焼結マンガン鋼の研究* (第2報)

— 添加炭素量と熱処理の影響 —

森岡恭昭**・渡辺 侑尚**・若林章治**

Yasuaki Morioka, Teruhisa Watanabe and Shoji Wakabayashi: Sintered Manganese Steel. (Part II) Effects of Carbon Addition and Heat Treatment.

Effects of the carbon addition and heat treatment on physical and mechanical properties were studied. The results obtained were as follows:

(1) The addition of carbon to iron-manganese alloys lowers the density and increases the porosity, but has a good effect of improving the sintering between iron and manganese.

(2) Sintered manganese steel with the austenitic structure has good mechanical properties, particularly high impact energy, though the porosity of sintered compacts is higher than 15%.

(3) In order to obtain homogeneous austenitic microstructure it is necessary to add high manganese and high carbon, for example C2.0% for Mn10% or C1.2% for Mn20% with sintering at 1200°C.

(4) Mechanical properties are little affected by solution-treatment, but injured by heating at above about 400°C after solution-treatment. The hardness has the maximum value at a temperature of 500~600°C, since the platelet carbide precipitates at these temperatures.

I 緒 言

第一報¹⁾において還元鉄粉、電解鉄粉と金属マンガン粉、フェロマンガン粉とのそれぞれの混合粉を原料とした Fe-Mn 合金について、寸法変化および諸性質におよぼす焼結温度、Mn 配合量の影響などを検討した。その結果フェロマンガン粉を使用しなくても還元鉄粉と金属マンガン粉の混合により、焼結温度 1200°C で十分合金化組織が得られることが確認できた。そこで本報告では還元鉄粉と金属マンガン粉の混合により行なうこととし、この Fe-Mn 二元系に C を添加した Fe-Mn-C 三元系について、添加した C 量の諸性質におよぼす影響とさらに熱処理をおこなった際の諸性質の変化について検討したのでその結果について報告する。

II 試料および実験方法

使用粉末の化学組成を Table 1.、粒度分布を Table 2. に示したが、還元鉄粉ならびに金属マンガン粉は前報に用いたものとまったく同様である。所要の炭素量は黒鉛粉を鉄粉とマンガン粉に混合して得たもので、使用黒鉛粉は比較的粒度の細かい天然黒鉛粉を使用した。Fe に対しての Mn 配合量は 0, 5, 10, 15, 20%, 黒鉛配合量は 0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0% とし、両者を種々の組成で配合した。

成形加圧力は 6t/cm² 一定とした。

焼結温度は 1200°C 一定としたが、顕微鏡組織におよぼす焼結温度と C の影響をみるために一部 1000~1300°C で焼結を行なった。焼結時間は 1hr 一定とした。焼結雰囲気は水素気流中である。

使用試験片は密度比、かたさ、抗折力の測定、検鏡には抗折力試験用試験片 (加圧断面 30mm×10mm)、衝撃強さの測定には衝撃試験用試験片 (加圧断面 55mm×10mm, ノッチなし) を用い、衝撃試験機はシャルピ 5kg-m を使用した。熱処理条件は上記条件で焼結した試料について、1100°C 水焼入、300~900°C, 30min 焼もどし処理をほどこした。熱処理条件は主として鉄側に対する効果から決定し、焼入れ温度は十分に Fe-Mn(γ) 組織が得られ、しかも炭化物がなるべく固溶すると考えられる温度を 1100°C と一応考え、焼入れ操作は酸化防止のため水素中で行ない、1hr 保持後焼入れした。冷却剤は約 20°C の水を用いた。焼もどし温度は、溶製高 Mn 鋼における今井・斉藤²⁾らの報告によると Acm 温度は約 925°C と認められているので、本焼結体もこれに準じて 900°C 以下とした。焼もどし時間は 30min 一定とし、焼もどし操作は空気中で行ない、焼もどし処理後の冷却は炉冷である。

* 1964年5月当会春期大会に発表

** 早稲田大学鑄物研究所 東京都新宿区戸塚町1の500

Table 1. Chemical composition of powders used.

Material	Chemical composition (%)					
	Fe	C	Mn	Si	S	P
Reduced iron powder (MH・100・24)	97.0	<0.01	—	0.2	0.015	0.015
Metallic manganese powder	—	0.117	96.2	3.2	—	—
Natural graphite powder	—	>98.0	—	—	—	—

Table 2. Size distribution of powders used.

Material	Size distribution, mesh (%)						
	+80	-80 +100	-100 +150	-150 +200	-200 +250	-250 +325	-325
Reduced iron powder (MH・100・24)	0	<0.5	18.5	30.5	17.5	10.5	20.0
Metallic manganese powder	0	0	0	0	1.2	4.8	94.0
Natural graphite powder	0	0	0	0	—	—	<80

Ⅲ 実験結果ならびに考察

1 炭素量の影響

1-1 密度比と機械的性質

Fig. 1 は焼結体の密度比 (理論密度に対する比) におよぼす Mn, C の影響を示した。焼結条件は 1200°C, 1hr である。Fe-Mn 二元系については第一報で検討したごとく, Mn% の添加にしたがい焼結体は膨脹をおこし, 密度比が低下する傾向を示したが, さらにこれに C を添加すると, C% にしたがってさらに膨脹, 密度比

の値がかなり低くなる。これは本実験の焼結が比較的高温度であるため, 添加した黒鉛の脱炭現象によるガス発生がはげしくなるためと考えられる。またこのような C% にしたがう密度比低下の傾向が高 Mn% ほど著しくなっていることも, 添加した黒鉛の焼結中における脱炭現象が, この Mn による密度比の低下とともに促進されるためと解釈できよう。

さらに Fig. 1 において, 高 Mn% 側の試料ほど高 C% 側での密度比の減少率がゆるやかになっている。これは後述の顕微鏡組織 (1-2) において明らかにするが, 比較的高 Mn% で高 C% の焼結体においては常温までオーステナイト組織がもちきたされるため, $\gamma \rightarrow \alpha$ の変態による膨脹がさけられるので, 密度比の減少がそれだけ少なくなることが主な理由であろうと考えられる。

Mn を添加しない Fe-C 系については, 林, 南谷³⁾, 瀬戸, 岩崎⁴⁾, P. V. Gummeson⁵⁾ らによって詳細に検討されているが, それによると一般に Fe に対しての C は約 1% 以下の添加でわずかの収縮の傾向を示すのみであり, また約 1% 以上ではむしろやゝ膨脹の傾向を示すといわれる。しかし上述のごとく Fe-Mn 合金に対する C はむしろ大きな寸法膨脹をさらに助長する傾向が強いのであって, このような密度比の点だけから考えると Fe-Mn に対する C の添加はあまり好ましくないとと言える。

Fig. 2 は焼結 Mn 鋼の機械的性質を示す。焼結条件は 1200°C, 1hr で Mn, C の影響をみたものである。かたさの測定にはロックウェル B スケールにより行ない, 脱炭の影響をさけるため抗折力試験片の切断面の中心部で測定した。なお抗折力試験は支点間距離 20mm で JIS H 5501 によった。まずかたさにおよぼす C の影響では, Mn% の少量側の焼結体すなわち Mn 0%, 5% では C% の増加にしたがってかたさ値は上昇している

Fig. 1 Effects of manganese and carbon on relative density. Sintered for 1hr at 1200°C.

Fig. 2 Mechanical properties of sintered manganese steel. (1200°C, 1hr)

が、Mn%の多量側の焼結体すなわち Mn 10% 以上の添加においては C 0.8% で極大を示す。また高 Mn%, 高 C% ではむしろかたさ値が低い。C 0.8% で極大があらわれるのは焼結体の合金組織がそれをかたくならしめるような状態になっているためと考えられるが、高 Mn%, 高 C% でかたさ値が低いのは密度比が非常に低いための影響と、このような配合値では前述のようにこの範囲においてオーステナイトが残留するようになると考えられるためとであろう。次に抗折力試験結果では、Mn 0, 15, 20% では C 0.8% に極大があり、Mn 5, 10% では C% にしたがって強さは低下している。しかし抗折力におよぼす C の影響はかたさ値におよぼす影響ほど大きくない。このように焼結 Mn 鋼の機械的性質におよぼす C% の影響は非常に複雑であって、Mn% が比較的少ない場合には C% の機械的性質におよぼす影響は Mn のそれより大きくなり、Mn% が多い場合には C% の影響は Mn のそれより小さい。

また C% にしたがって密度比が非常に低下する (Fig. 1) にもかかわらず、機械的性質は低下していないことから考えて、焼結体においてすぐれた機械的性質を得るには焼結体に残存する空孔をなくすることが一般の手段となっているが、このようにかなりの空孔を有しても材質を強化すれば空孔による強さの低下をかなりおぎなうこ

ともできるので、これも機械的性質向上の一手段と言えよう。

1-2 顕微鏡組織

焼結 Mn 鋼も溶解法におけると同じく各組成によって得られる顕微鏡組織によって機械的性質に種々に影響するものと思われる。したがって次に顕微鏡組織について検討した。

Fe-Mn 二元系については第一報で検討を行なったのでとくに Fe 側の状態図のみを Fig. 3 に示すが、Mn は Fe とすべての割合に固溶体を作り、Fe に Mn を添加すると変態を非常に遅らせとくに A_3 変態点を降下させ Mn 約 14% で A_3 点は常温に達する。したがって溶解法では一般に Mn を多量に加えれば空冷してもマルテンサイトまたはオーステナイト組織が得られるわけで、さらに高 Mn 17~25% では図に示すごとく ϵ という稠密 6 方晶の相を析出する。この Fe-Mn 二元系に炭素を添加した場合、炭素は Fe と Mn 間の拡散を促進し、マルテンサイト変態開始点である M_s 点におよぼす影響がとくに大きいといわれる。佐藤⁶⁾ によると M_s 点は C% にしたがって低下し、Mn 5% で C 約 0.5% では M_s 点は約 200°C、C 約 1% では常温に達する。したが

Fig. 3 Fe-Mn equilibrium diagram.

ってC%にしたがってMs点は降下し、マルテンサイトを生じやすくオーステナイトが残留するようになる。

Photo. 1 は焼結 Mn 鋼の顕微鏡組織におよぼす焼結温度とC量の影響を示す。腐食液は5%ナイタルである。Mn 10%, C 0.4%, 焼結温度 1000°C, 1100°C ではFeのフェライト(白い部分)が多く残存しているが1200°C以上でマルテンサイト組織が得られる。Mn 10%, C 0.8%, 焼結温度 1000°Cではまだフェライトが多く残存しているが1100°CですでにFeのフェライトは消滅しマルテンサイト組織が得られる。1200°Cでは

オーステナイトが残留するようになりその粒界がみられる。1300°C焼結ではMnが液相となるが、オーステナイトの粒界がはっきりと認められ粒界に炭化物が析出している。とくに焼結温度1100°CでC量による影響が著しく、C 0.4%ではフェライトが多く残存しているが、C 0.8%でFeのフェライトはまったくみられずほとんど均一なマルテンサイト組織が得られる。このようにFe-Mnに対するCの添加は、合金化の進んだと考えられるマルテンサイトまたはオーステナイトの均一な組織を得るのに非常に有効である。すなわち1-1で述べたよ

Photo. 1 Effects of carbon and sintered temperature on microstructure. $\times 400$

うにCの添加によって密度比が低下しているにもかかわらずかたさおよび抗折力などの機械的性質が向上していることの考察はこの事実によって裏付けされよう。

なお炭化物の確認は顕微鏡組織とかたさ試験により判定した。高Mn鋼は加工硬化性がきわめて大きく、検鏡試料の研磨に際して表面にStrainによる薄層を生じこれが炭化物の析出を見えにくくするため一般に電解研磨を行なう。電解研磨によってオーステナイトは研磨され析出物はそのまま残る。しかし粒界における炭化物は5%ナイトルでその析出に充分判定できたが、確認のために過塩素酸100cc、無水醋酸200ccを用い50V、6~10A/dm²で電解研磨を行なった。

次に焼結Mn鋼における顕微鏡組織と組成との関係を図示したのがFig. 4で、焼結法と溶解法との比較を行なった。図中実線部分が溶解法におけるもので、点線部分が焼結体によるものである。焼結条件は1200°C, 1hr, 炉冷による。溶解法におけるものと焼結体とでは加熱条件、試料の大きさ、冷却条件がかなり異なるのでその比較は非常にむずかしく、さらに焼結体の顕微鏡組織では、配合時の成分の不均一さや合金化の程度などによって均一な組織が得にくく、組織の確認は非常にむずかしい。焼結体におけるC量は添加黒鉛%で表示し、脱炭の影響をさけるため顕微鏡組織は試料の中心で確認した。図からとくに焼結体におけるオーステナイト組織が得られる最小Mn%とC%(点線a')は、溶解法における(実線a)より高%側に移っている。すなわち溶

解法ではMn14%, C0%でオーステナイト組織が得られるが、焼結体では同じMn%でCが1.6%以上ないと均一なオーステナイト組織が得られない。溶解法と焼結体におけるこの差が加熱温度の差であり、さらに焼結体における合金化現象の遅れであると考えられる。

もう一つの特徴は、オーステナイトとマルテンサイトの中間組織(A+M)が焼結体においては点線枠で囲んであるごとく非常にその範囲が広い。この理由はFeに対するMnの濃度が配合の問題などから不均一になり、Feに対してMnの濃度の高い部分では変態を遅らせ、いわゆるS曲線noseを右へ移行する効果があり、濃度の低い部分では変態を促進しS曲線noseを左へ移行する効果がある。したがって焼結体においては中間段階の組織が非常に得られやすい。図中点線枠内のA+M域が溶解法におけるA+M域と比較して非常に巾広い範囲を示しているのが特徴である。

また焼結体においてオーステナイトが認められる最初の線b'は溶解法におけるb線よりも高%側にあるが、焼結体においてはFeに対してMn%, C%の濃度の高い部分ができ、溶解法におけるb線よりも低%側に移ることが考えられる。しかし実際には溶解温度と焼結温度との差によってオーステナイトが得られる組成がずっと高%側に移行すること、さらにたとえばマルテンサイト中にわずかにオーステナイトが残存しても、これを顕微鏡組織で確認することが大変むずかしいなどの理由でb'線はb線よりも高%側にある。

1-3 脱炭層の影響

本実験においては圧粉体を水素気流中で加熱しており、炭素が圧粉体表面や空孔を通して脱炭する。機械的性質ならびに顕微鏡組織においては炭素量を添加黒鉛%として表示したが、実際の焼結体のC%は脱炭してやゝ低くなっている。しかし脱炭層は検鏡の結果、1200°C, 1hr焼結で約1.0mm以下であり、かたさの測定、検鏡には焼結体の中心部で行なえば脱炭の影響をほとんど無視できると考え、C%には添加C%を表示した。

Photo. 2は脱炭層におよぼすMnの影響をみたものである。C0.8%一定とし、Mnを添加しないものと、15%添加したものと脱炭層の深さで比較したものである。Mn15%添加したものは1-1からも明かなようにMnを添加しないものと比較して密度比が低くなるが、密度比が低下するにもかかわらず、Photo. 2に見られるごとく脱炭層の深さは同じぐらいか、かえって少ない。一般にMnは脱炭を抑制する効果がある⁷⁾といわれるが、これはMnが炭化物を形成しやすく、化合炭素の分解を妨げ⁸⁾、脱炭を抑制するものと思われるが、このほかにMnが酸化物を作りやすいのでこの表面に生成している酸化物が直接Cの移動を妨げるためであるということも考えられる。いずれにせよこのようなMnの

Fig. 4 Phase diagram for sintered manganese steel.

A: Austenite, M: Martensite, P: Pearlite.
 — Fusion-made manganese steel (according to L. Guillet's)
 ---- Sintered manganese steel (1200°C, 1hr)

Photo. 2 Effects of manganese on decarburized layer. $\times 200$

脱炭抑制効果によって Mn を添加したものの脱炭層が写真のようにあまり深くなかったものと思われる。さきに 1-1 の密度比の項において、Mn は焼結体を膨脹させ密度比を低下し、脱炭を促進させることを考察した。しかしこの現象はむしろ浸炭の総量に関係するものであって、ここでの脱炭層に直接には関係を持たないとも考えるが、ガス反応においては一般に表面附近がより活発であることから多少この影響も加わっていると解釈してもよいようである。

また 1-1 の密度比において高 Mn %, 高 C % 側で密度比の減少率がゆるやかになり、その原因として $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態が阻止され、そのために密度比の減少が少なくなっていると考察したが、さらに上記のごとき Mn による脱炭抑制効果も加わっているものと考えられる。

2 熱処理の影響

次に熱処理をほどこし諸性質の変化をみた。Fig. 5 は焼結 Mn 鋼の焼入れ処理によるその効果を示したもので、密度、かたさ、抗折力の変化率を表わす。これらの変化率は同じ配合量での焼入試料の測定値と炉冷試料の測定値との比(%)で示したものである。Mn 20%, 高 C % で焼入れによって密度が上昇しているのは、常温までオーステナイトがもちきたされ $\gamma \rightarrow \alpha$ の変態による寸法膨脹が阻止されるためであると考えられる。一方抗折力、かたさ値とも高 Mn %, 高 C % ではオーステナイト組織のために上昇していない。Fig. 6 は焼入れ焼結 Mn 鋼の衝撃強さを示す。焼入れ処理によって衝撃強さは高い値が得られ、とくに高 Mn %, 高 C % でこの傾向は著しい。一般の焼結体においては、焼結体中に存在する空孔のためにもろいという欠点があるが、空孔

Fig. 4 Effects of water quenching treatment on several properties. (W.Q. 1100°C)
 ΔD , ΔH_{rB} , ΔS : The rate of increase in density, Rockwell hardness and transverse rupture strength. For example,

$$\Delta D = \frac{D_w}{D_s} \times 100\%$$

D_w : Density of water quenched specimens.
 D_s : Density of sintered specimens.

をある程度有しても焼結体のマトリックスをオーステナイト組織にすれば、かなりこの欠点をおぎなうことができるわけである。衝撃強さの最大値は Mn 20%, C 2.0% で得られ、その値は約 $4\text{kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ であった。

Fig. 7 は焼もどし温度の機械的性質におよぼす影響である。試料としては焼入れ後常温でオーステナイト組織が得られるものとして、A: Fe-Mn 20-C 2.0, マルテンサイト組織が得られるものとして、M: Fe-Mn 10-C 1.2, Fe だけの試料, Fe: Fe-Mn 0-C 0 の三種類を Fig. 5 の結果より選択し、焼もどし処理をほどこした。焼もどし温度は $300\sim 900^\circ\text{C}$, 焼もどし時間は 30min で焼もどし後は炉冷である。Mn を含まない Fe 系では 300°C より軟化しはじめ、かたさ、抗折力値ともに減少している。マルテンサイト系の試料 M では焼もどしによってやゝ軟化する程度で抗折力はほとんど変化しない。A の試料が焼もどしによってとくに機械的性質の低下、すなわち抗折力が減少し、硬化現象がみられた。そこでこの A 試料について焼もどし組織を観察してみた。これを Photo. 3 に示す。まず焼入れ状態ではほとんどオーステナイト組織であり、炭化物がわずかにみられる。焼もどし温度 300°C ではオーステナイト粒界に炭化物が析出しその量が増加してくる。 400°C においては粒界から結晶の劈開面に沿って針状析出がはじまり、漸次数を増すとともに粒内にも針状析出がはじまる。写真からも相当量の針状析出が観察できる。Fig. 3 の状態図から判断すると、この段階では $\gamma \rightarrow \epsilon$ によりオーステナイトは ϵ 相に変化し、この ϵ 相は微細な炭化物となると考えられ、さらに 500°C , 600°C においては写真にみられるごとく 400°C 以下における炭化物と異なった、すなわち板状の炭化物がみられる。Fig. 7 にみられるとおりこの板状の炭化物の析出によって、かたさの極大値が $500\sim 600^\circ\text{C}$ にあらわれている。この炭化物の析出については、溶製の高 Mn 鋼について今井、斎藤²⁹ がくわしく発表されている。それによると炭化物の形態は M_3C 型でその析出は $650\sim 700^\circ\text{C}$ の範囲がもっとも析出が早く、焼もどし保持時間の増加にしたがって析出温度範囲が漸次増大している。Fig. 7 より抗折力の極小値は約 700°C 附近にあるところから、このあたりで炭化物がもっとも成長していることがうかがえる。さらに焼もどし温度 700°C 以上では C の拡散が速くなるにしたがい、炭化物の針状が短く、小さくなり、粒状化する。さらに温度を高くすれば Acm 点をこえ、再びオーステナイトになるわけである。このように $300\sim 900^\circ\text{C}$ の広範囲にわたって炭化物の析出が認められた。

焼結オーステナイト Mn 鋼を再加熱すると過冷されたオーステナイトのマルテンサイト化とオーステナイト

Fig. 6 Impact energy of water quenched specimens.

Fig. 7 Effects of reheating on mechanical properties for water quenched specimens.

Fe: Fe-Mn (0)-C (0), M: Fe-Mn (10)-C (1.2), A: Fe-Mn (20)-C (2.0)

Photo. 3 Microstructure changes at reheating temperature for water quenched specimens. (Mn 20%, C 2.0%) $\times 400$

に固溶している炭化物の析出などによって、強さ、じん性がともに著しく低下する。したがって焼結オーステナイト Mn 鋼を再加熱して使用する場合には一般の溶解法における場合と同様に、焼入れ処理によって内部に残留している stress をとり除くための低温、長時間加熱などの処置が前もって必要であろう。

ま と め

以上の実験結果をまとめると次のようになる。

- 1) Fe-Mn に対して炭素量を添加すると密度比の値がかなり低くなる。これは本実験の焼結が比較的高温度であるため、残留黒鉛の脱炭によるガスの発生がはげしくなるためであると考えられる。

2) 炭素量の添加は密度比が低下するにもかかわらず機械的性質は向上し、かたさ、抗折力とも高 Mn % では C 0.8% で極大を示す。

3) 炭素量の添加は Fe-Mn 間の合金化を促進し、マルテンサイトまたはオーステナイトの均一な組織を得るのに有効であり、とくにオーステナイト焼結 Mn 鋼はじん性が高く、焼結体の空孔による強さの低下をおぎなうことができる。

4) 焼結 Mn 鋼の顕微鏡組織と組成との関係においては、同じ目的の組織を得るのに溶解法における場合より高 Mn %, 高 C % 側に移行する。焼結体においては添加元素の濃度分布が不均一なため均一な組織が得にくく、中間的組織が得られやすい。1200°C, 1hr 焼結で均一なオーステナイト組織を得るには Mn 20% では C 1.2%, Mn 10% では C 2.0% で得られる。

5) Mn 添加によって密度比が低下するにもかかわらず、脱炭層の深さは増加しない。

6) 焼入れ処理によって密度の低下を防ぐことができる。また焼入れ処理によってオーステナイト組織が得ら

れやすく衝撃強さの高い値が得られるが機械的性質はあまり向上しない。衝撃強さの最大値は Mn 20%, C 2.0%, 1100°C 水焼入れて約 4kg·m/cm² であった。

7) マルテンサイト系の焼結 Mn 鋼における焼もどし効果は微弱であるが、オーステナイト焼結 Mn 鋼の焼もどしによる機械的性質の低下は著しく、焼もどし温度 300°C から炭化物が析出しはじめ、抗折力は炭化物がもっとも成長しやすい 700°C 附近で最低値をとり、かたさは板状炭化物が析出する 500~600°C で最高値をとる。

文 献

- 1) 森岡恭昭, 渡辺悦尚, 若林章治: 本誌 4 (1964) 175
- 2) 今井勇之進, 齊藤利生: 鉄と鋼 6 (1960) 665
- 3) 林悦雄, 南谷有司: 名工試報 10 (1961) 687
- 4) 瀬戸健三, 瀬戸正, 岩崎澄男: 本誌 7 (1960) 149
- 5) P. U. Gummesson: The System Iron Carbon in Powder Metallurgy (Hoeganaes). (1957) 1
- 6) 佐藤忠雄: 鉄鋼の顕微鏡写真と解説 (丸善), (1963) 88
- 7) 橋口隆吉: 金属学ハンドブック (朝倉), (1958) 622
- 8) 前川静弥, 中川義隆, 鈴木是明: 鋳物 35 (1963) 1

会 告

「協会標準」について

本誌325頁に掲載いたしました粉体粉末冶金協会標準(別刷)をご希望の方に頒布しますので下記宛お申込み下さい。一部30円(送料共)です。

申 込 先○京都市左京区吉田本町

京都大学理学部化学教室金相学研究室内 粉体粉末冶金協会事務局
○東京都千代田区神田須田町1の24 ニシバビル4階
粉体粉末冶金協会東京事務所