メカニカルアロイング粉末から作製した Fe-C 系硬質合金の組織

木村 勇次, 高木 節雄, 後藤 秀人

九州大学工学部材料工学科, 〒812 福岡市東区箱崎6-10-1.

Microstructures of Fe-C System Hard Alloys Produced from Mechanically Alloyed Powders

Yuuji Kimura, Setsuo Takaki and Hideto Goto

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku, Fukuoka 812.

Received January 16, 1996

SYNOPSIS

Fe-C system hard alloys were produced from mechanically alloyed powders and their properties were examined by means of hardness testing and microstructural examinations. Mixtures of iron and graphite powders(Fe-2-6mass%C) were mechanically alloyed with vibration-ball-mill in Ar atmosphere. MA powders obtained were packed in stainless steel tubes and then sealed in vacuum after degassing at 873K. The stainless steel tubes were hot-rolled in the temperature range of 923K-1273K to consolidate MA powders. Bulk materials were subjected to isothermal annealing at 1273K, followed by water quenching. After the ball-milling of 360ks, extremely large deformation energy was stored within powder particles. This leads to the formation of ultra-fine α -Fe grain and very fine dispersion of graphite. On heating to a consolidation temperature, the reaction forming Fe_3C takes place at around 600K. MA powders were completely densified to full density by hot-rolling at 1123K where the structure is of $(\text{Fe}_3\text{C}+\gamma\text{Fe})$ two-phase, and this consolidation process does not accompany significant coarsening of the microstructure. In a case of an Fe-6mass%C MA bulk material, the structure at room temperature is composed of 80vol% Fe_3C and 20vol% α -Fe, so that hardness of a bulk material reaches to Hv900. But, Fe_3C is not so stable at elevated temperatures that it easily decomposes to Fe and graphite after long annealing.

KEY WORDS

iron-carbon system, powder, mechanical alloying, hard alloy

1 緒 言

Fe-C二元合金は、鉄鋼材料の基本系として広く利用されており、その研究例は膨大な数に上る。鉄鋼材料の強化は、特殊なケースを除けば、硬質のセメンタイト(Fe_3C)の析出強化を利用しており、強度は Fe_3C の量が増えるほど高くなる。さらに炭素含有量をオーステナイト(γ)の最大固溶限(約2mass%)以上に増やし、多量の Fe_3C を微細に分散させることができれば、Fe-C系硬質材料として利用できる可能性がある。しかしながら、従

来の溶解・鋳造のプロセスでは、融液からの冷却中に γ + Fe_3C の共晶反応が起こり粗大なレーデライト組織が形成されるため、材料の強度や靱性が低いなどの問題点がある。

一方、粉末冶金の分野で注目されているメカニカルアロイング(MA)法は、機械的エネルギーを利用して固相反応のみで任意の組成の非平衡相粉末¹⁾が得られる利点がある。とくにFe-C混合粉末のメカニカルアロイング処理²⁻⁴⁾では、ナノサイズの微細結晶体とアモル

ファス相からなる非平衡相粉末を作製できる点は見逃せない。すなわち、超微細な組織を有するFe-C系MA粉末を作製して、これを適切な温度域で固化成形すれば多量の Fe_3C を微細に分散した硬質材料を得ることも可能と考えられる。

本研究では、Fe-C系のMA粉末から多量の Fe_3C を硬質相、少量の αFe 相を結合相として分散させたFe-C系硬質材料を作製することを目的として、まず鉄粉とグラファイト粉を混合し、ボールミリング処理して得られたFe-(2~6)mass%C組成の粉末の組織を明らかにしたのち、MA粉末を融液を生じない温度域で固化成形するための条件、および得られた固化成形体の組織の熱的な安定性を調査・検討した。

2 試料および実験方法

原料粉末として、川崎製鉄(株)製の還元Fe粉(-100mesh)と日本黒鉛工業(株)製のグラファイト粉(平均粒径約 $5\mu\text{m}$)を用いた。これらの粉末は所定の組成に配合したのち、直径15mm鋼球(SUJ2)62個とともにステンレス鋼製のポット(容積3L)に充填し、Arガス雰囲気中で振動型ボールミル装置によりメカニカルアロイング処理を施した。なお、ボール/混合粉末の重量比は19である。

MA処理粉末は、外径16mm(肉厚1mm)のステンレス鋼製パイプに充填して真空引きしながら所定の温度まで加熱して脱ガス処理したのち密閉した。これを($\alpha\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$) 2相域の923K、($\gamma\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{C}$) 2相域の1123Kおよび1273Kの各温度で、厚さ2.2mm(断面減少率で約70%)まで熱間圧延して固化成形した。得られた固化成形体は種々の熱処理を施し、各種測定に供した。

MA粉末の相の同定および格子定数の測定はCoの $K\alpha$ 線を用いたX線回折法により行った。加熱過程におけるMA粉末の組織変化は示差走査熱量測定(DSC)装置を用い、Arガス気流中にて加熱速度20K/minの条件で調べた。試料の組織は、アルミナ懸濁水溶液によるバフ研磨仕上げを施し、3%ナイトル溶液、またはピクリン酸ソーダ・アルカリ溶液で腐食した試料について、光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。硬度測定は、組織観察の場合と同様の手順でバフ研磨仕上げした試料について、マイクロビッカース硬度計(荷重9.8N)を用いて行った。

3 実験結果および考察

3.1 MA処理したFe-C混合粉末の組織

Fig. 1は、種々の時間のMA処理を施したFe-4mass%C混合粉末のX線回折パターンを示す。混合したままの粉末では、bcc構造の αFe とグラファイトに対応する鋭い回折ピークが観察されるが、グラファイトの回折ピークはミリング処理にともなって急速に消滅してゆき、36ksのミリング後には αFe の回折ピークのみしか観察されなくなる。これはグラファイト自体がミリング処理によって無定形化(アモルファス化すること)したためである。一方、 αFe の回折ピークに着目すると、ミリング処理に伴って各回折ピークの幅は広がっており、108ksより長時間ミリング処理した粉末では各回折ピークの位置が低角度側へわずかに移行する傾向も認められた。このことはミリング処理によって大きな加工歪が蓄積されると同時に、長時間ミリング処理するとある程度の量の炭素が αFe の格子中に固溶することを示している。Fe中の固溶炭素量と格子定数の関係は、Fasiskaらにより次式で表されることがわかっている⁵⁾。

$$a_0(\text{nm}) = 0.28664 + 0.00084C(\text{at}\%) \quad \dots (1)$$

この式を用いて、360ksMA処理した粉末について、回折ピークの位置から求められた αFe 相の格子定数($a_0 = 0.2868\text{nm}$)から αFe 中の固溶炭素量を推定すると、その値はせいぜい0.05mass%であることがわかった。すなわち、ほとんどの炭素は無定形グラファイトや、FeとCが原子レベルで混合したアモルファス相²⁻⁴⁾(Fe-C系のアモルファス相)として存在しているものと考えられる。

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed Fe-4mass%C powder mixtures.

が, α Feの回折ピークはFe-C系アモルファス相の存在を示唆するほどの幅の広がりを見せていないことから, 大部分の炭素は前者の形態で存在していると考えの方が妥当であろう。ただし, さらにミリングを続けていくと, 炭素はFe-C系アモルファスとして取り込まれ, その量が増大することも報告されている²⁻⁴⁾。また α Fe固溶体の結晶粒径については, この段階で約50nmにまで超微細化していることも, X線回折ピークの半価幅をもとにしたHallの方法⁶⁾によって確認された。Photo. 1に360ksMA処理粉末の断面のSEM写真を示す。粒内の組織は, SEMにより識別が困難なほど微細化されていることがわかる。360ksMA処理した粉末内部の微細組織を直接観察することはできなかったが, 以上の結果から判断して, 同粉末は, 無定形グラファイトと α Feが物理的に極めて微細に混練された組織を有しているものと推察される。Fig. 2に前掲Fig. 1で示したFe-4mass%CMA粉末のDSC曲線を示す。108ks以上のミリング処理を施した粉末では, 600K付近に発熱ピークが認められ, その発熱量は360ksミリング処理粉で顕著に大きくなっている。加熱中の発熱反応は, Fe_3C が生成する過程で生ずることが指摘されており²⁻⁴⁾, 実際に, 600Kより高い温度で焼鈍した360ksMA粉末については, そのX線回折パターンには α Feの回折ピークに加えて顕著な Fe_3C の回折ピークが認められた。すなわち, 360ksMA処理した粉末では, 前述のように無定形のグラファイトが超微細に混練された組織を有しており, (1) α -Feとの接触面積が大きい, (2) Cの拡散距離が十分に短いという理由により, Cと α Feが加熱中に Fe_3C を生成したものと解釈できる。600K付近のCの拡散係数(D)は, 振動数項(D_0) $1.24 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, 活性化エネルギー(Q) 94 kJ/mol の値⁷⁾ から約 $1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ と求められ, α Feの結晶粒径(d)約50nmを体拡散するのに要する時間(t)を

Einsteinの式; $X=(2Dt)^{1/2}$ から見積もると, 約 10^{-2} s と十分に小さな値となる。108ksMA粉について, 炭素に必要な拡散の時間を計算しても大差なく, 同粉で加熱中の Fe_3C の生成が非常に少ないという事実は, Fe_3C の生成が, Cの拡散よりむしろCと α Feの界面反応に律速されている可能性を示唆している。Photo. 2に, Fe-4mass%C混合粉末をMA処理を施さずにそのまま1073Kで熱延して固化成形した試料の光学顕微鏡写真を示す。Fe粉とグラファイトは単に層状に圧接されているだけで, Fe_3C はほとんど形成されていない。このことは, Fe粉とグラファイトを単に混合しただけでは Fe_3C の生成は困難であり, グラファイトを超微細に混合しなければ, その生成が起こり得ないことを示唆している。

Fig. 2 DSC thermograms of mechanically alloyed Fe-4mass%C powder mixtures.

Photo. 1 Scanning electron micrograph of cross-section of an Fe-4mass%C powder particle mechanically alloyed for 360ks.

Photo. 2 Microstructure of Fe-4mass%C bulk material produced from elemental Fe and graphite powders. Mixed powders were packed in stainless steel tube in vacuum and then hot-rolled at 1073K.

Fig. 3は炭素含有量が異なる360ksMA処理粉末のDSC曲線を示す。どの粉末でも600K付近で炭化物の生成に伴う発熱反応が認められ、発熱量は炭素の量に比例して大きくなっていった。発熱量は炭化物の生成量に対応するものであり、炭素量が2~6mass%までの360ksMA粉末では、加熱処理により混合した炭素量に見合った量の Fe_3C が生成し得ることが確認できた。したがって固化成形体の作製には Fe_3C の生成量が最も多いFe-6mass%C組成の360ksMA粉末を用いて、以下検討を行った。

Fig. 3 DSC thermograms of Fe-C powder mixtures mechanically alloyed for 360ks.

3.2 MA粉末の固化成形

Fig. 4はFe-6mass%CMA粉末を充填したステンレス容器内の真空度について、室温から徐熱した場合の変化を示す。850K付近に脱ガスによる大きな真空度の低下が確認された。減圧化では、酸素はFeよりも炭素と結合する方が自由エネルギー的に安定となることから、この真空度の低下は、 αFe 中の酸化物中の酸素および粉末に吸着していた酸素が炭素と反応して発生したCOおよび CO_2 ガスによるものである。事実、850Kまで加熱して空冷したMA粉では約0.3mass%の炭素量の低下が確認できた。したがって、固化成形中にガスが内部に残留して緻密化が阻害されることを防ぐため、MA粉末はステンレス鋼製パイプに充填し、真空引きしながら873Kまで加熱して脱ガスしたのち封入した。

Photo. 3はFe-6mass%CMA粉末を脱ガス・真空封入したのち、923Kならびに1123K、1273Kで熱間圧延、空冷して得られた固化成形体の光学顕微鏡写真を示す。

Fig. 4 Degassing curve of mechanically alloyed Fe-6mass%C powder particles. Powder particles were heated with a basic pressure of 5×10^{-5} torr.

923Kで熱延した試料では粉末同士が完全には接合せず、組織の不均一性が認められた。これに対して1123K以上の温度で熱延すると、旧粉末の接合界面の痕跡は完全に消失し、均一な組織となっている。このような組織の均一化は、固化成形後の冷却過程で γFe から($\alpha\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$)への共析変態が起こることによってもたらされたものであろう。ただし、この場合の共析変態では、 Fe_3C は γFe 中にもともと残存する Fe_3C を成長させながら析出するので、パーライト組織が形成されない点は注目すべきである。6mass%C組成の合金では、構成相の約80vol%は Fe_3C であり、残りの20vol%は αFe となっており、とくに1123Kで固化成形した材料では、2相の平均粒径が数 μm 以下に微細化している。Fig. 5に前掲Photo. 3で示した固化成形体のビッカース硬さと熱延温度の関係を示す。923Kの固化成形体では粉末が完全に接合されていないため、硬さに大きなばらつきがありその平均値も低い。一方、1123Kで固化成形した材料はHV900という高い値を示しており、1273K成形体でもHV750程度の値を保持している。硬度の低下は、当然のことながら組織の粗大化によるものであり、1123K付近の($\gamma\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$) 2相域で固化成形すれば、MAによる組織の微細化効果をあまり損なうことなく、真密度まで緻密化できることがわかった。

3.3 Fe-6mass%CMA粉末固化成形体の組織の熱的安定性

Photo. 4は、1123Kで固化成形したFe-6%C合金について、1273Kで焼鈍したのち水冷して得られた試料の光

Photo. 3 Microstructures of Fe-6mass%C bulk materials produced from mechanically alloyed powders. Powders mechanically alloyed for 360ks were packed in stainless steel tube in vacuum after degassing at 873K and then hot-rolled at 923K(a), 1123K(b), and 1273K(c).

学顕微鏡写真を示す。Fe₃Cはもともと、準安定相であり、長時間の焼鈍処理によって容易に安定なグラファイトとγFeに分解することが予想される。グラファイトは、1ks焼鈍材の写真中に矢印で示すようにFe₃CとγFeの界面で生成しており、このことは組織が細くなるほどFe₃Cの分解が促進されることを示唆している。これに関しては、MAによる固相反応で直接生成した超微細なFe₃Cは、900K程度の低温でも容易にαFeとグラファイトに分解し得ることが指摘されている³⁻⁴⁾。したがってFe-C系二元系では、Fe₃Cが熱的に不安定なため、実用

Fig. 5 Relation between hot-rolling temperature and Vickers hardness of Fe-6mass%C bulk materials produced from mechanically alloyed powders.

Photo. 4 Microstructures of Fe-6mass%C bulk materials produced from mechanically alloyed powders. Powders mechanically alloyed for 360ks were consolidated at 1123K and then annealed at 1273K for 1ks(a) and 3.6ks (b). Arrow shows graphite.

的に Fe_3C 硬質相として利用する場合には、それを安定化させるCrなどの合金元素を適量加える必要がある。

4 まとめ

鉄粉とグラファイト粉を混合し、ボールミリング処理して得られたFe-(2~6)mass%C組成の粉末の組織、ついでMA粉末を固相域で固化成形するための条件、および得られた固化成形体の組織の熱的な安定性を調査・検討した。その結果をまとめると以下のようになる。

1) Fe-(2~6)mass%C組成の混合粉末のMA処理では、MA時間が長くなるにつれて炭素は α Fe中に固溶していくが、360ksMA処理粉末でも炭素の固溶量はわずかであった。炭素のほとんどは無定形グラファイト相として超微細に粉末中に混練されており、どの粉末でも加熱処理により容易に Fe_3C を得ることができた。

2) Fe-6mass%CのMA粉末は873Kで脱ガス後、1123K付近の(γ Fe+ Fe_3C) 2相域で固化成形すれば、MAによる組織の微細化効果をあまり損なうことなく、真密度のバルク材を作製でき、得られた材料はHV900の高い値を示す。

3) Fe-6mass%C合金中の Fe_3C は熱的に準安定であり、熱処理によって容易に安定なグラファイトとFeに分解してしまう。

謝 辞

最後に、実験に使用した還元粉(KIP)を提供していただいた川崎製鉄(株)、グラファイト粉を提供していただいた日本黒鉛工業(株)、および本研究に熱心に協力された本学学生、森幸弘君(現在、三菱重工(株)長崎造船所)に深く感謝いたします。

文 献

- 1) P.H.Shingu, K.N.Ishihara, K.Uenishi, J.Kuyama, B.Huang and S.Nasu : *Solid State Powder Processing*, Ed. by A.H. Clauer and J.J. de Barbadillo, TMS, (1990), 21.
- 2) 田中武雄, 那須三郎, 今岡進, 石原慶一, 新宮秀夫: 粉体および粉末冶金, **37** (1990), 660.
- 3) 田中武雄, 那須三郎, 石原慶一, 新宮秀夫: 鋳物, **65** (1993), 19.
- 4) 田中武雄, 那須三郎, 石原慶一, 新宮秀夫: 鋳物, **65** (1993), 25.
- 5) E.J. Fasiska and H. Wagenblast : Trans. AIME **239** (1967) 1818.
- 6) W.H. Hall : J. Inst. Metals, **75** (1950), 1127.
- 7) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善(株), (1987), 25.