研 究

マルテンサイト系焼結ステンレス鋼の緻密化および 引張特性に及ぼす炭素量の影響*

鎌 田 政 智**, 徳 永 洋 一**

Masatomo Kamada and Youichi Tokunaga: Effects of Carbon Content on Sintering Behavior and Tensile Properties in P/M Martensitic Stainless Steels.

SUS410L (Fe-12 wt%Cr) and graphite mixed powder compacts are sintered at 1473 K to 1598 K, followed by heat treatment for controlling the matrix microstructure to martensite. The effects of carbon content on the sintering behavior and tensile properties are discussed, in order to develop the high strength P/M martensitic stainless steels. The results are summarized as follows:

The amount of δ -ferrite at sintering temperature decreases and that of austenite increases with increase in carbon content and decrease in temperature. Specimens containing much amount of δ -ferrite undergo densification and pore-rounding during sintering, because of high self-diffusibility of δ -ferrite.

0.1 wt% of carbon is necessary at least in order to control the matrix microstructure to martensite through optimum solution treatment.

Tensile strength of low temperature tempered specimens increases with increasing carbon content as well as advance in densification. The latter method might be better for strengthening the specimens in view of corrosion resistance.

(Received October 22, 1990)

I 緒 言

焼結ステンレス鋼は、耐食性、耐熱性に優れた高級小型部品としての需要拡大が期待される。しかしながら従来の研究¹⁾は、フェライト系、オーステナイト系、あるいはフェライト／オーステナイト2相系が中心になっており、他の系の焼結鋼については研究が進んでいない。とくに高強度、高耐磨耗性を期待できるマルテンサイト系に関しては、析出硬化型ステンレス鋼などについて若干の報告例^{2,3)}があるだけで、基本的な Fe-Cr-C 系鋼種は、ほとんど注目されていないのが現状である。

Fe-Cr 合金は、状態図上で明確な γ ループを示すことで知られている。 γ ループは、0.1 wt%程度の C を添加すると大きく広げられるので⁴⁾、C 量や焼結、熱処理条件をうまく選定すれば、 γ ループより高温の δ 単相域で、いわゆる α 相焼結^{5,6)}を利用して緻密化や気孔球状化を進められ、ついで γ 相領域まで降温、溶体化、焼入れして基地をマルテンサイト化することができる。

本研究では、市販のフェライト系ステンレス鋼粉 (SUS410L) に C を添加した場合の γ ループの広がりを調査、把握し、上述の条件を満たす焼結、熱処理法を選定したのち、引張特性に及ぼす C 量の影響について検討した。

II 実験方法

原料鋼粉には -100 mesh の水アトマイズ SUS410L 粉 (大同特殊鋼株製, DAP410LA, 組成を Table 1 に示す) を、C 添加用粉としては天然黒鉛粉 (日本黒鉛工業製, ACP-1000) を用いた。原料ステンレス鋼粉に焼結後の C 量が 0.02~0.30 wt% (以下, wt% はたんに % と記す) になるように黒鉛粉を添加、混合後、ステアリン酸亜鉛にて型潤滑を施した金型を用いて、784 MPa の圧力で密度測定用試験片 (8×8×30 mm) および JSPM 標準規格の引張試験片を成形した。これら圧粉体は、1473 K~1598 K の各温度で 3.6 ks の真空焼結 (真空度 10^{-2} Pa) を施し、密度測定や熱処理に供した。引張試験はインストロン型試験機を用いて歪速度 6.7×10^{-4} /s で行い、伸びはゲージ長さ 20 mm の歪ゲージ伸び計を用いて測

Table 1 Chemical composition of SUS410L powder. (wt%)

C	Si	Mn	P	Ni	Cr	O	Fe
0.010	0.78	0.05	0.039	0.09	12.15	0.18	bal.

* 平成 2 年 5 月本協会春季大会にて一部発表, 平成 2 年 10 月 22 日受理。

** 九州大学工学部材料工学教室, 〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1。

定した。引張特性および密度は、同一条件にて作製した3本の試験片について測定を行いその平均値を表示している。

焼結温度での相組織を観察するには、試料を急速冷却し組織を固定する必要がある。真空焼結後、試料を炉端水冷帯で冷却すると、 $\delta \rightarrow \gamma$ の拡散変態が進行して高温での組織を固定できないため、焼結体をAr雰囲気中にて各焼結温度まで再加熱、0.9 ks保持後、氷食塩水中に

投入した急冷試料を組織観察に供した。また(δ/γ)相比は光学顕微鏡写真の4視野(1視野範囲は約 $350 \times 220 \mu\text{m}$)について気孔を除いた部分を線分析して求めた。

III 実験結果および考察

III-1 焼結特性に及ぼす炭素量の影響

Cはマルテンサイトの硬さを支配する重要な元素であるが、同時に強い γ 安定化元素でもあるためFe-Cr合金の高温相組織を変化させて⁴⁾焼結特性に大きな影響を及ぼすことが予想される。そこでまず、C添加量が異なる試料を各温度で焼結した場合の組織を観察し、その結果をもとにFig. 1に示すような(Fe-12%Cr)-C系の焼入組織図を作成した。図中、○印中の数値は δ フェライト量(vol%)を示している。組織の一例として、Photo. 1に1573 K焼結した(a) 0.02% C, (b) 0.15% C, (c) 0.26% C試料、およびPhoto. 2に(a) 1523 K, (b) 1548 K, (c) 1573 K焼結した0.11% C試料の光学顕微鏡組織を示す。相組織はとくにC量に依存して大きく変化しており、同一焼結温度で比較すると、C量の増加に従って δ フェライトは減少しオーステナイト(その後の急冷でマルテンサイト)が増加する。また、(δ/γ)2相組織を呈する試料では、同一C量でも焼結温度の上昇につれて δ フェライト量が増加し、同時に結晶粒の成長も観察される。さらに気孔組織に着目すると、 δ フェライト量が多い試料ほど気孔量が少なくその形状も丸みを帯びてきており、焼結の進行が速いことを示唆している。なお、Fig. 1に

Fig. 1 Effect of carbon content and sintering temperature on the quenched microstructure of Fe-12 wt%Cr-C compacts. The numerals in the points express the amount of δ -ferrite in vol%.

Photo. 1 Microstructures of (a) 0.02 wt% C, (b) 0.15 wt% C and (c) 0.26 wt% C specimens sintered at 1573 K for 3.6 ks in vacuum.

Photo. 2 Microstructures of 0.11 wt% C specimens sintered at (a) 1523 K, (b) 1548 K and (c) 1573 K for 3.6 ks in vacuum.

において冷却中に γ 領域や (δ/γ) 2 相域を通過する試料については、とくに高温より冷却した場合、急冷にもかかわらず $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ 変態が生じるため、実際の焼結時よりも δ 量比を少なめに評価している可能性が高い。たとえば 0.1% C 試料を 1598 K より水冷した場合の δ 量実測値は 60 vol% であるが、文献⁷⁾で紹介されている Fe-12%Cr-C 系状態図によれば、この部分は δ フェライト単相領域に相当している。

Fig. 2 に 1523~1598 K の範囲で焼結した試料の C 量と焼結密度の関係を示す。圧粉密度は各試料とも $6.61 \pm 0.03 \text{ Mg/m}^3$ であり、添加量が少ないため黒鉛粉添加による圧粉性の低下はほとんど認められなかった。高温で焼結する試料ほど全体として密度レベルも当然高くなるが、むしろ焼結温度よりも C 量の方が焼結密度に非常に大きく影響し、とくに C 量 0.05% から 0.15% の間で急激な密度変化が生じている。また、この C 量の範囲では焼結温度の違いによる密度変化も大きい。このような緻密化挙動は、前掲 Fig. 1 の焼入組織図に対応させるとよく理解できる。つまり、低 C 試料では、焼結時に自己拡散性の高い δ フェライト単相状態で

Fig. 2 Effect of carbon content on the density of SUS410L powder compacts, sintered at 1523 K to 1598 K for 3.6 ks in vacuum.

あるため緻密化がよく進行するが、C 量の増加や焼結温度の低下で (δ/γ) 2 相域に入ると δ フェライトの減少量に応じて焼結性も低下する。さらに高 C 試料では、拡散の遅いオーステナイト単相状態で焼結が進行するため焼結密度は低い値を示す。本報では (δ/γ) 相比と緻密化の関係について詳細な定量的評価は行っていないが、著者らは Fe-Cr 2 元系鋼粉の焼結過程において (δ/γ) 相比と緻密化の間に良い相関性があることを指摘しており、Fe-Cr-C 3 元系についても同様の関係が成り立つものと考えられる。ただ、たとえば 0.1% C 試料を δ 単相域で焼結するには、1598 K 以上もの高温保持が必要となるため、実用上では若干問題も残る。

III-2 溶体化条件に及ぼす炭素量の影響

Photo. 3 (a) に 0.11% C 試料を 1573 K 焼結後、炉端水冷帯で冷却した場合の光学顕微鏡組織を示す。この状態では δ フェライトとマルテンサイトが約 1:1 の割合で存在しており、さらに一部粒界にはパーライトの析出(写真中、矢印で示す)も認められる。このような組織をマルテンサイト化するためには、いったん γ 領域まで再加熱して δ フェライトをオーステナイトに変態させる必要がある。そこで焼結試料を種々の温度に再加熱後、0.9 ks 保持して水冷した場合の δ フェライト量および硬度の変化を測定した。0.11% C 試料で得られた結果を Fig. 3 に、またその代表的光学顕微鏡組織を Photo. 3 (b), (c) に示す。加熱温度の上昇とともに δ フェライト量は減少し、1273 K で最小値(約 5 vol%)に達している。同温度で 3.6 ks 保持した試料にも同程度の δ フェライトが確認されたことから、0.9 ks の保持でも組織はほぼ平衡状態に達していると判断できる。さらに 1273 K 以上の温度に保持しても残存する δ フェライト量にほとんど変化は認められない。一方、硬度も δ フェライト量の減少に対応して上昇し、1273 K 以上ではほぼ一定値を示している。以上の結果より、溶体化条件として 1273 K-0.9 ks を選定し、以下の実験を行った。

Photo. 4 に上記溶体化処理後水焼入れした (a) 0.06% C, (b) 0.14% C, (c) 0.17% C 試料の光学顕微鏡組織

Photo. 3 Microstructures of 0.11 wt% C specimens (a) as-sintered at 1573 K for 3.6 ks and quenched from (b) 1273 K and (c) 1373 K after sintering. The arrows indicate pearlite.

Fig. 3 Effects of solution temperature on hardness and volume fraction of δ -ferrite for quenched 0.11 wt% C specimens, sintered at 1573 K for 3.6 ks in vacuum.

Fig. 4 Effects of density on the tensile properties of 0.11 wt% C specimens, sintered at 1548 K, 1573 K and 1598 K for 3.6 ks in vacuum and tempered at 473 K for 3.6 ks after oil quenching from 1273 K.

を示す。前掲 Photo. 3 (b) と併せて考察すると、C 量 0.15% 付近を境に高 C 試料では 100% マルテンサイト組織が得られるが、低 C 試料では δ フェライトが残存し、とくに 0.06% C 以下ではほぼ δ フェライト単相組織となる。つまり焼結性を重視して緻密化や気孔の球状化を進める意味では C 添加量を抑えて焼結温度での δ フェライト量を増やす方が有利であるが、最終的にマルテンサイト組織に制御するためには、少なくとも 0.1% 程度の C 添加が必要であると結論できる。

III-3 引張特性

Fig. 4 に 1548 K, 1573 K, 1598 K 焼結した 0.11% C 試料の焼結密度 (真密度は 7.75 Mg/m^3) と引張特性の関係を示す。試料は溶体化、油焼入れ後、473 K-3.6 ks の低温焼戻しを施している。熱処理後の基地組織はいずれの試料も同一であるので、引張強さの上昇は純粋に焼結密度の上昇に起因している。とくに (δ/γ) 2 相域で焼結し

た 0.11% C 試料では、前掲 Fig. 1, Fig. 2 に示したように温度の上昇とともに δ 量比が増大し、焼結密度にも顕著な差異が生じるので、わずか 50 K ほど高温で焼結しただけで 300 MPa の強度上昇が認められる。一方、伸びについてはいずれの試料も 3~4% 程度で小さく、焼結温度による差異は現れていない。一般に焼結鉄の場合には、緻密化や気孔の球状化でかなり延性が改善されることが知られているが¹⁰⁾、極端に硬い基地をもつマルテンサイト鋼で、しかも 10 vol% 程度の気孔が残存する本焼結鋼の場合には、焼結温度を多少上げててもその効果はあまり現れないものと思われる。いずれにしても、 δ 相を利用した高温焼結は強度上昇に対してのみその有効性が示されたことになるが、焼結ステンレス鋼の耐食性は、緻密化や気孔の球状化によって改善されとの報告¹¹⁾もあり、むしろこの点において高温焼結が好ましいと考えられる。

Photo. 4 Microstructures of (a) 0.06 wt% C, (b) 0.14 wt% C and (c) 0.17 wt% C specimens quenched from 1273 K after sintering at 1573 K for 3.6 ks.

Fig. 5 に 1573 K 焼結試料における C 量と引張特性の関係を示す。各試料には、前図と同様の熱処理を施している。引張強さは C 量 0.06% から 0.11% の間で急激に上昇し、その後 C 量の増加とともに徐々に上昇する傾向にある。また伸びは強度の急上昇に対応して極端に低レベルとなり、0.3% C 試料になるとほとんど 0 になる。0.1% C 付近での強度および伸びの急激な変化は、前掲 Photo. 4 に示したようなフェライトからマルテンサイトへの基地組織の変化に起因している。さらにほぼマルテンサイト単相となったのちの強度上昇は、C 量増加に伴う基地組織の強化が原因である。この点を確認するために、Fig. 6 に C 量と基地マルテンサイトのマイクロビッカース硬度の関係を示すが、C 量の増加とともに硬度がかなり上昇していることがわかる。一方、C 量と焼結密度の関係 (Fig. 2) を考えると、高 C 試料は焼結時の緻密化が進行しにくいいため、これによる強度低下の要因も含

Fig. 5 Effects of carbon content on the tensile properties of specimens, sintered at 1573 K for 3.6 ks in vacuum and tempered at 473 K for 3.6 ks after oil quenching from 1273 K.

Fig. 6 Effect of carbon content on the micro-vickers hardness of martensite tempered at 473 K for 3.6 ks after oil quenching from 1273 K.

んでいる。つまり本鋼種においては、強度に対する密度低下によるマイナス効果よりも基地組織強化によるプラス効果の方が大きいため、最終的には C 量の増加とともに強度が上昇したものと解釈できる。従ってたんに高強度のみを必要とする場合、高 C 試料を用いれば十分であるが、耐食性をも考慮すると先述した気孔の悪影響に加え基地自体の耐食性も C 量とともに劣化するので、やはり C 量は SUS410 相当の 0.1% 程度に抑えて δ 相焼結による密度上昇によって強度を高めるほうが有利と考えられる。

N 結 言

12%Cr 系 SUS410L 鋼粉に C を添加した場合の焼結温度や溶体化温度における相組織を把握したのち、焼結特性や熱処理後の引張特性に及ぼす C 量の影響を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 焼結温度における相組織は、C 量の増加および温度の低下とともに δ フェライトは減少しオーステナイトが増加する。また、 δ フェライトを多く含む試料ほど緻密化や気孔の球状化が進行する。
- (2) 焼入れでほぼマルテンサイト単相組織を得るためには、少なくとも 0.1% の C を添加する必要がある。さらに 1273 K 付近での溶体化を要する。
- (3) 基地組織を低温焼戻しマルテンサイトに制御した試料の引張強さは、焼結密度の上昇とともに向上するが、伸びにはほとんど変化が認められない。なお、C 量の増加で高強度材は得られるが、耐食性をも考慮すると C 量は 0.1% 程度に抑えて δ 相焼結を利用した高密度化により強度上昇を図る方が有利と思われる。

終わりに、本研究に熱心に協力された本学学生、渡邊浩二君 (現在、日新製鋼株) に深く感謝いたします。

文 献

- 1) たとえば R. L. Sand and J. F. Watkinson: *Powder Metallurgy*, 5 (1960), 85.
- 2) H. I. Sanderow, J. D. Ruhkamp and H. A. Rodrigues: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, 16 (1985), 167.
- 3) G. Otto: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, 6 (1974), 293.
- 4) E. Gaerlecken, W. A. Fisher and K. Lorenz: *Stahl und Eisen*, 81 (1961), 768.
- 5) M. M. Oxley and G. Cizeron: *Int. J. of Pow. Met.*, 1 (1965), 15.
- 6) J. J. Bacmann and G. Cizeron: *Int. J. of Pow. Met.*, 5 (1969), 39.
- 7) J. V. Bee and J. V. Wood: *Metal Science*, 16 (1982), 268.
- 8) 三浦, 本田, 徳永: 粉体および粉末冶金, 36 (1989), 395.
- 9) 鎌田, 河野, 徳永: 日本金属学会誌, 54 (1990), 1234.
- 10) たとえば A. Salak, V. Miskovic, E. Dudrova and E. Rudnayova: *Pow. Met. Int.*, 6 (1974), 128.
- 11) 加藤, 久田, 河野: 電気製鋼, 46 (1975), 30.