ステンレス合金鋼粉末の焼結過程とその組成依存性*

鈴木 一 雄** 藤 原 鉄 雄**

Kazuo Suzuki and Tetuo Fujiwara: Sintering Behaviour of Prealloyed Stainless Steel Powders and its Dependence on the Composition. The effect of alloying composition on the shrinkage behaviour of prealloyed stainless steel powder compacts were examined by the sintering experiment in vacuum at 900 to 1300°C for 1 hr.

It is found that the linear shrinkage of prealloyed powder compacts are changed with sintering temperature and specimen composition.

Linear shrinkage of ferritic (Fe-Cr) stainless steel is much greater than that of austenitic (Fe-Cr-Ni) stainless steel.

Shrinkage behaviour of stainless steel powder compacts mainly depends upon the nickel content in alloy composition and it decreases with increasing nickel content.

It is reasonable to consider that the difference in the shrinkage behaviour between austenitic and ferritic stainless steel compacts is mainly due to the difference between the diffusion coefficients of iron in the alpha and gamma phases.

(Received December 17, 1974)

I. 緒 言

溶解法により製造されるステンレス鋼は、その耐食性、耐熱性などの諸点で優れているが、その被切削性は不良な場合が多く、複雑形状を有する部品を製造する場合には、粉末や金法の応用が極めて有効である。反面その組成に注目すれば、Cr など活性金属成分を多量に含有するため、粉末粒子表面における酸化被膜の生成と、これに伴う焼結性の低下により、製造工程中に特殊な操作を加えぬ限り、緻密な焼結体は得られにくく、空孔が残留するため、溶解材に比べ、耐食、耐酸化性は低下し⁽¹⁾、機械的強度も低い値を示す⁽²⁾。

焼結ステンレス鋼を高密度化するプロセスとして、最近種々の方法^{(3)~(5)}が検討され、又、合金反応を主体とした高密度ステンレス焼結材料の試作研究も一部なされている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。しかるに、ステンレスの如き、活性金属成分を含有する粉末の焼結性は、(i)酸素含有量、(ii)粉体物性値、(iii)合金組成、および(iv)焼結条件に依存し変化する事が予想されるが、各要因に関する検討は、これまでほとんどなされていなかった。

本報では上記要因中の粉末組成に注目し、組成と、焼結性との関係を求めるため下記の実験を行った。

II. 実 験 方 法

1. 原料粉末

合金粉末として、溶湯噴霧法(water-atomized)により調製された組成の異なる5種の粉末†を用いた。粒度分布

曲線を Fig.1 に示す。見掛け密度、流動度、形状などの他の粉体物性値はほとんど同一であった。

Ferrite 系(Fe-Cr)合金粉の焼結過程に及ぼす Ni 添加の影響を詳細に検討するため、AISI 434 L 相当組成の合金粉に、-325 mesh の噴霧 Ni 粉††(純度 99.98%)を 1~20 wt% 添加した混合粉末 V-mixer 用い(乾式、2 hr 混合)調製した。

原料粉末(pre-alloyed)および混合粉末(pre-mixed)の組成を総括して Table 1 に示す。

これらの粉末を 5% ステアリン酸亜鉛アセトン溶液にて、型潤滑した内径 10 mmφ の金型を用い、成形圧力: 6 t/cm² にて 10φ×10 mm の円柱状試料に成形後、(重量-寸法)法によって圧粉密度を測定した(圧粉密度は組成に依存せず~76% 相対密度を有していた)。

Fig.1 Particle size distribution curves of "prealloyed" stainless steel powder.

** 東京芝浦電気株式会社総合研究所(TOSHIBA R/D Centre, Tokyo Shibaura Electric Co. Ltd., Kawasaki)

* 1972 年 10 月金属学会名古屋大会にて一部発表

† S.C.M. Glidden 社製(U.S.A.)粉末。

†† 福田金属製粉末。

Table 1 Chemical composition of stainless steel prealloyed-, and premixed powders.

No.	Powders	Chemical composition(wt%)							
		C	Mn	Si	S	Cr	Ni	Mo	Fe
1	AISI 303 L	0.016	0.09	0.50	0.14	17.52	11.78	0.02	Bal.
2	AISI 304 L	0.015	0.06	0.59	0.012	18.36	11.16	0.02	Bal.
3	AISI 316 L	0.015	0.11	0.60	0.007	16.36	13.24	1.76	Bal.
4	AISI 410 L	0.015	0.41	0.50	0.009	12.35	0.19	0.02	Bal.
5	AISI 434 L	0.015	0.01	0.42	0.018	16.23	0.23	0.69	Bal.
51	AISI 434 L + 1% Ni	0.015	0.01	0.42	0.018	16.07	1.23	0.68	Bal.
52	AISI 434 L + 3% Ni	0.015	0.01	0.41	0.017	15.59	3.22	0.67	Bal.
53	AISI 434 L + 5% Ni	0.014	0.01	0.40	0.017	15.42	5.22	0.66	Bal.
54	AISI 434 L + 10% Ni	0.014	0.01	0.38	0.016	14.61	10.21	0.62	Bal.
55	AISI 434 L + 20% Ni	0.012	0.01	0.34	0.014	12.98	20.18	0.55	Bal.

2. 焼結実験および測定

充分に脱ガス処理を施した高純度 Al_2O_3 製ボート中に圧粉体を配置し、これを外熱型高温真空炉中に挿入後、900～1300°C、1 hr 真空焼結した。恒温焼結時の真空度は $\sim 2 \times 10^{-5}$ Torr であり、焼結温度はPID-SCR 制御により $\pm 2^\circ C$ の精度で制御した。加熱および冷却速度は、すべて 600°C/hr (一定) とした。焼結による線収縮率の測定は、焼結前後の試料寸法 (直径方向: D , 高さ方向: H) をマイクロメーターにより測定し算出した。

焼結密度は JIS Z-2505 に準拠し、浸漬液として、0.5 wt% 界面活性剤を添加した脱気蒸留水 ($\rho_{25^\circ C} = 0.9999$ g/cc) を用い、感量 0.1 mg の直示天秤にて測定した。

焼結組織は 5% シュウ酸溶液⁽⁸⁾ 中で電解腐食後、150～340 倍で光顕により観察した。

Ferrite 系合金粉に 1～20 wt% Ni を添加した焼結体に関し、Ni の拡散過程を解析するため、EPMA[†] による線および面分析を行い、さらに磁気特性 (B-H 曲線) を自記磁束計^{††} を用い測定した。測定回路の略図を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 Schematic drawing of "B"- "H" curve measurement apparatus.

III. 実験結果および考察

1. 焼結過程に及ぼす組成の影響

組成の異なるステンレス合金粉 (Austenite 系 (Fe-Ni-Cr), および Ferrite 系 (Fe-Cr)) の焼結過程の解析は、同一

† 島津製 EMX-II 型。

†† 東英工業製自記磁束計。

条件にて焼結後、線収縮率および焼結密度を測定する事により行った。Austenite 系 (Fe-Cr-Ni) 試料の線収縮率を焼結温度の函数として示せば Fig. 3 が得られる。Ni=11～13%, Cr=16～18% (残 Fe) の組成領域内では、その収縮挙動には差異は認められず同一の挙動を示す。

Ferrite 系 (Fe-Cr 系) 試料に関する同様なプロットを Fig. 4 に示す。焼結温度が 1000°C 以下では、収縮率は小さく、その勾配は異なるが、数値的には、Austenite 系試料と同程度の値を示し、明確な差異は認められぬが、1000°C 以上で収縮は急速化し、1200°C において 4～6% 収縮する。この値は Austenite 系試料に比べ 2～3 倍大きい。更に、試料の直径 (D) および高さ (H) 方向での収縮率に

Fig. 3 Linear shrinkage of austenitic stainless steel prealloyed powder compacts as a function of sintering temperature.

Fig. 4 Linear shrinkage of ferritic stainless steel prealloyed powder compacts as a function of sintering temperature.

差異が認められた。焼結密度(%)と焼結温度との関係を **Fig.5** に示す。収縮率の場合と同様、Ferrite 系試料の方が容易に緻密化し、1300°C で 92~93% 相対密度を有する焼結体が得られた。

両者の金属組織を比較して、**Photo.1** に示す。Ferrite 系試料では、急速に緻密化する反面、残存空孔は Austenite 系に比べ数量的には少ないが、各 Pore の大きさは大きく、Neck 部における Grain-boundary の存在確率が高かった。

1000°C 以下では、組織的にもほとんど焼結は進行しておらず、Atomized 粉特有の急冷凝固組織が認められる。

上述の組成による焼結過程の差異は、試料中の Cr 含有

Fig.5 Sintered relative densities of austenitic and ferritic stainless steel powder compact as a function of sintering temperature.

量を一定とみなせば†, Ni 含有量によって生ずるものと考えられるため、Ni 含有量の効果をより明確にするため、Ferrite 系合金粉 (AISI 434 L 相当) に Ni 粉を 1~20 wt% 添加した試料に関し、同様にその収縮挙動を解析した。結果を **Fig.6** に示す。Ni 添加量の増加に伴い、収縮率は減少し Austenite 系試料の収縮挙動に近づく。組成および焼結温度の函数として、Ni 添加試料の金属組織を総括すれば、**Photo.2** が得られ、高温焼結の試料で Ni の添加効果が顕著となり、緻密化は遅延する。

線収縮率を Ni 添加量の函数として、両対数グラフ上にプロットすれば **Fig.7** が得られ、直線関係が存在する(図中、●印は、均質な Prealloyed Powder 試料、○印は Ni 添加試料を示す)。900°C 焼結の場合、添加した Ni と合金鋼粉間の相互拡散が不十分なため、Ni の添加によっても

Fig.6 Linear shrinkage of Ni-added ferritic stainless steel prealloyed powder compact as a function of sintering temperature.

Photo.1 Microstructure of sintered stainless steel.

† Table 1 参照.

Photo.2 Microstructure of Ni-added specimen.

Fig.7 Linear shrinkage of Ni-added specimen as a function of Ni content.

収縮率はほとんど変化せず、その値も極めて低い。焼結温度が上昇するにつれ、Ni の効果が明確となり、添加量の増加につれ収縮率は減少する。

1200°C 以上で焼結することにより、Prealloyed Powder を用いた試料と、Ni 添加試料における勾配が一致する様になり、

線収縮率: S_1 と、Ni 含有量: C_{Ni} との間には、実験的に

$$S_1 = k_1 (C_{Ni})^{-1/3} \quad (1)$$

(ここで、 k_1 : 定数) が成立する。

更に、1200°C で焼結した試料の線収縮率: S_2 と組成中の Cr/Ni 比を両対数グラフ上にプロットすれば、Fig.8 が得られ、直線関係から

$$S_2 = k_2 (Cr/Ni)^{+1/3} \quad (2)$$

(ここで、 k_2 : 定数、Cr, Ni は各々試料中の含有量を wt% 示す)

式(2)において Cr を定数項とみなせば、式(1)と対応する様になり、本実験組成域内ではステンレス鋼粉の焼結過程は組成、特に Ni 含有量に依存して変化する事が判明した。状態図的には、Fe-Cr 系(Ferrite 系)へ Ni を添加していく事により、平衡相は $\alpha \rightarrow (\alpha + \gamma) \rightarrow \gamma$ 相へと移行し、非磁性化する。Rees ら⁽⁹⁾の data を基に、本実験組成を図示すれば Fig.9 が得られ、Ni=10 wt% 以上の添加で、 γ 相となる。

これらの観点から、前述の収縮挙動に対する Ni の効果

Fig.8 Linear shrinkage of Ni-added specimen as a function of (Cr/Ni) ratio in the specimen composition.

を確認するため、Ni 添加試料および比較試料(純 Ni, AISI 434 L 焼結体)に関し、磁気特性の測定を行った。

Fig.10(1)は Fe-Cr(Ferrite)系試料に関する B-H 曲線を示す。焼結温度が上昇するにつれ、一定の磁化力: H (Oe) における磁束密度: B (G) は増加する。一方、Ni 添加試料{(Fe-Cr) + Ni 系}では、Ni 添加量の増加に伴い、 B 値は減少する傾向が認められた (Fig.10(2))。 B 値の変化に対しては、(i) 合金化の影響、(ii) 残留空洞の影響が考えられ、これらを分離し検討するため、 $H=1$ kOe における B 値 (G) を相対密度 (%) の函数として示せば **Fig.11** が得られる。合金化による相変化を生じない。比較試料では密度の増加と共に B 値は直線的に増加し、純 Ni 焼結体では 100% 密度への外挿値は、溶解材のそれと一致した⁽¹⁰⁾。

Solid line : 600°C Dotted line : 900~1300°C
Fig.9 Ternary phase diagram (Fe-Ni-Cr) and specimen composition.

Fig.10 "B"- H curves of sintered specimen, 1 without Ni addition and 2 with Ni addition.

Fig.11 Magnetic flux density at $H=1$ kOe as a function of sintered relative density of specimen.

一方 Ni 添加試料の場合 Ni=1~5% の領域[†]では、密度の増加に伴ない B 値も前 2 者と同様増加するが、Ni 添加量が増す程その勾配は小さくなる。

更に、Ni $\geq$ 10% 添加試料では密度が増加するにつれ、 B 値は低下し、この傾向は Ni 含有量の多い試料程著しい。

即ち、Ni の添加により、相が $\alpha \rightarrow \gamma$ 相へと変化する為と結論出来、Fig.9 に示した 3 元状態図とも対応する。

Ni 添加試料に関し添加 Ni 粉と、合金粉間の拡散過程を解明するため、EPMA による面および線分析を行い、上記磁気特性測定結果との関連を調べた、結果を Photo.3, Photo.4 に示す。

Photo.3 より添加した Ni は、1100°C 以下の 1 hr 焼結では完全に拡散しておらず、組織中に点在するが、1300°C 1 hr の場合には均質化し、偏析部は認められず磁気特性測定結果とも定性的に一致した。**Photo.4** は線分析結果であり、3% Ni 添加試料では Matrix 中で白色相および灰色相の共存が認められ^{††}、各々、Cr, Ni-rich 相に対応する。一方 20% Ni 添加試料では単相組織を示し、偏析は認められなかった。

これまで報告されている拡散 Data を基に、本実験で得られた結果に関し考察する。試料寸法は $10\phi \times 10$ mm の円柱試料を用い、本実験における焼結温度は 900~1300°C の範囲にあり、高温のため、表面拡散あるいは粒界拡散の焼結反応への寄与はほとんど無視出来るので、上記温度域での粉末粒子間の結合は、体積拡散により律速されるものと推察される。

更に、ステンレス鋼を構成する、主成分は Fe であり、

[†] 平衡状態図的には、($\alpha + \gamma$) 相の混相領域 (Fig.9) 参照。

^{††} SEM 2 次電子線像。

α および γ 領域での自己拡散係数値で比較すれば、体積拡散、表面拡散係数は A_3 点を境として各々 1/200, 1/50 に減少する事が報告されており^{(11)~(12)}, α 領域での緻密化が促進される⁽¹³⁾. Fe の拡散に対する合金成分の影響に注目すれば, Smith ら⁽¹⁴⁾は Fe-24.7% Cr-19.9% Ni 合金に対し, Isotope を用いて拡散実験を行い, 3 元合金中におけ

る Cr⁵¹ が, Ni⁶³ に比べ容易に拡散する. また Huntz ら⁽¹⁵⁾によれば, Fe+2.9~9.1% Cr 合金中の Fe⁵⁹ および Cr⁵¹ の拡散は, Cr 含有量が増加するにつれ両者共容易になる事を報告している. 更に, Fe-Ni 2 元合金中における Fe の拡散が, Ni の共存によっても阻害されぬ⁽¹⁶⁾事も判明しており, 焼結温度において出現している相の差異に起因し

Photo.3 EPMA results of Ni-added specimen.

(a) 3% Ni and (b) 20% Ni

Photo.4 EPMA line scanning result of Ni-added specimen. (a) 3% Ni and (b) 20% Ni (A.D : Analytical Direction)

て拡散過程も変化し、Ferrite 系, Austenite 系合金粉の緻密化に影響を与えるものと結論される。

Ferrite 系合金粉中へ Ni を添加した試料に関する収縮率, 磁気特性測定結果および EPMA による相分析結果からも, 確認出来た。

IV. 結 言

粒度分布, 粒子形状等の粉体物性値がほぼ同一で, 組成のみが異なるステンレス合金鋼粉を用い, 恒温焼結を真空中 900~1300°C で行い, 収縮挙動と組成との関係, および Ferrite 系ステンレス合金粉の焼結に対する Ni 添加の影響に関し金属組織, 磁気特性, および EPMA 分析等を行い, 検討を加えた結果, 次の事項が明らかとなった。

(1) ステンレス合金鋼粉の焼結による緻密化は, 組成, 特に Ni 含有量により本質的に定まり, Austenite 系 (Fe-Cr-Ni 系) に比べ Ferrite 系 (Fe-Cr) の方が収縮率は大きく, 緻密な焼結体が得られる。

(2) 組成による焼結性の差異は, 上記温度範囲での緻密化が体積拡散により進行するものとすれば, 主成分である Fe の α および γ 領域での拡散挙動の差により生ずる事が磁気特性測定結果, および EPMA 結果から確認された。

(3) Ferrite 系合金粉中へ Ni を 1~20 wt% 添加した試料を用い, 線収縮率に対する Ni 添加量の影響を検討した結果,

$$S = k \cdot (C_{Ni})^{-1/3}$$

と実験式が得られ, Ni 添加量の $-1/3$ 乗に比例して, 圧粉体の収縮率: S は低下した。

本研究に当り, 有益なる助言と討論をして頂いた東芝電技研 福井 清氏, および磁気特性の測定において協力下さった東芝総研 堀江宏道, 大島照夫両氏に深く感謝致します。

文 献

- (1) M.H.Tikkanen : *Tech. Bull of Höganäs Corp.*, No.153 D 15 M.
- (2) H.H.Hausner : *New Perspective in Powder Metallurgy*, MPIF, New York, **6**(1973), 143.
- (3) H.W.Antes : *Modern Development in Powder Metallurgy*, Plenum Press, New York, **4**(1970), 415.
- (4) K.H.Moyer : *P/M Forging Seminar in Höganäs Corp.*, No.D211 2 M(1971), 4-1.
- (5) J.J.Burkeed. : *Powder Metallurgy for High Performance App.*, Syracuse Univ.Press., (1972), 211.
- (6) F.Benesovsky : *Stahl Eisen*, **78**(1958), s 149.
- (7) 大黒 貴, 池永 勝 : 粉体および粉末冶金, **18**(1972), 307.
- (8) *Metals Handbook*, **8**(1973), 97.
- (9) R. M. Bozorth ed. : *Ferromagnetism*, D. van Nostrand Co., (1951), 214.
- (10) *Metals Handbook*, **1**(1961), 1218.
- (11) F.S.Buffington : *Acta Met.*, **9**(1961), 434.
- (12) J.M.Blakey : *Acta Met.*, **11**(1963), 399.
- (13) 松村源太郎 : 金属学会会報, **7**(1968), 448.
- (14) A.F.Smith : *Metal Science.*, **3**(1969), 93.
- (15) A.M.Huntz : *Mem.Sci.Rev.Met.*, **66**(1969), 85.
- (16) I.N.Fantsevich : *J.Phys.Chem.Solids*, **30**(1969), 947.