研 究

オーステナイト系ステンレス鋼粉の固相急速焼結

中村 満^{☆1}, 稲垣 孝^{☆2}, 李 尚学^{☆1}^{☆1}岩手大学工学部, 〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5.^{☆2}岩手大学大学院, 〒020-8551 盛岡市上田 4-3-5.

Rapid Solid Sintering of Austenite Type Stainless Steel Powders

Mitsuru Nakamura^{☆1}, Takashi Inagaki^{☆2} and Sang-Hak Lee^{☆1}^{☆1}Fac. Eng., Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551, Japan.^{☆2}Graduate Student, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551, Japan.

Received April 5, 2006

SYNOPSIS

Austenite type stainless steel powders (SUS304L) with rapid solid sintering were investigated by condition of heating rate 10 K/s constant. The sintering was at a constant temperature of 1573 K and holding time changes from 60 s to 360 s. The cooling methods were done by 2 different types: cool in N₂ gas and furnace cool. Sintered specimens were evaluated on each mechanical property. As a result, radial crushing strength was obtained almost the same values when holding time is over 300 s compared with continuous furnace sintering condition. And, influence of cooling method (cool in N₂ gas or furnace cool) was not observed. Dimensional change ratio gained good values compared by liquid sintering. The values were maxima as 1.5% contraction ratios for both outside and inside direction. In this experiment, rapid solid sintering was able to be finished only for 490 s.

KEY WORDS

Rapid sintering, solid sintering, austenite type stainless steel, R.C.S., dimensional change

1 緒 言

一般的な溶製材のオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304L) は耐食性、耐熱性に優れ、機械構造用部品をはじめ建築用部材としても広く用いられている¹⁾。しかし、この SUS304L 材を粉末冶金法による従来の固相焼結製品にすると、材料中のポアが原因で高密度な焼結体を得られず、強度、耐食性とも溶製材に大きく劣っており、ステンレス鋼としての機能を十分に発揮できていないのが現状である。SUS304L 粉の焼結では、従前より液相焼結が一般的であった。液相焼結は、焼結時に B, Si 等を添加することによって、高緻密化、密度の上昇、高強度化及び耐食性が改善され、引張強さにおいては溶製材とほぼ同等の強度を示すのに対し、成形性の悪化、大幅な寸法変化率(収縮)の増加が起こることが著者らによって報告されている²⁾。結果として、焼結の際、液相を生じることにより、寸法変化率は等軸的な変化ではないため、未だに溶製材の各種物性と比較すると大幅に劣っているのが現状である。

最近、ニアネットシェイプの観点より、固相焼結が再度見

直されている。一方、著者らはこれまでに、近年注目されつつある電磁エネルギー焼結法である誘導加熱を用い、一般の鉄系焼結機械部品の急速焼結を行ってきた。その結果、誘導加熱法による急速焼結は通常の連続炉と比較すると焼結時間を約 1/40 も短縮することが可能であり、環境汚染・省エネルギー対策としても有効で、工業的にも大きな効果が期待できることを示した³⁾。そこで、本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼粉の固相焼結を誘導加熱法による急速加熱で行い、ステンレス鋼粉の固相急速焼結の可能性について検討した。

2 実験方法

Fig.1 は本実験で用いた SUS304L 粉 (18Cr-8Ni-0.03C) の SEM 写真を示す。水アトマイズ法で製造されたため、粉末形状は凹凸のある不規則形状をしている。試験形状は前報³⁾と同様に、外径 27.17 mm, 内径 15.98 mm, 高さ 9.98 mm のリング状にした試験片を使用した。この形状は粉末冶金製品のほとんどが中空製品であり、ギアや含油軸受が多いため、実物とより近い形状とのことで用いた。

Fig.1 Shape of SUS304L powder used.

Fig.2 Schematic diagram of sintering treatment condition on SUS304L compacts.

誘導加熱は高周波加熱装置を用いており, THERMECMASTOR Z (富士電波工機製, PID 制御, PR 熱電対対応) により, 出力 15 kW, 周波数 100 kHz で 13.3 mPa 程度の真空中で焼結をした. 本実験では, Fig.2 に示すように, 昇温速度 10 K/s, 焼結温度を 1573 K 一定とし, 保持時間を 60 s ~ 360 s と変化させた. 冷却は, ガス圧 0.49 MPa の N_2 ガス冷却及び炉冷の 2 条件で行った.

得られた焼結体は, 圧環強さ (Radial Crushing Strength), 焼結密度, 寸法変化率の各測定, EPMA 分析, X 線回折及びビッカース硬さ試験を行い, それぞれ評価した.

Fig.3 Relationship between holding time and RCS.

3 実験結果および考察

Fig.3 は 1573 K での保持時間と圧環強度 (RCS) の関係を示す. 炉冷及び N_2 ガス冷却 (0.49 MPa) とともに, 180 s 以上保持することによって, 粒子それぞれの相互拡散が十分に進み, 通常炉の焼結とほぼ同程度の圧環強さ (780 MPa) を得た. 本実験結果においては冷却方法による影響は少なく, ほぼ同一の挙動を示していた. さらに, 保持時間が 300 s 以上の試料においては安定して高強度の試料を得ることができた. すなわち, 焼結時間を長くすることにより, 元素の拡散も充分できると考えられた.

Fig.4 は外径方向, 内径方向それぞれの焼結保持時間と寸法変化率の関係を示す. b) の内径方向に関しては, 保持時間によりばらつく結果となったが, a) の外径方向は保持時間と共に収縮が大きくなる傾向が見られた. 液相焼結においては液相発生による緻密化に伴い寸法が大きく変化してしまう (約 10% の収縮) のに比べ²⁾, 本焼結法では成形時とほぼ同様の形状を示し, 収縮率も最大 1.5% 程度となり, 後加工での影響も少ない良好な値であると考えられる.

Fig.5 は焼結保持時間と焼結体密度の関係を示す. 保持時間に比例して, 焼結体密度は上昇する結果となった. これは, 焼結の進行によって粒子間のネックが成長し, 試料中に存在するポアが減少していくため, 密度が上昇したと考えられる. 本実験結果でも, 炉冷と N_2 ガス冷却による差は見られなかった. また, 360 s 保持試料においては, 最高で溶製材 (8.02 Mg/m³) の約 80% の焼結密度となり, この密度の上昇によって強度が上昇したと考えられた.

N_2 ガスで冷却することにより, 試料極表面に Cr 窒化物の存在が指摘されており⁴⁾, その窒化物の有無による物性値に与える影響を検討した. Fig.6 は 270 s 保持での冷却速度と圧環強度の関係を示す. 炉冷材においては冷却速度が約 1.5 K/s となっていたのに対し, N_2 ガス冷却材においては約 27 k/s と, 大きな速度の差はあるが強度には差が無く, 本実験において

Fig.4 Relationship between holding time and dimensional change.
(a): outside, (b): inside

Fig.5 Relationship between holding time and sintered density.

は冷却方法による強度の影響はほとんど無いものと考えられた。さらにEPMAでCr窒化物を調べたが、本実験では存在が確認できなかった。

Fig.7は270 s保持試料の表面におけるXRD分析結果である。炉冷材及びN₂ガス冷却材ともにオーステナイト相がほと

Fig.6 Relationship between cooling rate and RCS influenced by cooling conditions.

Fig.7 XRD analysis data of 2 types specimen.

んどで、FeCrも多少ではあるが同定された。また、N₂ガス冷却材においてはFe酸化物も同定されたが、窒化物は確認されなかった。本実験では、焼結炉の雰囲気は真空としているが、オーステナイト系ステンレス鋼は通常炉においてNH₃分解ガス中で焼結が行われることが多い。その場合、焼結体表面が窒化し強度は増すが、伸びは低下してしまう⁹⁾。そして冷却過程で窒化物(Cr₂N)が析出することで耐食性が劣化してしまう。本実験結果において窒化物は確認されなかったが、真空に比べNH₃分解ガスを使用するほうが取り扱いが容易であり、またより経済的に焼結を行うためにNH₃分解ガス中での焼結による影響についても今後検討していく必要があると考えられる。本実験ではN₂ガスの影響がなかったため、これ以降炉冷材で保持時間の相違に注目して物性値を比較した。

Fig.8は90 s保持試料と300 s保持試料それぞれの圧環境試験後の破面写真である。90 s保持した試料は、一部に延性

Fig.8 Fractgraphs obtained by 1573 K treated specimen.

Fig.9 Photographs after RCS test at 1573 K sintering condition specimen.

破面であるディンプル (dimple) が確認されたが、その量は非常に少なく、ほぼ粒子界面での破壊であった。また、写真からも分かるように、破面には粉末粒子が単独で存在している部分があり、焼結による元素の拡散が不十分であることが分かる。300 s 保持した試料においては、90 s 保持した試料に比べ破面形態は大きく異なり、ディンプルも大きな部分から小さな部分まで数多く確認された。また、単独で存在する粒子も少なく、ネックが成長し焼結が進行していることが伺える。以上より、300 s 保持することによってネックの成長が進み、それによって密度が上昇、焼結体の収縮が起こることが分かった。

Fig.9 は圧環強度試験後の試料の外観写真である。90 s 保持した試料は変形が少なく、クラックが発生していることが分かる。一方、360 s 保持した試料は 90 s 保持した試料に比べ大きく変形しており、亀裂が発生しないものもあった。これは、結合強度の上昇、さらに試料表面でのポアの減少によって、延性が増加したために大きく変形したと考えられる。また、クラックの発生部分は外表面よりも内表面からが多く、この原因として、SUS304L 粉の熱伝導性が低いことにより均一に焼結が進行しなかったこと、また誘導加熱法の特徴である表

Fig.10 Result of Vickers hardness number test.

Non - etching

Fig.11 Optical micrographs of 1573 K treated specimens.

皮効果 (skin effect)⁶⁾ により試料内外でエネルギーの差ができ、これにより試料内外での温度差ができたものと思われる。

Fig.10 は 90 s, 150 s, 270 s 及び 360 s 保持試料それぞれの表面近傍からのビッカース硬さ試験結果である。どの試料においてもほぼ同程度の硬さとなっていたが、やはり 90 s 保持試料に比べ 360 s 保持試料の硬さが高くなった。一般的な溶製材の SUS304L の硬さは約 Hv220 程度であり、本実験結果は最高でも約 Hv180 程度と溶製材の硬さに比べ低い結果となった。これは、組織によるものではなく、ポアによる影響であると考えられる。

Fig.11 は各保持試料の光学顕微鏡組織写真である。本実験においては、SUS304L 粉以外の粉末の添加は無く、焼結後の組織は一般的なオーステナイト系ステンレス鋼と同様であり、ポアの形状を確認するため腐食をせずに観察を行った。90 s, 150 s 保持試料においては、ポアが非常に多く、焼結自体が不

Fig.12 SEM micrographs of 1573 K treated specimens.

十分な状態であることが分かる。しかし、210 s 保持以降の試料ではポアの数が増加しており、このことから密度が上昇していることが分かる。

Fig.12 は同様に各保持試料の電子顕微鏡組織写真である。こちらの写真からも光学顕微鏡組織写真と同様に、保持時間とともにポアが減少している様子が確認できる。さらに、ポアの形状もだんだんと丸みを帯びてきていることから、ポアによる切り欠き効果も減少し、強度が向上したものと考えられた。

本研究で用いた誘導加熱法は、一般の焼結法とは異なり、被加熱物自体が加熱するため、急速焼結が可能であることが示された。しかし、その焼結機構は一般的な固相焼結と同様であり、

初期段階… 粒子相互のきわめてせまい部分での結合、すなわち拡散によるネックの生成と、ポアの減少。

中期段階… 粒界消失、結晶成長などにより粒子の見分けがつかなくなり、ポアも切り離され、閉鎖ポアとなる。

終期段階… ポアは独立し、数は減るが形が大きくなり残留。この3段階で焼結が進行⁷⁾していくものと考えられる。昇温時間も含め、本実験結果においては約8分で焼結が完了し、これは一般の連続炉での焼結(約90分)に比べ約1/11の大幅な時間短縮となり、工業的に有益な焼結法であると考えられる。

4 ま と め

オーステナイト系ステンレス鋼(SUS304L)粉を用い、寸法変化率の改善、焼結時間の短縮及び強度の向上を目的に固相急速焼結を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) 固相急速焼結においては、焼結温度1573 K一定で180～360 s 保持することで、元素の拡散が十分に進行し、一般の通常炉での焼結における強度と同程度の圧環境強さ(RCS)を得ることができた。また、保持時間300 s以上の試料においては安定して高強度の材料を得ることができた。
- (2) 冷却方法についての検討を行った結果、N₂ガス冷却による表面組織変化はなく、強度に関しても炉冷とほぼ同じ挙動を示すことが分かった。
- (3) 寸法変化率では、外径、内径方向ともに収縮率が最高で約1.5%程度となり、液相焼結に比べ、良好な値を得ることができた。
- (4) 誘導加熱法を用いた場合の急速焼結は、一般的な固相焼結と同じメカニズムで進行していき、保持時間を長くすることによって、焼結が進行し、ポアが減少することによって、強度が上昇することが判明した。
- (5) 以上の結果から、本実験における最適条件は、圧環境強さ、焼結体密度及び寸法変化率等を考慮した上で、昇温速度10 K/s、焼結温度1573 K、360 s 保持であり、冷却においては炉冷が最適であった。すなわち、昇温時間130 s、保持時間360 sの計490 s(8分10秒)で焼結が終了する急速加熱が可能であった。

文 献

- 1) Hasegawa et.al.: "Stainless Steel Handbook", Nikkan kogyo Press, (1973)156-162.
- 2) M.Nakamura, K.Kamada, S.Hiratsuka and Y.Nomura: "Lowering of Liquid-phase Sintering Temperature and Improvement of Some Properties of P/M SUS304L Stainless Steels by the Addition of Silicon and Boron", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **43**(1996)1111-1116.
- 3) M.Nakamura, N.Chida, T.Ohba and Y.Sugaya: "Development of Rapid Sintering Technique on Carbon Steels by the Induction Heating Method", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **46**(1999)538-543.
- 4) S.Kusaka and T.Kato: "Some Improvement on Electro-magnetic Sintered Stainless Steels", Recent Progress in Iron Powder Metallurgy, ISIJ, (1996)26-31.
- 5) Y.Ishimaru: "Base and Application of Powder Metallurgy", Gijutsushoin, (1993)235-236.
- 6) Jpn. Heat Treatment Society: "Introduction of Metal Heat Treatment", Taigashuppan, (1974)63-64.
- 7) Y.Ishimaru: "Base and Application of Powder Metallurgy", Gijutsushoin, (1993)85-87.