論 説

UDC 669.14.018.821-194.56-138.8:621.9.011

SUS304Lステンレス鋼焼結体の諸特性に及ぼす S,CuおよびSn添加の影響[†]

加藤哲男*, 草加勝司*, 久田建男**

Influence of S, Cu and Sn-Additions on the Properties of SUS304L Stainless Steel Powders

Tetsuo Katoh, Katsushi Kusaka and Tatsuo Hisada

Synopsis

An investigation was made on the characteristics of SUS304L bearing Cu and Sn and 303 stainless steel powders produced by water-atomization and, machinability, mechanical properties and corrosion resistance of sintered materials made of these powders, have also been studied.

The results obtained are as follows:

- (1) SUS303 stainless steel powder has a poor compressibility due to the hard CrS precipitate in matrix.
- (2) The compressibility of SUS303 can be improved to the level of SUS304L stainless steel powders by Cu-addition of about 4%.
- (3) The machinability of Cu-added 303 type sintered steel is improved by Sn-addition of about 1% consequently, tool life is prolonged in the increasing order as 304L(Sn)→303→304L-Cu·Sn→303-Cu·Sn.
- (4) Cu and Sn additions to 303 type sintered steel lower the ductility by about 20%, while it practically suppresses the surface rusting of sintered steel which is caused by sulfur addition in 5% salt spray corrosion test.

1. 結 言

粉末冶金はプレス焼結工程のみで同一形状の焼結部品を量産できることを特徴とし、本来切削加工

の省略をはかる方向に発展してきた。しかし、その後焼結品の適用範囲がより精密で複雑な形状にまで拡大し、機械加工を施す例が多くなるにつれ、むしろ切削加工を積極的に取り入れて製造上の特徴を出そうとする傾向¹⁾すら見受けられる。従って、焼結部品の形状設計にあたっては、粉末冶金的な手法に切削加工をうまくかみ合わせることも重要となっており、これら焼結体の切削機構やその被削性改善のための合金開発が必要となってきた。

昭和58年7月18日 受付

[†]日本鉄鋼協会第100回講演大会（九州）で発表

*大同特殊鋼㈱中央研究所，工博

**大同特殊鋼㈱中央研究所

これまで焼結鉄の被削性に関しては2, 3の研究^{2)~7)}が行われてはいるものの, ステンレス鋼焼結体については簡単な切削試験例が報告⁸⁾されているにすぎず, その被削性改善に対する方策は得られていないのが現状である。本来ステンレス鋼は材質的に靱延性が高いため切削などの機械加工がしにくい, その焼結品は内部気孔を有するため溶製材に比べ被削性の様相が異なることが予想される。

そこで著者らは, 各種ステンレス鋼焼結体の被削性について詳細な研究^{9), 10)}を行い, 溶製材とは異なった幾つかの新しい知見を得ることができた。その中で溶製材と同様, ステンレス鋼焼結体においてもSの添加による被削性改善効果を見出したが, 反面Sは粉末特性, 特にプレス特性を劣化させ, 焼結体の耐食性にも悪影響を及ぼすことが判明した。そこで先にプレス特性の改善効果を確認¹¹⁾したCu添加の外, 耐食性改善に有効なSn¹²⁾に注目し, 水噴霧304L粉末に対するSおよびCu, Sn複合添加の影響について検討することとした。

2. 供試材および実験方法

水噴霧法によるSUS304L(19Cr-10.5Ni-Fe)粉末を基本組成とし, これにS, CuおよびSnを適宜添加した合金粉末を10種類製造した。この際, C, SiおよびMn量は粉末冶金用のステンレス鋼

粉末に適した範囲¹³⁾に調整した。いずれの粉末も-100meshに分級し試験に供した。その化学成分をTable 1に示す。

プレス特性としてはJSPM標準1-64に準じた金型を用い, 各粉末を5t/cm²で成形したときの圧粉密度を測定した。この際潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を1%混入した。これら圧粉体は500℃で脱ろう後, 1200℃で1hr, 10⁻³Torrの真空中で焼結し, 密度を測定し緻密化係数を求めた。

一方, 焼結体の性質としては, 各粉末を5~8t/cm²で成形し, 1200℃で真空焼結して得られた試片について引張試験および切削試験を行った。試験片形状は前者はJSPM標準に準拠し, 後者はφ38×35mmとした。

焼結体の被削性についてはTable 2に示す条件でドリル切削試験を行い, 切削抵抗および工具寿命を求めた。これら切削試験中に発生した切屑の色調および形状を観察した。加工後のドリル穴について表面肌を観察した。また, 5%塩水噴霧試験を行い試片の発錆状況を調べ, 特にCu, Sn複合添加材に生成する析出物の化学組成についてはX線マイクロアナライザーにより調査した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1およびFig. 2は各粉末を5t/cm²で成形した圧粉体の密度とそれを1200℃で1hr真空焼結したときの密度変化を示したものである。Fig. 1

Table 1. Chemical composition.

(wt %)									
No.	C	Si	Mn	S	Cu	Ni	Cr	Sn	Note
1	0.018	0.87	0.09	0.010	0.02	10.53	18.88	—	SUS 304L
2	0.016	0.93	0.21	0.010	4.05	10.52	18.96	—	SUS 304L type
3	0.027	1.00	0.26	0.017	0.02	10.39	18.76	0.73	
4	0.024	0.84	0.14	0.011	3.97	10.67	19.56	0.27	
5	0.027	0.87	0.15	0.010	3.92	10.64	19.82	0.69	
6	0.027	0.84	0.15	0.006	3.83	10.37	18.72	1.10	
7	0.024	0.92	0.15	0.005	4.06	10.37	18.87	2.17	
8	0.023	0.87	0.08	0.207	0.01	10.52	18.75	—	SUS 303
9	0.018	0.85	0.07	0.204	4.00	10.44	19.00	—	SUS 303 type
10	0.023	0.77	0.13	0.208	3.82	10.61	19.65	0.72	

Table 2. Cutting conditions for drilling.

	Cutting force	Tool life
Tool	SKH9 $\phi 10$ Point angle 118°	SKH9 $\phi 5$ Point angle 118°
Feed rate	0.10 mm/rev.	0.07
Depth of hole	13 mm	15
Max. Cutting speed	10 m/min	9~55

Fig. 1. Green density vs. chemical composition.

Fig. 2. Sintered density, α_s vs. chemical composition.

でSnを添加しないと304Lに比べSを0.2%含有する303粉末の圧粉密度(図中▲印)は4%も低下している。これは噴霧時の急冷効果によって粉末中に微細析出したSがCrSを主体とする硬い硫化物となり、プレス成形時、粒子本来のもつ可塑性を減ずるためと考えられる。

これにCuを4%添加(△印)すると、もとの304L粉末の特性近くまで圧縮性が回復する。この間の状況を304Lおよび303両系の粉末と比較すると、後者の方がCuによる圧縮性の改善効果が大きいことがわかる。さらに、この303-Cu粉末にSnを複合添加すると圧縮性は再び低下し、Sn 1%添加でもとの303粉末とほぼ同程度の圧縮性を示すようになる。これも溶湯噴霧の結果、原子半径の大きいSnが粉末中に強制固溶され、一部析出することにより硬化したものと判断される。

これらの圧粉体を1200℃で真空焼結すると304Lおよび303両系とも密度は0.2~0.3g/cm³の範囲で増加し、特にNo. 9の303Cu粉末の緻密化係数 α_s ¹⁵⁾(図中表示)の大きいことが注目されるが、これは-350meshの細粉が62%も混入するため焼結が促進されたものと考えられる。また両系のCu含有粉にSnを添加するにつれて α_s は若干ながら減少し、本実験の場合Ni₃Sn₂、Sn・NiFe(α')の粒界析出による焼結促進効果¹⁶⁾は認められなかった。

Fig. 3は密度を6.5g/cm³の一定とした焼結試片についてドリル切削試験を行い、切削抵抗に対するCu, Sn複合添加の影響を調べたものである。No. 1の304LにSnだけを添加(図中×印)するよりCuと複合添加した焼結体の方が切削抵抗が小さい。ただし、この場合、Snを1%以上増量しても抵抗はあまり変化しない。同様に、No. 9の303-Cu粉末にSn0.7%添加した焼結体ではもと

のS添加効果に相乗された形で切削抵抗が減少することがわかる。**Photo. 1**にこれら切削試験後の試片のドリル穴と切屑についての観察例を示す。304Lと比べ、いずれの場合も切くずは悪くかつ細かく破碎され、ドリル穴(底面)は比較的平滑である。

Fig. 3. Cutting force vs. chemical composition.

これらの試験結果は**Fig. 4**の焼結体の工具寿命にも反映され、切削抵抗を密度 6.8g/cm^3 近くのものについて比較すると、焼結体の工具寿命は304L → 304L-Sn → 303 → 304L-Cu-Sn → 303-Cu-Snの順に改善されることがわかる。

Fig. 5は**Fig. 4**に示す工具寿命が300mmに達する切削速度と対応する切削トルクとの関係を示したものである。ここで304L, 304L-Snおよび303系の材料の切削速度と切削抵抗はほぼ一直線で表されるのに対し、Cu, Snを複合添加した試料は別の直線で表されより優れた被削性を有することがわかる。**Fig. 3**と**Fig. 4**を対比するとS系とCu-Sn系とは切削機構への作用が異なることがわかる。すなわちS単独では焼結体の切削抵抗の低減作用の方が大きいのに対し、Cu, Snの複合添加は工具寿命を延長することに寄与しているものと見られる。

Photo. 2にこれら切削試験材の断面、マイクロ組織の観察例を示す。303焼結体には前述のCrSに相当する析出物が点在している。また二つのCu-Sn複合添加材には粒界に灰色またはやや赤味がかかった析出物が現われ、X線マイクロアナライザーでの線分析結果からは**Fig. 6**に示すようにCuとSnが共存し、その領域でNiが濃化してい

Photo. 1. Drilled hole and cutting chip.

Fig. 4. Cutting speed vs. drill life.

Photo. 2. Micro-structures of sintered compacts.

Fig. 5. Cutting speed vs. cutting torque.

ることが確認された。この Cu, Sn 共存形態は Fig. 7 のオージェ電子分光分析のチャートからも裏づけられ、Cu と Sn の深さ方向の分布はよく似た傾向を示す。各図右上に示す Cu, Sn 単独添加の場合 Cu は表層で濃化する傾向を示すが、Sn は必ずしも濃化しておらず Cu-Sn 複合添化の場合と異なった傾向を示す。Cu-Sn 系の析出物は状態図的には 1200℃ 以下に低融点をもつ Ni (Cu) Sn 系の共晶組成と見られ、焼結体を切削加工する場合、被削性を改善する要因として働いているものと推定される。

Table 3 にこれら焼結材について Fig. 2 に示し密度における引張特性を示した。焼結体中に S を添加した場合の引張強さや降伏点の変化は小さい

304L-4.06Cu-2.17Sn
Fig. 6. EPMA line-analysis.

Fig. 7. Depth composition profile by AES of 304L-3.92Cu-0.69Sn.

が, Cu, Snを複合添加した場合はFe-Cu-Sn焼結体について指摘¹⁷⁾されているように焼結体の延性が20%近く低下することがわかる。

Photo. 3はこれら焼結材について5%塩水噴霧試験を行い, 24hr後での試料表面の発錆状況を比較したものである。No.1の304Lより303焼結体(No.8)の方が点食が発生しやすくなっているが, Cu, Snを複合添加したNo.5およびNo.10の試片の場合, 発錆は全く見受けられない。Fig. 8および9にこれら試料表面のオージェ電子分光分析の結果を示す。Fig. 8より高S含有レベルの303焼結体のほか, 304L系の焼結体においても表層にSが濃化していることがわかる。特にNo.5の304L-Cu-Sn複合添加材の表層での元素の動きを詳細に調べると, このSと同様Cu, Snも表層へ向って濃化(Fig. 9)し, Cu, SnがCrS析出に伴うCr欠乏層を補い, 発錆を抑えているものと推定される。

4. 結 言

水噴霧304L粉末に被削性向上の目的でS(0.3%)を添加すると粉末性状が変化し, プレス特性が低下するが, これにCuを4%程度添加すると圧縮性が回復し, 焼結密度も相応に高くできる。

Table 3. Mechanical properties.

No.	Yield strength (kgf/mm ²)	Tensile strength (kgf/mm ²)	Elongation (%)	Note
1	12.4	24.4	14.8	304L
5	16.4	25.4	11.0	304L- 3.92Cu-0.69Sn
8	14.2	27.6	13.2	303
10	17.2	26.6	10.8	303- 3.82Cu-0.72Sn

Photo. 3. Appearance of specimens after 5% NaCl solution spray test (24hr).

Fig. 8. Depth composition profile by AES.

Fig. 9. Depth composition profile by AES.

303CuにSnを複合添加するとそのS添加効果に相乗された形で焼結体の切削抵抗が減少し、工具寿命は

304L(Sn)→303→304L-Cu・Sn→303Cu・Snの順に改善される。

Cu・Snを複合添加すると焼結体の延性は20%近く低下するが、5%塩水噴霧試験の結果ではS添加に起因する焼結体の発錆をCu・Snの複合添加により充分防止しうることがわかった。

ステンレス鋼に限らず、CuやSnを鋼中に数%も添加すると熱間割れやマイクロ偏析の原因となり実用鋼種とはなりにくいが、一方、粉末成形・焼結を主体とする粉末冶金的な手法により製造可能である。この事例のように通常の溶製材に比べて原料粉については合金設計の自由度ははるかに大きく、新しい発想による粉末冶金独自の鋼種開発が期待される由縁である。

(文 献)

- 1) M. Feir: SAE, Techn. Paper, No. 800308
- 2) 田中, 津和, 大森: 精密機械, 31(1964), 100
- 3) 田中, 三橋: 精密機械, 41 (1975), 808
- 4) P.J. Andersson and J.S. Hirschhorn: Mod. Develop. Powder Met., 10 (1977), 477
- 5) J.P. Muzik: Mod. Develop. Powder Met., 10 (1977), 403
- 6) F.B. Fletcher: Mod. Develop. Powder Met., 10 (1977), 453
- 7) P.W. Taubenblatt, W.E. Smith and F.A. Bladt: Mod. Develop. Powder Met., 10 (1977), 467

- 8) O.W. Reen: Mod. Develop. Powder Met., 10 (1977), 431
- 9) 加藤, 草加, 久田: 鉄と鋼, 66 (1980), 88
- 10) 草加, 久田, 中村: 電気製鋼, 51(1980), 264
- 11) 加藤, 草加, 久田: 電気製鋼, 51(1980), 252
- 12) 達沢, 深瀬, 横田: 防食技術, 20(1971), 69
- 13) 加藤, 草加: 粉体および粉末冶金, 22(1975), 1
- 14) C.W. Kovach and A. Moskowitz: Trans. AIME., 245 (1969), 2157
- 15) J.S. Hirschhorn: Intradnction to Powder Metallurgy. APMI. N.Y, (1969), 81
- 16) S.K. Chatterijce and C.J. Thwaites: Metall., 24 (1970), 968
- 17) N.C. Kothari: Trans. ASM, 57 (1964), 909