

論文

Fe-Cr-Ni 系鉄高濃度領域における液相面及び
固相面の測定

山田 朗*・梅田 高照*²・鈴木 真*³
荒金 吾郎*⁴・木原 宏*⁵・木村 康夫*⁶

Determination of Liquidus and Solidus Surfaces at Iron-rich Region of Fe-Cr-Ni System

Akira YAMADA, Takateru UMEDA, Makoto SUZUKI,
Goro ARAGANE, Hiroshi KIHARA and Yasuo KIMURA

Synopsis:

The liquidus and solidus surfaces of iron-rich corner of Fe-Cr-Ni system, which are closely related to the solidification behavior of commercial stainless steels, were determined.

The tie-lines were measured with the concentration profile of planar liquid-solid interface obtained by stationary melting method, and the liquidus temperatures were measured by differential thermal analysis.

These results, combined with the morphological analysis of unidirectionally solidified specimens, were used to clearly determine the α (ferrite) and the γ (austenite) regions of iron-rich corner and the liquidus and solidus surfaces including tie-lines.

The results have shown good agreements with the work reported by SCHÜRMANN *et al.*, except for the peritectic-eutectic line, which have found to shift slightly toward the Fe-Cr side between 10 and 15 wt%Cr. The peritectic-eutectic transition point was found to be at the composition about 15 wt%Cr-10 wt%Ni.

Key words: solidification; stainless steels; phase diagram; liquidus; solidus; tie-line; segregation.

1. 緒 言

耐食・耐熱合金として広く使用されているステンレス鋼の加工特性や品質はその凝固時における溶質挙動に大きく影響される。特に、耐食性を左右する組成や組織の均一化は、偏析や凝固形態の制御によつて可能であるが、このためには凝固時の固相・液相間共役組成を組成依存性を含めて知る必要がある。

このような意味において、ステンレス鋼の基本系をなす Fe-Cr-Ni 3 元系状態図、特にその液相面・固相面を知ることには大きな意義がある。

Fe-Cr-Ni 系の液相面では Fe-Ni 2 元系の包晶点と Cr-Ni 2 元系の共晶点を結ぶ包共晶線が初晶 δ 相 (フェライト) 領域と初晶 γ 相 (オーステナイト) 領域を分離している。その包共晶線上およそ 75 wt%Fe の位置

に包晶と共晶を分ける遷移点があるとされており¹⁾、これを境に第 2 相の晶出形態が異なる。

また Fe-Cr 2 元系においておよそ 22 wt%Cr の位置に液相線・固相線最低温度 (1505°C) が存在し、 δ 相内の固相・液相間共役線、ひいては平衡分配係数に大きな組成依存性が存在する。このような 3 元系における凝固反応の進行形態は、 δ , γ 各相の平衡分配係数に大きく依存すると考えられる。このような固液分配平衡ならびにその凝固形態等との関連において、これまで幾つかの報告がなされてきた。

SCHÜRMANN らは実用ステンレス鋼の成分範囲に相当する Fe > 70 wt% の組成領域において液相面・固相面を熱分析によつて決定し、さらに平衡実験によつて測定された固相・液相間共役組成を報告している¹⁾。また RIVLIN らはこれまでに発表された Fe-Cr-Ni 3 元系について

昭和 61 年 11 月 6 日受付 (Received Nov. 6, 1986)

* 東京大学大学院 (現: 東京学芸大学教育学部) (Graduate School, The University of Tokyo, Now Faculty of Education, Tokyo Gakuhei University, 4-1-1 Nukuikitamachi Koganei, Tokyo 184)

*² 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

*³ 東京大学大学院 (現: 日本鋼管(株)) (Graduate School, The University of Tokyo, Now Nippon Kokan K. K.)

*⁴ 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)

*⁵ 東京大学大学院 (Graduate School, The University of Tokyo)

*⁶ 東京大学工学部 (現: 東海大学) 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Tokai University)

の文献を整理し、状態図としてまとめている²⁾。実用鋼においては、BOBADHILLA らが 18-8 ステンレス鋼を凝固途中で急冷することによってその初晶晶出相を決定し、それより Fe-Cr-Ni 系の包共晶線を定め、その凝固形態との関連を明らかにした³⁾。また FREDRIKSSON も 18-8 ステンレス鋼において一方向凝固実験を行い、組織観察によって凝固形態や晶出相を添加元素と関連づけている⁴⁾。

本研究では、SCHÜRMANN らによって測定された領域を含む Fe > 60 wt% の Fe-Cr-Ni 3 元系の鉄高濃度領域の液相・固相面内の共役組成を溶解・静止界面法⁵⁾⁶⁾を用いて広域にわたり詳細に測定した。そして初晶 δ ・ γ 相領域の確定、包共晶線の再検討を行い、さらに示差熱分析により同系の液相・固相面を測定した。また、上述の Fe-Cr-Ni 系に加えて、市販ステンレス鋼における Cr, Ni, Mn, Si, Mo などの平衡分配係数を測定し、純粋な Fe-Cr-Ni 系合金と比較した。得られた結果は計算状態図作製の基礎データとして用いられ、計算状態図による凝固過程の解析に適用する予定である。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は電解鉄、電解ニッケル、高純度低炭素フェクロム (64.5 wt% Cr) を原材料とし、40 あまりの組成を 5 wt% < Cr < 30 wt%, 5 wt% < Ni < 20 wt% の範囲内から選びそれぞれ約 1 kg ずつ高周波溶解炉を用いて溶解された。溶鋼を内径 4 mm の石英管にて吸い上げ、界面組成測定実験および一方向凝固実験用試料とした。また内径 15 mm の金型に鑄込んで示差熱分析用試料とした。作製された試料の化学成分は湿式分析および機器分析によって求められ、不純物濃度は P, S がおよそ 0.01 wt%, C, Si, Mn がおよそ 0.05 wt% 以下であった。なお、市販材については、スエーピングによって内径 3 mm に加工し界面組成測定用試料とした。

2.2 界面組成測定実験

合金の液相・固相平衡組成は共役線・平衡分配係数などの形で数多く測定が行われてきた⁷⁾⁸⁾。一般には凝固途中で急冷された試料、あるいは液相線温度直下で長時間等温保持したのちに急冷した試料の組成を測定する方法が用いられているが、前者は実用鋼において凝固途中の固液界面の平滑化が難しく、また後者は熱的・物質的に完全に均一な固相を得るのが困難であり、両者とも急冷に伴う人為的な溶質富化層の影響⁷⁾⁸⁾⁹⁾を取り除くことができない。また、凝固途中の液相を取り除くデカンテーション法は正確な凝固界面を得ることが困難であり、実験操

作もきわめて複雑である。

このため、本研究では定常な温度勾配中で試料の一部を溶解・保持後、炉温を上昇させることにより固液界面を固相側に移動、さらに一定時間保持させた後急冷する溶解・静止界面法 (Stationary Melting Method) を採用した⁵⁾⁶⁾。この方法で得られる固液界面は試料の凝固途中のものではなく溶解が進行した後界面が静止してから形成されたものであるため容易に平滑界面を得ることができ、また実験操作も簡単であるという特徴をもつ。

この実験において使用した炉を Fig. 1 に示した。同炉はスパイラル黒鉛発熱体を用いたタンマン炉であり、上部の発熱体を含む炉本体と、下部の急冷用オイル・バスからなる。試料は全長約 30 cm の線材で、アルミナ保護管に入れられ炉内水冷銅チル上に設置された。炉内をアルゴン雰囲気気置換し、炉内温度を試料の液相線温度より 50°C 程度高く設定することによって試料上部約 10 cm を溶解させ、そのまま 1 h 等温保持した。その後炉温をさらに 50°C 昇温させることによって固液界面を固相側に前進させ、そのまま 1 h 等温保持してから下部のオイル・バス内に急冷した (Fig. 2)。試料の急冷はこれを保持しているストッパーを操作することによって行われた。

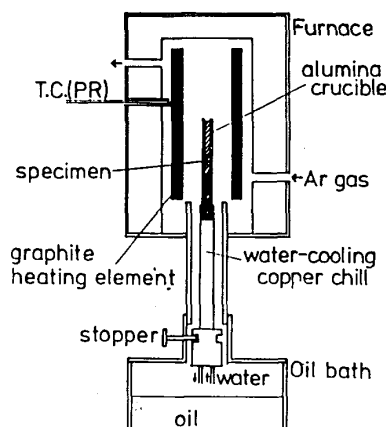


Fig. 1. Schematic representation of the Tammann furnace used for liquid-solid equilibrium composition measurements and for unidirectional solidification experiments.

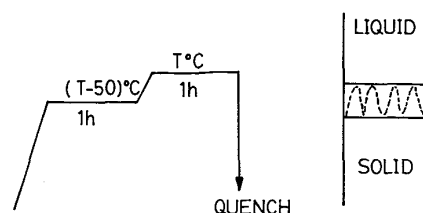


Fig. 2. Stationary melting method for obtaining a planar liquid-solid interface.

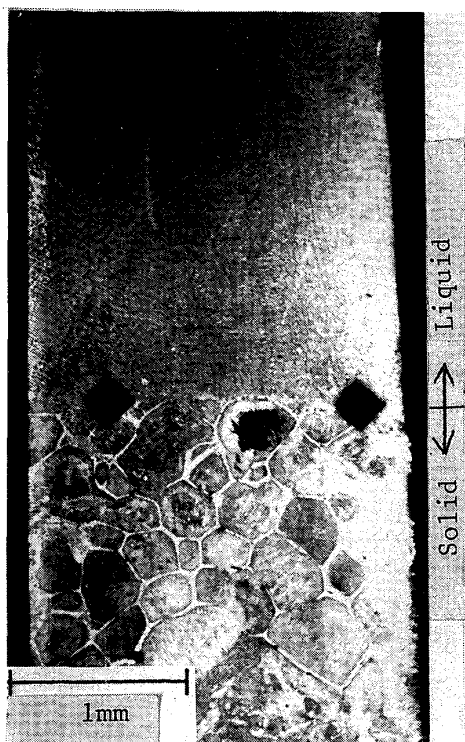


Photo. 1. Liquid-solid interface obtained by stationary melting method.

界面前進の過程で溶質の再分配が起こり、固液界面形態はデンドライト状からセル状、ついには平滑状へと移行し、熱的にも物質的にも定常な界面になることが確かめられている⁵⁾。この方法で固液界面における温度を測定することは困難であるが、液相組成はほぼ初期組成に等しく、界面温度は初期組成の液相面温度となる。固液両相の組成はその共役組成であり、固相中には温度勾配に対応した濃度勾配が存在する。

2.3 EPMA による濃度測定

試料を切断後研磨・腐食することにより平滑界面位置を確認、ピッカース硬度計により界面に圧痕をつけ、EPMA 測定位置のマークづけを行つた。Photo. 1 は得られた固液界面の一例である。写真中央に圧痕によつて印された固液界面が見られ、それより上部が急冷前液相であった部分であり、下部が固相部分である。固液界面が平滑状であり、また固相側は単一相である。なお液相側にはきわめて細かいデンドライトが認められ、その2次アーム間隔はおおよそ5 μ m程度であつた。

EPMA による測定は加速電圧 20 kV、試料電流 0.01 μ A でビーム径を最小 (約 1 μ m) に絞つて行われた。測定元素は Cr, Ni, および Fe である。液相側に存在する微細なデンドライト内のミクロ偏析を考慮し、ビームを測定方向 (固相の成長方向) に垂直に 100 μ m の距離

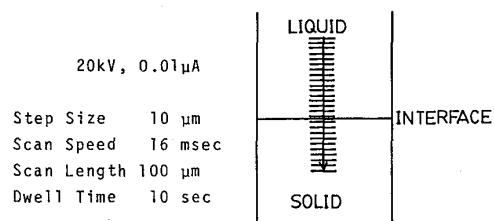


Fig. 3. Sweep step scan method for the measurement of the composition near the interface.

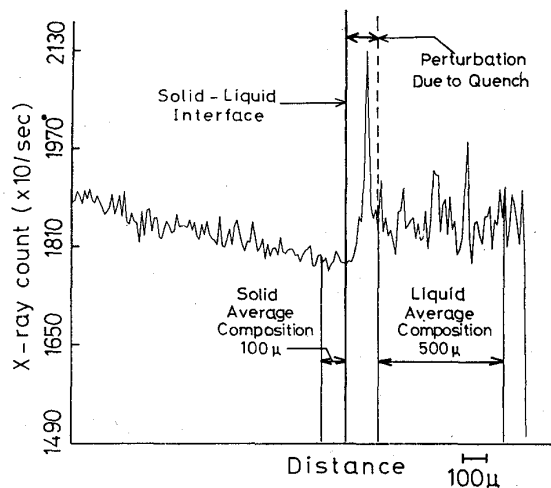


Fig. 4. An example of the concentration profile of Cr near the interface. The enrichment of solutes at the interface is due to rapid quenching.

にわたり高速 (16 ms/回) でスキャンさせ 10 s X線カウントを積算し、10 μ m 進行方向にステップさせていく方法 (スイープ・ステップ・スキャン法) を用いた (Fig. 3)。これにより、界面からの距離に対応した平均組成を十分な精度で測定することが可能であつた。

このようにして測定された Cr の濃度分布例を Fig. 4 に示す。液相側には微小デンドライトによる急激な濃度の変化が見られ、その平均濃度はほぼ初期組成と等しい。固相側濃度は界面から離れるにつれしだいに上昇し、再び初期組成となる。界面近傍液相側に溶質濃化部が見られるが、これは急冷による急激な界面移動の際に形成されたものであり、急冷直前の界面は図中実線の観測された界面よりも固相側に位置すると考えられる⁵⁾⁹⁾。液相組成は溶質濃化部を除いた約 500 μ m (50 点) を平均して求めた。固相内には濃度勾配が存在しているため、固相側組成は界面近傍の最低濃度を含む数十 μ m を平均して求めた。

なお、X線カウントから濃度への変換は、測定する試料と似た組成を持つ 10 あまりの検量線用試料の X線カウントから最小二乗法によつて行つた。また、EPMA

カウン트의機械的変動を考慮し、試料測定前および測定後に検量線を作製し補正を行った。

2.4 一方向凝固実験

界面組成測定実験と同一のタンマン炉を用い、炉を一定速度で引き上げるにより試料を一方向凝固させた。試料は界面組成測定実験において用いられたものと同じ直径 3 mm 長さ 30 cm の線材である。界面成長速度 R は 1 mm/s、温度勾配 G は約 3°C/mm であり、固液界面を 9 cm 進行させた所で試料をオイル・バス中に急冷した。その後試料を研磨、腐食して組織観察を行い、凝固時における先行相を判別した。凝固界面はデンドライト状であり、容易に先行相を確認することができた。なお、凝固組織の観察には、高 Cr 高 Ni ではフライ液、低 Cr 低 Ni では、10% ナイタル・ピクラル混合液が有効であった。

2.5 示差熱分析

示差熱分析は試作された炭化珪素炉を用いて行った。直径 15 mm の棒状試料約 30 g を SSA-H るつばに入れ、比較用試料として高純度アルミナを入れたるつばとともに CP るつば内に固定、炉内に設置した。炉内はアルゴン雰囲気保持されており、昇温・降温速度は約 7°C/min であった。まず炉温を液相面温度より 50°C 高温まで昇温、試料を溶解させ、測定用熱電対を試料内に挿入した。冷却時に液相面温度を測定し、試料凝固後再加熱を行って固相面温度を測定した。両温度は示差熱分析曲線における基準線の外挿開始点から求めた。

Fig. 5 に一例として 21.0 wt%Cr 16.6 wt%Ni の試料の示差熱分析結果を示す。得られた液相面温度は 1441°C であった。一方、固相面温度は 1424°C であったが、これは液相面温度と共役線の結果から予想される固相面温度よりかなり低く、必ずしも信頼性のある結果とは言い難い。このように得られた固相面温度が予想より低い例が相当数あった。

これは実験に用いられた炭化珪素炉の熱容量が大きい

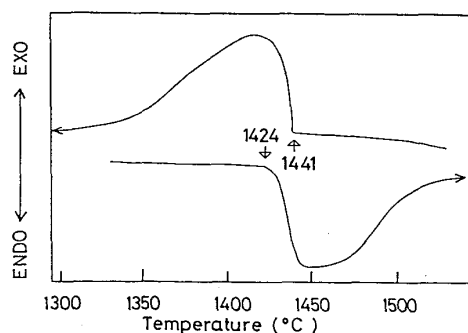


Fig. 5. An example of a curve obtained by differential thermal analysis.

ため微小な熱変化を感知し難いこと、また、昇降温速度が比較的大きいために試料内に形成されたミクロ偏析の影響と考えられる。この影響を除くためには昇降温速度を遅くし、0 に外挿して固相線温度を求める方法が考えられるが、非常に多くの測定を必要とし、実際上採用できなかった。そこで、固相面温度については液相面と共役線から作図する方法を採用した。

3. 結果および考察

3.1 共役線

Fig. 6 に界面組成測定実験で得られた Fe-Cr-Ni 系における共役線を示す。図中白丸が液相側組成、黒丸が固相側組成であり、単位は wt% である。

明らかに共役線は高 Ni、低 Ni においてそれぞれ初晶 γ 、 δ 相領域に対応する異なる性質を示しており、その違いは Fe 量が低くなるにつれて顕著になる。

初晶 γ 相領域において共役線はほぼ Fe を頂点とする放射上に位置する。これに対し初晶 δ 相領域内では、20 wt%Cr 近傍で共役線が大きく変化している。これは Fe-Cr 2 元系において液相線・固相線の最低温度が 22 wt%Cr にあり、これを境に 2 元系上で共役線の向きが逆転している影響による。

3.2 一方向凝固実験

一方向凝固させた試料を研磨・腐食し、デンドライトの先行相を観察した。 γ 相先行・ δ 相先行の例を Photo. 2a, b に示す。

Photo. 2 a は γ 相単相凝固の例であり、平均組成が 24.0 wt%Cr, 18.8 wt%Ni の試料である。写真中黒くみえるのが γ 相である。典型的な単相凝固であり、一次アーム間隔 100 μm 程度のデンドライトが凝固方向に成長している。また、固相内にはマルテンサイトとよく似た針状の変態組織が存在するが、これは試料の急冷の際

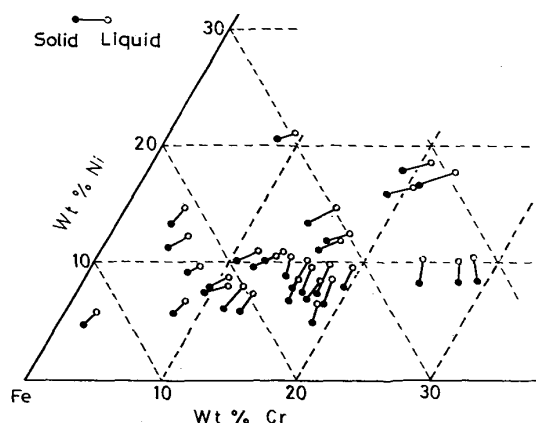
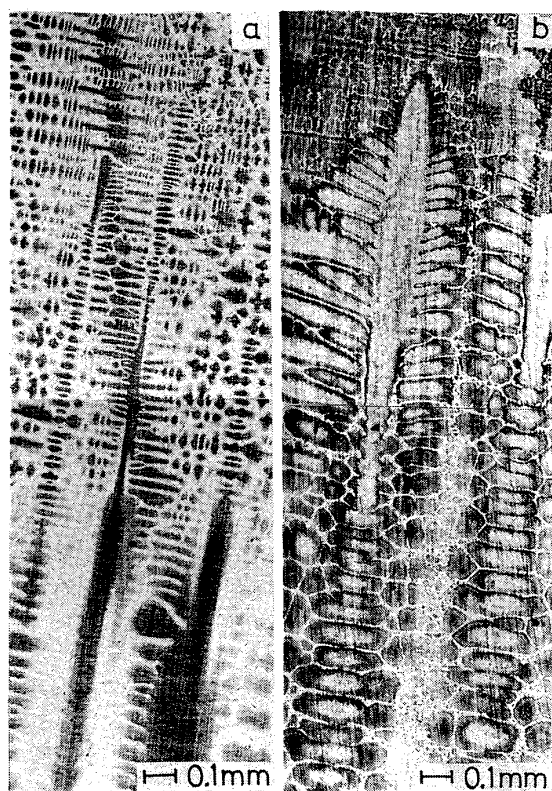


Fig. 6. Tie-lines determined by stationary melting method.



a: Primary phase is austenite b: Primary phase is ferrite

Photo. 2. Dendrites observed in unidirectionally solidified specimens.

に生じたものである。

これに対し, Photo. 2b は δ 相が先行した後 γ 相が晶出した例であり, 初期組成が 19.6 wt% Cr, 9.14 wt% Ni の試料である。デンドライト先端の組織はオーステナイトに変態した δ 相であり, 網状の δ が粒界に Widmanstätten 組織を形成している。先端より 4 mm (温度差約 12°C) 後方において残存液相より γ が包晶反応を経て析出するが, 狭い反応温度範囲のため, 明確な包晶組織となっていない。 γ 相単相の場合に比べ, かなり大きな一次アーム間隔を持っており, そのアーム間に γ 相がわずかに晶出している。

このように, δ 先行相, γ 先行相は一方凝固された試料から容易に判別することが可能であり, 先に述べた共役線の結果とともに, 同系における初晶晶出相の決定に用いられた。

3.3 初晶 δ , γ 相領域

共役線及び一方凝固実験で得られた先行相よりこの系における初晶 δ , γ 相領域の境界線 (包共晶線) を求めた。

初晶 δ , γ 相領域の境界線 (包共晶線) は界面組成測定実験から求めた共役線の傾きが不連続に変化している

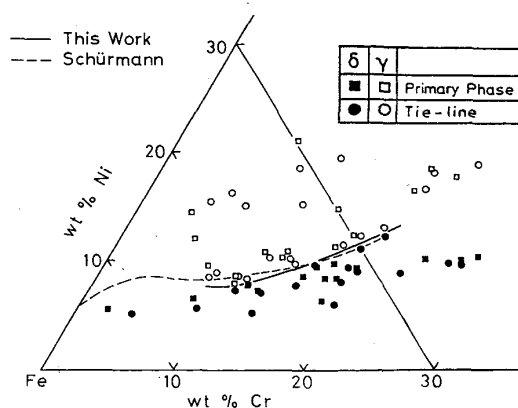


Fig. 7. The ferrite and austenite regions and the peritectic-eutectic line.

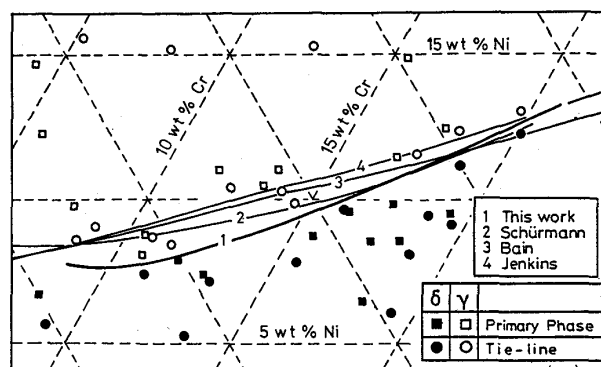


Fig. 8. The peritectic-eutectic line compared with previous result.

位置として求めることができる。しかしながら, 包共晶線近傍の組成を持つ試料において, 固相側組織の母相中に第2相が析出し, 固相側が2相共存状態となることがあった。特にこの系のように包晶線が存在する場合, その近傍の組成を持つ試料の界面平滑化・固相均一化が困難であった。

均一な固相組織が得られなかつた試料については, 一方凝固実験による先行相から初晶 δ , γ 相を判別した。この系においては同様の組成, 凝固条件下で一方凝固時の先行相が凝固速度によつて変化しないことが確かめられており⁴⁾, したがつてデンドライトの先行相は初晶相と一致すると考えられる。また, 先行相の種類は凝固組織と組成の両面から確認した。

平衡組成測定実験, 一方凝固実験によつて判定された初相の種類, そして初晶 δ , γ 相領域の境界 (包共晶線) を Fig. 7 に示した。Fig. 7 には, SCHÜRMANN¹⁾ による包共晶線も同時に示した。得られた包共晶線は, SCHÜRMANN の結果に対し高 Cr 域でよく一致しているが, 低 Cr 域で初晶 γ 相領域がより低 Ni 側まで拡大している。両者の差は 12 wt% Cr, 8 wt% Ni 近傍で最大となり,

低 Cr 側で再び一致するものと思われる。Fig. 8 は 10-20 wt% Cr, 5-15 wt% Ni の範囲において得られた包共晶線を SCHÜRMANN¹⁾, JENKINS¹⁰⁾, BAIN¹¹⁾ の結果とあわせて示したものである。いずれも、18 wt% Cr, 12 wt% Ni 近傍においては一致しているが、JENKINS, BAIN のものは低 Ni となるにつれてより高 Cr 側へ位置している。SCHÜRMANN の包共晶線はそれらに比べて数%低 Ni 側を通過し、Fig. 8 に見られるように 5 wt% Cr, 5 wt% Ni 近傍で大きく湾曲した形となる。今回得られた包共晶線は、それらよりもさらに数%低 Ni 側を通過する。そして、9 wt% Cr において高 Ni 側へ湾曲し、JENKINS, BAIN の包共晶線と交叉して SCHÜRMANN の包共晶線へ合流する。得られた包共晶線の、他の文献によるものとの差異は、主に測定点の数量による。これら文献の元データは、本研究の結果と特に矛盾するものではなかった。

3.4 液相面, 固相面および包共晶線

示差熱分析の結果得られた Fe-Cr-Ni 系合金の液相面温度から、等液相線温度を描き、Fig. 9 の液相面を得た。固相面は液相面と共役線の結果より算出されたものである。温度は $^{\circ}\text{C}$ で示してあり、実線が等液相線、点線が等固相線である。また、Fe-Cr-Ni 系の $\delta \cdot \gamma$ 液相 3 相共存領域を併せ示した。

包共晶線における包晶反応・共晶反応は、液相- γ 相間の共役線の傾きと、包共晶線の傾きによつて判別することができ、両者が等しい方向をもつ組成が包晶・共晶遷移点となる。Fig. 9 において遷移点は 15 wt% Cr, 10 wt% Ni であった。これは SCHÜRMANN, FREDRIKSSON の値¹⁴⁾とよく一致する。なお同図に測定された共役線を同時に示した。

3.5 平衡分配係数

Fe-Cr-Ni 系における初晶 $\delta \cdot \gamma$ 相領域の境界線 (包

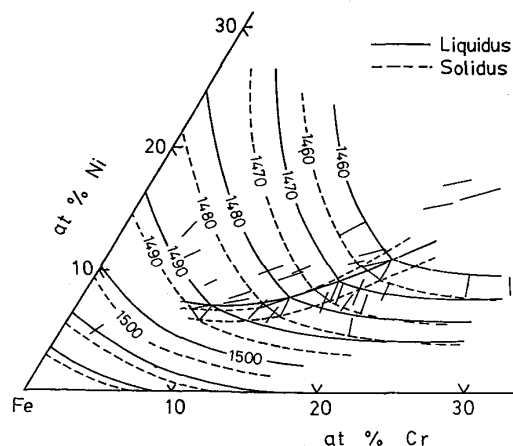


Fig. 9. The liquidus and solidus surfaces determined in this experiment.

共晶線) は $\text{Fe} \approx 70 \text{ wt}\%$ の領域ではほぼ純 Fe を始点とする直線で近似することができる。このため、ステンレス鋼の凝固組織を wt% Cr/wt% Ni の値で整理する試みが以前から多くなされてきた¹²⁾。

界面組成測定実験で得られた Cr, Ni についての平衡分配係数を wt% Cr/wt% Ni に対してプロットしたものを Fig. 10 に示した。wt% Cr/wt% Ni が 1.3 以下がほぼ初晶 γ 相領域, 1.5 以上が初晶 δ 相領域の組成に対応している。Ni の平衡分配係数がより初晶晶出相に敏感であり、明確に初晶晶出相を区別することが可能であった。

Cr の平衡分配係数は初晶 δ 相領域で 0.98-1.02 であり, wt% Cr/wt% Ni の値と共に緩やかに増大する。初晶 γ 相領域では 0.85-0.95 程度であり, wt% Cr/wt% Ni による依存性は見られなかった。Ni の平衡分配係数については、初晶 δ 相領域で 0.76 から 0.83, 初晶 γ 相

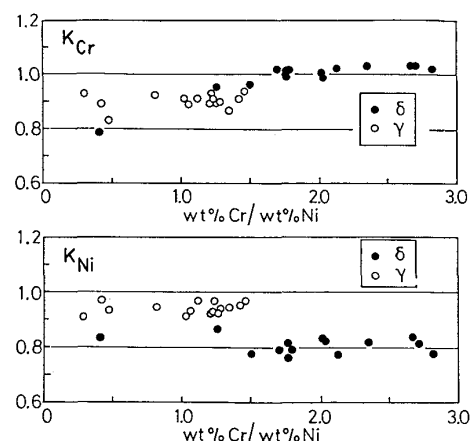


Fig. 10. Equilibrium distribution coefficient as a function of wt% Cr/wt% Ni.

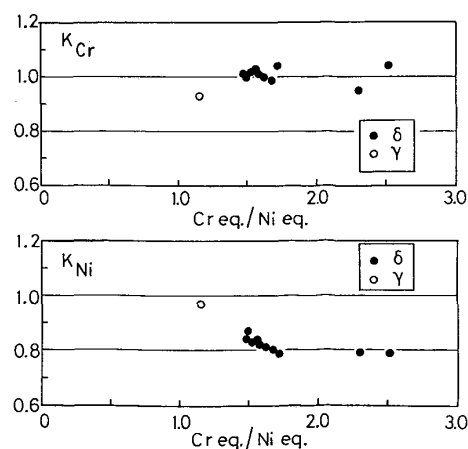


Fig. 11. Equilibrium distribution coefficient of commercial stainless steels as a function of wt% Cr/wt% Ni.

Table 1. Compositions of commercial stainless steels used in this experiment.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti
304	0.073	0.75	1.52	0.035	0.005	8.54	18.42	0.22	—
308	0.052	0.31	1.95	0.022	0.008	9.84	20.24	0.05	—
309	0.057	0.31	2.07	0.020	0.011	13.37	23.34	0.14	—
310S	0.04	0.65	1.66	0.027	0.008	19.92	24.35	—	—
W12	0.072	0.32	1.79	0.022	0.004	8.56	28.61	0.06	—
W16L	0.030	0.36	1.84	0.024	0.010	12.87	18.72	2.38	—
316L	0.017	0.98	0.97	0.027	0.005	12.12	17.08	2.16	—
317L	0.018	0.73	1.67	0.038	0.013	13.51	18.06	3.54	—
W317L	0.021	0.24	1.75	0.023	0.008	12.62	19.25	2.38	—
321	0.048	0.61	1.29	0.025	0.010	9.80	17.65	0.19	0.28
410	0.010	0.32	0.49	0.020	0.001	0.086	12.67	0.02	—
430	0.067	0.30	0.72	0.034	0.010	0.10	16.02	0.02	—
LC430	0.021	0.17	0.18	0.022	0.005	0.065	16.23	0.02	—
12Cr	0.15	0.38	0.68	0.014	0.006	0.51	10.79	0.97	—

領域では 0.85 から 0.95 程度であつた。

例外として wt%Cr/wt%Ni が 0.5 近傍に初晶 δ 相領域のデータが見られるが、これは包共晶線の直線近似が成り立たない Fe $\approx$ 90 wt% 近傍の組成の値である。また、wt%Cr/wt%Ni が 1.3 から 1.5 の領域は包共晶線が液相面上で Fe-Ni サイドへおおきく湾曲する領域に対応している。

Fig. 11 に、市販ステンレス鋼の平衡分配係数の測定結果を同じ形式で整理したものを示す。鋼種は Table 1 に見られるように 304, 316 などのオーステナイト系ステンレス鋼、410, 430 などのフェライト系、マルテンサイト系ステンレス鋼などである。

この時、C, Mo, Si, Ti, Mn 等含まれる添加元素の影響は式

$$Cr_{eq} = Cr \text{ wt\%} + Mo \text{ wt\%} + 1.5Si \text{ wt\%} + 2.0Ti \text{ wt\%}$$

$$Ni_{eq} = Ni \text{ wt\%} + 30.0C \text{ wt\%} + 0.5Mn \text{ wt\%}$$

によつて評価され¹²⁾、wt%Cr/wt%Ni のかわりに Cr 当量/Ni 当量を横軸として整理されている。Cr, Ni の平衡分配係数の値自体は通常の平衡分配係数の定義に従い、Cr, Ni の固相側と液相側の重量濃度比を用いて計算されている。

供試鋼はそのほとんどがフェライトを初晶とした。初晶 δ 、 γ 相領域の境界は Cr 当量/Ni 当量が 1.4~1.5 であり、これは Fe-Cr-Ni 3 元系において得られた結果とよく合致している。一方、平衡分配係数の値そのものも添加元素によつてあまり影響を受けず、純 Fe-Cr-Ni 系と同様の値をとる。

このことは、実用鋼における凝固組織—すなわち初晶晶出相、および第 2 晶出相やその晶出形態などが、添加元素の影響を上式のように係数化することで事実上決定しうることを示唆している。

Table 2 に実用鋼供試材の各添加元素に対する平衡分配係数を示す。310 を除きすべて初晶 δ 相領域の平衡分

Table 2. Equilibrium distribution coefficient of commercial stainless steels.

	K_{Ni}	K_{Cr}	K_{Mn}	K_{Si}	K_{Mo}
304	0.79	1.04	0.86	0.93	—
308	0.80	0.99	0.83	0.86	—
309	0.87	1.00	0.86	0.95	—
310	0.97	0.93	0.81	0.72	—
W12	0.79	1.04	0.72	0.81	—
W16L	0.84	1.01	0.66	—	0.74
316L	0.82	1.01	0.80	0.79	0.85
317L	0.83	1.02	0.84	0.78	0.82
W317L	0.84	1.03	0.85	0.85	0.83
321	0.81	1.00	0.81	0.78	—
410	—	0.99	0.87	—	—
430	—	0.97	0.85	—	—
LC430	—	0.97	0.94	—	—
12Cr	0.79	0.95	0.83	0.76	—

配係数であり、Mn, Si, Mo についてそれぞれ 0.7-0.9, 0.7-0.9, 0.75-0.85 の値となつた。Si, Mn については低合金鋼について求められた値とほぼ一致する。Mo についても初晶 δ 相に対して FREDRIKSSON の求めた値 0.8 とよく一致した⁴⁾。

SUUTALA らは溶接材における凝固形態を A: オーステナイト単相凝固, B: フェライト初晶後オーステナイトが 2 次相として晶出するもの, C: フェライト単相凝固の 3 形態に分類し、それぞれが wt%Cr/wt%Ni の値 1.45, 1.98 で移り変わるとしている^{13)~15)}が、今回得られた初晶 δ 、 γ 相領域の境界は wt%Cr/wt%Ni が 1.5 程度であり、これは SUUTALA の凝固組織タイプ A と B の境界における値とよく一致し、両凝固形態の差異が凝固時における初晶相の違いに基づいていることを裏づけている。

4. 結 論

Fe-Cr-Ni 系合金の凝固挙動に關与する固液共役組成およびその組成依存性、液相面・固相面温度を、Fe > 60 wt% の鉄高濃度領域、特に包共晶線近傍の組成域を中心に求め、以下の結果を得た。

1) 界面組成測定実験として固相・液相間の平衡組成を溶解・静止界面法を用いて広域にわたり測定し、液相

面上の共役線を明確にした。

2) 得られた共役線と一方向凝固実験によつて判別された初晶相から、同領域における初晶 δ 、 γ 相領域を決定した。得られた初晶 δ 、 γ 相領域を分離する包共晶線は SCHÜRMANN によるものに比べ、より低 Ni 側に偏奇したものとなつた。

3) 示差熱分析によつてこの領域の液相面温度を実測し、共役線をもとに液相面・固相面を作図した。

また、3相共存領域を定め、その平衡関係から、包共晶線上の包晶・共晶遷移点を求めた。遷移点は 15 wt% Cr, 10 wt% Ni の位置に存在する。

4) Cr, Ni の平衡分配係数は δ 相初晶領域でそれぞれ 0.98-1.02, 0.76-0.83 であり、 γ 相初晶領域では Cr, Ni とも 0.85-0.95 であつた。また、市販ステンレス鋼における Cr, Ni, Mn, Si, Mo などの平衡分配係数を測定し、純粋な Fe-Cr-Ni 系合金の平衡分配係数と比較した。市販材と純粋な系において、Cr, Ni の平衡分配係数は同一と見なし得る。

文 献

1) E. SCHÜRMANN and J. BRAÜCKMANN: Arch.

Eisenhüttenwes., **48** (1977), p. 3

2) V. G. RIVLIN and G. V. RAYNOR: Int. Metals Rev., **1** (1980), p. 21

3) M. BOBADILLA and G. LESOULT: Solidification Technology, Proc. an Int. Conf. organized by the Appl. Met. Technol. Soc. (1980), p. 304 [The Metals Society]

4) H. FREDRIKSSON: Solidification and Casting of Metals (1979), p. 131 [The Metals Society]

5) H. KATO and T. UMEDA: J. Crystal Growth, **38** (1977), p. 93

6) 池田 実, 竹内宏昌, 梅田高照, 木村康夫: 鋳物, **51** (1979), p. 414

7) S. V. SUBRAMANIAN, G. W. HAWORTH and D. H. KIRKWOOD: J. Iron Steel Inst., **206** (1968), p. 1027

8) R. M. SHARP and A. HELLAWELL: J. Crystal Growth, **5** (1969), p. 155

9) 梶山正孝, 梅田高照, 加藤 寛: 日本金属学会誌, **38** (1974), p. 154

10) G. H. M. JENKINS, E. H. BUCKNALL, C. R. AUSTIN and G. A. MELLOR: J. Iron Steel Inst., **136** (1937), p. 187

11) Metals Handbook (1948)[Ohio, ASM]

12) A. L. SCHAEFFLER: Met. Prog., **56** (1949), p. 680

13) N. SUUTALA, T. TAKALO and T. MOISIO: Metall. Trans. A, **10** (1979), p. 512

14) N. SUUTALA, T. TAKALO and T. MOISIO: Metall. Trans. A, **10** (1979), p. 1183

15) N. SUUTALA, T. TAKALO and T. MOISIO: Metall. Trans. A, **11** (1980), p. 717