UDC 669.14.018.821-138

外国製噴霧ステンレス鋼粉の品質比較試験

加藤 哲男*, 草加 勝司**

Comparative Study of Some Stainless Steel Powders

Tetsuo Katô and Katsushi Kusaka

Synopsis

Some properties were studied to be compared about stainless steel powders of 304L, 316L and 410L which were imported and marketed.

Through a synthetic investigation on qualities from metallurgical point of view the results were confirmed as follows:

(1) All atomized stainless steel powders are comparatively good in compactibility, because of (round) irregular shape, and are lower in compressibility than atomized iron powder and low alloy steel powder.

(2) However, larger shrinkage in sintering gives fairly higher sintered density. Especially, as the result of larger densification of 410L, its mechanical properties are comparatively near to those of molten materials.

(3) For the corrosion resistance, sintered stainless steels are much inferior to those of molten materials respectively.

(4) The micron-size stainless steel powders manufactured by the cold-stream method will be used as the means of making higher density-parts by mixing only under proper processes.

1. 緒 言

最近の粉末や金工業は急速に発展し、鉄粉や銅粉に限らず低合金鋼、ステンレス鋼などの合金鋼粉の分野へも進出しつつあり、その方面の研究や工業化も盛んに行なわれている。とくに粉末製造法の一つとして1940年代に始まるいわゆる溶湯噴霧法はこれらブレイロイ粉末の量産化¹⁾を可能にし、焼結鍛造やアイソスタック・プレスなど焼結材の高密度、高強度化への新しい技術とともに大きな需要面を切り開きつつある。

この情勢に対し、特殊鋼メーカーの立場からこれら粉末や金用原料粉としてのブレイロイ粉末の諸性質を知

り、得られる焼結材の性能を通常の溶製材との対比において、は握しておく必要があると考える。

この目的で国内外の市販鉄粉、低合金鋼粉などの特性試験を続け、その性能をは握することにしてきたが、とくにそのうち金属学的にも関心のある噴霧ステンレス鋼粉を対象にし、世界的な粉末製造メーカー4社の市販(噴霧)ステンレス鋼粉を入手し、粉末の性状、プレス-焼結性および焼結材の機械的性質、耐食性などの特性試験を行ない、相互に品質を比較した。また、同時にその諸性質を鉄粉、低合金鋼粉および溶製材についての資料を加え検討したので、その結果をまとめて報告する。

2. 試料および試験方法

水噴霧ステンレス鋼粉として、Glidden (米国) の304L, 316L および 410L と Höganäs (スウェー

昭和49年2月17日受付

* 大同製鋼株式会社研究開発本部中央研究所, 工博

** 大同製鋼株式会社研究開発本部中央研究所

Table 1. Chemical analysis.

AISI No.	Powder makers	Chemical compositions (%)												H-loss [*] (%)
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	S·Al	I·Al	N	
304 L	Glidden	.023	.72	.15	.011	.017	.28	10.78	19.17		≤.002	≤.002	.053	.26
	Höganäs	.014	.77	.06	.009	.022	≤.02	10.02	19.03		"	"	.015	.31
	M. Int.	.022	"	.12	.013	.012	.05	10.13	18.03		"	"	.028	.20
	CS-powder	.044	.26	.16	.011	.011	.04	9.33	18.81		.080	"	.045	—
	B. S. A.	.032	.62	.17	.012	.013	.03	10.90	18.55		≤.002	"	.040	.23
316 L	Glidden	.019	.88	.41	.011	.016	.08	12.30	16.94	2.20	"	"	.046	.25
	Höganäs	.026	.90	.24	.013	.015	"	12.81	17.37	2.40	"	"	.047	.40
	M. Int	.037	.65	.13	.016	.014	.06	12.52	16.19	2.52	"	"	.043	.33
	CS-powder	.051	1.12	.14	.009	.012	.07	10.46	17.04	2.24	"	"	.056	—
	B. S. A.	.028	.65	.16	.017	.016	.03	12.42	16.83	2.34	"	"	.033	.23
410 L	Glidden	.021	.82	.05	.010	.021	.09	.20	12.23		"	"	.065	.41
300 M (Iron powder)	A. O. Smith	.001	≤.01	.19	.007	.012	.04	.03	≤.02	≤.03	"	"	.005	.09 [†]
4600	Glidden	.015	.13	.29	.009	.032	.09	2.13	.11	.30	"	"		.07 [‡]

* 1,200°C×1hr (1,050°C×1hr where 300 M # & 4600)

ン), Metallurgical International (米国), B S A (英国) 各社の 304L および 316L を選び, さらに M. Intern. (以後略) で開発した Cold-stream 法 (水噴霧後さらに低温でインパクト粉碎) によるサブ・ミクロンオーダーのステンレス鋼粉304Lおよび316Lの二つをあわせ, 計11種類を試験の対象とした。これら輸入市販のステンレス鋼粉の化学成分と水素ガス中の1,200°CでのH-loss (JIS M3-63) の値をまとめ Table 1 に示す。Table 1 の下欄に同じ水噴霧法による A. O. Smith (米国) の 300M 鉄粉と上記 Glidden の 4600 粉の二つを加えたが, これらを以後の比較試料にすることとした。

各粉末の性状は外観, 断面およびミクロ組織, かたさのほか内質的な特性についてはX線回折, 磁気分析などによる調査も合わせて行なった。また, ロータップ振とう機により粒度分布を求め, 一部粒度のものに対し形状因子として最も簡単な Elongation factor²⁾ を測定した。その他の特性として, -100メッシュ噴霧粉について見掛け密度 (JIS Z2504) および流動度 (JIS Z2502) を測定した。また, 噴霧粉のほか, それと Cold-stream 粉 (以後CS粉と略す) の混合系として, 後者を100%まで均一に混入したものについても適宜試験を実施した。

つぎに, 各粉末を直径10mmの円柱状ダイスでフローティング・ダイ方式により最高12t/cm²まで加圧 (50tアムスラー試験機を使用, ステアリン酸亜鉛1%混入) し, スプリング・バックによる誤差を防ぐた

め個々の圧粉体についてグリーン密度 (比) を求め, また圧縮率を計算した。この圧縮性に続き, 成形性としてはグリーン抗折力とラトラー値を取上げ, それぞれASTM B312-58T および JSPM 4-69 に準じ, 上記と同じプレス成形操作 (ステアリン酸亜鉛0.75または1%混入) により圧粉体を作り, 試験した。

焼結性については上記圧縮性の試験で得られた試料を500°Cで脱ろう後1,180°C (×40min) で真空焼結し, 対応する焼結体の寸法変化率や密度 (比) を求め, また体積変化率, ち密化係数も適宜算出した。これとは別に, 焼結温度に対しては ASTM (JSPM) 規格によるダイス (底面1cm²: ステアリン酸亜鉛0.75%混入) で得られた圧粉体のほか, 前記グリーン抗折力試験用と同じたんざく状の試料を加え, 900~1,350°C (×1hr) の範囲で真空焼結し, 前者から寸法変化率や密度 (比) を求め, 後者では片持ばりの曲げ試験⁸⁾を行なった。試験後, 試料のポーア・モホロジーやミクロ組織を調べ, かたさ, 結晶粒度の測定もつけ加えた。また, 焼結時の過渡現象についてはデラト・メータ (高周波加熱) を使い, 小試片で温度に対する膨脹-収縮を連続的に観察した。

焼結体の機械的性質として引張り試験と衝撃試験の二つを実施した。それぞれの形状の試片 (後者は JIS Z2202-3号: ノッチなし) を100t万能試験機により7t/cm²で加圧 (ステアリン酸亜鉛0.75%混入) し, 得られた圧粉体を500°Cで脱ろう後1,180°C (×2hr) で真空焼結し, そのまま試験に供した。後者に

つについてはかたさや走査電子顕微鏡による破断面の観察などを行なった。また、耐食性については同じような細長い試料をプレス圧 $2 \sim 10 \text{ t/cm}^2$ の範囲（ステアリン酸亜鉛 0.5% 混入）で作製し、48hr の塩水噴霧試験（JIS Z 2371：鋭敏化処理なし）を行ない、ミクロ組織を観察したほか、一部は見掛け上の表面積から比液量を決定し、65% 沸騰硝酸と 5% 沸騰硫酸中の腐食減量を測定した。通常の溶製材に比べ浸食が大きいので、試験時間はそれぞれ 6 および 1 hr にとどめた。

3. 試験結果と考察

3.1 粉末の性状

Table 1 の化学成分からいずれの噴霧ステンレス鋼粉も C はほぼ 0.01~0.03% の範囲にあり、とくに Glidden 粉は 3 鋼種とも比較的低い。これに対し両 C S 粉はともにこれらより高くなっているが、それは製造プロセス上の原因によるものではないかと考えられる。また、噴霧粉において Si は 0.6~0.9% の範囲にあり、一方、Mn はかなり低く押えられており（Glidden 316L 粉は Mn 約 0.4% でミル・シートの値より高い）、両者の成分は通常の溶製材と比べ逆の傾向になっている。

一般に、溶湯を水噴霧するとその表面に酸化膜が生成するが、とくにステンレス鋼粉のような場合には Cr_2O_3 などの還元しにくくかたい酸化物ができると、後の諸プロセス上好ましくない。このため Si を 0.5% 以上とし、製造時の高温酸化を一時的に防ぎ金属光沢を持たせているもの⁴⁾で、これは同時に粒子を不規則形状化し、見掛け密度を低くする傾向⁵⁾がある。逆に、Mn は酸化物を作りやすく、粒子を球状化するので好ましくないようである。主成分である Ni, Cr および Mo は溶製材の該当 AISI 規格の範囲内に入っているが、Ni はやや低めをねらっているようである。その他の不純物レベルは同じく水噴霧し、還元処理された 300M, 4600 とほぼ同じ程度に低い。粒表面の酸化物の目安となる H-loss は、噴霧ステンレス鋼粉ではいずれも 0.2~0.4% であり、300M, 4600 より数倍高いことを知る。0℃以下の低温ぜい性を利用して粉化処理⁶⁾された両 C S 粉については 0.4% 程度（Fe-O 分析で 0.5% 以上）で、必ずしも [O] 汚染は少ないようである。

代表的な粉末の外観およびミクロ組織の例をまとめて Photo. 1 および 2 に示す。水噴霧粉はいずれも特有の Round irregular spheroid を呈している、オーステナイト系については組織的な δ 相はあまり顕著でない。噴霧後、410L は軟化焼なましされるとい

われるがその形状への影響はとくに見られず、明りようなフェライト結晶粒界が均一に拡がっている。内部の空孔は還元鉄粉などに比べて少ないが、さらに個々の粒子を走査電子顕微鏡で観察するとその表面トポグラフィは変化に富んでおり、粉末凝固時のガス放出によると思われる小さな空孔や結晶粒界らしい周期的な起伏などが見受けられた。これに対し両 C S 粉はともに微細であり、走査電子顕微鏡で 2,000 倍近くまで拡大すると Photo. 2 のようにうろこ状で、Angular な端面などに強くぜい性破壊を受けた跡がはっきり認められる。

通常オーステナイト系と称せられる成分の材料でも、このステンレス鋼粉のように Si が 1% 近く入り Ni レベルが低めであると、当然噴霧時の急冷により（Coring effect⁷⁾）高温 δ 相が残るはずであるが、X 線回折や磁気分析の結果では数% フェライト相が認められた。（偏析のためか前者の値の方が高めに出了た）。なお、この相は約 800℃ での焼なましでほとんど分解され 7 単相に戻る。しかし、この程度のフェライト混相は、後のプレス圧縮性にほとんど差を生じないことを確認している⁵⁾。

つぎに、各粉末のマイクロビッカースかたさを測定し、また噴霧ステンレス鋼粉については Elongation factor (Ef) を測定した結果を Table 2 の左側に並べて示す。かたさはオーステナイト系のステンレス鋼粉ではいずれも HmV: 130~160 の範囲にあり、還元処理された 4600 と大差ない。これに対し 410L は軟化焼なまししてあるにもかかわらず 170 近くあり（噴霧状態で 200 以上⁸⁾）、多少とも圧縮性に影響するのではないと思われる。一方、C S 粉は微細でかたさ測定はむり（大略 350 以上）であったが、X 線回折により調べたところ、対応する M.Intern. の噴霧ステンレス鋼粉に比べ、相当量の α 相が生成しておりとくに 304L では 60% 近いこと、そのプロファイルは大きく Broadening し（半価幅で約 3 倍）、粒度の差からくる影響を考慮しても相当ひずんでいることがわかった。これは生成時の激しい加工硬化によりマルテン化したものと考えられるが、一般にこの種ステンレス鋼の冷間強加工時に生成する中間相 (ϵ) の存在ははっきりしなかった。Ef はいずれも 1.5 前後（平均的な -200/+325 メッシュ粉の値を記した）にあって Höganäs の両鋼粉ではともに比較的細長い、噴霧メカニズム⁹⁾上から予想されるとおり、いずれも粒度の小さい側で球状化しているのが認められた。

Photo.1. Photographs of atomized stainless powder.

Photo. 2. Photographs & SEM-images of cold-streamed stainless powders.

Table 2. Powder properties.

AISI No.	Powder makers	E _{1.5} ⁽¹⁾	Hardness(HmV) ⁽²⁾		T S A ⁽³⁾ (wt %)				A D ⁽⁴⁾ (g/cm ³)			F R ⁽⁵⁾ (sec/50g)		
			100	150	10	20	30	40	1	2	3	10	20	30
304 L	Glidden	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Höganäs	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	M. Int.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B. S. A.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
316 L	Glidden	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Höganäs	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	M. Int.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B. S. A.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
410 L	Glidden	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300 M (Iron powder)	A. O. Smith	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4600	Glidden	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(1) Elongation factor (=b/a) (2) Load 50g (N=10)

(3) Tyler sieve analysis

-100/+150, +200, +250, +325 & -325 mesh respectively (in histograms)

(4) Apparent density (5) Flow rate

3. 2 粉体としての性質

各粉末の-100メッシュにおける粒度分布および見掛け密度(AD),流動度(FR)の測定結果をTable 2の右側に並べて示す。CS粉を除けば,どのステンレス鋼粉も同じ製造法によるので,粒形や表面のあらさのスクリーン特性に対する影響¹⁰⁾に差がないとすれば,Glidden, BSA両社の粉末はどれも-325メッシュの微粉側が多く,これから換算した平均粒度は63μ以下であった(Höganäs, M. Intern. および410 L は66~73μ)。

これに対し300M, 4600では還元時のアグロマレートの影響で微粉側が少なくなっているようである。ま

た,両CS粉の平均粒度はカタログ値によれば,304 Lおよび316 Lでそれぞれ15および8.2μとされる(Coulter counter analysisによる)。

プレス時の圧縮性や能率に関するパラメータである見掛け密度と流動度は,これら粉末の形状,粒度(分布)などに左右され,各社の間でばらついているが,オーステナイト系のステンレス鋼粉では,前者が2.6~2.9g/cm³後者が27~30sec/50gの範囲に入っている。これら両特性は原理的に互いに逆数的な値をとるが,流動度についてさらにこれらの見掛け密度と(分析値から求めた)真密度の比 ρ_a/ρ の逆数に対してプロットするとFig. 1のようなある幅を持った直

Fig. 1. Relationship between apparent density and flow rate.

線関係が得られる。図中、410Lではいわゆる局所的なブリッジングが減ったためか、微粉側が多いにもかかわらず流動性もよくなっている。噴霧のままに比べ、焼なましされたことにより個々の粒子のかどが鈍化したと考えられる。さらに高い温度で還元され、解粒処理されたと考えられる比較的あらい 300 M および 4600 では左下方に移動している。

3. 3 プレス圧縮—成形性

粉末のグリーン（成形）状態に対する性質は圧縮性（Compressibility）と成形性（Compactibility）の二つに分れる。まず、圧縮性として噴霧ステンレス

鋼粉を 10 t/cm^2 まで加圧したときのグリーン密度比との関係を求めた結果を鋼種ごとに Fig. 2 の(a), (b)および(c)に示す。この場合、各社、各鋼種間での粉末性状などによる粒間の摩擦やダイ壁面への抵抗の差を拡大するため直径 10 mm の円柱状で寸法比を大きくとり、また高いプレス圧での焼きつきを防ぐため潤滑剤を 1% と多めにした。

オーステナイト系のステンレス鋼粉ではどのプレス

(b)

(a)

(c)

Fig. 2. Relative green density-pressure curves.

圧でも Glidden, Höganäs 両社のグリーン密度レベルが相対的に高く、 8 t/cm^2 加圧時に 304L および 316L についてそれぞれ 85 および 86% 以上となるが 10 t/cm^2 になっても飽和しはじめていない。他社のも含め、がいして 316L の方が 1% 強圧縮性がよいようであり、分散分析の結果も各社および両鋼種間に有意差が認められている。(c) の 410L を他社と比較することはできないが、Ni によるひずみ緩和もなく焼なまし後もかためのためやや低いレベルにあり、Glidden 以下 4 社の技術資料カタログなどの諸資料もあわせてグリーン密度比を推算すると

$$316L > 304L > 410L \text{ (Ann.)}$$

という傾向がある。プレス後の拔出し圧力は 410L の方が数十% 大きい。

このステンレス鋼粉のような固溶型の合金では、一般に鉄粉などよりプレス時の粒子の再配列や塑性変形（流動）がおこりにくいことが予想される。事実 300M, 4600 を含め Fig. 2 の密度比曲線を Balshin 型¹¹⁾ の圧縮式にあてはめ、ポロシティとの関係に書き換えると相互にほぼ平行な直線が得られ、低合金（配合）の 4600 は 300M とステンレス鋼両粉の中間的なレベルに位置するのがわかる。ただし、ポロシティ約 10% 以下となると直線からはずれ、材質的なものからくる加工硬化の影響が現われる。

また、各社のステンレス鋼粉におけるグリーン密度（比）と見掛け密度（Table 2）とに必ずしも比例的な関係¹²⁾ はなく、見掛け密度（ ρ_a ）そのものは前者を判断する目安にできない。この ρ_a をパラメータとした Smith の圧縮率¹³⁾ $\left\{ C_f = \frac{\rho_v - \rho_a}{3\sqrt{P}}, \rho_p : P \text{ で加圧したときのグリーン密度} \right\}$ から $C_{f \max}$ をとり、真密度 ρ で除したものをそれぞれの粉末について比べると明らかに鋼種に依存している。すなわち、この量は通常の型プレスにおけるストロークに対応するもので、オーステナイト系のステンレス鋼粉が比較的大きいのに対し、410L は 4600 と同程度に小さく、後者の方がプレス操作や能率上からは有利かも知れない。

これら各粉末をプレス圧 4 および 7 t/cm^2 で成形したときのグリーン抗折力とラトラー値について測定した結果を Fig. 3 に示す。噴霧ステンレス鋼粉のグリーン抗折力は、ばらつきが大きく各社間での差ははっきりしないが、プレス圧 4 および 7 t/cm^2 でそれぞれ $0.3 \sim 0.5$ および 0.7 kg/mm^2 以上となっている。

4600 は 300M より低いが、これはグリーン密度レベルが低いためであろう。対応するラトラー値は一部を除き、 7 t/cm^2 で 1~2% の範囲に入っている。一般的に Glidden, BSA 両社のものが比較的安定したグリーン強さを示している。これら両特性は混入する潤滑剤の種類や量によっても変化し、またこの場合ダイへの壁面潤滑にすると粒子間の interlock が増し、相当圧におけるグリーン強さは 1.5 倍以上向上するが実用的な意味は薄い。

試みに互いに粒度（分布）のそろった Glidden の 3 鋼種について 12 t/cm^2 まで加圧したときの両特性の変化を密度比に対し読取った曲線も、ラトラー値は相互に交さしてやはりはっきりしなかったが、グリーン抗折力の方はどの密度比レベルにおいても

$$410L > 304L \geq 316L$$

となり、先のグリーン密度比とは逆の傾向を示した。とくに、410L は対応するグリーン密度比が低めであるにもかかわらず、残留ポロシティが少なくなるほど他の鋼粉との差がひろがり、地の材質的なものが多少とも作用¹⁴⁾ していることが推定される。

Fig. 3. Powder characteristics.

一般に成形性といってもグリーン強さ（抗折力）に対しラトラー値がいわゆる耐摩耗性や先端安定性を判断する値であるといった試験原理上の差があるが、混合

潤滑の場合の対応する両特性をプロットする(対数)と Fig. 4 のようにある幅を持った直線内に入り、負の相関関係が見られる。プレス圧 4 および 7 t/cm² に対する噴霧ステンレス鋼粉はそれぞれ図の左上および右下方に集まり、還元処理された 300M, 4600 はともに見掛け密度(比)が高いわりに右下方に位置し、前者に比べて成形性がかなりよいことが知られる。ただし、同じ噴霧ステンレス鋼粉内ではすでに報告¹⁵⁾されているように、グリーン抗折力と見掛け密度

Fig. 4. Relationship between Rattler's value and green strength.

(Table 2) とは一応の相関関係が認められている。

一般に噴霧粉は広い粒度分布を持っており、それに対して粒度オーダの異なる微細粉を適当に混入するとダイス中での充填構造が有利に変化し¹⁶⁾、見掛け密度やタップ密度のほか、圧縮・焼結性も促進することが期待できる。そこで数十 μ 以下の両CS粉をそれぞれ同じ M. Intern. の噴霧ステンレス鋼粉に混ぜたとき(プレス成形条件は Fig. 2 と同じ)の見掛け密度およびおのおののプレス圧-密度比曲線を求め、それから読取った 4 および 7 t/cm² 加圧時のグリーン密度比の変化を対応する見掛け密度とともにプロットすると Fig. 5 のごとくなった。図からこの混合系の見掛け密度は両鋼種とも約 40% で最大値をとり、この混合比あたりでグリーン密度(比)も上昇することが予想される。しかし、この場合のグリーン密度比はCS粉を混入するにつれ漸減するので本来の性状をそこな

Fig. 5. Characteristics of binary particle mixture. (atomized and CS-powder's)

わない低温側(長時間)で軟化焼なましを施したものについても試みたが、単に密度比レベルが上昇する(図中△印)にすぎない。これは走査電子顕微鏡の観察結果が示すようにCS粉はうるこ状であり、プレス時の個々の粒子が粒間をすべる粒子拡散能や圧力伝達などの縮密化過程が変化してくることによるものと考えられる。また、このCS粉の混入につれ成形性はかなり低下し、たとえば100%のときにはプレス圧を10 t/cm² 程度かけてもラトラ値は10%以上もあった。

3.4 焼 結 性

ブレアロイしたステンレス鋼粉の常用の焼結温度は一般に鉄粉より高めの1,150~1,200°Cとされている。この中間的な温度の1,180°C(×40min)で Fig. 2 に対応した圧粉体を真空焼結したときの密度比を軸方向の寸法変化率とともに Fig. 6 の(a), (b)および(c)に示す。先のグリーン密度比を反映し、どのプレス圧でも Glidden, Höganäs 両社の焼結密度比レベルが相対的に高いが、後者の焼結時の寸法変化率はいずれも小さいので密度のあがり方は少ない。これは両鋼種とも前者の方が微細であるため、それより誘起される収縮の差¹⁷⁾によるものであろう。オーステナイト系のステンレス鋼粉の密度比は両鋼種ともほぼ同じとなり、たとえば6および8 t/cm² 加圧したものはそれぞれ84~86および88%以上を得ている。もとの粉末をとくに走査電子顕微鏡により低倍率で観察したところ、Glidden 粉では理想的に不規則形状の中に微細

な球状粉が多く散在しており、このため寸法変化率が2%以上となり、さらに低温でも焼結性のよいことが推定される。

これらの分散分析の結果も鋼種よりも各社間の方が有意差を示した。これに対し 410 L はグリーン密度(比)が低めであっても焼結時の収縮が大きく、プレス圧 7 t/cm^2 ですでに密度比90%を越し、焼結温度そのものが異なるため直接比較はできないが、鉄粉のそれに近い(焼結密度自体は相当する 316 L とほぼ同じ 7.0 g/cm^3 強)。試みに、ち密化係数を概算するとオーステナイト系のものより2倍近くあり、 α - γ 両相の焼結時の拡散メカニズム¹⁸⁾の差によるところが大きいものと解釈される。

この関係はもう一つのプロセス条件であるつぎの焼結温度(時間)による変化の試験により明らかとなった。互いに粒度(分布)のそろった Glidden の3鋼種を例にとり焼結温度を $1,350^\circ\text{C}$ まであげたとき、軸方向の寸法変化率および得られた焼結体の密度比の変化

Fig. 6. Relative sintered density-pressure curves.

を求めた結果を Fig. 7 に示す。この場合は目的上 A STM の標準的なダイス(試料の寸法比約 1 : 1) によったため、Fig. 6 の密度比レベルよりやや高めである。図から焼結温度があがるにつれ密度比は $1,100^\circ\text{C}$ あたりより立上がり、その後は 304 L, 316 L とともに平行でほぼ直線的な増加を続けるが、これは低 Si ($< 1\%$) のオーステナイト系ステンレス鋼粉特有¹⁵⁾の現象とされる。 $1,350^\circ\text{C}$ の高温での焼結ではいずれ

も 92% 程度になる。これに対し 410 L は $1,000^\circ\text{C}$ で見掛け上やや膨脹(図中の矢印)したのち $1,200^\circ\text{C}$ まで焼結温度の上昇とともに急激にち密化しているが、これはこの種のフェライト系における焼結速度(定数 K_0) がかなり大きい¹⁹⁾ためである。しかし、それ以上の温度では結晶粒の粗大化が著しく(写真による観察)、収縮はやや低調となる。すなわち、粒界密度が小さくなって粒界にそった空孔の移動とその表面から

Fig. 7. Effect of sintering temperature on sintered density.

の消滅が押えられ²⁰⁾ たためと解釈される。

一方、デラトメータによりこれら膨張—収縮の連続的な観察 (100°C/10min で昇温を行なったところ) では 304L, 316L および 410L はそれぞれ 910, 860 および 820°C あたりで収縮しはじめる。噴霧時の残存 δ 相を数%含む 316L ではそれより低めの温度でチャート上にフェライト分解の屈曲が現われるが、いずれにしても α 相リッチのものでは焼結開始点は低温側に移るものと推定される。

以上のことから、オーステナイト系のステンレス鋼粉はち密化が遅く、高密度化するにはプレス圧を高くするよりも、高温で焼結する方が有利なことが知られる。しかし、真空焼結に限らずふん囲気ガスによる焼結の場合も含めて、経済的には、1,250°C 以下に押えるように焼結材の製造プロセスを組合わせざるを得ないであろう。

この温度に対する焼結進行度は機械的な粒子間の接合の強さによっても判断される。その一つの方法として、Fig. 7 に対応し、簡便な小試片による曲げ試験を行なった結果 (Fig. 7 と同じくプレス圧 7 t/cm² で成形) を焼結材の結晶粒度およびかたさとともに Fig. 8 に示す。試片は短いためせん断力が入り、またポロシティの差²¹⁾ があるために絶対値自体を議論することはできないが、最大曲げ応力 σ_{max} はいずれの鋼種も 900°C で立上がり、1,150°C あたりまでほぼ直線的に増加し、その点でオーステナイト系では一種の降伏状態に移っている。この σ_{max} の立上がりは Fig. 7 に比べ低温側にずれているが、先のデラトメータによる測定結果ともあわせて考えると、すでにこ

Fig. 8. Effect of sintering temperature on bend strength of sintered materials.

の 900°C で焼結初期の段階における接触粒子間のネックの発生と物質移動²²⁾ がかなり起っていることが推定される (ブリケット状態で強さはたかだか 1 kg/mm²)。この動きに対しじん性を表わす δ_{hn} (ひずみ量×試料の厚さ) の値はやや遅れ、1,150°C あたりから急激に向上するが、これは焼結体内のポアーの球状化しはじめる時期と一致することを確認した。この点でミクロ的なかたさも低下するが、その後はオーステナイト系で HmV 100, 410L で 120 程度に安定している。後者は先の高密度化の傾向とあわせて考えるとマクロ的な性質はかなり大きいはずで、焼結のままでも耐食性ととも耐摩耗性を要求されるような用途に適するものと思われる。

つぎに、Fig. 6 と同じ条件で真空焼結した CS 粉との混合粉についてプレス圧—焼結密度比曲線を求めた結果の例 (304L, 軟化焼なまし後) を Fig. 9 に示す。焼なまし以前のかたい CS 粉を混入したときはグリーン密度比のレベルそのものが低いため (残留ひずみのため²³⁾ 焼結時のち密化は後の焼なまし粉より大きいから、どのプレス圧の焼結体も母粉となっている該当噴霧ステンレス鋼粉だけの密度比以上になることはなかった。しかし、650°C の軟化焼なまし後の CS 粉に対しては Fig. 9 に見るように、CS 粉の混合比 10 または 20% の方が 1.5% 以内の範囲で密度比が高くなる。そして 40% まで混入すると焼結時の寸法変化率はかなり大きくなるが、焼結体の密度比レベルそのものはやはり低下するようである。この種の微粉の混

Fig. 9. Relative sintered density-pressure curves of binary particle mixture system.

入によるち密化の現象は、不規則形状をした噴霧粉のすきまに入り、そのすきまを充てんすることによって粒子間の接触を増し¹⁷⁾、焼結性を促進した結果である。これは Fig. 9 で加圧力を大きくし、粒子の塑性変形により全体的な接触点を多くしたものの密度比の上昇は相対的に少なくなり、また混合比を多くするほど母粉に対する収縮比（径方向／軸方向の寸法変化率の比²⁴⁾）レベルが上昇していることでも裏づけられよう。この場合は形状や粒度などの点で、微細な球状粉による報告²⁵⁾よりも低い混合比のところに最大値があり、効果も少ない。M. Intern. の報告⁹⁾でいうようにCS粉を“full density parts”の手段として利用するには、まだ疑問があり加工プロセス的な研究の余地が残されている。このCS粉の混った焼結体のポーア・モホロジーは比較的細かく均一に分散した状態を呈し、前記のち密化の傾向とあわせて考察すると焼結材の強度への効果²⁶⁾はかなり期待されるものと考えられる。

3.5 焼結体の性質

焼結以後の性質は各社の粉末間の品質的な差は少なくなることが予想されるので、ここでは一般のステンレス鋼材に準じ、機械的性質と耐食性について簡単に調べることにした。

まず、機械的性質としてはプレス圧を一定（7 t/cm²：ステアリン酸亜鉛 0.75%）とし、Fig. 7 および 8 の結果から見て諸特性が比較的安定する 1,180 °C（× 2 hr）で真空焼結した材料の引張り試験とジャ

ルビー試験（ノッチなし）の二つを実施した。その結果をそれぞれ Fig. 10 および 11 に示す。

Fig. 10 から噴霧ステンレス鋼粉の引張り強さ、および耐力は各社間での差ははっきりしないが、オーステナイト系ではそれぞれ 25~28 および 15~18 kg/mm² の範囲に入り、伸びは 8~12% を得ている（300 M と同程度）後の伸びには各社での系統的な差がかなり認められ、両鋼種とも Glidden より Höganäs, M. Intern. 両社の方がややよい。一般に焼結材の相対的な強度はポロシティの累乗に依存²⁵⁾するとされる

Fig. 10. Results of mechanical test of sintered materials. (I)

が、Glidden の 316L を除き Fig. 6 の焼結密度比に必ずしも対応していない。これは試料の調整を含む試験的な誤差が大きいことも一因であろう。これに対し 410 L の引張り強さおよび耐力はそれぞれ 36 および 22 kg/mm² に達し、その右の 4600 における 0.4% C 添焼結材（焼結のまま）に匹敵する。伸びも 25% 近くを得ており、材質的なもの以外に高密度化の影響も効果を及ぼしているものと考えられる。

衝撃値は BSA の 304L を除きオーステナイト系で 8~10 kg·m/cm² となり、やはり各社間、鋼種間での差ははっきりしない。また、この衝撃値を Fig. 10 の伸びと比べ（ポロシティ依存度は異なるが）ても必ずしも対応していない。かたさの方は H_RF 約 70 でほぼ一定しているといえる。一方、410 L は 12.5 kg·m/cm² となりじん性に富んでいる。比較的かたく先の引張り試験の結果とあわせると、他のステンレス焼結材に比べ溶製材の規格レベルに最も近いといえる。

Fig. 11. Results of mechanical test of sintered materials. (II)

これらの試片の破断面の走査電子顕微鏡による観察例を対応するマイクロ組織（いわゆる孔食を避けるため弱くエッチ）とともに **Photo. 3** に示す。この写真から 410 L の方がポアーが球状化し、また破断面の様子からかなりじん性破壊しているのが推定される。

おのこの噴霧ステンレス鋼粉から作った焼結体について 48hr 塩水噴霧試験（5% NaCl 溶液）した結果をまとめて **Photo. 4** に示す。ただし、脱ろう（分解）後のステアリン酸亜鉛の残存による C ピック・アップを避けるため、混入量は 0.5% と少なめにしている。(a) は Glidden の 3 鋼種についての差を見たもので、オーステナイト系に比べ 410 L は明らかに発錆度が大きい。つぎに、この耐食性のよい 304 L（316 L も同じ）に対し各社間での発錆度を相互に比較した (b) で両鋼種とも系統的な差はほとんどない。一部の試料で端部に発錆しているものがあるが、これは試験中の水溶液の滞留によるものである。これら各社の両鋼種に

Photo. 3. Fracture surfaces of sintered materials.

(a)

(b)

Photo. 4. Results of salt spray test.

対して焼結体表面のオープン（開口）ポアーの量を相対的に変化させることをねらい、プレス圧をより広い範囲にとり試験を行なった結果でも空孔量とのやはりはっきりした相関は認められない。これら試片の組織における炭化物判定の結果は2～3級であった。本試験では焼結体表面は軽くバフ研磨したものを対象としたが、この種の腐食は仕上げはだや上記残留ポロシティのほか焼結時のガスふん囲気にもよることが考えられる。真空焼結したステンレス鋼が最も発錆度が少ない²⁹⁾ ようである。

つぎに、プレス圧を7～9 t/cm² にとり成形したオーステナイト系のステンレス鋼焼結体について、65%沸騰硝酸および5%沸騰硫酸に対する腐食減量試験を行なった。この両腐食とも焼結体表面におけるすきまにそって進行するので、前記オープンポアーの状態や量（比表面積）に対し敏感であると考えられる。そこで得られた結果を密度比で整理し直し、例えばポロシティ12%の点を内そうすることによっておのおのの腐食減量を求めたが、

[304L] [316L]

65%沸騰硝酸 40g/mH 80g/mH

5%沸騰硫酸 >400 " 220 "

のオーダでばらつき、各社間での差は見られなかった。鋼種的には前者が304L、後者では316Lの方がややよいのがわかる。この焼結材の場合も、溶製したステンレス鋼材と同様に5%沸騰硫酸、すなわち非酸化性環境にむしろ弱い³⁰⁾が、この程度の密度比における

絶対値自体は約2けた近く低いようである。

4. 総括および結言

以上、粉末や金用の輸入市販の4社の噴霧ステンレス鋼粉を中心に特性試験を行ない、相互に品質比較をした。その結果粉末の性状やプレス—焼結性に対しては各社間にあまり差はないが、総じて Glidden, Höganäs 両社のステンレス鋼粉はよく、使いやすいということができると思う。

得られた焼結材の性質については、その調整プロセスにも左右され本試験結果からだけでは優劣はつけない。また、鋼種的に見ると耐食性についてはオーステナイト系のものより410Lの方が明らかに劣るが、一方焼結性がよくち密化しやすいために焼結材の機械的性質などはかなりよく、ステンレス鋼粉として一般的なプレス—焼結程度の密度比でもじん性などは溶製材の性能（大略、伸び $\geq 25\%$ 、衝撃値 $\geq 10\text{kg}\cdot\text{m}/\text{cm}^2$ ）に近くなっている。

しかし、本試験においては焼結を真空中で実施したため焼結時に比較的高密度化しやすく、じん性などの諸性質も相対的によくなっていると考えられる²⁹⁾が、実用上は用途に応じ、経済的な焼結温度で、またアンモニア分解ガスなどのふん囲気ガスを使って焼結する場合が多いと思われる。さらに、これらの問題を含む工業的なプロセスでの焼結ステンレス製品の性能調査も必要であろう。しかし、これによりほぼアプロイしたステンレス鋼粉について最大公約数的な技術判断

資料を得ることができた。

現在国内で実際に輸入市販されている粉末や金用の(水噴霧)ステンレス鋼粉は、通常の溶製材における304L, 316Lおよび410Lなどに相当するものだけであり、特性的にも限られてくる。今後溶製材に匹敵し、またはそれでは得られないような粉末や金独特の性能を付与した新しいステンレス鋼粉の開発が期待される。

終わりに耐食試験関係で協力された大同製鋼研究所開発本部中央研究所の河野富夫氏に感謝の意を表する。

(文 献)

- 1) A. Adler : Iron & Steel Engr., 48 (1971), 69
- 2) H. H. Hausner : Plansee. Pulvermet., 14 (1966), 75
- 3) C. G. Goetzel : Treatise on Powder Met., 2 (1950), 777
- 4) A. H. Grobe, G. A. Roberts : J. Metals Trans., 3 (1951), 125
- 5) 昭和49年度日本金属学会春期大会(東京)にて発表
- 6) C. B. Brandstedt : Precision Metal Mold., 27 (1969), 52
- 7) I. A. White : Proc. Conf. Met. Soc., 23 (1966), 9
- 8) 田村, 武田 : 粉体および粉末冶金, 12 (1965), 25
- 9) 田村, 鰐川 : 粉体および粉末冶金, 15 (1968), 302
- 10) 荒川 : 材料, 19 (1970), 612
- 11) R. W. Heckel : Trans. AIME, 221 (1961), 1001
- 12) A. R. Poster : Handbook of Powder Met., (1966), 17
- 13) G. B. Smith : Metal Ind., 72 (1948), 427
- 14) A. Stosury, R. R. Holems : Metal Prog., 91 (1967), 81
- 15) R. L. Sand, J. F. Watkinson : Powder Met., (1960) 5/6, 105
- 16) D. R. Hudson : J. Appl. Phys., 20 (1949), 154
- 17) J. S. Hirschhorn, G. M. Maxwell, A. V. Nadkarin : Powder Technol., 5 (1971), 147
- 18) C. J. Meechan : Phys. Rev. Letters, 4 (1960), 284
- 19) 武田, 田村 : 粉体および粉末冶金, 17 (1971), 220
- 20) J. E. Burke : J. Amer. Ceram. Soc., 40 (1957), 80
- 21) I. M. Starozhevskii, P. G. Arabadzhi et al. : Soviet Powder Met. Metal Ceram., (English Transtl.) 11 (1969), 927
- 22) F. Thümmeler, W. Thomma : Metals & Materials 1 (1967), 69
- 23) C. C. Fatino, J. S. Hirschhorn : Trans. AIME, 239 (1967), 1499
- 24) O. V. Romman, H. H. Hausner : 粉体および粉末冶金, 9 (1962), 228
- 25) H. H. Hausner : J. Metals, 13 (1961), 752
- 26) V. Gallina, G. Mannove : Powder Met., 11 (1968), 73
- 27) M. Eudier : Plansee. Pulvermet., 14 (1966), 29
- 28) R. L. Sand, C. F. Bidmead, D. A. Oliver : Modern Dev. in Powder Met., 2 (1965), 73
- 29) R. L. Sand, J. F. Watkinson : Powder Met., (1960) 5/6, 65