

## 論 文

UDC 620.192.43 : 669.141.241-982 : 669.782

## 溶鋼組成による鋼塊中逆 V 偏析線密度の推定

拜田 治\*・岡野 忍\*<sup>2</sup>・江見 俊彦\*・河西 悟郎\*<sup>2</sup>Estimation of the Formation of A-segregation in Steel Ingot  
in Terms of the Chemical Composition of Steel

Osamu HAIDA, Shinobu OKANO, Toshihiko EMI, and Goro KASAI

## Synopsis:

A semi-empirical attempt has been made to evaluate the formation of A-segregates in ingots as a function of the solute concentration in steel melts. Measurements on 22 ingots of the sum of the length of A-segregates ( $N_A$ ) found in unit area on the central longitudinal cross sections parallel to the narrow face of the ingots have given

$$N_A = 1.43(H/D) - 0.42T_p + 12.7\Phi + 2.3 \quad (\text{cm}/100\text{cm}^2)$$

where  $H$ ,  $D$  and  $T_p$  are height, width and taper of the ingot, respectively, and  $\Phi$  is the difference in the density between bulk melt and solute enriched melt remaining in the mushy zone. In deriving the above empirical equation,  $\Phi$  has been approximated by a linear function of the concentration,  $C_n^i$ , of  $n$ -th solute in the bulk melt as

$$\Phi = -\sum I_n C_n^i$$

where theoretical consideration has enabled us to determine the value of the coefficient,  $I_n$ , for each solute element.

The above equation for  $N_A$  indicates that the movement activated by buoyancy of the remaining melt in the mushy zone plays a dominant role on the formation of A-segregates. This is confirmed by separate experiments where plate grade carbon steel with 0.043% silicon and 0.13% molybdenum has been cast in a 26 t mold, resulting in significant decrease of  $N_A$ , about 1/4, in comparison with ingot of the same grade but with 0.34% silicon and no molybdenum.

## 1. 緒 言

キルド鋼塊の逆 V 偏析については、実験結果の解析に基づき、偏析生成の臨界凝固条件<sup>1)~5)</sup>や、偏析線の本数と鋼塊形状の関係<sup>6)</sup>などが詳しく調べられている。また、溶鋼の C 濃度が高いほど逆 V 偏析の発生し始める位置が鋼塊表面に近いこと、低 Si の C による真空脱酸鋼<sup>7)~9)</sup>や含 Mo 鋼<sup>10)</sup>では偏析が軽減または消失することが知られている。さらに、逆 V 偏析本数は、S 濃度が高いと増加し、V 濃度が高いと減少すると報告されている<sup>3)</sup>。

一方、逆 V 偏析の生成機構の理論的考察も活発に行われてきた。その多くは定性的な域に留まっていたが、最近では、MEHRABIAN ら<sup>11)</sup>の凝固の不安定性理論を進展させて、逆 V 偏析生成の有無を固液共存相内の溶鋼流動と

関係づけて定量的に論じられるようになった<sup>12)~14)</sup>。例えば、藤井ら<sup>14)</sup>は、逆 V 偏析が生成し始める鋼塊表面からの距離につき理論値と実験値のよい一致を得ている。

成田ら<sup>2)</sup>は、逆 V 偏析の形成過程を、(1) 発生、(2) 成長および (3) 凝固の 3 段階において考察している。凝固の不安定性理論は、このうち第 1 段階のみを扱うので逆 V 偏析線の長さについては知見を与えない。また、発生頻度を算出するには多大の労力を要する<sup>12)</sup>。それゆえ、逆 V 偏析の本数を理論的に予測できる段階ではない。そこで、本研究では固液共存相内の残溶鋼の流動の強度を示す指標を用いて、現象論的ではあるが溶鋼組成より逆 V 偏析線の量を求める経験式を導いた。

低 Si 真空 C 脱酸鋼の逆 V 偏析が軽微な理由は種々検討されているが<sup>15)~17)</sup>、実用上は、低 Si 化と脱酸法のいずれが有効に作用しているかが興味ある点である。そ

昭和 55 年 8 月 19 日受付 (Received Aug. 19, 1980)

\* 川崎製鉄(株)技術研究所 理博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

\*<sup>2</sup> 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Values of  $\xi_n$  and  $k_n$  used and  $I_n$  calculated by eq. 9 or 10.

	C	Si	Mn	P	S	Mo	Cr	Ni	V
$\xi_n$ (g/cm <sup>3</sup> ·%)	-0.025	-6.8	-0.7	-4.1	-4.7	1.7	-0.015	0.010	-0.041
$k_n$ ( — )	0.3	0.83	0.75	0.06	0.05	0.80	0.86	0.90	0.93
$I_n$ (g/cm <sup>3</sup> ·%)	-0.01	-0.63	-0.10	-3.64	-4.24	0.19	-0.01	0.01	0.00

ここで、低 Si の Al キルド鋼塊を切断調査して通常 Si の Al キルド鋼塊と比較して低 Si 化の効果を明らかにした。

### 2. 固液共存相内残溶鋼の密度の定式化

固液共存相内残溶鋼と液相線温度、 $T_L^\circ$  における母溶鋼の密度の差、 $\Delta\rho_L$  は次式で与えられる：

$$\Delta\rho_L = \left(\frac{\partial\rho_L}{\partial T}\right)\Delta T_L + \sum_n \left(\frac{\partial\rho_L}{\partial C_{L_n}}\right)\Delta C_{L_n} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\Delta C_{L_n}$  は残溶鋼と母液鋼の成分  $n$  の濃度差(%),  $\Delta T_L$  は固液共存相内温度と  $T_L^\circ$  の差 (°C) である。

凝固点降下の加成性を仮定すると

$$\Delta T_L = \sum_n \left(\frac{\partial T_L}{\partial C_{L_n}}\right)\Delta C_{L_n} \dots\dots\dots (2)$$

となり、(2) 式を (1) 式に代入して (3) 式を得る。

$$\begin{aligned} \Delta\rho_L &= \sum_n \left(\frac{\partial\rho_L}{\partial T} \cdot \frac{\partial T_L}{\partial C_{L_n}} + \frac{\partial\rho_L}{\partial C_{L_n}}\right)\Delta C_{L_n} \\ &= \sum \xi_n \Delta C_{L_n} \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

ここで

$$\xi_n \equiv \frac{\partial\rho_L}{\partial T} \cdot \frac{\partial T_L}{\partial C_{L_n}} + \frac{\partial\rho_L}{\partial C_{L_n}} \dots\dots\dots (4)$$

$\xi_n$  は、成分  $n$  の濃度が微少変化した場合の残液鋼の密度変化を表しており、藤井ら<sup>14)</sup>により Table 1 の値が与えられている。ただし、Table 1 中 Cr, Ni, V の値は、密度の文献値<sup>18)</sup>と Fe-n 2 元系状態図を用いて新たに求めた。

置換型元素については Scheil の式、侵入型元素については平衡分配を仮定すると  $\Delta C_{L_n}$  は次式で与えられる：

$$\Delta C_{L_n} = \{(1-f_s)^{k_n-1} - 1\} C_{L_n}^\circ \dots\dots\dots (5)$$

(置換型元素)

$$\Delta C_{L_n} = \frac{f_s(1-k_n)C_{L_n}^\circ}{(1-f_s)(1-k_n)+k_n} \dots\dots\dots (6)$$

(侵入型元素)

ここで、 $f_s$  は固相率、 $C_{L_n}^\circ$  は母溶鋼中の成分  $n$  の濃度、 $k_n$  は成分  $n$  の平衡分配係数である。

次に、残溶鋼に働く浮力を表わす指標として  $\Phi$  を次式で定義する：

$$\Phi \equiv (\text{母溶鋼の密度}) - (\text{残溶鋼の平均密度}) \dots\dots\dots (7)$$

$\Phi$  は、(3) (5) (6) 式を用いて次のように表される：

$$\begin{aligned} \Phi &\equiv - \int_0^1 \Delta\rho_L(1-f_s)df_s / \int_0^1 (1-f_s)df_s \\ &= - \sum I_n C_{L_n}^\circ \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

ここで

$$I_n = 2\xi_n \left(\frac{1}{k_n+1} - \frac{1}{2}\right) \dots\dots\dots (9)$$

(置換型元素)

$$I_n = 2\xi_n \left\{ -\frac{1}{2} + \frac{1}{1-k_n} + \frac{k_n}{(1-k_n)^2} \log k_n \right\} \dots\dots\dots (10)$$

(侵入型元素)

$I_n$  およびそれを計算するのに用いた  $k_n$  の値を Table 1 に示す。(8) 式で定義した  $\Phi$  は、藤井ら<sup>14)</sup>が逆V偏析の発生を最少にする溶鋼組成を求めるのに用いたのとほぼ同じ関数である。

### 3. 実験結果の解析

#### 3.1 逆V偏析線密度と $\Phi$ の関係

単重 7~90 t の鋼塊 (合計 22 本) につき、軸芯を含む短辺平行断面の S プリント上で長さ 1 cm 以上の逆V偏析線を目視で検出し、その総長さ  $L_A$  (cm) を測定した。その際、1 cm 以内の間隔で偏析線が延長線上に連なっている場合は連続した偏析線とみなした。鋼塊の短辺平行断面の断面積を  $S$  (cm<sup>2</sup>) とし、次式で定義される逆V偏析線密度  $N_A$  を逆V偏析の量の指標として用いる。

$$N_A = 100L_A/S \dots\dots\dots (11)$$

始めに、成分の近い 9 鋼塊 ([%C]=0.17~0.20, [%Si]=0.30~0.40, [%Mn]=1.4~1.5, [%P]=0.011~0.018, [%S]=0.002~0.003, Cr, Mo, V などの合金元素は無添加) につき、 $N_A$  と鋼塊の(高さ/厚み)、 $H/D$ 、およびテーパー、 $T_p$  の関係を調べ次式を得た：

$$N_A = -1.43(H/D) - 0.42T_p + 8.6 \dots\dots\dots (12)$$

溶鋼組成が異なる場合には、 $N_A$  の実測値から (12) 式による計算値を差し引いた  $\Delta N_A$  が溶鋼組成の影響を表すと考える。これは、溶鋼組成が変動しても鋼塊形状が

$N_A$  に及ぼす影響は (12) 式で表されると仮定することに相当する :

$$\Delta N_A = N_A^{obs} - N_A^{calc} \dots\dots\dots (13)$$

鋼の組成を [%C]=0.10~0.66, [%Si]=0.04~0.46, [%Mn]=0.45~1.50, [%P]=0.009~0.025, [%S]=0.002~0.016, また Cr, Mo, Ni, V は無添加ないしそれぞれ最大 [%Cr]=1.10, [%Mo]=1.33, [%Ni]=0.43, [%V]=0.23 の範囲に変えた単重 7~90 t の 22 鋼塊につき, 以上の方法で求めた  $\Delta N_A$  と溶鋼組成から計算した  $\phi$  の関係を Fig. 1 に示す. 広い組成範囲にわたって  $\phi$  が増すにつれて  $\Delta N_A$  が増加する傾向が 1% 有意で認められる. すなわち, 逆 V 偏析線密度は, 残溶鋼に働く浮力が増すにつれて直線的に増加する.

Fig. 1 の相関を回帰式で表すと

$$\Delta N_A = 12.7\phi - 6.3 \dots\dots\dots (14)$$

$$\{\sigma = 1.6, |r| = 0.77 > 0.54 (m = 22, 0.01)\}$$

ここで,  $\sigma$  は標準偏差,  $r$  は相関係数,  $m$  はデータ数である.

(12)~(14) 式より,  $N_A$  は,  $\sigma = 1.6$  (cm/100cm<sup>2</sup>) の精度で次式により推定できる :

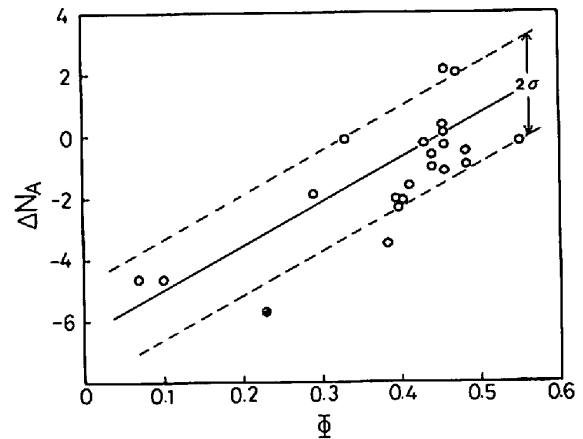


Fig. 1. Increase of  $\Delta N_A (= N_A^{obs} - N_A^{calc})$  with increasing  $\phi$  (solid circle : low-Si ingot).

$$N_A = -1.43(H/D) - 0.42T_p + 12.7\phi + 2.3 \dots (15)$$

### 3.2 低 SiAl キルド鋼塊の逆 V 偏析線密度

Table 2 の組成の低 Si Al キルド鋼塊の温塩酸腐食結果を Photo. 1-a に示す. Photo. 1-b の通常 Si Al キルド比較鋼塊に比べて本数が減少している. さらに, 逆 V 偏析の発生していない領域が, 比較鋼塊は底面から

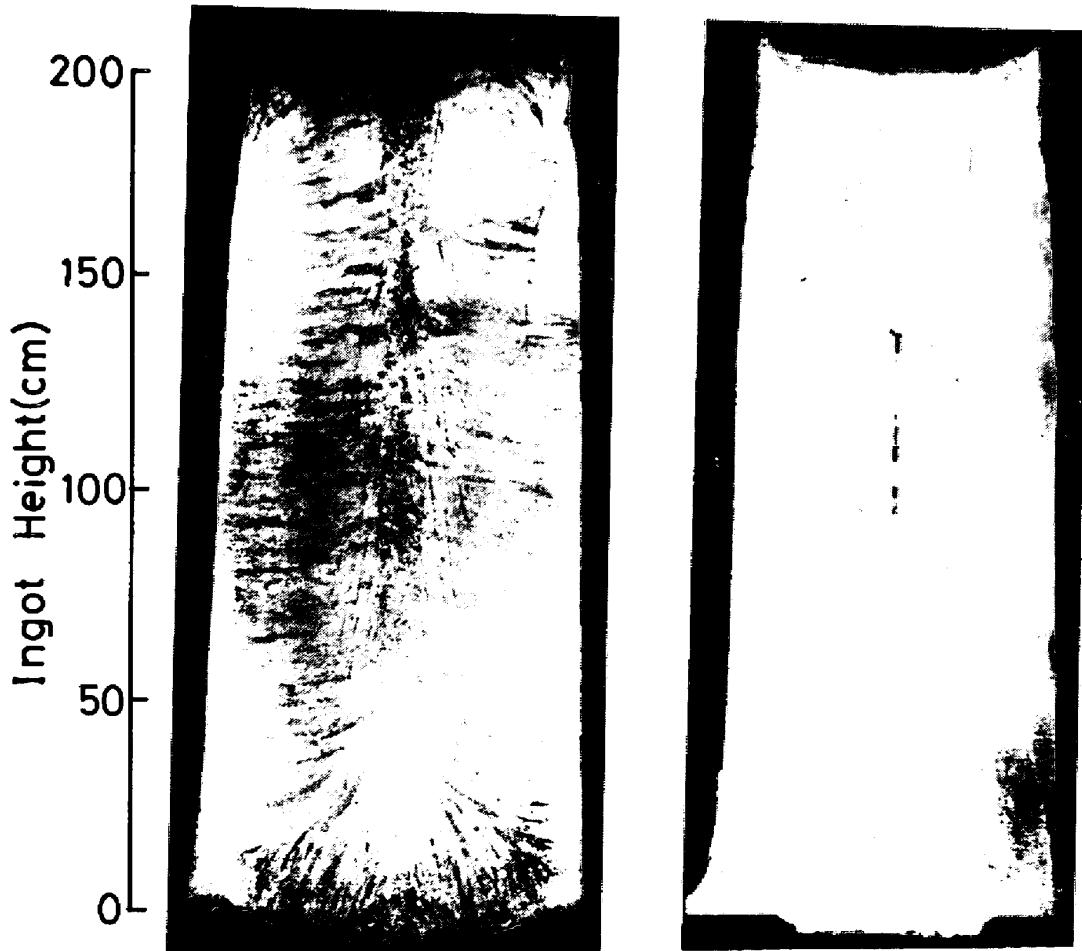


Photo. 1. Macro-structure of low-Si ingot (1-a) compared with that of comparative ingot (1-b).

Table 2. Chemical analysis for low Si and comparative ingots.

	Analysis (%)								φ
	C	Si	Mn	P	S	Al	Mo	V	
Comparative ingot	0.10	0.043	1.60	0.014	0.003	0.056	0.13	0.020	0.23
Low Si ingot	0.15	0.29	1.35	0.015	0.003	0.045	—	—	0.39

38cm 高さまでと側面から 19cm 内部までであるのに対し、低 Si 鋼塊は底面から 44cm 高さまでと側面から 25cm 内部までと広がっている。このため、低 Si 鋼塊は、Fig. 1 中黒丸印で示したように  $\Delta N_A$  が大きな負の値となっている。同図で、低 Si 鋼塊の  $\Delta N_A$  の値が、先に求めた (14) 式の  $2\sigma$  の範囲からはずれているが、低 Si 化による  $N_A$  の低下は φ, すなわち残溶鋼密度、の効果により大略説明できると思われる。

以上のように、Al キルド鋼でも低 Si 化することにより逆 V 偏析が軽減されることが明らかになった。

4. 考 察

COMON ら<sup>19)</sup>は、多数の菊型鋼塊のマクロ偏析を調べ、C の偏析比が次式で与えられることを示した。

$$\frac{C_{\max} - C_{\min}}{C_0} \cdot \frac{1}{D^*} = 2.81 + 4.31 \frac{H}{D^*} + 28.9[\%Si] + 805.8[\%S] + 235.2[\%P] - 9.2[\%Mo] - 38.2[\%V] \dots (16)$$

ここで  $C_{\max}$  と  $C_{\min}$  はそれぞれ鋼塊本体最高および最低 C 濃度、 $C_0$  は取鍋 C 濃度、 $H$  と  $D^*$  はそれぞれ鋼塊高さおよび鋼塊径である。

(16) 式中の右辺第 3～第 7 項の溶質元素の影響を表す項は、Si と Mo の項の寄与が大きいという点で (8) 式の φ と類似しているのをこれを ψ と定義する：

$$\psi = 28.9[\%Si] + 805.8[\%S] + 235.2[\%P] - 9.2[\%Mo] - 38.2[\%V] \dots (17)$$

ψ と  $\Delta N_A$  の関係は Fig. 2 に示すごとく、ψ が増加するにつれて  $\Delta N_A$  が直線的に増加している。すなわち、ψ は、V 偏析と頭部偏析だけでなく、逆 V 偏析の組成依存性を表すにもよい関数になっている。Fig. 2 の相関を回帰式で表すと、

$$\Delta N_A = 0.17\psi - 4.2 \dots (18)$$

$$\{\sigma = 1.1, |r| = 0.80 > 0.54 (m = 22, 0.01)\}$$

(12), (13) と (18) 式より  $N_A$  は、 $\sigma = 1.1$  (cm/100 cm<sup>2</sup>) の精度で次式により推定である：

$$N_A = -1.43(H/D) - 0.42T_p + 0.17\psi + 4.4 \dots (19)$$

COMON の式中  $C_{\max}$  は、C 偏析もしくは頭部偏析位

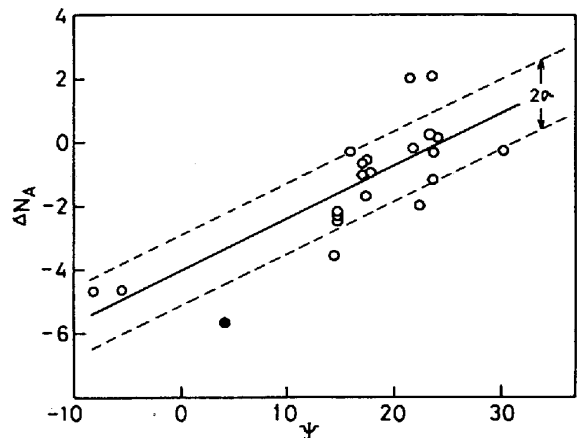


Fig. 2. Increase of  $\Delta N_A (= N_A^{obs} - N_A^{calc})$  with increasing ψ (solid circle : low-Si ingot).

Table 3. Comparison of coefficients in φ and ψ taking Si coefficient as reference.

	Si	S	P	Mo	V
φ	1.00	6.73	5.78	-0.30	0.00
ψ	1.00	27.9	8.14	-0.32	-1.32

置の C 値であり、 $C_{\min}$  は沈殿晶帯位置の C 値である。したがって (16) 式の C 偏析比は、沈殿晶帯の生成程度にも依存するが、これを無視すると、V 偏析もしくは頭部偏析の強度を表している。COMON の式中の成分項を抽出した関数 ψ と式 (8) で与えられる関数 φ の各成分の係数を、Si のそれを基準にして Table 3 に示した。V を除くと各成分の係数は符号が一致しており、Mo については絶対値もほぼ一致している。このように、ψ と φ がよく似ていることは、V 偏析や頭部偏析の強度 (ψ は元来これを表すため導入された) が、固液共存相内の残溶鋼の流動 (φ は、この流動強度を表すため導入した) に強く依存していることを示唆している。すなわち、残溶鋼の流動により凝固進行と共にバルク液相の溶質が濃化し、この濃化の程度が頭部偏析や V 偏析の強度に影響するものと考えられる。

(16) 式より、V は頭部偏析や V 偏析を減らす元素である。これは、V が逆 V 偏析本数を減らす元素であると

の平居ら<sup>9)</sup>の実験結果と対応している。しかし、溶鋼の密度差のみを考慮した関数  $\phi$  中の  $V$  の係数は零である (Table 1 参照)。これは、鋼塊内のマクロ偏析の成分依存性を精度よく予測するには、残溶鋼の密度のみでなく凝固組織や溶鋼粘度におよぼす各成分の影響も考慮する必要があることを示していると考えられる。

## 5. 結 言

本研究により以下の点が明らかになった。

(1) キルド鋼塊の逆V偏析線密度 (鋼塊単位断面積あたりの逆V偏析線長さ) は、固液共存相内残溶鋼に働く平均浮力を表す関数  $\phi$  の値が増すにつれて増加する。

$$\begin{aligned} \phi = & 0.01[\%C] + 0.63[\%Si] + 0.10[\%Mn] \\ & + 3.64[\%P] + 4.24[\%S] - 0.19[\%Mo] \\ & + 0.01[\%Cr] - 0.01[\%Ni] \end{aligned}$$

(2) 関数  $\phi$  の各成分の係数は、菊型鋼塊のCの偏析比を表す  $COMON$  の式中の成分項の係数に類似している。このことは、頭部偏析やV偏析の強度も固液共存相内の溶鋼流動の程度に依存することを示唆している。

(3) 低 Si 鋼塊は、真空C脱酸だけでなく Al 脱酸しても逆V偏析線密度は通常 Si 鋼塊より低い。低 Si 化による逆V偏析線密度の減少は、残溶鋼に働く浮力の減少の効果によりほぼ説明できる。

## 文 献

1) 田代晃一, 荒木良平, 芳賀三千億, 轟木 透, 大賀栄次: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1893

- 2) 成田貴一, 谷口政行: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 212
- 3) 田代晃一, 轟木 透, 木村重夫: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1479
- 4) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 53
- 5) 木下勝雄, 北岡英就, 岡野 忍, 江見俊彦: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1868
- 6) 平居正純, 森 久, 金丸和雄, 一戸正良: 鉄と鋼, 59 (1973), S441
- 7) 南 幹界, 新実高保, 三浦正淑, 永田弘之: 鉄と鋼, 56 (1970), S423
- 8) F. HOCHSTEIN: Stahl u. Eisen, 95 (1975), p. 785
- 9) 中川義隆, 前田健次, 鈴木是明, 谷口晃造: 鉄と鋼, 62 (1976), A41
- 10) 鈴木是明, 宮本剛汎: 鉄と鋼, 62 (1976), S457
- 11) R. MEHRABIAN, M. KEANE, and M. C. FLEMINGS: Metall. Transactions, 1 (1970), p. 1209
- 12) 浅井滋生, 佐原崇彦, 鞭 巖: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1512
- 13) 浅井滋生, 小沢順造, 鞭 巖: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 730
- 14) T. FUJII, D. R. POIRIER, and M. C. FLEMINGS: Metall. Transactions, 10B (1979), p. 335
- 15) 高橋忠義, 工藤昌行: 鉄と鋼, 62 (1976), S455
- 16) 鈴木是明, 谷口晃造: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1581
- 17) 成田貴一, 堀江 修, 岩田至弘, 戸田晴彦, 鉄と鋼, 65 (1979), S650
- 18) 日本鉄鋼協会: 「溶鋼溶滓の物性値便覧」
- 19) J. COMON, J. DELORME, and P. BESTIEN: 61th Intl. Forgingmasters Meeting (1972)