共軛組成の δ および γ ステンレス混合鋼粉のメカニカルアロイング木村 勇次^{☆1}, 鎌田 政智^{☆2}, 高木 節雄^{☆2}^{☆1} 九州大学大学院, 〒812 福岡市東区箱崎6-10-1.^{☆2} 九州大学工学部材料工学科, 〒812 福岡市東区箱崎6-10-1.Mechanical Alloying of Premixed δ and γ Stainless Steel Powders
with a Tie Lined Chemical CompositionsYuuji Kimura^{☆1}, Masatomo Kamada^{☆2} and Setsuo Takaki^{☆2}^{☆1} Graduate School, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku, Fukuoka 812.^{☆2} Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku, Fukuoka 812.

Received December 18, 1992

Mechanical alloying process of the mixture of ferritic(δ) and austenitic(γ) stainless steel powders has been investigated by means of X-ray diffraction and EPMA line analysis. The chemical compositions of δ and γ powders used is Fe-27mass%Cr-7mass%Ni and Fe-20mass%Cr-12mass%Ni, respectively, which are equilibrium compositions of δ and γ phase at 1473K.

The γ phase in the premixed ($\delta+\gamma$) powders changes to bcc phase with ball-milling treatment and this phase change is promoted by increasing the volume fraction of δ powder. The structure of γ -70vol% δ premixed powder is of full bcc single phase after 360ks ball-milling treatment.

However, EPMA line analysis in premixed ($\delta+\gamma$) powders with 360ks ball-milling treatment shows the inhomogeneity of the chemical composition of Cr and Ni, while the structure is of bcc single phase. The inhomogeneity of chemical composition is deeply related to the phase transformation of γ . The structural change to bcc phase is mainly due to the deformation induced transformation of γ to bcc martensite and partially due to the mechanical alloying at the interface between δ and γ phase.

I 緒 言

粉末冶金法を利用して, 超微細な組織を有するフェライト(δ)+オーステナイト(γ)からなる2相ステンレス鋼を作製する手法の1つに, Fe-Cr-Ni3元系状態図で共軛組成の δ および γ ステンレス鋼粉を

混合し, ボールミリングする方法が考えられる。

この手法では, ガスアトマイズ法で得られる単相粉末をボールミリングにより強加工したのち高温で δ 相と γ 相の2相に相分離させる方法¹⁾と比較した場合, 室温で δ 相と γ 相が微細に混合した2相組織が得られる可能性がある。しかも, δ と γ 相の相

比を容易に変化させることができるため、合金粉のメカニカルアロイング過程を理解するうえでもこの手法は有効である。

本報では、1473Kで共転する組成の δ 相と γ 相のステンレス鋼粉の混合粉について、ボールミリング過程での粉末の組織変化を調査・検討し、この手法で2相ステンレス鋼を作製するうえでの問題点を明らかにした。

II 試料および実験方法

Fig. 1はFe-Cr-Ni3元系状態図の1473Kにおける等温断面図を示す。図中の実線は文献値²⁾をプロットして得た結果であるが、タイライン上の合金における化学組成と δ と γ 相の相比の関係を詳細に検討した結果³⁾、 $\gamma/(\delta/\gamma)$ 境界線は、破線で示すようにやや低Cr、高Ni側に位置することが指摘されている。したがって実験には、1473Kで共転する粉末として27mass%Cr-7mass%Ni組成の δ 鋼粉(-150mesh)とFe-20mass%Cr-12mass%Ni組成の γ 鋼粉(-150mesh)を N_2 ガスアトマイズ法で作製して用いた。用いた鋼粉の化学組成をTable 1に示す。

ボールミリング処理は、 δ と γ 粉を所定の比率に混合後、直径15mmの鋼球とともに容積3LのSUS304製ポットに充填し、アルゴンガス雰囲気中で振動型ボールミリング装置を用いて、種々のミリング時間で少量の粉末を採取しながら最長360ksまで行った。なお、粉末/鋼球の重量比は1/12である。

粉末断面の組織は、粉末を冷間樹脂に埋め込んでバフ研磨仕上げしたのち、酸性ピクリン酸アルコール溶液で腐食した試料について、光学顕微鏡およびSEMを用いて観察した。また、同試料のCr, Ni合金元素の線分析は、EPMA分析装置を用いて行った。粉末の基底相の同定ならびに定量はCoのK α 線を用いた粉末X線回折法により行った。

III 結果および考察

Photo. 1は、 γ -50vol% δ 混合粉末を(a)10.8ks, (b) 36ks, (c) 108ks および (d) 360ks ミリング処理した粉末の断面の組織を示す。いずれの写真でも腐食部は δ 相、白色部は γ 相に対応する。ミリングの初期で粉末同士が圧接・鍛造されて δ 粉と γ 粉が交互に積み重なった層状組織が形成されたのち、ミリングの時間が長くなるにつれて粉末内部の組織の均一化ならびに微細化が進行する傾向に

Fig. 1 Isothermal diagram at 1473K in Fe-Cr-Ni ternary system alloy.

Table 1 Chemical compositions of powders used.

	Cr	Ni	C	Si	Mn	Fe
δ powder	27.39	7.22	0.007	0.010	0.009	bal.
γ powder	19.64	12.14	0.007	0.010	0.061	bal.

Photo. 1 Microstructures of γ -50vol% δ premixed powder ball-milled for (a) 10.8ks, (b) 36ks, (c) 108ks and (d) 360ks.

あるが、最長の360ksミリング処理後もなお層状の組織が観察された。

Fig. 2は、 γ -50vol% δ 混合粉末のミリングにともなうX線回折パターンの変化を示す。 γ 相の回折線ピークに着目すると、ミリング時間が長くなるにつれてピークは小さくなり、消滅していく傾向にある。このことはミリングにより混合粉の中の γ 相がbcc相に変化していくことを物語っている。また、ミリング時間が長くなるにつれて各回折線ピークの幅が広がっているが、これはミリングによって粉末に

Fig. 2 Change in X-ray diffraction pattern with ball-milling in γ -50vol% δ premixed powder.

大きな歪が付与されたことを意味している。Fig. 3に γ 粉のみ、ならびに γ -70vol% δ 混合粉のミリングにともなうbcc相量の変化を示す。 γ 粉のみでもミリング中に基底相は、fccからbcc相へと変化している。bcc相の量はミリング時間が10.8ksから36ksにかけて急激に増加し、その後ミリング時間が長くなるにつれて徐々に増加していく傾向にはあるが、その変化は小さい。平山ら⁴⁾は、マルテンサイト(α')変態に関する既知の熱力学的数値からFe-Cr-Ni系ステンレス鋼の α' 変態に対する化学組成の影響をNi当量(Ni+0.65Cr+0.98Mo+1.65Mn+0.35Si+12.6C; mass%)で整理し、このNi当量が約20.7~25.7%の組成の鋼では準安定な γ 単相組織が得られ、冷間加工により加工誘起 α' 変態が起こることを報告している。本実験で使用した γ 粉のNi当量は25.4%であり、ミリング中のbcc構造への変化が加工誘起 α' 変態に起因することは明らかである。また加工誘起 α' 量は、合金の成分だけでなく加えられる歪の量にも対応して増加することはいうまでもないが、 γ 粉と同組成の板材の場合、75%の強加工を施しても誘起される α' 量はただか10%程度である。360ksミリング処理した γ 粉の α' 量は約60%にも達しており、このことは、ミリングによって粉末に導入された歪の量がいかに大きいかを物語っている。一方 γ -70vol% δ 混合粉についてもbcc相の増加挙動は γ 粉

Fig. 3 Change in the volume fraction of bcc phase with ball-milling in γ powder and γ -70vol% δ premixed powder. Hatched part shows the amount of bcc phase formed by mechanical alloying.

のみの場合と類似しているが、相違点は360ksのミリングでbcc単相になっている点である。混合粉における γ 相の変化が γ 相粉の加工誘起 α' 変態のみで進行すると仮定して、ミリングにともなうbcc相の変化量を γ 粉のみの場合のデータから推定すると図中の細実線で示した曲線となり、実測値より得られた曲線よりもかなり少ない。このことは γ 相のbcc相への変化が、加工誘起 α' 変態以外の別のプロセスでも進行していることを示している。つまり、実測値と加工誘起 α' 変態線との差(図中のハッチングで示した部分)は、 γ 相と δ 相が互いに反応してメカニカルアロイングのプロセスで形成されたbcc相の量に対応すると考えられ、ミリング時間が長くなるにつれて増加している。Fig. 4に、種々の割合で混合した粉末の360ksミリング処理による相変化を示す。図中の破線が本来の混合粉の相比であるが、ミリング処理を施すことによりいずれの混合粉も γ 相はbcc相へと変化していく傾向にある。前述の場合と同様に加工誘起 α' 量を差し引いてメカニカルアロイングのプロセスで形成されたbcc相量を推定すると、図中のハッチングで示した部分となる。メカニカルアロイングによって形成されるbcc相量は δ 相粉の割合が多くなるほど増加しており、 δ -70vol% γ 混合粉ではbcc単相となっている。このことは合金化が δ と γ 粉末の界面反応で起こって

Fig. 4 Change in the volume fraction of bcc phase in premixed powders with 360ks ball-milling.

いることを示唆しており、 γ 相が δ 相と接触する機会が多いほど bcc相化が促進されるものと解釈できる。

一方Photo. 2は、360ksミリング処理によってbcc単相となった γ -70vol% δ 混合粉の断面のEPMA分析の結果を示す。写真中の白線に沿って(a)Cr-K α 線と(b)Ni-K α 線の線分析を行っているが、腐食部では高Cr低Niとなっているのに対して、無腐食部の島状に取り残された部分では低Cr高Niとなっている。つまり、ミリング処理によって基体相がbcc単相に変化したにもかかわらず、Cr, Niなどの合金元素はいまだ均一化していないわけである。低Cr高Ni領域は明らかに単相組織であることから加工誘起 α' に相当すると考えられる。一方高Cr低Ni領域の組織は、微細な層状組織を呈していることから、 δ 相とならびに δ 相と γ 相がメカニカルアロイングのプロセスで反応して生成したbcc相の混合組織に相当すると思われる。

以上共軛組成の δ および γ 粉の混合粉末をミリング処理すると γ 相粉の加工誘起 α' 変態および δ と γ 相の界面におけるメカニカルアロイングによって γ 相がbcc相に変化していくことを示したが、この界面での合金化について自由エネルギーの観点から考察する。Fig. 5は、Kaufmanの式⁵⁾から算出した300Kでの δ 相と γ 相のGibbes自由エネルギー差 ($\Delta G^{fcc-bcc}$)の合金成分による変化を δ 粉の混合割合で整理したものである。 ΔG の値は合金粉の混

Photo. 2 EPMA line analysis profiles of Cr and Ni in γ -70vol% δ premixed powder with 360ks ball-milling.

Fig. 5 Relation between the volume fraction of δ powder and the Gibbs free energy change for the austenite to ferrite transformation at 300K in premixed (δ + γ) powder.

割合(成分)にほとんど依存せず、-1100J/mol程度の一一定値を示す。ミリングによる γ 相のbcc相化は、このエネルギー差を駆動力としてエネルギー的に最も安定なbcc相に加工誘起変態やメカニカルアロイ

ングのプロセスを経て変化していく現象として理解できる。ただ δ 粉と γ 粉をどのような割合で混合しても自由エネルギー差はほとんど変化しないことから、化学的自由エネルギーに低下がない場合でもミリングにより機械的なエネルギーを付与すれば合金化することがわかり、これは注目すべき事実である。

以上の結果をまとめると、Fig. 6に示すように、基底相がbcc単相となった粉末では大きく分けて3タイプのbcc相が存在すると考えられる。前掲Photo. 2で示した加工誘起 α' 変態によって生成したbcc相(低Cr高Ni部)、合金化していない δ 粉のbcc相(高Cr低Ni)、ならびに δ と γ の界面でメカニカルアロイングによって形成されたbcc相(上記2相の中間組成)である。このbcc単相の粉末にさらにミリング処理を施していくと、これらの3種類のbcc相の混合がさらに進み、最終的に合金元素も均一化したbcc単相の粉末となることが予想される。以上のようにこの共軛組成の δ および γ ステンレス鋼粉の混合粉末をボールミリングする手法では、メカニカルアロイングおよび加工誘起 α' 変態によって γ 相がbcc相に変化するため、室温で δ と γ 相が微細に混合した2相組織を得ることは困難なことが明かとなった。また本結果は、ミリングした粉末の基底相が単相になったとしても、組成までもが均一であるとはいえない例を示しており、ミリングによる粉末の結晶構造の変化と組織や成分の変化は別の問題として考え

る必要がある点を指摘している。

IV 結 言

Fe-Cr-Ni3元系状態図の1473Kにおける等温断面図上で共軛する組成のフェライト(δ)およびオーステナイト(γ)ステンレス鋼粉の混合粉についてボールミリング過程の粉末の組織変化を検討した結果、次のような結論を得た。

1) 長時間ミリング処理した粉末ほど基底組織は微細化する傾向にあるが、長時間ミリング処理してbcc単相となった粉末でも層状組織が残存する傾向がみられた。また層状組織に対応して、CrとNiの分布も不均一であった。

2) δ と γ 粉を混合した粉末では、 δ と γ 粉の混合割合に関係なく基底相がbcc単相に変化していく傾向を示し、この挙動は δ 粉の割合が高い混合粉末ほど顕著になる。

3) γ 相のbcc相への変化は、fcc $\Rightarrow$ bccの自由エネルギー差(約-1100J/mol)を駆動力とした、 γ 粉の加工誘起マルテンサイト変態、および δ と γ 粉の界面でのメカニカルアロイングの効果が相乗して起こったものである。

最後に実験に使用した粉末を提供していただいた東洋鋼板株式会社に深く感謝いたします。また、本研究のEPMA分析は、本学工学部のIMA特別実験室にて行ったことを記しておきます。

文 献

- 1) 木村勇次, 高木節雄, 鎌田政智: 日本金属学会講演概要集(1992. 10)162.
- 2) M. Hasebe and T. Nisizawa: *Applications of phase diagrams in metallurgy and ceramics, vol. 2*, National Bureau of Standards, (1978)910.
- 3) 鎌田政智, 徳永洋一: 日本金属学会誌, 55(1991)887.
- 4) 平山俊成, 小切間正彦: 日本金属学会誌, 34(1970)507.
- 5) L. Kaufman: Trans. Metall. Soc. AIME, 215(1959)218.

Fig. 6 Schematic illustration showing the change to bcc phase with ball-milling in premixed (δ + γ) powder.