



ミニ特集・7

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法による高濃度窒素高硬度鋼の創製

Fabrication of High Nitrogen Hard Steel by Mechanical Alloying

土山聡宏

九州大学 大学院工学研究院 講師

Toshihiro Tsuchiyama

高木節雄

九州大学 大学院工学研究院 教授

Setsuo Takaki

1 はじめに

メカニカルアロイング (MA) 法は、任意の組成の粉末材料について合金化・均一化を可能にするだけでなく、粉末の内部組織をナノサイズにまで微細化する特徴も有している。したがって、MA法により得られた粉末を固化成形することにより溶製法では製造できないような高合金の微細粒組織材料の創製が可能である。前回のミニ特集^{1,2)}では窒素を約 1 mass % 含有する高窒素オーステナイト鋼に本処理を適用した研究例を紹介し、その具体的な製造法や得られる組織、機械的性質とその評価法について概説した。本稿では、さらに高濃度の窒素を含有したステンレス鋼に MA 法を適用し、微細粒オーステナイト基地に多量のクロム窒化物粒子を微細に分散させた高硬度ステンレス鋼を製造した研究成果の一部を報告する。

2 合金設計の指針

現用の高硬度鋼は、マルテンサイト基地中に硬質の炭化物粒子を分散させることにより高い硬度と優れた耐摩耗性を有するが、本質的に靱性が低いという欠点を有している。本鋼種の高い硬度を維持しつつ、かつ靱性を高めるためには、靱性に優れた基地中に硬質粒子を微細に分散させることが有効であると考えられる。本研究における組織制御の指針としては、(1) 基地を強度-靱性バランスに優れた高窒素オーステナイトとし、(2) 分散粒子として微細な硬質窒化物 (Cr_2N) を用いようとするものである。目標とする組織を Fig.1 に具体的に図示する。基地組成はオーステナイト単相組織が安定となる Fe-23 mass % Cr-1 mass % N (以後 mass % は省略) に固定し、分散させる Cr_2N の体積率に応じて過剰にクロムと窒素を添加して平均組成とする。また、MA 法による結晶粒微細化効果と Cr_2N 粒子の粒界ピン止め効果を利用して、

基地オーステナイトの粒径は微細に維持する。

3 実験方法

高窒素オーステナイト組織 (Fe-23Cr-1N) の基地中に分散する Cr_2N の体積率が 0, 10, 20, 50 vol % となるような組成に原料粉末 (Fe-23Cr 合金粉末、純鉄粉末および Cr_2N 粉末) を配合した。それらの混合粉末の平均化学組成は、それぞれ Fe-23Cr-1.0N、Fe-28Cr-2.0N、Fe-34Cr-2.9N、Fe-52Cr-5.8N となる。混合粉末はアルゴンガス雰囲気中にて 360 ks の MA 処理を行い合金化した。得られた MA 粉末は SUS304 製のパイプに真空封入し、1373K で圧延して固化成形体とした。その後、基地組織をオーステナイト単相にするため、1 気圧の窒素ガス雰囲気中にて 1423 ~ 1523K で 1.8 ks の焼鈍を行った後水冷した。得られた試料について組織観察、X線回折、硬度測定を行った。

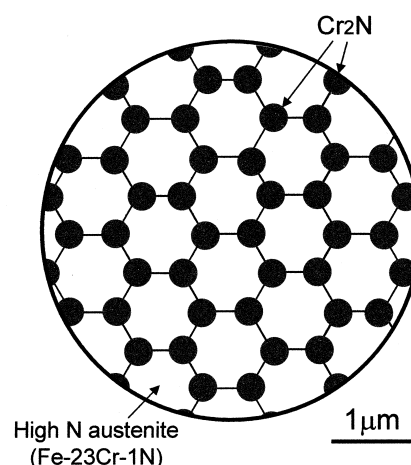


Fig.1 Schematic illustration showing the microstructure to be targeted

4 実験結果

いずれの混合粉末においても、MA処理時間の経過に伴ってステンレス鋼粉と Cr_2N 粉末の混練が進み、360 ksのMA処理後にはミクロンレベルでの合金化が達成されることがX線回折およびX線マイクロアナライザー (EPMA) による元素分析によって確認されている³⁾。Fig.2は、MA処理により得られた種々の窒素濃度を有する合金粉末を1373Kで固化成形して得られたバルク材の反射電子線像を示す。反射電子線像では、プローブ領域の平均原子量が相対的に重い部分が白く、軽い部分が黒く示される。X線回折の結果からオーステナイト及びマルテンサイトからなる基地組織と Cr_2N 相が確認されており、像の白い部分が基地組織に、黒い部分が Cr_2N 粒子に対応する。 Cr_2N の体積率は窒素量の増加に伴って増加していき、Fe-52Cr-5.8N合金では Cr_2N の体積率が約60%以上に達する。組織のサイズも非常に微細となっており、基地オーステナイトと Cr_2N の粒径を見積もるといずれも約2 μm となっている (オーステナイト粒径については走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により確認)。ただし、固化成形の段階では、基地への固溶窒素濃度が不十分であるため、冷却中にマルテンサイト組織が生成している。そこで、基地を安定なオーステナイト組織とするため、固化成形体をより高温で焼鈍することで窒化物を一部溶解し、基地オーステナイトのMs点を降下させる試みを行った。Fig.3は、Fe-34Cr-2.9N合金の焼鈍に伴うX線回折パターンの変化を示す。固化成形直後の内部組織がオーステナイト (fcc) とマルテンサイト (bcc) および Cr_2N から構成されているのに対し、1473K以上の温度で焼鈍した試料ではマルテンサイトが消失しており、オーステナイト単相の基地中に Cr_2N が分散し

た組織が得られていることがわかる。また、 $(111)_{\text{fcc}}$ 面の回折ピーク (矢印) に着目すると、焼鈍温度の上昇に伴ってピーク角度が低角度側へシフトしており、オーステナイト中へ固溶する窒素濃度が増加していることも確認できる。Fig.4に、格子定数から求めたオーステナイト中への固溶窒素濃度を焼鈍温度で整理した結果を示す。温度の上昇に伴って窒素濃度は単調に増加しており、オーステナイト単相基地が得られる1473Kで焼鈍した試料では約1%の窒素が固溶している。Fig.5にFe-34Cr-2.9N合金を1473Kで焼鈍した試料の反射電子線像を示す。Fig.2で示した1373Kでの固化成形直

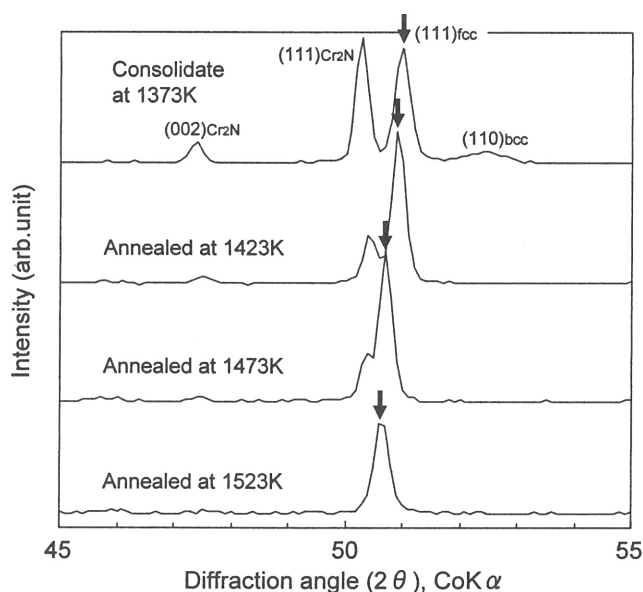


Fig.3 X-ray diffraction patterns of Fe-34Cr-2.9N alloys annealed at various temperatures after consolidation of the MA powder for 1.8ks

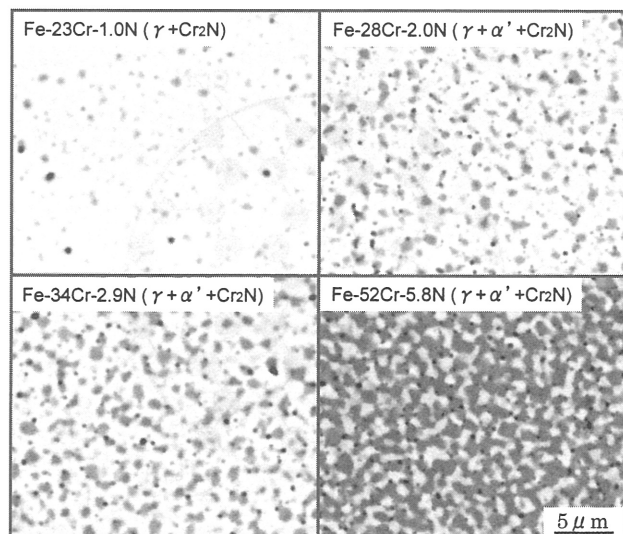


Fig.2 Back scattered electron images of as-consolidated materials

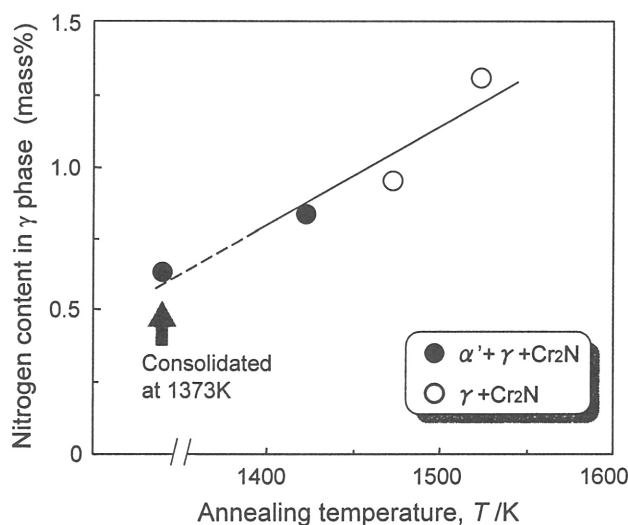


Fig.4 Nitrogen content in the austenitic phase of Fe-34Cr-2.9N alloy evaluated from the results in Fig.3 at various annealing temperatures

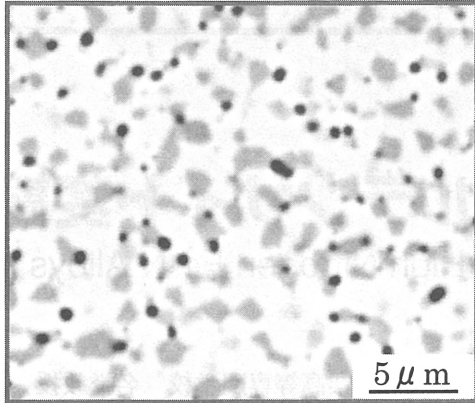


Fig.5 Back scattered electron image of Fe-34Cr-2.9N alloy annealed at 1473K after consolidation of the MA powder

後の組織と比較すると、若干の粒成長が生じてはいるが、依然として粒径 $5\mu\text{m}$ 以下の微細粒組織であることが確認された。1473Kの高温で焼鈍したにもかかわらずこのような微細組織が維持されるのは第二相粒子の Cr_2N が多量にかつ微細に分散しているためであり、MA法による高濃度窒素の合金化→再析出プロセスなしでは得難い微細組織であろう。ただし、高温で焼鈍すると、固溶限の低下に伴う窒素再放出が生じて、オーステナイト/ Cr_2N 界面の一部に気孔が発生してしまう。これについては、Mn添加により窒素の活量を低下させる手法³⁾やHIPによる固化成形が対策として挙げられる。最後に、Fe-34Cr-2.9N合金の焼鈍に伴う硬度の変化をFig.6に示す。硬度は焼鈍によってほとんど変化せず、固化成形後の硬度がほぼ保たれている。これは、粒成長および Cr_2N の体積率減少に伴う硬度の低下が、窒素の固溶による基地オーステナイトの硬化によって相殺されていることを示している。

5 おわりに

今回報告した研究では、用いた分散粒子が窒化物の中ではやや軟質な Cr_2N であるうえに、その体積率も最大で

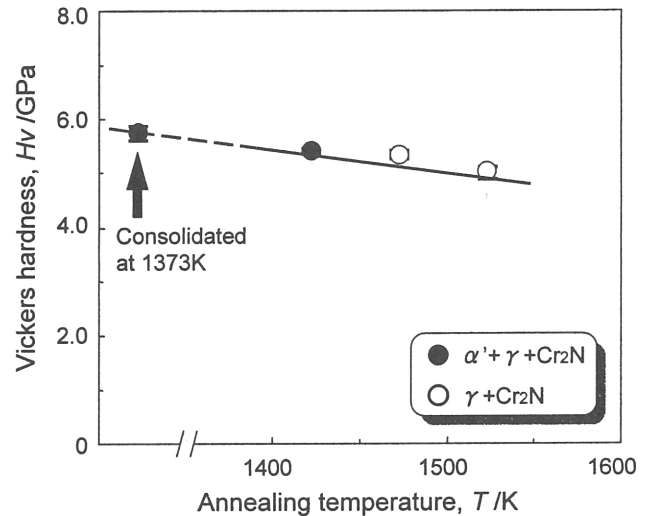


Fig.6 Relation between annealing temperature and hardness for Fe-34Cr-2.9N alloy

20 vol%程度であったため、高硬度鋼として十分な硬さは得られていない。ただし、今後、本技術を多元系合金に応用し、チタンやボロン等の窒化物を複合的に利用していくことにより、十分な硬度が得られることはもちろんのこと、結晶粒をさらに微細化することも可能である。製造上の問題点として、高合金・高窒素になるほど粉末の固化成形条件が厳しくなる事実は否めないが、メカニカルアロイングを用いた高窒素鋼の製造技術が、次世代の高靱性耐摩耗材料の開発に繋がることを期待したい。

参考文献

- 1) 高木節雄：ふえらむ，7 (2002) 11，850.
- 2) 土山聡宏，高木節雄：ふえらむ，7 (2002) 11，852.
- 3) 今村真志，飛鷹秀幸，土山聡宏，高木節雄：日本金属学会講演概要，(2003)，284.

(2003年11月4日受付)