

論文

回転水噴霧法による急冷 Fe-C-Si 系合金
粉末の製作と組織山内 勇*・野村康彦*²・大中逸雄*・松本祐司*³

Production of Rapidly Solidified Fe-C-Si Alloy Powder by the Rotating-Water-Atomization Process and Its Structure

Isamu YAMAUCHI, Yasuhiko NOMURA, Itsuo OHNAKA and Yuji MATSUMOTO

Synopsis:

The rotating-water-atomization process (RWAP) developed by the authors was applied to produce rapidly solidified powder of a large number of ternary Fe-C-Si alloys with 0.42 to 4.8 mass% C and 0 to 7.15 mass% Si. The particle shape was not spherical unless Si was free. The particle size was distributed in logarithmic normal and the mean particle diameter was in the range of 100 μm and 150 μm . Total oxygen content of powder was about 1500 ppm for Si free alloys and it drastically decreased with increasing Si content. It was about 400 ppm for alloys with 2 mass% Si. Rapidly solidified particles consisted of ferrite(δ), cementite, austenite and martensite which were achieved by conventional quenching techniques. In addition to the above, metastable ϵ (hcp) and new X_1 and X_2 phases were also formed at high carbon and silicon contents. Crystallographic structures of X_1 and X_2 were not yet identified. The DSC curves of X_1 and X_2 were quite similar to those of ϵ and austenite, respectively in spite of having different crystal structures. The formation of these phases depended on the cooling rate. In a Fe-2.79C-5.06Si alloy, austenite and ϵ phases were dominant at higher cooling rate, on the other hand at lower cooling rate X_2 were preferentially formed. A large exothermic reaction of 84 J/g due to the decomposition of austenite to ferrite and cementite was observed upon heating Fe-1.89C-2.97Si powder.

Key words: solidification; atomization; rapid quenching; meta-stable phase; powder; iron; carbon; silicon.

1. 緒 言

Fe-C-Si 系合金の凝固組織については従来から多くの研究が行われている。例えば MAURER¹⁾ は冷却速度を一定として、数多くの実験を行い C, Si 量と凝固組織との関係について詳細に検討した。また、冷却速度と組織との関係についての検討も行われ冷却速度が早くなると同じ組成でも白鉄化しやすくなりセメンタイトがより容易に生成することが明らかにされた²⁾。しかし、これらの結果はいずれも冷却速度が 50 K/s 以下での実験から得られたものであり最近の急速凝固法で論じられている程度の急冷 (約 10^3 K/s 以上の冷却速度) でも同様にセメンタイトが生じるかどうかは興味あるところである。

COHEN ら³⁾ は, Fe-(2.5~5%)C-(0.3~5.1%)Si 系合金 (以後本論文では組成はすべて mass% で示す。) を

スプラット冷却し、この系のある組成範囲において、セメンタイトとは異なった準安定相 ϵ 相が生成することを初めて観察した。その後、この ϵ 相に対する主として結晶学的な興味からスプラット冷却した試料を使つた研究が進んだ^{4)~9)} が冷却速度が生成相に及ぼす影響についての研究は余り行われていない。また、片ロール法によって作成された試料での研究も少ない⁷⁾¹⁰⁾。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、Al 合金などに適用してきた¹¹⁾¹²⁾。スプラット冷却や片ロール法よりも冷却速度が遅いと考えられる回転水噴霧法に本合金系を適用した場合にどのような形状あるいは粒度分布の粉末が得られるか、また、生成相と化学組成および冷却速度との間にどのような関係があるかを明らかにすることを目的として研究を行つた。これらの結果は急速凝固法による新材料開発の可能性を考える上で重要なことであり、

昭和 60 年 10 月 5 日本会講演大会にて発表 昭和 61 年 9 月 8 日受付 (Received Sep. 8, 1986)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*² 大阪大学大学院 (現: 三洋電機(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Sanyo Electric Co., Ltd.)

*³ 大阪大学工学部 (現: ニチゾウマテリアル(株)) (Faculty of Engineering, Osaka University, Now Nichizo Material Co., Ltd.)

また、水噴霧法への応用にもつながると考えられる。

2. 実験方法

2.1 回転水噴霧装置

本噴霧法は回転液中紡糸法¹³⁾から発展されたものであり、米国でも同様な方法が考案されている¹⁴⁾。本研究で使った回転水噴霧装置 (RWAP) の概略を Fig. 1 に示す。水平に回転するドラム (内径 210 mm, 高さ 100 mm の SUS 304 製) 内に冷却と微粒化を兼ねた液体 (例えば水あるいは油など、以後、この液体を噴霧・冷却液体と呼ぶ。) を所定量入れた後、ドラムを高速回転させる。遠心力によってドラム内壁に形成された噴霧・冷却液体層によって熔融金属ジェットが分断微粒化されると同時に冷却される。

2.2 噴霧実験

本実験で使った合金は 0.42~4.82% C, 0~7.15% Si の組成範囲にある Fe-C-Si 合金である。これらの合金はいずれも、電解鉄、電極黒鉛、および半導体用高純度 Si を所定の組成に配合し、Ar 雰囲気中で高周波溶解した。この合金約 20 g を先端に直径約 0.5 mm の円形の穴をもつ石英製ノズルを使つて液相線温度上約 100 K の温度で約 283 K に保たれた回転噴霧・冷却液体層に 0.2 MPa のアルゴンガスの加圧によって噴射した。噴霧後の試料は直ちに磁石によって回収し、減圧下で乾燥した。

3. 実験結果および考察

3.1 粉末の特性

3.1.1 粉末の酸素量

水で噴霧された粒子の全酸素量の分析結果 (炭素還元法による) を Fig. 2 に示す。全酸素量は Si を含まな

い場合には約 1500 ppm 程度であり、X 線回折から酸化物の大部分は FeO で一部 Fe₃O₄ が存在することが認められた。一方、Si を添加することによって全酸素量は急激に低下し、X 線回折でも FeO あるいは Fe₃O₄ 等の酸化物の回折線はいずれも観察されず存在しても極めて微量であると思われた。これは恐らく粒子表面に緻密な酸化皮膜が形成され、内部まで酸化が進行しなかったことによると考えられる。

水噴霧した Fe-5.39% Si 合金で全酸素量が約 29000 ppm になったとの報告¹⁵⁾と比較すると本噴霧法によって得られた粉末の全酸素量は極めて低いことが分かる。また、Fe-2.79C-5.06Si 合金を流動パラフィンに噴射した場合の全酸素量は水噴霧の場合と比べて約 70~80% の 300 ppm 前後であり、ほとんど変わらなかった。本実験の場合には流動パラフィンに噴射した場合でも高温域で冷却速度が大きく高温での酸化時間が短く酸化が抑制されることおよび水を使つた場合でも噴霧後迅速に粒子を回収したので水による水酸化鉄の形成がほとんどなかったことなどによってこのように低酸素量になったものと思われる。

酸化物が水酸化物でなく高温で生成する FeO などであることから酸化は噴霧・冷却媒体に熔融ジェットが衝突するまでの大気中で生じたものと考えられる。従つて、酸化の程度をより少なくするためには噴霧雰囲気の不活性にすることも一つの方法であろう。

3.1.2 粉末の形状

一例として、Photo. 1 にふるい分けられた合金粉末のうち粒子径 74~110 μm の粒度範囲にある粒子の形状を SEM 観察した結果を示す。Si を含まない場合には表面は滑らかで、その形状は球状であつたが、Si を含

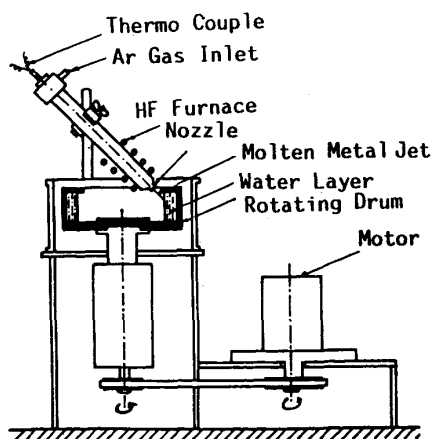


Fig. 1. Laboratory scale RWAP unit.

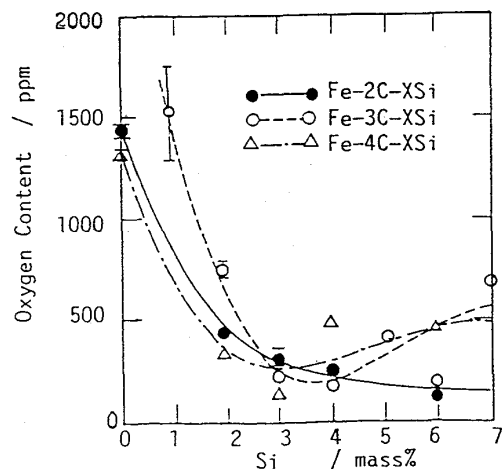


Fig. 2. Variation of total oxygen content with Si in water-atomized Fe-(2-4)C-XSi particles.

むとやや細長く伸びた形状となつた。またC量の形状への影響は認められなかつた。

Si が 7% 程度になると、表面の滑らかさが失われ表面にしわ状のものが観察された。噴霧・冷却液体として流動パラフィンを用いた実験では、Si が 7% でも、比較的球状の粒子が多く、表面も滑らかであつた。

粒子の球状化を促進する因子としては、合金融体の表面張力が大きいこと、表面酸化膜の強度が弱く球状化を妨げないこと¹⁶⁾、表面張力による球状化が十分に進行するまで凝固しないことなどが挙げられる。

3.1.3 粉末の粒度分布

Fig. 3 に粒度分布を正規確率紙にプロットした結果を示す。粒度分布は $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ 合金¹¹⁾、Al 合金¹²⁾ の場合と同様に対数正規分布になり、従来の Ar ガス噴霧法¹⁷⁾ に比べて粒度分布の広がり小さく LHC 法¹⁸⁾ (Liquid Helium Cooling) と同じ程度である。その平均粒径 (メディアン径) は約 100~150 μm であり、算術標準偏差は約 0.2 程度であつた。また、粒度分布は Si を含まないと微粒が増加する傾向を示した。粒度分布に影響を及ぼす因子としては噴霧・冷却媒体の周速度、ノズル径、噴射圧、噴射温度などの噴霧における操作変数及び冷却媒体の冷却能あるいは溶融金属の表面張力等の物性が考えられる。Fe-2.79C-5.06Si 合金に対して平均粒径 (メディアン径) $d(\mu\text{m})$ と噴霧・冷却液体周速度 $V(\text{m/s})$ との間には次のような関係が実験的に求められた。

$$d = 6.7 \times 10^3 V^{-1.07} \dots\dots\dots (1)$$

この場合も他の合金¹¹⁾¹²⁾ と同様に平均粒径は周速度のはば -1.0~-1.2 乗に比例した関係となつた。

3.2 生成相とその組織

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 $\text{CoK}\alpha$ 特性X線を使つてX線回折を行い、生成相を同定した結果を Fig. 4 に示す。また、Fig. 4 には COHEN らによるスプラット冷却の結果³⁾ も併記した。

3.2.1 α' (マルテンサイト)

C 量を約 1% として Si を変化させた場合、5% Si ま

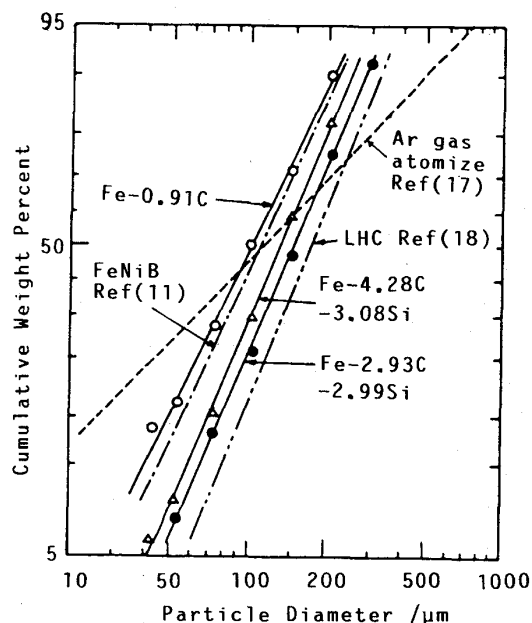
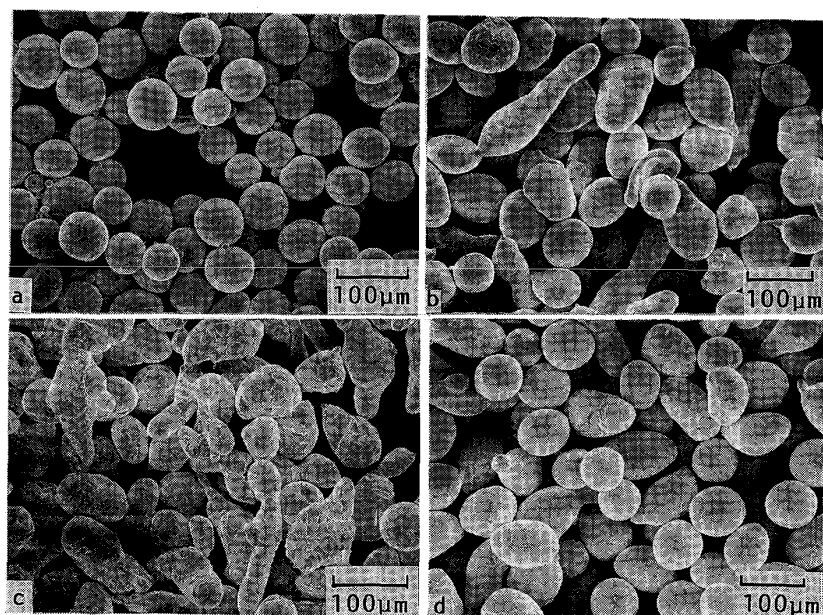


Fig. 3. Particle size distribution plotted on normal probability chart.



- a: Fe-2.99C Water-atomized
- b: Fe-2.93C-2.99Si Water-atomized
- c: Fe-2.61C-7.15Si Water-atomized
- d: Fe-2.79C-5.06Si Liquid-paraffin-atomized

Photo. 1. SEM micrographs of atomized particles ($74 \mu\text{m} > d > 53 \mu\text{m}$).

での試料ではデンドライト組織と同時に微細な針状の組織が重なって観察された。その一例を Photo. 2 に示す。X線回折によるとこの試料にはわずかな γ 相の回折線と正方晶構造を持つ相の回折線が認められた。このことから、初晶 γ 相がデンドライト状に晶出し、その冷却中に正方晶 α' に変態したものと推定される。この α' の回折線はブロードであるため正確な格子定数の決定は困難であるが、Fe-0.91C-2.94Si 合金粉末での $a=0.2855$ nm, c 軸と a 軸の比は 1.037 であり、ROBERTS によつてまとめられた通常の Fe-C の二元系の結果¹⁹⁾と比較すると C の固溶量が 0.85% のマルテンサイトに対応し、ほぼ通常の α' が生じたものと考えられる。また、Si による軸比及び格子定数への影響はほとんど認められなかった。Fe-0.91C-2.94Si (53~74 μm) の DSC 曲線では高温の 760 K 付近で小さな発熱ピークが見られその発熱量は 10 J/g 程度で X 線回折結果からこの反応がフェライトとセメンタイトへの分解によつて生じたことがわかった。

一方、スプラット冷却された Fe-1.12 mass% C 二元合金では 50% の γ 相と α' が観察され³⁾、本実験に比べて γ 相が多く α' が少ない結果となつている。この理由の一つとしてスプラット冷却の方が冷却が速く C 固溶量が高くて γ 相を安定化させたとも考えることができる。

3.2.2 δ (フェライト)

C 量を約 1% を含む合金において δ 相安定型の元素である Si が 4% を越えると、平衡状態図²⁰⁾において

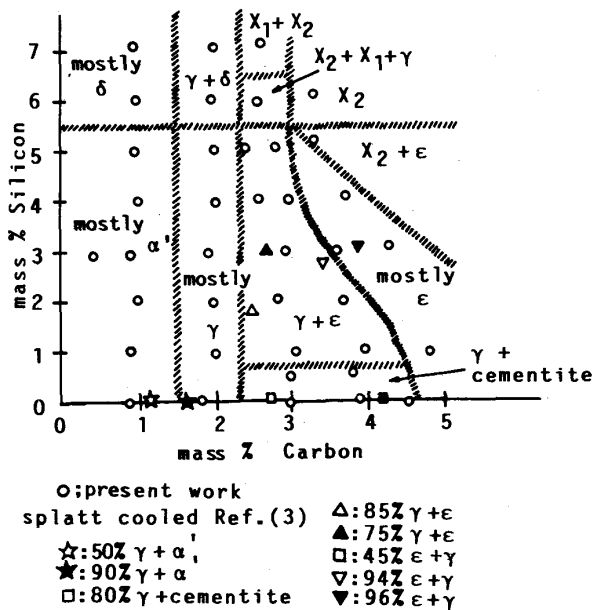


Fig. 4. Chemical compositions and classification of quenched-in phases.

は δ 相が初晶として晶出するようになる。しかし、本実験では Si が 6.04% までは正方晶 α' のブロードな回折線が主体であるが Si が 6.04% を越えると正方晶 α' の回折線は急激に弱くなり、代わつて鋭い bcc(δ 相)の回折線が優勢になつた。また、7.10% Si ではほぼ δ 相単相になつた。Photo. 3 に Fe-0.96C-7.10Si 合金における代表的な δ 相の組織を示す。Photo. 2 に示した初晶としての γ 相デンドライトにくらべコントラストのはつきりした組織が観察された。C および Si の δ 相への平衡分配係数がおのおの 0.13~0.25 および 0.6~0.8 であることを考えると恐らく δ 相デンドライト樹間には γ よりも C が濃化し、ミクロ偏析の程度が大きくなったものと考えられる。EPMA では組織が微細すぎてミクロ偏析について明瞭な情報は得られなかった。

δ 相のデンドライト間隔は Photo. 2 の γ 相のデンドライト間隔よりも小さい。Fe-C 二元系合金において鈴木ら²¹⁾は、 δ と γ 相のデンドライト間隔について一次デンドライトでは γ 相の方が小さく、二次では差が認められなかったと報告しているが本実験の結果とは異なる

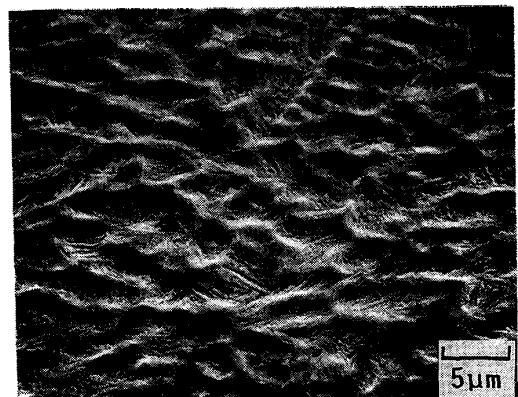


Photo. 2. Martensite in Fe-0.91C-2.94Si with primary dendritic austenite trace (SEM).

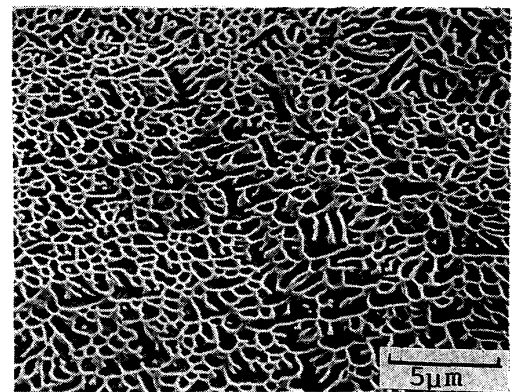


Photo. 3. Ferrite dendrite in Fe-0.96C-7.10Si (SEM).

ようである。

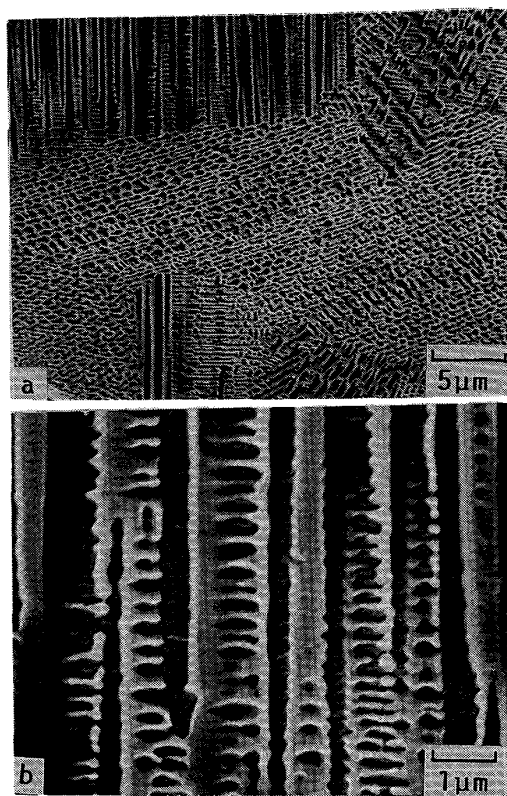
3・2・3 γ (オーステナイト)

X線回折によると γ 相安定型の元素であるCを約2%を含む合金で5.07%Siまでの合金ではほぼ γ 単相になる。 α' がほとんど見られなくなるのは、 γ 中のC固溶量が1%Cの場合と比べて高く、 γ が安定化され M_s 点が冷却水温度以下になったためと思われる。

Siが6.05%以上になると、 δ 相も生じ始める。また、わずかに α' が γ 相とともに現れる。この α' は γ 中のSiの固溶量の増加にともない M_s 点が冷却水温度以上に上昇したことによって生成した可能性がある。Photo. 4(a)にFe-2.83C-2.01Siに見られる代表的な γ 組織のSEM写真を示す。組織は典型的なデンドライトであった。(a)の図の左上には特徴のある組織が見られた。その部分の拡大を(b)に示す。1次デンドライトと2次デンドライトと考えられる組織が観察される。この領域における1次デンドライトアームの間隔は約1 μm であり、2次デンドライトアーム間隔は約0.35 μm であった。従来の冷却速度の遅い領域での岡本らのFe-C 2元系の実験²²⁾から得られた1次および2次デンドライトアーム間隔と冷却速度の関係をおおの外挿して別個に冷却速度を推定すると、1次アームから推定した冷却速度($2.2 \times 10^5 \text{ K/s}$)よりも2次デンドライトアーム間隔から推定した冷却速度($2.0 \times 10^7 \text{ K/s}$)の方が2桁以上速くなる。この差は従来のデータを外挿したことによって生じたものである。さらに、2次デンドライトアーム間隔から推定した冷却速度は伝熱解析によって推定される値 $10^3 \sim 10^5 \text{ K/s}$ と比べても大きすぎる。このことは急速凝固における冷却速度の推定法として現在最も一般的に行われている従来のデンドライトアーム間隔と冷却速度の関係を外挿する方法が場合によっては適切でないことを示唆しているものと考えられる。

約2%のCを含む合金でSiを変化させ、得られた粒子をDSCで熱分析した結果をFig. 5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 γ 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た。セメンタイトにはSiが固溶しないとの報告²³⁾もあるのでセメンタイトの析出がSiの拡散によって律速されることも一つの理由であろう。

Si4~5%付近で発熱量が最大となることについては次のようなことが考えられる。(1)Siが4~5%を越えると後述するように γ 以外の ϵ , X_1 , X_2 相などが晶出し、



a: Primary and secondary dendrite of austenite

b: Enlargement of upper left region in a

Photo. 4. Austenite dendrite in Fe-2.83C-2.01Si (SEM).

発熱に寄与する γ の絶対量が減少する。(2)直接的な証拠は現在のところないが、過飽和 γ からセメンタイトとフェライトへの分解で生成するフェライト中に固溶するSi量が多いほど変態熱が高くなる。(3) γ の格子定数がSi4~5%まではSi濃度に対し有意の差を示さなかったことからCの γ 相への固溶量はほぼ変わらないと推定される。しかし、Siが増加することによって、平衡状態図²⁰⁾では γ 相へのCの固溶量が減少する。したがって、急冷状態で γ へのCの固溶量がほぼ等しくてもSi量の増加と共に平衡状態からのずれ(つまり、Cの γ 相への過飽和度)が大きくなっていると考えることができる。

3・2・4 ϵ 相

約3%C合金になると数種類の生成相が観察されるようになった。Siを含まない場合は γ とセメンタイトが常温で得られた。黒鉛安定化元素であるSiを含まないためにセメンタイトが晶出したのか、あるいは凝固時に生成した過飽和 γ あるいは ϵ が続く冷却中にセメンタイトに分解した可能性もある。

Siが0.95%以上になると、このセメンタイトの回折線は見られなくなり、 γ と準安定である $\epsilon(\text{hcp})$ の2相

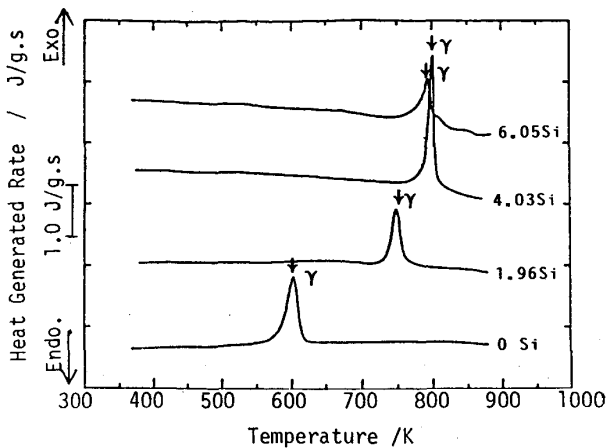


Fig. 5. Effect of Si content on the decomposition of austenite in Fe-2C-XSi particles.

混合組織になった。このように Si は ϵ 相を生成しやすくする元素であり, Fig. 4 に示すように COHEN 等の結果³⁾と定性的に一致する。Si が 5.98% 以上になると ϵ に代わって別の相が見られるようになった。

COHEN らによる Fe-(2.5-4.5)C-(1-3)Si のスプラット冷却された試料の結果は本実験の結果とよく似ているが Si を含まない場合には本実験ではセメンタイトが見られるのに対してスプラット材では $\epsilon + \gamma$ になっている。おそらく本実験の場合には冷却が遅くて凝固後の冷却途中でセメンタイトに分解したためであろうと思われる。

ϵ 相の C 固溶量は DUBOIS⁵⁾によると $\text{Fe}_6\text{C} \sim \text{Fe}_3\text{C}$ (3.45~6.67% C), 一方 COHEN ら³⁾によると 3.8~4.8% であると言われており, γ 相以上に C を固溶し固溶量にかなりの幅を持っている。本研究でも ϵ の格子定数は C, Si 量によって変化することから, C, Si の固溶量に幅があることを示しているものと思われる。

Photo. 5 に Fe-3.68C-1.98Si 合金で粒子径約 130 μm の粒子で見られた代表的な ϵ 相の SEM 写真を示す。多くの針状の組織が見られる。針状組織のアスペクト比が極めて大きく研磨面内で太さがほぼ一様であることから, これらは針状ではなく短冊状組織の 1 切断面であると考えられる。また, ϵ の表面にデンドライト状の組織がみられる。これは恐らく, 初晶として生成した ϵ の C の固溶量が γ より大きいため ϵ 相表面の C 濃度が低下することによって, その部分に γ が生成したものである。

Fig. 6 に約 4% C を含む合金で Si を変化した粒子における DSC 曲線を示す。1.98Si および 4.09Si では 450~550 K 付近に小さな発熱ピークが見られる, この

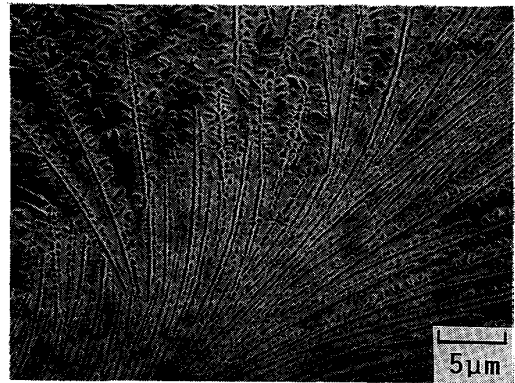


Photo. 5. Typical fine ϵ phase in a large particle of Fe-3.68C-1.98Si (SEM).

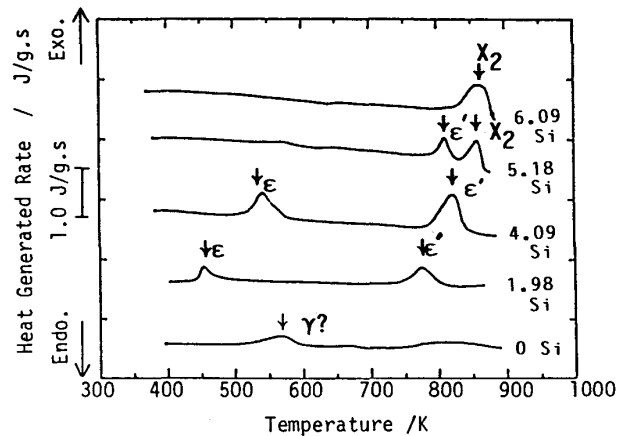


Fig. 6. Effect of Si content on the decomposition of ϵ and X_2 phase in Fe-4C-XSi particles.

反応後の試料を X 線回折した結果は COHEN ら³⁾が述べている ϵ 炭化物の回折線とは一致せず, SARE ら⁸⁾によって報告されている ϵ 相の $\epsilon' + \alpha'$ への分解によって生じた ϵ' の回折線とよく一致しており本実験の場合も恐らく低温の分解で ϵ' が生成したと思われる。(SARE らによると α' は COHEN らのいう α' ではなく, 極めて微細な α 相である。) また, ϵ' は約 800 K 付近で発熱反応を示し, フェライトとセメンタイトに分解した。このような低温と高温での二つの発熱反応が生じることは SARE らによってスプラット冷却された Fe-4.2C-1.9Si 合金でも報告されている⁸⁾。更に Si が 5.18% となると, DSC 曲線で見られる ϵ の ϵ' への分解発熱反応は小さくなり, 代わって 850 K 付近に新たな発熱ピークが見られるようになった。6.09% Si ではもはや ϵ' による発熱ピークは見られなくなり 850 K 付近のピークだけになる。これは 5.18% Si 以上では生成相として ϵ 相が減少し, 後述するような X_2 相がみられるようになったことと対応している。

3・2・5 X_1 , X_2 相

約 3% C 合金で Si を変化させた場合, Si が 5.98% になると ϵ 相の回折線が観察されなくなり, 現在までのところ構造が不明の X_1 , X_2 とわずかの γ が認められた. さらに 7.15% Si になると γ 相も見られなくなり, X_1 も少なくなつた. 代わつて $a=0.28019$ nm の格子定数を持つ bcc 相が現れた. この bcc 相は 1%, 2% C の高 Si 側で見られた bcc に比べて格子定数は約 2.0% も小さくまた Fe-8% Si 二元系での値よりも 1.5% も小さい. 従つて原子半径の大きい C を強制固溶した δ 相であるとは考えにくい.

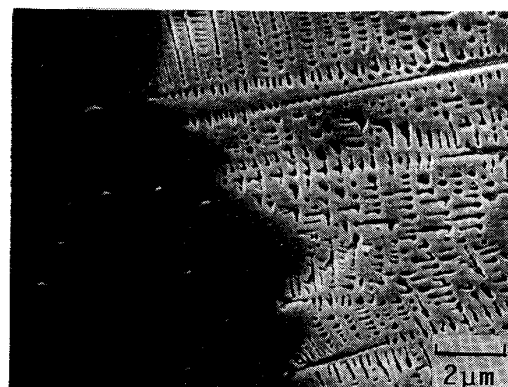
Fe-2.57C-5.98Si 合金の X_1 と X_2 相と考えられる相の面間隔を X 線回折によつて求めた結果を Table 1 に示す. Si が高いところでは DUBOIS ら⁵⁾ が同定した斜方晶 B 相, BASHEV ら⁹⁾ が述べた六方晶シリコ・カーバイドあるいは YEDNERAL ら⁷⁾ が報告した斜方晶 X 相などの存在が考えられるが X_1 , X_2 相はこれらのいずれとも異なつていようである. Photo. 6 に X_1 および X_2 相の SEM 組織を示す. Fe-2.57C-5.98Si 合金の 53~74 μm の粒度範囲にある粒子では X_1 相の X 線回折強度が最も強く, その時の組織は Photo. 6 の黒い部分のようなコントラストのない組織が大部分であつたことと, より大きい粒度範囲の粒子では X_2 相の X 線回折強度が最も強くその時 Photo. 6 のデンドライト状の組織が大部分であつたことから, 図中の黒い部分は X_1 相で, 一方デンドライト状の部分は X_2 相であろうと推定した.

X_1 相が生じた粒子の DSC 曲線は低温と高温の 2 段階で発熱反応を示し, 分解上の挙動が ϵ に極めて類似しているが X 線回折では全く異なつた回折線を示した.

一方, デンドライト状の X_2 相は形態的にもまた DSC 曲線による分解挙動も γ 相に類似している. さらに, ほとんど X_2 相からなると考えられる粒子の X 線回折では γ の (111) 回折線に相当する位置に最も強い回折線が生じるが, γ の (200) あるいは (211) に相当する位置には全く回折線が現れないことで γ と区別される. γ の (111) が最も密面であることから ϵ マルテンサイト (hcp) とも考えられたが他の回折線で一致するものはなく別の相であると推定された.

Table 1. Observed d values of unknown X_1 and X_2 in Fe-2.57C-6.09Si particles. (nm)

X_1	Intensity	X_2	Intensity
0.2052	Strong	0.2092	Strong
0.1890	Medium	0.1988	Medium
0.1257	Weak	0.1229	Weak



Left: Dark and uniform structure may be X_1 phase
Right: Dendrite structure may be X_2 phase

Photo. 6. X_1 and X_2 phases in Fe-2.57C-5.98Si particles (SEM).

3・3 生成相におよぼす冷却速度の影響

Fig. 7 に Fe-2.57C-5.98Si の水噴霧における異なつた粒子径を持つ粒子を DSC 分析した結果を示す. 粒子径によつて DSC 曲線が大きく異なり粒子径依存性を明瞭に示した. 粒径が 297~420 μm の範囲にある粒子の X 線回折からは強い X_2 の回折線と弱い X_1 の回折線が見られ, 逆に, 粒径が 53~74 μm の範囲にある粒子からは強い X_1 と弱い X_2 の回折線が認められた. すなわち微粒で冷却速度が速いところでは X_1 が, 粗粒で冷却速度が遅い場合には X_2 が多く生じたようである. Fig. 7 にはおのおののピークにおいてどのような生成相に対応した分解反応が生じたかを示した. 以上のような生成相の粒子径依存性はすべての組成の試料で明瞭に現れたのではなく α' 相, γ 相 (Si を含む場合) および ϵ (Si 3% 以上) 相が主な生成相である組成の時は有意の差として認められない程度であつた. これに対し X_1 相, X_2 相, Si を含まない γ 相および Si が 3% 以下の ϵ 相が主な生成相である組成の時は粒子径依存性が明瞭に認められた. 次にこのような粒子径依存性が認められた Fe-2.79C-5.06Si 合金を使つて, さらに詳しく冷却速度依存性を見るために冷却・噴霧液体として水及び冷却能の低い流動パラフィンでの噴射実験と周速度を変化させた場合の DSC 結果を Fig. 8 に示す. この例では粒子径が 105~149 μm の場合であるが 10% 塩化マグネシウム水溶液と水の場合には γ の強い回折線と ϵ の弱い回折線が認められた. ピークの発熱反応量はおのおの 84 J/g と 77 J/g で 10% 程度の差があつた. 流動パラフィンで周速度が 59 m/s になると γ , ϵ が減少し, X_2 相が増加して発熱反応量は 61 J/g になつた. さらに周速度が

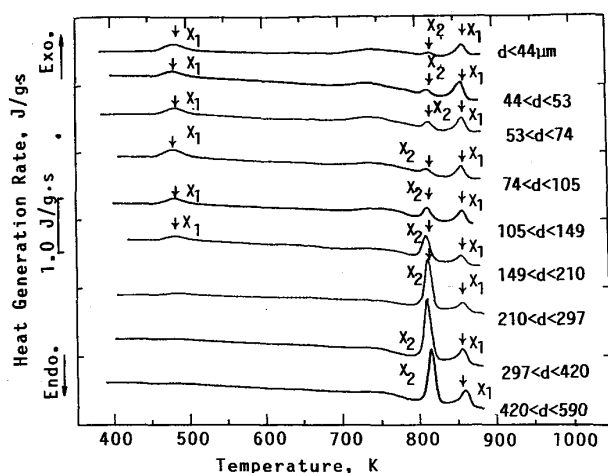


Fig. 7. Effect of particles size on DSC curves in Fe-2.57C-5.98Si particles.

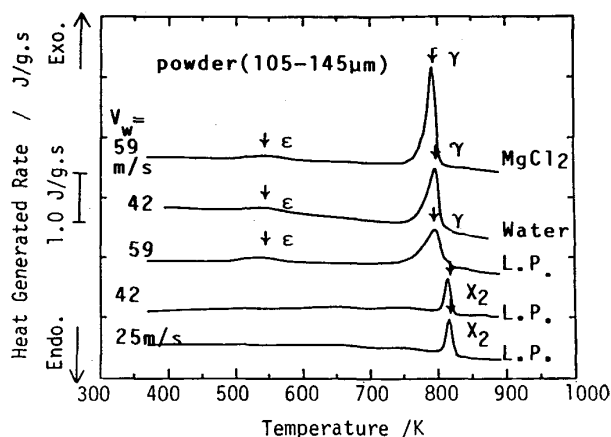


Fig. 8. Effect of cooling media and rotating fluid velocity on the phase formation and their decomposition in Fe-2.79C-5.06Si.

42 m/s になると急激に X_2 が増加し γ がほとんど消えた。これに伴い γ 分解による発熱ピークはなくなり X_2 の分解による発熱のみになり、その時の発熱量は 22 J/g になった。この組成の場合、冷却速度が遅いと X_2 が生成し、速くなると γ あるいは ϵ が生成した。

4. 結 言

(1) 粒子形状は Si を含まない場合にはほぼ球形であり、Si を含むとやや細長く伸びた形になった。(2) 粒子分布は対数正規分布になり、その算術標準偏差は約 0.2 で平均粒径は本実験の条件下では約 100~150 μm であった。(3) Si を含まない場合には酸素量が約 1500 ppm になる場合があり、酸化物として FeO 、 Fe_3O_4 が観察された。Si を 2% 程度含むと酸素量は急激に低下し 400 ppm 程度になった。(4) フェライト (δ 相)、セ

メントイト、 γ 、 α' などのほかに、準安定相の ϵ 、構造未知の X_1 、 X_2 等が急冷によつて得られた。これらは C および Si 濃度によつて敏感に生成相が異なつた。また、準安定相は冷却速度依存性を示した。(5) 急冷相の加熱時の分解挙動を DSC で調べた結果、 γ 相の分解において最大 84 J/g の大きな発熱反応を示し、 ϵ 相の場合には 450~550 K に小さなピークと 800 K 付近に大きな発熱反応を示してどのように分解するかが分かつた。

本研究を遂行するにあたり X 線回折にご協力いただいた大阪市立工業研究所大神田佳平氏、試料分析に便宜をはかつていただいた住友電工(株)澤田和夫氏および酸素分析をしていただいた大阪大学工学部大道徹太郎氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) E. MAURER and H. HOLTZHAUSEN: Stahl Eisen, **47** (1927), p. 1805, p. 1977
- 2) F. GREINER and T. KLINGENSTEIN: Giesserei-Ztg, **23** (1926), p. 680
- 3) R. C. RUHL and M. COHEN: Trans. AIME, **245** (1969), p. 251
- 4) P. H. SHINGU, K. KOBAYASHI, K. SHIMOMURA and R. OZAKI: Scr. Met., **8** (1974), p. 1317
- 5) J. M. DUBOIS and G. LECAER: Acta. Metall., **25** (1977), p. 609
- 6) P. G. BOSWELL and G. A. CHADWICK: J. Mater. Sci., **11** (1976), p. 2287
- 7) N. V. YEDNERAL, V. A. LYAISHEV and Yu. A. SKATOV: Phys. Met. Metallogr., **43** (1977) 2, p. 173
- 8) I. R. SARE: J. Mater. Sci., **16** (1981), p. 3470
- 9) V. F. BASEV: Phys. Met. Metallogr., **55** (1983) 2, p. 114
- 10) 三宅秀和, 岡田 明, 新宮秀夫, 尾崎良平: 鋳物, **57** (1985), p. 697
- 11) 大中逸雄, 福迫達一, 堤 浩章: 日本金属学会誌, **46** (1982), p. 1095
- 12) 山内 勇, 大中逸雄, 川元 暁, 福迫達一: 日本金属学会誌, **47** (1982), p. 1016
- 13) 大中逸雄, 福迫達一, 大道徹太郎: 日本金属学会誌, **45** (1981), p. 751
- 14) R. V. RAMAN, A. N. PATEL and R. S. CARBONARA: Proc. MPIF/AMPI, National Powder Met. Conf., Montreal, Canada (1982)
- 15) 遠藤一哉, 森岡恭昭, 伊藤俊治: 日本金属学会誌, **40** (1976), p. 256
- 16) R. E. CUNNINGHAM, L. F. RAKESTRAW and S. A. DUNN: AIChE Symposium Series No. 180, **74** (1978), p. 20
- 17) A. LAWLEY: J. Met., **35** (1981), p. 13
- 18) 加藤哲男, 草加勝司, 洞田 亮, 市川二郎: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 719
- 19) C. S. ROBERTS: Trans. AIME, **197** (1953), p. 203
- 20) HANEMANN and H. JASSI: Giesserei, **25** (1938), p. 293
- 21) 鈴木 章, 鈴木 武, 長岡 豊, 岩田至弘: 日本金属学会誌, **32** (1968), p. 1301
- 22) 茨木正雄, 岡本 平, 松本弘司: 日本金属学会誌, **32** (1968), p. 396
- 23) A. KAGAWA and T. OKAMOTO: Met. Sci., **11** (1977), p. 471