共軛組成を有する δ 相粉末および γ 相粉末を用いた 2 相ステンレス鋼の焼結緻密化特性

鎌 田 政 智* 徳 永 洋 一*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 8 (1991), pp. 887-892

Sintering Densification in Two Phase Stainless Steel Compacts Composed of δ and γ Powders with Composition on a Tie Line

Masatomo Kamada* and Youichi Tokunaga*

The relationship between sintering shrinkage and phase constitution was investigated for (δ/γ) two phase stainless steel compacts made of equilibrium powders. The chemical compositions of the δ and γ powders were controlled to Fe-27 mass%Cr-7 mass%Ni and Fe-20 mass%Cr-12 mass%Ni, respectively, which were equilibrium compositions at 1473 K, in order to suppress the chemical diffusion of atoms between the powders.

The sintering shrinkage rate of the compacts increases with an increase in the amount of δ powder owing to the high self-diffusivity of atoms in δ phase. There are some differences in shrinkage rate, however, between the experimental results and the value calculated in proportion to the volume fraction of each phase.

In compacts containing small volume of δ powder, the experimental shrinkage becomes smaller than the calculated value, because the sintering is controlled by the diffusion of atoms in γ phase. On the other hands, the experimental shrinkage of the compacts containing large volume fraction of δ becomes larger than the calculated value, because the sintering depends upon the diffusion of atoms in δ phase.

Significant grain growth occurs in δ single phase compacts and this prevents the transgranular pores disappearing during the final stage of sintering. Since the grains grow slightly in (δ/γ) two phase compacts, the (δ/γ) compacts containing large volume of δ shrink larger than δ single phase compacts with increasing sintering time.

(Received May 7, 1991)

Keywords: sintering, equilibrium phase, austenite, δ -ferrite, two phase stainless steel, linear shrinkage

I. 緒 言

フェライト系ステンレス鋼粉の焼結は、オーステナイト系鋼粉に比べて非常に速く進行することが知られている。これは前者の自己拡散係数が後者のそれに比べて桁違いに大きいことに起因している。

一方、フェライト(δ)、オーステナイト(γ)両相が共存する2相ステンレス鋼粉の焼結特性に関する研究例⁽¹⁾⁽²⁾は比較的少なく、とくに(δ/γ)相比と緻密化特性の関係を系統的に検討した例はない。そこで著者らは、焼結温度で δ 単相、 γ 単相、(δ/γ)2相を呈するCr鋼粉を用いて基地の相比と焼結特性の関係を検討し、すでにその結果を報告⁽³⁾している。ただ高Cr鋼粉では焼結と同時に相分離も進むので、(δ/γ)相比を定量的に取扱うことが難しいだけでなく、 δ 相の気孔周辺部への優先析出や結晶粒の微細化によって焼結が付加的に促進されるために、(δ/γ)相比と

緻密化特性の関係を十分に解析するまでには至らなかった。

そこで本報では、焼結中の相分離を抑制するために、Fe-Cr-Ni 3元系状態図において焼結温度の1473 Kで共軛している δ , γ 組成の粉末(平衡相成分粉)を作製し、両者を種々の量比に混合、焼結した場合の寸法収縮を検討して、(δ/γ)相比と緻密化特性の関係を明らかにした。

II. 実 験 方 法

まず、平衡相成分粉末の組成を決定するために、Table 1に示す組成の母合金を真空溶解した。得られたインゴットは、1523 Kで熱延、および18 ksの均質化焼鈍後、冷延してチップ状に切断した。両組成のチップは、種々の比率に混合し、減圧Ar雰囲気中にてアーク溶解したのち、1473 Kで熱延および18 ksの焼鈍後、水冷して組織観察に供した。

* 九州大学工学部材料工学科(Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

Table 1 Chemical compositions of cast and wrought steels. (mass%)

	Cr	Ni	C	Si	Mn	P	Fe
31Cr-5Ni steel	31.21	5.06	0.003	0.004	0.002	0.002	bal.
17Cr-14Ni steel	16.68	14.04	0.002	0.002	0.009	0.002	bal.

Table 2 Chemical compositions of powders used. (mass%)

	Cr	Ni	C	O	N	S	Mn	Fe
δ (27Cr-7Ni)	27.39	7.22	0.007	0.1040	0.0664	0.0025	0.009	bal.
γ (20Cr-12Ni)	19.64	12.14	0.007	0.0828	0.0438	0.0036	0.007	bal.

Table 2 に、本研究のために試作した 2 種類の N_2 ガスアトマイズ鋼粉(−325 mesh)の化学組成を示す。両粉末の化学組成は 1473 K で共軛する δ 相および γ 相組成に調整している。以下、Fe-27 mass%Cr-7 mass%Ni 粉(以下、mass%は単に%と記す)は δ 粉、Fe-20%Cr-12%Ni 粉は γ 粉と記述する。両粉末は所定の比率に秤量後、V 型ブレンダーにて 1.8 ks 混合したのち、ステンレス製ホルダーにタップ充填して水素雰囲気中 1173 K で 1.8 ks の予備焼結を施した。得られた予備焼結体(12 mm×7.5 mm×10 mm, 気孔率 41 vol%)は、水素雰囲気中 1473 K で 108 ks までの焼結を施し寸法測定に供した。線収縮率($\Delta L/L_0$)は、予備焼結体体積(V_g)、焼結体体積(V_s)より、式(1)に従って算出した。

$$(\Delta L/L_0) = 1 - (V_s/V_g)^{1/3} \quad (1)$$

さらに焼結体は切断、研磨後、酸性ピクリン酸アルコール溶液(単相試料)あるいは Vilella 試薬(δ/γ 2 相試料)で腐食し、光学顕微鏡観察に供した。また、各試料の光顕写真について線分析法により平均粒切片(l)を求め、式(2)に従って公称粒径(d)を決定した⁽⁴⁾。

$$d = (2/\pi^{1/2}) \times l \quad (2)$$

III. 結 果

1. 平衡相組成の選定

2 相ステンレス鋼粉の焼結中に合金元素の Cr, Ni が化学拡散して(δ/γ)相比が大きく変化すると、本研究の目的である相比と緻密化特性の関係を解析することが難しくなる。そこで合金元素の化学拡散をできる限り抑制するために、まず焼結温度で共軛する δ, γ 組成を検討し、粉末の化学組成を選定することにした。

Fig. 1 に、本実験の焼結温度、1473 K における Fe-Cr-Ni 3 元系状態図の等温断面図を示す。図中の実線は、文献値⁽⁵⁾に基づいた固相線である。予備実験により、24%Cr-11%Ni 鋼の(δ/γ)相比は 1473 K でほぼ 1 : 1 になり、さらに室温まで炉端冷却しても相比の変化や、 γ 相の

Fig. 1 1473 K isothermal phase diagram for the Fe-Cr-Ni system.

マルテンサント変態が生じないことを確認したので、同鋼の δ および γ 組成を平衡相成分粉末の目標組成に選んだ。

Fig. 2 に、そのタイライン上の (a) Fe-21%Cr-11%Ni, (b) Fe-22%Cr-10%Ni, (c) Fe-24%Cr-9%Ni, (d) Fe-26%Cr-8%Ni, (e) Fe-27%Cr-7%Ni 組成の各溶製材を 1473 K で焼鈍、水冷後、組織観察した結果を示す。(a)~(d)の組成はいずれも(δ/γ) 2 相領域に、また(e)の組成は δ 単相領域に相当していることが分かる。とくに(a)の組織は文献⁽⁵⁾で γ 単相と予想されたが、今回の観察では若干量の δ 相が認められた。つまり、 $\delta/(\delta/\gamma)$ 境界線はほぼ文献値に一致するが、 $\gamma/(\delta/\gamma)$ 境界線は、Fig. 1 中破線で示すようにやや高 Cr, 高 Ni 側に位置すると推定される。以上の結果より、1473 K で共軛する δ, γ 組成として、 δ : Fe-27%Cr-7%Ni, γ : Fe-20%Cr-12%Ni を選定した。

Fig. 3 に、上記組成の δ, γ 粉末を γ -20 vol% δ の割合に混合後、1473 K で 7.2 ks 焼結した場合の両粉末界面の EPMA 分析結果を示す。界面には γ 相が粉末間ネック部より δ 粉側へ凸レンズ状に張り出した組織が生成している。写真中の白線に沿って Fe-K α 線, Cr-K α 線, Ni-K α 線の線分析を行っているが、(δ/γ) 粒界で各元素濃度の急激な変化が認められるだけで、両粒内では顕著な濃度変化が認められない。ただ、とくに旧 γ 粉と δ 粉中に張り出した γ 相の元素濃度を詳細に比較すると、後者の方が若干高 Cr 低 Ni の傾向にあるので、Cr, Ni の僅かな化学拡散が生じた結果、新たに γ 相が形成された可能性が高い。つまり両粉末の組成は、完全な共軛組成から僅かにずれており、混合粉の焼結では時間の経過とともに δ 相比が減少することになる。ただ、粉末組成を理想的な完全共軛組成に調整することも非常に困難であり、さらに相比の変化も比較的小さいので、本研究では若干の相比の変化があることを前提にして、以下、粉末混合時の(δ/γ)比をもとに検討を行う。

2. 焼結収縮特性

Fig. 4 に δ 粉, γ 粉を 10 vol% おきに混合した試料を、

Fig. 2 Microstructure of (a) 21 mass%Cr-11 mass%Ni, (b) 22 mass%Cr-10 mass%Ni, (c) 24 mass%Cr-9 mass%Ni, (d) 26 mass%Cr-8 mass%Ni and (e) 27 mass%Cr-7 mass%Ni steels quenched in water after annealing at 1473 K for 18 ks.

Fig. 3 EPMA line analysis profile of δ and γ powder interface for γ -20 vol% δ compacts sintered at 1473 K for 7.2 ks.

(a) 7.2 ks, (b) 18 ks, (c) 36 ks 焼結した場合の、 δ 量と線収縮率の関係を示す。図中の直線は、(δ/γ) 2 相試料の線収縮率 $(\Delta L/L_0)_{\delta/\gamma}$ が、 δ および γ 単相試料の線収縮率 $(\Delta L/L_0)_{\delta}$, $(\Delta L/L_0)_{\gamma}$ の単純な混合則(式(3))に従う場合の計算値を示している。

$$(\Delta L/L_0)_{\delta/\gamma} = (\Delta L/L_0)_{\gamma} \times (1-X) + (\Delta L/L_0)_{\delta} \times X \quad (3)$$

ここで X は δ 相割合を示す。

まず、7.2 ks 焼結試料に着目すると、 δ 量の増加とともに線収縮率も上昇している。焼結現象は基底金属の自己拡散に支配されるので、自己拡散係数が非常に大きい δ 相の増加とともに収縮率も増加したと解釈できる。一方、線収縮率の計算値と実測値を比較すると、低 δ 量試料では計算値の方が、高 δ 量試料では実測値の方が高い値を示している。低 δ 量試料側で混合則から下方にずれる現象を報告した例は見あたらない。また高 δ 量試料の結果についても、SUS329J1 相当組成の合金粉末を用いた実験⁽¹⁾や、高 Cr 鋼合金粉を用いた前報⁽³⁾において、粉末ネック部や気孔周辺部への δ 相優先析出により焼結が促進されることは確認されているが、いずれも基底 γ からの相分離によって生じた現象であり、ほぼ平衡相成分の粉末を用いた本研究の場合とは事情が異なる。

実測値と計算値の差異は、焼結時間の経過とともに大きくなり(Fig. 4(b)(c))、とくに高 δ 量試料でその傾向が著しい。さらに、高 δ 量試料を長時間焼結した場合には、むしろ δ 単相試料より収縮が進んでおり、この点についても(δ/γ) 相比に基づいた単純な混合則では説明できない。

Fig. 5 に、前掲 Fig. 4 で用いた 18 ks 焼結試料の光顕組織を示す。(b)~(e)の(δ/γ) 2 相試料で腐食している部分は γ 相、白色部は δ 相、黒色部は気孔に相当する。 δ 含有量の多い試料ほど焼結の進行が速く、気孔量の減少や気孔の球状化を確認できる。したがって、焼結が最も遅い(a) γ 単相試料では粉末粒子間にネックが形成され、それが成長する焼結初期段階の組織を呈すのに対して、焼結が最も速い(b) δ 単相試料では、粒成長が進み多数の気孔が結晶粒内に取り残された焼結後期段階の組織を呈してい

Fig. 4 Effect of δ content on the linear shrinkage of (δ/γ) powder compacts sintered at 1473 K for (a) 7.2 ks, (b) 18 ks and (c) 36 ks.

Fig. 5 Microstructures of (a) all γ , (b) γ -20 vol% δ , (c) γ -40 vol% δ , (d) γ -60 vol% δ , (e) γ -80 vol% δ and (f) all δ powder compacts sintered at 1473 K for 18 ks.

る。

Fig. 6 に γ 単相試料, γ -50 vol% δ 試料, δ 単相試料の焼結時間と線収縮率の関係を示す。いずれの試料も焼結の初期段階では一定の割合で収縮量が増加しているが, δ 単相試料では約 8 ks, (δ/γ) 2 相試料では約 15 ks, γ 単相試料では約 30 ks 付近よりその勾配が小さくなっており, 焼結の後期段階に達したことを示唆している。また, とくに δ 単相試料では, 焼結の後期段階において焼結時間をのばしても収縮量はほとんど変化していない。

以上のことは, (δ/γ) 相比は本焼結鋼の収縮量を左右する大きな要因の一つではあるが, さらに焼結収縮挙動に影響を及ぼすいくつかの要因も存在することを示唆している。以下, この点について考察する。

Fig. 6 Relationship between sintering time and the linear shrinkage of all γ , γ -50 vol% δ and all δ powder compacts sintered at 1473 K.

IV. 考 察

焼結収縮量の実測値と計算値に差異が認められる原因として、まず δ , γ 両粉末の分布形態に着目した。Fig. 7 に γ -20 vol% δ 試料を (a) 7.2 ks, (b) 36 ks 焼結した場合の光顕組織を示す。 δ 粉はいずれも周囲を γ 粉に取り囲まれた形で島状に分布している。前掲 Fig. 6 の結果や光顕組織より、7.2 ks では焼結の初期段階、また 36 ks では初期から後期への過渡的段階にあるので、焼結収縮はおもに粉末ネック部直下に生成した過剰の空格子点がネック粒界まで拡散して消滅するメカニズム⁽⁶⁾で進むと考えられる。ここで δ 粉とある γ 粉の両粒子界面では δ 相中の空格子点拡散が非常に速いので、 δ 粉の中心位置が γ 粉側へ接近し、局所的に δ 相の拡散に支配された大きな収縮が生じる。しかし試料全体を考えた場合、周囲を取り囲む γ 粉粒子同士の接近が遅いので、 δ 粉と、ある γ 粉粒子の間で局所的に収縮しても全体の収縮には反映されない。結局、実測値として現れる収縮量は γ 相の自己拡散に支配されることになり、その結果、低 δ 量試料の収縮量が混合則で計算した結果より低くなったと考えられる。このほか、Fig. 3 に示したような化学拡散が進んでネック部が γ 相で占められると (Fig. 7(b)), ネック直下に生じた過剰空格子点は γ 相中を拡散することになり、これも拡散性に優れる δ 相が少量存在しても焼結にはほとんど寄与しない原因の一つに挙げられる。

Fig. 7 Microstructures of γ -20 vol% δ powder compacts sintered at 1473 K for (a) 7.2 ks and (b) 36 ks.

Fig. 8 に γ -80 vol% δ 試料を (a) 7.2 ks, (b) 36 ks 焼結した場合の光顕組織を示す。Fig. 7 とは逆に、 γ 粉粒子が周囲を δ 相に取り囲まれる形で島状に分布している。高 δ 量試料では周囲の δ 粉同士の接近が大きく、さらに (δ/γ) 界面でも上述のように δ 相中の高速拡散で両粉末が接近するので、焼結収縮は δ 相中の拡散に支配される。拡散性に劣る γ 相が多少含まれていてもその影響は現れにくくなるので、収縮率は計算値より大きな値を示したといえる。

以上、 δ , γ 両粉末粒子の分布状態に起因して収縮率の実測値と計算値に差異が生じることを示したが、時間の経過とともに両収縮率の差が拡大する点や、 δ 単相試料より高 δ 量の 2 相試料の方が高い収縮を示す点については、このような考察のみでは説明できない。そこで次に、混合則で基準となる δ 単相試料の焼結特性に着目して考察を加えた。

Fig. 9 に、(a) 7.2 ks, (b) 36 ks 焼結した δ 単相試料の光顕組織を、また Fig. 10 に δ 単相試料、 γ -80 vol% δ 試料の焼結時間と結晶粒径の関係を示す。 δ 単相試料では、焼結時間の経過とともに著しく粒成長しているのに対して、(δ/γ) 2 相試料では、両相が互いの粒成長を抑制するために顕著な粗粒化は生じない。両試料とも焼結の進行が速く、すでに 7.2 ks で焼結の後期段階に移行しつつあるので、以後の収縮は独立気孔の周辺に生じた過剰空格子点が粒界まで拡散して消滅し気孔量が減少するメカニズム⁽⁷⁾で進む。しかし、とくに粒成長が著しい場合、粒内気孔数が

Fig. 8 Microstructures of γ -80 vol% δ powder compacts sintered at 1473 K for (a) 7.2 ks and (b) 36 ks.

Fig. 9 Microstructures of all δ powder compacts sintered at 1473 K for (a) 7.2 ks and (b) 36 ks.

Fig. 10 Relationship between sintering time and grain size of all δ and γ -80 vol% δ powder compacts sintered at 1473 K.

増えさらに気孔から粒界までの拡散距離も大きくなるので、気孔は粒界までの拡散で収縮、消滅するより、むしろ粒内でオストワルド熟成して安定化し、さらに焼結を続けてもその体積率はほとんど変化しなくなる。一方、粒成長が抑制されると粒内に取り込まれる気孔数は少なく、また粒内気孔と粒界との距離も比較的短いので、気孔は収縮、消滅し続ける。以上のことは、焼結の後期段階においては、 δ 単相試料の収縮は止まるのに対して、 (δ/γ) 2相試料の収縮は依然として継続することを意味しており、換言すれば長時間焼結すると2相試料の方が大きく収縮することになる。

このような焼結後期段階での収縮挙動の差異は、焼結時間の経過とともに顕著になり、例えば前掲 Fig. 6 に示したように、 δ 量が50 vol%の2相試料を108 ks 焼結すると、その収縮量は δ 単相試料のそれと同程度に達する。結局、 (δ/γ) 混合比に応じて焼結段階や粒成長速度に差が生じ、とくに長時間試料になるほど焼結挙動に無視できないほどの大きな影響を及ぼすので、収縮量の実測値と (δ/γ) 相比にのみ着目した計算値の差異が、焼結時間とともに大きくなったといえる。

V. 結 言

1473 K で共軛する δ, γ 両組成の粉末を混合、焼結した場合の (δ/γ) 相比と緻密化特性の関係を検討した結果、以下の結論を得た。

(1) δ 相比の増加とともに収縮量も増加するが、 δ, γ 相比に応じた単純な混合則の計算値と実測収縮量の間には差異が認められる。

(2) (1)の差異が生じる原因の一つに、 δ, γ 両粉末粒子の分布状態による影響がある。 δ 粉の周囲を γ 粉が取り囲む組織を呈する場合、周囲の γ 粉の焼結が収縮を律速するので、収縮量の実測値は混合則で見積もられる値より低くなる。逆に γ 粉の周囲を δ 粉が取り囲む場合、 δ 粉の焼結が収縮を支配するので、実測値の方が高い値を示す。

(3) 焼結の後期段階に達すると、粒成長が著しい δ 単相試料では収縮が停止するのに対して、粒成長しにくい (δ/γ) 2 相試料では、収縮が継続する。この結果、焼結時間の経過とともに収縮量の実測値と計測値の差がさらに大きくなる。

終わりに、原料鋼粉の作製にあたり多大なご配慮を頂いた東洋鋼鈑(株) 高木研一氏、および本研究に熱心に協力された本学学生、神田和久君(現在、三菱重工業(株)長崎造船所)に深く感謝いたします。また、本研究の EPMA 分析は、本学工学部 IMA 特別実験室にて行ったことを記しておきます。

文 献

- (1) 武田 徹, 田村 皖司: 粉体および粉末冶金, **17**(1971), 220.
- (2) 加藤 哲男, 草加勝 司: 粉体および粉末冶金, **24**(1977), 128.
- (3) 鎌田政智, 河野雅昭, 徳永洋一: 日本金属学会誌, **54**(1990), 1243.
- (4) 梅本 実, 田村 今男: 熱処理, **24**(1984), 334.
- (5) M. Hasebe and T. Nisizawa: *Applications of phase diagrams in metallurgy and ceramics, vol. 2*, National Bureau of Standards, (1978), 910.
- (6) W. D. Kingery and M. Berg: J. Appl. Phys., **26**(1955), 1205.
- (7) G. C. Kuczynski: Acta Metall., **4**(1956), 58.