ステンレス鋼圧粉体の焼結に伴う緻密化について

武田 徹*・田村 皖司*

Tooru Takeda and Kiyoshi Tamura: Densification of Stainless Steel Powder Compacts During Sintering

Densification characteristics of stainless steel compacts having various compositions in α , γ and $\gamma+\epsilon$ phases were examined by dilatometry. Results obtained are summarized as follows:

1) The linear shrinkage ($\Delta L/L_0$) at the initial stage of the isothermal densification is given as a function of porosity (ϵ), particle size (r) and sintering time (t):

$$\Delta L/L_0 \approx K_0^{-m} \cdot (\epsilon/\epsilon_0) \cdot t^n,$$

where ϵ_0 is the maximum porosity, and K_0 a constant, m and n depend on the phase during sintering, e.g. $m=1.5$, $n=0.5$ in α and $\gamma+\delta$ phase region, and $m=1.2$, $n=0.4$ in γ phase.

2) Activation energy for α phase of 410L was 53,500 cal/mol, and for γ phase of 347, 53,600 cal/mol and 96,000 cal/mol below and above 1300°C respectively.

3) Sintering of austenitic stainless steel powder is promoted by the presence of δ -phase in γ matrix. Activation energy calculated from the dimensional change was 70,600~76,500 cal/mol.

(Received July 13, 1970)

I 緒 言

ステンレス鋼粉はフェライト系とオーステナイト系に区別され、代表的な鋼種として、410, 304 および 316 などがある。これらの粉末は高温で合金組成に応じて α , γ あるいは $\gamma+\delta$ 相組織を呈し、焼結はそれらの組織下で進行する。一方焼結性は粒度（比表面積）および焼結を律速する原子の拡散係数に影響されるが、拡散係数はまた合金濃度ならびに組織によってかわる。たとえば Fe-Cr-Ni 系では、Ni の少ない体心立方の α 相から高 Ni 組成の γ 相（面心立方）になると、拡散が著しく困難になる¹⁾。したがって焼結に伴って圧粉体が緻密化する場合、緻密化の様相は焼結時の相組織にも影響されることになる。ステンレス鋼の相組織と緻密化の関係についての報告は、現在まで全くみられないが、その関係を十分に理解することは、焼結体の寸法変化を制御するために重要と考えられる。そこで本研究では焼結温度で α , γ および $\gamma+\delta$ 相組織を呈する数種の噴霧ステンレス鋼粉を用い、各組織における圧粉体の緻密化状況を調べ、諸特性を明らかにしたので、その結果を報告する。

II 実験方法

Table 1 は実験に用いたステンレス鋼粉の化学組成を

示す。表中 N1 は焼結温度で α 単相, N2 は γ 単相, また N3~6 は $\gamma+\delta$ 相組織を呈する組成である。これらの粉末のうち、N1~5 は水噴霧法により、また N6 は N_2 ガス噴霧によって製造したもので、Table 2 に粒度および粒度分布をあげた。表にみられるように、ふるい分け粒度は Fisher Sub-sieve Sizer (F.S.S.) による値より大きい。Photo. 1 はガス噴霧粉の概観 (a) とその表面状態 (b) を示したもので、粉末表面は凹凸に富み、真球より面積の大きいことがわかる。これが測定法によって粒度差が生じた一つの原因と考えられる。

寸法変化測定用の試料は、不規則形状粉を用いた場合、直径 12.5 および 11.3mm、高さ 12~13mm の円筒状に圧縮成形した。なお成形時の滑潤にはステアリン酸を飽和したアルコール溶液を用い、これをダイ壁に塗布した。球形粉はプレスで常用圧力範囲 (7t/cm² 以下) では成形できなかったため、内径 12mm の石英管に粉末を充填し、十分にタップしたのち、950°C で粒度に応じて 15~30min 焼結（真空度、 5×10^{-4} mmHg）した。さらにそのケーキをナイフで切断して高さ 12~13mm の円筒状試料とした。

焼結時の寸法変化は、差動トランスを利用したディラ

* 科学技術庁金属材料技術研究所 東京都目黒区中目黒2-3-12

Table 1 Chemical analysis of stainless steel powders.

No.	Chemical Composition (%)								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb
N. 1	0.04	1.10	0.78	0.016	0.016	—	12.12	—	—
N. 2	0.07	0.72	0.03	0.015	0.005	12.35	18.63	—	0.24
N. 3	0.05	0.63	0.04	0.013	0.003	4.23	17.26	—	—
N. 4	0.08	0.65	0.03	0.012	0.005	7.92	17.85	2.40	—
N. 5	0.09	0.65	n. d	n. d	n. d	6.08	23.64	2.76	—
N. 6	0.07	1.13	n. d	n. d	n. d	9.61	18.82	2.57	—

n. d.: not determined.

Table 2 Particle size of powders.

No.	Particle Size Distribution (%)	F.S.S. Mean Particle Size (μ)
N. 1	200/280 mesh, 100%	25.2
	280/400 " , "	22.0
	—400 " , "	13.2
N. 2	200/280 mesh, 100%	24.0
	280/400 " , "	19.8
	—400 " , "	13.8
N. 3	100/145 mesh, 7%	16.4
N. 4	145/200 " , 15 "	
	200/250 " , 16 "	
	250/325 " , 14 "	
	—325 " , 48 "	19.6
N. 5	—325 mesh, 100%	16.0
N. 6	145/200 mesh, 100%	54(79.2)
	200/280 " , "	41(56.3)
	—400 " , "	21.5

() : Microscopic Particle Size.

トメータ²⁾を用い、デグサのデンタ・アルミナを標準試料として測定した。焼結は1100~1300°Cの温度範囲で、真空中(最高 5×10^{-5} mmHg)で行なった。昇温速度は混合粒度の場合10°C/min, 単一粒度のものは800°Cより焼結温度まで5minとした。測定した寸法変化は急

速昇温時の圧粉体と標準試料との温度差による誤差を含むので、これをD.L. Johnson ら³⁾の方法によって補正した。

δ 相観察用の試料は、デンタ・コルンド製の組型に粉末末約2gを充填し、それにエチル・アルコールを注いで軽くタップし、乾燥後、真空焼結した。この焼結は、あらかじめ焼結温度に加熱した高温部にプッシャによって試料を装入し、一定時間保持した後、冷却室に引き出して急冷する方法で行なった。

III 実験結果

III-1 α および γ 単相組織における緻密化

焼結温度で α 相を呈する鋼種として410L型を、 γ 相のものから347型を選び、圧粉体の緻密化と成形圧力、焼結温度および粒度の関係を調べた。

III-1-1 成形圧力および焼結温度の影響

Fig. 1は種々の圧力で成形した410L圧粉体(粒度—400mesh)を1250°Cで焼結した場合の寸法変化量と焼結時間の関係を示す。図にみられるように、寸法変化量は成形圧が高いほど小さくなり、比較的初期の焼結では、いずれも「時間」^{1/2}に比例する。これらの直線を時間原点に外挿した $4L$ は、3t/cm²成形のものを除いて、0~—20 μ の範囲にあり、そのばらつきには成形圧の影響は認められない。ばらつきのおもな原因は、試料が焼

結温度に達するまでの時間の遅れと考えられ、これを補正すると、Fig. 2に示す関係が得られる。図から明らかなように、410L型圧粉体の1250°Cにおける初期の緻密化は、

$$4L/L_0 = K \cdot t^{0.5} \quad (1)$$

ただし、 $4L/L_0$; 収縮率, K ; 比例定数, t ; 焼結時間で与えられ、成形圧力は K のみに影響することがわかる。

Photo. 1 a) Spherical stainless steel powder.
b) Surface appearance of the steel powder. $\times 850$

Fig. 1 Dimensional change vs square root of sintering time for 410L compacts sintered at 1250°C.

Fig. 2 Linear shrinkage of 410L compacts sintered at 1250°C as a function of sintering time and compacting pressure.

つぎに粒度 -400 mesh の 347 型圧粉体について、緻密化に及ぼす成形圧力の影響を調べると、Fig. 3 のようになる。すなわち 1250°C における初期の緻密化は、

$$\Delta L/L_0 = Kt^{0.4} \quad (2)$$

によって表わされる。ここで K は 410 L 型の場合と同様に成形圧力の増加に伴って減少する関数である。

Fig. 3 Linear shrinkage of 347 compacts sintered at 1250°C as a function of sintering time and compacting pressure.

Fig. 4 および 5 は粒度 -400 mesh の粉末を 4 t/cm² で成形した 410 L 型および 347 型圧粉体の緻密化に及ぼす焼結温度の影響を示す。図から明らかなように、焼結初期の緻密化は、410 L 型の場合、(1) 式で、347 型では (2) によって表わされる。K の値は周知のように焼結温度の関数であり、両鋼種ともに温度上昇に伴って大きくなっている。

Fig. 4 Densification curve for 410L compacts pressed at 4 t/cm².

Fig. 5 Densification curve for 347 compacts pressed at 4 t/cm².

さて 410 L 型では、焼結の長時間側で緻密化速度の著しい低下がみられる。4 t/cm² 成形の場合、速度低下のおこる収縮率は約 4% であったが、Fig. 2 から明らかなように、この値は成形圧力によって異なり、圧力が高いほど低い。その原因は、焼結初期にはほとんど Open pore であった空隙が、焼結の進行に伴って Closed pore となったためと考えられる。Closed pore が形成される段階では、結晶粒成長が顕著となり、Photo. 2 に示したように、多くの空孔は結晶粒内に入る。この状態になると、空格子点の sink となる粒界が減少するため、緻密化速度が著しく低下する。一方 347 型の場合には、Photo. 3 のように、空孔の多い微細なオーステナイト結晶粒からなる組織を呈し、焼結時間内では緻密化速度も低下していない (Fig. 5 参照)。

III-1-2 粉末粒度の影響

緻密化に及ぼす粉末粒度の影響を調べる場合、粒度測定法が問題になる。緻密化は表面積の減少に伴って生じるもので、ふるい分け粒度または顕微鏡粒度には粉末表面積が考慮されていない。したがってこのような粒度表

Photo. 2

Photo. 2 Microstructure of 410L steel sintered at 1300°C for 90 min. $\times 100$

Photo. 3

Photo. 3 Microstructure of 347 steel sintered at 1310°C for 75 min. $\times 100$

示法は緻密化の論議に適しないと考えられる。そこで本実験では F.S.S. による粒度を用いた。

Fig. 6 および 7 はそれぞれ 410L 型および 347 型圧粉体について、緻密化に及ぼす粒度 (r) の影響をみたものである。図から圧粉体の気孔率および焼結条件が一定であれば、粒度の大きい圧粉体ほど緻密化が小さく、粒度は (1) ならびに (2) 式における K のみに影響することがわかる。これらの図から、 $t=1$ において K を求め、粒度をパラメータとして整理すると、Fig. 8 が得られる。図から粒度と R の関係は、

$$K \propto r^{-m} \quad (3)$$

で与えられ、410L 型では、 $m=1.5$ 、また 347 型の場合

Fig. 6 Linear shrinkage of 410L compacts at 1250°C as a function of sintering time and particle size of the powder.

Fig. 7 Linear shrinkage of 347 compacts at 1250°C as a function of sintering time and particle size of the powder.

Fig. 8 Relation between particle radius and linear shrinkage of 410L and 347 compacts sintered at 1250°C for 1 min.

は、 $m=1.2$ になる。

III-2 $\gamma+\delta$ 相組織における緻密化

上記のように緻密化の遅いオーステナイト系ステンレス鋼粉においても、フェライト生成元素量が高いと、高温で δ 相が生成し、これが焼結体の高密度化に寄与することは、R.L. Sands ら⁴⁾ によって認められている。ここでは 2 相組織における緻密化の特性を検討するため、緻密化に及ぼす焼結温度と粒度の影響を調べた。

III-2-1 焼結温度の影響

Fig. 9 および 10 は 17Cr-4Ni および 18Cr-8Ni-2.5Mo 鋼圧粉体の緻密化に及ぼす焼結温度の影響を示す。圧粉体の気孔率はそれぞれ 20.6% および 20.0% と一定にしたが、17-4 型では 1200°C 焼結によるものより、1250°C の場合の方が緻密化が小さい。同様に 18-8 型でも 1250°C の場合より、1300°C 焼結の方が初期の緻密化が小さい現象が認められる。17-4 型について、1150°C

Fig. 9 Densification curve for N. 3 compacts pressed to the porosity of 20.6%.

Fig. 10 Densification curve for N. 4 compacts pressed to the porosity of 20.4%.

および 1250°C で 2 hr. 焼結した組織を比較すると、Photo. 4 にみられるように、明らかに δ 相の量および形態が異なっている。すなわち、1150°C では δ 相は γ 相を包み、多くは幾分粒状を呈するが、1250°C で生成した δ 相の形状は針状である。18-8型の場合も同様で、1250°C で 2hr. 焼結した組織は、Photo. 5 のように、 δ 相が γ 粒界に添って発達した形態を呈している。

さて 2 相組織下における緻密化は、図で焼結初期の直線の勾配が $1/2$ であることから、(1) 式によって与えられ

Photo. 4 $\gamma+\delta$ phase structure of 17Cr-4Ni steel sintered at 1150°C (a) and 1250°C (b) for 2 hr. $\times 200$

Fig. 11 Densification curve for N. 6 compacts under $\gamma+\delta$ phase structure.

るが、 K の値は焼結温度とその温度における δ 相の量（組成）に影響される。したがって相組織を利用して高度の緻密化を得るには、 δ 相量を調整して、できる限り高温まで δ 相が γ 相を包み形態を保持すること、換言すると、各温度で K が最大となるような組成にすればよいことになる。Fig. 11 はそのような条件を満たす球状粉成形体の緻密化曲線を示す。成形体はすべて -400mesh の粉末からなり、気孔率は $39\sim 40\%$ である。図から初期の緻密化は「時間」 $^{1/2}$ に比例し、 K は温度の上昇に伴って高くなることがわかる。また焼結の長時間側では、III-1 で述べたと同様に、緻密化速度の低下がみられ、1250°C 以上の焼結温度では収縮率約 6% から始まっている。成形体の粒子の充填状態で六方最密充填の部分があれば、そこに作られた空隙は収縮率約 4% で球状化するはずであり、収縮率 6% の状態では、そのような空隙はさらに容積を減少していることになる。Photo. 6 は 1350°C で 10 min 焼結した試料の表面を観察したもので、最密充填状態にあった部分では、すでに空隙が消滅しているのがみられる。

上記のように δ 相量を調整することによって、2 相組織

下における緻密化は、 α 単相の場合と同様な傾向を示したが、 δ 相は α 相と同じ結晶形（体心立方）に属することから、この特性は δ 単相組織での緻密化と密接な関係があると予想される。そこで、 δ 相の組成に近いと考えられる 23Cr-6Ni-2.8Mo 鋼粉の緻密化状況を調べてみた。結果は Fig. 12 のとおりで、緻密化特性は (1) 式によって与えられ、いずれの温度でも収縮率約 6% を越えると、緻密化速度が低下しているのがわかる。1300°C で 2hr. 焼結した組織は、Photo. 7 にみるように、断面の円形化した比較的大きい空隙と δ 相ならびにその粒界の析出相よりなっている。この析出相は δ 粒界に網目状に生成し、さらに粒界から粒内に向けて成長した Wüdnmanstätten 板も認められる。このことから析出相は粒成長の著しい焼結温度

Photo. 5

Photo. 6

Photo. 7

Photo. 5 $\gamma+\delta$ phase structure of 18Cr-8Ni-2.5Mo steel sintered at 1250°C for 2 hr. $\times 200$

Photo. 6 Void shapes and packing conditions of N.6 powder sintered at 1350°C for 10 min. $\times 250$

Photo. 7 Microstructure of N.5 powder compacts sintered at 1300°C for 2 hr. $\times 300$

Fig. 12 Densification curve for N.5 compacts under δ phase structure.

Fig. 14 Relation between particle size and linear shrinkage of N.6 compacts sintered at 1350°C for 1 min.

で存在したものでなく、冷却の過程で $\delta \rightarrow \gamma$ 変態によって生じた γ 相と考えられる。

Ⅲ-2-2 粉末粒度の影響

Fig. 13 は球状の2相組織粉成形体について、緻密化に及ぼす粒度の影響をみたものである。図から明らかにように、粒度が異なる場合でも、緻密化は(1)式によって表わされ、Kは粒度の関数となる。Ⅲ-1と同様の方法でKを求め、これをrに対してプロットすると、Fig. 14 のようになる。図中実線で示した F.S.S. による粒度とKの関係は、 α 単相のものとよく一致しているが、これを顕微鏡粒度で表示すると(破線)、F.S.S. によるもの

Fig. 13 Linear shrinkage of N.6 compacts at 1350°C as a function of sintering time and particle size of the powders.

より見掛け上Kの値が大きくなり、表面積の影響が無視された結果と考えられる。

Ⅲ-2-3 δ 相の挙動

以上の結果から、 $\gamma+\delta$ 2相組織における圧粉体の初期の緻密化過程は、 δ 単相のものと同様な特性式によって表わされることが明らかとなった。この性質は γ 母相、特に粒子間の接合部付近に生成した δ 相の挙動と密接な関係があると考えられる。そこでまず 1250°C で 20min および 120 min 焼結した球状粉の組織を観察してみた (Photo. 8 参照)。写真にみられるように、 δ 相は γ 相粒界および粒子間接合部に生成し、 γ 結晶粒の成長に伴って γ 相粒界に添って成長する。この場合の γ 結晶粒界は δ 相の生成によって粒界エネルギーが低下すると考えられ、 γ 単相のものより粒成長速度が低い。そのため焼結の進行中、粒界面積の大きい状態が保持されている。また粒子の充填が密であった部分では、120min の焼結により空孔断面の円形化しているのがみられる。つぎに焼結温度を 1350°C とすると、 δ 相は若干増加し、Photo. 9 のように γ 相粒界を通じて空孔間を結ぶ網目状に成長する。この状態になると、粒子間の緻密化は著

Photo. 8 Microstructure of N. 6 powder sintered at 1250°C for 25 min. (a) and 120 min. (b).
×480

しく進行する。

ここで粒子間の接合部に存在する δ 相の形状に注目すると (Photo. 10 参照), その先端は接合部表面に接して先鋭化し, かつ接合部と同じ方向に成長している。粒子の他の表面に接する δ 相先端は, むしろ広がる傾向を示していることから, この先鋭化の現象は, 一つには表面の曲率の正, 負に関係するものであろう。接合部で成長する δ 相は盤状と考えられるが, Photo. 11 は粒子の接合軸に平行な方向に成長した盤状 δ 相の例を示したもので, 多くの場合, この方向に成長した δ 相は接合部では表面に接することなく, 写真の左下にみられるような形状を呈している。

IV 考 察

IV-1 緻密化についての検討

圧粉体の焼結に伴う緻密化状況を検討する場合, しばしば緻密化係数に関する次式⁹⁾が利用される。

$$(V_G - V_S)/(V_G - V_T) = k_0 t^n \quad (4)$$

ここに, V_G ; 圧粉体の容積, V_S ; 焼結体の容積, V_T ; 理論密度に対する容積, t ; 焼結時間, k_0 および n ; 定数である。いま(4)式の両辺に $(V_G - V_T)/V_G$ を掛けると, 圧粉体の気孔率(ϵ)を含む焼結式,

$$4L/L_0 \approx (V_G - V_S)/3V_G = k_1 \epsilon t^n \quad (5)$$

が得られる。一般に ϵ は成形圧力の関数であるから, (5)式は III-1-1 で述べた結果と一致する。Fig. 2 および 3 の関係を ϵ をパラメータとして整理すると, Fig. 15 および 16 のようになり, いずれの鋼種の場合も, ϵ 約 40% 以下で収縮率は気孔率に正比例することがわかる。 ϵ 約 40% 以上になると収縮率が急に高くなっているが,

この現象については, さらに詳細な検討が必要である。しかし圧粉体の取り扱いが極めて困難であったことから, 粉末間の接触は, ほとんど表面の微細な凹凸によると考えられ, 圧粉体は粒度のさらに小さい粉末に

Fig. 15 Relation between linear shrinkage and porosity of 410L green compacts sintered at 1250°C.

Photo. 9

Photo. 10

Photo. 11

Photo. 9 Microstructure of N.6 powder sintered at 1350°C for 10 min. ×480

Photo. 10 δ -ferrite at the neck of particles sintered at 1250°C for 120 min. ×850

Photo. 11 Orbicular δ -ferrite grown parallel to the particle axes. ×850

Fig. 16 Relation between linear shrinkage and porosity of 347 green compacts sintered at 1250°C.

相当する挙動を示したと思われる。

つぎに粒子に関するⅢ-1-2の結果を用いて(5)式を書きかえると、

$$\Delta L/L_0 \approx K_0 t^{-m} (\varepsilon/\varepsilon_0) t^n \quad (6)$$

となる。ここで ε_0 は収縮率の変化が(5)式に従う場合の最大気孔率を示す。 m および n は焼結時の組織および温度によって異なり、 α , δ および $\gamma+\delta$ 組織では、 $m=1.5$, $n=0.5$ 。また γ 単相の場合には、 $m=1.2$, $n=0.4$ になる。

IV-2 焼結の活性化エネルギー

焼結の活性化エネルギー(Q)は(1), (2)式の K を用いて、Arrhenius型の式、 $K=k\exp(-nQ/RT)$ (ただし、 k ; 定数、 R ; 気体定数、 T ; 絶対温度)から求められる。ここでは上式を用いて、 α , γ および $\gamma+\delta$ 組織における焼結の活性化エネルギーを求め、それぞれの場合の焼結の様相を検討した。

IV-2-1 α および γ 単相

Fig. 4 および 5 の各直線を $t=1$ に外挿して得た $\Delta L/L_0$ を用いて、(6)式から K_0 を求め、 $1/T$ と $1/n \ln K_0$ の関係を図示すると、Fig. 17 のようになる。なお図の直線は最小自乗法によって決定した。

まず 410 L 型について、直線の勾配から焼結の活性化エネルギーを求めると、53,500 cal/mol となる。Fe-Cr 系の拡散に関する報告は邦武⁶⁾によって総括されているが、そのデータより推定すると、13Cr 鋼組成における Fe の拡散の活性化エネルギーは、約 53,000 cal/mol であり、また Cr に対する値は、約 57,000 cal/mol となる。本実験の結果は、これらの値と比較して、Fe の拡散の場合とよく一致している。Fe は Cr<50 at % の組成で Cr より低い拡散係数を示し、焼結は拡散の遅い原子によって律速される⁷⁾と考え、410 L 型圧粉体の焼結では、Fe の体積拡散が支配的であったと予想される。圧粉体が緻密化する他の機構として、粒界拡散が考えられるが、その影響が大きいと、収縮率の温度依存性が小さくなり、活性化エネルギーもさらに低い値となるはずである。実験の範囲でそのような傾向が認められないの

Fig. 17 Activation energy plot for 410L and 347 compacts.

は、鋼の再結晶温度(650°C)に対して焼結を比較的高温で行ったためと考えられる。

つぎに347型の場合をみると、 $1/T-1/n \ln K_0$ の関係は、約 1300°C で交わる2本の直線によって示される。図から $T \leq 1573^\circ K$ の範囲では、活性化エネルギーは 53,600 cal/mole, また $T \geq 1573^\circ K$ では、約 96,000 cal/mol と推定される。Fe-Cr-Ni 3 元系については、拡散データがみられず、実験結果を比較検討できないが、 $1/n \ln K_0$ が 410 L 型に比べ数段低いことから、この鋼種の高密度化の困難さがうかがわれる。

IV-2-2 δ および $\gamma+\delta$ 相

Ⅲ-2-1 で述べた 17-4 型 (Fig. 9) および 18-8 型 (Fig. 10) について、上記と同様の方法で、 $1/T-1/n \ln K_0$ の関係を求めると、Fig. 18 のようになる。図から明らかに、これらの圧粉体の緻密化は高温側で、Arrhenius の関係に従わない。

Bain ら⁸⁾による状態図から、 $\gamma+\alpha$ 組織を呈する 4.5 % Ni の場合の α 量を計算すると、Fig. 19 のようであり、 α 量は 900~1100°C の範囲で、ほぼ 40% に一定し、1250°C では、85% と著しく増加している。実験に用いた粉末は、組成が異なるため、状態図に従わないが、17-4 型焼結体の顕微鏡写真から測定した δ 量は、図に併記したように、1200°C 以下の温度で約 35% に一定し、1250°C では 43% と増加している。これらの結果から、Fig. 18 で比例関係のみられる温度範囲では、 δ 量はほぼ一定であり、 δ 相の組成もかわらないと考えられる。

Fig. 18 Activation energy plot for N.3 and N.4 compacts.

Fig. 19 Change in ferrite contents of N.3 powder with sintering temperature.

この温度範囲について、活性化エネルギーを求めると、17-4型の場合、70,600cal/mol、また18-8型では、76,500 cal/mol となる。

つぎに Fig. 11 および12に緻密化状況を示した球状粉成形体および 23Cr-6 Ni-2.8 Mo 鋼圧粉体について、Arrhenius の関係を図示すると、Fig. 20 のようになる。図から求めた活性化エネルギーは 76,400cal/mol であり、18-8型の値とほぼ等しいが、17-4型のものより約 6000cal/mol 高い。一般に γ 母相と平衡状態にある δ 相の組成は、合金濃度によって異なるので、この活性化エネルギーの差異は、 δ 相中においても、Fe-Cr 系と同様に活性化エネルギーに組成依存性があることを示すものであろう。図で2相組織と δ 単相の場合を比較すると、活性化エネルギーに若干の差が認められるが、 $1/n \ln K_0$ はほぼ一致しており、2相組織下の焼結が δ 相内における拡散によって律速されることを示唆する。一方II-2-3で述べた先端で接合部表面に接した δ 相が、接合部と同じ方向に成長する現象は、 δ 相内の拡散を伴うと考えられ、緻密化より得た結論を裏付けるものである。

Fig. 20 Activation energy plot for N. 5 and N. 6 compacts.

ところで δ 量の多い2相組織 (Fig. 18 の高温側) で緻密化が遅滞する原因について、R.L. Sandら⁴⁾は δ 量の増加に伴う試料の膨張を指摘したが、 δ 相の組成変化 (γ 相の組成に近くなる) あるいは粒子中心部の δ 量が増すため、接合部の焼結に有効な δ 相が減少するなどのことも予想され、この現象についてはより詳細な検討が必要であろう。

V 結 論

以上、ステンレス鋼圧粉体の α , γ および $\gamma+\delta$ 組織下における緻密化の様相を詳細に検討し、その特徴を明らかにした。結果を要約すると次のようである。

1) 等温焼結の場合、圧粉体の収縮率は気孔率、粒度および焼結時間の関数として、

$$4L/L_0 = K_0 r^{-m} (\epsilon/\epsilon_0) t^n$$

で与えられる。各相組織下における初期の緻密化特性は、 m および n によって決まり、 $\alpha(\delta)$ および $\gamma+\delta$ 相では、 $m=1.5$, $n=0.5$ 、また γ 相の場合は、 $m=1.2$, $n=0.4$ であった。

2) 焼結の後期における緻密化は、圧粉体を高密度化するために重要であるが、 $\alpha(\delta)$ 相を呈するものは、結晶粒の顕著な粗大化のため、緻密化速度が著しく低下する。また γ 単相の場合は、 α 相のものより結晶粒成長速変が低い点で有利であるが、 K_0 が著しく低いため、高密度化がむずかしい。一方、 $\gamma+\delta$ 2相組織下の焼結では、 δ 相は結晶粒成長を抑制し、かつ空孔がほとんど消滅するまで空孔表面に接して成長する。この焼結現象は、オーステナイト系ステンレス鋼圧粉体の高密度化の一方法として利用できる。

3) 410L について求めた焼結の活性化エネルギーは 53,500cal/mol で、合金中の Fe の拡散の活性化エネルギーに一致した。347型の活性化エネルギーは約 1300°C を境界として2つの値が測定された。すなわち、高温側で約 96,000 cal/mol、低温側では 53,600 cal/mol であった。2相組織の場合、 δ 量がほぼ一定の温度範囲では、活性化エネルギーは 70,600~76,500cal/mol であった。また δ 単相のものと緻密化特性がよく一致し、かつ粒子間接合部とその表面に接する δ 相との成長方向が同一であることから、本系の焼結は δ 相内の拡散によって律速され则认为される。

文 献

- 1) 長谷川：ステンレス鋼便覧，日刊工業新聞社 (1961) 873
- 2) 田村，村松：金材技研報告，11 (1968) 4, 85
- 3) D.L. Johnson and I.B. Cutler: J. Am. Ceram. Soc., 46 (1963) 11, 541.
- 4) R.L. Sands and J.F. Watkinson: Powder Met., 5 (1960) 85.
- 5) Y. Masuda and S. Kikuta: Science Repts. Tohoku Imp. Univ., (1949), A.1.
- 6) 邦 武：日本金属学会誌，25 (1961) 11, 698.
- 7) R.L. Coble: J. Am. Ceram. Soc., 41 (1958) 2, 55.
- 8) J.H.G. Monypenny: Stainless Iron and Steel, Chapman & Hall LTD., 2 (1954), 157.