超急冷 Fe-Cr-C 合金薄帯中の Cr_7C_3 型炭化物の成長*

石原 襄** 小川 敏夫*** 内田 哲郎***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 12 (1990), pp. 1314-1319

Growth of Cr_7C_3 Carbide Particles in Rapidly Quenched Fe-Cr-C Alloy Thin Film*

Joo Ishihara**, Toshio Ogawa*** and Teturo Uchida***

The growth characteristics of the Cr_7C_3 type carbide in austenite containing various chromium contents have been investigated in the ranges of 1173 to 1473 K and 0.6-12 ks. The specimens for this investigation were made by the rapid quenching method which is used for making amorphous metals and a highly super-saturated solid solution was obtained. The observed coarsening rate of the Cr_7C_3 type carbide, however, is much higher than the theoretical rate expected from the mechanism of Ostwald ripening. This disagreement has been interpreted as being caused by precipitation from the highly supersaturated solid solution which is induced by the rapid quenching method. In proportion as the chromium concentration increases, the growth rate of the Cr_7C_3 type carbide became slower. This tendency was thought to be in good agreement with the theory of Ostwald ripening.

(Received July 23, 1990)

Keywords: rapidly quenched metals, Ostwald ripening, carbide dispersion technique, Cr_7C_3 carbide, growth rate of carbide, roll production method, fine surface roll, effect of chromium content

I. 緒 言

IC のリードフレーム等の電子部品用材料は微細な加工を施されて使用される事が多く、要求される寸法精度も高い。これらの素材は冷間圧延帯材として供給されるので、圧延面の性状に対する要求も高度である⁽¹⁾。この要求に応じるためには使用中の圧延ロールの面精度が良好な状態で保持されている必要がある。ロール面精度の劣化進行速度に影響する要因としてはロール基地の硬さおよび炭化物分布が重要な因子である⁽²⁾。そこでロールを製造する場合にはロール中の炭化物分布を最適なものとするために、その分布を自由に調節できることが望ましい。調節する手段としてはまず鋼中に微細な炭化物を析出させておき、これをオストワルド成長させる方法が考えられる。

Wey⁽³⁾は鋼中の VC, Cr_7C_3 , NbC, Mo_6C , のオストワルド成長⁽⁴⁾について記している。しかし Cr_7C_3 型炭化物中の Cr 濃度の差異がその成長におよぼす影響については述べていない。Fig. 1 の Fe-Cr 系等温図⁽⁵⁾によれば γ 相と M_7C_3 の共存する成分範囲は広く、したがって (Cr, Fe) $_7\text{C}_3$ 型炭化物中の Cr 濃度も約 1 mass% から 8 mass% までの範囲に広がっている。したがって、ひとくちに (Cr, Fe) $_7\text{C}_3$ 型炭化物といっても、鋼中におけるそ

の化学成分はさまざまであると考えなければならない。周知のごとく (Cr, Fe) $_7\text{C}_3$ 型炭化物はロール材中で最も重要な炭化物であり、その成長速度と Cr 濃度との関係を明らかにすることが、ロール中の炭化物分布を調節する上で重要である。

そこで本研究では上記の関係を調査した結果について述べる。

II. 実験方法

1. 試料

供試料としては Fig. 1 に示した Fe-Cr-C 系等温状態図⁽⁵⁾を参考にし、 Cr_7C_3 型炭化物中の Cr 濃度の異なった 3 種の化学成分を設定した。また炭素量はいずれも 3 % を目標とした。各試料の化学組成を Table 1 に示す。これらの試料の原料としては純度 99.9 mass% 以上の Fe, Cr, Si, Mn, 黒鉛, を用いた。上記を用いた母合金の製法はアルゴン雰囲気中でアルミナるつばを使用して 500 g ずつ高周波誘導加熱溶解した。

2. 試片の調整

前記の母合金を非晶質合金製造にしばしば用いる双ロール式溶湯急冷装置⁽⁶⁾を用いて熔融状態から急冷した。

* 1984年10月日本金属学会秋期大会に発表

** (株)日立製作所日立茨城工業専門学院 (Hitachi Technical College, Hitachi, Ltd., Ibaraki)

*** (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Ibaraki)

Fig. 1 Isothermal section diagram of the Fe-C-Cr system at room temperature. Points correspond to the composition of specimens.

Table 1 Chemical composition of specimens (in mass%).

No.	C	Cr	Si	Mn	Fe
1	3.02	14.07	0.31	0.32	Bal.
2	3.01	18.01	0.33	0.31	Bal.
3	3.02	20.05	0.31	0.31	Bal.

Fig. 2 にその原理を示したが、急冷試料の作成条件は以下に記す通りである。すなわち冷却用ロール材質は工具鋼 (SKD-61) 製でその直径は 120 mm のものを用い、ロール同士の押し付け全圧力は 9.8 kN、回転速度は 4.17 s^{-1} である。また溶湯噴出に用いたノズルの材質は Al_2O_3 製で、その先端の開口部は $0.5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ である。次いで高周

Fig. 2 Schematic diagram of the rapid quenching apparatus.

波誘導加熱によって 1773 K に加熱した溶湯をアルゴンガス圧によって開口部から噴出し、溶湯を直接圧延することにより、超急冷状態を実現した。得られた試料は厚さ 30 μm 、幅 6 mm の薄帯である。これを約 34 kPa のアルゴンガスとともに石英カプセル中に封入し、1173~1473 K の各温度で 0.6~12 ks 間加熱し、カプセルを水中で割りながら焼入れて炭化物分布測定用の試片とした。各試料につき 15 枚ずつの組織写真を撮影して面積計で炭化物粒子の平均断面積の変化を解析した。また基地中および炭化物中の Cr 濃度の測定には日立製 EPMA を用いた。加速電圧 20 kV、試料電流 0.03 μA 、分光結晶 LiF を用いた。

Ⅲ. 結果および考察

1. 炭化物粒成長

Fig. 3 に溶湯急冷状態およびその後 1473 K に加熱した

Fig. 3 Microstructure of 20%Cr, 3%C steel.
 (a) As quenched from 1773 K, taken by SEM.
 (b) Quenched from 1773 K and tempered at 1473 K for 0.6 ks.
 (c) Quenched from 1773 K and tempered at 1473 K for 12 ks.

試料の炭化物分布例を示した。図中(a)で示す溶湯急冷状態での炭化物直径は $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であり、腐食後の明確化が難しかった。本法による試料の冷却速度はおよそ $10^7\ \text{K/s}^{(7)}$ 程度であり、溶鋼の組成によっては非晶質化も可能な超高速冷却である。したがって得られた試料の凝固途上での炭化物の析出量はごくわずかで、基地中に過大に過飽和な Cr および炭素を含む試料となったと考えられる。そのため炭化物と基地との腐食電位差も少なく、腐食による明確化が困難であった。図中(b)で示す試料はわずか 600 s 間、1473 K で加熱したものであるが、 Cr_7C_3 型炭化物は急速に成長し、大きなものは直径 $1\ \mu\text{m}$ 程度に達している。図中(c)で示す試料は同様に 12 ks 加熱したものであるが、(b)の場合に存在した小型の Cr_7C_3 型炭化物は消失し、大型の Cr_7C_3 型炭化物はより大きく成長していることがわかる。

なお 1173, 1273, 1373 K で加熱した場合も炭化物成長速度の差はあったが、その傾向は 1473 K 加熱の場合と全く類似であり、さらに組成の異なった他の試料についても全く類似した傾向であった。1373 K で 0.6~12 ks 加熱した時の試料 No. 1 (3.0C~14Cr) 中の Cr_7C_3 型炭化物の平均アスペクト比(長径/短径)の変化を Fig. 4 に示した。この図で明らかなように加熱時間が短いものは細長い形状だったものが長時間加熱により球状化が進んでいる。また球状化の進行は加熱の初期に速く進む、その後はゆっくり進むことがわかった。

次に 1473 K で 0.6~12 ks 加熱した時の各試料中の Cr_7C_3 型炭化物の平均アスペクト比の変化を Fig. 5 に示した。加熱温度が Fig. 4 の場合より高いため、拡散速度が速くなり、加熱の初期に球状化が急速に進行することが分かった。すなわち各試料とも加熱時間が 2.4 ks になると炭化物のアスペクト比はほぼ最低値に達し、その後の長時間加熱によってもアスペクト比はあまり変わらないことが明らかになった。加熱時間を 7.2 ks に固定した場合の各加熱温度でのアスペクト比を各試料で比較したものを

Fig. 4 Relations between aspect ratio and heating time.

Fig. 5 Comparison of aspect ratios among three specimens at each heating time.

Fig. 6 に示した。この場合保持温度が高い場合程、わずかにアスペクト比は小さいが、試料間の差はほとんどなかった。以上の様にアスペクト比の変化は加熱時間 7.2 ks を過ぎると非常にゆるやかになるが、炭化物の平均断面積は加熱時間とともに明確に増加していた。1373 K に 0.6~12 ks 加熱した場合の試料 No. 1 の炭化物断面積の増加を Fig. 7 に示した。図中に Wey⁽³⁾らの等しい加熱温度のデータを併記した。これと比較すると試料の組成は異なるが、本実験の場合の炭化物の成長が非常に急速であることが分かる。また 1473 K で 0.6~12 ks 加熱した場合の各試料の炭化物断面積の増加を Fig. 8 に示した。Fig. 7 の場合より加熱温度が高いため、炭化物の成長量は多いが、ここで注目すべきことは炭化物断面積の増加速度は試料の Cr 濃度が高い程小さいことである。加熱時間を 7.2 ks に固定した場合の各加熱温度での炭化物の成長量の差を Fig. 9 に示した。試料の Cr 濃度の差異による炭化物成長量の差異は、加熱温度が高い場合に大幅になっていた。

Fig. 6 Relations between heating temperature and aspect ratio of carbide grain.

Fig. 7 Relations between heating time and carbide particle size.

Fig. 8 Comparison of grain growth in each specimen.

Fig. 9 Relation between heating temperature and carbide grain growth in each specimen.

2. 解析

基質相に囲まれた分散粒子が界面エネルギーを駆動力として成長する現象はオストワルド成長と呼ばれ、3乗則によって式(1)のように記述される⁽⁴⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾.

$$(\bar{r})^3 - (\bar{r}_0)^3 = kt \quad (1)$$

上式中の速度定数 k は式(2)のように近似される⁽³⁾.

$$k = \frac{8(a+b)\sigma V^\theta D_M^\gamma}{9aRT(K_M-1)^2(X_M^\gamma)} \quad (2)$$

ただし, $\bar{r}$ は成長後の炭化物の平均半径 [m]

$\bar{r}_0$ は初期の炭化物の平均半径 [m]

a, b は炭化物中の金属と炭素の原子比率 [—]

σ は炭化物と基地の界面エネルギー [J/m²]

V^θ は炭化物のモル容積 [m³/mol]

D_M^γ は基地中の炭化物形成元素の拡散係数

[m²/s]

X_M^γ は基地中の炭化物形成元素の原子分率 [—]

K_M は Cr の基地と炭化物への分配率 [—]

T は拡散温度 [K]

t は拡散時間 [s] である.

本研究における実験値(Fig. 8)を式(1)に応じて整理するため、粒子半径を次のように近似算出した。すなわち本実験における炭化物粒子はアスペクト比が1.5以上で正しい球状ではないが、この平均断面積を円の面積として平均半径を算出した。これを式(1)に準じて整理すると Fig. 10 となり、3乗則がほぼ当てはまると考えられる。これから式(1)により求められた速度定数 k の値を Table 2

Fig. 10 Relations between cube of average particle radius of Cr_7C_3 carbides and heating time.

Table 2 Growth rate constant k calculated from eq. (1).

No.	Specimen	k ($10^{-5} \mu\text{m}^3/\text{s}$)
1	3C-14Cr	8.68
2	3C-18Cr	4.89
3	3C-20Cr	3.97

に示す。速度定数は試料の Cr 濃度が高い程小さな値を示していることがわかった。一方 1473 K, 12 ks 加熱後の各組織中の Cr 濃度を Table 3 に示す。これにより, $K_M = u_M^{\text{Carbide}}/u_M^{\gamma}$ を用いて K_M の値を求めた。ただし u_M^{Carbide} は炭化物中の Cr の濃度で u_M^{γ} は γ 相中の Cr の濃度を示す。そして σ はフェライトセメンタイト界面エネルギー⁽¹⁰⁾を代用して 0.7 J/m^2 , V^θ は Cr_7C_3 の格子定数⁽³⁾から $5.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ を用いた。また $D_{\text{Cr}}^{\gamma} = 10.8 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ $e^{(-292.74 \text{ kJ/mol})/RT}$ より⁽¹¹⁾ 1473 K の D_M^{γ} は $4.83 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いた。これらの数値を式(2)に代入し、速度定数 k を求めたものを Table 4 に示す。Table 2 の場合と同様に Cr 濃度の高い試料の速度定数値が小さい。Table 2 および 4 の値を Wey⁽³⁾らの求めた図中に打点したものを Fig. 11 に示す。Table 4 の値を打点した位置は Wey らの結果の延長線上よりわずかに高い位置にある。この主因は両者の試料中のクロムと炭素の量比の差によるものと考えられる。すなわち Wey らの試料は基地中の Cr 濃度が筆者らの用いた試料より高いため k の値が低くなっていると考えられる。一方 Table 2 の値を打点した位置はこれらよりさらに高い位置にある。Table 2 の値は炭化物粒子直径から求めた値であるが、Wey⁽³⁾らによると焼入れによって基地が過飽和固溶体になっている場合は粒子の成長が速く、基地中の固溶量が平衡に達した時から成長は遅くなるといっている。本研究における加熱時間は最長で 12 ks と短いため、過飽和固溶体からの析出過程が測定点に含まれていると考えれば速度定数が大きいことが納得できる。また Wey らの試料は 1573-1423 K の固体を急冷したものであるが、本研究では 1773 K の溶湯を直接急冷した試料を用いたので、過飽和度も大きく、基地中に導入された格子欠陥の量も多いと考えられる。したがって析出速度も速くなったと考えられる。Table 3 の値を用いて式(2)によ

Table 3 Chromium content of each phase, (at%)*.

No.	Specimen	γ -phase	Carbide-phase
1	3C-14Cr	0.103	0.365
2	3C-18Cr	0.141	0.495
3	3C-20Cr	0.162	0.562

* The contents were confirmed by EPMA.

Table 4 Growth rate constant k calculated from eq. (2)

No.	Specimen	k ($10^{-5} \mu\text{m}^3/\text{s}$)
1	3C-14Cr	3.16
2	3C-18Cr	2.31
3	3C-20Cr	2.00

Fig. 11 Arrhenius plot of growth rate constant of Cr_7C_3 carbides against heating time.

って k の値を算出した場合に、試料の Cr 濃度が高い程速度定数 k が小さな値になることは式(2)に代入する x_M^{γ} の値を考えれば明らかである。すなわち本研究の場合の試料間の差は式(2)の分母側に代入する γ 相中の Cr 濃度の差によって発生する。このことは γ 相中の Cr によって炭素の拡散が抑制される現象と一致する。そして Table 2 で得られた実験結果と傾向で一致している。

IV. 結 論

溶湯急冷された Cr 鋼を 1173~1473 K で加熱した際の Cr_7C_3 型炭化物粒成長について検討し、次の結果を得た。

(1) 試料中の Cr 濃度が高い程, Cr_7C_3 型炭化物の成長速度は遅くなる。

(2) 加熱時間 12 ks 間以内の炭化物粒成長速度は、オストワルド成長機構で期待される成長速度より格段に速い。この主因は溶湯急冷試料中の溶質の過飽和度が大きく、また導入された格子欠陥の量も多いため析出が促進されるためと考えられる。

(3) Cr_7C_3 型炭化物の成長に伴うアスペクト比の変化は加熱初期に急速に進むが、アスペクト比が 1.6 程度まで球状化するとその後の変化速度は非常にゆっくりとなる。

終りに臨み本論文の投稿に関し種々御援助いただいた日立工業専門学院総務部長 竹内繁雄氏並びに鈴木光一助教授に深謝致します。

文 献

- (1) 五十嵐 廉: 日本金属学会会報, **28**(1989), 63.
- (2) 益子美明: 日本金属学会会報, **1**(1962), 400.
- (3) M. Y. Wey, T. Sakuma and T. Nishizawa: Trans. JIM, **22**(1981), 733.
- (4) C. Wagner: Z. Elektrochem., **65**(1961), 581.
- (5) 西沢泰二, 佐藤知雄, 本田 裕: 鉄と鋼, **42**(1956), 1118.
- (6) 石原 襄, 生田 勲: 日本金属学会誌, **46**(1982), 94.
- (7) 増本 健, 深道和明: アモルファス合金, アグネ社, (1981).
- (8) G. W. Greenwood: Acta Metall., **4**(1956), 243.
- (9) I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: J. Phys. Chem. Solids, **19**(1961), 35.
- (10) J. J. Kramer, G. M. Pound and R. F. Mehl: Acta Metall., **6**(1958), 763.
- (11) A. W. Bowen and G. M. Leak: Metall. Trans., **1**(1970), 1695.