

## Fe-Ni-Cr 合金の凝固組織とマイクロ偏析\*

加藤 正一\*\*・吉田 英雄\*\*\*・千野 修世\*\*\*

## Solidification Structures and Microsegregation of Fe-Ni-Cr Alloys

Shoichi KATO, Hideo YOSHIDA, and Nobuyo CHINO

## Synopsis:

The solidification phenomena in 10 kg ingots of Fe-Ni-Cr alloys were investigated by observation of macro- and micro-structures and determination of micro-segregation.

1) The phase changes of Fe-Cr-Ni alloys are classified into the following four kinds.

A) Liquid  $\rightarrow$  Liquid +  $\delta \rightarrow \delta(\alpha) \rightarrow \alpha + \gamma$  (solid transformation)

B) Liquid  $\rightarrow$  Liquid +  $\delta \rightarrow$  Liquid +  $\delta + \gamma \rightarrow \alpha + \gamma$

C) Liquid  $\rightarrow$  Liquid +  $\gamma \rightarrow$  Liquid +  $\gamma + \delta \rightarrow \gamma + \alpha$

D) Liquid  $\rightarrow$  Liquid +  $\gamma \rightarrow \gamma$  (no solid transformation)

Both types B and C have pseudo-columnar zone, which is composed of equiaxed structure microscopically but is macroscopically observed as columnar structure. This zone is formed with equiaxed structure, which is detached from the columnar crystals by microscopic thermal stagnation on the ternary peritectic-eutectics, and is followed by  $\gamma$  formation which has previously begun during solidification.

2) Micro-segregation of Fe, Cr, and Ni may be estimated from the isothermal curves in the phase diagram by JENKINS et al.

Segregation index and effective distribution coefficient of Cr and Ni in this work agreed with those by others. Si and Mn segregate more extensively with increasing Ni content. In case of  $\gamma$ -primary (types C and D), Cr, Si, and Mn concentrate more extensively in the interdendritic region than in the center of dendrite, but Fe and Ni over 50% are higher at the center.

## 1. 結 言

Fe-Ni-Cr 系合金は耐蝕材料または耐熱材料などの広範囲な用途をもつ。従来からこの合金系は多方面の研究がなされてきたが、その凝固挙動が製造面では铸造性や加工性に、また材料面では種々の物性に大きな影響を与えるにもかかわらず、その多様性およびそれから由来する解析の困難性ゆえに、その凝固現象については十分な解明がなされているとはいえない。

鉄鋼の凝固現象については、連続铸造技術の進展と基礎的理論の進歩に伴って種々の現象の解明に多くの研究がむけられている。しかし、(1) Fe-Ni-Cr 系合金の特徴は主成分だけでも 3 元系であり、いまだ十分に 3 元系の凝固現象を理論づける解析もほとんど進んでおらず、まして (2) 工業的には多岐にわたる種々の他成分 (C, Si, Mn, Mo, Cu, Ti, Nb など) を含み、それらの複雑な影響は、あくまで現象としてとらえられ、本質的にとら

えられていない、(3) 通常研究対象となる合金は、非平衡状態であり固相での変化を経ており、その平衡状態とのずれも明確でないことなどが挙げられる。

Fe-Ni-Cr 系合金に関しては、古くしかし現在も最も有益で基本とされる JENKINS et al.<sup>1)</sup> の Fe-Ni-Cr 合金の液相線、固相線に関する状態図がある。最近では、BLANC et al.<sup>2)</sup> が組織形態から相変化を初晶としての晶出相とその後の包共晶-固相変態から 4 種に説明し、さらにそれらのマイクロ偏析の挙動を扱っている。また、SIEGEL et al.<sup>3)</sup> は偏析の 2 次元的挙動を含めて全般的に凝固挙動を解明している。その他にはこの系内の二、三の鋼種についての凝固現象の研究が断片的に見受けられるにすぎない<sup>4)5)</sup>。しかしこの系の凝固現象を本質的に理解するには、上記の問題点をすべて包含した一列を選定し総括的に観察し解明する必要があると考えられる。

本報告では Fe-Ni-Cr 3 元系で、特にステンレス鋼か

\* 昭和 48 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 1 月 12 日受付 (Received Jan. 12, 1977)

\*\* 日本冶金工業(株)八千代研究所 工博 (Yachiyo Research Center, Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd., 672-1 Oowada Yachiyo Chiba 276)

\*\*\* 日本冶金工業(株)川崎研究所 (Kawasaki Research Center, Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.,)

Table 1. Chemical compositions and casting conditions of Fe-Ni-Cr alloys.

T. P. No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Cr <sub>eq.</sub>	Ni <sub>eq.</sub>	Casting Temp. °C	
C24N 7	0.030	0.43	0.95	0.001	0.010	5.11	23.48	0.012	24.13	6.72	1 520	Mold preheated to 100°C
N13	0.021	0.53	0.97	0.001	0.008	12.00	23.31	0.012	24.10	13.65	//	//
N15	0.029	0.53	0.95	0.001	0.008	13.42	23.18	0.013	23.97	15.02	//	//
N16	0.029	0.55	0.98	0.001	0.008	14.98	23.37	0.011	24.19	16.55	//	//
N21	0.031	0.55	0.98	0.001	0.008	19.82	24.28	0.011	25.10	21.46	//	//
C20N 8	0.029	0.51	0.98	0.001	0.008	6.15	19.26	0.011	20.02	7.73	1 520	//
N11	0.030	0.53	1.00	0.001	0.007	8.96	19.43	0.010	20.22	10.66	//	//
N13	0.029	0.51	0.98	0.001	0.008	10.95	19.47	0.010	20.28	12.51	//	//
N14	0.030	0.46	0.94	0.001	0.007	12.50	19.57	0.011	20.26	14.09	//	//
N16	0.029	0.56	1.01	tr.	0.007	14.57	19.53	0.011	20.37	16.16	//	//
N35A	0.030	0.54	1.08	0.001	0.007	33.37	20.78	0.009	21.59	34.99	//	//
N51A	0.030	0.57	0.96	0.001	0.007	50.13	19.64	0.010	20.49	51.71	//	//
N72A	0.032	0.53	1.06	0.001	0.008	69.46	19.33	0.017	20.12	71.23	//	//
N80	0.029	0.48	1.11	0.001	0.008	78.5	19.67	0.007	20.39	80.09	//	//
N33B	0.028	0.62	0.97	0.003	0.006	32.22	20.12	0.007	21.06	33.20	1 479	// $\Delta T_H^* = 59^\circ\text{C}$
N51B	0.027	0.62	1.02	0.003	0.004	49.84	20.42	0.010	21.35	50.85	1 473	//
N72B	0.028	0.63	1.03	0.002	0.006	71.28	20.02	0.008	20.97	72.28	1 471	//
C16N 8	0.030	0.42	0.94	0.001	0.007	6.83	16.18	0.010	16.81	8.40	1 520	//
N11	0.029	0.48	0.93	tr.	0.007	9.07	16.00	0.009	16.72	10.58	//	//
N12	0.029	0.47	0.92	tr.	0.007	10.91	16.02	0.009	16.72	12.42	//	//
N13	0.029	0.46	0.90	tr.	0.007	11.94	16.08	0.009	16.77	13.44	//	//
N14	0.030	0.47	0.93	0.001	0.006	12.85	16.05	0.009	16.75	14.39	//	//
N15	0.029	0.50	0.94	tr.	0.007	13.86	16.02	0.009	16.77	15.38	//	//

Ni<sub>eq.</sub> = Ni% + 30[%C] + 0.5[%Mn] + 20[%N], Cr<sub>eq.</sub> = Cr% + 1.5[%Si]

\*  $\Delta T_H = (\text{Casting temp}) - (\text{Liquidus temp.})$

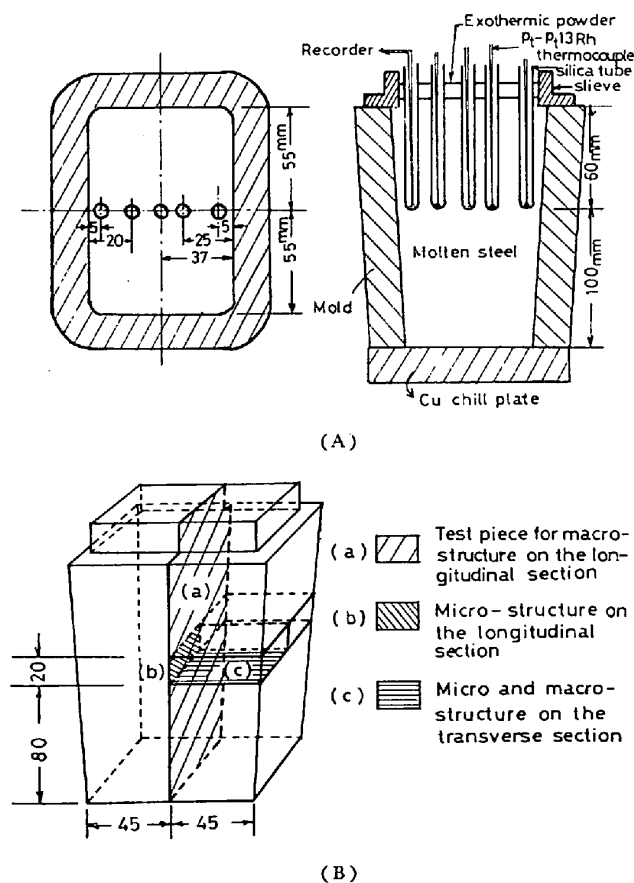


Fig. 1. (A) Experimental mold apparatus. (B) Schematic sample location.

ら高 Ni 合金鋼に至る各種鋼種の凝固現象を明らかにすべく 10 kg 実験鋼塊について、凝固時のマクロ的およびミクロ的相変化とその偏析挙動を研究したものである。

## 2. 供試材および実験方法

供試材は高周波大気誘導炉 (25 kVA) にて所定の各種組成の Fe-Ni-Cr 系合金を溶解し、鑄込温度 1 520°C で鑄込み、他の一部は 1 470°C または過熱温度 59°C の鑄込温度で 100°C に予熱した 10 kg 鋼塊用金型に鑄造した。Table 1 にその供試材分析結果および鑄造条件を Fig. 1-A に鑄型形状を示す。一部の試料の鑄造時には Fig. 1-A 金型に示す位置に石英管を保護管とした Pt-Pt13Rh 熱電対を挿入して温度変化を測定した。試料の組成は Cr を 23%, 20%, 16% の 3 段階とし、それに Ni を 5% から 80% に組合せ、C は 0.03%, Si 0.5%, Mn 1% とし他は Fe とした。Fig. 1-B に示すごとく鋼塊の縦断面および横断面の試料を採取し、それぞれのマクロ組織を、20HCl+10H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+30H<sub>2</sub>O エッチング液を使用して顕出し系統的分類を試みた。ミクロ組織は 10% 蓼酸電解および Oberhoffer's reagents で顕出し顕微鏡観察をおこなった。ミクロ組織試料の代表例についてデンドライト 2 次アーム間隔を測定し、次に Fe, Ni, Cr, Si および Mn についてミクロ偏析を島津製作所製 X 線マイクロアナライザーにより線分析法で測定し

た. これらの結果にもとづき Fe-Ni-Cr 系合金の凝固挙動を解析した.

### 3. 実験結果

#### 3.1 鋼塊凝固組織

各鋼塊の縦断面マクロ組織を観察し Photo. 1 に代表的な凝固平行方向でのマクロ組織の拡大 (×4) したものを比較する. Photo. 2 にそれらのマイクロ組織を示す.

これら代表例は Fig. 2-a および -b に示した JENKINS et al.<sup>1)</sup> の Fe-Cr-Ni 3 元系状態図の液相面および固相面から導出したものである. すなわち組成的には

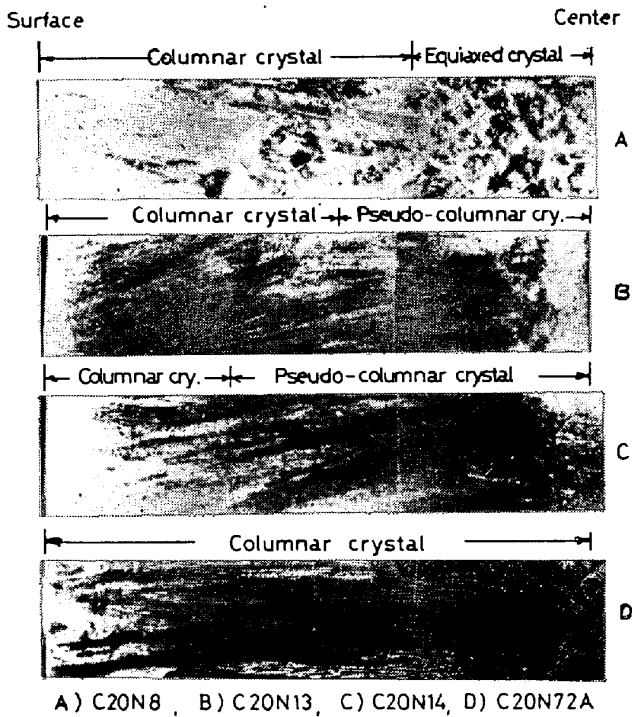


Photo. 1. Enlarged macrostructures.

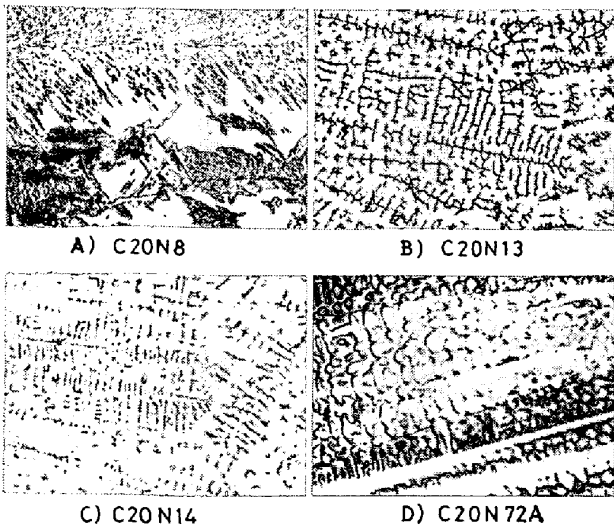


Photo. 2. Relation between microstructure and Ni contents of Fe-Cr-Ni alloys. (×50)

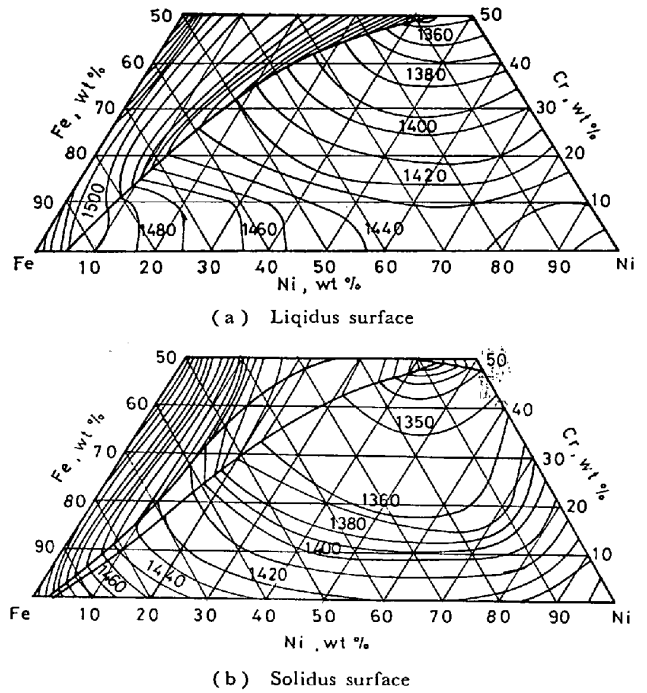


Fig. 2. Liquidus and solidus surface for the ternary Fe-Ni-Cr system. (by JENKINS)

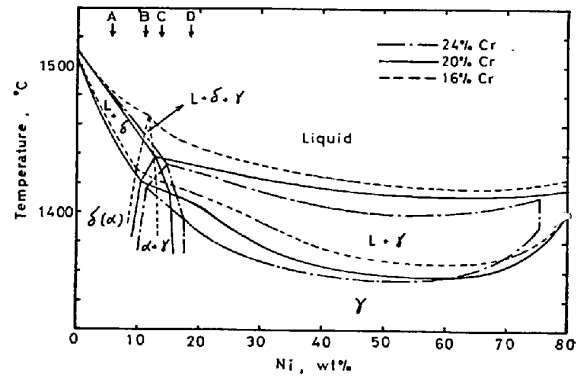


Fig. 3. Cross sections of Fe-Cr-Ni system at 16%, 20% and 24%Cr.

Table 1 に示した Ni 当量および Cr 当量をおのおの 3 元系の Ni%, Cr% とし, Fig. 3 に示した Fe-Ni-24% Cr, Fe-Ni-20%Cr および Fe-Ni-16%Cr 断面図中に A, B, C および D と図示した組成に相当するとみなすことができる.

C20N11 と C20N51B の Fig. 1 に示した鋼塊位置で測定した冷却曲線より求めた凝固変数を Table 2 に示す. Table 3 から前者が凝固温度範囲が 29°C であるのに対し, 後者のそれは 56°C であるが前者が液相線温度がはるかに高いため凝固速度は前者の方が大となった.

これら組織の特徴を比較してみると, 通常のマクロ組織は表面よりチル晶, 柱状晶そして内部で等軸晶と区別

Table 2. Solidification parameters on 10 kg ingots of Fe-Ni-Cr Alloys.

T. P. No.	Distance from Ingot surface $x$ mm	Mean cooling rate. $\bar{R}$ °C/min	Temperature gradient $G$ °C/cm	Solidification velocity $V$ cm/min	$G/V$ °C·min·cm <sup>-2</sup>
C20N11	8.0	760	180	5.3	45
	10.5	310	120	2.6	60
	28.5	120	70	1.1	61
	36.0	150	70	1.5	47
C 20N51 B	15.0	65	48	0.74	65
	24.0	34	70	0.55	127
	31.0	32	93	0.81	115

Table 3. Phase change and thermal condition on Fe-Ni-Cr alloys.

T. P. No.	Liquidus temp. $T_e$ °C	Solidus temp. $T_s$ °C	Region of solidifica- tion temp. $T_e-s$	Super heat $\Delta T_H$ °C	Macro- scopic columnar zone mm	Micro- scopic columnar zone mm	Pseudo- columnar zone mm	Solidification morphology	Type of solidifica- tion structure
C24N 7	1 484	1 459	25	36	21	21	—	$L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta \rightarrow \delta + \gamma$	A
N13	1 449	1 417	32	71	30	20	10	$L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$	B
N15	1 441	1 412	29	79	34	20	14	$L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$	B
N16	1 433	1 402	27	87	all	15	22	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$	C
N21	1 428	1 390	28	92	all	all	—	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$	D
C20N 8	1 477	1 451	26	43	25	25	—	$L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta \rightarrow \delta + \gamma$	A
N11	1 461	1 432	29	59	28	23	5	$L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$	B
N13	1 450	1 421	29	70	36	18	18	$L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$	B
N14	1 441	1 418	22	79	all	14	23	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$	C
N16	1 437	1 415	22	83	32	32	—	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$	C
N35 A	1 420	1 372	48	100	25	25	—	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$	D
N51 A	1 414	1 358	56	106	all	all	—	" "	D
N72 A	1 412	1 362	50	108	all	all	—	" "	D
N80	1 415	1 395	20	105	all	all	—	" "	D
N33 B	1 420	1 372	48	59	all	all	—	" "	D
N51 B	1 414	1 358	56	59	all	all	—	" "	D
N72 B	1 412	1 362	50	59	all	all	—	" "	D
C16N 8	1 479	1 448	31	41	14	14	—	$L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta \rightarrow \delta + \gamma$	A
N11	1 472	1 435	37	48	34	28	6	$L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$	B
N12	1 468	1 426	42	52	all	34	3	$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$	D
N13	1 466	1 424	42	54	30	30	—	" "	D
N14	1 460	1 422	38	60	all	all	—	" "	D
N15	1 454	1 421	33	66	all	all	—	" "	D

され、それぞれマイクロ組織もそれと合致したものであるが、C20N13、C20N14 に関しては、マクロ的には連続した柱状晶組織でありながらその先端部内部寄りのマイクロ組織は、成長方向の定まらないデンドライト組織で相互の境界が明確でない組織部分が存在する。したがってここではこれを擬柱状晶と呼ぶことにした。

個々の組織の特徴を見ると、

C20N8 は表面側よりチル晶帯、柱状晶帯、等軸晶帯が見られ、他の組成の合金のマクロ組織と異なり、比較的不鮮明で拡大組織は笹の葉状であり、マイクロ組織は  $\gamma$  相が Widmanstätten 組織となっており 1 次の凝固組織は直接観察できない。

C20N13 はチル晶帯、柱状晶帯、擬柱状晶帯さらに等軸晶帯となっている。横断面の柱状晶は直線性を示さず

湾曲しており、C20N14 のようにコーナー部より内部に向って連続した結晶はない。マイクロ組織は初晶  $\delta$  デンドライトは複雑型と見られ、凝固完了後固相中で  $\alpha \rightarrow \gamma$  変態が起こることにより  $\alpha$  がやせ細りデンドライト幹の部分に少量残った結果を示しているものといえる。

C20N14 は C20N13 と同様チル晶帯、柱状晶帯、擬柱状晶帯、等軸晶帯が見られる。横断面マクロ組織はコーナー部から内部にむけて両表面より発達してきた柱状晶の交差線上に直線的な柱状晶の存在が見られる。柱状晶の湾曲はほとんどない。マイクロ組織は C20N13 と異なつた様子を示し、デンドライト幹が  $\gamma$  相 (すなわち初晶が  $\gamma$  相) で樹間部分が  $\delta$  ( $\alpha$ ) 相であるとみなされる。

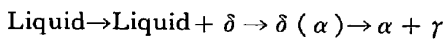
C20N72 は上記 3 例とは異なりチル晶帯、柱状晶帯、局部的に等軸晶があり、擬柱状晶帯はなくほぼ内部まで

柱状晶が発達しておりサブグレインのデンドライト成長方向と一致している。マクロ組織は他例と比べて明瞭で C20N14 に見えたコーナー部から中心へ成長した柱状晶もない。マイクロ組織は 3 次アームまで成長した  $\gamma$  デンドライトで  $\alpha$  相は見当らない。

$\gamma$  単相型で Ni 量の異なる C20N33, C20N51, C20N72 を  $\Delta T_M = 59^\circ\text{C}$  で铸込んだマクロ組織は、それらの铸造温度  $1520^\circ\text{C}$  のものと比較すると、いずれも鋼塊中心まで柱状晶が発達し等軸晶はほとんど見られない。

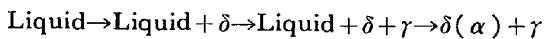
以上の結果 Fe-Ni-Cr 合金のマクロ組織は Cr 量を 20% にした場合 Ni 量に依存し、また铸造温度により差があるが、Fig. 3 から知りうる凝固過程と比較的よく一致し次のように 4 Type にまとめることができる。

Type A)  $\delta$  単相で凝固を完了し固相変態を伴う (低 Ni 側)。



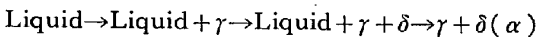
マクロ組織：表面よりチル晶-柱状晶-等軸晶。

Type B) 初晶  $\delta$  で  $\delta + \gamma$  2 相で凝固を完了し、固相変態を伴う (包共晶低 Ni 側)。



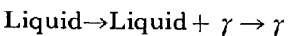
マクロ組織：表面よりチル晶-柱状晶-擬柱状晶-等軸晶。

Type C) 初晶  $\gamma$  で  $\gamma + \delta$  2 相で凝固を完了し固相変態を伴う (包共晶高 Ni 側)。



マクロ組織：表面よりチル晶-柱状晶-擬柱状晶-等軸晶。

Type D)  $\gamma$  単相で凝固を完了し固相変態がない (高 Ni 側)。



マクロ組織：表面よりチル晶-柱状晶-等軸晶。

これらのマクロ、マイクロ組織観察による凝固過程の結果と、Fig. 2 から推定した個々の供試材の液相線温度： $T_e$ 、固相線温度： $T_s$ 、凝固温度範囲： $T_e - T_s$ 、さらに铸造時の過熱温度： $\Delta H$ 、マクロ組織およびマイクロ組織での柱状晶帯の幅、擬柱状晶長さを Table 3 にまとめて示す。Cr 当量値がほぼ等しい各試料について Ni 当量と柱状晶、擬柱状晶の長さの関係を Fig. 4 に示す。擬柱状晶は、Fig. 3 の包共晶にかかる B および C type においてのみ現れ Ni 当量の増加により  $\delta$  初晶凝固の場合はその長さを増し、 $\gamma$  初晶凝固で減少している。Cr 当量で見ると 16% Cr-Fe-Ni では擬柱状晶の発達は弱い。

横断面試料での表面から内部へ各位置でのデンドライト 2 次アーム間隔の変化を Cr 20% 試料について測定し Ni 量別に Fig. 5 比較した。Ni 量によるよりは、

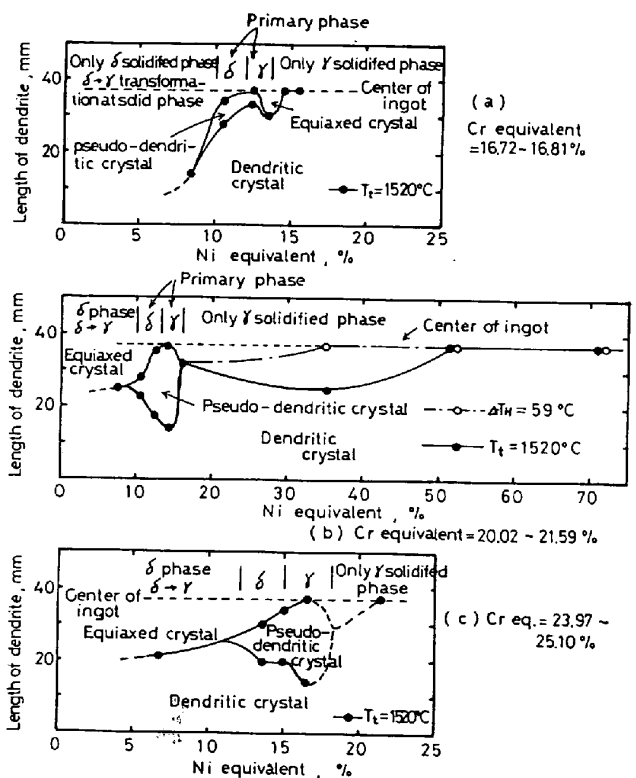


Fig. 4. Relationship between solidification morphology and length of pseudo-columnar and columnar zone on the Ni equivalent.

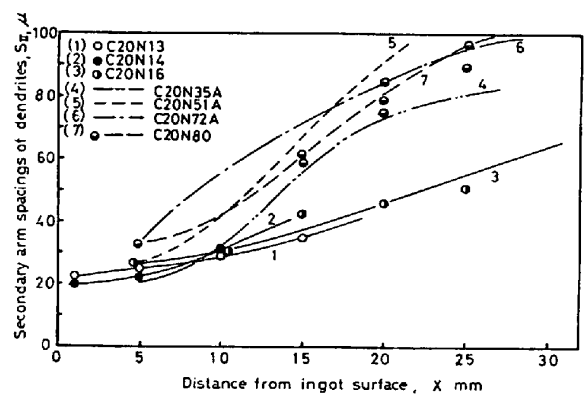


Fig. 5. Relation between distance from ingot surface and secondary arm spacings of dendrites on Cr 20% series alloys.

する凝固形態で区別され表面近くではほぼ同じであるが内部では包共晶にかかる試料よりも  $\gamma$  単相合金で粗大化があり、この範囲で Ni 量による差はない。また同一組成の  $\gamma$  単相の C20N51 について铸造温度の影響を比較すると、铸造温度が高く内部において過熱度の大きい方が粗大化が認められた。

### 3.2 ミクロ偏析

各試料についてデンドライト一次アームに垂直な断面で X 線マイクロアナライザーにより各元素について 2 次アーム間と 1 次アーム中心を結ぶ線上でマイクロ偏析を測

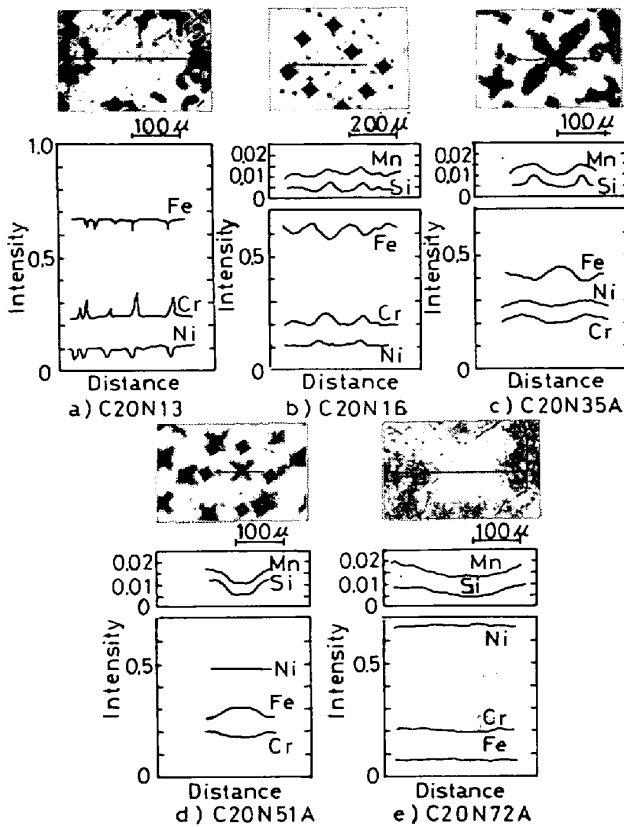


Fig. 6. Distribution of Fe, Cr, Ni, Si, Mn on transverse section of primary dendrite arm in Fe-20Cr-Ni alloys.

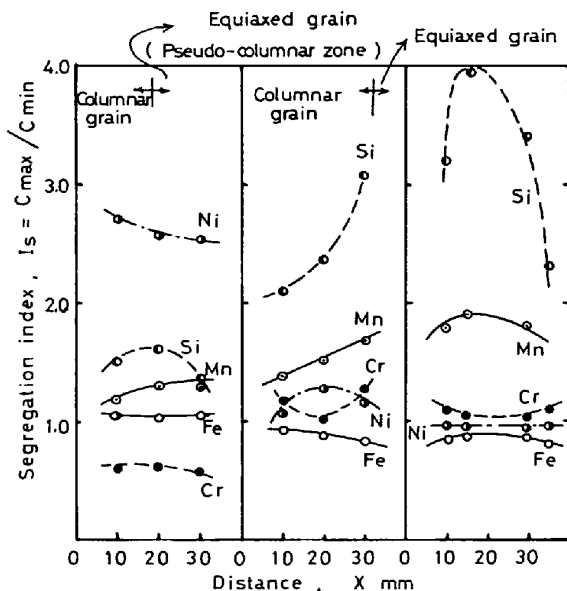


Fig. 7. Relation between distance from ingot surface and segregation index in Fe-20Cr-Ni alloys.

定した. それぞれの代表例についての実測結果を Fig. 6 に示す. これらの結果から次式にもとづく偏析指数,  $I_s$  および実効分配係数,  $K_e$  を求め代表例について各成

分別に Fig. 7 に偏析指数と鋼塊表面からの距離による変化を示す. なお実効分配係数との関係も同時に検討した.

$$I_s = C_{\max}/C_{\min}, \quad K_e = C_{\min}/C_0$$

ここで  $C_{\max}$ : 樹間部での各元素の最大(または最小)濃度  
 $C_{\min}$ : " 最小(または最大)濃度  
 $C_0$ : 平均組成

3.1 に述べた凝固組織別にミクロ偏析挙動を明らかにすると

a) A type

$\alpha \rightarrow \gamma$  変態による 2 次組織のため測定不可能であった.

b) B type

Fig. 6 (a) に示すように C20N13 は 1 次晶のデンドライトアームであったと考えられる残留フェライト部分で Cr が高く, Ni は他のオーステナイト地の部分と比較して極めて低い. Fe は残留フェライト部分で若干低く, オーステナイト地で高くなっている.  $I_s^{Cr}$  が 1 以下となるのは初晶  $\alpha$  での Cr 濃度を基準とするためである. Si, Mn の偏析は顕著ではない.

c) C type

Fig. 6 (b) に示すようにデンドライト幹で Fe が高く Cr, Ni が低くなっており, デンドライト間部ではその逆となっている.  $I_s^{Cr} > I_s^{Ni}$  でこの凝固形態の場合 Ni よりも Cr の方が偏析度が大きく Si および Mn もデンドライト中心で低くデンドライト間部での濃縮が大きい.

d) D type

$\gamma$  単相で凝固するタイプは Ni 量によつて次の 3 つに分類された.

(D-1) Ni 量の比較的低い濃度範囲では Fe 基合金型の偏析挙動で Fig. 6(c) の C20N35A の例のごとくデンドライト幹で Cr, Ni が低く Fe が高い.

(D-2) Fe-20%Cr-50%Ni 組成付近では Ni 基合金型への偏析挙動の過渡的段階で Ni 量の増加とともに漸次 Ni 基型偏析挙動を示す. Fig. 6(d) に示すごとく, C20N51A ではデンドライト幹で Cr が低く Fe が高い. しかし Ni はデンドライト幹と樹間部でほとんど差がない.

(D-3) 高 Ni 組成では Fig. 6(e) に示すようにデンドライト幹で Fe, Ni が高く Cr は低い.

この系での Si, Mn の偏析挙動は主要成分の偏析挙動に伴つて変化し低 Ni および中 Ni 量ではデンドライト

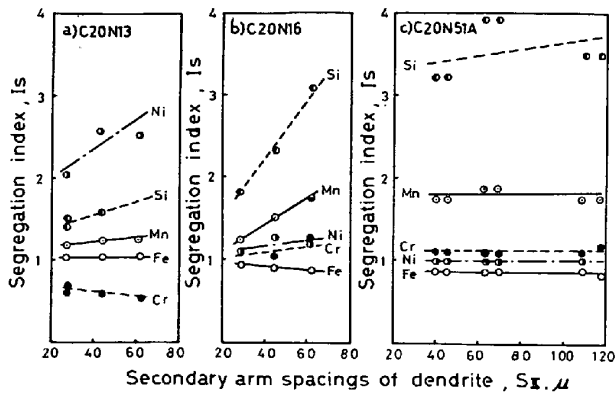


Fig. 8. Relation between secondary arm spacings of dendrite and segregation index in Fe-20Cr-Ni alloy.

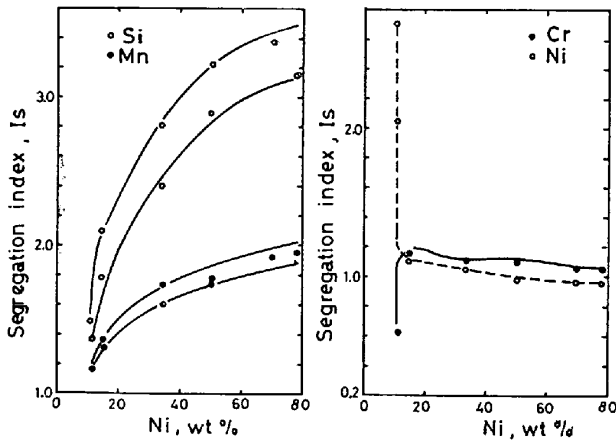


Fig. 9. Segregation index of solute atom in Fe-20Cr-Ni Alloy.

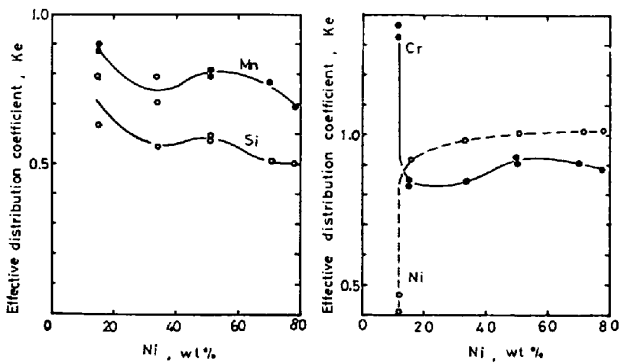


Fig. 10.  $K_e$  of solute atom in Fe-20Cr-Ni alloy.

問部で濃縮するが、高 Ni 組成では樹間部でも比較的均一な濃度を示した。

Fig. 8 に示した偏析指数と 2 次アーム間隔値との関係から B type C20N13 では dendrite 2 次アーム間隔の増加とともに Ni, Si, Mn の偏析指数は増加し、Cr の偏析指数は逆に減少する。C type, C20N16 では、Ni, Cr, Si, Mn とその偏析指数は dendrite 2 次ア

ーム間隔の増加とともに増加する。D type, C20N51A では Si, Mn の偏析指数は dendrite 2 次アーム間隔の増加に伴って若干増加するが、Ni, Cr の偏析指数はほとんど変わらない。

さらに Ni 量を基準に各元素の偏析挙動を示すために Fig. 9 に偏析指数の変化を、Fig. 10 に実効分配係数の変化を表した。Si と Mn の偏析指数は凝固組織の違いに関係なく Ni 量の増加とともに増加する。Ni の偏析指数は  $\delta$  初晶型凝固から  $\gamma$  初晶型凝固に変わる時に急激な減少を示し以後 Ni 量の増加とともに若干減少する。Cr の偏析指数は  $\delta$  初晶型凝固から  $\gamma$  初晶型凝固に変わる時増加するが以後 Ni 量の増加とともに減少する。Si, Mn, の実効分配係数は約 35%Ni で極小値、約 50%Ni で極大値が得られたが、全体としては Ni 量の増加に伴って減少する。Ni の実効分配係数は Ni 量の増加にともなうて増加し、50%Ni で 1 となる。Cr の実効分配係数は低 Ni 側で Ni 量の増加とともに減少するが 25~30% Ni で極小値を、50%Ni で極大値をとり Si, Mn の場合とほぼ同様である。

#### 4. 考 察

##### 4.1 凝固組織について

Cr 約 20% を中心として Fe-Ni-Cr 3 元系で Ni 濃度を広範囲に変動させることにより、この系での凝固過程の相変化が前述のごとく 4 タイプに分類された。しかもこの系のうちで共晶にかかる組成の合金はマクロ組織で柱状晶帯でありながらミクロ的には等軸晶的特徴を示す擬柱状晶帯が存在し、その出現量は  $\delta$  初晶型 (B type) では Ni 当量の増加で増大し、 $\gamma$  初晶型 (C type) では Ni 当量の増加で減少し、 $\delta$  初晶で固相  $\gamma$  変態型 (A type) や、 $\gamma$  初晶変態のない型 (D type) では擬柱状晶帯がないことを確かめた。このことは Fe-Ni-Cr 3 元系合金の中で凝固に際し包共晶域を通過するものについてマクロ的機構とミクロ的機構の両面から考察することによつて、この擬柱状晶の生成機構を説明することができると考えられる。通常の金属鑄造物のマクロ組織は表面より内部にむかつてチル晶帯-柱状晶帯-等軸晶帯を示し、鑄造条件により等軸晶は生成されない場合もある。合金では柱状晶は凝固条件にもとづく組成的過冷で dendrite セルが熱流方向に逆らつてほぼ同一方向に発達しており、その先端において等軸晶が発生し、この形成には主に 2 とおりの機構が認められている。すなわち、(1) 残融液中で異質粒子をもとに核生成し形成するものと、(2) 成長している結晶の一部が溶断分離し、前方融液中で等軸晶として成長するものであり、鑄造条件による一般

一般的な等軸晶生成のしやすさと、それぞれの融液のもつ等軸晶の形成のしやすさとの生成量が決定される。既に述べた凝固時の相の変化により Fe-Ni-Cr 3元系では等軸晶の出やすさが異なり実験事実から包共晶にかかる組成において  $\delta$  単相や  $\gamma$  単相凝固よりも等軸晶が出やすいといえる。これは前記2つの機構のうち(1)に差があると考えられず(2)の溶断分離が起こりやすいことによるものであろう。この原因としては単相凝固が凝固潜熱の放出のみをとまなうのに対し、共晶凝固はミクロ的に固液共存域で温度の停帯をとまなうものであり溶断分離を起こしやすいと考えられる。したがって3元共晶にかかる割合の多い組成の合金程等軸晶域が大きく、このことは Fig. 4 の結果が明瞭に示している。次に等軸晶が擬柱状晶となる機構について考えてみると、FREDRIKSSON<sup>4)</sup>は 18-8 ステンレス鋼 5t 鋼塊ならびに実験室での方向性凝固により 18-8 ステンレス鋼は  $\delta$  フェライトの1次晶から凝固中に  $\gamma$  の晶出があり、この  $\gamma$  が残溶鋼中と1次の  $\delta$  フェライト中へ成長することを指摘している。しかしミクロ的な凝固挙動の考察を加える点で、基本的には JENKINS et al.<sup>1)</sup> の状態図にもとづく凝固過程があるものとして、B type の凝固を例として、その過程を Fe-Ni-Cr 3元系の包共晶付近での各相の濃度、温

度変化を考慮して立体的な略図で Fig. 11 に示した。合金が冷却により  $T_1$  なる温度で  $A_1-A_2$  から Fe-Cr 側に存在する  $\delta$  初晶面に来ると  $B_1-B_2$  を含み Fe-Cr 側にある  $\delta$  完晶面上のある組成の  $\delta$  を晶出し、 $T_2$  なる温度に至るまで  $\delta$  完晶面上の組成の  $\delta$  を晶出する (Step 1)。  $T_2$  において3元包共晶面  $A_1B_1C_1$  の  $A_1B_1$  辺に達し、残溶鋼は  $A_1$  なる組成で  $\delta$  相は  $B_1$ 、さらにここで初めて  $C_1$  なる組成の  $\gamma$  相との3相共存になり  $\delta$  と  $\gamma$  の包共晶を晶出し始める (Step 2)。さらに温度が低下することにより、 $L$  相は組成を  $A_2$  方向に他の  $\delta$  相は  $B_2$  方向へ  $\gamma$  相は  $C_2$  方向へと変えつつ残溶鋼を消費しながら  $\delta + \gamma$  包共晶を増加し、 $T_3$  なる温度に至つて  $B_2$  なる  $\delta$  相と  $C_2$  なる  $\gamma$  相の共晶で凝固を完了する (Step 3)。このように凝固過程で残溶鋼は、すでに  $\gamma$  相を晶出し、 $\gamma$  相がさらに温度低下により固相変態で包共晶  $\delta$  や初晶  $\delta$  へ広がり室温では Photo. 2b で認められるようなミクロ組織を形成する。(Step 4)

すなわちまだ溶鋼の残存するうちに共晶  $\gamma$  相を起点とし新たに  $\delta$  相の  $\gamma$  相へ変態を起こした組織が熱流にさからつて発達し、柱状晶先端部から等軸晶部分へも連続して発達することにより擬柱状晶を形成するものであろうと考えられる。 $\gamma$  初晶の C type についても同様の説明が可能である。

4.2 ミクロ偏析について

Fig. 2 の状態図をもとにそれぞれの目標組成から等温線に対し直角に固相濃度  $C_s$ 、液相濃度  $C_L$  を温度降下にとまなつて移動させた図が Fig. 12 に示されている。前述の個々の試料でのミクロ偏析測定の結果と比較する

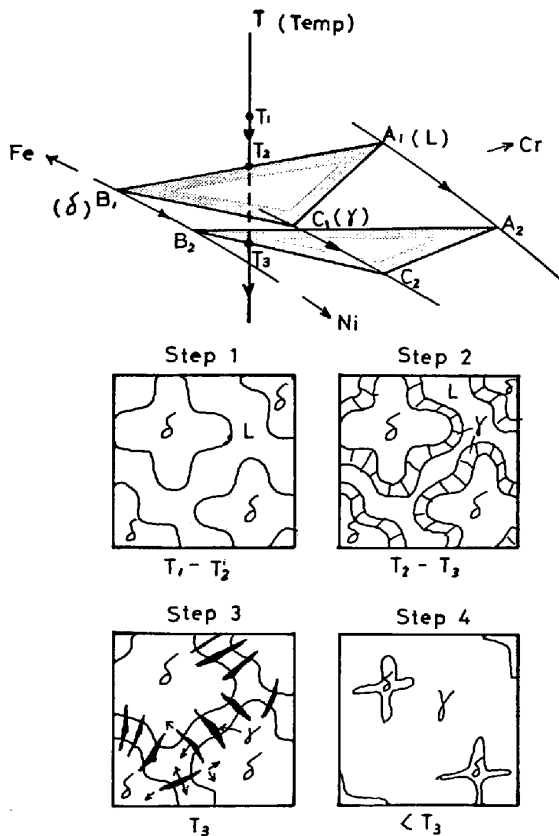


Fig. 11. Solidification process on a ternary Fe-Cr-Ni alloys.

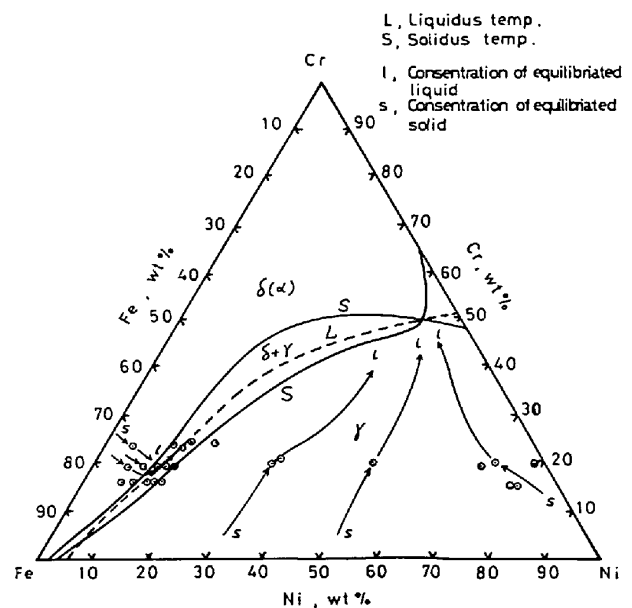


Fig. 12. Concentration change at solidification process on various Fe-Ni-Cr alloys.



Table 4. Segregation tendencies on Fe-Ni-Cr alloys.

Authors	Solidification conditions	Main chemical composition	$I_s^{M_0}$	$K_e^{M_0}$
1) G. BLANC et al <sup>2)</sup>	500~250 kg ingot	Ni 14.6%, Cr 19.0% (type D)	$I_s^{Cr} = 1.20$ $I_s^{Ni} = 1.09$	
		Ni 12.6%, Cr 19.75% (type C)	$I_s^{Cr} = 1.18$ $I_s^{Ni} = 1.11$	$K_e^{Cr} = 1.39$ $K_e^{Ni} = 0.42$
		Ni 9.0%, Cr 19.9% (type B)	$I_s^{Cr} = 1.12$ $I_s^{Ni} = 1.35, 1.45$	$K_e^{Cr} = 1.42$ $K_e^{Ni} = 0.43$
2) H. FRFEDRIKSSON <sup>4)</sup>	Control solidification	Ni 8.8, Cr 18.5% (type B)		$K_e^{Cr} = 1.10$ $K_e^{Ni} = 0.85$
3) U. SIEGEL et al <sup>3)</sup>	400 kg ingot	Ni 10.45~10.60% Cr 18.70~19.05%	$I_s^{Cr} = 1.05 \sim 1.10$ $I_s^{Ni} = 1.12 \sim 1.14$ ( $\alpha, -\gamma$ ) $I_s^{Ni} = 1.07$ ( $\gamma$ )	
		Ni 13.24~14.70% Cr 16.55~18.20%	$I_s^{Cr} = 1.03 \sim 1.13$ $I_s^{Ni} = 1.05 \sim 1.10$	
4) SUGIYAMA et al <sup>5)</sup>	Uni-directionally solidified 12 kg ingot	Ni 7.71% Cr 17.70% (type B)	$I_s^{Cr} = 1.19$ $I_s^{Ni} = 1.10$	
		Ni 19.11%, Cr 25.56 (type D)	$I_s^{Cr} = 1.28$ $I_s^{Ni} = 1.08$	$K_e^{Cr} = 0.86$ $K_e^{Ni} = 0.9$
5) Present work	10 kg ingot	B type	$I_s^{Cr} = 0.6$ $I_s^{Ni} = 2.7$	$K_e^{Cr} = 1.3$ $K_e^{Ni} = 0.4 \sim 0.5$
		C. D. type	$I_s^{Cr} = 1.2 \sim 1.1$ $I_s^{Ni} = 1.1 \sim 1.0$	$K_e^{Cr} = 0.8 \sim 0.9$ $K_e^{Ni} = 0.9 \sim 1.0$

と、例えば Fe-20%Cr-50%Ni 合金では Ni 濃度は偏析はほとんどなく Cr と Fe は初期濃度  $C_0$  に対し初期固相濃度および最終残液相濃度の差が大きい。また Fe-20%Cr-9%Ni 合金については Ni の濃度差が大きく、Cr 濃度差が少ないことが読みとれ偏析傾向を予測するのに有効と思われる。しかし高 Ni 合金では図に示す様に Fe, Cr, Ni の偏析は大きくなくこの作図法は、あまりあてはまらず実測値にもとづくことが必要である。

ステンレス鋼の主要成分である Cr および Ni についての従来のマイクロ偏析の実測値を本実験結果とともに、Table 4 に比較した。α 初晶の B type については他の研究者がいずれも γ 領域のみでの偏析指数を示しているにすぎず、中心の α 相をも考慮した本実験結果とは比較ができない。実効分配係数についてはほぼ一致した傾向となつてゐる。γ 初晶の C type, D type については偏析指数、実効分配係数ともに他者とよく一致している。

Fe-Ni-Cr 3 元系での Si, Mn の偏析については、ほとんど実測値がないが、Si, Mn とも Ni 量の増加にもなつて偏析指数の増加傾向が認められ樹間への濃縮度を増し、材料的な性質へのこれら成分の影響が大きくな

るものとみなされる。

## 5. 結 言

ステンレス鋼や耐熱鋼として広く用いられている Fe-Ni-Cr 3 元系合金での凝固現象を理解するため Cr 16%~24% 範囲内で主として Ni 濃度を大幅に変化させ 10 kg 鋼塊の凝固挙動を検討した結果次のことが導かれた。

1) Fe-Ni-Cr 3 元系合金の凝固時の相変化はマクロ、マイクロ組織の関係から Ni 量により次のタイプに分類される。

- A) Liquid → Li + δ → δ(α) → δ(α) + γ
- B) Li → Li + δ → Li + δ + γ → δ(α) + γ
- C) Li → Li + γ → Li + γ + δ → γ + δ(α)
- D) Li → Li + γ → γ

通常これらのインゴットはマクロ組織で表面よりチル晶帯-柱状晶帯-等晶帯を示すが包共晶にかかる B type および C type ではマクロ的には柱状晶帯にあるがミクロ的には等軸晶である擬柱状晶帯が存在する。

2) この擬柱状晶帯形成の機構は 3 元包共晶によるミクロ的な熱的停滞によるデンドライトの溶断分離傾向が

強いため等軸晶が生成されやすく、しかも凝固過程中に3元包共晶での $\gamma$ 相の形成があり続く固相での $\gamma$ 変態が連続し、これが熱流方向に逆らつて柱状晶域から等軸晶域に発達することによるとみなされる。また擬柱状晶の生成量は共晶組成で最大となる。

3) この系での凝固時のミクロ偏析は合金組成、凝固形態、デンドライト2次アーム間隔に依存し Fe, Ni, Cr の偏析傾向は Fe-Ni-Cr 3元状態図の液相線、固相線の等温度曲線からおおよその予測ができる。

4)  $\delta$ 初晶の B type での $\alpha$ 相を考慮した Cr, Ni の偏析指数、実効分配係数は比較できないが、他タイプでの Cr, Ni のそれらは従来の研究結果と同じ結果が得られている。Si, Mn の偏析は Ni 量の増加で著しくなる。一般にデンドライト2次アーム間隔の増大により溶

質元素の偏析は大きくなる。 $\gamma$ 初晶の C type および D type ではデンドライト中心から Cr, Ni, Si, Mn が樹間に濃縮してゆくが、Ni が50% を越えた Ni 基合金組成となるとデンドライト中心は樹間部に比べ Fe, Ni が高く、Cr, Si, Mn が低い。

#### 文 献

- 1) C. H. M. JENKINS, E. H. BUCKNALL, C. R. AUSTIN, and G. A. MELLOR: JISI, 136(1973), p. 187
- 2) G. BLANG and R. TRICOT: Mém. Sci. Rev. Mét. 68(1971), p. 735
- 3) U. SIEGEL and M. GÜNZEL: Neue Hütte, 18 (1973), S 422 and S 599
- 4) H. FREDRIKSSON: Met. Trans., 3(1972), p. 298
- 5) 相山正孝, 梅田高照, 松山隼也: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 32