

論 文

UDC 669.15'26-194 : 620.184.4 : 620.192.43

Fe-C-Cr 合金のデンドライト・アーム・スペーシング*

岡本 平**・松尾 秀助***・岸武 勝彦****

Dendrite Arm Spacing in Iron-Carbon-Chromium Alloys

Taira OKAMOTO, Shusuke MATSUC, and Katsuhiko KISHTAKE

Synopsis:

Dendrite arm spacings in unidirectionally solidified iron-carbon-chromium alloys with chromium and carbon less than 15% and 2%, respectively, were measured and discussed on the basis of the results for iron-base binary alloy described in the previous paper. The results obtained are as follows:

1) Primary and secondary arm spacings in the iron-carbon-chromium alloys are inversely proportional to the square root and the cube one, respectively, of cooling rate in similar way as those in iron-base binary alloys.

2) Primary arm spacings in the alloys which form γ -iron as the primary phase decrease with increasing the chromium content or with decreasing the carbon content. With the carbon content of the alloys less than the critical value below which the primary phase becomes δ -iron, the arm spacing becomes much larger than not would be expected from the extrapolation of data above the critical value.

3) Secondary arm spacings decrease with increasing the carbon content or chromium content. They are discontinuously varied by the change from δ -iron to γ -iron in the primary phase.

4) It is shown that a parameter proposed in iron-base binary alloys as expressing the effect of alloying elements on dendrite arm spacings is determined from the ternary phase diagram and is also applicable to the ternary alloy.

1. 結 言

著者らは前報において鉄基二元合金のデンドライト・アーム・スペーシングが凝固条件、合金元素の種類および含有量とどのような関係にあるかを調べた¹⁾。その結果によると、一次アーム・スペーシングは冷却速度の平方根に反比例し、合金元素の影響として $mC(k-1)$ で示されるパラメーターの 6 乗根に比例することがわかった。ここで m は液相線の勾配、 C は合金元素含有量、 k は平衡分配係数である。また二次アーム・スペーシングは KATTAMISらによつて報告された粗大化理論によつて表わされ、凝固時間の 3 乗根に比例し、 $mC(k-1)$ の 3 乗根に反比例するが、固体内での合金元素の拡散にも関係することが明らかにされた。このように鉄基二元合金においてデンドライト・アーム・スペーシングに影響する合金元素の因子として、液相線の勾配および平衡分配係数が重要な役割をもつことが知られたが、これらの値

Table 1. Chemical composition of Fe-C-Cr alloys.

Alloy		Chemical composition (%)	
		C	Cr
2Cr	2Cr 0.5C	0.35	1.82
	2Cr 1.0C	0.82	1.81
	2Cr 1.5C	1.28	1.95
	2Cr 2.0C	1.56	1.99
3Cr	3Cr 0.5C	0.28	2.68
	3Cr 1.0C	0.77	2.61
	3Cr 1.5C	1.29	2.74
	3Cr 2.0C	1.75	2.91
7Cr	7Cr 0.5C	0.41	6.71
	7Cr 1.0C	0.87	6.94
	7Cr 1.5C	1.24	6.86
	7Cr 2.0C	1.97	6.94
15Cr	15Cr 0.5C	0.24	14.2
	15Cr 1.0C	0.67	14.0
	15Cr 1.5C	1.24	14.2
	15Cr 2.0C	1.87	14.5

* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 51 年 7 月 5 日受付 (Received July 5, 1976)

** 大阪大学産業科学研究所 工博 (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Yamadakami Suita 565)

*** 日立製作所勝田工場 (Katsuta Works, Hitachi Ltd.)

**** 大阪大学産業科学研究所 工博 (現 九州工業大学) (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)

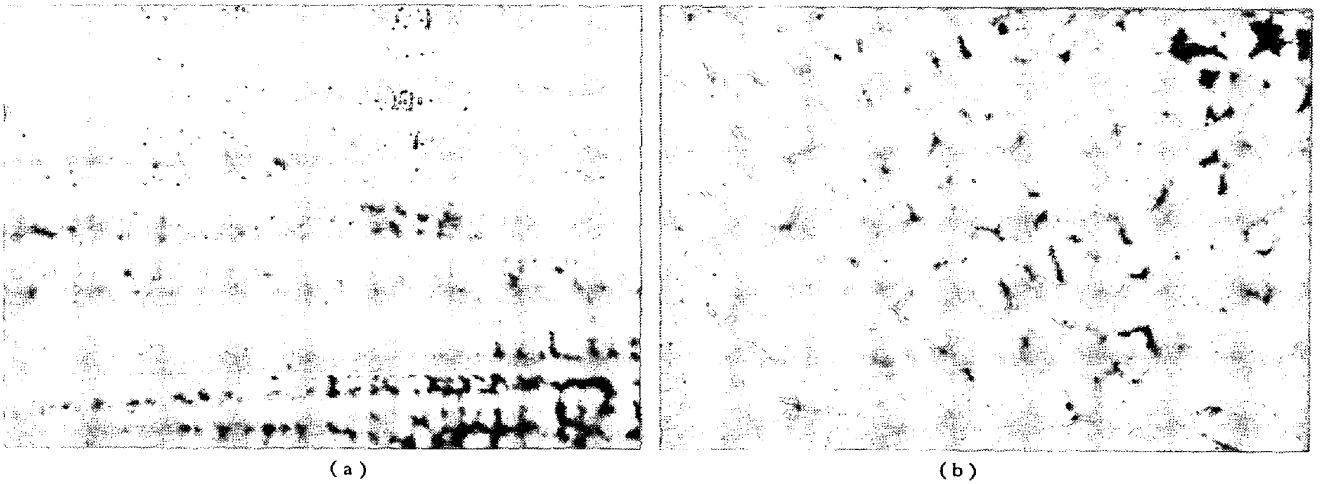


Photo. 1. Dendrite structures on (a) the longitudinal and (b) transverse sections in alloy 3Cr1.0C (Fe-2.61%Cr-0.77%C). Cooling rate is 2.4°C/sec.

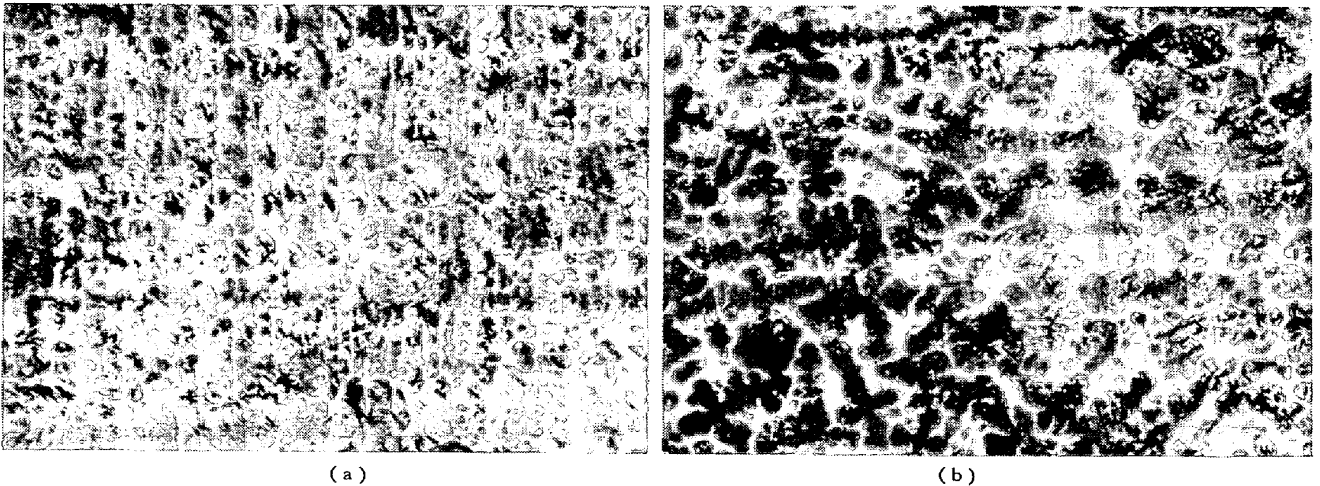


Photo. 2. Dendrite structures on (a) the longitudinal and (b) transverse sections in alloy 7Cr0.5C (Fe-6.71%Cr-0.41%C). Cooling rate is 4.4°C/sec.

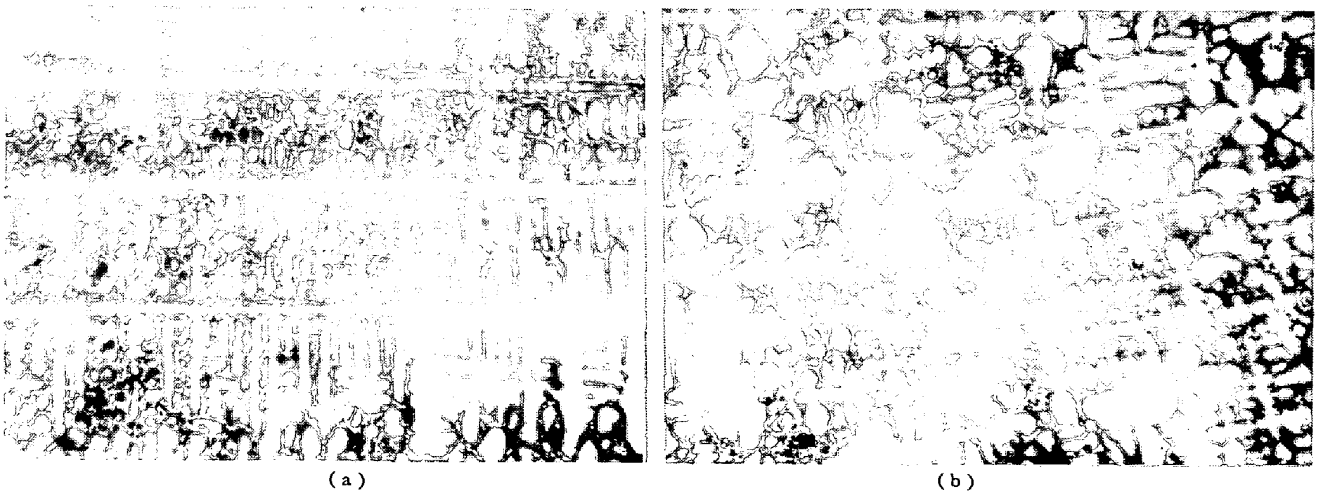


Photo. 3. Dendrite structures on (a) the longitudinal and (b) transverse sections in alloy 15Cr2.0C (Fe-14.5%Cr-1.87%C). Cooling rate is 0.7°C/sec.

は二元合金では平衡状態図から求められる。しかし多元系のうちで最も単純な三元系合金でさえ、凝固時の組成変化を支配する法則が見い出されていないので、これらの値を平衡状態図から求めることができない。そこで、本研究では実用鋼の基本合金の一つである Fe-C-Cr 合金についてデンドライト・アーム・スペーシングに及ぼす凝固条件および合金組成の影響を調べて、三元系合金でのデンドライト・アーム・スペーシングを支配する法則を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

電解鉄、電解クロムおよび電極黒鉛を用いて、種々の組成の Fe-C-Cr 合金 1 kg をアルミナするつぼを用いて高周波真空溶解炉で溶解し、底面に水冷銅板を設置した発熱鑄型に大気中で鑄込み、下から上方へ方向性凝固した。合金組成を Table 1 に示す。鑄型の大きさおよび冷却速度の測定法は前報りと同じである。

試料 2Cr 系および 3Cr 系は鑄放しではベイナイト組織であり、デンドライト組織の顕出が困難であるため 900°C で 20 min 加熱後炉冷してパーライト組織としたのち、表面活性剤を含むピクリン酸アルカリ水溶液で腐食した。試料 7Cr 系および 15Cr 系は鑄放しでオーバーホッフア氏液で腐食した。凝固組織はすべて柱状晶であり、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 20~30 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。

3. 実験結果

方向性凝固した鑄塊の凝固方向に垂直な面および平行な面での柱状晶のデンドライト組織を Photo. 1~3 に示す。試料 3Cr1.0C に対する Photo. 1 はデンドライト組織を顕出するために、凝固後 900°C に 20 min 加熱して炉冷したものである。試料 3Cr 系の組織は C 含有量が 0.8~1.3% では、樹枝部および樹間部がともにパーライト組織を示し、樹間部が強く腐食される。C 含有量が 1.5% 以上になると、樹間部に共晶が現われ、樹枝部のセメントイトは球状化している。C 含有量が 0.3% に低下すると、樹枝部はフェライトとなり樹間部にパーライトが現われ、二次アームの識別が困難となる。試料 7Cr 系では、C 含有量の低い試料 (Photo. 2) は鑄放して樹枝部がマルテンサイト、樹間部が残留オーステナイトとなり、C 含有量の高い試料は樹間部に共晶が現われてデンドライト組織が観察される。試料 15Cr 系では、Photo. 3 のように樹間部にかなりの量の共晶が現わ

れ、明瞭なデンドライト組織が観察される。

一次アーム・スペーシング d_1 および二次アーム・スペーシング d_2 の値を冷却速度 V に対してプロットすると Fig. 1~3 のようになる。これらの図からいずれの試料においても d_1 および d_2 と V との関係は勾配がそれぞれ約 $-\frac{1}{2}$ と $-\frac{1}{3}$ の直接関係にあり次式で示される。

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

$$d_2 = A_2 V^{-1/3} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 A_1 および A_2 は合金組成に依存する定数で、 $V = 1^\circ\text{C}/\text{sec}$ のときの一次および二次アーム・スペーシングに相当する。Fig. 1 の試料 2Cr 系および 3Cr 系の

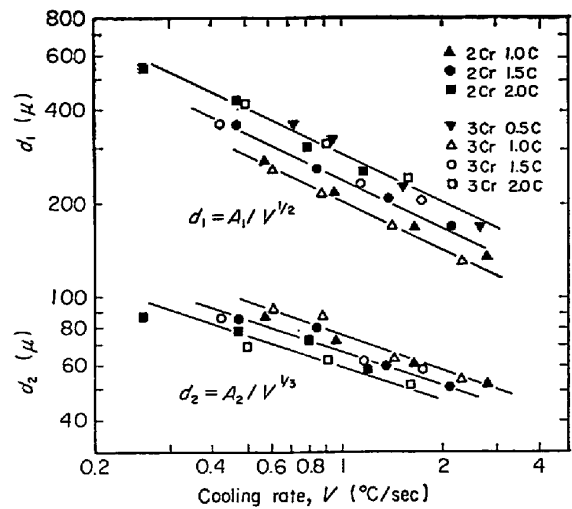


Fig. 1. Primary arm spacing, d_1 and secondary arm spacing, d_2 as a function of cooling rate, V for 2Cr and 3Cr alloys.

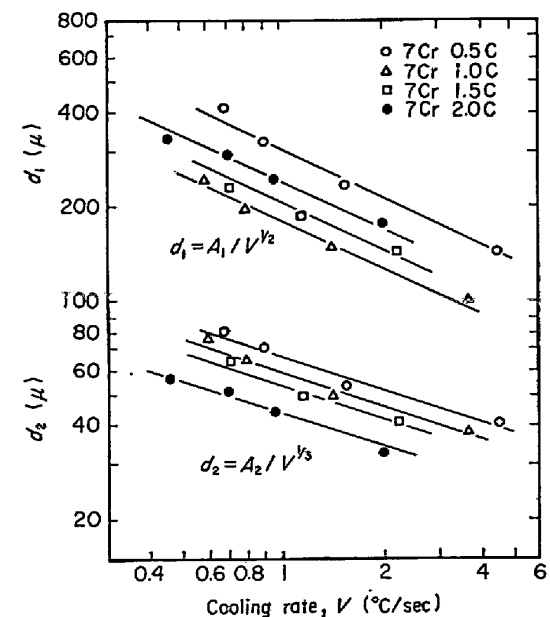


Fig. 2. Primary arm spacing, d_1 and secondary arm spacing, d_2 as a function of cooling rate, V for 7Cr alloys.

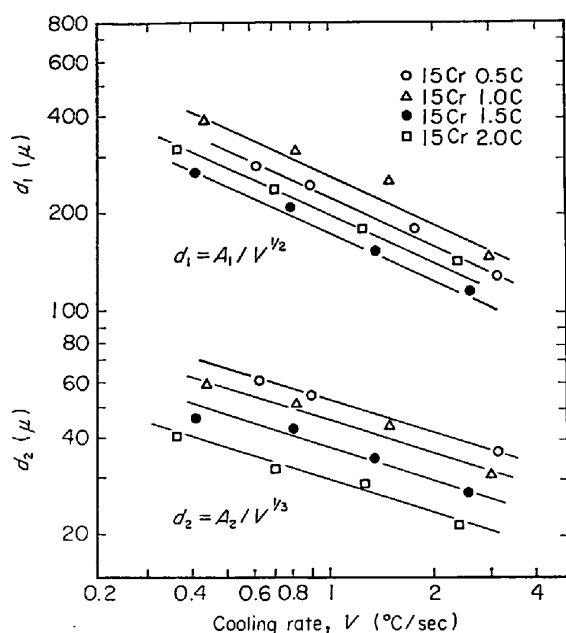


Fig. 3. Primary arm spacing, d_1 and secondary arm spacing, d_2 as a function of cooling rate, V for 15Cr alloys.

結果から、一次および二次アーム・スペーシングは Cr 含有量が増加してもあまり変わらないが、C 含有量が増加すると一次アーム・スペーシングは増加し、二次アーム・スペーシングはわずかに減少する傾向を示す。ただし、C 含有量が低く、初晶が δ -Fe となる試料 (3Cr0.5C) では、一次アーム・スペーシングがこの傾向から外れて大きな値を示す。このことは Fig. 2 と 3 からわかるように、試料 7Cr 系 (7Cr0.5C) および 15Cr 系 (15Cr0.5C および 15Cr1.0C) の場合も同様である。アーム・スペーシングに及ぼす Cr と C のそれぞれの含有量の影響を総括的に検討するために、(1) および (2) 式の定数 A_1 , A_2 を Cr 含有量がほぼ等しいものについて、C 含有量に対して図示すると Fig. 4 のようになる。図中、点線で示した C 含有量以下では初晶が δ -Fe で晶出し、それ以上では γ -Fe で晶出することを示す。この図よ

り、一次アーム・スペーシングは初晶として δ -Fe で凝固する場合の方が γ -Fe で凝固する場合よりかなり大きく、また初晶が γ -Fe として凝固する領域では C 含有量の増加で大きくなり、Cr 含有量の増加で小さくなることが明らかである。二次アーム・スペーシングは、初晶として δ -Fe で凝固するか γ -Fe で凝固するかで明白な差を生じないで、C 含有量および Cr 含有量の増加で小さくなることがわかる。

4. 考 察

鉄基二元合金での結果¹⁾から デンドライト・アーム・スペーシングを支配する合金元素の影響として、パラメーター $mC(k-1)$ が重要であることが明らかにされたが、三元系ではこの値を平衡状態図から求めることができない。しかし、三元合金の場合も凝固時の組成変化がわかれば、このパラメーターの値が求められるので、アーム・スペーシングを予測することが可能になるだろう。そこで、Fe-C-Cr 合金の Cr の偏析指数を手掛りに、凝固時の組成変化を推定し、一次および二次アーム・スペーシングについて考察した。ここで、偏析指数はデンドライト間隙内の最高溶質濃度をデンドライト・アーム内の最低溶質濃度で割ったものである。

二次アーム・スペーシングが $70\sim 150\mu$ となる冷却速度で凝固した Fe-Ni 合金の偏析指数²⁾ I_s を平衡分配係数 k に対して両対数グラフにプロットすると、Fig. 5 が得られる。 γ -Fe として凝固する Fe-Ni 合金に対するこの関係が正当なものであるかどうか、 k の値が小さい合金を使つて I_s を測定して検討しないとわからないが、 γ -Fe として凝固する二元合金で k の値が小さいものが見当たらないので、Fig. 5 に示した関係を完全なものにすることができない。そこで、Al 合金および α -Fe として凝固する Fe-Si, Fe-P 合金について、 I_s と k との関係を図 5 に書きこむと、合金元素の拡散係数に差があるため若干のばらつきはみられるが、ほぼ直線上にの

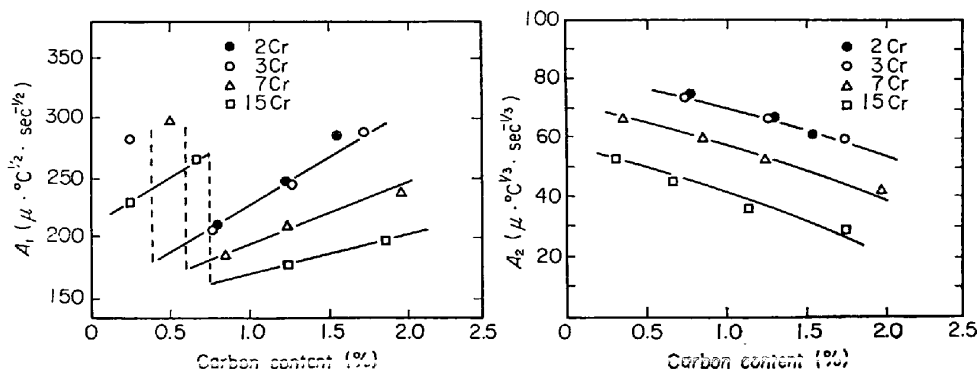


Fig. 4. Values of A_1 in eq. (5) and A_2 in eq. (6) as a function of carbon content.

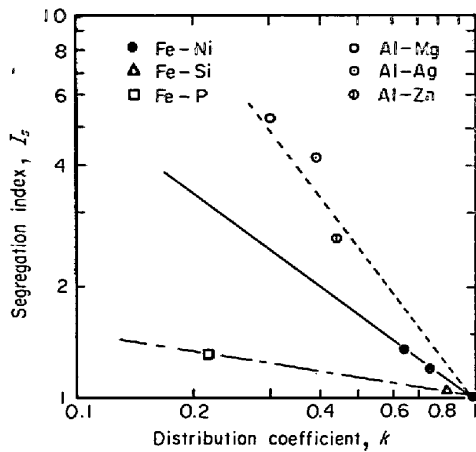


Fig. 5. Segregation index, I_s , as a function of equilibrium distribution coefficient, k for some alloys.

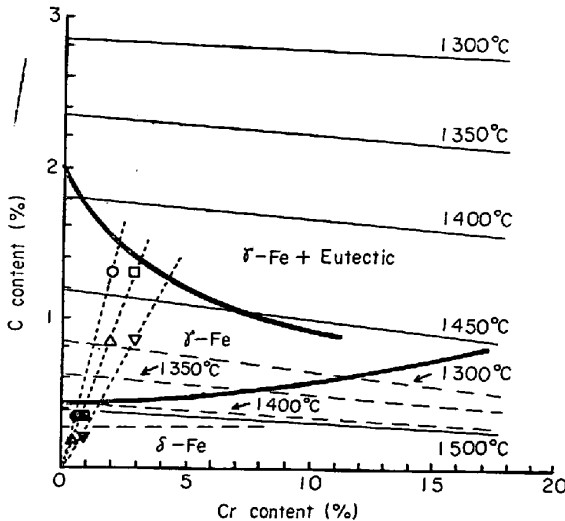


Fig. 6. Isothermal liquidus (solid line) and solidus (broken line) in equilibrium phase diagram of Fe-C-Cr system. Wide lines show phase boundaries.

つていことがわかる。このことから、 I_s の対数と k の対数との間には直線関係があるとみなしてもよいであろう。γ-Fe として凝固する Fe 合金、α-Fe として凝固する Fe 合金および Al 合金のそれぞれに対して、 I_s と k との関係が異なるのは凝固後の合金元素の固体内拡散の程度が異なること及び合金間での冷却条件の差違がある (Al 合金は他の合金よりも急冷凝固した試片を使った) ためといえる。この結果から、二次アーム・スペーシングに関連して述べたように¹⁾、Fe 合金では固体内拡散が無視できないほどに大きいことがわかるであろう。一方、Fe-C-Cr 合金での Cr の偏析指数は C 含有量が約 1.5% 以下の範囲で C 含有量の増加につれて大きくなる^{2)~4)}。C は固体内でも拡散係数が大きく、固体内で均一に分布していると考えられ、また γ-Fe 中での Cr

と Ni は同程度の拡散係数をもつから、Fig. 5 の実験で示した関係が Cr の偏析にも当てはまり、さらに C は固体内で均一に分布すると仮定すると、Fe-C-Cr 合金の凝固初期における固体組成を Fe-C-Cr 平衡状態図上に求めることができる。Fig. 6 は Fe-C-Cr 三元平衡状態図の液相面および固相面の等温線をそれぞれ実線および破線で記入したもので、BUNGARDT ら⁵⁾のデータをもとに作製したものである。図で白マークで記した組成の合金が凝固するとき同種の黒マークで記した組成の固体が晶出することになる。このことから、凝固初期における融液の組成変化は同種の白と黒のマークを結ぶ線上にあることがわかる。この線に沿う切断状態図から二元合金の場合と同様にこの合金における $mC(k-1)$ の値を求めることができる。このさい、 m は切断状態図に現われた液相面の勾配であり、C は切断状態図の低含有量から合金組成位置までの長さで示すことができる総括合金元素含有量である。ここで k もまた総括分配係数であり、固体組成と液体組成の比 (ともに切断状態図上では長さで示される) で示すことができる。こうして求めた Fe-C-Cr 合金における $mC(k-1)$ の値は初晶が γ-Fe として凝固する組成領域では Fig. 7 の左図に示すようになる。

鉄基二元合金での結果¹⁾から、一次および二次アーム・スペーシングは冷却速度を V 、凝固時間を θ とすると、それぞれ次式で表わされる。

$$d_1 = a_1 \frac{[mC(k-1)]^{1/6}}{V^{1/2}} \dots\dots\dots (3)$$

$$d_2 = a_2 \left[\frac{\theta}{mC(k-1)} \right]^{1/3} \dots\dots\dots (4)$$

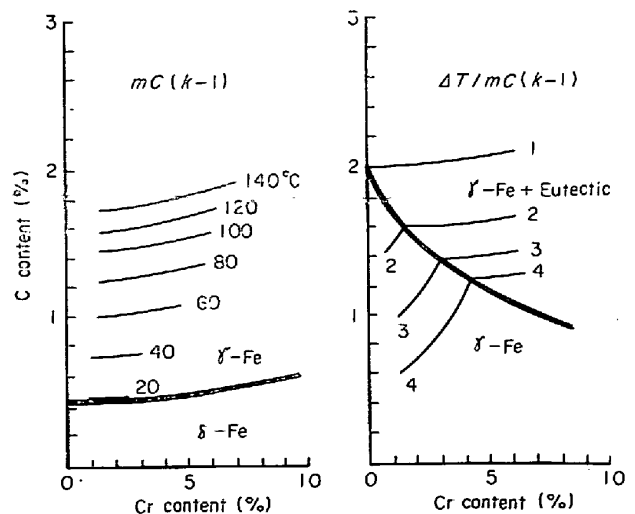


Fig. 7. Values of $mC(k-1)$ and $\Delta T/mC(k-1)$ as a function of solute content for Fe-C-Cr system. Wide lines show phase boundaries.

ここで a_1 は定数で、鉄基二元合金の場合 $a_1 = 110 \mu \cdot ^\circ\text{C}^{1/3} / \text{sec}^{1/2}$ となる。 a_2 は液体内での合金元素の拡散係数 D_L と合金の凝固温度 T の積に関係する定数である。(4)式の変数 θ の代わりに冷却速度を使うときは(4)式の代わりに

$$d_2 = a_2 \left[\frac{\Delta T}{mC(k-1)V} \right]^{1/3} \dots\dots\dots (5)$$

を使うとよい。ここで ΔT は合金の凝固温度範囲である。(5)式では $\Delta T/mC(k-1)$ の値が重要となるから、この値を求めると Fig. 7 右図のようになる。Fig. 7 の結果から Fe-C-Cr 合金の γ -Fe として凝固する組成域では、 $mC(k-1)$ の値がC含有量の増加で著しく大きくなり、Cr 含有量の増加でわずかに減少することがわかる。またこの図には示されていないが、C含有量が低い領域では δ -Fe として凝固が始まり、この領域での $mC(k-1)$ の値は γ -Fe として凝固する領域での $mC(k-1)$ の約2倍になることが Fe-C-Cr 平衡状態図からわかる。このことは $[mC(k-1)]^{1/6}$ に比例する A_1 の値はC含有量が増加すると大きく、Cr 含有量が増加すると小さくなりまた合金組成がほぼ同じものでは、初晶として γ -Fe が晶出する場合より δ -Fe が晶出する場合の方が約2倍大きくなるという Fig. 4 の実験結果と一致する。さらに $\Delta T/mC(k-1)$ の値はC含有量の増加で小さくなり、Cr 含有量を増すと共晶が現われない組成範囲で大きくなる。これは $[\Delta T/mC(k-1)]^{1/3}$ に比例する A_2 の値がC含有量の増加で小さくなることを示した実験結果をよく説明することができる。 A_2 の値が Cr 含有量の増加で小さくなることは a_2 の値が Cr 含有量の増加で小さくなることを意味している。また初晶として γ -Fe が晶出する組成範囲から δ -Fe が晶出する組成範囲にC含有量を下げると、 $mC(k-1)$ の値が大きくなるために、 $\Delta T/mC(k-1)$ の値が小さくなるが、 A_2 の値は Fig. 4 から明らかなようにむしろ増加する。これは a_2 の値が前報の鉄基二元合金におけると同様に δ -Fe の晶出が大きくなるためであろう。

上述のようにして求めた $mC(k-1)$ の値を用いて、平衡状態図上では γ -Fe 単相が現われる組成の Fe-C-Cr 合金の一次アーム・スペーシング d_1 を(3)式の $[mC(k-1)]^{1/3}/V$ に対して図示すると Fig. 8 がえられる。図中の実線は鉄基二元合金でえられた値、 $a_1 = 110 \mu \cdot ^\circ\text{C}^{1/3} / \text{sec}^{1/2}$ を使ったときの(3)式を示したもので、鉄基二元合金でえられた関係が Fe-C-Cr 合金に対しても有効であることを示している。

つぎに、二次アーム・スペーシングを $\Delta T/mC(k-1)V$ に対して図示すると、Fig. 5 がえられる。この図から示

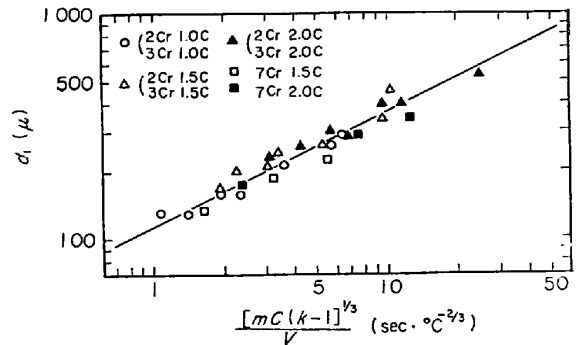


Fig. 8. Primary arm spacing, d_1 as a function of $[mC(k-1)]^{1/3}/V$ for Fe-C-Cr alloy.

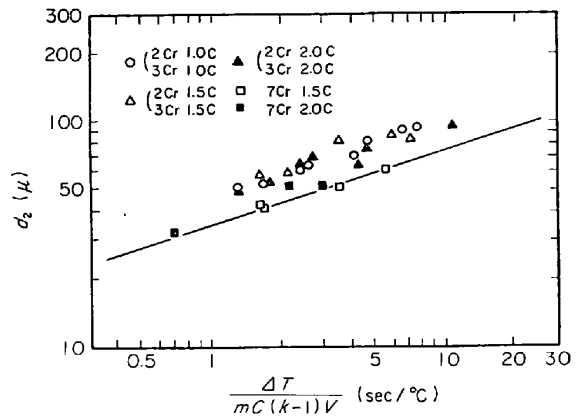


Fig. 9. Secondary arm spacing, d_2 as a function of $\Delta T/mC(k-1)V$.

された組成範囲では a_2 の値が $35 \sim 45 \mu \cdot ^\circ\text{C}^{1/3} \cdot \text{sec}^{-1/3}$ となり、C含有量の変化であまり変わらないが、Cr含有量を2~3%から7%へ増すと、45から $35 \mu \cdot ^\circ\text{C}^{1/3} \cdot \text{sec}^{-1/3}$ に減少することが知られる。いま、 a_2 の値として $35 \mu \cdot ^\circ\text{C}^{1/3} \cdot \text{sec}^{-1/3}$ をとると、(4)式は図中の実線となる。Fe-C-Cr 合金における a_2 の値とCおよびCr含有量との関係を考察することが必要であろう。 a_2 の値はすでに述べたように D_L/T に関係する。ところが、この合金の合金元素であるCとCrは液体中でのそれらの拡散係数が非常に異なる元素であり、現時点では D_L としてどのような値をもつてくるのが適当しているかを指摘することができない状況である。したがって、Fig. 9 に示した Cr 含有過共析鋼の a_2 の値は $35 \sim 45 \mu \cdot ^\circ\text{C}^{1/3} \cdot \text{sec}^{-1/3}$ にあることが結論としていえても、この値が出てくる理由を説明することはできない。

5. 結 論

著者らはすでに鉄基二元合金において、デンドライト・アーム・スペーシングに及ぼす合金元素の影響について明らかにしてきたが、鉄基二元合金で求められた関係が

三元系以上の鉄基合金にも適用できるかどうかを調べ、鉄鋼のデンドライト・アーム・スペーシングを支配する法則を明らかにする目的で、Fe-C-Cr 三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と合金組成の影響を調べた。得られた結果を要約すると次のようである。

1) 一次アーム・スペーシングは冷却速度 V の平方根に反比例し、初晶が γ -Fe として凝固する領域では、C 量の増加で大きく、また Cr 量の増加で小さくなる。さらに合金組成がほぼ等しい場合には、初晶が δ -Fe として凝固するほうが γ -Fe として凝固するときより約 2 倍大きくなる。鉄基二元合金で求められた合金元素の影響を示すパラメーター $mC(k-1)$ の値を Fe-C-Cr 系平衡状態図から求めると、一次アーム・スペーシング d_1 は鉄基二元合金と同様に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、 a_1 は定数で鉄基二元合金で得られた値に等しく、 $110 \mu \cdot ^\circ\text{C}^{1/3} / \text{sec}^{1/2}$ となる。

2) 二次アーム・スペーシングは冷却速度 V の約 $1/3$ 乗に反比例し、初晶が δ -Fe であるか γ -Fe であるかにかかわらず、C 量および Cr 量の増加で小さくなる。鉄基二元合金におけると同様に、二次アーム・スペーシング d_2 は次式で表わすことができる。

$$d_2 = a_2 \left[\frac{\Delta T}{mC(k-1)V} \right]^{1/3}$$

ここで、 ΔT は合金の凝固温度範囲である。 a_2 は定数で、 $1 \sim 2\% \text{C}$ 、 7% 以下の Cr 含有量の合金では $35 \sim 45 \mu \cdot ^\circ\text{C}^{1/3} \cdot \text{sec}^{-1/3}$ となる。この値は C 量で変わらず、Cr 量の増加で減少する傾向を示す。

文 献

- 1) 岸武勝彦, 岡本 平: 鉄と鋼, 63(1977), p.425
- 2) M. C. FLEMINGS, D. R. POIRIEE, R. V. BRONE, and H. D. BRODY: JISI, 208(1970), p. 371
- 3) R. D. DOHERTY and D. A. MELFORD: JISI, 204(1966), p. 1131
- 4) 岸武勝彦, 松尾秀助, 岡本 平: 鉄と鋼, 63(1977), No. 7 掲載予定
- 5) K. BUNGARDT, E. KUNGE, and E. HORN: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 193