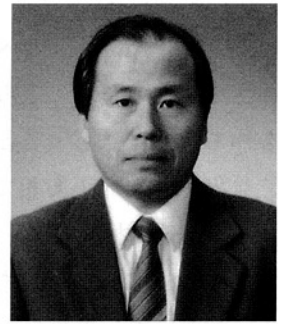


九州工業大学工学部
教授
岸武 勝彦
Katsuhiko Kishitake



急速凝固した高炭素鉄系合金に生成する非平衡相とその分解挙動

Formation and Decomposition of Non-equilibrium Phases in Rapidly Solidified High Carbon Iron Alloys.

1 はじめに

鉄の固溶体には室温で安定な α 相(bcc)、高温で安定な γ 相(fcc)および13 GPa以上の高圧下で安定な ϵ 相(hcp)があることが知られている。このように鉄は金属元素の代表的な結晶構造であるbcc、fcc、hcpの全ての構造を有することは興味深いことである。ところが高炭素Fe-C合金を急速凝固させると、常圧下においても ϵ 相が準安定相として得られるばかりでなく¹⁾、高炭素鉄系合金の急速凝固では、 α -Mn型立方構造の χ 相²⁾あるいは非晶質相^{3)~5)}なども現れることが報告されている。これらの非平衡相のうち、非晶質相の結晶化過程については比較的よく調べられているが、それ以外の相については生成条件も分解挙動もよく分かっていない。

著者らは遷移金属を含む高炭素鉄合金を溶射によって急速凝固した皮膜は種々の非平衡相から成り、800°C以上の高温焼戻し後もピッカース硬度で1000以上の高硬度を保持することを見出した⁶⁾。この溶射皮膜は耐酸化性にも優れており、高温耐摩耗用溶射皮膜として実用化されている⁷⁾。さらに高炭素鉄合金の非晶質溶射皮膜は耐食性に優れていることを報告した^{8) 9)}。これらの非平衡相を含む溶射皮膜の特性を明らかにするためには、非平衡相の生成条件とその分解挙動を明らかにすることが必要である。そのためには種々の非平衡相が混在しやすい溶射皮膜ではなく、各相が単独で生成した試料を得ることが不可欠である。そこで著者らは、単ロール法を用いて薄膜の厚さを変えることによって、種々の非平衡相を単独で生成させる実験を始めた。丁度その頃、李平氏((株)フジコー CPC技術開発室)が博士後期課程に国費留学生として入学し、

この研究をすることになった。李平氏の明晰な思考力とたゆまぬ努力により、目的とした高炭素鉄合金における非平衡相の生成とその分解挙動がほぼ明らかにされ、彼の学位論文としてまとめることができた¹⁰⁾。

これらの研究成果は学術論文として報告されているが^{11)~16)}、総合的にまとめた報告は無い。フジコー技報「創る」に寄稿の機会を与えられたのを幸いに、これらの成果を概説したい。したがって、本稿は李平氏の学位論文から関連するところを抜萃した概要である。詳しい内容に関心のある方は参考文献を参照して頂きたい。

2 非平衡相の生成と冷却速度の関係

高炭素Fe-Cr-Mo合金における非平衡相の生成範囲は合金の化学組成と冷却速度に依存する。Fig.1はCr量とMo量を一定にして、(a) Fe-10mass%Cr-5mass%Mo-C合金(10Cr-5Mo)および(b) Fe-10mass%Cr-10mass%Mo-C合金(10Cr-10Mo)での非平衡相の生成範囲を示す。炭素量

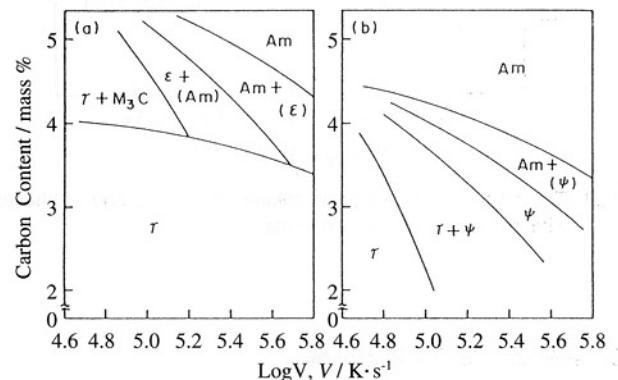


Fig.1 Schematic illustrations of nonequilibrium phase formation in (a):10Cr-5Mo and (b):10Cr-10Mo alloys with respect to the cooling rate and carbon content.

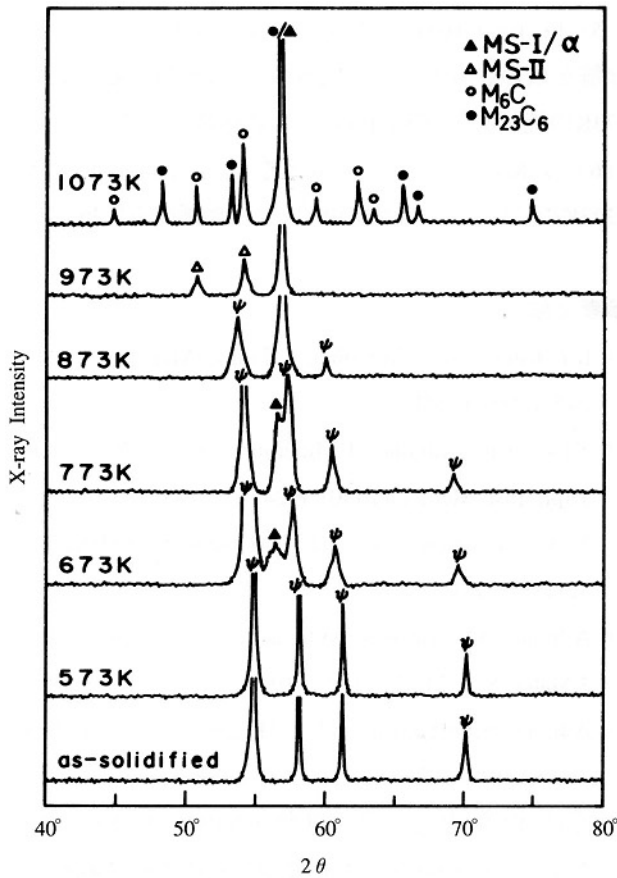


Fig.9 Change in X-ray diffraction pattern of the alloy forming ψ phase tempered at temperatures.

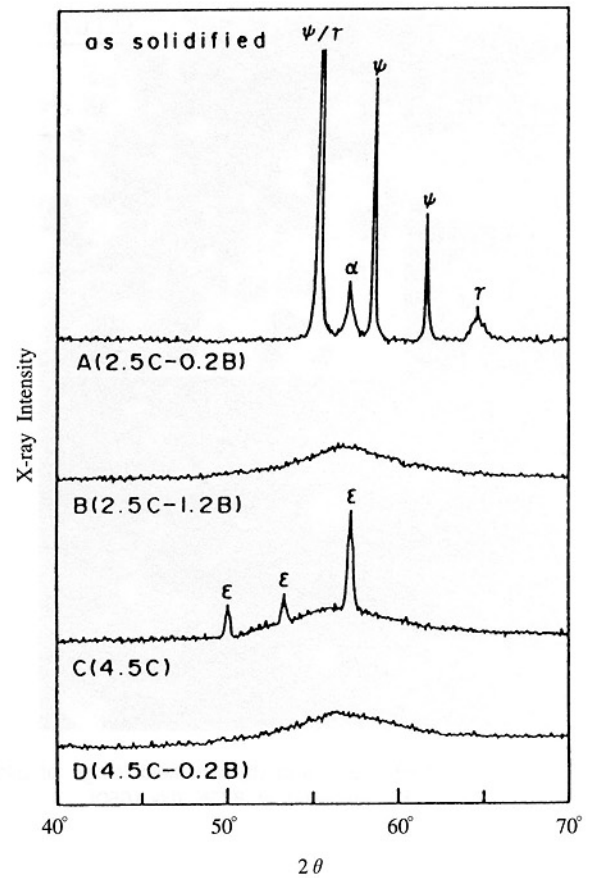


Fig.10 X-ray diffraction patterns of rapidly solidified ribbons.

5 高炭素鉄合金非晶質相の分解

ほぼ共晶組成のFe-Cr-Mo-(C,B)合金を急速凝固すると、比較的容易に非晶質相が得られる。Fe-C系非晶質相の分解挙動については既に報告されており、 ψ 相の分解と類似の過程をとる。ここでは10Cr-10Mo合金での ψ 相および非晶質相の分解後の組織と硬さについて述べる。

Fig.10は炭素量とほう素量を変えた4種類の10Cr-10Mo系合金の急速凝固のままのX線回折図形である。ほぼ共晶組成の合金B、C、Dは主として非晶質相からなっている。合金Cでは ϵ 相が混在している。Fig.11はこれらの急速凝固試料の焼戻しによる硬度変化を示す。いずれの合金も凝固のまゝで1000~1200DPNの高硬度を示す。 ψ 相の試料(合金A)は約1000Kの焼戻し温度までほぼ一定の硬度であるが、1000K以上では低下する。凝固のまゝで非晶質相または非晶質相と ϵ 相の混在する試料では、約900Kにおける非平衡相の分解直後は1400DPN以上の非常に高い硬度となる。また1273Kの焼戻しでも1300DPN以上の硬度を保つ。Fig.12は最も高い硬度を示した合金Dを873Kで焼戻した組織を示す。

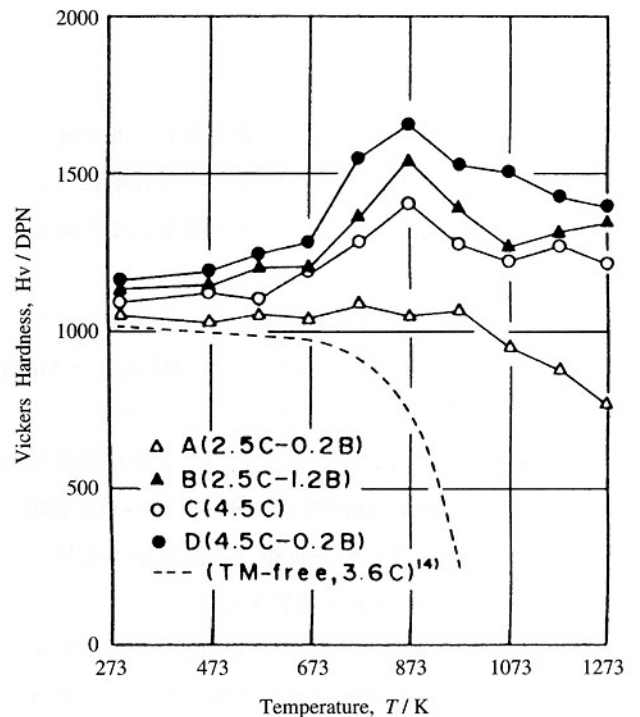


Fig.11 Change in hardness as a function of tempering temperature.

873Kでの焼戻し組織は α 相と炭化物の超微細組織となり、結晶粒の大きさは50nm以下である。高温焼戻し後に

を増やすか、あるいは冷却速度を大きくするにつれて、10Cr-5Mo系では $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \text{Amorphous}$ 、10Cr-10Mo系では $\gamma \rightarrow \psi \rightarrow \text{Amorphous}$ へと変化する。 ϵ 相および ψ 相の生成は狭い領域に限られるので、完全に単相の試料を作ることは難しいことが分かる。ここで ψ 相は新しく見出された非平衡相であり、後述するように β -Mn型立方構造の相である。

Fig.2はここで得られた γ 相、 ϵ 相、 ψ 相について格子定数測定から求めた固溶炭素量を示す。図中()内の数字は試料の炭素量 (mass%)である。試料の炭素量と各相の炭素量との差は炭化物として晶出したものである。非晶質相の炭素量は試料の炭素量と等しいので、非平衡相に固溶する炭素量は、多い順に非晶質相、 ϵ 相、 ψ 相、 γ 相となる。

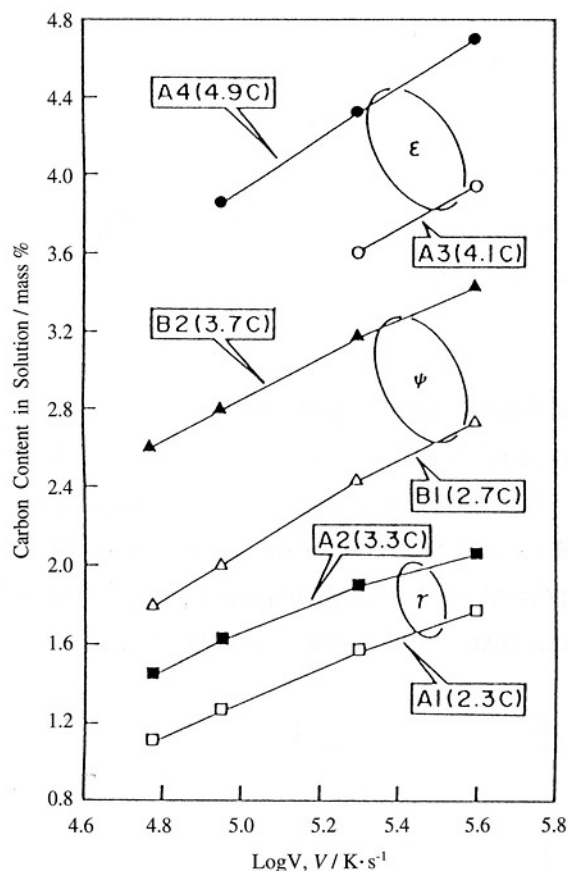


Fig.2 The amounts of carbon in solution of γ , ϵ , and ψ phases with respect to the cooling rate.

3 非平衡 ϵ 相の生成と分解

Fig.3は単ロールを用いて急速凝固させた10Cr-5Mo系合金の薄帯に生じた ϵ 相の組織写真である。写真は薄帯の断面組織であり、下側がロール面、上側が自由表面である。

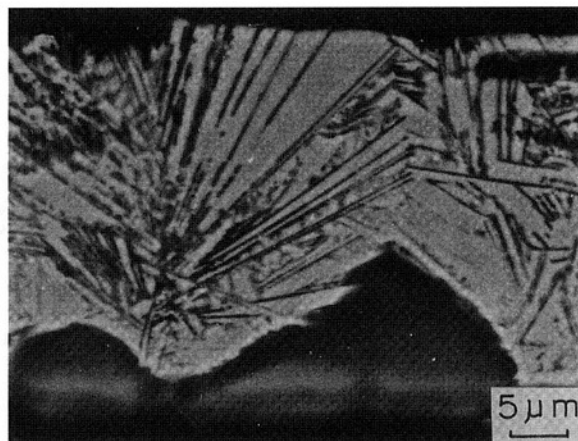


Fig.3 SEM micrograph showing ϵ phase. Top and bottom of the micrograph corresponds to the free surface and the roller side.

面である。 ϵ 相の凝固組織はhcp金属特有の板状組織となっている。ロール側のコントラストのない相は非晶質相である。電顕観察すると、板状 ϵ 相の境界に M_3C 相が薄片状に晶出している。また γ 相と ϵ 相の生成領域の境界付近の組成で、冷却速度によっては γ 相/ ϵ 相の共晶組織が生成した¹⁷⁾。

Fig.4は ϵ 相の焼戻しによるX線回折図形の変化を示す。

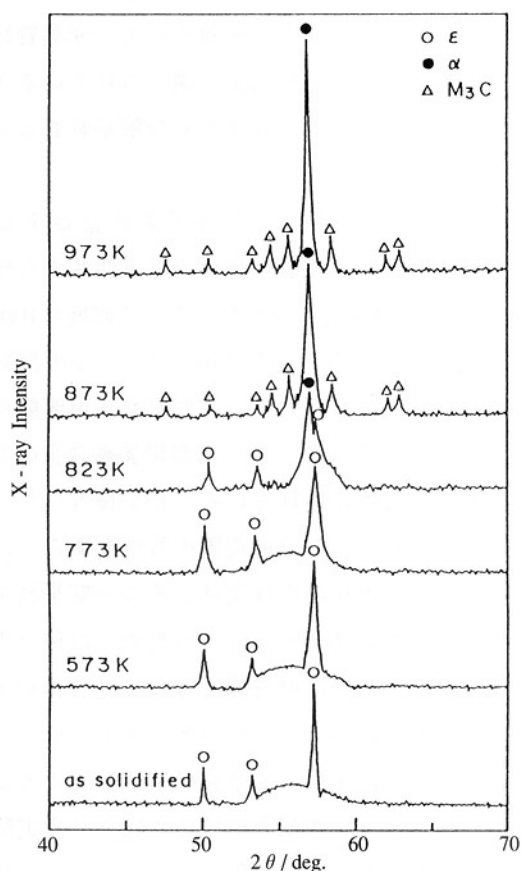


Fig.4 Change in X-ray diffraction pattern of the alloy forming ϵ phase tempered at temperatures.

56°を中心とするブロードなピークは非晶質相によるものである。Fe-C系の ϵ 相は373K付近で分解するが、10Cr-5Mo系合金の ϵ 相は熱的にかかなり安定で823Kまで存在する。773Kの焼戻しで ϵ 相内に交差した薄板状組織が生成した。この板状組織は斜方晶または六方晶の結晶構造をもつ規則構造であり、母相 ϵ 相との方位関係および格子定数の関係は次のように与えられる。ここでa、b、cはそれぞれの格子定数である。

$$a_{\text{ortho}} = \sqrt{3} a_{\epsilon} \quad (100)_{\text{ortho}} // (10\bar{1}0)_{\epsilon}$$

$$b_{\text{ortho}} = 3 a_{\epsilon} \quad (\bar{1}30)_{\text{ortho}} // (\bar{1}100)_{\epsilon}$$

$$c_{\text{ortho}} = c_{\epsilon} \quad (001)_{\text{ortho}} // (0001)_{\epsilon}$$

または

$$a_{\text{hex}} = \sqrt{3} a_{\epsilon} \quad (2\bar{1}\bar{1}0)_{\text{hex}} // (10\bar{1}0)_{\epsilon}$$

$$c_{\text{hex}} = c_{\epsilon} \quad (\bar{1}2\bar{1}0)_{\text{hex}} // (\bar{1}100)_{\epsilon}$$

$$(0001)_{\text{hex}} // (0001)_{\epsilon}$$

873K以上では安定相の α 相と M_3C 炭化物に分解する。Fig.5は973Kで焼戻した試料の組織写真で、 α 相と M_3C の超微細混合組織となっていることが分かる。この組織の硬度は1200DPNである。

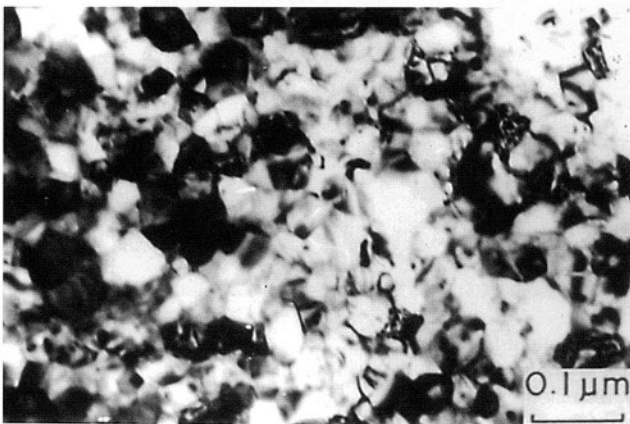


Fig.5 TEM image of tempered ϵ phase at 973K.
The hardness is 1200DPN

4 非平衡 ψ 相の生成と分解

10Cr-10Mo系で炭素を約3.0%含有する合金で冷却速度を大きくすると、デンドライト状の γ 相から等軸晶組織に変化した。Fig.6(a)はこの相から得られたX線回折図形である。格子定数 $a=0.63\text{nm}$ として、回折ピークの指数付けをした結果も示す。(221)、(310)、(311)などの回折強度が大きく、A13構造(β -Mn型)と考え

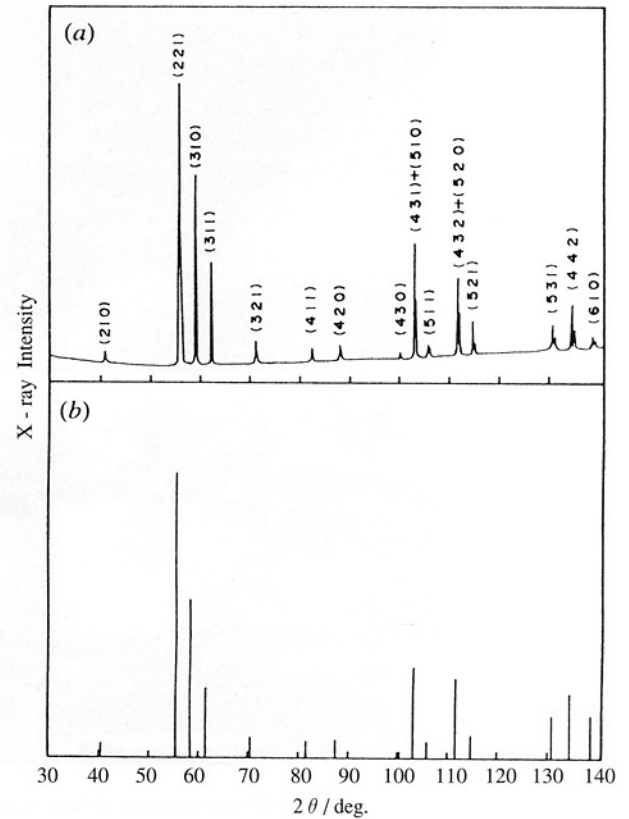


Fig.6 (a) X-ray diffraction pattern of the alloy and (b) calculated result of A13-type structure. Fe-K α radiation.

られる。Fig.6(b)はA13構造のX線回折強度であり、(a)とよく一致していることが分かる。急速凝固した高炭素鉄合金に生じたA12構造(α -Mn型)の相が χ 相と呼ばれているので、このA13構造の新しい相を ψ 相と呼ぶことにした。なお著者らの一連の研究では、全ての高炭素鉄合金において、 χ 相は生成しなかった。

Fig.7は ψ 相を各温度に焼戻した後の電顕写真である。573Kの焼戻しで、 ψ 相の $\{120\}$ 面に沿って小さな析出物が形成される(Fig.7 b)。773Kの焼戻しでは、析出物は ψ 相の $\{120\}$ 面に沿って成長し、さらに高温の焼戻しでは、微細な等軸結晶粒の組織となる。電子線回折図形から、板状析出物は非晶質相が結晶化するときに生成されるbcc構造のMS-Iと同じ相であることが分かった。Fig.8は ψ 相を673Kで焼戻したときの透過電顕像である。(a)は(001)の明視野像である。(b)と(c)は $g // [011]$ の明視野像とMS-I相の(011)回折斑点による暗視野像を示す。これからMS-I相は板状であり、 ψ 相の(210)面に析出していることが分かる。また母相 ψ 相とMS-I相の間には次の方位関係があり、格子間隔の整合性が非常によいことが分かった。

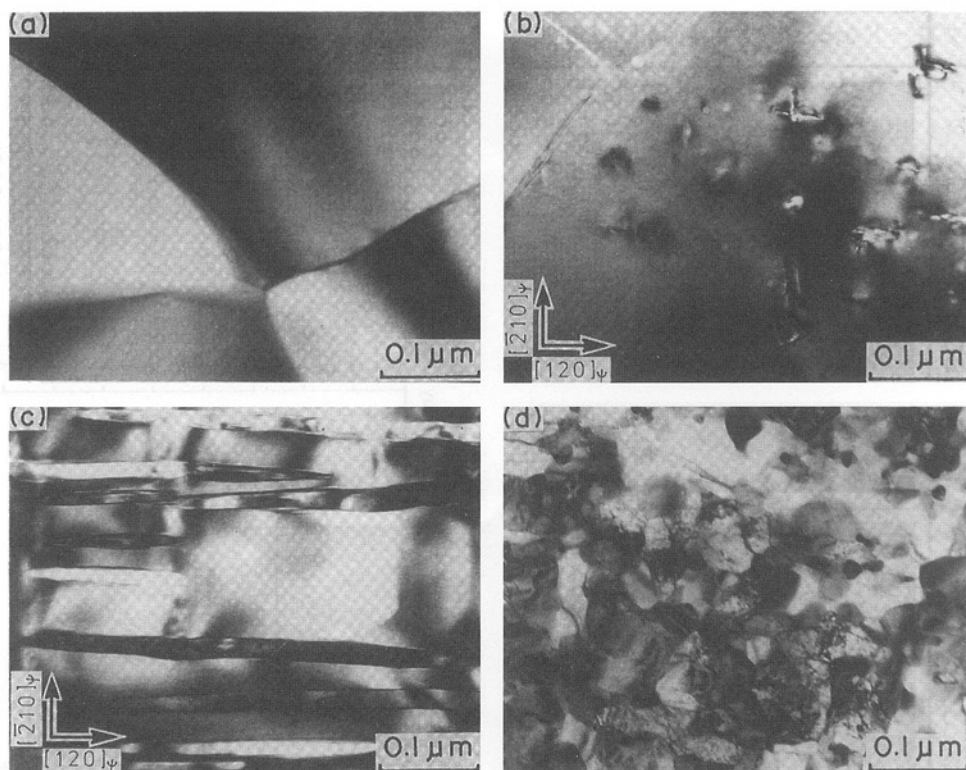


Fig.7 TEM micrographs of the alloy forming ψ phase as solidified and tempered. (a) as solidified, (b) 573K, (c) 773K, (d) 973K.

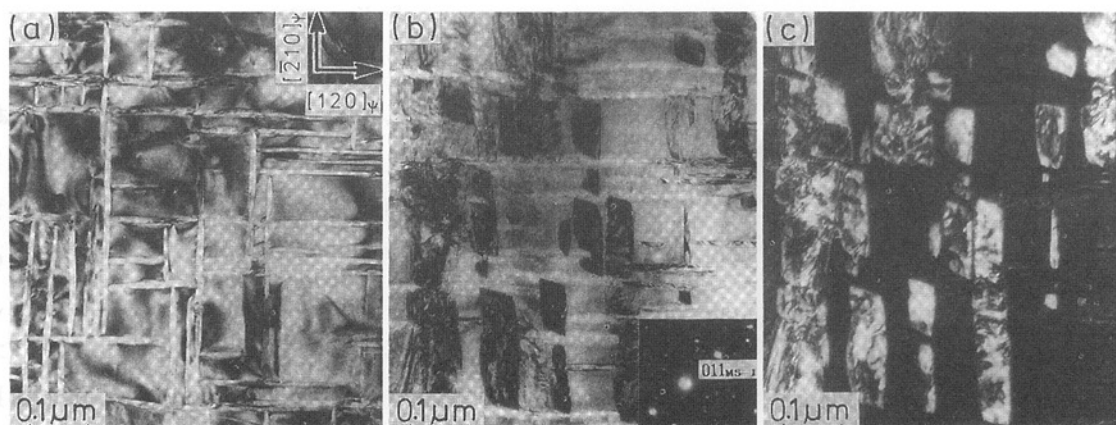


Fig.8 Transmission electron micrographs of ribbon heat-treated at 673K: (a) bright-field image ($B// [001]_{\psi} // [001]_{MS-I}$), (b) bright-field image ($g// [011]_{MS-I}$), and (c) dark-field image of (b) obtained by (011) reflection of MS-I precipitates.

$(100)_{MS-I} // (2\bar{1}0)_{\psi}$
 $(010)_{MS-I} // (120)_{\psi}$
 $(001)_{MS-I} // (001)_{\psi}$

Fig.9は ψ 相の焼戻しによるX線回折図形の変化を示す。 ψ 相からMS-I相が析出すると、 ψ 相の回折角度が低角度側へずれることが分かる。詳しい測定から、600K付近から900Kの温度域で、 ψ 相からMS-I相の析出につれて、 ψ 相の格子定数は次第に大きくなり、

それと同時にMS-I相の格子定数は次第に小さくなることが分かった。それによって900KではMS-I相は α 相になる。また ψ 相は斜方晶のMS-II相に変わる。以上の結果から、 ψ 相の分解は二段階で起こることが分かる。第一段階は ψ 相からbccのMS-I相が析出し、その後 ψ 相が斜方晶のMS-II相に変化する。第二段階は準安定のMS-I相とMS-II相が安定な α 相と M_3C 炭化物に変化する。

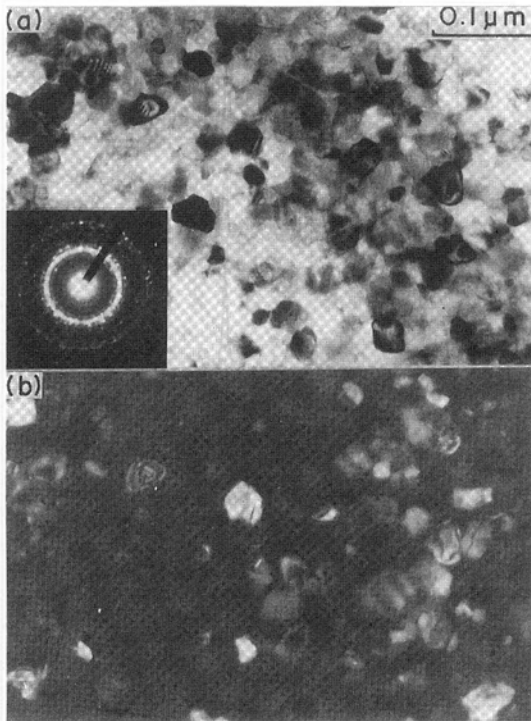


Fig.12 (a) bright field image and (b) dark field image of alloy D (4.5C-0.2B) tempered at 873K (Hv 1650)

ける高硬度は炭化物体積率の大きいことと、ナノ結晶組織の生成によると考えられる。

6 まとめ

CrとMoを含有する高炭素鉄合金を単ロールを使って急速凝固させて、非平衡相の生成とその分解について調べた結果の概要を述べた。内容を簡単にまとめると次のようである。

(1) 高炭素鉄合金を急速凝固すると、従来知られている γ 相、 ϵ 相、非晶質相のほかに、A13構造(β -Mn型構造)の相が生成し、 ψ 相と呼ぶことにした。

(2) 非平衡相の生成は、炭素量の増加と冷却速度の増大につれて、Fe-10Cr-5Mo系では γ 相 \rightarrow ϵ 相 \rightarrow 非晶質相へ、Fe-10Cr-10Mo系では γ 相 \rightarrow ψ 相 \rightarrow 非晶質相へ変化し、それにつれて固溶炭素量は増加する。

(3) Fe-10Cr-5Mo系の ϵ 相は比較的高温まで、安定であり、焼戻しにより773K付近で分解を始め、 ϵ 相 \rightarrow ϵ 相+規則格子 \rightarrow α 相+炭化物の過程で安定相となる。 α 相+炭化物の超微細混合組織は1300DPNの高硬度を示す。

(4) Fe-10Cr-10Mo系に生成した ψ 相は723K付近で分解を始め、 ψ 相 \rightarrow MS-I相+MS-II相 \rightarrow α 相+Fe₃Cの過程で分解する。

(5) Fe-10Cr-10Mo系の高炭素非晶質相は773K付近で分解を始め、 α 相+炭化物相のナノ結晶組織となり、873Kの焼戻しで1500DPN以上の高硬度となる。

(6) ϵ 相および非晶質相となった高炭素鉄合金は1273Kの焼戻し後も1200DPN以上の高硬度を保持する。

参考文献

- 1) R.C.Ruhl and M.Cohen : Trans. Met. Soc. AIME, 245(1969), P.241
- 2) T.Iwadachi, A.Inoue, T.Minemura and T.Masumoto : J.Jpn. Inst. Met., 44(1980), P.245
- 3) Y.Waseda, H.Okazaki and T.Masumoto : J.Mater. Sci., 12(1977), P.1927
- 4) A.Inoue, Y.Harakawa, M.Oguchi and T.Masumoto : J.Mater. Sci., 21(1986), P.1310
- 5) A.Inoue, S.Furukawa and T.Masumoto : Metall. Trans. A, 18A(1987), P.715
- 6) 岸武, 松本, 恵良, 入沢 : 鋳物, 62(1990), P.185
- 7) 特開平5-186860, 特公平6-65747, 特開平8-134620
- 8) K.Kishitake, H.Era and F.Otsubo : J.Thermal Spray Technology, 5(1996), P.145
- 9) K.Kishitake, H.Era and F.Otsubo : ibid, 5(1996), P.476
- 10) 李 平 : 九州工学位論文(1993), "Formation and Decomposition of Nonequilibrium Phases in Rapidly Solidified High-Carbon Iron Alloys"
- 11) K.Kishitake, H.Era and F.Otsubo : Metall. Trans. A, 22A(1991), P.775
- 12) H.Era, K.Kishitake, F.Otsubo and E.Tanaka : ibid, 22A(1991), P.251
- 13) K.Kishitake, H.Era and P.Li : Mat. Trans. JIM, 34(1993), P.54
- 14) H.Era, K.Kishitake, P.Li : Metall. Trans. A, 24A(1993), P.751
- 15) 岸武, 恵良, 大坪, 李, 若山 : 鋳物, 65(1993), P.468
- 16) H.Era, P.Li and K.Kishitake : Metall. Mat. Trans. A, 25A(1994), P.2542
- 17) K.Kishitake, H.Era, F.Otsubo and E.Tanaka : Metall. Trans. A, 22A(1991), P.791