

高濃度窒素鋼の製造 (2)

メカニカルアロイング法による高窒素鋼の製造

Fabrication of High Nitrogen Steel Using Mechanical Alloying Process

高木節雄
Setsuo Takaki

九州大学 大学院工学研究院 教授

1 はじめに

窒素は炭素と同様にFe格子中では侵入型で固溶する元素であり、オーステナイト(γ)鋼ではある程度多量に固溶し得るので大きな固溶強化が期待できる¹⁾。しかし炭素と異なる点は、窒素は単独で気体として存在するところであり、炭素のように固体状態で鉄に添加することはできない。また、気体で存在するがゆえに、鋼中窒素の活量と雰囲気ガス中の窒素分圧の間の平衡(1式)を考慮に入れて鋼の合金設計を行う必要がある。

$$N_2(\text{ガス}) \rightleftharpoons 2 [N] (\text{鋼中の窒素}) \dots\dots\dots (1)$$

鋼の表面でこの界面平衡が成立している場合、次式(Sievert's lawと呼ばれている)で鋼中の窒素濃度 [%N] が与えられる。

$$[\% N] = K \cdot \sqrt{p} \quad (p: \text{窒素分圧}) \dots\dots\dots (2)$$

つまり、溶製法で高窒素鋼を製造しようとするれば外圧を高くせざるを得ないわけである(加圧溶解法)。K*は鋼の結晶構造と成分、ならびに温度に依存した定数であり、1) 鋼の組織がγの状態では融液の場合より遙かに大きな値となる²⁾、2) 窒素と親和力の強いCrやMnなどの元素を含む鋼で大きくなる³⁾、3) 低温ほど大きくなる⁴⁾ という特徴がある。こうした性質を利用して、固体の鋼に雰囲気から窒素を吸収させて高窒素鋼を製造することもできる(固相窒素吸収法)^{3,4)}。一例として、Fe-23%Cr二元フェライト合金を1気圧のN₂ガス流中に保持して窒素を吸収させた場合の保持温度と限界窒素吸収量の関係を図1に示す⁴⁾。図中には各温度での組織も併記している。たとえば、1300K以下の温度域では、この鋼は組織を変えながら4 mass%以上の多量の窒素を吸収し得ることがわかる。ただし、γ単相組織を得ようとするれば、鋼中の窒素量を1 mass%程度に制限し(Fe-23%Cr-1%N合金)、しかも冷却中の窒化物の析出を抑制するためにγ単相域から急冷しなければならないこともこの組織図からわか

る。一方、粉末冶金の技術を利用すれば、これ以外にも高窒素鋼を製造する手段がある。その代表例が、異種粉末を強制的に混合・合金化するメカニカルアロイング(MA)である。金属やセラミックスのボールを利用して粉末を粉砕、合体増粒、混合、強加工する手法は一般的にメカニカルミリング(MM)と呼ばれており、異種粉末の合金化を目的としてMM処理をする場合を特別にメカニカルアロイングという。MM装置にはいろいろな種類があるが、ここでは著者らが使用している振動型ボールミル装置を例に挙げて、MA法による高窒素鋼の製造プロセスを紹介する。

2 振動型ボールミル装置を用いたメカニカルアロイング処理

図2に、著者らが使用している振動型ボールミル装置の概略を示す。粉末の装入量は、一応の目安としてボール/粉末重量比が10~20程度になるように調整し、しかもポット容積に対して見かけの充填率が6割程度になるように決定すると良い。ボール/粉末重量比が大きいくほど、見かけの充填率が小さいほど、ボールの大きさが大きいほどミリング効果は大きくなる傾向にあるが、粉末の性質や収量、効率などを考慮に入れて最適の条件を選定する必要がある。任意の化学組成のFe-Cr-N合金をMA法で製造するために、著者らは、二種類のFe-Cr合金粉とCr₂N粉を適量配合してMA処理に供した。粉末とボールを装入したステンレス製ポットは、いったん真空引きした後でアルゴンガスを導入して不活性雰囲気とする。ガスの純度が良すぎると金属粉末同士の合体・粗大化が起りやすいので、著者は、不純物(主に酸素)が混入することを覚悟の上で低純度のガスを使用している。ステンレス製ポットはバネで支えられた台座の上に固定し、偏心モーターで激しく揺動させることによって、粉末のMM処理を行う仕組みになっている。MM処理の能力は装置によって異なるが、本装置では、10時間の処理でミクロンレベ

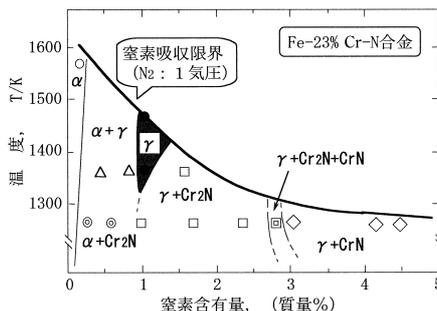


図1 Fe-23%Cr-N三元合金における縦断面組織図ならびに窒素吸収限界量の温度依存性

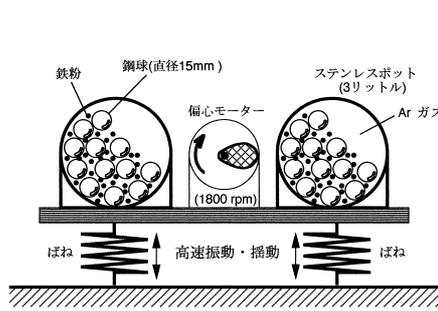


図2 振動型ボールミル装置の概略

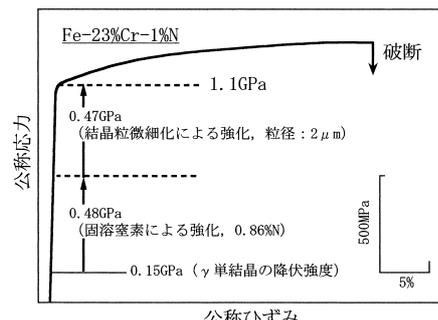


図3 メカニカルアロイング粉末を固化成形して作製した高窒素オーステナイト鋼の引張変形特性(窒化物粒子の表面に付着した窒化物を含めた総窒素量は0.95mass%)

ルでの粉末同士の混合が進行し、100時間の処理でほぼ合金化が完了する。なお、このような長時間のMM処理を施すと、合金化と同時に粉末内部の結晶粒が数十nmの大きさにまで微細化されることも分かっている⁵⁾。また、MM処理による異種粉末の合金化現象が、このような粉末内部の組織のナノ結晶化と深く関係していることも、共析鋼粉中のセメントタイトの分解挙動に関する研究により示唆されている⁶⁾。さらに、原料の水アトマイズ粉はCr₂O₃やSiO₂などの酸化物(約5vol%；酸素含有量で約0.6mass%)を含んでいるが、長時間のミリング処理によって安定なはずの酸化物が分解してしまう事実も確認されている⁷⁾。

3 メカニカルアロイング処理した粉末の固化成形

MA処理によって任意の化学組成の高窒素鋼の粉末は作製できるが、粉末のままでは部材として使用できないのでこれを原料としてバルク化する必要がある。ここでは、MA粉の真空・缶封入ならびに封入缶の圧延(または押出加工でも可)によるMA粉の固化成形プロセスを紹介する。金属粉末の固化成形で最も重要な因子は、加工温度と加工率である。加工温度が低すぎると粉末粒子間の拡散接合がうまく行かず、見かけ上の緻密化は達成できても真の意味でのバルク化は出来ない。また、温度が十分に高くても、加工率が低いと粉末粒子間に空隙が残ってしまい、完全には緻密化できない。高窒素鋼粉末の場合、やっかいなことにさらにもう一つの制約が加わってくる。すなわち、図1に示したように鋼中の窒素の吸収限界が温度に依存して決定されているので、高濃度の窒素を含む鉄粉を高い温度域に加熱すると、鉄粉内部の窒素が外部に放出されてしまうことである。たとえば、4mass%もの窒素を含むMA粉を1400K付近の温度に加熱すると、多量の窒素を缶内に放出して内部の圧力を高めてしまい、圧延や押出加工の際に爆発する危険性さえある。固化成形条件を検討した結果、90%程度の圧下を施した場合には1100K以上の温度で十分に固化成形が可能なが判明したので、図1の結果も考慮に入れて、高窒素鋼粉の固化成形温度としては1100~1300Kが適切と考えられる。ただし、この温度域では多量の窒化物が析出しているために良好な機械的性質は得られず、十分な延性を要求する場合には適切な溶体化処理を行わねばならない。

4 MA粉末を固化成形して作製した高窒素 γ 鋼の機械的性質

図3は、100時間のMA処理を施した高窒素鋼粉を1073Kで固化成形して得た高窒素 γ 鋼の引張変形挙動を示す⁸⁾。固化成形後は、 γ の粒成長を抑制するために1473Kに到達後ただちに水中に焼入れる溶体化処理を施している。長時間のミリング処理によって酸化物が分解してしまうことはすでに述べたが、いったん分解した酸化物は加熱中に再析出⁹⁾して結晶粒の成長を効果的に抑制する。その効果により、溶体化処理した試料の γ 粒径は約2 μ mに保持されているが、

1473Kでの保持時間が長くなると酸化物粒子の成長に伴って γ 粒径も大きくなる傾向にある。固溶窒素量(0.86mass%)は試料中の全窒素量(0.95mass%)より若干小さい値となっているが、これは一部の窒素が窒化物として酸化物粒子の表面に付着して残存するためである。作製した高窒素 γ 鋼の降伏強度は約1.1GPaであり、そのうち窒素による固溶強化量¹⁰⁾が0.48GPa、結晶粒微細化強化量¹⁰⁾は0.47GPaと見積もられる。また、この高窒素 γ 鋼は高い降伏強度を有しているにもかかわらず約30%の均一伸びを有しているが、図に示すように均一変形の途中で突然破断するという特徴もある。これは、 γ 基地中に分散した酸化物粒子(粒子径:0.3 μ m)を連結するような形で延性破壊が誘発されたためである。すなわち、酸化物粒子は粒界ピン止め効果によって γ 粒を微細に保持する働きをする反面、延性を低下させるといった欠点も有しているので、粉末のMA法を利用した高窒素鋼の製造に関しては、含有酸素量の調整と酸化物の分散状態の制御が大変重要になってくる。

5 おわりに

MA法による高窒素鋼の製造は、原料として粉末を利用し、しかもミリング処理というやっかいなプロセスを必要とするために大型部材の製造には適さないが、加圧溶解などの溶製法と比べて、1)ミクロンレベルの微細結晶粒が容易に得られる、2)数%にも及ぶ高濃度の窒素鋼を得ることが可能であるなどの利点もあるため、用途によっては有用な高窒素鋼の製造法に発展することも期待される。

参考文献

- 1) 高木節雄, 津崎兼彰: 材料組織学, 朝倉書店, (2000), 40.
- 2) H.K.Feichtinger: Proc. Int. Conf. on Stainless Steels, Chiba, ISIJ, (1991), 1125.
- 3) S.Takaki, N.Nakamura and H.Goto: Materials Science Forum, Trans. Tech. Publications, Switzerland, 318-320 (1999), 249.
- 4) S.Takaki and N.Nakamura: Materials Science Forum, Trans. Tech. Publications, Switzerland, 318-320 (1999), 723.
- 5) Y.Kimura and S.Takaki: Materials Trans., JIM, 36 (1995), 289.
- 6) 飛鷹秀幸, 木村勇次, 高木節雄: 鉄と鋼, 85 (1999), 52.
- 7) Y.Kimura, S.Takaki, S.Suejima, R.Uemori and H.Tamehiro: ISIJ Int., 39 (1999), 176.
- 8) 内田啓之, 片岡公太, 土山聡宏, 後藤秀人, 高木節雄: 粉体および粉末冶金, 48 (2001), 980.
- 9) 高木節雄: あたりあ, 41 (2002), 418.
- 10) 土山聡宏, 高木節雄: ふえらむ, 7, (2002) 11, 852.

(2002年8月12日受付)