オーステナイト系ステンレス鋼の焼結機構とその機械的特性*

京極 秀樹** 篠原 和充*** 瀬尾 俊弘***
今村 拓夫† 津田 正夫****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 9 (1992), pp. 1072-1077

Sintering Mechanism of Austenitic Stainless Steel and Its Influence on Mechanical Properties

Hideki Kyogoku*, Kazumitsu Shinohara**, Toshihiro Seo**,
Takuo Imamura** and Masao Tsuda***

*Industrial Research Institute of Hiroshima Prefecture, Fukuyama

**Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Ehime University, Matsuyama

***King Invest Co. Ltd., Fukuyama

Austenitic stainless steel powder with an average particle diameter of 9 μm was injection molded together with a given content of binder and sintered after debinding treatment at temperatures ranging from 1573 to 1673 K for periods from 1.8 ks to 14.4 ks in an atmosphere of reduced pressure at 1 Pa. The changes in the porosities and the grain size were measured by means of the image analyzer. It was found that the changes of pores were on the transient stage from shrinking to coarsening and the coefficient of pinning force was inversely dependent on the grain size. Grain growth was found to be governed by the cubic law. Tensile strength of the sintered compact was approximately linear to the porosities. The proof stress followed the Hall-Petch relationship.

(Received March 2, 1992)

Keywords: injection molding, sintering, austenitic stainless steel, Ostwald ripening, grain growth, Zener drag, tensile strength

I. 緒 言

最近、従来の粉末冶金法では得られない高密度、高強度の焼結体を製造でき、かつ形状が3次元的に複雑な部品を作ることができる金属粉末射出成形法が注目されてきており、Fe-Ni系合金、ステンレス鋼などについての適用例が報告されている。ステンレス鋼粉末を用いた金属粉末射出成形法に関しては、武川⁽¹⁾、笠原⁽²⁾が成形および脱脂条件について、黒田⁽³⁾、著者ら⁽⁴⁾が焼結体の機械的性質について報告している。これらの報告はいずれも製造条件と機械的性質について検討したものである。焼結時における組織変化については、渡辺⁽⁵⁾が銅粉末を用いて焼結の最終段階における空隙の凝集粗大化過程にオストワルド成長理論を適用して空隙の成長速度が3乗則に従うことを示している。さらに渡辺と増田⁽⁶⁾は、銅、カルボニル鉄、カルボニルニッケル粉末を用いて、焼結の最終段階におけ

る結晶粒成長が3乗則に従うこと、ならびに、この結晶粒成長の特徴は、空隙が粒界の移動に対して拘束力を及ぼし、Zenerの限界条件が成立することを示している。しかし、ステンレス鋼粉末の焼結において、その組織変化が焼結体の機械的性質に及ぼす影響について報告したものはない。

本研究では、金属粉末射出成形法により作製したオーステナイト系ステンレス鋼の焼結の最終段階における空隙の収縮および凝集粗大化機構ならびにオーステナイト結晶粒の成長機構について検討するとともに、これら空隙および結晶粒の変化が機械的特性に及ぼす影響についても検討を行った。

II. 実験方法

1. 試料作製方法

実験には、Fig. 1に示すような粒形状を有する水アト

* 1991年10月日本金属学会秋期大会において一部発表

** 広島県立東部工業技術センター

*** 愛媛大学工学部材料工学科

**** キングインベスト(株)

† 愛媛大学学生、現在：新日本製鉄(株)

Fig. 1 Scanning electron micrograph of austenitic stainless steel powder in the original state.

Table 1 Chemical composition of austenitic stainless steel powder (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
SUS304L	0.019	0.84	0.22	0.030	0.003	10.35	19.04	0.05

マイズ法で製造された平均粒径約 9 μm のオーステナイト系ステンレス鋼の粉末を用いた。この粉末の化学成分を Table 1 に示す。この粉末と樹脂バインダーを混練した後、射出成形機により金型成形し、脱バインダー後、真空焼結炉において真空度約 1 Pa で焼結を行った。この際、焼結温度は 1573 K, 1623 K および 1673 K の 3 条件、焼結時間は 1.8 ks, 3.6 ks および 14.4 ks の 3 条件とした。

2. 試験方法

引張試験片は、Fig. 2 に示す金型により作製し、1573 K で焼結した場合には、平行部の幅は 8.12 mm, 厚さは 3.20 mm であった。引張試験はクロスヘッドスピード 8.3×10^{-5} m/s でインストロン型引張試験機により行った。組織観察のうち、空隙の観察はバフ研磨後、無腐食で、結晶粒の観察は 10% しょう酸液中で電解腐食した後、光学顕微鏡により行った。この組織写真を用いて画像処理装置により 0.01 mm² 中における空隙および結晶粒の数、周囲長、面積率、粒径を求めた。この際、空隙径および結晶粒径の決定には、空隙および結晶粒は球形であると

Fig. 2 Dimensions of metallic mold used for tensile specimens.

仮定し、研磨面上における大きさの分布から単位体積あたりの真の大きさの分布を求めることができる Schwartz-Saltykov⁽⁷⁾の方法を用いた。

III. 実験結果および考察

1. 空隙の収縮および凝集粗大化機構

Fig. 3 に焼結温度および焼結時間に対する焼結組織中の空隙形状の変化を示す。この組織写真より求めた焼結温度および焼結時間に対する 1 mm³ 中の空隙の数の変化を Fig. 4 に示す。Fig. 5 に焼結温度および焼結時間に対する空隙率の変化を示す。空隙率には、密度 100% からアルキメデス法により求めた相対密度(%)を引いた値を用いている。空隙率および空隙の数とも、いずれの焼結温度に対しても焼結時間が増加するほど減少し、ほぼ飽和状態に近づいている。また、空隙率および空隙の数とも焼結温度が高いほど小さい値となっている。Fig. 3 の組織の変化と併せて考えると、焼結温度 1573 K の場合には、空隙形状は焼結時間によらず不規則な形状のままであるが、空隙の数は減少傾向にある。1623 K の場合には、焼結時間が長くなるほど空隙の球状化が進んでいる。1673 K の場合には、すでに 1.8 ks の焼結時間で空隙は球状化し、空隙の数が減少している。すなわち、空隙の収縮および成長が起こっている。

Fig. 6 に焼結温度および焼結時間に対する空隙の平均直径の変化を示す。1573 K の場合には、焼結時間の増加に伴って空隙の直径は大きくなる傾向を示しているが、1623 K および 1673 K の場合には、逆に飽和する傾向にある。一般に、焼結過程では空隙は焼結時間の経過とともにしだいに体積を減じ球状化する。すなわち、まず小さい空隙や表面近くの空隙は粒界の移動に伴い消失あるいは凝集する。次に、凝集された大きい空隙は逆にその径を増し、長時間の焼結を行っても容易に消滅しにくくなる。この二つの機構については次のように表される。

(1) 小さい空隙や粒界近傍の空隙の収縮は Kuczynski⁽⁸⁾により原子空孔が粒界へ拡散する速度に依存することを仮定して、次式により示されている。すなわち、

$$r_0^3 - r^3 = (12D\gamma V_0/RT)t \quad (1)$$

で表され、空隙半径 r の 3 乗が時間 t に比例して収縮する。ここで、 r_0 は保持時間 $t=0$ の時の空隙半径、 D は原子の表面拡散係数、 γ は表面張力、 V_0 は初期体積、 R は気体定数、 T は焼結温度である。

(2) 孤立空隙の凝集粗大化機構は、Ostwald 成長によると仮定すると、一般に Lifshitz-Wagner の式⁽⁹⁾と呼ばれる、

$$r^3 - r_0^3 = (8\sigma DC_0 V_m^2/9RT)t \quad (2)$$

で表され、空隙半径 r の 3 乗が時間 t に比例して、空隙は粗大化する。ここで、 σ はネック部に作用する応力、 C_0 は空孔濃度、 V_m はモル体積である。渡辺⁽⁵⁾は銅の焼結において空隙の成長が 3 乗則に従うことを導いている。

Fig. 3 Variations of the residual pores in austenitic stainless steel compacts as functions of sintering temperature and time.

Fig. 4 Variations of the number of pores per 1 mm^3 at various sintering temperatures as a function of sintering time.

Fig. 5 Variations of the porosity at various sintering temperatures as a function of sintering time.

しかし、Fig. 6 に示した結果から、空隙の成長は 3 乗則に従っていないことがわかる。これは、上述したように、焼結時間が短いために空隙の変化が収縮から凝集粗大化への過渡段階であった。すなわち、Lifshitz-Wagner の式の

前提である Ostwald 成長の条件⁽¹⁰⁾のうち析出物、この場合には空隙の総体積は一定であるという仮定を満足していないためと考えられる。

Fig. 6 Variations of the mean pore diameters of sintered austenitic stainless steel compacts as a function of sintering time.

2. 結晶粒成長機構

Fig. 7 に焼結温度および焼結時間に対する結晶粒の変化を示す。いずれの焼結温度に対しても、結晶粒は焼結時間に依存して成長しているが、焼結温度が高いほど結晶粒は大きくなっている。この組織写真より求めた結晶粒の変

Fig. 8 Variations of the mean grain diameters of sintered austenitic stainless steel compacts as a function of sintering time.

化について以下に示す。

Fig. 8 に焼結温度および焼結時間に対する結晶粒径の変化について示す。結晶粒径は焼結温度が高いほど、焼結時間が長いほど大きくなっている。これは表面積が減少し

Fig. 7 Variations of the microstructure in austenitic stainless steel compacts as functions of sintering temperature and time.

たことを示している。このことは、Kuczynski⁽¹¹⁾が述べているように、このような系を融点以下で加熱すると、表面積の減少する方向に物質移動が生じ粒子間の結合が起きていることを示している。

焼結体における結晶粒成長機構は、焼結現象を伴うので金属の再結晶における結晶粒成長と異なった取扱が必要である。結晶粒の成長は結晶粒界の界面エネルギーを駆動力として粒界が曲率の中心に向かって移動する現象である。すなわち、単位面積あたりの界面エネルギーは一定であると仮定すると、平均粒径が増すと全界面エネルギーを減少させるように結晶粒が変化する。結晶粒の半径 g の変化の割合は、その系の自由エネルギーの変化に比例すると仮定すると、

$$g^2 - g_0^2 = 2k\gamma t \quad (3)$$

が成り立つ⁽¹²⁾。ここで、 k は定数、 γ は比表面エネルギーである。このように、再結晶時の結晶粒成長則は、結晶粒半径の2乗が時間に比例するという2乗則が成立するとされている。著者ら⁽¹³⁾は25Cr-20Niのオーステナイト系ステンレス鋼を用いて、再結晶時のオーステナイト結晶粒と析出粒子である σ 相の成長について検討を行っている。この場合には、オーステナイト結晶粒の成長は σ 相粒子の成長機構に律速され、4乗則に従うことを明らかにしている。

しかし、焼結の場合にはCoble⁽¹⁴⁾が Al_2O_3 の実験により、また渡辺と増田⁽⁶⁾が銅、カルボニル鉄およびカルボニルニッケルの実験により結晶粒径の3乗が時間に比例するという3乗則の結果を示している。

また、渡辺と増田⁽⁶⁾は焼結最終段階における結晶粒成長において、Zenerの限界条件⁽¹⁵⁾

$$(p/r) \cdot g = c \quad (4)$$

が成立することを示している。ここで、 p は空隙率、 r は空隙半径、 g は結晶粒の半径、 c は定数である。

Fig. 9 Relationship between the grain radius and the coefficient of pinning force of sintered austenitic stainless steel compacts.

Fig. 10 Variations of the mean grain diameters of sintered austenitic stainless steel compacts as a function of sintering time.

Fig. 9に拘束力係数(p/r)と結晶粒半径の逆数との関係を示す。これから拘束力係数と結晶粒半径の逆数は比例していることがわかる。したがって、上述したZener限界条件は成り立ち、結晶粒成長が空隙の拘束によって直接的影響を受けていることがわかる。

次に、Zenerの拘束力を考慮すると焼結における結晶粒成長は、

$$dg/dt = (K/g) \cdot (K'p/r) \quad (5)$$

で表される⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。ここで、 K および K' は定数である。

Fig. 9に示したように、式(4)のように拘束力は結晶粒半径の逆数に比例するため、

$$g^3 - g_0^3 = K''t \quad (6)$$

となり、焼結における結晶粒成長は3乗則に従う。ここで、 K'' は定数である。

Fig. 10に焼結温度および保持時間に対する結晶粒の変化を示す。焼結温度1573 Kおよび1623 Kの場合には、結晶粒の3乗が焼結時間に対して曲線的に変化している。これは、上述したように、焼結が不十分なためと考えられる。しかし、1673 Kの場合には直線関係にある。このように、本実験で行ったオーステナイト系ステンレス鋼の結晶粒成長においても焼結が十分進んだ段階では3乗則が成立することがわかった。

3. 焼結組織と機械的特性の関係

Fig. 11に引張強さ σ (MPa)と空隙率 p (%)の関係を示す。これから、焼結温度が高いほど、すなわち空隙率が低いほど引張強さが大きいことがわかる。実線は、これらの実験データを用いて最小自乗法により得られた引張強さと空隙率の関係式、

$$\sigma(\text{MPa}) = 553 - 14.9p(\%) \quad (7)$$

である。したがって、この式を用いて空隙率を与えれば、引張強さをほぼ求めることができる。黒田ら⁽³⁾は引張強さと空隙率の関係を指数関数で表しているが、本実験では引

Fig. 11 Relationship between the tensile strength and the porosity of the sintered compacts.

Fig. 12 Relationship between the proof stress and the mean grain diameter of the sintered compacts.

張強さと空隙率の間にはほぼ直線関係が得られた。

Fig. 12 に耐力 σ_Y (MPa) と平均結晶粒直径 d_G (mm) の関係を示す。実線は、実験データを用いて最小自乗法により求めた関係式、

$$\sigma_Y (\text{MPa}) = 145 + 4.85 d_G^{-1/2} \quad (8)$$

である。この図からわかるように、焼結温度が低く焼結時間が短い場合には、焼結が不十分であるため直線からのずれが大きいが、それ以外の場合にはほぼ直線上にあり、結晶粒が大きくなるほど耐力は低下している。また、式(8)は Hall-Petch の関係を示している。本実験の場合には焼結の不十分な段階においては、耐力は結晶粒径よりも空隙率に大きく影響されるため、この関係式からのずれが大き

くなったと考えられる。しかし、焼結が進んだ段階では、耐力と結晶粒直径の関係は式(8)に示すように、ほぼ Hall-Petch の関係式を満足する。

IV. 結 言

金属粉末射出成形法により作製したオーステナイト系ステンレス鋼の焼結時における空隙および結晶粒の変化を検討するとともに、これらが機械的特性に及ぼす影響を検討して得られた結果は、次のとおりである。

- (1) 空隙の変化は実用上の焼結温度および焼結時間の範囲では、収縮から凝集粗大化への過渡段階であった。
- (2) 空隙が粒界の移動に対して及ぼす拘束力係数は、結晶粒径の逆数に比例した。

- (3) 結晶粒の成長は 3 乗則に従った。

- (4) 引張強さ σ と空隙率 p の間には、

$$\sigma (\text{MPa}) = 553 - 14.9 p (\%)$$

の直線関係を示した。

- (5) 耐力 σ_Y と結晶粒直径 d_G の関係は、

$$\sigma_Y (\text{MPa}) = 145 + 4.85 d_G^{-1/2}$$

で示され、焼結の不十分な場合を除いて Hall-Petch の関係が成立した。

文 献

- (1) 武川淳二郎：粉体および粉末冶金，**35**(1987)，1。
- (2) 笠原範雄，大山良隆，金子泰成，岩崎弘通，寒川喜光，斉藤勝義：粉体および粉末冶金，**36**(1989)，178。
- (3) 黒田義和，泉 久司，砂田久吉，深浦健三：材料，**38**(1989)，771。
- (4) 津田正夫，京極秀樹：粉体および粉末冶金，**38**(1991)，523。
- (5) R. Watanabe, K. Tada and Y. Masuda: Z. Metallkunde, **67**(1976)，619。
- (6) 渡辺龍三，増田良道：日本金属学会誌，**45**(1981)，781。
- (7) R. T. Dehoff and T. N. Rhines: *Quantitative Microscopy*, McGraw-Hill, New York, (1968)，182。
- (8) G. C. Kuczynski: Acta Met., **4**(1956)，58。
- (9) C. Wagner: Z. Electrochem., **65**(1961)，581。
- (10) W. Ostwald: Z. Phys. Chem., **34**(1900)，495。
- (11) G. C. Kuczynski: Trans. AIME, **185**(1949)，169。
- (12) R. E. Reed-Hill: *Physical Metallurgy Principles*, D. Van Nostrand, New York, (1973)，304。
- (13) 瀬尾俊弘，篠原和充，猶原 隆：日本金属学会誌，**51**(1987)，503。
- (14) R. L. Coble: J. Appl. Phys., **32**(1961)，793。
- (15) C. Zener quoted by C. S. Smith: Trans. AIME, **175**(1948)，15。
- (16) W. D. Kingery and B. Francis: J. Amer. Ceram. Soc., **48**(1965)，546。
- (17) R. J. Brook: J. Amer. Ceram. Soc., **52**(1969)，56。