研 究

環境調和型 Cu フリー焼結鋼 第2報 焼結温度の影響

三宅 賢武^{☆1}, 松本 伸彦^{☆1}, 近藤 幹夫^{☆1}, 安藤 公彦^{☆2}^{☆1}(株)豊田中央研究所, 〒480-1192 愛知郡長久手町長湫横道 41-1.^{☆2}トヨタ自動車(株), 〒471-8571 豊田市トヨタ町 1.

Environment-conscious Cu Free Sintered Steels (Report 2) Effect of Sintering Temperature

Toshitake Miyake^{☆1}, Nobuhiko Matsumoto^{☆1}, Mikio Kondoh^{☆1} and Kimihiko Ando^{☆2}^{☆1}Toyota Central R&D Labs., Inc., 41-1 Yokomichi, Nagakute, Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi 480-1192, Japan.^{☆2}Toyota Motor Corporation, 1 Toyota-cho, Toyota 471-8572, Japan.

Received March 11, 2011

SYNOPSIS

Fe-Cu-C sintered steels are widely used for automobile parts. In case of reusing these sintered steels as the raw materials of wrought steels, it becomes to be a problem that Cu contamination deteriorates hot workability of wrought steels. In order to recycle the scrapped sintered steels, Cu free sintered steels are strongly required. We developed new Fe-Mn-Si-C sintered steel as a candidate material to the conventional Fe-Cu-C sintered steels. The developed sintered steel shows superior mechanical properties compared with the conventional sintered steels by adding Mn and Si elements to the Fe-Mn-Si ternary master alloy (FeMS) powder.

In this study, the influence of sintering temperature and also particle size of FeMS powders on the mechanical properties of the new Fe-Mn-Si-C sintered steels were investigated. The tensile strength is improved by not only rising sintering temperature and also adding the fine FeMS powder. In particular, this improvement is considered to be resulted from the microstructural changes as follows. The addition of the fine FeMS powder works to increase amount of the fine pearlite phase in whole of the microstructure and also inhibit the precipitation of the martensite phase at the Mn and Si enriched regions.

KEY WORDS

Cu free, Fe-Mn-Si-C sintered steel, particle size, sintering temperature, mechanical property

1 緒 言

自動車用焼結部品には, Fe-Cu-C 焼結鋼が広く使用されている。しかしながら, リサイクルの観点からは, 鉄鋼中に Cu が混入すると鋼の特性が著しく劣化して問題となることから, Cu フリー汎用焼結鋼の開発が望まれている¹⁾。

そこで著者らは, Cu に替わる強化元素として, 鉄系焼結材料にこれまであまり使われてこなかった Mn および Si に着目した。これらを Fe-Mn-Si 三元系マスターアロイとして添加した Fe-Mn-Si-C 焼結鋼の場合には, 極低酸素分圧下では窒素雰囲気による焼結が可能なること, Fe-Cu-C 焼結鋼を上回る引張特性が得られることを報告した²⁾。

一方, 更なる課題として, Fe-Mn-Si-C 焼結鋼では, Mn や Si をマスターアロイ粉末の形態で添加しているため, 焼結条件によって焼結体中の Mn, Si 分布やミクロ組織が変化し, 強度特性に大きな影響を及ぼすことが考えられる。

そこで本報では, 粒度の異なるマスターアロイ粉末を添加した Fe-Mn-Si-C 焼結鋼の強度特性とミクロ組織に及ぼす焼結温度の影響について検討した。

2 実験方法

2.1 試料の作製

原料鉄粉には, ヘガネス AB 社製の水アトマイズ純鉄粉 ASC100.29 を用いた。強化用のマスターアロイ粉末には, 溶解原料のシリコマンガンを粉砕した後, 330 mesh ($\sim 45 \mu\text{m}$) の篩いで分級した FeMS(C) と, 同じく粉砕後に気流分級した FeMS(F) の 2 種類を用いた。その化学組成および平均粒径を Table 1 に, 累積粒度分布を Fig.1 に, SEM 写真を Fig.2 にそれぞれ示す。平均粒径は $3.6 \mu\text{m}$ および $2.1 \mu\text{m}$ を示したが, 篩い分級した FeMS(C) には粒径が約 $20 \mu\text{m}$ の粗い粒子が散見された。その他の添加粉末には, Cu 源としてヘガネス AB 社製の

Table 1 Chemical compositions and mean particle size of FeMS(C) and FeMS(F) powders.

Symbol	Chemical composition (mass%)				Mean particle size (μm)
	Fe	Mn	Si	C	
FeMS(C)	bal.	65.4	16.4	1.9	3.6
FeMS(F)	bal.	64.8	17.2	1.9	2.1

bal.:balance

Fig.1 Cumulative frequency of FeMS(C) and FeMS(F) powders.

(a) FeMS(C)

(b) FeMS(F)

Fig.2 SEM images of FeMS(C) and FeMS(F) powders.

Fig.3 Dimension of the flat plate specimen for tensile test.

Fe-10mass%Cu部分拡散合金粉(Distaloy ACu), C源として日本黒鉛社製の天然黒鉛(J-CPB, 平均粒径 $5\mu\text{m}$)をそれぞれ用いた. 以後「mass%」を, 単に「%」と略記する.

配合組成は, Fe-2%FeMS(C)-0.8%Gr, Fe-2%FeMS(F)-0.8%Gr (以後, それぞれFeMS(C)材, FeMS(F)材と略記)とした. また, 比較には, Fe-2%Cu-0.8%Gr (以後, Cu材と略記)を用いた. 粉末の調製は, 所定量を秤量した後, 乾式のボールミル式回転混合を1.8ks行った. なお, 0.8%Grは, 天然黒鉛(J-CPB)を0.8%添加したことを意味している.

試料の成形は, $\phi 23\text{ mm}$ の円柱型および平板試験片型を用い, 金型潤滑温間成形³⁾により588 MPaの一定圧力で行った. 金型潤滑剤は, ステアリン酸リチウムの1%水溶液を用いて, 423 Kに加熱した金型に潤滑面の膜厚が約 $1\mu\text{m}$ となるようにスプレー塗布した.

焼結は, 関東冶金工業社製のC/Cコンポジットベルト式連続焼結炉を用いて, 1273~1423 Kまで温度を変え, 窒素雰囲気中で1.8ks行った. この時のCO濃度は10~100 ppmで, これは酸素分圧に換算すると約 10^{-21} Pa に相当した. なお, 673 Kまでの試料の平均冷却速度は0.5 K/sであった.

2.2 焼結体および強度特性

成形体, 焼結体密度および直径方向の寸法変化は, 焼結の前後で $\phi 23\text{ mm}$ 円柱試料の直径および厚さ方向の寸法と重量を測定し, 計算によりそれぞれ求めた.

強度特性の評価は, 引張試験により行った. 引張試験は, Fig.3に示す平板試験片を用いて, 標点間距離22 mm, 引張速度0.02 mm/sで行った. また, 引張試験後の破面観察は, 日立ハイテック社製の走査型電子顕微鏡(SEM)にて行った.

2.3 ミクロ組織およびMn, Si分布

ミクロ組織は, 平板試験片の平行部を切断し, 樹脂埋めして研磨仕上げをした後, 2.5%ナイトール液にて10s間エッチングを行い, 光学顕微鏡により観察した.

Mn, Si分布は, エッチング層を除去したミクロ組織観察用試料を用い, 電界放出型電子プローブマイクロアナライザー(FE-EPMA)にて測定した.

3 実験結果

3.1 密度および寸法変化

焼結体密度と寸法変化に及ぼす焼結温度の影響をFig.4にそれぞれ示す. なお, 成形体密度は, FeMS(C)材が 7.23 g/cm^3 , FeMS(F)材が 7.25 g/cm^3 , Cu材が 7.33 g/cm^3 であった. 焼結体

Fig. 4 Effect of sintering temperature on the sintered density and the dimensional change.

Fig. 5 Effect of sintering temperature on the tensile strength and the elongation.

密度は、いずれの FeMS 粉末を添加した場合でも、焼結温度が 1273 K から 1323 K にかけて僅かに低下した後、1323 K から 1423 K にかけて緩やかな上昇傾向となった。そして、1373 K 以上の焼結温度では、FeMS(F) 材の方が大きな密度上昇を示した。

寸法変化は、配合組成に依らず、いずれの焼結温度でも膨張傾向を示した。いずれの FeMS 粉末を添加した場合でも、寸法変化は 1323 K までほぼ横ばいとなり、それ以上焼結温度が高くなると、寸法変化が徐々に小さくなる傾向にあった。この傾向は、FeMS(F) 材の方が顕著であった。

比較として用いた Cu 材の焼結体密度および寸法変化は、1348 K までほぼ横ばいであったが、1348 K から 1373 K にかけて、銅膨張と思われる急激な寸法膨張と密度低下が認められた。

3.2 引張特性

引張強さ、伸びに及ぼす焼結温度の影響を Fig. 5 にそれぞれ示す。引張強さは、焼結温度の上昇に伴いほぼ直線的に上昇した。焼結温度が 1273 K の場合、FeMS(C) 材と FeMS(F) 材はほぼ同じ値を示したが、1323 K 以上の焼結温度になると FeMS(F) 材の方が高い値を示し、焼結温度の上昇に伴いその差は大きくなる傾向にあった。

破断伸びは、焼結温度の上昇に伴い低下し、FeMS(C) 材では 1348 K、また FeMS(F) 材では 1323 K で最小となり、それ

以上の焼結温度では上昇に転じた。このときの伸びの上昇は、FeMS(F) 材の方が顕著であった。

比較として用いた Cu 材の引張強さは、Cu の融点である 1356 K を境にして大幅に上昇した。伸びは、1398 K まで焼結温度の上昇に伴い徐々に低下し、1398 K から 1423 K にかけて若干上昇した。

3.3 ミクロ組織および Mn, Si 分布

1273 K、1348 K および 1423 K の 3 種の焼結温度における FeMS(C) 材および FeMS(F) 材のミクロ組織を Fig. 6 に示す。FeMS(C) 材の場合、1273 K 焼結ではいずれもフェライト・パーライトの混合組織で、組織の割合はほぼ同じであった。1348 K 焼結では、フェライトが大幅に減少し、1423 K ではほぼパーライト単相になった。また、いずれの焼結温度においても粗い FeMS 粒子が散見され、1348 K および 1423 K 焼結ではその周囲にフェライトおよびパーライトとは異なる組織が認められた。この組織は、ピッカースかたさが約 550 であったことから、マルテンサイトではないかと考えられた。以後の本文中では、この組織をマルテンサイトと記載する。これに対し、FeMS(F) 材の場合、1273 K 焼結ではいずれもフェライト・パーライトの混合組織で、組織割合はほぼ同じであった。1348 K 焼結以上では、フェライトが大幅に減少し、ほぼパーライト単相になった。また、粗い FeMS 粒子やマルテン

F : Ferrite, P : Pearlite, M : Martensite

Fig.6 Microstructures of Fe-Mn-Si-C steels (FeMS(C), FeMS(F)) specimens sintered at 1273 K, 1348 K and 1423 K respectively.

サイトは認められなかった。

次に、1273 K, 1348 K および 1423 K の 3 種の焼結温度における FeMS(C) 材および FeMS(F) 材の SEM 像, Mn および Si 分布を Fig.7 および Fig.8 にそれぞれ示す。

Mn および Si 分布は、配合組成に依らず、焼結温度の上昇に伴い拡大する傾向を示した。ただし、FeMS(C) 材では、いずれの焼結温度でも、FeMS 粒子とその周囲に Mn および Si 濃度の高い領域 (矢印 a) が認められた。これに対し FeMS(F) 材では、FeMS(C) 材と比較して、いずれの焼結温度でも Mn および Si がより広い範囲に分布しており、Mn および Si 濃度の高い領域 (矢印 b) も小さかった。

4 考 察

4.1 焼結温度の影響

引張強さは、焼結温度と共にほぼ直線的に上昇する傾向を示した。伸びは、焼結温度の上昇に伴い低下し、FeMS(C) 材では 1348 K, また FeMS(F) 材では 1323 K で最小となり、それ以上の焼結温度では上昇に転じた。前述の引張特性に及ぼす焼結温度の影響について、ミクロ組織や Mn, Si 分布から以下のように推察した。温度の低い側の 1273 K から 1348 K にかけては、パーライトが大幅に増加していることから、引張強さが上昇し、伸びが低下したものと考えられる。一方、温度の高い側の 1348 K から 1423 K にかけては、いずれもほぼパーライト単相で、ミクロ組織に顕著な違いは認められなかった。そこで、1348 K および 1423 K 焼結した FeMS(F) 材について、比較的粗い鉄粉粒内に存在するパーライトを SEM により観察した。その結果を Fig.9 に示す。1348 K 焼結における

パーライトの層間距離(以後、ラメラ間隔と略記)は約 350 nm, これに対して 1423 K 焼結では約 70 nm と 1/5 であり、著しく微細になっていた。一般的に Mn は、パーライト変態温度を下げて、ラメラ間隔を狭くすると言われており⁴⁾, Mn が鉄粉粒内にまで拡散している 1423 K 焼結のラメラ間隔が狭かった SEM 観察結果と良く一致している。以上のことから、1348 K から 1423 K にかけての引張特性の上昇は、Mn の拡散が進み、パーライトが微細化したためと考えられる。

4.2 FeMS 粉末粒度の影響

次に、引張特性に及ぼす FeMS 粉末粒度の影響について、ミクロ組織と Mn, Si 分布から以下のように推察した。引張特性に差が認められなかった 1273 K 焼結では、いずれもフェライト・パーライトの混合組織であったが、FeMS(C) 材の一部に粗い FeMS 粒子が認められた。この粗い FeMS 粒子は、Fig.8 に示す FeMS(F) 材の気孔とほぼ同じサイズであることから、引張特性に差が認められなかったものと考えられる。一方、引張特性に差が出始めた 1348 K 焼結やその差が最大となった 1423 K の場合、FeMS(F) 材はほぼパーライト単相組織であったが、FeMS(C) 材ではパーライトだけでなく、粗い FeMS 粒子の周囲にマルテンサイトが散見された。このマルテンサイトは、鋼の焼入れ性を大幅に向上させる Mn や Si の濃度が高い領域に生成したものと考えられる。なお、1273 K 焼結においてマルテンサイトが認められなかったのは、炭素の拡散が不十分であったためと考えられる。

一般的に、マルテンサイトはフェライトやパーライト、ベイナイトに比べて非常に硬い性質を持ち、鋼の高強度化に有効である。その反面、非常に脆いので、焼戻しを行わない場

Fig.7 SEM images, Mn and Si distributions of Fe-Mn-Si-C steel (FeMS(C)) specimens sintered at 1273 K, 1348 K and 1423 K.

合には脆性破壊を起こして引張特性が低下することが知られている⁹⁾。本報の試験片はすべて焼結のままであるため、今回のようにミクロ組織のごく一部がマルテンサイトとなる場合でも、引張特性に差が生じる可能性がある。そこで、焼結温度を1273 K、1348 Kおよび1423 Kと変えたFeMS(C)材およびFeMS(F)材の引張破面を観察した。その結果をFig.10に示す。FeMS(C)材では、いずれの焼結温度でも、主にディンプルパターンから成る延性破面を示したが、ミクロ組織で見られた粗いFeMS粒子が散見され、1348 Kおよび1423 K焼結ではその周囲に粒界破壊と思われる脆性破面が認められた。その代表例をFig.11に示す。この脆性破面は、ミクロ組織のマルテンサイトに相当すると考えられる。一方、FeMS(F)材では、主にディンプルパターンから成る延性破面を示し、粒界

破壊の様な脆性破面は認められなかった。従って、1323 K以上の焼結温度で引張特性に差が認められたのは、粗いFeMS粒子の周囲に認められたマルテンサイトが主な原因と考えられる。

以上の考察から、Fe-Mn-Si-C焼結鋼では、FeMS粉末の粒度を小さくし、MnやSiを焼結体中により均一に拡散させることが、引張特性を向上させることに強く寄与することが判明した。

5 ま と め

粒度の異なるFeMS粉末を添加したFe-Mn-Si-C焼結鋼の引張特性およびミクロ組織に及ぼす焼結温度の影響を検討した結果、以下のことが明らかになった。

Fig.8 SEM images, Mn and Si distributions of Fe-Mn-Si-C steel (FeMS(F)) specimens sintered at 1273 K, 1348 K and 1423 K.

Fig.9 Typical pearlite microstructures of Fe-Mn-Si-C steel (FeMS(F)) specimens sintered at 1348 K and 1423 K.

- (1) 引張強さは、焼結温度と共に上昇する傾向にあった。伸びは、焼結温度の上昇に伴い低下し、FeMS(C)材では1348 K、またFeMS(F)材では1323 Kで最小となり、それ以上の焼結温度では上昇に転じた。
- (2) 引張特性は、1323 K以上の焼結温度において、粗大な粒子が存在するFeMS(C)よりも微細なFeMS(F)を添加した方がより高い値を示し、焼結温度の上昇に伴いその差は大きくなった。
- (3) 約20 μmの粗い粒子を含むFeMS(C)粉末を添加した場合、いずれの焼結温度でも粗いFeMS粒子の周囲にMnやSi濃度の高い領域が存在し、1348 Kおよび1423 K焼結ではマルテンサイトが認められた。一方、微細なFeMS(F)を添加した場合には、低い焼結温度域からMnやSiが広範囲に

Fig.10 SEM fractographs of Fe-Mn-Si-C steels (FeMS(C), FeMS(F)) specimens sintered at 1273 K, 1348 K and 1423 K.

Fig.11 Typical brittle fracture of Fe-Mn-Si-C steel (FeMS(C)) sintered at 1423 K.

拡散しており、マルテンサイトは認められなかった。

- (4) FeMS(C) 材では、1348 K および 1423 K 焼結の引張破面において、粗い FeMS 粒子の周囲に粒界破壊と思われる脆性破面が認められた。

- (5) FeMS 粉末を微細にし、Mn や Si を均一に拡散させることが、Cu フリー焼結鋼の強度特性を向上させる重要な因子である。

文 献

- 1) SOKEIZAI Center: SOKEIZAI Technology Roadmap, SOKEIZAI Center, (2001)110.
- 2) T. Miyake, N. Matsumoto, M. Kondoh, S. Takemoto, and K. Ando: "Environment-conscious Cu Free Sintered Steels", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 57(2010)414-418.
- 3) M. Kondoh and H. Okajima: "High density compaction using die wall lubrication", Advances in Powder Metallurgy & Particulate materials, MPIF, (2002)3/47-54.
- 4) T. Fujii and S. Nakamura: "Effects of Mn and Cr Contents on the Toughness of Medium Carbon Microalloyed Steel", ELECTRIC FURNACE STEEL, 63(1992)1, 15-21.
- 5) K. Monma: Kaiteiban Tekkouzairyougaku, Jikkosyuppan. Co.Ltd., (1981)172-173.