
高強度焼結部品用 Cr 系合金鋼粉の高強度化機構

Strengthening Mechanism of Cr Alloyed Steel Powder for High Strength Sintered Parts

宇波 繁 (Shigeru Unami) 上ノ菌 聡 (Satoshi Uenosono)

要旨：

圧縮性が高く、焼結ままの熱処理なしで高強度が得られる 1Cr-0.3Mo-0.3V (mass%) 組成のプレアロイ鋼粉「KIP 103V」を開発した。この新組成の鋼粉に黒鉛粉を 0.9 mass% 添加した焼結体は、焼結ままの熱処理なしで、熱処理材並の引張強さ 1 000 MPa、回転曲げ疲れ強さ 310 MPa が得られた。この高強度化は、強度の高い極めて微細なパーライト組織、Mn 酸化物の低減および微細な V 炭窒化物の析出に起因する。

Synopsis：

A prealloyed 1Cr-0.3Mo-0.3V (mass%) steel powder, KIP 103V, has been developed to obtain the high compressibility of powder and the high strength of sintered compacts without heat-treatment after sintering. The as-sintered steel without heat-treatment made from this new powder with 0.9 mass% graphite addition gives as high strength as heat-treated sintered steel. Tensile strength is 1 000 MPa and the endurance limit of rotating bending fatigue strength is 310 MPa. The improvement of the strength is attributed to a narrow pearlite lamellar spacing, a decrease in manganese oxide and a precipitation hardening by vanadium carbonitrides.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

Strengthening Mechanism of Cr Alloyed Steel Powder for High Strength Sintered Parts



宇波 繁
Shigeru Unami
技術研究所 鉄粉・磁性材料研究部門 主任研究員(主席掛長)



上ノ園 聡
Satoshi Uenosono
技術研究所 鉄粉・磁性材料研究部門 主任研究員(課長)

要旨

圧縮性が高く、焼結ままの熱処理なしで高強度が得られる 1Cr-0.3Mo-0.3V (mass%) 組成のプレアロイ鋼粉「KIP 103V」を開発した。この新組成の鋼粉に黒鉛粉を 0.9mass% 添加した焼結体は、焼結ままの熱処理なしで、熱処理材並の引張強さ 1000 MPa、回転曲げ疲れ強さ 310 MPa が得られた。この高強度化は、強度の高い極めて微細なパーライト組織、Mn 酸化物の低減および微細な V 炭窒化物の析出に起因する。

Synopsis:

A prealloyed 1Cr-0.3Mo-0.3V (mass%) steel powder, KIP 103V, has been developed to obtain the high compressibility of powder and the high strength of sintered compacts without heat-treatment after sintering. The as-sintered steel without heat-treatment made from this new powder with 0.9mass% graphite addition gives as high strength as heat-treated sintered steel. Tensile strength is 1000 MPa and the endurance limit of rotating bending fatigue strength is 310 MPa. The improvement of the strength is attributed to a narrow pearlite lamellar spacing, a decrease in manganese oxide and a precipitation hardening by vanadium carbonitrides.

1 緒 言

鉄系焼結材料の主要用途である自動車部品の小型軽量化を目指し、これまで種々の高強度焼結材料用の合金鋼粉が開発されてきた¹⁾。焼結後の熱処理を行わない非調質での高強度化には、主に Ni など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²⁾。最近、焼結後の冷却速度を高める方法が検討され始めている³⁾。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までに至っていない。

そこで、当社では、従来の設備の冷却速度 (5~30°C/min) で、合金成分を多量に用いずに高強度を得る方法を検討した。粉末冶金における非調質での高強度化には、圧延などの加工による組織調整ができないため、冷却速度に合わせた合金組成の最適化による焼結体組織の制御が重要となる。また、焼結材料では、鋼粉の圧縮性が、特性の改善に直接関連する焼結密度の向上と粉末成形用金型の寿命の点で重要視される。

合金組成は、高価な Ni を含まない、すで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 KIP 4100V (1Cr-0.3Mo-0.7Mn 組成)鋼粉^{4,5)}を基本とした。同時に圧縮性、焼結体強度の面から、Mn, Mo の影響を検討した。さらに、非調質鋼⁶⁾やレール

鋼⁷⁾で析出強化に利用されている V を適用し、強度の向上を図った。また、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た完全合金化と鋼粉の圧縮性に優れた部分合金化があるが、ここでは、当社の独自技術である水アトマイズー真空還元法⁸⁾により鋼粉中の O, C, N を低減した圧縮性の高い完全合金粉を用いた。

これらの検討の結果^{9,10)}、鋼粉の高圧縮性と焼結体高強度を両立した KIP 103V (1Cr-0.3Mo-0.3V 組成)鋼粉を開発した。

本論文では、Cr 鋼粉の圧縮性に及ぼす合金成分 (Cr, Mn, Mo, V) の影響、焼結後の冷却速度と焼結体強度の関係に及ぼす合金成分 (Mn, Mo, V) の影響を調べた結果を述べる。

2 実験方法

2.1 Cr 鋼粉の圧縮性に及ぼす合金成分の影響

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, 588 および 686 MPa の圧力で、外径 11.3 mm、高さ 10 mm 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粉を 1mass% 添加した。

2.2 Cr 鋼粉焼結体の強度に及ぼす合金成分の影響

Table 1 に示した供試鋼粉に、焼結後に最も強度の高い組成にな

* 平成11年10月19日原稿受付

Table 1 Chemical compositions of powders used

	(mass%)					
	Cr	Mn	Mo	V	Ni	Cu
0.5Cr	0.50	0.05	0.01	—	—	—
1Cr	1.09	0.02	0.01	—	—	—
2Cr	2.05	0.04	0.01	—	—	—
3Cr	3.18	0.05	0.01	—	—	—
1Cr-0.3Mo-0.7Mn	0.93	0.64	0.32	—	—	—
1Cr-0.3Mo-0.3V	1.07	0.01	0.32	0.29	—	—
1Cr-0.25Mo	0.99	0.02	0.24	—	—	—
1Cr-0.3Mo	0.97	0.08	0.35	—	—	—
1Cr-0.4Mo	0.98	0.02	0.40	—	—	—
4Ni-1.5Cu-0.5Mo*	—	—	0.50	—	4.2	1.5

*Partially-alloyed

るように、1Cr-Mo 鋼粉には黒鉛粉を 0.9 mass%，4Ni-1.5Cu-0.5Mo 鋼粉には黒鉛粉を 0.6 mass% 添加し、圧粉密度が 7.0 Mg/m³ と一定になるように金型潤滑で成形した。次に、N₂ 雰囲気中において 1150°C で 60 min 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、Ar₃ 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を実施した。引張試験には平行部径 5 mm、長さ 15 mm の小型丸棒試験片を用い、室温で実施した。また、引張試験の速度は、5 mm/min とした。

Table 1 に示した 1Cr-0.3Mo-0.3V、1Cr-0.3Mo 鋼粉に、黒鉛粉を 0.9 mass%，潤滑剤としてステアリン酸亜鉛粉を 1 mass% 添加し、686 MPa の圧力で成形した。次に、N₂-10vol% H₂ 雰囲気中において 1150°C で 60 min 焼結し、約 20°C/min の速度で冷却した。これらの焼結材を、平行部径 8 mm、長さ 15.4 mm の平滑丸棒試験片に機械加工し、小野式回転曲げ疲労試験を実施した。耐久限度は繰返し数 10⁷ 回における破壊応力として求めた。また、大越式摩耗試験により、焼結体の耐摩耗性を調べた。摩耗環境は、大気中でオイルを 1 滴/s の条件で滴下し、摩耗速度は 4.21 m/s、荷重は 124 N、相手材は SUJ-2 とした。

次に、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、15 kV 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¹⁰⁾。

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

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

焼結体中に生成される酸化物系介在物をブロムメタノール法にて定量し、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 15 kV の条件で SEM により観察し、破面底部の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。

3 実験結果

3.1 Cr 鋼粉の圧縮性に及ぼす合金成分の影響

圧縮性に及ぼす Cr 量の影響を Fig. 1 に示す。Cr 量が 1 mass% を超えると著しい圧縮性の低下が認められたため、Cr 量は 1 mass% に留めた。

次に、1Cr-0.3Mo 鋼粉の圧縮性に及ぼす Mn、V の影響を Fig. 2

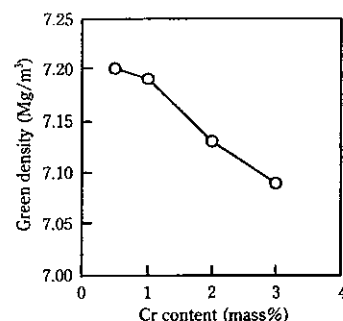


Fig. 1 Effect of Cr content on compressibility of Cr alloyed steel powder

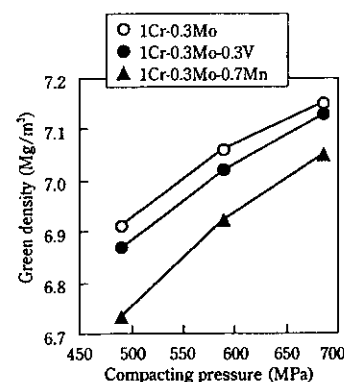


Fig. 2 Effect of Mn and V contents on compressibility of Cr alloyed steel powder

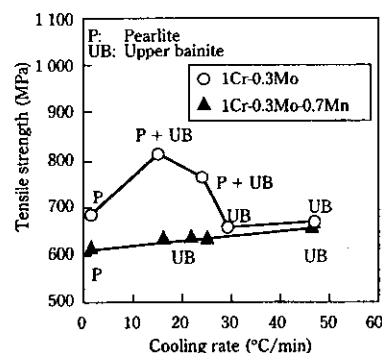


Fig. 3 Effect of Mn on the relationship between cooling rate and tensile strength of Cr-Mo sintered steels

に示す。Mn 量の 0.7 mass% から 0.08 mass% への低減により、0.1 Mg/m³ 以上の圧縮性の向上が認められた。また、V の 0.3 mass% の添加により、0.04 Mg/m³ の圧縮性の低下が認められた。

なお、Mo 量 0.25~0.4 mass% の範囲では、圧縮性への影響はほとんどなかった。

3.2 Cr 鋼粉焼結体の強度に及ぼす合金成分の影響

1Cr-0.3Mo-0.7Mn 材と 1Cr-0.3Mo 材の引張強さの冷却速度依存性を Fig. 3 に示す。図中には、光学顕微鏡で観察した組織を併記した。1Cr-0.3Mo-0.7Mn 材では、冷却速度が大きくなるにしたがい、わずかに増加し、一方、1Cr-0.3Mo 材では、冷却速度が 15°C/min の時に最も高くなり、1Cr-0.3Mo-0.7Mn 材より約 200 MPa 高かった。

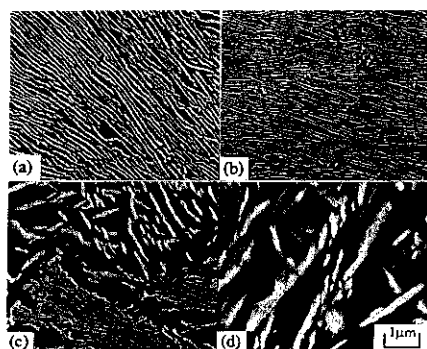


Photo 1 Microstructures of 1Cr-0.3Mo sintered steel at cooling rates of (a) 1°C/min, (b) 15°C/min, (c) 24°C/min, and (d) 47°C/min

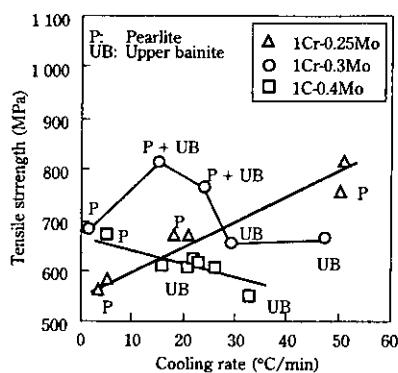


Fig. 4 Effect of Mo on the relationship between cooling rate and tensile strength of Cr-Mo sintered steels

冷却速度が 15°C/min より大きくなると、引張強さが低下し、30°C/min 以上では両者に引張強さの差はなかった。1Cr-0.3Mo 材の焼結体の組織は、Photo 1 に示すように、きわめて微細なパーライト、粗大な上部ベイナイトの単相組織あるいはそれらの混合組織となっており、冷却速度が大きくなるにしたがい、パーライトの層間隔が狭まり、粗大な上部ベイナイトの割合が増加した。

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、Fig. 4 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っても引張強さは増加しなかった。これは、冷却速度が 17°C/min 以上では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。

次に、1Cr-0.3Mo-0.3V 材と、比較材として 1Cr-0.3Mo 材および焼結部品に広く用いられている 4Ni-1.5Cu-0.5Mo 材の引張強さと冷却速度の関係を Fig. 5 に示す。1Cr-0.3Mo-0.3V 材では、冷却速度が大きくなるにしたがい引張強さが増加し、33°C/min では微細パーライト組織で 1000 MPa の強度が得られた。1Cr-0.3Mo 材と比べると、全体的に強度が向上し、また 800 MPa 以上の高強度が得られる冷却速度範囲も拡大した。また、1~30°C/min の範囲で 4Ni-1.5Cu-0.5Mo 材より高い強度が得られた。

以上より、1Cr-0.3Mo-0.3V 鋼粉は、優れた圧縮性を有し、かつ熱処理を行わないで焼結体の強度が高いことが明らかとなった。

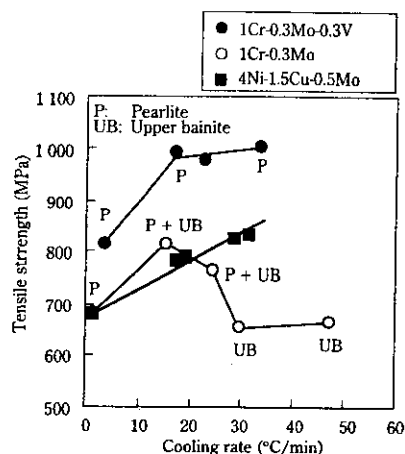


Fig. 5 Relationship between cooling rate and tensile strength of Cr-Mo and 4Ni-1.5Cu-0.5Mo sintered steels

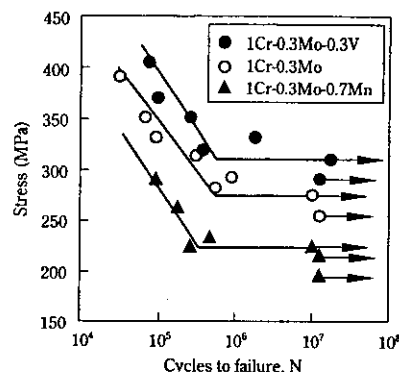


Fig. 6 Rotating bending fatigue strength of Cr-Mo sintered steels

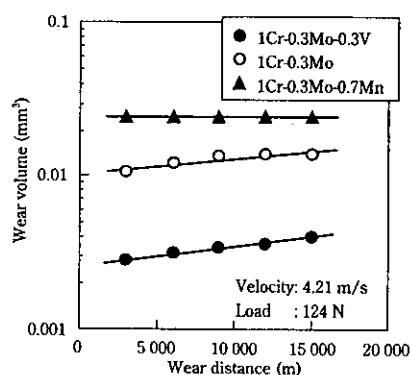


Fig. 7 Relationship between wear volume and wear distance for Cr-Mo sintered steels by the Ohgoshi wear test

3.3 1Cr-0.3Mo-0.3V 材の疲労特性及び耐摩耗性

回転曲げ疲れ強さを Fig. 6 に示す。1Cr-0.3Mo-0.3V 材の疲れ強さは、引張強さと同様に 1Cr-0.3Mo 材、1Cr-0.3Mo-0.7Mn 材に比べ高く、310 MPa の耐久限度が得られた。

耐摩耗性を Fig. 7 に示す。1Cr-0.3Mo-0.3V 材の摩耗量は、1Cr-0.3Mo 材、1Cr-0.3Mo-0.7Mn 材に比べ少なく、優れた耐摩耗性が得られた。

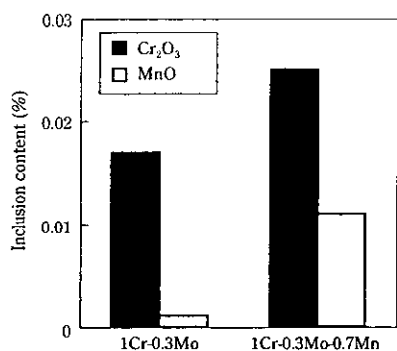


Fig. 8 Inclusion content analysis by Br₂-methanol method of Cr-Mo sintered steels

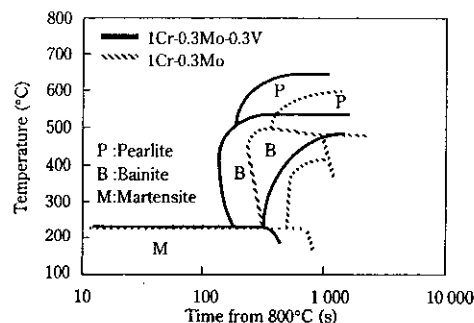


Fig. 9 CCT diagrams of Cr-Mo sintered steels

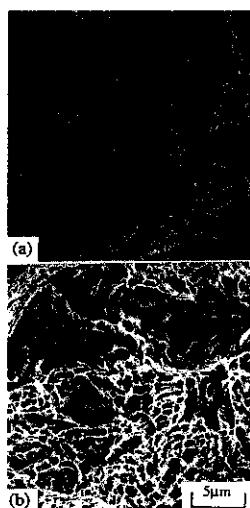


Photo 2 SEM micrographs of fractured surfaces of Cr-Mo alloyed sintered steels; (a) 1Cr-0.3Mo, (b) 1Cr-0.3Mo-0.7Mn

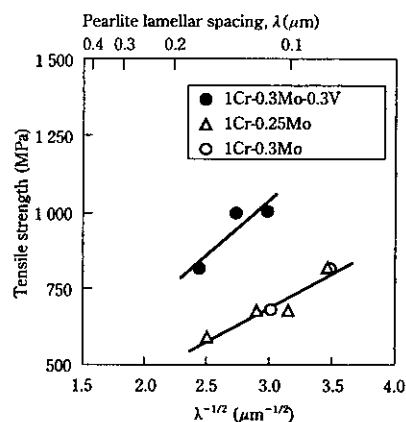


Fig. 10 Relationship between pearlite lamellar spacing and tensile strength of Cr-Mo sintered steels

4 考 察

4.1 Cr 鋼粉焼結体の強度の支配因子

Mn 量の低減, Mo 量の最適化, V の添加により, 焼結体の強度が向上したことを Fig. 3~5 に示した。本節ではその強度向上機構について考察する。

Mn は極めて酸素との親和力が強く, また, 焼入性の高い元素である。そこで, Mn 低減による強度の向上は, 酸化物の低減および焼結体組織の改善によると考えた。

焼結体中の酸化物系介在物量と Mn 量の関係を Fig. 8 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, Photo 2 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 MnO・Cr₂O₃ スピネル型酸化物である⁹⁾。この酸化物の低減が強度の向上に寄与していると考えられる。

また, Mn を含有していた場合, あるいは, 0.3~0.4Mo 材で冷却速度が 15°C/min 以上の場合, 上部ベイナイトの割合が増加し, 引

張強さは低い。この結果は, 落合ら¹²⁾によってすでに過共析鋼線で研究されているように, 上部ベイナイトの強度が微細なパーライトに比べて低いため, 上部ベイナイトの体積分率の増加にともなって強度は低下することに起因する。

1Cr-0.3Mo-0.3V 材では, V を含有しない 1Cr-0.3Mo 材と比べ, 全体的に強度が向上し, 800 MPa 以上の高強度が得られる冷却速度範囲が拡大したことを Fig. 5 に示した。これらの機構を考察する。

1Cr-0.3Mo-0.3V 材と 1Cr-0.3Mo 材の CCT を Fig. 9 に示す。高炭素 Cr 鋼¹³⁾と同様に, V の添加により焼入性が低下し, パーライト組織が得られる範囲が広がっている。このため, V の添加により高強度が得られる冷却速度範囲が拡大したと考えられる。

また, パーライト組織では, パーライト層間隔の平方根の逆数と引張強さは直線関係にあることが知られている¹⁴⁾。そこで, 1Cr-0.3Mo-0.3V 材, 1Cr-0.25Mo 材, 1Cr-0.3Mo 材について, パーライト組織の得られる冷却速度範囲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。V を含有しない 1Cr-0.25Mo 材, 1Cr-0.3Mo 材は 1 本の直線で整理でき, 層間隔が狭くなるほど引張強さが高くなった。また, 1Cr-0.3Mo-0.3V 材も同様に直線関係が認められたが, V を含有しない系に比べると同じ層間隔でも強度が高かった。冷却速度とパーライト層間隔の関係を Fig. 11 に示す。いずれも冷却速度が大きくなるにしたがい層間隔が狭くなるが, 同じ冷却速度でも, 層間隔は Mo の増加では狭くなり, V の添加では広がった。したがって, V の添加による強度向上は層間隔が狭くなったことが原因ではないことが明らかになった。

そこで, 非調質鋼⁹⁾やレーン鋼⁷⁾での知見から, V の添加による強度向上は V を含有する析出物に起因すると考え, 1Cr-0.3Mo-0.3V

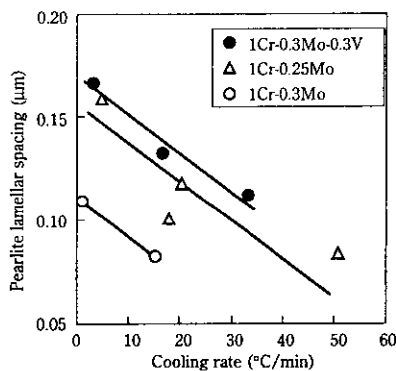


Fig. 11 Relationship between cooling rate and pearlite lamellar spacing of Cr-Mo sintered steels

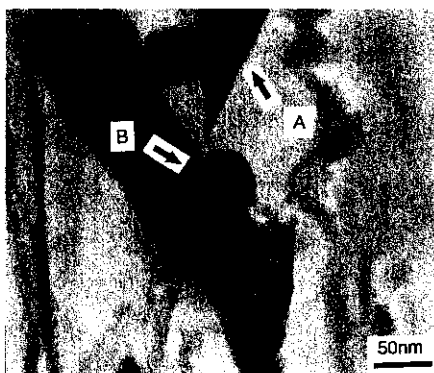


Photo 3 TEM micrograph of extractive replica of 1Cr-0.3Mo-0.3V sintered steel at a cooling rate of 24°C/min

材の研磨断面の抽出レプリカの TEM 観察を行った。その結果 (Photo 3)、セメントライト (A) のほかに微細な析出物 (B) が観察された。この析出物は、電子線回折の結果 (Photo 4, Fig. 12) から、VN と同定された。面心立方窒化物の N 原子は C 原子で置換することができ、また、鋼中では V (C, N) のような形で生成することが多い¹⁹⁾ ため、本焼結体の析出物は V 炭窒化物と推定される。

以上の結果から、V の添加による強度の向上は、微細な V 炭窒化物の析出強化に起因すると考えられる。

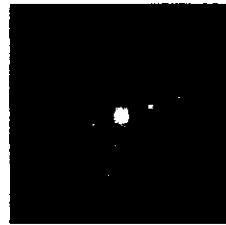


Photo 4 Electron diffraction pattern of the precipitate (B) in Photo 3

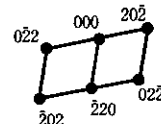


Fig. 12 Key diagram for Photo 3

5 結 言

圧縮性が高く、また、熱処理を行わなくても焼結後の強度が高い新組成の合金鋼粉 KIP 103V (1Cr-0.3Mo-0.3V 組成) を開発した。得られた主な結論を以下に示す。

- (1) Cr 鋼粉中の Cr 量を 1 mass% から 2 mass% 以上に増加すると、固溶硬化により鋼粉の圧縮性は低下する。
- (2) Cr 鋼粉中の Mn 量を 0.7 mass% から 0.08 mass% に低減すると、固溶硬化の低減により鋼粉の圧縮性は向上し、また、焼結体中の酸化物の低減および粗大な上部ベイナイト組織の生成抑制により焼結体強度は向上する。
- (3) Cr 鋼粉中の V 量を 0.3 mass% にすると、固溶硬化により鋼粉の圧縮性はわずかに低下するが、V 炭窒化物が微細に析出し焼結体強度は向上する。
- (4) 1Cr-0.3Mo-0.3V 焼結材では、強度の高い微細パーライト組織が得られる冷却速度範囲が広く、高い引張強さ (1000 MPa)、回転曲げ疲れ強さ (310 MPa)、優れた耐摩耗性が得られた。
- (5) 1Cr-0.3Mo-0.3V 焼結材の高強度化は、微細な層間隔を有するパーライト組織、Mn 酸化物の低減および微細に析出した V 炭窒化物に起因すると考えられる。

参 考 文 献

- 1) B. James and M. J. Koczak: "New Ferrous Powder Metallurgy Alloys An Overview", Proc. of 1993 Powder Metallurgy World Congress, JSPM, Kyoto, 1(1993)483
- 2) R. J. Causton and J. J. Fulmer: "Sinter Hardening Low-Alloy Steels", Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, MPIF, San Francisco, 5(1992)17
- 3) U. Engstrom and C. Lindberg: "Powders for High Performance PM-Steels", Proc. of 1993 Powder Metallurgy World Congress, JSPM, Kyoto, 2(1993)751
- 4) 揚井浩治: 自動車技術, 33(1981)949
- 5) 宇波 繁, 古君 修: 粉体および粉末冶金, 40(1992)630
- 6) 第 104・105 回西山記念技術講座, (1985)175, [日本鉄鋼協会]
- 7) 田村庸一, 上田正博, 入江利治, 井出哲成, 古川 遼, 村木 誠: 日本鋼管技報, 79(1978)335
- 8) K. Ogura, R. Okabe, S. Takajo, and Y. Maeda: "Production and Properties of Chromium-Containing Low-Oxygen Steel Powders", Prog. in Powder Metallurgy, MPIF, Dallas, 43(1987)619
- 9) 古君 修, 宇波 繁, 上ノ園聡, 小倉邦明: 鉄と鋼, 81(1995)833
- 10) 宇波 繁, 古君 修, 上ノ園聡, 小倉邦明: 粉体および粉末冶金, 43(1995)1107
- 11) R. T. Dehoff and F. N. Rhines: "Quantitative Microscopy", (1968)99, [McGraw-Hill Book Company]
- 12) 落合征雄, 西田世紀, 大羽 浩, 川名章文: 鉄と鋼, 79(1993)1101
- 13) 川口三郎: 鉄と鋼, 43(1957)277
- 14) T. Gladman, I. D. McIvor, and F. B. Pickering: J. Iron Steel Inst., 210(1972)916
- 15) 「第 3 版 鉄鋼便覧 I 基礎」, (1981)436, [日本鉄鋼協会]