一方向凝固させた Fe-C 共晶合金の固液界面形状に 及ぼす S の影響*

近 藤 英 一** 中 江 秀 雄***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 4 (1991), pp. 437-443

Effect of Sulphur on the Solid-Liquid Interface Morphology of Unidirectionally Solidified Fe-C Eutectic Alloys*

Eiichi Kondoh** and Hideo Nakae***

Groove depth of the non-faceted phase at the solid-liquid interface and spacing of the faceted phase were measured for vertically solidified austenite-graphite irregular eutectics to investigate the effect of the addition of interfacial active element sulphur.

Groove depth, δ (mm), and inter-graphite spacing, λ (mm), were expressed as functions of solidification rate R (mm/s):

$$0.003\% \text{S alloy } \delta R^{0.85} = 7.71 \times 10^{-5}$$

$$\lambda R^{0.44} = 1.41 \times 10^{-3}$$

$$0.012\% \text{S alloy } \delta R^{0.37} = 1.33 \times 10^{-2}$$

$$\lambda R^{0.27} = 9.60 \times 10^{-3}$$

Groove depth was strongly influenced by the growth condition in the groove, for example, the temperature distribution in the groove, and was not so much influenced by the local growth condition at the eutectic tips which protrude into liquid; and it increased with a small addition of sulphur.

Inter-graphite spacing decreased with decreasing sulphur, and approached the theoretical value derived by Jackson and Hunt if the eutectic tips were aligned on and the growth directions of the tips were perpendicular to the macroscopic solid-liquid interface plane; and it increased with a small addition of sulphur.

(Received October 15, 1990)

Keywords: iron-carbon alloy, eutectic, austenite, graphite, directional solidification, sulphur

I. 緒 言

Irregular 共晶は, Fe-C, Al-Si などの faceted-non-faceted 共晶を低速度で凝固させた場合に見られる組織である。Irregular 共晶の大きな特徴の一つは固液界面の形状が非平滑であることで, そのため界面での溶質分布・温度分布とも平滑界面の場合と異なる。固液界面の形状は, regular 共晶の場合⁽¹⁾と同様に液相中の溶質分布, 界面エネルギー, ならびに界面近傍での温度分布によって決定される⁽²⁾と考えられるが, その様な観点に着目した研究例はほとんど報告されていない。

そこで本研究では, Fe-C(オーステナイト-黒鉛, 以下 γ -Gr) 共晶において, 界面活性元素である S の影響について, 黒鉛間隔とオーステナイト相に生じた溝の深さの解析を行った。

II. 実験方法

1. 実験材料

電解鉄(22 ppm C, 1 ppm Si, 1 ppm Mn, 2 ppm P, 1 ppm S, 24 ppm Cu, 110 ppm Cl)5 kg に, 10メッシュ以下に砕いた高純度黒鉛(灰分 20 ppm 以下)を所定量配合し, 高周波炉を用いて99%アルミナるつぼ内で約 1770 K にて大気溶解した。これを内径 10 mm, 長さ 200 mm のムライト質の陶管に鑄込み供試材とした。試料は S を添加したもの

Table 1 Composition of specimens (wt%).

	C	Si	Mn	P	S
Fe-C alloy	4.44	<0.001	0.0008	0.0002	0.003
Fe-C-S alloy	4.39	0.001	0.0014	0.0002	0.012

* 1986年10月日本金属学会秋期大会に一部発表

** 早稲田大学大学院生, 現在: 川崎製鉄(株)(Graduate Student, Waseda University, Tokyo. Present address: Kawasaki Steel Co., Chiba)

*** 早稲田大学理工学部材料工学科(Department of Material Engineering, Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

と添加を行わなかったものの2種類を用意した。前者の試料では、Sは試薬1級のFeSを出湯数分前に溶湯に添加し、溶製した。得られた母材の組成をTable 1に示す。

2. 実験装置

実験に用いた縦型の一方方向凝固装置は、試料が電気炉とは別に固定され、管状電気炉(SiC発熱体)を乗せたテーブルを上方に移動させて一方方向凝固を行うものである。試料は装置の機械的な振動から絶縁されて固定されており、試料内の液相が装置の振動によって攪はんされることはない。テーブルは、フィードバック制御された無段変速機によって駆動されている。テーブルの移動速度は、 $9.7 \times 10^{-5} \sim 9.2 \times 10^{-3}$ mm/sの間の所定の値にすることができる。炉と試料の配置構成をFig. 1に示す。

炉温は、PIDコントローラーとSCRユニットによって ± 1 K以下の精度で保持される。炉内温度分布を併せてFig. 1に示す。 γ -Gr共晶点付近の炉内温度勾配は 3.5 ± 0.5 K/mmであった。炉内温度勾配は、炉の移動速度によらず一定であること、液相内温度勾配とほぼ一致していることを、液相中に熱電対を挿入して測定し、確認した。

なお、試料の溶解するつばにはムライト質の保護管(内径15 mm-外径21 mm-長さ500 mm)を用いた。

3. 実験方法

試料部位が炉の均熱部になるように固定されたるつば内に、母材を約60 g(溶解時の長さ約50 mm)に切断して挿入する。次いで15 K/minで1723 Kまで昇温し、10 min保持して完全に試料を溶解した後、10 K/minで1573 Kまで降温しさらに10 min保持した後、炉を所定の速度Rで上昇させる。

実験中、るつばに沿わせたB型熱電対により試料底部

より約25 mm上部(試料中央部)を測温し、ほぼ γ -Gr共晶温度となった時点ですつばを水焼入れして、凝固部位の長さが約25 mmとなるようにした。なお実験中は試料の酸化、脱炭を防ぐため、母材の溶製に用いたものと同一の黒鉛を粉状にして試料上部を被覆した。

III. 結 果

Fig. 2に固液界面の縦断面組織および界面より約1 mm固相側の横断面組織を示す。オーステナイト相はいわゆる“笹の葉”状となっており、黒鉛片の間には深い溝が生じている。

黒鉛片間隔 λ 、溝深さ δ はそれぞれ線分法および σ 法で測定した(付記参照)。

Fig. 3に λ とRとの関係を示す。全体として0.012 wt%S合金では、0.003 wt%S合金に比べて λ は大きい。凝固速度の減少とともに λ は大きくなるが、0.012 wt%S合金では $R=10^{-3}$ (mm/s)付近を境としてその傾向が逆転していると思われる。

最小二乗法により求めた λ (mm)と R (mm/s)の関係式は次の通りである。

$$0.003 \text{ wt}\% \text{S}; \lambda R^{0.44} = 1.41 \times 10^{-3}$$

$$0.012 \text{ wt}\% \text{S}; \lambda R^{-0.34} = 7.46 \times 10^{-1} \quad R \leq 8.3 \times 10^{-4} \text{ mm/s}$$

$$\lambda R^{0.27} = 9.60 \times 10^{-3} \quad R \geq 8.3 \times 10^{-4} \text{ mm/s}$$

Fig. 4に δ と凝固速度Rとの関係を示す。0.012 wt%S合金の溝深さは λ の場合と同様に0.003 wt%S合金に比べて大きい。 δ は凝固速度の減少とともに大きくなるが、0.012 wt%S合金では $R=10^{-3}$ (mm/s)付近を境として傾向が逆転している。

最小二乗法により求めた、 δ (mm)と R (mm/s)の関係式は次の通りである。

$$0.003 \text{ wt}\% \text{S}; \delta R^{0.85} = 7.71 \times 10^{-5}$$

$$0.012 \text{ wt}\% \text{S}; \delta R^{-0.50} = 6.44 \times 10^1 \quad R \leq 8.3 \times 10^{-4} \text{ mm/s}$$

$$\delta R^{0.37} = 1.33 \times 10^{-2} \quad R \geq 8.3 \times 10^{-4} \text{ mm/s}$$

Fig. 3, Fig. 4両図から、 λ と δ の間には正の相関関係が成立していることが分かる。そこで δ と λ の比の平均値 $\overline{\delta/\lambda}$ を縦軸に、Rを横軸にとり、 δ 、 λ 、Rの関係を整理した。これをFig. 5に示す[†]。0.012 wt%S合金の δ/λ 値は、0.003 wt%S合金に比べて大きい。

IV. 考 察

1. 黒鉛片間隔、オーステナイト溝深さに及ぼす凝固速度とSの影響

(1) 黒鉛片間隔について

Nonfaceted-nonfaceted(以下NF-NFと略記す)共晶凝固理論⁽¹⁾では、黒鉛片間隔と凝固速度の間に $\lambda^2 R$ = 一定の

Fig. 1 Solidification Apparatus.

[†] 同一凝固速度のデータは1点として表示した。

Fig. 2 Longitudinal and transverse sections of the quenched interface.

Fig. 3 Variation of inter-graphite spacing with growth rate.

関係が成立する。同様の関係は、 γ -Gr 共晶においても実験的に成立することが知られている⁽³⁾⁻⁽⁶⁾。本実験でも 0.003 wt% S 合金においては、 $\lambda R^{0.44} = 1.41 \times 10^{-3}$ と、これに近い結果が得られている。理論値との比較のため、実験結果を $\lambda^2 R = \text{一定}$ の関係式で再整理すると次の値が得られた。

Fig. 4 Variation of austenite groove depth with growth rate.

$$\lambda^2 R = 8.32 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{s}$$

また、0.012 wt% S 合金では $R \geq 8.3 \times 10^{-4} (\text{mm/s})$ においては $\lambda R^{0.27} = 9.60 \times 10^{-3}$ が成立していた。これを同様に再整理すると次の通りであった。

Fig. 5 Variation of δ/λ with growth rate.

$$\lambda^2 R = 5.57 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{s}$$

これらの結果を従来報告されている値⁽³⁾⁽⁶⁾と比較すると(Fig. 6), 0.003 wt% S 試料での λ は最も小さく, Jackson-Hunt(以下 J/H と略記す)理論の値に近いことが分かる。

従来, faceted-nonfaceted(以下 F-NF と略記す)共晶においては $\lambda^2 R$ の値が NF-NF 共晶に比べて非常に大きくなることが知られている⁽⁷⁾。Fig. 7⁽⁷⁾は $\lambda^2 R$ の値を縦軸に, 共晶構成相の内体積の小さい相の体積率 V (F-NF 共晶においては faceted 相を示す)を横軸にとった図である。NF-NF 共晶(黒丸)は図中の曲線より下側に整理される⁽⁷⁾。一方, F-NF 共晶(白丸)は曲線よりも上側に整理され, これは γ -Gr 系(Fig. 6 参照)についても同様である。ところが, 本研究結果の値は他の研究者の値よりも曲線の近くに位置しており, 特に 0.003 wt% S 合金の結果は, J/H の NF-NF 共晶成長理論⁽¹⁾から求められる値 $\lambda^2 R = 2.6 \times 10^{-8}$ に近いものとなっている。

Fig. 6 Relationships between inter-graphite spacing and growth rate.

Fig. 7 $\lambda^2 R$ variation with volume fraction of the minor phase.

実験結果と J/H 理論値との差について以下考察する。まず第一に S の影響をあげることができる。他の研究者が行った γ -Gr 系共晶の一方方向凝固実験の結果を, 横軸 S 濃度, 縦軸を $\lambda^2 R$ にとって再整理し, 本研究の結果と併せて Fig. 8 に示す。黒鉛片間隔は, S 濃度約 0.02 wt% で極大となり, これ以下の濃度では, S の減少とともに黒鉛片間隔が減少する。本研究における S 濃度は従来の研究のなかでも, 0.003 wt% S と最も低く, そのため λ が小さい値となったものと考えられる。

なお, S 濃度だけに限定して言及すると, Lakeland はさらに低 S 領域で実験を行っている⁽⁸⁾。しかしその実験には水平型一方方向凝固装置が用いられており, 本研究の結果と単純に比較はできない。なぜなら, 水平凝固と垂直凝固とは固液界面前方の液相内の対流状況が異なり⁽⁹⁾, その結果 λ の値も異なるものと考えられるためである⁽¹⁰⁾。

Fig. 8 Relationships between sulphur content and $\lambda^2 R$.

第二に界面形状の影響が考えられる。もし S の減少、すなわち高純度化によって $\lambda^2 R$ が減少するのであれば、Al-Si 系の様に Fe-C 系よりも純度の高い材料を用いた場合には $\lambda^2 R$ 値が Fig. 7 の曲線に近いところに位置することになる。しかし実際にはそのような結果は得られていない。これは Al-Si 共晶固液界面の形状が非常に乱れているためであろう。例えば、温度勾配が小さい時には界面が非常に乱れ $\lambda^2 R$ が増加する⁽¹¹⁾が、逆に温度勾配が大きいあるいは改良処理を行った場合には、界面は平滑になり $\lambda^2 R$ は小となることが知られている⁽⁷⁾。

γ -Gr 系共晶においても、“fine graphite structure”⁽³⁾は改良処理を行った Al-Si 系共晶と同様の組織を呈し $\lambda^2 R$ 値は粗大な黒鉛をもつ場合に比べ小さい⁽³⁾。本実験では固液界面は“笹の葉”状となっており平坦ではない。にもかかわらず $\lambda^2 R$ は“fine graphite structure”に比べて小さい。すなわち界面に溝を生じている場合であっても、 $\lambda^2 R$ は J/H 理論値に近づくことができる。これは、 γ -Gr 系では Al-Si 系共晶などにくらべて共晶成長部分(突起の先端)がマクロ的な成長方向に垂直な面内で揃っており、成長部分の液相の溶質や熱の乱れが Al-Si 系共晶に比べて小さいためであると考えられる。

以上から F-NF 共晶の faceted 相間隔について次のように推察した。共晶成長部すなわち突起先端部分がマクロ的な成長方向に垂直な面内で揃っていると、界面に大きな溝を有しているにもかかわらず、F-NF 共晶は NF-NF 共晶と同等の成長を行うことができる。つまり、faceted 相間隔に及ぼす溝の影響は小さい。このことは、faceted 相間隔が nonfaceted 相の溝内部の場にあまり左右されず、突起先端の成長部分の faceted/nonfaceted 共存部分の濃度・温度場に支配されることを示唆しているものと考えられる。

(2) オーステナイト相の溝深さについて

0.003 wt% S 合金の試料の内、 $R \geq 4.4 \times 10^{-3} (\text{mm/s})$ のものでは、Fig. 2 より明かなように、界面形状は平滑であり、黒鉛片形状も他の試料と比べて著しく異なっている。これらの試料を除いた条件、すなわち“笹の葉”形状が得られる凝固条件では、Fig. 5 に示した δ/λ の値は R に関係なくほぼ一定値となっているものと考えられる。

S の添加により δ/λ は増加する。このことは、添加第 3 元素の影響の程度が、 λ と δ とでは異なることを示している。 δ の大きさには、溶質分布等の溝の内部の場の影響がより支配的に作用しているものと考えられる。

δ は λ とともに増加する。これは λ が大となり溝が開くと内部の濃度・温度場が変化することが原因であろう。(1)で述べたように(突起先端部分がマクロ的な成長方向に垂直な面内で揃っている場合には)、溝内部の濃度・温度場が λ に強く影響するとは考えにくい。ただし、溝がさらに浅く固液界面形状が平滑に近い場合にはこの限りでないであろう。

2. S が黒鉛片間隔、オーステナイト溝深さを変化させる機構

(1) 黒鉛片間隔増加の機構

Fig. 8 に示したように、約 0.02 wt% 以下の S の添加は黒鉛片間隔の増大をもたらす。この理由として第一に考えられるのは、界面エネルギーの減少である。よく知られているように S は溶鉄/黒鉛間の界面エネルギーを著しく低下させる⁽¹²⁾。界面エネルギーの低下は、NF-NF 共晶では $\lambda^2 R$ 値の増加をもたらす⁽¹⁾。F-NF 共晶に関しても同様であると考えられる。

第二に考えられるのは、S の吸着による黒鉛の枝分れ機構の変化である。大過冷を生じさせない程度に添加された S は、黒鉛表面へ吸着して枝分れを抑制する作用をもつと考えられ、その結果として黒鉛片間隔は増加することになる。本実験結果でも、0.012 wt% S 合金は 0.003 wt% S 合金に比べて黒鉛断面長辺の長さが大となっており、枝分れの起こりにくさを示しているように観察される。

(2) 溝深さ増加の機構

Fig. 5 から、0.003 wt% から 0.012 wt% まで約 0.01 wt% S の増加により溝の深さは約 2 倍程度になっていることが分かる。この理由として、S による黒鉛片間隔の増加と同様、第一に界面エネルギーの低下の寄与が考えられる。固液界面前方液相中での S の濃縮の結果、 γ /液相間の界面エネルギーは低下する。溝底部は凹状であるからこの部分の液相線温度は平坦な界面を持つ場合に比べ上昇している。また溝内で、液相線温度を変化させるほどの曲率をもっているのは底部のみである。さらに、溝底部は S の濃縮が起こりやすい。S が添加された場合(溝の底の曲率半径が変わらないとすると)固液界面エネルギーは低下して、液相線温度の上昇は抑制され、その結果溝は深くなる。

第二の理由として、S が単純にオーステナイト相の液相面温度を低下させることが挙げられる。溝底部では S が濃縮されており特に液相面温度が低いものと考えられる。したがって、S 量の多い試料の溝は深くなる。

実際にはここで論じた二つの現象は同時に起こっているのであろう。溝が深まると溝底部の S 濃度は高まり溝の凹化は強まるが、溝底部は負の曲率半径をもつため液相面温度を上昇させており、溝深さは適度な大きさに落ち着く。

さらに S 添加量を大とした場合には、黒鉛の分岐形態の変化、液相の 2 相分離あるいは過冷度の増大によるオーステナイト相形態の変化等が生ずるのであろう。そのため上述したものとは異なった議論が必要になる。

3. 黒鉛片間隔と凝固速度の逆転現象

通常の共晶成長では、 λ は凝固速度の増加と共に小さくなる。しかし、0.012 wt% S 合金では $R = 10^{-3} (\text{mm/s})$ 付

近を境としてその傾向が逆転している。これは S のマクロ偏析によるものと考え調査した。

Fig. 9 に凝固長さとし固相中の S 濃度の関係を示す。また、0.012 wt% S 合金について、試料各部位の S 濃度と λ の関係を Fig. 10 に示す。両図から、0.012 wt% S 合金で λ と R の関係の逆転現象が起こるのは、 λ が S 濃度に依存しかつ試料縦断面(凝固開始部から約 25 mm の位置)における S 濃度が凝固速度に依存して変化しているためと考えられる。したがって、この逆転現象は irregular 共晶の成長メカニズムとしてはあまり本質的な現象ではないと言えよう。0.003 wt% S 合金では逆転現象はみられないが、これは凝固進行に伴う S 濃度の変化が小さいためである。

Fig. 9 Sulphur distribution along a specimen.

Fig. 10 Relationships between sulphur content and inter-graphite spacing.

V. 結 言

オーステナイト-黒鉛共晶の一方向凝固試料の固液界面形状を観察し、オーステナイト溝深さ δ ならびに黒鉛片間隔 λ の測定を行った。さらに界面活性元素 S の影響を調査した結果、以下の点が明らかにされた。

- (1) $\lambda^2 R$ = 一定に近い関係が成立する。
- (2) 0.003 wt% S 試料では、共晶成長部がマクロ的な成長方向に垂直な面内で揃っているため、 $\lambda^2 R$ の値は non-faceted-nonfaceted 共晶凝固理論の値に近づく。
- (3) $\lambda^2 R$ の値を極大とする S 濃度が存在する (Fig. 8)。
- (4) 黒鉛片間隔は、オーステナイト/黒鉛共晶突起先端の成長部分の濃度場や温度場に強く支配される。オーステナイト相の溝内部の場にはあまり左右されない。
- (5) 溝深さは溶質分布等の溝の内部の状態により支配されている。 λ が大となり溝が開くと内部の濃度場あるいは温度場が変化し溝深さは増加する。
- (6) 溝深さは溝底部の曲率、溝内部の温度分布、および溝内部の濃度分布によって決まる。S 濃度はこれらに大きな影響を与える。本実験では S の添加により溝深さは深まった。

文 献

- (1) K. A. Jackson and J. D. Hunt: Trans. AIME, **236** (1966), 1129.
- (2) T. Sato and Y. Sayama: J. Cryst. Growth, **22** (1974), 259.
- (3) H. Nieswaag and A. J. Zuithoff: *The Metallurgy of Cast Iron*, George Publishing Co., Switzerland, (1975), 325.
- (4) H. Fredriksson, M. Hiller and N. Lange: J. Inst. Metals, **101** (1973), 285.

Fig. A1 Schematics of the groove depth measuring method (σ method). Groove depth is evaluated by the standard deviation of density function of solid fraction along the growth direction.

- (5) 茂木正雄, 岡本 平, 松本弘司: 日本金属学会誌, **31**(1967), 690.
- (6) Y. Sayama, T. Sato and G. Ohira: J. Cryst. Growth, **22**(1974), 272.
- (7) R. Elliott: *Eutectic Solidification Processing*, Butterworth, London, (1983).
- (8) K. D. Lakeland: J. Aust. Inst. Metals, **10**(1) (1965), 55.
- (9) G. S. Cole and W. C. Winegard: J. Inst. Metals, **93**(1964-65), 153.
- (10) M. Quenisset and R. Laslain: J. Cryst. Growth, **54**(1981), 464.
- (11) B. Toloui and A. Hellawell: Acta Metall., **24**(1976), 565.
- (12) R. H. McSwain and C. E. Bates: *The Metallurgy of Cast Iron*, Georgi Pub. Co., Switzerland, (1975), p. 423~442.

付記 1 黒鉛片間隔の測定法

黒鉛片間隔は、界面から約 1 mm 固相側の横断面において、黒鉛片が並列に比較的良好に揃った部分を選び、線分法により測定した。

この方法では、横断面全体から全くランダムにサンプリングした場合に比べると測定値は小さくなる。しかし共晶の凝固機構から考え、並列部分を選択的に測定することは妥当であるものと考えられる。

測定数を100以上とした場合、測定値のばらつきが5%以内に収束した。そこで、測定数は100以上とした。

付記 2 溝深さの測定法(σ 法)

Fig. A1 (a)~(c)に本法の模式図を示す。調査区間 BC において固相の高さの最高点と最低点間の距離 AB を等分割する(図中では7分割、実測時は20分割)。y 軸上で固相の占める長さを BC の長さで除した値を固相率 f とし、 x を横軸に f を縦軸に示したのが **Fig. A1** (b) である。これは x 方向の固相出現確率の分布関数となっている。この確率分布関数 Φ の x についての導関数は、 x 方向の固相の出現に関する確率密度関数として考えることができる(**Fig. A1** (c))。確率密度関数 Ψ を正規分布評価し分散 σ を2倍した値 2σ を溝深さ δ とする。

Fig. A2 Variation of solid fraction, f , and $\Delta f/\Delta x$.

(a) $R = 2.77 \times 10^{-4}$ mm/s, 0.012% S alloy.

(b) $R = 1.11 \times 10^{-1}$ mm/s, 0.012% S alloy.

本法の特徴は以下の通りである。

- (1) 調査区間全体にわたっての固相部分の評価が可能。
- (2) 断面写真において、周囲を固相で囲まれた液相部分や、枝分れした小突起の様な、深さとして測定しにくい部分の評価が可能。
- (3) 統計的なばらつきの除去、すなわち著しく突出した部分や窪んだ部分の棄却が可能。

Φ と Ψ の実測例を **Fig. A2** に示すが、正規分布評価をすることが妥当であることが分かる。