

# 1%Cr系合金鋼粉の圧縮性および 焼結体強度に及ぼすMn, Moの影響

古君 修\*・宇波 繁\*・上ノ菌 聡\*・小倉 邦明\*

Effects of Mn and Mo Contents 1 Cr Steel Powders on Compressibility and Tensile Strength of Their Sintered Compact

Osamu FURUKIMI, Shigeru UNAMI, Satoshi UENOSONO and Kuniaki OGURA

**Synopsis :** A prealloy steel powder which was Mn-less, contained 1Cr-0.3Mo and low oxygen was developed to improve compressibility of steel powder, tensile strength and toughness of sintered compact.

This newly developed steel powder showed high compressibility of green density of 7.15Mg/m<sup>3</sup> at 690MPa of compacting pressure. This is derived from the decrease in solution hardening effect and Mn oxide on powder surface with decrease in Mn content.

The sintered compacts made from the new powder with 0.9% graphite addition gave a tensile strength of 900MPa and a Charpy absorbed energy of 17J, when compacted at 690MPa and sintered at 1150°C. These values were higher by 200MPa and 3J, respectively, than those of compacts made from a conventional 1Cr-0.3 Mo-0.7 Mn steel powder.

The strength and toughness improved, respectively, because of the production of fine pearlite structure and the decrease in Mn oxide with decrease in Mn content.

**Key words :** powder metallurgy ; low alloy steel ; strength ; toughness ; pearlite ; bainite ; compressibility ; sintering.

## 1. 緒言

焼結部品はこれまで部品の小型軽量化をねらい、種々の高強度用合金鋼粉が開発されてきた<sup>1)</sup>。非調質での高強度化には、主にNi等の高価な合金成分を多量に使用することで対応されていた<sup>2)</sup>が、最近、焼結後の冷却速度を高める方法が検討され始めた<sup>3)</sup>。しかし、この方法では、冷却速度の速い焼結設備が新たに必要となるため、まだ広く用いられるに至っていない。

そこで、我々は、従来の設備の冷却速度で高い強度を得る方法を検討した。焼結材料では、圧延などの加工による組織調整ができないため、非調質化には冷却速度による組織の制御が重要となる。ここでは、冷却速度と焼結材料の組織および強度の関係から検討した。

合金組成は、焼結後の耐摩耗性を考慮して、既に浸炭焼入れ用として自動車用耐摩耗性焼結部品で実績のある1Cr-0.3Mo-0.7Mn鋼粉を基本に検討した<sup>4)</sup>。粉末冶金では、鋼粉の圧縮性が焼結密度と成形用金型寿命の点で重視される。粉末冶金用合金鋼粉の合金化方法には、組織の均一性に優れる完全合金化と鋼粉の圧縮性に優れる部分合金化があるが、ここでは、完全合金化法を採用し、水アトマイズ真空還元により鋼粉中のO, C, Nを低減した<sup>5)</sup>圧縮性の高い

完全合金粉を用いた。

本報告では、1Cr鋼粉の圧縮性および焼結体の強度・靱性とMn, Mo量の関係、焼結後の冷却速度が強度・靱性に及ぼす影響を調べた結果を述べる。

## 2. 実験方法

### 2・1 1Cr鋼粉の圧縮性に及ぼすMn, Mo量の影響

水アトマイズ後、真空中で還元処理したTable 1に示す化学組成の合金鋼粉を490, 590および690MPaの圧力で、外径11.3mm、高さ10mmの円筒状に成形し、密度を測定した。成形の際、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を1mass%添加した。

また、2kVのアルゴンスパッタリングで鋼粉表面のCを除去した後、加速電圧10kV、ビーム電流1μAの条件でオーージ

Table 1. Chemical composition of powders used. (mass%)

Powder	C	Si	Mn	Cr	Mo	O
1Cr-0.3Mo-0.7Mn	0.004	0.030	0.64	0.93	0.32	0.209
1Cr-0.25Mo	0.003	0.083	0.016	0.99	0.24	0.042
1Cr-0.3Mo	0.006	0.025	0.081	0.97	0.35	0.068
1Cr-0.4Mo	0.013	0.110	0.017	0.98	0.40	0.031

平成7年1月26日受付 平成7年5月26日受理 (Received on Jan. 26, 1995; Accepted on May 26, 1995)

\* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chuo-Ku Chiba 260)

エ分光分析を行い、合金鋼粉の表面の酸化物の形態を調べた。

### 2・2 1Cr鋼粉焼結体の強度・靱性に及ぼすMn, Mo量の影響

Mn量の影響を調べるため、Table 1 に示した1Cr-0.3Mo, 1Cr-0.3Mo-0.7Mn鋼粉に、黒鉛を0.9mass%, 潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を1mass%添加し、490, 590および690 MPaの圧力で成形した。つぎに、N<sub>2</sub>-10vol%H<sub>2</sub>雰囲気中において1150°Cで60min焼結し、冷却速度を約20°C/minとして供試材を作製した。

また、冷却速度の影響を調べるため、Table 1 に示した供試鋼粉に、黒鉛を0.9mass%添加し、圧粉密度が7.0Mg/m<sup>3</sup>と一定になるように金型潤滑で成形した。つぎに、N<sub>2</sub>雰囲気中において1150°Cで60min焼結し、冷却速度を1~50°C/minの範囲で変化させて供試材を作製した。なお、冷却速度には、Ar<sub>3</sub>変態点を含む700~400°C間の平均値を用いた。

これらの供試材について引張試験およびシャルピー衝撃試験を実施した。引張試験には平行部径5mm, 長さ20mmの小型丸棒試験片, 衝撃試験には厚さ10mm, 幅10mm, 長さ55mmの切欠なしシャルピー試験片を用い、それぞれ室温で実施した。また、引張試験の速度は、5mm/minとした。

つぎに、焼結体を3%硝酸アルコールで腐食し、光学顕微鏡により組織を観察した。また、ピクリン酸アルコールで腐食し、15kVの加速電圧で走査型電子顕微鏡(SEM)により組織観察を行いパーライト層間隔を測定した。その際、視野数は10とし、各視野について5本の切断線を引き、(1)式によりパーライト層間隔を求めた<sup>6)</sup>。

$$\lambda = 1/2 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、1:パーライト層を横切る切断線上の平均切片長さ、λ:平均層間隔である。

焼結体中に生成される酸化物系介在物は、ブロムメタノール法により定量し、また残渣を抽出しX線回折で同定した。また、引張試験後の破面を加速電圧15kVの条件でSEMにより観察し、破面底部に認められた介在物をエネルギー分散型X線検出器を用いて分析した。

また、冷却時の変態温度は、試料に熱電対を取付け、発熱が生じた温度を測定し変態温度とし、平衡時の共析温度(723°C)から引いた値を過冷度とした。

## 3. 実験結果

### 3・1 1Cr鋼粉の圧縮性

1Cr-0.3Mo鋼粉の圧縮性に及ぼすMn量の影響を、Fig. 1 に示す。Mn量の低減により、いずれの成形圧力においても成形体密度は増加し、圧縮性の向上が認められた。

つぎに、Mnを含有しない1Cr鋼粉の圧縮性に及ぼすMo添加量の影響を、Fig. 2 に示す。Mnと同様に、Mo量の低減は

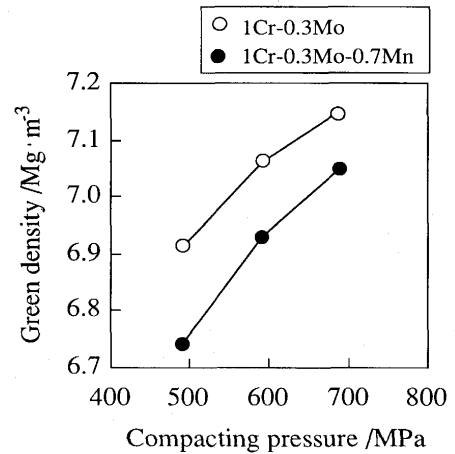


Fig. 1. Effect of Mn content on compressibility.

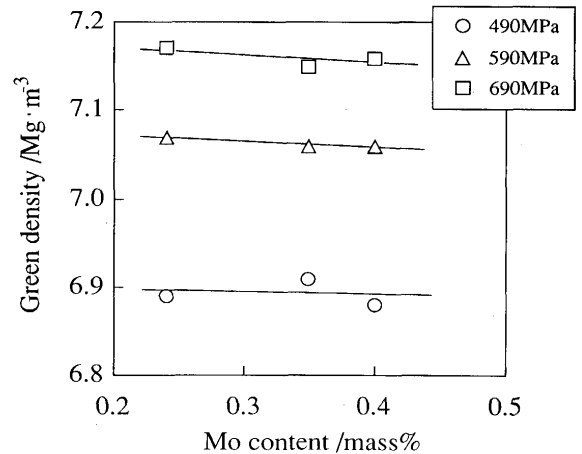


Fig. 2. Effect of Mo content on compressibility.

圧縮性を向上させたが、その効果は、Mnより小さかった。

### 3・2 1Cr鋼粉焼結体の強度・靱性

1Cr-0.3Mo鋼粉焼結体の引張強さに及ぼすMn量の影響を、Fig. 3 に示す。Mnの低減により引張強さは増加し、圧延材あるいは鍛造材において認められるMnによる引張強さの増加とは逆の傾向となった。また、1Cr-0.3Mo鋼粉焼結体のシャルピー吸収エネルギーに及ぼすMn量の影響を、Fig. 4 に示す。Mnの低減により、シャルピー吸収エネルギーは増加した。

Mo量を変化させMnを含有しない1Cr鋼粉焼結体の引張強さと冷却速度の関係を示す。Fig. 5 に示す。図中には、光学顕微鏡で観察した組織を併記した。0.25Mo材では、冷却速度が50°C/minまで大きくなっても微細パーライト組織であり、1~50°C/minの範囲では冷却速度が大きくなるにしたがい引張強さが増加した。

それに対し、0.4Mo材では、冷却速度が大きくなるにしたがい引張強さは低下した。この現象は、冷却速度が17°C/minより大きくなると粗大な上部ベイナイト組織となったことに起因すると考えられる。

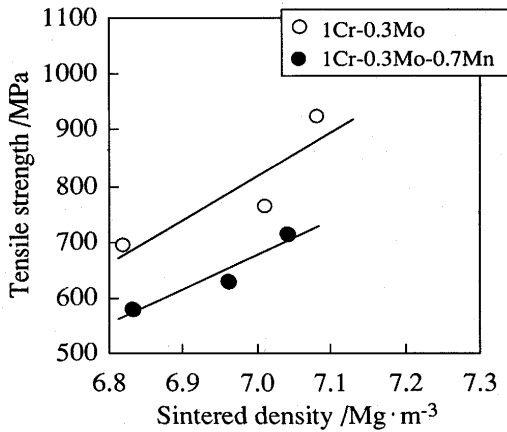


Fig. 3. Relationships between sintered density and tensile strength of sintered compacts made from 1%Cr-0.3%Mo-x%Mn steel powder.

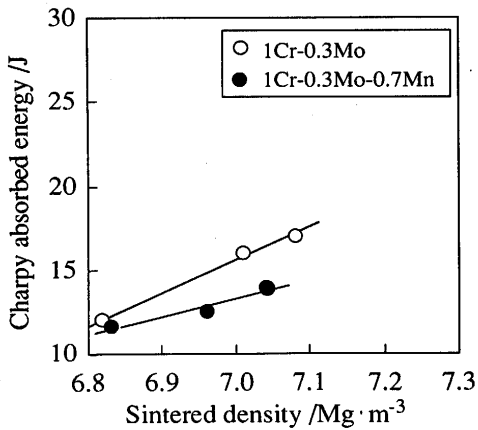


Fig. 4. Relationships between sintered density and Charpy absorbed energy of sintered compacts made from 1%Cr-0.3%Mo-x%Mn steel powder.

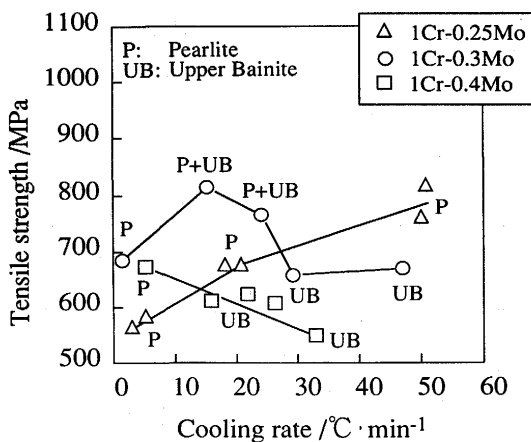


Fig. 5. Effect of Mo on relationships between cooling rate and tensile strength of sintered compacts made from 1%Cr-x%Mo steel powder.

一方、0.3Mo材では、冷却速度が15°C/minの時に引張強さはもっとも高くなった。15°C/minより冷却速度が大きくなると、Fig. 6に示すような粗大な上部ベイナイトが生成し、0.4Mo材と同様に引張強さの低下原因となったと考えられる。なお、本実験の範囲では、Mo量を0.3%、冷却速度を15°C/minとした時に、810MPaと最も引張強さが高くなった。

Mo量を変化させた時の冷却速度とシャルピー吸収エネルギーの関係を、Fig. 7に示す。0.25Moおよび0.3Mo材では、冷却速度依存性が認められないが、0.4Mo材では冷却速度が大きくなるにしたがい、シャルピー吸収エネルギーは低下した。なお、0.3Mo材が最も高い吸収エネルギーを示した。

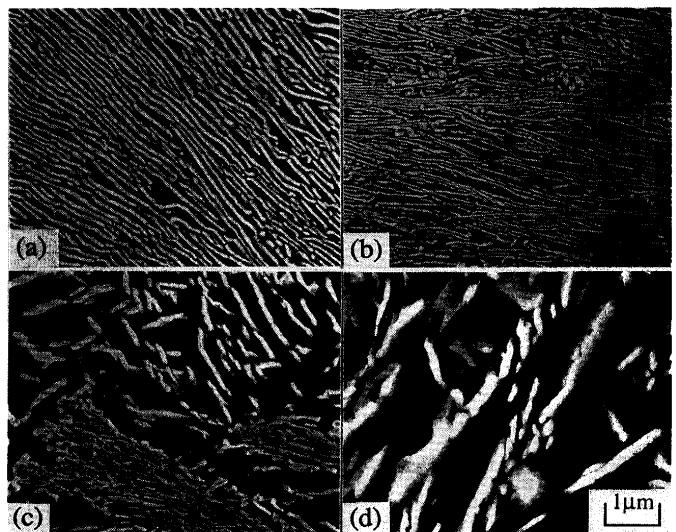


Fig. 6. Effect of cooling rate on microstructure of sintered compacts made from 1%Cr-0.3%Mo steel powder at the cooling rate of (a) 1°C/min, (b) 15°C/min (c) 24°C/min, (d) 47°C/min

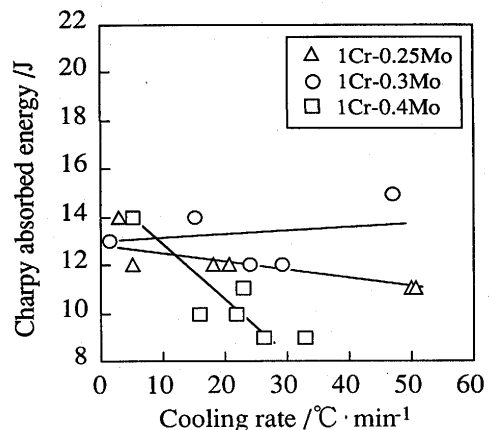


Fig. 7. Effect of Mo on relationships between cooling rate and Charpy absorbed energy of sintered compacts made from Cr alloyed steel powder.

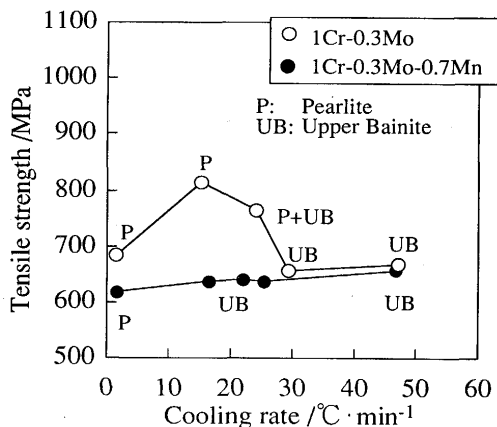


Fig. 8. Effect of Mn on the relationship between cooling rate and tensile strength of sintered compacts for Cr alloyed steel powder.

本研究においてもっとも高い強度を示した1Cr-0.3Mo材と、従来材の1Cr-0.3Mo-0.7Mn材の引張強さの冷却速度依存性をFig. 8に示すが、冷却速度25°C/min以下では本開発材は微細パーライト組織となり、従来材に比較して引張強さは80~200MPa高くなった。また、冷却速度30°C/min以上では両者とも上部ベイナイト組織となり引張強さの差は認められなかった。

なお、焼結体中のC量は、1Cr-0.3Mo材では0.83mass%、1Cr-0.3Mo-0.7Mn材では0.75mass%であった。0.08mass%の焼結体C量の差は、両者についての別検討により、本検討C量域の共析組成近くでは20MPa程度の強度差であることが分かっている。また、焼結体中のN量は、いずれも0.03mass%程度でほとんど差はなかった。

## 4. 考察

### 4・1 1Cr鋼粉の圧縮性支配因子

Mnの低減により圧縮性が向上したことをすでにFig. 2に示した。本節ではその向上機構について考察する。

Bainら<sup>7)</sup>によって研究された固溶合金量と硬さの関係によれば、MnおよびMoを1mass%低下することによりフェライト硬度は25および10低下する。本実験の範囲内では、成形圧力が690MPaの場合についての重回帰分析の結果、MnおよびMoを1mass%低下することによる成形体密度向上は、それぞれ0.184Mg/m<sup>3</sup>および0.063Mg/m<sup>3</sup>であり、単位mass%あたりMnはMoに対して約3倍の値を示し、フェライト硬度の低下分より高い値を示した。したがって、Mnの低下による圧縮性の向上は、固溶硬化の寄与だけでは説明できない。鋼粉表面のオージェ分光分析の結果をFig. 9に示すが、1Cr-0.3Mo-0.7Mn粉の表面には、O、Mnが観察され、また、酸素量も多いことから、表面にMn酸化物が存在していると考えられる。このことから、固溶硬化の他に粉末表面の酸化物も圧縮性の支配要因となっていると考えられる。

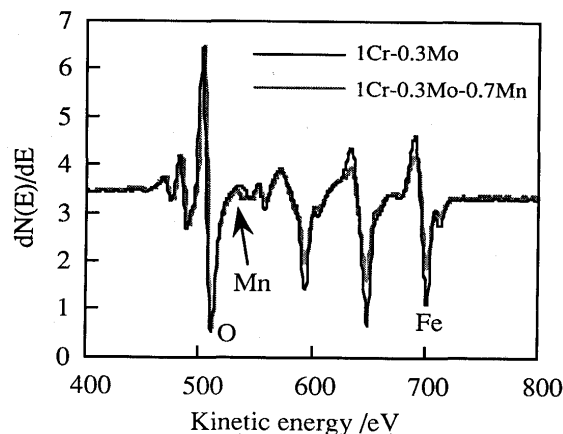


Fig. 9. Auger spectrum of surface of Cr alloyed steel powder.

### 4・2 1Cr鋼粉焼結体の強度・靱性の支配因子

Mnの低減により強度・靱性が向上したことをFig. 3およびFig. 4に示した。本節ではその向上機構について考察する。

Mnを低減した焼結体の強度に及ぼすMo量および冷却速度の影響について、その機構を考察する。

Mo量を0.25~0.4%に変化させた1Cr鋼粉焼結体の場合、本実験条件で0.3Mo材で冷却速度が15°C/minのときにもっとも引張強さが高いことを見いだした。この結果は、落合<sup>8)</sup>によってすでに過共析鋼で研究されているように、冷却速度が大きくなり上部ベイナイトが生成されると引張強さが低下することに起因する。

一方、同じパーライト組織であると、いずれのMo量でも冷却速度が大きくなるにしたがい引張強さは増加した。Gladmanら<sup>9)</sup>によると、パーライト層間隔の平方根の逆数と引張強さは比例するので、0.25および0.3Mo材について、パーライト層間隔と引張強さの関係を整理した。その結果をFig. 10に示すが、両者の間には良い直線関係が認められる。なお、Zenerら<sup>10)</sup>の結果によると、パーライト層間隔は過冷度

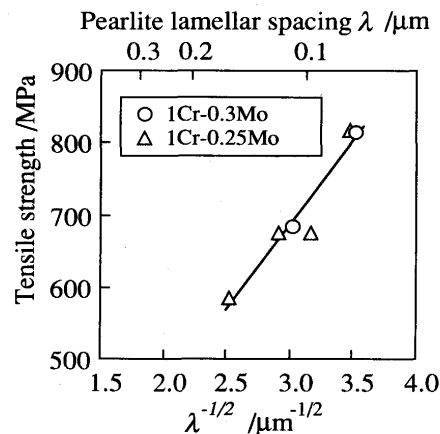


Fig. 10. Relationships between pearlite lamellar spacing and tensile strength of sintered compacts made from Cr alloyed steel powder.

(平衡時の共析温度-変態温度)に逆比例する。本実験材での変態温度と冷却速度の関係をFig.11に示すが、冷却速度が大きくなるほど変態温度が低下する。また、過冷度とパーライト層間隔の関係をFig.12に示すが、両者には逆比例関係が認められる。

したがって、同じパーライト組織において、冷却速度が大きくなるにしたがい引張強さが増加する現象は、冷却速度の増加によりパーライト変態温度が低下し、その結果パーライト層間隔が小さくなったことに起因すると結論される。

一方、Mnは焼入性が高く、また、極めて酸素との親和力の強い元素である。そこで、Mn低減による強度・靱性の向上が、微細パーライト組織および酸化物の低減によると考えた。Mnの低減は、焼入性の低減により粗大な上部ベイナイトの生成を抑制し、強度の向上に寄与していると考えられる。焼結体中の酸化物系介在物量とMn量の関係をFig.13に示す。Mnの低減により明らかに酸化物系介在物は低減し

た。1Cr-0.3Moおよび1Cr-0.3Mo-0.7Mn焼結体の引張試験後の破面のSEM観察結果を、Fig.14に示す。1Cr-0.3Mo材では認められないが、1Cr-0.3Mo-0.7Mn材ではディンプル底部に多数の介在物が認められる。なお、エネルギー分散型X線分析およびブロムメタノール法による抽出残差のX線回折によると、この介在物は $\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ スピネル型酸化物である<sup>11)</sup>。この酸化物の低減が靱性の向上に寄与していると考えられる。

以上をまとめると、共析鋼においては、上部ベイナイト

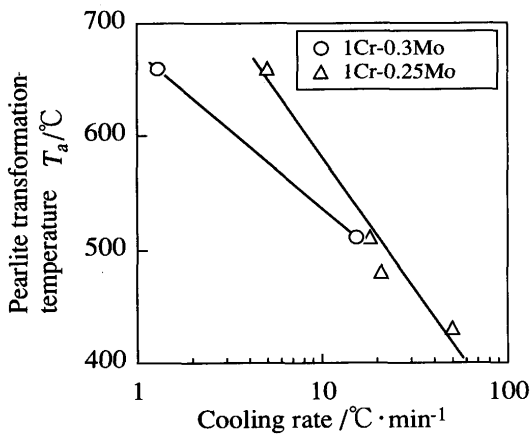


Fig. 11. Relationship between cooling rate and pearlite transformation temperature of sintered compacts made from Cr alloyed steel powder.

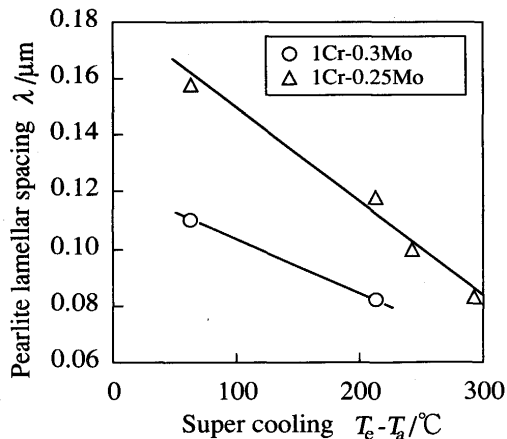


Fig. 12. Relationship between super cooling and pearlite lamellar spacing of sintered compacts made from Cr alloyed steel powder.

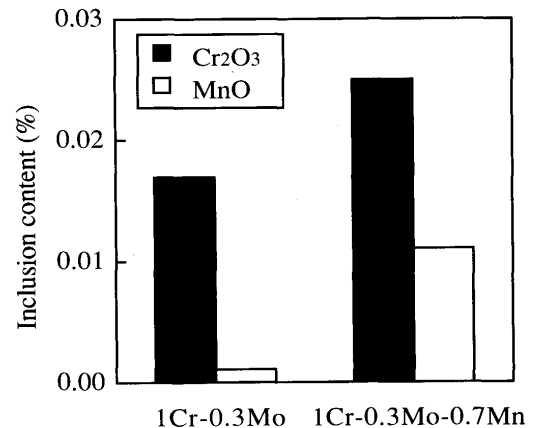


Fig. 13. Inclusion content analysis by Br<sub>2</sub>-methanol method of sintered compacts made from Cr alloyed steel powder.

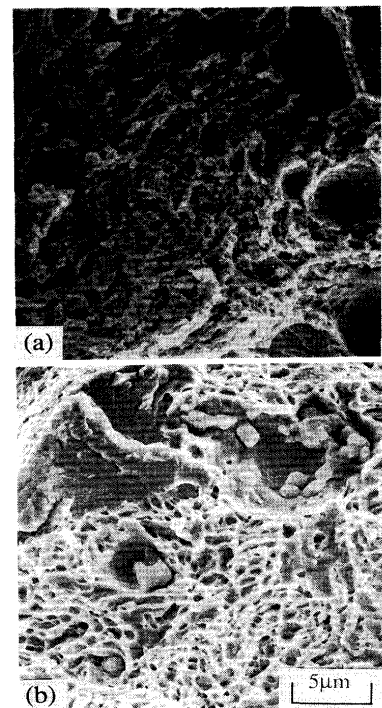


Fig. 14. Scanning electron micrographs of fractured surfaces of sintered compacts made from Cr alloyed steel powder.  
(a) 1Cr-0.3Mo  
(b) 1Cr-0.3Mo-0.7Mn

組織に比べ、微細パーライト組織が高い強度を有し、また、酸化物の低減により靱性が向上する。そこで、焼結鋼において合金成分を低減させつつ強度・靱性の向上を図るためには、焼結のままで微細パーライト組織が得られ、酸化物が低減できる合金組成の最適化が必要であるとの結論に達した。

## 5. 結言

従来の1Cr-0.3Mo-0.7Mn組成の合金鋼粉より圧縮性が高く、また、焼結後の強度が高い1Cr鋼粉の開発を目的に、MnおよびMo量の影響を調べ、以下の結果が得られた。

(1) Mn量を低減すると、固溶硬化の低減および鋼粉表面のMnを含む酸化物の減少のため、圧縮性は向上する。

(2) 共析組成の焼結鋼においては、Mnは上部ベイナイト組織を生成し、酸化物を生成するため、Mnを低減したほうが強度・靱性の向上には好ましい。

(3) 1Cr-0.3Mo組成の合金鋼粉では、焼結後の冷却速度

を15°C/minとすることにより、微細パーライト組織となり、引張強さはもっとも高くなる。

## 文 献

- 1) B.James and M.J.Koczak: Proceedings of 1993 Powder Metallurgy World Congress, **1** (1993), p.483 [MPIF]
- 2) R.J.Causton and J.J.Fulmer: Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, **5** (1992), p.17 [MPIF]
- 3) U.Engstrom and C.Lindberg: Proceedings of 1993 Powder Metallurgy World Congress, **2** (1993), p.751 [MPIF]
- 4) 揚井浩治: 自動車技術, **33** (1981); p.949
- 5) K.Ogura, R.Okabe, S.Takajo, N.Yamato and Y.Maeda: Progress in Powder Metallurgy, **43** (1987), p.619 [MPIF]
- 6) R.T.Dehoff and F.N.Rhines: Quantitative Microscopy, (1968), p.99 [McGraw-Hill Book Company]
- 7) E.C.Bain and H.W.Paxton: Alloying Elements in Steel, (1961), p.62 [ASM]
- 8) 落合征雄, 西田世紀, 大羽 浩, 川名章文: 鉄と鋼, **79** (1993), p.1101
- 9) T.Gladman, I.D.McIvor and F.B.Pickering: J.Iron Steel Inst., **210** (1972), p.916
- 10) C.Zener: Trans. Amer Inst. Min. Metall. Engrs., **167** (1946), p.550
- 11) 宇波 繁, 古君 修: 粉体および粉末冶金, **40** (1992), p.630