低合金鋼のミクロ偏析に関する定量的研究*

鈴木 章** 岩田至弘** 戸田晴彦**

Akira Suzuki, Yoshihiro Iwata and Haruhiko Toda : Quantitative Study of Microsegregation in a Low-Alloy Steel Ingot. Standard samples were prepared by fully homogenizing a set of low-alloy steels. Then, working curves were made out, demonstrating the relationships between contents of alloying elements and the X-ray intensity with electron-probe microanalysis. Using these working curves, the influence of cooling rate during solidification on the microsegregation of chromium and molybdenum in the interdendrite of a 4-ton commercial steel ingot was measured.

In the columnar crystal zone, the effective partition coefficient was approximately constant regardless of the large variation in cooling rate, but the segregation index increased to some extent with decreasing cooling rate.

The degree of microsegregation was by far greater in the equiaxed than in the columnar crystal zone. Therefore, it is supposed that the microsegregation arising during solidification depends upon the mode of solidification rather than upon the experimentally measured parameters of solidification such as temperature gradient and freezing rate. The effective partition coefficient was lower in the equiaxed than in the columnar crystal zone.

(Received February 5, 1969)

I. 緒 言

最近、合金がデンドライト状に凝固する際に現われるミクロ偏析がいろいろ検討されている。このミクロ偏析は鑄造材の機械的性質に影響するのはもちろん、圧延後の鋼材

のバンド状組織の原因にもなっている。また、近年、数ミクロン以下の半球状の微小部分の成分濃度の分析が可能で

** 株式会社神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., Kobe)

* 1968年9月本会仙台大会に発表

あるX線マイクロアナライザー (EPMA) が、この方面の研究で大いに役立つている。

現在、マイクロ偏析を定量的に取扱うための理論的な試みには、おもにつぎの二つがある。第一は、Flemings らによつて述べられている“完全混合”モデルである⁽¹⁾。これは、凝固過程の間、凝固界面は平らであるとともに、そこでは平衡分配係数が適用されることが仮定されており、また、液体中で溶質は一樣に混合されているものと考えられている。第二は、Tiller らによるもので⁽²⁾、回転楕円面を示す凝固界面の液体側に溶質に富んだ層が作られるという“定常凝固”のモデルである。

本研究は、凝固条件がすでに判明している Cr-Mo 鋼 (SCM 4) の 4t 鋼塊において⁽³⁾、デンドライト内での Cr と Mo の 2 元素の濃度変化を、EPMA を用いて測定し、冷却速度がマイクロ偏析の大きさにどのような影響を与えるかを知るとともに、あわせて前述の二つのモデルが考えられた際の仮定を検討する目的で実験を行なった。

II. 実験方法

EPMA を用いて、鋼中の合金元素の濃度を定量的に求めるには、試料から発生する合金元素の X 線強度 I_A と、同一の測定条件のもとで、その合金元素の濃度 100% の試料から発生する X 線強度 $I(100)$ の相対強度を測定し、これから吸収効果、原子番号効果、蛍光効果などを補正して、真の濃度を求める方法が一般的である。しかし、補正計算の困難なことから補正係数に関するデータの不正確なことが原因で、その補正値はあまり信頼できないようである⁽⁴⁾。そこで測定しようとしている試料と似たような組成をもち、合金元素含有量が既知の標準試料をいくつか作り、これらで合金元素含有量と X 線強度の関係を実験的に求める検量線の方法を採用することにした。ところが、EPMA を用いて分析するのは、 $10^{-12} \sim 10^{-13}$ g 程度の微小部分であるので、試料が少しでも不均質であれば、標準試料の化学分析値がそのまま微小部分の合金元素含有量を示すことにはならなくなる。そのために、EPMA による定量分析はかなり困難ではあるが、同じタイプの試料で数多くの測定を行なう場合に便利なので、この検量線の方法を採用した。

1. 標準試料の準備

タンマン炉で 500 g の試料を溶解し、Table 1 に示す 8 種の標準試料用鋳塊 (30 mm ϕ) を作成した。12 mm ϕ に鍛造、皮削り後、これらの試料に 1150°C $\times$ 150 hr の拡散焼鈍を行なった。その後、線引・中間焼鈍を繰返して 2 mm ϕ の線にし、最後に均質な組織を得る目的で、1150°C $\times$ 3 hr

加熱して、水中に焼入れた後、サブ・ゼロ処理を行なった。その際、非金属介在物がわずかに存在していたが、マトリックスは均質なマルテンサイト組織であつたので、標準試料として用いることにした。

Table 1 Chemical composition of standard samples (wt%)

No.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
1	0.06	0.20	2.90	0.005	0.011	3.52	0.17
2	0.16	0.45	2.38	0.006	0.011	2.97	0.37
3	0.20	0.70	2.60	0.006	0.010	2.55	0.68
4	0.23	1.28	1.72	0.006	0.010	2.10	1.00
5	0.36	1.64	1.37	0.006	0.008	1.80	1.41
6	0.39	1.99	1.03	0.007	0.010	1.30	1.91
7	0.56	2.44	0.73	0.008	0.010	0.87	2.15
8	0.60	2.90	0.55	0.007	0.010	0.64	2.51

* Balance iron

2. 試験条件

これらの標準試料で、島津-ARL-EMX 2 型の EPMA を用いて鋼中の Cr と Mo に関する検量線を作成することにした。加速電圧は 15 kV であり、吸収電流は常に 0.15 μ A になるように保持した。その際、X 線径の大きさは 5 μ 程度であつた。なお、Cr の場合には LiF を、Mo の場合には ADP の分光結晶を用いた。

アルミナを用いてバフ研摩した試料断面の中央部付近で、50 μ から 100 μ 間隔でアトランダムに測定位置を選び、10 sec 間積分する点分析法により X 線強度を測定した。なお、何箇所測定すれば測定値の平均が真の平均値であるというのかは、統計的な方法を用いて検討した。予備試験の結果、両元素とも 30 点測定することにした。

3. 検量線の作成

一例として、Mo の場合の検量線を Fig. 1 に示す。Cr と

Fig. 1 Working curve for molybdenum in low-alloy steels obtained by EPMA

(1) M.C.Flemings: Modern Castings, **64** (1964), 353.

(2) G.F.Bolling and W.A.Tiller: J. Appl. Phys., **32** (1961), 2587.

(3) 鈴木: 鉄と鋼, **53** (1967), 1207.

(4) N.Swindells: J.Inst.Metals, **95** (1967), 316.

Mo の両元素とも、合金元素含有量を横軸に、X 線強度を縦軸にとると、試験した組成範囲において多少のバラツキは現われたが、かなり明確な 1 次の関係を示す検量線が得られた。

4. 測定試料の準備および測定方法

デンドライト・アームの間隔と冷却速度の関係をすでに調べてある鋼種 SCM 4 の 4t 実用鋼塊 (0.41 C, 1.08 Cr, 0.23 Mo) ⁽³⁾ からサンプルを切りだして測定に供した。この鋼塊の等軸晶領域では、はつきりした形のデンドライトの 2 次アームはほとんど見当たらなかつたために、柱状晶領域のサンプルを用いた。

これらのサンプルで、デンドライトの成長方向に垂直な断面を、Stead 氏液で腐食して現われるマクロ組織から適

な試料で、デンドライトの 2 次アームと二つの 3 次アームで囲まれる interdendritic pool で 2 次元的に Cr と Mo の濃度変化を調べた。なお、デンドライトの形態については、ここでは Bower らの定義している術語を用いた⁽⁵⁾。したがって、Photo. 1, 2, 3 において、横方向のアームが 2 次アームで、縦方向のアームが 3 次アームである。

EPMA による分析試験では、検量線を作成した際と、できるだけ同じ測定条件になるように注意し、デンドライトの大きさに応じて、25 μ あるいは 50 μ 間隔で、10 sec 間積分する点分析を行なった。また、毎回、測定の前後にいくつかの標準試料で X 線強度を測定することにより検量線を補正し、できるだけ正確な合金元素の濃度を得ようと努めた。

Photo. 1 (a) Typical concentration profile in interdendrite. (b) Dendrite structure of the corresponding region, etched with Stead reagent. Cooling rate, 1.4 deg C/min ($\times 35 \times \frac{2}{3}$)

Photo. 2 (a) Concentration profile in interdendrite. (b) Dendrite structure of the corresponding region ($\times 30 \times \frac{2}{3}$)

Photo. 3 Dendrite structures etched with Stead reagent. Cooling rate, 28.5 deg C/min, (a) Original section, (b), (c), (d), (e), and (f) are planes removed 15 μ , 30 μ , 60 μ , 110 μ , and 160 μ , respectively, from the original section ($\times 50 \times \frac{2}{3}$)

当なデンドライトを選び、そのデンドライト・アームの形がわかるようにマイクロ・ビッカースで圧痕(あつこん)をつけ、つぎに機械的に研磨して腐食によりできた試料表面のおうとつを落とし、圧痕だけが残るようにした。このよう

III. 試験結果および考察

1. ミクロ偏析の様子

- (5) T. F. Bower, H. D. Brody and M. C. Flemings: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), 624.

ここで取扱うマイクロ偏析は、デンドライト・アームの間隔の大きさの局所的な領域での濃度変化だけを考慮するものとし、それ以外の偏析、たとえば逆V偏析のようなマクロ偏析とか粒界での偏析などは考えていない。

Cr と Mo の2元素について、EPMA で定量的に点分析して得られたデンドライト内の濃度変化を地勢図で表わしてみると、その一般的な偏析挙動は Photo.1 のようになる。これは最大溶質濃度と最小溶質濃度の間を6等分して示しており、黒い部分が高濃度で、白い部分は濃度が低いことを意味している。デンドライト・アームは一定の最小溶質濃度にはならず、その濃度は周期的に変動しているように思われる。また、最大溶質濃度は interdendritic pool の中央部ではなく、2次アームに近い部分と、interdendritic pool の

での拡散は無視できるものと仮定して、等濃度曲線は固-液界面の形、したがって凝固のいろいろな段階でのデンドライトの形態を表わしているものと考えた。そこでいくつかのデンドライトにおいて、それらの試料表面を少しずつ削り落として、3次的にデンドライトの形態を調べてみた。一例として、Photo.3 に同一試料の表面を削り落としていった際の腐食の様子の変化を示してあり、Photo.4 はそれに対応する部分の濃度変化を示している。試料表面を少しずつ削り落としていっても、同じ等濃度曲線を示していることが Photo.4 からわかる。これは凝固のごく初期の間デンドライトは棒状であるが、比較的早い時期に板状の形態になることを示しているものと考えられる。デンドライト・アームの間隔が小さく、熱伝導度が大いいために、inter-

Photo.4 Concentration profiles in interdendritic corresponding to the microphotographs of Fig.4

出口の部分の2個所にわかれていることが多かった。これは、3次アームから4次のアームが現われることによるものであろう。また、Cr と Mo ではまったく同じ地勢図になった。このことから、ほとんどすべての合金元素は同様の偏析挙動を示すであろうことが推測される。

3次アームの間に、これと同じ程度の濃度をもち、未発達のままに終わってしまったかのようなアームが見られる場合や、アームの一部が再溶解されたためにくびれて細くなり、interdendritic pool に漂い出ようとしているかのように見える場合がいくつか認められた。その一例を Photo.2 に示してある。これらは、デンドライト・アームは凝固過程の間にその全体がかなり容易に再溶解したり、あるいは、その根本だけが再溶解するという、Flemings らの提案している“デンドライトの粗大化”の機構を立証するものかもしれないと考えられる⁽⁶⁾。

つぎに、凝固途中とその後の冷却の間、合金元素の固体中

dendritic pool では、無視できるほどの小さな温度勾配しか存在せず⁽⁷⁾。したがって濃度勾配が小さくても棒状のデンドライト・アームを作りだすのに十分な constitutional な過冷が存在するものと考えられる。ところが、凝固が進行するにつれてデンドライト・アームから溶質が排斥されるために、interdendritic pool 内の溶質濃度が高くなって液相線温度を低下させ、それゆえ周囲のマクロ的な温度が大きく低下しなければ、それ以上凝固が進行するのは妨げられる。このような状況は凝固速度を小さくして、溶質の拡散時間を長くする。そのために interdendritic pool での溶質濃度の勾配はますます小さくなり、constitutional な過冷を減少させることになる。このように、凝固が進むにつれて、最初は棒状のアームが現われるが、最後には事実上、平らな凝固界面になるものと考えられる。

2. ミクロ偏析の大きさと冷却速度の関係

(6) T.Z.Kattamis, J.C.Coughlin and M.C.Flemings: Trans.Met.Soc.AIME, **239**(1967), 1504.

(7) P.K.Rohatgi and C.M.Adams, Jr.: Trans.Met.Soc.AIME, **239**(1967), 1729.

マイクロ偏析の大きさを冷却速度に関係づける前に、これに関連したいくつかのパラメータをデンドライトの形態とは無関係な方法で定義しておく。(a) $C_{\max}$: interdendritic pool での最大溶質濃度, (b) $C_{\min}$: デンドライト・アームでの最小溶質濃度, (c) C_0 : 1 個のデンドライトの平均溶質濃度であり, 本実験の場合, それぞれのデンドライトにおいて, EPMA で測定された溶質濃度の平均値を用いた。凝固後, 合金が単一相である場合, $K_s = C_{\min}/C_0$ が実効分配係数と定義され⁽⁸⁾, デンドライト・アーム生成時の凝固条件を推測する指数と考えられている。また, $I_s = C_{\max}/C_{\min}$ が偏析指数と定義され, 合金元素の偏析の相対的な大きさを示す手軽な指数として用いられている。

さて Fig.2 に Cr と Mo について, 実効分配係数を凝固温度範囲の平均冷却速度の函数として表わしてみた。柱状晶の領域では, Cr も Mo も同じように冷却速度が広い範囲にわたって変化しても, かなりのバラツキはあるが, 実効分配係数はほとんど変化しないという結果が得られた。したがって, 冷却速度がどのように変化しても, 凝固界面では常にある一定の分配係数が適用できるであろうと考えられる。このような結果は, Flemings らの“完全混合”モデルと一致し⁽¹⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾, Tiller らの“定常凝固”モデルとは矛盾することになった⁽²⁾⁽⁸⁾。

Fig.2 Effect of cooling rate on effective partition coefficient (K_s) for columnar region

柱状晶領域における偏析指数と冷却速度の関係を示したのが Fig.3 である。Cr の場合には, 冷却速度が小さくなると偏析指数はわずかながら大きくなり, 偏析指数 I_s と冷却速度 R (°C/min) を両対数グラフで図示すると, バラツキは大きい, $\log I_s = -0.024 \log R + 0.175$ (相関係数 0.69) で表わされる 1 次の関係の実験式が得られた。Mo の場合には, 冷却速度が小さくなると, 最大溶質濃度が大きくなるために⁽⁸⁾, 偏析指数はかなり大きくなり, Cr の場合と同

(8) R.D.Doherty and D.A.Melford: J.Iron Steel Inst., **204**(1966), 1131.

(9) H.D.Brody and M.C.Flemings: Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966), 615.

(10) K.A.Jackson: Canad. J. Phys., **36**(1958), 683.

じくかなりのバラツキはあるが, $\log I_s = -0.083 \log R + 0.563$ (相関係数 0.73) の実験式が得られた。この実験結果は, 冷却速度が広い範囲にわたって変化しても, 偏析指数はほとんど変化しないといういくつかの報告と食い違うことになった⁽¹⁾⁽¹¹⁾。マイクロ偏析を理論的に予想する場合, 凝固界面前方に無限量の液体が存在することが仮定されており, 最大溶質濃度が得られる凝固終了直前の部分の溶質濃度はまだ考慮されておらず, 現在のところ, このような実験結果がどのような意味をもつか, はつきりしたことはわかっていない。

Fig.3 Effect of cooling rate on segregation index (I_s) for columnar region

つぎに, 柱状晶とは別にいくつかの等軸晶において偏析指数と実効分配係数を調べてみた。Table 2 がその結果である。このように, ミクロ偏析の程度は柱状晶領域に比べて等軸晶領域で極端に大きくなり⁽⁸⁾, 実際に測定される温度勾配や凝固速度などのマクロ的な凝固のパラメータよりも, おもに凝固の様式に依存するであろう。また, 等軸晶の実効分配係数の値が低くなることから, 等軸晶のほうが

Table 2 Effective partition coefficient and segregation index for an equiaxed dendrite compared with those for a columnar dendrite

Element	Morphology of dendrite	Effective partition coefficient	Segregation index
Cr	columnar	0.86	1.49
	equiaxed	0.81	1.90
Mo	columnar	0.58	3.7
	equiaxed	0.45	7.8

* Dendrite arm spacing, 600 microns

(11) T.Z.Kattamis and M.C.Flemings: Trans. Met. Soc. AIME, **233**(1965), 992.

柱状デンドライトよりも小さな過冷量で成長したであろうと思われる。

いま Flemings らの“完全混合”モデルを用いると、デンドライト内の濃度変化は Eq. (1) で表わされ、Fig. 4 のようになる。

Fig. 4 Solute distribution during solidification according to Eq. (1)

$$C_s = k C_0 (1 - f_s)^{k-1} \quad (1)$$

ここで、 C_s は固体の溶質濃度、 C_0 は平均溶質濃度、 k は分配係数、 f_s は凝固した固体の割合である。Eq. (1) で C_0 より上の部分を三角形に近似し、これを C_0 より下の部分に

等しいと仮定すると、最終組成 C_* は計算可能になる。 C_0 には1個のデンドライトの平均溶質濃度、 k には本実験で得られた実効分配係数を用いて、偏析指数を計算してみた。すると柱状晶ではCrで1.57, Moで4.3となり、等軸晶ではCrで1.83, Moで7.7となり、測定値にかなり近似した推定値が得られ、実効分配係数と偏析指数を結びつけることができた。

IV. 結 言

以上の実験結果から、つぎのことが結論される。

(1) EPMA で鋼中の合金元素含有量を測定する場合、補正計算による方法以外に、検量線を用いる方法も利用できることがわかった。

(2) 柱状晶領域では、冷却速度が大きく変化しても、実効分配係数はほとんど変わらず一定であつた。ところが、偏析指数は冷却速度が小さくなると大きくなり、偏析指数と冷却速度を両対数グラフで示すと、直線関係が得られた。

(3) 柱状デンドライトに比べて、等軸晶ではそのマイクロ偏析の程度が著しく大きい。このことから、凝固の間に生じるマイクロ偏析の大きさは、実際に測定される凝固のパラメータよりもむしろ、凝固の様式に依存するものと考えられる。また、実効分配係数が小さくなることから、等軸晶のほうがより小さな過冷量で成長したであろうことが示唆される。