研 究

MA-SPS プロセスで作製した Fe-Cr 合金の諸特性におよぼす Cr 量の影響

松井 則男^{☆1}, 山田 隆志^{☆1}, 小林 慶三^{☆2}, 杉山 明^{☆2}, 尾崎 公洋^{☆2}^{☆1}名古屋市工業研究所, 〒456-0058 名古屋市熱田区六番三丁目4-41.^{☆2}名古屋工業技術研究所, 〒462-8510 名古屋市北区平手町1-1.

Effects of Cr Content on Properties of Fe-Cr Alloy Prepared by MA-SPS Process

Norio Matsui^{☆1}, Takashi Yamada^{☆1}, Keizo Kobayashi^{☆2}, Akira Sugiyama^{☆2} and Kimihiro Ozaki^{☆2}^{☆1}Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-4-41 Rokuban Atsuta-ku, Nagoya 456-0058.^{☆2}National Industrial Research Institute of Nagoya, AIST, MITI, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462-8510.

Received December 13, 1999

SYNOPSIS

Fe-xat%Cr(x=28, 38, 48, 58, 68) powders were synthesized by a mechanical alloying (MA) of elementary Fe powder and Cr powder. The MA was performed in a planetary ball mill for 360ks under 1.33kPa argon gas atmosphere. The MA powders were consolidated at 1123K for 0.3ks by a spark plasma sintering (SPS) apparatus. The shape of sample was 15mm ϕ ×3mm ϕ or 5mm ϕ . The properties of the sintered bodies, namely the coefficient of linear expansion(15mm ϕ ×3mm ϕ) from 303K to 773K and the polarization curve in a 0.1N H₂SO₄ solution were measured. As the increase of Cr content in the alloy, the coefficient of linear expansion decreased and corrosion resistance was improved. In spite of containing 32at%Fe, corrosion resistance of Fe-68at%Cr alloy was almost the same as that of pure Cr.

KEY WORDS

Fe-Cr, mechanical alloying, spark plasma sintering, corrosion resistance, linear Expansion, oxidation resistance

1 結 言

ステンレス鋼は一般の鋼材と比較して高い耐食性を有するため、洋食器のような家庭用品から化学プラント、原子炉関係まで幅広い分野で用いられている。このステンレス鋼の中でもフェライト系ステンレス鋼は、耐応力腐食割れ性¹⁾や耐孔食性²⁾に優れている。また、オーステナイト系ステンレス鋼のようにNiを含有しないため省資源の観点からも注目されている材料^{3,4)}であり、今後は需要が伸びる可能性がある。フェライト系ステンレス鋼の主構成元素はFeとCrである。このFe-Cr合金に関しては、Cr含有量の多い合金における不純物の影響⁵⁾、Cr含有量の多いFe-Cr合金の高純度化による延性の改善⁶⁾、フェライト系ステンレス鋼の耐食性⁷⁾など多数の報告がなされているが、その製造方法はほとんど溶解法である。溶解法ではFe-Cr 2元系状態図⁸⁾にあるように、47~49at%Cr組成において、硬くて脆い σ 相の生成⁹⁾が考えられる。そこで、著者らはこれまでにメカニカルアロイング(以下、MAと記す)法と放電プラズマ焼結(以下、SPSと記す)法を組み合わせたMA-SPSプロセスによりFe-Cr合金を作製し、その合金化過程を含めたMA粉末の特性および焼結体の特性について報告し

てきた¹⁰⁻¹²⁾。これらの中で、Fe-48at%Cr合金をMA-SPSプロセスで作製した場合、SPSによる焼結では1073Kで0.3ks間保持することにより緻密な15mm ϕ の円柱形状の焼結体が得られること¹⁰⁾、不純物元素としてSiが約3mass%以上混入しなければ σ 相が生成しにくいこと¹¹⁾、Cr量の増加とともに引張強度が向上し、Fe-48at%Cr合金では約1125MPaを示すこと¹²⁾などを明らかにしてきた。しかし、MA-SPSプロセスで作製したFe-Cr合金の引張強度や硬度などの機械的特性以外の特性については検討していない。MA-SPSプロセスで作製したFe-Crを実用化するためには、機械的特性以外の特性を調べる必要がある。

そこで、本研究ではMA-SPSプロセスにより種々の組成のFe-Cr合金を作製し、酸化特性、熱膨張特性および耐食性について調べた。

2 試料および実験方法

2.1 MA粉末の作製とSPSによる固化成形

出発原料としてFe粉末(99.86mass%Fe)とCr粉末(99mass%Cr)を用いFe-xat%Cr(x=28, 38, 48, 58, 68)組成に秤量したのち、

雰囲気制御が可能な遊星型ボールミル(伊藤製作所製 LA-PO₁)を使用して、自転および公転の回転数が 200r.p.m. にて MA 処理を行った。容器(500ml)およびボール(10mmφ)には硬質鋼(85.7mass%Fe, 11mass%Cr, 1.4mass%C, 0.8mass%Mo)を用い、ボール重量の 10% に相当する粉末を処理した。また、MA 処理の雰囲気は 1.33kPa の減圧アルゴンガス雰囲気とし、MA 時間は 360ks とした。

MA 粉末の固化成形は放電プラズマ焼結機(イズミテック製 SPS-510L)を使用した。熱膨張特性および耐食性測定用の試料は、33.3MPa の加圧下にて 1123K で 0.3ks 間保持することにより、直径 15mm、厚さ 3mm (熱膨張特性)または 5mm (耐食性)の焼結体を作製した。成形には内径 15mm、外径 30mm の黒鉛製の円柱型を用い、温度測定は K 型熱電対を使用して試料から約 5mm 離れた型内で行った。また、酸化特性測定用の試料は、同じ 33.3MPa の加圧下にて 1173K で 0.3ks 間保持して長さ 30mm、幅 5mm、厚さ 2mm の矩形形状の焼結体を作製した。矩形形状の試料は、黒鉛製組型¹²⁾を用いて作製した。黒鉛製内型の外側には高強度のカーボン・カーボンコンポジット(C/C)を用いた。温度は K 型熱電対を使用し、C/C 製の外型を通して試料から約 5mm 離れた黒鉛製内型内で測定した。矩形形状の焼結体の場合、温度分布が不均一になるため円柱形状より 50K 高い 1173K として緻密な焼結体を作製した。焼結時には、加熱に伴う試料寸法(厚み)の変化を測定した。なお、試料寸法の変化量には加熱に伴う黒鉛型の熱膨張量も含まれている。得られた焼結体は X 線回折による構成相の同定を行った。

2.2 熱膨張特性の試料作製

得られた焼結体は機械加工により縦、横 2mm、長さ 12mm の角柱形状に加工した。この試料を熱機械分析装置(理学電機製 TMA8140C)を用いて、長手方向の線膨張率を測定した。測定時の雰囲気は大気中とした。また、測定した温度範囲は 303K~773K で、昇温速度は 6.67×10^{-2} K/s とした。なお、比較するための基準試料として、同じ長さの石英製円柱を使用した。

2.3 酸化特性の試料作製

得られた焼結体は切断機および円筒研削盤を使用して、直径 1mm、長さ 3mm の円柱形状に加工した。円柱形状にした理由は、測定された重量変化を単位面積当たりに換算するとき、容易に計算するためである。試料を Pt 製パン(6mmφ×5mm)に入れて、試験機(島津製作所製 TGA-50)にセットした。測定した温度範囲は 303K~1473K で、この間の昇温速度は 0.33K/s とした。1473K に到達後、保持することなく炉冷した。なお、測定時の雰囲気は大気中であるが、測定中に空気の供給が出来ない密閉状態で行った。

2.4 耐食性の試料作製

作製した焼結体の端面に直径 1.7mm 深さ 1mm の穴をあけ、直径 2mm の樹脂被覆 Cu 線を圧入して試料の導通をとった。隙間腐食を防止するためにマスキング材でコーティングした後、試料および Cu 線部分が電解液に接しないようにポリエステル樹脂に埋め込み、鏡面研磨を施した。電解液には 0.1N の

H₂SO₄ 水溶液を用い、照合電極には Ag/AgCl を使用した。測定した電位の範囲は -1.0~2.0V で、この間の掃引速度は 0.01V/s として、掃引にはポテンシオンスタットを用いた。

3 実験結果および考察

3.1 MA-SPS プロセスで作製した焼結体

各 MA 粉末を SPS で焼結した成形体の X 線回折パターンを Fig.1 に示す。いずれの組成においても Fe-Cr 固溶体のピークが検出された。これは MA 粉末の X 線回折パターンと同じであった。しかし、焼結時の加熱により歪みの緩和および結晶粒の粗大化が進行しており、Fe-Cr のピークが MA 粉末より鋭くなっている。合金中の Cr 量が増加しても、ピーク位置はほとんどシフトしていない。これは Fe の原子半径が 1.24Å, Cr の原子半径が 1.25Å と非常に近い値であるため、固溶体の格子定数の変化がほとんどないことを示していると考えられる。

MA 粉末と同様に、焼結した Fe-48at%Cr 合金からも σ 相は検出されなかった。これは SPS の焼結温度が低く、かつ短時間であったことと、成形プロセスにおいて Si が不純物として混入しなかったことに起因しているものと考えられる。

3.2 熱膨張率の測定

MA-SPS プロセスで作製した Fe-Cr 合金の熱膨張率を Fig.2 に示す。測定した温度範囲における線膨張率は Cr の場合 (Fig.2(g)) で 0.914×10^{-3} , Fe の場合 (Fig.2(a)) で 1.399×10^{-3} であり、Fe の方が Cr よりも膨張することがわかる。Fe-Cr が構成相である Fe-28~68at%Cr 焼結体は Fe と Cr の中間的な膨張を示している。特に、合金中の Cr 量が増加するほど膨張率が低下しており、Fe-Cr 固溶体の Cr 量が増加すると熱膨張率に差

Fig.1 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed Fe-Cr alloys sintered at 1173K for 0.3ks by the SPS process. (a) Fe-28at%Cr, (b) Fe-38at%Cr, (c) Fe-48at%Cr, (d) Fe-58at%Cr and (e) Fe-68at%Cr.

が生じることがわかる。また、Cr量による熱膨張率の変化は線形的ではなく、Fe中に含まれるCrの固溶量が少ない合金では熱膨張率の低下傾向が大きいが、Crの固溶量が多くなるに連れて熱膨張率の低下傾向が小さくなっている。すなわち、MA-SPSプロセスによりFe-xat%Cr合金を作製する場合、38~48at%Crを含む合金によって、熱膨張率を効果的に小さくすることができ、これにより低熱膨張性と耐酸化性が要求される箇所への応用が考えられる。しかし、得られた焼結体の熱膨張率は比較的大きく、Fe-Niのようなインパー合金的な特性は有していないものと考えられる。

3.3 酸化特性の測定

本実験では、酸化特性は一定温度で保持することによる酸化増量を測定するのではなく、加熱中における試料の重量変化を測定した。したがって、厳密な意味での酸化増量とは異なり、簡便な酸化特性の評価である。MA-SPSで作製した各焼結体およびFe、Crの酸化による重量変化をFig.3に示す。Feは700K付近から急激に重量が増し、酸化が著しいことがわかる。Fe-Cr合金においては、合金に含まれるCr量に関わらず、ほとんど同様な重量増加を示した。Fig.1に示したように、すべての組成において構成相がFe-Cr単相であるため、Cr量による差異はほとんどなかったものと考えられる。すなわち、Cr添加はFeの酸化を抑制する効果が大きく、Fe-Cr合金はCr単体以上の耐酸化性を実現できる。また、約900K~1300KではCrの酸化増量よりもFe-Cr合金の酸化増量の方が低い値を示し、1300K以上では同様の増加傾向を示した。そこで、Fe-28at%Cr合金とFe-68at%Cr合金を大気中で873Kまで加熱したときのX線回折パターンをFig.4に、1348Kまで加熱したときのX線回折パターンをFig.5に示す。Crの酸化膜は温度に関

わらず Cr_2O_3 であろうと考えられる。これに対して、Fe-Cr合金の酸化膜は900K付近ではFig.4より、FeとCrの複合酸化物で構成されていることがわかる。この複合酸化物が急激な酸化を抑制したものと推察される。しかし、Fig.5に示すように1348Kでは酸化膜が Cr_2O_3 になっている。900K付近で形成さ

Fig.3 Weight change curves of Fe-Cr alloys contained various Cr contents plotted against temperature. (a) Fe, (b) Fe-28at%Cr, (c) Fe-38at%Cr, (d) Fe-48at%Cr, (e) Fe-58at%Cr, (f) Fe-68at%Cr and (g) Cr.

Fig.2 Coefficient of linear expansion of Fe-Cr alloys contained various Cr contents plotted against temperature. (a) Fe, (b) Fe-28at%Cr, (c) Fe-38at%Cr, (d) Fe-48at%Cr, (e) Fe-58at%Cr, (f) Fe-68at%Cr and (g) Cr.

Fig.4 X-ray diffraction patterns of Fe-Cr alloys heat-treated at 873K in atmosphere. (a) Fe-28at%Cr and (b) Fe-68at%Cr.

れたFeとCrの複合酸化物から徐々に安定的な Cr_2O_3 が形成されるため、Fe-Cr合金では酸化による重量増加が1300K付近までほとんど生じなかったものと推察される。その後、 Cr_2O_3 が安定的に増加するため、Crと同様の重量増加を示すものと考えられる。また、MA-SPSプロセスでは均質なFe-Cr相が形成されるため、Fe単体の酸化が生じず、600K~1300Kの酸化特性が改善されたものと考えられる。なお、Crの酸化特性より、Fe-Cr合金の酸化特性が優れているようにFig.3では認められるが、同じSPS条件ではCr焼結体中にわずかにポアが残存しているので、ポアによる影響も無視できないものと考えられる。

3.4 耐食性の測定

Fe-48at%Cr合金のアノード分極曲線をFig.6に示す。図中のpassiveと書いた範囲が不動態とみなされ、このときの電流密度が“不動態維持電流密度”と呼ばれている。この不動態維持電流密度の値が低いほど、耐食性の良い材料と考えられる。そこで、各焼結体の不動態維持電流密度を測定した結果をFig.7に示す。Cr量の増加とともに不動態維持電流密度が低下し、耐食性が向上していることがわかる。特に、Fe-68at%Cr合金では、本SPS条件で焼結したCrと同程度の耐食性を示している。Cr単体の焼結では、高温が必要であり、型との反応などが避けられない。しかし、Feを32at%程度添加してMA処理を施し、固化成形することにより耐食性を低下させずに低温での成形を実現することができる。また、MA-SPSで成形したFe-Cr合金はすべてFe-Cr相を主な構成相としているが、その耐食性は一般に知られているように、Cr量によって変化した。なお、本研究の実験条件では、Feの不動態維持電流密度は測定できなかった。

4 まとめ

MA-SPSプロセスを用いて、Cr量を変化させたFe-Cr合金粉末を固化成形し、熱膨張率、酸化特性、耐食性を調べた。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) MA-SPSプロセスで作製したFe-Cr合金では、合金に含まれるCr量の増加にしたがって熱膨張率は低下した。303K~773KにおけるFe-Cr合金の熱膨張率は、Feの膨張率とCrの熱膨張率の間の値を示した。
- (2) MA-SPSプロセスで作製したFe-Cr合金の酸化特性は、Fe-28~68at%Crの組成域ではFeのCr固溶体であるため、酸化増量にほとんど差が生じなかった。また、900K~1300KではFeとCrの複合酸化膜が形成され、酸化増量が抑えられた。

Fig.6 Anodic polarization curve of Fe-48at%Cr alloy.

Fig.5 X-ray diffraction patterns of Fe-Cr alloys heat-treated at 1348K in atmosphere. (a) Fe-28at%Cr and (b) Fe-68at%Cr.

Fig.7 Passive current density of Fe-Cr alloy plotted against Cr contents.

(3) 電解液に 0.1N の H_2SO_4 水溶液を用いた耐食試験では, Cr 量の増加とともに不動態維持電流密度が低下し, 耐食性が向上した. Fe-68at%Cr 合金では Cr と同程度の耐食性を示し, 焼結性に優れる高耐食性材料を作製することができた.

謝 辞

耐食性試験にご協力いただいた大同工業大学学生澤田佳則氏に謝意を表します.

文 献

- 1) 日本金属学会: "改訂 4 版金属便覧", 丸善, (1982)525.
- 2) 日本金属学会: "改訂 4 版金属便覧", 丸善, (1982)1245.
- 3) 下平三郎: "高強度フェライトステンレス鋼(2)", 日本金属学会会報, 16(1977)157-171.
- 4) 細井祐三: "ステンレス鋼の精製技術の進歩と材料の耐食性", 日本金属学会会報, 16(1977)405-413.
- 5) 福田正, 形浦安治, 音谷登平: "Fe-30%Cr 合金の機械的性質に及ぼす炭化物および窒化物の影響", 日本金属学会誌, 54 (1990)93-100.

- 6) 加藤康, 安彦兼次: "高クロム-鉄合金の高純度化による延性改善", まてりあ, 34(1995)314-318.
- 7) L.R.Ferreira, M.G.S.Anjos and M.Vilar: "Localized corrosion performance of laser surface cladmed UNS S44700 superferritic stainless steel on mild steel", Surf. Coat. Technol., 88(1997)96-102.
- 8) Binary alloy phase diagram, American Society for Metals, (1986)822.
- 9) 五十嵐康, 本吉健也: "Fe-Cr-Ni 系焼結合金における σ 相粉末の挙動について", 粉体および粉末冶金, 20(1974)261-267.
- 10) 松井則男, 小林慶三, 杉山明, 尾崎公洋: "メカニカルアロイング法による Fe-Cr 合金の合成とその固化成形", 粉体および粉末冶金, 44(1997)560-564.
- 11) 松井則男, 小林慶三, 杉山明, 尾崎公洋: "MA 粉末をパルス通電焼結した $Fe_{52}Cr_{48}$ 合金の特性", 粉体および粉末冶金, 44(1997)1121-1125.
- 12) 松井則男, 小林慶三, 杉山明, 尾崎公洋: "Fe-Cr 合金の機械的特性におよぼす Cr 量の影響", 粉体および粉末冶金, 46 (1999)1179-1184.