

Fe-Cr-Ni合金における凝固と硫化物生成過程のその場観察

In-situ Observation of Fe-Cr-Ni Alloy Solidification and Sulfide Formation.

中間一夫*1 春名靖志*2 中野尽一郎*3 Seetharaman Sridhar*3

Kazuo Nakama, Yasushi Haruna, Jinichiro Nakano and Seetharaman Sridhar

Synopsis: Sulfide formation during solidification was investigated in Fe-30wt%(Cr+Ni)-1.5wt%Mn-0.3wt%S-0.7wt%Si alloys.

Alloy compositions were adjusted so that solidification path of each alloy sample underwent either primary austenite, primary ferrite, or eutectic field. During cooling, alloy solidification and sulfide evolution were observed *in situ* through a Confocal Scanning Laser Microscope (CSLM). When alloys solidified in the primary austenite field, sulfides formed ahead of the dendrite fronts in a solid state or in a eutectic metal-sulfide structure. When alloys solidified in the primary ferrite field, viscous sulfides appeared to form in sulfur-enriched liquid phase in the last stage of solidification. The difference of sulfide states between δ -solidification and γ -solidification could be attributed to a closer sulfide solubility limit to the miscibility gap for the δ -solidified alloys than for the γ -solidified alloys. In the former case, as sulfur was concentrated in the remained melt, liquid phase separation occurred and metal-rich liquid phase and sulfur-rich liquid were formed before the completion of solidification.

Keywords: sulfides; solidification; primary austenite; primary ferrite; eutectic; confocal scanning laser microscope.

1. 緒言

鋼中の硫化物は、切削時における切屑破砕性や潤滑性を向上して被削性を改善することが広く知られているが、その一方でSは、微小ボイドの生成サイトや伝播経路になったり^{1,2)}、低融点の硫化物フィルムを生成したりして²⁻⁴⁾、熱間加工性および溶接凝固割れ感受性の面においては有害視されている。

溶鋼からの硫化物生成は、温度低下に伴うSの溶解度低下に従って生じ、硫化物の組成、形状および分布は、S量、鋼組成および温度履歴によって変化する。鋼中に生成する硫化物の形態と特徴に関しては古くから研究されており、中でも最も一般的な硫化物の一つである硫化マンガン(MnS)は、被削性を改善する介在物として快削鋼に積極的に利用されていることから、その生成挙動の解明に関しては多数の研究がなされている⁵⁻¹¹⁾。MnSは、他の合金元素の添加量によって、偏晶反応(L→metal(s)+MnS(l))あるいは共晶反応(L→metal(s)+MnS(s))で生成し、その形態が影響を受けることが知られている^{6,8)}。また、凝固時に晶出する金属マトリクス相が複数相ある場合、S等合金元素の分配や溶解度が各相毎に異なることから、硫化物形態、組成および分布が、凝固モードによっても変化する事が推測される。

Fe-Cr-Ni合金の凝固モードは合金組成により変化する。工業的に広く利用されているオーステナイト系ステンレス鋼の多くは、このFe-Cr-Ni合金に分類される。機械的性質、耐食性、耐溶接割れ性を最適化するためにミクロ組織の制御は重要であり、Fe-Cr-Ni系の特にFe-richコーナー近傍の凝固経路は、多数の研究者により詳しく研究されてきた^{12,13-20)}。CrおよびNi含有量が比較的少ない場合は、包晶反応(L+ δ → γ)を経て凝固するが、その他の幅広い成分範囲においては、共晶反応(L→ δ + γ)により凝固が進行する^{13,15,17)}。共晶反応により生成する初晶が δ 相あるいは γ 相のどちらになるかは、Cr量とNi量のバランスによる。70wt%Fe-Cr-Ni系合金において、Ni量が少ない場合、凝固中に液相は温度低下に伴い δ -液相面に達して最初に δ 相を晶出する。他方、Ni量が多い場合、最初に γ 相を晶出する^{13,15,21)}。この凝固段階におけるFe、CrおよびNiの固液間の分配は、液相面および固相面の傾きにより決まり、初晶となる固相にはFeが濃化し、残った液相にはCrおよびNiが濃化する^{12,13,20)}。Ni量が約10-12%の間の場合、凝固後期に残った液相は共晶線に達した後、共晶反応で δ 相と γ 相を晶出しながら、L、 δ および γ の3相が共存する温度域を通過する。このとき、 δ 相と γ 相間でも溶質元素の分配が生じ、 δ 相にはCrが濃化し、 γ 相にはNiが濃化する^{12-14,16,18-20,22,23)}。

*1 研究・開発センター 高合金鋼グループ長

*2 研究・開発センター、博士(工学)

*3 Department of Materials Science and Engineering, Carnegie Mellon University

オーステナイト系ステンレス鋼の中で、18-8ステンレス鋼として知られる304鋼では、より高Niのステンレス鋼と比較して、熱間割れ感受性に及ぼすSの影響が小さいといわれており、これは、 γ 相中に分散する少量の δ 相の効果であるとされている^{1,2,4,12,24}。 δ 相がSによる悪影響を軽減する理由として、例えば、(1) δ 相中のS溶解度が γ 相中よりも大きいため、凝固境界へのSの偏析を低減する、(2) δ 相による γ 粒界のピン止め効果のため、潜在的な割れ伝播経路を複雑化する、(3) δ/γ 境界は γ/γ 境界よりも界面エネルギーが低く、低熔点硫化物フィルムによる濡れ性が低い、等の説明がなされている^{12,25}。これらは、凝固過程で生成する硫化物の形態や分布が、ベースとなる合金の凝固過程にも強く影響を受けることを示唆している。

このように、硫化物の形態、組成および分布は、熱間割れ感受性に多大な影響を及ぼすため、異なる凝固モードにおいて、どのように硫化物が生成するかについて、基礎的な知見を得ることは重要なことと考えられる。しかしながら、Fe-Cr-Ni合金のように、凝固モードが複雑で凝固中に著しい溶質元素の分配が生じる成分系においては、硫化物がどの段階で生成しどのように分布するかについては十分に解明されていなかった。

本研究では、 δ 凝固、 γ 凝固あるいは共晶組成近傍の各モードで凝固する場合に、硫化物生成挙動がどのように変化するかを解明することを目的として調査を行った。Cr, Ni添加量を変化させて凝固モードを調整したFe-Cr-Ni合金にSを添加した供試材を5種類準備し、融解-凝固過程における硫化物生成挙動を、共焦点レーザー顕微鏡 (CSLM) を用いてその場観察を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

本研究では、Fe -30wt% (Cr + Ni) -1.5wt%Mn -0.3wt%S -0.7wt%Siを基本成分とした、表1に示す5種類の供試材を、真空誘導炉にて溶製して用いた。Cr+Niの和をほぼ30wt%に揃えつつ、凝固モードがそれぞれ異なるように、CrおよびNiの含有量を系統的に調整した。図1

に、Thermo-Calc^{®26}によるFe-30wt% (Cr+Ni) -1.5wt%Mn-0.3wt%S-0.7wt%Si合金の計算状態図を示す。計算に用いたデータベースはTCFE2で、Thermo-Calc[®]のバージョンはversion Qである。Mnと同様に、CrもSと強い親和力を持つ元素であるため、実際にはMnS中のMnがある程度Crにより置換された(Mn,Cr)S系の硫化物が生成すると予想されるが、TCFE2には、MnS-CrS溶体の熱力学データがないため、出現する硫化物相をMnSとして計算した。Cr量が30wt%でNi量がゼロの場合、液相状態から温度を下げていくと、初晶 δ 相が生成してそのまま凝固し、室温に至るまでこの δ 相は安定相となる。Ni量の増加およびCr量の減少に伴い、 δ 凝固の後に δ 相から γ 相への固相変態が生じ始める。Ni量が8.6~11.2wt%の場合、液相から初晶 δ が生じてしばらく後、共晶反応(L \rightarrow δ + γ)が生じ、完全に凝固したときは δ 相と γ 相の混合組織となる。Ni量が11.2wt%を超えると、初晶は δ 相から γ 相へと変化する。Ni量が11.2~12.3wt%の場合、液相からまず γ 相が生成し、その後共晶反応により δ 相と γ 相が同時に生成する。最後に、Ni量が12.3%を超えると、完全な γ 凝固となり、 δ 相は出現しない。

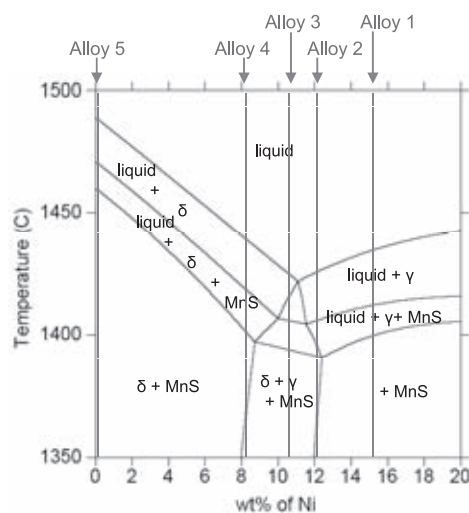


Fig.1 Phase diagram for Fe-30wt%(Cr + Ni)-1.5wt%Mn-0.3wt%S-0.7wt%Si system computed by Thermo-Calc.

Table 1 Chemical compositions of the investigated alloys in wt%.

	Fe	Cr	Ni	S	Mn	Si	C	N	O
Alloy 1	Bal.	15.08	15.10	0.307	1.54	0.70	0.005	0.0038	0.0051
Alloy 2	Bal.	18.07	12.09	0.244	1.49	0.68	0.007	0.0016	0.0031
Alloy 3	Bal.	19.61	10.59	0.241	1.48	0.70	0.006	0.0019	0.0026
Alloy 4	Bal.	22.06	8.06	0.286	1.47	0.69	0.007	0.0034	0.0032
Alloy 5	Bal.	29.93	0	0.277	1.45	0.72	0.008	0.0034	0.0034

表1に供試材の化学成分値を示す。Alloy 1とAlloy 2は初晶が γ に、Alloy 3、Alloy 4およびAlloy 5は初晶が δ になるように調整した。各供試材の詳細な凝固過程は以下の通りである。

Alloy 1: $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$;

Alloy 2: $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta \rightarrow \gamma$;

Alloy 3: $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$;

Alloy 4: $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta \rightarrow \delta + \gamma$;

Alloy 5: $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$

図1の計算状態図に示したように、大部分のMnSは、凝固中に初晶（ δ または γ 相）と液相が共存しているときに生成することが予想される。

2.2 実験手順

各供試材の凝固過程を撮影するため、ゴールドイメージ炉を装備した共焦点レーザー顕微鏡（CSLM）を用いた。CSLM実験用試料として、供試材を直径3mm、厚さ2mmの円盤状に薄切りにし、表面をダイヤモンドペーストで研磨して汚染を除去した。図2に、試料を保持するためのプラチナホルダと、ゴールドイメージ炉体の模式図を示す。試料は、熱電対が配線されたプラチナホルダに接触した直径3mmの円柱形のアルミナるつぼ内に保持した。ゴールドイメージ炉体は回転楕円体形をしており、炉内上方にある焦点に試料が、炉内下方のもう一つの焦点にハロゲンランプが設置されている。試料はハロゲンランプと炉壁からの反射赤外線により加熱され、温度は外部の温度制御装置で制御した。実験の前に、Fe、CoおよびNiの純金属の融点と比較する方法で、試料温度と温度制御装置表示温度を校正した。実験雰囲気は純Arガスを用い、炉本体導入前に、加熱MgおよびCuチップを詰めた管状炉内を通過させて、Arガス中に含まれる微量酸素を除去した。

本実験においては、試料を、1600℃に加熱して300s保持した後1500℃まで1℃/sの冷却速度で、1500℃から1350℃まで0.1℃/sの冷却速度で冷却した。試料表面を観察するために、He-Neレーザービームを炉体上部のピンホールから照射し、試料表面に焦点を合わせて走査した。試料表面から反射してピンホールを通過したビームのみをCCDイメージセンサで収集し、特定の光学面から反射した像のみを再合成した。得られた像は、1s当り30画像のレートでS-VHSビデオレコーダに記録した。

CSLM実験の後、硫化物および凝固組織を識別するため、SEM-EDSによる分析を行った。加えて、CSLM実験後の試料を切断、研磨して、凝固マイクロ組織観察に供した。組織顕微鏡用のエッチング方法として、Alloy 1、Alloy 2およびAlloy 5については10%しゅう酸溶液中での電解、Alloy 3およびAlloy 4については20%水酸化ナトリウム溶液中での電解を行った。

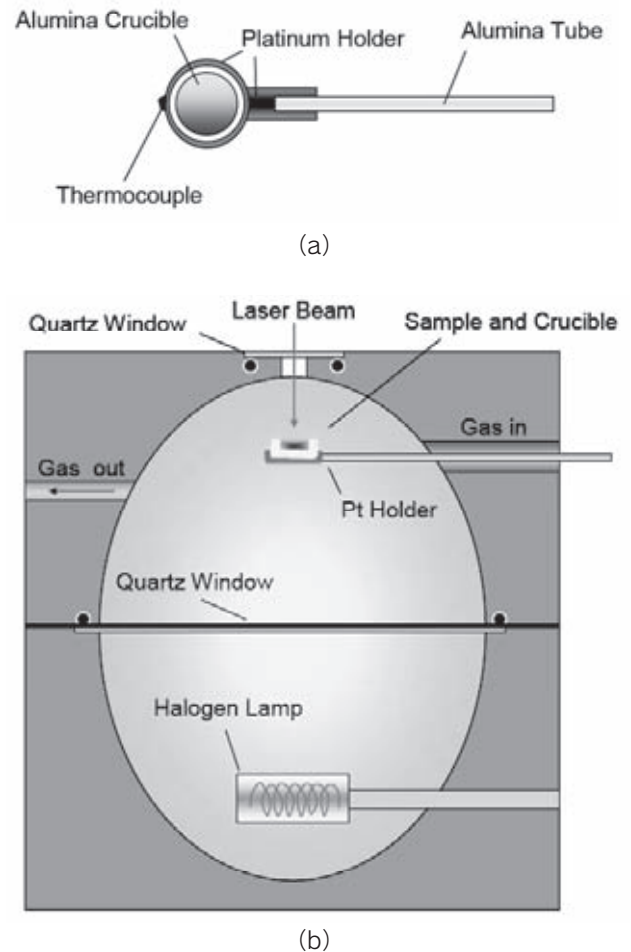


Fig.2 Schematics of alumina crucible and platinum holder (a) , and interior of gold-plated image furnace (b) .

3. 実験結果

CSLMによる本実験条件においては、凝固は主にるつぼ底から開始した。図3に模式的に示すように、デンドライト先端部が溶融した試料表面に達し、これらのデンドライトが試料表面全体を覆って凝固が完了した。凝固中、試料表面に生成した硫化物相は、モニタ画面上で濃灰色を呈するため、淡灰色の金属相と識別できた。

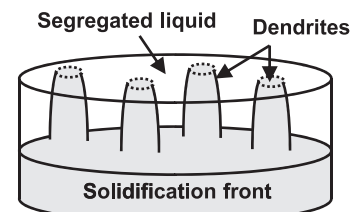


Fig.3 Schematic of solidification in the crucible.

3.1 Alloy 1: Fe-15wt%Cr-15wt%Ni-1.5wt%Mn-0.3wt%S

Alloy 1は、供試材の中で、Cr含有量が最も少なく、Ni量が最も多い。図1の計算状態図から、Alloy 1は、初相 γ 相で凝固開始した後、ある時点で γ 相とMnSが同時に生成して凝固完了すると予想される。図4 (f) に、凝固中に各相のモル分率が温度によってどのように変化するかをThermo-Calc[®]により計算した結果を示す。これによると、温度低下に伴い1433°Cで液相からまず γ 相が生成しはじめ、1411°C以下ではMnSが生成して、液相、 γ 相およびMnSの3相が共存する。固相線温度1398°Cに到達するまでのMnSの生成量は99.96%に達し、大部分のMnSは液相共存下で生成することが分かる。

図4 (a) - (d) に、CSLM実験中に観察された試料表面の一連の写真を示す。1423°Cでデンドライトの先端が試料表面に出現した (図4 (a))。その後、液相表面に硫化物相の前縁が現れ (図4 (b) の右下部)、0.1s以下の短時間で試料表面全体を覆った。この硫化物相の成長は極めて速く、一旦生成した後は、形状の変化はほとんど見られなかった。硫化物生成温度は、状態図から予測される温度よりも12°C高い温度であり、これは、表面近傍の残液にSやMnの元素が濃縮し、硫化物の溶解限を超えたためと考えられる。図4 (e) に、CSLM実験後に行った試料表面のSEM写真を示す。試料表面に生成した硫化物相の層は、MnとCrからなる硫化物相 (Mn,Cr) Sと、 γ 相とがラメラ状に混在した層であり、これらの2つの相が共晶的に生成したものであることを示している。

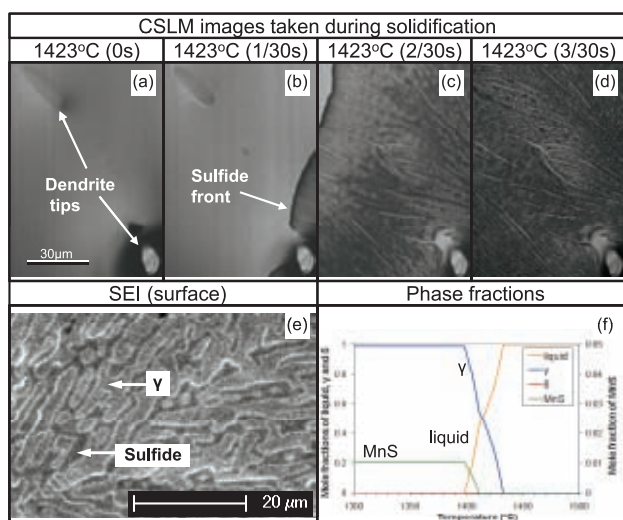


Fig.4 A sequence of CSLM images (top row), an SEM image taken from the top of the sample (bottom row, left) and Thermo-Calc-computed phase fractions with temperature (bottom row, right) of Alloy 1.

3.2 Alloy 2: Fe-18wt%Cr-12wt%Ni-1.5wt%Mn-0.3wt%S

図5 (f) の計算相率図から、Alloy 2では、1427°Cでまず γ 相が晶出し、MnSは1403°Cから固相線温度である1391°Cの間で晶出すると予測される。この温度以下で生成するMnS量は、無視できるほど少ない。Alloy 1とは異なり、凝固末期の1397°C以下で、液相から少量の δ 相が生成し、その後、この δ 相は固相変態により γ 相に変態することが予想される。

CSLMにより観察した結果を、図5 (a) - (d) に示す。1399°Cでデンドライト先端部が液相表面に出現し、温度低下に伴って横方向に成長した。1396°Cで残液表面に硫化物の層が生成し、表出したデンドライト部を除く液相表面全体を短時間で覆った。更なる温度低下に伴い、残った液相部が硫化物の層の上に流れ出して覆い、そのまま凝固した。 δ 相の生成と δ - γ の固相変態は確認できなかった。Alloy 2で観察された硫化物の層の形態は、Alloy 1で見られたような硫化物と γ 相が混在した共晶的な組織とは異なり、硫化物単体の薄層として生成していた。図5 (e) に示す試料表面のSEM像は、 γ 相マトリクスの上に残留した硫化物の層を表している。CSLM実験後に試料を縦方向に切断した断面について元素マッピングを実施した図6においても、試料表面に薄い硫化物の層が存在していることを示している。Alloy 1とAlloy 2とで硫化物形態が違う理由は明らかではないが、注目すべき点はAlloy 2では平衡に近い温度で硫化物が生成していることで、このことは液相中に排出されたSやMn等の元素の濃度が、平衡濃度に近いことを示している。他方、Alloy 1では、平衡温度よりも高い温度で硫化物が生成しており、凝固中に液相へのSやMnの排出がより大きかったことが推測される。

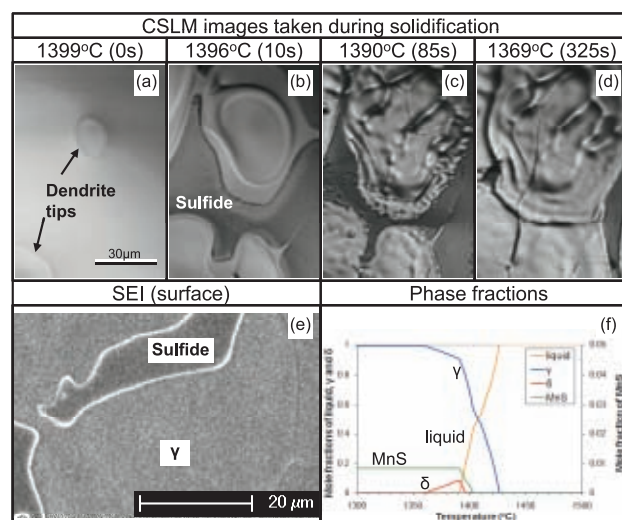


Fig.5 A sequence of CSLM images (top row), an SEM image taken from the top of the sample (bottom row, left) and Thermo-Calc-computed phase fractions with temperature (bottom row, right) of Alloy 2.

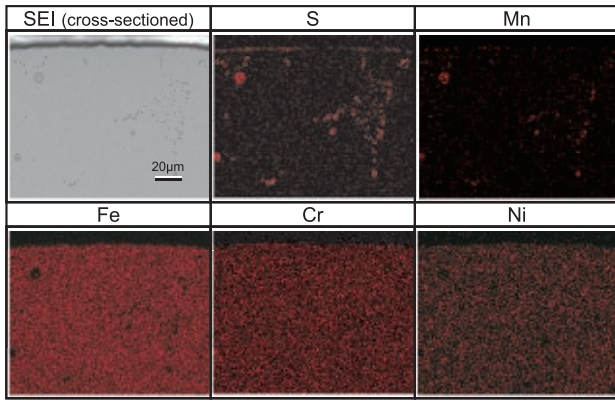


Fig.6 Element mapping of cross-sectioned Alloy 2.

3.3 Alloy 3: Fe-19.5wt%Cr-10.5wt%Ni-1.5wt%Mn-0.3wt%S

図1の状態図や図7 (f) の相率図から、Alloy 1やAlloy 2と比較して、Alloy 3は複雑な凝固過程を経ることが予想される。平衡凝固では、1427°Cでまず初晶 δ 相が晶出しはじめ、1416°Cで δ 相と γ 相が共晶反応で生成し、1403°Cで液相からMnSが δ 相および γ 相と共に生成し始めて、1403~1392°C間の温度域では4相が共存すると見られる。凝固終了時点では、 δ 相が γ 相と同量程度存在し、温度のさらなる低下に伴って、 δ 相の一部が γ 相に固相変態すると予測される。

CSLM実験において、Alloy 3はAlloy 1やAlloy 2とはかなり異なった凝固過程を呈した。図7 (a) - (d) に示すように、1428°Cで液相表面からデンドライト先端部が現れ、続けてデンドライト間の残液相が凝固した。この残液相は1414°Cで凝固完了したが、完全に凝固が終了するまでの間、明確な硫化物の生成は認められなかった。1374°Cでは、デンドライト間の液相だった部分の一部、 δ 相から γ 相への固相変態が起きた。

CSLM実験後にSEMにて観察した結果 (図7 (e))、非常に小さい硫化物が試料表面に生成していることが分かった。これらの硫化物の生成サイトは主に δ 相内であり、 γ 相 (共晶により生成した γ 相および固相変態により生成した γ 相) 内にはほとんど見られなかった。試料を縦方向に切断して表面直下の組織をFE-SEMにて観察したところ、高Cr-低Niの δ 相と、低Cr-高Niの γ 相の間に、前者の δ 相よりやや低Cr-高Niの δ 相があり、硫化物はこの δ 相内に集中して析出していた (図8)。硫化物が析出していた δ 相は共晶反応で晶出した相であると考えられ、硫化物の大きさは0.2 μ m前後とAlloy 1やAlloy 2と比べて極めて微小だった。これらの観察結果から、硫化物の生成は、液相中から直接生じたのではなく、 δ - γ 固相変態後に固相中から起きたものと考えられ、硫化物が非常に小さいことも、液相から直接生じた大規模な硫化物生成がなかったことを裏付けている。Alloy 3の場合、Alloy 2と比較してデンド

ライト間の残液相の凝固速度が速く、これは液相からの硫化物晶出を引き起こすほどSが濃縮せずに、代わりにSを過飽和に固溶した固相が生成したと推測される。

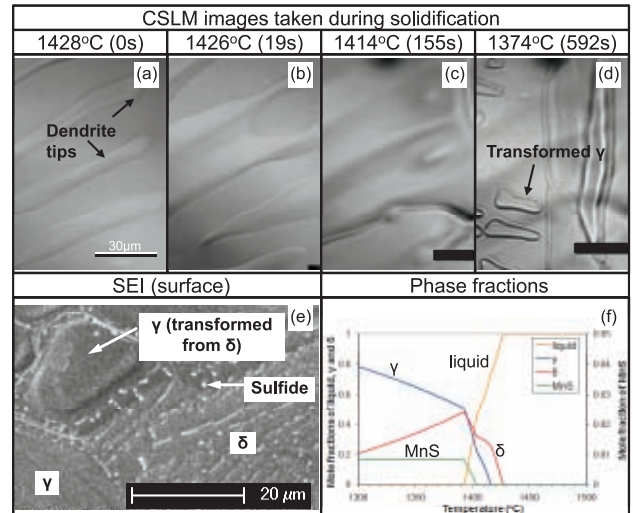


Fig.7 A sequence of CSLM images (top row), an SEM image taken from the top of the sample (bottom row, left) and Thermo-Calculated phase fractions with temperature (bottom row, right) of Alloy 3.

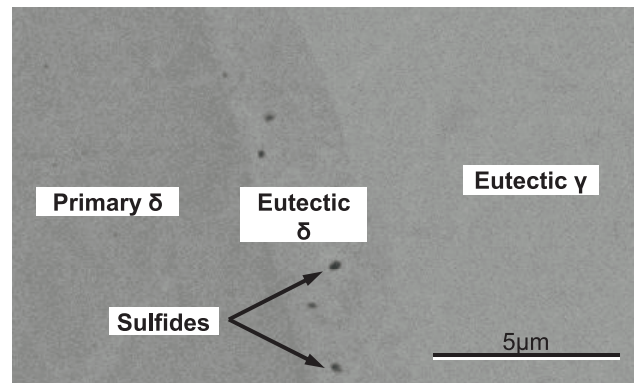


Fig.8 An FE-SEM image of cross-sectioned Alloy 3 specimen just beneath the surface.

3.4 Alloy 4: Fe-22wt%Cr-8wt%Ni-1.5wt%Mn-0.3wt%S

Alloy 4は、初晶が γ 相ではなく δ 相であることを別にすれば、Alloy 1と似たような凝固過程を経ると推測される。Alloy 4では、1441°Cで δ 相が生成し始め、1418°Cで硫化物生成が始まり、凝固完了後、 δ - γ 固相変態が生じることが予想される。

実際のCSLM実験においては、図9 (a) に示すように、1423°Cで、デンドライト先端部が液相部表面に出現した。更に温度が低下すると、デンドライトと液相の界面から、硫化物の薄層が生成し、直ちに残液相表面を覆うように広がった (図9 (b))。数秒後、この硫化物の薄層は収縮するように変形し、デンドライト境界方向に移動した。その

後、1402°Cで、硫化物の薄層は、デンドライト境界に浸透したかのようにほとんど視野から消えた (図9 (d))。CSLM実験後の試料表面をSEM観察すると、硫化物はデンドライト境界に集中していた (図9 (e))。縦方向に切断した試料断面をEDSで分析すると、図10に示すように、デンドライト境界にSのピークが見られ、この境界にSが濃縮していることが分かった。Alloy 4で注目すべき点は、Alloy 1やAlloy 2とは異なり、冷却中初期に現れた硫化物相は低粘性に見えたことで、それ故に、この硫化物相は変形してデンドライト境界に浸透していったものと考えられる。

3.5 Alloy 5: Fe-30wt%Cr-1.5wt%Mn-0.3wt%S

Alloy 5にはNiが含まれず、初晶 δ 相のまま凝固完了す

る成分系になっている。図11 (f) に示す相率図によると、 δ 相は1488~1454°Cで晶出し、MnSは1467°Cから凝固完了までの間に晶出すると考えられる。

CSLMによる観察の結果は、図11 (a) - (d) に示すように、Alloy 4と似たような凝固形態となった。すなわち、硫化物の層は当初試料表面を覆った後、デンドライト境界の方向に向かって移動し次第に視野から消失した。EDS分析によると、デンドライト境界に硫化物が集中して生成している様子が確認された (図11 (e))。Alloy 5の特徴は、図12に示すように、硫化物中のCr濃度がAlloy 1~Alloy 4より高いことだった。Alloy 5のもう一つの特徴は、試料表面直下に生成した硫化物がほぼ完全な球状体だったことで、このことは硫化物が生成初期に液体だったことを示唆している。

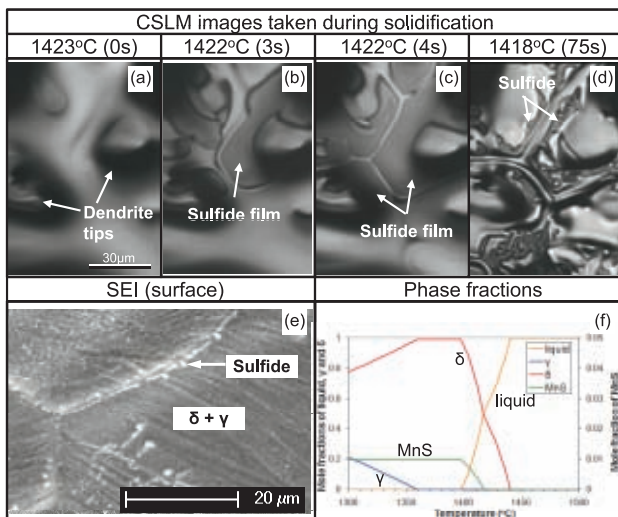


Fig.9 A sequence of CSLM images (top row), an SEM image taken from the top of the sample (bottom row, left) and Thermo-Calc-computed phase fractions with temperature (bottom row, right) of Alloy 4.

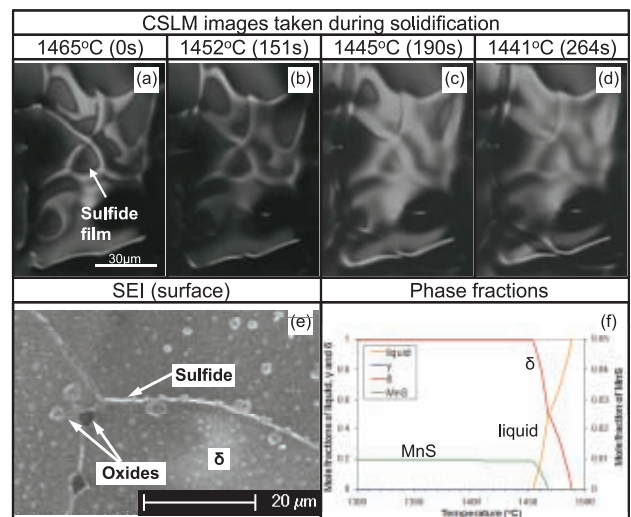


Fig.11 A sequence of CSLM images (top row), an SEM image taken from the top of the sample (bottom row, left) and Thermo-Calc-computed phase fractions with temperature (bottom row, right) of Alloy 5.

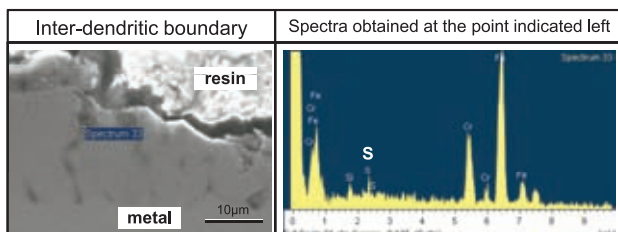


Fig.10 Inter-dendritic boundary enriched with sulfur.

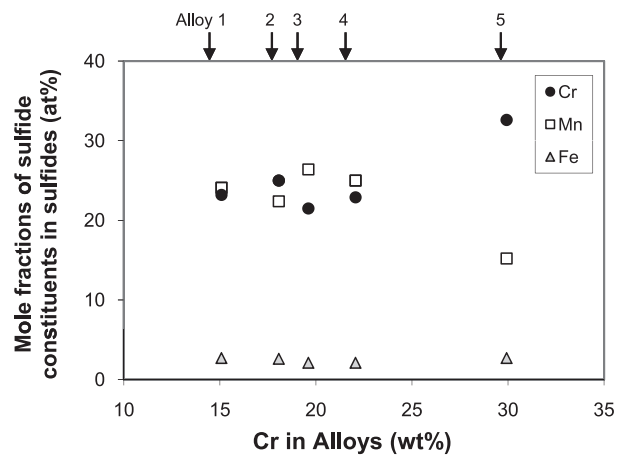


Fig.12 Sulfide compositions in the alloys.

3.6 Alloy 1～Alloy 5の比較

Alloy 1～Alloy 5に生成した硫化物の組成をEDSにて分析した。図12は、硫化物中に含まれているS以外の元素(Mn, CrおよびFe)のモル分率の平均値を示している。硫化物は、主にMnとCrからなる(Mn,Cr)Sで、微量のFeを含んでいた。Alloy 1～Alloy 4では、硫化物中のMnとCr濃度がほぼ等量であり、Alloy 5では、Cr濃度が高くなっていった。

観察されたAlloy 1～Alloy 5の硫化物生成過程をまとめると以下ようになった。

- (1) Alloy 1およびAlloy 2のように、初晶が γ 相で凝固する場合、凝固に伴うS等の溶質元素の排出の結果、固相硫化物が液相から直接晶出するか、あるいは硫化物と γ 相の共晶を生じた(図13(a))。
- (2) Alloy 4およびAlloy 5のように、初晶が δ 相で凝固する場合、溶質元素排出の結果として、Sが濃化した液相が生成した(図13(c))。
- (3) Alloy 3のように、初晶 δ の生成温度範囲が狭く限定的な場合、硫化物の液相から直接生成は観察されず、その代わり凝固完了後に硫化物が固相から析出した(図13(b))。

γ 凝固するAlloy 1とAlloy 2に見られるように、高密度で層状に並んで析出した硫化物は、熱間割れに対して有害であると報告されている²⁴⁾。実際、本実験においても、 γ 凝固したAlloy 1には複数の凝固割れが観察された。 δ 凝固したAlloy 4とAlloy 5に見られた液相硫化物も、凝固境界に広く浸透するため、同じく熱間割れに対して有害である^{5,7)}。対照的に、Alloy 3については、微細な硫化物が分散析出しており、粗大で密集した硫化物を有する他の供試材と比較して、熱間割れへの悪影響は小さいと考えられる。

4. 考察

ここまでの実験観察結果は、 γ 凝固の場合(固相硫化物が生成)と、 δ 凝固の場合(液相硫化物が生成)とで、硫化物の生成過程が異なることを表している。凝固モードの違いが生成する硫化物の形態に及ぼす影響を考察するために、液相中に排出される溶質元素量の変化を偏析モデルを用いて見積り、溶質元素が濃縮した液相中において、液相硫化物あるいは固相硫化物のどちらの相が安定かを比較した。凝固中に排出された溶質元素(SおよびMn)量の推定に当たっては、Brody-Flemingsモデル²⁷⁾を採用した。このモデルは、液相中では溶質元素の分布が均質であるとするのに対して、固相中では溶質元素の拡散が限定的であると仮定したモデルである。初晶をAlloy 1では γ 相、Alloy 5では δ 相とし、以下のような仮定の下で計算を行った。

- (1) 凝固はるつば底から表面まで平面的に進行した。
- (2) 凝固速度は常に一定とし、固相率 f_s は、 $f_s = (t - t_s) / \Delta t$ として計算した。ここで、 t_s は凝固開始時間、 Δt は凝固に要した時間である。現実には試料表面しか見ることが出来ないため、冷却中に溶けた試料表面に揺動が生じた瞬間を凝固開始点とみなし、表面の液相が無くなった時点を確認終了点とした。
- (3) 分配係数 k (液相中の溶質元素の質量分率に対する固相中の質量分率の比)は常に一定とした。

Brody-Flemingsモデルによると、固相率に伴う溶質元素(MnおよびS)の濃度変化は以下の式で表される²⁷⁾。

$$[Mn]_l = [Mn]_0 \left(1 - \frac{f_s}{1 + \alpha_{Mn} k_{Mn}} \right)^{k_{Mn}-1}, \quad \alpha_{Mn} = \frac{4D_{Mn}\Delta t}{\lambda^2}$$

$$[S]_l = [S]_0 \left(1 - \frac{f_s}{1 + \alpha_S k_S} \right)^{k_S-1}, \quad \alpha_S = \frac{4D_S\Delta t}{\lambda^2}$$

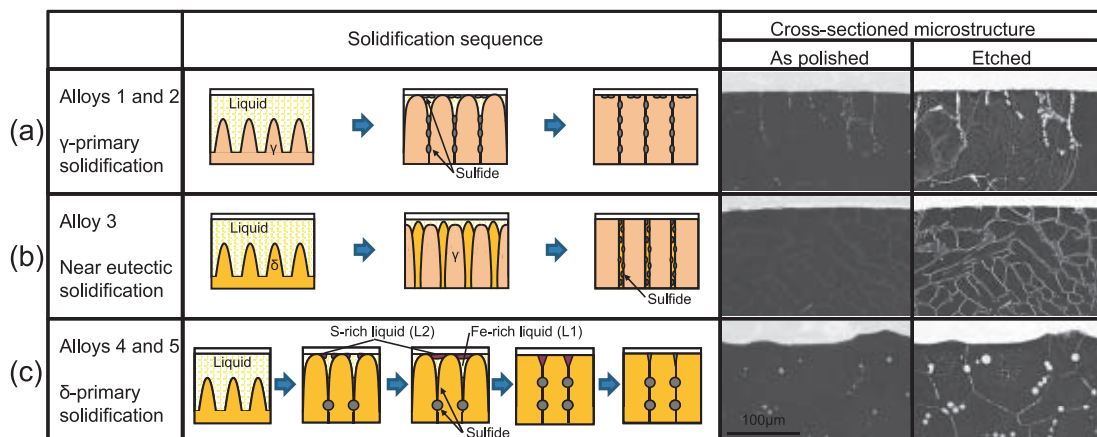


Fig.13 Schematic representations of the sulfide formation in each solidification mode.

ここで、 $[X]_0$ および $[X]_s$ は初期および過渡期における液相中の元素Xの濃度、 k_x は元素Xの分配係数、 f_s は固相率、 D_x は元素Xの拡散係数、 Δt は凝固に要した時間、そして λ はデンドライトアーム間隔である。MnとSの分配係数は文献²⁶⁾に示された方法で計算した。この計算に当り、2成分系合金における分配係数^{28,29)}、相互作用助係数³⁰⁻³²⁾、そして試料の初期成分値を用いた。試料合金はFe-Cr-Ni-X (XはMnあるいはS)とした。分配係数の計算値を表2にまとめた。無次元パラメータ α_{m_s} および α_s は、測定された凝固時間とデンドライトアーム間隔、拡散係数³³⁻³⁵⁾を用いて計算した。Alloy 1に対しては、 γ 鉄中のMn³³⁾およびS³⁴⁾の拡散係数を、Alloy 5に対しては、 α 鉄中のMn³³⁾およびS³⁵⁾の拡散係数を用いた。

次に、溶質元素が濃縮した液相中において、液相硫化物あるいは固相硫化物のどちらが安定かを比較するために、Thermo-Calc[®]を用いて、液相硫化物相L2が母液相L1から分離する条件を、S量と温度の関数として計算した。固相MnSの溶解度についても同様に計算した。図12に示すように、生成した硫化物はかなりの量のCrを含有しているため、本来であればCrSの影響を計算に取り入れる必要があるが、今回用いたTCFE2のデータベースにはMnS-CrS溶体の熱力学データが含まれていないため、固相硫化物相をMnS相であると仮定して計算した。MnS-CrS系状態図については、FeS-CrS系状態図との類似性から類推された状態図が文献^{36,37)}に提案されている。これによると、CrはMnS相の中のかなりの量のMnを置換することができる。Cr量の増加に伴ってMnS相の融点は低下するといわれている^{36,37)}。もしCrSの影響を考慮した場合、生成硫化物の融点が低温化して、硫化物の生成モードが共晶反応(液相L1→固体金属相+固体硫化物相MnS)から偏晶反応(液相L1→固体金属相+液体硫化物相L2)になる傾向が強くなり³⁶⁾、液相硫化物L2に対して固相硫化物MnSが安定となる温度領域が狭くなることが予想される。

図14に、Alloy 1とAlloy 5について、固相硫化物MnSが生成する温度(実線)と、液相L1から液相硫化物L2が分離する温度(破線)を、液相中のS量の関数として計算した結果を示す。両試料ともに、MnSが生成するS濃度はL2相が生成するS濃度も低く、Sが濃化した凝固末期の液相中において、MnS相の方がL2相よりも安定であることが明らかである。しかしながら、MnS溶解限とL2相生成境界の差を比較した場合、Alloy 5の方がAlloy 1よりも小さく、ミシビリティギャップがMnS溶解限に接近していることが分かる。加えて、Alloy 5の方がミシビリティギャップが広く、同じS量で比べると、ミシビリティギャップに到達する温度はAlloy 5の方が高い。従って、MnS生成の反応速度を遅らせる原因(例えばMnS生成のための核生成等)があった場合、液相組成がミシビリティギャップに到達してL2相を生成する可能性は、Alloy 5の方が高

いといえる。

図15に、凝固時における液相中のS濃度の変化を、先述した仮定の下でBrody-Flemingsモデルに基づいて計算した結果を示す。固相率 f_s が増加するのに伴い、金属相からのSの排出により、液相中のS濃度は増加し、凝固末期にはMnS溶解限やミシビリティギャップを超えるまで濃化しうることが示されている。Alloy 5では、Alloy 1と比べて、L2相生成飽和S濃度がMnS晶出飽和S濃度に近く、低 f_s でもミシビリティギャップ生成S濃度を超過している。

CSLM実験では、Alloy 1は固体硫化物と γ 相が共晶的に同時生成したのに対し、Alloy 5は平衡凝固とは異なりL2相の生成が観察された。この現象を理解するためには、硫化物生成反応を促進する化学的駆動力に加えて、界面エネルギーを考慮する必要がある。L1/L2相間の界面エネルギーは、L1/MnS間の界面エネルギーよりも小さいため³⁶⁾、MnSが生成するためにはミシビリティが生成するよりもより大きい過冷を必要とする。図14に示すように、Alloy 5では、Alloy 1と比べ、L2相生成温度がMnS晶出温度に近い。このことは、界面エネルギーの影響を考慮に入れた場合、Alloy 5ではAlloy 1よりも、MnSに対してL2相の方が先に生成する可能性が高いことを定性的に示している。

Alloy 5に生成していた硫化物は、Alloy 1よりもCr濃度が高くMn濃度が低い組成になっていた。このことは、Alloy 5の硫化物の融点が、Alloy 1の硫化物よりも低く、場合によっては金属相の融点よりも低かった可能性もあることを示している。この硫化物組成の違いが、Alloy 5において液体硫化物相が生成した理由の一つとして考えられるが、Alloy 5のみならず、硫化物組成がAlloy 1とほとんど同じだったAlloy 4においても液体硫化物相が観察された実験事実とは矛盾している。

以上の考察から、Alloy 1とAlloy 5の凝固経路は以下のように推定される。Alloy 1では、偏析により液相中に溶質元素が濃縮した結果、液相組成が共晶組成に達し、固体硫化物が γ 相と同時に晶出した。Alloy 5では、液相中への溶質元素の濃化は同じように起きるが、硫化物溶解限とミシビリティギャップ生成S濃度が近くにあるため、 δ 相と硫化物の共晶温度を通り過ぎて、準安定なL1/(L1+L2)相境界に到達し、液体硫化物が生成したものと推察される。

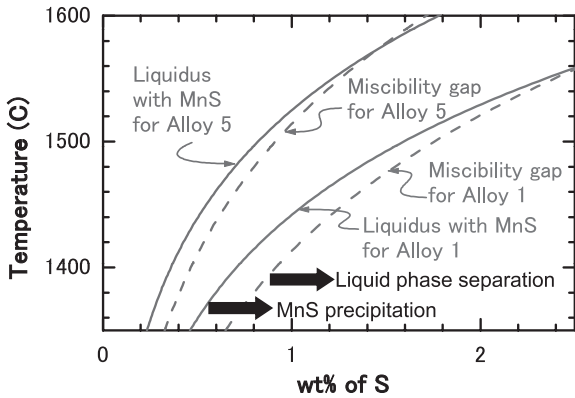


Fig.14 Computed MnS solubility and miscibility gap for Alloys 1 and 5.

Table 2 Calculated partition coefficients.

	Alloy 1	Alloy 5
	Primary γ	Primary δ
k_{Mn}	0.796	0.780
k_S	0.0459	0.0187

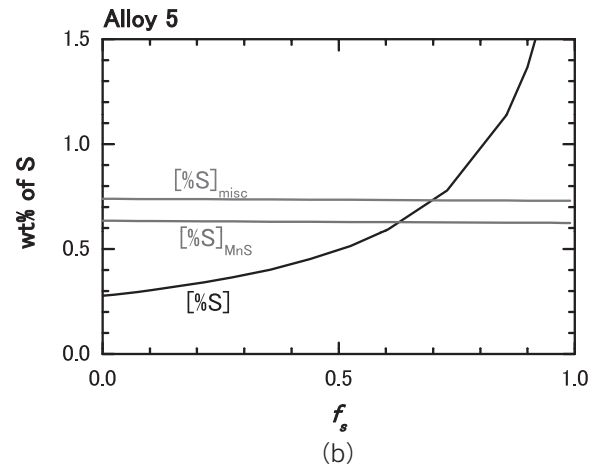
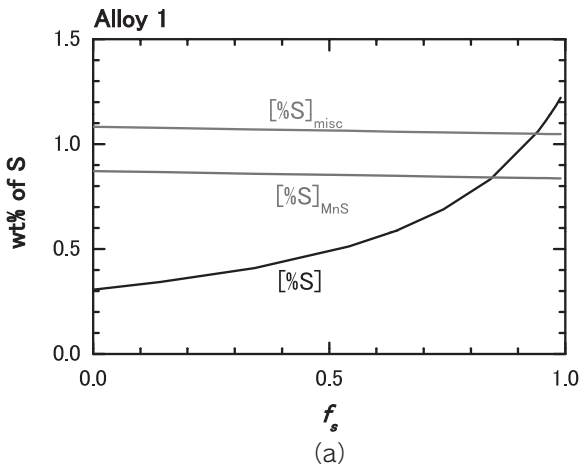


Fig.15 Computed composition change of S in the liquid phase due to segregation, [%S], S concentration where solid MnS precipitates, [%S]_{MnS}, and S concentration where the miscibility gap arises, [%S]_{misc} for Alloy 1 (a) and Alloy 5 (b).

5. 結言

Fe-30wt% (Cr + Ni) -1.5wt%Mn-0.3wt%S-0.7wt%Si合金における硫化物生成挙動を、共焦点レーザ顕微鏡を用いてその場観察した。その結果、生成硫化物の形態は、合金の凝固過程によって変化する観察結果が得られた。初晶 γ 相として凝固する高Ni-低Cr合金でも、初晶 δ 相が晶出する低Ni-高Cr合金においても、硫化物は、デンドライト前方の溶質元素が濃縮した液相から生成した。後者の場合、硫化物は、液相分離により初めは液体硫化物として生成した。Ni、Cr量が中間組成の合金では、硫化物は凝固後に固相から析出した。生成した硫化物は、いずれもMnとCrを含む組成であった。

6. 謝辞

本論文は、筆者（中間）が米国カーネギーメロン大学に留学中に、Seetharaman Sridhar教授らと行った研究成果に、若干の実験結果を追加したものである。研究にご協力下さり貴重な助言をいただいた同教授ならびに研究室の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) J. A. Brooks, S. H. Goods and C. V. Robino: Weld. J., Apr. (2003) , 84s.
- 2) C. D. Lundin, C. H. Lee and R. Menon: Weld. Res. Supplement, June (1988) , 119s.
- 3) J. A. Brooks, C. V. Robino, T. J. Headley and J. R. Michael: Weld. J., Mar. (2003) , 51s.
- 4) V. Kujanpaa, N. Suutala, T. Takalo and T. Moisio: Weld. Res. Int., 9 (1979) , 55.
- 5) N. Sano, M. Iwata, H. Hosoda and Y. Matsushita: Tetsu-to-Hagane, 57 (1971) , 1984.
- 6) K. Oikawa, H. Ohtani, K. Ishida and T. Nishizawa: ISIJ Int., 35 (1995) , 402.
- 7) K. Oikawa, T. Ikeshoji, H. Mitsui and K. Ishida: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 580 (2000) , 369.
- 8) K. Oikawa, H. Ohtani, K. Ishida and T. Nishizawa: Tetsu-to-Hagane, 80 (1994) , 623.
- 9) K. Oikawa, K. Oikawa and T. Nishizawa: ISIJ. Int., 37 (1997) , 332.
- 10) H. Fredriksson and M. Hillert: Scand. J. Metall, 2 (1973) , 125.
- 11) H. Fredriksson and M. Hillert: J. Iron Steel Inst., Feb. (1971) , 109.
- 12) J. A. Brooks and A. W. Thompson: Int. Mater. Rev., 36 (1991) , 16.
- 13) D. M. Kundrat and J. F. Elliott: Metall. Mater. Tran. A, 19A (1988) , 899.
- 14) H. Fredriksson: Metall. Trans., 3 (1972) , 2989.
- 15) M. Hillert and C. Qiu: Metall. Trans. A, 21A (1990) , 1673.
- 16) Ö. Hammar and U. Svensson: Proc. Int. Conf. on Solidification, The Metals Society, London, (1979) , 401.
- 17) H. Fredricksson: Proc. Int. Conf. on Solidification, The Metals Society, London, (1979) , 131.
- 18) J. W. Elmer, S. M. Allen and T. W. Eagar: Metall. Trans. A, 20A (1989) , 2117.
- 19) S. A. David, G. M. Goodwin and D. N. Braski: Weld. Res. Supplement, Nov. (1979) , 330s.
- 20) H. Sun, R. Ito, K. Nakashima and K. Mori: Tetsu-to-Hagane, 81 (1995) , 20.
- 21) T. Koseki and M. C. Flemings: Metall. Mater. Trans. A, 26A (1995) , 2991.
- 22) T. Koseki and M. C. Flemings: Metall. Mater. Trans. A, 27A (1996) , 3226.
- 23) A. Di Schino, M. G. Mecozzi, M. Barteri and J.M. Kenny: J. Mater. Sci., 35 (2000) , 375.
- 24) J. A. Brooks, A. W. Thompson and J. C. Williams: Weld. Res. Supplement, Mar. (1984) , 71s.
- 25) F. C. Hull: Weld. Res. Supplement, Sep. (1967) , 399s.
- 26) B. Sundman, B. Jansson and J. -O. Andersson: Calphad, 9 (1985) , 153.
- 27) H. D. Brody and M. Flemings: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966) , 615.
- 28) Z. Morita and T. Tanaka: High Temp. Mater. Proc., 22 (2003) , 329.
- 29) C. E. Sims: Electric Furnace Steelmaking, Vol. II, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1963) , 99.
- 30) H. Suito and R. Inoue: ISIJ Int., 36 (1996) , 528.
- 31) H. Ohta and H. Suito: ISIJ Int., 43 (2003) , 1301.
- 32) G. K. Sigworth and J. F. Elliott: Met. Sci., 8 (1974) , 298.
- 33) K. Nohara and K. Hirano: Proc. Int. Conf. Sci. Tech. Iron and Steel, Tokyo, (1970) , p1267.
- 34) N. G. Ainslie and A. U. Seybolt: JISI, 194 (1960) , 341.
- 35) M. G. Seibel: Rev. Met. Mem. Sci., 61 (1964) , 413.
- 36) K. Oikawa, S. -I. Sumi and K. Ishida: J. Phase Equilibria, 20 (1999) , 215.
- 37) C. W. Kovach, R. G. Wells and A. Moskowitz: Trans. ASM, 61 (1968) , 575.

■著者



中間 一夫

■著者



春名 靖志

■著者



中野 尽一郎

■著者

Seetharaman
Sridhar