

鉄-炭素系の包晶反応における γ 相の成長速度に及ぼす δ 相形状の影響

松浦 清隆*・丸山 尚士*²・工藤 昌行*・伊藤 洋一*・大参 達也*

Effects of the Shape of δ -Phase on the Growth Rate of γ -Phase
during Peritectic Reaction in Fe-C System

Kiyotaka MATSUURA, Hisashi MARUYAMA, Masayuki KUDOH, Youichi ITOH and Tatsuya OHMI

Synopsis : Peritectic reaction process in iron-carbon system has been computer-simulated based on the diffusion-controlled mechanism by using the direct finite difference method to investigate the effects of the shape of δ -phase on the growth rate of γ -phase. When the shape is sphere, γ -phase grows the fastest, with cylinder and plate following in that order. Model experiments performed by using a solid-liquid diffusion couple method indicated that the results of the simulation are correct.

Key words : peritectic reaction ; iron-carbon system ; computer simulation ; model experiment.

1. 緒言

炭素含有量0.1~0.5mass%の炭素鋼では、凝固中に包晶反応が起こる¹⁾。この包晶反応では、初晶の δ 相と未凝固融液が反応して両相の界面に γ 相が生じ、 δ 相と液相の両者またはいずれかが消費され尽くすまで、 γ 相が成長する。反応物である δ 相と生成物である γ 相では、種々の物理的性質が異なる。そのため、 δ 相と γ 相および融液の三相が共存する反応中の铸塊内部において、引張応力の発生²⁾や溶質元素の偏析³⁾また介在物の析出⁴⁾など、実用上好ましくない現象が起こることが知られている⁵⁾。特に、初期凝固殻内で引張応力が発生することは、連続铸造スラブの表面割れなどの原因となるため、重大な問題である。

これらの現象を制御するための重要な因子の1つは、包晶反応の速度であると考えられる。例えば、包晶反応速度が遅く、 δ 相が γ 相に徐々に変態する場合には、応力緩和のための時間的余裕があるので、割れに至るほどの応力が発生しないことが期待される。包晶反応に伴う溶質元素の偏析についても同様に、反応速度が遅いときには拡散による均質化が期待できる。

このように包晶反応の進行速度は実用上重要であるので、著者らは、これまで鉄-炭素系の包晶反応速度に関する研究を行ってきた。その結果、等温包晶反応においては、低温ほど反応が速く進行することを見出した^{6,7)}。また、冷却中の包晶反応については、冷却速度が速いほど包晶反応が速いことを報告した^{8,9)}。これらの結果は、例えば、連続铸

造において、緩冷却により割れ発生を抑制するなどの応用に関連するので、実用上有益なものである。しかしながら、これらの研究においては δ 相の形状が平板として扱われているため、包晶反応速度に関するこれらの研究の定量的成果をデンドライト形状を有する通常の凝固組織に対して直接に適用すると、幾分かの誤差が生じる危険がある。

それゆえ、本研究では、平板状 δ 相の厚さ方向に加えて、円柱状および球状の δ 相の半径方向における包晶界面移動速度について、計算機シミュレーションおよび模型実験により調査し、 δ 相の形状が γ 相の成長速度に対してどのように影響するかを検討する。

2. 方法

2.1 計算機シミュレーション

包晶反応過程の計算は、拡散律速機構^{10,11)}に基づいて直接差分法^{12,13)}により行った。本計算方法の詳細は以前の論文^{13,14)}に記述されているので、ここではその概略のみを述べる。

平板、円柱、球の3種類の δ 相形状について、 δ 相が未凝固融液(以後、L相と呼ぶ)中に規則的に配置されるような凝固組織を仮定した。このような組織中において、 δ 相の中心間距離の1/2の長さを有する体積要素を計算の対象として扱った。この体積要素には δ 、 γ 、Lの三相が含まれ、その全体的形状は δ 相の形状と相似とした。

Fig. 1は、円柱状の体積要素を例に、要素内の炭素濃度分

平成7年9月6日受付 平成7年11月29日受理 (Received on Sep. 6, 1995; Accepted on Nov. 29, 1995)

* 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8 Kita-ku Sapporo 060)

* 2 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University)

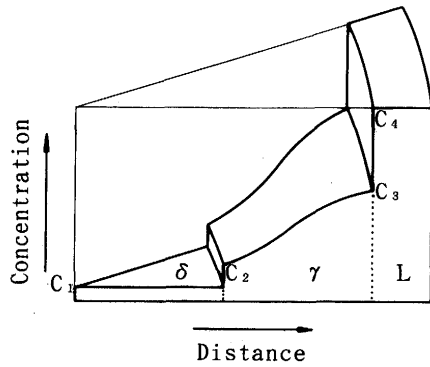


Fig. 1. Schematic carbon distribution in the cylindrical volume element.

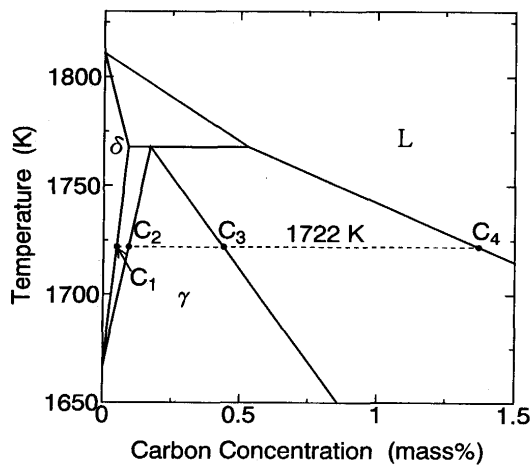


Fig. 2. Schematic iron-carbon binary phase diagram¹⁾.

布の模式図を示している。図中に示す各界面濃度 $C_1 \sim C_4$ は、Fig. 2 の鉄-炭素二元系状態図¹⁾ に示す値を持つ。包晶反応中、炭素はL相から γ 相を通して δ 相に拡散する^{10,11)}。この拡散の経路断面積と微小要素体積は、円柱状体積要素の場合には、 δ 相の中心に向かって減少する。このことは、球状体積要素の場合も同様である。これに対し、平板状の体積要素を扱う場合には、拡散経路の面積と微小要素体積はともに一定である。

包晶反応過程の計算に当たり、前記の体積要素を N 個の微小要素に分割し、 δ 相中心の微小要素を $i=1$ 、L相中心の微小要素を $i=N$ として番号をつけた。本計算では、 $N=100$ とした。また、 δ 相の初期サイズ(平板状の場合には厚さの半分、円柱状および球状の場合には半径)を 8 mm とし、液相の初期サイズを 2 mm とした。このように計算の対象とする体積要素のサイズを実際の凝固組織と比べて大きくした理由は、本シミュレーション結果をこのサイズを持つ固/液拡散対を用いた模型実験の結果と比較するためである。Fig. 2 において 1722 K を反応温度として選んだのも、同様の理由による。

本シミュレーションでは、炭素濃度 C_1 (0.05 mass%) を持

つ δ 相と炭素濃度 C_4 (1.37 mass%) を持つ L 相を接触させ、その界面に形成した γ 相が時間経過につれて成長する過程を計算した。すなわち、時間 t における各微小要素の炭素濃度を、微小時間 dt 前の濃度分布から以下のようにして計算した。まず、 δ 相および γ 相内では

$$C_i^t = C_i^{t-dt} + (D \cdot dt / V_i \cdot dx) \{ A_i (C_{i+1}^{t-dt} - C_i^{t-dt}) - A_{i-1} (C_i^{t-dt} - C_{i-1}^{t-dt}) \} \quad (1)$$

として、微小要素 $i+1$ からの流入質量と微小要素 $i-1$ への流出質量の差が微小要素 i 中に蓄積されるとした。次に、L 相内は完全拡散として扱い、時間 t における L 相の炭素濃度は、 $t=0$ における全微小要素の炭素濃度の総和から時間 t における δ 相内と γ 相内の微小要素の炭素濃度の総和を差し引いた量を L 相内の微小要素数で除した値とした。また、 δ/γ および γ/L の両界面では常に平衡が保たれると仮定した。

式(1)において、 dx は微小要素の長さで、 V_i は微小要素 i の体積であり、 A_i は微小要素 i と微小要素 $i+1$ の境界面積である。 V_i と A_i は δ 相中心からの距離 $x = idx$ に依存して変化し、 δ 相の形状が平板と円柱および球の場合に対し、それぞれ次のように記述される。

$$V_{ip} = whdx \quad (2)$$

$$V_{ic} = \pi x^2 h - \pi (x-dx)^2 h \quad (3)$$

$$V_{is} = 4\pi x^3 / 3 - 4\pi (x-dx)^3 / 3 \quad (4)$$

$$A_{ip} = wh \quad (5)$$

$$A_{ic} = 2\pi xh \quad (6)$$

$$A_{is} = 4\pi x^2 \quad (7)$$

ここで、 V_i と A_i につけた添字 p と c と s は、それぞれ平板と円柱と球を示し、 w は平板状 δ 相の幅で h は平板状および円柱状 δ 相の厚さである。また、式(1)において、 D は炭素の拡散係数 (cm^2/s) であり、 δ 相内と γ 相内でそれぞれ

$$D^\delta = 0.0127 \cdot \exp(-19450/RT)$$

$$D^\gamma = 0.0761 \cdot \exp(-32160/RT)$$

として与えた¹³⁾。ここで、 R は気体常数、 T は絶対温度である。

2.2 模型実験

鉄-炭素系の包晶反応は、微細な凝固組織中で起こること、および反応温度が 1700 K 以上の高温であることなどから、実験は容易ではない。また、冷却中に、L 相 \rightarrow δ 相 \rightarrow γ 相 \rightarrow α 相と多くの変態が起こるため、急冷試料中の微細なデンドライト組織内で δ/γ 界面や γ/L 界面の位置を正確に知ることは不可能と言ってよい。これまで、実際の凝固組織中で包晶界面の移動速度を実験的に調査した例がないのは、恐らく、このような理由によるものと思われる。

本著者らは、包晶反応の実験に関わるこのような困難を克服すべく、固/液拡散対を用いた模型実験によって人工的に包晶反応を起こさせ、実際の凝固組織よりはるかに大き

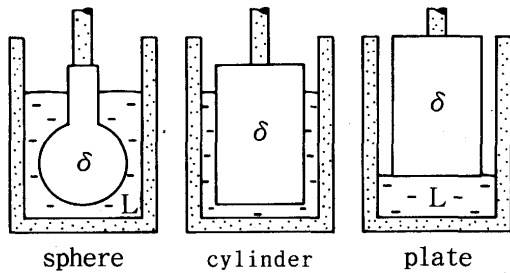


Fig. 3. Illustration of solid-liquid diffusion couples.

い三相共存組織の中で包晶反応中の界面移動挙動を調査した。

Fig. 3は、模型試料で用いた固/液拡散対の模式図を示している。 δ 相の形状として、球と円柱および平板を採用した。球の直径は16mmで、円柱の直径および高さは16mmおよび35mmとした。平板状試料の実験は本研究では行わず、著者らが以前に行った実験結果⁷⁾を引用し、本実験における他の δ 相形状の結果と比較した。なお、この平板状試料では、直径25mm、厚さ35mmの円柱の底面から高さ方向に反応を進行させた。

Fe-0.05mass%C合金を図に示すような形状に機械切削し、アルミナ管を用いてこれらを縦型SiC炉の炉頂からつるし、炉内上部の低温域(400~600K)で保持した。この間に、高純度アルミナをつぼ中でFe-1.37mass%C合金を炉内中央部の高温域(1803K)で溶融し、その後、 1.4×10^{-2} K/sの速度で1722Kまで冷却し、これを反応物の一方であるL相とした。この直後に、炉頂近くの低温部につるしておいたFe-0.05mass%C合金をつぼ内のL相の直上まで移動し、これを反応物の他方である δ 相とした。この位置で3.6ks保持し、両者の温度を均一にするとともに、 δ 相の結晶粒を約10mmまで粗大化させた。その後、Fig. 3に示すように両者を静かに接触させて固/液拡散対を構成させ、人工的に包晶反応を起こさせた。なお、Fig. 2に示したFe-C二元系平衡状態図¹⁾によれば、炭素濃度0.05mass%は1722Kにおける δ 相の固溶限濃度であり、1.37mass%はこの温度における液相線濃度である。また、同状態図によれば、これらの δ とLの両相の間に γ 相が存在することが熱力学的に安定であり、その γ 相の炭素濃度は δ/γ 界面での0.09mass%から γ/L 界面での0.44mass%までの勾配を持つ。

接触時からの経過時間を変えて試料をつぼごと強撹拌氷水中に投じて急冷し、試料の縦断面を研磨して3%ナイタルで腐食し、 δ 相とL相の界面に形成した γ 相の厚さを測定した。また、三相にわたる炭素濃度分布をEPMA(JEOL製, JXA-8900M)を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 シミュレーション

Fig. 4は、反応開始後5ksにおける炭素濃度分布のシミュ

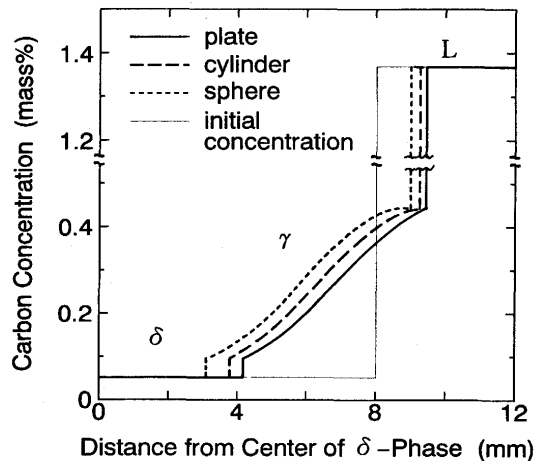


Fig. 4. Simulated carbon distribution after 5 ks from onset of peritectic reaction.

レーション結果を示している。 δ 相とL相の間に γ 相が生成し、 δ/γ 界面は δ 相の中心に向かって、 γ/L 界面はその逆の方に向かって、それぞれ移動している。移動量の絶対値は δ/γ 界面の方が数倍大きい。このことの原因は次のように考えられる。すなわち、 δ/γ 界面に比べて γ/L 界面での炭素濃度差は著しく大きい。そのため、 γ/L 界面がL相側にわずかに移動するだけで多量の炭素が γ 相内に流入する。この炭素の一部は γ 相内に蓄積され、残りはさらに δ 相内に流入して δ/γ 界面を δ 側に移動させる。このとき、炭素濃度差が小さい δ/γ 界面では、L相から流れてきた炭素を消費するために δ/γ 界面を大きく移動させなければならない。このような理由により、 γ/L 界面の移動が少なく、一方 δ/γ 界面の移動が多いと考えられる。

Fig. 4において、 δ 相の形状の違いによる炭素濃度分布の相違点が2点認められる。その第1点は、 γ/L 界面近傍の γ 相内炭素濃度勾配が、 δ 相の形状が平板である場合には比較的急であるのに対し、円柱の場合にはやや緩やかであり、球の場合にはさらに緩やかである点である。第2点は、 δ/γ 界面の移動距離は球、円柱、平板の順に大きい⁸⁾が、 γ/L 界面ではこの順序が逆転していることである。これらの相違点は、炭素の拡散経路における断面積の変化が δ 相の形状によって異なることから、以下のように理解できる。

炭素の拡散経路の断面積と δ 相中心からの距離の関係は、式(5)~(7)に与えられている。これらの式を用いて、体積要素内の位置 x と拡散経路の断面積 S の関係を図5に示した。ただし、ここでは、それぞれを初期界面の位置 x_0 とその断面積 S_0 で標準化して示した。図から明らかなように、拡散経路の断面積は、 δ 相の形状が平板である場合には位置によらず一定であるのに対し、円柱や球の場合には δ 相の中心に向かって減少する。この減少の程度は、円柱よりも球の場合に著しい。包晶反応中、炭素はL相から γ 相を通して δ 相へと流れる。このとき、式(1)で示したように、 γ 相内の微小要素 i に着目すると、そのL相側に隣接する微小要素 $i+$

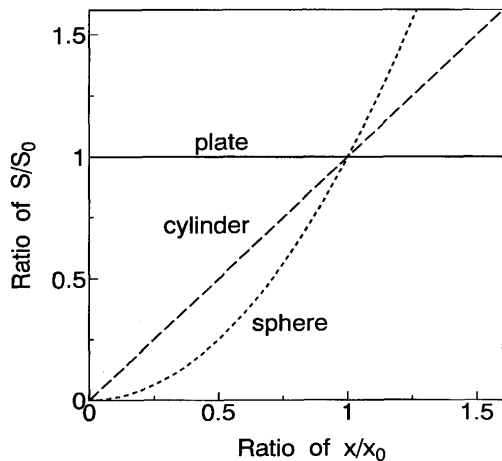


Fig. 5. Relationship between the position of the cross section in the volume element and its area, which are both normalized by the values at the initial δ/L interface.

1から流入した炭素の一部は微小要素*i*内に蓄積され、残りは δ 相側に隣接する微小要素*i-1*に流出する。炭素の流量は拡散経路の断面積の大きさに比例するので、 δ 相の形状が球や円柱の場合、流入量は多く流出量は少ない。特に球の場合、断面積の変化は初期界面よりL相側で、すなわち反応後には γ/L 界面近傍の γ 相になる位置で、著しくなる。したがって、このような位置では流入炭素量と流出炭素量の差が大きくなり、その結果、微小要素*i*内には多くの炭素が蓄積される。このようにして、 γ/L 界面近傍の γ 相内の濃度勾配が δ 相の形状によって異なるものと考えられる。両界面の移動挙動に及ぼす δ 相形状の影響についても、同様にして理解できる。例えば δ 相の形状が球である場合と平板である場合を比較すると、前者の場合には γ/L 界面のL相側の微小要素の断面積が大きいので、後者に比べて少しの界面移動で後者の場合と同量の炭素が γ 相内へ流入できる。それゆえに γ/L 界面の移動量は、球、円柱、平板の順に遅い。一方、 δ/γ 界面の場合には、 δ 相内に流出する炭素は $\delta \rightarrow \gamma$ 変態を起こし、 δ/γ 界面を δ 相側に移動させる。このとき、式(2)~(3)に示したように、例えば球の場合には δ 相内の微小要素の体積は δ 相の中心に向かうほど小さくなるので、界面を越えて流入した炭素はより遠くの δ 相までも変態させる。それゆえ、 δ/γ 界面の移動量は、 γ/L 界面の場合とは逆に球、円柱、平板の順に速くなる。このようにして、両界面の移動挙動に及ぼす δ 相形状の影響について理解できる。

Fig.6は、両界面の移動距離と保持時間の平方根の関係について、シミュレーション結果を示している。 δ 相の形状が平板であるとき、いずれの界面も放物線則に従って移動する。しかし、円柱の場合には放物線則からわずかに外れ、球の場合にはさらに外れる。界面移動速度に及ぼす δ 相形状の影響は両界面の間で異なる。すなわち、 δ/γ 界面の移動速度は δ 相形状が球、円柱、平板の順に速いのにに対し、 γ/L 界面ではその順序は逆になる。しかし、 δ/γ 界面に及ぼす δ 相

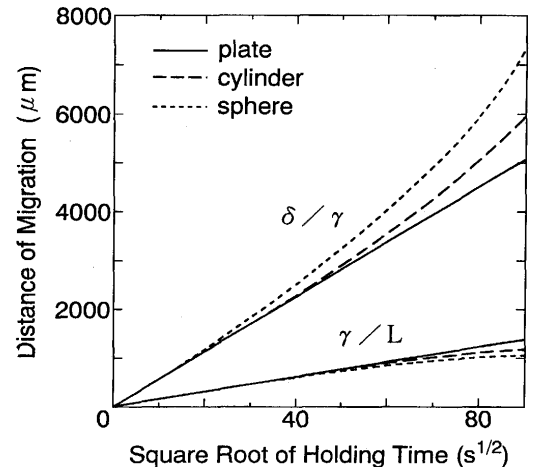


Fig. 6. Relationship between the square root of holding time and the distance of the interfaces.

形状の影響が著しいのに比べて、 γ/L 界面ではわずかな影響しか受けない。それゆえ、 γ 相全体としての成長速度は、 δ 相形状が球である場合が最も速く、円柱と平板がこれに続く。

3・2 模型実験

Fig. 7は、Fe-0.05mass%C合金(δ 相)とFe-1.37mass%C合金(L相)を1722Kで接触させ、所定の時間が経過した後急冷した試料の組織を示している。 δ 相の形状は球と円柱および平板とした。いずれの場合にも、 δ 相とL相の界面に γ 相が形成し、 δ 相の形状が球と円柱の場合では γ 相は δ 相を包むような組織となっている。すなわち、本模型実験により人工的に包晶反応を起こすことができた。これらの γ 相の厚さを測定し、その増加過程を追跡した。

Fig. 8は、5.4ks保持後に急冷した球状試料中の半径方向の炭素濃度分布を示している。Fig. 9は、著者らが以前に行った等温包晶反応の模型実験⁷⁾で得られた炭素濃度分布を示している。このときの δ 相形状は平板、反応温度は1689K、保持時間は3.5ksである。これら2つの濃度分布を比較すると、模型実験の条件や炭素濃度の測定条件が異なるために濃度値のバラツキに違いがあるものの、 γ 相内や界面での炭素濃度は、いずれの図においても、人工的な包晶反応を起こすことに成功したことを示している。両者の濃度分布について、特に γ/L 界面近傍の γ 相内の濃度勾配に着目すると、Fig. 8の球状試料の場合には、炭素濃度は直線に沿って緩やかに低下している。これに対し、Fig. 9の平板状試料の場合には、下に凸の形状を持つ曲線に沿って急に低下している。 γ/L 界面近傍の γ 相内の濃度勾配に関するこれらの違いは、Fig.4に示したシミュレーション結果を支持するものである。

Fig.10は、 γ 相の総厚さと保持時間の平方根の関係を示している。ここでは、実験結果をプロットで、シミュレーション結果を線で、それぞれ示した。実験結果に注目すると、 γ 相の成長速度は δ 相の形状に依存して変化する。最も成長

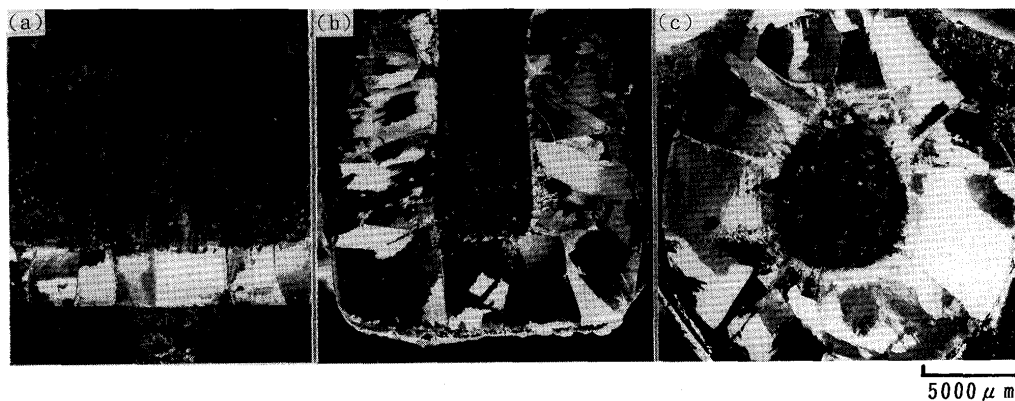


Fig. 7. Microstructures of the quenched solid-liquid diffusion couples, showing large columnar grains of γ -phase formed at the interface between δ -phase and liquid.
Shape of δ -phase : (a) plate,⁷⁾ (b) cylinder and (c) sphere.
Holding time : (a) 5.4ks, ⁷⁾ (b) 6.2ks and (c) 3.8ks.

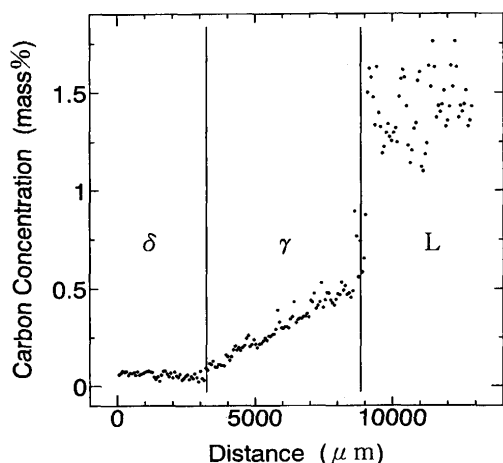


Fig. 8. Measured carbon distribution over δ , γ and liquid phases in the sample quenched after holding for 5.4ks at 1722K. The shape of δ -phase is sphere.

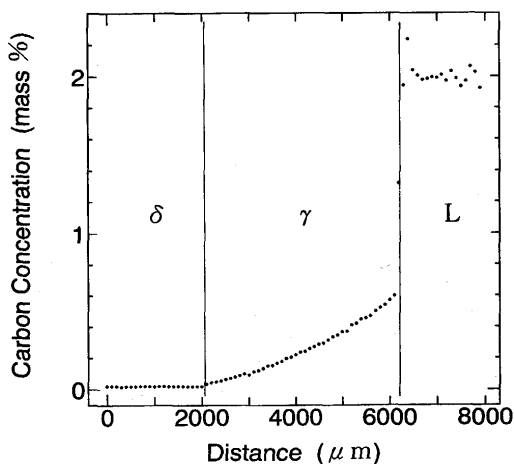


Fig. 9. Measured carbon distribution over δ , γ and liquid phases in the sample quenched after holding for 3.5ks at 1689 K.⁷⁾ The shape of δ -phase is plate.

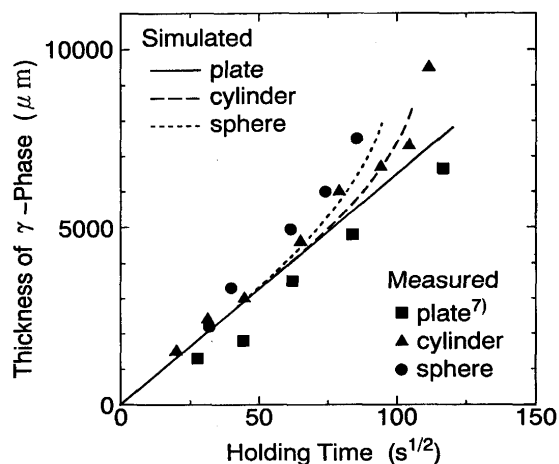


Fig. 10. Relation between the square root of holding time and the total thickness of γ -phase.

速度が大きいのは δ 相が球状の場合であり、次いで円柱、平板の順になる。また、平板の場合には γ 相の成長は放物線則に従うように見受けられるが、円柱と球の場合にはこれから明らかに外れる。Fig.10に見られるこのような実験結果は、図中に示したシミュレーション結果ときわめて良く対応している。

以上のことから、本研究で行った計算機シミュレーションの結果の妥当性は模型実験により確認された。

4. 結言

鉄-炭素系の包晶反応における γ 相の成長速度に及ぼす δ 相の形状の影響を調査するため、 δ 相の形状を平板と円柱および球の3通りに変化させ、それぞれの場合について、直接差分法を用いて拡散律速機構に基づく包晶反応過程のシミュレーションを行った。さらに、固/液拡散対法を用いて包晶反応の模型実験を行い、シミュレーション結果の妥当

性を検討した。その結果、以下の結論を得た。

(1) δ 相の形状が平板である場合には、 δ/γ 界面および γ/L 界面のいずれも放物線則に従って移動する。しかし、 δ 相形状が円柱の場合にはいずれの界面の移動も放物線則的挙動からわずかに外れ、球の場合にはさらに著しく外れる。

(2) 界面の移動速度は、 δ/γ 界面の場合には δ 相形状が球、円柱、平板の順に速いが、 γ/L 界面の場合にはその順序は逆になる。

(3) 界面の移動速度に及ぼす δ 相形状の影響が γ/L 界面に比べて δ/γ 界面に対して著しい。それゆえ、 γ 相厚さの成長速度は、 δ 相形状が球、円柱、平板の順に速い。

終わりに、本研究を行うに当たり社団法人日本鉄鋼協会の平成6年度鉄鋼研究振興助成金を賜ったことを記し、深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) T.B.Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1, ASM, Materials Park, (1990), 842.
- 2) 松宮 徹, 佐伯 毅, 田中 純, 有吉敏彦: 鉄と鋼, **68** (1982), 1782.
- 3) H.Fredriksson: Scand. J. Metall., **5** (1976), 27.
- 4) 伊藤洋一, 成田信弘, 松原嘉市: 鉄と鋼, **67** (1981), 755.
- 5) 溝口庄三: 日本金属学会会報, **26** (1987), 490.
- 6) K.Matsuura, Y.Itoh and T.Narita: ISIJ Int., **33** (1993), 583.
- 7) K.Matsuura, H.Maruyama, Y.Itoh, M.Kudoh and K. Ishii: ISIJ Int., **35** (1995), 183.
- 8) K.Matsuura, M.Kudoh and T.Ohmi: ISIJ Int., **35** (1995), 624.
- 9) K.Matsuura, H.Maruyama, M.Kudoh and Y.Itoh: ISIJ Int., **35** (1995), 1483.
- 10) Y.Chuang, D.Reinisch and K.Schwerdtfeger: Metall. Trans. A, **6A** (1975), 235.
- 11) H.Fredriksson and S.Stjernedahl: Met. Sci., **16** (1982), 575.
- 12) 大中逸雄: 鉄と鋼, **65** (1979), 1737.
- 13) Y.Ueshima, S.Mizoguchi, T.Matsumiya and H.Kajioka: Metall. Trans. B, **17B** (1986), 845.
- 14) 松浦清隆, 伊藤洋一, 大参達也, 石井邦宜: 学振第19委, 反応プロセス研究会第3回研究会資料, (1994), 8-1.