研 究

メカニカルアロイングによる Fe-25mass%Cr-(1.5-1.8)mass%C 合金の組織制御

木村 勇次, 高木 節雄, 後藤 秀人

九州大学大学院工学研究科材料工学教室, 〒 812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1.

Microstructure Control of Fe-25mass%Cr-(1.5-1.8)mass%C Alloys by Mechanical Alloying

Yuuji Kimura, Setsuo Takaki and Hideto Goto

Materials Engineering Group, Graduate School of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku, Fukuoka 812-8581.

Received December 10, 1997

SYNOPSIS

Microstructures and mechanical properties were investigated for Fe-25mass%Cr-(1.5-1.8)mass%C alloys produced by mechanical alloying. Mixtures of iron, chromium and graphite powders were ball-milled in Ar atmosphere and then hot-pressed at 1273K in vacuum. Bulk materials obtained were subjected to annealing in temperature range of 873K-1473K, followed by air-cooling or water quenching. In Fe-25mass%Cr-(1.5-1.8)mass%C powder mixtures, nano-sized ferrite(α Fe) grains are formed within powder particles after the ball-milling of 720ks. In powder with 720ks milling, $M_{23}C_6$ carbide finely precipitates during heating to the consolidation temperature, and this results in the formation of microduplex structure of (α Fe+ $M_{23}C_6$). Microstructure of the alloys are very sensitive to heat treatment conditions: Matrix is almost fully austenitic in annealing at around 1473K, while is martensitic in annealing at around 1273K. In the martensite structure formed in fine austenite grains of 1-2 μ m, it is characteristic that each prior austenite grain consists of only one set of laths with the same variant. The bending strength of MA bulk materials is much higher than that of materials produced by ingot-metallurgy process due to having the microduplex structures.

KEY WORDS

iron-chromium-carbon alloy, mechanical alloying, microstructure, martensite, mechanical property

1 緒 言

25~30mass%のCrおよび1~3mass%のCを含有する鉄合金は高クロム鉄として知られている。この種の合金は、1000K以下の温度で高濃度のクロムを固溶したフェライト(α)相と数十体積%(vol.%)の高クロム炭化物からなり、優れた耐熱性と耐食性を有している。それゆえ、球状の炭化物が α 相の基地中に微細でかつ均一に分散するような組織を得ることができれば、優れた高温用耐摩耗材としての用途も期待できる。しかしながら、溶解・鑄造プロセスでは、初晶デンドライト α と共晶組織からなる不均一な凝固組織となるため、その後の熱処理によって均質化を図ることは極めて困難であり、加工中に脆性的な破壊が生じたり疲労強度が低いなどの問題点がある。

一方、メカニカルアロイング(MA)法は、機械的エネルギーを利用した固相反応のみによる合金の製造プロセスであり、ボールミルなどの装置を用いればナノスケールの非平衡組織を

有する合金粉を広い組成範囲で作製できる。よって、ナノ結晶組織を有するMA粉を固化成形するプロセスではメゾスコピックなレベルでの組織制御が可能であり、溶解・鑄造法では製造が困難とされていた材料も創製できる。我々は前報¹⁾において、Fe-(1~6)mass%C混合粉のMAでは、少量の炭素を過飽和に固溶した α Fe相とアモルファス相からなる粉末が得られ、とくにFe-6mass%C組成のMA粉を共析点直上の(オーステナイト(γ)+Fe₃C) 2相域で固化成形すれば、数 μ mのFe₃Cの基地中に20vol.%程度の α 相が微細に分散した組織を有するFe-C系硬質合金(HV900)を製造できることを報告した。ただしFe₃Cは準安定相であり、このようなFe-C合金では高温域での熱処理によって α Feとグラファイトに分解してしまう。その点、高クロム炭化物は熱的に安定であり、また高温域まで粒成長しにくいという利点もある。

本報では、難加工材料の組織制御という観点から、30vol.%

程度の高クロム炭化物 (ここでは $M_{23}C_6$ 型炭化物) が形成されるように成分調整した Fe-25mass%Cr-(1.5~1.8)mass%C 組成 (以下, mass% は単に % と記す.) の混合粉について, まずボールミリング処理や焼鈍にともなう内部組織の変化を明らかにした. ついで MA 粉を ($\gamma+M_{23}C_6$) 2 相域でホットプレスして得られたバルク材の組織と機械的性質の関係を調査・検討した.

2 試料および実験方法

原料粉末として, 還元鉄粉 (川崎製鉄㈱製, -100mesh), クロム粉 (東ソー㈱製, -200mesh), およびグラファイト粉 (日本黒鉛工業㈱製, 粒子径約 $5\mu m$) を用いた. これらの粉末は Fe-25%Cr-(1.5~1.8)%C 組成に配合したのち, SUJ2 製のボール (直径 15mm, 600 個) とともに SUS304 製のポット (容積 3L) に充填し, Ar ガス雰囲気中で, 振動型ボールミルを用いて MA 処理した. なおボール/粉末の重量比は 12 である.

MA 粉は, 1273K の ($\gamma+M_{23}C_6$) 2 相域で, 次のような手順で真空ホットプレスを用いて固化成形した. まず MA 粉を直径 30mm の穴開け加工をしたグラファイト製の円柱モールドにタップ充填し, ついでこれを約 60MPa でホットプレスして相対密度が約 90% の円柱に成形した. 成形体は, 再度, 約 70MPa の圧力でホットプレスして約 1/2 の高さまで圧縮変形させ, ほは真密度のバルク材に加工した. 得られたバルク材は所定の焼鈍後, 空冷または水冷し, 各種測定に供した.

相の同定および格子定数の測定は Co の K_α 線を用いた X 線回折法により行った. 熱分析は示差走査熱量測定 (DSC) 装置を用いて, Ar ガス気流中にて加熱速度 $0.3K/s$ の条件で行った. 組織は, アルミナ懸濁水溶液によるバフ研磨仕上げを施し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, 光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した. 硬度は, 組織観察の場合と同様の手順でバフ研磨仕上げした試料について, マイクロビッカース硬度計 (荷重 $9.8N$) で測定した. 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察は, 過塩素酸 10%, 酢酸 90% 溶液を用いたツイングジェット研磨法で作製した薄膜について, 200kV TEM で行った. 三点曲げ試験は, インストロン型試験機を用いて, クロスヘッド速度 $0.02mm/s$ の条件で行い, 破断荷重 P から次式により曲げ強度として破断表面応力 σ (GPa) を求めた.

$$\sigma = 3PL / (2bh^2) \quad \dots (1)$$

ここで, L ; 支点間距離 (20mm), b ; 試料の幅 (3mm), h ; 試料の高さ (4mm) である.

3 実験結果および考察

3.1 MA した Fe-25%Cr-(1.5~1.8)%C 混合粉の組織

Fig.1 は, 種々の時間まで MA した Fe-25%Cr-1.8% C 混合粉の X 線回折パターンを示す. 混合したままの状態では bcc 構造の α Fe, Cr とグラファイトからの鋭い回折ピークが観察される. グラファイトの回折ピークは, グラファイト自体の無定形化 (アモルファス化すること) によって 108ks のミリング初期段階ですでに消失している. 一方 bcc の回折ピークに着

Fig.1 Change in X-ray diffraction pattern of Fe-25%Cr-1.8% C powder mixture with mechanical alloying.

目すると, ミリング処理にともなう各回折ピークの幅は広がっており, 360ks より長時間のミリング処理を施した粉末では各回折ピークの位置が低角度側へわずかに移行する傾向も認められた. このことは, ミリング処理によって大きな加工歪が蓄積されるとともに, 長時間のミリング処理を施すとある程度の量の C や Cr が α Fe 中に固溶することを示している. α Fe 中の炭素の固溶量と格子定数の関係は, 次式で表されることが知られている²⁾.

$$a_0(nm) = 0.28664 + 8.4 \times 10^{-4}C \text{ (at. \%)} \quad \dots (2)$$

この式を用いて, 720ksMA した Fe-25%Cr-(1.5~1.8)%C 混合粉 (α Fe の格子定数 $a_0=0.2875nm$) について, α Fe の格子定数の増加量から炭素の固溶量 (C) を推定すると, その値は 0.2% 程度となる. ただし Fe-Cr 2 元系合金において 25% の Cr を固溶した α Fe の格子定数は $a_0=0.2872nm$ であり, Cr の固溶の影響があるとすれば, 実際の固溶炭素量は 0.2% よりもさらに少ないと見なすべきである. Fe-(17~25)at.%C 組成の混合粉の MA では, α Fe 中に固溶し得る炭素の量は最大でも 0.2% 程度であり, 大部分の炭素はミリング処理の条件に応じて, 無定型なグラファイト, Fe と合金化した Fe-C 系のアモルファス合金相, そして準安定炭化物 Fe_3C として存在することが報告されている³⁻⁵⁾. すなわち, 720ksMA した本混合粉の場合, 炭化物の生成は認められないことから, グラファイトのほとんどは無定型なグラファイトや Fe-Cr-C 系のアモルファス合金相として存在しているものと推察される. Fe と Cr はいずれも bcc 構造で回折ピークがほとんど同じ位置にあるので X 線回折法でこれらの合金化挙動を追跡するのは困難であったものの, 飽和磁化の変化から判断して 720ksMA 後には Cr のほとんどが α Fe 中に固溶していることが確認された. Fig.2 に 720ksMA した Fe-25%Cr-1.8% C 混合粉の内部の TEM 組織を示す. MA

Fig.2 Transmission electron micrographs of an Fe-25%Cr-1.8%C powder mechanically alloyed for 720ks. Bright(a) and dark(b) field images.

粉の内部には20~100nmの α Fe粒が観察される。これらのナノ α 粒は、暗視野像(b)からもわかるように、結晶学的にランダムな結晶方位を有している。また、電子回折線パターンにおいてグラファイトや炭化物の回折斑点は認められない。以上の結果から、720ksMA粉は高濃度のCrと少量のCを固溶したナノ α Fe粒組織の基地中に少量の無定型なグラファイトやFe-Cr-C系のアモルファス合金相が極めて微細に分布した組織を有しているものと解釈できる。

Fig.3は、MA処理したFe-25%Cr-1.8%C混合粉のDSC曲線を示す。108ks以上のMA処理を施した粉末では、いずれも850K付近で発熱反応が認められ、発熱量はミリング時間が長くなるにつれて著しく増大している。Fig.4に、最も顕著な発熱反応が発現する720ksMA粉を種々の温度で焼鈍して得た試料のX線回折パターンを示す。発熱反応の直前の800Kで焼鈍した粉末の回折パターンには α Feの回折ピークに加えて M_7C_3 型炭化物からの微弱な回折ピークが認められた。発熱反応の直後の873Kで焼鈍した粉末では、これらに加えて $M_{23}C_6$ 型炭化物による顕著な回折ピークが観察される。このような発熱反応が発現する温度域はマルテンサイト(α')系ステンレス鋼の焼き戻し過程で $M_{23}C_6$ 型炭化物が析出する温度域ともほぼ一致していた。よって、これらのMA粉では加熱過程で $M_{23}C_6$

Fig.3 DSC thermograms of Fe-25%Cr-1.8%C powders with mechanical alloying for various time.

Fig.4 X-ray diffraction patterns of Fe-25%Cr-1.8%C powders annealed for 1.8ks after 720ks mechanical alloying.

Table 1 Chemical compositions(mass%) and volume% of carbide extracted from Fe-25%Cr-(1.5-1.8)%C powders annealed at 1273K for 1.8ks after 720ks mechanical alloying.

powders	Cr	C	Fe	vol.% of carbide
Fe-25Cr-1.5C	57.2	5.0	bal.	28
Fe-25Cr-1.8C	54.9	4.8	bal.	33

型炭化物の析出が起こり、炭化物の析出量はミリング時間が長くなるにつれて増大することがわかる。720ksMA粉中の高クロム炭化物については、さらに焼鈍温度が高くなるにつれて $M_{23}C_6$ 型炭化物の量が増えてゆき、1273Kで焼鈍した粉末では、炭化物のすべてが平衡相の $M_{23}C_6$ 型となった。Table 1は、720ksMA粉を1273Kで1.8ksの焼鈍処理後、徐冷して得た試料から抽出した炭化物の化学組成、ならびに体積率を示す。なお抽出された炭化物の体積率(vol.%)は、 α Feの密度を

7.86Mg/m³として、炭化物の重量%と密度7.19Mg/m³⁹⁾から算出した。この結果より、Fe-25%Cr-(1.5~1.8)%C合金粉中のM₂₃C₆型炭化物ではCr原子の50%がFe原子で置き換えられていること、そして30vol.%程度の炭化物が約12%のCrを含有した α Feの基地中に分散していることがわかる。ところで、ステンレス鋼中の炭化物の析出は、まず界面エネルギーの増分が少ない粒界で起こり、粒界炭化物の析出量はCr原子の拡散により決まることが知られている⁷⁾。720ksMA粉の場合、873Kで焼鈍して得た試料の組織はナノ α 粒と高クロム炭化物からなる超微細な混合組織であり、炭化物のほとんどがナノ α 粒界で析出したことが推察された。すなわち、720ksMA粉の場合に加熱過程で容易にM₂₃C₆型炭化物が形成されるのは、ミリング処理によってグラファイトがアモルファス相として基地中に微細に混練されていることに加えて、Crを固溶した数十nmサイズの α Fe粒組織が形成されたことより、Cr原子の拡散距離が極めて短くなっているためと結論することができ。実際、FeとCrの合金化が不十分であった360ksMA粉では焼鈍処理しても均一な炭化物の分散状態は得られず、所々にCrが偏析した箇所も認められた。また原料のFe、Crおよびグラファイト粉の混合体を冷間プレスを用いてほぼ真密度のレベルまで圧粉して1273Kで3.6ks焼結した場合には、M₂₃C₆型炭化物は形成されずFe₃Cの生成のみが認められた。したがって、バルク材の作製には、粉末の固化成形過程でM₂₃C₆型炭化物が微細に生成する720ksMA粉を用いて、以下検討を行った。

3.2 Fe-25%Cr-(1.5~1.8)%C合金の組織と機械的性質

Fig.5は溶解・鋳造法(a)、ならびに720ksMA粉を1273Kの(γ +M₂₃C₆)2相域でホットプレスする方法(b)で作製したFe-25%Cr-1.8%C合金の光学顕微鏡写真を示す。構成相はどちらも高濃度のCrを固溶した α Feと高クロム炭化物である。(a)では炭化物のすべてがデンドライト状の α Feの空隙に存在す

Fig.5 Microstructures of Fe-25%Cr-1.8%C alloys produced by ingot-metallurgy(a) and MA(b) process. Mixture of iron, chromium and graphite powders was mechanically alloyed for 720ks and then hot-pressed at 1273K.

る共晶組織の中に偏析した組織となっている。本合金では γ 単相域が存在しないので、このような不均一な組織がいったん形成されるとその後の熱処理によって均質化を図るのは困難である。一方(b)では極めて微細な炭化物が α 相基地中に均一に分散した組織が得られている。MA材で微細な組織が得られているのは、固化成形温度までの加熱過程で析出した粒界炭化物によるピン止め効果が基地相の粒成長が効率よく抑制されているためである。

Fig.6は、種々の温度で1.8ks焼鈍後、水冷して得られたFe-25%Cr-(1.5~1.8)%C合金の硬さと焼鈍温度の関係を示す。これらの合金の硬さは、焼鈍温度が高くなるにつれて徐々に低下するが、1100Kから1300Kにかけては急激に上昇し、それ以上の温度域では再度低下している。これは1100K付近に α - γ 変態点があることに起因している。これらの試料から抽出した炭化物の重量分析より、1273Kならびに1473Kでは、それぞれ、約30vol.%ならびに20vol.%の炭化物が存在していることが確認された。このことは1100K以上の温度域では炭化物と平衡に存在する γ 相中のCrやCの固溶量が温度が高くなるにつれて増大することを意味しており、(γ +M₂₃C₆)2相域での焼鈍温度によって基地が α' になったり γ のまま残存することを示唆している。熱膨張試験の結果、1120Kならびに1350Kから空冷した試料の α' 変態開始温度(Ms点)は、それぞれ、570Kならびに360Kであり、焼鈍温度が1300Kより高くなるとMs点が室温近傍まで顕著に低下することもわかった。すなわち、1100Kから1300Kにかけての硬度の上昇は、この温度域で生成する γ 相が冷却中に α' に変態したために生じたものである。1400Kより高温になると多量のM₂₃C₆型炭化物が分解し、Cが γ 相中に濃化してMs点が室温以下になるので γ 相がそのまま残存して軟化が起こる。事実、X線回折の結果、1473Kで焼鈍後急冷した試料では基地組織のほとんどが γ 相であることがわかった。また、このような γ 相は液体窒素にサ

Fig.6 Relations between annealing temperature and Vickers hardness of Fe-25%Cr-(1.5~1.8)%C alloys produced by the MA process. Specimens were water-quenched after 1.8ks annealing.

ブゼロ処理しても α' 変態が起こらず安定であることも確認した。Fig.7は1273Kならびに1473Kで焼鈍処理したFe-25%Cr-1.8%C合金の断面におけるSEM写真を示す。両試料とも粒径 $1\mu\text{m}$ 前後の炭化物が均一に分散した組織を呈している。炭化物の量は、焼鈍温度が高くなるにつれて少なくなっており、とくに微細な炭化物ほど優先的に消失していることがわかる。Fig.8に基地を γ 相(a)ならびに α' (b)とした試料のTEM組織を示す。(a)では、 $1\mu\text{m}$ 程度の炭化物粒子と $1\sim 2\mu\text{m}$ の微細 γ 粒が均一に混在した、いわゆる微細2相混合組織(microduplex組織)となっている。ただし炭素量の多いFe-25%Cr-1.8%C合金については1473K付近の温度域で($\gamma + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \text{M}_7\text{C}_3$)の3相平衡が成立する⁸⁾ので長時間の焼鈍処理を施した試料では少量の M_7C_3 炭化物の存在も認められた。一方(b)では、 γ 粒の部分が α' に変態した組織となっている。ここで、とくに注目すべき点は、個々の旧 γ 粒が同一バリエーションの数のラスのみで構成されていることである。つまり、このことは γ 粒が $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度まで細かくなると、一般に知られているブロックやパケットなどの階級的な構造⁹⁾をとることなく個々の γ 粒がランダムに単一のバリエーションを選択して $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態することで、系全体の変態ひずみを緩和するメカニズムが働いていることを示唆している。

Fig.9は、熱処理によって基地組織を α 相、 α' 組織、そして γ 相としたFe-25%Cr-1.5%C合金の硬度と曲げ強度の関係を示す。MA材は、同水準の硬度で比較して、いずれの組織でも溶

Fig.7 Scanning electron micrographs showing dispersion of carbide in Fe-25%Cr-1.8%C alloy produced from powder with mechanical alloying for 720ks. Powder was hot-pressed at 1273K and then subjected to annealing for 1.8ks, followed by water-quenching.

解・鑄造法で得られたバルク材よりもはるかに大きな曲げ強度を示している。また、溶製材では基地組織の違いによる曲げ強度の差はあまりないのに対して、MA材では顕著な差も

Fig.8 Transmission electron micrographs showing microduplex structures of Fe-25%Cr-1.8%C alloy produced from powder with mechanical alloying for 720ks: Water-quenched after annealing of 1473K-0.3ks(a) and air-cooled after annealing of 1273K-1ks(b).

Fig.9 Relations between Vickers hardness and bending strength in the materials examined in this study.

認められる。以上の結果は、元来脆いとされていた難加工材料でも内部組織をメゾスコピックなレベルで制御すれば機械的特性を大幅に改善できることを示している。

4 結 言

鉄、クロム、およびグラファイト粉を Fe-25%Cr-(1.5~1.8)%C 組成に混合しボールミリング処理して得た粉末について、MA 過程や焼鈍にともなう粉末の内部組織の変化、および MA 粉を (γ +M₂₃C₆) 2 相域でホットプレスして得たバルク材の組織と機械的性質の関係を調査・検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) Fe-25%Cr-(1.5~1.8)%C 組成の混合粉の MA では、ミリング処理にともなって Cr, C は α Fe 中に固溶してゆく。720ks のミリング処理後には Cr のほとんどは α Fe 中に固溶するが、C の固溶量はわずかであり、C のほとんどは無定型なグラファイトや Fe-Cr-C 系のアモルファス合金相として微細に混練されていることが示唆された。
- 2) 720ks MA 粉では、基底 α 相の結晶粒径は数十 nm まで微細化されており、固化成形過程で M₂₃C₆ 型炭化物が微細でかつ均一に析出する。その結果、1 μ m 前後の M₂₃C₆ 型炭化物と α Fe が混在した、いわゆる微細 2 相混合組織を有するバルク材を得ることができた。
- 3) Fe-25%Cr-(1.5~1.8)%C 合金の組織は熱処理条件に敏感であり、1273K 付近の温度で焼鈍して急冷すると基底組織が α' となるのに対し、1473K で焼鈍処理した場合にはほぼ γ 単相となる。
- 4) 微細 γ 粒 (粒径 1~2 μ m) から生成する α' は、個々の旧 γ 粒が同一バリエーションのラスのみで構成される特徴を有している。
- 5) 微細 2 相混合組織を有する MA 材は、同水準の硬さレベル

と比較して、溶解・鑄造法で作製したバルク材よりもはるかに大きな曲げ強度を有する。

謝 辞

最後に実験に使用した還元粉(KIP)を提供していただいた川崎製鉄株、グラファイト粉を提供していただいた日本黒鉛工業株に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 木村勇次, 高木節雄, 後藤秀人: "メカニカルアロイング粉末から作製した Fe-C 系硬質合金の組織", 粉体および粉末冶金, 43(1996)584-589.
- 2) E.J.Fasiska and H.Wagenblast: "Dilation of Alpha Iron by Carbon", Trans. AIME, 239(1967)1818-1820.
- 3) 田中武雄, 那須三郎, 今岡 進, 石原慶一, 新宮秀夫: "高炭素 Fe-C 合金のメカニカルアロイング", 粉体および粉末冶金, 37(1990)660-664.
- 4) 田中武雄, 那須三郎, 石原慶一, 新宮秀夫: "鑄鉄粉末のメカニカルアロイング", 鑄物, 65(1993)19-24.
- 5) 田中武雄, 那須三郎, 石原慶一, 新宮秀夫: "メカニカルアロイングによる Fe₃C の生成", 鑄物, 65(1993)25-30.
- 6) 土山聡宏, 高木節雄, 中村定幸: "マルテンサイト系ステンレス鋼の組織および硬さに及ぼす未固溶炭化物の影響", 鉄と鋼, 80(1994)938-943.
- 7) 新井 宏, 竹田誠一: "ステンレス鋼における炭化物粒界析出の理論解析", 鉄と鋼, 72(1986)831-838.
- 8) K.Bungardt, E.Kunze und E.Horn: Arch. Eisenhüttenws., 29(1958)193.
- 9) 牧 正志, 田村今男: "ラスマルテンサイトの形態と内部微視組織", 鉄と鋼, 67(1981)852-866.