Mn の選択蒸発に伴う Fe-Cr-Mn 合金の相変化

多田 薫[†] 久恒 善美 山本 正夫

(株)東芝研究開発センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 5 (1993), pp. 515-520

Phase Change of Fe-Cr-Mn Alloy Surface by Selective Vaporization of Mn

Kaoru Tada, Yoshimi Hisatsune and Masao Yamamoto

Research and Development Center, Toshiba Corp., Kawasaki

Phase change on the surface of the Fe-Cr-Mn alloy through the vaporization of Mn, which has a high vapor pressure, was studied in order to develop a new surface modification method utilizing the vapor pressure differences among the alloy elements. Fe-(10-30 mass%)Cr-(10-30 mass%)Mn alloys were heated at 1373 K, and the phases of the samples were examined before and after the heat treatment. The microstructures of the cross section of the samples were observed, and the concentration depth profiles of the alloy elements were measured after the heat treatment.

The surface concentrations of the heat treated samples depended strongly on the atmospheres during heat treatment. The Mn concentration on the sample surfaces heat treated in a closed tube were 7-15% and those heat treated under a constant pressure using a vacuum pump were 1-2%. The gamma phase alloys, containing more than 20% Mn, changed to the alpha phase and carbide due to such shift in the surface concentration. The sigma phase was also formed on the surface of the Fe-20%Mn-20%Cr alloy. Surface layers with different microstructures from the base alloy were observed. These surface layers were 10-50 μm thick and corresponded to the newly formed phases. On the other hand, no phase change was observed for the alpha phase alloys, containing less than 15%Mn.

It seems possible that the sigma phase layer is formed singularly on the surface of the Fe-Cr-Mn alloy through controlling the alloy compositions and the heat treatment conditions for Mn vaporization.

(Received November 5, 1992)

Keywords: surface modification, vaporization, vapor pressure, heat treatment, iron-chromium-manganese alloy, phase change, sigma phase, concentration profile, diffusion

I. 緒 言

素材を構成する元素間の蒸気圧の差を利用した新しい表面改質技術の開発を進めている。本技術は蒸気圧の大きく異なる元素を組合わせた材料を高温に加熱し、蒸気圧の高い元素を表面から優先的に蒸発揮散させることにより、表面に素材とは異なる組成をもった改質層を形成させるものである。さらに、素材組成および熱処理条件(雰囲気、温度、時間)を制御することにより、表面に形成される改質層を高機能化することも可能になると考えている⁽¹⁾。

前報では、このような蒸気圧差を利用した表面改質技術を開発するための基礎として、Fe, Cr および蒸気圧の高い Mn を組合わせた Fe-20%Cr-20%Mn 合金を用い、その表面から選択蒸発(以下、本文中では揮散と呼ぶ)する Mn の挙動および表面の組成変化を調べた⁽²⁾。

揮散に伴うこのような組成の変化を利用し、素材とは異なった相を表面に形成させることができれば、新しい表面改質技術の観点から極めて興味深い。本研究では、組成の異なる Fe-

Cr-Mn 合金を用い、揮散処理に伴う素材表面の組成変化および相変化を系統的に調べるとともに、Mn の揮散に伴う相変化の過程について考察した。

II. 試料および実験方法

試験に供した素材は、Fe 含有量をおよそ60%(mass%)と一定とし、Mn 含有量を10~30%, Cr 含有量を10~30%まで変化させた5種類の Fe-Cr-Mn 合金である。試験供試材の化学組成を Table 1 に示す。各供試材ともアルゴンアーク炉で溶製後、1473 K で 3.6 ks の均質化処理を施した。均質化処理材から 4.5 mm×4.5 mm×10 mm の揮散処理用試料を採取し、エメリー紙で #1200 番まで研磨した後、揮散のための加熱処

Table 1 Chemical composition of Fe-Cr-Mn alloys (mass%).

Specimen No.	Mn	Cr	C	Si	Fe
30-10	29.5	10.6	0.70	0.24	Bal.
25-15	24.1	15.3	0.69	0.25	Bal.
20-20	19.2	20.2	0.69	0.24	Bal.
15-25	14.3	25.8	0.69	0.24	Bal.
10-30	9.5	30.1	0.69	0.24	Bal.

[†] 現在：技術研究組合原子力用次世代機器開発研究所

理を行った。

揮散処理温度および時間条件は 1373 K, 3.6 ks 一定とした。また、揮散処理時の試料雰囲気は Mn の揮散挙動に影響を及ぼすことから、前報⁽²⁾と同様に①試料雰囲気を連続的に真空ポンプを作動させて約 10^{-3} Pa の一定真空度に保ちながら(連続吸引条件)、②試料を約 10^{-4} Pa の真空度で石英管に真空封入して(真空封入条件)、熱処理を行った。

揮散処理前後の試料について X 線回折による相の同定を行い、揮散処理に伴う相変化を調べた。また、揮散による試料内部の変化を調べるため、試料の深さ方向の組成を電子線マイクロアナライザー(EPMA)で分析するとともに、試料断面の表面近傍を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。さらに、揮散処理前後の試料の質量変化を求め、Mn の揮散量と表面の組成変化との関連を調べた。

III. 実験結果ならびに考察

1. 揮散処理による相変化

X 線回折によって揮散処理前後の相変化を調べた結果の一例を Fig. 1 および 2 に示す。また、X 線回折で確認された主な相を Table 2 に示す。揮散処理前の素材の安定相は Mn 濃度によって異なり、Mn 濃度が 15% 以下と少ない素材は α 相の安定領域(以下 α 相材とする)であり、Mn 濃度が 20% 以上の素材は γ 相の安定領域(以下 γ 相材とする)である。なお、 α 相は炭素固溶度が小さいため、 α 相材には炭化物相も存在する。また、15-25 合金素材には σ 相に対応する弱い回折ピークも観察された。

これらの素材を連続吸引条件で揮散処理すると、 α 相材および γ 相材のいずれの素材においても Fig. 1(b)や 2(b)に類似した回折パターンが得られた。回折ピークは α 相と炭化物に帰属することから、Mn 濃度が 20% 以上と高い γ 相材では、揮散処理によって試料表面が γ 相から α 相に変化し、同時に炭化物も生成することがわかった。なお、Fig. 2(b)に示したように 30-10 合金では γ 相の弱い回折ピークも観察されたが、これ

Fig. 1 Comparison among X-ray diffraction patterns for 20Mn-20Cr specimens: (a) before heat treatment, (b) after heat treatment at 10^{-3} Pa, and (c) after heat treatment in a closed tube sealed at 10^{-4} Pa.

Fig. 2 Comparison among X-ray diffraction patterns for 30Mn-10Cr specimens: (a) before heat treatment, (b) after heat treatment at 10^{-3} Pa, and (c) after heat treatment in a closed tube sealed at 10^{-4} Pa.

Table 2 Identified phases of samples before and after heat treatment at 1373 K.

Specimen No.	Identified phase		
	A	B	C
30-10	γ	$\alpha, (\gamma, M_{23}C_6)$	$\alpha, (M_{23}C_6)$
25-15	γ	$\alpha, (M_{23}C_6)$	$\alpha, (\sigma, M_{23}C_6)$
20-20	γ	$\alpha, (M_{23}C_6)$	$\sigma, \alpha, (M_{23}C_6)$
15-25	$\alpha, (\sigma, M_{23}C_6)$	$\alpha, (M_{23}C_6)$	$\alpha, (M_{23}C_6)$
10-30	$\alpha, (M_{23}C_6)$	$\alpha, (M_{23}C_6)$	$\alpha, (M_{23}C_6)$

A : before heat treatment

B : heat treated at 10^{-3} Pa

C : heat treated in closed tube sealed at 10^{-4} Pa

は III.2 節で述べるように揮散処理によって表面に形成された α 相の厚さが薄いため素材の γ 相を検出したものと考えられる。

一方、真空封入条件で揮散処理した場合にも、20-20 合金を除いて Fig. 2(c)に示したような α 相が主体の回折パターンが得られた。このことは、連続吸引条件の場合と同様に素材の Mn 濃度が高い 25-15 合金および 30-10 合金の γ 相材では、試料表面が γ 相から α 相と炭化物に変化したことを示している。一方、20-20 合金は Fig. 1(c)に示したように σ 相、 α 相および炭化物の回折ピークが観察され、揮散処理によって γ 相から σ 相、 α 相および炭化物に相変化することがわかった。

以上述べたように、 α 相材については連続吸引および真空封入のいずれの条件でも揮散処理後に X 線回折で確認された相は α 相と炭化物であり、揮散処理による相変化は認められなかった。一方、 γ 相材では揮散処理に伴って相変化が生じ、またこの相変化は素材組成および揮散条件に依存することが明らかになった。

2. 組成および組織の変化

(1) α 相材の変化

揮散処理しても相変化が認められなかった α 相材について、揮散処理後の試料断面の組成分析を行った。15-25 合金の分析結果を Fig. 3(連続吸引条件)および Fig. 4(真空封入条件)に

Fig. 3 Concentration profiles of alloy elements for 15Mn-25Cr specimen heat treated at 10^{-3} Pa.

Fig. 4 Concentration profiles of alloy elements for 15Mn-25Cr specimen heat treated in a closed tube sealed at 10^{-4} Pa.

示す。なお、図中の黒塗印は試料表面について組成分析した結果である。連続吸引および真空封入のいずれの揮散条件でも、Mn 濃度は試料の内部から表面に向かって単調に低下していることがわかる。ただし、表面における Mn 濃度は真空封入の条件ではおよそ10%であるのに対し、連続吸引条件では2%以下に低下しており、Mn の濃度勾配は連続吸引条件のほうが大きい。一方、Fe 濃度は Mn 濃度とは逆に試料内部から表面に近づくにつれ増加するが、表面では低下する傾向を示す。Cr 濃度も Fe 濃度と同様に表面に近づくにつれわずかに増加するが、表面では Fe 濃度の低下に対応した増加を示すことがわかる。なお、本試験では試料表面の脱炭は観察されなかった。

Mn 濃度の低下は、Fe や Cr に比べて蒸気圧の高い Mn が試料表面から優先的に揮散したことを現わしている。試料表面からの Mn の揮散に伴って試料内部の Mn 濃度が低下するが、

この Mn 濃度が低下した領域では Fig. 3 および 4 に示したように Cr および Fe が素材の Cr/Fe 比にほぼ比例して増加すると思われる。また、試料表面における Cr 濃度の上昇および Fe 濃度の低下は(後述の Fig. 9 に示すように)表面からおおよそ $2\mu\text{m}$ 以下の厚さで生じていると推定されるが、これらは試料表面における Cr の優先的な酸化あるいは熱処理によりわずかに揮散した Cr の試料表面への凝結に起因するものと考えられる。

揮散処理による相変化が認められなかった10-30合金においても、Fig. 3 および 4 に示した15-25合金と同様な深さ方向の濃度プロファイルが得られた。また、揮散処理後の表面 Mn 濃度は連続吸引条件で2%以下、真空封入条件ではおよそ8%と、15-25合金の場合とほぼ同じ濃度に変化していることがわかった。

成分元素の濃度変化が生じている領域(以下拡散層という)の厚さを、各素材について比較して Fig. 5 および 6 に示す。15-25合金の拡散層の厚さは、Fig. 3 および 4 に示したようにいずれの揮散条件でもおよそ70~80 μm である。一方、10-30合

Fig. 5 Mass loss and thickness of diffusion layer of samples after heat treatment at 10^{-3} Pa.

Fig. 6 Mass loss and thickness of diffusion layer of samples after heat treatment in a closed tube sealed at 10^{-4} Pa.

Fig. 7 Cross sections of 10Mn-30Cr samples after heat treatment at 10^{-3} Pa.

金の拡散層の厚さは15-25合金に比べて薄く、拡散層の厚さは素材成分に依存することがわかった。

Fig. 7に、連続吸引条件で揮散処理した10-30合金の断面組織観察結果を示す。拡散層の組織と内部の素材組織に差は認められない。また、15-25合金においても同様に組織の差は認められなかった。

(2) γ 相材の変化

揮散処理による相変化が認められた γ 相材について、揮散処理後の試料断面の組成分析を行った結果の一例を、Fig. 8(連続吸引条件)およびFig. 9(真空封入条件)に示す。深さ方向の濃度プロファイルは、 α 相材のときと同様に試料の内部から表面に向かってMn濃度が低下、逆にCrおよびFe濃度は増加する傾向を示すが、濃度勾配がある深さで変化することが特徴である。すなわち、Fig. 8に示した25-15合金の連続吸引の条件では、表面からおよそ20 μm の深さまでは濃度勾配が小さいが、表面からの深さが20~25 μm の間でMnやFeの大き

Fig. 8 Concentration profiles of alloy elements for 25Mn-15Cr specimen heat treated at 10^{-3} Pa.

Fig. 9 Concentration profiles of alloy elements for 25Mn-15Cr specimen heat treated in a closed tube sealed at 10^{-4} Pa.

な濃度勾配が生じていることがわかる。一方、Fig. 9に示した30-10合金の真空封入の条件では、表面からおよそ3 μm の深さまではMnの濃度勾配が小さく、これの内部側では濃度勾配が大きくなる傾向が見られる。濃度勾配が変化する理由についてはⅢ.4節で検討するが、揮散処理に伴う試料の相変化に関連すると考えられる。

揮散処理による相変化が認められた他の試料についても、Fig. 8や9に示したように濃度勾配がある深さで変化するような濃度プロファイルが得られた⁽²⁾。ただし、このような変化が現われる表面からの深さは素材組成および揮散処理条件に依存することがわかった。また、いずれの試料も揮散処理後の表面Mn濃度は連続吸引条件で2%以下、真空封入条件では10~15%と、素材組成にかかわらずほぼ同じ濃度に変化していた。これらの表面Mn濃度はそれぞれ α 相材の揮散処理後の表面Mn濃度とほぼ同じであり、揮散処理後の表面Mn濃度は素材組成への依存性は小さいが、揮散処理時の雰囲気強く依存することがわかった。

Fig. 5および6に示したように、 γ 相材表面に形成された拡散層の厚さは10~50 μm であった。これらの拡散層の厚さは素材組成および揮散条件に依存しているが、 α 相材である15-25合金および10-30合金に比べると薄いことがわかる。

揮散処理によって相変化が認められた γ 相材について、試料断面の組織観察を行った結果の一例をFig. 10に示す。試料の表面近傍には、素材とは異なる改質層が形成されているのがわかる。改質層の厚さは成分元素の濃度勾配が変化する深さにはほぼ対応しており、X線回折の結果も考慮するとこれらの改質層は揮散処理に伴って新たに形成された α 相、炭化物あるいは σ 相からなると考えられる。

連続吸引の条件で揮散処理した30-10合金の表面近傍には、Fig. 11(a)に示すような5 μm 程度の幅をもった空隙が多数観察された。空隙は表面からおよそ15 μm の深さまで観察されたが、結晶粒界に沿ってさらに深く成長している空隙も認められた。これらの空隙は、Fig. 11(b)に示す表面のSEM観察で

Fig. 10 Cross sections of samples of 25Mn-15Cr: (a) after heat treatment at 10^{-3} Pa, and (b) after heat treatment in a closed tube sealed at 10^{-4} Pa.

Fig. 11 Scanning electron image of 30Mn-10Cr sample: (a) cross section, and (b) surface.

見られる多数の穴に対応していると考えられる。25-15合金でも空隙が若干観察されたが、その大きさは30-10合金で観察されたよりも小さかった。これらの空隙の形成は、Ⅲ.4節で述べるようにカーケンドール効果によると考えられる。なお、20-20合金および改質層を生じなかった α 相材の表面近傍は緻密であり、空隙は認められなかった。

以上本節で述べたように、試験に供したFe-(10~30%)Mn-(10~30%)Cr合金は連続吸引条件でも真空封入条件でもMnの揮散によって試料表面のMn濃度が1~15%に低下、これに伴ってCrおよびFe濃度が素材のCr/Fe比に比例して増加する傾向を示した。このような組成変化に伴って、いずれの試料も表面が α 相安定領域に移行するため、 γ 相材では γ 相から α 相への相変化が観察されたと考えられる。また、 α 相の炭素固溶度が小さいため α 相と同時に炭化物も形成されたと考えられる。一方、 α 相材では α 相安定領域内での組成変化であるため、相変化としては観察されなかったと考えられる。なお、真空封入条件の揮散処理により20-20合金に形成された σ 相は、Ⅲ.4節で述べるように熱処理後の冷却過程で生じたものと考えられる。

3. Mn の揮散量

Ⅲ.2節で述べたような揮散処理に伴う試料の組成変化とその原因となる試料表面からのMnの揮散量との関連を調べるために、揮散処理前後における試料の質量変化を調べた。質量減少量はCrやFeに比べ蒸気圧が4桁以上高いMnの試料表面からの揮散量に対応すると考えられるためである⁽²⁾。

Fig. 5および6に各試料の質量変化を併記した。質量減少量は揮散条件および素材組成に依存することがわかる。同じ素材について揮散条件の影響を比較すると、連続吸引条件の方が真空封入条件に比べて質量減少量が多い。この結果は、連続吸引条件の方が真空封入条件に比べて揮散処理後の表面Mn濃度が低く、組成変化が大きい結果と一致している。一方、素材Mn濃度と質量減少量との関連は、揮散処理に伴う相変化の有無によって逆になる傾向がみられる。すなわち、素材Mn濃度が15%以下で揮散処理による相変化が生じない15-25合金および10-30合金を比べると、15-25合金の方が質量減少量が多い。素材Mn濃度の高い15-25合金の方が、揮散処理に伴う組成変化が大きいためと考えられる。しかし、素材Mn濃度が20%以上で、揮散によって γ 相から α 相あるいは σ 相への相

変化が生ずる素材を比べると、素材 Mn 濃度の高い方が質量減少量が逆に小さい傾向にあることがわかる。揮散に伴う相変化が生ずる素材では、素材の γ 相中における元素の拡散が表面に形成される α 相中に比べて遅いことに起因すると考えられるが、この点についてはⅢ.4 節で検討する。

4. 相変化の過程

本試験に供した Mn 濃度が15%以下の α 相材を揮散処理すると、表面近傍の成分組成は α 相の安定領域内で変化するため相変化は生じない。一方、素材の Mn 濃度が20%以上の γ 相材を揮散処理すると、その素材組成および揮散処理条件に依存した相変化を生ずる。この相変化のプロセスとしては、まず試料表面から蒸気圧の高い Mn が揮散することによって表面の Mn 濃度が低下する。この際、表面 Mn 濃度は揮散条件に依存したある値まで初期に急激に低下し、揮散処理中もほぼその値に保たれると考えられる⁽²⁾。この表面 Mn 濃度と素材 Mn 濃度との濃度差に基づいて素材の内部側から表面に Mn が拡散し、素材表面側の Mn 濃度が低下する。さらに、Mn 濃度が α 相と γ 相の共存領域との境界組成まで低下すると、 α 相の生成が始まると同時に過飽和となった炭素は炭化物を形成する。その結果、表面側には α 相と炭化物、中間には α 相+炭化物+ γ 相が形成され、素材の γ 相を含めた各相中での元素の拡散速度が異なるために、Ⅲ.2 節で述べたような Mn の濃度勾配が生ずるものと考えられる。前報⁽²⁾および今回得られた成分濃度プロファイルから、 α 相と γ 相の共存領域は 1373 K では Mn 濃度がおよそ14%から20%の範囲にあると考えられる。ただし、これらの境界組成は拡散対内に現われる異相界面のように平衡組成から偏倚している可能性も考えられる⁽³⁾⁽⁴⁾。

γ 相は fcc 構造であり、bcc 構造の α 相に比べ元素の拡散が一般に遅い。このため、 γ 相材では試料表面からの Mn の揮散は γ 相中の元素の拡散によって律速されと考えられる。ところで、素材 Mn 濃度が高い30-10合金および25-15合金を連続吸引条件で揮散処理した試料表面には、拡散層に対応した位置に多数の空隙が観察されたが、これらの空隙の形成は表面から揮散する Mn に比べて素材である γ 相中での元素の拡散が遅い、いわゆるカーケーンドール効果によると考えられる。また、25-15合金と30-10合金を比較すると、素材 Mn 濃度が高い30-10合金の方が表面に形成された空隙は大きく、数も多かったが、同時に30-10合金の方が拡散層は薄く、Mn の揮散量も少なかった。これらは γ 相中での遅い拡散速度の影響が素材 Mn 濃度が高いほど大きく現れたためと考えられる。

真空封入条件の20-20合金では揮散処理後に σ 相が認められたが、Fe-Cr-Mn 系合金の σ 相はおよそ 1200 K 以下の温度条件で生成する⁽⁵⁾⁽⁶⁾。したがって、本試験の揮散処理温度(1373

K)で試料表面から Mn が揮散、表面の Mn 濃度が低下しても、揮散処理時には σ 相への相変化が生ずることはなく、 σ 相への相変化は揮散処理後の冷却過程で生じたものと考えられる。20-20合金では揮散処理後に α 相も混在しているが、素材組成および揮散雰囲気制御することによって、表面に σ 相単相を形成することも可能になると考える。

Ⅳ. 結 言

Mn の揮散による表面組成の変化を利用して、素材とは異なる相を Fe-Cr-Mn 合金表面に形成させることを検討した。このため Fe-(10~30%)Cr-(10~30%)Mn 合金を 1373 K で加熱し、表面の組成変化と相変化を調べた。得られた主な結果は以下の通りである。

(1) 揮散処理したときの表面組成は素材組成よりも揮散処理条件に依存し、いずれの試料も表面の Mn 濃度は連続吸引の条件で1~2%、真空封入の条件で7~15%に低下した。

(2) Mn 濃度が20%以上の γ 相材では、揮散処理によって表面が α 相と炭化物に相変化したが、20%Mn-20%Cr 合金については σ 相の形成も確認された。これらの試料表面には、相変化で生じた α 相、炭化物あるいは σ 相からなる 10~50 μ m 厚さの改質層が観察された。

(3) Mn 濃度が15%以下の α 相材では、揮散処理による組成変化が α 相安定領域内での変化であるため、相変化としては観察されなかった。

(4) γ 相材では、 α 相材とは逆に素材の Mn 濃度が高いほうが Mn の揮散量が少なく、また連続吸引条件では試料表面に空隙が観察された。これらは γ 相中の拡散速度が遅いことに起因すると考えられる。

(5) 合金組成や揮散処理条件を制御することによって Fe-Cr-Mn 合金表面に σ 相を単相で形成することが可能になると考える。

文 献

- (1) 多田 薫, 久恒善美, 藤原鉄雄, 山本正夫, 河合光雄: 日本金属学会会報, **30**(1991), 536.
- (2) 多田 薫, 久恒善美, 藤原鉄雄, 山本正夫: 日本金属学会誌, **56**(1992), 168.
- (3) 西沢泰二, 千葉 昂: 日本金属学会誌, **34**(1970), 629.
- (4) 若松良徳, 芝下 泉, 下崎敏唯, 大西正巳: 日本金属学会誌, **55**(1991), 805.
- (5) P. Schefmeister and R. Ergang: Arch. Eisenhüttenw., **12**(1938-39), 507.
- (6) 岡崎義光, 宮原一哉, 細井祐三, 谷野 満, 小松 肇: 日本金属学会誌, **53**(1989), 512.