クロムの硫酸溶液中での耐食性に及ぼす表面窒化の影響

田口正美* 栗原二郎*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 2 (1991), pp. 204-210

Effect of Surface Nitriding on Corrosion Resistance of Chromium in Sulfuric Acid Solution

Masami Taguchi* and Jiro Kurihara*

The nitriding behavior of chromium in nitrogen gas at 773-1473 K and the corrosion resistance of the nitriding products in sulfuric acid solution have been investigated. The main results obtained are summarized as follows.

(1) Nitriding of chromium starts at about 873 K and the surface product was the mixture of α -Cr and Cr_2N . The product changed to the mixture of Cr_2N and CrN at 973-1273 K. It transformed into the single phase, Cr_2N by the dissociation reaction of CrN above 1323 K.

(2) Chromium loses the ability of self-passivation by nitriding. However, surface products at 973-1273 K showed good corrosion resistance which was comparable with passivation films. The products also dissolved as $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ions at potential higher than 1.0 V vs. Ag/AgCl.

(3) The mixture of α -Cr and Cr_2N , and the single phase of Cr_2N were rapidly attacked in $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H_2SO_4 at 373 K. On the other hand, the mixture of Cr_2N and CrN, which contained 33 at% nitrogen or more, showed improved corrosion resistance. This means that the single phase of CrN should have high corrosion resistance.

(4) Cyclic voltammetry showed chromium nitride dissolved mostly as Cr^{2+} ions. It was presumed that Cr^{2+} ions were then oxidized to Cr^{3+} ions on the catalytic platinum surface.

(Received September 17, 1990)

Keywords: nitriding, chromium, corrosion resistance, sulfuric acid, nitriding products, dissolved ionic species

I. 緒 言

チタンやステンレス鋼が耐食材料としてその特性を発揮するのは、酸化剤により容易に不働態化することに起因する。従って、酸化剤が十分に存在しない塩酸や硫酸などの非酸化性溶液中においては、激しい腐食を引き起こすことがある。このような腐食を防止するには、一般に酸素の吹き込みや酸化性イオンの添加により溶液に酸化力を付与する方法がとられているが、近年、材料自体の表面を改質し、耐食性の改善をはかることが検討されている。そのような例として、高橋らは、高温窒化法によりチタン表面を窒化物層に改質し、沸騰硫酸ならびに塩酸中で耐食性を改善した結果を報告している⁽¹⁾。また、著者らも、水素化チタンから合成した各種組成窒化チタン粉末の沸騰硫酸溶液中での腐食挙動を調査し、窒素含有率 40 at% 以上の組成では腐食がほとんど進行しないことを明らかにした⁽²⁾。しかしながら、極めて興味深い問題であるにもかかわらず、チタン以外の金属や合金についてこの種の研究を行った例は少ない。

本研究では、遷移金属系窒化物の化学的安定性を検討する立場から、試料としてステンレス鋼の重要な構成金属であるクロムを選定し、非酸化性溶液中での耐食性に及ぼす表面窒化の影響を調査することにした。すなわち、板状電解クロムと高純度クロム粉末を準備し、初めにクロムの窒化挙動を調査した。その後、生成したクロム窒化物についてアノード分極曲線の測定ならびに 373 K, $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 沸騰硫酸による加速的腐食試験を実施し、その耐食性を評価した。また、腐食の際の溶出イオン種について、サイクリックボルタノメトリーによる同定を試みたので、併せて報告する。

II. 実験方法

1. 試料および窒化方法

試料は、板状電解クロムおよび粒径 $(105 \sim 212) \times 10^{-6} \text{ m}$ の高純度クロム粉末であり、その化学成分を **Table 1** に示した。

板状クロムは、厚さ約 $2 \times 10^{-3} \text{ m}$ 、一辺約 $15 \times 10^{-3} \text{ m}$ の方形に加工した後、表面を耐水研磨紙にて 1000 番まで

* 秋田大学鉱山学部物質工学科 (Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, Mining College, Akita University, Akita)

Table 1 Chemical composition of specimens (wt %).
Plate

Cr	Si	C	P	S	Fe
99.34	0.002	0.004	0.001	0.028	0.13
Al	Pb	Cu	H	O	N
0.002	0.001	0.0004	0.008	0.45	0.024

Powder

Cr	Si	C	P	S	Fe
99.94	0.018	0.006	0.0001	0.0001	0.006
Al	Pb	Cu	H	O	N
0.002	0.0002	0.0002	0.0002	0.015	0.011

研磨し、アセトンで超音波洗浄を施した。その後、円筒状の石英ホルダーに設置し、これを内径 30×10^{-3} m の横型石英反応管の所定の位置に装入し、窒素ガス中にて 773~1473 K の各温度で 57.6 ks 窒化した。

窒化は次のような手順で行った。すなわち、石英反応管内を真空排気と窒素ガスの導入を繰り返して洗浄した後、あらかじめ目的温度に昇温してある電気炉を移動して、試料を加熱反応せしめた。ここで、窒素ガスには市販の高純度窒素(純度99.9995%)を使用し、流量を 3.33×10^{-6} m³·s⁻¹ 一定とした。また、石英ホルダーの両端には、酸素ゲッターとして、削り状チタンを充填した。反応終了後、電気炉を移動し、試料は窒素ガス雰囲気のまま室温まで空冷した。

窒化生成物については、X 線回折による化合物の同定を行うとともに、SEM による表面観察を実施した。

クロム粉末の場合には、アルミナボートに約 5×10^{-3} kg を秤量し、板状クロムと同様の手順で窒化した。また、窒化生成物については、粉碎した後、原子吸光法によりクロムを、ケルダール法により窒素を分析し、その平均化学組成を決定した。

2. アノード分極曲線の測定

板状クロムならびにそれを 773~1473 K の各温度で 57.6 ks 窒化した試料については、アノード分極曲線を測定するため、フラッグ状電極とした。すなわち、ガラス管で保護した導線を導電性樹脂およびエポキシ系樹脂により固定した後、 100×10^{-6} m² の反応面を残してシリコン系樹脂で被覆した。

分極曲線の測定は、313 K、脱気 1 kmol·m⁻³ 硫酸中に試料を 1.8 ks 浸漬し、電位がほぼ安定したところで開始した。測定には定電位法を用い、電位を -0.8 V 付近から +1.2 V まで段階的に上昇させ、各電位で 120 s 保持した後の電流値を読み取った。なお、対極には白金電極を、参照電極には室温の銀・塩化銀電極を使用した。

3. 沸騰硫酸腐食試験

各温度で生成したクロム窒化物の耐食性を評価するため、クロム粉末ならびにその窒化物を $(74 \sim 105) \times 10^{-6}$ m に整粒し、 0.2×10^{-3} kg を試料として 373 K、沸騰 1 kmol·m⁻³ 硫酸による加速的腐食試験を行った。

試験では、水冷コンデンサー付きのセル内に満たした 500×10^{-6} m³ の腐食液が 373 K に達した時点で試料の浸漬を行い、白金電極により溶液の酸化還元電位を測定するとともに、一定時間毎に腐食液を採取し、原子吸光法により溶出したクロムの定量分析を実施した。また、試験終了後、溶液を口別し、腐食残渣の X 線回折を行った。

4. サイクリックボルタンメトリー

腐食液中の溶出イオン種を同定するため、白金回転電極を用いたサイクリックボルタンメトリーを行った。すなわち、1 kmol·m⁻³ 硫酸 500×10^{-6} m³ に腐食液 10×10^{-6} m³ を添加した 313 K、脱気溶液について、電位範囲 -0.2~1.5 V を走査速度 0.02 V·s⁻¹ で繰り返し掃引して、電位-電流曲線を得た。また、比較溶液として、0.005 kmol·m⁻³ 硫酸クロムならびに 0.1 kmol·m⁻³ 硫酸アンモニウムを調整し、同様の測定を行った。

III. 実験結果および考察

1. クロムの窒化挙動

Fig. 1 には、クロム粉末を 773~1423 K の各温度で 57.6 ks 窒化した際の重量増加率を示す。重量増加率は、773~823 K では 1 wt% に満たないが、873 K 付近から急

Fig. 1 Variation of weight gain with nitriding temperature.

激に増大し、1273 K では 17.9 wt% に達した。しかしながら、さらに窒化温度が上昇すると、1300 K 付近を境として逆に低下する現象が認められ、1423 K では 13.0 wt% まで減少した。

Fig. 2 は各温度で生成したクロム窒化物の表面 SEM 観察像を示す。873 K, 1073 K および 1273 K において、これらの表面は微細な突起物により覆われ、窒化温度が高いほどその粒径が増大するのが認められた。これに対し、Fig. 1 において重量増加率の低下が認められた 1373 K では、表面組織がファセットを持つ比較的大きき粒子に変化しているのが観察された。

クロム窒化物の構造を解析する目的で、各温度で窒化した試料の粉末 X 線回折を行った。その結果を **Fig. 3** に示す。773 K では、窒化物の存在は認められず、回折パターンはクロム粉末と同様であった。一方、873 K では、Cr からの回折線が減衰し、六方晶系の Cr_2N の回折線が明瞭に認められた。さらに、1073 K になると、Cr の回折線は完全に消失し、代わって立方晶系の CrN の回折線が見られるようになった。しかしながら、1373 K 以上になると、回折パターンからこの CrN が消失し、クロム窒化物は Cr_2N 単相と同定されることが分かった。

Fig. 1 においては、窒化温度の上昇にもかかわらず、

Fig. 2 SEM photographs of chromium nitride surfaces produced by nitriding for 57.6 ks at (A) 873 K, (B) 1073 K, (C) 1273 K and (D) 1373 K.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of chromium and the nitride powder produced by nitriding for 57.6 ks at 873, 1073, 1273 and 1373 K.

1300 K 付近において重量増加率の低下が認められた。また、Fig. 3 に見られるように、これらの窒化試料では、X 線回折パターンから CrN が消失し、 Cr_2N 単相と同定された。このような事実は、Cr-N₂ 系の平衡圧を考慮して、次のように解釈される。

生成物の重量増加率ならびに X 線回折結果に従うと、クロムの窒化は 873 K 前後で始まり、次式のような反応が進行すると判断される。

また、1073 K 以上の温度では、さらに CrN の生成反応が加わると推定される。

ところで、この系の平衡圧については多くの研究がなされているが、Mills は式 (2) の反応について式 (3) で示される温度式を報告している⁽³⁾。

$$\log P_{\text{N}_2} = -10620/T + 8.03 \quad (3)$$

ここで、 $P_{\text{N}_2}=1(\text{atm})$ に相当する平衡温度は 1322.6 K であり、これよりも高温では、逆反応が進行し得る。従って、

1323 K 以上の窒化温度では、反応過程において一旦 CrN が生成したとしても、熱力学的に不安定であるために、Cr₂N に解離すると考えられる。このため、生成物の X 線回折パターンからは CrN が消失し、さらには重量増加率が低下する現象として表われたものと解釈される。また、Fig. 2 に見られるようにこれらのクロム窒化物の表面にフェセットが観察されるのは、生成した Cr₂N が高温で長時間保持された結果、その平衡形態に達したことを示すと考えられる。

2. アノード分極曲線

Fig. 4 には、板状クロムならびに各温度で 57.6 ks 窒化した試料の 313 K, 脱気 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸中でのアノード分極曲線を示す。

板状クロムでは、 -0.72 V からアノード溶解の活性領域に入り、電位の上昇とともに電流密度が急激に増大し、 -0.52 V において $485\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ に達した。さらに電位を上げていくと、電流密度は急激に減少し、 -0.42 V で $0.12\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ となり、その後、 -0.35 V で不働態電位域に入り、 0.9 V まで $0.52\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ を保持した。また、 1.0 V 以上では、再び電流密度の急激な増大が認められた。ここで、活性態-不働態の境界電位付近での電流密度の低下はカソード的な水素発生反応に伴う現象であり⁽⁴⁾、 1.0 V 以上での増大は通常ステンレス鋼などに見られる過不働態溶解と解釈される。

一方、773 K および 873 K で窒化した試料では、不働態化現象は見られず、電位とともに電流密度が増大し、

873 K 窒化試料では -0.20 V で $1250 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ という大きなアノード溶解電流を示した。これに対し、973 K 以上の温度で窒化した試料では、温度の高低にかかわらず、腐食電位は -0.43 V 付近に存在し、電位が上昇しても活性溶解を引き起こさず、1273 K 窒化試料についての結果に見られるように、 $-0.3 \sim 0.9$ V の範囲において電流値は $0.45 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ で一定であった。しかしながら、1.0 V 以上になると、電流密度の急激な増大が認められ、溶液が橙色に着色することから、これらの試料もまた板状クロムと同様、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の形で過不働態溶解を起こすと判断された。

以上のことから、クロムは、窒化によりいわゆる“自己不働態化能力”を失うものの、973 K から 1273 K の温度で窒化した試料の場合には、そのアノード溶解電流から判断して、不働態皮膜に匹敵する高耐食性の窒化物層を試料表面に生成したと推定される。しかしながら、1.0 V 以上の電位域においては、これらの窒化物層もまたその耐食性を保持し得ないことが予測される。

3. 沸騰硫酸中での腐食挙動

Fig. 5 は、373 K, 沸騰 1 kmol・m⁻³ 硫酸中でクロム粉末ならびに各温度で 57.6 ks 窒化した試料を腐食させた際の酸化還元電位の経時変化を示し、**Fig. 6** には、そのとき溶出するクロム量の経時変化を示した。

クロム粉末は、浸漬直後から気泡を発生して激しく腐食し、溶液の酸化還元電位を -0.2 V 付近まで低下させた。一方、窒化した試料も、 773 K 、 873 K および 973 K の窒

Fig. 4 Anodic polarization curves of chromium and the nitrides produced by nitriding at 873 and 1273 K.

Fig. 5 Redox potential of solution as a function of time under corrosion test of chromium and the nitride powder produced by nitriding at various temperatures.

Fig. 6 Amount of dissolved chromium as a function of time under the corrosion test of chromium and the nitride powder produced by nitriding at various temperatures.

Fig. 7 Relationship between amount of dissolved chromium in the corrosion test and nitriding temperature.

化温度では、浸漬直後からクロムの溶出を引き起こし、クロム粉末と同様の挙動を示した。また、これらの試料では、後に詳しく議論するように、酸化還元電位が途中 0.3~0.4 V まで急速に上昇する現象が認められた。しかしながら、窒化温度が 1073 K あるいは 1173 K になると、溶出クロム量は低く抑えられるようになり、さらに、1273 K で窒化した試料の場合には、ごく微量であったため、図中に記載できなかった。ところが、1373 K では、5 ks を過ぎた時点で腐食が急速に進行し、これに伴い、酸化還元電位が -0.2 V 付近まで低下した。

窒化温度と浸漬時間 14.4 ks での溶出クロム量の関係をまとめると、Fig. 7 のように表わされる。また、Fig. 8 には、腐食試験後の残渣の X 線回折パターンを試験前の試料のそれと共に示した。

773 K, 873 K および 973 K においては、窒化にもかかわらず、溶出クロム量の低減がほとんど認められないことが分かる。このため、873 K では、腐食試験後の残渣が僅かとなり、X 線回折パターンに明瞭な回折ピークが観察されなかったと考えられる。これに対し、1073 K, 1173 K および 1273 K では、窒化温度の上昇とともにクロムの溶出が抑制されており、1273 K では、粉末クロムの場合の約 1/2000 にとどまった。X 線回折パターンを見ると、これらの試料では、腐食試験後の残渣において一部 Cr₂N の回折ピークに減衰が見られるものの、腐食前の試料と比較して大きな変化は認められなかった。しかしながら、1373 K においては、溶出クロム量が再び著しく増大し、

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of chromium nitrides and the residues after corrosion test for 14.4 ks in 1 kmol·m⁻³ H₂SO₄ at 373 K.

残渣の X 線回折パターンから Cr_2N の回折ピークが消失し、腐食前の試料には認められなかった CrN の回折ピークが現れるという特異な結果を生じた。

この結果は、低次のクロム窒化物である Cr_2N と高次のクロム窒化物である CrN との耐食性の相違として次のように解釈される。すなわち、1373 K の窒化では、反応の初期において CrN を生成するものの、この化合物が高温で熱力学的に不安定であるため、 Cr_2N への解離反応が進行する。しかしながら、この解離反応が不十分であったため、この腐食試料では、 Cr_2N からなる厚い外層と CrN からなる微小な中心核の二層構造になったと推定される。しかも、この腐食条件において、前者が容易に侵食されるのに対し、後者は優れた耐食性を有するため、残渣の X 線回折パターンに CrN 相が現出したと解釈される。

Fig. 9 には、クロム窒化物の平均窒素含有率と溶出クロム量の関係を表わした。ここで、溶出クロム量は、窒素含有率 33 at% を境として、著しく減少することが分かる。 Cr-N 系状態図によれば⁽⁵⁾、窒素含有率が 30 at% 以下では $\alpha\text{-Cr}$ と Cr_2N の混合組織であり、この組織ではクロム粉末と同様激しく腐食することが理解される。また、Mills⁽⁶⁾ は、1191~1320 K の温度範囲において、 CrN と平衡する組成として $\text{Cr}_2\text{N}_{0.980} \sim \text{Cr}_2\text{N}_{0.975}$ (窒素含有率 32.89~32.77 at%) を報告しており、耐食性の改善が認められるクロム窒化物は、 Cr_2N と CrN の混合組織であると判断される。このことは、Fig. 8 に示した X 線回折結果からも明らかであり、これまでの結果を総合すると、窒化温度 1273 K で生成したクロム窒化物が最良の耐食性を有するものと考えられる。

Fig. 9 Relationship between amount of dissolved chromium in the corrosion test and nitrogen content of chromium nitride.

4. 溶出イオン種の検討

Fig. 5 に示されるように、クロム粉末のみならずクロム窒化物の腐食試験においても、酸化還元電位が途中 -0.2 V 付近から $0.3 \sim 0.4 \text{ V}$ に急速に上昇する現象が認められた。これは溶出イオン、とりわけ、クロムイオンの酸化反応に関連する現象であると推察される。そこで、異なる酸化還元電位で採取した腐食液を $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸に添加し、サイクリックボルタンメトリーによる溶出イオン種の同定を試みた。

Fig. 10 には、得られた電位-電流曲線のうち、 $0.3 \text{ V} \rightarrow 1.5 \text{ V} \rightarrow 0.9 \text{ V}$ の電位掃引部分を示す。酸化還元電位が -0.2 V 付近にある腐食液では、電位-電流曲線の形状は $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸のそれと変わらないが、 $0.3 \sim 0.4 \text{ V}$ に上昇した後の腐食液では、 1.33 V と 1.40 V にショルダーが認められた。一方、比較溶液である $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸アンモニウムでは、このようなショルダーは認められないが、 $0.005 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸クロムにおいて、ほぼ同一の電位に電流密度のピークが観測された。このことは、これらのショルダーが Cr^{3+} に起因することを示しており、その発生電位からそれぞれ次のような酸化反応に関連するものと推

Fig. 10 Voltammograms of platinum electrode measured in various deaerated solutions at 313 K. (A) $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$, (B) $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ + corrosion solution whose redox potential was about -0.2 V , (C) $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ + corrosion solution whose redox potential was $0.3 \sim 0.4 \text{ V}$, (D) $0.005 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, and (E) $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

察される⁽⁷⁾⁽⁸⁾.

また言い替えれば、酸化還元電位が -0.2 V 付近にある時点では腐食液中に Cr^{3+} がほとんど存在しないことを意味し、クロム粉末ならびにクロム窒化物からのクロムの溶出は大部分2価で進行するとの判断がなされる。

ところが、 Cr^{2+} は水分子との間で結合の弱い活性型錯体を形成するため、腐食液中に電子を供与できる物質が存在すれば、 Cr^{3+} に酸化し、安定な不活性型錯体に変化すると考えられる⁽⁹⁾。それゆえに、腐食試験の途中での酸化還元電位の急速な上昇は、 Cr^{2+} から Cr^{3+} への酸化反応が急激に進行した結果と推察される。また、この反応においては、白金電極表面が固体触媒の役割を果たし、 Cr^{2+} から供与された電子は水素イオンの還元反応によって消費されるものと考えられる。

一方、クロム窒化物中の窒素は、ネスラー試薬による定性分析から、 NH_4^+ の形で溶出することが予測された。しかしながら、このイオンの関与する酸化還元電位は酸素発生反応の活性な領域に存在し、サイクリックボルタメトリーによる同定は困難であるため、さらに他の方法による確認を必要とすると思われる。

IV 結 論

クロムの窒化挙動と生成窒化物の硫酸溶液中での腐食挙動を調査し、次に示す結果を得た。

(1) クロムの窒化は 873 K 前後で始まり、表面窒化物層は $\alpha\text{-Cr}$ と六方晶系 Cr_2N の混合組織となる。また、 973 K から 1273 K の温度では、立方晶系 CrN の生成反応が加わり、 Cr_2N と CrN の混合組織に変化する。しかしながら、 1323 K 以上の高温になると、 CrN の解離反応が

起こり、表面窒化物層は Cr_2N 単相となる。

(2) クロムは窒化によりいわゆる“自己不動態化能力”を失うものの、分極曲線のアノード溶解電流から判断して、 973 K から 1273 K までの温度で生成するクロム窒化物には不動態皮膜に匹敵する高い耐食性を期待できる。しかしながら、 1.0 V 以上の電位では、これらのクロム窒化物は、クロムと同様、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ の形で過不動態溶解を起こすと予測される。

(3) 373 K , 沸騰 $1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 硫酸による腐食試験の結果、 $\alpha\text{-Cr}$ と Cr_2N の混合組織ならびに Cr_2N 単相は容易に腐食されるが、窒素含有率 $33 \text{ at}\%$ 以上の Cr_2N と CrN の混合組織では著しい耐食性の改善が認められた。また、さらに窒素含有率が増大し、生成窒化物が CrN 単相になった場合には、腐食はほとんど進行しないと考えられる。

(4) サイクリックボルタメトリーによる溶出イオンの同定の結果、クロム窒化物からのクロムの溶出は大部分2価で進行し、さらに液中に存在する白金電極表面を固体触媒として、3価イオンへの酸化反応を引き起こすと推定できる。

終りに、本研究を行うにあたり、試料の提供を頂いた東ソー(株)田中義雄氏に深く感謝いたします。

文 献

- (1) 高橋教司, 林 博行: 防食技術, **24**(1975), 231.
- (2) 佐藤博信, 田口正美, 栗原二郎: 第35回腐食防食討論会講演集, (1988), 151.
- (3) T. Mills: J. Less-Common Met., **22**(1970), 373.
- (4) 門 哲男, 工藤清勝: 防食技術, **37**(1988), 539.
- (5) J. P. De Luca and J. M. Leitnaker: J. Amer. Ceram. Soc., **56**(1973), 126.
- (6) T. Mills: J. Less-Common Met., **23**(1971), 317.
- (7) W. M. Latimer: *Oxidation Potentials*, 2nd ed., Prentice Hall, (1952), 245.
- (8) J. Lee: Corrosion, **37**(1981), 467.
- (9) 木村 優: 酸化還元反応とは何か, 共立出版, (1986), 67.

単ロール法によって急冷凝固された Al-8 mass%Fe 合金リボンの組織と機械的性質

竹 下 晋 正*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 2 (1991), pp. 211-218

Microstructure and Mechanical Properties of Rapidly Quenched Al-8 mass%Fe Alloy Ribbons Produced by Single Roller Method

Kunimasa Takeshita*

Microstructure and mechanical properties of melt spun Al-8 mass%Fe alloy ribbons have been investigated. The solidification structure is composed of two zones. Zone A found on the substrate side of ribbon has a limited etching response and the Vickers hardness of 2.1 GPa while zone B found on the air side and darkened by etching has the Vickers hardness of 1.1-1.3 GPa. The increase in roller surface velocity from 17 to 27 m/s results in the decrease in ribbon thickness from 63 to 42 μm associated with the increase in area fraction of zone A from 0.2 to 0.7. The ribbon hardness consequently increases with decrease in ribbon thickness, though the hardness of zone A and B is independent of ribbon thickness. As for the ribbons whose area fractions of zone A are not less than 0.34, the 0.2% proof stress $\sigma_{y0.2}$ and ultimate tensile strength σ_{TS} at room temperature are related to the ribbon hardness H_{vr} as; $\sigma_{y0.2}=0.31 H_{vr}$ and $\sigma_{TS}=0.34 H_{vr}$ respectively.

In order to calculate the area fraction of zone A, a solidification model considering the kinetics of α -Al dendrite growth in the undercooled alloy melt is also presented.

(Received July 18, 1990)

Keywords: aluminum-iron alloy, rapid solidification, chill block melt spinning, casting, microstructure, mechanical properties

I. 緒 言

急冷凝固された Al-Fe 合金は結晶粒が微細になり、強化に寄与する晶出物も微細で均一に分散し、しかも比較的高温まで安定なために、600 K 程度的高温で使用される耐熱高比強度材料として有望視されている⁽¹⁾。従来からこの合金の急冷凝固組織、時効に伴う組織や硬さの変化については数多くの研究がなされている⁽²⁾⁽³⁾。しかしながら組織と機械的性質、特に強度との関係について検討した例は少なく⁽⁴⁾、急冷条件と凝固組織と機械的性質との関係については必ずしも明確にはされていない。

本研究では Al-8 mass%Fe 合金を単ロール法を用いて種々の条件下で急冷凝固し、その凝固組織、微小硬度および引張特性を調べることで、急冷条件と凝固組織と機械的性質との間の関係について明らかにする。あわせて過冷合金液体からの α -Al デンドライトの成長を考慮した熱移動問題の解析を行い、凝固組織の形成過程について考察する。

II. 実験方法

純度99.99%のアルミニウムと純度99.9%の電解鉄を高周波溶解炉で溶解し、金型でチル凝固して厚さ7 mm の Al-8 mass%Fe 母合金を作製した。急冷凝固試料の作製には、単ロール法を用いた。約3 g の母合金を6 mm×0.6 mm の矩形のスリット部を有する内径14 mm の窒化ケイ素製するつぼに入れ、ロール直上の電気炉を用いて1373 K で再溶解した。つぎにるつぼ下端面をロール上、0.6 mm まで降下させた後、ガス圧100 kPa でるつぼ内にアルゴン・ガスを導入し、スリット部から合金溶湯を回転しているロール面上に噴出し、幅6 mm、長さ約3 m の急冷凝固試料を作製した。ロールの直径は300 mm、材質は鋼(S45C)と厚さ50 μm の硬質クロム・メッキを施した銅である。ロール周速度は17, 22, 27 m/s とし、ロール表面は実験毎に#800 のエメリー紙で研摩した。

急冷凝固試料は長さ50 mm のリボン試料に切断し、これらの中から厚さのそろったリボン試料を後述する引張試験用の試験片、および組織観察、硬さ試験の試料とした。

* 福井大学工学部機械工学科 (Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui)

なおりボン試料の厚さは、リボン質量をリボン幅×リボン長さ×密度($2.77 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)で除した値とした。密度は液中秤量法によって決定した。

引張試験は室温で行い、試験速度は $8.33 \times 10^{-4} \text{ mm/s}$ とした。Fig. 1 に試験片の形状と寸法、および引張試験に用いた治具を示す。試験片のゲージ部はフライス加工した後、#320から#1500のエメリー紙で研摩した。試験片を引張試験用の治具に取り付ける際に、試験片のゲージ部をガイド・ブロックの凹部にはめ込んだ状態で試験片の締め付けを行うことにより、引張軸に対する整列が出せるようになっている。さらに締め付けの際に上板が動いて試験片がひずまないようにガイド・ピンが取り付けられており、引張試験時にねじれ力が作用するのを防ぐために、試験片つかみ具の左右に直線運動のためのガイドが取り付けられている。試験片のゲージ部にゲージ長さ 5 mm、ひずみ限界が10%のひずみゲージを貼り付けて引張試験を行い、荷重-ひずみ曲線を得た。0.2%耐力、引張強度および破断ひずみは荷重-ひずみ曲線から求めた。

急冷凝固試料の組織は、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。観察面はリボン試料の横断面すなわちリボン作製方向と直交する面である。腐食液は修正ケラー試薬、腐食時間は40 sである。後述するように凝固組織は腐食液に対する感受性の異なるゾーンAとゾーンBで構成される。リボン試料全幅の横断面写真でゾーンAの部分と断面全体の面積をプランメータで測定し、断面全体の面積に対するゾーンAの面積の比率をゾーンAの面積率とした。

Fig. 1 Specimen (a) and parts (b) used for tension test.

硬さ試験はマイクロビッカース硬度計を用いて行った。荷重は $9.8 \times 10^{-2} \text{ N}$ 、負荷時間は15 sである。測定面はリボン試料の横断面であり、引張試験片のゲージ部の幅と対応するように、横断面の中央から左右2 mmの範囲についてゾーンA, Bにかかわらず無作為に100点の測定を行った。測定に用いたリボン試料はゾーンAの面積率の測定に用いた試料である。

III. 実験結果と考察

1. リボン厚さとロール周速度の関係

リボン厚さ d とロール周速度 V_r の関係を Fig. 2 に示す。ロール材質にはあまり影響されず、ロール周速度が17から27 m/sと増加するにつれてリボン厚さは63から $42 \mu\text{m}$ と減少し、 d と V_r の間には $d \propto V_r^{-0.9}$ の関係が得られる。

単ロール法による金属リボン形成では、リボン厚さのロール周速度依存性はパドル(るつぽ下端面と回転ロール表面との間に形成される熔融金属の湯溜り)内での冷却様式に影響を受ける。 m を冷却様式を表わす指数⁽⁵⁾とすると、 $d \propto V_r^{-7m/5m+2}$ と表わされる⁽⁶⁾。冷却様式が理想冷却型のときは $m=0.5$ で、Ruhl⁽⁷⁾の示したビオー数が大きくなり、パドル内で固化した部分がロールによって引き出される形でリボンが形成される。一方ニュートン冷却型のときは $m=1.0$ でビオー数が小さくなり、パドル内では固化が起こらずロールによって引き出された液膜が下流で固化する形でリボンが形成される。本実験では $m=0.72$ と冷却様式が中間冷却型であることから、パドル内で一部固化し他の部分はパドル下流で固化が完了するものと考えられる。

Fig. 2 Variation of ribbon thickness with roller surface velocity.

2. 凝固組織とゾーン A の面積率

リボン試料の凝固組織は **Fig. 3** に示すように腐食液に対する感受性の低いゾーン A と、逆に感受性の高いゾーン B で構成されている。ゾーン A はロール面側に、ゾーン B は主として自由表面側に存在する。ゾーン A は試料とロール面との熱的接触が良好な部分を起点として熱流方向(試料からロール側)と反対方向に成長し、リボン厚さが減少するにつれてゾーン A 同士が連結するようになる。

ゾーン A の面積率は **Fig. 4** に示すように、試料作製時のロール周速度が 17 から 27 m/s と増加してリボン厚さが 63 から 42 μm と減少するにつれて、0.2 から 0.7 へと増加する。

ゾーン A は透過電子顕微鏡による観察では、間隔が 25~500 nm のセルあるいはデンドライト状の $\alpha\text{-Al}$ で構成されていることが報告されている⁽²⁾⁽³⁾。一方ゾーン B は **Fig. 5** に示すように、多数の初晶の Al_3Fe を核として共晶が放射状に成長した組織である。このことはゾーン B が形成されるときには、試料内にはほとんど温度勾配がないことをうかがわせる。

3. 凝固組織形成

Fig. 6 に Murray⁽⁸⁾ によって提示されている Al-Fe 系状態図を示す。この図には安定系である Al-Al₃Fe と準安定系である Al-Al₆Fe が描かれており、さらに準安定状態としての $\alpha\text{-Al}$ の液相線および固相線の延長線と無拡散的に $\alpha\text{-Al}$ が形成されるための最小過冷度を表わす T_0 曲線もあわせて示してある。ゾーン A は、セルあるいはデンドラ

Fig. 4 Area fraction of zone A as a function of ribbon thickness.

イト状の $\alpha\text{-Al}$ で構成されている。このことは初晶として $\alpha\text{-Al}$ が晶出することを意味しており、凝固開始前に融液は $\alpha\text{-Al}$ の液相線温度 $T_{\alpha\text{-L}}$ (906 K) 以下まで過冷していたことになる。Perepezko らが小滴法を用いた実験では Al-9 mass%Fe 合金で、 Al_3Fe の核生成は Al_3Fe の液相線温度と $\alpha\text{-Al}$ の液相線温度との間の温度範囲で起こるが、 $\alpha\text{-Al}$ は 838 K (Al-9 mass%Fe 合金で $\alpha\text{-Al}$ の液相線温度 901 K よりも、63 K 過冷された温度) まで過冷されなければ核生成が起こらないことを報告している⁽⁹⁾。

Al-8 mass%Fe 合金を単ロール法によって急冷凝固した場合、**Fig. 7(a)** に模式的に示すように、大きな過冷却状

Fig. 3 Optical micrographs of cross sections of Al-8 mass%Fe alloy ribbons cast on; (a) Steel roller with $v_r=17$ m/s, (b) Steel roller with $v_r=22$ m/s, (c) Steel roller with $v_r=27$ m/s, (d) Cr/Cu roller with $v_r=17$ m/s, (e) Cr/Cu roller with $v_r=22$ m/s, (f) Cr/Cu roller with $v_r=27$ m/s.