

論文

UDC 669.15-194 : 620.184.4 : 669.046.516 : 536.421.4

鉄基合金デンドライトの一次アームの間隔におよぼす 合金元素の影響*

別所 勇**・長岡 豊***・鈴木 章****

Effect of Alloying Elements on Primary Dendrite Arm Spacing in
Iron-base Alloys

Isamu BESSHIO, Yutaka NAGAOKA, and Akira SUZUKI

Synopsis:

The influence of the solidification rate R , the temperature gradient G and the kind and amount of solute on primary dendrite arm spacing are investigated in unidirectionally solidified Fe-C, Fe-P, Fe-0.5% C-P and Fe-0.5% C-S alloys.

The effects of the kind and amount of solute on primary dendrite arm spacing are discussed on the basis of Okamoto-Kishitake's equation.

The results are summarized as follows.

- 1) Nearly linear relation is obtained between primary dendrite arm spacing and $G^{-0.4}R^{-0.2}$ in Fe-C alloy as well as stainless and Cr-Mo steels.
- 2) Primary dendrite arm spacings in Fe-C and Fe-P alloys slightly increase as the solute content increases.
- 3) Primary dendrite arm spacings in Fe-0.5% C-P and Fe-0.5% C-S alloys are not affected by phosphorus and sulfur content.
- 4) The effects of the kind and amount of solute on primary dendrite arm spacing can be almost explained by Okamoto-Kishitake's equation in iron-base alloys as well as aluminium alloys.

1. 緒 言

一般に合金鋳塊にはデンドライト組織が形成され、デンドライト組織を定量的に表現する方法としてデンドライトアームの間隔が測定されている。デンドライトのアームの間隔の制御は、鋳物の機械的性質、凝固後の均質化処理の難易などに関連してきわめて重要である。さらにアームの間隔は冷却速度と密接な関係にあり、これまで種々の合金に対してアームの間隔と冷却速度との関係が多くの研究者により調べられ、アームの間隔は合金元素の種類と含有量によって異なることが明らかにされている。鋼においても炭素鋼およびいくつかの合金鋼のアームの間隔が凝固条件の関数として調べられてきたが、アームの間隔におよぼす合金元素の影響については明らかではない。

そこで、本実験においては、Fe-C 合金、Fe-P 合金、Fe-0.5% C-P 合金、Fe-0.5% C-S 合金および他の研究者により求められた Fe-Ni 合金^{1,2)}、Fe-Si 合金³⁾において、一次アームの間隔におよぼす合金元素の種類とその含有量との関係を明らかにし、最近岡本と岸武が提出した一次アームの間隔に対する一つの式⁴⁾を用いて実験結果の検討を行なつた。

2. 実験方法

Fe-C、Fe-0.5% C-P および Fe-0.5% C-S 合金の実験には真空溶解した Fe-C 合金を母材として用いた。この母材の化学組成を Table I に示す。C 量の調節には黒鉛電極屑を、P および S 量の調節には Fe-P(27.5% P)、Fe-S (28.55% S) を添加し、所定の溶質濃度とした。いずれの合金においても Fig. 1 に示すような真

* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 2 月 18 日受付 (Received Feb. 18, 1977)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Fukiai-ku Kobe 651)

*** (株)神戸製鋼所高砂工場 (Takasago Plant, Kobe Steel, Ltd.)

**** (株)神戸製鋼所鉄鍛鋼事業部 工博 (Steel Casting and Forging Division, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of master alloy.
(wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Al
0.59	0.018	0.003	0.016	0.005	0.004	0.003

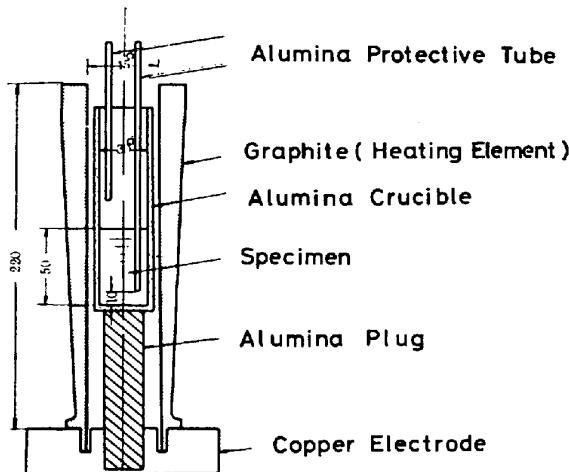


Fig. 1. Experimental apparatus.

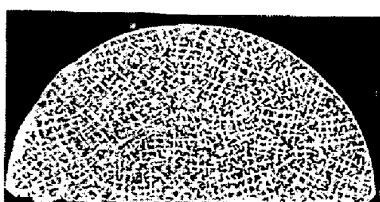
空タンマン炉を用いて 400g ずつ溶解し、このようにして成分調整したものを細断し内径 30 mm のアルミナるっぽに入れ、アルゴンふん囲気にして再溶解したのち、温度こう配 $7\sim45^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 、冷却速度約 $3\sim17^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件で一方向凝固した。融液中に正の温度こう配を付与し下方から上方に一方向凝固させているので熱対流はほとんどないと考えられる。冷却凝固過程における試料各部の温度測定は、Pt·40%Rh-Pt·20%Rh 熱電対を用いてすべての試料について行ない、得られた冷却曲線から試料内各位置の温度こう配、凝固速度および冷却速度を求めた。

一次アームの間隔の測定は、試料の底部より約 30 mm の位置（試料全長約 70 mm）においてデンドライトの成長方向に垂直な面において行ない、腐食にはステッド氏液を用いた。

3. 実験結果

3.1 Fe-C 合金

著者らはすでにステンレス鋼および Cr-Mo 鋼におい



1.31% C

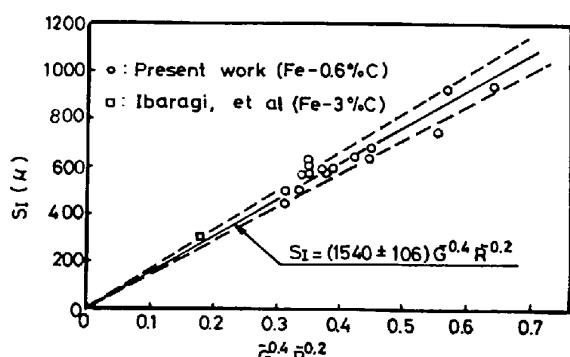
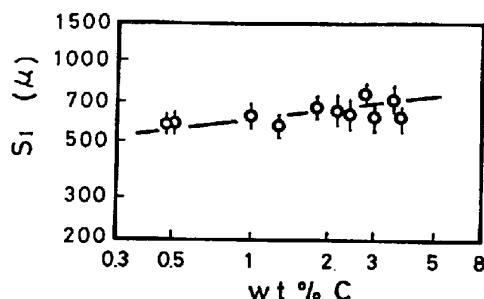


1.87% C



3.04% C

Photo. 1. Macrostructure of Fe-C alloy (transverse section).

Fig. 2. Relation between primary dendrite arm spacing and $G^{-0.4} R^{-0.2}$.Fig. 3. Primary dendrite arm spacing as a function of C content in Fe-C alloy.
($G=35^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $R=0.2\text{cm}/\text{min}$)

て一次アームの間隔におよぼす温度こう配 (G , $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$), 凝固速度 (R , cm/min) の影響をしらべ、一次アームの間隔 (S_l , μ) は $G^{-0.4} R^{-0.2}$ とほぼ直線関係にあることを報告している⁵⁾。そこで本実験においては、まず Fe-C 二元系として Fe-0.59%C 合金について一次アームの間隔におよぼす G , R の影響を調べたところ、一次アームの間隔は凝固速度および温度こう配の増大とともに減少し、ステンレス鋼および Cr-Mo 鋼の場合と同様に S_l と $G^{-0.4} R^{-0.2}$ との間にはほぼ直線関係が得られた (Fig. 2)。

つぎに一次アームの間隔におよぼす C 含有量の影響を温度こう配 $31\sim39^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, 凝固速度 $0.20\sim0.25\text{cm}/\text{min}$ のほぼ一定の凝固条件で調査した。そのマクロ組織は Photo. 1 に示すように、デンドライトの形態は C 量の増加につれ複雑になる。

また、一次アームの間隔と C 含有量の関係は Fig. 3 の

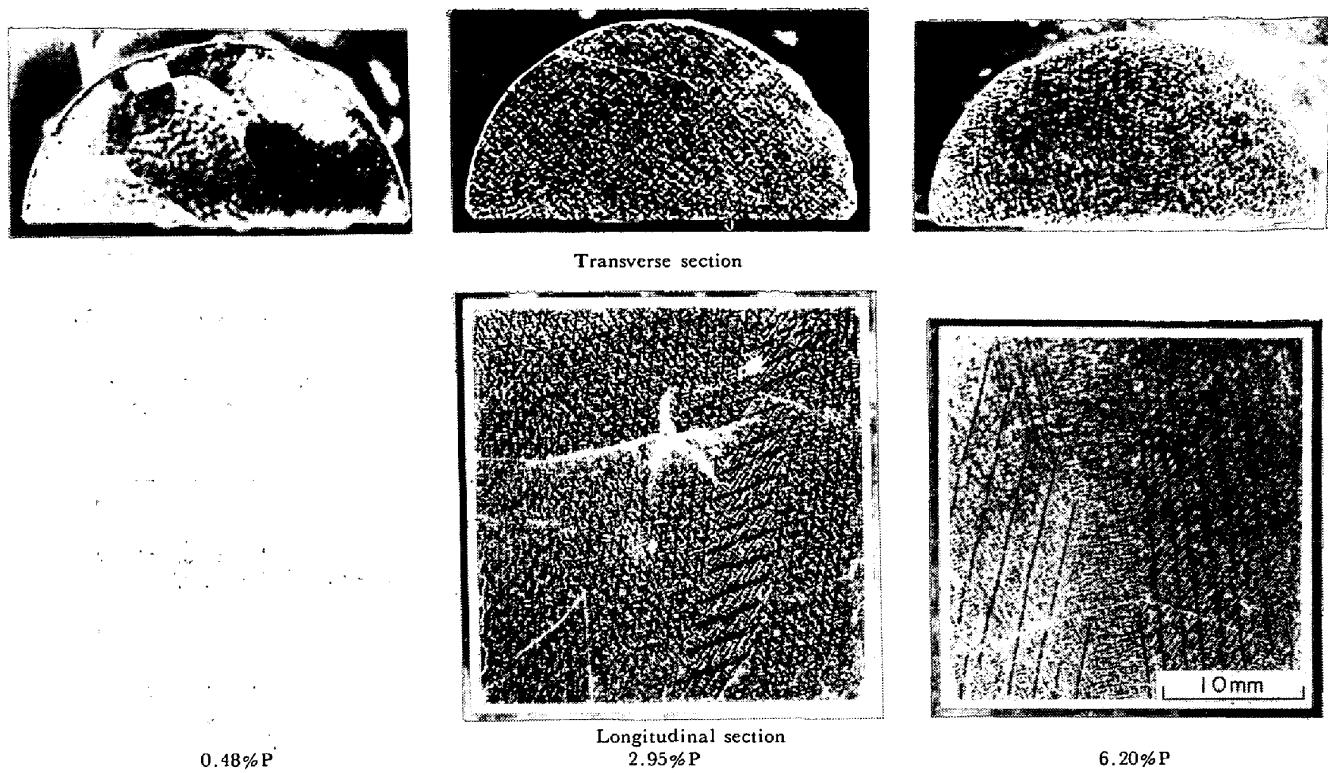


Photo. 2. Macrostructure of Fe-P alloy.

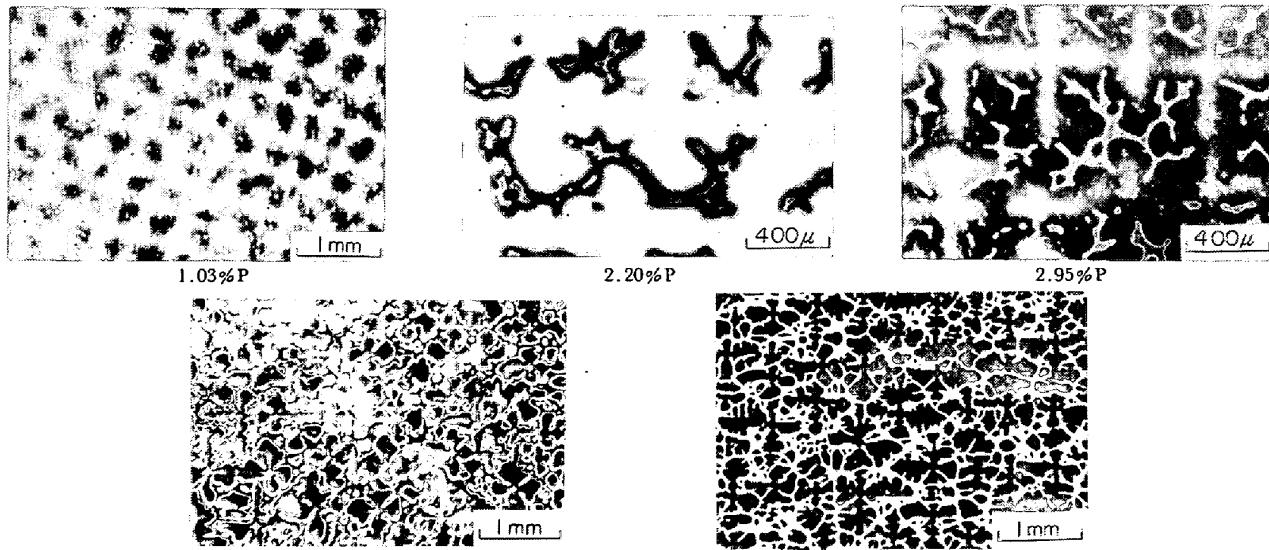


Photo. 3. Effect of P content on dendritic structure (transverse section, Fe-P alloy).

よう C量とともにわずかに増大するという結果がえられた。

3.2 Fe-P 合金

Fe-0.48, 2.95 および 6.20%P の試料のマクロ組織を Photo. 2 に示す。これより、デンドライトの形態は P量の増加とともに複雑になる。また、6.20%P の縦断面において顕著にみられる、一見デンドライトの幹のようにみえるのは、著者の一人がその成因を明らかにした superimposed structure である⁶⁾。つぎにデンドライト

の形態の P量による変化を詳細に検討するために、デンドライトの成長方向に垂直な面におけるデンドライト組織を Photo. 3 に示す。これより、1.03%P においては二次アームが現われはじめ、2.20 から 2.95%P になり、二次アームがほぼ完全に発達する。さらに 3.67%P において三次アームが現われはじめ、4.60%P においてかなりよく発達している⁷⁾。

1.03%P の試料においては共晶 (Fe-Fe₃P) は観察されないが 2.20%P では樹間部にわずかに存在し、P量

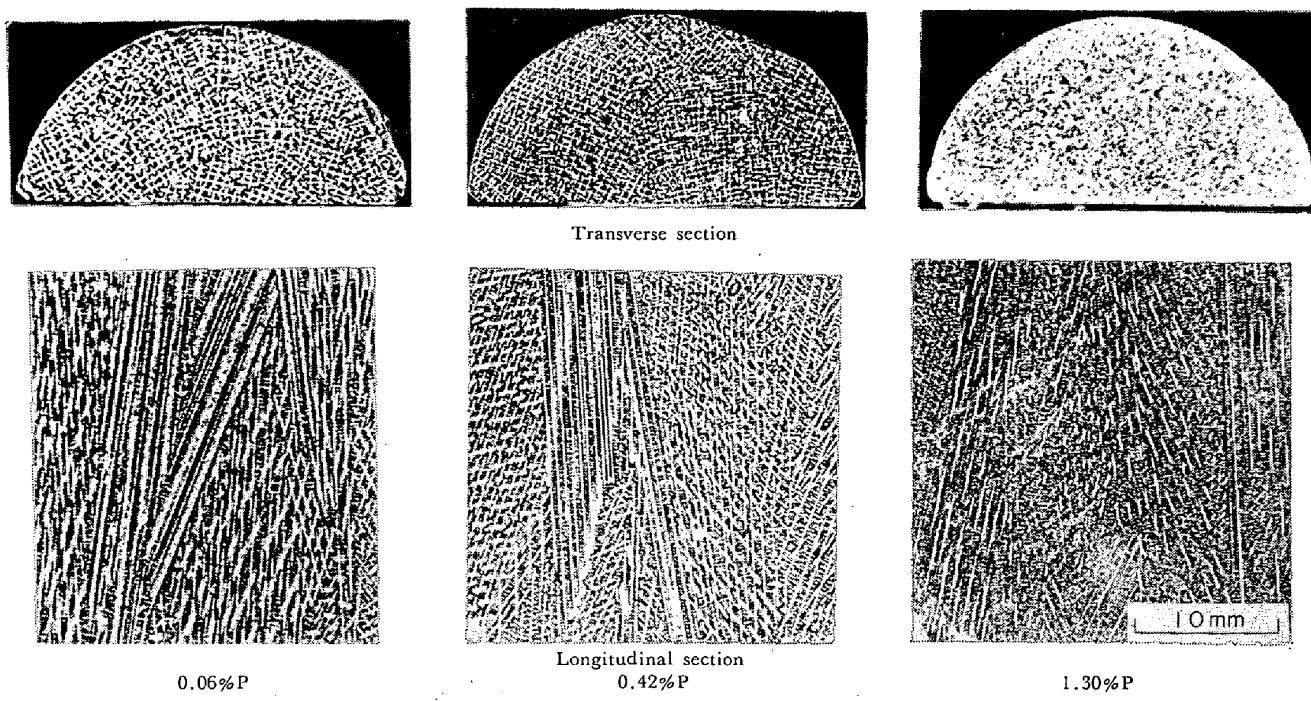
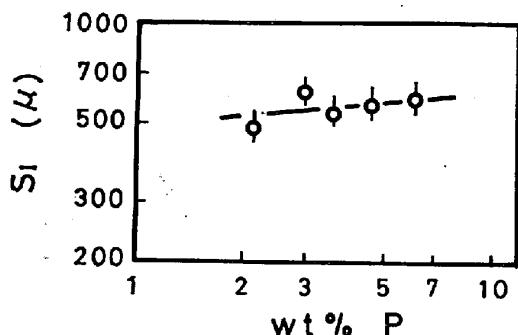


Photo. 4. Macrostructure of Fe-0.5% C-P alloy.

Fig. 4. Primary dendrite arm spacing as a function of P content in Fe-P alloy.
($G=35^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $R=0.23\text{cm}/\text{min}$)

が増大するにつれ共晶量は増加する。また Fe-P 二元系平衡状態図⁸⁾において Fe-Fe₃P 共晶が現われはじめる P 量は 2.8% であり、一方、本実験においては 2.20%P で Fe-Fe₃P 共晶はすでに現出している。

一次アームの間隔におよぼす P 量の影響を示すと Fig. 4 のとおりであり、その影響は C と同様にあまり大きくないが、一次アームの間隔は P 量とともにやや増大する。

3-3 Fe-0.5% C-P 合金

Fe-0.5% C-0.06, 0.42 および 1.30%P の試料のマクロ組織を示すと Photo. 4 のとおりであり、またデンドライトの成長方向に垂直な面におけるデンドライト組織を Photo. 5 (a) に示す、これらより、デンドライトの形態は P 量が増加するにつれ複雑になっていくが、Fe-C, Fe-P 合金における程、顕著ではない。

Fe-P 合金と Fe-0.5%C-P 合金におけるデンドライト形態の差は明瞭である。すなわち、Fe-0.5%C-P 合金の 0.42%P においてはデンドライトの二次アームが発達しているのに対し (Photo. 4), Fe-P 合金の 0.48%P においてはかなり単純なデンドライトとなる (Photo. 2)。また、Fe-Fe₃P 共晶におよぼす C 量の影響を Photo. 5(b) に示す。これより、Fe-0.5%C-P 合金においては 1.30%P において共晶が生成しており、Fe-P 二元合金に比較して共晶生成に必要な P 量が低濃度側に移行している。これらの現象は Fe-P 二元系平衡状態図⁸⁾と比較して、Fe-C-P 三元系平衡状態図⁹⁾の方が Fe-Fe₃P 共晶生成に必要な P 量が低くなることと一致している。

一次アームの間隔におよぼす P 量の影響を示すと Fig. 5 のとおりであり、一次アームの間隔におよぼす P 量の影響はほとんど認められない。

3-4 Fe-0.5%C-S 合金

当初、Fe-S 合金についても実験を予定していたが、高濃度になると S の気化が激しく、またデンドライト組織を現出するのに適当な腐食液がみあたらないなどの理由により、Fe-0.5%C-S 合金について実験を行なった。

Fe-0.5%C-0.089, 0.10 および 0.24%S の試料のマクロ組織を示すと Photo. 6 のとおりであり、またデンドライトの成長方向に垂直な面におけるデンドライト組織を Photo. 7 に示す。これらより、デンドライトの形態は S 量が増加するにつれやや複雑になる。

一次アームの間隔におよぼす S 量の影響を示すと Fig.

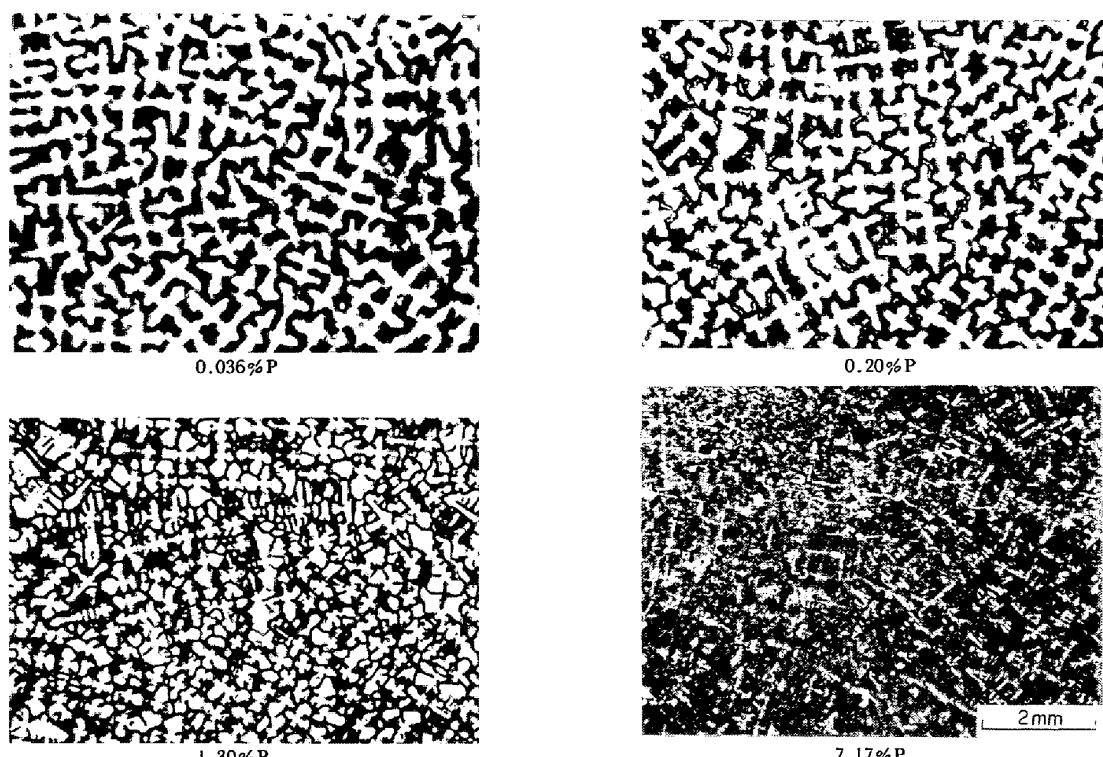


Photo. 5 (a) Effect of P content on dendrite structure (transverse section) Fe-0.5% C-P alloy.

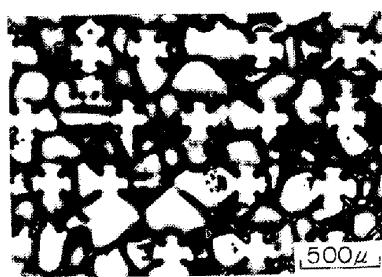


Photo. 5 (b) Dendritic structure (transverse section) Fe-0.5% C-P alloy

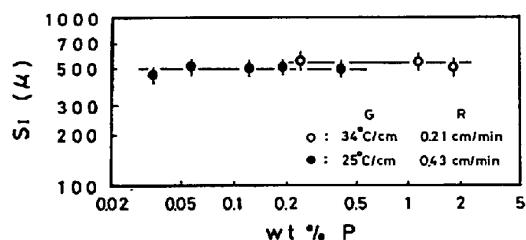


Fig. 5. Primary dendrite arm spacing as a function of P content in Fe-0.5% C-P alloy.

6のとおりであり、一次アームの間隔におよぼすS量の影響はほとんどない。このように3.3でのべたFe-0.5%C-P合金に加えて、Fe-0.5%C-S合金においてCが0.5%含有されることにより一次アームの間隔に対するPおよびSの影響が認められなくなるのは興味ある現象である。この理由としては、一次アームの間隔におよぼ

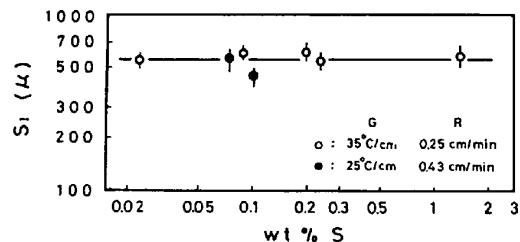


Fig. 6. Primary dendrite arm spacing as a function of S content in Fe-0.5% C-S alloy.

すCの影響がPおよびSに比較して強いためではないかと考えられる。

4. 考 察

一次アームの間隔におよぼす温度こう配および凝固速度の影響については、これまでにごく少数の研究者により検討されており、これらをまとめてTable 2に示す。Table 2より、一次アームの間隔は凝固速度の-0.20~-0.75乗、温度こう配の-0.45~-0.72乗に依存しており、全般的には凝固速度よりも温度こう配の方がその影響が大きく、本実験結果とも一致している。岡本と岸武の式は一次アームの間隔が冷却速度の-1/2乗に依存することを前提としている。また、最近、JACOBIら¹⁵⁾は一次アームの間隔が冷却速度の-1/2乗に依存するのを、凝固の進行が定常状態ではなく、 $k\sqrt{t}$ (k : 定数、

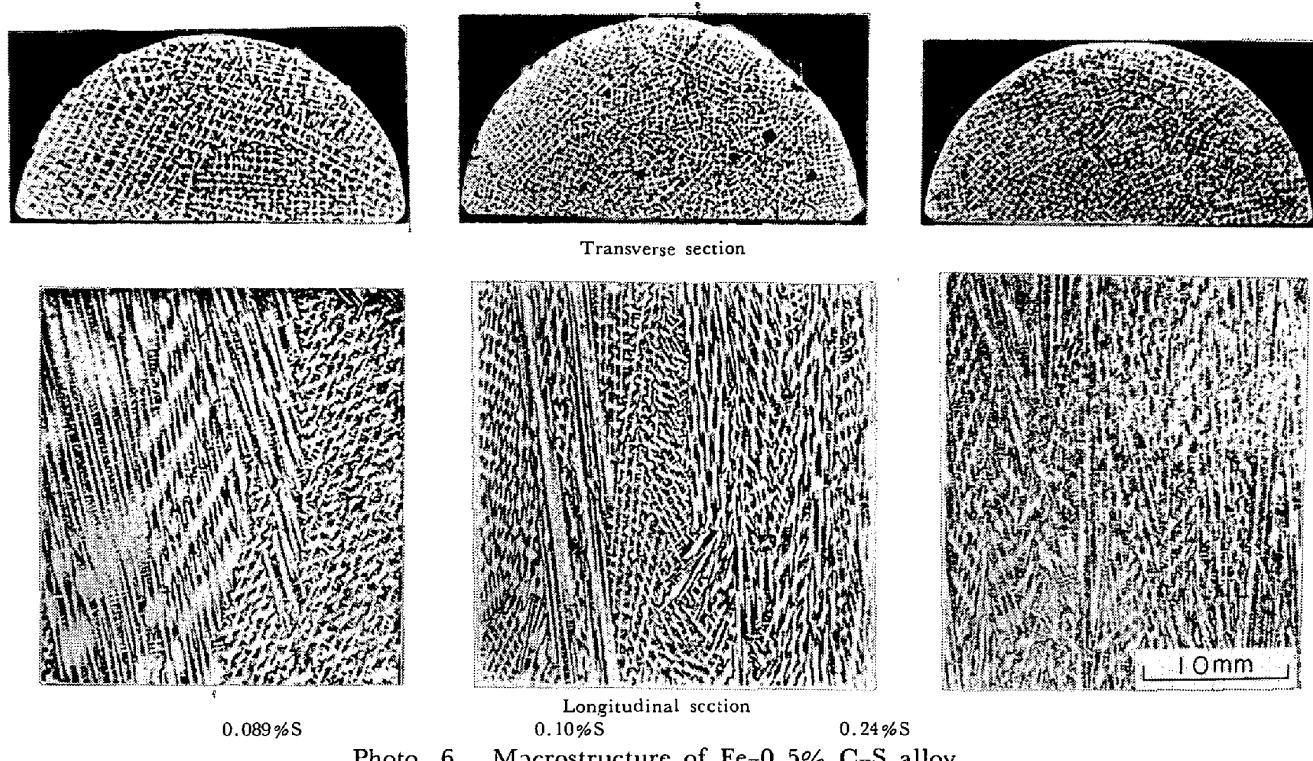


Photo. 6. Macrostructure of Fe-0.5% C-S alloy.

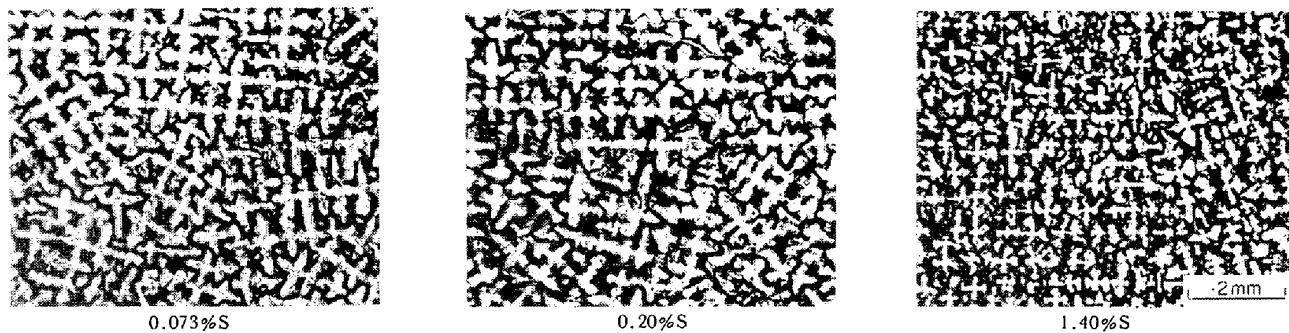


Photo. 7. Effect of S content on dendritic structure (Transverse section, Fe-0.5% C-S alloy).

Table 2. Influence of solidification rate and temperature gradient on primary dendrite arm spacing for different alloys.

Empirical equation	Alloy	Researcher
$S_I = (A - B \ln G) R^{-h}$ $h < 1, A, B : \text{const}$	Sn-Pb (0.5~1.97% Pb)	BELL and WINEGARD ¹⁰⁾
$S_I = C \cdot R^{-0.75} G^{-0.45}$	Pb-Sb (5~10% Sb)	KOTLER, CASEY and COLE ¹¹⁾
$S_I = C \cdot R^m G^{-0.5}$ $-0.36 < m < -0.5$	Al-Cu (2.4~10.1% Cu)	YOUNG and KIRKWOOD ¹²⁾
$S_I = C \cdot R^{-0.20}$ $G = 31^\circ\text{C}/\text{cm} (\text{const})$	Fe-Ni (8% Ni)	JIN ¹³⁾
$S_I = C \cdot R^{-0.26}$ $G = 20^\circ\text{C}/\text{cm} (\text{const})$	Fe-C (0.35% C)	ALBERNY, SERRA and TURPIN ¹⁴⁾
$S_I = C \cdot R^{-0.24 \sim 0.26} G^{-0.72}$	Fe-C (0.59~1.48% C)	JACOBI and SCHWERDTFEGER ¹⁵⁾
$S_I = C \cdot R^{-0.2} G^{-0.4}$	Fe-C (0.48~3.80% C)	Present work

Table 3. Values of the various parameters used, Fe-C alloys.

Sample No.	$G^{-0.4}R^{-0.2}$	A	k_0	D (cm ² /sec)	*%C	*A/ (%C) ^{1/2}	*-m (°C/%C)	*[-m (1-k ₀)] ^{1/2}	*[-mD(1 -k ₀)] ^{1/2}
C 1	0.348	1 644	0.32	2.9×10^{-4}	0.48 2.19	2 372 1 111	64 11	6.6 2.7	11.2×10^{-2} 4.6
C 2	0.367	1 572	0.32	2.9	0.50 2.28	2 223 1 041	64 13	6.6 3.0	11.2 5.1
C 3	0.334	1 820	0.35	2.7	1.00 4.49	1 820 859	72 16	6.8 3.2	11.2 5.3
C 4	0.333	1 733	0.37	2.6	1.31 5.81	1 514 719	76 18	6.9 3.4	11.1 5.5
C 5	0.319	2 113	0.39	2.3	1.87 8.14	1 546 741	85 21	7.2 3.6	10.9 5.5
C 6	0.318	2 041	0.41	2.2	2.24 9.63	1 363 658	90 23	7.3 3.7	10.8 5.5
C 7	0.320	1 997	0.42	2.1	2.40 10.26	1 289 624	92 24	7.3 3.7	10.6 5.4
C 8	0.315	2 263	0.43	1.9	2.74 11.58	1 367 666	97 26	7.5 3.9	10.4 5.4
C 9	0.319	1 950	0.44	1.8	3.04 12.73	1 118 546	102 28	7.6 4.0	10.2 5.4
C 10	0.331	2 073	0.47	1.6	3.67 15.05	1 082 534	111 31	7.7 4.1	9.7 5.2
C 11	0.331	1 843	0.48	1.5	3.80 15.52	946 468	113 32	7.7 4.1	9.4 5.0

* upper row-concentration in wt %, lower row-concentration in at %

Table 4. Values of the various parameters used, Fe-P alloys.

Sample No.	$G^{-0.4}R^{-0.2}$	A	*%P	*A/(%P) ^{1/2}	*-m(°C/%P)	*[-m (1-k ₀)] ^{1/2}	*[-mD (1-k ₀)] ^{1/2}
P 1	0.319	1 524	2.20 3.89	1 028 774	40 22	5.8 4.2	2.6×10^{-2} 1.9
P 2	0.331	1 852	2.95 5.19	1 078 812	40 22	5.8 4.2	2.6 1.9
P 3	0.320	1 675	3.67 6.42	874 662	40 22	5.8 4.2	2.6 1.9
P 4	0.325	1 689	4.60 7.99	787 597	40 22	5.8 4.2	2.6 1.9
P 5	0.334	1 710	6.20 10.63	687 525	40 22	5.8 4.2	2.6 1.9

* upper row-concentration in wt %, lower row-concentration in at %
 $k_0 = 0.15$, $D = 0.2 \times 10^{-4}$ (cm²/sec)

t : 時間)に従う場合であると報告している。従つて、岡本の式は $S_I = C R^m G^n$ (C, m, n : 定数) の特殊な場合 ($m = n = -1/2$) であるので、その式を用いて本実験結果の検討を行なつてもたいしてあやまりはないと考えられる。また一次アームの間隔におよぼす合金元素の

種類とその含有量との関係をあらわす理論式は現在のところ岡本と岸武以外の研究者により明らかにされていない。

以上より、一次アームの間隔におよぼす合金元素の種類とその含有量との関係につき、本実験結果、Fe-Ni 合

Table 5. Values of the various parameters used, Fe-Ni alloys.

Sample No.	<i>A</i>	*%Ni	* <i>A</i> / <i>(%Ni)</i> ^{1/2}
N 1	1 102	10 9.55	349 357
N 2	1 500	26 25.04	294 300
N 3	1 037	10 9.55	328 336
N 4	1 235	15 14.39	319 326
N 5	1 316	20 19.21	294 300
N 6	1 063	25 24.07	213 216
N 7	931	30 28.94	170 173

* upper row-concentration in wt %

lower row-concentration in at %

$k_0 = 0.57$, $D = 0.45 \times 10^{-4}$ (cm²/sec) $-m = 2.6$ (°C/%Ni)

$[-m(1-k_0)]^{1/2} = 1.1$, $[-mD(1-k_0)]^{1/2} = 0.7 \times 10^{-2}$

金および Fe-Si 合金において検討を加えた。

各合金系における検討結果を Fe-C 合金を Table 3, Fe-P 合金を Table 4, Fe-Ni 合金を Table 5, Fe-Si 合金を Table 6 にそれぞれ示す。なお、融液内での溶質の拡散係数 (*D*) は溶鉄溶滓の物性値便覧¹⁶⁾から、液相線のこう配 (*m*), 平衡分配係数 (*k₀*) は、Fe-C 合金については BENTZ ら¹⁷⁾のデータ、その他の合金系については HANSEN の状態図³⁾より求めた。

岡本と岸武の式における *A* の値 ($A = Z\epsilon\sqrt{-mD}/(1-k_0)\cdot\sqrt{C_0}$, ϵ : 1 より小さい定数, C_0 : 合金の溶質含有量) と溶質含有量との関係を Fig. 7 に示す。これ

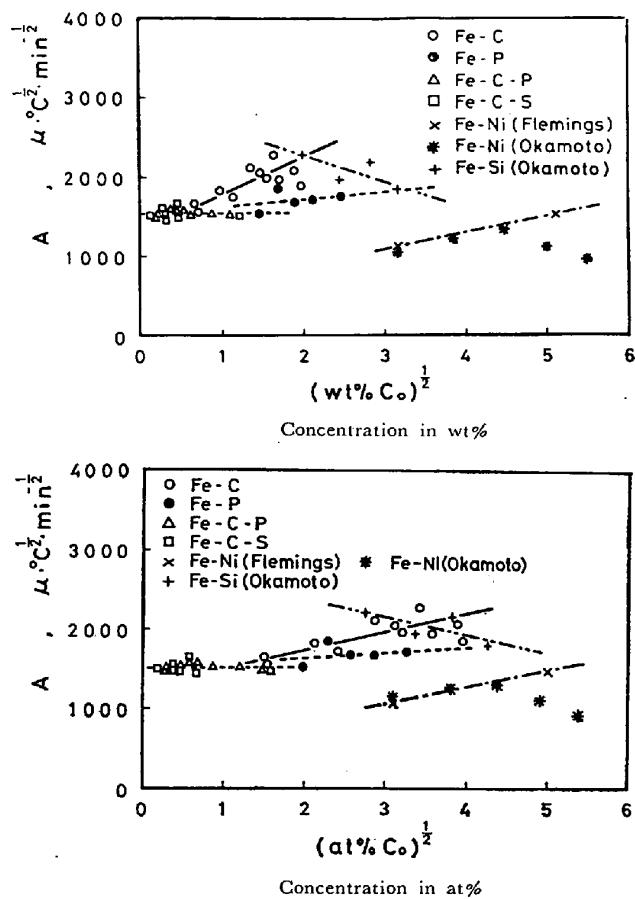


Fig. 7. Relation between the value of *A* and solute content in iron-base alloys.

より、Fe に比較して原子量の小さい溶質元素を含む Fe-C, Fe-P, Fe-Si, Fe-0.5%C-P および Fe-0.5%C-S 合金においては溶質元素の影響が wt% 基準よりも at% 基準において大きくなる。

$A/\sqrt{C_0}$ と $[-m(1-k_0)]^{1/2}$ との関係を Fig. 8 に、 $A/\sqrt{C_0}$ と $[-mD(1-k_0)]^{1/2}$ との関係を Fig. 9 にそ

Table 6. Values of the various parameters used, Fe-Si alloys.

Sample No.	<i>A</i>	<i>k₀</i>	*%Si	* <i>A</i> / <i>(%Si)</i> ^{1/2}	*- <i>m</i> (°C/%Si)	* $[-m/(1-k_0)]^{1/2}$	* $[-mD/(1-k_0)]^{1/2}$
S 1	2 250	0.73	4 7.64	1 125 815	20 12	2.3 1.5	1.0×10^{-2} 0.7
S 2	1 950	0.80	6 11.25	796 582	20 12	2.0 1.5	0.9 0.7
S 3	2 150	0.83	8 14.72	760 560	20 12	1.8 1.5	0.8 0.7
S 4	1 810	0.88	10 18.08	573 426	20 12	1.6 1.5	0.7 0.7

* upper row-concentration in wt %, lower row-concentration in at %
 $D = 0.2 \times 10^{-4}$ (cm²/sec)

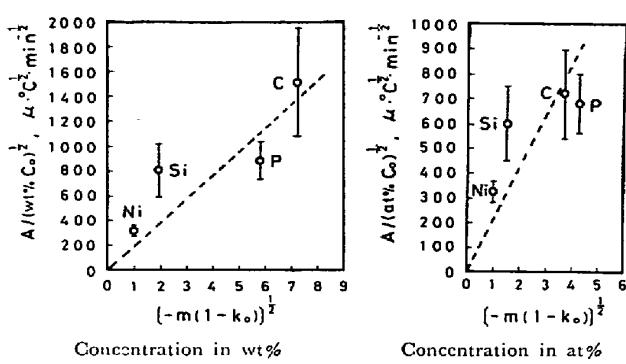


Fig. 8. Relation between primary dendrite arm spacings and $[-m(1-k_0)]^{1/2}$ in iron-base alloys.

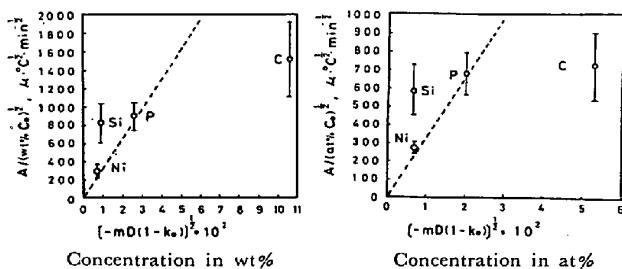


Fig. 9. Relation between primary dendrite arm spacings and $[-mD(1-k_0)]^{1/2}$ in iron-base alloys.

それぞれ示す。Fig. 8においては各合金系ともほぼ一つの直線上にのつている。これに対し、Fig. 9においては Fe-C 合金のみが他の合金系とは異なり、かなり離れて存在している。この理由の一つとして、Fe-C 合金における C の拡散係数が他の合金系と比較して大きい。Fe-Ni 合金における Ni の拡散係数として C 飽和の時のデータを用いているなどの拡散係数に対する信頼性も考えられるが、はつきりしたことはわからない。

以上より、調査した溶質の種類は、C, P, Si および Ni と少ないが、Fe 基合金においても Al 基合金におけると同様、一次アームの間隔におよぼす溶質の種類ならびにその含有量との関係がいちおう説明できそうに考えられる。

5. 結 言

Fe-C, Fe-P, Fe-0.5%C-P, Fe-0.5%C-S, Fe-Ni⁽²⁾ および Fe-Si 合金⁽³⁾において、一次アームの間隔におよぼす合金元素の種類とその含有量との関係を明らかにし、最近岡本と岸武が提出している式を用いて、実験結果の検討を行なつた。えられた結果は次のとおりである。

(1) Fe-C 合金において、一次アームの間隔と $G^{-0.4}$ $R^{-0.2}$ との間には、ステンレス鋼および Cr-Mo 鋼の場合と同様に、ほぼ直線関係がえられた。

(2) Fe-C, Fe-P 合金において、一次アームの間隔は C および P 量の増加とともにわずかに増大する。

(3) Fe-0.5%C-P, Fe-0.5%C-S 合金においては、Fe-C, Fe-P 合金とは異なり、一次アームの間隔は P および S の影響をうけない。この理由としては、一次アームの間隔におよぼす C の影響が P および S に比較して強いためではないかと考えられる。

(4) 岡本と岸武の式を用いて検討した結果、Fe 基合金においても Al 基合金におけると同様、一次アームの間隔におよぼす溶質の種類ならびにその含有量との関係がいちおう説明できそうに考えられる。

文 献

- 1) M. C. FLEMINGS, D. R. POIRIER, R. V. BARONE, and H. D. BRODY: JISI, 208 (1970), p. 371
- 2) 岸武勝彦, 松尾秀助, 岡本 平: 凝固部会提出資料, 凝-10-I-2
- 3) 岡本 平, 岸武勝彦: 凝固部会提出資料, 凝-6-I-2
- 4) 岡本 平, 岸武勝彦: J. Crystal Growth 29 (1975), p. 137
- 5) 鈴木 章, 長岡 豊: 日本国金属学会誌, 33 (1969), p. 658
- 6) 鈴木 章, 鈴木 武: 日本国金属学会誌, 32 (1968), p. 571
- 7) 鈴木 章, 長岡 豊, 別所 勇: 凝固部会提出資料, 凝-11-I-3
- 8) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, McGraw-hill Book Company 1958
- 9) R. VOGEL: Arch. Eisenhüttenw., 3 (1929), p. 36
- 10) J. A. E. BELL and W. C. WINEGARD: J. Inst. Metals, 92 (1964), p. 357
- 11) G. R. KOTLER, K. W. CASEY and G. S. COLE: Met. Trans., 3 (1972), p. 723
- 12) K. P. YOUNG and D. H. KIRKWOOD: Met. Trans., 6A (1975), p. 197
- 13) I. JIN: PhD Thesis, McMaster University, Hamilton, Ontario, 1973, cited by G. F. Bolling and D. Fainstein Pedraza Acta Met., 22 (1974), p. 1033
- 14) R. ALBERNY, J. SERRA and M. TURPIN: Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), p. 55
- 15) H. JACOBI and K. SCHWERDTFEGER: Met. Trans., 7A (1976), p. 811
- 16) 溶鉄・溶滓の物性値便覧: 日本鉄鋼協会 1972年 1月
- 17) M. G. BENZ and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 321