



ミニ特集・6

高濃度窒素鋼の有効性とその応用

メカニカルアロイングにより作製した高窒素ナノ結晶オーステナイトステンレス鋼粉末の熱間固化成形過程

Hot Compaction of Mechanically Alloyed High-nitrogen Nanocrystalline Austenite Stainless Steel Powders

小川英典
Hidenori Ogawa

産業技術短期大学 材料工学科 講師

1 はじめに

オーステナイト系ステンレス鋼において、窒素(N)の濃度を0.1-0.9 mass%程度まで上げると、その強度特性や耐孔食性が著しく向上することが良く知られている。特にNは極めて強力なオーステナイト安定化元素であり、オーステナイト鋼としての強度特性や耐食性をそこなうことなく、高価なNiを代替できる点でも極めて重要である。高窒素ステンレス鋼の作製法としては、現在N₂ガス雰囲気中での溶解・凝固法¹⁾や高温固体拡散法²⁾、メカニカルアロイング(MA)法³⁾などが報告されている。MA法は、容易に高窒素化できるだけでなく、ナノサイズまでの結晶粒微細化が可能であるので、結晶粒微細化の効果も含めた優れた強度特性をもつ高窒素鋼の作製法の一つとして注目されている⁴⁾。MA法で得られる試料は粉末であるので、バルク材を得るためには固化成形の過程を経なければならない。その際にどうしても加熱が必要となり、加熱成形過程での窒素放出や結晶粒成長のためMA法で得られた高窒素ナノ結晶組織が失われるので、その抑制が固化成形過程の課題となる。筆者らは、加熱過程の短時間化と低温化を図るために、放電プラズマ焼結(SPS)法で固化成形を試みた^{5,6)}。SPS法はFig.1に示すように黒鉛製のダイと上下パンチ(電極)を用い、両パンチに圧力をかけながら、パルス通電する固化成形法である。

本報ではMA法によって作製したCr-NiおよびCr-Mn両系オーステナイトステンレス鋼粉末をSPS法を用いて固化成形し、成形過程での結晶粒の成長や、特にNの挙動を調べた結果について述べる。

2 実験方法

試料は、上記の両オーステナイトステンレス鋼に0.45および0.9 mass%のNを添加したものを準備した。これらの

試料は名純金属の粉末と窒素源であるFe-9.85 mass% N合金粉末との混合粉末を原料とし、遊星型ボールミルを用いてアルゴン雰囲気中で720 ksのMA処理後、Fig.2に示す加熱および加圧条件のSPS法により作製した。黒鉛製のダイのサイズは内径10 mm、外径30 mm、高さ30 mmであり、成形体の厚さが4 mm程度になるよう約2.5 gの試料を充填した。MA粉末および固化成形試料における生成相の同定には、X線回折(XRD)、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)、振動試料型磁力計(VSM)などを用いた。また試料のNの分析は、不活性ガス搬送融解熱伝導度法によって行った。

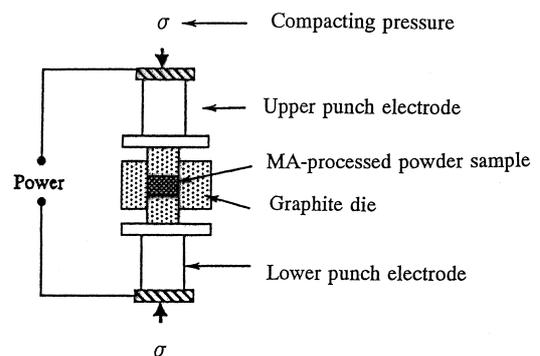


Fig.1 Schematic drawing of spark plasma sintering system

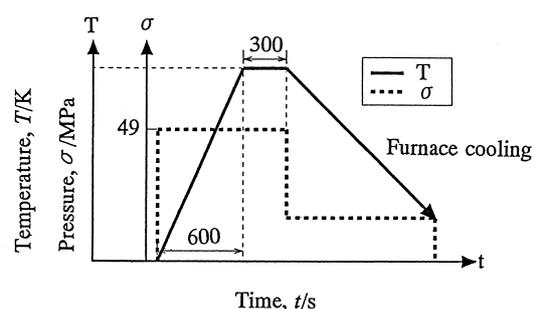


Fig.2 Temperature and pressure diagram in spark plasma sintering

3 結果および考察

SPS用MA試料としては、XRDおよびVSMにより、オーステナイト (γ) 単相であることを確認したものを用いた。X線の回折ピークよりScherrerの式を用いて求めたMA試料の平均結晶粒径はいずれも10 nm程度となったが1273KでのSPS成形体の平均結晶粒径は30-40 nmとなり、SPS成形中の結晶粒成長は小さくナノ結晶組織が保たれていた。この値は、SPS成形体断面のFE-SEM図から観察される粒系ともほぼ対応するものと考え⁵⁾。

Table 1はMA粉末試料を1173KにてSPS成形したもののNの残存率 Re (%)を示したものである。ここで Re (%)の値はMAままの試料中のN含有量 Nm (mass %)と同試料のSPS成形後のN含有量 (mass %) Ns から式 $Re = (Ns/Nm) \times 100$ より計算したものである。同表よりCr-Mn系の試料 (a), (b) では Re が100%であるのに対して、Cr-Ni系の試料 (c) (SUS304相当組成) では Re が85.4%であり、MA試料中に含まれていたNの約15%がSPS成形過程で消失していることが示される。しかし、Nの残存率 Re は試料 (c) にMn 5 mass %加えたもの (試料 (d)) またはこれにCrを4 mass %加えたもの (試料 (e)) では大きく向上し、その効果は後者の方がより大きいものとなっている、さらにまた Re を増加させる元素を複合添加すると試料 (f) のようにその Re は100%まで向上している。またX線回折結果は、試料 (f) のSPS成形体は γ 単相組織であるのに対して、試料 (c) のそれは、 γ 母相の中に α 相、 Cr_2N 相が析出した復相組織であることを示している。

そこでSPS成形過程での成形試料中へのNの残存に対するCr, Mn, Nbの効果を定量的に評価するため、次に示す熱力学的計算を試みた。固化成形の際のSPS装置の真空度は約1.33Paであるので、SPS装置内に残留する空気中の N_2

ガスの分圧 P_{N_2} を1.05Paとみなすと、成形体の温度 T (K) における平衡N濃度 Ne は次のように与えられる。

N_2 ガス1/2 molが、温度 T にて γ 相へ溶解するときの平衡定数 K と標準自由エネルギー変化 ΔG° は次式のように表せる。

$$1/2N_2(g) = [N]_\gamma$$

$$K = f_N [\%N] / (P_{N_2})^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

$$\ln K = -\Delta G^\circ / RT; \Delta G^\circ = -1920 + 15.2T$$

$$(\text{in cal/mol})^7 \dots\dots\dots (2)$$

ここで f_N および $[\%N]$ はそれぞれ γ 相におけるNの活量係数およびNのmass %であり、 R は気体定数である。式 (1)、(2)へ代入し自然対数を常用対数に変換すると次式が得られる。

$$\log [\%N] = 419.7/T - 3.322 + 1/2 \log P_{N_2} - \log f_N$$

$$\dots\dots\dots (3)$$

$\log f_N$ は近似的に次の式 (4) のように与えられる。

$$\log f_N \cong \sum e_N^i [\%i] \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 e_N^i は合金元素 i の相互作用助係数である。式 (4) で求めた $\log f_N$ と $\log P_{N_2}$ の値を式 (3) に代入すると、 $[\%N]$ の値すなわち温度 T での γ 相におけるNの平衡濃度 Ne が求められる。 $T = 1173K$ での試料 (a) - (f) の Ne (mass %) の値をTable 1に示す (ここでの計算に用いられた1173Kでの e_N^i の値は次の通りである^{8,9)}。 $e_N^N, 0$; $e_N^{Cr}, -0.1398$; $e_N^{Ni}, 0.03104$; $e_N^{Mn}, -0.1621$; $e_N^{Nb}, -0.13$; $e_N^{Mo}, -0.05$; $e_N^C, 0.1537$ 。なお、この計算にはMA処理過程でMA試料中に約0.1 mass %混入する炭素の影響も考慮に入れている。以上の計算結果から、MA試料 (a), (b) に含まれるNがSPS処理後もすべてその成形体中に保持される

Table 1 Nitrogen concentration (mass %) in MA-processed samples before and after SPS processing at 1173K

samples	N/mass%		Retention of nitrogen,	
	as-MAcd (Nm)	as-SPSed (Ns)	R (%) { = (Ns/Nm) x100 }	(Ne)
〈Cr-Mn〉				
(a) Fe _{60.55} Cr ₁₈ Mn ₁₈ Mo ₃ N _{0.45}	0.451	0.452	100.2	1.30
(b) Fe _{60.6} Cr ₁₈ Mn _{17.5} Mo ₃ N _{0.9}	0.902	0.903	100.1	1.07
〈Cr-Ni〉				
(c) Fe _{72.1} Cr ₁₉ Ni ₈ N _{0.9}	0.891	0.761	85.4	0.00086
(d) Fe _{67.1} Cr ₁₉ Ni ₈ Mn ₅ N _{0.9}	0.894	0.822	91.9	0.0056
(e) Fe _{68.1} Cr ₂₃ Ni ₈ N _{0.9}	0.903	0.863	95.6	0.0031
(f) Fe _{64.1} Cr ₂₀ Ni ₈ Mn ₅ Nb ₂ N _{0.9}	0.892	0.890	99.8	0.0140

Ne: Equilibrium nitrogen concentration (mass %)

理由が熱力学的に説明される。

一方、負の e_N^i を持つ合金元素はNの固溶度を上げるばかりでなく、固体鉄合金中でのNの拡散を遅らせることも良く知られている。例えば、Fe-N-A3元系溶体におけるNの拡散係数 D_N は次の式(5)¹⁰⁾で与えられる。

$$\ln D_N = \ln D_N' + \epsilon_N^A x_A \dots\dots\dots (5)$$

ここで D_N' は γ Fe中のNの拡散係数、 ϵ_N^A は合金元素Aの相互作用母係数、 x_A はAのモル分率である。筆者らは、(5)式を多元系に拡張し、多元系でのNの拡散係数の自然対数が、 γ Fe中のNの拡散係数の自然対数と各元素の相互作用母係数とモル分率との積の和になることを提案している¹¹⁾。(c)および(f)の試料の1173Kでの拡散係数の値を見積もると、それぞれ 1.2×10^{-10} 、 $8.0 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ である。従って負の e_N^i を持つすなわち負の ϵ_N^A をもつCr, Mn, Nbなどの元素を添加すると、拡散係数が小さくなり、比較的短時間で行うSPS成形においては平衡濃度以上のNを成形試料に保持する効果が顕著にあらわれるものと推察される。

Fig.3は、1073, 1123, 1173Kの各温度でSPS処理された $\text{Fe}_{63.1}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{15}\text{Mo}_3\text{N}_{0.9}$ 試料の N_s 値と平衡N濃度 N_e 値の温度依存性をプロットしたものである。ここで、これらの試料の N_s は、成形温度に関係なくしかもNを消失することなく、ほとんど一定に保持されていることが注目される。 N_e 対 T 曲線から $N_e = 0.9 \text{ mass \%}$ に相当する温度は1130Kと求められる。従って、約1130K以下では、もしその成形時間を長くすると、 N_s の値が増加する傾向を示すものと予想される。他方、1173Kでの成形試料の N_s は、その N_e 値より高いが、これは上述のような負の e_N^i を持つMn, Moによる拡散を遅くする効果によるものと考えられる。

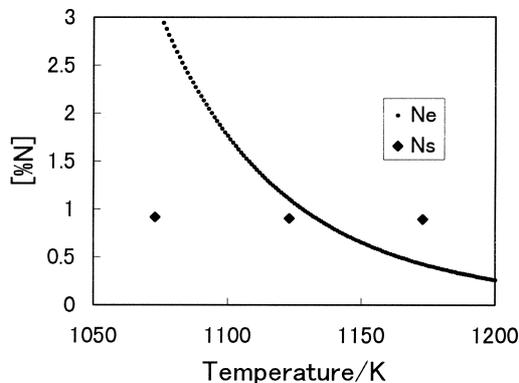


Fig.3 Nitrogen concentration N_s in mass percent after spark plasma sintering for $\text{Fe}_{63.1}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{15}\text{Mo}_3\text{N}_{0.9}$ alloy at various SPS temperatures. Calculated temperature dependence of the equilibrium nitrogen concentration N_e is also shown.

4 まとめ

- (1) SPS処理によるMA試料のナノ結晶組織のある程度の粗大化は避けられないが、その平均粒径は約30-40 nmにとどまった。
- (2) Cr-Mn系鋼ではSPS処理の際、MA試料中に含有するNは、すべて成形体に残存したが、Cr-Ni系のもの(SUS304相当組成)では、SPS成形の際に約15%程度のNが消失した。
- (3) このようなCr-Ni系鋼MA試料でも、負の e_N^i を持つCr, Mn, Nbなどの添加ないしその濃度調整により、Nの残存率 R_e は大きく向上させることが可能であり、またこれらの元素を複合添加するとSPS処理過程での脱窒はほとんど抑制することができた。

MAにより作製した高窒素ナノ結晶オーステナイトステンレス鋼粉末をSPS処理により固化成形することで高窒素ナノ結晶組織を保ったまま固化成形することができた。今後さらに組成や焼結条件等を調べることによって、より高強度のオーステナイトステンレス鋼の開発につながることを期待する。

参考文献

- 1) J.S.Dunning, J.W.Simons and J.C.Rawers: JOM, arch, (1994), 40.
- 2) N.Nakamura and S.Takaki: ISIJ Int., 36 (1996), 922.
- 3) 高木節雄: ふえらむ, 7 (2002), 850.
- 4) 土山聡宏, 高木節雄: ふえらむ, 7 (2002), 852.
- 5) H.Miura and H.Ogawa: Mater.Trans, 42 (2001), 2368.
- 6) H.Ogawa, H.Miura and T.Nagae: Proc.2001 European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy, 2 (2001), 382.
- 7) V.G.Gravriljuk and H.Berns: High Nitrogen steels, (Springer-Verlag, Berlin, 1999), 84.
- 8) T.Mori and E.Ichise: J.Jpn.Inst.Met., 32 (1968), 949.
- 9) A.J.Hecker and J.A.Peterson: Trans.AIME, 245 (1969), 2537.
- 10) E.Ichise, R.Yamaba and T.Mori: Proc.ICSTIS, Suppl. Trans. Iron Steel Inst.Jpn., 11 (1971), 535.
- 11) H.Miura, N.Miyao, H.Ogawa, K.Oda, M.Katamura and M.Mizutani: Metall. Mater. Trans., 投稿中

(2003年11月17日受付)