

フェライト系ステンレス鋼の窒素吸収に伴う相変態機構

中村 展之*・土山 聡宏*・高木 節雄*

Phase Transformation Mechanism of Ferritic Stainless Steel by Nitrogen Absorption

Nobuyuki NAKAMURA, Toshihiro TSUCHIYAMA and Setsuo TAKAKI

Synopsis : Fe-Cr binary alloys with 12mass%Cr or more are originally fully ferritic in a high temperature range, but the crystal structure can be changed from bcc(ferrite) to fcc(austenite) by nitrogen absorption in 1atm N₂ gas atmosphere at 1473K. In this paper, the mechanism of the phase transformation with nitrogen absorption was investigated in association with crystallographical characteristic by means of optical microscopy and scanning electron microscopy. The alloy used is a 27mass% Cr ferritic stainless steel. This steel can absorb a great amount of nitrogen (about 1.4mass% at the maximum) in 1atm N₂ gas atmosphere at 1473K, so that the austenite formed at the temperature is kept to be stable even at room temperature. Results obtained are as follows:

(1) The austenite formed by nitrogen absorption has the Kurdjumov-Sachs orientation relationship with ferritic matrix: $(111)_\gamma // (011)_\alpha$, $[\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$

(2) The austenite grows in rod-like shape toward one of four $\langle 111 \rangle_\alpha$ directions, and the side faces of rod-like austenite is confirmed to be constructed with two kinds of γ/α interfaces which have a good coherency in the Kurdjumov-Sachs orientation relationship.

Key words : ferritic stainless steel ; nitrogen absorption ; phase transformation ; austenite ; Kurdjumov-Sachs orientation relationship ; coherent boundary.

1. 緒言

ステンレス鋼は一般に耐食性には優れるが耐力が低いいため種々の強化手段が必要となる。とくに変態を伴わないフェライト(α)系およびオーステナイト(γ)系ステンレス鋼では、侵入型元素である炭素(C)や窒素(N)による固溶強化が最も有効な手段である¹⁾が、Cを添加すると鋼の靱性が低下し、しばしば粒界腐食の原因にもなる²⁾。これに対してN添加の場合は延・靱性をあまり損なうことなく鋼の強度を高めることが期待される³⁾ばかりでなく、例えばCl⁻、NO_x環境下での耐孔食性も向上することが知られている⁴⁻⁷⁾。現在、合金元素としてNをステンレス鋼に添加する方法としては、溶鋼に窒化物を添加する溶製法と固相状態の鋼に窒素を吸収させる固相ガス窒化法が主流である⁸⁾。しかし前者では、凝固時のブローホールの形成などが障害となるため、Nの添加量が制限される。これに対して後者では、Nの拡散係数が固相中では液相中に比べて小さいためにNを鋼の内部へ十分に拡散させるのに長時間を要する⁹⁾などの問題点はあるものの、Nの固溶量はむしろ固相状態において高いという特徴もある¹⁰⁾。粉末冶金法では、粉末の比表面積が大きいために、窒素ガス雰囲気中で粉末を焼結する過程で短時間のうちに

多量のNを吸収させることができる。またこの方法では、Nを吸収させる温度や雰囲気中の窒素分圧、そして鋼の成分を調整することにより鋼のN濃度や組織を自由に制御できる点も見逃せない。実際に著者らは、窒素吸収処理により組織が γ 化するような成分の α 系ステンレス鋼について、CrとNの濃度を変化させることによって γ のMs点を調整し、高強度のマルテンサイト(α')系焼結鋼^{11,12)}や良好な延性を有するNiフリーの γ 系焼結鋼^{13,14)}を作り出している。

しかし、ステンレス鋼において α 相から析出する γ 相の形態や、結晶学的な特徴に関する研究は、室温で α 単相組織を有する二相ステンレス鋼に関して、平衡相分離によって析出する γ 相について行われたものがほとんどであり^{15,16)}、外部から窒素を吸収させることによって誘起される $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態については、そのメカニズムや二相間の結晶学的な特徴について調査された例はない。

本研究は、 α 系ステンレス鋼粉の焼結過程での窒素吸収に伴う相変態挙動を調査するための基礎研究として、窒素を吸収した γ 相が室温でも安定に存在できるように合金設計したFe-27mass%Cr合金(α 鋼)の溶製材を用い、窒素吸収によって鋼の表層部に生成する γ 相の形成機構や結晶学的特徴を明らかにしようとするものである。

2. 実験方法

2.1 試料および熱処理

本研究では、窒素ガス吸収処理によって生成する γ 相が冷却時に α' に変態しないような組成の鋼種を選定した。その化学成分は、0.003C, 0.007N, 27.1Cr, 0.03Si, 0.06Mn (mass%)である。試料は電磁軟鋼および金属クロムを配合し、高周波真空溶解炉(真空度:約0.1Pa)で1.5kg溶製して、30mm×50mm×100mmの金型に鑄造した。鋼塊は、1473Kで18ks均質化焼鈍したのち、1523Kで軽度(圧下率で数%)の圧延を行い、水素ガス雰囲気中にて再び同温度で10.8ks焼鈍することによって、まず結晶粒を粗大化させた試料を作製した。そして、これから単結晶試料を切り出して実験に供した。試料は、リン酸クロム酸溶液($H_3PO_4 : CrO_3 = 2 : 1$)を用いて電解研磨後、0.1MPa(1気圧)の窒素ガス雰囲気中にて1473Kで種々の時間焼鈍(窒素ガス吸収処理)したのち水冷して組織観察に供した。

2.2 組織観察

組織は、試料の表面および切断面をバフ仕上げ研磨後、塩酸アルコール溶液で腐食したのち、光学顕微鏡を用いて観察した。また窒素ガス吸収処理により生成した γ 相の立体形状、および電解腐食法で現出させたマイクロ・ファセット・ピットは、走査型電子顕微鏡(HITACHI X-650)(以下SEM)を用いて観察した。 γ 相は、90%酢酸・10%過塩素酸の混液による電解腐食法¹⁶⁾によって α 相を溶解して立体的に現出させた。マイクロ・ファセット・ピットは、非水溶媒系溶液(10%アセチルアセトン-1%テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール)(以下10%AA系溶液)による電解腐食法¹⁷⁾により現出させた。

2.3 結晶方位の解析

ステンレス鋼に10%AA系溶液で電解腐食を施すとファセティング(Faceting)溶解が起こり、方位性のマイクロ・

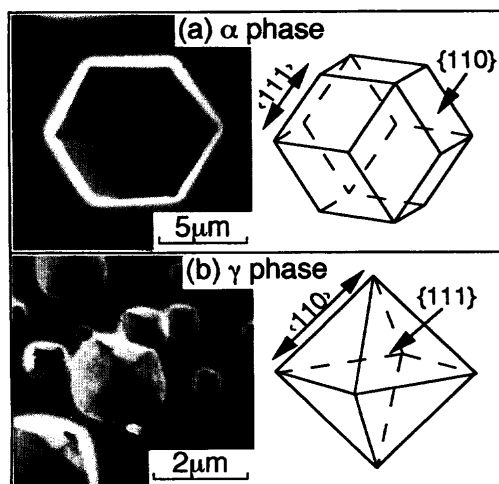


Fig. 1. SEM images and schematic illustrations of micro facet pits in ferrite(a) and austenite (b) of Fe-27mass%Cr-N alloy.

ファセット・ピット(以下ピット)を現出させることができる¹⁷⁾。Fig. 1は、一例として α 、 γ 両相に現出させたピットのSEM写真および模式図を示す。ピットは、 α 相では{110}で構成される正十二面体を呈しており、その稜線は $\langle 111 \rangle$ に対応している。つまり写真(a)では、紙面に平行な面が{111}となっている。一方 γ 相では、ピットは{111}で構成される正八面体の形状を呈しており、その稜線は $\langle 110 \rangle$ に対応する。したがって、写真(b)は、紙面に平行な面がほぼ{100}となっていることを示している。従って、この稜線のトレースから稜間の角度を測定することにより、その結晶方向を一義的に決定することができる¹⁸⁾。他の種類のピットについても同様な解析を行い、結晶の方位決定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 窒素吸収に伴う相変態

Fig. 2はFe-Cr-N三元合金の1473Kにおける水平断面図¹⁹⁾を示す。27%のCrを含有する本鋼の組織はもともと α 単相であるが、窒素の固溶に伴い α 相は γ 相へ相変態する。なお、鋼への窒素の固溶は、窒素分子が鋼の表面で2個の窒素分子に解離するという次式

$$1/2N_2 = [N] \dots\dots\dots (1)$$

に従って進行し、窒素の飽和固溶量と窒素ガス分圧との間には次のようなSievertsの法則が成り立つ。

$$[N] = K' \cdot p_{N_2}^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

ただし K' は(1)式の平衡定数および窒素原子と鋼中の合金元素との相互作用を示す因子を含んでいる。つまり本鋼の平衡固溶窒素量は、窒素分圧と鋼中のCr濃度に依存した界面平衡に依存しており、1473K、窒素ガス分圧が1気圧という条件下では約1.4%となるため、Fig. 2において Cr_2N が γ 中に析出する領域までは濃化されることはない。

Fig. 3は、窒素雰囲気中にて1473Kで21.6ks焼鈍した試料

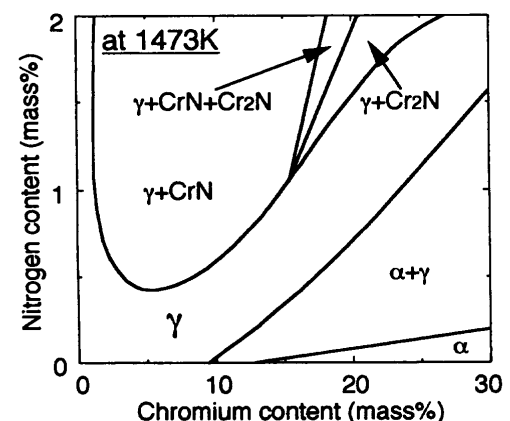


Fig. 2. Horizontal section at 1473K in Fe-Cr-N system alloy.

の表面付近のSEM像を示す。なお、写真の右端から下端に沿った部分が試料表面である。窒素吸収に伴い、表面部では γ 化が進行し、また内部では α 相中に微細な窒化物が析出することがわかる。この窒化物は、 α 相中の窒素の溶解度が冷却中に急激に減少するために析出した Cr_2N であり²⁰⁾、1473Kの温度では存在していない。 γ 相は棒状の形態で観察され、さらに特定の方向に平行に並んで生成していることから、その成長方向に結晶学的な規則性があることがうか



Fig. 3. SEM image showing the microstructure of Fe-27mass%Cr alloy with nitrogen absorption treatment. Treated at 1473K for 16.2 ks in 1 atm N_2 gas atmosphere.

がわられる。また、 γ 相が母相 α との整合性に支配されながら成長するのであれば、両相間に特定の結晶方位関係があることも十分に予想される²¹⁾。そこで以下、窒素吸収に伴う γ 相の形成メカニズムについて結晶学的な観点から調査した。

3・2 窒素吸収により形成された γ 相の成長方向

Fig. 4は、1473Kで10.8ks窒素吸収処理を施した試料の表面付近において、 α 相の部分に現出させたピットのSEM像を示す。 γ 相の成長方向を一義的に決定するために、試料表面に垂直な断面(a)、およびこの面に垂直なもう一つの断面(b)について観察を行った。どちらの断面においても γ 相の成長方向は α 相のピットの稜線方向と紙面上でほぼ平行になっている。その他多くの異なる切断面においても例外は認められなかったことから、 γ 相の成長方向はピットの稜線方向と三次元空間上でも一致しているものと断定できる。すなわち、前節で述べたようにピットの稜線は $\langle 111 \rangle_\alpha$ に対応していることから、 γ 相は母相 α のほぼ $\langle 111 \rangle_\alpha$ 方向に成長していることになる[†]。

3・3 γ 相の析出に関する結晶学的考察

Fig. 5は、 α 、 γ 両相に現出させたピットのSEM像およびそれぞれのピットの稜線のトレースを示す。ピットの稜線は α 相では $\langle 111 \rangle_\alpha$ 、 γ 相では $\langle 110 \rangle_\gamma$ を示しており、これによってそれぞれの相の結晶方位が定まる。そこで、これらのトレースをもとに γ 相と母相 α の結晶方位関係を解析した結

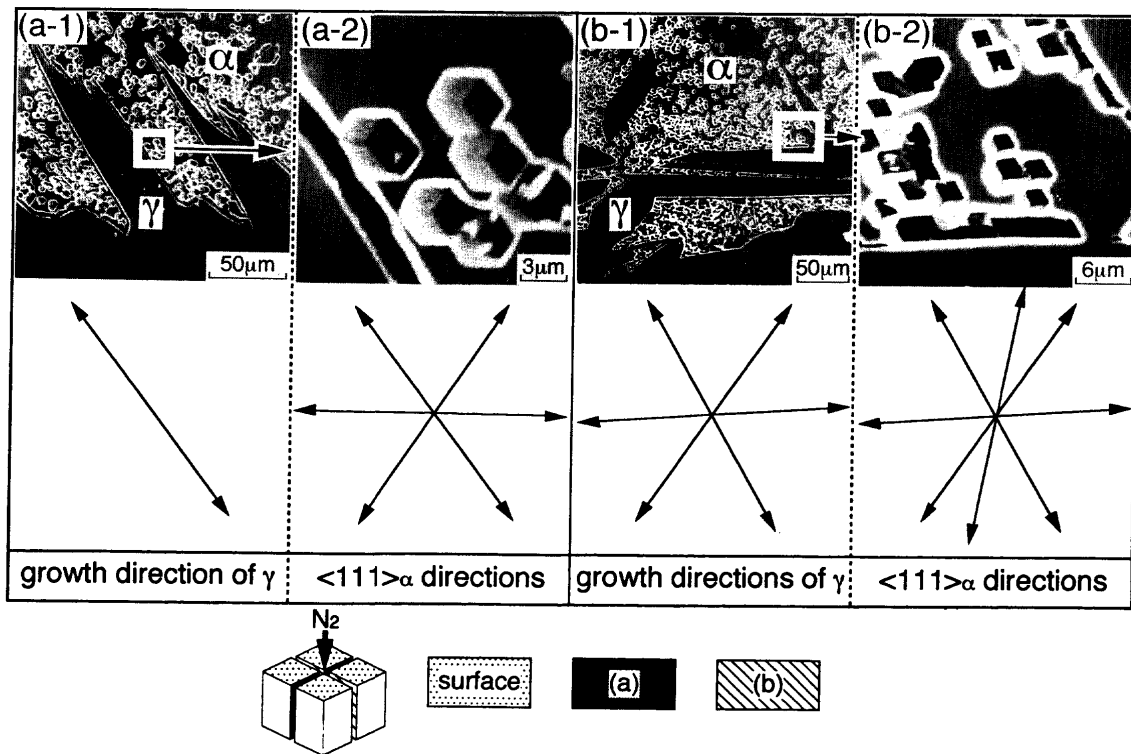


Fig. 4. SEM images showing growing direction of austenite formed through the nitrogen absorption treatment of 1473K-10.8ks in 1atm N_2 gas in Fe-27mass%Cr alloy; photographs(a-2) and (b-2) are magnified SEM images of (a-1) and(b-1), respectively.

† 二相ステンレス鋼の α 相から析出する γ 相については、成長方向が $\langle 111 \rangle_\alpha$ から数度程度ずれるという報告^{22,23)}もある。

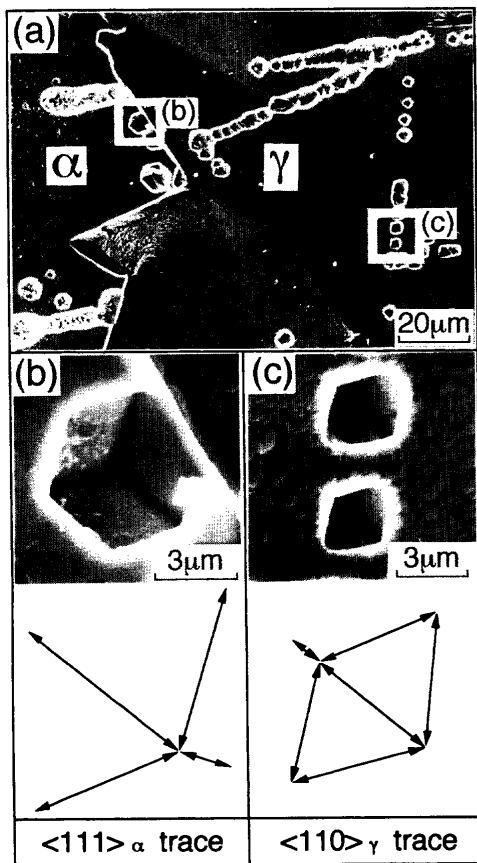


Fig. 5. SEM images of micro facet pits in ferrite (α) and austenite (γ) of Fe-27mass%Cr-N alloy. Treated at 1473K for 10.8 ks in 1 atm N_2 gas atmosphere. Photographs (b) and (c) are magnified SEM images of (a).

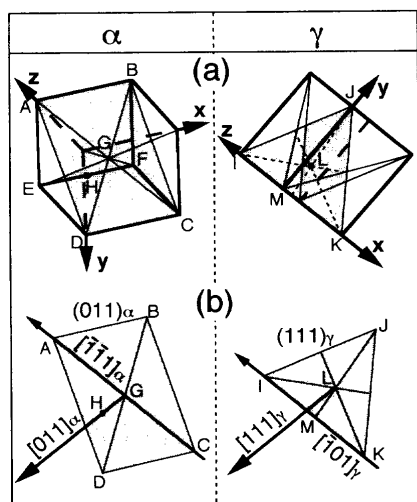


Fig. 6. Schematic illustrations showing the Kurdjumov-Sachs orientation relationship between ferrite (α) and austenite (γ). Orientation analyses are performed on basis of the SEM images of Fig.5.

果, α , γ 両相における $\{100\}$ 立方体は, Fig. 6の(a)のように作図された。ここで座標軸を図中に示すように定めると, 面ABCDと面IJKはそれぞれ $(011)_\alpha$ と $(111)_\gamma$ となり, CA方向とKI方向がそれぞれ $[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ と $[\bar{1}01]_\gamma$ となる。さらに, 法

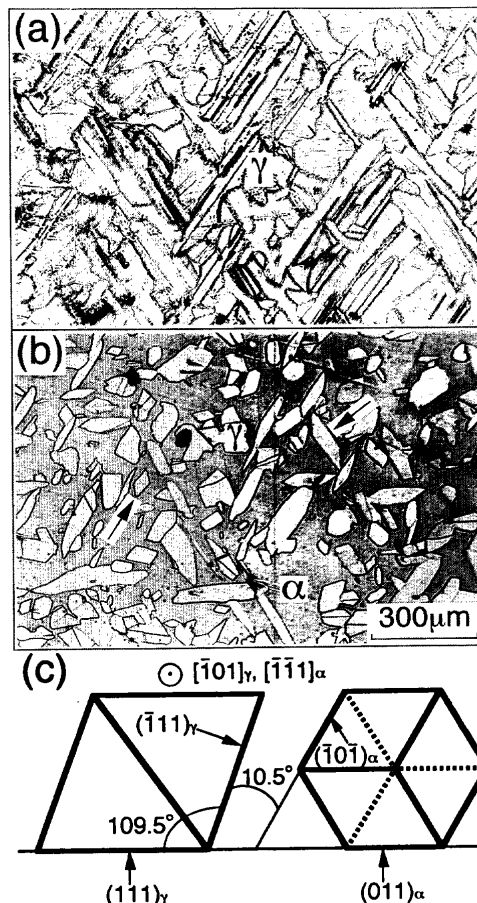


Fig. 7. Microstructures of the surface (a) and just under the surface (b) of Fe-27mass%Cr-N alloy which was treated at 1473K for 10.8ks in 1atm N_2 gas atmosphere. Fig.(c) is a schematic illustration showing the Kurdjumov-Sachs orientation relationship between ferrite (α) and austenite (γ); dodecahedron of $\{110\}_\alpha$ and octahedron of $\{111\}_\gamma$.

線は図(a)において, $(011)_\alpha$ については重心Gと辺EFの中点であるHを, $(111)_\gamma$ については重心LとMを結んで作図した。これらの面の法線方向である $[011]_\alpha$ と $[111]_\gamma$ を作図すると, 図(b)に示すように紙面上で

$$[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha // [\bar{1}01]_\gamma \quad \text{かつ} \quad [011]_\alpha // [111]_\gamma$$

となる。ここで, $[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$ と $[011]_\alpha$, および $[\bar{1}01]_\gamma$ と $[111]_\gamma$ は, ともに垂直関係を満足し, これらの投影面上で二つのベクトル同士が互いに平行関係を保っている事実から, 次の関係が成立することがわかる。

$$[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha // [\bar{1}01]_\gamma \quad \text{かつ} \quad (011)_\alpha // (111)_\gamma$$

すなわち生成した γ 相と母相 α との結晶方位間には, Kurdjumov-Sachsの関係(K-S関係)が成立していることになる。

Fig. 7 (a), (b)は, それぞれ1473Kで10.8ksの窒素吸収処理を施した試料の処理表面およびこの面を約0.2mm研磨して除去した面の光顕組織を示す。 γ 相は, 写真(a)では板状

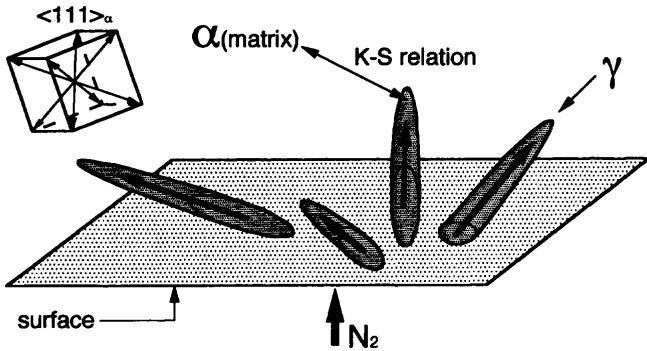


Fig. 8. Schematic illustration of the growth of austenite which formed through nitrogen absorption treatment.

または塊状に観察されるが、写真(b)の表面を研削した試料では細長い塊状あるいは粒状のものだけが観察されている。このことから、写真(a)の板状組織は、 $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ 方向に成長した棒状 γ 相の長さ方向の断面を観察していることがわかる。また、2方向に長く伸びた γ 相はおよそ 70° に交差している。この角度は、二つの等価な $\langle 111 \rangle$ 方向間の角度(70.5°)にほぼ近いことから、試料表面には母相 α の $\{110\}$ に近い面が現れていることもわかる。粒状に見える γ 相については、図中に矢印で示すように、実際には平行四辺形の形状をしたものが多く、各辺の方向は特定の方向にそろっている。図(c)は、 $\{110\}_{\alpha}$ で構成された正十二面体と $\{111\}_{\gamma}$ で構成された正八面体を、 α と γ がK-S関係を満足するような方向に合わせて示した模式図である。なお、紙面に垂直な方向が $[\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha}$ および $[\bar{1}01]_{\gamma}$ である。いま、 $(011)_{\alpha} // (111)_{\gamma}$ を基準面とした場合、このつぎに最も平行に近い面方位の組み合わせは $(\bar{1}0\bar{1})_{\alpha}$ と $(\bar{1}11)_{\gamma}$ であり、その角度差はたかだか 10.5° である。したがって、これら二つの面方位がほぼ平行になるように γ 相が母相 α 中に析出すれば、析出にともなう界面エネルギーの増加は最も小さくなるものと予想される。実際には、一つの界面当たりの角度差(約 5°)をミスフィット転位を導入することにより緩和しながら、母相 α に対して半整合の状態を保って γ 相が成長するものと推察される。写真(b)中で平行四辺形の形態を呈する γ 相について、二つの辺がなす角度を測定すると 110° 程度であり、このことは、 γ 相が母相 α に対して、整合性の良い二つの $\{111\}$ 面を保ちながら成長する事実を物語っている。

以上の結果から、本鋼の窒素吸収に伴う γ 化は、Fig. 8に模式的に示すように、試料表面から母相 α の四つの $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ に、かつ α 相との間にK-S関係を保ちながら整合性の良い二つの $\{111\}$ 面を保ちながら γ 相が成長することによって進行すると結論できる。

4. 結言

Fe-27mass%Cr合金(α 鋼)の溶製材を用い、窒素吸収によ

って鋼の表層部に生成する γ 相の形成機構や結晶学的特徴を調査した結果、つぎのような結論を得た。

(1) 生成した γ 相と母相 α との結晶方位間には、

$$(011)_{\alpha} // (111)_{\gamma} \text{ かつ } [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha} // [\bar{1}01]_{\gamma}$$

なる関係すなわちKurdjumov-Sachsの関係(K-S関係)が成立している。

(2) γ 相は試料表面から母相 α との整合性の良い二つの $\{111\}$ 面を保持しながら、4種類の $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ 方向へ棒状に成長する。

終わりに、本研究のSEM観察は本学工学部IMA特別実験室にて行ったことを記しておきます。

文 献

- 1) 村田 康, 大橋誠一, 植松美博: 鉄と鋼, **78** (1992), 346.
- 2) 門間改三, 須藤 一: 構成金属材料とその熱処理, 日本金属学会編, 仙台, (1977), 143.
- 3) V.E.Zackay, J.F.Carison and P.L.Jackson: Trans. Am. Soc. Met., **48** (1956), 509.
- 4) J.E.Truman: Proc. Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 88), ed. by J.Foct and A.Hendry, The Institute of Metals, London, (1989), 225.
- 5) S.Ahmed-Zaid, N.Jallerat and K.Vu.Quang: Proc. Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 88), ed. by J.Foct and A.Hendry, The Institute of Metals, London, (1989), 240.
- 6) P.Le.Guevel, N.Jallerat, K.Vu.Quang and J.C.Bavay: Proc. Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 88), ed. by J.Foct and A.Hendry, The Institute of Metals, London, (1989), 245.
- 7) 鉄鋼材料, 日本金属学会編, 仙台, (1985), 175.
- 8) K.Forch, G.Stein and J.Menzel: Proc. Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS 90), ed. by G.Stein and H.Witliski, Stahleisen, Dusseldorf, (1990), 258.
- 9) E.T.Turkdogan and S.Ignatowicz: Phys. Chem. of Process Metallurgy, Vol.7, Met. Soc. Conf., ed. by G.R.St.Pierre, Interscience Publishers, New York, (1961), 617.
- 10) H.K.Feichtinger: Proc. Conf. on Stainless Steels, ISIJ, Tokyo, (1991), 1125.
- 11) 中村展之, 高木節雄, 鎌田政智, 徳永洋一: 鉄と鋼, **79** (1993), 1204.
- 12) 中村展之, 高木節雄, 徳永洋一: 粉体および粉末冶金, **41** (1994), 468.
- 13) 中原 健, 中村展之, 後藤秀人, 高木節雄: 鉄と鋼, **82** (1996), 338.
- 14) N.Nakamura and S.Takaki: ISIJ Int., **36** (1996), 922.
- 15) P.D.Southwick and R.W.K.Honeycombe: Met. Sci., **14** (1980), 253.
- 16) 飴山 恵: 京都大学博士論文, (1986), 12.
- 17) 黒澤文夫, 田口 勇, 松本龍太郎: 日本金属学会誌, **43** (1979), 1068.
- 18) 竹内 栄, 本間敏夫, 池田 晋: 日本金属学会誌, **22** (1958), 320.
- 19) V.Raghaven: Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys Part 1, ASM International, Ohio, (1987), 171.
- 20) 今井勇之進, 増本 健, 前田啓吉: 日本金属学会誌, **29** (1965), 860.
- 21) 須藤 一, 田村今男, 西澤泰二: 金属組織学, 丸善, 東京, (1972), 62.
- 22) G.C.Weatherly and W.-Z.Zhang: Metall. Trans.A, **25A** (1994), 1865.
- 23) K.Ameyama, G.C.Weatherly and K.T.Aust: Acta Metall., **40** (1992), 1835.