

鉄基二元合金のデンドライト・アーム・スペーシング*

岸 武 勝 彦**・岡 本 平***

Dendrite Arm Spacing in Iron-Base Binary Alloys

Katsuhiko KISHITAKE and Taira OKAMOTO

Synopsis:

Few systematic studies were made to show the effects of solidification variables and alloying elements on the primary and secondary dendrite-arm spacing in ferrous alloys. This study is aimed to make clear the effects mentioned above in Fe-Ni, Fe-Si and Fe-P binary alloys. The results obtained are summarized as follows:

1) The primary arm spacing, d_1 is given by the following equation,

$$d_1 = a_1 \frac{[mC(k-1)]^{1/6}}{V^{1/2}}$$

where, m is the liquidus slope, C the content of alloying element, k the distribution coefficient, V the cooling rate and a_1 a constant.

2) The secondary arm spacing d_2 is given by the following equation after the coarsening theory proposed by Kattamis and Flemings,

$$d_2 = d_{2-0} \left[\frac{\theta}{mC(k-1)} \right]^{1/3}$$

where, θ is the local solidification time and d_{2-0} is a constant which depends on the diffusion coefficient of the alloying element in both liquid and solid and the solidification temperature.

1. 緒 言

鋳物および鋳塊の凝固組織は一般にデンドライト組織を示し、デンドライトのアーム・スペーシングはデンドライト間隙内での融液の流れに起因する鑄造欠陥または凝固後の均質化熱処理の難易、さらには機械的性質などと関連して重要であり、デンドライトのアーム・スペーシングを制御する目的で種々の合金に対してアーム・スペーシングと凝固条件との関係が調べられてきた。これまで報告された結果は一次アーム・スペーシングが冷却速度の逆数の平方根または凝固時間の平方根にほぼ比例するという点で一致している^{1)~4)}。また二次アーム・スペーシングは凝固時間の約1/3乗に比例、あるいは冷却速度の約1/3乗に反比例することが知られている^{5)~6)}。アーム・スペーシングはまた合金元素の種類と含有量によっても異なることが明らかにされている。FLEMINGSら³⁾によると、10%Niおよび26%Niを含有するFe-

Ni合金において、一次アーム・スペーシングはNi含有量の多い方が大きく、また後者の合金にCを0.33%または0.42%添加すると著しく大きくなると報告されている。鈴木と長岡⁷⁾はSiとMnの含有量の和が約1%の炭素鋼において、二次アーム・スペーシングは1.8%以下ではC含有量に依存しないが、1.8%以上ではC含有量の増加で小さくなることを認めている。後者の結果は茨木ら⁸⁾が2.5~4.1%Cを含むFe-C合金で得た結果と一致している。FLEMINGSら³⁾はFe-10%Ni, Fe-26%NiおよびFe-4%P合金の二次アーム・スペーシングと凝固時間の関係を調べ、凝固時間が一定であれば合金の種類および含有量によつてあまり変化しないことを示している。このように鉄鋼のアーム・スペーシングにおよぼす合金元素の影響は複雑であるが、これを定量的に検討した報告はない。

岡本と岸武⁸⁾は二元非鉄合金での研究から、柱状デンドライトの一次アーム・スペーシング d_1 は次式で表わ

* 昭和50年4月鉄鋼基礎共同研究会凝固部会にて発表

昭和51年5月28日受付 (Received May 28, 1976)

** 大阪大学産業科学研究所 工博 (現在:九州工業大学金属加工学科) (The Kyushu Institute of Technology, Sensui-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

*** 大阪大学産業科学研究所 工博 (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)

されることを示している。

$$d_1 = 2\epsilon \left[\frac{mD_L C (k-1)}{V} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

ここで m は液相線勾配, D_L は融液内での合金元素の拡散係数, C は合金元素の含有量, k は平衡分配係数, V は冷却速度, ϵ は二次アームが厚化する時の固液界面の形態に関する定数である。

二次アーム・スペーシングに関しては, 粗大化理論に基づいて KATTAMIS ら⁹⁾は次式を導出している。

$$d_2^3 = a \frac{\gamma D_L T \theta}{mC(k-1)L} \dots\dots\dots (2)$$

ここで γ は固液界面エネルギー, θ は凝固時間, L は溶融潜熱, T は温度で, 連続冷却の場合には便宜上液相線と固相線の間温度をとるとよい。 a は比例定数である。

以上の関係式は非鉄合金での研究から導かれてきたものであるが, これらの関係が高融点の鉄鋼にあてはまるかどうかは確認されていない。そこで本実験では, 凝固組織の顕出が可能であった Fe-Ni, Fe-Si および Fe-P 二元合金のアーム・スペーシングに及ぼす凝固条件と合金元素の影響を調べ, 上式が適用できるかどうかを検討した。

2. 実験方法

電解鉄, 金属珪素, モンドニッケル, Fe-26%P 母合金を用いて, Fe-Si, Fe-Ni, Fe-P 二元合金を高周波真空溶解炉で 1 kg 溶解し, その溶湯を底面に水冷銅板を有する発熱鑄型に大気中で鑄込み下から上方へ方向性凝固させた。

方向性凝固用鑄型のキャビティの大きさは上面で $30 \times 40 \text{ mm}^2$, 底面で $25 \times 35 \text{ mm}^2$, 高さ 105 mm であり, 0.5 mm 径の Pt20Rh-Pt40Rh 熱電対を二重石英管で保護し, 鑄型の底面から所定の距離の三点に水平に挿入した。これらの熱電対位置における凝固中の冷却曲線を記録計で自記させ, この冷却曲線の固液共存域での勾配から熱電対位置における固液共存域の冷却速度を求めた。また二元合金の凝固時間はその合金の液相線温度と固相線温度を平衡状態図から求め, この温度範囲を冷却するに要する時間として冷却曲線から計算した。一部の合金はタンマン炉で溶解し, 凝固させた。この場合も同様に, 試料内に挿入した熱電対で得られた冷却曲線から凝固時間を求めた。

方向性凝固した試料は鑄塊底面から所定の距離で凝固方向に平行および垂直に切断し, また炉冷試料はその中央部で切断して dendrite 組織を顕出して観察した。

腐食液は Fe-P 合金はオーバーホッフアー氏液, Fe-Ni 合金はマーブル氏液, Fe-Si 合金は Si 含有量が 4% までは煮沸アルカリ性ピクリン酸カリ溶液, 5~10% Si はギュー氏液の改良液を用いた。

柱状晶が発達した試料の一次アーム・スペーシングは凝固方向に垂直な面で, また二次アーム・スペーシングは凝固方向に平行な面でそれぞれ約 30 のアーム・スペーシングを測定してその平均として求めた。等軸晶の二次アーム・スペーシングは観察面が一次アームに平行になつている dendrite について測定した。

3. 実験結果

3.1 dendrite 組織

水冷チルを使つて方向性凝固した鑄塊の dendrite 組織を Photo. 1~3 に示す。Photo. 1 は Fe-P 合金を方向性凝固したさいに得られた等軸晶の dendrite 組織を示す。P 含有量が低い試料では dendrite 組織は P の濃度差によつて顕出され, 樹間部にはわずかに分離共晶あるいは共晶組織が観察される。P 含有量が高くなると, Fe-3.50%P 合金にみられるように樹間部にかなりの共晶が晶出し, dendrite 組織が容易に観察される。Photo. 2 は方向性凝固した Fe-Si 合金の柱状晶の横断面の組織である。Fe-Si 合金の dendrite 組織の顕出は一般に困難であるが, 前述の腐食液を用いると Si 濃度の低い部分が黒く腐食される。写真ではいずれも dendrite の一次アームが点状あるいは格子状に現われており, 一次アームに平行な断面で棒状の二次アームはほとんど認められない。Photo. 3 は Fe-Ni 合金の柱状晶の横断面の凝固組織である。

3.2 dendrite・アーム・スペーシング

方向性凝固した Fe-Si および Fe-Ni 合金の柱状晶の一次アーム・スペーシング d_1 と冷却速度 V との関係を示すと Fig. 1 と 2 に示すようになり, d_1 は V の平方根にほぼ反比例し次式で表わせることがわかる。

$$d_1 = A_1 V^{-1/2} \dots\dots\dots (3)$$

ここで, A_1 は合金元素の種類と含有量に依存する定数であり, その値は $V=1^\circ\text{C}/\text{sec}$ における一次アーム・スペーシングに相当する。 A_1 の値は Fe-Si 合金の場合 Si 含有量の増加で複雑な変化をするが, Fe-Ni 合金では Ni 含有量の増加でまず大きくなり, 20%Ni で最大となり以後減少する。Fe-Si 合金と Fe-Ni 合金の A_1 の値を比べてみると, Fe-Si 合金の方が約 2 倍大きい値をとる。

Fe-P, Fe-Si および Fe-Ni 合金の等軸晶 dendrite の二次アーム・スペーシング d_2 と凝固時間 θ との関

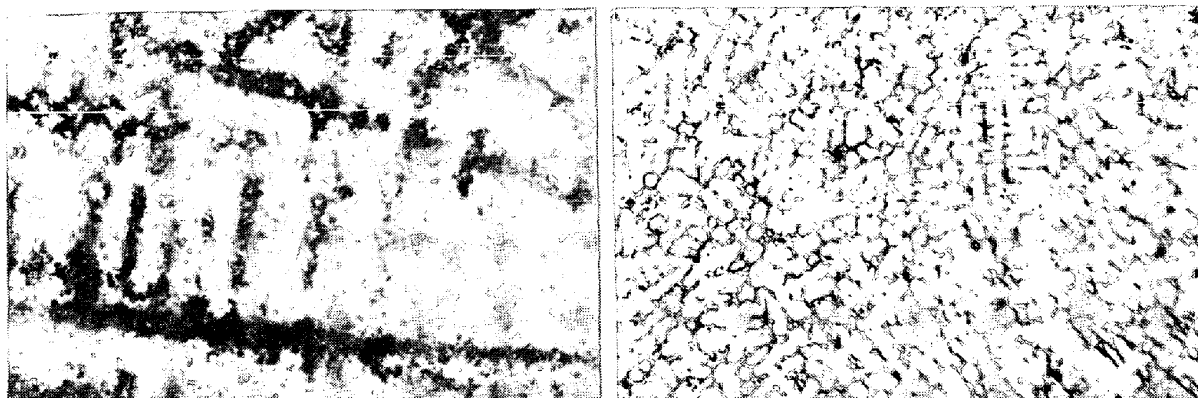


Photo. 1. Dendrite structures in (a) Fe-0.82%P and (b) Fe-3.50%P alloys
Local solidification time is (a) 42sec and (b) 175sec. ($\times 40$)

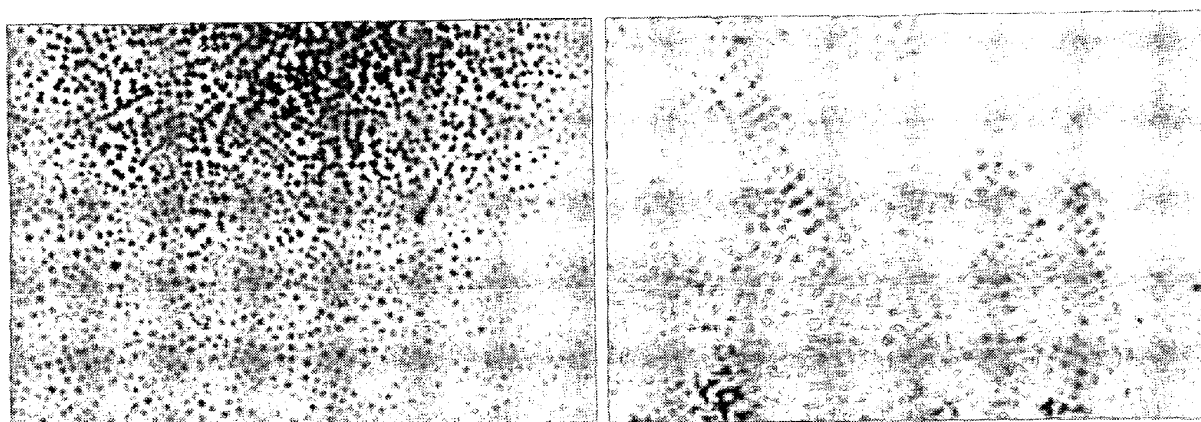


Photo. 2. Dendrite structures on the transverse section in (a) Fe-3.39%Si and (b) Fe-7.88%Si alloys solidified directionally. Cooling rate is (a) 3.1 and (b) 2.9°C/sec. ($\times 8$)

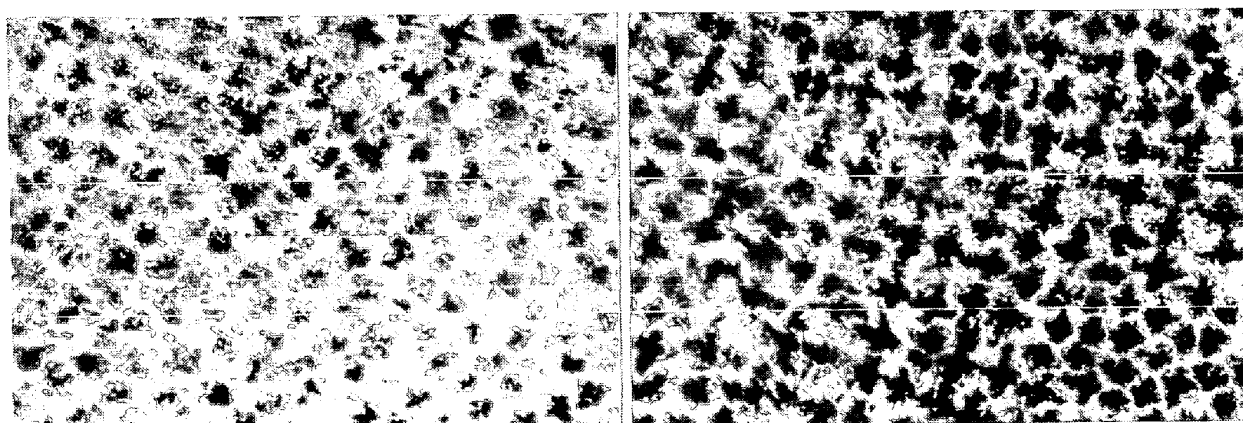


Photo. 3. Dendrite structures on the transverse section in (a) Fe-10%Ni and (b) Fe-25%Ni alloys solidified directionally. Cooling rate is (a) 2.5 and (b) 3.0°C/sec. ($\times 40$)

係を両対数グラフで示すと Fig. 3 と 4 のようになる。
 d_2 と θ は勾配が約 1/3 の直線関係にあり、次式で表わすことができる。

$$d_2 = A_2 \theta^{1/3} \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 A_2 は合金の種類と含有量によって決まる定

数であり、その値は $\theta = 1$ sec における二次アーム・スペーシングに相当する。Fig. 3 から明らかなように、Fe-P 合金に対する A_2 の値は P 含有量を増すと 3% までは著しく減少し、それ以上の P 量の増加でわずかに小さくなる。一方、Fe-Si および Fe-Ni 合金の A_2 の値は Fig.

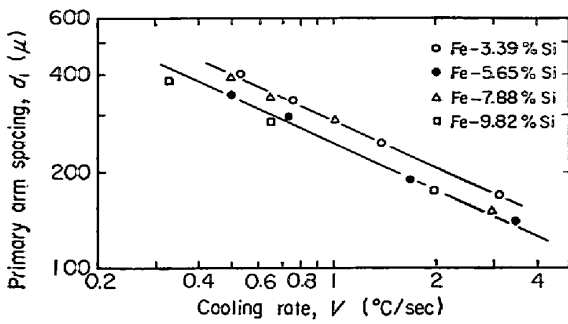


Fig. 1. Primary arm spacing, d_1 as a function of cooling rate, V for Fe-Si alloys.

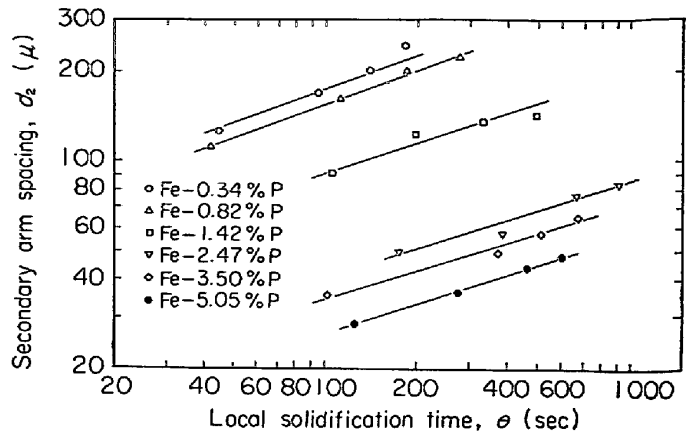


Fig. 3. Secondary arm spacing d_2 as a function of local solidification time, θ for Fe-P alloys.

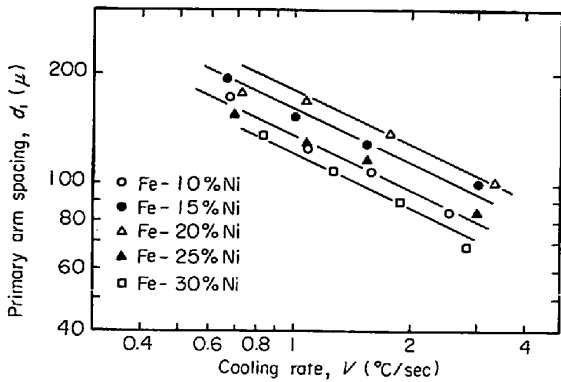


Fig. 2. Primary arm spacing, d_1 as a function of cooling rate, V for Fe-Ni alloys.

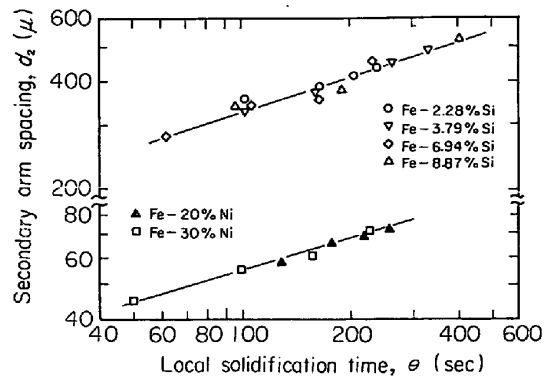


Fig. 4. Secondary arm spacing, d_2 as a function of local solidification time, θ for Fe-Si and Fe-Ni alloys.

4に示すように、合金含有量が変化してもあまり変わらない。これら三者の A_2 の値を比べると、Fe-Si合金の A_2 の値が著しく大きいことが認められる。また Fe-20~30%Ni合金の A_2 の値は Fe-5.05%P合金のそれとほぼ同じ値となる。

4. 考 察

本実験結果から、鉄基二元合金においてアーム・スペーシングと冷却速度または凝固時間との関係は従来の研究結果と一致していることがわかる。アーム・スペーシングに及ぼす合金元素の影響については、Fe-Si合金の一次アーム・スペーシングが Fe-Ni合金のそれより著しく大きく、これらの合金系では合金含有量の影響は小さいことが明らかになった。また Fe-P合金の二次アーム・スペーシングはP含有量の影響が顕著であることが認められた。そこで、本実験結果にこれまで報告されている結果^{9)~6)10)11)}を加えてアーム・スペーシングに及ぼす凝固条件および合金の種類と含有量の影響について総合的な検討を試みる。

(1)および(2)式で、 γ , D_L および L の値が合金元素の種類と含有量が変わってもあまり変わらない場合には、 T の変化が小さいから、アーム・スペーシングに関

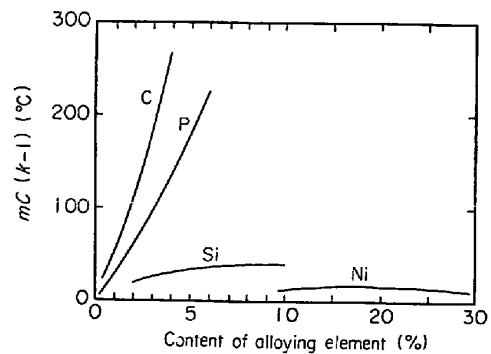


Fig. 6. Values of $mC(k-1)$ as a function of content of alloying element for Fe-C, Fe-P, Fe-Si and Fe-Ni alloys.

する元素のパラメータは $mC(k-1)$ である。この値と凝固変数としての冷却速度 V または凝固時間 θ がアーム・スペーシングを決める因子であるといえる。Fe-Si, Fe-Ni, Fe-P および Fe-C合金の $mC(k-1)$ の値と合金元素含有量との関係を示すと Fig. 5 のようになる。これから $mC(k-1)$ の値は Si, Ni を合金元素とする場合には小さくほぼ一定の値をとり、C, Pを合金元素とす

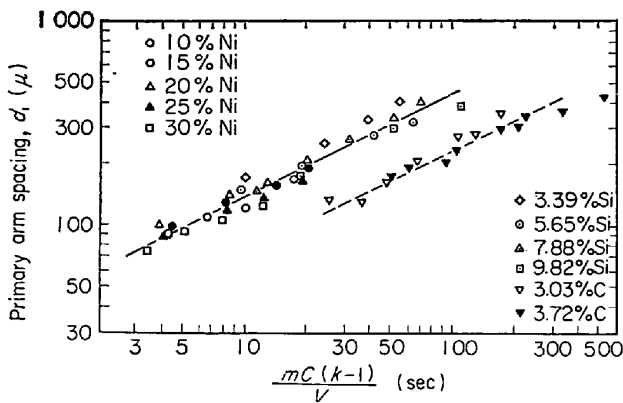


Fig. 6. Primary arm spacing, d_1 as a function of $mC(k-1)/V$ for Fe-Ni, Fe-Si and Fe-C alloys.

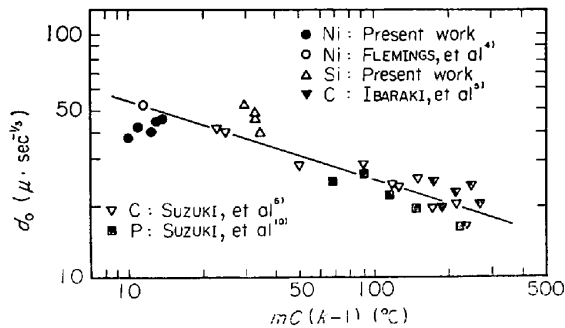


Fig. 7. Values of d_0 in eq. (5) as a function of $mC(k-1)$.

る場合には大きく、合金元素含有量依存性が著しいことがわかる。

本実験で得られた鉄基二元合金と著者らの一人が先に求めた高炭素含有量の Fe-C 合金⁵⁾に対する柱状デンドライトの一次アーム・スペーシング d_1 を $mC(k-1)/V$ の値に対して図示すると Fig. 6 が得られる。Fe-C 合金に対する結果を除くと、Fe-Si および Fe-Ni 合金に対するプロットは d_1 と V で整理した Fig. 1 および 2 と異なり、一つの直線上にのる。この直線の勾配は $-\frac{1}{2}$ であり、Fe-C 合金のプロットが Fe-Si および Fe-Ni 合金のそれと離れている理由はすでに著者らが指摘したように (1) 式の ϵ が変化するためと考えられる⁸⁾。

いま (1) 式を書きかえて

$$d_1 = d_0 \left[\frac{mC(k-1)}{V} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (5)$$

として ϵ および D_L を d_0 の中に含ませて d_0 の値と $mC(k-1)$ との関係を求めると、Fig. 7 に示すように合金の $mC(k-1)$ の値が大きくなるほど d_0 の値が小さくなるといえる。 d_0 の単位を $\mu \cdot \text{sec}^{-1/2}$ 、 $mC(k-1)$ の単位を $^\circ\text{C}$ で表わすと Fig. 7 の関係は近似的に

$$d_0 = 110 [mC(k-1)]^{-1/3} \dots\dots\dots (6)$$

で示されるから、(5)式は

$$d_1 = 110 \frac{[mC(k-1)]^{1/6}}{V^{1/2}} \dots\dots\dots (7)$$

となる。ここで単位は d_1 が μ 、 V が $^\circ\text{C}/\text{sec}$ である。

以上の結果から、鉄鋼の柱状デンドライトの一次アーム・スペーシングを (7) 式で示すことができ、一次アーム・スペーシングは $mC(k-1)$ の 6 乗根に比例し、冷却速度の平方根に反比例することとなる。

(2) 式が鉄基二元合金の二次アーム・スペーシングを表わす式として妥当であると仮定すると、二次アーム・スペーシング d_2 は $\theta/mC(k-1)$ の関数となるはずである。Fe-Si, Fe-Ni および Fe-P 合金の二次アーム・スペーシングを $\theta/mC(k-1)$ に対して図示すると Fig. 8 の結果が得られる。この図から合金元素の種類および含

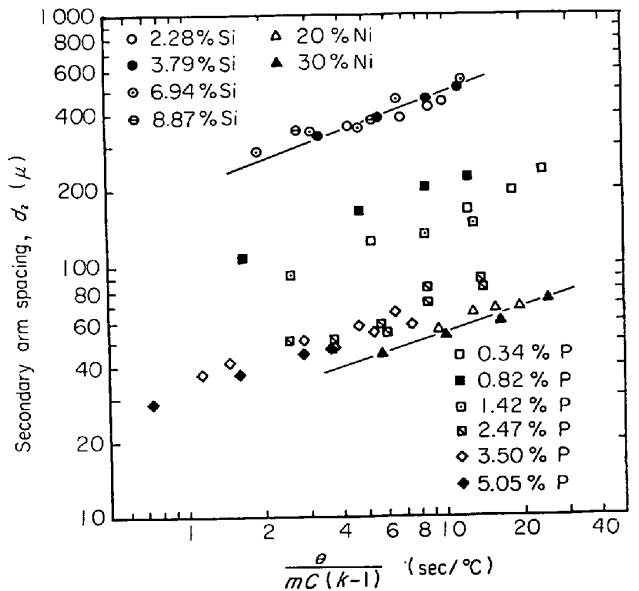


Fig. 8. Secondary arm spacing, d_2 as a function of $\theta/mC(k-1)$ for Fe-Ni, Fe-Si and Fe-P alloys.

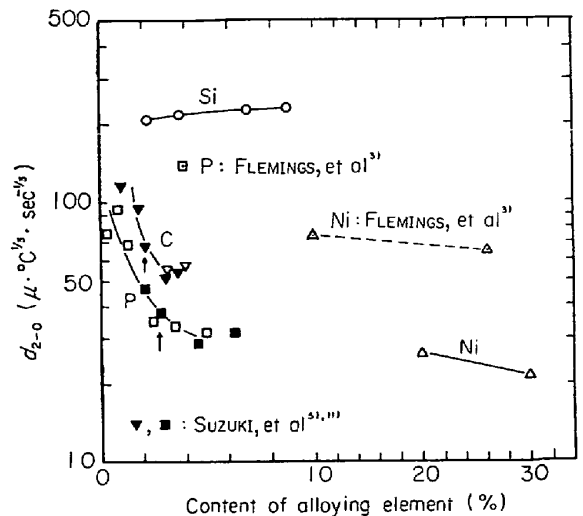


Fig. 9. Values of d_{2-0} in eq. (8) as a function of content of alloying element.

有量が変わると、 d_2 と $\theta/mC(k-1)$ との関係が平行にずれることがわかる。このことをはつきり示すために(2)式を書きかえて

$$d_2 = d_{2-0} \left[\frac{\theta}{mC(k-1)} \right]^{1/3} \dots\dots\dots (8)$$

として、 d_{2-0} の値を合金元素の含有量に対して図示すると Fig. 9 が得られる。図中の矢印は Fe-C および Fe-P 合金での共晶点を示す。図から明らかのように、Fe-P および Fe-Ni 合金の著者らの結果と FLEMINGS ら³⁾の結果とは相当異なるが、Fe-P および Fe-C 合金に対して鈴木ら⁵⁾¹¹⁾の結果とほぼ一致していることから、これらの合金では合金元素の含有量の増加によつて d_{2-0} の値が小さくなり、含有量が 3~4% となると一定値になるといつてもよいようである。Si を含有する合金の d_{2-0} の値は他の合金系のものよりも著しく大きい。

(8)式の d_{2-0} は(2)式からわかるように

$$d_{2-0} = \left[\frac{a\gamma D_L T}{L} \right]^{1/3} \dots\dots\dots (9)$$

となる。金属では固液界面エネルギーと溶融潜熱との比が一定となるので、合金になつてもこれが成立すると仮定すると(9)式は

$$d_{2-0} = [a' D_L T]^{1/3} \dots\dots\dots (10)$$

となる。ここで $a' = a\gamma/L$ である。P, C, Si および Ni に対する D_L をそれぞれ D_{L-P} , D_{L-C} , D_{L-Si} , D_{L-Ni} で示すと、

$$\begin{aligned} D_{L-P} &= 1.35 \times 10^{-2} \exp(-23\,700/RT) \\ D_{L-C} &= 8.27 \times 10^{-3} \exp(-12\,000/RT) \\ D_{L-Si} &= 5.0 \times 10^{-4} \exp(-10\,230/RT) \\ D_{L-Ni} &= 4.92 \times 10^{-3} \exp(-16\,200/RT) \end{aligned} \dots\dots (11)$$

としてそれぞれ文献(12), (13), (14)および(15)に与えられている。温度 T として液相線と固相線の各温度の中間温度をとると、 $D_L T$ の値を算出することができる。Fig. 14 の鈴木らの Fe-C 合金に対する結果は FeC 二元合金についての結果ではなく、Si と Mn の含有量の和が約 1% となつているので、ここでは著者らの結果から求めた d_{2-0} の値のみを $D_L T$ に対して図示すると Fig. 10 のようになる。 d_{2-0} と $D_L T$ の関係が明瞭な Fe-P 合金に対する結果から、 d_{2-0} と $D_L T$ とはほぼ一次の関係にあることがわかる。もし温度 T として固相線温度をとると、 d_{2-0} は $D_L T$ のほぼ 3 乗根に比例することとなり(12)式が満足されるようになる。上述の D_L のデータは本実験での合金の組成範囲に対して適用するさいに必ずしも適当でないものもあるが、 d_{2-0} と $D_L T$ との関係は合金系が異なると明らかに相異なることを示している。しかし、 α -Fe として凝固し冷却中もおもに α -

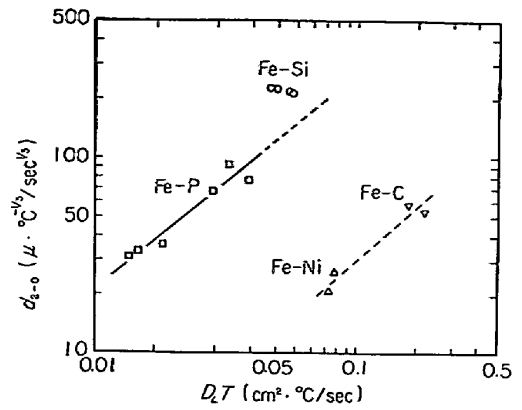


Fig. 10. Value of d_{2-0} in eq. (8) as a function of $D_L T$.

Fe として存在する Fe-P と Fe-Si 合金に対するプロットならびに γ -Fe として凝固する Fe-C と Fe-Ni 合金に対するプロットがともに勾配が約 1 の別々の直線上にのつていて、それぞれの合金系は類似の挙動を示すことがわかる。

一般に、鉄中の合金元素は基地が γ -Fe であるよりも α -Fe であるほうが約 10 倍大きい拡散係数を持ち、凝固後の冷却中にかなりのマイクロ偏析が解消し均一化がおこる¹⁶⁾ことが知られている。固体中での合金元素の均一化はマイクロ偏析をもとに顕出する二次アーム・スペーシングを大きくする作用として働らくことになる。いいかえると、固体内拡散が容易であるほど二次アーム・スペーシングは大きくなると考えられる。このようなことから、凝固後 α -Fe として存在する Fe-P および Fe-Si 合金では(10)式の a' の値が大きくなり、 γ -Fe として存在する Fe-Ni 合金は a' の値が小さくなるものと考えられる。C は固体内で非常に容易に拡散する元素であるにもかかわらず、Fe-C 合金に対する a' の値が小さいのはこの合金の二次アームの間隙に一次セメントイトが晶出し、これが安定であるため凝固後二次アームの見掛け上の粗大化がおこらないことによると考えられる。

以上のように、鉄基二元合金の二次アーム・スペーシングは粗大化理論によつて説明できるが、凝固後の固体内での拡散にも関係することが明らかである。これは鉄鋼材料のような高融点材料では、二次アーム・スペーシングに影響する因子として固体内拡散を考慮しなければならないことを意味している。

5. 結 論

鉄基二元合金の一次および二次アーム・スペーシングに及ぼす凝固条件、合金の種類ならびに合金含有量の影響を調べて次の結果を得た。

1) 一次アーム・スペーシング d_1 は次式で表わすことができる。

$$d_1 = a_1 \frac{[mC(k-1)]^{1/6}}{V^{1/2}}$$

ここで、 m は液相線の勾配、 C は合金元素含有量、 k は平衡分配係数、 V は冷却速度、 a_1 は定数で $110\mu \cdot ^\circ\text{C}^{1/3}/\text{sec}^{1/2}$ となる。鉄合金の一次アーム・スペーシングは $mC(k-1)$ の6乗根に比例し、冷却速度の平方根に反比例するといえる。

2) 二次アーム・スペーシングは KATTAMIS らの粗大化理論によつて一応表示することができるが、固体内での合金元素の拡散にも関係する。凝固時間を θ として、二次アーム・スペーシング d_2 を

$$d_2 = d_{2-0} \left[\frac{\theta}{mC(k-1)} \right]^{1/3}$$

によつて表した場合、 d_{2-0} は液体内での合金元素の拡散係数 D_L と合金が凝固する温度 T の積に関係するほかに、固体内での合金元素の拡散係数に関係する定数となる。

終りに本研究を遂行するに当たり、実験に御協力いただいた鈴木昭雄氏（現在東亜バルブ(株)および山村博俊氏（現在トヨタ合成(株)）に感謝いたします。

文 献

- 1) M. C. FLEMINGS: Modern Casting, 46 (1964), p. 353
- 2) T. Z. KATTAMIS and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 1523
- 3) M. C. FLEMINGS, R. V. BARONE, and H. D. BRODY: MIT Interim Report, Contract No. DA-19-020-AMC-5443 (1967)
- 4) M. C. FLEMINGS, D. R. POIRIER, R. V. BARONE, and H. D. BRODY: JISI, 208(1970), p. 371
- 5) 茨木, 岡本, 松本: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 396
- 6) 鈴木(章), 鈴木(武), 長岡, 岩田: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 1301
- 7) 鈴木, 長岡: 日本金属学会誌, 34(1970), p. 925
- 8) 岡本, 岸武: J. Crystal Growth, 29(1975), p. 137
- 9) T. Z. KATTAMIS, J. C. COUGHLIN, and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 1504
- 10) 鈴木, 長岡, 別所: 鉄鋼基礎研, 凝固部会資料, 凝 10-I-1 (1976)
- 11) 鈴木, 長岡, 別所: 鉄鋼基礎研, 凝固部会資料, 凝 11-I-3 (1975)
- 12) A. MAJDIC, D. GRAF, and H. SCHENK: Arch. Eisenhüttenw., 40(1969), p. 627
- 13) F. HEISTERKAMP and K. LÖHBERG: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 813
- 14) 斎藤, 川合, 丸谷: 東北大学選研彙報, 16(1960) p. 15
- 15) 八木, 小野, 牛嶋: 鉄と鋼, 56(1970), p. 1640
- 16) D. B. MAHARIL, I. JIN, and G. R. PURDY: Met. Trans., 5(1974), p. 59