

Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 系合金の固液界面における溶質元素の固液間分配の その場測定

In-situ Measurement of Solute Distribution at Solid - Liquid Interface in Fe-Cr-Ni-Mo-Cu Alloys

小林 祐介^a, 轟 秀和^a, 森下 浩平^b, 安田 秀幸^b

Yusuke Kobayashi^a, Hidekazu Todoroki^a, Kohei Morishita^b, Hideyuki Yasuda^b

^a日本冶金工業(株), ^b京都大学

^aNippon Yakin Kogyo Co. Ltd., ^bKyoto University

海水や塩酸などを含んだ過酷な腐食環境で使用される Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 合金において、溶質元素の Cr、Mo、Cu の固液間分配係数は 1 より小さく、凝固時に液相側に濃化するため、鑄造材の成分偏析予測は重要である。しかし、分配係数の測定例は限られ、偏析が顕著になる凝固末期の液相濃度は合金の平均組成から変化している可能性もあるが、凝固パスに沿った分配係数の変化には不明な点が多い。そこで、放射光を利用した透過 X 線イメージングおよび蛍光 X 線分析を組み合わせた分配係数のその場測定手法を用いて、凝固パスに沿った Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 合金の固液間分配係数の測定を行った。その結果、凝固パスに沿った固相および液相の組成が変化するとともに、分配係数も変化する結果が得られた。特に、Mo は凝固の進行に伴い残留液相側に濃化すると共に、分配係数が小さくなる傾向が顕著であった。

キーワード： Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 合金、固液間分配係数、透過 X 線イメージング、蛍光 X 線分析

背景と研究目的：

海水や塩酸などを含んだ過酷な腐食環境では、SUS304 のような汎用ステンレス鋼が使用できない。そのため、海洋構造物や化学プラント用の合金として、Cr、Ni 濃度を高め、更に Mo、Cu を添加したスーパーステンレス鋼が種々開発されている[1]。これらの合金の鑄造工程において、鋼塊中に成分偏析が生じ、特に Cr、Ni、Mo、Cu を高めた合金では顕著となる[2]。そこで、成分偏析の生成挙動を予測、制御するための必須要因の 1 つである溶質元素の固液間平衡分配の信頼できるデータを Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 合金系で得ることが必要となる。しかし、分配係数の測定例は限られ、偏析が顕著になる凝固末期の液相濃度は合金の平均組成から変化している可能性もあるが、凝固パスに沿った分配係数の変化には不明な点が多い[3]。そこで、放射光を利用した透過 X 線イメージングおよび蛍光 X 線分析を組み合わせた分配係数のその場測定手法[4]を用いて、凝固パスに沿った Fe-Cr-Ni-Mo-Cu 合金の固液間分配係数の測定を行った。

実験：

本測定で使用した合金成分を表 1 に示す。本合金は既報[2]の凝固実験で使用した母合金である。凝固のその場観察および分析は、ビームライン BL20B2 で行った。測定系[4]の模式図を図 1 に示す。本測定では 23 keV の単色硬 X 線を使用した。まず、透過 X 線像で確認しながら、約 1 mm × 5 mm × 0.1 mm サイズに加工した合金試料を加熱して試料全体を溶融させた。溶解した試料にスリットにより調整した幅 0.2 mm、高さ 0.1 mm の X 線 (23 keV) を照射し、励起された蛍光 X 線を EDS 検出器で測定して、この平均組成の蛍光 X 線スペクトルを濃度の評価に用いた。その後、ヒーター温度を 0.5K/min(末期は 1K/min)で降温させながら、試料下部から上部に向かい平滑界面で一方凝固させた。界面が所定の位置になると 15 分間温度を一定に保持し、平滑界面が安定した状態で前述のスリットにより調整した X 線を界面近傍の固相、液相に照射して蛍光 X 線分析を行った。これら操作を繰り返して、凝固パスに沿った固液間分配係数 k_{SL} の測定を行った。

結果と考察：

透過 X 線イメージングの例を図 2(a)に示す。液相は固相(γ 相)に対して密度が 4%程度低い

に、X線透過率によるコントラスト差から固液界面を透過像で判別できる。透過像を2値化し、固相と液相の面積比からおよその固相率 f_s を求め、凝固進行の指標とした。凝固パスに沿った固相および液相の組成が変化するとともに、固液間分配係数も変化する結果が得られた。分配係数の濃度依存性が顕著な Mo の推移を例として図 2 (b) に示す。Mo は凝固の進行に伴い残留液相側に濃化すると共に、 $k_{S/L}$ が小さくなる傾向が顕著であった。すなわち、凝固末期において分配係数の変化により Mo の残留液相部への濃化が促進することが示されている。他の元素は凝固パスに沿って明確な傾向は見られず、平均的な $k_{S/L}$ は Ni および Cr ではおよそ 1 であった。1.5% の Cu では、 $K\alpha$ 線のピークが低く、さらに Ni-K β 線のピークが重なるため、分配係数の測定精度は低く、 $k_{S/L}$ がおよそ 0.8~0.9 の範囲でばらついた。

表 1. 合金の化学成分 (mass%)

Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
19.89	24.82	4.50	1.47	bal.

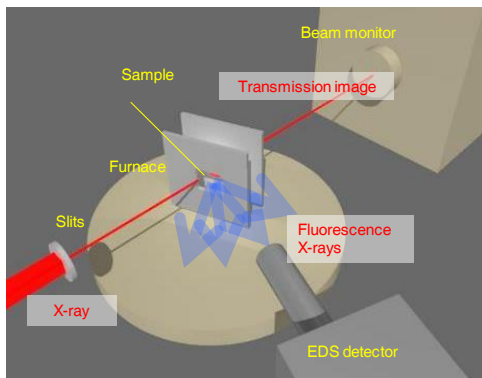


図 1. 実験装置模式図

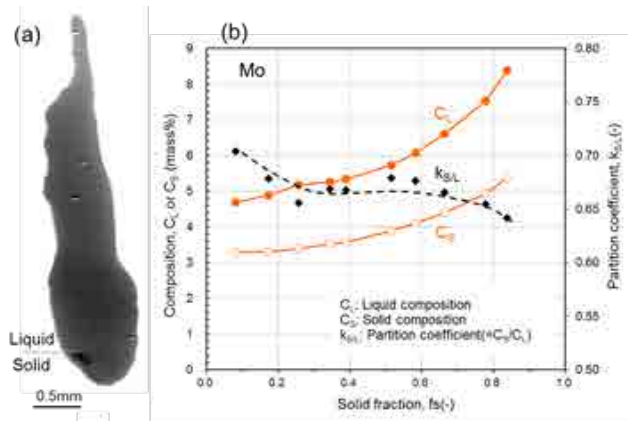


図 2. (a) 透過 X 線イメージング像の例 (b) Mo における固相、液相の組成および固液間分配係数

今後の課題：

透過 X 線イメージング像で固液界面を観察しながら、溶質元素の蛍光 X 線スペクトルのデータが効率よく取得できた。今後は、合金系の組成範囲を広げて分配係数の系統的な測定を行い、組成依存性を明らかにする。

参考文献：

- [1] 矢部室恒, 小出信也, 鉄と鋼, **99**, 415 (2013).
- [2] 山本郁 他, 鉄と鋼, **103**, 703 (2017).
- [3] 小林祐介 他, CAMP-ISIJ, **30**, 709 (2017)
- [4] 上部伊織 他, 鉄と鋼, **103**, 678 (2017)