

© 1990 ISIJ

## 論 文

低合金鋼の包晶反応温度におよぼす  
合金元素の影響山田 人久\*・桜井 隆\*・竹之内朋夫\*<sup>2</sup>

## Effect of Alloying Elements on the Peritectic Temperature in Low-alloy Steels

Hitohisa YAMADA, Takashi SAKURAI and Tomoo TAKENOUCI

## Synopsis:

In solidification of low-alloy steels, micro- and macrosegregations are greatly affected by peritectic reaction which determines the redistribution of solute elements during solidification and effects the susceptibility of internal crackings in continuous slab casting. However, little is known about the effect of alloying elements on the peritectic temperature. In this study, therefore, the effect of alloying elements on the peritectic temperature in low-alloy steels was studied using a differential thermal analysis and a new method was developed to construct quasi-binary phase diagrams for multi-component systems. It was found that Mn and Ni increase the peritectic temperature and Si, P, S, Cr, Mo, and V decrease it. This tendency was well explained in terms of  $\alpha/\gamma$  phase stability parameter. Moreover, the accuracy of estimating solidus temperature was improved by taking the change in peritectic temperature into account.

**Key words:** solidification; phase transformation; peritectic reaction; low-alloy steel; alloying element; phase diagram; differential thermal analysis.

## 1. 緒 言

鋼の凝固に関する諸現象を論ずる場合、凝固開始から終了までの遷移過程を知ることが不可欠である。そのためには、鋼の組成による液相線や固相線ならびに包晶反応温度の変化を、明らかにすることが重要である。

一方、従来から凝固温度区間を求める研究がなされ、液相線温度や固相線温度に関して、合金元素の影響を検討した多くの報告がある<sup>1)~3)</sup>。また、鋼における包晶反応はその前後において液相の濃化傾向が変化するため、ミクロ偏析やひいてはマクロ偏析にまで影響をおよぼす。さらに、鋼の連铸スラブでは内部の割れと包晶反応との関連が指摘されるなど、凝固現象における包晶反応の存在はきわめて大きいと考えられる。しかしながら、包晶反応温度に関して合金元素の影響を研究した例は少ないうえ、熱力学データの解析により検討しているため<sup>4)5)</sup>、仮定する条件や用いるデータにより異なった値を示す。したがって、その適用範囲や精度については必ずしも明らかではない。

著者らはこれまでに、代表的な鋼種で示差熱分析をおこない、液相線や固相線ならびに包晶反応温度を測定し、擬似鉄-炭素二元状態図を報告している<sup>6)</sup>。したがって、包晶温度に対する合金元素の影響を実際に測定し、実験に基づいた相関を示すことが可能である。そこで、鉄-炭素二元組成で測定法の精度を確認するとともに、実用的な低合金鋼の成分範囲で、包晶温度に及ぼす合金元素の影響を明らかにした。また、多元系における擬似の鉄-炭素二元状態図を推定するための予測法を検討した。

## 2. 実 験 方 法

## 2.1 鉄-炭素二元系による測定

測定には Fig. 1 に示した示差熱分析装置を用い、50 g の測定試料と標準試料をアルミナ製のるつぽに挿入し、アルゴン雰囲気調整した電気炉内で溶解後、所定の速度で凝固と再溶解の履歴を与えた。その過程で生じる測定試料の相変態に起因する温度変化は、標準試料との温度差として検出した。また、標準試料は測定温度範囲で相変態が生じないことと同時に、熱伝導率や比熱な

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 平成元年 2 月 23 日受付 (Received Feb. 23, 1989)

\* (株)日本製鋼所室蘭研究所 (Muroran Research Center, The Japan Steel Works Ltd., 4 Chatsumachi Muroran 051)

\*<sup>2</sup> (株)日本製鋼所室蘭研究所 工博 (Muroran Research Center, The Japan Steel Works Ltd.)

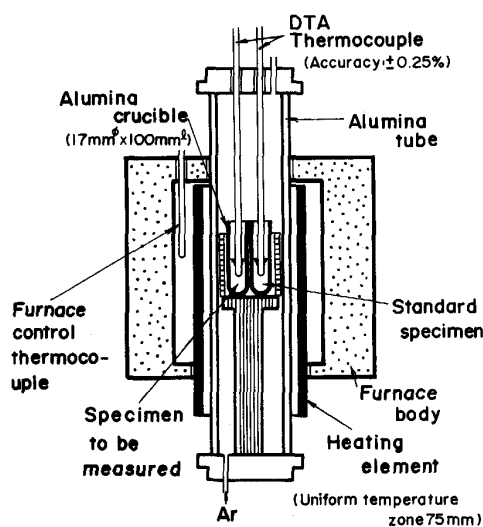


Fig. 1. Construction of the apparatus used for the differential thermal analysis.

どの熱的性質が測定試料と類似している必要があるため、鉄と同族の Ni に Si を 15 wt% 含有させ、測定温度範囲で常に液体状態となる組成の試料を用いた。

次に、熱分析法では実験条件によって測定結果が低温側側に大きくずれるため、適切な条件を検討する必要がある。そこで、鉄に炭素を含有させた鉄-炭素二元組成の試料を用いて、実験条件を変化させて相変態温度を測定した。実験には純度が 99.95 wt% の工業用純鉄を使用し、1550°C で溶解後黒鉛を添加して炭素濃度を約 0.4 wt% に調整したのち、種々の冷却と加熱の条件で測定をおこなった。さらに、上記の実験結果より最適と判断された測定条件で、炭素濃度を 0 から約 0.7 wt% の範囲まで変化させた実験をおこない、鉄-炭素二元状態図を作成して測定精度の確認をした。

## 2.2 鉄基多元系における測定

多元系組成の試料では、測定される変態温度がいかなる相変態に相当するか不明なため、12%Cr-Mo-V 鋼を用いて測定される相変態の種類、ならびに測定上の特徴を調査した。実験は 3 kg 真空溶解炉により溶製し、内径 20 mm の金型に鑄造した化学成分が Si : 0.23, Mn : 0.46, P : 0.035, S : 0.036, Ni : 0.4, Cr : 10.71, Mo : 1.36 および V : 0.21 wt% の試料を用い、炭素含有量を変えて擬似の鉄-炭素二元状態図を測定した。このなかで相変態の種類を確定できないものについては、その測定値より +7°C と -3°C の温度で 1 h 試料を保持し、平衡状態<sup>7)</sup>としたのちつばごと水中に落下させて急冷した。得られた試料は中央部を横方向に切断して、組織の観察と炭素濃度の分布を EPMA により分析した。

Table 1. Chemical composition of the specimens in Cr-Mo-V steel series.

Series	Chemical composition							
	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
A	0.05	0.74	0.007	0.008	0.37	1.16	1.16	0.27
					1.05			
					2.03			
					2.87			
						0.01		
						0.53		
						1.51		
							0.01	
							0.49	
							1.49	
							0.01	
							0.51	
							0.95	

Table 2. Chemical composition of the specimens in Ni-Cr-Mo-V steel series.

Series	Chemical composition							
	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
B	0.03	0.30	0.005	0.009	3.50	1.45	0.49	0.17
	0.15							
	0.32							
	0.61							
		0.11						
		0.77						
		1.46						
			0.003					
			0.027					
			0.047					
				0.003				
				0.018				
				0.031				

次に、低合金鋼において各種相変態温度に及ぼす合金元素の影響を明らかにするため、Table 1 と 2 に示す組成の試料で実験した。成分は A シリーズでは Cr-Mo-V 鋼を基本組成に Ni, Cr, Mo および V を、B シリーズでは Ni-Cr-Mo-V 鋼で Si, Mn, P および S を、いずれも実用的な低合金鋼の成分範囲内で変化させた。また、測定は炭素を含まない試料から始め、順次黒鉛を添加することにより約 0.05 wt% ごとに約 0.7 wt% の炭素濃度まで測定した。

## 3. 実験結果と検討

### 3.1 鉄-炭素二元系における測定精度

純鉄に炭素濃度が 0.4 wt% になるよう黒鉛を添加した試料で、冷却および加熱の速度を変化させて測定した結果を Fig. 2 に示す。ただし、相変態の温度は冷却と加熱の両過程で測定したが、比較的明瞭に観察される加熱中での値を測定結果とした。また、測定では三種類の温度で相変態が認められたが、この試料組成では高温側から液相線、包晶反応および固相線の各相変態温度が測定されたものと考えられる。そこで、測定値は試料によって多少炭素濃度が異なることを考慮し、田中<sup>8)</sup>のまとめた鉄-炭素平衡状態図から、次式によって求められる値との差 ( $\Delta T$ ) で表した。

$$T_L = 1536.3 - 82.7 \times C_0^C \quad (C_0^C < 0.51) \quad \cdots (1)$$

$$T_P = 1494 \quad (0.1 < C_0^C < 0.51) \quad \cdots (2)$$

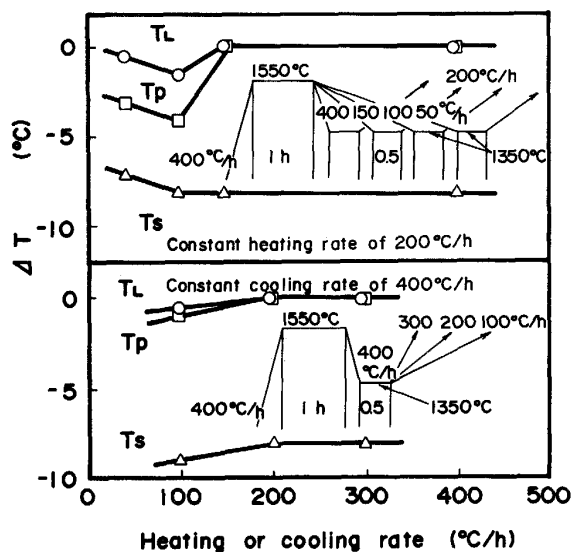


Fig. 2. Measured phase transformation temperatures as a function of heating and cooling rate.

$$T_S = 1528.4 - 177.9 \times C_0^C (0.18 < C_0^C) \dots\dots (3)$$

これによると、測定された  $T_L$  と  $T_P$  の値は凝固までの冷却と、再溶解する時の加熱速度が遅い試料でやや低くなるが、冷却速度が 150 から 400 °C/h で加熱速度が 200 から 300 °C/h の測定条件では、上記 (1) および (2) 式から得られる値とほぼ一致している。しかし、 $T_S$  の測定値では冷却速度の遅い試料でやや計算値に近づく傾向を示すものの、実験した条件の範囲では 7 から 9 °C 程度低くなっている。なお、 $T_S$  温度以下で生じる相変態については、本装置ではごくわずかなピークしか検出されずその再現性も悪いことから測定困難と判断した。また、測定精度は大きな速度条件で良い傾向を示すが、その理由については明らかでなく今後検討する必要がある。

次に、 $T_L$  と  $T_P$  が精度よく測定された冷却速度 (400 °C/h) と加熱速度 (200 °C/h) の条件で、炭素濃度を 0 から 0.7 wt% まで変化させて測定した結果を Fig. 3 に示す。このように、 $T_L$  と  $T_P$  についてはいずれの炭素濃度でも田中の示した鉄-炭素平衡状態図とほぼ一致した値が得られている。したがって、測定結果は炭素濃度の影響を受けず良好な精度を有しているものと判断される。しかし、 $T_S$  については炭素濃度の増加とともに低温側へずれる傾向が認められる。このような平衡状態図と測定  $T_S$  との差は、凝固にともなって生じる液相部の濃化が、平衡分配時の値を上回ったためと推定され、温度差に相当する濃度の違いが液相部に生じているものと考えられる。

そこで、凝固が非平衡に進行した場合の濃化液相濃度

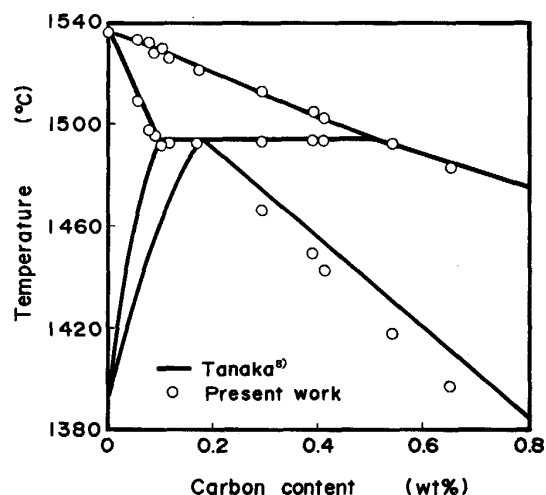


Fig. 3. Comparison between Fe-C binary phase diagram obtained from present work and that from reported work.

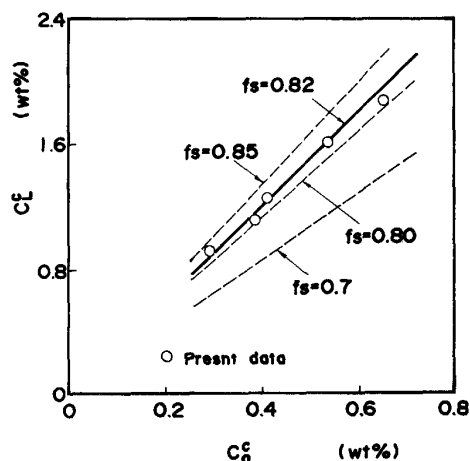


Fig. 4. Relation between initial carbon content and content of interdendrite liquid in the case of non-equilibrium solidification.

を次式<sup>9)</sup>から、また、測定された  $T_S$  に対応する液相濃度を平衡状態図より求めて両者を比較した。

$$C_L^C = C_0^C (1 - f_s)^{(k_0^C - 1)} \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 $k_0^C$  は 0.36<sup>10)</sup> を使用し、また比較は測定差が 5 °C をこえる 0.3 wt% 以上の炭素濃度について実施した。結果を Fig. 4 に示すが、これによると測定  $T_S$  に相当する  $C_L^C$  は、いずれも (4) 式で  $f_s$  を約 0.82 とし計算される、 $C_L^C$  の変化にはほぼ一致していることが認められる。したがって測定  $T_S$  は、非平衡凝固における、固相率 0.82 近傍の温度を測定しているものと推定される。なお、 $T_L$  と  $T_P$  の測定値に関しては、平衡状態図とほぼ一致していることから、偏析による影響は少ないと考えられる。

### 3.2 多元系で測定される相変態の種類

Fig. 5 に 12%Cr-Mo-V 鋼で測定した各相変態の温度を、擬似の鉄-炭素二元状態図にして示す。これによると、 $T_L$  は炭素濃度が増加するに従ってほぼ直線的に低下してゆく。また、炭素濃度依存性も鉄-炭素平衡状態の  $T_L$  線の変化とほぼ一致しているのが認められた。次に、本測定法では固体での相変態がほとんど測定されないため、 $T_S$  は最も低い温度の測定値に対応するものと推定される。すなわち、炭素を含まない組成で測定された 1447°C および、炭素濃度約 0.4 から 0.7 wt% の間で

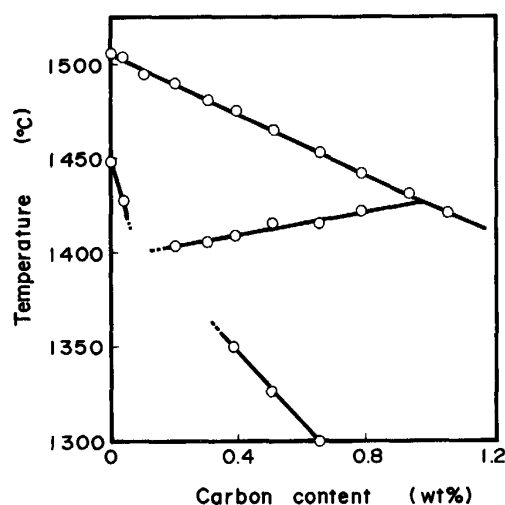
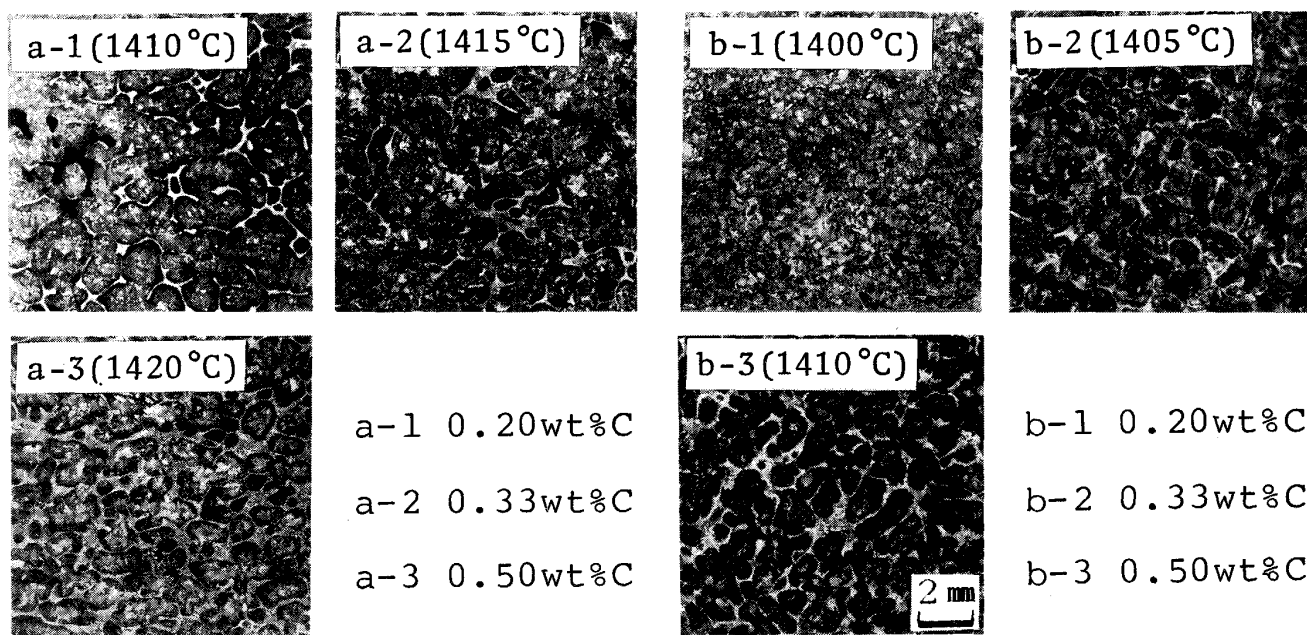


Fig. 5. Fe-C quasi-binary phase diagram drawn by the present work on 12%Cr-Mo-V steel.

測定された 1350 から 1300°C に認められる相変態は  $T_S$  と推定され、 $T_L$  の場合と同様の炭素濃度依存性を示している。また、炭素濃度が約 0.2 から 0.8 wt% にかけて、炭素濃度の増加とともにやや高くなる傾向を示す一連の測定値は、包晶反応に起因した相変態によって生じたものと推定される。

一方、多元系組成では包晶反応がある温度範囲にわたっておくため、 $T_P$  には反応の開始と終了の温度が存在する。しかしながら、包晶反応温度領域で認められた相変態は一つであり、いずれの温度が測定されているのか明らかではない。そこで、 $T_P$  直上および直下で保持した試料を急冷することにより確認をおこなった。

Photo. 1 に急冷試料の中央部を横方向に切断して観察した組織と、実験の保持温度ならびに炭素濃度の条件を示す。これによると、組織の中で比較的白く観察されるのは、急冷前に液相であった部分で、その割合は炭素濃度と保持温度の低下によって減少し、炭素濃度が 0.2 wt% で  $T_P$  直下 (-3°C) に保持した試料では、ごく一部に認められる程度である。次に、Fig. 6 に炭素濃度 0.33 wt% の試料を例に、EPMA で分析した炭素濃度分布を比較して示す。これによると  $T_P$  直上 (+7°C) で保持した試料では、急冷前に液相であった部分で著しく高く、すでに固相になっていた部分の中心に向かって、しだいに濃度が低下する分布を示している。しかし  $T_P$  直下に保持した試料では、液相部から固相部にかけていったん濃度降下の停滞する領域があり、その後再び減



Held 7°C above the measured temperature    Held 3°C below the measured temperature  
Photo. 1. Quenching conditions and the structure of the specimens.

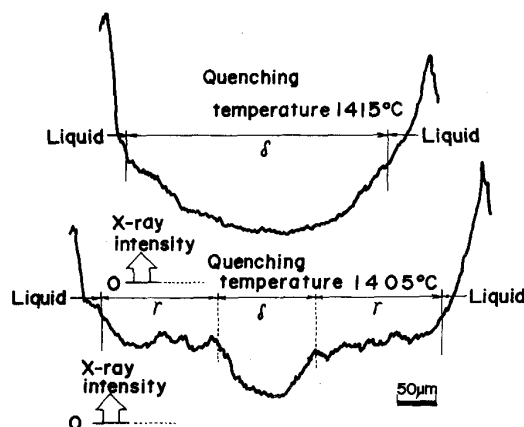


Fig. 6. Change in microsegregation of carbon as a function of quenching temperature.

少する分布になっている。このような濃度変化停滞領域は、包晶反応によって生じた  $\gamma$  相の存在を示すものと推定され、本測定法による  $T_P$  は、包晶反応の開始を示す温度と考えられる。

したがって、多元系で測定されるのは、固相晶出らびに包晶反応の開始に伴う温度であり、包晶反応の終了温度は本装置の分解能では判定が困難であった。そのため包晶反応領域を明らかにすることはできなかった。しかし、一般的な低合金鋼の成分範囲では、本測定法で得られる変態温度だけでも、凝固の遷移過程を知る手がかりになることから、工業的には有用な方法と判断される。

### 3.3 低合金鋼の包晶温度に及ぼす合金元素の影響

Fig. 7 と Fig. 8 に、A シリーズで Mo と Ni の含有量を変化させて測定した結果を、擬似の鉄-炭素二元状態図にして示す。これによると Fig. 7 では、 $T_L$  は Mo の含有量が多くなるに従ってやや低くなる傾向を示し、炭素濃度の増加とともに直線的に低下している。次に、 $T_P$  は Mo の含有量が多いほど低い値を示し、炭素濃度が増加するとやや高くなる傾向が認められた。また、 $T_S$  では低炭素濃度領域で明瞭に検出されない場合もあり、 $T_P$  と交差する温度や炭素濃度は明らかにできないが、Mo を含有することによって温度は低下している。一方、Fig. 8 に示した Ni 量を変化させた場合の  $T_L$  と  $T_S$  は、その含有量と炭素濃度の増加によって低下するが、 $T_P$  は Ni 含有量が多くなると上昇する挙動を示し、Mo での測定結果とは異なった傾向を示している。

Fig. 9 と Fig. 10 に、各実験試料ごとに作成した擬似の鉄-炭素二元状態図から、 $T_L$  線と  $T_P$  線が交差する位置の温度 ( $T_{L,P}$ ) を求め、各元素の含有量との関係で示す。これによると、Si, P, S, Cr, Mo および V の含有量と  $\Delta T_P$  の関係は負の傾きとなり、 $T_P$  を降下させ

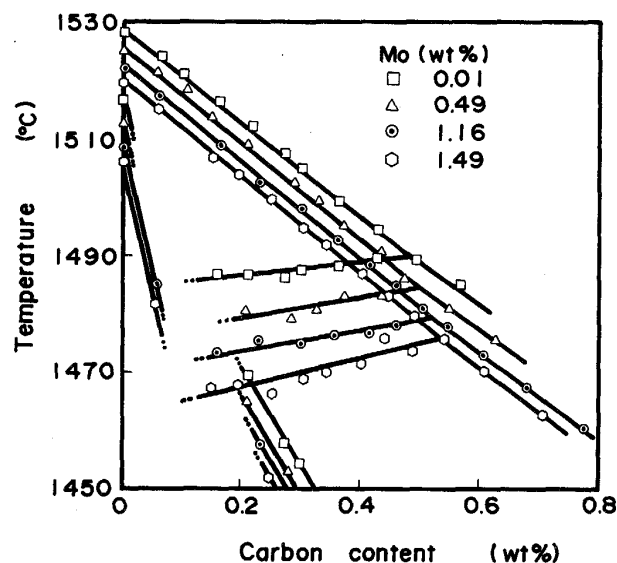


Fig. 7. Effect of Mo content on the quasi-binary phase diagram for series A.

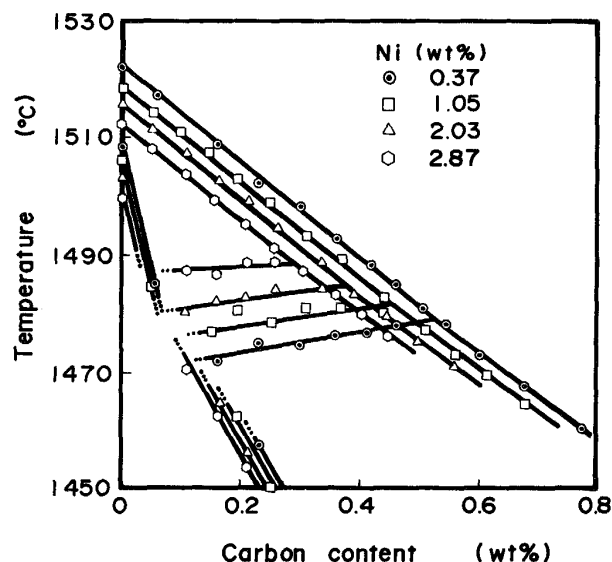


Fig. 8. Effect of Ni content on the quasi-binary phase diagram for series A.

る元素であることがわかる。一方 Mn と Ni は、正の傾きを示し、 $T_P$  に及ぼす影響が他の元素と異なっている。また  $\Delta T_P$  と  $\Delta M$  の関係は、いずれの元素でもほぼ直線で近似できることから、本実験の成分範囲では直線関係にあるものと考えられる。

つぎに、 $T_P$  と  $T_L$  が交差する位置の炭素濃度 ( $C_{L,P}^C$ ) は、元素間の相互作用を無視すると  $T_{L,P}$  から (5) 式で求められる。

$$C_{L,P}^C = \frac{T_{L,P} - 1536.3 - \sum_{i=1}^n \Delta T_L^i \times C_i^i}{-82.7} \quad \dots \dots \dots (5)$$

ここで、1536.3 と -82.7 は純鉄の融点と鉄-炭素平衡

状態図から得られる  $T_L$  線の傾きである。また、 $T_P$  と  $T_S$  が交差する位置の炭素濃度 ( $C_{P,S}^C$ ) と温度 ( $T_{P,S}$ ) は (6) と (7) 式を連立して解くことにより求められる。

$$T_{P,S} = 1536.3 + \sum_{i=1}^n \Delta T_S^i \times C_0^i - 441.2 \times C_{P,S}^C \cdots (6)$$

$$T_{P,S} = T_{L,P} - m_P \times (C_{L,P}^C - C_{P,S}^C) \cdots (7)$$

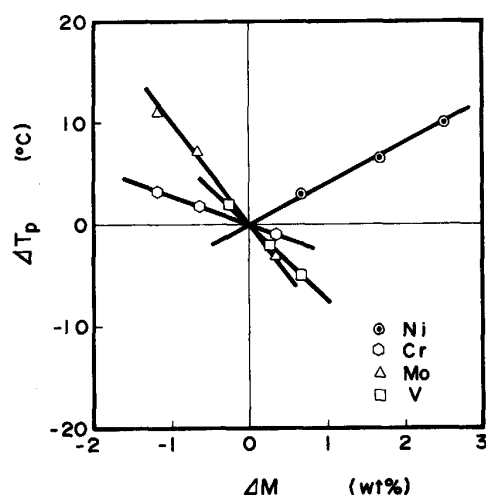


Fig. 9. Effects of Ni, Cr, Mo and V on peritectic temperature.

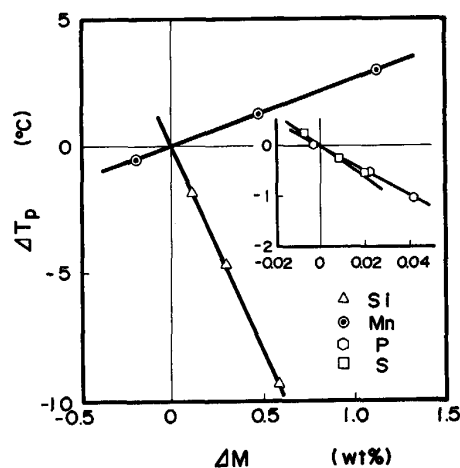


Fig. 10. Effects of Si, Mn, P and S on peritectic temperature.

ここで、441.2 は鉄-炭素平衡状態から得られる  $T_S$  線の傾きである。Table 3 に炭素濃度 0 wt% で測定された各元素添加による  $T_L$  および  $T_S$  の変化から、温度変化の係数  $\Delta T_L^i$  と  $\Delta T_S^i$  を求めて示す。また、包晶反応に関して Fig. 9 と Fig. 10 および (5) から (7) 式を用いて求めた各元素の係数を示す。これによると、 $\Delta T_L$  と  $\Delta T_S$  は従来報告されている値<sup>1)~3)</sup> とほぼ一致していることが認められる。一方、包晶では液相と固相側で多少係数が異なるものの、Mn と Ni はその温度を上昇させるとともに、包晶反応開始における炭素濃度を低濃度側に移行させる。また、Cr, Mo および V は、温度を降下させて炭素濃度を高くする傾向にある。このような各元素の包晶反応開始温度に及ぼす影響の差は、Mn と Ni がオーステナイト安定化に、その他はフェライト安定化に分類される元素であるためと推定される。

通常、各元素のオーステナイトやフェライト化傾向は (8) 式に示す  $\alpha/\gamma$  安定化パラメーター ( $\Delta G^{\alpha/\gamma}$ ) で定義される<sup>11)12)</sup>。

$$\Delta G^{\alpha/\gamma} = RT \ln(x^\alpha/x^\gamma) \cdots (8)$$

ここで、 $\Delta G^{\alpha/\gamma}$  が正の場合は  $\gamma$  ループ型に、負の場合は  $\gamma$  開放型の傾向をもつ元素となる。そこで、Table 3 に示した各元素の  $\Delta T_{L,P}$  を  $\Delta G^{\alpha/\gamma}$  で整理して Fig. 11

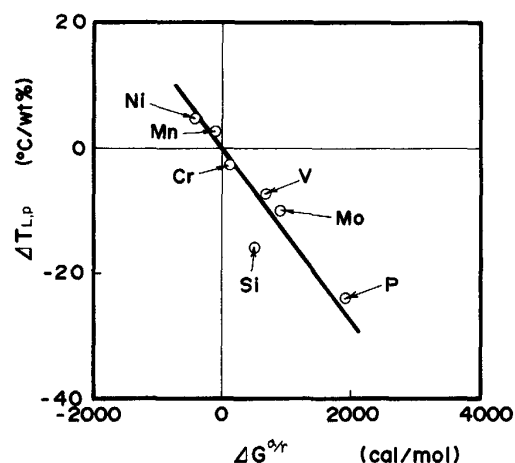


Fig. 11. Relation between coefficient for peritectic temperature and  $\alpha/\gamma$  phase stability parameter.

Table 3. Effect of each element, expressed in terms of coefficients, on the change in phase transformation temperature and peritectic carbon content.

Mark	Element							
	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
$\Delta T_L (^{\circ}\text{C}/\text{wt}\%)$	-14.0	-4.0	-30.0	-45.0	-3.5	-1.5	-5.0	-4.0
$\Delta T_S (^{\circ}\text{C}/\text{wt}\%)$	-20.0	-6.0	-370.0	-660.0	-3.0	-2.4	-7.1	-5.5
$\Delta T_{L,P} (^{\circ}\text{C}/\text{wt}\%)$	-16.0	2.4	-24.0	-28.0	3.9	-2.9	-10.0	-7.5
$\Delta T_{P,S} (^{\circ}\text{C}/\text{wt}\%)$	-16.0	7.2	-56.0	-64.0	8.0	-5.3	-18.0	-10.0
$\Delta C_{L,P} (\text{wt}\%/\text{wt}\%)$	0.026	-0.080	-0.250	-0.500	-0.090	0.015	0.055	0.045
$\Delta C_{P,S} (\text{wt}\%/\text{wt}\%)$	-0.010	-0.030	-0.080	-0.105	-0.025	0.007	0.025	0.010

に示す<sup>13)</sup>。このように、 $\Delta T_{L,P}$ は $\Delta G^{a/\gamma}$ に支配されてその絶対値が大きい元素ほど、 $T_P$ に及ぼす影響も大きくなる傾向が認められる。したがって各元素の包晶温度におよぼす影響は、 $a/\gamma$ 安定化傾向で説明されるものと考えられる。

### 3.4 低合金鋼の擬似鉄-炭素二元状態図の推定

実験結果から、低合金鋼における擬似の鉄-炭素二元状態図の推定値は、以下のようにして求められる。

まず、包晶反応開始温度における炭素濃度は次式から得られる。

$$C_{L,P}^C = 0.51 + \sum_{i=1}^n \Delta C_{L,P}^i \times C_0^i \quad (9)$$

$$C_{P,S}^C = 0.10 + \sum_{i=1}^n \Delta C_{P,S}^i \times C_0^i \quad (10)$$

ここで、0.51 と 0.10 は鉄-炭素平衡状態図より求められる包晶反応時の液相と  $\delta$  品の炭素濃度である。つぎに、 $T_L$  と  $T_S$  の炭素濃度による変化は、 $C_{L,P}^C$  および  $C_{P,S}^C$  よりも低炭素濃度領域では(11)ならびに(12)式で与えられる。

$C_0^C \leq C_{L,P}^C$  の場合

$$T_L = 1536.3 - 82.7 \times C_0^C + \sum_{i=1}^n \Delta T_L^i \times C_0^i \quad (11)$$

$C_0^C \leq C_{P,S}^C$  の場合

$$T_S = 1536.3 - 441.2 \times C_0^C + \sum_{i=1}^n \Delta T_S^i \times C_0^i \quad (12)$$

また、 $T_{L,P}$  と  $T_{P,S}$  は  $C_{L,P}^C$  と  $C_{P,S}^C$  の値を(11)および(12)式の  $C_0^C$  に代入することで得られ、両者を結ぶ直線で包晶開始温度の炭素濃度による変化が近似される。次に、 $C_{L,P}^C$  および  $C_{P,S}^C$  よりも高炭素濃度領域の  $T_L$  と  $T_S$  は次式から求められる。

$C_0^C > C_{L,P}^C$  の場合

$$T_L = T_{L,P} - 70.84 \times (C_0^C - C_{L,P}^C) \quad (13)$$

$C_0^C > C_{P,S}^C$  の場合

$$T_S = 1528.4 - 177.9 \times C_0^C + \sum_{i=1}^n \Delta T_S^i \times C_0^i \quad (14)$$

この場合の  $-70.84$  と  $-177.9$  は鉄-炭素平衡状態図の包晶反応温度以下の  $T_L$  および  $T_S$  線の傾きで、 $1528.4$  は包晶点より高炭素濃度領域の  $T_S$  線を延長して得られる、炭素濃度 0% での値である<sup>8)</sup>。

Fig. 12 および Fig. 13 に計算値と測定値の比較を示すが、測定試料には Table 4 に示したように、各元素の係数を測定した材質と成分系の異なる実用的な成分範囲のものを用いた。また、計算は本研究と平居ら<sup>2)</sup>や岡本ら<sup>5)</sup>の報告した係数による結果も合わせて比較した。ただし、本研究では包晶反応終了線が求められないので、

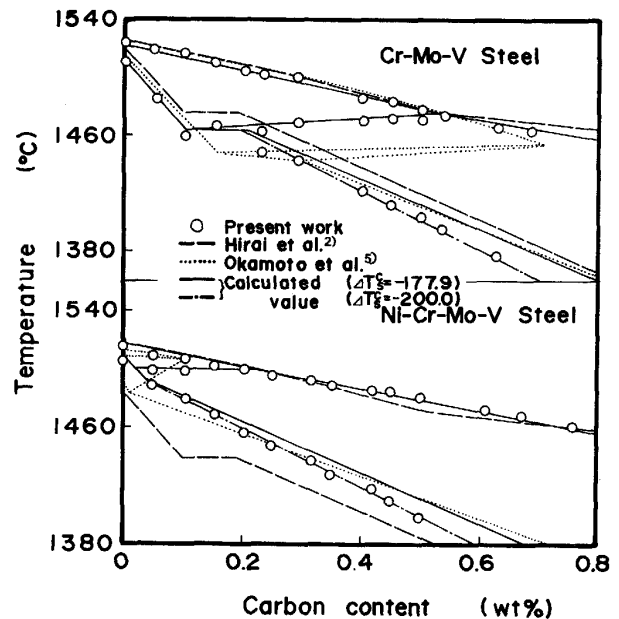


Fig. 12. Comparison between measured and calculated values on Cr-Mo-V and the Ni-Cr-Mo-V steels listed in table 4.

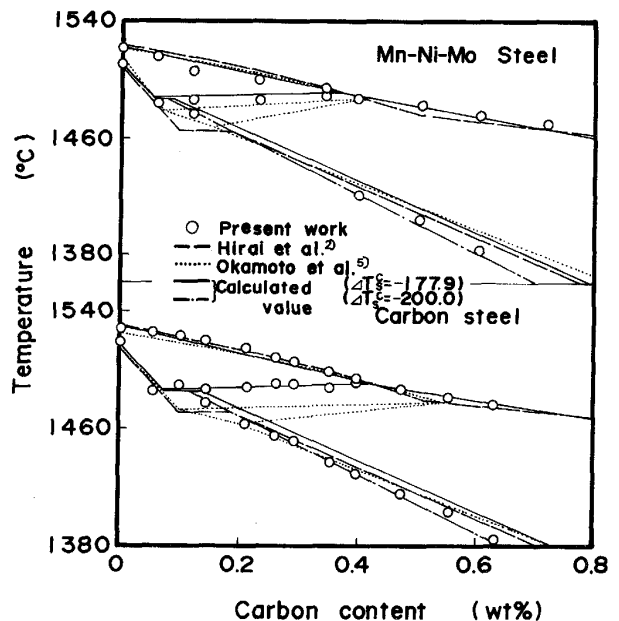


Fig. 13. Comparison between measured and calculated values on Mn-Ni-Mo and the carbon steels listed in table 4.

Table 4. Chemical composition of the samples used for the comparison with calculated values.

Steel grade	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
Cr-Mo-V	0.23	0.69	0.003	0.003	0.20	1.22	1.20	0.26
Ni-Cr-Mo-V	0.01	0.27	0.005	0.008	3.58	1.79	0.40	0.11
Mn-Ni-Mo	0.24	1.39	0.005	0.006	0.73	0.14	0.52	0.01
Carbon steel	0.30	0.66	0.008	0.006	0.31	0.26	0.09	0.01

(14)式によって得られる値が  $T_{P,S}$  よりも低い場合には, (12)式による値を延長し, 高い場合にはその部分を無視して  $T_{P,S}$  と結ぶことで  $T_S$  線の変化を近似した。

これによると,  $T_L$  はいずれの組成でも各研究者の計算値と測定値がほぼ一致している。しかし,  $T_S$  は平居らによると炭素鋼で比較的良く近似されるものの, その他の組成では測定値と異なっている。これは合金元素による包晶温度変化を考えていないためであり, 岡本らや本研究のように, 包晶温度変化を考慮することで計算値は測定値に近づく。しかし, 岡本らの包晶反応開始温度は Mn-Ni-Mo 鋼で良い精度を示すが, その他の組成では異なっている。

一方本研究による計算値では, いずれの組成でも測定される包晶反応開始温度を良く近似しており, 低合金鋼での推定精度は良好と判断される。しかし, 高炭素濃度側で  $T_S$  が測定値よりもやや高めに推移する傾向にあり, これは(14)式では炭素濃度の影響を平衡凝固を仮定しているのに対し, 実際の測定では偏析によって低めになるための誤差と考えられる。そこで Fig. 3 に示した鉄-炭素二元状態図で, 平衡凝固との差が大きくなる, 0.3 wt% C 以上の  $T_S$  線測定値の傾きを求めると  $-200^{\circ}\text{C}/\text{wt}\%$  になる。この値を(14)式における  $-177.9$  とおきかえて計算すると,  $T_S$  は図中一点鎖線で示したように修正され, 測定値とほぼ一致する。このように(9)から(14)式の関係と, Table 4 の係数を用いた推定状態図は, 成分系の異なる材質でも測定値を良く近似している。したがって, 低合金鋼の成分範囲であれば  $T_L$  と  $T_P$  については, 実用上十分な精度の推定値が得られる。しかし,  $T_S$  に関しては測定法による偏析の影響がさけられないため, 非平衡凝固における  $f_s$  0.82 に対応する温度になっていると推定される。そのため, 平衡状態での  $T_S$  を求めるには炭素の場合と同様に, 各元素について平衡凝固時の  $T_S$  に対する係数を明らかにする必要がある。ただ工業的な条件では偏析を伴った凝固となることが多いため, 目的によっては有用なデータが得られるものと考えられる。

#### 4. 結 論

示差熱分析法を用いて, 低合金鋼の液相線, 包晶ならびに固相線温度を測定し, 各元素の影響を明らかにした。また, 多元系組成の低合金鋼における, 擬似鉄-炭素二元状態図を推定する方法を検討した。その結果, つぎのことが明らかとなった。

(1) 実験に用いた装置で測定される液相線や包晶温度は, 十分な精度を有しているが, 固相線温度は炭素濃度に依存して, 平衡凝固温度より低く測定される傾向にあった。

(2) 多元系組成で測定される包晶温度は, 反応の開始を示す温度であり, 反応の終了温度は測定できなかった。

(3) 包晶反応開始温度におよぼす各元素の影響は, 元素の  $\alpha/\gamma$  安定化傾向に支配され, Mn や Ni はその温度を上昇させるが, Si, P, S, Cr, Mo および V は降下させた。

(4) 本研究による擬似鉄-炭素二元状態図の推定式は, 低合金鋼で実測した結果と良く一致しており, 良好な精度を有していた。

#### 記 号

$T_L$ : 液相線温度,  $T_P$ : 包晶反応温度,  $T_S$ : 固相線温度  
 $C_0^C$ : 初期炭素濃度,  $C_i^i$ :  $i$  元素濃度,  $C_L^C$ : 濃化液相の炭素濃度,  $f_s$ : 固相率,  $k_0^C$ : 炭素の平衡分配係数  
 $T_{L,P}$ ,  $C_{L,P}^C$ :  $T_L$  線と  $T_P$  線が交差する位置の温度と炭素濃度,  $T_{P,S}$ ,  $C_{P,S}^C$ :  $T_P$  線と  $T_S$  線が交差する位置の温度と炭素濃度,  $\Delta T_L^i$ ,  $\Delta T_S^i$ :  $i$  元素の  $T_L$  と  $T_S$  の変化係数 ( $^{\circ}\text{C}/\text{wt}\%$ ),  $\Delta T_{L,P}^i$ ,  $\Delta T_{P,S}^i$ :  $i$  元素の  $T_{L,P}$  と  $T_{P,S}$  の変化係数 ( $^{\circ}\text{C}/\text{wt}\%$ ),  $\Delta C_{L,P}^i$ ,  $\Delta C_{P,S}^i$ :  $i$  元素の  $C_{L,P}^C$  と  $C_{P,S}^C$  の変化係数 ( $\text{wt}\%/\text{wt}\%$ ),  $m_P$ : 測定された包晶反応開始線の傾き ( $^{\circ}\text{C}/\text{wt}\%$ ),  $X^\alpha$ ,  $X^\gamma$ : 鉄- $X$  系状態図で平衡する  $\alpha$  相と  $\gamma$  相のモル分率,  $\Delta T_P$ : 基本組成での  $T_{L,P}$  と成分を変化させた場合の  $T_{L,P}$  との差,  $\Delta M$ : 基本組成との成分量の差

#### 文 献

- 1) J. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steelmaking, AIME (1964), p. 640
- 2) 平居正純, 金丸和雄, 森 久: 学振 19 委-No. 8837 (昭和 43 年 12 月)
- 3) 高橋忠義, 大笹憲一, 湯山英俊: 学振 19 委-No. 10539 (昭和 49 年 2 月)
- 4) 石田清仁, 深井英明, 大谷博司, 西沢泰二: 鉄と鋼, **71** (1985), S198
- 5) 岡本 平, 香川明男: 鉄と鋼, **71** (1985), S1065
- 6) 山田人久, 桜井 隆, 竹之内朋夫: 学振 19 委-No. 10600 (昭和 59 年 11 月)
- 7) 岡本 平, 森田善一郎, 香川明男, 田中敏宏: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 244
- 8) 田中良平: 鉄と鋼, **53** (1967), p. 1586
- 9) E. SCHEIL: Z. Metallkd., **34** (1942), p. 70
- 10) J. CHIPMAN: Basic Open Hearth Steelmaking, AIME (1951), p. 632
- 11) W. OELSEN and F. WEVER: Arch. Eisenhüttenwes., **19** (1947), p. 97
- 12) R. A. BUCKLEY and W. HUME-ROTHERY: J. Iron Steel Inst., **201** (1963), p. 227
- 13) 石田清仁, 西沢泰二: 日本金属学会誌, **36** (1972), p. 270