

論 文

UDC 621.746.01 : 620.184.4 : 536.421 : 532.613.2

鋼のミクロ凝固組織形成に関する一考察*

大 橋 徹 郎**・W. A. FISCHER***

Formation of Micro Solidification Structures of Steels

Tetsuro OHASHI and W. A. FISCHER

Synopsis:

Microstructures of steels during unidirectional solidification in zone melting have been investigated by mainly observation of solid/liquid interface.

The solidification rate was in the range of $3\sim60\times10^{-4}$ cm/sec. Fe-C and Fe-S systems were mainly investigated, and the specimen dimension was 35 mm in diameter and 600 mm in length.

After observations of solidification structures, the formation and stability of solid/liquid interface were discussed theoretically under the consideration of solute redistribution and thermal flow.

With increase of the supercool in liquid iron near the interface, solidification front changes from planar to cellular, and finally to dendritic form. Critical conditions for this interface transitions were determined by solute concentration, solidification rate, and temperature gradient. Especially the interfacial tension between solid/liquid iron was intended as a primary factor for cellular-dendritic transition.

The interfacial tension of iron containing carbon was estimated around $200\sim600$ erg/cm² with measurement of interfacial curvatures.

There was a good agreement between experimental observations and theoretical estimations for critical conditions of interface transitions.

1. 緒 言

溶鋼からの結晶成長にさいし、核生成挙動ならびに核からの成長にともなう潜熱移動方向などによつて一次結晶の形状が変化する。細長く異方性であるか、球状の等方性であるかにより、一般に柱状晶、等軸晶(自由晶)の区別が生じる。これをマクロ凝固組織と呼んでいる。このマクロ凝固組織は鋼塊、鋳片のマクロ偏析や介在物分布に影響をおよぼすとともに、凝固組織そのものが製品品質、たとえばステンレス鋼のリッジング現象などに関係している¹⁾。

これとは別に、この個々の一次結晶粒の内部がどの程度の均質性を有しているかが、別の問題としてクローズアップされてきている。これはただ単に溶質元素の不均一性のみでなく、副結晶(Sub-structure)の方位差によっても示され²⁾、微細析出物分析やミクロ偏析を支配し、さらには直接、間接にマクロ偏析や最終成品材質、たと

えば靱性や材質異方性などに影響を与える³⁾⁴⁾。

このような凝固後の一次結晶粒内の不均一性は主として凝固時の固-液界面形状により支配され、いわゆるミクロ凝固組織を形成する。

凝固時の固-液界面形状に関しては、古くから非鉄金属の分野での研究が多く、たとえば B. CHALMERS と W. A. TILLER らにより界面生成条件が報告されており⁵⁾⁶⁾、またそれについての多くの実験データがある⁷⁾⁸⁾。しかしながら、鉄に関する実験はきわめて少なく、その理論的解析もほとんどなされていない。

本報告はゾーンメルティング装置により鉄を一方向凝固せしめ、種々の凝固条件下でのミクロ凝固組織形成を観察するとともに、界面における溶質と熱分布から固-液界面形成機構を考察した。

なお、本論文の一部はすでにマクロ凝固組織形成機構とともに報告したものであるが^{9)~11)}、今回主として理論的考察に重点を置いて再整理したものである。

* 昭和 48 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 10 月 4 日受付 (Received Oct. 4, 1974)

** 新日本製鉄(株)広畑製鉄所 (Hirohata Works, Nippon Steel Corp., 1 Fujimachi Hirohata Himeji 671-11)

*** Max Planck Institut für Eisenforschung Dr. Ing.

Table 1. Chemical analysis of pure iron.

C	Si	Mn	P	S	Al	O	N
0.0014 } 0.0025	<0.001	<0.002	0.0021 } 0.0031	0.0020 } 0.0035	0.0040 } 0.0070	0.0012 } 0.0023	0.0014 } 0.0023

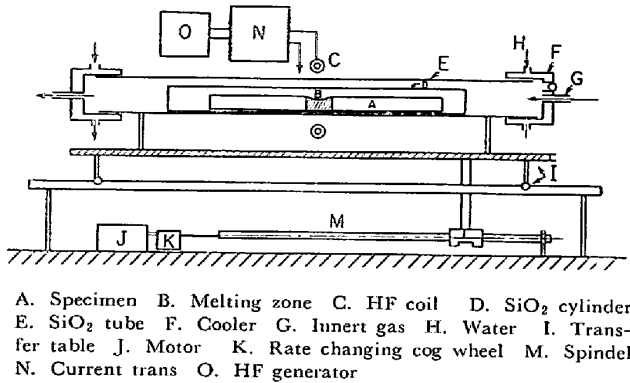


Fig. 1. Zone melting apparatus.

2. 実験方法

定凝固速度での一方向凝固を行なわせるために12kVAのゾーンメルティング装置を用いた。装置の概要をFig. 1に示す。35 mm ϕ $\times$ 600 mmの供試丸棒を真空もしくは各種雰囲気下で、0.2~34 cm/hrの範囲の速度で溶解、凝固できる。

凝固方法としては、Fe-X系においてX成分の任意の濃度分布を得るために、純鉄およびあらかじめ溶製されたFe-X系丸棒2本を接続させて一方向溶解凝固させる。その結果、凝固後の溶質元素分布は接続点を境にして純鉄側から合金側へと連続的に増加し、一回の実験で凝固組織におよぼす任意濃度の元素の影響を知り得る。

実験は主として、純鉄、Fe-0.01~0.3%C、およびFe-0.01~0.2%Sについて行なつた。いずれも基本となる純鉄は25 kgの真空溶解炉を用いて溶製されたもので、Fe-C、Fe-Sなどの合金系は純鉄にC、Sを添加して作成した。これらの試験鋼塊を鍛造後、所定丸棒に研削した。なお、基本となつた純鉄組成をTable 1に示す。

凝固時、丸棒中心部に横方向から挿入した熱電対にて固-液界面近傍の温度分布を測定した。凝固後、各試料の中心部より長手方向に0.5~2 cmの間隔で分析試料を採取するとともに凝固組織を観察した。代表供試鋼と、その凝固条件をTable 2に示す。

さらに固-液界面のミクロ形態を観察するために、所定の凝固速度および溶質濃度条件になつたところで試験片丸棒を左右に引き離し固-液界面前方に存在する溶鋼を

Table 2. Experimental procedure of tested samples.

System	No.	Sample before solidification	Solidification rate (cm/hr)
Fe-C	D112	Fe-0.01%C	14.90
	D113	Fe-0.01%C	6.80
	D114	Fe-0.01%C	1.14
	D121	Fe-0.10%C	6.80
	D122	Fe-0.10%C	14.90
	D124	Fe-0.10%C	1.14
	D131	Fe-0.38%C	14.90
Fe-S	F11	Fe-0.01%S	14.90
	F12	Fe-0.01%S	6.80
	F13	Fe-0.01%S	1.14
	F21	Fe-0.10%S	14.90
	F22	Fe-0.10%S	6.80
	F23	Fe-0.10%S	1.14
	F31	Fe-0.30%S	1.14

排出した。これはとくにFe-C系のみについて試験した。得られた界面を走査型電子顕微鏡にて観察するとともに、とくに界面先端の曲率半径を入念に測定した。

3. 温度ならびに溶質分布

凝固時の移動界面近傍の温度分布ならびに凝固後の溶質分布については既に報告したが⁹⁾、2, 3の代表例を以下に示す。

まず、凝固速度が1.44 cm/hr, 6.8 cm/hr および14.9 cm/hrの場合の移動界面近傍の温度分布測定結果をFig. 2に示す。

凝固速度(界面移動速度)が大きくなるにつれて、固相中の温度勾配は大きくなるが、液相中の温度勾配は次第に小さくなる様子が知られる。これを図示したのがFig. 3である。凝固速度が大きくなるにしたがつて固相中での熱フラックスも大きくなり、したがって固相中での温度勾配は大きくなるが、他方液相中では単位時間に液相中へはき出される凝固潜熱が大きくなるため、逆に温度勾配が小さくなるものと推察される。

つぎに、凝固後の溶質分布例をFe-0.1%C系についてFig. 4に、Fe-0.1%S系についてFig. 5に示す。いずれも純鉄とFe-CもしくはFe-S合金との接続部近傍から次第に立ち上がる濃度分布を示し、凝固速度によりその勾配が異なる様子が知れる。

ゾーンメルティング時の溶質濃度分布はPFANNの溶

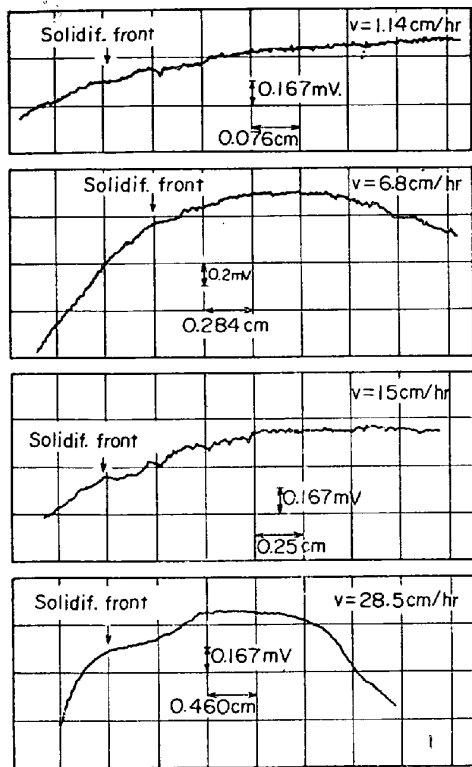


Fig. 2. Temperature distribution at solid-liquid interface.

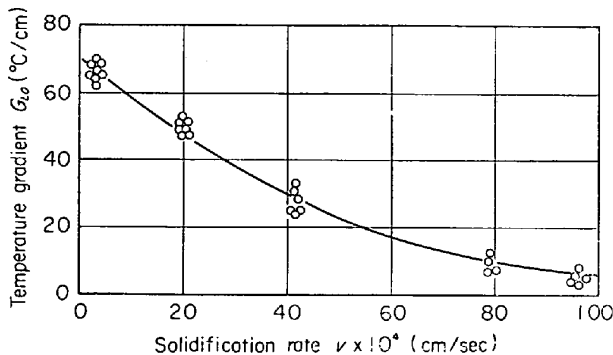


Fig. 3. Relation between temperature gradient in liquid at solid/liquid interface and solidification rate.

質分配式¹²⁾を基にした次式にしたがう。

$$C_s = C_0 \{1 - \exp(-k_e \cdot x/L)\} \quad (1)$$

ここで、 C_s ：固相中溶質濃度、 C_0 ：初期溶質濃度、 k_e ：実効分配係数、 L ：溶融帯の幅、 x ：溶融開始点からの距離。

なお、上記(1)式の適用に際しては、非定常拡散式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

において、両試料の接続点から 10 mm 以内を除けば左辺は右辺に比して十分小さく、定常近似が成立するものとして、初期遷移を無視し、かつ実効分配係数 k_e は一

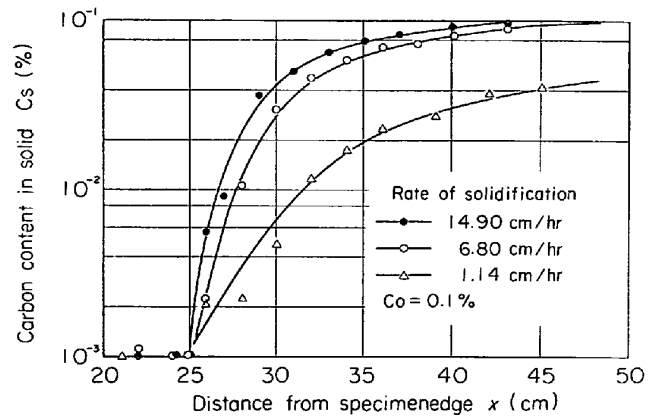


Fig. 4. Carbon distribution after solidification.

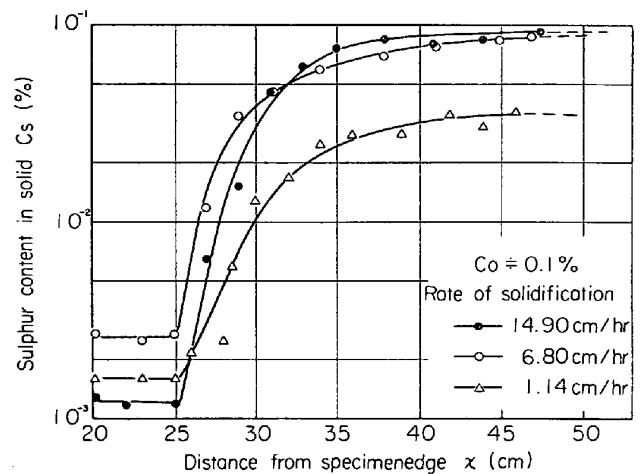


Fig. 5. Sulphur distribution after solidification.

定として取り扱った。

この実効分配係数 k_e と BURTON の界面溶質分配式¹³⁾

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-v \cdot \delta / D)} \quad (3)$$

から、平衡分配係数 k_0 と物質移動係数 (D/δ) が得られる。

なお、 D ：拡散係数、 δ ：拡散境界膜厚み、 v ：凝固速度。

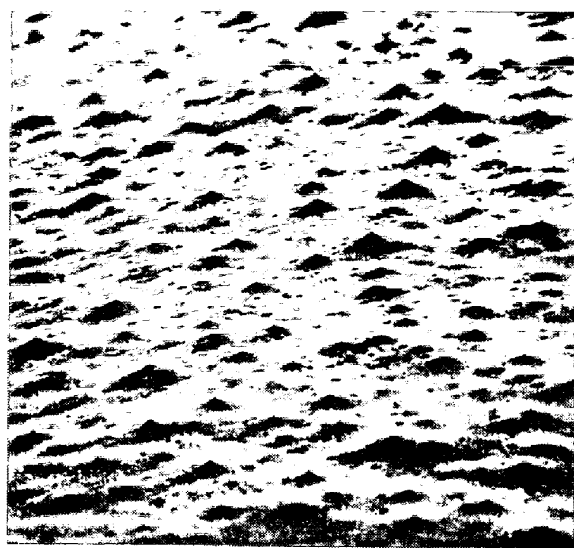
このようにして得られた各定数値は後の解析に用いる。

4. ミクロ凝固組織

4.1 固-液界面観察

固-液界面の観察は、一方向凝固中に所定の溶質濃度になる位置を見計って、2~3 cm の液相をはさんだ固相を左右に引き離した後、凝固側界面をアルゴンガスにより急冷したものである。冷却後、所定の大きさに切出して検鏡試料とした。

まず、純鉄凝固時の固-液界面形態におよぼす凝固速度の影響を示す。Photo. 1 は凝固速度 1.14 cm/hr の界

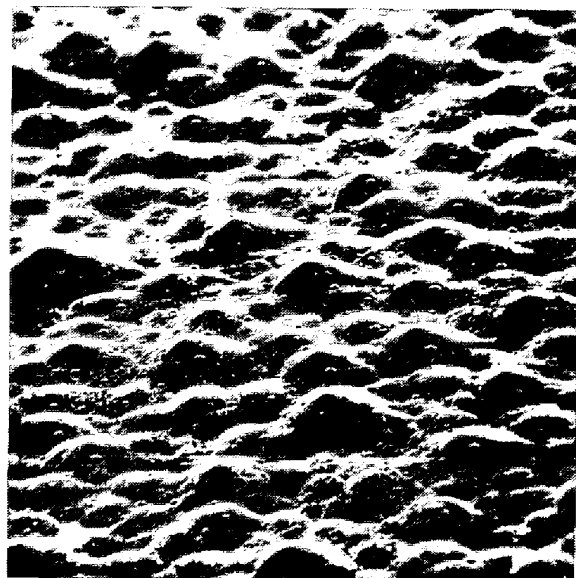


×120 (3/5)



×500 (3/5)

Photo. 1. Scanning electron micrographs in decanted interface of pure iron ($v=1.14\text{cm/hr}$).



×120 (3/5)



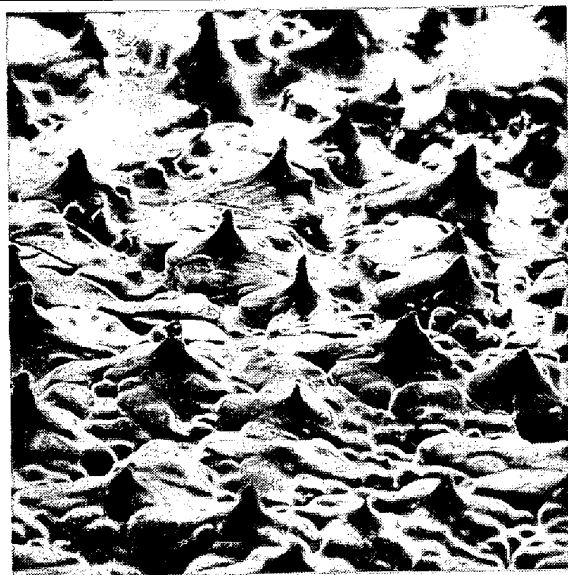
×600 (3/5)

Photo. 2. Scanning electron micrographs in decanted interface of pure iron ($v=6.8\text{cm/hr}$).

面形態を走査電子顕微鏡で観察したものである。これより明らかなように、この界面は平滑界面 (planar interface のこと、原子的な smooth interface とは異なる) がセル界面へ移行する遷移領域にあることを示しており、平滑界面のところどころにごくわずかな点状突起が見られる。点状突起間の平均距離は約 150μ である。凝固速度が大きくなるにつれて、この突起の数は多くなり、かつ突起自体も高く盛り上ってくる。一例として、 6.8cm/hr の凝固速度の場合の界面形状を Photo. 2 に示す。ここではもはや平滑部は見られずいわゆるセル状界面を呈することになる。この場合の単一セルの大きさは $50\sim 80\mu$ である。

同一凝固速度でもこれに溶質元素が加わると、界面形状はさらに変化する。Photo. 2 と同一の凝固速度 (6.8cm/hr) の場合で、これに 0.1% の C が加わった場合を Photo. 3 に示す。純鉄のときに比べて突起はより高く盛り上がり先端が鋭くなってくる。そして突起部以外の部分は深く切れ込んだセルとして残存している。しかも、ある種の突起には横への張り出しが見られるものもあり、デンドライトの生成開始直前である様子がうかがわれる。

同一炭素濃度で、さらに凝固速度が増すと界面の凸凹はより複雑となり、突起の各部より分枝し始め、いわゆる二次のデンドライトアームの発達が見られる。Photo.

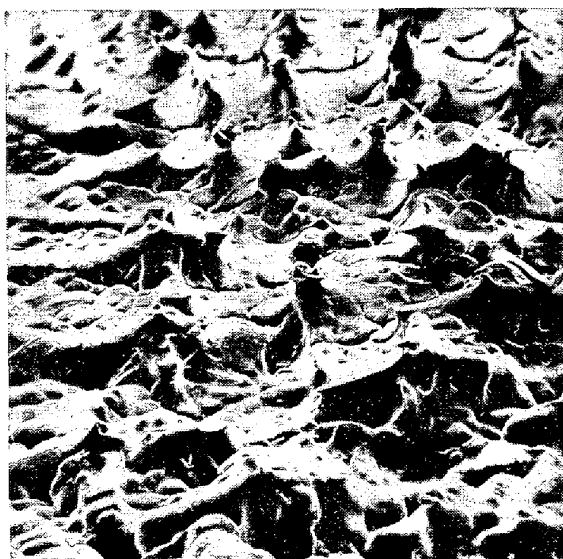


×120 (3/5)



×1200 (3/5)

Photo. 3. Scanning electron micrographs in decanted interface of iron containing 0.1% carbon ($v=6.8$ cm/hr).



×120 (3/5)

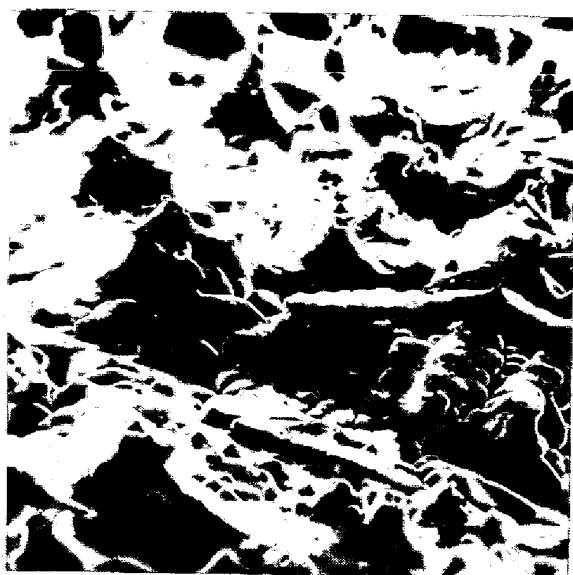


×600 (3/5)



×1200 (3/5)

Photo. 4. Scanning electron micrographs in decanted interface of iron containing 0.1% carbon ($v=14.9$ cm/hr).



×100 (3/5)

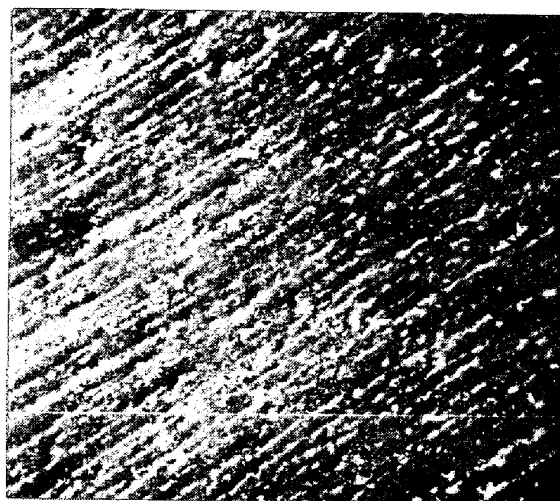


×500 (3/5)

Photo. 5. Scanning electron micrographs in decanted interface of iron containing 0.34% carbon ($v=14.9$ cm/hr).



×50 (3/5)



×7500 (3/5)

Photo. 6. Micrographs of homogeneous microstructure (planar interface) of pure iron ($v=14.9$ cm/hr).

4にこの例として、Fe-0.1%Cの場合で凝固速度が14.9 cm/hrの界面形状を示す。ここでは突起は横方向にもつながり始め、山脈状の凹凸ができ、界面は入り組んでくる。ここに典型的なデンドライト状界面が観察される。この凝固速度でさらに炭素濃度が増加すると、デンドライトはより一段と発達する。その例を Photo. 5 に示す。これは凝固速度が14.9 cm/hrで炭素濃度が0.34%の場合である。ここでは高次の側枝の発達したデンドライトが見られる。そして横方向へのデンドライト状発達も明瞭に見受けられる。

なお、溶鋼排出により界面形状を観察する場合、一般に固-液界面の粘性大なる溶鋼の流出が不完全であると

されているが、本方法の場合高周波コイルにより界面に所定の熱が発生しつづけるため比較的界面の急冷が起りにくく、予期した似上の鮮明な界面形状が得られた。

4.2 凝固後ミクロ組織

試料丸棒を所定の凝固条件で凝固させた後、任意の位置から顕微鏡試料を切出し、主として凝固方向と直角な面を観察し、上記固-液界面との対応を見るときに、その近傍の成分濃度を分析し、ミクロ凝固組織形成の臨界条件を調査した。

なお、調査試料は何れも純鉄をベースとして若干の成分元素が入ったものであるため、凝固組織検出用の腐食方法としては、2% 弗化水素-過酸化水素溶液でまず20

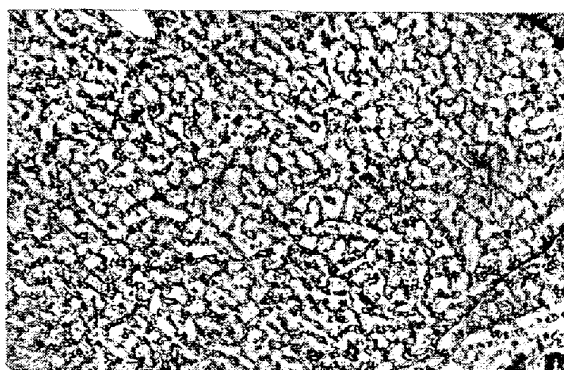
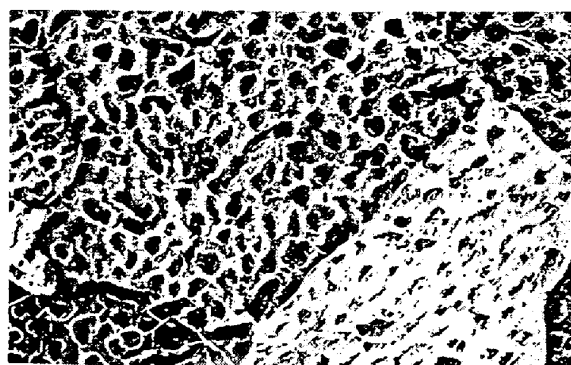
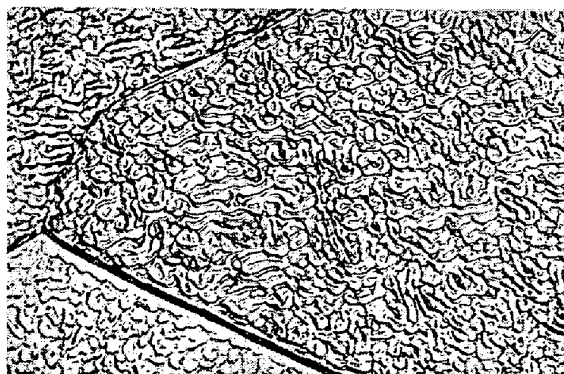
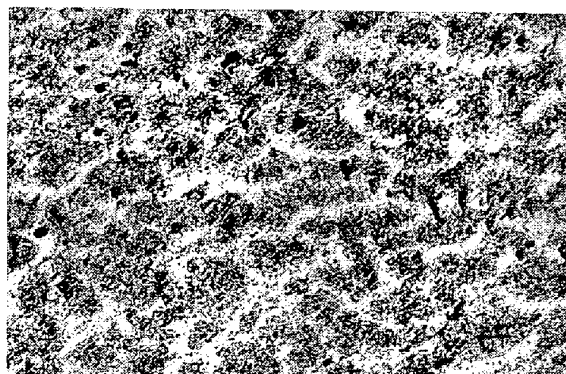
a) 0.0062% C, $V=14.9\text{cm/hr}$ $\times 100$ (5/9)c) 0.034% O, $V=14.9\text{cm/hr}$ $\times 100$ (5/9)b) 0.033% S, $V=1.14\text{cm/hr}$ $\times 100$ (5/9)d) 1.18% Si, $V=6.8\text{cm/hr}$ $\times 50$ (5/9)

Photo. 7. Cellular structures of iron containing various solute elements.

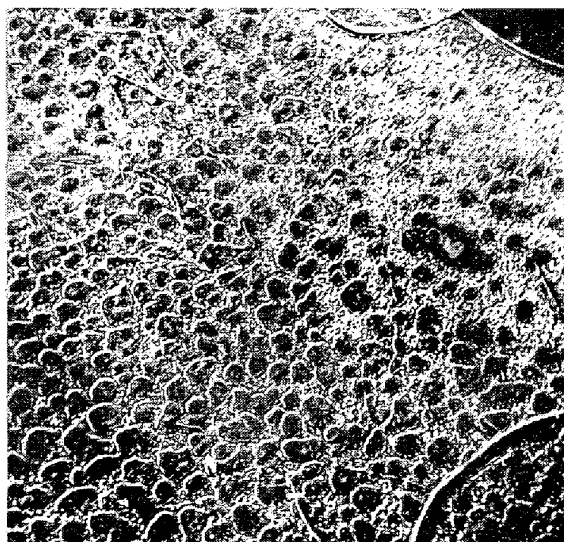
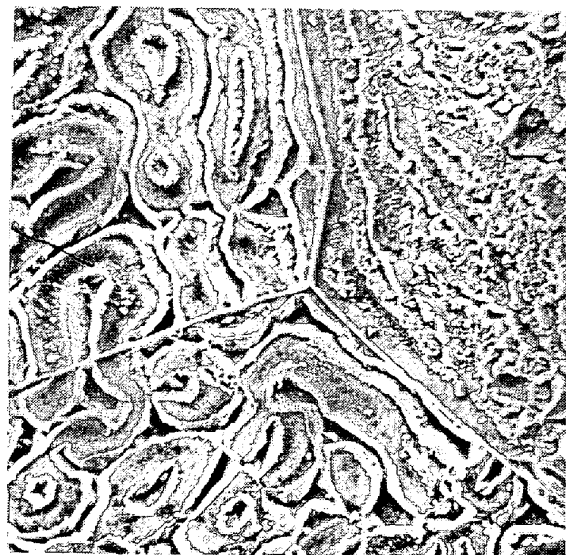
a) 0.0046% C, $V=14.9\text{cm/hr}$ $\times 130$ (3/5)b) 0.0028% S, $V=14.9\text{cm/hr}$ 700 (3/5)

Photo. 8. Scanning electron micrographs of typical cellular structures.

sec 腐食後, 15%ナイトールで 3~4 min 腐食を行なった. この方法ではセル組織は明瞭に観察できるがデンドライト組織はあまり明瞭には検出されなかつた.

まず, 平滑界面の例を Photo. 6 に示す. これは純鉄を 14.9cm/hr の凝固速度で凝固させたものであるが, 一次結晶粒界は明瞭に区別されるが, 粒内は均質である.

純鉄に若干の溶質元素が添加されるにつれて, この均質マイクロ組織は不均質マイクロ組織へと移行し, まず最初にセル状組織が現われる. Photo. 7 (a)~(d)に種々の元素が添加された際のセル組織を示す. Photo. 7 (a)は 0.0062% Cで凝固速度が 14.9cm/hr の例であるが, セルは比較的円形で均一である. この平均径は $30\sim 60\mu$ 前後である. Photo. 7 (b)は 0.033% Sで凝固速度が

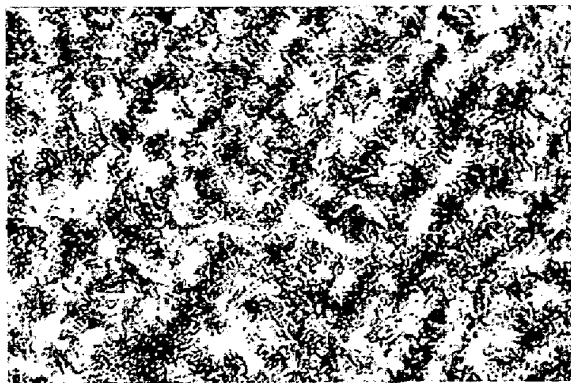
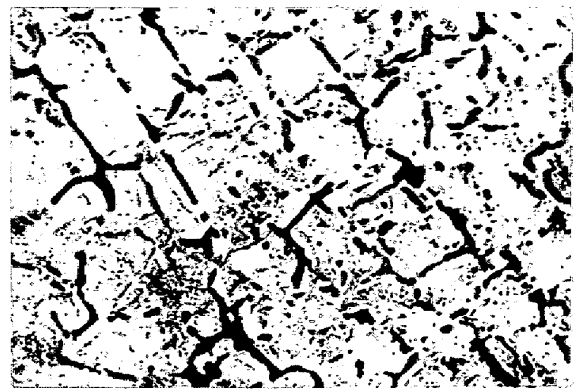
a) 0.18% C, $V=14.9\text{cm/hr}$ $\times 50$ (5/9)b) 0.28% S, $V=1.14\text{cm/hr}$ $\times 100$ (5/9)

Photo. 9. Dendritic structures of iron containing carbon or sulphur.

1.14 cm/hr の場合であるが、結晶粒内のセル形状は Fe-C 系の場合と大きく異なり、細長くヒモ状に入り組んだ形状を呈している。ついで酸素の影響を Photo. 7 (c) に示すが、これは 0.034% O で 14.9 cm/hr の例であるが、Fe-C と Fe-S 系の両者の中間的な形状のセルで細く伸びた形を示している。このセルの平均径は $30\sim 50\mu$ である。Fe-N 系の場合も比較的 Fe-O 系のセル組織と似た形となる。さらに 1.2% Si の場合のセル組織を Photo. 7 (d) に示すが、これは凝固速度が 6.8 cm/hr であるが、このセルはその大きさが 150μ と大きく、他の例と異なる。

また、代表的なセル組織の走査電子顕微鏡写真を Photo. 8 に示す。Photo. 8 (a) は Photo. 7 (a) に対応するもので Fe-C 系の場合の円形セル組織で、Photo. 8 (b) は Photo. 7 (b) に対応する Fe-S 系のヒモ状セル組織である。前者は既に固-液界面観察で確認したものと同様な形状で、凸状セルが明瞭に見られるのに反し、後者はきわめて複雑な形状を呈しており、ヒモ状セルの界面は深く切れ込んでおり、セル内部もやや腐食されて凹状になっているのが特徴である。

さらに成分元素の増加もしくは凝固速度の増加に伴い、このセル組織はデンドライト組織に移行する。この例を Photo. 9 に示す。Photo. 9 (a) は 0.18% C で凝固速度が 14.9 cm/hr であり、Photo. 9 (b) は 0.28% S で 1.14 cm/hr である。

以上種々の元素濃度および凝固速度の場合のマイクロ凝固組織を示したが、これらマイクロ組織相互の移行条件は、従来多くの研究者が指摘したように、元素濃度と凝固速度および界面の温度勾配によつて整理できる。その結果を Fe-C に系について Fig. 6 に、Fe-S 系については Fig. 7 に示す。両者ともに、対数グラフで C もしくは S 濃度と界面温度勾配と凝固速度との比 G_{LO}/v で整理

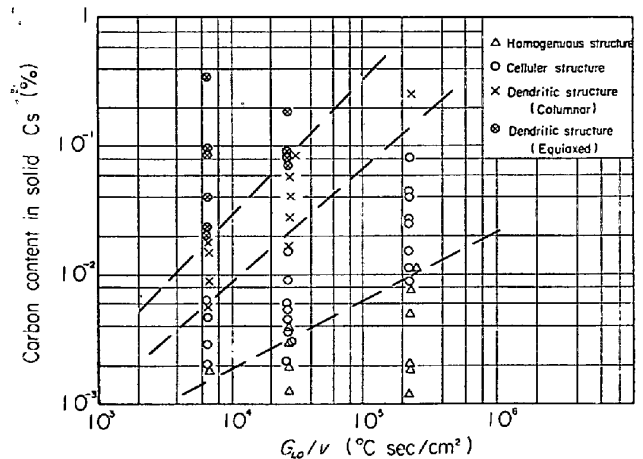


Fig. 6. Condition for formation of microstructure in Fe-C system.

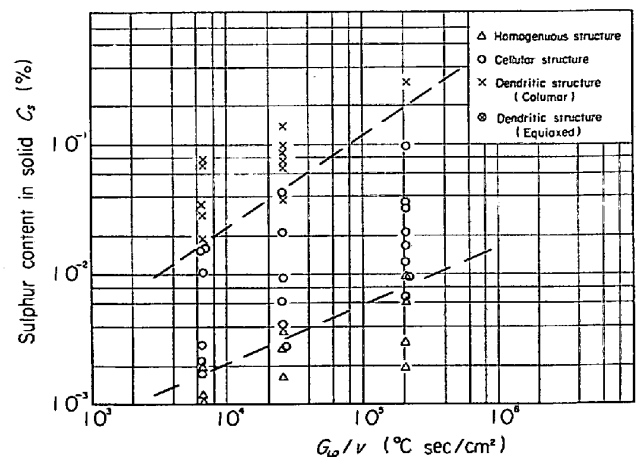


Fig. 7. Condition for the formation of microstructure in Fe-S system.

できる。

Fe-C 系については均質マイクロ組織からセル組織への移行は G_{LO}/v が $6 \times 10^{-2} \text{°C} \cdot \text{sec/cm}^2$ で $2 \times 10^{-3} \% \text{C}$, $2 \times 10^3 \text{°C} \cdot \text{sec/cm}^2$ で $11 \times 10^{-3} \% \text{C}$ であり、さらにセ

ル組織からデンドライト組織への移行は、同上の G_{LO}/v の場合で、 $6 \times 10^{-3}\%$ C および 0.08% C である。同様の臨界濃度を Fe-S 系の結果についてみると、まず均質ミクロ組織からセル組織への移行は G_{LO}/v が $6 \times 10^3^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ の場合で $2 \times 10^{-3}\%$ S, $2 \times 10^5^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ の場合で $8 \times 10^{-3}\%$ S となり、セルからデンドライトへの移行はそれぞれ $1.7 \times 10^{-2}\%$ S および 0.18% S であり、いずれも Fe-C 系に比べ濃度側にずれている。

5. 固-液界面張力

すでに述べた各種凝固速度の場合の Fe-C 合金の固-液界面観察により、副次的に固-液界面エネルギーを既算的に推定しうる。一般に同種金属の場合、固-液界面張力の直接測定は不可能であるとされている。それは固-液界面で常に溶質分配が起こるためである。

ここでは、Gibbs-Thomson の界面平衡式を用いて算出した。

$$\sigma = \frac{\rho \cdot H_s \cdot \gamma \cdot \Delta T}{2T_s} \quad (4)$$

ここに、 σ : 固-液界面エネルギー、 ρ : 溶鋼の比重、 H_s : 鉄の凝固潜熱、 γ : 界面の曲率半径、 ΔT : 界面過冷度、 T_s : 平衡凝固温度。

σ としては 7.0 を用い¹⁴⁾、 H_s は $2.78 \times 10^9 \text{ erg/g}$ ¹⁵⁾ を用いる。 T_s については実験的に得られた界面近傍の固相濃度 C_s より Fe-C 二元状態図より読みとる。さらに固-液界面のセルおよびデンドライト先端の曲率半径を実測し、これらの諸数値を(4)式に代入することにより、各炭素濃度の場合の界面張力 σ が得られる。

なお、界面過冷については一般に次式の関係が成立している。

$$\Delta T_0 = \Delta T_r + \Delta T_K \quad (5)$$

ここに、 ΔT_0 : 界面過冷度、 ΔT_r : 界面の曲率平衡過冷度、 ΔT_K : 界面が移動するときの動力的過冷度。

(4) 式中の界面過冷 ΔT はここでいう界面の曲率平衡過冷度 ΔT_r である。

さて、種々の金属の過冷と結晶成長速度の実測から、実験式としての次式が良く知られている¹⁶⁾¹⁷⁾。

$$\Delta T_0 = \beta_1 (v)^{\beta_2} \quad (6)$$

鉄についての実測値がないので、ここでは比較的鉄に近いコバルト¹⁸⁾、ニッケル¹⁹⁾の実測値を用いる。

$$\Delta T_0 = 3.3 \sqrt{v} \quad (7)$$

他方、界面の動力的過冷 ΔT_K に関しては HILLIG らにより、理論式が与えられている²⁰⁾。

$$v = \frac{\beta^* \cdot D_L}{a_0} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{H_s \cdot \Delta T_K}{R \cdot T_s^2} \right) \right\} \quad (8)$$

ここに、 a_0 : 結晶の格子定数、 R : ガス定数、 β^* : 液相から固相への原子の跳躍確率、 D_L : 金属原子の液相中での自己拡散係数。

$H_s \cdot \Delta T_K / R \cdot T_s^2 \ll 1$ の場合、(8)式は近似的に次式で示される。

$$\Delta T_K = \frac{a_0 \cdot R \cdot T_s^2}{\beta^* \cdot D_L \cdot H_s} \cdot v \quad (9)$$

いま、鉄に関して試算してみるに、 D_L として $11.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ²¹⁾、 a_0 として $\delta\text{-Fe}$ の値を用いて $2.94 \text{ \AA}$ ²²⁾、 β^* として L. THARSHIS が推定した 4.7×10^{-2} を用いる²³⁾。この結果、次式が得られる。

$$\Delta T_K = 9.23 v \quad (10)$$

本実験範囲内で(7)、(10)式が成立すると仮定して、これらを相互に比較してみると、凝固速度のきわめて小なる範囲 ($3.2 \times 10^{-4} \sim 4.1 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$) においては $\Delta T_0 = 6 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-1}^\circ\text{C}$ に対して、 $\Delta T_K = 3 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-2}^\circ\text{C}$ となり、見掛け上 $\Delta T_0 = \Delta T_r$ として取り扱える。したがって便宜的に(4)式中の ΔT に代えて(7)式の ΔT_0 を用いて計算した。

さらに曲率半径の測定は走査電子顕微鏡による界面先端形状の写真をもとに実測を行なったため、誤差もあり、また同一界面でもその先端形状にかなりのばらつきが存在する。

曲率半径測定結果および界面張力計算結果をまとめて Table 3 に示す。この結果、界面張力 σ は凝固速度とは無関係で炭素濃度のみにより決定し、これが増加するにつれて界面張力は減少する。この様子を Fig. 8 に示す。純鉄に近い場合の界面張力は約 630 erg/cm^2 であるのに対し、溶鉄中の炭素濃度が 1 % で約半分の 300 erg/cm^2

Table 3. Surface curvature and estimated interfacial energy of Fe-C system.

No.	v (cm/hr)	C_s (%)	C_L (%)	ΔT_0 ($^\circ\text{C}$)	T_s ($^\circ\text{C}$)	$r \times 10^4$ (cm)	σ (erg/cm ²)
R ₂	1.14	0.0020	0.0140	0.06	1535	18.0~20.7	581~670
R ₁	6.80	0.0020	0.0140	0.14	1535	7.2~9.1	544~685
R ₃	6.80	0.0770	0.5390	0.14	1487	4.4~5.2	341~404
R ₄	14.90	0.1200	0.8390	0.20	1461	2.8~3.2	341~358
R ₅	14.90	0.3420	2.3900	0.20	1320	1.8~2.2	220~270

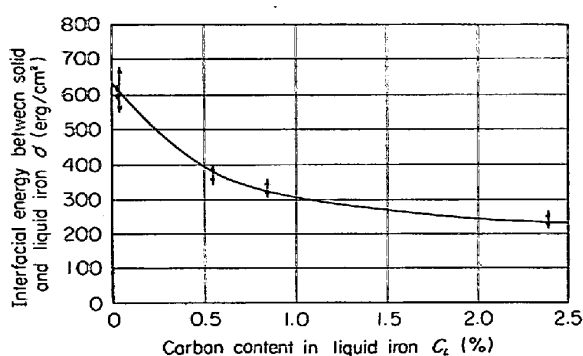


Fig. 8. Effect of carbon content on the interfacial energy between solid and liquid iron.

となり、さらに炭素濃度の増加とともに減少してゆく様子が知れる。

なお、純鉄の固-液界面張力については TURNBULL らが過冷理論より計算して 204 erg/cm² を与えているが、この値自体の妥当性は実測方法がないため、今後の検討を待たねばならない。

6. 考 察

6.1 固-液界面の安定性

固-液界面形態に関しては B. CHALMERS と W. A. TILLER らがはじめ、組成的過冷の概念を取り入れて解析し⁵⁾⁶⁾、固-液界面の組成的過冷が大になるにつれて界面形状は平滑からセル状をへてデンドライト状になることを示した。平滑界面からセル状界面への移行条件を CHALMERS は界面の過冷却勾配で示し、この勾配が負から正に変るときにセル状界面が現われていると述べている⁶⁾。このようにして提案された、平滑界面からセル界面への移行条件は次式で示される。

$$\frac{m \cdot C_s}{D} \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \geq \frac{G_{LO}}{v} \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 m : 二元系における液相線勾配、 G_{LO} : 界面における液相温度勾配。

また、さらにセル状界面からデンドライト状界面への移行にさいしては、多くの研究者が実験的に検討を加えたような実験式を示している^{25)~27)}。

$$C_s \geq \text{const}(G_{LO}/\sqrt{v}) \quad \dots\dots\dots (12)$$

しかし、(11)式の導出過程を考えるに、この式は原則的には界面の過冷却勾配が負から正に変るときにセルが生成するとの仮定から出発したものであるため、界面移行機構の説明としては不十分であつた。これに関しては、MULLINS と SEKERKA²⁸⁾ がパーターベーション理論を提案し、界面自身の凹凸性と熱および溶質の流れを相互に解析した。そして、界面エネルギーの大きさを示す

パラメーター S^* を考え、次式をセル生成の臨界条件式とした²⁹⁾³⁰⁾。

$$\frac{2K_L}{K_s + K_L} \left(\frac{H_s}{2K_L} + \frac{G_{LO}}{v} \right) \frac{k_0}{1 - k_0} \frac{D}{(-m)C_s} > S^* \quad \dots\dots (13)$$

しかしながら、DAVIS と FRYZUK³¹⁾ らも指摘しているように、実験結果は必ずしも明瞭な一致を示さず、現段階では、セル生成条件が(11)式か(13)式かは決め難いとしている。さらにセルからデンドライト界面への移行については、現象がより複雑となり、その理論的解析は少ないといわざるを得ない。しかも鉄に関する解析は皆無に近い。そこで、鉄に関する本実験結果を解析するに当たり、より単純なモデルを想定し、実験結果との対比を試みた。

6.2 凝固モデルならびに界面温度分布

凝固のステップならびに界面温度分布を考え、さらには界面形態の遷移を解析するにあたり、以下の諸仮定を立てた。

- i) 凝固の駆動力は界面過冷である。
- ii) 凝固潜熱は液側にも流れる。
- iii) 界面を通しての潜熱移動が界面形態を決定する。

これらの3つの仮定は相互に密接に関連しているものである。まず、i) の仮定に関しては疑問のないところであるが、一般に通常の凝固現象においては、すでに Table 3 にも示したように、 ΔT_0 がきわめて小さいために、無視され、界面は平衡温度を保つていると考えられているが、界面形態などのきわめてミクロ的な現象を取り扱う場合は、無視できない因子となる。このような界面過冷を有して、凝固が定常状態で進行している場合、界面温度分布は模式的に Fig. 9 に示される各種パターンをとる。これについては、すでに CHALMERS らによって詳細に説明されているが³²⁾³³⁾、ここに示したパターンはいずれも純金属の凝固に適用されるべきものであるが、合金になってもこれに組成的過冷却項が加わるもので、本質的には同一モデルで考えられる。平滑界面が安定な場合、界面温度分布は Fig. 9(a), (b) となり、セルもしくはデンドライト界面では Fig. 9(c), (d) が考えられている。本実験条件では (a), (d) の組み合わせが考えられ、マクロ的な温度分布に関しては (a) が考えられ、ミクロ的には (d) が瞬間的に現われるものと仮定した。これに関しては、B. F. RYAN³⁴⁾ が氷の実験において、界面温度の Fluctuation を観察した結果からも推定されるもので、凝固を小ステップに分割して考え、先ず (a) の過冷領域が生成した後、凝固が起こり、その潜熱は当然液側にも流れるために、局部的に (d) なる温度分布をとる。これは Fig. 2 に示した測温結果か

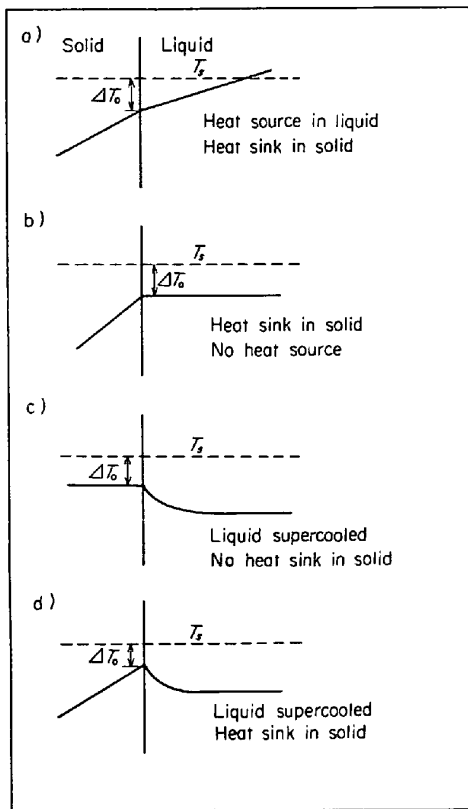


Fig. 9. Temperature distribution near liquid-solid interface.

らも推定されるものである。

iii) の仮定に関しては、純金属では問題はないが、合金になると、界面を通しての溶質移動も考慮しなければならない。これについては、BURDEN と HUNT が³⁵⁾ Al-2%Cu に関する界面温度測定において詳細に解析しているが、取り扱いがきわめて複雑であり、かつ本実験の溶質濃度がきわめて微小であることを考え、ここでは簡単のために熱移動のみを重点的にとり扱った。

さて、以上の仮定を認め、これを用いての界面形態遷移をとり扱うにあたり、まず界面温度勾配について考察する。凝固の微小ステップでは潜熱は界面過冷を消去するように液側に流れ瞬間的に Fig. 9(d) の温度分布をとると考える。

Fig. 9(d) の温度分布は、以下の熱伝導方程式より計算出来る。

$$\alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + v \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (14)$$

これを $x=0$ で $T=T_s$, $x=\infty$ で $T=T_s-\Delta T_0$ なる条件の下でとくと次式が得られる。

$$T = \Delta T_0 \exp(-vx/\alpha) + T_s - \Delta T_0 \quad (15)$$

なお、簡単のために潜熱はすべて液相に流れ、界面近傍では無限遠過冷液下での解に近い分布をすると仮定した。なお、 α は熱拡散率である。

この(15)式より界面近傍のミクロ的温度勾配 G_0 は次のようになる。

$$G_0 = (\partial T / \partial x)_{x=0} = -\frac{v}{\alpha} \Delta T_0 \quad (16)$$

6.3 平滑-セル界面遷移

Fig. 10 に平滑界面からセル状突起が生成し、さらに側枝が発達してデンドライトになる様子を模式的に示した。 $2R_z$ は各ミクロ組織の単一大きさである。この単一面積内での熱流収支から、ミクロ組織の移行条件が決定される。

いま、直径 $2R_z$ を有する円形平滑面を考える。この面積 S_1 は

$$S_1 = \pi R_z^2 \quad (17)$$

この面積上で単位時間に固相から発生する凝固潜熱を液相側に伝達するに要する理論的に必要な界面積 S を次に求める。

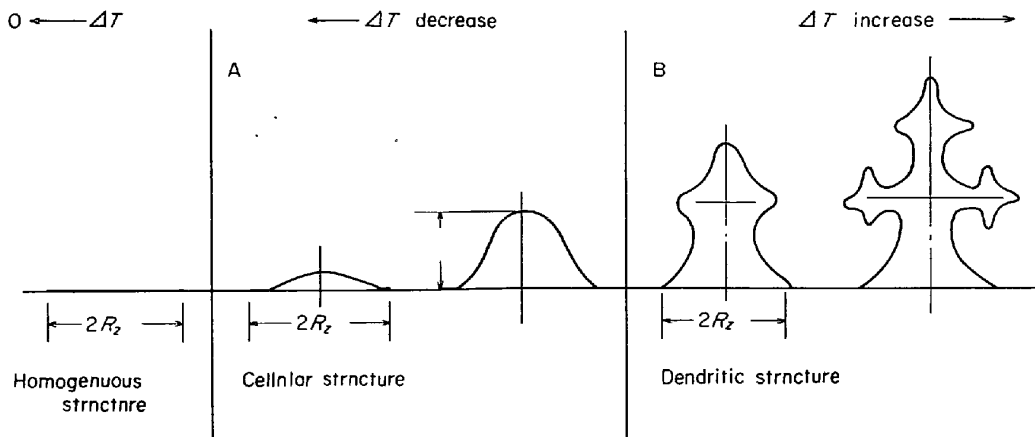


Fig. 10. Schematic illustration of various microstructures and its transformation during solidification.

この S を通して単位時間に界面を通過する熱量 Q は、

$$Q = S \cdot K_L \cdot G_0 \dots\dots\dots (18)$$

ここで、 K_L は液相の熱伝導度である。

(16), (18) 式より、

$$Q = \frac{v}{\alpha} \cdot S \cdot K_L \cdot \Delta T_0 \dots\dots\dots (19)$$

この熱量 Q が界面前方に存在する過冷却を消去すると考えると、単位時間に必要な熱量 Q は

$$Q = \pi R_z^2 \rho \cdot C_p \int_0^v \Delta T dx \dots\dots\dots (20)$$

ここで、 C_p は溶鋼の比熱である。

界面前方の液相中過冷却 ΔT についてはすでに示したが⁹⁾ 次式になる。

$$\Delta T = 3.3\sqrt{v} + mC_s \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \frac{v}{D} x - G_{LO} \cdot x \dots\dots\dots (21)$$

ここに、第一項は界面過冷却、第二項は組成的過冷却、第三項は熱的過冷却である³⁶⁾。

(19) (20) (21) 式より、理論必要面積 S が得られる。

$$S = \frac{\pi R_z^2}{\Delta T_0} \left[3.3\sqrt{v} + \frac{v}{2} \left\{ mC_s \left(\frac{1}{k_0} - 1 \right) \frac{v}{D} - G_{LO} \right\} \right] \dots\dots\dots (22)$$

この理論必要面積 S が実面積 S_1 より小なるときは、平滑面が維持されるが、 S が S_1 より大きくなると、実面積はよりエネルギー的に安定な理論面積に近づくために液相側にふくらみを持ち、その表面積を増やすように変化する。これがセル界面形成となる。

したがって、平滑面からセル界面への移行条件は、

$$S \geq S_1 \dots\dots\dots (23)$$

これに (17) (22) 式を代入して次式が得られる。

$$\frac{vmC_s(1-k_0)}{D \cdot k_0} \geq G_{LO} \dots\dots\dots (24)$$

この (24) 式の移行条件式は、結果的には (11) 式と一致することがわかる。

この理論式と実測値との対応を見るために、Fe-C 系、Fe-S 系について、平滑界面からセル界面への移行に際しての臨界元素濃度を Table 4, 5 に示す。なお、計算に用いた諸定数値を Table 6 に示した⁹⁾。

これらの元素の微量含有時の分析精度を考慮に入れると、両者はかなり良く一致しているとみなせる。これより平滑面からセル界面への移行条件式 (24) が意味を持つとともに、この式の前提となった熱収支より界面安定条件を推定した理論がほぼ妥当であったことがわかる。

6.4 セル-デンドライト界面遷移

次にセル界面からデンドライト界面への移行条件を上記と同様の手法により取り扱う。

セル形状は先端になるほど細く尖った突起と考えられ

Table 4. Critical [C] content from homogeneous to cellular structure.

Solidification rate (cm/hr)	Critical [C] content (%)	
	Calculated	Observed
1.14	0.0230	0.0080~0.0130
6.80	0.0030	0.0025~0.0035
14.90	0.0008	0.0010~0.0020

Table 5. Critical [S] content from homogeneous to cellular structure.

Solidification rate (cm/hr)	Critical [S] content (%)	
	Calculated	Observed
1.14	0.0083	0.0060~0.0090
6.80	0.0010	0.0025~0.0035
14.90	0.0003	0.0010~0.0020

Table 6. Physical constants for calculation⁹⁾.

Solute element	m ($^{\circ}\text{C}/\%$)	k_0	$D \times 10^5$ (cm^2/sec)
C	90	0.143	6.0
S	40	0.040	3.8

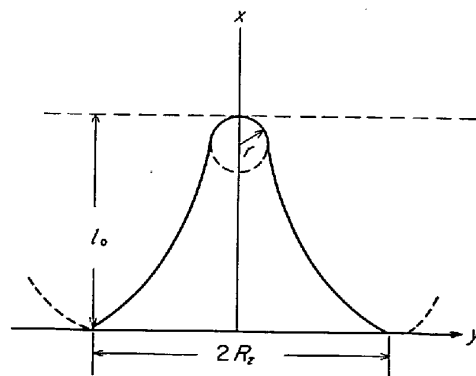


Fig. 11. Schema of unit cell.

るので、その断面の外周線を Fig. 11 のような周期関数と仮定した。このときの外周線は次式となる。

$$x = l_0 \cos(\pi y / 2R_z) \dots\dots\dots (25)$$

ここに l_0 はセル高さである。

また、この函数における先端の曲率半径 r は次式になる。

$$r = \frac{1 + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_{y=0} \right]^{3/2}}{\left(\frac{\partial^2 x}{\partial y^2} \right)_{y=0}} = \frac{4R_z^2}{\pi^2 l_0} \dots\dots\dots (26)$$

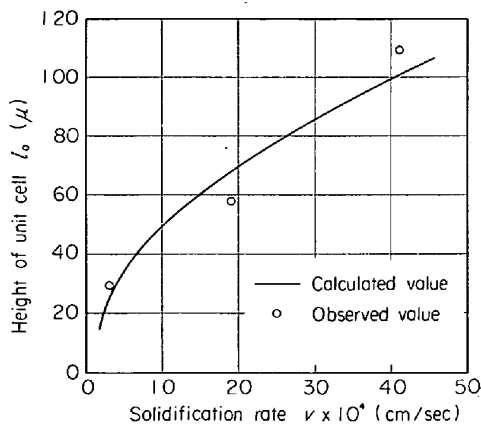


Fig. 12. Effect of solidification rate on cell height.

まず、セル高さ l_0 について考察してみるに、(26)式に界面平衡式(4)式を代入すると、

$$l_0 = \frac{2R_Z^2 \rho \cdot H_s}{\pi^2 \sigma T_s} \cdot \Delta T_0 \quad (27)$$

純鉄の場合を例にとつて(27)式を計算すると、凝固速度 v に関して次式が得られる。

$$l_0 = 0.157 \sqrt{v} \quad (28)$$

なお、 $\sigma = 600 \text{ erg/cm}^2$, $T_s = 1538^\circ\text{C}$, $R_Z = 3.0 \times 10^{-3} \text{ cm}$ を用いた。結果は Fig. 12 に示すようになり、実測値の傾向と一致していることがわかる。

さらに、このように仮定した単一セルの表面積 S_2 は、

$$S_2 = 2\pi \int_0^{l_0} y dx = 2\pi \int_0^{l_0} \sqrt{r \cdot l_0} \arccos \left(\frac{x}{l_0} \right) dx = 2\pi l_0 \sqrt{r l_0} \quad (29)$$

これに(4)式を組み合わせると、

$$S_2 = \frac{8R_Z^2 \rho H_s \Delta T_0}{\pi^2 \sigma T_s} \quad (30)$$

この S_2 が熱収支に必要な理論表面積 S 以上であれば、セル界面は安定であるが、逆に理論表面積 S に充たなくなると、界面はより大きな表面積を持つようとするゆえにセル側面より側枝が発達しデンドライト状界面へと移行する。したがってその臨界条件は、

$$S \geq S_2 \quad (31)$$

これに(22)、(30)式を代入する。

$$\frac{v \cdot m C_s (1 - k_0)}{D \cdot k_0} \geq \frac{16 R_Z^2 \cdot H_s \cdot \rho \Delta T_0^2}{\pi^3 \cdot \sigma \cdot T_s \cdot v} + G_{LO} - \frac{6.6}{\sqrt{v}} \quad (32)$$

(4)式を適用して ΔT_0 を消去すると、

$$\frac{v \cdot m C_s (1 - k_0)}{D \cdot k_0} \geq \frac{5.63 R_Z^2 \cdot H_s \cdot \rho}{\sigma \cdot T_s} + G_{LO} - \frac{6.6}{\sqrt{v}} \quad (33)$$

これがセル界面からデンドライト界面への移行の臨界

Table 7. Critical $[C]$ content from cellular to dendritic structure.

Solidification rate (cm/hr)	Critical $[C]$ content (%)	
	Calculated	Observed
1.14	0.1900	0.1~0.2
6.80	0.0160	0.015~0.025
14.90	0.0062	0.0050~0.0080

条件式となる。この式に見るごとく、臨界条件を左右するのは元素濃度およびその偏析特性(平衡分配係数、拡散係数)、さらに熱特性(凝固速度、潜熱)や物理特性(界面張力、凝固点)であり複雑な関係となる。

なお、溶質元素がきまり、 R_Z , σ , T_s が大きく変化しないと考えると、臨界条件は

$$C_s \geq \frac{G_{LO}}{v} \left(a - \frac{b}{\sqrt{v}} \right) \quad (34)$$

となり、(12)式にやや近い形となる。

この臨界条件式(33)の妥当性を検討するために、すでに界面張力 σ の値の判明している Fe-C 系について、セルからデンドライトへの移行の臨界濃度を計算し、実測値と比較した結果を Table 7 に示した。

計算値と実測値はかなり良好な一致を示すことがわかる。

6.5 デンドライト形態

凝固条件の相異により、デンドライト形態もさらに変化する。これは主として一次アームスペーシングと二次アームスペーシングの両者に影響が現われるが、これらの変化も、液中過冷度と熱移動との関連において整理され得るものと考えられるが、界面形態がきわめて複雑であるため、定量的解析は困難である。ここでは以下に簡単にデンドライト形状を仮定し、二次アームスペーシングの変化を定性的に推定するにとどめる。

二次デンドライトアーム形状を円板状と仮定し、その半径を R_Z 、デンドライトアーム間隔を λ とし、一次アーム高さを l_0 とすると、単一デンドライトの全表面積 S_3 は、

$$S_3 = 2\pi R_Z^2 l_0 / \lambda \quad (35)$$

これが熱移動に必要な界面積 S に等しくなるとして、二次デンドライトアームスペーシング λ が得られる。

$$\lambda = \frac{13.2 l_0}{6.6 + \sqrt{v} \{ m C_s (1/k_0 - 1) v / D - G_{LO} \}} \quad (36)$$

デンドライト高さ l_0 を界面エネルギー項に置きかえ、さらに分母第一項が第二項に比べて小さいので消去すると、

$$\lambda = \frac{8.84 \rho \cdot H_s \cdot R_z^2}{\sigma T_s \{m C_s (1/k_0 - 1) v/D - G_{LO}\}} \quad \dots\dots\dots (37)$$

溶質濃度，界面温度勾配一定の場合，

$$\lambda \propto 1/v \quad \dots\dots\dots (38)$$

となり，従来の実測結果と類似した傾向となる³⁷⁾³⁸⁾。

なお，定量的な検討は，界面形状をより詳細に把握するとともに，界面物性を確認した上での解析を待たねばならない。

7. 結 言

鋼のミクロ凝固組織形成を主として一方向凝固時の固-液界面の観察により調査し，その生成機構を界面における熱収支により考察した。この結果，以下の事項が判明した。

(1) 固-液界面の過冷度の増加につれて，界面形状は平滑面からセル界面をへてデンドライト界面へと移行する。この移行条件は溶質元素が定まると，その濃度 C_s と界面液相中温度勾配と凝固速度の比 G_{LO}/v にて実験的に整理できる。

(2) 界面移行条件を微小ステップの凝固モデルにより理論的に推定した結果，平滑界面からセル界面への移行条件は C_s と G_{LO}/v にて決まり実測結果と一致する。しかし，セルからデンドライト界面への移行条件はより複雑となり，上記のパラメーターのほかに，固-液界面張力の項が支配因子として無視できなくなる。

(3) Fe-C系の固-液界面張力を界面形状から類推した結果，炭素濃度の増加につれて次第に減少し，600erg/cm² から 200 erg/cm² まで変化する。

終りに臨み，本研究の遂行に当たり，終始変わらぬ御指導，御援助をたまわつた Max Planck 研究所長，故 W. OELSEN 教授ならびに新日本製鉄(株)広畑製鉄所浅野鋼一技術研究室長に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) 川原：日本金属学会誌，38(1974)，p. 440
- 2) C. ELBAUM: Progr. Metal Phys., 8(1959)，p. 203
- 3) F. C. QUIGLEY and P. J. AHEARN: Trans. AFS, 72(1964)，p. 813
- 4) H. D. BRODY and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966)，p. 615
- 5) W. A. TILLER: JISI, 192(1959)，p. 338
- 6) W. A. TILLER, K. A. JACKSON, J. W. RUTTER, and B. CHALMERS: Acta Met., 1(1953)，p. 428
- 7) D. WALTON, W. A. TILLER, J. W. RUTTER, and W. C. WINEGARD: Trans. Met. Soc. AIME, 203(1955)，p. 1023
- 8) T. S. PLASKETT and W. C. WINEGARD: Can.

- J. Phys., 37(1959)，p. 1555
- 9) T. OHASHI and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971)，p. 449
- 10) W. A. FISCHER and T. OHASHI: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971)，p. 533
- 11) W. A. FISCHER and T. OHASHI: Arch. Eisenhüttenw., 42(1971)，p. 541
- 12) W. G. PFANN: Zone Melting, [John Wiley & Sons], New York, (1958)
- 13) J. A. BURTON, R. C. PRIM, and W. P. SLICHTER: J. Phys. Chem., 21(1953)，p. 1987
- 14) V. H. STOTT and J. H. RENDAL: JISI, 175 (1953)，p. 374
- 15) O. KUBASCHEWSKI and E. L. EVANS: Metallurgical Thermochemistry, vol. 1 London, (1958)，p. 292
- 16) G. A. ALFINTZEV and D. E. OVSIENKO: Crystal Growth, Pergamon Press, London, (1967)，p. 757
- 17) A. ROSENBERG and W. C. WINEGARD: Acta Met., 2(1954)，p. 342
- 18) J. L. WALKER: Principles of Solidification, by B. CHALMERS, [John Wiley & Sons], New York, (1964)，p. 114
- 19) G. A. COLIGAN and B. S. BAYLES: Acta Met., 10(1962)，p. 895
- 20) J. W. CAHN, W. B. HILLIG, and G. W. SEARS: Acta Met., 12(1964)，p. 1421
- 21) L. YANG, M. T. SIMNAD, and G. DERGE: Trans. AIME, 206(1956)，p. 1577
- 22) 鉄鋼便覧：日本鉄鋼協会編，[丸善]，(1961)，p. 77
- 23) L. TARSHIS: Ph. D Thesis, Stanford University, (1967)
- 24) D. TURNBULL and J. H. HOLLOMON: Progr. Met. Phys., 4(1965)，p. 333
- 25) J. W. RUTTER and B. CHALMERS: Canad. J. Phys., 31(1953)，p. 15
- 26) W. C. WINEGARD: Metallurg. Rev., 6(1961)，p. 73
- 27) J. O. COULTHARD and R. ELLIOTT: The Solidification of Metals, ISI, London, (1968)，p. 61
- 28) W. W. MULLINS and R. F. SEKERKA: J. Appl. Phys., 35(1964)，p. 444
- 29) R. F. SEKERKA: J. Appl. Phys., 36(1965)，p. 264
- 30) R. F. SEKERKA: J. Crystal Growth, 3(1968)，p. 71
- 31) K. G. DAVIS and P. FRYZUK: J. Crystal Growth, 8(1971)，p. 57
- 32) B. CHALMERS: Solidification, ASM, (1969)，297
- 33) B. CHALMERS: Principles of Solidification, [John Wiley & Sons], New York, (1964)，p. 95

-
- 34) *B. F. RYAN*: *J. Crystal Growth*, 5(1969), p. 284
- 35) *M. H. BURDEN* and *L. HUNT*: *J. Crystal Growth*, 22(1974), p. 99
- 36) *W. A. TILLER* and *S. OHARA*: *The Solidification of Metals*, ISI, London (1868), p. 27
- 37) 熊井, 浅野, 大橋, 藤井: 鉄と鋼, 60(1974), p. 894
- 38) 川和, 佐藤, 宮原, 他: 鉄と鋼, 60(1974), p. 206
-