

© 1985 ISIJ

ステンレス鋼複合粉末焼結材の圧延による 材質改善

論文

小豆島 明*・上野 明彦*²・宮川 松男*³

Improvement of Mechanical Properties of Sintered Composite Stainless Steel by Means of Rolling

Akira AZUSHIMA, Akihiko UENO and Matsuo MIYAGAWA

Synopsis:

An experimental study has been conducted to improve the mechanical properties of sintered stainless steels of SUS304L and SUS430L powders by means of such treatments as cold-rolling-and-annealing or hot rolling. The results obtained are as follows.

(1) Through 60% cold-rolling and 2-hour annealing at 1 200°C, the relative density of both sintered steels has reached about 96%, and their tensile strength and elongation have closely approached the usual values of the corresponding cast steels.

(2) In the sintered steels from mixed powder, the martensite produced in the interface between SUS 304L and SUS430L has a great effect on the mechanical properties. The martensite is most produced in the sinter of the 50% volume fraction of SUS304L, thus the tensile strength is the highest and the elongation is the lowest. In the tensile test above 700°C, the effect of martensite disappears.

(3) A treatment of 60% hot rolling at 1 100°C improves tensile strength and elongation compared with the above cold-rolling-and-annealing treatment.

1. 緒 言

最近、機能及び構造用複合材料の開発が盛んに行われ、その一つとして粉末本来の性質である“複合の自在化”の利点から複合粉末焼結材の利用が考えられている^{1)~2)}。しかし、一般に粉末焼結材は、内部に存在する空隙などのため、溶製材に比べ強度及び加工性が劣るので、この問題を解決しなければならない。

粉末焼結材の機械的性質を改善する方法として、再加圧、圧延、鍛造、スエージ、押し出しなどの冷間または熱間加工を施し、必要に応じて焼なましをする方法が考えられている^{3)~7)}。また、異なる性質を持った粉末を混合し、それぞれの特長を併せ持つ複合材料や焼結及び焼なましの熱処理により異種の粉末間の原子の拡散により生じる第3相を利用した複合材料の開発が考えられる。

本研究は、加工性を有する機能用及び構造用ステンレス鋼焼結複合材料を開発するため、SUS304L及びSUS430L粉末の焼結材及び混合焼結材に冷間圧延・焼なま

し処理あるいは熱間圧延処理を施し、得られた材料の機械的性質について調べたものである。

2. 実験方法

2.1 実験試料

実験に用いた粉末は、SUS304L及びSUS430L相当粉であり、その化学組成及び粒度分布をTable 1及びTable 2に示す。この粉末は、酸化を可能な限り防止するため、不活性ガス雰囲気中で水アトマイズする方法により製造したものである。これらの粉末を用い、それぞれの焼結材(単相材)と共に種々の体積率の混合焼結材(混合材)を作製した。

2.2 試験材の製造方法

試験材の製造方法の流れ図をFig. 1に示す。まず、所定量の粉末を圧力7 tonf/cm²で、14w×65l×10t mmの寸法に成形した。なお、潤滑剤として、ステアリン酸亜鉛1%を混合した。つぎに、焼結は、真空炉を用い、500°C・30 min間脱ろうしたあと、1200°C・1 hの

昭和56年11月本会講演大会にて発表 昭和60年2月15日受付 (Received Feb. 15, 1985)

* 東京大学工学部 (現: 横浜国立大学工学部) 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Faculty of Engineering, Yokohama National University, 156 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama 240)

*² 東京大学大学院 (現: 住友金属工業(株)) (Graduate School, The University of Tokyo, Now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

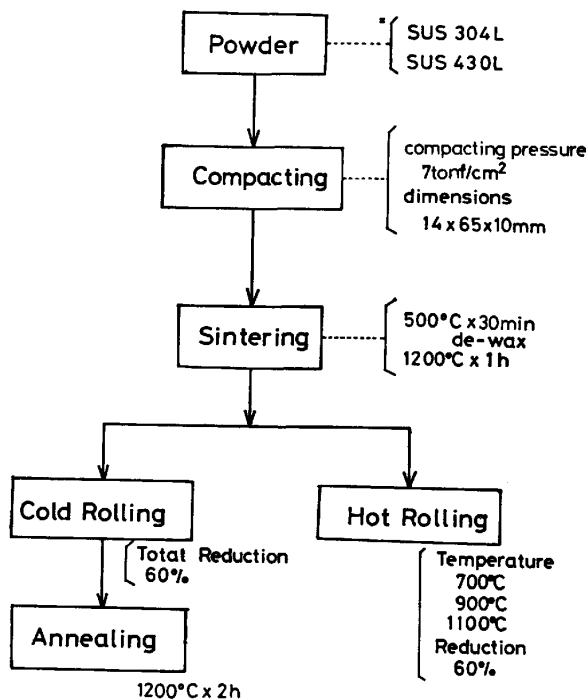
*³ 東京大学工学部 (現: 長岡技術科学大学) 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now The Technological University of Nagaoka)

Table 1. Chemical compositions of SUS304L and SUS430L stainless steel powders. (wt %)

| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr |
|-------|------|-----|------|------|------|------|------|
| 304 L | 0.02 | 0.9 | 0.1 | 0.01 | 0.01 | 10.5 | 19.0 |
| 430 L | 0.02 | 0.9 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.1 | 16.5 |

Table 2. Size distributions of powders. (%)

| Powder | Mesh | | | | |
|--------|---------|---------|---------|---------|------|
| | 100/150 | 150/200 | 200/250 | 250/350 | -350 |
| 304 L | 14 | 20 | 11 | 21 | 34 |
| 430 L | 15 | 22 | 12 | 19 | 32 |



× Volume fraction of 304L: 0, 25, 50, 75, 100%

Fig. 1. Diagram showing the experimental procedure.

条件で行った。混合材の場合、圧粉成形の前に SUS 304 L の体積率が 25, 50, 75% になるよう計量し、乳ばちで十分に混合した。

これらの単相材及び混合材に冷間圧延・焼なましあるいは熱間圧延を施す。冷間圧延の全圧下率の影響を調べるため、単相材に全圧下率 0 (焼結のまま)、15, 30, 45 及び 60% の圧延を行った。この圧延には、ロール径 300 mm, ロール胴長 300 mm の 2 段圧延機を用い、ロール周速 20 m/min で行った。圧延の際、試料先端に長さ 15 mm, 角度 13° のテーパ状のかみ込み部を設けた。焼なましは、温度を 1200°C・保持時間を 2 h と

し、雰囲気には Ar ガスを用いた。

混合材には、単相材の結果から全圧下率 60% の冷間圧延後 1200°C・2 h の焼なまし処理を行った。

つぎに、熱間圧延温度の影響を調べるため、単相材及び混合材を 700, 900 または 1100°C で、圧下率 60% の圧延を行った。圧延機は、冷間圧延の際に用いたものと同じであり、ロールのみを熱間用のものに交換した。加熱は大気中で行い、各温度に 10 min 間保持したあと圧延して空冷した。

2.3 測定方法

2.3.1 密度

密度測定は、JIS Z 2505 の浮力法によった。各試験材から切り出した 0.5~1.0 cm³ の試料の重量を測定する。つづいて、試料表面の気孔の影響を取り除くため、試料を溶融パラフィン中に浸して封孔処理をし、ついで水中で重量を測定して密度を求めた。

2.3.2 引張特性

冷間圧延・焼なまし材は、室温と高温における引張試験を、熱間圧延材は室温における引張試験を行った。室温での引張試験は、インストロン型引張試験機を用いて、クロスヘッド速度 0.5 mm/min で行った。引張試験片には、JIS 7 号の形状で平行部幅 7 mm, 平行部長さ 20 mm, 厚さ 3 mm のものを用いた。更に、試験片表面の平行部にマイクロビッカースで 1 mm おきに 27 点の標点を打ち、破断伸びを推定した。

高温での引張試験は、テンシロン型引張試験機と赤外線炉を用いて、クロスヘッド速度 1 mm/min で行った。引張試験片には、厚さ 2 mm, 平行部幅 4 mm, 平行部長さ 20 mm, 肩部半径 R 5 mm, 肩部幅 12 mm のものを用いた。試験片の両端には板厚 4 mm の肩部を設け、この肩部をチャックにひっかけて引張試験を行った。試験片の温度制御は、平行部に熱電対を取り付け、赤外線炉のコントローラによつて行った。まず、50°C/min で昇温し、100°C に達した後、5 min 間その温度に保持し、チャック部に存在する水分を蒸発させた。その後、80°C/min で昇温し、所定の温度に到達後、その温度に保持した。炉内雰囲気は大気とした。引張試験は、300, 500, 700, 800 及び 900°C で行った。

2.3.3 オーステナイト量

冷間圧延・焼なましあるいは熱間圧延処理を施した混合材のオーステナイト量を、X線ディフラクトメータを用いて、回折 X 線強度により測定した。フェライト相、オーステナイト相及びマルテンサイト相の 3 相から成っている場合、フェライト相とマルテンサイト相の体積率は分離して測定できないが、オーステナイト相の体積率

は他の相と格子定数に差があるため測定することができない。

2.3.4 EPMA による相分析

Cr 及び Ni の拡散状態を EPMA 線分析法により調べ、相変化を検討した。走査は、圧延面に垂直に行つた。

2.3.5 組織観察

圧延による粉末粒子の変形を調べるため光学顕微鏡によるマクロ組織及び走査電子顕微鏡による引張試験片破断面の観察を行つた。マクロ組織観察では、りん酸 3 cc、硫酸 4 cc、硝酸 1~2 cc、蒸留水 22 cc の腐食液を用いた。

3. 実験結果

Fig. 2 に単相材の全圧下率と冷間圧延後の相対密度(溶製材密度との比)との関係を示す。全圧下率 45% までは密度増加は著しいが、それ以上圧延しても密度増加は少ない。両単相材とも、全圧下率で相対密度約 96% になっており、304L の方が全圧下率に対する相対密度の増加率が高くなつている。全圧下率の増加に伴う相対密度の増加は、圧延により材料内部が塑性流動し、空隙が減少したことを意味している。Photo. 1 に 430L 焼結材の冷間圧延による粉末粒子の形状変化を示す。(a) は焼結のまま、(b) は全圧下率 30%、(c) は全圧下率 60% である。圧下率の増加と共に粉末粒子は圧延方向に伸長し、空隙は減少している。

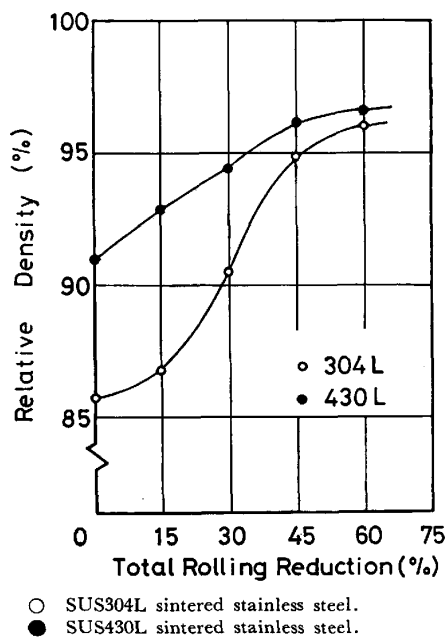
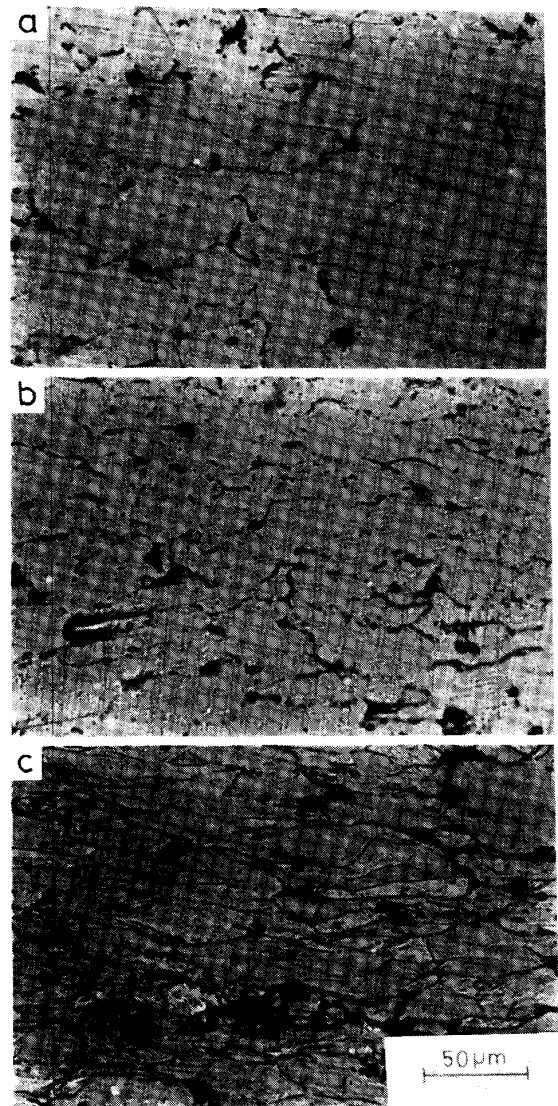


Fig. 2. Effect of total cold-rolling reduction on relative density.



(a) as sintered (b) 30% cold-rolled (c) 60% cold-rolled
Photo. 1. Optical micrographs of sintered stainless steel.

両単相材は、1200°C・2h の焼なまし処理により、相対密度が若干増加した。Fig. 3 及び Fig. 4 にこの焼なまし処理を施した両単相材の引張強さ及び伸びに及ぼす全圧下率の影響を示す。430L 材では、焼結のままの材料と比較して、引張強さ及び伸びが向上している。しかし、全圧下率を増加させても、引張強さ及び伸びに及ぼす効果は小さい。一方、304L 材では、全圧下率の増加とともに引張強さ及び伸びが著しく増加している。これらの挙動は、Fig. 2 の密度の増加とよく対応している。

これらの結果から、以下の実験の冷間圧延・焼なまし処理には、全圧下率 60%、1200°C・2h の条件を選定した。

新たに冷間圧延・焼なましあるいは熱間圧延処理を施

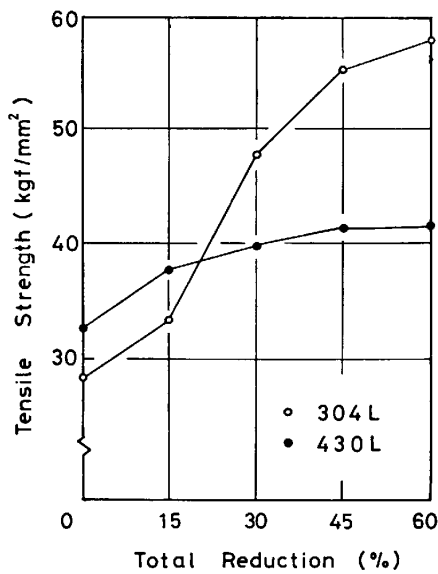


Fig. 3. Effect of total rolling reduction on tensile strength after annealing at 1200°C for 2 h.

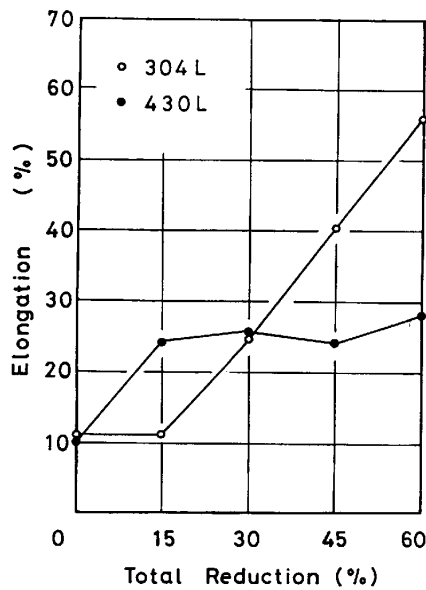


Fig. 4. Effect of total rolling reduction on elongation after annealing at 1200°C for 2 h.

した単相材及び混合材の相対密度を Table 3 に示す。Fig. 2 同様、全圧下率 60% の冷間圧延により相対密度が各材とも約 10% 程度増加している。熱間圧延による相対密度は、冷間圧延・焼なまし材に比べ、約 1~2% 大きくなっている。

Fig. 5 及び Fig. 6 に 304L 体積率と引張強さ及び伸びとの関係を示す。いずれも複合則は成立せず、304L 50% 材において、引張強さは最大値、伸びは最小値を示している。これは、混合材では後に示すようにマルテンサイトが生成したためで、304L 50% 材で最大量のマルテンサイトが生成しているものと思われる。304L 75

% 材では、引張強さはかなり高く、伸びも大きな値を示しており、成形性のある焼結複合材として考えることができる。Photo. 2 に 304L 50% 材の走査電顕による引張破断面の観察例を示す。この材料は、かなり低い伸びを示したにもかかわらずディンプルパターンが観察される。

Fig. 7 に 304L 及び 430L 材の引張試験温度と引張強さとの関係を示す。比較のために 304 及び 430 の溶製材の関係⁹⁾をも示す。温度に伴う引張強さの変化は、溶製材とほぼ同じ傾向を示している。ただし、溶製材の結果と比較して、両単相材とも室温では溶製材の引張強さと同程度の強さを有しているが、高温域では溶製材よりも少し低くなっている。Fig. 8 に引張試験温度と伸びとの関係を示す。同様に、比較のため溶製材の関係⁹⁾を示す。430L 材では、600°C 以上で伸びは上昇

Table 3. Effect of various treatment on relative density of sintered stainless steels.

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|
| Volume fraction of 304 L (%) | 100 | 75 | 50 | 25 | 0 |
| Sintered | 84.7 | 85.5 | 86.2 | 87.0 | 87.7 |
| Cold rolled | 94.7 | 95.0 | 95.0 | 96.5 | 96.6 |
| Cold rolled and annealed | 95.6 | 96.5 | 96.4 | 96.8 | 96.7 |
| Hot rolled (700°C) | 95.9 | — | 96.6 | 97.3 | 97.6 |
| Hot rolled (900°C) | 97.4 | 97.6 | 97.0 | 97.0 | 97.1 |
| Hot rolled (1100°C) | 97.3 | 97.7 | 97.1 | 97.2 | 97.8 |

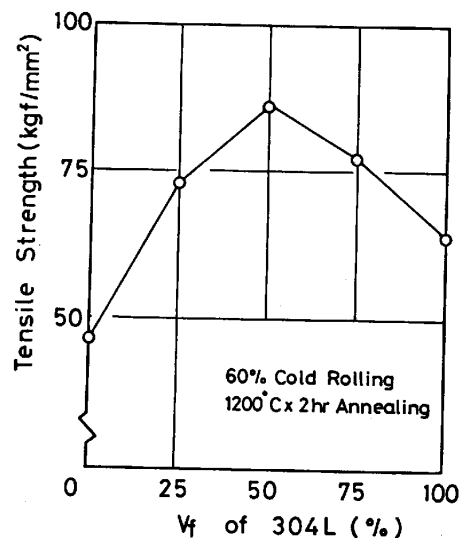


Fig. 5. Effect of volume fraction V_f of SUS304L on tensile strength of sintered stainless steel after treatment of 60% cold rolling and annealing at 1200°C for 2 h.

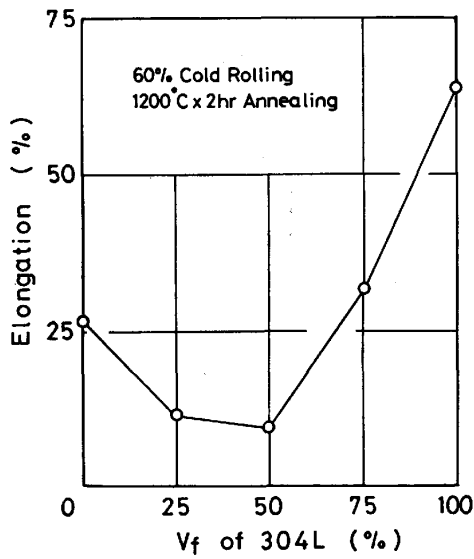
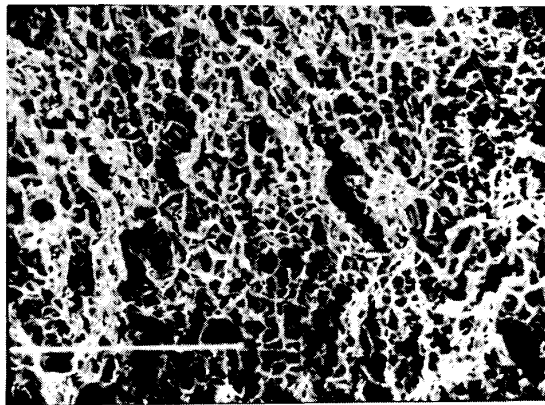


Fig. 6. Effect of volume fraction of SUS304L on elongation.



×700×7/10

Photo. 2. Scanning electron micrograph of the fracture surface of a sintered stainless steel with volume fraction of 50% SUS304L after treatment of 60% cold rolling and annealing at 1200°C.

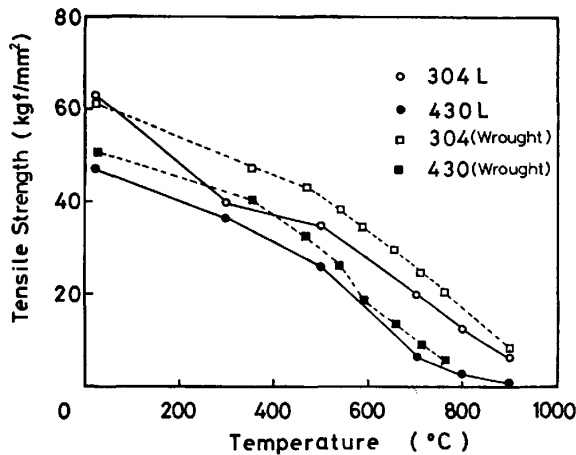


Fig. 7. Variation of tensile strength of cold-rolled-and-annealed sintered stainless steels with test temperature.

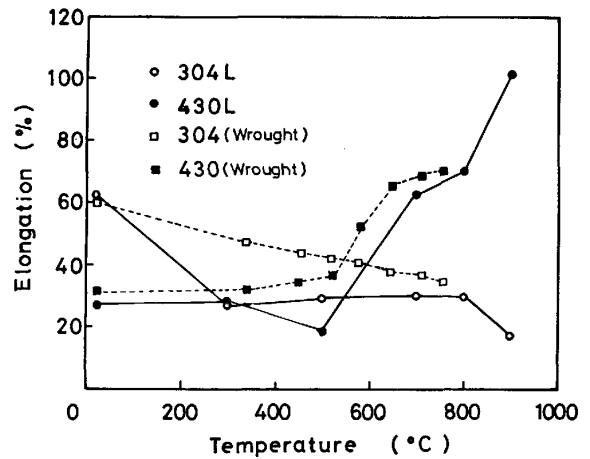


Fig. 8. Variation of elongation of cold-rolled and-annealed sintered stainless steels with test temperature.

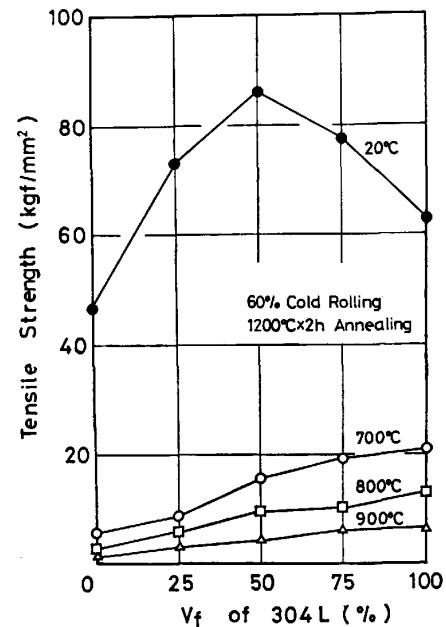


Fig. 9. Influence of test temperature on tensile strength at various volume fractions of SUS304L.

し、900°Cでは100%にまで到達している。全試験温度域で溶製材の伸びにかなり近い値を示している。一方、304L材では、高温になるほど伸びは低下する。溶製材に比べ中間温度域(300~700°C)で低くなっている。

Fig. 9に高温における304L体積率と引張強さとの関係を示す。700~900°Cの高温強度はほぼ複合則が成立していることがわかる。このことは、700°C以上の温度で第3相のマルテンサイト相が消失してオーステナイトに変わったためと思われる。Fig. 10に高温における304L体積率と伸びとの関係を示す。高温での混合材の伸びは、強度とは異なり、複合則が成立せず、室温伸びと同じく複合則より下にずれている。

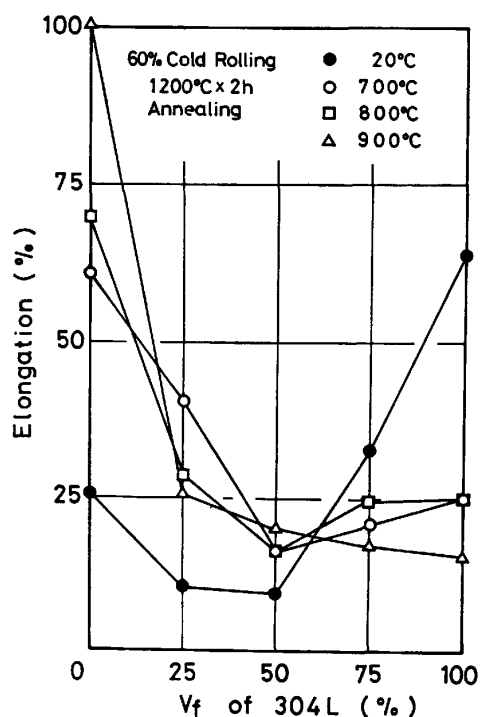


Fig. 10. Influence of test temperature on elongation.

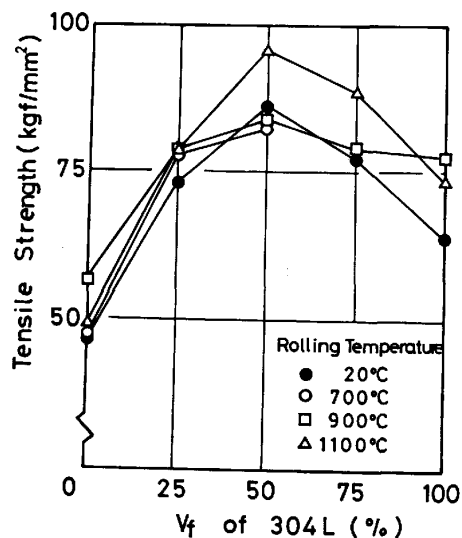


Fig. 11. Influence of rolling temperature on tensile strength at various volume fractions of SUS304L.

単相材及び混合材を 700, 900, 1100°C の各温度で熱間圧延した材料の室温での引張試験結果を Fig. 11 及び Fig. 12 に示す。1100°C で熱間圧延した場合、引張強さは冷間圧延・焼なまし材に比べ、高い値が得られた。また、304L 50% 材での伸びは、冷間圧延・焼なまし材に比べ2倍近くも増加した。304L 25% 及び 75% 材においても、冷間圧延・焼なまし材の伸びを維持している。比較のため、マルテンサイト系ステンレス鋼

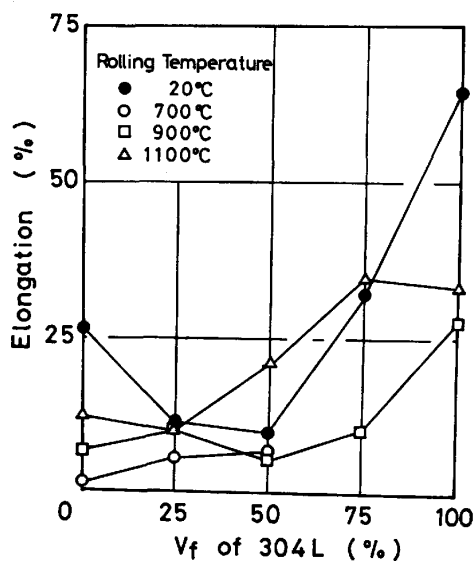


Fig. 12. Influence of rolling temperature on elongation.

Table 4. Tensile strength and elongation of various martensitic stainless steels in JIS.

| Stainless steels | Tensile strength (kgf/mm ²) | Elongation (%) |
|------------------|---|----------------|
| SUS 403 | >60 | >25 |
| SUS 410 | >55 | >25 |
| SUS 416 | >55 | >25 |
| SUS 420 F | >75 | >12 |
| SUS 431 | >80 | >15 |

の溶製材の日本工業規格の引張強さと伸びを Table 4 に示す⁸⁾。1100°C で熱間圧延した 304 L 50% 材では溶製材をうわまわる機械的性質が得られており、304L 75% 材では、90 kgf/mm² の高い引張強さを維持し、伸びが 35% と Table 4 の溶製材にはない優れた機械的性質を有している。700 及び 900°C で熱間圧延したものは、引張強さは冷間圧延・焼なまし材とほとんど変わらないが、伸びは半分以下と劣る。

4. 考 察

304L 及び 430L 混合材の機械的性質の結果から、粉末界面でマルテンサイトが生成しているものと思われる。この界面でのマルテンサイト生成について考察する。

304L 及び 430L 粉末を混合した混合材を高温で焼結及び焼なましを行うと原子の拡散が起り、Fig. 13 に示す SCHAEFFER の組織図からも、界面にマルテンサイト相の生成することが予測される。Table 1 の化学成分

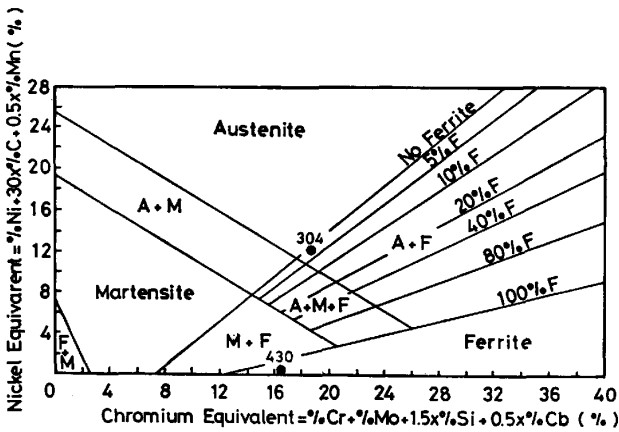


Fig. 13. Phase diagram of stainless steel at room temperature by SCHAEFFER.

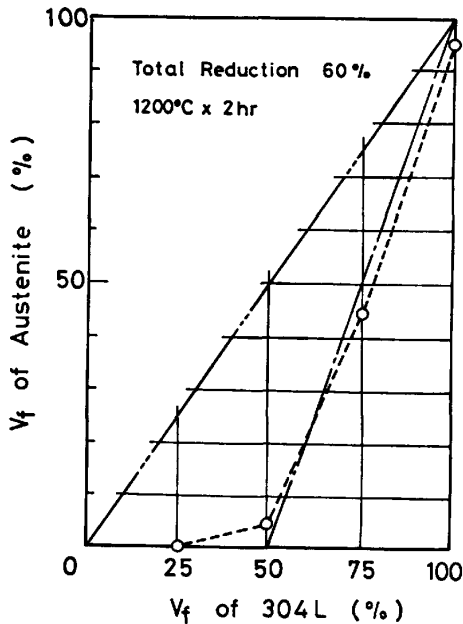


Fig. 14. Relationship between volume fraction of SUS304L and volume fraction of Austenite in sintered stainless steels after treatment of 60% cold rolling and annealing at 1200°C for 2 h.

表から 304L 粉の Ni 当量は 11.15%, Cr 当量は 19.02%, 同じく 430L 粉の Ni 当量は 0.73%, Cr 当量は 16.52% であるから, 混合材はオーステナイト + マルテンサイト + フェライト (A+M+F) の混合相か, マルテンサイト + フェライト (M+F) の混合相のいずれかになることが SCHAEFFER の図から容易に理解できる。

Ni 及び Cr の拡散により, 304L と 430L の粉末界面で生じるマルテンサイト体積率を X線回折法で求めることは, マルテンサイトとフェライトの格子定数が類似しているため困難である。そのため, 格子定数の異なるオーステナイトの体積率を X線によつて測定することに

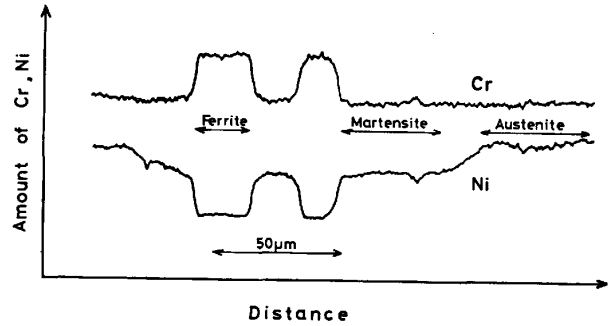


Fig. 15. Distribution of Ni and Cr near the interface between SUS304L and SUS430L powders in a sintered stainless steel.

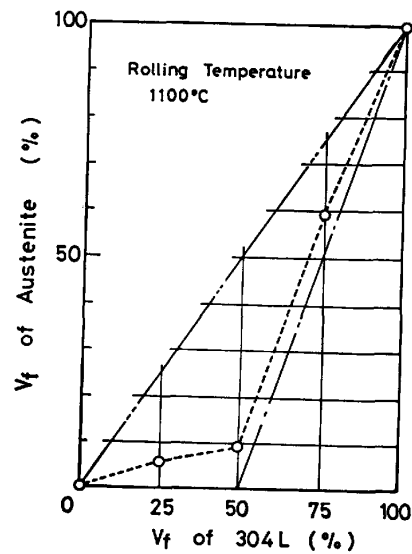


Fig. 16. Relationship between volume fraction of SUS304L and volume fraction of Austenite in sintered stainless steels after treatment of 60% rolling at 1100°C.

より, マルテンサイト量の傾向をつかむことにした。

Fig. 14 に混合材の 304L 体積率と残留オーステナイト体積率との関係を示す。マルテンサイトが生成すると, 粉末混合時に比べてオーステナイトの体積率は減少する。304L 25% 及び 50% 材では, 残留オーステナイトはほとんど存在せず, 304L 75% 材で残留オーステナイトが約 50% 存在している。図中の 2 点鎖線は, オーステナイトが全く変化しないモデル, 1 点鎖線は, フェライトとオーステナイトが 1 対 1 で変化するモデルを示しており, この残留オーステナイト体積率は, オーステナイトとフェライトが 1 対 1 でマルテンサイト化するモデルに対応している。

更に, 粉末界面の相変化をミクロ的に EPMA を用いて測定した。Fig. 15 に混合材の 304L 75% 材の Ni 及び Cr 量の定性的な変化を示す。フェライト相とオーステナイト相との間にマルテンサイト相の生成している

ことが Ni 及び Cr 量の変化から理解できる。このマルテンサイト相の Ni 含有率がフェライト相とオーステナイト相との中間の値を示しており、SCHAEFFER の組織図で示したマルテンサイトと同様のものであることが推測される。

次に、1100°C で熱間圧延した場合、引張強さが冷間圧延・焼なまし材に比べ高い値が得られ、特に 304L 50% 材では伸びもかなり上昇したことを組織学的に考えてみる。Fig. 16 に 1100°C で熱間圧延した混合材の X 線回折法で調べた残留オーステナイト量を示す。304L 50% 材の残留オーステナイト量が約 10% 程度存在し、Fig. 14 に示す冷間圧延・焼なまし材の残留オーステナイト量に比べ、かなり増加している。この残留オーステナイトの存在が伸びの増加に影響を及ぼしたものと思われる。このように、混合材の 304L 50% 材では、1100°C の熱間圧延処理により大きな材質改善がなされ、成形性を有する機能及び構造用材料としての可能性が示された。

5. 結 言

304L 及び 430L 粉末の焼結材及び混合焼結材に冷間圧延・焼なまし処理あるいは熱間圧延処理を施し、相対密度、引張強さ、伸びなどの機械的性質を調べるとともに、X 線、EPMA、光学顕微鏡などにより組織を検討して、次の結論を得た。

1) 304L 及び 430L 両単相材の冷間圧延後の密度は、全圧下率により影響を受け、全圧下率 60% で約 96% の相対密度になる。

2) 全圧下率 60% の冷間圧延・1200°C・2h の焼なまし処理材の室温あるいは高温の引張特性は、両単相材とも溶製材とほぼ同等であつた。

3) 冷間圧延・焼なまし処理した混合材では、304L 50% 材でマルテンサイト量が最大となり、室温での引張強さ及び伸びがそれぞれ最大値及び最小値を示す。304L 75% 材は、高い引張強さとかなり大きな伸びを有し、成形性のある高強度構造用材料になりうる。高温での引張強さは、複合則にほぼ従う。

4) 混合材の 304L 50% 及び 75% 材では、1100°C・全圧下率 60% の熱間圧延処理により、上記の冷間圧延・焼なまし処理より高い強度と伸びが得られる。

おわりに、本研究を遂行するに当たり御援助いただいた大同特殊鋼(株)加藤哲男氏、草加勝司氏、金属材料技術研究所信木稔氏、実験に御協力いただいた当時東京大学工学部学生 藤川真一郎君に深く感謝致します。なお本研究は、文部省科学研究費(一般研究 C)によつたことを付記する。

文 献

- 1) 小西健司, 参木貞彦: 塑性と加工, 19 (1978), p. 814
- 2) 土方俊三: 塑性と加工, 19 (1978), p. 821
- 3) 中川威雄: 金属材料, 16 (1976) 11, p. 77
- 4) 木村 尚: 日本金属学会会報, 9 (1970), p. 442
- 5) 小原邦夫, 佐藤録郎: 電気製鋼, 48 (1977), p. 128
- 6) 湯浅紘二, 村田義人: 小松技報, 21 (1975) 2, p. 25
- 7) 湯浅紘二: 小松技報, 22 (1976) 3, p. 34
- 8) 長谷川正義: ステンレス鋼便覧 (1973) [日刊工業新聞社]