研 究

焼結鋼における Cu の代替としての B および C の添加

田弘 隆美^{☆1}, 鈴木 裕之^{☆2}, 篠崎 賢二^{☆2}, 黒木 英憲^{☆2}^{☆1}広島大学大学院, 〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1 (現: 三菱重工(株)).^{☆2}広島大学機械システム工学専攻, 〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1.

Addition of Boron and Carbon Instead of Copper in P/M Steel

Takayoshi Tahiro^{☆1}, Hiroyuki Y. Suzuki^{☆2}, Kenji Shinozaki^{☆2} and Hidenori Kuroki^{☆2}^{☆1}Graduate School, Hiroshima University (Present Address: Mitsubishi Heavy Industries).^{☆2}Department of Mechanical Engineering, Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama, Higashi-hiroshima 739-8527.

Received March 23, 2001

SYNOPSIS

Copper is one of the most important alloying elements in sintered steel parts. However, reduction or removal of copper in the parts which are mainly used in automobiles is desirable for the promotion of recycling of steel from scrapped cars.

Calculation with a thermodynamic software and observation of slumping in shape of small compacts have indicated a low melting point near 1400 K (1127°C) in the (1mass%Cr-0.7mass%Mn-0.3mass%Mo) steel-2.5mass%B-1mass%C powder mixture. The temperature is comparable to the melting point of copper or 1357 K (1084°C). Thus, boron with carbon is a candidate replacement for copper at temperatures no higher than 1423 K (1150°C) which can be easily reached in a conventional mesh belt furnace.

The addition of 2 mass% of the low-melting-point mixture or the combined addition of 0.05mass%B and 1mass%C to the Cr-Mn-Mo steel has been proved to be effective in activating sintering. The addition has provided a reduction of sharp corners in the periphery of small pores, leading to a dimple fracture and an improvement in tensile strength of a basic Cr-Mn-Mo-1mass%C sintered steel by 15%.

KEY WORDS

powder metallurgy, sintered steel, boron, liquid phase sintering, tensile strength

1 緒 言

自動車に多く用いられる焼結鋼への Cu 添加の主な利点は、マトリックスの固溶強化、液相による焼結促進、銅膨張による寸法調節である。他方、問題点は、Cu を含む材料がスクラップとして製鋼原料に入った場合、Cu が鋼中に残留して加工時に赤熱脆性の原因となり、ひいては廃自動車から出る鉄鋼スクラップのリサイクルの妨げとなることである¹⁾。そこで、Cu の代わりに製鋼工程で容易に除去できる元素を添加することを考え、そのような元素の中で B と C に着目した。この 2 つの元素は、Cu の融点 (1357 K) から遠くない 1450 K 以下で共晶液相を生じる²⁾という条件を付けたとき、難点が少ない。他の元素では、Be は人の健康に著しく有害であり、P を含む鋼材は靱性が劣り、また S は製鋼工程で除去すれば亜硫酸ガスが発生し、残留させれば赤熱脆性を起こす。

B と C は共に Fe と低融点の共晶液相を生じて焼結を促進す

るほか、C は Fe に固溶してマトリックスを強化し、しかもその固溶中に銅膨張に似た膨張を材料に引き起こして焼結収縮を打ち消す、つまり寸法変化を抑制する効果がある。一方、B は通常、Cr や Mo の 1/100~1/1000 の微量の添加で鋼の焼入れ性を著しく向上させることが知られている。その点で B の添加は経済的でもある。

以上の検討に基づき、本研究では B と C を添加元素に選び、寸法変化の抑制とマトリックスの強化、焼結の促進を同時に目指した。主原料粉には、Cu の排除による固溶強化の消失を補うため、純 Fe 粉でなく、溶製の機械構造用鋼で一般的な Cr および Mo を含む低合金の水アトマイズ Cr-Mo-Mn 鋼粉を採用した。この粉末に B と C を添加し、焼結温度は、Cu 添加の代案とする立場から、Cu 含有鋼の焼結に工業的に使用されている多くの炉の上限温度に近い 1420 K としている。

2 原材料・実験方法および実験

2.1 原料粉

主原料粉として水噴霧 Cr-Mo-Mn 鋼粉 (川崎製鉄(株)製 KIP4100V)を採用した。その成分と粒度分布を Table 1 に示す。

添加成分として使用する B の形については、元素粉やフェロボロンと予合金成分の他に、ほう化鉄³⁾や炭化ほう素⁴⁾、窒化ほう素⁵⁾を添加した例があり、さらにほう酸系フラックスを SUS316L ステンレス鋼粉に添加し、フラックスが粉末粒子表面の酸化膜を溶解除去する効果や、B 含有共晶液相を生じて焼結を促進する効果を利用した報告⁶⁾もある。その中で、成分変更の面倒な予合金の使用をまず除外した。また、上述の各 B 源のうち、フラックスを使用すると圧粉密度が下がり、フェロボロンやほう化鉄、炭化ほう素を使用すると硬質で体積が大きく金型摩耗を促進するので、いずれも不適當である。窒化ほう素は潤滑性を持つ点で好ましいが、焼結中の Fe への溶解について別に検討を要するので、これも今回は除いた。結局、元素粉が硬質ではあるが体積は小さくて済むので適当と考えられ、微粒で均一混合に有利な H. C. Starck 社製の非晶質 B 粉 (純度 96 mass%, 平均粒径 0.8 μm , Knoop 硬さ約 2500 kg/mm²)を採用することとした。C は黒鉛とし、日本黒鉛工業(株)製の天然黒鉛粉 (純度 99.34 mass%, 平均粒径 10 μm)を採用した。

2.2 低融点合金組成の決定

Fe に B と C の 2 元素を加えた三元系では、三元共晶点を持つ平衡状態図が幾つか報告されている⁷⁻¹⁰⁾。しかし、それらの三元共晶点のデータを見ると、ほぼ Fe-(2.7~3.8 mass%B)-(0.5~1.5 mass%C)の範囲に散らばった組成と、1370~1432 K の範囲の温度が示されており、中には 1 つの二元共晶線上の Fe-1.7 mass%B-2.3 mass%C に最低融点が見れるとするものもある⁹⁾など、定説は見当たらない。ただ、本研究を進める上では正確な三元共晶点などの決定が直接必要ではなく、むしろ圧粉体の形状を保ちつつ焼結を促進できる適量の液相生成の条件を見出すことこそ重要である。そこで本研究では手がかりとして、共晶点を含めて低融点になる合金組成範囲を熱力学計算ソフト (Thermo-Calc) によって求め、次にその組成について実験的に適否の確認を行った。

なお、計算の際の各元素の添加量は、上記の三元共晶点や最低融点の組成を含めるために、B については余裕を持たせて 0~4.5 mass% の範囲で 0.5 mass% 刻みとした。C は、通常の鉄系焼結材料の場合、1 mass% 程度添加される黒鉛が Fe 粒子間隙に存在し、実際の Fe 粒子の表面では局部的に高濃度にな

りうると考えられることから、0, 0.5, 1 および 2 mass% の外、4 mass% としている。

計算によって低融点合金の候補組成を数種類求めた後、基本成分である Fe を実験では Cr-Mo-Mn 鋼粉に置き換えて配合し、加圧力 600 MPa で 5 mm×5 mm×2 mm に成形した。次に、組成の異なるそれらの混合粉 (以後、低融点粉と呼ぶ) の圧粉体を一括して異なる温度に加熱し、溶融の痕跡の有無を確認して低融点粉の最適組成を決定した。

2.3 試料の作製

Cr-Mo-Mn 鋼粉に 1 mass% の黒鉛を添加した粉末を 100~90 mass%, 上記で決定した最適低融点粉を 0~10 mass%, この両者を合わせて 100 mass% とし、さらにステアリン酸亜鉛を 1 mass% 添加してエタノールを加え、加熱しながら攪拌してエタノールを蒸発させた。この混合粉を 600 MPa の両押しで MPIF 規格 10 の引張試験片金型により成形し、水素中 870 K で 60 min 脱ろう後、1420 K のアルゴン雰囲気炉に入れて急熱し、60 min 保持して水冷ジャケット部で冷却 (約 40 K/min) した。

2.4 試料の評価

寸法変化率は、試料に加える測定圧力 392 mN (40 gf) の電子式マイクロメータ (最小読み 0.001 mm) を用いて圧粉体および焼結体の中央断面の加圧方向および横方向の寸法を測定し、圧粉体を基準として各方向につき算出した。密度は、まず空气中で試料を秤量後、シリコン油 (信越化学製 KF-96L) を真空含浸し、次に水中で秤量してアルキメデス法で求めた。ただし、相対密度を求める際の鋼粉の真密度は便覧¹¹⁾で見出した類似鋼種の値を引用し、すべて 7.83 Mg/m³ とした。

組織は、加圧面に直角に切断研磨した面上で光学顕微鏡や EPMA による観察を行うとともに微小硬さを測定し、別に引張試験破面の SEM 観察も行っている。

2.5 材料試験

硬さ測定は引張試験片のつかみ部分で行い、ロックウエル C スケールの値を求めた。引張試験には電子制御式材料試験機 (島津製作所製オートグラフ AG-G) を用い、クロスヘッド速度 1 mm/min で引張強さを求めるとともに、標点距離 25 mm における破断伸びを測定した。

3 結 果

3.1 熱力学計算ソフトによる融点計算および低融点粉の組成決定

計算によって求めた融点 (三元系の液相面と垂直断面の交線温度) を Fig.1 に示す。同図の 4 本の曲線は、4 段階の C 添加量について、B 添加量を変えた場合の融点を表す。各曲線に現れる極小点は二元共晶線上の点に該当し、3 本の二元共晶線の交点に三元共晶点が存在する。極小点は、いずれも汎用焼結炉の限界温度 1423 K (1150°C) より低い融点になっているが、最も低いのが 2.5 mass%B-2 mass%C の組成が示す計算値 1394 K (1121°C) であった。そこで同組成を基本として、微量の添加量変化が融点に大きく影響しそうな B を 0.2 mass% 増減し、計 3 種の組成を Cr-Mo-Mn 鋼粉に配合した小型の圧粉体を作り、ポートに並べて加熱溶融試験を行った。

Table 1 Characteristics of Cr-Mo-Mn steel powder (KIP4100V).

Chemical composition (mass%)							
T.C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	O
0.007	0.04	0.74	0.022	0.013	1.05	0.31	0.157
Particle size distribution (μm / mass%)							
+250	-250	-180	-150	-106	-75	-63	-45
	+180	+150	+106	+75	+63	+45	
0	0.7	14.8	24.2	24.6	9.9	14.4	11.4

Fig.1 Melting points of Fe-B-C alloys calculated with Thermo-Calc.

Fig.2 Effect of addition of low-melting-point mixture (Cr-Mo-Mn steel-2.5mass%B-1mass%C) on green density of 1mass%C compacts.

その結果, 3種すべての組成の圧粉体が, 1400Kで板状の原形が崩れる程度になったので, 汎用炉の限界1423K以下で焼結促進のための低融点粉として使用可能と判断される。この際, Bを0.2mass%増減することによって目立った違いは現れなかったため, 以後に用いる低融点粉の組成はB量を2.5mass%とし, 黒鉛の添加量を1mass%に変更した。その理由は, 母粉末の黒鉛添加量に一致させておく方が, 低融点粉の添加量の変化が全体のC濃度を変えて材質に影響することを回避できるからである。この低融点粉を, あらかじめCr-Mo-Mn鋼粉に1mass%の黒鉛を添加しておいた粉末に所定の割合で加え, 焼結特性に及ぼす影響を調べることにした。なお, 1mass%の黒鉛添加量から鋼粉粒子表面の脱酸に消費されるC量が差し引かれるので¹²⁾, 本実験における残留C量の実測値は例えば0.74mass%が得られている。

Fig.3 Effect of addition of low-melting-point mixture (Cr-Mo-Mn steel-2.5mass%B-1mass%C) on densification of 1mass%C compacts during sintering at 1420 K for 60 min in Ar).

3.2 粉末の圧縮性と焼結緻密化挙動

低融点粉の添加量が圧粉密度に及ぼす影響をFig.2に示す。同図を含めて以後の図では低融点粉添加量を試料全体に含まれるB量に換算した値も表示している。Fig.2によると添加量2mass% (0.05mass%B)以上で量の増加に伴い密度が単調かつ緩やかに減少している。

次に低融点粉の添加量が焼結緻密化挙動に及ぼす影響をFig.3に示す。添加量の増加に伴い, 圧粉密度が減少したのとは逆に焼結密度が増加するが, 2mass% (0.05mass%B)以上の添加では変化が小さい。収縮は添加量とともに大きくなる傾向にあり, 加圧方向の方が横方向より収縮が大きいうという異方性が現れているが, その異方性の程度つまり両方向の収縮の差は, 添加量が増して収縮が大きくなるとともに減少してくる。

3.3 組織

焼結緻密化の進展に対応して, Fig.4によれば, 気孔の変化が認められる。まず, 同図(a)の低融点粉無添加のものに比べて, それを1ないし2mass%すなわちBを全体の0.025ないし0.050mass%添加することによって同図(b)のように気孔はわずかに丸味を増す。次に, その低融点粉2mass% (0.050mass%B)のFig.4(b)で見られる細長い気孔が, 同図(c)の低融点粉5mass% (0.125mass%B)では球に近い塊状の気孔に変わってくる。(d)の低融点粉10mass% (0.25mass%B)では組織の粗大化, 気孔の球状化という焼結進行に伴う特徴的变化が明瞭に現れ, 特に20mass% (0.50mass%B)では, 写真を省くが気孔の粗大化が著しい。

基底組織は, 低融点粉無添加のFig.4(a)では, 約1000MHVの硬さを持つ白い笹の葉状マルテンサイトに, ペイナイト(矢

Fig.4 Optical microstructures of 1mass%C compacts containing different amount of low-melting-point mixture (Cr-Mo-Mn steel-2.5mass% B-1mass%C) and sintered at 1420 K for 60 min in Ar. (a) without mixture (arrow: bainite), (b) 2 mass% of mixture (0.050mass%B) (arrow: bainite) (c) 5 mass% of mixture (0.125mass%B) (arrow: ferrite), (d) 10 mass% of mixture (0.25mass%B) (arrow: ex-liquid).

Fig.5 EPMA images of 1mass%C compacts containing 10mass% of low-melting-point mixture (Cr-Mo-Mn steel-2.5mass%B-1mass%C) or 0.25mass% of B and sintered at 1420 K for 60 min in Ar. (a) back-scattered-electron micrograph, (b) C image (arrow: ferrite), (c) B image (arrow: liquid), (d) Cr image, (e) Mo image.

印)が塊状で分散したものになっている。これに低融点粉を添加し、さらに量を増したとき、まず(b)のように塊状のベイナイト(矢印)が増加し、次に5 mass% (0.125 mass%B)以上の添加で(c)のようにマルテンサイトと異なる白色域(矢印)がベイナイトと共に現れる。この種の白色域は、例えばEPMAで10 mass%添加(0.25 mass%B)材を面分析したFig.5(b)の矢印で明らかなようにC濃度が低く、硬さ300MHV前後で、強いナイトル腐食によってオレンジ肌の凹凸になる。

また、低融点粉が無添加または添加量が少ないときのFig.4(a)や(b)に示す組織に液相の跡が見られないのに対し、添加量が5 mass% (0.125 mass%B)の同図(c)になると、かすかに粒界に沿う細い白色相が現れ始め、その白色相は添加量10 mass% (0.25 mass%B)以上では同図(d)やFig.5(c)の矢印のように液相から凝固した形を持つ網目状や共晶組織になり、ナイトルで腐食されない。この相は幅が狭く、硬さの測定が困難であるが、1400MHVを越える測定値もあり、Fig.5(c)の矢印のようにBが濃縮し、(d)のCrおよび(e)のMo濃度も高い。

3.4 引張特性および硬さ

焼結密度の上昇、収縮の増大、さらに組織の変化から、低融点粉の添加による焼結促進が確認できるので、次に機械的性質の変化を調べた。Fig.6および7に結果を示す。

引張強さ(Fig.6)では、低融点粉の添加量2 mass% (全体で0.050 mass%B)のものが最も強く、無添加と比べ15%程度改善されている。しかし、それ以上添加すると逆に引張強さは低下し、低融点粉10 mass% (0.25 mass%B)では無添加の値を下回っている。同じくFig.6に示す伸びはいずれの場合も2%以下と極めて小さいため、はっきりした傾向は分からないが、一応、引張強さの曲線が低融点粉2 mass% (0.050 mass%B)のところに極大を持って上に凸の形になっているのに似て、低融

点粉5 mass% (0.125 mass%B)のところに極大を持っているように見受けられる。

硬さ(Fig.7)は低融点粉の添加量5 mass% (0.125 mass%B)までの範囲ではHRC15程度であり、添加量の違いによってほとんど変わらないが、低融点粉10 mass% (0.25 mass%B)になると著しく軟化して負のHRC測定値も現れるようになる。

以上の材質変化の中で代表的な引張試験片の破面を、SEM写真としてFig.8に示す。低融点粉無添加の同図(a)は破断前に粒子間で接合していた面積が(b)および(c)に比べると小さく、粒子の形がはっきり確認できる。最も強かった低融点粉2 mass% (0.050 mass%B)の(b)では(a)より焼結が進行しており、破面にはディンプルとへき界面の両方が混在している。また気孔表面がなめらかであり、かつ、そこに現れたネック部に粒界からにじみ出たような帯状のものがしばしば認められるので、焼結時に結晶粒界が液相で覆われていたことを示すものかも知れない。(c)では同じ試料の組織観察(Fig.4(d))でかなりの粗大化が認められたのと同様に破面も粗くなっており、大きなへき界面が目立つ。

4 考 察

4.1 圧粉密度の変化

熱力学計算ソフト(Thermo-Calc)による計算および混合粉末の溶融実験を経て決定した低融点粉組成(Fe-2.5 mass%B-1 mass%C)は、従来の文献に示されているFe-B-C系三元共晶点の平均的組成がほぼFe-3 mass%B-1 mass%Cであることに近い。もちろん、本実験の結果にはCrやMoが液相に濃縮する効果も加わっており、鋼粉粒子表面の酸化膜による脱炭もあるので、これをもって直ちにFe-B-C系の計算値や文献値が実験値と一致したと言うことはできないが、一応、混合粉末の溶融によって見極める方法を、熱力学計算ソフトによる計算結果の簡便な検証法の一つと見なすことはできるであろう。

次にFig.2の結果については、BやCがFeに比べて密度が

Fig.6 Effect of addition of low-melting-point mixture (Cr-Mo-Mn steel-2.5mass%B-1mass%C) on tensile properties of 1mass%C compacts sintered at 1420 K for 60 min in Ar.

Fig.7 Effect of addition of low-melting-point mixture (Cr-Mo-Mn steel-2.5mass%B-1mass%C) on hardness of 1mass%C compacts sintered at 1420 K for 60 min in Ar.

Fig.8 SEM fractographs of 1mass%C compacts containing different amount of low-melting-point mixture (Cr-Mo-Mn steel-2.5mass%B-1mass%C) and sintered at 1420 K for 60 min in Ar. (a) without mixture, (b) 2 mass% of mixture (0.050mass%B), (c) 10 mass% of mixture (0.25mass%B).

低く、その低密度の粉末が少量でも体積の一部を占めるため、低融点粉の添加によって圧粉密度が低下すると考える。同図において低融点粉の添加に伴って圧粉密度が緩やかに低下するのは、まさにそのためであろう。Bを2.5mass%配合した低融点粉を10mass%添加すると、全体に対して0.25mass%Bとなり、またBの密度 2.35Mg/m^3 とCr-Mo-Mn鋼の密度 7.83Mg/m^3 の比3.35を計算に入れると $0.84\text{vol}\%B$ でもあって、Feの代わりにBが存在することによる体積増加は $0.84\%-0.25\%=0.59\%$ と見積もられる。従って、Bの大半が鋼粉粒子の占めるべき位置を代わりに占めて密度低下をもたらす、一部が元来気孔となるべき粒子間隙に入って密度低下に寄与しなかったとすれば、Fig.2で低融点粉10mass%当たり約0.5%の密度低下が起こることが十分に納得できる。

4.2 焼結促進効果

低融点粉の添加によりFig.3のように焼結密度が無添加と比べて増加するのは、液相が生じて焼結が促進されるために違いがない。収縮に異方性がある加圧方向の方が横方向より大きいのは、成形・型抜き時のスプリングバックに伴い、加圧によっていったん接触した粒子の分離、あるいは加圧面と平行な多数の微視的亀裂の発生が起こり、その段階の圧粉体で焼結が行われると、分離や亀裂が修復される際に相対的に大きな収縮となって異方性が生じる¹³⁾のであろう。

さらに、密度の増大や強さの上昇、伸びの改善に効果のある低融点粉の添加量2mass%あるいは5mass%が、体積に換算すると、鉄系焼結機械部品に多く用いられているCuの添加体積範囲にほぼ入っていることを指摘しておきたい。このことについて厳密に考察するには生じた液相の体積を知る必要があるが、その体積の見積りは、実際の液相の組成と密度が不明のために概略にならざるを得ない。しかし、Fe基合金であるこのFe(Cr, Mo)-B-C系液相と鉄飽和Cu融液とを極めて大ま

かにほぼ同密度と見なせば、現用の機械部品材料の中心的組成であるFe-(1-5)mass%Cu-1mass%Cの場合と同程度の体積の液相が生じて、同程度の焼結促進効果を発揮したと考えることができる。すなわち、重合金¹⁴⁾に比べて利用する液相量の少ない鉄系機械部品でも、液相焼結をもたらす添加物の効果は、その液相が占める体積によるところが大きいのではないかと推測される。

低融点粉の添加による焼結促進はFig.4の組織やFig.8の破面からも分かり、添加量増大に伴ってネックの成長と気孔の鋭角部消失、個々の気孔の成長と総気孔体積の減少等の効果が生じている。添加量が少ないときには液相は等温凝固により消滅し、焼結組織に液相の跡が見られないのに対し、添加量が多いと液相は加熱中を通して存在し、焼結後も溶製材の凝固組織¹⁵⁾と同様に粒界に沿う硬く脆いほう炭化物系の相や共晶組織の網目を残すようである。そのため、添加量が少なければ焼結促進による強靱化のみが起こり、多ければ脆い網目による脆弱化が起こるのであろう。低融点粉の添加量10mass%(0.25mass%B)の場合に、5mass%(0.125mass%B)に比べて引張強さ、伸び、硬さがすべて低下した原因は、まさに、この網目のためと思われる。ここで液相がBと共にCrやMoを多く含むことは、1470K程度の温度で焼結したステンレス鋼¹⁶⁾で観察されているところと一致するが、本実験では約50K低い焼結温度でそのような液相が出現している。この低い液相発生温度は、井手等¹⁷⁾がFe-Mo-Cr-B系硬質合金の焼結で急激な収縮を見出している温度に近く、さらに本実験の焼結体は0.7-0.8mass%の残留C濃度を有しているのも、それも融点低下に寄与しているであろう。

4.3 金属組織の変化

金属組織は、Fig.4(a)の低融点粉無添加の試料で、約1000MHVという微小硬さの値からマルテンサイトと判断される笹

の葉状の中に、少量のベイナイトが分散している。このベイナイトが、低融点粉が2mass% (0.050mass%B)までの少ない範囲で同図(b)のように添加量とともに増加するのは、上野¹⁸⁾が見出している多量のBによる焼入性低下現象と考えられる。彼は、溶製の0.0005mass%B鋼に比べて0.0020mass%B鋼の方が変態析出時間が短縮され、ベイナイトが現れやすくなると述べている。また、Fig.4(c), (d)のように低融点粉の添加量が5mass% (0.125mass%B)以上のところで現れる白色組織は、強い腐食によるオレンジ肌の凹凸形成、300MHV前後の硬さ値、および低いC濃度から、やや硬いがフェライトと判断される。

このように共析組成に近いC濃度の鋼において、Bの共存でフェライトが出現しやすくなることに関連して、金子等の報告¹⁹⁾がある。彼等によると、Bの存在でオーステナイト中に固溶できるCの濃度が著しく低下するという。従って、Fig.5(b)に見られる極めて高濃度のCは、未固溶の残留黒鉛である可能性が大きい。またFig.6の強さがBの少ない範囲でのみ改善されることは、Cの固溶が妨げられないためとして明かに説明できる。

なお、上ノ菌等¹⁹⁾がBを含む0.7mass%C鋼について、冷却時にオーステナイトが気孔中に黒鉛を晶出してフェライトになると報告していることについては、別の事情を考慮する必要がある。彼等はその鋼をN₂-H₂混合雰囲気中で焼結しているので、早い焼結段階からBが窒化ほう素となって析出している可能性がある。その結果、オーステナイトへのCの固溶が妨げられなくなるとすれば、一旦は固溶Cが増大し、それが冷却時に窒化ほう素の上に同じ結晶形を持つ黒鉛としてエピタキシャルに析出するのであろう²⁰⁾。

5 結 言

鉄鋼材料のリサイクルを促進するには、自動車に多く用いられている鉄系焼結機械部品から、焼結促進などのために加えられているCuを除く必要がある。そこで熱力学計算ソフト(Thermo-Calc)による計算の結果、Fe-2.5mass%B-1mass%Cの合金組成がCuに準じる低融点1394 K (1121°C)であることを見出した。その計算組成中のFeをCr-Mo-Mn鋼粉に代えて調製した低融点混合粉を、さらにCr-Mo-Mn鋼粉に1mass%の黒鉛を添加した粉末と混合し、それを成形後、Cuを含む鉄系材料の焼結に一般的に用いられる炉の上限温度にほぼ相当する1420 Kで焼結した。

低融点粉を添加すると、焼結が促進されてほとんどの場合に密度は増加する。1mass%の黒鉛を含むCr-Mo-Mn鋼粉に添加して最も大きな材質改善が達成されるのは、Cr-Mo-Mn鋼粉-2.5mass%B-1mass%Cの低融点粉を2mass%添加する場合であって、全体組成は0.05mass%B-1mass%Cとなり、B無添加のCr-Mo-Mn鋼粉-1mass%Cの場合と比べて引張強さが15%程度増加する。

謝 辞

本研究を発表するに当たり、広島大学工学部の卒業研究と

して実験に協力された増田秀基、山村大輔、森本浩の各氏に感謝し、鉄鋼スクラップの現状についてお知らせ下さった国内鉄鋼業各社の方々、並びに鋼粉と黒鉛粉を提供して下さいました川崎製鉄(株)と日本黒鉛工業(株)の両社に厚く御礼申し上げます。また本研究の経費は文部省科学研究費補助金によってまかなわれたことを付記します。

文 献

- 1) H.Katayama and Y.Minakami: *Materia Japan*, 35(1996)1283-1289.
- 2) T.B.Massalski et al.: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol.1, ASM, (1986)482, 562.
- 3) P.Nash, C-J.Wen, M.Phillips and E.Lumpkins: "The Influence of Boron and Sintering Atmosphere on the Sintering and the Mechanical Properties of FC0208", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Vol.1, 1(1995)4.77-4.93.
- 4) V.F.Tkachenko and Y.I.Kogan: "Structural Characteristics and Mechanical Properties of Sintered Fe-B4C Materials", *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 17(1978)384-388.
- 5) J.P.Poirier and M.Gagne: "A New Approach to Improve Machinability of High Strength P/M Parts", *Advances in PM Parts Production*, Amsterdam, MPR Publishing Services Ltd., (1990)4.1-4.12.
- 6) G.Han, M.Tada, H.Kuroki and K.Shinozaki: "Mechanism of Enhanced Sintering of Stainless Steel by Fluxing", *J. of the Japan Soc. of Powder and Powder Metallurgy*, 43(1996)241-248.
- 7) M.L.Borlera and G.Pradelli: "The Fe-B-C System", *Metallurgia Italiana*, 60(1968)140-146.
- 8) E.Schurmann and S.X.Li: "Investigation of the melting equilibrium of the ternary system iron-carbon-boron", *Giessereiforschung*, 37(1985)121-129.
- 9) T.Yamashita, A.Matsuzaki, S.Takajo and M.Hasebe: "Precipitation Behavior of Cementite in Fe-0.8mass%C-0.1mass%B Alloy", *J. of Japan Institute of Metals*, 63(1999)708-716.
- 10) M.Hasebe: *Research Review on Boron in Steels and Targets for Next Century*, Japan Iron and Steel Institute, (1999)1-21.
- 11) C.J.Smithells: *Metals Reference Book*, 5th Edition, Butterworths, (1976)961.
- 12) J.S.Hirschhorn: *Powder Metallurgy*, American Powder Metallurgy Institute, (1969)225.
- 13) H.Kuroki: "Anisotropy in the Dimensional Change of Metal Powder Compacts during Sintering", *Sintering'87*, Vol.1, S.Somiya et al. ed., Elsevier Applied Science, (1988)387-392.
- 14) R.M.German: *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press, (1985)223-229.
- 15) H.Kaneko, T.Nishizawa and A.Chiba: "Borides and Carbides in the System of Fe-B-C", *J. of Japan Institute of Metals*, 30 (1966)263-269.
- 16) A.Molinari, J.Kazior, F.Marchetti, R.Canteri, I.Cristofolini and

- A.Tiziani: "Sintering Mechanisms of Boron Alloyed AISI 316L Stainless Steel", Powder Metallurgy, 37(1994)115-122.
- 17) T.Ide and K.Nakano: "Effects of Cr and Mo Contents on Sintering Mechanisms of Mo₂FeB₂ Base Hard Alloys", J. of the Japan Soc. of Powder and Powder Metallurgy, 36(1989)38-42.
- 18) M.Ueno: "Study on the Hardenability of Boron Steels", Thesis, Kyushu University, (1988)24.
- 19) S.Uenosono, K.Ogura, Y.Nakano and J-B.Yang: "Formation of Free Graphites during Sintering Green Compact Made of Mixture of Iron Powder Including Boron and Graphite", J. of the Japan Soc. of Powder and Powder Metallurgy, 44(1997)870-875.
- 20) T.Iwamoto, H.Ota, T.Hoshino, K.Amano and J.Shimomura: "Graphite Nucleation on Boron Nitride in 0.53% C Steel", Tetsu-to-Hagane, 84(1998)67-72.