

討14 回転水噴霧法による急冷 Fe-C-Si 合金粉末の製作と組織

大阪大学工学部 ○山内 勇、大中 逸雄、野村 康彦、松本 祐司、福迫 達一

1. 緒言

Fe-C-Si 合金は鑄鉄として代表的な合金系であり、従来から鑄鉄の凝固現象の解明を主な目的として広く研究が進められて来た。しかしながら、最近、注目されている程度の速い冷却速度での凝固現象に関しては比較的研究は少ない。M.Cohen¹⁾らは、スプラット冷却された試料において準安定相(ε相)の生成を観察しているがε相生成におよぼす冷却速度の影響については明きらかにされていない。

一方、著者らは最近急速凝固粉末を製作する方法として回転水噴霧法を考案し、アモルファス合金²⁾、Al合金³⁾などに適用してきた。粉末の場合、形状、粒度分布、表面性状、および組織などは適用されるプロセスによって異なり、最終的に得られる成形品の性質もこれらの影響を受けると言われている⁴⁾。そこでスプラット冷却よりも冷却速度が遅いと思われる回転水噴霧法を本合金系に適用した場合の生成相および、生成相に及ぼす、C、Siの影響、急冷組織の分解過程などについて調べた。これらのデータを蓄積することは、急速凝固法によって新しい材料を得る可能性を考える上でも重要なことである。

2. 実験方法

2.1 回転水噴霧装置

回転水噴霧(RWA)装置はFig.1に示すようなものである。透明石英管内で高周波加熱溶解後、Ar加圧によってノズル先端から噴射された溶融ジェットは回転ドラム内に遠心力によって形成される液体層に衝突し、分断されると同時にその液体によって冷却され急冷粉末が得られる。このように本法では微粒化と冷却が同時に行われるという特徴を持つ。

2.2 噴霧実験

本実験で使った試料はTable 1に示すようなFe-1~5mass% C-0~7mass% Si合金(一部未分析試料については推定値)である。これら

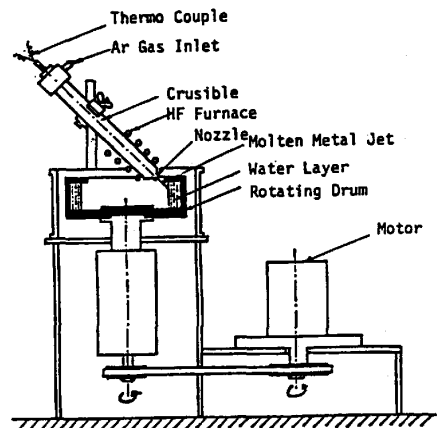


Fig.1 RWA unit

の合金はいずれも電解鉄、電極黒鉛および、半導体用高純度Siから所定の組成に配合し、Ar雰囲気中で高周波溶解後不透明石英管に吸引した。上記母材を約20g、先端に直径0.5mmの円形の穴をもつ透明石英製ノズルを使って約1573~1763Kで約283Kの水層に噴射した。噴射時の水層周速は大部分の実験において約42m/sで、一部59m/sとした。また、冷却速度を変える目的で一部の実験では流動パラフィンを使った。噴霧後、試料はただちに磁石によって回収後、メタノールで洗浄し、真空乾燥した。

3. 実験結果および考察

3.1 粉末の特性

(1) 粉末の形状

一例として、Fig.2にふり分けられたFe-3C, Fe-3C-1Siの74-110μmの粒度範囲にある粒子のSEM観察による結果を示す。形状はSiを含まない場合ほぼ球状で

Table 1. Composition of samples

1C (0.9,0)	2C (1.9,0)	3C (2.9,0)	4C (3.91)	5C (4.8,0)
		3C-0.5Si (2.99,0.46)	4C-0.5Si (3.90,0.51)	
1C-1Si (0.91,1.00)	2C-1Si (1.99,0.94)	3C-1Si (3.06,0.95)	4C-1Si (3.97,1.00)	5C-1Si (4.8,1.0)
1C-2Si (0.9,2.0)	2C-2Si (1.9,2.0)	3C-2Si (2.93,2.01)	4C-2Si (3.98,1.99)	
1C-3Si (0.91,2.94)	2C-3Si (1.99,2.97)	3C-3Si (2.93,2.99)	4C-3Si (3.90,2.99)	5C-3Si (4.8,3.0)
1C-4Si (0.9,4.0)	2C-4Si (1.9,4.0)	3C-4Si (2.99,4.00)	4C-4Si (3.7,4.0)	
1C-5Si (0.9,5.0)	2C-5Si (1.9,5.0)	3C-5Si (2.9,5.0)	4C-5Si (3.7,5.0)	
1C-6Si (0.9,6.0)	2C-6Si (1.9,6.0)	3C-6Si (2.9,6.0)	4C-6Si (3.7,6.0)	
1C-7Si (0.9,7.0)	2C-7Si (1.9,7.0)	3C-7Si (2.9,7.0)		

(Cmass%,Simass%):Analysed composition

():Expected composition

あったが、Siを含むと細長く伸びた形状となった。この形状に及ぼす因子としては、合金の表面張力、冷却速度、表面酸化膜の厚さなどが挙げられる。本実験の場合、C量の形状への影響は認められなかったが、Siを含まない場合、粒子の酸素量は約0.1%で酸化物は Fe_3O_4 であった。 Fe_3O_4 は表面張力による球状化を阻止するほどの強度を持っていないものと思われる。これに対して、Siが添加された場合 Fe_3O_4 が観察され難くなり、粒子の酸素量が著しく低下した。 SiO_2 を主体とするうすい酸化膜は実験結果から判断して凝固までの冷却中に表面張力による球状化を阻止するだけの強度を有しているものと推定される。

(2) 粉末の粒度分布

Fig.3 に粒度分布を対数正規分布確率紙にプロットした結果を示す。粒度分布は $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ 合金²⁾、Al合金³⁾の場合と同様に対数正規分布になり、従来のArアトマイ法に比べて粒度分布の拡がりは小さくLHC法⁵⁾(Liquid Helium Cooling)と同じ程度である。その平均粒径(メディア径)は約150 μm であった。また粒度分布はSiを含まないとやや微粒が増加する傾向を示した。

3.2 生成相とその分解挙動

得られた合金粉末のうち粒子径53-74 μm の範囲内にある粒子を $Co\alpha$ 特性X線を使ってX線回折して生成相を同定した結果をFig.4に示す。たとえば1C-XSiの5Siまでの試料では初晶オーステナイトが晶出し、

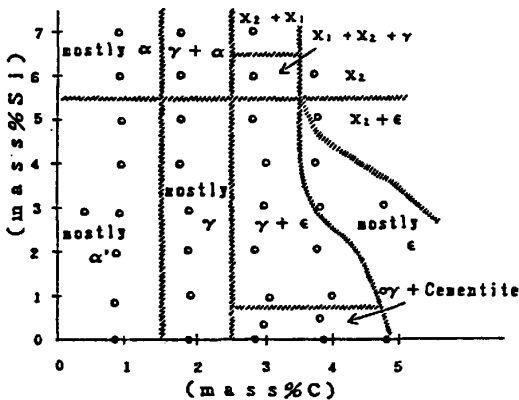


Fig.4 Map of rapidly quenched phases

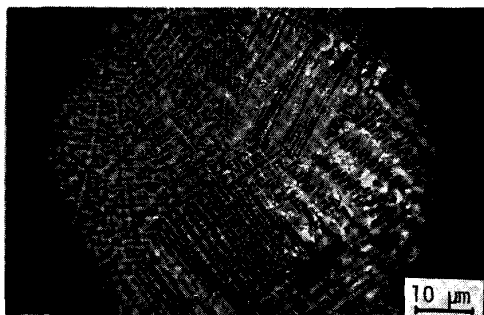


Fig.5 Austenite in Fe-2C-3Si

その冷却中に $a=2.8551, c/a=1.018$ の正方晶マルテンサイトが僅かの残留オーステナイトと共に観察される。フェライト安定型の元素であるSiが8%を越えると、初晶として、フェライトも生じ、その量はSi量と共に増加し、マルテンサイト量は減少する。オーステナイト安定型の元素であるCが多い2C-XSiの5%Siまではほぼオーステナイト単相になる。マルテンサイトがほとんど見られないのはオーステナイト中のC固溶量が1Cの場合とくらべて高くなり、 M_s 点が冷却水温以下になったためと思われる。Siが8%以上になると、フェライトも生じはじめる。また、わずかにマルテンサイトがオーステナイトとともに現れる。このマルテンサイトはオーステナイト中のSiの固溶量の増加に伴ない M_s 点が冷却水温以上上昇したことによる可能性もある。Fig.5にFe-2C-3Siに見られる代表的なオーステナイトの光学顕微鏡組織を示す。組織は微細なラメラであり、 λ 間隔は約0.8-1.0 μm であった。従来のデータ⁶⁾から冷却速度を外挿して推定すると、 $2 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5 K/s$ 程度となった。また、これらの試料についてDSC(示差走査熱量計)を使い、試料重量約5mg,昇温速度0.33K/sの条件で熱分析した結果をFig.6に示す。Siを含まない場合には約600K付近に大きな発熱ピークが認められる。この発熱反応前後における試料のX線回折結果から、この発熱は過飽和オーステナイトのフェライトとセメンタイトへの分解によって生じた

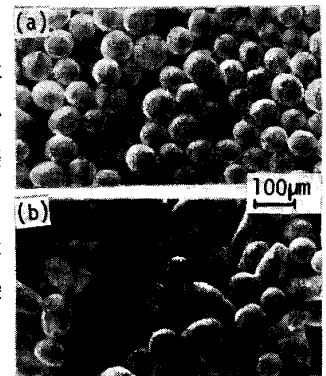


Fig.2 Shape of Particles
(a) Fe-3C (b) Fe-3C-1Si

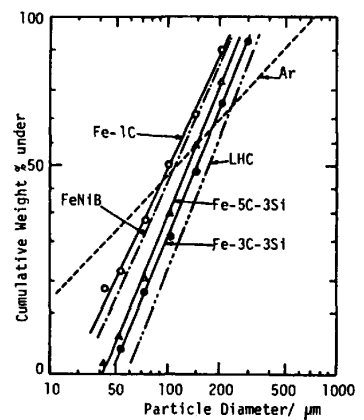


Fig.3 Size Distribution

その冷却中に $a=2.8551, c/a=1.018$ の正方晶マルテンサイトが僅かの残留オーステナイトと共に観察される。フェライト安定型の元素であるSiが8%を越えると、初晶として、フェライトも生じ、その量はSi量と共に増加し、マルテンサイト量は減少する。オーステナイト安定型の元素であるCが多い2C-XSiの5%Siまではほぼオーステナイト単相になる。マルテンサイトがほとんど見られないのはオーステナイト中のC固溶量が1Cの場合とくらべて高くなり、 M_s 点が冷却水温以下になったためと思われる。Siが8%以上になると、フェライトも生じはじめる。また、わずかにマルテンサイトがオーステナイトとともに現れる。このマルテンサイトはオーステナイト中のSiの固溶量の増加に伴ない M_s 点が冷却水温以上上昇したことによる可能性もある。Fig.5にFe-2C-3Siに見られる代表的なオーステナイトの光学顕微鏡組織を示す。組織は微細なラメラであり、 λ 間隔は約0.8-1.0 μm であった。従来のデータ⁶⁾から冷却速度を外挿して推定すると、 $2 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5 K/s$ 程度となった。また、これらの試料についてDSC(示差走査熱量計)を使い、試料重量約5mg,昇温速度0.33K/sの条件で熱分析した結果をFig.6に示す。Siを含まない場合には約600K付近に大きな発熱ピークが認められる。この発熱反応前後における試料のX線回折結果から、この発熱は過飽和オーステナイトのフェライトとセメンタイトへの分解によって生じた

ものであった。この分解はSi量が増加すると高温側にずれ、Siがオーステナイトの分解温度を上昇させるという従来の結果と一致する。オーステナイトの格子定数におよぼすCの影響はSiの10倍程度大きいことと¹⁾、この場合の格子定数がほとんど同じであったことからCの固溶量はSi量では変化しないと考えられる。したがってSi4%付近で発熱量が最大となるのはオーステナイト中のSi固溶度の影響によると思われる。3C-XSiになると数種類の生成相が観察されるようになる。Siを含まない場合はFe₃O₄の回折線が観察され、オーステナイトとセメンタイトが見られる。黒鉛安定化元素であるSiを含まないために準安定セメンタイトが生成したものと考えられる。Siが1%以上になると、このセメンタイトは無くなりオーステナイトと準安定相であるε相(hcp)の2相混合組織になる。このように、Siはε相を生成しやすくする元素であり、Cohenらの結果¹⁾と一致する。オーステナイトの格子定数とC固溶量との関係から3C-XSi系合金におけるCの固溶量は2C-XSi系の場合とほとんど変わらないようである。従って、Si濃度が高い場合には2C系の場合とおなじく、オーステナイトからマルテンサイトが生じて良いようであるが7%Siになるとオーステナイト

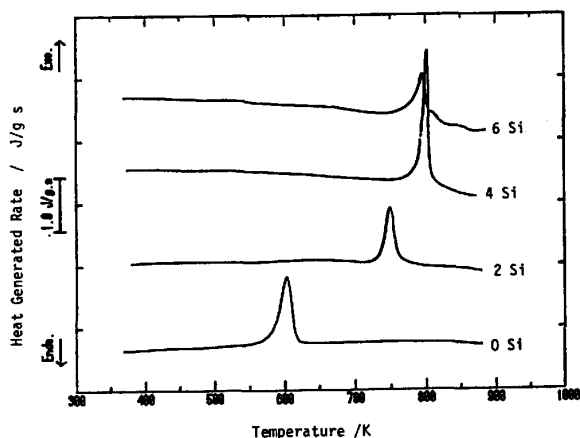


Fig.6 DSC curves of Fe-2C-XSi

、ε、フェライトいずれも観察されず、現在までのところ構造が不明のX₁およびX₂相が観察された。このX₁およびX₂相はFe-C, Fe-Si 2元系の状態図には存在しない相であるがX₁相は、分解挙動がεと類似していることからCをオーステナイト以上に固溶している相であると思われる。4C-XSi系は基本的には3Cの場合と同じであるが、Siが3%, 4%では大部分ε相になる。さらに、5%Si以上ではX₂が見られるようになる。4C-3Si合金でみられる代表的なε相の光学顕微鏡組織をFig. 7に示す。組織は葉脈状であり、小さなマルテンサイト状になっている。4C-XSi合金のDSC



Fig.7 ε phase in Fe-4C-3Si

曲線をFig.8に示す。ε相の明確に現われた試料では、450~500 K付近に一つの発熱ピークが認められ、さらに高温の780~800 K付近で大きな発熱ピークが認められる。この低温での発熱ピークは反応後のX線回折からεの分解によって生じていることが明らかであるが、回折ではフェライト位置近傍にかなりブロードな回折像が生じ、分解生成相の同定は困難であった。しかし、Cohenらは同じよ

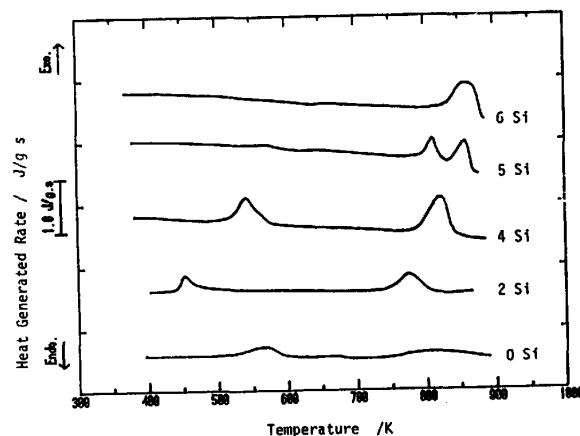


Fig.8 DSC curves of Fe-4C-XSi

うな回折線を観察し、同定は困難であるとしつつも、この分解がε相のε炭化物とマルテンサイトへの分解であるとしている¹⁾。また、εに固溶したSiは分解温度を上昇させていることから、オーステナイトの場合と同様にε炭化物の析出を抑制する作用をしていると考えられる。さらに高温でε炭化物とマルテンサイトから、フェライトとセメンタイトが生成し、発熱を示す。X₂相のみでε相が認められない6Siでは低温での発熱ピークがなくなり、高温のピークだけになる。これ以外の実験でもX₂相の分解挙動は

オーステナイトに類似していることから X_2 相はCを過飽和に固溶した固溶体であろうと推定される。50-XSi系合金では1Si、3Siでほぼ全面的に ϵ になっており、 ϵ はCをオーステナイト以上に固溶しうる相であると言えよう。

3.3 生成相におよぼす冷却速度の影響

回転水噴霧法では一部の粒子は水層表面で跳ね返り、水層に侵入しない粒子があるため、粒子によっては微粒であっても冷却速度の遅いものが見られることがある。しかし、平均的には粒子が小さいほど、冷却速度が大きいと考えられる。そこで、異なる粒子範囲にあるFe-3C-5Si合金のDSC曲線を

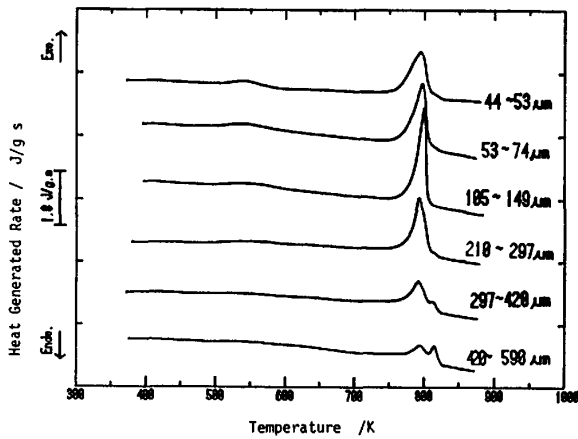


Fig.9 Effect of particle size

Fig.9に示す。420 ~ 590 μm の範囲にある粒子ではX線回折からオーステナイトが減少し、 X_2 が明確に認められた。800K付近に見られる2つのピークのうち低温側のピークはオーステナイトの分解によるものであり、高温側のピークは X_2 の分解によるものであると推定された。粒子径が大きくなるにつれて、オーステナイトが増加し、低温側のピークが高くなり、 X_2 が減少する。105 ~ 149 μm ではほぼオーステナイト単相になり、さらに微粒の53 ~ 74 μm ではあらたに ϵ 相が現れてくる。550K付近での小さいピークはこの ϵ 相の分解に対応している。以上のように、Fe-3C-5Si合金では冷却速度の遅いほうから X_2 、オーステナイト、 ϵ 相の順に生成しているようであった。この点を更に確認するために

冷却媒体として、塩化Mg水溶液と流動パラフィンを使って噴霧実験を行なった。冷却速度の遅い流動パラフィンの場合、X線回折から大部分 X_2 であり、周速度が速くなって、冷却速度が大きくなると X_2 が減少し、オーステナイトが増加し、次第に ϵ 相が見られるようになる。最も冷却速度が速いと考えられる塩化Mg水溶液では、オーステナイトと ϵ 相のみが観察された。DSC曲線においても、それぞれ、 X_2 、オーステナイト、 ϵ 相の分解が観察され、前述の各相の冷却速度依存性を裏付けるものであった。このような冷却速度依存性を準安定平衡状態図計算と動的過冷度計算などから理論的に説明することが今後の検討項目であろう。

3.4 回転液中紡糸法による細線の機械的性質

以上粉末で得られた結果を元に数種類の約130 μm 径の細線を回転液中紡糸法で作成して機械的性質を調べた。その結果、マルテンサイト、 ϵ 相が生成している場合には伸びがほとんど無く、オーステナイトが多くなると伸びが上昇した。例えば、3C-5Siの場合、 ϵ 相を一部含むオーステナイトで伸び5%、引張強さ1100MPaのものが得られた。適切な冷却速度にして、オーステナイト単相にすれば更に伸びが上昇すると思われる。

4. 結言

1. 平均径が約150 μm の粒子が得られ、形状は涙的型で、Siを含まない場合には球形となった。
2. フェライト、セメンタイト、オーステナイト、マルテンサイトなどの他に準安定相の ϵ 、構造未知の X_1 、 X_2 などが急冷によって得られ、それらの冷却速度依存性および分解挙動についてについて一部推定できた。
3. Fe-3C-5Si合金で伸び5%、引張強さ1100MPaの急冷細線が回転液中紡糸法で得られた。

文献 1) M.Cohen et.al: Trans.AIME 245(1969),251 2) 大中ら: 日本金属学会誌 46(1982),1095
 3) 山内ら: 日本金属学会誌 47(1983),1016 4) 鈴木ら: 軽金属 32(1982),32
 5) 加藤ら: 鉄と鋼 71(1985),719 6) 鉄鋼基礎共同研究会編: 鉄鋼の凝固 (1977), 付3