

低炭素鋼における大過冷却現出のための 溶湯処理法の開発

© 1990 ISIJ

技術報告

高橋忠義*・田中順一*²・工藤昌行*³・大笹憲一*³

Development of Melt Treatment Process for Obtaining High Undercooling for a Low Carbon Steel

Tadayoshi TAKAHASHI, Jun-ichi TANAKA, Masayuki KUDOH and Ken-ichi OHSASA

Synopsis:

High undercooling up to 98 K has been obtained by a cycle of melting and freezing. A specimen of 0.23 wt% carbon steel weighing 1.5 kg was melted in a fused alumina crucible set in a tamman furnace and it was kept at 1893 K. Then, the granular mish metal (REM) of 18 g, which corresponds to the quantity of 1.2 wt% to the weight of the melt, was intermittently injected into the melt with Ar gas through a mulite tube which had been immersed into the melt, followed by cooling to 1853 K. In order to promote the reaction among molten metal, mulite tube and REM, the molten metal was intermittently stirred while being kept at that temperature and then cooled in the furnace.

Key words: solidification; carbon steel; undercooling; rare earth metal; nucleation; alumina crucible; mulite tube.

1. 緒 言

著者らは前報¹⁾において希土類元素 (REM) を溶鋼に添加することにより、0.08 kg から 2 kg の質量の溶鋼を大きく過冷させる方法を確認し、従来法^{2)~8)}と異なる過冷増大法を見いだした。前報では、小質量 (0.08 kg) の試料の溶解-凝固の繰返しによって 100 K 程度の過冷度を得ることができたが、2 kg の試料の一回の溶解-凝固では、最大 60 K 程度の過冷度しか得られなかったことを報告した。そこで本研究では、溶解用つつは、希土類元素の添加条件とその後の溶湯処理条件を検討することにより、一回の溶解-凝固で 100 K 近くの過冷度の現出を目指し、それに成功した。ここでは目標の過冷度を 100 K としたが、その理由は 100 K 以上の過冷度では凝固組織がデンドライト組織からマイクロ偏析の少ない非デンドライト組織へと遷移し¹⁾⁹⁾、材料の品質向上に役立つとみられるからである。試料としては前報と同じ炭素鋼を用いた。

2. 実験方法

用いた試料と REM の組成をそれぞれ Table 1, 2 に

示す。過冷度を増大させる要因を前報から整理し、以下の項目について予備実験を行い、より過冷却を高める条件を把握した。(1) 試料溶解用つつの材質、(2) REM 添加管の材質、(3) REM の添加方法と添加温度、(4) REM 添加後の溶湯処理条件である。予備実験の試料は 0.8 kg に統一し、REM 添加量は試料重量に対して 0.75 wt%¹⁾とし、過冷度が大きくなるまで溶解-凝固の繰返しを行った。試料の溶解と凝固はタンマン炉内で行った。内径 40 mm、外径 50 mm、高さ 150 mm のつつはで試料を溶解し、REM はガラス製 REM ホルダーか

Table 1. Chemical composition of specimen used for the experiment (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Al
0.23	0.22	0.49	0.018	0.010	0.002

Table 2. Chemical composition of mishmetal (wt%).

Ce	La	Nd	Pr	Sm	Fe
46	35	9	4	0.5	1.6

平成元年 9 月本会講演大会にて発表 平成元年 7 月 20 日受付 (Received July 20, 1989)

* 北海道大学名誉教授 工博 (Professor Emeritus, Hokkaido University)

*² 北海道大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University)

*³ 北海道大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060)

ら、一端を溶鋼に浸漬した内径 13 mm、長さ 1000 mm の添加管を通して Ar を吹き込みながら溶鋼内に添加した。試料の测温は、試料中心にセットしたアルミナ保護管を介して、6-30%Pt-Rh 熱電対で計測した。

予備実験で得られた実験条件から、さらに内径 55 mm、外径 65 mm、高さ 150 mm の再溶融アルミナるつぼを用い、試料重量 1.5 kg をタンマン炉で溶解し、ムライト質の REM 添加管を通して REM を吹き込み、その後所定の温度で溶湯を保持しつつ、溶湯を間欠的に攪拌し冷却することによって一気に大過冷却を現出することに成功した。またその過冷却現出の機構について検討した。测温方法は予備実験と同じである。

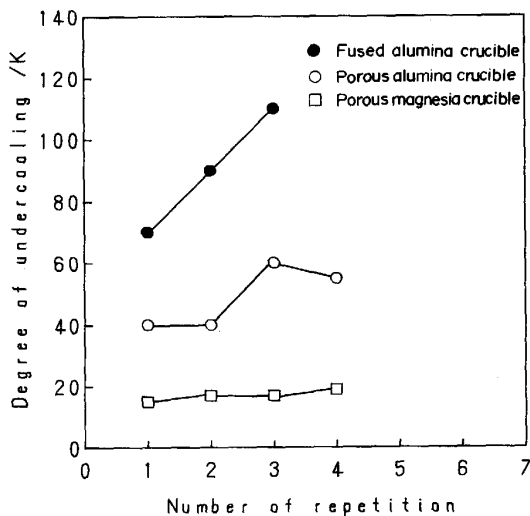
3. 予備実験結果

3.1 るつぼ材質

溶鋼と接するるつぼは、異質核として機能することが考えられるので、使用する材質の選定が重要である。本実験では、Table 3 に示す二種類のアルミナるつぼと一種類のマグネシアるつぼの合計三種類を用いた。アルミナるつぼは再溶融アルミナるつぼと、焼成したアルミナるつぼであり、前者は表面が滑らかで緻密な壁面となっているのに対して、後者は表面が粗く、ポーラスな壁面

Table 3. Nominal composition of crucibles.

Sort	Al ₂ O ₃ (wt%)	SiO ₂ (wt%)	MgO (wt%)	Porosity (%)
Fused alumina crucible	99.0	—	—	0
Porous alumina crucible	99.0	1.0	—	20
Porous magnesia crucible	—	1.0	98.0	20



Specimen : 0.8 kg REM addition : Mulite tube

Fig. 1. Relation between the degree of undercooling and the number of repetition of melting and freezing for various crucible materials.

となっている。マグネシアるつぼも表面は粗く多孔質である。

Fig. 1 にるつぼ材質による過冷却度変化を示す。このときの REM 添加量は 0.75 wt%，REM 添加温度は 1893 K とし、REM 添加管はムライト質のものを使用した。マグネシアるつぼでは溶解-凝固を繰り返しても、最大 20 K の過冷却しか得られないのに対して、多孔質アルミナるつぼの過冷却度は 40 K から 60 K へと増加し、再溶融アルミナるつぼでは初めから 70 K の大きな過冷却となり、3 回の溶解-凝固の繰返しで 110 K にも達した。

これらの試料を凝固後のるつぼから取り出し、鋼塊表面とるつぼ内壁を観察した。大過冷却を得た再溶融アルミナるつぼでは、るつぼ内壁に付着物は観察されず、溶鋼の表面とるつぼ内壁面とが接するメニスカス部にスラグのような反応生成物が形成した。低過冷却のマグネシアるつぼの内壁は 2 mm 程度の深さでえぐられ、鋼塊側にも反応物が付着し、REM 酸化物と見られるものも存在した。中程度の過冷却を得た多孔質のアルミナるつぼでは、メニスカス部の位置でるつぼ内壁より反応生成物と REM 酸化物と見られるものが外壁まで浸み出していた。さらにるつぼ内壁が溶鋼と反応したために生じた痕跡が 1 mm 程度の深さで観察された。

3.2 REM 添加管の材質

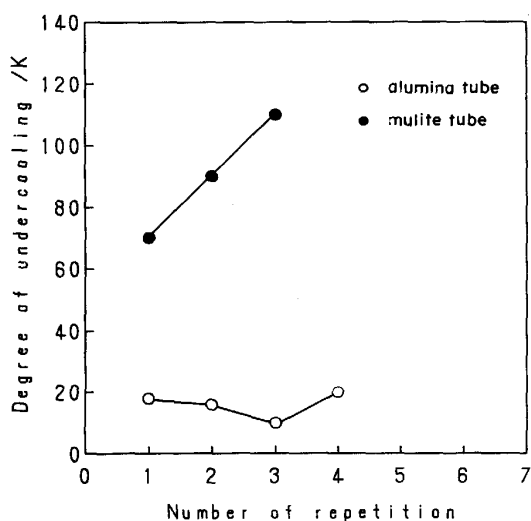
REM を Ar と一緒に添加管を通して溶鋼に吹き込むとき、溶鋼中に浸漬させる添加管の材質は、るつぼ材質の選定と同様に過冷却を増大させるためには重要であった。

用いた REM 添加管の材質は、再溶融アルミナ質のものと、ムライト質の 2 種類を使用した。その材質を Table 4 に示す。その他の条件としては、REM 添加温度は 1893 K、るつぼの材質は再溶融アルミナるつぼ、REM 添加量は 0.75 wt% である。Fig. 2 にその結果を示す。ムライト質添加管を用いた場合は、始めから過冷却が大きく溶解-凝固の繰返し数が 3 回目で 110 K の過冷却であったが、再溶融アルミナ質添加管では、繰返し回数を増やしても過冷却は増加せず、最大 20 K 程度の過冷却となった。

凝固後の試料表面とるつぼ内壁を観察した結果、アルミナ質添加管を用いた場合、るつぼ内壁には REM 酸化

Table 4. Nominal composition of REM addition tubes.

Sort	Al ₂ O ₃ (wt%)	SiO ₂ (wt%)	Porosity (%)
Fused alumina tube	99.0	—	0
Mulite tube	55.0	41.0	0



Crucible : Fused alumina Specimen : 0.8 kg
REM addition : Mulite tube

Fig. 2. Relation between the degree of undercooling and the number of repetition of melting and freezing for various REM addition tubes.

物と思われる層が付着し、ムライト質添加管の場合は、るつぼ内壁に反応生成物層は観察されず、溶鋼表面がるつぼ内壁面に接するメニスカス部のところのみ反応生成物が存在した。このことはムライト質の添加管の成分である Al_2O_3 , SiO_2 が REM と反応してできた生成物が溶湯中を浮遊し、浮上する過程で REM を溶鋼に添加したときに生成した REM 酸化物を吸収して溶湯を清浄にしたと考えられる。そこで REM 添加管と REM の溶融反応を促進させるために、溶鋼中に浸漬した REM 添加管の溶融範囲 (80 mm 程度) にテーパーをつけ、先端部に向かって肉厚が薄くなるよう削った。また添加管は REM を吹き込むときはるつぼ底部より 20 mm の高さまで浸漬させ、吹き込み後は直ちに添加管を深さ 10 mm だけ溶鋼中に残るように引き上げた。この操作を繰り返すことによって添加管の先端から溶融するように工夫した。

3.3 REM 添加方法

REM はシェーパーで切削した後、1 mm 以下に粉砕して使用した。REM の吹き込みを連続的に行うと反応しきれずに浮上またはるつぼ底部に付着するために、分割して間欠的に吹き込んだ。Fig. 3 に REM 添加方法とその後の溶湯の冷却方法を模式的に示す。溶鋼が REM 添加温度 (3.4 節で説明) に達してから 10 min 後に、1 回の Ar の吹き込み時間を 1 min とし、1 min 間隔で 10 回に分けて吹き込み、全吹き込み時間を 20 min で終了させ、さらに反応生成物の浮上分離を促進するために溶湯を所定の温度 (3.5 節で説明) で保持した後に冷却したとき

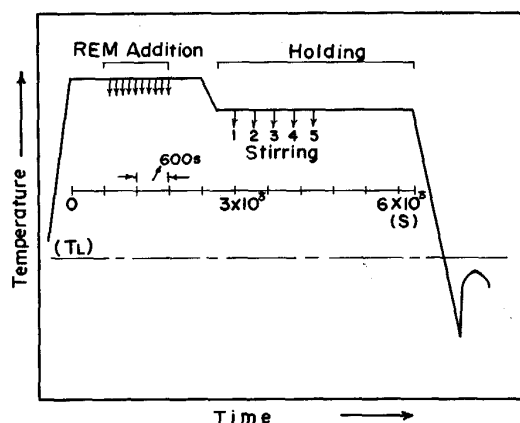
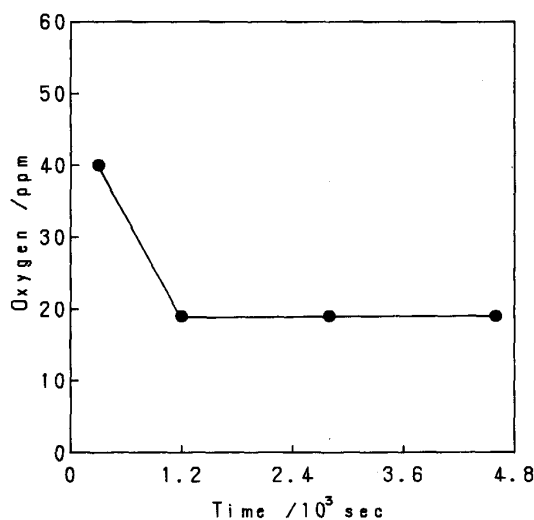


Fig. 3. Schematic illustration of REM addition and stirring shown in the cooling curve. T_L is liquidus temperature.



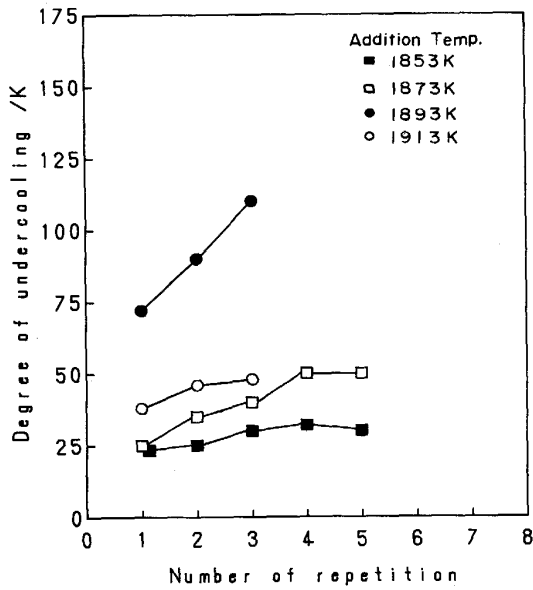
Crucible : Fused alumina Specimen : 0.8 kg
REM addition : Mulite tube

Fig. 4. Change in oxygen content after addition of REM.

が (これを 1 回の溶解-凝固という) 最も大きな溶鋼の過冷却を得た。REM 添加後の溶鋼中の酸素量の変化を測定した結果を Fig. 4 に示す。溶鋼中の酸素は、REM 添加後直ちに減少し、19 ppm で一定となっていた。

3.4 REM 添加温度

REM 添加温度を変化させたときの溶解-凝固繰返し回数と過冷却度の関係を Fig. 5 に示す。このときの REM 添加量は 0.75 wt% であり、用いたるつぼは再溶融アルミナるつぼ、添加管はムライト質である。過冷却が増加した時点で溶解-凝固の繰返しを停止した。添加温度が 1853 K, 1873 K では、1 回目の溶解-凝固で 25 K 前後の過冷却が得られ、繰返し回数を増やすと、過冷却も増大した。1913 K では 1 回目の溶解-凝固で 38 K の過冷却が得られ、3 回目で 48 K となるが、それほど過冷却



Crucible : Fused alumina Specimen : 0.8 kg
REM addition : Mulite tube

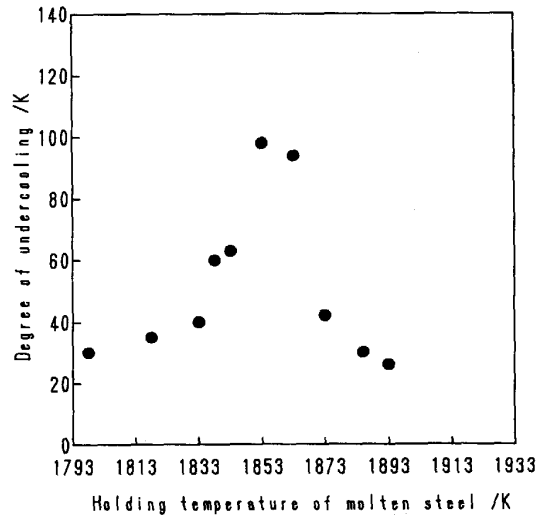
Fig. 5. Relation between the degree of undercooling and the number of repetition of melting and freezing for various addition temperatures of REM.

の増加はみられなかった。一方、1893 K では、1 回目の溶解-凝固で 72 K の過冷度が得られ、3 回目の繰返しで 110 K の過冷度となったことより、この温度が REM の添加温度として最適と判断された。

また各添加温度での、最終繰返し後の鋼塊表面とるつば内壁を観察した。その結果、3.1 節で述べたごとく過冷度の増加と反応生成物の形成形態は同じであった。すなわち、小さな過冷度しか得られなかった場合には、るつば内壁に REM 酸化物と思われる層が存在し、過冷度の増大とともにるつば内壁から REM 酸化物層は少なくなり、反応生成物が溶鋼表面とるつばの接するメニスカス部に現れ、その量が増加した。最適添加温度の 1893 K では、反応生成物がメニスカス部にのみ存在した。しかし、さらに REM 添加温度を高くした 1913 K では、メニスカス部に加えて、るつば内壁にも反応生成物が存在し、そのとき過冷度は再び減少した。

3.5 REM 添加後の溶湯保持温度と攪拌条件

添加 REM とその添加管および溶鋼との三者の反応が速やかに行われる必要があるとの判断より、溶鋼を攪拌した。攪拌に最適な溶湯保持温度を REM の最適添加温度 1893 K から液相線直上まで変化させて求めた。また攪拌操作も種々検討したが、保持温度の高低にかかわらず 5 min 間隔で 1 min 攪拌し、この攪拌を 5 回行い、その後 30 min その温度で保持し、炉の電源を切って冷却させたときが各保持温度段階で最も大きな過冷度を現出



Crucible : Fused alumina Specimen : 0.8 kg
REM addition : Mulite tube

Fig. 6. Relation between the degree of undercooling and holding temperature of molten steel.

する操作であった。

Fig. 6 は REM 添加量が 0.75 wt%, 再溶融アルミナるつばを用い、ムライト質の添加管で 1893 K の添加温度で REM を添加し、その後の溶鋼の保持温度を変え上述の攪拌操作を行ったときの過冷度変化である。保持温度は低くても高くても過冷度は増加せず、1853 K の温度で最も過冷した。したがってこの温度は反応生成物を除去するのに最適な温度であった。さらに溶鋼をこの温度で 30 min 保持したのちにタンマン炉の電源を切って冷却を開始した。この冷却開始直前の保持温度が低いときは、溶鋼の冷却速度は遅くなり、そのため過冷度は小さくなった。逆に溶鋼の保持温度が高くなるとその後の冷却速度は大きくなったが同時に溶鋼の外と内に温度差が生じ、この差が大きくなると、るつば内壁より核生成しやすくなるため過冷度は再び小さくなったと考えられる。大きい過冷度を生じさせるには、温度分布があまり生じない範囲で、冷却速度が大きい方が良いと思われる。

4. 単一溶解・凝固による過冷却増大のための溶鋼処理法

予備実験で求めた結果を整理し、1 回の溶解-凝固で大過冷度が得られる条件を、Table 5 に示し、得た結果を Table 6 に示す。過冷度は最大 98 K まで得られたが、再現性よく大過冷度を得るには至らなかった。そこで REM 添加量を増加させる実験を追加した。その結果を Table 7 に示す。REM 添加量を増加させると大きな過冷度が繰返し得られ、特に 1.20 wt% の REM を添加

Table 5. Summary of operation for obtaining high undercooling.

1	Crucible	Fused alumina crucible
2	REM addition temperature	1893 K
3	REM adding tube	Mulite tube
4	REM addition	Ar bubbling
5	Ar flow rate	300 cc/min
6	Holding temperature of molten metal	1853 K
7	Holding time	1h

Table 6. Undercooling results obtained by the condition of table 5.

Sample	Undercooling (K)	Recalescence temperature (K)
A	58	49
B	98	90
C	84	76
D	56	46

Table 7. Undercooling results by increase in REM.

REM addition (wt%)	Sample	Undercooling (K)	Recalescence temperature (K)
1.00	A	76	67
	B	70	61
	C	74	66
	D	94	86
1.20	A	82	74
	B	98	92
	C	97	89
	D	73	64

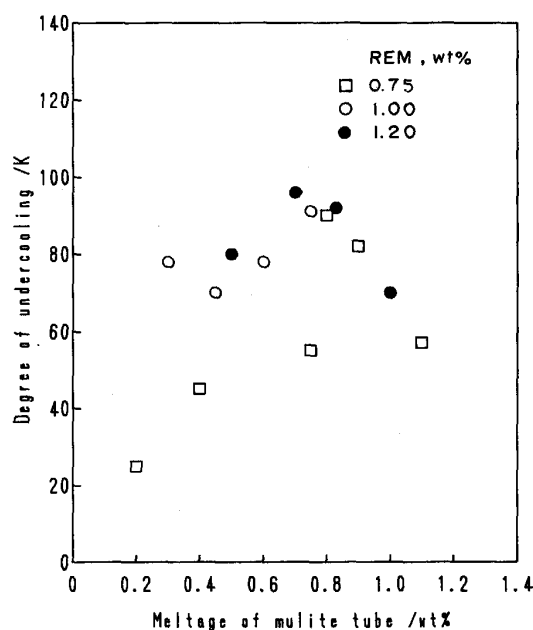
すると、最大 98 K、平均でも 87.5 K の最も安定して高い過冷度を得ることができた。

また大過冷度を得るための条件は溶鋼表面がらつば内壁に接するメニスカス部位置に反応生成物が存在することであった。そのためにはムライト質の添加管が、REM と適度に反応し、溶解することが必要であった。Fig. 7 はムライト質の REM 添加管の溶解量と過冷度との関係である。ムライト添加管の溶解量は、添加管の浸漬前と反応溶解した後の重量差で求めた。REM 添加量にかかわらずムライト質添加管の溶解量の溶鋼質量に対する比率が 0.7~0.9 wt% の範囲が最も過冷した。以上の結果からムライト質添加管の溶解反応を適切に行える REM 添加温度、溶鋼保持温度を正確に規定することで、溶解-凝固の繰返しを伴わない一回の処理で同じ程度の大過冷度を得ることができた。

5. 反応物の生成と過冷度

大過冷度を現出させる方法として、REM 添加処理を最適条件で行うことによって、メニスカス部に反応生成物を凝集させることが必要であった。

凝固後の鋼塊のメニスカス部に存在した反応生成物は



Crucible : Fused alumina Specimen : 0.8 kg
REM addition : Mulite tube

Fig. 7. Relation between the degree of undercooling and dissolved amount of mulite tube.

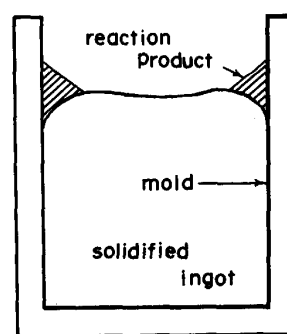


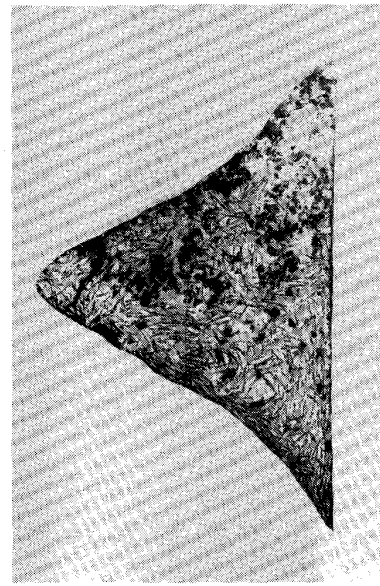
Fig. 8. Shape of reaction product after solidification.

らつば内壁に沿ってリング状に形成し、溶鋼側を頂点にらつば内壁に向かって三角形状となっていた。凝固後に見られる反応生成物の形態の模式図を Fig. 8 に示す。この反応生成物の小片を切り出し、バフ研磨後、観察した結果を、Photo. 1, 2, 3 に示す。Photo. 1 は過冷度 30 K の場合で、無色のマトリックス上に角状の大きい析出物が観察される。Photo. 2 は過冷度 70 K で、マトリックス内には角状の析出物と、過冷度 30 K では見られなかった針状の析出物が溶湯と接する側に観察された。Photo. 3 は過冷度 124 K の反応生成物で、角状の析出物は観察されず、針状の析出物のみがマトリックス全体に観察された。EPMA により、各反応生成物の Al,



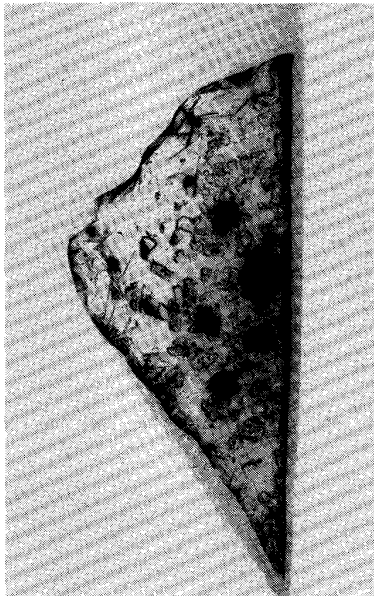
1mm

Photo. 1. Microphotograph of reaction product formed at the meniscus of molten metal which was undercooled to 30 K.



1mm

Photo. 3. Microphotograph of reaction product formed at the meniscus of molten metal which was undercooled to 124 K.



1mm

Photo. 2. Microphotograph of reaction product formed at the meniscus of molten metal which was undercooled to 70 K.

Si, Ce, La の線分析をおこなった。測定はるつば内壁側から反応生成物先端方向へ横断して行った。Fig. 9 は過冷度が 30 K の試料の析出物を横切らせた時の Al, Si, Ce の測定結果で、縦軸に X 線強度、横軸に距離を

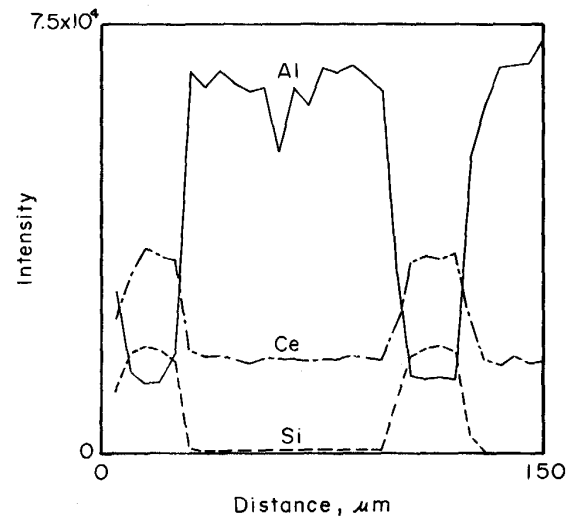


Fig. 9. X ray intensities of Al, Si and Ce in the reaction product formed at the meniscus of the molten metal which was undercooled to 30 K.

示す。実線で示した Al 強度は、析出物で高くなりマトリックスで低くなった。破線で示した Si は逆に析出物で低く、マトリックスで高くなり、一点鎖線で示した Ce も Si と同じ傾向を示した。Fig. 10 は過冷度 124 K での Al, Si, Ce の測定結果である。ここで示された Al, Si, Ce の強度と析出物の濃度の関係は、Fig. 9 と同じであり、析出物で Al が高く、マトリックスで Si と Ce が高くなっている。また Fig. 9 と Fig. 10 を比較する

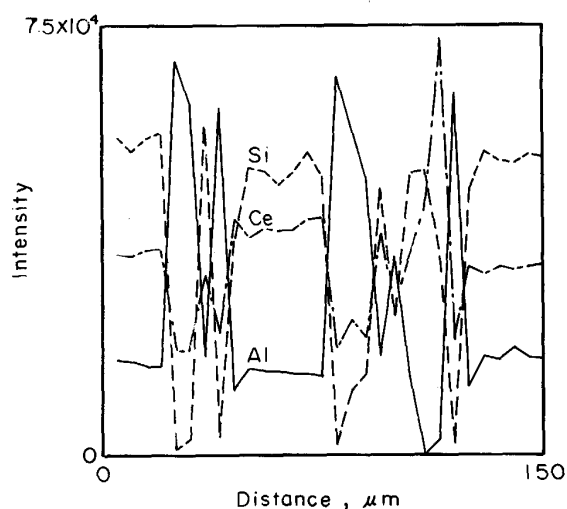


Fig. 10. X ray intensities of Al, Si and Ce in the reaction product formed at the meniscus of the molten metal which was undercooled to 124 K.

と過冷却の大きい方がマトリックス部での Si および Ce の濃度は高くなっている。次に過冷却 30 K と 124 K の二つの鋼塊の反応生成物についての示差熱分析を行った。その結果、過冷却 32 K の試料では凝固開始温度 1756 K で生成物の融解温度は 1743 K、過冷却 126 K の試料では凝固開始温度が 1662 K で生成物の融点が 1653 K といずれも溶鋼が凝固を開始するまでは反応生成物は融体であったと見られる。

溶鋼中の異質核と過冷却との関係については B. L. BRAMFITT の報告¹⁰⁾があり、TiC、TiN の存在は過冷却を小さくし、それは異質物質と晶出する固体との二相界面の整合性 (Disregistry) が小さいことによるものであることを示した。

大橋ら¹¹⁾はさらに溶鋼中に一般的に見られる酸化物についての整合性と過冷却との関係を求め、REM 酸化物の存在は過冷却を小さくし、ついで Al_2O_3 、 SiO_2 、 MnO の順に過冷却に対する影響の小さくなることを報告している。本実験の大過冷却を現出させる方法として REM 添加処理を最適条件で行うことによって、メニスカス部のみに反応生成物を凝集させることが必要であった。したがって REM を鋼中に添加するとムライト管の SiO_2 、 Al_2O_3 と反応してアルミナ、シリケート、REM

酸化物のスラグを形成し、溶湯流動によって、鋼中を浮遊し壁面によせられる過程で鋼中の REM 酸化物、 SiO_2 、 Al_2O_3 などの酸化物を吸収し、それが壁面に沿って浮上してメニスカス部で凝集したものと考えられる。このことはムライト管の溶解が不十分であれば壁面に REM 酸化物が残ること、また壁面に Si や Al の成分も多くなった¹¹⁾ことで理解できる。したがって Al_2O_3 、 SiO_2 、REM 酸化物で構成された反応生成物が、鋼中の酸化物を減少し、過冷却を増していったものとみられる。その反応生成物がメニスカスに存在し低融点の凝固をしたことが、さらに過冷却を促進させたものと考えられる。

6. 結 言

約 1.5 kg の 0.23 wt% 炭素鋼試料を、一回の溶解-凝固で大過冷却を現出する溶鋼処理法を確立した。すなわち溶鋼温度 1893 K で、試料の 1.2 wt% に相当する量の REM を分割して間欠的に Ar と一緒に一定深さに浸漬したムライト管を通して吹き込み、その後 1853 K まで溶湯温度を降下させてその温度でまた間欠的に攪拌し、その後冷却させることにより最大 100 K 程度の過冷却を安定して生じさせることができた。

文 献

- 1) 高橋忠義, 大笹憲一, 田中順一: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1601
- 2) D. TURNBULL and R. E. CECH: J. Appl. Phys., **21** (1950), p. 804
- 3) D. H. RASMUSSEN and C. R. ROPER, Jr: Acta Metall., **23** (1975), p. 1215
- 4) G. J. ABBASCHIAN and M. C. FLEMINGS: Metall. Trans. A, **14** (1983), p. 1147
- 5) L. L. LACY, M. B. ROBINSON and T. J. RATHZ: J. Cryst. Growth, **51** (1981), p. 47
- 6) G. L. F. POWELL and L. M. HOGAN: J. Inst. Met., **93** (1964-65), p. 505
- 7) T. Z. KATTAMIS and M. C. FLEMINGS: Trans. Metall. Soc. AIME, **236** (1966), p. 1523
- 8) T. ONO, T. TAKEO, Y. UMEDA and Y. KIMURA: U. S-Japan Cooperative Science Program Seminar on "Solidification Processing" (1983), p. 359
- 9) 高橋忠義, 鈴木敏夫, 市川 洵: 日本金属学会誌, **32** (1968), p. 821
- 10) B. L. BRAMFITT: Metall. Trans., **1** (1970), p. 1987
- 11) 大橋徹郎, 広本 健, 藤井博務, 塗 嘉夫, 浅野鋼一: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 614