

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(X線イメージングと蛍光X線分析を組み合わせた測定) 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, 安田 秀幸^b
Yusuke Kobayashi^a, Hidekazu Todoroki^a, Hideyuki Yasuda^b

^a日本冶金工業(株), ^b京都大学
^aNippon Yakin Kogyo Co. Ltd., ^bKyoto University

海水や塩酸等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ている。今回、Fe-Cr-Ni-Mo-Cu の広い組成範囲において、固液界面の蛍光 X 線スペクトルを系統的、かつ効率的に取得できた。

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：

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係数 k (固相中溶質濃度/液相中溶質濃度) 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[2]。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[3]を用いた。

実験：

Fe-17~23mass%Cr-35~45mass%Ni-3~5mass%Mo-2~4mass%Cu の合金系を用いた。凝固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[3]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 0.2~0.5 K/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向凝固させた。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、凝固パスに沿った分析を行った。

結果と考察：

透過 X 線イメージングの例を図 2 に示す。液相は固相 (γ 相) に対して密度が 4%程度低いために、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。固液界面近傍の固相およ

び液相の蛍光 X 線スペクトルおよび Gauss 関数によるフィッティング結果を図 3 に示す。本スペクトルは Fe の強度を 1 として規格化している。いずれの組成においても、Cu を除く構成元素について明瞭なスペクトルを得ることができた。特に 3mass%程度までしか含まれていない Mo では大きな強度を持つピークが検出された。このことは、4d 遷移金属元素ではわずかな濃度でも高精度な分析が可能であることを示している。Cu については、含有率が低いために $K\alpha$ 線のピークが低く、さらに Ni- $K\beta$ 線のピークが重なるため、他の元素に比べて測定精度は低くなると考えられる。Fe-Cr-Ni-Mo-Cu の広い組成範囲において、本測定法にて構成元素の蛍光 X 線スペクトルの取得が可能であることが示され、系統的かつ効率的な固液間分配係数の測定が可能となった。

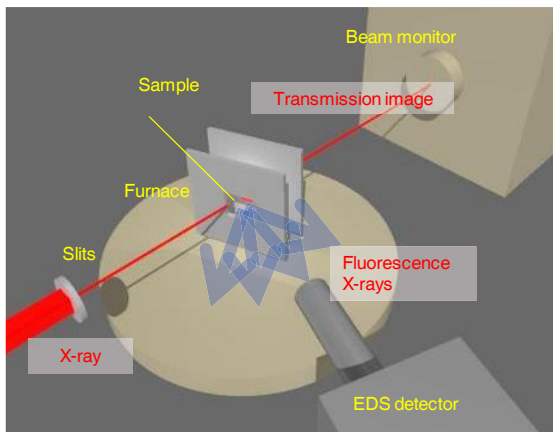


図 1. 実験装置模式図

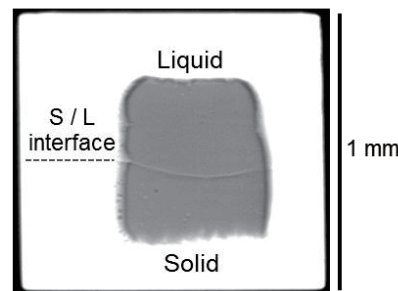


図 2. 透過 X 線像の例

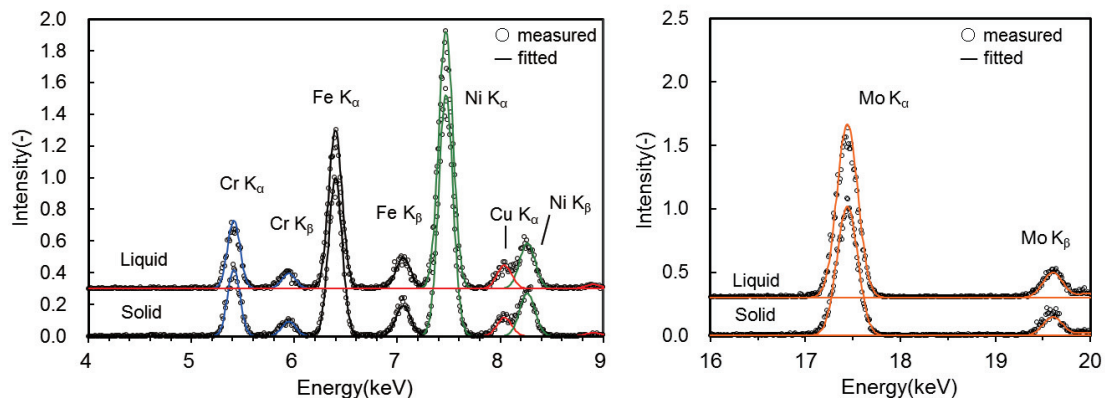


図 3. 固液界面近傍の固相および液相の蛍光 X 線スペクトルの測定例 (Fe-23Cr-40Ni-3Mo-2Cu 合金)

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。今後は更にデータの解析を進め、分配係数の組成依存性を明らかにすると共に精度が良い成分偏析の予測モデル化に繋げる。

参考文献：

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