ステンレス鋼粉の焼結促進に対するフラックス添加の効果

韓 剛^{☆1}, 多田 充伸^{☆2}, 黒木 英憲^{☆3}, 篠崎 賢二^{☆3}^{☆1} 広島大学大学院, 〒739 東広島市鏡山1-4-1. ^{☆2} 広島大学大学院〔(現) 日本製紙㈱〕.^{☆3} 広島大学工学部第一類, 〒739 東広島市鏡山1-4-1.Effect of Flux Addition on Enhancement of Sintering
in Stainless Steel Powder CompactsGang Han^{☆1}, Mitsunobu Tada^{☆1}, Hidenori Kuroki^{☆3} and Kenji Shinozaki^{☆3}^{☆1} Graduate School, Hiroshima University, Kagamiyama, Higashi-hiroshima 739. ^{☆2} Graduate School, Hiroshima Univ., [Present Address: Nippon Paper Industries Co.]. ^{☆3} Dept. Mechanical Engineering, Hiroshima Univ., Kagamiyama, Higashi-hiroshima 739.

Received February 6, 1995

SYNOPSIS

The sintering of stainless steel powder (-100 mesh water-atomized SUS316L powder) compacts by use of fluxing has been tried. As a result, it was found that the sintering was activated noticeably by the addition of a small amount of flux. A sintered density of 94.5% was achieved with a 2mass% of Na₂B₄O₇ as the flux for a compact having a green density of 77.2% by sintering it at 1620K for 60min in vacuum. Without the flux, a compact sintered in the same conditions had a density of 85.4%. We think the enhancement of the sintering is associated with the removal of oxide from the surface of the steel particle and the liquid phase sintering following the formation of a Fe-Cr-B eutectic liquid. The flux became a slag including SiO₂, MnO and Na₂O in the spherical pores during sintering.

KEY WORDS

stainless steel powder, surface oxide, flux, activated sintering, liquid phase sintering.

1 緒 言

ステンレス鋼は高濃度のクロムの外, 脱酸材としてシリコンとマンガンもある程度含有している。そのため, Ferriss¹⁾の表面分析結果によれば, 316L ステンレス鋼アトマイズ粉末の表面には, SiO₂, Cr₂O₃, Fe₂O₃の酸化膜がある。また, Olefjordら²⁾によるフェライト系ステンレス鋼アトマイズ粉末の表面分析でも, SiO₂, MnO, Cr₂O₃, Fe₂O₃からなる酸化膜層が平均15nm程度確認されている。これらの原料粉を用いる粉末冶金部品を工業的に焼結する際, 真空中または還元雰囲気中では, Cr₂O₃及びFe₂O₃は

蒸発或いは還元による除去が容易である。しかし, SiO₂やMnOのような酸化膜の除去は困難と言われている^{3, 4)}。このような酸化膜の存在は, 粒子間の接点領域に金属ネックを成長させる上で障害になる。しかも, オーステナイト系ステンレス鋼粉単独の圧粉体は, 一般的な鉄系機械部品に用いられる1400K付近の焼結温度では γ 単相であるため, 元素の拡散が遅く, その点からも高密度の焼結体を得ることが難しい。

オーステナイト系ステンレス鋼粉の焼結促進方法として, 焼結温度と合金成分の調整による(γ/δ)

Table 1. Composition and size distribution of water-atomized SUS316L powder.

element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
mass%	0.015	0.81	0.20	0.020	0.008	12.87	16.92	2.04
mesh	+100	-100 +145	-145 +200	-200 +250	-250 +350	-350		
mass%	0.1	10.0	19.7	10.4	22.5	37.3		

二相域焼結⁵⁻⁷⁾や、低融点液相を発生させる成分を添加する液相焼結⁸⁻¹⁰⁾がよく知られている。しかし、酸化膜の障害作用を低減、消滅させる方向の研究例は、黒鉛を加えて酸素をCOガスとして除去するもの⁴⁾以外、殆ど見当たらない。炭素の利用は、オーステナイト系ステンレス鋼の場合、粒界腐食につながる恐れがあり、好ましくない。

他方、ろう付では、母材とろう材とのぬれ性を向上させるため、酸化物に対して高い反応性を持つフラックスを使い、母材表面の酸化物を溶解して接合を実現している¹¹⁾。この方法を利用すれば、金属粉末でもフラックスの添加によって表面酸化膜を取り除き、清浄な粉末粒子同士の焼結が可能と思われる。しかも、粉末冶金部品はもともと多孔質であり、気孔に残るスラグが化学的に安定であれば材料特性には必ずしも悪影響を生じないであろう。既にLundらは、炭酸塩フラックスを添加した場合に、鉄-黒鉛系材料の浸炭を促進する効果¹²⁾を報告している。また、Fe-Si系材料の焼結時に、シリコン粒子表面の酸化膜の除去とシリコンの拡散合金化を促進する効果¹³⁾も報告している。

そこで、オーステナイト系ステンレス鋼粉に、ろう付用フラックスとして一般的なホウ酸ナトリウムを添加して効果を調べたところ、焼結緻密化を大幅に促進できることが分かった。この結果を受け、本研究では、焼結密度に及ぼすフラックス添加量と焼結条件の影響を調べている。

2 実験方法

原料粉末として、-100meshのSUS316L粉末（大同特殊鋼(株)製）を用いた。同社による成分と粒度分布の測定値をTable 1に示す。フラックスは市販の試薬 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ （片山化学工業(株)製）である。これを、結晶水を含まない $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ として所定量になるように、例えば1mass%の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ にするためには1.89mass%の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を秤量し、蒸留水に溶

解して鋼粉に加えた。そして攪拌しながら470Kに加熱し、加えた水と結晶水の一部を蒸発させた。残留水分はホウ酸ナトリウム添加量に対して45mass%であり、全部が結晶水として存在しているとすれば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に対してほぼ $5\text{H}_2\text{O}$ に相当する。なお、熱重量測定によれば、この残留水分は成形後の脱ろう中に70%が蒸発し、さらに焼結時の1014Kまでの加熱で残りも蒸発する。

これらの混合粉末を、ステアリン酸で型壁潤滑した金型で600MPaで圧縮し、5mm立方の圧粉体を作製した。その後、770Kに保持した分解アンモニア雰囲気炉で30min脱ろうし、アルゴン雰囲気または真空中（ $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ）で焼結温度や焼結時間を変えて焼結を行った。焼結中の加熱と冷却速度は10K/minを基本としたが、一部には特に記しているように水冷したものもある。

以上の手順で得られた焼結体の密度をアルキメデス法で測定し、さらにその焼結体の中央部を切断して研磨後、組織を観察した。この際、組織の定量的評価には画像解析装置（ピラス(株)製、LA-500型）を用いた。なお、焼結密度はSUS316L鋼の理論密度の 8.06Mg/m^3 に対する相対密度として表示した。

3 実験結果

3.1 フラックス添加による粉末の圧縮性の変化

圧粉密度とフラックス添加量の関係をFig. 1に実線で示す。これによると、圧粉密度はフラックス量1mass%付近まではほぼ一定しているが、それ以上添加すると減少する。なお、ステンレス鋼とホウ酸ナトリウムの混合粉について、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の密度を 1.81Mg/m^3 として¹⁴⁾、後述の混合則で期待される圧粉密度を計算し、結果を破線で併示している。

3.2 緻密化に及ぼすフラックスと焼結雰囲気の影響

Fig. 2に示すのは、焼結密度に及ぼすフラックス添加量と焼結雰囲気の影響である。同図によると、密度はフラックス無添加より増加する傾向になって

Fig.1 Effect of flux addition on green density.

Fig.2 Effect of flux addition and atmosphere on density of compacts sintered for 60min and cooled slowly.

Fig.3 Effect of sintering temperature on density and phase ratios of compacts sintered for 60min in vacuum, and cooled slowly(a) or quenched in water(b).

いる。まず1520Kでは、真空とアルゴンガス雰囲気
の両方ともほぼ同じ挙動をする。焼結密度は1~
2mass%フラックス添加によって増加するが、2mass%
と4mass%の添加では殆ど変わらない。次に1620Kで
は、真空中でフラックス添加量2mass%ぐらいの場合

Fig.4 Effect of sintering time on density of compacts pressed with 2mass% of flux, sintered in vacuum and cooled slowly.

に焼結密度が最大になり、2mass%を越えると小さな
密度減少になる。それに対しアルゴンガス雰囲気で
は、密度がフラックス添加量1mass%で最大になり、
1mass%を越えると大幅に減少する。しかも、真空で
は94.5%の最高密度を得ているが、アルゴンでは90%
を越えない。雰囲気の影響を比べると、アルゴンガ
ス雰囲気の焼結密度の最大値は真空のそれより小さい。
従って、以後の焼結はすべて真空中で行っている。

Photo.1 SEM micrographs on sections of compacts sintered at different temperatures for 60min in vacuum, cooled slowly and etched in Marble's Reagent.

a:1030K b:1070K c:1270K d:1470K

e:1490K f:1620K g:1620K

a ~ e:with 2mass% Na₂B₄O₇ g:without flux

3.3 緻密化に及ぼす焼結温度の影響

焼結密度に及ぼす焼結温度の影響をFig. 3(a)に示す。同図のフラックス無添加の場合、焼結温度の上昇に連れて真空中60min焼結の密度は少しずつ増加するが、実験した最高温度1640Kで86%程度である。それに対し、2mass%添加した場合の密度は1270K以下では殆ど増加しないが、1270Kを越えると勾配が大きくなる。特に1470Kを越えると密度が著しく増加し、1620K付近で94.5%の最大値を得ている。

3.4 組織に及ぼす焼結温度の影響

以上の密度変化は焼結体の組織変化によく対応している。フラックスを2mass%加え、真空中で焼結温度を変えて60min焼結した場合の組織をPhoto. 1に示す。Na₂B₄O₇の融点は1014K⁽⁵⁾であり、1014K以上でフラックスは液相になり、ステンレス鋼粉粒子の表面を覆うはずであるが、Photo. 1(a)に見るように、1030Kで鋼粉粒子の表面に特別の相は認められない。しかし、(b)の1070Kで、鋼粉粒子表面にわずかに粒状物(矢印で示す)が観察され、その粒状物が焼結温度の上昇に連れて増加する。しかも、(c)のように鋼粉粒内で0.2μm以下の細かい分散粒子になっているものと、粒界で数μmの大きさになっているものが見える。

1470Kまで昇温すると(d)のように粒内の細かい粒子が消え、粒界の大きい粒状物が多くなる。この段階までに結晶粒は成長し始めるが、気孔の量には大きな変化は見られない。さらに温度を上げると、(e)の1490Kのように粒状物と気孔が急激に減少し、また気孔の球状化と気孔及び結晶粒の粗大化が進み、矢印で示すように結晶粒子間に膜状の新たな相が出現し始める。この傾向は昇温と共に一層強まり、1620Kの(f)のように、くさび型に結晶粒子間に食い込む共晶状組織の出現及び粒状物と気孔の減少、結晶の著しい粗大化が進む。(f)の組織は、ステンレス鋼のマトリックスと共晶状部分の外は、フラックスだけが残って気孔は消滅しており、最高密度到達に対応している。

次報で述べるが、EPMA観察などによれば、白い粒状生成物はCr₂Bであり、膜状相及び共晶状部分はCr-Fe-Bを主としてMo, Niも含む多元系液相である。マトリックスの変化と同時に、添加したフラックスがシリコン、マンガンとナトリウムの複合酸化物か

らなるスラグに変わることも確認している。一方、フラックス無添加の方は、同じ1620K-60minでも(g)のように緻密化が進んでいない。

組織変化は、画像解析によって定量化すれば、密度変化との対応が一層よく分かる。Fig. 3(b)は、各温度で60minの焼結後に水冷した試料について、空隙を除いたステンレス鋼部分全体の中で、Cr₂B粒状物とCr-Fe-B多元系液相の占める面積率を示す。これによると、1070Kを超える温度でCr₂Bが多く生成し、その量は1270K~1470Kで4~5%とほぼ一定値を保ち、1490K以上で急激に減少する。このCr₂Bの減少と入れ替りに多元系合金液相が発生し、温度の上昇と共に3%近くまで増加する。

3.5 緻密化に及ぼす焼結時間の影響

焼結時間による密度の変化を求めてFig. 4を得た。フラックスを2mass%添加した場合、真空焼結による緻密化が焼結温度までの加熱途中に著しく進んでおり、保持時間の延長は緻密化に影響が小さい。低い温度の1520Kでは、焼結時間が0minから120minまで長くなれば、密度が83%から89%まで増加するが、実はその前の1520Kまでの加熱過程だけでも、密度は圧粉体の77%から83%まで増加している。また、1620Kで焼結する場合は、加熱過程だけで密度が93%を超え、その後に焼結時間が0minから60minまで増加しても、密度の増加は極く僅かである。後者では時間が120minまで延びれば、密度はかえってやや減少する傾向にある。

4 考 察

4.1 フラックス添加と粉末の圧縮性

Fig. 1に示すように、フラックスの添加によって圧粉密度が減少する。この密度減少は、低密度のフラックスがある体積を占めることの効果を含んでいるはずである。フラックスを含む圧粉体の密度は、無添加圧粉体の密度とフラックスの密度から混合則で与えられるとすれば、次のようになる。

$$\rho = \frac{\rho_s \rho_f}{\rho_f + (\rho_s - \rho_f) 1.45X / 100} \quad (1)$$

ここで ρ はNa₂B₄O₇をXmass%(Na₂B₄O₇・5H₂Oを1.45X mass%)添加した場合の圧粉密度、 ρ_f はNa₂B₄O₇・5H₂Oの理論密度で1.81Mg/m³、 ρ_s はフラックス無添加の

Photo.2 SEM micrographs on polished sections of compacts pressed with 2mass% Na₂B₄O₇, sintered at 1620K for 60min in vacuum(a) and in Ar(b), and cooled slowly.

場合の同じ圧縮条件下の圧粉密度で、Fig. 1によると6.38Mg/m³である。この式の計算結果（Fig. 1破線）に比べて、実測した圧粉密度（Fig. 1実線）の方が高い。しかも、二つの線の差がフラックス添加量の増加に連れて大きくなる。これは、フラックスが粉末粒子間の摩擦を減少させ、充填密度を上げる効果を発揮するためと考えられる。

つまり、フラックスの添加が圧粉密度に影響する機構は二つに分けられる。一つはフラックス自身の密度が低いために、混合圧粉体の密度を減少させる効果、もう一つは粉末粒子間で潤滑材の役目をし、密度を上昇させる効果である。フラックス量の増加に連れて基本的には圧粉密度が減少する中で、潤滑効果が緩やかに増大し、実測密度が計算値から大きく離れるようになるのであろう。

4.2 焼結過程に及ぼす温度の影響

密度及び組織の変化によれば、1030Kではフラックスが熔融しても鋼粉と反応せず、1070K付近で反応が始まってCr₂B粒状物が生じている。ホウ化物の生成は表面酸化膜の除去に伴って起こると思われるが、広範に反応が認められるのは1270K以上である。粒状物が接近した鋼粉粒子の間で生じた場合、両方の鋼粉粒子に架橋し、一種の焼結ネックの形になっているものが見受けられる。この粒状物が増加する1470Kまでの範囲で、フラックス無添加材に比べて添加材の緻密化傾向が少し大きくなるから、粒状物がネックとして焼結促進効果を発揮している可能性がある。

次報で詳しく述べるが、Cr₂Bの生成とフラックス中へのシリコンとマンガンの集中は、フラックスが鋼粉表面の酸化膜を溶解し、さらに鋼粉本体と接触して、次の諸反応を起こすことによると考えられる。

ここで[]は鋼中に固溶している元素、()はフラックス或いはスラグの成分を示す。

次に1470Kから1490Kへのわずか20Kの昇温で、粒状物及び気孔の減少、気孔の球状化、気孔及び結晶粒の粗大化、そして膜状相の出現という全般的組織変化が、急激に起こっている。1620Kで見られる共晶状組織は、結晶粒子間にくさび型に食い込む形になっており、焼結時に現れる液相の特徴¹⁶⁾をよく示しているが、この液相が既に1490Kで現れたのであろう。液相の発生は、初めに生じたCr₂Bがステンレス鋼マトリックスと反応し、Fe-Cr-Bを主としてNi, Moも含む多元系共晶液相を生成する現象と考えられる。1470Kを超える温度で、液相の増加と最も大幅な緻密化が対応しているので、緻密化に及ぼすフラックス添加の主な効果は、多元系液相を発生させ、一般的液相焼結機構を働かせたことであると思われる。それによって粒子の再配置が進んだはずで

ある。

4.3 緻密化に及ぼす焼結雰囲気の影響

真空では、フラックス量2mass%の1620K-60min焼結で最高密度の94.5%を得る。他方、アルゴン雰囲気では、同じ1620K-60min焼結でフラックス量1mass%を越えると密度が大幅に減少し、実験した範囲で90%を越えることがない。これは閉鎖気孔が消滅するかどうかによる差と考えられる。Photo. 2は、真空とアルゴン雰囲気、1620K-60min焼結した2mass%フラックス試料の組織である。これによると、真空の焼結体がステンレス鋼マトリックスとフラックスが変化したスラグから成って、気孔が殆ど残っていないのに対し、アルゴンで焼結すれば、マトリックス中にスラグと気孔の両方が明らかに存在している。真空の場合は、焼結の後期に生じる閉鎖気孔の消滅に障害はないが、アルゴン雰囲気では、閉鎖気孔の中にアルゴンガスが残留して除去できないため、気孔が残留してしまう⁷⁾と考えられる。

フラックスの量の増大は、焼結を促進する一方で閉鎖気孔の形成をも促進し、アルゴン雰囲気焼結での密度上昇を妨害する。さらにフラックスは、焼結後スラグに変わって焼結体中で体積を占めることによって、密度上昇を妨害する。このように、フラックス添加は密度上昇に相反する働きをするため、添加量がある限度を越えると到達密度が減少し、その限界添加量は、1620K-60min焼結の場合に真空では2mass%、アルゴンガスでは1mass%である。

5 結 論

SUS316Lステンレス鋼粉に $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ をフラックスとして添加し、焼結促進効果を調べて次の結果を得た。

1. ステンレス鋼粉粒子の間の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の存在は、潤滑剤の役目をして粉末の圧縮性を改善するが、低密度のフラックスの添加は、他方で圧粉体の密度を減少させる。添加量が多すぎれば、この二つの相反する要因の中で後者の効果が大きくなり、成形密度を減少させる。

2. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の添加は、焼結密度を大幅に増加させ、2mass%添加の真空焼結では相対密度が94%を越える。この密度が100%にならないのは、生じたスラグが体

積を占めるためである。

3. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 添加による焼結促進に最も大きく寄与しているのは、多元系合金液相の発生に伴う一般的な液相焼結機構であろうと考えられる。

文 献

- 1) D.P.Ferriss: The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, 19(1983) 11.
- 2) I.Olefjord and L.Nyborg: Powder Metallurgy, 28(1985) 237.
- 3) 森岡恭昭, 渡辺侑尚, 若林章治: 粉体および粉末冶金, 13(1966) 136.
- 4) R.M.Larsen and K.A.Thorsen: Powder Metallurgy, 37(1994) 61.
- 5) 武田 徹, 田村皖司: 粉体および粉末冶金, 17(1971) 220.
- 6) R.L.Sands and J.F.Watkinson: Powder Metallurgy, 5(1960) 85.
- 7) 韓 剛, 神垣郁文, 黒木英憲: 粉体粉末冶金協会春季大会講演概要集, (1994) 206.
- 8) A.Tiziani, A.Molinari, L.Fedrizzi, A.Tomasi and P.L.Bonora: Powder Metallurgy, 32(1989) 118.
- 9) W.F.Wang: Powder Metallurgy, 35(1992) 281.
- 10) 鎌田政智, 中山雅樹, 徳永洋一: 粉体および粉末冶金, 38(1991) 529.
- 11) 鈴木春義: 最新溶接工学, コロナ社, (1960) 386.
- 12) Y.Tanaka and J.A.Lund: The International Journal of Powder Metallurgy, 22(1986) 73.
- 13) J.A.Lund, Y.Tanaka and X.Qu: The International Journal of Powder Metallurgy, 24(1988) 301.
- 14) 玉虫文一ら: 岩波理化学辞典 第3版, 岩波書店, (1978) 1260.
- 15) R.C.Weast and M.J.Astle: CRC Handbook of Chemistry and Physics, Edition 61st, CRC Press Inc., (1980-1981) B-146.
- 16) R.M.German: Powder Metallurgy Science, 2nd edition, Metal Powder Industries Federation, (1994) 274.