2 相ステンレス鋼微粉のスリップキャストニング

金属材料技術研究所 武田 徹, 皆川 和己

Tohru Takeda and Kazumi Minagawa : Slip Casting of Duplex Phase Stainless Steel Fine Powders.

Stainless steel powders with the composition of 23% Cr-equivalent and 11% Ni-equivalent were produced by the water atomization using the pressure of 82 MPa and the flow rate of 1.9 m³/ks. Under size powders sieved with 25 μm screen had the mean particle size of 5 μm and the tap density of 4 Mg/m³.

The slip containing 16 mass% water and 0.3 mass% ammonium alginate as the binder had the good flowability. The apparent viscosity showed the minimum value at the range of PH 9~10 and the value decreased with reducing the oxygen content of powders. With the rise of ammonium alginate contents from 0.2 to 0.5%, the strength of green bodys after drying at 420 K in vacuum increased from 3.2 to 5.1 MPa respectively.

Sintering was drastically promoted by the presence of 15~40% δ-ferrite in γ matrix. By sintering at 1400 K and above for 7.2ks, green bodys having the density ratio of 49% were densified to 98% and over. Specimens sintered at 1470 K showed the ultimate tensile strength of 660 MPa and the elongation of 40%. (Received February 6, 1990)

1. 緒言

スリップキャストニングにおいて原料粉の粒子径が小さいと、スリップの水分率を少なくして見掛け粘度を低く保つことができ、狭いモールドキャビティを必要とする成形も可能になり、さらには成形体を焼結によって高密度化するにも都合がよい。最近平均粒子径 5~10 μm のステンレス鋼粉が市販され、需要はオーステナイト系に集中しているが、固相焼結で密度比 95% 以上に緻密化するには、γ + δ 2 相組織系を用いた方が有利であろう。この系の粉末の焼結では δ 相は粒子間ネックで成長する確率が高く、気孔の収縮は拡散係数が γ 相より二桁高い δ 相中の拡散に律速され、しかも 2 相共存によって、結晶粒成長が適度に抑制される¹⁾などのことが微粉の効果と相まって、焼結後期においても緻密化が効率よく進むと考えられる。

この研究では高圧液体噴霧法²⁾によって平均粒子径約 5 μm で比較的タップ密度の高い 2 相組織系ステンレス鋼粉を調製し、スリップキャストニングに適用してスリップの性質、成形条件、高密度化焼結条件を求めるとともに、焼結体の性質を調べ、原料粉の適性を評価した。

2. 実験方法

実験に用いた 2 相ステンレス鋼は 1370K~1570K で δ 相分率を 15~50% の範囲で変えられるように組成を Cr 当量 23%、Ni 当量 11% に調整したもので、その溶湯を 1870K で 2.5mm φ の溶湯ノズルから流下させ、水圧 82MPa、流量 1.9m³/ks で発生した円錐状水ジェットで粉化した。粉末の化学組成を Table 1 に掲げた。またそれら粉末の Fisher's Sub-sieve Sizer による平均粒子径 (F.S.S)、見掛け密度およびタップ密度を Table 2 に一括した。粒度分布の測定には Coulter Counter TA II 型を用いた。その場合、予め 5 および 10 μm のふるいで湿式分級した粉末を 50% グリセリン水溶液に浸した後、それぞれ 3% NaCl 水溶

Table 1 Chemical analysis of duplex phase stainless steel powders.

Alloy	Composition / mass%						
	C	Cr	Mn	Mo	Ni	Si	O
V1	0.071	20.25	1.52	2.41	7.92	0.57	0.621
V2	0.074	20.31	1.47	1.96	7.84	0.55	0.663
V3	0.082	19.92	1.48	2.20	7.84	0.55	0.601

液に分散させ、30 μm のアーチャー・チューブに吸引、カウントする方法によった。合金粉は Fig.1に示したようにサブミクロン粉を含む。

スリップは合金粉に水15~17mass%、分散剤としてアルギン酸アンモニウム0.2~0.5mass%を加え、混練したもので、pHを HNO_3 および NaOH によって変えた。pHと連動する見掛け粘度の測定にはB型粘度計を用いた。石こうモールドは抗折力試片用として35x10x7mm³、引張試片用としてJSPM標準2-64準拠の成形体を作製できるもので、使用前に3.6ks水に浸漬して水分をほぼ一定にし、さらに内面には5mass%アルギン酸アンモニウム水溶液を塗布して離形膜を付けた。モールドイング終了後、310K、43ks 乾燥して成形体を取り出し、それを真空乾燥炉中で420K、7.2ks脱水処理した。

成形体を1370~1570K、3.6~7.2ks、 10^{-3} ~ 10^{-4} Torrの真空中で焼結した。緻密化特性はディラトメータで調べた。引張破面に観察される酸化物の分析はEPMAによった。

3. 実験結果および考察

3. 1. スリップの見掛け粘度

各合金粉に水16mass%、アルギン酸アンモニウム 0.3mass%を添加したスリップの見掛け粘度に及ぼすpHの影響をFig.2に示す。見掛け粘度は、いずれの粉末でもpH9~10.5の範囲で最小値をとるが、酸素量の低い粉末ほど小さく、かつpH依存性が少ない。H.H.Hausnerら³⁾の比較的粗な316相当鋼粉についてのデータと対比すると、見掛け粘度最小のpH範囲はほぼ一致するが、その範囲外では316相当鋼の pH依存性は著しく高い。酸素量の減少に伴って見掛け粘度が大きく低下する傾向はMo粉スリップ³⁾でも認められている。粒度分布や粒子形状はほぼ等しいから、この傾向は合金粉粒子が表面の酸化物を介して分散媒中のイオンや分子を吸着し、その状態が酸素量によってかわることを示唆する。

見掛け粘度には水分率が大きく影響する。合金粉W3については Fig.3のとおりで、曲線は各水分率における見掛け粘度最小値の変化を示す。アルギン酸アンモニウム0.2mass%の場合、水分率約 14mass%以下になると見掛け粘度が急上昇してキャストニングできなくなる。逆に水分率を増してゆくと分散粒子間のミーンフリーパスが大きくなるため見掛け粘度は低下しつづけるが、成形体密度も低くなり好ましくない。つまり粉末

Table 2 Properties of duplex phase stainless steel powder.

Alloy	F.S.S. Particle Size/ μm	Apparent Density/ Hg/m^3	Tap Density/ Hg/m^3
V1	5.8	2.64	4.13
V2	5.5	2.50	3.98
V3	5.7	2.52	4.07

Fig.1 Particle size distribution of W3 powder.

Fig.2 Effects of pH and powder oxygen contents on apparent viscosity of slips.

Fig.3 Effects of water and ammonium alginate on apparent viscosity of slips.

の性質に応じて適正な水分率範囲がある。この場合、15~17 mass%であった。

Fig.4 のようにアルギン酸アンモニウム分率が増加すると見掛け粘度は大きく上昇する。このときスリップのpHは10に調整した。図中、水単味に加えた場合の粘度は、Ostwald粘度計で測定したもので、濃度が増すに伴って放物線的に高くなる。スリップで、たとえば合金粉に0.3mass%添加した場合、それはすべて水16mass%に溶解するから、合金粒子は粘度の高い約1.6mass%のアルギン酸アンモニウム水溶液中に分散することになる。アルギン酸アンモニウム分率が増せば成形体密度は低くなるから、成形体強度がハンドリングに耐える範囲でその分率は低く抑える必要がある。Fig.5にはスリップのアルギン酸アンモニウム分率と成形体の抗折力値との関係を示した。分率0.3mass%で調製した成形体は気孔率49%で約4MPaの強度を示すが、これは合金粉を加圧力約250MPaで気孔率35%に成形した圧粉体の強度に等しく、ハンドリングも比較的容易である。脱水、乾燥した成形体中ではアルギン酸アンモニウムは合金粒子表面、とくに粒子間ネックに溜り、そこで固まってバインダ効果を果たすと考えられる。

3. 2. 焼結緻密化

焼結昇温中における成形体の寸法変化と真空度変動の様相をFig.6に示した。成形体は950Kまでの昇温では単純な膨張傾向を示すが、真空度は780~950Kで最初のピークを生じる。この変化はアルギン酸アンモニウムの分解に伴うガス発生によるとみられ、それを含まない圧粉体では観察されない。その後、寸法変化は収縮に転じ、1100Kを越えると次第に増大し、1270K近傍で一段と急になり、続いて約1430Kまでやや緩み、それを越えて再び急になる。この間真空度は1320~1420Kで第2のピークが発生する。このピークはアルギン酸アンモニウム分解残滓および合金粒子のCと粒子表面近傍のOとの間に $C + O \rightarrow CO$ 反応が進んでガス発生したことを示唆する。この反応がルーズに充填した粒子群で進行しているとき、各粒子間接触部の焼結開始時間にはずれがあり、一部の焼結収縮によって周囲の他の接触が離れ、発生ガス流の影響と相まって粒子の再充填が起きよう。1270K近傍の急収縮はこの機構によると考えられる。再充填が進み、ネックが新生して δ 相が有効に成長すると焼結が促進されて再び急な収縮が始まる。

気孔率49%の成形体の各焼結温度における緻密化曲線をFig.7に示した。図中、縦軸の緻密化指標は $y = (L_g - L_s) / (L_g - L_r)$ で与えられる。ここに L_g 、 L_s 、 L_r はそれぞれ成形体の焼結前、後、無気孔状態の長さを表す。このように平均粒子径が $5\mu\text{m}$ と小さいことと、拡散係数が γ 相中に比較して2桁高い δ 相が気

Fig.4 Effects of ammonium alginate contents on slip viscosity.

Fig.5 Effects of ammonium alginate contents on transverse rupture strength of green bodies.

Fig.6 Dimensional and vacuum change of M3 green body at the elevated temperature.

Fig.7 Densification of green bodies during sintering at various temperature.

孔に接して存在することが相まって成形体の緻密化は著しく大きく、1420K、4.2ksの焼結ではやくも密度比98%を越えた。Fig.8は焼結温度による δ 相分率の変化を示す。図中●印は顕微鏡写真から面積法で測定した値、実線は状態図から求めた値である。たとえば1420Kでは約19%の δ 相を含む。その焼結組織はPhoto.1のようで、 δ 相の多くはなお気孔に接している。

3. 3. 機械的性質

Fig.9に各温度で焼結したステンレス鋼の密度と引張強さ、伸びを示した。温度を上昇して行くと、密度比は97%から99%まで増加するが、微細であった2相共存組織も前記のように δ 相分率を増しながら両相の結晶粒が成長し、しかも γ 相粒界に対する γ/δ 界面の2面角 ψ は小さくなり、1510K以上では $\psi \approx 0$ になるとみられ、 δ 相は γ 結晶粒界に沿って網目状に成長して γ 結晶粒を孤立させる。そのような組織変化の影響で引張強さはその間で670MPaから630MPaまで漸次低下する。一方、伸びは1510K付近で最大値41%を示し、さらに高温では逆に低下してしまふ。 γ 相(FCC)に比較して δ 相(BCC)は延性に劣り、それが網目状に組織の骨格を形成したためと考えられる。このステンレス鋼は気孔率の等しい SUS 316相当鋼に比較して引張強さは約10MPa高いが、伸びが約10%低い。

3. 4. 介在物

前掲の Photo.1のように焼結体の殆どの気孔は介在物で満たされている。その介在物(気孔)径分布はFig.10のとおりで、最大径は5 μ m程度、モード値は約1 μ mであった。それら介在物は引張破面にも Photo.2のように観察される。介在物は形状に注目するとほぼ球状のもの①と晶癖のある多面体②の2種があり、それぞれの組成をEPMAによって分析した結果をFig.11に示す。成分をatom%で表すと、①はSi;51.3%、Mn;37.5%、Mo;3.2%、Cr;3.8%などを、また②はCr;55.8%、Mn;34.8%などを含み、酸素は未測定であるが、いずれも酸化物とみられる。①、②ような酸化物は合金

Fig.8 Change of δ -ferrite contents with the temperature.

Photo.1 $\gamma + \delta$ phase structure of the steel sintered at 1420K for 3.6ks.

Fig.9 Changes of mechanical properties of steels with the sintering temperature.

Fig.10 Inclusion size distribution of the steel sintered at 1420K.

Photo.2 Morphology of Oxides grown during sintering at 1550K.

粉の介在物として焼結前から混入していたものではなく、焼結昇温中には合金粒子表面に被膜状や微細粒子状で存在し、焼結の進行と結晶粒界の移動によって特定の気孔に集まり、そこで成長したものであろう。焼結体の気孔容積がほぼ酸化物で埋まった状態が実際だとすると当然これまでの密度評価に問題が残る。原因は言うまでもなく合金粉の酸素量が0.6mass%と高いことにある。

4. 結言

Cr当量23%、Ni当量11%のステンレス鋼を水噴霧した平均粒子径約 $5\mu\text{m}$ の粉末のスリップは水分率16~17mass%と少ない水量で見掛け粘度が7000~5000cPと、流動性がよい。バインダ(分散剤)としてアルギン酸アンモニウム0.3mass%の添加によって成形体は抗折力値約4MPaと通常のハンドリングに耐える強度を示す。2相ステンレス鋼粉の焼結性は微粉の効果と δ -ferriteの効果とが相まって著しくよく、1470K、3.6ksの真空焼結で密度比は98%を越える。その焼結鋼の引張強さは650MPa、伸びは40%に達した。粉末酸素量が0.6mass%と高いため、焼結体はSi、MnおよびCr、Mnを主成分とする酸化物を含み、それらが気孔を埋めた状態でマトリックスに分散する。合金粉の低酸素化は必須の課題である。酸化物の同定にあたりオイレ工業(株)にご協力いただいた。記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 武田、田村：粉体および粉末冶金、17(1971), 220
- 2) T. Takeda and K. Minagawa: USP 4624409
- 3) H. H. Hausner: Powder Metallurgy, edited W. Leszynski, Interscience Publisher (1961) 461

Fig.11 EPMIA analysis of inclusions