

時間分解 X 線イメージングを用いた
Fe-C 系および Fe-Cr-Ni 系合金における
マッシブ的変態の解明

西村 友宏

博士学位論文

時間分解 X 線イメージングを用いた
Fe-C 系および Fe-Cr-Ni 系合金における
マッシブ的変態の解明

西村 友宏

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的と本論文の構成	8
参考文献	9
第 2 章 Fe-C 系合金におけるマッシブ的変態	11
2.1 はじめに	11
2.2 実験方法	11
2.3 Fe-C-Mn-Si 四元系薄膜試料におけるマッシブ的変態の特徴	17
2.4 マッシブ的変態に与える Mn と Si の影響	37
2.5 マッシブ的変態に与える δ 相の凝固組織の影響	51
2.6 マッシブ的変態に与える変形の影響	80
2.7 Fe-C-Mn-Si 四元系バルク試料におけるマッシブ的変態	86
2.8 一方向凝固における δ/γ 変態の形態	97
2.9 考察	104
2.10 まとめ	136
参考文献	138
第 3 章 Fe-Cr-Ni 系合金におけるマッシブ的変態	141
3.1 はじめに	141
3.2 実験方法	142
3.3 Fe-Cr-Ni 三元系薄膜試料におけるマッシブ的変態の特徴	144
3.4 考察	168
3.5 まとめ	173
参考文献	174
第 4 章 総括	175
対外発表一覧	177
謝辞	181

第 1 章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 凝固組織形成の理解の意義

鉄鋼材料は社会を支える構造用金属材料であり、特に Fe-C 系合金(炭素鋼)はもっとも幅広い用途で用いられている。製造プロセスの改善や材料特性の向上による低コスト化、省エネ化は、社会にインパクトを与える。

製造プロセス向上のための手段として、鑄造過程における組織制御がある。鑄造過程で鑄片に形成する欠陥は材料特性を低下させるだけでなく、製造プロセスの効率を低下させることもある。また、結晶粒の微細化や等軸化による凝固組織制御は、鑄造プロセスだけでなく、その後のプロセスの効率化や材料特性の向上につながる。そのため、凝固組織の形成を理解し、制御する原理の確立には意義がある。

1.1.2 Fe-C 系合金の δ/γ 変態

0.5mass%C 以下の Fe-C 系合金の凝固は、包晶凝固もしくは δ 相(BCC 構造)から γ 相(FCC 構造)への変態で特徴付けられてきた。平衡凝固に近い条件における Fe-C 系合金の凝固過程は、Fig.1.1.1 に示す Fe-C 二元系平衡状態図[1]にしたがって説明でき、C 濃度により体系化されている[2-4]。

①C 濃度：0.1mass%以下

δ 相で凝固が開始し、固液界面で C を分配しながら、 δ 相で凝固が進行する。 δ 単相で凝固が完了したのち、固相変態により γ 相が生成する。固相変態の過程では、 γ 相側へ C が分配される。

②C 濃度：0.1mass%以上、かつ、0.5mass%以下

δ 相で凝固が開始し、固液界面で C を分配しながら、 δ 相で凝固が進行する。凝固過程において、包晶反応により γ 相が生成する。包晶反応では、液相および δ 相に向かって γ 相が連続的に成長すると考えられており、 δ 相への γ 相の成長は γ 相中の C の拡散が律速する[5-7]。

③C 濃度：0.5mass%以上

γ 相で凝固が開始し、固液界面で C を分配しながら、 γ 相で凝固が進行する。 γ 単相で凝固が完了する。

δ 相中の C の拡散係数[8]は、包晶温度の 1766 K では $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ であり、拡散係数と拡散時間の積の平方根から求められる 1 s 間の平均拡散距離は $7 \times 10^{-5} \text{ m}$ である。数 10 μm から最大でも 1 mm 程度であるデンドライトアームのスケールと比較すると、C は δ 相内でも十分に拡散できるため、平衡凝固に近い凝固形態が示唆される。

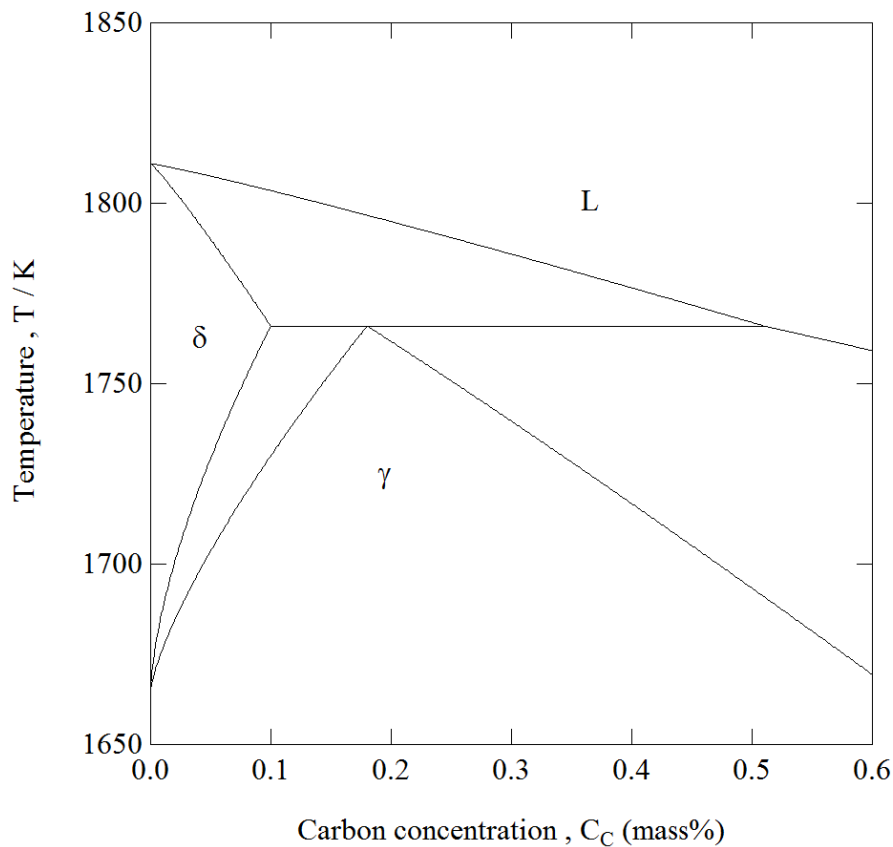


Fig.1.1.1 Fe-rich portion of Fe-C binary phase diagram.

1.1.3 Fe-C 系合金の包晶凝固と鑄造欠陥

連続鑄造において鑄片に形成する鑄造欠陥は、生産性の低下や歩留まりの低下を引き起こすため、工業面での問題となっている。例えば、凝固シェルの不均一凝固に関係している鑄片の表面縦割れは、0.14mass%C(亜包晶組成)付近で縦割れ頻度が顕著であると報告されている[9]。そのため、包晶反応に伴う凝固シェルの変形を原因として、鑄片の表面縦割れが議論されている[10]。

δ相とγ相の密度の違いにより、δ相からγ相への変態ではおよそ1%の体積収縮が起こる[10]。包晶組成(0.18mass%C)付近では、鑄片の凝固先端に近い領域で包晶反応が起こるため、体積収縮と凝固収縮により凝固シェルには、鑄片の表層に圧縮応力が、凝固シェル先端領域に引張応力が生じる[11]。この表層と先端領域の応力分布により、凝固シェルが鑄型に向かって凹形状に変形し、凝固シェルが鑄型から浮き上がる箇所が生じる。鑄型と接触している箇所の凝固は進行する一方で、鑄型から浮き上がった箇所の凝固は遅れるため、不均一凝固になる。この不均一凝固が、包晶組成付近での鑄片の表面縦割れにつながっていると考えられている。

このように、鑄造欠陥の形成と包晶凝固は密接に関係している。包晶凝固の機構解明は鑄造欠陥形成の理解に役立つと期待されるが、観察手法が限られていたため、包晶凝固の過程はこれまで実証的に明らかにされていない。

凝固過程のその場観察は、包晶凝固を実証的に明らかにするための有効な手法である。2000 年台に入り、第三世代放射光施設(日本では SPring-8、欧州では ESRF、米国では APS)の稼働に伴い、X 線イメージングによる凝固その場観察が新たな組織観察手法として確立された[12-16]。Fe 系合金の凝固その場観察も行われており[13-16]、包晶凝固の観察も可能となっている[16]。

1.1.4 X 線イメージングによる包晶凝固のその場観察

Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si 合金(組成は mass%)における、 δ デンドライトの成長過程から包晶凝固までの透過像を Fig.1.1.2 に示す。Fig.1.1.2(a)は冷却開始前の液相である。Fig.1.1.2(a)の撮影から 10 s 後に 0.17 K/s で冷却を開始した。Fig.1.1.2(b)は δ デンドライトの成長過程である。観察領域の中心に δ デンドライトの先端が到達しており、 δ 相の液相線温度とほぼ一致していた。

Fig.1.1.2(c)と Fig.1.1.2(d)に示すように、包晶温度近傍において液相と δ 相の共存領域を γ 相が成長していた。 γ 相中には X 線の回折により生じた黒い領域が多数観察され、黒い領域は時々刻々と変化していた。そのため、黒い領域の数以上の γ 相の結晶粒が存在し、ひずみの緩和により γ 相の結晶方位が変化していることが示唆される。Fig.1.1.2(e)に示すように、1756 K において観察領域全体を γ 相が成長した。Fig.1.1.2(e)から 342 s 後の Fig.1.1.2(f)では、残留していた液相の γ 相での凝固がほぼ完了した。

Fig.1.1.2 で観察された δ 相の成長、 γ 相の成長、 γ 相の凝固の完了は、Fe-C 二元系平衡状態図にしたがって平衡凝固で説明できる。そのため、従来から考えられてきた包晶凝固(本研究では、包晶温度からの過冷が小さい温度で、液相と δ 相の共存領域を γ 相が成長する形態を包晶凝固と定義する)に分類することも可能である。ただし、 γ 相中の C の拡散が γ 相の成長を律速しているのか、 γ 相が連続的に成長しているのかは本観察から判断できない。特に、 γ 相が連続的に成長しているとすると、 γ 相中に黒い領域が多数観察された結果を説明できない。したがって、従来から考えられてきた包晶凝固に近い凝固形態においても、 γ 相の成長過程には不明な点が多い。

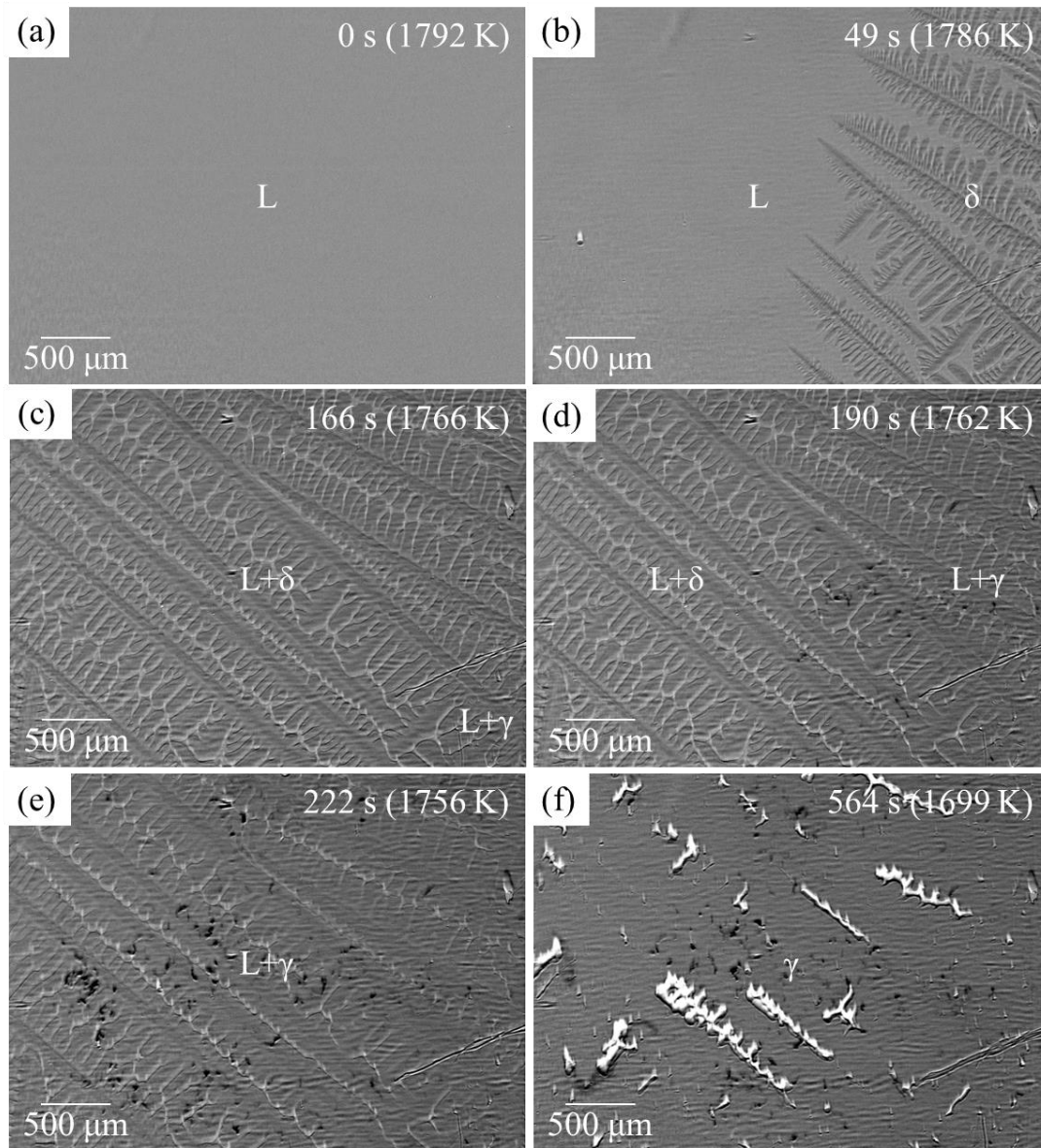


Fig.1.1.2 Transmission images of the peritectic solidification in Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.17 K/s. (a) Liquid phase before cooling at 1792 K, (b) growth of δ dendrites in liquid phase at liquidus temperature (1786 K), (c) growth of γ phase in L + δ state at the peritectic temperature (1766 K), (d) growth of γ phase in L + δ state at 1762 K, (e) γ phase right after the peritectic solidification at 1756 K and (f) γ phase after the peritectic solidification at 1699 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 4.0 μm x 4.0 μm, frame rate: 1 fps, X-ray energy: 21 keV].

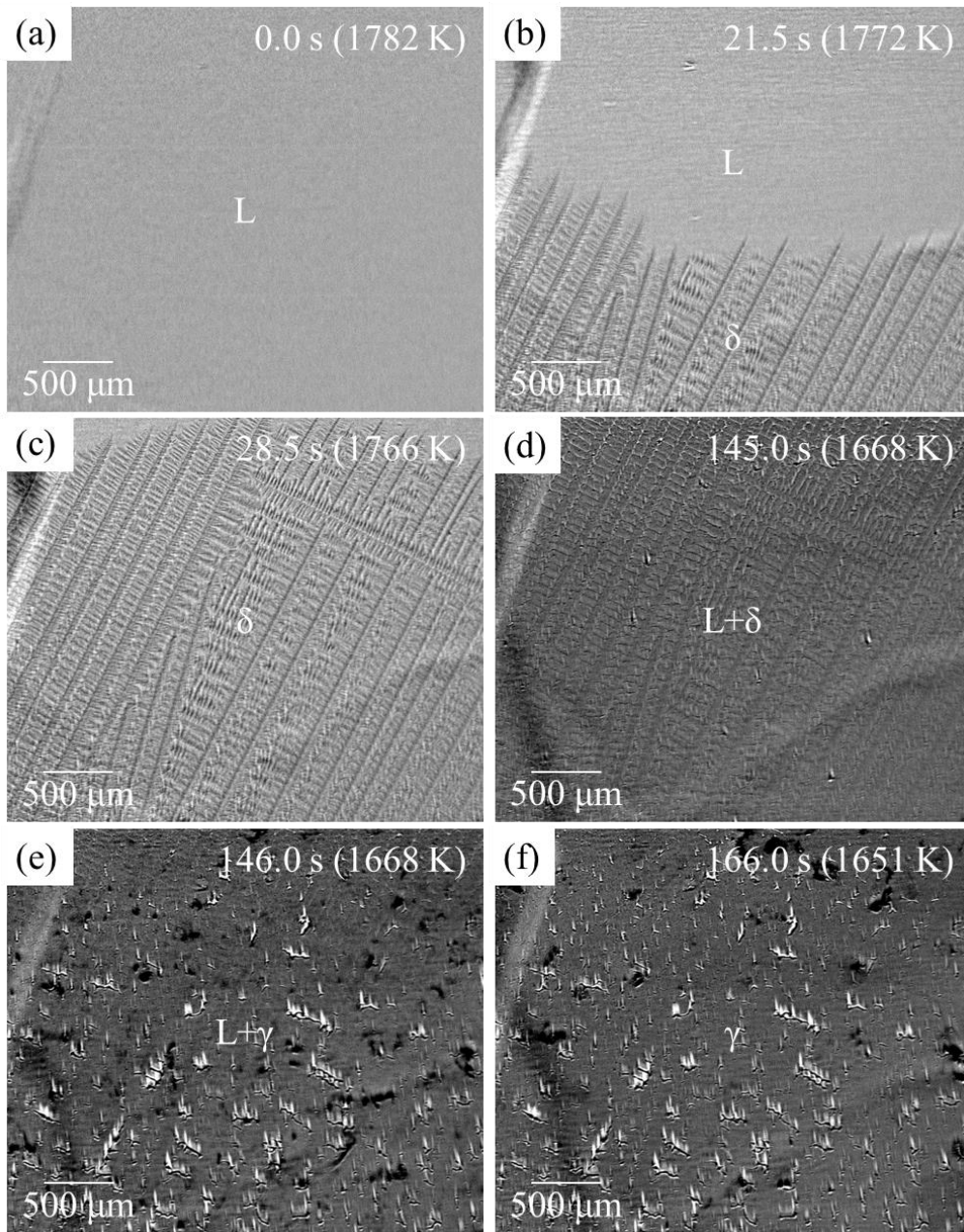


Fig.1.1.3 Transmission images of the massive-like transformation in Fe-0.45C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.83 K/s [16]. (a) Liquid phase before cooling at 1782 K, (b) growth of δ dendrites in liquid phase at liquidus temperature (1772 K), (c) δ phase at the peritectic temperature (1766 K), (d) undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1668 K, (e) γ phase right after the massive-like transformation at 1668 K and (f) coarsened γ phase after the massive-like transformation at 1651 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 4.0 μm x 4.0 μm, frame rate: 2 fps, X-ray energy: 21 keV].

1.1.5 X線イメージングによるマッシブ的変態のその場観察

Fe-0.45C-0.6Mn-0.3Si 合金(mass%)における、 δ デンドライトの成長からマッシブ的変態までの透過像を Fig.1.1.3 に示す[16]。Fig.1.1.3(a)は液相であり、10 s 後に 0.83 K/s で冷却を開始した。Fig.1.1.3(b)は δ デンドライトの成長過程であり、 δ 相の液相線温度とほぼ一致していた。

Fig.1.1.3(c)は包晶温度における δ 相であるが、包晶反応は起こらなかった。 γ 相の核生成が起こらず、Fig.1.1.3(d)に示すように平衡状態図上の γ 単相領域である 1668 K まで δ 相が過冷した。

Fig.1.1.5(e)に示すように、凝固がほぼ完了した固相状態の δ 相から、 γ 相が生成した。この固相変態がマッシブ的変態と定義されている。マッシブ的変態時に、X 線の回折により生じる黒い領域が多数観察された。また、残留液相が γ 相に凝固したときの凝固収縮により、試料表面がくぼんだため生じる白い領域が多数観察された。

Fig.1.1.5(f)はマッシブ的変態から 20 s 後の γ 相である。 γ 相が粗大化しており、黒い領域が減少した。つまり、マッシブ的変態が γ 相の粗大化と関係している可能性がある。

1.1.6 マッシブ的変態の定義

X 線イメージングでは、試料を透過した X 線を検出して凝固過程を観察しており、透過 X 線強度の差が透過像ではコントラストで現れる。入射 X 線がブラッグの条件を満たして回折すると、回折した箇所の透過 X 線強度は低下するため、輝度が低下した黒い領域(ディフラクション)として観察される。入射 X 線が回折条件を満たすかどうかは、 δ 相や γ 相の結晶方位に依存するため、結晶粒の数が多いほど、入射 X 線が回折する確率は増加する。そのため、透過像に現れる黒い領域は結晶粒の数と、結晶方位を変化させる欠陥の数を定性的に反映している。

入射 X 線の回折は、特定の結晶面に対して X 線の波長と面間隔で決まる回折角で入射する場合のみで起こり、結晶に対して回折を起こす X 線の立体角は入射 X 線のエネルギー幅と平行度に依存する。本研究で用いている SPring-8 の単色光のエネルギー幅は 10^{-1} eV 程度であり、X 線の発散角は水平方向で 1.5 mrad、垂直方向で 0.06 mrad と小さい。そのため、一つの結晶粒の特定の結晶面がブラッグの回折条件を満たす確率は非常に低い。例えば、Fig.1.1.3(d)に示したマッシブ的変態直前の δ 相は数個の結晶粒から構成されているが、黒い領域はほとんど観察されておらず、入射 X 線が回折する確率は非常に低いことを示している。一方、Fig.1.1.3(e)に示したマッシブ的変態直後の γ 相においては、黒い領域が数 10 個観察されている。

入射 X 線が回折する確率が非常に低いにも関わらず、 γ 相中で黒い領域が数 10 個観察された結果は、 γ 相の結晶粒が少なくとも数 10 個以上存在していることを示している。マッシブ的変態直前の δ 相の結晶粒は数個であるため、結晶粒の数は γ 相の方が十分に多い。つまり、単一の δ 粒中に複数の γ 粒が形成していることになる。

また、白色光を用いた時間分解 X 線回折実験[17]において、マッシブ的変態時に δ 相よりも多い数の γ 相の回折点が出現することが明らかにされており、X 線イメージングの結果と一致している。

X 線イメージングと X 線回折実験の結果から、本論文では以下の条件を満たす δ/γ 変態をマッシブ的変態と定義している。

- (1) δ 相から γ 相への固相変態である。
- (2) 一つの δ 粒中で一つの γ 粒が連続的に成長するのではなく、 γ 相が核生成・成長を繰り返しながら変態が進行する。

δ デンドライトの成長過程からマッシブ的変態までの模式図を Fig.1.1.4 に示

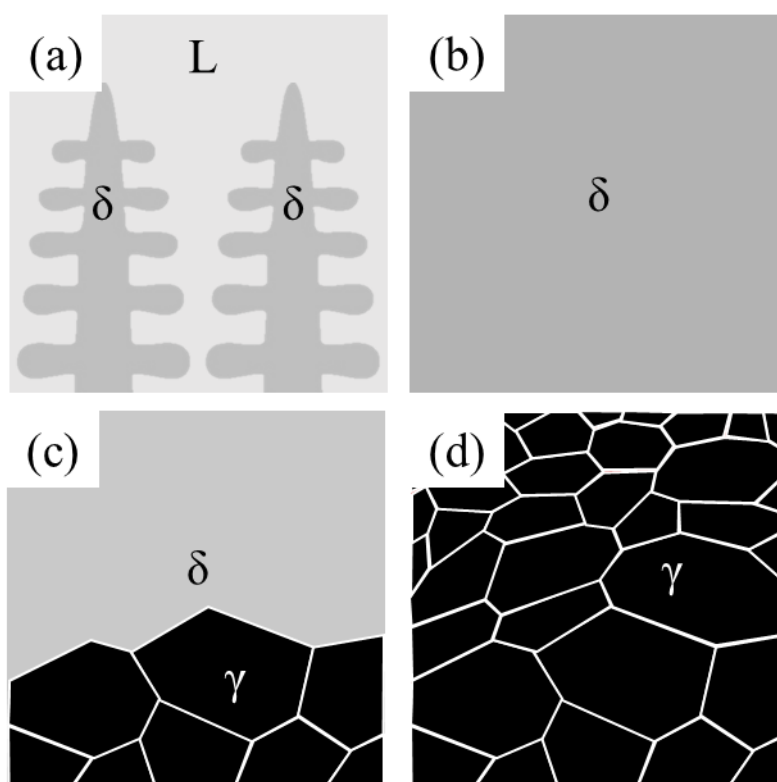


Fig.1.1.4 Schematic illustrations of the massive-like transformation. (a) Growth of δ dendrites in liquid phase, (b) undercooled δ phase at temperatures below the peritectic temperature, (c) nucleation and growth of γ phase in δ phase during the massive-like transformation and (d) γ phase after massive-like transformation.

す。Fig.1.1.4(a)に示すように、液相中を δ デンドライトが成長する。包晶温度においても γ 相が生成せずに、 δ 単相で凝固が完了し、Fig.1.1.4(b)に示すように δ 相が過冷する。Fig.1.1.4(c)に示すように、包晶温度以下まで過冷した δ 相中を γ 相が核生成・成長を繰り返しながら変態が進行する。Fig.1.1.4(d)に示すように、単一の δ 粒中に複数の γ 粒が形成する。

1.1.7 マッシブ的変態を明らかにすることの意義

X線イメージングによる凝固過程およびマッシブ的変態の定量的理解や体系化は、Fe-C系合金以外の金属材料にも適用できる可能性がある。本研究によって得られた知見は、凝固・結晶成長プロセスの学問体系に寄与できると期待される。

1.1.3 で述べたように、鋳片に形成する表面縦割れの抑制は工業面での課題であり、包晶凝固を前提としてその形成機構がこれまで議論されてきた。しかし、1.1.5 で述べたように、包晶凝固とは異なるマッシブ的変態も選択される。さらに、マッシブ的変態が γ 相の粗大化と関係している可能性もある。マッシブ的変態が連続鋳造でも起こっていて、表面縦割れの形成に関係しているとすれば、マッシブ的変態の特徴や機構を明らかにすることは、表面縦割れの形成機構の解明や、新たな抑制手法の開発につながると期待される。

1.2 研究目的と本論文の構成

本研究では、時間分解 X 線イメージングを用いた凝固その場観察により、Fe-C 系合金で選択されるマッシブ的変態の特徴を、定量的に明らかにすることを目的とした。また、Fe-Cr-Ni 系合金の凝固その場観察により、マッシブ的変態の一般性を明らかにすることを目的とした。

第 1 章では、本研究の背景と目的を述べた。

第 2 章では、Fe-C 系合金でのマッシブ的変態の特徴を述べた。Fe-C-0.6Mn-0.3Si 系合金(0-0.45mass%C)における、 γ 相の核生成温度、 δ/γ 界面移動速度、 δ/γ 界面形状の特徴を定量的に明らかにした。これらの特徴に与える Mn と Si の影響、 δ 相の凝固組織の影響、 δ 相の変形の影響から、支配因子を検討した。マッシブ的変態は、バルク試料でも選択されることを明らかにした。定常凝固における δ/γ 変態をその場観察し、その形態を明らかにした。

第 3 章では、Fe-Cr-Ni 系合金でのマッシブ的変態の特徴を述べた。Fe-18Cr-Ni 系合金(0-82mass%Ni)における、 γ 相の核生成温度、 δ/γ 界面移動速度、 δ/γ 界面形状の特徴を定量的に明らかにした。Fe-C 系合金との比較から、マッシブ的変態に影響の大きい因子を検討し、マッシブ的変態の一般性を明らかにした。

第 4 章では、本研究を総括した。

参考文献

- [1] R.Tanaka, “On the Recent Iron-Carbon Equilibrium Diagram”, *Tetsu-to-Hagane*, **53** (1967), 1586.
- [2] S.Mizoguchi, “Redistribution of Solute Elements in Steel during its δ/γ Transformation”, *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **26** (1987), 490.
- [3] T.Takahashi, K.Ohsasa, J.Tanaka, “Peritectic Reaction and $\delta-\gamma$ Transformation Mechanism in Carbon Steels”, *Tetsu-to-Hagane*, **73** (1987), 99.
- [4] Y.K.Chuang, D.Reinish, K.Schwerdtfeger, “Kinetics of the Diffusion Controlled Peritectic Reaction during Solidification of Iron-Carbon-Alloys”, *Metall. Trans.*, **6A** (1975), 235.
- [5] K.Matsuura, H.Maruyama, M.Kudoh, Y.Itoh, “Effects of Cooling Rate on Growth Behavior of Austenite Phase during Peritectic Reaction in Iron-Carbon Binary Alloy”, *ISIJ Int.*, **35** (1995), 1483.
- [6] K.Matsuura, H.Maruyama, Y.Itoh, M.Kudoh, K.Ishii, “Rate of Peritectic Reaction in Iron-carbon System Measured by Solid/Liquid Diffusion Couple Method”, *ISIJ Int.*, **35** (1995), 183.
- [7] K.Matsuura, Y.Itoh, T.Narita, “A Solid-Liquid Diffusion Couple Study of a Peritectic Reaction in Iron-Carbon System”, *ISIJ Int.*, **33** (1993), 583.
- [8] Y.Ueshima, N.Komatsu, S.Mizoguchi, H.Kajioka, “Effects of Alloying Elements on Interdendritic Microsegregation of Carbon Steel”, *Tetsu-to-Hagane*, **73** (1987) 1551.
- [9] T.Saeki, S.Ooguchi, S.Mizoguchi, T.Yamamoto, H.Misumi, A.Tsuneoka, “Effect of Irregularity in Solidified Shell Thickness on Longitudinal Surface Cracks in CC Slabs”, *Tetsu-to-Hagane*, **68** (1982), 1773.
- [10] T.Matsumiya, T.Saeki, J.Tanaka, T.Ariyoshi, “Mathematical Model Analysis on the Formation Mechanism of Longitudinal, Surface Cracks in Continuous Cast Slabs”, *Tetsu-to-Hagane*, **68** (1982) 1782.
- [11] T.Kajitani, W.Yamada, H.Yamamura, M.Wakoh, “Mould Lubrication and Control of Initial Solidification Associated with Continuous Casting of Steel”, *Tetsu-to-Hagane*, **94** (2008) 189.
- [12] H.Yasuda, I.Ohnaka, K.Kawasaki, A.Sugiyama, T.Omichi, J.Iwane, K.Umetani, “Direct Observation of Stray Crystal Formation in Unidirectional Solidification of Sn-Bi Alloy by X-ray Imaging”, *J. Cryst. Growth*, **262** (2004), 645.
- [13] H.Yasuda, T.Nagira, M.Yoshiya, N.Nakatsuka, A.Sugiyama, K.Uesugi, K.Umetani, “Development of X-ray Imaging for Observing Solidification of Carbon Steels”, *ISIJ Int.*, **51** (2011), 402.
- [14] H.Yasuda, Y.Yamamoto, N.Nakatsuka, M.Yoshiya, T.Nagira, A.Sugiyama, I.Ohnaka,

- K.Uesugi, K.Umetani, "In situ observation of solidification phenomena in Al-Cu and Fe-Si-Al alloys", *Int. J. Cast Met. Res*, **22** (2009), 15.
- [15] A.Sugiyama, H.Yasuda, T.Nagira, M.Yoshiya, K.Uesugi, K.Umetani, I.Ohnaka, "Direct observation of solidification of Cast Iron by Time-resolved X-ray Imaging", *J. JFS*, **3** (2011), 131.
- [16] H.Yasuda, T.Nagira, M.Yoshiya, M.Uesugi, N.Nakatsuka, M.Kiire, A.Sugiyama, K.Uesugi, K.Umetani, "In-situ Observation of Peritectic Solidification in Sn-Cd and Fe-C Alloys", *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **27** (2011), 012084.
- [17] H.Yasuda, T.Nagira, M.Yoshiya, A.Sugiyama, N.Nakatsuka, M.Kiire, M.Uesugi, K.Uesugi, K.Umetani, K.Kajiwara, "Massive Transformation from δ phase to γ phase in Fe-C Alloys and Strain Induced in Solidifying Shell", *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **33** (2012), 012036.

第2章 Fe-C 系合金におけるマッシブ的変態

2.1 はじめに

液相と δ 相の界面が γ 相の核生成サイトとして機能しないため、 δ 相が包晶温度以下まで過冷し、 δ 単相で凝固が完了する。固相状態の δ 相が過冷した後に、マッシブ的変態が起こる。つまり、マッシブ的変態の選択は、 γ 相の核生成の困難さに起因している。そのため、 γ 相の核生成温度を定量評価し、その支配因子を明らかにすることは、マッシブ的変態が選択される原因だけでなく、マッシブ的変態を制御する上で有益な情報となる。

鑄片の凝固シェルに生じる応力(圧縮応力、引張応力)により、凝固シェルが不均一変形し、表面縦割れが発生する。表面縦割れを抑制するためには、凝固シェルに生じる応力を理解する必要がある。マッシブ的変態が起こっている温度域では、 δ 相は粘弾性の性質を有しているため、凝固シェルに生じる応力は弾性ひずみだけでなく、ひずみ速度にも依存する。マッシブ的変態において、ひずみ速度は δ/γ 界面移動速度に依存する。そのため、 δ/γ 界面移動速度を定量評価し、その支配因子を明らかにすることは、マッシブ的変態の特徴を明らかにできるだけでなく、凝固シェルに生じる応力を理解する上で有益な情報となる。

δ/γ 界面形状は、 δ/γ 界面におけるCなどの分配や γ 相の核生成の影響を受けており、マッシブ的変態の特徴を反映している可能性がある。そのため、 δ/γ 界面形状を定量評価し、その支配因子を明らかにすることは、マッシブ的変態の特徴を理解する上で有益な情報となる。

マッシブ的変態の観察に用いられている試料は、厚さが0.1 mmの薄膜試料である。マッシブ的変態は、薄膜試料からバルク試料に共通の現象であるかは明らかにされていない。また、定常凝固においてもマッシブ的変態が選択されるかは、明らかにされていない。これらの知見は、実際の鑄造プロセスにおいてもマッシブ的変態が起こっているかを理解する上で有益な情報となる。

本章では、 γ 相の核生成温度、 δ/γ 界面移動速度、 δ/γ 界面形状を定量評価し、それらに与えるMnとSiの影響、 δ 相の凝固組織の影響、試料の変形の影響を報告する。また、バルク試料と定常凝固において選択される δ/γ 変態の形態を報告する。

2.2 実験方法

2.2.1 実験に用いた試料

試料は、市中で購入したFe-C系合金と、アーク溶解により研究室で作製したFe-C系合金を用いた。試料の組成をTable 2.2.1に示す。市中で購入した試料には、精錬過程で生成する介在物が存在する。しかし、二つの試料で観察結果に差

はなかったため、本論文では二つの試料を区別していない。

Table2.2.1 Sample concentration used in this study (mass%).

Sample name	C	Mn	Si	P	S
Fe-0.6Mn-0.3Si	-	0.6	0.3	-	-
Fe-0.0025C-0.6Mn-0.3Si	0.0025	0.6	0.29	-	-
Fe-0.05C-0.6Mn-0.3Si	0.05	0.6	0.3	-	-
Fe-0.11C-0.6Mn-0.3Si	0.11	0.58	0.32	0.011	0.0007
Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si	0.15	0.46	0.31	-	0.001
Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si	0.18	0.6	0.3	-	-
Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si	0.3	0.59	0.3	0.0007	-
Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si	0.3	0.6	0.3	-	-
Fe-0.45C-0.6Mn-0.3Si	0.44	0.73	0.2	0.023	0.019
Fe	<0.0015	0.0001	<0.0005	0.0001	<0.0003
Fe-0.0025C	0.0025	-	-	-	-
Fe-0.18C	0.17	0.01	0.01	-	0.001
Fe-0.2C	0.2C	-	-	-	-
Fe-0.3C	0.3	-	-	-	-
Fe-0.5C	0.5	-	-	-	-

2.2.2 実験装置

時間分解・その場観察は SPring-8 の BL20XU と BL20B2 で行なった。実験装置図を Fig.2.2.1 に示す。Fig.2.2.1(a)に示すように、加熱炉内に設置した試料を透過した X 線を可視光変換型 X 線ビームモニタで検出し透過像を撮影した。透過像を撮影する検出器の前方に、フラットパネルもしくは可視光変換型 X 線ビームモニタを設置し、回折像も同時に撮影した。

Fig.2.2.1(b)はチャンバーを下ろした状態であり、実験はチャンバー内を真空状態にして行なった。Fig.2.2.1(c)はチャンバー内に設置した加熱炉である。加熱炉はグラファイトヒーターと BN により構成されている。グラファイトヒーターは PID 制御により出力を調整できるため、目的の速度で加熱・冷却を行なった。グラファイトヒーターは、加熱炉の上下方向に温度勾配を付けられる構造になっている。Pt-PtRh 熱電対を炉内に設置して温度を測定した。

試料セルの模式図を Fig.2.2.2 に示す。実験の目的に合わせて三種類のセルを用いた。外側から BN 板、 Al_2O_3 押さえ板(焼結 Al_2O_3)、サファイア(単結晶 Al_2O_3)の順番で、中心に Al_2O_3 スペーサー(焼結 Al_2O_3)と試料を固定する構造は、いずれのセルにも共通である。試料は Al_2O_3 スペーサー(焼結 Al_2O_3)内に設置してあ

る。この構造により、熔融状態の Fe 系合金を液膜状で保持できる。

Fig.2.2.2(a)は δ 相の凝固過程から、マッシュプ的変態までを単純に観察する実験で用いたセルである。BN 板の寸法は 25 mm x 50 mm x 3 mm で、中央部に 10 mm x 10 mm の窓が開いている。 Al_2O_3 押さえ板の寸法は $\phi 20$ mm x 1 mm で、中央部に 10 mm x 10 mm の窓が開いている。サファイアの寸法は $\phi 20$ mm x 0.15 mm である。 Al_2O_3 スペースの寸法は $\phi 20$ mm x 0.1 mm で、中央部に 10 mm x 10 mm の窓が開いており、この窓に 10 mm x 10 mm x 0.1 mm の試料を設置している。

Fig.2.2.2(b)は試料を凝固過程で変形させる実験で用いたセルである。BN 板、 Al_2O_3 押さえ板、サファイアの寸法は Fig.2.2.2(a)と同じである。 Al_2O_3 スペースの寸法は $\phi 20$ mm x 0.2 mm で、試料の下部に先端を尖らせた厚さ 0.2 mm の Al_2O_3 板を設置できる。 Al_2O_3 板の下端がロードセルと接続しており、試料の変形時に Al_2O_3 板に加わる荷重を測定できる。

Fig.2.2.2(c)は一方向凝固における δ/γ 変態を観察する実験で用いたセルである。Fig.2.2.2(a)、Fig.2.2.2(b)と比べて、縦長の試料を設置できる構造になっている。BN 板の寸法は 34 mm x 62 mm x 3 mm で、中央部に 8 mm x 25 mm の窓が開いている。 Al_2O_3 押さえ板の寸法は 18 mm x 35 mm x 1 mm で、中央部に 8 mm x 25

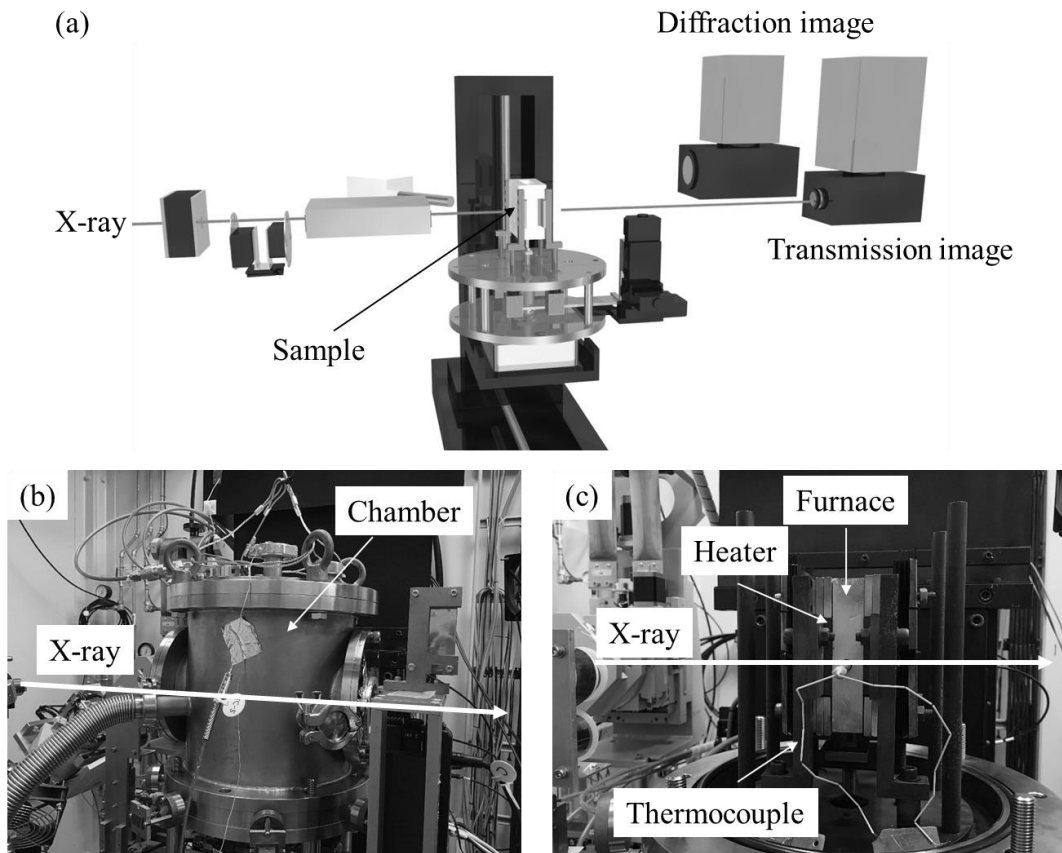


Fig.2.2.1 Setup of in-situ observation in this study. (a) Configuration of X-ray optics, (b) vacuum chamber with X-ray windows and (c) furnace in the vacuum chamber.

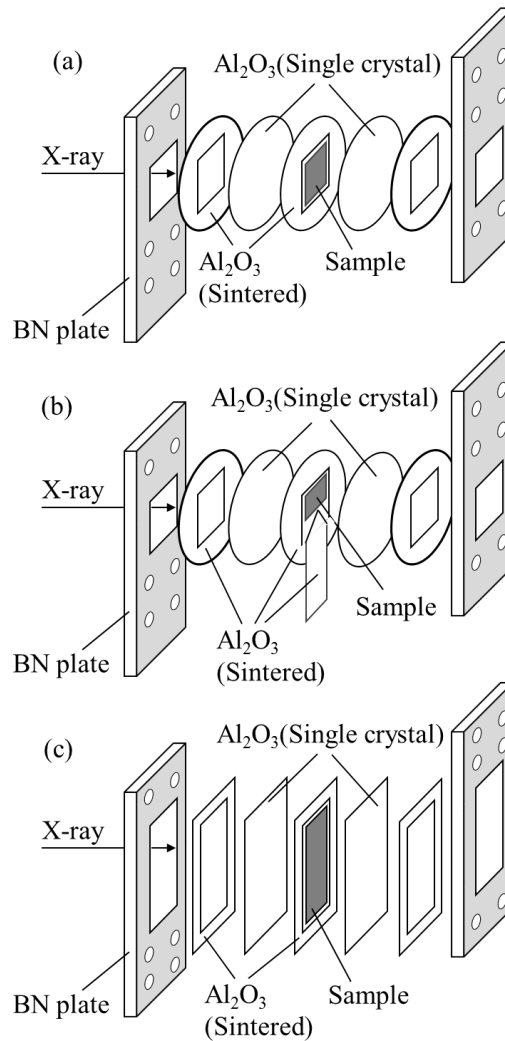


Fig.2.2.2 Schematic illustrations of specimen cell. (a) Conventional cell for observing solidification, (b) cell for deformation by inserting Al_2O_3 plate and (c) cell for unidirectional solidification.

mm の窓が開いている。サファイアの寸法は $18 \text{ mm} \times 35 \text{ mm} \times 0.15 \text{ mm}$ である。 Al_2O_3 スペーサーの寸法は $18 \text{ mm} \times 35 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ で、中央部に $8 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ の窓が開いており、この窓に $8 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ の試料を設置している。温度勾配が大きい炉(10^4 K/m)と縦長の試料を用いているため、デンドライトの成長距離を十分に確保でき一方向凝固が可能である。また、試料の長さを確保することで、一方向凝固の開始時に試料下部に γ 相を残すことが可能となっており、 γ 相の核生成がマッシブ的変態の開始を律速しない。

2.2.3 実験手順

単純に δ 相の凝固からマッシブ的変態を観察する実験の手順は以下の通りである。2.3-2.5、2.7 で示す観察はこの条件で行なった。

- (1)チャンバー内を 10^0 Pa のオーダーまで真空引きした。
- (2)室温から 1473 K までを 0.67 K/s、1473 K から 1873 K までを 0.33 K/s で試料を加熱した。
- (3)試料の低温側に δ 相を残した状態、もしくは試料をすべて熔融させて所定の過熱度に達した状態で加熱を停止した。
- (4)所定の冷却速度(0.03-1.67 K/s)で試料を冷却し、凝固過程およびマッシブ的変態を観察した。

この条件では、液相+ δ 相もしくは液相のみの状態から、試料の冷却を開始しているため、マッシブ的変態時に γ 相の核生成を必要とする。つまり、核生成支配の領域でのマッシブ的変態であり、連続 casting においては鋳片の表層部(初期凝固部)における δ/γ 変態に相当する実験条件である。

凝固過程での試料の変形過程を観察する実験の手順は以下の通りである。2.6 で示す観察はこの条件で行なった。

- (1)チャンバー内を 10^0 Pa のオーダーまで真空引きした。
- (2)室温から 1473 K までを 0.67 K/s、1473 K から 1873 K までを 0.33 K/s で試料を加熱した。
- (3)試料の低温側に δ 相を残した状態で加熱を停止した。
- (4)所定の冷却速度(0.33-0.83 K/s)で試料を冷却し、所定の温度(包晶温度からの過冷度)で冷却を停止した。
- (5)温度保持している試料の下部から、先端を尖らせた Al_2O_3 板を所定の速度(5-2000 $\mu\text{m/s}$)で挿入して変形させ、マッシブ的変態が誘起されるかを観察した。
- (6)誘起されなければ冷却を再開して所定の温度まで冷却した。
- (7)再度、 Al_2O_3 板を挿入してマッシブ的変態が誘起されるかを観察した。マッシブ的変態が起こるまで(5)-(6)を繰り返した。

一方向凝固における δ/γ 変態を観察する実験の手順は以下の通りである。2.8 で示す観察はこの条件で行なった。

- (1)チャンバー内を 10^0 Pa のオーダーまで真空引きした。
- (2)室温から 1473 K までを 0.67 K/s、1473 K から 1873 K までを 0.33 K/s で試料を加熱した。
- (3)試料の低温側に γ 相を残した状態で加熱を停止した。
- (4)所定の速度(1-100 $\mu\text{m/s}$)で試料を引き下げ、凝固過程および δ/γ 変態を観察した。

この条件では、試料上部から液相、 δ 相、 γ 相が存在している。低温側に γ 相が存在する状態から試料の引き下げを開始しているため、 δ/γ 変態時に γ 相の核生成を必要としない。そのため、連続 casting での内部(定常凝固部)における δ/γ 変態に相当する実験条件である。

2.2.2 で述べたように、厚さ 0.1 mm の試料を両側から拘束する構造の試料セルを用いているため、熱電対を試料に直接接触させることができず、実験中は試料セルの横に設置した熱電対により温度を測定している。そこで、2.8 以外の実験では試料の温度を決める基準が必要となる。試料に δ 相を残した状態で冷却を開始した実験(2.3、2.4、2.6、2.7)では、 δ デンドライトの先端が観察領域の中心に達した段階を液相線温度とし、冷却速度と撮影時間から試料の温度を求めた。試料をすべて溶融させた状態で冷却を開始した実験(2.5)では、加熱中に試料がすべて溶融した温度を液相線温度とし、冷却速度と撮影時間から試料の温度を求めた。

透過像の撮影に用いたカメラは、BL20XU では FASTCAM SA2(高速 CCD カメラ)と ORCA-Flash4.0(C-MOS カメラ)、BL20B2 では SATICON(直接変換型)と ORCA-Flash4.0(C-MOS カメラ)である。回折像の撮影には、BL20XU と BL20B2 のいずれも Flat panel と ORCA-Flash4.0(C-MOS カメラ)を用いた。透過像と回折像のピクセルサイズと観察領域を Table2.2.2 に示す。

Table2.2.2 Pixel size and observation area of transmission image and diffraction image.

Detector	Pixel size (μm)	Observation area (mm)
Transmission image		
FASTCAM SA2	5 x 5	5 x 5
ORCA-Flash4.0	6.45 x 6.45	6 x 4
SATICON	4 x 4	4 x 4
ORCA-Flash4.0	2.5 x 2.5	6 x 6
Diffraction image		
Flat panel	50 x 50	112 x 118
ORCA-Flash4.0	1.45 x 1.45	3 x 3

X 線のエネルギーは 21-37 keV とした。X 線のエネルギーが大きくなれば透過 X 線強度が大きくなるが、透過像における液相と固相のコントラストが不明瞭になる。そこで、実験の目的に合わせて X 線のエネルギーを選択した。

厚さが 0.1 mm の薄膜試料で透過像のみを撮影する実験(2.3、2.4、2.6)では 21 keV とした。X 線のエネルギーを大きくすると波長は小さくなり、回折角も小さくなるためカメラで検出できる δ 相と γ 相の結晶面の種類が増える。透過像と同時に回折像を撮影する実験(2.5 と 2.8)では 21 keV もしくは 28 keV とした。Fe は X 線を吸収しやすいため、21 keV のエネルギーで厚さ 1 mm のバルク試料に X 線を入射させてもほとんど吸収されてしまい、透過像の観察ができない。X 線

を透過させるためには、X 線のエネルギーを上げる必要があり、バルク試料を観察する実験(2.7)では、BL20XU と BL20B2 で用いることができる最大のエネルギーである 37 keV とした。

2.3 Fe-C-Mn-Si 四元系薄膜試料におけるマッシブ的変態の特徴

2.3.1 マッシブ的変態の選択

(a) Fe-0.0025C-0.6Mn-0.3Si におけるマッシブ的変態

Fe-0.0025C-0.6Mn-0.3Si における、 δ デンドライトの成長からマッシブ的変態後の γ 相粗大化までの透過像を Fig.2.3.1 に示す。Fig.2.3.1(a)は冷却開始前の液相である。Fig.2.3.1(a)の撮影から 10 s 後に 0.83 K/s で冷却を開始した。Fig.2.3.1(b)に示すように、液相線温度近傍で δ デンドライトが成長した。

Fig.2.3.1(c)は平衡状態で γ 相の核生成が許される温度における δ 相である。 δ 相から γ 相への固相変態は起こらず、Fig.2.3.1(d)に示すように平衡状態図上の γ 単相領域である 1628 K まで δ 相が過冷した。

Fig.2.3.1(e)はマッシブ的変態により生成した γ 相である。マッシブ的変態時に、X 線の回折により生じる透過 X 線強度の低下した黒い領域が多数観察された。Fig.2.3.1(f)はマッシブ的変態から 30 s 後の γ 相である。マッシブ的変態直後に γ 相が急激に粗大化し、30 s 後には粗大化がほぼ完了した。

(b) Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si におけるマッシブ的変態

Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si における、 δ デンドライトの成長からマッシブ的変態後の γ 相粗大化までの透過像を Fig.2.3.2 に示す。Fig.2.3.2(a)を撮影してから、10 s 後に 0.17 K/s で冷却を開始した。Fig.2.3.2(b)は液相線温度近傍を成長する δ デンドライトである。

Fig.2.3.2(c)は包晶温度における δ 相であるが、包晶反応は起こらなかった。 γ 相が核生成せず、Fig.2.3.2(d)に示すように平衡状態図上の γ 単相領域である 1536 K まで δ 相が過冷した。

Fig.2.3.2(e)に示すように、マッシブ的変態により γ 相が生成した。このとき、サファイアのディフラクションが変化しており、マッシブ的変態時に試料形状が変化し、サファイアの位置も変化したことを示している。Fig.2.3.2(f)に示すように、マッシブ的変態から 20 s 後には急激な γ 相の粗大化がほぼ完了した。

(c) Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si におけるマッシブ的変態

Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si における、 δ デンドライトの成長からマッシブ的変態後の γ 相粗大化までの透過像を Fig.2.3.3 に示す。Fig.2.3.3(a)は冷却開始前の液相である。Fig.2.3.3(a)の撮影から 10 s 後に 0.17 K/s で冷却を開始し、Fig.2.3.3(b)に示すように δ デンドライトが液相線温度近傍を成長した。

Fig.2.3.3(c)は包晶温度における δ 相であり、包晶反応が起こらずに δ 相の凝固

が継続した。Fig.2.3.3(d)に示すように、平衡状態図上の γ 単相領域である1703 Kまで δ 相が過冷した。 δ 相の凝固は完了しておらず、液相+ δ 相の共存状態であった。

Fig.2.3.3(e)に示すように、液相+ δ 相の共存状態でマッシブ的変態が起こった。マッシブ的変態時に、 δ デンドライトの樹間に残留していた液相が γ 相で凝固し、白い領域が増加した。Fig.2.3.3(f)に示すように、マッシブ的変態から40 s後には、残留液相が γ 相で凝固し終わり、 γ 相の粗大化もほとんど観察されなくなった。

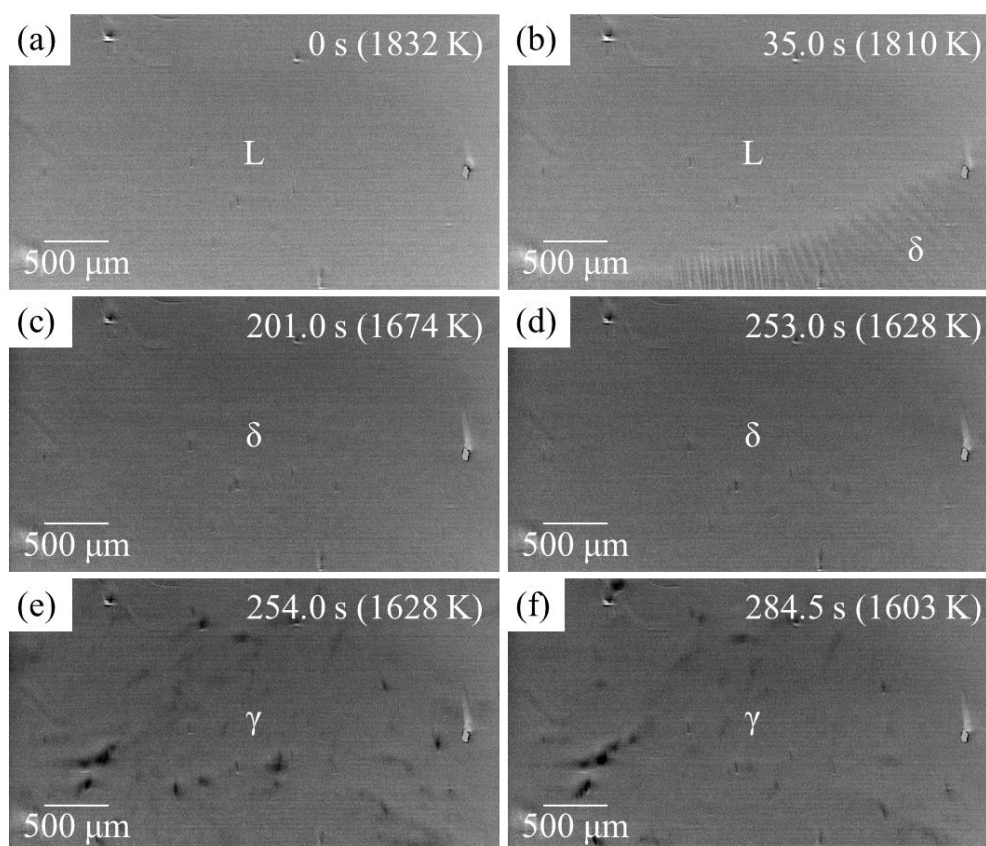


Fig.2.3.1 Transmission images of the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.0025C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.83 K/s. (a) Liquid phase before cooling at 1832 K, (b) growth of δ dendrites in liquid phase at liquidus temperature (1810 K), (c) δ phase at solubility line (1674 K), (d) undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1628 K, (e) γ phase right after the massive-like transformation at 1628 K and (f) coarsened γ phase after the massive-like transformation at 1603 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 4.0 μ m x 4.0 μ m, frame rate: 2 fps, X-ray energy: 21 keV].

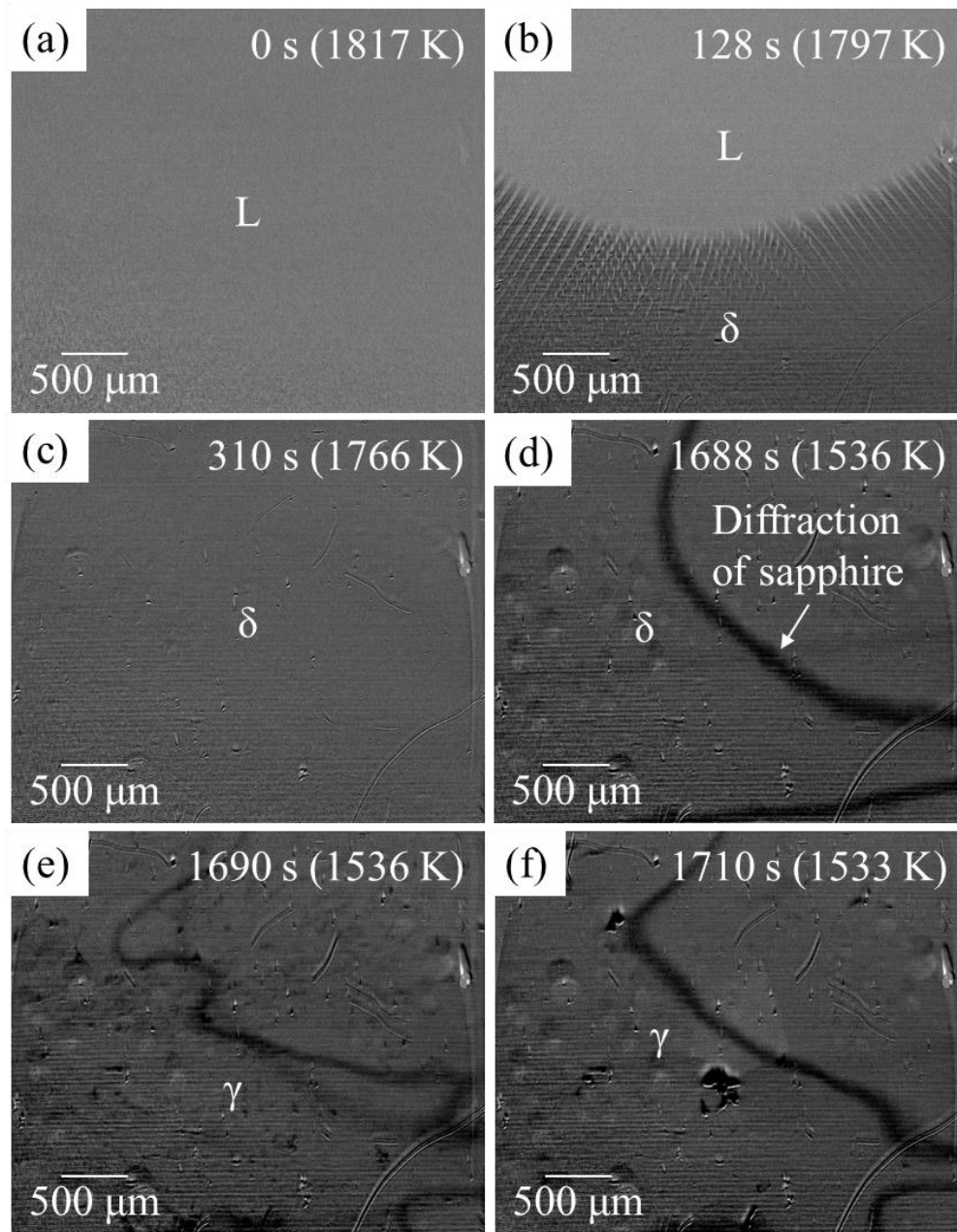


Fig.2.3.2 Transmission images of the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.17 K/s. (a) Liquid phase before cooling at 1817 K, (b) growth of δ dendrites in liquid phase at liquidus temperature (1797 K), (c) δ phase at the peritectic temperature (1766 K), (d) undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1536 K, (e) γ phase right after the massive-like transformation at 1536 K and (f) coarsened γ phase after the massive-like transformation at 1533 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 4.0 μ m x 4.0 μ m, frame rate: 0.5 fps, X-ray energy: 21 keV].

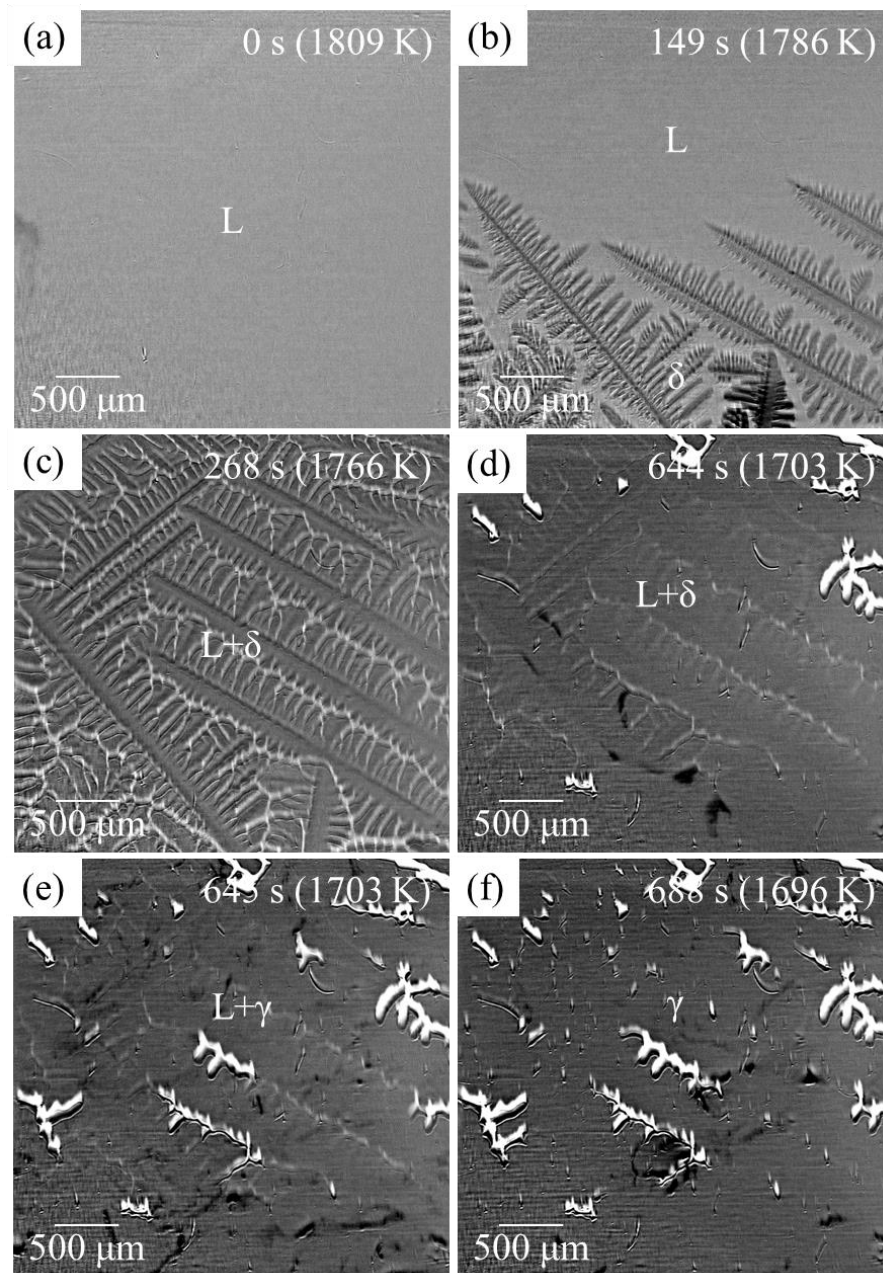


Fig.2.3.3 Transmission images of the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.17 K/s. (a) Liquid phase before cooling at 1809 K, (b) growth of δ dendrites in liquid phase at liquidus temperature (1786 K), (c) δ phase at the peritectic temperature (1766 K), (d) L + δ state right before the massive-like transformation at 1703 K, (e) γ phase right after the massive-like transformation at 1703 K and (f) coarsened γ phase after the massive-like transformation at 1696 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 4.0 μm x 4.0 μm, frame rate: 1 fps, X-ray energy: 21 keV].

(d) Fe-C-Mn-Si 四元系におけるマッシブ的変態の特徴

0、0.0025、0.05、0.11、0.18、0.3、0.45mass%のいずれの C 濃度でも、冷却速度(0.17-0.83 K/s)に依らずマッシブ的変態が観察された。C 濃度が 0.18mass%以下の組成では、 δ 相での凝固が完了した後にマッシブ的変態が起こったが、0.3mass%と 0.45mass%では液相と δ 相の共存状態で、マッシブ的変態が起こる場合もあった。残留液相はマッシブ的変態の選択に影響を与えなかった。

いずれの C 濃度でもマッシブ的変態時に、回折による透過 X 線強度の低下した黒い領域が観察され、その領域の移動や消滅が観察された。黒い領域の移動や消滅は γ 相の粗大化により生じており、マッシブ的変態から数 10 s の間に粗大化していることを示唆している。

2.3.2 γ 相の核生成温度

(a) γ 相の核生成温度

Fe-C-0.6Mn-0.3Si(0-0.45mass%C)における γ 相の核生成温度を、Fe-C 二元系平衡状態図上でプロットした結果を Fig.2.3.4 に示す。いずれの C 濃度においても、同一試料で核生成温度は 100 K 程度ばらついていて、C 濃度が 0.45mass%での一

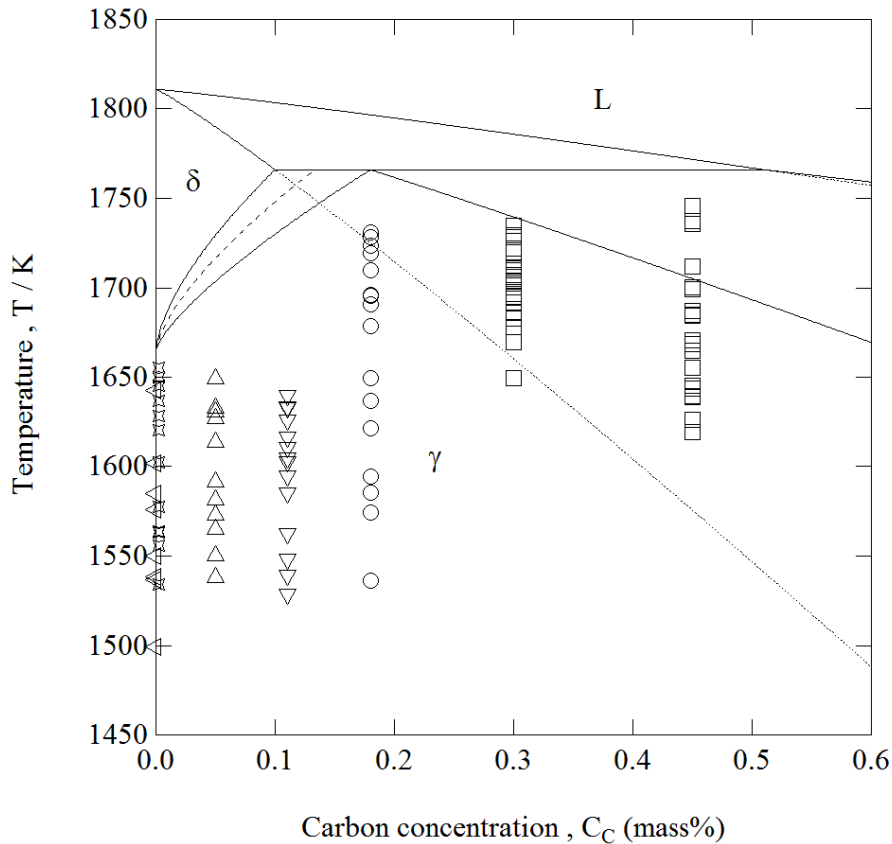


Fig.2.3.4 Nucleation temperature of γ phase in the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase.

部の結果を除き、すべての実験において δ 相が γ 単相領域まで過冷して、マッシブ的変態が起こった。

また、C 濃度が 0.18mass% 以下の組成では、包晶温度以下に外挿した δ 相の固相線温度以下でマッシブ的変態が起こっており、マッシブ的変態時に残留液相が観察されなかった結果と一致していた。さらに、 δ 相と γ 相の T_0 温度は C 濃度の増加とともに上昇するため、マッシブ的変態は常に δ 相と γ 相の T_0 温度以下で起こっていた。

Fe-C-Mn-Si 四元系における γ 相の核生成温度を Fe-C 二元系平衡状態図上にプロットしたが、Mn は γ 相の安定化元素、Si は δ 相の安定化元素であるため、Fe-C 二元系と Fe-C-Mn-Si 四元系では液相線温度や包晶温度が異なる。Fe-C-Mn-Si 四元系での温度を基準にした場合と、Fe-C 二元系での温度を基準した場合とでは、 γ 相の核生成温度が異なる可能性がある。そこで、Fe-C-Mn 三元系の Mn 濃度を 0.6mass% に固定した Fe-C-Mn 擬二元系平衡状態図および、Fe-C-Si 三元系

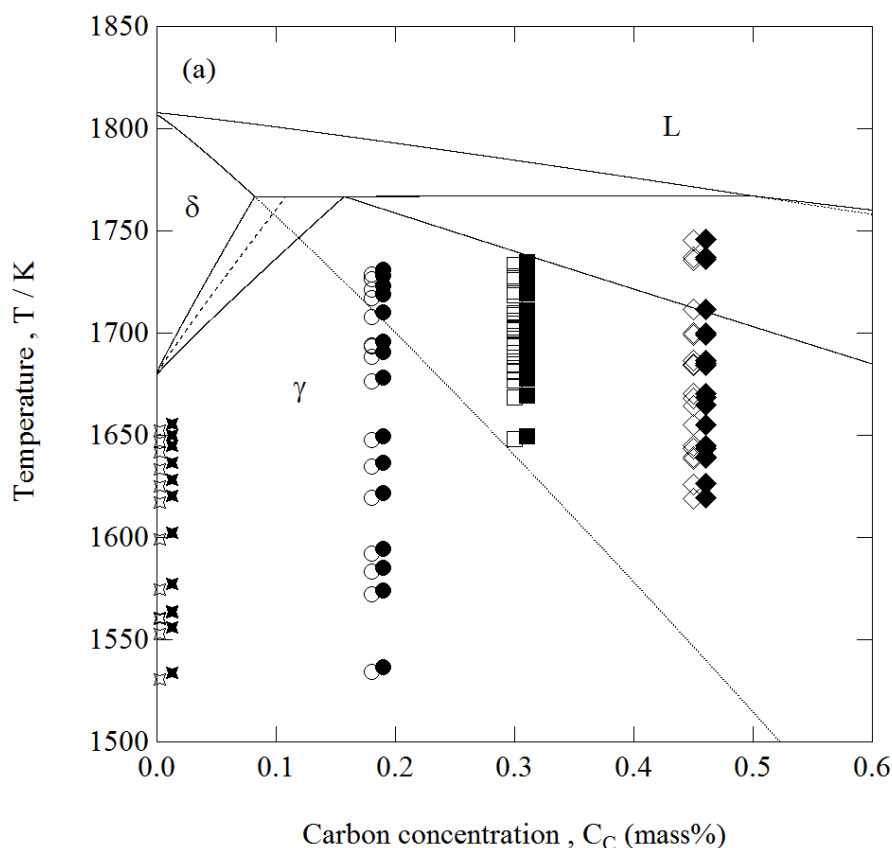


Fig.2.3.5 Nucleation temperature of γ phase in the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase. (a) Calculated pseudo-binary phase diagram of Fe-C-Mn ternary system at 0.6mass% Mn. Circles and triangles correspond to nucleation temperatures in the Fe-C-Mn system and the Fe-C system, respectively. (Continued)

の Si 濃度を 0.3mass% に固定した Fe-C-Si 擬二元系平衡状態図における温度を基準に、 γ 相の核生成温度を求めた。状態図は熱力学データベース TCFE5[1]と Thermo-Calc[2]を用いて計算した。

Fig.2.3.5(a)は Fe-C-Mn 擬二元系平衡状態図上、Fig.2.3.5(b)は Fe-C-Si 擬二元系平衡状態図上で、 γ 相の核生成温度をプロットした結果である。Fe-C 二元系での温度を基準にした温度を、右にずらしてプロットしてある。Fig.2.3.5(a)において、Fe-C-Mn 擬二元系と Fe-C 二元系で、 γ 相の核生成温度に違いは見られなかった。Fig.2.3.5(b)においても同様に、 γ 相の核生成温度に違いは見られなかった。

0.6mass%Mn と 0.3mass%Si は液相、 δ 相、 γ 相の平衡関係をほとんど変化させず、 γ 相の核生成温度に対する影響は小さい。そのため、本論文では Fe-C 二元系での温度を基準とする。

(b) γ 相の核生成過冷度の冷却速度依存性

冷却速度と過冷度の関係を Fig.2.3.6 に示す。C 濃度が 0-0.05mass% では平衡状

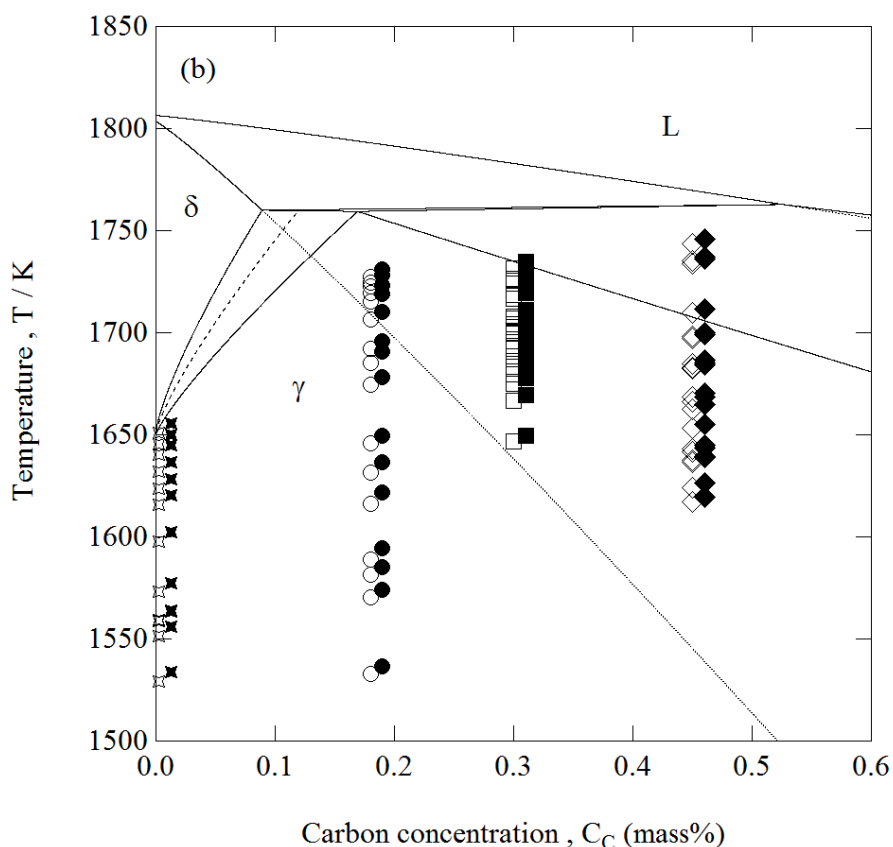


Fig.2.3.5 Nucleation temperature of γ phase in the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase. (b) Calculated pseudo-binary phase diagram of Fe-C-Si ternary system at 0.3mass% Si. Circles and triangles correspond to nucleation temperatures in the Fe-C-Si system and the Fe-C system, respectively.

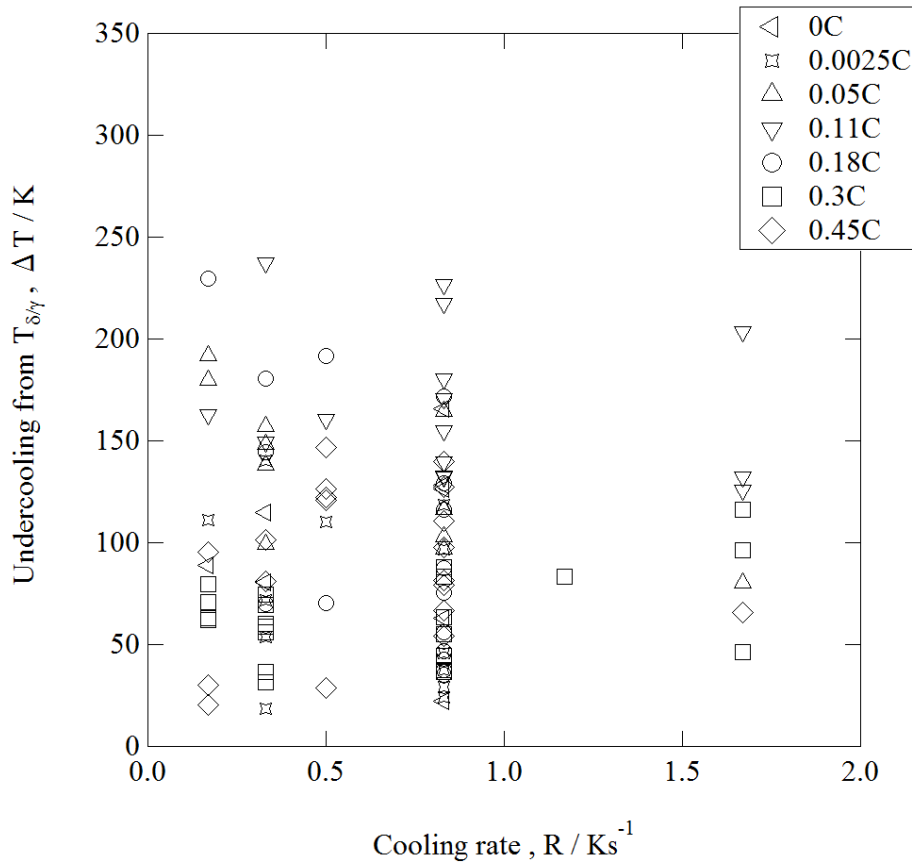


Fig.2.3.6 Relationship between nucleation undercooling of γ phase and cooling rate in the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase. Undercooling is defined as temperature drop from solubility line at 0, 0.0025 and 0.05mass% C. Undercooling is defined as temperature drop from the peritectic temperature at 0.11, 0.18, 0.3 and 0.45mass% C.

態で γ 相の核生成が許される温度、0.11-0.45mass%では包晶温度を過冷度の基準とした。いずれの C 濃度においても、同一の冷却速度で 100 K 程度ばらついており、過冷度の冷却速度依存性は見られなかった。

(c) γ 相の核生成温度の特徴

γ 相の核生成温度は、同一の試料でも 100 K 程度ばらついていた。すべての C 濃度において、 δ 相が T_0 温度以下まで過冷し、マッシブ的変態が起こっていた。過冷度に冷却速度依存性は見られなかった。

Mizukami らが初期凝固部における核生成の過冷度を支配するのは冷却速度であり、冷却速度と過冷度は比例関係にあると報告している[3,4]。一般的に、冷却速度と過冷度の間には正の相関が見られる。

マッシブ的変態においては、試料中で γ 相の核生成サイトになる介在物の存在や核生成能が、冷却速度に依らずばらついていた可能性がある。 γ 相の核生成が核生成サイトのばらつきに依存していて、冷却速度が過冷度の支配因子にな

らなかった可能性がある。

2.3.3 δ/γ 界面形状

δ 相と γ 相の密度差は約1%であり、二つの相の吸収コントラスト差は小さい。そのため、吸収コントラストにより δ/γ 界面を判別することはできない。一方、マッシブ的変態後の γ 相中には X 線の回折により生じる黒い領域が多数観察されるため、この黒い領域を追跡することで δ/γ 界面の移動を検出することが可能であった。ただし、黒い領域は X 線が回折した箇所を観察されるため、 δ/γ 界面の一部を検出していることになる。検出された δ/γ 界面の前方に γ 相が存在している可能性は否定できないが、 δ/γ 界面の移動およびその形状を観察することは可能であった。

(a) Fe-0.0025C-0.6Mn-0.3Si における δ/γ 界面形状

Fe-0.0025C-0.6Mn-0.3Si でのマッシブ的変態における δ/γ 界面を Fig.2.3.7 に示す。Fig.2.3.7(a)は 1645 K まで過冷したマッシブ的変態直前の δ 相である。

Fig.2.3.7(b)は 0.028 s の透過像上に、0.020 s から 0.032 s の間の δ/γ 界面をそれぞれ実線と破線で示した結果である。 δ/γ 界面は高温側の上部から低温側の下部

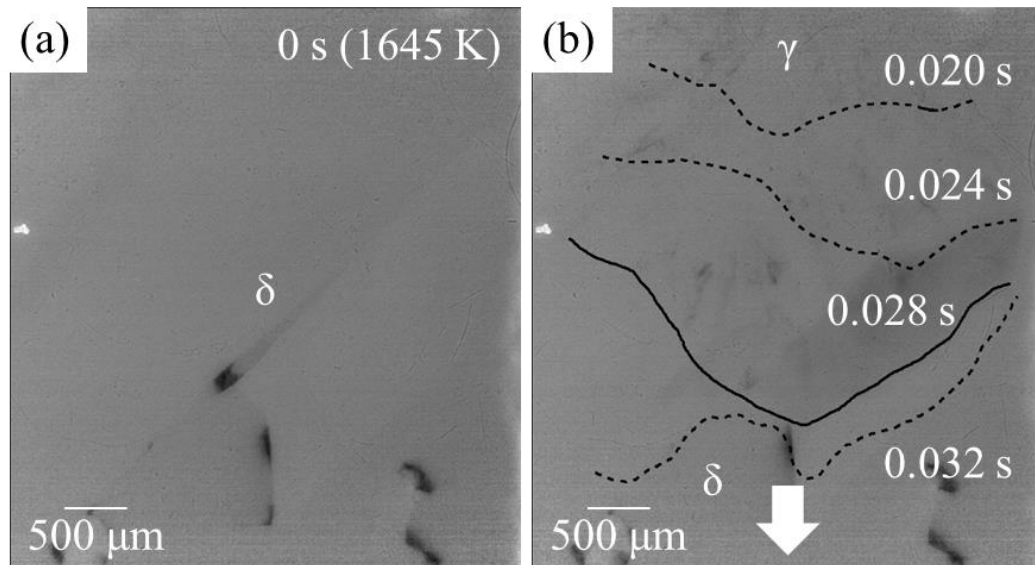


Fig.2.3.7 Morphology of δ/γ interface during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.0025C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.83 K/s. (a) Undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1645 K (29 K below the solubility line at 0.0025mass%C) and (b) advancing δ/γ interface for 0.020 – 0.032 s (every 0.004 s). Average velocity of δ/γ interface was 230 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 5.0 μm x 5.0 μm , frame rate: 250 fps, X-ray energy: 21 keV].

に向かって移動しており、 γ 相の成長方向は温度勾配にしたがっていなかった。0.020 s では観察領域の中央部が凸である一方で、0.024 s では右側が凸であるため、 δ/γ 界面の移動とともに 0.004 s の間隔で凹凸の形状が変動していた。凹凸の波長は 1-2 mm 程度で変動していた。つまり、 δ/γ 界面は時間・空間で形状が変動していることになり、 γ 相の成長は非定常であった。

δ/γ 界面は時間・空間で形状が変動するため、 δ/γ 界面の局所的移動速度と δ/γ 界面の平均移動速度を定義した。前者は数 μm から数 10 μm のスケールでの局所的な移動速度であり、後者は δ/γ 界面の局所的な変動を平均化した mm スケールでの移動速度である。平均移動速度は、観察領域を界面が通過する距離とそれに要した時間から、三ヶ所程度で速度を測定し、それらの平均値とした。例えば、Fig.2.3.7 における平均移動速度は 230 mm/s であった。局所的移動速度は他の C 濃度での結果も含めて、2.3.4 で述べる。

(b) Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si における δ/γ 界面形状

Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si でのマッシブ的変態における δ/γ 界面を Fig.2.3.8 に示す。透過像中の右上の白い箇所は、試料が溶融した際に空いた穴である。Fig.2.3.8(a) は 1686 K まで過冷したマッシブ的変態直前の δ 相である。 δ 相で凝固が完了しており、 δ 単相であった。

Fig.2.3.8(b) は 0.016 s の透過像上に、0.008 s から 0.028 s の間の δ/γ 界面をそれぞれ実線・破線で示した結果である。 δ/γ 界面は右から左へ向かって、平均移動

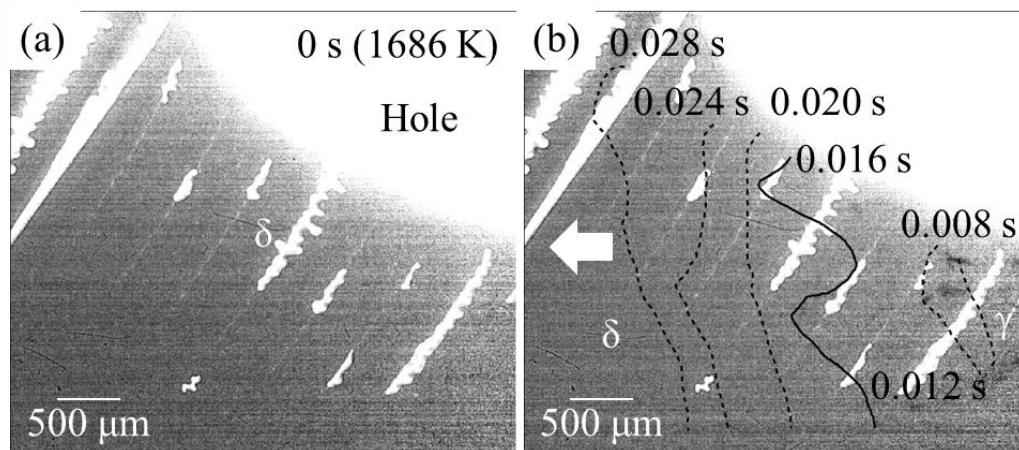


Fig.2.3.8 Morphology of δ/γ interface during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.17 K/s. (a) Undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1686 K (80 K below the peritectic temperature) and (b) advancing δ/γ interface for 0.008 – 0.028 s (every 0.004 s). Average velocity of δ/γ interface was 150 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 5.0 μm x 5.0 μm , frame rate: 250 fps, X-ray energy: 21 keV].

速度 150 mm/s で移動しており、 γ 相の成長方向は温度勾配にしたがっていなかった。

δ/γ 界面には凹凸が形成しており、 δ/γ 界面の移動とともに凹凸の波長は 1-2 mm 程度で変動していた。Fe-0.0025C-0.6Mn-0.3Si と同様に δ/γ 界面は ms のオーダーで時間・空間で形状が変動していた。

Fig.2.3.8 での過冷度 80 K よりも小さい過冷度 37 K で起こったマッシブ的変態における δ/γ 界面を Fig.2.3.9 に示す。Fig.2.3.9(a)は 1729 K まで過冷したマッシブ的変態直前の δ 相である。 δ 相での凝固が完了しておらず、液相+ δ 相の共存状態であった。

Fig.2.3.9(b)は 0.028 s の透過上に、0.020 s から 0.037 s の間の δ/γ 界面をそれぞれ実線・破線で示した結果である。 δ/γ 界面は下から上へ向かって平均移動速度 95 mm/s で移動していた。Fig.2.3.8 と同様に、 δ/γ 界面の移動とともに、ms のオーダーで凹凸が 0.5-2 mm 程度で変動していた。

Fig.2.3.8 での δ/γ 界面の平均移動速度 150 mm/s よりも小さい平均移動速度 100 mm/s であったマッシブ的変態における δ/γ 界面を Fig.2.3.10 に示す。透過像中の右上の白い箇所は、試料が溶融した際に空いた穴である。Fig.2.3.10(a)は 1703 K まで過冷したマッシブ的変態直前の δ 相である。 δ 相で凝固が完了しており、 δ 単相であった。

Fig.2.3.10(b)は 0.024 s の透過上に、0.020 s から 0.032 s の間の δ/γ 界面をそれ

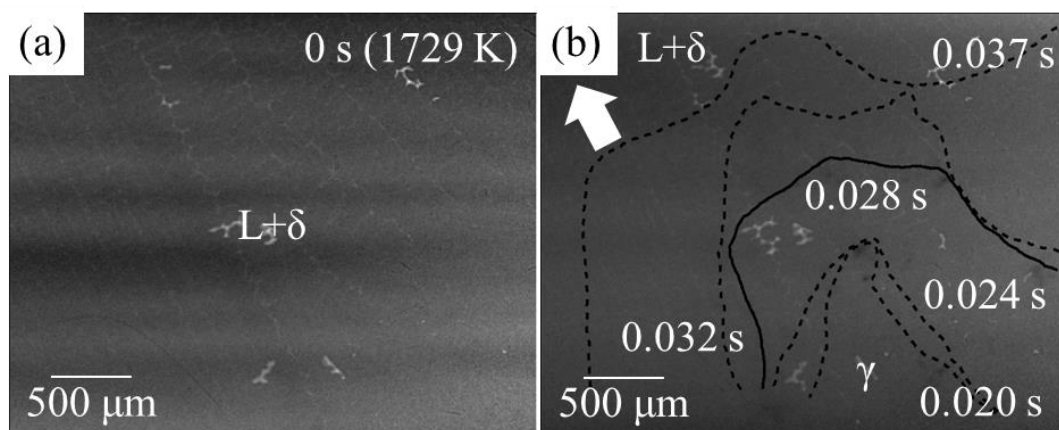


Fig.2.3.9 Morphology of δ/γ interface during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.83 K/s. (a) L + δ state right before the massive-like transformation at 1729 K (37 K below the peritectic temperature) and (b) advancing δ/γ interface for 0.020 – 0.037 s (every 0.004 s). Average velocity of δ/γ interface was 95 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 5.0 μm x 5.0 μm , frame rate: 246 fps, X-ray energy: 21 keV].

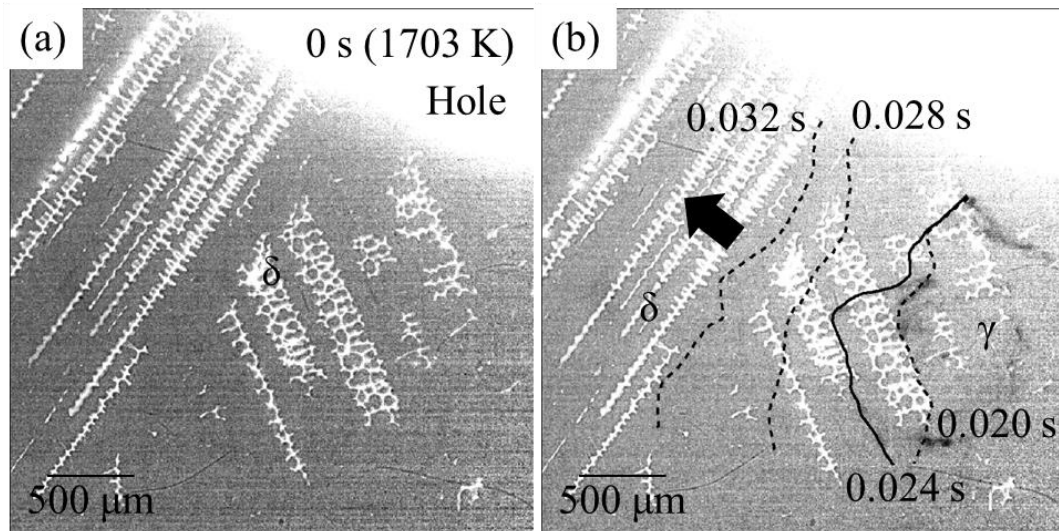


Fig.2.3.10 Morphology of δ/γ interface during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.83 K/s. (a) Undercooled δ phase right before massive-like transformation at 1703 K (63 K below the peritectic temperature) and (b) advancing δ/γ interface for 0.020 – 0.032 s (every 0.004 s). Average velocity of δ/γ interface was 100 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 5.0 μ m x 5.0 μ m, frame rate: 250 fps, X-ray energy: 21 keV].

ぞれ実線・破線で示した結果である。 δ/γ 界面は右から左へ向かって移動しており、 δ/γ 界面の移動とともに ms のオーダーで凹凸が 0.5-1 mm 程度で変動していた。

(c) δ/γ 界面形状の特徴

マッシブ的変態では、 γ 相の核生成が変態の開始を決めるため、 δ/γ 界面の移動の方向は γ 相の核生成の位置により決まる。試料内において低温側の方が過冷度は大きいため、核生成の駆動力は大きい。しかし、いずれの C 濃度においても、マッシブ的変態を開始させる γ 相の核生成は、必ずしも過冷度が最大の領域で起こっていなかった。結果として、 δ/γ 界面の移動の方向は温度勾配にしたがっていなかった。

いずれの C 濃度においても、過冷度や δ/γ 界面の平均移動速度に依らず、 δ/γ 界面には凹凸が形成しており、 δ/γ 界面の移動とともに ms のオーダーで形状が変動していた。つまり、核生成支配の領域においては、 γ 相の成長は非定常である。

2.3.4 δ/γ 界面の局所的移動速度

δ/γ 界面形状の時間・空間での変動を定量化するために、局所的移動速度を測

定した。 δ/γ 界面上のすべての成長点が、それぞれの速度で放射状に成長すると仮定し、2つのフレームの δ/γ 界面を最短距離でつなぎ、その移動距離をフレーム間の時間で割り、局所的移動速度とした。矢印が局所的移動速度のベクトルであり、局所的移動速度のベクトルの分布から δ/γ 界面の局所的な成長を評価できる。

(a) Fe-0.0025C-0.6Mn-0.3Si における δ/γ 界面の局所的移動速度

Fig.2.3.7 に示した δ/γ 界面の局所的な移動を Fig.2.3.11 に示す。局所的移動速度のベクトルは、特定の成長点から放射状に伸びており、0.004 s の時間分解能でも放射状の成長を繰り返していた。 δ/γ 界面上の成長の起点は 0.004 s ごとに変化しており、成長の起点になっていない領域が多く存在していた。

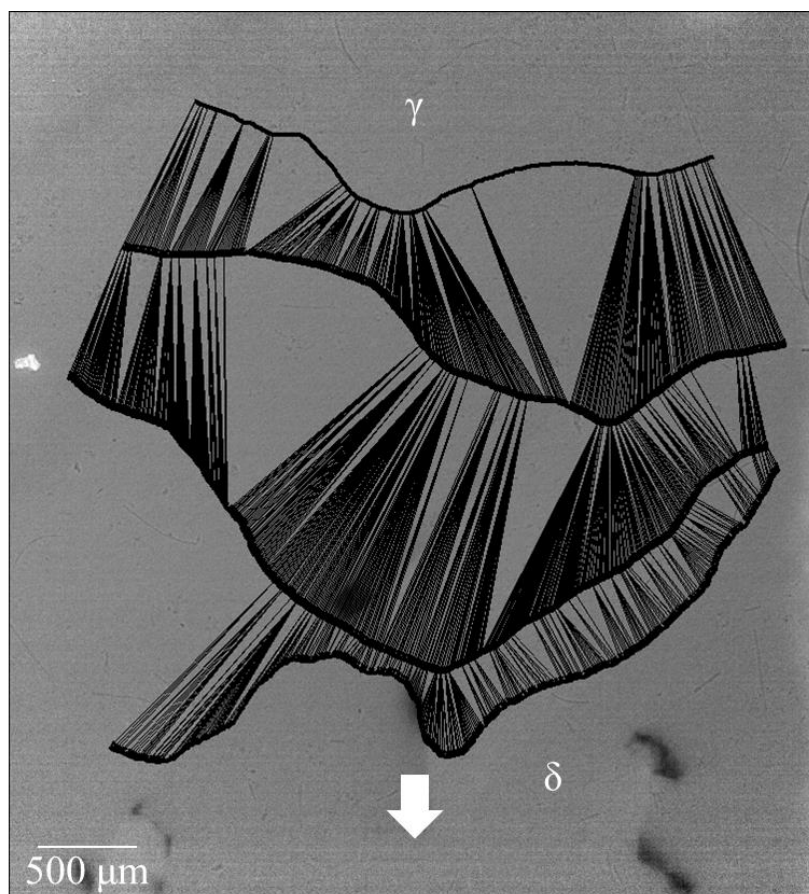


Fig.2.3.11 Local velocity from Fig.2.3.7 which of δ/γ interface during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.0025C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.83 K/s. Nucleation undercooling of γ phase from solubility line was 29 K. Interval between frames is 0.004 s. The arrows indicated the shortest distance between the interfaces. Average velocity of δ/γ interface was 230 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 5.0 μm x 5.0 μm , frame rate: 250 fps, X-ray energy: 21 keV].

Fig.2.3.11 に示した δ/γ 界面の局所的移動速度の分布を Fig.2.3.12 に示す。破線は δ/γ 界面の平均移動速度(230 mm/s)である。局所的移動速度は 20-370 mm/s の範囲にあり、正規分布など特定の分布は見られず、ばらついていて、最小値と最大値には 10 倍程度の差があった。

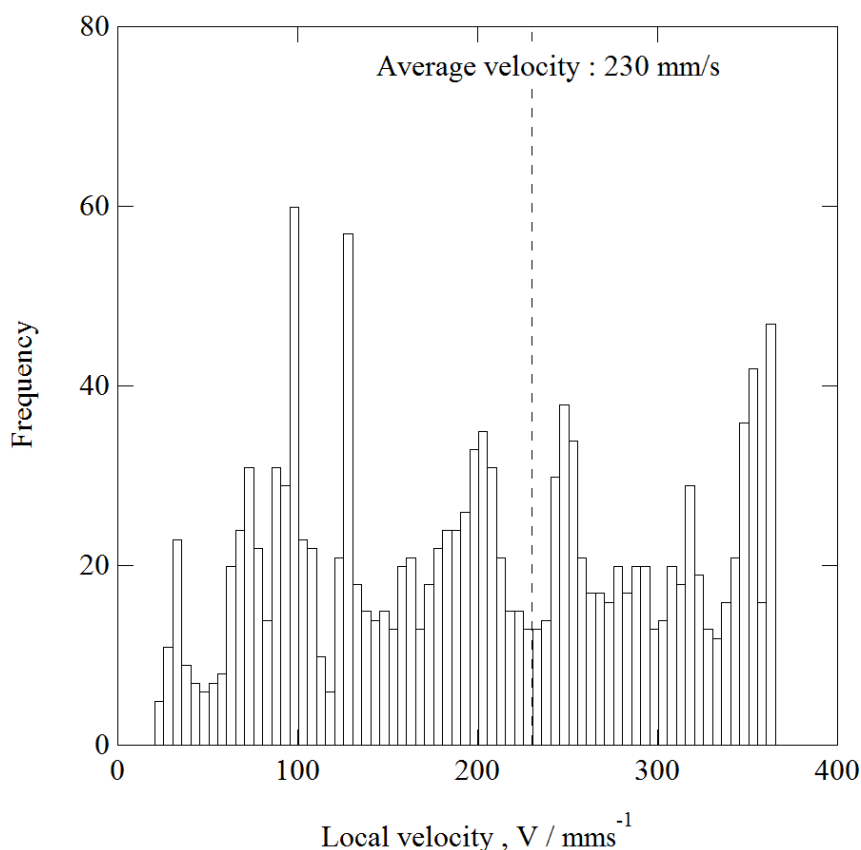


Fig.2.3.12 Distribution of the local velocity from Fig.2.3.11 which of δ/γ interface during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.0025C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.83 K/s. Nucleation undercooling of γ phase from solubility line was 29 K. Broken line indicates the average velocity of δ/γ interface.

(b) Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si における δ/γ 界面の局所的移動速度

Fig.2.3.8 に示した δ/γ 界面の局所的な移動を Fig.2.3.13 に示す。Fe-0.0025C-0.6Mn-0.3Si と同様に、局所的移動速度のベクトルは特定の成長点から放射状に伸びており、0.004 s の時間分解能で成長の起点を変化させながら、放射状の成長を繰り返していた。

Fig.2.3.13 に示した δ/γ 界面の局所的移動速度の分布を Fig.2.3.14 に示す。局所的移動速度は、破線で示した δ/γ 界面の平均移動速度(150 mm/s)を挟んで 20-370 mm/s の範囲でばらついていて、局所的移動速度には正規分布など特定の分布は見られず、最小値と最大値には 10 倍程度の差があった。

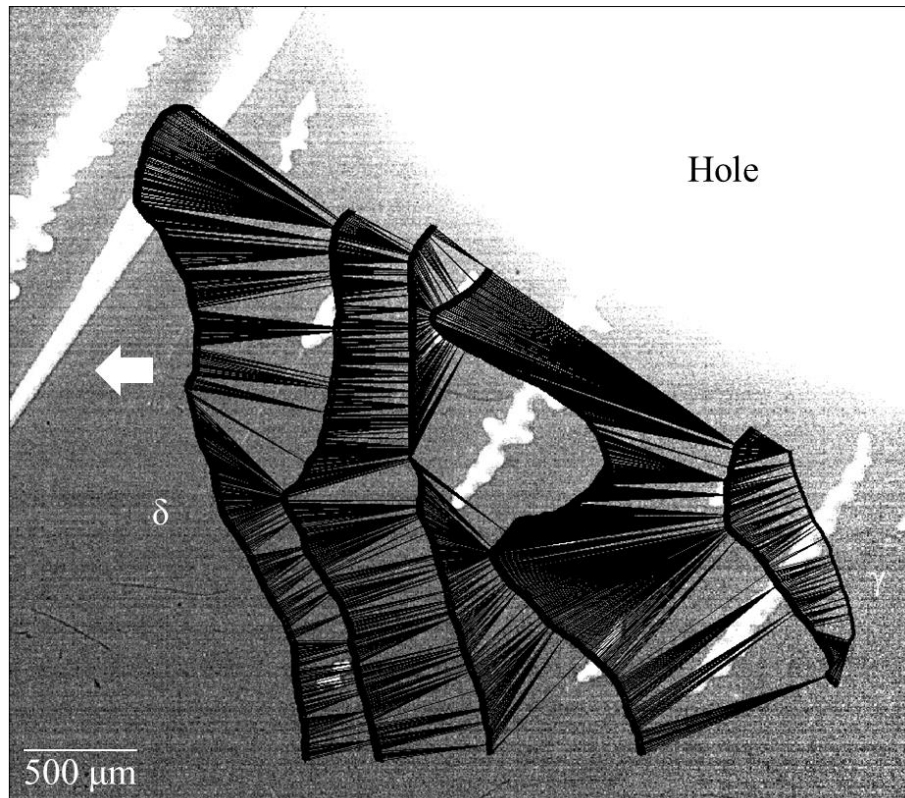


Fig.2.3.13 Local velocity from Fig.2.3.8 which of δ/γ interface during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.17 K/s. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 80 K. Interval between frames is 0.004 s. The arrows indicated the shortest distance between the interfaces. Average velocity of δ/γ interface was 150 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 5.0 μm x 5.0 μm , frame rate: 250 fps, X-ray energy: 21 keV].

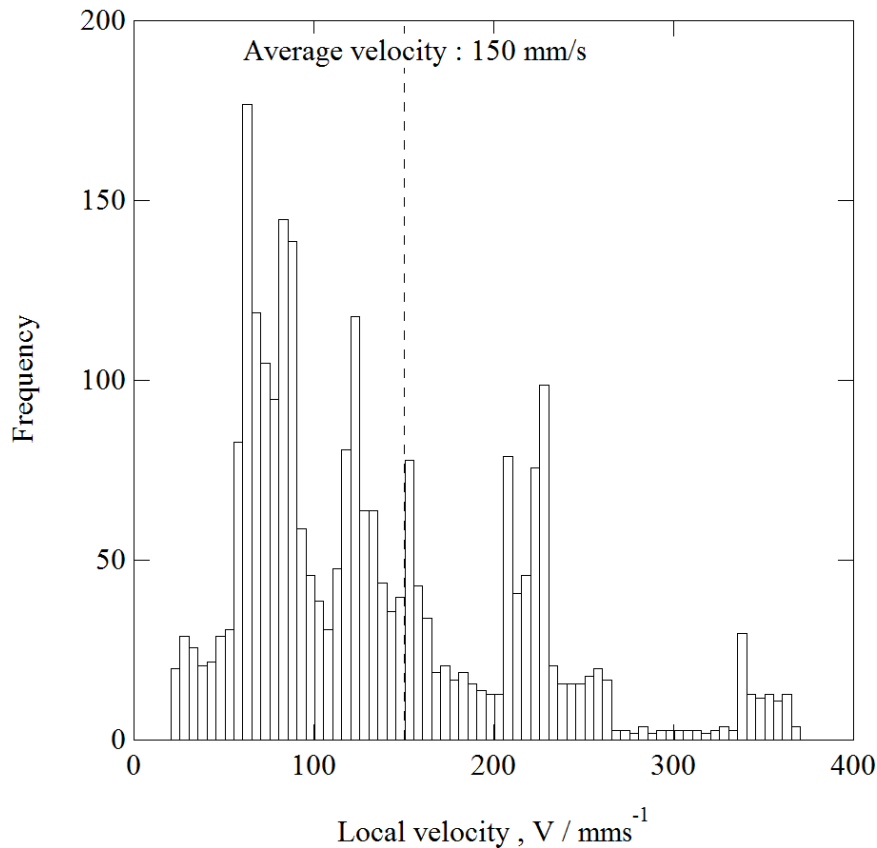


Fig.2.3.14 Distribution of the local velocity from Fig.2.3.13 which of δ/γ interface during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.17 K/s. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 80 K. Broken line indicates the average velocity of δ/γ interface.

(c) δ/γ 界面の局所的移動速度の特徴

δ/γ 界面は、ms のオーダーで成長点が放射状の成長を繰り返しながら移動していた。放射状の成長の起点も ms のオーダーで変化していた。局所的移動速度には正規分布などは見られず、最小値と最大値は 10 倍程度ばらついていた。これらの特徴は C 濃度に依らず共通であった。

2.3.5 δ/γ 界面の平均移動速度

(a) δ/γ 界面の平均移動速度の過冷度依存性

過冷度と δ/γ 界面の平均移動速度の関係を Fig.2.3.15 に示す。ここで、Fig.2.3.15(a)においては、0-0.05mass%C では平衡状態で γ 相の核生成が許される温度、0.11-0.45mass%C では包晶温度を過冷度の基準とした。また、Fig.2.3.15(b)においては、 δ 相と γ 相の T_0 温度を過冷度の基準とした。

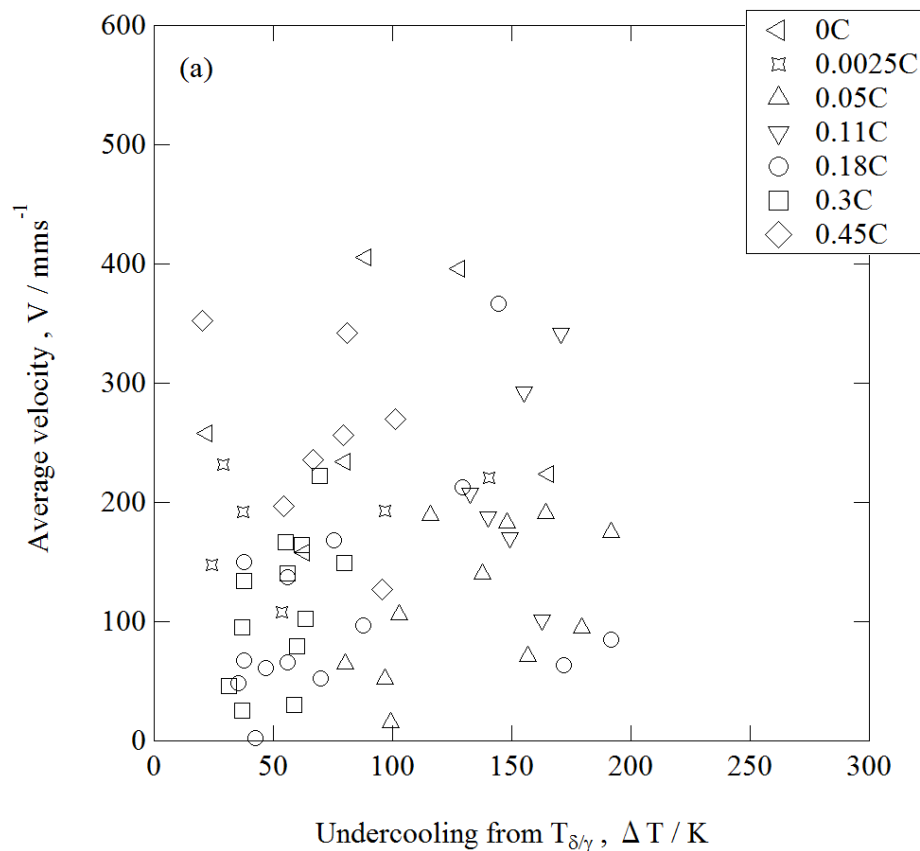


Fig.2.3.15 Relationship between the average velocity of δ/γ interface and nucleation undercooling of γ phase in the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase. (a) Undercooling is defined as temperature drop from solubility line at 0, 0.0025, 0.05mass% C and the peritectic temperature at 0.11, 0.18, 0.3 and 0.45mass% C. (Continued)

Fig.2.3.15(a)において、いずれの C 濃度でも平均移動速度は 100-300 mm/s 程度ばらついており、平均移動速度に過冷度依存性は見られなかった。例えば、Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si において 55 K 付近の過冷度に着目すると、65 mm/s と 140 mm/s の平均移動速度が測定されており、同じ過冷度でも 2 倍以上の差があった。Fig.2.3.15(b)では、Fig.2.3.15(a)での過冷度が平行移動しただけであり、平均移動速度の過冷度依存性やばらつきは Fig.2.3.15(a)と同様であった。

δ/γ 界面移動の駆動力に関係すると考えられる 2 つの過冷度と平均移動速度の関係を調査したが、いずれの場合でも平均移動速度は過冷度で一意に決まっていなかった。

(b) δ/γ 界面の平均移動速度の C 濃度依存性

C 濃度と δ/γ 界面の平均移動速度の関係を Fig.2.3.16 に示す。最大値に着目すると、C 濃度が 0-0.05mass% の範囲では減少しているが、0.05-0.18mass% の範囲

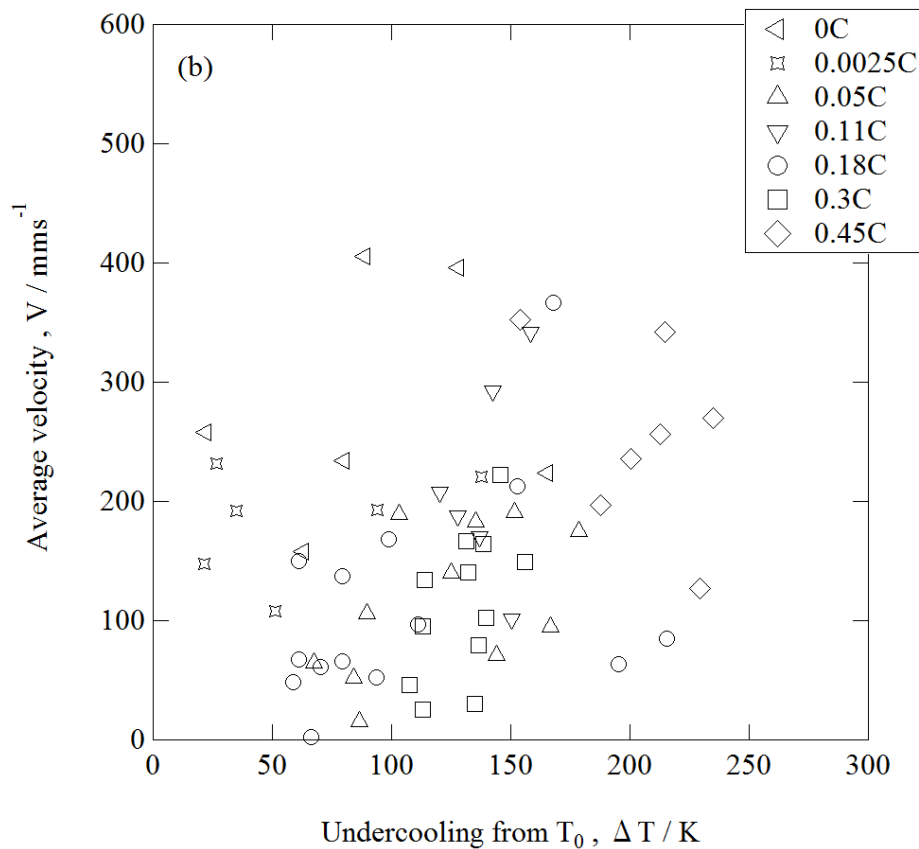


Fig.2.3.15 Relationship between the average velocity of δ/γ interface and nucleation undercooling of γ phase in the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase. (b) Undercooling is defined as temperature drop from T_0 temperature.

では増加していた。Fe-0.05C-0.6Mn-0.3Si と Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si で相対的に平均移動速度が小さくなっていた。また、最小値は、最大値と類似した傾向であった。

Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si と Fe-0.45C-0.6Mn-0.3Si ではマッシブ的変態時に液相が残っているため、液相と δ 相の界面が平均移動速度に影響を与えている可能性があるが、具体的な影響は明らかにできていない。いずれの C 濃度においても、平均移動速度のばらつきは大きく、C 濃度依存性は見られなかった。

(c) δ/γ 界面の平均移動速度の冷却速度依存性

冷却速度と δ/γ 界面の平均移動速度の関係を Fig.2.3.17 に示す。いずれの C 濃度においても、同一の冷却速度に対して平均移動速度は 2 倍程度ばらついており、平均移動速度に冷却速度依存性は見られなかった。

(d) δ/γ 界面の平均移動速度の特徴

δ/γ 界面の平均移動速度は、数 mm/s から 400 mm/s の範囲でばらつき、平均移動速度の過冷度依存性、C 濃度依存性、冷却速度依存性は見られなかった。 δ 相と γ 相の自由エネルギー差であるマッシブ的変態の駆動力は、 δ/γ 界面での溶質

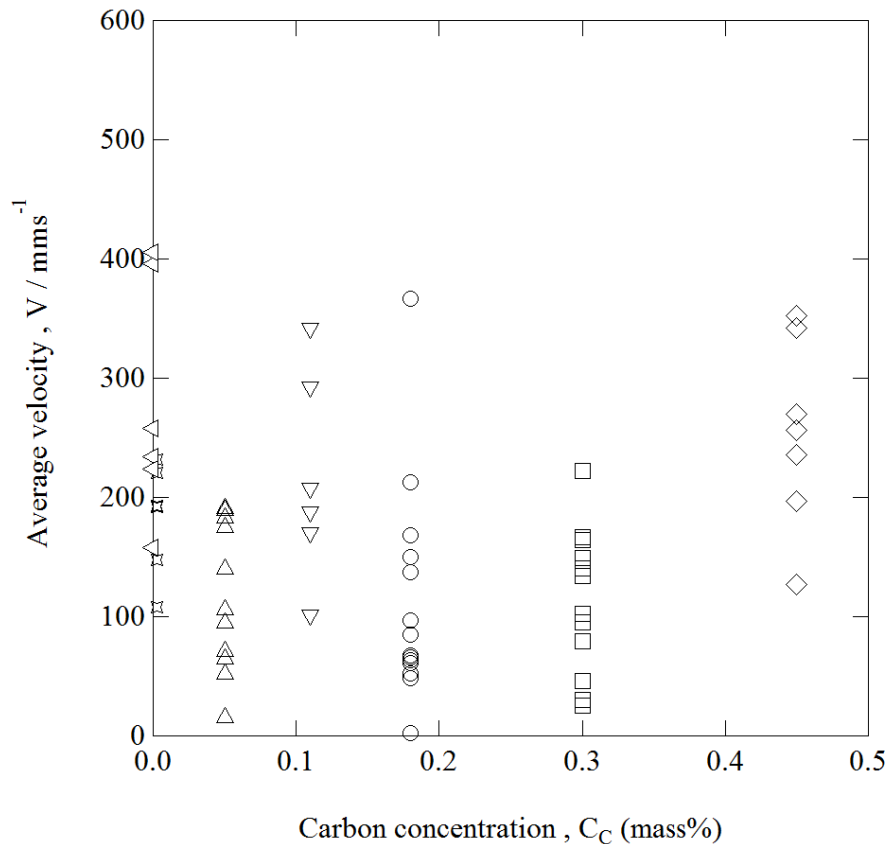


Fig.2.3.16 Relationship between the average velocity of δ/γ interface and carbon concentration in the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase.

分配に消費される駆動力と、 δ/γ 界面移動に消費される駆動力に分けられる[5]。

マッシブ的変態では δ 相が T_0 温度以下まで過冷しているため、熱力学的には δ/γ 界面で溶質無分配が許される。マッシブ的変態が溶質無分配であれば、 δ/γ 界面移動の駆動力は過冷度で一意に決まることになり、観察結果と矛盾する。したがって、溶質分配による δ/γ 界面移動の駆動力の変化や、マッシブ的変態時の体積変化により δ/γ 界面近傍に生じる弾性エネルギーの駆動力への寄与を検討する必要がある。

2.3.6 δ 粒界近傍での γ 相の成長過程

マッシブ的変態は、熱力学的には δ/γ 界面において溶質無分配が許される条件で、 γ 相が核生成と成長を繰り返しながら変態が進行する。組成の変化を伴わない固相変態にはマルテンサイト変態とマッシブ変態がある。格子変形による無拡散変態であるマルテンサイト変態[6]では、母相の粒界を越えて生成相は連続的に成長できない。一方、溶質無分配であるが短距離の拡散により界面付近での

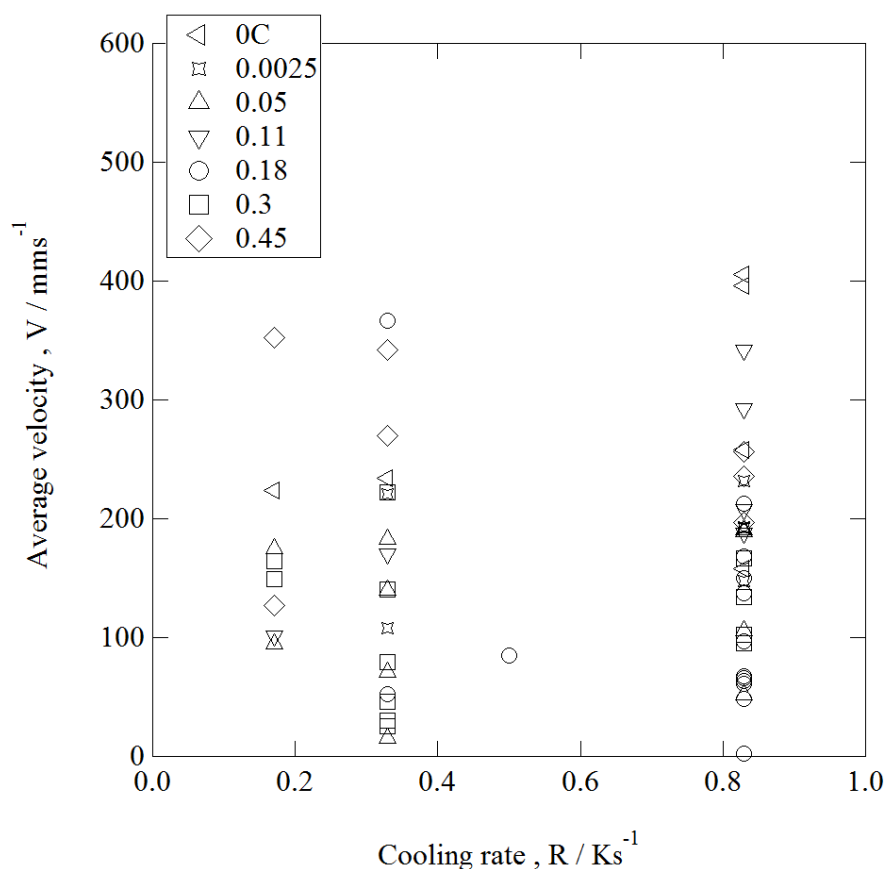


Fig.2.3.17 Relationship between the average velocity of δ/γ interface and cooling rate in the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase.

原子の再配列を伴うマッシブ的変態[7]では、母相の粒界を越えて生成相が連続的に成長できる。マッシブ的変態の機構を明らかにする上で、 γ 相が δ 粒界を越えて連続的に成長できるかどうかは有益な情報となる。

(a) Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si における δ 粒界近傍での γ 相の成長過程

Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si における、 δ 粒界近傍での γ 相の成長過程の透過像を Fig.2.3.18 に示す。Fig.2.3.18(a)は 1728 K まで過冷したマッシブ的変態直前の δ 相である。黒色の線で示した位置に δ 粒界で存在し、観察領域内の δ 粒界の数は多くても数個である。

Fig.2.3.18(b)に示すように、右下から左上へ向かって δ/γ 界面が移動した。 δ/γ 界面は 0.045 s 以内に観察領域内を通過し、 δ 粒界で δ/γ 界面の移動は止まらずにマッシブ的変態が進行した。

(b) γ 相の成長過程の特徴

δ 粒界近傍で γ 相が滞留する現象は観察されなかった。つまり、 δ 粒界はマッシブ的変態のマクロな進行において顕著な抵抗になっていなかった。ただし、 γ 相が成長によって δ 粒界を越えているのか、 γ 相の核生成を挟んで δ 粒界を越え

ているのかは明らかにできなかった。

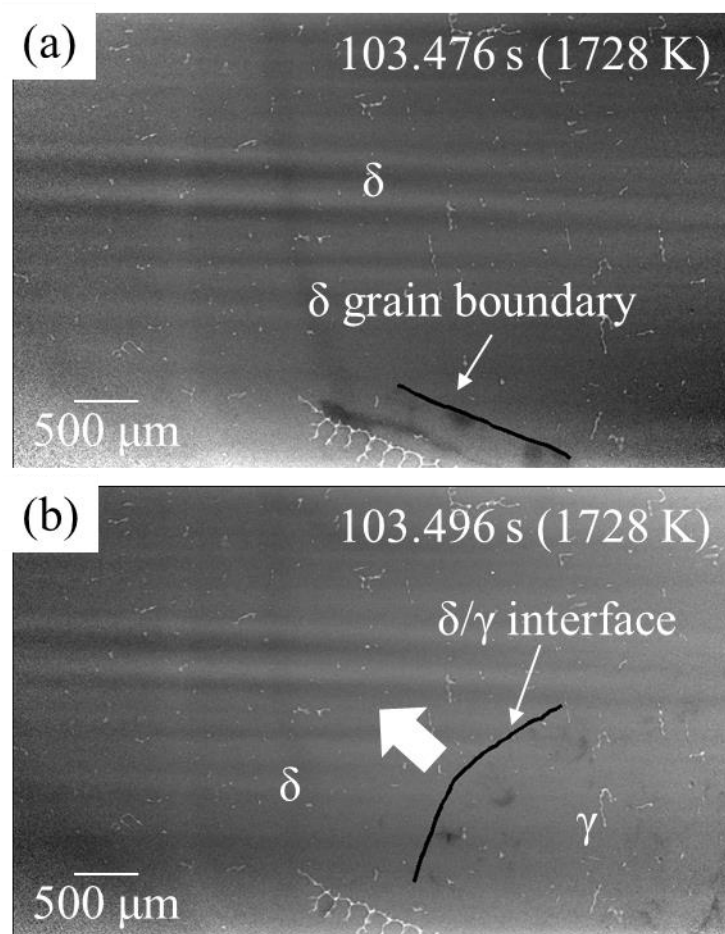


Fig.2.3.18 Growth of γ phase in the vicinity of δ grain boundary during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.83 K/s. (a) Undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1728 K (38 K below the peritectic temperature) and (b) advancing δ/γ interface. Average velocity of δ/γ interface was 150 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm , frame rate: 1 – 200 fps, X-ray energy: 28 keV].

2.4 マッシブ的変態に与える Mn と Si の影響

2.3 で述べたように、炭素鋼の基本となる Fe-C-Mn-Si 四元系におけるマッシブ的変態の特徴を明らかにした。マッシブ的変態に与える Mn と Si の影響を明らかにするため、Fe-C 二元系でのマッシブ的変態を観察した。

2.4.1 マッシブ的変態の選択

(a) Fe-0.0025C におけるマッシブ的変態

Fe-0.0025C における、 δ デンドライトの成長からマッシブ的変態後の γ 相粗大化までの透過像を Fig.2.4.1 に示す。Fig.2.4.1(a)は冷却開始前の液相であり、10 s 後に 0.83 K/s で冷却を開始した。Fig.2.4.1(b)は液相線温度近傍を成長する δ デンドライトである。

Fig.2.4.1(c)は平衡状態において γ 相の核生成が許される温度であるが、 δ 相から γ 相への固相変態は起こらなかった。Fig.2.3.1(d)に示すように、平衡状態図上の γ 単相領域である 1550 K まで γ 相は核生成せず、 δ 相が γ 相に対して過冷した。

Fig.2.4.1(e)はマッシブ的変態により生成した γ 相である。マッシブ的変態時に、X 線の回折により生じる黒い領域が多数観察された。Fig.2.4.1(f)に示したマッシブ的変態から 12 s 後には、黒い領域が減少しており、マッシブ的変態直後の急激な γ 相の粗大化がほぼ完了した。

(b) Fe-0.18C におけるマッシブ的変態

Fe-0.18C における、 δ デンドライトの成長からマッシブ的変態後の γ 相粗大化までの透過像を Fig.2.4.2 に示す。Fig.2.4.2(a)は冷却開始前の液相である。Fig.2.4.2(a)の撮影から 10 s 後に 0.33 K/s で冷却を開始し、Fig.2.4.2(b)に示すように液相線温度近傍を δ デンドライトが成長した。

Fig.2.4.2(c)は包晶温度における δ 相であるが、包晶反応は起こらなかった。Fig.2.4.2(d)に示すように、平衡状態図上の γ 単相領域である 1667 K まで δ 相が過冷した。

Fig.2.4.2(e)に示すように、マッシブ的変態により γ 相が生成し、マッシブ的変態から 32.5 s 後の Fig.2.4.2(f)では、急激な γ 相の粗大化がほぼ完了した。

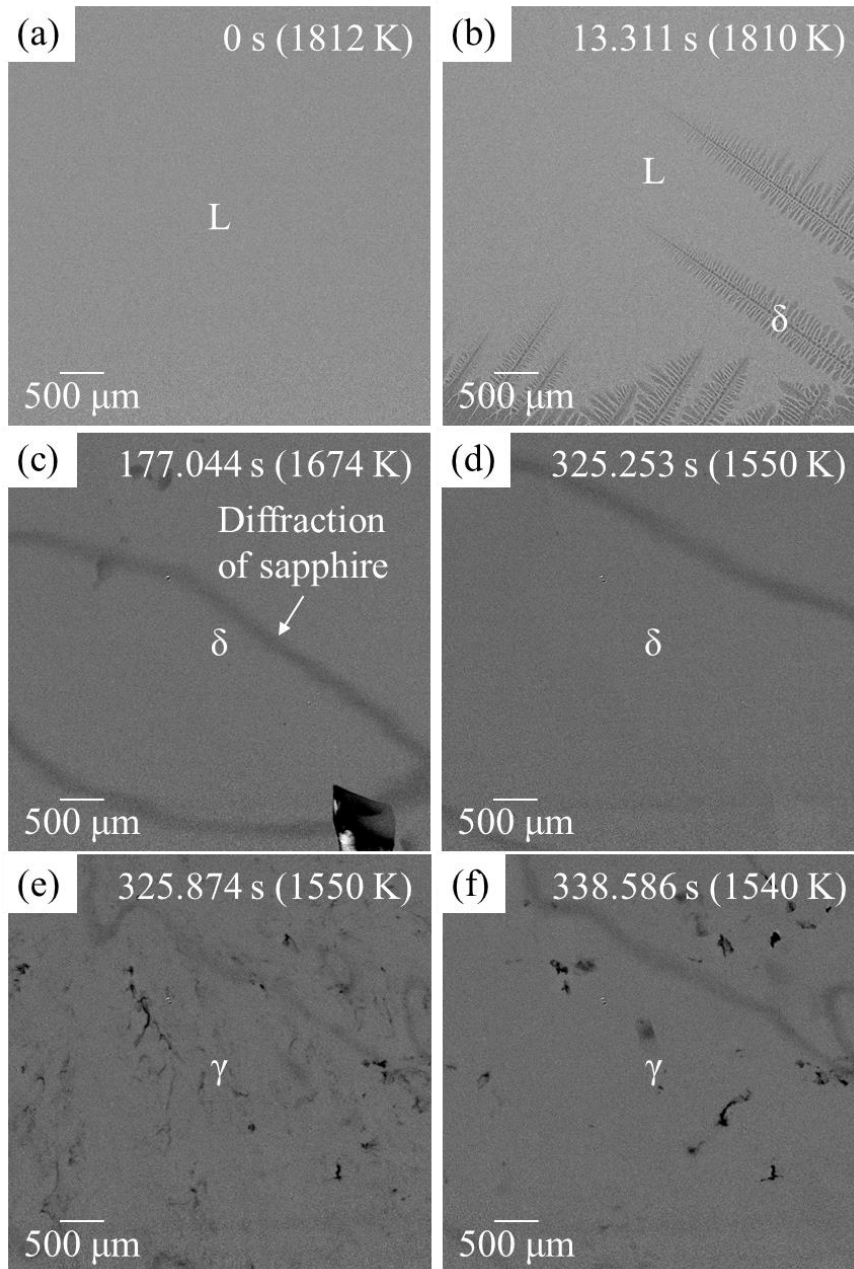


Fig.2.4.1 Transmission images of the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in the binary Fe-0.0025C at a cooling rate of 0.83 K/s. (a) Liquid phase before cooling at 1812 K, (b) growth of δ dendrites in liquid phase at liquidus temperature (1810 K), (c) δ phase at solubility line (1674 K), (d) undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1550 K, (e) γ phase right after the massive-like transformation at 1550 K and (f) coarsened γ phase after the massive-like transformation at 1540 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 2.5 μm x 2.5 μm , frame rate: 3 fps, X-ray energy: 21 keV].

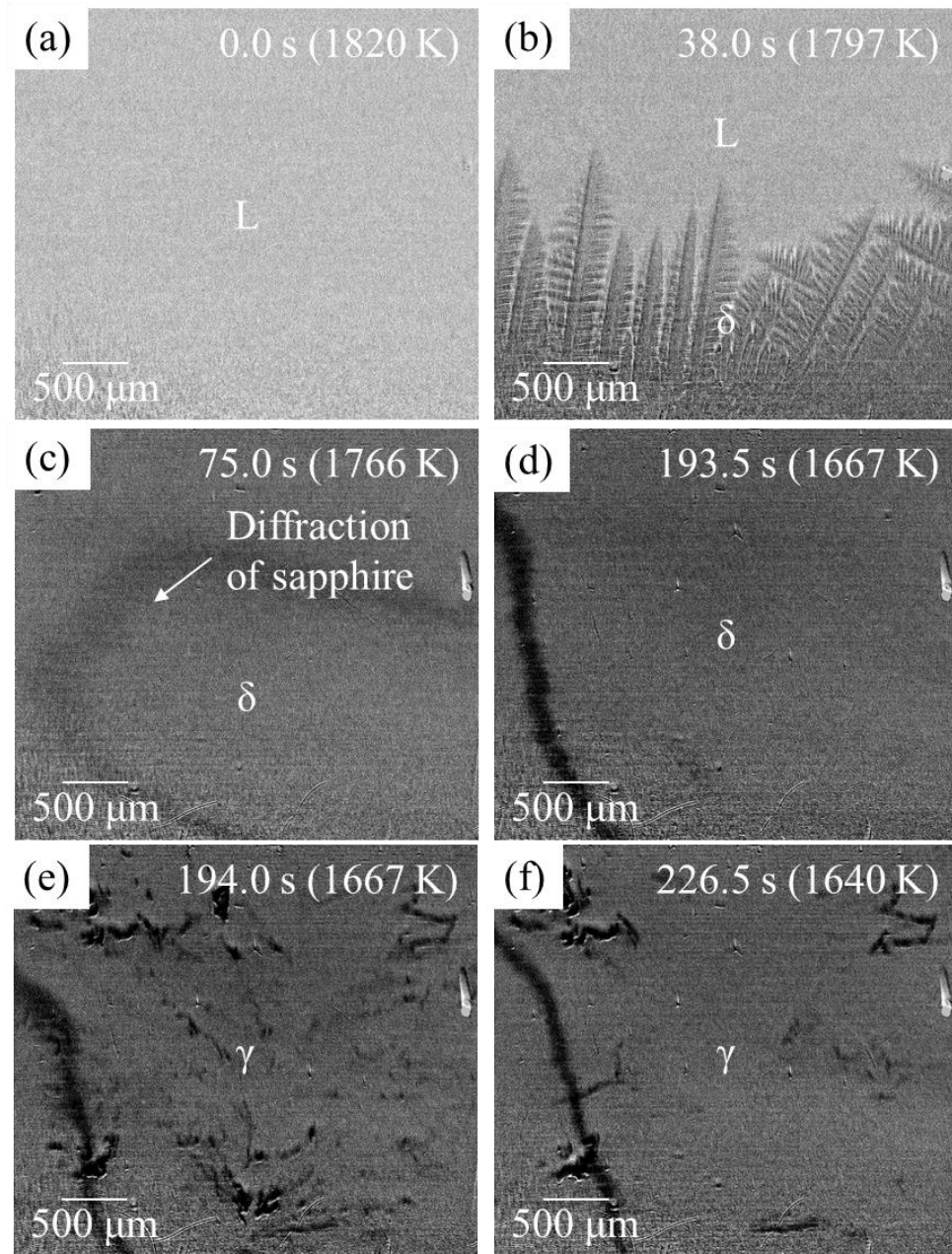


Fig.2.4.2 Transmission images of the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in the binary Fe-0.18C at a cooling rate of 0.33 K/s. (a) Liquid phase before cooling at 1820 K, (b) growth of δ dendrites in liquid phase at liquidus temperature (1797 K), (c) δ phase at the peritectic temperature (1766 K), (d) undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1667 K, (e) γ phase right after the massive-like transformation at 1667 K and (f) coarsened γ phase after the massive-like transformation at 1640 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 2.5 μ m x 2.5 μ m, frame rate: 2 fps, X-ray energy: 21 keV].

(c) Fe-0.3C におけるマッシブ的変態

Fe-0.3C における、 δ デンドライトの成長からマッシブ的変態後の γ 相粗大化までの透過像を Fig.2.4.3 に示す。Fig.2.4.3(a)の撮影を開始してから、10 s 後に 0.33 K/s で冷却を開始した。Fig.2.4.3(b)は液相線温度近傍を成長する δ デンドライトである。

Fig.2.4.3(c)は包晶温度における δ 相であり、包晶反応が起こらないまま、 δ 相の凝固が継続した。Fig.2.4.3(d)に示すように、平衡状態図上の γ 単相領域である 1692 K まで δ 相が過冷しており、液相+ δ 相の共存状態になっていた。

Fig.2.4.3(e)に示すように、液相+ δ 相の共存状態でマッシブ的変態が起こった。マッシブ的変態から 48 s 後の Fig.2.4.3(f)において、残留液相中の γ 相での凝固は完了し、マッシブ的変態直後の急激な γ 相の粗大化もほぼ完了した。

(d) Fe-C 二元系におけるマッシブ的変態の特徴

Fe-C 二元系においても、 δ 相が平衡状態図上の γ 単相領域の温度域まで過冷し、マッシブ的変態が必ず選択された。また、マッシブ的変態は 0、0.0025、0.18、0.2、0.3、0.5mass%の C 濃度で、冷却速度(0.03-0.83 K/s)に依らず選択された。さらに、いずれの C 濃度でもマッシブ的変態直後に急激な γ 相の粗大化が起こり、変態から 60 s 程度で粗大化はほぼ完了した。

これらの観察結果は、Fe-C-Mn-Si 四元系の結果と類似しており、観察の範囲内では Mn と Si の影響は見られなかった。

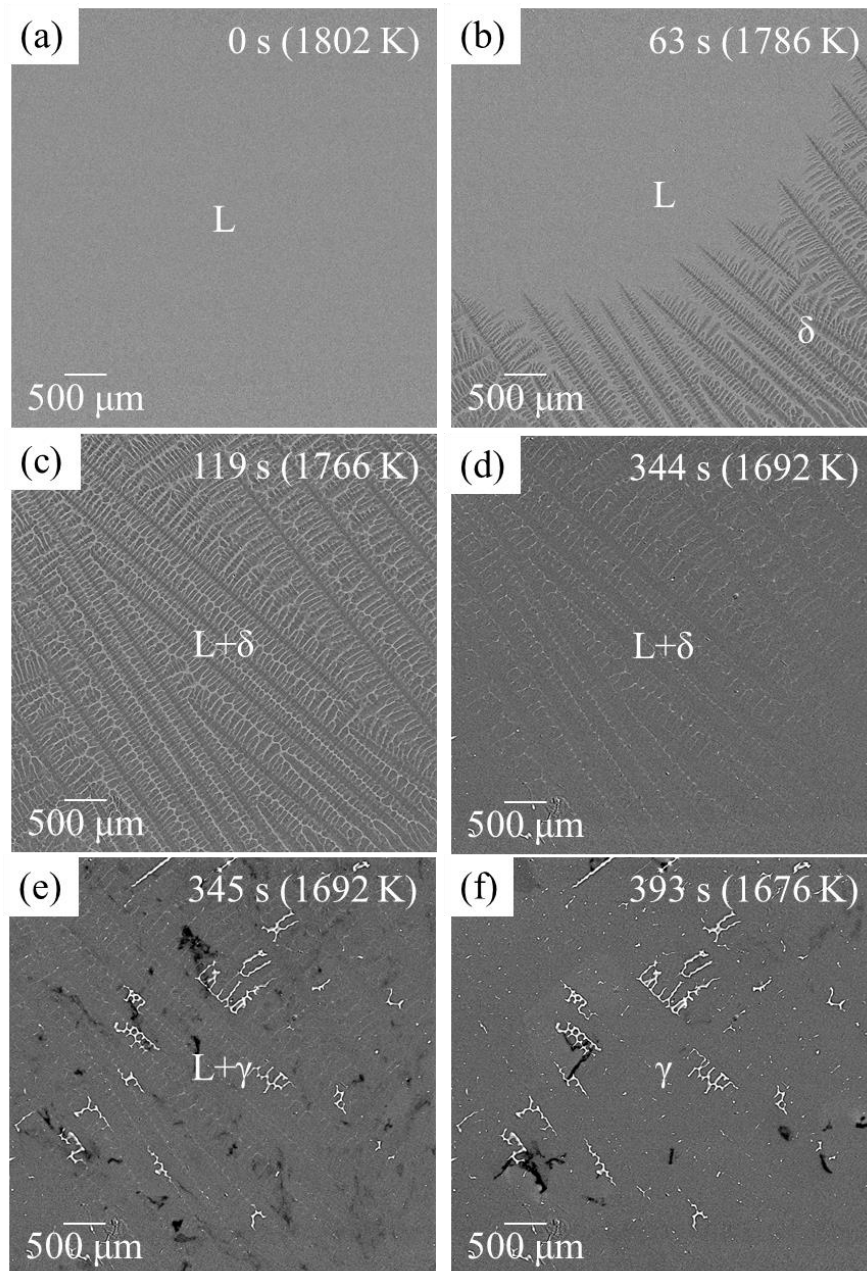


Fig.2.4.3 Transmission images of the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in the binary Fe-0.3C at a cooling rate of 0.33 K/s. (a) Liquid phase before cooling at 1802 K, (b) growth of δ dendrites in liquid phase at liquidus temperature (1786 K), (c) δ phase at the peritectic temperature (1766 K), (d) L + δ state right before the massive-like transformation at 1692 K, (e) γ phase right after the massive-like transformation at 1692 K and (f) coarsened γ phase after the massive-like transformation at 1676 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 2.5 μ m x 2.5 μ m, frame rate: 1 fps, X-ray energy: 21 keV].

2.4.2 γ 相の核生成温度

(a) γ 相の核生成温度

Fe-C(0-0.5mass%C)における γ 相の核生成温度を、Fe-C 二元系平衡状態図上でプロットした結果を Fig.2.4.4 に示す。いずれの C 濃度でも、核生成温度のばらつきは 100 K 程度であった。Fe-0.5C での一部の結果を除き、いずれの C 濃度においても、冷却速度(0.03-0.83 K/s)に依らず、 δ 相が γ 単相の温度域まで過冷して、マッシブ的変態が起こった。

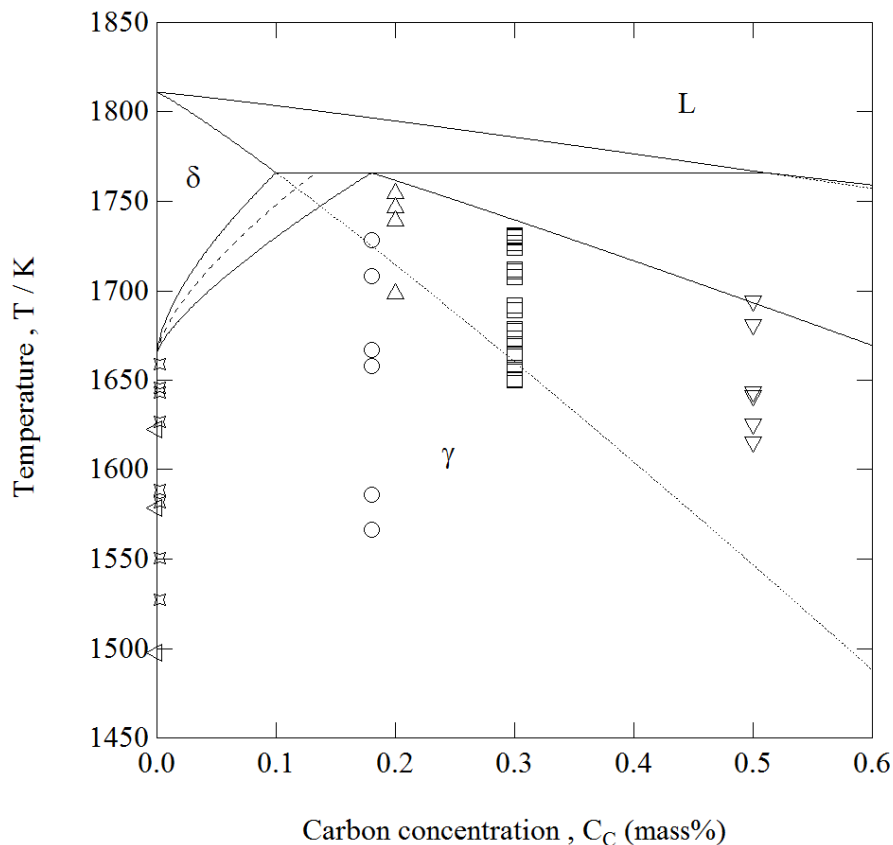


Fig.2.4.4 Nucleation temperature of γ phase in the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase.

Fe-C 二元系と Fe-C-Mn-Si 四元系の γ 相の核生成温度を比較した結果を Fig.2.4.5 に示す。Fe-C-Mn-Si 四元系は右にずらしてプロットしてある。

いずれの C 濃度においても、Fe-C 二元系と Fe-C-Mn-Si 四元系の γ 相の核生成温度は同程度の範囲でばらついており、二元系と四元系で核生成温度に違いは見られなかった。

(b) γ 相の核生成過冷度の冷却速度依存性

冷却速度と過冷度の関係を Fig.2.4.6 に示す。C 濃度が 0mass%と 0.0025mass%では平衡状態で γ 相の核生成が許される温度、0.18-0.5mass%では包晶温度を過

冷度の基準とした。いずれの C 濃度においても、同一の冷却速度に対して複数の過冷度が測定され、過冷度の冷却速度依存性は見られなかった。

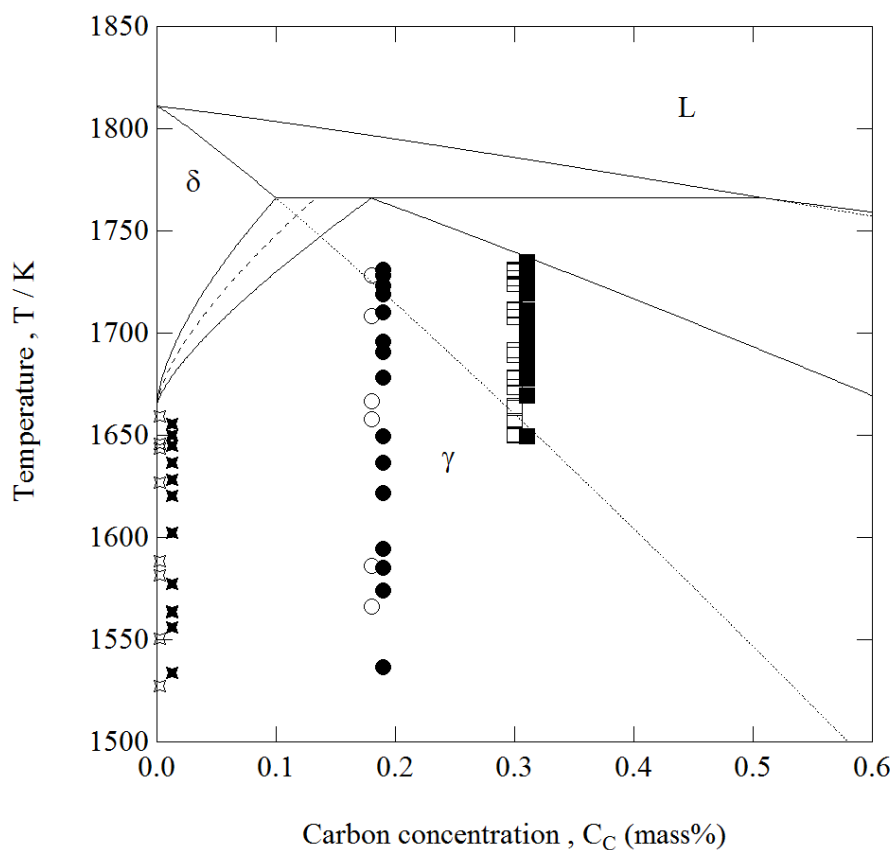


Fig.2.4.5 Nucleation temperature of γ phase in the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase. Circles and triangles correspond to nucleation temperatures in the Fe-C system and the Fe-C-Mn-Si system, respectively.

(c) γ 相の核生成温度の特徴

γ 相の核生成温度は、Fe-C 二元系と Fe-C-Mn-Si 四元系に差はなく、同程度にばらついており、Mn と Si の γ 相の核生成サイトへの寄与はなかった。また、過冷度の冷却速度依存性に対しても、Mn と Si は影響を与えなかった。

そのため、これまでに述べたマッシブ的変態の特徴は、置換型元素である Mn と Si に関係ない。つまり、侵入型元素である C の δ/γ 界面での分配や、BCC から FCC への Fe の同素変態がマッシブ的変態の形態に寄与している可能性がある。

2.4.3 δ/γ 界面形状

(a) Fe-0.3C における δ/γ 界面形状

Fe-0.3C でのマッシブ的変態における δ/γ 界面を Fig.2.4.7 に示す。Fig.2.4.7(a) は 1674 K まで過冷したマッシブ的変態直前の δ 相である。 δ 相で凝固が完了し

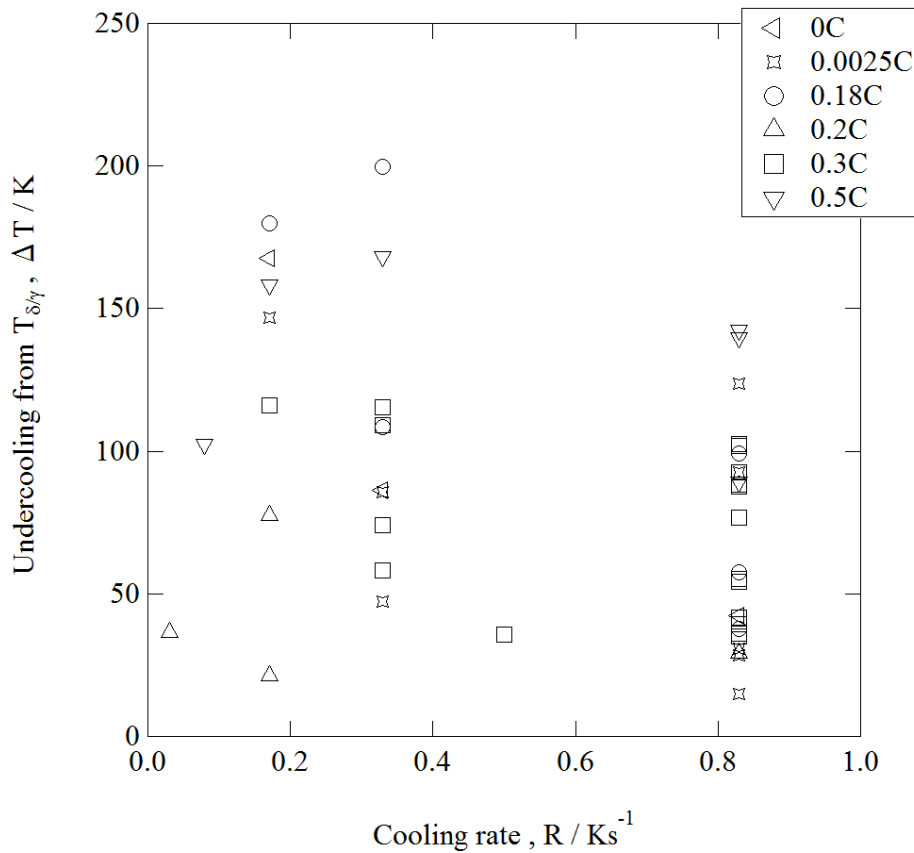


Fig.2.4.6 Relationship between nucleation undercooling of γ phase and cooling rate in the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase. Undercooling is defined as temperature drop from solubility line at 0 and 0.0025mass% C. Undercooling is defined as temperature drop from the peritectic temperature at 0.18, 0.2, 0.3 and 0.5mass% C.

ており、 δ 単相であった。

Fig.2.4.7(b)は 0.060 s の透過像上に、0.052 s から 0.072 s の間の δ/γ 界面をそれぞれ実線・破線で示した結果である。 δ/γ 界面は平均移動速度 58 mm/s で左から右へ向かって移動していた。マッシブ的変態の開始となる γ 相の核生成は、試料内で過冷度が最大の領域で起こるとは限らず、 δ/γ 界面の移動の方向は、 γ 相の核生成の位置によって決まっていた。

δ/γ 界面には凹凸が形成していた。凹凸の波長は、 δ/γ 界面の移動とともに ms のオーダーで、0.5-1 mm 程度で変動していた。つまり、 δ/γ 界面は時間・空間で形状が変動しており、 γ 相は非定常な成長であった。

Fig.2.4.7 での過冷度 92 K よりも小さい過冷度 40 K で起こったマッシブ的変態における δ/γ 界面を Fig.2.4.8 に示す。Fig.2.4.8(a)は 1726 K まで過冷したマッシブ的変態直前の δ 相である。残留液相が存在しており、液相+ δ 相の共存状態であった。

Fig.2.4.8(b)は0.048 sの透過像上に、0.040 sから0.064 sの間の δ/γ 界面をそれぞれ実線・破線で示した結果である。 δ/γ 界面は、平均移動速度87 mm/sで移動しており、 δ/γ 界面の移動とともにmsのオーダーで0.7-1 mm程度の形状が変動していた。

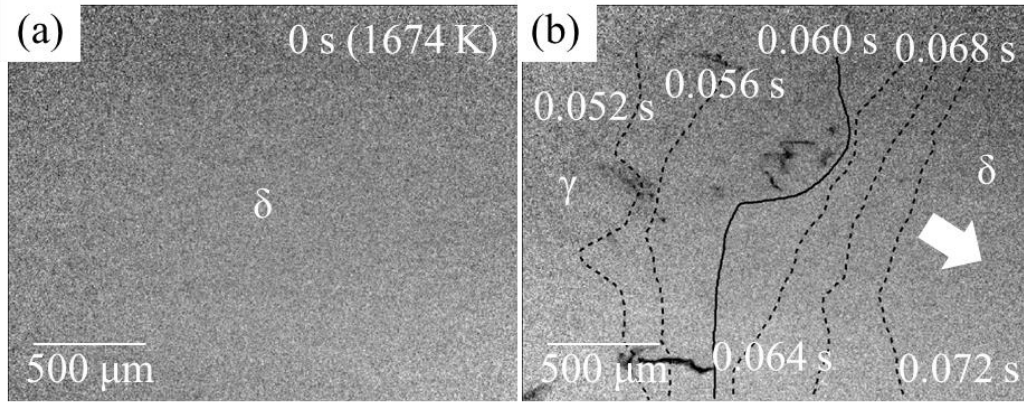


Fig.2.4.7 Morphology of δ/γ interface during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in the binary Fe-0.3C at a cooling rate of 0.83 K/s. (a) Undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1674 K (92 K below the peritectic temperature) and (b) advancing δ/γ interface for 0.052 – 0.072 s (every 0.004 s). Average velocity of δ/γ interface was 58 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 5.0 μm x 5.0 μm , frame rate: 250 fps, X-ray energy: 21 keV].

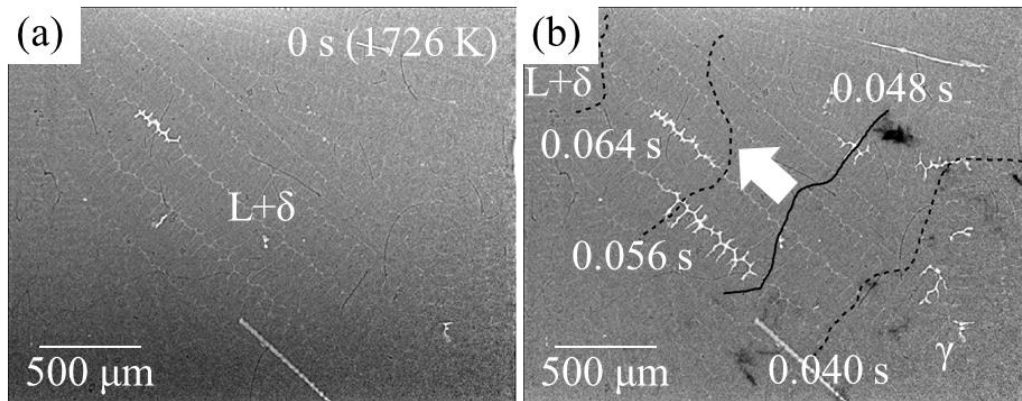


Fig.2.4.8 Morphology of δ/γ interface during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in the binary Fe-0.3C at a cooling rate of 0.83 K/s. (a) L + δ state right before the massive-like transformation at 1726 K (40 K below the peritectic temperature) and (b) advancing δ/γ interface for 0.040 – 0.064 s (every 0.008 s). Average velocity of δ/γ interface was 87 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 5.0 μm x 5.0 μm , frame rate: 125 fps, X-ray energy: 21 keV].

Fig.2.4.7 での δ/γ 界面の平均移動速度 58 mm/s よりも大きい平均移動速度 118 mm/s であったマッシブ的変態における δ/γ 界面を Fig.2.4.9 に示す。Fig.2.4.9(a) は 1678 K まで過冷したマッシブ的変態直前の δ 相である。 δ 相で凝固が完了しており、 δ 単相であった。

Fig.2.4.9(b) は 0.037 s の透過像上に、0.031 s から 0.043 s の間の δ/γ 界面をそれぞれ実線・破線で示した結果である。 δ/γ 界面に形成した凹凸の波長は、0.5 mm 程度であり、 δ/γ 界面の移動とともに形状は変動していた。

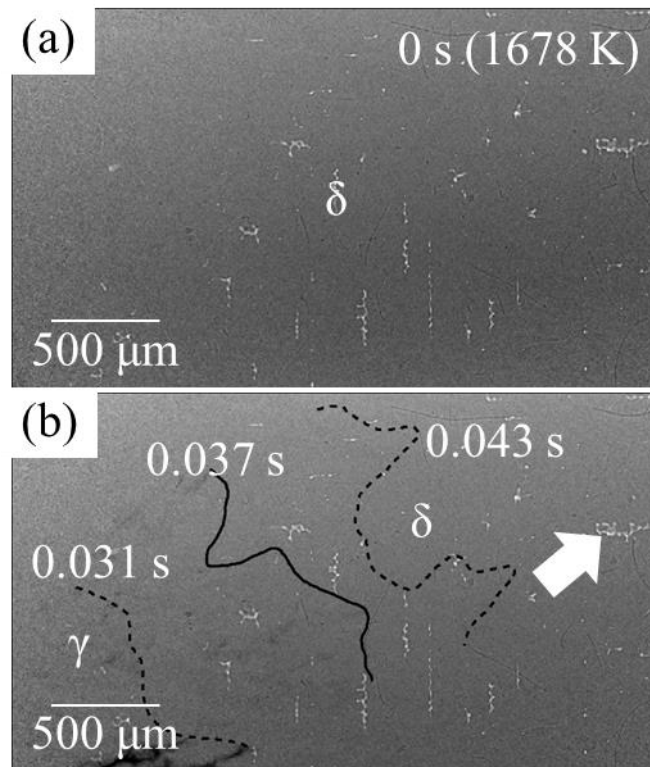


Fig.2.4.9 Morphology of δ/γ interface during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in the binary Fe-0.3C at a cooling rate of 0.83 K/s. (a) Undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1678 K (88 K below the peritectic temperature) and (b) advancing δ/γ interface for 0.031 – 0.043 s (every 0.006 s). Average velocity of δ/γ interface was 118 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 5.0 μm x 5.0 μm , frame rate: 167 fps, X-ray energy: 21 keV].

(b) δ/γ 界面形状の特徴

過冷度と δ/γ 界面の平均移動速度に依らず、Fe-C 二元系のマッシブ的変態においても、 δ/γ 界面は凹凸を形成し、ms のオーダーで時間・空間で形状が変動していた。Fe-C 二元系における δ/γ 界面の凹凸の波長は、Fe-C-Mn-Si 四元系における波長と同程度であった。 δ/γ 界面形状対しても、Mn と Si の影響は見られな

かった。

2.4.4 δ/γ 界面の局所的移動速度

(a) Fe-0.3C における δ/γ 界面の局所的移動速度

Fig.2.4.7 に示した δ/γ 界面の局所的な移動を Fig.2.4.10 に示す。局所的移動速度のベクトルは特定の成長点から放射状に伸びており、ms のオーダーで成長の起点を変化させながら、放射状の成長を繰り返していた。

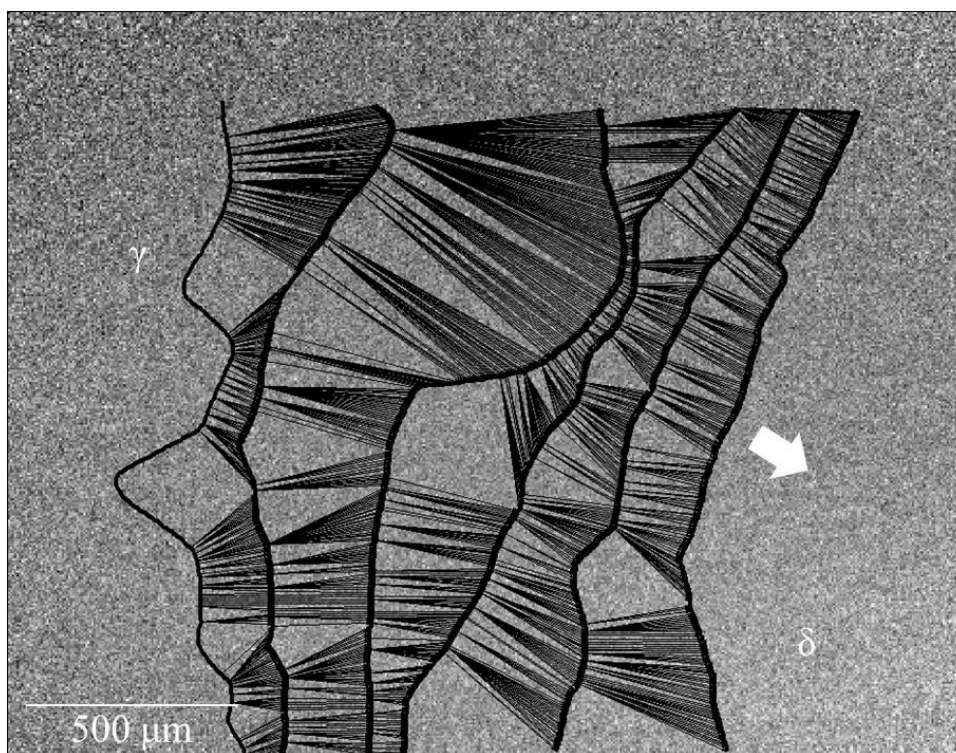


Fig.2.4.10 Local velocity from Fig.2.4.7 which of δ/γ interface during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in the binary Fe-0.3C at a cooling rate of 0.83 K/s. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 92 K. Interval between frames is 0.004 s. The arrows indicated the shortest distance between the interfaces. Average velocity of δ/γ interface was 58 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 5.0 μm x 5.0 μm , frame rate: 250 fps, X-ray energy: 21 keV].

Fig.2.4.10 に示した δ/γ 界面の局所的移動速度の分布を Fig.2.4.11 に示す。局所的移動速度は、破線で示した δ/γ 界面の平均移動速度(58 mm/s)を挟んで 5-160 mm/s の範囲にあり、正規分布など特定の分布は見られず、ばらついていて、最小値と最大値には 10 倍程度の差があった。

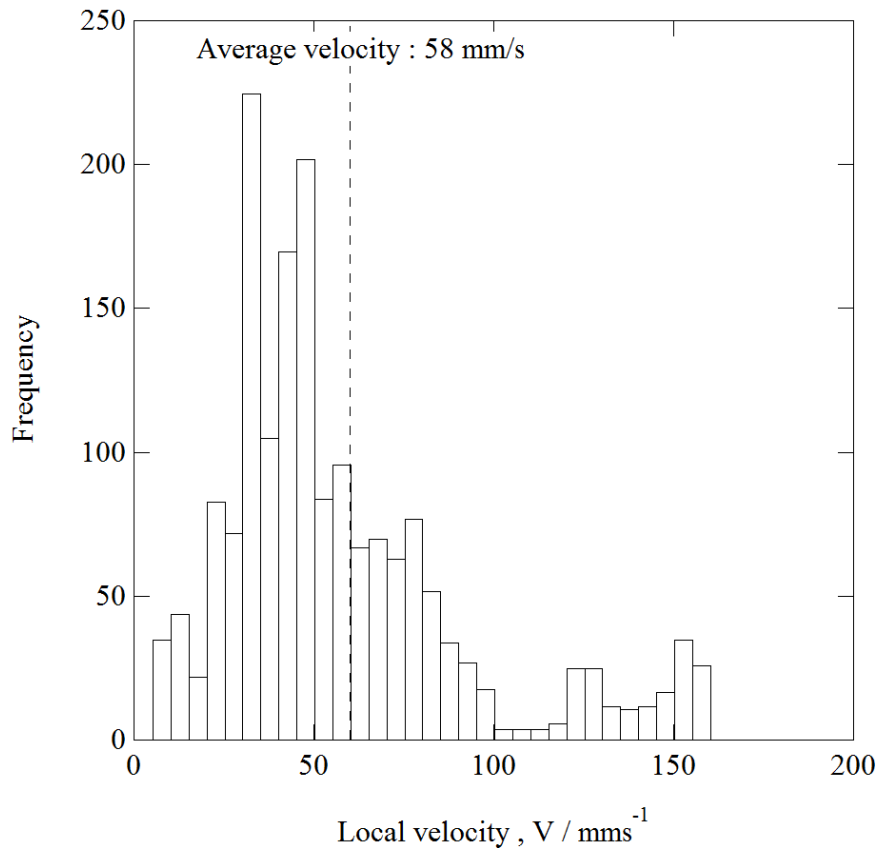


Fig.2.4.11 Distribution of the local velocity from Fig.2.4.10 which of δ/γ interface during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in the binary Fe-0.3C at a cooling rate of 0.83 K/s. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 92 K. Broken line indicates the average velocity of δ/γ interface.

(b) δ/γ 界面の局所的移動速度の特徴

Fe-C 二元系と Fe-C-Mn-Si 四元系で、 δ/γ 界面の局所的な形態が共通しているため、 δ/γ 界面の移動への Mn と Si の影響は大きくない。拡散係数が大きい C の分配が影響している可能性がある。あるいは、Mn、Si、C は δ/γ 界面の形態に影響せず、Fe の同素変態における δ/γ 界面の移動の特徴である可能性もある。

2.4.5 δ/γ 界面の平均移動速度

(a) δ/γ 界面の平均移動速度の過冷度依存性

過冷度と δ/γ 界面の平均移動速度の関係を Fig.2.4.12 に示す。2.3.5 で示した Fe-C-Mn-Si 四元系での結果も示している。Fe-0.0025C では平衡状態で γ 相の核生成が許される温度、Fe-0.3C では包晶温度を過冷度の基準とした。

Fe-0.0025C では、70-450 mm/s の範囲内ではばらついているが、Fe-0.0025C-0.6Mn-0.3Si と比べてばらつきの範囲は同程度であり、平均移動速度の大きさに違いは

見られなかった。

また、Fe-0.3C についても Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si と平均移動速度の大きさに違いは見られなかった。例えば、100 K 付近の過冷度に着目すると、4 mm/s と 145 mm/s の平均移動速度が測定されており、20 倍以上の差があった。つまり、平均移動速度は過冷度で一意に決まっていなかった。

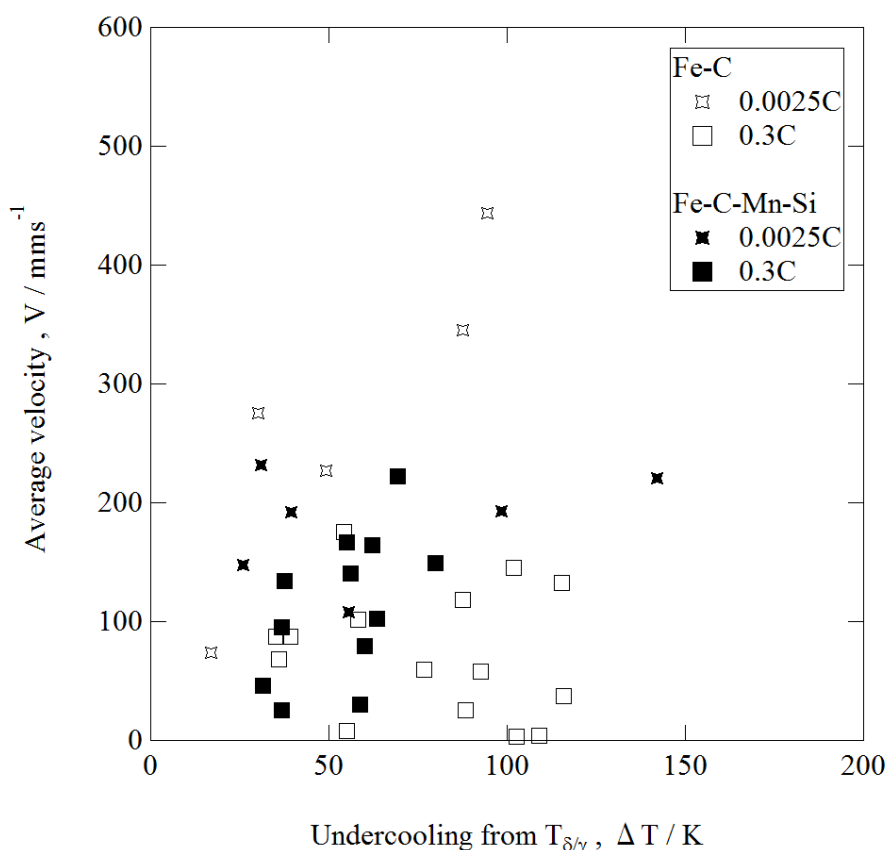


Fig.2.4.12 Relationship between the average velocity of δ/γ interface and nucleation undercooling of γ phase in the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase. Circles and triangles correspond to the average velocities in the Fe-C system and the Fe-C-Mn-Si system, respectively. Undercooling is defined as temperature drop from solubility line at 0.0025mass% C. Undercooling is defined as temperature drop from the peritectic temperature at 0.3mass% C.

(b) δ/γ 界面の平均移動速度の冷却速度依存性

冷却速度と δ/γ 界面の平均移動速度の関係を Fig.2.4.13 に示す。いずれの C 濃度においても、同一の冷却速度に対して、平均移動速度が 10 倍程度ばらついていて、平均移動速度の冷却速度依存性は見られなかった。

(c) δ/γ 界面の平均移動速度の特徴

Fe-C 二元系、Fe-C-Mn-Si 四元系に共通して、いずれの C 濃度においても平均移動速度は過冷度に依存していなかった。局所的移動速度だけでなく、平均移動

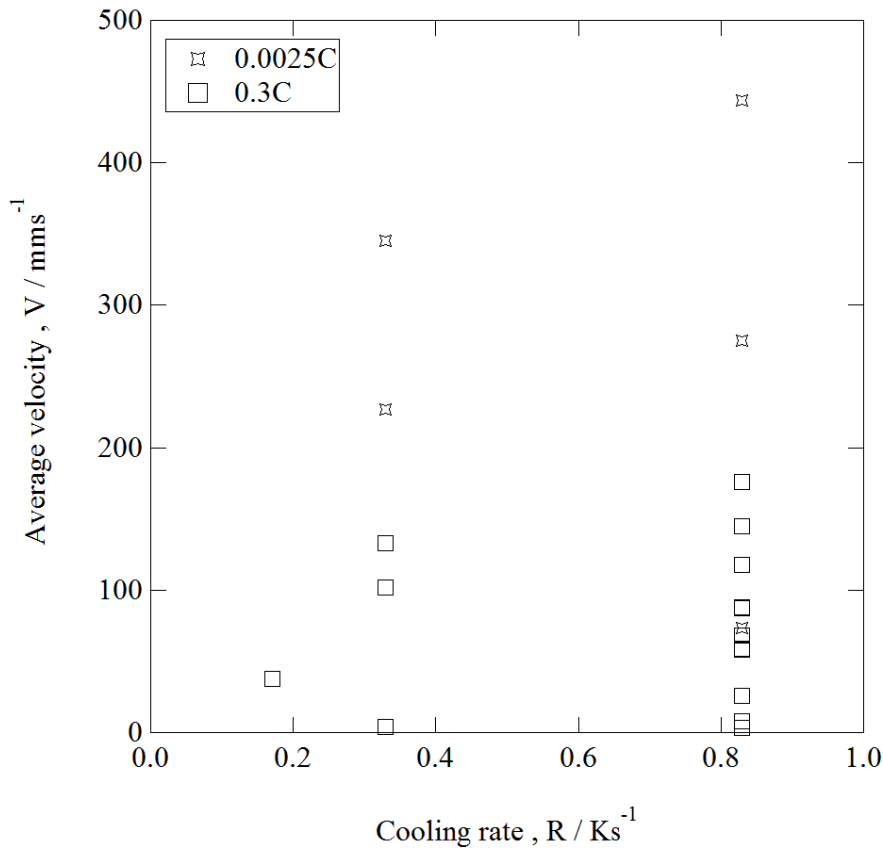


Fig.2.4.13 Relationship between the average velocity of δ/γ interface and cooling rate in the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase.

速度も過冷度で一意に決まっていなかった。置換型元素である Mn と Si の影響は小さく、 δ/γ 界面での C の分配の影響や Fe の同素変態における δ/γ 界面の形態を考える必要がある。

2.5 マッシブ的変態に与える δ 相の凝固組織の影響

2.3 と 2.4 では、 δ 相の過冷凝固を防ぐために、試料の一部に δ 相を残した状態で冷却を開始した。この場合、 δ デンドライトの成長速度は、冷却速度と温度勾配で決まり、最大でも数 $100 \mu m/s$ であった。また、 δ デンドライトは単調に成長するため、デンドライトアームの溶断もほとんど起こらず、マッシブ的変態が起こるときの試料内に存在する δ 相の結晶粒は数個であった。

一方、冷却開始時の試料中に δ 相が存在せず、 δ 相の核生成が過冷融液で起こると、過冷凝固により微細な δ デンドライトが形成する。潜熱の放出により、試料が液相線温度近くになると、 δ デンドライトの成長速度は急激に低下し、その後は冷却速度にしたがった凝固が起こる。過冷凝固から冷却速度にしたがった凝固に遷移する過程で、 δ デンドライトが溶断し、等軸晶を形成することがある。

そこで、マッシブの変態に与える δ 相の凝固組織の影響を明らかにするために、過冷凝固からマッシブの変態までを観察した。

2.5.1 マッシブの変態の選択

(a) Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si におけるマッシブの変態

Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si における、 δ デンドライトの成長からマッシブの変態後の γ 相粗大化までの透過像(左)と回折像(右)を Fig.2.5.1 に示す。ただし、透過像と回折像ではフレームレートが異なるため、左右の図では撮影時間が若干違う。Fig.2.5.1(a)は液相線温度よりも 10 K 過熱された液相である。Fig.2.5.1(a)の撮影から 10 s 後に 0.5 K/s で冷却を開始した。回折像において、液相からの回折は明確には観察されなかった。Fig.2.5.1(b)に示すように、透過像において δ デンドライトは観察されず、回折像においても液相、 δ 相いずれの回折点も観察されず、 δ 相の液相線温度において δ 相は核生成しなかった。

液相の過冷が進み、包晶温度における Fig.2.5.1(c)でも、 δ 相の回折点は観察されず、 δ 相は核生成しなかった。包晶温度以下では、熱力学的に δ 相だけでなく γ 相の核生成も許される。

Fig.2.5.1(d)に示すように、液相線温度から 85 K 過冷した 1712 K で δ 相が核生成した。1 フレーム(フレーム間隔 0.01 s)以内に δ デンドライトが観察領域内に成長したため、 δ デンドライトの成長過程は観察できなかった。 δ 相の核生成とほぼ同時に、 δ 相中に黒い領域が数 10 個観察され、回折像において δ 相の(110) δ の回折点が数 10 個観察された。SPring-8 の単色光に対して X 線が回折する確率は少なく、数 10 個の回折点は観察領域に δ 粒が少なくとも数 10 個以上で存在していることを示している。

過冷凝固では、一つの核生成が起こると潜熱により試料の温度が上昇し、他の核生成が抑制される。例えば、電磁浮遊を用いた 5 mm 径の Fe-C 系合金過冷融液においては、1つの核生成で凝固が完了している[8]。また、リカレンセスによる温度上昇後のほぼ一定温度の間に、デンドライトアームが溶断すると報告されている[9]。本観察においても、1つの核から試料全体にわたって δ デンドライトが成長し、成長とほぼ同時に起きたデンドライトアームの溶断により多数の δ 粒が形成したと考えられる。

また、電磁浮遊の過冷凝固実験によると、 γ 相の核生成が許される包晶温度以下まで過冷しても、初晶は常に δ 相であることも報告されている[8]。本観察においても、初晶は常に δ 相であり、これまでの研究と一致している。この結果は、液相中の核生成では、 γ 相の核生成は δ 相の核生成に比べて相対的に困難であることを示している。

δ 相の核生成から 17 s 後である Fig.2.5.1(e)において、透過像では黒い領域が減少し、回折像では δ 相の回折点が観察されなくなった。 δ 相の核生成から 17 s 後

には、デンドライトアームの溶断により生成した δ 相の急激な粗大化がほぼ完了したことを示している。Fig.2.5.1(f)に示すように、 δ 相の核生成から 18 s 後である 1703 K において、マッシブ的変態により γ 相が生成した。 δ 相を残して冷却を開始した実験において、 δ 相の凝固から数 s 以内にマッシブ的変態が起こった結果はなく、 δ 相の結晶粒の数の増加が γ 相の核生成に影響を与える場合があることを示している。マッシブ的変態とほぼ同時に、回折像において γ 相の(111) $_{\gamma}$ と(200) $_{\gamma}$ の回折点が数 10 個観察され、多数の γ 粒が形成したことを示している。

Fig.2.5.1(g)に示すように、マッシブ的変態から 40 s 後には回折像において、(111) $_{\gamma}$ の回折点は粗大な回折点に集約され、(200) $_{\gamma}$ の回折点は減少し、マッシブ的変態直後の急激な γ 相の粗大化がほぼ完了した。

γ 相の核生成に対する、デンドライトアームの溶断の影響が見られなかった場合での、 δ デンドライトの成長からマッシブ的変態後の γ 相粗大化までの透過像(左)と回折像(右)を Fig.2.5.2 に示す。ただし、透過像と回折像ではフレームレートが異なるため、左右の図では撮影時間が若干異なる。Fig.2.5.2(a)は液相線温度より 10 K 過熱された液相である。Fig.2.5.2(a)の撮影から 10 s 後に 0.17 K/s で冷却を開始したが、このとき回折像において、液相からのブロードな回折が観察された。液相線温度である Fig.2.5.2(b)および包晶温度である Fig.2.5.2(c)においても δ 相は核生成せず、回折像において液相からのブロードな回折が観察された。

Fig.2.5.2(d)に示すように、液相線温度から 46 K 過冷した 1751 K で δ 相が核生成した。1 フレーム(フレーム間隔 1 s)以内に δ デンドライトが観察領域内を成長したため、 δ デンドライトの成長過程は観察できなかった。 δ 相の核生成とほぼ同時に、回折像において δ 相の(110) $_{\delta}$ の回折点が数 10 個観察されたが、液相からの回折も観察されており、液相が残留していた。Fig.2.5.1 と同様に δ 相のデンドライトアームが溶断したため、 δ 相は多結晶組織であった。

δ 相が多結晶組織になったが、 δ 相の核生成から 525 s 間はマッシブ的変態が起こらず、Fig.2.5.2(e)に示すように平衡状態図上の γ 単相領域である 1663 K まで δ 相が過冷した。この間に δ 相が粗大化し、回折像では δ 相の回折点が観察されなくなった。また、 δ 相の凝固が完了し、液相からのブロードな回折も観察されなくなった。Fig.2.5.2(f)に示すように、 δ 相の核生成から 526 s 後の 1663 K でマッシブ的変態が起こり、回折像において γ 相の(111) $_{\gamma}$ と(200) $_{\gamma}$ の回折点が数個観察された。

Fig.2.5.2(g)に示すように、マッシブ的変態から 111 s 後には、透過像で黒い領域が、回折像では(111) $_{\gamma}$ と(200) $_{\gamma}$ の回折点が減少し、マッシブ的変態直後の急激な γ 相の粗大化がほぼ完了したことを示している。

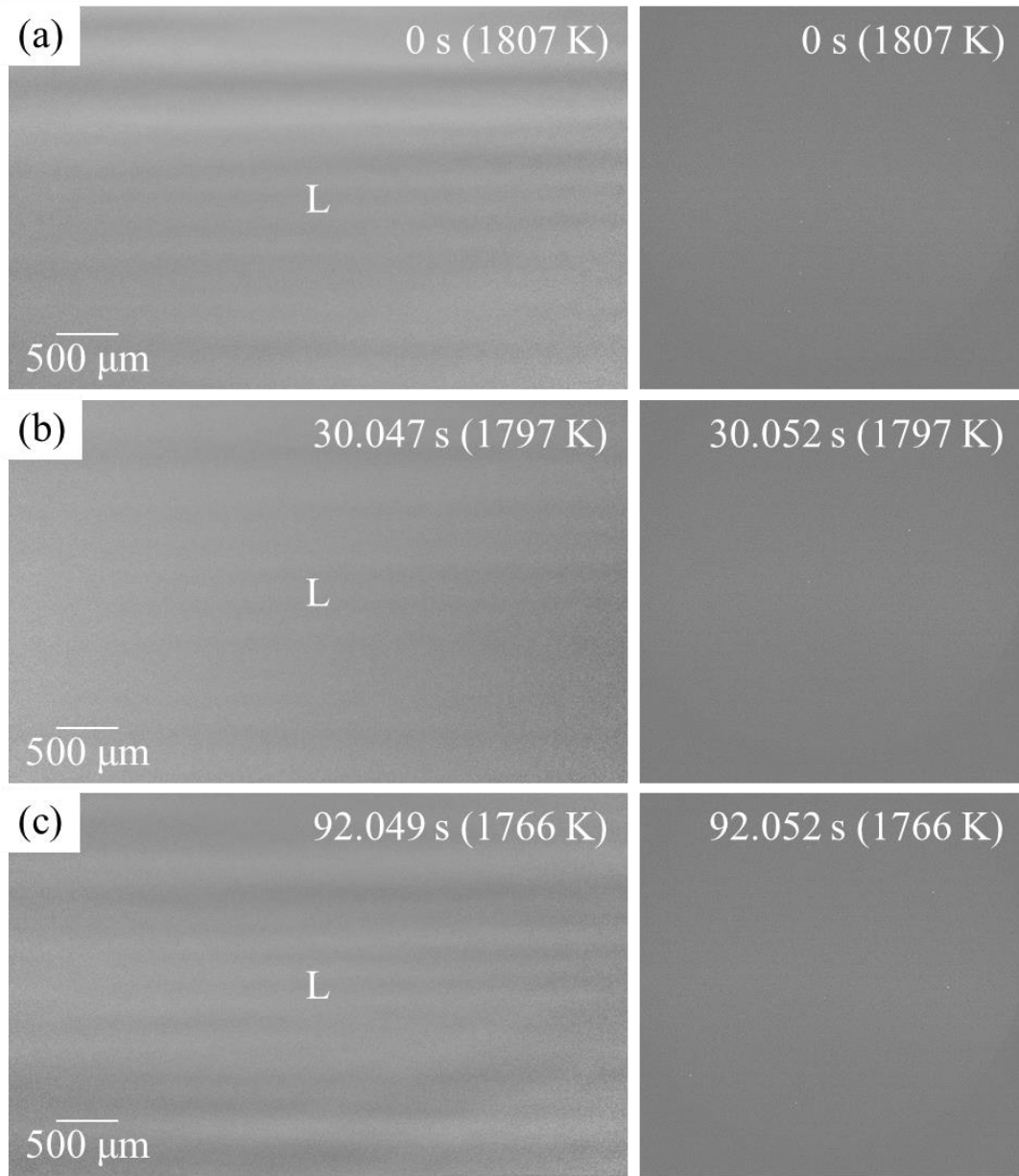


Fig.2.5.1 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.5 K/s. (a) Liquid phase before cooling at 1807 K, (b) liquid phase at liquidus temperature (1797 K) and (c) undercooled liquid phase at the peritectic temperature (1766 K). Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm (transmission image), 1.5 μm x 1.5 μm (diffraction image), frame rate: 1 – 100 fps (transmission image), 1 – 20 fps (diffraction image), X-ray energy: 28 keV]. (Continued)

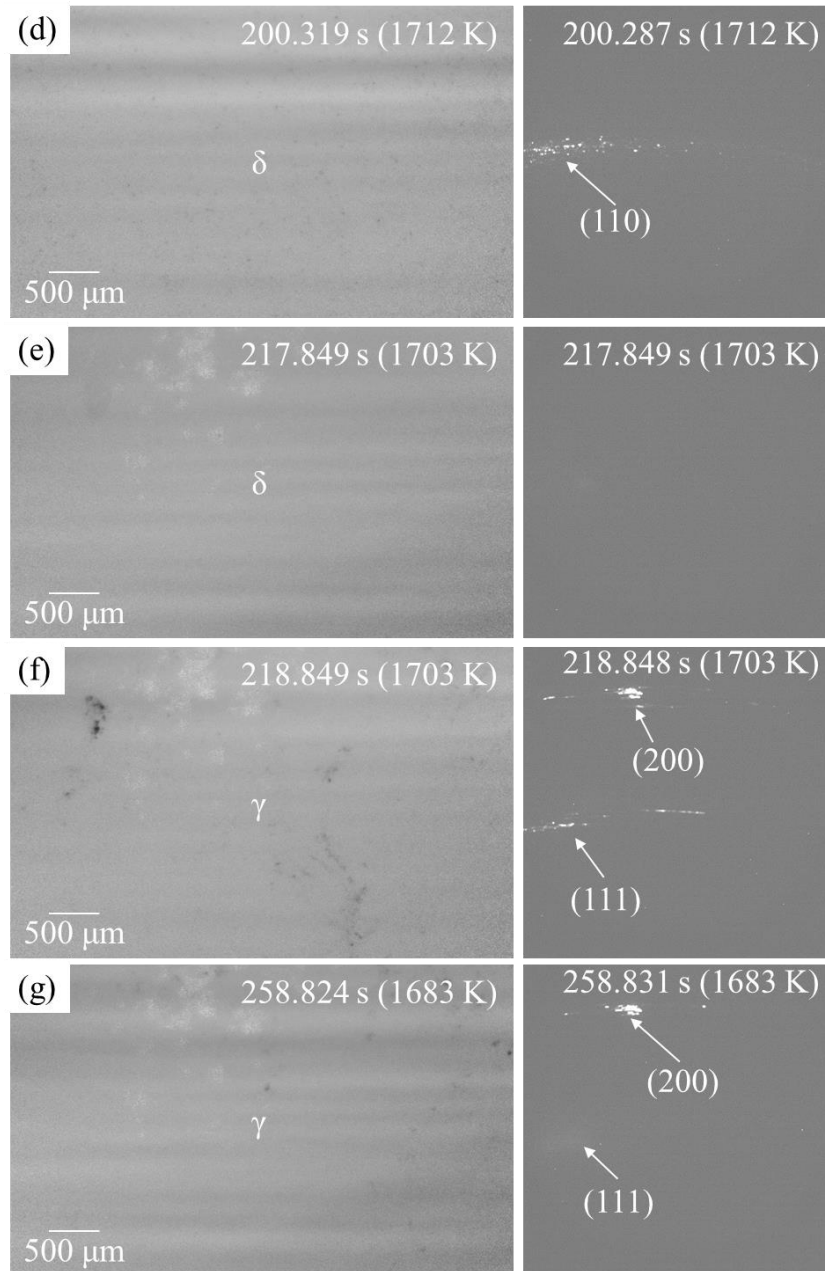


Fig.2.5.1 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.5 K/s. (d) δ phase right after undercooled solidification at 1712 K, (e) undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1703 K, (f) γ phase right after the massive-like transformation at 1703 K and (g) coarsened γ phase after the massive-like transformation at 1683 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm (transmission image), 1.5 μm x 1.5 μm (diffraction image), frame rate: 1 – 100 fps (transmission image), 1 – 20 fps (diffraction image), X-ray energy: 28 keV].

デンドライトアームが溶断しなかった場合での、 δ デンドライト成長からマッシブ的変態後の γ 相粗大化までの透過像(左)と回折像(右)を Fig.2.5.3 に示す。ただし、透過像と回折像ではフレームレートが違うため、左右の図では撮影時間が若干違う。Fig.2.5.3(a)は液相線温度より 30 K 過熱された液相であり、10 s 後に 0.83 K/s で冷却を開始した。液相線温度である Fig.2.5.3(b)および包晶温度である Fig.2.5.3(c)においても、透過像で δ デンドライトは観察されず、回折像においても δ 相の回折点は観察されなかった。

Fig.2.5.3(d)に示すように、液相線温度から 39 K 過冷した 1757 K で δ 相が核生成した。1 フレーム(フレーム間隔 1 s)以内に δ デンドライトが観察領域内を成長したため、 δ デンドライトの成長過程は観察できなかった。 δ 相の核生成とほぼ同時に、回折像では回折点は観察されなかった。そのため、デンドライトアームは溶断しなかった可能性がある。

Fig.2.5.3(e)に示すように、平衡状態図上の γ 単相領域である 1659 K までマッシブ的変態は起こらなかった。 δ 相の核生成から 116 s 後である、Fig.2.5.3(f)においてマッシブ的変態が起こった。マッシブ的変態とほぼ同時に、回折像において γ 相の $(111)_\gamma$ と $(200)_\gamma$ の回折点が数 10 個観察された。

Fig.2.5.3(g)に示すように、マッシブ的変態から 15 s 後には γ 相が粗大化し、透過像において黒い領域が、回折像において $(111)_\gamma$ と $(200)_\gamma$ の回折点が減少し、マッシブ的変態直後の急激な γ 相の粗大化がほぼ完了した。

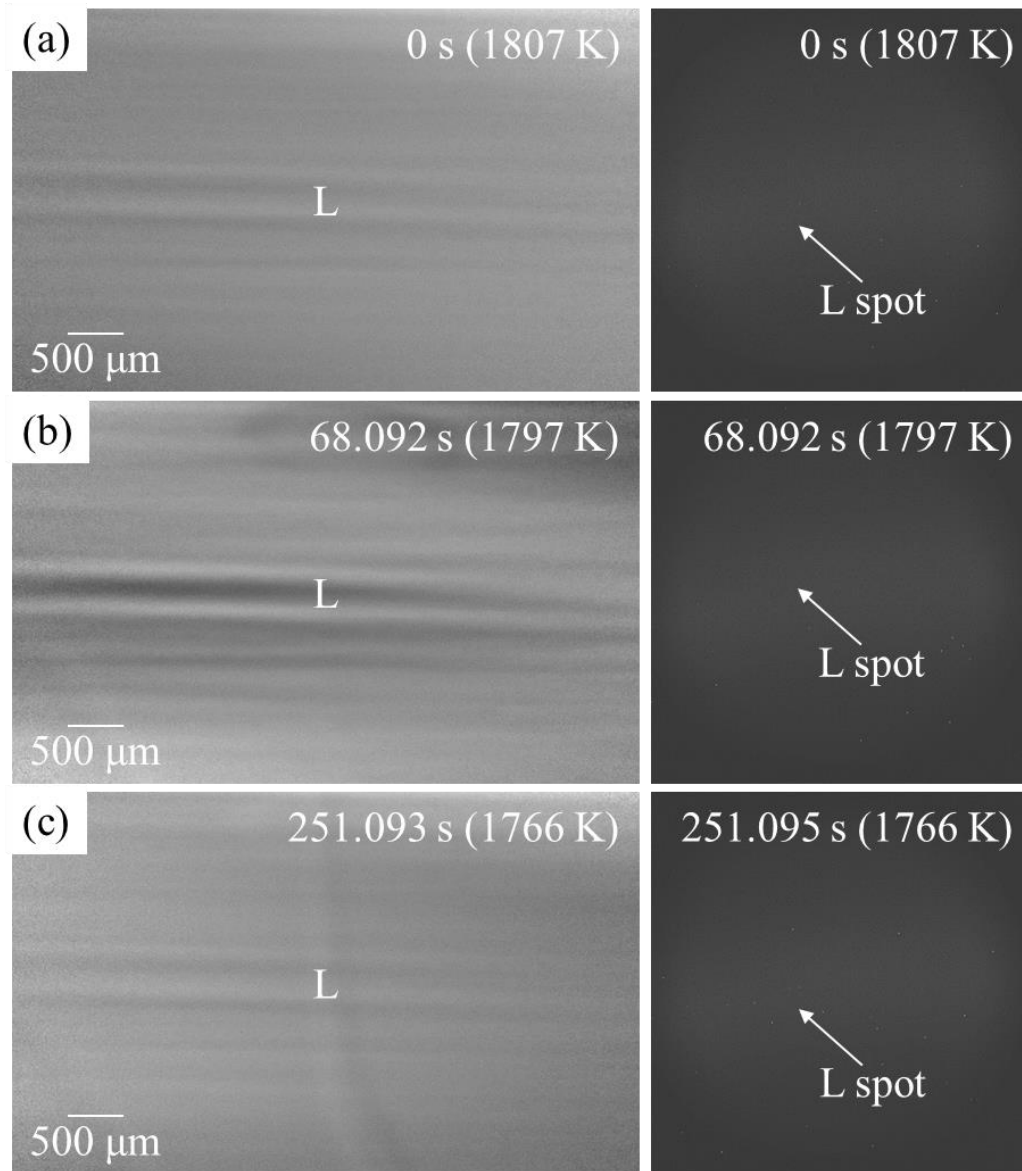


Fig.2.5.2 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.17 K/s. (a) Liquid phase before cooling at 1807 K, (b) liquid phase at liquidus temperature (1797 K) and (c) undercooled liquid phase at the peritectic temperature (1766 K). Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm (transmission image), 1.5 μm x 1.5 μm (diffraction image), frame rate: 1 – 100 fps (transmission image), 1 – 20 fps (diffraction image), X-ray energy: 28 keV]. (Continued)

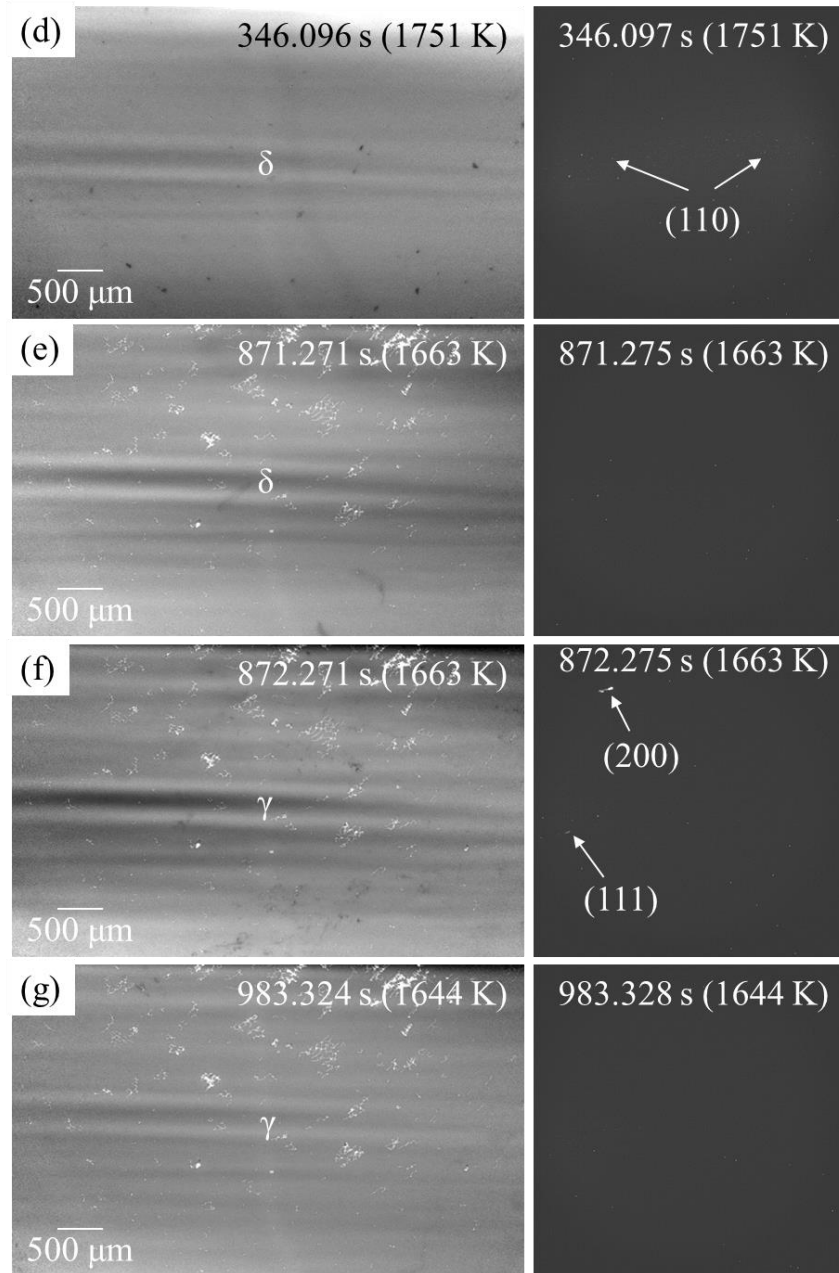


Fig.2.5.2 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.17 K/s. (d) δ phase right after undercooled solidification at 1751 K, (e) undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1663 K, (f) γ phase right after the massive-like transformation at 1663 K and (g) coarsened γ phase after the massive-like transformation at 1644 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm (transmission image), 1.5 μm x 1.5 μm (diffraction image), frame rate: 1 – 100 fps (transmission image), 1 – 20 fps (diffraction image), X-ray energy: 28 keV].

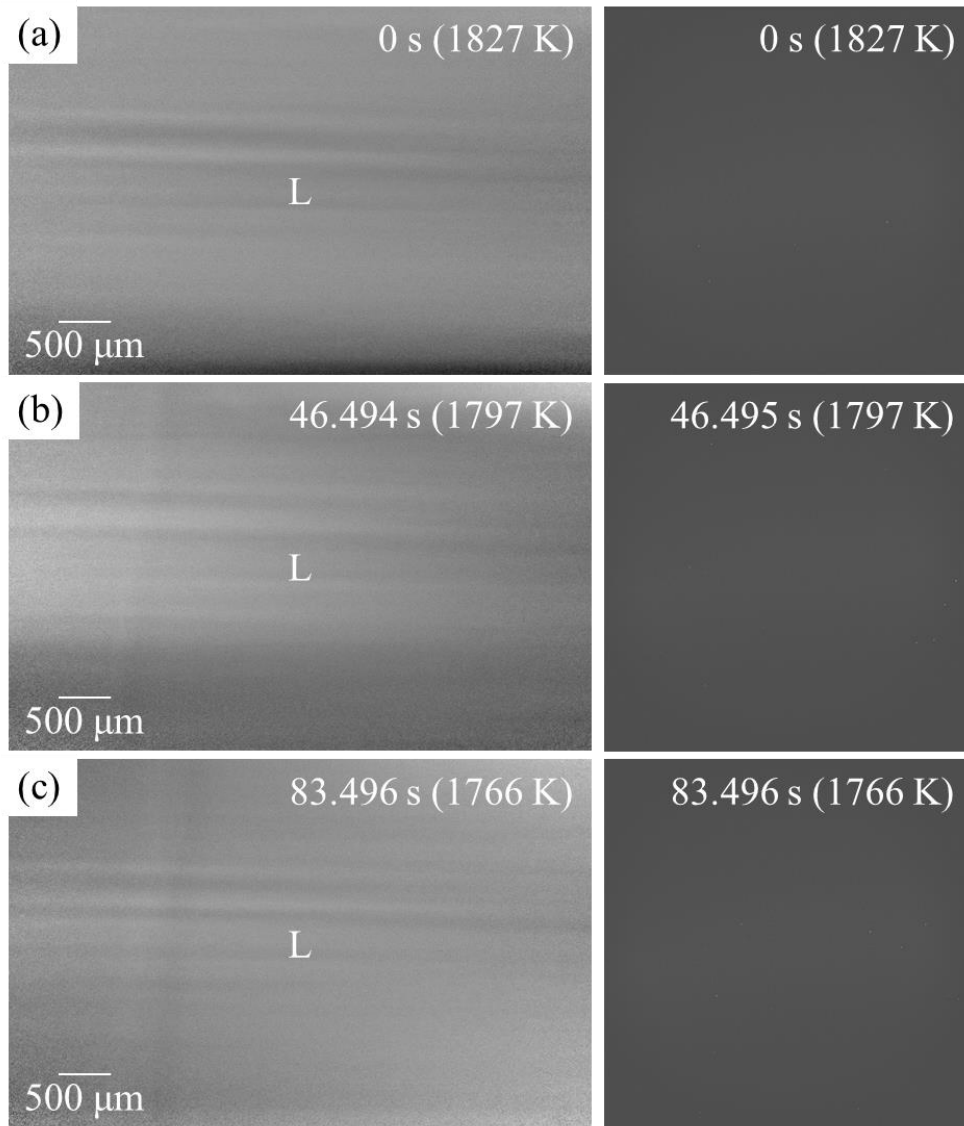


Fig.2.5.3 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.83 K/s. (a) Liquid phase before cooling at 1827 K, (b) liquid phase at liquidus temperature (1797 K) and (c) undercooled liquid phase at the peritectic temperature (1766 K). Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm (transmission image), 1.5 μm x 1.5 μm (diffraction image), frame rate: 1 – 100 fps (transmission image), 1 – 20 fps (diffraction image), X-ray energy: 28 keV]. (Continued)

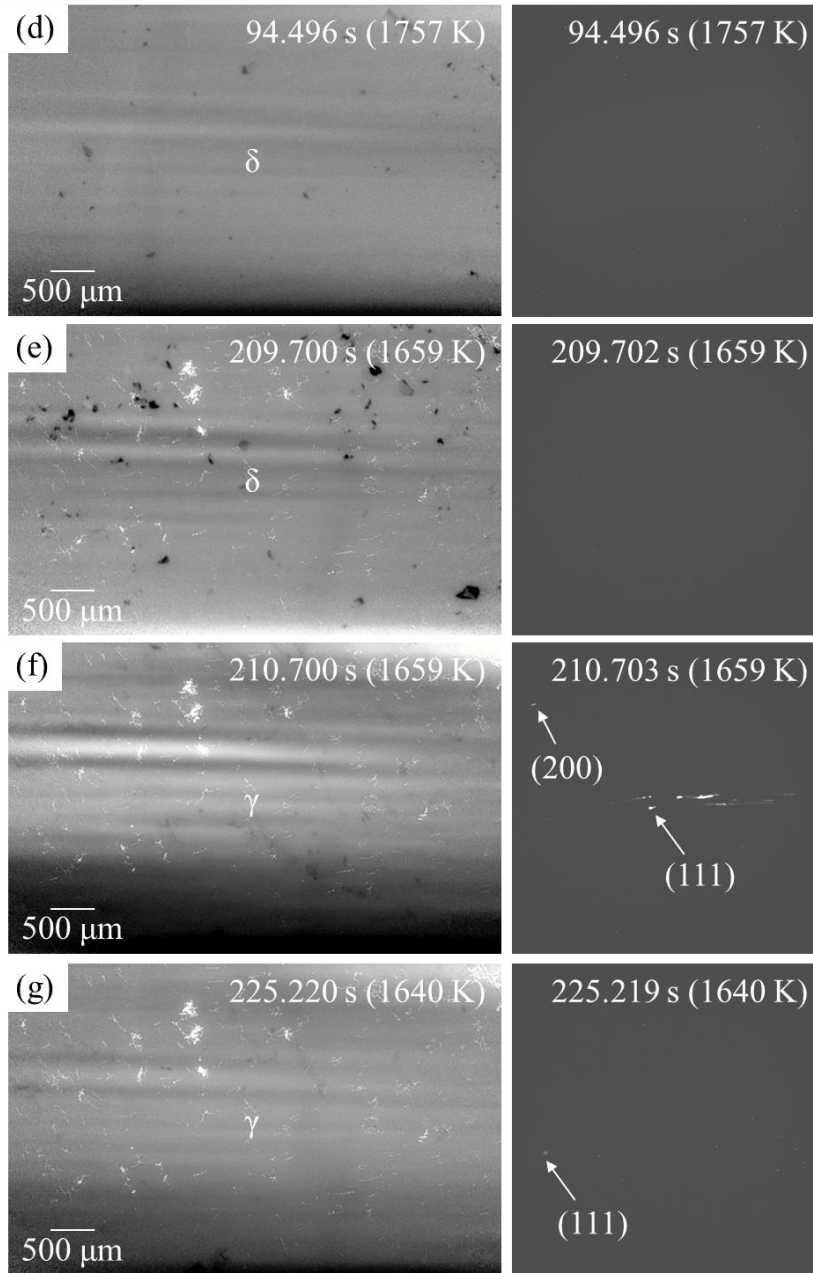


Fig.2.5.3 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.83 K/s. (d) δ phase right after undercooled solidification at 1757 K, (e) undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1659 K, (f) γ phase right after the massive-like transformation at 1659 K and (g) coarsened γ phase after the massive-like transformation at 1640 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm (transmission image), 1.5 μm x 1.5 μm (diffraction image), frame rate: 1 – 100 fps (transmission image), 1 – 20 fps (diffraction image), X-ray energy: 28 keV].

(b) Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si におけるマッシブ的変態

Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si における、 δ デンドライトの成長からマッシブ的変態後の γ 相粗大化までの透過像(左)と回折像(右)を Fig.2.5.4 に示す。ただし、透過像と回折像ではフレームレートが異なるため、左右の図では撮影時間が若干違う。Fig.2.5.4(a)は液相線温度より 10 K 過熱された液相であり、10 s 後に 0.5 K/s で冷却を開始した。冷却開始時に回折像において、液相からのブロードな回折が観察された。液相線温度(Fig.2.5.4(b))および包晶温度(Fig.2.5.4(c))においても δ 相は核生成せず、回折像において液相からの回折が観察された。

Fig.2.5.4(d)に示すように、液相線温度から 114 K 過冷した 1672 K で δ 相が核生成した。1 フレーム(フレーム間隔 0.005 s)以内に δ デンドライトが観察領域内を成長したため、 δ デンドライトの成長過程は観察できなかった。 δ 相の核生成とほぼ同時に、回折像において δ 相の(110) $_{\delta}$ の回折点が数 100 個観察され、 δ 相のデンドライトアームが溶断したことを示している。また、液相からの回折も引き続き観察されており、液相が残留していた。

Fig.2.5.4(e)に示すように、 δ 相の核生成から 0.5 s 後には、 δ 相の粗大化が急激に起こり、その 1 s 後である Fig.2.5.4(f)においてマッシブ的変態が起こった。 δ 相の核生成から 1.5 s 後でのマッシブ的変態であり、回折像において γ 相の(111) $_{\gamma}$ と(200) $_{\gamma}$ の回折点が数 10 個観察された。

Fig.2.5.4(g)に示すように、マッシブ的変態から 2 s 後には、回折像において(111) $_{\gamma}$ と(200) $_{\gamma}$ の回折点が減少し、マッシブ的変態直後の急激な γ 相の粗大化がほぼ完了した。また、液相からの回折も観察されなくなり、残留液相の γ 相での凝固も完了した。

γ 相の核生成に対する、デンドライトアームの溶断の影響が見られなかった場合での、 δ デンドライトの成長からマッシブ的変態後の γ 相粗大化までの透過像(左)と回折像(右)Fig.2.5.5 に示す。ただし、透過像と回折像ではフレームレートが異なるため、左右の図では撮影時間が若干違う。液相線温度より 50 K 過熱された Fig.2.5.5(a)の 10 s 後に、0.83 K/s で冷却を開始した。冷却開始時に、回折像において液相からのブロードな回折が観察された。液相線温度(Fig.2.5.5(b))および包晶温度(Fig.2.5.5(c))のいずれにおいても δ 相は核生成せず、回折像において液相からの回折が観察された。

Fig.2.5.5(d)に示すように、液相線温度から 69 K 過冷した 1717 K で δ 相が核生成した。1 フレーム(フレーム間隔 1 s)以内に δ デンドライトが観察領域内を成長したため、 δ デンドライトの成長過程は観察できなかった。 δ 相の核生成とほぼ同時にデンドライトアームが溶断し、回折像において δ 相の(110) $_{\delta}$ の回折点が数 10 個観察された。

デンドライトアームは溶断したが、33 s 間はマッシブ的変態が起こらず、

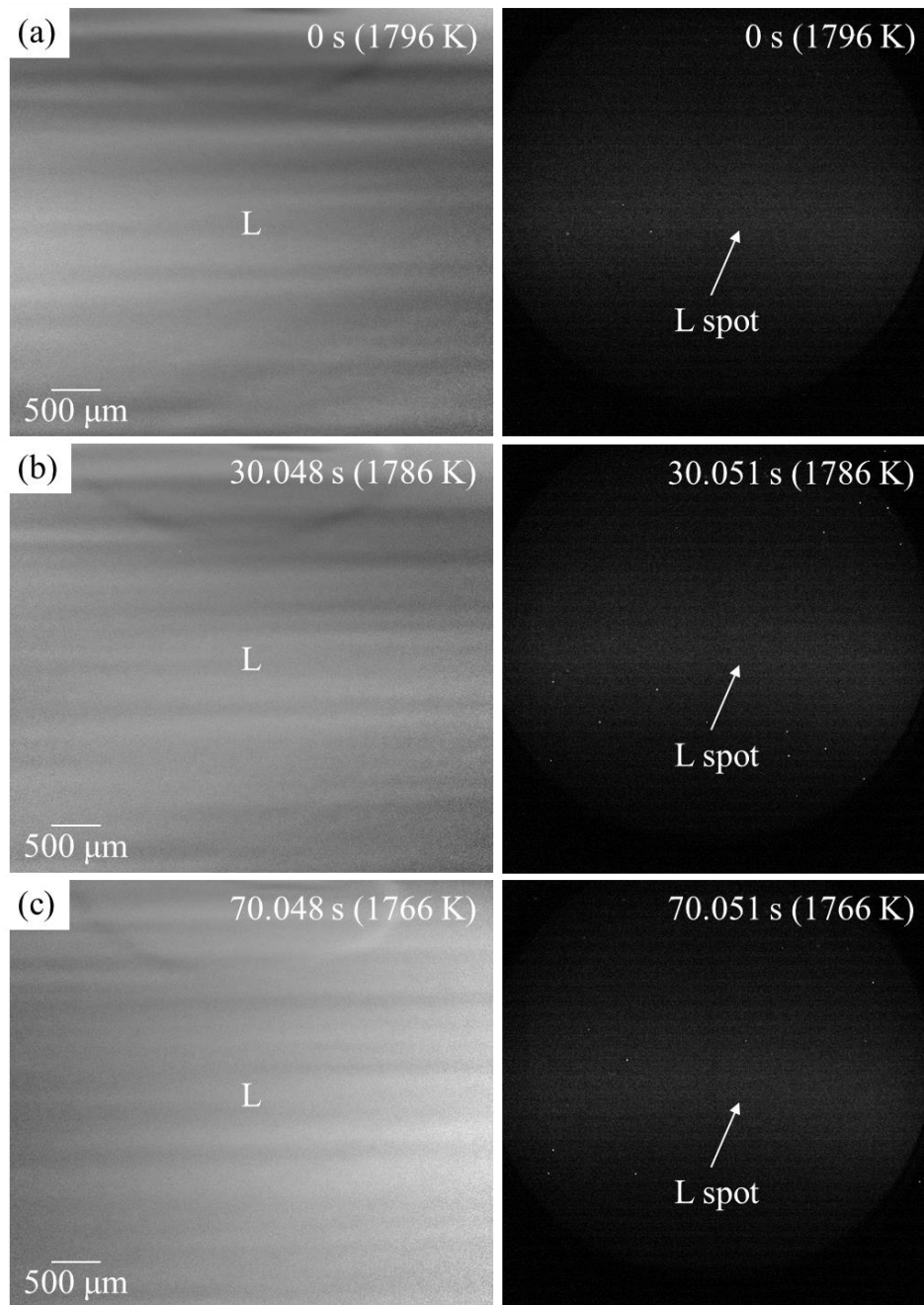


Fig.2.5.4 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.5 K/s. (a) Liquid phase before cooling at 1796 K, (b) liquid phase at liquidus temperature (1786 K) and (c) undercooled liquid phase at the peritectic temperature (1766 K). Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm (transmission image), 1.5 μm x 1.5 μm (diffraction image), frame rate: 1 – 200 fps (transmission image), 1 – 20 fps (diffraction image), X-ray energy: 28 keV]. (Continued)

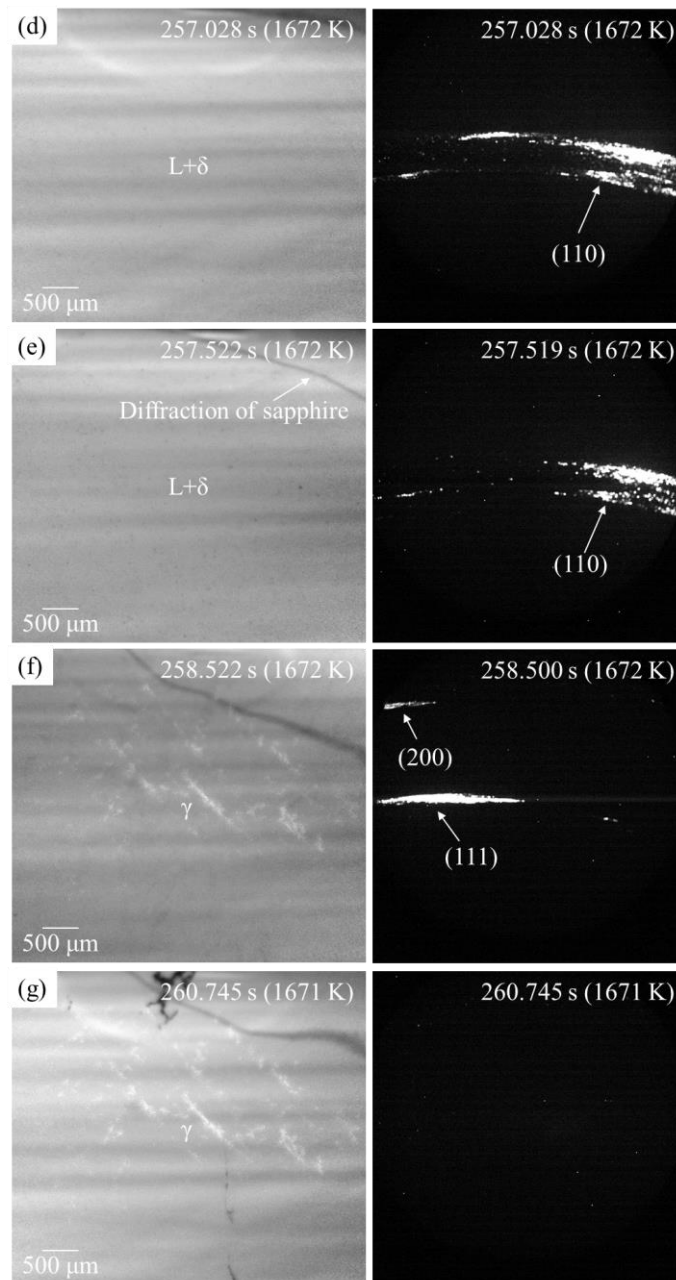


Fig.2.5.4 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.5 K/s. (d) δ phase right after undercooled solidification at 1672 K, (e) L + δ state right before the massive-like transformation at 1672 K, (f) γ phase right after the massive-like transformation at 1672 K and (g) coarsened γ phase after the massive-like transformation at 1671 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm (transmission image), 1.5 μm x 1.5 μm (diffraction image), frame rate: 1 – 200 fps (transmission image), 1 – 20 fps (diffraction image), X-ray energy: 28 keV].

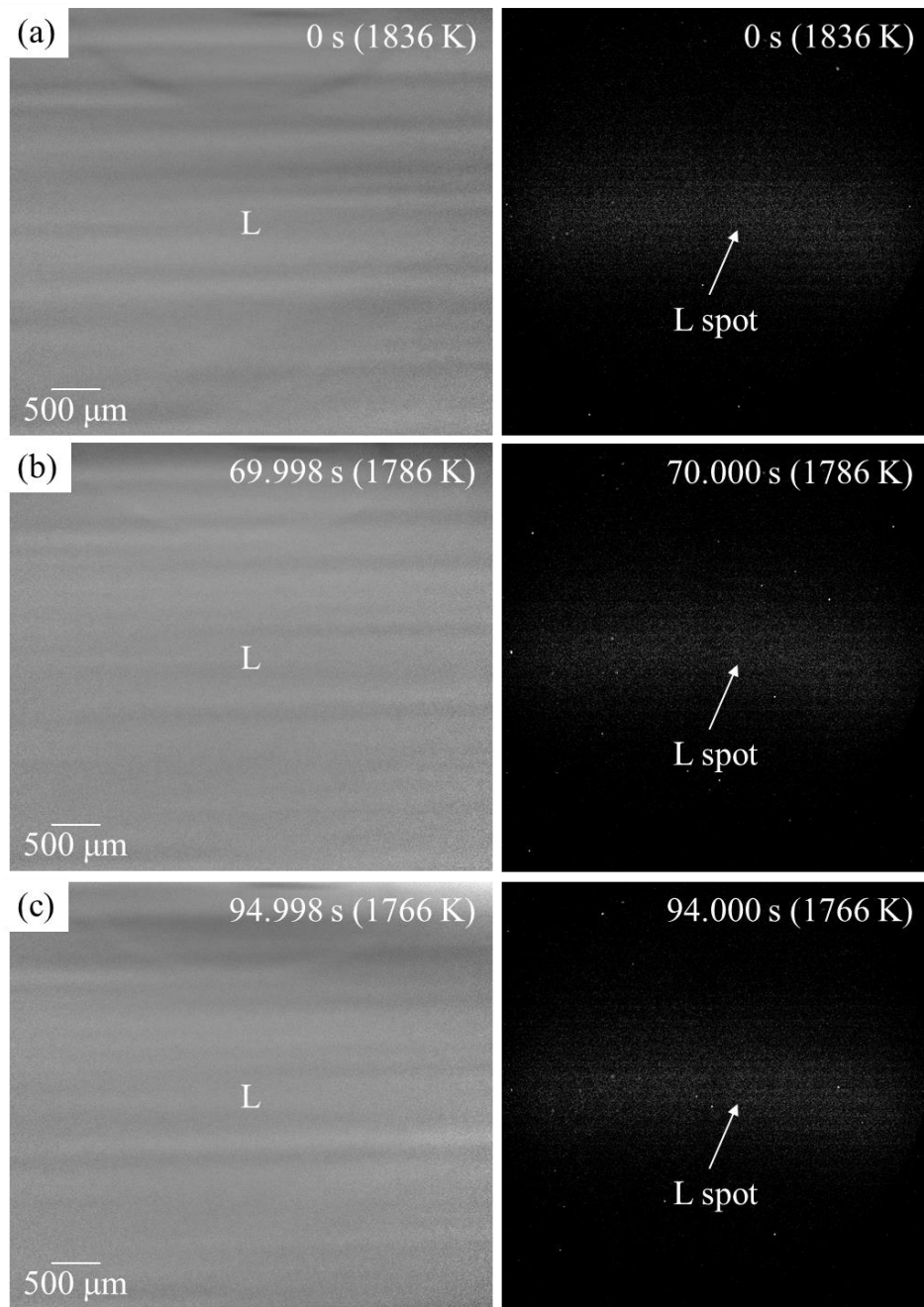


Fig.2.5.5 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.83 K/s. (a) Liquid phase before cooling at 1836 K, (b) liquid phase at liquidus temperature (1786 K) and (c) undercooled liquid phase at the peritectic temperature (1766 K). Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm (transmission image), 1.5 μm x 1.5 μm (diffraction image), frame rate: 1 – 200 fps (transmission image), 1 – 20 fps (diffraction image), X-ray energy: 28 keV]. (Continued)

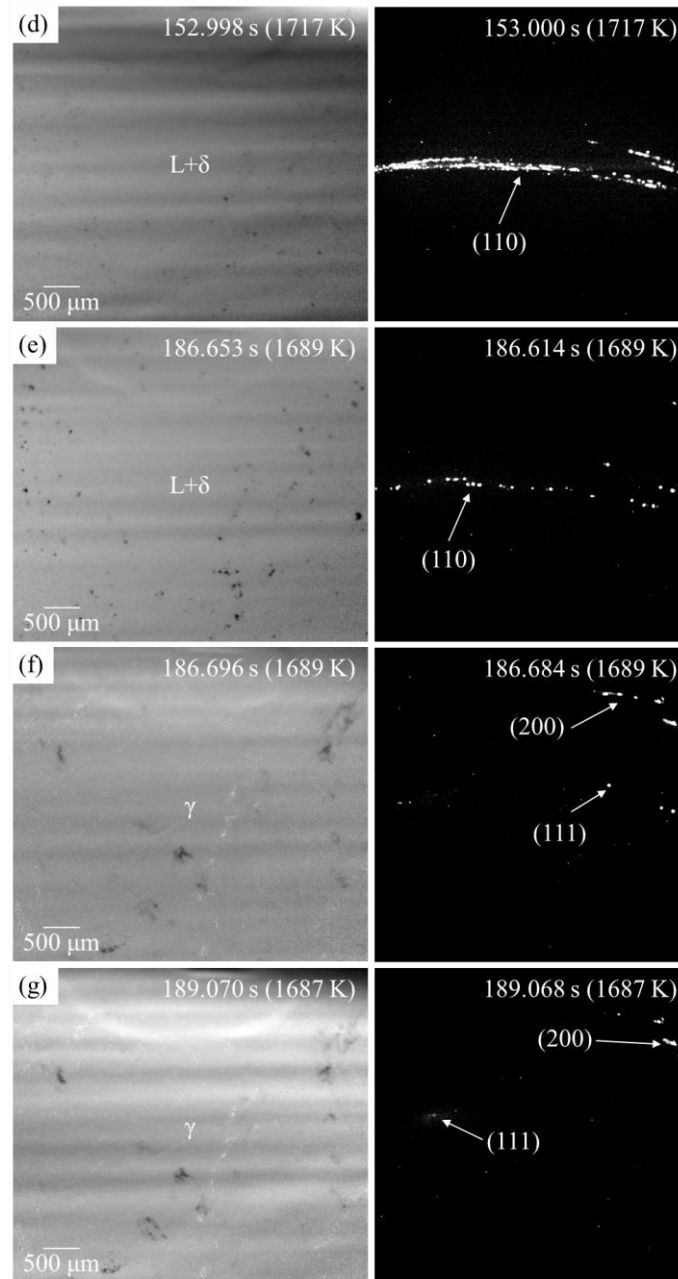


Fig.2.5.5 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.83 K/s. (d) δ phase right after undercooled solidification at 1717 K, (e) L + δ state right before the massive-like transformation at 1689 K, (f) γ phase right after the massive-like transformation at 1689 K and (g) coarsened γ phase after the massive-like transformation at 1687 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm (transmission image), 1.5 μm x 1.5 μm (diffraction image), frame rate: 1 – 200 fps (transmission image), 1 – 20 fps (diffraction image), X-ray energy: 28 keV].

Fig.2.5.5(e)に示すように平衡状態図上の γ 単相領域である1689 Kまで δ 相が過冷した。33 sの間に急激に δ 相が粗大化した。Fig.2.5.5(f)に示すように、1689 Kにおいてマッシブ的変態が起こり、回折像において γ 相の $(111)_\gamma$ と $(200)_\gamma$ の回折点が数個観察された。

Fig.2.5.5(g)に示すように、マッシブ的変態から2 s後には回折像において $(111)_\gamma$ と $(200)_\gamma$ の回折点が減少し、マッシブ的変態直後の急激な γ 相の粗大化がほぼ完了した。

(c) 過冷凝固の特徴とマッシブ的変態への影響

δ 相を残した状態から冷却を開始した実験(2.3 と 2.4)においては、 γ 相の核生成には数10 K以上の過冷が必要であったのに対し、Fig.2.5.1 と Fig.2.5.4 で示した δ 相の過冷凝固の実験では、 δ 相の核生成から数 Kの温度低下でマッシブ的変態が起こった。過冷凝固によりデンドライトアームが溶断し、 δ 相の結晶粒の数が増加すると、 γ 相の核生成に影響を与える可能性がある。

ただ、Fig.2.5.2 においては δ 相の核生成から γ 相の核生成まで88 Kの温度低下を要しており、試料中に δ 相を残して冷却を開始した実験と同様に、数10 K以上の過冷が必要な場合もあった。

過冷凝固は、デンドライトアームの溶断の必要条件であり、Fig.2.5.3 に示したように、デンドライトアームが溶断しない場合もあった。本研究の範囲内では、デンドライトアームの溶断が起こる条件を定量化するまでには至らなかった。これらの特徴は、Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si と Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si に共通であった。

2.5.2 δ 相の核生成温度

(a) δ 相の核生成温度

Fe-C-0.6Mn-0.3Si(0.18-0.45mass%C)における δ 相の核生成温度を、Fe-C 二元系平衡状態図上でプロットした結果を Fig.2.5.6 に示す。液相が包晶温度以下まで過冷した場合においても、初晶は δ 相のみが選択された。いずれのC濃度でも、同一試料で核生成温度は100 K程度ばらついていた。

(b) δ 相の核生成過冷度の冷却速度依存性、過熱度依存性

冷却速度と液相線温度からの過冷度の関係を Fig.2.5.7 に示す。いずれのC濃度においても、同一の冷却速度で100 K程度ばらついており、過冷度の冷却速度依存性は見られなかった。

過熱度と液相線温度からの過冷度の関係を Fig.2.5.8 に示す。いずれのC濃度においても、同一の過熱度で100 K程度ばらついており、過冷度の過熱度依存性は見られなかった。

(c) δ 相の核生成温度の特徴

マッシブ的変態と同様に、本研究で作製した試料中には δ 相の核生成サイト

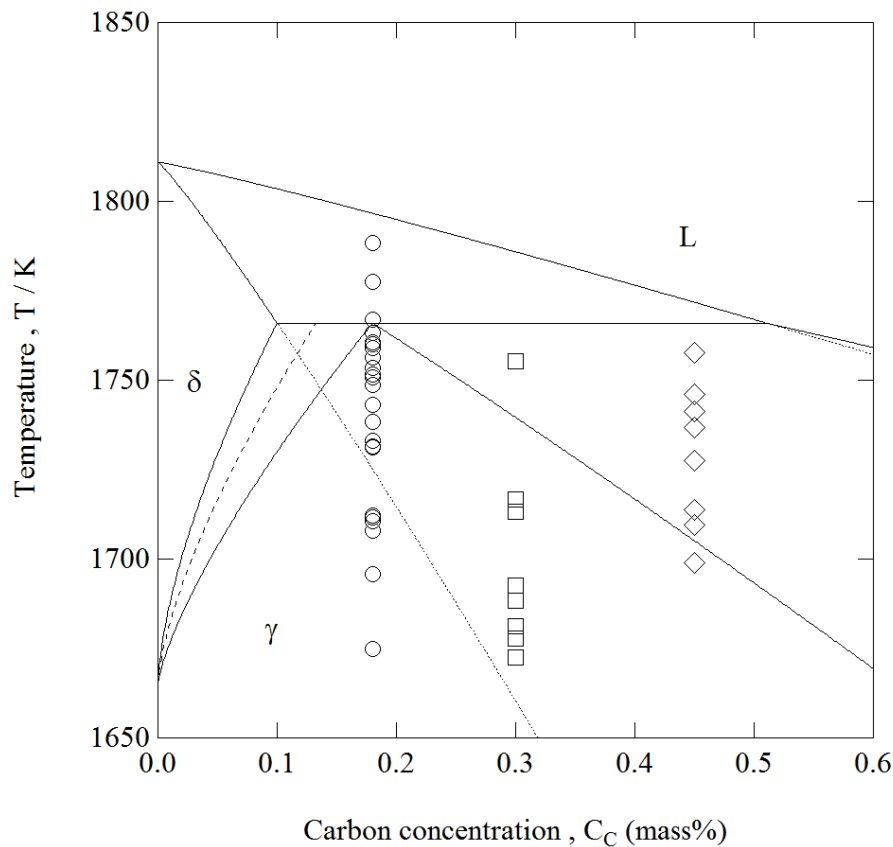


Fig.2.5.6 Nucleation temperature of δ phase in undercooled solidification.

となる介在物の存在や核生成能がばらついていることを示している。また、同一試料でも δ 相の核生成温度がばらついていることは、核生成サイトとなる化合物や介在物が溶解・凝固過程で安定に存在しているのではなく、凝固過程で構成元素が過飽和な融液中に晶出している可能性がある。

2.3.2 で述べたように、初期凝固部における過冷度は冷却速度に支配されると報告されている[3, 4]。この実験では、水冷銅製鋳型と過冷融液が接触した状態での凝固であり、鋳型との接触部分が核生成サイトになっている、あるいは鋳型との接触領域近傍で核生成サイトとなる物質が晶出している可能性がある。一方、本実験では、0.1 g 程度の少量の試料は同じ温度のサファイアと接触しているのみであり、サファイアは δ 相の良好な核生成サイトになっていない。したがって、 δ 相の過冷度は試料中に存在する介在物などの核生成サイトに依存するが、核生成サイトの存在や核生成能がばらついているため、 δ 相の核生成の過冷度は冷却速度に依存しなかった可能性がある。

Kuroda らは過熱度が小さいと核生成が容易になる、つまり過冷度が小さくなると報告している[10]。本実験においては、過熱度に依らず試料中の核生成サイトの存在や核生成能がばらついており、過冷度の過熱度依存性が見られなかった可能性がある。

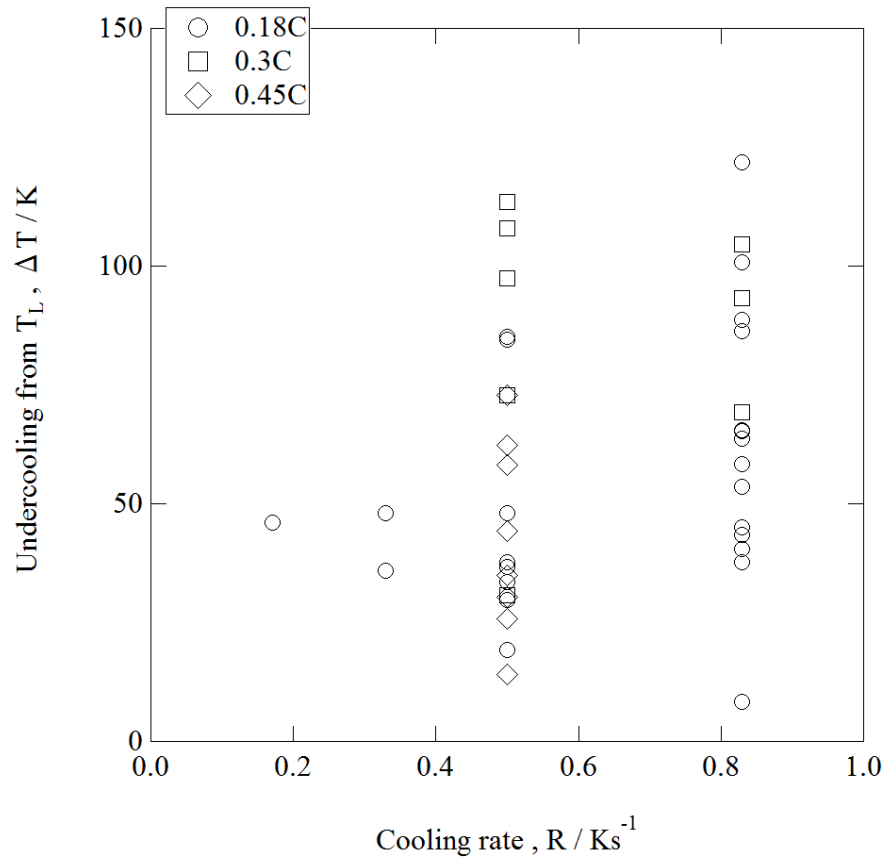


Fig.2.5.7 Relationship between nucleation undercooling of δ phase and cooling rate in undercooled solidification. Undercooling is defined as temperature drop from liquidus temperature.

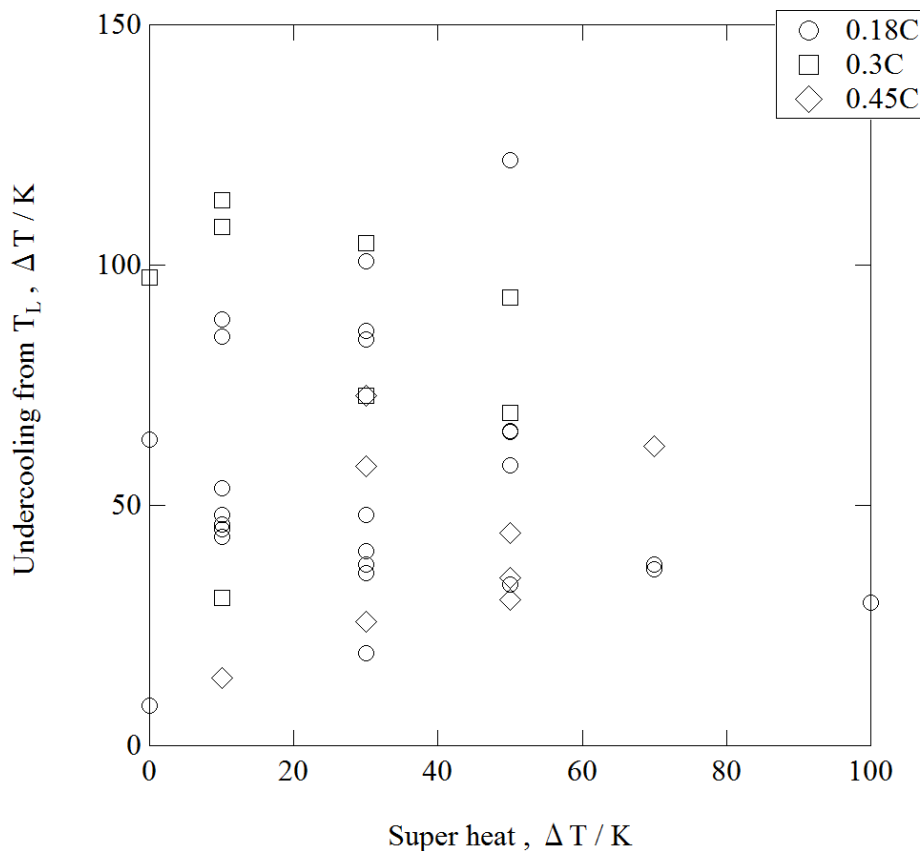


Fig.2.5.8 Relationship between nucleation undercooling of δ phase and super heat in undercooled solidification. Undercooling is defined as temperature drop from liquidus temperature.

2.5.3 γ 相の核生成温度

(a) γ 相の核生成温度

Fe-C-0.6Mn-0.3Si(0.18-0.45mass%C)における γ 相の核生成温度を、Fe-C 二元系平衡状態図上でプロットした結果を Fig.2.5.9 に示す。2.3.2 で示した試料中に δ 相を残して冷却を開始した実験の結果も、右にずらしてプロットしている。

いずれの C 濃度においても、2 つの実験条件で γ 相の核生成温度に違いはなかった。また、 γ 相の核生成温度のばらつきの範囲にも違いはなかった。ただ、 γ 相の核生成温度の最大値を比較すると、いずれの C 濃度でも過冷凝固した場合の方が、最大値は低くなっていた。

(b) γ 相の核生成過冷度の冷却速度依存性と過熱度依存性

冷却速度と包晶温度からの過冷度の関係を Fig.2.5.10 に示す。いずれの C 濃度においても、冷却速度に対して過冷度がばらついており、過冷度の冷却速度依存性は見られなかった。

過熱度と包晶温度からの過冷度の関係を Fig.2.5.11 に示す。いずれの C 濃度においても、過熱度に対して過冷度がばらついており、過冷度の過熱度依存性は見

られなかった。

(c) γ 相の核生成温度の特徴

γ 相の核生成温度は、試料中に δ 相を残した状態で冷却を開始した実験での結果と差がなかった。また、過冷度の冷却速度依存性および過熱度依存性は見られなかった。そのため、核生成サイトの存在や核生成能がばらつくことは、 δ 相の凝固組織の影響を受けていなかった。

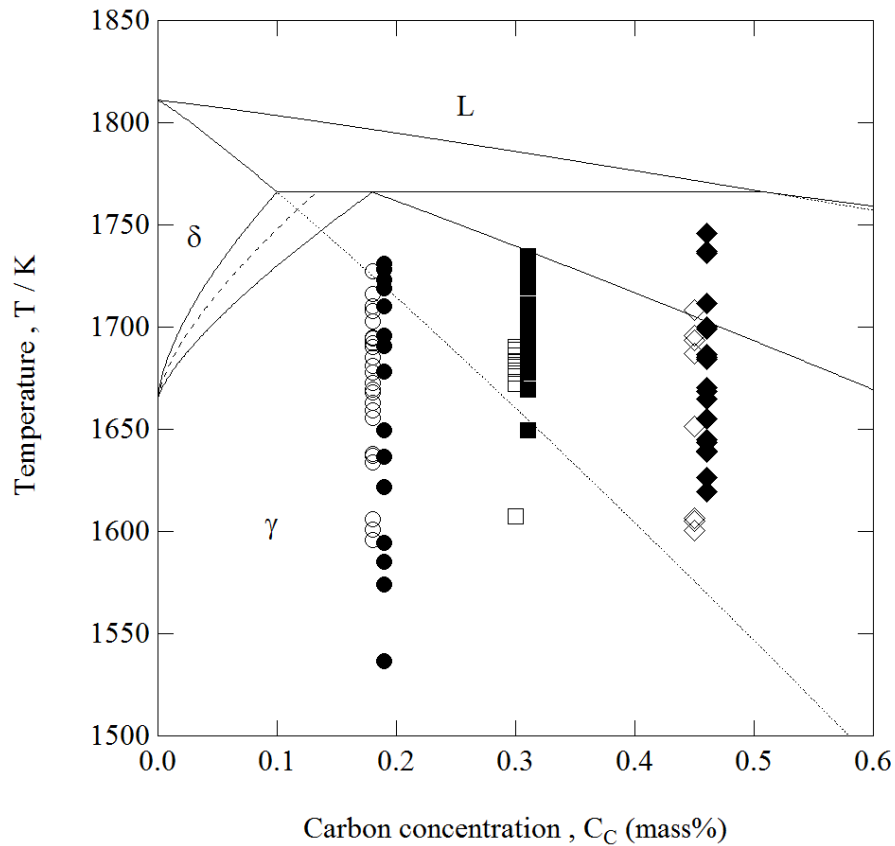


Fig.2.5.9 Nucleation temperature of γ phase in the massive-like transformation following undercooled solidification. Circles and triangles correspond to nucleation temperatures in undercooled solidification and after solidification from remaining δ phase, respectively.

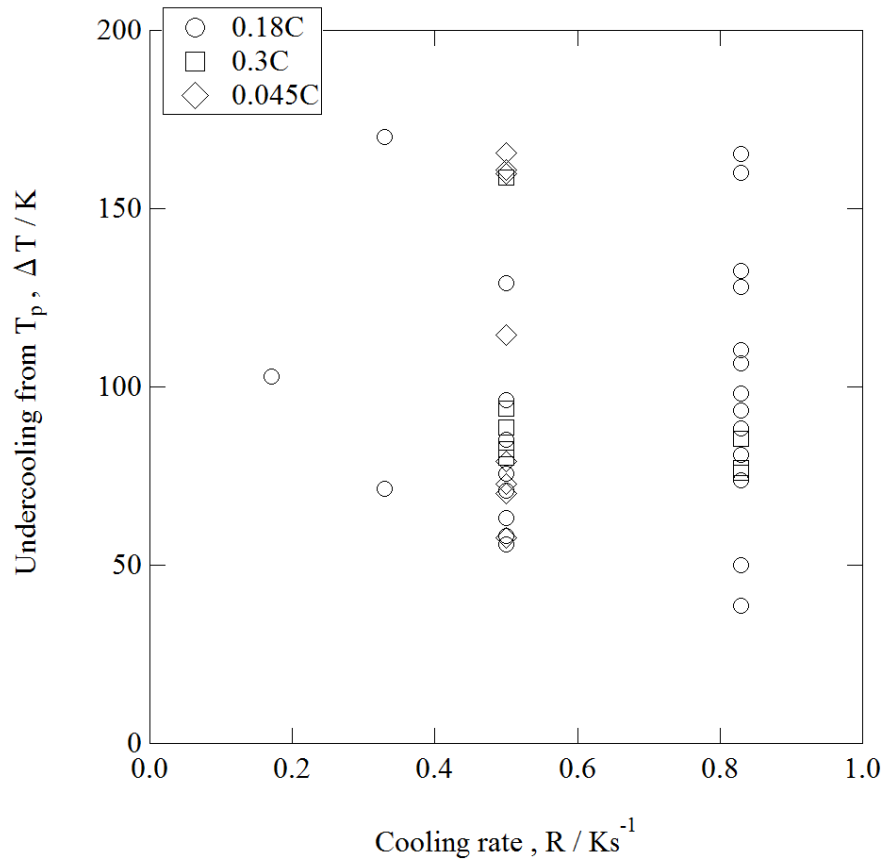


Fig.2.5.10 Relationship between nucleation undercooling of γ phase and cooling rate in the massive-like transformation following undercooled solidification. Undercooling is defined as temperature drop from the peritectic temperature.

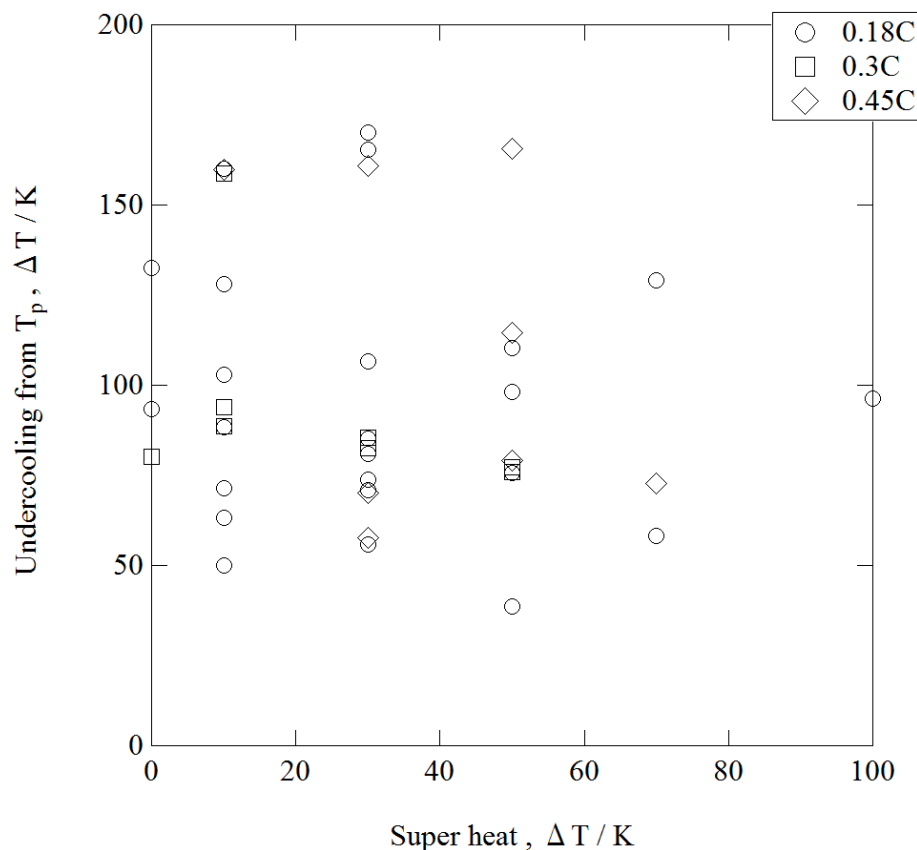


Fig.2.5.11 Relationship between nucleation undercooling of γ phase and super heat in the massive-like transformation following undercooled solidification. Undercooling is defined as temperature drop from the peritectic temperature.

2.5.4 δ/γ 界面形状

(a) Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si における δ/γ 界面形状

Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si の過冷凝固後に起きたマッシブ的変態における δ/γ 界面を Fig.2.5.12 に示す。液相線温度から 33 K 過冷して凝固し、 δ 相の核生成時にデンドライトアームが溶断した。

Fig.2.5.12(a)は 1690 K まで過冷したマッシブ的変態直前の δ 相である。 δ 相の核生成から 146 s 後であり、 δ 相で凝固が完了していた。

Fig.2.5.12(b) は 0.20 s の透過像上に、0.15 s から 0.25 s の間の δ/γ 界面をそれぞれ実線・破線で示した結果である。 δ/γ 界面には凹凸が形成していた。 δ/γ 界面は平均移動速度 15 mm/s で移動しており、 δ/γ 界面の移動とともに、ms のオーダーで凹凸の波長は 1-2 mm 程度で変動していた。

(b) δ/γ 界面形状の特徴

δ/γ 界面は ms のオーダーで時間・空間で形状が変動しており、 γ 相は非定常な

成長であった。 γ 相の成長方向は、 γ 相の核生成の位置により決まっていた。 δ/γ 界面の凹凸の波長は、 δ 相を残して冷却を開始した実験の結果と差はなかった。これらの特徴に対するデンドライトアームの溶断の有無の影響は見られなかったため、 δ/γ 界面形状は δ 相の凝固組織の影響を受けなかった。

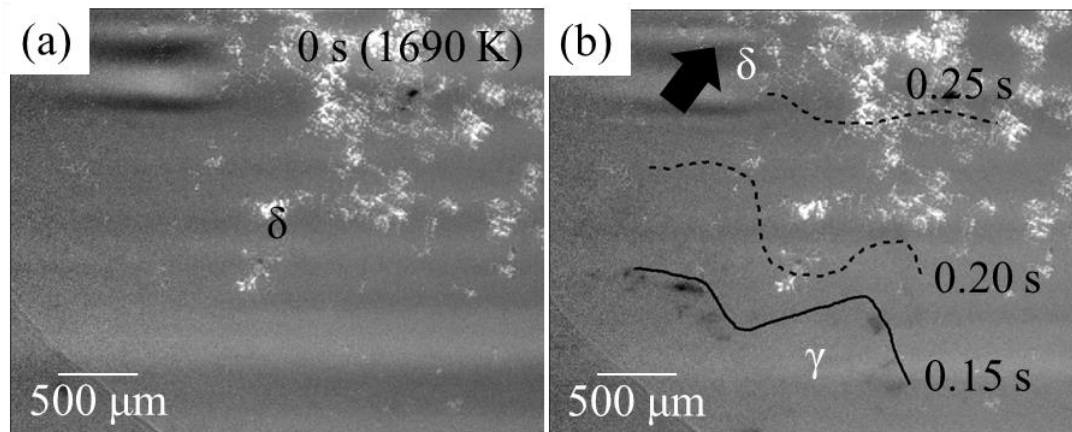


Fig.2.5.12 Morphology of δ/γ interface during the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.83 K/s. (a) Undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1690 K (76 K below the peritectic temperature) and (b) advancing δ/γ interface for 0.15 – 0.25 s (every 0.05 s). Average velocity of δ/γ interface was 15 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm , frame rate: 20 fps, X-ray energy: 28 keV].

2.5.5 δ/γ 界面の局所的移動速度

(a) Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si における δ/γ 界面の局所的移動速度

Fig.2.5.12 に示した δ/γ 界面の局所的な移動を Fig.2.5.13 に示す。局所的移動速度のベクトルは特定の成長点から放射状に伸びており、ms のオーダーで成長の起点を変化させながら、放射状の成長を繰り返していた。

Fig.2.5.13 に示した δ/γ 界面の局所的移動速度の分布を Fig.2.5.14 に示す。局所的移動速度は、破線で示した δ/γ 界面の平均移動速度(15 mm/s)を挟んで 3-18 mm/s の範囲でばらついており、最小値と最大値には 5 倍程度の差があった。ばらつきに正規分布などの特定の分布は見られなかった。

(b) δ/γ 界面の局所的移動速度の特徴

δ/γ 界面の局所的な形態に対して、過冷凝固した場合、過冷凝固しなかった場合、デンドライトアームの有無による違いは見られなかった。そのため、 δ/γ 界面の局所的な形態は、 δ 相の凝固組織の影響を受けなかった。

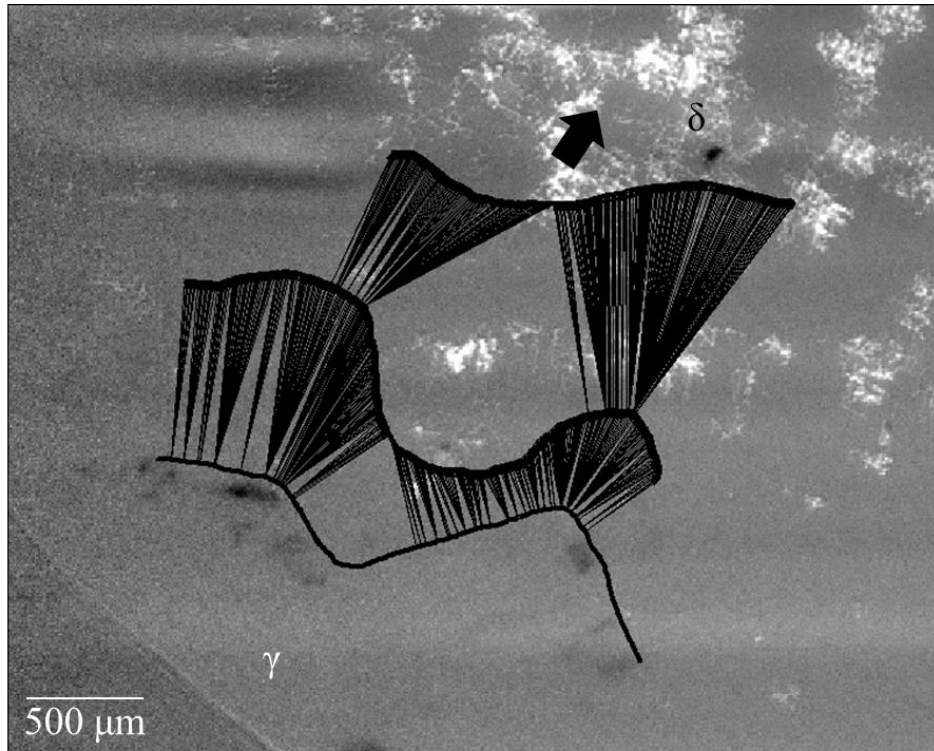


Fig.2.5.13 Local velocity from Fig.2.5.12 which of δ/γ interface during the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.83 K/s. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 76 K. Interval between frames is 0.05 s. The arrows indicated the shortest distance between the interfaces. Average velocity of δ/γ interface was 15 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm , frame rate: 20 fps, X-ray energy: 28 keV].

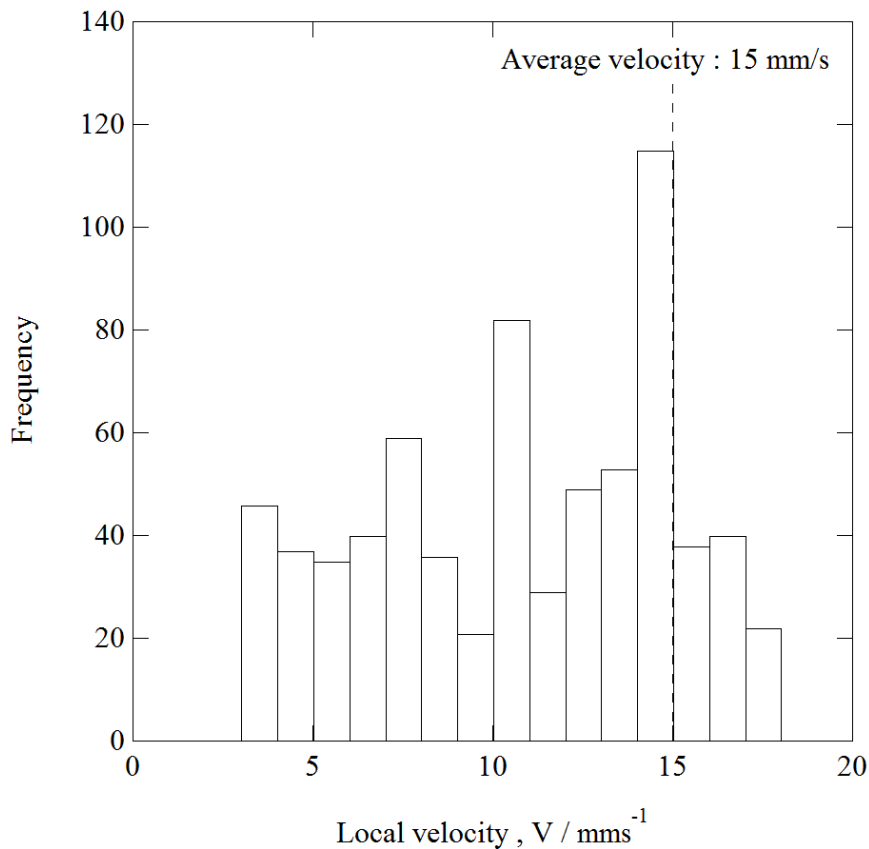


Fig.2.5.14 Distribution of the local velocity from Fig.2.5.13 which of δ/γ interface during the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.83 K/s. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 76 K. Broken line indicates the average velocity of δ/γ interface.

2.5.6 δ/γ 界面の平均移動速度

(a) δ/γ 界面の平均移動速度の過冷度依存性

包晶温度からの過冷度と δ/γ 界面の平均移動速度の関係を Fig.2.5.15 に示す。2.3.5 で示した、試料中に δ 相を残して冷却を開始した実験の結果も示している。

Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si では、平均移動速度はばらついているが 1 mm/s 程度の低速領域と 100 mm/s 以上の高速領域に分かれる傾向が見られた。ただ、大半が 1 mm/s 程度であり、 δ 相を残していた場合と比べて、平均移動速度は明確に低下していた。過冷融液からの急速な凝固が、平均移動速度の低下に対して大きな影響を与えている可能性が示唆される。

例えば、80 K 付近の過冷度に着目すると、15 mm/s と 135 mm/s の平均移動速度が測定されており、同じ過冷度でも 10 倍程度の差があった。平均移動速度が過冷度で一意に決まっておらず、平均移動速度に過冷度依存性は見られなかつ

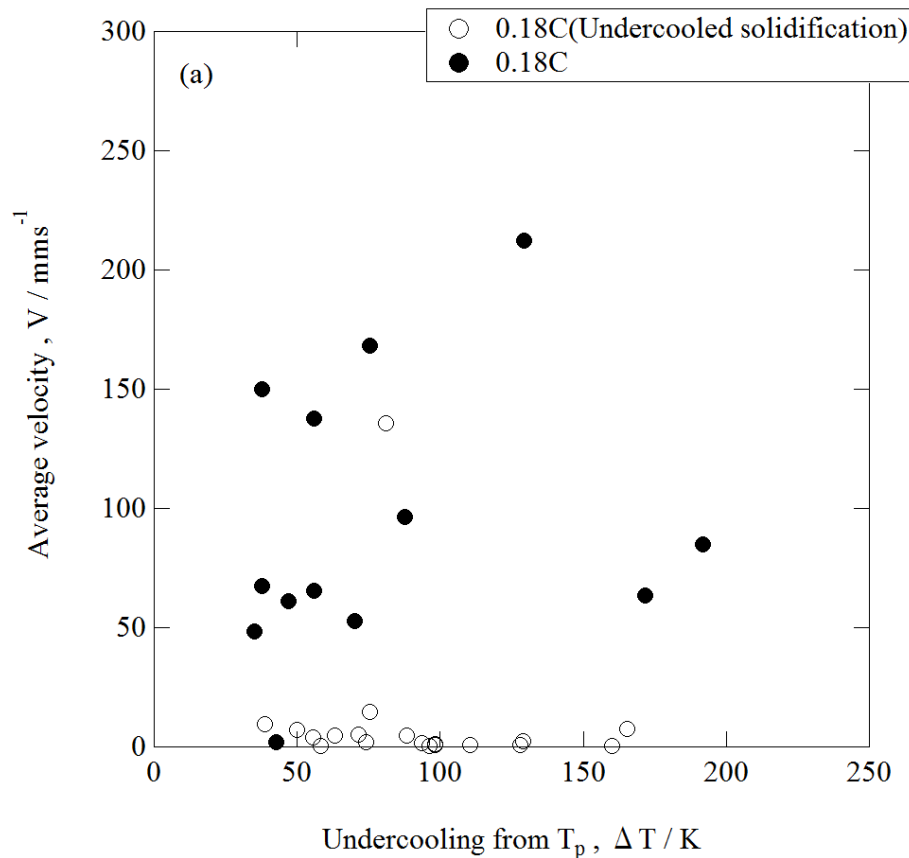


Fig.2.5.15 Relationship between the average velocity of δ/γ interface and nucleation undercooling of γ phase in the massive-like transformation following undercooled solidification. (a) Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si. Undercooling is defined as temperature drop from the peritectic temperature. Circles and triangles correspond to nucleation temperatures in undercooled solidification and after solidification from remaining δ phase, respectively. (Continued)

た。

Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si では、平均移動速度は 50-210 mm/s の範囲ではらついているが、 δ 相を残していた場合と比べて違いは見られなかった。ただし、 δ 相が過冷凝固した試料における γ 相の核生成の過冷度は大きい傾向にあった。

Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si と Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si では、平均移動速度に与える過冷凝固の影響に違いが見られた。マッシュ的変態時に Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si では δ 単相であるに対して、Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si では δ 相のデンドライトアーム間に液相が残留しているため、マッシュ的変態時の δ 相の組織が違った。 δ 相と液相の界面に沿って残留した液相中を γ 相が成長すれば、 δ 相の凝固組織の影響を受けないと考えられ、実験結果を矛盾なく説明できる。

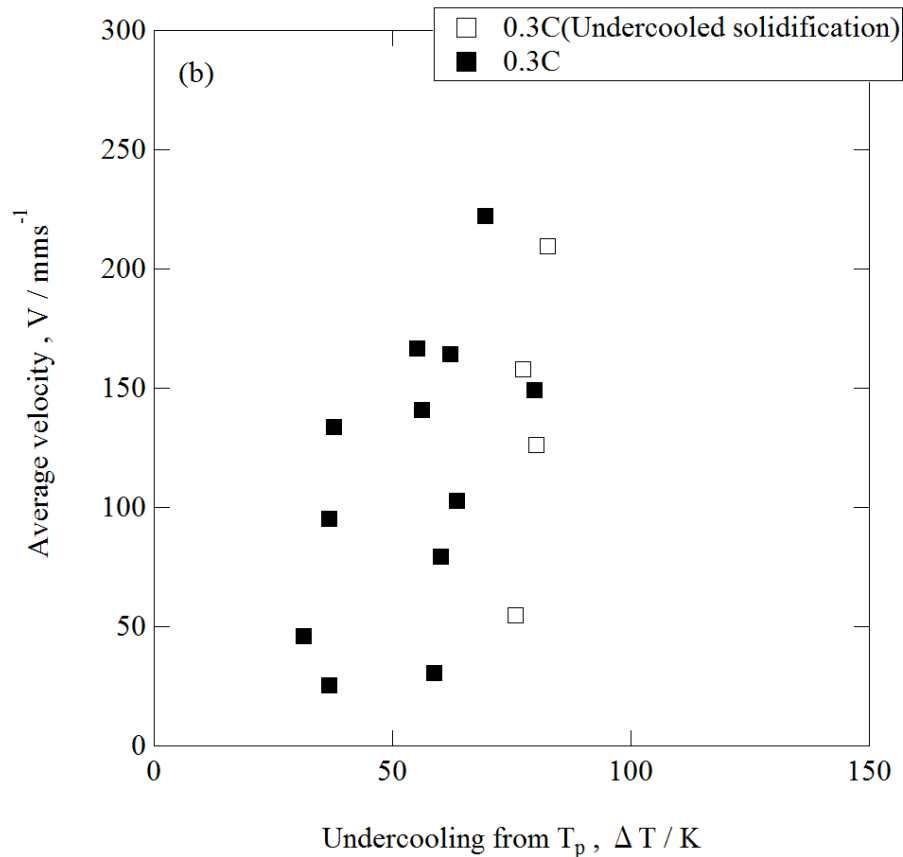


Fig.2.5.15 Relationship between the average velocity of δ/γ interface and nucleation undercooling of γ phase in the massive-like transformation following undercooled solidification. (b) Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si. Undercooling is defined as temperature drop from the peritectic temperature. Circles and triangles correspond to nucleation temperatures in undercooled solidification and after solidification from remaining δ phase, respectively.

(b) δ/γ 界面の平均移動速度の特徴

マッシブ的変態時の組織が δ 単相である場合は、過冷凝固により δ/γ 界面の平均移動速度が低下した。急速な凝固が平均移動速度に大きな影響を与えている可能性がある。ただ、マッシブ的変態時に液相が残留している場合は、平均移動速度に対する過冷凝固の影響は大きくなかった。

平均移動速度が過冷度で一意に決まらず、過冷度依存性が見られない特徴は、 δ 相の凝固組織の影響を受けなかった。

2.5.7 δ 粒界近傍での γ 相の成長過程

2.3.6 で述べたように、 δ 粒界はマッシブ的変態のマクロな進行において顕著な抵抗にならなかった。一方、2.5.6 で述べたように、過冷凝固すると δ/γ 界面の

平均移動速度は低下した。そこで、過冷凝固により平均移動速度が低下した場合における、マッシブ的変態の進行に対する δ 粒界の影響を調査した。

(a) Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si における δ 粒界近傍での γ 相の成長過程

Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si のマッシブ的変態における、 δ 粒界近傍での γ 相の成長過程の透過像を Fig.2.5.16 に示す。 δ 相の核生成時にデンドライトアームが溶断したため、Fig.2.3.18 と比べて δ 粒界の数が多かった。Fig.2.5.16(a)は 1668 K までは過冷したマッシブ的変態直前の δ 相である。実線・破線が δ 粒界である。

Fig.2.5.16(b)は Fig.2.5.16(a)の 3.17 s 後である。 γ 相は 1 mm/s の平均移動速度で、上部から下部へ向かって成長していた。矢印で示した δ 粒界の上部には、X 線の回折により生じた黒い領域が存在しており、 δ 粒界近傍まで γ 相が成長していた。

Fig.2.5.16(c)および Fig.2.5.16(d)は、それぞれ Fig.2.5.16(b)の 0.01 s 後、0.02 s 後である。黒い領域は δ 粒界を越えておらず、 δ 粒界が観察された。0.02 s 程度の間、 γ 相の成長が δ 粒界近傍で滞留していた。また、 δ 粒界に平行な方向にも γ 相は成長していなかった。Fig.2.5.16(e)に示すように、 γ 相が δ 粒界近傍に到達してから 0.87 s 後には、 δ 粒界を越えて黒い領域が観察された。そのため、 δ 粒界を越えてマッシブ的変態が進行した。

(b) γ 相の成長過程の特徴

Fig.2.3.18 と同様にマッシブ的変態は δ 粒界を越えて進行するが、 δ 粒界が δ/γ 界面の移動に対して障害になり、 δ 粒界近傍で γ 相が 0.9 s 程度滞留した。ただ、滞留時間は 1 s 程度であり、マッシブ的変態を停止させるほどの障害にはなっていないかった。

Fig.2.3.18 においては 0.045 s 程度で δ/γ 界面が観察領域を通過しており、 δ 粒界近傍における γ 相の成長の滞留は観察されなかった。過冷凝固による平均移動速度の低下が、 δ 粒界近傍における γ 相の成長過程に影響を与えている可能性がある。

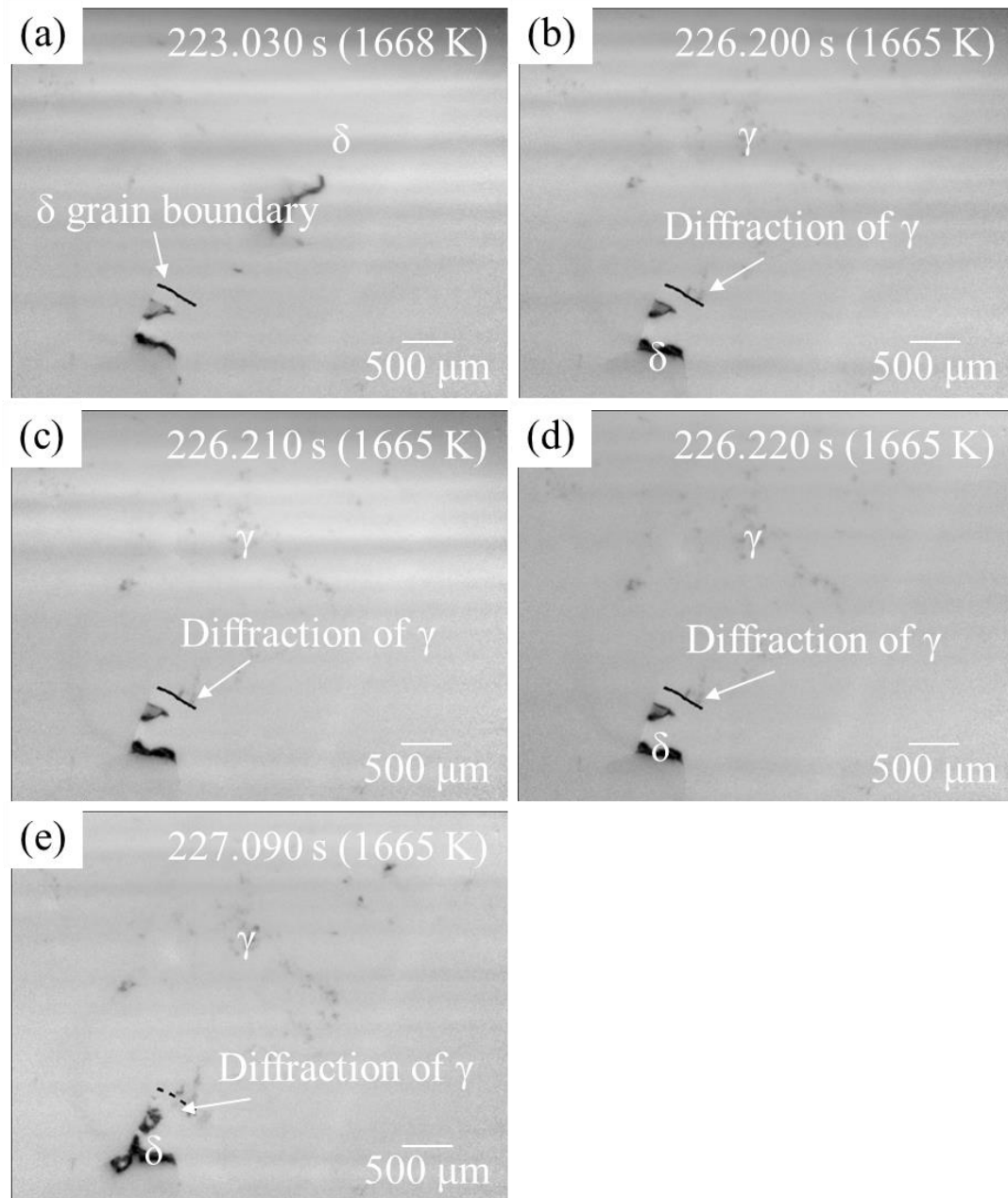


Fig.2.5.16 Growth of γ phase in the vicinity of δ grain boundary during the massive-like transformation following undercooled solidification at a cooling rate of 0.83 K/s. (a) Undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1668 K (98 K below the peritectic temperature), (b) – (d) growth of γ phase right before beyond δ grain boundary and (e) growth of γ phase right after beyond δ grain boundary. Average velocity of δ/γ interface was 1 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm , frame rate: 1 – 200 fps, X-ray energy: 28 keV].

2.6 マッシブ的変態に与える変形の影響

2.1 で述べたように、 γ 相の核生成の困難さがマッシブ的変態の選択につながっている。 γ 相の核生成温度はばらついており、その支配因子は明らかになっていない。そこで、 γ 相の核生成を誘起する手法として試料の変形に着目し、 Al_2O_3 板の挿入による試料の変形過程を観察した。

2.6.1 変形によるマッシブ的変態の誘起

(a) 5 $\mu\text{m/s}$ での Al_2O_3 板の挿入による Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si の変形

Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si における、 Al_2O_3 板の挿入による試料の変形過程と、変形後の冷却過程で起きたマッシブ的変態の透過像を Fig.2.6.1 に示す。撮影開始時の時間を 0 s としている。Fig.2.6.1(a)は試料を変形させる直前の 1688 K まで過冷した δ 相である。

Fig.2.6.1(b)から Fig.2.6.1(d)に示すように、5 $\mu\text{m/s}$ での Al_2O_3 板の挿入による変形過程において、 Al_2O_3 板近傍の δ 相中に観察される黒い領域が時々刻々と変化していた。これは、変形により生じたひずみが緩和し、変形した領域で δ 相が再結晶していることを示している。266 s にわたり試料を変形させ続け、ひずみの緩和や再結晶が起こり続けたが、 Al_2O_3 板を 3 mm 程度挿入してもマッシブ的変態は誘起されず、Fig.2.6.1(e)で Al_2O_3 板の挿入を停止した。その後、0.83 K/s で冷却を再開し、Fig.2.6.1(f)に示すように 1654 K でマッシブ的変態が起こった。

(b) 1 mm/s での Al_2O_3 板の挿入による Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si の変形

Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si における、 Al_2O_3 板の挿入による試料の変形過程と、変形直後に起きたマッシブ的変態の透過像を Fig.2.6.2 に示す。撮影開始時の時間を 0 s としている。Fig.2.6.2(a)は試料を変形させる直前の 1491 K まで過冷した δ 相である。

Fig.2.6.2(b)に示すように、1 mm/s で Al_2O_3 板を試料に 0.5 mm 程度挿入して変形させた。変形と同時にマッシブ的変態を誘起されることはなく、Fig.2.6.2(c)から Fig.2.6.2(e)に示すように、3 s 間は δ 相のままであった。Fig.2.6.2(f)に示すように、変形から 4 s 後にマッシブ的変態が起こった。

Al_2O_3 板を試料に挿入したときに、 Al_2O_3 板に生じた荷重の時間変化を Fig.2.6.3 に示す。試料への Al_2O_3 板の挿入により荷重は 7 N まで増加しているが、マッシブ的変態は誘起されなかった。その後、荷重が 6.8 N 程度まで低下したときにマッシブ的変態が起こった。つまり、荷重が最大のときにマッシブ的変態が誘起されるのではなく、荷重が低下している過程で誘起された。

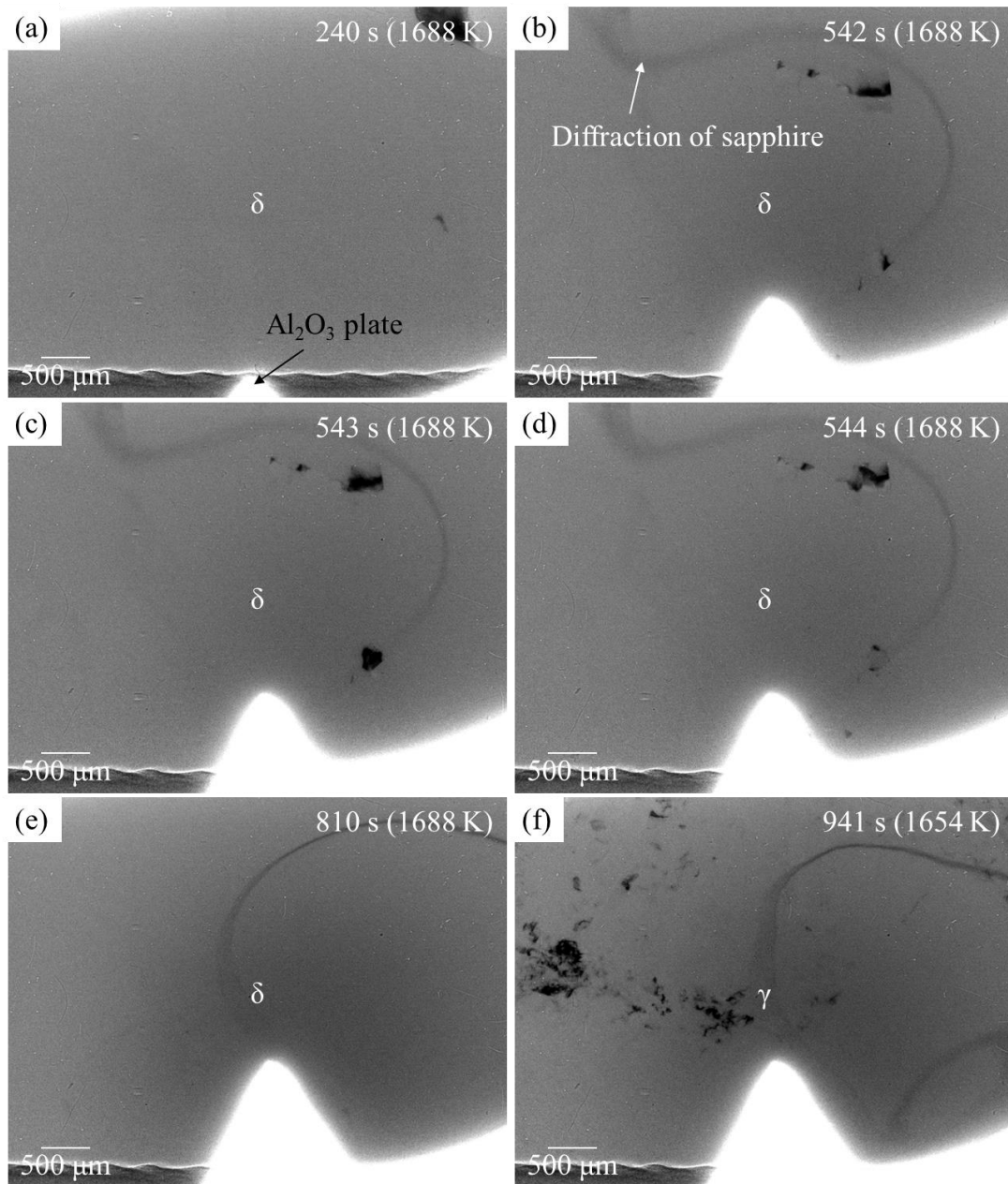


Fig.2.6.1 Transmission images of deformation of undercooled δ phase in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a inserting rate of 5 $\mu\text{m/s}$ at 1688 K (78 K below the peritectic temperature). (a) Undercooled δ phase right before inserting Al_2O_3 plate, (b) – (d) undercooled δ phase during inserting Al_2O_3 plate, (e) undercooled δ phase right after stopping inserting Al_2O_3 plate and (f) γ phase right after the massive-like transformation during cooling at a cooling rate of 0.83 K/s at 1654 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.2 mm, pixel size: 5.0 μm x 5.0 μm , frame rate: 1 fps, X-ray energy: 21 keV].

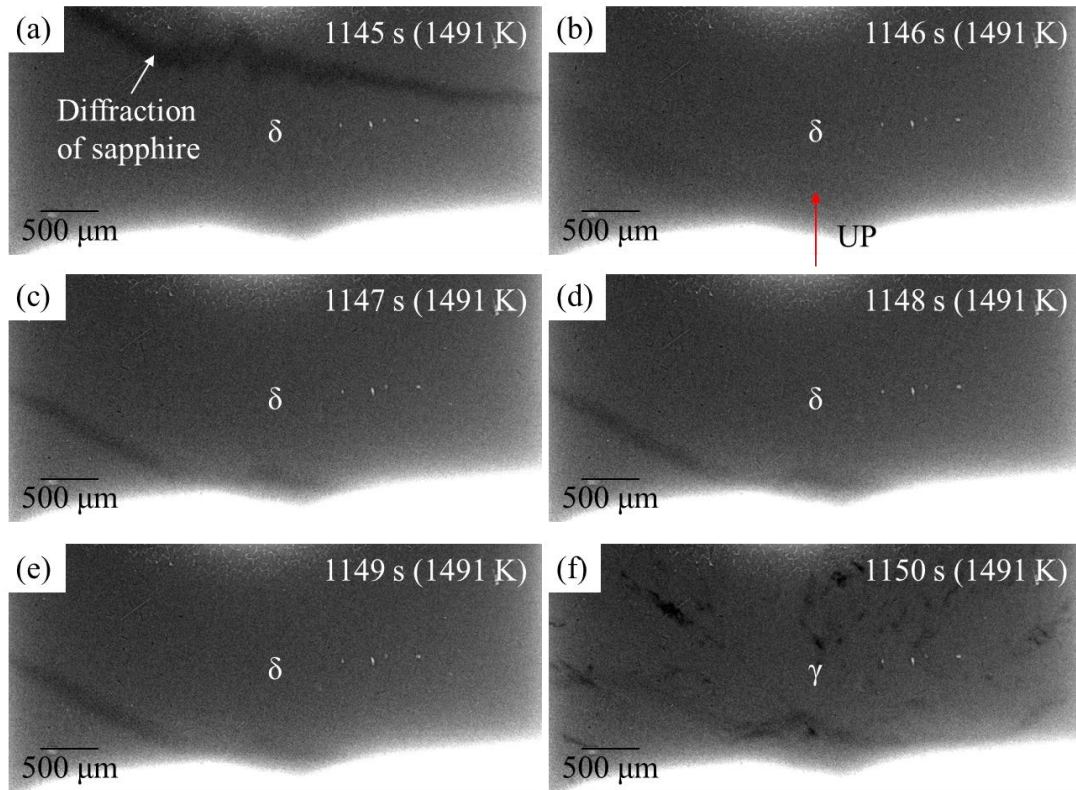


Fig.2.6.2 Transmission images of deformation of undercooled δ phase in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a inserting rate of 1 mm/s at 1491 K (275 K below the peritectic temperature). (a) Undercooled δ phase right before inserting Al_2O_3 plate, (b) undercooled δ phase right after inserting Al_2O_3 plate, (c) – (e) undercooled δ phase after inserting Al_2O_3 plate and (f) γ phase right after the massive-like transformation. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.2 mm, pixel size: 2.5 μm x 2.5 μm , frame rate: 1 fps, X-ray energy: 21 keV].

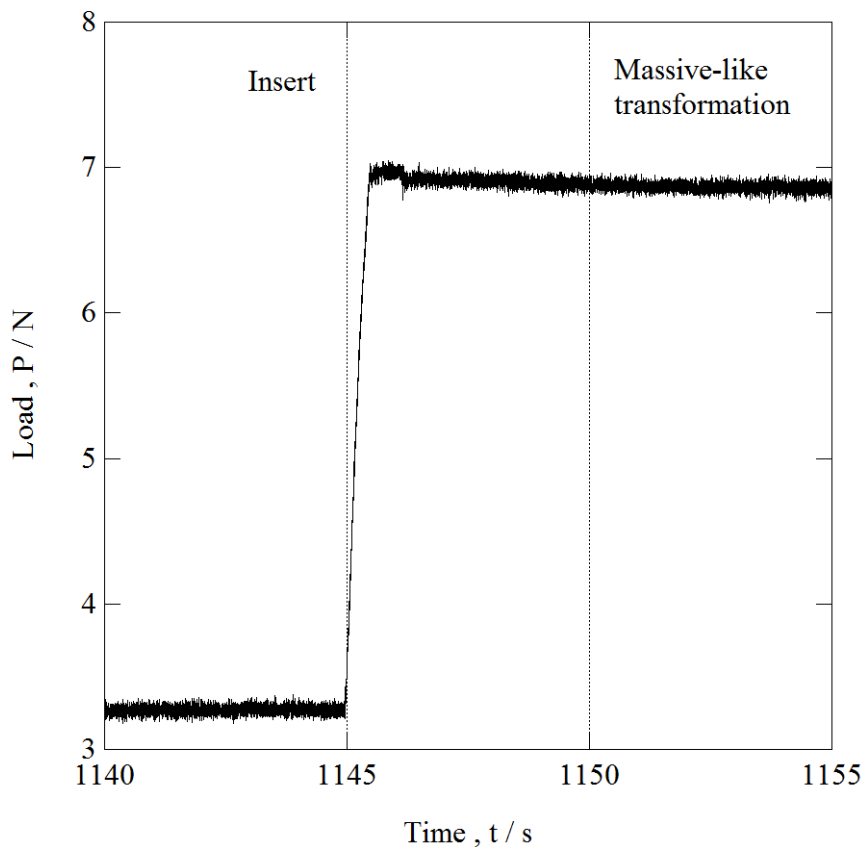


Fig.2.6.3 Force operating the bottom of specimen by inserting Al_2O_3 plate with 1 mm/s into Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at 1491 K (275 K below the peritectic temperature). Al_2O_3 plate was inserted in 0.5 mm. The massive-like transformation occurred at 4 s after inserting Al_2O_3 plate.

(c) 変形によるマッシブ的変態の誘起の特徴

試料へ Al_2O_3 板を挿入した温度を、Fe-C 二元系平衡状態図上にプロットした結果を Fig.2.6.4 に示す。マッシブ的変態が誘起されなかった結果は、右にずらしてプロットしている。Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si と Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si で合計 50 回実験を行い、6 回マッシブ的変態が誘起された。5 $\mu\text{m/s}$ と 100 $\mu\text{m/s}$ では挿入の温度に関わらず一度もマッシブ的変態は誘起されず、1 mm/s と 2 mm/s でのみ誘起される場合があった。いずれの C 濃度でもマッシブ的変態の誘起は観察された。Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si においては、1630 K 以下で Al_2O_3 板を挿入した場合にのみ、マッシブ的変態が誘起されていた。

マッシブ的変態が誘起された試料、挿入速度、マッシブ的変態が起こった温度、挿入からマッシブ的変態誘起までの時間差を Table2.6.1 に示す。試料の変形からマッシブ的変態の誘起までの時間差は、ほぼ同時である場合と 10 s 程度要している場合があり、ばらついていた。マッシブ的変態が誘起されるための挿入速度

や挿入温度の条件は、今後の検討課題である。

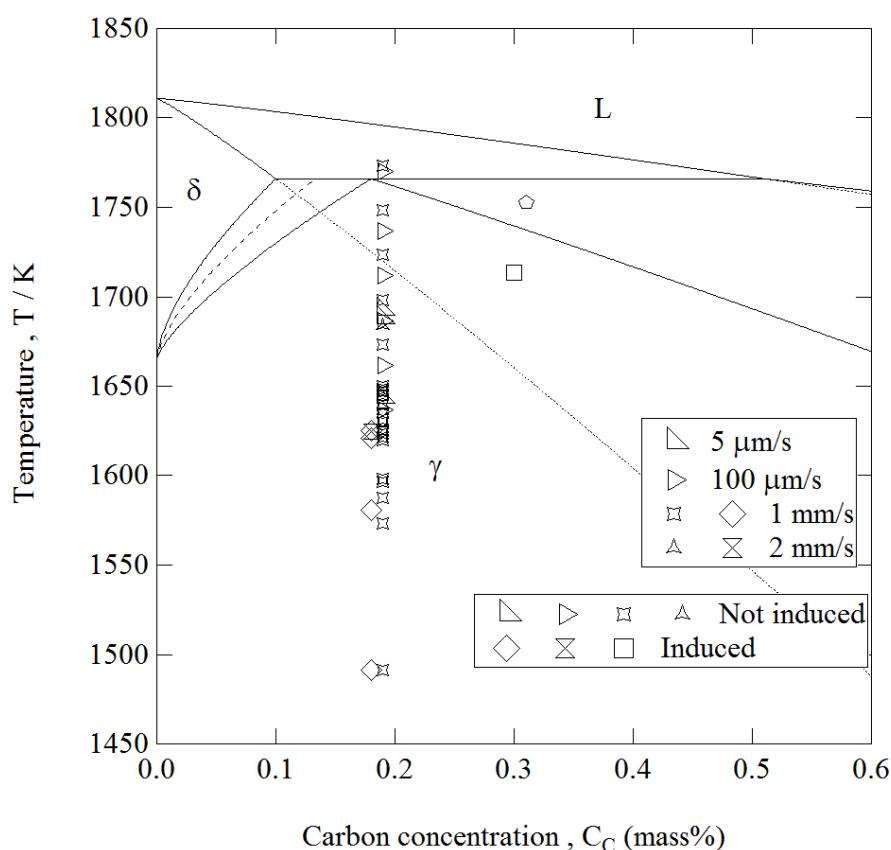


Fig.2.6.4 Temperature of inserting Al_2O_3 plate to undercooled δ phase. Circles and crosses correspond to inserting temperatures in induced and not induced, respectively.

Table2.6.1 Conditions of induced the massive-like transformation.

試料	挿入速度 (mm/s)	温度 (K)	挿入からマッシブ的変態までの時間差(s)
Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si	1	1581	0.4
Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si	1	1621	11
Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si	1	1491	4
Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si	1	1625	2
Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si	2	1625	≈ 0
Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si	2	1713	0.7

2.6.2 γ 相の核生成の起点

(a) 試料の変形による Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si でのマッシブ的変態の誘起

Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si における、 Al_2O_3 板の挿入による試料の変形過程と、変形直後に誘起されたマッシブ的変態の透過像を Fig.2.6.5 に示す。Fig.2.6.5(a)は試

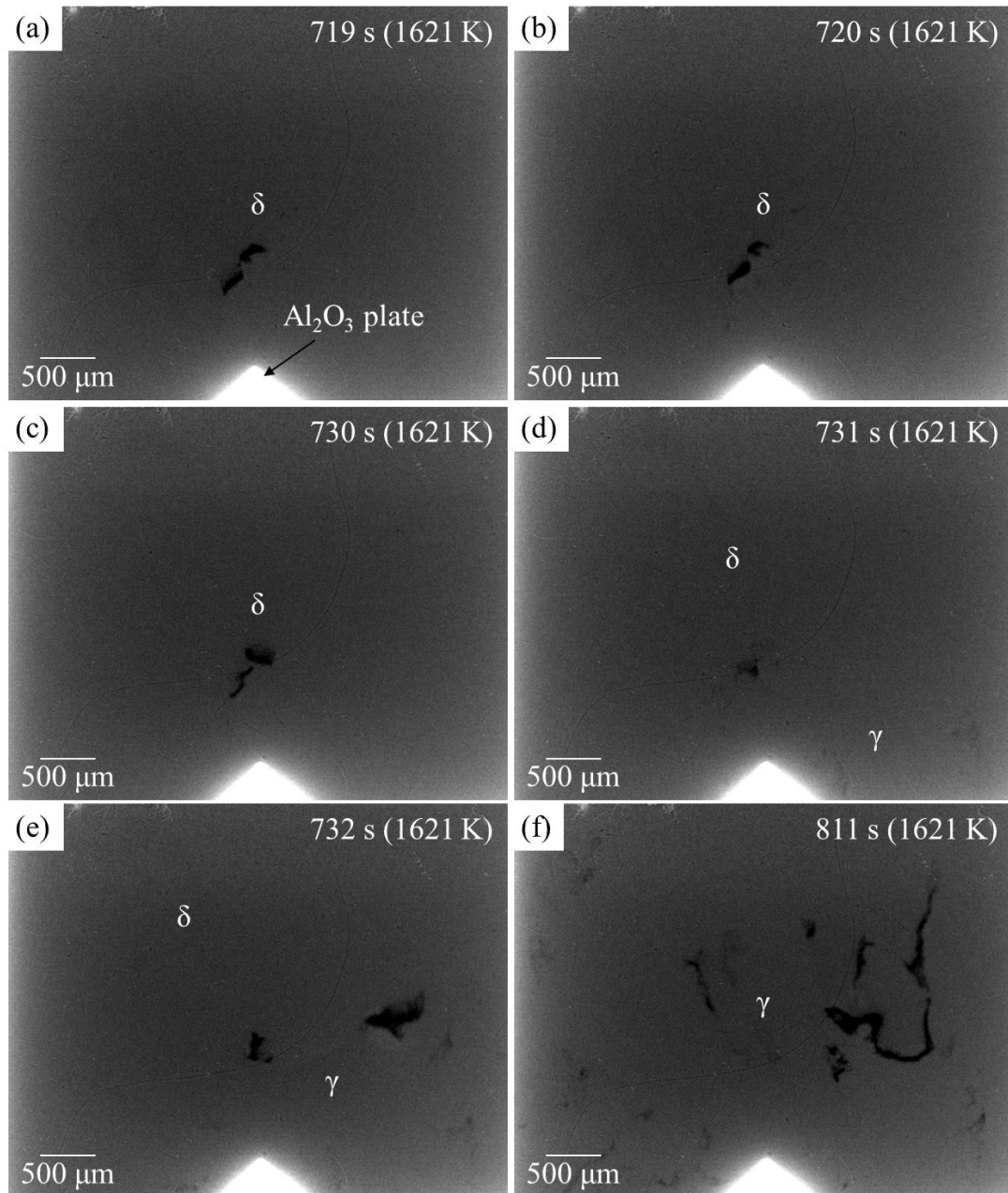


Fig.2.6.5 Transmission images of deformation of undercooled δ phase in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a inserting rate of 1 mm/s at 1621 K (145 K below the peritectic temperature). (a) Undercooled δ phase right before inserting Al_2O_3 plate, (b) undercooled δ phase right after inserting Al_2O_3 plate, (c) undercooled δ phase right before the massive-like transformation, (d) – (e) growth of γ phase in the massive-like transformation and (f) γ phase right after the massive-like transformation. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.2 mm, pixel size: 5.5 μm x 5.5 μm , frame rate: 1 fps, X-ray energy: 21 keV].

料を変形させる直前の 1621 K まで過冷した δ 相である。Fig.2.6.5(b)に示すように、 Al_2O_3 板を 1 mm/s で挿入し試料を変形させた。Fig.2.6.5(c)に示すように、変形から 10 s 間は δ 相のままであった。

Fig.2.6.5(d)は変形から 11 s 後に、 Al_2O_3 板近傍で核生成した γ 相であり、その 1 s 後である Fig.2.6.5(e)では、 γ 相が Al_2O_3 板近傍から左上へ向かって成長していた。Fig.2.6.5(f)はマッシブ的変態から 80 s 後の γ 相である。 γ 相が粗大化しており、大きな黒い領域が観察された。

(b) γ 相の核生成の起点の特徴

δ/γ 界面が Al_2O_3 板近傍から上部へ向かって移動しており、 γ 相は Al_2O_3 板近傍で核生成した。2.6.1 で述べたように、変形により生じたひずみは緩和し、変形された領域での δ 相が再結晶していた。また、マッシブ的変態は変形から数 s 遅れて起こっていた。 Al_2O_3 板の挿入により δ 相中に生じる変形応力が、 γ 相の核生成に寄与している可能性がある。

2.7 Fe-C-Mn-Si 四元系バルク試料におけるマッシブ的変態

これまでマッシブ的変態が観察されている試料は厚さが 0.1 mm であるため、薄膜試料に近い。マッシブ的変態が薄膜試料に特有の現象なのか、バルク試料でも起こっているのかは明らかにされていない。そこで、厚さを 0.1 mm にしたバルク試料での凝固過程を観察した。

2.7.1 マッシブ的変態の選択

(a) Fe-0.05C-0.6Mn-0.3Si におけるマッシブ的変態

Fe-0.05C-0.6Mn-0.3Si における、 δ デンドライトの成長からマッシブ的変態後の γ 相粗大化までの透過像(左)と回折像(右)を Fig.2.7.1 に示す。ただし、透過像と回折像ではフレームレートが異なるため、左右の図では撮影時間が若干違う。Fig.2.7.1(a)は冷却開始前の液相である。Fig.2.7.1(a)の撮影から 10 s 後に冷却を開始した。

Fig.2.7.1(b)は液相線温度近傍を成長する δ デンドライトである。薄膜試料(厚さ 0.1 mm)での透過像と比べてコントラストが弱く不明瞭であるが、 δ デンドライトの成長は観察できている。X 線の侵入方向にデンドライトが重なり合っていること、37 keV と相対的に高いエネルギーの X 線のため、密度差・濃度によるコントラストが相対的に減少することなどが、不明瞭になっている原因である。

Fig.2.7.1(c)に示すように、平衡状態で γ 相の核生成が許される温度においても δ 相から γ 相への固相変態は起こらなかった。回折像において、粗大化な δ 相の $(110)_\delta$ の回折点が観察された。粗大な回折点は、 δ 相の結晶粒が粗大であることを示している。 γ 相の核生成は起こらず、Fig.2.7.1(d)に示すように、平衡状態図

上の γ 単相領域である 1624 K まで δ 相が過冷した。回折像において、 $(110)_\delta$ の回折点が観察された。

Fig.2.7.1(e)に示す 1624 K において、固相状態の δ 相が γ 相へと変態し、透過像において、X 線の回折により生じる黒い領域が観察された。また、回折像において、 γ 相の $(111)_\gamma$ と $(200)_\gamma$ の回折点が数 10 個観察され、ほぼ同時に δ 相の回折点が観察されなくなった。単一の δ 粒中に複数の γ 粒が形成したことになるため、この固相変態はマッシブ的変態である。

Fig.2.7.1(f)に示すように、マッシブ的変態から 6 s 後には、回折像において $(111)_\gamma$ と $(200)_\gamma$ の回折点が減少し、マッシブ的変態直後の急激な γ 相の粗大化がほぼ完了したことを示している。

(b) Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si におけるマッシブ的変態

Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si における、 δ デンドライトの成長からマッシブ的変態後の γ 相粗大化までの透過像(左)と回折像(右)を Fig.2.7.2 に示す。Fig.2.7.2(a)は冷却開始前の液相であり、Fig.2.7.2(a)の撮影から 10 s 後に冷却を開始した。Fig.2.7.2(b)は液相線温度近傍における、 δ デンドライトの成長過程である。Fig.2.7.1 と同様に δ デンドライトは不明瞭であった。

Fig.2.7.2(c)に示すように、包晶反応は起こらなかった。回折像において、粗大な δ 相の $(110)_\delta$ の回折点が観察された。 γ 相の核生成が起こらず、Fig.2.7.2(d)に示すように、平衡状態図上の γ 単相領域である 1756 K まで δ 相が過冷した。 δ 相のデンドライト樹間に液相が残留しており、液相+ δ 相の共存状態であった。回折像において、粗大な δ 相の $(110)_\delta$ の回折点が観察された。

Fig.2.7.2(e)に示すように、液相+ δ 相の共存状態でマッシブ的変態が起こり、回折像において、 γ 相の $(111)_\gamma$ と $(200)_\gamma$ の回折点が数 100 個観察され、ほぼ同時に δ 相の回折点が観察されなくなった。

Fig.2.7.2(f)はマッシブ的変態から 2 s 後の γ 相である。2 s の間で急激に γ 相が粗大化し、回折像において $(111)_\gamma$ と $(200)_\gamma$ の回折点が減少した。

(c) バルク試料におけるマッシブ的変態の特徴

バルク試料においても δ 相は容易に包晶温度以下まで過冷し、 δ 相の過冷後はマッシブ的変態が選択された。そのため、マッシブ的変態は試料サイズに依存しない現象である。マッシブ的変態とほぼ同時に δ 相の回折点が消えており、マッシブ的変態は試料全体で起こった。薄膜試料と同様に、マッシブ的変態から数 s 後には γ 相が粗大化した。

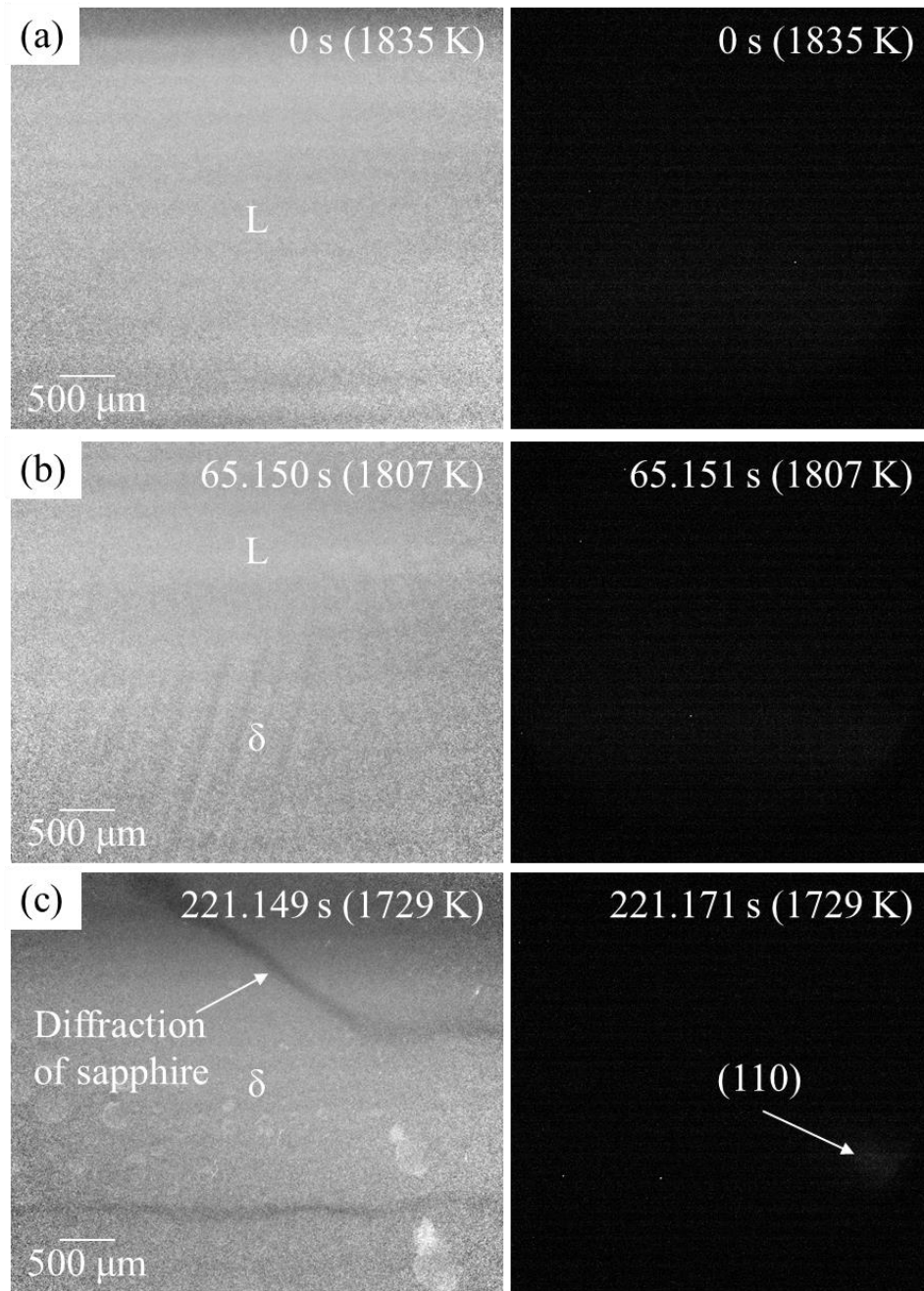


Fig.2.7.1 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.05C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.5 K/s. (a) Liquid phase before cooling at 1835 K, (b) growth of δ dendrites in liquid phase at liquidus temperature (1807 K) and (c) δ phase at solubility line (1729 K). Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm (transmission image), 1.5 μm x 1.5 μm (diffraction image), frame rate: 1 – 100 fps (transmission image), 1 – 20 fps (diffraction image), X-ray energy: 37 keV]. (Continued)

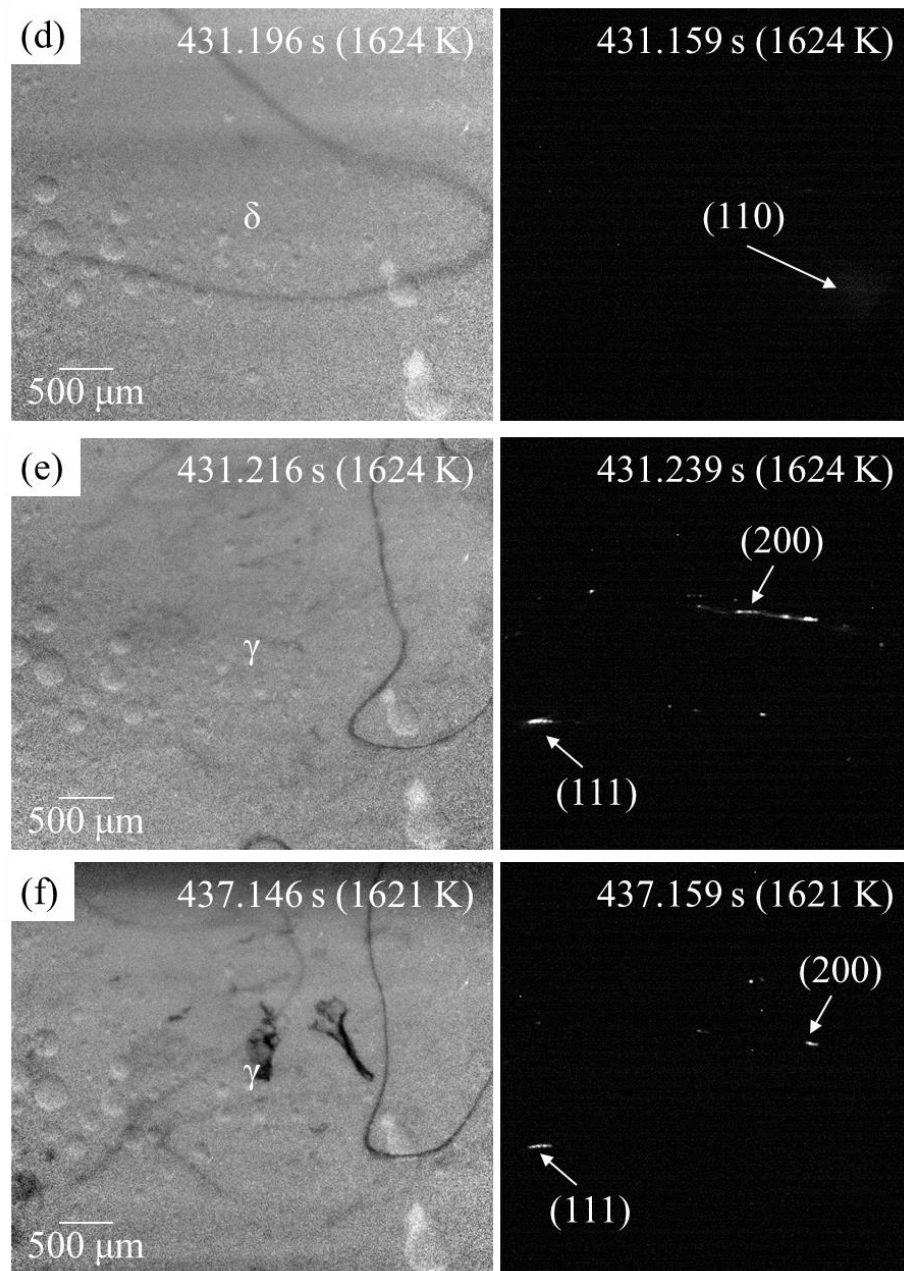


Fig.2.7.1 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.05C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.5 K/s. (d) undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1624 K, (e) γ phase right after the massive-like transformation at 1624 K and (f) coarsened γ phase after the massive-like transformation at 1621 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm (transmission image), 1.5 μm x 1.5 μm (diffraction image), frame rate: 1 – 100 fps (transmission image), 1 – 20 fps (diffraction image), X-ray energy: 37 keV].

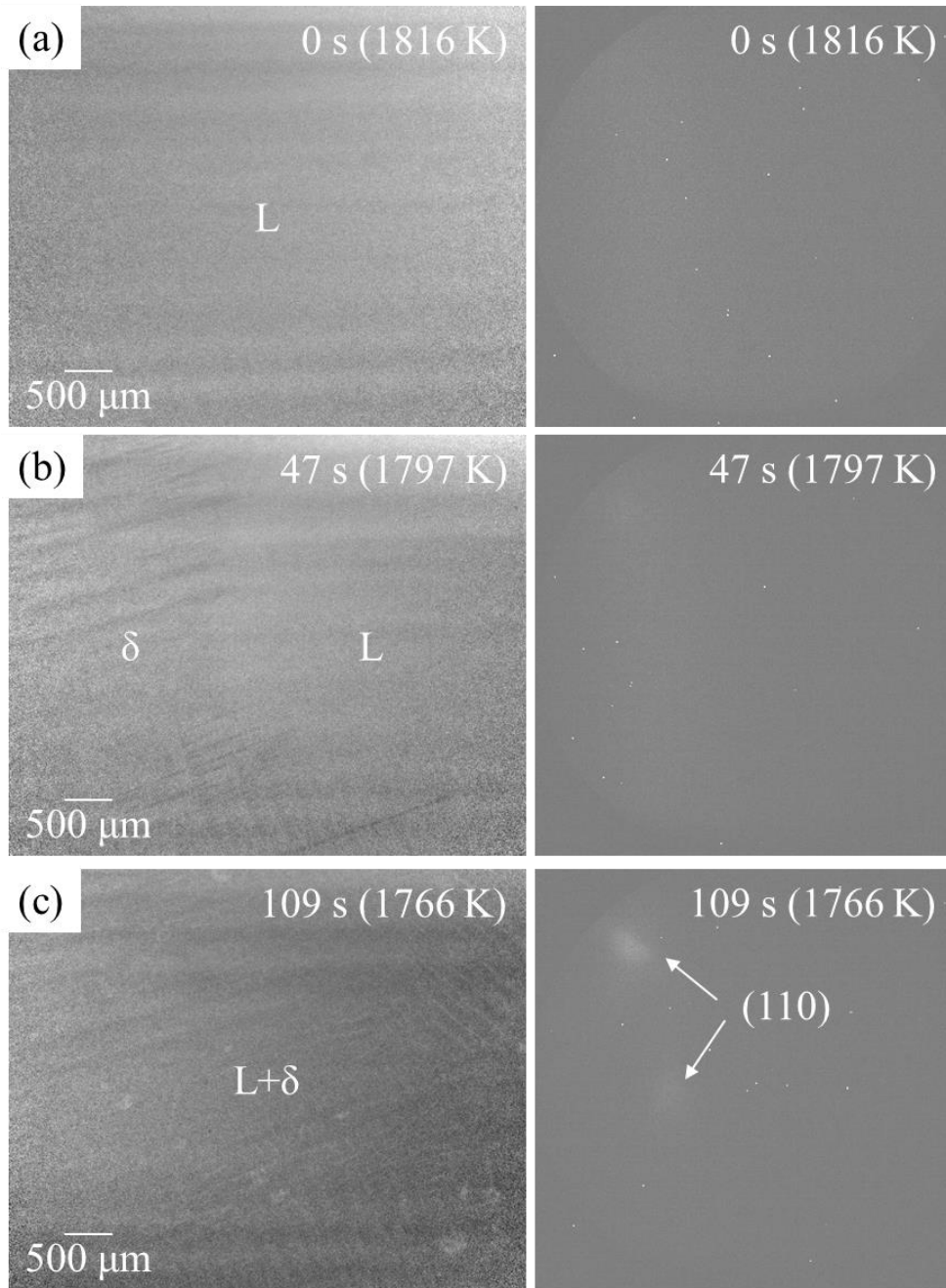


Fig.2.7.2 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.5 K/s. (a) Liquid phase before cooling at 1816 K, (b) growth of δ dendrites in liquid phase at liquidus temperature (1797 K) and (c) δ phase at the peritectic temperature (1766 K). Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm (transmission image), 1.5 μm x 1.5 μm (diffraction image), frame rate: 1 fps (transmission image), 1 fps (diffraction image), X-ray energy; 37 keV]. (Continued)

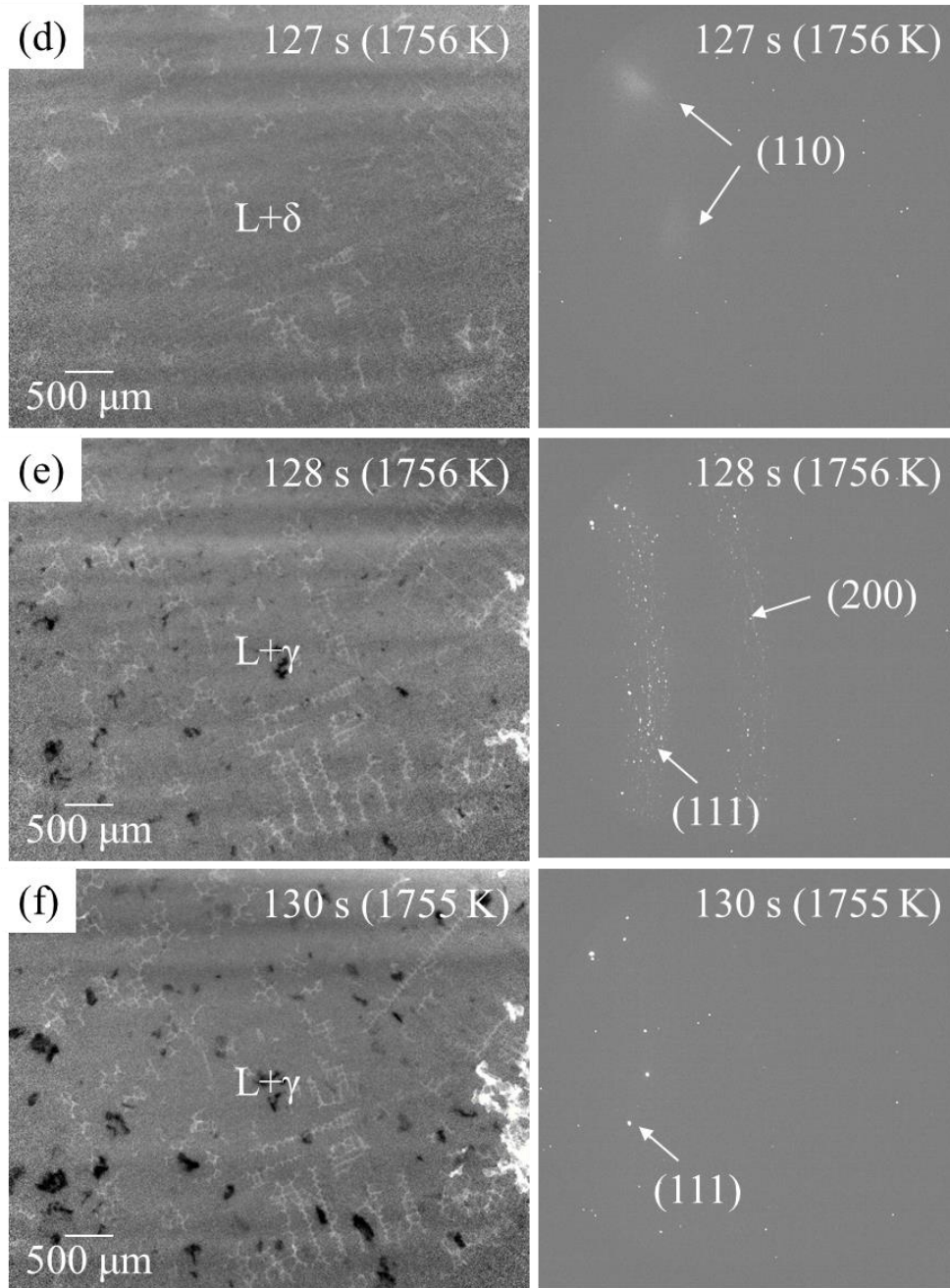


Fig.2.7.2 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.5 K/s. (d) L + δ state right before the massive-like transformation at 1756 K, (e) γ phase right after the massive-like transformation at 1756 K and (f) coarsened γ phase after the massive-like transformation at 1755 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm (transmission image), 1.5 μm x 1.5 μm (diffraction image), frame rate: 1 fps (transmission image), 1 fps (diffraction image), X-ray energy; 37 keV].

2.7.2 γ 相の核生成温度

Fe-C-0.6Mn-0.3Si(0.05mass%C, 0.18mass%C)における γ 相の核生成温度を、Fe-C 二元系平衡状態図上でプロットした結果を Fig.2.7.3 に示す。2.3.2 で示した薄膜試料での結果も、右にずらしてプロットしている。

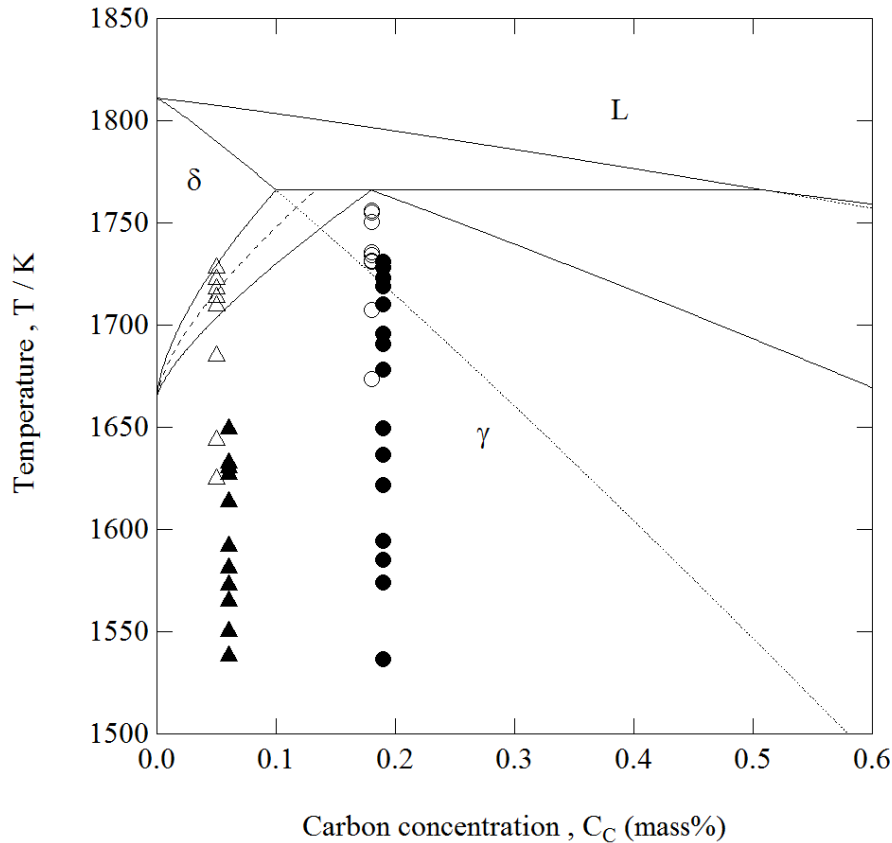


Fig.2.7.3 Nucleation temperature of γ phase in the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase. Circles and triangles correspond to nucleation temperatures in thickness of 1 mm and thickness of 0.1 mm, respectively.

いずれのC濃度においても、薄膜試料と比べて核生成温度が高くなっていた。また、温度のばらつきの範囲は小さくなっていた。Fe-0.05C-0.6Mn-0.3Siでは、平衡状態図上で δ 相と γ 相が共存する領域、 γ 単相領域のいずれでもマッシブ的変態が起こった。平衡状態図上で δ 相と γ 相が共存する領域でのマッシブ的変態では、マッシブ的変態直後に δ 相が残留すると考えられるが、残留した δ 相は観察できなかった。 γ 相の核生成温度の上昇により、 δ 相と γ 相の T_0 温度以上でマッシブ的変態が起こる場合があった。

Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Siではすべての実験において、 γ 単相領域でマッシブ的変態が起こった。包晶温度以下に外挿した δ 相の液相線温度と固相線温度の間でマッシブ的変態が起こる場合があり、マッシブ的変態時に液相が残留している

観察結果と一致していた。マッシブ的変態は常に T_0 温度以下起こっていた。

いずれの C 濃度においても、 γ 相の核生成温度に対しては試料のサイズ効果が存在していた。

2.7.3 δ/γ 界面形状

(a) Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si における δ/γ 界面形状

マッシブ的変態における δ/γ 界面を Fig.2.7.4 に示す。Fig.2.7.4(a) は 1734 K まで過冷したマッシブ的変態直前の δ 相である。液相が残留しており、液相と δ 相の共存状態であった。

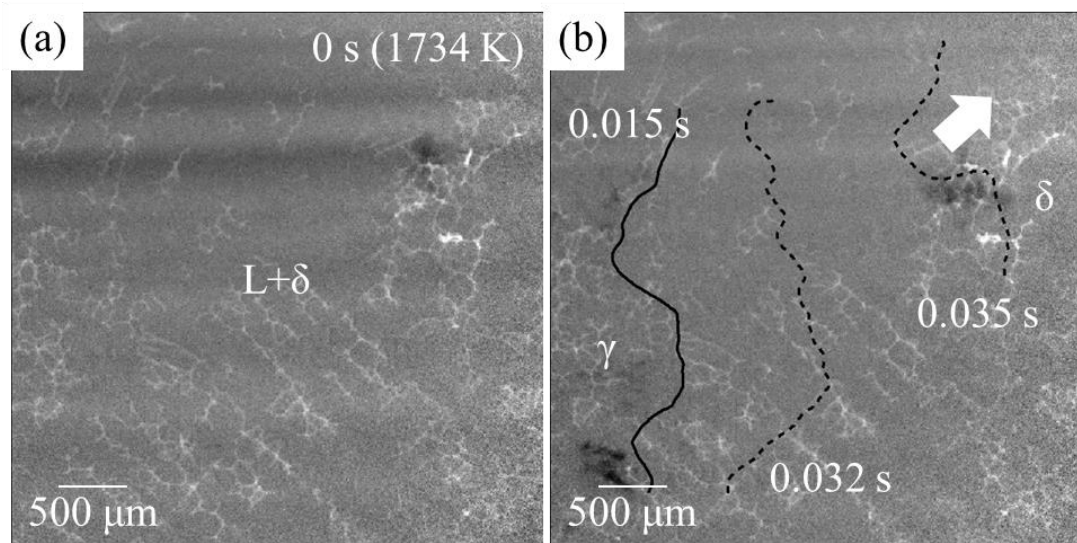


Fig.2.7.4 Morphology of δ/γ interface during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.5 K/s. (a) Undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1734 K (32 K below the peritectic temperature) and (b) advancing δ/γ interface for 0.015 – 0.035 s (every 0.017 s and 0.003 s). Average velocity of δ/γ interface was 146 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm , frame rate: 1 – 350 fps, X-ray energy: 37 keV].

Fig.2.7.4(b)は 0.032 s の透過像上に、0.015 s から 0.035 s の間の δ/γ 界面をそれぞれ実線・破線で示した結果である。 δ/γ 界面は 146 mm/s の平均移動速度で左から右へ向かって移動しており、 γ 相の成長方向は γ 相の核生成の位置に依存していた。 δ/γ 界面には 0.5-2 mm 程度の凹凸が形成していた。凹凸の波長は、 δ/γ 界面の移動とともに ms のオーダーで時間・空間で変動しており、 γ 相の成長は非定常であった。

δ/γ 界面の凹凸の波長、形状の時間・空間での変動に試料のサイズ効果は存在

していなかった。

2.7.4 δ/γ 界面の局所的移動速度

Fig.2.7.4 に示した δ/γ 界面の局所的な移動を Fig.2.7.5 に示す。薄膜試料と同様に、局所的移動速度のベクトルは特定の成長点から放射状に伸びており、ms のオーダーで成長点が変わりながら、放射状の成長を繰り返していた。

Fig.2.7.5 に示した δ/γ 界面の局所的移動速度の分布を Fig.2.7.6 に示す。局所的移動速度は、破線で示した δ/γ 界面の平均移動速度(146 mm/s)を挟んで、30-70 mm/s と 300-520 mm/s の領域に分かれていた。いずれの領域においても、最小値と最大値には 2 倍程度のばらつきがあった。

δ/γ 界面の局所的な移動に対して試料のサイズ効果は存在しなかった。一方、局所的移動速度の分布については、試料のサイズ効果が存在している可能性があり、今後の検討課題である。

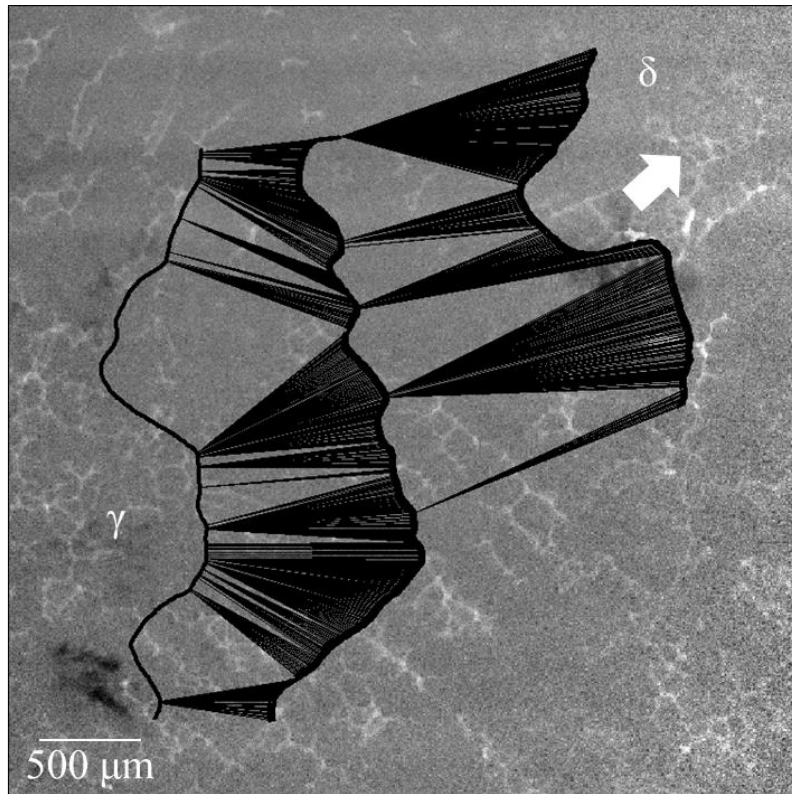


Fig.2.7.5 Local velocity from Fig.2.7.4 which of δ/γ interface during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.5 K/s. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 32 K. Interval between frames is 0.017 s and 0.003 s. The arrows indicated the shortest distance between the interfaces. Average velocity of δ/γ interface was 146 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm , frame rate: 1 – 350 fps, X-ray energy: 37 keV].

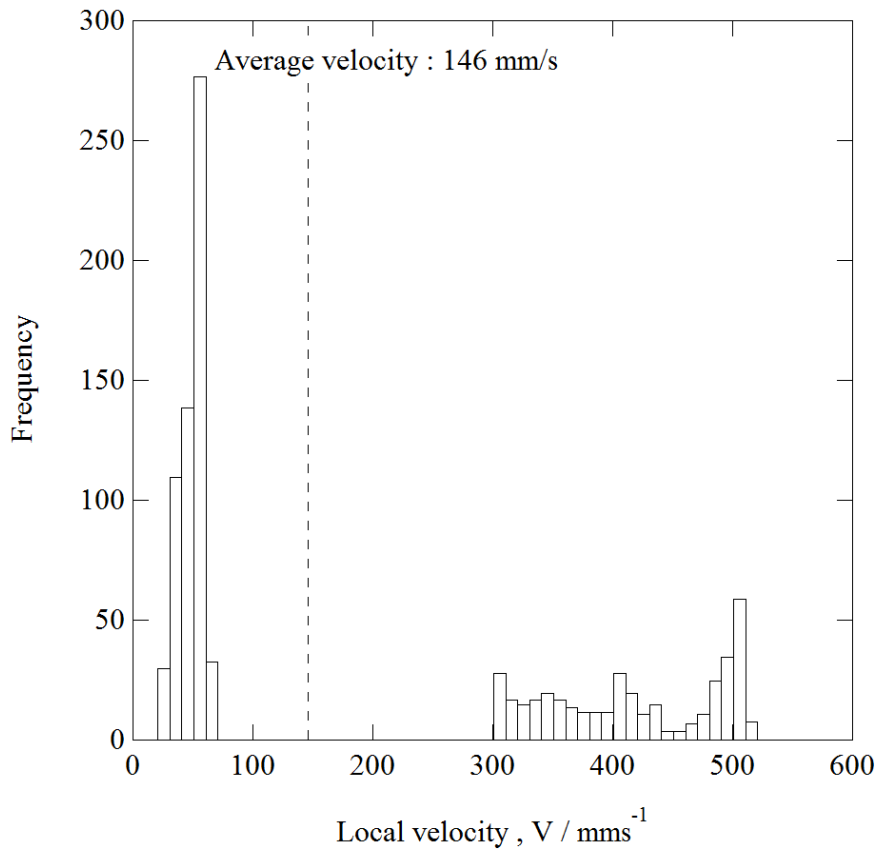


Fig.2.7.6 Distribution of the local velocity from Fig.2.7.5 which of δ/γ interface during the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a cooling rate of 0.5 K/s. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 32 K. Broken line indicates the average velocity of δ/γ interface.

2.7.5 δ/γ 界面の平均移動速度

過冷度と δ/γ 界面の平均移動速度の関係を Fig.2.7.7 に示す。2.3.5 で示した薄膜試料での結果も示している。Fe-0.05C-0.6Mn-0.3Si は平衡状態で γ 相の核生成が許される温度、Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si では包晶温度を過冷度の基準とした。

Fe-0.05C-0.6Mn-0.3Si では、10-100 mm/s の範囲内ではばらついているが、薄膜試料と比べて平均移動速度およびばらつきの範囲に違いはなかった。また、Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si においても同様に、薄膜試料と比べて平均移動速度とそのばらつきの範囲に違いはなかった。

例えば、Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si において、35 K 付近の過冷度に着目すると、30 mm/s と 134 mm/s の平均移動速度が測定されており、4 倍程度の差があった。つまり、薄膜試料と同様に、平均移動速度は過冷度で一意に決まっておらず、平均移動速度の過冷度依存性は見られなかった。

δ/γ 界面の平均移動速度に対しては、試料のサイズ効果は存在していなかった。

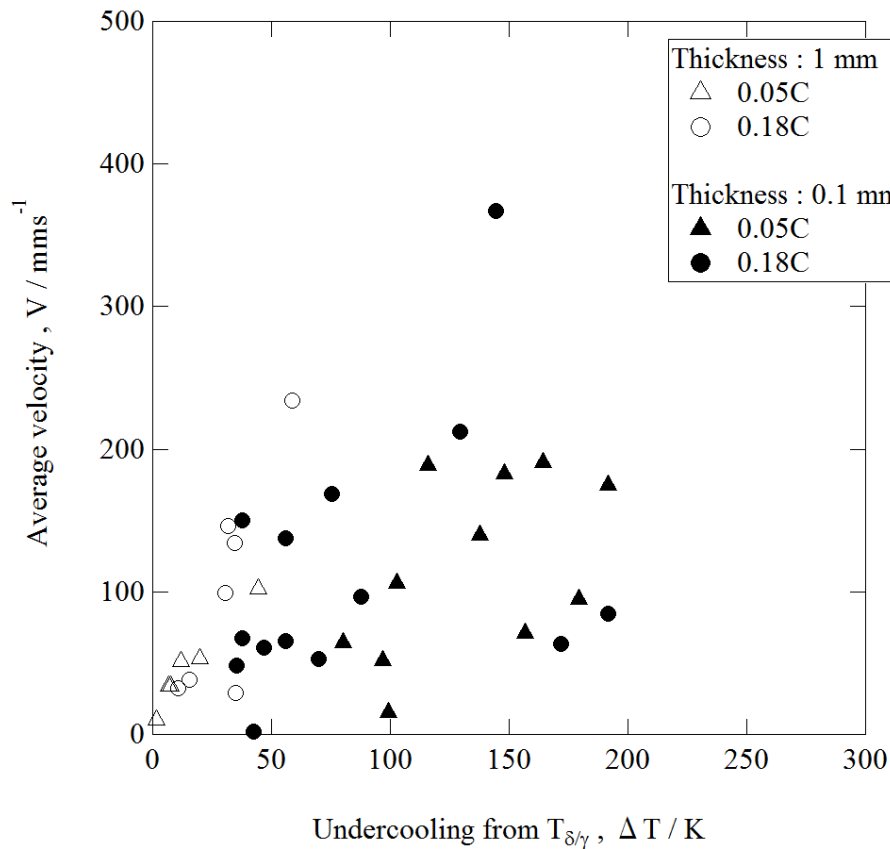


Fig.2.7.7 Relationship between the average velocity of δ/γ interface and nucleation undercooling of γ phase in the massive-like transformation following solidification from remaining δ phase. Circles and triangles correspond to the average velocities in thickness of 1 mm and thickness of 0.1 mm, respectively. Undercooling is defined as temperature drop from solubility line at 0.05mass% C. Undercooling is defined as temperature drop from the peritectic temperature at 0.18mass% C.

2.8 一方向凝固における δ/γ 変態の形態

2.3 から 2.7 で述べた実験では、 γ 相の核生成がマッシブ的変態を開始していた。そのため、これらの結果は非定常な核生成支配の領域において、試料サイズに依らずマッシブ的変態が支配的に選択されることを示している。

一方、定常凝固に達し試料の低温側に γ 相が存在する段階においても、マッシブ的変態が起こるかは明らかにされていない。そこで、一方向凝固により定常凝固における δ/γ 変態を観察した。

2.8.1 マッシブ的変態の選択

50 $\mu\text{m/s}$ で一方向凝固した Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si における、 δ デンドライトの成長からマッシブ的変態後の γ 相粗大化までの透過像(左)と回折像(右)を Fig.2.8.1

に示す。Fig.2.8.1(a)は一方向凝固直前であり、10 s 後に冷却を開始した。試料の高温側から順番に液相、液相+ δ 相の領域、液相+ γ 相の領域が存在していた。液相+ δ 相の領域と液相+ γ 相の領域の境界が包晶温度である。

Fig.2.8.1(b)に示すように、 δ デンドライトの背後から γ 相が成長した。 γ 相は液相+ δ 相の領域を γ 相が成長した。 γ 相の成長界面の直下には液相が残留しており、さらに低温側では γ 単相となっていた。 δ デンドライトの先端と γ 相の成長界面との距離は 1.7 mm 程度であった。

試料の高温側から順番に液相、液相+ δ 相、液相+ δ 相+ γ 相、液相+ γ 相、 γ 相の領域となっており、Fe-C 二元系平衡状態図で説明できる組織であった。しかし、回折像において、 δ 相の回折点は観察されない一方で、 γ 相の(200) $_{\gamma}$ と(220) $_{\gamma}$ の回折点が数 10 個観察された。単一の δ 粒中に複数の γ 粒が形成したことになるため、この δ/γ 変態はマッシュブ的変態である。

Fig.2.8.1(c)は Fig.2.8.1(b)の 20 s 後における δ 相と γ 相の成長過程である。 δ デンドライトの先端と γ 相の成長界面の距離は 1.5 mm 程度であり、 δ 相と γ 相の成長速度がほぼ一致しているため、定常成長に近い状態となっていた。 γ 相の成長界面直下に観察される多数の黒い領域が、さらに低温側では縦長の粗大な黒い領域へと変化した。回折像において、(200) $_{\gamma}$ と(220) $_{\gamma}$ の回折点が減少した。つまり、マッシュブ的変態により形成した微細な γ 粒が、mm オーダーまで粗大化していることを示している。

Fig.2.8.1(d)においても、 δ 相と γ 相はほぼ定常成長であった。粗大な γ 粒は周囲の微細な γ 粒を侵食しながら、高温側に向かって連続的に成長した。粗大な γ 粒の先端よりも高温側には液相が存在している一方で、低温側には液相は存在していなかった。回折像において、(200) $_{\gamma}$ と(220) $_{\gamma}$ の回折点は減少し、粗大な回折点へと集約された。

γ 相の粗大化はマッシュブ的変態と関係付けて考える必要があることが明らかとなった。

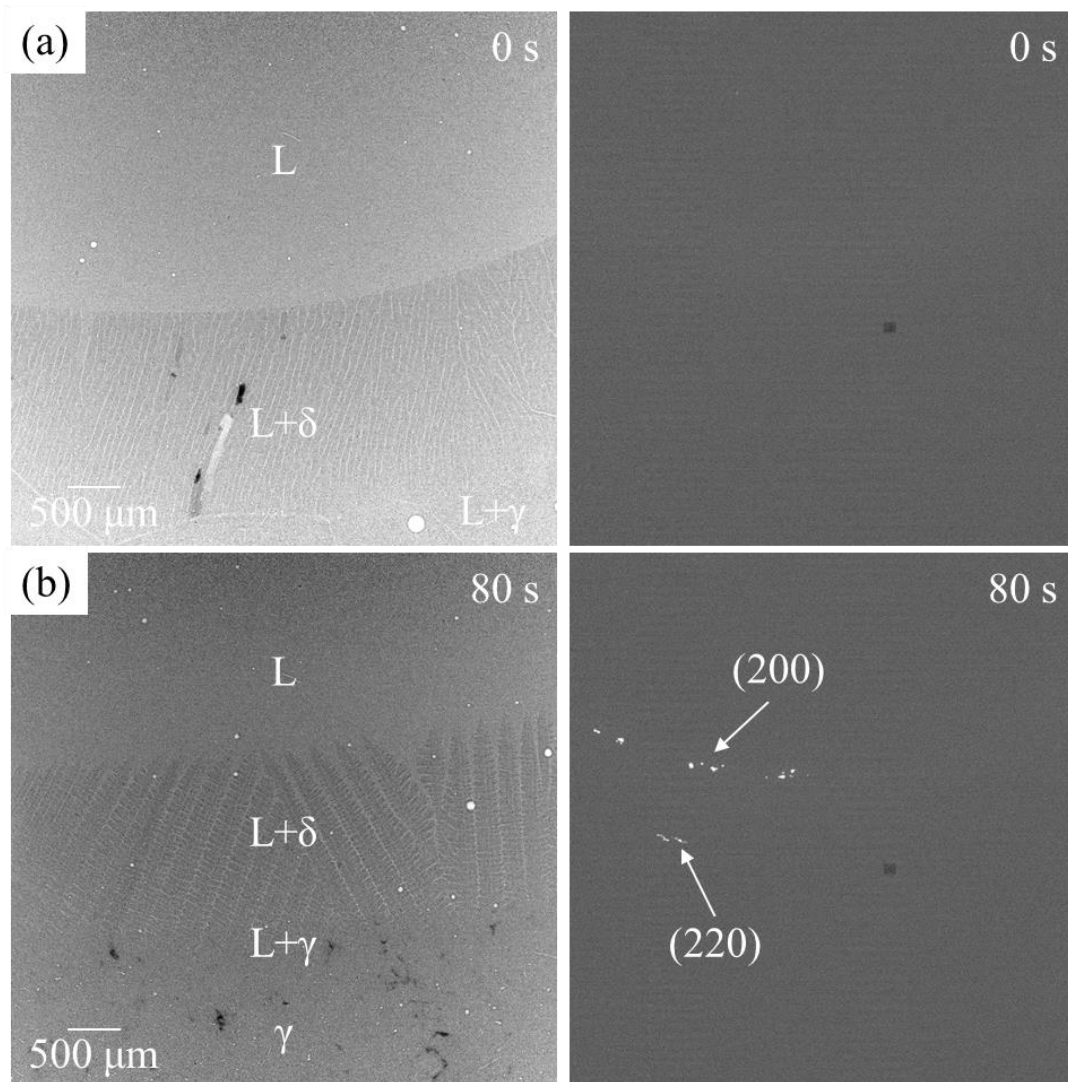


Fig.2.8.1 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation during steady solidification in Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si at a pull-down rate of 50 $\mu\text{m/s}$. (a) Liquid, δ and γ phases right before unidirectional solidification and (b) growth of δ dendrites and the massive-like transformation during unidirectional solidification. Observation condition [sample size: 8 mm x 25 mm x 0.1 mm, pixel size: 2.5 μm x 2.5 μm (transmission image), 50 μm x 50 μm (diffraction image), frame rate: 1 fps (transmission image), 1 fps (diffraction image), X-ray energy: 21 keV]. (Continued)

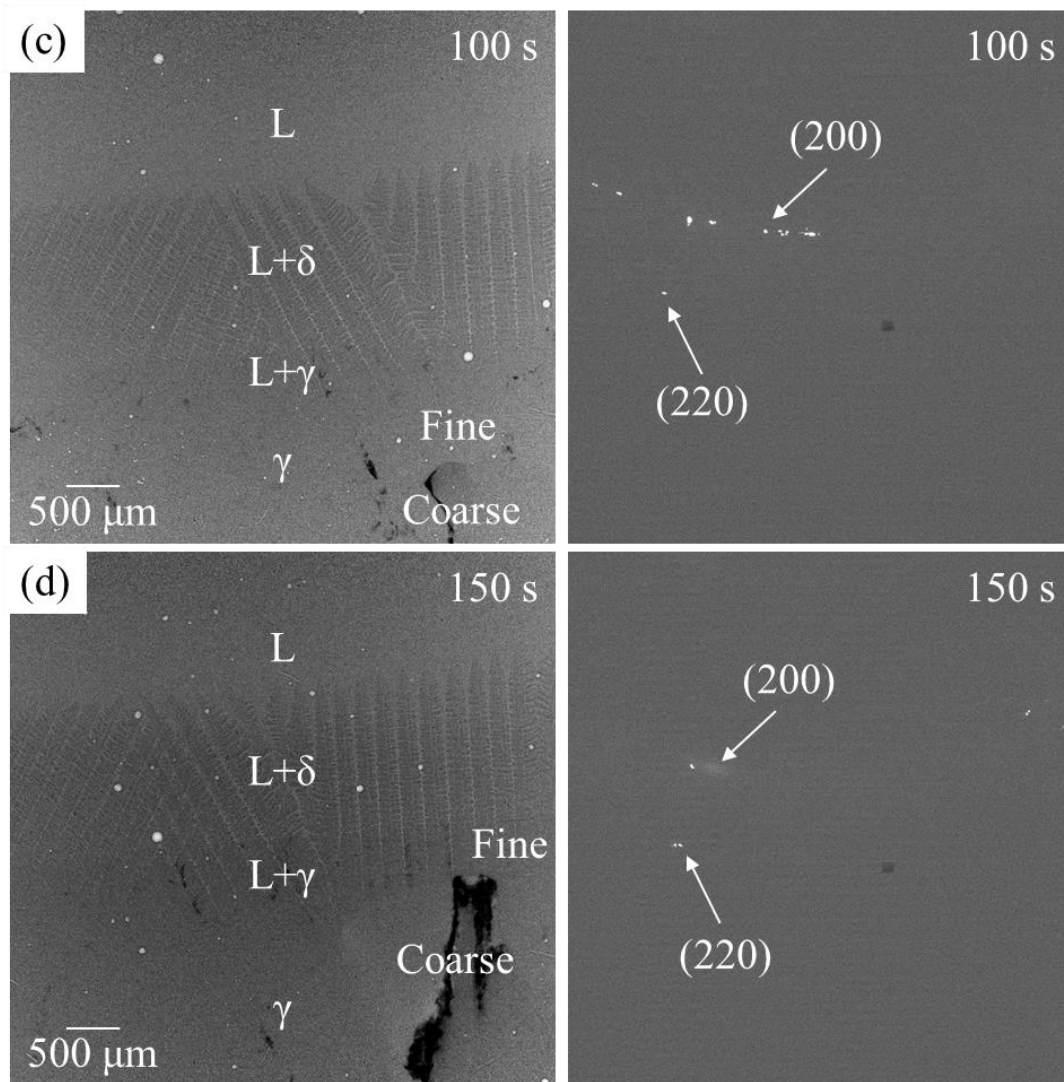


Fig.2.8.1 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation during steady solidification in Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si at a pull-down rate of 50 $\mu\text{m/s}$. (c) and (d) growth of δ dendrites, the massive-like transformation and growth of coarsened γ grains during unidirectional solidification. Observation condition [sample size: 8 mm x 25 mm x 0.1 mm, pixel size: 2.5 μm x 2.5 μm (transmission image), 50 μm x 50 μm (diffraction image), frame rate: 1 fps (transmission image), 1 fps (diffraction image), X-ray energy: 21 keV].

2.8.2 拡散律速の成長からマッシブ的変態への遷移

(a) Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si における拡散律速による γ 相の成長

5 $\mu\text{m/s}$ で一方向凝固した Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si における、 γ 相の成長過程の透過像を Fig.2.8.2 に示す。Fig.2.8.2(a)は一方向凝固直前であり、10 s 後に引き下げを開始した。試料の高温側から順番に液相+ δ 相の領域、 γ 相の領域が存在してい

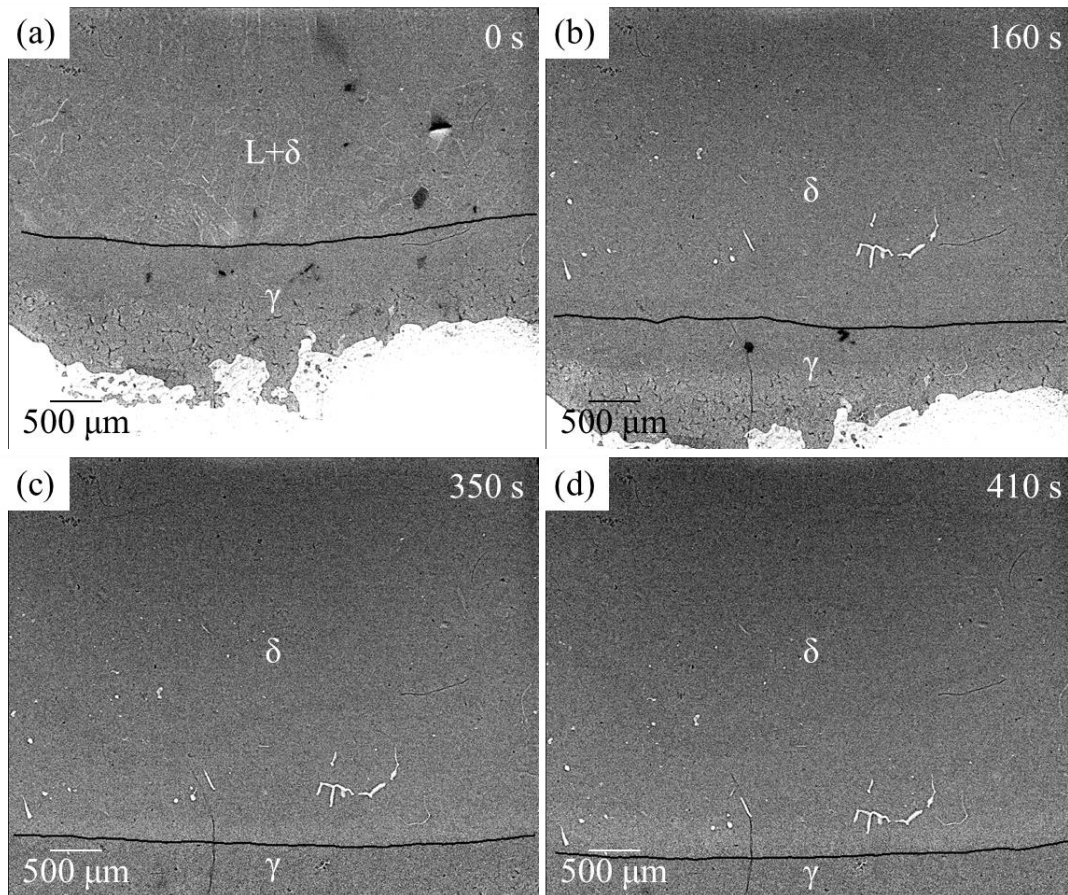


Fig.2.8.2 Transmission images of growth of γ phase by diffusion-controlled during unidirectional solidification in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a pull-down rate of 5 $\mu\text{m/s}$. (a) γ phase right before pull down and (b) – (d) growth of γ phase by diffusion-controlled. Observation condition [sample size: 8 mm x 25 mm x 0.1 mm, pixel size: 2.5 μm x 2.5 μm , frame rate: 1 fps, X-ray energy: 21 keV].

た。2つの領域の境界になる黒い線が γ 相の成長界面である。 γ 相中に観察される白い領域は、試料とサファイアの間に形成した液膜である。

Fig.2.8.2(b)は引き下げ開始から150 s後における γ 相である。試料を引き下げた距離が750 μm であるのに対し、 γ 相の成長界面も750 μm 低下しており、 γ 相が成長していなかった。

Fig.2.8.2(c)は拡散律速で連続的に成長している γ 相である。Fig.2.8.2(b)の状態から試料を950 μm 引き下げた一方で、 γ 相の成長界面が低下した距離は750 μm であるため、 γ 相は200 μm だけ成長した。マッシュプ的変態のように、 γ 相中に黒い領域が観察されておらず、 γ 相が拡散律速で連続的に成長した。

Fig.2.8.2(d)においても、 γ 相は連続的に成長した。試料を4 mm引き下げたが、 γ 相は連続的に成長し続け、マッシュプ的変態は起こらなかった。そのため、引下

速度が $5\text{ }\mu\text{m/s}$ では、 γ 相は溶質を分配しながら連続的に成長できた。

(b) Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Siにおける拡散律速の成長からマッシブ的変態への遷移

$8\text{ }\mu\text{m/s}$ で一方向凝固した Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si における、拡散律速の成長およびマッシブ的変態の透過像を Fig.2.8.3 に示す。Fig.2.8.3(a)は一方向凝固直前であり、10 s 後に引き下げを開始した。試料の高温側から順番に δ 相、 γ 相となっており、黒い線が γ 相の成長界面である。下部に観察される黒い箇所は試料セルであり、観察領域は試料下端である。

Fig.2.8.3(b)は引き下げ開始から 65 s 後における γ 相である。試料を $520\text{ }\mu\text{m}$ 引き下げた一方で、 γ 相の成長界面が低下した距離は $360\text{ }\mu\text{m}$ であり、 γ 相が拡散律速で連続的に成長した。 γ 相は Fig.2.8.3(c)まで連続的に成長した。

Fig.2.8.3(c)から Fig.2.8.3(d)にかけて γ 相の成長界面が上昇した。つまり、Fig.2.8.3(c)を境に γ 相の成長は拡散律速から、マッシブ的変態へと遷移した。引下速度が $8\text{ }\mu\text{m/s}$ では、 γ 相は連続的に成長できなかった。

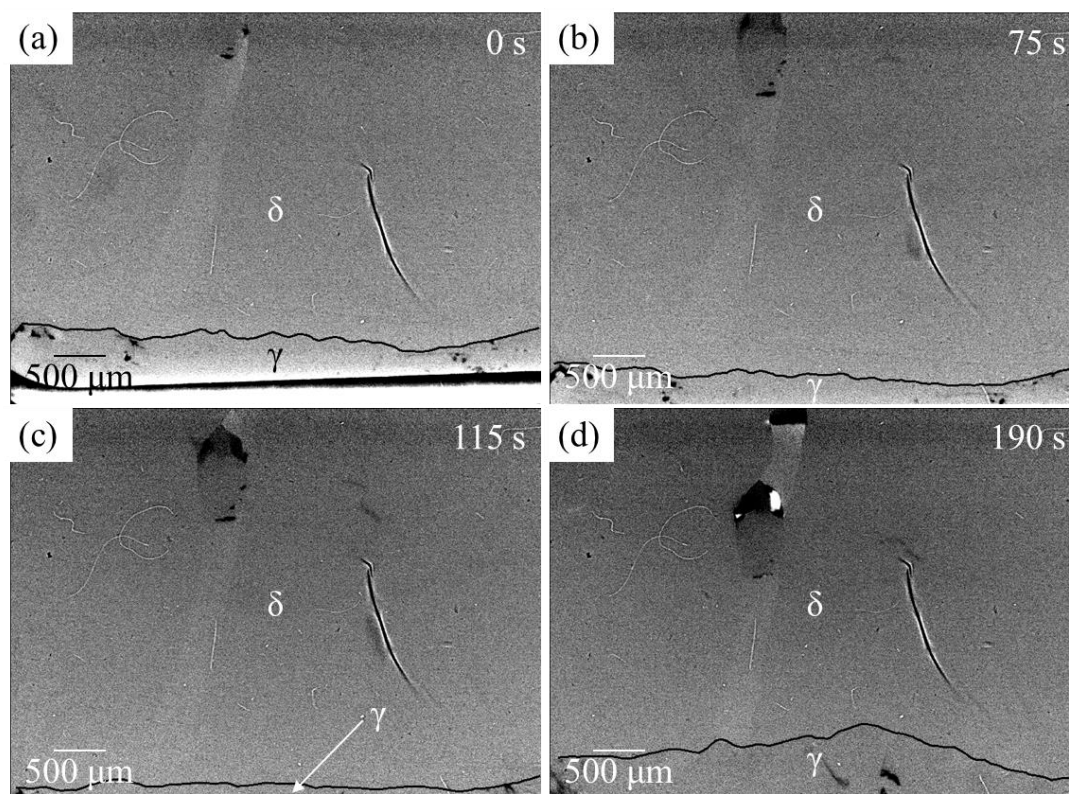


Fig.2.8.3 Transmission images of growth of γ phase by diffusion-controlled during unidirectional solidification in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a pull-down rate of $8\text{ }\mu\text{m/s}$. (a) γ phase right before pull down, (b) – (c) growth of γ phase by diffusion-controlled and (d) γ phase right after the massive-like transformation. Observation condition [sample size: $8\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$, pixel size: $2.5\text{ }\mu\text{m} \times 2.5\text{ }\mu\text{m}$, frame rate: 1 fps, X-ray energy: 21 keV].

γ 相の成長界面の位置の時間変化を Fig.2.8.4 に示す。試料の引き下げ開始時の位置が 0 である。110 s までは試料の引き下げに対して、ほぼ一定の間隔で γ 相の成長界面が低下していたが、110 s 以降は上昇した。110 s より前における γ 相の成長速度は $2\ \mu\text{m/s}$ 程度であった。そのため、 γ 相は $2\ \mu\text{m/s}$ 程度の成長速度で、拡散律速による連続的な成長ができなくなり、マッシブ的変態へ遷移することになる。

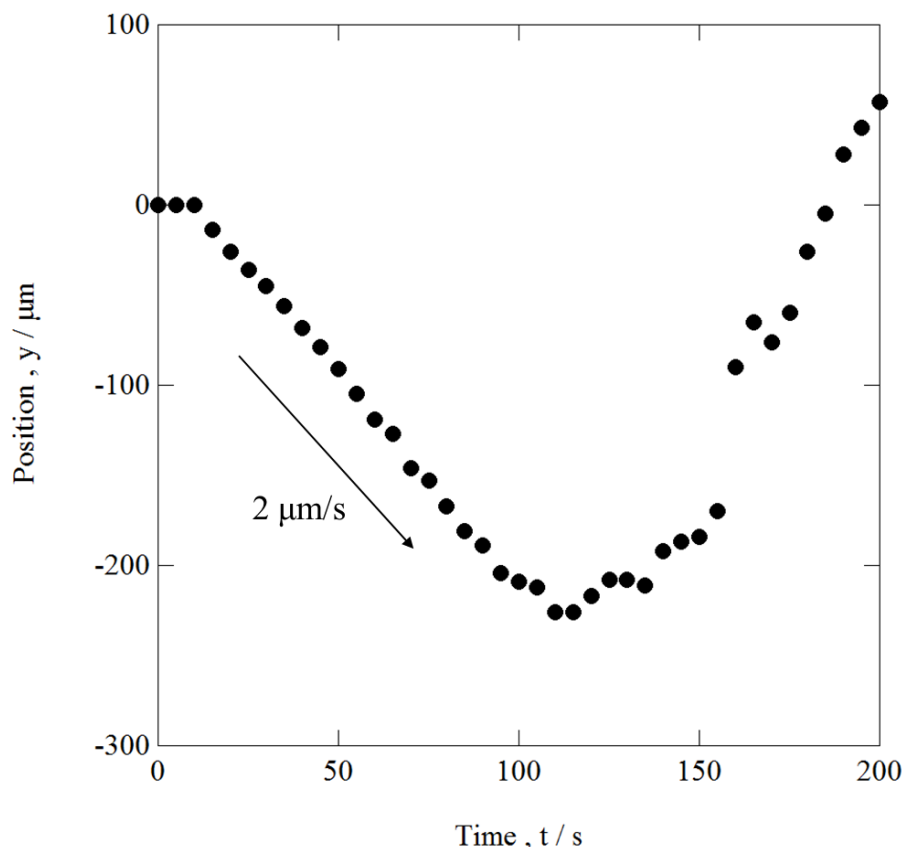


Fig.2.8.4 Time variation of position of γ growth interface during diffusion-controlled growth and the massive-like transformation in Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si at a pull-down rate of $8\ \mu\text{m/s}$.

(c) 連続鋳造におけるマッシブ的変態の可能性

連続鋳造における鋳片の引下速度は $2 \times 10^4\ \mu\text{m/s}$ 程度のオーダー[11]であり、本研究でマッシブ的変態が観察された引下速度よりも 4 桁大きい。そのため、マッシブ的変態は連続鋳造においても、鋳片表層部から鋳片内部にかけて起きている可能性がある。

2.9 考察

2.9.1 マッシブ的変態が選択される必要条件

包晶温度において γ 相が核生成せず、 δ 相が容易に過冷することが、マッシブ的変態を引き起こす要因の一つである。平均組成が 0.15mass%C を例として、マッシブ的変態は Fe-C 二元系平衡状態図で Fig.2.9.1 のように考えることができる。

δ 相が平衡凝固にしたがうと、液相線温度で δ 凝固が開始する。Fig.2.9.1(b)に示すように、液相線と固相線に沿って凝固界面の液相濃度と固相濃度が変化しながら、 δ 相の凝固が進行する。ここで、C の δ 相中の拡散係数は高く、C については平衡凝固に近い条件で δ 相の凝固が進行している。包晶温度において γ 相が核生成しないため、点線に沿って包晶温度以下で δ 相の凝固が継続し、最終的には Fig.2.9.1(c)に示すように δ 単相で凝固が完了する。 δ 相の凝固が完了した時点で、 δ 相は平衡状態図上の γ 単相領域に位置し、 γ 相に対して過冷している。 δ 相が γ 単相領域に存在する状態で、Fig.2.9.1(d)に示すように δ 相から γ 相へのマッシブ的変態が起こる。

包晶温度以下まで延長した δ 相の固相線と T_0 曲線が交わる温度まで δ 相が過冷すると、熱力学的には C は無分配で γ 相への変態の開始が許される。この交点は 1756 K であり、包晶温度との差は 10 K 程度である。さらに、延長した δ 相の固相線が、 δ 相と平衡する γ 相の組成を示す線と交わる温度まで δ 相が過冷すると、C は無分配で δ 相全体が γ 相へ変態できる。この交点は 1746 K であり、包晶温度との差は 20 K 程度である。

つまり、Fe-C 系では 10-20 K の過冷で熱力学的には、C が無分配のマッシブ変態が許される。Fe-C 系では、C が γ 相の安定化元素であり、 T_0 曲線は C 濃度の増加とともに上昇する。したがって、熱力学的視点では、Fe-C 系はマッシブ変態が起こりやすい系と言える。

時間分解・その場観察において、 γ 相の核生成の過冷度はばらつきが大きい、例外を除き包晶温度から数 10 K は過冷していた。 γ 相の核生成が困難なため、 δ 相が γ 相に対して T_0 温度以下まで過冷することが、マッシブ的変態の選択の必要条件と言え、Fe-C 系では容易にこの必要条件が満たされた。

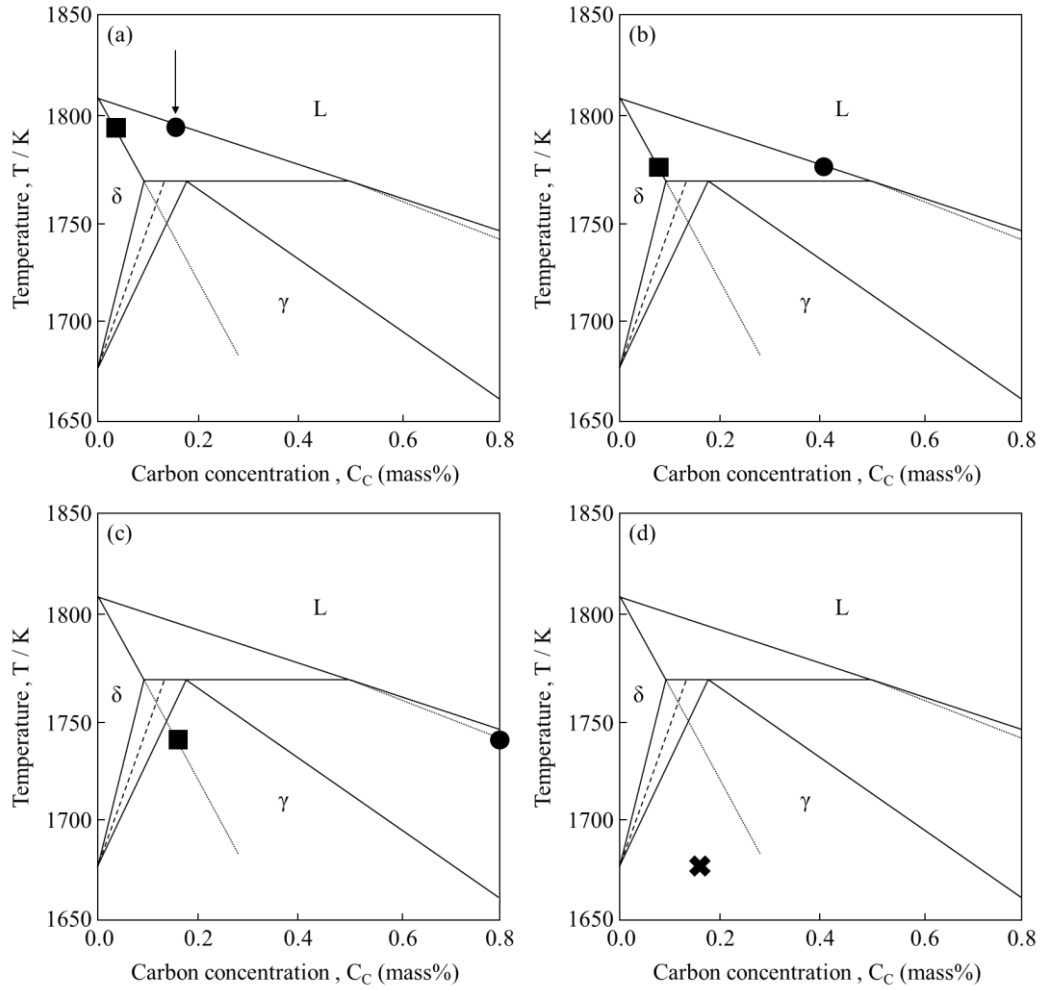


Fig.2.9.1 Trace of liquid and solid concentration during solidification and the massive-like transformation. Circle, square and cross correspond to carbon concentrations in liquid, δ and γ phases, respectively.

2.9.2 γ 相の核生成の影響

過冷した δ 相中における、 γ 相の核生成の駆動力について考える。古典的核生成理論[12]によると、マッシュブ的変態における γ 相の核生成の駆動力 ΔG_n は以下の式で表せられる。

$$\Delta G_n = (\Delta G_v + \Delta G_s) v_\gamma + \Delta E_{\text{Interface}} \quad (2.9.1)$$

ΔG_v は単位体積当たりの δ 相と γ 相の自由エネルギー差、 ΔG_s は単位体積当たりのひずみエネルギー、 v_γ は γ 相の体積、 $\Delta E_{\text{Interface}}$ は界面の形成による自由エネルギーの変化である。

γ 相が δ 粒内で核生成する場合、 δ 粒界で核生成する場合、 δ/γ 界面で核生成する場合、 $\Delta E_{\text{Interface}}$ はそれぞれ以下の式で表せられる。

$$\Delta E_{\text{Interface}} = \sigma_{\delta/\gamma} s_{\delta/\gamma} \quad (2.9.2)$$

$$\Delta E_{\text{Interface}} = \sigma_{\delta/\gamma} s_{\delta/\gamma} - \sigma_{\delta/\delta} s'_{\delta/\delta} \quad (2.9.3)$$

$$\Delta E_{\text{Interface}} = [\sigma_{\delta/\gamma} s_{\delta/\gamma} + \sigma_{\gamma/\gamma} s_{\gamma/\gamma}] - [\sigma_{\delta/\gamma} s'_{\delta/\gamma} + \sigma_{\gamma/\gamma} s'_{\gamma/\gamma}] \quad (2.9.4)$$

$\sigma_{\delta/\gamma}$ は δ/γ 界面の界面エネルギー、 $\sigma_{\delta/\delta}$ は δ/δ 界面の界面エネルギー、 $\sigma_{\gamma/\gamma}$ は γ/γ 界面の界面エネルギー、 $s_{\delta/\gamma}$ は γ 相の核生成により形成された δ 相と γ 相の界面積、 $s_{\gamma/\gamma}$ は γ 相の核生成により形成された γ 相と γ 相の界面積、 $s'_{\delta/\gamma}$ は γ 相の核生成前の δ/γ 粒界の界面積、 $s'_{\delta/\delta}$ は γ 相の核生成前の δ 粒界の界面積、 $s'_{\gamma/\gamma}$ は γ 相の核生成前の γ 粒界の界面積である。

Yoshiya らにより報告されている純 Fe の有効界面エネルギー[13]は、 δ/γ 界面エネルギーが $0.56 \pm 0.03 \text{ J/m}^2$ 、 δ/δ 界面エネルギーが $0.44 \pm 0.01 \text{ J/m}^2$ 、 γ/γ 界面エネルギーが $0.37 \pm 0.01 \text{ J/m}^2$ である。

(2.9.2)式と(2.9.3)式を比較すると、 $\sigma_{\delta/\delta} s'_{\delta/\delta}$ の分だけ(2.9.3)式の方が小さくなるため、 δ 粒界で核生成する方が(2.9.1)式は小さくなる。 δ 粒界で核生成する方が、核生成のためのエネルギー障壁が小さいことになり、核生成サイトとしては δ 粒内よりも δ 粒界の方が有効である。

次に、(2.9.3)式と(2.9.4)式を比較すると、 $s'_{\delta/\gamma}$ と $s'_{\gamma/\gamma}$ の分だけ(2.9.4)式の方が小さくなる。そのため、 δ/γ 界面が γ 相の核生成サイトとして有効である。つまり、 δ 相が過冷した後に γ 相が核生成すると、生成した γ 相の成長により形成された δ/γ 界面が新たな γ 相の核生成サイトになることを示しており、マッシブ的変態における γ 相の連続的な核生成を理解できる。

2.9.3 マッシブ的変態の駆動力

2.3.5 で述べたように、マッシブ的変態の駆動力は、 δ/γ 界面での溶質分配に消費される駆動力と、 δ/γ 界面移動に消費される駆動力に分けられる[5]。マッシブ的変態は熱力学的に溶質無分配が許されるため、溶質分配がなく、かつ、ひずみ(弾性)エネルギーなどの寄与が無視できる場合、 δ/γ 界面移動の駆動力は平均組成と温度に対して一意に決まる。そこで、熱力学データベース[1, 2]に基づいて、溶質無分配でのマッシブ的変態の駆動力を定量評価した。

Fe-C-Mn-Si 四元系における自由エネルギー G と化学ポテンシャル μ の関係は以下の式[12]で表せられる。

$$G = x_C \mu_C + x_{Mn} \mu_{Mn} + x_{Si} \mu_{Si} + x_{Fe} \mu_{Fe} \quad (2.9.5)$$

x は溶質の原子分率である。マッシブ的変態の駆動力 ΔG は以下の式で表せら

れる。

$$\Delta G = G^\gamma - G^\delta \quad (2.9.6)$$

(2.9.5)式を用いて(2.9.6)式を変形すると、 ΔG は以下の式で表せられる。

$$\Delta G = x_C (\mu_C^\gamma - \mu_C^\delta) + x_{Mn} (\mu_{Mn}^\gamma - \mu_{Mn}^\delta) + x_{Si} (\mu_{Si}^\gamma - \mu_{Si}^\delta) + x_{Fe} (x_{Fe}^\gamma - x_{Fe}^\delta) \quad (2.9.7)$$

Mn 濃度を 0.6mass%、Si 濃度を 0.3mass%に固定した Fe-C-Mn-Si 擬二元系の、1716 K における C 濃度に対するギブズの自由エネルギーを Fig.2.9.2 に示す。ギブズの自由エネルギーは、熱力学データベース TCFE5[1]と Thermo-Calc[2]を用いて求めた。

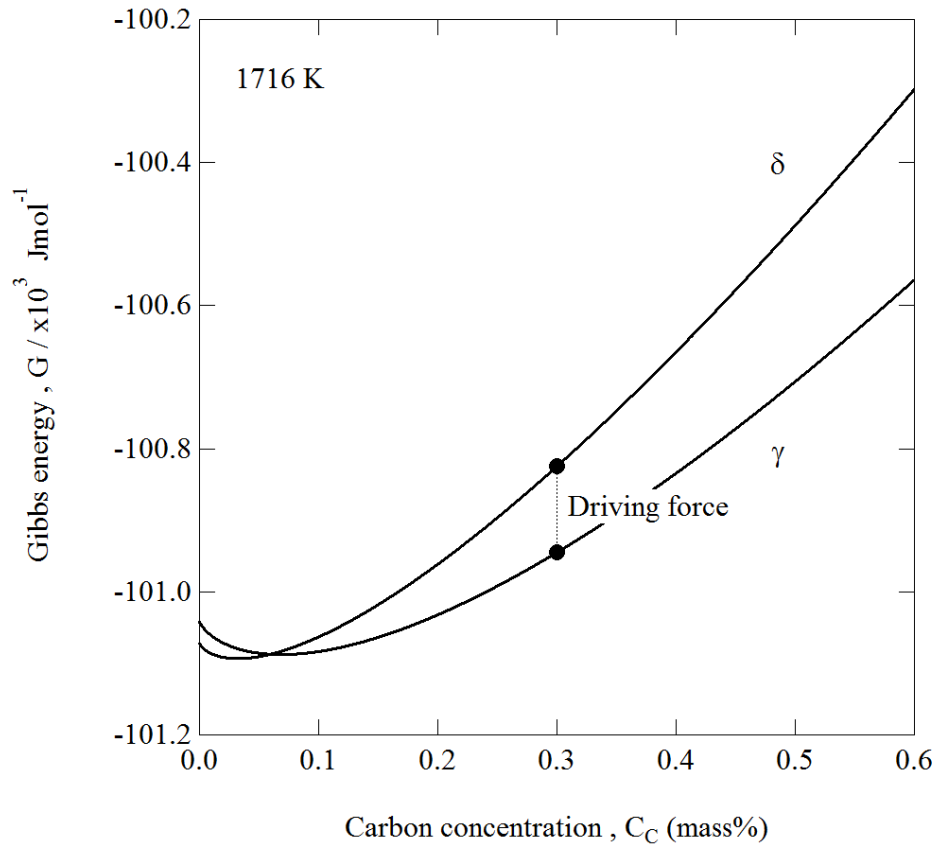


Fig.2.9.2 Gibbs free energy curve of δ phase and γ phase at 1716 K as a function of carbon concentration in pseudo-binary of Fe-C-Mn-Si quaternary system at 0.6mass% Mn and 0.3mass% Si. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 50 K. Curves correspond to Gibbs free energies in δ and γ phases, respectively. Broken line indicates a driving force of the massive-like transformation.

平均組成が 0.3mass%C において、溶質無分配で δ/γ 界面が移動する場合、破線で示した平均組成における δ 相と γ 相のギブズの自由エネルギー差がマッシュ

的変態の駆動力となる。

δ 相と γ 相のギブズの自由エネルギーは温度で変化するため、マッシブ的変態の駆動力は過冷度に依存する。平均組成が 0.3mass%C における、包晶温度からの過冷度とマッシブ的変態の駆動力の関係を Fig.2.9.3 に示す。駆動力は過冷度の増加に伴って増加し、80 K の過冷度における駆動力は、30 K と比べて 1.5 倍であった。また、過冷度が 80 K までの範囲において、マッシブ的変態の駆動力は過冷度に比例していた。

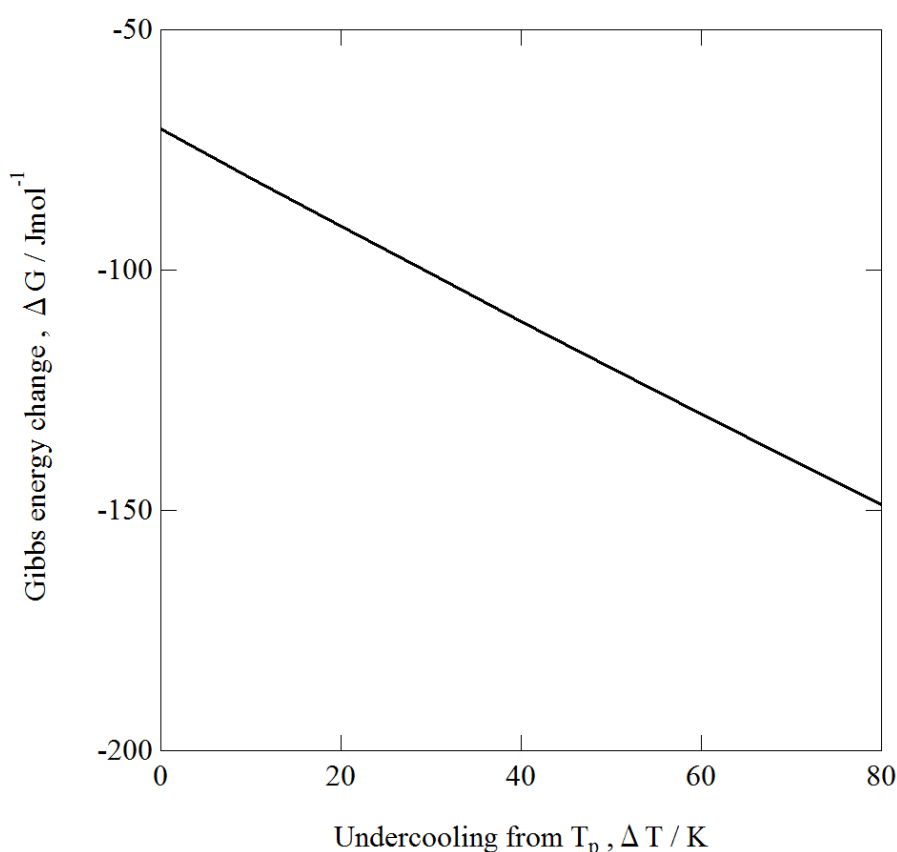


Fig.2.9.3 Gibbs free energy change as a function of nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature in pseudo-binary of Fe-C-Mn-Si quaternary system at 0.6mass% Mn and 0.3mass% Si.

δ 相と γ 相のギブズの自由エネルギー差は平均組成でも異なるため、マッシブ的変態の駆動力は C 濃度にも依存する。1656 K における C 濃度とマッシブ的変態の駆動力の関係を Fig.2.9.4 に示す。Fig.2.3.4 によると、いずれの C 濃度でも 1656 K 付近でマッシブ的変態が起こっていた。マッシブ的変態の駆動力は C 濃度の増加に伴って増加し、0.45mass%C における駆動力は、0.0025mass%C と比べて 250 倍であった。

2.3.5 で述べたように、 δ/γ 界面の平均移動速度が、過冷度にも C 濃度にも依存

していなかった実験結果は、ここで求めたマッシブ的変態の駆動力の過冷度依存性およびC濃度依存性とは一致しなかった。したがって、 δ/γ 界面の平均移動速度を決定する機構および、 δ/γ 界面の時間・空間での形状の変動も含めて、単純なマッシブ変態の駆動力では説明できない。

δ/γ 界面での非平衡な溶質分配によるマッシブ的変態の駆動力の変化や、マッシブ的変態時の体積変化により δ/γ 界面近傍に生じる弾性エネルギーの駆動力への寄与を検討する必要がある。

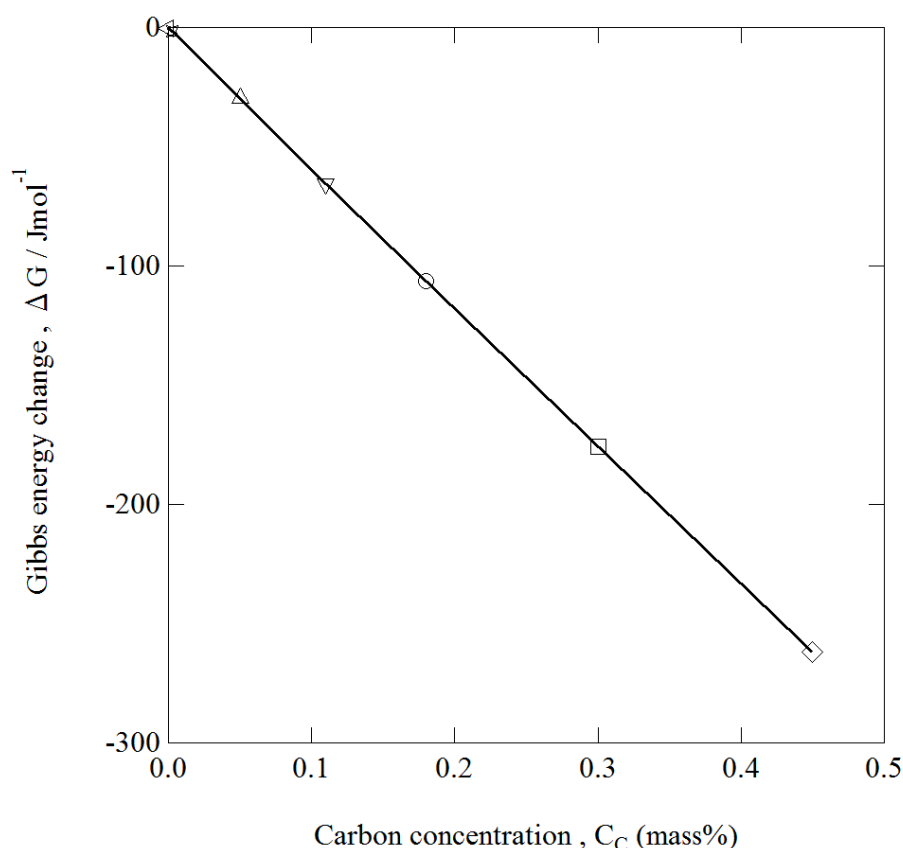


Fig.2.9.4 Relationship between Gibbs free energy change and carbon concentration in pseudo-binary of Fe-C-Mn-Si quaternary system at 0.6mass% Mn and 0.3mass% Si at 1656 K. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 110 K.

2.4.5 で述べたように、Fe-C-Mn-Si 四元系と Fe-C 二元系では、 δ/γ 界面の平均移動速度に違いはなかった。そこで、マッシブ的変態の駆動力に与える Mn と Si の影響を考える。

Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si と Fe-0.3C のそれぞれについて、包晶温度からの過冷度とマッシブ的変態の駆動力の関係を Fig.2.9.5 に示す。いずれの過冷度においても、マッシブ的変態の駆動力は Fe-0.3C の方が大きく、Mn と Si は溶質無分配での駆

動力を低下させていた。過冷度の増加により駆動力差も大きくなっているが、その差はいずれの過冷度でも-4 J/mol 程度であり、1.03 倍程度の違いであった。マッシブ的変態の駆動力に対して Mn と Si は大きな影響を与えないため、Fe-C-Mn-Si 四元系と Fe-C 二元系で δ/γ 界面の平均移動速度に差がなかった可能性がある。

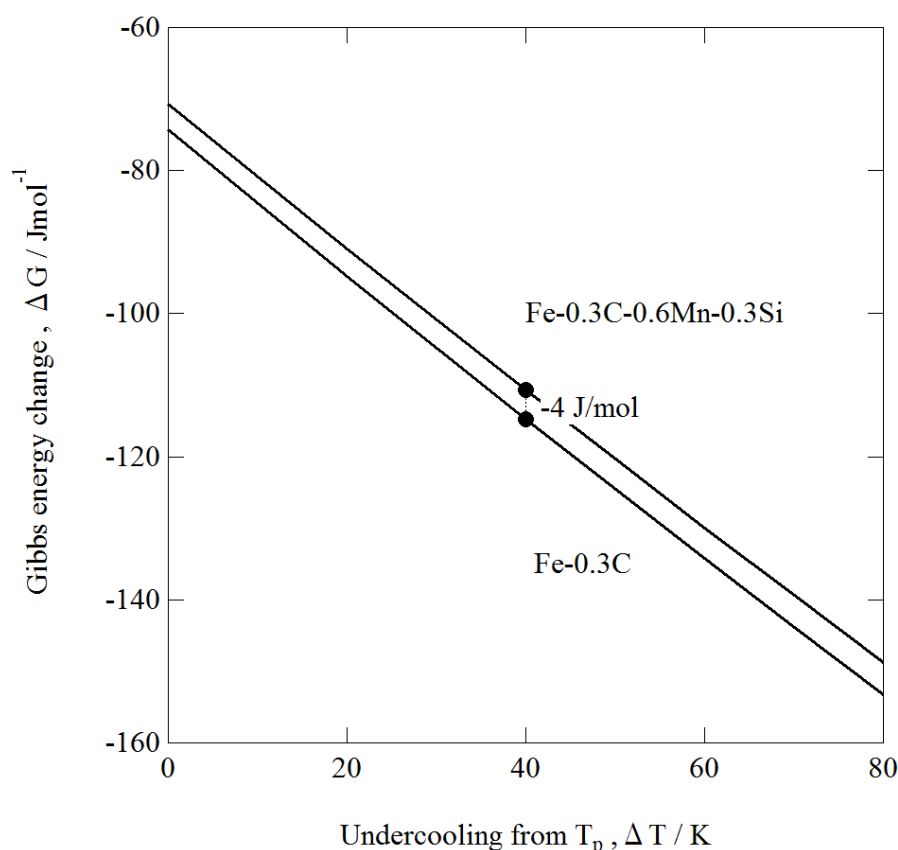


Fig.2.9.5 Gibbs free energy change as a function of nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature in Fe-C binary system and pseudo-binary of Fe-C-Mn-Si quaternary system at 0.6mass% Mn and 0.3mass% Si. Curves correspond to Gibbs free energies change in Fe-0.3C and Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si, respectively.

2.9.4 δ/γ 界面における溶質分配

δ 相が γ 相に対して過冷した状態で起こるマッシブ的変態における溶質分配について考える。(2.9.7)式によると、マッシブ的変態の駆動力は溶質分配に依存するため、溶質分配により駆動力が変化する。

溶質分配の駆動力は δ 相と γ 相の化学ポテンシャル差である。Fe-C 二元系における 1666 K での、C 濃度に対するギブズの自由エネルギーを Fig.2.9.6 に示す。

点線は 0.3mass%C における自由エネルギー曲線の接線であり、切片が Fe と C の化学ポテンシャル μ である。接線が δ 相と γ 相の自由エネルギー曲線の共通

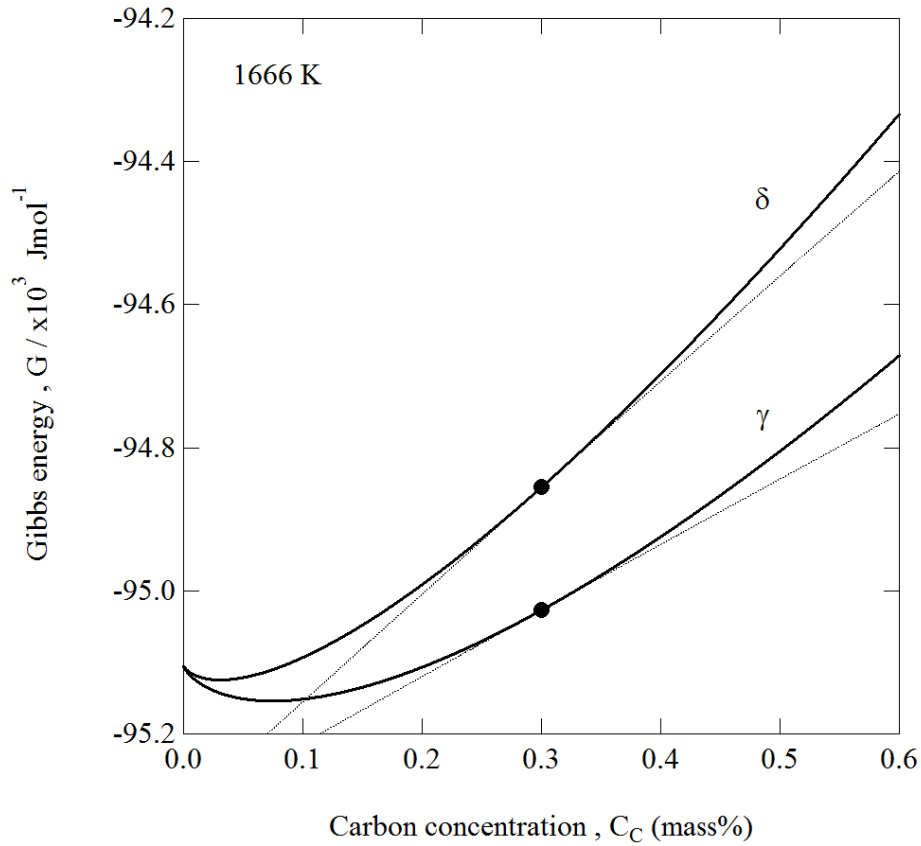


Fig.2.9.6 Gibbs free energy curve of δ phase and γ phase at 1666 K as a function of carbon concentration in Fe-C binary system. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 100 K. Curves correspond to Gibbs free energies in δ and γ phases, respectively. Dotted line indicates tangential line.

接線になる場合は、以下の式が成り立つ。

$$\begin{aligned}\mu_C^\delta &= \mu_C^\gamma \\ \mu_{Fe}^\delta &= \mu_{Fe}^\gamma\end{aligned}\tag{2.9.8}$$

δ/γ 界面で(2.9.8)式が成り立つ条件(局所平衡)では、 δ 相と γ 相の間で分配の駆動力は存在しない。

しかし、Fig.2.9.6 から明らかなように、マッシブ的変態が起こる温度域では共通接線が存在しないため、(2.9.8)式は成り立たない。つまり、マッシブ的変態では Fe と C の化学ポテンシャルが δ 相と γ 相とでそれぞれ違うため、 δ 相と γ 相の間に分配の駆動力が常に存在する。

Fe-Mn 二元系、Fe-Si 二元系における 1666 K での、Mn 濃度および Si 濃度に対するギブズの自由エネルギーを Fig.2.9.7 と Fig.2.9.8 にそれぞれ示す。Fe、C と同様にいずれの溶質元素においても、 δ 相と γ 相の間に分配の駆動力が存在す

る。

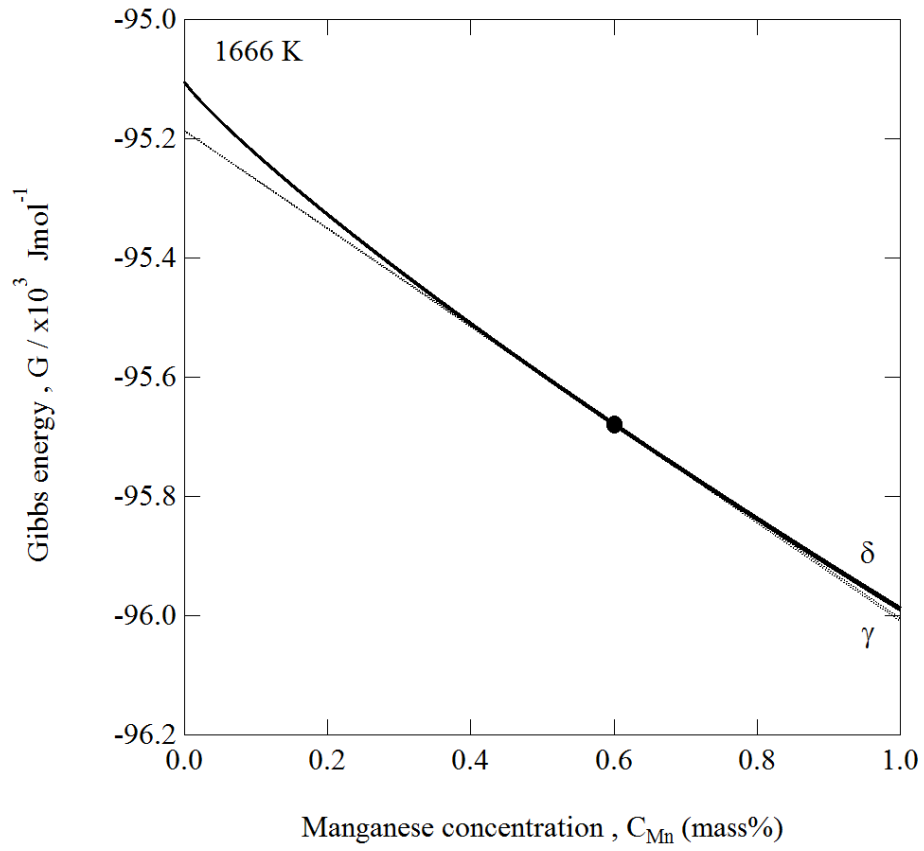


Fig.2.9.7 Gibbs free energy curve of δ phase and γ phase at 1666 K as a function of manganese concentration in Fe-Mn binary system. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 100 K. Curves correspond to Gibbs free energies in δ and γ phases, respectively. Dotted line indicates tangential line.

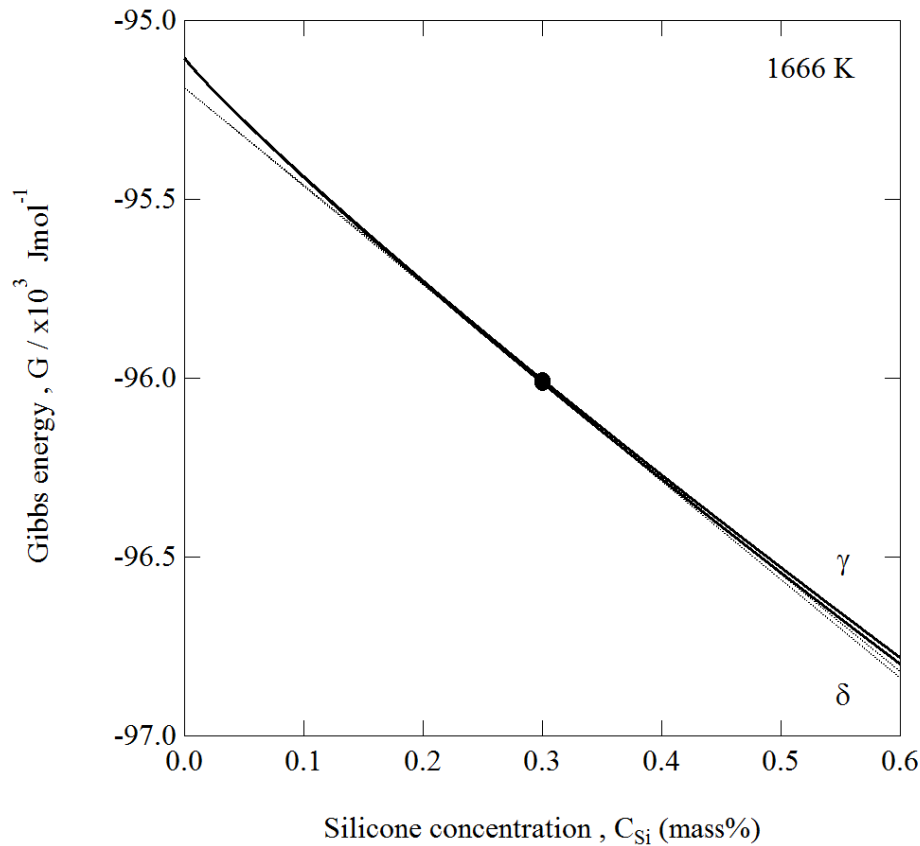


Fig.2.9.8 Gibbs free energy curve of δ phase and γ phase at 1666 K as a function of silicon concentration in Fe-Si binary system. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 100 K. Curves correspond to Gibbs free energies in δ and γ phases, respectively. Dotted line indicates tangential line.

1666 K における Fe、C、Mn、Si の化学ポテンシャルをそれぞれ Fig.2.9.9 に示す。Fe の化学ポテンシャルは Fe-C 二元系から求めた。99.7mass%Fe、0.3mass%C、0.6mass%Mn、0.3mass%Si における分配の駆動力は、Fe が-0.7 J/mol、C が-12403 J/mol、Mn が-359 J/mol、Si が-3089 J/mol であった。Fe、Mn、Si と比べて C の分配の駆動力は 10-1000 倍程度大きかった。そのため、 δ/γ 界面で分配できる可能性がもっとも大きい溶質元素は C である。

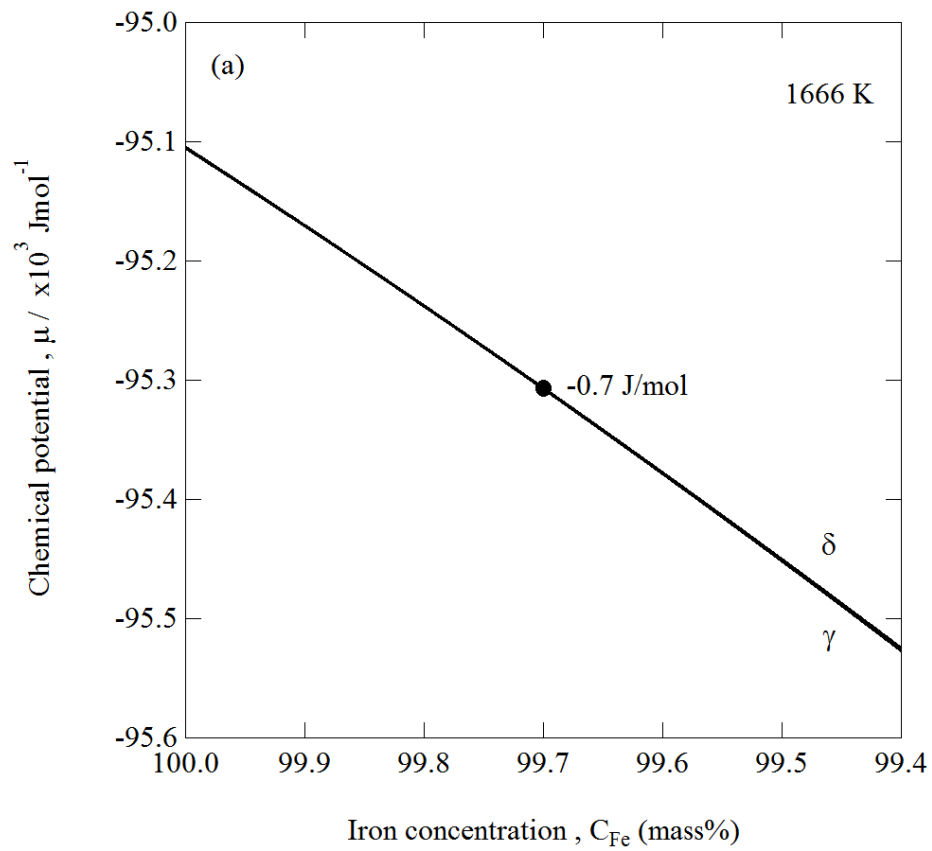


Fig.2.9.9 Chemical potential of δ phase and γ phase at 1666 K as a function of iron concentration in Fe-C binary system. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 100 K. (a) Chemical potential of iron. Curves correspond to chemical potentials in δ and γ phases, respectively. Broken line indicates a driving force of solute partition. (Continued)

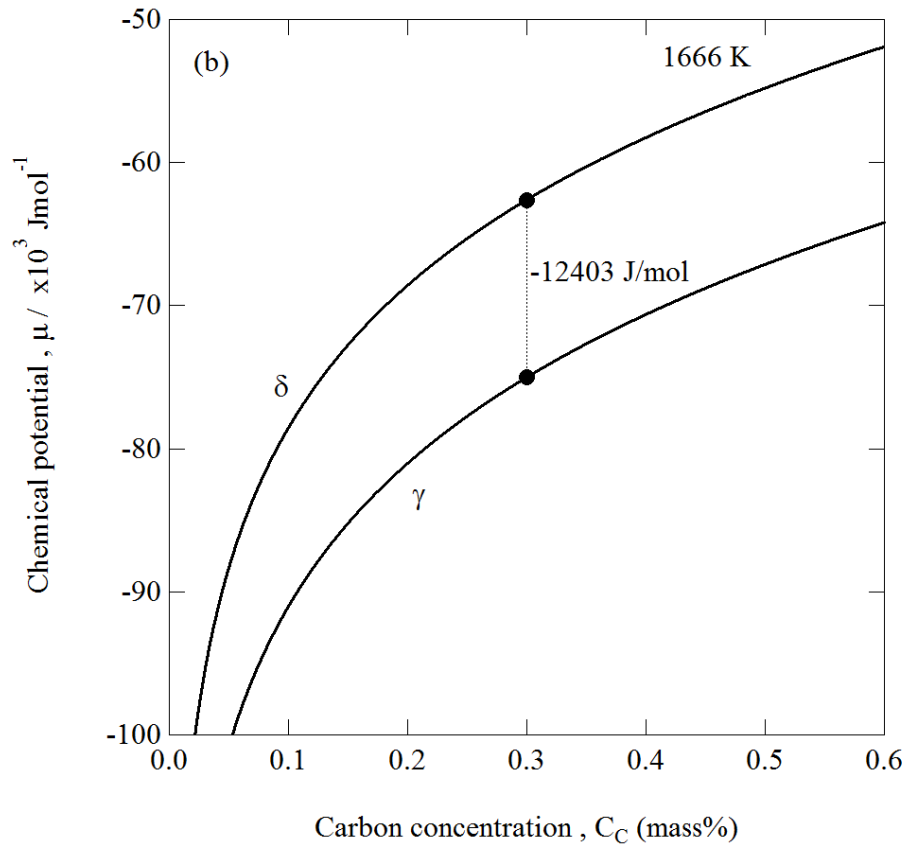


Fig.2.9.9 Chemical potential of δ phase and γ phase at 1666 K as a function of carbon concentration in Fe-C binary system. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 100 K. (b) Chemical potential of carbon. Curves correspond to chemical potentials in δ and γ phases, respectively. Broken line indicates a driving force of solute partition. (Continued)

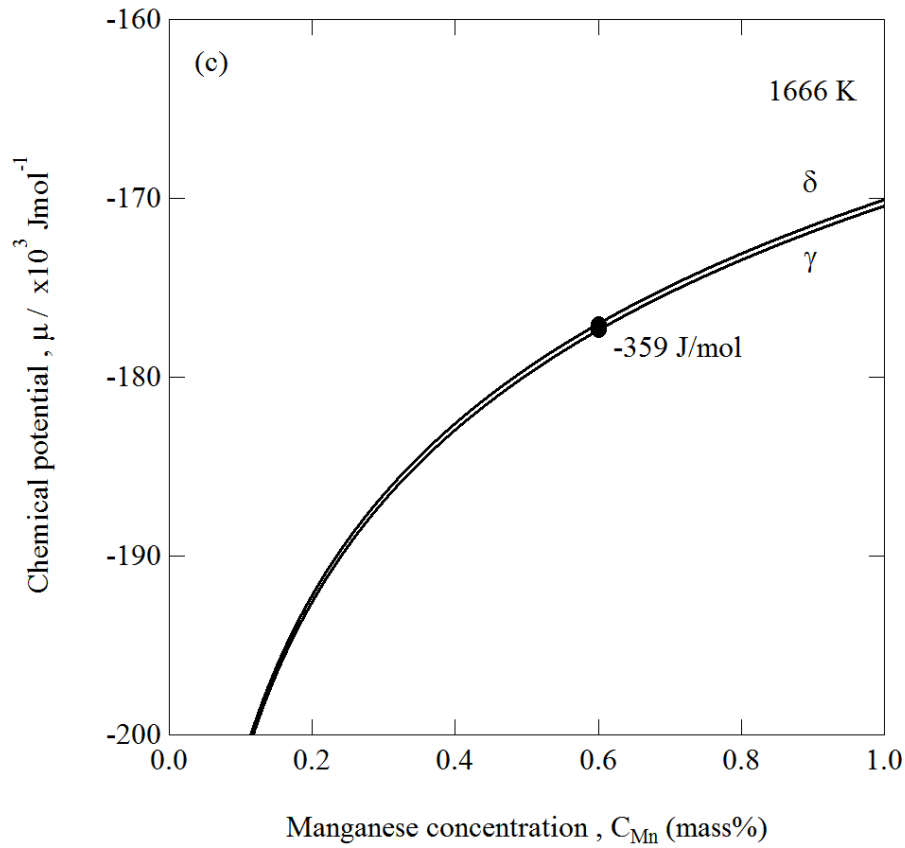


Fig.2.9.9 Chemical potential of δ phase and γ phase at 1666 K as a function of manganese concentration in Fe-Mn binary system. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 100 K. (c) Chemical potential of manganese. Curves correspond to chemical potentials in δ and γ phases, respectively. Broken line indicates a driving force of solute partition. (Continued)

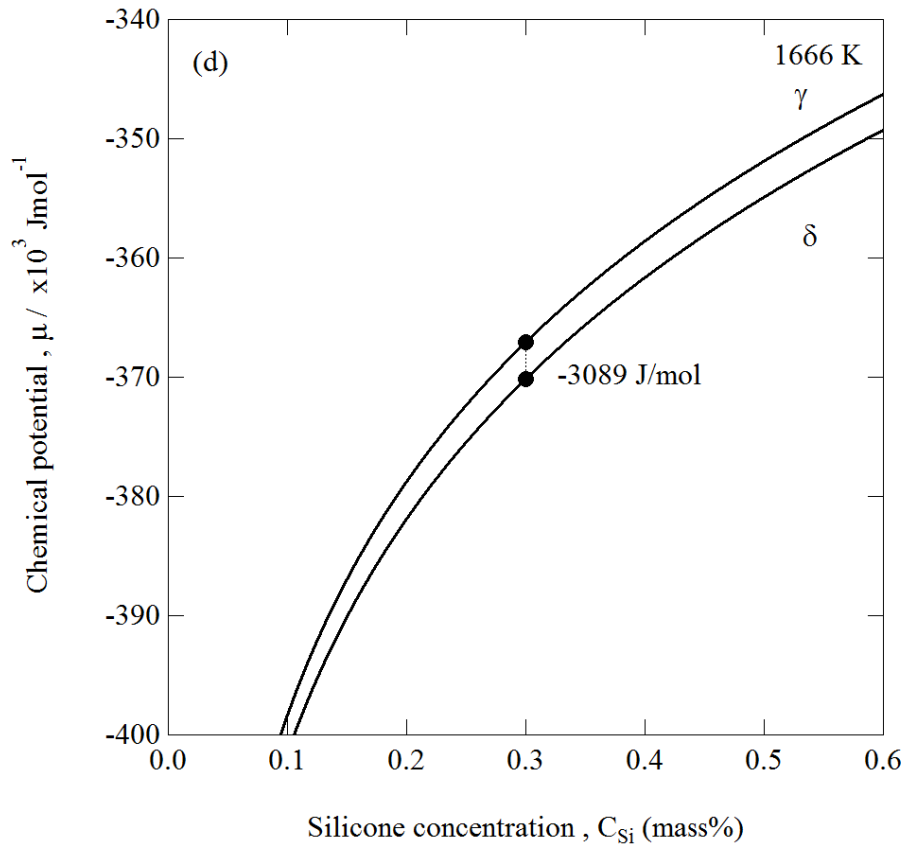


Fig.2.9.9 Chemical potential of δ phase and γ phase at 1666 K as a function of silicone concentration in Fe-Si binary system. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 100 K. (d) Chemical potential of silicone. Curves correspond to chemical potentials in δ and γ phases, respectively. Broken line indicates a driving force of solute partition.

いずれの溶質元素においても、 δ 相と γ 相の間に分配の駆動力は存在する。溶質元素の中でもCの分配の駆動力がもっとも大きく、 δ/γ 界面で分配できる可能性がある。そこで、拡散係数を用いた速度論から、各溶質元素の分配を考える。

固液間で溶質を分配しながら平滑界面が定常成長する場合、凝固界面近傍では溶質分配に伴う溶質拡散層が形成される。拡散層のスケールは、以下の式で表せられる[12]。

$$\delta_i = \frac{2D}{V} \quad (2.9.9)$$

Dは液相中の拡散係数、V固相の成長速度である。マッシブ的変態における δ/γ 界面近傍でのC、Mn、Siの拡散層の模式図をFig.2.9.10に示す。 γ 相の安定化元素であるCとMnは、Fig.2.9.9に示したように、 δ 相から γ 相への分配の駆動力が存在する。そのため、 δ/γ 界面での化学ポテンシャル差にしたがって δ 相

から γ 相への分配が起こり、 δ 相中で欠乏層を γ 相中で濃化層をそれぞれ形成する。

一方、 δ 相の安定化元素である Si は、Fig.2.9.9 に示したように、 γ 相から δ 相への分配の駆動力が存在するため、 δ 相中で濃化層を γ 相中で欠乏層をそれぞれ形成する。

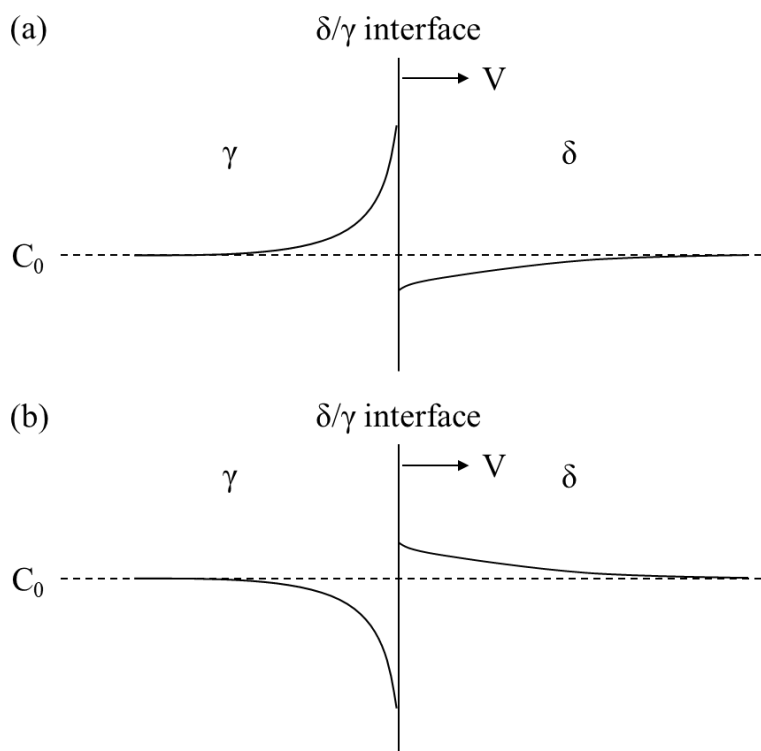


Fig.2.9.10 Schematic images of diffusion layer in the vicinity of δ/γ interface. (a) Diffusion layer of carbon and manganese and (b) diffusion layer of silicone.

急冷凝固界面における溶質分配では、拡散層厚さ D/V をパラメータとして分配係数を整理できることが報告されている[14]。 δ/γ 界面移動速度は急冷凝固に比べて遅いが、 γ 相中の拡散係数は δ 相中の拡散係数に比べて小さいため、急冷凝固のモデルを用いることができる。

温度と C、Mn、Si の拡散係数の関係を Fig.2.9.11 に示す。拡散係数は Table2.9.1 に示した式[15]から求めた。温度と拡散層厚さの関係を Fig.2.9.12 に示す。拡散係数は Fig.2.9.11 の値を用い、 δ/γ 界面移動速度は 0.1 m/s とした。1650 K における δ 相中の拡散層厚さは、C で 10^{-8} m、Mn で 10^{-11} m、Si で 10^{-10} m のオーダーであった。

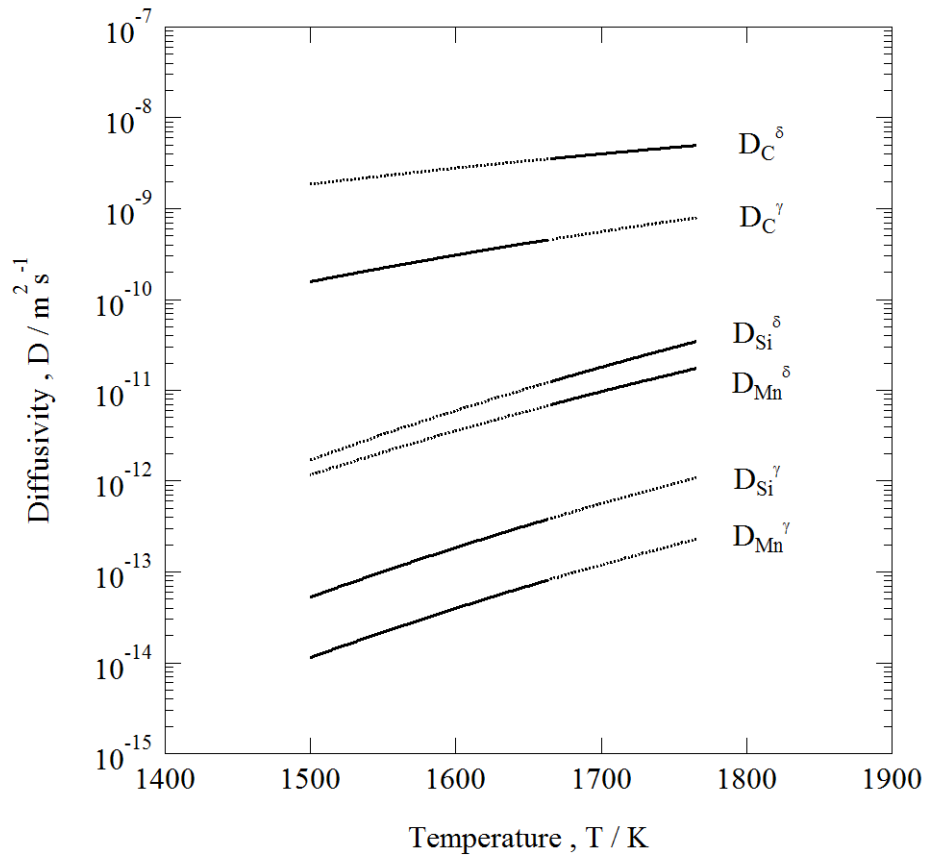


Fig.2.9.11 Diffusivities for carbon, manganese and silicone as a function of temperature. Curves correspond to diffusivities in δ phase and γ phase, respectively. Dotted line indicates extrapolation property.

Table 2.9.1 Diffusivity of C, Mn and Si. Unit of gas constant is cal/molK.

Element	$D^\delta (\text{m}^2/\text{s})$	$D^\gamma (\text{m}^2/\text{s})$
C	$0.0127 \exp\left(\frac{-19450}{RT}\right) \times 10^{-4}$	$0.0761 \exp\left(\frac{-32160}{RT}\right) \times 10^{-4}$
Mn	$0.76 \exp\left(\frac{-53640}{RT}\right) \times 10^{-4}$	$0.055 \exp\left(\frac{-59600}{RT}\right) \times 10^{-4}$
Si	$8.0 \exp\left(\frac{-59500}{RT}\right) \times 10^{-4}$	$0.30 \exp\left(\frac{-60100}{RT}\right) \times 10^{-4}$

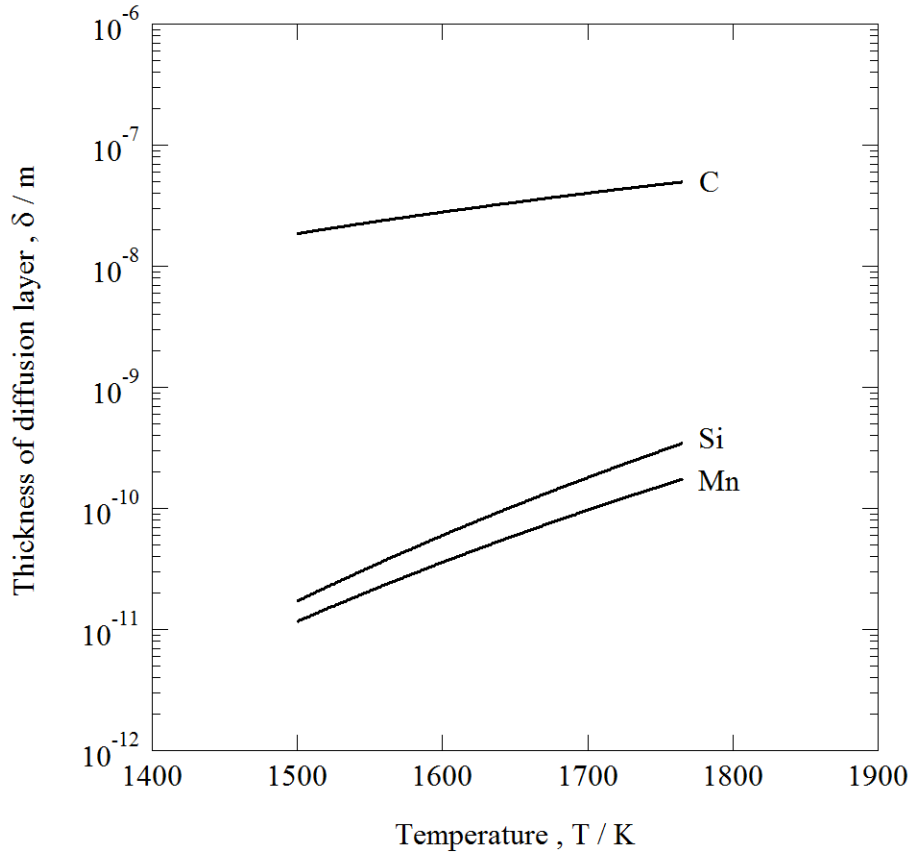


Fig.2.9.12 Estimated thickness of diffusion layer for carbon, manganese and silicone in δ phase as a function of temperature. Curves correspond to diffusion layers in carbon, silicone and manganese, respectively.

Table2.9.2 に示すように、 δ 相と γ 相の格子定数は、 10^{-10} m のオーダーである [16]。 δ 相中における Mn と Si の拡散層厚さは、 δ 相の格子定数つまり原子サイズよりも小さいため、ほとんど分配できない。一方、C の拡散層厚さは原子サイズより大きいため、速度論から考えると分配できる可能性がある。

拡散係数を用いた速度論的にも、置換型元素である Mn と Si は δ/γ 界面ではほとんど分配できない一方で、C は分配できる可能性がある。

Table2.9.2 Lattice constant of δ phase and γ phase.

Phase	Lattice constant (nm)
δ	$1.602 \times 10^{-9} T^2 + 2.059 \times 10^{-6} T + 0.2860$ (295 – 1183 K)
γ	$8.1593 \times 10^{-6} T + 0.35519$ (1183 – 1550 K)

2.9.5 マッシブ的変態の駆動力に及ぼす C の分配の影響

C の分配により、マッシブ的変態の駆動力が変化している可能性がある。そこ

で、C の分配がマッシブ的変態の駆動力に与える影響を考える。

Mn 濃度を 0.6mass%、Si 濃度を 0.3mass% に固定した Fe-C-Mn-Si 擬二元系における 1666 K での、C 濃度に対する δ 相と γ 相のギブズの自由エネルギーを Fig.2.9.13 に示す。

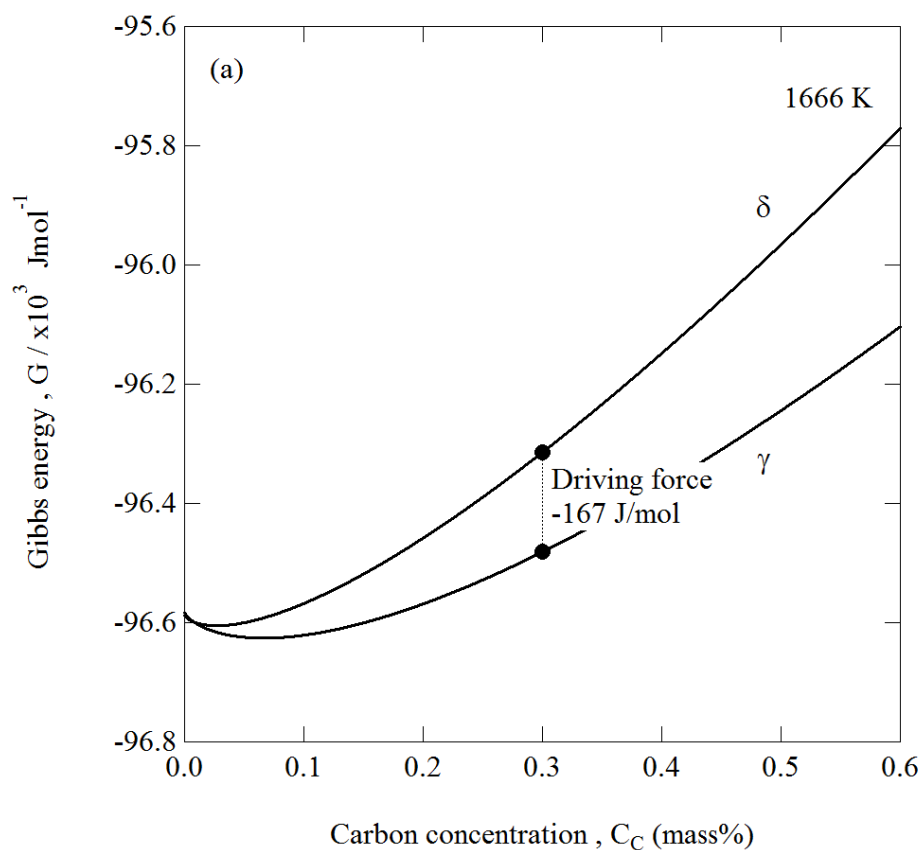


Fig.2.9.13 Gibbs free energy curve of δ phase and γ phase at 1666 K as a function of carbon concentration in pseudo-binary of Fe-C-Mn-Si quaternary system at 0.6mass% Mn and 0.3mass% Si. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 100 K. (a) Driving force of the massive-like transformation without carbon partition. Curves correspond to Gibbs free energies in δ and γ phases, respectively. Broken line indicates a driving force of the massive-like transformation. (Continued)

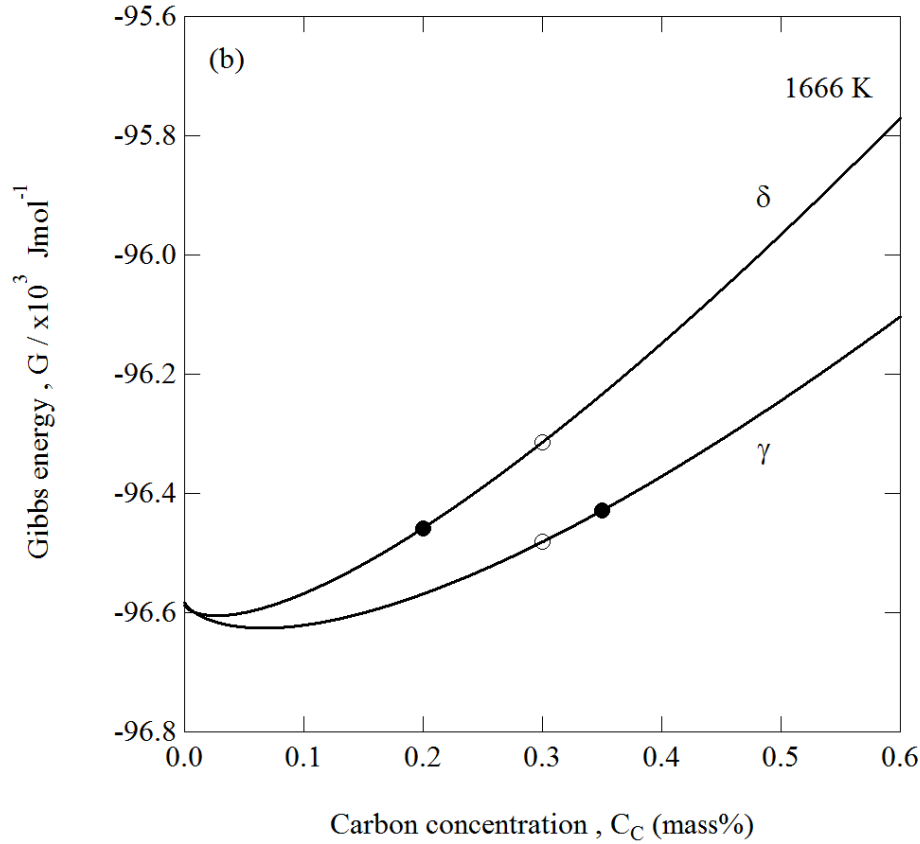


Fig.2.9.13 Gibbs free energy curve of δ phase and γ phase at 1666 K as a function of carbon concentration in pseudo-binary of Fe-C-Mn-Si quaternary system at 0.6mass% Mn and 0.3mass% Si. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 100 K. (b) Example of non-equilibrium carbon partition at δ/γ interface. Curves correspond to Gibbs free energies in δ and γ phases, respectively. (Continued)

平均組成が 0.3mass%C で考えると、C が無分配の場合、Fig.2.9.13(a)に示すように平均組成 0.3mass%C における δ 相と γ 相のギブズの自由エネルギーの差がマッシブ的変態の駆動力となり、-167 J/mol である。

C が分配すると δ/γ 界面における δ 相と γ 相の C 濃度が変化する。C が分配した後の、マッシブ的変態の駆動力 ΔG^* は以下の式で表せられる。

$$\Delta G^* = G_\gamma(x_\gamma^*) - \left\{ G_\delta(x_\delta^*) + \left(\frac{\partial G_\delta}{\partial x_c} \right)_{x_\delta^*} (x_\gamma^* - x_\delta^*) \right\} \quad (2.9.10)$$

x_δ^* と x_γ^* は δ/γ 界面における δ 相と γ 相の組成である。Fig.2.9.13(b)に示すように、 δ/γ 界面における δ 相と γ 相の C 濃度がそれぞれ 0.2mass%、0.35mass% となった場合には、マッシブ的変態の駆動力は Fig.2.9.13(c)に示す破線に対応し、-166

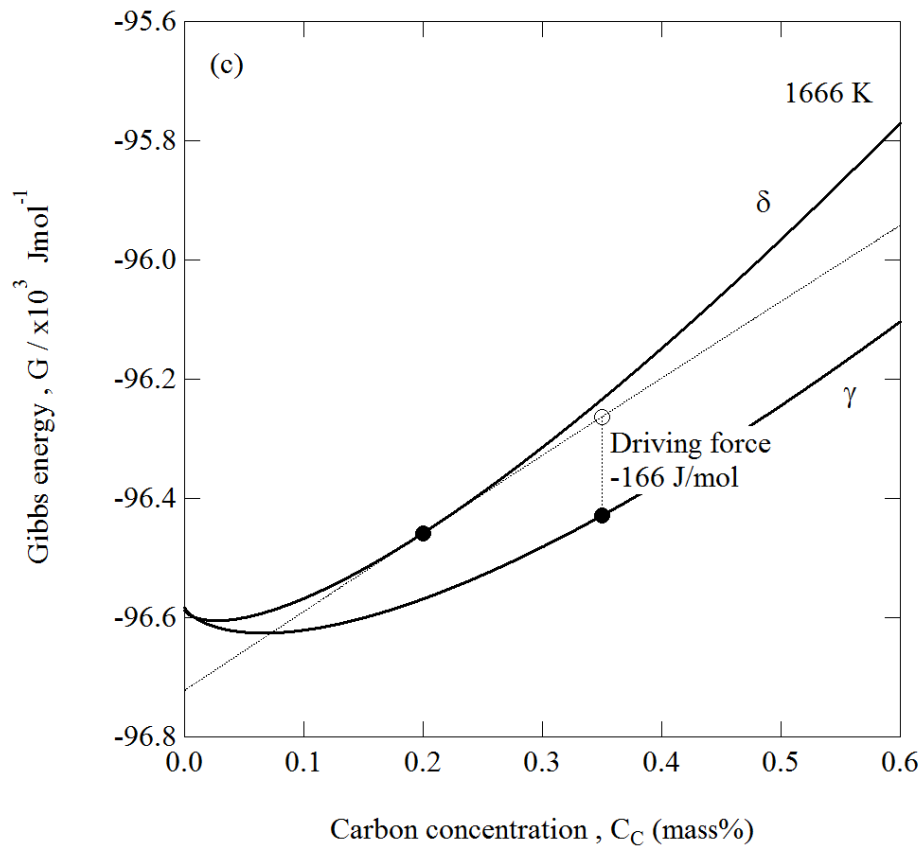


Fig.2.9.13 Gibbs free energy curve of δ phase and γ phase at 1666 K as a function of carbon concentration in pseudo-binary of Fe-C-Mn-Si quaternary system at 0.6mass% Mn and 0.3mass% Si. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 100 K. (c) Driving force of the massive-like transformation when the solute partition occurs. Curves correspond to Gibbs free energies in δ and γ phases, respectively. Broken line indicates a driving force of the massive-like transformation. Dotted line indicates tangential line.

J/mol となる。C が分配しない場合のマッシブ的変態の駆動力は-167 J/mol であり、分配により駆動力が減少した。そのため、C の分配によりマッシブ的変態の駆動力が変化し、 δ/γ 界面移動速度が影響を受けている可能性がある。

2.9.6 C の分配を決める拘束条件

二元系で局所平衡が成り立つ条件では、温度が決まれば界面における組成が決まるため、変態の駆動力も一意に決まる。しかし、2.9.4 で述べたように、マッシブ的変態においては局所平衡が成り立たないため、 δ/γ 界面における δ 相と γ 相の C 濃度の組み合わせは無数に存在し、温度に対して一意に決まらない。C 濃度が決まらないため、マッシブ的変態の駆動力も一意に決まらない。そこで、 δ 相と γ 相の C 濃度を関係付ける拘束条件が必要となる。

δ/γ 界面近傍における C 濃度の模式図を Fig.2.9.14 に示す。 C_0 は平均組成、 C_δ^* は δ/γ 界面における δ 相中の C 濃度、 C_γ^* は δ/γ 界面における γ 相中の C 濃度、 V は δ/γ 界面移動速度である。

Fig.2.9.14(a) は C が無分配のときの濃度分布である。Fig.2.9.14(a) の状態から C が分配すると、Fig.2.9.14(b) に示すような濃度分布になる。このとき、質量保存から δ 相中の C の減少量と γ 相中の C の増加量は等しい。分配が開始してから時間を t とすると、溶質元素の平均拡散距離は、拡散係数と拡散時間の積の 2 倍の平方根で近似できる。この拡散距離はランダムウォークする原子の平均移動距離に等しい。

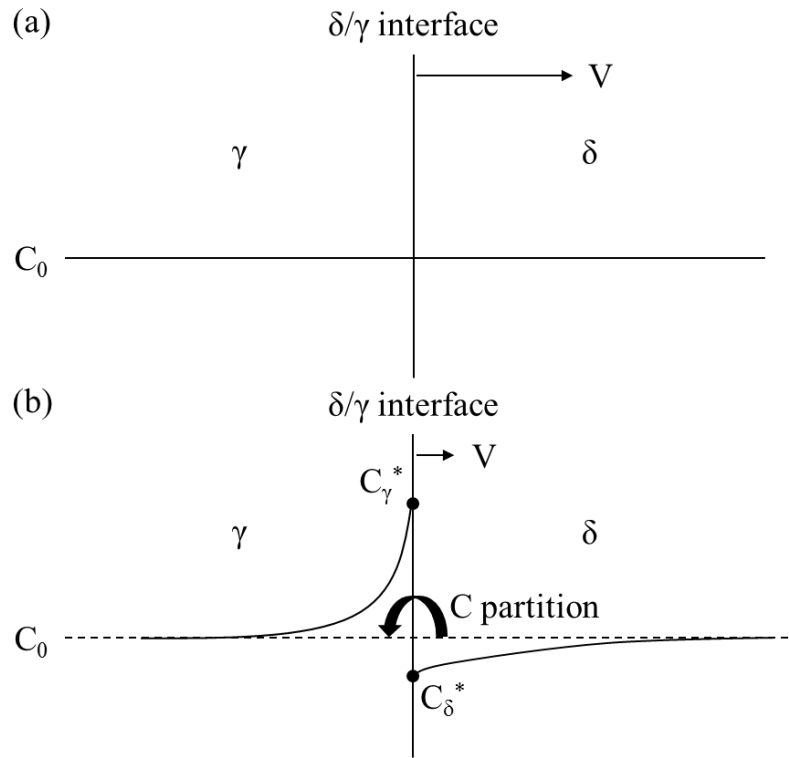


Fig.2.9.14 Carbon profile in the vicinity of δ/γ interface during the massive-like transformation. (a) Without carbon partition and (b) partial carbon partition.

Fig.2.9.15 に示すように、拡散層を三角形で近似すると、以下の式が成り立つ。

$$\frac{1}{2}(C_0 - C_\delta^*)\sqrt{2D_C^\delta t} = \frac{1}{2}(C_\gamma^* - C_0)\sqrt{2D_C^\gamma t} \quad (2.9.11)$$

D_C^δ は δ 相中の C の拡散係数、 D_C^γ は γ 相中の C の拡散係数である。(2.9.11)式を変形すると以下の式が成り立つ。

$$C_{\delta}^* = C_0 + \sqrt{\frac{D_C^{\gamma}}{D_C^{\delta}}} (C_0 - C_{\gamma}^*) \quad (2.9.12)$$

(2.9.12)式より、 δ 相中の C 濃度は γ 相中の C 濃度で表され、2 相間の C 濃度を決める拘束条件となる。

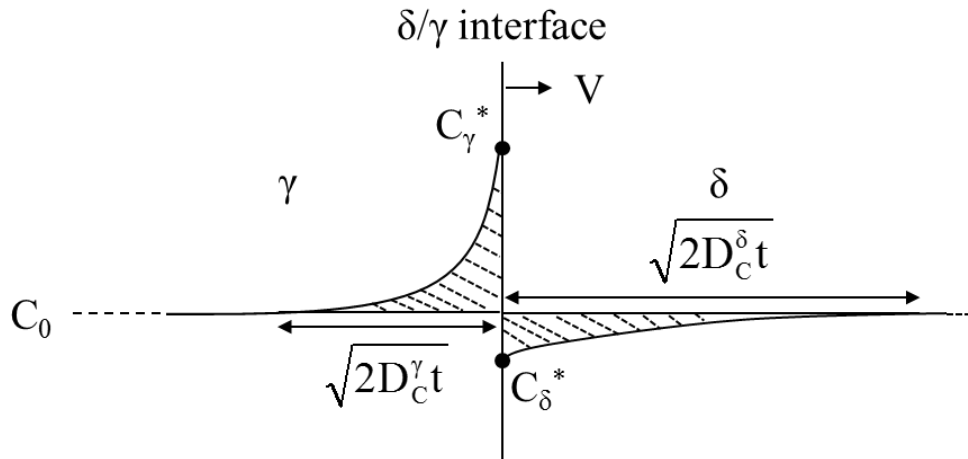


Fig.2.9.15 Mass balance of carbon in the vicinity of δ/γ interface during the massive-like transformation.

2.9.7 C の分配を考慮したマッシブ的変態の駆動力と δ/γ 界面移動速度

2.9.6 で求めた δ 相と γ 相の C 濃度の拘束条件を用いると、マッシブ的変態の駆動力は γ 相中の C 濃度の関数として表せられる。Mn 濃度を 0.6mass%、Si 濃度を 0.3mass% に固定した Fe-C-Mn-Si 擬二元系における 1666 K での、 δ 相と γ 相の C の化学ポテンシャルの差を Fig.2.9.16 に示す。

C の分配が進行するのに伴い、 δ/γ 界面における γ 相中の C 濃度は増加し、 γ 相中の C 濃度が 0.50mass% になると δ 相と γ 相の化学ポテンシャル差がなくなる。つまり、分配の駆動力がなくなるため、0.5mass%C 以上には分配が進行せず、0.3-0.5mass%C の範囲で C が分配できる。

0.3-0.5mass%C の範囲における、 δ 相と γ 相のギブズの自由エネルギー差を Fig.2.9.17 に示す。平均組成、つまり溶質無分配のときにマッシブ的変態の駆動力は -167 J/mol であり、C が分配すると駆動力が増加する。0.44mass%C まで C が分配したときにマッシブ的変態の駆動力は -207 J/mol と最大になり、さらに分配が進行すると駆動力は減少する。

局所平衡からの逸脱が小さく、溶質元素が拡散できる条件では、界面における化学ポテンシャル差にしたがって溶質が分配されると、変態の駆動力は減少する。しかし、C のみが拡散でき、局所平衡が成り立たない温度域で起こるマッシブ的変態では、C の分配によりマッシブ的変態の駆動力が増加する場合がある。

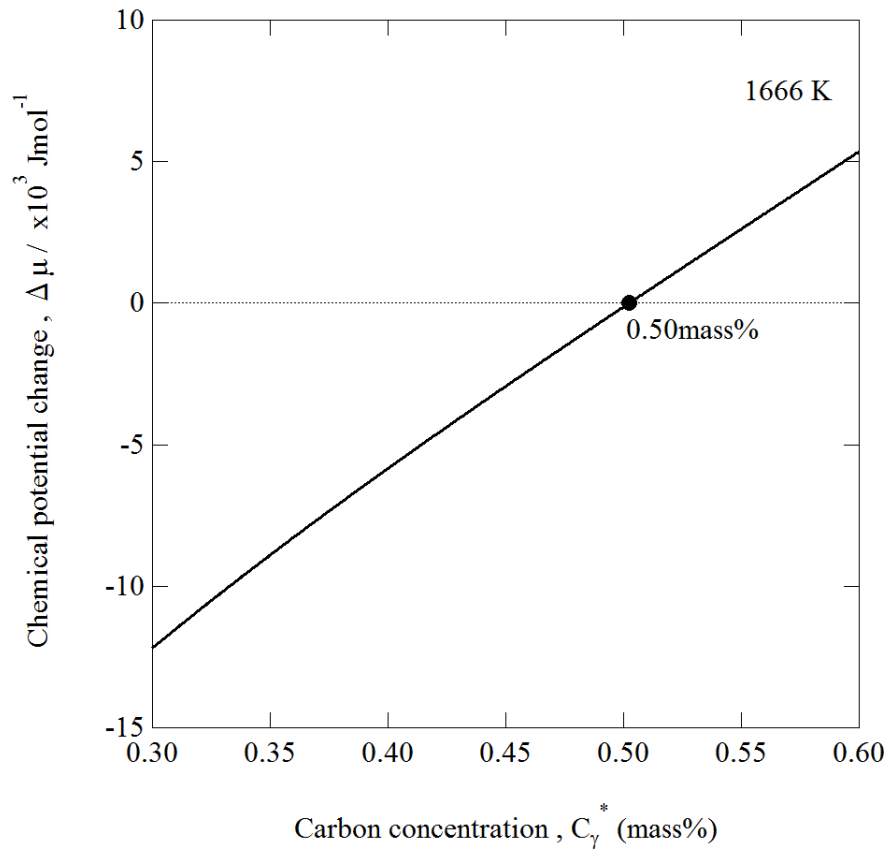


Fig.2.9.16 Difference in chemical potential between δ and γ phases at 1666K as a function of carbon concentration at δ/γ interface in pseudo-binary of Fe-C-Mn-Si quaternary system at 0.6mass% Mn and 0.3mass% Si. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 100 K.

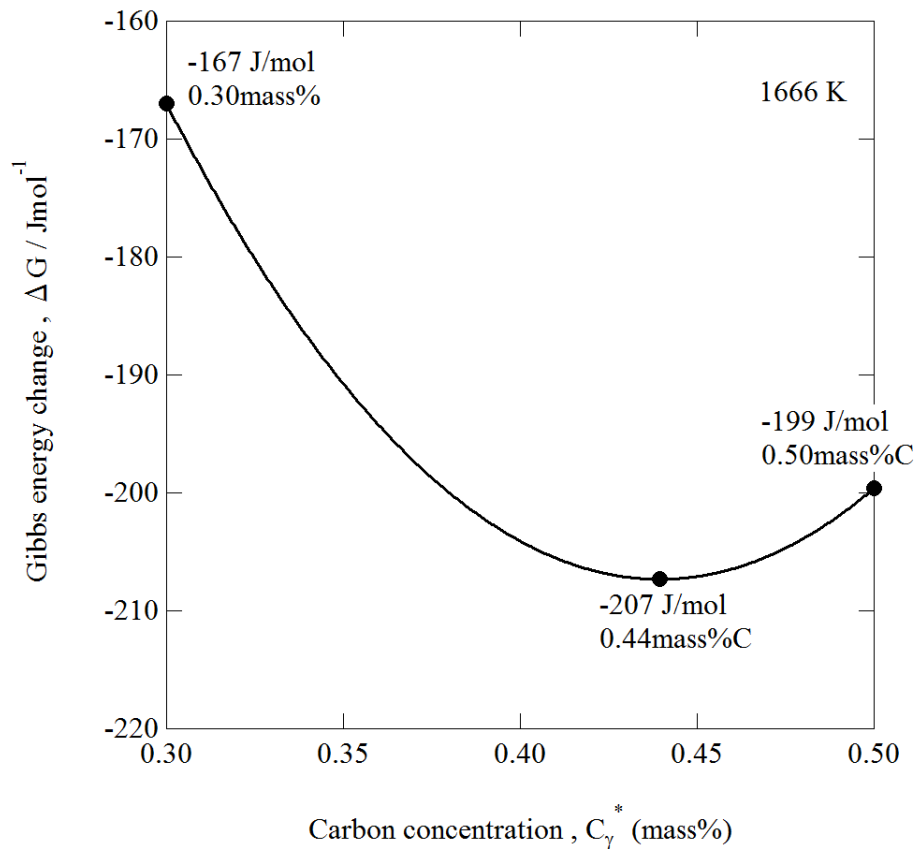


Fig.2.9.17 Gibbs free energy change during carbon partition as a function of carbon concentration at δ/γ interface in pseudo-binary of Fe-C-Mn-Si quaternary system at 0.6mass% Mn and 0.3mass% Si. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 100 K.

1656 Kにおける、 δ 相と γ 相の自由エネルギー差とC濃度の関係を Fig.2.9.18 に示す。いずれのC濃度においても、Cが分配するとマッシブ的変態の駆動力はいったん増加し、その後減少した。また、C濃度が高いほど、マッシブ的変態の駆動力およびC濃度に対するマッシブ的変態の駆動力の変化が増加した。

δ/γ 界面移動速度の支配因子が、ここで求めたマッシブ的変態の駆動力であり、 δ/γ 界面の易動度が等しい場合はC濃度の増加とともに δ/γ 界面移動速度も増加する。しかし、2.3.5 で述べたように、 δ/γ 界面の平均移動速度とC濃度の関係は Fig.2.9.18 とは一致しておらず、 δ/γ 界面の平均移動速度のC濃度依存性を説明できない。

一方、Cの分配が進行するとマッシブ的変態の駆動力がいったん増加する傾向は、平衡状態に近い条件での変態の駆動力と全く逆の傾向であり、この傾向が δ/γ 界面移動速度に与える影響を検討する必要がある。

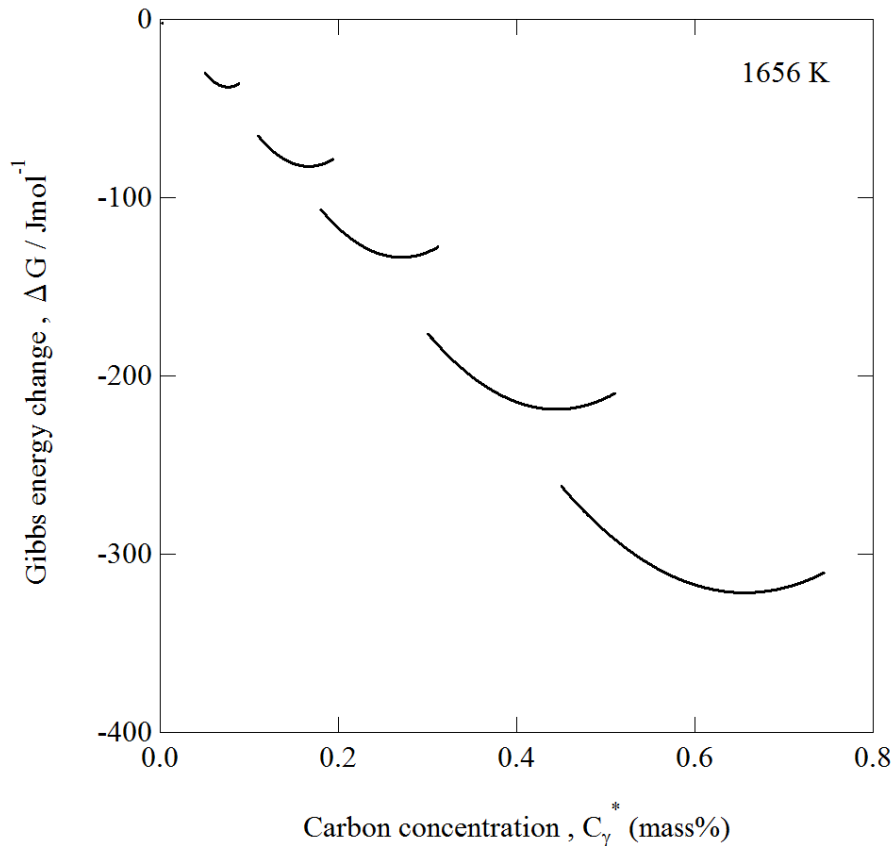


Fig.2.9.18 Relationship between Gibbs free energy change during carbon partition and carbon concentration at δ/γ interface in pseudo-binary of Fe-C-Mn-Si quaternary system at 0.6mass% Mn and 0.3mass% Si at 1656 K. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 110 K.

2.9.8 マッシブ的変態における δ/γ 界面移動速度の機構

δ/γ 界面の易動度が定数で、 δ/γ 界面移動速度がマッシブ的変態の駆動力に比例すると仮定すると、Fig.2.9.17 から C の分配が進行するとマッシブ的変態の駆動力は増加するため、 δ/γ 界面移動速度は大きくなる。 δ/γ 界面移動速度が大きくなると、速度論的には C の分配が抑制されるため、マッシブ的変態の駆動力は低下する。マッシブ的変態の駆動力が低下すると、 δ/γ 界面移動速度は小さくなるため、速度論的には C の分配が促進される。C の分配が促進されると、マッシブ的変態の駆動力が増加するため、 δ/γ 界面移動速度は大きくなる。したがって、マッシブ的変態には、C の分配と変態の駆動力が相互に影響を及ぼし合う条件が存在する。そのため、 δ/γ 界面移動速度が一意に決まらない機構が、マッシブ的変態には存在する可能性がある。

(2.9.1)式で示したように、マッシブ的変態の駆動力は δ 相と γ 相のギブズの自由エネルギー差だけでなく、弾性エネルギーの影響も受ける。そのため、弾性エ

エネルギーの影響を今後は考える必要がある。また、これまでは δ/γ 界面の易動度が定数であると仮定してきたが、温度や弾性エネルギー、C 濃度によって変動する変数である可能性も考える必要がある。

2.9.9 δ/γ 界面形状に与える溶質分配と核生成の影響

(a) 溶質分配の影響

平滑な固液界面が溶質分配を伴いながら成長すると、平滑な界面は不安定になり凹凸を形成し、セルやデンドライトになる[17-19]。平滑な凝固界面が不安定になる模式図を Fig.2.9.19 に示す。

平滑な凝固界面が成長(Fig.2.9.19(a))しているときに、平衡において固相濃度が液相濃度よりも低い合金系では Fig.2.9.19(b)に示すように、凝固界面において固相から液相に溶質が排出される。溶質が濃化した箇所は液相線温度が下るため、周囲と比べて過冷した状態である組成的過冷が生じる。組成的過冷が生じた領域は、周囲よりも固相が成長する駆動力が大きいいため、同一界面上においても箇所によって凝固の進行に差が生じ、Fig.2.9.19(c)に示すように界面に凹凸が形成する。

凹凸形成後は Fig.2.9.19(d)に示すように、凸部で排出された溶質は凝固界面前方だけでなく、周囲の凹部へも拡散するため凹部の成長は更に遅れ、界面の乱れが助長される。その結果、デンドライトが形成される。デンドライト成長においては、凹凸を生じた凝固界面の凸部は継続して凸部であり、凹凸が入れ替わることはない。

組成的過冷により不安定になった固液界面の波長は、定量的に評価できる。デンドライトが定常成長する場合、成長速度 V と先端の曲率半径 R には以下の式が成り立つ[18]。

$$\frac{VR}{2D} = \frac{c^* - c_0}{c^*(1-k)} \quad (2.9.13)$$

D は液相中の溶質の拡散係数、 c^* は凝固界面における液相濃度、 c_0 は平均組成、 k は平衡分配係数である。(2.9.13)式から、成長速度が決まってもデンドライト先端の曲率半径と液相濃度は一意に決まらない。

そこで、定常成長では界面の乱れが増長も消滅もしない中立安定条件[17-19]と呼ばれる波長が選択され、成長速度、先端の曲率半径、液相濃度が温度で一意に決まる。

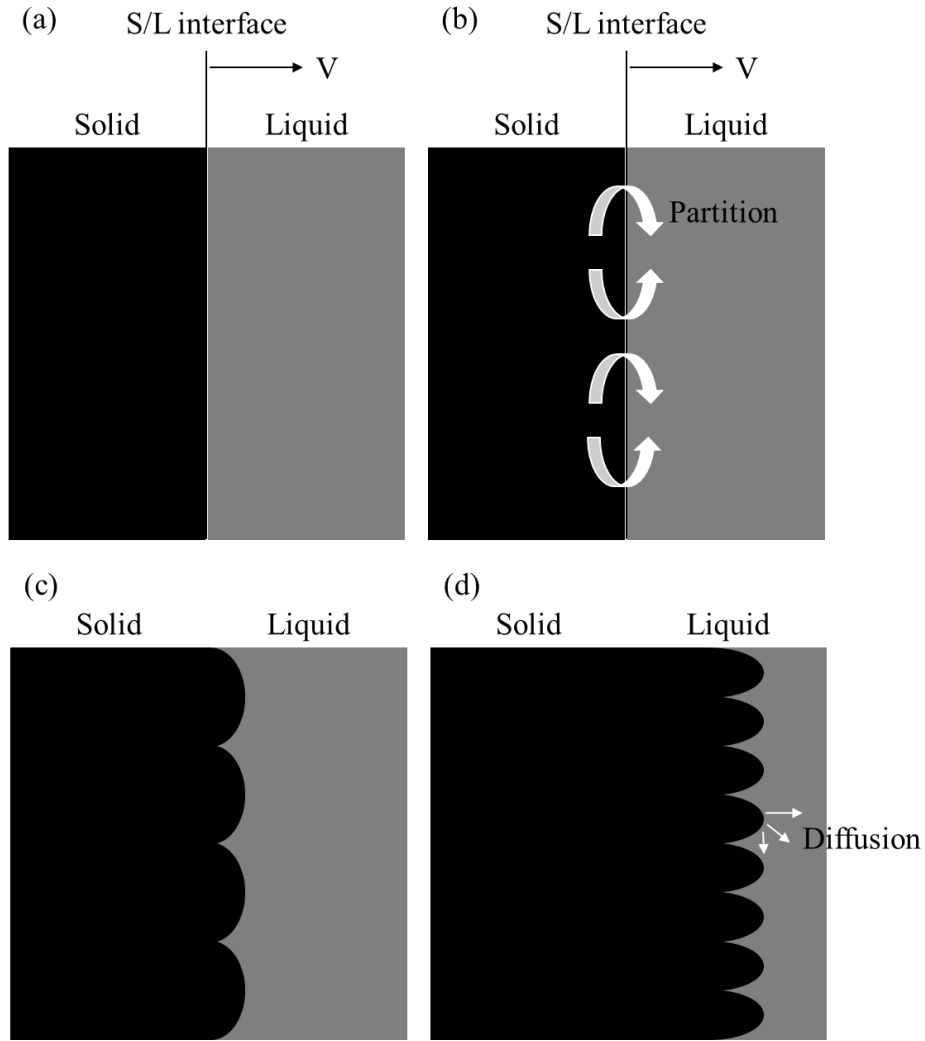


Fig.2.9.19 Interface perturbations at liquid/solid interface. (a) Planer interface, (b) solute partition at liquid/solid interface, (c) perturbation of liquid/solid interface and (d) variation perturbation of liquid/solid interface.

中立安定条件の波長 λ は以下の式で表せられる[17]。

$$\lambda = 2\pi \sqrt{\frac{\frac{\sigma_{\delta/\gamma}}{\Delta S_f}}{m \left(1 - \frac{1}{k}\right) c_0 \frac{V}{D}}} \quad (2.9.14)$$

$\sigma_{\delta/\gamma}$ は δ/γ 界面エネルギー、 ΔS_f は混合のエントロピー、 m は液相線温度の勾配、 k は平衡分配係数、 c_0 は平均組成、 V は成長速度、 D は液相中の溶質の拡散係数である。溶質分配により乱れた界面が定常成長する際には、中立安定条件を満たす波長が選択される。

マッシュプ的変態においては、 δ/γ 界面で C が分配できる可能性があるため、C の分配が δ/γ 界面形状の支配因子になっている可能性がある。1700 K において、Table2.9.3 に示した値を用いて計算した中立安定条件の波長と分配係数の関係を Fig.2.9.20 に示す。

Table2.9.3 Physical properties used in this calculation.

Parameter	Property
$\sigma_{\delta/\gamma}$ (J/m ²) [13]	0.56
ΔS_f (J/m ³ K) [12]	1070000
m (K/mass%)	1010
c_0 (mass%)	0.3
V (m/s)	0.05
D (m ² /s) [15]	4×10^{-9}

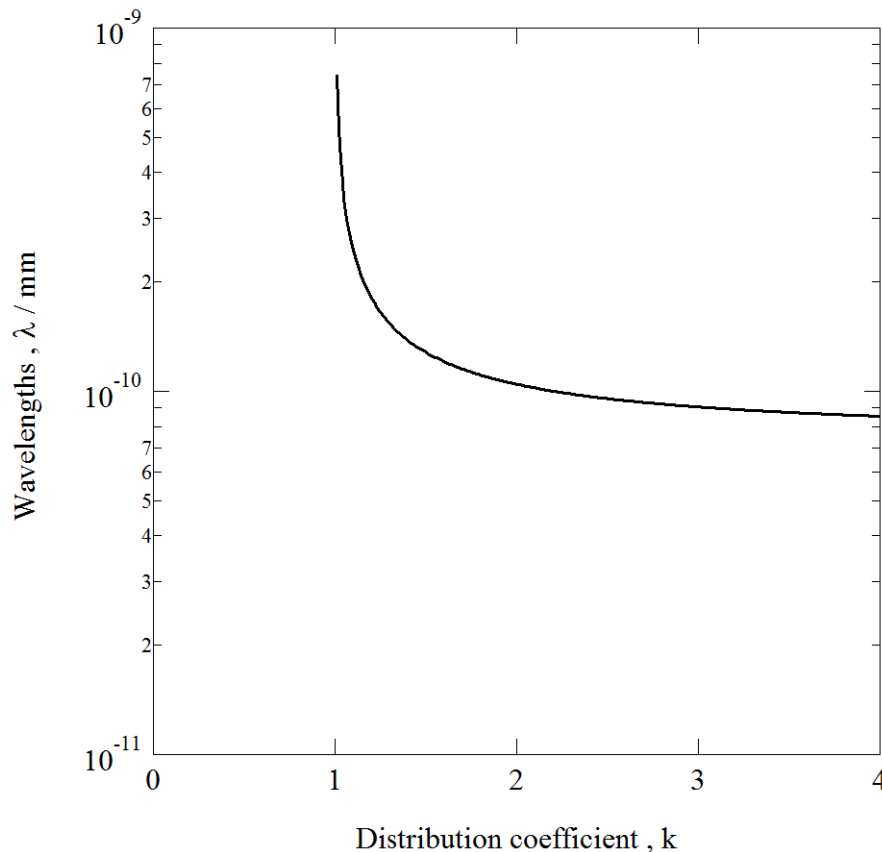


Fig.2.9.20 Relationship between estimated wavelengths of δ/γ interface and distribution coefficient during carbon partition at 1700 K. Nucleation undercooling of γ phase from the peritectic temperature was 66 K.

マッシブ的変態では、 δ/γ 界面における δ 相と γ 相の C 濃度が温度で一意に決まらず、(2.9.12)式で設定した拘束条件にしたがって C が分配しており、 δ/γ 界面の局所的移動速度の時間・空間での変動に伴って、 C の分配も変化している。分配係数は δ 相中の C 濃度と γ 相中の C 濃度で決まるため、 δ/γ 界面の移動に伴って分配係数も変化する。

Fig.2.9.20 では、いずれの分配係数においても δ/γ 界面の凹凸の波長は 10^{-9} mm のオーダーであった。2.3.3 で述べたように、観察された δ/γ 界面の凹凸の波長は 1 mm 程度であり、計算値とはオーダーが異なる。

そのため、 C の分配のみでは δ/γ 界面形状を説明できない。したがって、 δ/γ 界面形状に対する C の分配の影響は小さく、 C の分配以外の因子を考える必要がある。

(b) 核生成の影響

2.3.4 で述べたように、 δ/γ 界面は放射状の成長を繰り返しながら移動していた。マッシブ的変態では γ 相が核生成・成長を繰り返しながら変態が進行しているため、放射状に成長している領域で γ 相が核生成していると考ええると、 γ 相が核生成を繰り返していることになり、観察結果を矛盾なく説明できる。したがって、 δ/γ 界面の時間・空間での形状の変動に対して、 γ 相の核生成が影響を与えている可能性がある。

2.9.10 γ 相の核生成温度に与える試料のサイズ効果

2.7.2 で述べたように、バルク試料では γ 相の核生成温度が高くなり、ばらつきの範囲が小さくなった。マッシブ的変態において、 δ 相が包晶温度以下まで容易に過冷し、 γ 相の核生成温度がばらつくのは、試料中の γ 相の核生成サイトの存在や核生成能がばらついているためである。一方、2.5.1 で述べたように、 δ 相での凝固時に δ 粒界の数が増加すると、 γ 相の核生成が容易に起こる場合もあるため、核生成サイトの増加が γ 相の核生成につながる可能性もある。

バルク試料では薄膜試料に比べて厚さが 10 倍になっているため、単純に考えると核生成サイトの数は 10 倍になる。そのため、薄膜試料に比べて相対的に γ 相の核生成が容易になり、核生成温度の上昇とばらつきの減少につながった可能性がある。

2.9.11 δ/γ 界面移動速度に与える試料のサイズ効果

2.7.5 で述べたように、 δ/γ 界面の平均移動速度には試料のサイズ効果が存在しなかった。マッシブ的変態時には 1%の体積収縮が生じ、 δ/γ 界面近傍にひずみや弾性エネルギーが発生する。マッシブ的変態は固相変態であるため、(2.9.1)式で示したようにマッシブ的変態の駆動力に対して、ひずみや弾性エネルギーが

影響を与える。

マッシブ的変態では ms のオーダーで γ 相が核生成・成長を繰り返すため、 δ/γ 界面近傍にひずみや弾性エネルギーが絶えず発生している可能性がある。そのため、マッシブ的変態時に発生するひずみや弾性エネルギーが、 δ/γ 界面移動速度のばらつきや過冷度依存性に対して影響している可能性がある。

一方、マッシブ的変態は 1500 K 以上の高温で起こっているため δ 相は粘弾性の状態であり、ひずみや応力の緩和も速い可能性がある。ひずみや応力は γ 相の核生成の位置や試料形状に依存する。

γ 相の核生成時の試料の体積変化の模式図を Fig.2.9.21 に示す。薄膜試料ではマッシブ的変態時の体積収縮は試料表面の変形が担うため、ひずみや応力は緩和しやすい。一方、バルク試料では試料表面の変形は困難であるため、薄膜試料よりもひずみや応力が緩和しにくい。そのため、ひずみや弾性エネルギーが δ/γ 界面移動速度に対して支配的な影響を与えている場合、バルク試料と薄膜試料で δ/γ 界面移動速度に違いが生じる。

しかし、バルク試料と薄膜試料では δ/γ 界面の平均移動速度に差はなかった。 δ 相が粘弾性の状態であるため、バルク試料でもひずみや応力が十分に緩和し、薄膜試料と比べて δ/γ 界面近傍で生じるひずみや弾性エネルギーの影響に違いがなかった可能性がある。そのため、バルク試料と薄膜試料で δ/γ 界面の移動に対するひずみや弾性エネルギーの影響に差がなく、 δ/γ 界面の平均移動速度に対して試料のサイズ効果が存在しなかった可能性がある。

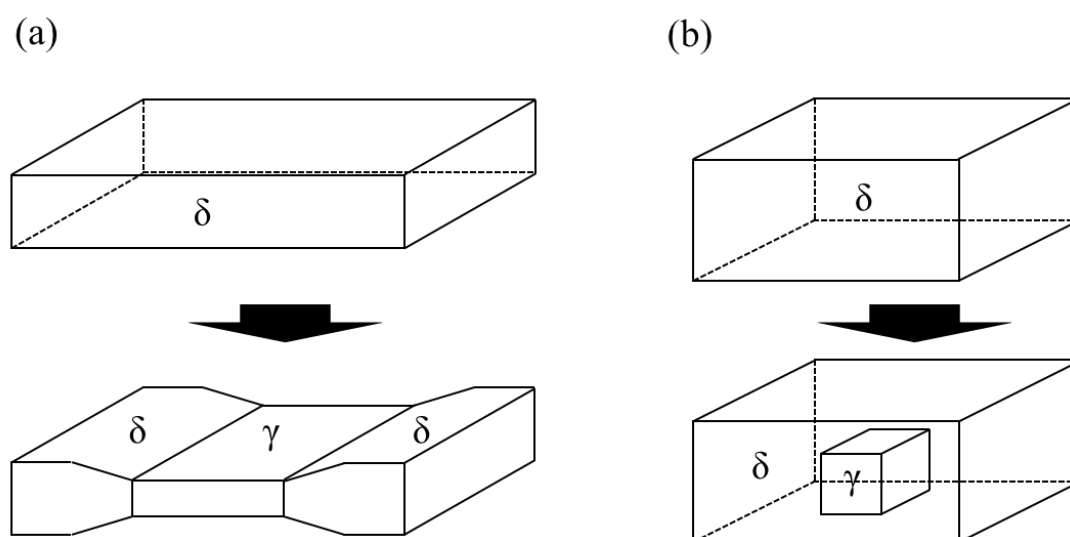


Fig.2.9.21 Difference of volume change between film sample and bulk sample. (a) Film sample and (b) bulk sample.

2.9.12 マッシブ的変態の機構

2.3.6 と 2.5.7 で述べたように、 δ 粒界が存在してもマッシブ的変態は進行した。ただ、 γ 相が δ 粒界近傍で 1 s 程度滞留する現象が観察されており、 γ 相の成長が δ 粒界の影響を受けている可能性もある。マッシブ的変態が、マルテンサイト変態とマッシブ変態のいずれの特徴を有しているかは、マッシブ的変態の機構を明らかにする上で有益な情報となる。

Table 2.9.4 に示すように、マルテンサイト変態とマッシブ変態では生成相が母相の粒界を越えて連続的に成長できるかどうかで違いがある。マッシブ的変態では γ 相が核生成・成長を繰り返しているため、①核生成によって δ 粒界を越える場合、②成長によって越える場合、③その両方が起こる場合の 3 通りがある。

γ 相の核生成によって δ 粒界を越えて変態が進行するのは、マルテンサイト変態とマッシブ変態のいずれでも起こり得る。そのため、①の場合からマッシブ的変態がマルテンサイト変態とマッシブ変態のどちらであるかを特定はできない。

一方、マルテンサイトの場合、 γ 相は δ 粒界を越えて連続的に成長できない。 γ 相の成長が δ 粒界で止まり、 δ 粒界を越えた領域に新しい γ 相の核生成を観察できれば、マッシブ的変態はマルテンサイト変態の特徴を有している可能性を示すことができる。しかし、 γ 相の結晶粒を直接的に観察することが困難であり、このような実験事実を得ることはできなかった。

白色光を用いた時間分解・X 線回折実験[20]では、 δ 相と γ 相は互いの最密面を共有する傾向は明瞭に観察されたが、最密面上の方位については δ 相と γ 相の間に明瞭な関係は見出されていない。K-S の関係や N-W の関係は面の共有とその面内での方向の一致で示されるが、マッシブ的変態ではその前者のみ確認されている。

マッシブ的変態前後の δ 相と γ 相は融点直下の延性に富んでいて変形応力が低い状態であり、変態時の体積収縮により δ 相と γ 相の結晶方位関係が変化した可能性もある。マッシブ的変態において、格子せん断の役割やマルテンサイト変態と類似点については、 δ 相と γ 相の結晶方位関係を高い時間・空間分解で観察できる実験手法の開発などにより議論する必要がある。

Table 2.9.4 Definition and characteristic of martensitic transformation and massive transformation.

変態の形態	定義	特徴
マルテンサイト変態[6]	結晶格子の変形による 無拡散変態	・生成相と母相の間に特定の結晶方位関係(K-Sの関係、N-Wの関係)が存在する。 ・生成相は母相の結晶粒界を越えて連続的に成長できない。
マッシュ変態[7]	溶質の再分配を伴わない 拡散変態	・局所的な拡散は生じるが、変態の前後で組成は変化しない。 ・生成相と母相の間に特定の結晶方位関係は必要ない。 ・生成相は母相の結晶粒界を越えて連続的に成長できる。

2.9.13 γ 相粗大化の機構

2.8.1 で述べたように、マッシュ的変態が γ 相の粗大化と関係していた。そのため、 γ 相粗大化の機構はマッシュ的変態と関係付けて考える必要がある。Tsuchiya らは、実験室での鑄造実験により作製したバルク試料を用いて、粗大柱状 γ 粒の形成機構を以下のように報告している[21]。

- (1)凝固過程において微細柱状 γ 粒(FCG)は必ず粗大柱状 γ 粒(CCG)よりも高温側に存在する。温度勾配にしたがって特定の FCG が周囲の FCG を侵食しながら不連続に CCG が形成する。
- (2)FCG の領域は液相+ γ 相の領域と一致する。
- (3)FCG と CCG の境界の温度は γ 単相化する温度とほぼ一致しており、CCG は液相の直下まで成長する。
- (4)粒界エネルギーを最小にするように FCG と CCG の境界は移動する。

Fig.2.8.1(d)における γ 相粗大化の先端の拡大図を Fig.2.9.22 に示す。マッシュ的変態により形成した微細な γ 粒は、粗大な γ 粒よりも高温側に存在していた。微細な γ 粒が平均的に成長するのではなく、特定の γ 粒が周囲の γ 粒を侵食しな

が粗大な γ 粒が成長しており、微細な γ 粒から粗大な γ 粒への変化は不連続であった。微細な γ 粒の領域では液相が存在している一方で、粗大な γ 粒の領域には液相は存在していなかった。つまり、粗大な γ 粒は液相の直下である γ 単相化する温度付近までしか成長していないことになる。マッシブ的変態により微細な γ 粒が数 100 個以上形成するため、粗大化の駆動力(γ 粒界エネルギー)は存在している。

以上のように、本観察結果は Tsuchiya らの報告とほぼ一致している。定常凝固において選択される δ/γ 変態の形態がマッシブ的変態であっても、これまで報告されている γ 相の粗大化の機構を説明できる。

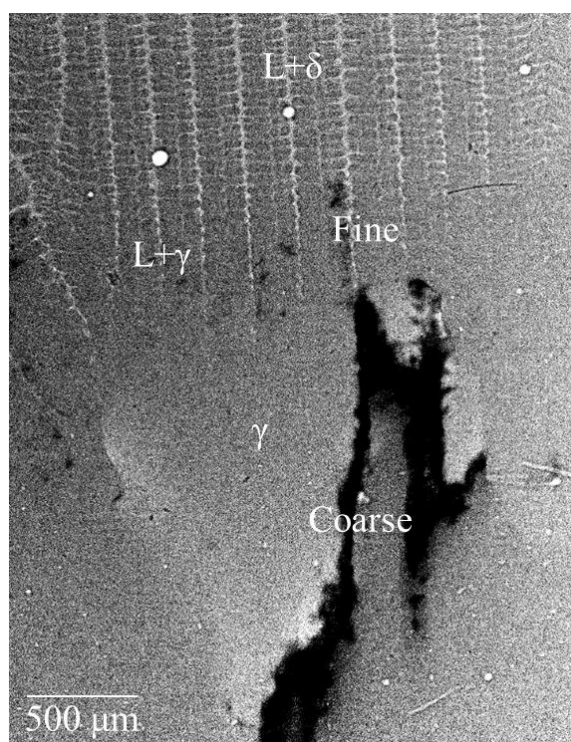


Fig.2.9.22 Transmission image of formation of coarsened γ grains following the massive-like transformation in this study.

2.10 まとめ

本章では、時間分解 X 線イメージングにより、Fe-C 系合金におけるマッシブ的変態の特徴を調査し、以下の知見を得た。

マッシブ的変態は、厚さ 0.1 mm の薄膜試料だけではなく、厚さ 1 mm のバルク試料においても選択された。バルク試料においては、 γ 相の核生成温度が小さくなる傾向が見られた。 δ/γ 界面移動速度、 δ/γ 界面形状には試料のサイズ効果は見られなかった。

定常凝固に近い条件においても、マッシブ的変態が選択された。マッシブ的変態により形成した微細な γ 粒は、その数 100 μm 背後で 1 mm スケールまで粗大化しており、 γ 相の粗大化はマッシブ的変態と関係付けて考える必要がある。

マッシブ的変態は、初期凝固部、定常凝固部、バルク試料のいずれでも選択されたため、実際の鋳造プロセスでも起こっていることが示された。

参考文献

- [1] <http://www.thermocalc.com/>
- [2] B.Sundman, B.Jansson, J.O.Andersson, “The Thermo-calc Databank System, CALPHAD”, **9** (1985), 153.
- [3] H.Mizukami, T.Suzuki, T.Umeda, “Temperature Measurement during Rapid Solidification of 18Cr-8Ni Stainless Steel and Its Initial Solidification Structure”, *Tetsu-to-Hagane*, **77** (1991) 1672.
- [4] H.Mizukami, T.Suzuki, T.Umeda, “Numerical Analysis for Initial Stage of Rapid Solidification of 18Cr-8Ni Stainless Steel”, *Tetsu-to-Hagane*, **78** (1992) 767.
- [5] M.Hillert, “Solute Drag, Solute Trapping and Diffusional Dissipation of Gibbs Energy”, *Acta Mater.*, **47** (1999), 4481.
- [6] T.Maki, “Phase Transformation in Steel – Martensite Transformation: Characteristic of Martensite Transformation in Ferrous Alloys”, *Materia Japan*, **11** (2015), 557.
- [7] M.Enomoto, “Phase Transformation in Steel – Massive Ferrite Transformation Controlled by Interface Mobility”, *Materia Japan*, **2** (2015), 65.
- [8] H.Yasuda, T.Yoshimoto, T.Mizoguchi, Y.Tamura, T.Nagira, M.Yoshiya, “Effect of the Melt Flow on the Solidified Structure of Middle Carbon Steel by Means of the Levitation Method Using Alternating and Static Magnetic Fields”, *ISIJ Int.*, **47** (2007), 612.
- [9] D.M.Herlach, K.Eckler, A.Karma, M.Schwarz, “Grain Refinement through Fragmentation of Dendrites in Undercooled Melts”, *Mater. Sci. Eng. A*, **A304-306** (2001), 20.
- [10] Y.Kuroda, H.Esaka, K.Shinozuka, M.Tamura, “Grain Selection during Initial Solidification for SUS304 and S45C”, *Tetsu-to-Hagane*, **92** (1992) 432.
- [11] K.Isobe, H.Maede, K.Shukuri, S.Satou, T.Horie, M.Nikaidou, I.Suzuki, “Development of Soft Reduction Technology Using Crown Rolls for Improvement of Centerline Segregation of Continuously Cast Bloom”, *Tetsu-to-Hagane*, **80** (1994) 42.
- [12] W.Kurz, D.J.Fisher, “Fundamentals of Solidification, Fourth Revised Edition”, Trans Tech Publications, (1984)
- [13] M.Yoshiya, M.Watanabe, K.Nakajima, N.Ueshima, K.Hashimoto, T.Nagira, H.Yasuda, “Concurrent γ -Phase Nucleation as a Possible Mechanism of δ - γ Massive-like Phase Transformation in Carbon Steel:Numerical Analysis Based on Effective Interface Energy”, *Mater. Trans.*, **9** (2015), 1467.
- [14] M.J.Aziz, “Model for Solute Redistribution during Rapid Solidification”, *J. Appl. Phys.*, **53** (1982), 1158.
- [15] Y.Ueshima, N.Komatsu, S.Mizoguchi, H.Kajioka, “Effects of Alloying Elements on Interdendritic Microsegregation of Carbon Steel”, *Tetsu-to-Hagane*, **73** (1987) 1551.

- [16] I.Seki, K.Nagata, “Lattice Constant of Iron and Austenite Including Its Supersaturation Phase of Carbon”, *ISIJ Int.*, **45** (2005), 1789.
- [17] W.Kurz, D.J.Fisher, “Dendrite Growth at the Limit of Stability: Tip Radius and Spacing”, *Acta Metall.*, **29** (1980) 11.
- [18] J.S.Langer, H.Muller-KRUMBHAR, “Theory of Dendritic Growth-I. Elements of a Stability Analysis”, *Acta Metall.*, **26** (1977) 1681.
- [19] W.W.Mullins, R.F.Sekerka, “Morphological Stability of a Particle Growing by Diffusion or Heat Flow”, *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 323.
- [20] H.Yasuda, T.Nagira, M.Yoshiya, A.Sugiyama, N.Nakatsuka, M.Kiire, M.Uesugi, K.Uesugi, K.Umetani, K.Kajiwara, “Massive Transformation from δ phase to γ phase in Fe-C Alloys and Strain Induced in Solidifying Shell”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **33** (2012), 012036.
- [21] S.Tsuchiya, M.Ohno, K.Matsuura, K.Isobe, “Formation Mechanism of Coarse Columnar γ Grains in As-cast Hyperperitectic Carbon Steels”, *Acta Mater.*, **59** (2011), 3334.

第3章 Fe-Cr-Ni 系合金におけるマッシブ的変態

3.1 はじめに

Fe-Cr-Ni 系合金はオーステナイト系ステンレス鋼の基本合金系であり、Fe-C 系合金と並ぶ実用鋼である。熱力学データベース TCFE5[1]と Thermo-Calc[2]を用いて計算した、Fe-Cr-Ni 三元系における Cr 濃度を 18mass%に固定した Fe-Cr-Ni 擬二元系平衡状態図を Fig.3.1.1 に示す。平衡凝固の場合、Fig.3.1.1 に示したように Cr 濃度と Ni 濃度の比によって、凝固形態が変化することが知られている[3-5]。さらに、鋳片表層部や溶接などの冷却速度が大きい条件において成長するデンドライトが、 δ 相と γ 相に決まる相選択など、凝固に関する研究も多く行われている[6-8]。このように、Fe-Cr-Ni 系合金の凝固組織は組成や冷却速度によって変化するが、凝固組織の観察に基づいて、デンドライトの先端温度と成長速度の関係[7]などデンドライトの成長機構が議論されてきた。

Fig.3.1.1 によると、Fe-Cr-Ni 系合金においても凝固過程もしくは凝固後に δ/γ 変態は起こる。9mass%Ni 以下の組成では固相変態により γ 相が生成し、9-12mass%Ni の組成では包晶反応により γ 相が生成すると考えられているが、固相変態や包晶反応をその場観察した例はない。Fe-C 系合金においては γ 相の核生成の困難さがマッシブ的変態の選択につながっているため、Fe-Cr-Ni 系合金で γ 相の核生成の困難さにより、 δ 相から γ 相へのマッシブ的変態が選択される可能性がある。

これまで、マッシブ的変態は Fe-C 系合金においてのみ観察されており、Fe-C 系合金に固有の現象なのか、他の Fe 系合金でも選択されるかは明らかにされていない。Fe-Cr-Ni 系合金でも選択されることを実証できれば、Fe-C 系合金でのマッシブ的変態の特徴と比較して、マッシブ的変態の支配因子の手掛かりを得られると期待できる。さらに、Fe 系合金におけるマッシブ的変態の一般性を示すことにもなる。

本章では、Fe-Cr-Ni 系合金について、凝固過程の時間分解・その場観察からマッシブ的変態の選択について述べる。さらに、Fe-C 系合金と Fe-Cr-Ni 系合金でのマッシブ的変態の特徴の比較から、マッシブ的変態に影響の大きい因子を示す。

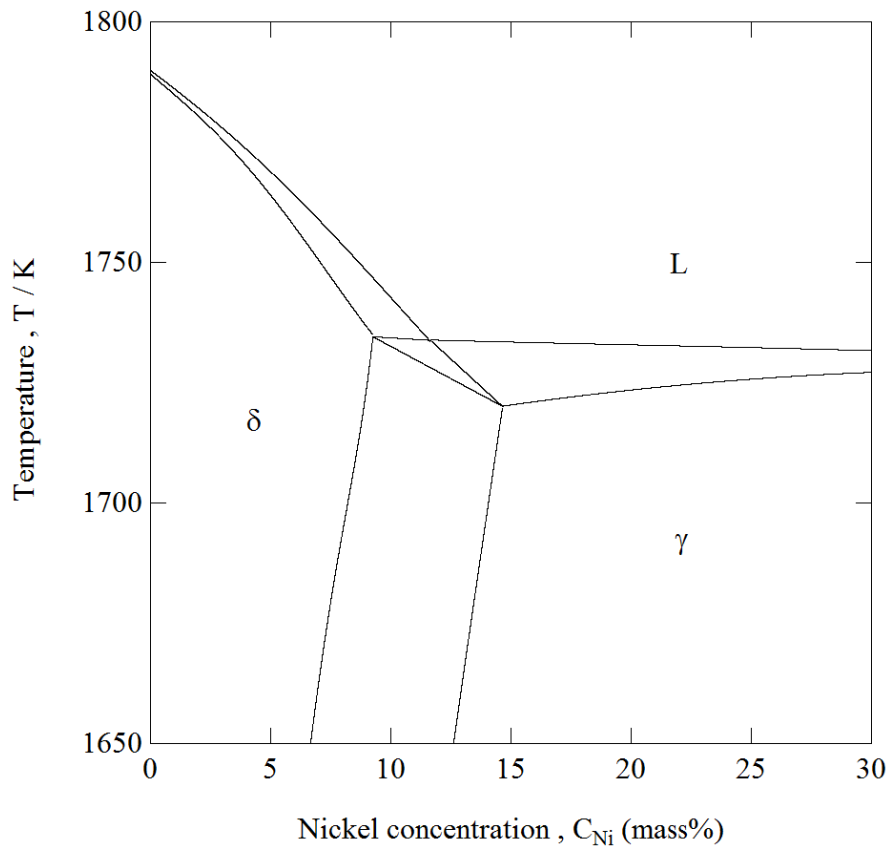


Fig.3.1.1 Fe-Ni pseudo-binary phase diagram of Fe-Cr-Ni ternary system at 18mass% Cr, calculated with Thermo-Calc.

3.2 実験方法

3.2.1 実験に用いた試料

Fe-Cr-Ni 三元系において Cr 濃度を 18mass% に固定して Ni 濃度を変化させた合金を試料とした。電解 Fe、Cr、Ni を Ar 雰囲気下でアーク溶解し、40-100 g 程度の供試材を研究室にて作製した。作製した供試材を 10 mm x 10 mm x 0.1 mm に加工し観察に用いた。

Table3.2.1 は試料の組成であり、Fig.3.2.1 には、Cr 濃度を 18mass% に固定した Fe-Cr-Ni 擬二元系平衡状態図上に試料の組成をプロットしている。

この状態図によると、本研究で使用した試料の凝固モードは以下のように分類できる。

- ①F モード : 8mass%Ni
- ②FA モード : 11mass%Ni
- ③AF モード : 14mass%Ni
- ④A モード : 18-82mass%Ni

Table 3.2.1 Sample concentration used in this study (mass%).

Sample name	Fe	Cr	Ni
Fe-18Cr-8Ni	74	18	8
Fe-18Cr-11Ni	71	18	11
Fe-18Cr-14Ni	68	18	14
Fe-18Cr-18Ni	64	18	18
Fe-18Cr-20Ni	62	18	20
Fe-18Cr-30Ni	52	18	30
Fe-18Cr-40Ni	42	18	40
Fe-18Cr-45Ni	37	18	45
Fe-18Cr-60Ni	22	18	60
Fe-18Cr-82Ni	0	18	82

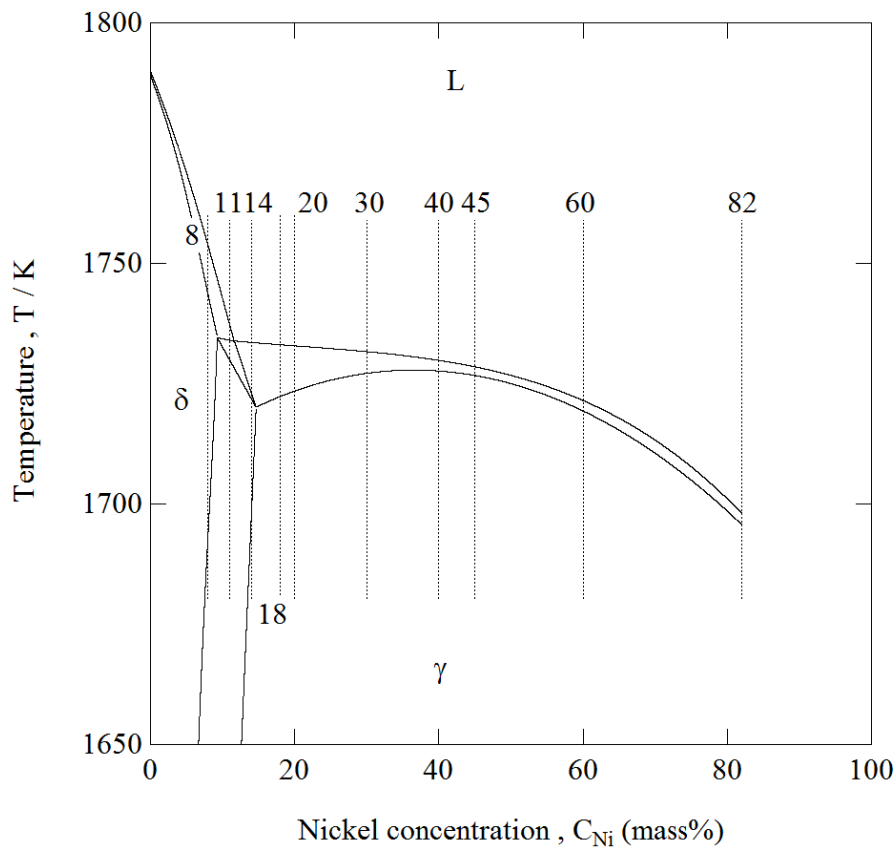


Fig.3.2.1 Fe-Ni pseudo-binary phase diagram of Fe-Cr-Ni ternary system at 18mass% Cr with the locations of the sample concentration used in this study, calculated with Thermo-Calc [1, 2].

3.2.2 実験装置と実験手順

時間分解・その場観察は SPring-8 の BL20B2 と BL20XU で行なった。実験装置は、Fig.2.2.1 に示した Fe-C 系合金で用いた装置と同じである。試料にほとんど温度勾配が付かない構造のカーボンヒーターを用いた。試料セルの構造も Fig.2.2.2(a) に示した Fe-C 系合金に用いた試料セルの構造と同じである。

凝固からマッシブ的変態を観察する実験手順は以下の通りである。

- (1) チャンバー内を 10^0 Pa のオーダーまで真空引きした。
- (2) 室温から 1473 K までを 0.67 K/s、1473 K から 1873 K までを 0.33 K/s で試料を加熱した。
- (3) 試料をすべて熔融させて所定の過熱度に達した状態で加熱を停止した。
- (4) 所定の冷却速度(0.17-0.83 K/s)で試料を冷却し、凝固過程およびマッシブ的変態を観察した。

Fe-C 系合金の実験と同様に試料の温度を直接測定できない。加熱中に試料がすべて熔融した温度を液相線温度とし、冷却速度と撮影時間から試料の温度を評価した。

透過像と回折像の撮影に使用したカメラなど X 線光学系は、Fe-C 系合金での実験と同じであり、透過像と回折像のピクセルサイズと観察領域は Table2.2.2 と同じである。

X 線のエネルギーは、透過像のみ撮影する実験では 21 keV、同時に回折像も撮影する実験では 28 keV とした。

3.3 Fe-Cr-Ni 三元系薄膜試料におけるマッシブ的変態の特徴

3.3.1 マッシブ的変態の選択

(a) Fe-18Cr-11Ni におけるマッシブ的変態

平衡凝固では FA モードの組成である Fe-18Cr-11Ni において観察された、 δ デンドライトの成長からマッシブ的変態後の γ 相粗大化までの透過像(左)と回折像(右)を Fig.3.3.1 に示す。第 2 章と同様に、透過像と回折像ではフレームレートが違うため、左右の図では撮影時間が若干違う。Fig.3.3.1(a)は冷却開始前の液相であり、Fig.3.3.1(a)の撮影から 10 s 後に 0.83 K/s で冷却を開始した。

Fig.3.3.1(b)に示すように、 δ 相の液相線温度から 14 K 過冷した 1723 K で δ 相が核生成した。1 フレーム(フレーム間隔 1 s) 以内に δ デンドライトが観察領域内を成長したため、 δ デンドライトの成長過程は観察できなかった。 δ 相の核生成とほぼ同時に、黒い領域が多数観察された。1723 K では熱力学的には γ 相の核生成も許されるが、 δ 相の核生成が選択された。過冷凝固によりデンドライトアームが溶断し、回折像において δ 相の $(110)_\delta$ の回折点が数 10 個観察された。

Fig.3.3.1(c)は核生成から 131 K 過冷した δ 相である。核生成から 150 s の間で

δ 相が粗大化した。透過像において黒い領域が減少し、回折像においても $(110)_\delta$ の回折点が観察されなくなった。

Fig.3.3.1(d)に示すように、固相状態の δ 相から γ 相が生成するマッシブ的変態が起こった。 γ 相の核生成とほぼ同時に、透過像に黒い領域が多数観察され、回折像においても γ 相の $(111)_\gamma$ と $(200)_\gamma$ の回折点が数 100 個観察された。多数の γ 相の回折点は、単一の δ 粒中に複数の γ 粒が形成したことを示している。

Fig.3.3.1(e)に示すように、マッシブ的変態から 55 s 後には γ 相が粗大化し、透過像において黒い領域が、回折像において $(111)_\gamma$ と $(200)_\gamma$ の回折点が減少した。つまり、マッシブ的変態直後の急激な γ 相の粗大化は、55 s までにほぼ完了した。

(b) Fe-18Cr-14Ni におけるマッシブ的変態

平衡凝固では AF モードの組成である Fe-18Cr-14Ni において観察された、 δ デンドライトの成長からマッシブ的変態後の γ 相粗大化までの透過像(左)と回折像(右)を Fig.3.3.2 に示す。Fig.3.3.2(a)は液相線温度から 5 K 過熱された冷却開始前の液相であり、Fig.3.3.2(a)の撮影から 10 s 後に冷却を開始した。

Fig.3.3.2(b)に示すように、液相線温度において γ 相は核生成せず、液相が過冷した。Fig.3.3.2(c)は、液相線温度から 16 K 過冷した 1718 K において成長する δ デンドライトである。平衡凝固では初晶は γ 相の組成であるが、 δ 相の核生成が選択された。このとき、回折像において、 δ 相の $(211)_\delta$ と $(200)_\delta$ の回折点が数個観察された。Fig.3.3.2(d)は δ 相の核生成から 49 K 過冷した δ 相である。回折像において、 $(110)_\delta$ 、 $(200)_\delta$ 、 $(211)_\delta$ の回折点が数個観察された。

Fig.3.3.2(e)に示すように、マッシブ的変態により γ 相が生成した。マッシブ的変態とほぼ同時に、透過像において黒い領域が多数観察された。また、回折像において γ 相の $(111)_\gamma$ 、 $(200)_\gamma$ 、 $(220)_\gamma$ の回折点が数 10 個観察され、同時に δ 相の $(110)_\delta$ 、 $(200)_\delta$ 、 $(211)_\delta$ の回折点が観察されなくなった。

Fig.3.3.2(f)はマッシブ的変態から 8 s 後の γ 相である。透過像では X 線の回折により生じる黒い領域が減少、回折像において $(111)_\gamma$ 、 $(200)_\gamma$ の回折点が減少し、 $(220)_\gamma$ が観察されなくなった。したがって、マッシブ的変態直後の急激な γ 相の粗大化は、8 s 後にはほぼ完了した。

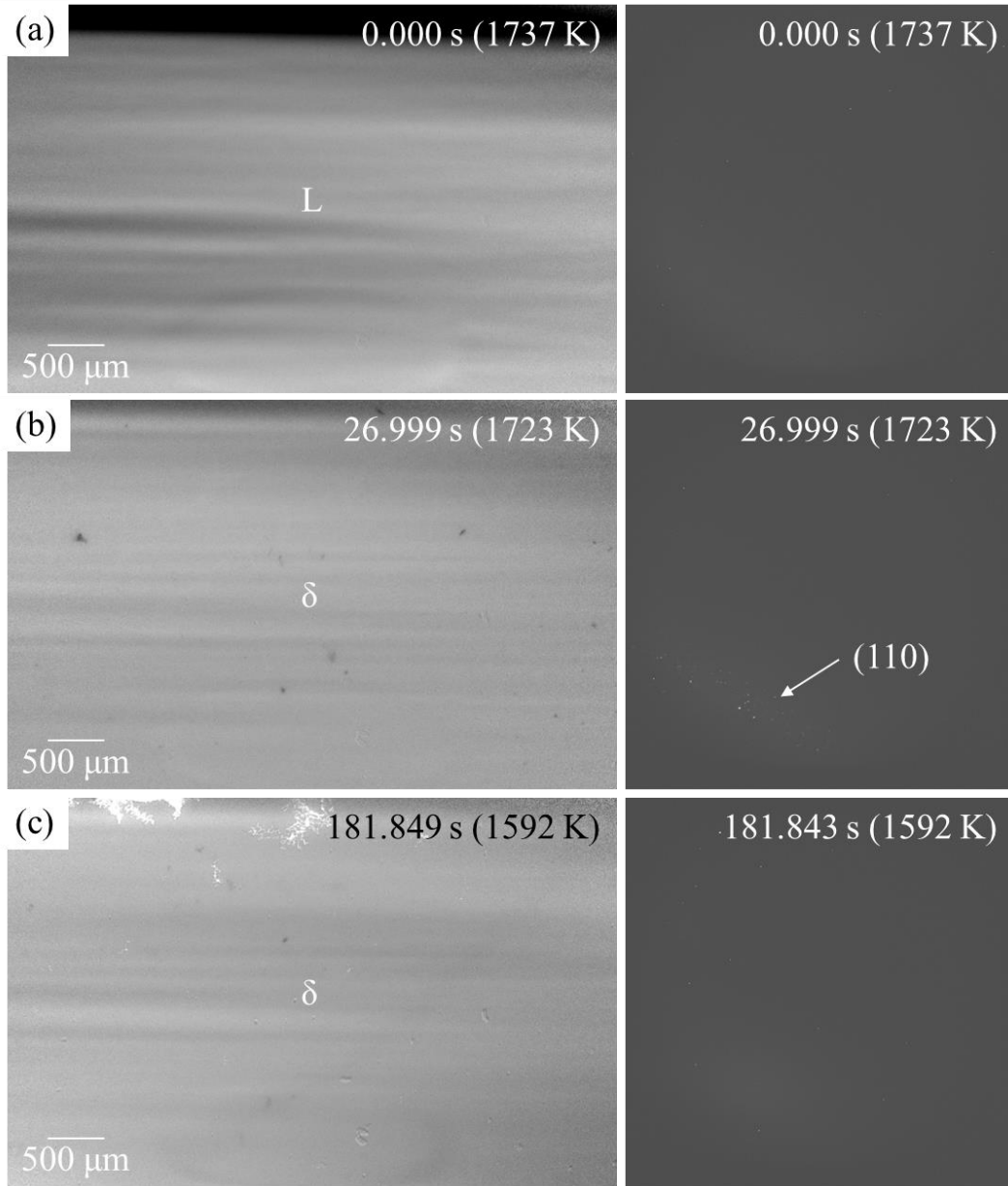


Fig.3.3.1 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-18Cr-11Ni at a cooling rate of 0.83 K/s. (a) Liquid phase before cooling at liquidus temperature (1737 K), (b) δ phase right after undercooled solidification in the at 1723 K and (c) undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1592 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μ m x 6.45 μ m (transmission image), 1.5 μ m x 1.5 μ m (diffraction image), frame rate: 1 – 100 fps (transmission image), 1 – 20 fps (diffraction image), X-ray energy: 28 keV]. (Continued)

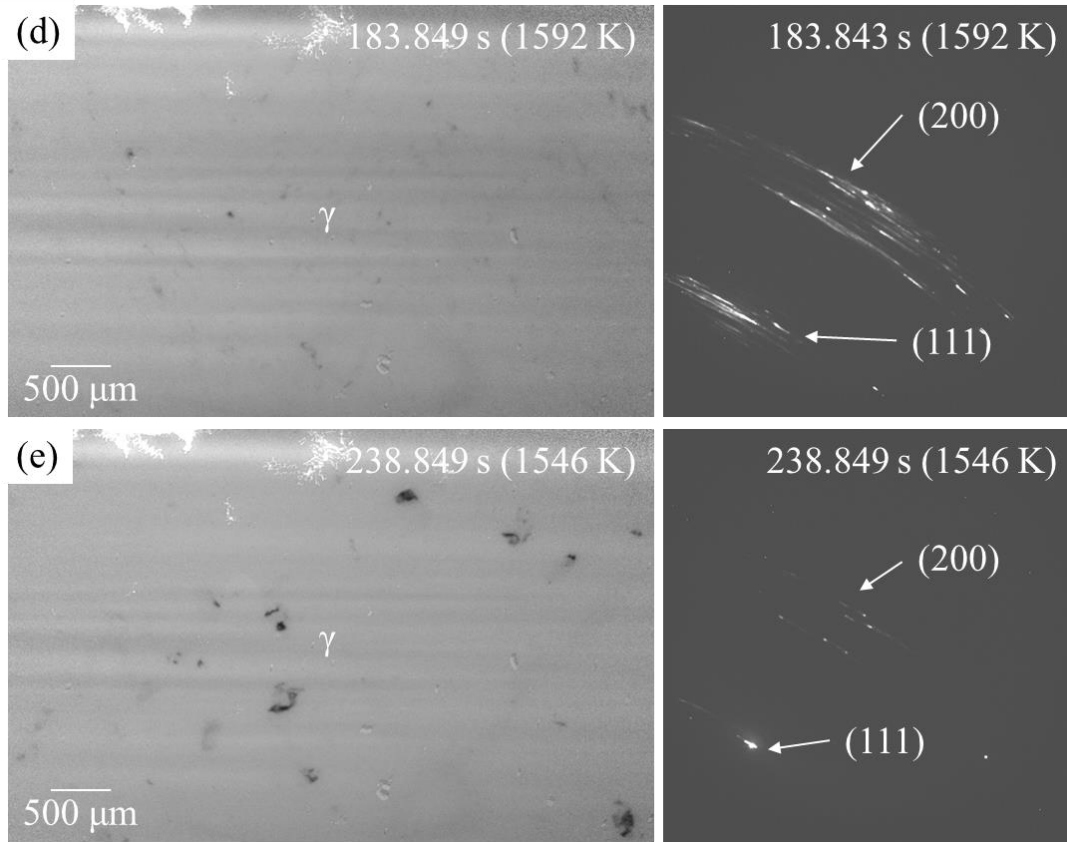


Fig.3.3.1 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-18Cr-11Ni at a cooling rate of 0.83 K/s. (d) γ phase right after the massive-like transformation at 1592 K and (e) coarsened γ phase after the massive-like transformation at 1546 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm (transmission image), 1.5 μm x 1.5 μm (diffraction image), frame rate: 1 – 100 fps (transmission image), 1 – 20 fps (diffraction image), X-ray energy: 28 keV].

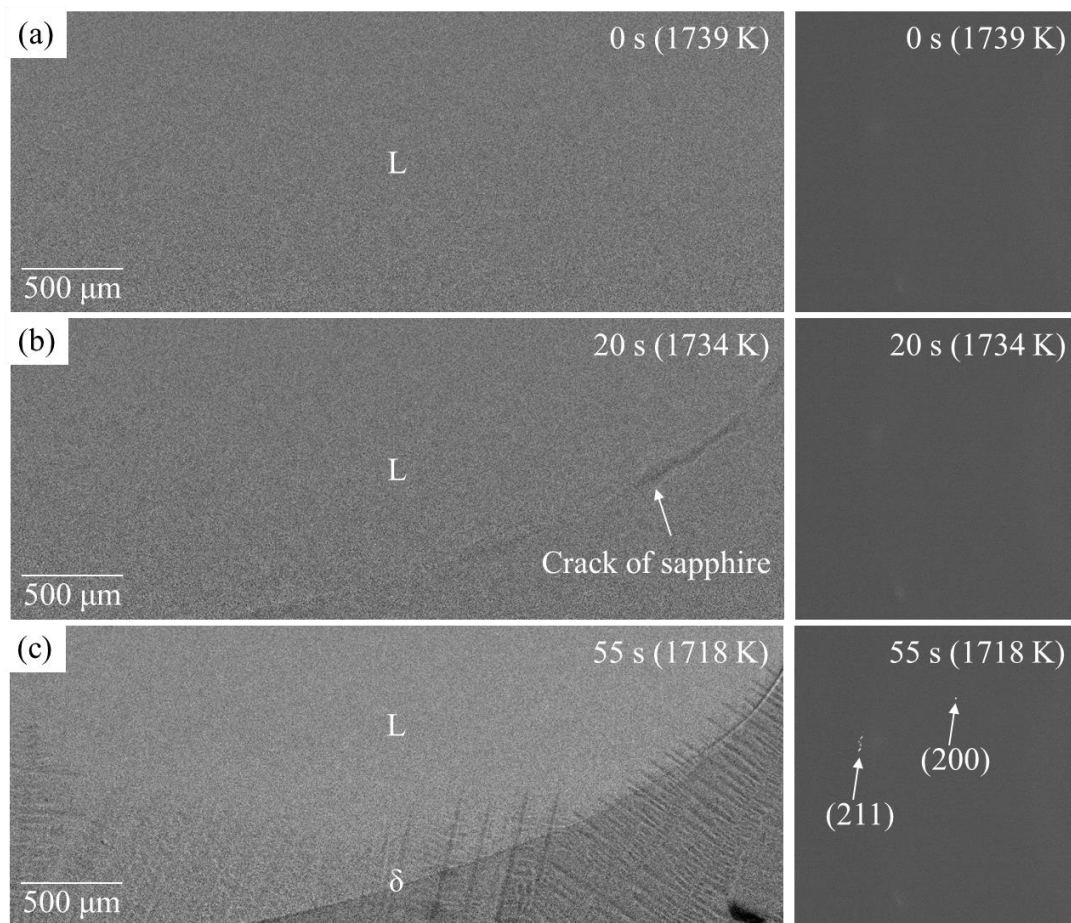


Fig.3.3.2 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-18Cr-14Ni at a cooling rate of 0.5 K/s. (a) Liquid phase before cooling at 1739 K, (b) liquid phase at liquidus temperature of γ phase in the phase diagram (1734 K) and (c) δ phase right after undercooled solidification at 1718 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 2.5 μm x 2.5 μm (transmission image), 50 μm x 50 μm (diffraction image), frame rate: 1 fps (transmission image), 1 fps (diffraction image), X-ray energy: 21 keV]. (Continued)

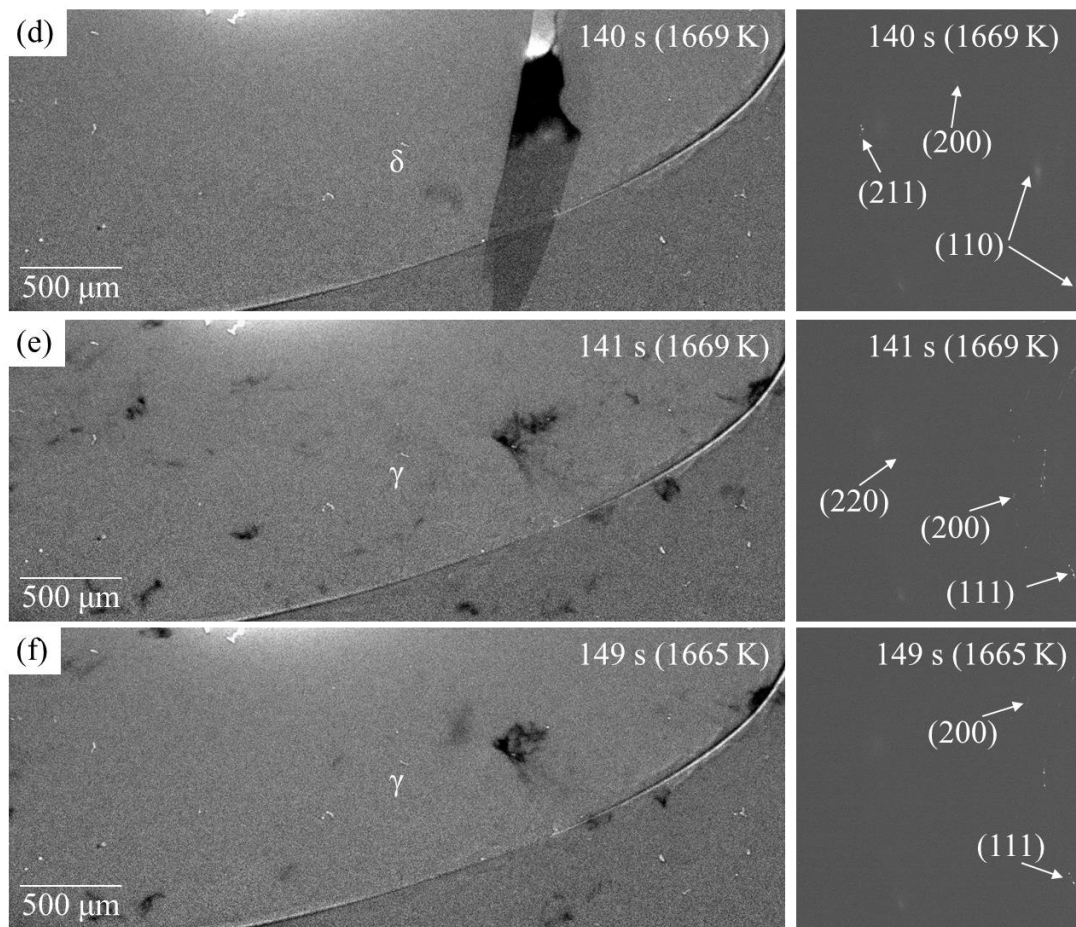


Fig.3.3.2 Transmission and diffraction images of the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-18Cr-14Ni at a cooling rate of 0.5 K/s. (d) δ phase right before the massive-like transformation at 1669 K, (e) γ phase right after the massive-like transformation at 1669 K and (f) coarsened γ phase after the massive-like transformation at 1665 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 2.5 μ m x 2.5 μ m (transmission image), 50 μ m x 50 μ m (diffraction image), frame rate: 1 fps (transmission image), 1 fps (diffraction image), X-ray energy: 21 keV].

(c) Fe-Cr-Ni におけるマッシブ的変態の特徴

8、11、14、20mass%Ni のいずれの Ni 濃度でも、冷却速度(0.17-1.67 K/s)に依らずマッシブ的変態が観察された。Fe-18Cr-14Ni と Fe-18Cr-20Ni は平衡凝固では初晶が γ 相の組成であるが、 δ 相が選択される場合があり、 δ 相の選択後はマッシブ的変態が起こった。いずれの Ni 濃度においても、マッシブ的変態から数 10 s 後には γ 相の粗大化がほぼ完了した。

マッシブ的変態は、平衡凝固で初晶が δ 相となる組成に限らず、広い組成で選

択され、幅広い Fe 系合金に共通の現象である可能性が示された。合金系に依らず、マッシブ的変態直後に γ 相が粗大化した。

3.3.2 デンドライトアームの溶断

Ni 濃度が 30mass%以上の組成では、マッシブ的変態を確認することができなかった。平衡凝固では A モードの組成である Fe-18Cr-40Ni において、過冷凝固とその直後に起こったデンドライトアームの溶断の透過像(左)と回折像(右)を Fig.3.3.3 に示す。透過像と回折像ではフレームレートが違うため、左右の図では撮影時間が若干違う。Fig.3.3.3(a)は液相線温度から 5 K 過熱された冷却開始前の液相であり、Fig.3.3.3(a)の撮影から 10 s 後に冷却を開始した。回折像において、液相からのブロードな回折が観察された。液相の回折の上下の回折点は、試料を保持するスペーサーとして用いた焼結 Al_2O_3 の回折点である。

Fig.3.3.3(b)に示すように、液相線温度において γ 相は核生成せず、液相が過冷した。回折像において、液相からのブロードな回折が観察された。Fig.3.3.3(c)に示すように、1708 K まで γ 相が核生成せず、液相が過冷した。回折像においても引き続き、液相からのブロードな回折が観察された。

Fig.3.3.3(d)は核生成直後の γ 相である。平衡状態図通りに初晶で γ 相が選択された。核生成とほぼ同時に、回折像において γ 相の $(311)_\gamma$ の回折点が数個観察されたが、液相からの回折も観察された。

Fig.3.3.3(e)は Fig.3.3.3(d)の 1 s 後であり、観察領域の至る箇所でデンドライトアームが溶断した。溶断により γ 相の結晶粒の数が増加し、回折像において γ 相の $(111)_\gamma$ と $(200)_\gamma$ の回折点が新たに観察され、 $(311)_\gamma$ の回折点も増加した。 γ 相の凝固の進行により、液相からのブロードな回折は弱くなった。

Fig.3.3.3(f)に示すように、 γ 相の核生成から 7 s 後においても、デンドライトアームの溶断が起こった。回折像において、 $(111)_\gamma$ と $(200)_\gamma$ の回折点が減少し、 $(311)_\gamma$ が強くなり、液相からの回折はさらに弱くなった。

γ 相の核生成から数 ms 後には、デンドライトアームの溶断が開始した。溶断は、観察領域内の至る箇所で同時に起こった。

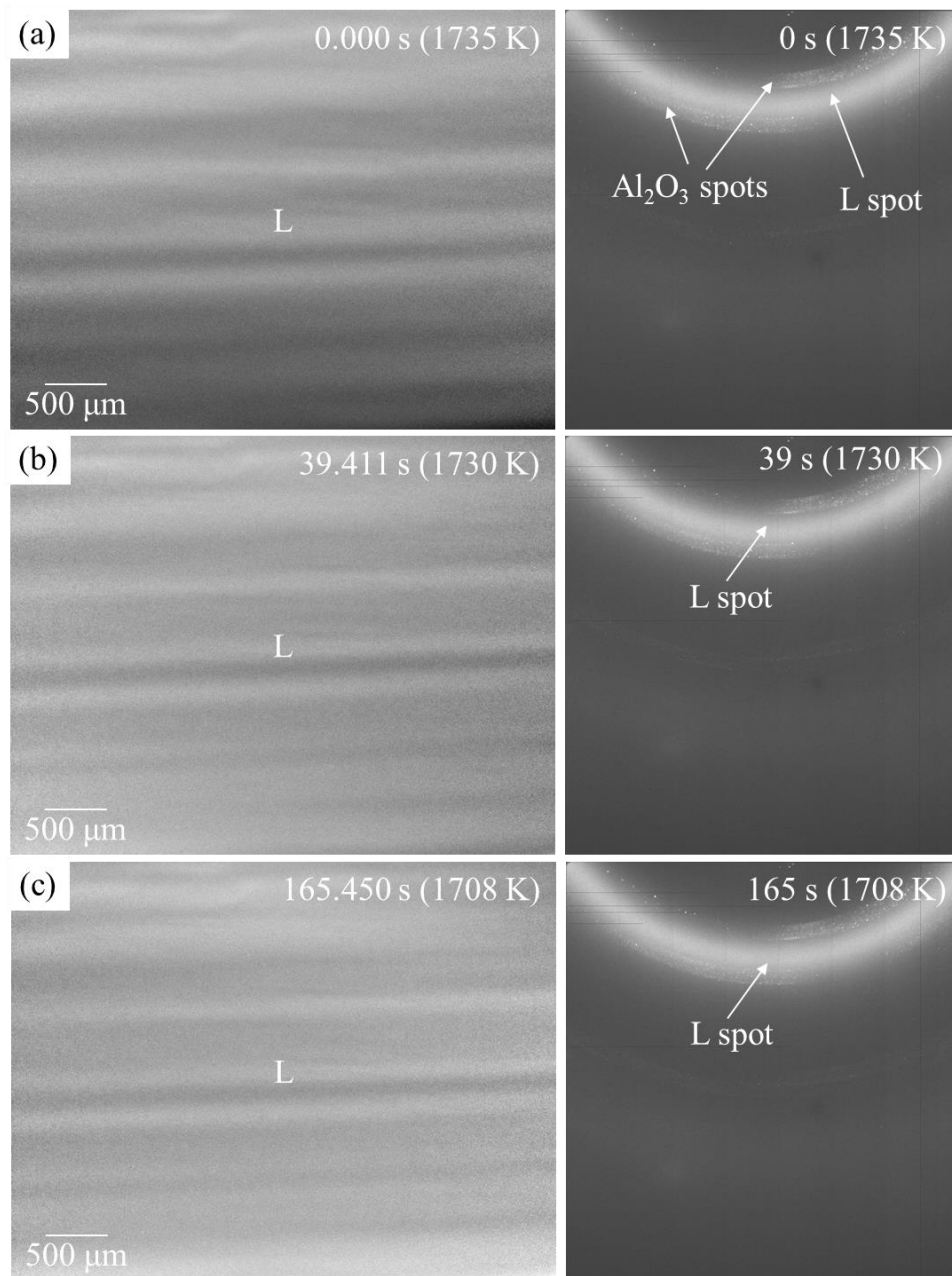


Fig.3.3.3 Transmission and diffraction images of fragmentation of γ dendrite arms during undercooled solidification in Fe-18Cr-40Ni at a cooling rate of 0.17 K/s. (a) Liquid phase before cooling at 1735 K, (b) liquid phase at liquidus temperature (1730 K) and (c) undercooled liquid phase right before undercooled solidification at 1708 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm (transmission image), 50 μm x 50 μm (diffraction image), frame rate: 1 – 200 fps (transmission image), 1 fps (diffraction image), X-ray energy: 28 keV]. (Continued)

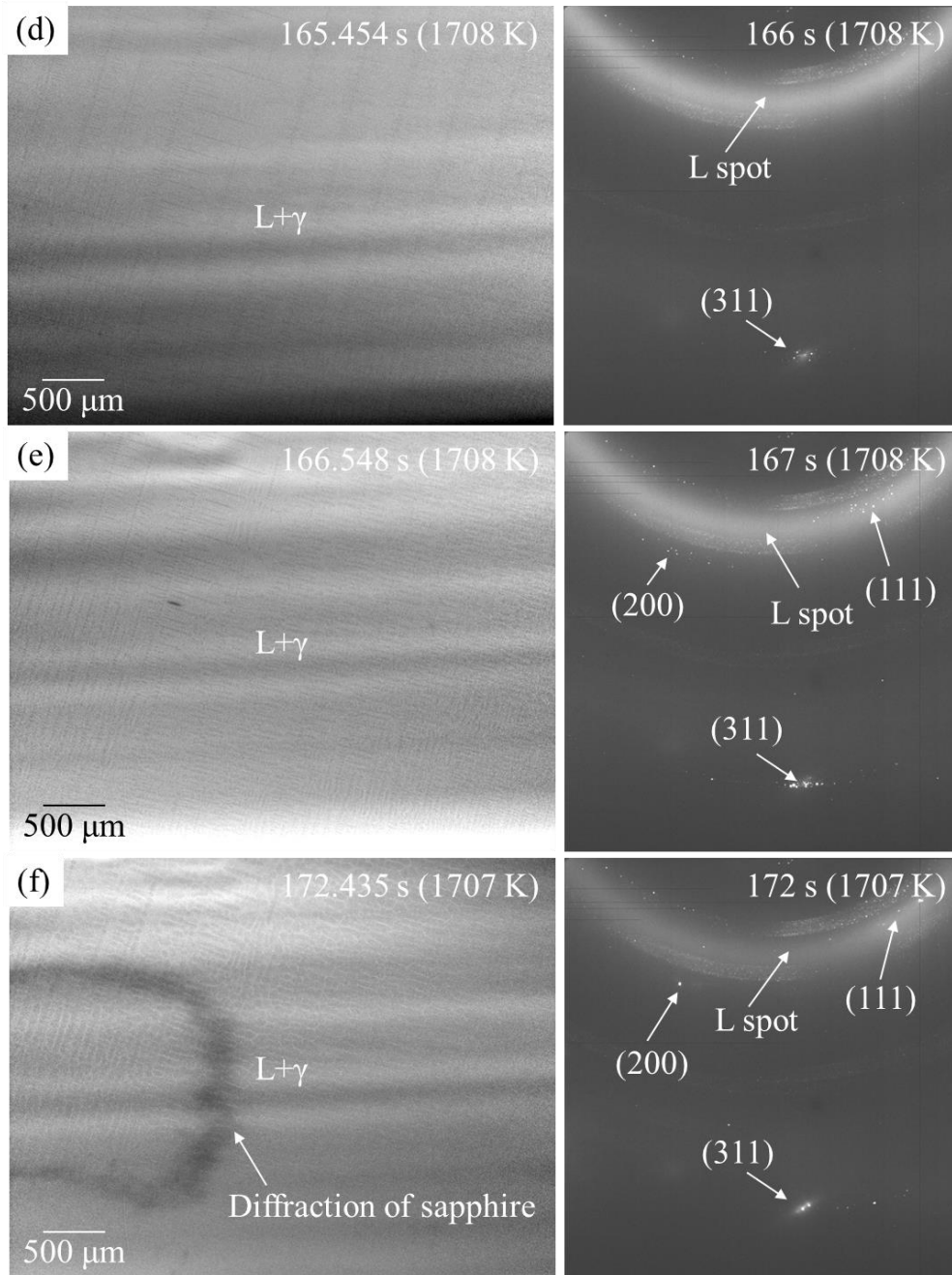


Fig.3.3.3 Transmission and diffraction images of fragmentation of γ dendrite arms during undercooled solidification in Fe-18Cr-40Ni at a cooling rate of 0.17 K/s. (d) γ phase right after undercooled solidification at 1708 K, (e) fragmentation of γ dendrite arms at 1708 K and (f) fragmentation of γ dendrite arms at 1707 K. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μ m x 6.45 μ m (transmission image), 50 μ m x 50 μ m (diffraction image), frame rate: 1 – 200 fps (transmission image), 1 fps (diffraction image), X-ray energy: 28 keV].

3.3.3 過冷凝固した温度

(a) δ 相の核生成温度

Fe-18Cr-Ni(8-20mass%Ni)における δ 相の核生成温度を、Fe-Cr-Ni 擬二元系平衡状態図上にプロットした結果を Fig.3.3.4 に示す。Fe-18Cr-8Ni と Fe-18Cr-11Ni においては、熱力学的に γ 相の核生成が許される温度まで液相が過冷しても、 δ 相のみが選択された。Fe-18Cr-14Ni と Fe-18Cr-20Ni においては、初晶で δ 相が選択される場合と、 γ 相が選択される場合の両方があった。いずれの Ni 濃度においても、核生成温度は 30-100 K 程度ばらついていた。

冷却速度および過熱度と液相線温度からの過冷度の関係を Fig.3.3.5、Fig.3.3.6 にそれぞれ示す。いずれの Ni 濃度においても、同一の冷却速度で 100 K 程度ばらついており、過冷度の冷却速度依存性は見られなかった。いずれの Ni 濃度においても、過冷度の過熱度依存性は見られなかった。

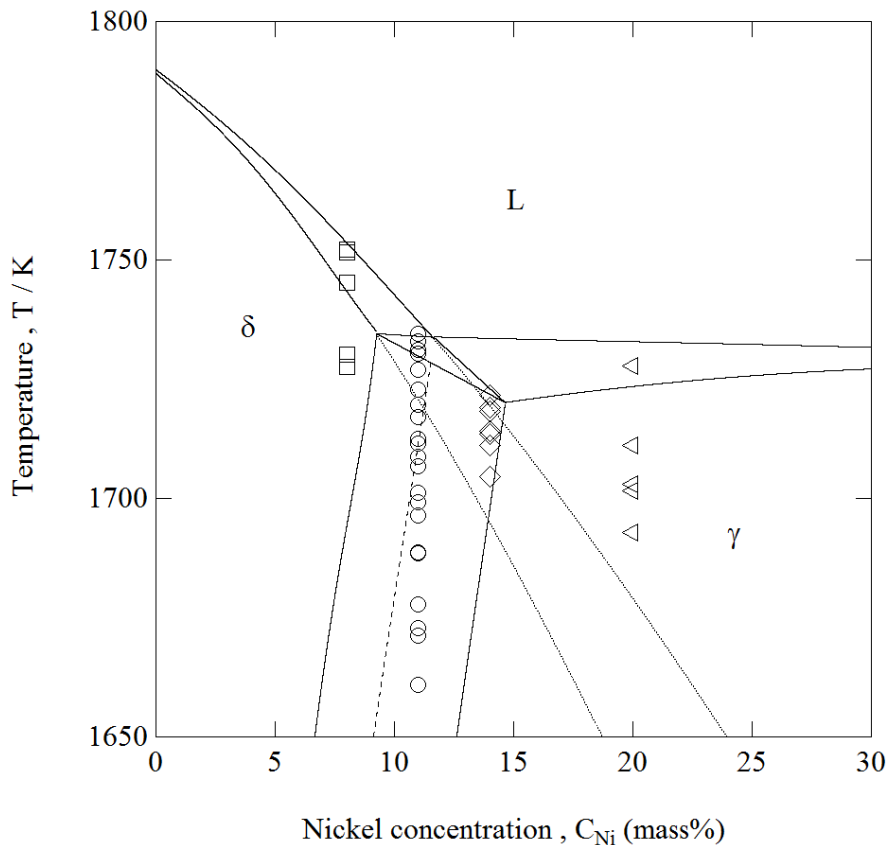


Fig.3.3.4 Nucleation temperature of δ phase in undercooled solidification.

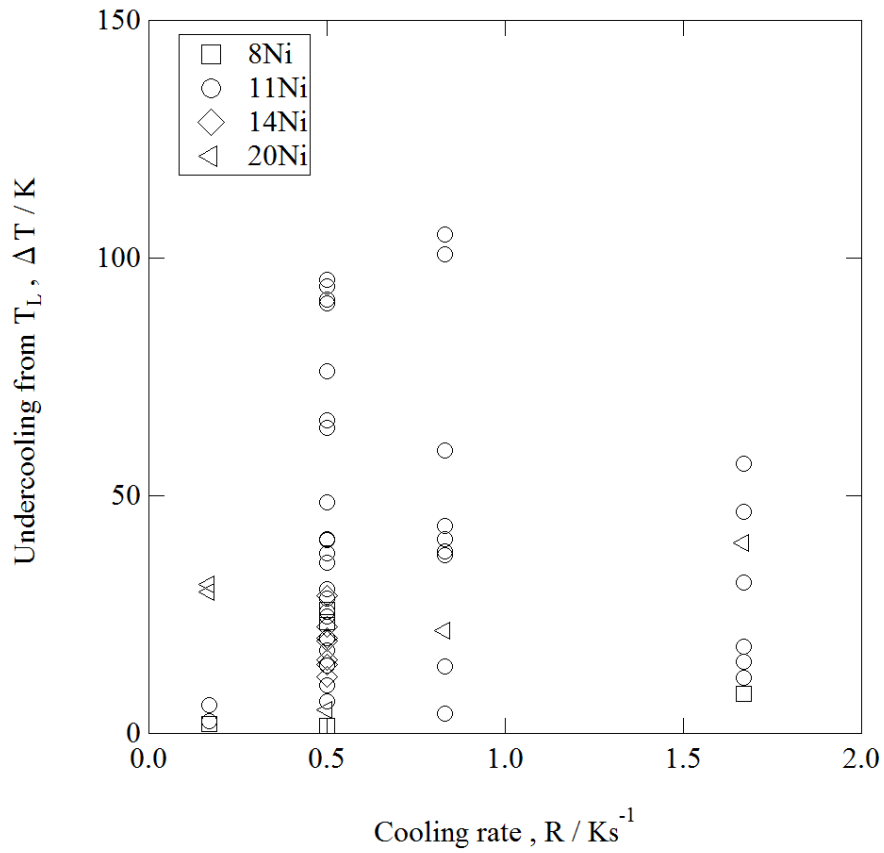


Fig.3.3.5 Relationship between nucleation undercooling of δ phase and cooling rate in undercooled solidification. Undercooling is defined as temperature drop from liquidus temperature of δ phase in the phase diagram at 8 and 11mass% Ni. Undercooling is defined as temperature drop from liquidus temperature of γ phase in the phase diagram at 14 and 20mass% Ni.

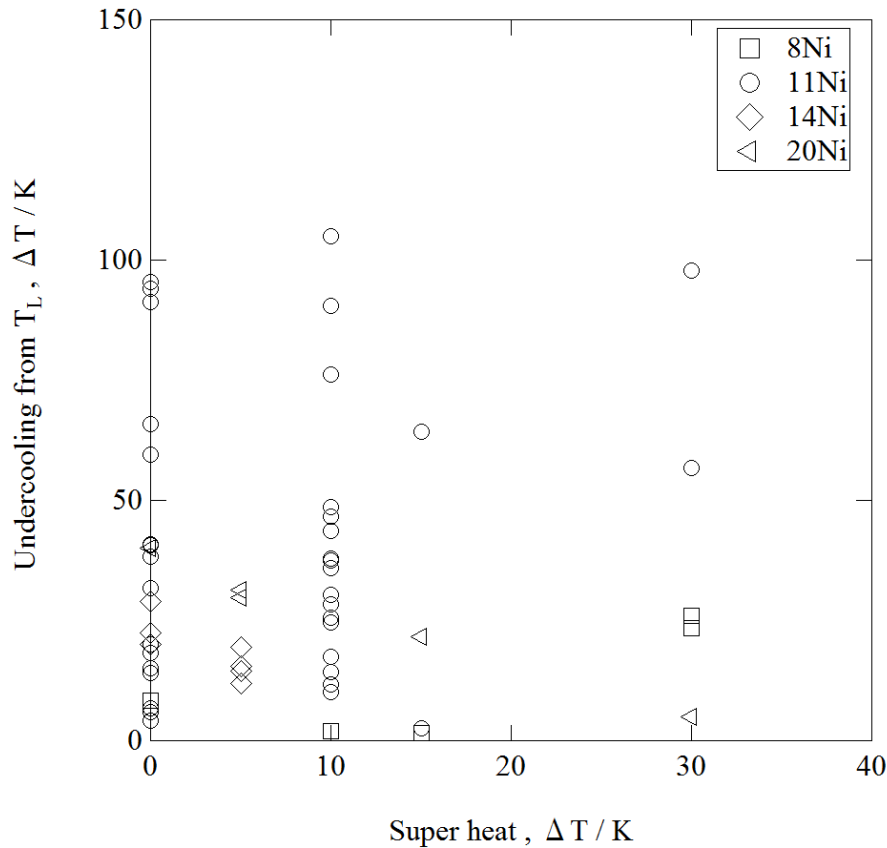


Fig.3.3.6 Relationship between nucleation undercooling of δ phase and super heat in undercooled solidification. Undercooling is defined as temperature drop from liquidus temperature of δ phase in the phase diagram at 8 and 11mass% Ni. Undercooling is defined as temperature drop from liquidus temperature of γ phase in the phase diagram at 14 and 20mass% Ni.

(b) γ 相の核生成温度

Fe-18Cr-Ni(14-82mass%Ni)における γ 相の核生成温度を、Fe-Cr-Ni 擬二元系平衡状態図上にプロットした結果を Fig.3.3.7 に示す。Fe-18Cr-14Ni、Fe-18Cr-18Ni、Fe-18Cr-20Ni においては、外挿した δ 相の液相線温度以下でも γ 相が選択される場合があった。Fe-18Cr-30Ni 以上の組成では、 γ 相のみが選択され、 δ 相の選択は確認できなかった。いずれの Ni 濃度においても、核生成温度は 150 K 程度ばらついていた。

冷却速度および過熱度と液相線温度からの過冷度の関係を Fig.3.3.8、Fig.3.3.9 にそれぞれ示す。 δ 相の核生成と同様に、いずれの Ni 濃度においても、過冷度の冷却速度依存性、過熱度依存性は見られなかった。

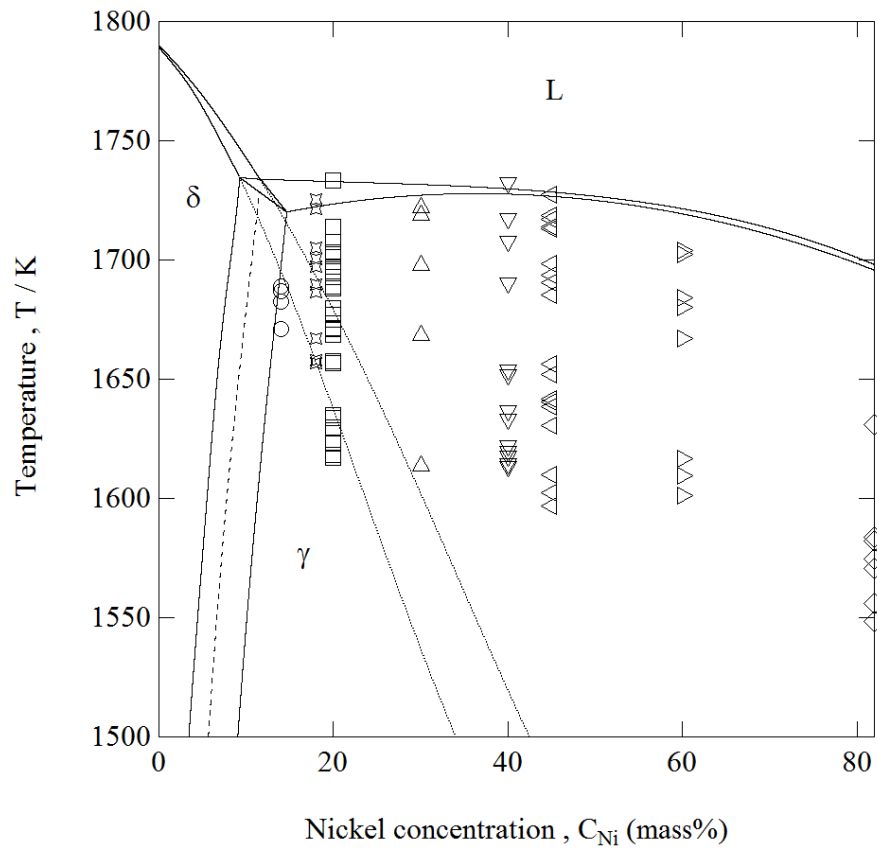


Fig.3.3.7 Nucleation temperature of γ phase in undercooled solidification.

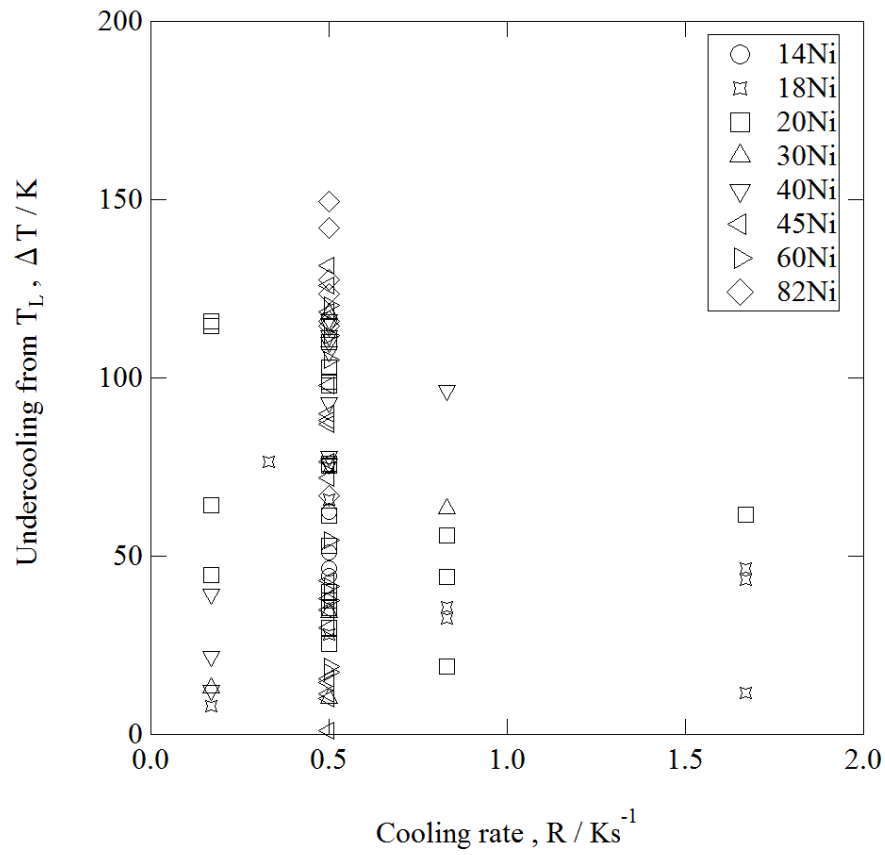


Fig.3.3.8 Relationship between nucleation undercooling of γ phase and cooling rate in undercooled solidification. Undercooling is defined as temperature drop from liquidus temperature of γ phase in the phase diagram.

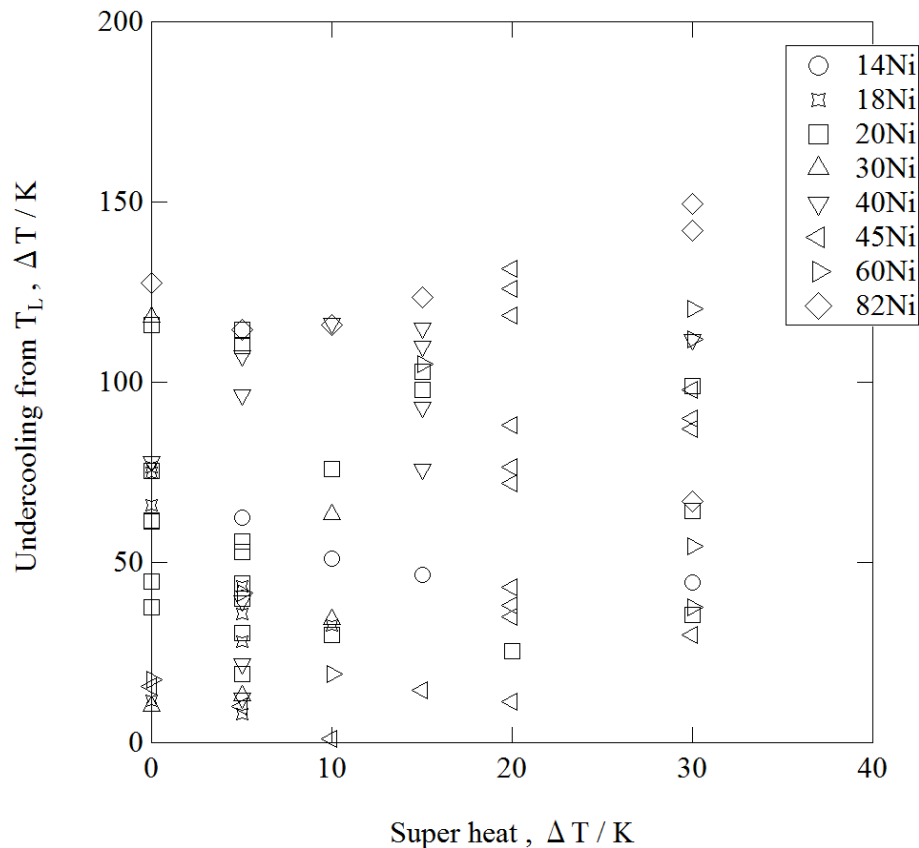


Fig.3.3.9 Relationship between nucleation undercooling of γ phase and super heat in undercooled solidification. Undercooling is defined as temperature drop from liquidus temperature of γ phase in the phase diagram.

(c) 液相からの δ 相および γ 相の核生成温度の特徴

δ 相と γ 相のいずれも、核生成温度は 50 K 程度ばらついていた。また、いずれも冷却速度依存性、過熱度依存性は見られなかった。これらの特徴は、Fe-C 系合金と共通しており、Fe-C 系合金と同様に Fe-Cr-Ni 系合金においても試料中の核生成サイトの存在や核生成能がばらついている可能性がある。

3.3.4 マッシブ的変態が起こった温度

Fe-18Cr-Ni(8-20mass%Ni)におけるマッシブ的変態が起こった温度を、Fe-Cr-Ni 擬二元系平衡状態図上でプロットした結果を Fig.3.3.10 に示す。いずれの Ni 濃度においても、マッシブ的変態が起こった温度は 100 K 程度ばらついていた。Fe-18Cr-8Ni と Fe-18Cr-11Ni においては、外挿した δ 相の固相線温度以下でマッシブ的変態が起こった。Fe-18Cr-20Ni においては、外挿した δ 相の液相線温度以上でマッシブ的変態が起こっている場合があった。

Fe-18Cr-8Ni 以外の組成では、常に δ 相と γ 相の T_0 温度以下でマッシブ的変態

が起こった。状態図が正しい場合、 δ 相の核生成が許される温度ではないが、この温度域での δ 相の核生成の原因は明らかにできなかった。

冷却速度および過熱度と液相線温度からの過冷度の関係を Fig.3.3.11、Fig.3.3.12 にそれぞれ示す。いずれの Ni 濃度においても、過冷度の冷却速度依存性、過熱度依存性は見られなかった。これらの特徴は、Fe-C 系合金におけるマッシブ的変態の特徴と共通であった。

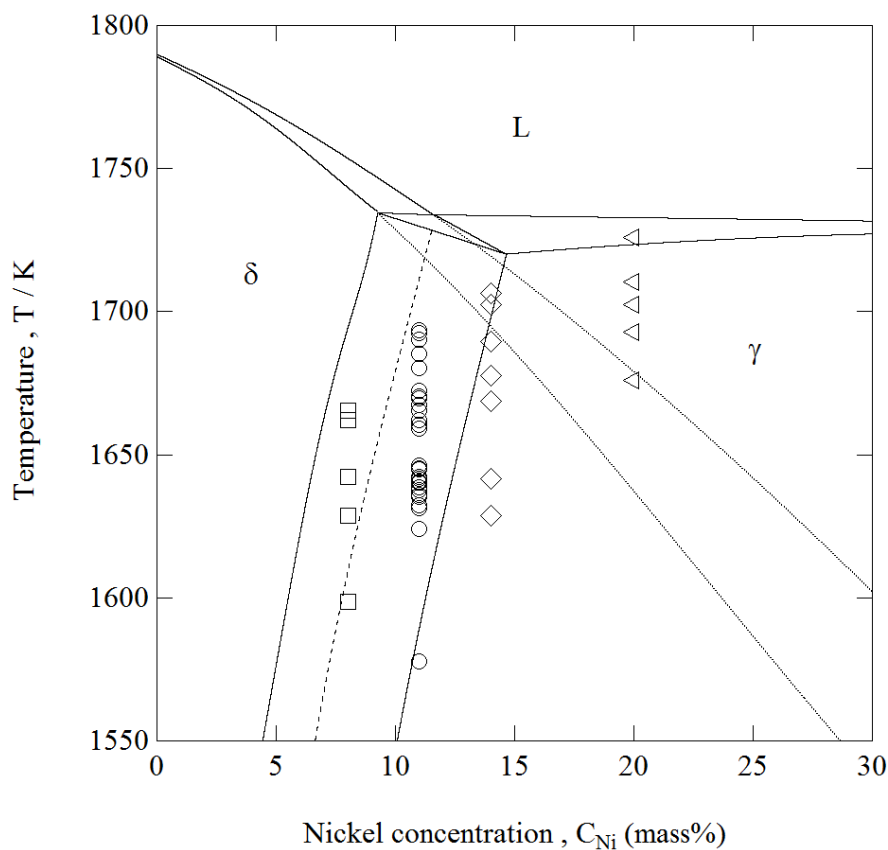


Fig.3.3.10 Nucleation temperature of γ phase in the massive-like transformation following undercooled solidification.

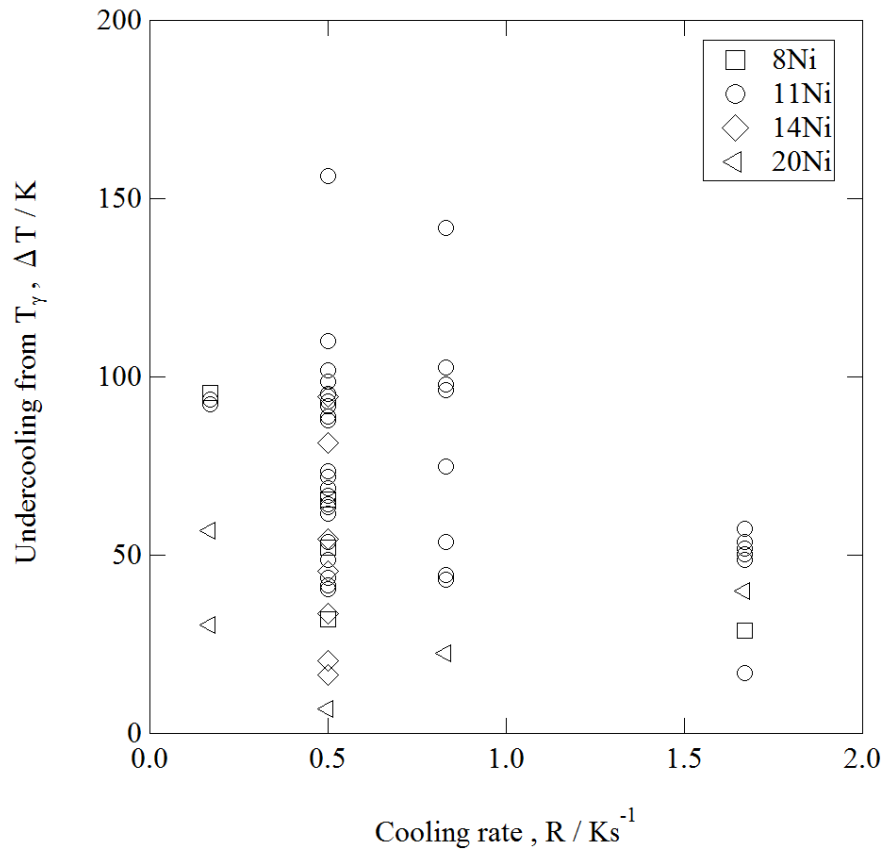


Fig.3.3.11 Relationship between nucleation undercooling of γ phase and cooling rate in the massive-like transformation. Undercooling is defined as temperature drop from liquidus temperature of δ phase in the phase diagram at 8 and 11mass% Ni. Undercooling is defined as temperature drop from liquidus temperature of γ phase in the phase diagram at 14 and 20mass% Ni.

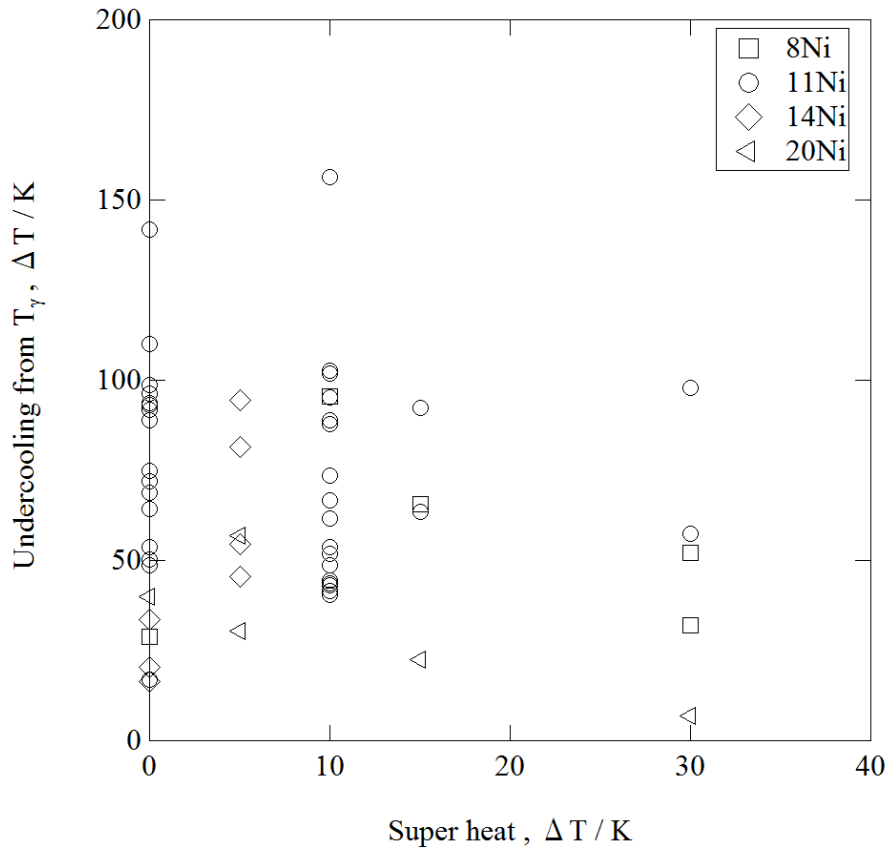


Fig.3.3.12 Relationship between nucleation undercooling of γ phase and super heat in the massive-like transformation. Undercooling is defined as temperature drop from liquidus temperature of δ phase in the phase diagram at 8 and 11mass% Ni. Undercooling is defined as temperature drop from liquidus temperature of γ phase in the phase diagram at 14 and 20mass% Ni.

3.3.5 δ/γ 界面形状

(a) Fe-18Cr-11Ni における δ/γ 界面形状

Fe-18Cr-11Ni でのマッシブ的変態における δ/γ 界面を Fig.3.3.13 に示す。Fig.3.3.13(a)は 1634 K まで過冷したマッシブ的変態直前の δ 相である。 δ 相で凝固が完了しており、 δ 単相であった。

Fig.3.3.13(b)は 0.005 s の透過像上に、0.005 s と 0.011 s の δ/γ 界面をそれぞれ実線・破線で示した結果である。 δ/γ 界面は、平均移動速度 360 mm/s で右下から左上へ向かって移動した。 δ/γ 界面には凹凸が形成しており、0.011 s における凹凸の波長は 0.7 mm 程度であるが、0.005 s では波長が変化した。つまり、 δ/γ 界面は ms のオーダーで時間・空間で形状が変動しており、 γ 相は非定常な成長であった。

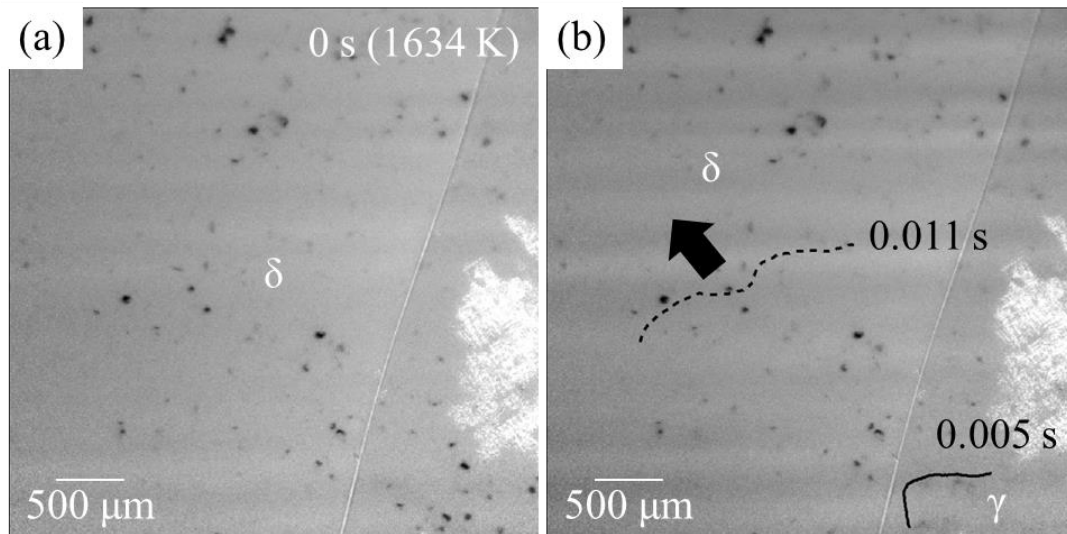


Fig.3.3.13 Morphology of δ/γ interface during the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-18Cr-11Ni at a cooling rate of 0.5 K/s. (a) Undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1634 K (100 K below solubility line) and (b) advancing δ/γ interface for 0.005 and 0.011 s. Average velocity of δ/γ interface was 360 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm , frame rate: 1 – 200 fps, X-ray energy: 28 keV].

(b) δ/γ 界面形状の特徴

δ/γ 界面には凹凸が形成しており、凹凸の波長は Fe-C 系合金と同程度であった。 δ/γ 界面形状が ms のオーダーで時間・空間で変動している特徴は、Fe-C 系合金での特徴と共通であった。

3.3.6 δ/γ 界面の局所的移動速度

(a) Fe-18Cr-11Ni における δ/γ 界面の局所的移動速度

Fig.3.3.13 に示した δ/γ 界面の局所的な移動を Fig.3.3.14 に示す。局所的移動速度のベクトルは特定の成長点から放射状に伸びていた。

Fig.3.3.14 に示した δ/γ 界面の局所的移動速度の分布を Fig.3.3.15 に示す。局所的移動速度は、破線で示した δ/γ 界面の平均移動速度(360 mm/s)を挟んで 295-375 mm/s の範囲でばらついており、ばらつきに正規分布など特定の分布は見られなかった。これらの特徴は、Fe-C 系合金での特徴と共通であった。

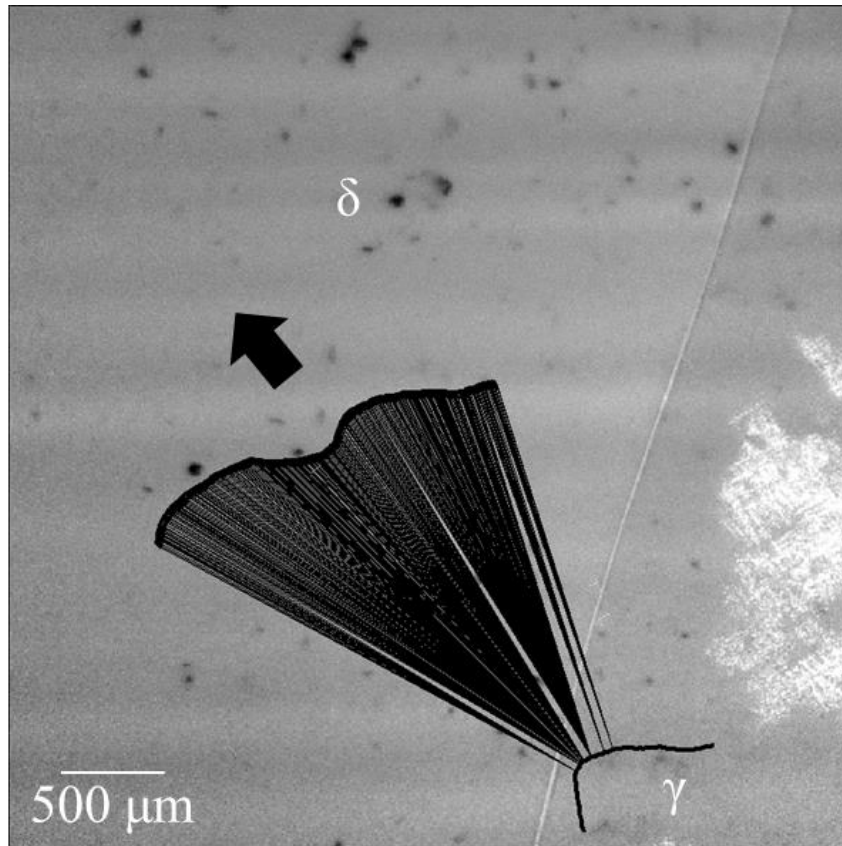


Fig.3.3.14 Local velocity from Fig.3.3.13 which of δ/γ interface during the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-18Cr-11Ni at a cooling rate of 0.5 K/s. Nucleation undercooling of γ phase from solubility line was 100 K. Interval between frames is 0.006 s. The arrows indicated the shortest distance between the interfaces. Average velocity of δ/γ interface was 360 mm/s. Observation condition [sample size: 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 6.45 μm x 6.45 μm , frame rate: 1 – 200 fps, X-ray energy: 28 keV].

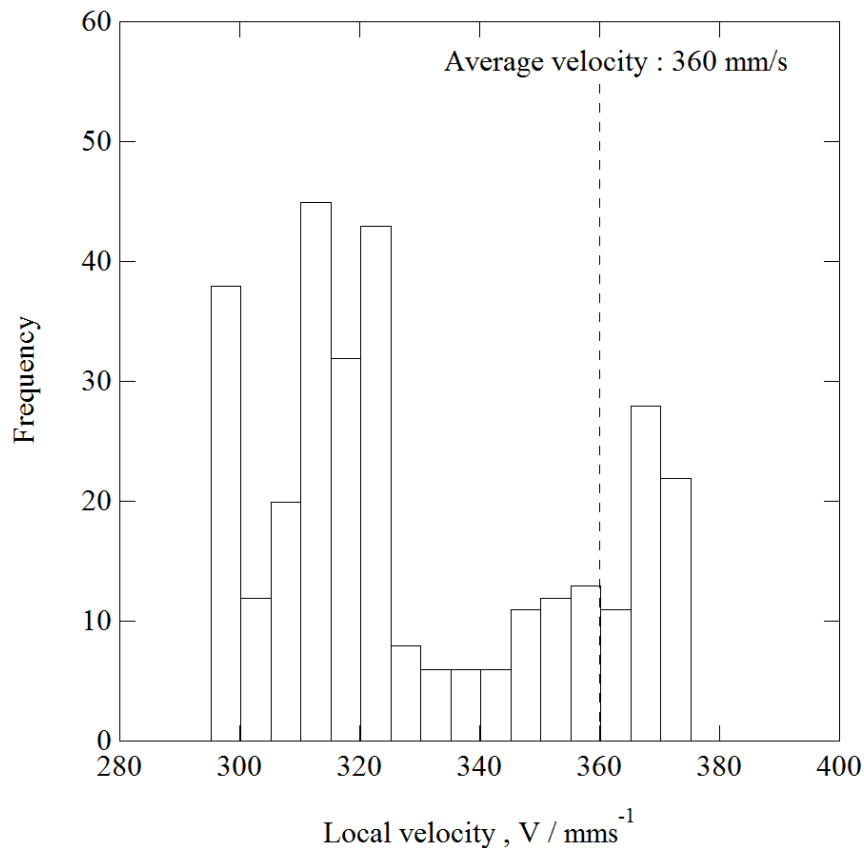


Fig.2.3.15 Distribution of the local velocity from Fig.2.3.14 of δ/γ interface during the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-18Cr-11Ni at a cooling rate of 0.5 K/s. Nucleation undercooling of γ phase from solubility line was 100 K. Broken line indicates the average velocity of δ/γ interface.

3.3.7 δ/γ 界面の平均移動速度

(a) δ/γ 界面の平均移動速度の過冷度依存性

Fe-18Cr-11Ni における、 T_0 温度からの過冷度と δ/γ 界面の平均移動速度の関係を Fig.3.3.16 に示す。縦軸は対数表示としている。

平均移動速度は 0.1-360 mm/s の範囲内ではらついているが、10 mm/s 以下の低速領域と 100 mm/s 以上の高速領域に分かれる傾向が見られた。ただ、過冷度が大きければ高速領域とは限らず、平均移動速度の過冷度依存性は明確ではなかった。

例えば、100 K 付近の過冷度に着目すると、3 mm/s と 360 mm/s の 100 倍以上異なる平均移動速度が測定されており、平均移動速度は過冷度で一意に決まっていなかった。これらの特徴は、Fe-C 系合金での特徴と共通であった。

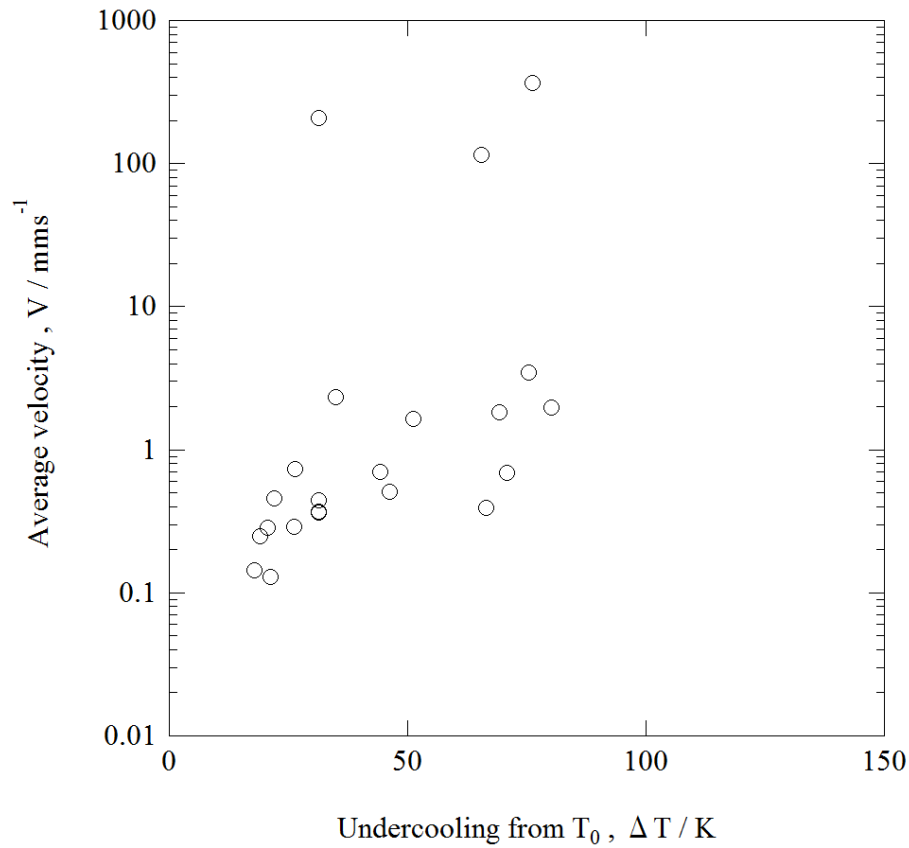


Fig.3.3.16 Relationship between the average velocity of δ/γ interface and nucleation undercooling of γ phase in the massive-like transformation following undercooled solidification. Undercooling is defined as temperature drop from T_0 temperature.

(b) δ/γ 界面の平均移動速度の冷却速度依存性

冷却速度および過熱度と δ/γ 界面の平均移動速度の関係を Fig.3.3.16、Fig.3.3.17 にそれぞれ示す。縦軸は対数表示としている。平均移動速度に冷却速度依存性、過熱度依存性は見られなかった。

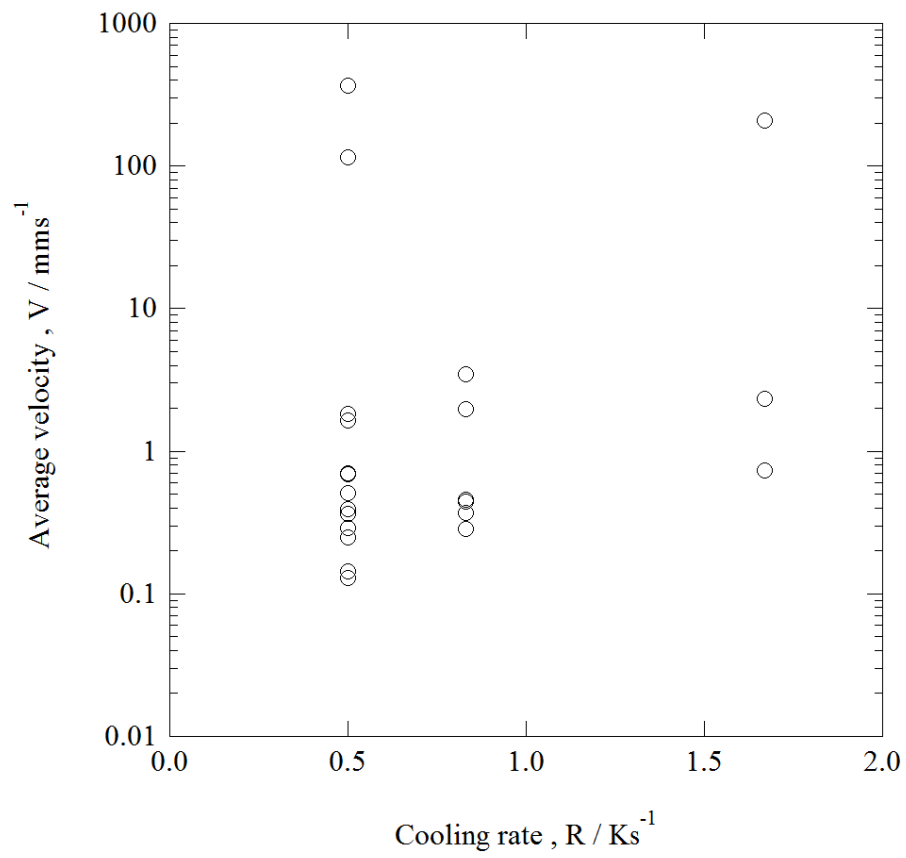


Fig.3.3.17 Relationship between the average velocity of δ/γ interface and cooling rate in the massive-like transformation following undercooled solidification.

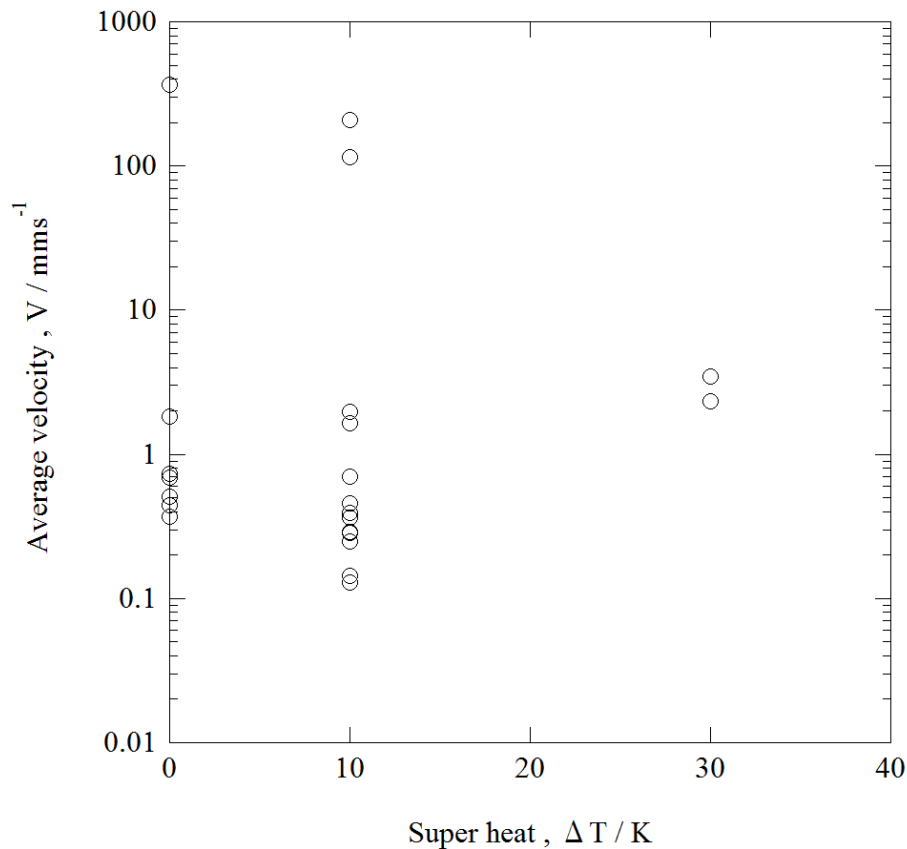


Fig.3.3.18 Relationship between the average velocity of δ/γ interface and super heat in the massive-like transformation following undercooled solidification.

3.3.8 δ 粒界近傍での γ 相の成長過程

Fe-18Cr-8Ni のマッシブ的変態における、 δ 粒界近傍での γ 相の成長過程の透過像を Fig.3.3.19 に示す。実線・破線が δ 粒界である。

Fig.3.3.19(a) は 1694 K まで過冷したマッシブ的変態直前の δ 相である。 γ 相は右上から成長を開始した。Fig.3.3.19(b) に示すように、 γ 相は右上から左下へ向かって成長した。

Fig.3.3.19(c) は Fig.3.3.19(b) の 1 s 後である。 δ 粒界に沿って左右に γ 相のディフラクションが新たに観察されており、 δ 粒界に沿って γ 相が成長した。Fig.3.3.19(d) は Fig.3.3.19(c) の 1 s 後、Fig.3.3.19(e) はさらにその 1 s 後である。 δ 粒界に沿って左右に γ 相が成長している一方で、 δ 粒界の上下方向には殆ど成長しておらず、 δ 粒界に沿った方向とそれ以外の方向とで成長速度に差が生じていた。 δ 粒界を越える方向に対しては γ 相の成長が滞留しており、Fe-C 系合金と共通した特徴が観察された。

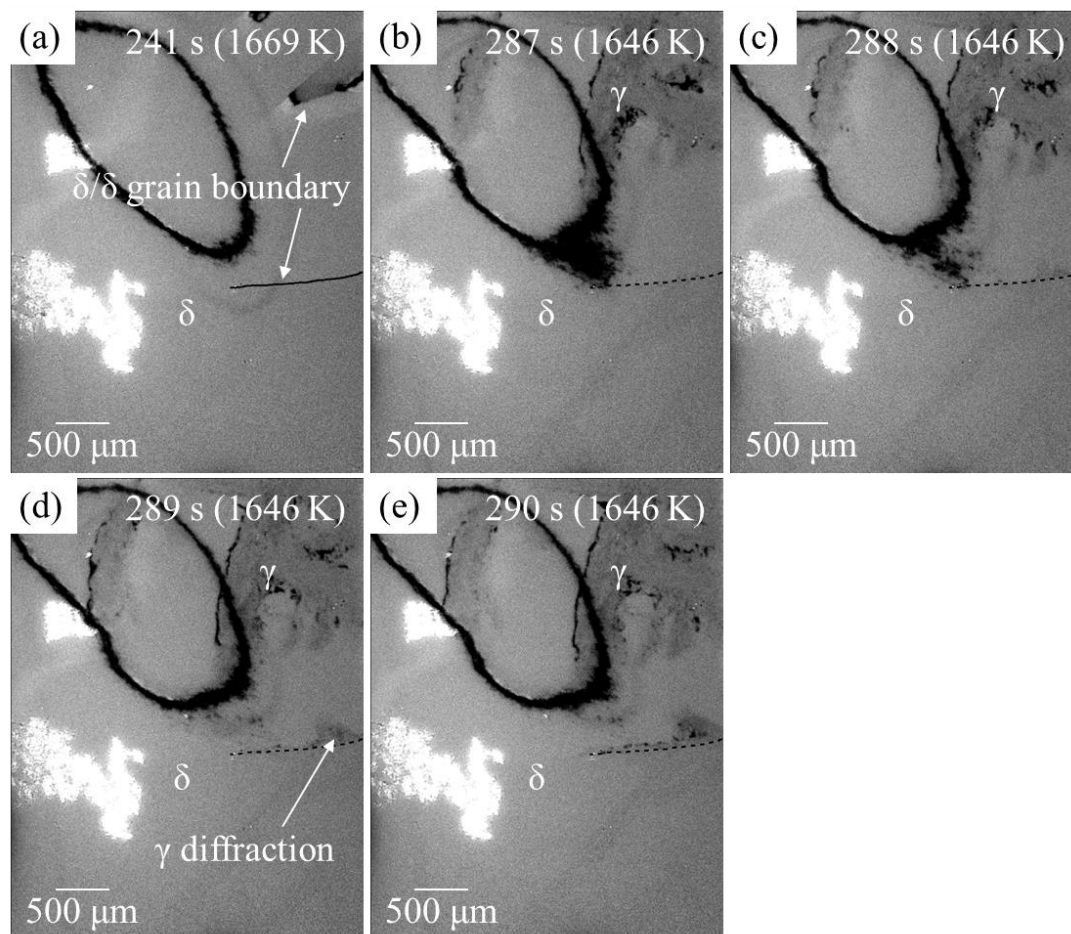


Fig.3.3.19 Growth of γ phase in the vicinity of δ grain boundary during the massive-like transformation following undercooled solidification in Fe-18Cr-8Ni at a cooling rate of 0.5 K/s. (a) Undercooled δ phase right before the massive-like transformation at 1669 K (25 K below solubility line) and (b) – (e) growth of γ phase around δ grain boundary at 1646 K (48 K below solubility line). Observation condition [sample size; 10 mm x 10 mm x 0.1 mm, pixel size: 2.5 μm x 2.5 μm , frame rate: 1 fps, X-ray energy: 21 keV].

3.4 考察

3.4.1 初晶 γ 相の領域において δ 相が選択される原因

3.3.3 で述べたように、平衡凝固で初晶 γ 相の領域においても δ 相が選択される場合があった。液相中における δ 相の核生成が、相対的に γ 相よりも容易であることが、 δ 相の選択につながっている。2.5.2 で述べたように、Fe-C 系合金において、熱力学的に γ 相の核生成が許される温度まで液相が過冷しても、初晶では δ 相のみが選択された。これらの結果は、合金系・組成に依らず、液相中における δ 相の核生成が、相対的に γ 相よりも容易であることを示している。

電磁浮遊した $\text{Fe}_{69}\text{Cr}_{31-x}\text{Ni}_x$ (7-20at%Ni) を急冷した際に、初晶 γ 相の領域で δ 相が選択される場合があることが、Volkman らにより報告されている[9]。この研究では、1 g の試料をすべて溶融させてから 200 K 過熱した後、10-30 K/s で冷却し、選択される初晶を報告している。主な実験結果は以下の通りである。

(1) 平衡状態図上で初晶が γ 相の組成である、12at%Ni では δ 相のみが選択される。13-16at%Ni では δ 相と γ 相のいずれも選択される場合がある。20at%Ni では γ 相のみが選択される。Ni 濃度と Cr 濃度の比(Ni/Cr)で考えると、0.69 では δ 相のみが選択、0.79-1.19 では δ 相と γ 相のいずれも選択、2.09 では γ 相のみが選択される。

(2) 13-16at%Ni で δ 相が選択されるのは、液相線温度からの過冷度が 200 K 以上の場合に限られ、過冷度と初晶の選択には関係が存在する。

(3) 13-16at%Ni の範囲において、Ni 濃度の増加により δ 相が選択される割合は低下する。

本研究において、 δ 相と γ 相のいずれも選択された Fe-18Cr-14Ni での Ni/Cr は 0.78、Fe-18Cr-20Ni では 1.11 である。 γ 相のみが選択された Fe-18Cr-30Ni では 1.67 である。つまり、Ni/Cr が 0.78-1.11 の範囲で δ 相が選択される場合があることになり、(1)と良く一致している。

Fe-18Cr-14Ni では、11 回行なった実験の中で δ 相は 7 回選択されており、 δ 相が選択される割合は 64%であった。一方、Fe-18Cr-20Ni では、28 回中、5 回選択されており、割合は 18%である。Ni 濃度の増加により δ 相が選択される割合は低下しており、(3)とも良く一致している。

一方、過冷度と初晶の選択には関係が見られておらず、(2)とは一致していない。本研究と Volkman らの研究とでは過熱度と冷却速度に違いがある。本研究においては、過熱度は 0-30 K、冷却速度は 0.17-1.67 K/s であるのに対し、Volkman らの研究においては、過熱度は 200 K、冷却速度は 10-30 K/s である。過熱度、冷却速度いずれも本研究の方が 1 桁程度小さいため、これらの違いが影響している可能性があり、今後の検討課題である。

3.4.2 マッシブ的変態の選択の必要条件

Fe-Cr-Ni 系合金においても、Fe-C 系合金と同様に γ 相の核生成の困難さが、マッシブ的変態の選択につながっている。 δ 相で凝固開始後、液相と δ 相の界面が γ 相の核生成サイトとして機能しないため、 δ 相で凝固が完了する。 δ 相で凝固が完了するため、 γ 相はマッシブ的変態により生成する。

3.4.3 δ/γ 界面における Cr と Ni の分配

2.9 で述べたように、Fe-C 系合金では δ/γ 界面において置換型元素である Mn

と Si は分配できず、 δ/γ 界面移動速度に対して影響を与えない。そこで、 δ/γ 界面における Cr と Ni の分配の可能性から、置換型元素が分配できないのはマッシブ的変態に共通の特徴であるかを考える。

(2.9.9)式を用いて、 δ/γ 界面近傍における拡散層厚さを計算した。温度と Cr、Ni の拡散係数の関係を Fig.3.4.1 に示す。点線は外挿値である。拡散係数は Table3.4.1 に示した式[10]から求めた。

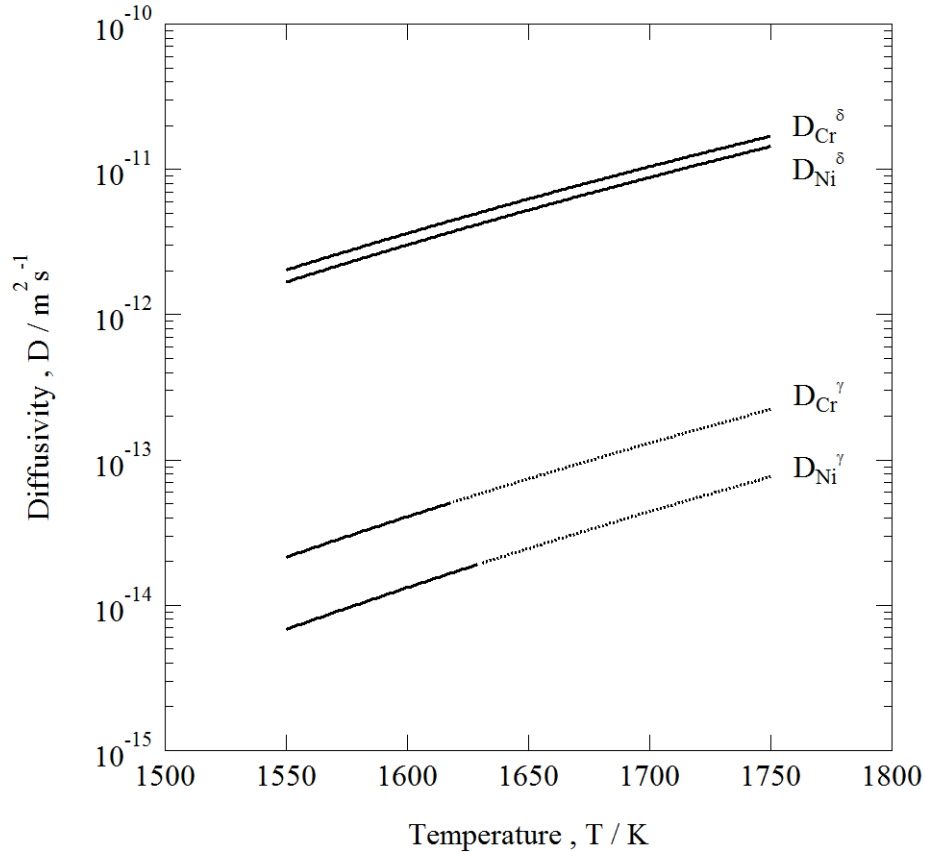


Fig.3.4.1 Diffusivities for chromium and nickel as a function of temperature. Curves correspond to diffusivities in δ and γ phases, respectively. Dotted line indicates extrapolation property.

Table3.4.1 Diffusivity of Cr and Ni.

Element	D^δ (m²/s)	D^γ (m²/s)
Cr	$D_{Cr}^\delta = 2.3 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-239000}{RT}\right)$ (1048-1971 K)	$D_{Cr}^\gamma = 1.69 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-264000}{RT}\right)$ (1173-1618 K)
Ni	$D_{Ni}^\delta = 2.4 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-242000}{RT}\right)$ (1073-1767 K)	$D_{Ni}^\gamma = 1.08 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-273000}{RT}\right)$ (1203-1629 K)

温度と拡散層厚さの関係を Fig.3.4.2 に示す。3.3.7 で述べたように、 δ/γ 界面の平均移動速度は、1 mm/s 以下の低速領域と 100 mm/s 以上の高速領域に分かれる傾向が存在するため、1 mm/s と 100 mm/s で δ 相中の拡散層厚さを計算した。

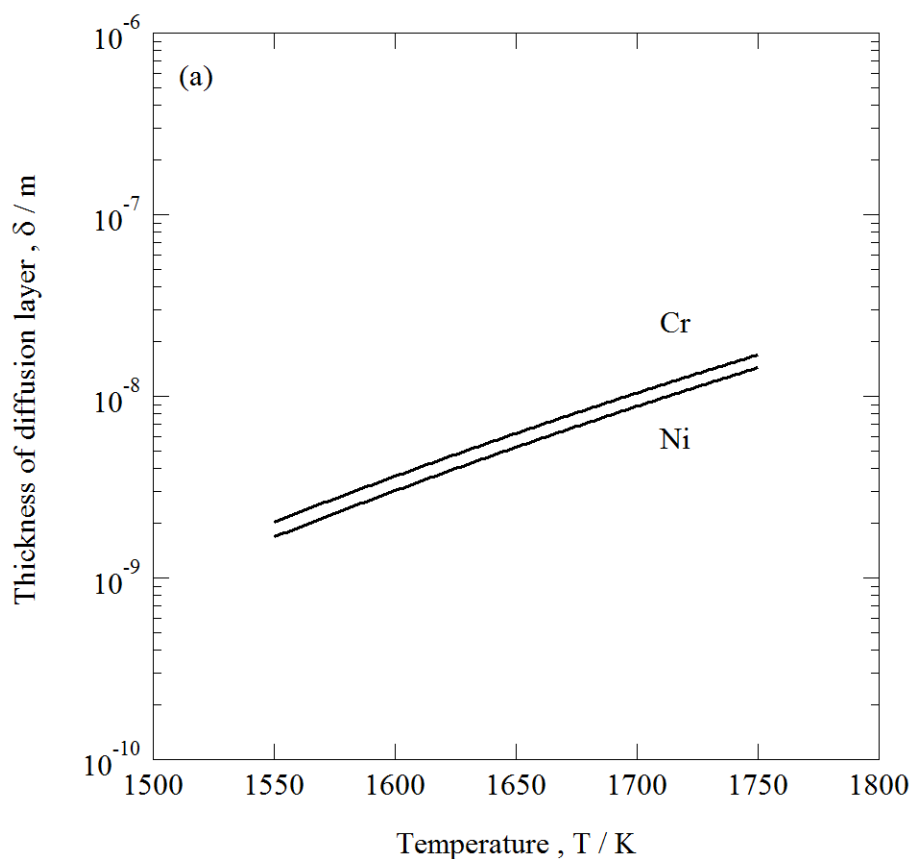


Fig.3.4.2 Estimated thickness of diffusion layer for chromium and nickel in δ phase as a function of temperature. (a) Velocity of δ/γ interface was 1 mm/s. Curves correspond to diffusion layers in chromium and nickel, respectively. (Continued)

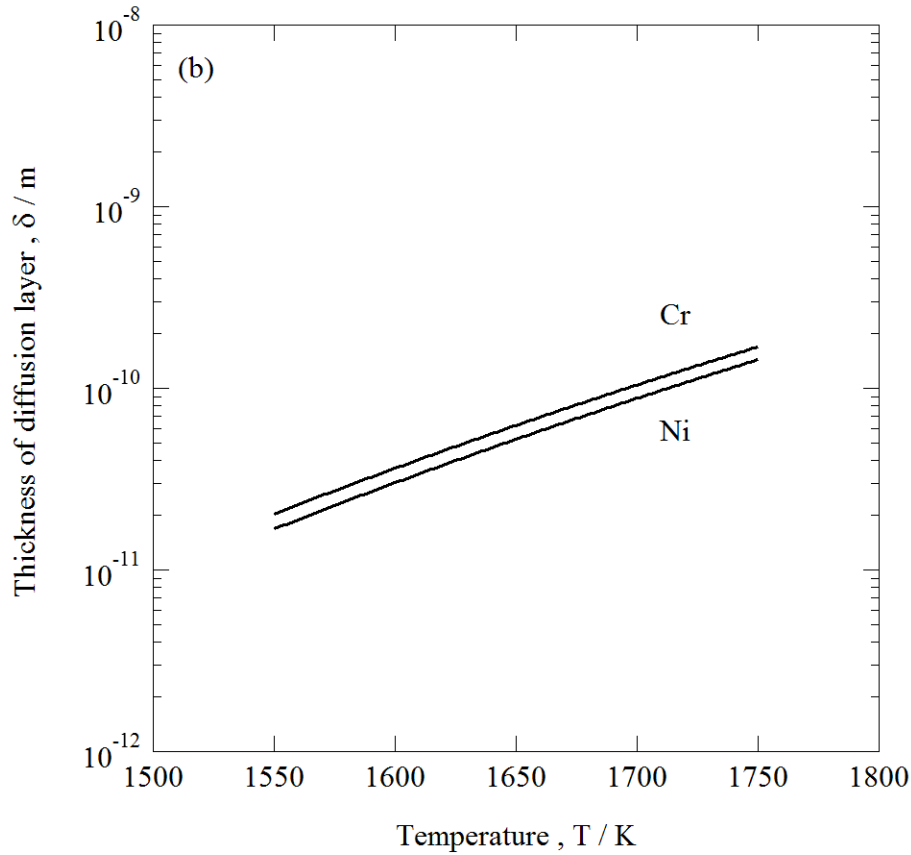


Fig.3.4.2 Estimated thickness of diffusion layer for chromium and nickel in δ phase as a function of temperature. (b) Velocity of δ/γ interface was 100 mm/s. Curves correspond to diffusion layers in chromium and nickel, respectively.

1 mm/s で計算した Fig.3.4.2(a)において、1650 K での δ 相中の拡散層厚さは、Cr、Ni とともに 10^{-9} m のオーダーであった。2.9.4 で述べたように、1650 K での δ 相の格子定数は 10^{-10} m のオーダーであり、Cr と Ni の拡散層厚さは Fe の格子定数の 10 倍程度である。そのため、 δ/γ 界面前方で拡散層を形成できる可能性がある。

一方、100 mm/s で計算した Fig.3.3.22(b)において、1650 K では Cr、Ni とともに 10^{-11} m のオーダーであり、拡散層厚さは Fe の格子定数よりも小さく、 δ/γ 界面前方で拡散層は形成できない。

Fe-Ni 系合金においては、 δ/γ 界面移動速度が 25 $\mu\text{m/s}$ 以上で溶質無分配のマッシブ変態が選択されると報告されている[11]。本研究で測定された δ/γ 界面の平均移動速度は、遅くても 1 mm/s 程度であり、25 $\mu\text{m/s}$ より十分に大きい。そのため、測定された δ/γ 界面移動速度では Cr と Ni は分配できない。 δ/γ 界面で置換型元素が分配できないことは、合金系に依らない。

3.4.4 δ/γ 界面移動速度に与える C の分配の影響

3.3.6 と 3.3.7 で述べたように、 δ/γ 界面の平均移動速度は過冷度で一意に決まらず、 δ/γ 界面の局所的移動速度は時間・空間で変動しており、Fe-C 系合金の特徴と共通であった。 δ/γ 界面における C の分配によるマッシブ的変態の駆動力の変化が、これらの特徴に支配的な影響を与えているとすると、Fe-Cr-Ni 系合金ではこの特徴は観察されないことになる。しかし、Fe-Cr-Ni 系合金においても、これらの特徴は観察された。

そのため、C の分配はマッシブ的変態の駆動力を変化させる可能性があるが、 δ/γ 界面の平均移動速度の過冷度依存性や、 δ/γ 界面の局所的移動速度の時間・空間での変動に対して、支配的な影響を与えない。

3.5 まとめ

本章では、時間分解 X 線イメージングにより、Fe-Cr-Ni 系合金におけるマッシブ的変態の特徴を調査し、以下の知見を得た。

Fe-Cr-Ni 系合金においても、マッシブ的変態が選択された。 γ 相の核生成がばらつく特徴、 δ/γ 界面の平均移動速度がばらついており、過冷度で一意に決まらない特徴、 δ/γ 界面が ms のオーダーで局所的に時間・空間で変動している特徴は、Fe-C 系合金での特徴と共通であった。

平衡状態で初晶が δ 相の組成だけでなく、初晶が γ 相の組成でもマッシブ的変態が選択された。 δ 相に比べて γ 相の核生成が困難であることに起因しており、BCC 構造と FCC 構造の安定性が拮抗する Fe 系合金では、マッシブ的変態が広く一般的な現象であることが示唆された。

参考文献

- [1] <http://www.thermocalc.com/>
- [2] B.Sundman, B.Jansson, J.O.Andersson, “The Thermo-calc Databank System, CALPHAD”, **9** (1985), 153.
- [3] N.Suutala, T.Takalo, T.Moisio, “Single-Phase Ferritic Solidification Mode in Austenitic-Ferritic Stainless Steel Welds”, *Metall. Trans.*, **10A** (1979), 1183.
- [4] N.Suutala, T.Takalo, T.Moisio, “The Relationship between Solidification and Microstructure in Austenitic and Austenitic-Ferritic Stainless Steel Welds”, *Metall. Trans.*, **10A** (1979), 512.
- [5] J.A.Brooks, A.W.Thompson, J.C.Williams, “A Fundamental-Study of the Beneficial-Effects of Delta Ferrite in Reducing Weld Cracking”, *Weld. J.*, **63** (1984), 71s.
- [6] H.Mizukami, T.Suzuki, T.Umeda, “Temperature Measurement during Rapid Solidification of 18Cr-8Ni Stainless Steel and Initial Solidification Structure”, *Tetsu-to-Hagane*, **77** (1991) 1672.
- [7] S.Fukumoto, W.Kurz, “Solidification Phase and Microstructure Selection Maps for Fe-Cr-Ni Alloys”, *ISIJ Int.*, **39** (1999), 1270.
- [8] H.Inoue, T.Koseki, “Proposal of Independent Two Phase Growth during Solidification in Austenitic Stainless Steels”, *Tetsu-to-Hagane*, **87** (2001), 692.
- [9] T.Volkman, W.Loser, D.M.Herlach, “Nucleation and Phase Selection in Undercooled Fe-Cr-Ni Melts: PartII. Containerless Solidification Experiments”, *Metall. Trans.*, **28A** (1997), 461.
- [10] 日本金属学会(編), “金属データブック 改訂 3 版”, 日本金属学会, (1995)
- [11] M.Vandyoussefi, H.W.Kerr, W.Kurz, “Directional Solidification and δ/γ Solid State Transformation in Fe-3%Ni Alloy”, *Acta Mater.*, **10** (1997), 4093.

第4章 総括

0.1mass%C 以上 0.5mass%C 以下の Fe-C 系合金(炭素鋼)では、凝固過程に包晶凝固($L+\delta\rightarrow\gamma$)が起これると考えられてきた。鑄造欠陥の一つである表面縦割れは、包晶凝固における体積収縮と関係していると考えられ、包晶凝固を前提として表面縦割れの機構、予測モデルなどが提案されてきた。しかし、高融点である鉄鋼材料の凝固過程を観察する手法が限られていたため、包晶凝固を実証的に研究した例はなく、 δ 相から γ 相への変態について不明な点も多くあった。

放射光を利用した時間分解 X 線イメージングが、金属材料の組織観察手法として確立しつつあり、時間分解・その場観察により Fe-C 系合金では、包晶凝固ではなく、 δ 相から γ 相へのマッシブ的変態が支配的であることが指摘された。鑄造欠陥の形成機構を書き換える可能性があるマッシブ的変態は、応用面でも興味を持たれる。本研究では、X 線イメージングによる時間分解・その場観察手法を発展させて、マッシブ的変態の特徴を明らかにすることを目的とした。また、マッシブ的変態の一般性を明らかにするため、Fe-C 系合金だけでなく Fe-Cr-Ni 系合金も対象に研究を行った。

第1章では、鑄造欠陥の形成と包晶凝固の関係および Fe-C 系合金で選択されるマッシブ的変態に関するこれまでの研究結果を述べ、本研究の目的および本論文の構成について説明した。

第2章では、Fe-C 系合金を対象として、マッシブ的変態の特徴を定量的に明らかにした。

(1) γ 相の核生成温度

厚さ 0.1 mm だけでなく、厚さ 1 mm の試料においても、 γ 相の核生成は困難であり、初晶 δ 相は熱力学的にマッシブ変態が許される温度まで過冷し、マッシブ的変態が選択されることを明らかにした。ただし、厚さ 1 mm の試料では γ 相の核生成過冷度が小さくなる傾向が観察され、Fe-0.18C-0.6Mn-0.3Si では液相と δ 相の共存状態で、マッシブ的変態が起こる場合もあった。また、 γ 相の核生成温度は同一試料でも 100 K 程度のばらつきがあり、冷却速度依存性は見られなかった。さらに、マッシブ的変態は置換型元素である Mn と Si にも影響を受けなかった。

バルク試料(厚さ 1 mm)におけるマッシブ的変態の選択は、実際の鑄造プロセスでもマッシブ的変態が選択されることを示している。したがって、マッシブ的変態を明らかにすることは、学術面だけでなく、応用面でも意義があると考えられる。

(2) δ/γ 界面移動速度、 δ/γ 界面形状

マッシブ的変態における δ/γ 界面移動速度を定量化するために、マクロスケールでの平均移動速度とミクロスケールの局所的移動速度を定義した。同一試料

でも平均移動速度の最大値は最小値の 10 倍以上であり、包晶温度や δ 相と γ 相の T_0 温度からの過冷度、C 濃度の依存性は見られなかった。局所的移動速度は ms のオーダーで時間・空間で変動しており、Mn や Si、試料サイズに依存しなかった。一方、過冷凝固でのデンドライトアームの溶断により、 δ 相の粒径が微細化すると、平均移動速度は低下した。

δ/γ 界面移動速度はばらつきが大きく、過冷度以外の支配因子を考える必要がある。また、 δ 粒の微細化による平均移動速度の低下は、マッシブ的変態時の体積収縮により、ひずみ速度を低下させる方法を見出す知見である。

δ/γ 界面は ms のオーダーで時間・空間で形状が変動していた。

(3) 定常凝固におけるマッシブ的変態

定常成長に近い凝固条件においても、試料の引下速度が 8 $\mu\text{m/s}$ 以上ではマッシブ的変態が選択された。さらに、マッシブ的変態により形成した微細な γ 粒は数 100 μm の背後で 1 mm スケールに粗大化しており、 γ 粒の粗大化とマッシブ的変態の関係を示している。この結果は、 γ 相粗大化の機構をマッシブ的変態と関係付けて理解する必要性を示している。

第 3 章では、Fe-Cr-Ni 系合金においてもマッシブ的変態が選択されることを示した。 γ 相の核生成温度は、Ni 濃度と冷却速度に依らず 50-100 K 程度ばらついた。 δ/γ 界面の平均移動速度もばらついており、過冷度で一意に決まらなかった。さらに、 δ/γ 界面は ms のオーダーで時間・空間で形状が変動していた。これらの特長は、Fe-C 系合金の特長と同じであり、マッシブ的変態の特長と言える。

マッシブ的変態が選択される合金系や組成範囲を考える上で、重要な知見が得られた。平衡状態では γ 相が初晶となる組成である Fe-18Cr-14Ni と Fe-18Cr-20Ni においても、液相から δ 相の核生成が優先的に起こり、マッシブ的変態により δ 相が γ 相に変態した。マッシブ的変態の選択は、 δ 相に比べて γ 相の核生成の困難であることに起因し、融点付近で BCC 構造と FCC 構造の安定性が拮抗する Fe 系合金では、マッシブ的変態が一般的に選択されることを示唆している。

第 4 章では、本研究を総括した。

対外発表一覧

本論文に関連する公開論文

T. Nishimura, K. Morishita, H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, A. Takeuchi and Y. Suzuki, “Interface morphology in the massive-like transformation following δ -phase solidification in Fe-C alloys”, The 9th Pacific Rim International Conference on Modeling of Casting and Solidification Processes (MCSP2014) Proceedings (2014), pp.238-241

K. Sugimura, **T. Nishimura**, K. Morishita, H. Yasuda, T. Nagira and M. Yoshiya, “Driving force at δ/γ interface in the massive-like transformation following the δ solidification in Fe-C alloys”, The 9th Pacific Rim International Conference on Modeling of Casting and Solidification Processes (MCSP2014) Proceedings (2014), pp.154-157

T. Nishimura, K. Morishita, T. Nagira, M. Yoshiya and H. Yasuda, “Kinetics of the δ/γ interface in the massive-like transformation in Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si alloys”, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 84 (2015) 012062 doi: 10.1088/1757-899X/84/1/012062

本論文に関連する学会発表

H. Yasuda, M. Kiire, **T. Nishimura**, T. Nagira, M. Yoshiya, A. Sugiyama and K. Kajiwara, “Crystallographic Orientation Relationship between δ and γ in the Massive-like Transformation of Fe-C Alloys”, 4th International Conference on Advances in Solidification Processes(ICASP-4), Old Winsor, UK, Jul. 7-11, 2014, Oral Invited talk

T. Nishimura, H. Yasuda, K. Morishita, T. Nagira and M. Yoshiya, “In-situ measurement of δ/γ interface motion in the massive-like transformation of Fe-C alloys”, Joint Symposium on Materials Science and Engineering for the Next Generation 2014-MSE2014, Miyagi, Japan, Jun. 23-26, 2014, Poster

T. Nishimura, K. Morishita, H. Yasuda, T. Nagira, M. Yoshiya, A. Takeuchi and Y. Suzuki, “Interface morphology in the massive-like transformation following δ -phase solidification in Fe-C alloys”, 9th Pacific Rim International Conference on Modeling of Casting and Solidification Process(MCSP2014), Osaka, Japan, Nov. 24-26, 2014, Oral

K. Sugimura, **T. Nishimura**, K. Morishita, H. Yasuda, T. Nagira and M. Yoshiya, “Driving force at δ/γ interface in the massive-like transformation following the δ

solidification in Fe-C alloys”, 9th Pacific Rim International Conference on Modeling of Casting and Solidification Process(MCSP2014), Osaka, Japan, Nov. 24-26, 2014, Oral

T. Nishimura, K. Morishita, T. Nagira, M. Yoshiya and H. Yasuda, “Kinetics of the δ/γ interface in the massive-like transformation in Fe-0.3C-0.6Mn-0.3Si alloys”, The 14th International Conference on Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes(MCWASP XIV 2015), Hyogo, Japan, Jun. 21-26, 2015, Poster

K. Sugimura, **T. Nishimura**, K. Morishita, T. Nagira, M. Yoshiya and H. Yasuda, “Driving force of the far-equilibrium massive-like transformation following the solidification in Fe-C systems”, The 14th International Conference on Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes(MCWASP XIV 2015), Hyogo, Japan, Jun. 21-26, 2015, Poster

H. Yasuda, **T. Nishimura**, T. Nagira, K. Morishita and M. Yoshiya, “Massive-like Transformation during and after Solidification in Fe-based Alloys”, TMS2016 145th Annual Meeting, Nashville, USA, Feb. 14-18, 2016, Oral Invited talk

T. Nishimura, K. Yoshida, K. Sugimura, K. Morishita, T. Nagira, M. Yoshiya and H. Yasuda, “Massive-like Transformation following δ solidification in Fe-18Cr-Ni alloys”, The 4th International Symposium on Cutting Edge of Computer Simulation of Solidification, Casting and Refining (CSSCR2016), Xi'an, China, May 11-15, 2016, Oral

T. Nishimura, K. Morishita, T. Nagira, M. Yoshiya and H. Yasuda, “Morphology of δ/γ interface in the massive-like transformation following solidification in Fe-C alloys”, 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), Kyoto, Japan, Aug. 1-5, 2016, Oral

T. Nishimura, K. Sugimura, K. Yoshida, K. Morishita, T. Nagira, M. Yoshiya and H. Yasuda, “Massive-like transformation from δ phase to γ phase after / during δ solidification in Fe-Cr-Ni alloys”, 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), Kyoto, Japan, Aug. 1-5, 2016, Oral

H. Yasuda, K. Sugimura, **T. Nishimura**, K. Morishita, M. Yoshiya and T. Nagira, “Kinetics of the massive-like δ/γ transformation following δ solidification in carbon

steels”, 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), Kyoto, Japan, Aug. 1-5, 2016, Oral

西村友宏、喜入真子、安田秀幸、柳楽知也、吉矢真人、杉山明、上杉健太郎、”25ppmC 鋼における δ/γ 界面移動のその場観察”、日本鉄鋼協会第 165 回春季講演大会、東京電機大学、2013 年 3 月 27 日-29 日 口頭発表

西村友宏、安田秀幸、柳楽知也、吉矢真人、杉山明、上杉健太郎、”0.3C 鋼におけるマッシブ的変態時の δ/γ 界面形状”、日本鉄鋼協会第 166 回秋季講演大会、金沢大学、2013 年 9 月 17 日-19 日 口頭発表

西村友宏、杉村幸暉、安田秀幸、森下浩平、柳楽知也、吉矢真人、”マッシブ的変態での δ/γ 界面移動速度に与える Mn と Si の影響”、日本鉄鋼協会第 168 回秋季講演大会、名古屋大学、2014 年 9 月 24 日-26 日 口頭発表

西村友宏、杉村幸暉、安田秀幸、森下浩平、柳楽知也、吉矢真人、” δ/γ 界面でのマッシブ的変態の駆動力の評価”、日本鉄鋼協会第 168 回秋季講演大会、名古屋大学、2014 年 9 月 24 日-26 日 口頭発表

西村友宏、杉村幸暉、安田秀幸、森下浩平、柳楽知也、吉矢真人、”マッシブ的変態における δ/γ 界面移動速度の炭素濃度依存性”、日本鉄鋼協会第 169 回春季講演大会、東京大学、2015 年 3 月 18 日-20 日 口頭発表

西村友宏、杉村幸暉、森下浩平、安田秀幸、柳楽知也、吉矢真人、”Fe-Cr-Ni 合金の凝固その場観察”、日本鉄鋼協会第 170 回秋季講演大会、九州大学、2015 年 9 月 16 日-18 日 口頭発表

杉村幸暉、西村友宏、安田秀幸、柳楽知也、吉矢真人、森下浩平、”Fe-C 系の δ/γ マッシブ的変態における界面移動の駆動力の評価”、日本鉄鋼協会第 170 回秋季講演大会、九州大学、2015 年 9 月 16 日-18 日 口頭発表

西村友宏、杉村幸暉、森下浩平、安田秀幸、柳楽知也、吉矢真人、”Fe-0.3C 鋼の定常凝固における δ/γ 変態”、日本鉄鋼協会第 171 回春季講演大会、東京理科大学、2016 年 3 月 23 日-25 日 口頭発表

西村友宏、森下浩平、安田秀幸、柳楽知也、吉矢真人、”Fe-0.18C 鋼のマッシブ

的変態に与える試料サイズの影響”、日本鉄鋼協会第 172 回秋季講演大会、大阪大学、2016 年 9 月 21 日-23 日 口頭発表

西村友宏、森下浩平、安田秀幸、柳楽知也、吉矢真人、”Fe-18Cr-11Ni 鋼のマッ
シブ的変態における δ/γ 界面移動速度”、日本鉄鋼協会第 172 回秋季講演大会、
大阪大学、2016 年 9 月 21 日-23 日 口頭発表

謝辞

修士課程から博士課程の 5 年間に掛けて、始終懇切な御指導、御鞭撻だけでなく日常生活においても格別の御配慮を賜った京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 安田秀幸教授に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行だけでなく常日頃から些細なことにも丁寧に対応し、様々な御助言を賜った京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 森下浩平助教に心より感謝申し上げます。

本研究に対し有益な御指導、御助言を賜った大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻 吉矢真人准教授、柳樂知也助教に深く感謝するとともに御礼申し上げます。

SPring-8 での実験に際し幾度となく助けて頂き、支えて下さいました大阪産業大学工学部交通機械工学科 杉山明教授に心より御礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり貴重な助言を賜った京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 辻伸泰教授、宇田哲也教授に御礼申し上げます。

研究室生活において度重なる御迷惑にも関わらず多大なる支援を賜った野村由貴子さまに心より感謝申し上げます。

SPring-8 での実験方法を教えて頂いただけでなく、本研究に多くの御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻 中塚憲章氏に感謝申し上げます。

本研究の結果には大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻 喜入真子氏、京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 杉村幸暉氏、吉田昂平氏、京都大学工学部物理工学科材料科学コース 市川龍氏、松林領汰氏の努力の結晶が多く含まれておりますので、この場を借りて感謝申し上げます。本研究の遂行ならびに研究室生活は京都大学大学院工学研究科材料工学専攻先端材料機能学分野、大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻材料プロセス・デバイス創成研究室、計算材料設計・創成研究室の学生の皆様の御協力によるものです。感謝申し上げます。

最後に、長い学生生活を支えてくれた父 修一、母 仁恵、弟 文孝、仁志、祖父母に感謝申し上げます。

西村 友宏

2017 年 2 月

