研究

射出成形による SUS304L 焼結体の機械的性質に及ぼす 焼結条件の影響*

津 田 正 夫**, 京 極 秀 樹***

Masao Tsuda and Hideki Kyogoku: Effect of Sintering Conditions on the Mechanical Properties of SUS304L Sintered Powder Made by Injection Moldings.

The effect of sintering conditions on the mechanical properties of SUS304L stainless steel sintered powder made by injection moldings has been studied. Specimens were made of SUS304L with $9\ \mu\text{m}$ in average diameter which was sintered at temperatures of 1573 K to 1673 K with the holding period of 1.8 ks to 14.4 ks in vacua of 1 Pa, then they were cooled in evacuated or nitrogen gas atmosphere. The higher the sintering temperature, and the longer the holding period at the elevated temperature, the greater the density of the sintered specimen. An example of this was greater than 98%. Specimens cooled in vacua gave the tensile strength of 520 MPa and the maximum hardness was given at the sintering temperature of 1623 K, regardless of the holding period. The mechanical strength of a sintered SUS304L specimen cooled in vacua was comparable with a specimen which was melted and cast. The specimens cooled in nitrogen gas yielded higher strengths and hardnesses possibly due to the nitride formation on the surface.

(Received August 1, 1990)

I 結 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る射出成形法が注目されている¹⁾。しかし、ステンレス鋼粉を用いた射出成形法についての報告は非常に少ない。成形及び脱脂条件については、武川²⁾、笠原³⁾により、また、焼結体の機械的性質については、黒田⁴⁾により報告されているにすぎず、焼結条件が焼結体の機械的性質に及ぼす影響について系統的に報告したものはない。

本研究では、最も一般的に使用されている金属材料のうちステンレス鋼 SUS304L の合金粉末を用いて、射出成形により作製した焼結体の機械的性質に及ぼす焼結条件、すなわち焼結温度、保持時間及び冷却雰囲気の影響について検討した。

II 実験方法

II-1 試料作製方法

実験には、Photo. 1 に示す水アトマイズ法で製造された平均粒径約 $9\ \mu\text{m}$ の SUS304L の粉末を用いた。この粉末と樹脂を混練した後、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 及

び 1673 K の 3 条件、保持時間は 1.8 ks、3.6 ks、7.2 ks 及び 14.4 ks の 4 条件とした。また、冷却雰囲気は、真空冷却及び窒素ガス冷却の 2 条件とした。

Photo. 1 Scanning electron micrograph of SUS304L powder.

Fig. 1 Dimensions of metal mold for tension test pieces.

* 平成元年11月本協会秋季大会にて発表、平成2年8月1日受理。

** キングインベスト (株), 〒720 福山市御幸町中津原1812.

*** 広島県立東部工業技術センター, 〒721 福山市東深津町3-232-6.

II-2 試験方法

焼結体の相対密度はアルキメデス法により測定した。引張試験は Fig. 1 に示す金型により作製した引張試験片を用いてインストロン型引張試験機により行った。硬さ試験はロックウェル硬さ試験機により行った。組織観察は10%しゅう酸液中で電解腐食した後、金属顕微鏡により行った。

III 実験結果及び考察

III-1 焼結温度及び保持時間の影響

Photo. 2 に焼結温度及び保持時間に対する空隙形状の変化を示す。渡辺⁵⁾ は焼結過程を3段階に分けている。

これを当てはめると、焼結温度 1573 K の場合には、空隙形状は保持時間によらず不規則な形状のままであるので、この段階は焼結過程の第2段階に当たる。1623 K の場合には、保持時間が長くなるほど空隙の球状化が進んでおり、焼結過程の第2段階から最終段階である第3段階に変化している。1673 K の場合には、1.8 ks の保持時間で既に空隙は球状化し、空隙の消失及び成長が起こっており、焼結段階の最終段階に当たる。このように、焼結段階の最終段階で生じる空隙の球状化、消失さらには成長といった変化により初めて生じる焼結体の緻密化は、保持時間より焼結温度に大きく影響を受けている。

Photo. 3 に焼結温度及び保持時間に対する組織の変化

Photo. 2 Variations of the residual pores in SUS304L compacts sintered and cooled in vacua against sintering temperature and annealing time.

Photo. 3 Variations of the microstructure in SUS304L compacts sintered and cooled in vacua against sintering temperature and annealing time.

を示す。いずれの焼結温度に対しても、結晶粒は保持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。このように、結晶粒の成長は保持時間ならびに焼結温度の両方に影響される。

Fig. 2 に真空冷却した場合の焼結温度及び保持時間に対する相対密度の変化を示す。相対密度は、焼結温度が上昇するほど、また、保持時間が長くなればなるほど高くなっており、最大98%の値が得られている。このような変化は Photo. 2 に示した空隙の形状の変化に対応している。

Fig. 3 に真空冷却した場合の焼結温度及び保持時間に対する引張強さの変化を示す。引張強さは焼結温度が上昇するにしたがって増加している。また、保持時間が長ければ長いほど、その値は高くなっている。焼結温度 1673 K の場合では、保持時間 3.6 ks、7.2 ks 及び 14.4 ks の場合の引張強さにはほとんど差がなく、ほぼ 520 MPa で飽和状態となっている。これは焼結温度 1673 K においてはすでに焼結過程の最終段階となっているため

Fig. 2 Variations of the relative density of SUS304L compacts sintered and cooled in vacua against sintering temperature and annealing time.

Fig. 3 Variations of the tensile strength of SUS304L compacts sintered and cooled in vacua against sintering temperature and annealing time.

である。保持時間 1.8 ks の場合の引張強さは、Photo. 2 及び 3 に示したように、空隙及び結晶粒とも成長段階にあるため、焼結温度 1673 K においても増加傾向にある。

Fig. 4 に引張強さと空隙率の関係を示す。いずれの保持時間においても空隙率の減少に伴い引張強さは増加している。保持時間 1.8 ks 及び 3.6 ks の場合には引張強さは曲線的に変化しており、その増加の割合は大きい。保持時間 7.2 ks 及び 14.4 ks の場合には増加の割合は小さい。これは上述したように、保持時間が短い場合には焼結過程は第 2 段階にあるので空隙率だけでなく空隙形状及び形態といった組織も引張強さに影響したためと考えられる。保持時間が長い場合にはすでに焼結過程は最終段階にあり、空隙は球状化しており安定した組織となっているため引張強さは空隙率にあまり影響を受けなかったと考えられる。黒田⁹は引張強さと空隙率の関係を指数関数で表しているが、この図に示すように、保持時間により引張強さと空隙率の関係は異なっている。また、保持時間 14.4 ks の場合の空隙率は 7.2 ks の場合より小さい、すなわち相対密度は大きい。引張強さはわずかに小さい値となっている。これは、加藤¹⁰が述べているように、焼結時間あるいは保持時間の増加に伴い酸化物の介在物が炭素により還元されて減少したためと考えられる。

Fig. 5 に真空冷却した場合の焼結温度及び保持時間に対する伸びの変化を示す。伸びは、焼結温度 1573 K から 1673 K、保持時間 1.8 ks から 14.4 ks の間では増加傾向にあり、焼結温度 1673 K、保持時間 14.4 ks では約 57%の値を示している。このように焼結体の伸びが増加傾向にあるのは、Photo. 2 及び 3 に示すように空隙が球状化し、結晶粒が成長したためと考えられる。

Fig. 6 に真空冷却した焼結温度及び保持時間に対する硬さの変化を示す。硬さは、いずれの保持時間に対しても焼結温度 1623 K において最大値をとっている。保持時間 1.8 ks の場合にはその変化は小さいが、保持時間 3.6 ks、7.2 ks 及び 14.4 ks の場合には大きく変化してい

Fig. 4 Relation between the porosity and the tensile strength.

る。ここで、硬さの値は 3.6 ks, 7.2 ks, 14.4 ks の順に大きな値となっている。これは、Photo. 2 及び 3 に示した空隙形状の変化及び結晶粒の大きさの変化に対応している。すなわち、保持時間が 1.8 ks と短い場合には充分に

Fig. 5 Variations of the elongation of SUS304L compacts sintered and cooled in vacua against sintering temperature and annealing time.

Fig. 6 Variations of the hardness of SUS304L compacts sintered and cooled in vacua against sintering temperature and annealing time.

焼結が進んでおらず、空隙量も多いため硬さの値が小さい。また、逆に焼結温度が高く保持時間も長い場合には結晶粒が大きく成長しているため、硬さが低下したと考えられる。黒田⁴⁾は、保持時間 18 ks で 1273 K から 1573 K の間で実験を行い、1400 K 近傍で硬さの値が最大となることを示している。本実験で得られた焼結条件とは異なるが、同様の傾向を示している。彼らは、この理由を SiO_2 等の介在物の影響としている。Photo. 4 に焼結温度 1623 K で 7.2 ks 保持して窒素ガス中で冷却した場合の走査電子顕微鏡写真と粒界部の元素分析結果を示す。これから分かるように、本実験においても酸化物 SiO_2 が存在している。しかし、これは他の焼結条件においても存在している。したがって、硬さが最大値を有する理由は、酸化物の介在の影響もあるが、空隙形状及び結晶粒の大きさによる影響の方が大きいと考えられる。

以上のように、得られた機械的性質を溶製材 SUS304L の JIS 規格 (G4303) の値と比較すると、かなり広い範囲で適切な焼結温度及び保持時間を選択すれば溶製材に匹敵する機械的性質を有する焼結体を得ることができる。

III-2 冷却雰囲気の影響

Photo. 5 に焼結温度 1673 K で 7.2 ks 保持して (a) 真空冷却および (b) 窒素ガス冷却した場合の試料の表面近傍の組織を示す。これらは、いずれも 10% しゅう酸液中で約 20 秒間電解腐食を行った場合の組織である。これから分かるように、真空中で冷却した場合に比べて窒素ガス中で冷却した場合には、表面近傍の粒界が大きく腐食されている。Photo. 4 に示すこの粒界の元素分析結果から窒素の存在が確認される。従って、窒素ガス中で冷却した場合には表面近傍の粒界が窒化されることが分かる。

Fig. 7 に窒素ガス冷却した場合の焼結温度及び保持時間に対する相対密度の変化を示す。窒素ガス冷却した場合にも、真空冷却した場合と同様に相対密度は焼結温度の上昇及び保持時間の増加により高くなっており、各焼

Photo. 4 Scanning electron micrograph of SUS304L compacts sintered and cooled in N_2 gas and X-ray energy dispersive analysis.

Photo. 5 Microstructures of SUS304L compacts annealed at 1623 K for 7.2 ks.

Fig. 7 Variations of the relative density of SUS304L compacts sintered in vacua and cooled in N₂ gas against sintering temperature and annealing time.

Fig. 8 Variations of the tensile strength of SUS304L compacts sintered in vacua and cooled in N₂ gas against sintering temperature and annealing time.

結条件ともほぼ同じ相対密度の値を示している。したがって、相対密度は冷却雰囲気にはほとんど影響されないと考えられる。

Fig. 8 に窒素ガス冷却した場合の焼結温度及び保持時間に対する引張強さの変化を示す。引張強さは真空冷却した場合と比較すると、焼結温度の上昇に伴い増加する傾向は同様であるが、増加の割合が非常に大きい。引張強さは 1673 K において、真空冷却では 520 MPa 近傍で飽和しているが、窒素ガス冷却では最大 600 MPa まで上昇している。

Fig. 9 に窒素ガス冷却した場合の焼結温度及び保持時間に対する伸びの変化を示す。伸びは焼結温度が高くなるほどその割合が大きくなっており、焼結温度 1673 K で 14.4 ks 保持した場合には、約 45% の値を示している。真空冷却した場合と比較すると、伸びは全体的に 10% 程度低い値となっている。このように引張強さが増加し、逆に伸びが低下したのは、Photo. 5 に示したように試料表面の粒界が窒化されたためと考えられる。

Fig. 10 に窒素ガス冷却した場合の焼結温度及び保持時間に対する硬さの変化を示す。硬さは真空冷却した場合と同様に 1623 K 近傍で最大となる傾向を示しており、真空冷却した場合と比較すると全体的に HRB で 10 程度高い値となっている。また、特に真空冷却では低い値であった保持時間 1.8 ks が最も高い値となっている。これは表面の窒化が大きく影響していることの証左である。

以上のように、冷却雰囲気に窒素ガスを用いた場合には、表面が窒化されるため、真空中で冷却した場合に比べて引張強さ及び硬さは増加し、伸びは低下するなど機械的性質が大きく変化する。

Fig. 9 Variations of the elongation of SUS304L compacts sintered in vacua and cooled in N₂ gas against sintering temperature and annealing time.

Fig. 10 Variations of the hardness of SUS304L compacts sintered in vacua and cooled in N_2 gas against sintering temperature and annealing time.

IV 結 言

ステンレス鋼 SUS304L の粉末を用いて射出成形法により作製した焼結体の機械的性質に及ぼす焼結条件の影響について検討した。得られた結果は次のとおりである。
(1) 焼結温度は焼結体の相対密度及び機械的性質に最も大きな影響を与え、引張強さ及び伸びは 1673 K 近傍で

ほぼ飽和する傾向を示した。また、硬さは 1623 K で最大となる傾向を示した。

(2) 保持時間は焼結温度と同様に焼結体の相対密度及び機械的性質に大きな影響を与え、保持時間が長くなるほど相対密度に対する引張強さの増加の割合は小さくなる。

(3) 射出成形法による焼結では適切な焼結温度及び保持時間を選択することにより、溶製材の JIS 規格に匹敵する機械的性質を得ることができる。

(4) 冷却時に窒素ガスを用いると表面が窒化され、引張強さ及び硬さは上昇するが、伸びは低下するため、溶製材の JIS 規格に合う機械的性質を得るには真空冷却の場合に比べて、焼結温度を高くかつ保持時間を長くする必要はある。

なお、本研究を行うに当たり御指導戴きました京都市工業試験場斉藤勝義博士ならびに広島大学工学部黒木英憲教授に深謝の意を表します。また、実験に御協力戴きました広島県立西部工業技術センター土取功研究員に深謝の意を表します。

文 献

- 1) 加藤：素形材, 28 [10] (1987), 1.
- 2) 武川：粉体および粉末冶金, 35 (1988), 641.
- 3) 笠原, 大山, 金子, 岩崎, 寒川, 斉藤：粉体および粉末冶金, 36 (1989), 178.
- 4) 黒田, 泉, 砂田, 深浦：材料, 38 [430] (1989), 772.
- 5) 渡辺：第 6 回最新の粉末冶金技術講座テキスト, (1988), 30.
- 6) 加藤, 草加：粉体および粉末冶金, 23 (1976), 11.

新 入 正 会 員

(平成 3 年 4 月 1 日現在)

氏 名	卒業学校	卒業 年次	会 員 年 号	専 門	勤 務 先	現 住 所
三宅 雅也	横浜国大	65	162047	セラミックス	664 伊丹市昆陽北1-1-1 住友電気工業㈱伊丹研究所 0727-81-0615	565 豊中市新千里西町2-222-305 06-834-2747
宮 沢 肇	東京電機大	44	162048	レーザー加工	345 埼玉県南埼玉郡宮代学園台4-1 日本工業大学機械工作センター 0480-34-4111	278 野田市岩名2-40-11 0471-29-4633
森 俊道	九大	39*	165028	金属材料	050 室蘭市仲町12 新日本製鉄㈱中央研究本部室蘭技術研究部	050 室蘭市知利別町4-14-1 0143-45-8232
森本 直之	愛媛大	60	165029		664 伊丹市奥畑4-1 金井重要工業㈱研究開発部 0727-81-0051	666-01 川西市新田字城山316-1-206 0727-92-2852
山本 潤一	東京理大	60	171105	金属材料の熱処理表面改質	380 長野市若里188 長野県工業試験場機械金属部 0262-26-2812	380 長野市箱清水1519 0262-34-7146
山崎 幸子	福井大	44	171106	繊維化学	910 福井市川合鷺塚町61字北稲田10 福井県工業技術センター企画指導課 0776-55-0664	913 福井県坂井郡三国丁北本町4-4-13 0776-82-0509