Regular Article

Selection of the Massive-like δ - γ Transformation due to Nucleation of Metastable δ Phase in Fe-18 mass%Cr-Ni Alloys with Ni Contents of 8, 11, 14 and 20 mass%

Tomohiro NISHIMURA¹, Ryota MATSUBAYASHI², Kohei MORISHITA³, Masato YOSHIYA⁴, Tomoya NAGIRA⁵⁾ and Hideyuki YASUDA^{6)*}

- 1) Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, now Kobe Corporate Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.
- 2) Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, now Steel Research Laboratories, Nippon **Steel Corporation**
- 3) Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, now Department of Materials, Kyushu University
- 4) Department of Adaptive Machine Systems, Osaka University, now Division of Materials and Manufacturing Science, Osaka University
- 5) Joining and Welding Research Institute, Osaka University, now Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science
- 6) Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University
- **Abstract:** It has been realized that a massive-like transformation, in which δ phase (ferrite) transformed to γ phase (austenite) in the solid state during and after solidification, was selected in Fe-C steels. X-ray radiography confirmed that the massive-like transformation also occurred in Fe-18 mass%Cr-Ni alloys with Ni contents of 8, 11, 14 and 20 mass%Ni. According to the equilibrium phase diagram, δ phase is the primary phase in 8 and 11 mass%Ni alloys while y phase in 14 and 20 mass%Ni alloys. Solidification was always initiated by nucleation of δ phase and consequently fine γ grains were formed by the massive-like transformation in 8 and 11 mass%Ni. On the other hand, nucleation of δ phase as a metastable phase was preferably selected at lower undercoolings (<50 K) in 14 and 20 mass%Ni and consequently the massive-like transformation occurred even in 14 and 20 mass%Ni alloys. Solidification of y phase can be triggered by nucleation of δ phase followed by the massive-like transformation in the Fe-Cr-Ni with lower Cr/Ni values (the primary γ alloys). Moreover, the present study demonstrates that the massive-like transformation will be commonly observed in Fe-based alloys, in which δ and γ phases are competitive each other from a thermodynamic perspective.
- **Keywords:** radiography; peritectic solidification; δ - γ transformation; stainless steel; phase selection; massive-like transformation.



Received on Feb. 22, 2021; Accepted on Mar. 2, 2021; J-STAGE Advance published on Apr. 2, 2021; originally published in ISIJ Int., Vol.59, 2019, No.3, pp.459-465 and reprinted at the request of the ISIJ Editorial Board as it received the Sawamura Award in March 2021.

^{*} Corresponding author. E-mail : yasuda.hideyuki.6s@kyoto-u.ac.jp, Address : Kyoto University, Yoshida-honmachi Sakyo-ku Kvoto 606-0851



© 2021 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).



559

Fe-18 mass%Cr-Ni合金(Ni組成:8,11,14,20 mass%)に おける準安定∂相の核生成によるマッシブ的変態の選択

西村 友宏¹¹·松林 領汰²¹·森下 浩平³¹·吉矢 真人⁴¹·柳樂 知也⁵¹·安田 秀幸^{61*}

Selection of the Massive-like δ - γ Transformation due to Nucleation of Metastable δ Phase in Fe-18 mass%Cr-Ni Alloys with Ni Contents of 8, 11, 14 and 20 mass%

Tomohiro Nishimura, Ryota Matsubayashi, Kohei Morishita, Masato Yoshiya, Tomoya Nagira and Hideyuki Yasuda

1. はじめに

Fe-C系合金 (<0.5 mass%C) において, γ 相 (FCC) は δ 相 (BCC) と液相から包晶反応/変態によって形成すると考 えられてきた (以下,包晶凝固と呼ぶ)。この包晶凝固に基 づくと, γ 相は結晶学的に連続に成長し, δ 相への γ 相の成 長速度は γ 相中の拡散が律速することになる。 δ - γ 変態にと もなう体積変化は不均一凝固や凝固遅れなど鋳造欠陥の原 因となることがある¹⁻³⁾。したがって,凝固過程および凝固 後に起こる δ - γ 変態を理解することが炭素鋼の鋳造プロセ スの改善における鍵になると認識されてきた。

近年,兵庫県にある SPring-8に代表される第三世代放射 光施設における硬X線領域の高輝度単色光により,金属材 料の凝固現象のその場観察が実現している。当初, Sn, Zn, Al などの低融点合金の凝固過程がその場観察により明ら かにされた⁴⁻⁸⁾。その後,X線イメージング技術の発展によ りFe系合金の凝固その場観察も実現し,炭素鋼の凝固過程 の実証的研究が行われてきた⁹⁻¹³⁾。炭素鋼を対象とした時 間分解・その場観察^{12,13)}によると,y相の核生成は包晶温 度以下に冷却されても起こらず,δ相が平衡状態図上のy相 単相領域まで容易に過冷する。この過冷したδ相がマッシ ブ的にy相に固相変態する過程がその場観察により明らか になった(以下,この変態をマッシブ的変態と呼ぶ)。この マッシブ的変態は,レーザー顕微鏡を用いた観察でも確認 されている¹⁴⁾。さらに、マッシブ的変態を理解する上で必 須であるδ相中でのy相の核生成と成長について、原子ス ケールの格子静力学モデルとフェーズフィールドモデルを 用いて、界面エネルギーとδ-y変態にともなう歪みが寄与 していることが指摘されている¹⁵⁻¹⁷⁾。このような研究から Fe-C系合金の凝固過程で支配的に観察されたマッシブ的 変態^{12,13)} は、以下のように特徴付けられている。

- (1) y相の核生成の困難さが過冷したる相を形成する
- (2) δ相はγ相に固相変態する
- (3) δ/γ界面近傍でγ相が核生成と成長を繰り返す
- (4) 単一δ粒内に微細なy粒が形成する
- (5) γ相の (111) 最密面とδ相の (110) 最密面が一致する傾 向がある
- (6) δ-y変態直後からy相は粗大化する
- (7) δ-γ界面において置換型元素であるMnとSiの分配は殆ど起こらない。一方,熱力学的には必ずしも溶質分配が必要でない侵入型元素であるCはδ/γ界面で分配する可能性がある

最近,連続鋳造など実プロセスでの凝固条件に近い一方 向凝固過程のその場観察が実施され、0.3 mass%C鋼におい て成長速度50 μm/sではマッシブ的変態が選択されること、 包晶凝固に相当するγ相の拡散律速成長からマッシブ的変 態へ遷移する臨界の成長速度はおよそ5 μm/sであることが 報告されている¹⁸⁾。これらの観察結果は、過冷したδ相内

原著論文:ISIJ Int., Vol.59 (2019), No.3, pp.459-465, 澤村論文賞受賞論文 (2021年表彰)

5) 大阪大学接合科学研究所(現:物質·材料研究機構構造材料研究拠点)(Joining and Welding Research Institute, Osaka University, now Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science)

²⁰²¹年2月22日受付 2021年3月2日受理 2021年4月2日J-STAGE早期公開 (Received on Feb. 22, 2021; Accepted on Mar. 2, 2021; J-STAGE Advance published on Apr. 2, 2021; originally published in ISIJ Int., Vol.59, 2019, No.3, pp.459-465 and reprinted at the request of the ISIJ Editorial Board as it received the Sawamura Award in March 2021.)

¹⁾ 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻(現:(株) 神戸製鋼所技術開発本部) (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, now Kobe Corporate Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.)

²⁾ 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻(現:日本製鉄(株)技術開発本部鉄鋼研究所)(Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, now Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corporation)

³⁾ 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻(現:九州大学大学院材料工学部門)(Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, now Department of Materials, Kyushu University)

⁴⁾ 大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻(現:大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻)(Department of Adaptive Machine Systems, Osaka University, now Division of Materials and Manufacturing Science, Osaka University)

⁶⁾ 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 (Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University)

^{*} Corresponding author. E-mail : yasuda.hideyuki.6s@kyoto-u.ac.jp, Address : Kyoto University, Yoshida-honmachi Sakyo-ku Kyoto 606-0851

^{© 2021} The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja).

でγ相が一旦核生成すると、δ-γ界面の過冷度が小さい条件 でもγ相の核生成と成長の繰り返しであるマッシブ的変態 が選択されることを示した。つまり、一般的な鋳造プロセ スでもマッシブ的変態が支配的に選択され、拡散律速の包 晶凝固は成長速度が5μm/s以下の限られた条件のみで選択 される。また、炭素鋼の一方向凝固過程で急冷した試料の 組織観察からδ-γ変態領域には微細なγ粒と粗大な柱状γ粒 が存在することが以前から指摘されてきた¹⁹⁻²¹⁾。一方向凝 固過程におけるマッシブ的変態¹⁸⁾により生成する微細なγ 粒とその粗大化を考えることで、この微細γ粒と粗大γ粒の 形成¹⁹⁻²¹⁾を矛盾なく説明できる。

Fe-Cr-Ni系合金では、多様な凝固形態が出現し、その凝 固形態はCr/Niの組成比と成長速度により基本的な分類が なされている²²⁾。y凝固から δ 凝固へと遷移する臨界のCr/ Ni組成比は、成長速度の増加にともない1.43から1.55に 増加する²²⁻²⁵⁾。さらに、1 μ m/s以下の成長速度では δ 相とy 相が協調した共晶成長も観察されている²⁶⁾。このことは、 δ とyの初晶選択のように競合した成長だけでなく、二相 の協調した成長も起こることを示している。また、Fe-18 mass%Cr-Ni系合金の凝固組織の選択マップ^{25,27)}によると、 Cr/Niの組成比が1.54では δ 凝固からy凝固へ遷移が成長速 度1 mm/sで起こる。過包晶Fe-17.5at%Co合金の一方向凝 固では平滑な δ -y界面が観察され、溶質分配のないマッシ ブ変態が起こることが報告されている²⁸⁾。これらの研究で は、 δ 相とy相の成長律速の観点から組織形態の遷移が議論 されてきた。

核生成律速の相選択もFe-Cr-Ni系合金では研究されてい る。Fe濃度を70 mass%に固定し、Cr濃度を15 mass%から 20 mass%まで変化させたFe-Cr-Ni系合金の過冷凝固現象 がレビテーション法により調べられている²⁹⁾。低Cr濃度合 金(初晶y組成)では、低過冷度の条件を除き凝固はδ相で 開始する。y相が安定な過共晶組成においてもδ相が準安定 相として優先的に核生成し、 y相の核生成は凝固過程もし くは凝固後にδ粒界で起こると指摘している。また、高Cr 濃度合金では包晶的な変態が起こり, γ相がδ相に包み込ま れていた組織が観察されている³⁰⁾。対照的に,低Cr濃度合 金ではy相がδ相から固相変態で形成すると考えられた³⁰⁾。 これらの結果は、Fe-C系合金で選択されたマッシブ的変態 がFe-Cr-Ni系合金でも選択されうることを強く示してい る。先行研究³¹⁾により、Fe-18 mass%Cr-11 mass%NiとFe-18 mass%Cr-14 mass%Ni合金でマッシブ的変態が選択される ことが明らかにされている。ただし、δ相とγ相の核生成温 度やマッシブ的変態が起こる温度といったマッシブ的変態 に関する具体的な条件は不明確であった。そこで、Fe-Cr-Ni系合金における凝固過程もしくは凝固後のy相生成を明 らかにし、Fe系合金におけるδ-y変態を議論することに興 味が持たれる。

本論文では、Ni 濃度が 8, 11, 14, 20 mass%のFe-18 mass%

Cr-Ni合金の凝固に関する時間分解X線イメージングの結 果を報告する。その上で, Fe-C系合金で観察されている*δ-γ* 変態との比較を通じて, Fe-Cr-Ni系合金におけるマッシブ 的変態の選択を議論する。

2. 実験

純鉄, 純クロム, 純ニッケル地金を用いて組成比Cr/Ni = 2.25 である Fe-18 mass%Cr-8 mass%Ni (以下, 8Ni 合金), Cr/Ni = 1.64 である Fe-18 mass%Cr-11 mass%Ni (以下, 11Ni 合金), Cr/Ni = 1.29 である Fe-18 mass%Cr-14 mass%Ni (以下, 14Ni 合金), Cr/Ni = 0.9 である Fe-18 mass%Cr-20 mass%Ni (以下, 20Ni 合金) をアーク溶解炉で作製した。Cr組成を 18 mass%に固定した Fe-18 mass%Cr-Ni 系擬二元系状態図の Fe-rich 領域を Fig.1 に示す。平衡凝固では、8Ni 合金と 11Ni 合金では δ 相が初晶である。8Ni 合金では固相変態により、11Ni 合金では固液共存状態にて γ 相が形成する。14Ni 合金 では γ 相が初晶であり、 δ 相は凝固末期に固液共存状態で形成する。20Ni 合金では γ 凝固のみで δ 相は形成しない。

X線イメージングは放射光施設 SPring-8 (兵庫県)のビー ムラインBL20B2とBL20XUにおいて行った。本研究で 用いた実験装置のセットアップをFig.2に示す。単色X線 ビームが図中の左から右へ通過し,試料に照射するX線 ビームを成形するビームラインスリット,X線の輝度を調 整する吸収板 (SiO₂ガラス板),試料に照射するX線の輝 度を計測するイオンチャンバー,グラファイトヒーターと BNのフレームから構成される加熱炉,透過像を観察する X線ビームモニターをX線ビームに沿って設置した。γ相 の(111),(200),(220), δ相 の(110),(200),(220)。の



Fig. 1. Compositions of Fe-Cr-Ni alloys used for time-resolved and *in-situ* observations.

回折X線を検出できる位置にもビームモニター(二次元検 出器)を設置した。BL20B2においてX線の水平方向と垂直 方向への発散角は,それぞれ1.5 mrad,0.06 mradであるた め,結晶粒がブラッグの条件を満たす確率は小さい。した がって,X線を照射した領域に存在する結晶粒が数個の場 合,二次元検出器で回折点を観察する頻度は低い。透過像 のみの観察では21 keV,透過像と回折像の観察では28 keV の単色X線を用いた。

幅と高さが5~10 mm,厚さが0.1 mmの試料は厚さ150 μmのサファイア板で挟んで試料ホルダーで保持し,真空 下(<10 Pa)で試料を加熱した。加熱炉内に保持された試 料の温度勾配は2 K/mm以下であった。観察では,透過像 で試料の溶解を確認し,試料すべてが溶解したときの温度 を平衡状態図から推定した液相線温度と見なすことで試料 温度を補正した。冷却前の試料の過熱度は0 Kから30 Kの 範囲で設定した。0.17 K/sから1.67 K/sの範囲で設定した一 定冷却速度で加熱炉の温度を降下させ,溶解した試料を凝 固させた。凝固・マッシブ的変態に及ぼす過熱度と冷却速 度の影響は見られなかったため,本論文では過熱度と冷却 速度の影響を議論しない。



Fig. 2. Setup of time-resolved and *in-situ* observation using synchrotron radiation X-rays.

3. 結果と考察

3·1 透過像

平衡状態図によるとy相はδ凝固後に析出する8Ni合金 を0.5 K/s (過熱度: 30 K) で冷却したときの透過像をFig.3 に示す。y相は形成しないままる相で凝固が完了した(時刻 0 s)。透過像の中心領域にある黒いリング状の模様は試料 ホルダーとして使用しているサファイアの回折により生じ ている。"Shrinkage"で示された白い領域は、凝固収縮によ り生じたくぼみである。また、時刻0sでは∂相の結晶粒界 (GB) が観察された。δ-y変態はT₀温度近傍 (δ+y領域)の 1612 K (46 s) で起こり, δ相の粒界が消滅した。結晶粒が 入射X線に対してブラッグの条件を満たす場合,入射X線 の一部が回折されることにより,回折した結晶粒の領域で 透過X線強度は低下する。つまり、1612 K (時刻46 s) の透 過像で観察される黒い領域は, δ-γ変態により多数の微細 y粒が形成したことを示している。透過像の黒い領域は冷 却中に変化し、1589 K (95 s) の透過像では黒い領域の数が 減少した。これは、δ-γ変態後にγ粒が粗大化したことを示 している。先に述べたマッシブ的変態の特徴と一致してお り、観察されたδ-y変態はマッシブ的変態であった。

置換型元素であるCrやNiの拡散係数は小さく,δ-γ界面 でCrとNi元素の分配はほとんど起こらないため,実際に は、この変態は溶質分配がないマッシブ変態に分類でき る。しかし、本研究では炭素鋼やFe-Cr-Ni合金の凝固過程 および凝固後にδ-γ変態に注目しており、本研究ではマッ シブ変態に分類できるケースでもマッシブ的変態と呼ぶ。

Fig.4に11Ni合金を0.17 K/s (過熱度:15 K) で冷却した ときの透過像と回折像を示す。11Ni合金の平衡凝固では, δ凝固が1737 Kで開始し,1734 Kまで冷却されるとδ相と y相の二相の凝固が起こる。その場観察では,δ相の核生成



Fig. 3. Transmission images in Fe-18 mass%Cr-8 mass%Ni alloys during cooling at 0.5 K/s from the melt. Dark ring was caused by diffraction of sapphire window used in the specimen holder. Light region corresponds to solidification shrinkage.



0.5mm

Fig. 4. Transmission images and diffraction images in Fe-18 mass%Cr-11 mass%Ni alloys during cooling at 0.17 K/s from the melt (superheat: 15 K). に過冷が必要であったため、 δ 相のデンドライトは1732 K (16 s) まで冷却されて観察された。一次デンドライトアー ムの成長方向の違いから判断すると観察領域には数個の δ 粒が存在していた。y相の核生成が起こらないままに凝固 が完了した。回折像では δ 相の(110) δ のブロードで弱い回 折点が1643 K (546.9 s) で観察された。過冷した δ 相内での y相の核生成は、 δ 相とy相の二相領域である1642 K (549 s) まで冷却されたときに起こった。このとき、透過像では多 数の黒い領域が出現し、549.6 sの回折像ではy相の回折点 が検出されている。多数の回折点は δ -y変態にともない微 細y粒が形成したことを示している。1631 K (623 s) まで冷 却されると、ほとんどの回折点は消滅しており、 δ -y変態後 にy粒が粗大化した。

14Ni合金の凝固過程およびマッシブ的変態を観察した 透過像をFig.5に示す。冷却速度と過熱度は、それぞれ0.5 K/sと5Kである。14Ni合金の平衡凝固では、初晶はy相で あり、δ相とγ相の二相の凝固は凝固末期に1~2 Kの狭い 温度範囲でおこる。一方, その場観察では初晶としてδ相 の核生成がしばしば確認され、マッシブ的変態が起こっ た。Fig.5に示すように1679 K (87 s) まで冷却されても y相 の核生成が起こらず、δ相のみで凝固が完了した。1678 K (89 s) でy相の核生成が起こり, 他の組成と同様にマッシ ブ的にδ相がy相に変態し、1678 K (89 s) の透過像では多 くの黒い領域からマッシブ的変態によって微細なッ粒が形 成したことが分かる。その後, 黒い領域が減少しており, マッシブ的変態後にy粒が粗大化した。このように、初晶 がγ相となる14Ni合金の組成においても、δ相が初晶とし て選択され、結果的にマッシブ的変態が起こることが明ら かになった。一方, y相が初晶として選択された場合は, 平



Fig. 5. Transmission images in Fe-18 mass%Cr-14 mass%Ni alloys during cooling at 0.5 K/s from the melt.

衡凝固で予測されるように単純にy凝固のみが起こった。

平衡凝固では δ 相が初晶になる組成領域から8 mass%も Ni濃度が高い20Ni合金でもマッシブ的変態が起こった。 0.5 K/sで液相から冷却したときの透過像をFig.6に示す。0 sにおいて準安定相である δ 相のデンドライトが観察され, 成長速度は数100 μ m/s程度であった。レビテーション法を 用いたデンドライト成長速度の測定により過冷度が40 K から150 Kの範囲でデンドライト成長速度V [m/s] と過冷 度 Δ T [K] の関係が, V=6×10⁻⁴× (Δ T)²に従うと報告 されている³²⁾。この関係式から成長速度が数100 μ m/sのと きのデンドライト先端の過冷度を見積もると3 K以下とな る。したがって,準安定相である δ 相の液相線温度は,核生 成温度からわずか数 K程度だけ高い温度であったと考え られる。

準安定相である δ 相の核生成から2s以内でマッシブ的変 態が起こり、その後にy凝固する過程が観察された観察例 をFig.6に示す。Fig.6中に矢印で示したように、 δ -y変態に よってデンドライトの1次アームの方向が変化し、マッシ ブ的変態前後でデンドライトの2次アーム間隔も不連続に 減少した。20Ni合金では、y相の液相線温度は準安定相であ る δ 相の液相線温度よりも高く、 δ 凝固している液相はy相 に対して過冷している。そのため、生成したy相のデンド ライトの成長速度は大きくなり、y相の核生成から撮影の フレーム間隔である1s以内で観察領域全体がy相で覆われ た。この20Ni合金の観察結果は、 δ 相の優先的な核生成と マッシブ的変態がy相の凝固につながることを実証した。

20Ni合金でもδ相の核生成が起こる実験事実は、Ni濃度 が高いFe-Cr-Ni合金でもδ相の核生成と引き続いて起こる マッシブ的変態がγ凝固のトリガーになる可能性を示して いる。本論文における透過像と回折像の時間分解能では、 より寿命の短いδ相を検出することは困難であったため、 マッシブ的変態がγ凝固のトリガーになる現象の実証は限 られた条件のみであった。しかし、このγ凝固のトリガー は、γ粒の微細化に対して重要な示唆を与えている。平衡 凝固においてタ相が初晶でありδ-γ変態が起こらない組成 領域においても、δ相の核生成に有効な核生成サイトの増 加は、マッシブ的変態の起点となるδ粒数の増加を通じてγ 粒の微細化に寄与する可能性がある。

3・2 核生成とマッシブ的変態

Fig.7は擬二元系状態図上に δ 相とy相の核生成温度を示 している。丸,四角の点は、それぞれ δ 相とy相の核生成温 度である。平衡状態で δ 相が初晶である 8Ni 合金と 11Ni 合 金では、例外なく δ 相が核生成していた。一方、平衡状態 でy相が初晶である 14Ni 合金と 20Ni 合金では、核生成の過 冷度が小さい場合には δ 相が選択され、過冷度が大きい場 合はy相が選択された。Fig.7に示された δ 相とy相の核生成 は、先行研究の結果^{29,30} と矛盾せず、Fe-Cr-Ni 系では初晶 がy相の組成領域でも δ 相の選択があり得ることが明らか になった。

20Ni合金におけるδ相の核生成温度は、14 mass%Ni以下 の液相線を単純に外挿した温度よりも高い温度で起こって いた。外挿した液相線温度が熱力学的に正しい場合、20Ni 合金で観察されたδ相の核生成は起こりえず、実験結果と 状態図に矛盾が生じる。この矛盾を解くには二つの可能性 を考える必要がある。一つは、液相線の外挿が誤りであり、



Fig. 7. Nucleation temperature plotted on Fe-rich portion of the pseudo binary phase diagram of Fe-18 mass%Cr-Ni-18 mass%Cr. Closed circle and open rectangles are nucleation temperatures of δ and γ phases, respectively. The dash line in the $\delta + \gamma$ region indicates T₀ curve.



Fig. 6. Transmission images in Fe-18 mass%Cr-20 mass%Ni alloys during cooling at 0.5 K/s from the melt.

実際には δ 相の液相線温度は観察された核生成温度と γ 相 の液相線温度の間に存在するという説明である。もう一つ は、20Ni合金で初晶として観察された δ 相は、結晶構造が BCCであるもののNi濃度の低い領域で平衡相である δ 相と は同一ではないという説明である。本研究では結論づけで きず、平衡 δ 相と準安定 δ 相に注目した研究が必要である。

擬二元系状態図上にプロットしたマッシブ的変態の温 度とNi組成の関係をFig.8に示す。マッシブ的変態の温度 は比較的ばらついているが,Ni濃度の増加にともないマッ シブ的変態の温度は上昇する傾向があった。20Ni合金にお



Fig. 8. Temperature of the massive-like transformation as a function of Ni content. The data are plotted on Fe-rich portion of the pseudo binary phase diagram of Fe-18 mass%Cr and Ni-18 mass%Cr.



Fig. 9. Moving velocity of δ - γ interface during the massive-like transformation as a function of undercooling from T_{δ - $\gamma}$ defined in Fig.8.

いてマッシブ的変態の過冷度が小さくなる傾向は, X線イ メージングによりδ相を検出されていない場合でもδ相の 核生成が凝固のトリガーになっている可能性がある。

3・3 マッシブ的変態における δ-γ 界面移動速度

マッシブ的変態の過程における δ -y界面移動速度と温度 T_{δ y}からの過冷度の関係をFig.9に示す。温度T_{δ y}は合金組 成において δ 相の核生成・成長が許されるもっとも高い温 度を基準にした過冷度である。8Ni合金においては、 δ -y界 面の移動速度は0.1 mm/s程度であり、過冷度との関係は見 られなかった。一方、11Ni合金では、 δ -y界面の移動速度は 0.1 mm/sから数100 mm/sの範囲でばらつき、さらに測定上 限以上の速度(400 mm/s)もあった。

8Ni合金と11Ni合金におけるδ-γ界面の移動速度の違 いは、マッシブ的変態の過程でのδ-γ界面での溶質分配に よって説明できる。8Ni合金では、Fig.8に示すようにδ相 とy相のTo温度以上でマッシブ的変態が起こっており、y 相の成長にはδ相とγ相間でCrとNiの分配が必要である。 Fe-15 mass%Cr-20 mass%Niにおいて1700 Kでのy相中の 置換型元素の拡散係数は10⁻¹³ m²/sのオーダー³³⁾ であるた め、D/V (D: 拡散係数、V: 界面移動速度) で評価できる 拡散層厚さは10⁻⁹ mと見積もられる。δ相中の置換型元素 の拡散係数はγ相よりも大きいため、δ相中の拡散層厚さは 最大で10⁻⁸から10⁻⁷ mと推定される。いずれの拡散層の 厚さも小さく、マクロな拡散層を形成できない。そのため、 8Ni合金でのT₀温度以上のδ-y変態は不分配局所平衡モー ド (NP-LE mode)³⁴⁻³⁶⁾ であり, δ/γ界面における局所的な分 配がδ-γ界面の移動速度を低下させたと考えられる。また、 Inoueらは、Fe-21 mass%Cr-9 mass%Niにおいて、溶質無分 配であるマッシブ変態はT₀温度以下で起こるが、T₀温度 以下であっても溶質分配が生じることがあると報告して いる³⁷⁾。T₀温度は、拡散律速やマッシブ変態といった変態 モードを決定する因子である。本研究では、δ-γ界面での溶 質分配を必須とする変態モードがδ/y界面の移動速度に影 響することが明らかになった。

4. まとめ

Fe-18 mass%Cr-X mass%Ni (X = 8, 11, 14, 20 mass%) 合金 の凝固とδ-y変態の時間分解・その場観察を実施した結果, 以下の知見を得た。

- (1) 8Ni合金と11Ni合金では、例外なくδ相が初晶として 選択され、凝固後にマッシブ的変態が起こった。
- (2) 14Ni合金では、初晶としてδ相の核生成が起こること があり、結果的にδ相の核生成がマッシブ的変態につ ながった。
- (3) 20Ni 合金でもδ相の核生成が起こり、マッシブ的変態によりγ相が生成した。δ相の核生成から2 s以内にマッシブ的変態が起こったケースも観察され、δ相の

核生成とマッシブ的変態が、y相の凝固の起点になる 可能性が示された。

- (4) 14Ni合金および20Ni合金では、過冷度が小さい場合に はδ相の核生成が選択され、過冷度が大きい場合にはγ 相の核生成が選択された。
- (5) 8Ni合金におけるδ/γ界面の移動速度は11Ni合金におけるδ-γ界面の移動速度よりも小さかった。8Ni合金ではT₀温度以上でδ-γ変態が起こり,δ-γ界面で置換型元素の局所的な分配が移動速度を低下させたと考えられる。
- (6) 炭素鋼だけでなく、Fe-18 mass%Cr-X mass%Ni (X = 8, 11, 14, 20 mass%)でもマッシブ的変態が確認され、マッシブ的変態はFe系合金に共通した変態モードであると考えられる。

謝辞

放射光を利用した時間分解その場観察は, SPring-8 (JASRI)の一般課題としてBL20B2とBL20XUで実施した。 本研究の端緒は,日本学術振興会産学協力研究委員会に設 置された製鋼第19委員会の凝固可視化小委員会にあり,感 謝申し上げます。また,JST産学共創基礎基盤研究プログ ラム「革新的構造用金属材料創製を目指したヘテロ構造制 御に基づく新指導原理の構築」により実施された研究であ り,科学研究費基盤研究(S)(17H06155)により開発され た透過像,回折像の観察技術も利用されている。

文 献

- S.N.Singh and K.E.Blazek: J. Met., 26(1974), 17. https://doi.org/ 10.1007/BF03355898
- 2) T.Saeki, S.Ooguchi, S.Mizoguchi, T.Yamamoto, H.Misumi and A.Tsuneoka: *Tetsu-to-Hagané*, 68(1982), 1773 (in Japanese). https:// doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.68.13_1773
- 3) T.Matsumiya, T.Saeki, J.Tanaka and T.Ariyoshi: *Tetsu-to-Hagané*, 68(1982), 1782 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane 1955.68.13_1782
- 4) R.H.Mathiesen, L.Arnberg, F.Mo, T.Weitkamp and A.Snigirev: *Phys. Rev. Lett.*, 83(1999), 5062. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83. 5062
- 5) H.Yasuda, I.Ohnaka, K.Kawasaki, A.Sugiyama, T.Ohmichi, J.Iwane and K.Umetani: J. Cryst. Growth, 262(2004), 645. https://doi.org/ 10.1016/j.jcrysgro.2003.09.052
- 6) N.Mangelinck-Noël, H.Nguyen-Thi, G.Reinhart, T.Schenk, V.Cristiglio, M.-D.Dupouy, J.Gastaldi, B.Billia, J.Härtwig and J.Baruchel: *J. Phys.* D, 38(2005), A28. https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/10A/006
- 7) B.Li, H.D.Brody, D.R.Black, H.E.Burdette and C.Rau: J. Phys. D, 39(2006), 4450. https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/20/023
- 8) T.Wang, J.Xu, T.Xiao, H.Xie, J.Li, T.Li and Z.Cao: *Phys. Rev. E*, 81(2010), 042601. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.81.042601
- 9) H.Yasuda, Y.Yamamoto, N.Nakatsuka, M.Yoshiya, T.Nagira, A.Sugiyama, I.Ohnaka, K.Uesugi and K.Umetani: *Int. J. Cast Met. Res.*, 22(2009), 15. https://doi.org/10.1179/136404609X368118
- 10) H.Yasuda, T.Nagira, M.Yoshiya, N.Nakatsuka, A.Sugiyama, K.Uesugi and K.Umetani: *ISIJ Int.*, **51**(2011), 402. https://doi.org/10.2355/ isijinternational.51.402
- 11) T.Nagira, C.M.Gourlay, A.Sugiyama, M.Uesugi, Y.Kanzawa, M.Yoshiya,

K.Uesugi, K.Umetani and H.Yasuda: Scr. Mater., 64(2011), 1129. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.03.009

- 12) H.Yasuda, T.Nagira, M.Yoshiya, A.Sugiyama, N.Nakatsuka, M.Kiire, M.Uesugi, K.Uesugi, K.Umetani and K.Kajiwara: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **33**(2012), 012036. https://doi.org/10.1088/1757-899X/33/1/012036
- 13) T.Nishimura, K.Morishita, T.Nagira, M.Yoshiya and H.Yasuda: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 84(2015), 012062. https://doi.org/ 10.1088/1757-899X/84/1/012062
- 14) S.Griesser, M.Reid, C.Bernhard and R.Dippenaar: Acta Mater., 67(2014), 335. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.12.018
- 15) M.Yoshiya, M.Sato, M.Watanabe, K.Nakajima, T.Yokoi, N.Ueshima, T.Nagira and H.Yasuda: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 84(2015), 012049. https://doi.org/10.1088/1757-899X/84/1/012049
- 16) M.Yoshiya, K.Nakajima, M.Watanabe, N.Ueshima, T.Nagira and H.Yasuda: *Mater. Trans.*, 56(2015), 1461. https://doi.org/10.2320/ matertrans.MA201568
- 17) M.Yoshiya, M.Watanabe, K.Nakajima, N.Ueshima, K.Hashimoto, T.Nagira and H.Yasuda: *Mater. Trans.*, 56(2015), 1467. https://doi. org/10.2320/matertrans.MA201569
- 18) T.Nishimura, K.Morishita, M.Yoshiya, T.Nagira and H.Yasuda: *Tetsu-to-Hagané*, **105**(2019), 290 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2018-145
- 19) S.Tsuchiya, M.Ohno, K.Matsuura and K.Isobe: Acta Mater., 59(2011), 3334. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.02.007
- 20) M.Ohno, S.Tsuchiya and K.Matsuura: ISIJ Int., 55(2015), 2374. https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-240
- 21) M.Ohno, M.Maruyama and K.Matsuura: Acta Mater., 61(2013), 7334. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.08.039
- 22) N.Suutala: Metall. Trans. A, 14(1983), 191. https://doi.org/10.1007/ BF02651615
- 23) V.Kujanpaa, N.Suutala, T.Takalo and T.Moisio: *Weld. Res. Int.*, **9**(1979), 55.
- 24) S.Katayama, T.Fujimoto and A.Matsunawa: *Trans. JWRI*, 14(1985), 123. https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/10942/jwri14_01_ 123.pdf, (accessed 2021-02-26).
- 25) S.Fukumoto and W.Kurz: ISIJ Int., 37(1997), 677. https://doi.org/10. 2355/isijinternational.37.677
- 26) T.Okane and T.Umeda: ISLJ Int., 38(1998), 454. https://doi.org/10. 2355/isijinternational.38.454
- 27) S.Fukumoto and W.Kurz: *ISIJ Int.*, **39**(1999), 1270. https://doi.org/10. 2355/isijinternational.39.1270
- 28) A.Jacot, M.Sumida and W.Kurz: Acta Mater., 59(2011), 1716. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.038
- 29) T.Koseki and M.C.Flemings: *Metall. Mater. Trans. A*, 26(1995), 2991. https://doi.org/10.1007/BF02669655
- 30) T.Koseki and M.C.Flemings: *Metall. Mater. Trans. A*, 27(1996), 3226. https://doi.org/10.1007/BF02663873
- 31) T.Nishimura, K.Morishita, T.Nagira, M.Yoshiya and H.Yasuda: Proc. 6th Decennial Int. Conf. on Solidification Processing, Organizing Committee of SP18, London, (2017), 431.
- 32) T.Volkmann, W.Löser and D.M.Herlach: Int. J. Thermophys., 17(1996), 1217. https://doi.org/10.1007/BF01442008
- 33) S.J.Rothman, L.J.Nowicki and G.E.Murch: J. Phys. F Met. Phys., 10(1980), 383. https://doi.org/10.1088/0305-4608/10/3/009
- 34) D.E.Coates: Metall. Trans., 3(1972), 1203. https://doi.org/10.1007/ BF02642453
- 35) D.E.Coates: Metall. Trans., 4(1973), 1077. https://doi.org/10.1007/ BF02645611
- 36) M.Enomoto and H.I.Aaronson: Metall. Trans. A, 17(1986), 1381. https://doi.org/10.1007/BF02650119
- 37) H.Inoue, T.Koseki, S.Ohkita and T.Tanaka: *ISIJ Int.*, **35**(1995), 1248. https://doi.org/10.2355/isijinternational.35.1248