



凝固の基礎的な理解とその活用

高 橋 忠 義*

Fundamental Concept of Metallic Solidification and Its Application

Tadayoshi TAKAHASHI

1. 緒 言

凝固組織形態の制御を掲げて久しくなるが、いざ具体的な方策になると明確にできないことが多い。それは凝固現象に関し、妥当にして、かつ十分な理解がまだまだ得られていないためである。本稿では著者らが行っている最近の研究を中心にして、のべることにする。

鋼の δ - γ 変態機構が明確にされなかつたのは鋼中の炭素の拡散性を重視しすぎたためと、利用上把握しにくい温度領域の現象であるためと考えられる。また柱状晶-等軸晶遷移はインゴットに見られるもつとも一般的な現象であり、組織制御の基本となるが、従来から行われている铸込み温度の調整、電磁攪拌の利用などにその効用が見いだされている。さらに過冷現象も材質の改善が期待されながら、質量効果が障壁となつて、その進展が阻害されている。多くの成分を含んだ複雑な合金凝固の実体を把握するためには、温度降下による固相率変化が得られ、各溶質の濃化過程の決定から分配係数などが判定できるような有効な実験手法の確立が必要である。さらにインゴットの健全性に関し、凝固過程における給湯量と密度変化を求め、実験的および理論的解析によつて凝固遷移過程の実体を明確にし、最も重要な給湯段階を把握することも必要である。

2. 炭素鋼の包晶反応と δ - γ 変態機構

炭素鋼の包晶反応は初晶 δ 晶と液相とが反応して γ 相が生成する現象であり、そのため初晶 δ 晶と液相とが直接接触できる界面でのみ起こりうる反応である。従つて、実際凝固過程においては、包晶反応で界面に生成した γ 相は必然的に初晶 δ 晶と液相とを分離することになり、それ以上の包晶反応の進行を妨げることになる。そのため結晶内部に未変態 δ 相が残されることになり、この未変態 δ 相の γ 相への変態は包晶反応以外の機構で進行しなければならなくなる。従来、この問題に関して、包晶反応により生成した γ 相が、液相側からの炭素の拡散を受けて内部の δ 相側に成長することによる拡

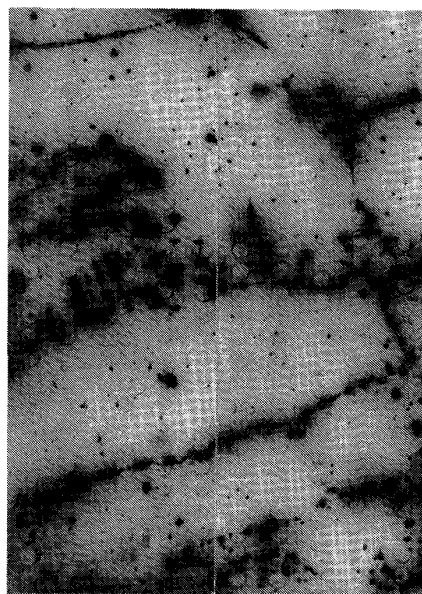


Photo. 1. Dendrite morphology of Fe-0.39wt% C alloy specimen which was cooled down to 1488 °C at a cooling rate of 0.05 °C/s after keeping for 1.5 h at 1498 °C and was quenched at that temperature. Circles are traces of XMA. ($\times 37$)

散律速機構の δ - γ 変態が検討されている¹⁾²⁾。しかし、包晶反応を伴う炭素鋼の δ - γ 変態過程を実験的に検討した例は著しく少ないように思われる。

著者らは、Fe-C 二元系合金および実用鋼を試料として、包晶反応温度上下の所定の温度で急冷し、試料の組織形態、EPMA で測定した試料内の炭素濃度分布および温度降下過程の推移等にもとづいて、 δ - γ 変態機構を検討した。

2.1 γ 相の析出による δ - γ 変態

実際凝固における δ - γ 変態がどのように進行するかを、包晶反応を経由する 0.39 wt% C の Fe-C 二元系試料と δ - γ 変態のみとなる 0.08 wt% C 試料との実験結果にもとづいて考察してみる。

Photo. 1 は炭素濃度が 0.39 wt% C の試料を 1600 °C

昭和 61 年 5 月 6 日受付 (Received May 6, 1986) (依頼解説)

* 北海道大学 工学部 教授 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060)

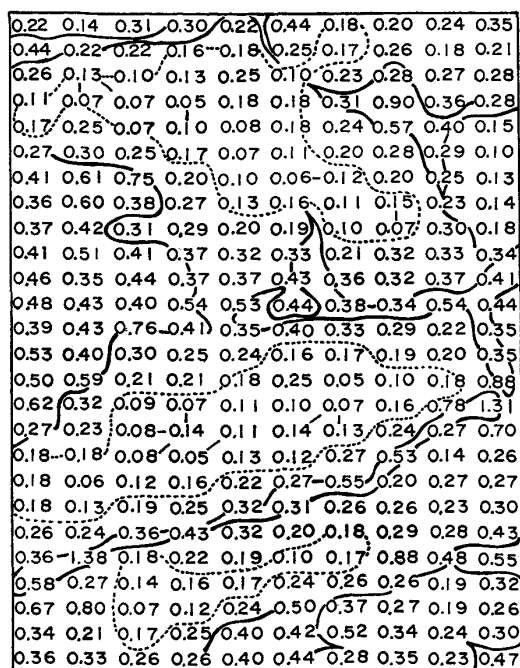
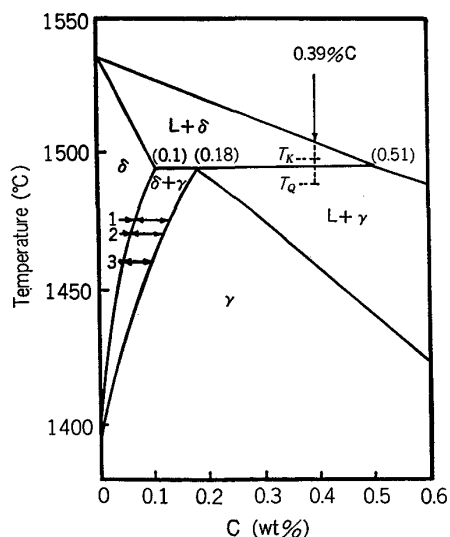


Fig. 1. Carbon concentration distribution in the Fe-0.39wt%C alloy specimen shown in Photo. 1. The parts enclosed by solid and dashed lines are the solidified region and the untransformed δ region, respectively.



T_K : Keeping temperature T_Q : Quenched temperature
 1: 0.07wt%C-0.13wt%C 2: 0.06wt%C-0.12wt%C
 3: 0.05wt%C-0.10wt%C

Fig. 2. Fe-C equilibrium phase diagram used in the present work. Arrow in the right side of the diagram shows the carbon concentration of the specimen shown in Photo. 1 and arrows in the left side show the conjugated concentration relationship between δ and γ phases illustrated in Fig. 1.

より 0.05°C/s の速度で冷却し、1498°C で 1.5 h 保持後、0.05°C/s の冷却速度で冷却して包晶反応温度を通過させ、包晶反応温度より 6°C 下の 1488°C で急冷した試料の組織を示したものである。Photo. 1 の組織を平面的にポイントカウントして求めた炭素濃度値が Fig. 1 に示してある。組織を見ると、初期炭素濃度が比較的高いため、液相領域が拡大しているのが観察される。組織上に白く円形上に腐食されているのは EPMA のビームの痕跡である。

Fig. 1 中で実線に囲まれた領域は、Photo. 1 の組織より判断した固相の領域に対応している。また破線は、包晶反応で生成する γ 相の炭素濃度 0.18 wt% にはほぼ該当する部分を結んだものであり、包晶反応が生じた界面位置であつたと考えられる。ここで、実線と破線の間の領域では、炭素濃度が比較的高く γ 相の濃度を示しており、さらに液相側に向かうにつれてその濃度が増加していることから、この領域は温度降下とともに包晶反応で生成した γ 相をもととして、液相側に連続的に成長した γ 相であることがわかる。一方、破線内は平均的に炭素濃度が小さいことから、未変態 δ 相であつた領域と認められる。

未変態 δ 相内の炭素濃度分布には濃度のゆらぎがみられ、さらにその炭素濃度値に注目して見ると、短い実線で連結した部分同士の炭素濃度値が、Fig. 2 の Fe-C 二元平衡状態図の $\delta+\gamma$ 領域上に示した 1, 2, 3 レベルの δ 相と γ 相の平衡濃度関係に良く対応しているのが認められる。このことは、冷却過程で未変態 δ 相内において選択的に γ 相が析出したことを示唆するものと考えられる。

Fig. 3 は、単- δ 相で凝固が完了する、初期炭素濃度が 0.08 wt% の試料を 1494°C の δ 相領域で 1.5 h 保持後、 $\delta-\gamma$ 変態開始直上の 1482°C から急冷した場合の、10% 硝酸溶液によつて顕出した組織とその炭素濃

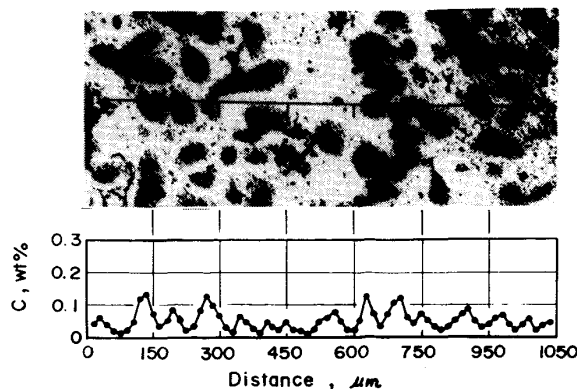


Fig. 3. Microstructure during $\delta-\gamma$ transformation in a Fe-0.08wt%C alloy (upper figure) which was kept for 1.5 h at 1494°C and quenched at 1482°C, and carbon concentration profile (lower figure) obtained by linear scanning of XMA.

Table 1. Chemical composition of commercial carbon steel used for the experiment of δ - γ transformation.

(wt%)				
C	Si	Mn	P	S
0.28	0.78	0.47	0.013	0.03

度分布とを対応させて示したものである。写真の黒い点となる部分の炭素濃度は約 0.14 wt% であり, Fe-C 二元平衡状態図から判断すると, 0.08 wt% C の δ 相から析出する γ 相の濃度にほぼ対応している。濃度のゆらぎをみると, レベルの異なる数段階に分けられる。この試料で最も高い炭素濃度を示す領域が点状に腐食されること, および炭素濃度のピーク値が段階的に低下していることより, δ 相からの γ 相の析出は, 選択的な核生成が急冷過程で行われたものであると判断される。

以上の結果をまとめると, Fe-C 二元系合金の包晶反応およびその後の δ - γ 変態は以下に述べるように進行する。

まず, 包晶反応温度に達したときに, 界面反応により δ 相と液相との界面に γ 相が生成する。この γ 相は炭素の拡散律速機構によつて予想されるようには, δ 相側に容易に成長しない。従つて, Core 部の未変態 δ 相は孤立することになり, その後の温度降下につれて未変態 δ 相内の炭素の過飽和度は増加することになる。この場合の δ 相から γ 相への変態は, Fe-C 二元平衡状態図上の δ + γ 領域における平衡濃度関係に従つて, 母相の δ 相内で選択的に γ 相が逐次析出することにより進行することになる。周囲の液相および γ 相側からの, 未変態 δ 相であつた部分への炭素の拡散は, 析出した γ 相同士の連係が進行して, 拡散経路が確立するにつれて徐々に進行するものと考えられ, 従つて見かけ上, 炭素の拡散が抑制されることになり, それが炭素の拡散律速によつて予想される変態速度よりも, この変態段階ではかなり遅れることになる。一方, 残液相領域においては, 温度降下とともに包晶反応で生成した γ 相がそのまま連続して成長するか, あるいは冷却速度が比較的大きい場合には, 新たな γ 晶が液相中に晶出することにより, その熱的非平衡度を解消することになる。

2.2 実用鋼の δ - γ 変態

試料の組成は Table 1 に示すごとく, 炭素濃度が 0.28 wt% の普通炭素鋼である。試料を溶解後, 1560 °C より 5 °C/s の冷却速度で連続的に冷却し, あらかじめ熱分析で求めた多成分系の包晶反応温度 1483 °C を基準として, 3 °C 上の 1486 °C, 5 °C 下の 1478 °C, および 9 °C 下の 1474 °C の 3 段階で試料を急冷した。得られた結果を Fig. 4~Fig. 6 に示す。

Photo. 2 は包晶反応温度より 3 °C 上の 1486 °C で急冷した試料を EPMA でポイントカウントした際の組

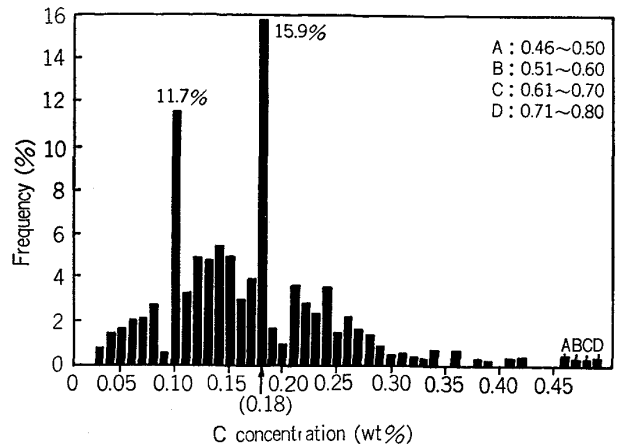


Fig. 4. Frequency distribution histogram of carbon concentration nodes in the commercial carbon steel specimen shown in Photo. 2.

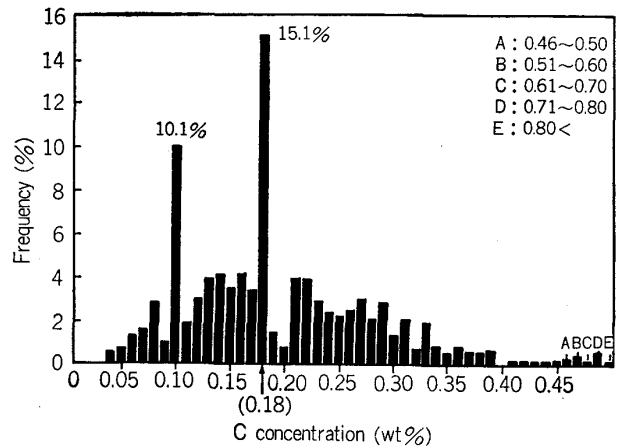


Fig. 5. Frequency distribution histogram of carbon concentration nodes in the commercial steel specimen containing 0.28wt%C quenched at 1478 °C.

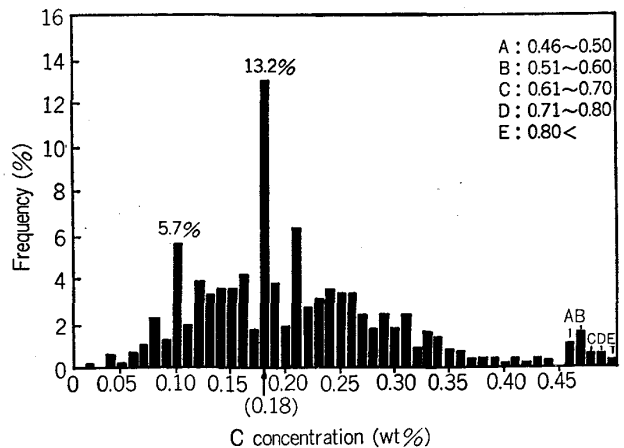


Fig. 6. Frequency distribution histogram of carbon concentration nodes in the commercial steel specimen containing 0.28wt%C quenched at 1474 °C.



Photo. 2. Dendrite morphology of commercial steel containing 0.28wt% C quenched at 1486 °C after continuous cooling. Circles are traces of XMA. ($\times 100$)

織を示す。その総測定数は約 1400 個であり、それに対する各炭素濃度値ごとの検出数の比を検出頻度として Fig. 4 に棒グラフで示す。ここで、グラフを見ると、炭素濃度 0.10 wt% と炭素濃度 0.18 wt% の検出頻度が際だって高いのが認められる。このことを Fe-C 二元系での δ - γ 変態の機構と合わせて考えると、前者は未変態 δ 相の残留を示し、後者は包晶反応で生成した γ 相と 0.10 wt% であった δ 相が 0.18 wt% の γ 相に変態したものの総和が現れているものと考えられる。さらに、試料の急冷温度を低下させた Fig. 5 および Fig. 6 の結果を見ると、0.18 wt% C の検出頻度の減少傾向は、0.10 wt% の減少傾向よりもかなり小さい。このことは、0.10 wt% C の δ 相が包晶反応温度を過ぎて降下しても残留し、それが 0.18 wt% C の γ 相に変態しているものと考えられる。

さらにこれらのグラフにおいて、0.10 wt% C と 0.18 wt% C の間の炭素濃度の範囲の検出頻度は、 δ 相から析出した γ 相の存在量に対応するものであり、0.10 wt% C 以下の濃度の範囲の検出頻度は、 γ 相の析出に伴い炭素濃度が低下した未変態 δ 相の存在量に対応することになる。また 0.18 wt% C 以上の炭素濃度の範囲は、包晶反応で生成した γ 相をもととして液相側に成長した γ 相の領域と、結晶内部で γ 相の析出が進行して拡散経路が確立し、炭素の拡散が進行して高濃度になった部分とに対応するものと見られる。

これらの結果より、Table 1 に示す程度の組成範囲であれば、多成分系であつても、包晶反応する際の δ 相と液相の炭素濃度は二元系と同じ炭素濃度値で包晶反応が行われるものと判断される。

3. 柱状晶-等軸晶遷移

3.1 結晶生成現象

自由晶（等軸晶を含む：一般に丸味をおびた独立した結晶）の生成起源については多くの説がある³⁾。例えば

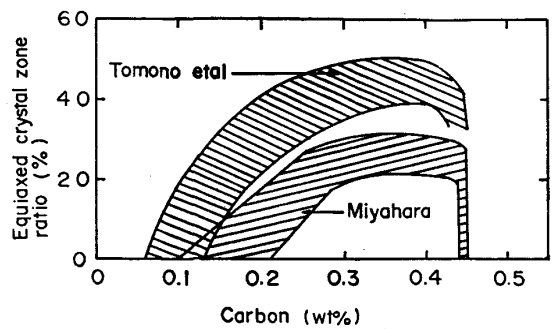


Fig. 7. Relation between equiaxed crystal zone ratio and carbon content in continuously cast bloom.

鑄込み初期の chilling による微結晶の多発したものか生きのこり、凝固後期の結晶組織をつくる源になる⁴⁾。あるいは上面、側面の成長過程の結晶が分離して落下するシャワリング現象によるもの⁵⁾、また結晶の成長形態による曲率の相違が溶質の界面濃化の相違となり、それが溶質拡散をうながし、部分的溶解を促進して結晶の一部を溶断する場合⁶⁾、さらには凝固過程の溶湯流動が、その流動抗力によつて結晶を分断し、それが自由晶の源となる⁷⁾などの現象が考えられている。

つぎに柱状晶-等軸晶遷移については、例えば、柱状晶が平面凝固的に発達する過程で、その成長前面における溶質濃化と温度勾配によつて生ずる過冷程度が、新たな自由晶の生成をもたらすものとする組成的過冷説⁸⁾、また温度勾配と結晶成長速度との関係およびミクロ的にはデンドライトの成長先端の溶質濃化と曲率から規定される過冷程度から等軸晶の生成要因を考察⁹⁾している。しかし柱状晶-等軸晶遷移に関し、実際凝固で観察される事実傾向が平衡状態図の組成、温度および固相率などと関係づけて説明できることが望ましい。

3.2 鋼の柱状晶-等軸晶遷移

Fig. 7 は鋼の連続鑄造における C% による等軸晶化の傾向¹⁰⁾¹¹⁾を示したものである。C% が約 0.24 から 0.44 までの範囲で顕著であることが認められている。多成分系でありながら、これほど明確に C% で規定できることは Fe-C 二元平衡状態図の基本的な関係に裏打ちされているものと考えられる。

著者はこれまでに凝固遷移層を分類し¹²⁾、それぞれの凝固過程における役割を明確にしてきている。柱状晶-等軸晶遷移を議論する場合にも凝固遷移層の分類を基本として説明することができる。q₂ 層は結晶生成初期の独立した状態で存在する範囲のもので、おおむね固相率 0.30¹³⁾ までである。固相率が増大して近接する結晶同士の関係が進むが、その結晶間の液相の流動は可能であるとする q₁ 層の範囲は固相率 0.67¹³⁾ までである。0.67 以上の P 層になると十分な結晶同士の関係が確立して、デンドライト間の流体流動は妨げられ、その層は、はじめて強度を示すようになる。この P 層を過ぎると完

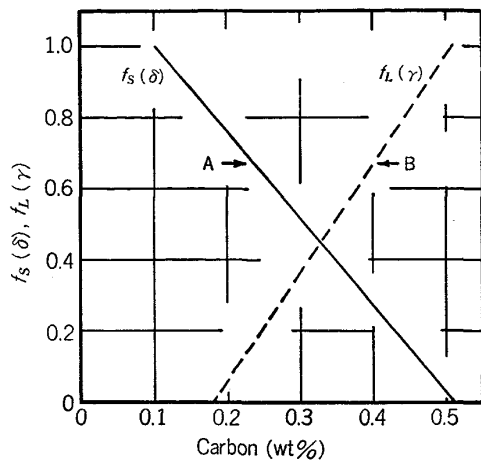


Fig. 8. Change in fraction solid of δ crystal $f_s(\delta)$ just before peritectic reaction and fraction liquid of γ phase $f_L(\gamma)$ just after peritectic reaction with respect to carbon content. A and B show 0.67 fraction solid and 0.67 fraction liquid, respectively.

全固体層に移行する。したがって固相率 0.67 までは固相のネットワークは不安定なものであり、流体流動などによる抗力によつては、凝固過程の結晶の発達形態がときには崩壊して、分散されることが考えられる。

いま、Fe-C 二元平衡状態図をもととして、C% による δ 相の固相率および γ 相の液相率変化を示したものが Fig. 8 である。図中の A と B は δ 相の固相率および γ 相の液相率が、それぞれ 0.67 の位置を示したものである。A より炭素濃度の低い領域では δ 相が固相率 0.67 を越えるので、安定な組織をつくる主体的な要因となり、一方、B より炭素濃度が高い領域では γ 相が安定な組織をつくる要因となることが考えられる。その中間の領域は δ 相も γ 相もともに固相率 0.67 以下の等軸晶化が行われやすい状態の領域であると考えられる。特に鋼の連続铸造では電磁攪拌を適用しない場合でも、注入流、対流、包晶反応熱の発生などは、生成結晶の安定性を阻害する要因となる。このように考えると炭素濃度が約 0.24 から 0.44 の範囲が等軸晶になりやすいことが説明できる。炭素濃度が約 0.44 を過ぎると急速に等軸晶化が抑制されて柱状晶になりやすくなることを考えてみる。C% 0.40 程度のところでは初晶 δ 晶量が包晶反応直前で 0.30 の固相率、すなわち q_2 層の限界固相率となり、一方、後続、晶出する γ 相結晶が温度降下にもなつて安定した組織をつくる 0.67 以上の高固相率まで継続晶出するようになり、そのためこの段階を境として γ 相による柱状晶化が急速に進むものと考えられる。

4. 過冷感受性を高める溶鋼処理

4.1 過冷現象

一般に金属溶湯を過冷凝固させるためには、基本的に

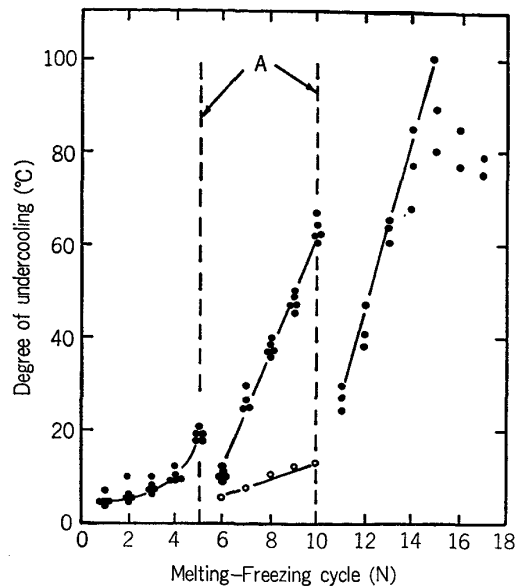
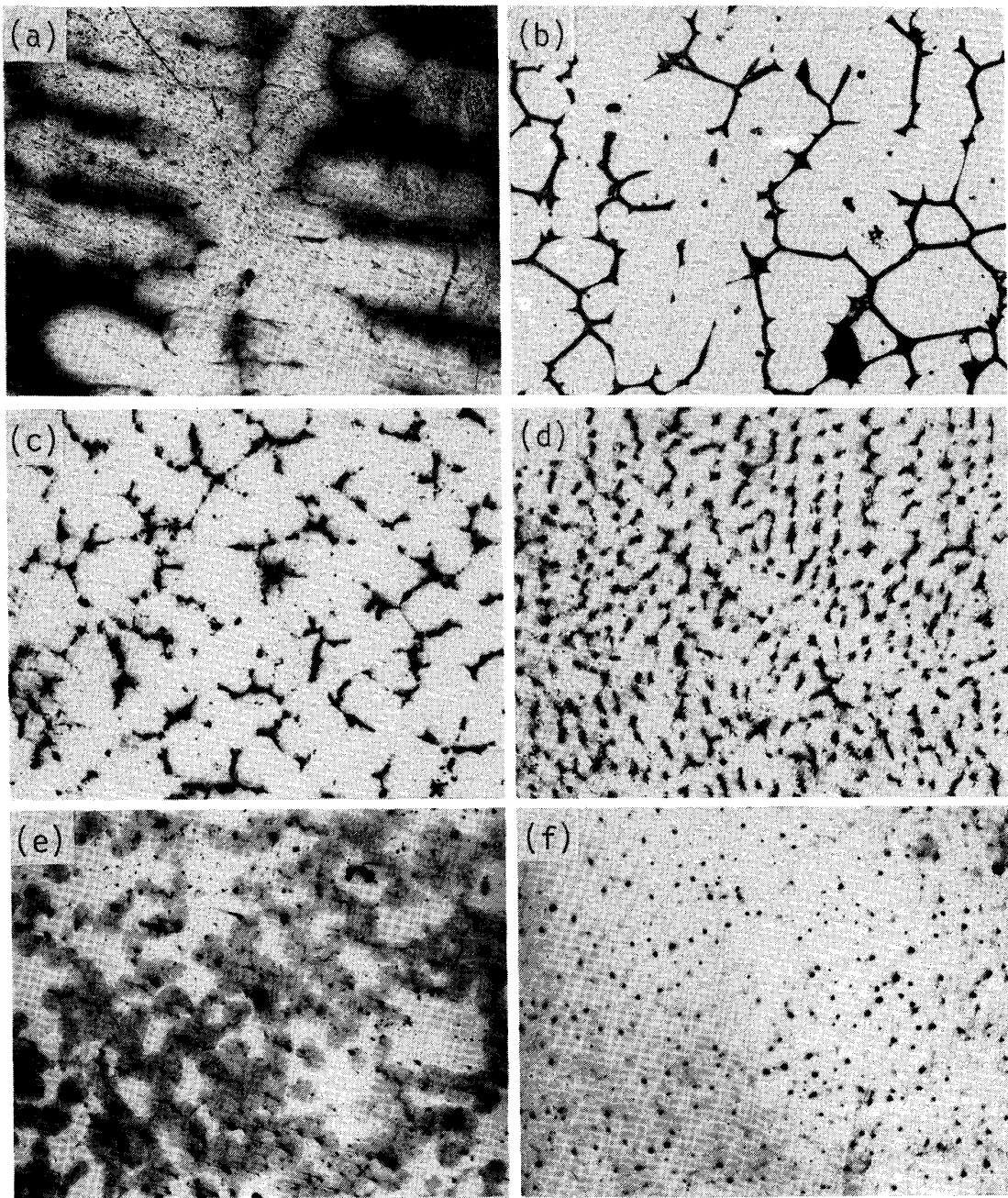


Fig. 9. Increase in undercooling owing to iteration of melting and freezing in the Fe-C alloy specimen processed for enhanced undercooling due to addition of REM. The removal of slag layer was carried out after every fifth consecutive cycle (position A). White circles show the case in which slag layer was not removed.

は溶湯の冷却速度を速める¹⁴⁾か、あるいは溶湯中に含まれている核的要素を排除または無能にする処理¹⁴⁾によつて一応の目的は達成される。冷却速度を速めるためには、冷却される溶湯の量が少なければ、温度の低い固体との接触冷却などで比較的容易に行うことができる。しかし、溶湯の量が多くなつてくると、溶湯中に含まれている核的要素を排除または無能にする効果的な方法は、核的要素が凝固条件でどのようなものであるかを明確にできない現状では、それらの手法の確立は簡単ではない。しかし最近著者らによつて過冷感受性を比較的容易に高める溶湯処理が実用上可能であることがわかつた。これに至る研究経過についてのべることにする。

4.2 Fe-C 系合金の過冷凝固現象

C濃度が 0.85 wt% で、それに REM を 1 wt% 添加した Fe-C-REM 合金の最高加熱温度 1600°C、冷却速度 0.2°C/s で溶解-凝固を繰り返した結果を Fig. 9 に示す。ここでは繰返し数 5 回を 1 サイクルとして冷却し、表面層を除いて再び溶解-凝固の繰返し数を継続したものである。繰返し数が 14 回以上になると過冷度が約 80°C 程度に集中するが、最高 100°C までのものが得られた。また白丸印で示した下部の線は表面層をそのまま残したもので、溶解-凝固を繰り返しても過冷度の増加は少ない。また測定点の数だけその都度新たに作製した試料であるにもかかわらず、繰返し数に応じてほぼ一定の過冷度を示すことは興味あることであり、異質核要素によつて機能すべき明確な過冷段階のあることを示す



(a) $\Delta T = 2^\circ\text{C}$ (b) $\Delta T = 6^\circ\text{C}$ (c) $\Delta T = 38^\circ\text{C}$ (d) $\Delta T = 60^\circ\text{C}$ (e) $\Delta T = 80^\circ\text{C}$ (f) $\Delta T = 100^\circ\text{C}$

Photo. 3. Change in dendrite morphology with increasing undercooling in Fe-C alloy, (a) unprocessed and (b)-(f) processed for enhanced undercooling. ($\times 90$)

もので、以前に行つた Al-Cu 合金の例¹⁵⁾と全く一致するものである。このことは、また同時に、その溶湯の過冷感受性に持続性のあることを示すもので、このような特性が保持できれば、工学的に利用することができる。

これに関連して、固体金属内に低融点の金属を分散配合し、熱分析により低融点相の凝固温度を測定している例がある¹⁶⁾。合金の組合せの中で、Al-10 wt%Sn 系で、Sn 相が Al 相内に分散配合した場合の as cast での冷却過程と 480°C で 8h anneal した後の冷却過程での

比熱変化とを測定したものがあり、前者では、共晶温度 229°C より 8°C 下の 221°C、さらに 167°C および 159°C の 3 点でピークが見られる。後者の anneal した場合には、前者の 3 点に加えて 151°C に 4 番目のピークが出現している。この両者の一致は、各液滴が凝固する際に、前述の著者らの結果と同じく、機能する核に一定なものが存在することを示している。

Fe-C-REM 鋼の過冷度による凝固組織変化を Photo. 3 に示す。(a) は炭素濃度が 0.85 wt% の Fe-C 二元合金で粗大なデンドライト形態を示す。(b), (c), (d),

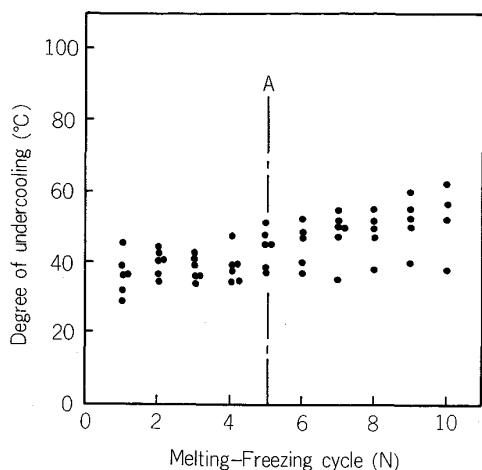


Fig. 10. Effect of melting-freezing cycle and removal of slag layer (A) on undercooling in Fe-C-REM alloy (Sample weight=800 g).

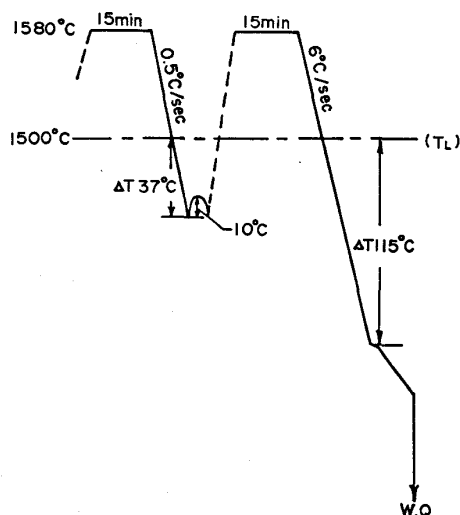


Fig. 11. Effect of cooling rate on undercooling in S45C steel processed for enhanced undercooling (Sample weight=200 g).

(e), (f) は Fe-C-REM 合金の場合であり、二元系と異なり、デンドライトは微細であり、過冷度の増大と共にいつそう微細となり、過冷度 80°C 以上では固溶体凝固形態を示すようになる。また過冷度の増大と共に結晶化における再熱現象が急速に起こり、過冷度 80°C で再熱温度が 53°C、100°C で 60°C となる。Fe-C 二元平衡状態図上で、0.85 wt% C 濃度のものは過冷度 100°C でほぼ固相線温度となるが、直ちに生じる再熱現象で一部未凝固領域の残存することが考えられ、比較的大きな黒色領域がそれにあたるものと見られる。過冷度 80°C では暗灰色の C の幾分高い領域が多数認められ、その中心部に黒鉛が析出している。過冷度 100°C ではより微細な黒鉛の析出が認められると共に、基質は約 0.8 wt% C 濃度になつている。黒鉛析出の傾向は炭素含量が低下し

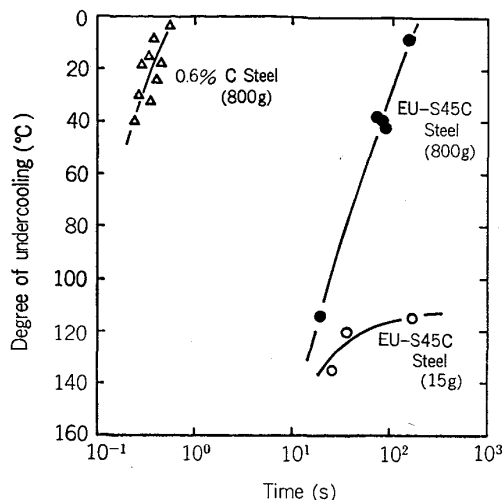


Fig. 12. Relation between undercooling and time from liquidus temperature to initial crystallization in carbon steel processed and unprocessed for enhanced undercooling (EU).

た S45C の普通炭素鋼が 115°C 過冷凝固した場合にも見られ、REM 成分にある Ce の黒鉛化元素の効果が出ているものと考えられる。

4.3 過冷感受性の高い溶鋼

ここでいう過冷感受性の高い溶鋼とは、ある質量のある溶鋼を適当に処理することによつて溶解-凝固を繰り返すことなく、処理溶鋼がゆつくりした冷却速度でも、はじめから比較的大きく過冷するか、または徐冷した際の過冷度があまり大きくなるとも、いくぶん冷却速度を速めることによつて過冷度が増大するような特性を示す溶鋼をいうものである。このように過冷感受処理をして過冷凝固させ、組織改善を行つて、材料特性の向上をはかつた鋼を過冷感受処理鋼、あるいは単に過冷鋼と呼ぶことにする。

具体的な例を Fig. 10 および Fig. 11 に示す。

Fig. 10 は純鉄に炭素を添加し、C% が 0.8 のものに REM 1% を添加して得た 900 g のインゴットの表層を除去し、SSA-S の Al₂O₃ のろつばで 1580°C で 1 h 溶解-保持し、その間に上面のスラグを除去し、冷却速度 0.2°C/s で冷却したものである。最終凝固試料は約 800 g である。第一回の溶解-凝固で過冷度が約 40°C となり、10 回程度の繰返し数の増加によつて 60°C の過冷度を示すが、その増加割合はあまり大きくない。

一方 Fig. 11 は S45C の炭素鋼で REM 処理後約 200 g の試料について行つたものである。冷却速度 0.5°C/s で約 37°C 過冷したものが、6°C/s の冷却速度では 115°C 過冷するようになる。これらの現象は鋼の連続冷却変態線図に対応するものであり、冷却速度の増大につれて、結晶生成開始温度が低下し、かつ相変態までの経過時間が短くなる。このことを示したのが Fig. 12 である。図の左側に過冷感受処理をしない一般鋼の冷却

速度による過冷度変化を示した。過冷感受処理をしたものがいかに容易に大きな過冷度が得られるかが、両者の比較で理解できるものと思う。今後、信頼性の高い処理方法を確立して組成、処理条件、冷却速度によつて異なる多くの関係曲線を示す必要がある。

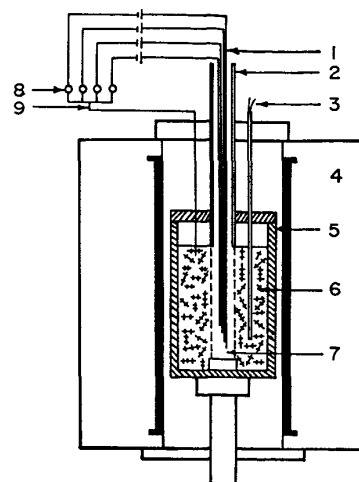
4.4 過冷度増大の要因

4.4.1 溶解-凝固の繰返し効果

溶解-凝固を繰り返すとなぜ過冷度が増大するのか、この要因を把握することは異質核の作用の理解につながるようになるが、現状では難しい問題である。しかしこれまでの実験事実をもとにしてある概括的な推論を試みることができる。これまでにのべられている考え方の一つは、金属溶湯をスラグで洗浄するとスラグ層へ溶湯中の核的要素が移動し、または核能力が無能となるように核的要素が変質させられることなどが考えられている。本実験結果によれば、溶解-凝固を繰り返すとレベルの明確な機能性の高い（過冷度の小さい段階で機能する）核的要素から順次無能化していくことが考えられる。それは段階的に過冷度を増大することに見られる。すなわち、いつたん結晶生成に役立つ同一レベルの単数または複数の異質核は、それが機能し終わると再溶解段階で再び同一レベルで機能することはなく、次のレベルの核的要素が機能し、過冷度に飛躍が生じる。このように、いつたん核生成に機能した要素は結晶生成段階で変質させられることが考えられ、機能性の高い核的要素ほど変質しやすく、不安定なものであると考えられる。

4.4.2 REM 添加の効果

溶鋼に REM を添加して、上層に生成したスラグを除去した溶鋼、あるいはいつたん凝固させたインゴットの表層を切削してスラグ層を除去し、残りを再び溶解して得た溶鋼は非常に過冷感受性の高い溶鋼となる。REM の適当な添加率は処理に用いる鋼材の製造履歴、処理、溶鋼量および添加方法によつても異なり、現状では明確にできないが、1% 添加の結果についてのべる。REM 添加をした後に凝固させたインゴット内の REM 成分の分布を見ると、底部、側面、上面の表層に多く存在しているのが確認され、それらの一部は従来報告されている化合物¹⁷⁾を形成しているのが認められた。溶鋼への REM 添加は既存の鋼中の Al_2O_3 の還元のみならず、溶解に用いた Al_2O_3 、るつぽと REM 成分とが反応して化合物をつくり、そのため内部にある REM 成分が表面に拡散し、その際に異質核要因をいつしよに随伴することも考えられるが、また同時に、核的要素として無能な化合物に変質させる効果も考えられる。いずれにせよ REM 添加後の初期に生成したスラグ層を除去しないと過冷しないことから、一部結晶質の化合物が考えられ、これを除去すると過冷感受性が急速に高められる。いつたん感受性の高められた溶鋼は、その特性を維持することは比較的容易であり、工学的に利用しやすい特性であ



1: Tungsten probe 2: Pulling alumina pipe 3: Thermocouple
4: Tammann furnace 5: Alumina crucible 6: Solid-liquid coexisting zone 7: Cylindrical hole 8: Indicating lamp
9: Leading wire.

Fig. 13. Experimental apparatus of seepage method used for determination of fraction solid during solidification.

ると考えられる。

5. 多成分系合金の固相率および分配係数の決定方法

Fig. 13 に示した著者らが開発した固-液共存層の液相の流動性を定量的に評価するための円形空孔浸出法¹⁸⁾は、凝固開始温度からの温度降下、すなわち固相率の増大に対応して、液相中に濃化する各元素の濃化割合を直接把握することができる方法でもあるので、円形空孔に結晶間の液相を浸出させた後の急冷が適当であれば、温度降下に対応する固相率および共存する元素、あるいはその成分の濃化などによる変動の影響も含めて、分配係数を決定することができる。

従来、二元系合金において、固相内の溶質拡散を考慮して液相内の溶質濃化と固相率との関係を簡便に定量的に表すものとして Brody らの式¹⁸⁾がある。この式の適用において、 α 値 ($\alpha = D_s \cdot \theta_f / l^2$, D_s : 固相内の溶質拡散係数, θ_f : 部分凝固時間, l : デンドライト側枝間隔の半分の距離) の適用範囲に制限があるが、著者らは次に示す手順で α 値を決定するとともに、多成分系における分配係数の妥当な値についても同時に検討を行った。

SK5 鋼を試料に用い、凝固条件における Si, Mn, P の三元素の α の値は小さいので、式への適用には問題はないとして、そのままの値で取り扱うことにする。つぎにこれらの三元素に関して、実験で求めた浸出域の濃度 C_L と初期濃度 C_0 の値を式に代入して各元素の濃化に対応する固相率を求め、それらの平均をもつて当該試料の固相率とする。この時、三者の固相率は本来一致しなければならない。これらの誤差が大きい場合には、計

Table 2. Equilibrium distribution coefficient k_0 and α value of each element used for determination of fraction solid during solidification of commercial carbon steel.

	C	Si	Mn	P	S
k_0	0.39	0.88	0.82	0.25	0.02
α	0.49	0.014	0.0074	0.066	0.20

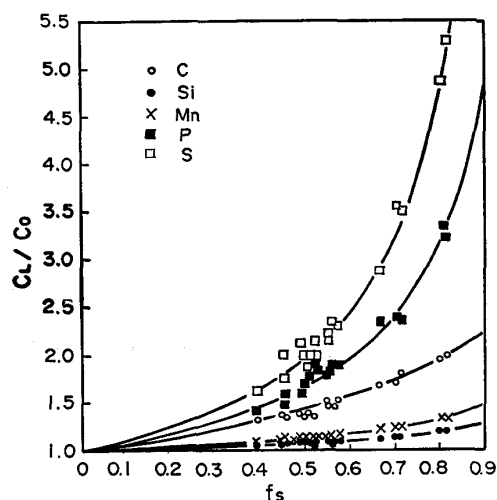


Fig. 14. Relation between fraction solid f_s and ratio of solute concentration in liquid C_L to initial solute concentration C_0 for C, Si, Mn, P and S, obtained by utilizing seepage method.

算に用いた分配係数が妥当ではないものと考え、平均固相率に対応する各元素の濃化の誤差の全試料にわたる総和が最小となるように、各元素の分配係数を調整した。計算にはコンピューターを使用し、従来文献に報告されている範囲内の各元素の分配係数¹⁹⁾の可能な組合せを逐次式に代入することにより行つた。以上の操作で決定した各試料の固相率を用いて、同様の手順をCとSの濃化値に対して適用し、両者の分配係数および α 値を決定した。採用した分配係数および α 値をTable 2に示す。

Fig. 14は上記の手順で求めた各試料の固相率(f_s)と C_L/C_0 との関係を示したものである。図中の実線は計算値である。各元素の濃化過程が固相率によつて良く整理できることが示されている。以上の結果より、最終的には凝固開始からの温度降下に対応する固相率が求まることになる。その結果をFig. 15に示す。このように、円形空孔浸出法と固相内拡散を考慮したBRODYらの式を組み合わせるにより、従来決定することが困難な多成分系の合金の固相率を決定することができる。

6. 凝固過程における給湯の定量的解析

実際の凝固過程における給湯の状況を正確に把握することは健全なインゴットをつくる上から必要なことである。特に給湯をもつとも必要とする時期は凝固過程のい

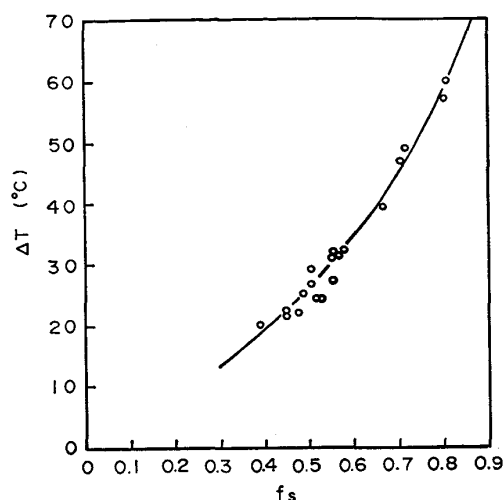


Fig. 15. Relation between fraction solid f_s and temperature difference ΔT from liquidus temperature to corresponding f_s temperature in carbon steel.

かなる段階であるのか、あるいは給湯に速度変化のあらわれるのはどのような結晶生成形態変化のときかを明らかにすることが重要である。これらの現象がはつきりすると、それに対応できる鑄造方法がとれることになる。

上記の目的を達成するための実験手法は、直径60φmm、高さ80mmのAl-3wt%Si合金のインゴットの上部の中央に温度制御のできる直径20φmmの黒鉛製円筒内に押湯をもち、その押湯の湯面に浮子をのせて、天秤のバランスの原理を応用して浮子にかかる重さを制御すると共に、変位率を高めて測定精度の向上をはかり、最終的には差動トランスに結合して、インゴットの凝固過程における押湯の湯面変動を記録したものである。一方、インゴットの凝固過程は測温による温度変化で追跡して、液相、固相の密度変化および液相-固相変態により固相率が変化する固-液共存層の密度変化を求め、実際の押湯の湯面変化の現象を定量的に解析したものである。円形インゴットの凝固は底面より上方への一方向凝固および側面の円周方向からの凝固とを行つた。ここでは一方向凝固の例についてのべる。その結晶粒組織をPhoto. 4に示す。初期に組織遷移が見られるが、全体は柱状晶組織である。Fig. 16は押湯の湯面変動に対して、押湯(R)、完全液相(L)、完全固相(S)およびそれぞれの固相率(f_s)までの液相-固相変態の温度降下による高さ変化の寄与分をインゴットの凝固完了まで解析したものである。

この解析にあつては、鑄塊の体積を n 分割し、一定時間経過($\Delta\tau$)での各分割部の完全液相および完全固相での熱収縮および凝固収縮による収縮の総和が、結果的に押湯部の溶湯によつて補給されるとする次式をもととした。

$$-\frac{\Delta(F \cdot \rho_R)}{\Delta\tau} = \sum_{i=1}^n \frac{v_i(\rho_i^{\tau+\Delta\tau} - \rho_i^{\tau})}{\Delta\tau} \quad (1)$$

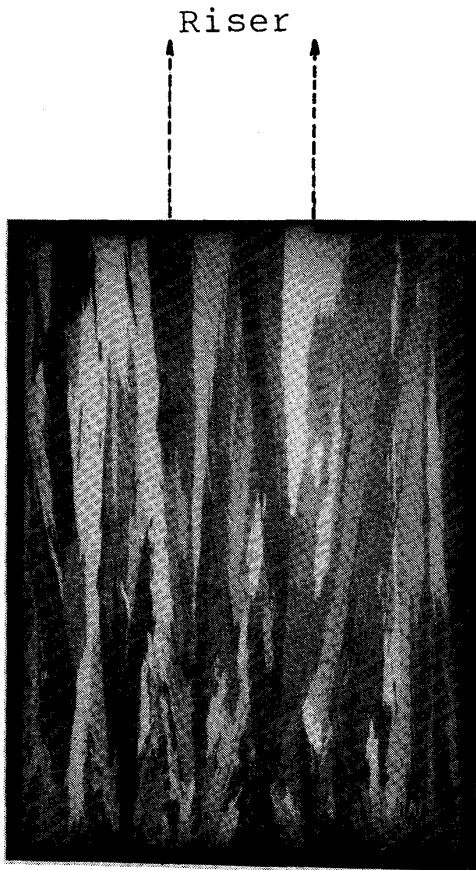


Photo. 4. Macrostructure of unidirectionally solidified ingot of Al-3wt%Si alloy used for feed measurement shown in Fig. 16. ($\times 5/6$)

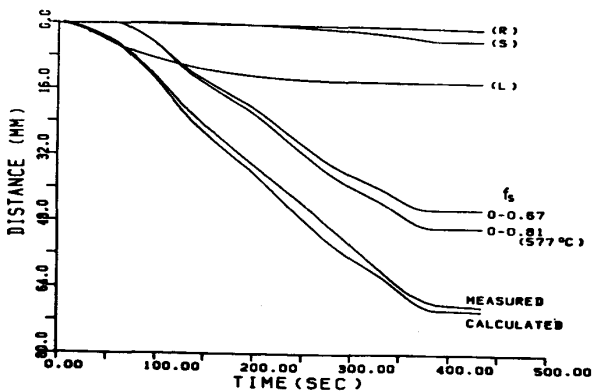


Fig. 16. Comparison of measured and calculated fall of molten metal level in the riser due to feeding during solidification of Al-3wt%Si alloy ingot.

ここで F は押湯部の溶湯体積量, ρ_R は押湯の密度, v_i は i 番目の分割体積量, $\rho_i^{\tau+4\tau}$, σ_i^{τ} は v_i での時間経過に対応する密度を示す。(1)式の右辺は鋳塊全体の収縮量であり, 左辺は押湯部の給湯量と温度降下にもなり熱収縮量である。この左辺を求めることによつて押湯部の液相のレベルが決定できる。計算に当たつては凝固収縮を補う給湯段階は凝固遷移層の流動限界固相率

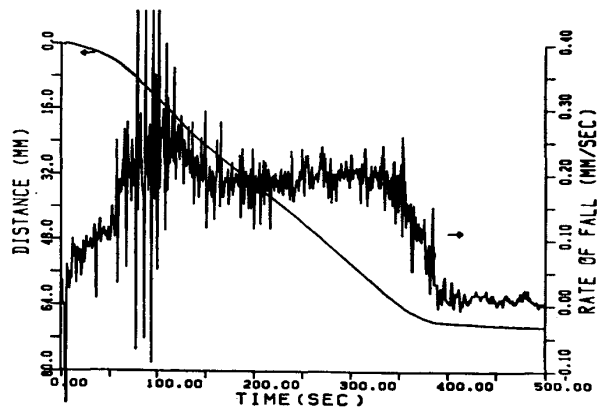


Fig. 17. Fall in molten metal level and behaviour of the rate of feed during solidification of Al-3wt%Si alloy ingot.

($f_s=0.67$) までとした。なおその後の温度降下による残液相の相変態および熱収縮も考慮し, 最終凝固となる押湯部直下が共晶凝固 ($f_s=0.81$, 共晶温度 577°C) するまで計算を行つた。

なお, 液体および固体の温度変化による密度変化を新たな手法で求めたものを用い, 給湯の限界固相率としては著者らの測定値⁽¹³⁾⁽²⁰⁾を適用した。

Fig. 16 における全給湯量の時間変化は, 測定値と計算値がほぼ一致した傾向を示すが, 後段で計算値の方がいくぶん上まわつている。計算結果によれば, 給湯を多く必要とするのは凝固遷移層の q 層の固相率 0 から 0.67 までが大きいことが示された。

Fig. 17 には押湯部の凝固過程の時間経過による溶湯の高さ変化とその給湯速度変化を示したものである。凝固初期には給湯速度の増大が見られ, また 100 s 前後のところで大きく変動するのは Photo. 4 の組織変動に対応するものである。その後, 柱状晶の順調な成長ともなつて, 給湯も定期的に行われているのが見られる。

以上の結果によつて凝固の給湯過程の全容を明らかにすることができた。このような傾向は鋼にもそのまま適用できる現象であると考えられる。

7. む す び

本稿では著者らが学問および実用的見地より, 最近行つている研究経過および成果をもとにしてのべた。この中で質量効果を乗り越えて, 材料特性の向上に有効となるまでの過冷度が安定して得られる過冷感受性を高める溶湯の処理方法の確立は, 今後, 興味ある研究方向であると考えられるし, 非晶質材料の製造をも容易にすることになる。

文 献

- 1) Y. L. CHUANG, D. REINISH and K. SCHWERTFEGER: Metall. Trans., 6A (1975), p.235

- 2) H. FREDRIKSSON and J. STJERNDAHL: *Met. Sci.*, 16 (1982), p.575
- 3) 例えば, 高橋忠義: 第 110・111 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1986), p.13
- 4) B. CHALMERS: *J. Aust. Inst. Met.*, 8 (1963), p.255
- 5) R. T. SOUTHIN: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 239 (1967), p.220
- 6) T. Z. KATTAMIS, J. C. COUGHLIN and M. C. FLEMINGS: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 239 (1967), p.1504
- 7) W. C. JOHNSTON, G. R. KOTLER, S. ÔHARA, H. V. ASHCOM and W. A. TILLER: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 233 (1965), p.1856
- 8) W. WINEGARD and R. CHALMERS: *Trans. ASM*, 46 (1954), p.1214
- 9) M. H. BURDEN and J. D. HUNT: *Metall. Trans.*, 6A (1975), p.240
- 10) 友野 宏, 人見康雄, 安元邦夫: 学振 19 委-No. 10678 (昭和 60 年 10 月)
- 11) 宮原 忍: 学振 19 委-No. 10681 (昭和 60 年 10 月)
- 12) 高橋忠義, 萩原 巖: *日本金属学会誌*, 29(1965), p.1152
- 13) 高橋忠義, 工藤昌行, 永井慎一: *鉄と鋼*, 68 (1972), p.623
- 14) 高橋忠義: *金属材料*, 8 (1968) 9 p.103
- 15) 高橋忠義, 鈴木敏夫, 市川 洵: *日本金属学会誌*, 32 (1968), p.821
- 16) C. C. WANG and C. S. SMITH: *J. Met.*, 188 (1950), p.136
- 17) 桜谷敏和, 江見俊彦, 垣生泰弘, 江島彬夫, 三本木貢治: *鉄と鋼*, 62 (1976), p.1653
- 18) H. D. BRODY and M. C. FLEMINGS: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 236 (1966), p.615
- 19) 高橋忠義, 工藤昌行, 市川 洵: *鉄鋼の凝固* (日本鉄鋼協会編) (1979), 付p.1
- 20) 高橋忠義, 工藤昌行, 吉年慶一: *日本金属学会誌*, 43 (1979), p.1086