

# 過包晶炭素鋼の包晶変態とオーステナイト結晶粒形成

丸山 徹\*・松浦 清隆\*<sup>2</sup>・工藤 昌行\*<sup>2</sup>・伊藤 洋一\*<sup>2</sup>

Peritectic Transformation and Austenite Grain Formation for Hyper-peritectic Carbon Steel

Tohru MARUYAMA, Kiyotaka MATSUURA, Masayuki KUDOH and Yohichi ITOH

**Synopsis** : Three binds of solidifying regions,  $(L+\delta)$ ,  $(L+\delta+\gamma)$  and  $(L+\gamma)$  have been observed in an unidirectional solidified hyper-peritectic steel sample quenched from a temperature above the solidus temperature. The primary  $\delta$  phase in the  $(L+\delta)$  region solidifies to a dendritic structure, and the fine columnar  $\gamma$  grains exist in the boundary part of the  $(L+\gamma)$  region near to the  $(L+\delta+\gamma)$ . The columnar shape of the fine  $\gamma$  grains is caused by the shape of  $\delta$ -dendrite. A transition from the fine  $\gamma$  grains to coarse columnar  $\gamma$  grains occurs in the  $(L+\gamma)$  region when a volume fraction of liquid lowers. The structure of coarse columnar  $\gamma$  grain have no relation with dendrite structure. The fine columnar  $\gamma$  grains disappear as a result of growth of coarse columnar  $\gamma$  grain. The measured temperature ranges for the  $(L+\delta+\gamma)$  region agree with those calculated under a non-equilibrium condition. The end temperatures of peritectic reaction and solidification calculated are somewhat lower than the equilibrium temperatures, and are independent of solidification rate.

**Key words**: dendrite arm spacing; directional solidification; grain growth; peritectic reaction; phase transformation; segregation.

## 1. 緒言

包晶組成の炭素鋼を熔融状態から冷却すると、初めに、 $\delta$ フェライトの初晶デンドライト（以後 $\delta$ フェライトを $\delta$ 、オーステナイトを $\gamma$ 、液相をLと略称する）が晶出し、次いで、包晶反応によって $\gamma$ 相が生成し、 $L\rightarrow\gamma$ 凝固と $\delta\rightarrow\gamma$ 変態が同時に進行する。包晶反応終了後、亜包晶組成側は $\delta\rightarrow\gamma$ 変態を経て $\gamma$ 単相となり、過包晶組成側は $L\rightarrow\gamma$ 凝固を経て $\gamma$ 単相となる。包晶反応を伴う鋼の凝固および $\gamma$ 結晶粒の形成過程に関してはこれまで多くの検討がなされている<sup>1-13</sup>。例えばY. K. Chuangら<sup>1</sup>)は1tスラブ鋼塊の鋼塊各位置における炭素のマイクロ偏析を計算した結果、炭素の偏析は小さいこと、および温度勾配が無い場合の $\gamma$ 相の生成は、過冷によって生じていると述べている。H. Fredrikssonら<sup>2</sup>)は、鉄基合金中のP, Mo, V, Crなどのマイクロ偏析比の計算を行い、マイクロ偏析比は冷却速度が増加すると大きくなり、初晶 $\delta$ 内のマイクロ偏析比は初晶 $\gamma$ と比較して小さいことを求めた。上島らの一連の研究では<sup>3-6</sup>)、包晶組成の炭素鋼について実際に近いデンドライト形態で成長するときのPおよびMnのマイクロ偏析を $\delta/\gamma$ 変態時の溶質再分配も考慮に入れて数値計算するとともに、実験的に計算の妥当性を確認している。その結果によると、フェライト安定化元素はP, Mn等の樹間濃度を低減させ、オーステナイト安定化元素は逆に樹間濃度を増加させる。

一方、平衡凝固と実際凝固における変態温度および相割合の違い<sup>1,2,7-10</sup>)については、Kobayashiら<sup>7</sup>)がMn, P, S, Siを

含む0.04~0.51 mass% Cの鋼を連続冷却したときの凝固パスを数値計算によって求め、0.99以下の固相率において実験値とよく一致することを示した。Matsuuraら<sup>8-10</sup>)は包晶組成の炭素鋼における包晶反応、 $\delta/\gamma$ 変態および凝固の終了温度に及ぼす冷却速度の影響を数値計算によって求めた。さらに、包晶反応を伴う凝固ではシェル内の温度勾配が大きくなるため、柱状 $\gamma$ 結晶粒が発達しやすいことを報告した<sup>11</sup>)。また、 $\gamma$ 結晶粒の成長速度は $\gamma$ 領域での温度が低いほど大きくなることも報告している<sup>8,12,13</sup>)。これまでの $\delta/\gamma$ 変態での解析においてはマイクロ偏析および変態温度などに主眼がおかれているが、 $\delta$ デンドライトから $\gamma$ 結晶粒へ遷移する過程は検討されていない。

一方、デンドライト組織と結晶粒組織との関係についても古くから論じられている<sup>14</sup>)。一般に同一の結晶方位を有するデンドライト集団が一つの結晶粒を形成する。しかし過包晶鋼のようにL相と共存しつつ初晶 $\delta$ デンドライトが $\gamma$ 相へ変態し、凝固末期には $\gamma$ 凝固するときの $\gamma$ 結晶粒の形成についての検討は十分にされていない。

$\gamma$ 結晶粒の微細化は、高温における靱性の向上に役立つ他に $\gamma\rightarrow\alpha$ 変態組織の微細化にもつながる。したがって凝固過程における $\delta$ デンドライトからの $\gamma$ 結晶粒の形成機構を明らかにすることは、鋼の強靱化にとっても重要である。

本研究は、一方向凝固実験および直接有限差分法を用いた相割合の温度変化の計算の両者により過包晶鋼の凝固中における $(L+\delta)$ 相、 $(L+\delta+\gamma)$ 相および $(L+\gamma)$ 相の各相の割

平成10年12月21日受付 平成11年5月7日受理 (Received on Dec. 21, 1998; Accepted on May 7, 1999)

\* 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University, Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060-8628)

\* 2 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

合に及ぼす凝固速度の影響およびL相が共存する状態でのδデンドライトからのγ結晶粒の形成過程について検討した。

## 2. 方法

### 2.1 実験方法

実験に用いた試料の化学組成および凝固条件を Table 1 に示す。試料は純鉄に高炭素鋼、純マンガンおよびフェロホスホルを加え、過包晶組成とした。試料の凝固速度は液相線温度位置の移行速度であり、本実験ではこの速度は試料の引き下げ速度に対応している。また、温度勾配は液相線温度位置での勾配とした。

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。試料を内径25 mm、深さ150 mmの丸底アルミナるつぼに入れ、アルゴン雰囲気中で1823Kに加熱して溶解した。溶解後、所定の速度でるつぼを引き下げ、試料を冷却した。試料の質量は170、235 gとした。試料引き下げ速度は0.003~0.083 mm·s<sup>-1</sup>の範囲で4通りに変化させた。このときの温度勾配は0.50~1.28K·mm<sup>-1</sup>であった。所定の距離だけ引き下げた後、るつぼを水中へ落下させ、強攪拌によりるつぼを破壊して試料の急冷効果を高めた。試料内温度は、下端から25 mmおよび40 mmの二カ所に設置したB熱電対で測定した。

得られた試料の縦断面および横断面を研磨し、オーバーホッフア氏液でデンドライト組織を検出し、3%ナイトール液で結晶粒組織を検出した。デンドライト主軸間隔λ<sub>1</sub> (mm)は横断面組織から測定断面積A<sub>λ<sub>1</sub></sub> (mm<sup>2</sup>)中のデンドライトの本数n<sub>λ<sub>1</sub></sub>を測定し、次式によって求めた。測定位置はるつぼ壁および熱電対用保護管から1 mm以上離れたおよそ6 mm×6 mmの領域である。

$$\lambda_1 = (A_{\lambda_1} / n_{\lambda_1})^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

γ結晶粒は柱状であることから、粒径は短径D<sub>γ</sub> (mm)で評価し、試料の横断面組織から測定面積A<sub>γ</sub> (mm<sup>2</sup>)中の個数n<sub>γ</sub>を測定し、次式によって求めた。

$$D_\gamma = 2\{A_\gamma / (\pi n_\gamma)\}^{1/2} \dots \dots \dots (2)$$

さらに、界面活性剤を添加したピクリン酸飽和水溶液により検出した包晶反応の組織とEPMA分析による溶質濃度分布から、δ相、γ相およびL相の判別を行った。

### 2.2 各相の割合を求める計算方法

一定速度で冷却したときのδ/γ界面およびγ/L界面の移動量を有限差分法によって求めた。計算ではΔt時間の等温保持とΔTの急冷を繰り返す、冷却速度をΔT·Δt<sup>-1</sup>とした。Δtの間等温保持されているとき、γ相はCの拡散によって成長し、ΔT急冷されたとき、γ相はδ相およびL相から析出および晶出するとして、Fig. 2はΔT急冷されたときのγ

Table 1. Chemical compositions (mass%) and solidification conditions used for the experiment.

No	C	Mn	P	V/mm·s <sup>-1</sup>	G/K·mm <sup>-1</sup>
1	0.24	0.10	0.016	0.003	1.08
2	0.24	0.12	0.014	0.008	1.28
3	0.25	0.11	0.015	0.033	1.07
4	0.24	0.11	0.015	0.033	0.50
5	0.23	0.10	0.014	0.033	0.81
6	0.22	0.11	0.013	0.033	0.88
7	0.23	0.11	0.014	0.033	0.93
8	0.24	0.12	0.018	0.083	0.77
9	0.22	0.11	0.013	0.083	0.59
10	0.22	0.09	0.051	0.033	0.87

V : Solidification rate  
G : Temperature gradient

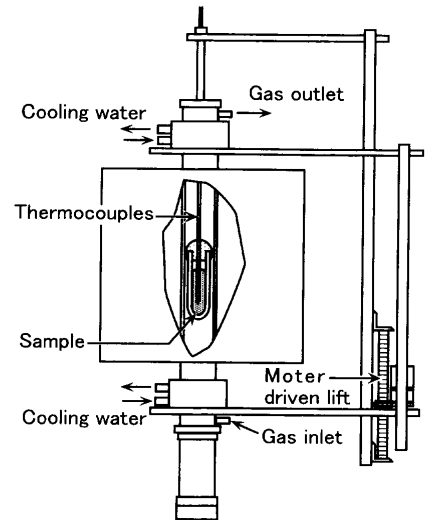


Fig. 1. Experimental apparatus for unidirectional solidification.

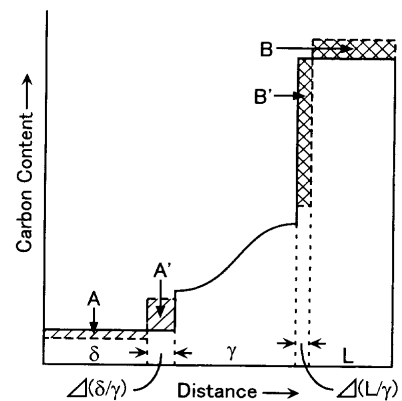


Fig. 2. Schematic profile of carbon content for calculation.

相の析出および晶出を表した模式図である。急冷によりδ相のC濃度が減少することによって、γ相はδ相側へΔ(δ/γ)分だけ析出する。図中の領域Aはδ相内のC減少量、領域A'は析出によってγ相内へ取込まれるC量であり、A=A'となる。一方、急冷によってL相のC濃度が増加することによって、γ相はL相側へΔ(L/γ)分だけ晶出する。そのとき、γ相から排出されるC量が領域Bであり、L相へ濃化するC量が領域B'であり、B=B'となる。このように、急冷によるγ相の析出量および晶出量と等温保持中の

Table 2. Diffusion coefficient and equilibrium carbon concentrations used for finite difference simulation.

$D_\gamma$	$0.761 \times 10^8 \exp(-134400R^{-1}T^{-1})$ ( $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) <sup>16)</sup>
$C_{\delta/\gamma-\delta}$	$8.91 \times 10^{-4}T - 1.48$ <sup>17)</sup>
$C_{\delta/\gamma-\gamma}$	$1.68 \times 10^{-3}T - 2.81$ <sup>17)</sup>
$C_{\gamma/L-\gamma}$	$-5.86 \times 10^{-3}T + 10.53$ <sup>17)</sup>
$C_{\gamma/L-L}$	$-1.83 \times 10^{-2}T + 32.89$ <sup>17)</sup>

R : Gas constant ( $J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )  
 T : Temperature (K)  
 $C_{\delta/\gamma-\delta}$  : The equilibrium carbon concentration in  $\delta$ -phase at  $\delta/\gamma$  interface (mass%)  
 $C_{\delta/\gamma-\gamma}$  : The equilibrium carbon concentration in  $\gamma$ -phase at  $\delta/\gamma$  interface (mass%)  
 $C_{\gamma/L-\gamma}$  : The equilibrium carbon concentration in  $\gamma$ -phase at  $\gamma/\text{liquid}$  interface (mass%)  
 $C_{\gamma/L-L}$  : The equilibrium carbon concentration in liquid phase at  $\gamma/\text{liquid}$  interface (mass%)

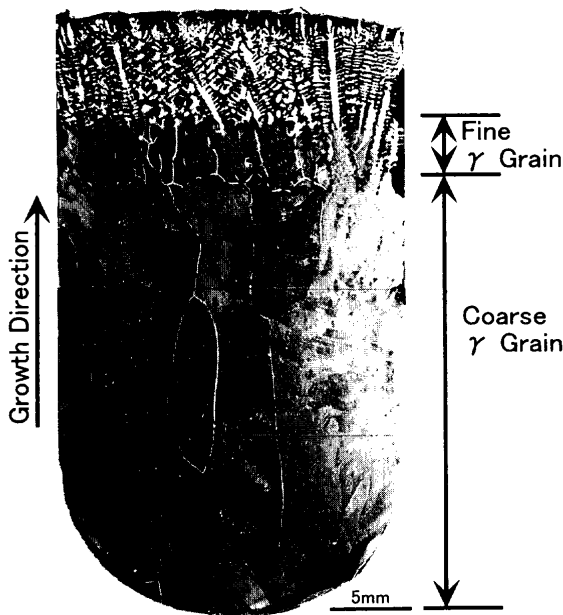


Fig. 3. A macrostructure of an unidirectional solidified sample quenched from a high temperature above the solidus temperature. ( $V=0.003 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $G=1.08 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ )

Cの拡散によって成長する $\gamma$ 相の量を計算し、Fe-C二元系の包晶反応に伴う $\delta$ 相、 $\gamma$ 相、L相の境界の移動量を求めることによって $\delta$ 相、 $\gamma$ 相およびL相の分率と温度との関係を求めることができる<sup>8,9)</sup>。

計算対象とする解析要素の大きさは、デンドライト主軸間隔 $\lambda_1$ の1/2とした。計算精度と計算時間を考慮して解析要素の分割数は50とした。 $\lambda_1$ と冷却速度 $\varepsilon$  ( $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ )との関係式は本実験と鑄込み実験<sup>15)</sup>の結果を併せた次式を用いた。また、冷却速度 $\varepsilon$ は液相線温度位置での凝固速度 $V$  ( $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )と温度勾配 $G$  ( $\text{K} \cdot \text{mm}^{-1}$ )との積とした。

$$\lambda_1 = 0.15\varepsilon^{-0.49} \dots\dots\dots (3)$$

以下の仮定で計算を行った。

- (1)  $\gamma$ 相の核生成は、包晶温度1768Kの $\delta/L$ 界面でのみ起こり、冷却中の $\gamma$ 相の成長はL/ $\gamma$ 界面および $\delta/\gamma$ 界面で

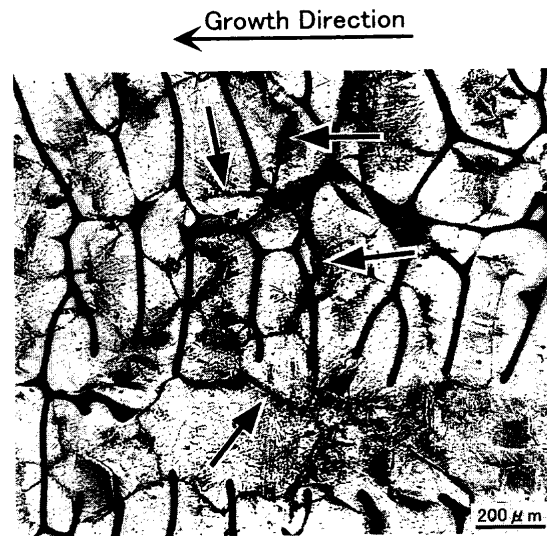


Fig. 4. Microstructure of  $\delta$ -dendritic region.

のみ起こる。

- (2)  $\gamma$ 相の成長は急冷による析出および晶出と等温保持の際のC拡散に伴う成長による。

- (3)  $\gamma$ 相の核生成および成長時の過冷は無視する。

- (4) 包晶反応の進行は $\gamma$ 相内の炭素の拡散律速とし、 $\delta$ 相内およびL相内の拡散は完全とする。

計算に用いた $\gamma$ 相内の炭素の拡散係数および各相における平衡炭素濃度と温度の関係式をTable 2に示す。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 凝固組織からの相の判別

一方向凝固した試料の縦断面写真をFig. 3に示す。凝固速度は $0.003 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ である。写真には、デンドライトと $\gamma$ 結晶粒が見られ、 $\gamma$ 結晶粒の領域をさらに詳しく見るとデンドライト領域の下には微細な柱状 $\gamma$ 粒、そしてその下には粗大な柱状 $\gamma$ 粒が観察される。このようにデンドライト領域の下に微細な $\gamma$ 粒が存在するという報告は、されていない。

また温度的にみれば、包晶反応温度はデンドライト領域と微細柱状 $\gamma$ 粒が存在する領域の境界位置に対応する。以下に示すマイクロ組織観察と温度から、各相の判定を行った。

##### 3.1.1 (L+ $\delta$ )相領域

Fig. 4に試料最上部のデンドライトが明瞭に観察される領域のマイクロ組織を示す。デンドライトの成長方向は紙面に向かって左方向であり、主軸、側枝が観察される。また主軸および側枝とは無関係に、等軸的な結晶粒も観察される(矢印でその粒界を示した)。急冷による $\gamma$ 相の生成は、過冷が伴い、massiveな変態によると考えられる。したがってこの領域の $\gamma$ 結晶粒は急冷中の $\delta/\gamma$ 変態および凝固によって生成したと考えられる。以上によりこの領域は、

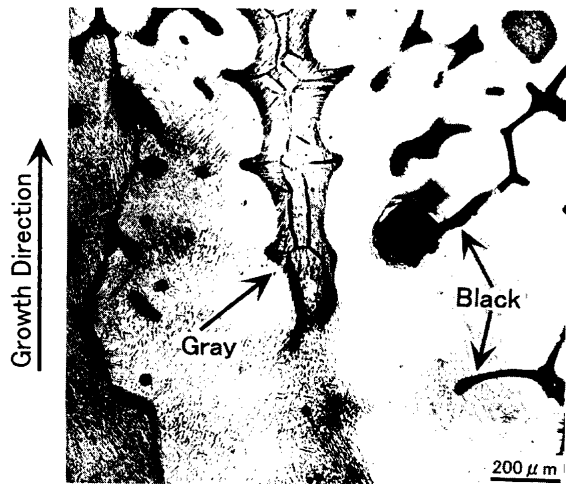


Fig. 5. Microstructure of fine columnar  $\gamma$  grain region.

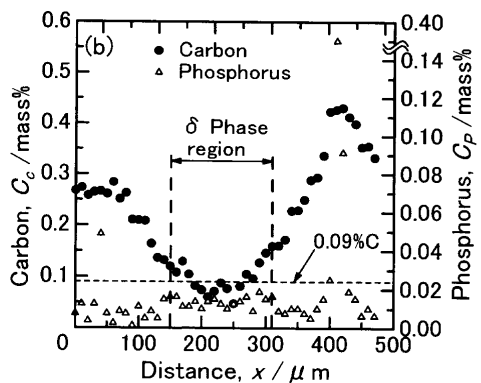


Fig. 6. Microstructure of fine columnar  $\gamma$  grain region (a) and result of EPMA analysis (b).

(L+ $\delta$ )相領域と判定できる。

3.1.2 (L+ $\gamma$ + $\delta$ )相領域

初晶 $\delta$ デンドライトの領域に続いて、包晶反応温度以下の領域には微細柱状 $\gamma$ 結晶粒の組織が観察された。Fig. 5にそのミクロ写真を示す。腐食液はピクリン酸飽和水溶液を用いた。写真は柱状 $\gamma$ 結晶粒の上部を示し、凝固方向は紙面上方向である。Fig. 3の写真から見られるように、微細 $\gamma$ 粒は一本のデンドライトの形を継承しているように観察され、それを拡大したFig. 5には、灰色の組織を取囲むように白色の領域と黒く見える部分とが観察される。こ

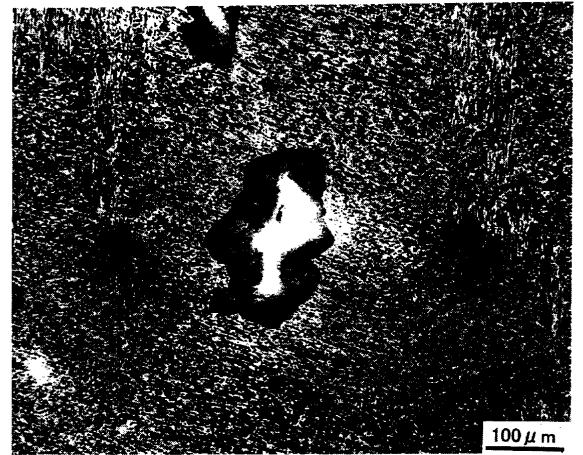


Fig. 7. Microstructure of residual liquid region.

れらの相を同定するために、試料の縦断面方向でC濃度とP濃度の分布をEPMA分析によって測定した。その結果をFig. 6(a), (b)に示す。Fig. 6(a)は、灰色の部分を取囲むように白色の領域があり、その白色領域は黒色部分で区切られている。写真に見られる菱形はピッカーズの圧痕であり、それらを結ぶようにEPMAでライン分析した。Fig. 6 (b)はその結果である。図中の太い破線で挟まれた領域は (a)の写真中の灰色の領域を示す。また水平方向に引いた細い破線は $\delta/\gamma$ 相界面における $\delta$ 相の平衡C濃度である0.09mass%を示す。炭素濃度分布を見ると、太い破線に挟まれた領域内で $\delta$ 相の炭素濃度となっている。一方、Pは $\delta/\gamma$ 変態時にも再分配することより $\delta$ 相側に濃縮するが、Pの濃度分布を見ると、太い破線に挟まれた領域で、その周囲より高い濃度分布を示している。また太い破線に挟まれた領域の外側で見られるC濃度の高い部分とPの高い部分は一致し、それはFig. 6(a)の黒い境界部分に対応する。したがって、Fig. 6(a)の組織は、灰色部分が $\delta$ 相であり、白色領域が $\gamma$ 相、黒色部分がL相と判定できた。このような三相が共存する領域は、微細柱状 $\gamma$ 粒が存在する領域の上半分程度であり、その下側になると $\delta$ 相は観察されなくなり、L相と $\gamma$ 相の二相のみとなる。

3.1.3 (L+ $\gamma$ )相領域

(L+ $\gamma$ )相の領域は微細 $\gamma$ 結晶粒が存在する領域ですでに存在するが、その下に見られる粗大柱状 $\gamma$ 結晶が存在する領域にも観察される。Fig. 7にこの領域で観察されたスポットを示す。EPMA分析によると、このスポットはPの濃化域であり、P濃度はその領域の周囲と比較して急激に濃化していることから、このスポットは凝固に伴うスポット状の偏析部である。このスポット状の偏析部が急冷前はすべてL相であったという根拠は示せないが、EPMA分析の結果から、この偏析が存在する領域はL相がまだ残っていると判定した。 $\gamma$ 単相領域はこのスポット状の偏析がなくなる領域より下の部分と判定した。

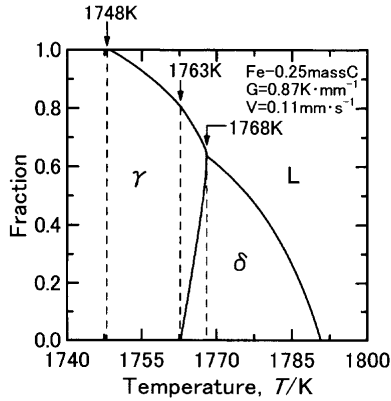


Fig. 8. Change in fraction of each phase with temperature.

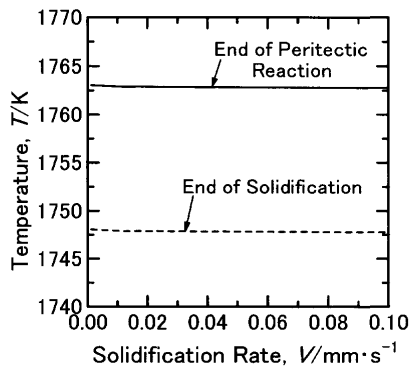


Fig. 9. Effect of solidification rate on ends of peritectic reaction and solidification.

### 3・2 計算による相の判別

Fe-0.25mass%Cを例として、温度勾配 $0.87\text{K}\cdot\text{mm}^{-1}$ 凝固速度 $0.11\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ のときの計算結果をFig. 8に示す。平衡凝固では1768Kの一定温度で包晶反応が開始、終了するが、実際の凝固では包晶反応は1768Kで開始、1763Kで終了する。すなわち1768Kから1763KまでがL相、 $\delta$ 相および $\gamma$ 相の三相共存領域となる。また、凝固終了温度も平衡凝固の1755Kに対して実際の凝固ではそれよりも7K低い1748Kになる。次に、凝固終了温度と包晶反応終了温度をFig. 9に示す。包晶反応の終了温度および凝固終了温度は凝固速度が増加してもほぼ一定値を示した。凝固速度の増加はCの拡散時間の減少を意味するが、同時にデンドライト主軸間隔が小さくなるために拡散距離も小さくなる。そのため、凝固速度が増加しても包晶反応の終了温度および凝固終了温度はほとんど変化しない。

### 3・3 実験と計算による各相の比較

(L+ $\delta$ )、(L+ $\delta$ + $\gamma$ )および(L+ $\gamma$ )相領域の長さの凝固速度依存性について実測値と計算値を比較した結果をFig. 10(a)~(c)に示す。各相領域の長さの計算値は、計算によって求められた温度と各相の割合の関係および実験試料の凝固方向の温度分布から求め、実測値は組織観察により求めた。計算は、Table 1に示したそれぞれの温度勾配と凝固速度で行った。(a)には固相率が0から包晶温度(○印)まで

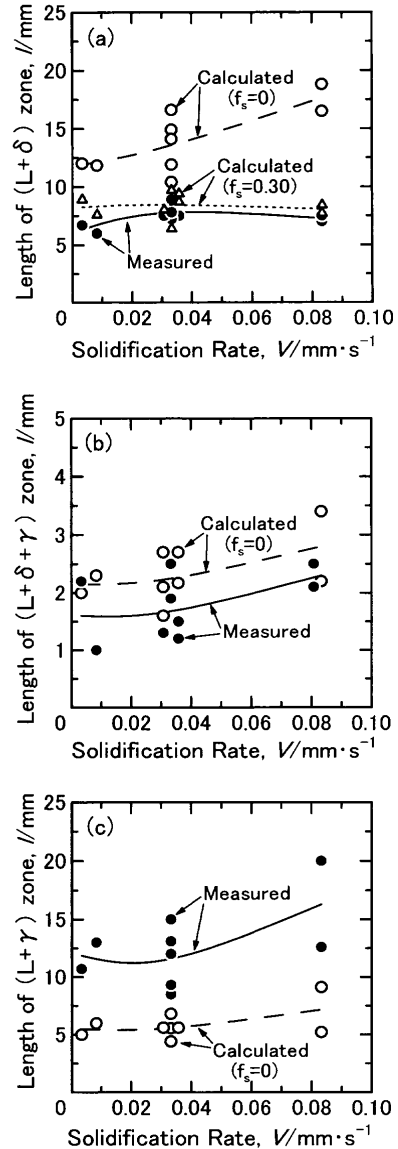


Fig. 10. Effect of solidification rate on the length of (a) (L+ $\delta$ ) zone, (b) (L+ $\delta$ + $\gamma$ ) zone and (c) (L+ $\gamma$ ) zone.

と固相率0.30から包晶温度まで(△印)までの(L+ $\delta$ )相領域の計算値と測定値(●印)を示す。測定値と固相率0.3から包晶温度までの計算値はよく一致する。本実験では、試料を急冷させるとき、 $\delta$ デンドライト先端が壊れるに伴って除かれることにより、(L+ $\delta$ )相領域は実際よりも短く測定されている。したがって破碎部分は凝固遷移層から言えば柱状晶領域の $q_2$ 層分(固相率0.05~0.40)<sup>18)</sup>、すなわち固液両相がいずれも流動することができる層が除かれたことを示唆している。

(b)の(L+ $\delta$ + $\gamma$ )相の長さは計算値、測定値ともほぼ一定であり、両者の値はよく一致している。

(c)の(L+ $\gamma$ )相領域の長さは、凝固速度が増加すると計算値は増加する傾向を示す。また、測定値は計算値よりも上回っている。この理由としてMnおよびPによる凝固点降下が考えられる。Mnの濃度は小さく、また凝固点降下係

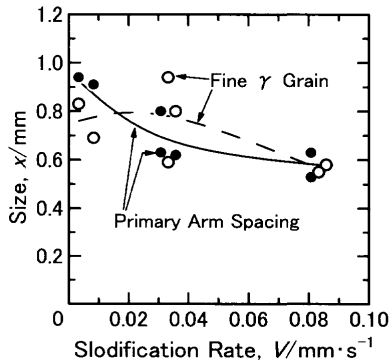


Fig. 11. Relationship among primary arm spacing, fine  $\gamma$  grain size and solidification rate.

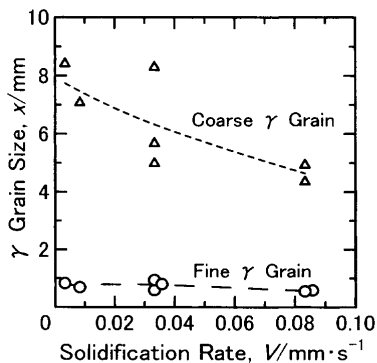


Fig. 12. Relationship among fine  $\gamma$  grain size, coarse  $\gamma$  grain size and solidification rate.

数は小さいことから凝固点降下への影響は小さいと考えられる。一方、Pの凝固点降下係数は $34.4\text{K}\cdot\text{mass}\%^{-1}$ <sup>19)</sup>である。Fig. 7で示したスポット状偏析部のEPMA分析の結果、P濃度は $0.03\sim 0.07\text{mass}\%$ であり、この濃度が固液界面における固相濃度であるとする、L相濃度は $k_0=0.16$ <sup>20)</sup>より、 $0.19\sim 0.44\text{mass}\%$ となるので、凝固点は $6\sim 15\text{K}$ の降下である。この降下温度は長さに変換すると $3\sim 9\text{mm}$ となり、計算値と測定値は近い値になる。(L+ $\delta$ + $\gamma$ )相の予測はFe-C二元系による計算でも十分可能であるが、(L+ $\delta$ )相および(L+ $\gamma$ )相の予測には溶質元素の相互作用を考慮した計算が必要であると思われる。

### 3.4 $\gamma$ 結晶粒の形成

凝固速度と微細柱状 $\gamma$ 粒の短径との関係をFig.11に示す。 dendライト主軸間隔は凝固速度の増加とともに低下し、微細 $\gamma$ 粒の短径も減少している。両者の大きさはほぼ同じであることから、微細柱状 $\gamma$ 結晶粒は単一 dendライトに対応して形成している。このことは包晶反応により生成する $\gamma$ 相が $\delta$  dendライトを基にして生成することを示唆している。さらに、Fig. 5に見られるように $\gamma$ 相は、中央部に見られる凹凸形態の $\delta$ 相を取り囲むようにして存在している。この凹凸形態の凸部は $\delta$  dendライトの側枝間隙の位置と対応しており、凹部は $\delta$  dendライトの側枝部に対応している。このことから $\gamma$ 相が $\delta$  dendライトとL

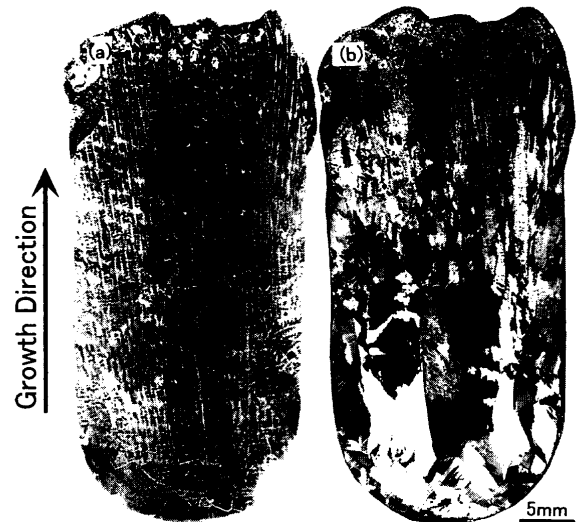


Fig. 13. A dendritic structure (a) and a grain structure (b) in the sample with  $0.05\text{mass}\%$  P. ( $V=0.033\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $G=0.87\text{K}\cdot\text{mm}^{-1}$ )

相の界面から生成し始めるが、その成長は $\delta$  dendライトの側枝形態に依存し、側枝間隙付近の $\gamma$ 相の成長は側枝部に比較して遅れたと考えられる。この理由としては、側枝間隙の溶質の濃度分布による影響が考えられ、今後の検討が必要である。

Fig.12は、微細 $\gamma$ 結晶粒の短径とそれに隣接する粗大柱状 $\gamma$ 結晶粒の短径との関係である。粗大柱状 $\gamma$ 粒は、凝固速度の増加とともに大きく減少するが、その大きさは微細柱状 $\gamma$ 粒の約10倍の大きさとなっている。

微細 $\gamma$ 結晶粒から粗大 $\gamma$ 結晶粒への遷移はFig. 3に示すように急激である。これは(L+ $\gamma$ )相領域におけるL相のピン止めによって粗大柱状 $\gamma$ 結晶粒の凝固方向への成長が抑制されたためと考えられる。このことを確認するためにP量を $0.05\text{mass}\%$ と多くした実験を行った。その結果をFig. 13に示す。Fig.13(a)はオーバーホッフ氏液で腐食した dendライト組織、Fig.13(b)は同試料をナイトール液で腐食した $\gamma$ 結晶粒の組織である。凝固速度 $0.033\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ で行ったこの試料では、同じ凝固速度で行った他の試料と比較して微細柱状 $\gamma$ 結晶粒が存在する領域は約4倍まで拡大し、粗大柱状 $\gamma$ 結晶粒への遷移位置が低温側にずれている。このことからL相が $\gamma$ 結晶粒の粗大化を抑制していることが確認できた。微細 $\gamma$ 結晶粒から粗大 $\gamma$ 結晶粒へ遷移するときの臨界液相率をFe-C二元系の計算結果から求めると、液相率は $0.14$ であった。しかし、実験で用いた試料にはPおよびMnが含まれていることから、PおよびMnによる液相率の増加を考慮する必要もあり、上述した臨界の液相率は $0.14$ 以上であると考えられる。

次に粗大柱状 $\gamma$ 結晶粒の形成過程を詳しく調査するために、この領域の立体的な $\gamma$ 結晶粒の形態を求めた。このとき、 $\gamma$ 結晶粒の形成に及ぼす熱電対用保護管の影響を無くすために、試料に熱電対および熱電対用保護管を挿入せず

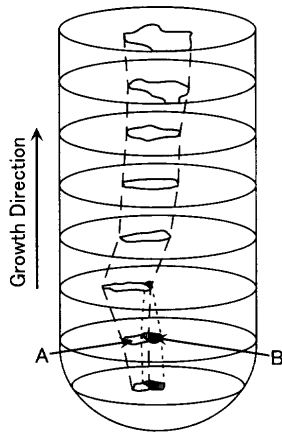


Fig. 14. Three-dimensional observed of coarsened columnar  $\gamma$  grain.

試料No. 3と同じ条件で一方向凝固させ、急冷した。得られた試料を凝固方向に垂直方向に約3mm間隔で切断し、各面での $\gamma$ 結晶粒を観察した。その結果 $\gamma$ 結晶粒は短径方向および長径方向に連続的に成長するものや、成長過程で消滅するものがあるが、しかし、新たに生成する結晶粒は認められなかった。また、生成した $\gamma$ 結晶粒界は $\delta$ デンドライトとは無関係に存在していたことから粗大な柱状 $\gamma$ 結晶粒は連続的な成長過程で微細な柱状 $\gamma$ 結晶粒を逐次消滅させ、最終的には粗大な $\gamma$ 結晶粒のみが観察されると考えられる。全ての $\gamma$ 結晶粒の立体的な形態を示すことはできないことから、ここでは連続的に成長する $\gamma$ 結晶粒 (Fig. 14中のA) と消滅する $\gamma$ 結晶粒 (Fig. 14中のB) の関係をFig. 14に示す。

$\gamma$ 結晶粒を微細化するためには凝固過程で形成される微細な $\gamma$ 結晶粒の消滅および成長を抑制することが必要である。

#### 4. 結言

一方向凝固実験と有限差分法を用いた計算の両者により過包晶鋼のL相、 $\delta$ 相および $\gamma$ 相の判別を行い、 $\delta$ デンドライトからの $\gamma$ 結晶粒の形成機構を考察した。得られた結果は以下のようにまとめられる。

(L+ $\delta$ )相、(L+ $\delta$ + $\gamma$ )相および(L+ $\gamma$ )相の形成と予測については、

- (1) 一方向に凝固した試料で得られる(L+ $\delta$ + $\gamma$ )相の長さはFe-C二元系の計算によりほぼ予測できる。
- (2) 過包晶組成であっても(L+ $\delta$ + $\gamma$ )相に温度幅が存在

する。

(3)  $0.003 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \sim 0.083 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲の凝固速度では、包晶反応の終了温度および凝固終了温度は凝固速度に依存しない。

一方、L相が存在する過程での $\delta$ 相から $\gamma$ 相への変態と $\gamma$ 結晶粒の形成過程については、

(4) (L+ $\delta$ + $\gamma$ )相の領域および(L+ $\gamma$ )相領域の一部に渡って微細柱状 $\gamma$ 結晶粒が存在し、その短径はデンドライト主軸間隔にほぼ対応した大きさになる。

(5) 微細柱状 $\gamma$ 結晶粒の領域より低温側には粗大柱状 $\gamma$ 結晶粒が存在し、その結晶粒界は $\delta$ デンドライト組織と無関係に存在している。

(6) 微細柱状 $\gamma$ 結晶粒から粗大柱状 $\gamma$ 結晶粒への遷移はL相による $\gamma$ 結晶粒界ピン止め効果によって抑制されるが、ピン止め効果はL相が完全に消滅する前に失われる。また、本実験条件では、微細柱状 $\gamma$ 結晶粒は粗大柱状 $\gamma$ 結晶粒の成長により消滅する。

#### 文 献

- 1) Y.K.Chuang, D.Reinisch and K.Schwerdtfeger: *Metall. Trans. A*, **6A** (1975), 235.
- 2) H.Fredriksson and J.Stjern Dahl: *Met. Sci.*, **16** (1982), 575.
- 3) Y.Ueshima, S.Mizoguchi, H.Kajioka and T.Matsumiya: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), S201.
- 4) Y.Ueshima, S.Mizoguchi, T.Matsumiya and H.Kajioka: *Metall. Trans. B*, **17B** (1986), 845.
- 5) N.Komatsu, Y.Ueshima, S.Mizoguchi and H.Kajioka: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), S1061.
- 6) Y.Ueshima, N.Komatsu, S.Mizoguchi and H.Kajioka: *Tetsu-to-Hagané*, **11** (1987), 1551.
- 7) S.Kobayashi, T.Nagamichi and K.Gunji: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), 543.
- 8) K.Matsuura, M.Kudoh and T.Ohmi: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 624.
- 9) K.Matsuura and M.Kudoh: *Mater. Trans., JIM*, **39** (1998), 203.
- 10) K.Matsuura, Y.Itoh and M.Kudoh: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 26.
- 11) K.Matsuura, Y.Itoh and Y.Matsubara: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 714.
- 12) K.Matsuura, H.Maruyama, Y.Itoh, M.Kudoh and K. Ishii: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 183.
- 13) K.Matsuura, H.Maruyama, M.Kudoh and Y.Itoh: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 1483.
- 14) A.J.Pokorny: *De Ferri Metallographia III*, Berger-Levrault, Paris, (1967), 46.
- 15) T.Maruyama, M.Kudoh, K.Matsuura and Y.Itoh: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 111.
- 16) Y.Ueshima, S.Mizoguchi, T.Matsumiya and H.Kajioka: *Metall. Trans. B*, **17B** (1986), 845.
- 17) T.B.Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 1, ASM, Materials Park, (1990), 842.
- 18) K.Ohsasa, T.Takahashi and H.Miyashita: *Imono*, **61** (1989), 92.
- 19) 第3版鉄鋼便覧1, 日本鉄鋼協会編, 丸善, 東京, (1982), 205.
- 20) W.A.Fischer and H.Fry: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **41** (1970), 293.