

© 1987 ISIJ

炭素鋼のデンドライト間マイクロ偏析に対する
合金元素の影響

論文

上島良之*・小松伸行*²・溝口庄三*³・梶岡博幸*⁴

Effects of Alloying Elements on Interdendritic Microsegregation of Carbon Steel

Yoshiyuki UESHIMA, Nobuyuki KOMATSU, Shozo MIZOGUCHI and Hiroyuki KAJIOKA

Synopsis:

Effects of alloying elements on interdendritic microsegregation of carbon steels during solidification were analyzed by unidirectional solidification experiments and mathematical analysis. In the mathematical analysis, the diffusion of solutes in solid and redistribution of solutes at solid/liquid and at δ/γ interfaces were taken into consideration. Based on the observed and calculated results, it was found that microsegregation decreased by addition of ferrite former elements, and on the other hand, it increased by addition of austenite former elements. It was clarified that the addition of ferrite former elements caused the increases of the extent of diffusion in solid and that of redistribution between δ and γ phases, which reduced microsegregation.

Key words: diffusion; interface; phase transformation; segregation; solidification; element analysis; modelling.

1. 緒 言

前報¹⁾では、炭素鋼の凝固過程における C, Mn, P のデンドライト内分布の変化を一方向凝固実験と数学モデルにより解析した。その結果、凝固中に生じる $\delta \rightarrow \gamma$ 変態[†]によりフェライト (α) 安定化元素である P は樹間から樹芯へ再分配すること、徐冷却により再分配が顕著になることを見出した。さらに、オーステナイト (γ) 安定化元素である C の濃度を下げると、樹間の Mn, P 濃度が低下するが、これは δ 相の晶出量が増加し、固相内拡散量と $\delta \rightarrow \gamma$ 変態時の再分配量が増すためであることを明らかにした。このことから同じ理由により α 安定化元素を添加した場合にも溶質の樹間濃度の低下が期待できる。そこで本報では種々の α 安定化元素を添加した場合の、溶質のデンドライト内分布と樹間濃度へ与える影響を解析した。さらに、この結果を γ 安定化

Table 1. Chemical compositions of samples (wt%).

Sample	C	Si	Mn	P	S	others
C-1	0.051	0.35	1.42	0.017	0.0020	—
C-2	0.13	0.35	1.52	0.016	0.0019	—
C-3	0.24	0.36	1.41	0.018	0.0020	—
C-4	0.073	0.21	1.03	0.011	0.0020	—
C-5	0.16	0.20	1.00	0.012	0.0022	—
C-6	0.25	0.22	1.02	0.017	0.0022	—
Mn-1	0.13	0.36	0.61	0.017	0.0019	—
Mn-2	0.13	0.35	1.52	0.016	0.0019	—
Be-1	0.15	0.21	1.04	0.018	0.0024	0.10 (Be)
Cr-1	0.13	0.20	1.01	0.010	0.0019	0.50 (Cr)
Mo-1	0.060	0.21	1.01	0.011	0.0021	0.56 (Mo)
Mo-2	0.16	0.20	0.99	0.012	0.0022	0.52 (Mo)
Mo-3	0.15	0.20	0.99	0.012	0.0024	1.01 (Mo)
Mo-4	0.24	0.22	1.00	0.017	0.0022	1.20 (Mo)
Sn-1	0.14	0.20	1.01	0.010	0.0021	0.99 (Sn)
V-1	0.077	0.20	1.01	0.011	0.0021	0.97 (V)
V-2	0.14	0.20	0.99	0.010	0.0022	0.97 (V)

† ここでは、包晶反応, A_{r4} 変態両方を総称する。

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 9 月 19 日受付 (Received Sep. 19, 1986)

* 新日本製鉄(株)製鋼研究センター日吉分室 工博 (Steelmaking Technology Lab. stationed at Hi-yoshi, Nippon Steel Corp.)

*² 新日本製鉄(株)君津製鉄所 (Kimitsu Works, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)製鋼研究センター日吉分室 Ph. D. (Steelmaking Technology Lab. stationed at Hi-yoshi, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*⁴ 新日本製鉄(株)製鋼研究センター 工博 (Steelmaking Technology Lab., Nippon Steel Corp.)

元素を添加した場合と比較した。

2. 実験方法

2.1 供試料の作製

電解鉄と合金元素を真空溶解して得た鋼塊を熱間鍛造し、直径 15 mm、長さ 250 mm に切削加工した丸棒を試験片とした。供試料の分析値を Table 1 に示す。

2.2 実験手順

縦型高周波加熱式の一方向凝固装置を用いた。詳細は前報²⁾で述べたとおりである。試料の引抜速度は 0.5 と 5 mm/min の 2通りとした。これは、冷却速度 2.7, 27°C/min にそれぞれ対応する。得られた一方向凝固試料を切断して縦断面と横断面における Mn, P の濃度分布をコンピューター制御 EPMA (Computer aided X-ray Microanalyzer 以下 CMA と略す)^{3,4)}により調査した。CMA 測定は、測定視野 3 mm ϕ 、分析スポットサイズ 10 μ m ϕ で行った。

3. 溶質分布の数学的解析

計算の前提となる仮定は、以下のとおりである。

(1) デンドライトの形状

デンドライト横断面と縦断面模式図を Fig. 1 に示す。デンドライトの対称性を考慮して、横断面形状を正六角形で近似する。いくつかの横断面形状と配列について検討した結果、Fig. 1 に示す正六角形の配列が最も実際とよく一致することを確認している¹⁾。

(2) 溶質の拡散

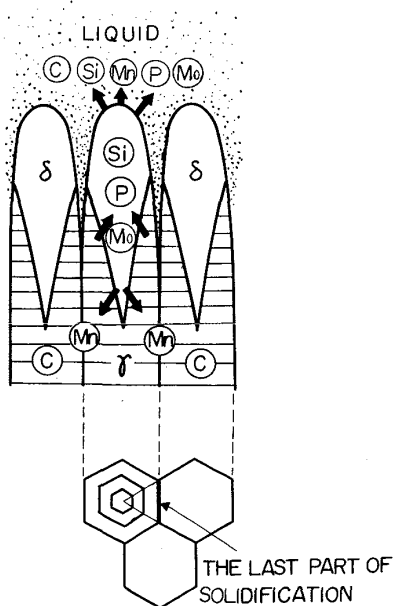


Fig. 1. Schematic drawings of the longitudinal and transverse cross sections of dendrites.

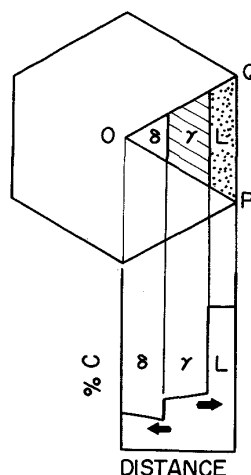


Fig. 2. Schematic drawing of solute distribution on the transverse cross section of dendrites.

デンドライト半径方向の固相内と液相内の 1 次元拡散を考慮し、その主軸方向の拡散は無視する。このように考えて、デンドライト間の 3 次元拡散を Fig. 2 に示した三角形 OPQ の半径方向の 1 次元拡散で近似する。主軸方向の液相内の拡散は、冷却速度が小さい場合は無視できないが、本実験条件では考慮する必要のないことを確認している¹⁾。

(3) 変態界面

Fig. 2 の縦断面形状に示すように、 δ 相と液相の界面から、または完全凝固後 Ar_4 変態が生じる場合は、最終凝固部から γ 相が発生する。固/液界面、および δ/γ 界面においては、平衡分配係数に対応した溶質の平衡分配が生じる。定性的には $\delta \rightarrow \gamma$ 変態中は、 $k^{\gamma/\delta} < 1$ である Si, P, Mo 等は Fig. 1 に示すように、 γ 相 (樹間) から δ 相 (樹芯) へ再分配され、 $k^{\gamma/\delta} > 1$ である C, Mn は逆に δ 相から γ 相へ再分配される。逐次計算される界面濃度から、固/液界面温度については (1) 式⁵⁾⁺²⁾、 δ/γ 界面温度については (2) 式^{†2)} を用いて算出した液相線温度 T_L 、または Ar_4 点温度 T_{Ar_4} が、与えられた冷却速度で低下する試料温度と常に一致するように界面の進行速度を決める^{†3)}。

$$T_L = 1536 - 78(\%C) - 7.6(\%Si) - 4.9(\%Mn) \\ - 34.4(\%P) - 41.0(\%Be) - 1.3(\%Cr) \\ - 2.5(\%Mo) - 5.8(\%Sn) - 1.1(\%V) \dots (1)$$

$$T_{Ar_4} = 1392 + 1122(\%C) - 60(\%Si) + 12(\%Mn) \\ - 140(\%P) - 1460(\%Be) - 7(\%Cr) \\ - 37(\%Mo) - 62(\%Sn) - 67(\%V) \dots (2)$$

†2 (1) 式中の Be, Cr, Mo, Sn, V の係数、および (2) 式の係数は、Fe 基 2 元状態図⁶⁾ から決定した。

†3 界面の進行速度については、既報¹⁾ に詳細を説明したのでここでは省略する。

上記(1)~(3)の仮定を基にして、 δ , γ , 液相3相が存在するときの溶質の拡散と分配を直接差分法⁷⁾により解いた。差分計算は Fig 2 に示した三角形 OPQ を 40 分割して行つた (Fig. 3)。ここで、 i は節点番号、 L_i は i 番目と $i+1$ 番目の節点領域間の境界長さ、 A_i は i 番目の節点領域の面積、 ΔX は節点領域の幅である。 δ , γ , 液相はそれぞれ、 $1 \leq i \leq N-1$, $N \leq i \leq N'$, $N'+1 \leq i \leq 40$ を占めている。相 j , 節点 i の溶質重量%濃度 $C^j(i)$ は次のように表される。

(i) δ 相内 ($2 \leq i \leq N-2$), γ 相内 ($N+1 \leq i \leq N'-1$), 液相内 ($N'+2 \leq i \leq 39$) において

$$\frac{\Delta C^j(i)}{\Delta t} = D^L \frac{L(i)(C^j(i+1) - C^j(i)) - L(i)(C^j(i) - C^j(i-1)))}{A(i)\Delta X} \quad (3)$$

(相 $j = \delta, \gamma$ または液相)

δ -PHASE : $1 \leq i \leq N-1$
 γ -PHASE : $N \leq i \leq N'$
 LIQUID : $N'+1 \leq i \leq 40$

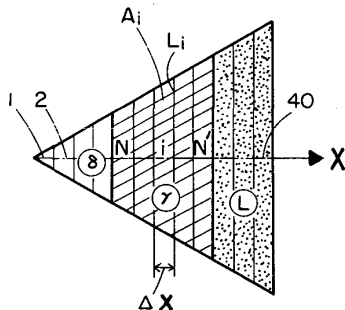


Fig. 3. Unit area of transverse cross section of a dendrite.

(ii) デンドライト中心 (δ 相, $i=1$) において,

$$\frac{\Delta C^\delta(1)}{\Delta t} = D^\delta \frac{L(1)(C^\delta(2) - C^\delta(1))}{A(1)\Delta X} \quad (4)$$

(iii) δ/γ 界面 (δ 相 $i=N-1$, γ 相 $i=N$) において,

$$\begin{aligned} \Delta C^\delta(N-1)/\Delta t &= D^\gamma L(N)(C^\gamma(N+1) - C^\gamma(N)) \\ &\quad - D^\delta L(N-2)(C^\delta(N-1) - C^\delta(N-2))/ \\ &\quad (A(N-1) + A(N)k^{\gamma/\delta})\Delta X \quad (5) \end{aligned}$$

$$C^\gamma(N) = C^\delta(N-1)k^{\gamma/\delta} \quad (6)$$

(iv) γ /液相界面 (γ 相 $i=N'$, 液相 $i=N'+1$) において,

$$\begin{aligned} \Delta C^L(N'+1)/\Delta t &= D^L L(N'+1)(C^L(N'+2) - C^L(N'+1)) \\ &\quad - D^\gamma L(N'-1)(C^\gamma(N') - C^\gamma(N'-1))/ \\ &\quad (A(N'+1)k^{\gamma/L} + A(N'))\Delta X \quad (7) \end{aligned}$$

$$C^\gamma(N') = C^L(N'+1)k^{\gamma/L} \quad (8)$$

(v) 樹間 ($i=40$) において,

$$\frac{\Delta C^L(40)}{\Delta t} = -D^L \frac{L(39)(C^L(40) - C^L(39))}{A(40)\Delta X} \quad (9)$$

液相内の溶質の拡散は固相内に比べて十分速いので、デンドライト半径方向の液相内の濃度は、常に均一であった。そこで計算時間の短縮のために、半径方向の液相内溶質濃度を均一と仮定して、(7)式、(9)式のかわりに、(10)式を用いて液相中溶質濃度を計算した。

$$C^L = \frac{C_0 - \sum_{i=1}^{N'-1} C(i)A(i) / \sum_{i=1}^{40} A(i)}{k^{\gamma/L}A(N') / \sum_{i=1}^{40} A(i) + f_L} \quad (10)$$

ここで、 C_0 は試料平均濃度、 f_L は液相率である。計算に用いた平衡分配係数と拡散係数を Table 2 に示す。

4. 解析結果

4.1 デンドライト内溶質分布

α 安定化元素の一例として、Mo 添加の結果を示す。

Table 2. Equilibrium distribution coefficients and diffusion coefficients of solutes.

Element	$k^{\delta/L}$	$k^{\gamma/L}$	$k^{\gamma/\delta}$	D^δ (cm ² /s)	D^γ (cm ² /s)
C	0.19	0.33	1.75	$0.0127 \exp(-19450/RT)$	$0.0761 \exp(-32160/RT)$
Si	0.77	0.52	0.68	$8.0 \exp(-59500/RT)$	$0.30 \exp(-60100/RT)$
Mn	0.77	0.79	1.02	$0.76 \exp(-53640/RT)$	$0.055 \exp(-59600/RT)$
P	0.23	0.13	0.57	$2.9 \exp(-55000/RT)$	$0.010 \exp(-43700/RT)$
Be	0.65	0.33	0.51	$17.1 \exp(-54490/RT)$	$0.33 \exp(-61190/RT)$
Cr	0.95	0.86	0.91	$2.33 \exp(-57070/RT)$	$0.169 \exp(-63070/RT)$
Mo	0.8	0.585	0.73	$0.663 \exp(-53590/RT)$	$0.036 \exp(-57310/RT)$
Sn	0.35	0.19	0.54	$2.24 \exp(-53110/RT)$	$0.0035 \exp(-45650/RT)$
V	0.93	0.63	0.68	$3.05 \exp(-57190/RT)$	$0.28 \exp(-63100/RT)$

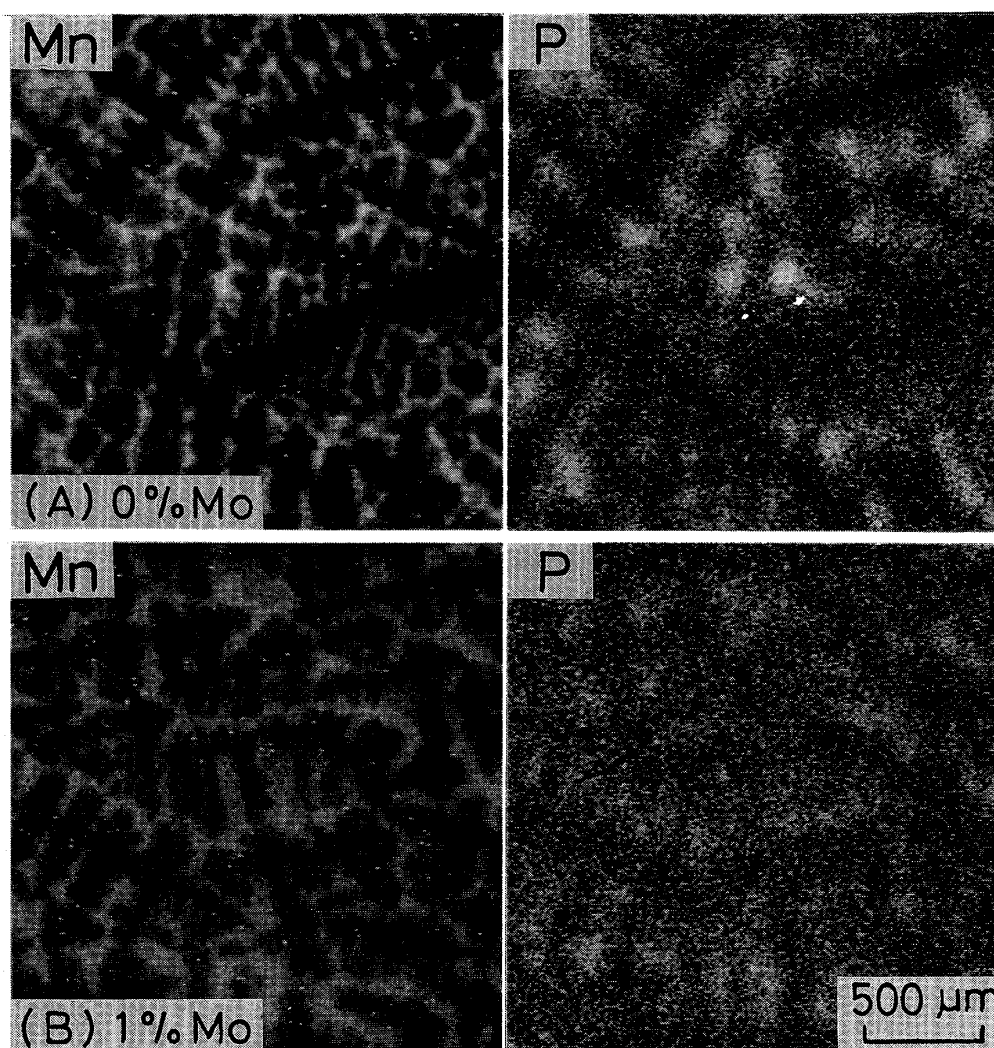
Definition

$k^{\delta/L}$: Equilibrium distribution coefficient between δ and liquid $k^{\gamma/L}$: Equilibrium distribution coefficient between γ and liquid $k^{\gamma/\delta}$: $k^{\gamma/L}/k^{\delta/L}$

Sources

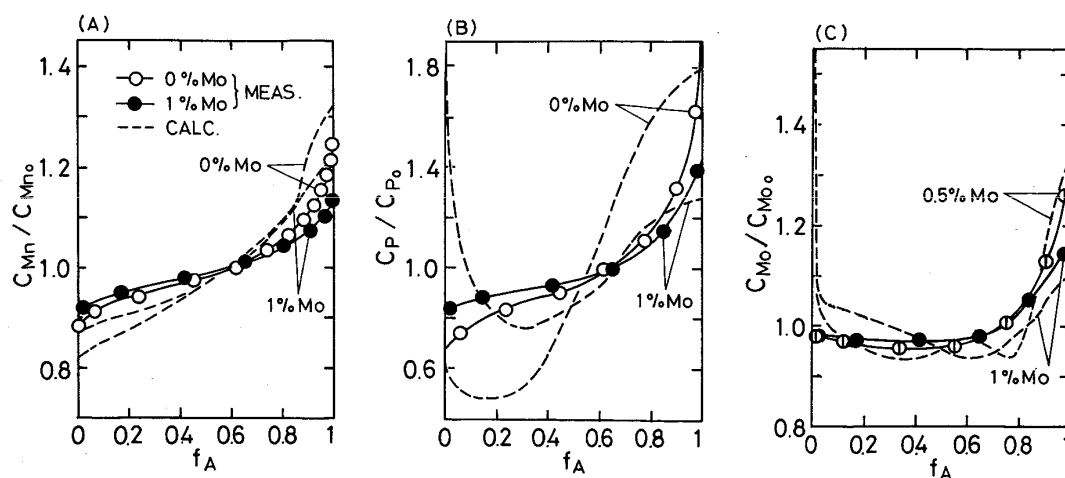
k : Ref. 8) for C, Si, Mn and Mo Ref. 11) for P Ref. 7) for Be and Sn Ref. 10) for Cr and V

D : Ref. 9) for C Ref. 10) for Si, Mn and P Ref. 12) for Be, Cr, Mo, Sn and V



(A) 0%Mo, Sample C-5 (B) 1%Mo, Sample Mo-2
Concentration range: Mn 0.8-1.3%, P 0-0.035% Cooling rate: 27°C/min

Photo. 1. Manganese and phosphorus distributions on the transverse cross section of dendrites at 1300°C.



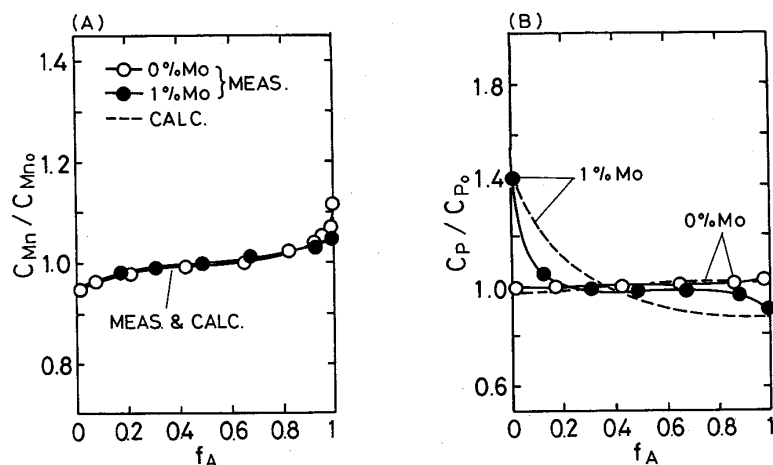
(A) Manganese (B) Phosphorus (C) Molybdenum

Cooling rate: 27°C/min Sample: C-5(0%Mo) and Mo-2(1%Mo) f_A : Fraction area in iso-manganese concentration lines

Fig. 4. Solute distributions in dendrites at 1300°C.

Photo. 1 は、一方向凝固試料の横断面上の Mn と P の分布を表す CMA 像である。この試料は Mo 濃度が、0% (C-5) および 1% (Mo-2) であり、1300°C まで 27°C/min で冷却し、 γ 単相になったものである。写真上で明るい部分が高濃度部である。これらの写真から、Mo の

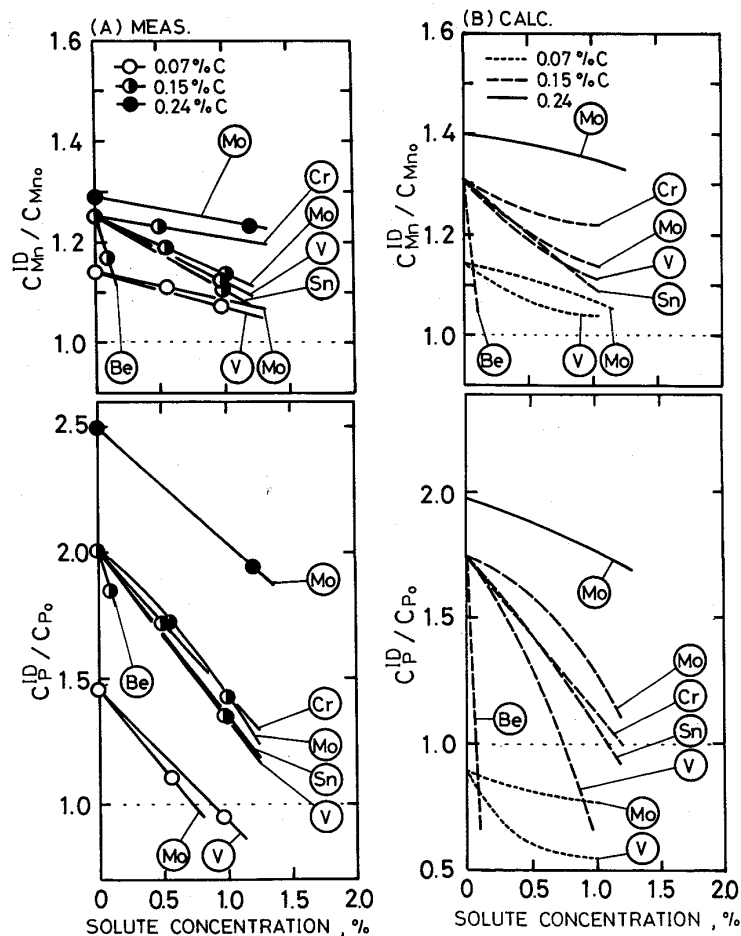
添加により Mn と P の樹間偏析が軽減することが明瞭にわかる。さらに、これらの試料のデンドライト内溶質分布を定量的に解析した結果を Fig. 4 に示す。 f_A はデンドライト内の Mn 等濃度線内の面積率であり $f_A=0$ は樹芯、 $f_A=1$ は樹間に相当する。実線は実測値、



(A) Manganese (B) Phosphorus

Cooling rate: 27°C/min Sample: C-5(0%Mo) and Mo-2(1%Mo) f_A : Fraction area in iso-manganese concentration lines

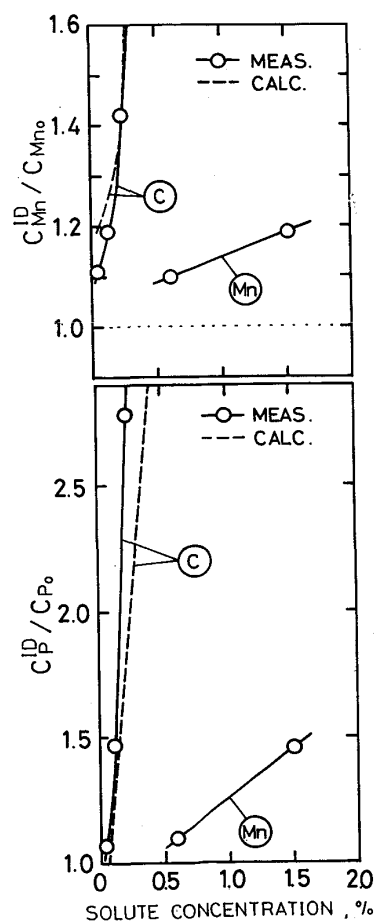
Fig. 5. Manganese and phosphorus distributions in dendrites at 1300°C.



(A) Measurement (B) Calculation

Cooling rate: 27°C/min

Fig. 6. Effects ferrite former elements on interdendritic concentration of manganese and phosphorus at 1300°C.



Cooling rate: 27°C/min

Fig. 7. Effects of austenite former elements on interdendritic concentration of manganese and phosphorus at 1300°C.

破線は計算値である。Mo を添加することにより、各元素とも濃度の不均一が軽減されている。次に冷却速度が $2.7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合を Fig. 5 に示す。この場合もデンドライト内の Mn 分布は、Mo の添加により均一化している。また、冷却速度が Fig. 4 に示した $27^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合と比較して Mn はより均一に分布している。一方、P 分布は Mo 無添加の場合はほとんど均一であるが、Mo を 1% 添加した場合は樹間よりもむしろ樹芯の濃度が高くなっている。これは、Mo の添加により δ 相晶出量が増加して $\delta \rightarrow \gamma$ 変態中に生じる P の樹間から樹芯への再分配量が増したためと考えられる。この点は次章でさらに考察する。また、計算値と実測値を比較すると、冷却速度の小さい場合、両者は良く一致している。冷却速度の大きい場合は、樹間に近い部分で両者はほぼ一致している。

4.2 Mn, P の樹間濃度に及ぼす α 安定化元素の影響

1300°C まで $27^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却したときの Mn, P の樹間濃度比 $C_{\text{Mn}}^{\text{D}}/C_{\text{Mn}}^{\text{O}}$ および $C_{\text{P}}^{\text{D}}/C_{\text{P}}^{\text{O}}$ に対する α 安定化元素 Be, Cr, Mo, Sn, V の影響を Fig. 6 に示す。実測および計算結果から、これらの α 安定化元素の添加により Mn, P の樹間濃度は低下することがわかる。合金添加による樹間濃度低減効果の序列は次のとおりである。

Mn については、 $\text{Cr} < \text{Mo} \leq \text{V} \leq \text{Sn} \ll \text{Be}$

P については、 $\text{Cr} \approx \text{Mo} \leq \text{Sn} \approx \text{V} \ll \text{Be}$

ここで δ 相安定化の指標として、合金元素の 1 wt% 添加による $\delta \rightarrow \gamma$ 変態開始温度の変化量 ΔT_{A_4} を定義する。Fe 基 2 元素状態図⁶⁾から求めた上記 5 元素の ΔT_{A_4} の序列は次のとおりである。() 内に ΔT_{A_4} の値を示す。

$\text{Cr} > \text{Mo} > \text{Sn} \geq \text{V} \gg \text{Be}$

(-7) (-37) (-62) (-67) (-1460) (単位 $^{\circ}\text{C}$)

この結果から、同一添加濃度であれば、 ΔT_{A_4} が負でその絶対値が大きい α 安定化元素ほど Mn, P の樹間濃度の低下量は大きいことがわかった。

4.3 Mn, P の樹間濃度に及ぼす γ 安定化元素の影響

1300°C まで $27^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却したときの Mn, P の樹間濃度比に対する γ 安定化元素 C, Mn の影響を Fig. 7 に示す。実測および計算結果から、C, Mn 両方とも添加量が増すと α 安定化元素とは逆に Mn, P の樹間濃度が増加することがわかる。また、樹間濃度増加の影響は、Mn よりも C の方がはるかに大きい。一方、 ΔT_{A_4} の序列は、 $\text{Mn} \ll \text{C}$

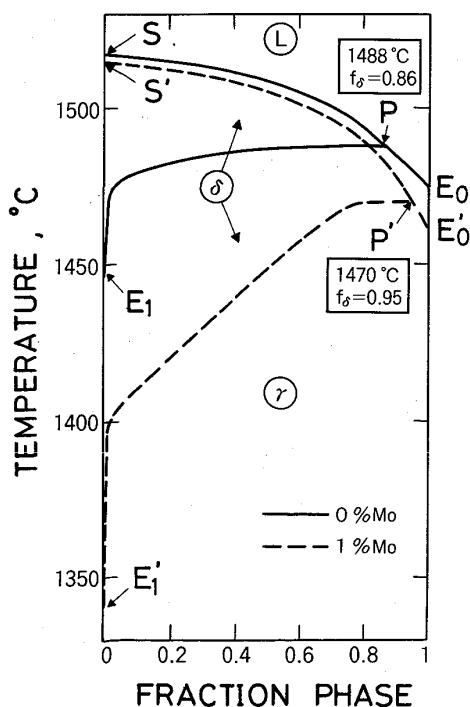
(+12) (+1122) (単位 $^{\circ}\text{C}$)

であり、C の方が約 100 倍大きい。同一添加濃度であれば ΔT_{A_4} が正で絶対値の大きい γ 安定化元素ほど Mn, P の樹間濃度の増加量は大きいことがわかった。

5. 考 察

5.1 凝固中の相変態と溶質の樹間濃度の推移

Table 1 に示した Mo 濃度が 0% (C-5) および 1% (Mo-2) の試料を $27^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で凝固させた時の相分率の推移の計算結果を Fig. 8 に示す。各相の相分率は、Fig. 2 に示す三角形 OPQ の面積に対する各相の面積の比率である。まず、Mo 無添加材の凝固時の各相の相分率の変化を説明する。溶鋼を冷却して、凝固開始点 (S 点, 1517°C) に達すると、 δ 相が生成し始める。温度



Cooling rate: $27^{\circ}\text{C}/\text{min}$ f_{δ} : Fraction δ -phase

Fig. 8. Change in fraction phase during solidification.

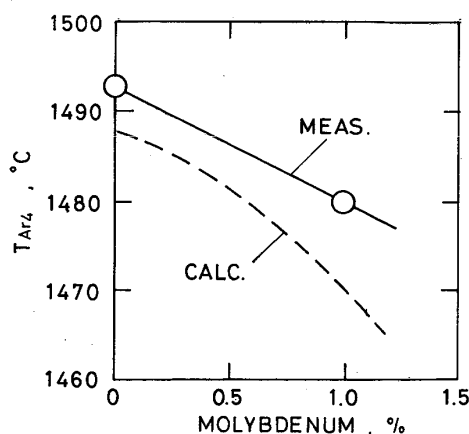
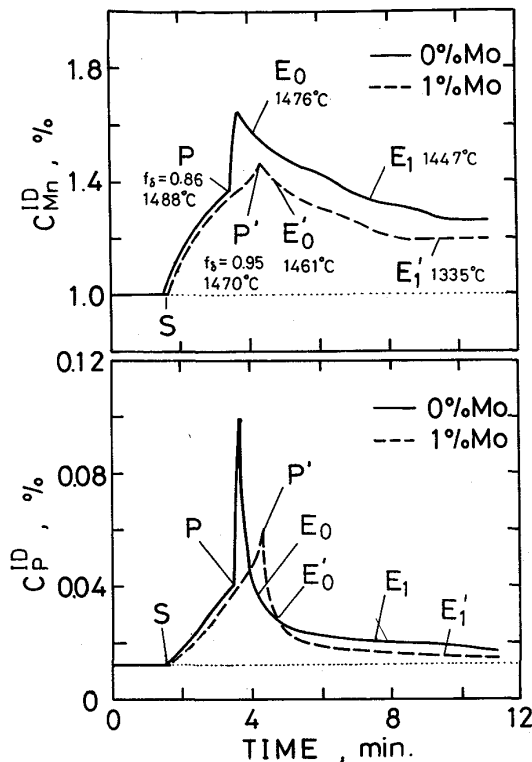


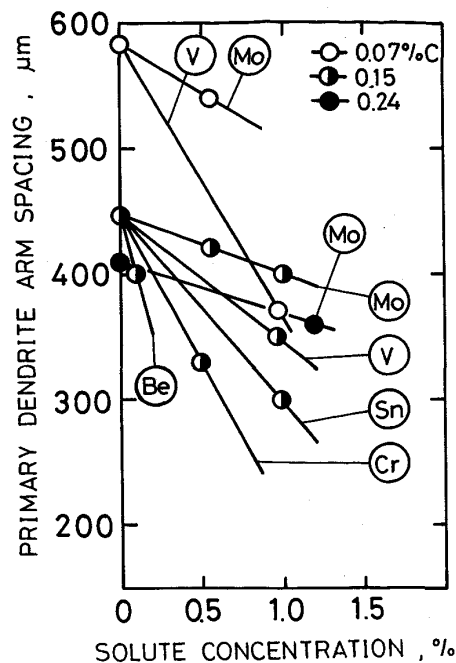
Fig. 9. Effect of molybdenum addition on $\delta \rightarrow \gamma$ transformation temperature, T_{A_4} .



Cooling rate : 27°C/min Samples : C-5(0%Mo) and Mo-2(1%Mo)
Fig. 10. Change in interdendritic concentration of manganese and phosphorus during solidification.

の低下とともに δ 相は実線に沿って増加する。P 点 (1488°C) に達すると包晶反応により急激に γ 相が生成し始め、 δ 相と液相は減少していく。液相は E_0 点 (1476°C) で消失し、 δ 相は E_1 点 (1447°C) で消失し、 γ 単相となる。Mo を 1% 添加すると、 $\delta \rightarrow \gamma$ 変態開始点 T_{Ar_4} が P から P' へ移動する。すなわち、 δ 相晶出率 f_δ が 9% 増加し、変態開始温度が 18°C 低下している。また、変態終了温度も E_1 から E'_1 へ移動し、約 110°C 低下している。Fig. 9 に示すように、Mo 添加による $\delta \rightarrow \gamma$ 変態開始温度の低下量 ΔT_{Ar_4} の計算値は実測値とほぼ一致していることがわかる。

次に、同一条件で計算した凝固中の樹間 Mn, P 濃度の推移を Fig. 10 に示す。まず、Mo 無添加の場合 (実線) について説明する。凝固の進行とともに、固液分配により樹間の液相濃度が増加していく。温度が下がり $\delta \rightarrow \gamma$ 変態が始まると液相中への濃縮が Mn, P とともに著しく増している。これは、 γ 相中の溶質の拡散係数が δ 相中よりも Mn の場合 1/80, P の場合 1/10 小さく、それだけ固相内拡散量が少なくなるためである。完全凝固後は、Mn は固相内拡散、P は固相内拡散と再分配により樹間濃度が低下していく。Mo を 1% 添加すると、凝固完了直前の液相濃度のピークが顕著に低下することが



Cooling rate : 27°C/min

Fig. 11. Relation between primary dendrite arm spacing and solute concentration.

わかる。これは、Mo の添加による δ 相の晶出率の増加と、 $\delta \rightarrow \gamma$ 変態開始温度が低下し δ 相の存在時間が長くなり、固相内拡散量が増加したためである。さらに P については、 $\delta \rightarrow \gamma$ 変態中の再分配量も増加するため、それだけ樹間濃度が低下する。次節で合金元素添加時の樹間濃度の変化に対するこれらの因子の寄与を定量的に把握する。

5.2 合金元素の添加による溶質の樹間濃度の変化

合金元素の添加による樹間濃度の変化は、次の四つの因子によって決まると考えられる。

- (1) δ 相晶出率の変化による固相内拡散量の増減
- (2) δ 相晶出率の変化による $\delta \rightarrow \gamma$ 変態時の再分配量の増減
- (3) δ 相晶出率の変化による固相から液相への再分配量の増減
- (4) 1 次デンドライトアーム間隔の変化

(1) と (2) の因子は、 δ 相の安定度すなわち、 ΔT_{Ar_4} の大小に対応する。(3) については、Table 2 に示した $k^{\delta/L}$ と $k^{\gamma/L}$ の差によるものである。(4) については、合金添加時の 1 次アーム間隔を実測した。その結果を Fig. 11 に示す。これらのデータを基に本数学モデルにより計算して求めた合金の 1% 添加時の樹間濃度比の変化量 $\Delta(C/C_0)$ と、それに対する各因子の寄与を Table 3 および Table 4 に示す。なお、寄与率の計算は次式によった。

Table 3. Change in interdendritic concentration ratios by the addition of the alloying elements.

	Be	V	Sn	Mo	Cr	C
$\Delta(C_{Mn}/C_{Mn0})$	2.3	0.19	0.17	0.09	0.22	-1.20
$\Delta(C_P/C_{P0})$	10.1	1.05	0.66	0.47	0.62	-5.65

Notes: The concentration range of each element is 0~1% except Be (0~0.1%), Cr (0~0.5%) and C (0.05~0.25%)

Table 4. Contribution ratios of the factors to the decrease in interdendritic segregation of Mn and P by the addition of the alloying elements (%).

(a) Mn segregation

Factors	Be	V	Sn	Mo	Cr	C
Diffusion in δ	83	63	29	67	0	-171
Decrease in d_I	17	37	71	33	100	71

(b) P segregation

Factors	Be	V	Sn	Mo	Cr	C
Diffusion in δ	53	44	17	37	-2	-85
Redistribution γ to δ	29	39	20	33	0	-95
Redistribution S to L	1	1	0	2	0	-5
Decrease in d_I	17	20	63	28	102	85

Colling rate: 27°C/min Carbon content: 0.07-0.24 %

$$R_i = \frac{(C_0^{ID} - C_{0,i}^{ID}) - (C_1^{ID} - C_{1,i}^{ID})}{\sum_i [(C_0^{ID} - C_{0,i}^{ID}) - (C_1^{ID} - C_{1,i}^{ID})]} \times 100 \quad \cdots (11)$$

ここに、樹間濃度 C^{ID} はすべて 1300°C における計算値であり、 R_i は各因子単独の寄与率 (%) を表す。 C_0^{ID} は合金元素ゼロ、 C_1^{ID} は合金元素添加時で各要因総合した樹間濃度であり、 $C_{0,i}^{ID}$ 、 $C_{1,i}^{ID}$ はそれぞれの条件で、各要因を単独に作用させた時の仮想的な樹間濃度である。Table 4 から、Be、V、Mo を添加すると樹間 Mn 濃度は固相内拡散量の増加により、また樹間 P 濃度は固相内拡散量と再分配量の増加によりそれぞれ低減することがわかった。Cr または Sn を添加した場合は、樹間濃度の低下に対して 1 次アーム間隔の減少による寄与が大きいことがわかった。ただし、これらの因子の寄与率は不変ではない。たとえば、C 濃度と冷却速度を下げると、固相内拡散と再分配の寄与が増し、固液分配係数の差と 1 次アーム間隔の減少の寄与は低下する。一方、0.25% C 以下では C を添加すると 1 次アーム間隔が減少し、樹間濃度を低下させる効果がある。例えば、本実験での測定値は Fig. 11 の縦軸上の点で示すように、0.07% C から 0.24% C に対応して、1 次アーム間隔は 580 μ m から 400 μ m に減少した。この傾向は鈴木ら¹³⁾の結果とは異なるが、EDVARDSON ら¹⁴⁾の値と近い。したがって、C を添加すると本実験条件では、1 次アーム間隔が減少

することによる樹間濃度の低下が考えられる。しかし、 δ 相晶出率が著しく低下するために固相内拡散と再分配の減少量が大きく、結果的には樹間濃度は著しく増加することがわかった。

ここでは、Mn と P についてのみ述べたが、他の溶質元素、たとえば Si も同様の α 安定化元素の添加により樹間濃度が低下することを確認した。さらに、鉄中の拡散係数が γ 相内より δ 相内の方が大きい多くの溶質元素⁸⁾ についても、同様の効果が期待できる。

6. 結 言

炭素鋼中へ種々の合金元素を添加した場合の、溶質の樹間濃度に対する影響を一方向凝固実験と数学モデル解析により明らかにした。すなわち、 ΔT_{A_4} が負である α 安定化元素は Mn、P 等の樹間濃度を低減させ、 ΔT_{A_4} が正である γ 安定化元素は逆に樹間濃度を増加させる。またその度合いは、 ΔT_{A_4} の絶対値が大きい元素ほど著しい。これは、 δ 相の安定度によつて固相内拡散と再分配量が変化するためである。

本研究の遂行にあたり、CMA 測定に多大の御協力をいただいた、新日本製鉄株式会社第一技術研究所、浜田広樹氏と田口勇博士に感謝致します。

文 献

- 1) Y. UESHIMA, S. MIZOGUCHI, T. MATSUMIYA and H. KAJIOKA: Metall. Trans. B, **17** (1986), p. 845
- 2) T. MATSUMIYA, H. KAJIOKA, S. MIZOGUCHI, Y. UESHIMA and H. ESAKA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **24** (1984), p. 873
- 3) 田口 勇, 浜田広樹, 釜 三夫: 日本金属学会, 昭和 56 年秋期大会シンポジウム講演 (1981), p. 89
- 4) 田口 勇, 浜田広樹, 谷誠一郎: 製鉄研究, (1984) 313, p. 93
- 5) 第 3 版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 205 [丸善]
- 6) O. KUBASCHEWSKI: Iron-Binary Phase Diagrams (1982) [Springer Verlag]
- 7) 大中逸雄: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1737
- 8) 第 3 版鉄鋼便覧 I (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 193 [丸善]
- 9) H. BESTER and K. W. LANGE: Archiv. Eisenhüttenwes., **43** (1972), p. 207
- 10) 「鉄鋼の凝固」付録 鉄鋼の凝固現象に関するデータ集 (1977) [日本鉄鋼協会]
- 11) 中村 泰, 江阪久雄: 鉄と鋼, **67** (1981), S140
- 12) 及川 洪: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1489
- 13) 鈴木 真, 北川 融, 宮原 忍: 鉄と鋼, **71** (1985), S1034
- 14) T. EDVARDSSON, H. FREDRIKSSON and I. SVENSSON: Met. Sci., **10** (1976), p. 298