18-8 ステンレス鋼の焼結材について*

梶 山 正 孝** 鈴 木 壽**

Masataka Sugiyama and Hisashi Suzuki: On Sintering Stainless Steel Powder.

Experiments on sintering 302 type stainless steel powder specimens prepared by intergranular corrosion and in addition, on those made by mechanical crashing were carried out. The density, the hardness, the tensile properties and the structures of compacts pressed at 30 to 60 tsi, sintered at 1100 to 1350° for 1 to 5 hrs and also resintered at 1200° for 1 hr after cold rolling of 10 to 40 per cent reduction in thickness were investigated.

(Received October 30, 1957)

I. 緒 言

周知のごとく 18-8 ステンレス鋼は被切削性が不良で、各種精密機械部品に切削加工することが困難である。また各種フィルター材に 18-8 ステンレス鋼を利用できれば都合のよい場合がある。これらの問題を解決する一手段として粉末冶金法がある。この方法では形状による制限がほとんどなく、高比重材または有孔材などの量産が容易であり、しかも歩留が高いことなど種々の利点を有するので、これら製品の製造はとくに有望である。

他方 18-8 ステンレス鋼の粉末冶金は、合金粉末の製造がかなり困難であること、さらに所望の粉末が得られたにしても成型、焼結性が劣ることなどの理由により、ほとんど研究がなされていないようである。アトマイズ粉による二三の外国報文はあるが、わが国においてはこの種の研究が皆無である。

以上の理由から、粒間腐蝕法による試作粉末を用いて 18-8 ステンレス鋼の焼結に関する基礎研究を行い、焼結材または焼結加工材の諸性質におよぼす成型、焼結諸条件の影響を詳細に検討した。

II. 試料および実験方法

試料粉として個々の粉末の混合粉を用いれば、焼結温度を高め焼結時間を著しく長くしなければならず、実用性に乏しいために合金粉末を試料粉とした。主として粒間腐蝕法による粉末を用いたが、機械的に粉砕した粉末も併用した。

粒間腐蝕法 (intergranular corrosion, I.C. 法) による粉末製法の詳細⁽¹⁾は省略するが、およそ次の工程によつて試作製造した。溶製、鍛造後約 40% 冷間圧延し、これを約 700°×20 hr センシタイズ処理を施し、十分脆弱になったものを軽く粉砕して作った。粉砕直前の十分脆化せるものの顕微鏡組織を Photo. 1 に示した。これより粒間腐蝕法による粉末の粒度は、センシタイズ処理後の結晶粒度と対応しており、従つて粒形はほぼ球形に近い。この粒度分布は以下に示すが、粒度がセンシタイズ処理後の結晶粒度と対応することは、センシタイズ処理前の冷間圧延度、ま

たはセンシタイズ条件などにより粒度分布を変化せしめうるわけである。I.C. 法による粉末の分析値は Table 1 の

×200

Photo. 1 Microstructure of stainless steel fully intergranularly corroded. As polished.

如くである。表中の Si は粉末の酸化防止のため添加したが、通常は 2% 前後である。

次に機械的粉砕法 (mechanical crashing, M.C. 法) による粉末の製法はセンシタイズ処理後切削して後ボールミルにて

粉砕した。組成は I.C. 粉とほぼ同様であるが、粒形は不規則な形状を示した。この顕微鏡写真は省略した。Table

Table 1 Chemical analysis of stainless steel powder (%).

C	Si	Mn	Cr	Ni
0.11	1.09	—	18.34	8.15

Table 2 Sieve analysis of stainless steel powders (%).

Mesh size	Powder from intergranular corrosion	powder from mechanical crashing
—100+150	0	30
—150+200	8~9	24
—200+280	45~55	28
—280+325	26~35	9
—325	11~12	9

2 には両粉末の粒度分布を示す。ここに I.C. 粉は製造されたままであるが、—200~+325 mesh の微粉末が約 80% 以上を占め充填密度は 4.7 g/cc の高比重を示す。他方 M.C. 粉は粒度調整を行つたが、なお粗粉であり充填密度は約 3.3 g/cc である。これより M.C. 粉の製法は簡便法ではあるが、粉末の性能は比較的に劣つていようである。

次に実験方法を述べる。両種粉末とも使用直前に 1000~1050° にて 1 hr 高純乾燥水素炉を用いて焼鈍・還元した

** 東京大学工学部冶金学教室

* 1957 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 梶山, 鈴木 (高): 1955 年 10 月本会金沢大会に発表

この粉末の成型は、粉量 5g を 50×10 mm の表面寸法に 30~60 tsi の各成型圧にて油圧プレスを用いて行つた。この際の型の潤滑剤は流動パラフィンである。次に焼結は同上の高純水素炉にて 1100~1350°, 1~5 hr の種々の条件で行つた。なお 1200°×1 hr の焼結条件に対しては、焼結材を 10~40 % 冷間圧延し再焼結の実験も行つた。そしていずれの場合も、焼結材の諸性質すなわち焼結比重、収縮率、硬度、引張性質および顕微鏡組織などを調べ、これらにおよぼす成型、焼結、冷間圧延条件などの諸影響を明らかにした。なお I.C. 粉と M.C. 粉との比較はもちろん、外国報文に基くアトマイズ粉などとの比較検討も行つた。

さて本試験では水素炉の水素の純化に特に留意した。これは合金ステンレス鋼粉末の成型、焼結性が不良で、良好な焼結材が得られにくい理由の一つとして、粉末表面の酸化物なかならず還元困難な Cr の酸化物が考えられるからである。そこで粉末の還元処理または焼結時においては、十分 Cr の酸化物が還元されるような炉の設計を行つた。工業用水素の純化方式および炉の構造の略図は Fig. 1 の如くで、炉は二重となし中央の管材としては金属管も考えられるが、ここでは十分緻密かつ耐熱強度、耐熱衝撃性のある耐火物管(西村工業製 N.C. 管)を使用した。この結果は例えば黒色を呈する粉末の焼結材も約 1100°×15 min 以上の焼結にて完全に金属光沢を示すようになる。

Fig. 1 Schematic drawing of sintering furnace and purification system of hydrogen.

III. 実験結果および考察

まず焼結材の比重、収縮率および硬度などにおよぼす成型圧の影響を Fig. 2 に示す。これより以下のことが判る。比重は成型比重も併記したが、I.C. 粉の方が M.C. 粉よりも成型・焼結性が著しく優れており、前者では約 40 tsi の成型圧にて 6.5 g/cc の焼結比重である。また両比重とも前者粉末では成型圧の増加と共にかなり増加するが、M.C. 粉ではほとんど増加しない。試片の長さ方向を以て示した収縮率は、I.C. 粉の方がやや大であるが、ほぼ同一傾向にある。R_B 硬度値は両粉とも成型圧の増加と共に漸増し、これは主として焼結比重値に対応している。

さてアトマイズ粉を用いての A. H. Grobe^(2,3) らおよ

び H. S. Kalish⁽⁴⁾ の結果では、40 tsi の成型圧、1200°×1 hr 程度の同上の条件下にて、焼結比重は約 5.6~5.9 g/cc である。また粒間腐蝕粉末での F. Benesovsky⁽⁵⁾

Fig. 2 Effect of compacting pressure on density, shrinkage and hardness of stainless steel compacts. The curves refer to compacts from powder prepared by intergranular corrosion (I.C.) and by mechanical crushing (M.C.). All, sintered at 1200° for 1 hr in extra pure hydrogen.

Fig. 3 Effect of sintering temperature on density, shrinkage and hardness of stainless steel compacts. All, compacted at 40 tsi and sintered for 1 hr in extra pure hydrogen.

の結果では、真空焼結を行つているが 6.26~6.43 g/cc である。これら諸結果より本試験の I.C. 粉による性能は、アトマイズ粉に比較すればもちろんのこと、F. Benesovsky⁽⁵⁾ の結果よりも優れている。これは主として水素炉の水素の純度に依存するようである。他方 M.C. 粉はアトマイズ粉とほぼ同等と解される。

以上のごとく I.C. 粉の優れていることは、以下も同様であるが両粉末間の粒度分布、粒形などの相違または内蔵酸化物の有無などから考えられよう。

次に焼結温度の影響を Fig. 3 に示す。成型圧は前実験結果からまた工業的に型の寿命の点から 40 tsi 一定とし、焼結時間 1 hr にてしらべた。比重は温度の上昇と共に急増し I.C. および M.C. それぞれ 1300° の焼結にて 7.2 および 6.0 g/cc 程度となる。収縮率も比重と同じ傾向にあり、1300°にて I.C. 粉は約 3 % である。硬度変化は両粉とも同一傾向にあつて、温度に対

(2) A. H. Grobe, G. A. Roberts : J. Metals, **3**(1951), 125.

(3) A. H. Grobe, G. A. Roberts : Rep. of Vanadium-Alloys Steel Company, No. 3(1952).

(4) H. S. Kalish, E. N. Mazza : J. Metals, **7**(1955), 304.

(5) F. Benesovsky, W. Hotop und F. Frehn : Plan-sceberichte für Pulvermetallurgie, **3**(1955), 57.

し平滑な変化を示さない。そして緻密化に伴う硬度の上昇は I.C. 粉にてやや高い。

Photo. 2 には上記の場合の I.C. 粉について、組織におよぼす焼結温度の影響を例示した。これによれば高温焼結材ほど、粒間に α 晶の出現の多いことがとくに目立つ。またこの α 晶は以下の焼結時間の影響の項でその組織を割愛しているが、焼結時間の長いものほど多い。これは本試料が Si を含有していることに主因があり、焼結中の脱炭の影響も考えられる。

Photo. 2 Microstructures of stainless steel compacts sintered for 1 hr. at 1100° (a), 1200° (b), 1300° (c) and 1350° (d) in atmosphere of pure hydrogen. Compacting pressure, 40 tsi; Etchant, mixed acid of HCl and HNO₃.

次に焼結時間の影響を **Fig. 4** に示す。あまり高温での焼結は実用性に乏しい故、1200° 焼結の場合を例示し、M.C. 粉は割愛した。これ

Fig. 4 Effect of sintering time on density, shrinkage and hardness of stainless steel compacts. Compacted at 40 tsi and sintered at 1200° in pure hydrogen.

知られる。まずフィルター材などの有孔材の焼結の場合

は、M.C. 粉またはアトマイズ粉よりも一層有効であろう。I.C. 粉を用いれば、成型圧は約 30 tsi 以下、焼結温度およそ 1100° の製造条件にあることである。また機械部品用材の場合は通常焼結比重は 6.5 g/cc 以上、そして 7.0 g/cc 前後が要求されるので、I.C. 粉であれば成型圧 40 tsi に対しおよそ 1200° × 1 hr 以上の焼結条件を選べばよいことになる。ただし微量の B などの添加により焼結条件の低下を図り得る場合は別である。

さて長時間焼結よりも高温焼結の方が、高比重材を得るのに有利であることをのべた。しかし 1200° 以上の高温焼結は、一つには既述の耐火物管の寿命の点からかなりの困難があるように思われる。このため次に再焼結材の性質を検討することにした。

焼結材の比重を高め、その機械的性質を向上させるためには、一般に焼結後加工してさらに再焼結を行うが、本試験

Fig. 5 Effect of resintering after sintering and cold rolling on stainless steel compacts. Sinter and resintering condition, 1200° × 1 hr in pure hydrogen.

得るのに成型圧を低めることができ、圧力の多少の変動は影響がない。これは大きな利点である。そしてこの I.C. 粉にて再焼結比重を 6.5 g/cc とするには、上記の中位の焼結条件であつても圧力 30 tsi 以上、冷圧延度 10 % 以

(6) J. Wulff: *Powder Metallurgy*, ASM, Cleveland, (1942), 137.

上で足り、本試験での実測理論比重 7.85 g/cc (一般には $7.65 \sim 7.91 \text{ g/cc}$) に達せしむるには圧力 40 tsi , お

→R. D.

$\times(100 \times 2.5)$

Photo. 3 Structures of stainless steel compacts resintered. Compacting pressure, 40 tsi ; Sinter- and resintering condition, $1200^\circ \times 1 \text{ hr}$; a, b and c, cold-rolled 10, 25 and 40 % respectively; Etchant, mixed acid in glycerol.

加工材に比しておよばないが、必要に応じて長時間焼結ま

よそ 40 % 冷圧延度以上で可能である。これは既述の高温焼結よりも有利であろう。

次に再焼結材の硬度は内蔵酸化物によるためか M. C. の方が概して高く、I. C. では $40 \sim 45 \text{ HR}_B$ である。引張強さは比重曲線とはほぼ併行して向上する。そして成型圧 40 tsi , 冷圧延度およそ 25 % 以上にて引張強さは約 40 kg/mm^2 以上を示す。なお図示しなかつたが、引張強さと比重とはほぼ直線関係にある。伸びの値も図示しなかつたが、これも比重が大であるほど改善され、引張強さ約 40 kg/mm^2 にて 15~20 % である。

こ れ ら 引 張 性 質 は

たは既述の粒度分布による改善法があろう。Photo. 3 は I. C. 粉について示した組織例である。10~40 % の冷圧延度による組織差はほとんどなく粒間に α 晶がわずかに見られる。なおこれは板の圧延方向に平行な断面での組織である。

IV. 総 括

18-8 ステンレス鋼の焼結材に関する基礎研究を、主として粒間腐蝕粉末を用いて行い、およそ以下の諸結果が得られた。

(1) 焼結用雰囲気として H_2 気流を用いたが、焼結炉の設計には特に注意を要する。焼結用耐火物管は十分適当なものでなければならない。

(2) 粒間腐蝕法による粉末の成型、焼結性は相当に良く、アトマイズ粉などの結果より優れている。そして焼結比重 6.5 g/cc 以上はおおよそ成型圧 40 tsi , $1200^\circ \times 1 \text{ hr}$ 以上の焼結にて達せられる。

(3) 焼結材の諸性質は特に焼結温度の上昇によつて改善せられる。収縮率は通常 2~3 % である。

(4) 次に再焼結材 ($1200^\circ \times 1 \text{ hr}$ 焼結) についてであるが、再焼結比重 6.5 g/cc 以上はおおよそ成型圧 30 tsi , 冷圧延 10 % 以上にて達せられ、成型圧 40 tsi , 40 % 冷圧延にてほぼ理論比重に達する。

(5) 再焼結材の R_B 硬度値は $40 \sim 45$, 引張強さは理論比重の約 90 % 以上にて約 40 kg/mm^2 以上、伸び 15~20 % を示す。

(6) 顕微鏡組織は高温長時間焼結のものほど粒間に α 晶が多く見られる。

(7) 以上は粒間腐蝕粉についての大概であるが、例えばその粒度分布の改善によりさらに性能の向上を期待出来よう。

(8) 比較のために機械的の粉砕粉も試験したが、これによる焼結材の性質はかなり低いものがある。

最後に本研究の遂行にあたり、焼結用耐火物管について種々御援助をいただいた西村工業株式会社 林 和夫 氏に深甚の謝意を表する。