研 究

焼結による鉄系圧粉体の拡散接合 (第4報) SUS304 圧粉体の焼結拡散接合

浅香 一夫, 加賀谷 剛

日立粉末冶金(株)粉末冶金事業部機械部品設計部, 〒271 松戸市稔台520.

Diffusion Bonding of Ferrous Compacts during Sintering (4th Report) Diffusion Bonding of Compacts Composed of SUS304 Based Materials

Kazuo Asaka and Tsuyoshi Kagaya

Mechanical Parts Design Dept., Powdered Metals Product Div., Hitachi Powdered Metals Co., Ltd.,
520 Minoridai, Matsudo 271.

Received March 14, 1997

SYNOPSIS

The diffusion bonding of green compacts composed of austenitic stainless steel during sintering were investigated. In this case, carbon can not be added to promote the diffusion bonding, because it decrease the corrosion resistance of stainless steels. So that, copper and nickel were chosen to increase the diffusion bonding.

The specimens composed of a SUS304L-Cu inner and a SUS304L outer shows higher bonding strength than those of a SUS304L inner and a SUS304L-Ni outer. However, as too much addition of copper make the density of sintered compacts lower, it is considered that the most suitable combination is a SUS304L-2.0Cu inner and a SUS304L outer. The joining surfaces are well diffused and many twins can be observed accrossing the joining surfaces.

KEY WORDS

diffusion bonding, green assembling, sintered austenitic stainless steel

1 緒 言

圧粉体を組み合わせ一体で焼結し拡散接合する方法に関し、前報までではFe-Cu-C系材料同士を組み合わせた場合を中心に検討してきた。その結果、組み合わせる組成を適切に選定することと、主原料粉である鉄粉に還元鉄粉を用いることにより、接合強度を高くできることを示した¹⁻³⁾。これらの焼結拡散接合では接合を促進する元素としてCの役割が最も大きい。

他方、新たな用途に焼結部品を展開するため、機械的性質以外の何らかの機能をもたせた材料への要求が近年増加し、それに対応して様々な種類の機能性材料が開発されつつある。ところが、これらの材料はわずかもCが含有されると機能特性が劣下してしまう場合が多い。すでに焼結部品としての実績が多いステンレス鋼⁴⁻⁸⁾やFe系の軟質磁性材料^{9,10)}がそれに当たる。

しかも、この種の材料はいずれもCを含まず軟質であるだけに機械加工の際に構成刃先が生じやすく、難加工材として位置付けられており¹¹⁾、ニアネットシェイブ(最終形状に近い形)に部品を作製する必要がある。通常の焼結炭素鋼におけるより一層強い。その点で焼結拡散接合法の適用は有効な回答と考えられる。

そこで本報では、まずオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304L について、耐食性に悪影響を及ぼさないCu及びNiを接合促進添加元素として圧粉体を作製し、組み合わせて行った拡散接合の検討結果を報告する。

2 実験方法

主原料として実験に用いたステンレス鋼SUS304L粉は大同特殊鋼(株)製の水アトマイズ粉DAP304Lで、Table 1はその化学成分と粒度分布を示す。

Table 1 Chemical compositions and particle size distributions of used stainless powder.

(1) Chemical compositions (mass%)

Powder	Elements							
	Fe	Ni	Cr	Si	Mn	P	C	S
DAP304L	Bal.	11.27	18.79	0.97	0.24	0.02	0.01	0.01

(2) Particle size distributions (mass%)

Powder	Particle size (μm)					
	< 45	45-63	63-75	75-106	106-150	>150
DAP304L	33.9	21.3	11.6	21.0	11.9	0.3

拡散促進元素として添加した銅粉及びニッケル粉は前報までで用いたものと同じ $63\mu\text{m}$ の電解銅粉(福田金属箔粉工業(株)製CE15)と、粒径が $3\sim 7\mu\text{m}$ のカーボニルニッケル粉(INCO社製Type123)である。

Cuは内側に組み合わせる圧粉体(以下「インナー」と呼称する)の原料粉に添加し、SUS304Lの外側の圧粉体(以下「アウター」と呼称する)と組み合わせた。Niはアウターに添加し、SUS304Lのインナーと組み合わせた。またSUS304L-2.0mass%Cu(以下「SUS304L-2.0Cu」のように記述する)インナーとSUS304L-3.0Niアウターを組み合わせた場合についても実験した。

各原料粉には成形用潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を1mass%添加し、Vミキサーで30min混合した。

試験片の作製も前報までと同様に、接合強度の測定に用いる環状の $\phi 10\text{mm} \times \phi 30\text{mm} \times 10\text{mm}$ の大きさのインナーと、同じく環状の $\phi 30\text{mm} \times \phi 40\text{mm} \times 5\text{mm}$ の大きさのアウターを、それぞれ密度が $6.6\text{Mg}/\text{m}^3$ になるように作製した。本実験でもインナーとアウターの組み合わせ寸法差の影響を検討するため、 $\phi 29.95\sim \phi 30.08\text{mm}$ の範囲で外径の異なる3種類のコアを用い、内径の異なるアウターを成形した。

また圧粉体の焼結過程での熱膨張曲線を測定するため、 $5\text{mm} \times 15\text{mm} \times 5\text{mm}$ の棒状の試験片をそれぞれ接合試験片と同一の密度になるように作製した。

接合強度の測定に用いる試験片は、温度:1518 K, 時間:80min, 雰囲気:アンモニア分解ガスの条件で焼結した。

試験片の接合強度は、前報までと同様にアムスラー型試験機を用いてFig.1の方法で試験片のインナー部を加圧し、破壊時の最大負荷を測定して求めた。

また、焼結体の断面を研磨後、顕微鏡で接合状態を観察した。

Fig.1 Method of measuring the bonding strength.

焼結過程の熱膨張曲線は理学電機社製の示差熱膨張計(TAS-200)を用いて、真空中で室温から1473 Kまで昇温後、20min保持し、その後室温まで降温する過程で測定した。この時の昇温、及び降温速度もこれまでと同様に10 K/minである。

3 実験結果

Fig.2はSUS304L, SUS304L-2.0Cu, 及びSUS304L-3.0Niの圧粉体の焼結過程での熱膨張曲線を示す。どの材料も室温からCuの融点の1356 Kまでの昇温過程では、温度の上昇に伴いほぼ直線的に膨張している。この温度を過ぎたところで2mass%Cuを含む試験片は大きく膨張するが、他の試験片は1450 K付近までそのまま同じ傾きの膨張を続ける。1450 K付近を過ぎるとどの材料も急激に収縮し、さらに1473 Kで保持中にも傾きは緩やかになるが収縮し続ける。この1450 K以上の

Fig.2 The dilatometric curves of green compacts composed of austenitic stainless steel with some elements during sintering in a vacuum.

昇温過程及び1473 K保持中では、3mass%Niを添加した場合の方がSUS304L単体より収縮量が少し大きい。保持後の冷却過程ではすべてほぼ直線的に収縮し、昇温時とほとんど同じ傾きである。焼結後の寸法は、CuやNiを添加していないSUS304Lが圧粉体に比べて、約0.6%の収縮を示すのに対し、2mass%のCuを添加した試験片はCuの融点以上の昇温過程で示した膨張の大半を持ち越す形で、圧粉体に比べて約0.2%の収縮にとどまっている。また3mass%のNiを添加した試験片は1450 K以上の昇温と保持中に示した収縮増加分だけ収縮量が大きくなっている。

これらの結果に基づき、まずSUS304Lインナーと組み合わせるアウター材としてSUS304Lに3mass%あるいは6mass%のNiを添加した材料を選定し、次にSUS304Lアウターと組み合わせるインナー材として、SUS304Lに2mass%あるいは4mass%のCuを添加した材料を選定した。さらに、NiとCuの効果を複合させたSUS304L-2.0CuインナーとSUS304L-3.0Niアウターの組み合わせについても検討した。

Fig.3はこれらの試験片の接合強度に及ぼす組み合わせ寸法差の影響を示す。組み合わせ材料により接合強度は大きく異なっている。最も高い接合強度を示した

Fig.3 Relations between the fit clearance and bonding strength of assembled green compacts composed of SUS304L based materials. Specimens are sintered at 1518K for 80min in dissociated ammonia gas.

のはSUS304L-4.0CuインナーとSUS304Lアウターの組み合わせで、組み合わせ寸法差が $-20 \mu\text{m}$ 前後で最高値108kNを示している。この場合、組み合わせ寸法差がこれより大きくても、あるいは小さくても接合強度は低下しているが、それでも調査した範囲で85kN以上の値を示し、他の組み合わせよりは高い値となっている。2番目がSUS304L-2.0CuインナーとSUS304Lアウターを組み合わせた場合で75kN~80kNの接合強度を示している。その次がSUS304L-2.0CuインナーとSUS304L-3.0Niアウターの組み合わせで70kN前後の接合強度を示す。これらに比べ、インナーにCuを添加しないでNiをアウターに添加した場合の接合強度はかなり低く、6mass%Niで40~53kN、3mass%Niで35~45kNとなっている。これらはどれもFe-Cu-C系材料より高い接合強度を示し、また最高の接合強度を示したSUS304L-4.0CuインナーとSUS304Lアウターの組み合わせを除くと、Fig.3で検討した材料の中では接合強度に及ぼす組み合わせ寸法差の影響はあまり大きくない。

Fig.4は各試験片の接合状態と接合部の顕微鏡組織を示す。Cuを添加したインナーを用いた場合、接触した金属部はよく拡散接合しており、接合面の隙間が残留したような細長い気孔は少ない。むしろ、気孔と金属部が向き合って生じた直線の輪郭を持つ気孔の形状によって接合面であることがわかる程度である。それに対し、Niのみを添加したアウターを用いた場合、特に、Niの少ない3.0Niの接合面には、金属部が接触したにもかかわらず接合しなかったと思われる部分がかなり多く観察される。また、各接合部には基材と同様にオーステナイト系ステンレス鋼特有の双晶が観察でき、それ以外に変わった組織は観察できない。

Fig.5は今回検討した中でも最も高い接合強度を示したSUS304L-4.0CuインナーとSUS304Lアウターを組み合わせた接合試験片の接合部近傍のCuの分布状態を示す。アウターの接合面から約 $100 \mu\text{m}$ の距離までCuが分布し、インナーからCuがここまで拡散していることがわかる。

Fig.6はSUS304L-CuインナーとSUS304Lアウターを組み合わせた場合の接合強度に及ぼすインナーのCu添加量の影響を示す。接合強度はインナーのCu添加量の増加に伴いほぼ直線的に増加し、Cu添加量が0、すなわちインナーとアウターが同じSUS304Lの場合が約22kNであるのに対し、4.0mass%Cuを添加したSUS304L-4.0Cuインナーを組み合わせた場合、ほぼ5倍の108kNとなっている。

Fig.4 Bonding states and microstructures of bonding areas. Specimens are fitted with fit clearances from -25 to -15 μ m, and sintered at 1518K for 80min in dissociated ammonia gas.

4 考 察

検討の対象としたSUS304Lステンレス鋼はオーステナイト系であるから, Fig.2のように焼結過程の熱膨張

Fig.5 EPMA analysis of sinter diffusion bonded specimen composed of SUS304L-4.0Cu inner and SUS304L outer, sintered at 1518K for 80min in dissociated ammonia gas.

Fig.6 Relation between Cu content of inners and bonding strength of assembled green compacts composed of SUS304L based materials. Specimens are sintered at 1518K for 80min in dissociated ammonia gas.

曲線に変態点は見られず, 室温からほぼ直線的に膨張している. 焼結は1450 K付近より進行し, この温度を過ぎると寸法は膨張から収縮に転じる.

SUS304Lに2.0mass%Cuを添加した場合は, Cuの融点である1356 Kより急激な膨張, すなわち銅膨張現象が生じている. しかも, この場合は銅膨張現象を抑制する元素が添加されていないため, 膨張量がかなり大きくなっている. この銅膨張量の差が室温まで冷却した後の寸法変化に持ち越され, Cuを含まないSUS304Lより収縮量が小さくなっている.

Niを添加した場合は, 僅かではあるが焼結の保持段

階から収縮量が大きくなり、この収縮増大もそのまま室温まで持ち越されている。

これらの寸法変化を前提としてCuはインナーに、Niはアウターに添加し、無添加のものも含めてインナーとアウターを組み合わせた拡散接合を行った結果は、Fig.3のように添加元素と組み合わせによって接合強度がかなり異なっている。アウターにNiを添加した場合より、インナーにCuを添加した場合の方が接合強度が高くなっているのは、Cu添加による接合部の材料強度向上が原因であろう。ステンレス鋼粉にCuを合金元素として添加すると、Cuはオーステナイト形成元素として焼結を促進し、焼結体の耐食性と被切削性を向上することが報告されている¹²⁾。別に行った焼結ステンレス鋼に関する基礎実験においても、オーステナイト系ステンレス鋼粉にCuを添加混合した焼結体はCu無添加の焼結体より硬く、引張り強さが高くなるという結果が得られている。Fig.6でインナーのCu添加量が多いほど接合強度が高くなっていることも、おそらくCu添加による材料強度の向上が主因の一つであろう。もっとも、インナー中のCu添加量が増加するほど接合強度が高くなる理由としては、焼結過程でのインナーの熱膨張量がおおきくなってインナーとアウターとがよく接触し、接合面間の元素の拡散が促進されることも考えられる。

ただインナーのCu添加量を多くするほど焼結体の密度が低下する。例えば接合強度を測定した焼結体試験片のインナーとアウターの密度を別々に測定すると、Table 2のようであった。この表からも明らかなようにCuを添加したインナーの密度は他のものよりも低く、またこれらと組み合わせたSUS304Lアウターの密度もわずかではあるが低くなっている。特に、SUS304L-4.0Cuインナーの密度は 6.57Mg/m^3 で、圧粉体密度よりも低くなり、これと組み合わせたSUS304Lアウターの密度も 6.78Mg/m^3 となつて、他のSUS304L組成の焼結

体密度より低くなっている。このことから、インナーに添加するCu量としては4mass%は多く、2mass%Cu添加のインナーでも高い接合強度を得ることができているので、SUS304L-2.0CuインナーとSUS304Lアウターの組み合わせが最適であろう。

ところでSUS304L-4.0CuインナーとSUS304Lアウターを組み合わせた場合、インナーとアウターの密度差は大きく、インナーからアウターへのCuの拡散が接合面近傍に限定されていることが推測できる。このことはこの接合試験片の接合面近傍のCuの分布状況を観察したFig.5で確認できる。インナーのCuは接合面を通してアウターに拡散しているが、その拡散距離は接合面から約 $100\mu\text{m}$ の領域に限られて、さらに接合面から離れるほどCuの分布量も減少している。焼結時間を長くすれば拡散距離も大きくなると思われるが、接合面の拡散部分には多量のCuが分布しているため、拡散部分の強度が高まり、高い接合強度を得ることができたのであろう。

Fig.3で2.0mass%Cuを添加したインナーを用いた場合、アウターに3.0mass%Niを添加した方が無添加より接合強度が低くなっている理由は不明である。検討した範囲では組み合わせ寸法差の影響が小さく、またFig.4の接合状態を見るといずれもよく接合しているので、接合強度の差は一応接合部の材料強度の差を示しているのであろう。この点に関してもCu-Ni固溶体形成の可能性が考えられ、今後検討を継続したい。以上の結果から判断すると、ステンレス鋼の拡散接合を行う場合は、拡散接合を促進する添加元素としてCuを選定するのが最適と思われる。

5 結 言

焼結部品に用いる機能性材料の代表として、オーステナイト系ステンレス鋼を選び、拡散接合を行った。この材料はその特性上、機械的強度を重視する焼結鋼

とは異なりCを添加できないため、拡散促進元素として耐食性を劣化することのないCuやNiをインナーまたはアウターにそれぞれ添加すると高い接合強度が得られ、特に、2mass%Cuを添加したSUS304Lをインナーに用いると、高い接合強度を得て、しかも焼結体密度の低下のない部品を得られることがわかった。

これらも、圧粉体の組み合わせを圧入等の方法で行い、さらに焼結過程でインナーとアウターを接触させる点はFe-Cu-C系等の一般

Table 2 Density of sintered inner and outer compacts after measuring the bonding strength.

No	Inner		Outer	
	Composition	Density (Mg/m^3)	Composition	Density (Mg/m^3)
1	SUS304L-2.0Cu	6.71	SUS304L	6.80
2	SUS304L-4.0Cu	6.57	SUS304L	6.78
3	SUS304L	6.82	SUS304L-3.0Ni	6.83
4	SUS304L	6.83	SUS304L-6.0Ni	6.85

的焼結鋼の場合と共通しており, その2つが拡散接合の基本と考えられる. 今後さらに他の機能性材料でも拡散接合が必要になると思われるが, 2つの基本点を守れば, おそらくどの用途の材料でも拡散接合できるものと期待される.

文 献

- 1) 浅香一夫: 粉体および粉末冶金, **42** (1995) 522.
- 2) 浅香一夫: 粉体および粉末冶金, **42** (1995) 746.
- 3) 浅香一夫: 粉体および粉末冶金, **44** (1997) 374.
- 4) 武谷良明, 早坂忠郎: 電気製鋼, **48** (1977) 119.
- 5) 本吉健也, 本岡直樹: 電気製鋼, **48** (1977) 122.
- 6) 木口真二: 日本粉末冶金工業会第2回粉末冶金事例発表会講演テキスト, (1985) 1.
- 7) 菅野睦彦: 日本粉末冶金工業会第2回粉末冶金事例発表会講演テキスト, (1985) 77.
- 8) 相馬正明: 日本粉末冶金工業会第4回粉末冶金事例発表会講演テキスト, (1989) 11.
- 9) 遠藤弘之, 浅香一夫: 自動車技術, **37** (1983) 935.
- 10) 中村真: 日本粉末冶金工業会第3回粉末冶金事例発表会講演テキスト, (1987) 1.
- 11) 日経メカニカル, 1993, 7-12, 54.
- 12) 加藤哲男, 草加勝司, 久田建男: 電気製鋼, **51** (1980) 252.