

討6 鋼の凝固に対する金相学的方法について

神戸製鋼 中央研究所 鈴木 章

I. 緒言

鋼材のミクロ組織は、熱処理過程の反映であるといえるが、これと同様の意味において、鑄造組織はその凝固過程の反映である。従来も偏析や介在物などとの関連でミクロ組織が調べられては来たが、これから推定しうる凝固条件は、あまりにも定性的であつた。したがつて、今まで凝固条件を定量的に求めようとするときには、いろいろの方法によつて凝固層の厚さの時間による変化から凝固速度を求めたり、鋼塊各部の温度を凝固期間中連続して測定し、液相線温度および固相線温度等温面の相対的な位置関係およびそれらの時間的な変化を知る方法がとられて来た。このような方法は、相当大がかりな実験を必要とするわけには、偏析などと深い関係のあるミクロ組織の生成機構などを、説明するまでにはいられなかつた。

最近、凝固に関する研究が急速な進展をみせ、凝固組織とその生成条件との関係などが明らかにされつつある。したがつて、鑄造材の凝固組織から局所的な凝固条件を推定することが可能となつて来たので、鋼塊などの凝固機構を明らかにするための手段としての凝固組織の意味とその問題点をとりあげてみた。

II. 柱状晶の substructure について

鑄造材の断面を適当に腐食して検鏡したときにみられる substructure は、凝固時のミクロ偏析の結果としてあらわれるものであるから、凝固の際の成長形態を示している。柱状晶は核生成を考えるとなく、その成長条件のみによつて検討することができるので、成長条件と substructure の関連を明らかにする目的には、柱状晶について検討するのが便利である。

1. 成長形態の変化 合金の融体から固体が成長する場合、その固液界面の形態は組成的過冷の大きさによつて、セル状¹⁾およびデンドライト状²⁾に変化する事が知られている。したがつて、定常状態の成長に対して、平滑界面からセル状界面への遷移条件としては、 $G/V \leq m C_0(1-k_0)/k_0 D$ が与えられ³⁾、実験データもよくこれを確認している。(ここに、 G は界面前方の液相中の温度勾配、 V は成長速度、 m は液相線の傾斜、 C_0 は溶質濃度、 k_0 は平衡分配係数、 D は溶質元素の液相中の拡散係数)。最近、Davis⁴⁾は従来のデータを統計的に解析し、 $G/V \propto C_0$ の関係の確かなことを認めているが、セル状界面からデンドライト状への遷移は、より複雑であり簡単な規準がえられないとしている。また Coulthard and Elliott⁵⁾は対流のないときには、 $a_0 C_0/k_0 \propto G/R$ がセルからデンドライトへの遷移をあらわすであろうとのべている。鋼についてはこのようなデータは極めて少ないが、25Cr-20Ni ステンレス鋼についての実験結果は、ほぼ非鉄合金でえられたものと同様であるが、デンドライトの形態の複雑化するわけ、側枝(2次アーム)の生成および3次アームの出現も、それぞれ一定の G/V の臨界値でおこることを示した⁶⁾。(図1)。

以上のように、柱状晶の成長形態は G/V の値によつて変化するが、このパラメータは上に示したように組成的過冷の大きさを示すものである。しかしながら、平滑界面のときの成長速度 V は、固-液界面の移動速度であり、セル状界面のときもほぼこれに近似すると見なしうと思われるが、界面がデンドライト状のときは、 V は等温面の移動速度であつて真の固-液界面の移動速度ではないことに注意しなければならない。また、鑄塊の場合には、鑄造後非常に早い時期に過熱が失われ⁷⁾、液相の温度は柱状デンドライト先端の温度になり、液相中には温度勾配が存在しないことが観察されている⁸⁾。このよう

に $G \approx 0$ のとき、柱状晶の成長形態はどんなパラメータによって決められるかが問題になる。一つの方法として、今までの実験事実と矛盾しないようにするには、温度勾配を界面または液相線温度等温面後のそれを G' ととり、 G/V のかわりに G'/V を用いることが考えられる。しかしこれは組成的過冷の大きさによっては説明できなくなるので、 G' および G'/V の意味を明らかにする必要がある。

2. デンドライト組織の定量的表現

上述のように、デンドライトの形態から凝固時の成長条件を示すパラメータ G/V の範囲を知ることができ、さらにデンドライト組織を定量的に表現することによって、もう一つの因子を知ることができる。すなわち、ある与えられた組成の合金で、デンドライトの二次アームの間隔は、その部分の凝固の際の平均冷却速度（または固液共存時間）に依存することが明らかになっている⁹⁾。その理由としては、デンドライトが固液共存域において時間とともに二次アームの間隔を粗大化するというもので、これは固液界面の面積を小さくしようとする作用にもとづくものであると提案されている¹⁰⁾。二次アームの間隔におよぼす溶質含有量の影響については、濃度によって変化するとするもの⁹⁾⁽¹¹⁾、および変化しないと報告しているもの⁽¹²⁾⁽¹³⁾ があつた。その後の研究によれば、このようなちがいは、実験の濃度範囲などがこたつていたため、粗大化の理論にもとづいて検討した結果、すべて統一して説明することができるようになる¹⁴⁾。

しかし、まだ二次アームの間隔を定量的に予言することはできないが、小規模実験によるデータから実際の铸造材の各部の凝固時間または凝固時の冷却速度を求めることができる。C 量のことなる炭素鋼⁽¹⁵⁾ およびいろいろの大きさの Cr-Mn 鋼の鋼塊でえられた二次アームの間隔と冷却速度の関係を図2、図3に示す。

また、柱状デンドライトの主軸（一次アーム）の間隔 S_1 については、 $S_1 = (A - B \ln G) V^{-n}$ および $S_1 = (A_1 + A_2 C_0) / \sqrt{df_s/dt}$ の2つの実験式が与えられている⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。
(A, B, A_1, A_2, n は定数、 df_s/dt は固相率の時間による変化すなわち凝固速度を示す)。
鋼についての結果は、図4に示すように $1/G^{0.4} V^{0.2}$ と直線関係にあるように思われる⁶⁾。しかし一次アームの間隔については、上に示

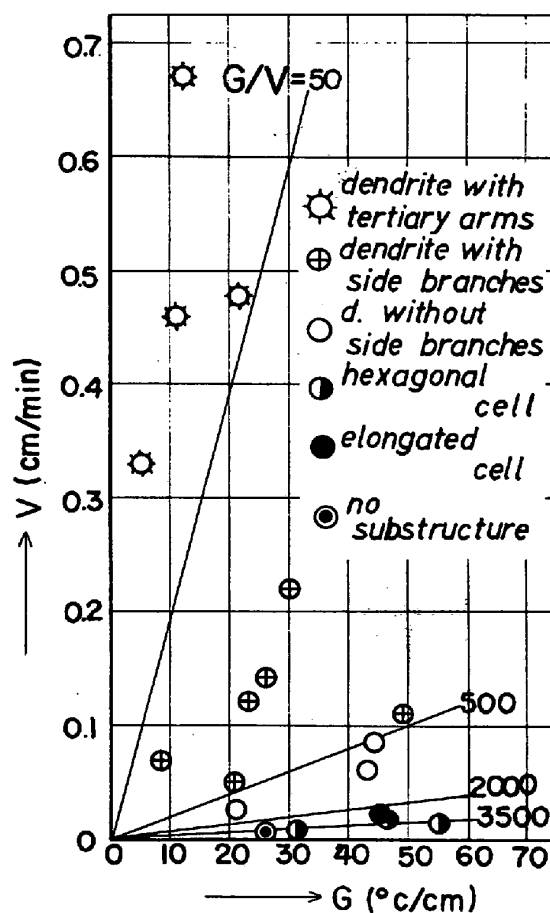


図1 成長条件 (G, V) とデンドライトの形態との関係 (AISI 310S)

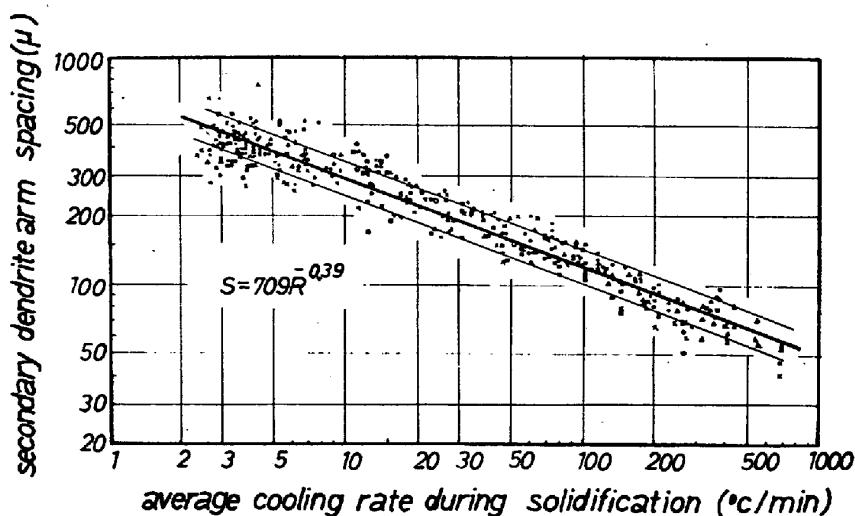


図2 二次アームの間隔と平均冷却速度の関係 (0.14~0.88% C)

した実験式も、比較的形態の単純なセルラーデンドライトに対して行なわれた実験によるものであり、実際の鋳造材で見られるような複雑な形態のデンドライトにも適用しうかどうか、あるいはその測定の方法などにも問題があると思われる。

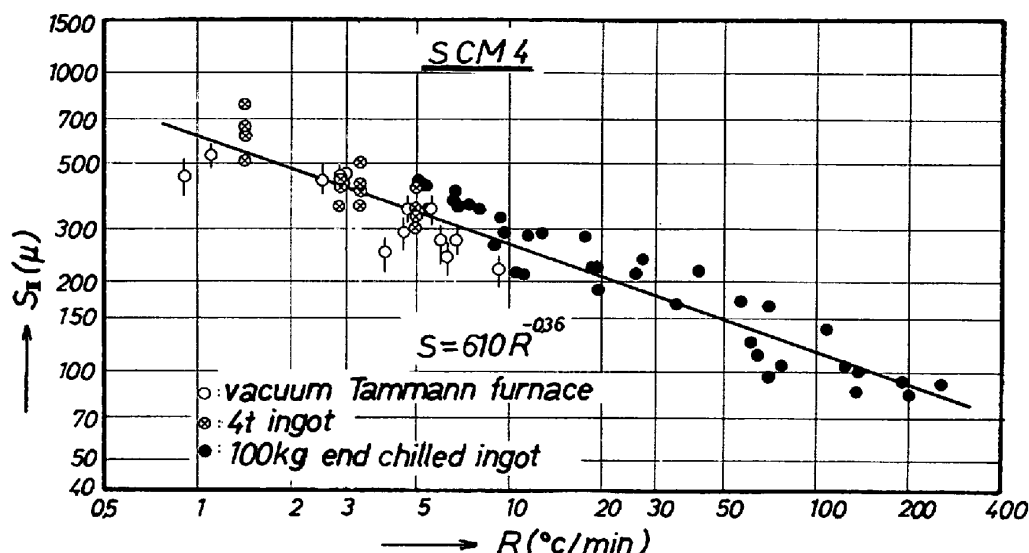


図3. 2次デンドライトアームの間隔(S_{II})と凝固温度範囲の平均冷却速度(R)の関係

Ⅲ. 鋼塊の組織について

1. 柱状デンドライトの成長方向

柱状デンドライトの主軸は、熱流の方向に平行であり、反対の方向に成長する。しかし、実際の鋼塊の断面で観察される柱状デンドライトは、鋳型壁に対して垂直でなく、上方に傾斜しているのが普通であるが、これは下底鋼塊の断面などでより明瞭にみえられ、このように、熱流の方向に対して傾斜して成長するのは、凝固界面を流うような液体の流れの存在によるもので、流れをさかのぼる方向に柱状晶が傾斜すると報告されている¹⁷⁾。したがって、鋼塊の柱状デンドライトが上方に傾斜しているのは、これらのデンドライトが成長するとき、凝固前線付近に下向きの流れが存在したことを示している。しかし、この下向きの流れが、主として注入時の流動によるもので、その後の熱的な対流の影響が大きいのかは明らかでない。もちろん、柱状晶の傾斜の理由についても、流れによる凝固界面の拡散層の厚さの不均一によって説明されている¹⁸⁾が、定量的なとりあつかいはまったく行なわれていない。

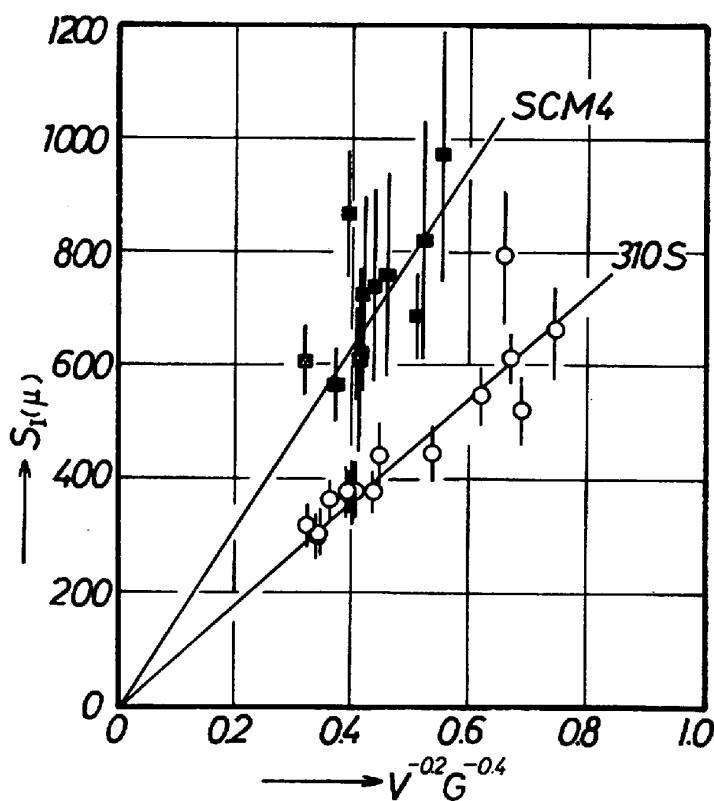


図4. 1次アームの間隔と $V^{0.2} G^{-0.4}$ の関係

2. 等軸晶の問題について

鋼塊の等軸晶の生成についてはいろいろ論議されているが、等軸晶帯の組織とくに等軸晶の形態をよく説明しうるものでなければならぬであろう。また、等軸晶帯の形成は等軸晶の生成と区別して考えるべきで、等軸晶帯が形成されるには、柱状晶の成長を止めるのに十分な等軸晶の数と大きさが必要であるとされている¹⁾。鋼の場合、鋼塊のマクロ組織で、下部の柱状晶帯の長さの短いことは、等軸晶帯が鋼塊凝固の比較的早い時期に形成され、したがって等軸晶はさらに早い時期に生成されたと考えなければならぬ。たとえば、注入時間が約16 min を要する鋼塊では、その下部では注入後間もなく凝固をはじめ、注入終了時には約10 cm程度の柱状晶帯ができていくことになる。したがって、成長しつつある柱状 dendrite は、注入流によって洗われ、機械的に破壊されたり、dendrite アームが再溶解²⁾して鋼塊内部へ運ばれ、等軸晶となることが十分考えられる。また、注入途中や注入後の鋼塊の上表面の取り扱いはよって、表面 dendrite 層の "showering"³⁾も等軸晶の成因としての可能性があり、注入時銑削などとの接触により過冷した液中に生成した "free chill crystal" が等軸晶の起源である⁴⁾という考えもまたありうることである。したがって、鑄造条件によって等軸晶の生成機構のことも考えられるが、現在のところどの機構によってできたものかと組織から区別することは困難である。

IV 結 言

以上凝固組織について実際の問題と関係が深いと思われることの述べた。凝固組織から凝固条件を知るといふ金相学的な方法は、実用材料の凝固に関する問題への一つのアプローチの方法であり、今後ますますその重要性を増すものと考えられる。

- 1) J.W. Rutter and B. Chalmers: *Can. J. Phys.*, 31 (1953), 15
- 2) W.C. Weingard and B. Chalmers: *Trans. ASM*, 46 (1954), 1214
- 3) W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter, and B. Chalmers: *Acta Met.*, 1 (1953), 428
- 4) G.J. Davis: *ISI Pub.* 110 (1968), 66
- 5) J.O. Coulthard and R. Elliott: *ISI Pub.* 110 (1968), 61
- 6) 鈴木, 長岡: 日本金属学会誌, 33 (1969), 658
- 7) B. Chalmers: *J. Australian Inst. Met.*, 8 (1963), 255
- 8) L. Bäckerud and B. Chalmers: *Trans. AIME*, 245 (1969), 309
- 9) J.A. Horwath and L.F. Mondolfo: *Acta Met.*, 10 (1962), 1037
- 10) T.Z. Kattamis, J.C. Coughlin, and M.C. Flemings: *Trans. AIME*, 239 (1967), 1504
- 11) 鈴木, 岡本: 日本金属学会誌, 31 (1967), 450
- 12) A.B. Michael and M.B. Bever: *Trans. AIME*, 200 (1954), 47
- 13) 鈴木, 鈴木, 長岡, 岩田: 日本金属学会誌, 32 (1968), 1301
- 14) 鈴木, 長岡: 日本金属学会 1969 年秋季大会発表予定
- 15) J.A.E. Bell and W.C. Winegard: *J. Inst. Met.*, 92 (1964), 357
- 16) P.K. Rohatgi and C.M. Adams, Jr.: *Trans. AIME*, 239 (1967), 1737
- 17) W. Roth and M. Schippen: *Z. Metallk.*, 47 (1956), 78
- 18) B. Chalmers: "Principles of Solidification", John Wiley and Sons, (1964), 272
- 19) G.S. Cole and G.F. Bolling: *Trans. AIME*, 239 (1967), 1824
- 20) K.A. Jackson, J.D. Hunt, D.R. Uhlman, and T.P. Seward: *Trans. AIME*, 236 (1966), 149
- 21) R.T. Southin: *Trans. AIME*, 239 (1967), 220