

25 Cr - 20 Ni ステンレス鋼の凝固過程におけるデンドライト 形態変化と溶質挙動について*

梅田高照**・松山隼也***・村山裕一****・梶山正孝**

Dendrite Morphology and Solute Redistribution during Solidification of 25 Cr - 20 Ni Austenitic Stainless Steel

Takateru UMEDA, Jyunya MATSUYAMA, Hirokazu MURAYAMA, and Masataka SUGIYAMA

Synopsis:

In the previous paper we discussed the solute distribution during dendritic growth as a function of the area fraction solidified, and suggested that the diffusion layer exists ahead of the solid-liquid interface near growing dendrite tips. In the present work, we investigated the solute distribution and the three dimensional morphology of a growing columnar dendrite in 25-20 austenitic stainless steel.

The results obtained are as follows:

- 1) The growth process of columnar dendrites can be classified into four stages. The growth of the secondary dendrite plates belongs to the first and the second stage of solidification. In the third and final stages dendrite substructures generally grow in the plane normal to the primary dendrite arm.
- 2) The area fraction solidified in the transverse section to the primary dendrite arm is nearly equivalent to the volume fraction solidified. The area fraction solidified is sufficient to explain the solute redistribution mechanism during dendritic growth.
- 3) A diffusion layer exists ahead of the solid-liquid interface in the intermediate liquid region between two neighboring secondary dendrite plates, as in the case of near the growing primary dendrite tip.

1. 緒 言

インゴット、鋳物および溶接における凝固組織は通常デンドライト形態を呈し、従来からこれについての研究が数多くなされてきた。それらは大別して形態と溶質挙動に関する研究に分類できよう。前者においてはデンドライト形態の特徴、優先成長方位、デンドライトアーム間隔と凝固条件の関係に対し、後者においてはマイクロ偏析、特に凝固条件と偏析比の関係、またデンドライト成長時における液相中の溶質元素の移動過程に対し有益な結論が導かれてきた。

ところでデンドライト成長過程における形態変化と溶質挙動は独立な事象ではなく、密接な関係を有するが、相互の関連を求めた研究はきわめて少ない現状といえよう。このように溶質挙動をデンドライトの発達形態と関連づけることは、凝固現象を考える上で本質的な意味を

もつばかりではない。例えばデンドライト成長時のどの段階で、どの程度の濃化液がデンドライト間隙部から移動しうるかをミクロ的に考察することによつて、マクロ偏析の発生過程を定量的に評価することが可能になると考えられる。

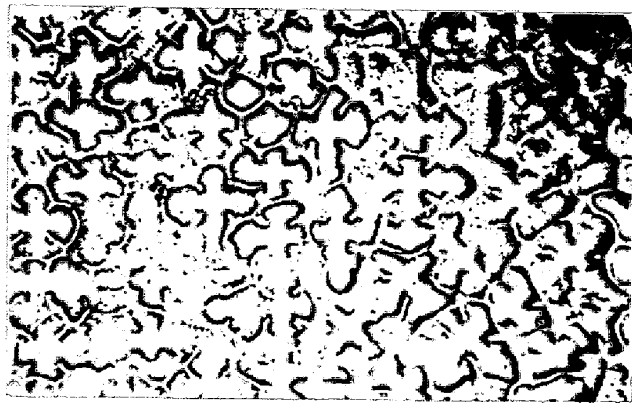
すでに著者らは、1次元の解析によりその溶質挙動が完全混合モデルにしたがうとされてきたオーステナイト系ステンレス鋼のデンドライト組織の溶質分布について2次元的に検討を加え、デンドライト主軸の先端近傍では拡散層の影響があることを明らかにした。また同時に溶質挙動を1次元的に論じることは問題点がきわめて多いことを示したり。そこで今回はデンドライト成長での溶質挙動をより明確にするために、成長にともなう形態変化の素過程を立体的にとらえ、それに応じた溶質分配機構を考察した。

* 昭和48年10月本会講演大会にて発表 昭和51年6月4日受付 (Received June 4, 1976)

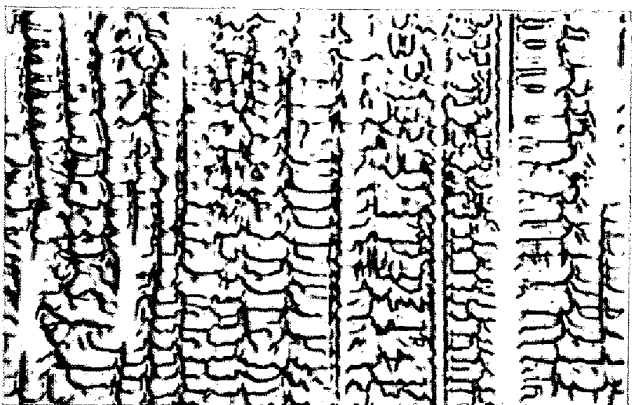
** 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

*** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

**** 東京大学大学院 (現 日立金属(株)磁性材料研究所) (Graduate School, The University of Tokyo)



(a)



(b)

200 μ

(a) Transverse section to the heat flow direction.

(b) Longitudinal section to the heat flow direction.

Photo. 1. The microstructures at 20 mm from chill.

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材ならびにその作成方法は前報¹⁾と同一 (25.5% Cr, 19.1% Ni, 0.08% C, 0.07% Si, 0.06% Mn, 0.014% P, 0.012% S) で、 dendrait の1次および2次アーム間隔はそれぞれ 130~280 μ, 40~90 μである。また柱状晶域でのマクロ偏析は存在していない。 dendrait 組織の一例を Photo. 1 に示す。 Photo. 1 から理解されるように、 dendrait 2次アームの間隔はほぼ板状に凝固し、いわゆる plate-like な形態をなしている。また主軸に垂直な面でみると、この2次アームは根本がくびれて、先端にいくほど幅が広がっている。

2.2 実験原理-「 dendrait 周辺の濃度分布と固液界面の関係について」

成長途中の dendrait 形態については、これまで熔融金属排出法²⁾か焼入れ法³⁾⁴⁾によつて比較的容易に観察されており、また透明な有機化合物を用いて dendrait 成長を動的に観察した報告⁵⁾⁶⁾も多くなされているが、

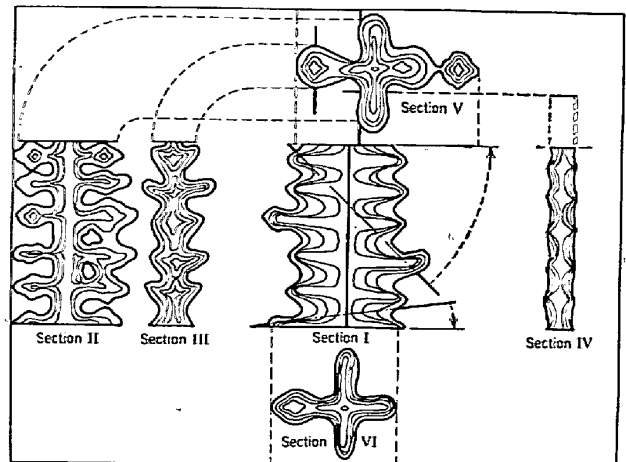


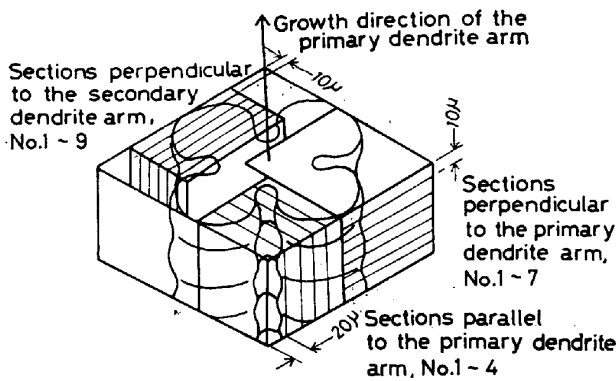
Fig. 1. Isoconcentration surfaces of a columnar dendrite.

形態変化と溶質挙動を同時に考察するためには、焼入れ法を除くといずれも定量性に欠けるきらいがある。

いつぼう dendrait 周辺の溶質分布を測定し、 dendrait の立体的等濃度面を模式的に考察した唯一の例に、低合金鋼を用いた KATTAMIS らの報告⁷⁾がある。 KATTAMIS らは主軸に垂直な面において2次アームを異なる方向に横切る4種の点分析結果と、主軸に平行な面において2次アームに沿う方向の点分析結果とから dendrait クロス周辺の等濃度線を求めた。そしてこれらをまとめて dendrait 等濃度面を Fig. 1 のように3次元的にモデル化した。以下このモデル図を基本にして成長過程を考えてみる。文献中では触れられていないが、ある1本の2次アームからこれに隣接する2次アームにわたる範囲の凝固 (以下凝固の1ステップと呼ぶ) においては、この等濃度面はつぎに述べるように凝固中の固液界面を再現していると考えられる。

一方向凝固の場合、温度勾配は主軸方向のみに存在し、主軸に垂直な方向では一定温度であること、状態図的にある1つの温度には1つの固相濃度のみが対応すること、および凝固途中とその後の冷却過程において固相中の拡散によつて凝固完了直後の濃度分布があまり変わらないことを前提にするならば、一般に主軸に垂直な面上における等濃度線は固液界面に一致し、 Fig. 1 の断面 V, VI の各等濃度線は凝固時の dendrait 発達形態をそのまま表わしていると考えられる。前報ならびに著者らの他結果⁸⁾もこの立場から解析されている。

つぎに主軸に平行な面での固液界面と等濃度線の関係について、本実験試料の1つの2次アーム間を例にとる。 Fig. 2 に示すように、チル面から40 mm の位置での2次アーム間隔は約60 μであり、凝固温度範囲での平均冷却速度 V および凝固速度 R_L はそれぞれ約0.5



Experimental results of average cooling velocity V , solidification rate R_L and dendrite arm spacing d_1, d_2 (h : distance from chill, d_1 : primary, d_2 : secondary)

h (mm)	V (°C/sec)	R_L (mm/sec)	d_1 (μ)	d_2 (μ)
40	0.72	0.15	210	60
80	0.25	0.09	280	90

Fig. 2. Schematic drawing of measuring method of isoconcentration contours in different planes. The table shows experimental results.

°C/sec および 0.1 mm/sec であるから、主軸方向に 60 μ 離れた位置での温度差は約 0.3°C と求まる。いっぽう Fe-Cr-Ni 3 元系状態図⁹⁾の凝固過程におけるタイ・ラインが不明であるので、等 Ni 濃度面より推定すると、 γ 相領域における固相線の傾きはせいぜい約 2 °C/% であり、0.3°C の温度差はたかだか約 0.15% の Cr 濃度差に相当する。つまり成長途中におけるある 1 本の 2 次アームの固液界面上には熱流方向に最大 0.15% の Cr 濃度差が存在するので、界面と等濃度線はずれることになる。

しかしながら 3.1 で後述するように、主軸に平行な面での Cr 等濃度線図 (Fig. 5) において、0.15% の濃度差に対応する主軸方向の距離は 2~3 μ であり、1 つの 2 次アーム間でみる限り、上述のずれは大きくないと考えられる。したがって主軸に平行な面においても、凝固後に測定された等濃度線の形は 1 つの 2 次アーム間程度の範囲では固液界面にほとんど一致し、例えば Fig. 1 の断面 I~IV の各等濃度線の推移は凝固中のデンドライト発達形態を示していることになる。

以上の実験原理のなかで、固相拡散を無視、もしくは固相拡散が生じて各等濃度線の相対的な位置関係はほぼ同じであると仮定されていること、ならびに成長過程で、例えば 2 次アーム間隔のように粗大化過程で消滅するものがあれば¹⁰⁾、それが結果的に界面形状として表現できないことで多少の問題点が残るが、本報では以下のような有益な情報を指摘する。

これまで述べたように、デンドライト周辺の立体的な

濃度分布がわかれば、成長にともなう溶質挙動を 3 次的に論じることが可能になる。それには Fig. 1 のような模式的モデルより、もつと定量的な濃度分布が必要であり、そうした目的のためにつぎに述べる方法でその測定を行なった。

2.3 デンドライト周辺の濃度分布測定方法と凝固分率の定義

Fig. 2 に示すように試料を異なる方向に 10~20 μ ずつけずり込み、各研磨面において測定位置がずれないようにピッカース硬度計の圧こんで常にチェックしながら、5~10 μ 間隔をなす格子の各交点で EPMA によってステップスキャンニング (10 sec) を行ない、Cr の濃度分布を測定した。EPMA 装置、測定条件、濃度の補正法および等濃度線の作成方法は前報と同様である。

各方向での測定面は、チル面から 40 mm の位置においてデンドライト主軸に垂直な方向に 10 μ ずつ研磨した 7 面と、主軸に平行でかつ 2 次アームに平行な方向に 20 μ ずつ研磨した 4 面、およびチル面から 80 mm の位置で 2 次アームを垂直に切る方向に 10 μ ずつ研磨した 9 面であり、それぞれの測定領域は 1 ステップの凝固範囲を十分網羅できるように選んだ。測定位置をチル面からの距離 40 mm と 80 mm に変えたのは前報と同様凝固条件の影響をみるためである。

このようにして得られた等濃度線から、つぎのように体積凝固分率を求めた。1 測定面のある等濃度線が囲む面積に測定面間隔を乗じたものを全測定面について総和し、これを全体積で割って体積凝固分率とした。したがってデンドライト発達形態を立体的にとらえるために種々な方向に沿う面で濃度分布を測定したが、体積凝固分率としてはある一定の 3 次元領域をいかなる方向にけずり込んで求めても、すべて等価になる。

一方デンドライトが主軸を中心に、主としてそれと垂直な方向に太っていくとするならば、前報で述べた主軸に垂直な面での面積凝固分率 (等濃度線が囲む面積をデンドライトサブグレイン 1 個の面積でわった面積率) は 3 次元の体積凝固分率と同じ物理的意味をもつと考えられる。そこで本実験の主軸に垂直な各測定面においても、個々に面積凝固分率を求め、それらを体積凝固分率と比較して 2 次的に溶質挙動を論じることの妥当性を検討した。

3. 実験結果と考察

3.1 デンドライト発達形態

主軸に垂直な面について測定した Cr 濃度分布の例を、Fig. 3, Fig. 4 に示す。

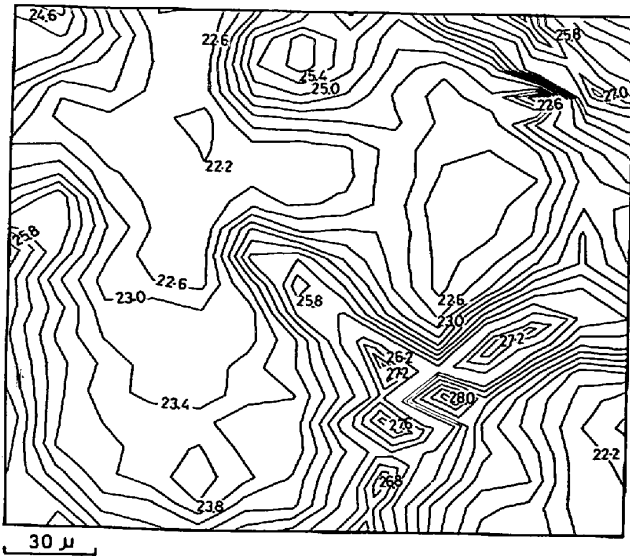


Fig. 3. Isoconcentration contours for Cr in the transverse section to the primary dendrite arm at 40 mm from chill. This section (No. 1) is intermediate section between two neighboring secondary dendrite plates.

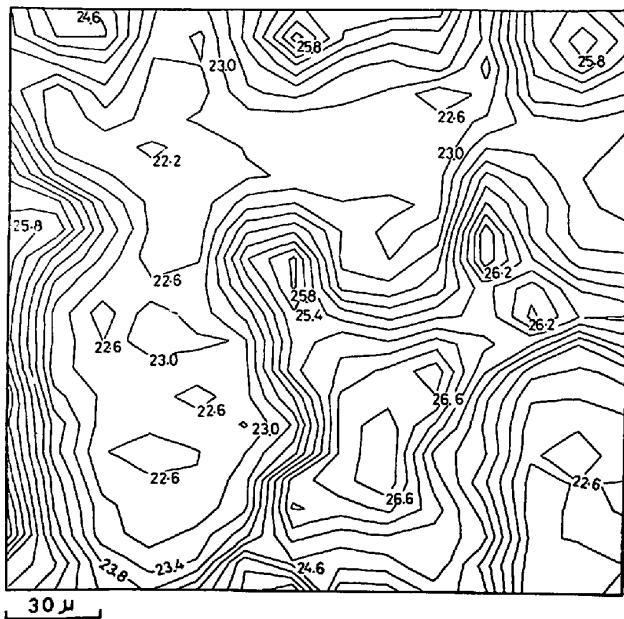


Fig. 4. Isoconcentration contours for Cr in the transverse section to the primary dendrite arm at 40 mm from chill. This section (No. 4) is located closely to the center of the secondary dendrite plate.

Fig. 3 と Fig. 4 はそれぞれ 2 本の 2 次アームの境界面 (No. 1 の断面), および 2 次アームの厚み (以後 2 次アームにおいて主軸に平行な方向を厚み方向, 主軸に垂直な面内で 2 次アームと直交する方向を幅方向, 2 次アームに沿う方向を長さ方向と呼ぶ。) の中心部に近い面 (No. 4 の断面, No. 1 と No. 4 は Fig. 2 に示すように約 30 μ 離れている。) での濃度分布である。これらは

他の 5 断面の濃度分布も含めて, いずれもよく相似している。

等濃度線はデンドライト中心部で, すでにデンドライトクロスのきざしを見せ (Fig. 3, 4 の 22.2% 等濃度線), 次の成長段階ではいわゆるデンドライトクロスが十分確立されている (22.6%)。このように成長のごく初期段階においてデンドライトクロスが各断面で同程度の大きさに共通して現われていることから, デンドライト主軸先端部は 4 枚の 1 次プレート (主軸と 2 次アーム間に張られる板*) を組み合わせた矢羽根状構造をなすと考えられる。平衡分配係数の小さい Cu-Sn 系でも, このような構造を示すことが等濃度線の解析ばかりでなく, 組織的にも明瞭にされている¹²⁾。つまりデンドライトの初期成長段階は主軸が単に棒状に伸びるものではないことがわかる。

つぎに 2 次アーム領域の成長過程をみると, 2 次アームの境界部に相当する Fig. 3 では等濃度線が 22.6% から 23.8% まで主として長さ方向へ, 徐々に輪を拡げているのに対し, 2 次アームの厚み中心に近い Fig. 4 では等濃度線が 22.6% から 23.0% まで急激に拡がっている。また他の垂直面では Fig. 3, 4 の中間の様相を示す。このように 2 次アームの厚み中心では凝固がはやく, 一方その境界部では凝固が遅れていることから, この時点では主軸および 2 次アームに平行な面での等濃度線はかなり凹凸があり, 2 次アームの先端は隣接するデンドライトによる制約を受けることなく成長していることが判る。(これをデンドライト成長における第 1 段階とする。)

しかし Fig. 3, 4 のいずれにおいても, 23.8% 等濃度線になると 2 次プレート**の先端は隣接デンドライトとの境界近傍に達し, その影響で先端の成長は鈍化する。したがって主軸および 2 次アームに平行な面での 23.8% 等濃度線は全体的に曲折が少なく, この時点で主軸方向における上下 2 枚の隣接 2 次プレートの間隙は凝固して両者はゆ合すると推定される。(これを成長の第 2 段階とする。)

このように成長の第 1 段階で 2 次の突起***が成長し, 第 2 段階でそれが隣接するデンドライトとの境界にまで

* 1 次, 2 次アーム および 1 次プレートの定義は BOWER¹¹⁾ らに従う。

** 後述するように, 成長した 2 次アームの形状が 1 次プレートと直交する方向 (幅方向) に偏平なため, 以後立体的に明確にする場合は 2 次アームを 2 次プレートと呼ぶ。したがって 2 次アームと 2 次プレートの厳密な区別はなく, ここでいう 2 次プレートは, BOWER らがいういわゆる 2 次アーム間に張られる板の意味ではない。

*** この突起は先に述べた矢羽根状構造をなす 1 次プレートから飛び出た突起の意味であるが, 矢羽根状構造自身は 2 次アームが上下の境界なしに重なったものであると考えることもできるので, この成長領域に至つて, 最初の 2 次アームがくびれたものであると解釈することも可能である。

達したとき、主軸に垂直な面でみると2次プレートはほとんど完成されたといえるが、同時に上下2枚の2次プレートがつながるために、いわゆる plate-like に積み重ねられたそれらの2次プレートはもはや原理的に1次プレートと区別することはできないと思われる。

溶質挙動との関連で後述するが、第1および第2段階の凝固率は約20%および約40%であり、2次プレートが完成される、つまりデンドライトの大きさが決定されるこの状態はデンドライト全体からみれば成長の初期段階に属し、濃化の程度も低いことは注目すべきである。したがって2次アーム間隙で凝固が完了するのではなく、2次アームの厚み方向への成長速度はミクロ的な成長速度を代表しえないことは明らかである。

その後、成長の中間段階（第3段階）として、2次プレートは幅方向に成長し、やがては2次プレート同志が会交するようになる（25.4%等濃度線付近）。中間段階はここで終り、凝固率は約80%に達する。その間、等濃度線の間隔は Fig. 3, Fig. 4 とともに狭く、溶質濃度は溶鋼の初期濃度を越える。

そして残液は直角をなす2枚の2次プレートと、隣りあうデンドライトによつて囲まれる領域にとじ込められてその部分で凝固を完了する（成長の最終段階）。したがって上述の中間段階の終りにあたる2次プレートのつけね部は比較的高濃度ではあるが、あくまで最終凝固部ではない。

最終段階においても、Fig. 3の方が濃化されている点を除いて、発達形態は Fig. 3 と Fig. 4 でよく類似している。もちろん濃化の程度が著しいだけにその間の濃度勾配には差が生じている。Fig. 3の方が濃化されていることは、デンドライトを立体的にみて、上に述べた領域で、かつ上下の2次プレートの境界部が最終的に凝固することを意味する。

以上述べたように、デンドライトは、2次アームの突起が生じ、隣りのデンドライトと衝突するまでの初期段階を除けば、主軸に垂直な面内でほぼ2次元的に成長すると考えられる。

つぎに主軸および2次アームに平行な面でのCr等濃度線形状から、デンドライト発達形態について垂直面での結果と対応させながら考察を行なう。Fig. 5は2次プレートの幅方向の中心面での濃度分布であり、Fig. 6は中心面から約40 μ 離れた面での濃度分布である。測定された同方向の4断面は結果的にいずれも2次プレートの幅中心をはずれていたため、Fig. 5は先に得られた主軸に垂直な7断面での濃度分布から間接的に求めた1本の2次アームについての濃度分布である。また Fig. 6

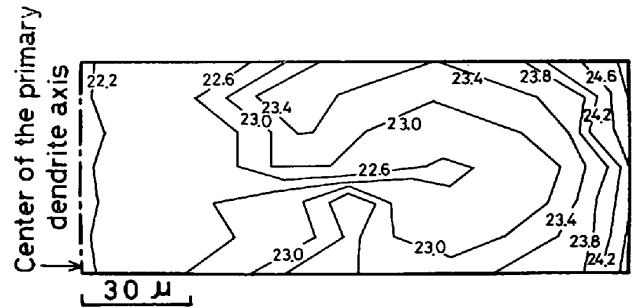


Fig. 5. Isoconcentration contours for Cr in the longitudinal section parallel to the primary dendrite arm at 40 mm from chill.

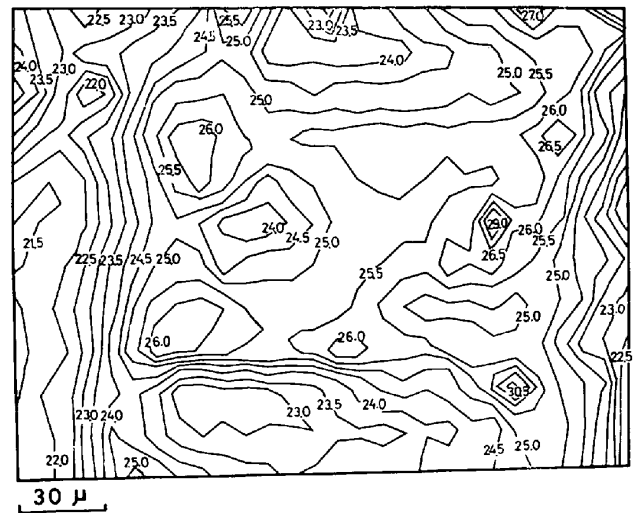


Fig. 6. Isoconcentration contours for Cr in the longitudinal section parallel to the primary dendrite arm at 40 mm from chill. This section is about 40 microns away from the center of the secondary dendrite plate.

では図のたて方向に主軸がみられ、それと直角に3本の2次アームが伸びている。

Fig. 5において主軸中心に近い22.2%等濃度線は主軸とほとんど平行に近い。また22.6%等濃度線も2次アームの鋭い突起以外の部分は、22.2%と同様に曲折が少ない。Fig. 3, 4でみたようにデンドライト成長のきわめて初期（凝固率は10%以下）から1次プレートは形成されていると考えられる。22.6%等濃度線がつくる2次アームの突起はやや根本がくびれながら、ロッド状に主軸に垂直な方向へ鋭く伸びている。したがってこの突起に平行な断面を現出させることはきわめて困難であり、主軸に垂直および主軸と2次アームに平行ないずれの測定面も2次アームを多少斜めに横切るために、22.6%のような低濃度線は結果的に2次プレートの中央でループを描くことになる。

これに続く23.0%、23.4%等濃度線は Fig. 3, 4と相似に輪を拡げ（23.0%では主として2次アームの長

さ方向に成長しているが、23.4%では長さ方向と厚み方向の成長がほぼ等しくなる。), 厚み方向の境界部では凝固が遅れるために、それらはかなり入りこんでいる。しかし隣接デンドライトの影響が顕著になる23.8%等濃度線は曲折がなくなり、この時点で2次プレート同志の間隙が凝固して両者がゆ合する様子がよく示される。

すなわちデンドライト凝固の初期段階では、2次プレートは主として主軸と垂直な方向へ伸びながら、幅および厚み方向へ同心円状に太るような、例えば風船がふくらむときのような3次的に相似な成長をし(第1段階)、隣接デンドライトの影響を受け始めて成長速度が鈍化しても、上下の2次プレート同志が重なるまで(第2段階)、ほぼ同様の発達過程をとると考えられる。これについては後でFig. 7によつて考察する。

つぎにFig. 6についてみると、2次アームの内部で23.0~24.5%の各等濃度線はそれぞれ独立なループを描き、25.0%等濃度線が3本の2次アームの輪郭を形成している。そして25.5%になつて初めて、各2次アームの等濃度線は互いに短絡する。

Fig. 5では2次アームのつけ根はほとんど濃化されず、23.8%等濃度線の内部は同時期に凝固したと考えられるのに対し、Fig. 6では3本の2次アームの一部がつながつたときには、いまだつけ根部に多少の残液が存在している。ただしその濃化のされ方はFig. 3, 4で述べたようにわずかであり、あくまで最終凝固部は隣接デンドライトとの境界部である(ここでは溶質は30.5%まで富化されている)。最高濃度部、すなわち最終凝固部はこのように隣接デンドライトの2次アームとの兼ねあいでは定まるため、絶対的な最高濃度を測定することは極めて難しい。前報でも最高濃度の凝固速度、冷却速度依存性が必ずしも明確にならなかつたのはこの故である。

さてここで述べたことは、2次プレートの成長が3次的に相似であり、かつFig. 6はその幅中心をはずれた測定面での結果であることを考慮すれば十分説明がつく。これまで2次アーム間隔を測定する場合、腐食して再現される主軸に平行な方向の凝固組織は通常Fig. 6のような断面におけるものであり、測定を目安となる2次アーム間の境界線はFig. 6中に示される各等濃度線ループの濃度差に起因するものと思われる。したがつて例えばPhoto. 1のような主軸に平行な組織から、2次プレートは主として厚み方向に成長し、2次プレート同志の境界で凝固を完了すると考えるのは、デンドライト成長を1側面から判断しているにすぎないであろう。これは2次アーム間の成長速度の点からもすでに述べたと

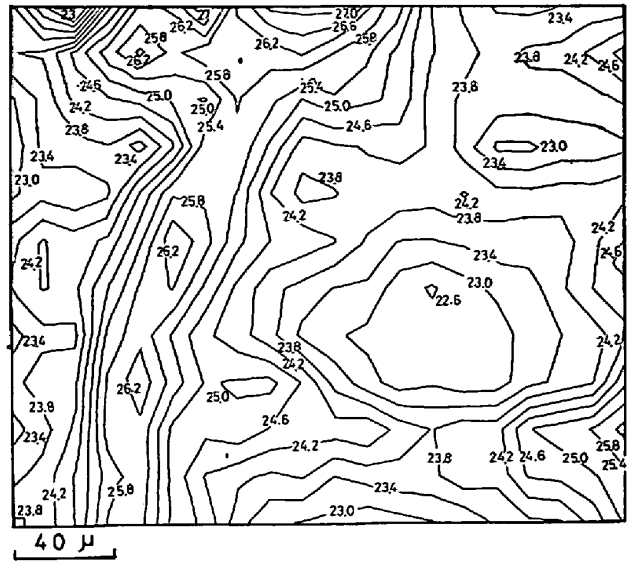


Fig. 7. Isoconcentration contours for Cr in the section normal to the secondary dendrite plate at 80 mm from chill.

おりである。

最後に2次プレートを長さ方向に対して垂直に切つた面でのCr濃度分布をFig. 7に示す。主軸方向は図の縦方向からやや右に傾いている。Fig. 7ではこれまで考察してきたとおり、22.6~23.4%等濃度線はプレートの幅方向にやや偏平な同心円状のループを描いている。この偏平度(2次プレートの厚みに対する幅の比)は23.0%等濃度線で約1.2、23.4~23.8%等濃度線で約1.5と、高濃度になるほど幅方向への拡がり、すなわち幅方向の凝固速度が大きい。

Fig. 7が得られたチル面から80mmの位置での1次および2次デンドライトアーム間隔はそれぞれ約280 μ 、90 μ であり、これらの値から2次プレートの偏平度は計算上約2.2となる。(ただしデンドライトを斜方配列とし、2次プレートの幅は長さに等しいと仮定した場合)しかし実際には23.8%等濃度線は2次プレートの境界で一部短絡し、さらに24.2%になると上下の2次プレートは明らかにゆ合する(成長の初期段階)ため、等濃度線ループは23.8%以下でしか存在しない。

厚み方向に成長する余地がなくなつた2次プレートはその後、主として幅方向へ2次的に成長する。すなわち24.2%、24.6%等濃度線は23.8%以下の等濃度線を押しつつむようにしだいに屈曲がなくなり、25.0%以上では主軸(1次プレート)にほとんど平行となる。これは主軸に垂直な面での結果とよく一致する。

2次プレート間を初めて連結する等濃度線がFig. 3~5(23.8%)とFig. 7(24.2%)で多少異なつてゐるのは、両者の測定位置が違う(チル面からの距離40mm

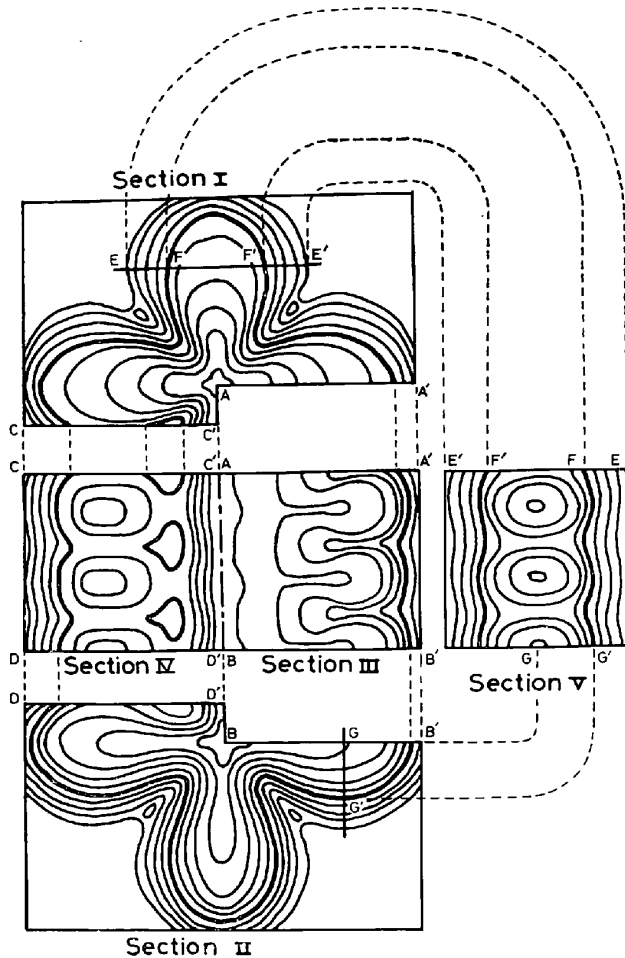


Fig. 8. Schematic drawing of isoconcentration surfaces of a columnar dendrite.

と 80 mm) ためである。

以上、種々の面でもとめた等濃度線分布から、デンドライトの発達形態を3次元的に考察してきたが、得られた知見を用いて成長の中間段階までを模式的に図示すると Fig. 8 のようになる。これを Fig. 1 の KATTAMIS らのモデルと比較すると、Fig. 8 と Fig. 1 は断面 AA' と断面 I を除いてともによく一致している。文献 7) 中で著者らは2次アームが plate-like にゆ合するしかたを2次アームの長さの比で表わし、定性的に高濃度になるほどその比は減少すると述べている。したがってこの点に関しては両者は一致する。

しかし KATTAMIS らはそれ以上には言及していないが、Fig. 1 の断面 I をみるかぎり、2次アームが rod-like に隣接デンドライトの境界にまで達し、2次アーム間に十分液相が残存する状態で、plate が張られるように等濃度線は描かれている。いつぼう Fig. 8 は上下の2次プレートがゆ合するまでは、あくまで風船がふくらむように3次元的に相似な成長を行なうという結果を示している。Fig. 8 を用いてデンドライトの発達形態を鳥

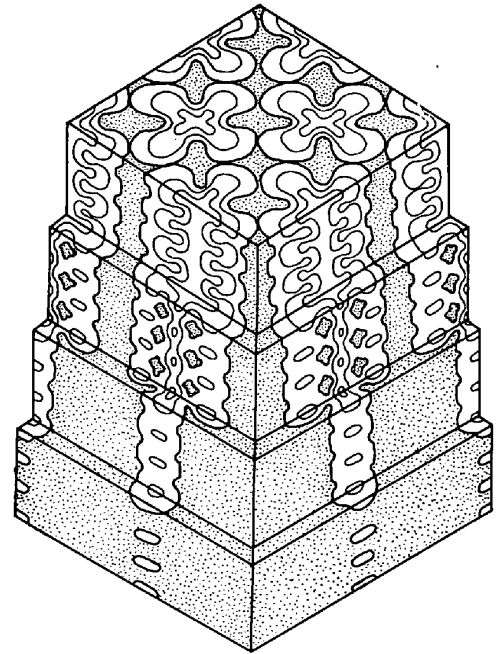


Fig. 9. Idealized model of the dendritic substructure as observed in the solid region. The picture shows the three orthogonal planes of observation cutting the substructure at different places.

瞰図的に Fig. 9 のように示した。

3.2 デンドライト成長にともなう溶質挙動

3.2.1 2次元(面積)凝固分率の妥当性について

主軸に垂直な個々の測定面での面積凝固分率と濃度の関係から、凝固の各ステージに対応する溶質挙動を考え、さらに体積凝固分率に対する濃度の関係と比較した。

Fig. 3, Fig. 4 から求めた濃度と面積凝固分率の関係を Fig. 10 に、また濃度と体積凝固分率の関係を Fig. 11 に示す。Fig. 10 で曲線 1 および曲線 4 がそれぞれ Fig. 3, Fig. 4 と対応し、また Fig. 11 では各濃度に対する7測定面での面積凝固分率の変化幅をあわせて示した。

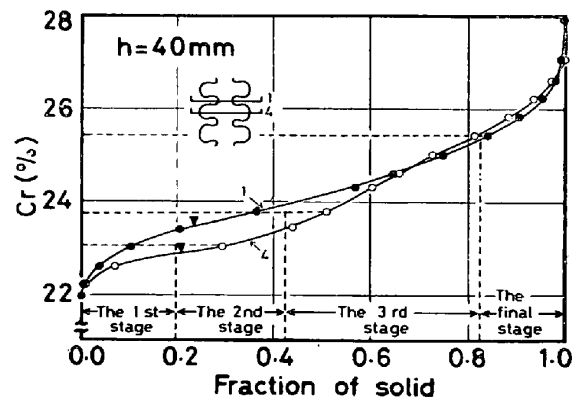


Fig. 10. Cr concentration against the fraction of solid which is given by area fraction solidified. Solid triangle mark indicates the inflection point.

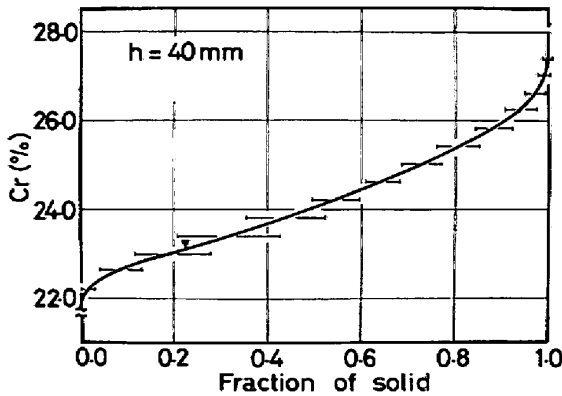


Fig. 11. Scattering of the fraction of solid which is given by area fraction solidified in several separate transverse sections to the primary dendrite arm, where gross full line is Cr concentration curve against the volume fraction of solid. Solid triangle mark indicates the inflection point.

Fig. 10 において、いずれの曲線も凝固分率（以下 f で示す。）が 0 の近傍で明らかに上に凸であり、ある分率 f^* で変曲点を有する。これはデンドライト主軸の先端付近に溶質の拡散層が存在するためで、変曲点は曲線 1 の方がやや高分率側にあるが（曲線 1 で $f^*=0.23$ 、曲線 4 で $f^*=0.21$ ）、大きな差はない。

2 次プレート境界部に相当する Fig. 3 では等濃度線が徐々に拡がっているが、厚み中央部に相当する Fig. 4 では 22.6% から 23.0% 等濃度線までの成長が急であるため、その濃度範囲での曲線の勾配は曲線 4 の方がかなり小さい。そして 23.0%（第 1 段階）における曲線 1 に対する曲線 4 の凝固分率の比は約 2.8 である。

しかしそれ以上の濃度になると、Fig. 4 では濃度の増加に対して面積の増加が少ないため、曲線 4 は立ち上り、両者の差はなくなる。このように成長の第 2 段階および中間段階の初期過程での凝固分率の比はしだいに低下する（23.4%、23.8%、24.2% でそれぞれ 2.1、1.5、1.1）。ここで Fig. 3、4 において第 2 段階の終りに相当すると考えられた 23.8% 等濃度線の凝固分率の比が 1.5 といまだ大きい、成長の相似性を考慮してこれを長さの比に換算すれば約 1.2 であり、この長さの比は Fig. 3、4、5 における実際の長さの比にほぼ等しい。

中間段階のなかば（例えば 24.6%）に至って両方の曲線は重なる。すなわち中間および最終段階でのデンドライト成長は主軸に対して垂直な方向への 2 次元的なものである。なお曲線 1 は凝固の最終段階（ $f=1.0$ の近傍）で急激に立ち上っており、デンドライト成長における 1 ステップの最終的な凝固部であることを示してい

る。

第 1 成長段階では 2 次プレートの境界部と中央部で凝固速度の差が最も大きく、溶質の富化のされ方にも違いがあるが、前報で拡散層を評価するための目安とした変曲点の位置のずれ Δf^* は少ない（ $f^*=0.21\sim 0.23$ 、 $\Delta f^*=0.03$ ）。

前報で、チル面からの距離 $h=20\sim 80$ mm に対応して f^* は約 0.10~0.35 に変化し、 $h=40$ mm では $f^*=0.20$ であることを示した。これは本実験（ $h=40$ mm）での f^* とほぼ一致し、かつ上述の凝固率のずれ範囲 Δf^* は、 $h=20\sim 80$ mm での f^* 変化幅に比べて十分狭い。したがって凝固の 1 ステップにおける位置の違いから変曲点が多少ずれることを考慮しても、チル面から遠ざかる、すなわち凝固速度 R_L が減少するにつれて変曲点が高分率側にずれたことは有意な現象であり、一方向平滑界面凝固におけるいわゆる initial transient に類似した現象である。

つぎに Fig. 11 において、7 測定面での同一濃度における面積凝固分率の変化幅は測定操作上に生じるものも含まれるが、主に 2 次プレート間での位置的なものであり、Fig. 10 の曲線 1 と 4 の間に概略おさまっている。そして本報で考えた体積凝固分率とその定義から元来面積凝固分率の平均の意味をもち、Fig. 10 の曲線 1、4 が凝固ステップの両極端であることから予想されるように、体積凝固分率に対する濃度分布は各変化幅のほぼ中央、つまり曲線 1 と 4 の中間に位置する。そして体積凝固分率に対する濃度分布の変曲点は $f^*=0.22$ をとる。

デンドライト成長にともなう溶質挙動は、以上のようにいずれの断面においても本質的に変わらないと考えられ、各断面で求めた面積凝固分率と濃度の関係、および体積凝固分率と濃度の関係は互いに等価になる。すなわち、デンドライト成長での溶質挙動を検討するためには、デンドライト周辺の立体的な濃度分布をもとめる必要はなく、主軸に垂直な任意の面積凝固分率と濃度の関係が得られれば十分であると考えられる。

3.2.2 2 次アーム間隙における溶質挙動

これまで 1 次元的な解析結果から、2 次アーム間隙における液相の混合状態は完全であると仮定できるとされてきた。そこで 2 次アーム間隙と考えられている領域の溶質挙動について検討した。

本実験ではその領域を、2 次アームの突起が始める 22.6% 等濃度線から中間段階のなかばである 25.0% 等濃度線までの範囲と定め、それを単位体積とする体積分率を求めて濃度との関係を調べた。その結果を Fig. 12 に示す。なおチル面から 40 mm および 80 mm の位置

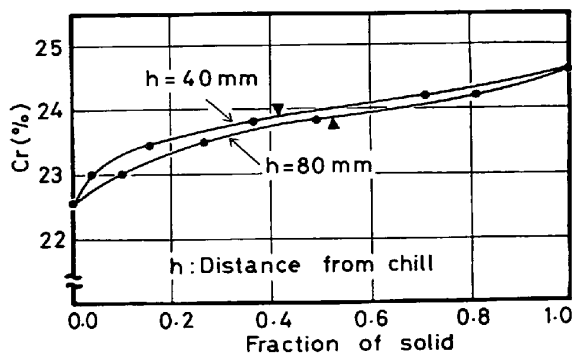


Fig. 12. Cr concentration against the volume fraction of solid between secondary dendrite plates. Solid triangle mark indicates the inflection point.

での体積凝固分率は、それぞれ Fig. 11 の曲線を求めたさいのデータおよび Fig. 2 に示した 2 次プレートに垂直な 9 断面での等濃度線分布 (その一例が Fig. 7) から算出した。

実験方法の説明で述べたように、本報で定義した体積凝固分率は、ある一定の 3 次元領域を異なる方向に分割して求めてもすべて等価であり、チル面から 40 mm と 80 mm の位置において、dendrite 発達形態を立体的にとらえるために、互いに直角な方向にけずつて体積分率を測定した。しかし一般に主軸に垂直でない方向での各測定値では等濃度線の相似性がないために、面積分率のみで溶質挙動を論じることは妥当でない。

Fig. 12 の両曲線はともに Fig. 11 の曲線と同様の傾向を示す。つまり $f=0$ の近傍で上に凸であり、かつ変曲点を有する。その点での分率はチル面から 40 mm の位置の方が小さい。これは前報で考察したように、界面前方液相中に拡散層が存在するとした場合に説明可能な現象であり、2 次および 3 次の枝の生成には、ある一定の G/R 臨界値があるという組成的過冷却の存在を示唆する鈴木らの報告¹³⁾と間接的に合致する。

4. ま と め

dendrite 成長過程における形態変化とそれにとともなう溶質挙動について検討した。以上の実験で得られた

結果を要約するとつぎのとおりである。

1) dendrite 成長の素過程を 4 つの段階に分けてモデル化した。それによると、従来から 2 次プレートと考えられている領域は、dendrite 成長全体からみれば初期過程 (第 1, 第 2 段階) に属し、3 次元的な発達形態をとる。いつぼう中間過程 (第 3 段階) および終期過程では、dendrite は主軸に垂直な面内での 2 次元的成長を行なう。

2) dendrite 主軸に垂直な面での面積凝固分率と濃度の関係は、凝固の 1 ステップにおける位置が異つてもほとんど等価であり、それらのいずれか 1 つの断面で 2 次元的に溶質挙動を論じることは十分妥当である。

3) 2 次プレートの成長においても、主軸の成長と同様に界面前方の液相中には溶質の拡散層が存在すると考えられる。

文 献

- 1) 梶山, 梅田, 松山: 鉄と鋼, 60 (1974) 8, p. 32
- 2) J. W. RUTTER and B. CHALMERS: Can. J. Phys., 31 (1953), p. 15
- 3) R. M. SHARP and A. HELLAWELL: J. Crystal Growth, 5 (1969), p. 155
- 4) 梶山, 梅田, 加藤: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 1
- 5) K. A. JACKSON and J. D. HUNT: Acta Met., 13 (1965), p. 1212
- 6) K. A. JACKSON, J. D. HUNT, D. R. UHLMANN, and T. P. SEWARD III: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 149
- 7) T. Z. KATTAMIS and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 992
- 8) 児玉, 永瀬, 梅田, 梶山: 鑄物, 49 (1977), 掲載予定
- 9) C. H. M. JENKINS, E. H. BUCKNALL, C. R. AUSTIN, and G. A. MELLOR: JISI, 136 (1937), p. 187
- 10) T. Z. KATTAMIS, J. C. COUGHLIN, and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1504
- 11) T. F. BOWER, H. D. BRODY, and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 624
- 12) 梶山, 梅田, 竹内, 栗原: 日本金属学会第 73 回シンポジウム講演大会予稿集, (1973), p. 366
- 13) 鈴木, 長岡: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 658