

12%Crフェライト系ステンレス鋼粉圧粉体の窒素雰囲気における窒化および焼結機構

中村 展之*・高木 節雄*・鎌田 政智*²・徳永 洋一*

Nitriding and Sintering Mechanisms of 12%Cr Ferritic Stainless Steel Powder Compacts in Nitrogen Atmosphere

Nobuyuki NAKAMURA, Setsuo TAKAKI, Masatomo KAMADA and Youichi TOKUNAGA

Synopsis : Sintering and nitriding behaviors of 12mass%Cr ferritic stainless steel (SUS410L) powder compacts in nitrogen gas atmosphere were investigated by means of optical microscopy and chemical analysis. Kinetics of the austenitization by nitriding was also discussed in terms of nitrogen diffusion within austenite grain and along grain boundaries.

The results obtained are as follows :

(1) At sintering temperature of 1473K in nitrogen gas atmosphere, about 0.26mass% of nitrogen is absorbed into the steel powders through open pores during heating to the sintering temperature, and ferritic phase changes to austenite owing to nitrogen absorption. Therefore, sintering proceeds in the state of austenitic structure at 1473K and then austenite transforms to martensite on cooling to room temperature after the sintering treatment.

(2) Grain boundaries within powder particles play a role of free path for nitrogen diffusion, so that the austenitization by nitriding in ferrite powder particles proceeds not only from the particle surface but also from grain boundaries within each powder particle.

(3) Nitriding rate greatly depends on the grain size within powder particles, although it is dependent on particle size itself when particles are of single crystal. As the grain size within powder particles becomes smaller, nitriding rate is increased.

Key words : ferritic stainless steel ; powder compacts ; nitriding ; sintering ; austenitization ; diffusion ; grain boundary ; martensitic transformation.

1. 緒言

ステンレス鋼に窒素を高濃度に添加すると、強度や耐疲労特性をはじめとした機械的諸特性が向上する^{1)~5)}ばかりでなく、例えば、 Cl^- 、 NO_3^- 環境下での耐孔食性も向上することが知られている^{6)~9)}。しかし溶製法では、ブローホールの発生や加工性などの点からその添加量が0.2%程度までに制限されるため、合金元素としての窒素の利用は、SUS304、LNなどのオーステナイト(γ)系鋼種の一部で実用化されているにすぎない。

これに対して粉末冶金法では、ステンレス鋼粉末を製品形状に圧粉成形したのち窒素雰囲気中で焼結することにより、1気圧の条件下でも数%程度の多量の窒素を圧粉体に固溶させることができる。しかも、この方法では、温度や窒素分圧などの窒化処理条件¹⁰⁾や鋼成分¹¹⁾を調整することにより、鋼中の窒素濃度を自由に制御できるという特長を有している。したがって例えば、フェライト(α)系のステンレス鋼粉を焼結温度で窒化処理して高温での組織を γ 化し、焼結処理

後の冷却中にマルテンサイト(α')に変態させるという熱処理も可能となり、高強度の α' 組織を有する焼結ステンレス鋼製品をNear Net Shape成形で作製することもできる。

本研究は、 α 系ステンレス鋼粉圧粉体を用いて窒化焼結を適用した熱処理法を確立するための基礎研究として、代表的な α 系ステンレス鋼である12% (mass%) Cr鋼(SUS410L)粉圧粉体の窒素雰囲気での焼結挙動ならびに窒化挙動を、窒化にともなう組織変化とも関連させて明らかにしようとするものである。

2. 実験方法

2・1 試料作製

本研究で用いたFe-12%Cr合金成分のSUS410L鋼粉(以下、410L鋼粉とする)、焼結挙動を検討するための比較材として用いた γ 系のSUS304L鋼粉(ともに水アトマイズ粉)、および410L鋼粉の焼結体を高周波真空溶解炉にて再溶解し、熱間圧延後1523Kで18ks均質化焼鈍した溶製材の化学組成

平成5年2月1日受付 平成5年6月4日受理 (Received on Feb. 1, 1993; Accepted on June 4, 1993)

* 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

* 2 九州大学工学部 (現：三菱重工業株) (Faculty of Engineering, Kyushu University, now Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical compositions of the powders and a molten metal used. (mass%)

		Cr	Ni	C	Si	Mn	P	S	Fe
Powders	SUS410L	12.03	0.12	0.020	0.75	0.13	0.028	0.010	bal.
	SUS304L	18.72	11.27	0.011	0.78	0.13	0.029	0.008	bal.
Molten metal		12.19	0.11	0.004	0.65	0.09	0.031	0.017	bal.

Table 2. Particle size distribution in stainless steel powders.

Particle size (μm)	~44	44~62	62~75	75~105	105~149	149~
Fraction SUS410L (vol.%)	39.6	22.9	9.3	18.0	10.0	0.2
Fraction SUS304L (vol.%)	33.6	20.1	12.3	22.6	11.2	0.2

をTable 1に示す。

410L鋼粉は、Table 2の粒度分布から明らかなように粒径 $44\mu\text{m}$ 以上の大きさの粒が全体の60%以上を占めている。この粉末をステアリン酸亜鉛で型潤滑を施した金型を用いて588MPaの圧力で加圧成形し、まず気孔率が $(20.0 \pm 0.5)\%$ の圧粉体を作製した。圧粉体は、窒素雰囲気あるいは真空中にて1473Kで種々の時間焼結を施し、炉端水冷帯で冷却したのち気孔率の測定、固溶窒素濃度の化学分析および組織観察に供した。

2・2 組織観察と気孔率の測定

焼結体の組織は、試料の切断面をバフ仕上げ研磨後Vilella試薬で腐食したのち、光学顕微鏡を用いて観察した。また、焼結体の気孔率は、試料の寸法と質量を測定して得た焼結密度を、SUS410鋼の溶製材の真密度($7.75\text{Mg}/\text{m}^3$)¹²⁾で除して算出した。

3. 実験結果

3・1 窒素雰囲気中での焼結挙動

Fig. 1は、410L鋼粉圧粉体を、窒素雰囲気および真空中にて1473Kで種々の時間焼結した場合の焼結体の気孔率と焼結時間の関係を示す。窒素雰囲気中で焼結した410L鋼粉焼結体については、真空中で焼結した場合に比べて緻密化の進行が著しく遅く、気孔率の減少挙動は、焼結温度で γ 組織を有する304L鋼粉焼結体のそれとよく一致している。一方Fig. 2は、1473Kで3.6ks焼結した各焼結体の気孔形態および分散状態を示す。1473Kで α 単相の410L鋼粉圧粉体を真空中で焼結した場合、原子の拡散が容易なbcc構造の状態では焼結が進行するため、緻密化が早く進行する[†]。したがって、写真(a)に示すように気孔は球状化し、かつ気孔の数も少ない。ところが、窒素雰囲気中で焼結した場合、写真(b)に示すように、気孔は旧粉末境界を識別できるほど不規則な形状をしており、その数も多く、緻密化が遅れている。そしてその組織は、

fcc構造の状態では焼結が進行する304L鋼粉の組織(写真(c))と良く似ている。つまり以上のことは、室温で α 単相の410L鋼粉圧粉体を窒素雰囲気中で焼結した場合、加熱過程で組織

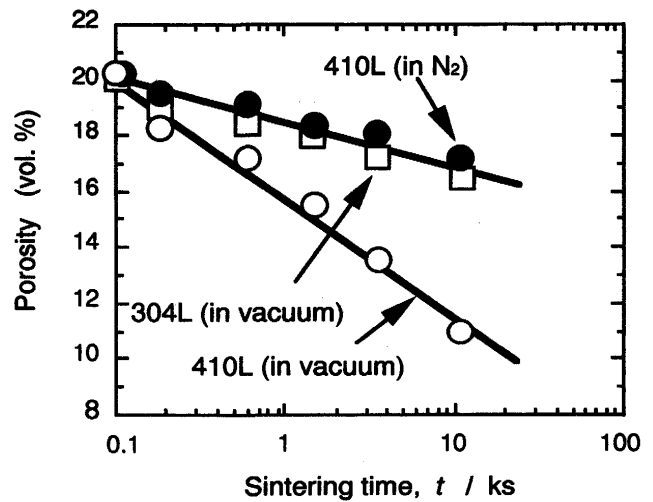


Fig. 1. Effects of sintering atmosphere and sintering time on densification of SUS410L ferritic stainless steel powder compacts in the sintering at 1473K.

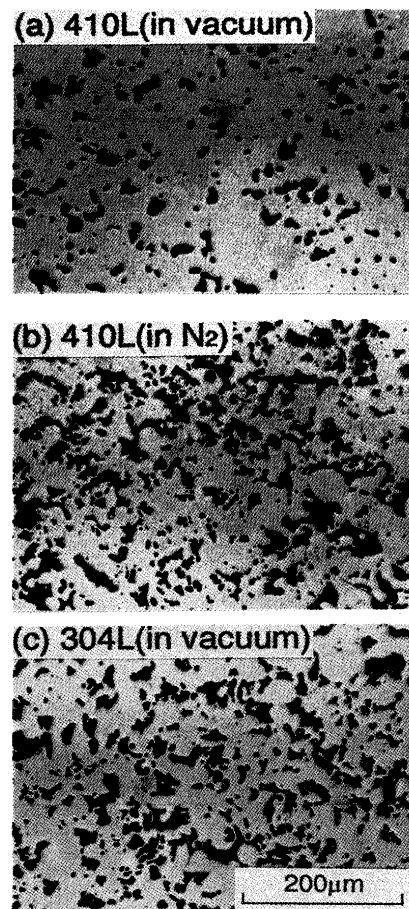


Fig. 2. Morphology of pores in SUS410L and SUS304L powder compacts sintered at 1473K for 3.6ks in vacuum (a)(c) and N_2 gas (b).

[†] 真空中で粉末を加熱した場合、もともとC+Nの総量が440ppmであったものが20~30ppmまで低減する。そのため本鋼粉は1473Kでは完全な α 単相を呈し、 γ 相が形成されることはない。

が γ 化し、焼結が γ 組織の状態で行進していることを示唆している。

3・2 粉末の窒化挙動と相変態の関係

12%のCrを含有する本鋼では、Fig. 3 に示す1473KでのFe-Cr-N三元合金の水平断面状態図¹³⁾からわかるように、固溶窒素量が約0.2%以上になると γ 単相となり、約0.8%以上になるとCrNが γ 中に析出した組織となることが予想される。Fig. 4 は、本鋼粉圧粉体を1473Kで焼結したときの加熱および恒温保持過程における温度変化(a)と圧粉体中の固溶窒素量の変化(b)を示す。窒素量は、1200K付近(Ns)から急激に増加し、1473Kに達する以前の加熱過程(Nf)ですでに飽和濃度(0.26%)に達している。つまり、圧粉体を窒素雰囲気中で焼結すると、焼結温度に達する以前に急速に多量の窒素を吸蔵し、1473Kではすでに組織が α から γ に変化してしまっていることを物語っている。なおこの飽和濃度は、

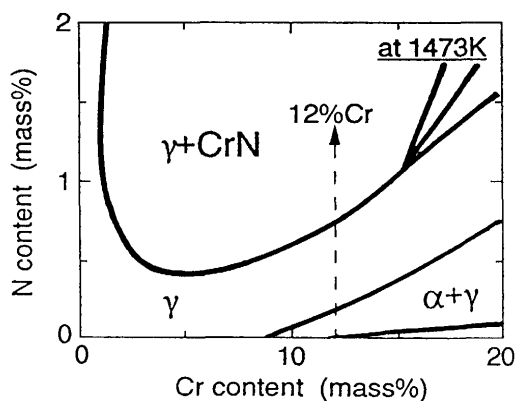


Fig. 3. Isothermal phase diagram at 1473K for Fe-Cr-N system alloy.

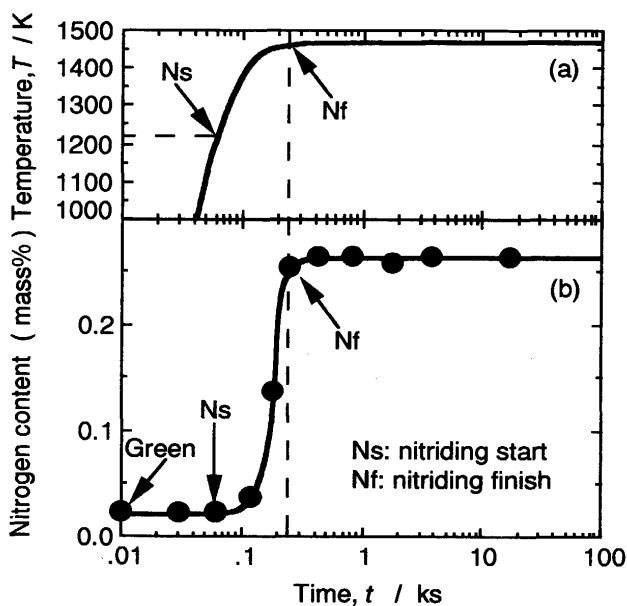
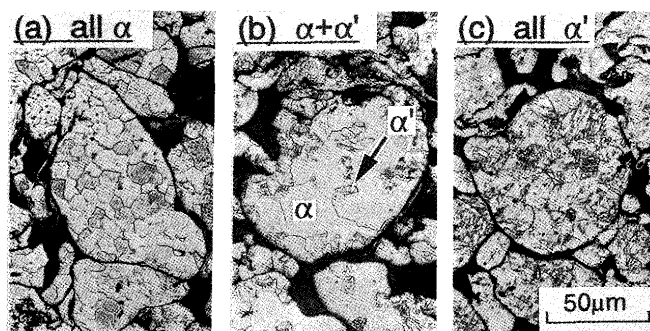


Fig. 4. Heating curve (a) and change in nitrogen content of SUS410L ferritic steel powder compacts during heating and sintering at 1473K.



α : ferrite, α' : martensite

Fig. 5. Change of microstructures in SUS410L ferritic stainless steel powder particles during heating to 1473K in N_2 gas. Specimens were quenched from 940K(a), 1440K(b) and 1460K(c) during heating.

窒素分圧と鋼中のCr量に依存した鋼の表面での界面平衡に依存する¹⁴⁾ことがすでに指摘されており、窒素ガス圧が1気圧の条件の本鋼の平衡固溶窒素量は約0.26%で、CrNが析出する領域までは窒素は濃化されない。

つぎに、具体的な窒化のメカニズムとこのような相変態の関係を調査した。Fig. 5 に、加熱過程における粉末内部の組織変化を示す。なお、写真(b)中の腐食された領域は α' 相であり、これは高温域で γ であった部分に対応する。まず、10 μ m以下の小さな粉末に着目して観察した結果、平均固溶窒素量が増加し始める(b)の段階までにほとんどの微粉末が γ 化していることを確認している。一方、全体の60%以上を占める44 μ m以上の大きさの粉末については、加熱初期には写真(a)に示すような微細な α 多結晶体であるが、温度の上昇とともにしだいに粗大化し、 γ 化は写真(b)に示すように、粉末表面からだけではなく、ある程度粗大化した α 粒の粒界からも起こっていることがわかる。この γ 相は、前掲Fig. 3の状態図からもわかるように、少なくとも窒素を0.2%以上固溶することによって形成され、しだいに成長しながら最終的には写真(c)に示すように、粉末全体が0.26%の窒素を固溶した γ 相になるわけである。ただし、本鋼粉はもともCを200ppm、Nを240ppm含有しており、外部からNの供給がなくとも少量の γ 相が加熱過程で析出することが予想される。そこで、加熱途中で γ 相が形成されない27%Cr鋼について同様な実験を行った結果、やはり上述のように表面からかなりはなれた α 粒の粒界で同様に窒化処理の初期段階で γ 相が形成され得ることを確認した。

以上のことから、圧粉体の窒化は、粉末の60%以上を占める44 μ m以上の大きさの粉末の窒化速度で律速され、粉末内の結晶粒界が窒素を内部に供給する通路としての役割をはたし、 γ 化をより急速に行進させていると結論できる。そこで以下、窒素の通路としての粒界の役割を考慮にいれて、粉末の窒化挙動を速度論的に考察することにする。

4. 考察

4・1 窒化処理で形成された γ 相の形態

Fig. 6は、窒素雰囲気中にて1473Kで16.2ks焼鈍した410L成分の溶製材の表面付近の組織を示す。なお、写真中の黒く腐食された部分が、前掲Fig. 5でも述べたように、もとの γ 相に対応する。 γ 化は、写真(a)に示すように、主に表面側から進行するが、同時に、1mm以上に粗大化した α 相の粒界部でも進行している。このことは、窒素の粒界拡散が粒内拡散に比較して非常にはやいことを物語っている。また成長途中の γ 相は、写真(b)(c)にそれぞれ示すように、層状や粒状の形態で観察され、さらに写真(d)に示すように、粒内の特定の方向に平行に並んで生成している。このことから、窒化にともなう γ 化は、図(e)に模式的に示すように試料表面や粒界から円錐状の γ 相が特定の結晶面に沿って成長することによって進行するものと思われる。ただし、円錐状の γ 相が長さ方向に成長する間には、幅方向への成長も同時に進行して隙間に存在する α 相を γ 化しているので、結晶粒内への γ 化の速さは、長さ方向の γ 相の成長によって律速されているものとして取り扱って良いであろう。よって、ここではマクロ的に層状の γ が粒界から粒内へ向かって成長するという近似的なモデルを採用して、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態の速度論的な解析を進める。

4・2 γ 相の成長に関する速度論的考察

窒化によって、 α 相が γ 相に変態して γ 相が成長する場合、

γ と母相 α 中の窒素濃度は、その界面において常に平衡状態を保っているはずである。いま γ 相と α 相中の平衡濃度をそれぞれ N_{γ}^* , N_{α}^* 、窒素ガスと平衡している表面における濃度を N_{γ}^s として、 α 相中より拡散が遅い γ 相中の窒素の拡散律速で γ 相が成長するモデルを考える。この場合の(γ/α)界面近傍における窒素の濃度分布の模式図をFig. 7に示す。いま γ 相が dt 時間内に dx だけ成長した場合、単位時間当たり単位面積の(γ/α)界面を移動する窒素原子の数 J_N は、増加した γ 相に含まれる窒素量を dt で除して、次式で与えられる。

$$J_N = k \cdot N_{\gamma}^s \cdot (dx/dt) \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで、 k はアボガドロ数や窒素の原子量、ならびに γ 相の密度などの因子を含む定数である。一方、(γ/α)界面近傍における γ 相側の窒素の濃度およびその勾配は、時間に依存せず一定なので、フィックの第一法則が適用できる。よって、 γ 相の拡散層の厚さを δ_x 、窒素の γ 相中での拡散係数を D 、濃度勾配を近似的に $(N_{\gamma}^s - N_{\gamma}^*)/\delta_x$ とすれば、次式が成立する。

$$J_N = k \cdot D \cdot (N_{\gamma}^s - N_{\gamma}^*)/\delta_x \quad \cdots \cdots (2)$$

式(1)と式(2)より、定数項を一括して K' とおいて整理すると、次のような簡単な式が得られる。

$$\begin{aligned} dx &= K' \cdot D \cdot dt \\ &= K' \cdot D_0 \cdot \exp(-Q/RT) \cdot dt \quad \cdots \cdots (3) \end{aligned}$$

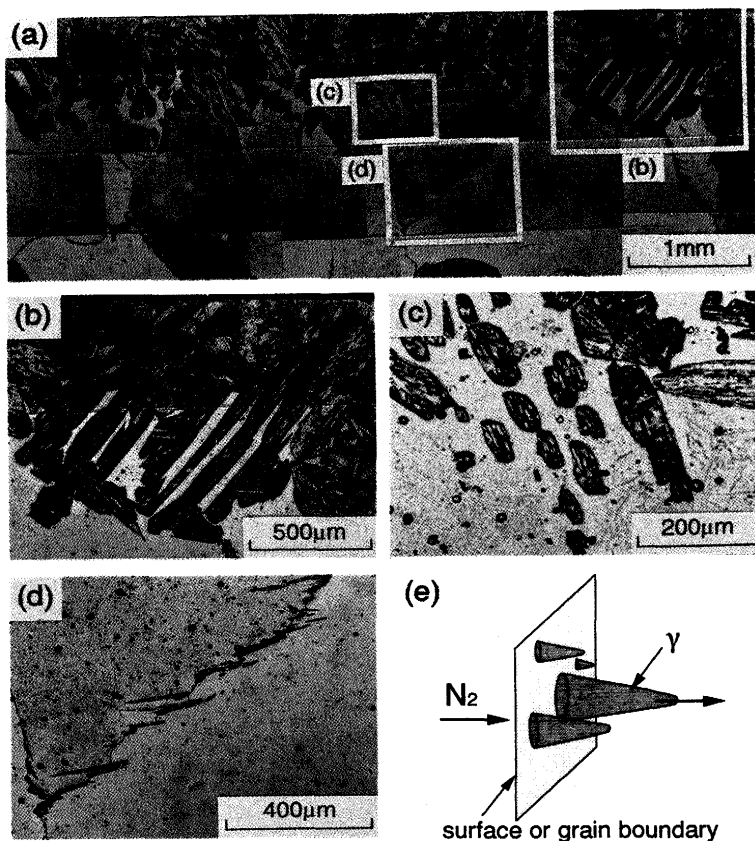


Fig. 6. Optical micrographs showing nitriding behavior of SUS410L molten metal. Annealed at 1473K for 16.2ks in N_2 gas. Photographs (b), (c) and (d) are magnified microstructures of the area surrounded by squares in the photograph (a). Figure (e) is a schematic representation for morphology of austenite formed by nitriding.

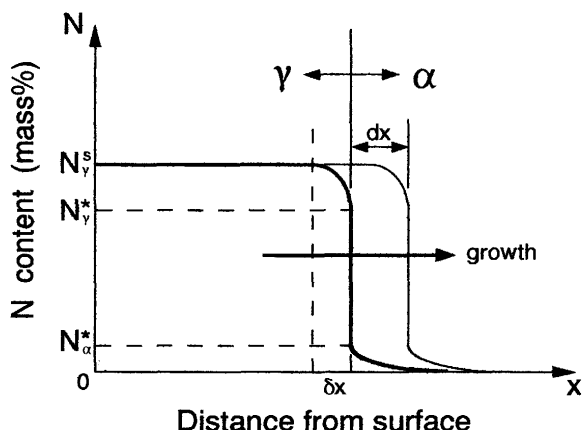


Fig. 7. Model for nitrogen content profile around the austenite-ferrite interface.

ここで、 D_0 は振動数因子、 Q は γ 相中の窒素の拡散の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。式(3)を積分し、定数項を改めて K とおいて整理すると次式が得られる。

$$x = K \cdot \exp(-Q/RT) \cdot t \dots \dots \dots (4)$$

この結果は、 γ の成長距離 x が単に、窒化時間 t に比例し、成長速度は焼鈍温度に依存して変化することを示している。

実際に、1473Kにおける x と t の関係を調査した結果、Fig. 8に実線で示すような良好な直線関係が得られた。なお図中に破線で示した1273Kと1373Kにおける関係は、式(4)にもとづいて、1473Kにおける実測値と γ -Fe中での窒素の拡散の活性化エネルギーの値(169kJ/mol)¹⁵⁾から算出した結果である。

Fig. 9は、これらの結果をもとに、各温度で γ が一定の距離を成長するのに要する時間を求めて得た温度-時間変態(TTT)曲線を示す。本研究に使用した粉末は、前掲Table 2に示したように、粒径40 μ m以上の粉末が全体の約60%以

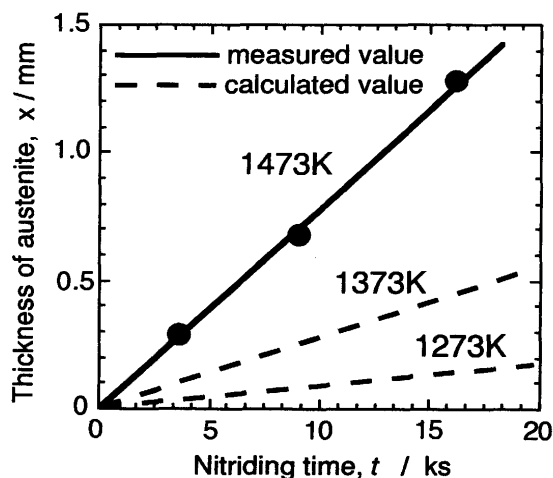


Fig. 8. Relation between nitriding time and the thickness of austenite phase formed by nitriding at various temperatures in SUS410L molten metal.

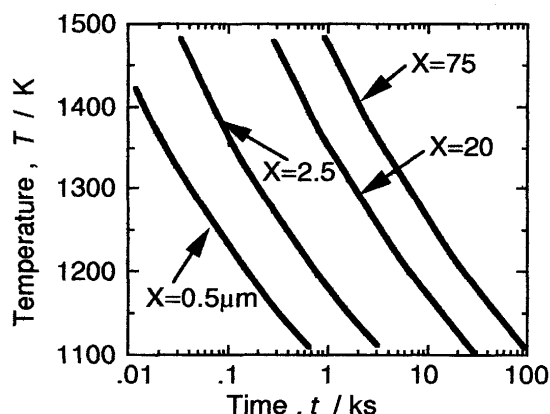


Fig. 9. Time - Temperature - Transformation diagram for austenitization by nitriding in SUS410L molten metal. Letter "x" means the thickness of austenite formed from the surface by nitriding at various temperatures.

上を占めているので、仮に、これらの粉末の窒化が粒界の助けを借りずに粒子表面からのみ窒化したとしてこの解析結果を適用すると、少なくとも20 μ m以上 γ 相が成長しなくてはならないことになる。この場合窒化が完了するのに、1473Kの恒温保持でも300s以上を要することになるが、実際には、前述のように1473Kに達する前に窒化が完了している。このような食い違いが前述のように、粒界が窒素の拡散経路として有効に働き、粉末粒子の表面だけでなく内部の結晶粒界からも窒化による γ 化が進行することに起因することは言うまでもない。つまり、粉末内部にいくつかの結晶粒が存在する場合、窒化挙動に対する見かけ上の粉末粒径が小さくなっているとも解釈できる。粉末粒子内の α 相の結晶粒は、加熱過程で成長し、粒度分布の影響等もあるので、この見かけ上の粉末粒径を厳密に決定することは困難であるが、本解析結果から判断して数 μ m程度の値であることが推察される。この値は、圧粉体全体の窒化を律速する粗大粉末の大きさ(44 μ m以上)に比べてかなり小さな値であり、粒子内の結晶粒界が窒化挙動に多大の影響を与えている事実を裏付けるものである。

5. 結言

12mass%Crフェライト鋼(SUS410L)粉圧粉体に窒素雰囲気中での焼結を適用し、窒化処理中の圧粉体の焼結挙動ならびに窒化挙動を調査した結果、つぎのような結論を得た。

1) フェライト組織を有する本鋼粉圧粉体を窒素雰囲気中で1473Kまで加熱して焼結すると、焼結温度に達する以前の加熱過程で飽和濃度(0.26mass%)の窒素を吸蔵し、組織はオーステナイトに変化する。

2) 粉末内の結晶粒界は、窒素を内部に供給する通路の役割を果たし、窒化にともなうオーステナイト化は、表面か

らだけではなく粉末内部の結晶粒界からも進行する。

3) 窒化挙動は、多結晶の粉末粒子では粉末内部の結晶粒径に依存し、結晶粒径が細かいほど窒化速度は大きくなる。

4) 圧粉体を1473Kで焼結した場合、焼結はオーステナイト組織の状態で行進し、オーステナイトは冷却中にマルテンサイトに変態する。

最後に、粉末試料を提供して頂いた住友電工(株)に感謝いたします。

文 献

- 1) V. F. Zackay, J. F. Carison and P. L. Jackson: Trans. Am. Soc. Met., **48**(1956), p.509
- 2) E. T. Turkdogan and S. Ignatowicz: J. Iron Steel Inst., **199**(1961), p.287
- 3) K. J. Irvine, T. Gradman and F. B. Pickering: J. Iron Steel Inst., **207**(1969), p.1017
- 4) D. J. Dyson and B. Holmes: J. Iron Steel Inst., **208**(1970), p.469
- 5) M. O. Speidel: Proc. Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS90), ed. by G. Stein and H. Witulski, (1990), p.128 [Stahleisen, Düsseldorf]
- 6) J. E. Truman: Proc. Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS88), ed. by J. Foct and A. Hendry, (1989), p.225 [The Institute of Metals, London]
- 7) S. Ahmed-Zaid, N. Jallerat and K. Vu. Quang: Proc. Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS88), ed. by J. Foct and A. Hendry, (1989), p.240 [The Institute of Metals, London]
- 8) P. Le. Guevel, N. Jallerat, K. Vu. Quang and J. C. Bavay: Proc. Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS88), ed. by J. Foct and A. Hendry, (1988), p.245 [The Institute of Metals, London]
- 9) 鉄鋼材料 講座・現代の金属学材料編4 (日本金属学会編), (1985), p.175 [日本金属学会]
- 10) X. Zheng, H. K. Feichtinger and M.O. Speidel: Proc. Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS90), ed. by G. Stein and H. Witulski, (1990), p.320 [Stahleisen, Düsseldorf]
- 11) H. K. Feichtinger: Proc. Int. Conf. on Stainless Steels, (1991), p.1125 [ISIJ]
- 12) ステンレス鋼便覧(長谷川正義監修), (1973), p.103 [日刊工業新聞社]
- 13) V. Raghaven: Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 1, (1987), p.171 [ASM and the Indian Institute of Metals]
- 14) E. T. Turkdogan and S. Ignatowicz: Phys. Chem. of Process Metallurgy, Vol.7, Met. Soc. Conf., ed. by G. R. St. Pierre, (1961), p.617
- 15) P. Grieveson and E. T. Turkdogan: Trans. Metall. Soc. AIME., **230**(1964), p.407