

討17

連鑄鑄片における偏析の数学的解析

新日本製鉄(株)基礎研究所 ○松宮 徹・梶岡博幸・溝口庄三・上島良之・江阪久雄

1 緒言

耐ラメ材・耐サワー材を連鑄化するためには、鑄片中央部に生ずるスポット状偏析の程度を軽減することが要点である。このスポット状偏析を軽減するための溶製・鑄造条件を明らかにする目的で、偏析の数学的解析法の検討を行ったので報告する。

2 デンドライト樹間のマイクロ偏析の数学的解析

スポット状偏析の生成には溶鋼流動が大きく関与するが、溶鋼流動の影響が少ない場合の偏析を正確に記述できるモデルの確立が先ず前提であると考え、デンドライト樹間のマイクロ偏析の数学的解析を行った。デンドライトのマイクロ偏析には固相内の拡散の影響が大きく、これをどのように取扱うかがモデル作りのポイントである。従来より、平衡凝固の式(1式)と Scheil の式¹⁾(2式, 固相内無拡散)の両極端のモデルの間に、固液界面から固相内への溶質の拡散を考慮した Brody & Flemings²⁾ のモデル(3式)がある。

$$C_L = C_0 / \{ (1 - f_s) + k f_s \} \dots\dots\dots (1) \quad C_L = C_0 \{ 1 - (1 - 2\alpha \cdot k) f_s \}^{(k-1)/(1-2\alpha k)} \dots\dots\dots (3)$$

$$C_L = C_0 (1 - f_s)^{k-1} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 C_0 : 初期濃度, C_L : 固相率 f_s の時の液相中の溶質濃度, k : 平衡分配係数, f_s : 固相率であり, α は固相内の拡散定数 D_s , 局所凝固時間 t_s , デンドライト間隔の半値 L を用いて $\alpha = D_s \cdot t_s / L^2$ で表わされる凝固パラメータである。近年, Clyne & Kurz³⁾ は(3式)のモデルを改めて, α が小さくて拡散の効果の小さい場合は(3式)となるが, α が大きくて拡散が十分な場合には(1式)となるような(4式)を提言している。(4式)中の Ω は(5式)で与えられ, $\alpha \rightarrow 0$ のとき $\Omega \rightarrow \alpha$ であり, $\alpha \rightarrow \infty$ のとき $\Omega \rightarrow 0.5$ である。

$$C_L = C_0 \{ 1 - (1 - 2\Omega k) f_s \}^{(k-1)/(1-2\Omega k)} \dots\dots\dots (4)$$

$$\Omega = \alpha \{ 1 - \exp(-1/\alpha) \} - 0.5 \exp(-1/2\alpha) \dots\dots\dots (5)$$

しかし(5式)は両極端で既知の式となるように作成した数学的な式であって、マイクロ偏析を定量的に充分説明しているとは言えない。

2.1 解析方法

本研究では、差分法により、拡散の方程式を解いた。その場合次の近似を用いた。①図1に示すように最初デンドライトは横断面が正六角形を形成しながら成長し、隣接するデンドライトと接した後は図中 LMN 状に残された液相が正三角の横断面を保ちながら凝固していくものとする。②拡散の対称性を考え、図2に示す部分を解析対象とし、 x 方向の一次元拡散を考える。③固液界面では平衡を仮定し、固液界面上の液相の溶質濃度から算出される液相線温度 T_L (川和の式⁴⁾) と実際の温度が常に等しくなるように固液界面の進展速度を制御する。④ C, Si, Mn, P, S の5元素を同時に考慮するが、凝固過程は、 $Fe-C-P$ の3元系の凝固過程に沿うものとする。⑤ σ 相, r 相のいずれが晶出するかにより固液分配係数, 固相内の拡散定数を取替える。

③を具現するため、図2に示すように解析対象部を20分割する。凝

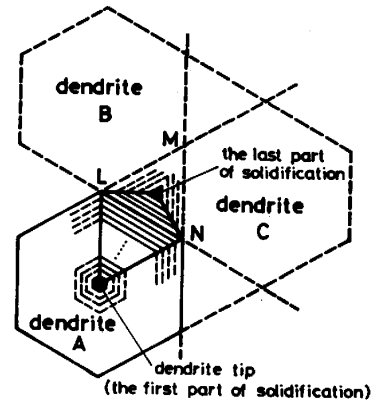


Fig. 1 Model for transverse cross-section of dendrite.

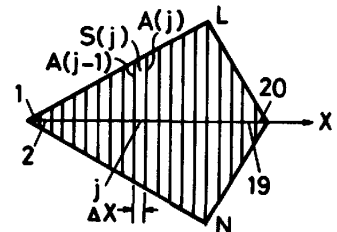


Fig. 2 Portion for analysis selected from dendrite section shown in Fig. 1.

固を要素一つずつ間欠的に進める。すなわち、第(N-1)要素が凝固を完了した時の濃度分布を図3の実線で示すが、この時、第N要素中の溶質濃度から計算される T_L は実際の温度 T_A に等しい。次に第N要素を瞬間的に固相へ変える。この時、第N要素と第N+1要素の溶質濃度は、2つの要素内の溶質の総量が第N相を固相に転ずる前の値に等しいことと、2つの濃度比が平衡分配係数に等しいことより決定する。その後、時間 t の経過とともに固相内、液相内への拡散を計算する。基本方程式は以下の通りである。

$$dC_S^i(1)/dt = D_S^i \cdot A(1) \{ C_S^i(2) - C_S^i(1) \} / \{ 4x \cdot S(1) \} \dots\dots (6)$$

$$dC_S^i(j)/dt = D_S^i [A(j) \{ C_S^i(j+1) - C_S^i(j-1) \} + A(j-1) \{ C_S^i(j-1) - C_S^i(j) \}] / \{ 4x \cdot S(j) \}, (2 \leq j \leq N-1) \dots\dots (7)$$

$$dC_S^i(N)/dt = [D_S^i \cdot A(N-1) \{ C_S^i(N-1) - C_S^i(N) \} + D_L^i A(N+1) \{ C_L^i(N+2) - C_L^i(N+1) \}] / \{ 4x \cdot [S(N) + S(N+1)/k^i] \} \dots\dots (8)$$

$$C_L^i(N+1) = C_S^i(N) / k^i \dots\dots (9)$$

$$dC_L^i(j)/dt = D_L^i [A(j) \{ C_L^i(j+1) - C_L^i(j-1) \} + A(j-1) \{ C_L^i(j-1) - C_L^i(j) \}] / \{ 4x \cdot S(j) \}, (N+2 \leq j \leq 19) \dots\dots (10)$$

$$dC_L^i(20)/dt = D_L^i \cdot A(19) \{ C_L^i(19) - C_L^i(20) \} / \{ 4x \cdot S(20) \} \dots\dots (11)$$

ここで、 $C_S^i(j)$, $C_L^i(j)$: 第j要素内の濃度, D_S^i , D_L^i : 拡散定数, $S(j)$: 第j要素の面積, $A(j)$: 要素境界長さ, $4x$: 要素分割幅であり, i は溶質の種類, S, L は固相・液相の区別を示す。第N要素を瞬間的に固相に変えた時は第N+1要素に急に溶質が濃化するから、この溶質濃度から算出される T_L は T_A よりも低い。しかし、時間が立つにつれ、第N+1要素中の溶質濃度は低下し、 T_L は上昇していく。一方、 T_A は時間とともに下っていくからある時点で $T_L = T_A$ となる。この時をもって第N要素の凝固が完了したとする。以下、同じ手法で第N+1要素の凝固を考えるとということを繰り返す。

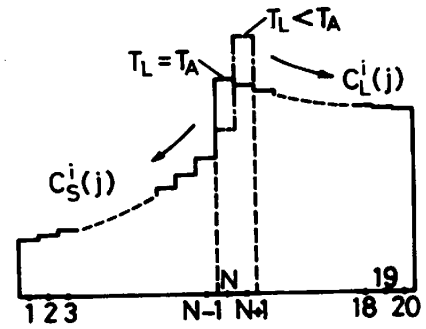


Fig. 3 Schematic view of solute distribution. (Solid line: when the (N-1) element completes its solidification, broken line: when the (N) element solidifies subsequently.)

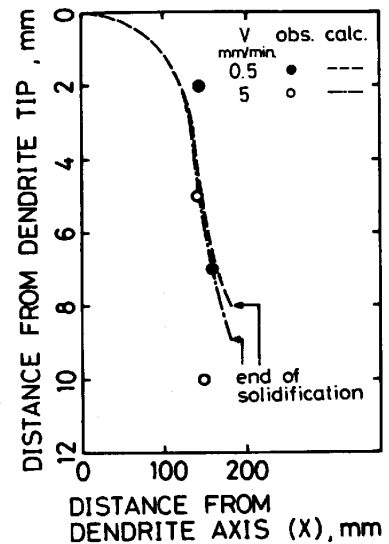


Fig. 4. Longitudinal cross-section of dendrite.

2.2 解析結果

一方向凝固試験片中のデンドライトのマイクロ偏析と比較するため、凝固条件を実験に合わせて計算を行った。引抜速度 0.5, 5mm/min の場合で、試験片に固定した点の実測温度履歴を用いて計算した(冷速はそれぞれ概ね 2.7, 2.7°C/min)。

また、デンドライトの主軸間距離も測定値に基いて 360μとした。

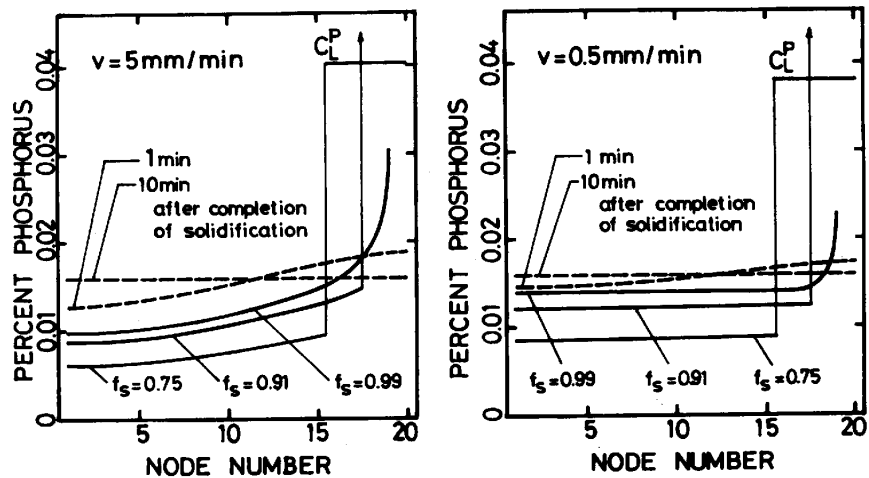


Fig. 5. Calculated phosphorus distribution in dendrite solidification.

図4に計算されたデンドライト形状を示す。凝固初期は液相が多く溶質の濃化程度が小さく凝固は早く進展する。やがて液相が少なくなり濃化割合が大きくなると凝固の進展は停滞する。凝固期は拡散の効果が顕著となり再び凝固が早くなる様子を示している。冷速が大きい場合は凝固の完了が遅れることが判る。

図5にPの偏析生成の経過を例として示す。冷速の早い場合は凝固はかなり非平衡に進むことが判る。なお、計算に用いた初期濃度は一方向凝固試験片の化学成分(0.13% C - 0.35% Si - 1.52% Mn - 0.016% P - 0.002% S)とした。

2.3 一方向凝固したデンドライトのマイクロ偏析との比較

加熱帯固定方式の一方向凝固試験機で引抜速度0.5, 5 mm/min で試験片を10cm引き抜いた後、試験片全体を水中に急冷却した。試験片の横断面をデンドライト先端からの距離を幾通りか変えて切り出し、CMA⁵⁾を用いて各元素の偏析を調査した。図6にMnの偏析に対応したCMA像を示す。図6のデンドライト断面の外輪隔とほぼ相似形の等濃度線内の面積(デンドライト中心軸を含む低濃度側)と濃度の関係を図7に示す。また、図8に液相率と液相中の溶質濃度の関係を示す。デンドライト形状の実測例は図4に示した。いずれも前節の計算結果も併せて示したが、V = 0.5 mm/min の場合はとくに実測値とよく対応していることが判る。

3 連鋳鋳片中央部のスポット状偏析の数学的解析

3.1 解析方法 鋳片中央部に球状に濃化溶鋼が閉じこめられ、次いで球対称に外殻から中心に向かって凝固が進行し、スポット状偏析となると考える。最初に閉じこめられた溶鋼の溶質濃度・球のサイズ r_1 は本来、凝固形態・溶鋼流動を考慮して解析モデルを立てて決めるべきであるが、ここでは、溶質濃度については(3)式に基いて $f_s = 0.9$ の時の溶鋼濃度 C_0^i を用いた($t_s = 200$ s, $L = 0.1$ mm, C_0^i : 0.12% C - 0.35% Si - 1.4% Mn - 0.016% P - 0.002% S)。2 r_1 は100~1000 μm とした。この球の周りには球中心より $r_1 + 0.1$ mm から2 mm までの範囲に溶質濃度 C_0^i の固相を考え、 r_1 から $r_1 + 0.1$ mm にかけて、 $k^i C_0^i$ から C_0^i に滑らに変化する溶質分布を初期条件として与えた。その後の凝固は、球対称一次元流れに変更しただけで、基本的に2.1と同一手法を用いた。球中心から2 mm の球面では溶質の流れはないとした。 $\Delta x = 10 \mu\text{m}$ 。

3.2 解析結果 ① Pの偏析のC量依存性: 図9に $r_1 = 0.5$ mm の場合にSi, Mn, P, Sの C_0^i は一定とし、 C_0^s を0.04~0.18%に変えた場合の球内の液相率が0.17%になった時の液相内のP量を示す。C量が高いほどPの偏析が著しいことが判る。② 偏析のスポット径依存性: 図10に r_1 を変えた場合のPの濃度分布を示す。図には $f_s = 99.2\%$ に相当する位置を矢印で示した。中心から同一

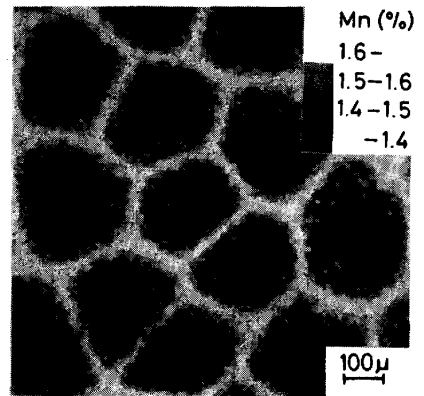


Fig. 6. Mn distribution on the transverse cross section of unidirectionally solidified dendrites (2 mm from dendrite tip. Withdrawal speed is 0.5 mm/min.)

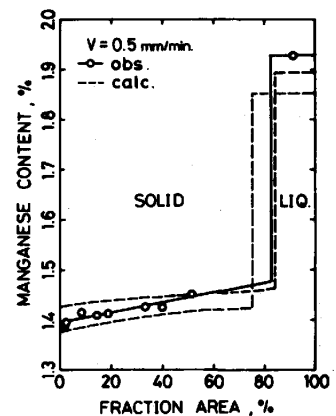


Fig. 7. Mn distribution on the cross-section of dendrite at fraction solid = 0.9

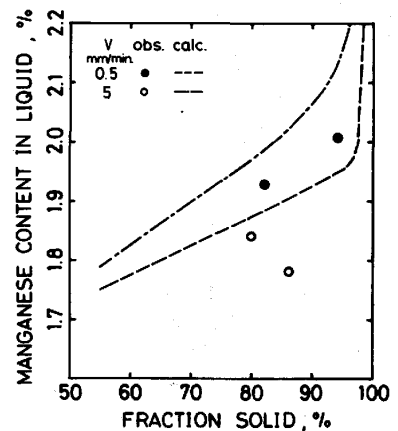


Fig. 8. Mn contents in liquid phase at various fraction solid

距離の場所で比較しても、同じ f_s の場所で比較しても、スポット径が大きいほど P の偏析が著しいことが判る。③ Mn 偏析と P 偏析の関係：図 11 に Mn の偏析と P の偏析の関係を偏析スポット内の全ての位置につき示した。そのうち最高濃度は大きい丸印で、 $f_s = 99.2\%$ のものは矢印で示した。

4 考察

数学的解析モデルでは液相内の拡散も計算するモデルとしたが、液相中の混合距離を解析により求められた固液界面の進展速度 R に基づいて、 D_L/R (D_L : 液相中の拡散定数) で検討した結果、全ての溶質について概ね $D_L/R \gg L$ (L : 2 節の解析ではデンドライト間隔の半値、3 節の解析では球状に閉じこめられた溶鋼の半径) が満されることが判ったので、液相内溶質完全混合の仮定を加えて、計算時間の短縮を計った。差分計算の収束条件から、液相内の拡散を計算しない場合は、計算時間は D_S/D_L に短縮される。

3.2 節の①の結果は実铸件における観察⁶⁾、小鋼塊における実験結果⁷⁾と合致する。②の結果についても実铸件の観察^{8~10)}と一致する。さらに、③についても実铸件の観察^{9,10)}と一致する。計算時間の制約上、解析計算は凝固の途中で打切っているの、実铸件の偏析と比較する場合はその後の偏析・拡散の影響が問題であるが、上記①~③の結果の本質を変えるものではないと考える。

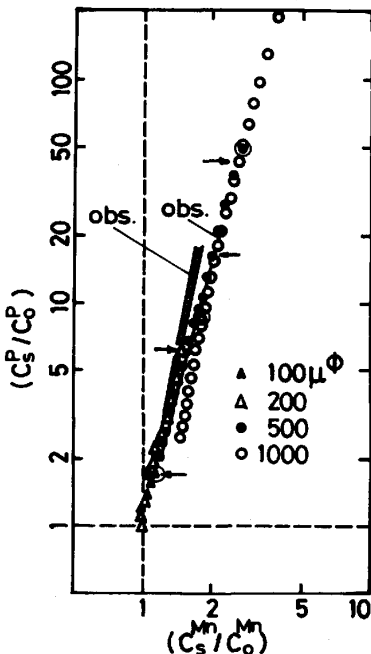


Fig. 11. Relation between phosphorus and manganese segregation (○: max segregation, ↑: segregation at the location shown by ↑ in Fig. 10)

また、液相中の P 濃度は固相内の濃度の約 8 倍 (k_P^r : P の r 相-液相間分配係数 = $0.13^{11)$) であるから、図 10 より、 $1000 \mu^{\phi}$ のスポット状偏析では液相中は Fe_3P の晶出する濃度に達している。 $500 \mu^{\phi}$ でも液相が $10 \mu^{\phi}$ 以下になった時に Fe_3P が晶出すると考えられ、三隅ら⁸⁾の報告と一致する。

数学的解析結果は一方向凝固したデンドライト内の偏析、実铸件のスポット状偏析の実態と概ねよく対応したが、今後、デンドライト主軸方向の拡散や、凝固後の変態を取り込む必要があると考える。さらに、バルジングや凝固収縮により、スポット状偏析の解析の出発点とした濃化溶鋼の局在が生じる機構、その程度につき定量的解析モデルの開発が重要と考える。

文献 1) E. Scheil : Z. Metallkd., 34 (1942), 70. 2) H. D. Brody & M. C. Flemings : Trans. TMS-AIME, 236 (1966), 615. 3) T. W. Clyne & W. Kurz : Met. Trans. 12A (1981), 965. 4) 川和 : 鉄鋼基礎共研, 凝固 6-III-9 (1973), 5) 田口 : 鉄鋼基礎共研, 介在物の形態制御部会中間報告書 (1982), 29. 6) 三隅ら : 未発表. 7) 池田ら : 鉄と鋼, 69 (1983), S581. 8) 三隅ら : 鉄と鋼, 67 (1981), S844. 9) 土田ら : 鉄と鋼, 68 (1982), S219. 10) 佐伯ら : 鉄と鋼, 68 (1982), S869. 11) 江阪ら : 鉄と鋼, 67 (1981), S140.

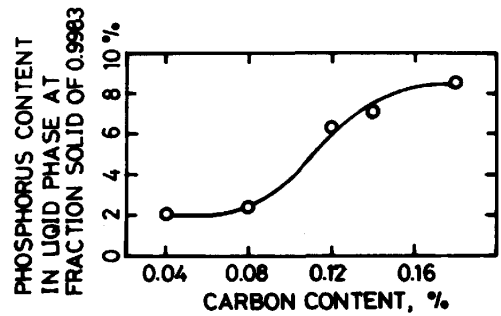


Fig. 9. Relation between phosphorus content in the liquid at $f_s=0.9983$ and initial carbon content.

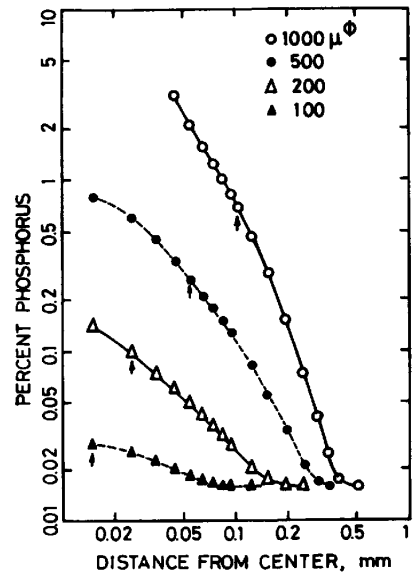


Fig. 10. Phosphorus distribution in the spherical segregation when residual liquid is 10μ in diameter. ↑: residual liquid is 0.8% of the initial sphere)