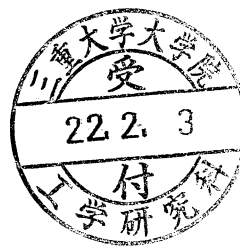


平成 21 年度 修士論文

軟鋼垢垢に対するニッケル合金融液の 侵蝕作用と凝固現象



三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 機械工学専攻
上瀬 哲也

目次

第1章 緒言	1
--------	---

第2章 実験方法および実験方法

2-1 実験試料および溶融方法	2
2-2 試料観察方法	4
2-2-1 坩堝侵蝕状態の観察	4
2-2-2 元素分布の観察	6

第3章 実験結果および考察

3-1 温度履歴の検討	7
3-2 実験前後の切断面における形状の比較	7
3-3 溶融金属体積に関する検討	9
3-4 光学顕微鏡写真と SEM 画像の比較	10
3-5 溶融金属層における EPMA 分析による検討	11
3-6 固液界面における EPMA 分析による検討	13

第4章 軟鋼坩堝の侵蝕過程の推定

4-1 液体金属による固体金属の侵蝕	15
4-2 原子拡散律速の固体溶融現象	16
4-3 領域Ⅱの凝固過程の推定	22
4-4 領域Ⅰの凝固過程の推定	23

第5章 結言	24
--------	----

参考文献

謝辞

第 1 章 緒言

金属材料を付ける方法として、リベットなどの機械的な方法と溶接がある。ろう接（ろう付け）は溶接・接合に分類される方法で特徴として、溶接棒等が近づきにくい部分や複雑な形状のものに比較的簡単にろう接合ができるなどのメリットがある。ろう接は「母材の融点より低い温度で溶ける溶加材を接合部に溶融添加して母材をぬれさせ、接合する方法」と定義されている。つまり、ろう接やはんだ付けでは、固体である母材と液体となったろう材との間に固液の界面が生じる。このような異種金属の固液界面は液相を利用した拡散接合や異種金属の重ね溶接などにおいても同様な状況が生じる。このときに異種金属の固液界面における原子拡散現象が接合部の性質に影響することがある。異種金属の固液界面近傍では急激な濃度変化が存在することになり、まず拡散の問題が関与すると考えられる。拡散層は元々の金属とは性質の異なる合金層を形成し、金属の組合せによっては拡散層が溶融する場合もある。現在最も一般的なろう接であるはんだ付けにおいて、はんだ中に母材である銀や銅が溶ける現象がある。その銅がはんだに溶けるメカニズムを Sn-Cu の 2 元状態図¹⁾ (Fig.1-1) で考える。250℃の溶融 Sn に固体 Cu が接していると、溶融 Sn 中の Cu が点 A で示す値になるまで Cu は溶解し続ける。この濃度に達すると、マクロ的には Cu の溶解は停止する。Sn 温度が高いと Cu の溶解量が増えることは本図から簡単に理解できる。はんだ中への固体金属の溶解反応は界面での反応相形成、反応相中の元素の拡散に大きく支配される。

このような溶解の有効な防止策は低温短時間作業である。しかし、はんだ付温度は溶融はんだが固体母材とぬれるためにはんだの融点以上に過熱される。そのため温度が大きくなるほど、はんだ／母材間の反応が大きくなり、過剰溶解、過剰反応相形成などの問題を生じる。ろう接や肉盛り溶接などでも同様に

融点以上に加熱されるため困難である。

ニッケル基自溶性合金は、Ni, Cr, B を基本成分とする合金である。B は Cr 化合物を析出して合金の硬さを高める効果があり、また B は合金の融点を低下させ、フュージング処理を容易にする効果がある。今回使用するコルモノイは、Ni 基に C, Si, Cr, B などを添加した合金で、自溶性合金とも呼ばれる。コルモノイは、Ni 共晶マトリックス中に Cr 炭化物と Cr 硼化物とが混合析出した組織を示し、処理温度は 1373K 程度であり、一般の合金に比べると融点が低い特徴を持つ²⁾。そのため、コルモノイは耐摩擦、表面硬化を目的とした溶射、ガスまたはティグ溶接棒に使用される。

固液界面の拡散と溶融の現象に関する基礎的な知見を得ることを目的として、本研究では軟鋼（SS400）で製作した坩堝を用い、軟鋼の固相線以下の温度で自溶性ニッケル合金を溶解し、固体軟鋼坩堝と液体ニッケル合金との固液界面における原子拡散現象およびそれに伴う固体の侵蝕現象を観察した。

第2章 実験装置および実験方法

2-1 実験試料および溶融方法

粉末ニッケル合金を溶融するために、Fig.2-1 に示す形状の軟鋼坩堝（JIS SS400 製）を用いた。坩堝内で溶融した溶融ニッケル合金と軟鋼坩堝との接触部が固体／液体界面を形成する。本研究ではこの固液界面の挙動を分析することによって、液体金属と固体金属との反応を検討した。坩堝内径は 10mm とし、坩堝底を平坦に仕上げるために、径 9.8mm のドリルで空けた下穴を径 10mm のエンドミルで仕上げる方法を採用した。坩堝底の平坦度については 2-2-1 で述べる。

実験で用いたニッケル合金は、通称コルモノイと呼ばれる Ni-Cr-B 合金である。コルモノイは合金組成によって数種類の合金が市販されているが、本実験ではコルモノイ No.6 を用いた。その化学組成の規格値を Table.2-1 に示す。コルモノイは Ni 基に Cr と B が合金されている。Ni/Cr/B における 2 元系状態図¹⁾を Fig.2-2 から Fig.2-4 に示すように、これらの元素の 2 元系合金はいずれも共晶型である。従って、コルモノイは 3 元共晶と考えられ、同合金の液相線温度は 1323～1373K である。

試料作製の加熱・溶融時における大気によるコルモノイ粉末の酸化を防止するために、フッ化カルシウム（ CaF_2 ）および四硼酸ナトリウム十水和物（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）を同質量混合してフラックスとした。すべての試料の作製においてコルモノイ粉末の質量は 3.5g 一定とし、フラックスの質量比を 0（フラックス使用せず）、0.25（0.875g）、0.5（1.75g）とした 3 条件について実施した。

試料の加熱・溶融には 70kHz の高周波誘導加熱装置を用いた。加熱コイル中

心に坩堝を保持するために、Fig.2-5 に示すように、鉛直に固定した先端部をネジ加工した棒に管状支持台を乗せ、支持台の上に坩堝を乗せる。鉛直支持先端のネジ部のナットを使って、坩堝全体が加熱コイルの均熱帯に位置するように調節した。管状支持台の高さ 20mm の切れ込みは、坩堝底部に溶接した熱電対の取り出し口である。

本研究では、坩堝底部中心でデータロガー（グラフテック製 GL800）で測定した温度を試験片温度とした。坩堝全体が均一加熱帯の中に入っているが、加熱速度が大きいために坩堝には温度分布が生じていると考えられ、温度調節器を動作させる熱電対の取り付け位置の影響を強く受ける。制御用熱電対の取り付け位置を坩堝底部側面にした場合と坩堝底部中心にした場合のそれぞれにおける坩堝底部中心の温度を Fig.2-6 に示す。制御用熱電対の位置が側面に取り付ける方が加熱や温度保持が安定する。試料の側面から加熱されその熱伝導により中心が加熱されるため、中心で制御すると熱伝導の時間差によって加熱が安定しないと考えられるので、側面で制御する方法を採用する。試料の加熱速度は 10K/s 一定とし、最高到達温度を 1473K (1200℃), 1523K (1250℃), 1573K (1300℃), 1623K (1350℃) として加熱温度の影響を検討した。設定した加熱温度に到達した後、温度保持は行わずに加熱コイルの出力を落として空冷した。試料温度が 1273K 以下に低下した時点で水噴射によって試料を冷却して、試料の酸化を抑制した。

2-2 試料観察方法

2-2-1 坩堝壁侵蝕状態の観察

製作した試料を坩堝中心軸を含む切断面をエメリー研磨紙(# 80～# 2000)で

研磨し、その後バフ研磨し鏡面仕上げを行った。その後、ナイトルで腐食し、未溶融軟鋼坩堝と溶融・凝固したコルモノイ面との境界線を現出させた。マイクロメータ付きの xy-ステージと光学顕微鏡を組み合わせで試作した 2 次元読み取り顕微鏡を用いて境界線の輪郭を測定した。描画に際して、坩堝の外形、内径および坩堝底の輪郭も測定し、左右の外形輪郭の平均値を x 座標の原点となるように移動させ、坩堝底の輪郭線を y 座標の原点に合わせた。なお、左右の坩堝内径の輪郭線はコルモノイ溶融時の侵蝕が生じる前の坩堝側面の位置として測定した。

製作した軟鋼坩堝の形状を確認するために、機械加工後の坩堝中心断面を観察測定した結果を Fig.2-7 に示す。なお、試料の埋め込み装置の都合で、坩堝上部を切断してあるため、同図上図の写真と Fig.2-1 に示した坩堝形状とは一致しない。茶色の部分は EPMA 分析用の通電性のある銅粉入りベークライト樹脂である。坩堝外形 (ϕd) は $18 \pm 0.1 \text{ mm}$ 、坩堝内径 (ϕD) は $10.4 \pm 0.1 \text{ mm}$ である。坩堝底の外面はほぼ平面となっているが、内面はエンドミル加工のために、底の形状は円錐状になり、坩堝中心軸付近で肉厚が最大になる。試料製作前に坩堝底の中心の厚さ (図中 h) をマイクロメータで測定し、この h の値と製作した試料の軟鋼坩堝の輪郭から測定する坩堝底の厚さとを比較することで坩堝底中心における侵蝕を評価した。

断面形状図の溶融金属部分の輪郭を回転体として溶融金属体積を求めた。また、実験前の坩堝の形状と比較し、坩堝の侵蝕された領域の回転体を坩堝侵蝕体積、溶融金属体積から坩堝侵蝕体積をひいた体積を溶融コルモノイ体積と呼ぶこととする。また、坩堝全体の侵蝕体積を考える場合、元の形状を考慮する必要がある。図中の高さ Δh の円錐状の形状は使用した坩堝すべての場合において同一であると仮定した。この円錐状の体積を、坩堝中心断面の輪郭の回転体であると仮定して計算を行った。

2-2-2 元素分布の観察

原子拡散層および凝固組織の同定には光学顕微鏡および EPMA (Electron Probe Microanalysis, JEOL 製 JXA-8900R) を用いた。検査面は光学顕微鏡の観察面と同一である。EPMA が設備されている走査型電子顕微鏡および光学顕微鏡の両方で観察可能なビッカース微小硬度計の圧痕を利用して、両者の観測位置をマッチングさせ比較した。EPMA には面分析法、線分析法および点分析法があるが、それぞれの長所と短所をもつため、それらを組み合わせて利用し、総合的に元素の分布状態を評価した。すなわち特定元素の分布状態については面分析法を用い、より定量的な分布を知るために線分析法を用いた。溶融部全体の線分析では、プローブ径 $50\ \mu\text{m}$ 、測定間隔 $50\ \mu\text{m}$ とし、その線分析上で軟鋼部分 (Pos.1)、固液界面から約 $500\ \mu\text{m}$ の付近 (Pos.2)、溶融金属層の上部 (Pos.3) 3箇所 の点分析を行った。また、固液界面近傍の詳細な線分析では、最小のプローブ径 $0\ \mu\text{m}$ 、測定間隔 $1\ \mu\text{m}$ の条件を採用し、同様に線分析上の組織の数カ所の点分析を行った。プローブ径 $0\ \mu\text{m}$ は EPMA 装置の設定値であり、本研究では電子銃の加速電圧を 15kV で Ni 基あるいは Fe 基の合金に適用しているために、電子線の広がりがあるため測定できる。面分析法および線分析法では、特定元素の特性 X 線強度の分布が得られるが X 線強度は濃度に比例していない。そのため、線分析を実施した観測線上の位置を特定した点の点分析を行った。点分析法の場合には、ZAF 法による定量化プログラムが利用できるために、測定点の各元素の濃度値が得られる。考察時には、点分析法で得られた濃度値と線分析法で得られた X 線強度値との関係から、濃度分布を推定した。

第 3 章 実験結果

3-1 温度履歴の検討

試料作製時の坩堝底中心位置における温度履歴を Fig.3-1 に示す。同図はフラックスの量を変化させた場合についてそれぞれ示した。前章で述べたように、実験条件として設定した加熱速度 10K/s は温度履歴全体としては実現されているが、1273K 付近の温度で加熱速度が小さくなる場合がある。この加熱速度減少の原因は、軟鋼坩堝の α/γ 変態が急速加熱によって平衡状態より高温で生じ、吸熱反応によって一定の加熱速度を得るための入熱が不足したためであると考えられる。また、試料の最高加熱温度は 1473K から 1623K まで 50K 間隔で設定したが、坩堝底中心の温度は設定値より低い。最高到達温度の設定値と坩堝底中心の最高温度との関係を Fig.3-2 に示す。測定結果は設定値より 20～30K 低い値となった。これは、加熱の制御を側面で行うため、さらに高周波誘導加熱の特性上、試料の外周部に近いほど交差磁束が多く、そのため誘導電流も高い。つまり、側面が加熱され中心部は熱伝導によって加熱されるため温度の差が生じたと考えられる。

3-2 実験前後の切断面における形状の比較

加熱実験後の試料を中心軸を通る面で切断し、コルモノイ粉末の溶融・凝固状態および軟鋼製坩堝の侵蝕状態を観察した結果をフラックスの質量比に応じて、Fig.3-3（フラックスの質量比 0）、Fig.3-4（質量比 0.25）、Fig.3-5（質量比 0.5）に最高到達温度の順にそれぞれ示す。以下の形状に関する計測は各試料の右に示した輪郭の測定値を使って実施した。試料の写真から、ほとんどの試料

の溶融・凝固した層の上部にブローホールが観察された。質量比 0.5 の設定温度の低い 2 つは Fig.3-5 の断面写真から溶融したコルモノイがフラックスに包まれたまま凝固したものが観察された。おそらく、粉末の混合が不十分であったためか、フラックスの量が多すぎたため、冷却中にフラックスと溶融金属が完全に分離するよりも早く凝固したものとする。

断面の輪郭の図から溶融金属層と軟鋼坩堝の境界は、最高到達温度の上昇に伴って軟鋼坩堝側へ移動した。つまり軟鋼坩堝が温度の上昇に伴って侵蝕量が増加したという結果が得られた。境界の移動距離を侵蝕深さと呼ぶこととする。坩堝側壁と溶融金属が接する範囲で上部と下部の 2 箇所での侵蝕深さのピークが表れた。Fig.2-6 に示す側面上部の侵蝕深さを L_u 、側面下部の侵蝕深さを L_d 、坩堝の底中心での侵蝕深さを L_b とする。 L_u 、 L_d についてその大きさおよび位置を Fig.3-7 に示す。侵蝕のピークの位置は坩堝底からの高さをしめしたものである。 L_u 、 L_d はともに最高到達温度の上昇に伴って増加していき、 L_u の方が大きい値であった。また、 L_d のピークの位置は 2~3mm で表れるが、 L_u では 6~9mm の広い範囲で表れる。侵蝕深さが側面で一定とならない原因は、侵蝕が加熱装置として高周波加熱装置を使用するために融解したコルモノイの電磁攪拌が考えられる。攪拌の原理を説明する。コイルに高周波電流が流れ、これにより磁場が発生し、その磁場により金属には渦電流が円周方向に流れる。磁場がかっているためフレミング左手の法則により、力が中心に向かって生じる。この力により溶けた金属に流れが引き起こされ、金属が攪拌される。そして、高温度の設定ほどその温度に到達するまでの時間が長いため、攪拌される時間が長くなり侵蝕された量が大きくなると考えられる。また側面における侵蝕深さの平均値を Fig.3-8 に示す。等間隔に測定した値から侵蝕深さを計算しその平均を示したものである。侵蝕深さの平均値も最高到達温度の上昇に伴って増加していき、もっとも高い温度で平均値に大きな差が表れ、フラックス質量比

0.25 が最大となった。

次に，軟鋼坩堝の底中心での浸食深さ L_b を Fig.3-9 に示す。試料の底に取り付けたデータロガーで測定した温度を横軸にしたものである。浸食深さは最高到達温度の上昇に伴って急速に増加する。質量比 0.25 の設定温度 1623K が 1.26mm と最大であった。このグラフから質量比 0.25 がすべての温度で最も侵蝕量が多い結果が得られた。逆に，質量比 0 が最も低い結果が得られた。

3-3 熔融金属体積に関する検討

熔融金属体積，坩堝侵蝕体積，熔融コルモノイ体積をフラックスの質量比別にまとめたものを Fig.3-10 に示す。熔融金属体積はどの条件においても設定温度の上昇にともない上昇した。質量比 0 の 1473K が最小の 230mm^3 ，質量比 0.25 の 1623K が最大 900mm^3 熔融した。この体積の増加は，坩堝侵蝕体積が設定温度の上昇にともない上昇したからである。低温度では最低 30mm^3 しか侵蝕されないが，高温では最大 470mm^3 も侵蝕され約 15 倍も変化する。すべての設定温度で質量比 0.25 が最大の体積を得た。質量比 0.5 の設定温度の高い 2 つはほぼ質量比 0.25 ものと同じ値が得られた。しかし質量比 0.5 の設定温度の低い 2 つは，Fig.3-5 の断面写真から熔融したコルモノイがフラックスに包まれたまま凝固してしまっている部分の体積を含ませなかったため差ができたと考える。

また，コルモノイを 3.5 g 熔融した場合，コルモノイの密度を Ni の密度で考えると体積は約 390mm^3 となる。このことを考えると，質量比 0.25 においてすべての設定温度で熔融コルモノイ体積が約 400mm^3 となりコルモノイすべてが熔融したと言える。しかし，フラックスを入れていない質量比 0 において，すべて 390mm^3 を下回り，1623K を除けば 200mm^3 付近ということからコルモノイの半分近くは熔融されていないことが分かる。事実，実験後のこれらの試料

から未溶融コルモノイ粉末が確認された。つまり質量比 0 はコルモノイ 3.5g すべてが完全に溶融されていないことが言える。質量比 0.5 の設定温度の低い 2 つも 390mm^3 を下回っているが Fig.3-5 の断面写真から溶融したコルモノイがフラックスに包まれたまま凝固したものであるため、体積の計算にはこの部分は含んでいない為である。以上のことから、フラックスがコルモノイの溶融を促進させることが分かった。さらに軟鋼坩堝の侵蝕も促進させることが分かった。

3-4 光学顕微鏡写真と SEM 画像との比較

試料の同一箇所を光学顕微鏡および SEM で観察された結果の一例を Fig.3-11 示す。光学顕微鏡観察の場合には、試料をナイトルにより腐食した。溶融凝固した金属部分はナイトルでは腐食されず組織が観察できない。溶融金属の主体は粉末コルモノイであり、これに侵蝕された坩堝の鉄が混入したと考えられる。コルモノイの化学組成から判断すれば、溶融凝固金属はオーステナイトステンレス鋼の化学組成に近いと考えられる。ナイトル腐食により坩堝材料の SS400 の組織だけが観察される。

一方、同一な位置の SEM 二次電子像では、ナイトルでは均一に観察されていた領域に明るい相と暗い相が観察される。以下、明るい相を相 A、暗い相を相 B と呼ぶこととする。相 A はデンドライト晶の特徴を顕している。相 A と相 B が混在する溶融金属の領域を領域 I、坩堝の SS400 の領域を領域 III と呼ぶことにする。

侵蝕されていない軟鋼坩堝（領域 III）は光学顕微鏡で識別され、一方では溶融・凝固した金属（領域 I）は SEM2 次電子像で確認できる。両者の観察結果を比較すると領域 I と領域 III との間に明らか前 2 者とは異なる別の領域が認められる。すなわちナイトルでは腐食されないが、明瞭なデンドライト晶の特徴

を示さない厚さ $15\mu\text{m}$ 程度の領域である。この領域はすべての試料において観察され、領域Ⅱと呼ぶこととし、この領域Ⅱの厚さを Fig.3-12 に示す。領域Ⅱの厚さはフラックスの量にかかわらず各設定温度でほぼ一定の値となり、 $10\sim 18\mu\text{m}$ の厚さが存在する。

3-5 熔融金属層における EPMA 分析による検討

熔融金属層の SEM 画像と EPMA 分析地点、点分析結果の一例を Fig.3-13 に示す。さらに右側の SEM 画像はその線分析上を定性分析した場所の拡大図であり、円で囲った部分は、ビーム（径 $50\mu\text{m}$ ）が照射された領域を示したものである。B についても分析を行ったが、定性分析で判定されなかったので Fe, Cr, Ni について結果を表にまとめた。また各試料の点分析結果を Fig.3-14 に示す。各設定温度で、左から○は質量比 0 を、●は質量比 0.25 を、◎は質量比 0.5 を表し、Fe, Cr, Ni の組成を表している。Pos.1 は軟鋼坩堝のため、ほぼ Fe しか測定されない。また、Pos.2, Pos.3 では各元素の濃度はほぼ同等であった。このことから熔融金属は攪拌され濃度はほぼ均一になるとわかった。

次に、定性分析を行ったすべての地点における線分析のカウント数を読み取り、そのカウント数と定性分析から得られた原子濃度との関係を Fig.3-15 に示す。Fe, Cr, Ni すべて原子濃度の増加に伴ってカウント数が増加し、どの設定温度においても比例関係のような増加を示した。カウント数と原子濃度とはほぼ比例関係がある。

線分析の結果をフラックスの質量比に応じて Fig.3-16（質量比 0）、Fig.3-17（質量比 0.25）、Fig.3-18（質量比 0.5）に示す。これらの図ではカウント数と原子濃度との関係から換算した原子濃度を右軸に示した。また、点分析を行った位置に分析結果を○印で示した。フラックスの質量比によらず、加熱温度の

上昇に伴って Fe 濃度は増加した。逆に, Cr, Ni 濃度は減少した。これは, 温度の上昇に伴い軟鋼坩堝の侵蝕が増加したため Fe の濃度が上昇し, 相対的に Cr, Ni の濃度が減少したためである。また熔融金属領域で, どの元素も濃度はほぼ一定な値となった。これは高周波誘導加熱装置によって熔融金属が攪拌されたことにより熔融金属の濃度が均一になったものと考えられる。しかし, 質量比 0.25 と質量比 0.5 の場合には熔融金属の上部において大きなばらつきが観察される。このばらつきは, 線分析のビームがブローホール上を通過した地点と一致する。つまり, ブローホール上の分析を行ったため, ノイズが検出されたのではないかと考える。

次に, 線分析を設定温度別にまとめたものを各元素に応じて Fig.3-19 (Fe) ,Fig.3-20 (Cr) ,Fig.3-21 (Ni) に示す。Fe の分析を見ると質量比 0.25 において, どの設定温度においても高い濃度になった。質量比 0.5 においても質量比 0.25 より多少低い濃度だが近い値になった。しかし, 質量比 0 は明らかに低い濃度になっている。Cr でははっきりとした差が出なかったが, Ni に関しては同じように, 質量比 0.25 と質量比 0.5 は同程度の低い濃度を示し, 質量比 0 は高い濃度となり, 差がはっきりとでた。このことからフラックスを用いることで, 軟鋼坩堝の侵蝕の増加を促していることがわかる。しかし, フラックスの量については, 大きな変化が見られなかった。

熔融金属層の平均濃度を Fig.3-22 に示す。熔融金属層 Cr, Fe, Ni から構成されているのでそれらの組成を3角形の中に示した。Fe濃度は質量比 0 の 1273K が最小 16%, 質量比 0.25 の 1623K が最大 55% となった。到達温度が高くなるほど Fe の濃度が増大するのが分かる。さらに, 実験条件に伴って Fe の濃度は変化するが Cr-Ni 比はほぼ一定となった。Cr-Ni 比は 1:4 となりコルモノイの元の Cr-Ni 比は 1:4.6 とほぼ近い値になった。

次に, 体積から計算した Fe 濃度と EPMA で分析した熔融金属層の Fe 濃度の

比較を Fig.3-23 に示す。計算値と分析値には比例関係のような増加を示した。このグラフの近似線を考えると傾きは 0.93 となる。つまり計算値と分析値は 93% 一致することから、Fe 濃度の増加は坩堝侵蝕体積の増加とほぼ等しいことがいえる

3-6 固液界面における EPMA 分析による検討

固液界面の SEM 画像と EPMA 分析地点、点分析結果の表、線分析結果の一例を Fig.3-24, Fig.3-25 に示す。線分析結果は領域Ⅲと領域Ⅱの境界を横軸の原点とした。線分析の結果から相 A から相 B へ通過する際、Ni の濃度が急激に減少し、逆に、Cr の濃度が上昇する結果が得られた。また、B の濃度も上昇する結果が得られた。しかし、Fe の濃度は相 A から相 B へ通過する場合でも大きな変化は見られなかった。これらの結果から Fe の濃度は一定であるが、相 A は Ni 濃度が高く、逆に相 B は Cr, B 濃度が高い組織であることが分かる。Cr において相 B は相 A のときより 5 倍以上多く含む。線分析から相 B において B の急激な増加は確認することができるが定性分析において B は確認することができなかった。

Fe, Cr, Ni は領域Ⅲと領域Ⅱの境界で急激に変化することが分かる。この急激な濃度変化は $2\sim 3\ \mu\text{m}$ の範囲で起こり、軟鋼の組成から相 A の組成に近づき、そこから約 $10\ \mu\text{m}$ 程でほぼ完全に相 A の組成へと変化する。しかし、B は領域Ⅲから領域Ⅱ、領域Ⅰへと移動しても濃度変化は起こらなかった。

線分析の結果をフラックスの質量比に応じて Fig.3-26 (質量比 0), Fig.3-27 (質量比 0.25), Fig.3-28 (質量比 0.5) に示す。3-4 で述べたように、カウント数と原子濃度の関係から換算した原子濃度を右軸に示した。この線分析結果も熔融金属層の結果と同様に、設定温度の上昇に伴って Fe 濃度は増加した。質量

比 0 の 1473K のように領域Ⅱでは高い濃度であっても、領域Ⅰでは最小になる。逆に、Cr, Ni 濃度は設定温度の上昇に伴って減少した。

次に、線分析を設定温度別にまとめたものを各元素に応じて Fig.3-29 (Fe) ,Fig.3-30 (Cr) ,Fig.3-31 (Ni) に示す。1473K はどの質量比でも領域ⅢとⅡの境界から 10 μ m 程緩やかな濃度変化が起こり、その後急激に増加するという結果が出た。また、1523K の質量比 0.5 も同じ現象が起こった。Fe は、どの質量比でも設定温度が同じであれば濃度が一定になった。Ni, Cr についても領域Ⅲ, Ⅱ, Ⅰ中の相 A に関してほぼ濃度は一定となった。しかし、相 B では Cr, Ni 共に濃度のばらつきが生じた。

第4章 軟鋼坩堝の侵蝕過程の推定

4-1 液体金属による固体金属の侵蝕

コルモノイの液相線温度は約 1373K であり，試料がそれ以上の温度で加熱されると当然のことながら液体状態になる。一方，容器の軟鋼製坩堝の液相線温度および固相線温度はいずれも 1373K 以上であり，軟鋼（SS400）の炭素含有量をおよそ 0.2mass%と考えれば，それぞれおよそ 1798K および 1753K である。いずれにしても，軟鋼坩堝の液相線温度や固相線温度は本実験の最高温度である 1623K よりも高温である。したがって軟鋼製坩堝はオーステナイト状態が保たれており，加熱のみでは変化しないことになる。

実際には前章で述べたように，溶融金属によって坩堝が急激に侵蝕される現象が認められる。固体の侵蝕現象の機構として，

- ・ 化学反応による侵蝕
- ・ 原子拡散による侵蝕

が考えられる。例えば鉄鋼材料の酸素-アセチレン切断（ガス切断）のような場合には，軟鋼板全体の温度は固相線以下であっても，純酸素の酸化性雰囲気に暴露された高温の固体鉄は酸化して，固気界面で発熱反応を生じる。一方，化学反応による侵蝕の例としては金属の腐食があるが，腐食の進行速度は金属と腐食性物質との界面に生じた腐食生成物の中を腐食性物質が腐食されない金属まで拡散することで律速されることが多い。本研究で検討した軟鋼坩堝壁とコルモノイとの界面では，軟鋼を溶融させるほど激しい化学反応は考えにくいから，軟鋼坩堝の侵蝕は原子拡散に律速された現象であると考えられる。

4-2 原子拡散律速の固体溶融現象

コルモノイ溶液による軟鋼坩堝壁の侵蝕現象を次のような仮定に基づいて侵蝕速度を推定し、それらの仮定の妥当性を検討した。

1. 液体は激しく攪拌され均一な濃度分布になり、物質移動は原子拡散だけで生じる。そして、散終了時点で原子拡散によって固体側の化学組成が変化し、液相比率が臨界値以上になった固体壁の領域が液体の攪拌流れの中へ取り込まれる。
2. 原子拡散によって液相比率が臨界値以上になった固体壁が液体の攪拌流れの中へ機械的に瞬時取り込まれる。
3. 液体全体は激しく攪拌されているが、固体壁側近傍には攪拌がほとんど行われない境界層が存在し、この境界層の厚さが侵蝕速度を律速する。

Fig.4-1, Fig.4-2 に示す 2 元系状態図¹⁾から判断して、軟鋼中に Cr および Ni が拡散しても固相線温度はほとんど低下しない。一方、Fig.4-3 に示すように、B-Fe 系合金では Fe 側に Fe と Fe₂B の共晶が存在し、共晶温度はおよそ 1413K である。従って B が軟鋼中に 0~33.3at% 拡散すれば液体が存在するはずである。したがって、軟鋼坩堝の侵蝕に影響を与えている元素は B だと考えられる。

拡散係数の温度変化を Fig.4-4 に示す。B に比べて Cr, Ni の拡散係数は非常に小さい。Cr や Ni の拡散係数の値は 1000[K]では B のそのの一千万分の一、1500[K]では差が縮まり一万分の一程度ある。拡散の程度は拡散係数と時間の積の平方根 \sqrt{Dt} の大きさを評価できる。すなわち、B は Cr や Ni の百倍ほどの拡散することが言える。この拡散係数の大きな差から判断して、液体コルモノイと固体軟鋼坩堝との接触面から固体軟鋼へ原子拡散を生ずるのは、実質的には B のみと考えられる。

固液界面の B 濃度がコルモノイの B 濃度で一定に保たれているとして, Fe 中の B の拡散係数から B の濃度分布を考える。Cs はコルモノイの B 濃度, 固液界面からの距離を x とするならば, 時間 t における固体側の B 濃度は次式のとおりである³⁾。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$D_0 = 2.6 \times 10^{-7} \quad [\text{m}^2/\text{s}]$$

$$Q = 95 \quad [\text{kJ/mol}]$$

$$C(x, t) = C_s \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

また, 上式は保持温度 T と保持時間 t における拡散した元素の濃度分布を示すものである。原子拡散の程度は拡散係数 D の大きさと拡散時間 t の積で評価できる。温度 T_1 で時間 t_1 の間に拡散する原子の量と, 温度 T_2 で時間 t_2 の間に拡散する原子の量が等しいとすれば,

$$D_1 t_1 = D_2 t_2$$

となっているはずである。ここで D_1 および D_2 は, それぞれ温度 T_1 および T_2 における拡散定数である。本研究では試料を一定の加熱速度で加熱し, 最高到達温度において恒温保持していないから, 各試料における拡散の程度を示す指標が必要である。そこで前式に倣って, 拡散程度の指標 M として次式を用いることを検討した。

$$M = \int_0^t D(T) d\tau = \int_0^t D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) d\tau$$

すなわち, 温度変化に伴って拡散定数が変化するが, 瞬時の温度における拡散定数と微小時間との積を微小時間における拡散の程度と考え, 熱履歴全体で生じる拡散の程度は微小拡散量を熱履歴全体について積分することにした。

本実験では試料を一定加熱で加熱した。まず, 加熱仮定における拡散の程度 M について考える。試料温度 T は時間 τ の関数として, 次のように表される。

$$T(\tau) = v\tau + T_0$$

ここで, T_0 は初期温度である。試料は実際には加熱実験前から室温 (300K 程度) に加熱されているが, 現実的には室温では水素のように極拡散し易い元素以外は拡散しないから, 拡散量 M の計算は室温からはじめればよい。

加熱速度一定の場合には前式 M は次のようになる。

$$M = \int_0^t D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT(\tau)}\right) d\tau = \int_0^t D_0 \exp\left(-\frac{Q}{R(v\tau + T_0)}\right) d\tau$$

ここで変数変換すれば,

$$dx = \frac{Rv}{Q} d\tau$$

であり, また積分範囲も次のように変わる。

τ	$0 \longrightarrow t$
x	$\frac{R}{Q}T_0 \longrightarrow \frac{R}{Q}(vt + T_0)$

したがって

$$M = \int_0^t D_0 \exp\left(-\frac{Q}{R(v\tau + T_0)}\right) d\tau = \frac{D_0 Q}{vR} \int_{\frac{R}{Q}T_0}^{\frac{R}{Q}(vt + T_0)} \exp\left(-\frac{1}{x}\right) dx$$

となる。ここで, $e^{-\frac{1}{x}}$ を積分する必要があるが, この関数の不定積分が見つからない。そこで, M を算出するために数値積分した。

固体粒子が液体中を自由に移動できる限界の液体比率は不明である。固体粒子が同じ大きさの球形粒子であると仮定し, 球形粒子が面心立方格子または最密六法格子の状態であれば充填率は 74%, 体心立方格子では 68% である。したがって, 液相比率が 32% 程度より増加すれば固体粒子は移動することが可能に

なり、液体流れに引かれて液体中に取り込まれてしまう可能性がある。固体粒子の形状が球形でない場合には、固体粒子が自由に移動するためには液体がより多く存在する必要がある。ボーランドなどによって提唱された溶接高温割れに関する固体接触温度の考えから推定すると、液体比率 50% 以上では固体粒子は移動可能であると考えられる。

コルモノイの溶融が最も良く、侵蝕深さが最も大きい質量比 0.25 について、以上のことを踏まえて加熱・冷却時それぞれの換算時間を考え本実験の熱履歴より求めた換算時間で、B 濃度分布の計算結果を Fig.4-5 に示す。このグラフから 1607K を例にすると、最高到達温度 1607K で温度履歴から保持時間 39.3s の熱サイクルに換算し計算したものである。この結果から B は $400\mu\text{m}$ まで拡散することが分かる。B-Fe 状態図から 1607K の固液共存域内で液相比率が 50% になる B 濃度は 4.5at% である。つまり、4.5% 以上含む $120\mu\text{m}$ は溶融したと考えられる。実際この試料の侵蝕深さ L_b は 1.2mm もあり、計算結果の約 10 倍である。計算から求められた侵蝕深さと実際の侵蝕深さの関係を Fig.4-6 に示す。このグラフから計算結果の約 10 倍が実測値となり大きな誤差が生じる。つまり、この仮定では坩堝の侵蝕速度は遅いことになる。

上述の計算では、時間 0 における固液仮面の位置は時間経過後も変化しないとして計算している。すなわち、時間 0 における固液界面の固体側は B 濃度が増加することによって液相の存在比率が大きくなっても、液体中の攪拌には取り込まれないと計算されている。実際には、液相比率がある値以上になれば固体粒子は液体中を自由に移動できるようになり、液体全体が激しく攪拌されていけば、固体粒子は機械的な流体流れに乗って液体中に取り込まれていくと考えられる。

この仮定に従って B が固体中へ侵蝕していく機構を考えると矛盾が生じる。それは、固液界面は明瞭な 1 つの面ではなく、完全に固体だけが存在する領域

と攪拌が行われる完全液体領域とがあり，その中間に固液が共存する領域が存在することになる。この固液共存領域と液体領域との境界面の B 濃度は，固体粒子が自由に移動できる液体比率の値に依存するが，その値は一定である。この境界の両側では B 濃度に差を考えざるを得ず，境界面を通して移動する B の移動速度は論理上無限大になってしまう。

液体金属による固体の侵蝕速度は，純粋に原子拡散だけが生じると仮定して推定される速度より大きいが，液体比率がある値以上に増大した固液共存域が完全に液体に取り込まれるとは考えられず，界面近傍に攪拌程度が不完全となる境界層を考える必要がある。すなわち，攪拌の程度が固液の共存比率に依存しており，液体比率が低い場合にはほとんど攪拌されず，液体比率の増加に伴って攪拌がより完全になる。このように連続的に変化する攪拌状態の総合として，侵蝕速度をある値に制限していると考えられる。

しかし，このような境界層の中身は複雑であり，詳細についてはほとんど不明である。そこで，侵蝕現象を次のように考えてみる。固液界面近傍の液相の存在比率は不明であるが，液体領域の中は十分に攪拌されていることは疑いない。また B の拡散量は少なく液体金属が生じていない坩堝領域が存在していることも確実である。この B 濃度 13at%の液体領域と 0%の坩堝領域との間に存在する境界層の幅を d とし，その B 濃度勾配が直線であると仮定する。すなわち，拡散による濃度が時間に関して変わらないとすれば，定常状態拡散と考えることができる。そのため単位時間あたりにこの領域を通過した B の質量は，フィックの第 1 法則である，

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

から求められることができる。拡散束 J は単位時間，単位面積あたりに通過する B の mol 数を示している。ここで，計算の都合上，濃度 C を x at% から mol/mm^3

に換算する。このとき元の Fe の原子配列に B が置換型になる場合と、侵入型で固溶する場合の 2 種類が考えられる。まず B が完全に置換型で格子定数は全く変わらないと仮定した場合の濃度を考える。まず、Fe100%で 1cm^3 の中に Fe は $7.874/55.85=0.14098\text{mol}$ ある。そのうち 13%が B で置換されると、B の $[\text{mol}/\text{cm}^3]$ は、 $7.874/55.85 \times 0.13=0.01833$ と表される。

次に、完全に侵入型で固溶して格子定数も全く変化しないと仮定した場合の濃度を考える。まず、Fe100%で 1cm^3 の中に Fe は $7.874/55.85=0.14098\text{mol}$ ある。

それに B が $y \text{ mol}$ 侵入するとすれば、全体で $0.14098+y \text{ mol}$ になり、

$$\frac{y}{0.14098+y}=0.13 \text{ である。}$$

つまり $y=0.021066 \text{ mol}$ になる。つまり、このときの B の $[\text{mol}/\text{cm}^3]$ は、 $y=0.021066$ となる。

この置換型、侵入型の濃度で考えると

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C}{d} \quad [\text{mol}/\text{mm}^4]$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad [\text{mm}^2/\text{s}]$$

より、

$$J = \frac{C}{d} D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad [\text{mol}/\text{mm}^2 \cdot \text{s}]$$

である。また、時間 t 、侵蝕深さを L の時、固液界面に単位面積を考えると、この単位面積が移動した体積 V は $V=L$ と置くことができる。この領域は液相と同じ組成なるため B 濃度は液相と同じ $C[\text{mol}/\text{cm}^3]$ と考えられる。つまり、この単位面積中に時間 t の拡散量は $CL [\text{mol}/\text{cm}^2]$ となる。つまり、単位時間、単位面積当たりの B の供給量は $CL/t [\text{mol}/\text{mm}^2 \cdot \text{s}]$ となる。この値とフィックの第

1 法則から求めた J は一致すると考え、境界層の厚さ d は

$$d = \frac{tD_0}{L} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad [\text{mm}]$$

と求められる。 d は液相の濃度にかかわらず温度、時間、侵蝕深さで決定することができる。以上から求められた境界層の厚さ d を Fig.4-4 に示す。質量比 0.25 では境界層の厚さは $6 \sim 11 \mu\text{m}$ 存在する。すべての条件で考えると厚さは $6 \sim 23 \mu\text{m}$ 存在する。さらに温度の上昇によって境界層の厚さには減少傾向がみられ最大値と最小値では約 4 倍の差が生じた。この仮定を満足させるためには侵蝕速度を律速する境界層厚さを $6 \sim 23 \mu\text{m}$ 考える必要がある。

4-3 領域Ⅱの凝固過程の推定

現実的な凝固は西谷滋人によると Fig.4-9 で示すように固液界面前方に濃度勾配を持った拡散層が存在すると考えられる⁴⁾。このような状態での凝固は 3 つの領域に分けて考えられる。

まず、初期遷移状態と呼ばれる初期濃度 C_0 の溶湯の温度が下がり、液相線にぶつかったところで局所平衡条件を満足するときには、まず、平衡分配係数 k をかけた濃度 kC_0 の固相が晶出する。液相側には固相から掃き出された溶質が溜まり、濃度 C_0 より高い領域を作る。

次に、定常状態と呼ばれる領域になる。先程のような初期状態は徐々に定常状態へと遷移していく。定常過程では液相側の濃度は C_0/k であり固相が C_0 となる。

最後に最終遷移状態と呼ばれる領域になる。残液が少なくなってくると、液相の濃度はどんどん上がり、それにつれて固相の濃度も上昇して凝固が完成する。

固液界面の線分析結果から領域Ⅱにおける濃度変化が、拡散による濃度勾配よりも、このときの初期遷移状態の濃度プロファイルに一致すると考えられる。つまり、領域Ⅱは凝固過程の初期遷移状態の領域で、分配平衡による Cr および Ni の偏析が生じると考えられる。

4-4 領域Ⅰの凝固過程の推定

領域Ⅱにおける初期遷移状態の領域での凝固によって凝固界面の液相側の Cr, Ni の濃化により組成的に冷却が生じ、凝固形態は樹枝状晶界面へと変化する。Fe-Ni-Cr 3 元系状態図の 1273K における等温断面図⁵⁾を Fig.4-10 に示す。図中の点は EPMA 分析によって求められた樹枝状晶の質量比 0.25 における相 A の分析値である。分析値はいずれも γ 相領域であるので初晶は γ であると推定できる。

Fe-Ni-Cr 3 元系状態図の模式図を Fig.4-11 に示す。この状態図では B の影響が考慮されていない。B は Fe, Ni, Cr との 2 元系状態図はいずれも共晶型であるため、本実験で用いたコルモノイの最終凝固相は共晶と推定される。つまり、 γ の晶出により樹枝間の Cr 濃度が増加し、残存融液の Cr 濃度が共晶組成へと近づき、最終的に共晶反応を生じる。この樹枝間の相 A と相 B の混在する領域が共晶であり、相 A が共晶 γ 、相 B が共晶 α と推測される。

第5章 結言

- (1) フラックスがコルモノイの溶融を促進する。
- (2) 軟鋼坩堝壁が侵蝕される速度は最高到達温度の上昇に伴って急激に増加する。この侵蝕速度は原子拡散のみで侵蝕される機構の計算値より約10倍大きい。
- (3) 液相内攪拌が完全で溶質濃度が均一な液相と、完全な軟鋼領域の間に、Bの濃度勾配と固液共存域をもつ領域である境界層が存在し、侵蝕を律速すると仮定すると、実験で得られた侵蝕速度から厚さ $6\sim 23\ \mu\text{m}$ の境界層が形成されると考えられる。
- (4) 領域Ⅱは、凝固過程の初期遷移状態の領域で、分配平衡によるCrおよびNiの偏析が生じる。
- (5) 領域Ⅱにおける分配平衡偏析により固液界面の液相側に溶質の濃化域が形成されて組成的過冷領域が拡大される。凝固界面は平滑界面から樹枝状晶界面へと遷移する。したがって、領域Ⅰの組織は初晶 γ 相および樹枝状晶間に存在する共晶である。

参考文献

- 1) 鈴木 信夫：改訂 3 版 金属データブック 丸善株式会社
- 2) 西口 公之：新版 接合技術総覧 株式会社産業技術サービスセンター
- 3) ギラルダンク：技術者の拡散入門 共立出版
- 4) 西谷 滋人：一方向凝固の濃度分布 (2003)
- 5) Volume 3 ASM HANDBOOK Alloy phase diagrams

謝 辞

本研究を進めるにあたり，終始懇切なご指導を賜りました三重大学工学部工学研究科鈴木実平教授，川上博士准教授，尾崎仁志助教に深く感謝致します。

さらに本研究を遂行するにあたり多大なご協力を頂きました中村昇二技官，材料機能設計研究室の方々，学部生の皆様方に深く感謝致します。

最後に，幾多のご協力を頂きながら，ここに御氏名を掲載できなかった方々に対し，その非礼をお詫びすると共に，謹んで御礼申し上げます。

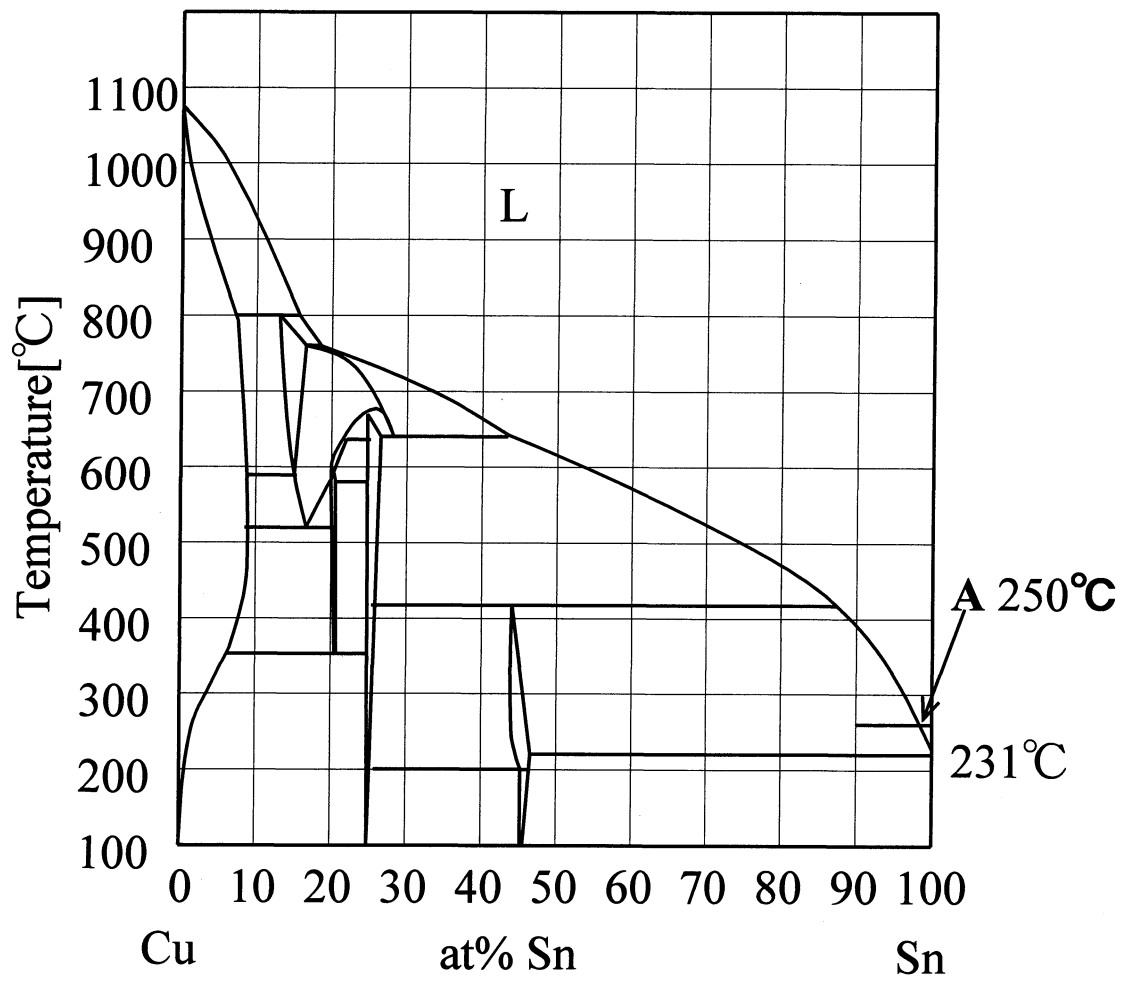


Fig.1-1 Cu-Sn system equilibrium phase diagram.

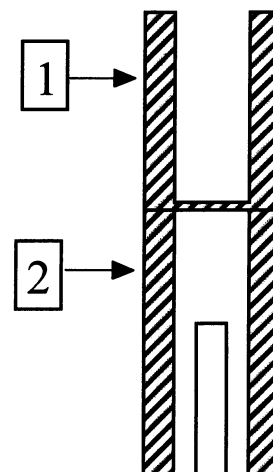
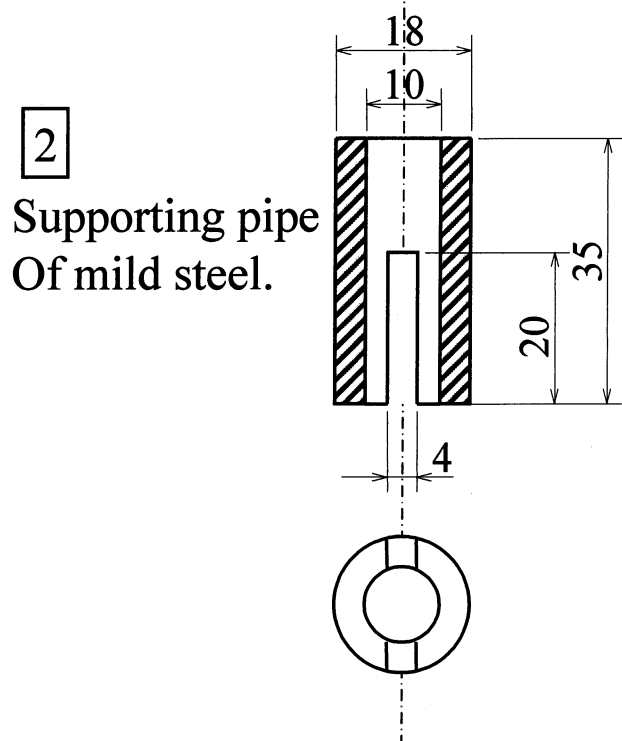
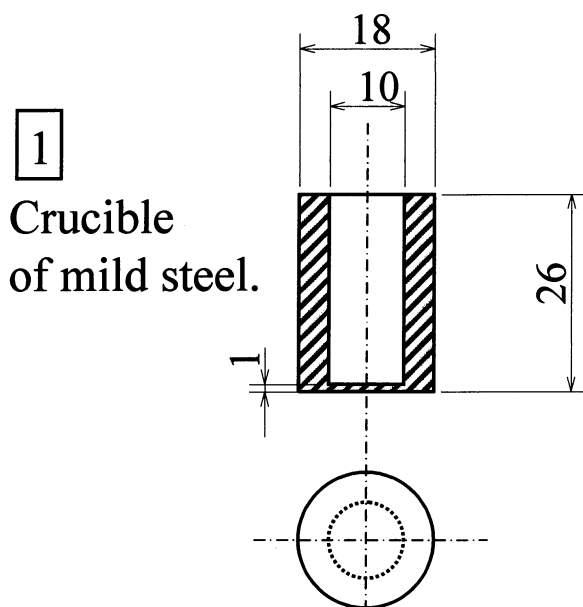


Fig.2-1 Specimen.

Table2-1 Chemical composition of metals.

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	B	Fe
colmonoy No.6[massa%]	0.6	6	1	0.03	0.03	Bal	13.5	0.6	2.5	2
	0.8	7					16.5		3.5	4
[at%]	2.4	9.1	0.9	0.0	0.0	61.4	12.7	0.3	11.3	1.8
	3.1	10.1				53.8	14.7		15.0	3.3

Table2-1 Chemical composition of metals (mass%)

	C	Si	Mn	P	S
SS400	—	—	—	0.05	0.05

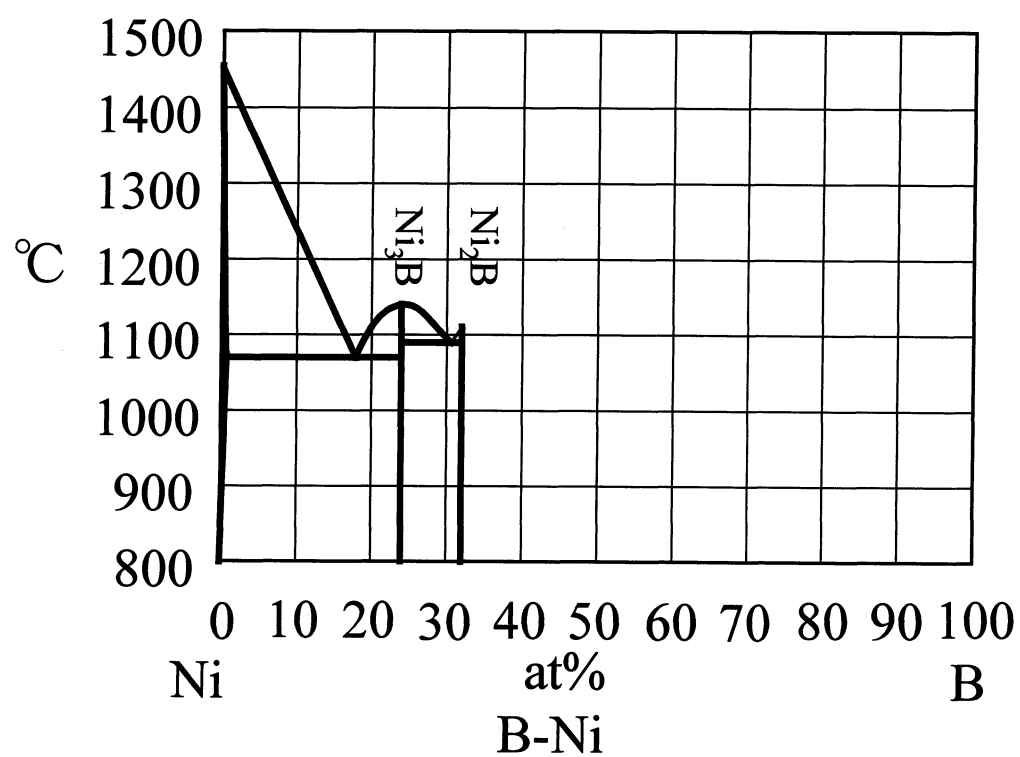


Fig.2-2 B-Ni system equilibrium phase diagram.

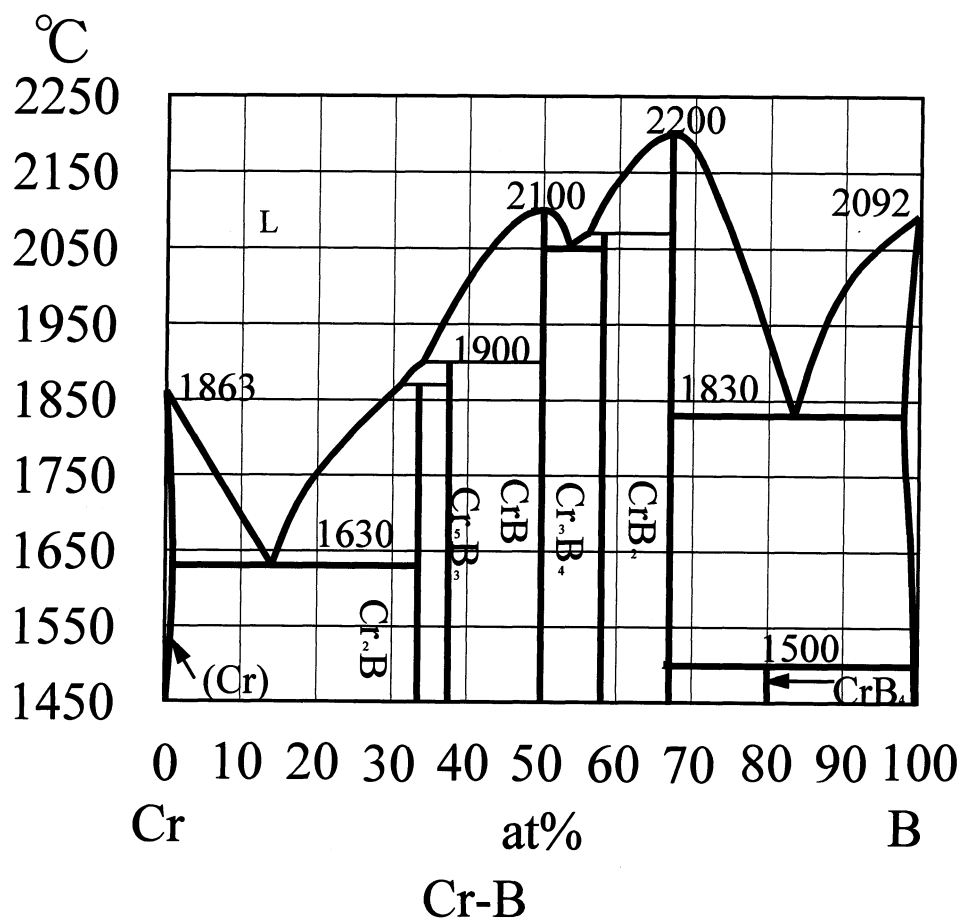


Fig.2-3 Cr-B system equilibrium phase diagram.

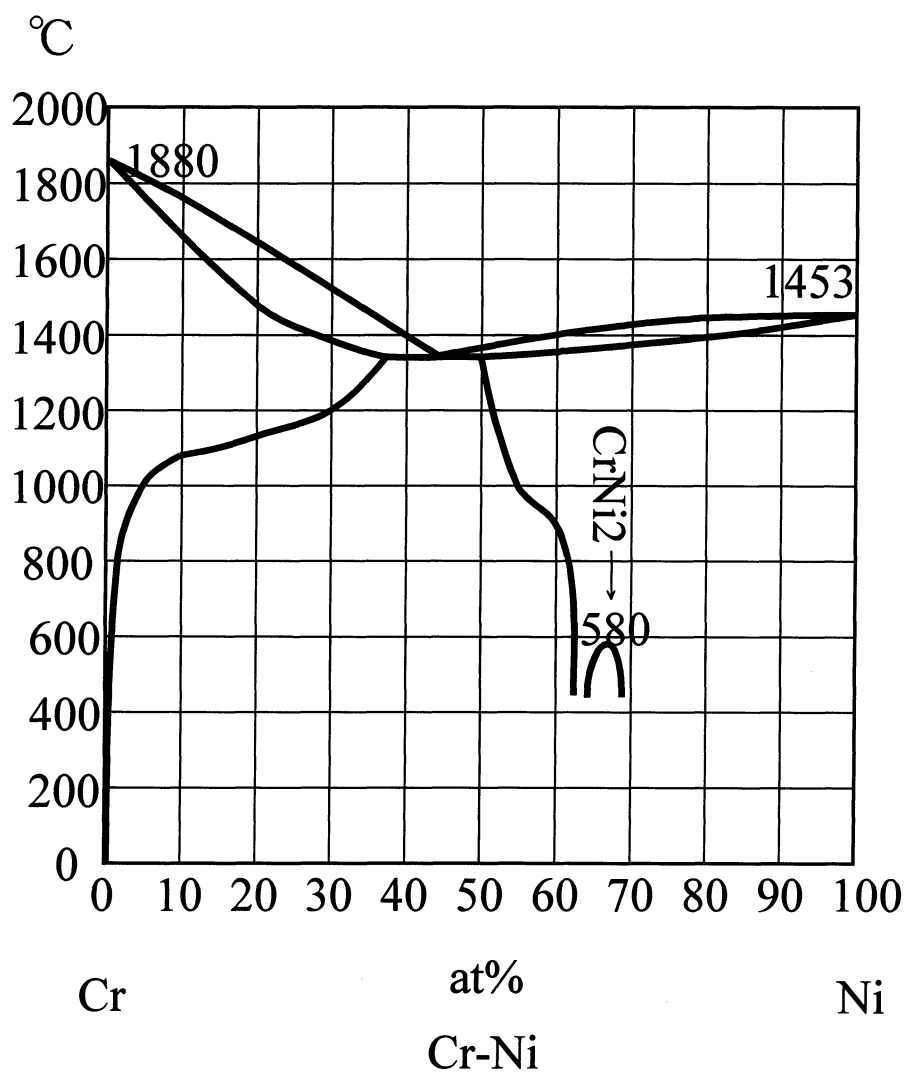


Fig.2-4 Cr-Ni system equilibrium phase diagram.

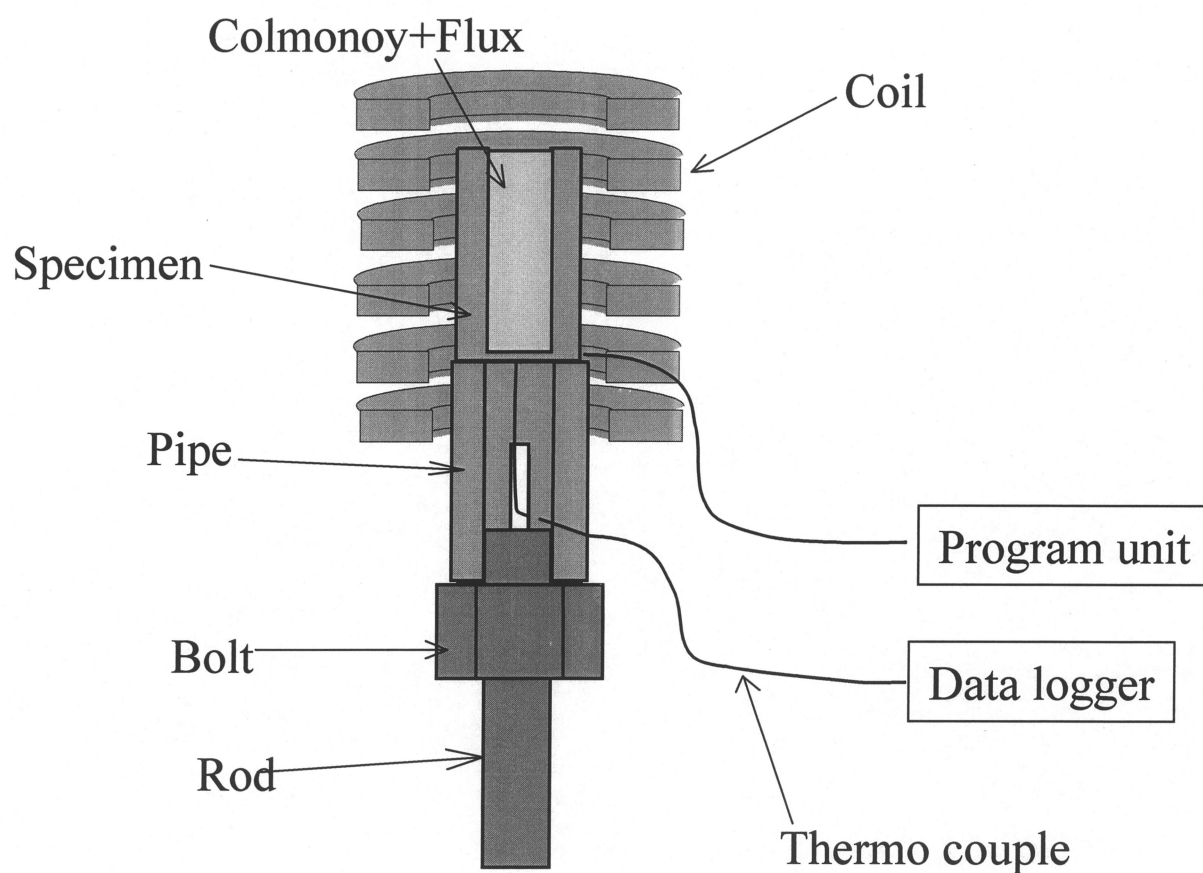


Fig.2-5 Schematic diagram of high-frequency induction heating device and bonding jig.

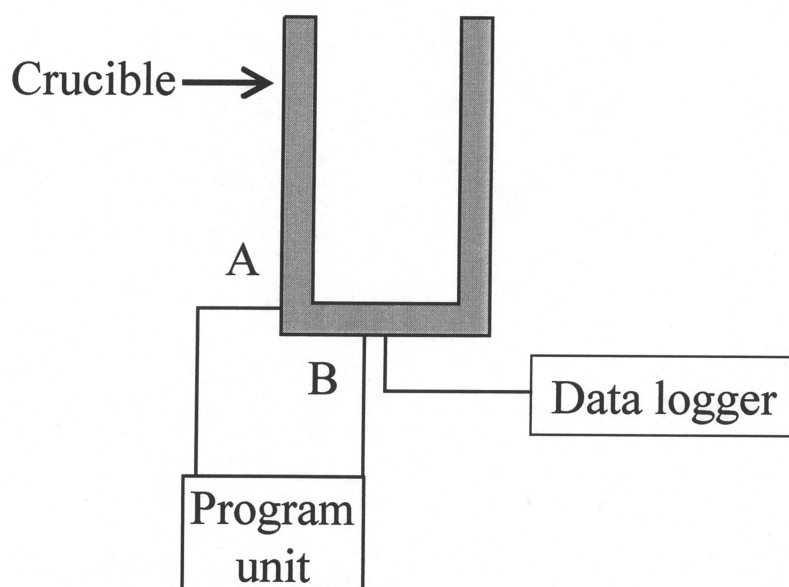
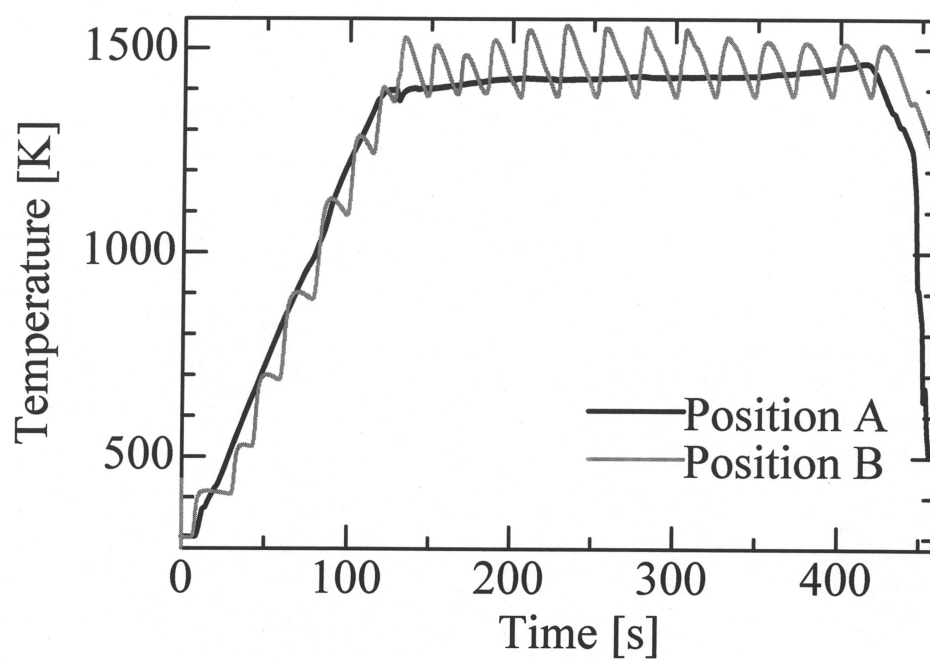


Fig.2-6 State of heating controlled in side and bottom.

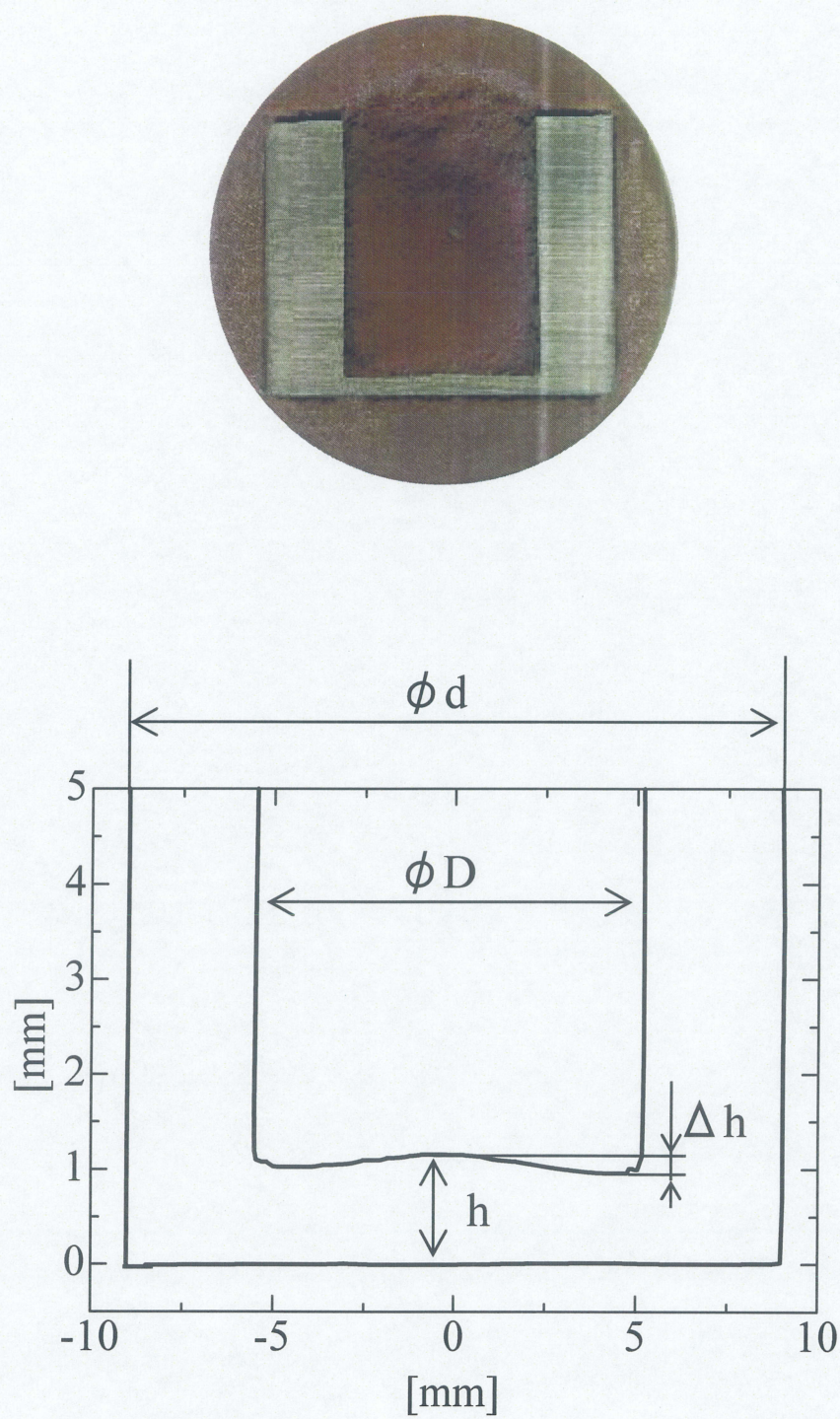


Fig.2-7 Cross section of specimen before experiment.

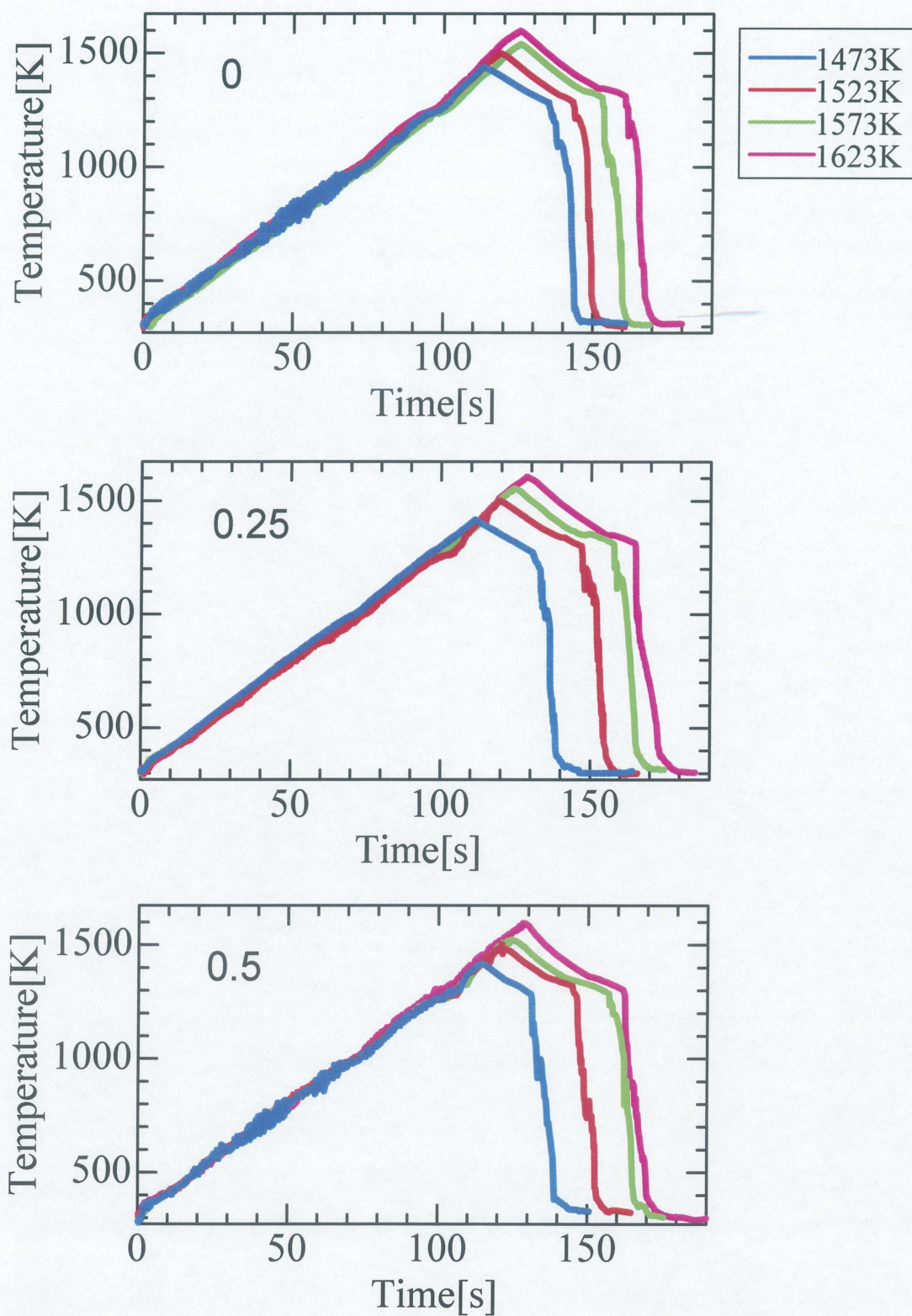
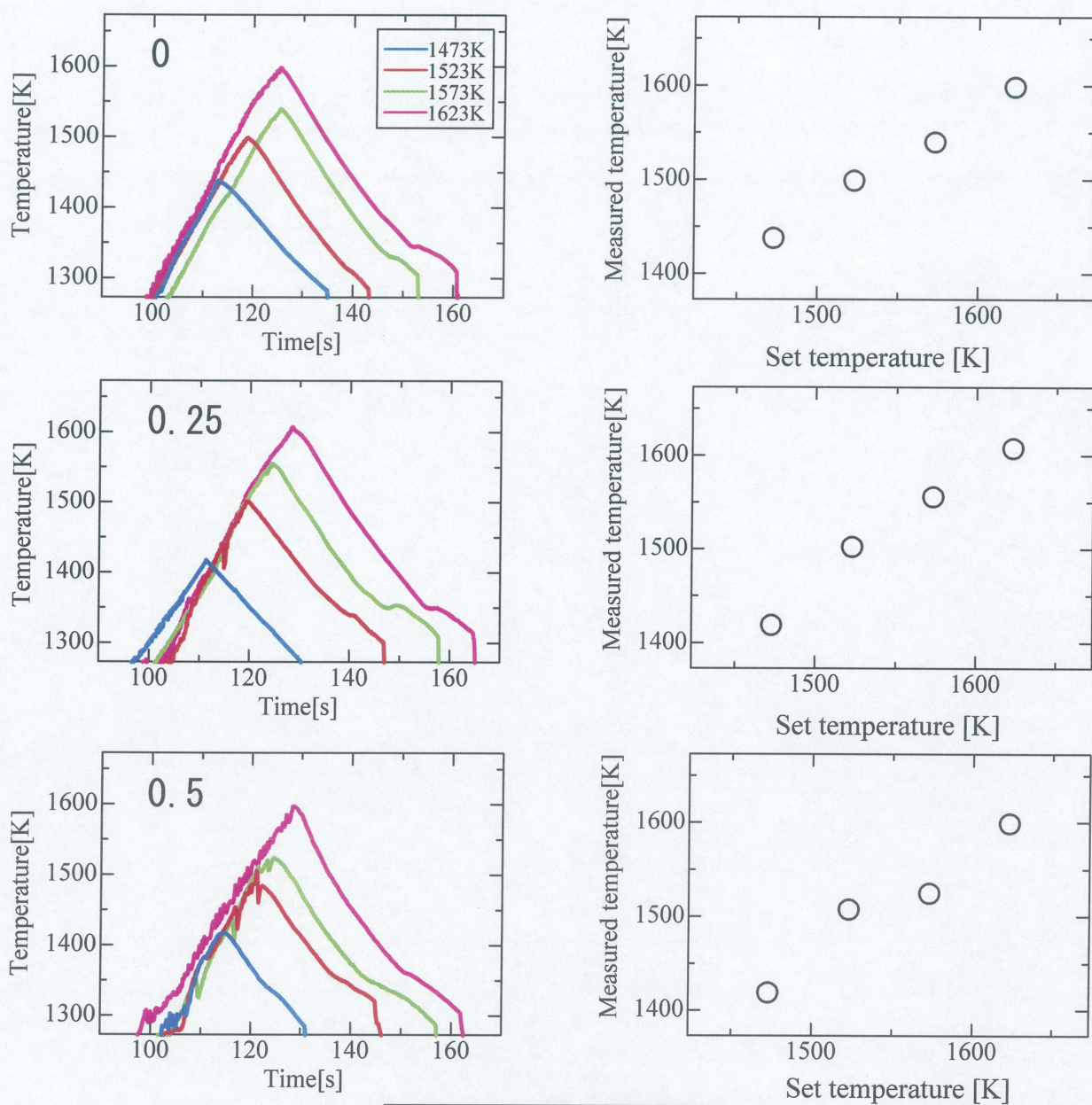


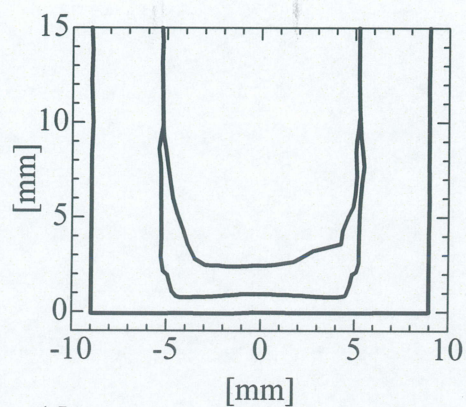
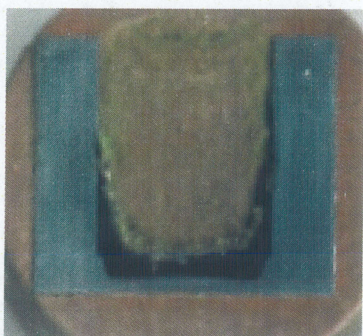
Fig.3-1 Thermal histories during making the specimens.



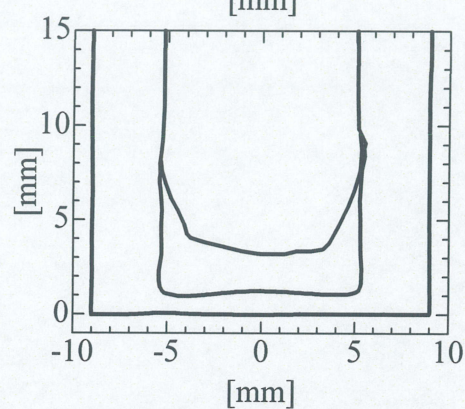
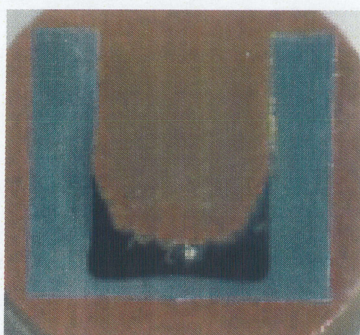
°C	Heating rate [K/s]		
	0	0.25	0.5
1473	13.3	12.7	10.1
1523	12.5	13.1	15.0
1573	12.1	12.3	12.8
1623	13.0	11.2	12.4

Fig.3-2 Relation at the highest temperature between set value and measured value.

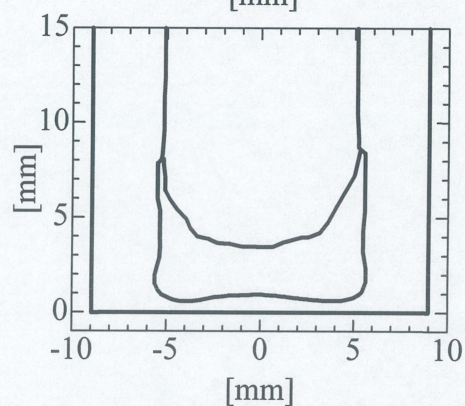
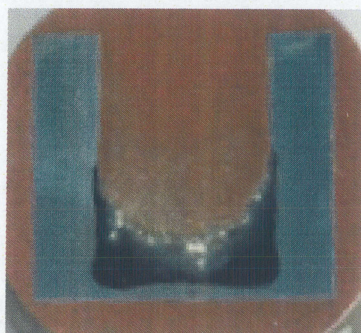
1473K



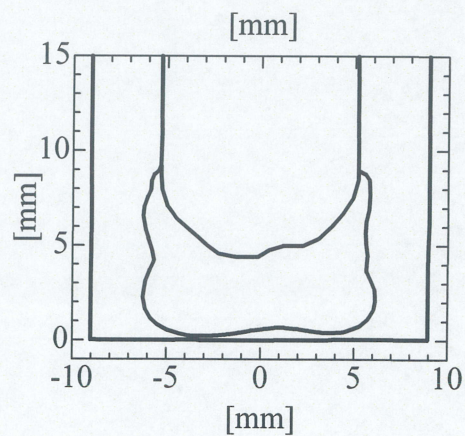
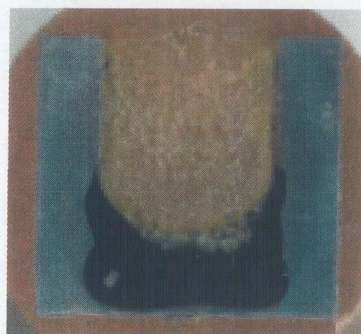
1523K



1573K

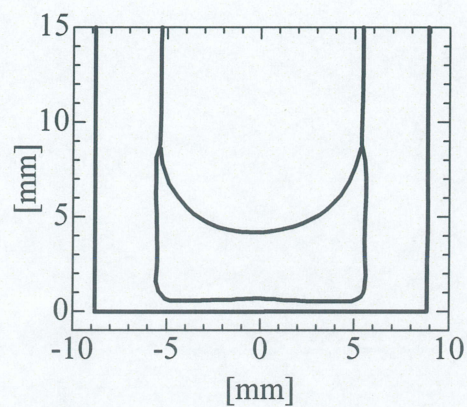
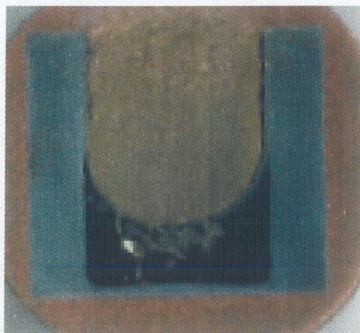


1623K

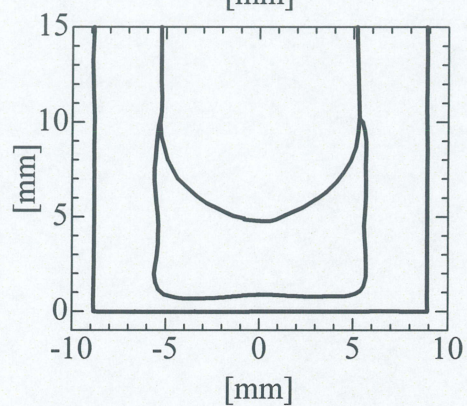


**Fig.3-3 Cross section shape of Specimen;
mass ratio=0.**

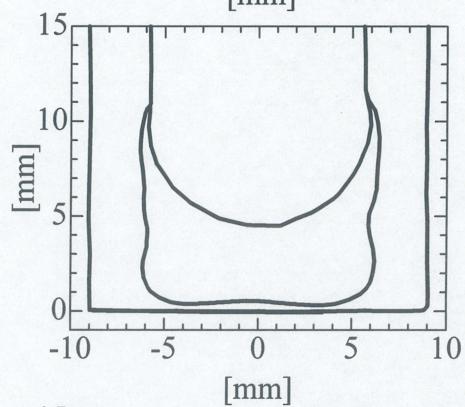
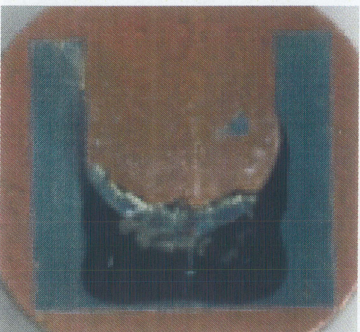
1473K



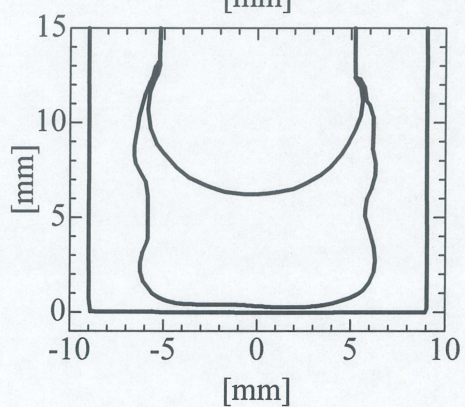
1523K



1573K

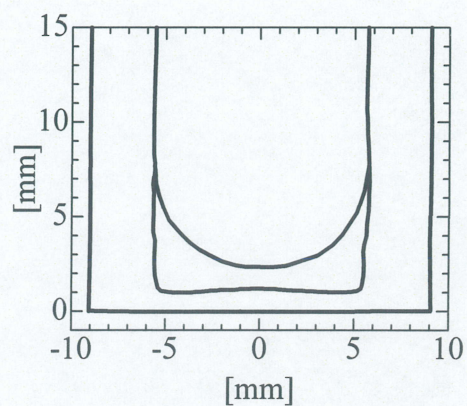
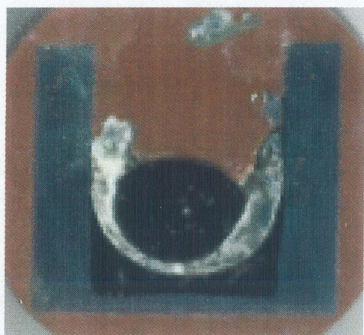


1623K

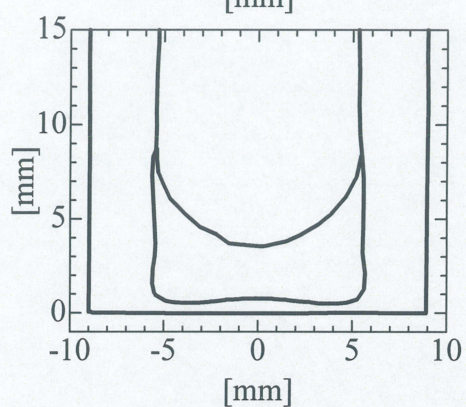


**Fig.3-4 Cross section shape of Specimen;
mass ratio=0.25.**

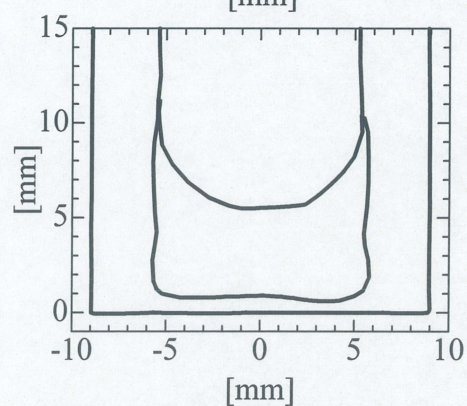
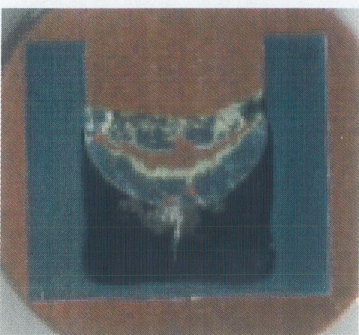
1473K



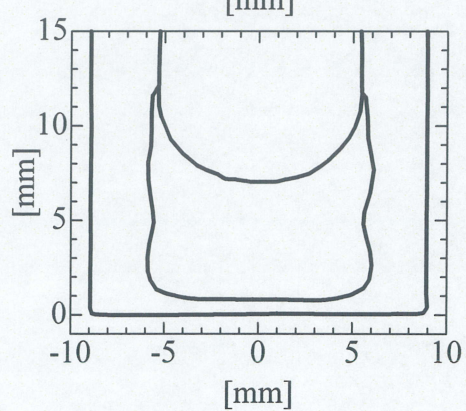
1523K



1573K



1623K



**Fig.3-5 Cross section shape of Specimen;
mass ratio=0.5.**

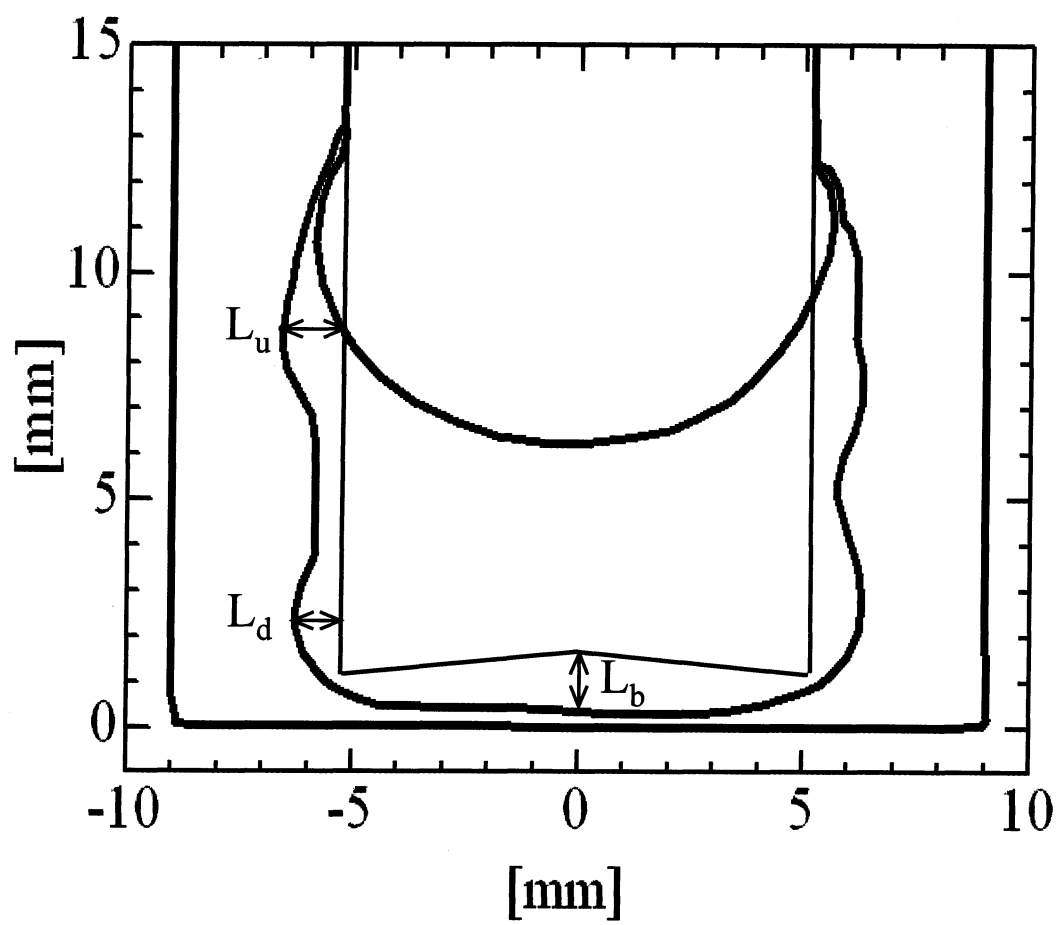


Fig.3-6 Each erosion depth.

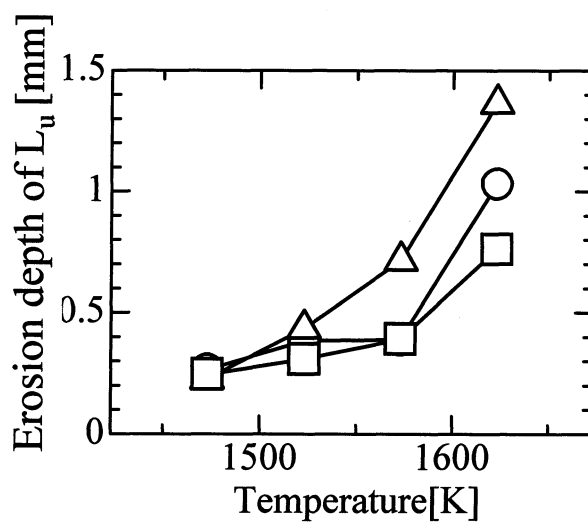
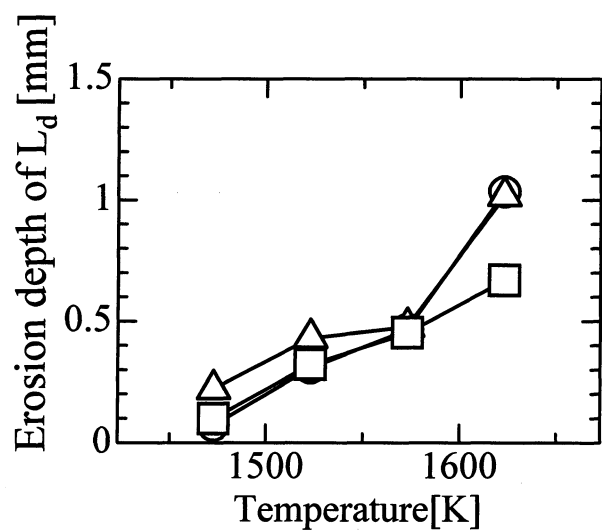
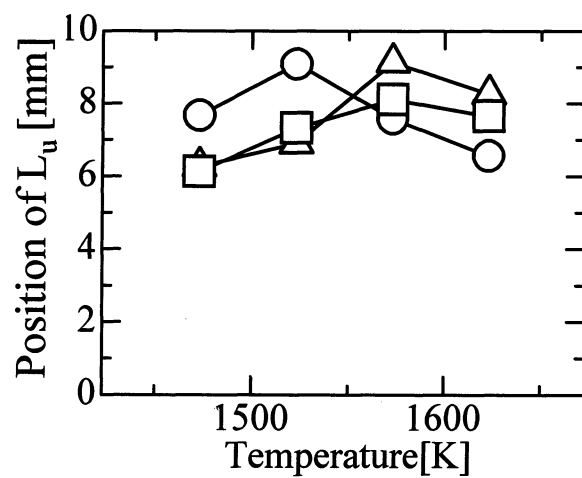
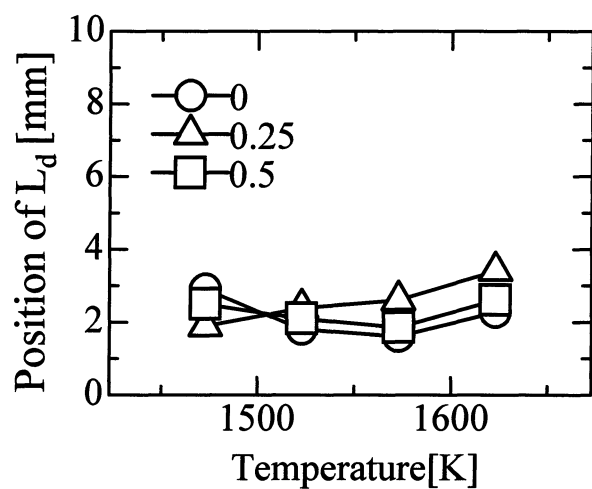


Fig.3-7 Erosion depth in sidewall.

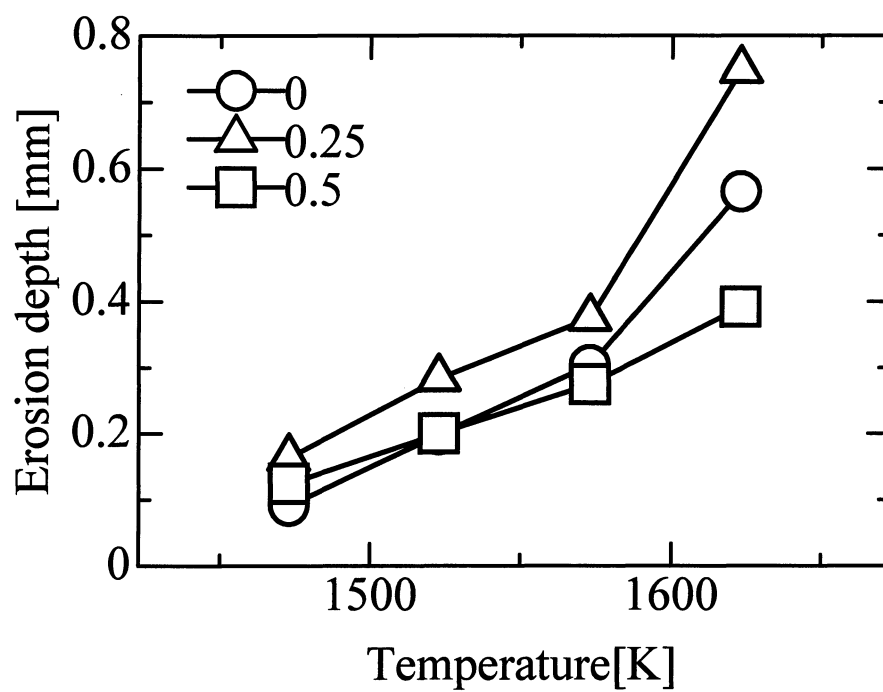


Fig.3-8 Average erosion depth in sidewall.

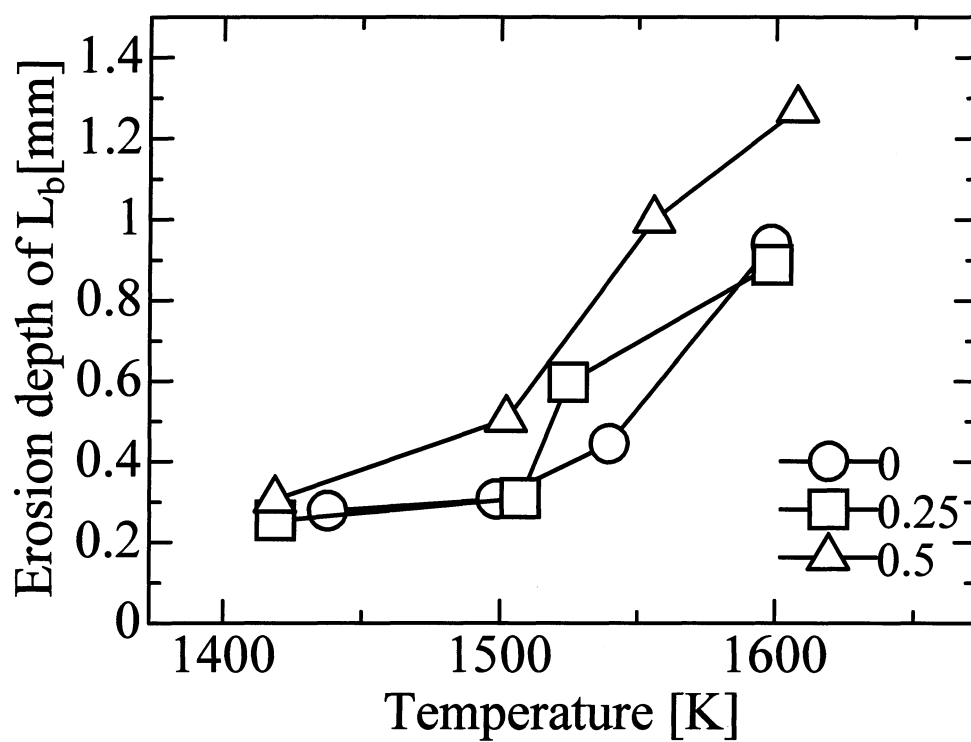


Fig.3-9 Erosion depth in bottom of crucible.

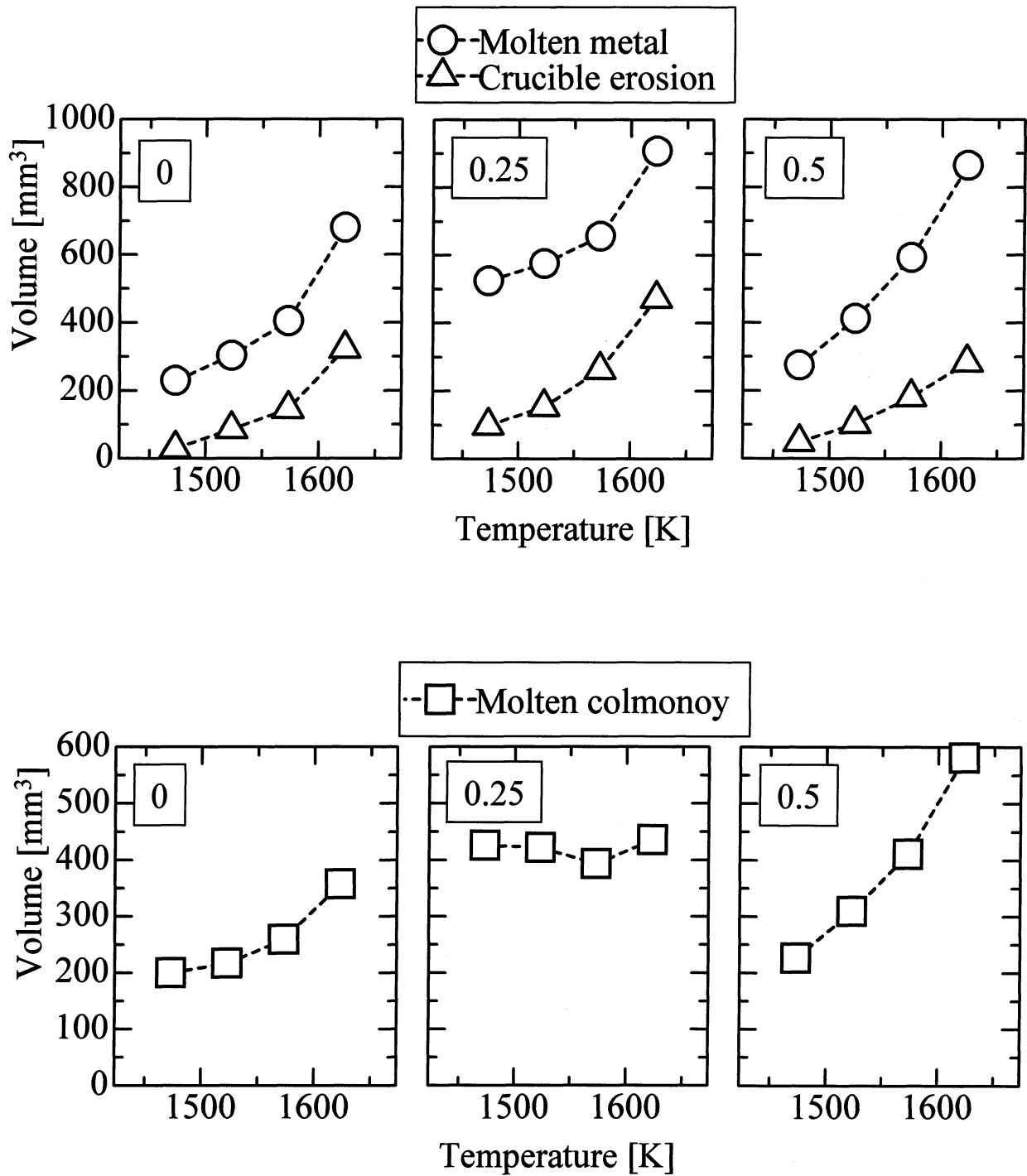
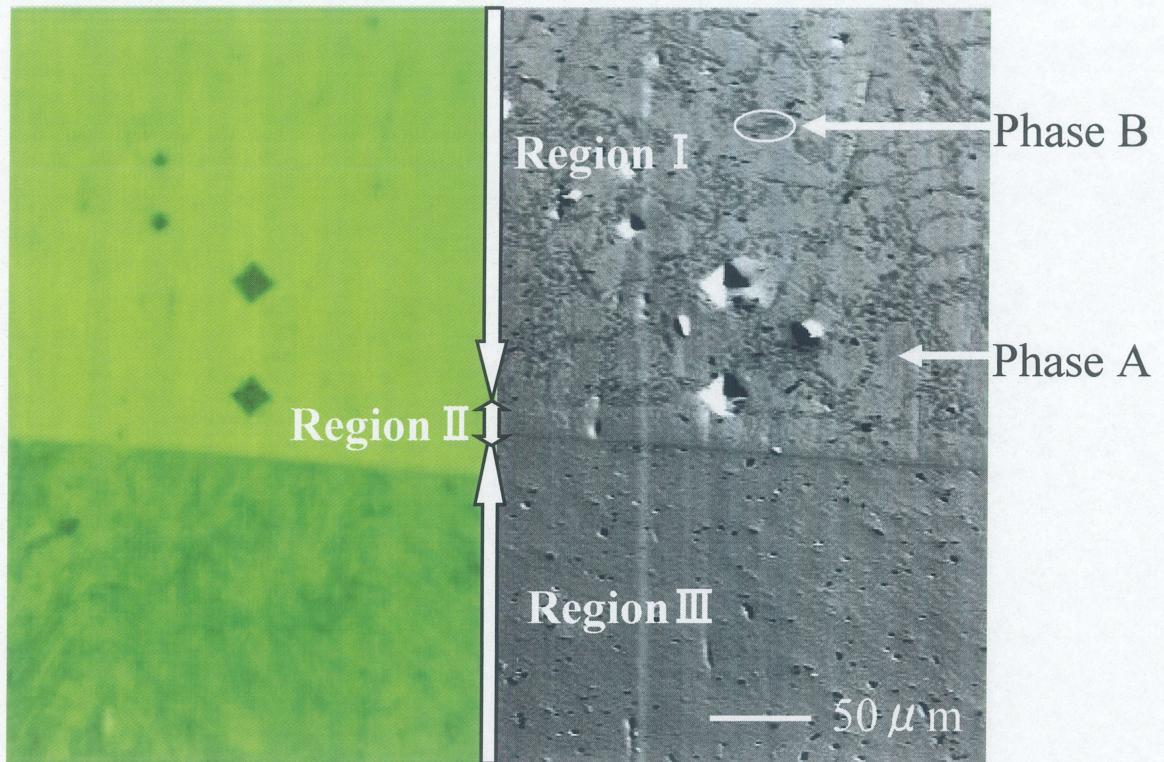


Fig.3-10 Result of each volumes.



**Fig.3-11 Micrograph and SEM image;
mass ratio=0.25,temperature=1623K.**

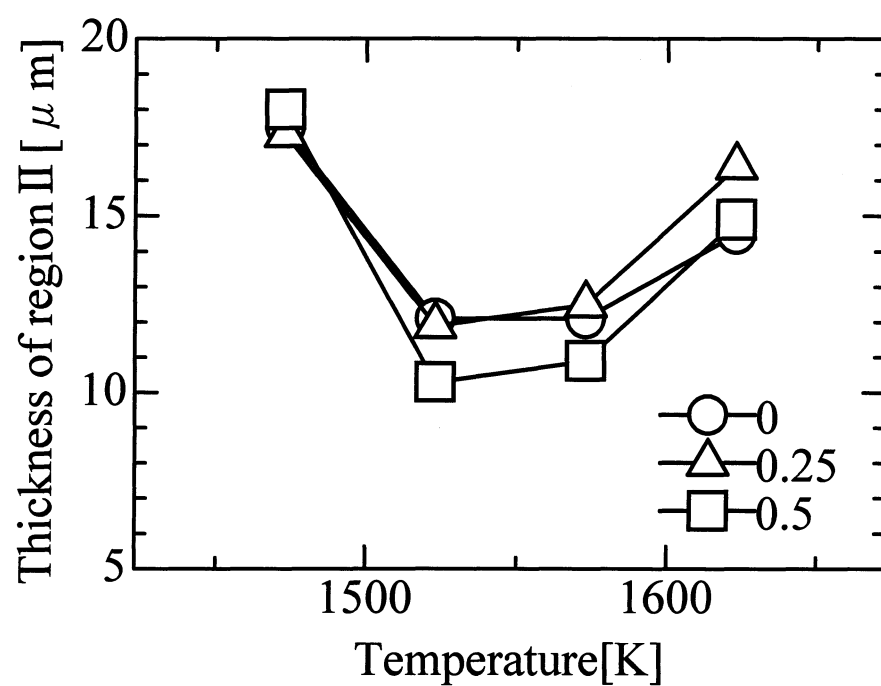
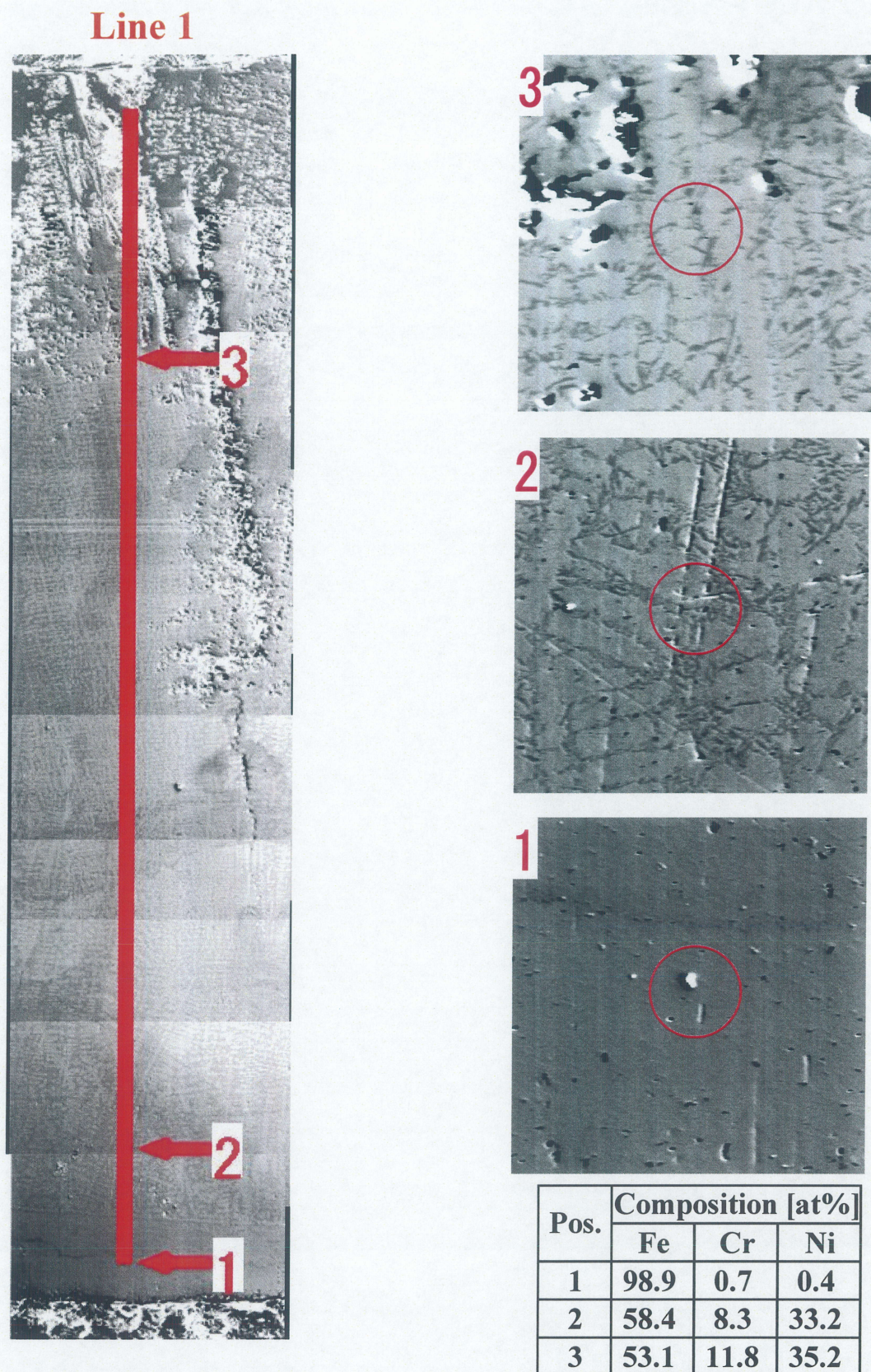


Fig.3-12 Thickness of region II .



**Fig.3-13 Results of SEM observation and EPMA analysis of region I and III;
mass ratio=0.25,temperature=1623K.**

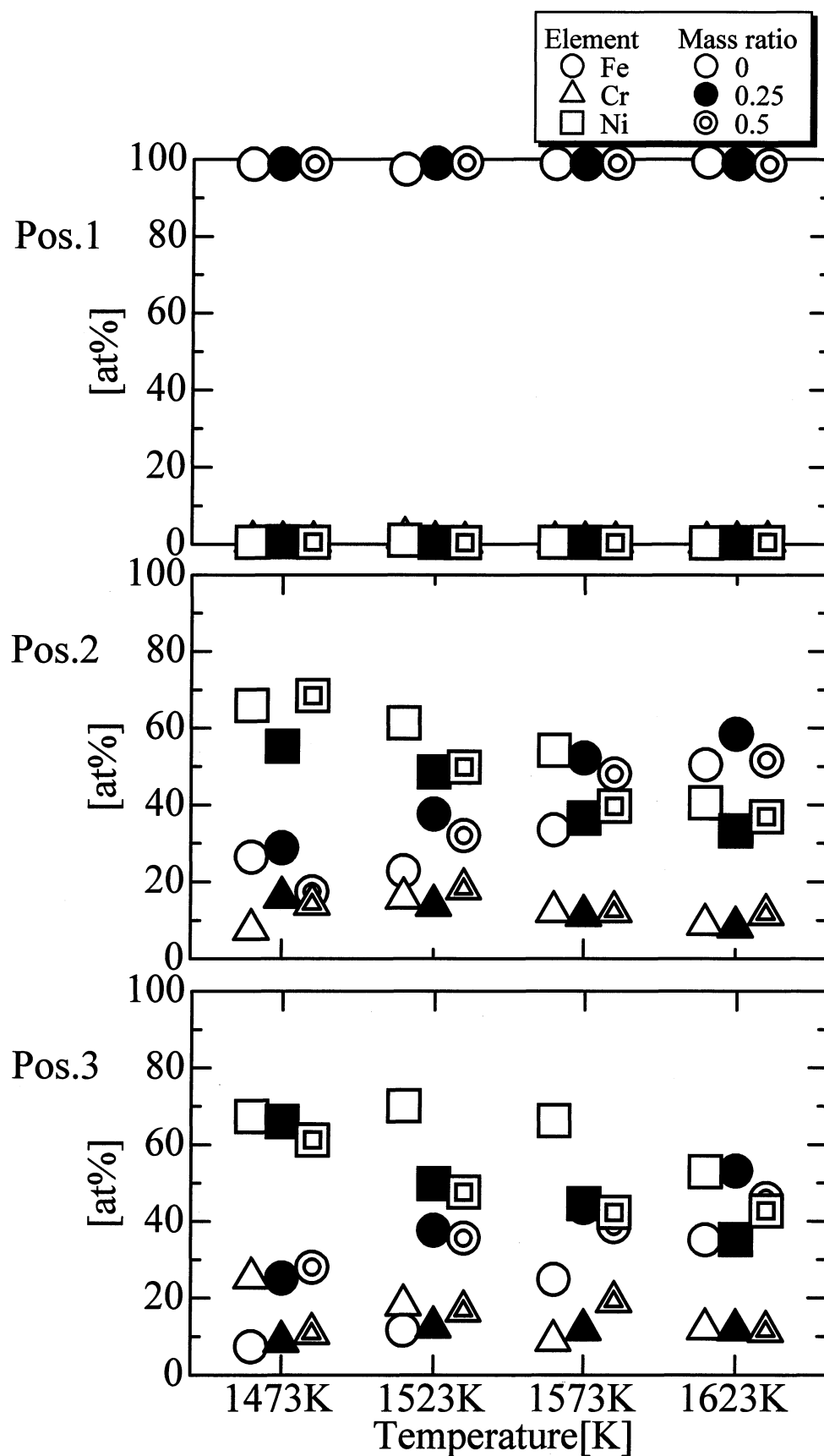


Fig.3-14 Result of EPMA analysis at each positions.

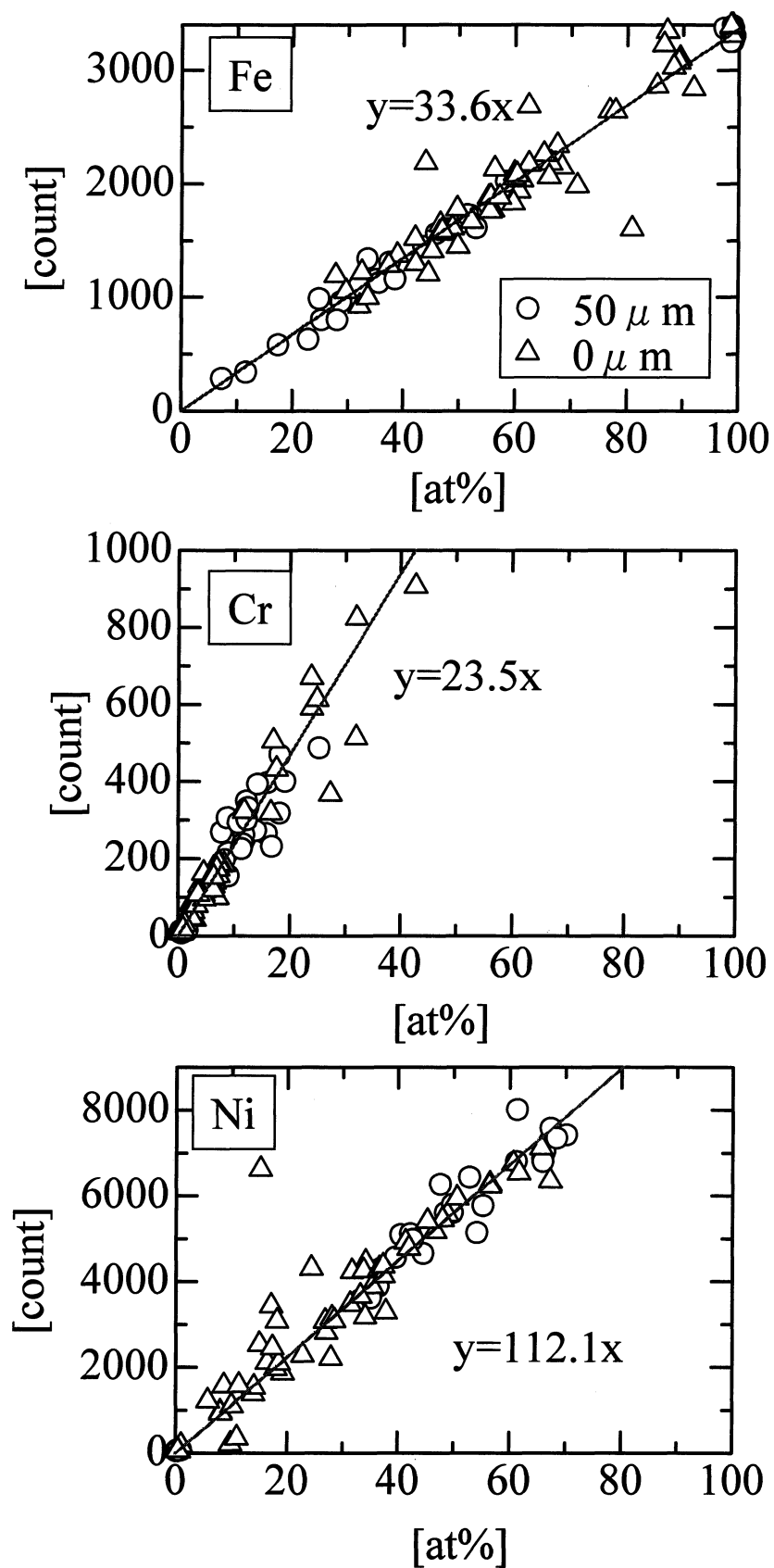
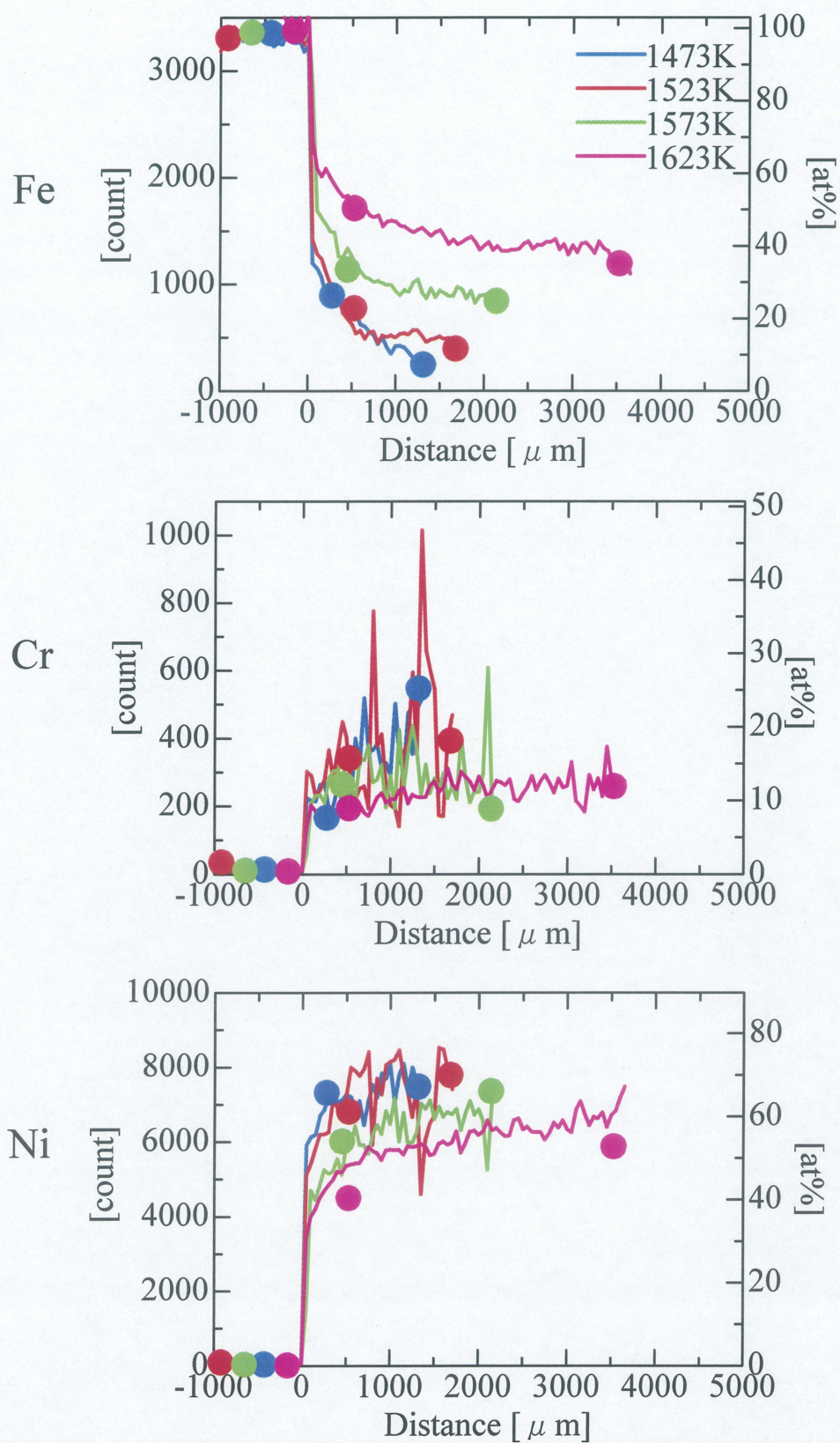


Fig.3-15 Relation between at% and count.



**Fig.3-16 Results of line analysis of region II and III;
mass ratio=0.**

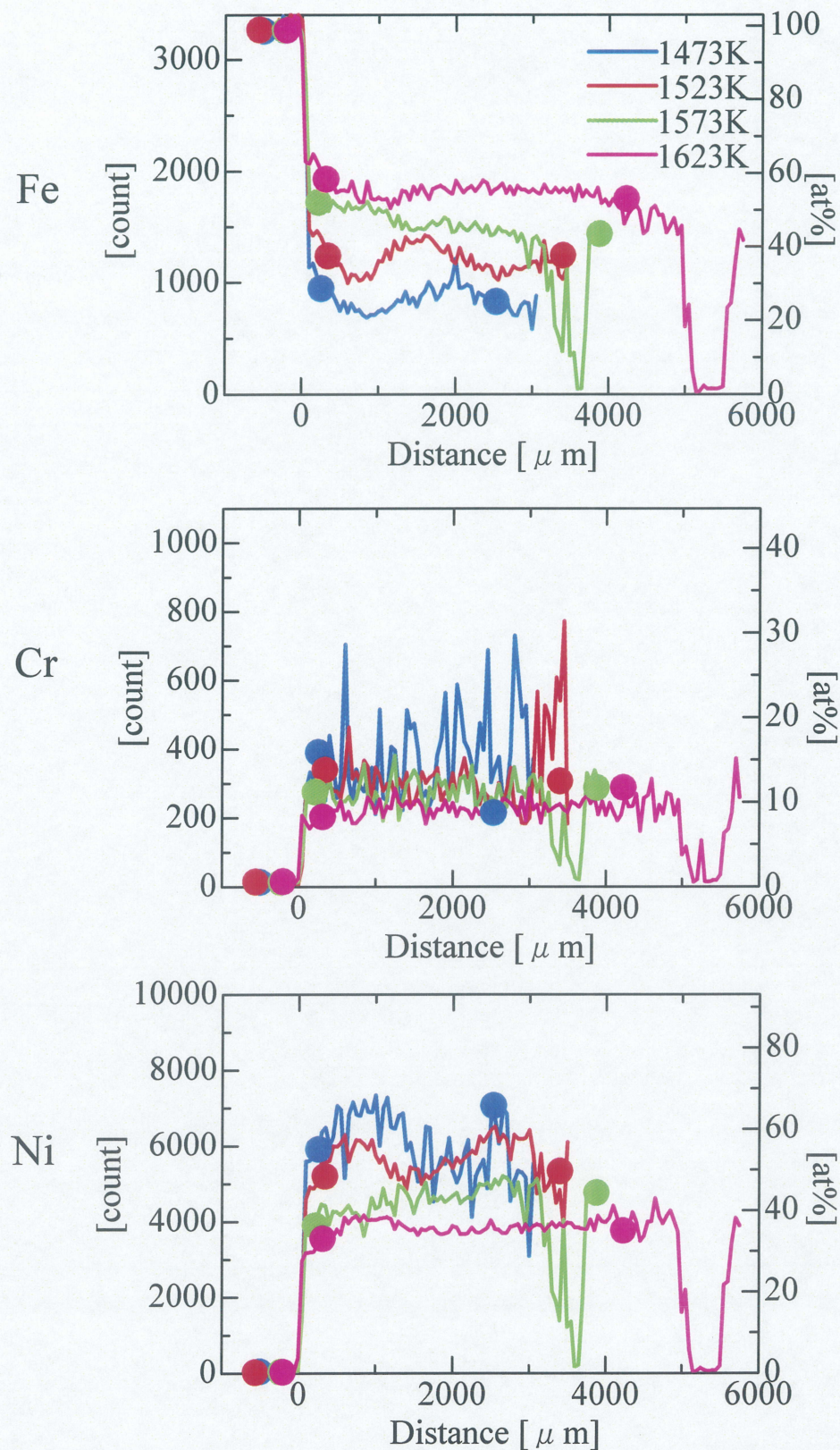


Fig.3-17 Results of line analysis of region I and III; mass ratio=0.25.

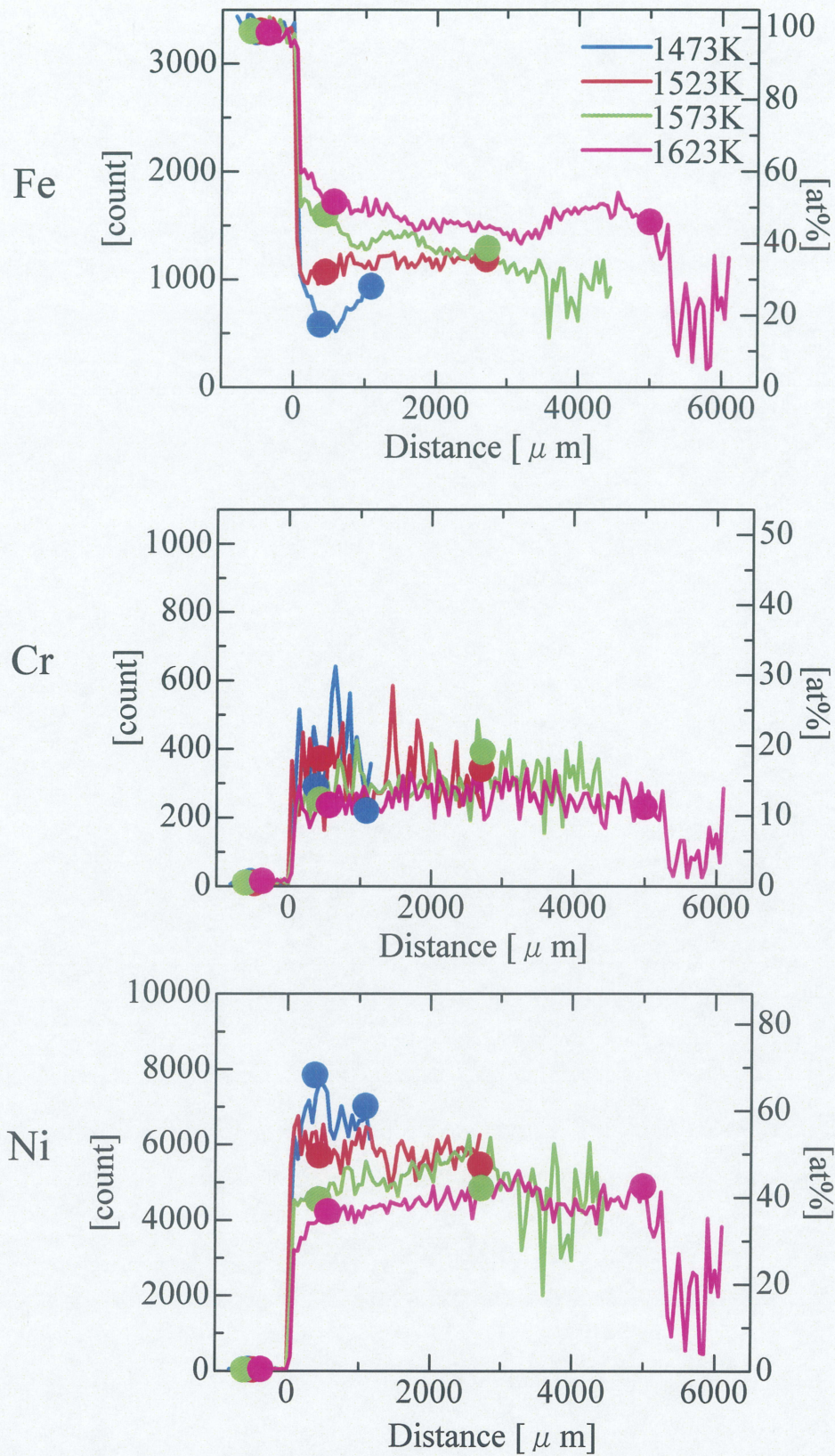
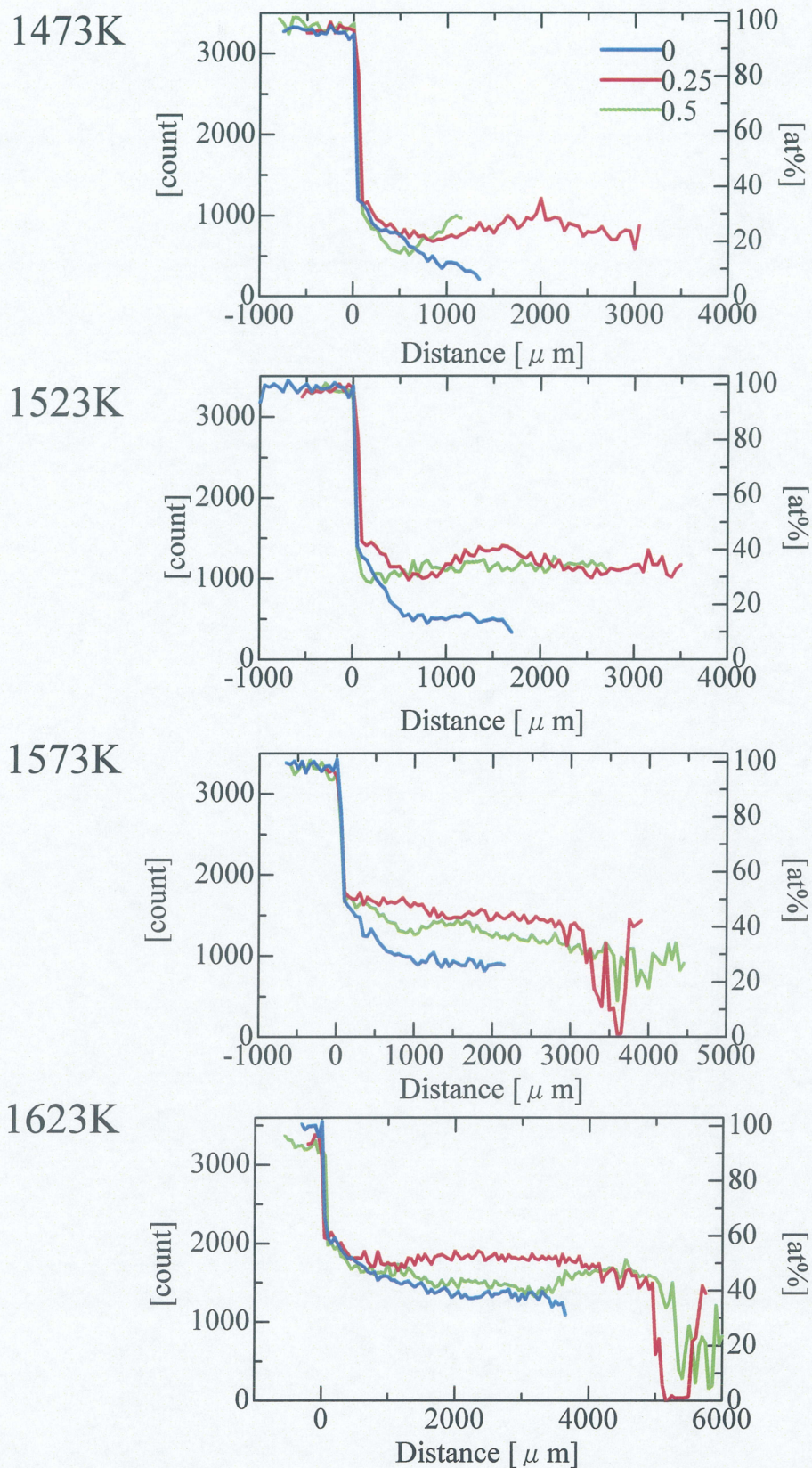
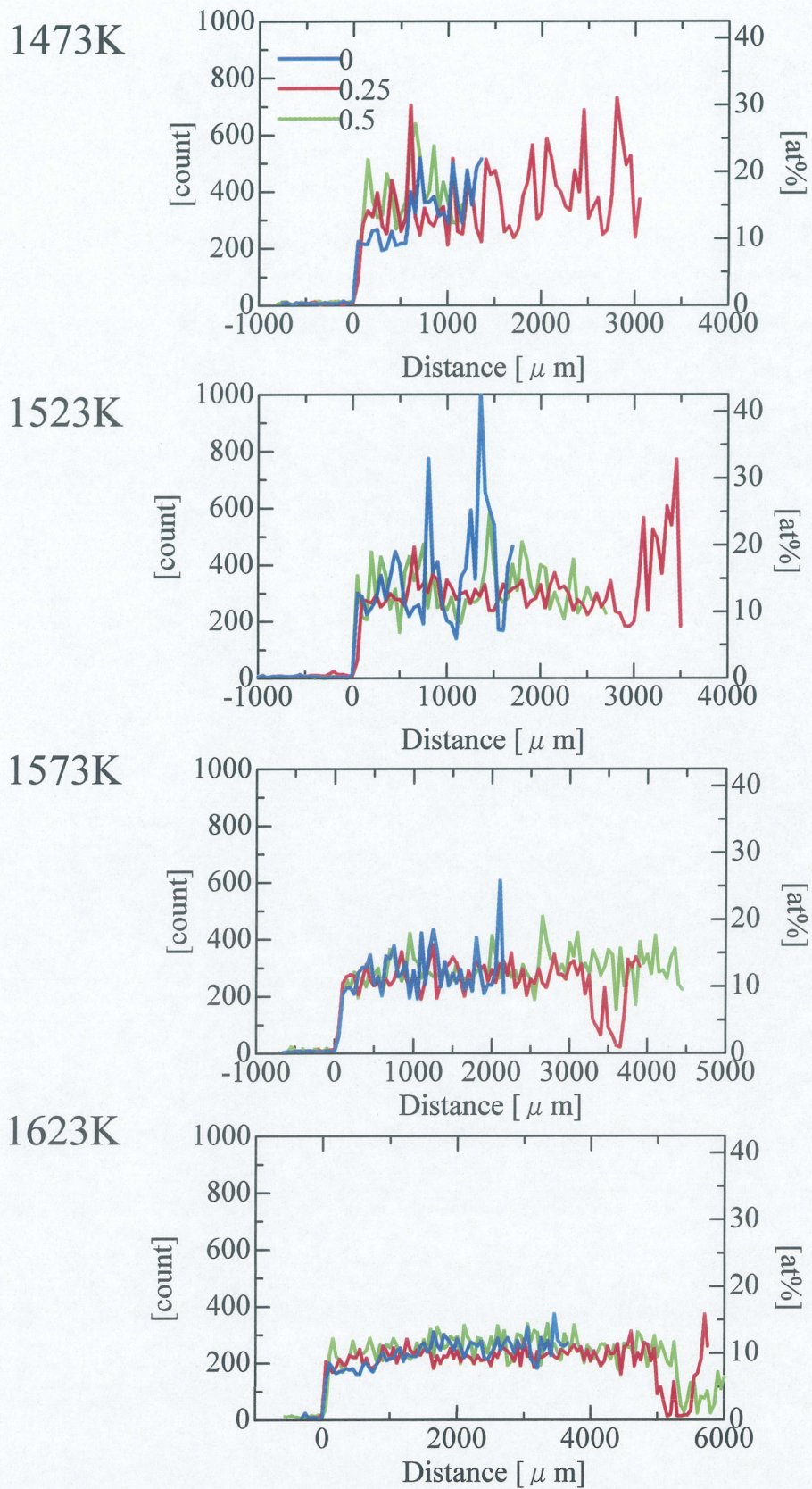


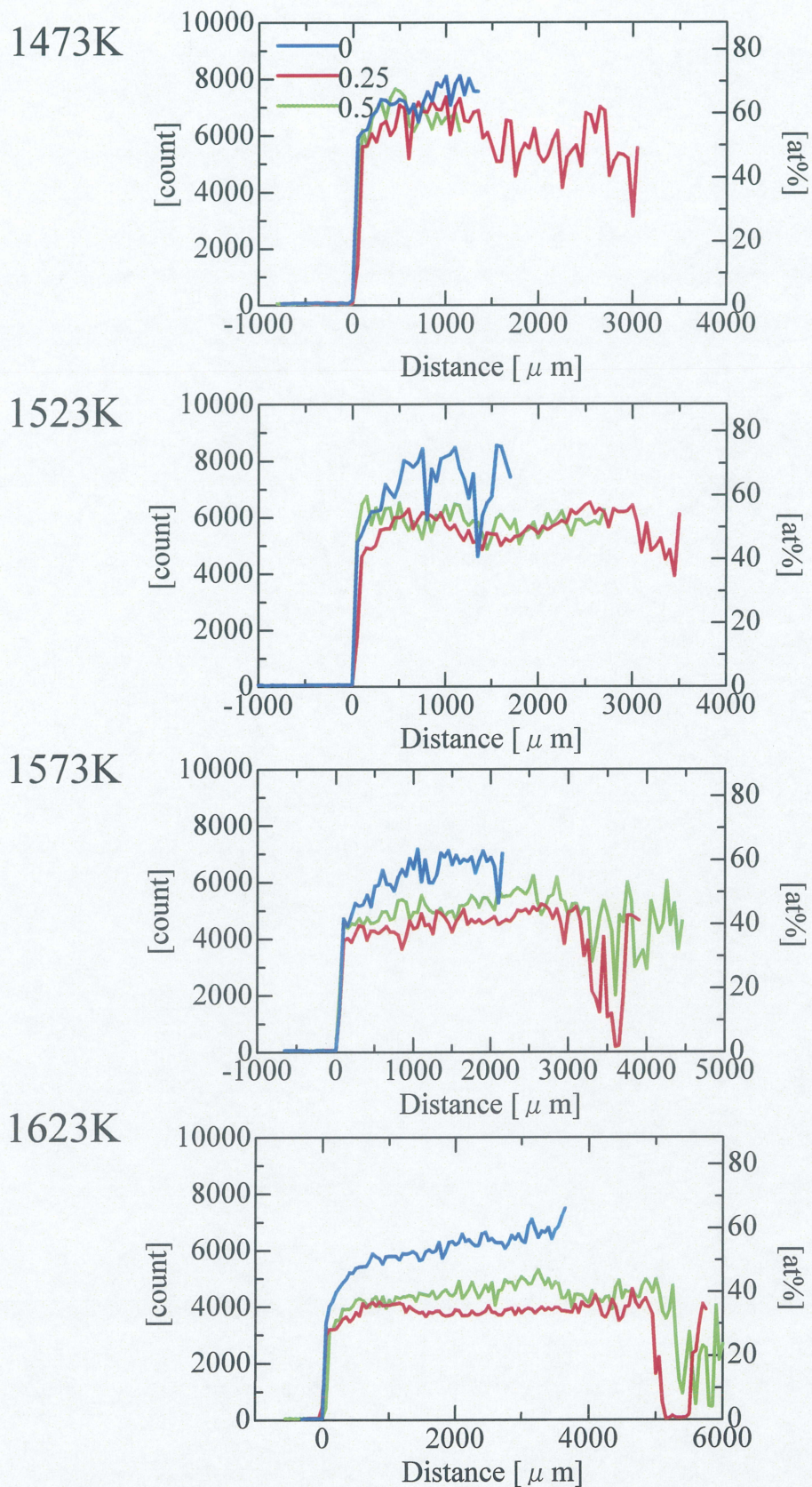
Fig.3-18 Results of line analysis of region I and III; mass ratio=0.5.



**Fig.3-19 Results of line analysis of region I and III;
element=Fe.**



**Fig.3-20 Results of line analysis of region I and III;
element=Cr.**



**Fig.3-21 Results of line analysis of region I and III;
element=Ni.**

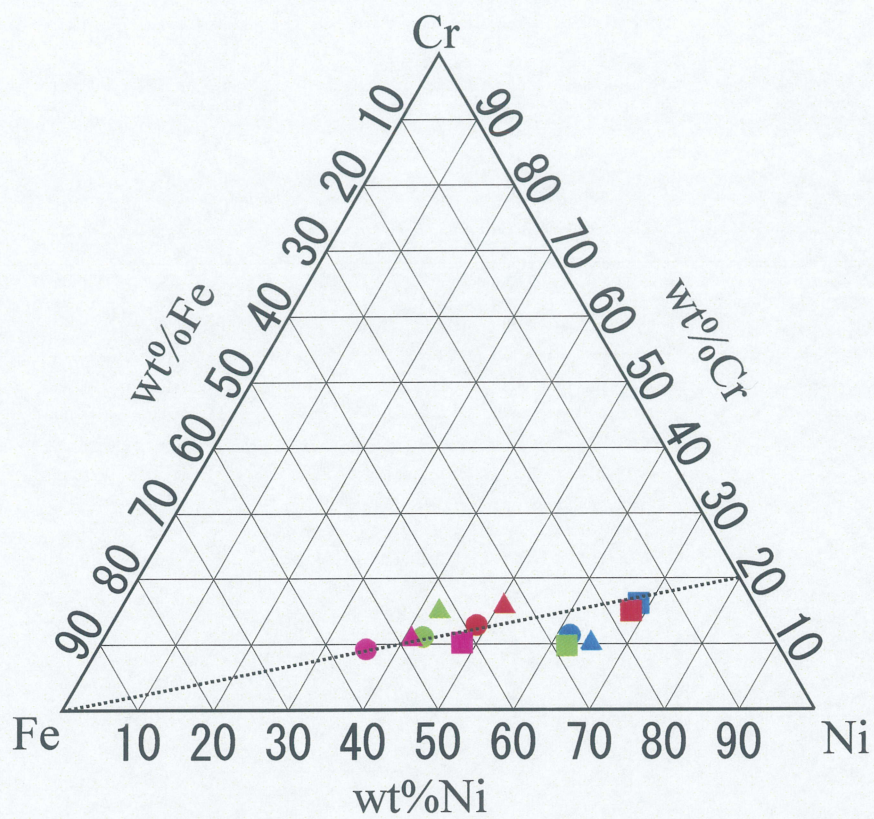


Fig.3-22 Chemical compositions of region I .

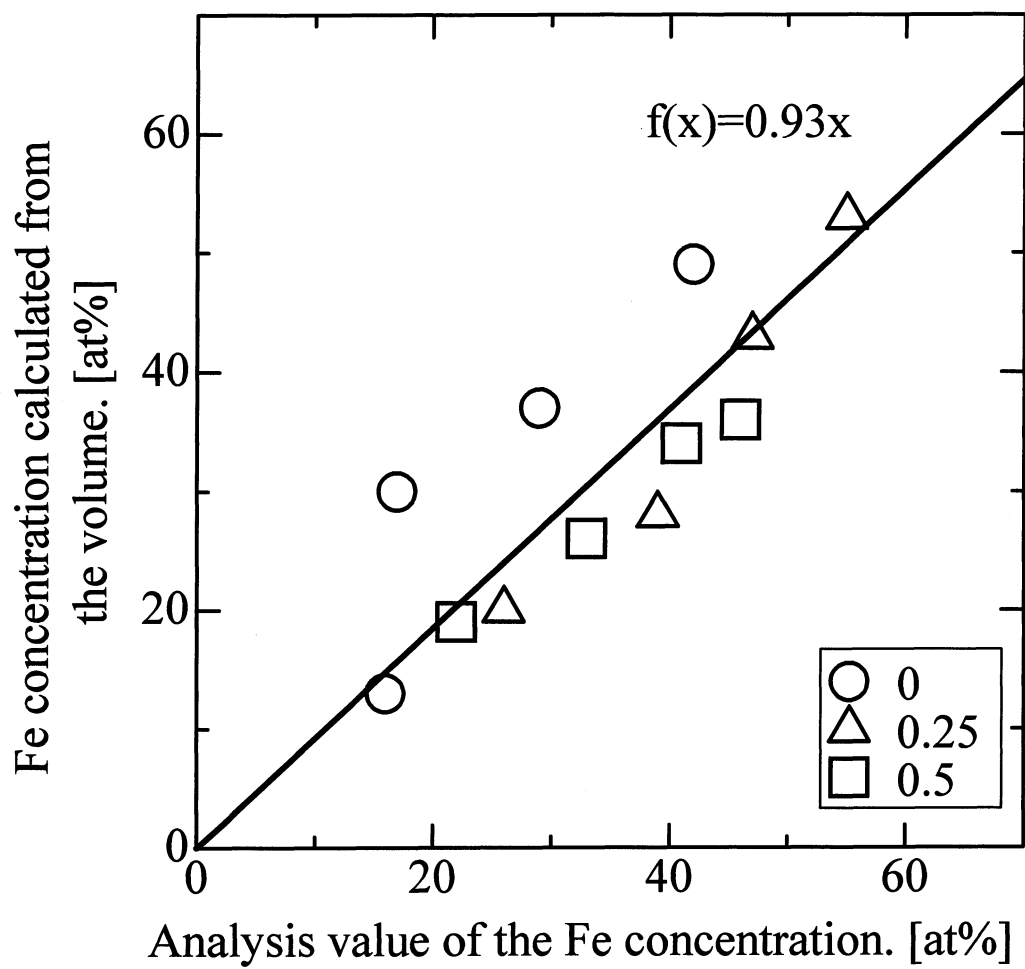
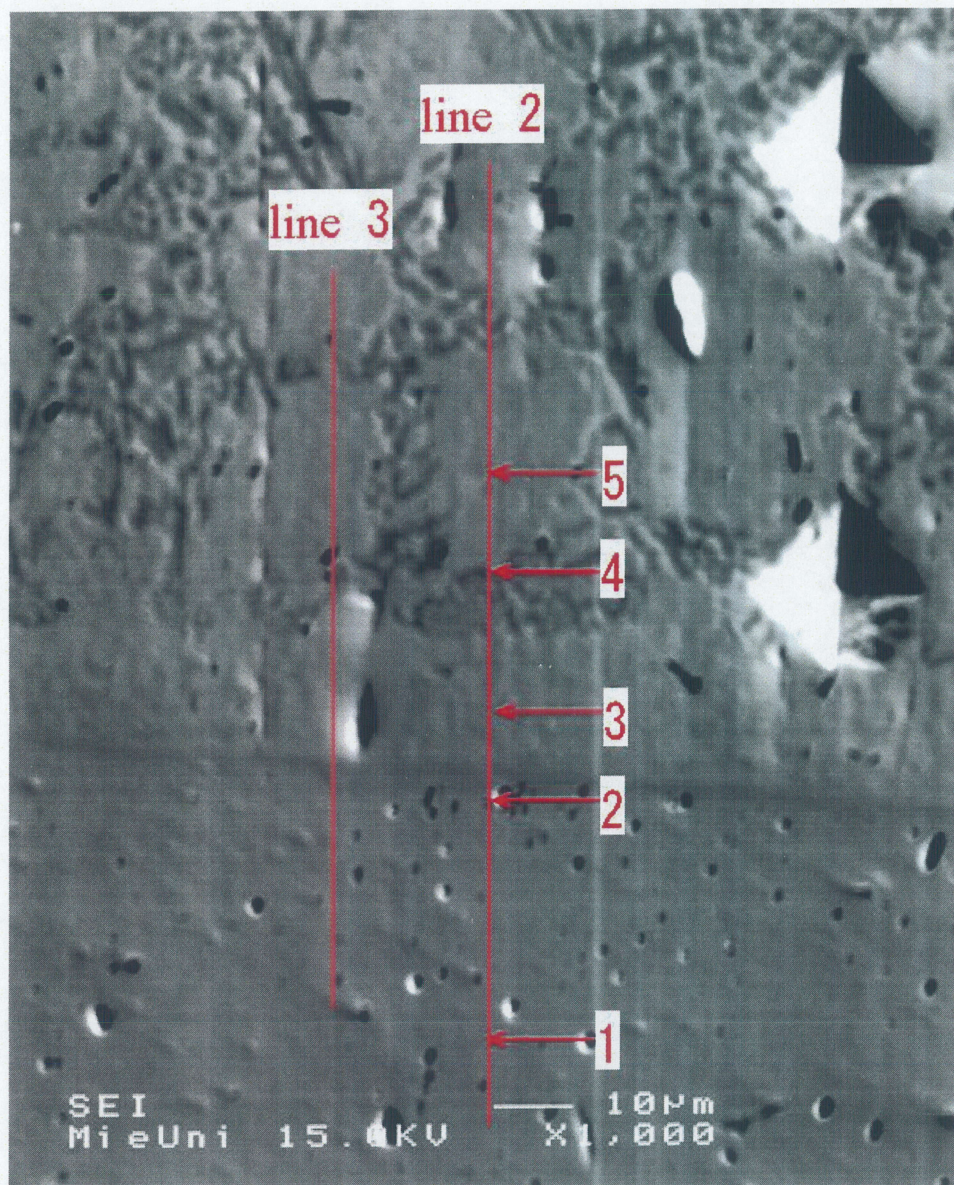
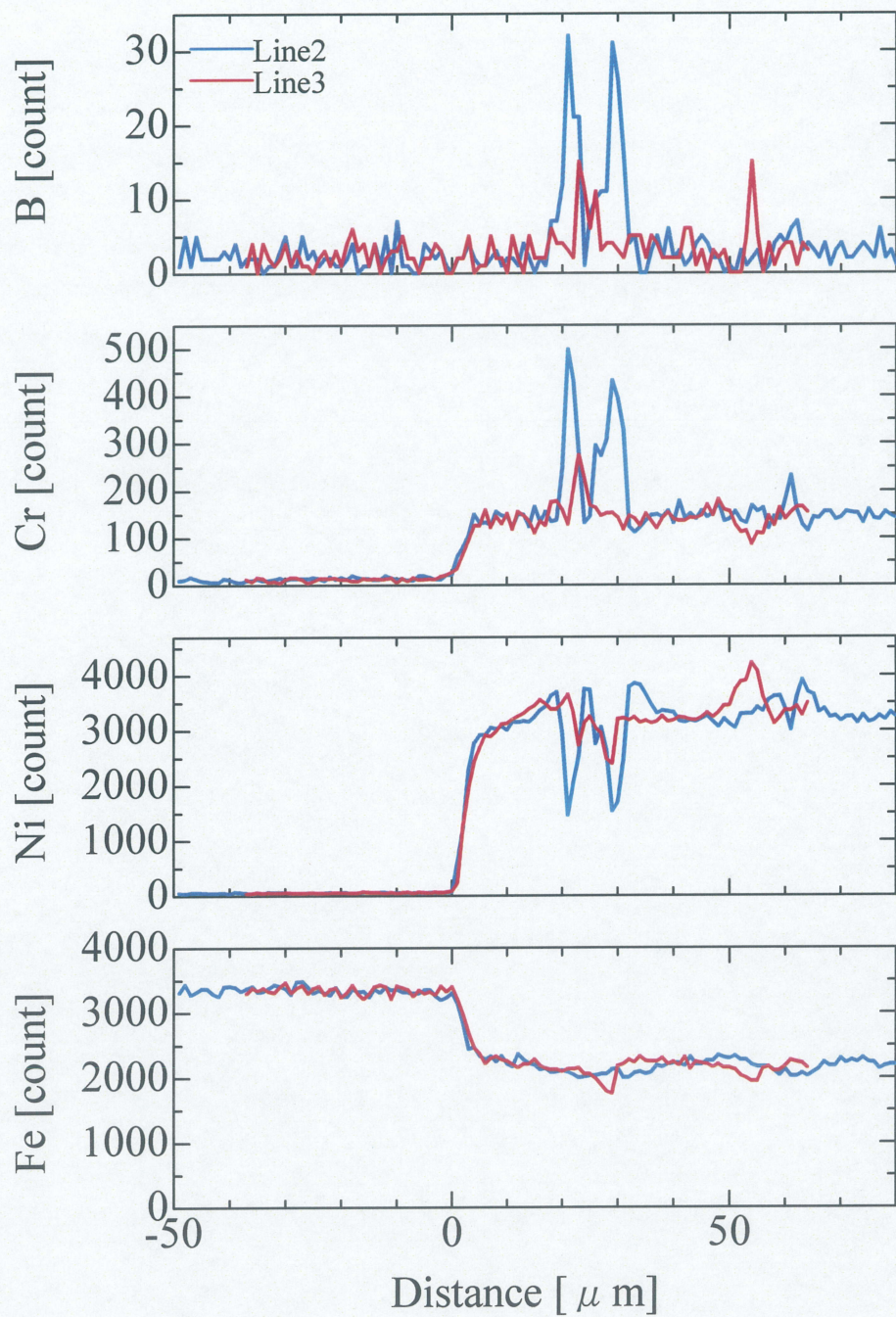


Fig.3-23 Relation between meaasured volume and calculated value .



Pos.	Composition [at%]		
	Fe	Cr	Ni
1	98.9	0.7	0.4
2	92.0	2.3	5.8
3	67.5	5.6	26.9
4	68.4	17.6	14.0
5	66.4	5.5	28.1

**Fig.3-24 Results of SEM observation and EPMA analysis of solid-liquid interface ;
mass ratio=0.25,temperature=1623K.**



**Fig.3-25 Result of line analysis of solid-liquid interface;
mass ratio=0.25,temperature=1623K.**

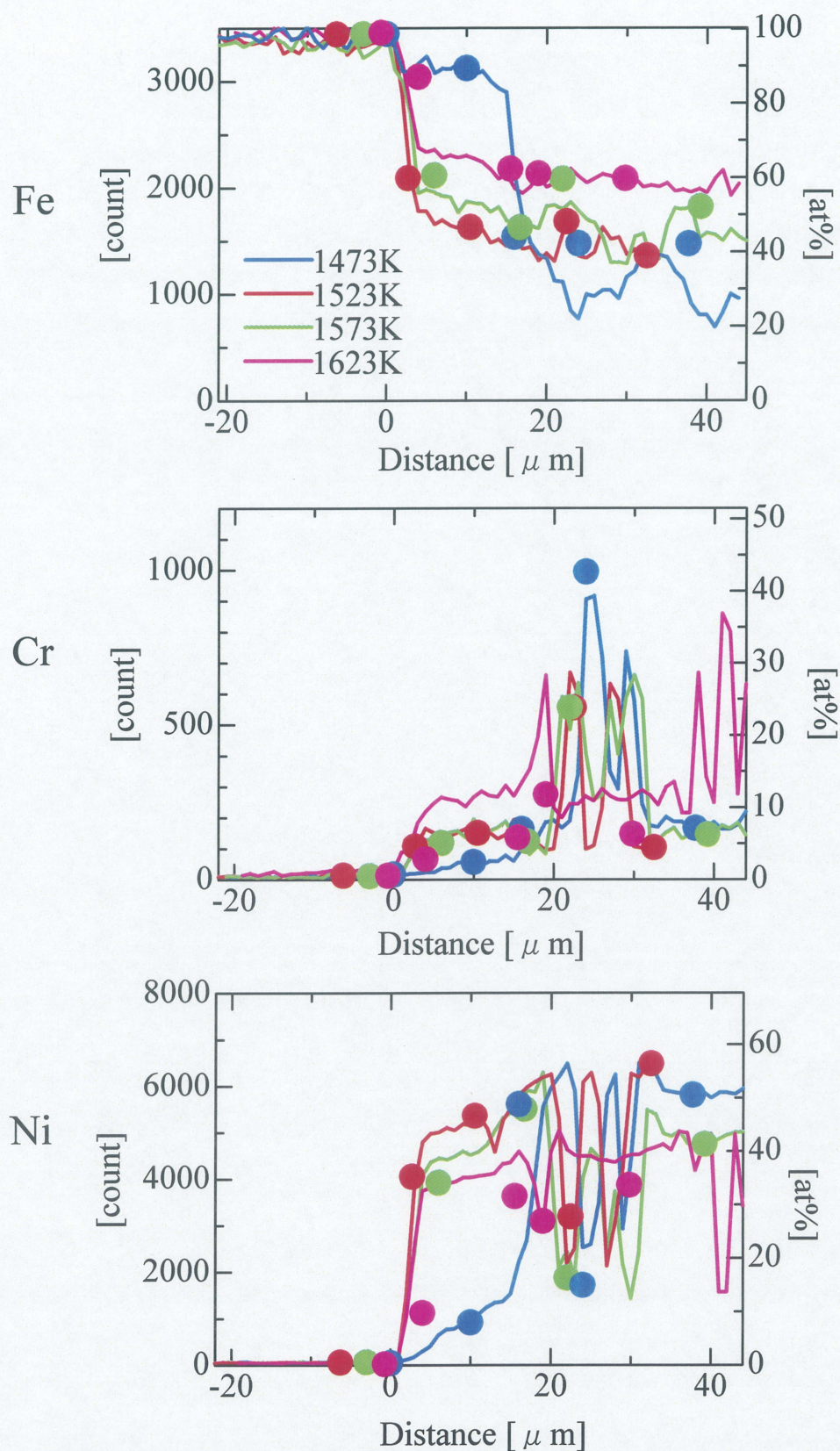


Fig.3-26 Results of line analysis of solid-liquid interface; mass ratio=0.

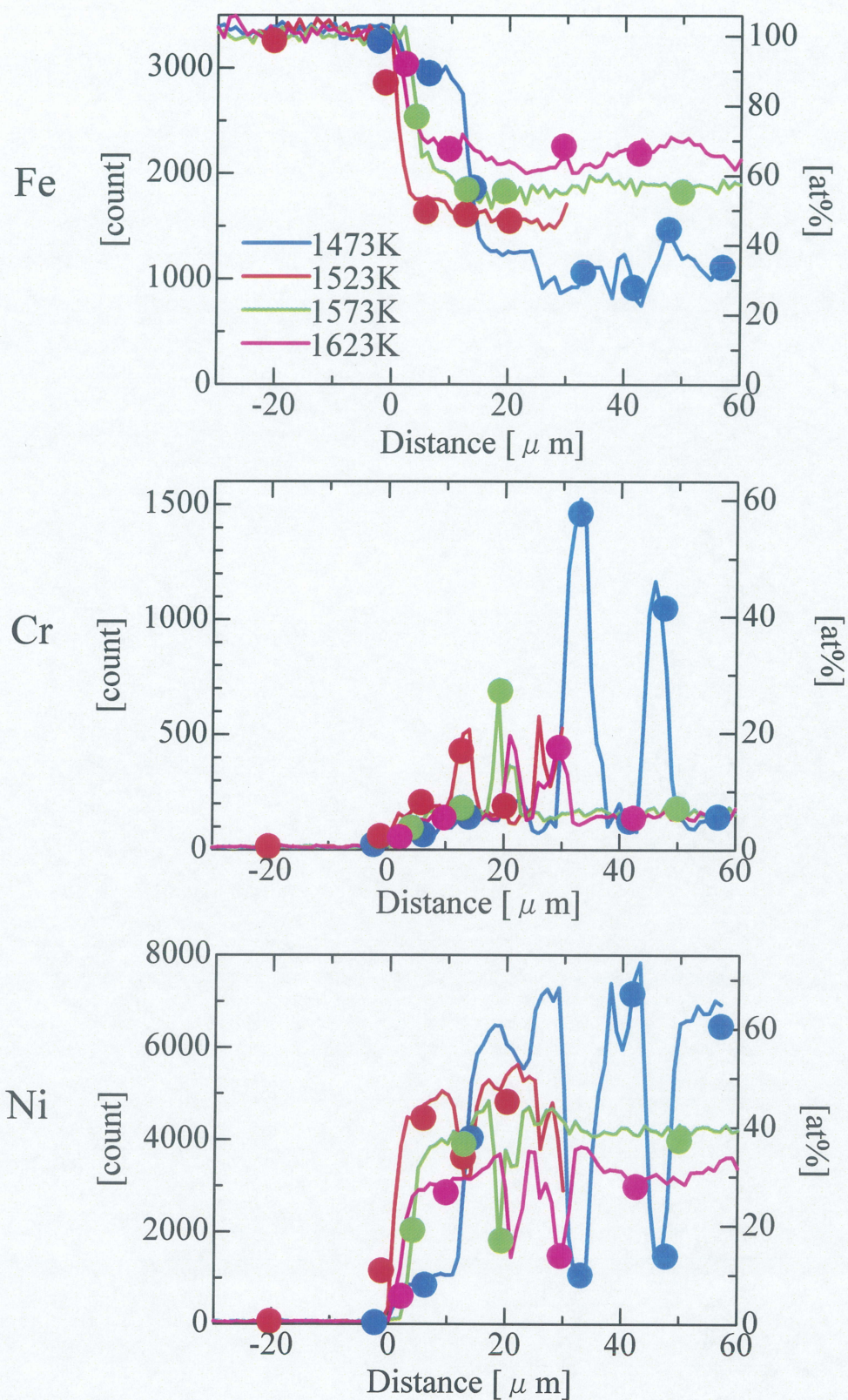


Fig.3-27 Results of line analysis of solid-liquid interface; mass ratio=0.25.

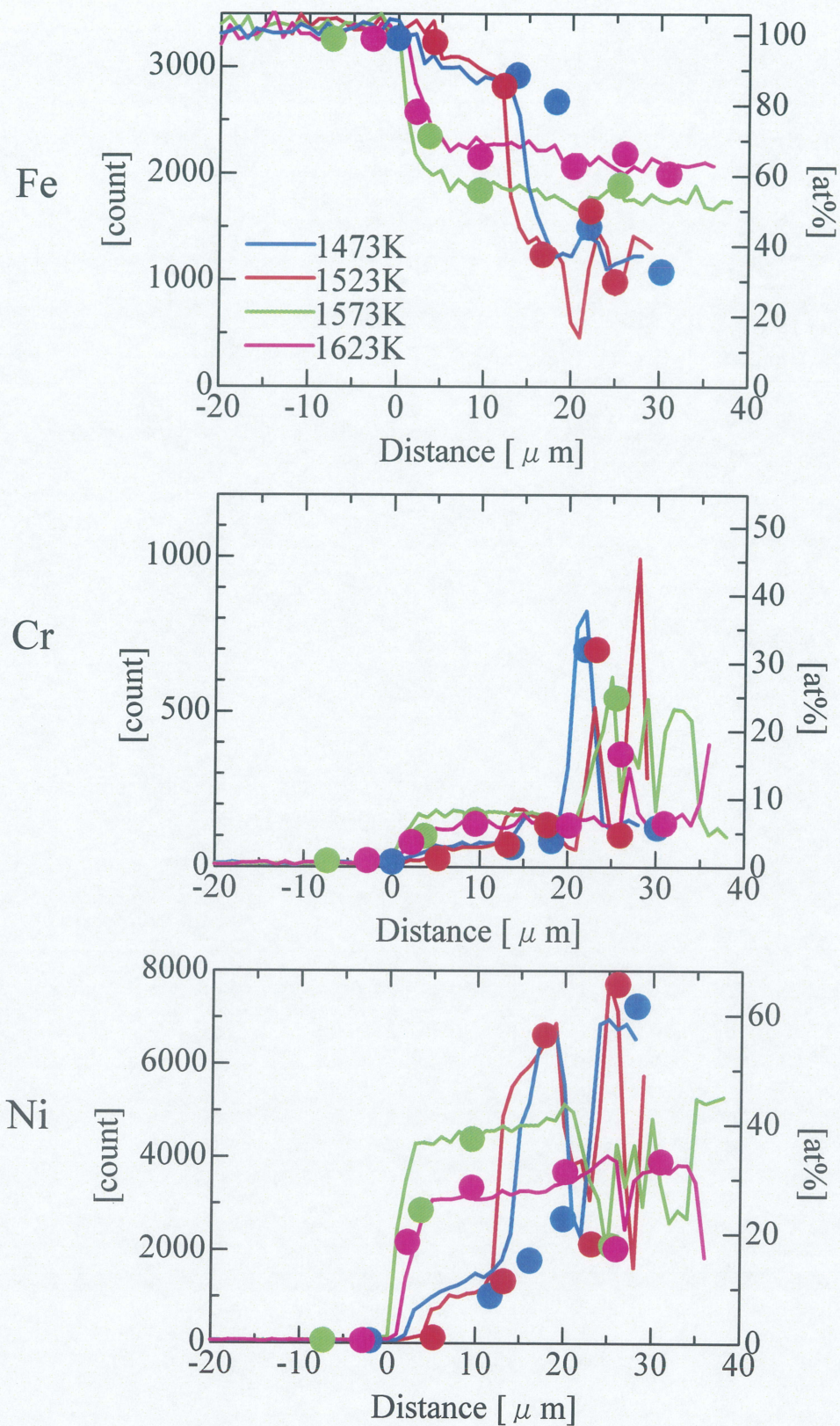
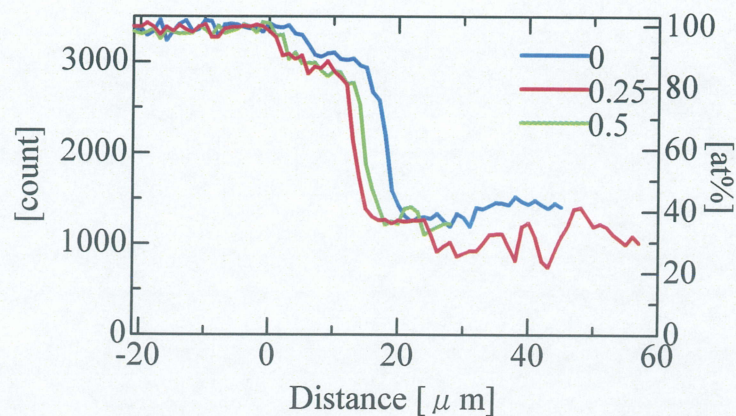
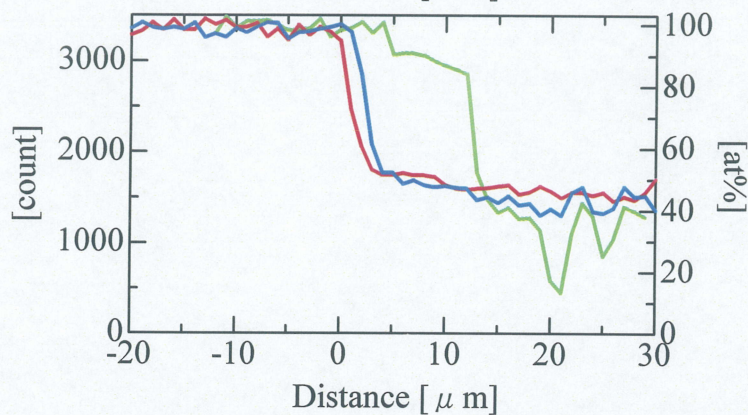


Fig.3-28 Results of line analysis of solid-liquid interface; mass ratio=0.5.

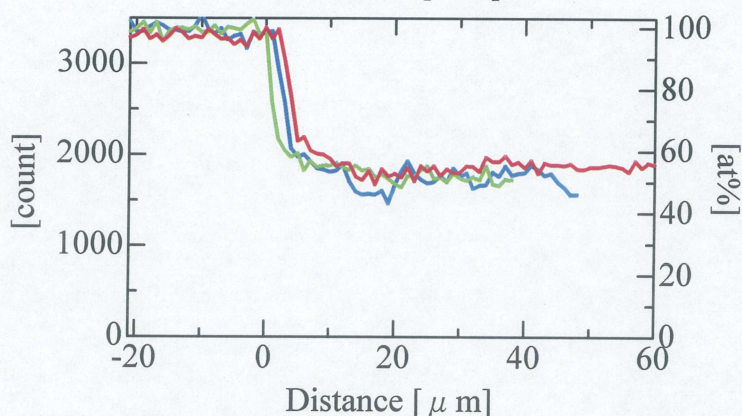
1473K



1523K



1573K



1623K

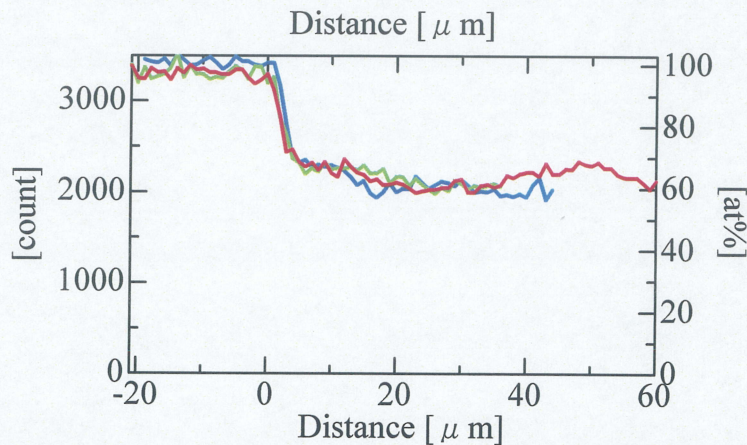
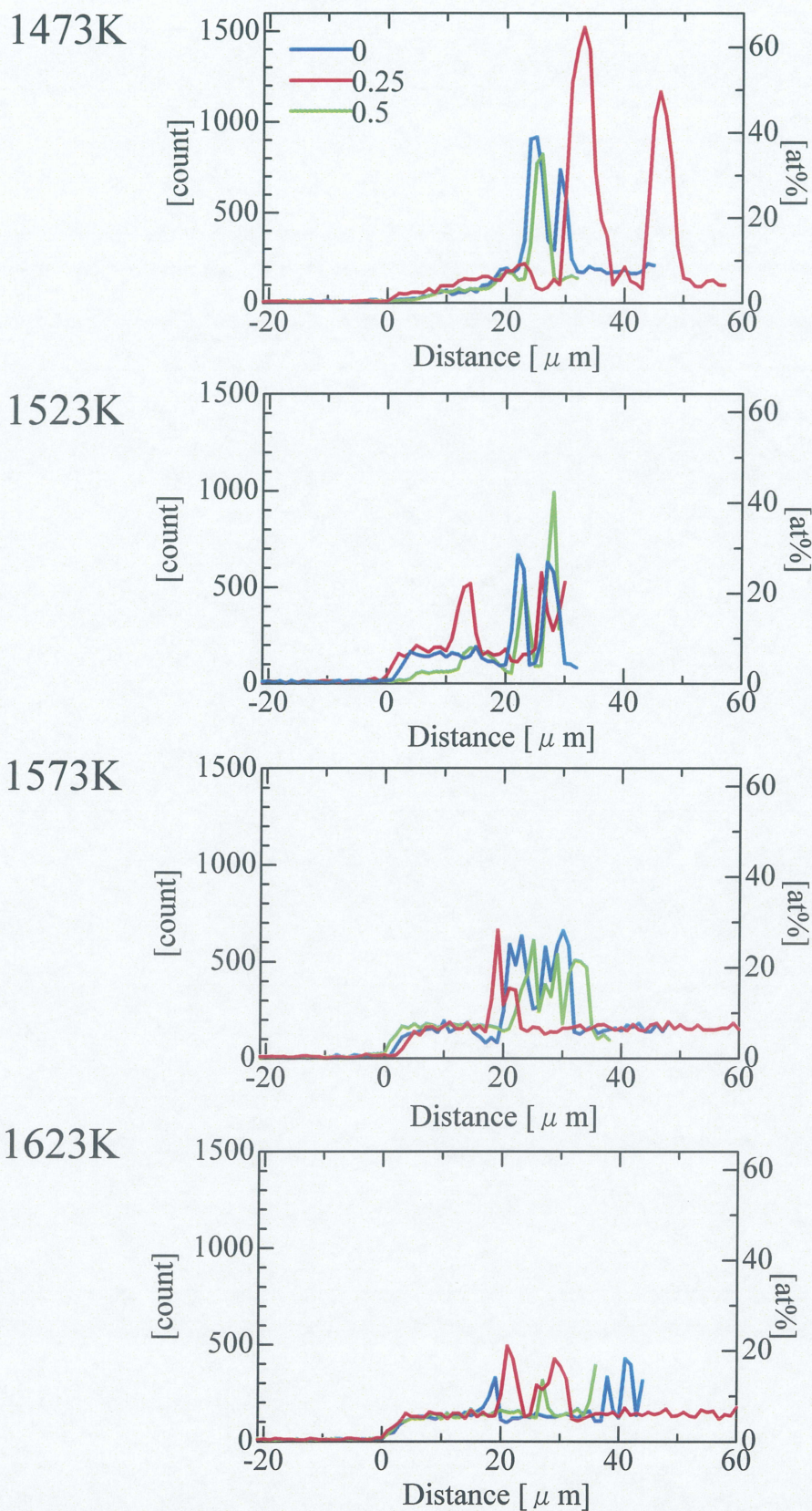


Fig.3-29 Results of line analysis of solid-liquid interface; element=Fe.



**Fig.3-30 Results of line analysis of solid-liquid interface;
element=Cr.**

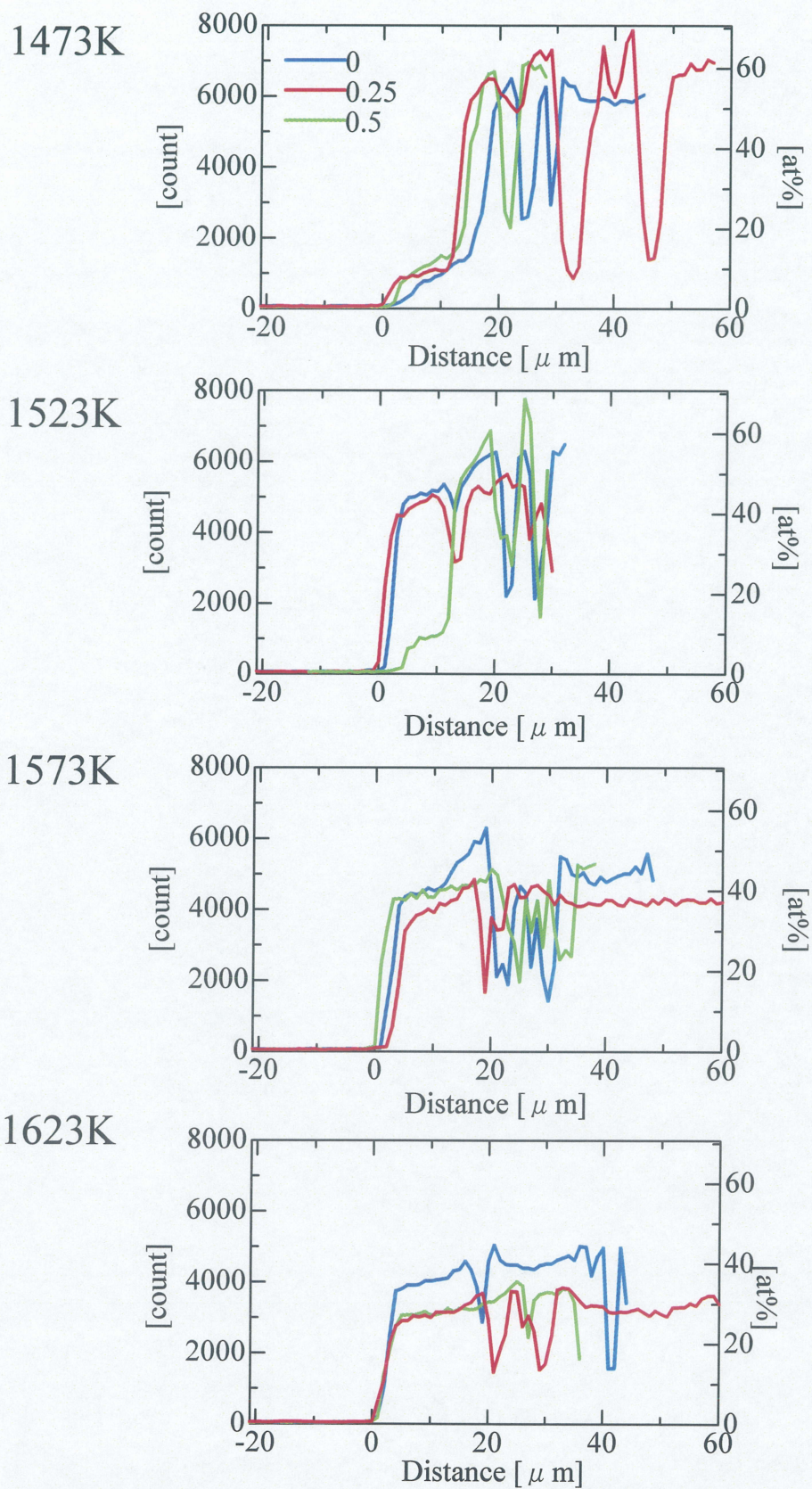


Fig.3-31 Results of line analysis of solid-liquid interface; element=Ni.

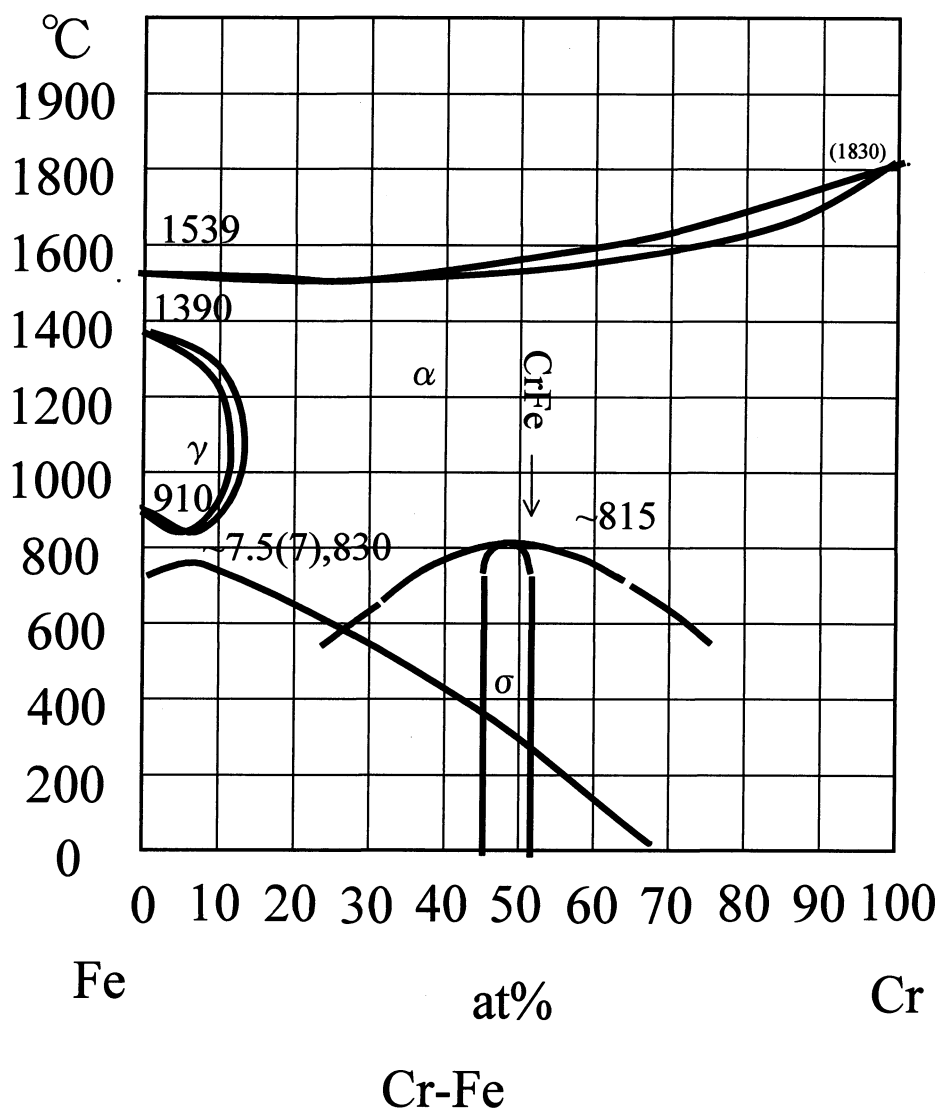


Fig.4-1 Fe-Cr system equilibrium phase diagram.

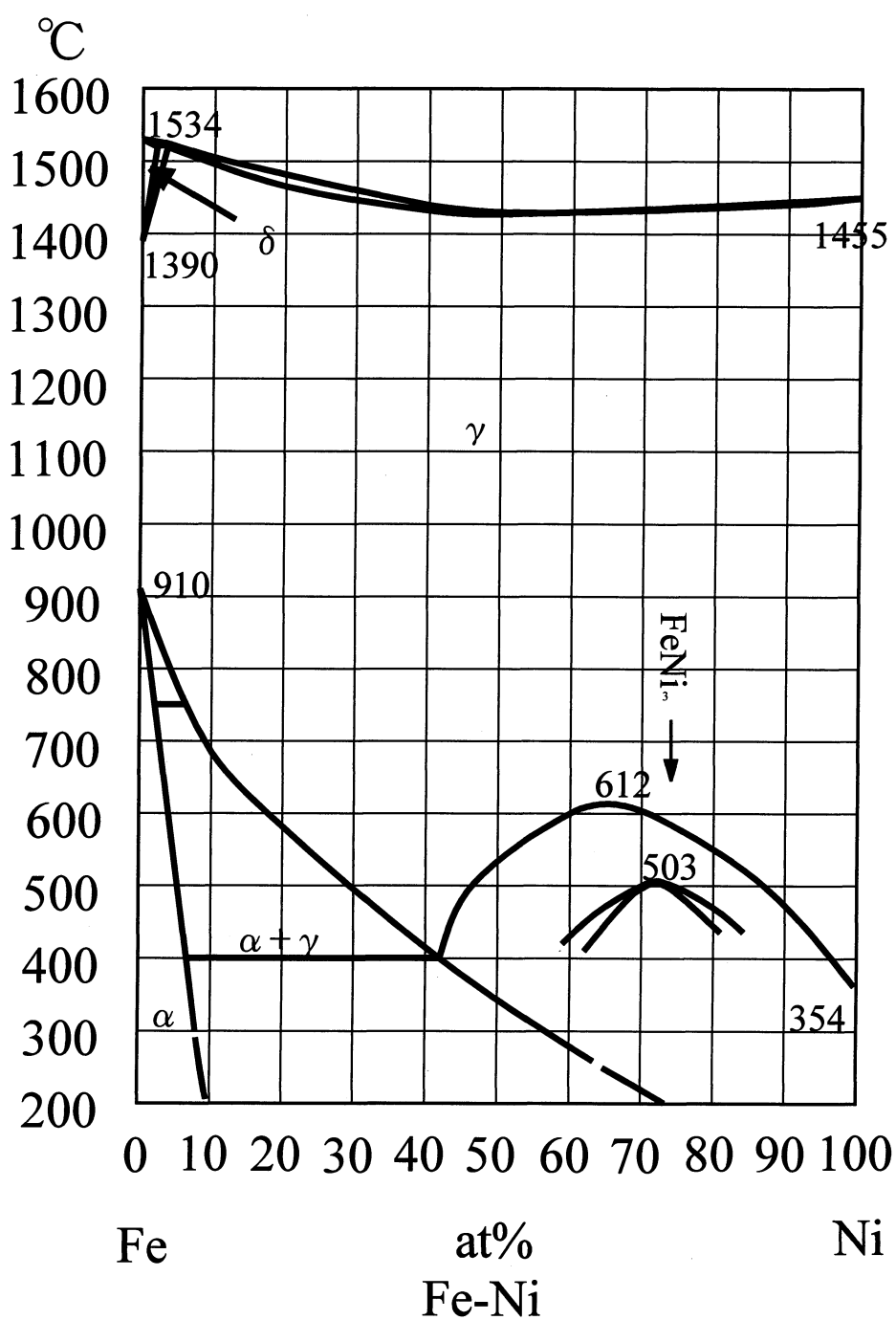


Fig.4-2 Fe-Ni system equilibrium phase diagram.

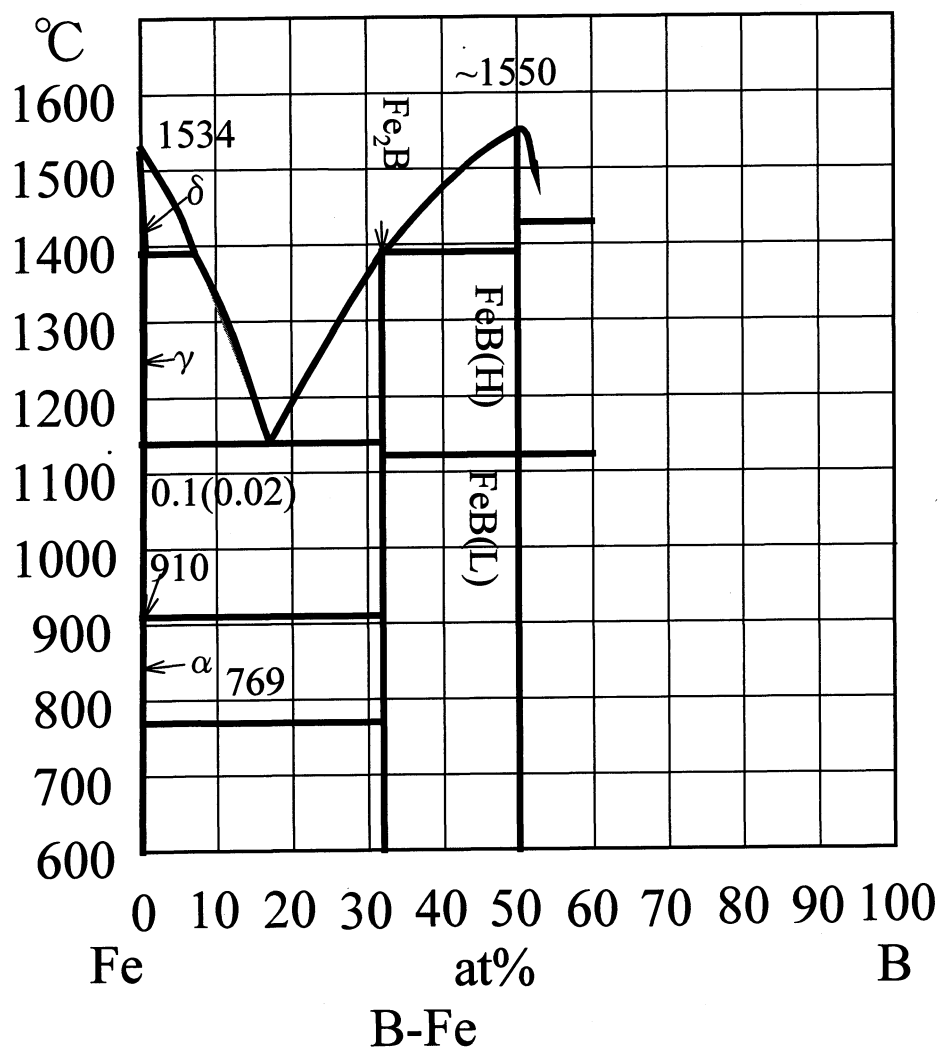


Fig.4-3 B-Fe system equilibrium phase diagram.

Element	D_0 [m^2/s]	Q [kJ/mol]
B	2.6×10^{-7}	95
Cr	1.69×10^{-5}	264
Ni	1.08×10^{-5}	273

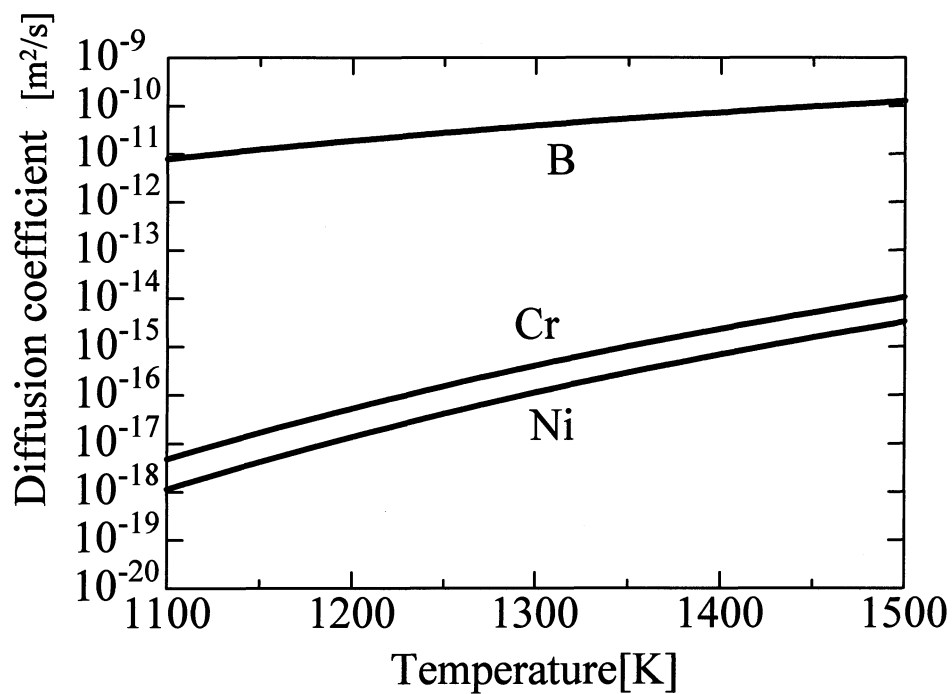


Fig.4-4 Diffusion coefficient of B,Cr,Ni in γ Fe.

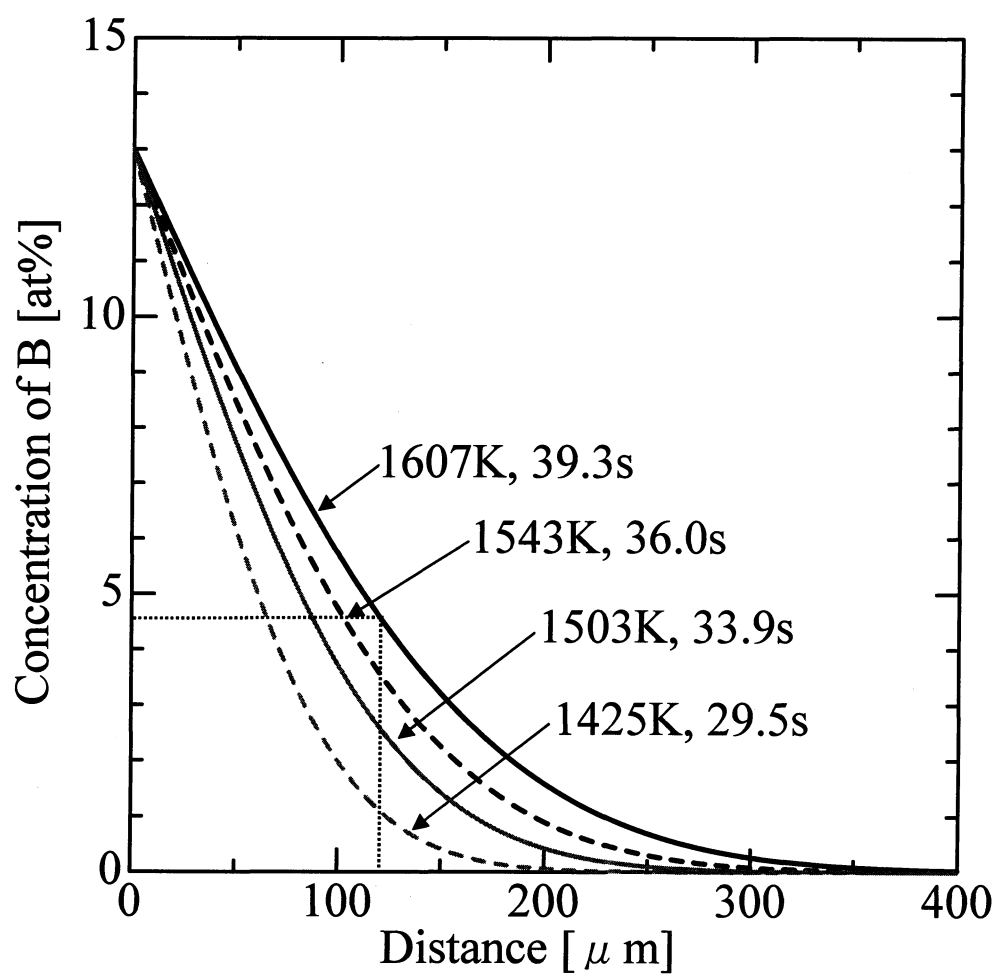


Fig.4-5 Calculated result of B concentration distribution in diffusion layer. (temperature [K], holding time [s])

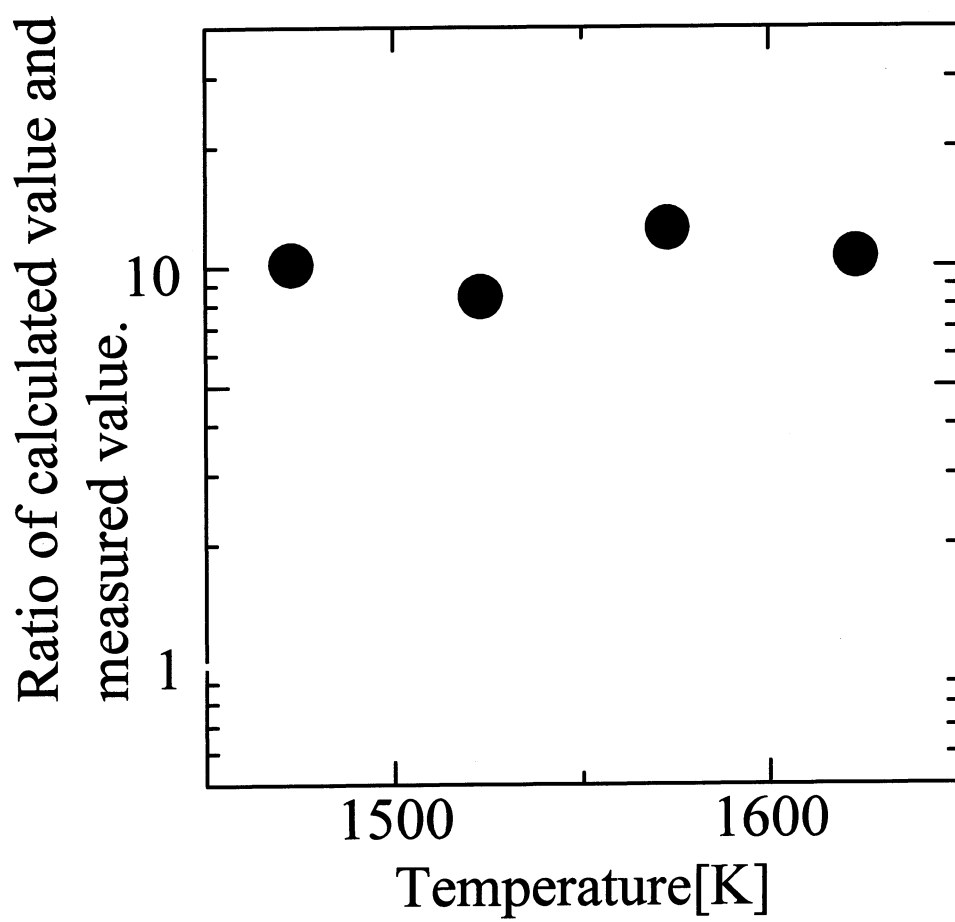


Fig.4-6 Ratio of calculated value and measured value.

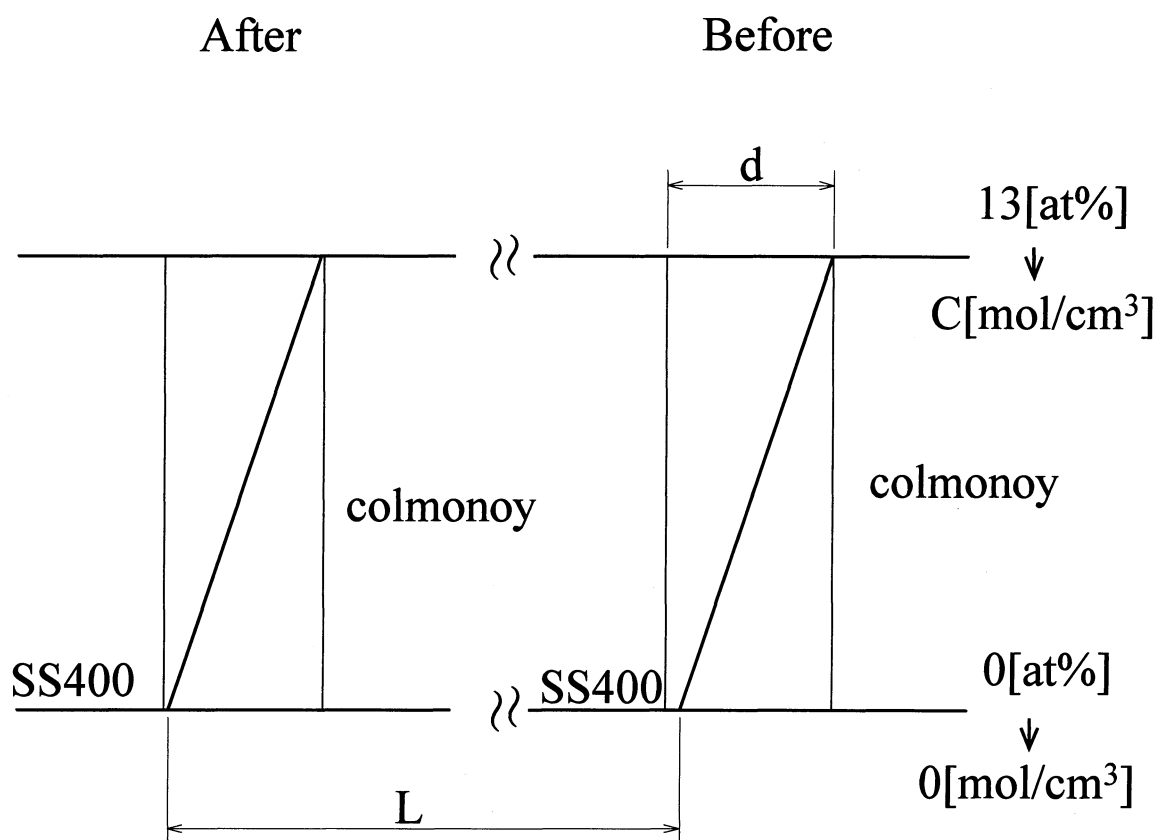


Fig.4-7 Pattern diagrams of B concentration distribution in solid-liquid interface.

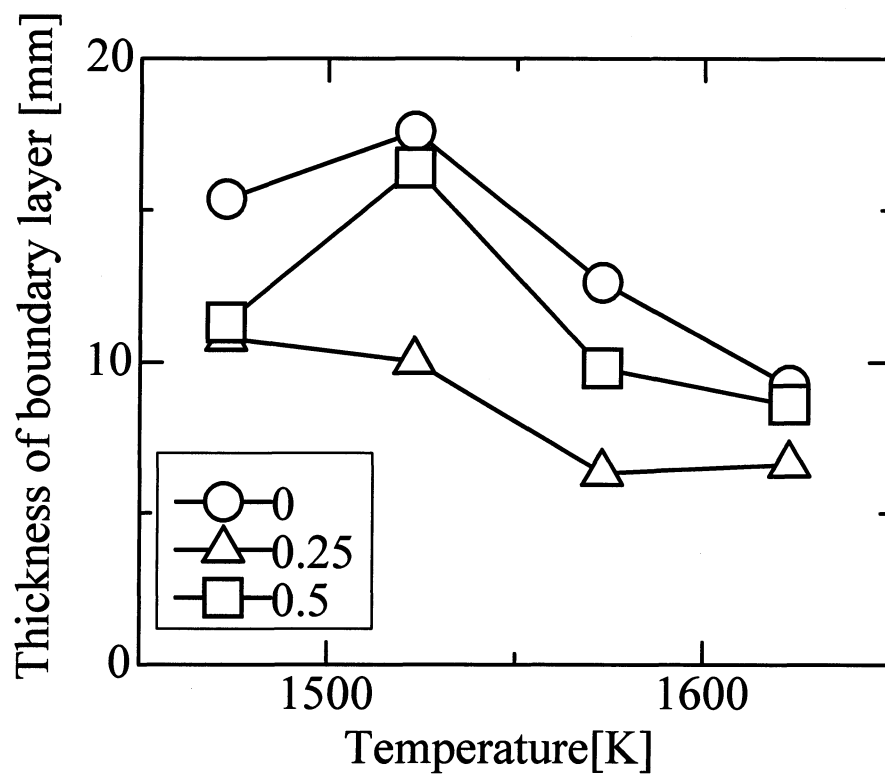


Fig.4-8 Each thickness of boundary layer.

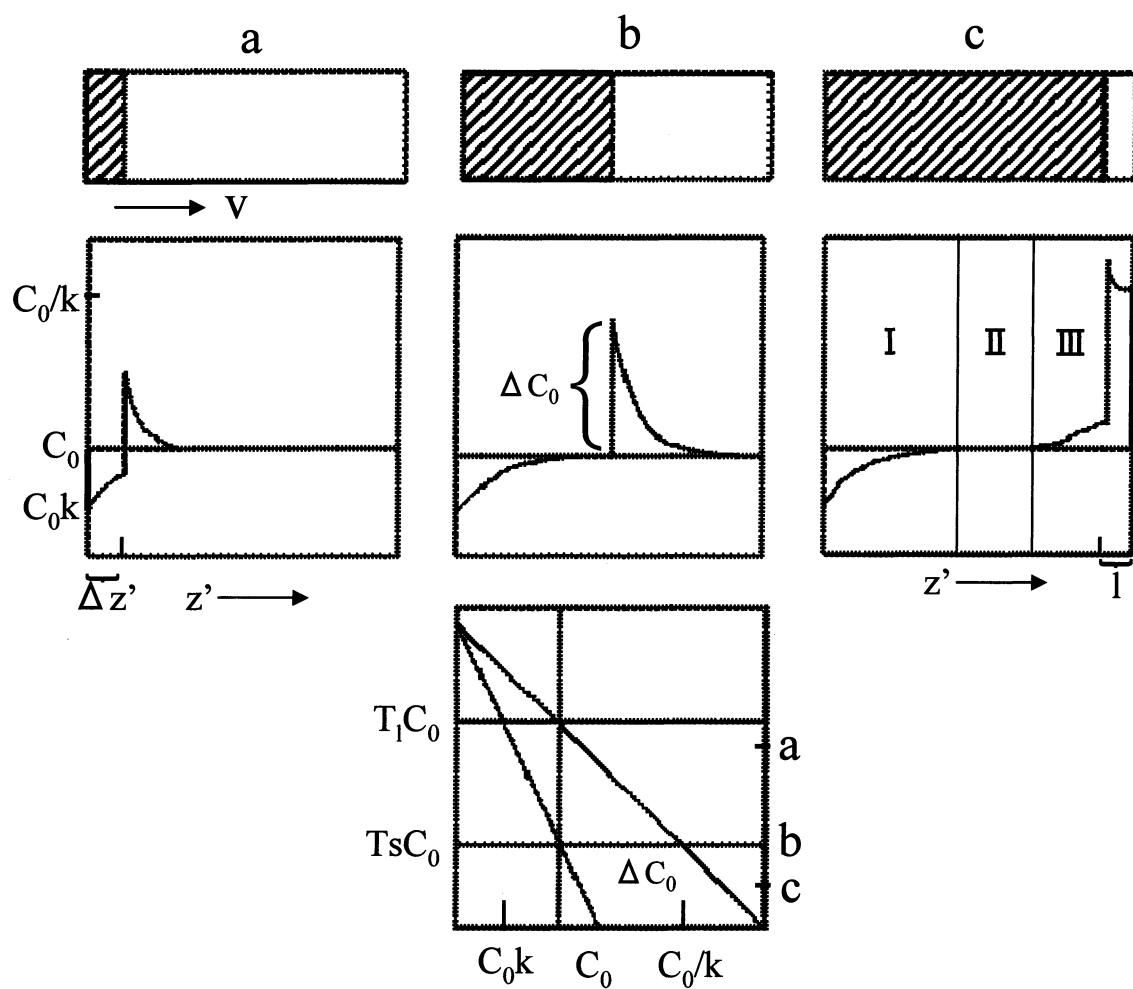
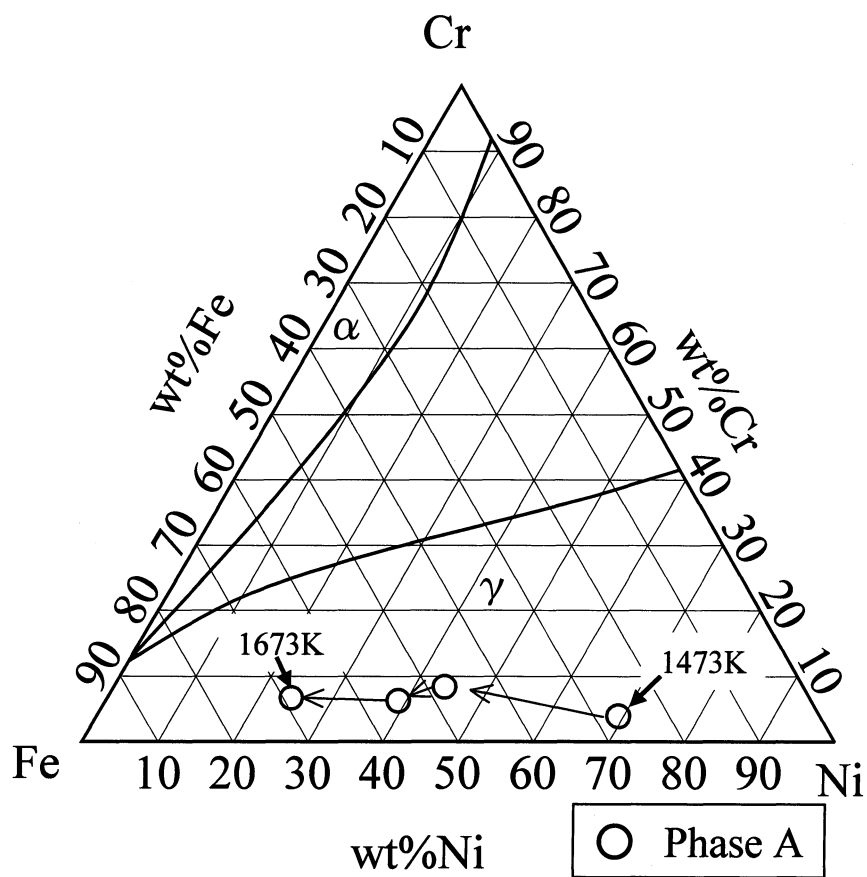


Fig.4-9 Concentration profile according to coagulation when the interface diffusion layer exists in the liquid phase.



Note : $\alpha = (\alpha \text{ Fe, Cr})$; $\gamma = (\gamma \text{ Fe, Ni})$

Fig.4-10 Fe-Ni-Cr isothermal section at 1273K.

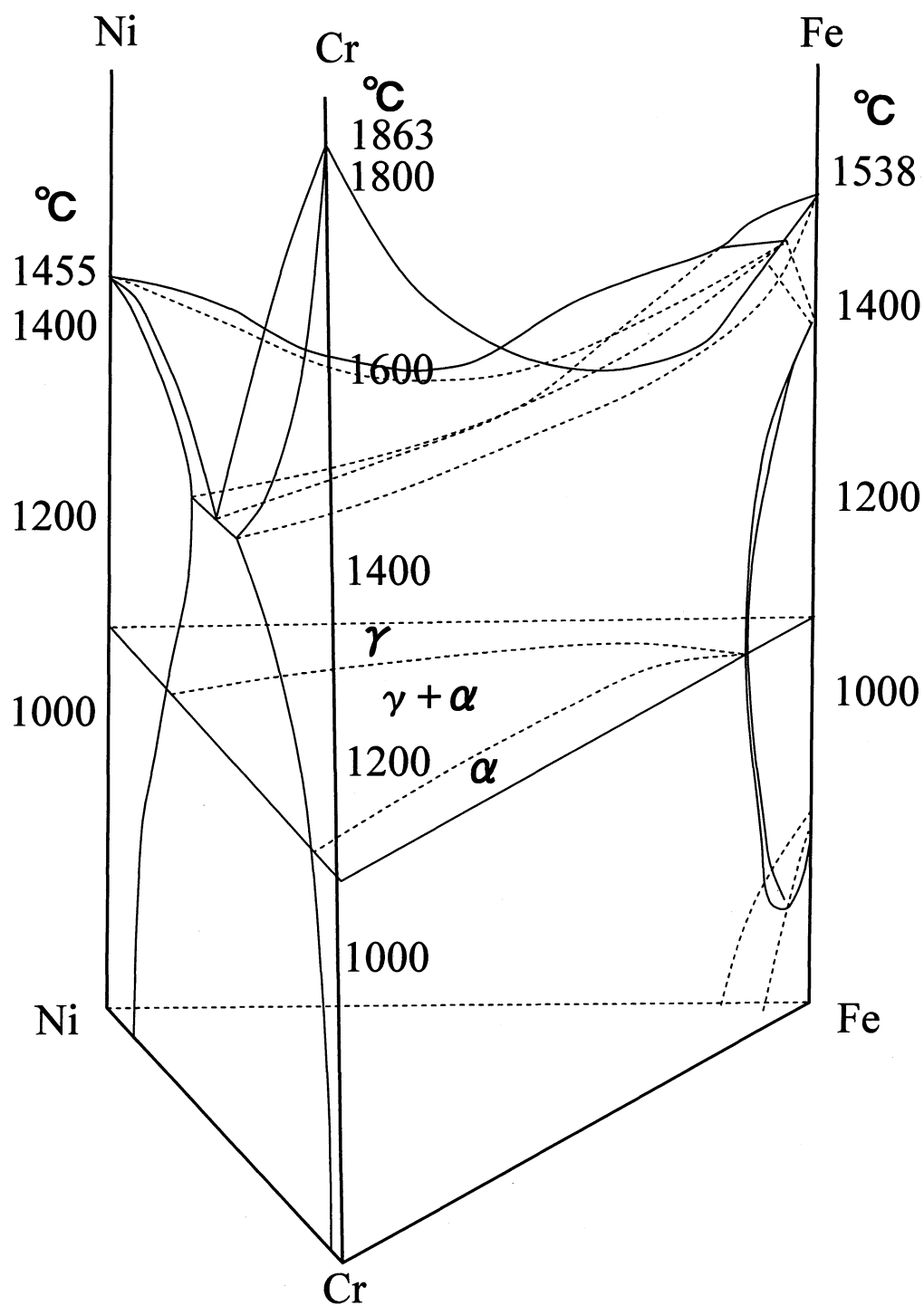


Fig.4-11 Fe-Ni-Cr ternary alloy phase diagrams.