UDC 669.14.018.821-194.56: 621.762.8
620.193

オーステナイト系焼結ステンレス鋼の耐食性について

加藤 哲男*, 久田 建男**, 河野 富夫**

The Corrosion Resistance of Sintered Austenitic Stainless Steel

Tetsuo Katô, Tatsuo Hisada and Tomio Kôno

Synopsis

A study of the effects of compacting, sintering, coining and resintering on densification and corrosion resistance of sintered austenitic stainless steel was made using "Daido" 316L stainless steel powder.

Results are summarized as follows:

- (1) The corrosion resistance against strong acid solutions is generally improved with decreasing of porosity, but at the same density level, better corrosion resistance can be obtained if the sintering temperature is higher. It is presumed that this tendency is due to the shape of pore.
- (2) Coining operation lowers the corrosion resistance while it remarkably improves the density. It is presumed that this is due to the flat pore and crack at grain boundary of powder particle by coining.
- (3) Along with the coining pressure increases, the corrosion resistance of coined compacts against nitric acid is improved, while it becomes lower against sulfuric acid. It is presumed that these tendencies are due to the strain-hardening of sintered stainless steel by coining.

1. 結 言

近年、粉末製造技術の進歩により種々の金属粉末が作られるようになり、その焼結品、焼結鍛造品は多くの機械部品などへ利用されるようになった。そのうち、ステンレス鋼粉末については水噴霧技術の進歩により、すぐれた特性の粉末が安価に製造されるようになり、焼結部品への利用も拡大されつつある。

今日までに発表されているステンレス鋼焼結材の機械的性質についての報告^{1), 2)}では、その特性は一般的に焼結材の密度に影響されるものとされている。一方、ステンレス鋼の基本的な特徴はまずその耐食性が

良いことであり、それが実用に当ってまず必要とされる特性となるが、焼結材は気孔が存在するため圧延材にくらべて耐食性が劣ることが予想される。しかし焼結材の耐食性についての報告は少なく、これまで 316 L 焼結材の塩水噴霧試験結果についての報告³⁾、硫酸腐食試験、硝酸腐食試験結果についての若干の報告^{2), 4)}があるに過ぎない。耐食性と密度には相関関係があることが認められてはいるが、ステンレス鋼焼結材の製造プロセスの影響については調べられていないので、ここにコイニングおよびコイニング後再焼結を含めた密度向上による耐食性への影響について試験を行なうこととした。以下に大同製鋼㈱において製造したステンレス鋼粉⁵⁾を供試材として、焼結材の耐食性を評価する諸試験を行なったのでその結果を報告する。

昭和49年12月24日受付

*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

Table 1. Characteristics of 316L powder used for experiment.

(a) Chemical composition									(wt %)
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
316L	0.023	0.91	0.07	0.020	0.019	13.09	17.09	2.33	Bal.

(b) Distribution of grainsize					
mesh	-100/+150	-150/+200	-200/+250	-250/+325	-325
wt. %	16.5	18.4	8.7	24.8	31.6

(c) Apparent density (AD), Flow rate (FR)			
Apparent density (g/cm ³)	Flow rate (sec/50g)	*Green strength (kg/mm ²)	*Rattlers value (%)
2.46	30	0.98	1.14

*Compacted at 7t/cm²

2. 実験方法

実験には 316L 粉末を用いた。その化学組成、粒度分布、見掛け密度、流動度、抗折力、ラトラー値などの粉末特性を Table 1 に示す。316L 粉末には油滑剤としてステアリン酸亜鉛を 0.75% 添加した。混合は実験用ダブルコン型ミキサーを用い混合時間は30minとした。

はじめに塩水噴霧試験を行なったが、その場合は成

Fig. 1. Process flow diagram for corrosion tests in 5% H₂SO₄ solution and 65% HNO₃ solution.

形圧力4~10 t/cm²で約20×40×4~5 mmに成形したのち、550°C×1 hr 脱ろう、1,000~1,200°Cで各1 hr 水素ふん囲気中で焼結し供試材とした。

ついで耐酸試験用として Fig. 1 のフローシートに従って各種条件で成形、焼結および焼結後コイニングとさらにその後再焼結をおこない、その焼結体の密度と耐硫酸性および耐硝酸性腐食について試験をおこなった。その場合の各試片製造条件はつぎのとおりである。

2.1 成形およびコイニング

成形は 200 t 油圧プレス（無負荷時のラムスピード 340mm/min）にフローティング型式のダイセットをとりつけて行なった。成形試験片の形状は Fig. 2 に示すように 45×10×4~5 mmである。

Fig. 2. Shape of anticorrosion test piece.

成形荷重は下パンチ背面位置に組込んだワッシャ型ロードセル（抵抗線ひずみゲージ貼付）で測定した。ロードセルの較正はアムスラ式万能試験機で 100 t までの荷重をかけて行なった。コイニングは成形ダイスを用い成形と同様に行なった。なお、コイニングは無潤滑で行なった。

2.2 焼結および再焼結

焼結は水素ふん囲気中（水素の露点-70°C）で行ないつぎのプログラムによった。すなわち、まず圧粉体

Photo. 1. Results of corrosion tests on sintered stainless steel specimens exposed to 5% NaCl-solution spray for 96 hours. The left one of every group of three specimens was sintered at 1,000°C, the center 1,100°C and the right 1,200°C. The upper specimens are as sintered and the lower as buff polished.

を550°Cに1hr保持して潤滑剤を除去し、7°C/minの速度で焼結温度(1,100~1,200°C)まで昇温して1hr焼結後冷却した。なお、焼結後の冷却速度は550°Cまで平均5°C/minであった。再焼結も焼結と同様に行なった。ただし、当然のことながら550°C×1hr保持は行なわなかった。

2. 3 耐食性試験

耐食性試験は「JIS G 0591 ステンレス鋼の5%硫酸腐食試験方法」および「JIS G 0573 ステンレス鋼の65%硝酸腐食試験方法」により行なった。ただし、硝酸腐食試験は浸漬時間が48hrであるが、焼結材は腐食減量が多いこともあり簡略化するため試験時間を6hrに短縮し、繰返し試験は行なわなかった。試験片はFig. 2に示す大きさの焼結体を2分割した後、表面をかるくエメリーペーパー120番で乾式研磨を行ない、それぞれ硫酸腐食、硝酸腐食試験を行なった。

3. 実験結果

3. 1 塩水噴霧試験結果

Photo. 1は成形、焼結した試片について焼結のまま、および表面をバフ研磨した状態での96hr塩水噴霧試験をした結果である。成形圧力4, 7および10 t/cm²とした各試片の写真において、上段が焼結のままの表面はだ、下段がバフ研磨した表面はだについての発錆状況を示す。いずれも左から右へ順に焼結温度1,000, 1,100 および 1,200°C となっている。

焼結のままでは塩水噴霧による発錆が著しく見られ

たが、バフ研磨した試片ではほとんど発錆がみられなかった。後記のように成形圧力および焼結温度により試片の密度は大きな変化を示すが、発錆状況との対応はきわめて不明確である。密度と塩水噴霧試験結果との対応は予想に反し、實際上ほとんど無いといえることができる。

3. 2 成形、焼結、コイニングおよび再焼結条件による密度の変化

焼結材の密度と塩水噴霧試験結果との間では、定量的なとりまとめがほとんど不可能であったので、さらに成形、焼結条件を広範囲にとって詳しく強酸腐食試験を実施することとした。はじめに密度の変化について試験を行なった。

Fig. 3は4, 7および10 t/cm²で成形後、各1,100, 1,150 および 1,200°Cで焼結したときの焼結温度との関係を求めた結果を示す。焼結温度の昇により密度向上しているが、この条件範囲では成形圧力の効果の方が大きくあらわれている。

Fig. 4は4および7 t/cm²で成形後1,150°Cで焼結した試片について、ついで4~10 t/cm²の圧力でコイニングしたときのコイニング圧力と密度との関係を求めた結果を示す。焼結前の成形圧力が7 t/cm²のとき4 t/cm²より密度は総体的に高くなっているが、いずれもコイニング圧力が高くなるに従い著しい密度の昇がみられる。

Fig. 5はさらにこれらのコイニング後、再焼結したときの再焼結温度との関係を求めた結果を示す。試

Fig. 3. Effect of sintering temperature on sintered density and relative density. Specimens: compacted at 4, 7 and 10 t/cm² and sintered for 1 hr.

片は4および7 t/cm²で成形した圧粉体を1,150°Cで予備焼結し、7および10 t/cm²でコイニング後、さらに1,100, 1,150および1,200°Cで再焼結した。この温度範囲ではコイニング材の再焼結温度による密度変化の割合はFig. 3の焼結温度変化の場合に比して著しく小さくなっている。

焼結材では試料の平均密度とともに気孔の分布、形状および大きさがその特性に大きな影響を与えることが予想されたので、あわせて詳細なミクロ組織の観察を行なった。そのうち、Photo. 2は焼結後、コイニングおよび再焼結後の代表的な研磨のままでの顕微鏡

Fig. 4. Effect of coining pressure on coined density and relative density. Specimens: compacted at 4 and 7 t/cm², sintered at 1,150°C, 1 hr, and coined.

Fig. 5. Effect of resintering temperature on resintered density and relative density. Specimens: compacted at 4 and 7 t/cm², sintered at 1,150°C, 1 hr, coined at 7 and 10 t/cm² and resintered for 1 hr.

Photo. 2. Porosity in corner sections of sintered stainless steel compacted at 4 t/cm², sintered at 1,150°C, 1 hr, coined at 10 t/cm² and resintered at 1,150°C, 1 hr, as polished.

組織である。(a)は4 t/cm²で成形後1,150°Cで焼結した状態の組織である。焼結は進んでいるが気孔が完全には球状化するには至っていないし、表面にはかなりのオープンポアーが存在している。(b)は(a)の焼結後、10 t/cm²でコイニングした状態の組織である。表層の気孔はコイニングにより圧縮され扁平となり、これが密度の向上につながっていることが明らかである。また中心から表層にいくほど気孔の変形割合が大きくなるのがみられる。これはコイニング圧力の焼結体内での摩擦による損失が原因であると考えられる。(c)は(b)のコイニング後さらに1,150°Cで再焼結した状態の組織である。コイニングにより圧縮されて扁平状になった気孔は再焼結の進行に伴って再び球状化が進み、小さな球形の気孔が分布するようになる。また焼結時にできたオープンポアーはコイニングにより圧縮されて口を閉じ、さらに再焼結により明らかにそのオープンポアーが激減している。

3. 3 硫酸腐食試験結果

強酸腐食試験として、まず沸騰5%硫酸による試験を行なった。

Fig. 6 は4, 7 および 10 t/cm² で成形後、各1, 100, 1, 150 および 1, 200°C で焼結した時の焼結温

Fig. 6. Effect of sintering temperature on weight decrease in 5% H₂SO₄-solution. Specimens: compacted at 4, 7 and 10 t/cm² and sintered for 1 hr.

度と腐食減量の関係を求めた結果を示す。焼結温度の上昇に伴い腐食減量は急速に減少している。また成形圧力による腐食減量の減少も大きくみられるが、さきの密度変化の状況と比較するとその影響の程度は小さくなっている。

Fig. 7 は4および7 t/cm²で成形後1,150°Cで焼結した試片について、ついで4~10 t/cm²の各圧力でコイニングしたときのコイニング圧力と腐食減量の関係を示す。成形圧力4および7 t/cm²の両者にお

Fig. 7. Effect of coining pressure on weight decrease in 5% H₂SO₄-solution. Specimens: compacted at 4 and 7 t/cm², sintered at 1,150°C, 1 hr, and coined.

いて腐食減量に差はみられるが、コイニング圧力の増加によって大きな腐食減量の変化は認められないが、わずかに増加の傾向もみられる。さきに観察した密度の向上にもかかわらず、腐食減量が減少しないことが注目される。

Fig. 8 はさらにこれらをコイニング後、再焼結したときの再焼結温度と腐食減量の関係を示す。総体的

Fig. 8. Effect of resintering temperature on weight decrease in 5% H₂SO₄-solution. Specimens: compacted at 4 and 7 t/cm², sintered at 1,150°C, 1 hr, coined at 7 and 10 t/cm² and resintered for 1 hr.

に成形およびコイニング圧力により高密度となる条件の側に腐食減量が小さくなる傾向がみられるが、再焼結温度の上昇とともに腐食減量は減少している。さきの密度変化の試験においては影響が少なかったのに対し、腐食減量の変化が大きいことが注目される。

Fig. 9 はFig. 3~8の試験結果から密度比と腐食減量との関係を求めた結果を示す。焼結および再焼結後の腐食減量をみると、同じ密度レベルでも焼結温度の高い方が腐食減量が減少していることが知られる。またコイニング状態の腐食減量をみると同じ密度レベルでも成形圧力が高い方が腐食減量が低くなっている

Fig. 9. Relation between relative density and weight decrease in boiling 5% H_2SO_4 -solution.

ことが知られる。

3. 4 硝酸腐食試験結果

ついで沸騰65%硝酸による腐食試験を行なった。

Fig. 10~12 はそれぞれ硫酸腐食試験結果の Fig. 6~9 といずれも同一条件で試片を製作し、同様に硝酸腐食試験を行なった結果を示す。

Fig. 10. Effect of sintering temperature on weight decrease in boiling 65% H_2SO_4 -solution. Specimens: compacted at 4, 7 and 10 t/cm² and sintered for 1hr.]

Fig. 11. Effect of coining pressure on weight decrease in boiling 65% HNO_3 -solution. Specimens: compacted at 4 and 7t/cm², sintered at 1,150 °C, 1hr and coined.

Fig. 12. Effect of resintering temperature on weight decrease in boiling 65% HNO_3 -solution. Specimens: compacted at 4 and 7t/cm², sintered at 1,150°C, 1hr, coined at 7 and 10 t/cm² and resintered for 1hr.

Fig. 10 において焼結温度の上昇に伴って腐食減量が減少しているが、1,150°C と 1,200°C の間では差が小さくなっている。硫酸腐食試験の場合と同様に成形圧力の方の効果が大きくあらわれている。

Fig. 11 において成形圧力 4 および 7 t/cm² の両者においてコイニング後の腐食減量に差がみられ、さ

Fig. 13. Relation between relative density and weight decrease in boiling 65% HNO₃-solution.

らに総体的にコイニング圧力の増加に従って著しい腐食量減の低下が認められる。これは密度の上昇に良く対応しており、硫酸腐食試験結果と著しい差異があらわれた。

Fig. 12 において再焼結温度の上昇とともに腐食減量は硫酸腐食試験の場合とほぼ同様の傾向で減少している。同様に密度変化に比べ腐食減量の低下が大きいことが注目される。

Fig. 13 は Fig. 9 におけると同様に硝酸腐食試験結果から、密度比と腐食減量との関係を求めた結果を示す。この場合においても焼結および再焼結後の腐食は同じ密度レベルでも焼結温度の高い方が腐食減量が減少している。コイニング状態では硫酸の場合と異なり、成形圧力の影響はほとんどみられず、密度の上昇に従って腐食減量が減少している。

4. 考 察

以上により、ステンレス鋼粉焼結材について成形、焼結、コイニングおよび再焼結などの各処理条件による耐食性への影響について概略の状態を明らかにすることができたが、硫酸および硝酸腐食試験の結果、耐食性は必ずしも単純に密度だけに依存しない。この現象は焼結体特有の性質に関連すると考えられるので若干の考察を試みる。

Photo. 3 に 4 t/cm² で成形後 1,100 および 1,200 °C で各 1 hr 焼結した試片の断面組織写真を示す。写真では必ずしも明確ではないが焼結温度の上昇により、気孔形状が複雑な形状から球形に近づく傾向が認められる。この現象は一般の焼結材について良く知ら

Photo. 3. Porosity in corner sections of sintered stainless steel compacted at 4 t/cm² and sintered for 1 hr. As polished.

れていることであり、気孔数の減少傾向も起こるといわれているが、ステンレス鋼粉焼結材についても当然同様の現象が生ずる。この気孔形状の変化は、気孔の角部分の数の減少および表面積の減少となっている。再焼結の場合にも同様傾向の減少が起こることが考えられる。Fig. 9 および Fig. 13 において認められた同じ密度レベルでも焼結および再焼結温度が高い方が腐食減量が小さいことはこの効果によるものと推定される。

Photo. 2 において、コイニング材では気孔がつぶ

Photo. 4. Micro-crack of grain boundary in sintered stainless steel after coining. Specimen: compacted at 4 t/cm², sintered 1,150°C, 1hr and coined at 10 t/cm². (Electric-microscope, replica, ×25,000)

され、扁平形状になっていることを観察したが、さらにこの状態について詳しく電子顕微鏡による観察を行った。

Photo. 4 はそのなかから 4 t/cm² で成形し、1,150°C で焼結後さらに 10 t/cm² でコイニングした試片について、コイニングにより粉末粒子間の結合部に発生したクラックを示す。コイニングした状態ではただ単に気孔が扁平につぶされているだけでなく、凝着した部分にクラックが発生し、狭い空隙部分が著しく多くなっている。これがコイニング後は焼結後より密度が高くなるにもかかわらず、硫酸および硝酸腐食減量を著しく大きくしている原因と推定される。

Fig. 7 と Fig. 11 の硫酸および硝酸腐食においてコイニング後の腐食度に差がみられ、コイニング圧力が高くなるに従い密度の向上とともに硝酸腐食の場合は腐食減量の減少となったにもかかわらず、硫酸腐食の場合、ほとんど減少せず、かえって増加の傾向すらみられたがこの状態について腐食状態の顕微鏡組織の観察を行なった。

そのうち、Photo. 5 は 4 t/cm² で成形し 1,200°C で焼結後コイニングなしの試片で硫酸および硝酸腐食した組織を示すが、硝酸では境界腐食が進行しているのに対し硫酸では全面的にマトリックスの腐食が進行し両者の腐食形態に明らかに差がみられる。

Photo. 6 は同一条件で成形、焼結後 10 t/cm² でコイニングした試片について同様に観察した組織である。これについても腐食の傾向は同様であるが両者の差は一層明確となっている。このように硫酸の場合はマトリックス腐食の性質をもっているため材料の加工

After 5% H₂SO₄ corrosion test ×200

After 65% HNO₃ corrosion test ×200

Upper : contact with punch
Side : contact with die

Photo. 5. Microstructure in corner sections after corrosion tests. Specimens: compacted at 4 t/cm² and sintered at 1,200°C, 1hr, and tested. As polished.

Photo.6. Microstructure in corner sections after corrosion tests. Specimens: compacted at 4 t/cm², sintered at 1200°C, 1hr, coined at 10 t/cm² and tested.

ひずみの影響を強くうけるようになる。

Fig. 14は4 t/cm²で成形し、1,150°Cで焼結後4～10 t/cm²でコイニングし、またその後1,100～1,200

Fig.14. Relation between hardness and coining pressure, and resintering temperature.

Specimens: compacted at 4t/cm², sintered at 1,150°C, 1hr, coined at various pressure and resintered 1,100, 1,150 and 1,200°C. ...

°Cで再焼結した試片についてかたさ測定を行なった結果を示す。コイニング圧力の増加によりかたさがHmV105から169まで増加し、加工ひずみが生じていることがわかる。このことから、密度が向上するにもかかわらず加工ひずみの影響により硫酸腐食が進行するものと推定される。再焼結によりかたさはコイニング前に復帰し、かなりひずみの影響は消失する。その結果密度向上による耐食性向上効果だけが明らかにあらわれるようになる。

5. 総括および結言

大同製鋼㈱で製造した316Lステンレス鋼粉について、各種条件による成形、焼結、コイニングおよび再焼結の試験を行ない、耐食性におよぼす影響を調査した。その結果を要約するとつぎのとおりである。

1) 塩水噴霧試験により焼結のままの表面はだではかなりの発錆があらわれるが、パフ研摩はだではほとんど発錆は認められない。この場合、成形、焼結条件の影響はとくにみられない。

2) 成形圧力、焼結温度、コイニング圧力および再焼結温度の上昇によりいずれも密度向上となるが、密度向上にはコイニングの効果が最も大きい。これら各状態において気孔形状には著しい差がみられる。

3) 硫酸および硝酸による腐食性はともに一般的傾向として焼結体の密度の上昇とともに向上するが、同一密度レベルにおいて焼結温度が高い方が耐食性がよい。コイニングについては焼結のままより密度向上が著しいにもかかわらず耐食性は劣下する。

4) コイニング圧力の増加に伴う硫酸および硝酸腐食の傾向間には差がみられ、硫酸の場合は密度が向上するにもかかわらず耐食性の向上がみられない。

5) 同一密度レベルでも焼結温度の高い方が耐食性が良くなる現象は主として気孔形状が球状化することによるものと推定される。コイニングによる耐食性低下の現象は気孔が偏平になることおよび結合部のクラックの発生が原因と推定される。コイニング圧力の増加に従い密度向上するにもかかわらず耐食性の上昇が

みられないのは、加工によるひずみの影響があらわれたものと推定される。

以上によりステンレス鋼粉焼結材の耐食性について概略の状況をはあくすることができた。しかし、これによる部品の使用状態を考慮すると、このほか多くの腐食環境や他種のステンレス鋼焼結材について調べておく必要がある。逐次実用状態に即して試験を進めてゆき、合わせて焼結材特有の腐食機構についても詳しく研究してゆきたいと考える。

終わりに本研究に当りご指導ご討議をいただいた大同製鋼中央研究所 藤原達雄博士、伊藤哲朗博士、阿部山尚三室長、ならびに草加勝司氏に深く感謝の意を表する。

(文 献)

- 1) R. L. Sands and J. F. Watkinson: Powder Met., 5 (1960), 85
- 2) 武田, 田村: 粉体および粉末冶金 17 (1970) 2, 22
- 3) R. L. Sands, G. F. Bidmead and D. A. Oliver, C. B. E. Mod. Develop. in P/M 2 (1965) 73
- 4) 上原, 室橋: 三菱金属技報, 4 (1965), 20
- 5) 加藤, 草加: 電気製鋼, 46 (1975) 1, 22

超合金粉末の問題を解決した推論

Metal Eng. Q., 14 (1974) 4, 47~49

超合金粉末の製造における一つの問題は、鑄造材料では起きないが合金が溶融状態から噴霧されるとき防ぐことのできない、あまり知られていない現象である。IN-100粉末が固形化前に加熱されるとき粒子がTiCフィルムに完全に包まれ、以前の粒界を越えた粒成長を制止し、その結果延性と高温性質を制限する。

Homogeneous Metals 社の研究チームは粒界析出物の量を減少する重要な改造で、IN-100成分に非常に近い優れた粉末合金を開発した。粉末と鑄造材とは砂糖とでん粉の如く相違し、同成分が異なる製品を与える。その理由を解明するに当っては、多分に推理的論法と溶解経験によった。

最終製品で観察したこと、および考えたことが両立するよう仮定の形成順序を組立てる必要があった。また起りうる反応の知識を得るため、熱力学的データの表によって合金中に化合物形成の標準自由エネルギーを比較した。溶液中の各元素の相互作用に厳密に注意を払い、多くの仮定を必要とする推理的論理を進めてモデルを完成し仮説を設定した。

解決は強炭化物形成元素であるが、合金の主成分について弱化合物形成元素を見出すことであった。TaとCbは強炭化物形成元素でほとんどTiと同じ強さ

であることを知った。合金のNi金属間化合物の自由エネルギーについては既知の情報はないがNi₃Cbはむしろ高い値をもつと推測される。また γ' は γ 相より先に作られ、 η は γ' の安定性をもたないことを知った。NiはCbとTaに対しそれぞれの炭化物反応において、Tiにもつごとき激烈な影響をもたないと思われる。

かかる状態においてはCbの少量添加は炭化物をもとの位置に析出するであろう。Cbは γ' に対して部分的仕切りをするから、 $\gamma-\gamma'$ の誤った組合わせを増し合金を弱くする危険があるが、それは価値のあるリスクである。Vは安定性にあまり役立たぬのでCbが代替される。AlはTiC反応の減少と共に γ' 反応に役立つTiの予期される増加を補うため僅かに増加された。

数ヒートが作られて予期した結果を得た。改造された成分の粉末から直接熱間圧縮されたピレットのミクロ組織は前粒界の形跡がなく炭化物は明らかに組織全体に分布していた。粉末から直接鍛造した組織は炭化物がランダムに分布し再結晶組織が前粒界を抹消していた。