研 究

シリコンを含む P/M 二相ステンレス鋼の機械的性質と耐食性

鎌田 公一^{☆1}, 中村 満^{☆2}, 吉田 敏裕^{☆1}^{☆1} 岩手県工業技術センター, 〒020 盛岡市飯岡新田3-35-2. ^{☆2} 岩手大学工学部, 〒020 盛岡市上田4-3-5.

Mechanical Properties and Corrosion Resistances of P/M Two-phase Stainless Steels with Silicon

Koichi Kamada^{☆1}, Mitsuru Nakamura^{☆2} and Toshihiro Yoshida^{☆1}^{☆1} Iwate Industrial Research Institute, 3-35-2 Iikashinden, Morioka 020.^{☆2} Fac. Eng., Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020.

Received August 17, 1995

SYNOPSIS

Influence of the addition of silicon on mechanical properties and corrosion resistances of P/M austenitic stainless steels was investigated by means of microstructural examinations, calorimetric analysis and X-ray analysis. Silicon addition to P/M austenitic stainless steels makes the sintering in the duplex structure of austenite (γ) and ferrite (α) possible by the liquid phase sintering with a eutectic liquid. For example, addition of 4mass% Si results in the formation of about 40vol% of ferrite. Tensile strength of sintered steels increases with increased silicon content, and the maximum strength (940MPa) was obtained in the steel with 4mass%Si which was sintered for 3.6ks at 1623K. On the other hand, elongation of sintered steels tends to increase with rising sintering temperature. The maximum elongation (47.5%) was obtained in the steel with 2mass%Si which was sintered for 3.6ks at 1673K. The sintered steel with 2mass%Si was found to have excellent corrosion resistance in a boiling solution of 65% HNO₃. The corrosion rate of the steel was very small in comparison with the sintered SUS304L steel, but it was three times larger than that of a SUS304L steel produced by ingot metallurgy. However, further addition of silicon causes a decline in corrosion resistance probably due to a decrease in the green density.

KEY WORDS

addition of silicon, duplex stainless steel, mechanical properties, corrosion resistance, sintered density

1 緒 言

著者らは、これまでにオーステナイト系ステンレス鋼粉末に硼素 (B) およびりん (P) を微量添加することにより、焼結ステンレス鋼の高強度、高延性化および耐食性について検討し各々報告してきた¹⁻³⁾。その結果、従来の焼結ステンレス鋼の機械的性質および耐食性を大きく上回る優れた焼結材料を得ることができた。しかし、溶製ステンレス鋼と比較した場合、機械的性質ではほぼ同等の値が得られるものの、耐粒界腐食性において、特に P 添加

焼結ステンレス鋼は腐食環境下でのアノード反応促進作用により耐食性が劣化することもわかった³⁾。

一方、フェライト相 (α) およびオーステナイト相 (γ) とからなる溶製二相ステンレス鋼は強度がフェライト系、オーステナイト系ステンレス鋼のいずれよりも高く、さらに耐食性においても粒界腐食、孔食、応力腐食割れ等に優れた性質を有していることは広く知られている⁴⁾。

本研究は、オーステナイト系ステンレス鋼粉末にフェライト化促進元素であるシリコン (Si) を添

加し、焼結過程での共晶反応による緻密化挙動を利用し機械的性質を向上を図るとともに、マトリックス中にフェライト相を生成させ組織を二相化することによる耐食性への影響について検討した。

2 実験方法

原料粉末として、-100mesh の水アトマイズステンレス鋼粉²⁾ (大洋洋金属 (株) 製: SUS304L) と添加元素粉として -200mesh のフェロシリコン粉 (福田金属箔粉工業 (株) 製: Fe-Si) を用いた。なお、Si の含有量は 42.8mass% である。これら粉末を V 型混合機を用いて 1.8ks 混合した。混合割合は、Si として 1～4mass% の範囲で 1mass% 間隔で 4 条件とした。次に、得られた混合粉を JIS Z 2550 の引張試験片および腐食試験用として衝撃試験片形状に各々 20g, 40g 秤量し、金型により成形圧力 490MPa で圧縮成形した。圧粉体は真空下 (2Pa 以下) で、昇温速度を 139K/ks、冷却速度を 1073～773K 間で 136K/ks の炉冷とし、焼結温度を 1473～1673K の範囲で 5 条件変化させ、各温度で 3.6ks 保持した。

各条件で得られた焼結体について、引張試験および沸騰 65% 硝酸溶液による粒界腐食試験 (JIS G 0573) を行った。腐食試験は前報³⁾と同様の前処理を行い、浸漬時間を 6, 12, 24, 48h とし試験後の腐食減量を測定した。

各試験でのデータを基に、Si 添加した焼結組織の二相化による影響について検討するため、ミクロ組織観察、焼結過程における示差熱分析 (DTA) および EPMA による面分析および X 線回折による α 相の定量分析等を行った。

3 実験結果

3.1 機械的性質に及ぼす Si 添加量の影響

Fig.1 に引張強さに及ぼす Si 添加量と焼結温度の関係を示す。いずれの Si 添加量においても焼結温度が高いほど高強度となる。また Si 添加量が増加するほどより低温の焼結条件でも高強度を示す。本実験において、4mass%Si、焼結温度 1623K の条件のとき、最大強度 940MPa を得た。これは、ステンレス鋼溶製材よりかなり高い引張強さである。なお 3mass% および 4mass%Si の試料は焼結温度 1673K の条件で溶融変形し、これ以上の温度では良好な形状の焼結体を得られない。

Fig.1 Relation between tensile strength and sintering temperature in P/M stainless steels with silicon.

Fig.2 Relation between elongation and sintering temperature in P/M stainless steels with silicon.

Fig.2 に同様に伸びに及ぼす Si 添加量と焼結温度の影響を示す。いずれの Si 添加量においても焼結温度が高いほど高延性を示し、本実験内において 2mass%Si、焼結温度 1673K の条件で最大 47.5% を得た。しかし Fig.1 で示した引張強さのデータとは異なり Si 添加量の影響は明瞭ではなかった。また、最大伸びを示した 2mass%Si 材でも 1573K 以下の温度では、液相が少ないことや粉末粒子間の焼結が不十分のため低い伸び値であった。

Photo.1 Microstructures of a P/M stainless steel with 2mass%Si.

Photo.1 は伸び値で良好な結果を得た 2mass%Si 材の各焼結温度でのマイクロ組織である。焼結温度 1673K の組織は、ポアが結晶粒界に少なく、かつ球状化しており、Si 添加で生成した α 相と思われる晶出相も均一に分散している。それに対し 1573K および 1623K 焼結のものはポア径が大きく、かつ晶出相は量も少なく局所的に生成しており、焼結温度が低すぎるものと思われた。このことから、高延性化にはマトリックスである母相 γ 相の緻密化とともにポアの減少、晶出相の均一分布が必要であると考えらる。

3.2 Si 添加によるマイクロ組織の二相化のメカニズム

Fig.3 に Si 添加量が異なる焼結体の X 線回折パターンを示す。無添加材では、 γ 相ピークのみであるのに対し、Si 添加材では α 相のピークも認められ、添加量が増加するとその強度も高くなり、Si 添加によるマイクロ組織の二相 ($\gamma + \alpha$) 化が確認される。Fig.4 は X 線回折結果より算出した α 相体積率と Si 添加量の関係を示したものである。焼結温度とは関係なく、Si 添加量の増加とともに α 相体積率は増加し、4mass%Si のとき α 相は約 40% に達する。ただし、焼結温度の影響は Photo.1 に示すように α 相をマトリックス中に均一分布させる作用として認められた。

Photo.2 は、4mass%Si、1623K の条件で焼結した試料の SEM による二次電子線像 (SEI) と面分析結果である。 α 相として晶出した領域に Si および Cr の濃化がみられ、一方 Ni はこれらとは反対に、 γ 相で濃化傾向を示すことがわかる。

Fig.3 X-ray diffraction patterns of P/M stainless steels with silicon. (Cu Target)

Fig.4 Relation between the volume fraction of retained ferrite and silicon contents in P/M stainless steels.

Fig.5 に 1mass%Si を添加した圧粉体の真空中、昇温速度 0.17K/s での DTA 結果を示す。マトリックスと Fe-Si 粉末の共晶反応による融液の生成を示す吸熱ピークが 1522K 近傍に確認された。このことから、焼結過程で α 相生成元素として作用する Si⁴⁾ を多く含む液相にマトリックス (γ) 中の Si

Photo.2 EPMA analysis in a P/M stainless steel with 2mass%Si.

と同様な α 相生成元素であるCr⁴⁾の拡散が進行し、明瞭な α 相の生成に至ったものと考えられる。

3.3 二相化による耐食性への影響

今回腐食試験に供した試料は次のとおりである。まずSi添加材は伸び、強度で各々最大値を示した2mass%Siおよび4mass%Siのものとし、比較材として1523Kで焼結したSi無添加焼結ステンレス鋼（無添加材）と溶製ステンレス鋼（溶製材）を用いた。

Fig.6に浸漬時間と腐食速度の関係を示す。溶製

Fig.6 Relation between corrosion rate and immersion time in the intergranular corrosion test.

Fig.5 Differential thermal analysis curve of a P/M stainless steel with 1mass%Si.

材（SUS304L）が浸漬時間に拘らずほぼ一定の腐食速度を示すのに対し、Siを添加したP/M材はいずれも浸漬の初期段階において溶製材の約5倍の腐食速度を示し、48h経過後は2mass%Si添加材で溶製材の約3倍、4mass%Si添加材では約4倍の腐食速度となり、Si量が増えるほど腐食速度は大きくなる傾向を示した。また、Si無添加のP/M材は試験開始から激しく腐食され、比較不可能であった。

Photo.3は48h経過後の各試験片の腐食表面近傍の断面ミクロ組織である。いずれも特に粒界の優先腐食等によるクラックは認められないが、ポアの存

Photo.3 Microstructures of 4 kinds of stainless steels : Showing cross-sections near the surface of specimens with the intergranular corrosion test.

在が耐食性に重要な影響を与えることが示唆された。すなわち、組織の二相化 ($\alpha + \gamma$ 相) よりも、焼結密度の向上 (ポアの減少) が耐食性の改善には有効であることがわかった。

Fig.7 は 48 時間経過後の溶製材 (SUS304L) の腐食速度を 1 としたときの Si 添加 P/M 材と既報³⁾ の B および P 添加 P/M 材について、その腐食率と相対密度を比較したものである。Si および B 添加材では相対密度が高いほど

腐食率が低く、耐食性が良好であり、この比較からも上記のことが示唆される。一方、P 添加 P/M 材は高密度であるが、結晶粒界に晶出するりん化合物がアノード反応促進物質として作用し、他とは腐食挙動が異なることから直接比較することはできないものとする。

今回、4mass%Si 添加材の焼結密度が 2mass%Si 添加材に比べ低かった原因としては、2mass%Si 添加材に比べ焼結温度が 50K 低いこと、さらに添加元素粉末である Fe-Si 粉の添加量増加が金型成形時の圧縮性や充填性を悪化させ⁵⁾、圧粉密度の低下を招いたことが考えられる。耐食性の向上には、焼結温度をこれ以上上げられないことから、成形時における圧粉密度の改善が必要で、これにより 2mass%Si 添加材と同等以上の耐食性が得られるものと推察される。

4 結 言

Si を添加したオーステナイト系焼結ステンレス鋼の二相 ($\gamma + \alpha$) 化挙動や焼結体の強度とその耐食性について検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 引張強さは Si 添加量とともに上昇し、かつ低温の焼結温度でも高強度を示す。本実験では 4mass%Si、焼結温度 1623K の条件で最大強度 940MPa を得た。

(2) 伸びはいずれの Si 添加量においても焼結温度が高いほど高延性を示し、本実験では 2mass%Si、焼結温度 1673K の条件で、最大伸び 47.5% を得た。

(3) Si 添加によるミクロ組織の二相 ($\gamma + \alpha$) 化が確認され、Si 添加量の増加に伴い α 相の体積率も増加し、4mass%Si のとき α 相は約 40% に達した。 α 相は焼結過程で発生した液相への α 相生成元素 (Si, Cr) の濃化によるものとする。

(4) 沸騰 65% 硝酸溶液による粒界腐食試験の結果、2mass%Si 添加材、4mass%Si 添加材、無添加

Fig.7 Relation between corrosion ratio and relative density in 4 kinds of P/M stainless steels.

材の順で P/M 材の耐食性は劣化傾向を示し、48h 経過後で Si 無添加の溶製材と比較すると、2mass%Si 添加材では溶製材の約 3 倍、4mass%Si 添加材では約 4 倍の腐食速度となった。

(5) α 相の晶出による二相化によって耐食性の改善が期待されたが、Si 添加用の Fe-Si 粉末の増加は成形性を悪化させ最終的に焼結密度の低下を生じることがわかった。このことから、耐食性の面では二相化よりも焼結体の高緻密化が有効であると考えられる。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、終始実験に協力された岩手大学工学部学生遠藤弘一君 [現：日立粉末冶金 (株)] に心より感謝申し上げます。

文 献

- 1) 中村, 鎌田: 粉体および粉末冶金, 38 (1991) 22.
- 2) 中村, 鎌田, 堀江, 平塚: 粉体および粉末冶金, 39 (1992), 24.
- 3) 中村, 鎌田, 堀江, 平塚: 粉体および粉末冶金, 40 (1993), 444.
- 4) 長谷川正義: ステンレス鋼便覧, 日刊工業新聞社, (1975), 421.
- 5) W.F.Wang and Y.L.Su: Powder Metallurgy, 29 (1986), 269.