焼結クロム鋼の諸性質におよぼす各種合金元素の 添加効果について*

川北 宇夫**・樺山 資章**・本吉 健也**

Takao Kawakita, Sukeaki Kabayama and Kenya Motoyoshi: Effect of Alloying Elements with Certain Properties of Sintered Chromium Steel

The authors formerly reported the results of experiments on the fundamentals of the manufacturing process and the properties of the sintered chromium steel in the system Fe-Cr-C.

In order to investigate the effect of alloying element on certain properties of sintered chromium steel, 1 and 3 wt% of four representative alloying elements, i.e. Ni, Mn, Mo and Si were added to sintered chromium steel (Fe-Cr-C) made from σ -phase powder, which, in the previous experiment, had been found to be best for adding Cr. Ferro-alloy powders were used as sources of Mn, Mo, Si and carbonyl powder as Ni. Mixtures of iron powder, σ -phase powder, alloying element-containing powder and carbon powder were compacted at 5 t/cm², presintered for 1 hr at 750°C and sintered for 1 hr at 1250°C. The results obtained are as follows.

(1) In the Fe-1.5% Cr-0.5% C system, the sintered densities were from 7.2 to 7.55g/cm³. The microstructures, except those to which 3%Mn had been added, were homogenized ferritic and pearlitic. Addition of the alloying elements increased the tensile strength of the sintered compacts. The strengthening effect of the alloying elements was in the order of Si, Mn, Mo and Ni, in good agreement with that of the solid-solution strengthening of ferrite. The microstructures containing 3% Mn was martensitic.

(2) In the Fe-5.0% Cr-0.5% C system, the sintered densities were from 7.25 to 7.50 g/cm³, with their microstructures, except those to which Si had been added, being homogenized martensitic and bainite. The tensile strength of the sintered compact showed 121 and 132 kg/mm² for 1 and 3%Ni additions respectively. The microstructures of the specimens containing Si were ferritic and pearlitic.

(Received April 20, 1970)

I 緒 言

鉄系焼結合金の応用分野の拡大とともに、要求される焼結合金の特性も多岐にわたるようになり、現在では合金元素としてはC, Cu 以外に Mn, Mo, Si, P などが用いられている。しかしながら通常の鉄鋼材料における代表的な合金元素であるCrに関しては、焼結ステンレス鋼の構成元素として用いられている程度であり、耐熱、耐摩耗および高強度材料としての合金元素として検討されている例がはなはだ少ないのが現状である^{1),2)}。

筆者らは先に鉄系焼結合金へのCr元素の添加を目的として、焼結クロム鋼(Fe-Cr-C)の製造条件および諸性質について基礎的な検討を行い、その結果を報告した³⁾。

その結果を要約すると次の通りである。

(1) Cr 元素添加方法として金属Cr粉、フェロクロム粉、 σ 脆性粉を用いて焼結体を作成し、焼結体の諸性質について検討の結果、 σ 脆性粉末を原料とした焼結クロム鋼が最もすぐれた値を示した。

(2) σ 脆性粉末を原料として、Cr: 1.5~10.5, C: 0~1.0 %範囲内の種々なる組成の焼結体を作成し、諸性質を検討した結果、焼結密度 7.36g/cm³, 引張り強さ 50~110 kg/mm², 伸び 0.6~12 %の高密度・高強度焼結体が得られた。その焼結体組織はCrの自硬性により、Cr 5%

* 昭和44年10月 本協会秋季大会(広島)にて発表

** 住友電気工業株式会社・伊丹研究部 兵庫県伊丹市昆陽字宮東1

以上ではマルテンサイト組織が出現し、これら諸特性は鍛練クロム鋼と一致する。

さて通常の鉄鋼材料ではCrを単独に用いるよりも他の合金元素と同時に添加によって使用されるのが一般的である。そこで筆者らは、一般鉄鋼材料ではCrと同時に用いられている代表的合金元素としてNi, Mn, Mo, Siを選び、 σ 脆性粉末を原料としたFe-Cr-C系に添加し、焼結クロム鋼焼結体の諸性質に与える効果について検討した。

II 各種焼結クロム鋼の作成

II-1 合金元素の添加方法について

Cr%は前回の検討結果より、焼結体にて標準組織(フェライト+パーライト)となる1.5%Crと、自硬性により焼結体のままで熱処理組織が出現する5.0%Crを選び、C%はいずれも0.5%とした。合金元素の添加量は1%および3%としたが、Niはカーボニル粉末を用い、Mn, Mo, Siはいずれもフェロアロイ粉末を用いた。これらの粉末の諸特性をTable 1に示す。さらにNi, Moの同時添加をFe-Cr-Ni系の σ 脆性粉末の使用も試みた。したがってCr添加方法はFig. 1のFe-Cr-Ni状態図において存在する σ 脆性粉末(σ -1)と前回に検討したFe-Cr系 σ 脆性粉末によった。Table 2はこれら2種類の σ 脆性粉末の諸特性である。以上に述べた各種の合金元素添加粉末とFe粉、C粉末から成るFe-1.5%Cr-0.5%-1および3%Ni, Mn, Mo, Si組成とFe-5.0%Cr-0.5%-1および3%Ni, Mn, Mo, Si組成の混合粉末を作成した。また σ -1脆性粉末とFe粉、C粉末か

Fig. 1 Phase Diagram of Fe-Ni-Cr at 650°C.

ら成るFe-1.5%Cr-0.6%Ni-0.14%Mo-0.5%CおよびFe-5.0%Cr-2.0%Ni-0.46%Mo-0.5%C組成の混合粉末も作成した。

II-2 焼結体の作成方法について

上述した種々の組成の混合粉末を成形圧力5t/cm²にて20φmm×10mmHタブレット、および引張り試験片(JSPM標準2-65)に圧縮成形した。各組成の成形体密度は、6.2~6.3g/cm³である。これらの成形体を750°C×1時間、H₂ふん囲気中にて予備焼結後、1250°C×1時間、H₂ふん囲気にて焼結を行った。なお使用したH₂ガスは露点-30°C程度の通常のボンベ水素である。これらの焼結体から20φmm試料より焼結密度および硬さを測定し、引張り試験片より引張り強さ、伸びの測定さらに顕微鏡組織の観察を行った。

Table 1 Properties of powders used for adding alloying element

Powder	Particle size	Chemical composition (wt%)							
		Ni	Mn	Mo	Si	C	P	S	Fe
Carbonyl Ni	3~4 ^μ	Bal	<0.005	—	<0.01	0.09	<0.001	0.002	0.01
Crushed Fe-Mn	<44	—	77.40	—	0.67	0.89	0.064	0.001	Bal
Crushed Fe-Mo	<44	—	0.03	62.50	0.12	0.04	0.061	0.070	〃
Crushed Fe-Si	<44	0.06	0.31	<0.01	77.30	0.09	0.023	0.001	〃

Table 2 Characteristics of σ -phase powders

Grade	Particle size	Chemical composition (wt%)							
		Cr	Ni	Mo	Si	Mn	P	C	Fe
σ -1	mesh-325	44.5	17.5	4.13	1.54	0.52	0.017	0.030	Bal.
σ -2	-325	42.2	0.46	0.05	2.90	0.32	0.010	0.060	Bal.

Ⅲ 合金元素を添加した焼結クロム鋼の諸性質

Ⅲ-1 1.5%Cr 基・焼結体の諸性質について

Fig. 2 は合金元素を 1% および 3% 添加した Fe-1.5%Cr-0.5%C 系焼結体に関する諸性質の測定結果をまとめたものである。焼結密度は無添加焼結体が 7.55g/cm^3 と最高で、Ni 添加がこれに次ぎ、以下 $\text{Mn} > \text{Si} > \text{Mo}$ の順となる。添加量の影響は Mo を除いてはいずれも 3% 添加の方が高い。これらの焼結体密度は $7.2 \sim 7.55\text{g/cm}^3$ の範囲にある。引張り強さについては合金元素添加によりいずれも増大するが、その程度は 3%Mn 添加が最大で、 105kg/mm^2 の値を示す。3%Mn を除くと $\text{Si} > \text{Mn} > \text{Mo} > \text{Ni}$ の順で強さを増すが、いずれも 3% 添加が高い。これら焼結体の引張り強さは無添加のものを含めて $30 \sim 105\text{kg/mm}^2$ の範囲にある。伸びは引張り強さと逆に無添加 $> \text{Ni} > \text{Mo} > \text{Mn} > \text{Si}$ の順となりいずれも 1% 添加が高く、その値は $2 \sim 23\%$ の範囲にある。硬さは引張り強さと同様に 3%Mn が最大で $\text{Si} > \text{Mo} > \text{Ni}$ の順となりその値は HRB 50~100 の範囲にある。なお $\sigma-1$ 粉末を用いた 0.6%Ni-0.14%Mo 添加の焼結体の諸性質は、これまでに述べた添加元素の効果と同様の傾向を示している。

Fig. 3 はこれらの代表的な焼結体の引張り応力-歪曲線で、いずれの曲線にも明確なる降伏点が出現し、く

Fig. 2 Properties of the sintered compacts (Fe-1.5% Cr-0.5% C Base)

Fig. 3 Stress-strain curves of Fe-1.5% Cr-0.5% C base alloy

びれを生じて破断していることがわかる。

Photo. 1 は 1% 合金元素を添加した各焼結体の顕微鏡組織を、Photo. 2 は 3% 合金元素を添加した各焼結体の顕微鏡組織を示したものである。1% 添加においてはいずれの焼結体組織もフェライト+パーライトの標準組織を示し、均一なる合金であることが明らかであり、添加元素の影響は 1% 添加では組織上には現れていない。しかし 3% 添加の場合、Mn 添加によって A_3 変態点降下の影響が顕著に現れ、いわゆる自硬性を示しマルテンサイト組織となり、この結果引張り強さ、硬さを高める効果となる。Ni, Mo, Si 添加ではパーライトの形態は若干異なるがいずれもフェライト+パーライトの標準組織を呈する。

Ⅲ-3 5.0%Cr 基・焼結体の諸性質について

Fig. 4 は合金元素を 1% および 3% 添加した Fe-5.0%Cr-0.5%C 系焼結体に関する諸性質の測定結果をまとめたものである。焼結密度は添加元素の影響がはっきり現われていない。その値は $7.25 \sim 7.50\text{g/cm}^3$ の範囲にある。引張り強さは Ni 添加により増大し、1%Ni で 121kg/mm^2 、3%Ni で 132kg/mm^2 に達する。1%Mn 添加でも 122kg/mm^2 と増加するが、Mo 添加による影響はあらわれない。Si 添加は逆に引張り強さを低下させる。引張り強さは無添加焼結体も含めて $74 \sim 132\text{kg/mm}^2$ の範囲にある。伸びは 3%Si が最大を示し全体として $\text{Mo} > \text{Ni} > \text{Mn}$ の順となり 1%Si は最も低く、その値は $1.0 \sim 4.6\%$ の範囲にある。硬さは 3%Mn が最大で $\text{Ni} > \text{Mn} > \text{Si}$ の順となり、特に 3%Si が最も低い。その値は HRC 15~45 の範囲にある。なお $\sigma-1$ 粉末を用いた 2.0%Ni-0.4%Mo 添加の焼結体特性はほぼ 3%Ni 焼結体と同様の傾向を示す。

Photo. 1 Microstructures of the sintered compacts (Fe-1.5% Cr-0.5% C Base)

Photo. 2 Microstructures of the sintered compacts (Fe-1.5% Cr-0.5% C Base)

Fig. 5 はこれらの 代表的な焼結体の引張り応力-歪曲線で、3%Si を除いてはいずれも脆性破壊に近い挙動を示すことがわかる。

1970年 9月

Fig. 4 Properties of the sintered compacts (Fe-5.0% Cr-0.5% C Base)

Fig. 5 Stress-strain curves of Fe-5% Cr-0.5% C base alloy

Photo. 3 は 1%合金元素を添加した, Photo. 4 は 3%合金元素を添加した各焼結体の顕微鏡組織写真である。Si 添加のものを除いてはいずれの場合でもマルテンサイトおよびベイナイトの均一なる合金組織を呈するが、添加元素により、その形態は若干異なっている。たとえば Ni 添加の場合は緻密な組織となるが、Mn 添加では針状組織が良く発達している。Si 添加は 1%および 3%ともに標準組織となる。

Photo. 3 Microstructures of the sintered compacts
(Fe-5.0% Cr-0.5% C Base)

Photo. 4 Microstructures of the sintered compacts
(Fe-5.0% Cr-0.5% C Base)

IV 結果に対する考察

Fig. 6 は 1.5%Cr 基・焼結体の 引張り強さおよび伸びに与える合金元素の添加効果を示したものである。III

Fig. 6 Effect of alloying elements on the properties of Fe-1.5% Cr-0.5% C

Fig. 7 Tensile strength versus alloying element content in ferrite

-1で述べたように応力-歪曲線では降伏点が出現し極限強さがあらわれていることから、これらの焼結体強度は内部空孔の影響よりマトリックス自体の強度の方が支配的であると考えられる。Fig. 7 は各合金元素のフェライトへの固溶体強化度を表したものであるが⁹⁾、Fig. 6 に示した本実験によって得られた各合金元素の焼結

体強度への添加効果と良い一致を見せている。したがって Ni, Mn, Mo, Si の 1.5%Cr 焼結体強度への影響は、これら各元素のフェライトへの固溶体強化度がそのままきいているものと見て良い。

Fig. 8 は 5.0%Cr 基・焼結体の引張り 強さおよび伸びに与える合金元素の添加効果を示したものである。各元素の添加効果は、Si 添加を除いては熱処理組織を呈するので、1.5%Cr 基に比べて単純ではない。Ⅲ-2で述べた応力-歪曲線の様相から焼結体内部の残留空孔がかなり影響していることが考えられる。したがって各添加元素の固溶体強化度、組織の形態、内部空孔などの影響が複雑にからんでいるので、本実験結果のみでは判然とせず今後の検討が必要である。なお Si を添加した 5%Cr 基・焼結体組織においては Cr の自硬性による熱処理組織が見られないが、これは Si 添加によって A_3 変態点が上昇することによるものと考えられる。

本実験結果によって、 σ 脆性粉末と他の合金元素粉末

Fig. 8 Effect alloying elements on the properties of Fe-5.0% Cr-0.5% C

を同時に添加した場合においても、得られた種々の焼結クロム鋼には不平衡組織が出現せず均一な合金組織を有する高密度焼結体であることを確認した。今後は溶解冶金によって製造される特殊鋼と同じく、種々の焼結クロム鋼の熱処理効果について検討を行う予定である。

V 結 言

σ 脆性粉末を原料とした焼結クロム鋼 (Fe-Cr-C) へ代表的な合金元素として Ni, Mn, Mo, Si をそれぞれ 1% および 3% を添加し、焼結体の諸性質に与える効果についての検討を行い次の結論を得た。

- (1) Fe-1.5%Cr-0.5%C 系では焼結密度 7.2~7.55g/cm³ を有する均一なる合金組織の焼結体が得られた。3%Mn は自硬性により熱処理組織となるが、その他はいずれもフェライト+パーライトの標準組織となる。合金元素添加により強さは増大し、その傾向は Si>Mn>Mo>Ni の順であり、フェライトへの固溶体強化がそのまま焼結体強度へ影響する。
- (2) Fe-5.0%Cr-0.5%C 系では焼結密度 7.25~7.50g/cm³ を有する均一なる合金組織の焼結体が得られた。Si 添加を除いてはいずれもマルテンサイト・ベイナイト組織となる。Ni 添加により引張り強さは増大する。すなわち 1%Ni 添加で 121 kg/mm², 3%Ni 添加で 132 kg/mm² に達する。また Si 添加では Cr の自硬性によるマルテンサイト組織が消失し標準組織が出現する。

文 献

- 1) F. Eisenkolb und E. Baumgartl: Neue Hütte, Heft 8 (1957), 508
- 2) 矢島, 村山: 粉体および粉末冶金, 16 (1969), 196
- 3) 川北, 樺山, 本吉: 粉体および粉末冶金, 16 (1970), 314
- 4) Metals Handbook 1948 Edition, (1948), 1261, ASM (USA)
- 5) 日本学術振興会編: 鉄鋼と合金元素(上), (1966), 5

日本工学会第28回見学会の催し

日 時 昭和45年10月14日(水)

見 学 先 日本電信電話公社展示センター

(東京都千代田区霞ヶ関3-2-5霞ヶ関ビル30階)

詳細は下記あてご連絡下さい

105 東京都港区芝罘平町35 日本造船学会内 (社)日本工学会 (Tel. 502-2049)