

# メカニカルアロイングによるFe - Cr合金の試作

伊藤雅章\*, 増井孝実\*

## Trial Making of Fe-Cr Alloy Using Mechanical Alloying Method

by Masaaki ITO and Takami MASUI

To make chromium rich iron alloy by way of trial, iron and chromium powder in the ratio of Fe<sub>50</sub>Cr<sub>50</sub> has been mixed and cold worked using mechanical alloying(MA) method, then sintered in a vacuum hot press at temperatures of 1073K and 1223K. At a temperature of 1073K, sintered compacts of powder alloyed longer than 86.4ks has a brittle sigma( $\sigma$ ) phase. All of the 1223K sintered compacts were made of an iron-chromium solid solution and chromium rich small particles.

It is considerable that these results in expectation based on an iron-chromium equilibrium phase diagram are due to cold working in MA process. Because of many micro porosities in the iron powder introduced by the working, chromium can easily diffuse into iron resulting in the formation of a sigma phase or a solid solution in short time.

Key Words: iron-chromium, mechanical alloying, sigma phase, porosity, diffusion

### 1. はじめに

環境負荷の低減のため、内燃機関や各種の炉の動作温度を上昇させて熱効率を上げたり、有害物質を減少させる試みが近年増えている。そのためこれら構造物に多用される鉄鋼材料の耐熱性を向上させることが必要である。同時に耐食性を向上できれば構造物の長寿命化が可能となり環境負荷の低減に役立つのはいうまでもない。鉄鋼材料では合金成分のCrがこれら性能を向上させることはよく知られており、Fe - Cr系については古くから数多くの研究がなされ多くの実用材料が溶解法により開発・実用化されてきた。ただ、Cr量が増えたと加工性が低下したり、脆い金属間化合物の $\sigma$ 相<sup>1,2)</sup>が形成されやすくなる欠点がある。

溶解法よりも低温のプロセスの粉末焼結法を用いれば、ニアネットシェイプの焼結体が得られるため加工性が向上すること、溶解炉の耐火材に含

まれるSiなど $\sigma$ 相の形成要因とされる不純物の混入を避けることもできる。なかでも粉体原料をメカニカルアロイング(MA)で作れば、合金元素のFeとCrは冷間加工を受けて十分に混練させられるため均一な成分分布のFe - 高Cr合金を容易に得ることを期待できる。この理由からMAによる粉を用いてFe - Cr合金を試作した。

### 2. 実験方法

実験にはそれぞれ純度99.9%で平均粒径が150 $\mu$ mのFe粉とCr粉を用いた。これら粉体の混合量は $\sigma$ 相の組成に近いFe<sub>50</sub>Cr<sub>50</sub>となるようにした。MAには遊星型ボールミルを用いた。容量170mlの304ステンレス鋼製ポットにアロイング作用をする直径4mmの同鋼製ボールとともに混合粉を密封した。ボールの装入量はポット容積のおおよそ30%で、混合粉の量はボールが作る間隙のおよそ50%分とした。すなわち、ボールの総重量は240g、Fe粉とCr粉の重量は16gおよび15gであった。ポット内は

\* 機械情報電子グループ

真空減圧後、アルゴンガスを封入してMAの途中で粉体が酸化するのを防いだ。このポットをボールミルに装着し、497r.p.m で公転、247r.p.m で自転させた。MA処理時間は7.2ks (2hr) , 86.4ks (24hr) および259.2ks (72hr) とした。なお3ksの運転の後、0.6ks休止させて発熱を防いだ。MAした混合粉体を黒鉛製のダイ・ポンチにセットし、ターボモレキュラーポンプによる高真空の雰囲気下1073Kと1223Kで7.2ksの間ホットプレス (HP) して直径30mmの円盤状の焼結体を得た。昇温時間は5.4ksで加熱開始からプレス圧力5MPaを加えた。比較のためMAしない混合粉からの焼結体も作った。

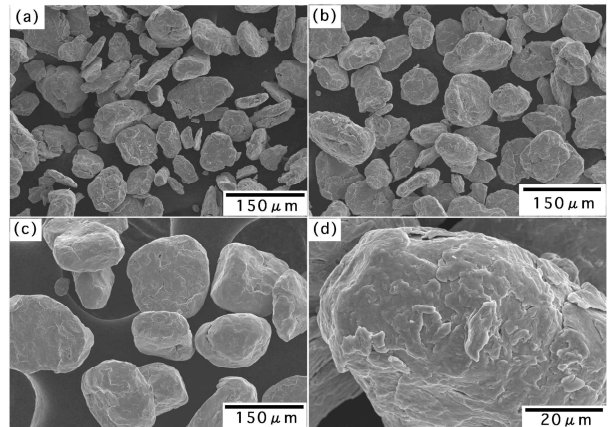
MA粉、焼結体の微細構造をエネルギー分散型X線分析装置 (EDX) を付属した走査電子顕微鏡 (SEM) で、結晶構造をX線回折装置で調べた。また硬さをビッカース硬度計で調べた。

### 3. 実験結果および考察

ボールの運動によって粉体の多くは容器に強固に付着し、ボールにも付着した。ボールに付着した分は完全な殻状のため回収は不可能であり、容器壁の粉体はステンレス鋼製のヘラでこそげ落としたが完全には回収できなかった。これらのことから、3回試みた86.4ksでのMAでは粉体収量は13gから20gとばらつきがあった。

図1はMAによる粉末形状の変化をSEM観察したもので、処理時間とともに粒径は増加した。ただ、MAで得られる粉体はボールの運動による破碎と集合とを繰り返して得られるものであり、MAの終了時に破碎か集合のプロセスのうちどちらが優勢であったかによって得られる粒径が決まると考え、その変化を詳しく調べるためには処理時間を細分してMAする必要がある。同様に、このような繰り返しは処理粉の容器壁あるいはボールへの付着状況にも影響を与えられ、収量に対しても調査する必要がある。

高倍率観察によるといずれの粒表面も扁平になった金属片が表面を覆っていた。粒の表面をEDX分析 (点分析) すると7.2ksのものはFeとCrの比が0から100%まで変化しMAによる均質化はみられなかったが、86.4ks以上ではどの個所においてもほぼ50%と一定であった。このことはMAプロセス



(a) 7.2ks, (b) 86.4ks, (c) 259.2ks, (d) bの高倍率観察

図1 MAした粉の形状

の進行により、すくなくとも、EDXがもつ2 $\mu$ mほどのX線空間分解能ほどの領域ではFeとCrが均一に分布した粒が作られることをあらわしている。なお、EDXでは304ステンレス鋼成分のNiが検出され

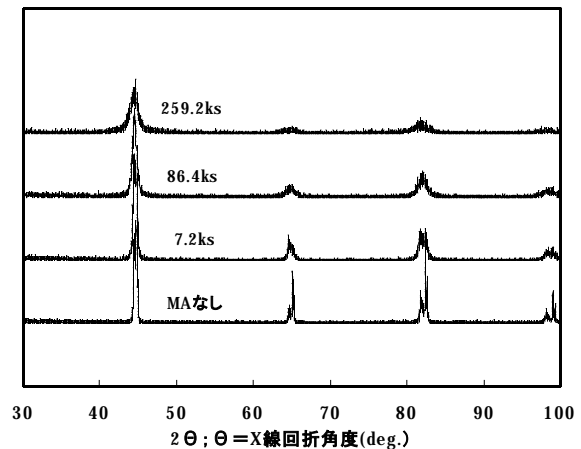
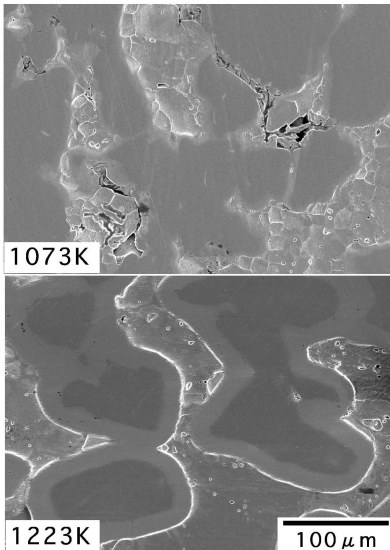


図2 MAした粉のX線回折

なかったことは容器あるいはボールによる汚染がないこと、言い換えれば容器壁やボールでは摩滅よりも処理粉体の付着が優先して起きるといえる。図2はX線回折の結果で、未処理の粉末ではFeとわずかに低角度側に位置するCrの回折ピークは分離して認められたが、86.4ks以上のMAでピークの分離はみられなかった。これはMAによる粒の微細化で回折線がブロードになり、近接するFeとCrの回折線が分離され難くなることによる。

図3はMAしない混合粉体をHPしたものをナイターでエッチングしてSEM観察した結果で、いずれの温度の処理体もEDX分析によると腐食されて見える100%Fe相と黒く見える100%Cr相、その間に存在するFe-約20at%Cr固溶体からできていた。



これらの相のマイクロビッカース硬さは温度に関係なくそれぞれがHV110, HV170, HV250であった。このように粉体間でCrを含むFeの固溶体が形成されることは、CrがFeへ拡散するほうがFeがCrへ拡散する

図3 混合粉による焼結体の構造

より速いことによる<sup>3)</sup>。

図4のX線回折があらわすとおり、このような固溶体はMAした粉体のHP処理体にも見られた。ただ、MAせずに1223KでHPしたものに比べ、1073KでHPしたものでは低い温度で焼結したにもかかわらず100%FeおよびCr相は減少し固溶体相が増加し

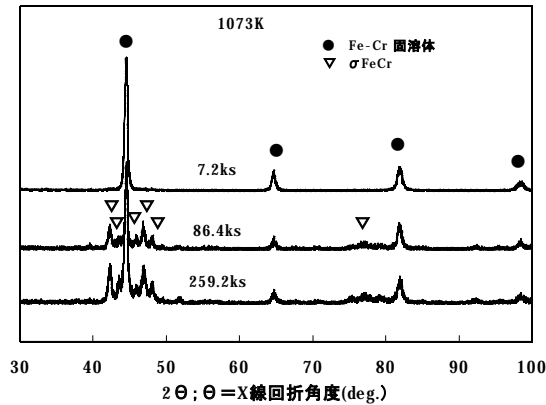


図4 焼結体のX線回折(1073K)

ていた。これは短時間のMAでもFeとCrは微細となったため、低い温度での焼結にもかかわらず固溶体が形成されやすくなったものと思われる。図中の▽で示したようにMA時間が86.4ks以上の粉体を1073KでHPすると、Fe-Cr固溶体とともにσ相が形成された。金属間化合物のσ相は非常に硬くて脆いためこの相を含む焼結体ではHV630以上と非常に硬く、荷重196Nのビッカース圧痕周囲にはクラックも発生しており焼結体の脆性もうかがえた。

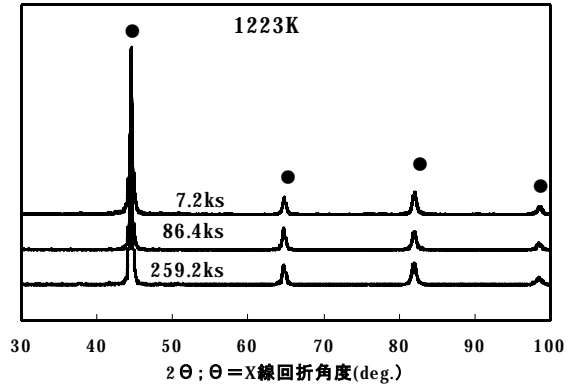
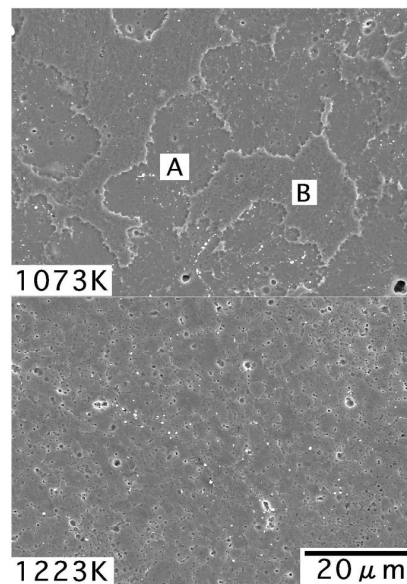


図5 焼結体のX線回折(1223K)

ところが図5が示すとおり1223KでHPするとFe-Cr固溶体しか形成されず硬さもHV310ほどであった。

図6は86.4ksMAしたものを混酸のヴィレラ液でエッチングしてSEM/EDX観察したもので、1073Kの



ものでは組成がともにFe-48at%CrほどのA相とB相とがみられ、マイクロビッカース硬さが前者はHV1000と非常に高いことから、A相がσ相でB相はFe-Cr固溶体相である。1223Kでは混

図6 焼結体の構造

合粉の場合は図3のとおりFe, Crのそれぞれ100%の領域が存在して不均一な組織であったが、MAしたものでは均一なFe-48at%Crの固溶体相がみられた。なお、1073K, 1223Kともに微細な粒がみられるがEDXで70%ほどのCrが検出され、Cr(Fe)固溶体である。このようにMAして1223KでHPすれば均一な基地を持つFe-Cr合金が得られることを明らかにできた。MAによる粉体の微細な均一化がその一因と考えた。この温度は溶解法でFe-Cr合金

を作るよりも600度以上も低い温度であり、Fe - 高Cr合金を作る場合、本法の優位性が確認できた。

同じようにFe - CrのMA混合粉を放電プラズマ法 (SPS) で焼結して、続いて熱間等方加圧 (HIP) したところ $\sigma$ 相の生成を全く認めなかった<sup>9)</sup>との報告がある。ただ、SPS温度は1073Kと今回の実験と同一であるが、続くHIPは温度を上げ1123Kで実施している。われわれも試みに1073Kで得た $\sigma$ 相リッチなHP処理体を無加圧のまま1123Kで7.2ks保持したところ、 $\sigma$ 相は消滅してFe - Crの固溶体が得られることをX線回折で確かめたので、高い温度の1123KでHPすれば $\sigma$ 相は形成されないことを明らかにできた。今回の実験では詳細な $\sigma$ 相の生成範囲は求めていないが、 $\sigma$ 相は2元系平衡状態図<sup>2)</sup>にしたがい形成されることがうかがえる。

松井らはまた、Fe-Cr粉末中に添加したC、Siなど不純物と $\sigma$ 相の形成との関連を1073Kで300sの間SPSし続いて同じ1073Kで36ks熱処理した焼結体で調べている<sup>9)</sup>。その結果Cは (Fe, Cr) 炭化物の形成要因となること、2mass%Siでは $\sigma$ 相はみられないが3mass%以上のSiは $\sigma$ 相の形成要因であることを示している。言いかえると焼結体中の不純物が少なければ1073Kで今回の実験よりも長時間 (36.3ks) 保持しても $\sigma$ 相が生じないことを示している。今回の実験で得た焼結体に不純物の混入はEDX分析では認められなかった。以上のことから $\sigma$ 相については別の形成要因を考えることが必要である。

先の粉末冶金によるFe-Cr焼結体に形成される $\sigma$ 相についての研究<sup>3)</sup>によると、1073K・54ksの焼結では $\sigma$ 相は形成されず360ksではじめてその形成を認めている。この焼結体は4.7GPaで得た圧粉体を無加圧で加熱して作られており、今回の実験での焼結体は加熱・圧縮を同時におこなうHPで作られたことと異なる。後者は前者に比べ焼結時に粉末が十分に密着することでFe、Crが相互に拡散しやすいといえる。一方、松井らのSPS法によるMA粉の焼結体は1073Kで33MPaと今回の実験に比べて高圧力を作用して作られているが、加熱時間は300sと短い。このことが原因となって、焼結体のマイクロ観察では見られなかった微細な空隙などの欠陥が多数存在したことが考えられる。このた

め、続いて無加圧で1073K・36ksと長時間保持してもFeとCrとの拡散による反応が十分でなかったことが考えられる。

MAしたFe粉にはボールによる加工で当然ながら空孔が多数形成される。先の $\sigma$ 相の研究では、Fe - Cr系での $\sigma$ 相はCrのFeへの拡散が逆の場合よりも優先するためFe中の空孔はCrによって満たされやすく、その結果としてCrリッチな個所とプアな個所が形成され、最終的には $\sigma$ 相とフェライトに分かれることで形成される<sup>1, 3)</sup>とされている。このように空孔の存在が $\sigma$ 相の析出を速やかにすることは、Fe - Cr - Ni系ではあるがSUS316L溶接金属中でも1123K・600sの加熱で $\delta$ フェライトと $\gamma$ 相との界面ですみやかに $\sigma$ 相が形成<sup>6)</sup>されることでも確かめられている。

MAしたFe粉には多数の空孔が存在するため、以上の理由で $\sigma$ 相が非常に形成されやすくなっている。さらにMAによってFe粉とCr粉との距離が通常の粉末焼結時に比べてきわめて近くなっていることが $\sigma$ 相の形成サイトを多くしている。また1223Kにおいても空孔が存在することでCrはFe中へ容易に拡散し、均一なFe - Cr固溶体が速やかに形成されたといえる。すなわち、MAした粉体の焼結では平衡相が速やかに形成されると考える。

#### 4. まとめ

Fe<sub>50</sub>Cr<sub>50</sub>となるFeとCrの混合粉末を遊星型ボールミルを用いてメカニカルアロイング処理した。真空中のHPで焼結体を作ったところ、1073Kでは脆い $\sigma$ 相とFe - Cr固溶体とが、1223Kでは均質なFe - Cr固溶体が形成された。これらにはCrリッチな粒が点在した。このようにメカニカルアロイングした粉体をHPすることで、耐熱・耐蝕性を有することが期待できるFe - 高Cr合金の固溶体が容易に得られることを明らかにできた。短時間で $\sigma$ 相や固溶体の平衡相が得られたのは、MAによってFe粉中に多数の空孔が形成されてCrの拡散が容易となったことによる。

#### 参考文献

- 1) E. O. Hall et al.: "The Sigma Phase". Metallurgical Reviews, Vol. 11, 61 - 88(1966)

- 2) "ASM Handbook , vol.3, Alloy Phase Diagrams" .  
The Material Information Society. p2・152  
(1997)
- 3) H. J. Goldschmidt et al.: "The mechanism  
of phase transformations in metals, Sigma -  
phase nucleation and other transformation  
during diffusion in the iron - chromium  
system". Monograph and Rep. Series, London  
(Inst. Metals), No. 18, p105 - 119(1955)
- 4) 松井則男ほか: "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(6), p560 - 564 (1997)
- 5) 松井則男ほか: "MA粉末をパルス通電焼結した  
Fe<sub>52</sub>Cr<sub>48</sub>合金の特性", 粉体および粉末冶金, 44  
(12), p1121 - 1125, (1997)
- 6) 恩沢忠男ほか: "SUS316L溶接金属の低温じん  
性に及ぼす再熱の影響". 溶接学会論文集, 5(2),  
p262 - 268, (1987)