Mo を金属Mo 粉末で添加したDC7においては、組成がDC5と同じであるにもかかわらず、その組織は、DC5とはかなり異なっていた。すなわち、界面においては層状の M_6C が形成され、Fe 側における α 相の幅は20~30 μm 程度であり、Fe 側へのMo の拡散は、Fe 側にCを含んでいないDC4よりもさらに少なかった。また、Mo 側には、多くの気孔が残っており、液相生成の形跡は認められなかった。さらに、このMo 側についてX線回折によって相の同定を行ったところ、大部分 Mo_2C となっていたが、一部 Mo および黒鉛のピークも認められた。Fe 側にCを含んでいないDC6についても、ほぼ同様の結果が得られた。

このように、同一組成の拡散対であっても、Mo 添加方法の違いによって、その拡散の程度に大きく差が生じることが明らかになった。さらに、この拡散の程度の差は、固相での拡散のみならず、液相生成の差にも強く影響を受けていると考えられる。ことに前章までに示した焼結Cr-Mo 鋼の焼結過程におけるMo の拡散に関しては、Fig. 4-3 に示したように、Fe 粉粒子の間にMo 粉あるいは Mo_2C 粉と黒鉛粉が存在し、平均組成ではMo 量およびC量がかかなり低くとも、高Mo 高C領域が存在し、この領域における液相生

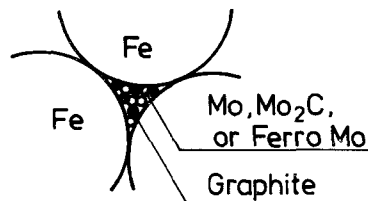


Fig. 4-3 Schematic illustration of powder mixture of Fe - Mo - C system.

成および炭化物の形成を伴ってFe粒内へMoが拡散して行くと考えられる。したがって、この点を明らかにするためには、拡散対による検討のみならず、液相生成と炭化物の形成に関して状態図的検討も必要になってくる。そこで次節において、この点の解明を試みた。

4.3 Fe-Mo-C三元状態図による検討

4.3.1 実験方法

本実験に用いた原料粉末は、前章までと同様、噴霧鉄粉、金属Mo粉、Moカーバイド粉、フェロMo粉および天然黒鉛粉である。

これらの粉末を用いて、MoをMoカーバイド粉、金属Mo粉あるいはフェロMo粉で添加することにより（それぞれseries C、MおよびFと呼ぶ）焼結後の組成がTable 4-1に示したようになるように添加混合した。なおこの組成は、後述のようにFe-Mo-C三元平衡状態図においてFe-Mo₂C-Fe₃Cで囲まれた領域のものである。

加圧成形は、φ8 mmの金型を用いて588 MPaで行った。焼結は、1273、1323、1373、1423あるいは1523 Kの各温度で3.6 ks真空中（ $\sim 10^{-2}$ Pa）で行い、平均冷却速度0.7 K/sで冷却した。

Table 4-1 Chemical compositions of specimens.

Specimen		A	B	C	D	E
Chemical composition / mass%	Mo	60	40	20	5	40
	C	4	4	4	4	3
	Fe	bal.	"	"	"	"

	F	G	H	I	J	K	L	M
Mo	20	5	20	10	2.5	20	10	2.5
C	3	3	2	2	2	1.25	1	1
Fe	bal.	"	"	"	"	"	"	"

焼結後の試料に存在する相の同定は、Co K α 線を用いたX線回折によって行った。X線回折に際して、試料を粉碎し、粉末試料を試験に供した。なお粉碎困難な試料については、切断面を研磨して試験に供したが、この場合は、少なくとも三回、異なった切断面についてX線回折を行い、その結果を総合して試料に存在する相の判定を行った。

なお、光学顕微鏡による組織観察ならびにEPMAによる相の判定も試みたが、低温で焼結した、液相生成を伴っていない試料は、脆弱であり、検鏡面を得るための研磨が困難であった。また、非平衡状態であるため、ごくわずかに存在する相まで含めると、試料の組成によらず上述の組成領域に存在が予想されるほとんどすべての相が認められる。さらに、これらの相は、微細に分布しており、その含有量を定量することは、著しく困難であった。このため、焼結後の試料に存在する相の判定は、X線回折の結果のみによった。すなわち、本実験の条件によるX線回折によって検出できた相のみを、その試料に存在する相として判定した。

Fe-Mo-C三元平衡状態図の液相面と1273 Kおよび973 Kにおける等温断面図⁴³⁾をFig. 4-4に示した。また、本研究に用いた試料の組成位置を同時に示した。この平衡状態図によると、本研究に用いた試料の組成範囲において存在が予想される相は、(γ -Fe)、(α -Fe)、 Fe_3C 、 $M_{23}C_6$ 、 Fe_2MoC 、 M_6C および M_2C である。

X線回折による相の同定に際して、その回折角は、ASTMカードに収録されている(α -Fe)、 Fe_3C 、 Fe_2MoC および Mo_2C については、それぞれ6-0696、6-0688、17-911、911aおよび11-680の値を用いた。また、ASTMカードに記載されていない(γ -Fe)、 $M_{23}C_6$ および M_6C については、それぞれDurninら⁴⁸⁾ Pearson⁴⁹⁾およびFrakerら⁵⁰⁾による値を用いた。

なお、 Fe_3C 、 $M_{23}C_6$ 、 Fe_2MoC および M_6C については、それぞれの組成に対応する混合圧粉体を1523 Kで10.8 ks真空中で加熱した後、923 Kまで徐冷し、さらにこの温度で10.8 ks保持後炉冷した試料についてX線回折を行った。その結果、いずれも単相の試料は得られなかったが、その主要なピークは上述の値とよく一致した。

このようにして求めたそれぞれの相の回折角をTable 4-2にまとめて示した。

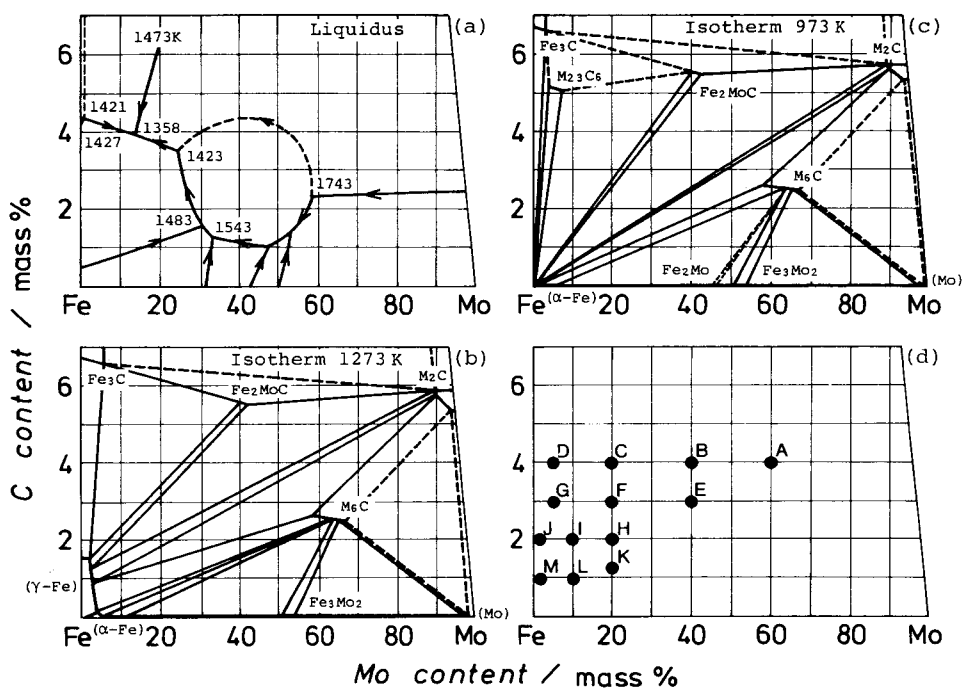


Fig. 4-4 Phase diagrams of Fe - Mo - C system⁴³⁾ and chemical compositions of specimens.

4. 3. 2 実験結果と考察

X線回折の結果、本研究に用いた組成範囲ならびに焼結条件の試料に存在が認められた相は、 $(\alpha\text{-Fe})$ 、 Fe_3C 、 Fe_2MoC 、 M_6C および M_2C であった。平衡状態図の上からは、 $(\gamma\text{-Fe})$ の存在が予想されるが、本研究の場合、加熱保持温度からの冷却速度が比較的に遅いため、冷却過程での共析変態により $(\alpha\text{-Fe})$ と Fe_3C に変態し、 $(\gamma\text{-Fe})$ の存在が認められなかったものと考えられる。

X線回折の結果の一例を Fig. 4-5 ~9 に示した。Mo 添加方法の相違ならびに加熱保持温度の違いによる最も顕著な差は、 M_6C と M_2C が存在するかないかという点に現れていた。そこで、 M_6C と M_2C のピークに着目して個々のX線回折図形に検討を加えた。(以下 X線回折図形中 M_6C のピークを▼、 M_2C のピークを●で示した。)

Table 4-2 List of X-ray diffraction angles for each phase.

2θ*	Phase	h.k.l**	2θ*	Phase	h.k.l**
40.2	Mo ₂ C	100	57.3	M ₂₃ C ₆	440
41.1	M ₆ C	331	57.8	Fe ₃ C	122
44.1	Fe ₃ C	112,021	57.8	M ₆ C	442
44.3	Mo ₂ C	002	59.6	(γ-Fe)	200
44.5	M ₂₃ C ₆	420	60.1	M ₂₃ C ₆	531
44.9	Fe ₂ MoC	241	61.1	M ₂₃ C ₆	600,442
46.2	Mo ₂ C	101	61.5	Mo ₂ C	102
46.3	Fe ₂ MoC	701,340	64.6	M ₆ C	622
46.5	M ₆ C	422	68.4	M ₂₃ C ₆	622
46.6	Fe ₃ C	200	70.3	M ₆ C	551,711
48.0	Fe ₃ C	120	73.0	Mo ₂ C	110
49.0	M ₂₃ C ₆	422	76.5	M ₆ C	553,731
49.1	Fe ₂ MoC	613	77.2	(α-Fe)	200
49.5	M ₆ C	333,511	82.5	M ₆ C	733
50.4	Fe ₃ C	121	83.1	Mo ₂ C	103
50.7	Fe ₂ MoC	043,234	83.3	M ₆ C	644,660,822
50.9	(γ-Fe)	111	85.3	M ₂₃ C ₆	800
51.4	Fe ₂ MoC	025	86.7	Mo ₂ C	200
51.5	Fe ₃ C	210	88.5	M ₆ C	555,751
52.2	M ₂₃ C ₆	511	88.6	M ₂₃ C ₆	644,820
52.3	(α-Fe)	110	89.5	(γ-Fe)	220
52.6	Fe ₃ C	022	89.6	Mo ₂ C	112
52.8	Fe ₃ C	103	90.9	Mo ₂ C	201
53.4	Fe ₂ MoC	810,150	91.0	Fe ₂ MoC	109,547
54.0	Fe ₃ C	211	91.9	M ₂₃ C ₆	660,822
54.2	M ₆ C	440	94.4	M ₂₃ C ₆	555,751
56.6	Fe ₂ MoC	820,006	94.6	Fe ₂ MoC	628,129
57.2	Fe ₃ C	113			

* Diffraction angle, 2θ / degree.

** Miller's indices.

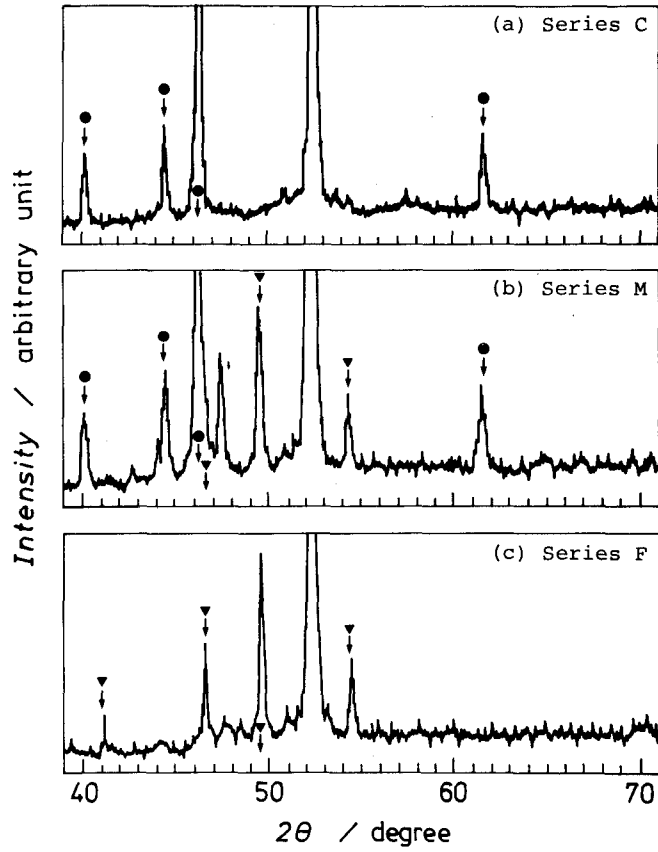


Fig. 4-5 X-ray diffraction patterns of Fe-40 % Mo-4 % C compacts sintered at 1323 K for 3.6 ks. (●:Mo₂C, ▼:M₆C)

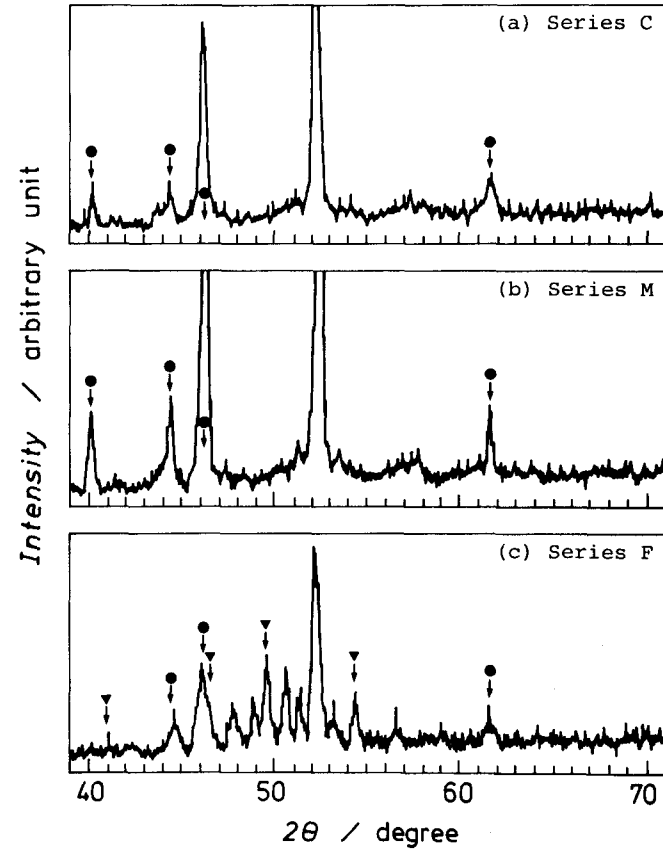


Fig. 4-6 X-ray diffraction patterns of Fe-40 % Mo-4 % C compacts sintered at 1373 K for 3.6 ks. (●:Mo₂C, ▼:M₆C)

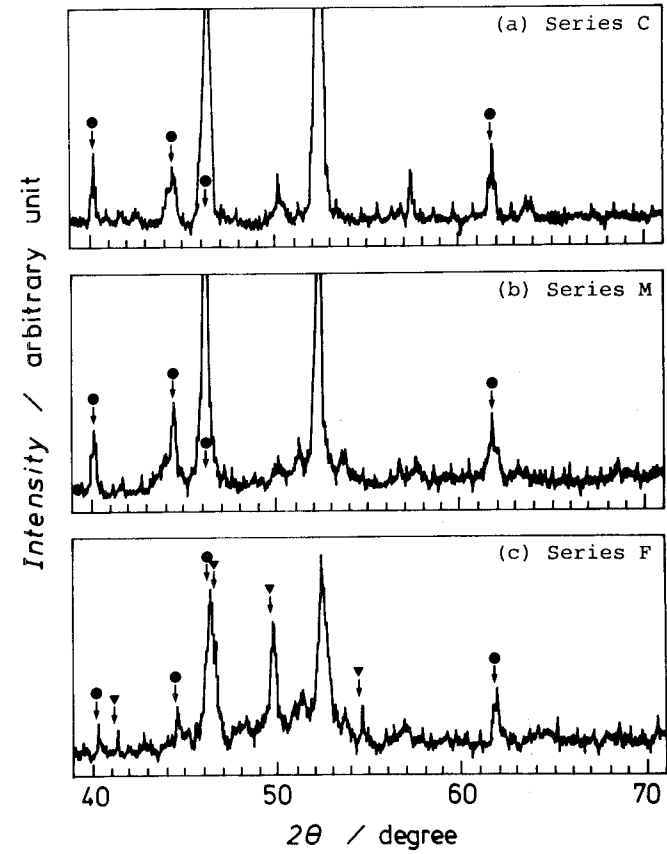


Fig. 4-7 X-ray diffraction patterns of Fe-40 % Mo-4 % C compacts sintered at 1423 K for 3.6 ks. (●:Mo₂C, ▼:M₆C)

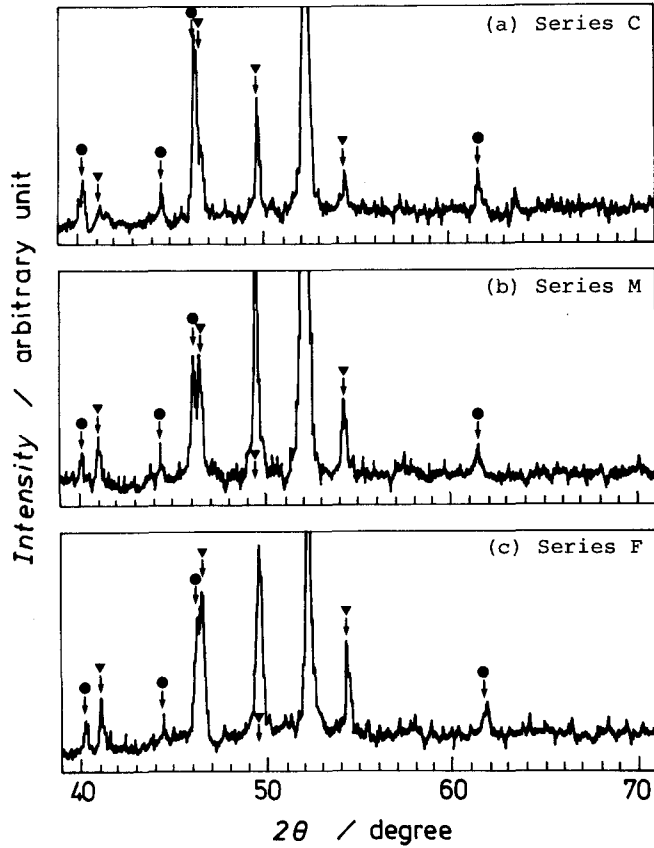


Fig. 4-8 X-ray diffraction patterns of Fe-40 % Mo-3 % C compacts sintered at 1423 K for 3.6 ks. (●:Mo₂C, ▼:M₆C)

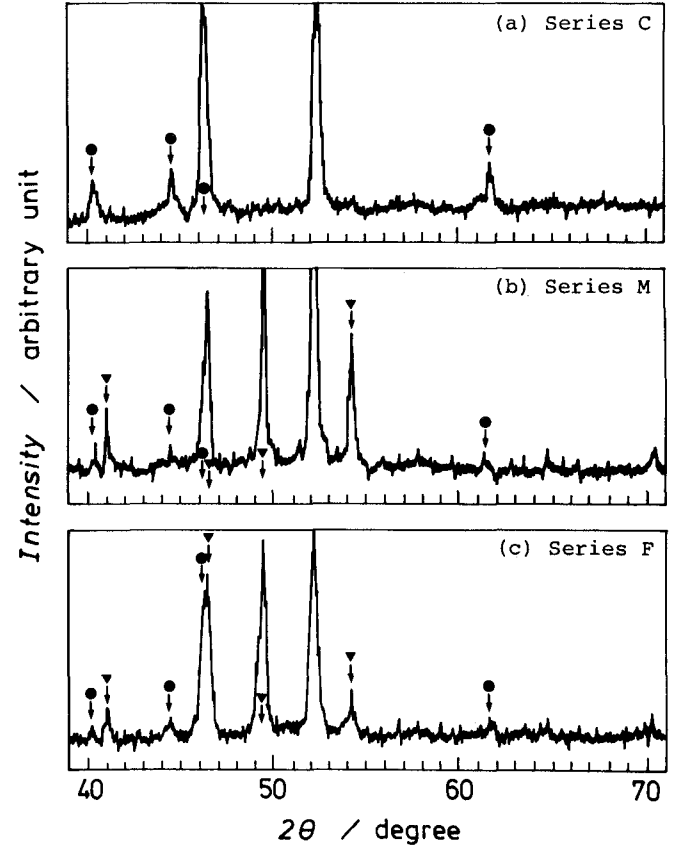


Fig. 4-9 X-ray diffraction patterns of Fe-40 % Mo-3 % C compacts sintered at 1523 K for 3.6 ks. (●:Mo₂C, ▼:M₆C)

Fig. 4-5~7 は、Fe -40 %Mo - 4 %Cの試料、Bの 1323、1373 および 1423 KにおけるX線回折図形である。1323 K (Fig. 4-5) においては、Mo カーバイド粉を用いた series Cの試料では Mo_2C が存在し、 M_6C は認められなかった。金属Mo粉を用いた series Mの試料では、 Mo_2C と M_6C が共に存在した。一方、フェロMo粉を用いた series Fの試料では、 M_6C は認められたが、 Mo_2C の存在は確認できなかった。

1373 K (Fig. 4-6) になると series Cの試料に存在が認められた相は、1323 Kの場合と同様であったが、series Mでは M_6C が認められなくなった。逆に、series Fでは Mo_2C が認められるようになった。1423 K (Fig. 4-7) になってもこれらの試料に存在する相は、1373 Kの場合と同じであった。

つぎに、Fe -40 %Mo - 3 %Cの試料、Eの 1423 Kおよび 1523 KにおけるX線回折の結果を Fig. 4-8 および9 に示した。1423 K (Fig. 4-8) では、いずれの seriesの試料においても Mo_2C と M_6C の存在がともに認められたが、1523 K (Fig. 4-9) になると、series Cでは M_6C の存在が認められなくなり、series Mと series Fでは1423 Kの場合と同様、 M_6C が存在していた。

このようにして求めた、それぞれの組成の試料に存在する相を、各温度ごとに状態図として示したのが Fig. 4-10から14までである。なお、これらの図に用いた記号をTable 4-3 にまとめて示した。また、図中 *印は、肉眼観察による液相生成の程度を示しており、* は、試料が変形する程ではないが局部的に液相生成が認められたもの、**は、液相生成によって試料が変形したもの、*** は、試料が溶融し、ボタン状になったものを表している。

これらの状態図から、次のことが明らかになった。すなわち、本実験に用いた試料の組成範囲における液相の生成は、1323 Kと 1373 Kの間の温度で起っている。これは、温度範囲ならびに液相を生じている組成範囲から考えて、Fig. 4-4 に示した平衡状態図における ($\gamma\text{-Fe}$) - Fe_3C - Fe_2Mo C3元共晶温度、1358 Kでの液相生成であると考えられる。また、液相の生成している組成範囲は、温度の上昇に伴って高Mo 低C側に広がり、同一温度で比較した場合、Mo カーバイド粉でMo を添加した series Cにおいて他のものに比べ幾分液相生成範囲が高Mo 低C側に広がっている。

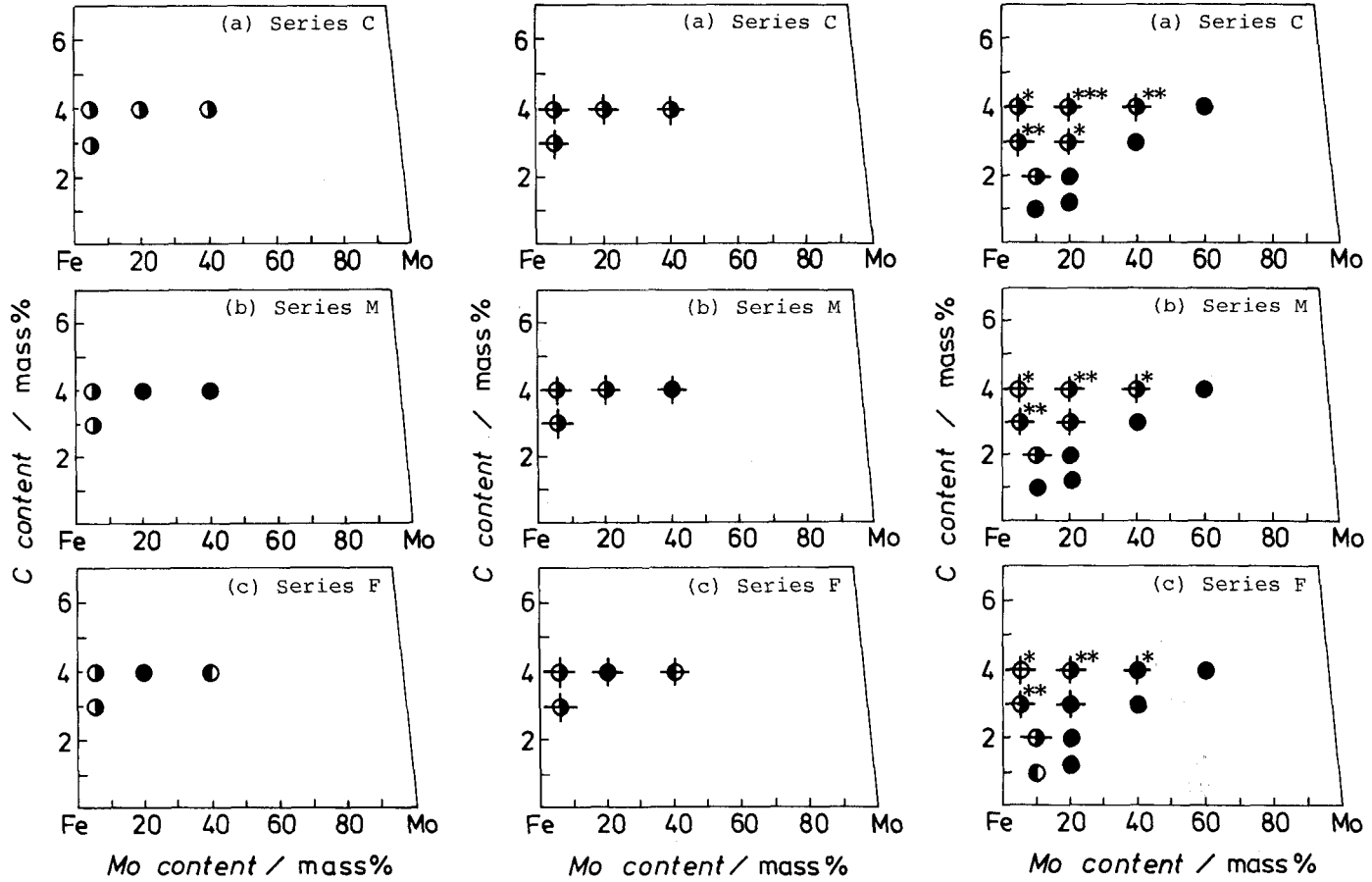


Fig. 4-10 1273 K, 3.6 ks. Fig. 4-11 1323 K, 3.6 ks. Fig. 4-12 1373 K, 3.6 ks.
Phase diagrams of Fe - Mo - C compacts.

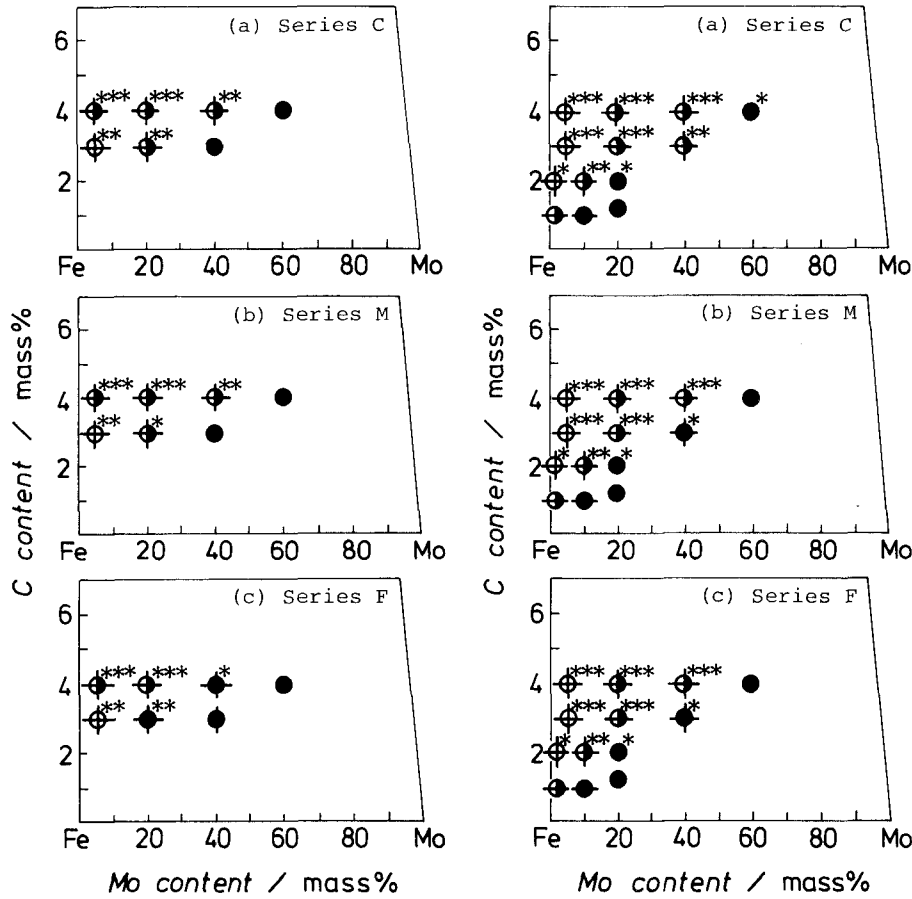


Table 4-3 Symbols used in Figs. 4-10 through 14.

Symbol	Phase
○	(α -Fe)
⊕	Fe ₃ C
⊖	Fe ₂ MoC
●	M ₆ C
◐	M ₂ C

Fig. 4-13 1423 K, 3.6 ks. Fig. 4-14 1523 K, 3.6 ks.
Phase diagrams of Fe - Mo - C compacts.

一方、 M_6C の存在が認められた組成範囲は、温度の上昇に伴って高Mo 低C側に限られて来ている。すなわち、液相生成量の増加に伴って M_6C が認められなくなる傾向にある。

以上のことから、Fe - Mo - C混合圧粉体の焼結過程におけるFe 中へのMo の拡散に関して、Fig. 4-15 に示したような、二つの経路が考えられる。その一つは、(γ -Fe) - Fe_3C - Fe_2MoC 三元共晶による液相生成を介して拡散する経路 (Fig. 4-15 に実線で示す) であり、もう一つは、 M_6C 炭化物を形成し、この炭化物を介して拡散する経路 (Fig. 4-15 に破線で示す) である。また、本研究で得られた結果は、Mo をMo

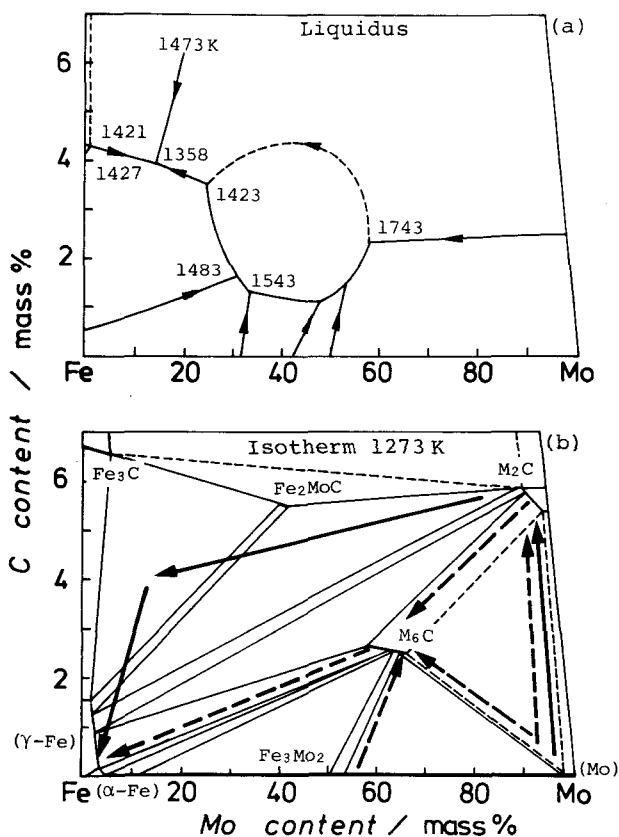


Fig. 4-15 Schematic diagrams showing alloying paths of Fe - Mo - C mixed powder compacts.

カーバイド粉で添加した場合は、液相生成を介した経路が支配的であり、金属Mo 粉あるいはフェロMo 粉で添加した場合、 M_6C の形成を伴う経路が支配的になることを示している。

鋼中の炭化物は、微量組織成分としてその性質に大きな影響を与えるため、その結晶構造ならびに析出形態に関しては、古くから活発な研究が行われ、すぐれた収録や解説がある。⁵¹⁾⁻⁵³⁾ ことにMo は、鋼の重要な合金元素の一つであり、Fe - Mo - C系の炭化物に関しては、武井、⁵⁴⁾ Kuo、⁵⁵⁾ Campbell ら⁵⁶⁾を始め多くの報告がある。一方、その熱力学的性質に関する研究は、比較的少なかったが、近年合金状態図のコンピュータ解析⁵⁷⁾の発展に伴って 1970 年代から詳細な研究ならびに収録がなされている。⁵⁸⁾⁻⁶⁰⁾

Chatfieldら⁵⁹⁾によると、 Mo_2C ならびに M_6C の生成自由エネルギーは、それぞれ次のように表される。

$$^{\circ}G_{MoC_{1/2}}^{M_2C} - ^{\circ}G_{Mo}^{\alpha} - 1/2^{\circ}G_C^{graphite} = -20439 - 8.987 T \text{ J/mol Mo} \quad (4-2)$$

$$^{\circ}G_{MoC_{1/6}}^{M_6C} - ^{\circ}G_{Mo}^{\alpha} - 1/6^{\circ}G_C^{graphite} = -11467 + 1.957 T \text{ J/mol Mo} \quad (4-3)$$

これらの式から明らかなように、生成自由エネルギーは、 Mo_2C 、 M_6C 共に負の大きな値をとっており、これらの炭化物が非常に安定であることを示している。また、それぞれの生成自由エネルギーを温度に対してプロットするとFig. 4-16 のようになる。この図より明らかなように、低温側では M_6C の生成自由エネルギーが小さく、高温側では逆に Mo_2C の生成自由エネルギーが小さくなっている。

混合圧粉体の焼結過程は、非平衡状態の過渡的現象であり、平衡状態の生成自由エネルギーのみで議論することはできないが、Fig. 4-16 の傾向は、Fe - Mo - C混合圧粉体の焼結において、Mo を金属Mo 粉あるいはフェロMo 粉で添加した場合、昇温過程の低温側で M_6C が形成され、さらに温度が上昇してもこの M_6C が非平衡状態のまま残る可能性を示唆するものである。

また、このようなMo 添加方法の違いによる拡散経路の相違を考えることによって、第2章および第3章の結果を説明することができる。すなわち、焼結鋼においてMo を

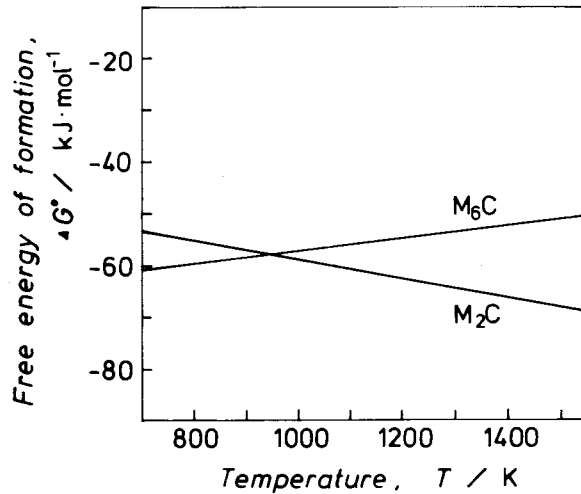


Fig. 4-16 Free energy of formation for M_2C and M_6C in Fe - Mo - C system.⁵⁹⁾

M₀ カーバイド粉で添加すると、液相生成を介した経路をとってM₀ の拡散が進行し、金属M₀ 粉あるいはフェロM₀ 粉でM₀ を添加すると、M₆ C炭化物の生成を介した経路をとって拡散が進行する。したがって、後者の場合、その中心に core としてM₆ Cが形成される。また、前者の方が液相生成量が多く、拡散が促進されたものと考えられる。

さらに、C量が多くなると液相生成量が増え、M₀ を金属M₀ 粉あるいはフェロM₀ 粉で添加した場合においてもM₆ Cの形成は認められず、この液相生成量の増加が拡散の促進に寄与したと考えられる。

4. 4 結 言

焼結鋼におけるM₀ の拡散合金化過程を明らかにするため、Fe 粉、M₀ 線、M₀ 粉、M₀ カーバイド粉および黒鉛粉を種々の組合せで調製した、圧粉体による拡散対を用いて検討を行った。さらに、Fe - M₀ - C三元系について、M₀ をM₀ カーバイド粉、金属M₀ 粉あるいはフェロM₀ 粉で添加し、Fe - Fe₃C - M₀ Cで囲まれた範囲の種々の組成に調製した圧粉体の昇温過程における組織変化を調べ、状態図的検討を行った。得ら

れた結果を要約すると、次のとおりである。

(1) Fe / Mo の拡散対では、Cが存在すると、その界面に炭化物を形成し、Mo の拡散が促進された。

(2) M_0_2C 圧粉体あるいはMo 粉と黒鉛粉を M_0_2C 組成になるよう調製した圧粉体と、Fe 圧粉体あるいはFe - 0.8 % C 圧粉体との拡散対においては、同一組成の拡散対であっても M_0_2C 粉を用いた場合の方が著しくMo の拡散が促進された。

(3) この拡散の程度の差は、固相での拡散のみならず、液相生成の差にも強く影響を受けていると考えられる。

(4) 状態図的検討の結果Fe - Mo - C混合圧粉体の焼結過程におけるFe 中へのMo の拡散経路として、 $(\gamma - Fe) - Fe_3C - Fe_2Mo_3C$ 3元共晶による液相の生成を介して拡散する経路と、 M_6C 炭化物を形成し、この炭化物を介して拡散する経路の二つが考えられる。

(5) Mo をMo カーバイド粉で添加した場合には、液相生成を介した経路が支配的になり、金属Mo 粉あるいはフェロMo 粉でMo を添加した場合は、 M_6C の形成を伴う経路が支配的になると考えられる。

(6) Mo 添加方法の違いによるこのような拡散経路の相違を考えることによって、第2章および第3章の結果を説明することができる。

第5章 焼結鋼の機械的性質を 評価するための方法に関する検討

5.1 緒 言

前章までにおいて、焼結Cr-Mo鋼を混合法によって製造した場合、Mo添加方法の違いにより、それぞれ特徴的な変態組織が得られることを示した。

焼結材料の機械的性質は、気孔のみならず基地組織の影響も少なからず受けると考えられる。特に、上述のような、混合法による焼結合金鋼の場合、合金元素の偏析のために複雑な組織形態を取る。したがって、焼結鋼への合金元素添加を検討する場合、このような微視組織と機械的性質との関係を把握する必要がある。

一方、焼結材料の機械的性質に関しては、多くの報告があり、²⁴⁾ その静的引張性質に対して種々の理論式あるいは実験式が提唱されている。しかし、これらの多くは、鉄単味の焼結鉄に関して、主として多孔率のみに着目して導かれたものであり、基地組織の性質についての考慮は、ほとんどなされていない。

さらに、焼結材料の機械構成部品への適用が増加するのに伴い、静的引張性質のみならず、疲れ強さに対する検討もその重要性を増してきている。このため、焼結材料の疲れ強さに関する報告は、数多く見られるが、⁶¹⁾ 疲れ破壊挙動に関する検討は少なく、最近その破面形態に着目した二、三の検討⁶²⁾⁻⁶⁴⁾ が見られる程度である。

そこで、本章では、気孔のみならず基地組織の影響をも考慮した機械的性質の評価法に関する基礎的知見を得るため、原料粉粒度ならびに炭素量を変化させた焼結炭素鋼の静的引張試験および疲れ試験を行い、変形破壊挙動に及ぼす基地組織の影響について、その破面形態に着目して検討した。

5.2 実験方法

5.2.1 試料調製法

本研究に用いた原料粉は、噴霧鉄粉および天然黒鉛粉であり、その化学組成および粒度分布をTable 5-1 に示した。

原料鉄粉を、+145、-145 +250 および -250 mesh (それぞれ >105 、 $105 \sim 63$ および $< 63 \mu\text{m}$) にふるい分けし、それぞれの粒度について焼結後の炭素量が、0.2、0.4 および0.8 %となるよう黒鉛粉末を添加混合した。

加圧成形は、JSPM 標準引張り試験用金型を用い、原料鉄粉粒度の違いによらず焼結後の試験片の密度が同じになるよう、578~617 MPa で行った。なお、成形に際し、10 %ステアリン酸亜鉛-トリクロルエチレン溶液を、潤滑剤として金型に塗布した。

焼結は、1523 K、3.6 ks、真空中 ($\sim 10^{-2}\text{Pa}$) で行い、焼結後炉冷した (平均冷却速度：0.06 K/s)。

Table 5-1 Properties of powders.

Powder	Chemical composition / mass%	Particle size distribution / mass% in mesh	
Atomized Fe powder	C : 0.006 P : 0.008 S : 0.013 Si : Tr. Mn : 0.20	+100	7.1
		-100 +145	17.0
		-145 +200	25.1
		-200 +250	12.7
		-250 +300	13.2
		-300 +350	3.3
		-350	21.2
Graphite powder	purity : 99.5	mean particle size : 6.0 μm	

5. 2. 2 顕微鏡組織

焼結後の試験片の微視組織および気孔組織を光学顕微鏡で観察し、結晶粒度、気孔の大きさならびに分布状態を線分析法によって測定した。なお、気孔組織顕出のための試料研磨は、腐食と研磨をくり返し行う方法⁶⁵⁾によった。

5. 2. 3 静的引張試験

静的引張試験は、Fig. 5-1 に示した JSPM 標準引張り試験片⁶⁶⁾を用い、最大容量 49 kN のインストロン型万能材料試験機を使用して、クロスヘッドスピード 1.67×10^{-5} m/s で行った。試験に際して、標点間距離 25 mm の伸び計を試験片に装着した。なお、試験は、各試料につき少なくとも 4 本の試験片を用いて行った。また、試験片の表面状態の影響、特に後述の疲れ試験においてバリからのき裂の発生を避けるため、表面をエメリーペーパー (#180~1200) で軸方向に研磨し試験に供した。

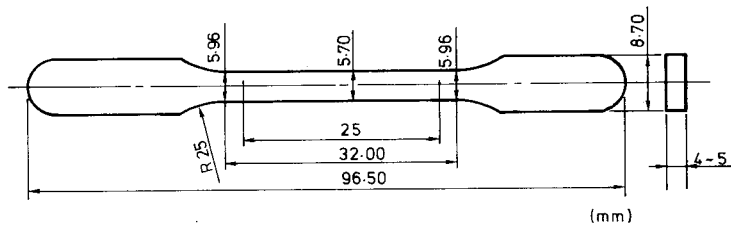


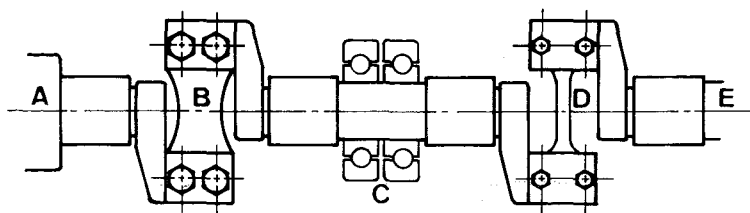
Fig. 5-1 Shape and dimensions of specimen.

5. 2. 4 疲れ試験

疲れ試験は、最大容量 19.6 Nm のシェンク式平面曲げ疲れ試験機（くり返し数 30 Hz）を用い、完全両振りで行った。試験片は、静的引張試験と同じく、JSPM 標準引張試験片を用い、静的引張試験と同様、表面を研磨して試験に供した。

耐久限は、データ再分類法⁶⁷⁾によって求めた。

なお、本研究に用いた疲れ試験機は、試験片の大きさに制限を受けやすい焼結材料において小さい試験片で精度よく試験できるように、とくに設計したものである。Fig. 5-2 に示したように、クランク-連接棒機構によってくり返しねじりを受ける駆動ヘッド（E）



A: Fixed head B: Load cell C: Ball bearing
D: Specimen E: Cyclic torsion head

Fig. 5-2 Schematic drawing of fatigue testing machine.

と固定ヘッド（A）の間に、二組の肘形に曲った腕を持ったホルダーを有しており、この駆動ヘッド側のホルダーに試験片（D）が装着される。また、試験片に負荷されるモーメントは、固定ヘッド側のホルダーに装着されたロードセル（B）によって検出され、ペンレコーダーあるいはシンクロスコープによって読取られる。ロードセルの検定は、試験片ホルダーに検定用アームを取付け、このアームの先端におもりをつり下げることによって静的に行われる。

5. 2. 5 破面観察および破断部断面の観察

試験後の破面を走査型電子顕微鏡（以下SEMと略記する）で観察し、定量的に解析した。また、試験片軸方向断面を光学顕微鏡で観察した。

5. 3 実験結果と考察

5. 3. 1 供試材の性質

得られた試料の諸性質を、Table 5-2 に示した。密度は、原料粉粒度にかかわらず等しくなっていたが、気孔の分布形態は、原料粉粒度によって異なり、原料粉粒度が小さくなるにしたがって、すなわちA材、B材、C材の順に気孔が小さく、密に分布していた。

基地組織は、炭素鋼の焼きなまし組織であり、いずれの試料においてもフェライト・パーライト組織で炭素量の増加に伴ってパーライト量が増えている。また、基地組織の結晶

Table 5-2 Properties of specimens.

Series		A	B	C
Designation of specimen	Carbon content / mass%	0.2	0.4	0.8
		2A	2B	2C
		4A	4B	4C
		8A	8B	8C
Particle size of Fe powder / μm , (mesh)		>105 (+145)	105~63 (-145 +250)	<63 (-250)
Compacting pressure / MPa		578	598	617
Density / Mg m^{-3}		7.05±0.05	7.05±0.05	7.05±0.05
Porosity / vol.%		10.4±0.07	10.4±0.07	10.4±0.07
Mean pore size / μm		8.8±0.06	8.2±0.06	4.6±0.06
Mean free distance of pore / μm		79 ±0.5	74 ±0.5	41 ±0.5
Grain size / μm *		29 ±0.2	25 ±0.2	15 ±0.2

*: Ferrite grain sizes of specimens containing 0.2%C (2A, 2B, and 2C).

粒度は、原料粉粒度が小さくなるに従って小さくなっていった。

原料鉄粉が細かいほど、鉄粉を構成する結晶粒径が小さく、⁶⁸⁾ また焼結中の結晶粒の成長は、気孔によって抑制される。したがって、この両者の効果により焼結体の結晶粒度に差が生じたと考えられる。

5. 3. 2 静的引張性質

静的引張試験の結果を Fig. 5-3 に示した。なお、焼結材料の降伏点に関しては、議論のあるところではあるが、^{69) 70)} ここでは、荷重-伸び線図に急激な折れ曲りの生じている点(後述)を降伏点とした。また、0.2 %耐力の測定に際して、その弾性率が問題になるが、^{71) 72)} これは、荷重-伸び線図のほぼ弾性域と見なされる直線部分の傾きから求めた。

降伏強さ、あるいは0.2 %耐力 (σ_{ps}) および静的引張強さ (σ_{uts}) は、いずれも炭素量の増加に伴って高くなっており、原料粉粒度の違いによる σ_{ps} の差は、ほとんど認められなかった。また、 σ_{uts} においても、炭素量の少ない領域、すなわち、基地組織の強

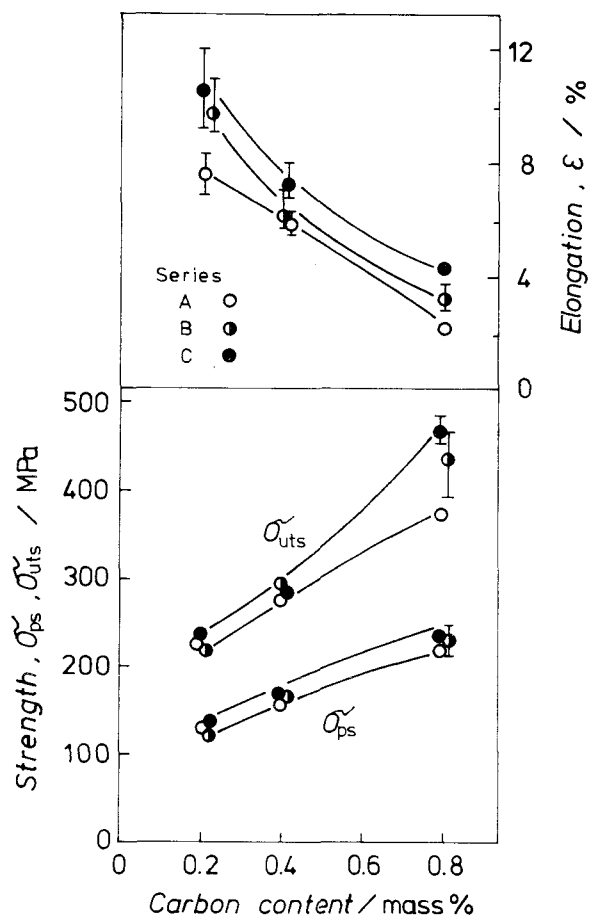


Fig. 5-3 Static tensile properties of sintered carbon steels.

度水準の低い領域では、 σ_{ps} と同様、原料粉粒度の違いによる差は、ほとんど認められなかったが、基地組織の強さが大きくなるとその差が大きくなり、原料粉粒度が小さい程高い値を示した。

一方、伸びは、いずれの炭素量においても原料粉粒度の小さいものほど大きく、A材、B材、C材の順に大きくなっていった。

このような、原料粉粒度の違いによる静的引張性質の差は、気孔形態の違いと結晶粒径の差の両者の影響を受けると考えられる。そこで、この静的引張性質の相違を検討するた

め、Fig. 5-4 に応力-ひずみ線図を示した。焼結鋼においても、0.2 %Cおよび0.4 %Cの試料においては、軟鋼溶製材の降伏現象と類似の応力の低下あるいは停滞が見られた (Fig. 5-4のa点)。

一般に、溶製材の場合、この降伏伸びの領域において応力は一定であり、その応力は、結晶粒径が小さくなるほど高くなる。また、この降伏伸びの大きさも結晶粒径に依存し、結晶粒が小さくなるにしたがって大きくなること知られている。⁷³⁾

焼結鋼の場合、この降伏伸びに相当する部分においても応力は上昇しており、その上昇の程度は、A材よりC材の方が大きかった。その結果、降伏点 (a点) の応力は、原料粉粒度にかかわらずほぼ等しいが、降伏伸びから加工硬化過程へ移行するb点の応力は、C材で幾分高くなる傾向を示した。

このことは、次のように考えることができる。このような材料の降伏は、気孔による応力集中部で起り、気孔の大きさ、気孔間の平均距離に差があっても、個々の気孔形状が同じであり、その分布形態が相似的であれば、応力集中の程度は同じであると考えられる。

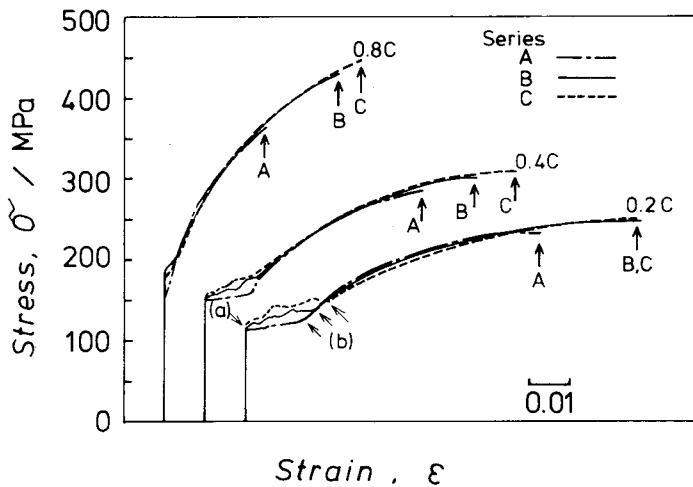


Fig. 5-4 Stress - strain curves of sintered carbon steels. Arrows A, B, and C show fractured points of specimens, series A, B, and C. Slant arrows indicate pseudo yield points, (a), and general yield points, (b).

このため、a点の応力には差が現れない。一方、基地組織中をリューダース帯が広がって
いくために必要な応力は、結晶粒度に依存する。⁷⁴⁾ このため、降伏伸び領域から加工硬化
領域へ移行するb点の応力は、結晶粒の小さいC材で大きくなる。

したがって、a点とb点の間では、応力集中の程度の大きな領域から順次降伏して行
くため、このような応力の上昇が応力-ひずみ線図の上に現れるものである。

次に、加工硬化過程における応力-ひずみ線図は、原料粉粒度の違いによらず、ほぼ重
なっていた。また、Photo. 5-1 に示した破断後の試験片断面から明らかなように、巨視
的にはネッキングが認められず、応力-ひずみ線図における最大応力の点と試験片の破断
応力は、ほぼ一致していた。さらに、破断後の断面における多孔率は、破断部のごく近傍
で 19 ~ 20 %、破断部より少し離れた点から試験片全体にわたっては、およそ 15 %と

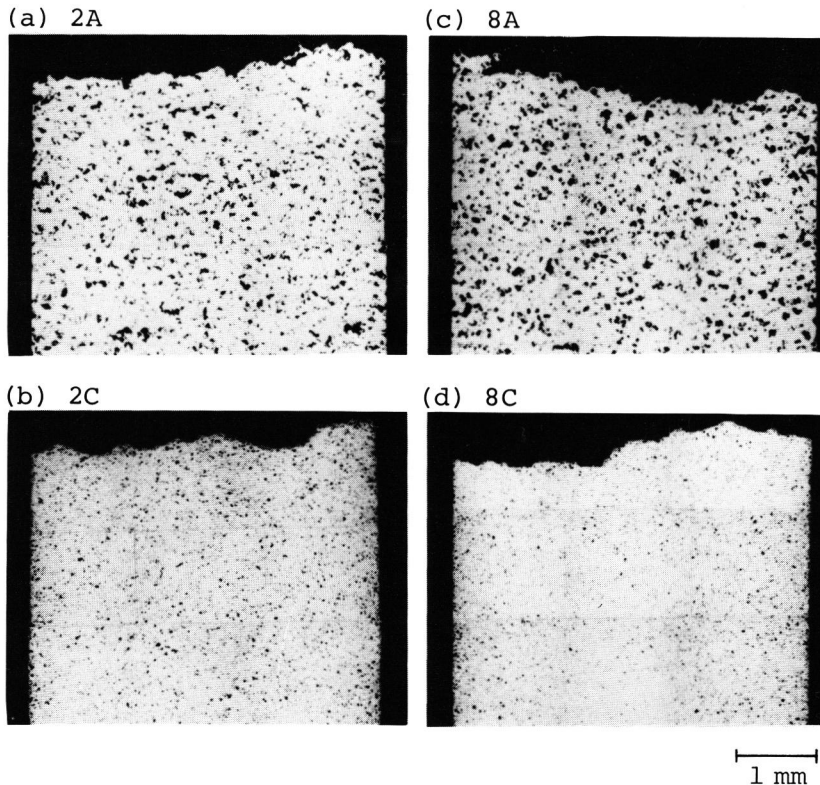


Photo. 5-1 Macroscopic appearance of fractured sections.

なっており、この多孔率は、原料粉粒度、炭素量にかかわらずほぼ等しかった。

これらのことから、加工硬化過程における変形挙動に関して、原料粉粒度の違いによる差は認められず、静的引張強さの差は、破断部の延性に依存していると考えられる。

5.3.3 静的引張破面

SEMによる破面観察の結果を Photo. 5-2 に示した。破断部の巨視的様相が、ネッキングを伴わない、比較的平坦な脆性的特徴を持ったものであるのに対し、その微視的様相は、ディンプルパターンを主体とした延性的なものであった。さらに、破面上に現れる気孔の内面、すなわち破面上の多孔率は、Photo. 5-1 に示した断面観察の結果から予想されるより著しく多くなっていた。

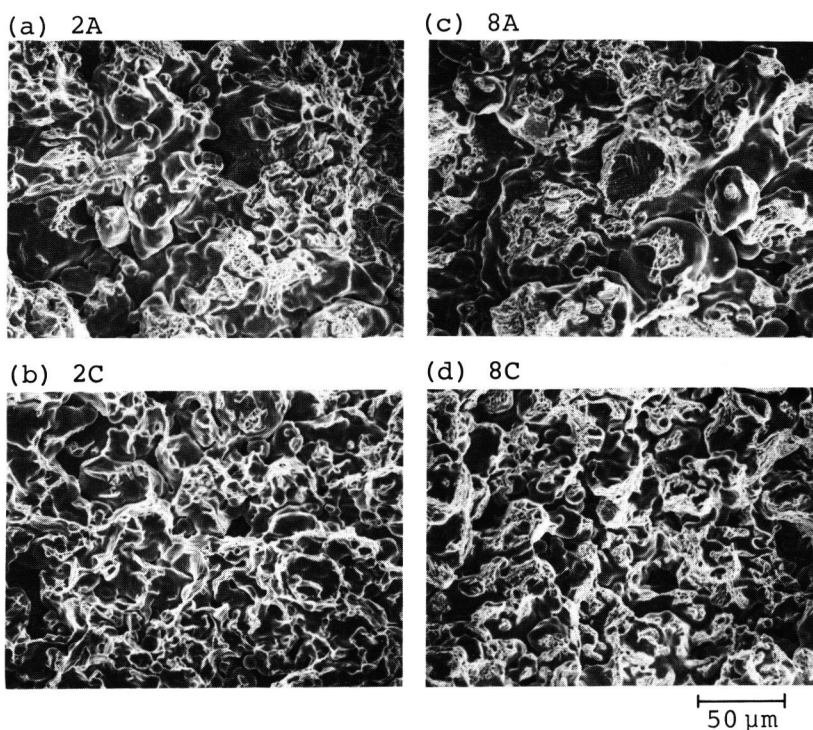


Photo. 5-2 Fracture appearance after static tensile test.

この破面上の多孔率、 P_A を測定した結果を Fig. 5-5 に示した。試料の多孔率がおよそ 10 %、破断後の断面に現れた多孔率が、破断部近傍で 19 ~ 20 %であったのに対し、破面上の多孔率、 P_A は、強度が高く延性の小さい 0.8 % C の試料においても 65 ~ 75 %、強度が低く延性の大きな 0.2 % C の試料においては、75 ~ 93 %にも達しており、いずれの強度水準においても、原料粉粒度の大きな A 材が小さく、原料粉粒度の小さい C 材が最も大きな値を示した。

このような、破面上の多孔率と静的引張強さとの関係について、Exner⁷⁵⁾ は、気孔による有効断面積の減少による引張り強さの低下という観点から検討し、Fig. 5-6 (b)

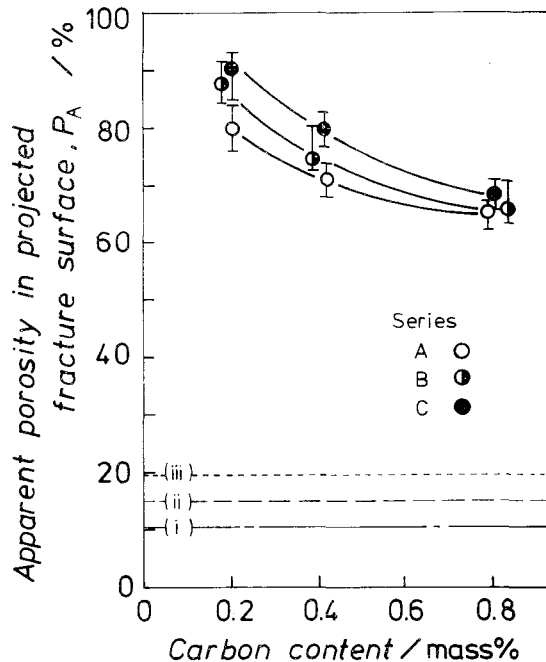


Fig. 5-5 Apparent porosity in projected fracture surface.

- (i) : Initial porosity of specimens.
- (ii) : Porosity of fractured specimens.
- (iii) : Porosity of fractured specimens
in the vicinity of fractured surface.

に示すモデルによって説明している。すなわち、試料の多孔率 P は、Fig. 5-6 (a) に示すように、線分 A-A' 中に占める気孔の割合で表される。一方、実際の破断は、Fig. 5-6 (b) に示したように最もつながりやすい気孔をつなぐような形で起り、このため有効断面積減少の割合は、 $(1 - P)$ より大きくなる。しかしながら、焼結鉄の引張り強さは、このモデルから予想される値より小さい。彼等は、この理由として、変形過程においても気孔からき裂が生じること、および応力集中の影響をあげている。

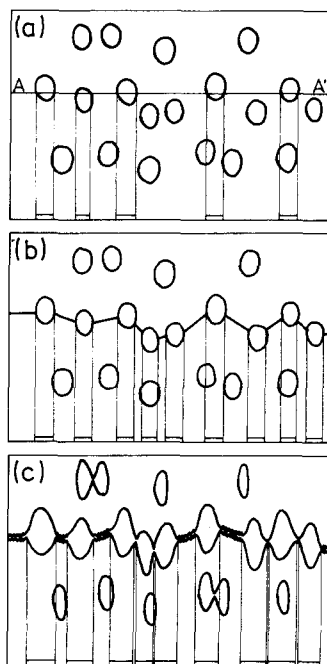


Fig. 5-6 Schematic diagrams to illustrate measurement of porosity, (a), and models of pore coalescence, (b) and (c).

さて、延性破壊の機構については、古くから多くの検討がなされており、⁷⁶⁾ ボイドの連結機構から、1) 内部ネッキング、⁷⁷⁾ 2) せん断クラック ⁷⁸⁾ および 3) ボイドの成長 ⁷⁹⁾ などの説が提案されている。また、奥野ら ⁸⁰⁾ は、ランダムに分布する円形ボイドの連結についてシミュレーションを行っており、ボイドとボイドとの間隔が狭い場合、すなわち

ポイドの体積率が大きいときには、内部ネッキングが支配的であり、ポイドの間隔が広くなると、すなわちポイドの体積率が小さくなると、せん断クラックが生じやすくなることを示している。また、本研究の試料のように、多孔率が 10 %程度の場合には、ほとんどのポイドが内部ネッキングによって連結し、破断に至ることが示されている。

そこで、このような観点から個々の破面を検討すると、Photo. 5-3 に示したように、その形態から六つに分類することができる。また、これを模式的に表すと Fig. 5-7 のようになる。Fig. 5-7 の (a)~(f) は、それぞれ Photo. 5-3 の (a)~(f) に対応したもので、Fig. 5-7 において点線は、試験前のネック部の形状を、実線は、破断後の形状を示している。Photo. 5-3 より明らかなように、(a)、(b) および(c) においては、気孔内面に多くのすべり模様が認められ、ネック部で大きな塑性変形を伴っていることを示している。したがって、気孔に着目して考えると、Fig. 5-7 (a)、(b) および(c) に示したように、気孔が大きく広がることになる。これに対し、(d)、(e) および(f) の破面においては、塑性変形のあとがほとんど認められず、気孔も広がっていない。

このような破面形態は、試験片の基地組織と密接な関係がある。すなわち、(a) および(b) は、いずれもフェライト部の破面形態であり、炭素量の少ない試料で多く見られるものであるが、同じ 0.2 % C の試料においても、基地組織の延性が大きい C 材では (a) の破面が A 材に比べて多く認められた。(c)、(d) および(e) は、パーライト部の破面形態であり、炭素量の増加に伴って延性的な(c) の破面が少なくなり、より脆性的な (d)、(e) の破面の割合が多くなっていた。さらに、(f) は、フェライト部におけるへき開破面であり、室温での静的引張試験においてもこのような破面がしばしば認められることは、気孔と基地組織との関連において局部的に複雑な応力状態を生じていることを示唆するものである。⁸¹⁾⁸²⁾

つまり、ネック部での破壊は、基地組織の微視組織的因子ならびに応力状態に依存し、基地組織の延性が大きいほど破面上に現れる気孔内面の割合、すなわち破面上の多孔率が大きくなる。これは、焼結鋼の破壊が Fig. 5-6 (c) に示したように、主として気孔と気孔との内部ネッキングによる連結で起り、その結果、破面上の多孔率が断面観察の結果から予想されるより著しく多くなることを示している。

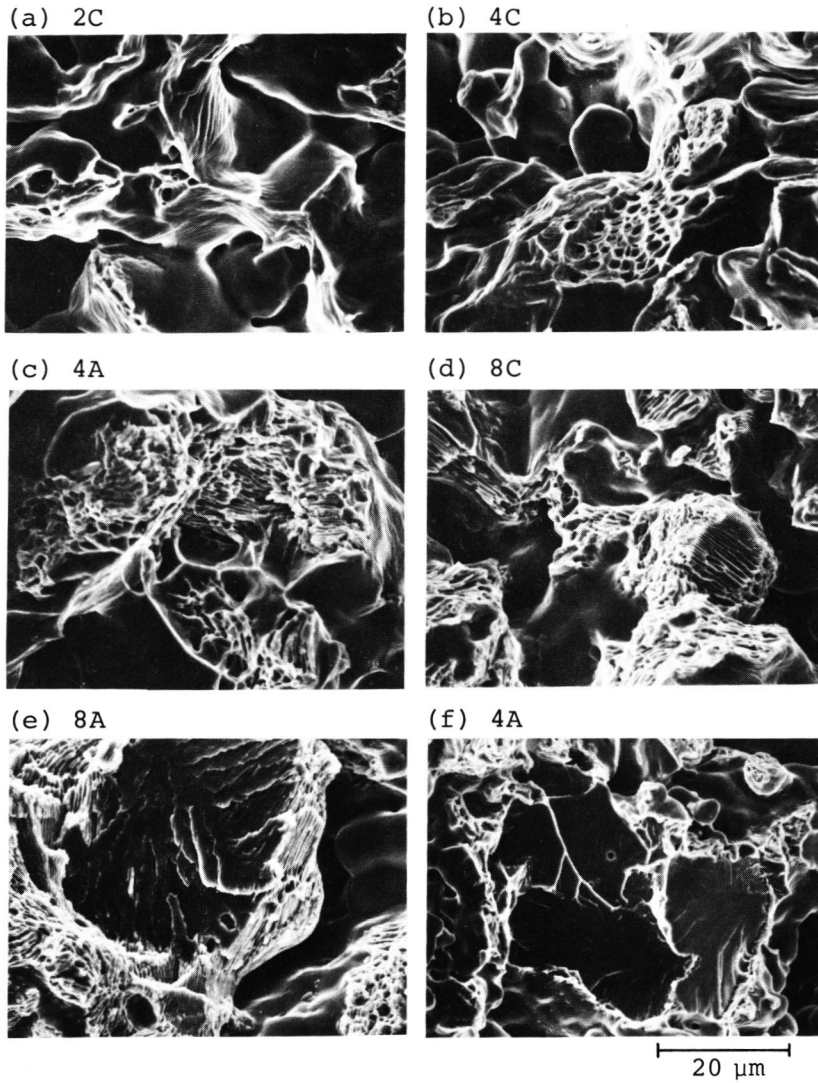


Photo. 5-3 Microscopic fracture appearance
after static tensile test.

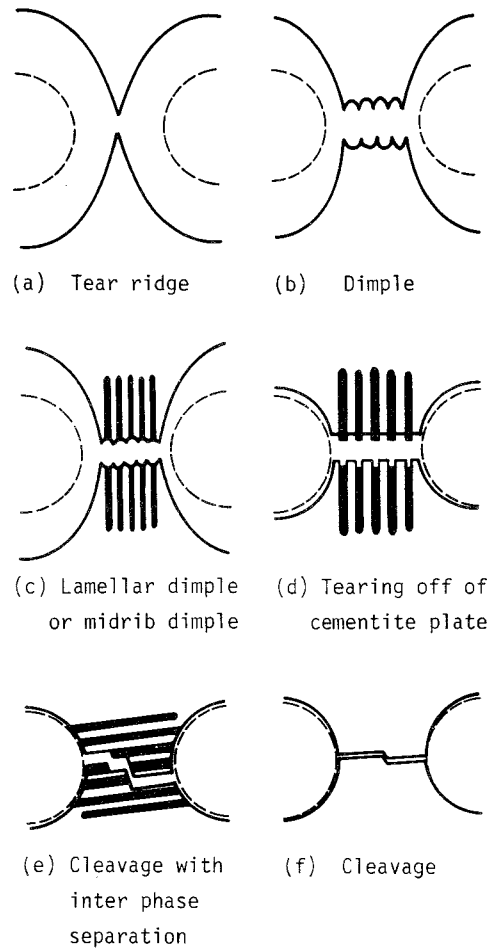


Fig. 5-7 Schematic diagrams to illustrate microscopic fractured appearances of sintered carbon steels. (a) - (f) correspond to (a) - (f) in Photo. 5-3.

したがって、このような多孔質焼結材料の破壊機構を検討する場合、Photo. 5-3 に示したような、個々の破面形態の生じている割合について定量的に検討することが望まれるが、これら個々の破面形態の割合は、破面上の多孔率 P_A に反映されるため、この P_A が焼結鋼の破壊挙動を検討するための一つの指標になり得ると考える。

5.3.4 疲れ強さ

疲れ試験の結果を Fig. 5-8 に示した。耐久限は、炭素量の増加、すなわち基地組織が強くなるに従って上昇した。また、同じ炭素量で比較した場合、原料粉粒度の小さいもの程高い値を示し、A材、B材、C材の順に高くなっている。この傾向は、5.3.2項で示した静的引張試験の結果と同様であった。さらに、同じくり返し応力で比較した場合の破断までのくり返し数も、原料粉粒度の小さいもの程大きかった。

これらの結果は、疲れ強さが静的引張強さの上昇に伴って高くなることを示している。

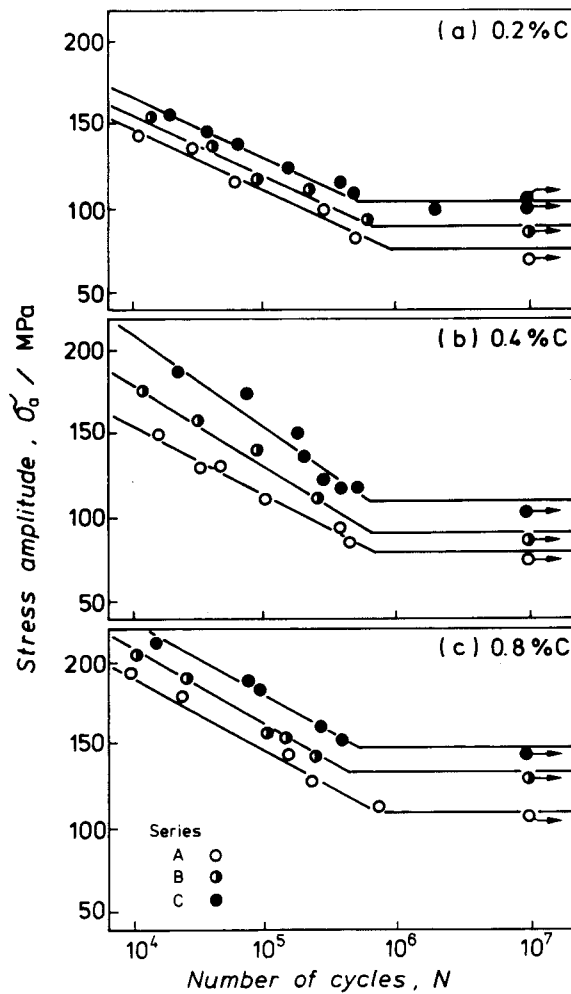


Fig. 5-8 $S-N$ curves of sintered carbon steels.

5.3.5 破面形態および断面に現れるき裂

Rodziňák ら⁶⁴⁾によると、焼結鉄の $S-N$ 曲線において疲れ寿命を示す傾斜部は、一本の直線とはならず、不連続を生じ、この不連続を生じる応力が動的降伏応力に相当するとしている。また、この不連続を生じた点よりくり返し応力の高い領域を、低サイクル疲れ (low cycle fatigue)、この点よりくり返し応力の低い領域を、高サイクル疲れ (high cycle fatigue) と呼び、その破面において、低サイクル疲れの領域では、粉末粒子間のネック部での延性的なディンプル破面がしばしば認められ、高サイクル疲れの領域では、ストライエーション状模様が支配的になることを示している。

本研究の結果では、 $S-N$ 曲線におけるこのような不連続は、明らかではないが、くり返し応力水準の違いによって当然その破面形態にも差が生じると考えられる。そこで、Fig. 5-9 に示したように、くり返し応力、 σ_a を静的引張試験における降伏応力あるいは 0.2 %耐力、 σ_{ps} で割った値、 σ_a / σ_{ps} とくり返し数、 N の関係を求め、この値が 1 より大きい領域を低サイクル疲れ、耐久限直上のくり返し応力の領域を高サイクル疲れと

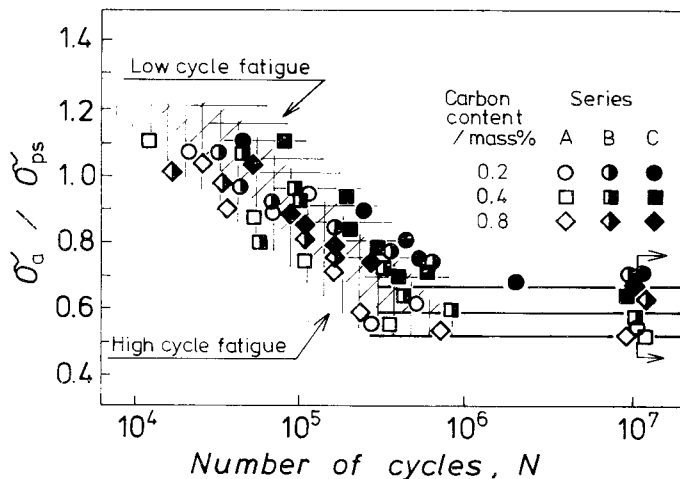


Fig. 5-9 Normalized $S-N$ curves to reveal relationship between ratio of stress amplitude to monotonic yield stress, σ_a / σ_{ps} , and number of cycles to failure, N .

呼び、このそれぞれについての破面を観察した。低サイクル疲れおよび高サイクル疲れ領域のくり返し数は、それぞれ $(3\sim 5)\times 10^4$ および $(3\sim 8)\times 10^5$ であり、Rodziňák らの結果とほぼ対応している。

また、疲れ試験による破面は、き裂の進展に伴ってその形態が変化するため、Fig. 5-10 に示したように、き裂の伝ば領域である試料表面部と、巨視的には最終破断部である試料中央部に分けて観察した。

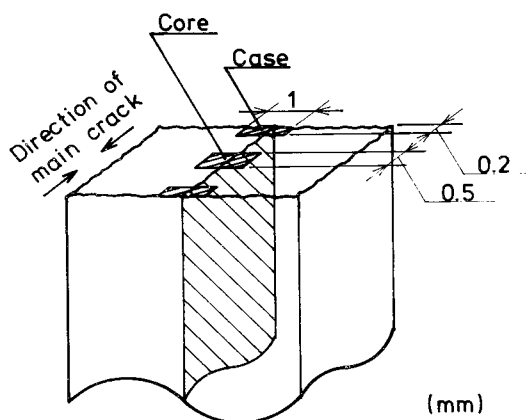


Fig. 5-10 Positions for fracture surface observation and measurement of apparent porosity in projected fracture surface, and sectioning of specimens for micro-crack observation.

SEMによる破面観察結果の一例を Photo. 5-4 に示した。焼結鋼の疲れ破面では、巨視的には疲れき裂の伝ば領域である表面部においても、静的破壊機構による破面が認められ、巨視的には最終破断部でも、疲れ破壊機構による破面が見られた。

ここで、ストライエーションあるいはストライエーション状模様が認められるような、応力のくり返しに対応して破面が形成されている部分を疲れ破壊機構 (cyclic fracture mode) による破面、またディンプル、へき開など静的引張試験の破面に見られるような、微視組織に関連した破壊機構による破面⁸³⁾ が認められる部分は、応力くり返し中の一回の引張り応力によって破断した部分と考え、静的破壊機構 (monotonic fracture mode) による破面と呼ぶことにする。

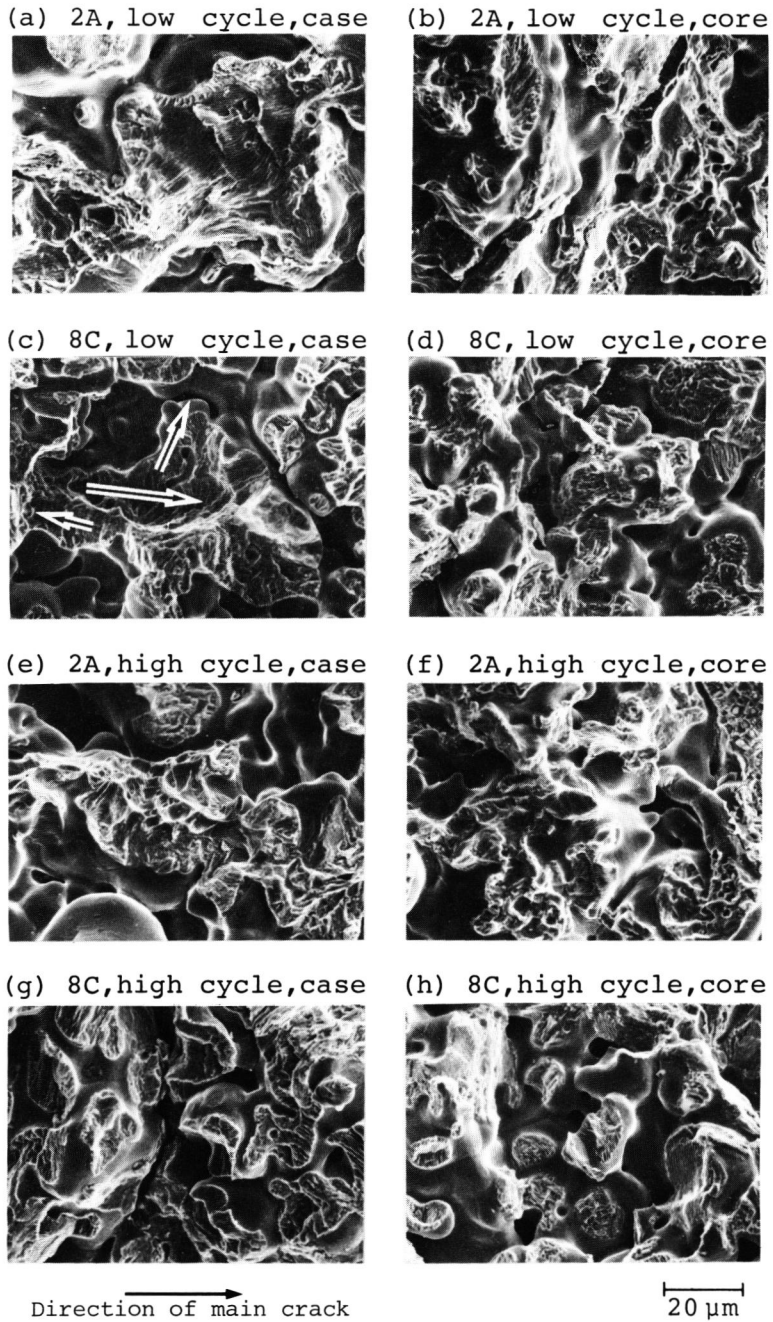
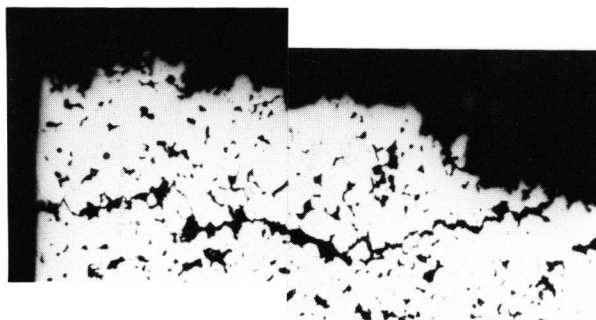


Photo. 5-4 Fracture appearance after fatigue test. Arrows in fractograph (c) indicate microscopic crack propagating directions.

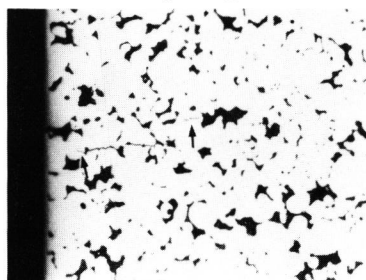
次に、破断後の試験片断面を観察した結果の一例を、Photo. 5-5 に示した。Photo. 5-5 (a) は、0.4 % C の C 材、4 C の低サイクル疲れ破断部に見られたサブクラックであり、気孔と気孔との間がポイド状あるいはき裂状につながって破壊が進行していた。これは、破面観察の結果と対応して、焼結鋼の疲れ破壊過程において疲れき裂と静的破壊機構が混在することを示している。

Photo. 5-5 (b) は、0.8 % C の C 材、8 C の高サイクル疲れ領域で破断した試料の破断部から少し離れた位置の断面を示したもので、気孔と気孔とをつなぐような形でき裂が認められた。また、気孔から試料表面部へ向うき裂も認められた。これらのき裂が、網目状に表面からのき裂とつながっているのではなく、それぞれ独立して存在しているものであることは、試料を研磨しながら深さ方向に連続して観察することによって確かめた。

(a) 4C, low cycle



(b) 8C, high cycle



100 μm

Photo. 5-5 Sections of fractured specimens to reveal micro-cracks.

以上の結果から、焼結鋼の疲れ破壊は、主き裂前方の気孔から疲れき裂が生じ、これらのき裂をつなぐように静的破壊機構、あるいは疲れ破壊機構によって主き裂が進展して行くことによると考えられる。

5.3.6 破面上の多孔率

疲れ破壊破面への静的破壊機構による破面の混在は、焼結材料のみでなく、一般溶製材においても見られ、その微視的破壊機構の正確な把握が、疲れ破壊挙動に及ぼす微視組織的因子の影響を検討する上で重要であると考えられている。⁸⁴⁾

しかしながら、一般に鉄鋼材料では、明瞭なストライエーションが現れにくく、⁸⁵⁾特に焼結材料の場合、前項で示したように微視的き裂の進展方向が巨視的なき裂の進展方向と一致せず、極端な場合には完全に逆方向になることもある。このことが、焼結材料において疲れ破壊機構による破面と静的破壊機構による破面とを区別して定量することを困難にしている。

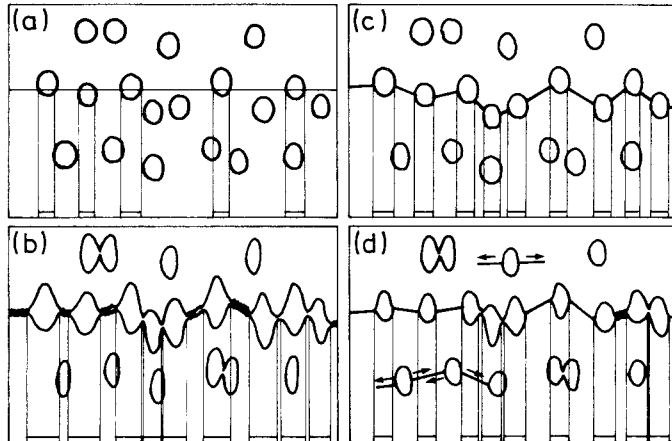


Fig. 5-11 Schematic diagrams to illustrate porosity of specimen (a), and apparent porosity in projected fracture surface of monotonic fracture mode (b), cyclic fracture mode (c), and mixture of both modes (d).

さて、5. 3. 3項において、静的引張試験における破面の場合、破面上に現れる多孔率、 P_A によってその破壊様式を表現できることを示した。ここで、その手法を疲れ試験における破面に適用することを試みた。すなわち、Fig. 5-11 に示したように、試料の多孔率、 P は、任意の長さの線分中に占める気孔の割合で表される (Fig. 5-11 (a))が、静的引張破壊は、主として気孔と気孔との間のネック部での内部ネッキングによって気孔が連結することで起るため、破面上に現れる多孔率、 P_{AS} は、試料の多孔率、 P より著しく大きくなる (Fig. 5-11 (b))。一方、疲れ試験において、き裂の進展がすべて疲れ破壊機構により、疲れき裂が近接する気孔間をつなぐ形で起るとすると、その破面上に現れる多孔率、 P_{AT} は、Fig. 5-11 (c) のようになる。しかしながら、前項で示したように、焼結鋼の疲れ破壊にはこの両者の機構が混在しており、実際の破壊は、Fig. 5-11 (d) で表されるようになる。このため、疲れ破壊における破面上の多孔率、 P_{AF} は、 P_{AS} と P_{AT} の間の値をとると考えられる。

Fig. 5-12 に P_{AF} の測定結果を示した。低サイクル疲れ領域において、巨視的には最終破断部である試験片中央部での P_A は、静的引張試験の場合とほぼ等しく、疲れき裂の進展領域である試料表面部では、 P_A が小さくなっていた。一方、高サイクル疲れ領域においては、表面部、中央部とも、低サイクル疲れの場合に比べ P_A が小さく、また炭素量の変化による差も少なかった。

今、疲れ試験の破面において、破面上に現れる気孔内面を除いた部分に対する疲れ破壊機構による破面の割合を疲れ破面率、 f_c とすると、

$$P_{AF} = P_{AT} \cdot f_c + P_{AS} \cdot (1 - f_c) \quad (5-1)$$

P_{AF} : 疲れ試験における破面上の多孔率

P_{AT} : Fig. 5-11 (c) で表される多孔率

P_{AS} : 静的引張試験における破面上の多孔率

となる。ここで、 P_{AT} として、均一に分布した球状気孔に対して Eudier⁸⁶⁾ によって導かれた、

$$P_{AT} = 1.21 \cdot P^{2/3} \quad (5-2)$$

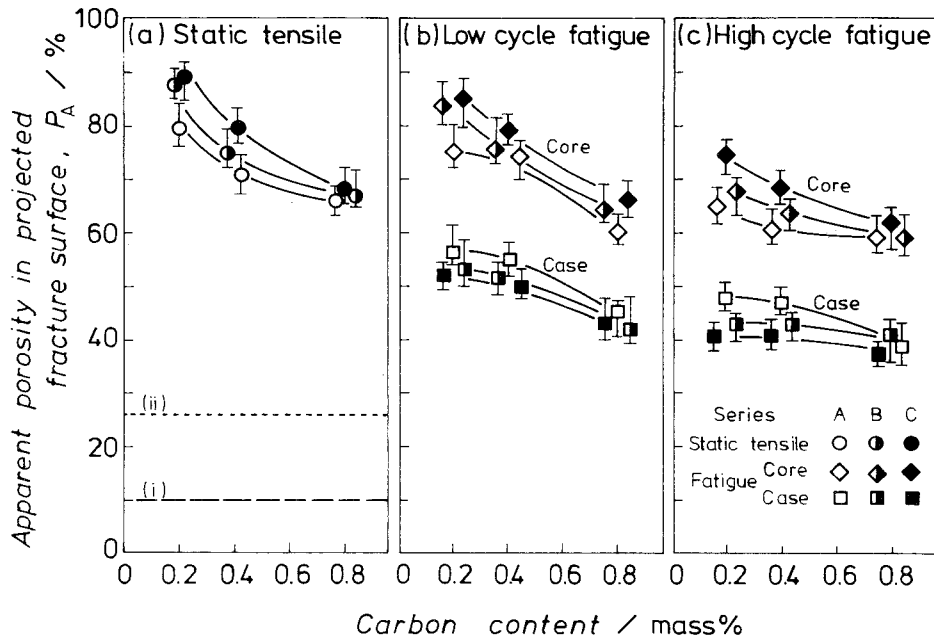


Fig. 5-12 Apparent porosity in projected fracture surface.
 (i) : Initial porosity of specimen.
 (ii) : Effective porosity after Eudier's model.⁸⁶⁾

を用いて f_c を求めると、Fig. 5-13 のようになる。なお、(5-1) 式では、くり返し応力下で生じる静的破壊機構と静的引張試験における破壊機構とが同じであると仮定している。また、 P_{AT} として、(5-2) 式で示した均一に分布した球状気孔に対して導かれた値を用いているが、実際には気孔形状および分布形態の影響を受けるであろう。したがって、Fig. 5-13 に示した値は、必ずしも厳密なものとは言えないが、このような仮定をしても以下の議論は成り立つと考えられる。

Fig. 5-13 に示したように、巨視的最終破断領域の疲れ破面率は、低サイクル疲れ領域で 0 ~ 10 %、高サイクル疲れ領域では 15 ~ 30 %であった。一方、試験片表面部での疲れ破面率は、低サイクル疲れの場合 40 ~ 60 %、高サイクル疲れにおいても 50 ~ 80 %であった。いかえると、試料表面部のき裂進展領域においても、高サイクル疲れの場合 20 ~ 50 %、低サイクル疲れにおいては 40 ~ 60 %もの静的破壊機構による破

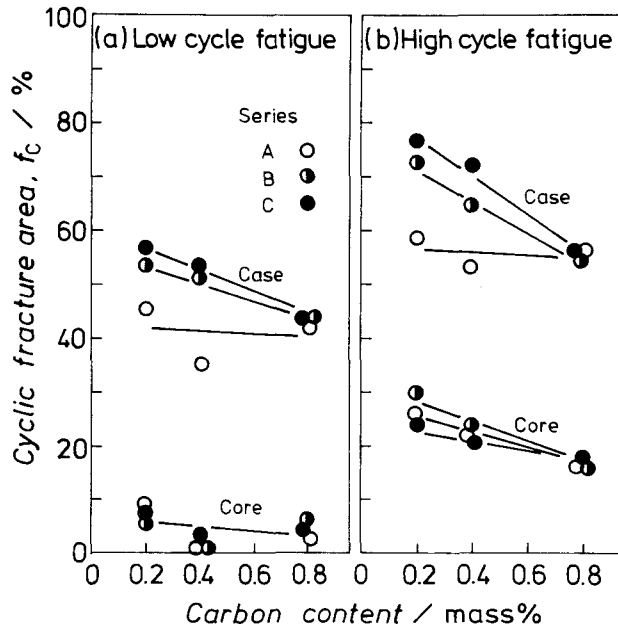


Fig. 5-13 Cyclic fracture area calculated from equations (5-1) and (5-2).

面が混在していることになる。この静的破壊機構による破面の割合は、炭素量の増加と共に大きくなっていった。また原料粉粒度の大きなA材において、粒度の小さなC材に比べ多くの静的破壊機構による破面が含まれていた。

このことは、静的引張強さが低く、延性の小さなA材において、疲れき裂が主き裂と静的破壊機構によって容易につながるのに対し、C材では、疲れ破壊機構によるき裂の進展が支配的であることを示すものと考えられる。

このような、原料粉粒度の違いによる疲れ破壊挙動の差が、気孔の分布形態の差に起因するのか、基地組織の性質の差によるのかは明らかでないが、この破面上の多孔率は、焼結材料の疲れ破壊挙動を検討する上で、静的引張破壊挙動を検討する場合と同様、有力な手段となり得る。

5.4 結 言

原料鉄粉粒度ならびに炭素含有量を変えた焼結炭素鋼を用いて、静的引張試験および疲れ試験を行い、焼結鋼の変形破壊挙動に及ぼす気孔と基地組織の影響について、主としてその破面形態に着目して検討した。得られた結果を要約すると、次のとおりである。

(1) 焼結鋼の破面は、巨視的にはネッキングを伴わない比較的平坦な脆性的特徴をもったものであるが、その微視的様相は、ディンプルパターンを主体とした延性的なものであった。

(2) 破面上に現れる気孔の内面、すなわち破面上の多孔率は、破断部断面の観察結果から予想されるより著しく大きかった。この破面上の多孔率には、気孔と気孔との間のネック部の微視的破壊機構が反映されているため、焼結材料の破壊挙動を検討する上で一つの指標となり得る。

(3) 焼結鋼の疲れ破壊は、主き裂前方の気孔から疲れき裂が生じ、これらのき裂をつなぐように静的破壊機構あるいは疲れ破壊機構によって主き裂が進展して行くことによると考えられる。

(4) 焼結鋼の疲れ破面には、疲れ破壊機構による破面と静的破壊機構による破面が混在していた。すなわち、巨視的には疲れき裂進展領域である試験片表面部においても静的破壊機構による破面が見られ、巨視的には最終破断部である試験片中央部でも疲れ破壊機構による破面が認められた。

(5) 破面上に現れる多孔率によって、この疲れ破壊機構による破面と静的破壊機構による破面の割合を推定することができ、この破面上の多孔率の測定は、焼結材料の疲れ破壊挙動を検討する上で有効な手段となり得る。

第6章 焼結Cr—Mo鋼の機械的性質

6.1 緒言

前章において、焼結鋼の機械的性質は、気孔の影響のみならず基地組織の微視組織的因子にも少なからず影響を受けることを明らかにした。また、静的引張破壊挙動ならびに疲れ破壊挙動に及ぼす微視組織的因子の影響は、破面上に現れる気孔の内面、すなわち破面上の多孔率に反映されるため、この破面上の多孔率の測定は、焼結材料の変形破壊挙動を検討する上で有効な手段となることを示した。

一方、第2章、第3章において、焼結Cr—Mo鋼を混合法によって製造した場合、Mo添加方法の違いによりそれぞれ特徴的な変態組織が得られることを明らかにした。

そこで本章では、これらの結果に基づいて、焼結Cr—Mo鋼の機械的性質に及ぼす微視組織的因子の影響を明らかにするため、噴霧合金粉を用いた合金法による試料ならびにMoを金属Mo粉、Moカーバイド粉あるいはフェロMo粉で添加した混合法による試料に熱処理を施し、静的引張試験と疲れ試験を行い、その破面形態、破面上の多孔率とき裂進展経路に着目して検討した。

さらに、その変態特性と機械的性質の関係を明らかにすることにより、混合法による焼結合金鋼の材質改善のための一つの指針を与えることを試みた。

6.2 実験方法

6.2.1 試料調製法

本研究に用いた原料粉は、第2章、第3章および第4章と同様、噴霧鉄粉、Fe—1%Cr—0.2%Mo噴霧合金粉、Crカーバイド粉、金属Mo粉、Moカーバイド粉、フェロMo粉および天然黒鉛粉であり、その粒度分布および化学組成をTable 6-1に示した。

これらの原料粉を、Table 6-2に示した組合せで混合し、焼結後の組成がJIS SCM435

Table 6-1 Properties of powders.

Chemical composition / mass%							
Powder	C	P	S	Si	Mn	Cr	Mo
A Fe powder*	0.006	0.008	0.013	Tr.	0.20	-	-
B Fe-1%Cr-0.2%Mo powder*	0.045	0.002	0.010	0.05	0.56	1.08	0.24
C Cr carbide powder	total C :13.08, combined C :13.01 (Cr ₃ C ₂)						
D Metallic Mo powder	purity :99.9						
E Mo carbide powder	total C : 5.86, combined C : 5.83 (Mo ₂ C)						
F Ferro Mo powder	0.044	0.027	0.054	1.29	0.03	-	62.55
G Graphite powder	purity :99.5						
Particle size distribution / mass% in mesh or mean particle size / μm							
	+100	-100 +145	-145 +200	-200 +250	-250 +300	-300 +350	-350
A	7.4	17.0	25.1	12.7	13.1	3.3	21.2
B	3.9	16.3	25.4	11.9	21.2		21.6
C	mean particle size : 4.0						
D	mean particle size : 0.7						
E	mean particle size : 3.3						
F	100 (-250 mesh)						
G	mean particle size : 6.0						

*: Water atomized powder.

相当 (Fe - 1 %Cr - 0.2 %Mo -0.35 %C) となるよう配合した。

加圧成形は、JSPM 標準引張り試験片用金型を使用して、焼結後の密度が、試料調製法の違いによらず同じになるよう、合金粉を用いたCMAでは、608 MPa、混合法によるCMM、CMCおよびCMFでは、588 MPa で行った。

焼結は、1523 K、3.6 ks 真空中 ($\sim 10^{-2}$ Pa) で行い、炉冷した。

Table 6-2 Preparing conditions of specimens.

Designation of specimen		CMA	CMM	CMC	CMF
Material used*	Fe powder		○	○	○
	Fe-1%Cr-0.2%Mo powder	○			
	Cr carbide powder		○	○	○
	Metallic Mo powder		○		
	Mo carbide powder			○	
	Ferro Mo powder				○
	Graphite powder	○	○	○	○

*: Properties of powders were shown in Table 6-1.

6. 2. 2 熱処理

疲れ試験における、試験片の表面状態の影響を除去するために、焼結後の試験片をエメリーパー（#180、600、800 および 1200）で軸方向に研磨し、熱処理に供した。

熱処理は、真空中（ $\sim 10^{-2}$ Pa）、1123 Kで 1.8 ks オーステナイト化の後、三種類の冷却速度、すなわち、A：炉冷、B：炉端の冷却部で放冷、C：炉端の冷却部でアルゴンガスを吹付けることによる強制冷却、により冷却した。平均冷却速度（1123 Kから 773 Kまでの平均値）は、それぞれA：0.06、B：2.5 およびC：12.7 K/sであった。

なお、各試料のCCT曲線を Fig. 6-1 に示した。このCCT曲線は、第2章において求めたものであり、図中（A）、（B）および（C）は、上記の熱処理による冷却曲線を示している。

焼結鋼の熱処理は、溶製鋼に準じて行われており、油焼入れ-焼もどし処理が一般的である。しかしながら、気孔を含んだ焼結鋼の場合、焼入れに際して気孔内部に焼入れ油が浸透し、その除去が困難である。また、油を含んだままで焼もどしを行うと、雰囲気汚染し、カーボンポテンシャルの調整を困難にするなど、焼結鋼の熱処理には、多くの問題がある。

さて、焼結材料は、最終製品に近い形で焼結を行い、焼結後の加工を最少限にとどめるよう設計される。また、焼結鋼の焼結は、通常 1373 から 1523 Kの高温で行われる。

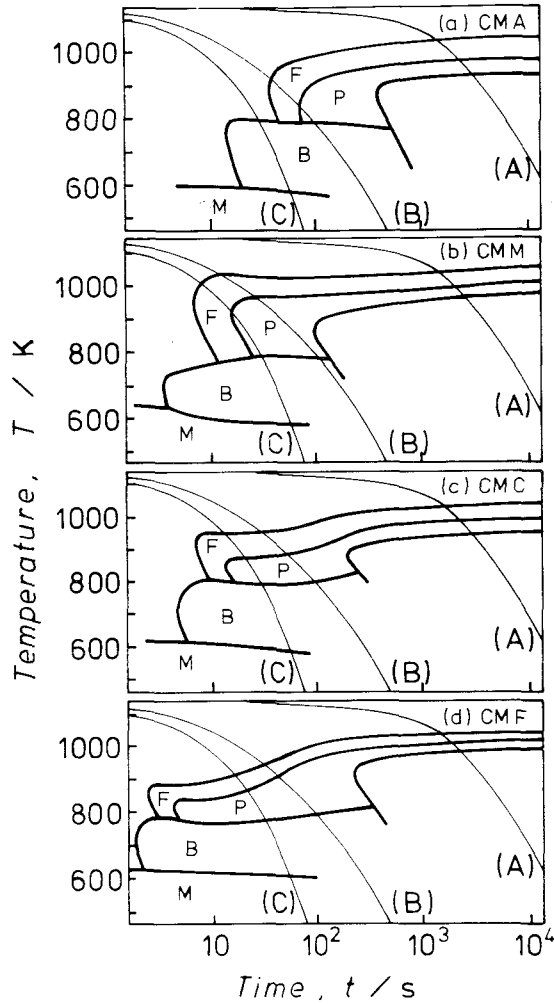


Fig. 6-1 CCT diagrams of sintered Cr-Mo steels. (A), (B), and (C) show cooling curves of heat treatments A, B, and C, respectively.

したがって、焼結後改めて熱処理を行うのではなく、焼結温度からの冷却速度を制御することにより用途に応じた組織を得ることができれば、工業的にも極めて有効である。

以上のような観点から、本研究では熱処理として、オーステナイト域からの冷却速度を制御する方法を選んだ。

6. 2. 3 静的引張試験

静的引張試験は、前章と同様、JSPM 標準引張り試験片を用い、インストロン型万能材料試験機を使用して、クロスヘッド・スピード 1.67×10^{-5} m/s で行った。

6. 2. 4 疲れ試験

疲れ試験は、前章と同様、JSPM 標準引張り試験片を用いて、最大容量 19.6 Nm のシエンク式両振り曲げ疲れ試験機（くり返し数 30 Hz）により行った。耐久限は、データ再分類法⁶⁷⁾により求めた。

6. 2. 5 試験片の断面および破面観察

試験後の試験片軸方向断面を研磨し、光学顕微鏡により観察した。また、破断後の試験片の破面を、SEMで観察し、定量的に検討した。

6. 3 実験結果と考察

6. 3. 1 供試材の性質

焼結後の供試材の化学組成、前オーステナイト結晶粒度および密度は、Table 6-3 に示したとおりであり、試料調製法の違いによる差は、ほとんど認められなかった。

Table 6-3 Properties of specimens.

Designation of specimens		CMA	CMM	CMC	CMF
Chemical composition / mass%	Cr	1.08	1.03	1.03	1.03
	Mo	0.24	0.21	0.21	0.21
	C	0.35	0.36	0.35	0.36
Grain size*		10.3	9.9	9.4	9.8
Density / Mg m ⁻³		7.05±0.05			

*: Prior austenite grain size (ASTM No.).

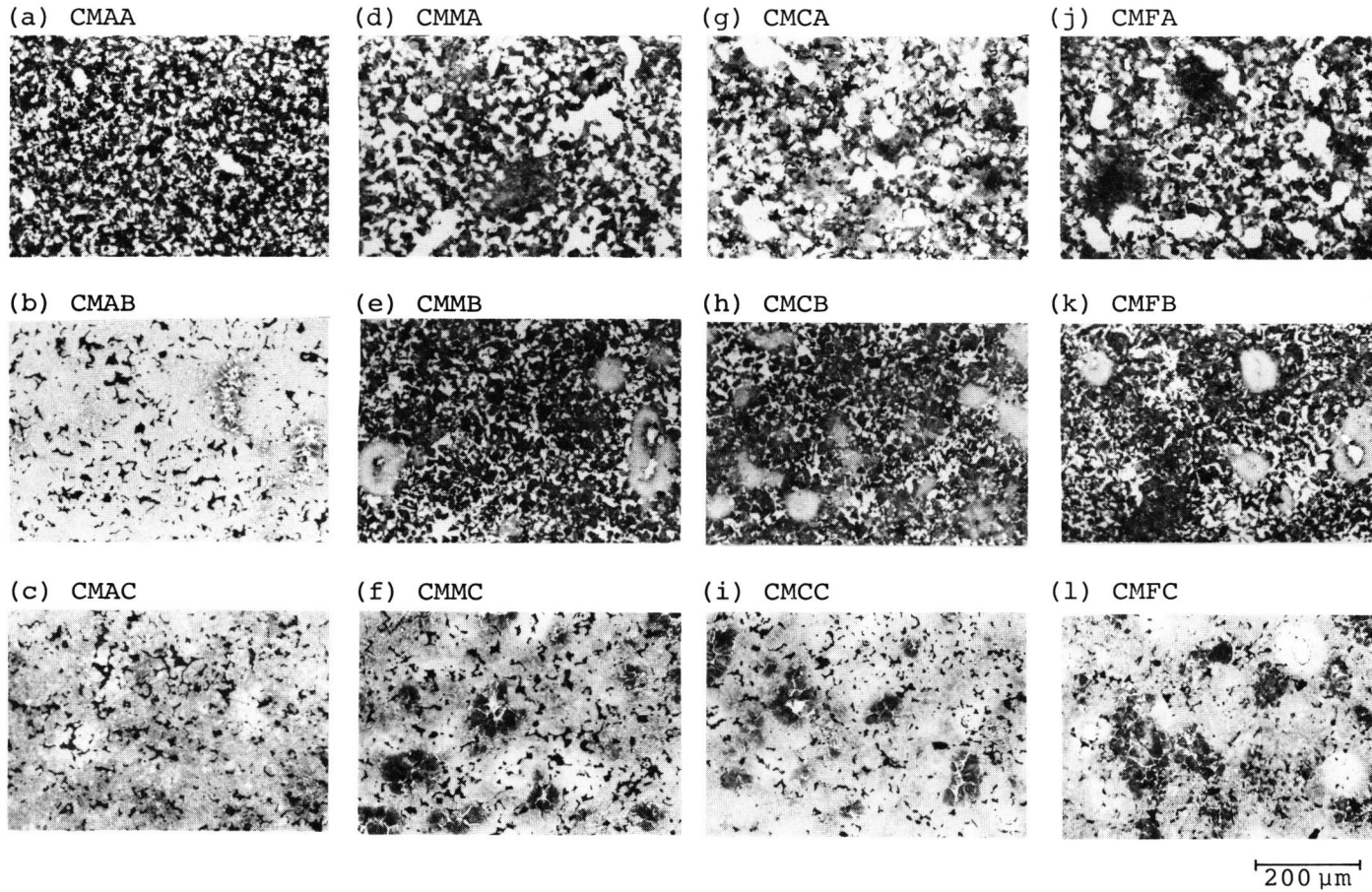


Photo. 6-1 Microstructures of sintered and heat treated Cr-Mo steels.

熱処理後の供試材の組織を Photo. 6-1 に示した。いずれも Fig. 6-1 に示した CCT 曲線から予想されるとおりであった。すなわち、熱処理Aでは、いずれもフェライトパーライト組織であった。熱処理Bでは、混合法によって調製した試料、CMM、CMCおよびCMFが、フェライト・パーライト組織で、偏析領域のみベイナイト組織であったのに対し、合金法によるCMAでは、ベイナイト組織が主体で、一部フェライト・パーライト組織が混在していた。また、熱処理Cでは、CMAがベイナイトとマルテンサイトが比較的均一に分布した組織であるのに対し、混合法のCMM、CMC、CMFでは、フェライト、パーライト、ベイナイトおよびマルテンサイトの領域が混在していた。

混合法の試料において、CMCのようにM₀をM₀カーバイド粉で添加した場合、金属

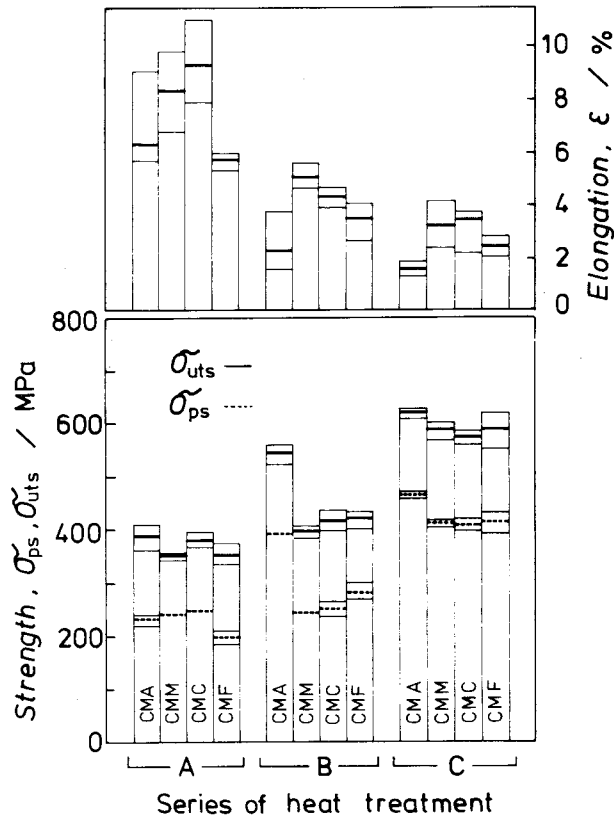


Fig. 6-2 Static tensile properties of sintered and heat treated Cr-Mo steels.

M₀ 粉あるいはフェロM₀ 粉で添加した、CMM、CMFの場合に比べ偏析の程度が小さい。すなわち、金属M₀ 粉あるいはフェロM₀ 粉でM₀ を添加したCMMあるいはCMFの場合、偏析領域と基地組織との組織的变化が急激であるのに対し、M₀ カーバイド粉でM₀ を添加した、CMCの場合は、その境界が不明瞭になっていた。

6. 3. 2 静的引張強さ

静的引張試験の結果を Fig. 6-2 に示した。いずれの試料においても、冷却速度が速くなるに従って強さは上昇し、伸びは、強さが高いもの程小さい値を示した。また、それぞれの冷却速度において、合金法のCMAが、混合法の試料に比べ常に高い強さを示した。特に、熱処理Bにおいて、CMAの強さが他のものに比べ著しく高い値を示したのは、この冷却速度において、CMM、CMCおよびCMFがフェライト・パーライト組織であったのに対し、CMAは、ベイナイト主体の組織となっていたためと思われる。

また、混合法による試料において、静的引張強さにM₀ 添加方法の違いによる差は、ほとんど認められなかった。

6. 3. 3 静的引張破面

静的引張試験を行った試料の破面を Photo. 6-2 に示した。熱処理Aでは、大きな、よく発達したディンプルが主体の破面であり、冷却速度が速くなり強さが上昇するのに従って、細かいディンプルが多くなっていた。合金法によるCMAにおいては、熱処理Bで他の試料の熱処理Cと同様の破面を呈し、その組織および強さとよく対応していた。

また、混合法による試料では、M₀ 添加方法の違いによる破面形態の差は、認められなかった。したがって、M₀ 添加方法の違いによる組織的不均一性の程度の差は、静的引張性質にはほとんど現れないと言える。

6. 3. 4 疲れ強さ

疲れ試験の結果を Fig. 6-3 に示した。いずれの試料においても、冷却速度が速くなるに従って、静的引張強さと同様、疲れ強さも上昇した。熱処理Aでは、M₀ 添加方法の違

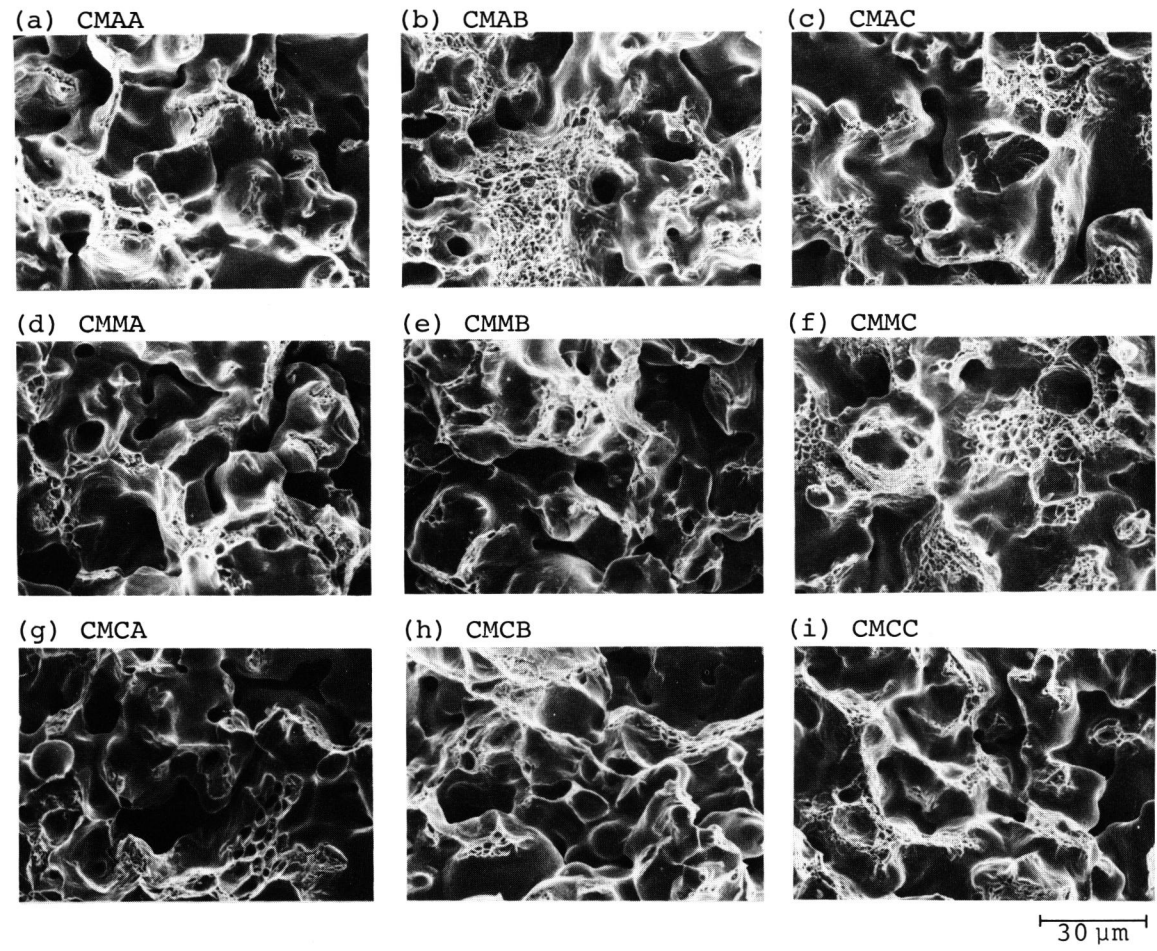


Photo. 6-2 Fracture appearance after static tensile test.

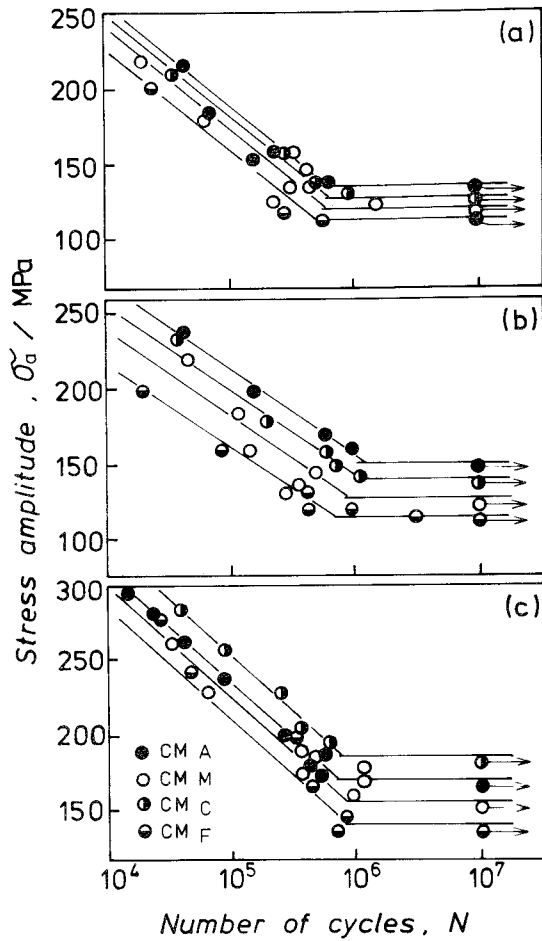


Fig. 6-3 $S-N$ curves of sintered and heat treated Cr-Mo steels. (a), (b), and (c) are heat treatment A, B, and C, respectively.

いによる差はほとんどないが、熱処理B、Cと強度水準が上昇してくると、疲れ強さに差が生じてきた。

熱処理Bで、CMAの静的引張強さが、他のものに比べ特に高い値を示したが、疲れ強さの上昇は、それ程大きくなかった。また、熱処理Cでは、Mo カーバイド粉でMo を添加したCMCの疲れ強さが、合金法によるCMAより高くなっていた。

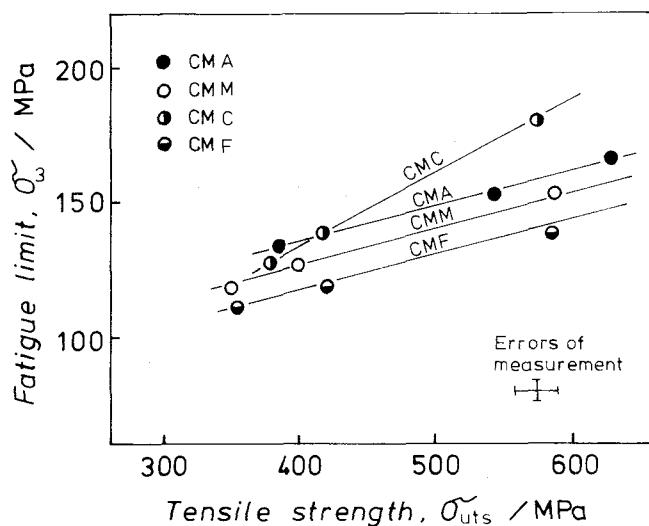


Fig. 6-4 Relationship between tensile strength and fatigue limit.

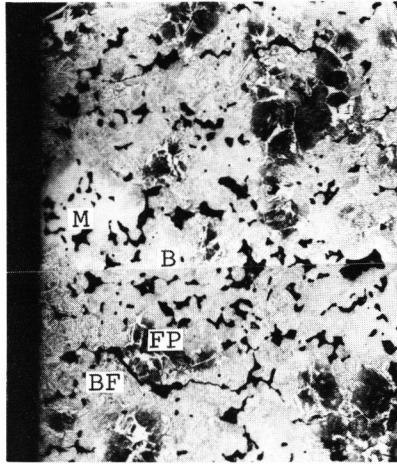
いま、この耐久限と静的引張強さとの関係を示したのが Fig. 6-4 である。静的引張強さの上昇に伴う耐久限の上昇は、CMA、CMMおよびCMFがほぼ同じ傾きを持つものに対し、CMCの傾きが大きく、静的引張強さの上昇に伴う耐久限上昇の割合が、他のものに比べて大きい。

そこで、特にこの差が大きく現れた、強度水準の高い熱処理Cの試料についてさらに検討を試みた。これはまた、組織の上からもMo添加方法の違いによる差が最も大きな試料である。

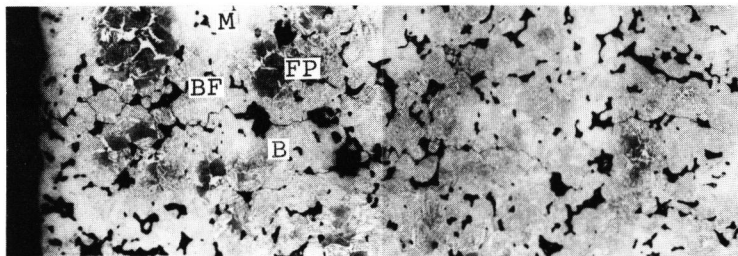
6. 3. 5 疲れき裂の進展経路および微視組織

耐久限直上の応力で、 10^6 回前後の応力くり返しによって破断したCMMおよびCMCの軸方向断面に観察された微視き裂を Photo. 6-3 に示した。前章で示した焼結炭素鋼の場合と同様、表面部および表面から少し内側に入った所にも気孔と気孔とをつなぐき裂が数多く認められた。また、これらのき裂進展経路は、主としてベイナイト領域あるいはフェライト・パーライトとベイナイトの境界部であり、強く組織に依存していた。

(a) CMMC



(b) CMCC



100 μm

Photo. 6-3 Sections of fractured specimens to reveal micro-cracks. FP, BF, B, and M indicate regions of ferrite-pearlite, bainitic ferrite, bainite, and martensite, respectively.

この組織について少し詳しく見ると、ベイナイト領域とフェライト・パーライト領域の境界部で、フェライト・パーライト領域をとり囲むようにして、針状のフェライトが観察された。今、この針状のフェライトをベイニティック・フェライト (bainitic ferrite)⁸⁷⁾と呼ぶことにする。

そこで、このそれぞれの組織の硬さ ($H_V 0.49N$) を測定し、硬さ分布を示したのが Fig. 6-5 である。Fig. 6-5 は、第 2 章で示した偏析領域の最近接距離と、それぞれの組織の体積率および硬さを測定した結果を合成して作図したもので、半ば定性的な図である。すなわち、M、B、BF および FP で示した範囲は、それぞれマルテンサイト、ベイナイト、ベイニティック・フェライトおよびフェライト・パーライト組織の領域を示しており、その下の数値は、それぞれの組織の体積率 (vol. %) である。また、このそれぞれの領域の幅は、偏析領域の最近接距離、すなわち Fig. 6-5 におけるマルテンサイト領域とマルテンサイト領域との幅を上記の体積率に従って比例配分して求め、硬さは、それぞれの領域のばらつきの幅を示してある。また、合金法による CMA の硬さは、280~450 程度の範囲であった。

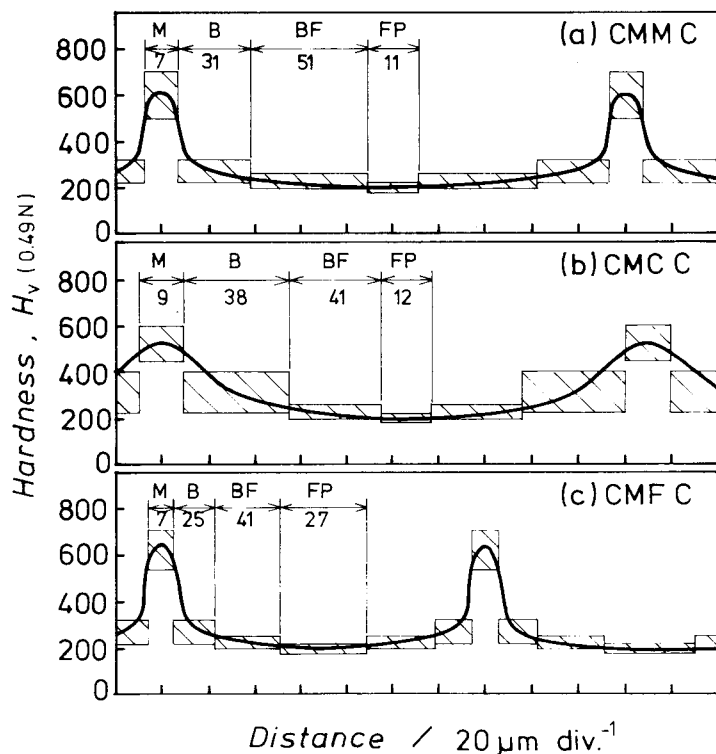


Fig. 6-5 Schematic diagrams to illustrate hardness distribution profiles.

ここで、CMCのマルテンサイト領域の硬さが他のものに比べて低く、逆にベイナイト領域の硬さが他のものに比べて高いのは、CMCでは、マルテンサイト領域でもベイナイトが混在し、ベイナイト中にもマルテンサイトが混在しており、その境界が不明瞭であることによる。すなわち、この硬さ分布曲線の示すように、CMCの硬さ変化は、CMMあるいはCMFに比べてなだらかである。

さて、疲れき裂の進展が硬質領域で阻止され、この阻止された微細き裂を進展させるのに要する応力で耐久限が決まると考えると、CMCに比べて高い硬さの硬質領域を含んだCMMあるいはCMFの耐久限がCMCに比べて高くなるはずであり、本研究で得られた結果と一致しない。したがって、CMMあるいはCMFのように、硬さの急激な変化を伴った硬質領域の存在は、き裂の進展を阻止するよりむしろ応力集中源となり、き裂の進展を促進する方向に働くと考えられる。

6. 3. 6 疲れ試験による破面形態および破面上の多孔率

Photo. 6-4 に耐久限直上の応力くり返しで破断した試料の、表面部および中央部の破面を示した。前章で示した焼結炭素鋼の場合と同様、表面部は、ほとんどが疲れ破壊機構による破面であるが、一部静的破壊機構による破面も混在している。また、巨視的には最終破断部である試験片中央部では、当然静的破壊機構による破面が支配的であるが、一部疲れ破壊機構による破面も認められた。この、疲れ破壊機構による破面の割合は、M0 カーバイド粉でM0 を添加したCMCにおいて最も大きかった。

そこで、この破壊様式を示す一つの目安として、破面上の多孔率、 P_A を測定した。

Fig. 6-6 には、静的引張試験ならびに疲れ試験における高サイクル疲れおよび低サイクル疲れ領域の、試験片表面部と中央部の P_A を同時に示してある。

ここで注目すべきことは、CMCの疲れ試験の破面において、試験片中央部での P_A が他の試料の場合に比べ著しく低く、表面部の疲れき裂進展領域の値とほぼ等しくなっている点である。これは、CMCにおいて、試験片中央部まで主き裂前方で疲れ破壊機構による微視き裂が生じ、これが主き裂を先導する形で破壊が進行していることを示唆するものである。

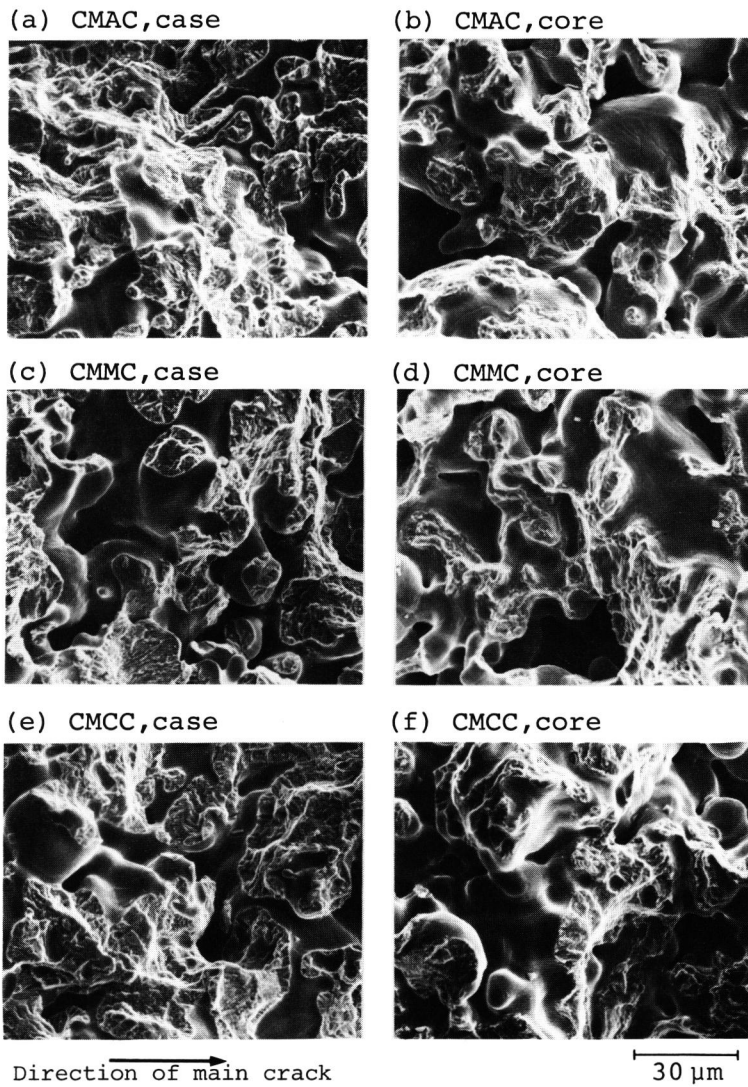


Photo. 6-4 Fracture appearance after fatigue test.

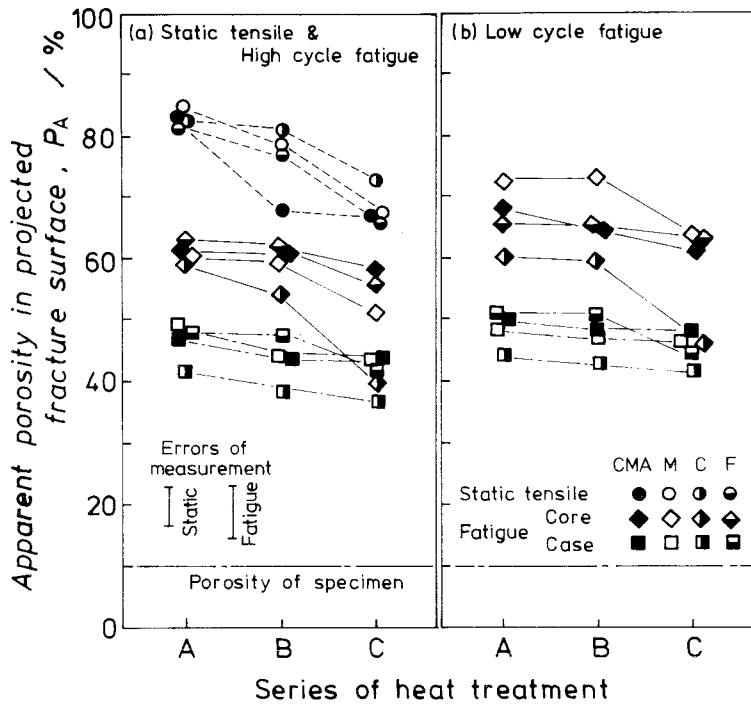


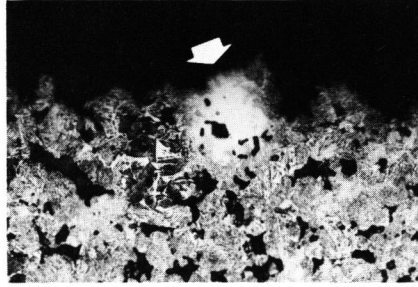
Fig. 6-6 Apparent porosity in projected fracture surface.

さらに、試験片の破断部断面を見ると、Photo. 6-5 に示したように、硬さに急激な変化のある偏析領域を含んだCMMおよびCMFにおいて、き裂は、この偏析領域を迂回して進展している。一方、基地組織と偏析領域の硬さ変化のゆるやかなCMCにおいては、偏析領域のマルテンサイトが破断している。

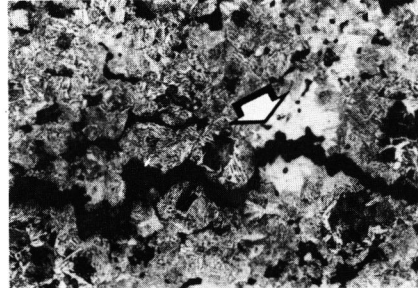
以上のことを総合すると、組織的な不均一領域を持つ焼結鋼の疲れ破壊過程に関して、Fig. 6-7 に示したようなモデルが考えられる。

焼結鋼の疲れき裂は、主き裂前方で気孔と気孔とをつなぐ形で生じた微視き裂が、静的破壊機構あるいは疲れ破壊機構によって、主き裂とつながることによって進展して行く (Fig. 6-7 (a))。主き裂先端に硬質領域がある場合、その硬さ変化が急激であると応力

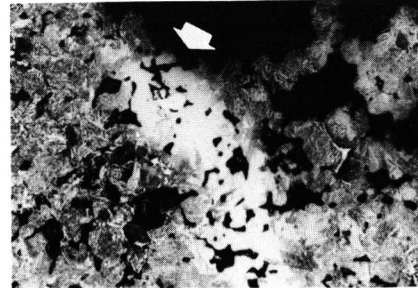
(a) CMMC



(b) CMCC



(c) CMFC



100 μm

Photo. 6-5 Sections of fractured specimens to reveal fracture paths at Mo segregated areas.

集中源として働き、その部分での静的破壊機構あるいは疲れ破壊機構によるき裂の進展を促進する (Fig. 6-7 (b))。一方、ゆるやかな硬さ変化をもつ硬質領域の存在は、き裂の進展を阻止し、その前方のかなり内側まで気孔と気孔とをつなぐ微視き裂が生じた後に、この硬質領域が破断するようになる (Fig. 6-7 (c))。

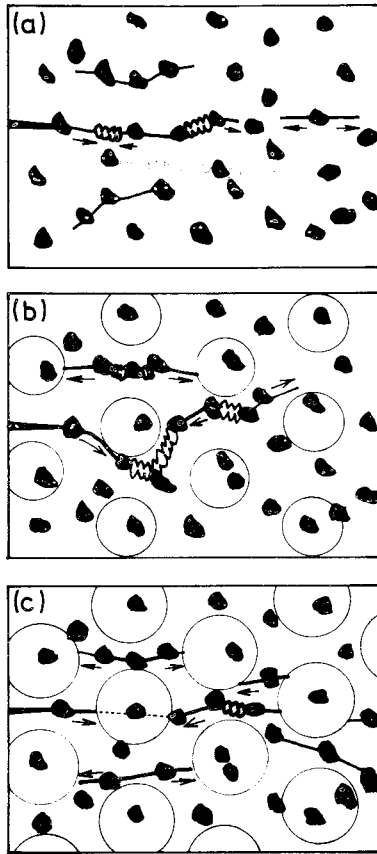


Fig. 6-7 Schematic diagrams to illustrate fatigue fracture paths in homogeneous, (a) and heterogeneous microstructures, (b), (c).

したがって、このような組織的に不均一な領域をもつ焼結鋼において、急激な硬さ変化を伴った領域の存在は、均一な組織の材料に比べ、疲れ強さを低下させる。一方、ゆるやかな硬さ変化を伴った硬質領域は、き裂の進展を阻止し、阻止されたき裂を進展させるためには、さらに高いくり返し応力が必要になり、均質な材料に比べ疲れ強さが向上する。

さて、変形は本質的に不均一に起り、しかも応力集中現象を一般に伴う。⁸⁸⁾ また、組織的不均一性の変形の不均一性に及ぼす影響は、応力水準が低く変形量の小さい場合に著しくなるものと考えられる。したがって、静的引張破壊に比べて変形の小さい疲れ破壊において、組織的不均一性の影響が大きく現れたものと考えられる。

一方、組織的偏析領域が有効な障害物となり、疲れ強さ向上に寄与するためには、基地組織から偏析領域へかけての硬さ変化だけではなく、偏析領域の分布も重要な因子となるであろう。本研究の結果、内部欠陥としての気孔と同じオーダーの偏析領域の分布が有効であることが推測される。

しかしながら、混合法による焼結合金鋼の不均一組織の分布と気孔の分布は、必然的に同じオーダーになるため、特別の処理をほどこすことなく有効な結果が期待できる。

以上の結果は、組織的不均一性の積極的利用による疲れ強さ向上の可能性を示唆するものである。

6. 4 結 言

焼結鋼の機械的性質に及ぼす基地組織の微視組織的因子の影響について検討するため、M₀ を金属M₀ 粉、M₀ カーバイド粉あるいはフェロM₀ 粉を用いて添加した焼結Cr-M₀ 鋼を調製し、静的引張試験および疲れ試験を行い、噴霧合金粉を用いた場合と比較検討した。焼結後の試料は、オーステナイト化の後、三種類の冷却速度で冷却する熱処理をほどこし試験に供した。得られた結果を要約すると、次のとおりである。

(1) 供試材は、合金法によるものが比較的均一な組織であるのに対し、混合法によるものには、M₀ の偏析による組織的不均一領域が存在した。この偏析の程度は、M₀ カーバイド粉でM₀ を添加したものが最も小さく、基地組織と偏析領域との境界が不明瞭であった。

(2) 静的引張強さには、このM₀ 添加方法の違いによる組織的不均一性の程度の差は現れなかった。

(3) 疲れ強さは、強度水準の低い領域では、M₀ 添加方法の違いによる差はほとんど現れず、静的引張強さと同様の傾向を示したが、強度水準の高い領域では差が生じた。すなわち、M₀ を金属M₀ 粉あるいはフェロM₀ 粉で添加した場合、噴霧合金粉を用いた場合より疲れ強さは低くなり、逆にM₀ カーバイド粉で添加した場合、最もすぐれた疲れ強さを示した。

(4) このような、組織的不均一領域をもつ焼結鋼において、急激な硬さ変化を伴った硬質領域の存在は、き裂の進展を促進する方向に働くため、均一な組織の材料に比べ疲れ強さを低下させる。一方、ゆるやかな硬さ変化をもった硬質領域は、き裂の進展を阻止し、均一な組織の材料に比べ疲れ強さを向上させる。

総 括

鉄系焼結機械部品の需要の拡大に伴い、材質的に、特にその機械的性質に関してさらに優れたものが要求されている。このため、合金元素の添加と熱処理によってその材質を改善しようとする試みがなされて来たが、焼結鋼の熱処理特性、すなわち焼結材料特有の組織因子を考慮した変態特性に関する知見は非常に少ない。

また、焼結鋼の機械的性質は、気孔のみならず基地組織の影響もすくなくならず受けると考えられるが、この点に関しても適正な検討は、ほとんど行われていない。

本研究は、混合法によって製造した焼結Cr-Mo鋼の変態特性に影響を及ぼす因子を解明し、その変態組織と機械的性質との関係を明らかにすることにより、焼結合金鋼の材質改善のための一つの指針を与えることを目的としたものである。

本論文は、大きく分けて三つの部分より成っている。

第1章から第3章までは、混合法によって製造した焼結Cr鋼ならびに焼結Cr-Mo鋼の変態特性を、主としてCCT曲線の形状および変態組織に着目して検討し、合金元素添加方法の違いによる変態特性の相違を合金元素濃度分布の差に基づいて考察したものである。

つぎに第4章は、第2章および第3章で問題となった、Mo添加方法の違いによる拡散の程度の相違について検討するため、Fe-Mo-C3元系について、圧粉体による拡散対ならびに種々の組成の混合圧粉体の昇温過程での組織変化を検討することにより、焼結合金鋼の焼結中のMoの拡散合金化過程を明らかにしようとしたものである。

さらに、第5章および第6章は、組織的不均一領域を持った焼結合金鋼の機械的性質について検討し、変態特性と機械的性質との関係を明らかにすることにより、混合法による焼結合金鋼の材質改善のための一つの指針を与えることを試みたものである。

本論文の第1章では、焼結Cr鋼を取上げ、その変態特性に及ぼすCr添加方法の影響について検討した。また、焼結鋼の変態特性に及ぼす多孔率の影響ならびに焼入れ性にも検討を加えた。その結果、多孔率を変化させた試料において、CCT曲線の形状および臨

界冷却速度に差は認められなかった。このことは、本研究の方法によって基地組織そのものの変態特性を評価し得ることを示すものである。また、Cr 添加方法の相違による変態特性の違いは、主としてCr の偏析によるものであることを明らかにした。すなわち、Cr の偏析によってCCT曲線におけるパーライト生成域が短時間側に、ベイナイト生成域が長時間側に広がる。Cr をCr カーバイド粉で添加した場合のように、偏析の程度が小さいときは、CCT曲線の形状が変化するのみで臨界冷却速度は変化しないが、さらに偏析の程度が大きくなると、焼入れ性がパーライト変態によって支配されるようになり、臨界冷却速度が大きくなる。このことは、焼結合金鋼へのCr 添加方法としては、Cr カーバイド粉の使用が有効であることを示すものである。さらに、焼結鋼と溶製鋼の焼入れ性を、その化学組成および結晶粒度から計算によって求めた理想臨界直径と臨界冷却速度の関係から比較評価し、焼結鋼の焼入れ性は、気孔の影響を取除いて考えた場合、溶製鋼に比べ決して劣るものではないことを明らかにした。

第2章では、焼結Cr-Mo 鋼を取上げ、Cr をCr カーバイド粉で添加し、Mo を金属Mo 粉、Mo カーバイド粉あるいはフェロMo 粉で添加した試料を調製して、その変態特性を噴霧合金粉を用いた試料の変態特性と比較検討すると共に、Mo の不均一な分布とその変態特性との関係について考察した。その結果、混合法によってMo を添加した試料には、Mo の偏析により組織的な不均一が認められ、このような組織的不均一領域を持つ材料のCCT曲線は、合金法による均質な材料のCCT曲線に比べ短時間側にずれていることを示した。また、Mo カーバイド粉あるいはフェロMo 粉を添加した試料において、臨界冷却速度は、金属Mo 粉を添加した場合に対して改善されていないが、CCT曲線におけるベイナイト生成域は長時間側に広がっていた。一方、変態組織の上からは、Mo カーバイド粉を用いた試料において偏析領域と基地組織との境界が不明瞭であったのに対し、フェロMo 粉を用いた場合、金属Mo 粉を用いた場合と同様、基地組織と偏析領域との組織的变化が急激であった。これらの結果から、焼結合金鋼へのMo 添加方法としてMo カーバイド粉の利用が有効であることを示した。

第3章では、第2章と同様の合金元素添加方法で、Mo 量あるいはC量を増加させた焼結Cr-Mo 鋼を調製し、その変態特性を検討することにより、焼結Cr-Mo 鋼の変態

特性に及ぼすMo量およびC量の影響を調べた。その結果、いずれの混合法においても、Mo量を増やすことによって偏析領域のMo濃度分布に変化は認められず、基地組織と偏析領域との著しい組織的差異は緩和されないことが明らかになった。また、Mo添加方法にかかわらず、混合法でMo量を増加させた試料のCCT曲線において、臨界冷却速度はMo量の低いものに比べてほとんど改善されていないが、ベイナイト生成域が著しく長時間側に広がった。これは、Mo拡散領域が広がっているためではなく、拡散領域が狭いにもかかわらずその数が多いため、全体としての体積率が増加しているためである。一方、C量を増加させると、いずれの混合法においても、偏析領域中心部の、液相生成によって生じた気孔が大きくなっており、この領域のMo量も低Cの場合に比べ著しく低くなった。さらに、変態組織の上からも、C量の増加によって拡散領域が広がっていることが推測された。

第4章では、焼結合金鋼におけるMoの拡散合金化過程を明らかにするため、Fe粉、Mo線、Mo粉、Moカーバイド粉および黒鉛粉を種々の組合せで調製した圧粉体による拡散対を用いて検討を行った。さらに、Fe-Mo-C三元系について、MoをMoカーバイド粉、金属Mo粉あるいはフェロMo粉で添加し、種々の組成に調製した圧粉体の昇温過程における組織変化を調べ、状態図的検討を行った。その結果、Fe/Moの拡散対では、Cが存在すると、その界面に炭化物を形成し、Moの拡散が促進されることが明らかになった。Mo₂C圧粉体あるいはMo粉と黒鉛粉をMo₂C組成になるよう調製した圧粉体と、Fe圧粉体あるいはFe-0.8% C圧粉体との拡散対においては、同一組成の圧粉体であってもMo₂Cを用いた場合の方が著しくMoの拡散が促進されており、この拡散の程度の差は、固相での拡散のみならず、液相生成の差にも強く影響を受けていると考えられる。つぎに、状態図的検討の結果、Fe-Mo-C混合圧粉体の焼結過程におけるFe中へのMoの拡散経路として、(γ-Fe)-Fe₃C-Fe₂Mo₃C三元共晶による液相の生成を介して拡散する経路と、M₆C炭化物を形成し、この炭化物を介して拡散する経路の二つが考えられることを示した。また、MoをMoカーバイド粉で添加した場合には、液相生成を介した経路が支配的になり、金属Mo粉あるいはフェロMo粉でMoを添加した場合は、M₆Cの形成を伴う経路が支配的になると考えられ、Mo添加方法の違いによ

るこのような拡散経路の相違を考えることによって、第2章および第3章の結果を説明することができることを明らかにした。

つぎに、第5章では、焼結鋼の変形破壊挙動に及ぼす気孔と基地組織の影響について評価するための基礎的知見を得るため、原料鉄粉粒度ならびに炭素含有量を変えた焼結炭素鋼を用いて、静的引張試験および疲れ試験を行い、主としてその破面形態に着目して検討した。その結果、焼結鋼の破面は、巨視的にはネッキングを伴わない比較的平坦な脆性的特徴をもったものであるが、その微視的様相は、ディンプルパターンを主体とした延性的なものであり、破面上に現れる気孔の内面、すなわち破面上の多孔率は、破断部断面の観察結果から予想されるより著しく大きくなることを示した。この破面上の多孔率には、気孔と気孔との間のネック部の微視的破壊機構が反映されているため、焼結材料の破壊挙動を検討する上で一つの指標となり得ることを明らかにした。焼結鋼の疲れ破壊は、主き裂前方の気孔から疲れき裂が生じ、これらのき裂をつなぐように静的破壊機構あるいは疲れ破壊機構によって主き裂が進展して行くことによると考えられ、このため焼結鋼の疲れ破面には、疲れ破壊機構による破面と静的破壊機構による破面が混在していた。すなわち、巨視的には疲れき裂進展領域である試験片表面部においても静的破壊機構による破面が見られ、巨視的には最終破断部である試験片中央部でも疲れ破壊機構による破面が認められることを示した。また、破面上に現れる多孔率によって、この疲れ破壊機構による破面と静的破壊機構による破面の割合を推定することができ、この破面上の多孔率の測定は、焼結材料の疲れ破壊挙動を検討する上で有効な手段となり得ることを明らかにした。

さらに第6章では、焼結鋼の機械的性質に及ぼす基地組織の微視組織的因子の影響について検討するため、M₀を金属M₀粉、M₀カーバイド粉あるいはフェロM₀粉を用いて添加して調製した焼結Cr-M₀鋼に第2章で求めたCCT曲線に基づいて熱処理をほどこし、静的引張試験および疲れ試験を行い、噴霧合金粉を用いた場合と比較検討した。その結果、静的引張強さには、M₀添加方法の違いによる組織的不均一性の程度の差は現れないことが明らかになった。一方、疲れ強さは、強度水準の低い領域では、M₀添加方法の違いによる差はほとんど現れず、静的引張強さと同様の傾向を示したが、強度水準の高い領域では、差が生じた。すなわち、M₀を金属M₀粉あるいはフェロM₀粉で添加し

た場合、噴霧合金粉を用いた場合より疲れ強さは低くなり、逆にMo カーバイド粉で添加した場合、最もすぐれた疲れ強さを示した。このような、組織的不均一領域をもつ焼結鋼において、急激な硬さ変化を伴った硬質領域の存在は、き裂の進展を促進する方向に働くため、均一な組織の材料に比べ疲れ強さを低下させるが、ゆるやかな硬さ変化をもった硬質領域は、き裂の進展を阻止し、均一な組織の材料に比べ疲れ強さを向上させることを明らかにした。

これらの結果は、混合法による焼結Cr - Mo 鋼の製造に際して、Cr カーバイド粉ならびにMo カーバイド粉の利用が有効であることを示すばかりでなく、本論文で用いた実験手法ならびに基本的考え方は、焼結機械部品の材質改善のために一つの指針を与えるものである。

文 献

- 1) 粉末冶金技術協会編：粉末冶金技術講座 8, 日刊工業新聞社, (1964), p.87.
- 2) 日本粉末冶金工業会規格：JPMA 1-1970, (1970).
- 3) 木村 尚：鉄鋼便覧 第3版 V, 日本鉄鋼協会編, (1982), p.515.
- 4) 市原睦夫：鉄系焼結材の強度向上に関するシンポジウム講演概要集, (1972), p.1.
- 5) P.Lindskog and O.Thornblad: Powder Met. Inter., 11(1979), 10.
- 6) 本吉健也：粉体および粉末冶金, 21(1974), 183.
- 7) 河野 通, 小原邦夫：粉体および粉末冶金, 26(1979), 27.
- 8) S.M.Kaufman: Modern Develop. in Powder Met., 6(1974), 265.
- 9) 阪本 績：鉄鋼の粉末冶金技術の進歩, 第82・83回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (1982), p.67.
- 10) Y.E.Smith and H.Watanabe: Modern Develop. in Powder Met., 9(1977), 277.
- 11) L.Albano-Müller, F.Thümmeler and G.Zapf: Powder Met., 16(1973), 236.
- 12) S.M.Kaufman: Modern Develop. in Powder Met., 10(1977), 1.
- 13) G.Schlieper and F.Thümmeler: Powder Met. Inter., 11(1979), 172.
- 14) G.Hoffmann and K.Dalal: Powder Met. Inter., 11(1979), 177.
- 15) S.Banerjee, V.Gemenzis and F.Thümmeler: Powder Met.,

- 23 (1980), 126.
- 16) 川北宇夫, 樺山資章, 本吉健也: 粉体および粉末冶金, 16 (1969), 314.
- 17) Y.E.Smith: Inter. J. Powder Met. Powder Tech., 14 (1978), 85.
- 18) D.J.Burr and G.M.Krishnamoorthy: Powder Met., 16 (1973), 33.
- 19) F.W.Heck: Modern Develop. in Powder Met., 5 (1971), 453.
- 20) J.J.Fischer and F.W.Heck: Modern Develop. in Powder Met., 5 (1971), 471.
- 21) P.Lindskog: Powder Met., 13 (1970), 280.
- 22) J.Tunstall and R.Haynes: Inter. J. Powder Met. Powder Tech., 15 (1979), 307.
- 23) J.Tunstall and R.Haynes: Inter. J. Powder Met. Powder Tech., 16 (1980), 69.
- 24) たとえば集録として, 徳永洋一: 日本金属学会会報, 11 (1972), 353.
- 25) 川北宇夫: 鉄系焼結材の強度向上に関するシンポジウム講演概要集, (1972), p.25.
- 26) たとえば集録として, P.G.Arbstedt: Metals Tech., 3 (1976), 214.
- 27) 松山芳治: 総説 粉末冶金, 日刊工業新聞社, (1972), p.43.
- 28) J.H.Hollomon and L.D.Jaff: Trans. AIME, 167 (1946), 601.
- 29) たとえば, 荒木 透編著: 鉄鋼材料学, 丸善, (1970), p.197.
- 30) M.A.Grossmann, M.Asimow and F.Urban: *Hardenability of Alloy Steels*, ASM, (1939), p.124.
- 31) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1974), p.352.
- 32) *Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams*, ASM, (1977), p.380.
- 33) *Metals Handbook Supplement*, ASM, (1955), p.144.

- 34) 日本鉄鋼協会材料研究委員会編：鋼の焼入性予測に関する研究，日本鉄鋼協会，
(1982)。
- 35) 金沢正午：鉄と鋼，67 (1981)，295。
- 36) 葉山房夫：金属便覧 改訂4版，日本金属学会編，丸善，(1980)，p.1403。
- 37) 佐久間健人，西沢泰二：日本金属学会会報，10 (1971)，279。
- 38) 矢野武夫：混合混練技術，日本粉体工業会編，日刊工業新聞社，(1980)，p.35。
- 39) 矢野武夫，寺下敬次郎：粉体 理論と応用 改訂2版，久保輝一郎，神保元二，
水渡英二，高橋浩，早川宗八郎編，丸善，(1979)，p.614。
- 40) 中島宏興，荒木 透：鉄と鋼，52 (1966)，1061。
- 41) R.V.Fostini and M.Semchyshen: Trans. ASM, 57 (1964), 632.
- 42) H.F.Fischmeister and L-E.Larson: Powder Met., 17 (1974),
227.
- 43) T.Wada: *Metals Handbook 8th ed. vol.8*, ASM, (1973),
p.409.
- 44) 野原清彦，平野賢一：鉄と鋼，63 (1977)，926。
- 45) 徳永洋一，芹野洋一：粉体および粉末冶金，17 (1971)，314。
- 46) 平野賢一：日本金属学会会報，6 (1967)，856，7 (1968)，34。
- 47) C.P.Heijwegen and G.D.Rieck: Metal Sci., 8 (1974), 383.
- 48) J.Durnin and K.A.Ridal: JISI, 188 (1968), 60.
- 49) W.B.Pearson: *A Handbook of Lattice Spacing and
Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, Oxford,
2 (1967), p.429.
- 50) A.C.Fraker and H.H.Stadelmaier: Trans. AIME, 245 (1969),
847.
- 51) 成田貴一：日本金属学会会報，7 (1968)，742，8 (1969)，49。
- 52) 菊池 実，長倉繁磨，桶谷繁雄：鉄と鋼，57 (1971)，1009。
- 53) 谷野 満：日本金属学会会報，11 (1972)，203。

- 54) 武井 武：金属の研究. 9(1932), 97, 142.
- 55) K.Kuo: JISI, 173:(1953), 363.
- 56) R.F.Campbell, S.H.Reynolds, L.W.Ballard and K.G.Carroll:
Trans. AIME, 218 (1969), 723.
- 57) 西沢泰二, 長谷部光弘：鉄と鋼. 67(1981), 1887, 2086.
- 58) T.Nishizawa: Scand. J. Met., 1(1972), 41.
- 59) C.Chatfield and M.Hillert: CALPHAD, 1(1977), 201.
- 60) B.Uhrenius: *Hardenability Concepts with Applications to steel*, ed. by D.V.Doane and J.S.Kirkaldy, AIME, (1978), p.28.
- 61) たとえば集録として, R.Heynes: Powder Met., 13(1970), 465.
- 62) R.S.Bankowski and W.H.Feilbach: Inter. J. Powder Met., 6(1970), 23.
- 63) P.Franklin and B.L.Davies: Powder Met., 21(1978), 7.
- 64) D.Rodziňák and M.Šlesár: Powder Met. Inter., 12(1980), 127.
- 65) 沖 幸男, 庄司啓一郎：粉体および粉末冶金, 28(1981), 105.
- 66) 粉体粉末冶金協会標準：JSPM 標準 2-64, (1964).
- 67) R.Cazaud, G.Pomey, P.Rabbe and Ch.Janssen: *La Fatigue des Métaux*, Dunod, Paris, (1969), 船久保熙康, 西島 敏訳：
金属の疲れ, 丸善, (1973), p.143.
- 68) 田村皖司, 武田 徹：粉体および粉末冶金, 11(1964), 192.
- 69) 野口 徹：材料, 21(1972), 117.
- 70) 本田忠敏, 徳永洋一：粉体および粉末冶金, 18(1972), 295.
- 71) V.P.Chougule and G.S.Tendolkar: Planseeber. Pulvermet., 21(1973), 34.
- 72) 三浦秀士, 徳永洋一：粉体および粉末冶金, 26(1979), 60.

- 73) W.B.Morrison: Trans. ASM, **59** (1966), 824.
- 74) D.McLean: *Mechanical Properties of Metals*, Jhon Wiley & Sons, New York, (1962), p.190.
- 75) H.E.Hexner and D.Phil: Powder Met. Inter., **10** (1978), 193.
- 76) たとえば集録として, 武智 弘: 日本金属学会会報, **12** (1973), 845.
- 77) P.F.Thomason: J. Inst. Metals, **96** (1968), 360.
- 78) M.Nagumo: Acta Met., **21** (1973), 1661.
- 79) F.A.MaClintock: J. Appl. Mech., **35** (1968), 363.
- 80) 奥野 攻, 三浦維四: 日本金属学会誌, **44** (1980), 1370
- 81) G.Oates: JISI, **206** (1968), 920.
- 82) G.Oates: JISI, **207** (1969), 353.
- 83) 村上理一, 小林英男, 中沢 一: 日本機械学会論文集, **42** (1976), 2269.
- 84) 小林英男: 日本機械学会誌, **80** (1977), 492.
- 85) 小寺沢良一: 材料, **23** (1974), 492.
- 86) M.Eudier: Powder Met., **6** (1962), 278.
- 87) たとえば, 大森靖也: 鉄と鋼, **65** (1979), 126.
- 88) 藤田広志: 日本金属学会会報, **14** (1975), 837.

謝

辞

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、終始懇切な御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学工学部教授 庄司啓一郎先生に深甚なる謝意を表します。

また、本論文の作成にあたり、有益な御教示、御助言を賜りました大阪大学工学部教授 藤田広志先生、稔野宗次先生ならびに堀 茂徳先生に心から感謝いたします。

さらに、本研究をまとめるにあたり、懇情あふれる御助力と御配慮をいただいた姫路工業大学教授 野里僚一先生ならびに本研究の計画、遂行にあたり、終始適切な御指導と有益な御討論をいただきました姫路工業大学講師 秋山敏彦先生に深く感謝の意を表すると共に、本研究を進めるにあたり、いろいろ御助言と御激励を賜りました大阪府立大学工学部教授 岡林邦夫先生をはじめ岡林研究室の諸先生方、大阪大学工学部庄司研究室ならびに姫路工業大学金属材料工学教室の諸先生方に厚く御礼申し上げます。

なお、本研究の遂行に際しては、多くの院生、学生諸氏、その他学内外の方々の御支援と御協力のあったことを記し、謝意にかえる。