

UDC 669.14-412 : 536.421 : 669.14-404 : 620.192.43 : 669.046.516

論 文

鋼塊の逆V偏析の生成に及ぼす合金元素の影響*

鈴木 是明**・宮本 剛 汎**

Influence of Alloying Elements on the Formation of "A" Segregates in Steel Ingot

Koreaki SUZUKI and Takehiro MIYAMOTO

Synopsis:

In order to investigate the influence of alloying elements, Ni, Cr, Mo and V on the occurrence of "A" segregates and dendrite structure, simulation tests for "A" segregates were made using 14 kg ingot solidified horizontally and unidirectionally.

The solute-enriched phenomenon, investigated by taking samples from the solidification front, was discussed in connection with the influence of alloying elements.

The results obtained are summarized as follows:

1) Adding 1% Mo to plain carbon steel made "A" segregates eliminate and made the solute-enriched liquid distribute homogeneously to form fine structure.

2) Ni, Cr and V did not have a great influence on "A" segregates and dendrite structure, but Cr made "A" segregates eliminate a little and V made them increase a little.

3) The cooling rate of the solidification front in the solid-liquid zone decreased as the solidification proceeded and consequently shifting the solidification front to higher solid fraction side made the solute concentration increase.

4) The reason that "A" segregates are eliminated by adding 1% Mo is caused by suppressing a shift of the solidification front to higher solid fraction side, which means that there does not occur the solute enrichment enough to form the segregates at the solidification front.

1. 結 言

大型キルド鋼塊に発現する逆V偏析は古くから知られた現象として、多くの研究者の研究対象となつて来た。しかし、その生成は大型鋼塊に特有な緩慢な凝固過程と凝固の指向性が大きな影響を有することから、鋼による簡単な再現実験が困難であり、工業的な軽減策に結びつく成果が得られ難かつた。しかし最近、筆者らによつて直接的な逆V偏析の観察¹⁾と、実験室的な小型鋼塊による大型鋼塊と同様の逆V偏析の再現実験²⁾が行われ、その生成機構に対して実証的な解明が下されるようになった。このような実証的研究結果から導かれた結論は、逆V偏析の形成における固液共存相の重要性、特にその中でも、デンドライト固相がお互いに側枝を延ばして相互に接し、動き得なくなつた凝固相とも称せられるべき、高固相率側の層とデンドライトがまだお互いに接触せず、動き得る擬液相とも称すべき低固相率側の層との境界の重要性であつた。筆者らはこの境界を“凝固前面”

と定義し、この凝固前面における、溶質濃化液相の浮上現象と凝固前面そのものの横方向の前進速度が逆V偏析の特徴的な発現形態を支配するものであることを実証した。またこのような結論から、凝固前面そのものの生成条件ならびに凝固前面における溶質濃化現象に対する解明が工業的な逆V偏析の軽減に直接つながるものであることを指摘した²⁾³⁾。

そこで、本研究では、逆V偏析再現実験法において、逆V偏析の発現に及ぼす合金元素の影響、ならびにそこに形成される凝固前面から直接濃化溶鋼をサンプリングすることにより、凝固前面における溶質濃化現象とそれにおよぼす合金元素の影響を検討した。

2. 試 験 方 法

2.1 逆V偏析とデンドライト組織におよぼす合金元素の影響

逆V偏析は合金元素によつて、その現出状況が変化し、合金元素が多く添加された鋼種ほど逆V偏析が軽微

* 昭和51年10月本会講演大会にて発表 昭和54年1月25日受付 (Received Jan. 25, 1979)

** (株)日本製鋼所室蘭製作所 工博 (Muroran Plant, The Japan Steel Works, Ltd., 4 Chatsumachi Muroran 051)

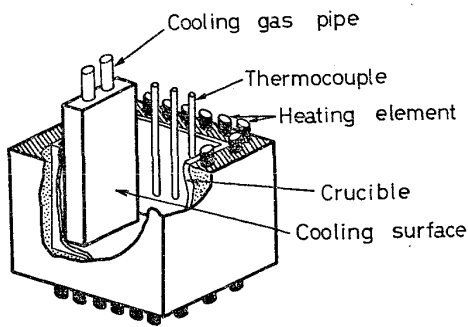


Fig. 1. Experimental apparatus for producing "A" segregation in small ingot.

Table 1. Chemical composition of the examined ingots (%).

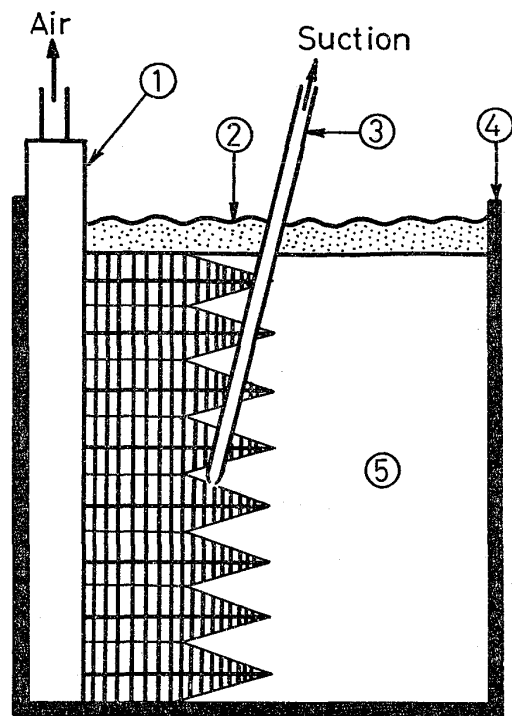
No	Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
1	Carbon steel	0.67	0.37	0.52	0.018	0.014	—	—	—	—
2	Ni steel	0.67	0.50	0.60	0.010	0.012	1.00	0.09	0.04	<0.01
3	Cr steel	0.66	0.50	0.53	0.010	0.011	0.11	1.03	0.04	<0.01
4	Mo steel	0.67	0.56	0.60	0.010	0.011	0.11	0.08	1.03	<0.01
5	V steel	0.66	0.49	0.59	0.010	0.012	0.10	0.08	0.04	0.49

になる現象が経験されている。そこですでに報告した小型鋼塊における逆V偏析再現装置²⁾を用いて、炭素鋼を基本にして、これに代表的な合金元素である Ni, Cr, Mo, V をそれぞれ別々に添加した場合について、逆V偏析の発現状況ならびにデンドライト組織の比較を行った。

実験装置の詳細はすでに報告した²⁾ので、ここでは概略を述べる。Fig. 1 に示すように、シリコニット加熱炉で 1400°C に加熱した 60mm^φ × 170mm × 235mm^h の角型坩堝に Table 1 に示すような 0.7% 炭素鋼に Ni, Cr, Mo, V を添加した溶鋼 14 kg を 1600°C で鑄込んだ。冷却体に空気を流し Pt-13%Rh·Pt 熱電対で底部から 100mm, 冷却体から 25, 53, 93 および 126mm の位置を测温しながら、同一の冷却条件を得るように送風量を調整して横からの一方向凝固を行わせた。凝固完了後、これらの鋼塊を縦、横断しサルファプリントとマクロ組織によつて逆V偏析の発生状況とデンドライト組織を調べた。

2.2 凝固前面における溶質濃化現象

鋼塊の凝固過程において、パーテストや FeS, RI の添加によつて認められる凝固殻の先端は等液相線に相当する面ではなく、固相率にして 0.35 前後の領域であり、逆V偏析が生成する凝固前面である¹⁾。先に逆V偏析の再現実験を行った 14 kg の横方向鋼塊凝固装置を用いて、横方向の一方向凝固過程において形成される凝固前面から石英管により直接溶鋼試料を採取した。実験



① Chiller ② Exothermic powder
③ Sampling tube ④ Al₂O₃ Crucible
⑤ Molten steel

Fig. 2. Sampling method.

装置は前報²⁾と同様であり、試料採取の要領は Fig. 2 に示すものである。

凝固前面から分析試料を石英管で吸引採取する場合次の2点が問題となる。

- (1) 石英管が凝固前面に達する以前に溶鋼が石英管内に入る可能性がある。
- (2) 凝固前面で吸引した場合その周囲の溶鋼も石英管内に入る。

(1)に関しては石英管(外径 4mm, 内径 3mm)の先端を 1mm^φ に絞つた場合、単に溶鋼中に石英管を浸漬するだけでは溶鋼は石英管内に入らず、吸引してはじめて石英管内に入ることが確認されたので問題はない。一方(2)は吸引サンプリングには必然的に付随する問題である。特に凝固前面のように濃度勾配がある位置で吸引する場合は可能な限り吸引量が少ないことが望ましいが、後述する適正試料採取重量に関する予備的検討結果により 2.5g とした。

Table 2 に示す化学成分の溶鋼 14 kg を加熱角型坩堝に鑄込み、側面の冷却体を空冷して横からの一方向凝固をさせながら鑄込終了後 5 min 間隔で 40 min まで、凝固前面からと冷却体から 140mm 離れた最終凝固位置から試料採取を行った。

Table 2 で 1% Mo 入りの炭素鋼を対象としたのは、

Table 2. Chemical composition of experimental ingots (%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V
Carbon steel	0.67	0.40	0.75	0.012	0.013	-	-	-	-
*Mo steel	0.67	0.55	0.64	0.010	0.010	0.11	0.08	1.09	0.01

前項の実験で逆V偏析の軽減に合金元素としてMoが顕著な効果を示したためである。最終凝固位置の試料は石英管1本を底部から100mmの位置に垂直に挿入して採取した。同時に、鋼塊高さ方向中央で冷却体から、それぞれ20, 50, 95, 130mm離れた各位置にPt-Pt-Rh熱電対を挿入して測温を行った。また、1%Mo入り鋼塊に対しては凝固前面の位置を知るために、铸込後60minで3gのFeSを投入²⁾し、凝固後の鋼塊に対してサルファプリントにより投入時における凝固前面位置を確認し、測温結果とあわせて凝固前面の固相率を検討した。

3. 実験結果

3.1 逆V偏析の生成と凝固組織におよぼす合金元素の影響

合金元素の添加による逆V偏析とデンドライト形態におよぼす影響を定量的に評価するのはきわめて困難であり、逆V偏析の状況と凝固組織の観察結果の特徴を定性的に述べる。

Photo. 1, 2に比較鋼塊としての0.7%炭素鋼を始め、合金元素を添加した各鋼塊のマクロ組織とデンドライト組織をそれぞれ示す。これにより、それぞれの合金元素の影響として次のような点が指摘される。

(i) 1%Ni添加の場合 (Photo. 1, 2のb)
比較鋼塊に比べ、デンドライト組織や逆V偏析の生成状況にほとんど差はない。

(ii) 1%Cr添加の場合 (Photo. 1, 2のc)
さほど明瞭ではないが、比較鋼塊に比べ、デンドライトが密に成長している。また逆V偏析は縦断面で短く軽微となつている。

(iii) 1%Mo添加の場合 (Photo. 1, 2のd)
逆V偏析はまったく消滅する。デンドライト組織も明らかに変化しており、比較鋼塊では、デンドライトが直線的に伸長して、デンドライト間隙の濃化している範囲が大きいのに対し、デンドライトの空間的な広がりが大きく、かつデンドライト間隙の濃化も高次アームの中に分散し、きわめて緻密である。

(iv) 0.5%V添加の場合 (Photo. 1, 2のe)
デンドライト組織に大きな変化はなく、逆V偏析も比較鋼塊に比べ、さほど大きな変化はない。しかし、逆V偏析内のシュリンケージキャビティは比較鋼塊に比べかなり大きい。

3.2 凝固前面における溶質濃化現象

0.67%Cの炭素鋼ならびに、0.67%C-1%Mo鋼に対する凝固前面ならびに最終凝固位置からの採取試料による、CならびにMoの分析値の経時変化をFig. 3に示す。铸込時のC量は0.67%であるのに対し、凝固前面では時間の経過とともにばらつきはあるが直線的に濃化程度が増大し、铸込後40minで0.95%Cにまで到達している。これに対し1%Moを含む場合は、凝固前面におけるCの濃化が少なく、Fig. 4に示すように铸込後40

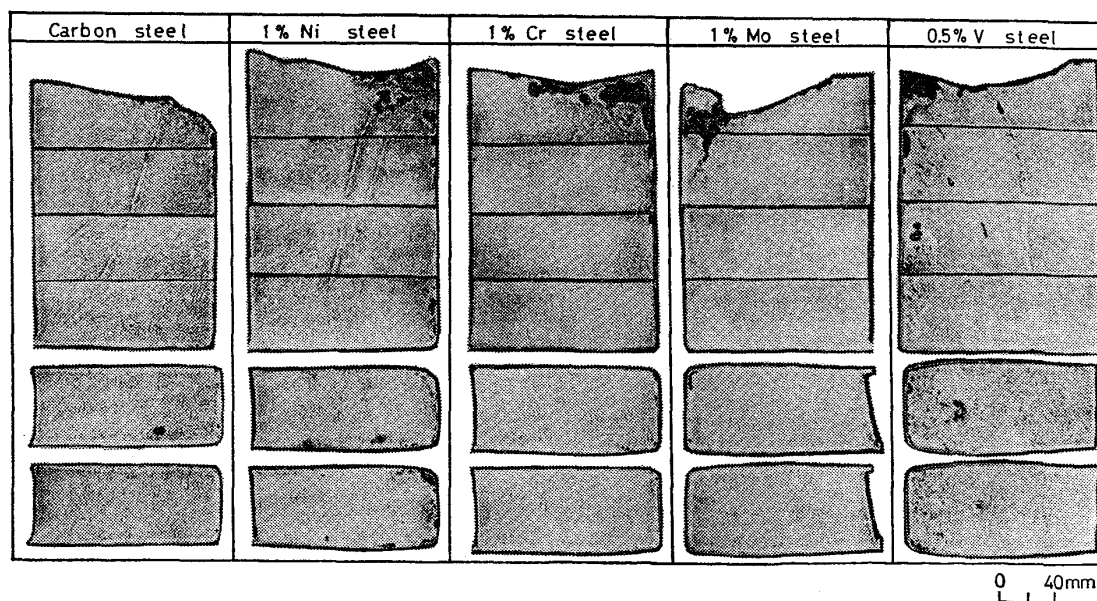


Photo. 1. Effect of alloying elements on the macrostructure of ingots.

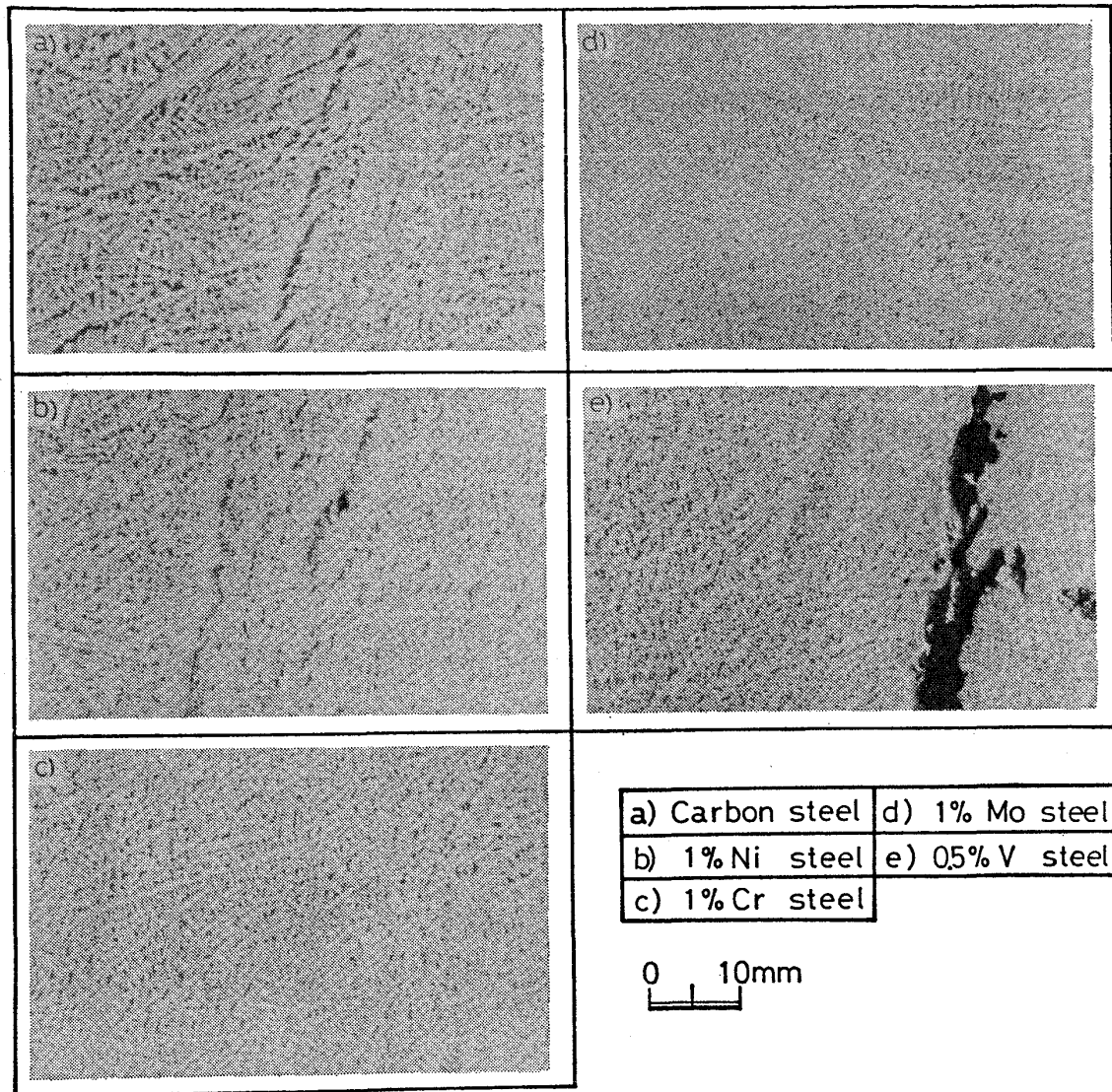


Photo. 2. Effect of alloying elements on the dendrite structure of ingots.

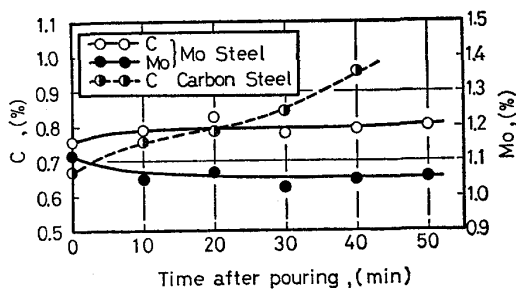


Fig. 3. Solute enrichment at the solidification front.

minには鋳込前のC含有量に対する凝固前面でのC含有量の比が、炭素鋼では1.43であるのに対し、1.05倍にとどまっている。次に本実験における冷却条件を明らかにするため、0.67% C鋼に対して行つた測温結果をFig. 5に示す。これより時間の経過とともに液相線位置と固相線位置の幅が広がり固液共存領域の幅が増加する

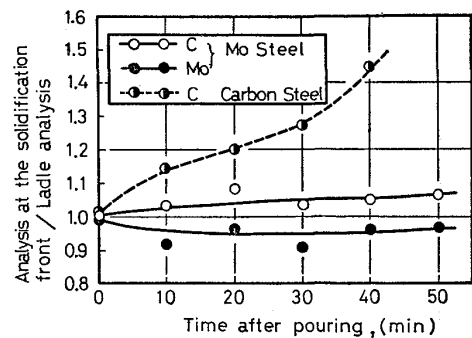


Fig. 4. Solute enrichment at the solidification front.

ことがわかる。この図で液相線温度は測定時の熱分析曲線のクニックから、固相線温度は森ら⁴⁾の計算式から求めたものである。また図の凝固前面温度は液相線 -15°C²⁾とみなした等温面の経時変化である。さらに図中の破線は後の検討を容易にするために、等温度面の経時

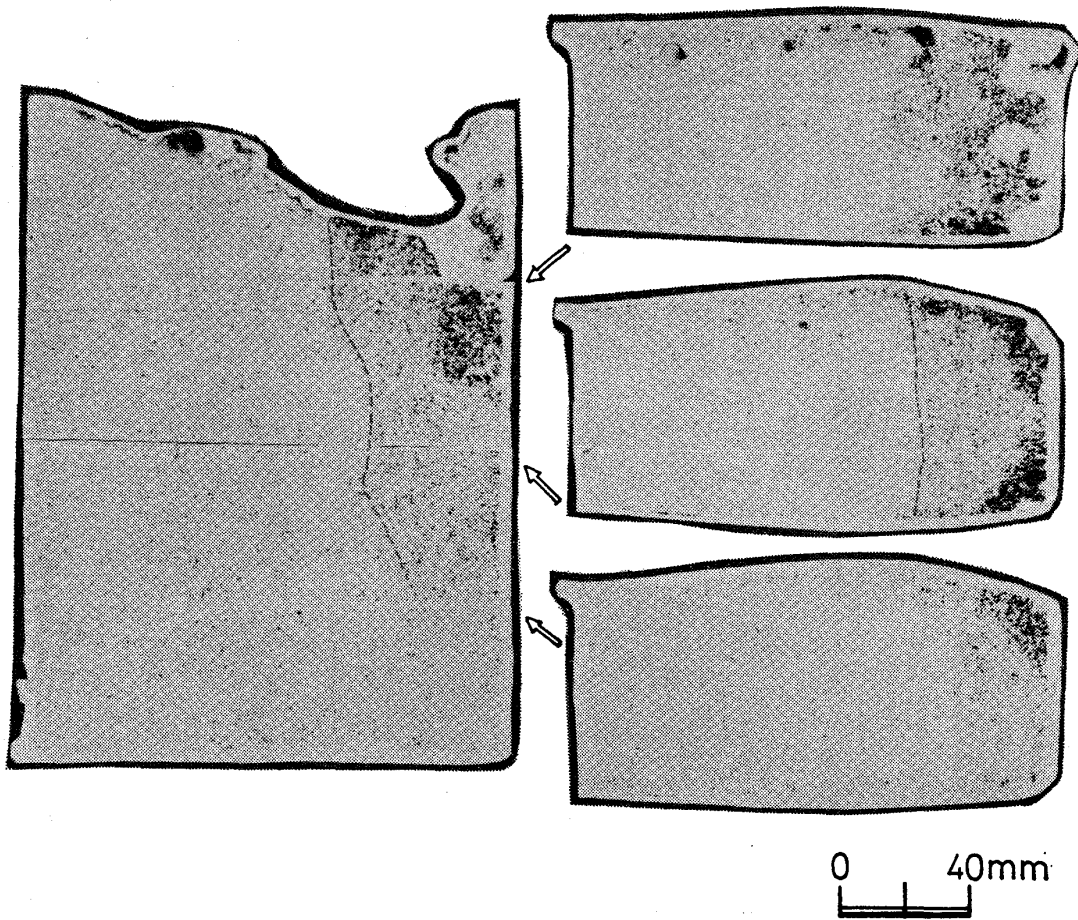


Photo. 3. Sulfurprints of Mo steel (FeS added).

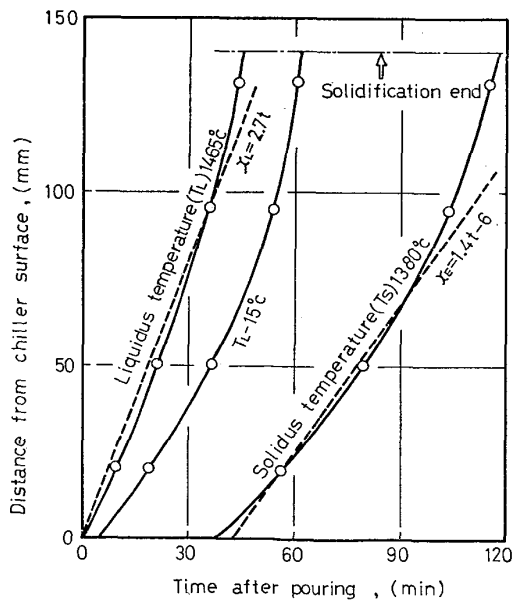


Fig. 5. Positions of T_L , $T_L-15^\circ\text{C}$ and T_S isotherms during solidification.

変化を時間の関数として、便宜上冷却面から 100 mm 以内の範囲を次式のような直線近似を行つた場合を示して

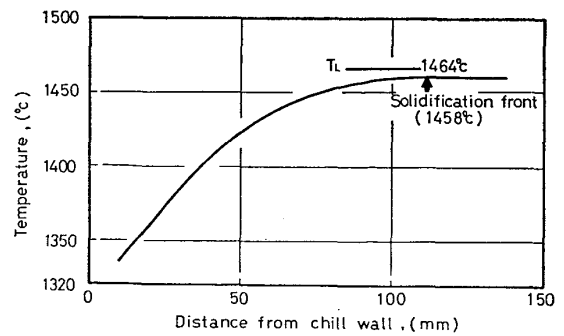


Fig. 6. Temperature distribution and the position of the solidification front at the time FeS addition.

いる。

$$x_L = 2.7t \dots\dots\dots (1)$$

$$x_E = 1.4t - 6 \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 x_L : 液相線温度等温面の冷却体からの距離 (cm)

x_E : 固相線温度等温面の冷却体からの距離 (cm)

t : 時間 (min)

次に 1%Mo 入り鋼塊に対する FeS 添加結果について示す。Photo. 3 は鋼塊の縦断面と横断面のサルファプリントである。またサルファプリントの濃化境界として得られる²⁾ 凝固前面位置は冷却面から 110 mm の位置であり、これと测温結果 (铸込後 60 分の時期) とあわせて Fig. 6 に示す。これによると凝固前面の温度は 1458 °C であり、液相線温度 (1464 °C) よりも 6 °C 低い値を示し、炭素鋼における温度²⁾ よりも高い。

4. 検 討

4.1 凝固前面からの試料採取法

先に述べたように、凝固前面における溶質濃化現象を正確に把握するには、その位置からできるだけ少量の試料を吸引することが望ましい。そこで、試料採取量と吸引範囲の関係、ならびに吸引試料重量を変化させた場合の分析値のばらつき、さらには吸引試料長さ方向でのばらつきを検討する。今、石英管 (4 mm φ の不透明石英管の先端を絞って 1 mm φ の孔をあけたもの) の先端が凝固前面に到達した時の先端位置における体積固相率を g_s 、吸引される試料重量を x_g 、吸引されるべき液体が分散していた固液共存体積を $V \text{ cm}^3$ とすると次式が成立する。

$$V = \frac{x}{\rho(1-g_s)} \dots\dots\dots (3)$$

ここに ρ : 溶鋼の密度

(3)式より $\rho = 7.0 \text{ g/cm}^3$ とし、 g_s が 0.3, 0.4, 0.5 の場合について V と x の関係を図示すると Fig. 7 のようになる。同図には V を球形と仮定した場合の半径も図示してある。これによると、通常の凝固前面固相率である $g_s = 0.35$ 程度²⁾ では、1 g の吸引試料は先端を中心にして約半径 0.4 cm の球形領域から液相を採取していることに相当する。また採取管を凝固前面に垂直にして吸引すれば、凝固前面より高固相率側の濃化融液を採取する可能性があるが、Fig. 2 に示したように本実験では、10~20° の傾斜角度で挿入しているので、その影響は極めて小さいと考えられる。Table 2 に示す 0.67% C 鋼

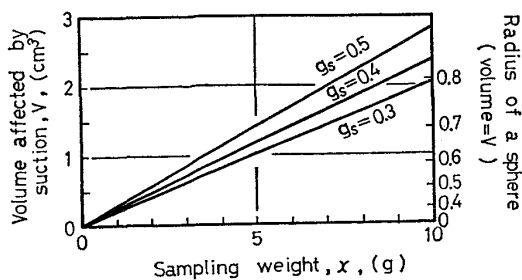


Fig. 7. Sampling weight and volume affected by suction (calculated).

の横からの一方向凝固において、铸込後 16, 21, 30, 40 min の各時期に 0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 5 g の 5 種類の試料を同時に採取して C の分析を行った。その際、C 分析用の試料重量は 0.5 g としたので、1.5~5 g の試料については採取管の両端と中央部の 3 ヶ所からの平均値を分析値とした。試料重量と C 分析値の関係を Fig. 8 に示す。同図よりばらつきはあるが、凝固前面がデンドリチックであり、採取位置が多少ずれることを考慮すると、むしろ試料重量が 5 g 以内であれば分析値はほぼ ±0.02 %C の範囲で一致しているといえよう。次に 5 g の試料について試料内の C の分布を調べた結果を Table 3 に示す。一部の試料 (No. 3) を除き他はすべて ±0.01 %C のばらつきの範囲に入り、さほど大きな試料内偏析はないと考えられる。以上より採取試料重量が 5 g 以下ならば ±0.03 %C の範囲で凝固前面での濃化状況を的確に知ることができる。

4.2 凝固前面の濃化現象と凝固過程における凝固前面の推移

Fig. 3 に示したように凝固前面における溶質濃化液相の溶質濃度は凝固の進行とともに増大する。このような現象は実用鋼塊においてもみられる。すなわち、中川⁵⁾ らは 9 T から 15 T のキルド鋼塊の凝固過程における試料採取を行っており、例えば、Fig. 9 の 12 T 鋼塊の例

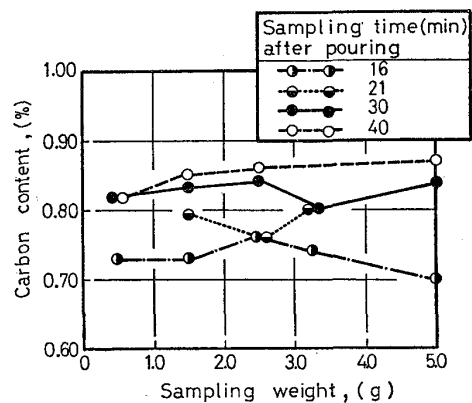
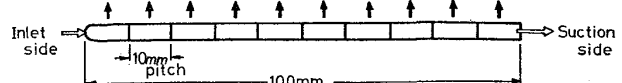


Fig. 8. Relation between sampling weight and carbon content.

Table 3. Carbon segregation in a sample.

No	Carbon content (%)										Sampling time
	0.78	0.78	0.78	0.78	0.80	0.80	0.79	0.79	0.80	0.80	
1	0.78	0.78	0.78	0.78	0.80	0.80	0.79	0.79	0.80	0.80	20 min
2	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.79	0.79	0.79	0.80	0.79	22 min
3	0.85	0.85	0.83	0.81	0.80	0.83	0.82				24 min
4	0.79	0.77	0.79	0.78	0.78	0.78	0.79	0.78	0.79		26 min
5	0.82	0.83	0.82	0.81	0.82	0.82	0.82	0.82	0.81	0.82	28 min
6	0.83	0.81	0.82	0.82	0.81	0.81	0.81	0.82	0.81	0.81	30 min



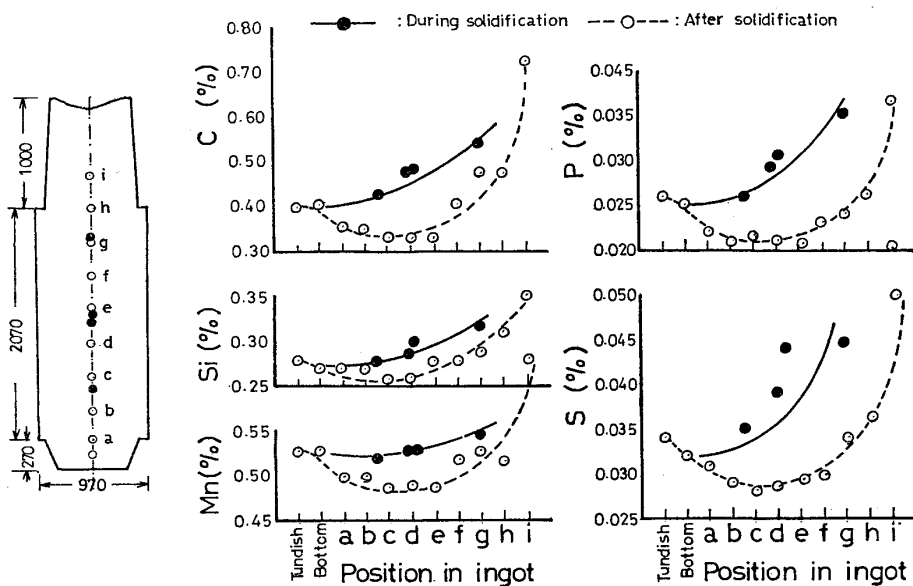


Fig. 9. Solute enrichment during solidification and distribution of chemical compositions after 12^T ingot⁵⁾.

にみられるような濃化現象を観察している。試料採取は軸心部において縦方向に進行する凝固前面から採取したものであり、採取位置も採取管の吸入孔が石英管先端から 70 mm 上方にあることから厳密な凝固前面からの採取とはいえないが、凝固の進行に伴う濃化の増大傾向は同じである。したがって、本実験で得られた凝固の進行に伴う凝固前面での溶質濃化の増大現象は実際鋼塊における濃化現象の一般的傾向を再現しているものといえる。

一方、Fig. 5 に示したように冷却面から 100 mm の範囲内では、冷却面から離れるにしたがい固液共存状態の幅が広がり、この間の平均冷却速度が凝固の進行にともない減少することを示している。

固液共存層内における dendrite 樹間の濃化と固相率の関係は、凝固収縮を考慮しない場合、仮定する凝固条件によつて次のように与えられる。

(i) 平衡凝固を考えると

$$C_L = C_0 / [1 - (1 - k_0)g_s] \dots\dots\dots (4)$$

(ii) 固体内拡散を無視し液相内の混合が完全であるとすると⁶⁾

$$C_L = C_0(1 - g_s)^{k_0 - 1} \dots\dots\dots (5)$$

(iii) 固体内拡散を考慮し凝固が時間の平方根にしたがう場合⁷⁾

$$C_L = C_0 [1 - (1 - 2\alpha k_0)g_s]^{k_0 / (1 - 2\alpha k_0)} \dots\dots\dots (6)$$

ここに C_0 : 初期濃度 α : $D_s \cdot \theta_s / l^2$
 C_L : 液相濃度 D_s : 固体内拡散係数
 k_0 : 平衡分配係数 θ_s : 部分凝固時間

g_s : 固相率 l : Volume element の長さ
 一方、凝固収縮を考慮した場合、 C_L は次式で与えられる⁸⁾。

$$C_L = C_0 \left(\frac{N + M \cdot g_L}{N + M} \right)^{-(1 - k_0) / M} \dots\dots\dots (7)$$

ここに

$$M \equiv \frac{\beta \cdot x(2P - x \cdot n_q) + 2(1 - \beta)P^2}{2P^2},$$

$$N \equiv \frac{\beta \cdot x(2P - x \cdot n_q)}{2P^2}$$

$$P \equiv n_q \cdot x - a_E \cdot n_q - a_E - a_L, \quad \beta \equiv (\rho_S - \rho_L) / \rho_L$$

n_q, a_E, a_L は液相線、固相線位置を時間の指数関数と考えた次式の係数である。

$$\text{液相線温度を示す位置 } x_L = n_L t^b + a_L$$

$$\text{相線固温度を示す位置 } x_E = n_E t^b + a_E$$

x : 距離, t : 時間, ρ_S : 固体密度, ρ_L : 液体密度
 (5), (6), (7) 式による計算値は g_s が 0.6 以下の場合にはほとんど差が認められないので、 C について $C_0 = 0.68, k_0 = 0.3$ の場合の (6) 式による計算値を Fig. 10 に示す。次に (7) 式において、 x_L と x_E の関数形を前出 (1), (2) 式とし、 $C_0 = 0.68, k_0 = 0.3, \rho_S = 7.4, \rho_L = 6.8$ として g_s をパラメータとして C_L と x との関係を求めると Fig. 11 のようになる。この場合には、 C_L は $x = 0$ 近傍で高い値を示すものの、 $x > 1 \text{ cm}$ ではほぼ一定の値を示す。いずれにしても、凝固前面の固相率を一定と考えるかぎり、本実験結果のように凝固前面の溶質濃化が凝固の進行とともに増大する結果は得られない。し

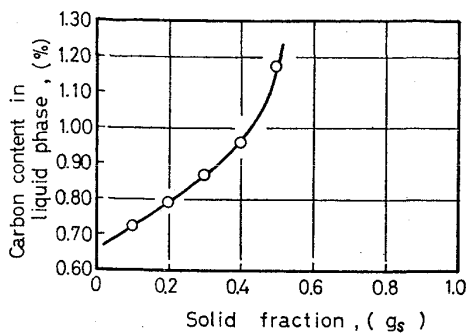


Fig. 10. Relation between carbon content in liquid phase and solid fraction (by Eq. 6).

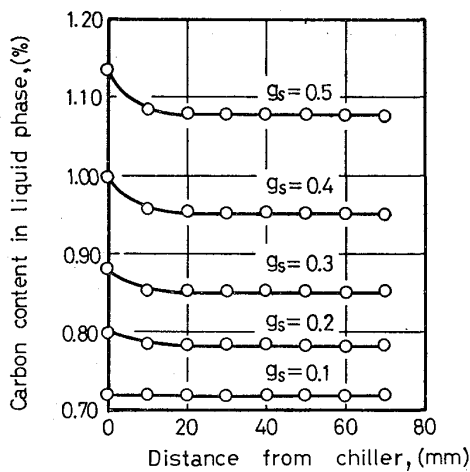


Fig. 11. Relation between carbon content in liquid phase and distance from chiller (by Eq. 7).

たがって、本実験の結果を説明するには、凝固進行に伴って次のような現象のいずれかが起きていなくてはならない。

- (1) 濃化溶鋼がデンドライト樹間を通して高固相率側から低固相率側へ排出される。
- (2) 分配係数が減少する。
- (3) 凝固前面の固相率が增大する。

これらのうち、次のような検討から、(1)(2)項の可能性は否定される。すなわち、(1)項は凝固殻から濃化溶鋼が排出されるという考え方で、固液共存層を考慮しない凝固モデルで考えられていたものである⁹⁾。しかしながら、凝固は固液共存層を伴って行われ、この中では液体から固体に変化する際に体積収縮を補うための低固相率側から高固相率側への液体の流動は考えられるが、その逆の流れは考えられない。(2)項は(4)~(7)式中の平衡分配係数 (k_0) の代わりに非平衡凝固における分配係数 (k) を用い、この k が凝固の進行に伴って減少するという考え方である。しかしながら、Cの固液分配はCの

固体内拡散係数が大きいために、極端に急冷されて過冷度が大きくなる場合以外はほぼ平衡状態図に準ずるとされている¹⁰⁾。また非平衡凝固における分配係数は実際に熱分析を行って液相線温度と固相線温度を求めることによつて得られるが、森ら⁴⁾の 50 mmφ × 70 mmh のセラミックモールド中での熱分析結果は 5~6 分と推定される凝固時間範囲では、液相線ならびに固相線温度はいずれも平衡状態図と一致する。このことは 5~6 分程度の凝固時間でも既に平衡凝固が行われていることを示すものであり、本実験のように 40 min にも達する凝固時間の下では、Cは平衡状態図に準じて固液に分配されているとみなしてもよい。また、平衡分配係数が凝固の進行中に変化するという考え方はみあたらない。次に(3)項であるが、固液共存状態のデンドライトの状態を 2 次元的なピラミッドモデル¹¹⁾¹²⁾で示すと Fig. 12 のようになる。デンドライトピラミッド中の固相の割合を p とし、距離 x における固相率を g_s とすると、次式が成立する。

$$x < x_0 \text{ の場合 } g_s = (x/x_0)^2 \cdot p \dots\dots\dots (8)$$

$$x \geq x_0 \text{ の場合 } g_s = p \dots\dots\dots (9)$$

ここに、 $p = p(x, t)$ であり、 t : 時間

固液共存層内でマクロ的な温度分布に対応した固相率分布をとるように、 $x \geq x_0$ の領域では p が、また $x < x_0$ の領域では P およびデンドライト側枝長さが変化する。

今、時刻 $t = t_1$ において、 $x = 0$ の点でデンドライト側枝が発生し始めてからお互いに接するまでに要する時間を t_1 とすると、デンドライト側枝の成長速度を v とし、 t_1 は次式で与えられる。

$$t_1 = \int_0^{L/2} 1/v dx \dots\dots\dots (10)$$

ここに L : デンドライト間隔

この時の $x = x_0$ における温度 T_0 、固相率を $g_{s.0}$ とする

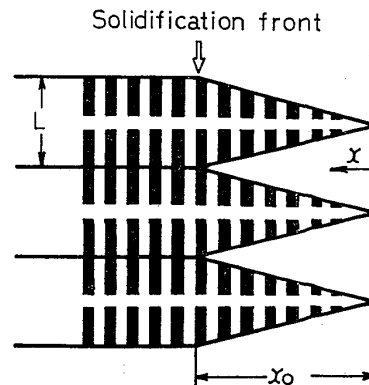


Fig. 12. Schematic model of dendrite structure in solid-liquid zone.

と、この時刻では凝固前面* は温度 T_0 、固相率 $g_{s,0}$ で形成されたことを意味する。一方、固液共存層内での冷却速度を $(\partial T/\partial t)$ とすると、 t_1 は温度が T_L (液相線温度) から T_0 にまで降下するに要する時間であるから次式が成立する。

$$t_1 = \int_{T_L}^{T_0} \frac{1}{(\partial T/\partial t)} dT, \quad g_s = g_{s,0} \quad \dots\dots\dots (11)$$

デンドライト先端の成長速度 u は過冷度 ΔT によつて次のように与えられる¹³⁾。

$$u \propto (\Delta T)^2 \quad \dots\dots\dots (12)$$

また、高橋ら¹⁴⁾によれば冷却速度と過冷度の間には次式の関係がある。

$$\Delta T = 12.5(\partial T/\partial t) \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここに $\Delta T : ^\circ\text{C}$, $(\partial T/\partial t) : ^\circ\text{C/s}$

したがつて、(12), (13)式より

$$u \propto (\partial T/\partial t)^2 \quad \dots\dots\dots (14)$$

すなわち、デンドライト先端の成長速度は冷却速度の変化を非常に強く受けることがわかる。一方、側枝の成長速度 v は温度勾配が一定ならば、 u に比例する¹⁵⁾ことから、 u と同じ挙動を示し、(10)式によつて与えられる側枝接触に要する時間 t_1 は冷却速度の低下により著しく増大する。

一方、本実験の測温データが示す (Fig. 5) ように、凝固の進行とともに固液共存層内での冷却速度は低下してゆく。すなわち、時刻 $t=t'$ において冷却時間 t_1 で形成される凝固前面はそれより時間の経過した時刻 $t=t''$ では t_1 が著しく増加するため、もはや(11)式で与えられるような T_0 や $g_{s,0}$ では凝固前面は形成されなくなり、次のように与えられるより低い温度 T_0' 、より高い固相率 $g_{s,0}'$ で、はじめて凝固前面が形成されることになる。

$$t_1' = \int_0^{L/2} 1/v' dx \quad \dots\dots\dots (10)'$$

v' : $t=t'$ における成長速度

$$t_1' = \int_{T_L}^{T_0'} \frac{1}{(\partial T/\partial t)} dT, \quad g_s = g_{s,0}' \quad \dots\dots\dots (11)'$$

$$t_1' > t_1, \quad T_0' < T_0, \quad g_{s,0}' > g_{s,0}$$

また、換言すれば、凝固の進行にともなう冷却速度の低下は L の増加をもたらし、これにより、Fig. 12 の隣接する側枝が接する位置は高固相率側に移行し、凝固前面の固相率は高くなることになる。

以上のように、逆V偏析の生成と密接につながる凝固前面の濃化現象は、凝固の進行にともなう冷却速度の低下による凝固前面の高固相率側への推移によつてもたら

されるものであることが明らかとなつた。

さて、逆V偏析の生成に大きく影響する合金元素として Mo があることを示した。そして、それにとりなり諸現象として、(i)デンドライト組織が緻密であること、(ii)凝固前面における濃化現象が抑制されていることが指摘された。また、測温結果と FeS 添加試験によると、Mo 入り鋼塊の凝固前面は铸込後 60 min において 1458°C の位置であり、通常の炭素鋼の同時期における凝固前面温度²⁾よりも高い。そこで、Mo 入り鋼塊の場合の凝固前面固相率を次のように算出してみる。

固液共存状態での温度が与えられると、それはある一定の固相率 g_s に対応するはずである。この温度より温度が下がると g_s は増大し、上がると減少する。したがつて、固相率 g_s の時の温度はその時のデンドライト樹間に濃化した溶鋼の液相線温度 T_{L,g_s} と考えることができる。したがつて、溶質の固液分配に溶質相互の影響がないと仮定すると、(4)~(6)式のいずれかを用い、 g_s に対する液相濃度 C_L を Fig. 10 のように求めることができる。含まれる溶質に対して、それぞれ、Fig. 10 のような関係を求め、濃化液相中の合金元素濃度が得られれば、森ら³⁾の次式を用いて、対応する液相線温度 $T_L (=T_{L,g_s})$ が求められる。

$$T_L = 1538^\circ\text{C} - f[\%C] - 13[\%Si] - 4.8[\%Mn] - 1.5[\%Cr] \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\text{ただし, } f[\%C] = 44 - 21[\%C] + 52[\%C]^2$$

炭素鋼に対する凝固前面からの試料分析結果を用いて、(15)式より得られる液相線温度を固相率に対してプロットすると、Fig. 13 の破線のようになる。なお(15)式で得られる固相率 0 の場合の液相線温度は 1467°C であり、熱分析曲線によつて得られる液相線温度 1464°C より 3°C 高いため、実測に合うように破線を 3°C 平行移動した実線を本実験における温度と固相率の関係とした。Fig. 13 において、 1458°C の位置は固相率にして

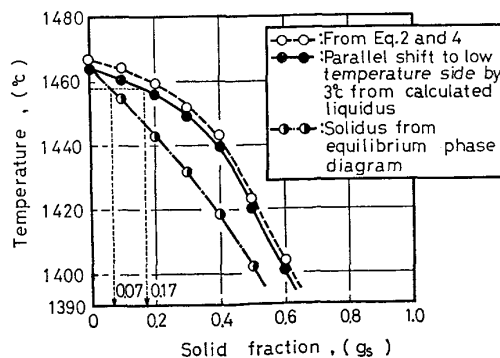


Fig. 13. Relation between temperature and solid fraction.

* この時の凝固前面は吸引管先端に入った位置を指す。

0.17 であり、炭素鋼における凝固前面の一般的な固相率 0.35²⁾ に比べ低くなっていることがわかる。すなわち、逆V偏析の発現が阻止された Mo 入り鋼では、凝固前面が低固相率位置で形成され、凝固前面における濃化が逆V偏析を生ずるに十分なものでないことが大きな特徴である。この原因として、Photo. 1, 2に示したようなデンドライトのミクロ的な発現形態の差が大きく影響していることが指摘される。

5. 結 言

14 kg の角型鋼塊を用いた横からの一方向凝固法による逆V偏析再現実験により、逆V偏析の発現と凝固組織におよぼす Ni, Cr, Mo, V の影響を調べるとともに、凝固前面からの濃化溶鋼を直接採取することにより、凝固前面における溶質濃化現象を検討し、逆V偏析の軽減機構における凝固前面固相率の重要性和それに及ぼす合金元素の影響について考察した。その結果をとりまとめると、次のようになる。

1) 炭素鋼に Mo を 1% 添加すると、逆V偏析が消滅し、デンドライトの空間的な広がりが増大するとともに、濃化液はデンドライト 2 次アームスペースに均一に分散した緻密な組織となる。

2) Ni, Cr, V は逆V偏析とデンドライト組織にさほど大きな変化は与えないが、Cr は多少改善し、V は多少悪い影響を持つようである。

3) 凝固の進行につれて固液共存領域内の冷却速度が低下し、それによつて凝固前面は高固相率側に推移し、凝固前面の溶質濃化は増大する。

4) 1% Mo 添加によつて、逆V偏析の発現が阻止されるのは、凝固の進行にともなう凝固前面の高固相率側への推移が抑制されるためで、これにより、凝固前面での溶質濃化が偏析生成に十分なものとならないことによ

る。

終りに臨み、本研究の発表を許可された(株)日本製鋼所開発本部副部長常務取締役榎原昌夫氏に深謝するとともに、いろいろと御助言御指導を賜わつた(株)日本製鋼所開発本部材料研究所所長渡辺十郎博士ならびに直接試験を遂行された研究部山田人久氏に深甚なる謝意を表す。

文 献

- 1) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, 63(1977) 1, p. 45
- 2) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, 63(1977) 1, p. 53
- 3) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄鋼協会基礎共同研究会, 凝固部会シンポジウム, 昭和 51 年 2 月, p. 41
- 4) 平居正純, 金丸和雄, 森 久: 学振第 19 委, 8837, 凝固 46, 昭和 43 年 12 月
- 5) 前川静弥, 中川義隆: 鉄と鋼, 44 (1958) 6, p. 650
- 6) W. G. PFANN: Trans. AIME, 194(1952), p. 147
- 7) H. D. BRODY and M. C. FLEMINGS: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 615
- 8) M. C. FLEMINGS and G. E. NERO: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1449
- 9) 蒔田宗次: 鉄と鋼, 13 (1927) 12, p. 1001
- 10) 高橋忠義, 工藤昌行: 日本金属学会会報, 11 (1972) 8, p. 601
- 11) 高橋忠義, 荻原 巖: 日本金属学会誌, 29(1965) 12, p. 1152
- 12) 椛山正孝, 梅田高照, 松山隼也: 鉄と鋼, 60 (1974) 8, p. 1094
- 13) 井村 徹: 結晶成長, 金属物性基礎講座, 日本金属学会, 昭和 50 年, p. 85
- 14) 高橋忠義, 工藤昌行: 学振第 19 委, 9402, 凝固 112, 昭和 47 年 5 月
- 15) T. OKAMOTO, K. KISHITAKE, and I. BESSO: J. Crystal. Growth, 29(1975), p. 131