SUS 316 ステンレス鋼粉の粉末特性に及ぼす Si, Mn およびC成分の影響*

加藤 哲男**, 草加 勝司***

Influence of Si, Mn and C on Characteristics of SUS316 Stainless Steel Powders

Tetsuo Katô and Katushi Kusaka

Synopsis

On the stainless steel powder produced by water-atomization by the determination of its composition balance was considered to be an important task. An investigation was made about water-atomized SUS316 stainless steel powders containing different amount of Si, Mn and C.

The obtained results are as follows:

- (1) The powder is inclined to become irregular with the increase of Si composition. When Mn composition is much, the powder is inclined to spheroidize and more surface oxidation is found. As the result, apparent density decreases with the increase of Si composition and increase when Mn composition is much.
- (2) Green compact becomes hard to be broken when Si composition is much. Green strength value become almost fixed when Si is over 0.7% and gets weakened with the increase of Mn. C composition has strengthening effect on compact.
- (3) The compressability is found best when Si is about 1% or a bit less and Mn is less than 0.3%. It gradually decrease when Mn and C composition are increased.
- (4) The sintered density becomes highest around 1% of Si in vacuum sintering at 1,180°C. The sintering properties at higher temperature is improved when Si composition is much.

1. 緒 言

最近, 粉末冶金工業は急速に発展し, その対象部品も鉄粉に限らず低合金鋼, ステンレス鋼などの合金鋼粉末の分野へも拡大しつつある。これら合金(鋼)粉末の使用を可能にしたのは粉末製造法の一つとして1940

年代に始まる溶湯噴霧技術の発展により溶製材と同じような良質のプレアロイ粉末が出現し, かつその量産化が可能¹⁾となったことによると考えられる。

この情勢に対し, 特殊鋼メーカーの立場からこれら粉末冶金用の合金鋼粉末を試作し, その諸性質について調べ, 通常の溶製材との違いをは握しておく必要を感じてきた。

この観点からさきに国内外の市販鉄粉, 低合金鋼粉などの特性調査²⁾を行ない, それに続いてまず, ステンレス鋼粉末について水噴霧による試作³⁾と各種の試験を実施した。その結果オーステナイト系のステンレ

昭和50年1月10日受付

* 日本金属学会昭和49年春期講演大会において発表

** 大同製鋼㈱研究開発本部中央研究所, 工博

*** 大同製鋼㈱研究開発本部中央研究所

ス鋼粉では噴霧のままでも粉末冶金用として使用可能であることが判ったが、主成分以外の Si および Mn などの成分が粉末特性に強く影響することが予想された。

そこで、実用ステンレス鋼粉として最も広い適用が考えられる SUS316 を対象に Si, Mn および C 成分を変化させたブレアロイ粉末を試作し、これら3成分の粉末特性への影響を調査することとした。その結果のうち、まず主として粉末の性状に関係した特性についてまとめて報告する。

2. 試料および試験方法

プラズマ誘導炉溶解により C 0.005% でかつ不純物レベルの低い超低炭ステンレス鋼 316L 相当の材料を 500kg 溶製した。これを母材とし主成分はほぼ溶製材の標準成分のままで再溶解時に Si, Mn および C 成分だけを調整し水噴霧法により 30~40kg ずつ 11種の成分の粉末を試作した。得られた粉末を -100 メッシュにふるい分けした。それについて化学分析した結果を Table 1 に示す。

Table 1. Chemical compositions of water-atomized SUS316 stainless steel powders.

Ass.	St.No	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	Al
Base.		.005	.07	.12	.012	.017	.03	12.37	16.61	2.49	—	—
Si	1	.009	.18	.17	.016	.016	.06	12.33	16.08	2.40	.002	—
	2	.009	.39	.16	.016	.017	.05	12.43	16.41	2.38	.003	—
	3	.011	.73	.10	.015	.018	.05	12.33	16.45	2.36	.004	—
	4	.009	1.57	.15	.015	.017	.04	12.33	16.41	2.36	.004	—
	5	.011	1.80	.16	.015	.016	.04	12.33	16.29	2.31	.008	—
Mn	6	.010	4.07	.16	.015	.006	.03	11.84	15.65	2.32	.021	—
	7	.011	.68	.29	.015	.017	.04	12.33	16.40	2.35	.003	—
	8	.009	.66	.68	.015	.016	.04	12.12	16.40	2.32	.002	—
C	9	.009	.69	1.60	.015	.016	.03	12.04	16.22	2.34	.002	—
	10	.021	1.05	.12	.015	.006	.05	12.34	16.26	2.46	.004	—
	11	.043	.80	.13	.015	.018	.04	12.38	16.47	2.34	.002	—

各粉末は上記の化学成分以外、水素気流中での還元減量 (H-loss) JIS M3-63 を測定した。粉末性状として、粒子の外観断面およびマイクロ組織を光学顕微鏡により観察し、断面のミクロビッカースかたさについても測定した。また、ロータップ振とう機により粒度分布を求めるとともに分級して形状因子の一つ Elongation factor⁴⁾ 見掛け密度 (JIS Z2504) および流動度 (JIS Z2502) などの試験に供した。

つぎに、各粉末成分間の差を拡大するため径 10mm の金型を用い、フローティング・ダイ方式により最高 12t/cm² まで加圧 (ステアリン酸亜鉛 1% 混入) し、得られた細長い圧粉体のグリーン密度 (比) を求め、

また圧縮率、ち密化係数 (α_p) 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により圧粉体を作り試験に供した。

焼結性については JSPM に規定した底面 10cm² の金型で成形し得られた試料を 500°C で脱ろう後 1,180°C (×1hr) 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、ち密化係数も適宜算出した。一部の圧粉体を対象に焼結温度および時間を 1,000~1,350°C × 1 および 4 hr の範囲で変え、その間の密度 (比) の変化についても追跡した。以上焼結後の試料における空孔の形状分布、ミクロ組織や結晶粒度などについても調査した。

3. 試験結果と考察

3.1 粉末の性状

一般に水噴霧した粉末はその生成時の高温酸化のため、粒表面に酸化膜が存在するがこれには多分に成分的な影響が考えられる。その判断の目安として各供試粉末の H-loss の値 (1,200°C) を測定した結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 は Si, Mn および C 成分に対する影響としてまとめた結果であるが明らかに Si が 0.7% 付近まで多くなるに伴い急速に酸化が減り、それ以上ではほぼ一定となるような変化を示した。これは Si がある程度含まれると溶湯が水噴霧により分解され、冷却されるまでの間に粒表面に一種の保護被膜ができるためと推定される。これに対し Mn は (Si 約 0.7% 一定の場合) 著しく酸化しやすくなるようで C についてもややその傾向が見られた。これら粉末の外観、断面形状およびミクロ組織を光学顕微鏡により観察したが、そのうちの代表例を Photo. 1 に掲げる。Photo. 1 からいづれも水噴霧粉特有の Roundirregular な形状とはなっているが Si と Mn 成分とではやや相反的な形状変化を及ぼすようである。そこで -100 メッシュ側を 4 段階に分級した個々の粉末の形状を最も簡単な Elongation factor (E_f) で定量化してみた。その結果の一部を Fig. 2 に示す。Fig. 2 は Si, Mn および C 成分の影響としてまとめた結果であるがどの粒度域における E_f も Si 成分の増加とともに増し、1% あたりで約 1.7 となり 4% ではかなり細長くなった。Mn および C 成分の影響はいずれも逆の傾向を示し、両成分の増加とともに漸減した。その減少の度合は前者の方がやや大きい。また Si, Mn および C 成分の影響とは無関係にいづれも細粉側

Fig. 1. Effect of Si, Mn and C-content on surface oxidation of particles.

Fig. 2. Effect of Si, Mn and C-content on shape of particles.

ほど球状化するのが認められた。これら形状変化は噴霧条件が一定の場合溶鋼の粘性や表面張力などが大きく影響⁵⁾しており、またそれにより細粉ほど球状化⁶⁾しやすくなるようである。これらの粉末形状変化について走査型電子顕微鏡による観察を行ない明かな傾向が確認された。その状態の例を **Photo. 2** に示すが、とくに拡大像においては Si および C 成分が多くなると粒表面にも変化を生じ、不規則なしわやマイクロポーアが現われたりする傾向が見られた。ミクロ組織に

ついては同じ成分内でも個々の粒子によりやや異なるが、高温相からの急冷による **Cored structure**⁷⁾ を示しているものもある。しかし、この組織に関するマイクロピカースかたさへの影響はあまり顕著ではなく ($HmV < 170$) 後述する圧縮性への影響は少ないと考えられる。

もう一つの性状として -100 メッシュ側のふるい分けによる粒度分布 (wt%) を求め、この百分率から概算した平均粒径の値を算出した。その結果を **Fig. 3**

C 0.04%
(Si 0.80, Mn 0.15%)

Mn 0.68%
(C 0.01 Si 0.70%)

Si 4.07%
(C 0.01, Mn 0.16%)

Si 0.73%
(C 0.01, Mn 0.10%)

Si 0.18%
(C 0.01 Mn 0.15%)

Photo. 1. Example of microphotographs of stainless steel powders.

Si 0.18% Mn 0.68% C 0.04%

Photo. 2. Example of scanning electron micrographs of stainless steel powders.

Fig. 3. Effect of Si, Mn and C-content on particle size and size distribution.

に示す。総じて平均粒径は $50 \sim 60 \mu$ の範囲に入るが Mn 1.6% では 63μ 近くとなる。これら粒度分布はスクリーン特性とも密接に関係⁸⁾する。Mn 1.6%では球状化するにもかかわらず 60μ を越えているが理由ははっきりしない。Si 4% でやや粗粒化するのは不規則形状が強いため、見掛け上あらく現われたものであると推定される。

3. 2 粉末特性と成形性

粉体としての重要な特性であり、かつ圧粉体の強度(成形性)に直接関係するパラメータとして見掛け密度(AD)および流動度(FR)がある。

各供試粉に対し、その両特性について試験した結果を Fig. 4 に示す。実線は通常の焼結部品用として用いられる -100 メッシュ粉に対する結果を示し、各粉

Fig. 4. Effect of Si, Mn and C-content on apparent density and flowability.

末粒度を4段階に分級後の変化を破線で示している。さきの Fig. 3 において知られたとおり約 0.7% まで Si 成分の増加とともに平均粒径が大きくなるにもかかわらず⁸⁾ 総体的に AD は急激に減り、その後約 2% までほぼ一定となった後再び減少した。これに対し Mn および C 成分による影響は逆に Mn 成分の増加とともに漸増し、C の影響については単調な関係にはなかった。一方、FR の成分による影響も AD と逆数的な関係となった。ER についてはいずれもこれとほぼ逆の傾向となった。

一般にこの特性は材質的なもののほか粉末の形状、粒度（分布）などの性状にも左右されるのでこの観点から Fig. 4 の各成分による両特性値の変化（実線）をたどってみる。まず Si 成分の変化において -100 メッシュの AD および FR は粒度別に測っても同じ傾向の変化をたどることから推定して、粒度分布よりもさきの Fig. 2 の結果において知られたような Si 成分増加に伴う不規則形状化からくるもので形状依存度が大きいことが知られる。その意味では Fig. 4 における Mn 成分変化による挙動は複雑で実線と破線は必ずしも対応していない。さきの Fig. 2 の結果と合わせ考察すると形状の方がより大きく影響するようで

あるが、とくに破線で表わした細粉側での FR が悪くなることが考えられるので粒表面の酸化（摩擦大）などからくる充填構造の変化が微妙に影響していることが推定される。Fig. 2 において知られたとおり C は球状化⁹⁾ させる傾向となっているにもかかわらずやや充填性が劣っているが、これは先の Photo. 2 の観察結果に見られたような粒表面のあらさに起因するものと推定される。ついで、これら特性の影響をもっとも受けやすい圧粉強度としてグリーン抗折力 (GS) とラトラ値 (RV) について Si, Mn および C の各添加成分ごとに 2~12t/cm² までの加圧 (Zn・St: 1% 混入) における変化の状況を調べた。その結果をグリーン密度比に換算してそれぞれ Fig. 5~7 に示す。これをいま密度比 80% に限って見れば Fig. 5 では Si が多いほど GS は増し逆に RV は減る。すなわち成形性は向上¹⁰⁾ している。Si 1% 付近でそれぞれ 0.5kg/mm² および 5% となった。これに対し Fig. 6 および 7 での成形性の変化は比較的単調で Mn は GS を減らし、RV を増すように作用するが C は逆に成形性を向上させている。以上は密度比 85% を例にとり概観した結果であるが、この成分相互の関係はほぼ低圧および高圧側でも同様な傾向となっている。

Fig. 5. Change of compactibility with green density for the powders varied in Si-content.

Fig. 7. Change in compactibility with green density for the powders varied in C-content.

Fig. 6. Change in compactibility with green density for the powders varied in Mn-content.

まず、Si が少ないか Mn が多いときの圧粉体の強度（成形性）が低いのはさきに Fig. 4 で見られた対応する見掛け密度の増大と一致し、球状化につれ粒子間のからみあいが強くなったためといえるが、同時に表面酸化によるグリーン密度の低下も影響していることが考えられる。逆に Si を 0.4% 以上含むか C が多い場合には成形性とくに GS が向上する。この主因は前者では不規則形状化が強くなった（Fig. 2）ためである。後者は対応する見掛け密度の変化（Fig. 4）からみて粒表面があらっぽく圧粉体内での粒相互の摩擦が大きくなったためであると推定される。総じて適量の Si または C 添加は外力に対する、圧粉強度を増すために有利となるということができる。

3. 3 圧縮および焼結性

粉末は最終の焼結製品に至るまでにプレスなどによる圧粉の段階を通る。この際成形性すなわち圧粉体の取り扱いやすさと並び圧縮しやすさ（圧縮性）が重要な因子となり、それが続く焼結密度に強く影響する。Fig. 8 はプレス圧 4 および 7 t/cm² で成形した（Zn・St : 0.75%）ときのグリーン密度比の変化を求めた結果である。この場合成分変化を伴うため相対的な

Fig. 8. Effect of Si, Mn and C-content green density.

比較には密度比で表わした。どの供試粉についても、両プレス圧とも似かよった挙動を示している。Fig. 8はSi成分変化によるグリーン密度比の変化の状況を示すが、Si 1%近傍でグリーン密度比が最大となり、プレス圧4および7t/cm²でそれぞれ約77および85%（密度で約6.1および6.7g/cm³）を得た。それ以上のSi増加はグリーン密度を低下せしめている。これに対しFig. 8はMnおよびC成分による変化の状況を示すが、MnおよびC両成分ともグリーン密度比を下げる傾向を示している。ここでSi成分が多すぎるとかえって密度比が減るのはFig. 4で見られた見掛け密度の変化と一致し、粉末が不規則形状化するために粒子間の密化が起りにくくなったことが主因と考えられる。

また、低Si域と高Mn域ではFig. 1において知られた粒表面の酸化傾向を考えると、Cr₂O₃などのかたい酸化膜が圧縮過程での粒の移動や塑性変形能を阻害するため、圧縮性を低めているものと推定される。ついで以上のような特性を有する圧粉体について通常ステンレス鋼粉の焼結温度といわれている1,180°Cで真空焼結し、径方向間の収縮率とその密度比の測定を行ないSi, MnおよびC成分変化のグループごとにFig. 9～11に示す。ただし、プレス成形工程を反映するため2～12t/cm²の加圧（Zn・St:1%）によ

Fig. 9. Change in sintered density with compacting pressure for the powders varied in Si-content.

Fig. 10. Change in sintered density with compacting pressure for the powders varied in Mn-content.

Fig. 11. Change in sintered density with compacting pressure for the powders varied in C-content.

る変化として表わした。いずれについてもプレス圧 4 ~ 7 t/cm² の領域で見ると各成分添加による順序は Fig. 8 における焼結前の密度変化の傾向にほぼ似てい

る。すなわち 4t/cm² 以上の圧力域ではどの曲線も相互に交させず、密度比レベルの最大はやはり Si 0.7% (Mn ≤ 0.3%) にある。Si 成分変化の影響を示した Fig. 9 で見ると Si 0.2%を除き 10t/cm² 加圧体で密度比 90% (気孔率 10%) を越えている。とくに Si 4%のところでは収縮が大きくなったため、Fig. 8 で見られた密度 0.7% Si との差は焼結後は小さくなっている。Fig. 10 において Mn 0.7% (Si 約 0.7%) でやや密度比の低下が見られる。ただし、それ以上添加してもあまり変化しない。つぎに Fig. 11 から C 0.01と0.02%の差はほとんどなく、0.04%に至って高圧側でかなり低下するのが認められる。

以上の中、Si 4%での焼結時のち密化が大きいのは Si 添加による焼結性の促進によるものであり、その状況を確認するため焼結による気孔率の変化を測定した。その結果を Fig. 12 に示す。これは 7t/cm² 加圧時の圧粉体をスタートに、焼結温度を 1,000°C から変形寸前の 1,350°C まで変化して各 1 および 2 hr 焼結したものである。高温で焼結するほど両保持時間での気孔率の差が大きくなっている。とくに Si 4%のときの温度依存性¹⁰⁾は大きく、圧粉のままでは他のグループに比べかなりの差があったものが、1,150°C 前後のところではほぼ同一密度比になり、さらに高温側の焼結で急激に高密度化している。これは平衡状態図から推定しても融点が下がるほか、Si 成分が粒表

Fig. 12. Change in porosity of compacts with sintering temperature.

Si 0.2%

Si 0.7%

Si 4%

Mn 1.6%
(Si 0.7, C 0.01%) C 0.04%
(Si 0.8, Mn 0.1%)

Photo. 3. Example microphotographs of sintered materials.

Echant : Virela solution.

面の酸化防止効果を引き起していること、ならびに焼結温度域での相組織に関係¹¹⁾ すると考えられる。これについてはデラトメータにより圧粉体を加熱したときの収縮（焼結）開始点¹²⁾ を求めた。その結果 Si 0.7% で約 860°C であるのに対し、低 Si または高 Mn 含有体では 900°C 以上に上昇することを確認した。Fig. 10 において Mn 0.7% 以上では焼結性の低下が認められるが、これも表面酸化の影響と考えられる。しかし、Fig. 11 における C 0.04% の高プレス圧側で焼結密度比がかなり低いのは上記したような焼結開始点が 810°C と比較的低いことよりも Fig. 8 におけるようにグリーン密度比そのものが低いためと推定される。焼結材についての断面腐食写真を観察した。その一部の結果を Photo. 3 に示す。Si 4% 含有すると常温でも δ フェライトが残って点在しているのが認められる。

4. 総括および結言

以上 SUS316 ステンレス鋼粉末について各種粉末特性に及ぼす Si, Mn および C の影響について試験と考察を行なったその結果をまとめるとつぎのとおりである。

1) Si が多くなるほど粉末は不規則形状化し金属光沢を帯びる。Si が少ないか Mn が 0.3% を越えると噴霧時の酸化が大きくなり、かつ球状化の傾向を示す。

2) 見掛け密度（比）は Si および C が多くなると減り、Mn が多くなると増加する。流動度はこれと逆数的に変化し、Si 1% 付近でそれぞれ 2.6g/cm³ および 30sec/50g となる。

3) 圧粉体は Si が多くなるにつれこわれにくくなり、Si 0.7% 以上を含むと抗折力およびラトラ値はそれぞれ 1 kg/mm² および 1.5% 程度 (7t/cm²) となる。C が多いとさらに強化されるが、Mn が多いと逆に劣化する。これらの傾向は粉末の形状や酸化と密

接に関係する。

4) Si 1%弱 ($Mn \leq 0.3\%$) で圧縮性は最もよく密度比で約 85% ($7t/cm^2$) を得る。その前後で減少し、また Mn および C が多くなるにつれて漸減する。

5) 1,180°C (真空) 程度の温度で焼結した場合の密度比はグリーン密度比と似た変化をし、Si 1%付近で最大の約 87% ($7t/cm^2$) を得ている。Si 成分が多いと高温側での焼結性が促進され、Si 成分が少ないか Mn 成分が多いと焼結が損われる。これはおもに粒表面の酸化によるものと推定される。

このように Si, Mn および C プレアロイ成分は粉末の性状やプレス成形・焼結性に大きく影響することが明らかとなった。

終わりに、本研究にあたりご指導ご鞭撻を賜った大同製鋼(株)常務取締役浅田千秋博士に厚く感謝の意を表する。

(文 献)

1) A. Adler; Iron and Steel Eng., 48 (1971),

69

2) 加藤, 草加; 電気製鋼, 45 (1974) 1, 98

3) 加藤, 手塚, 草加, 鈴木; 電気製鋼 46 (1975) 1, 4

4) H. H. Hausver; Planseeber Pulvermet., 14 (1966), 75

5) ユ・ア・グラチャノフ; 噴霧金属粉, (1973)

6) 田村, 鰐川; 粉体および粉末冶金 15 (1968) 6, 302

7) I. A. White; In New Type of Powder Met., (1964), 90

8) 荒川; 材料, 19 (1970), 612

9) A. R. Poster; Handbook of Powder Met., (1966)

10) R. L. Sands, J. F. Watkinson; Powder Met., (1960) 516, 105

11) 武田, 田村; 粉末および粉末冶金, 17 (1971) 5, 220

12) 鈴木; 粉体および粉末冶金, 13 (1966) 5, 209

粉体から連続鋼帯の製造

Indust. Heat., 41 (1974) 9, 22~25

過去20年間にわたり粉体からの鋼帯製造につき数々試みられたが、いまだに商業的装置は開発されていない。プロセスの問題に加えて粉体の入手価格が鋼帯の価格より高いという経済的理由もあった。この新しいプロセスでは低コスト、高品質の粉体が得られ、基本的な問題を解決した。

現在粉体から Ni および Ni 合金ストリップを商業生産している二つのプラントがあり、1b 単位の生産が行われている。

粉体から鋼帯を製造する Metal Innovation のプロセスは一貫法であって、スクラップまたは直接還元鉄を原料として熱延帯を作る。プロセスは (1) 粉体の製造, (2) 連続鋼帯の製造の 2 工程で行われる。

粉体の製造: 原料を電気炉で溶解, 精錬し, 高圧水 (500psi) スプレーによりアトマイズし 200F 以下のかく乱水中に直接流入する。アトマイズはすべて不活性ふん囲気中で行われ, 乾燥はロータリー式真空乾燥器を使用する。粉体の形状はイレギュラーでサイズは通常-50メッシュとする。この粉体は中間の酸化物還

元工程を必要としない。

鋼帯の製造: 粉体を連続的にロールで圧縮して多孔質なストリップとし, さらにこれを制御ふん囲気中で加熱後熱延して 100% 密度のストリップとする。このストリップの冷却を不活性ふん囲気中で行えば酸洗作業が省略できる。加熱炉はローラーハウス型, ふん囲気は通常解離アンモニアが使用される。

このプロセスは 50t/hr (300,000t/yr) まで生産能力をスケールアップすることが可能である。このプロセスで現在までに C 鋼, 合金, ステンレス鋼, 工具鋼, Ni および Cu 合金数 100lb が製造されているが, ストリップの幅は最大 12in, 厚さは 0.025~0.150in である。

このプロセスの設備価格は能力年 t 当り \$125~180 である。たとえば 18,000t/yr の設備では約 \$3,000,000 となる。操業費は 6.5~7.5¢/lb と見積られる。

結論としてこの新しいプロセスは設備費が低く経済的なこと, エネルギー消費が少なくまた 18 カ月の短期で生産に移行できるとしている。