UDC 669.14.018.821-138: 621.762.3

SUS316 ステンレス焼結材に及ぼす 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 Composition upon Sintered SUS316 Stainless Steels

Tetsuo Katô and Katsushi Kusaka

Synopsis

Tests of mechanical properties and corrosion resistance were made about sintered material prepared under different conditions using water-atomized SUS 316 stainless steel powders with varied Si, Mn and C composition.

The obtained results are as follows:

- (1) Sintering material gets stronger when it is sintered with higher temperature. When Si was about 1% the tensile strength and elongation are 28 kg/cm² and 20% respectively and the impact value is 7 kg/cm².
- (2) With the increase of Si composition tensile strength and impact value of sintered materials are improved. The increase of Mn composition gets both lower.
- (3) When C composition is much, sintered materials are inclined to be more or less rusted, but not accompanied by the decrease of bend strength.
- (4) The HNO₃-solution resistance becomes worse around 2% of Si and becomes better when Mn and C composition are much. The H₂SO₄-solution resistance gets best around 0.7% of Si and gets better when Mn composition is increased.

1. 緒 言

SUS316 粉末を対象にさきに Si, Mn および C 成分を変化させたときの粉末特性の変化について各種の試験を行なった¹⁾。その結果、これら成分は粉末の性状をはじめとする諸特性について強く影響することが明らかにされたが、それらが焼結に至るまでのプレス成形などプロセス条件との組み合わせにより、当然最終的な焼結材の諸特性にも大きく影響することが予想さ

れる。

そこで、引続いて同じ試作粉から得られた焼結材を対象に、ステンレス鋼として重要な機械的強度および耐食性について試験を進めることとした。

なお、同じような熱処理を施した相当溶製材との比較検討も行なった。以下その結果についてまとめて報告する。

2. 試料および試験方法

供試粉は、すべて溶湯の水噴霧法によって作った既報と同じ11種類の-100メッシュ粉末を使用した。その化学成分を Table 1 に示す。これにより試験片を作製した。

まず、温度による焼結材の強度の推移について試験

昭和50年1月15日受付

* 粉体粉末冶金協会昭和49年春期大会において発表

** 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 compositions of water-atomized SUS316 stainless steel powders.

Ass.	St No	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	Al
Base	1	.009	.18	.17	.016	.016	.06	12.33	16.61	2.49	—	—
	2	.009	.39	.16	.016	.017	.05	12.43	16.41	2.38	.003	—
Si	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	—
	6	.010	4.07	.16	.015	.006	.03	11.84	15.65	2.32	.021	—
Mn	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	—
	9	.009	.69	1.60	.015	.016	.03	12.04	16.22	2.34	.002	—
C	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	—

する方法として、グリーン抗折力試験片と同じ形状の 7 t/cm^2 で加圧した圧粉体を作り、 $900 \sim 1,350^\circ\text{C}$ 各 1 hr 真空焼結し、その焼結材の片持ち曲げ試験を行った。これより最大曲げまたは破断応力 $\sigma_{\max}$ とひずみを概算した。

最大曲げ応力は焼結片の厚さ、幅および長さをそれぞれ h 、 b および L とし、 $\sigma_{\max} = \frac{6WL}{bh^2}$ から計算した。ここで W は最大荷重である。また、ひずみ δ は板厚 h を掛けた δh で表わした。この結果をもとに焼結温度 $1,180^\circ\text{C}$ に対し引張および衝撃試験を実施することとし、JSPMに規定された引張試験片を4および7 t/cm^2 で加圧成形 ($\text{Zn} \cdot \text{St} : 0.5\%$ 混入) し、また衝撃試験片は通常の溶製材と同じ JIS Z 2202 に準じた寸法に成形し、いずれも 500°C で充分脱ろう後それぞれ1および1.5hr 焼結した。ただし、衝撃試験片は残留気孔の影響を考慮し、3号ノッチなしで実施した。

耐食性は一般的な塩水噴霧試験のほか65%沸騰硝酸および5%沸騰硫酸溶液中での減量試験を行なった。いずれも上記抗折力試験片と同じ形状に4~15 t/cm^2 で成形 ($\text{Zn} \cdot \text{St} : 0.5\%$) し、 $1,180^\circ\text{C}$ で1hr 焼結し供試片とした。このうち塩水噴霧試験は焼結体を縦割にし焼結はだのままとバフ研磨した状態の1対ずつについて行ない、また別途幅10mm、長さ60mmの薄い焼結板を作り、曲げ試験(両持ち)による腐食後の強度劣化も確認した。腐食減量については焼結体の見掛けの表面積より比液量を求め、6および1hr 試験後の減量を測定した。その値は $\text{g/m}^2\text{hr}$ で表わした。腐食試片は顕微鏡観察し浸漬面からの腐食状況についても調べた。

3. 試験結果と考察

3.1 焼結材の機械的性質

すでに知ったようにステンレス鋼粉圧粉末を高温で焼結するほど気孔率は減り、ち密化するが当然同時に粉子間の接合も進み機械的性質も向上することが期待できる。その変化の程度をチェックする方法として初めに $900 \sim 1,350^\circ\text{C}$ での焼結材の曲げ試験を実施した。その結果を Si および Mn による影響として求め、それぞれ Fig. 1 および 2 に示した。焼結温度

Fig. 1. Variation of bend properties with sintering temperature.

Fig. 2. Variation of bend properties with sintering temperature.

により気孔率に差ができるため絶対値のまま比較することはできない²⁾が、これから成分変化に伴う変化の推移を知ることができる。両図において最大曲げ応力 $\sigma_{\max}$ は焼結温度の上昇とともに増大しているが Si 0.2% の場合を除き、950°C 近傍から増大が始まっている。この温度は対応する収縮（焼結）開始点よりやや高い。それ以上の温度において Si 0.7% 以上、かつ Mn 0.3% 以下を含むものでは急増となり、1,200°C 近傍から増大の程度が弱まっているが、Si 4% の場合はさらに高温まで増大傾向が続いている。これに比べじん性の目安となるひずみの方では、焼結温度の上昇に伴う立上がりはやや遅れ、多くは約 1,050°C から増大するようになり、1,250°C 近傍で増大傾向がほとんど無くなるようになっている。

しかし、そのうち低 Si 側および Mn 0.7% 以上では 1,350°C までほぼ比例的に増加している。両図において Si 0.7% 以上の $\sigma_{\max}$ および δh では、どの曲線も相似的なわん曲をしており、この範囲においてさきに気孔率がほぼ直線的に減ることを知った^{1), 8)}が、その傾向とは一致しない。これは焼結に伴う統計的なち密化と同時に残留空孔のモロロジーの変化が生じ、これが機械的な強度に大きく影響するものと言うことができる。図中に Si および Mn 成分とともに H-loss の値を併記したが、0.4% をこえる粒表面の

酸化の多い圧粉体において、総体的に $\sigma_{\max}$ および δh の低下となっており、これはある程度のち密化が進んで粒間隙に酸化膜が残り、それが基地自体の接合を妨げることによるものと考えられる。そのため相当気孔率から予想されるよりも強度が伸びず、とくに気孔の内部切欠効果の影響を大きく受け、じん性の向上が遅くなるものと考えられる。

これにより強度の焼結温度による相対的な変化を知ったので続いて焼結温度を一点に選り、1,180°C で真空焼結した材料について引張試験および衝撃試験を行なった。なお、衝撃試験においては 4 t/cm² 加圧体も加えた。Fig. 3 の左側は引張性質に及ぼす Si 成分の影響について示す。

Si 成分が多くなるにつれ引張強さ σ_B は 0.7% まで急増し、30 kg/mm² 弱となっている。比較のため Si 1.2% を含有する同様成分の溶製材について、1,180°C で熱処理して機械試験を行なったところ σ_B は約 52 kg/mm² で上記焼結材よりかなり高いが、Si 成分を 4% 付近まで多くした焼結体では 60 kg/mm² となり溶製材と同等以上の値が得られる。耐力 $\sigma_{0.2}$ は Si 成分の増加にとまない漸増している。その値は Si 2% 以下の範囲では前記溶製材の試験結果約 17 kg/mm² と比べ大差はない。伸び $E\ell$ は σ_B と似た変化をたどり、Si 0.7% 以上で 20~30% となっている。

Fig. 3. Effect of Si, Mn and C-content on mechanical properties.

Fig. 3 の右側は引張性質に及ぼす Mn および C 成分の影響について示す。図からこの焼結密度の比較的大きい Si 0.7% に対し Mn 成分を多くすると σ_B および $E\ell$ を減らし、C 成分は逆に増加させる傾向がある。しかし、 $\sigma_{0.2}$ にはほとんど変化が見られない。

続いて Fig. 4 は Si, Mn および C 成分の衝撃値に及ぼす影響を示す。図から 4 および 7 t/cm² の両プレス圧ともほぼ同様な変化を示しているが、絶対値には約 2 倍の差⁴⁾が見られる。Fig. 4 において 0.7% までは Si 成分の増加とともに急速に増大し、Si 0.7~2% では 4 および 7 t/cm² でそれぞれ 3 および 7.5 kg/cm² でほぼ一定値となり、Si 4% でこれより増大している。また、Fig. 4 はかたさ H_RF を併示したが、この Si 0.7~2% の付近で概して軟かくなるようである。Fig. 4 においてこの Si 0.7% に対し Mn を多くすると衝撃値は減少するが、Mn 0.3~0.7% の範囲における減少の程度は Fig. 3 の σ_B および $E\ell$ よりかなり大きくなっている。C については 0.02% の付近でピークがあるようであるが、その原因についてははっきりしない。以上のうち Si 成分変化については Fig. 3 および 4 のように σ_B , $E\ell$ および衝撃値ともほぼ同じような傾向の変化をたどり、Si 0.7~2% の範囲で安定し、変動が小さくなっている。それより Si 成分が少ないときは粒表面の酸化が急増し、Fig.

1 でも触れたように焼結後も酸化物が粒痕として残存するため、この酸化物が内部切欠となって応力集中効果を生じ、強度、延性が弱まったものと考えられる。Fig. 3 および 4 の Mn 成分が多い領域で見られる現象についても同様である。Photo. 1 は焼結材の断面の研磨のままのミクロ写真例を示したが、点在するうろこ状の介在物が粒界にそって存在するのが明らかに認められる。とくに高 Si 成分側での圧粉体において 1,180°C 程度の焼結により 0.7% に比べ相当する密度はやや低い¹⁾にもかかわらず、じん性がむしろ増加するのは気孔の球状化がより促進されているためであると推定される。衝撃試験後の破断面を走査型電子顕微鏡により観察した例を Photo. 2 に示したが、Fig. 4 において衝撃値の高い Si 0.7% に比べこれより Mn 成分が 0.7% とやや多く、衝撃値の低い焼結体では破断断層が拡がり、ぜい性破壊をした形跡が残っているのわかる。

Si, Mn および C を変えたいずれの試料についても溶製材と異なり引張強さとじん延性を表わす伸び、衝撃値が同じような傾向の変化をたどること、および Fig. 4 において、マクロかたさが増すにもかかわらず衝撃値も向上することは、気孔のモロロジーに關係する焼結材強度の特徴といえることができる。

Fig. 4. Effect of Si, Mn and C-content on resistance to impact.

Si 0.2%

0.7%

Si 0.7-Mn 1.6%

Photo. 1. Example of microphotographs after sintering (non-etched).

Si 0.7%

Si 0.7%-Mn 0.7%

Photo. 2. Example of SEM-fractographs after sintering.

3. 2 耐 食 性

焼結ステンレス鋼においては気孔が存在するため、通常の相当溶製材に比べ耐食性が劣り、かつその成分や、それによる焼結性への影響により異なることが予想されるので、耐食性について試験を行なうこととした。まず、24hr 塩水噴霧による焼結体の表面の発錆

度に対し、その影響が大きいと考えられるCの影響について観察した。その結果をPhoto. 3に示す。プレス圧を4~15 t/cm²の間で変えることにより気孔率を調整した。

焼結条件は1,180°C, 1hr 保持とした。なお以下焼結の条件はこれと同じにした。写真において上段の焼

Compacting pressure 4, 8, 12, 15 t/cm², 24hr-exposed
Photo. 3. Surface of sintered materials exposed to 5% NaCl-solution spray.

C 0.04%, Relative sintered density 88% (1,180°C×1hr)

Photo. 4. Surface of specimens exposed to 5% NaCl-solution for bend test.

17hr-treated

As sintered

Photo. 5. Microphotographs of surface of bended specimens.

結体の表面をバフ研摩した試片ではC成分、プレス圧条件すなわち気孔率にかかわらずほとんど発錆していない。これに対し下段の焼結のままの表面ではC 0.01%を除いてかなり発錆している。しかし、プレス圧（気孔率）の影響はとくに認められない。結局この程度のプレアロイ粉末の低炭素化はこの種の表面腐食に対しやや効果がある。しかし、プレス成形後の表面はだの方がむしろ大きく影響⁵⁾するようである。すなわちミクロ組織によれば炭化物が若干析出しているが、C含有量の多少にかかわらず大差は見られなかった。このうち含有量が最も多いC 0.04%の粉末による焼結試片（密度比 88%）について 290hrまで時間を変えて塩水噴霧した後の表面状態を Photo. 4 に示す。続いてこれらの曲げ試験を行なったときの、最大曲げ応力 σ_{max} とひずみ δ の変化を Fig. 5 に示す。試験時間 2~30hr において液のたまりやすい片端（Photo. 4 の右方）から発錆しはじめ数 100hr でかなり拡がって見られる。Fig. 5 の発錆度と同じく σ_{max} , δ の値も低下の傾向を示しているのが見られるが、概して

短時間域での低下が大きく、すなわち 10hr 前後までの流水噴霧の処理で無処理のもの σ_{max} および δ は

Fig. 5. Result of bend test on specimens exposed to 5% NaCl-solution.

1%前後の低下があるのに対して、10hr以上ではほぼ一定となっている。この強度の劣化はたとえば板厚など試料条件によりかなり不確定的な要因⁵⁾を含むが、この場合は試験材の多くが**Photo. 5**のように、最も張力のかかる曲げ表層面に微小なクラックが発生しているのが認められた。

つぎに耐酸性の試験として65%硝酸および5%硫酸の沸騰溶液中に浸漬したときの、焼結材の単位表面積あたりの減量を**Fig. 6**に示す。左側はSi成分の影響を示すが図中破線（実線は密度比88%）は予成形時のプレス圧を7~9 t/cm²の範囲で変えた後焼結した試片について求めた結果である。各粉末の焼結性のちがいから液の浸透度に差があり、開口ポーを含む実質的な表面積で整理することは困難であったが、図から破線においてはいずれの溶液中でもプレス圧を大きく、すなわち気孔率を小さくするほど腐食量が減り⁶⁾、Siの含有量にかかわらずほぼ同様傾向の変化をたどる。硝酸に対してはSi 2%で減量が最大で、これを密度比88%に換算すると、実線で示したように約150g/m² hrとなる。**Fig. 6**のSi 4%ではどのプレス圧試片についても硝酸の場合10g/m² hr以下となっており、これは相当する溶製材（SUS316）とほぼ同じ腐食減量レベルである。硫酸に対しては逆にSi 0.7%付近の焼結密度の最も高くなりやすいところで減量が少なくなり、図中実線で示した密度比88%

換算の値で、約400（密度比88%）となる。それより高Si側では急増している。

Fig. 6の右側はMnおよびC成分の影響を密度比88%換算の値で示したが、Mn成分変化においては両酸に対して排反的な挙動を示し、Mnが多くなると耐硝酸性はよくなるのに対し、硫酸に対する減量は多くなり、**Fig. 6**における高Si側の変化に似ている。つぎのC成分による耐酸性の変化は、Cの増加に伴って両腐食減量とも減り、とくに耐硝酸性はC: 0.01%に比べ0.04%となると約半分になることを確認した。**Fig. 6**で粒の表面酸化が多くなる低Siおよび高Mn側では、耐硝酸性がいずれも向上している。この程度の焼結温度では焼結孔の表面または粒界に残った酸化膜が、この酸化性の酸に対してはむしろ保護被膜の役目をなし、その結果5%沸騰硫酸中に比べ相対的に腐食減量が減ったものと推定される。たとえば、腐食試験後の試片について表面（浸漬面）からの浸食の状況を顕微鏡で観察すると、**Photo. 6**のように硫酸の方が粒界にそってかなり深くまで腐食されているのが見られる。**Fig. 6**のSi 4%における耐酸挙動の原因についてははっきりしない。一方、**Fig. 6**のC成分による耐酸性の変化については、いずれの場合もC成分は腐食減量を減らすように作用するようである。炭化物が目立って析出しないC含有量の範囲の溶製材にも同じような腐食傾向が見られることがあると

Fig. 6. Effect of Si, Mn and C-content on corrosion resistance in boiling acid solutions.

(surface)

65% HNO₃-solution. 5% H₂SO₄-solution.

Si 0.7%

Relative sintered density: 90% up

Photo. 6. Typical microscopic structure of sintered materials treated in boiling acid solutions.

いわれる。

4. 総括および結言

以上 Si, Mn および C 成分を変えた 316 粉末焼結材について行なった諸特性の試験の結果をまとめるとつぎのとおりである。

1) 焼結材の強さは 1,250°C 近くまで焼結温度を上げるほど増大する。7t/cm²-1,180°C 焼結では Si 約 1% で引張強さ, 伸びはそれぞれ 28kg/mm², 20% 程度, 衝撃値は 7kg·m/cm² である。

2) 以上二つの機械的な性質は Si 成分が多いほど向上し, Mn 成分が多いと逆に低下する。C 成分もやや向上させる傾向にあるがじん性についてははっきりしない。

3) 耐食性の中, 塩水噴霧に対しては低炭素の効果やや認められるが, 焼結はだの方が大きく影響する。

4) 沸騰硝酸に対しては Si 2% 弱で腐食減量が最も多くなり, それより Si が低い領域, 高い領域ともに減少している。Mn 成分は多くなると減少する。5% の沸騰硫酸に対しては Si 1% 弱のところでも最も少なくなり, それ以上では Si の増加に従って増加す

る。また Mn が多いほど増加する。C はやや両耐酸性を向上するようである。

以上, 焼結材の強度および耐食性について粉末特性の試験結果とあわせ簡単に考察した。

終わりに本研究にあたり, ご指導ご鞭撻(べんたつ)を賜った大同製鋼常務取締役浅田千秋博士に厚く感謝の意を表する。また, 腐食試験に協力された同中央研究所第 1 研究室, 河野富夫氏に感謝の意を表します。

(文 献)

- 1) 加藤, 草加; 電気製鋼, 46 (1975) 1, 11
- 2) I. M. Storozheuskii, P. G. Arabadzhi et al.; Soviet Powder Met. Metal Ceram., 11 (1969), 927
- 3) 加藤, 草加; 電気製鋼, 45 (1974) 1, 98
- 4) A. Squire; Trans. AIME., 171 (1947), 485
- 5) R. L. Sands, G. F. Bidmead, D. A. Oliver; Mod. Develop. in Powder Met., 2 (1965), 73
- 6) 武田, 田村; 粉体および粉末冶金, 17 (1970), 70