

## 論 文

UDC 536.421.4 : 620.192.43 : 669.15-404

## 鉄合金の一方方向凝固におけるマクロ偏析の生成

野村 宏之\*・樽谷 芳男\*<sup>2</sup>・森 一美\*<sup>3</sup>

## Formation of Macroseggregation during Uni-directional Solidification of Iron Alloys

Hiroyuki NOMURA, Yoshio TARUTANI, and Kazumi MORI

## Synopsis :

In order to clarify the mechanism of formation of negative segregation zone, an experimental study has been done on uni-directional solidification of iron with carbon contents of 0.09 to 0.25% and the solidification rate of about 6 mm/min. Melting and solidification of iron were done in crucibles with an abrupt change of cross-sectional area. Solute-depleted band is formed in the vicinity of the section of area reduction. Extent of negative segregation is larger for phosphorus than carbon. Reasonable agreement of prediction of the model with experiment has been obtained.

## 1. 結 言

前報<sup>1)</sup>において著者らは、鉄合金凝固時の凝固収縮に起因する負偏析帯の生成についての数式モデルを与え、Fe-C-P 合金に対して凝固後のCおよびPのマクロ偏析についての解析を行った。その結果凝固方向における断面積の不連続的变化部においてピークを有する特徴的な負偏析パターンが示された。本研究では数式モデルの妥当性を確かめるため、新たに考案した実験装置を用いて鉄合金の一方方向凝固実験を行った。

実験においては特殊形状のつぼを用い、凝固後の溶質のマクロ的濃度分布を調べた。なお考察に必要な凝固時固液共存相の幅を得るために凝固中の温度測定を行った。なお従来このような研究は、Al 合金を対象として FLEMINGS ら<sup>2)</sup> によつて行われているが、本研究のようにほぼ一定凝固速度のもとで鉄合金について実験を行った例はない。

## 2. 実験装置および方法

## 2.1 実験装置

Fig. 1 は本研究で用いた一方方向凝固実験装置を示す。試料の加熱溶解は 15 kW, 100 kHz の高周波電気炉によ

り行つた。炉内で鉄試料下部を水冷し、高周波加熱コイルを一定速度で上昇させて一方方向凝固を行わせる。その場合浴の攪拌を抑制するために、モリブデンシールドを用いた。

Fig. 2 になるつぼとして用いた変形マグネシア管を示した。図中のボトム (Bottom) 部からネック (Neck) 部にかけて断面積が不連続的に変化するように、40φ×30φ×140 のマグネシア管の内側に 20φ×10φ×20 のマグネシア管を同芯円状に入れ、両方の管の間隙にマグネシアセメントを詰めて固定する。これに破線で示すような純鉄プラグをはめ込んでるつぼとして用いるが、前報<sup>1)</sup>で示した領域 I および II は図中のネックおよびボトムの領域内にそれぞれ含まれる。

温度測定の場合には、高周波のシールドを目的として 0.1 mm 厚さのモリブデン板をさや状にして保護管 (SSA-S 質) に挿入し、それにより Pt-Pt-13 Rh 熱電対を保護した。なおこのさや状のモリブデン板は炉外でアースし、測温結果は自動記録計により連続記録した。

実験に供した鉄試料は、電解鉄を真空溶解し、直径 25 mm に鍛造した長さ 90 mm で約 380 g のもので、組成は C : 0.09, 0.12, 0.25% (3種類), P : 0.013~0.020%, Al : 0.01% であり、一部で Si を 0.25% 含

昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 3 月 14 日受付 (Received Mar. 14, 1980)

\* 豊橋技術科学大学 工博 (Toyohashi University of Technology, 1-1 Aza-Hibarigaoka Tenpaku-cho Toyohashi 440)

\*<sup>2</sup> 名古屋大学大学院 (現: 住友金属工業 (株)) (Graduate School, Nagoya University, Now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

\*<sup>3</sup> 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

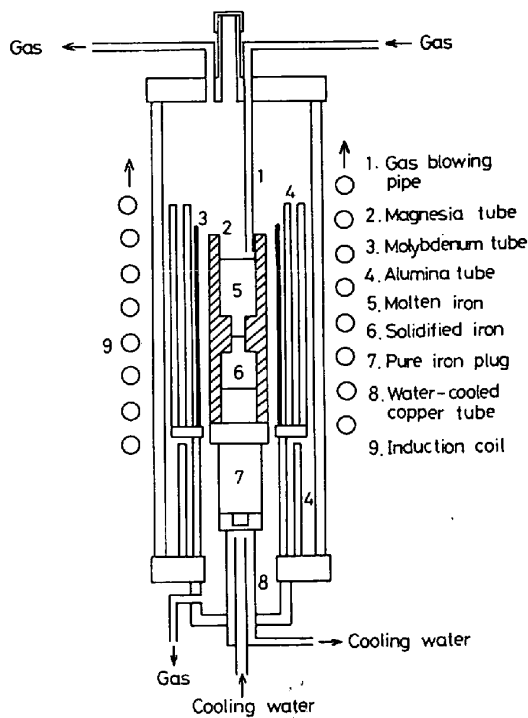


Fig. 1. Experimental apparatus.

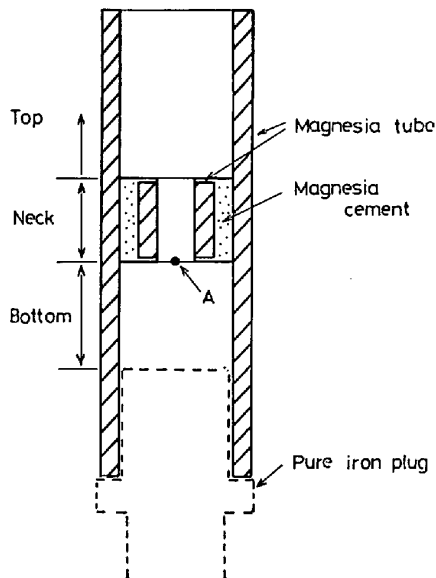


Fig. 2. Arrangement of magnesia tube and iron plug.

む鉄も用いた。

## 2.2 実験方法

鉄試料をるつぼ中に入れ、Ar 雰囲気のもとで溶解する。溶解後表面温度を  $1570^{\circ}\text{C}$  一定とし、約 1h 試料を保持した。凝固時の温度測定の場合には、熱電対先端を Fig. 2 の A の位置にセットし、凝固を行った。またマクロ偏析を調べる実験においては、まず液相試料をるつぼ上部および下部の 2ヶ所から石英管により採取し、その後一方方向凝固を行った。なお高周波コイルの上昇速度は

8 および  $12\text{ mm/min}$  の 2 通りに変化させた。

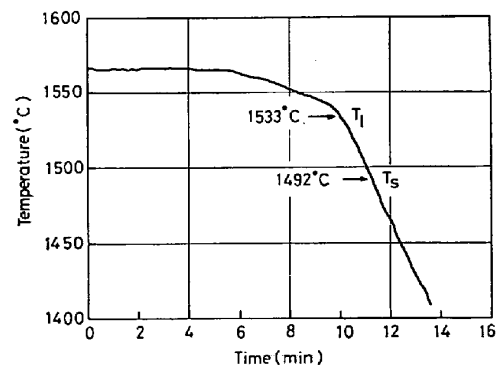
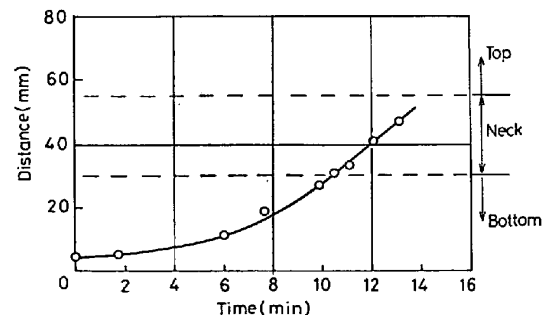
実験後凝固鉄を縦割りし、一方を C および P の化学分析用とし、他方を凝固組織の顕出用に供した。化学分析用の試料は、凝固鉄の長手方向の中心軸から  $5\text{ mm}$  以内の半円状試料で、厚み  $0.7\text{ mm}$  程度のものである。なおこれらの試料は、Fig. 2 におけるネック部およびボトム部に相当する領域から切り出しを行った。化学分析の誤差は C については  $\pm 0.001\%$  程度であり、P については分析値の  $\pm 5\%$  以内である。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 凝固時の温度変化および凝固速度

Fig. 3 はコイル上昇速度  $12\text{ mm/min}$  の場合の凝固に伴う鉄試料中の温度変化である。溶質濃度は C :  $0.087\%$ , P :  $0.03\%$ , Al :  $0.01\%$  である。平居ら<sup>3)</sup>の式を用いて液相線および固相線の温度を求めると、それぞれ  $1533^{\circ}\text{C}$  および  $1492^{\circ}\text{C}$  となつた。図から部分凝固時間  $\theta_f$  は約  $75\text{ s}$  と求められた。

Fig. 4 はコイル上昇速度  $12\text{ mm/min}$  の場合の凝固距離と時間の関係である。凝固距離  $20\sim 30\text{ mm}$  以上で、るつぼ断面積が減少するネック部を含めた領域で凝固速度はほぼ一定であることがわかる。図において一定の凝固速度は約  $5.7\text{ mm/min}$  であつた。以上の結果から凝固

Fig. 3. A cooling curve during solidification (coil speed :  $12\text{ mm/min}$ ).Fig. 4. Relation between solidification distance and time (coil speed  $12\text{ mm/min}$ ).

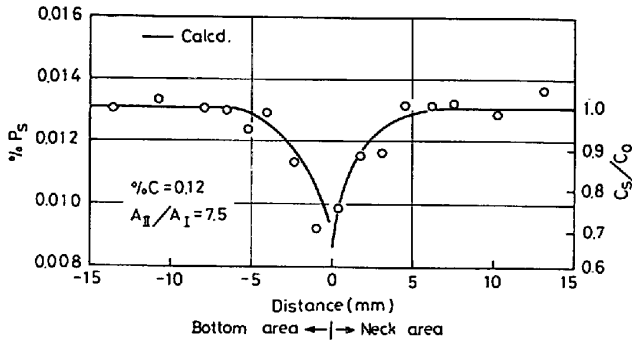


Fig. 5. Concentration distribution of phosphorus in a solidified specimen (coil speed 8mm/min).

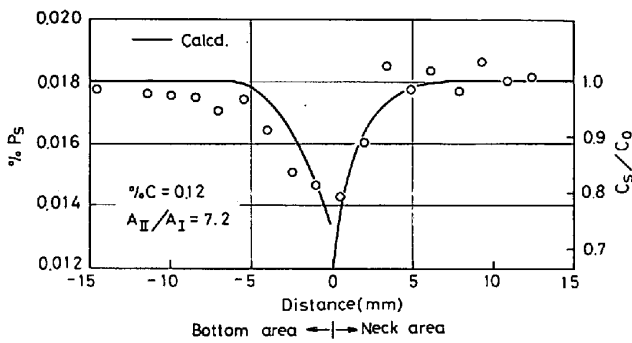


Fig. 6. Concentration distribution of phosphorus in a solidified specimen (coil speed 12 mm/min).

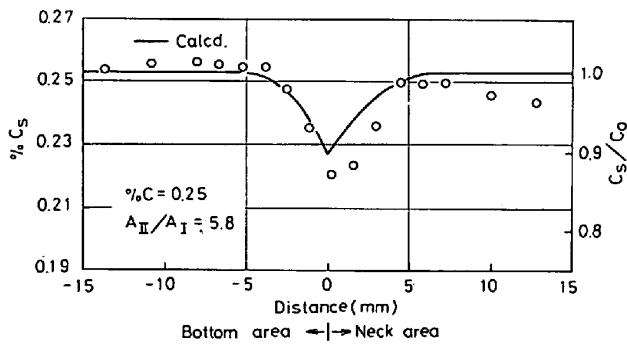


Fig. 7. Concentration distribution of carbon in a solidified specimen (coil speed 12 mm/min).

固中の固液共存相の幅を求めると、約 7 mm が得られた。なお同じような実験をコイル上昇速度 8 mm/min についても行つたが、凝固速度は約 5 mm/min であり、コイル上昇速度 12 mm/min の場合にかなり近い凝固速度が得られた。したがつて本研究では 2 通りのコイル上昇速度の場合に対して凝固条件はほぼひとしくなつていふと考え、固液共存相幅として 7 mm をあとの考察に適用する。

### 3.2 溶質のマクロ偏析

凝固後の試料を化学分析し、溶質濃度変化を求めた結

果を、P について Figs. 5 および 6 に、C について Fig. 7 に示す。それぞれの縦軸には凝固後の溶質濃度及び凝固後溶質濃度の初濃度に対する比  $C_s/C_0$  を示した。なお図中に各溶質の初濃度条件および、ボトム部とネック部の断面積比  $A_{II}/A_I$  を示した。また実線は前報<sup>1)</sup>のモデルにより計算した濃度分布曲線である。

図からわかるように P および C ともになるつば断面積が変化する位置において特徴的な負偏析帯が生じており、計算値と一致した傾向が得られた。また P (Fig. 5, 6) と C (Fig. 7) の偏析挙動を比較すると、P の場合の方が偏析ピークにおける偏析度が大きく、前報のモデルからの予想と一致した。

Figs. 8 および 9 はそれぞれ P および C のマクロ偏析におよぼす Si の影響をみたものである。約 0.25% の Si を添加したが、本研究においては、P および C の偏析に対する Si の影響はとくにはみられなかつた。またいまのモデルには Si の影響は考慮されていないが、実測値は計算によりよく説明できることがわかる。

なお Figs. 6 および 8 の P の分析値については、負偏析部を除いた濃度がボトム側よりもネック側において若干高く、ややばらつきがみられる理由は明確ではない。また Figs. 7 および 9 の C 濃度分布については逆にボト

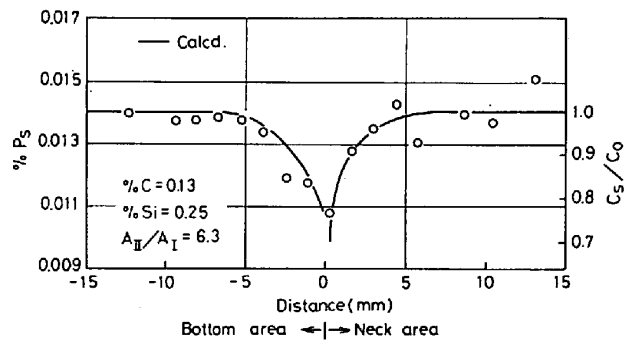


Fig. 8. Concentration distribution of phosphorus in a solidified specimen (coil speed 12 mm/min).

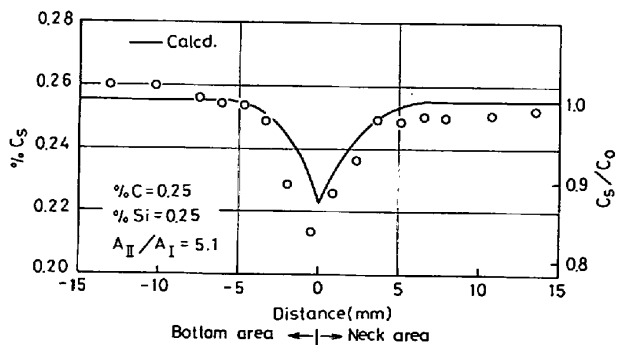


Fig. 9. Concentration distribution of carbon in a solidified specimen (coil speed 12 mm/min).

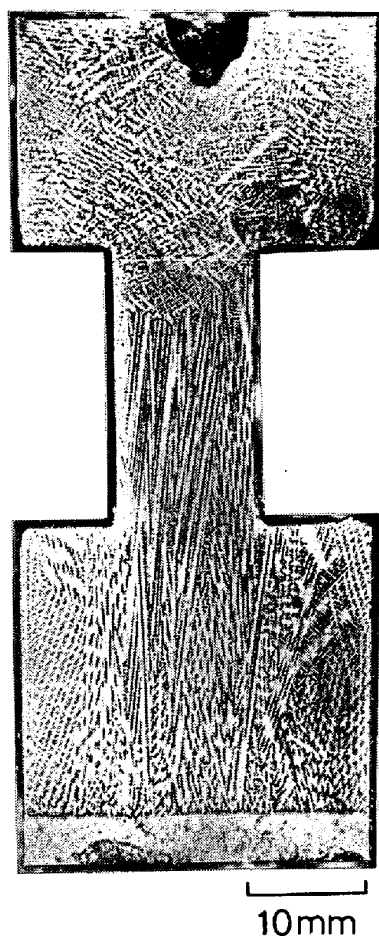


Photo. 1. Macrostructure of a solidified specimen (%C=0.12, coil speed 12 mm/min).

ム側よりもネック側において濃度が低くなっている。これについては凝固実験中に残液表面から CO ガスとして C が失われることによると考えられた。

Photo. 1 は代表的な凝固組織を示す。ボトム側からネック側にかけて dendrite 柱状晶がよく発達しているのが認められる。一次 dendrite 間隔は 470~540  $\mu\text{m}$  の範囲内であった。本実験範囲内では Si を添加しても一次 dendrite 間隔あるいは凝固組織は変化しなかつた。なおボトム部とネック部の境界付近は凝固組織が明瞭ではない。これは、この付近が負偏析生成範囲に相当し、溶質濃度が低く、組織頭出のための腐食程度が弱かつたことによると考えられる。

以上凝固方向において、中心軸周辺 5 mm 以内の位置の鉄試料から溶質濃度分布曲線を求め、考察を行つてきた。もし前報で述べた偏析生成機構が正しいとすれば、領域 I\* からの凝固収縮による流れは領域 II\* における濃化液を稀釈し、るつぼ周辺部に向かうことになる。こ

\* るつぼ断面積が不連続的に変化する位置よりネック側およびボトム側にそれぞれ固液共存相幅  $L$  をとつた領域をそれぞれ領域 I, 領域 II とする<sup>1)</sup>。

の場合凝固後の試料では領域 II においてるつぼ周辺部の方が中心軸付近よりも溶質濃度が高くなるはずである。実際にこのことを初期 C 濃度 0.133% の場合について検討した結果、断面積変化部より 1 mm 下のボトム側において、中心軸およびるつぼ周辺部の C 濃度はそれぞれ 0.099% および 0.136% であつた。

### 3.3 実際問題との関連

実際鋼塊において生ずるマクロ偏析、たとえば逆 V 偏析、ホワイトバンド、中心偏析などは凝固前面の固液共存相中の濃化溶鋼の流動に起因して生ずると考えられている。とくに連続鋳造における中心偏析と中心近傍の負偏析の生成は鋼の凝固収縮による液流動と密接に関係しており<sup>4)</sup>、その場合の負偏析の生成機構は本研究の偏析生成機構と類似のものであると考えられる。中心軸付近の残溶鋼の流速  $v$  を適当に評価し<sup>5)</sup>、前報のモデルを用いれば、偏析程度を具体的に計算することが可能である。また逆に実際の偏析程度から残溶鋼の流動速度  $v$  を見積もることも可能である。

鈴木らは一連の逆 V 偏析に関する研究<sup>6)7)</sup> において偏析に対する Si の影響を検討し、Si が高い場合には (0.3~0.55% Si)、逆 V 偏析が生成されやすいことを示している。その理由の 1 つとして Si 添加による dendrite 形態の変化があげられている。一方本研究においては Si 添加により負偏析パターンはとくに影響を受けることはなかつた。その理由としては本研究では Si 添加により凝固組織がほとんど変化しなかつたことが考えられる。このような実際鋼塊との相違は主として凝固時の熱的条件の差によると考えられる。3.1 に記した結果より本研究での冷却速度を求めると、約 33°C/min であり、実際鋼塊における偏析生成領域の 1~2°C/min (凝固速度約 6 mm/min)<sup>6)</sup> と比較してかなり大きい。本研究では凝固界面形態は冷却条件により一方的に支配されており、Si 濃度の大小によりほとんど影響されなかつたと考えられる。Si 添加が負偏析に影響しなかつたことは以上の理由で説明できる。

## 4. 結 論

断面積が不連続的に変化するるつぼ中で鉄合金が一方凝固する場合に生ずる溶質のマクロ偏析について実験的に検討し、負偏析生成モデルの妥当性が確かめられた。具体的には、

1) C および P とともに、るつぼ断面積の広いところから狭いところへの不連続的变化部において、ピークを有する負偏析帯が生じ、計算結果とよく一致した。

2) 偏析ピークにおける負偏析度は C よりも P の方が

大きく、計算結果の予想と一致した。

なお本研究は著者の1人(野村)が名古屋大学工学部鉄鋼工学教室に在職中に同教室で行われたものである。

#### 文 献

- 1) 野村宏之, 樽谷芳男, 森 一美: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 80
- 2) M. C. FLEMINGS and G. E. NEREO: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), p. 50

- 3) 平居正純, 金森和雄, 森 久: 学振19委資料 8837 (1968), 凝固 46
- 4) 高石昭吾, 小舞忠信, 野呂克彦, 秋田靖博: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 915
- 5) 熊井 浩, 浅野綱一, 大橋徹郎, 野村悦夫, 藤井博務: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 894
- 6) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 53
- 7) 鈴木是明, 谷口晃造: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1581

## コ ラ ム

### 古い技術用語

高炉を動かす人々のあいだでは、人の興味をひく言葉が使われる。“熱目”、“若目”、“生下り”、“棚吊り”などがそれである。炉の下部に熱が十分たくわえられ炉から流れ出る銑鉄とスラグの温度が高ければ熱目、その逆が若目、鉄鉱石が、還元ガスによつてその酸素を十分に奪われないまま、炉下部に下りてきてしまえば生下り。鉄鉱石とコークスが炉内の途中に引掛かつて、それ以上おきなくなると棚吊りである。

気をつけてみると、これら四つの言葉はすべて、炉が順調に動いているかどうかに関係している。高炉の歴史は300年以上も続いているが、炉内の現象についての知識が不十分な時代が長く、検出端などによる情報がふえ、解析が進んだのは最近の二、三十年である。炉内の様子もわからないまま、日夜順調な運転を要求された時代の高炉操業者たちの苦勞はじゆうぶん想像できる。これらの言葉はそのような時代に生まれた。

ところで、これらの言葉は現象そのもの、あるいは

状態が移り変わる傾向を表しただけである。最近の科学や技術の用語に親しんだ人々には奇妙で、時代遅れにも見える。しかし、このような言葉を生んだ、知識や情報量の少ない時代の人々は、全身の感覚を研ぎすまして、自分と、自分がたずさわっている対象との一体感を求めた。また、そうしなければ操業者として一人前になれなかつた。そのために、注意力が深くなり、現象に敏感であつたに違いない。

最近ではさまざまな技術分野で、現象が数式化され、コンピュータに組み込まれる。得られる結果に個人差が少なく、再現性が良くなつた。このこと自体、確かに進歩である。しかし、物事の本質を間違いなくとらえる努力の第一歩は、知識だけに頼らず、自分の目、耳、手と足を使つて、自分の取り組んでいる対象の中で起こる現象を、自分自身の中に焼きつけようとする心構えにあるのではないか。古い技術用語の時代に思いをめぐらすことは、知識と情報量の増した時代の我々に、自分で感じとり、考えることを教えてくれる。

(川崎製鉄(株)技術研究所 樋谷暢男)