オーステナイト系焼結ステンレス鋼の機械的性質 に及ぼす硼素添加と焼結温度の影響

岩手県工業試験場 中村 満, 鎌田 公一

Mitsuru Nakamura and Ko-ichi Kamada: Influence of the Addition of Boron and the Sintering Temperature on the Mechanical Properties of P/M Austenite Type Stainless Steels.

Influence of the addition of boron and the sintering temperature on the mechanical properties, especially ductility and toughness, of P/M Austenite type stainless steels were investigated.

As a result, in order to obtain the high strength value, it was necessary to add 0.57~1.04wt.% boron to P/M steels. The tensile strength values of these specimens were 450MPa over. This reason was precipitation hardening behavior with many and fine borides without melting. In order to obtain the high ductility value, it was necessary to add 0.16~0.23wt.% boron to in P/M steels. The elongation values of these specimens were 30% over. This reason was high sintered density of austenitic matrix by the melting of minor borides. On the other hand, the high toughness value was independent of boron contents. It was necessary to obtain high sintered density of matrix because of the reduction of pore.

(Received December 3, 1990)

1 緒 言

オーステナイト系焼結ステンレス鋼は優れた耐食性、耐熱性を有することから、精密小型機械部品への応用が期待されているが、溶製ステンレス鋼に比べその強度レベルは低いものとなっている¹⁾。特に伸びやシャルピー衝撃値は極端に低く、この材料の用途開発において大きなネックとなっている。本研究は、焼結材料においてもその有効性が報告されている²⁾ 硼素 (B) を微量添加し、焼結過程での硼化物としての析出強化およびオーステナイトマトリックスと硼化物の共晶反応を利用した緻密化挙動に着目し、機械的性質、特に延性および靱性に及ぼすオーステナイト系ステンレス鋼粉末へのB添加量と焼結温度の影響について検討した。

2 実験方法

Table. 1 は、供試粉末の化学組成と粒度分布を示す。原料粉末として、-100meshのアトマイズステンレス鋼粉 (太平洋金属製: SUS 304L) と添加元素粉として-250 meshのフェロボロン粉 (福田金属箔粉工業製) を用いた。これら粉末をV型混合機を用いて30分間混合した。混合割合はBwt.%として0.2~1.2wt.%の範囲で0.2%間隔の6条件とした。次に得られた混合粉をJIS Z 2550の引張試験片および衝撃試験片用としてそれぞれ20g, 40g秤量し、金型により成形圧力490MPaで圧縮成形した。圧粉体は真空下 (2 Pa以下) で昇温速度を139 K/ks、冷却速度を1073~773K間で136K/ksの炉冷とし、焼結温度を1513~1573Kの範囲で10条件変化させ、各温度で3.6 ks保持した。

各々の条件で得られた焼結体について、断面積変化率の測定および引張試験をおこない、シャルピー衝撃試験はノッチなし¹⁾の試験片で実験した。強化機構の検討のため、SEMによる破面観察および金属組織観察をおこなった。さらに、これらのデータを基に焼結過程における示差熱分析 (DTA)、硼化物のXMA分析による合金元素析出形態、X線回折による同定をおこない、高強度、高延性および高靱性化のメカニズムおよびその最適焼結条件について検討した。

Table.1 Chemical compositions and particle size distribution of stainless steel and Fe-B powders used.

Material	Chemical composition (wt. %)									
	Fe	C	Cr	Ni	Si	Mn	Cu	Mo	P	S
SUS 304L	bal.	0.013	18.30	11.04	0.82	0.13	0.03	0.02	0.029	0.003

Particle size distribution (mesh) [μm] (wt. %)				
+100 [-140]	+150 [-105]	+200 [-75]	+325 [-44]	-325 [-44]
0.5	13.6	17.3	26.8	41.8

Material	Chemical composition (wt. %)						
	Fe	B	C	Si	P	S	Al
Fe-B	bal.	20.7	0.03	0.81	0.03	0.01	1.4

Particle size distribution (mesh) [μm] (wt. %)		
+250 [-63]	+350 [-44]	-350 [-44]
0.1	8.9	91.0

3 実験結果および考察

3-1 B 添加量と焼結温度変化による高強度、高延性および高靱性化への影響

Fig. 1 は B 添加量の相違による焼結温度と引張強さの関係を示している。B 添加量により最大強度は異なり、最高値は B 1.0wt.%, 焼結温度 1523K の条件で 523.7 MPa であった。また、同一 B 添加量でも最適焼結温度から、わずか 10K 上下するだけで強度は大幅に低下する傾向があった。

Fig. 2 に同様に B 添加量の相違による焼結温度と伸びの関係を示す。伸びは B 添加量が少なくなると上昇し、B 0.2wt.%, 焼結温度 1543K で本実験範囲内で最大 41.8

Fig. 1 Relation between tensile strength and sintering temperature influenced by boron contents.

Fig. 2 Relation between elongation and sintering temperature influenced by boron contents.

%の伸びを得た。このことは、延性面ではマトリックスであるオーステナイト結晶粒の緻密化が重要と考えられ、硼化物の増加は強度上昇には有効であったが、逆に延性は低下させることがわかった。また、いずれの B 添加量とも引張強さのデータと同様に最適温度の ± 10 K では大幅に値が低下する傾向を示した。

Fig. 3 は B 添加量の相違による焼結温度とシャルピー衝撃値の関係を示したものである。引張強さや伸びのデータとは異なり、B 添加量が変化してもその最大値は 19 J/cm² 前後と大差はない。このことは硼化物の量は靱性に関与せず、組織の緻密化するなちボアの減少割合が高靱性化に必要であることを示している。

一方、断面積変化率として焼結による引張試験片¹⁾標点間での断面積の変化を測定したところ、B 添加量と焼結温度が上昇するほど収縮傾向を示し、その量も B 添加量や焼結温度により大きく異なり -5 ~ -15 % 程度の変化量となった。

Photo. 1 は引張強さで良好な結果を得た B 1.0wt.% で各焼結温度でのミクロ組織であるが、最大強度が得られた b) の組織はボアが少なくかつ球状化しており、硼化物もマトリックス全域に微細に析出している。それに対し、10K 低い a) は結晶粒界のボアが多くフレイク状で、硼化物も充分析出しておらず焼結が不充分であった。また、10K 高い c) はボアは少ないもののオーステナイト結晶粒が粗大化し、さらにその粒界に粗大化した硼化物が網目状に析出している。このように、焼結温度は非常にせまい範囲で大きな影響を与えることが判明した。

Photo. 2 は特に延性で良好な結果を得た B 0.2wt.% の

Fig. 3 Relation between Charpy impact value and sintering temperature influenced by boron contents.

Photo.1 Microstructures of boron 1.0wt.% added P/M SUS304L steel.

Photo.2 Microstructures of boron 0.2wt.% added P/M SUS304L steel.

ミクロ組織である。最大値となったb)はオーステナイト粒界がはっきり観察され十分に緻密化している。また、B添加量が少ないため焼結温度が上昇してもオーステナイト粒は粗大化するが硼化物の粗大化はさほどでない。

Fig. 4 に各B添加量の圧粉体を真空中、昇温速度0.17 K/s で示差熱分析した結果を示す。B添加により硼化物とオーステナイトマトリックスの共晶反応による融液の生成を示す吸熱反応開始温度が1519~1539 Kの間で認められた。またB添加量が多くなると吸熱反応開始温度は低下し、その吸熱量も急激に多くなる傾向があった。本実験ではB 0.6wt.%以上で、マトリックスと硼化物の共晶反応により試験片が溶融し、大きく変形した。

Fig. 5 に本実験で各試験で各々最大値が得られたB添加量と焼結温度の関係を示す。溶融曲線は試験片が共晶反応により溶融する境界線である。B 0.2wt.%では、吸

熱反応開始線以上で一部硼化物が溶融した領域で最大値となるのに対し、B 0.4wt.%以上では、吸熱反応開始線に沿うごく狭い範囲に集中している。このことから、高強度、高延性化および高靱性化を図るには焼結温度の制御が重要であることが判明した。

3-2 高強度、高延性および高靱性化のメカニズムの検討

Photo.3 は析出した硼化物のXMAによる面分析結果である。a)の組成像の析出物に対応するようにCrとBの存在が認められる。逆にNiはマトリックス内にあり、硼化物には含まれていない。Feはマトリックス中に多くあるものの全面に存在していることが判明した。

また、Fig. 6 にX線回折の結果を示す。溶製ステンレ

Fig. 4 Differential thermal analysis curves of boron added stainless steel.

Fig. 5 Relation between boron content and sintering temperature influenced on maximum value of the mechanical properties.

ス鋼へのB 添加時での析出物と同様に Fe_2B 、 Cr_2B の存在が同定されたことから、硼化物は共晶組成の $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$ を形成する³⁾ことが予想され、B 添加により結晶粒を微細化し、硼化物の分散析出強化が高強度化に寄与したと考えられた。

しかし、共晶反応による硼化物の液相は粒界に発生し、B 添加が多い場合、粒界全面になることから、焼結温度を高くすることは機械的性質、特に延性値、靱性値の大幅な低下、さらに試験片の溶融を意味し、この焼結温度の制御が重要であった。

Fig. 7 はB 添加量と焼結温度を同一引張強さの領域で整理したものである。高強度領域はDTA の吸熱反応開始

Photo. 3 XMA analysis of boride in boron 1.0wt.% added stainless steel.

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of boron 1.4wt.% added P/M SUS304L steel.

線に沿って、高B 側に存在している。

Fig. 8 は同時にB 添加量と焼結温度を同一伸びの領域で整理したものであるが、引張強さとは逆に低B 側に高延性領域が存在することが判明した。

Fig. 9 は引張強さ、伸びおよび衝撃値のデータをまとめた焼結条件の最適マップである。この図上、領域 I は引張強さ400MPa、伸び30%および衝撃値150J/cm²以上の

Fig. 7 Relation between boron content and sintering temperature influenced on contour lines of iso-tensile strength values.

Fig. 8 Relation between boron content and sintering temperature influenced on contour lines of iso-elongation values.

Fig. 9 Mechanical property map on sintering temperature and boron contents plane.

高延性領域であり、B 添加量および焼結温度の関係は、B 0.16~0.23wt.%, 焼結温度1541~1577Kの条件となった。これに対し、領域IIは同様に450MPa, 20%, 150J/cm²以上の高強度領域であり、同上の関係はB 0.57~1.04 wt.%, 焼結温度1517~1530K の条件であった。

Photo. 4 は領域 I を代表するミクロ組織と引張および衝撃試験破面である。B 添加量が少ないため硼化物の析出は少なく、強度は若干低下するものの、ポアが少なく充分緻密化しており、高延性であることが組織および破面よりわかる。

Photo. 5 は領域 II を代表するミクロ組織および各々の破面である。Photo. 4 と同様、緻密化が充分であり、さらに高B 添加量のため硼化物が細かく多数析出しており、それにより高強度になることが判明した。

以上の結果により、高強度化には微細な硼化物を多数析出させることで可能となり、一方、高延性化は微量の硼化物を一部溶解させ、オーステナイト結晶粒間の高緻密化をはかることにより可能となるが判明した。

4 結 言

オーステナイト系焼結ステンレス鋼の機械的性質、特に延性および靱性に及ぼすB 添加量と焼結温度の影響について検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 引張強さはB1.0wt.%, 焼結温度1523 Kで最大52 3.7MPaを得た。また、伸びはB0.2wt.%, 焼結温度1543K のとき最大41.8%を得た。また、衝撃値はB 添加量が変わってもその最大値は190J/cm²前後であった。

(2) 機械的性質における最適条件は、高延性領域 (40 0MPa, 30%および150J/cm²以上) でB 0.16~0.23wt.%,

Area I B: 0.2% 1543K

Photo. 4 Microstructures and Scanning electron micrographs of tensile and impact fracture surface on the area I specimens.

Area II B: 0.8% 1523K

Photo. 5 Microstructures and Scanning electron micrographs of tensile and impact fracture surface on the area II specimens.

焼結温度1541~1577Kであった。一方、高強度領域 (450 MPa, 20%および150J/cm²以上) はB 0.57~1.04wt.%, 焼結温度1517~1530Kであった。

(3) メカニズムの検討の結果、高強度化は微細な硼化物を多数析出させることで可能となる。また、高延性化は微量の硼化物を吸熱開始温度以上で一部溶解させ、オーステナイト結晶粒間の高緻密化をはかることで可能となることが判明した。

終わりに本研究の遂行にあたり御指導、御助言下さいました東北大学渡辺龍三教授に心から感謝申し上げます。

文 献

- 1) 機械構造部用品焼結材料 (JIS Z 2550), 日本規格協会
- 2) 鎌田、徳永、小崎: 粉体および粉末冶金, 37 (1990), 203
- 3) 長谷川正義: ステンレス鋼便覧, 日刊工業新聞社