報　文

徳島県立工業技術センター研究報告 vol.31 2022

ステンレス鋼粉末の焼結技術

Spark Plasma Sintering and Post Hot Isostatic Pressing for Stainless Steel type 316L

松原　敏夫*
MATSUBARA Toshio

抄　録

ステンレス鋼粉末 SUS316L を出発材料として，放電プラズマ焼結を行い微細組織観察，及び相対密度測定から焼結速度の定量的評価を行った．その結果，塑性流動律速を仮定したモデル式と良好な一致を示し，焼結速度定数の活性化エネルギーを算出した．また熱間等方圧加圧による緻密化を行い，初期密度が 96%以上であれば完全緻密体の作製が可能であることを示した．

1　緒言

金属粉末を焼き固める焼結は，複雑形状の部品加工技術として広く普及している．県内においても，繊維加工機械など焼結により製造された部品が多く活用されている．また，近年では金属粉末を用いた 3D プリンタの活用が盛んになっている．金属 3D プリンタは金属粉末を原材料として焼結やレーザ等による固化成形プロセスを用いていることから，製品内部に欠陥（ボイド）が生じやすいため，後処理としての緻密化技術が求められている．

本研究では，焼結材料として広く用いられているステンレス鋼 SUS316L 粉末を対象として焼結過程を調査するとともに, 3D プリンタの後処理を想定した緻密化手法についても検討した．まず放電プラズマ焼結（Spark Plasma Sintering : SPS）による焼結過程の微細組織変化から緻密化挙動を定量的に評価した．次に金属 3D プリンタの緻密化後処理を想定して，熱間等方圧加圧（Hot Isostatic Pressing : HIP）による緻密化過程を調査した．

2　実験方法

供試材料として粒径 15-45μm の SUS316L 粉末（Fe-18Cr-12Ni-2Mo-低 C）を用いた．図 1 に供試材料の SEM 観察結果を示す．所定の粒径を有した球形で，凝集等は見られなかった．表 1 に化学成分を示す．

焼結には放電プラズマ焼結装置（富士電波工機（株）製 SPS-1050）を用いた．粉末を 5g 秤量し，中空黒鉛ダイス（φ50/20.5×40mm）とパンチ（φ20×20mm）内に充填した．なお黒鉛ダイス及びパンチと粉末の間には離型のためにカーボンペーパー（0.2mm 厚）を用いた．粉末を充填した黒鉛型を装置電極間に配置し加圧力 50MPa を負荷した．その後，チャンバー内を 10Pa 以下の真空に排気し，加熱速度 100℃/min で所定の温度まで加熱，保持してから炉冷した．なお温度測定は黒鉛型に K 型熱電対を挿入した．測定穴の深さは内壁から 1mm とした．

SPS 処理後の焼結体試料（約φ10mm×5mm）の緻密化には熱間等方加圧（(株)神戸製鋼所製 O_2-Dr.HIP）

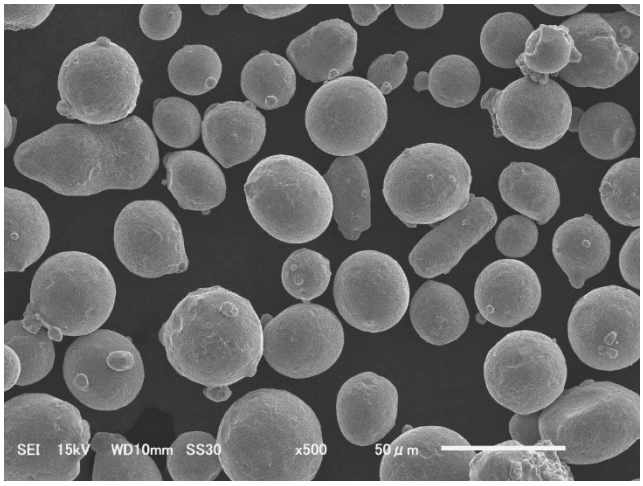


図 1　供試材料（SUS316L）の SEM 観察結果

表 1　供試材料（SUS316L）の化学成分（wt.%）

C	S	Si	P	O	N
0.023	0.004	0.58	0.009	0.01	0.1
Ni	Mo	Mn	Cu	Cr	Fe
12.78	2.32	0.86	0.03	17.73	Bal.

＊ 機械技術担当

を実施した．通気口を有する BN ルツボ内に試料を配置し，真空置換後 Ar ガスを導入した．処理温度 800℃，900℃及び 1000℃において 100MPa となるよう室温で圧縮後，Mo ヒーターにより加熱速度 600℃/h で昇温した．処理温度到達後，1 時間保持し炉冷した．

作製した焼結体は切断し，SEM（日本電子（株）製 JSM-6010LA）による組織観察を行い，空隙の面積率から相対密度を算出した．

また同試料を用いてビッカース硬さ（荷重 0.98N, 負荷時間 15s：松沢精機(株)製 MXT70）を測定した．

3　実験結果及び考察

図 2 に SPS 処理時の圧縮軸方向の変位を示す．これより 300℃付近から黒鉛型の熱膨張が見られ，600℃付近から収縮に転じた．その後，収縮は加熱の進行に伴って急激に，900℃での保持過程では緩やかに進行した．なお Fe-C 系状態図では，共晶点が 1150℃付近に有り、本合金系においても黒鉛型から炭素が拡散することによって液相を生じる可能性がある．また導電性材料の SPS においては，黒鉛ダイスでの測温が実際の粉末よりも低いことが知られているため，処理温度の上限を 900℃とした．

図 3 に SPS 処理後の SEM 観察結果を示す．700℃において，保持時間が長くなると粉末が変形し，緻密化が進行した．また処理温度を高くすると，より短時間でボイドが減少した．図 4 に相対密度の変化を示す．これより保持時間が長くなるほど，また処理温度が高くなるほど相対密度が上昇した．ここで温度 T における緻密化の進展が粉末の塑性変形に律速される場合，相対密度 D と保持時間 t を用いた Johnson-Mehl-Avrami 型の（1）式で表すことが出来る．さらに速度定数 K は活性化エネルギーQ を用いて（2）式で表すことが出来る．図 5 に縦軸を ln(1-D)，横軸を保持時間で整理した結果を示す．図 5 より近似式は良好な直線性を示しており，SUS316L 粉末の焼結は塑性変形律速であると考えられる．次に図 5 の近似直線の傾きより算出した速度定数 K の Arrhenius プロットを図 6 に示す．これよりみかけの活性化エネルギーは 79.23kJ/mol であった．報告されている MA956（鉄基 ODS 合金）の 110kJ/mol[1)]，MA754（Ni 基 ODS 合金）の 119kJ/mol[1)]，及び金属間化合物 Al_3Ti の 61.0kJ/mol[2)] と比較的近い値となった．

$$\ln(1-\mathrm{D}) = \mathrm{K(T)} \cdot \mathrm{t} \qquad (1)$$

$$\mathrm{K(T)} = K_0 \exp\left(-Q/_{RT}\right) \qquad (2)$$

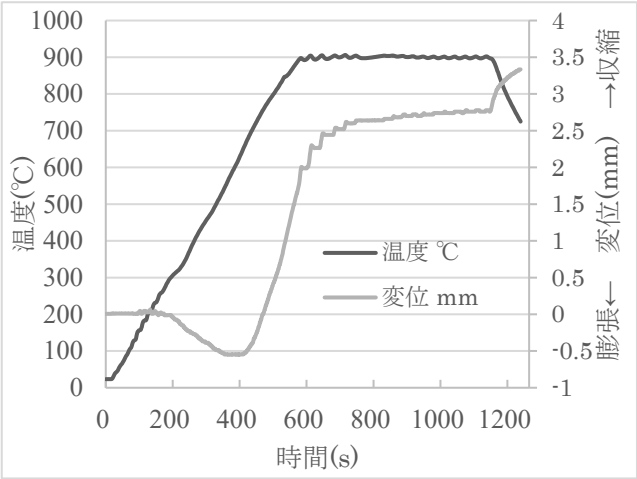
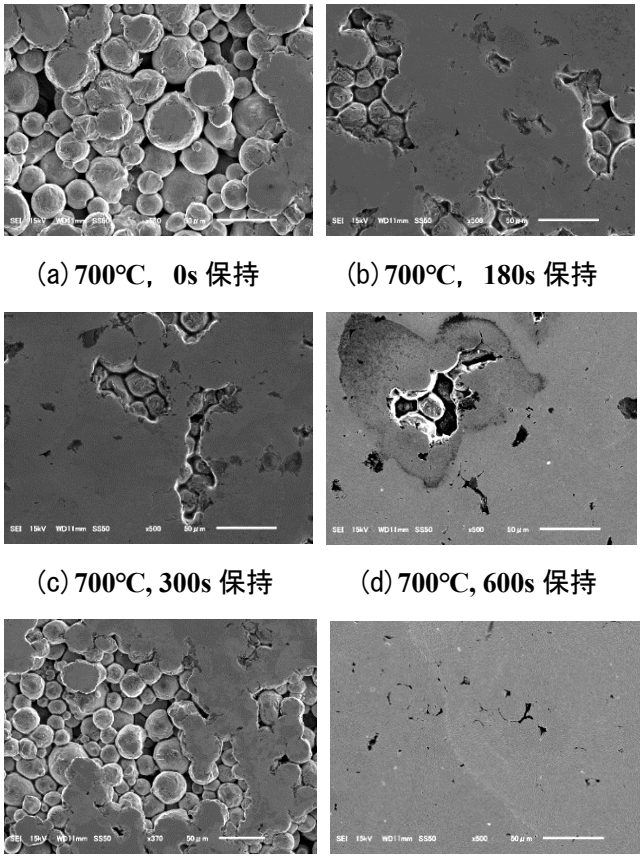


図２　SPS 処理時の温度及び変位履歴

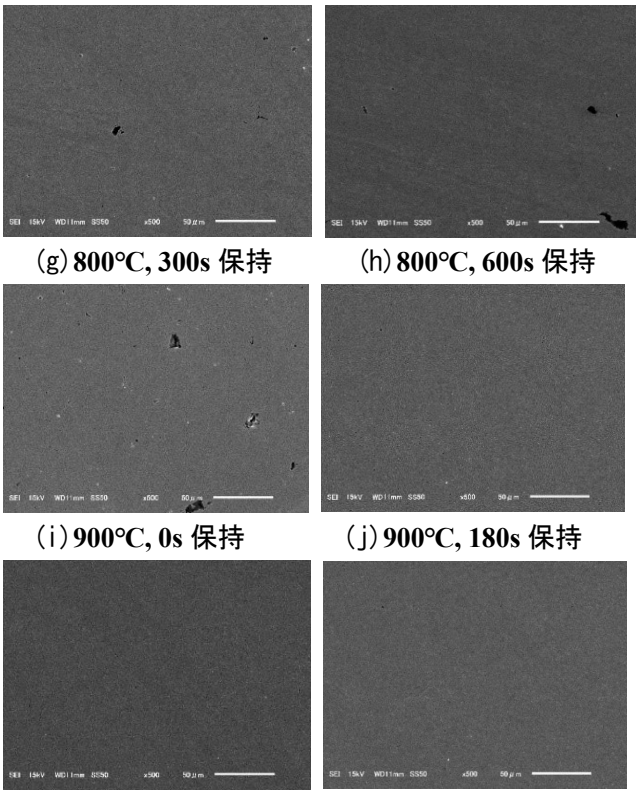


(a) **700℃，0s 保持**　(b) **700℃，180s 保持**

(c) **700℃, 300s 保持**　(d) **700℃, 600s 保持**

(e) **800℃, 0s 保持**　(f) **800℃, 180s 保持**

図３　SPS 処理後の SEM 観察結果



(g) 800℃, 300s 保持　(h) 800℃, 600s 保持

(i) 900℃, 0s 保持　(j) 900℃, 180s 保持

(k) 900℃, 300s 保持　(l) 900℃, 600s 保持

図３　続き

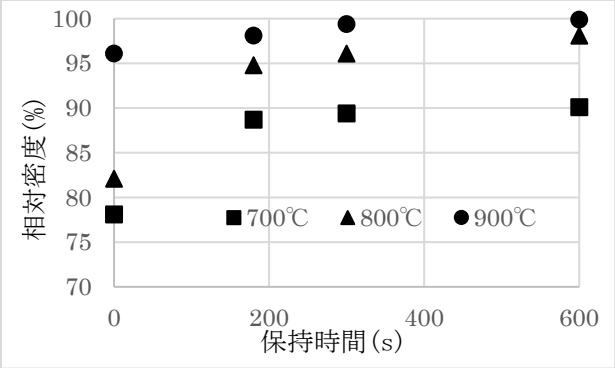


図４　相対密度の変化

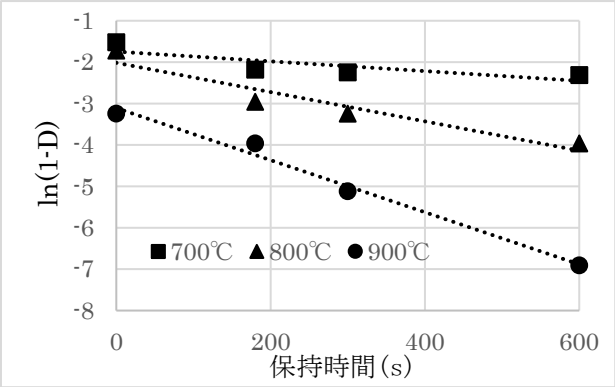


図５　ln(1-D)と保持時間の関係

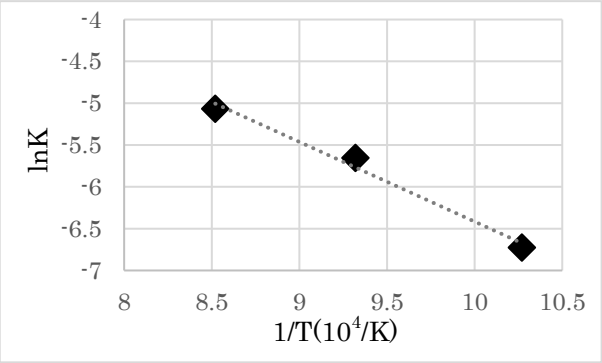
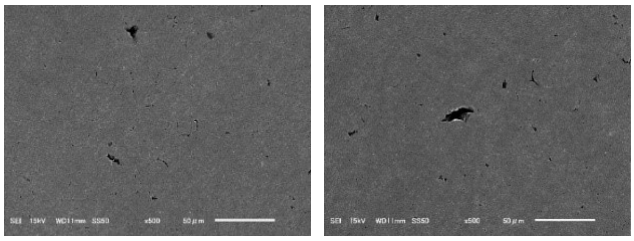


図６　焼結速度定数の Arrhenius プロット

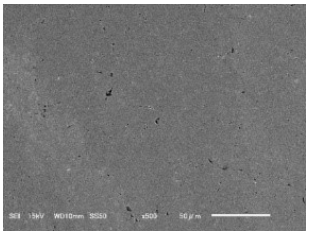
次に，SPS 処理後の焼結体について，HIP による後処理を実施し，緻密化を試みた．図 7 に HIP 処理後の SEM 観察結果を示す. HIP 処理によって緻密化の効果が得られる一方、初期密度の低い SPS700℃処理材については, 900℃の処理でも完全にボイドを除去することが出来なかった。図 8 に HIP 処理後の相対密度を示す．処理前の試料については，SPS によりそれぞれ 700℃, 800℃及び 900℃で 300s 保持により作製した. 800℃及び 900℃の HIP 処理では密度の上昇は僅かであったが，1000℃の HIP 処理により一部の試料については相対密度が 100%と欠陥のない緻密体となった. 図 9 に 1000℃における HIP 処理前後の相対密度の関係を示す．これより HIP 処理前の相対密度が 96%以上であれば，処理後緻密体の作製が可能であることがわかった．HIP 処理においては気体を圧力媒体として加圧するため，試料表面まで開孔しない孤立気孔には圧力が有効に作用し、緻密化に至ると考えられた．実際に SEM で観察したところ，内部の気孔は減少しているものの，表面近傍のものについては残存していることが確認できた．

図 10 に HIP 処理後の相対密度とビッカース硬さの関係を示す．これより低密度では硬さが低く，バラツキも大きいが，緻密化により硬さも上昇し，均一な値となった．

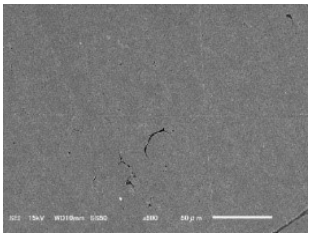


(a) 700℃SPS+800℃CHIP　(b) 700℃SPS+900℃CHIP

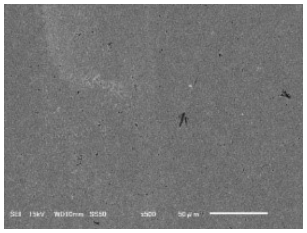
図７　HIP 処理後の SEM 観察結果



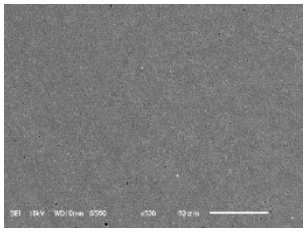
(c) 700℃CSPS+1000℃CHIP



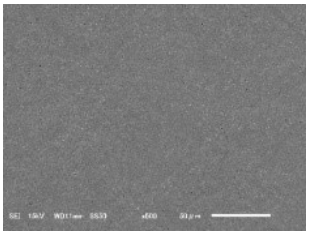
(d) 800℃CSPS+800℃CHIP



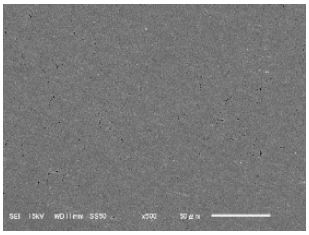
(e) 800℃CSPS+900℃CHIP



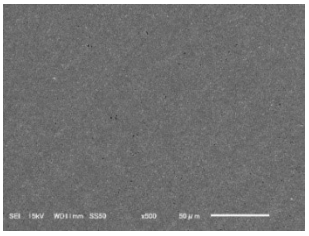
(f) 800℃CSPS+1000℃CHIP



(g) 900℃CSPS+800℃CHIP



(h) 900℃CSPS+900℃CHIP



(i) 900℃CSPS+1000℃CHIP

図７　続き

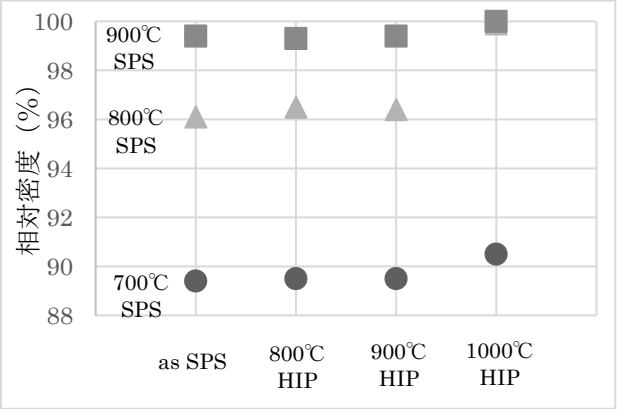


図８　HIP 処理後の相対密度

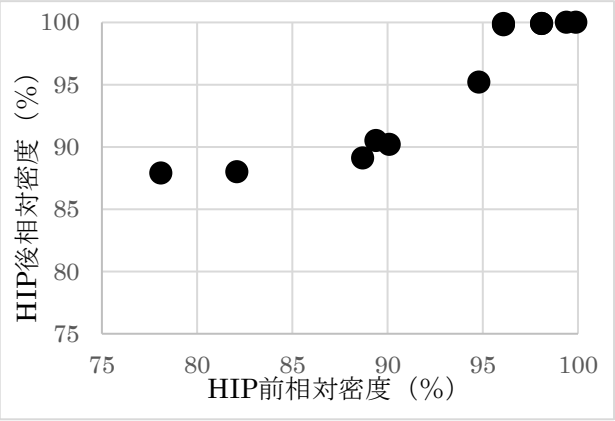


図９　HIP 処理前後における相対密度の関係

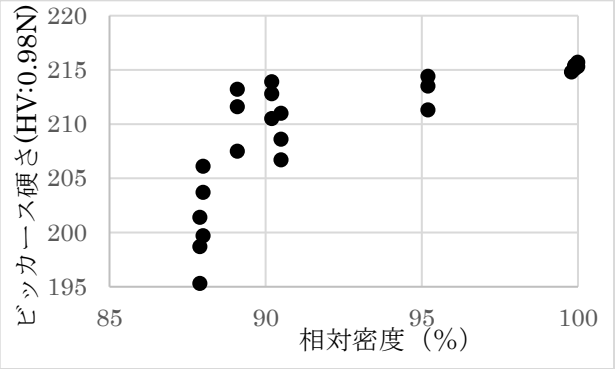


図10　ビッカース硬度と相対密度の関係

４　結言

ステンレス鋼 SUS316L 粉末を用いて，放電プラズマ焼結における緻密化過程を定量的に評価し，速度定数及び活性化エネルギーを算出した．これにより，得られる焼結体密度の推定が可能となった．

HIP 処理は金属 3D プリンタで作製した試料の緻密化処理手法として有効である．ただし，相対密度が 96%以上で表面に開孔がないことが要求される．

参考文献

１） K. Nishimoto, K. Saida & R. Tsuduki, “In situ sintering bonding of oxide dispersion strengthened superalloys using pulsed electric current sintering technique”, Science and Technology of Welding and Joining, 2004, 9 (6), p.493-500.

２） T. Matsubara, T. Shibutani, K. Uenishi & K. F. Kobayashi, “Fabrication of a thick surface layer of Al3Ti on Ti substrate by reactive – pulsed electric current sintering, 2000, 8 (7), p.815-822