

(131) 析出粒子の組成変化について
(均熱中の合金と合成酸化物の反応—II)

名大工学部

佐野幸吉 伊藤公允

○竹之内朋夫

1. 緒言 前報(1)および(2)と同様の方法でFe-Si系, Fe-Cr-Mn-Si系のCr実用合金試料で生じた粒子および、その付近の各元素の濃度分布をEPMAにより調べ、その結果について考察した。

2. 結果 EPMAによると、粒子中ではMnが高く、その付近の地では、初濃度にくらべ、著しく低くなっていた。また合金から合成酸化物へMnが移動していることがわかった。

粒子の析出している付近のMnは、均熱時間を変化させた場合を図1に示すように、界面から合金側へいくほど高くなっている。その勾配は、均熱時間が長いほど、均熱温度が高いほど、合成酸化物中のFeO濃度の高いほど、合金中のMnの低いほど、ゆるやかで、Mnの値は、均熱時間の長いほど、均熱温度の高いほど、合成酸化物中のFeO濃度の高いほど、合金中のMnの低いほど、低くなっている。

粒子中のMnは、均熱時間を変化させた場合を図2に示すように、粒子が界面から離れるにつれて直線的に高くなる。その勾配は、均熱時間の長いほど、均熱温度の高いほど、合成酸化物中のFeO濃度の高いほど、合金中のMnの低いほど、小さく、Mnの値は、均熱時間の長いほど、均熱温度の高いほど、合成酸化物中のFeO濃度の高いほど、合金中のMnの低いほど、低くなっている。この場合、Mnが20%以上の合金では、Siの移動が著しく、粒子が皆シリケートになっていたりで、逆にMnは低くなっていた。

Fe1%Si合金に純FeOをつめ、1400℃で2時間均熱した試料では、界面から500μまで丸形の粒子が析出し、300μまでは、粒子中のSiは、粒子が界面から離れるにしたがい高くなり、FeO-SiO₂系の粒子であったが、300μを過ぎると純粋なシリケートであった。

Fe-Cr-Mn-Si系で5%Cr以上の高Cr合金では、合成酸化物の表面に、融点の高いCr酸化物が生じ、この膜により酸素の移動がさまたげられ、粒子は析出しなかった。3%Cr以下では、主にSiO₂が析出したが、界面近くには、FeO-MnO-Cr₂O₃系の角形粒子も析出した。粒子が界面から離れるにつれ、粒子中のMn, Crは高くなる傾向があるが、粒子中に不均一な部分もあり、Fe-Mn系ほど明白な関係は、なかった。

上述のEPMAによる結果から、次のことが推察される。

均熱の初期には、地のMnは高く、Mnが優先的に酸化され、Mnの高い粒子が析出する。時間とともに、初期に生じた粒子付近の地のMnは低くなり、そこで鉄も酸化され、生じたFeOがもとの粒子に固溶していくので、粒子中のMnは低くなるとともに、過剰に移動してきた酸素は、先に進み、地のMnの高い所で新しくMnの高い粒子を生ずる。さらに時間がたつと、酸素は鉄の酸化に使われる割合が多くなり、析出物層の厚さの増加は、少なくなる。

この間に粒子は成長するが、これは、鉄の酸化により生じたFeOが、最初にできたMnOに固溶すると同時に、界面からほぼ等距離に生ずる同程度の組成のもので、小さいものはエネルギー的に不安定であるから、安定な大きいものに吸収されるためと思われる。

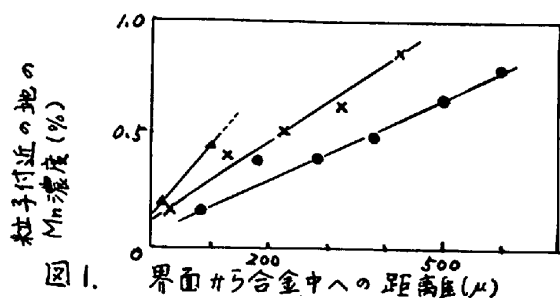


図1. 界面から合金中への距離(μ)

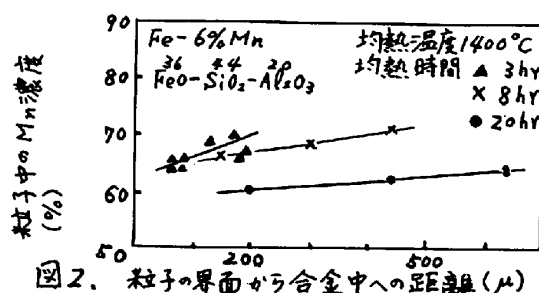


図2. 粒子の界面から合金中への距離(μ)