解 説

UDC 669.14.018.821-138

焼結ステンレス鋼製造における問題点

武 田 徹 *

Some Problems of the Production of Sintered Stainless Steel

Tohru Takeda

Synopsis

In order to clarify some problems of the production of sintered stainless steels, atomizing parameters of molten steels are reviewed in terms of their influence on powder properties, and ultimate structural control. And also the effect of powder characteristics on the production of sintered high density stainless steel is discussed briefly.

1. 結 言

粉末冶金法によるステンレス鋼が機械構成部品やフィルターとして実用されるようになったのは、鋼の粒間腐食を利用した合金粉製造法¹⁾が J. Wulff によって開発された1940年代とみられる。この年代末期に台頭した噴霧法が粒間腐食法との競合に打ち勝って今日の基盤を築くに到るまでには、さらに10年余りの歳月を要したが、この間の噴霧技術の進歩は著しい。種々の噴霧因子と粉末性状との関係が把握され^{2), 3)}、粉末の圧縮性や成形性、焼結性に改良が加えられた。そして粉末特性はすでに現在のレベルに近いところまで到達していた。

この時期は自動車工業の成長期に当り、その伸展に伴って他の鉄基粉末冶金製品は需要が急増したが、ステンレス鋼はその影響をほとんど受けな

かった。耐食、耐熱部品が焼結化の対象にならなかったのである。それは従来品との経済面における競合のほか、焼結品が要求される性能を満し得なかったことにもよる。オイルショックを経て粉末冶金工業は付加価値の高い焼結品を求めて動き始めた。その中にステンレス鋼もあげられており、今後技術的な問題点を解決しながら、部品としての実用化が進められ、用途も拡大して行く予想される。

製造技術面の問題点はなにか、粉末製造においては酸素量、粒度、粒度分布、見掛け密度など古くから検討されてきた因子が焼結材製造技術の進歩に伴って見直される時期にきている。焼結材製造法においても焼結炉、焼結鍛造および HIP など多くの問題点を抱えている。ここでは焼結材製造法に立脚して粉末製造の問題点を幾つか指摘し、説明を加えてみよう。

2. 粉末性状と噴霧条件

粉末冶金用原料粉を製造する場合には、粉末性

昭和52年5月13日 受付

*金属材料技術研究所

状の評価に慣用するパラメーター、すなわち粒度、粒度分布、比表面積、見掛密度、流動率、合金組成、酸素量などを要求に応じて調整しなければならない。しかし噴霧法では合金組成と噴霧条件が設定されると、これらは一方的に決まり、特定のパラメーターの値を変動させるのが難しい。一つを動かすと他が連動してしまう。現在の粉末製造についての問題点の多くはこれに関連しており、解決策が見だせないままになっている。

2.1 見 掛 密 度

一般に見掛密度は粉末成形時の押型充てん深さを決める因子として用いられるが、本来合金密度と粉末形状に関係する因子であり、噴霧粉製造においては特に重視される。

いま1滴の溶湯が高速流体中に入ったとする。それを分解するのは高速流体による動圧であり、分解に抵抗するのが溶湯の表面張力(γ)と粘性(η)に基づく力である。これら抗力はそれぞれ溶湯滴径(D)に反比例するから、与えられた動圧下で溶湯分解が進行して D がある小さい値 D_c に到達すると、もはや分解が進まなくなる。この値を臨界径と呼ぶ。高速流体の密度を ρ 、溶湯滴との相対速度を V とおき、粘性の影響は小さいから無視すると、臨界径は

$$D_c = K\gamma/\rho V^2 \quad (1)$$

ここに K は比例定数で与えられる。 K は、たとえば G.D.Gordon⁴⁾ によれば16, Yu. I. Naidar⁵⁾によれば8である。

上式は溶湯滴温度を一定と仮定したものであるが、実際の噴霧では溶湯は急冷、凝固される。大きい滴は動圧の影響が大きく、分解途上の不規則な形状のまま凝固し、臨界径に近い滴は動圧に対する表面張力の影響が相対的に大きくなり、球に近い形状で凝固する。したがって微細な粉末は球状であり、粗な粉末は不規則形状を呈することになる。この変化が見掛密度変化としてとらえられる。噴霧粉の見掛密度は粒度依存性を示す、というのはこのような粉化機構に基因するのである。Fig. 1 にステンレス鋼粉見掛密度と粒度の関係を示す。噴霧は水圧 80kg/cm²、水流量 280ℓ/min、溶湯ノズル径 5mmφ、溶湯温度1500°C (SUS304) および 1550°C (SUS410) の条件で行った。

粒度が細くなるに従って見掛密度が上昇するという噴霧粉の特性から粉末冶金上の問題点が派

Fig. 1. Relation between particle size and apparent density of stainless steel powder.

生してくる。一つは粒度偏析である。焼結機械部品用原料粉は粒度分布が通常 100~350mesh, 60~80%, -350mesh 20~40%と幅広く、見掛密度差の大きい微粉と粗粉を含む。たとえばこれをタップすると、粉末容器の底部に高見掛密度の微粉が沈み、上部は低見掛密度の粗粉が占めるようになる。粉末搬送や成形プレスホッパー中では同様のことが起る。二つは圧縮性と成形性に関する。すぐれた機械的性質や耐食性が要求される機械部品では、多孔率をできるだけ低く押えたい。市販のステンレス鋼粉の場合、+200mesh 粗粉の配合率は25~35%であり、その見掛密度が過度に低いと圧縮性がわるくなる。それ故その密度を成形性からみて許容される最高値に近づけておくことが望ましい。一方フィルター製造においては口過効率を上げるため多孔率を高くしたい、低見掛密度の粗粉はその要求を満たすが、球状化の進んだ微粉は密につまり、高多孔率化が容易でない。

これら問題点を解決するには、見掛密度の粒度依存性を小さくし、かつ全体としての見掛密度レベルを大幅にかえうる技術が要望される。粒度依存性には噴霧媒スプレーホームの影響が大きいようであるが、噴霧ノズル特性についてのデータが乏しい現状では解析が難しい。全体の見掛密度をかえる技術もまだ確立されていない。現在知られているのはつぎの2通りである。その一つ、噴霧媒速度と流量を調整する方法は現状では見掛密度変化に伴って粒度分布が変動してしまう欠点があり、工業的には使われていない。いま一つは溶湯成分中 Si の見掛密度に及ぼす影響が大きいことから^{6), 7)}、これを0.5~1.5%の範囲で調整し、噴霧

媒速度、流量一定で噴霧する方法であり、常用されている。これら二つの方法の中、前者は未確立の噴霧基本技術であり、今後の新しい噴霧方式開発の一方向でもある。見掛密度に関する問題は他の合金にも共通した難題であり、溶湯組成に関係なく見掛密度を調整できる噴霧方式の出現が待たれる。

2. 2 酸 素 量

酸素量は言うまでもなく粉末の全酸素量を示すが、噴霧法で問題となるのは溶湯の粉化、凝固過程で生じる酸化によるものである。前項で述べたように粉化時溶湯滴に作用する力は噴霧媒による動圧と溶湯の表面張力および粘性に基づく抗力である。動圧によって不規則形状化して表面積を増大した溶湯滴は表面張力の作用で球状化しながら表面積を縮小して行く。これが酸化性雰囲気で行われると、粒子の表面酸化が進行するのみでなく、酸化物が粒子内部に巻き込まれる。この巻き込みは生成粒子間の衝突、融合によっても起る。酸化物は粉末の成形性、圧縮性に悪影響を及ぼし、焼結の進行を阻害する傾向があり、それを低く抑えることは粉末製造法の重要な課題である。

噴霧法において生成粉の酸素量に影響を及ぼす因子としては、溶湯成分、噴霧温度、噴霧媒速度と流量、噴霧雰囲気などが知られている。溶湯成分中とくに強く効くのは Si および Mn である。すなわち粉末酸素量は合金中 Si が約 1% まで増加するに従って減少し、また Mn が増すにつれて逆に上昇する^{6)~8)}。Si および Mn が合金の酸化速度に影響を及ぼすためとみられる。これらは合金中に共存して酸化に対する各々の効果を相殺するから、所定の低酸素レベルの粉末を製造する場合、共存 Mn が高くなるに従って Si を高くしなければならない。たとえば酸素量 0.25% の粉末を得るための (Mn, Si) 組成バランスは (0.15%, 0.65%), (0.25%, 1.0%) などである。酸素量はまた噴霧温度の上昇に伴って高くなる⁹⁾。一般に噴霧温度～融点+50~100 (°C) といわれているが、炉況に応じてなるべく低い温度で噴霧する。このように溶湯組成、噴霧温度を低酸素粉生成条件に設定し、たとえば流量 200 l/min で水噴霧した場合、生成粉は顕微鏡下で曇りのない光沢を呈するはずであるが、時に黒または黒紫色の粒子が多数混ざることがある。これは噴霧ノズルの調整不良によ

るもので、スプレーホームの中心軸がノズル中心軸から偏心、傾斜し、局部的に冷却効果の小さい帯域が発生したためとみられる。噴霧ノズルの寸法精度、調整状態も酸素量に影響を及ぼすのである。

ところで水噴霧における粉末の酸化は高温の粒子に接して発生した水蒸気と水ジェットに巻き込まれた空気による。水蒸気酸化は免れないが、空気酸化は雰囲気を不活性ガスに置き換えることにより避けられる。その効果はたとえば上記ノズル調整不良により過剰酸化粒子が生成する条件でも黒色粉が大幅に減少する程度に大きい。このことから粒子の過剰酸化は空気酸化に支配されるといえる。空気酸化を抑えて水蒸気酸化によるレベルまで酸素量を下げることができるが、その酸素量は市販粉の比表面積の場合、0.1% 程度と推察される。溶湯中の酸素は～150ppm であり、噴霧によって少なくとも約 7 倍の酸素量になる。しかもこの酸素はほとんど粒子表面に濃縮されているとみてよい。また単位表面積当りの酸素量は粒度が小さいほど低いが、微粉は比表面積が大きいいため全酸素量が高くなる⁶⁾。

粒子表面が厚い酸化物よりなる場合には、圧粉体の粒子間接触部において金属接触が生じる確率は低いから、工業的焼結条件では高酸素粉よりなる焼結体は低酸素のものより高多孔率で機械的性質が劣る。一例として Fig. 2 に 304 型相当ステンレス鋼粉の酸素量が焼結体引張強さに及ぼす影響を示した⁹⁾。酸素量が増すにつれて粉末圧縮性が

Fig. 2. Tensile strength of 304 type stainless steel compact as a function of oxygen content of powder.

わるくなるため、得られた圧粉体は高多孔率になる。多孔率もまた引張強さに影響を及ぼすから、図の関係はむしろ酸素と多孔率との相互効果とみるべきであろう。この結果から酸素量は0.3%以下に抑えることが望ましい。現状では大気中水噴霧によって酸素量を0.2~0.25%にすることは難しい。

上記のように粉末酸素量は低いほどよい。しかしたとえば1250°C, 1hr 真空焼結によって304型相当ステンレス鋼粉は酸素量が0.2%から0.03%まで低下した。溶製材の約2倍の酸素を含むが、その多くは空隙表面に存在すると考えると、焼結体多孔率が比較的高い場合には、強さに影響する酸素は全酸素量よりかなり低いことになる。そして多孔率低減につれて酸素の影響は増大してくるであろう。その時粉末酸素量はどの程度まで許容されるか、という問題が生じる。焼結鍛造, HIPなどで到達し得る多孔率範囲1~5%で粉末酸素量と強さの関係をみたデータが必要である。そこから酸素量0.2%レベルの大気中水噴霧か、0.1%前後の不活性雰囲気水噴霧かあるいはさらに低酸素の不活性ガス噴霧かが決まる。

ところで粉末成形において混入潤滑法をとると、脱ろう時に酸素量が上昇することが確認されている。K. H. Moyer⁹⁾によると、酸素量0.12%の316L型相当鋼圧粉体は430°C空気中脱ろう処理で酸素量が0.25%に、また分解アンモニアガス中の場合には0.2%に上昇してしまう。焼結体酸素量は脱ろう条件にも影響されるのである。しかし多孔質圧粉体の酸化は一般に表面で激しく、内部で少ない。内部の酸素量は粉末酸素量に支配されるとみてよいであろう。粉末の低酸素化が進むに従って脱ろう工程も問題視され、改良が加えられて行くであろう。

3. 焼結材高密度化と粉末特性

焼結材の高密度化には再圧縮一再焼結、活性化焼結、焼結鍛造, HIPなどの方法がある。原料粉はこれら加工法に応じて選定すべきである。前記のように粉末製造技術も高度化し、種々の要求に応じられるレベルに到達している。これを活用して加工法の特徴を一段と発揮する。その傾向はますます強まってくるであろう。

3.1 微粉の利用

焼結ステンレス鋼においては機械的性質のみならず、耐食性や光沢、色などの装飾についての要求も満たさねばならない。耐食性や光沢は表面が緻密なほどよい。そこで焼結体を高密度化するが、市販粉末たとえばSUS 304, 316などの場合、再圧縮一再焼結法による密度上限は7.2 g/cm³程度であり、空隙はほとんどが表面に通じている。そのようなOpen poreがClosed poreになるには密度が7.3 g/cm³を越える必要があり、工業的条件では難しい。

焼結体表面を平滑にするには粒子間の焼結を十分に進めねばならない。それを工業的焼結時間内で終了させるためには微粉を用いて高温焼結する。たとえば-350meshを60%, 350/200meshを40%含む316型相当粉を5 t/cm²で成形、1,100°C, 20 min 水素中で加熱後、6 t/cm²で再圧縮した密度7.1 g/cm³の焼結体を1,300°C, 30min 水素中で再焼結すると、密度は7.35 g/cm³に達した。この試料の表面状態をPhoto. 1に示す。空隙のほとんどが浅底である。

微粉をつくるには噴霧媒速度を高くし、溶湯ノズル口径を小さくする。溶湯ノズル口径を5.0 mmφ、噴霧温度を1,550°Cに設定し、80および120 kg/cm²で水噴霧した304型相当粉の粒度分布をFig. 3に示す。-350meshを60%得るにはさらに高圧力で噴霧する必要があるが、それによって見掛け密度が大幅に低下し、圧縮性に悪影響が現われるようでは微粉使用の効果が失われる。しかし

Photo. 1. Surface of sintered 304 type stainless steel.

Fig. 3. Particle size distribution of 304 type stainless steel powder atomized at water pressure of 80 and 120 kg/cm².

Fig. 4. Relation between water pressure and apparent density of atomized 304 type stainless steel powder.

Fig. 5. Compressibility and green strength of 304 type stainless steel powder.

a) Water pressure : 80 kg/cm²,
" flow : 300 l/min

b) Water pressure : 120 kg/cm²
" flow : 310 l/min

Photo. 2. Atomized 304 type stainless steel powder.

水圧力と見掛密度の関係は Fig. 4 に示すように、圧力依存性が認められるのは -350mesh 粉のみである。圧力が上昇するにつれて臨界径が小さくなるから、-350mesh 粉中で比較的粒度の大きい粒子の不規則形状化が進み、見掛密度が低下した

とみられる。Fig. 3 の粒度分布の粉末を成形し、圧縮性および圧粉体強さを比較した結果を Fig. 5 に示す。図のように120kg/cm²で噴霧した粉末では-350mesh 粉の見掛密度低下によって圧縮性は若干わるくなるが、圧粉体強さが向上する。Photo. 2 に145/200mesh 粉の形状を示す。写真から明らかなように120kg/cm²で噴霧した粉末には微細凸起が数多く存在し、一層不規則な形状を呈するが、その影響は見掛密度に現われない。両圧粉体の強さの差が高密度側で大きくなる傾向はこの形状差に起因すると考える。

再圧縮—再焼結によって高密度化を図るときには、上記のような粉末形状の噴霧圧力(速度)依存性はむしろ好ましい。噴霧に150~200kg/cm²という高水圧を要するが、粉末製造上に問題は生じない。難点は成形作業にある。すなわち10 μ 以下の微粉を多く含むため粉末流動性がわるく、しかもそれが押型隙間に入って粘着し、作業に支障をきたす可能性がある。このことはステンレス鋼のみでなく、他の微粉を扱う粉末冶金共通の問題であるが、Open Pore を少なくして耐食性を向上するとともに装飾効果もよくしようとする焼結ステンレス鋼の製造においては、この問題をしてにおいても微粉使用を検討すべきではないか。

3.2 合金組成

ステンレス鋼粉の圧縮性、成形性および焼結性に及ぼす主な合金成分の影響については、これまでの研究によって一応把握されたようである。圧縮性を向上するためにオーステナイト・ステンレス鋼粉においてはNiを高くし、Cを下げ⁷⁾¹⁰⁻¹²⁾。市販されている304型相当鋼粉にNi 8~9%のものがなく、すべてが10~11%と鋼規格のNi上限を占めるのはこのためである。2相組織鋼粉は δ -フェライトによる焼結促進効果がみられるが¹³⁾、圧縮性がわるく、焼結による寸法収縮が大きいために市場から姿を消した。圧縮性が改善されれば、最近の高温短時間焼結の要求に応じ得る特性が活用され、再び登場することも予想される。

焼結性を改善し、高強度のステンレス鋼を得ることを目的としてフェライト系ステンレス鋼にCuを添加したM. Ahmed ら^{14), 15)}の報告は興味深い。すなわち電解Fe粉とフェロクロム粉、Cu粉よりなる混合粉および還元Fe粉とフェロクロム粉を加熱、合金化反応させた前処理粉とCu粉よ

Fig. 6. Sintered density and mechanical properties of Cr bearing stainless steel as a function of sintered temperature.

りなる混合粉を用いて13Cr-4Crおよび18Cr-4Cu鋼圧粉体を調製し、それらを水素中で2hr焼結して機械的性質を調べた。結果の一例をFig. 6に示す。図のように焼結温度が高くなり、密度が上昇するに伴って機械的性質が向上する。機械的性質は前処理粉を用いた方がすぐれている。この系の混合粉をたとえば1250℃で焼結すると、まずCu液相が発生してFe-Cr前処理粉に合金化するため、Fe-Cu系にみられるような膨脹が生じる。1150℃以下の焼結で密度が圧粉密度6.7g/cm³を下回っているのはこのためである。焼結が進んで収縮が膨脹に打ち勝つと密度が上昇し、7.13g/cm³に達する。同じ条件で焼結した前処理粉は密度7.22g/cm³を示し、密度差は小さい。収縮前の大きい膨脹を考慮すると、Cuが存在することによって焼結が促進されたといえよう。事実Fe-Cu-(Fe-Cr)系拡散対を用いた実験から求めた拡散係数および活性化エネルギーはTable 1のようであり、(Fe-Cr)+Cu/Feの組合せで γ 相下の焼結を行った場合に拡散係数が高いという結論を得た。このことはFe-Cr-Cu合金粉とFe粉の混合粉において活性化焼結が起ることを示唆する。Cu添加によりじん性低下の傾向があるが、非酸化性酸に対する耐食性が増し、かつ上記のように焼結性がよくなる。これらの面での基礎的データの蓄積が望まれる。

Table 1. Diffusion coefficient and activation energy of Cr in α and γ phases of Fe.

Diffusion couple	Diffusion coefficient cm ² /sec					Activation energy kcal/g·atom	
	1410°C	1250°C		1050°C		Q α	Q γ
	D α × 10 ⁷	D α × 10 ⁸	D γ × 10 ¹⁰	D α × 10 ⁹	D γ × 10 ¹¹		
(Fe-Cr)/Fe	1.7	3.2	4.6	1.9	4.2	57.2	50.7
(Fe-Cr)+2%Cu/Fe	2.2	2.8	1.7 × 10	8.2 × 10 ⁻¹	1.7 × 10	71.4	76.6
(Fe-Cr)/Fe+2%Cu	1.2	1.3	4.2	3.0 × 10 ⁻¹	3.0	73.8	55.7
(Fe-Cr)+2%Cu/Fe+2%Cu	1.5	2.8	5	1.4	6.5	60.2	42.3
(Fe-Cr)+4%Cu/Fe	2.2	4.2	3.6 × 10	3.0	3.9 × 10	54.4	46.7
(Fe-Cr)/Fe+4%Cu	1.5	2.7	8.5	1.4	9.4	61.2	44.8
(Fe-Cr)+4%Cu/Fe+4%Cu	1.5	1.6	8.0	3.1 × 10 ⁻¹	6.5	78.8	51.8
(Fe-Cr)/Cu/Fe	—	1.5	3.8	—	—	—	—

3. 3 球状粉の利用

焼結鍛造や HIP のようにプレホームや粉末を熱間で加工、高密度化する場合には、粉末酸素量を低く抑えておかねば、良好な性質の焼結材を得ることは難しい。低酸素による方法の一つはまず不活性ガス噴霧により比表面積の小さい球状粉をつくり、還元性雰囲気または真空中で加熱するか、あるいは機械的方法で酸化物を除去する。たとえば S. B. Brandstedt¹⁶⁾によると、酸素量 60ppm のステライト31溶湯を Ar 噴霧した -100 mesh 粉は 460ppm の酸素を含み、これを圧力 14kg/cm² で Coldstream 処理することによって、-200mesh 粉の酸素量が 200ppm まで下る。脆い酸化物被膜を軽度の Coldstream 処理により剥離させる機械的粉碎法を併用した結果である。この場合粒度の大きい粉末を用いた方が比表面積が小さく、酸素が低くなるが、粗粉は噴霧時冷却速度が遅く、合金中デンドライトのアームスペースが大きくなってしまいますので微粉を用いる。

不活性ガス噴霧によって Cr-Ni ステンレス鋼球状粉も調製できる。Photo. 3 に圧力 9kg/cm² で N₂ 噴霧した304型相当鋼粉を示す。このような球状粉の用途は極めて少ないが、スラリー圧延法¹⁷⁾やルーズバック法¹⁸⁾など球状粉の望ましい新技術が台頭しつつあり、安価な球状粉製造技術の開発を推進しておく必要があろう。

Photo. 3. Atomized 304 type stainless steel powder. N₂ pressure: 9kg/cm².

4 む す び

焼結ステンレス鋼は伸展を予測されてすでに十余年、その間地道な成長を続けてきた。今後は多くの焼結材がそのユーザーにより内製され、それに多量の原料粉が消費されるであろう。内製品は技術的困難の少ないものが主体になることはいうまでもない。ステンレス鋼が粉末冶金専門業者の扱う高度技術品に入るか、内製の対象となるかは明日への技術の発展を見守らねばならないが、願わくは粉末と装置が与えられれば、誰にも健全なステンレス鋼が得られる、そんな技術でありたい。

(文 献)

- 1) J. Wulff; "Powder Metallurgy" (1942), 137
- 2) J. F. Watkinson; Powder Met., ½ (1958), 13
- 3) W. D. Jones; "Fundamental Principles of Powder Metallurgy" (1960), 212
- 4) G. D. Gordon; J of Appl. Phys., 30 (1959), 1759
- 5) Yu. I. Naida; Poroshkovaya Met., 3 (1971), 1
- 6) 田村, 武田; 粉体および粉末冶金, 12 (1965), 25
- 7) 加藤, 草加; 電気製鋼, 46 (1975), 11
- 8) N. Dautenberg, H. Gesell; Powder Met. Int., 8 (1976), 14
- 9) K. H. Moyer; Int. J. Powder Met., 7 (1971), 33
- 10) R. L. Sands, J. F. Watkinson; Powder Met., 5 (1960), 85
- 11) I. A. White; "New Types of Metal Powder" 90
- 12) 武田, 田村; 粉体および粉末冶金, 17 (1970), 70
- 13) 武田, 田村; 粉体および粉末冶金, 17 (1971), 220
- 14) M. Ahmed, F. Thümmeler, G. Zapf; Arch. Eisenhüttenwes. 41 (1970), 621
- 15) M. Ahmed, F. Thümmeler, G. Zapf; Arch. Eisenhüttenwes. 41 (1970), 797
- 16) S. B. Brandstedt; "Modern Developements in P/M, 4 (1971), 487
- 17) G. E. Wieland, E. M. Rudzki; Int. J. Powder Met., 12 (1976), 103
- 18) U. S. Pat 3, 811, 878