

(フェライト+Cr₂N)共析組織から製造される高窒素ステンレス鋼ピアノ線の開発

研究代表者 九州大学大学院工学研究院 助教授 土山 聡宏

共同研究者 九州大学大学院工学府 修士課程 平川直樹

共同研究者 九州大学大学院工学研究院 助手 中田伸生

1. 緒言

Fe-C 系合金の共析組成 (C=0.7~0.9mass%)を有するパーライト鋼は、フェライト(α)とセメンタイト(θ)から成るラメラ状の共析組織を有しており、強度が高く、耐摩耗性に優れることから鉄道レールなどの構造部材として適用されている。さらに、パーライト鋼はフェライト鋼やマルテンサイト鋼に比べて加工硬化率が格段に大きく^[1]、伸線加工を施すことにより鉄鋼材料の中で最も高い強度を有する高強度鋼線(ピアノ線)となることも知られている。しかし Fe-C 系合金をベースとしているため、耐食性および耐酸化性が低く、腐食環境下や高温での使用が困難である点が本材料の抱える問題点のひとつである。ピアノ線の耐食性、耐酸化性を改善し、その用途の拡大を図るには、ステンレス鋼をベースとした材料にパーライトと同様の共析組織を形成させ、それを伸線加工してやればよい。

しかしながら、Fe-Cr-C 系合金では Fe-C 系合金に比べて炭素の固溶限が著しく小さいため、完全な共析組織を得るために必要な量の炭化物を導入することが難しい。筆者らは過去の研究で、Cr 濃度を 12%に抑えて約 0.7%の炭素を添加した Fe-Cr-C 系合金においては完全な(フェライト+M₂₃C₆)共析組織を得ることが可能であることを報告しているが^[2]、多量の炭化物を析出させることで基地フェライト中の Cr 濃度は著しく低下し、肝心の耐食性が失われることも明らかになっている。すなわち、炭化物を用いる限りは、十分な特性を有したステンレス鋼ピアノ線を製造することは不可能であることを意味している。

そこで本研究で注目したのが、窒化物の利用である。最近、医療用として注目されている「ニッケルフリー高窒素オーステナイト鋼」は、窒素によって安定化された準安定オーステナイト組織を有しているが、このオーステナイトは高温では不安定であり、900~1400K の広い温度域において $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ 変態を生じて分解する^[3]。得られる組織はラメラ状の共析組織であり、パーライトと非常に類似した形態を呈している。変態により多量の Cr 窒化物が析出するが、窒素のオーステナイト中での固溶限は高濃度 Cr 鋼においても非常に大きいため、フェライト相中に耐食性を確保するだけの十分な量の Cr を残しておくことが可能である。したがって、Fe-Cr-N 系のニッケルフリー高窒素オーステナイト鋼に対して、フェライト中 Cr 濃度が 12%以上、かつ完全な($\alpha + \text{Cr}_2\text{N}$)共析組織が得られる合金設計と熱処理法を確立することで、高耐食性を兼備した高強度ステンレス鋼ピアノ線が製造できる可能性がある。

本助成研究では、①固相窒素吸収処理で作製した Fe-25%Cr-1%N に恒温変態処理を施し、完全な(フェライト+Cr₂N)共析組織を得ること、②得られた共析組織の構造や形態を詳細に調査すること、③共析組織を有する Fe-25%Cr-1%N の室温での伸線加工性を評価することを目的として助成研究を実施した。

2. 実験方法

本研究で用いる Ni フリー高窒素オーステナイト系ステンレス鋼は固相窒素吸収処理^[4]により作製した。母合金となる Fe-25mass%Cr 合金は、所定の組成となるように、工業用純鉄、電解クロムを秤量・混合し、高周波溶解炉を用いて真空雰囲気中で溶解後、 $100^l\text{mm} \times 50^w\text{mm} \times 28^t\text{mm}$ の金型に鑄造した(1.5kg インゴット)。厚さ 28mm のインゴットは、鑄造組織を壊すため 1273K で厚さ 20mm まで熱間圧延した後、Ar 雰囲気中にて 1473K で 18ks の均質化焼鈍を施し、最終的に 1273K で厚さ 15mm まで熱間圧延した。得られた鋼材から、 $40^l\text{mm} \times 15^w\text{mm} \times 1^t\text{mm}$ の薄板を切り出した後、エメリー紙による湿式研磨後、リン酸クロム酸溶液($\text{H}_3\text{PO}_4:\text{Cr}_2\text{O}_3=2:1$)を用いた電解研磨を施し、1atm の窒素雰囲気中にて 1473K で 108ks の窒素吸収処理後水冷することで Ni フリー高窒素 γ 系ステンレス鋼を得た(窒素吸収材)。試料の詳細な化学組成を **Table 1** に示す。この試料を($\alpha+\text{Cr}_2\text{N}$)二相域である(873K~1223)K で(0.3~18)ks の恒温保持後水冷し(恒温保持材)、得られた試料を各種試験に供した。組織観察は光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。相の同定は、光学顕微鏡観察と同様の試料を用いて X 線回折法により行い、結晶粒径は比較法により測定した。また、組織の結晶方位の測定は、SEM 観察と同様の試料について、SEM に搭載された方位像顕微鏡(Orientation Imaging Microscope;OIM)を用いて行い、EBSP(Electron Back Scattering Pattern)法により得られたデータについて、TSL 社製の OIM システム(OIM analysis)により解析を行った。伸線加工にはダイヤモンドダイスを使用し、 $\phi 2.0$ から約 12%/パスで線径を低減していった。潤滑には湿式の脂肪酸系潤滑剤を使用した。

Table 1 Chemical composition of material used in this study (mass%)

Cr	N	C	O	P	S	Mn	Si	Al	Fe
25.4	1.01	0.005	0.007	0.006	0.0026	<0.01	0.03	0.02	bal.

3. 結果および考察

3.1 Fe-25%Cr-1%N 合金の共析変態挙動

Figure 1 は窒素吸収材の光顕組織を示す。試料は窒素の固溶によって安定な γ 組織を呈しているが、1473K という高温での熱処理によって、その粒径は $500\mu\text{m}$ 程度まで粗大化している。**Figure 2** は 1223K、1173K および 873K で種々の時間恒温保持した後、水冷した恒温保持材の光顕組織を示す。いずれの保持温度においてもオーステナイトの分解によって新たな相が生成している様子が観察される。生成した相の同定を行うため X 線回折を実施した。

Figure 3 は 1223K の恒温保持材についての結果を示す。恒温変態組織は($\alpha+\text{Cr}_2\text{N}$)であり、873K~1223K のいずれの温度においても $\gamma \rightarrow \alpha+\text{Cr}_2\text{N}$ 共析変態が完了することが確認された。しかし共

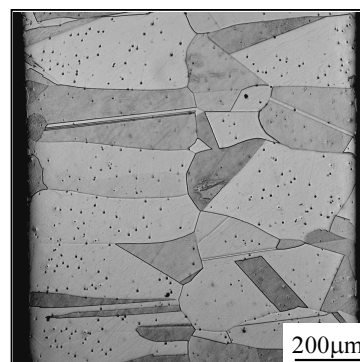


Figure 1 Optical micrograph of austenitic structure obtained by solution nitriding at 1473K for 108ks.

析組織の生成挙動は恒温保持する温度により若干異なっており、1223K で恒温保持した試料では、オーステナイト粒界から生成した共析組織が粒内に向かって成長していくのに対し、低温の 873K で恒温保持した試料では、粒界のみならず粒内からも共析組織が生成していることがわかる。一方、各温度での変態に要する時間を比較すると、1173K ではわずか 0.3ks 程度で変態は完了するのに対し、それよりも高温の 1223K や低温の 873K では、いずれも共析変態完了時間が長時間側へ移行している。恒温保持温度

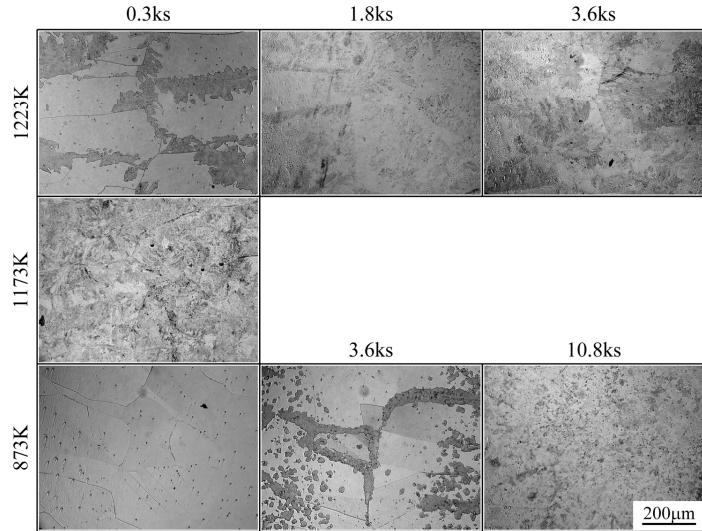


Figure 2 Microstructure development with decomposition of austenite during isothermal heat treatment in Fe-25%Cr-1%N alloy.

が異なる他の試料でも同様な組織観察を行って作製した T.T.T.図を **Figure 4** に示す。高窒素オーステナイト鋼における $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ 共析変態の開始(T_s)および完了(T_f)は Fe-C 系合金のパーライト変態と同様に典型的な C 曲線となっており、1173K 付近に nose が存在している。すなわち、nose より高温側では共析変態の過冷度が小さいので、核生成の駆動力は小さく、共析変態は核生成に律速されるのに対し、nose より低温側では、核生成の駆動力が高いので、共析組織は粒界だけでなく粒内からも生成するが、原子の拡散が遅いため共析変態は核生成後の粒成長に律速されて遅れると考えられる。以上の結果は、梶原らが Fe-30%Cr-1.34%N 合金を用いて報告した恒温変態の実験結果とも良く対応している^[3]。

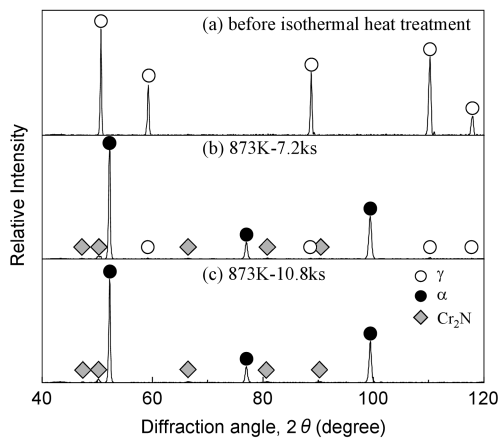


Figure 3 X-ray diffraction patterns of isothermally heat-treated Fe-25%Cr-1%N alloys.

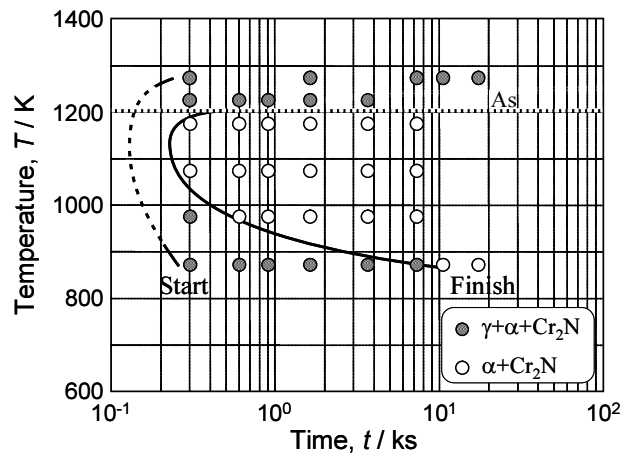


Figure 4 T.T.T. diagram of Fe-25%Cr-1%N alloy.

3.2 (α +Cr₂N)共析組織の形態とそれに及ぼす温度の影響

Figure 5 は 1173K で恒温保持した試料において、共析組織が未変態オーステナイト中へと成長する様子を示した SEM 組織であり、組織中の白い相は Cr₂N に対応している。 $(\alpha$ +Cr₂N)共析組織は Fe-C 合金のパーライト組織と類似したラメラ組織であり、さらに模式図(b)で示すようにパーライト鋼と同様に Cr₂N が同一方向に成長したコロニーと呼ばれる領域が形成している。Figure 6 は 1173K(a)および 873K(b)で共析変態を完了させた試料の SEM 組織を示す。いずれの試料においてもラメラ組織が試料全面を覆っているが、そのラメラ間隔やコロニーのサイズは保持温度の低下に伴って小さくなっている。一方、Figure 7 は Figure 6 と同一試料のフェライト相に関する結晶方位マップを示しており、方位差 15° 以上の大角粒界は黒線で表している。どちらの試料も、大角粒界に囲まれた多数のフェライト粒が観察される。これはパーライト鋼においてブロックと呼ばれるフェライトの結晶方位が同一な領域に対応しており、 $(\alpha$ +Cr₂N)共析組織もパーライト鋼と同様にブロックを有していることがわかる。そして、そのサイズは旧オーステナイト粒径(500 μ m)よりも格段に小さく、保持温度の低下によってさらに小さくなっている。他の保持温度においても同様な組織観察を行うことで、ブロック、コロニーサイズならび

にラメラ間隔に及ぼす保持温度の影響を Figure 8 に示す。ただし、一つのブロック内におけるフェライトの結晶方位は完全に同一ではなく、若干の方位変化が生じている。一例として、Figure 9 に 1173K で共析変態を完了させた試料の高倍率でのフェライト相に関する結晶方位マップを示す。マップ中の黒線と赤線は、それぞれ大角粒界(15° < 方位差)と小角粒界(2° < 方位差

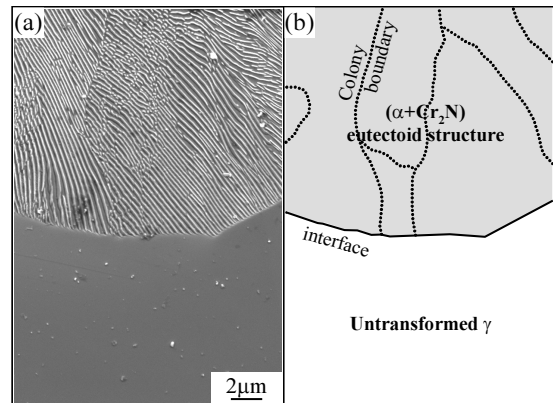


Figure 5 SEM image showing microstructure near the interface between (ferrite+Cr₂N) and untransformed austenite.

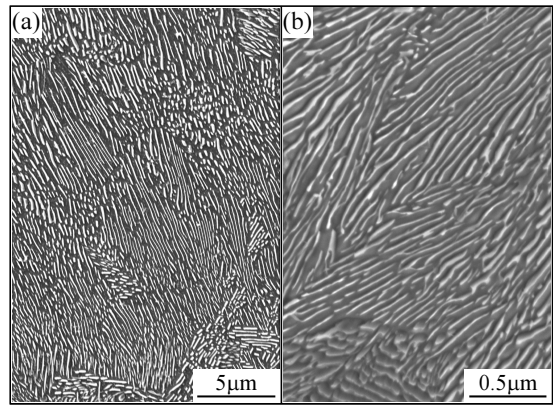


Figure 6 SEM micrographs of isothermally heat-treated Fe-25%Cr-1%N alloys. The isothermal heat treatments were performed at 1173K for 0.3ks (a) and at 873K for 10.8ks (b), respectively.

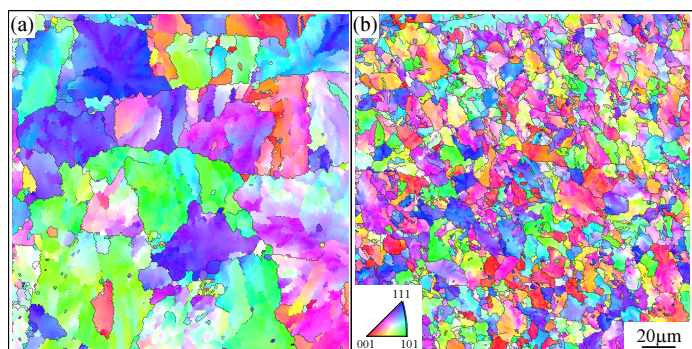


Figure 7 Crystallographic orientation imaging maps of isothermally heat-treated Fe-25%Cr-1%N alloys. The isothermal heat treatments were performed at 1173K for 0.3ks (a) and at 873K for 10.8ks (b), respectively.

<15°)を表しており、一つのブロック内に多数の小角粒界が存在していることがわかる。これはブロック内のコロニーに起因する方位差であり、コロニー境界は小角粒界であると考えられる。

以上の結果をもとに Fe-25%Cr-1%N 合金で得られる($\alpha + Cr_2N$)共析組織ならびに共析変態挙動をまとめた模式図を Figure 10 に示す。 $(\alpha + Cr_2N)$ 共析組織はブロックやコロニーを有するラメラ組織であり、各組織サイズ(ブロックサイズ、コロニーサイズ、ラメラ間隔)は保持温度に依存し、温度の低下にともなって小さくなることが明らかとなった。

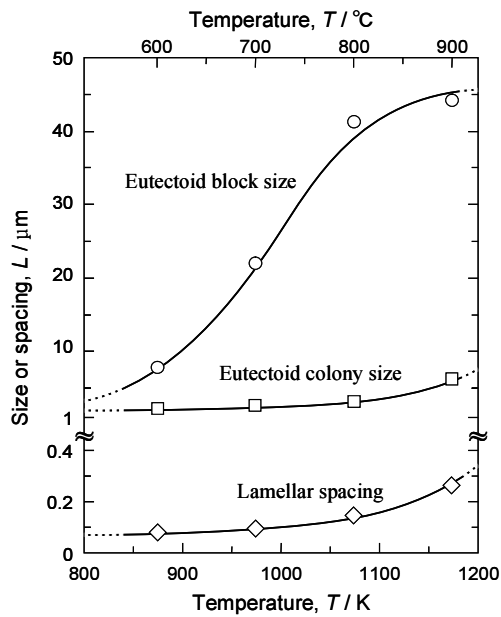


Figure 8 Effect of isothermal heat treatment temperature on eutectoid block size, colony size and lamellar spacing.

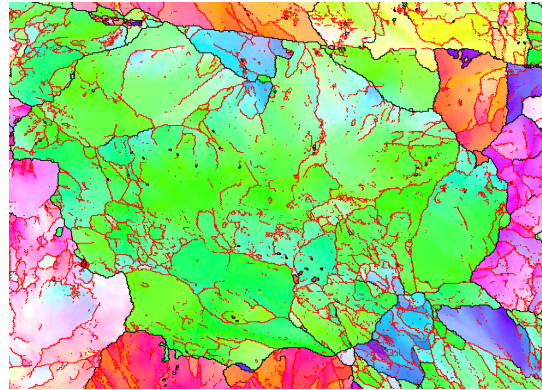


Figure 9 Crystallographic orientation imaging map of isothermally heat-treated Fe-25%Cr-1%N alloy. The isothermal heat treatment was performed at 1173K for 0.3ks. The red lines show low angle boundaries ($2^\circ < \text{misorientation gap} < 15^\circ$).

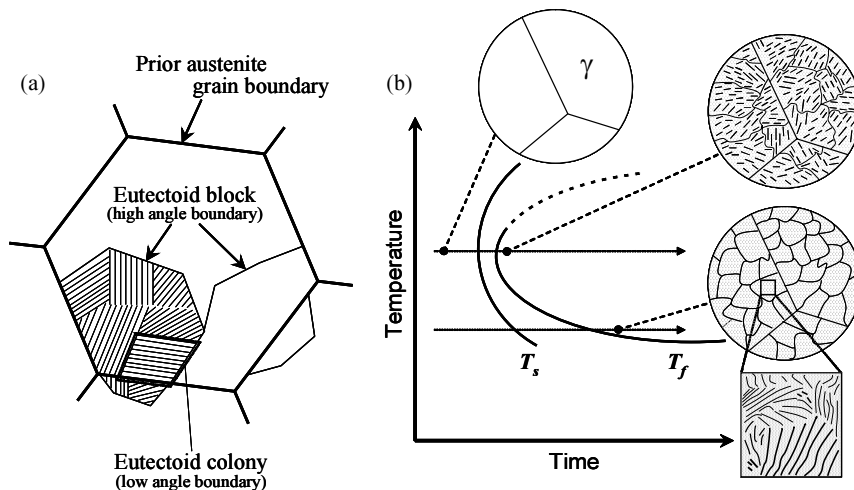


Figure 10 Schematic illustration showing eutectoid structure (a) and isothermal eutectoid transformation behavior (b) in Fe-25%Cr-1%N alloy.

3.3 (α +Cr₂N)共析組織を有する Fe-25%Cr-1%N 合金の引張特性および伸線加工性

Figure 11 は、1073K で恒温変態処理して (α +Cr₂N)共析組織とした Fe-25%Cr-1%N 合金について、室温で引張試験を実施した結果を示す。比較のため 823K でパーライト変態させた Fe-0.8C 合金 (SK5) の結果も示す。SK5 のラメラ間隔は約 0.15 μ m であり、1073K で恒温変態処理した Fe-25%Cr-1%N 合金の Cr₂N によるラメラ間隔とほぼ同等である。両鋼の降伏応力に大きな差異がないことから、(α +Cr₂N)共析組織鋼の降伏強度もパーライト鋼と同様にラメラ間隔が支配しているように思われる。降伏後の顕著な加工硬化の挙動も両鋼で非常に類似している。しかし、(α +Cr₂N)共析組織鋼ではパーライト鋼に比べて延性が劣っており、約8%程度の全伸びしか得られていない。高ひずみ域での加工硬化率に着目すると、パーライト鋼は 5%ひずみ以上で加工硬化が緩やかとなりネッキングを示して大きな局部伸びを示しているが、(α +Cr₂N)共析組織鋼は 5%ひずみ以上の領域まで加工硬化が継続し、均一伸びは大きい局所伸びを示さずに破断してしまう。本材料の延性が乏しい理由のひとつには、第二相の塑性変形能が本質的に低かった可能性が考えられる。つまり、斜方晶系のセメンタイト(Fe₃C)はパーライト組織中で塑性変形することが確認されているが^[5]、本材料に第二相として用いた Cr₂N は六方晶系であり、セメンタイトよりも塑性変形能が劣っていたと考えられる。したがって、(α +Cr₂N)共析組織では、フェライト/ Cr₂N 界面や粒界で生じた応力集中の緩和が十分に行われず、そこを起点として破壊に至ったと推察される。

上記の (α +Cr₂N)共析組織鋼をワイヤー放電加工機により ϕ 2mm の線材とした後、伸線加工に供した。その結果、 ϕ 1.45mm (断面減少率 47%) に達した時点で破断した。そのときの硬さは HV364 に達しており強度面では高いレベルにあるが、今後は加工性の改善が課題である。

上記の (α +Cr₂N)共析組織鋼をワイヤー放電加工機により ϕ 2mm の線材とした後、伸線加工に供した。その結果、 ϕ 1.45mm (断面減少率 47%) に達した時点で破断した。そのときの硬さは HV364 に達しており強度面では高いレベルにあるが、今後は加工性の改善が課題である。

4. まとめ

Fe-25%Cr-1%N 合金における共析変態挙動ならびに得られる組織について調査を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) 1273K~873K の温度範囲で共析変態($\gamma \rightarrow \alpha$ +Cr₂N)は完了する。この変態の T.T.T.図は典型的な C 曲線を描き、約 1170K に nose を有している。
- (2) (フェライト+Cr₂N)共析組織は、Fe-C 合金で得られるパーライト組織に類似したラメラ組織であり、ブロックサイズ、コロニーサイズおよびラメラ間隔は保持温度の低下によって小さくなる。
- (3) (フェライト+Cr₂N)共析組織鋼について引張試験を行うと、均一伸びについてはパーライト鋼を上回るが、局部伸びはほとんど得られない。伸線加工性も不十分であり、1073K 恒温変態処理材で

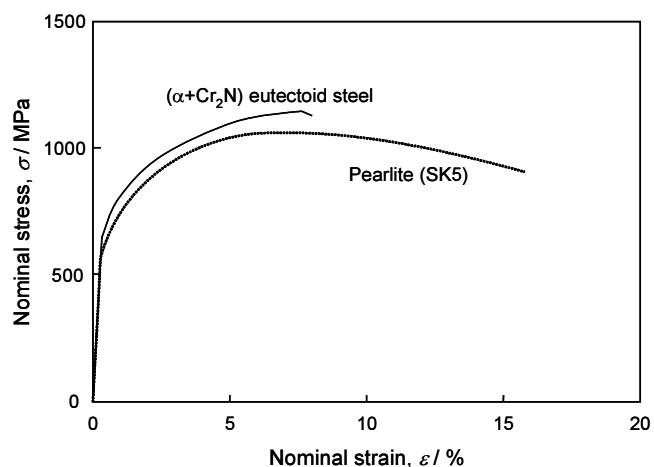


Figure 11 Nominal stress-strain curves of Fe-25%Cr-1%N alloy with (α +Cr₂N) eutectoid structure and Fe-0.8%C alloy with pearlite structure.

は断面減少率が47%に達した時点で破断した。

5. 今後の課題・展望

固相窒素吸収法で作製したFe-25%Cr-1%N鋼を用いてパーライトに類似した共析組織を有するステンレス鋼の製造には成功したが、本材料の伸線加工性は不十分であり、現時点でステンレス鋼ピアノ線を製造するには至っていない。この材料で伸線加工を実施するには、恒温変態温度を変化させて材料の硬さやCr₂Nの分散状態を変化させてやること、または伸線加工の温度を高め設定することが有効であると考えられるが、現象の理解を深めるために、今後は本材料の加工組織の詳細な検討を実施したいと考えている。そして、破壊機構を踏まえたうえで最終的には最適な熱処理条件と加工条件を見出したい。

参考文献

- [1] 樽井敏三:第 188,189 回西山記念技術講座、日本鉄鋼協会編、東京、(2006)、141
- [2] T. Tsuchiyama, Y. Ono and S. Takaki: ISIJ International (Supplement), 40 (2000), S184
- [3] 梶原正憲、山頭理、小野長門、菊池実:日本熱処理技術協会講演大会概要集 23、(1986)、39
- [4] T. Tsuchiyama, H. Ito, K. Kataoka and S. Takaki: Metal. Mater. Trans. A., 34A (2003), 2591
- [5] G. Langford: Metal. Trans. A, 8A (1977), 861