研 究

金属粉末射出成形で作製したオーステナイト系ステンレス鋼の引張特性に
及ぼす窒素添加と変形双晶の影響青山 陽亮^{☆1}, 黒田 義和^{☆2}, 高橋 輝男^{☆3}, 土田 紀之^{☆4}, 原田 泰典^{☆4}, 深浦 健三^{☆4}^{☆1} 兵庫県立大学大学院工学研究科, 〒 671-2201 姫路市書写 2167.^{☆2} ガウス(株), 〒 678-0092 相生市矢野町上土井 273-1.^{☆3} 兵庫県立工業技術センター, 〒 673-0405 三木市平田字フケ 240-1.^{☆4} 兵庫県立大学大学院工学研究科, 〒 671-2201 姫路市書写 2167.Effect of Nitrogen and Deformation Twinning on Tensile Properties
of Austenitic Stainless Steels Fabricated by Metal Injection MoldingYosuke Aoyama^{☆1}, Yoshikazu Kuroda^{☆2}, Teruo Takahashi^{☆3}, Noriyuki Tsuchida^{☆4},
Yasunori Harada^{☆4} and Kenzo Fukaura^{☆4}^{☆1} Graduate Student of University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji 671-2201, Japan.^{☆2} Gauss Co. LTD., 237-1 Kamidoi, Yano, Aioi 678-0092, Japan.^{☆3} Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research, 240-1 Hirata, Miki 673-0405, Japan.^{☆4} Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji 671-2201, Japan.

Received December 22, 2008

SYNOPSIS

High nitrogen stainless steel (Fe-17Cr-12Mn-3Mo-1N) fabricated by metal injection molding (MIM) method has prominent strength and ductility. However, the tensile properties are unexplainable only by the influence of nitrogen solid solution strengthening. In this study, to clarify it, we have examined tensile-deformed microstructure. Strength of high nitrogen stainless steel was three times as high as that of SUS316L, without losing ductility, and micro-deformation twinings were observed for the steels tensile-fractured at room temperature. It is thought that high strength with high ductility of this steel is attributed to solid solution strengthening of nitrogen and the formation of deformation twinning.

KEY WORDS

nitrogen, stainless steel, metal injection molding, deformation twinning

1 緒 言

SUS304などのオーステナイト系ステンレス鋼にはNiが含まれているが、Niは希少金属であるため高価であり、また金属アレルギーの原因となるため、低NiやNiフリーステンレス鋼の研究が最近盛んに行われている。その際、Niの代替元素として、オーステナイト形成元素であり、鋼の機械的特性や耐食性を著しく改善する効果があるといわれている窒素が注目されている。窒素鋼の主な製造方法は加圧式ESR法¹⁾や窒素ガス吸収法²⁾などがあり、その引張強さは800~1200 MPa、全伸びは50~70%に達する³⁻⁵⁾。しかし、高濃度のNを添加すると加工性に問題が出てくるとも指摘されている⁶⁾。そこで加工工程を省略でき、ニアネットシェイプ成形が可能な金属射出成形(MIM)法による高窒素ステンレス鋼の作製を試みた。通常のステンレス鋼のMIM法による作製は真空中で行うが本研究では昇温途中で窒素ガスを導入し、焼結及び窒素吸収を行った。MIM法で作製した高窒素鋼は気孔を含んで

いるにもかかわらず、加圧式ESR法や窒素ガス吸収法にも劣らない、高い強度と延性が得られるという報告がある⁷⁾。窒素による固溶強化だけでは、この現象を説明することはできない。そこで本研究ではMIM法で作製したFe-17Cr-12Mn-3Mo-1Nの引張変形組織と引張変形特性に及ぼす気孔率の影響と微細組織の変化を検討した。

2 試料および実験方法

2.1 試料作製方法

ガスアトマイズ法で作製した、フェライト系ステンレス鋼粉末Fe-17Cr-12Mn-3Mo-0.2Nを出発材料とした。成形材には約1 mass%窒素を吸収させるので、それによって室温での脆性破壊が起こらない組成とした⁷⁾。射出成形の際、バインダーとしてポリプロピレン、フタル酸ジオクチル、パラフィンワックスを用いた。粉末とバインダーはそれぞれ70:30の体積比で、加熱混練後、粉碎し成形用材料とした。その後、約

160℃まで加熱し45×5×4の棒状に射出成形後、窒素雰囲気中400℃で脱脂を行った。固化成形のためには室温、真空状態から焼結を開始し、980～1250℃の温度範囲で窒素ガスを導入した後、1300℃、3hr、0.2MPaの窒素雰囲気中で焼結を行った。その後、窒素を十分吸収させるため1200℃まで炉冷後、同温度で5hr保持し、室温まで炉冷した。なお焼結の際のセッター材としてマグネシアを、ボックス材には窒化ボロンを使用した。溶体化処理は1200℃で行った。以後、窒素ガス導入温度をもとに各試料を980℃CNや1250℃CNのように表記する。さらに微細結晶粒組織とするため1250℃で窒素ガスを導入した試料を溶体化処理後、900℃で5h時効処理を大気中で施した後、1200℃から急冷する作業を3回繰り返し行った。この試料を1250℃CN-FGと表記する。比較材としてMIMで作製したSUS316Lを用いたが、その焼結は真空中で行った。なおその成分はFe-18Cr-14Ni-2Mo-0.03Cである。

2.2 微細組織観察方法

溶体化処理後の組織観察は試料中央部から切り出し、機械研磨を行い、10%シュウ酸で電解腐食(2mA、3V)後、光学顕微鏡(オリンパス製BX51M)で観察を行った。結晶粒径は切断法、気孔率は点算法にて測定を行った。なお、気孔率を精密測定するため、10%シュウ酸による電解腐食を10秒間行ったのち、バフ研磨を30秒行う作業を7回繰り返した⁸⁾。窒素量測定は窒素・酸素・水素分析装置(HORIBA EMGA-620)を使用した。なお相同定にX線回折装置(理学電機製RINT-2200)を用いた。

引張破断材の微細組織を観察するために、試験片の中央部付近から試料を切り出し、X線回折装置を用いて加工誘起マルテンサイト変態の有無を調べた。さらに、イオンシニング装置(日本電子株式会社製JIT-100)を用いて薄膜作製後、透過型電子顕微鏡(日本電子株式会社製200CX)を用い、観察・解析を行った。

2.3 機械試験

ヴィッカース硬さ試験機(株式会社アカシ製B170-26)を用いて荷重50Nで7回測定し、最大最小を除く5回の平均値で硬度(HV)を評価した。引張試験は精密インストロン型万能試験機(インストロン社製5582型)を用いて室温、初期ひずみ速度 $3.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で実施した。引張試験片形状をFig.1に示す。

なお、加工硬化率曲は、0.005の真ひずみ幅に対する真応力の変化から求めた⁹⁾。

3 結果および考察

3.1 溶体化処理材の組織に及ぼす窒素ガス導入温度の影響

溶体化処理をした高窒素鋼の気孔率、窒素・酸素含有量、オーステナイト結晶粒径、HV、それぞれの測定結果をTable 1に示す。比較材としてSUS316Lのデータも同表中に示した。窒素ガス導入温度の上昇にともない気孔率が減少していた。これはフェライトとオーステナイトの焼結速度の違いに起因していると考えられる¹⁰⁾。フェライトは自己拡散が容易なためオーステナイトに比べて焼結速度は速い。つまり高温で窒素ガスを導入した試料は、フェライトで長い時間、焼結が進行するため、気孔の収縮が十分起こり、低気孔率となった。

また窒素ガス導入温度が低い試料ほど窒素含有量は高くなる傾向にあった。この原因は、開気孔が多く存在するため、焼結中および炉冷中に試料表面のみならず、この開気孔を通じて多量の窒素を吸収したためであると考えられる。窒素ガス導入温度が高くなる程、結晶粒径は大きく、硬度は高くなっていた。SUS316Lの気孔率は約5%であり1250℃CNと同程度であった。

Fig.2に各温度で窒素ガスを導入した試料の炉冷材および溶体化処理材の組織を、Fig.3にそれらのX線回折結果をそれぞれ示す。1050℃CNの炉冷材(a)は試料のほぼ全面がラメラ組織で覆われていた。それはX線回折から Cr_2N と、その析出のためにNを奪われた低N濃度のオーステナイト(γ)による($\text{Cr}_2\text{N} + \gamma$)共析組織だと推測される¹¹⁾。わずかにフェライト(α)からの回折ピークが検出されたが、組織が微細であった

Fig.1 Shape and size of tensile test specimen.

Table1 Microstructure characteristic of the materials used in this study.

	1050℃CN	1150℃CN	1250℃CN	1250℃CN-FG	SUS316L
Porosity (%)	17.0	11.2	4.3	5.0	5.0
Nitrogen content (%)	1.2	1.3	1.0	1.1	—
Oxygen content (%)	0.13	0.11	0.03	0.04	—
Grain size (mm)	23	27	110	25	30
HV	213	230	254	250	140

Fig.2 Optical micrographs of the compacts which were furnace-cooled 1050°C CN (a), solution-treated 1050°C CN (b), 1150°C CN (c) and 1250°C CN (d).

Fig.3 XRD patterns of the compacts which were furnace-cooled 1050°C CN (a), solution-treated 1050°C CN (b), 1150°C CN (c) and 1250°C CN (d).

め、その所在は確認できていない。これは出発材料からの未変態 α ではなく、 $(\text{Cr}_2\text{N} + \gamma)$ 生成時に、一部の低 N 濃度 γ が α に変態したものと考えられる。次に、その試料を溶体化処理すると Fig.2 (b) に示すように結晶粒が約 $23\mu\text{m}$ のオーステナイト単相組織が得られた。1150°C CN (c) も同様、炉冷後に $(\text{Cr}_2\text{N} + \gamma)$ が生成し、溶体化処理により結晶粒が約 $27\mu\text{m}$ のオーステナイト単相組織となっていた。1250°C CN は炉冷後、 $(\text{Cr}_2\text{N} + \gamma)$ が試料表面に深さ方向に約 $100\mu\text{m}$ 生成しており、溶体化処理によって、その部分の結晶粒径は約 $30\mu\text{m}$ になった。一方、中央部は Fig.2 (d) に示すように結晶粒が約 $110\mu\text{m}$ の粗大なオーステナイト単相組織となっていた。微細結晶粒を持つ 1250°C CN-FG は、この $(\gamma + \text{Cr}_2\text{N}) \rightarrow \gamma$ の逆変態を利用して粒径を微細化したものである。

Fig.4 Stress-strain curves of high nitrogen steels and conventional austenitic SUS316L fabricated by MIM.

3.2 引張特性とヴィッカース硬さ変化

Fig.4に高窒素鋼の引張試験結果を示す。また同図中には比較のためにSUS316Lの結果も合わせて示している。SUS316Lと比べて高窒素ステンレス鋼は窒素添加による固溶強化により0.2%耐力、引張強さとも著しく上昇していた。0.2%耐力、引張強さ、破断伸びは窒素ガス導入温度の上昇にともなって増加していた。これは気孔率の低減、つまり密度の増加が大きく寄与しているものと考えられる。中でも1250°C CNはSUS316Lに比べて延性を損なわずに0.2%耐力は約3倍、引張強さは約2.5倍に増加していた。

一方、HVも気孔率の減少にともない増加した。しかし、ほぼ同じ気孔率を持つ1250°C CNと1250°C CN-FGを比べると粒径が4倍以上も異なるにもかかわらずHVは同等の値であった。また1250°C CNの0.2%耐力は微細粒材の1250°C CN-FGより約30 MPa高い値を示した。そこで、結晶粒径が $25\mu\text{m}$ から $110\mu\text{m}$ に粗大化すると、その時のHVと0.2%耐力の減少量を試算した。窒素の影響を考慮したホールペッチの関係¹²⁾と、 $\text{HV} = 3\text{TS}$ の関係¹³⁾から算出した。ここでTSは引張強さ(MPa)をあらわし、HVはひずみ $\epsilon = 0.08$ の引張強さに相当するものである。計算の結果、1250°C CNは1250°C CN-FGに比べてHVで約50、0.2%耐力は約150 MPa減少するはずである。この矛盾については、結晶粒を微細化する際の時効処理を大気中で行ったことで、わずかに増加した酸素による影響なのか、あるいは窒素鋼特有の現象であるのか、詳細は不明であり、現在検討中である。

3.3 強度－延性におよぼす変形双晶の影響

Fig.5に加工硬化率および真応力－真ひずみ曲線を示す。高窒素鋼は積層欠陥エネルギー(SFE)が低い材料として知られている¹⁴⁾。低SFEの材料はひずみが増大していくと、交差すべりが困難になる。そのため鋼の成分や結晶粒径および応力集中などいくつかの条件が重なると、すべり変形から双晶変形へとその変形様式が変化し、延性が改善されると考えられる。本研究においても引張破断材で変形双晶が確認された

Fig.5 True stress-true strain curves and work-hardening rate as a function of true strain.

(Fig.6). 変形双晶の発生により、加工硬化率の減少が抑制され加工硬化率曲線が水平状態となる、いわゆるステージB¹⁵⁾が明確に現れている。それは気孔率が低い試料ほど顕著に現れており、延性の改善に寄与している。このように双晶変形による塑性変形能を向上させる、いわゆるTWIP効果を期待するためには気孔率の低減が望ましいことが分かった。一方、加工誘起 α' -マルテンサイトの有無をX線回折で調査したが、それからの回折ピークは検出されなかった。

次に結晶粒径の影響をみるため、Fig.7に1250°C CN, 1250°C CN-FGの引張破断後の破面近傍の組織を示す。両試料を比較すると筋状に見える組織は変形双晶と考えられ、それは明らかに1250°C CNの方が多かった。これは結晶粒径が大きい試料はそれが小さい試料に比べて双晶の発生量が多いことを示している¹⁶⁾。変形双晶は転位の移動の障害として働き、また多くの転位は双晶境界に堆積し、回復が困難になる¹⁷⁾と考えられる。従って、1250°C CNと1250°C CN-FGのステージBにおける加工硬化率の形状の違いは変形双晶の発生量の差によるものであり、その結果1250°C CNは優れた強度-延性を示したと考えられる。

最後に、引張強さに及ぼす気孔率と変形双晶の影響を考えるため、本研究で作製した各試料をDuckworthの式^{18,19)}を用いて整理した(Fig.8)。式の算出は980°C CN, 1050°C CN, 1150°C CNの結果を用いた。直線の傾きは-1.6であった。ヴィッカース硬さ試験の結果(Fig.9)も同様にまとめることができる¹⁹⁾。その傾きは-1.5であったことからFig.8の傾きは十分に信頼で

Fig.7 Optical micrographs for 1250°C CN and 1250°C CN-FG near fracture surface.

Fig.8 Tensile strength as a function of porosity. S is tensile strength and P is porosity.

Fig.9 HV as a function of porosity.

Fig.6 TEM micrographs of 1250°C CN tensile-fractured at room temperature. (a) Bright field image, (b) Dark field image from the diffraction spot indicated by arrow and (c) SAD pattern.

きる値と思われる。Fig.8には1250°C_Nと1250°C_N-FGの値をプロットしている。1250°C_Nは直線より上側に位置した。一般的にこのような低気孔率の試料作製は高温での焼結などが必要であり、その間に結晶粒の粗大化が起こる。本実験の場合には高温での窒素導入に対応する。それにより引張強さが低下するため、Fig.8に示す二点鎖線の様に、低気孔率の試料のデータは直線より下側に位置すると報告されている²¹⁾。1250°C_N-FGは結晶粒径が25 μ mであるため、直線上にのっているが、1250°C_Nは結晶粒が110 μ mであるにもかかわらず、直線より上側に位置した。これは変形双晶の発生により高ひずみ領域まで変形が可能になったため、その分、強度の向上発現につながったと考えられる。

以上のようにMIMと窒素吸収法を適切な条件で組み合わせて作製したニッケルフリー高窒素オーステナイト系ステンレス鋼は、窒素添加と変形双晶により、気孔が存在するにもかかわらず、十分な強度と延性が得られることが分かった。今後、粉末冶金法における高窒素鋼の実用化に当たっては、耐食性について調査するとともに引張特性の試験温度依存性についても検討する必要がある。

4 結 言

金属射出成形法と窒素吸収法を利用して作製したFe-17Cr-12Mn-3Mo-1Nニッケルフリー高窒素ステンレス鋼の機械試験とその組織観察を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 引張試験の結果、1250°Cで窒素ガスを導入した材料は、最も気孔率が低く、強度、延性ともに優れていた。
- (2) SUS316Lと比較して、最適条件で得られた高窒素鋼は、窒素による固溶強化と変形双晶により、延性を損なうことなく高強度化することができた。
- (3) 結晶粒径が110 μ mの高窒素鋼はそれが25 μ mのものに比べて変形双晶の発生量が多かった。変形双晶の強度および延性に及ぼす効果を十分反映させるためには、ある大きさの結晶粒径と気孔率の低減が必要であることが分かった。

文 献

- 1) Y. Katada and M. Sagara: "Fabrication of HNS and Its Properties 1", Bull. Iron Steel Inst. Jpn., 9(2004)74-76.
- 2) P.J. Uggowitzer, R. Magdowisk, and M.O. Speidel: "High Nitrogen Steels Nickel Free High Nitrogen Austenitic Steels", ISIJ Int., 36(1996)901-908.
- 3) K. Nagai: Chotekkou, Nikkankogyoshinbun, (2006)100.
- 4) T. Tsuchiyama, Y. Fujii, Y. Terazawa, K. Nakashima, T. Ando, and S. Takaki: "Factors Inducing Intergranular Fracture in Nickel-free High Nitrogen Austenitic Stainless Steel Produced by Solution Nitriding", ISIJ Int., 48(2008)861-867.
- 5) D. Kuroda: "Nickel-free Stainless steel for Biomedical Applications", J. Jpn. Soc. Heat Treat., 48(2008)18-25.
- 6) D. Kuroda, T. Hanawa, A. Yamamoto, A. Yokoyama, and N. Oda: "Development of Manufacturing Technique of Nickel-free

stainless steel Product with Nitrogen Absorption Treatment", Materia Jpn., 44(2005)691-692.

- 7) P.J. Uggowitzer, W.F. Bahre, H. Wohlfromm, and M.O. Speidel: "Nickel-Free High Nitrogen Austenitic Stainless steels Produced By Metal Injection Moulding", Materials Science Forum, (318-320)(1999)663-672.
- 8) Y. Oki and K. Shoji: "The Pore Structure of Sintered Steels -Its Revealing Procedures-", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 28(1981)23-25.
- 9) H. Suto: Materials Testing, Uchidarokakuho, (1976)35.
- 10) N. Nakamura, S. Takaki, M. Kamada, and Y. Tokunaga: "Nitriding and Sintering Mechanisms of 12%Cr Ferritic Stainless Steel Powder Compacts in Nitrogen Atmosphere", Tetsu-to-Hagane, 79(1993)1204-1209.
- 11) J.W. Simmons: "Mechanical Properties of Isothermally Aged High Nitrogen Stainless Steel", Metall. Trans. A, 26A(1995)2085-2101.
- 12) T. Tsuchiyama and S. Takaki: "Solid Solution Strengthening and Grain Refining Strengthening in Nitrogen Bearing Austenitic Steel", Bull. Iron Steel Inst. Jpn., 7(2002)852-853.
- 13) T. Yoshizawa and K. Kuroki: "Katasa no zairyo rikigakuteki igi", Journal of the J.S.M.E., 64(1961)1453-1460.
- 14) S. Kubota and Y. Tomota: "Fractured surface and microstructure below the fractured surface of low temperature cleavage like fracture in nitrogen alloyed austenitic steels", CAMP-ISIJ, 10(1997)538.
- 15) S. Asgari, E. El-Danaf, S.R. Kalidindi, and R.D. Doherty: "Strain Hardening Regimes and Microstructural Evolution during Large Strain Compression of Low Stacking Fault Energy Fcc Alloys That Form Deformation Twins", Metall. Trans. A, 28A(1997)1781-1795.
- 16) E. EL-Danaf, S.R. Kalidindi, and R.D. Doherty: "Influence of Grain Size and Stacking-Fault Energy on Deformation Twinning in Fcc Metals", Metall. Trans. A, 30A(1999)1223-1233.
- 17) R. Ueji, N. Tsuchida, H. Fujii, D. Kondo, and K. Kunishige: "Effect of Grain size on Tensile Properties of TWIP Steel", J. Jpn. Inst. Met., 71(2007)815-821.
- 18) W. Duckworth: "Discussion of Ryshkewitch paper by Winston Duckworth", J. Am. Ceram. Soc., 36(1953)68-69.
- 19) S. Kohara and K. Tatsuzawa: "Mechanical Properties of Sintered Iron Powders and Influence of Powder Types", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 21(1974)91-97.
- 20) Y. Aoyama, M. Komada, N. Tsuchida, Y. Harada, K. Fukaura, Y. Kuroda, and S. Fukumoto: "Examination of an Optimum Condition for fabricating high nitrogen stainless steel by metal injection molding method", CAMP-ISIJ, 20(2007)1171.
- 21) S. Kohara and K. Tatsuzawa: "Effect of Porosity on Tensile Strength of Sintered Compacts (I)", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 22(1975)141-146.