

論 文

UDC 669.14-412 : 621.74 : 620.192.43 : 620.184.4

凝固時に二次析出がおこる大型鋼塊の沈殿晶帯における介在物集積の機構と除去法—希土類元素添加鋼塊の凝固組織制御—*

桜谷 敏和**・江見 俊彦***・垣生 泰弘**

江島 彬夫**・三本木貢治**

Mechanism and Removal of the Accumulation in the Sedimental Zone of Inclusions Precipitating during Solidification of Large Ingots—Controlling the Solidification Structure of Rare Earth Treated Ingots—

Toshikazu SAKURAYA, Toshihiko EMI, Yasuhiro HABU

Akio EJIMA, and Koji SANBONGI

Synopsis:

The solidification structure, solute segregation, constitution and distribution of inclusions in rare earth (RE) treated large ingots have been investigated. A concentration region, called "The Rare Earth Zone" which is bound by $[\%RE]/[\%S]=2.7-8.0$ and $[\%RE][\%S]\leq 15\times 10^{-5}$ on RE vs. S coordinates, has been found to give a satisfactory sulphide shape control without causing any harmful accumulation of RE-sulphides and RE-oxysulphides in the sedimental zone of the ingots. A theoretical model has been given to successfully account for the sedimental zone accumulation, anomalous A-segregation, and the reversion, named "S-Reversal", of the segregation pattern in the RE-treated ingots. The constitution and origin of inclusions typical in the RE-treated ingots have also been interpreted in terms of the model supplemented by thermodynamic considerations.

1. 緒 言

溶鋼に希土類元素（以下ミッシュメタル組成のものをREと略称）を添加すると、RE-sulphidesやRE-oxysulphidesが優先析出しSを消費するため、凝固時のMnSの析出を防ぐことができる。これらはMnSより融点が高いため熱間変形能が小さく、熱間圧延時に圧延方向に展延しないので、厚さ、幅方向の機械的性質、特に延性をあまり損わない。この処理は硫化物形態調整(sulphide shape control)と呼ばれている。異方性が厚さ方向に少ない点は耐ラメラヤー鋼、幅方向に少ない点はラインパイプなどに利用され、近年用途が拡大しつつある。

硫化物の形態調整は、 $[\%RE]/[\%S]$ を約3以上とす

るようにREを添加すれば完了することが、LUCKYX¹⁾や多くの研究者²⁾³⁾により実証されてはいる。しかし、RE処理した実用鋼塊には、TAGEEV⁴⁾、DAVIES⁵⁾、小沢⁶⁾、著者⁷⁾⁸⁾、川上⁹⁾が報告したように、沈殿晶帯に著しいRE硫化物の集積が認められるのが普通である。集積部では延性がかなり劣化するので、形態調整の意味がなくなる。これが、利点は多いのにRE処理が汎用されない主な原因となつている。にもかかわらず、集積の機構と防止法の研究は乏しく、DAVIES⁵⁾と著者⁷⁾⁸⁾の二例しかない。前者は、横凝固面で析出したRE硫化物が、等軸晶により沈殿晶帯に運ばれる機構を、多少異なる機構と防止法を述べた著者らの報告と、ほぼ同時期に示唆した。しかし実験に基づいた定量的な検討は行なつておらず単なる推測に留まり、集積の防止も不可

* 昭和48年10月、50年4月本会講演大会にて発表 昭和51年3月15日受付 (Received March 15, 1976)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*** 川崎製鉄(株)技術研究所 理博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 280)

能に近い、と結論している。

一方、凝固時二次析出（二次脱酸など）が起こる鋼塊の凝固現象は、多くの推論はあつても、いまだに定量的に十分な説明は報告されていない。RES の比重が溶鋼のそれに近いことを利用すれば、凝固中に析出するRES を標識として、この点を解明できる可能性がある。

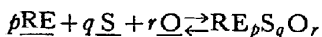
本研究は、二次析出凝固の一例としてRE添加鋼塊凝固組織を詳細に調べ、沈殿晶帯介在物集積機構を、先に報告した二次析出のない鋼塊のそれ¹⁰⁾と対比し統一的に説明し、さらに、集積のない、均質に硫化物形態調整されたRE処理大型鋼塊を得る方法を見出す目的で行なつた。

2. 実験方法

2.1 精錬・造塊条件

構造用高張力鋼 (SM50YA) とパイプ用鋼 (API5LX-X65) 用の溶鋼を、100t LD 転炉で溶製した。出鋼時取鍋中に、脱酸・合金用に Fe-Mn, Si-Mn, Al をこの順に投入し、Al フルキルド状態で約 25 min 間、還流速度 40 t/min で RH 攪拌処理し、O (total) ≤ 30ppm, Al_{sol.} ≅ 0.03% とした。この時 S は 0.004~0.012% の範囲に調節した。この溶鋼を 23 t 下広扁平鑄型 (2050 × 670 × 2800 mm 高さ) に高速下注ぎした。6 t (26%) 注入後 17 t (74%) 注入までに、RE としてミッシュメタル [Ce 46, La 25, Nd 17, RE(total)93, Fe 5, (Al + Si)2%] の小片を、注入管口から連続的に添加した。

RE と S および微量の O の間で起こる次式の反応:



$$(p: 1 \sim 2, q, r: 0 \sim 3) \dots \dots \dots (1)$$

による析出物を鋼塊の凝固現象を調べる標識に使う時は鑄型内溶鋼中の [%RE][%S] 濃度積が現実験条件での

溶解度積¹⁰⁾ 10×10^{-5} より大きくなるよう RE 添加量を調節した。一方、RE-sulfides を MnS より優先析出させ、硫化物形態調整を行なうと同時に、鋼塊底部への RE-sulfides 沈積を防ぐための研究には、形態調整が進行するのが知られている [%RE]/[%S] ≥ 2.7 の範囲¹¹⁾で、鑄型内溶鋼中の [%RE][%S] が前出溶解度積の上下 $5 \times 10^{-5} \sim 50 \times 10^{-5}$ に振れるよう、RE 添加量を調節した。鑄型内で注入終了直後にポンプで採取した溶鋼試料の分析値を、造塊条件とともに Table 1 に示す。S は燃焼法、RE(total) と Ce はフッ化物分離ネオトリン吸光光度法¹²⁾で分析した。分析の標準偏差 σ は S 0.004% の時 ±0.0004%, Ce 0.01% の時 ±0.0005% である。

23 t 注入終了直後の鑄型内湯面に、着火速度を極度に速めた、早期発熱高発熱量型押湯材 60 kg を添加した。これは既報¹⁰⁾のように、鉄粒状品のシャワリングの開始を遅らせることによつて、RE 添加時に析出した sulfides が鉄粒状品に捕捉され鋼塊底部に沈積するのをおおむね防止し、この間に析出物を浮上および一部再溶解させる。また、この押湯材を上記鑄型に用いた場合、鉄粒状品の湯面近傍および側壁凝固前面からのシャワリング量、凝固前面を洗う熱対流流速、粘稠層成長速度、も著者ら¹⁰⁾によつて別途定量的にしてあるので、理論解析上便利でもある。

2.2 調査方法

Table 1 の鋼塊 A~D は、軸心を含み長辺、短辺に平行な平面を破断切削研磨し、S-プリント、温塩酸またはコーリング氏液による凝固組織、ドリル試料 (通常 8 mm φ, 逆V部 3 mm φ) と EPMA スポット分析による成分偏析、電子線回折、EPMA, Quantimet による介在物の組成と粒度分布、を調査した。A~D 以外はスラブない

Table 1. Characteristic data of ingots investigated.

| Grade | Ingot | Analysis (%) | | | Teeming | | [%RE] [%S] | K_{RE}^{***} × 10 ⁵ | R ^{****} |
|------------------|-------|--------------|--------|-------|--------------|---------------|---------------|-------------------------------------|-------------------|
| | | S | O | RE | Temp. (C) | Time (min) | | | |
| SM50YA* | A | 0.012 | 0.0020 | 0.041 | 1570 | 7.6 | 3.4 | 49 | 4.7 |
| | B | 0.007 | 0.0024 | 0.056 | 1580 | 5.5 | 8.0 | 39 | 4.0 |
| | C | 0.007 | 0.0033 | 0.018 | 1580 | 4.2 | 2.6 | 13 | 1.0 |
| | D | 0.004 | 0.0032 | 0.012 | 1565 | 5.1 | 3.0 | 5 | 1.0 |
| | — | 0.010 | 0.0018 | 0.033 | 1570 | — | 3.3 | 33 | 4.0 |
| API5LX- ×65** | — | 0.005 | — | 0.014 | — | — | 2.8 | 7 | 1.0 |
| | — | 0.005 | — | 0.020 | — | — | 4.0 | 10 | 1.4 |
| | — | 0.006 | — | 0.039 | — | — | 6.5 | 23 | 3.0 |
| | — | 0.006 | — | 0.016 | — | — | 2.7 | 10 | 1.2 |

* C 0.17/0.19, Si 0.19/0.36, Mn 1.29/1.47, P 0.013/0.024, Al 0.033/0.035%

** C 0.10/0.13, Si 0.16/0.24, Mn 1.25/1.64, P 0.013/0.017, Al 0.023/0.027%

*** $K_{RE} = [\%RE][\%S]$

**** $R = [\%S]_{max}$ along ingot axis / [%S] in mold

し厚板に圧延後、主に鋼塊底部の RE, S, O 分布を測定した。

また、鋼塊の軸心部から、底部沈殿晶帯、高さ中央、頭部において、各 200 mm 厚の試片を切出し、50 mm 厚に鍛造した。これを 1250°C に加熱後、制御圧延（圧下毎パス 12~18%×9 パス/4 min）し、仕上 740°C で 11.5 mm の厚板を得た。この板からフルサイズ 2 mm V ノッチ JIS 4 号シャルピー試片をとり、介在物分布と衝撃特性の関係を調査した。

3. 実験結果

3.1 RE 添加鋼塊の成分偏析像の反転

硫化物形態調整が、後述の結果から考えてもほぼ完全に行なわれている、と考えられる $[\%RE]/[\%S] \geq 2.7$ の鋼塊について、濃度積 $K_{RE} \equiv [\%RE][\%S]$ の変化が成分偏析に及ぼす影響を調べた。 $K_{RE} \geq 39 \times 10^{-5}$ の鋼塊の S-プリントは共通した特徴を有し、 $K_{RE} \leq 13 \times 10^{-5}$ の鋼塊間に共通する特徴と較べると顕著な差がある。両者の代表的な S-プリントを対比して Photo. 1 に示す。また、鋼塊軸心沿いの RE, S, O の分布の K_{RE} による差を Fig. 1 に示す。Photo. 1, Fig. 1 から次の所見

が導かれる：

- 1) 鋳型内溶鋼の K_{RE} が大きい場合
 - (1) 頭頂部には S が濃厚に偏析している。
 - (2) 逆 V 偏析線は、底部、中央部、頭部とも S が負偏析している。
 - (3) 頭部および中央部の V 偏析部も S が負偏析している。ただし、中央部 V 偏析に随伴するわずかなポロシテイの周辺には、S の正偏析がある。
 - (4) 底部沈殿晶帯には S の濃厚偏析がある。
 - (5) 詳しく観察すると、この濃厚偏析は約 10~20 mm 間隔で層状になつており、底面から 100 mm 高さ位から始まり、凝固のかなり後期に相当する約 800 mm 高さまで続いている。
 - (6) 側壁から発達してくる樹枝状晶一次枝は、大きな S-スポットの連なりとして顕出され、基地から容易に識別される。
 - (7) RE, S は底面から 10% 高さ、O はやや底面よりの 8% 高さ、の沈殿晶帯内に最大集積値がある。RE と S の重量%比は、3~4 の範囲にあり、両者の原子量比 4.4 に近い。
- 2) 鋳型内溶鋼中の K_{RE} が小さい場合
 - (8) 頭頂部の S 偏析はあまり濃厚ではない。
 - (9) 逆 V 偏析線にはかすかに S が正偏析している。
 - (10) V 偏析部にも軽微な S の正偏析がある。
 - (11) 底部沈殿晶帯には全く

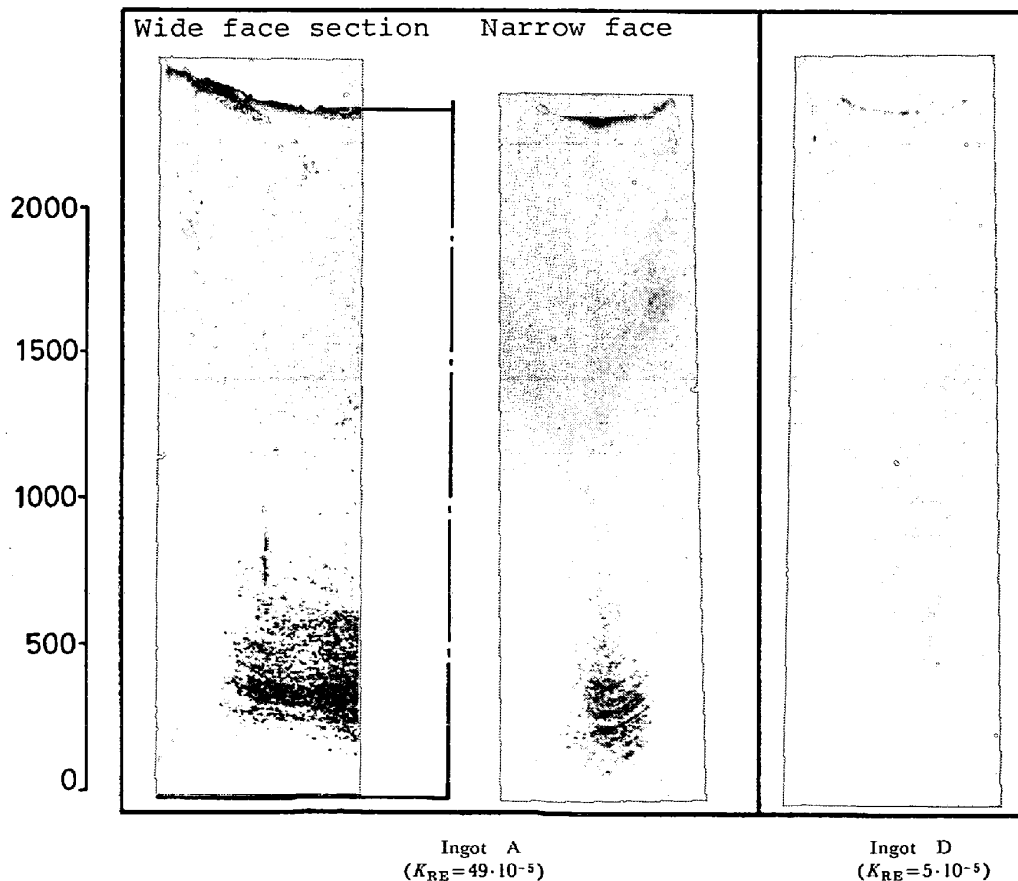


Photo. 1. Turnover of segregation pattern on S-print of ingots treated with RE.

Sの偏析がない。(12) 樹枝状晶一次枝には大きなS-スポットがないので、識別困難である。(13) RE, Oは、底面からそれぞれ 10, 8% 高さでやや高値を示すに過ぎない。

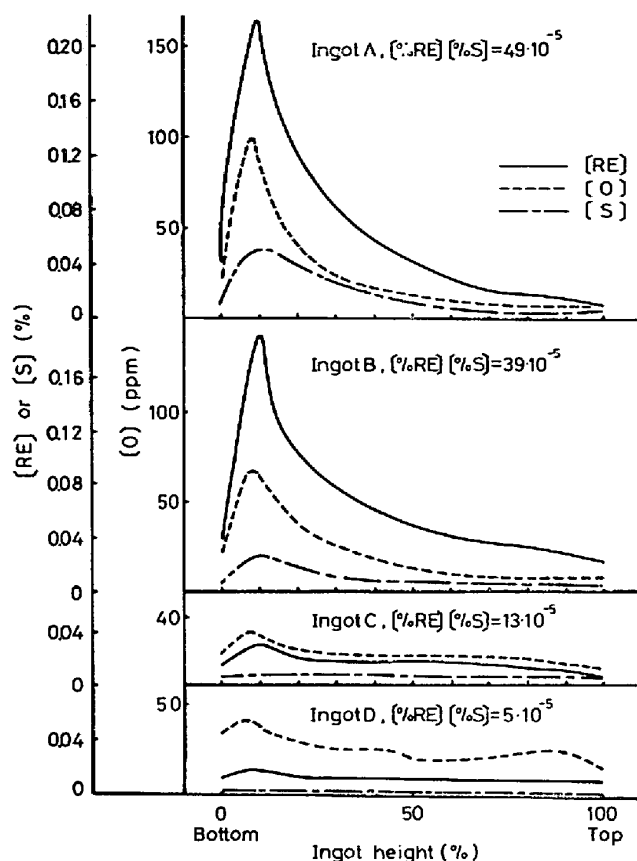


Fig. 1. Change in the distribution of RE, O and S along the vertical central axis of ingots with different [%RE] [%S] values.

(1)~(4), (6) は周知の現象^{4)~9)}であるが, (5), (7)~(13)は本研究⁷⁾⁸⁾¹³⁾で初めて明らかになった知見である。特に, (5)の偏析が層状である事実と, 濃度積 K_{RE} の大小によつてS偏析が{(2), (3), (4), (6), (7)}から{(9), (10), (11), (12), (13)}へと反転する事実は, RE添加鋼塊の凝固機構を解析する基盤となり, また, 鋼塊内に有害な偏析を起こさずに均一に硫化物形態調整を行なう技術の基礎となる重要な知見である。硫化物形態調整が十分行なわれ得る $[\%RE]/[\%S]$ になるようにREを添加した鋼塊中の偏析像が, $[\%RE] \times [\%S]$ が小さくなると Table 2 左欄から右欄のように反転する現象を, “S-Reversal” と名付ける。

なお, 供試鋼塊の C, Mn, P の分布は “S-Reversal” の有無にかかわらずRE無添加通常鋼塊のそれと大差なく, また, RE(total)中のCeの割合は, ミッシュメタル中のそれに近かった。すなわち, $[\%Ce] \cong 1/2[\%RE]$ と考えてよい。

3.2 “S-Reversal” の臨界濃度積

偏析像の反転の有無は, Photo. 1, Fig. 1を比較して明らかのように, 沈殿晶帯内の, 鋼塊軸心沿いのS分析値が最大を示すか否かで判別するのが便利である。実用的な尺度として, この最大値を鑄型内溶鋼ポンプ試料S分析値で除したRなる指数を定義した。後述のように $R \geq 3$ では沈殿晶帯対応部厚板の機械的性質ははつきり劣化し, $1.8 \geq R$ では, 実用上問題になる劣化はない。また $R = 1$ は偏析がないことを示す。

供試鋼塊の “S-Reversal” の有無を指数Rで表わし, Fig. 2に示す。図中右上よりの直線が $[\%RE]/[\%S]$ の定値, 右下りの直線が K_{RE} の定値を示す。Fig. 2から

Table 2. Turnover of S-segregation pattern [“S-reversal”] in RE-treated ingots.

| [%RE] [%S] | Sulphur segregation | |
|---|---|---|
| | $39 \sim 49 \times 10^{-5}$ | $5 \sim 13 \times 10^{-5}$ |
| Meniscus | Strongly positive [1] | Positive [8] |
| A-segregation (Bottom to top, throughout) | Clearly negative [2] | Slightly positive [9] |
| V-segregation (Primary & secondary shrinkages) | Clearly negative [3] | Slightly positive [10] |
| Sedimental zone | Strongly positive [4] Layer-by-layer segregation at intervals of 10~20 mm from 100 to 800 mm from the bottom [5] | None [11] |
| Primary dendrite arm | Striation of large S-spots. Easily distinguishable from matrix [6] | No striation Hardly distinguishable [12] |

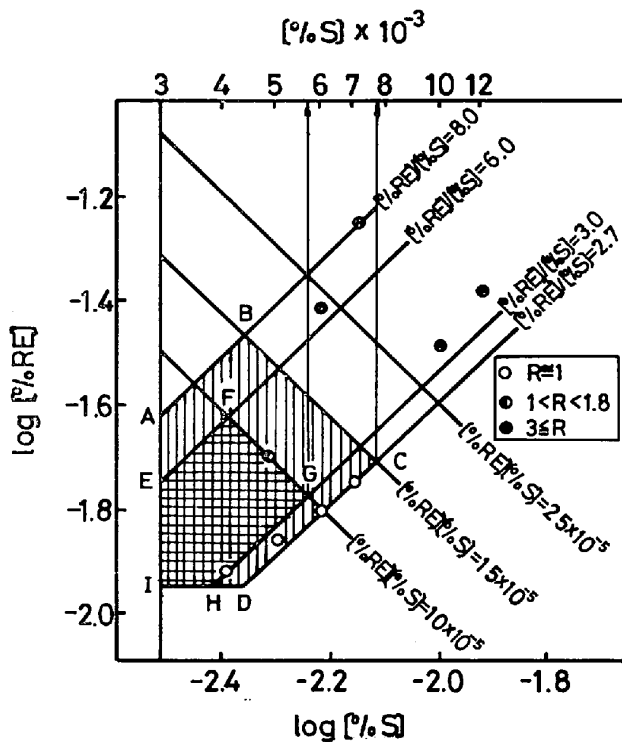


Fig. 2. The Rare Earth Zone (shaded area) suitable for homogeneous sulphide shape control.

大体 $K_{RE} \leq 15 \times 10^{-5}$ 、確実には $K_{RE} \leq 10 \times 10^{-5}$ であれば、沈殿晶帯の偏析が起こらぬことがわかる。一方、硫化物形態調整を完全に行ない、かつ、過剰に加えたREによる機械的性質の劣化を防ぐためには、 $[\%RE]/[\%S]$ を 2.7~8.0 の範囲、より厳しくは 3.0~6.0 の範囲におさめる必要がある⁷⁾⁸⁾。この二つの要請を同時に満たすためには、鋳型内溶鋼中の $[\%RE]$ と $[\%S]$ が、Fig. 2 中 A B C D I, より厳しくは E F G H I で囲まれる領域に入るよう、あらかじめ調節する必要がある。注入時溶鋼中の $[\%RE]$ と $[\%S]$ がこの範囲に調節されていれば、沈殿晶帯に偏析を起こさずに、硫化物形態調整が鋼塊全体を通じて均一に行なえる、という意味で領域 A B C D I を“Rare Earth Zone”と呼ぶ。線分 C D の延長を D I で切つてあるのは、後出の Al_2O_3 の還元により消費される $[\%RE]$ が、溶鋼中の Al_2O_3 を O(total) として ≤ 30 ppm 程度に下げておいても、 $[\%RE]$ が低い D H I の付近では無視できなくなるための補正である。

“Rare Earth Zone”を区切る $[\%S]$ の上限は、Fig. 2 に矢印で示したように、約 0.008% である。この点 C では、 $[\%RE]$ に変動は許されず、一義的に約 0.021% に決まってしまう、これ以上では集積が起こり、これ以下では硫化物形態調整が不完全になる。RE 歩留りの現場における変動を考慮すれば、注入時の $[\%S]$ は実

際には 0.007% 以下にする必要がある。

3.3 非金属介在物の組成と分布

供試鋼塊を高さ方向に 5~10% 間隔、幅および厚さ方向にそれぞれ 25% 間隔に区切つた交点すべてについて介在物の種類と分布を顕微鏡観察した。その結果、 K_{RE} 5~50 $\times 10^{-5}$ 、 $[\%RE]/[\%S]$ 2.7~8.0 の範囲では、介在物は Photo. 2 に示す I~Ⅵ型の 4 種に分類できることがわかった。

I 型: Photo. 2 に付記した EPMA スポット分析値からわかるように、明色部は RE と S の原子量比がほぼ 1 であり、RES と考えられる。暗色部はわずかに O を含む RES である (RE_2O_2S よりずっと O% が低い)。クラスター状、および単粒状のものがある。単粒状のものは、 K_{RE} を問わず供試鋼塊すべてに認められたが K_{RE} の小さい鋼塊には少ない。クラスター状のものは、 K_{RE} の大きい鋼塊の沈殿晶帯に圧倒的に多く、一次枝上とその周縁にも多い。

Ⅱ型: Al_2O_3 が RE により還元されてできたと思われる角型や不定型の (RE·Al)oxides の周りを、RES あるいは O を少量含む RE-oxysulphides が取囲んでいる。“Rare Earth Zone”内の組成の K_{RE} が小さい鋼塊中に頻出し、特にその沈殿晶帯に多い。

Ⅲ型: I 型の (RE·Al)oxides を取囲むものが (RE·Mn)S あるいは (RE·Mn)oxysulphides に変わったものである。最外縁部には MnS が認められることもある。 K_{RE} が小さい鋼塊の、逆 V、V 偏析部や樹状晶樹間の最終凝固位置に多く見受けられる。

Ⅳ型: C を含む特異な (RE·Al)oxysulphides で湿分と反応して介在物の周囲に赤い液状物質を生じる。ふきとつてもまたしばらくすると赤い液状物質ができるがデシケーター中では生成が遅れる。 $[\%RE]/[\%S]$ が 8 と大きい B 鋼塊のみに見出される。WILSON¹⁴⁾はその存在を否定してはいるが、FISHER ら³⁾が RE 添加量を非常に大きくした鋼塊中に見付けた介在物と性状が似ている。

I~Ⅵ型の微細なものについて電子線回折による結晶構造の同定を行つたところ、A 鋼塊について RES [格子定数実測値 5.887 Å, 標準値 (GESCHNEIDER ら¹⁵⁾) 5.769 Å], D 鋼塊について RE_2O_3 [bcc 構造を仮定して解析] を同定した。介在物中の RE/Ce/La 比は添加 RE 中のそれに近い (Photo. 2)¹⁶⁾。

鋼塊中の主な介在物の組成が、 $[\%RE]/[\%S]$ と K_{RE} を変えるとどのように変わるかを、Table 3 にまとめた。概括すれば、 K_{RE} が大きいと I 型介在物が主体となる [I 型の中でも K_{RE} が大きいと (RES)/(RE-

| Type of Inclusion | 100 μ | Microprobe Analysis (%) | | | | | | | | | |
|-------------------|-------|-------------------------|----|----|----|-----|----|----|----|---|-----|
| | | S | O | Ce | La | RE* | Mn | Al | Fe | C | |
| I | | 1 | 15 | 3 | 34 | 14 | 71 | — | — | 2 | — |
| | | 2 | 25 | — | 39 | 21 | 81 | — | — | 3 | — |
| | | | | | | | | | | | |
| II | | 1 | 1 | 27 | 14 | 11 | 29 | 2 | 30 | — | — |
| | | 2 | 12 | 4 | 25 | 12 | 52 | 7 | 3 | — | — |
| | | | | | | | | | | | |
| III | | 1 | 4 | 35 | 6 | 5 | 18 | 2 | 39 | — | — |
| | | 2 | 23 | 4 | 15 | 11 | 32 | 14 | 2 | — | — |
| | | | | | | | | | | | |
| IV | | 1 | 9 | 6 | 31 | 17 | 65 | — | 5 | 6 | 0.2 |
| | | 2 | 11 | 11 | 31 | 16 | 65 | — | 10 | 8 | 0.2 |
| | | 3 | 1 | 8 | 26 | 14 | 55 | — | 7 | 7 | 0.2 |

*Calculated values for total rare earths

Photo. 2. Typical inclusions observed in ingots treated with RE.

Table 3. Type of inclusions observed in ingots with varying [%RE][%S].

| Ingot | $K_{RE} \times 10^5$ | [%RE]/[%S] | Type of inclusions | | | | | | [%RE] |
|-------|----------------------|------------|--------------------|---------|---------------|-------------------|-----|-----|-------|
| | | | RES | RE(O·S) | (RE, Al)(O·S) | (RE, Al, Mn)(O·S) | REC | MnS | |
| A | 49 | 3.4 | △△△ | △△△ | △ | — | — | — | 0.041 |
| B | 39 | 8.0 | △△ | △△△ | △△△ | — | △ | — | 0.056 |
| C | 13 | 2.6 | — | △△ | △△△ | △△ | — | △ | 0.018 |
| D | 5 | 3.0 | — | △△ | △△△ | △△ | — | △ | 0.012 |

Note: RES, RE(O·S): type I, (RE, Al)(O·S): type II, (RE, Al, Mn)(O·S): type III, REC: type IV (C in type II-like matrix)
 △△△; abundant, △△; common, △; scarce, —; none.

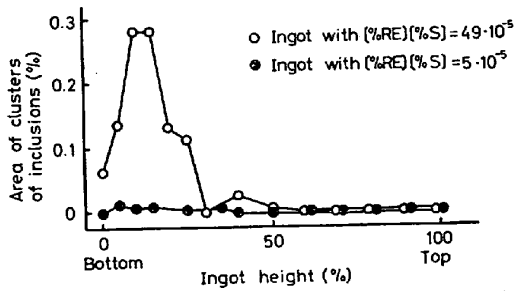


Fig. 3. Distribution of the clusters of rare earth sulphides and oxysulphides along the vertical central axis of ingots.

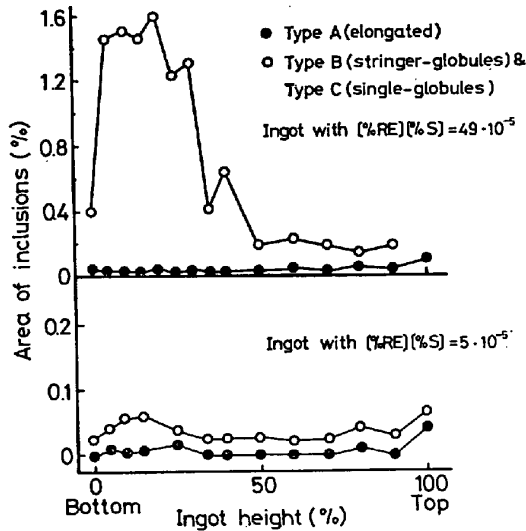


Fig. 4. Distribution of inclusions along the vertical central axis of ingots.

oxysulphides) 比と oxysulphides 中の S/O 比が大きくなる]. K_{RE} が小さいと II 型介在物が主体となる [II 型でも芯の (RE·Al)oxides の RE/Al 比と, 外周の RE-oxysulphides の S/O 比は K_{RE} が小なら小さい].

次に, Photo. 1 と Fig. 1 に示した供試鋼塊軸心の鑄造組織内の, クラスター状介在物 (I 型) の面積率を学振法 ($\times 400$, 60 視野) で測定した結果を Fig. 3 に示す. Photo. 1, Fig. 1 に認められた沈殿晶帯の濃厚偏析は, RES クラスターの集積とよく対応している.

これを鍛造, 圧延した厚板について, 同じ方法で硫化物の形態調整度を調べたのが Fig. 4 である. 切捨てられる頭頂部を除外して考えれば, K_{RE} が 5×10^{-5} と小さい場合でも 49×10^{-5} と大きい場合と同様, 熱間変形能の大きい MnS のような延伸型の介在物はほとんど見られない. 鑄造組織に認められた I 型の RES クラスターの集積 (Fig. 3) は, 圧延後でも単粒状, あるいは粒が

連なつた介在物の集積として残っている (Fig. 4). これは, RES クラスターが熱間圧延では MnS のようには延伸せず, 圧延方向に連なつて崩れたことを示す.

Fig. 3, 4 から, “Rare Earth Zone” 内では, K_{RE} が小さくても十分硫化物形態調整が行われていると考えられる.

3.4 逆 V 偏析

$K_{RE} \geq 39 \times 10^{-5}$ の鋼塊 (たとえば A) の S-プリントでは, 樹枝状晶一次枝が S-スポットの連なりとして表われ, かつ逆 V 偏析線がその周辺部より薄く見える. これを凝固組織と対比して Photo. 3 に示す. 逆 V 偏析線, 樹枝状晶間隙, 一次枝, をコーリング氏液で顕出し, それぞれに析出している RES を顕微鏡観察した一例を Photo. 4 に示す. 各領域における RES の粒度分布を測定した結果は Fig. 5 のとおりで, 一次枝上には $5 \mu\phi$ 以上の比較的大径の RES が著しく多い. これに反し, 樹間と逆 V 偏析線の RES の粒度分布は似ており, $5 \mu\phi$ 以上の大径のものは少ない. ただし, RES の総個数は樹間の方が逆 V 偏析線内よりもやや多い.

析出 RES に当たらぬよう $10 \mu\phi$ ビームを用い, Photo. 4 試料各領域基地の EPMA スポット分析を行なつた. 結果を Fig. 6 に示すが, 樹間は一次枝に比べて P, Mn は濃化しているけれども, S, Ce は濃化していない. また, 逆 V 偏析線内はその周辺部に比べて, P, Mn は濃化しているにもかかわらず, S, Ce は濃化していない. さらに, 樹間と逆 V 偏析線内の P, Mn, S, Ce の濃度はほぼ同一である.

次に, Photo. 3 の試料から Photo. 4 試料に近接した逆 V 偏析線を含む部分を切出した. この部分の鋼塊底面に平行な面をコーリング氏液で処理し, 逆 V 偏析線断面を十数本分顕出した. 各断面から偏析線径より細い 3

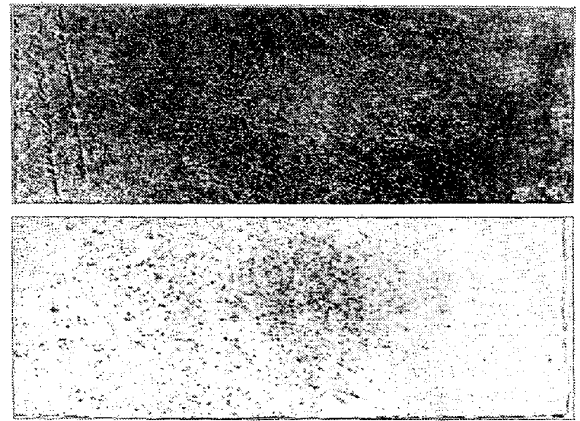


Photo. 3. Macro-structure and S-segregation at 80% height of ingot A.

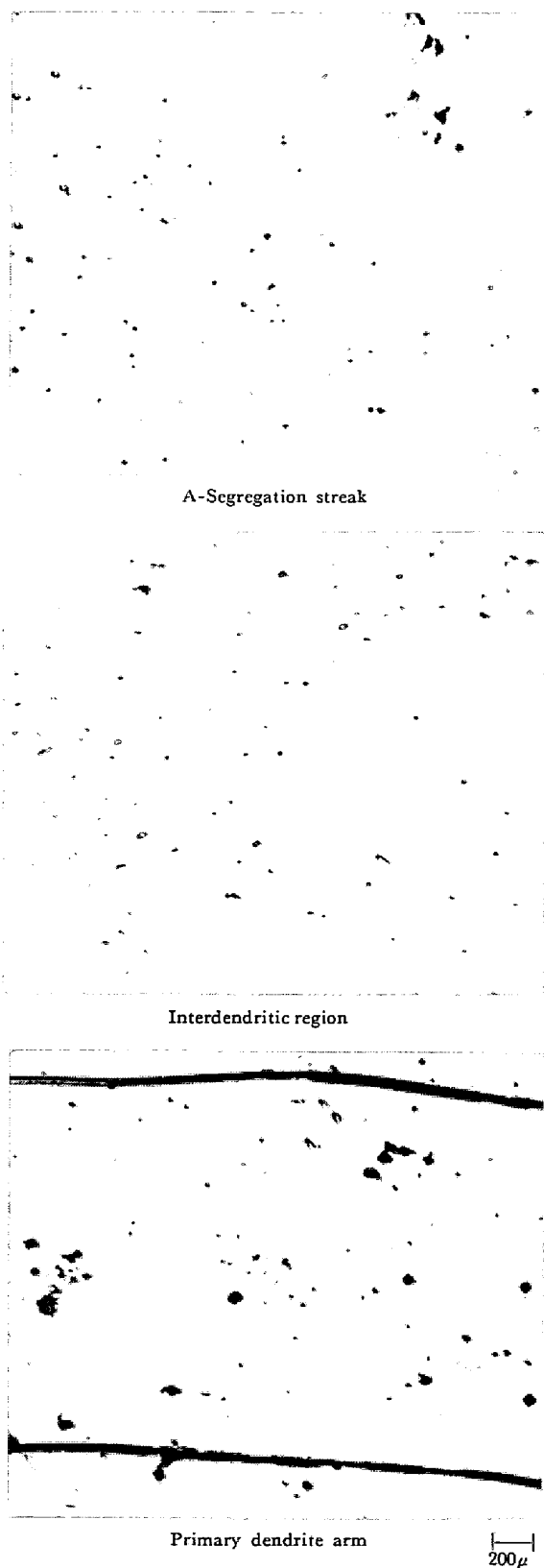


Photo. 4. Size distribution of RES.

mm φ ドリルで5 mm 深さまでの切粉を採取し、全部を合わせて分析した結果を Table 4 に示す。逆V偏析線周辺部から同様に採取した試料の分析値、注入直後の鑄

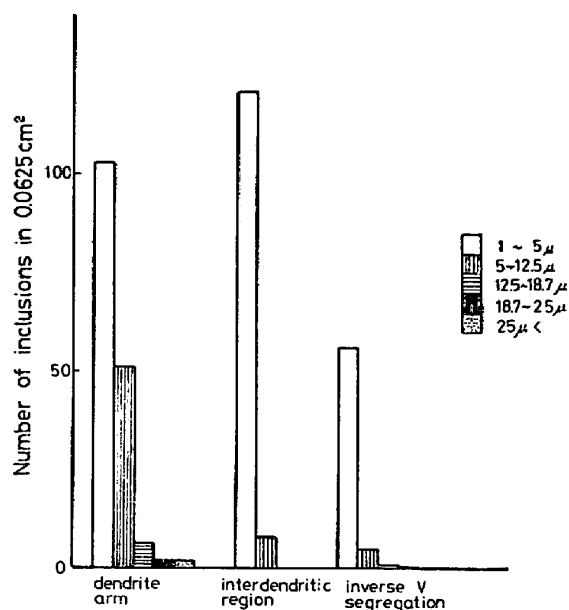


Fig. 5. Size distribution of inclusions in solidified structures (Ingot A).

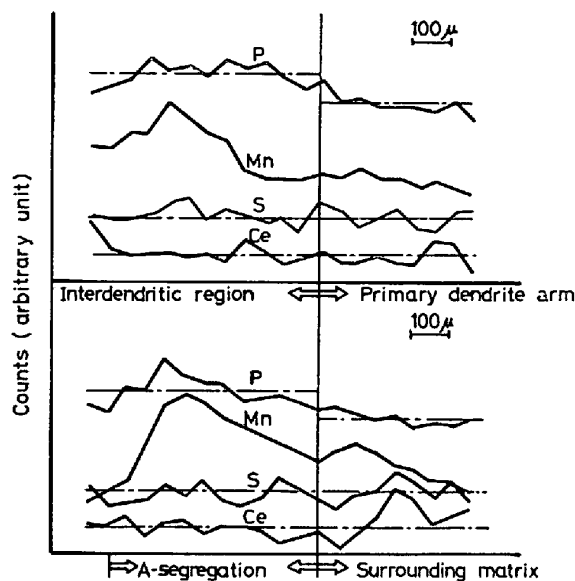


Fig. 6. Near-even distribution of Ce and S throughout, and normal segregation of P and Mn in the interdendritic region and A-segregation streak (Ingot A).

型内溶鋼分析値も同表に記した。この方法は EPMA と異なり、光顕観察できる大きさに析出した RES と、観察できない基地中の微細な RES や S を、被検面積にわたって平均した分析値を与える。この平均的な分析値によると、C, P, Mn は RE を含まぬ通常鋼塊と同様逆V偏析線に正偏析している。一方、RE と S は注入直後の鑄型内溶鋼に比べて逆V偏析線周辺で低値を示し、逆V偏析線内ではさらに低くなる。 $K_{RE} \leq 13 \times 10^{-5}$ の鋼塊

Table 4. Impurity distribution in the A-segregation zone.

| Ingot | Specimen | C | P | Mn | S | RE |
|-------|---------------|------|-------|------|-------|-------|
| A | A-segregation | 0.20 | 0.024 | 1.35 | 0.005 | 0.017 |
| | Surrounding | 0.17 | 0.020 | 1.29 | 0.009 | 0.028 |
| | Melt | 0.17 | 0.019 | 1.30 | 0.012 | 0.041 |
| D | A-segregation | 0.20 | 0.020 | 1.57 | 0.006 | 0.006 |
| | Melt | 0.17 | 0.013 | 1.45 | 0.004 | 0.012 |

(たとえばD)では、逆V偏析線内でSがかすかに正偏析し、REは負偏析を示す。

K_{RE} の大きい鋼塊のS-プリント(Photo. 1, 3)で、逆V偏析線が周囲に比べて白く見えるのは、Photo. 3, 4, Fig. 5, 6とTable 4より、次の理由による。すなわち、樹枝状晶一次枝基地、樹間、逆V偏析線のRE、S含有量はたがいに同程度の低値であり、析出RESの粒径も小さいため、S-プリント上に識別しうる程のS-スポットを生じない。一方、樹枝状晶一次枝は、大きなS-スポットになる大径のRESを多数捕捉しており、逆V偏析線の周辺にはこのような一次枝が密集しているため、周辺部が暗く、偏析線が白くなる。この特有な偏析の成因は考察項で説明する。

3.5 鋼塊軸心部の衝撃特性

硫化物形態調整度の鋼塊高さ方向の変化におよぼす K_{RE} の影響を、極端な偏析状態で明らかにするために、鋼塊軸心部で逆V偏析線が集中する底面から80%高さのtop-sampleと、沈殿晶帯に相当する底面から20%高さのbottom-sampleをとり、厚板とし、0°Cの吸収エネルギーを測定してFig. 7に示す。吸収エネルギーの絶対値は組成、圧延熱処理条件によりかなり変化するので、詳しい検討は行わず、 K_{RE} 依存性のみに着目すると、 $K_{RE} \leq 13 \times 10^{-5}$ ではtop, bottom間の差はなく E_0 も大きい。39~49 $\times 10^{-5}$ では、bottomの E_0 の低下

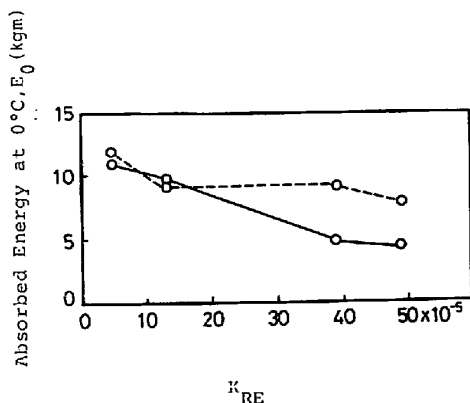


Fig. 7. Effects of K_{RE} on the absorbed energy in transverse direction (— Bottom, ... Top).

が著しい。これは、 K_{RE} が小さくても逆V偏析部、沈殿晶部ともに硫化物の形態調整が十分行なわれていることを示す。また、 K_{RE} が大きいときに生じる沈殿晶部のRESの集積は、酸化物系介在物と同様、延性を損うので、RE処理鋼塊では形態調整を行なう一方、集積を防ぐことが肝要であることを示す。

4. 考 察

4.1 沈殿晶帯への二次析出物 (RES) の集積機構

著者らの一部は前報¹⁰⁾で、介在物が鋳込前に析出懸濁して、凝固中には二次析出を起こさぬような溶鋼について、沈殿晶帯への大型介在物の集積機構を検討した。その結果、凝固初期、介在物が浮上し終るまでに鉄粒状晶のシャワリングが起こると、浮上中の介在物は沈降する粒状晶に衝突、捕捉され、底部粘稠層まで引下げられ引続き沈降堆積する粒状晶により、粘稠層内に閉込められてしまうことが、定量的に明らかになった。

本実験では注入管にミッシュメタルを加えるため、鋳型内に入る溶鋼中にはすでに一部RESが析出していることが確かめられている。しかし K_{RE} が平衡濃度積 K_{RE}^e (本溶鋼組成と液相線温度1520°Cにおいて約 10×10^{-5})より低い鋼塊Dについては、Fig. 1, 2, Photo. 1に示したように、ほとんど集積がない。これは、注入管内で析出したRESが、鋳型内に注入してあつたREを含まぬ溶鋼中に混入するさい、再溶解することを示唆する。また、 K_{RE} が K_{RE}^e よりやや大きい鋼塊Cにも集積がないことは、RESが再溶解後再び析出するには過飽和が必要なことを示唆する。

$K_{RE} > 4K_{RE}^e$ の鋼塊A、 $K_{RE} > 3K_{RE}^e$ の鋼塊Bでは、この再溶解はあまり進まないことが、注入中に凝固した鋼塊表層部に大型RESが捕捉されていることから推察できる。RESの比重[CeS 5.9 g/cm³]¹⁷⁾は大きいので、凝固初期のストークス浮上は期待できない[50 $\mu\phi$ で2cm/min弱]。したがって、A, Bの底部RES集積の一部は、上述のシャワリング機構によるものであろう。しかし、本実験での湯面近傍からのシャワリングは注入後15~70minにかけて全シャワリング量の約60%

(残り 40% は側壁からのもの) を占め、鉄粒状品の 2 mm φ クラスター約 100 個/cm²・min (≒0.4 cm³/cm²・min) が降ることが実測してある¹⁰⁾。したがって、溶鋼中に懸濁していた RES の大部分は凝固初期に粘稠層に引下げられてしまうと考えられる。残溶鋼は注入後 15~70 min の範囲では、液相線温度以下にあまり過冷されないことが実測してあり、また、温度降下による K_{RE}^a の減少も少ない¹¹⁾ため、凝固中残溶鋼母相内で RES が多量に析出するとは考えにくい。にもかかわらず、底面から 80 cm の高さまで著しい集積がある。この位置は凝固開始後約 100 min の粘稠層上縁に相当する。さらに著しい特徴として集積が層状である。また一次枝内と周縁には、鋼塊の厚さ方向と高さ方向の広い範囲にわたって大径の RES がある。これらの事実を、側壁から発達する一次枝先端部に、溶質分配に基づく RE と S の濃化がおこり、この部分の濃度積 K_{RE}^a が RES 析出の見かけの臨界過飽和度

$$\alpha_C = K_{RE}^a / K_{RE}^e = (K_{RE} / K_{RE}^e) (K_{RE}^a / K_{RE}) = \alpha_0 \phi_{RE} \phi_S \dots \dots \dots (2)$$

α_0 : 初期母相過飽和度, $\phi_{RE} \phi_S$: K_{RE}^a / K_{RE} を与える臨界値 K_{RE}^e に達すると、RES を析出することを示唆する。また、この析出は周期的に行なわれるであろう。

これを検証するため、Photo. 3 の鋼塊 80% 高さ試料の Edge から 125 mm 位置 (凝固 25 min 後の位置) で、一次枝断面の軸上を凝固進行方向に、5 μφ 以上の析出 RES 粒を避けて、EPMA スポット分析した結果を

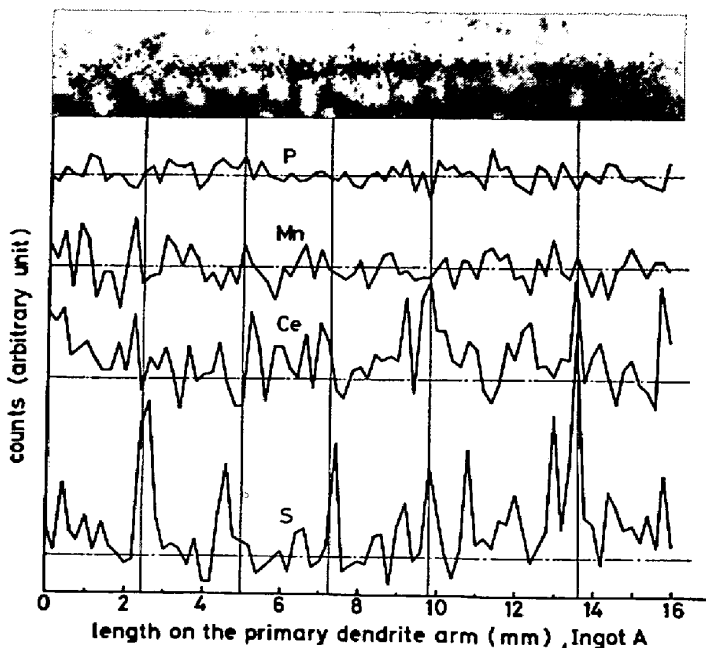


Photo. 5. Periodic segregation of Ce and S along the central axis of primary dendrite arm.

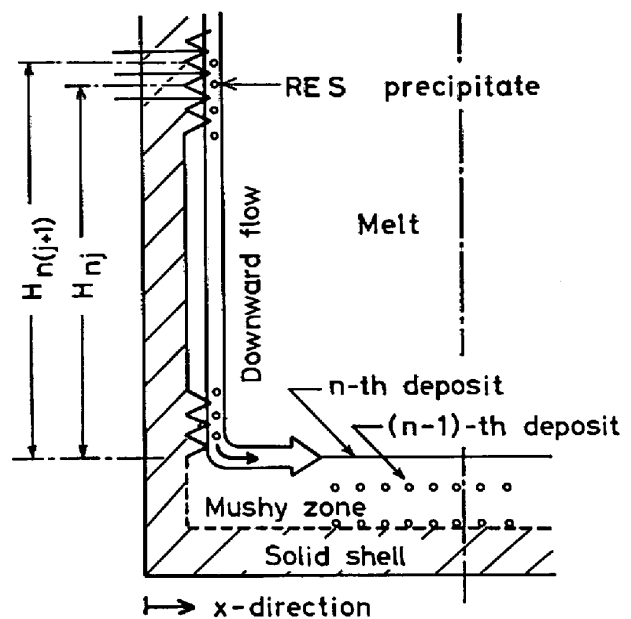


Fig. 8. Schematic representation of RES accumulation in the mushy zone.

Photo. 5 に示す。2.5~4 mm 間隔で Ce と S が濃化され、引続いて CeS の析出により濃化が解消され、再び濃化→解消を繰返す様子が認められる。

4.1.1 集積モデル

上述の議論から、Fig. 8 に示す集積モデルを導くことができる。すなわち、一次枝前縁で析出した RES は、一部は成長してくる一次枝内あるいはその周辺に捕捉され、一部は一次枝前面を下方に洗う約 10 mm 厚さ、流速 $a(t) = 10 \sim 40 \text{ cm/min}$ の、鉄粒状品を含む溶鋼流¹⁰⁾により鋼塊底部に運ばれる。この流れが粘稠層上縁に当たり水平方向に転じるとともに RES は上縁面上に拡がり、湯面近傍と側壁から降り積る粒状品により粘稠層内に閉込められる、と考える。

今、固相率が低く、互にあまり干渉し合わぬ一次枝先端に、先端を包んで凝固方向に近似的に垂直な微小面積を考える。この面の溶質濃化は MELFORD¹⁸⁾ や 梶山ら¹⁹⁾ によつて指摘されたように拡散層モデルにしたがい、面に平行な方向への微小面積からの溶質の拡散はあまり問題にならないと仮定する。一次枝が、ある析出位置から次の析出位置迄の約 3 mm をほぼ定速で伸びる時、凝固方向の溶質濃化は、SMITH ら²⁰⁾ の initial transient 法で扱うのが妥当と考えられる。この場合、微小面積の溶鋼側の溶質濃度 C の初期値 C_0 との比、 ϕ は

$$\phi = \phi \left(\frac{vx}{D} \right) = \frac{1}{2k} \left\{ 1 + \text{erf} \left(\frac{vx}{4D} \right) \right\}^{1/2}$$

$$+ (2k-1) \exp\left(-k_g \frac{vx}{D}\right) \operatorname{erfc}\left[\left(k-\frac{1}{2}\right) \left(\frac{vx}{D}\right)^{1/2}\right] \dots\dots\dots (3)$$

また溶質濃度の分布は

$$C = C_0 \left\{ 1 + \frac{g}{2k} \exp\left(-\frac{vx'}{D}\right) \operatorname{erfc}\left[(4Dt)^{-1/2}(x'-vt)\right] - \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left[(4Dt)^{-1/2}(x'+vt)\right] + \frac{g}{2} \left(\frac{1}{g} - \frac{1}{k}\right) \times \exp\left[\frac{kg}{D}(x'+kvt)\right] \operatorname{erfc}\left[(4Dt)^{-1/2}(x'+2k-1-vt)\right] \right\} \dots\dots\dots (4)$$

v : 凝固速度, x : 凝固開始点からの距離, D : 溶質の拡散係数, k : 平衡分配係数, $g:1-k$, x' : 凝固前面からの距離, t : 時間, C_0 : 初期濃度

ここで, 任意の t における一次枝それぞれの先端の鑄型壁からの距離は, ある程度ばらついてはいるが, 側壁全面の一次枝全部について見れば, ある平均値のまわりに分布していて, 巨視的には, 一次枝先端は側壁に平行な固液共存層最前面内にある, という粗い仮定を導入する。

Fig. 8, Photo. 5 の n 番目の析出が t_n で起こる時, $t_{n-1} \sim t_n$ 間の平均凝固速度を (5) 式のように定義し, 計算を容易にするため (3) 式の v と置換える (誤差を別途計算し 4% 以下)。

$$\bar{v}_n = \frac{1}{\Delta t_n} \int_{t_{n-1}}^{t_n} v(t) dt, \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \dots\dots\dots (5)$$

t_n での鋼塊表面からの距離 X_n は, n 回の析出それぞれ間に一次枝が伸びた距離の和 $\sum^n x_n$ であり, $x_n = X_n - X_{n-1} = \sum^n x_n - \sum^{n-1} x_n \equiv \bar{v}_n \Delta t_n$ なる関係を使うと, α_c が任意の n について一定という条件から, 次式が成立つはずである。

$$\bar{v}_n x_n = \bar{v}_n^2 \Delta t_n = \text{const.} = \gamma \dots\dots\dots (6)$$

ここで, t_n に x_n で n 番目の析出が起る場合, 粘稠層上縁から鑄型内溶鋼湯面までを単位長さに等分した j 番目の高さ, H_{nj} で, 固液共存層最前面 (以下界面) 単位長さ当り β 個生じた RES が, 粘稠層上縁に到る所要時間 t_{nj} は

$$t_{nj} = H_{nj} / \bar{a}_{nj}, \quad \bar{a}_{nj} = \frac{1}{t_{nj}} \int_{t_n}^{t_n+t_{nj}} a(t) dt \dots (7)$$

ただし, 核生成, 成長は非常に速く²¹⁾, RES のストークス浮上は $a(t)$ に比べて小さい, と考えてある. (7) 式より,

$$\beta dH_{nj} / dt_{nj} = \beta a(t_n + t_{nj}) = \beta a_{nj} \dots\dots\dots (8)$$

本実験条件では $a(t)$ (mm/min) $\cong 1600t^{-0.87}$ で¹⁰⁾,

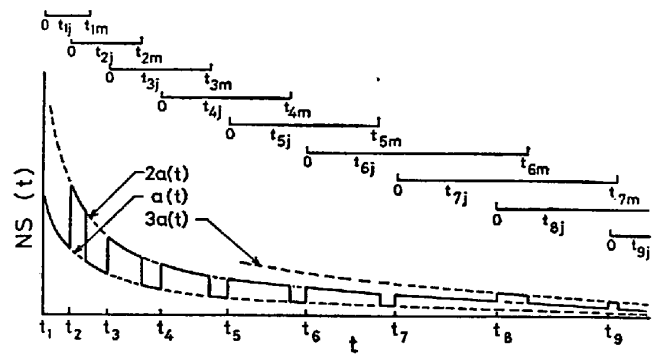


Fig. 9. Schematic illustration of calculating the function $S(t)$.

t とともに単調に減少するので, n 番目の析出の集積は $t_{nj}=0$, すなわち $t=t_n$ で極大を示して始まり, 湯面 H_{nm} の界面で生じた RES が上縁に達する t_n+t_{nm} で終る. $t_n \sim t_n+t_{nm}$ 間に $n+1, n+2 \dots$ 番目の析出が t_{n+1}, t_{n+2}, \dots で始まるゆえ, 粘稠層で測定される集積は, 多数回にわたる析出下降介在物の逐次堆積の和として, 次の関数で表わされる。

$$S(t) = \sum_{n,j} \frac{1}{N_n} a_{nj} \delta_{t, (t_n+t_{nj})}, \quad N_n = \beta H_{mn} = \beta [H_0 - b(t_n)] \dots\dots\dots (9)$$

δ : クロネッカーの δ 関数, N_n : 規格化関数, H_0 : 鋼塊高さ, $b(t)$: 粘稠層上縁高さ実測値, $31.8 t^{0.66}$ (mm)¹⁰⁾

$S(t)$ の計算方法を Fig. 9 に示す. 図から, 界面での析出時刻が各集積の極大に対応していることがわかる。

4.1.2 RES 析出の臨界過飽和度

横凝固前面における RES 析出の臨界過飽和度 α_c は, vx, D, k がわかれば (2), (3) 式から求められる. vx を知るため, (5), (6) 式および $v=12.5t^{-1/2}$ (mm/min) から次式を誘導する。

$$t_n = (25^2 + \gamma) / (25^2 - \gamma)]^2 t_{n-1} = \Omega^2 t_{n-1} \text{ (min)} \dots (10)$$

$$\log t_n = 2n \log \Omega + \log t_0 \dots\dots\dots (11)$$

この関係を Fig. 10 に示す. 層状集積の極大値間隔に対応する析出間隔 $t_n - t_{n-1}$ は, (10) 式によれば級数的に長くなる。

これを検証するため, A, B 鋼塊の S-プリント写真の層状集積を, 鋼塊高さ方向にマイクロフォトメーターで走査し, 黒化度の極大位置を鋼塊底面からの距離として求めた. この距離を $b(t)$ の実測値を使つて t_n に換算し, Fig. 10 に白丸で示した. 走査線の位置を幅方向にずらしても鋼塊中心軸近傍では極大値の再現性は良好であった. Fig. 10 で計算値と実測値は予想外によく一致している. $n=10$ (凝固開始約 20 min 後) までのずれは初期には下注流入の余効があり, $v < 12.5t^{-1/2}$ であり

Table 5. Critical values of parameters for the precipitation of RES.

| Ingots | α_0 | γ | γ/D | ϕ_S | ϕ_{RE} | α_C | α_{0C} | α_0^{***} | α_C^{***} |
|-----------------------|------------|-----------|------------|-----------|-------------|------------|---------------|------------------|------------------|
| A | 4.9 | 7.2 | 30.0 | 23.3 | 9.5 | 1080 | 2.1 | 3.5 | 770 |
| B | 3.9 | 8.7 | 36.4 | 26.5 | 9.7 | 1010 | 2.0 | 2.9 | 760 |
| Ingots | C | D | K** | O** | T** | Da** | M** | | |
| α_0 R E S * | 1.3 No | 0.5 No | 3.6 Yes | 15 Yes | 24 Yes | 50 Yes | 120 Yes | | |

* Accumulation of RES in the sedimental zone

** K : Kawakami, O : Ozawa, T : Tageev, Da : Davies, M : Murozan

懸濁 RES のシャワリングによる堆積もあるため、と考えられる。したがって、 $n \geq 10$ の部分の直線の傾きから(10)式により $\gamma = vx$ を求めた。

k_{RE} は未知で、Fe-RE 系状態図も不備であるが、Fe-Ce 状態図²²⁾からは $k_{Ce} = 0.16$ となる。また、 α -、 γ -Fe への RE の固溶限が 1% 以下で、1400°C γ -Fe 中への La の溶解度が 0.8%²³⁾²⁴⁾ であることから $k_{La} \cong 0.06$ と推算される。Ce と La の挙動に大差はないので $k_{RE} \cong 0.10$ と仮定した。これと、 $k_S = 0.02$ 、 $D_{RE}^{1620} \cong D_S^{1620} \cong 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ²⁵⁾²⁶⁾、 $K_{RE}^0 \cong 10 \times 10^{-5}$ を用いて(2)(3)式から計算した α_C を Table 5 に示す。A, B 両鋼塊の α_C は互に非常によく一致している。

一方、層状集積を生じ得るための初期過飽和度 α_{0C} は initial transient の極限值 $\phi(\infty)$ を用いて、 $\alpha_C/\phi_{RE}(\infty)\phi_S(\infty) = \alpha_C k_{RE} k_S = 0.002 \alpha_C$ で与えられる。これを Table 5 に示す。

4.1.3 臨界過飽和度と底部集積

層状集積が起こるためには α_{0C} が 2.0 必要なことを A, B 鋼塊について Table 5 に得た。同表 C, D 鋼塊の α_0 はそれぞれ 1.3, 0.5 で α_{0C} より小さく、層状集積が生じない事実と一致している。

一方、TAGEEV⁴⁾、小沢⁶⁾、川上⁹⁾、日鋼室蘭²⁷⁾、DAVIES⁵⁾は RE 処理鋼塊の凝固組織を研究している。これらの報告から α_0 を計算すると、Table 5 に示すように、いずれも $\alpha_{0C} = 2.0$ より大きく、本研究結果からは底部集積が生じるはずと推定される。事実、上述研究者達は例外なく集積を観察しており、推定が裏付けられている。

また、このモデルによれば、“Rare Earth Zone”を区切る K_{RE} の上限 15×10^{-5} は、 $\alpha_0 = 1.5$ に対応し、凝固濃縮によつて RES を析出する α_C に達するために必要とされる α_{0C} より低い。これが“Rare Earth Zone”内の組成では底部集積が起こらない事実の理論的根拠である。

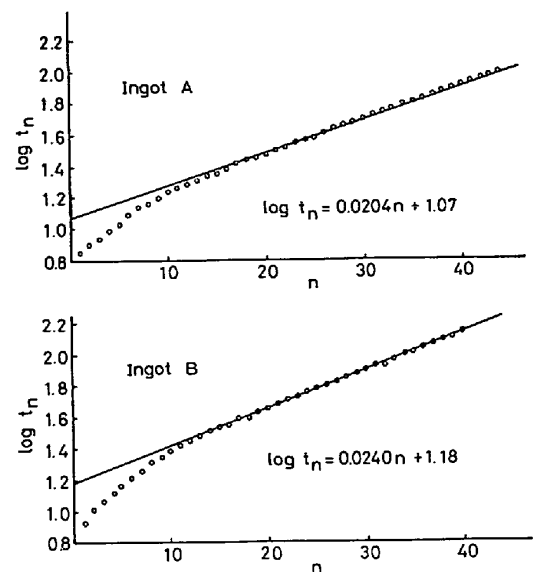


Fig. 10. Relations between $\log t_n$ and n .
(Solid line : calculated, Open circles : observed)

4.1.4 一次枝上の溶質濃化周期

モデルの計算値と実測値の一致をさらに確かめるために、Photo. 5 の一次枝上の RE, S の濃化周期を、一次枝試料を採取した位置 (凝固後 $t \cong 25 \text{ min}$) に相当する Fig. 10 の $n \cong 15$ 前後の dt_n から求めた。計算値は 3.7 mm で、実測値 2.5~4 mm と大体合致している。

4.1.5 鋼塊軸心の RES 集積の分布

A, B 鋼塊高さ方向の RES 集積の分布を、本モデル(9)式と、 $\alpha_C \cong 1050$ を用いて計算し、Fig. 11 に示す。縦軸は任意軸で、集積の相対値を表わす。これを実測結果と比較するため、Fig. 1 の [%RE] 分布が RES のそれを近似的に表わすと考えて、Fig. 11 中に点線で記入した。絶対値の比較はできないが、分布が非常によく再現されている。この分布は、先に測定したマイクロフォトメーターによる黒化度の分布ともよく一致した。

以上 4.1.3~4.1.5 項の結果は本モデル全体の妥当性

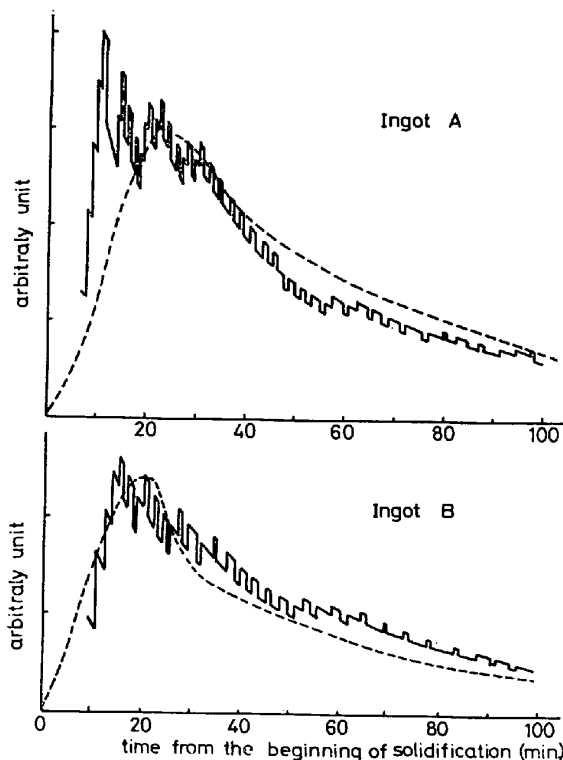


Fig. 11. Calculated (solid line) compared with observed (broken line) distribution of RES precipitates along the height of ingots.

を支持していると考えられる。

このモデルは、凝固時に二次析出が起こる鋼塊の凝固機構として一般に成立するものと思われる。二次析出の典型的な例は、Si キルド鋼塊における二次脱酸、 $\underline{\text{Si}} + 2 \underline{\text{O}} \rightarrow \text{SiO}_2$ であろう。従来 Si キルド鋼塊でこのようなモデルが定量的に扱われなかつたのは、(1) SiO_2 の比重が溶鋼より相当小さいので、浮上分離が著しく、(2) 樹枝状晶の成長に伴う溶質濃化が Si については小さく、O については検出困難なので、同定できなかつたためと思われる。

4.2 RE 系介在物の生成機構

RE 処理鋼塊中の介在物の種類は、DAVIESら⁵⁾、WILSON ら²⁸⁾が詳細に調査した。その結果、形態調整には $[\% \text{RE}] = 0.02 \sim 0.07$ が望ましく、介在物は、0.008% で $(\text{RE})\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ 、0.02% までは $(\text{RE})\text{AlO}_3$ 、0.020% 以上では $(\text{RE})_x\text{S}_y$ に囲まれた $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ 、0.030% になると同じ構成で小径のもの、 $\geq 0.070\%$ では RES が主体だと述べている²⁸⁾。本研究でも Table 3 に示すように、 $[\% \text{RE}]$ が $0.018 \rightarrow 0.041$ に増すと介在物は II 型主体から I 型主体に変わり、類似の傾向を示す。しかし、前節の析出機構から考えると、O および O(total) 一定の場合の介在物種の変化は、 K_{RE} と $[\% \text{RE}]/[\% \text{S}]$ に

対して示すべきである。この依存性を平衡論的に検討する場合、既存の WILSON ら¹⁴⁾ や Lu ら²⁹⁾の詳細な熱力学的計算は $\text{Ce(l)} \rightleftharpoons \text{Ce}$ の溶解平衡値に疑問¹¹⁾の多い値を使っているの、参考にできない。以下には最近の江島ら¹¹⁾の測定値に基づいた解析を述べる。

4.2.1 I 型介在物

本系の CeS 、 $(\text{Ce})_2\text{O}_2\text{S}$ 生成平衡を 1520°C で求めると、 $e_{\text{S}}^{\text{Ce}} - 15.3$ 、 $e_{\text{O}}^{\text{S}} - 67$ 、 $e_{\text{O}}^{\text{Ce}} - 35$ 、 $e_{\text{O}}^{\text{Ce}} - 307$ 、 $e_{\text{Al}}^{\text{Ce}}$ 0.93、 e_{O}^{Al} 0.18³⁰⁾、を用いて

$$\log K_{\text{CeS}}^{\text{Ce}} = \log [\% \text{Ce}] [\% \text{S}] - 4.72 + 9.1 \{ [\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}] \} \dots \dots \dots (12)$$

$$\log K_{\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}}^{\text{Ce}} = \log [\text{Ce}]^2 [\% \text{O}]^2 [\% \text{S}] = -5.23 + 15.3 \{ [\% \text{Ce}] + 4.37 [\% \text{S}] \} \dots \dots \dots (13)$$

これを計算すると、 $K_{\text{Ce}} \geq K_{\text{CeS}}^{\text{Ce}}$ で CeS 、 $K_{\text{Ce}} < K_{\text{CeS}}^{\text{Ce}}$ では $(\text{Ce})_2\text{O}_2\text{S}$ が平衡相になる。本研究では、2 節の結果から La, Nd などは Ce と近似的に同一挙動をとると考えられるので、 $K_{\text{Ce}} \approx K_{\text{RE}}^{\text{Ce}}$ である。A, B 鋼塊については $K_{\text{RE}} \gg K_{\text{RES}}^{\text{Ce}}$ であり、これが I 型が主体だつた原因である。I 型暗色部に検出された O は、 $[\% \text{Al}] = 0.03$ に平衡してわずかに溶鋼中に溶存していた O からのものであろう。I 型で O/S 比の大きいものは、溶鋼中で RE が Al_2O_3 を還元して生じた RE_2O_3 (4.2.2 項) と既存の RES の間に形成された oxysulphides と考えられる。沈殿晶帯、一次枝に特に多い I 型のクラスターは、二次析出した大径素粒が衝突凝集したものであろう。

4.2.2 II 型介在物

Al_2O_3 の RE による還元平衡は、熱力学値¹¹⁾³¹⁾より $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S}) + 2\text{RE} = \text{RE}_2\text{O}_3(\text{S}) + 2\text{Al}$ 、 $\Delta G^\circ \approx -46300 + 20.67T \dots \dots \dots (14)$

酸化物の活量を仮に 1 として 1520°C での平衡を上式から求めると、A, B 鋼塊中に O(total) $\approx 20 \sim 24$ ppm 相当量含まれている Al_2O_3 は、 $[\% \text{RE}] \geq 0.03$ の時 100% 還元される。事実、A, B 中には微粒の Al_2O_3 はほとんど存在せず、やや大型のものが II 型介在物中に閉込められているのみである。一方、 $[\% \text{RE}]$ が低いと還元率は下がり、D 鋼塊で試算すると、 Al_2O_3 のわずか 5% が RE_2O_3 に還元されるにすぎない。

K_{RE} が大きいと、この周りに RES が析出したり、あるいは RES 析出や Al_2O_3 還元で $[\% \text{RE}]$ が減少した時の平衡相である $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ が析出し得る。 K_{RE} が小さいと周縁の析出相は $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ 主体となり、析出量も減るのであろう。これが A, B 鋼塊の II 型の芯の (RE, Al) oxides の周囲に RES, RE-oxysulphides が多く、C, D のその周りに少ない理由と考えられる。Fig. 1 C, D

の沈殿晶帯に [%RE], [%O] の集積はあるのに [%S] の集積がないことは, 上記の現象からも理解できる。

A, B 鋼塊の I 型が RES など取囲まれていることは, 過飽和を要する RES 析出より, Al_2O_3 還元の方が先行した可能性を示唆する。とすれば, II 型の沈殿晶帯への集積は I 型の集積より早く起こつたはずである。Fig. 1 の [%O] の極大が [%S] のそれより約 2% 底部寄りに認められるのはこのためと, RES (CeS で 5.9 g/cm^3) より RE_2O_3 (Ce_2O_3 で 6.9 g/cm^3)¹⁷⁾ の方が密度も大きいためであろう。

4.2.3 II 型介在物

A, B 鋼塊については, Table 4 のように, RES が一次枝前面と周辺に析出するにつれて樹間, 逆 V 偏析線の [%RE] が減少するが, [%Mn] は通常どおり濃縮する。C, D 鋼塊については, もともと [%RE] は低く RES 析出は起こらないが, Al_2O_3 還元による II 型の生成には消費されるので, さらに低くなる。樹間, 逆 V 偏析線には [%Mn] が A, B 同様濃縮する。この事情は V 偏析部についても同じはずである。したがって, 樹間逆 V-, V-偏析部では, 凝固冷却時に, 捕捉されていた介在物の周囲に RE_2O_3S の析出と競合して MnS の析出が起こつたり, あるいは RE_2O_3S の析出はもはや起こり得ず, MnS のみ析出すると考えられる。この傾向は RES 析出により [%S] のより下つている A, B 鋼塊よりも, C, D 鋼塊に強い。C, D では上記捕捉介在物には II 型が多いので, II 型の周囲に MnS が富化した III 型介在物も C, D の樹間, 逆 V-, V-偏析部に特になつたと考えられる。

4.3 ミクロ偏析と逆 V 偏析機構⁷⁾

一次枝先端附近の固相率 f_s の低い所に, initial transient による過飽和で RES が析出する時, 核の数が十分あるなら拡散により数 $\mu\phi$ にまで成長するのは非常に速い²¹⁾。実際に (3) 式で一次枝成長方向に一次元の試算をしてみても, 濃化溶質の約 90% が存在する $D/v \cong (60 \times 4 \times 10^{-5}) / (1.25 \text{ t}^{-1/2})$ の距離で, 溶質濃度が析出直前の過飽和値の 10% に下がる所要時間は, $t' \cong D/v^2$ に過ぎない。S-スポットの連なりが一次枝上に多い $t = 25 \text{ min}$ の位置では, $D/v \cong 0.1 \text{ mm}$, $t' \cong 2.5 \text{ sec}$ である。このように速く成長した一次枝先端周辺の大粒の RES は素粒のまま, あるいは衝突凝集して, (1) 一次枝に捕捉, (2) 浮上前に一次枝に附着, (3) 浮上分離, (4) 浮上中に他の一次枝に附着, および一部は, (5) 等軸晶を含む下降溶鋼流により下方に運搬されるのであろう。参考までに (5) の下方に運搬される RES 量を, 沈殿晶帯の体積率と平均 S 濃度から概算すると, A, B 鋼塊

では全 S 量の約 30% に相当する。残りが (1)~(4) と基地, 樹間, に配分されている。

一方, 溶鋼流動の影響を受け難い, 固相率の高い樹間では, 溶質濃化は完全混合モデルに従つて $C = C_0(1 - f_s)^{k-1}$ により表せる。今, Al_2O_3 還元が RES 析出に先行するとすれば, RES 析出に有効な [%RE] は減る。A, B 鋼塊の O(total) 20, 24ppm を Al_2O_3 の O と考え, これをすべて還元するための [%RE] 0.012, 0.014% を RE 初濃度から差引いたものを有効 [%RE] とすると, Table 5 の過飽和度は, A, B 鋼塊について同表 α_0^{***} , α_c^{***} のように変わる。A, B の α_c^{***} はよく一致している。上記完全混合モデル式から, この $\alpha_c^{***} \cong 760$ に達しうる f_s を試算すると, A, B 鋼塊は当然 f_s が十分小さくても α_c^{***} 以上になるが, C, D 鋼塊では f_s がそれぞれ 0.53, 0.60 に至つてはじめて α_c^{***} に達する。

以上から, A, B では樹間領域ができると同時に RES が析出し, 成長したものは浮力により近傍の樹枝に附着し, 微細なものは樹間に浮遊しているものもあると考えられる。附着した成長粒は, 前述の initial transient で生じた一次枝内のものとともに, S-スポットの連なりとなる。浮遊微細粒は, C, Mn, P が富化した樹間溶鋼が集まつて浮上し逆 V 偏析線を作る時に, 溶鋼とともに流れ出し, 逆 V 偏析線内に入るが, 一部は樹間に留る。これが一次枝に大径 RES が多く, 樹間には微粒 RES しかなく, 逆 V 偏析線内には樹間よりさらに微粒 RES が少ない, という Fig. 5 に示した粒度分布差を生じた原因かと推測される。

これに反し, C, D 鋼塊では RES が析出し得る時はすでに f_s が大きく, 析出物は移動し難い。また, この部分は凝固開始後の経過時間が長いので, Al_2O_3 があればその還元は十分進んで, 元来少なかつた [%RE] はさらに低下し, [%Mn] の濃化とあいまつて, MnS の生成を見る。

このように, RE 処理鋼塊に特有の逆 V 偏析部の特徴も, 本モデルで統一的に説明できる。

5. 結 言

凝固時に二次析出をともなう鋼塊の凝固現象を解明し同時に RE 処理により底部に硫化物系介在物の集積を起こさず均質に硫化物形態調整された鋼塊を得るために, [%S] 0.004~0.012 の Al キルド高張力鋼用溶鋼を, [%RE]/[%S] 比と濃度積 [%RE][%S] を変えて 23t 大型扁平鑄型に鑄込み, 凝固時に析出する RES を標識として, 凝固組織, とくに樹枝状晶, 沈殿晶帯, 逆 V 偏析, 介在物を調査した。

(1) RE 処理鋼塊特有の、沈殿晶帯の層状 RES 集積、逆V、V偏析部の RE、S 負偏析、樹枝状晶一次枝への RES の連なり、で特徴づけられる偏析像は、凝固初期の溶鋼中の $[\%RE][\%S]$ を 15×10^{-5} 以下にすると反転消失する (“S-Reversal”).

(2) これに対し、横凝固前面での initial transient による溶質濃化が拡散層内で臨界過飽和度に達すると RES が析出し、前面を下方に流れる溶鋼熱対流により粘稠層上縁に達し、この RES が湯面附近と側壁面から沈降堆積する鉄粒状晶により粘稠層内に閉込められる、という機構を提案した。この機構により定量的な理論解析を行い、“S-Reversal” に代表される RE 処理鋼塊特有の凝固現象、次項の “Rare Earth Zone”, 他の研究者が報告している RE 処理鋼塊の底部 S 集積をすべて統一的に説明できた。これは凝固時二次析出をともなう鋼塊の凝固機構として一般化できる可能性が高い。鋼塊中の RE 系介在物の組成、形態、成因の $[\%RE][\%S]$ による変化も本機構と関連して論じた。

(3) 鋳型に注入される溶鋼組成を、 $\log[\%RE]$ vs. $\log[\%S]$ 座標上、 $[\%RE]/[\%S]=2.7\sim 8.0$ 、 $[\%RE][\%S] \leq 15 \times 10^{-5}$ で囲まれる “Rare Earth Zone” 内にしておけば、沈殿晶帯の RES 集積を完全に防ぎ、かつ均一十分な硫化物形態調整が可能である。

現在、種々の鋼種を “Rare Earth Zone” 内で RE-処理し、均質に硫化物形態調整された大型鋼塊を工業的に生産している。鋳込中に RE を添加すると RES クラスタが鋼塊肌直下に捕捉され、表面手入が面倒である。歩留りを上げ、かつ沈殿晶帯に集まりやすい重い RE_2O_3 の生成を防ぐため、Al 強脱酸後十分攪拌処理し酸化物系介在物を $O(\text{total}) \leq 30\text{ppm}$ にした取鍋内 LD 溶鋼に RE を加え、均一化と析出物除去のため短時間攪拌し、組成を “Rare Earth Zone” 内に調節し Ar 雰囲気中で比較的低速で下注ぎしている。

文 献

- 1) L. LYCKX, J. R. BELL, A. MCLEAN, and M. KORCHYNSKI: Met. Trans., 1(1970), p. 3341
- 2) J. H. LITTLE and W. J. HENDERSON: ISI Proc. on Effect of 2nd Phase Particles on Mechanical Properties of Steel, (1971), p. 182, London
- 3) W. A. FISCHER and H. BERTRAM: Arch. Eisenhüttenw., 44(1973), p. 87, 97
- 4) B. M. TAGEEV and Yu. D. SMIROV: Stahl', 17(1957), p. 823
- 5) M. RANDLE and I. G. DAVIES: Corporate Labs. Open Report, CDL/MT/15/73(1973)
I. G. DAVIES, M. RANDLE, and R. WIDDOWSON: Met. Tech., 1(1974), p. 241
- 6) 小沢, 小口, 大井, 中井: 鉄と鋼, 59(1973), S 59
- 7) 桜谷, 垣生, 江見, 飯田: ibid., 59(1973), S 449, 450
- 8) A. EJIMA, T. EMI, K. SUZUKI, Y. HABU, and K. SANBONGI: Proc. 5th Japan-USSR Joint Symp. Phys. Chem. of Metall. Processes, (1976) p. 148 Iron and Steel Inst. Japan (Tokyo)
- 9) 川上, 石黒, 伊藤: 鉄と鋼, 59(1973), S 448
- 10) 垣生, 江見, 北岡: ibid., 62(1976), p. 971
- 11) 江島, 鈴木, 原田, 三本木: ibid., 61(1975), p. 2784
- 12) 針間矢, 大野, 小田島: 学振製鋼第19委, 9586(1973)
- 13) 桜谷, 江見: 鉄と鋼, 61(1975), S 104
- 14) W. G. WILSON, D.A.R. KAY, and A. VAHED: J. Metals, 26(1974) 5, p. 14
- 15) K. A. GESCHNEIDNER: Rare Earth Alloys, Van Nostrand, Princeton, N. J. (1961)
- 16) 川村, 渡辺, 鈴木: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1935
- 17) M. KEPKA, Z. KLETECKA, and K. STRANSKY: Neue Hütte, 18(1973), p. 200
- 18) R. D. DOHERTY and D. A. MELFORD: JISI, 204(1966), p. 1131
- 19) 福山, 梅田, 松山: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1094
- 20) V. G. SMITH, W. A. TILLER, and J. W. RUTTER: Cand. J. of Phys., 33(1955), p. 723
- 21) E. T. TURKDOGAN: JISI, 204(1966), p. 914
- 22) R. VOGEL: Zeit. Anorg. Allgem. Chem., 99(1917), p. 25
- 23) J. W. KOR: Met. Trans., 4(1973), p. 377
- 24) M. M. SANDOMIRSKII and A. S. ZABIYALOV: Izv. Akad. Nauk SSSR Met., No. 1(1967), p. 10
- 25) D. Ya. POVOLOTSKIY, V. E. ROSHCHIN and A. N. KEYS: Russian Metallurgy, No. 5(1972), p. 66
- 26) 小野: 鉄と鋼, 60(1974), p. 1533
- 27) 日鋼室蘭: 製鋼部会資料, 鋼 52-18(1972)
- 28) W. G. WILSON and R. G. WELLS: Met. Progress, 104(1973), No. 7, p. 75
- 29) W.-K. LU and A. MCLEAN: Ironmaking and Steelmaking, 1(1974), No. 4, p. 228
- 30) 鈴木健一郎: 私信
- 31) 学振製鋼第19委員会編: 製鋼反応の推奨平衡値, (1968), 日刊工業新聞社